

2008-02-28

Effects of Oxidation Methods on the Stability of CoOOH Conductive Network in Foam Nickel Electrodes

Xiao-feng LI

Yan-wei WEI

Hui-chao DONG

Recommended Citation

Xiao-feng LI, Yan-wei WEI, Hui-chao DONG. Effects of Oxidation Methods on the Stability of CoOOH Conductive Network in Foam Nickel Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(1): 83-86.

DOI: 10.61558/2993-074X.1868

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss1/17>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

氧化方式对发泡镍电极中 $\text{C}\alpha\text{OOH}$ 导电网络稳定性的影响

李晓峰^{*}, 魏彦伟, 董会超

(郑州轻工业学院材料与化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 应用化学氧化 (CO) 和电化学氧化法 (EO) 于发泡式镍电极中引入 $\text{C}\alpha\text{OOH}$ 导电网络. 循环伏安和 X 射线衍射法研究其还原氧化行为. 实验表明, 由化学氧化法制备的 $\text{C}\alpha\text{OOH}$ (CO), 其电化学还原氧化反应的可逆性优于 $\text{C}\alpha\text{OOH}$ (EO); 当镍电极的电位被强制性降低时, 前者的结构能够保持稳定. 因此, 金属氢氧化物-镍电池经过强制性过放电储存后, 于镍电极中引入 $\text{C}\alpha\text{OOH}$ (CO) 导电网络的电池容量保持率达到 97.7%, 而引入 $\text{C}\alpha\text{OOH}$ (EO) 导电网络的电池仅为 81.4%.

关键词: 金属氢氧化物 镍电池; 发泡镍电极; $\text{C}\alpha\text{OOH}$ 导电网络; 氧化方式

中图分类号: TM 912.2

文献标识码: A

使用发泡式镍电极的金属氢氧化物镍电池 (MH/N) 由于其较高的比能量和比功率, 较长的循环寿命及合适的价格, 在便携式电器和电动工具中获得了广泛的应用, 同时也是混合动力车 (HEV) 的首选电池^[1-2]. 通常, 这类镍电极的导电网络由两部分构成: 即发泡镍基体和 $\beta\text{-C}\alpha\text{OOH}$. 后者一般系由混合加入到镍电极中的钴添加剂 (如 CO) 转化而来. 在碱性介质中, CO 经过溶解、沉积而包覆在氢氧化镍颗粒表面, 并在首次充电时转化为导电性良好的 $\beta\text{-C}\alpha\text{OOH}$ (此即所谓之电化学氧化), 从而大大提高了氢氧化镍的利用率^[3].

然而, 如果镍电极的放电电位低于其正常工作电位 (约 +350 mV vs. Hg/HgO) 甚多, 例如电池组中的某些落后电池发生过放电或者电池经过长期搁置, $\text{C}\alpha\text{OOH}$ 就会被还原并转化为难溶且低活性的钴化合物^[4,6], 从而导致电极导电网络的破坏和容量的不可逆损失. F. Lichtenberg 等的研究表明, 以 MnO_2 做添加剂的镍电极在强制性过放电后容量能够 100% 恢复^[7]. V. Pralong 等的研究则认为, B 添加剂能够阻止 $\text{C}\alpha\text{OOH}$ 的还原, 从而增强其化学/电化学稳定性^[8].

本文分别采用电化学氧化 (EO) 和化学氧化 (CO) 法制备 $\text{C}\alpha\text{OOH}$ 导电网络, 并借助循环伏安、X 射线衍射 (XRD) 和恒电流充放电等方法较为系统地研究其还原氧化行为. 试验结果表明, 化学氧化法制备的 $\text{C}\alpha\text{OOH}$ 导电网络具有良好的稳定性.

1 实验

1.1 化学氧化法制备表面包覆 $\text{C}\alpha\text{OOH}$ 的氢氧化镍

取市售的球形氢氧化镍放入浓度为 0.05 mol/L 的硫酸钴溶液中, 在搅拌条件下缓慢滴加 1 mol/L 的氢氧化钠溶液, 控制反应温度为 40 °C. 沉淀反应完成后, 将得到的固体物质转移到 7 mol/L 的氢氧化钠溶液中, 恒温 80 °C 加入适量的 NaClO 经足够长时间氧化后, 将得到的产物反复用去离子水洗直至中性, 过滤, 然后在 65 °C 下干燥, 研磨, 过 200 目筛, 获得表面包覆 $\text{C}\alpha\text{OOH}$ (CO) 的氢氧化镍粉末^[9]. $\text{C}\alpha\text{OOH}$ (CO) 的包覆量为 8% (by mass, 下同).

1.2 电极和电池制备

以发泡镍作基体, 涂膏法制备电池正负极. 正

极填充物组成为: 1) 2% PTFE粘接剂, 8% C₆₀余量为市售的球形 Ni(OH)₂; 2) 2% PTFE粘接剂, 98%包覆 C₆₀OOH(CO)的 Ni(OH)₂. 以下分别记作电极 a和电极 b 负极组成为 98% MnNi_{1.55}C_{0.75}Al_{0.2}Mn_{0.5}(Mm = Ce, La, Nd和 Pf合金和 2% PTFE粘接剂(填充物).

以上述 a b两种正极和合金负极分别组装 AA型 MH/N电池. 使用聚丙烯/聚乙烯混合型隔膜. 电解液为含有 20 g/L LOH·H₂O的 KOH(1.30 g/cm³)水溶液. 电池组装后于 20±2 °C的环境中以 0.05 C电流充电 5 h接着再 0.1 C电流充电 13 h然后 0.2 C电流放电至 1.0 V, 再以 0.2 C电流充放电循环至容量稳定. 充放电循环制度是: 0.2 C电流充电 7 h 静置 30 min, 0.2 C电流放电至 1.0 V.

1.3 循环伏安测试

以未化成的镍电极作研究电极(面积 1 cm×1 cm), Cd电极为对电极(容量约为研究电极的 5倍), 置于大量电解液中组成模拟电池, 参比电极为 Hg/H₂O电极(下同), 循环伏安测试的扫描电位区间 -0.90~0.55 V扫速 0.25 mV/s

1.4 电池储存

将上述 AA型 MH/N电池以 0.05 C放电至 1.0 V然后于正负极间负载一个 2Ω的电阻并在 60 °C下搁置 7 d这相当于对电池进行强制性过放电^[7]. 储存期结束后再次进行 0.2 C充放电循环, 检测电池容量.

1.5 正极物质结构测试

将储存前后的密封电池打开, 经超声波振荡将正极物质与发泡镍基体分离, 去离子水洗并干燥, 得到的粉末由 XRD作物相分析.

2 试验结果和讨论

2.1 MH/N电池的电化学性能

图 1示出 MH/N电池 0.05C首次充电曲线. 由图可知, 镍电极中混合加入 C₆₀的电池在 1.1 V附近出现明显的充电平台. 由于 E⁰(C₆₀(OH)₂/C₆₀OOH) = 0.17 V, E⁰(H₂/OH⁻) = -0.83 V, 因此该充电平台对应着 C₆₀OOH(EO)导电网络的形成. 而对于氢氧化镍表面包覆 C₆₀OOH(CO)的电池, 因其中的 C₆₀已被氧化为 +3价, 故充电曲线上无上述充电平台.

C₆₀OOH导电网络的形成意味着镍电极性能的改善. 由表 1可知, 虽然 C₆₀OOH的氧化方式不同,

但两种 MH/N电池的容量相当, 镍电极的活性物质利用率均达到 92%左右. 然而, 经过强制性过放电储存后, 镍电极中引入 C₆₀OOH(EO)导电网络的电池, 其容量与储存前相比出现了较大的不可逆衰减(18.6%), 而引入 C₆₀OOH(CO)导电网络的电池, 其容量衰减仅为 2.3%.

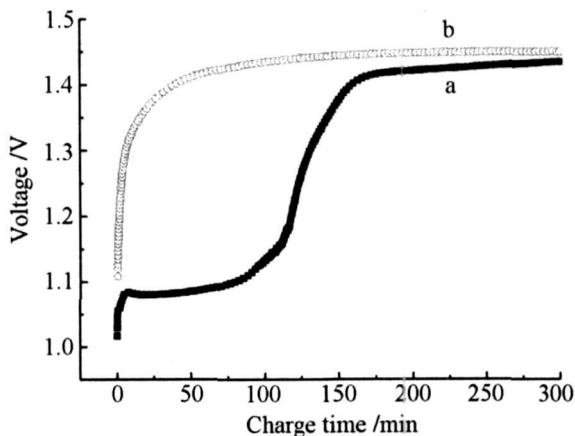


图 1 MH/N电池的 0.05C首次充电曲线

Fig 2 TYPical initial charge curves of the Ni/MH batteries at 0.05C rate
a) nickel electrode with C₆₀OOH(EO) conductive network b) nickel electrode with C₆₀OOH(CO) conductive network

2.2 镍电极的循环伏安测试

图 2示出 a b两种涂膏式镍电极的循环伏安曲线. 如图, 对混合加入 C₆₀的镍电极(a), 第 1次循环时, 在 0.23 V处出现 C₆₀转化为 C₆₀OOH(EO)的氧化峰 P₁, 接着是 Ni(OH)₂的氧化并伴随氧气的析出, 然后在 0.39 V处出现 NiOOH的还原峰 P₂, 继而在 0.016 V处出现 C₆₀OOH(EO)的还原峰 P₃, 同时该还原峰电流只有氧化峰(P₁)电流的 36%, 而且第 2次循环时 P₁和 P₃峰均消失. 这说明由 C₆₀电化学氧化得到的 C₆₀OOH(EO)在低电位下是不稳定的, 其还原产物活性较差, 从而导致 C₆₀OOH还原反应的不可逆.

又对氢氧化镍表面包覆 C₆₀OOH(CO)的镍电极(b), 因其中的 C₆₀已被氧化为 +3价, 故第 1次循环时氧化峰 P₁消失, 接着同样是 Ni(OH)₂的氧化并伴随氧气的析出, 然后出现 NiOOH的还原峰 P₂和 C₆₀OOH(CO)的还原峰 P₃. 与 a电极不同的是, 其第 2次循环时仍旧出现明显的 P₁和 P₃峰,

表 1 MH/N 电池的容量储存前后比较

Tab 1 Comparisons of the capacity for NiMH batteries before and after storage

Battery type	Capacity before storage/mA·h	Capacity after storage/mA·h			
		Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4
With C ₂ OOH (EO) conductive network	1610	1216	1336	1340	1341
With C ₂ OOH (CO) conductive network	1612	1354	1533	1573	1575

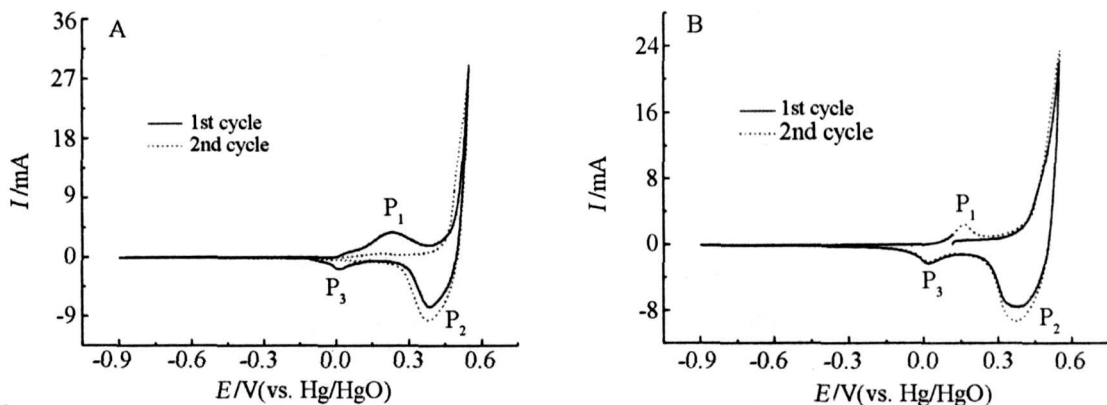


图 2 涂膏式镍电极的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammograms of pasted Ni(OH)₂ electrodes

A) nickel electrode with C₂OOH (EO) conductive network B) nickel electrode with C₂OOH (CO) conductive network

且两者电流相当. 这说明 C₂OOH (CO) 在低电位下被还原后几乎能够被完全重新氧化, 从而大大增加其还原反应的可逆性及镍电极导电网络的稳定性.

2.3 储存前后正极物质的物相分析

上述 AA 型电池储存前后正极物质的 XRD 图谱由图 3 所示. 如图, 虽然 C₂OOH 的氧化方式不同, 储存前正极活性物质均保持了 β-Ni(OH)₂ 的结构, 在 2θ 为 19.2°、33.2° 和 38.6° 处分别出现较强的衍射峰, 依次表征氢氧化镍晶格的 (001)、(100) 和 (101) 晶面. 这说明两种方式生成的 C₂OOH 均包覆在氢氧化镍颗粒表面, 其结构可能与 β-Ni(OH)₂ 类似, 故正极活性物质只显示出 β-Ni(OH)₂ 的结构特征.

但是, 对引入 C₂OOH (EO) 导电网络的电池, 其储存后正极活性物质在 d = 4.41 和 1.43 处有新的衍射峰出现 (图中用 * 表示), 对比标准 XRD 图谱 (卡片号 14-0673), 确认它与钴化合物 Co(OH)₂ 有关. 这说明 C₂OOH (EO) 在低电位下被还原后, 其产物不再包覆在氢氧化镍颗粒表面而是形成结构不同的新物相. 同时, 据图 2 循环伏

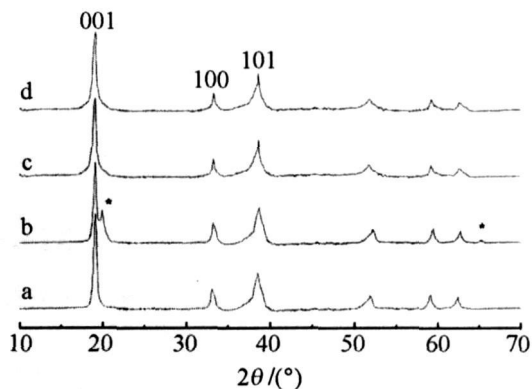


图 3 两种 MH/N 电池储存前后正极活性物质的 XRD 图谱

Fig 3 XRD patterns of the anode active materials for two NiMH batteries before and after storage

a) b) Nickel electrode with C₂OOH (EO) conductive network; c) d) nickel electrode with C₂OOH (CO) conductive network

安测试可知, 该产物电化学活性很差, 从而导致了电池性能的不可逆衰减. 而 C₂OOH (CO) 在低电位下被还原后能被重新氧化, 其结构得到保持, 故电池性能衰减很少.

如前所述, F. Lichtenberg等在镍电极中加入 MnO_2 后, MH/N 电池容量经强制性过放电后能够 100%恢复^[7], 作者认为 MnO_2 能够将 CO 化学氧化为 $COOH$, 其稳定性的提高可能归结于 $(C, Mn)OOH$ 的形成. 综合本文的实验结果, $COOH$ 导电网络稳定性的提高应得益于氧化方法的改变, 但为什么化学氧化法制备的 $COOH$ 可逆性优于电化学氧化法的, 眼下尚不能作出合理解释, 有待后续实验深入探索.

3 结 论

由化学氧化和电化学氧化法于发泡式镍电极中引入 $COOH$ 导电网络后, 电极活性物质利用率均在 92%左右.

$COOH$ (CO) 还原氧化反应的可逆性优于 $COOH$ (EO); 当镍电极的电位被强制性降低时, 前者的结构能够稳定.

分别使用上述两种方法 (即 EO 和 CO) 制备的正极, 组装成 AA 型 MH/N 电池, 经强制性过放电储存后, 前者容量保持率达到 97.7%, 而后者为仅 81.4%.

参考文献 (References):

[1] Gumann G. Hybrid electric vehicles and electrochemical storage systems: a technology push-pull couple [J]. J Power Sources, 1999, 84: 275-279.
 [2] Kohler U, Kumpers J, Ullrich M. High Performance

nickel metal hydride and lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2002, 105: 139-144.
 [3] Oshimami 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.
 [4] Lin H S, Sædnic S J. Effect of precharge on nickel-hydrogen cell storage capacity [J]. J Power Sources, 1989, 27: 69-79.
 [5] Aravamudan S, Annamma C V, Pillai N R, et al. Studies on the storage of electrochemically impregnated nickel-cadmium cells [J]. J Power Sources, 1994, 50: 81-87.
 [6] Li X, Xia T, Dong H, et al. Study on the reduction behavior of $COOH$ during the storage of nickel metal hydride battery [J]. Mater Chem Phys, 2006, 100: 486-489.
 [7] Lichtenberg F, Kleinsorgen K. Stability enhancement of the $COOH$ conductive network of nickel hydroxide electrodes [J]. J Power Sources, 1996, 62: 207-211.
 [8] Pralong V, Delahaye V, Vidal A, Beaujoin B, et al. Bis-muth enhanced electrochemical stability of cobalt hydroxide used as an additive in Ni/Cd and Ni metal hydride batteries [J]. J Socover JM Tarascon J Electrochem Soc, 2000, 147: 2096-2103.
 [9] Ying T. Surface modification of nickel hydroxide particles by micro-sized cobalt oxide hydroxide and properties as electrode materials [J]. Surf Coat Tech, 2005, 200: 2376-2379.

Effects of Oxidation Methods on the Stability of $COOH$ Conductive Network in Foam Nickel Electrodes

LIXiao feng*, WEI Yan wei, DONG Hu i chao

(Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Two kinds of the cobalt oxyhydroxide conductive networks in foam nickel electrodes were prepared by different methods, i.e. the electrochemical oxidation (EO) and chemical oxidation (CO) and which redox behaviors were studied by using cyclic voltammetry and X-ray diffraction measurements. The results show that the $COOH$ (CO) has better redox reversibility than $COOH$ (EO) and the structure of the former can be kept when nickel electrodes are subjected to a negative potential. Thus, 98.7% capacity retention is demonstrated on nickel metal hydride batteries with $COOH$ (CO) conductive network after being imposed over discharge state storage, on the contrary, only 83.3% capacity retention is found on the batteries with $COOH$ (EO) conductive network.

Key words: nickel metal hydride battery; foam nickel electrode; cobalt oxyhydroxide conductive network; oxidation method