

表面覆 CoOOH 的球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的制备及快充性能

杨敏杰¹, 南俊民^{*1}, 侯宪鲁², 薛建军², 崔燕³, 崔明¹

(1. 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州, 510006; 2 广州市鹏辉电池有限公司, 广东 广州, 511483; 3 天津大学化工学院, 天津, 300072)

摘要: 应用化学沉淀-电化学氧化法, 于球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒表面生成 CoOOH 包覆层, 研究包覆处理对 AA 型高容 MH/Ni 电池快充性能的影响, 并由红外光谱和扫描电镜表征覆钴样品。结果表明, 以包覆 CoOOH 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作正极活性材料装配的电池较之于正极单一添加 CoO 的电池, 其内阻降低了约 3.4 m Ω , 该电池快充时充电电压平台较低且在充电末期电池温度不超过 55 $^{\circ}\text{C}$, 首次放电效率达 90.6%, 快充循环寿命达 300 周次。

关键词: 球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 表面包覆; CoOOH ; 快速充电

中图分类号: TM912.2

文献标识码: A

MH/Ni 电池因其较高的比容量且对环境友好而被广泛用作便携式电器的电源^[1-3]。目前, 具有较好快充性能的商品化镍氢电池一般都需要 1~2 h 的充电时间, 这已不能满足一些特殊用户的需求。如能提高 MH/Ni 电池的快速充电能力, 或者说至多可在 30 min 内完成充电, 将会极大地促进镍氢电池的应用^[4-5]。研究表明, 当以 2 倍率 (2C) 以上的电流对普通 AA 镍氢电池充电时, 其正负电极容易分别发生析氧和析氢反应, 导致电池内压升高温度加剧, 而电池内部温度升高又会使充电时正极的析氧过电位降低, 析气量增加。总体而言, 改进正负电极中活性物质的充电接受能力, 选择合适的电解液和隔膜并优化电池正负极的容量配比等, 都有助于提高电池的快充性能。鉴于目前一般使用的正极活性物质大多是球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 其导电性能较差是影响电池快充性能的关键因素。本文重点研究了在球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面包覆 CoOOH ^[6-10], 装配 AA 型 2000 mAh 电池, 以此提高电池的大电流充电接受能力, 进而实现电池的快充要求。

1 实验部分

1.1 球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面的包覆处理

取一定量含 1.3% Co 和 3.0% Zn 的球形

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (长沙矿冶院) 放入 pH 11~12 的 NaOH 溶液里搅拌, 缓慢滴加浓度为 2 mol \cdot L⁻¹ 的 CoSO_4 溶液 50 mL, 并保持溶液的 pH 值在 11~12 之间, 之后搅拌 2 h, 经水洗再于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 12 h, 得表面包覆 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。根据加钴量对镍电极性能影响^[6,10], 本实验 CoOOH 的包覆量控制为 5%, 用带孔不锈钢板作阳极, 石墨作阴极, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下于 30% KOH 溶液中电氧化包覆的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 制成表面包覆 CoOOH 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极材料。

1.2 电极和电池的制备

取未包覆的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 5% CoO 、1% ZnO 、0.3% TiO_2 、0.5% Y_2O_3 和 3% Ni 粉混合, 再加入粘结剂 (0.5% PTFE + 0.5% CMC) 和适量水调制成浆, 涂覆在泡沫镍集流体中, 经烘干、压片后制成镍电极。并以此镍电极与贮氢合金负极组装成 AA 型 2000 mAh 电池 A。

以包覆 CoOOH 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作活性材料, 按上述方法但不添加 CoO , 制备包覆 CoOOH 的镍电极并组装电池 B, 以上两种电池都使用由 8 mol \cdot L⁻¹ KOH 与 NaOH、LiOH 组成的三元电解液。

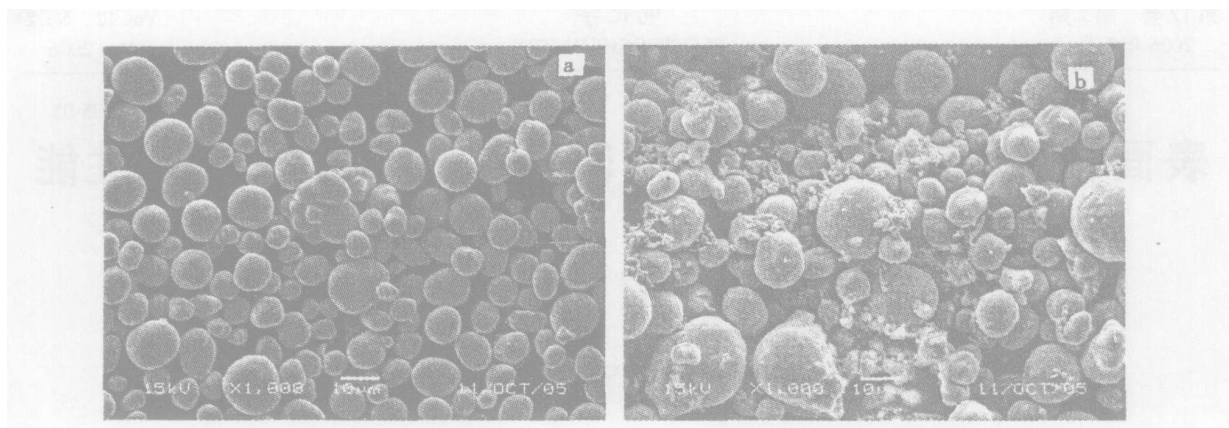


图 1 未包覆的 (a)和包覆 CoOOH 的 (b)球形 Ni(OH)_2 SEM 照片

Fig 1 SEM images of the spherical Ni(OH)_2 uncoated (a) and coated with CoOOH (b)

1.3 样品的表征

使用 JSM-6380LA 扫描电子显微镜 (SEM, 日本 JEOL 公司) 观察球形 Ni(OH)_2 粒子包覆处理前后的表面形貌. WQF-510 付利叶红外光谱仪作红外分析. 用量筒和电子秤测量样品包覆处理前后的振实密度.

1.4 镍电极与电池的性能测试

三电极体系, 工作电极为经电解液浸泡 3 h 的单片镍电极, Hg/HgO 作参比电极, 铂片为对电极, 用 Voltalab-PGZ301 (法国 Radiometer Analytical SAS 公司) 电化学工作站测试电极首次充电曲线, 电池的快速充电 (2.5C) 测试使用 BS9360 二次电池检测装置 (广州擎天), 由 $-V = 10 \text{ mV}$ 控制充电时间, Hydra Series 数据采集器 (美国 Fluke 公司) 采集电池温度变化. 对满充电电池用 0.5C 放电至 1.0 V, 得其放电容量并计算放电效率.

2 结果与讨论

2.1 样品的结构表征

图 1 为 Ni(OH)_2 颗粒于包覆处理前后的扫描电镜照片. 显然, 未包覆的 Ni(OH)_2 颗粒其表面光滑平整 (a), 而经 CoOOH 包覆后, 则颗粒表面变得粗糙, 且粒径有所增大 (b), 振实密度也随之降低 (见表 1). 在电极的制备过程中, 尽管由于 Ni(OH)_2 表面的粗糙化对活性物质浆料在泡沫镍集流体上的涂覆将产生一定的影响, 但这种影响可通过改进涂覆工艺得到解决.

表 1 球形 Ni(OH)_2 包覆前后的松装和振实密度

Tab 1 The pile and tap-density of the uncoated and coated spherical Ni(OH)_2

Ni(OH)_2	Pile-density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Tap-density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Uncoated	1.908	2.263
Coated with CoOOH	1.602	2.082

图 2 给出了未包覆球形 Ni(OH)_2 和包覆 CoOOH 的球形 Ni(OH)_2 样品红外光谱. 如图, 两种样品在 3650 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处的都分别出现 2 个吸收峰, 前者窄而尖, 可指认为样品中的 $-\text{OH}$ 伸缩振动, 后者峰相对较宽, 是由 H_2O 分子弯曲振动引起. 图中, 曲线 b 还分别在 3440 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 各显示 1 个吸收峰, 前者对应于 H_2O 的伸缩振动, 说明 Ni(OH)_2 经包覆处理后其晶格的层间空隙插入了 H_2O 分子, 后者对应于 SO_4^{2-} 的振动峰^[7-8], 说明包覆后的 Ni(OH)_2 还有少量 SO_4^{2-} 残留在样品中. 由于 $\text{Co}^{2+}-\text{O}$ 和 $\text{Co}^{3+}-\text{O}$ 的吸收峰波数都在 400 cm^{-1} 以下, 因此本实验未能显示与 CoOOH 相关的谱图. 此外, 曲线 b 在 580 cm^{-1} 出现一弱的吸收峰, 表征 $\text{Ni}^{3+}-\text{O}$ 的伸缩振动, 说明有少量 NiOOH 生成. 由于 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 电位低于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, 在电氧化过程中, 包覆在 Ni(OH)_2 表面的 Co(OH)_2 首先被氧化成 CoOOH , 反应末期会有少量 Ni(OH)_2 被氧化成 NiOOH , 因而显示出了弱的 $\text{Ni}^{3+}-\text{O}$ 吸收峰.

表 2 两种电池的快充放电效率

Tab 2 The discharge efficiency of the battery A and B, charged at 2.5C and discharged at 0.5C

	Internal resistance / m	Capacity (0.2C) / mAh	Capacity after charged at 2.5C and discharged at 0.5C / mAh	Discharge efficiency / %
Battery A	19.5	2015	1701	84.4
Battery B	16.1	2020	1831	90.6

2.2 镍电极的电化学性能

图 3 给出两种镍电极 (制备见 1.2) 的首次充电曲线. 可以看出, 添加 5% CoO 的镍电极在 0.15 V 附近出现一个充电平台, 这对应于充电时 CoO 氧化为 CoOOH 的反应^[11]; 而包覆 CoOOH 的镍电极因材料在预氧化过程 (见 1.1 节) 中 Co(OH)₂ 已氧化成 CoOOH^[12], 故不出现这一平台. 两种电极在 0.5V 左右出现的充电电压平台乃对应于 Ni(OH)₂ 转化的反应, 可见, 若采用包覆 CoOOH 的 Ni(OH)₂ 可以减少电池首次化成充电所需的时间^[13].

以上表明, 当电池首次化成充电时, 使用添加 CoO 的镍电极首先发生为 CoO 向 CoOOH 的转化, 同时负极会有一部分被充电, 由于生成的 CoOOH 较稳定, Co³⁺/Co²⁺ 电极反应较为困难, 放电时不易被还原, 此时在负极被充入的电量将作为存储容量而存储下来; 而使用由包覆 CoOOH 的 Ni(OH)₂ 制备的电池则可消除这部分存储容量. 如果电池负极含有一部分存储容量, 将会导致电池在快充后期, 负极表面活性氢浓度升高, 容易析出氢气, 造成充电效率降低, 电池放电容量和放电效率也随之减少. 但对包覆了 CoOOH 的镍电极因能有效地减少这部分氢气的析出, 故电池的充放电效率也得以提高.

2.3 电池的充放电性能

表 2 列出上述 A、B 两种电池的内阻和 2.5C 充电后的放电效率. 可以看出, 电池 B 内阻比电池 A 降低了 3.4 m, 快速充电后放电效率明显高于电池 A. 说明球形 Ni(OH)₂ 包覆一层高导电性的 CoOOH 后, 能使 Ni(OH)₂ 颗粒之间有较好的电接触, 增加了活性物质的导电性^[14], 并在充电过程中减少了正极的极化而使活性物质利用率得以提高. 图 4 给出 A、B 两种电池在 2.5C 下快充时的电压变化曲线, 可以看出, 电池 B 比电池 A 充电电压

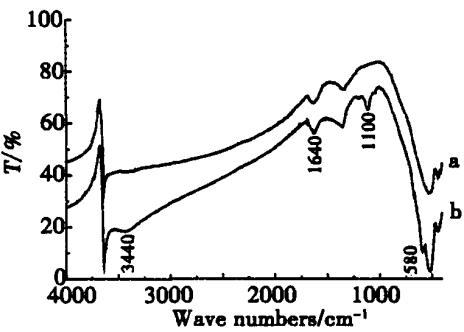


图 2 未包覆 (a) 和包覆 CoOOH 的球形 (b) Ni(OH)₂ R 谱线

Fig 2 R spectra of the spherical Ni(OH)₂ uncoated (a) and coated with CoOOH (b)

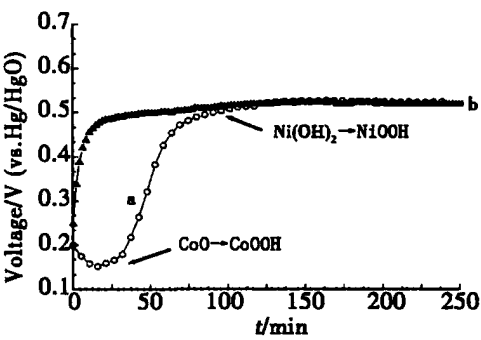


图 3 添加 CoO (a) 和包覆 CoOOH (b) 的球形 Ni(OH)₂ 电极首次充电曲线

Fig 3 The first charge curve of the spherical Ni(OH)₂ doped with CoO (a) and coated with CoOOH (b)

平台低, 充电 25min 后才出现 $-V = 10\text{ mV}$ 而停止充电. 因为电池 B 内阻低且充电接受能力强, 故其快充过程, 活性物质的转化率高, 电池的放电容量高.

图 5 给出 A、B 两种电池快速充电过程的温度变化. 如图, B 电池温升较为缓慢, 至充电结束其最高温度为 54, 而 A 电池的最高温度则达 60.

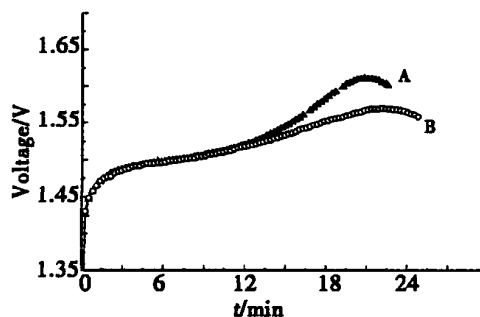


图4 添加 CoO(a)和包覆 CoOOH(b)两种电池 25℃快速充电电压时间曲线

Fig. 4 Voltage ~ time curves of the battery A ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ doped with CoO) and battery B ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ coated with CoOOH) charged at 25℃

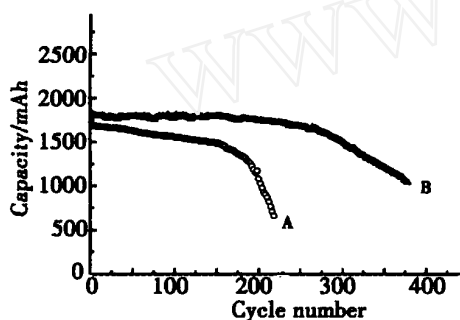


图6 添加 CoO(a)和包覆 CoOOH(b)两种电池的快充循环容量曲线, 2.5C充电, 0.5C放电

Fig. 6 variation of the Discharge capacities with cyclic numbers for the battery A ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ doped with CoO) and battery B ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ coated with CoOOH), charged at 2.5C, discharged at 0.5C

Sato^[15]认为电池快速充电时产生的热效应主要包括4个部分: $Q = Q_r + Q_p + Q_s + Q_j$, 其中 Q_r 是电极本身反应的热效应, Q_p 是充电过程因极化而导致的能量损失, Q_s 是电池充电时副反应产生的热效应, Q_j 是充电时电池内阻产生的热效应。当电池充电发生副反应时, 其正极析氧和负极析氢产生的热效应是温度上升的主要原因。使用包覆 CoOOH 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 镍电极, 不仅提高了该电极的析氧电位, 其均匀的导电网络也使电极的极化变小, 同时, 电池内阻也较低, 从而减少了充电过程副反应和因极化内阻产生的热效应, 于是 b 电池的温升程度自然

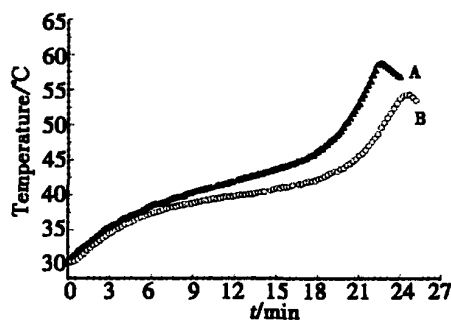


图5 添加 CoO(a)和包覆 CoOOH 两种电池快速充电时的温度曲线

Fig. 5 Temperature ~ time curves of the battery A ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ doped with CoO) and battery B ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ coated with CoOOH) charged at 2.5C

减缓。

图6给出了A、B两种电池经2.5C快速充电, 0.5C放电的循环寿命图。电池A放电容量较低, 且随着循环次数增加, 容量不断衰减, 循环不足200周次就已失效, 而电池B在接近300周次循环后才出现衰减。

3 结 论

使用表面包覆 CoOOH 的球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 制备 AA 型 2 000 mAh MH/Ni 电池, 减少了化成充电所需的时间, 电池的内阻降低至 $16.1 \text{ m}\Omega$, 而且充电电压平台较低, 电池温升缓慢, 放电效率高, 循环寿命达 300 周次。

参考文献 (References):

- [1] Kohler U, Antonius C, Bauerlerin P. Advance in alkaline batteries[J]. J. Power Sources, 2004, 127: 45.
- [2] Taniguchi A, Fujioka N, Ikoma M, et al. Development of nickel/metal-hydride batteries for EVs and HEVs [J]. J. Power Sources, 2001, 100: 117.
- [3] Nelson R F. High-power batteries for the new 36/42V automotive systems[J]. J. Power Sources, 2001, 100: 117.
- [4] Liaw B Y, Yang X G. Reliable fast recharge of nickel metal hydride cells[J]. Solid State Ionics, 2002, 152 ~ 153: 217.
- [5] Liaw B Y, Yang X Y. Limiting mechanism on rapid charging NiMH batteries [J]. Electrochimica Acta,

- 2001, 47: 875.
- [6] Zhang Y S, Cao X Y, Yuan H T, et al Oxygen evolution reaction on Ni hydroxide film electrode containing various content of Co[J]. International Journal Hydrogen Energy, 1999, 24: 529.
- [7] Faure C, Demas C. Preparation and characterization of cobalt-substituted γ -nickel hydroxide stable in KOH medium Part 1. γ -hydroxide with an ordered packing[J]. J. Power Sources, 1991, 35: 249.
- [8] Faure C, Demas C. Preparation and characterization of cobalt-substituted γ -nickel hydroxide stable in KOH medium Part 2. γ -hydroxide with a turbostratic structure [J]. J. Power Sources, 1991, 35: 263.
- [9] Demas C, Faure C, Borthomieu Y. The effect of cobalt on the chemical and electrochemical behaviour of nickel hydroxide electrode[J]. Material Science and Engineering, 1992, B13(2): 89.
- [10] Wang X Y, Yang J, Yuan H T, et al Surface modification and electrochemical studies of nickel hydroxide electrode microencapsulated by cobalt[J]. J. Power Sources, 1998, 72(2): 1026.
- [11] Elumalai P, Vasan H N, Munichandraiah N. Electrochemical studies of cobalt hydroxide-an additive for nickel electrodes[J]. J. Power Sources, 2001, 93(1~2): 201.
- [12] Ding Wan-chun, Yuan An-bao(袁安保), Zhang Jian-qing(张鉴清), et al Studies on electrochemical characteristics of pasted nickel hydroxide electrode with surface deposited cobalt () hydroxide[J]. Chinese Journal of Power Sources(in Chinese), 2004, 24(8): 204.
- [13] Tang Zhi-yuan, Xu zheng-rong, Rong Qiang, et al Characteristics of chemically synthesized CoOOH [J]. Battery Bimonthly, 2004, 34(2): 96.
- [14] Lichtenberg F, Kleinsorgen K. Stability enhancement of the CoOOH conductive network of nickel hydroxide electrodes[J]. J. Power Sources, 1996, 62(2): 207.
- [15] Sato N, Yagi K. Thermal behavior analysis of nickel metal hydride batteries for electric vehicles[J]. JSAE Review, 2000, 21: 205.

Preparation of Spherical Ni(OH)₂ Coated with CoOOH and Its Fast Charge Performance

YANG Min-jie¹, NAN Jun-min^{*1}, HOU Xian-lu², XUE Jian-jun², CUI Yan³, CUI Ming¹

(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou, 51006, Guangdong, China,

2. Guangzhou Great Power Battery Co., Ltd, Guangzhou 511483, Guangdong, China,

3. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 30072, China)

Abstract: Spherical Ni(OH)₂ was coated with CoOOH through chemical precipitation and electrolytic oxidation. The influences of CoOOH coating on fast charge performance of MH/Ni battery were studied by preparing high capacity and fast charge AA size MH/Ni batteries. The sample coated with CoOOH was characterized by Infrared spectrum (IR) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the internal resistance decreased 3.4 m Ω , the charge plateau lower and the cell temperature was below 55 $^{\circ}$ C at the end of charging process when the cathode active material used Ni(OH)₂ coated with CoOOH as compared with that doped by CoO. In addition, an initial discharge efficiency of 90.6% and over 300 cycles lifetime were achieved when the batteries were fast charged.

Key words: Spherical nickel hydroxide, Surface modification, CoOOH, Fast charge