

镍氢电池正极大电流充放电性能及最佳配方

杨志宇 胡 猛 季小丹 雷立旭*

(东南大学化学化工学院 南京 211189)

摘 要 采用化学共沉淀法制备了镍铝和钴铝 2 种层状氢氧化物 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 和 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 。将前者作为电极活性材料,后者及石墨作为正极导电添加剂,通过单纯形重心设计研究了正极中 3 种物质的最佳配比,使其大电流充放电性能得到有效地提高。结果表明,电极的性能与电极配方密切相关。当 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 、 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和石墨的质量分数分别为 64.45%、12.27% 和 23.28% 时,电极在经过 800 mA/g 200 次充放电后的放电比容量最高,为 270.5 mA·h/g (最大值的 88.7%); $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 的加入使电极的放电比容量和循环寿命得到了显著的提高。

关键词 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$, $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$, 单纯形重心设计, 大电流充放电

中图分类号: O646.5

文献标识码: A

文章编/号: 1000-0518(2011)11-1323-08

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00694

层状氢氧化物 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 在大电流密度下具有优良的电化学性能,有希望被应用于电动汽车等的大功率镍氢动力电池的正极活性材料^[1-5]。已有研究表明,不同的添加剂及其含量对 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 的放电比容量影响很大^[6-8],因此,研究 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 与添加剂的最佳比例对实际应用具有重要意义。

对于二次电池电极,电极添加剂包括导电剂、粘结剂和造孔剂。到目前为止,研究大多集中于导电添加剂^[9-13]及添加方式^[14],对粘结剂和吸水剂的研究^[15]较少。粘结剂对电极的强度、活性物质利用率和电极循环寿命均有重要影响,因为正极充电后期的析氧作用以及充放电过程的离子运动会造成电极体积的变化。常用的粘结剂有羟丙基甲基纤维素(HPMC)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE)。造孔剂帮助电解质对电极活性物质的浸润以及电极反应需要的离子的自由移动。对于水溶液体系,常见的造孔剂有羧甲基纤维素钠(CMC)。

钴的氧化物或氢氧化物是常常用作 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 电极活性材料的导电添加剂。它们在充放电循环过程中被氧化为导电性较好的 CoOOH ,并覆盖在电极活性物质的表面,在电极活性物质颗粒和集流体之间建立起一个导电网络,极大地提高了电极活性物质的利用率及其电化学性能^[11,16-17]。但 CoOOH 在低电位下会被还原成 $\text{Co}(\text{OH})_2$,逐渐溶于碱溶液,从而造成导电网络的损坏,电极容量性能随之下降^[17]。使用 Al 取代氢氧化钴中的部分 Co,首先,可以得到具有类似 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 稳定结构的 Co-Al 层状氢氧化物,这与 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 层状氢氧化物^[1]具有相似的结构特点;其次,用钴铝层状氢氧化物作为电极添加剂可减少 Co 的使用量,也可能提高 Co 的利用率。所以,希望得知它对 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 的大电流充放电性能的影响,并优化得到最佳电极配方。

配方的研究方法常见的有 2 种:正交设计法和单纯形法。正交设计法^[18]虽然在克服实验的盲目性,减少实验次数方面显示了优越性,但它忽略了各因子之间的交互性,得到的结果只是实验水平上的最佳配比及预测各因子对变量的影响趋势,不能预测最佳配比问题。单纯形法^[19]是一种特殊的回归设计方法。实验指标仅与各种成分所占的百分比有关,而与混料总量无关。单纯形法通过合理地选择少量的实验点,经过一些不同百分比组合实验得到指标与各成分百分比之间的回归方程,可以比其它调优

2010-11-22 收稿,2011-01-28 修回

江苏省“六大人才高峰”行动计划(2007004)资助项目

通讯联系人:雷立旭,教授; Tel:025-52090620; Fax:025-52090618; E-mail:lixu.lei@seu.edu.cn; 研究方向:无机能量转换材料、固体废弃物资源化及固体化学

法更快地获得最优值。因此,本研究使用单纯形重心设计研究镍氢电池正极中 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 、 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和石墨的最佳配比。

1 实验部分

1.1 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 的制备

实验使用的硝酸镍、硝酸铝、氢氧化钠和丙酮等均为分析纯试剂。泡沫镍(长沙力元新材料有限公司),面密度 $(420 \pm 30) \text{ g/m}^2$,空隙率96.5%,厚度1.60 mm。

制备 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 样品与文献[2]的方法相似。具体过程为:将11.5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4.2 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶入到200 mL煮沸过的去离子水中形成混合盐溶液;在通入Ar气保护的条件下,将NaOH溶液滴加到上述溶液中,并快速搅拌,当pH值在7~8(约需1 h),停止滴加;得到的悬浊液在80 °C下恒温搅拌8 h。然后将反应后混合物转移入聚四氟乙烯衬里的高压釜中(容积500 mL),密闭、放入烘箱,恒温180 °C下保持1 d。待高压釜冷却至室温后,将其中的悬浊液过滤、洗涤,并在80 °C真空干燥,即得 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 样品。

$[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 样品的制备采用阴离子交换法:在 N_2 气保护下,将1.50 g $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 加入到100 mL含有0.36 g NaOH的碱溶液中,室温下搅拌8 h后过滤、洗涤,并在80 °C真空干燥。得到的产物即为 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 样品。

1.2 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 的制备

将2.6 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.80 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($n(\text{Co}):n(\text{Al})=4:1$)溶入到100 mL去离子水中,在通入氩气保护的条件下,将NaOH溶液滴加到上述溶液中,并快速搅拌,当pH值在7~8,停止滴加,得到的悬浊液在80 °C下搅拌8 h,然后过滤、洗涤,并在80 °C真空干燥,即得 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 样品。

1.3 样品结构与性能表征

样品结构表征使用Rigaku D/max 2000/PC X射线衍射仪(日本理学)进行测量, $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda=0.15406 \text{ nm}$),扫描范围 $3^\circ \sim 60^\circ$,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。电化学测试采用三电极体系。使用镍片为对电极;自制 Hg/HgO (7 mol/L KOH)为参比电极;7 mol/L KOH水溶液为电解液。工作电极制备方法如下:称取50 mg $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$,根据表1分别计算出需添加的 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和石墨的量,并滴加4 mg 聚四氟乙烯(PTFE)乳液和1 mg 羧甲基纤维素钠(CMC),研磨均匀,并涂入直径为15 mm的泡沫镍中;在120 °C下烘40 min,20 MPa的压力下保持1 min压制成电极。充放电循环测试使用LAND 2001CT电池测试系统。为了同时考察电极循环性能和大倍率性能,采用的充放电制度如下:先以800 mA/g的电流密度充电30 min,然后相同电流密度下放电至0 V(相对于 HgO/Hg 电极),循环5次;再依次分别在800 mA/g下充电30 min后,在2 000、1 600、800、400和200 mA/g的电流密度下放电,循环5次;然后继续在800 mA/g下充放电循环20次。除去开始的5个循环,重复以上充放电过程4次;最后在800 mA/g的充放电电流密度进行测试。用ZL5智能LCR测量仪(上海仪器仪表所)测定材料的电导率。

1.4 单纯形重心法研究电极最佳配方

本研究采用三因素三阶单纯形重心设计研究电极的最佳配方。该方法简述如下,令 x_i 是第 i 种成分在材料配方中所占比例,其取值遵从如下限制:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (1)$$

$$0 \leq x_i \leq 1 (i = 1, 2, 3) \quad (2)$$

单纯形重心法试图以单纯形(称为编码空间,encoding space)的顶点和一些重心点来代表整个实验区域。三因素三阶单纯形重心设计,该方法以正三角形为单纯形,编码空间试验点的取值(x_1, x_2, x_3)为正三角形坐标系中各重心点的坐标。它们包括3个顶点(1,1,0)、(1,0,1)和(0,1,1),两顶点的中心点(1/2,1/2,0)、(1/2,0,1/2)和(0,1/2,1/2),三顶点的重心点(1/3,1/3,1/3)共7个。对于最简单的仅满足限制条件(1)和(2)的情况,试验配方(称为自然空间,natural space)中各组分比例与编码空间各

重心点的坐标一致。通过测定每个实验点的某一性能指标 y , 可以拟合出形式为:

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

(3)

的回归方程;该回归方程可用于预测实验区域内其它点的性能。在这种情况下,方程(3)的各项系数可按式计算:

$$\begin{cases} b_i = y_i \\ b_{ij} = 4y_{ij} - 2(y_i + y_j) \quad (i, j = 1, 2, 3; i < j) \\ b_{123} = 27y_{123} + 3(y_1 + y_2 + y_3) - 12(y_{12} + y_{13} + y_{23}) \end{cases}$$

(4)

把各项系数带入式(3),得到回归方程。最优百分比组合由下属条件的条件极值确定:

$$\begin{cases} x_1, x_2, x_3 \geq 0 \\ x_1 + x_2 + x_3 = 1 \\ y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \\ \max f(x) \end{cases}$$

(5)

本研究中,希望电极活性成分、粘结剂和导电剂均有最低含量。因此,自然空间中即第 i 种成分在镍氢电池正极材料中所占比例 x'_i 的最小值为 a_i ,最大值因受条件(1)的约束,为 $1 - \sum_{j \neq i} a_j$ 。各试验点 x'_i 取值决定于编码空间的坐标值:

$$x'_i = a_i + x_i(1 - \sum_i a_i)$$

(6)

这样,就得到了配料表(表 1)。通过测试各实验点的性能指标,得到编码空间的回归公式(3),求出最优百分比组合,再根据公式(6)计算各组分的最优百分比。

表 1 单纯形重心实验设计及实验结果

Table 1 Simplex centroid experimental design and the experimental results

	Natural space			Encoding space			Discharge capacity of/(mA·h·g ⁻¹)	
	x'_1 / %	x'_2 / %	x'_3 / %	x_1	x_2	x_3	30th cycle	200th cycle
y_1	80	5	15	1	0	0	210.9	164.9
y_2	60	25	15	0	1	0	291.4	236.7
y_3	60	5	35	0	0	1	302.2	258.0
y_{12}	70	15	15	1/2	1/2	0	188.7	186.2
y_{13}	70	5	25	1/2	0	1/2	264.0	202.9
y_{23}	60	15	25	0	1/2	1/2	309.1	263.6
y_{123}	66.7	11.7	23.7	1/3	1/3	1/3	326.1	267.0

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 表征

图 1 给出了[Ni₄Al(OH)₁₀]OH 和[Co₄Al(OH)₁₀]NO₃ 的 XRD 图,其中的插图给出图谱在 30° ~ 70° 范围的放大部分。Ni₄Al(OH)₁₀ OH 的 XRD (图 1 谱线 a) 与以前发表的结果一致^[1-2], [Co₄Al(OH)₁₀]NO₃ 的也和文献报道一致^[20-21]。尽管二者均是层状氢氧化物,但[Co₄Al(OH)₁₀]NO₃ 样品的 XRD 图谱在 2α 为 30° ~ 40° 之间的峰是对称和尖锐的(图 1 谱线 b),这不同于与 Ni₄Al(OH)₁₀ OH (图 1 谱线 a),说明具有良好的结晶性。使用 Xfit 程序^[22]拟合 XRD 衍射峰,并用 Checkcell 软件^[23]对主要衍射峰进行指标化,结果发现,2 种样品的图谱均可以使用六方晶系,空间群为 R $\bar{3}M$ 指标化。由此得到的 2 种样品晶胞参数 a 和 c 值分别为 0.300、2.37 nm 和 0.311、2.29 nm。

2.2 添加[Co₄Al(OH)₁₀]NO₃对[Ni₄Al(OH)₁₀]OH 电化学性能的影响

图 2 给出了添加[Co₄Al(OH)₁₀]NO₃电极充放电循环性能,并与不添加该材料的电极循环性能进行了对比。图中 4 个容量变化较大的部分是为了研究电极的倍率性能,测试时设定了不同放电电流密度下造成的(参见图 4)。其中,图 4 曲线 a 则使用了[Co₄Al(OH)₁₀]NO₃和石墨的电极;曲线 b 是仅使用石墨为导电剂的电极。不添加[Co₄Al(OH)₁₀]NO₃的电极,需要经过 26 次循环后放电比容量才达到最高

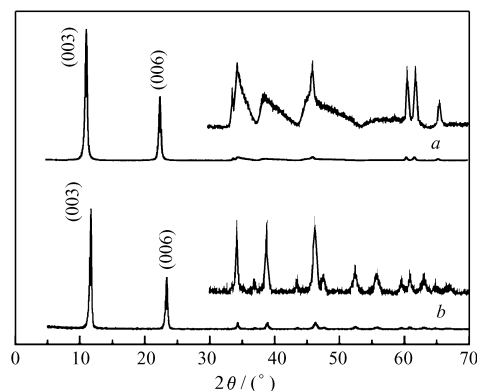


图1 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ (a) 和 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ (b) 的 XRD 图(插图给出 2θ 为 $30^\circ \sim 70^\circ$ 范围的放大图)

Fig. 1 XRD patterns of $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ (a) and $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ (b) (The inserts show the enlarged parts from 30° to 70° of the XRD patterns)

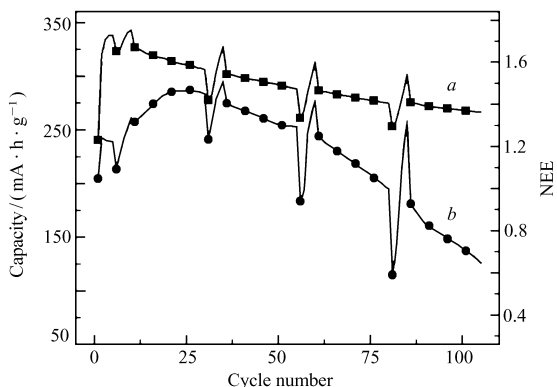


图2 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和石墨(二者均为 10 mg)混合物(a)以及石墨(20 mg)(b)为导电添加剂下 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 电极的充放电循环性能

Fig. 2 Cyclic performances of $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ with a mixture of 10 mg of $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ and 10 mg of graphite (a) and 20 mg of graphite (b) as the conductive additive

值 $287.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 随后, 电极的放电比容量下降较快, 105 个循环后放电比容量下降至 $125.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 仅占最大放电容量的 43.8%。而添加 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和石墨的电极 3 次循环后放电容量就达到最大值 $338.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 随后放电比容量也下降, 但下降速度缓慢, 105 次循环后放电比容量仍能保持在 $266.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 占最大放电容量的 78.8%。为了评价添加 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 的作用, 假定添加剂对电极放电容量没有贡献, 计算了 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 单个镍原子交换电子数 (numbrs of exchanged electrons per nickel atom, NEE, 计算公式为 $\text{NEE} = 3600C_{\text{exp}}/n$, 式中, C_{exp} 为电极放电容量, 以 $\text{A}\cdot\text{h/g}$ 计, n 为每克活性材料中镍原子的量, F 为法拉第常数)。从中也可以看到, 添加 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 电极的 NEE 最大值约为 1.6, 而不添加该材料的电极的 NEE 最大值为 1.4。因此, 在 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 电极中添加 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 后, 不仅可以加快电极的活化过程, 也可以提高电极的放电比容量与循环稳定性。这可能首先与 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 在充电过程中钴被氧化, 增强了电极的导电性有关。已有研究指出, 钴的化合物可以降低镍电极的氧化和还原电压, 从而提高了活性物质的利用率^[24-25]。其次, 由钴铝形成的层状氢氧化物已被证明是一个良好的超级电容材料, 它具有极好的快速充放电能力, 可以减少大电流充放电过程电流的冲击力, 从而提高电极的稳定性。

根据测定, 室温下 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 样品电导率为 $4.55 \times 10^{-6} \text{ S/m}$, 同法测定的天然片状石墨的电导率为 0.065 S/m 。可见, $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 样品的导电性不如石墨, 前者约为后者的 $1/14\,000$ 。但是, 作为导电添加剂, 它在充电过程中, Co^{2+} 被氧化为高价的 Co^{3+} 或 Co^{4+} , 产生高导电的 CoOOH , 而且后者有可能把活性物质 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 氧化, 从而起到改善电极的导电性能的作用^[11, 17, 26]。

为研究 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 对电极充放电容量的贡献, 用 50 mg 电化学惰性的 $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]_2\text{CO}_3$ 、10 mg $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和 10 mg 石墨及其它电极成分制备电极, 然后在同样的充放电制度下进行充放电研究, 结果如图 3 所示。从图 3A 中可以看出, $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 的放电容量大约在 $130 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (以 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 计算的充放电电流密度为 $4\,000 \text{ mA/g}$), 其充放电曲线(图 3B)中没有如 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 的电位平台, 表现出一种电容材料的特性。换算成前面由 50 mg $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 、10 mg $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和 10 mg 石墨及其它电极成分构成的电极, 当其以 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 质量计算的放电容量为 $300 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 时, 该电极实际放出电量为 $300 \times 0.05 = 15 \text{ mA}\cdot\text{h}$ 。若 10 mg $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 放出电量为 $130 \times 0.01 = 1.3 \text{ mA}\cdot\text{h}$, 它占放出的总电量的 $1.3/15 = 8.7\%$ 。

图 4 给出了图 2 中添加和不添加 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 的电极经过不同次数循环后在不同放电电流密度下的放电性能。与已有研究一致, 电极放电比容量随着放电电流密度增加而减小。对于使用

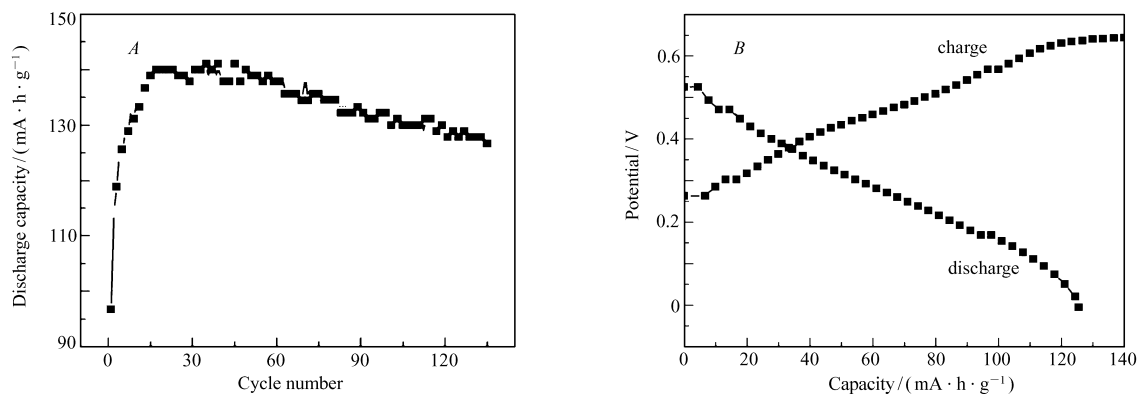


图 3 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 放电容量与循环次数关系图(a)和典型的充放电曲线(b)

Fig. 3 The curve of discharged capacity of $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ versus cycle number(a) and the typical charge and discharge curves(b)

The components of electrode:50 mg $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]_2\text{CO}_3$, 10 mg $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ and 10 mg graphite(other components are remained the same)

$[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和石墨的混合添加剂的电极(图 4A),在 31~35 循环期间,200 mA/g 的电流密度下放电容量为 327.6 mA·h/g,2 000 mA/g 放电时放电比容量为 277.8 mA·h/g,后者比前者仅降低了 15.2%;在 81~85 循环期间,200 mA/g 下放电比容量为 301.6 mA·h/g,2 000 mA/g 放电时放电比容量为 253.3 mA·h/g,后者比前者仅降低了 16.0%。而对于仅使用石墨的电极(图 4B),在循环初期的大电流放电性能比较好。例如,在 31~35 循环期间,200 mA/g 放电时放电比容量为 295.4 mA·h/g,2 000 mA/g 放电时放电比容量为 241.1 mA·h/g,后者比前者仅降低了 18.4%;但是随着循环数的增加,电极大电流放电性能迅速劣化。例如,在 81~85 循环期间,200 mA/g 放电时放电比容量为 258.5 mA·h/g,2 000 mA/g 放电时放电比容量为 115.1 mA·h/g,前者比后者降低了 55.5%。鉴于此,本研究选取了 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和石墨的混合物作为导电剂,研究了它们的最佳配比。

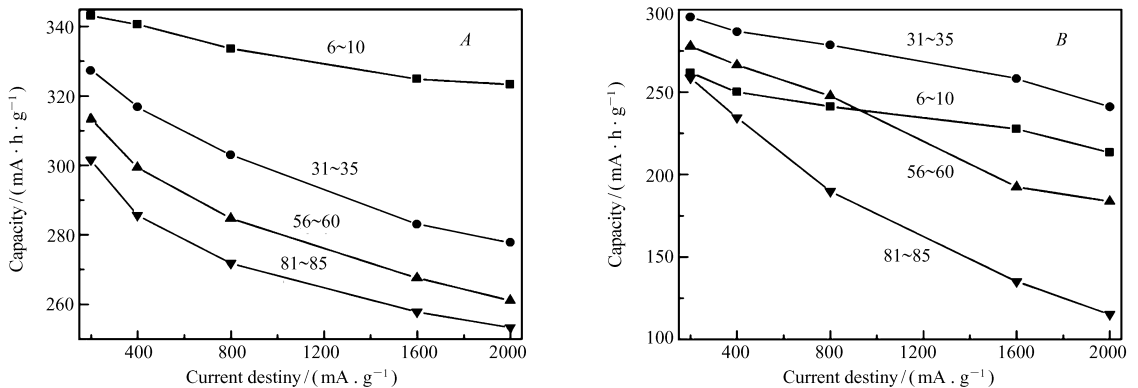


图 4 添加(a)和不添加(b) $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 的电极分别在第 6~10、31~35、56~60 和 81~85 次循环时(与图 2 的循环对应)不同放电电流密度下 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 电极的放电性能

Fig. 4 Variations of capacity vs different discharge current density of the electrode without addition(a) and with the addition(b) of $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ during the 6~10, 31~35, 56~60 and 81~85 cycles (see Fig. 2), respectively

2.3 单纯形重心法设计的电极最佳配方

本研究以 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 、 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和石墨的下界分别为 0.6、0.05 和 0.15 进行单纯形重心设计。表 1 中下标 1、2 和 3 分别代表 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 、 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和石墨,自然空间以下各百分数表示以上各材料的百分含量,均以电极在 30 次和 200 次循环时的放电比容量为性能指标。

按照单纯形重心法的处理方式,确定了电池放电比容量与镍氢电池正极组分百分比之间关系的数学模型。30 次循环的放电比容量与下式有关:

$$y = 210.9x_1 + 291.4x_2 + 302.2x_3 - 249.8x_1x_2 + 29.8x_1x_3 + 49.2x_2x_3 + 2076.6x_1x_2x_3$$

根据它求得各组分的最优百分比为 $x_1 = 20.32\%$, $x_2 = 32.66\%$, $x_3 = 47.01\%$,按式(6) 计算得到3 种组分的最优百分比: $x'_1 = 60\% + 0.2032 \times 20\% = 64.06\%$, $x'_2 = 5\% + 0.3266 \times 20\% = 11.53\%$, $x'_3 = 15\% + 0.4701 \times 20\% = 24.40\%$ 。

同样地,200 次循环后的放电比容量与下式有关:

$$y = 164.9x_1 + 236.7x_2 + 258x_3 - 58.4x_1x_2 - 34.2x_1x_3 + 65x_2x_3 + 1355.4x_1x_2x_3$$

根据该式求得各组分的最优百分比为 $x_1 = 22.25\%$, $x_2 = 36.34\%$, $x_3 = 41.40\%$,加上各组分的下界,电极中需添加的 3 种组分的最优百分比为 $x'_1 = 60\% + 0.2225 \times 20\% = 64.45\%$, $x'_2 = 5\% + 0.3634 \times 20\% = 12.27\%$, $x'_3 = 15\% + 0.4140 \times 20\% = 23.28\%$ 。

图 5 给出了按照单纯形重心设计的实验配方制备电极的循环充放电曲线,同时给出了使用第 30 次和第 200 次放电容量优化的电极配方制备电极的循环充放电曲线。按 30 次循环后的放电比容量优化的电极成分制备的电极,记作 h 电极(图 5 中曲线 h),电极成分中含有质量分数 64.07% 的 $[Ni_4Al(OH)_{10}]OH$,11.53% 的 $[Co_4Al(OH)_{10}]NO_3$ 和 24.40% 的石墨。该电极 11 次循环后放电容量达到最大值 317 mA·h/g,随后电极的放电比容量逐渐下降,30 次循环后活性物质的放电比容量为 311 mA·h/g,为最大容量值的 98.1%;200 次循环后容量为 267.8 mA·h/g,为最大值的 84.5%。按 200 次循环后的放电比容量优化的电极成分制备的电极,记作 i 电极(图 5 曲线 i),电极成分中含有质量分数 64.45% 的 $[Ni_4Al(OH)_{10}]OH$,12.27% 的 $[Co_4Al(OH)_{10}]NO_3$ 和 23.28% 的石墨。该电极 11 次循环后放电比容量达最大值 305.0 mA·h/g,随后电极的放电比容量也逐渐下降,30 次循环后的放电比容量为 293.9 mA·h/g,为最大放电容量值的 96.4%;200 次循环后放电比容量为 270.5 mA·h/g,为最大值的 88.7%。以上 2 个电极的容量性能和循环性能均优于其它 7 个按照实验配方制备的电极性能,这说明单纯形实验设计给出了优化的结果。

图 6 给出了 h 电极和 i 电极电极经过不同循环后,在不同放电电流密度下的放电性能。与已有研

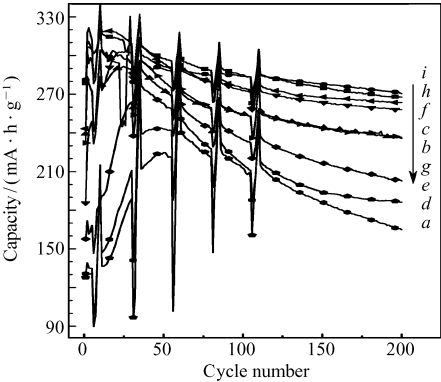


图 5 按照单纯形重心设计实验配方 $y_1(a)$, $y_2(b)$, $y_3(c)$, $y_{12}(d)$, $y_{13}(e)$, $y_{23}(f)$ 和 $y_{123}(g)$ 及按第 30 次(h)和 200 次(i)循环放电容量优化的电极配方制作的电极的充放电循环曲线
Fig.5 Cyclic performances of the $y_1(a)$, $y_2(b)$, $y_3(c)$, $y_{12}(d)$, $y_{13}(e)$, $y_{23}(f)$ and $y_{123}(g)$ electrodes according to simplex centroid experimental design and two optimized electrodes by the capacities of the 30th (h) and 200th(i) cycles, respectively

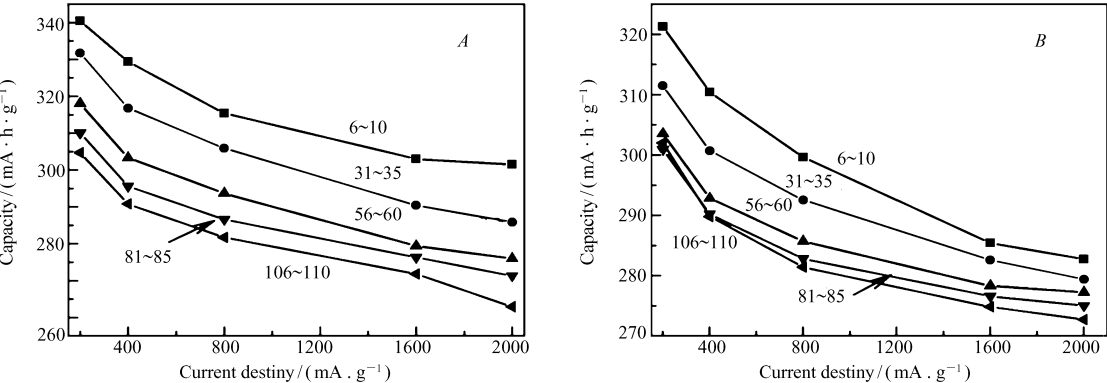


图 6 h 电极(A)和 i 电极(B)在不同电流密度下放电性能
Fig.6 Variations of capacity vs different discharge current density of h(A) and i(B) electrodes
the numbers in the figure are referred to 6 ~ 10, 31 ~ 35, 56 ~ 60, 81 ~ 85 and 106 ~ 110 cycles in Fig.5, respectively

究一致,电极放电比容量随着放电电流密度增加而减小。在循环初期,h 电极的大电流放电性能略好,在随后的循环中,i 电极的循环稳定性略好。这也说明,电极的电化学性能与电极配方密切相关。

3 结 论

添加层状氢氧化物 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 作为导电剂可以显著提高电极的放电容量和循环稳定性,而且电极性能与配方密切相关。

使用单纯形重心法研究了电极优化配方,结果表明,1)当 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 、 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和石墨的质量分数分别为 64.07%、11.53% 和 24.4% 时,电极经过 11 次循环后放电比容量达到最大值 $317\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,经过 30 次充放电循环后的放电容量为 $311\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,为最大容量值的 98.1%;200 次循环后放电容量为 $267.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,为最大值的 84.5%;2)当 $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ 、 $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ 和石墨的质量分数分别为 64.45%、12.27% 和 23.28% 时,电极经过 11 次循环后放电比容量达到最大值 $305\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,30 次循环后的放电比容量为 $293.9\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,为最大放电容量值的 96.4%;200 次循环后的放电比容量为 $270.5\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,为最大值的 88.7%。由于 2 个优化配方在 200 次循环时放电容量相差不多,若追求电极性能的稳定性,可使用第二个配方;如果追求单个电极的容量,则可选取第一个配方。

参 考 文 献

- [1] Hu M, Gao X R, Lei L X, *et al.* Behavior of a Layered Double Hydroxide under High Current Density Charge and Discharge Cycles[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(17):7448-7455.
- [2] Lei L X, Hu M, Gao X R, *et al.* The Effect of the Interlayer Anions on the Electrochemical Performance of Layered Double Hydroxide Electrode Materials[J]. *Electrochim Acta*, 2008, **54**(2):671-676.
- [3] LEI Lixu, HU Meng. Preparation of a Cathode Material for Alkaline Secondary Battery; CN, 200610037887.7[P], 2007-11-07 (in Chinese).
- 雷立旭, 胡猛. 用于碱性二次电池的正电极材料和正电极及其制备方法: 中国, 200610037887.7[P], 2007-11-07.
- [4] Hu M, Lei L X. Effects of Particle Size on the Electrochemical Performances of a Layered Double Hydroxide, $\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}\text{NO}_3$ [J]. *J Solid State Electrochem*, 2007, **11**:847-852.
- [5] Hu M, Yang Z, Lei L, *et al.* Structural Transformation and Its Effects on the Electrochemical Performances of a Layered Double Hydroxide [J]. *J Power Sources*, 2011, **196**:1569-1577.
- [6] Gao X, Lei L, Hu M, *et al.* Structure, Morphology and Electrochemical Performance of Zn-doped $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ [J]. *J Power Sources*, 2009, **191**:662-668.
- [7] JIANG Zhonggui, HU Meng, GAO Xiaorui, *et al.* Electrochemical Performance of Yttrium Substituted $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [J]. *Battery Bimonthly*, 2008, **38**(2):82-84 (in Chinese).
- 蒋忠桂, 胡猛, 高晓蕊, 等. Y 取代的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的电化学性能 [J]. *电池*, 2008, **38**(2):82-84.
- [8] Qin L, Hu M, Gao X, *et al.* Effect of Calcium Hydroxide on the Electrochemical Performance of a $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ Electrode [J]. *J Solid State Electrochem*, 2011, **15**(2):405-412.
- [9] Beleke A B, Mizuhata M. Electrochemical Properties of Nickel-Aluminum Layered Double Hydroxide/carbon Composite Fabricated by Liquid Phase Deposition [J]. *J Power Sources*, 2010, **195**:7669-7676.
- [10] Douin M, Guerlou-Demourgues L, Goubault L, *et al.* Evolution Mechanism of the $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ Conductive Additive during Cycling in the Alkaline Electrolyte of Ni-MH Batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2009, **156**:A459-A467.
- [11] Chang Z R, Li H J, Tang H W, *et al.* Synthesis of Gamma- CoOOH and Its Effects on the Positive Electrodes of Nickel Batteries [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**:2435-2439.
- [12] JI Yigang, ZHOU Yiming, SHAO Yang, *et al.* Synthesis and Electrochemical Behaviors of Al and Co co-Doped $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2006, **23**(12):1309-1312 (in Chinese).
- 季益刚, 周益明, 邵阳, 等. 铝钴复合掺杂的氢氧化镍的制备及其电性能 [J]. *应用化学*, 2006, **23**(12):1309-1312.
- [13] CHANG Zhaorong, LI Huaji, TANG Hongwei, *et al.* The Effect of Additive $\gamma\text{-CoOOH}$ on Electrode Characteristics of Nickel Hydroxide [J]. *Funct Mater*, 2009, **40**(9):1541-1544 (in Chinese).
- 常照荣, 李华吉, 汤宏伟, 等. 添加剂 $\gamma\text{-CoOOH}$ 对氢氧化镍电极性能的影响 [J]. *功能材料*, 2009, **40**(9):1541-1544.

- [14] CHANG Zhaorong, REN Xingtao, ZHAO Yujuan, *et al.* Effects of Zinc Addition Methods on the Performance of Nickel Electrode[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2002, **19**(4):369-372 (in Chinese).
常照荣, 任行涛, 赵玉娟, 等. Zn 添加剂的添加方式对镍电极性能的影响[J]. *应用化学*, 2002, **19**(4):369-372.
- [15] Yang D C, Jang I S, Jang M H, *et al.* Optimization of Additive Compositions for Anode in Ni-MH Secondary Battery Using the Response Surface Method[J]. *Met Mater Int*, 2009, **15**:421-425.
- [16] Oshitani M, Yufu H, Takashima K, *et al.* Development of a Pasted Nickel Electrode with High Active Material Utilization [J]. *J Electrochem Soc*, 1989, **136**:1590-1593.
- [17] 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**:1306-1313.
- [18] LI Qian, GAO Xiangtao, XU Junqing, *et al.* Hydrolysis Process of Diosc in Catalyzed by Ion Exchange Resin[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2009, **26**(4):431-434 (in Chinese).
李谦, 高向涛, 徐俊清, 等. 离子交换树脂催化薯蓣皂苷水解[J]. *应用化学*, 2009, **26**(4):431-434.
- [19] Spendleg W, Hext G R, Himsforth F R. Sequential Application of Simplex Designs in Optimization and Evolutionary Operations[J]. *Technometrics*, 1963, **4**:441-453.
- [20] Liu Z, Ma R, Osada M, *et al.* Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide; Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**:4872-4880.
- [21] Hu Z A, Xie Y L, Wang Y X, *et al.* Synthesis of α -Cobalt Hydroxides with Different Intercalated Anions and Effects of Intercalated Anions on Their Morphology, Basal Plane Spacing, and Capacitive Property[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**:12502-12508.
- [22] Cheary R W, Coelho A A. Programs XFIT and FOURYA. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/xfit-95/xfit.htm>.
- [23] Laugier J, Bochu B. LMGP-Suite Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>.
- [24] Chakkaravarthy C, Periasamy P, Jegannathan S, *et al.* The Nickel Iron Battery[J]. *J Power Sources*, 1991, **35**:21-35.
- [25] Matsuda H, Ikoma M. Large-scale Batteries for Electric Vehicles. 2. Nickel/metal Hydride Battery for Electric Vehicles [J]. *Denki Kagaku*, 1997, **65**:96-100.
- [26] 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.

The Charge and Discharge Properties and the Optimum Formulation of a Positive Electrode of Nickel Metal Hydride Batteries

YANG Zhiyu, HU Meng, JI Xiaodan, LEI Lixu *

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189)

Abstract Two layered double hydroxides, $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$ and $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$, were synthesized by chemical co-precipitation. The former was used as the active material and the latter as well as graphite were used as the conductive additives, respectively. The optimum ratio of the three materials in a positive electrode was estimated through the simplex-centroid design to improve the charge/discharge properties efficiently at a high current density. When the mass fractions of $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$, $[\text{Co}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ and graphite are 64.45%, 12.27% and 23.28%, respectively, the discharge capacity can retain $270.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ (88.7% of the maximum) after 200 cycles at a current density of 800 mA/g .

Keywords $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{OH}$, $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$, simplex-centroid design, charge and discharge at high current density