

金属钴对泡沫型镍电极及 Ni/MH 电池性能的影响

袁安保 张鉴清* 丁万春 成少安 曹楚南

(浙江大学化学系 杭州 310027)

摘要 活性物质为化学共沉积锌的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 并物理掺杂钴粉的泡沫镍涂膏式镍电极表现出高的放电比容量和循环稳定性,其中钴可以显著提高镍电极活性物质利用率,这是由于第一次活化充电时由 Co 形成导电性能良好的 CoOOH 提高了放电深度,循环过程中的容量稳定性是锌和钴协同作用的结果,特别是共沉积锌,它可以抑制 $-\text{NiOOH}$ 的形成从而缓解镍电极的膨胀。

关键词 镍电极,金属钴粉,共沉积氢氧化锌,性能,作用

镍-金属氢化物(Ni-MH)电池由于其高比能量、好的可逆性及无镉污染等优点而日益受到重视,一些国家已基本实现产业化,我国也正逐步向产业化方向发展。在 Ni-MH 电池的开发初期,人们曾把注意力集中到金属氢化物电极的研究开发上,随着这些年的研究发展,氢化物电极的性能已得到很大提高。但在 Ni-MH 电池或其它以镍电极为正极的碱性二次电池中,电池容量受正极限制,正极的好坏在很大程度上制约着电池的性能,而传统的镍电极已不能满足高性能 Ni-MH 电池的需要,因此近年来人们又重新重视对镍电极的研究开发,使之能与高性能的氢化物电极相匹配。

碱性介中镍电极的反应可表示为:



上式反应一般被认为是固相中质子的嵌入/脱出反应^[1,2],其充放电过程,不仅有电子的交换,而且还伴随着质子的交换。一般情况下,质子在固相中的扩散速度控制着整个过程的动力学行为^[1,3~5]。Zimmerman 发现^[6]:放电过程中,在高放电电势区(镍平均氧化态大约高于 2.2),扩散阻抗占主导地位。当电极放电至 0.3 V 以下时,电荷转移电阻开始起主要作用,这是因为形成了一层导电性能很差的膜。

钴对镍电极具有良好的作用^[4,7~11],钴的引入可通过不同的途径;如化学共沉积或电化学共沉积,文献^[10]中报导通过往 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 添加 CoO 粉末对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 进行表面修饰可起到显著提高活性物质利用率的作用。

M. E. Unates 等^[12]曾研究过共沉积氢氧化锌对 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$ 固溶体电极在 0.1 mol/L KOH 溶液中循环伏安行为的影响,发现:氢氧化物固溶体在 $\text{Zn}(\quad)/\text{Ni}(\quad)$ 浓度比 N

本文 1998-12-18 收到,1999-03-10 收到修改稿;“863”计划和浙江省自然科学基金资助项目

* 通讯联系人

大约为 0.2 时有益于 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OOH})$ 的转化. 他们进一步研究^[13]了共沉积 Co, Cd 和 Zn 离子在 0.1 mol/L KOH 和 0.08 mol/L KOH + 0.02 mol/L LiOH 溶液中对镍电极循环伏安行为的影响: 氢氧化物中 Co 和 Zn 离子的同时存在对活性物质的长期循环稳定性及效率具有有利的作用. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 可增大析氧极化. 溶液中 Li^+ 离子的存在可提高活性物质的效率及抑制活性物质的衰退, 特别是对 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$ 复合电极.

钙化合物^[14,15]能提高镍电极的析氧过电位, 从而提高镍电极的充电效率. Oshitani 等^[16,17]发现添加 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 可提高镍电极的充电接受并可阻止 NiOOH 的形成, 减小镍电极的膨胀.

本文研究了金属 Co 粉对泡沫镍填充式共沉积 Zn 氢氧化镍电极电化学行为的影响.

1 实 验

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (加拿大产品, 含 4.2 wt. % 共沉积 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 0.8 wt. % 共沉积 $\text{Co}(\text{OH})_2$) 0.4 g, 5 wt. % 金属钴粉、5 wt. % 石墨及少量乙炔黑与一定量浓度为 5 wt. % 的 PTFE (含少量 1 wt. % CMC) 粘接剂混合均匀, 填充到 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 泡沫镍基体中. 然后经 65 °C 烘干再辊压至 0.5 mm 厚.

AA 型试验 Ni/MH 电池的制备, 正负极均采用泡沫镍刮浆工艺. 1) 镍正极: 共沉 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 4.6 g 与添加剂及 5 wt. % PTFE (含少量 1 wt. % CMC) 混合后涂膏, 泡沫镍基体尺寸为 $7 \times 4 \text{ cm}^2$, 预压至 1.44 mm, 涂膏后压至 0.7 mm. 其它同上. 2) 贮氢合金负极: 贮氢合金粉 (三普电池有限公司) 8 g, 用 1 wt. % PVA 调成糊状, 填充到 $3.9 \times 10 \text{ cm}^2$ 泡沫镍基体中, 烘干后压至 0.35 mm 厚. 电解液为 5.89 mol/L KOH + 1.79 mol/L NaOH + 0.95 mol/L LiOH 水溶液, 电池中含电解液 2.6 g. 电池设计容量为 1100 mAh. 钴电极的制备: 金属钴粉 0.05 g 与 5 wt. % PTFE (含少量 1 wt. % CMC) 粘接剂混合均匀, 填充到 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 泡沫镍基体中, 然后经 65 °C 烘干再辊压至 0.5 mm 厚.

镍电极和 Ni/MH 电池的电化学性能测试采用微机控制的 DC-5 电池性能测试仪. 对于镍电极, 采用三室电解池, 电解液为 6 mol/L KOH 水溶液, 相对镍电极容量过剩的贮氢合金电极为负极, Hg/HgO (6 mol/L KOH) 电极为参比电极. 充电采用时间截止, 放电截止电位为 0.1 V. 试验 Ni/MH 电池采用封口化成技术, 100 mA 电流充放电循环活化 4 次. 循环寿命试验采用 500 mA 电流充电 2.2 h, 500 mA 电流放电至 1 V.

镍电极循环伏安及电化学阻抗谱测量采用 Solartron SI 1287 智能恒电位仪和 1250 频响分析仪. 电解液为 6 mol/L KOH 水溶液, 贮氢合金电极为对电极.

2 结果与讨论

2.1 镍电极活性物质利用率

活性物质 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中, 添加与不添加金属钴粉的镍电极在不同充放电率下的放电比容量列于表 1.

表1 添加与不添加钴粉镍电极在不同充放电率下的放电比容量 ($\text{mAh g}^{-1} \text{Ni(OH)}_2$)Tab.1 Specific discharge-capacity ($\text{mAh g}^{-1} \text{Ni(OH)}_2$) of nickel electrodes with and without cobalt powder addition at various charge-discharge rates

电极活性物质	$C_{C/10}$	$C_{C/5}$	$C_{C/2}$	C_{1C}
纯 Ni(OH)_2	220	179	156	125
纯 $\text{Ni(OH)}_2 + \text{Co 粉}$	240	207	186	157
共沉积 $\text{Ni(OH)}_2 / \text{Zn(OH)}_2$	219	197	188	176
共沉积 $\text{Ni(OH)}_2 / \text{Zn(OH)}_2 + \text{Co 粉}$	253	241	232	222

由表1可知,无论是纯氢氧化镍还是共沉积锌氢氧化镍,添加钴粉后镍电极的放电比容量都相应地提高了,特别是在高倍率充放电情况下.镍电极活性物质的利用率或放电比容量是由充电效率和放电深度等因素决定的.充电效率与充电过程中的析氧有关^[14~16],而放电深度与氢氧化镍颗粒之间以及其与集流体之间的导电性有关^[2,10].

图1示出添加与不添加钴粉的镍电极在1C倍率下的充放电特性.从中可看出,添加钴的镍电极其析氧电势明显高于未添加钴的,这说明钴能提高析氧超电势.另外,加钴电极的放电深度远大于不加钴的,这也可从两者放电截止后的恢复电位看出来:分别为0.31V和0.34V.氢氧化镍由于其半导体特性而具有低的电导率^[4,18],尤其对于泡沫镍填充式镍电极,活性物质粒子之间结合不紧密,这一点不同于电沉积薄膜式或烧结式镍电极.

添加与不添加钴粉镍电极的电化学阻抗谱示于图2,由图2可知,不添加钴粉镍电极在放电态(0%SOC)时的阻抗比充电态时要大得多.而对于添加钴粉镍电极其放电态时的阻抗比充电态时只是稍大一些.在前一种情况下,随着放电反应的进行,与泡沫镍基体紧密接触的 NiOOH 还原为 Ni(OH)_2 ,而形成的 Ni(OH)_2 对质子和电子的传导性能不好,阻碍了泡沫镍孔中央的 NiOOH 的有效电还原,因而实验测得的表观电化学反应阻抗很大.而添加Co可以降低镍电极在放电态时的电化学阻抗.

图3是添加与不添加钴粉的镍电极的第一次充放电特性曲线,其中曲线(b)的低电位平台对应于充电初期Co的转化反应,即在第一次活化充电过程中添加的Co氧化为高价态的 CoOOH ,而在后续的放电过程中不能可逆地还原.导电性良好的 CoOOH 为氢氧化镍粒子之间以及它与泡沫镍基体之间提供了良好的电子通道,使得充放电反应容易进行,特别是放电深度的增加,因而提高了镍电极活性物质的利用率.Co的转化反应可表示为:

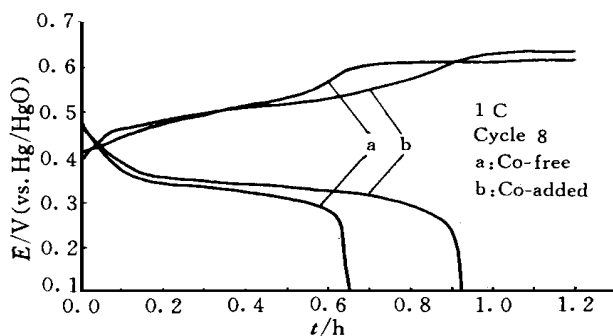


图1 添加与不添加钴粉镍电极1C倍率充放电曲线

Fig.1 Charge/discharge curves of the nickel electrodes with and without Co addition at 1C rate

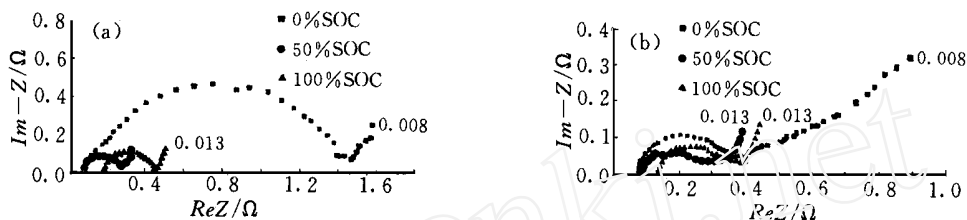


图 2 添加(b)与不添加(a)钴粉镍电极在不同荷电状态下的电化学阻抗复数平面图

Fig. 2 Nyquist plots of the nickel electrodes with(b) and without(a) Co addition at different state of charge (SOC)

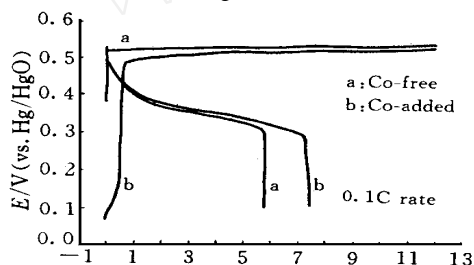


图 3 添加与不添加钴粉镍电极的第一次充放电特性曲线

Fig. 3 First activation charge/discharge curves for the Co-free and Co-added Ni electrodes

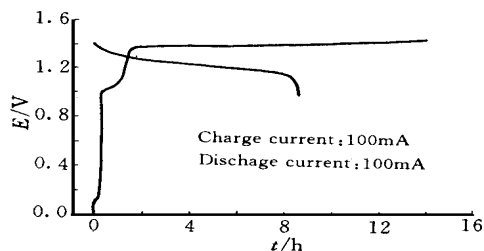
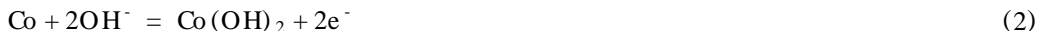


图 4 正极活性物质中添加钴粉的 Ni/MH 电池的第一次充放电特性曲线

Fig. 4 First activation charge/discharge curve for the Ni/MH battery with a Co-added nickel positive electrode



式(2)和式(3)的反应对应于图 4 中的两个充电转化平台。

图 5 是钴粉电极在 6 mol/L KOH 溶液中的第 6 次循环伏安曲线,图中的两个氧化峰对应式(2)和式(3)的反应,还原峰是由于电极经多次循环后高价钴的积累而部分还原引起的,实际上,在初期几次循环过程中并没有出现还原峰.当电位小于 -1.2 V 和大于 0.6 V 时电极上会分别发生析氢和析氧反应。

除此以外,据报导^[12]共沉积 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 对 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$ 电极具有有益的作用,它可以显著地影响 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电对的循环伏安响应并且可以提高析氧反应的极化.另外,物理添加的 Co 可以增强 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 反应,这可从图 6 中还原峰电流的大小看出来。

2.2 镍电极及 Ni/MH 电池的循环寿命

添加与不添加 Co 粉的 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$ 电极的循环稳定性示于图 7. 添加 Co 粉的电极不仅具有高的放电容量,且在 1 C 充放电条件下表现出很好的容量稳定性.这归因于共沉积锌与添加钴的协同作用.纯 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极在充电过程中,特别是在过充电时氧化产物 $-\text{NiOOH}$ 易转化为氧化态更高的 $-\text{NiOOH}$,其密度低于 $-\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $-\text{NiOOH}$ ^[19],因此,充电过程中

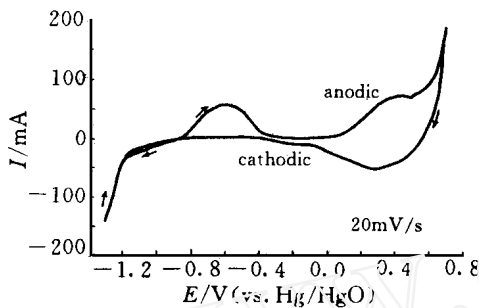


图5 粉末钴电极的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammogram for Co powder electrode

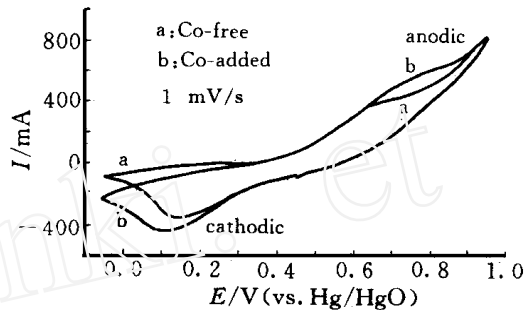


图6 添加与不添加钴粉镍电极的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms for Ni electrodes with and without Co addition

-NiOOH 的形成导致电极活性物质的膨胀和起泡,降低了后续的充电效率和放电深度,从而引起容量衰退,且充电电流密度越大越利于 -NiOOH 的形成^[10].以添加 Co 粉粉镍电极为正极的 Ni/MH 电池的循环寿命示于图 8,可以看出,经 200 次充放电循环后电池的容量没有衰减而且与初始容量相比略有增加,充放电循环还在继续进行.曾有报导^[16~17],添加 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶格中可有效地抑制 -NiOOH 的形成,同时添加钴和镉可完全阻止镍电极的膨胀,甚至是在 1 C 率过充的情况下.

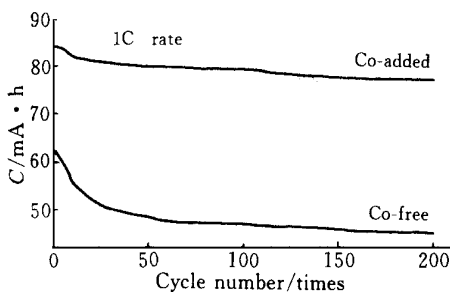


图7 添加与不添加 Co 粉镍电极 1C 循环寿命

Fig. 7 Cycle life of the Co-free and Co-added Ni electrodes

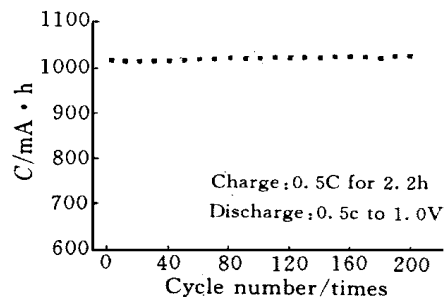


图8 正极中添加 Co 粉镍氢电池的循环寿命

Fig. 8 Cycle life of the Ni/MH battery with a Co-addition Ni positive electrode

对于阻止 -NiOOH 的形成,锌具有与镉相同的作用. $-\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_2$ 固溶体电极与不含 Zn 的镍电极被对照研究过^[20],结果表明,共沉积 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 可阻止 -相的形成.用循环伏安方法研究 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$ 电极在 0.1 mol/L KOH 溶液中的电化学行为时发现^[12],在充放电循环过程中,共沉积 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的存在使得充进去的电荷逐渐提高并达到一稳定值,避免活性 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的损失,从而延长了镍电极的循环寿命.换句话说,通过一定次数的充放电循环,电极活性物质在活性 $-\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $-\text{NiOOH}$ 之间转换.锌对镍电极循环稳定性的作用机理需进一步研究.

另一方面,添加的钴对 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$ 电极的循环稳定性具有增强作用,首先,钴良好的导电性使得反应增加,降低反应电流密度,减小电化学极化;钴的掺杂可以改变氢氧化镍粒子表面的半导体特性以及质子在其中的扩散速度,有利于电极反应的进行.第二,在循环过程中,钴可以缓和电极的内应力,保持充电放电效率,因此降低了容量衰退速度.

3 结 论

化学共晶 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 并物理掺杂金属钴粉制作的泡沫镍填充式镍电极表现出较高的放电比容量和大电流充放电循环稳定性.其中添加的 Co 在初充电时转变为导电性能良好的 CoOOH ,提高了镍电极活性物质利用率和大电流充放电能力.循环稳定性的提高得益于锌和钴的协同作用.共沉积锌可抑制 $-\text{NiOOH}$ 的形成,而钴对镍电极循环过程中的容量保持具有增强作用,两者的协同作用降低了电化学容量的衰退速度.

The Effects of Metallic Cobalt Addition on the Performance of Pasted Nickel Electrodes

Yuan Anbao Zhang Jianqing* Ding Wanchun Cheng Shaoan Cao Chunan
(Dept. of Chem., Zhejiang Univ., Hangzhou 310027)

Abstract The Ni-foam pasted nickel electrodes prepared by coprecipitated $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_2$ with and without cobalt power addition have been studied. The electrode with addition of metallic cobalt showed a higher performance both in discharge capacity and cycle life. It is known from the experiment results that the addition of Co can remarkably increase the active material utilization which is suggested to be improvement of discharge depth due to the conducting CoOOH formed in the first activation charging. The superior capacity during cycling could be attributed to the synergistic action of zinc and cobalt addition, especially to the coprecipitation of zinc hydroxide which is suggested to be the inhibition of $-\text{NiOOH}$ formation.

Key words Nickel electrode, Metallic cobalt, Coprecipitated zinc hydroxide, Performance, Effect

References

- 1 Lukovtsev P D, Slaidin G J. Proton diffusion through nickel oxide. *Electrochimica Acta*, 1962, 6:17
- 2 Ye Z, Sakai T, Noreus D et al. Ni-MH battery electrodes made by a dry powder process. *J. Electrochem Soc.*, 1995, 142:4045
- 3 Micka K, Rousar I. Theory of porous electrodes - XVII. correction for anodic and cathodic reaction rates for nic-

- kel hydroxide electrode. *Electrochimica Acta*, 1982, 27:765
- 4 Zimmerman A H, Effa P K. Discharge kinetics of the nickel electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, 131:709
 - 5 Vidts P D, Delgado J, White R E. A multiphase mathematical model of a nickel/ hydrogen cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143:3233
 - 6 Zimmerman A H. Technological implications in studies of nickel electrode performance and degradation. *J. Power Sources*, 1984, 12:233
 - 7 Sood A K. Studies on the effect of cobalt addition to the nickel hydroxide electrode. *J. Appl. Electrochem.*, 1986, 16:274
 - 8 Armstrong R D, Briggs G W D, Charles E A. Some effects of the addition of cobalt to the nickel hydroxide electrode. *J. Appl. Electrochem.*, 1988, 18:215
 - 9 Armstrong R D, Charles E A. Some aspects of the A. C. impedance behaviour of nickel hydroxide and nickel/cobalt hydroxide electrodes in alkaline solution. *J. Power Sources*, 1989, 27:15
 - 10 Oshitani M, yufu H, Tankashima K et al. Development of a pasted nickel electrode with high active material utilization. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136:1590
 - 11 Audemer A, Delahaye A, Farhi R et al. Electrochemical and Raman studies of beta-type nickel hydroxides $Ni_{1-x}Co_x(OH)_2$ electrode materials. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144:2614
 - 12 Unates M E, Folquer M E, Vilche J R et al. Influence of zinc hydroxide addition on the electrochemical behavior of precipitated thin hydrous nickel hydroxide on platinum substrate. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135:25
 - 13 Unates M E, Folquer M E, Vilche J R et al. The influence of foreign cations on the electrochemical behavior of the nickel hydroxide electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139:2697
 - 14 Matsuda H, Ikoma M. Ni-MH battery for EVs. *Denki Kagaku*, 1997, 65:96
 - 15 Yuan A, Cheng S, Zhang J et al. The influence of calcium compounds on the behaviour of the nickel electrode. *J. Power Sources*, 1998, 76:36
 - 16 Oshitani M, Sasaki Y, Takashima K. Development of a nickel electrode having stable performance at various charge and discharge rates over a wide temperature range. *J. Power Sources*, 1984, 12:219
 - 17 Oshitani M, Takayama T, Takashima K et al. A study on the swelling of a sintered nickel hydroxide electrode. *J. Appl. Electrochem.*, 1986, 16:403
 - 18 Barral G, Maximovitch S, Njanjo-Eyoke F. Study of electrochemically formed $Ni(OH)_2$ layers by EIS. *Electrochimica Acta*, 1996, 41:1305
 - 19 Bode H, Dehmelt K, Witte Zur Kenntnis der nickelhydroxidelektrode - über das nickel(II)-hydroxidhydrat. *J. Electrochimica Acta*, 1966, 11:1079
 - 20 Ezhov B B, Malandin O G. Structure modifications and change of electrochemical activity of nickel hydroxides. *J. Electrochem. Soc.* 1991, 138:885