

表面包覆 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的高温性能

赫文秀¹, 安胜利¹, 张永强¹, 蒋文全², 孙海峰², 杨 慧²

(1. 内蒙古科技大学 化学与化工学院, 包头 014010;

2. 北京有色金属研究总院 分析测试所, 北京 100088)

摘 要: 利用化学沉淀法在球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面复合包覆 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Er}(\text{OH})_3$, 利用 XRD、SEM 和恒电流充放电技术测试其结构、表面微观形貌和充放电性能。研究不同包覆量对其常温和高温性能的影响, 确定最佳包覆比为 1%(质量分数)。循环伏安测试结果表明: 包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 可以有效提高镍正极在高温环境下的析氧副反应电位, 从而抑制析氧副反应的发生, 最终提高镍电极在高温环境下的充电效率和活性物质利用率。

关键词: 球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 充放电性能; 高温性能; $\text{Er}(\text{OH})_3$; 包覆

中图分类号: TQ150.7

文献标志码: A

High-temperature performances of spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ coated with $\text{Co}(\text{OH})_2$ and $\text{Er}(\text{OH})_3$

HE Wen-xiu¹, AN Sheng-li¹, ZHANG Yong-qiang¹, JIANG Wen-quan², SUN Hai-feng², YANG Hui²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China;

2. Analysis & Measurements Research Center, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The spherical nickel hydroxide coated by $\text{Co}(\text{OH})_2$ and $\text{Er}(\text{OH})_3$ was prepared by chemical precipitation. The structure, surface microstructures and charge-discharge properties were analyzed by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and galvanostatic charge-discharge cycling technology. The optimum coating amount of was determined to be 1% (mass fraction) by comparing different amounts of coating on their electrochemical properties at room temperature and high temperature. The cyclic voltammetry results indicate that the coating of the erbium hydroxide on the spherical nickel hydroxide can enhance the potential of oxygen evolution at high temperature, and thus inhibit the occurrence of oxygen evolution. Simultaneously, the charge efficiency and the active material utilization of nickel hydroxide electrode are increase at high temperature.

Key words: spherical nickel hydroxide; charge-discharge properties; high-temperature performance; erbium hydroxide; coating

当前发展低污染或无污染交通工具已成为倍受各国政府和企业界关注的重要课题, 以电池为动力驱动的纯电动汽车(EV)、混合动力汽车(HEV)等交通工具, 是解决日益加剧的能源紧缺和城市环境污染等问题的

有效途径。然而, 由于汽车用动力电池需要更高的能量密度、功率密度、更长的循环寿命、耐高温性能和快充能力, 而 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的微结构特征、颗粒界面特性和氧化与析氧电位差值为制约动力型镍氢电池性能

基金项目: 内蒙古自然科学基金资助项目(2012MS02); 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZZ12101); 包头市科技计划项目(2011Z1006); 内蒙古自治区专利转化计划项目

收稿日期: 2010-09-25; 修订日期: 2011-12-20

通信作者: 赫文秀, 副教授; 电话: 13804724262; E-mail: nmghwx@sina.com

的三大关键因素^[1-3]。因此,提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极材料的综合性能、研究开发镍氢电池新型正极材料成为目前亟待解决的问题。

高温性能的提高是目前 Ni/MH 动力电池的一个发展方向,这是由EV和HEV对动力电池的要求所决定的。目前,商用 Ni/MH 电池一般应用在小型电池上,例如手机、数码相机、电动自行车、PDA等使用的电池。这类电池的工作温度一般在 $-20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,在这个温度范围内, Ni/MH 电池具有好的循环稳定性和充放电性能^[4-6]。然而,当工作温度超过 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 时,其镍电极析氧反应加剧,大量氧气引起电池内压迅速升高并促进氢氧复合反应,从而使得电池温度进一步上升,电池内部高温区又产生过充电和过放电,造成恶性循环。一直以来,人们将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极高温改性的重点都放在各种高温添加剂的研究上。近年来,研究人员采用化学共沉积等方式将钇、镱和铈等稀土元素包覆在球镍表面,可有效提高镍电极的综合性能^[6-12]。ISAO和MONEHISA^[13]发现,向 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中掺杂Ca、Mg、Ba、Y和稀土化合物,可抑制充电过程中的析氧反应。TANAK等^[14]研究发现,在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中掺杂 $1\%\sim 3\%\text{Yb}_2\text{O}_3$ (质量分数)时,电极具有很好的高温容量保持率和快速充电接收电子能力(4C充电效率达85%以上)。有研究认为^[15],在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒表面包覆Co及其化合物,然后至少选择一种Y、Sc、Ln系元素的化合物进行二次包覆,发现抑制了镍电极析氧反应的发生,提高了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极材料的高温充电效率。

本文作者以含 $1.2\%\text{Co}$ 、 $3\%\text{Zn}$ (质量分数)的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 为核心粒子,采用稳定或控制包覆层Co化合物物相组成的有效措施和“梯度共晶包覆”工艺,在掺杂型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒表面形成纯 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 物相的致密包覆薄层,然后以 $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Zn}_y(\text{OH})_2$ 为核心粒子,研究 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 包覆 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极材料的高温特性和大电流充放电性能的影响。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下,分别考察不同倍率的镍正极高温充电效率和大电流充放电性能,确定 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的最佳包覆量。

1 实验

1.1 试剂与仪器

在本实验中,所用试剂均为分析纯。

XRD衍射分析采用APD-10型全自动X射线衍射仪进行测试。Cu靶阳极,石墨单色器,正比计数器,管电压40 kV,管电流40 mA,全谱扫描,扫描速度

$0.033\text{ }^\circ/\text{s}$,扫描范围 (2θ) 为 $10^\circ\sim 89.976^\circ$ 。

SEM分析采用LEO-1450型扫描电子显微镜,用于观察球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 以及对其进行包覆处理后的表面形貌和结构。对比材料包覆前后的SEM像,研究包覆对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 性能的影响。

电性能测试采用武汉Land公司生产的CT2001A型恒电流充放电测试仪。

1.2 实验过程

取400 g自制球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Zn 3%, Co 1.2%, 质量分数),加入去离子水配成3 L溶液,搅拌均匀后加入反应釜中。母液在反应釜中连续搅拌12 h以上,温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,然后将 2.15 mol/L CoSO_4 溶液按照Co/Ni 2.0%(质量分数)以一定流量从一个进料口进料,再以相同流量将浓度比为1:3的 ErCl_3 和NaOH溶液从另外两个进料口分别进料,控制反应釜内pH值在11~12之间。同时控制反应温度为 $(50\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$,同时不断调整料液的流量,形成“梯度包覆”。进料结束后,继续搅拌2 h,使原料反应完全。然后将料液放出,陈化12 h以上,过滤,用去离子水洗涤至中性,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥3 h。为了测定不同Er包覆量对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 性能的影响,分别按照1.0%和2.0% ($\text{Er}(\text{OH})_3$ 占整个产品的质量分数)的比例对球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 进行包覆。

2 结果与讨论

2.1 包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ XRD分析

图1所示为未包覆和包覆不同的 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的

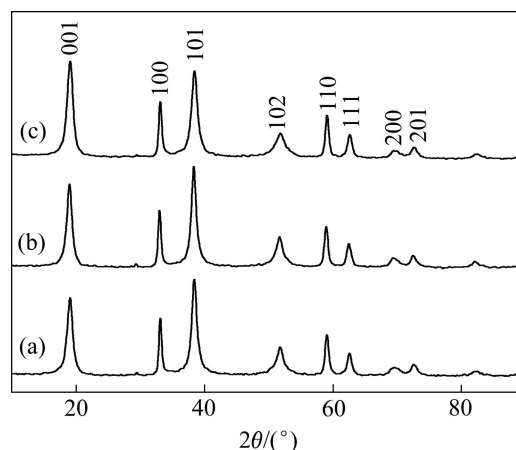


图1 未包覆和包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of uncoated and $\text{Er}(\text{OH})_3$ -coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$: (a) Uncoated $\text{Ni}(\text{OH})_2$; (b) 1% $\text{Er}(\text{OH})_3$ -coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$; (c) 2% $\text{Er}(\text{OH})_3$ -coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 前后的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 仍为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。由于包覆量较少, 没有出现 Er 或者 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的衍射峰。可见, 表面包覆少量氢氧化物对于基体的结构没有影响, 包覆物只产生表面和界面效应, 有利于电荷的传导和质子的扩散。

2.2 未包覆和包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的微观形貌

未包覆和包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 SEM 像如图 2 所示。从图 2 可以看出, 包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 之后, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒表面包覆层比较致密, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒之间没有出现细小的粒子或絮状物, 说明包覆物是以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基体为核心结晶的。

2.3 包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 充放电测试结果

为了研究包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 高温性能的影响, 在包覆 2%Co 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒表面包覆不同量的 $\text{Er}(\text{OH})_3$, 对其进行充放电实验, 图 3 所示为 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 包覆 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 25 和 65 °C 下 0.2C 充放电曲线。

从图 3 可以看出, 当温度由 25 °C 升高到 65 °C 时, 充放电电压都随着温度的升高而下降, 而且充电曲线由两个平台变为一个平台, 说明高温下氧化电位和析氧电位同时降低, 而氧化电位降低的幅度更大。放电电压的降低说明高温时活性物质的内阻增加, 从而导致放电性能的恶化。25 °C 下包覆 1% 和 2% $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 充放电性能比几乎没有差异, 放电容量均为 262 mA·h/g。而在 65 °C 充放电时, 包覆 1% $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 放电性能较好, 放电容量达到 225 mA·h/g, 而未包覆 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 放电容量仅为 192 mA·h/g, 放电容量提高 33 mA·h/g。这是由于铈的氧化物及氢氧化物均不具导电性, 因此, 添加铈对镍电极常温高倍率放电性能有一定的负面影响, 而高温下包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 可以显著提高镍电极在高温下的析氧反应电位, 增大了氧化反应与析氧反应的电位差, 有效地抑制了镍电极上的析氧副反应, 从而提高了电极在高温环境下的充电效率。但随着包覆铈量的增加其电化学阻力也会有所增大。

包覆 1% 和 2% $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 65 °C 下 1C 和 3C 充放电曲线分别如图 4 和 5 所示。可以看出, 与 0.2C 充放电相比, 1C 和 3C 充放电时包覆 1% 和 2% $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的放电容量都有所增加, 1% $\text{Er}(\text{OH})_3$ 包覆的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 充放电性能较好, 1C 和 3C 的放电容量分别为 295.7 和 290.3 mA·h/g, 活性物质利用率分别达到 83% 和 81%。这是因为在镍电极反应中, 质子扩散控制反应速率的大小, 而包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 可能会引起电子特性的改变, 形成阻挡层抑制析氧反应的发生, 而且 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 会抑制 $\gamma\text{-NiOOH}$ 的形成, 提高材料的循环寿命^[16]。由此可见, 包覆一定量的 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 对于提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的性能有很大帮助。

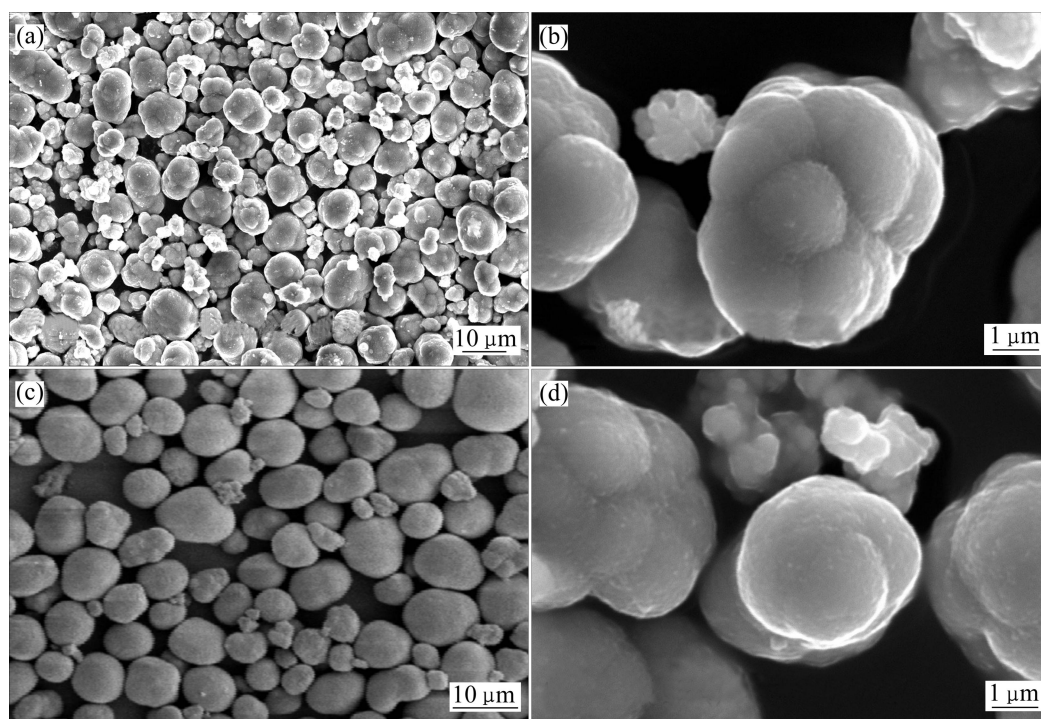


图 2 未包覆和包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of uncoated and $\text{Er}(\text{OH})_3$ -coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$: (a), (b) Uncoated $\text{Ni}(\text{OH})_2$; (c), (d) 2% $\text{Er}(\text{OH})_3$ -coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$

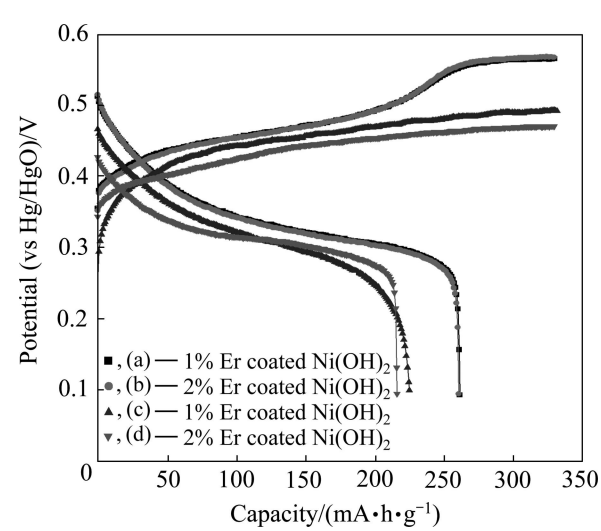


图 3 包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 0.2C 充放电曲线

Fig. 3 0.2C charge/discharge curves of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ coated with $\text{Er}(\text{OH})_3$: (a), (b) At 25 °C; (c), (d) At 65 °C

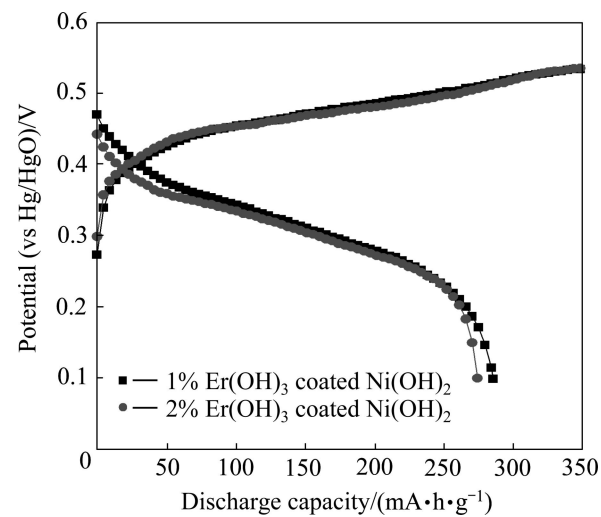


图 4 包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 65 °C 下 1C 充放电曲线

Fig. 4 1C charge/discharge curves of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ coated with $\text{Er}(\text{OH})_3$ at 65 °C

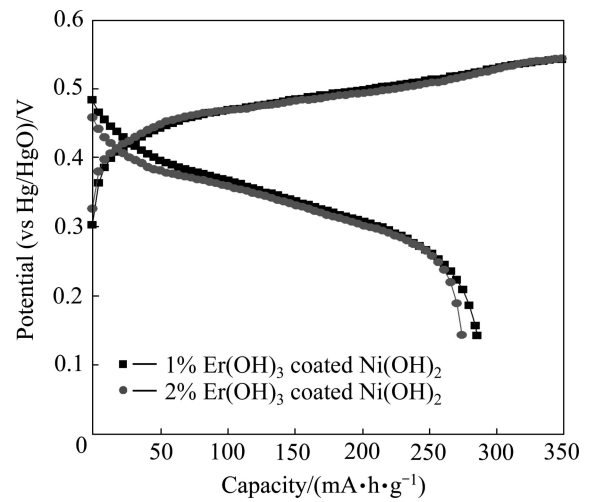


图 5 包覆 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 65 °C 下 3C 充放电曲线

Fig. 5 3C charge/discharge curves of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ coated with $\text{Er}(\text{OH})_3$ at 65 °C

2.4 循环伏安测试结果

未包覆和包覆 1% $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 循环伏安分析结果如表 1 所列。

从表 1 可以看出, 包覆样品氧化还原反应的峰电位差($\varphi_{\text{O}}-\varphi_{\text{R}}$)大于未包覆样品电极的, 这表明室温条件下包覆剂增大了电极的不可逆性, 电化学性能降低。这与图 3 中包覆剂对镍电极的常温放电性能有负面影响的结论是一致的。在 25~65 °C 的温度变化过程中, 未包覆 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的氧化电位与析氧电位的差值降低更大, 电极上的副反应加剧, 与充电反应形成竞争, 较严重地影响了电极的充电效率, 包覆 1% $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 提高了析氧反应电位, 增大了氧化反应与析氧反应的电位差, 有效地抑制了镍电极上的析氧副反应, 降低了氧化还原反应电位的差值, 从而提高了电极在高温环境下的充电效率和可逆性。因此, 包覆一定量的 Er 能够有效地抑制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 高温时的析氧反应, 提高充放电效率和活性物质的利用率。

表 1 不同温度时未包覆和包覆 1% $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 CV 分析结果

Table 1 CV analysis results of uncoated and 1% $\text{Er}(\text{OH})_3$ coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$						
Temperature/°C	Sample	$\varphi_{\text{O}}/\text{mV}$	$\varphi_{\text{OE}}/\text{mV}$	$\varphi_{\text{R}}/\text{mV}$	$\varphi_{\text{OE}}-\varphi_{\text{O}}/\text{mV}$	$\varphi_{\text{O}}-\varphi_{\text{R}}/\text{mV}$
25	Uncoated	0.433	0.555	0.337	0.122	0.096
	1% $\text{Er}(\text{OH})_3$ coated	0.446	0.576	0.328	0.130	0.118
65	Uncoated	0.495	0.535	0.311	0.040	0.184
	1% $\text{Er}(\text{OH})_3$ coated	0.513	0.572	0.378	0.059	0.135

3 结论

1) 包覆一定量 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 仍然为六角形结构的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 没有出现 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 及其他物质的特征峰。

2) 复合包覆之后的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面层致密、均匀, 颗粒之间没有出现细小的微粒或絮状物, 包覆层以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒为核心生长。

3) 包覆一定量 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 高温充放电性能也得到明显改善。1C 和 3C 的放电容量分别为 295.7 和 290.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 活性物质利用率分别达到 83% 和 81%。 Er 的最佳包覆比例为 1%。

4) 包覆 1% $\text{Er}(\text{OH})_3$ 能够提高 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 25 和 65 $^{\circ}\text{C}$ 的析氧电位, 抑制其高温下的析氧反应, 提高高温时的充电效率。

REFERENCES

- [1] RAMESH T N, JAYASHREE R S, VISHNU KAMATH P. Effect of lightweight supports on specific discharge capacity of β -nickel hydroxide[J]. Journal of Power Sources, 2002, 104: 295–298.
- [2] RAMESH T N, VISHNU KAMATH P. Synthesis of nickel hydroxide: Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder[J]. Journal of Power Sources, 2006, 156: 655–661.
- [3] SHUKLA A K, VENUGOPALAN S, HARIPRAKASH B. Nickel-based rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001, 100: 125–148.
- [4] MI X, GAO X P, JIANG C Y, GENG M M, YAN J, WAN C R. High temperature performances of yttrium doped spherical nickel hydroxides[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(20): 3361–3366.
- [5] 刘建华, 王 舟, 刘圣迁, 冯雪冰. 正交实验法提高 MH/Ni 电池的高温性能[J]. 电池, 2003, 33(4): 218–220.
LIU Jian-hua, WANG Dan, LIU Sheng-qian, FENG Xue-bin. Improving high temperature performance of MH/Ni battery by orthogonal design[J]. Battery Bimonthly, 2003, 33(4): 218–220.
- [6] 米 欣, 姜长印, 耿鸣明, 阎 杰, 高学平, 万春荣. 掺钕球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的合成及高温性能研究[J]. 电池, 2004, 34(1): 13–15.
MI Xin, JIANG Chang-yin, GENG Ming-ming, YAN Jie, GAO Xue-ping, WAN Chun-rong. Synthesis and high-temperature charge/discharge performance of the Y^{3+} -doped spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [J]. Battery Bimonthly, 2004, 34(1): 13–15.
- [7] FAN Jing, YANG Yi-fu, YU Peng, SHAO H. Effects of surface coating of $\text{Y}(\text{OH})_3$ on the electromechanical performance of spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [J]. Journal of Power Sources, 2007, 171: 981.
- [8] 任俊霞, 周 震, 阎 杰. Y 掺杂对氢氧化镍电极高温性能的影响[J]. 物理化学学报, 2007, 23(5): 738–742.
REN Jun-xia, ZHOU Zhen, YAN Jie. Effects of yttrium-doping on high-temperature electrochemical performances of nickel hydroxide electrodes[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(5): 738–742.
- [9] HE Xiang-ming, WANG Li, LI Wen, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong. Ytterbium coating of spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cathode materials Ni-MH batteries at elevated temperature[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158: 1480–1483.
- [10] 李 稳, 姜长印, 万春荣. 表面包覆 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 的球形氢氧化镍的高温性能研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(1): 121–127.
LI Wen, JIANG Chang-Yin, WAN Chun-Rong. High-temperature performances of spherical nickel hydroxide coated with $\text{Yb}(\text{OH})_3$ [J]. Journal of Inorganic Material, 2006, 21(1): 121–127.
- [11] 谢守韞, 方 庆, 成 艳, 简旭宇, 朱 磊, 王 忠, 尉海军. 钇对氢氧化镍电极高温充放电性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(5): 570–576.
XIE Shou-yun, FANG Qing, CHENG Yan, JIAN Xu-yu, ZHU Lei, WANG Zhong, YU Hai-jun. Effects of erbium added by mechanically mixture and surface coating on high temperature performances of nickel hydroxide electrode[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2008, 26(5): 570–576.
- [12] YING Tan-kai. Surface modification of nickel hydroxide particles by micro-sized cobalt oxide hydroxide and properties as electrode materials[J]. Surface & Coating Technology, 2005, 500: 2376–2379.
- [13] ISAO M, MONEHISA I. Medium or large sealed metal oxide/metal hydride battery: US5455125[P]. 1995–10.
- [14] TANAK T, KUZUHARA M, WATADA M, OSHITANI M. Effect of rare earth oxide additives on the performance of NiMH batteries[J]. J Alloys Compounds, 2006, 408/412: 323–326.
- [15] YANO M, TOKUDA M, SATOGUCHI K, FUJITANI S, NISHIO K. Non-sintered nickel electrode for alkaline storage battery: US6077625[P]. 2000–06.
- [16] CHENG Fang-yi, CHEN Jun, SHEN Pan-wen. $\text{Y}(\text{OH})_3$ -coated $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tube as the positive-electrode rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 2005, 150: 255–260.

(编辑 龙怀中)