

• 研究论文 •

新型 Ni(OH)_{2.05} 电极材料的电化学性能研究

仲晓玲 秦汉娜 黄可龙* 刘素琴

(中南大学化学化工学院 长沙 410083)

摘要 采用化学氧化法制备了碱性二次电池用正极材料 Ni(OH)_{2.05}, 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: 以氧化处理过的样品为正极材料组装成镍氢模拟电池在 0.2 C 倍率下放电容量为 281 mAh·g⁻¹; 1 C 充放电条件下, 270 次循环后容量保持 98% 以上. 交流阻抗分析和循环伏安测试表明, 经过氧化修饰的镍电极具有更小的电荷传递电阻、更快的质子扩散速度; $\Delta E_{a,c}$ 小于未处理样品 70 mV, 电化学可逆性优于未处理样品; 对不同放电截止电压下的充放电测试发现: 放电截止电压进一步降低后, 相对于未处理过的样品, 氧化处理后样品无明显的二次放电平台, 第一放电平台末的容量与未处理样品二次放电平台末容量相当, 从而有效地抑制了二次放电平台现象.

关键词 Ni(OH)_{2.05}; 二次放电平台; Ni/MH 电池; 电化学性能

Electrochemical Performance of New-type Electrode Material Ni(OH)_{2.05}

Zhong, Xiaoling Qin, Hanna Huang, Kelong* Liu, Suqin

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

Abstract The positively active matter Ni(OH)_{2.05} for Ni-based rechargeable alkaline batteries was prepared through a simple route of chemical oxidation, and its electrochemical performance was investigated. Results illuminate that the simulant Ni/MH battery with the above treated sample as positively active matter shows considerable electrochemical performance with a discharge capacity of 281 mAh·g⁻¹ under 0.2 C and a capacity maintenance of 98% after 270 cycles under 1 C. Cyclic voltammograms indicate a faster diffusion rate as well as a better electrochemical reversibility for the modified electrode than that of the aboriginal one. Besides, a lower charge-transfer resistance for the modified electrode was detected by impedance spectrum. The charge/discharge tests under different cut voltage indicate that the modified electrode shows an un conspicuous second discharge plateau compared with the untreated one, which results in a comparable capacity between the modified electrode at the first discharge plateau and the primary electrode at a deeper cut voltage.

Keywords Ni(OH)_{2.05}; second discharge plateau; Ni/MH battery; electrochemical performance

镍基电极材料有很多优良的电化学性质, 因此具有很多重要应用, 如 Ni(OH)₂ 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. 正极材料由于其容量小、性质不稳定等原因成为镍基碱性二次电池的限制电极^[1]. 为了提高镍电

极材料的性能, 在 Ni(OH)₂ 中使用各种金属添加剂的研究得到了广泛关注, 并取得了颇有成效的结果^[2~7].

尽管目前很多对镍电极的研究都集中在无定形镍上^[8,9], 但对 β -Ni(OH)₂ 的研究也仍然在进行, 并且不断取得新的进展. 近年来, 以纳米和微米级的 β -Ni(OH)₂

* E-mail: huangkelong@yahoo.com.cn; Tel.: 0731-8879850

Received August 26, 2008; revised December 12, 2008; accepted February 20, 2009.

国家自然科学基金(No. 50772133)资助项目.

镍混合制备的镍电极得到了 $235 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.2 C)的放电容量^[10,11]; Song 等^[12]以 C 纳米管为添加剂制备镍电极,取得了 $286 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.2 C)的最大放电容量; 其工作组用球磨法修饰 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的另一项研究也取得了 $275 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.2 C)左右的放电容量^[13], 另外使用钴类羟基氧化物为添加剂等修饰手段也对改善镍电极的性质起到了很大的作用^[14,15]. 上述这些镍电池的工作电压在 $1.20\sim 1.25 \text{ V}$, 然而这些电池经常在 1.0 V 以下出现残余容量, 这些容量要在电压从 1.2 V 降到 0.8 或 0.5 V 之后才能释放, 这就是所谓的二次放电平台现象^[16-19]. 二次平台现象的出现对实用有效容量造成损失, 因此抑制二次放电平台的出现具有很重要的实践意义.

Fu 等^[20,21]以球形 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 为基体, 通过强氧化法制备了多种价态的羟基氧化镍, 并重点研究了以 NiOOH 为主体的活性物质在 Ni-Zn 电池中的电化学性质, 呈现出较好的性能. 这种羟基氧化镍与高价钴类羟基化合物有相似的性质, 具有优良的导电性. 同时以球形 Ni(OH)_2 为基体制备 Ni(II)/Ni(III) 复合物从工艺上要简单于掺杂其他金属元素添加剂. 考虑到在镍氢电池中与放电态的负极合金电极状态匹配, 制备以 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 为主体、以 NiOOH 为添加剂的电极材料引起了我们的兴趣. 在之前的工作中, 制备出了一系列以荷电态 Ni(III) 相作为添加剂包覆在 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 球体表面的新型电极材料 Ni(OH)_x , 并对其性质进行了研究, 这些材料在电化学测试中表现出良好的电化学性质. 本文在此基础上进一步考察了上述方法制备的镍电极的大电流充放电性能, 并结合循环伏安、交流阻抗技术考察了 $\text{Ni(OH)}_{2.05}$ 电极材料二次放电平台现象及其在不同放电截止电压下的放电性能.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

氢氧化钠、氢氧化钾、次氯酸钠、氢氧化锂, 均为市售分析纯试剂; 商品球形 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (含 Zn 3.0%) 购自江西晶安高科技股份有限公司, 使用时未进行进一步纯化.

1.2 Ni(OH)_x 样品的制备

根据文献^[20,21]报道, 球形 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 在低碱性条件下与氧化剂反应的产物为纯相 $\beta\text{-NiOOH}$ 或者 $\beta\text{-NiOOH}$ 与 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的混合物, 不存在 $\gamma\text{-NiOOH}$ 相. 本文主要研究以 $\beta\text{-NiOOH}$ 作为 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的添加剂的作用, 选用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀 NaOH 溶液作为反应介质, 保证反应产物中没有 $\gamma\text{-NiOOH}$ 相存在. 制备步骤为: 取一定质量的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 粉末(含 Zn 3.0%)混合到 100 mL 的氢氧化钠

溶液中($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 然后加入 10 mL 的次氯酸钠溶液, 室温下磁力搅拌反应 1 h , 得到氧化处理过的 Ni(OH)_x 样品, 然后离心洗涤, 在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, 将未处理样品标记为 1 号, 本实验条件下制备的样品标记为 2 号. 样品中的 Ni 平均氧化态测量方法见文献^[20], 测得镍平均氧化态 $x=2.05$.

1.3 镍电极的制备及测试

将一定量的镍活性物质、 CoO 、粘结剂(PTFE)按照 $65:30:5$ 的质量比混合成黏糊状, 以泡沫镍为基体, 压制尺寸为 $1 \text{ cm}\times 1 \text{ cm}$ 的电极片, 在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥, 并在 $(6 \text{ mol KOH} + 15 \text{ g LiOH})\cdot\text{L}^{-1}$ 的电解液中浸泡 24 h 备用.

以上述方法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 $(6 \text{ mol KOH} + 15 \text{ g LiOH})\cdot\text{L}^{-1}$ 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 0.2 C 倍率充电 6 h , 静置 10 min , 0.2 C 放电至 1 V , 静置 60 min . 镍电极充分活化后考察模拟电池在 0.2 C 及 1 C 倍率下充放电的容量及循环稳定性. 0.2 C 充放电制度同活化制度, 1 C 充放电制度为: 1 C 充电 72 min , 静置 5 min , 1 C 放电至 1 V , 静置 5 min .

循环伏安测试采用三电极体系, 以镍电极 of 研究电极, 泡沫镍片为辅助电极, Hg/HgO ($6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$) 为参比电极, 采用 CS300 电化学测试系统进行测试, 扫描速度为 $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 扫描范围为 $0\sim 600 \text{ mV}$. 交流阻抗测试同样采用上述三电极体系, 采用 Zahner IM6/6ex 电化学工作站. 以上两种测试均在室温下电极充放电活化后进行.

2 结果与讨论

2.1 充放电测试

分别研究了以氧化处理过和未处理的球镍为模拟镍氢电池正极活性材料的镍电极的电化学性能.

图 1 是两个样品在 0.2 C 倍率下的第五次放电曲线图. 此时 1, 2 号样品的放电比容量可以分别达到 240 , $281 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 电子转移数分别对应着 $0.83e$ 和 $0.97e/\text{Ni}$ 原子, 可见氧化处理后的样品放电容量明显高于未处理的样品, 其中 2 号样品放电容量接近 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的理论容量 $289 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 图 2 为 1, 2 号样品制备的电极充分活化后在 2 C 倍率下的放电曲线, 测试在低倍率充放电活化后进行. 与低倍率放电结果相比, 两者的电子转移数目都有所降低, 2 号样品电子转移数为 $0.72e/\text{Ni}$ 原子, 1 号样品电子转移数为 $0.61e/\text{Ni}$ 原子, 这是因为大电流放

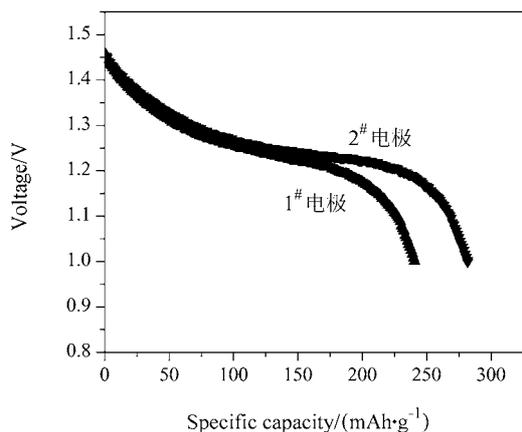


图1 不同电极在 0.2 C 倍率下第 5 次的放电曲线

Figure 1 5th discharge curves of different electrodes at 0.2 C

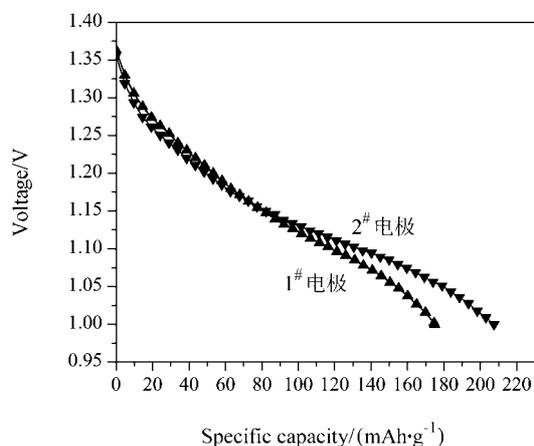


图2 不同电极在 2 C 倍率的首次放电曲线

Figure 2 1st discharge curves of different electrodes at 2 C

电时, 活性物质利用率降低; 此外, 两者放电平台由于大电流极化增大有所降低, 均在 1.15 V 左右. 从上面结果可以看到: 经过氧化处理的球形氢氧化镍仍显示出比未处理的样品有更好的电化学性能. 已知镍电极的电化学性能依赖于电极材料的质子迁移率和导电性. 氧化修饰形成的羟基氧化物可以作为一种良好的导电剂分散在球镍表面, 起到了跟其他添加剂相似的作用^[22], 使得修饰后的电极电阻下降. 值得注意的是: 经过氧化处理的 Ni(OH)₂ 表面产生的 NiOOH 相, 具有结晶性差、无序的特点^[23], 这些无序结构起到了增加球镍比表面积的作用, 进而增加了球镍表面反应活性点; 同时也在球镍表面形成了一定程度的缺陷, 缺陷表面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^[24], 对加速质子扩散和提高材料导电性起到了促进作用^[25], 因此这种材料表现出较高的放电容量.

图3为1, 2号样品在 1 C 倍率充放电条件下的不同循环的放电曲线图. 1号商品球镍样品电极 1 C 倍率首次

放电容量为 202 mAh·g⁻¹ 左右, 对应的电子转移数仅为 0.7e/Ni 原子, 在第 100 个循环后, 放电容量降到 185 mAh·g⁻¹, 电子转移数对应为 0.64e/Ni 原子, 200 个循环之后, 比容量下降迅速, 到第 270 个循环后, 放电容量为 178 mAh·g⁻¹; 以 2 号样品为活性物质制备的电极在 1 C 充放电条件下, 首次放电比容量为 263 mAh·g⁻¹, 对应电子转移数为 0.91e/Ni 原子, 200 个循环后, 最高容量有 276 mAh·g⁻¹, 测试区间基本没有下降趋势, 270 个循环后放电容量为 258 mAh·g⁻¹, 为首次循环放电容量的 98%, 对应电子转移数为 0.9e/Ni 原子, 这说明 2 号样品在大电流充放电条件下具有很好的循环稳定性.

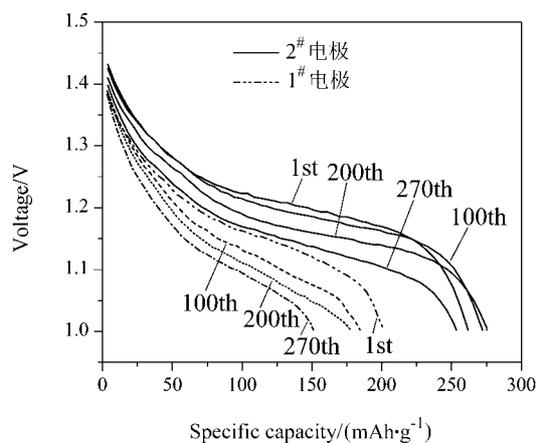


图3 两电极在 1 C 倍率下的不同循环放电曲线

Figure 3 Discharge curves of the two electrodes at 1 C

2.2 交流阻抗测试

电极的交流阻抗测试是两电极在正常充电后, 分别放电到截止电压 1 V 并静置 10 min 后进行的. 图4是电极 1 和 2 的 Nyquist 图, 从图中可以看到: 1 号样品在高频区的圆弧半径明显大于 2 号样品的圆弧半径, 而圆弧半径对应着电极内部的电荷传递电阻, 所以在电极的放电过程中, 2 号电极对应着比 1 号电极更小的电荷传递电阻, 电荷更容易在电极内部进行传递, 因此表现出 2 号电极更大的活性物质利用率, 使得电极放电容量更高.

2.3 循环伏安测试

为进一步考察样品的电化学性能, 我们对样品进行了循环伏安测试. 图5为样品 1 和 2 的循环伏安曲线, 具体结果如表 1 所示, 从表 1 和图 5 可以知道: 样品 1 在 470 mV 有一个不太明显的氧化峰, 300 mV 左右有一个较宽的还原峰, 而 2 号样品同样在 470 mV 处却出现一个较明显的氧化峰, 在 370 mV 左右出现一个较明显的还原峰, 相对于 1 号样品, 2 号样品还原电位有 70 mV 的升高, 则可以表现出 2 号样品的放电平台比 1 号样品高,

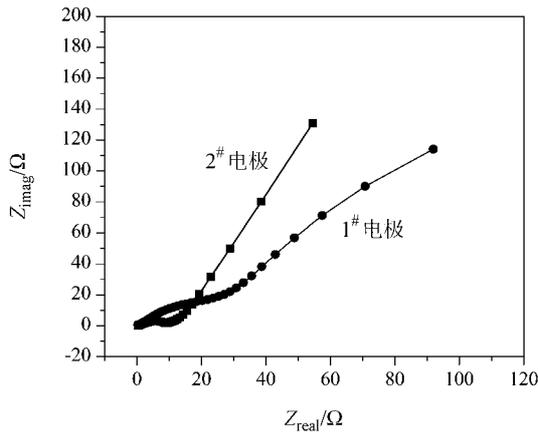


图4 放电截止电压 1 V 下样品 1 和 2 的 Nyquist 图

Figure 4 Nyquist plots for sample 1 and 2 at the cut voltage of 1 V

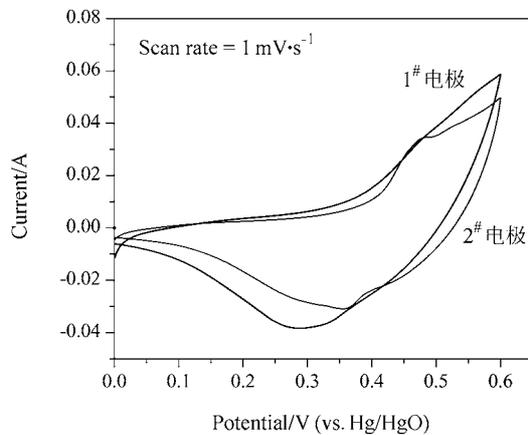


图5 样品 1 和 2 循环伏安曲线

Figure 5 Cyclic voltammograms of different electrodes

这个结果跟前面在不同倍率下(0.2 C, 1 C, 2 C)的放电曲线结果吻合;此外,从图中还可以看到,2号样品的氧化、还原峰都要比1号样品尖锐,根据文献的研究^[26],尖锐的氧化峰和还原峰对应着更快的质子扩散速度,同时1号样品对应着较宽的还原峰,说明其在较宽的电位范围内都发生还原反应,可能是由于质子扩散速度较慢,导致电化学反应发生较慢; ΔE_{ac} 被用来考察电极氧化还原反应的可逆性,从表1中数据可知:2号样品的 ΔE_{ac} 小于1号样品的 ΔE_{ac} 约70 mV,因此表现出比1号样品更好的可逆性,因此在两个电极的充放电循环中(图3),可以看到2号电极有更优良的循环稳定性,较高的容量保持率。

表1 不同电极循环伏安测试结果

Table 1 Results of cyclic voltammetry experimental for different electrodes

电极	E_{anodic}/mV	$E_{cathodic}/mV$	$\Delta E_{ac}/mV$
1	472	293	179
2	474	363	111

2.4 不同放电截止电压测试

我们知道:镍电极 $\beta(II)/\beta(III)$ 对的理论容量为 $289 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,对应着迁移 $1e/\text{Ni}$ 原子,而实际上对于未掺杂的氢氧化镍来说,经常达不到这个值,而是只有大约 $0.8e/\text{Ni}$ 原子的迁移量,剩余的容量要在放电截止电压进一步降低时才能释放出来,这就是所谓的二次平台现象^[15~19]。研究表明:随着放电过程的进行,电极活性物质的导电性逐渐减弱,电荷传递电阻增大,质子扩散速度减慢,传统的电极活性物质在内部和集流体之间容易形成一部分放电未完全、价态接近 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的中间产物^[18,19],这些放电未完全的物质将在放电截止电压进一步降低时释放出剩余容量。

根据从交流阻抗和循环伏安测试得到的结果,1号样品的较大电荷传递电阻和较慢质子扩散速度反映了较慢的电化学反应过程,使其在较宽的电压降范围内都对应着还原反应。因此,我们认为,在还原反应发生的范围内,同样的放电截止电压下,2号样品的放电容量要大于1号样品。这可以作为解释前面不同倍率的充放电测试中,2号样品的放电容量均大于1号样品的一个原因。此外,根据上述结果,我们还可以大胆推论:2号镍电极的有效容量将会较大幅度地在有效截止电压下得到释放,从而抑制或减小二次放电平台现象。为了验证这一推论,我们继续研究了经过和未经过氧化处理材料的二次放电平台现象。

图6a, 6b分别是1号样品和2号样品在0.2 C下经过20次充放电循环后,在不同截止电压下的充放电曲线图。由图6a可以看到1号样品在1.19 V处有明显的放电平台,0.7~0.8 V处有较短的二次放电平台,2号样品在1.21 V处有一次放电平台,无明显的二次放电平台。

表2为1号样品和2号样品在不同截止电压下的放电结果,样品结果用 a^b 形式标记,其中 a 表示样品编号, b 表示放电截止平台。从放电容量看,两个样品在放电截止电压降低到0.6 V时,1号样品放电容量有 $58 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的升高,对应着增加了 $0.2e/\text{Ni}$ 原子的迁移,充放电效率提高到86.6%;2号样品放电容量有 $24 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的升高,对应着增加了 $0.08e/\text{Ni}$ 原子的迁移,充放电效率提高到94.5%。

以上结果可以说明:在截止电压降低后,两电极活性物质在一次放电平台结束后都继续发生了还原反应;截止电压进一步降低后,1号样品的放电容量提升空间相对较大,2号样品因为在一次放电平台处,还原反应发生的程度较大,活性物质反应较充分,其放电容量与1号样品在二次放电平台结束后的结果相同。因此在截止电压进一步降低时,没有表现出较高的容量增加。跟

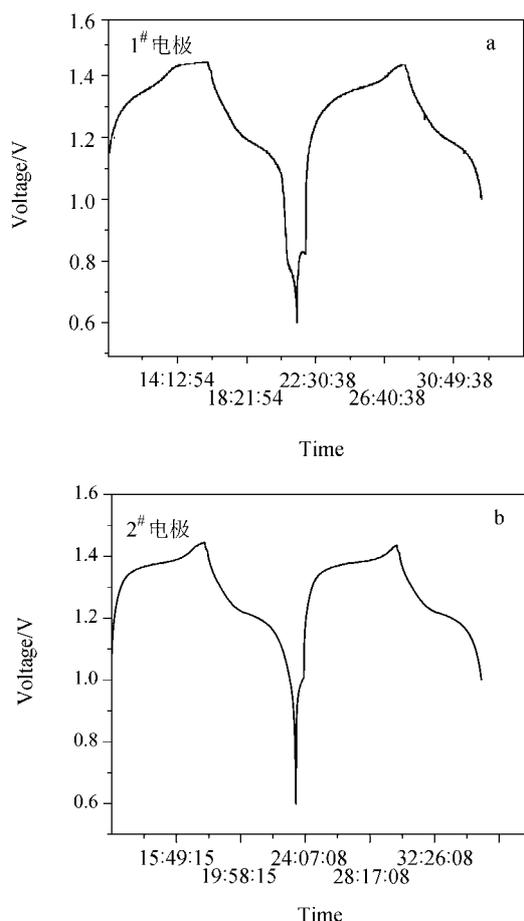


图6 不同截止电压下镍电极放电电压-时间图(0.2 C)

Figure 6 Typical voltage vs. time profile for a NOE oxidized at C/5 and reduced also at C/5

表2 不同放电截止电压下样品 1, 2 的充放电结果

Table 2 Discharge results at different cut voltage for electrodes 1 and 2

样品	1 ¹ (1 V)	1 ² (0.6 V)	2 ¹ (1 V)	2 ² (0.6 V)
放电容量/(mAh·g ⁻¹)	245	303	302	326
充放电效率/%	70.0	86.6	87.9	94.9
转移电子数	0.85	1.05	1.05	1.13

未修饰的球镍相比, 本试验中氧化修饰的 Ni(OH)_{2.05} 在电化学测试中表现出电荷传递电阻明显减小, 质子扩散和电极可逆性都得到较大的提高, 因此对提高镍电极的电化学性能, 抑制二次放电平台现象有较明显的作用。

3 结论

研究了以 Ni(OH)_{x=2.05} 为正极活性物质的镍氢模拟电池的电化学性能。结果表明: 与未经氧化修饰的商品球镍相比, 本试验条件下制备的 Ni(OH)_{x=2.05} 在 0.2 C 下的放电容量为 281 mAh·g⁻¹, 有 41 mAh·g⁻¹ 的提高, 接

近于 β-Ni(OH)₂ 理论容量 289 mAh·g⁻¹; 在大电流(1 C)充放电条件下表现出很好的循环稳定性, 270 个循环后容量保持率为 98%。经过氧化处理的样品电化学反应可逆性得到较大的提高, 电荷传递电阻减小。在不同放电截止电压下的充放电测试表明: 放电截止电压进一步降低后, 未处理的样品有较明显的二次放电平台, 显示出 60 mAh·g⁻¹ 的剩余容量; 氧化处理后样品无明显的二次放电平台, 在第一放电平台末的容量与未处理样品二次放电平台末容量相当, 有效地抑制了二次放电平台现象。以上结果表明: 本文采用的氧化包覆法可作为一种有效的表面修饰手段来改善镍电极的电化学性能。

References

- 1 Yan, D. Y.; Wang, J. G. *J. Alloys Compd.* **1999**, 293~295, 775.
- 2 Wu, Q. D.; Gao, X. P.; Li, G. R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 17082.
- 3 Li, W. Y.; Zhang, S. Y.; Chen, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 14025.
- 4 Tessier, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Faure, C. *Solid State Ionics* **2000**, 133, 11.
- 5 Liu, Y. G.; Tang, Z. Y.; Xu, Q. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2007**, 23, 452.
- 6 Oshitani, M.; Yufu, H.; Takashima, K.; Tsuli, S.; Matsumaru, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 1590.
- 7 Oshitani, M.; Watada, M.; Shodai, K.; Kodama, M. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A67.
- 8 Qi, J. Y.; Xu, P.; Lv, Z. S.; Liu, X. R.; Wen, A. H. *J. Alloys Compd.* **2008**, 462, 164.
- 9 Liu, H. B.; Xiang, L.; Jin, Y. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 283.
- 10 Han, X.; Xie, X.; Xu, C.; Zhou, D.; Ma, Y. *Opt. Mater.* **2003**, 23, 465.
- 11 Liu, X. H.; Yu, L. *J. Power Sources* **2004**, 128, 326~330.
- 12 Song, Q. S.; Aravindaraj, G. K.; Sultana, H. *Electrochim. Acta* **2007**, 53, 1890.
- 13 Song, Q. S.; Chiu, C. H.; Chan, S. L. I. *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 6548.
- 14 Li, X. F.; Dong, H. C.; Zhang, H. L. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 111, 331.
- 15 Elumalai, P.; Vasan, H. N.; Munichandraiah, N. *J. Power Sources* **2001**, 93, 201.
- 16 Sac-Epee, N.; Palacin, M. R.; Delahaye-Vidal, A. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 1434.
- 17 Léger, C.; Tessier, C.; Ménétrier, M. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 924.
- 18 Deabate, S.; Fourgeot, F.; Henn, F. *Ionics* **2000**, 6, 415.
- 19 Barnard, R.; Crickmore, G. T.; Lee, J. A.; Tye, F. L. *J. Appl. Electrochem.* **1980**, 10, 61.
- 20 Fu, X. Z.; Zhu, Y. J.; Xu, Q. C.; Li, J.; Pan, J. H.; Xu, J. Q.; Lin, J. D.; Liao, D. W. *Solid State Ionics* **2007**, 178, 987.

- 21 Fu, X. Z.; Wang, X.; Xu, Q. C.; Li, J.; Xu, J. Q.; Lin, J. D.; Liao, D. W. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2109.
- 22 Wang, X. Y.; Yan, J.; Zhang, Y. S.; Yuan, H. T.; Song, D. *Y. J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 1377.
- 23 Mancier, V.; Willmann, P.; Metrot, A. *J. Power Sources* **2000**, *85*, 181.
- 24 Delmas, C.; Faure, C.; Borthomieu, Y. *Mater. Sci. Eng., B* **1992**, *13*, 89.
- 25 Audemer, A.; Delahaye, A.; Farhi, R.; Sac-Epee, N.; Tarascon, M. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2614.
- 26 Ta, K. P.; Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3860.

(A0808251 Ding, W.; Dong, H.)