

添加有 NiOOH 的混合晶型 Ni(OH)₂ 的电化学性能研究

袁国霞, 黄可龙, 刘素琴, 仲晓玲

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用络合沉淀法制备了具有特殊表面纳米片状结构的微米级混合晶型氢氧化镍, 并研究了添加化学氧化 NiOOH 纳米颗粒对上述材料电化学性能的影响. 采用 SEM、XRD 等手段表征了样品的形貌及物相特征, 并考察了其作为镍氢电池正极活性材料的电化学性能. 结果表明: 添加的纳米片状 β -NiOOH 随机分布在氢氧化镍表面. 以制备的样品为正极材料组装成镍氢模拟电池, 在 0.2C 充放电条件下, 制备材料的放电比容量可达 306mAh/g; 添加 NiOOH 能有效地改善镍电极的电化学性能, 添加量为 7wt% 时, 0.2C 充放电条件下样品放电比容量为 326mAh/g, 在 2C 充放电条件下放电比容量可达 311mAh/g.

关 键 词: 氢氧化镍; 羟基氧化镍; 化学氧化

中图分类号: TM912

文献标识码: A

Electrochemical Performance of Multiphase Ni(OH)₂ Added with NiOOH

YUAN Guo-Xia, HUANG Ke-Long, LIU Su-Qin, ZHONG Xiao-Ling

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Micron-size multiphase nickel hydroxides with nanosheets structure were synthesized by coordination homogeneous precipitation method. Chemically oxidized NiOOH nanoparticles were added subsequently in order to improve their electrochemical performance. The samples were characterized by XRD and SEM. The results show that the NiOOH particles with flake-like morphology are dispersed randomly on the surface of the multiphase Ni(OH)₂. The simulated Ni/MH battery with the multiphase Ni(OH)₂ as positive active material has the discharge capacity of 306 mAh/g at 0.2C charge/discharge rate. The existence of chemically oxidized NiOOH in the nickel electrode exert great effect on the improvement of electrochemical performance. The discharge capacity of the sample added with 7 wt% NiOOH reaches 326 mAh/g at 0.2C and 311mAh/g at 2C.

Key words: nickel hydroxide; nickel oxyhydroxide; chemical oxidation

Ni(OH)₂ 是最重要的过渡金属氢氧化物之一, 作为碱性二次电池正极活性材料被广泛应用于商业化的 Ni/Cd、Ni/Fe、Ni/MH、Ni/Zn 等镍基电池, Ni(OH)₂ 的容量及其它性质使其成为镍基碱性二次电池的限制电极^[1]. 一般采用金属添加剂的办法来提高它的电化学性能. 这些金属添加剂(如 Co 及其化合物)对镍电极的主要作用包括: 在活性物质表面形成导电网络, 便于质子和电子的传输, 从而提高电极的导电性^[2-4], 使 Ni(OH)₂ 氧化更完全或者通过

提高析氧过电位来改善充电效率^[5]等.

Ni(OH)₂ 有 α 、 β 两种晶型. 球形 β -Ni(OH)₂ 具有较高的活性和较大的堆积密度等优点, 经过多年开发, 其电化学性能有了很大提高, 实际电化学容量已接近理论值 289mAh/g^[6], 继续开发的余地不大. α -Ni(OH)₂ 具有质量比容量大等优点, 但它在碱性电解液中很难稳定存在而且堆积密度低^[7]. 研究发现, α -Ni(OH)₂ 具有较小的电阻, 它的存在会极大地增加镍电极的放电比容量^[8-9]. 电池的性能与电极

收稿日期: 2010-02-03; 收到修改稿日期: 2010-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(50772133) National Nature Science Foundation of China (50772133)

作者简介: 袁国霞(1984-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 黄可龙, 教授. E-mail: huangkelong@163.com

材料的形貌及颗粒大小密切相关^[10-11]. 研究表明当纳米尺度的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 添加到微米尺寸的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 球中可以显著增加正电极的容量^[12-13]. Guan 等^[13]将 10wt% 的纳米针状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 添加到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微米球中, 材料放电比容量可达 275mAh/g(0.2C).

化学氧化 NiOOH 作为电极活性物质在 Ni/Zn 电池中具有很好的电化学性能^[14-16], 这种羟基氧化镍与高价钴类羟基化合物相似, 具有优良的导电性. 本课题组前期工作制备出了一系列以荷电态 $\text{Ni}(\text{III})$ 相作为添加剂包覆在 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 球体表面的新型电极材料 $\text{Ni}(\text{OH})_x$, 并对其性质进行了研究^[17-18], 这些材料表现出良好的电化学性能. 本工作在此基础上制备了纳米片状化学氧化 NiOOH , 考察了其对于混合晶型氢氧化镍的电化学性能的影响.

1 实验

1.1 样品制备及表征

常温下向 1mol/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中逐滴加入 26%~28%氨水^[13], 搅拌均匀, 加热至 70℃, 反应 2h 后分成两份. 一份继续在 60℃ 下陈化 24 h, 冷却至室温, 过滤, 用蒸馏水、乙醇洗涤, 60℃ 真空干燥 12 h, 得到的绿色粉末即为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 另一份冷却至室温后, 经过滤、洗涤、干燥后, 置于 NaOH 溶液中, 加入大量 NaClO , 反应 2h 后, 过滤、洗涤、干燥, 得到的黑色粉末即为化学氧化 NiOOH . 将黑色化学氧化 NiOOH 按一定质量比通过简单的混合添加到绿色 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中, 即为 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 样品.

反应产物采用 XD-98 型全自动 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$) 分析样品的物相, 管电压为 40kV, 管电流 30mA, 扫描范围 5°~85°, 扫描速度为 4.0°/min; 采用 JSM-6360LV 扫描电子显微镜(SEM)观察球镍的表面形貌和晶粒大小.

1.2 镍电极的制备和电化学性能测试

将一定量的上述镍活性物质、 Ni 粉、 CoO 、粘结剂(PTFE)按照 16:2:1:1 的质量比混合成粘稠状, 以泡沫镍为基体, 压制尺寸为 1cm×1cm 的电极片, 在 60℃ 下干燥, 并在每升含 6mol KOH 和 15g LiOH 的电解液中浸泡 24h 备用. 以这样制备的电极片为正极, 容量足够大的 LaNi_5 储氢合金片为负极, 与上述电解液组装成模拟镍氢电池, 采用武汉金诺 Land 测试系统检测模拟电池的充放电性能. 室温下活化制度为: 以 0.2C (1C 为 289mAh/g) 倍率充电 7.5h, 静置 10min, 0.2C 放电至 1 V, 静置 60 min, 充放 8 个循环. 镍电极充分活化后考察模拟电池在 0.2C、

1C 及 2C 倍率下充放电的容量及循环稳定性, 截止电压为 1V. 循环伏安测试采用三电极体系, 以镍电极为研究电极, 泡沫镍片为辅助电极, Hg/HgO (6mol/L KOH) 为参比电极, 采用 CHI660C 电化学工作站进行测试, 扫描速度为 1mV/s, 扫描范围为 0~650 mV.

2 结果与讨论

2.1 样品的物相和结构表征

图 1 为化学氧化 NiOOH 、未添加 NiOOH 及添加有 7 wt% NiOOH 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 XRD 图谱. 参照标准 PDF 卡可知: 未添加 NiOOH 的样品为 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 混合物. 在 10.08° 附近出现的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2(003)$ 晶面的特征衍射峰的强度较弱; 而 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 各主要衍射峰的强度比与标准图谱相差较大, (001) 面对应衍射峰的半高宽 FWHM_{001} 为 0.838, (101) 面对应衍射峰的 FWHM_{101} 为 0.722, 说明样品的结晶性较差, 存在着明显的晶格畸变和缺陷^[19-20]. 化学氧化制备得到的 NiOOH 为 $\beta\text{-NiOOH}$. 添加有 7 wt% NiOOH 的样品未检测到 NiOOH 的特征峰, 这是因为 NiOOH 的 (001) 特征峰峰位在 18.35° 附近, 被 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (001) 衍射峰覆盖, 而 NiOOH 的 (003) 特征峰峰值较小很难检测到. 此外, 添加 NiOOH 后, 样品的主要衍射峰出现了微小的宽化现象, 说明添加 NiOOH 后样品的无序化程度进一步增大^[21].

图 2 为化学氧化 NiOOH 、未添加 NiOOH 及添加有 7 wt% NiOOH 的混合晶型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品的 SEM 照片. 如图所示, 未添加 NiOOH 的混合晶型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 呈不规则的类球形, 粒径大小为 10~15μm,

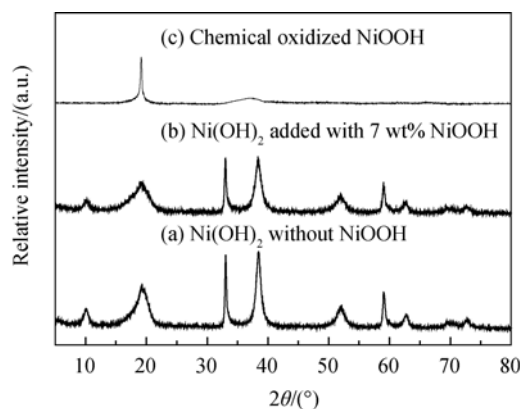


图 1 化学氧化 NiOOH 、未添加 NiOOH 及添加有 7 wt% NiOOH 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for chemical oxidized NiOOH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ without NiOOH and added with 7 wt% NiOOH

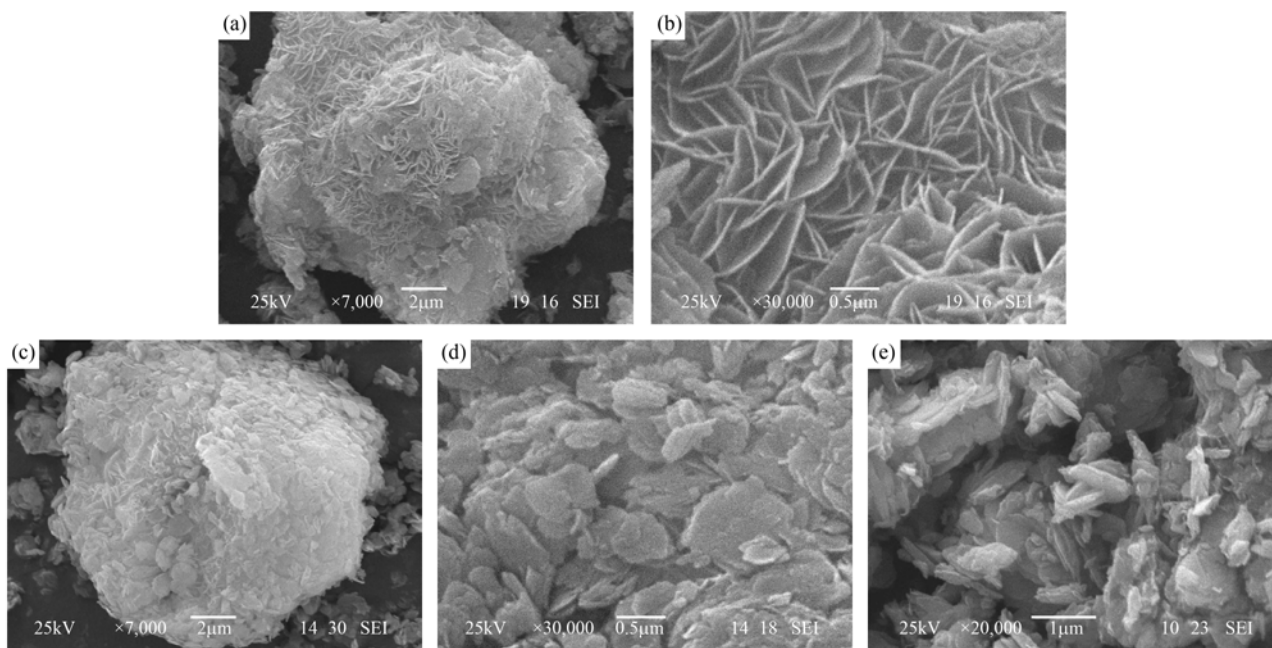


图 2 未添加 NiOOH (a, b)、添加 7 wt% NiOOH (c, d) 的混合晶型 Ni(OH)₂ 样品及化学氧化 NiOOH (e) 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM micrographs of the multiphase Ni(OH)₂ without NiOOH (a, b), added with 7 wt% NiOOH (c, d) and chemical oxidized NiOOH(e)

颗粒有团聚现象; 样品表面微观结构呈特殊的片状, 片与片之间相互交联, 具有类蜂窝的结构, 片厚度约为 30~40nm, 微观结构比较特殊. 化学氧化 NiOOH 是厚度为 30~40nm 的不规则纳米片(图 2(e)), 在混合晶型 Ni(OH)₂ 中添加 NiOOH 后, NiOOH 纳米片随机分布在颗粒表面, 片与片之间存有空隙使得材料的比表面积增大, 进一步增加了材料表面反应活性点^[22].

2.2 充放电性能

图 3 是添加不同 NiOOH 量的混合晶型 Ni(OH)₂ 样品在 0.2C 倍率下的第 8 次放电曲线图. 如图所示, 在 0.2C 倍率下, 混合晶型 Ni(OH)₂ 的放电比容量可达 306mAh/g, 这是因为在充放电过程中样品发生了 α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH 电对反应, 又因为 α -Ni(OH)₂ 具有较小的电阻使得电极反应进行得比较完全^[8], 此外样品独特的形貌使得样品的比表面积增大, 与高密度球形结构相比具有更快的质子扩散能力^[9]. 在样品中添加 NiOOH 后, 其放电比容量都有一定的提高. 当添加 7 wt% NiOOH 时, 样品的放电比容量达到最大值 326 mAh/g. 这可能是因为化学氧化 NiOOH 起到了跟其它添加剂相似的作用^[6,17,18,23-25], 即在 Ni(OH)₂ 与泡沫镍底物之间形成了良好的导电网络, 降低电极反应阻力以改善质子导电性, 提高了活性物质利用率; 又因为添加 NiOOH 后样品的比表面积增大, 进一步增加了材料表面反应活性点

^[22], 使得扩散和氧化还原的发生更为容易; 同时材料的特殊表面结构可以吸附大量水分子, 这些被吸附的水分子可以起到与 α 型球镍中间层中水分子同样的作用, 对加速质子扩散和提高材料导电性起到了促进作用^[17-18,26], 且添加 NiOOH 后的样品无序化程度进一步加大, 有利于提高样品的电化学性能^[21], 因此这种材料表现出较高的放电容量. 但当添加量进一步增加时, 样品的放电比容量有一定的下降.

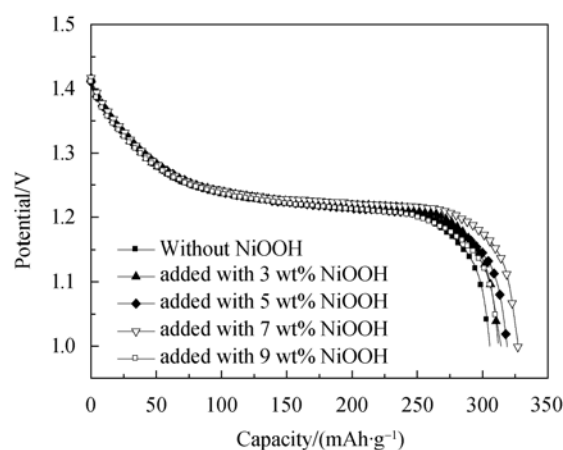


图 3 添加不同 NiOOH 量的混合晶型 Ni(OH)₂ 样品在 0.2C 倍率下的放电曲线

Fig. 3 Discharge curves of the multiphase Ni(OH)₂ added with different amounts of NiOOH at rate of 0.2C

图 4 为五个样品充分活化后在 1C 和 2C 倍率下的首次放电曲线, 测试在低倍率充放活化后进行. 与 0.2C 低倍率放电结果相比, 五个样品的放电比容量都有所降低, 这是因为大电流放电时, 活性物质利用率降低. 在 1C 倍率下添加有 7wt% NiOOH 的样品的放电比容量仍可达 311mAh/g, 未添加的样品只有 290mAh/g; 在 2C 倍率下添加有 7 wt% NiOOH 的样品的放电比容量为 305mAh/g, 而未添加的样品为 285mAh/g. 当添加量进一步增加时, 与在 0.2C 倍率下的情况一样, 样品的放电比容量反而有一定的下降. 此外, 添加 NiOOH 后样品的放电平台有所升高, 说明样品在充放电过程中极化较小, 导电性提高. 从上面结果可以看到: 添加有 NiOOH 的样品比未添加的样品有更好的电化学性能.

在 2C 充放电条件下, 未添加 NiOOH 的样品在前 20 个循环内最高放电比容量为 288mAh/g 左右, 在第 21~200 个循环中, 放电比容量下降到 247 mAh/g 左右; 添加 NiOOH 后, 样品的放电比容量和循环稳定性都有了很大的提高, 尤其当添加量为 7wt% 时, 最高放电比容量有 311 mAh/g, 200 个循环后放电比

容量保持在 278 mAh/g, 容量保持率为 91%. 这说明添加 NiOOH 后样品在大电流充放条件下具有较好的容量稳定性. 以上结果表明, 添加化学氧化 NiOOH 可以提高混合晶型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电化学性能, 但过量添加 NiOOH 会降低材料的放电比容量, 添加量以 7 wt% 为宜.

2.3 CV 和 EIS 分析

为进一步研究 NiOOH 添加对混合晶型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极电化学性能的影响, 对未添加 NiOOH 和添加有 7 wt% NiOOH 的混合晶型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品进行循环伏安和电化学阻抗测试. 图 6 为这些样品在 25℃ 时的循环伏安曲线图, 表 1 为循环伏安测试结果. E_O 、 E_R 及 E_{OE} 分别代表电极反应过程中的氧化峰、还原峰及析氧峰的电位. 从图 6 可见, 添加有 NiOOH 样品的还原峰和氧化峰的峰高都大于相对应的未添加 NiOOH 样品, 说明在该平衡电极反应电位下, 添

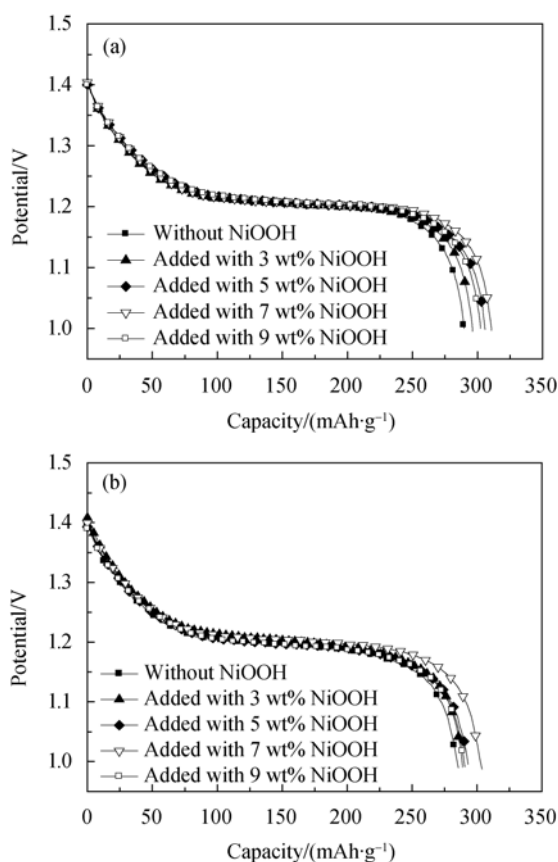


图 4 添加有不同 NiOOH 量的混合晶型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品在 1C(a)及 2C(b)倍率下的首次放电曲线

Fig. 4 First discharge curves of multiphase $\text{Ni}(\text{OH})_2$ added with different amounts of NiOOH at rates of 1C(a) and 2C(b)

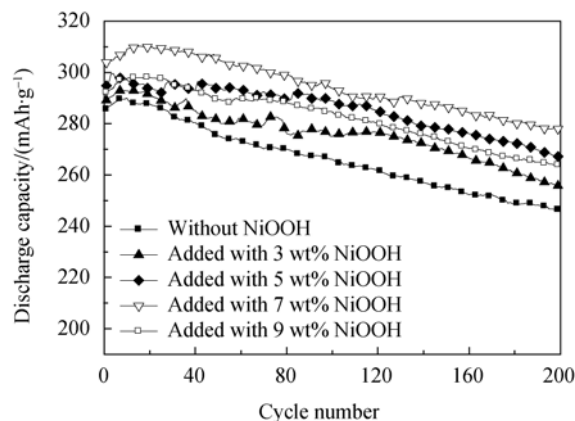


图 5 添加有不同 NiOOH 量的混合晶型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品 2C 倍率下充放电循环图

Fig. 5 Cycle durability of multiphase $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with different amounts of NiOOH at rate of 2C

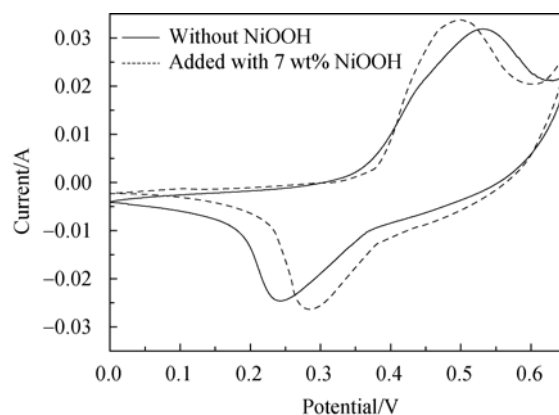


图 6 未添加 NiOOH 和添加有 7 wt% NiOOH 的混合晶型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of the multiphase $\text{Ni}(\text{OH})_2$ without and adding with 7 wt% NiOOH

表 1 混合晶型 Ni(OH)₂ 样品循环伏安测试结果
Table 1 Results of cyclic voltammetry measurements for the multiphase Ni(OH)₂

Electrode	E_R/mV	E_O/mV	E_{OE}/mV	$(E_O-E_R)/\text{mV}$	$(E_{OE}-E_O)/\text{mV}$
Without NiOOH	243	532	623	289	91
Added with 7 wt% NiOOH	285	497	601	212	104

加有 NiOOH 样品的电流密度要大于相对应的未添加 NiOOH 样品. 氧化峰与还原峰电位的差值 (E_O-E_R) 数值越小, 电极反应的可逆性较好. 如表 1 所示, 添加有 NiOOH 样品的 (E_O-E_R) 值只有 212mV, 远低于未添加样品的 289mV, 说明添加 NiOOH 使其电极反应的可逆性有很大程度的提高; 添加有 NiOOH 的样品析氧峰与氧化峰电位的差值 ($E_{OE}-E_O$) 可达 104mV, 而 ($E_{OE}-E_O$) 值越大, 电极反应受析氧反应的影响越小, 电极的充电效率越高, 相对应的放电比容量也就越高^[27], 这与充放电测试结果一致.

图 7 为未添加 NiOOH 和添加有 7 wt% NiOOH 的混合晶型 Ni(OH)₂ 样品经活化后的电化学阻抗 Nyquist 图. 从图中可以看到: 未添加 NiOOH 的混合晶型 Ni(OH)₂ 在高频区的圆弧半径明显大于添加有 7 wt% NiOOH 样品的圆弧半径, 而圆弧半径对应着电极的电荷传递电阻, 添加 NiOOH 后样品具有更小的电荷传递电阻, 表明电荷更容易在电极内传递, 因此达到更大的活性物质利用率, 使得电极放电容量更高. 对于化学氧化 NiOOH 在混合晶型 Ni(OH)₂ 电极中的详细工作机理, 还在进一步的研究之中.

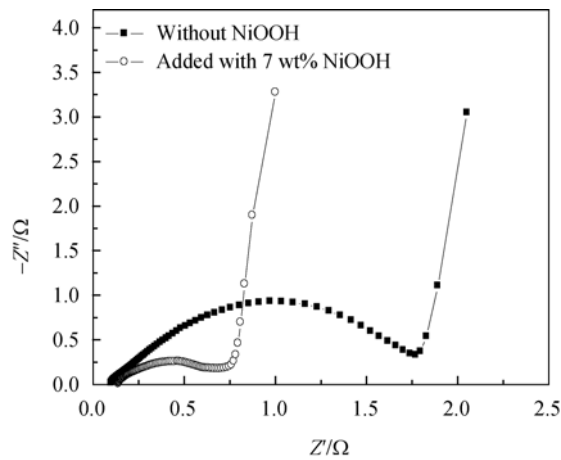


图 7 未添加 NiOOH 和添加有 7 wt% NiOOH 的混合晶型 Ni(OH)₂ 样品充分活化后的 Nyquist 图
Fig. 7 Nyquist plots for the multiphase Ni(OH)₂ without and with 7 wt% NiOOH after full activation

3 结论

采用配位沉淀法合成了特殊片状结构的混合晶型 Ni(OH)₂, 在 0.2C 充放电条件下其放电比容量可达 306mAh/g. 在添加不同比例化学氧化 NiOOH 纳米片后, 样品在不同放电倍率(0.2C、1C、2C)下的放电容量均有不同程度的提高. 添加有 7 wt% NiOOH 样品在 0.2C 下的放电比容量为 326mAh/g, 在 2C 大电流充放电条件下表现出很好的电化学性能, 200 个循环后其放电比容量仍可达 278mAh/g. 以上结果表明添加有 7wt% NiOOH 的混合晶型 Ni(OH)₂ 有望成为一种新型镍电极材料.

参考文献:

[1] Yan D Y, Wang J G. Preparation of an improved positive electrode and its application in Ni/MH batteries. *J. Alloys Compd.*, 1999, **293-295**: 775-779.

[2] Hu W K, Gao X P, Geng M M, *et al.* Synthesis of CoOOH nanorods and application as coating materials of nickel hydroxide for high temperature Ni-MH cells. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109(12)**: 5392-5394.

[3] Wu J B, Tu J P, Wang X L, *et al.* Synthesis of nanoscale CoO particles and their effect on the positive electrodes of nickel-metal hydride batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32(5)**: 606-610.

[4] Zhang W G, Jiang W Q, Yu L M, *et al.* Effect of nickel hydroxide composition on the electrochemical performance of spherical Ni(OH)₂ positive materials for Ni-MH batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34(1)**: 473-480.

[5] Wang X Y, Luo H A, Yang H P, *et al.* Oxygen catalytic evolution reaction on nickel hydroxide electrode modified by electroless cobalt coating. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004, **29(9)**: 967-972.

[6] Song Q S, Aravindaraj G K, Sultana H, *et al.* Performance improvement of pasted nickel electrodes with multi-wall carbon nanotubes for rechargeable nickel batteries. *Electrochim. Acta*, 2007, **53(4)**: 1890-1896.

[7] Freitas M B J G, Silva e Silva R K, Anjos D M, *et al.* Effect of synthesis conditions on characteristics of the precursor material used in NiOOH/Ni(OH)₂ electrodes of alkaline batteries. *J. Power Sources*, 2007, **165(2)**: 916-921.

[8] Freitas M B J G. Nickel hydroxide powder for NiOOH/Ni(OH)₂ electrodes of the alkaline batteries. *J. Power Sources*, 2001, **93(1/2)**: 163-173.

- [9] 韩恩山, 康红欣, 魏子海, 等. 混合晶相氢氧化镍的合成和性能研究. 电源技术, 2007, **131(5)**: 395–398.
- [10] Losiewicz B, Budniok A, Rówiński E, *et al.* The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004, **29(1)**: 145–157.
- [11] Han X J, Xu P, Xu C Q, *et al.* Study of the effects of nanometer β -Ni(OH)₂ in nickel hydroxide electrodes. *Electrochim. Acta*, 2005, **50(14)**: 2763–2769.
- [12] Liu X H, Yu L. Influence of nanosized Ni(OH)₂ addition on the electrochemical performance of nickel hydroxide electrode. *J. Power Sources*, 2004, **128(2)**: 326–330.
- [13] Guan X Y, Deng J C. Preparation and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide with different shapes. *Mater. Lett.*, 2007, **61(3)**: 621–625.
- [14] Pan J Q, Sun Y Z, Wan P Y, *et al.* Synthesis, characterization and electrochemical performance of battery grade NiOOH. *Electrochem. Commun.*, 2005, **7(8)**: 857–862.
- [15] Fu X Z, Zhu Y J, Xu Q C, *et al.* Nickel oxyhydroxides with various oxidation states prepared by chemical oxidation of spherical β -Ni(OH)₂. *Solid State Ionics*, 2007, **178(13/14)**: 987–993.
- [16] Fu X Z, Wang X, Xu Q C, *et al.* Physical characterization electrochemical performance and storage stability of spherical Al-substituted γ -NiOOH. *Electrochim. Acta*, 2007, **52(5)**: 2109–2115.
- [17] 仲晓玲, 黄可龙, 刘素琴, 等(ZHONG Xiao-Ling, *et al.*). 核壳结构 Ni(OH)_x($x=2.01\sim 2.15$)电极材料的制备及电化学性能. 无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2009, **25(1)**: 19–25.
- [18] 仲晓玲, 秦汉娜, 黄可龙, 等(ZHONG Xiao-Ling, *et al.*). 新型 Ni(OH)_{2.05} 电极材料的电化学性能研究. 化学学报(Acta Chimica Sinica), 2009, **67(12)**: 1343–1348.
- [19] Ramesh T N. Crystallite size effects in stacking faulted nickel hydroxide and its electrochemical behaviour. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **114(2/3)**: 618–623.
- [20] Ramesh T N, Vishnu Kamath P. The effect of stacking faults on the electrochemical performance of nickel hydroxide electrodes. *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43(11)**: 2827–2832.
- [21] Jayashree R S, Vishnu Kamath P, Subbanna G N. The effect of crystallinity on the reversible discharge capacity of nickel hydroxide. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147(6)**: 2029–2032.
- [22] Zhang W K, Xia X H, Huang H, *et al.* High-rate discharge properties of nickel hydroxide/carbon composite as positive electrode for Ni/MH batteries. *J. Power Sources*, 2008, **184(2)**: 646–651.
- [23] Li W Y, Zhang S Y, Chen J. Synthesis, characterization, and electrochemical application of Ca(OH)₂, Co(OH)₂, and Y(OH)₃ coated Ni(OH)₂ tubes. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109(29)**: 14025–14032.
- [24] Fan J, Yang Y F, Yu P, *et al.* Effects of surface coating of Y(OH)₃ on the electrochemical performance of spherical Ni(OH)₂. *J. Power Sources*, 2007, **171(2)**: 981–989.
- [25] Nathira Begum S, Muralidharan V S, Ahmed Basha C. The influences of some additives on electrochemical behaviour of nickel electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34(3)**: 1548–1555.
- [26] Chen H, Wang J M, Pan T, *et al.* The structure and electrochemical performance of spherical Al-substituted α -Ni(OH)₂ for alkaline rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 2005, **143(1/2)**: 243–255.
- [27] Li X F, Dong H C, Zhang H L. An improvement on redox reversibility of cobalt oxyhydroxide in nickel hydroxide electrodes. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **111(2/3)**: 331–334.