

文章编号: 1000-324X(2006)01-0121-07

表面包覆 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的球形氢氧化镍的高温性能研究

李 稳, 姜长印, 万春荣

(清华大学核能与新能源技术研究院材料化学实验室, 北京 102201)

摘 要: 球形氢氧化镍的高温性能已经成为制约其应用于动力型 MH-Ni 电池的主要因素. 本文通过控制结晶的方法, 在球形氢氧化镍表面包覆了一层 $\text{Yb}(\text{OH})_3$, 并研究了不同包覆量对其常温和高温性能的影响. 研究结果表明: 表面包覆了 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的球形氢氧化镍, 其常温性能有所降低, 但是高温性能得到了很大的提高. 在 60°C 进行 1C 充放电条件下, 包覆量为 2%(摩尔比)的球形氢氧化镍其高温性能最好, 其高温容量保持率可以达到 92%.

关 键 词: 球形氢氧化镍; 高温性能; 表面包覆; 氢氧化镍

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A

1 引言

由于世界能源问题的日趋严重, 动力型化学电源的研究成为化学电源领域研究的热点, 金属氢化物-镍电池 (MH-Ni 电池) 虽然已经渐渐淡出了小型移动电池的市场, 但是由于其具有的高比容量、高比功率、高安全性以及大电流充放电性能优良, 在未来的几十年中将成为动力电池的最佳选择之一. 由于电池在作为动力型电池工作的过程中要放出大量的热, 因此电池的高温性能是制约电池发展的一个重要因素. 根据文献的报道, 氢氧化镍正极材料是造成 MH-Ni 电池高温性能下降的主要因素.

文献中主要通过以下几种方法来改善氢氧化镍的高温性能. X. Mi 等人^[1]通过体相掺杂的方法, 在制备球形氢氧化镍的过程中加入 Y^{3+} , 使 Y^{3+} 离子插入氢氧化镍的晶格内部, 用制备得到的材料制作的镍氢电池高温下的充电效率明显提高. 文献 [2,3] 中提出几种正极添加剂 Y_2O_3 、 CdO 、 TiO_2 和 Tm_2O_3 , 对提高镍氢电池的高温性能也有一定的作用. 通过体相掺杂和添加正极添加剂的方法可以提高氢氧化镍在充电过程中的析氧反应的过电位, 使得输入的能量更多的用于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的氧化反应, 抑制 OH^- 氧化为 O_2 的副反应的进行, 提高材料在高温下的利用率^[4]. 文献 [5] 中报道通过在球形氢氧化镍表面包覆 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 可以提高材料的导电性和析氧反应的过电位, 也可以起到提高材料活性物质利用率的效果. 同时, 还有很多对球形氢氧化镍表面进行修饰的文献报道. 如 Chang Z. R. 等人^[6], 利用不具有导电性的钴盐对球形氢氧化镍表面进行修饰, 包覆的钴盐在充电过程中被氧化为 CoOOH 后包覆在球形氢氧化镍表面, 经过表面修饰后的材料在导电性提高的同时充电效率和放电的电压平台都得到了提高. Wu M.S. 等人^[7], 利用化学还原法在球形氢氧化镍表面包覆了一层金属镍, 表面修饰后的材料显示出了很好的导电性.

收稿日期: 2004-12-01, 收到修改稿日期: 2005-01-11

基金项目: 国家自然科学基金 (50134020)

作者简介: 李 稳 (1980-), 男, 硕士研究生. E-mail: liwen98@mails.tsinghua.edu.cn

本文利用表面修饰的方法来提高球形氢氧化镍的高温性能. 采用控制结晶的方法, 在球形氢氧化镍表面包覆了不同含量的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$, 包覆量分别为 0.5%、1%、2%、3% (元素 Yb 的摩尔数与元素 Ni 的百分比), 通过对其高温性能的研究, 发现包覆后的球形氢氧化镍的高温性能得到了很大的提高.

2 实验

2.1 表面包覆材料的制备

取 600g 自制球形氢氧化镍, 加入 800mL 去离子水, 加入自制反应器中, 搅拌. 料液在反应器中进行搅拌时, 以相同流量将浓度比为 1:3 的 YbCl_3 和 NaOH 溶液从两个进料口分别进料, 控制反应器中的 pH 值为 8~11, 反应温度为 $40\sim 60^\circ\text{C}$. 进料结束后, 陈化 6h, 过滤, 洗涤至 pH 值为中性后, 在 80°C 下干燥.

2.2 XRD 测试

用日本理学 D/max-E 型 XRD 衍射仪 (X-ray Diffraction) 对样品的物相进行分析. 为了研究包覆层的晶体形态, 在与包覆条件相同的温度和 pH 值的条件下, 制备纯的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$, 洗涤干燥后, 用 XRD 测定其晶体形态.

2.3 SEM 测试

采用日本电子产 JSM-6301F 型扫描电子显微镜对球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和包覆 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的球形氢氧化镍的样品表面形态进行观察.

2.4 EDS 能谱测试

采用 Oxford ATW Link Isis300 组件, 与 SEM 配合使用, 对样品进行选区元素分析, 测定材料表面的元素组成和相对含量.

2.5 电极制作及测试

为测试材料的常温性能, 电极基体材料采用泡沫镍, 面积为 $2\text{cm}\times 2\text{cm}$. 分别称取未经过包覆处理的球形氢氧化镍和包覆不同量 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的球形氢氧化镍 1g, 加入 0.1g 石墨和 0.025g 乙炔黑混合均匀, 加入 60% 聚四氟乙烯乳液 (PTFE) 和 2% CMC 作为粘合剂, 调成糊状, 用刮刀涂入泡沫镍中, 在 60°C 下干燥 1h. 干燥后, 将涂布了材料的极片在 30MPa 下加压 1min. 将制备得到的极片放在浓度为 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中浸泡 12h, 最后, 将正极片分别与放电容量超过正极放电容量 200% 的储氢合金负极片用隔膜隔开, 放在塑料夹板中, 用螺丝夹紧.

制备得到的开放电池先在常温下用 0.2C 条件下进行充放电活化, 待容量稳定后, 在常温下测试 0.2C 的充放电性能, 放电截止电压为 1V. 测试选用 LAND 电池测试系统.

2.6 电池制作及测试

为了研究材料的高温性能, 制作 AA 型电池进行测试. 正极制作过程为: 用包覆不同量的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的球形氢氧化镍和未包覆的球形氢氧化镍作为原料, 分别加入 CoO 作为导电剂, CMC 水溶液、PTFE 溶液作为粘结剂, 原料混合均匀后制浆, 涂布于泡沫镍基体中, 干燥, 压实. 负极采用类似方法进行制作, 保证负极过量 $>20\%$. 正负极制作完毕后, 用隔膜将极片隔开, 按照下述工艺组装成电池:

卷制 \rightarrow 注液 \rightarrow 涂密封油 \rightarrow 焊接正极 \rightarrow 密封 \rightarrow 放置 48h \rightarrow 活化 \rightarrow 高温陈化.

将制备得到的电池, 在 0.2C 条件下进行充放电活化并确定其容量, 容量确定后分别在

常温、30、40、50、60°C 下测定电池的 1C 充放电性能. 电化学测试选用 LAND 电池测试系统, 充电过程中过充 10%, 放电截止电压为 1V.

3 结果和讨论

3.1 XRD 衍射结果

从图 1 可以看出, 经过包覆后的样品的衍射曲线和未包覆的样品基本相同, 没有出现新的衍射峰, 这主要是因为包覆量较小, 通过 XRD 无法表征. 同时, 从图 2 可以看出, 在选定的反应条件下, 单独制备的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 结晶度较低, 这是包覆前后的样品 XRD 衍射图没有变化的一个原因.

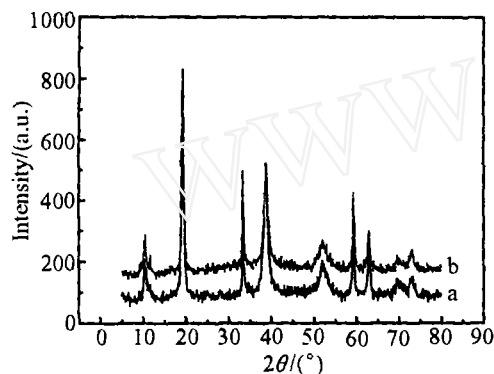


图 1 表面包覆前 (a) 后 (b) 的球形氢氧化镍的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD images of (a) pure nickel hydroxide, (b) nickel hydroxide coated with 3% $\text{Yb}(\text{OH})_3$

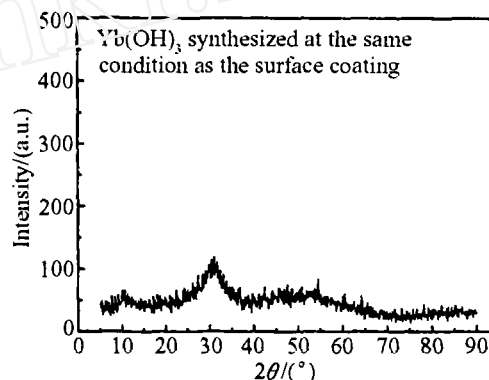
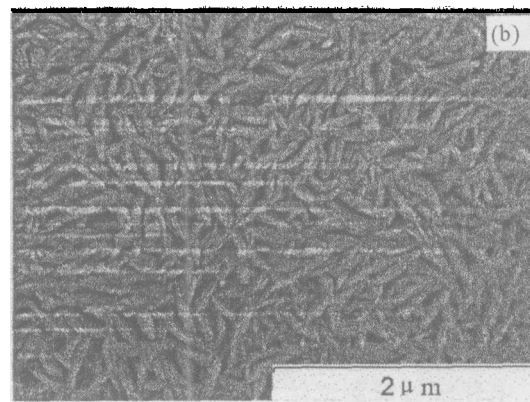
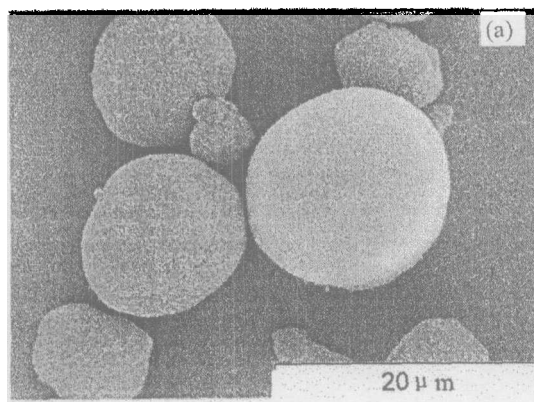


图 2 在与包覆条件相同的条件下制备的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD image of $\text{Yb}(\text{OH})_3$ synthesized at the same condition as the surface coating

3.2 包覆表面的 SEM 表征

图 3 中 (a)、(b) 为未经包覆的球形氢氧化镍的 SEM 照片, 从 (a) 中可以看到未经包覆的氢氧化镍呈球形, 表面光滑; 从 (b) 中可以看到球型颗粒表面的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶粒的形态. (c) 和 (d) 为包覆 2% $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的球形氢氧化镍的 SEM 图像, 从 (c) 可以看到, 包覆后的氢氧化



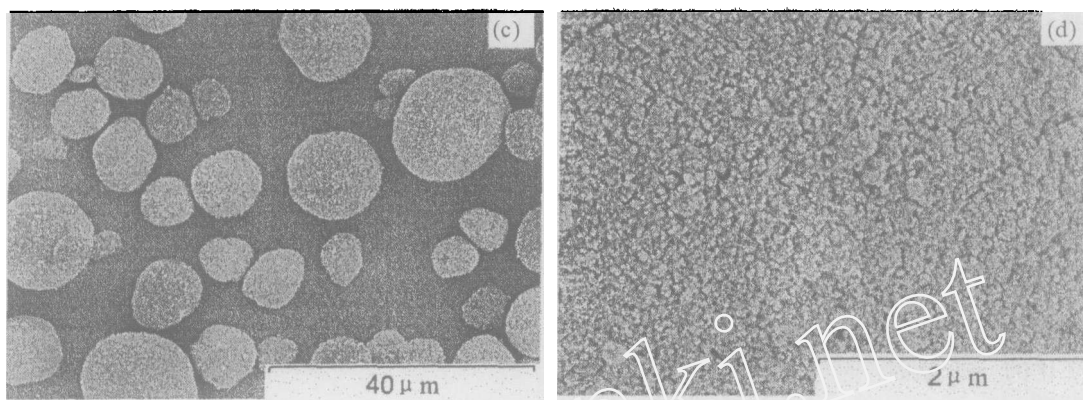


图 3 包覆前后样品的 SEM 照片

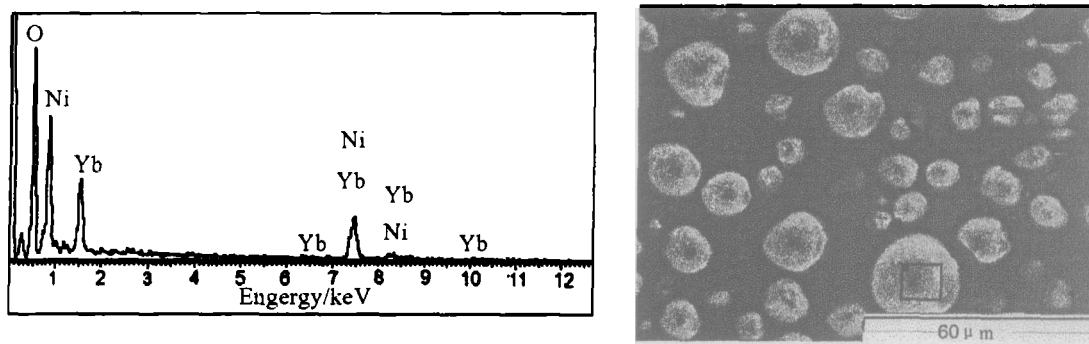
Fig. 3 SEM images of sample with or without coatings

(a), (b): Pure spherical nickel hydroxide; (c), (d): Spherical nickel hydroxide coated with 2% $\text{Yb}(\text{OH})_3$

镍仍为光滑的球形，包覆过程中无新核生成，从 (d) 中可以看到，氢氧化镍颗粒表面均匀的包覆了一层比较致密的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ ，从后面的 EDS 分析可以印证这一判断。

3.3 能量散射谱 (EDS)

图 4 为包覆 3% $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的球形氢氧化镍的选区 EDS 能谱的所选区域以及能谱图，表 1 为 EDS 检测到的元素及其相对含量的结果。如表 1 所示：在样品表面 Ni/Yb 元素含量比例为 6.4:1.0，远大于样品中 Ni:Yb=50:1 的总比例。由此可以确定在球形氢氧化镍表面富集了一层 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的化合物。

图 4 包覆 3% $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的球形氢氧化镍选区 EDS 能谱图Fig. 4 EDS analyzing result of the spherical nickel hydroxide coated with 3% $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 表 1 表面包覆 3% 的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 样品的元素相对含量Table 1 Surface relative element content of the 3% $\text{Yb}(\text{OH})_3$ -coated nickel hydroxide

Element	O	Ni	Yb
Relative content/at%	74.1	22.4	3.5

3.4 电化学性能测试结果

3.4.1 常温性能测试

图 5 为包覆 2% 的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 前后的球形氢氧化镍在 20°C 下进行 0.2C 充放电循环的充放电曲线, 从图中可以看出, 包覆后的样品在常温下的容量有所下降, 从原来的 270 降到了 264mAh/g, 这主要是因为 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 本身的导电性不好, 包覆在氢氧化镍表面后, 影响了质子和电子在电解液和电极材料之间的传导, 造成了活性物质利用率的下, 但下降的幅度不大。

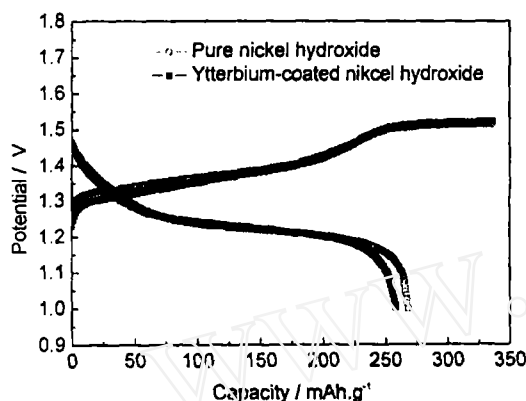


图 5 20°C 下包覆 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 前后的球形氢氧化镍的充放电曲线 (0.2C)

Fig. 5 Charge and discharge curves of pure and $\text{Yb}(\text{OH})_3$ -coated nickel hydroxide electrode at 20°C (0.2C)

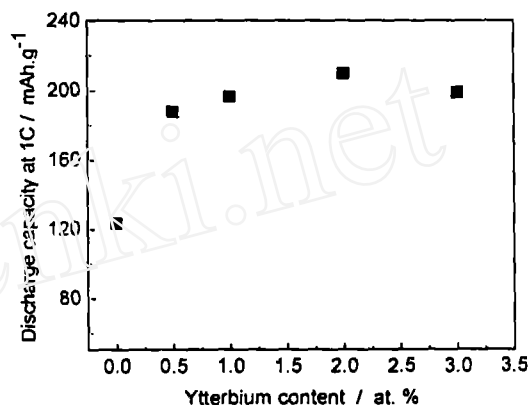


图 6 不同包覆量对样品 60°C 下容量的影响 (1C)

Fig. 6 Effect of ytterbium-coated content on the discharge capacity of the nickel hydroxide electrode at 60°C (1C)

3.4.2 高温性能测试

为了研究材料的高温性能, 以制得的样品作为 AA 型 MH/Ni 电池的正极材料制成电池后 (电池的制作过程见 2.6), 在不同温度下进行电池容量的测试。

在研究过程中发现, 随着 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 包覆量的增加, 包覆后的球形氢氧化镍高温下 (60°C) 的容量相应提高, 同时其在常温下 (20°C) 的容量则相应降低。在相同的包覆条件下, 按照不同的包覆量对球形氢氧化镍表面进行包覆, 图 6 为 60°C 下 1C 充放电条件下的正极质量比容量, 从图中可以看到, 包覆 2% 的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的氢氧化镍在高温下的质量比容量可达到 210mAh/g, 远远高于未包覆的氢氧化镍的 121mAh/g 的质量比容量。因此, 在后面的讨论中我们选择表面包覆 2% 的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的样品说明表面包覆对氢氧化镍高温性能的影响。

图 7 为在不同温度下包覆前后的氢氧化镍制备的 AA 型电池的充放电曲线。在 20°C 、1C 充放电条件下, 未包覆的球形氢氧化镍制备的电池的放电时间为 60min, 而包覆后的球形氢氧化镍放电时间要短 10%, 只有 54min。但是在高温 (60°C) 下, 未包覆的球形氢氧化镍制备的电池在充电过程中, 可以看到出现了 $-\Delta V$, 这主要是由于在正极的充电过程中, 氢氧化镍的氧化和正极表面的析氧是一对相互竞争的反应, 随着环境温度的升高, 正极的析氧电位随之降低, 在充电过程的后期, 电极上进行的主要是析氧反应, 这就造成了电池内温度的进一步升高, 析氧电位随之降低, 使得活性物质氢氧化镍的利用率下降, 充电效率也随之下降, 因此放电过程中的放电时间减少; 同时放电过程中的电压平台也明显降低。而包覆后的球形氢氧化镍, 在氢氧化镍表面的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的作用下, 正极的析氧电位降低较小, 因此正极 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的氧化反应可以比较完全地进行, 提高了充电效率, 活性材料利用率

也较高,因此包覆后的球形氢氧化镍制备的电池的容量损失很小,放电时间达 50min,放电过程中的电压平台较常温情况下变化不大.文献 [6,7] 报道的其他对球形氢氧化镍进行表面修饰的方法与表面包覆 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 相比,其对材料性能的提高主要表现在提高材料的导电性和活性物质利用率,而对材料的高温性能没有明显的改善.

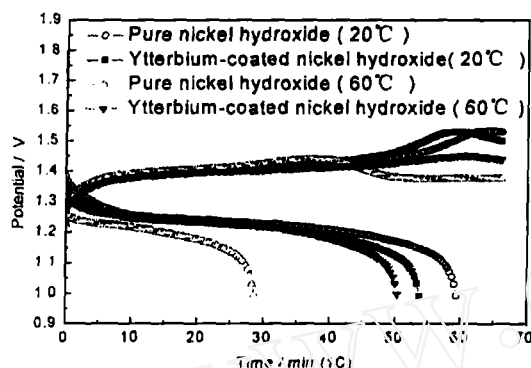


图 7 用包覆 2% 的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 前后的样品制成 AA 型电池后在 20、60°C 下的充放电曲线 (1C)
Fig. 7 Charge and discharge curves of the AA-size MH/Ni batteries with pure or 2% $\text{Yb}(\text{OH})_3$ -coated nickel hydroxide as the anode materials at 20°C and 60°C (1C)

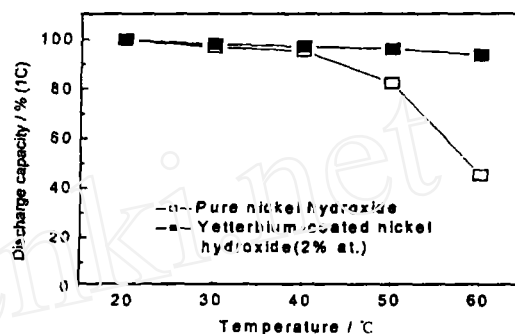


图 8 包覆 2% $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的球形氢氧化镍和未包覆的球形氢氧化镍制成 AA 型电池后不同温度下的容量保持率 (1C)
Fig. 8 Capacity utilization of AA-size MH/Ni batteries with pure or 2% $\text{Yb}(\text{OH})_3$ -coated nickel hydroxide as active electrode materials at different temperatures (1C)

图 8 为包覆 2% $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的球形氢氧化镍和未包覆的球形氢氧化镍制成 AA 型电池后不同温度下的容量保持率曲线.随着温度的升高,未包覆的氢氧化镍制备的 AA 型电池的容量保持率不断下降,特别是当温度高于 50°C 时,电池的容量保持率下降的更快,在温度为 60°C 时,1C 充放电的容量保持率只有 42%,而包覆后的氢氧化镍制备的 AA 型电池随着温度的升高,其容量保持率虽然有所下降,但是始终维持在 90% 以上,尤其是 60°C 下 1C 充放电的容量保持率高达 92%,比未包覆的样品的容量保持率高出 50%,显示出了很好的高温性能.

4 结论

1. 通过控制 pH 值和反应温度,在球形氢氧化镍表面包覆了一层 $\text{Yb}(\text{OH})_3$,通过 SEM 的观察,包覆层比较均匀.
2. 包覆后的球形氢氧化镍,在常温 0.2C 充放电倍率下容量可以达到 264mAh/g,略低于包覆前的 270mAh/g.
3. 包覆后的球形氢氧化镍制备成 AA 型电池后,表现出了很好的高温性能;通过对不同包覆量样品的比较,确定在 60°C 下进行 1C 充放电条件下,表面包覆 2% 的 $\text{Yb}(\text{OH})_3$ 的球形氢氧化镍其高温性能最好,其容量保持率可以达到 20°C 时 1C 充放电容量的 92%,质量比容量为 210mAh/g.

参考文献

- [1] Mi X, Gao X P, Jiang C Y, *et al.* *Electrochimica Acta.*, 2004, **49**: 3361–3366.
- [2] Oshitani M, Watada M, Shodai K, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**: A67–A73.
- [3] Morioka Y, Narukawa S, Itou T S. *J. Power Sources*, 2001, **100** (1-2): 107–116.
- [4] Wang X Y, LUO H, YANG H P. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004, **29**: 967–972.
- [5] Wang X Y, Yan J, Zhou Z, *et al.* *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, **23** (10): 873–878.
- [6] Chang Z R, Tang H W, Chen J G. *Electrochemistry Communications*, 1999, **108**: 513–516.
- [7] Wu M S, Huang C M, Wang Y Y, *et al.* *Electrochimica Acta.*, 1999, **44**: 4007–4016.

High-temperature Performances of Spherical Nickel Hydroxide Coated with $\text{Yb}(\text{OH})_3$

LI Wen, JIANG Chang-Yin, WAN Chun-Rong

(Materials Chemistry Lab, INET, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: The poor high-temperature performance of the spherical nickel hydroxide becomes the main reason for limitation of use as the positive electrode active material in MH-Ni battery, especially for the vehicle power. In the present work, different amount of ytterbium hydroxide layers were coated on the surface of the spherical nickel hydroxide by means of the controlled crystallization. The charge and discharge capacities were studied at room and high temperatures. The discharge capacity of the ytterbium-coated nickel hydroxide at room temperature was lower than that of the pure nickel hydroxide; however, its high-temperature performance was much higher than that of the pure spherical nickel hydroxide. The sample coated with 2% ytterbium hydroxide shows the best performance at 60°C (1C), its capacity retention can be retained about 92%.

Key words spherical nickel hydroxide; high-temperature performance; surface coating; ytterbium hydroxide