

掺杂 NiO 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电化学性能研究

陈飞彪, 吴伯荣*, 安伟峰, 杨照军,

吴 锋, 陈 实

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要: 于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中添加具有电容特性和大电流充放电性能良好的 NiO. 研究发现掺杂 5% NiO 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 0.2 C 倍率下放电容量可达 310.1 mAh/g, 而 3 C 放电容量还可以保持 79.5%. 其循环伏安扫描氧化还原峰电位差仅为 164 mV, 表明该材料的循环可逆性好. 由此可见在 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 掺杂适量的 NiO 对于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的大电流充放电性能确有改进作用.

关键词: 镍氢电池; 氧化镍; 氢氧化镍; 大电流充放电性能

中图分类号: TM911

文献标识码: A

随着社会经济的快速发展以及生态环境的日益恶化, 发展无污染的新能源成为当今世界研究热点. 电动汽车和混合动力电动汽车的研制正是在这种环境下发展起来的. 目前锂离子电池^[1]、燃料电池^[2]和镍氢电池^[3]是电动车动力能源选择最具竞争力的 3 种电池. 锂离子电池具有最高的能量密度和功率密度, 但是由于安全性而受到限制. 燃料电池则由于贵金属催化剂带来的成本问题以及高压储氢^[4]的难点使得它短期内无法实现产业化. 比较而言, 镍氢动力电池由于具有成本低、比容量和比能量高、循环寿命长、无污染、安全性好等优点而成为电动汽车和混合动力电动汽车的最佳动力电源.

大电流充放电能力是镍氢动力电池的研究和产业化的关键^[5], 而正极氢氧化镍是制约镍氢电池性能提高的主要因素. 氢氧化镍大电流充放电性能差的原因是充电过程为放热反应, 大电流充电时温度会急剧增高, 高温下使氧化过程和析氧过程几乎同时发生, 导致氢氧化镍的活性物质利用率严重下降和循环稳定性变差^[6]. 而且大电流放电时, 氢氧化镍晶体内部还会产生电荷堆积和应力积累, 造成内阻增大和堆积膨胀^[7]. 对此, 国内外作了大量的研究, 但大多是采取覆钴的方法^[8-10]. 然而由于覆钴带来的成本以及包覆层容易

脱落等而造成材料性能恶化, 以致不能很好地解决大电流充放电性能的问题. 超级电容用氧化镍材料大电流充放电能力优异, 可以用来改善镍氢电池的性能, 已有越来越多的电动汽车把超级电容和电池联用^[11]作为动力系统. 本文设想于覆钴氢氧化镍中掺杂氧化镍以期进一步提高氢氧化镍的电化学性能.

1 实验

1.1 样品制作

按质量比 2: 3 将正丁醇与 TX-100 混合, 加入 5 倍体积的环己烷, 充分搅拌后, 形成的微乳液滴加到硫酸盐溶液中, 在磁力搅拌下慢慢滴入含 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氨水的氢氧化钠溶液, 滴速 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 加完后继续搅拌 3 h. 静置一段时间, 用丙酮和水多次洗涤该沉淀物, 60°C 干燥, 之后研磨, 即成浅绿色的氢氧化镍粉末. 置之管式电阻炉中, 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 300°C 并保持一段时间, 再以同样的速率降温至室温, 得到氧化镍样品. 另外, 实验中用于掺杂的是覆钴氢氧化镍.

1.2 电极的制作

称取 0.8 g 氢氧化镍和 0.2 g 镍粉混合研磨至均匀, 倒入模具, 在 30 MPa 的压力下保持 5 ~ 10 min, 压制成直径为 $2.0 \pm 0.1 \text{ cm}$ 的极片, 再用尺寸

50 mm × 25 mm 的泡沫镍进行包覆做成实验需要的电极。

1.3 充放电性能测试

以制备好的泡沫镍电极作正极,贮氢合金电极(金属氢化物 MH 电极)作负电极. 电解液为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH} + 15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiOH}$ 溶液. 组成电池并在电解液中浸泡 12 h 以上,按以下顺序:0.1 C 充电 15 h、0.2 C 放电至 1.0 V + 0.2 C 充电 8 h、0.5 C 放电至 1.0 V + 0.5 C 充电 2.5 h、0.5 C 放电至 0.9 V 作电池化成,直至电极彻底活化,容量达到稳定. 其中每一个充放电过程间隔 20 min.

将正极片、负极片分别用隔膜包裹,做成两电极夹一正极的夹心式结构,然后用带孔有机玻璃板夹紧. 充放电实验使用 Land 电池性能测试仪(武汉)机制为:分别以 0.2 C、1 C、3 C、5 C 倍率恒流充电,过充 20%,再以相同倍率恒流放电到截至电压 1.0 V.

1.4 循环伏安实验

采用了泡沫镍电极进行测试,测试系统使用 IM6eX 型电化学工作站,数据采集由计算机自控完成. 电位扫描区间 0 ~ 800 mV (vs. Hg/HgO 电极),扫描速率 5 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 充放电性能测试

图 1 示出氧化镍掺杂量分别为 3%、5%、7%、9% 和未掺杂的氢氧化镍于常温下 0.2 C 倍率放电容量变化曲线. 如图可见在 0.2 C 放电下,各样品放电电压均从 1.5 V 迅速下降到 1.2 V,并在 1.15 ~ 1.2 V 电压之间形成放电平台. 它们的放电容量依次为 297.3、310.1、292.4、265.5 和 282 mAh/g. 氢氧化镍的放电容量随着氧化镍含量增大而呈先增而后减的趋势. 当掺杂量超过 5% 时,氢氧化镍的放电容量随着氧化镍含量增大而逐渐减小. 这是由于掺杂量太多,将使氢氧化镍活性物质的含量相对减少所致.

图 2 为不同氧化镍掺杂量的氢氧化镍在常温下 1 C 倍率放电容量曲线. 可以看出 5% 掺杂的放电平台最高,为 1.18 ~ 1.23 V,而未掺杂的放电平台最低. 各样品的放电容量分别为 279.6、297.3、272.8、237.2 和 263.4 mAh/g. 以上表明在小倍率充放电条件下,氧化镍掺杂量为 5% 的氢氧化镍充放电性能最佳.

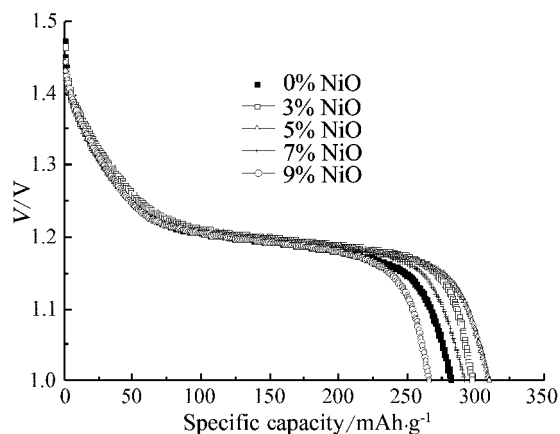


图 1 不同 NiO 掺杂量的氢氧化镍的 0.2 C 放电容量曲线

Fig. 1 0.2 C discharge curves of the nickel hydroxide samples doped by NiO with different contents

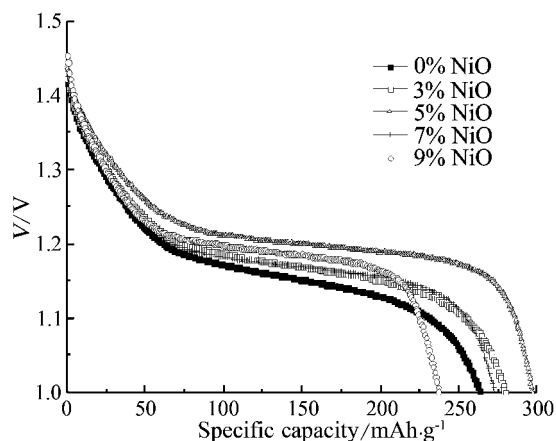


图 2 不同 NiO 掺杂量的氢氧化镍的 1 C 放电容量曲线

Fig. 2 1 C discharge curves of the nickel hydroxide samples doped by NiO with different contents

图 3 和图 4 分别给出不同氧化镍掺杂量的氢氧化镍在常温 3 C 和 5 C 倍率下的放电容量曲线. 与小倍率放电相比,此处不仅放电平台降低,而且放电容量也大幅度下降. 这是由于在大电流充放电情况下,氢氧化镍活性物质利用率下降的原因. 然而比较而言,在 3 C、5 C 倍率下仍以掺杂 5% 氧化镍的氢氧化镍的放电容量最高,分别为 246.5 mAh/g 和 190.1 mAh/g,同时放电平台也最好. 而未掺杂的氢氧化镍在 3 C、5 C 倍率下放电容量分别只有 195.9 mA/g 和 135.1 mAh/g. 如与 0.2 C 倍率的放电容量相比较,则在 3 C 倍率下以上,两者的容量保持率分别为 79.5% 和 69.5%. 由此或可说明,即使是大电流充放电,氧化镍掺杂对于氢氧化镍的电化学性能仍具有明显的改善作用,且

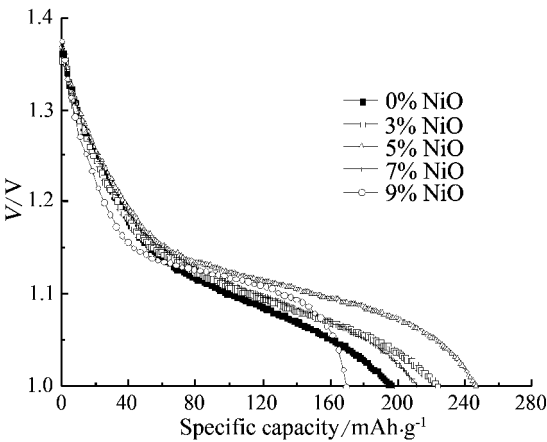


图 3 不同 NiO 掺杂量的氢氧化镍的 3 C 放电容量曲线
Fig.3 3 C discharge curves of the nickel hydroxide samples doped by NiO with different contents

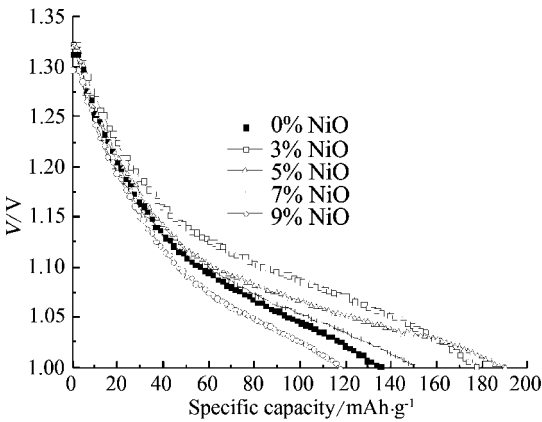


图 4 不同 NiO 掺杂量的氢氧化镍的 5 C 放电容量曲线
Fig.4 5 C discharge curves of the nickel hydroxide samples doped by NiO with different contents

以掺杂量为 5% 的效果最好.

2.2 循环伏安测试

图 5 为氧化镍掺杂量分别为 3%、5%、7%、9% 和未掺杂的氢氧化镍在 6 mol · L⁻¹ KOH + 15 g · L⁻¹ LiOH 电解液溶液中的循环伏安曲线. 可以看

出扫描过程分别出现了氢氧化镍的还原峰、氧化峰和析氧峰. 表 1 给出了不同氧化镍掺杂量的氢氧化镍样品的循环伏安数据. 如表, 掺杂 5% NiO 的氢氧化镍, 其析氧电位和氧化峰电位之差最大, 这说明在充电过程中析氧反应较难发生, 充电效率高. 而且该氧化峰电位和还原峰电位之差仅为 164 mV, 是表中 5 种材料中最低的, 表明它的循环可逆性最好, 从而电化学性能最好. 而未掺杂的氢氧化镍不仅氧化电位和还原峰电位之差最大, 而且析氧电位和氧化电位峰之差最小, 可见它的循环可逆性最差, 而且充电效率也低.

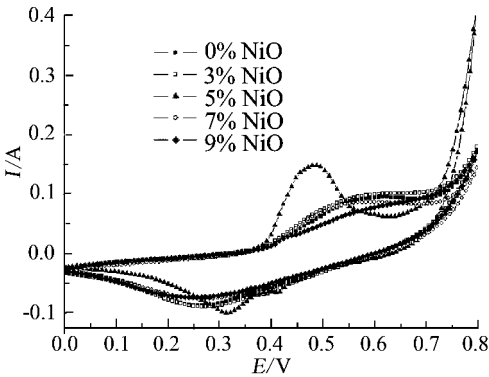


图 5 不同 NiO 掺杂量的氢氧化镍的循环伏安曲线
Fig.5 CV graphs of the nickel hydroxide samples doped by NiO with different contents

3 结 论

利用具有电容特性和良好大电流充放电能力的 NiO 掺杂覆钴 Ni(OH)₂. 其中, NiO 掺杂量为 5% 的 Ni(OH)₂ 不仅在 0.2 C 倍率下的放电容量达到 310.1 mAh/g, 而且在大电流 3 C 倍率下的放电容量还能保持 0.2 倍率者之 79.5%, 比未掺杂 NiO 的容量保持率高出 10%. 此外, 该样品的伏安扫描氧化还原峰电位差为 164 mV, 乃其他不同掺

表 1 不同 NiO 掺杂量的氢氧化镍的循环伏安数据

Tab.1 CV data of the nickel hydroxide samples doped by NiO with different contents

NiO / %	E_a / mV	E_o / mV	E_c / mV	$E_a - E_c$ / mV	$E_o - E_a$ / mV
0	615	703	265	250	98
3	583	719	273	210	136
5	487	639	313	164	152
7	583	711	273	210	128
9	591	711	273	218	120

E_a : oxidation potential E_o : oxygen evolution potential E_c : reduction potential.

杂质之最低,即其伏安扫描可逆性最好.不言而喻,向 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 掺杂适量 NiO 对于该材料的电化性能确有明显的改善作用.

参考文献(References):

- [1] Tarascon J M ,Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature ,2001 ,414: 359-367.
- [2] J Van Mierlo ,Maggetto G ,Lataire P. Which energy source for road transport in the future? A comparison of battery hybrid and fuel cell vehicles [J]. Energy Conversation & Management 2006 ,47:2748-2760.
- [3] Geng M ,Northwood D O. Development of advanced rechargeable Ni/MH and Ni/Zn batteries [J]. Int J Hydrogen Energy 2003;28:633-636.
- [4] Ross D K. Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars [J]. Vacuum 2006 ,80:1084-1089.
- [5] Graeme A Snook ,Noel W Duffy ,Anthony G ,et al. Evaluation of the effects of oxygen evolution on the capacity and cycle life of nickel hydroxide electrode materials [J]. J Power Sources 2007 ,168:513-521.
- [6] Wang X Y ,Luo H ,Yang H P ,et al. Oxygen catalytic e-

volution reaction on nickel hydroxide electrode modified by electroless cobalt coating [J]. Int J Hydrogen Energy 2004 ,29:967-972.

- [7] Deabate S ,Fourgeot F ,Henn F. Electrochemical behaviour of $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2/\beta(\text{III})\text{-NiOOH}$ redox couple upon potentiodynamic cycling conditions [J]. Electrochim Acta 2006 ,51:5430-5437.
- [8] Pralong V ,Delahaye-Vidal A ,Beaudoin B ,et al. Electrochemical behavior of cobalt hydroxide used as additive in the nickel hydroxide electrode [J]. J Electrochem Soc 2000 ,147(4):1306-1313.
- [9] Elumalai P ,Vasan H N ,Munichandraiah N. Electrochemical studies of cobalt hydroxide-an additive for nickel electrodes [J]. J Power Sources 2001 ,93:201-208.
- [10] Ken-ichi Watanabe ,Mitsuru Koseki ,Naoaki Kumagai. Effect of cobalt addition to nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries [J]. J Power Sources ,1996 ,53:23-28.
- [11] Wu Yong (吴勇) ,Yu Ye-fei (于叶飞) ,Wu Meng-qiang (吴孟强) ,et al. Application research of supercapacitor to automobiles [J]. Bus Technology and Research (客车技术与研究) 2008 ,(1):11-14.

Electrochemical Properties of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Doped by NiO

CHEN Fei-biao ,WU Bo-rong* ,AN Wei-feng ,YANG Zhao-jun ,
WU Feng ,CHEN Shi

(School of Chemical Engineering and Environmental Science ,Beijing Institute of Technology ,
Beijing 100081 ,China)

Abstract: The $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cathode material of MH/Ni was doped by NiO ,which behaves as a capacitor and can improve the charge-discharge rate capacity of $\text{Ni}(\text{OH})_2$. The electrochemical properties of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ was characterized by charge-discharge curves and cyclic voltammetry. The results showed that the material had the best discharge property when doped by 5% NiO ,and the discharge specific capacity could reach 310.1 mAh/g at 0.2 C rate and remained 79.5% at 3 C rate. The difference oxidation and reduction potentials between the of the battery was 164 mV when the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ was doped by 5% NiO ,which showed a good cyclic property.

Key words: MH/Ni batteries; NiO ; $\text{Ni}(\text{OH})_2$; high rate charge-discharge