

• 研究论文 •

## 纳米氧化物对 MH/Ni 电池负极电化学性能影响的研究

邓超<sup>\*a</sup> 史鹏飞<sup>a</sup> 张森<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

(<sup>b</sup> 哈尔滨工程大学化工学院 哈尔滨 150001)

**摘要** 采用纳米氧化铜作为添加剂掺杂制备 MH/Ni 电池负极, 研究了氧化铜在电极内部的反应机理, 考察了修饰后电极储备容量的变化, 及电极的电化学性能, 并应用 EIS 方法探讨了电极性能改善的作用机理. 循环伏安测试表明, 氧化铜在首次充电时被还原成铜并沉积在合金颗粒表面. 电化学测试表明, 掺杂后合金电极的电化学性能显著提高. EIS 分析表明, 掺杂后合金电极的导电性提高, 电化学活性增强.

**关键词** 纳米氧化铜; MH/Ni 电池; 电化学性能; 电动车

## Study on the Influence of Nanometric Oxide on the Electrochemical Performance of Negative Electrode in Nickel Metal Hydride Batteries

DENG, Chao<sup>\*a</sup> SHI, Peng-Fei<sup>a</sup> ZHANG, Sen<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(<sup>b</sup> College of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

**Abstract** The negative electrode of MH/Ni battery with nanometric cupric oxide additive was prepared. The changes of storage capacity and mass of LaNi<sub>5</sub> metal hydride electrode with nanometric CuO additive and the electrochemical performance of the electrode were investigated. Cyclic voltammograms and SEM results indicated that CuO was reduced during first charging process and copper particles were deposited on the surface of alloy. Electrochemical testing results showed that the electrode with additive had better rate capability and cycle performance. Electrochemical impedance spectroscopy analysis indicated that the electrode with additive had higher activity and electrical conductivity, and lower ohmic and electrochemical impedance, which can help to improve the electrochemical properties of the electrode.

**Keywords** nanometric copper oxide; nickel metal hydride battery; electrochemical performance; electric vehicle

MH/Ni 电池是近年来发展起来的新型化学电源, 它具有比能量高、比功率高、无污染、寿命长及安全性好等优点, 被誉为电动车及混合动力车动力型电源的理想选择<sup>[1,2]</sup>. 储氢合金电极作为 MH/Ni 电池的负极, 是影响电池电化学性能的主要因素, 也是人们研究和开发的热点<sup>[3]</sup>. 虽然已经有很多关于改善储氢合金负极性能的报道, 如合金表面修饰<sup>[4]</sup>、酸碱处理<sup>[5]</sup>、氟化处理<sup>[6]</sup>、掺杂导电剂等, 但是这些方法都是基于对合金本身性能的改

善, 没有考虑对电池整体设计及性能的改善.

在 MH/Ni 电池设计中, 为了提高电池的安全性和使用寿命, 通常采用负极容量过剩结构. 过剩的负极容量主要分为充电储备容量和放电储备容量两部分, 其中充电储备容量使电池在过充电时内部形成“氧循环”, 提高电池的安全性; 放电储备容量有效防止合金在过放电时被氧化, 延长电池的使用寿命<sup>[7]</sup>. 由于动力型电池的特殊使用环境, 电池的管理系统可以有效控制电池充放电

\* E-mail: dengchaohit@hit.edu.cn

Received March 14, 2005; revised November 18, 2005; accepted January 25, 2006.

制度和荷电状态,大大降低了其过充电和过放电机,提高了电池的安全性<sup>[8]</sup>.因此,可以通过适当减少电池负极的储备容量,降低负极及电池质量和体积,进一步提高电池的比功率及比能量,满足电动车的要求.

我们采用固相合成法<sup>[9]</sup>制备的纳米氧化铜作为添加剂掺杂制备了储氢合金电极,分析了氧化铜对合金电极放电储备容量的调节作用,考察了掺杂后储氢合金电极的电化学性能,并且应用交流阻抗、SEM等方法研究了电极性能改善的机理.

## 1 实验

### 1.1 纳米氧化铜的制备

采用固相合成反应法制备 CuO 纳米粉体.将  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  与 NaOH 按物质的量之比 1:2 准确称量,分别将两种试剂置于玛瑙研钵中预研磨后,将其混合,在室温下研磨 30 min,使固相反应充分进行.待反应体系由浅绿色完全变成黑色,向混合物中加入蒸馏水 200 mL,超声波震荡 20 min.将产物用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤,真空烘干.

### 1.2 电极的制备

将金昌普新能源材料有限公司生产 AB<sub>5</sub> 型 [ $w(\text{La})=13.25\%$ ,  $w(\text{Ni})=69.37\%$ ,  $w(\text{Co})=7.14\%$ ,  $w(\text{Mn})=4.86\%$ ,  $w(\text{Ce})=3.15\%$ ] 储氢合金粉与纳米 CuO 粉体及少量粘结剂混合,涂于 2.5 cm×2.5 cm 泡沫镍基体上,每片实验电极上涂粉量大约为 1.05 g.经滚压成型制成电极,50 °C 下真空干燥 24 h.将合金电极夹在两片容量远大于它的涂膏式 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极之间制成开口电池,在浓度为 1.28 g·cm<sup>-3</sup> 的 KOH 与 15×10<sup>-3</sup> g·cm<sup>-3</sup> 的 LiOH 的混合液电解液中浸泡 24 h.

### 1.3 XRD、粒度分布测试

采用日本理学电机株式会社 D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪分析 CuO 的相结构,辐射线 Cu K $\alpha$ ,石墨单色器.采用英国 Malvern 公司生产的 Zetasizer 3000HS 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪对 CuO 进行粒度分析.

### 1.4 SEM 测试

采用日本 HITACHI S-3500 扫描电子显微镜对合金进行形貌测试.

### 1.5 电化学测试

采用 Hg/HgO 电极作为参比电极.对电池的充放电循环测试在新威尔多公司生产的电化学测试仪上完成,应用软件为 Datamangment 和 Origin.

用 Solartron1280 电化学测试系统对电极进行交流阻抗(EIS)和循环伏安(CV)测试,数据处理软件为 Zplot

和 Zview.交流阻抗测试微扰信号为 5 mV,频率扫描范围为 20 kHz~10 mHz.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米氧化铜对储氢合金放电储备容量的调节

图 1 是所制备纳米氧化铜的 XRD 图.由图中可见,所制备的氧化铜为纯相,无其他杂质相出现.另外,通过粒度分析可知,氧化铜平均粒度为 229.1 nm.为了分析纳米氧化铜对储氢合金放电储备容量的调节作用,对掺杂 5% 纳米氧化铜储氢电极进行循环伏安测试.图 2 是合金电极循环伏安曲线.由图中可见,在曲线的阴极分支和阳极分支上各出现两个电流峰. Halliday 等<sup>[10]</sup>认为,在碱液中 Cu 的氧化主要分为两部分,首先 Cu 被氧化成较高价态的 Cu<sub>2</sub>O,然后再进一步氧化成高价态的 CuO.因此,图 2 中阳极分支上两个电流峰应归结为 Cu<sub>2</sub>O 及 CuO 的氧化峰.而阴极分支上的两个电流峰则应该归结为 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 的还原峰.

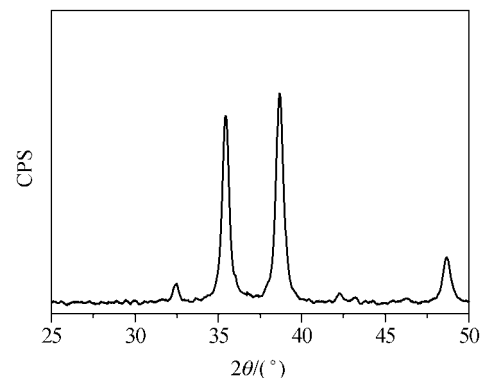


图 1 纳米氧化铜 X 射线衍射图

Figure 1 XRD pattern of nanometer CuO

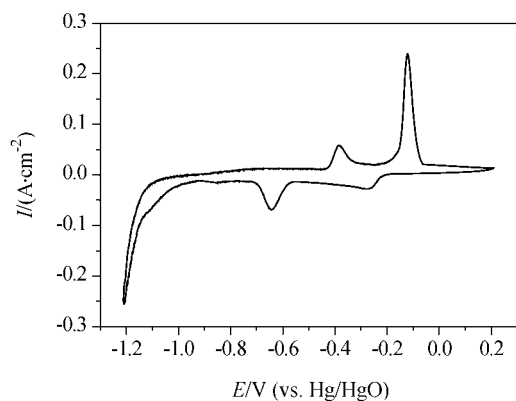


图 2 掺杂合金电极循环伏安曲线

Figure 2 Cyclic voltammetric ampere curve of metal hydride electrode

在 MH/Ni 电池充放电过程中,负极的电位变化范围主要在一 0.6~-1.2 V 之间,因此可推测 CuO 在首次充

电时被还原成铜后, 由于未达到其他氧化态, 在随后的反应中只能以零价态存在. 图3是充放电20次后电极的循环伏安曲线. 由图中可见, 电极在阳极分支上 $-0.71$  V附近出现氢的氧化峰, 同时在 $-0.35$ 和 $-0.60$  V附近仍然存在 Cu/Cu<sub>2</sub>O 的氧化还原峰. 缩小电位扫描范围后, 电极仅在阳极分支上 $-0.71$  V附近出现氢的氧化峰. 该实验结果证明在电极在首次充电后, 氧化铜就被还原成铜, 并稳定存在, 而且该反应不影响储氢合金正常的电化学反应.

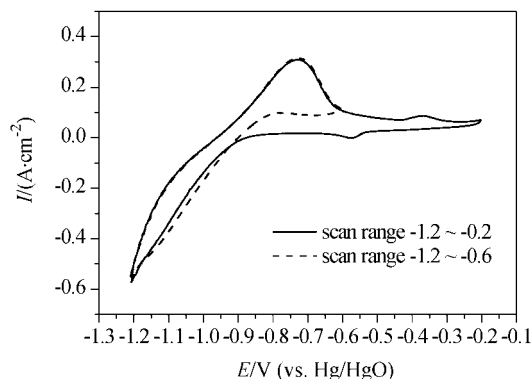


图3 循环20次后掺杂合金电极循环伏安曲线

Figure 3 Cyclic voltammetric ampere curve of metal hydride electrode after 20 cycles

通过上述分析可知, 掺杂氧化铜对储氢合金电极的电化学反应没有影响, 因此可以通过 CuO 的加入在首次充电时代替储氢合金放电, 减少充当放电储备容量储氢合金的用量. 另外, CuO 还原时比容量  $670 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  远大于储氢合金的比容量  $270\sim 300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 放出相同电量时所需质量很少, 因此通过氧化铜的加入可以有效降低电极与电池的质量.

图4是对掺杂后合金电极的形貌分析, 由图中可见, 充放电循环后合金颗粒表面出现球形颗粒. 通过对该球形颗粒的定点 EDX 分析可知, 其主要成分为 Cu. 该结果与上述 CV 分析结果一致, 证明所掺杂的氧化铜在电极中是以铜的形式存在的. 同时, 由于所掺杂是纳米级颗粒, 其粒径较小, 在合金颗粒表面还原时所形成的铜沉积体还可以起到对合金颗粒表面微包覆的作用, 对提高电极电化学性能十分有利.

## 2.2 电化学性能测试

为了考察掺杂纳米氧化铜对合金性能的影响, 对掺杂后合金电极与空白合金电极进行电化学性能测试. 图5是掺杂4%纳米氧化铜的合金电极与空白电极活化过程中容量变化曲线. 由图中可见, 掺杂合金电极循环5次后容量已经基本稳定, 而空白合金电极循环9次后容量才基本稳定, 并且在前12次循环过程中容量均在逐渐

增大. 这说明掺杂后合金具有良好的电化学活性, 更有利于电化学反应的进行.

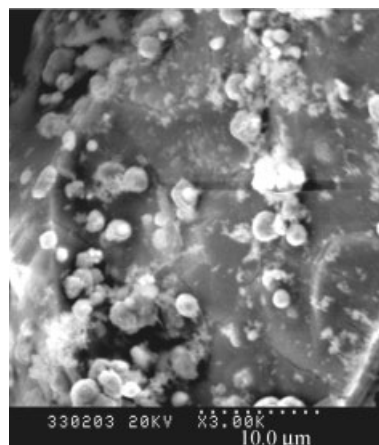


图4 储氢合金电极 SEM 图

Figure 4 SEM pattern of metal hydride electrode

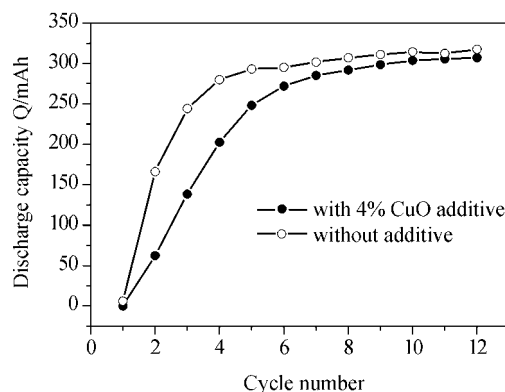


图5 合金电极活化过程容量变化曲线

Figure 5 Curves of discharge capacity with cycle number during activation process

图6为掺杂4%纳米氧化铜的合金电极与空白电极不同倍率下放电容量比较曲线. 为了便于比较, 将各倍率下放电容量转化为相对于额定放电容量百分比的相对放电容量. 由图中可见, 掺杂合金电极不同倍率下的相对放电容量均优于空白电极, 而且随着放电倍率的增加, 两者差值随之增加. 当以5 C (C是电极的额定容量) 倍率放电时, 掺杂电极可以放出额定容量74%的电量, 而空白电极仅能放出61%的电量. 图7是储氢合金电极5 C 倍率下放电曲线. 由图可见, 掺杂合金电极放电电压高于空白电极, 其放电平台较空白电极高  $0.027$  V. 因此, 掺杂纳米氧化铜后合金电极的性能显著提高, 可以更好地满足电动车的要求.

## 2.3 掺杂合金电极交流阻抗谱分析

交流阻抗法(EIS)是对体系施加一定的交流信号, 通过测量相应的阻抗参数对电化学体系的性能及表面

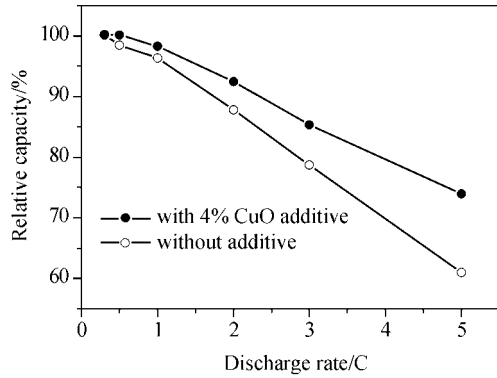


图6 掺杂合金电极相对放电容量比较曲线

Figure 6 Comparison of relative capacity of hydrogen alloy electrodes

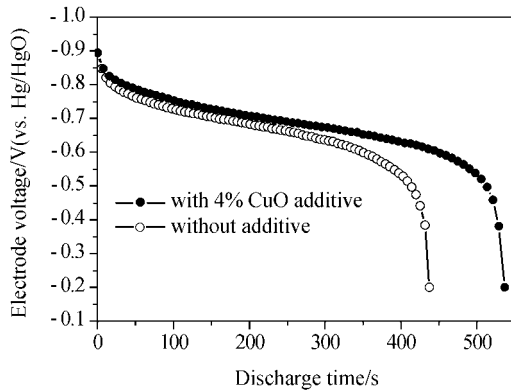


图7 合金电极 5 C 放电曲线

Figure 7 Discharge curve of alloy electrodes at the 5 C rate

状态进行分析研究的方法<sup>[11]</sup>. 我们采用 EIS 法对纳米氧化铜对合金性能改善的机理进行分析研究. 图 8 是合金电极的 Nyquist 图. 由图中可见, 电极的阻抗谱主要由两段圆弧和一段直线组成. 其中, 高频区的圆弧与合金颗粒之间的接触电阻有关, 中频区的圆弧与电极的电荷传递反应有关, 低频区的直线则与氢的扩散有关. 根据合

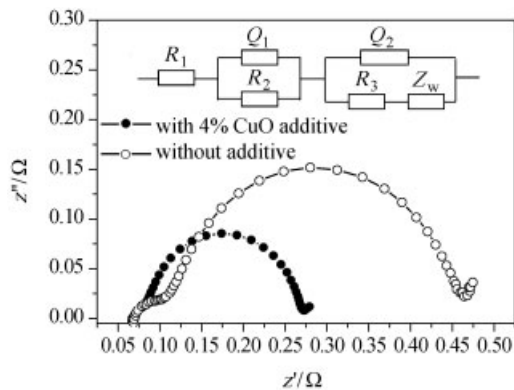


图8 合金电极的交流阻抗谱图(插入图为等效电路)

Figure 8 Impedance plot of metal hydride electrode (equivalent circuit is shown as inset)

金电极的电化学反应特点, 采用图 8 嵌入图中的等效电路对阻抗谱拟合. 其中,  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  分别代表溶液阻抗、合金颗粒之间的接触阻抗及体系电化学阻抗.  $Q$  代表其相应的恒相位角元素,  $Z_w$  表示 Warburg 阻抗. 表 1 是拟合后合金电极阻抗参数值.

表1 储氢合金电极交流阻抗谱数值分析结果

Table 1 Numerical analysis of results of EIS of metal hydride electrode

Metal hydride electrode	$R_1/m\Omega$	$R_2/m\Omega$	$R_3/m\Omega$
With 4% CuO additive	69.19	13.45	185.84
Without additive	71.59	37.66	353.27

由图 8 及表 1 分析结果可知, 掺杂纳米氧化铜后储氢合金的接触阻抗( $R_2$ )显著低于空白电极, 并且其电化学阻抗( $R_3$ )也显著降低. 这主要是由于纳米氧化铜在首次充电时形成的微小铜颗粒沉积在合金表面, 增加了合金颗粒之间的接触, 提高了合金的导电性, 因而其接触电阻( $R_2$ )较低. 另外, 由于铜颗粒具有较强的吸附、运输电子能力, 可以迅速把电子传递到合金表面, 有利于电极表面电化学反应的进行, 提高了合金的电化学活性, 降低了电化学极化, 因而其电化学阻抗( $R_3$ )降低. 通过上述结果可知, 纳米氧化铜的加入不仅有效提高了储氢合金的导电性, 而且还增强了合金的电化学活性, 从而显著改善了电极的电化学性能.

### 3 结论

我们采用纳米氧化铜作为添加剂掺杂制备储氢合金电极, 应用 CV, SEM 方法研究了氧化铜在电极内部的反应机理, 考察了掺杂后合金电极储备容量的变化及掺杂后合金电极的电化学性能, 并通过 EIS 谱图拟和探讨了掺杂合金电极性能改善的作用机理. CV, SEM 测试表明, 氧化铜在首次充电时被还原成铜并沉积在合金表面, 由于该反应对合金的电化学反应无影响, 并且氧化铜的比容量远大于储氢合金, 因而加入纳米氧化铜添加剂可以起到调节合金储备容量的作用. 电化学测试表明, 掺杂合金电极的电化学性能显著提高. EIS 拟合结果表明, 掺杂后合金电极的导电性和电化学活性提高. 因此, 掺杂氧化铜合金电极可以更好地满足电动车用动力型电池的要求.

### References

- Soria, M. L.; Chacon, J.; Hernandez, J. C.; Moreno, D.; Ojeda, A. *J. Power Sources* **2001**, *96*, 68.
- Yang, X. G.; Liaw, B. Y. *J. Power Sources* **2001**, *101*, 158.
- Feng, F.; Geng, M.; Northwood, D. O. *Int. J. Hydrogen*

- Energy* **2001**, 26, 725.
- 4 Feng, F.; Northwood, D. O. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 167, 263.
  - 5 Ise, T.; Murata, T.; Hirota, Y. *J. Alloys Compd.* **2000**, 307, 324.
  - 6 Yan, D. Y.; Sun, Y. M.; Suda, S. *J. Alloys Compd.* **1995**, 231, 387.
  - 7 Xia, B. J.; Yin, G. P.; Cheng, X. Q.; Li, J. L. *Battery Bi-monthly* **2000**, 30, 59 (in Chinese).  
(夏保佳, 尹鸽平, 程新群, 李建玲, 电池, **2000**, 30, 59.)
  - 8 Salkind, A. J.; Fennie, C.; Singh, P.; Atwater, T.; Reisner, D. E. *J. Power Sources* **1999**, 80, 293.
  - 9 Jia, D. Z.; Yu, J. Q.; Xia, X. *Chin. Sci. Bull.* **1998**, 43, 172 (in Chinese).  
(贾殿贻, 俞建群, 夏熙, 科学通报, **1998**, 43, 172.)
  - 10 Halliday, J. S. *Trans. Faraday Soc.* **1962**, 50, 171.
  - 11 Cao, C. N.; Zhang, J. Q. *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Science Press, Beijing, **2002**, p. 21 (in Chinese).  
(曹楚南, 张鉴清, 电化学阻抗谱导论, 科学出版社, 北京, **2002**, p. 21.)

(A0503141 ZHAO, C. H.; DONG, H. Z.)