

1998-05-28

Influences of PTFE on Electrochemical Properties of Foam◇Type Ni(OH)₂ ◇Electrodes

Zhen Zhou

Jie Yan

Xianyou Wang

JinYuan Huatang Lin

Deying Song

Yunshi Zhang

Recommended Citation

Zhen Zhou, Jie Yan, Xianyou Wang, JinYuan Huatang Lin, Deying Song, Yunshi Zhang. Influences of PTFE on Electrochemical Properties of Foam◇Type Ni(OH)₂ ◇Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(2): Article 7.

DOI: 10.61558/2993-074X.2687

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss2/7>

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.

粘结剂 PTFE 对泡沫型氢氧化镍电极 电化学性能的影响

周震 阎杰 王先友 林进 袁华堂 宋德瑛 张允什*

(南开大学新能源材料化学研究所 天津 300071)

摘要 用恒电流放电、循环伏安法和电化学阻抗谱(EIS)研究了 PTFE对泡沫型氢氧化镍电极电化学性能的影响,发现 PTFE的存在会增加电极的电化学反应电阻,降低电极反应的可逆性,从而使得电极的放电电位及容量有所降低,所以在制作粘结式电极的过程中应尽量减少粘结剂的用量。

关键词 氢氧化镍电极,粘结剂,循环伏安法,电化学阻抗谱

目前高容量的 Ni/Cd、Ni/MH 电池中使用的正极多以泡沫镍作基体,球形氢氧化镍填充的粘结式电极,其优点是体积比容量高,生产工艺简单,制作成本低,能耗小等。并且这种泡沫镍正极是靠粘结剂把活性材料粘合在一起而涂填到基体的孔隙中的,目前常用的粘结剂有 PVA、CMC、PTFE 等及其混合物。选用适当的粘结剂和用量对于保证氢氧化镍正极的各方面性能是十分重要的。一般认为 PTFE 是一种效果较好的粘结剂,它能在电极基体中形成一种弹性网状结构,在这种网状结构中,活性物质彼此接触,且弹性的网状纤维还能起着一种对抗电极由于充、放电造成的膨胀、收缩的作用^[1]。但是粘结剂的憎水性基团会阻碍电解质溶液在基体孔隙中的扩散与渗透,从而降低了活性材料的利用率。

我们曾研究过以不同量的 PTFE 乳液作粘结剂的泡沫镍正极的放电性能,发现随着 PTFE 用量的增加,电极的放电容量和放电电位均有不同程度的降低^[2]。本文采用恒电流放电、循环伏安法和电化学阻抗谱(EIS)研究了 PTFE 对泡沫型氢氧化镍电极电化学性能的影响。

1 实验

1.1 电极的制作

制作了两组泡沫型球形氢氧化镍电极:一是每克 Ni(OH)₂ 分别加入 0.05、0.15、0.20 或 0.25 ml 的 60%PTFE 乳液作粘结剂;另一种是不加任何粘结剂,只用蒸馏水将 Ni(OH)₂ 搅拌成糊状,涂填到泡沫镍基体中。为了防止氢氧化镍的脱落,于 1 cm × 1 cm 的泡沫镍中央涂填少量活性物质,并用另一片相同的泡沫镍与之压紧后,点焊极耳。同时为了消除其它干扰因素,实

本文 1997-06-10 收到,1997-07-15 收到修改稿

* 通讯联系人

验中使用的是纯球形氢氧化镍,不加任何添加剂或导电剂。

1.2 恒电流放电实验

将上述制好的电极片在 6 mol/L KOH+0.6 mol/L LiOH 溶液中进行恒电流充放电,0.1 C 充电 15 h,0.2 C 放电,辅助电极用南开大学森力公司生产的储氢合金负极片,参比电极是 HgO/Hg 电极。

1.3 循环伏安实验

循环伏安实验采用 TD3690 恒电位仪与计算机联机检测,测试的电极经过 3 周期恒电流充放电活化,扫描速度为 0.5 mV/s,测试温度为 25℃,取样电阻为 10 Ω。

1.4 电化学阻抗谱

实验采用三电极体系,以 Solartron 1250 频谱响应分析仪为主体,通过 TD3690 恒电位仪的电化学接口与电解池联机。测试温度为 25℃,频率范围为 10 MHz~0.01 Hz,振幅为 5 mV。所得谱图用非线性最小二乘法(NLLS)拟合程序(EQUIVCRT)求出各电极的电化学反应电阻。

2 结果与讨论

2.1 恒电流充放电

图 1 为加不同量 PTFE 和未加 PTFE 的 Ni(OH)₂ 电极的恒电流放电曲线(0.1 C 充电 15 h,0.2 C 放电),如图可见加 PTFE 电极的放电电位都比未加的低,而且放电容量(C)也都降低,并且随着 PTFE 用量的增加,电极的放电容量和电位降低的幅度也在增大。这是由于 PTFE 的存在一方面会增加电极的内阻,另一方面也会阻碍电极活性物质与电解质溶液的接触,增大电极反应的极化。我们选取两种电极:一种是每克 Ni(OH)₂ 加 0.05 ml 60% PTFE 乳液作粘结剂制成的电极;另一种是不加粘结剂的电极,进行了循环伏安和电化学阻抗谱的测试,也可以清楚地说明这个问题。

2.2 循环伏安测试

用循环伏安法对制作的泡沫型氢氧化镍电极进行研究。虽然以前也有许多关于 Ni(OH)₂ 电极循环伏安研究的文献报道,但多是薄膜电极或是烧结式电极^[3,4,5],而对粘结式电极的研究很少。

图 2 为不同 Ni(OH)₂ 电极经过 3 周期恒电流充

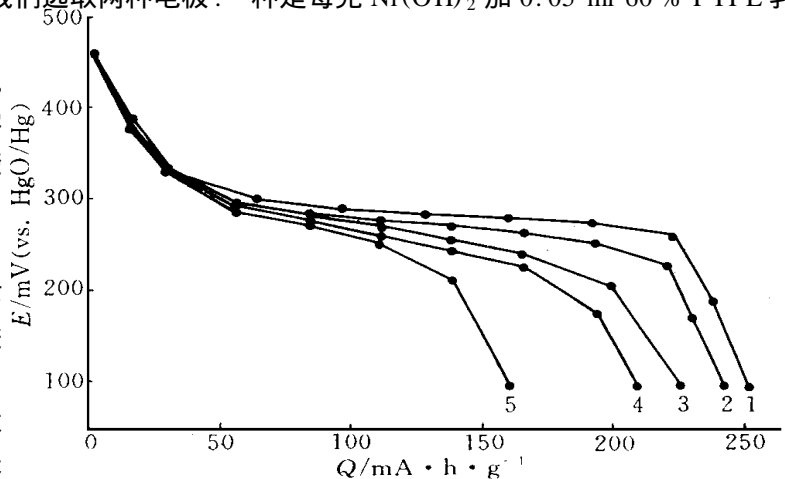


图 1 不同 Ni(OH)₂ 电极的恒电流放电曲线

Fig. 1 Constant current discharge curves for different Ni(OH)₂ electrodes
1) 0 ml PTFE, 2) 0.05 ml PTFE, 3) 0.15 ml PTFE, 4) 0.20 ml PTFE, 5) 0.25 ml PTFE

放电活化后的循环伏安图,图中有关数据列于表 1.

表 1 Ni(OH)₂ 电极循环伏安实验数据 *

Tab. 1 Data of CV experiments for the Ni(OH)₂ electrodes

电极	$E_{p,a}/V$	$E_{p,c}/V$	E_p/V
未加 PTFE	0.495	0.254	0.241
加 PTFE	0.524	0.248	0.276

* $E_{p,a}$ 、 $E_{p,c}$ 分别代表氧化、还原峰电位; E_p 为二者差值

从图 2 及表 1 中可以看出,加 PTFE 的电极氧化峰电位 $E_{p,a}$ 比未加 PTFE 的要高出近 30 mV,而还原峰电位 $E_{p,c}$ 则略低,这表明加 PTFE 的电极在电化学反应过程中有较大的极化,并将造成充电时电极的充电效率降低,放电时放电电位偏低,放电容量损失,从而活性物质不能得到充分利用.对未加 PTFE 的电极,其氧化或还原峰电流都比加 PTFE 要高一些,说明不加 PTFE 的电极有更好的电化学反应活性.另外,在循环伏安研究中常用氧化还原峰电位的差值 E_p 来衡量一个电极反应的可逆性^[6],诚如表 1 显而易见未加 PTFE 电极 (E_p 只有 0.241 V) 比加 PTFE 的电极 (其 E_p 比前者高出 35 mV) 将有更好的反应可逆性.

2.3 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱是研究电化学反应体系性质的有效手段^[7],同样以前也有许多有关薄膜或烧结式 Ni(OH)₂ 电极电化学阻抗谱的研究^[5,8],我们对泡沫型 Ni(OH)₂ 电极进行了这方面的研究.

图 3 为加 PTFE 和未加 PTFE 的 Ni(OH)₂ 电极活化前的复平面阻抗图.图 4 为加 PTFE

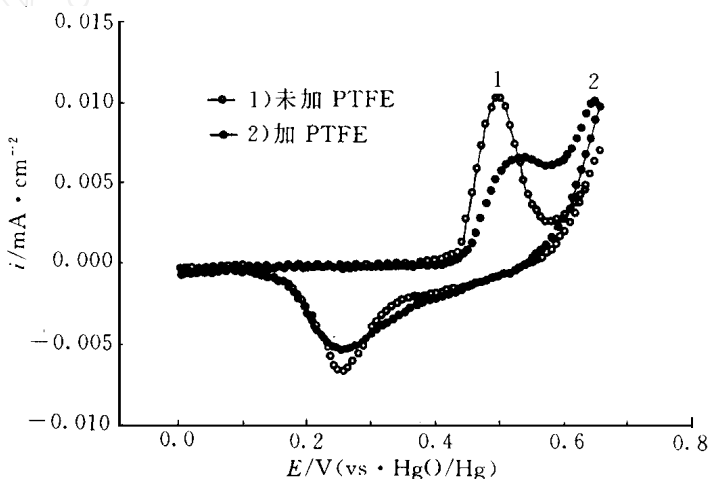


图 2 不同 Ni(OH)₂ 电极的循环伏安图 (扫描速度: 0.5 mV/s)
Fig. 2 Cyclic voltammograms for different Ni(OH)₂ electrodes

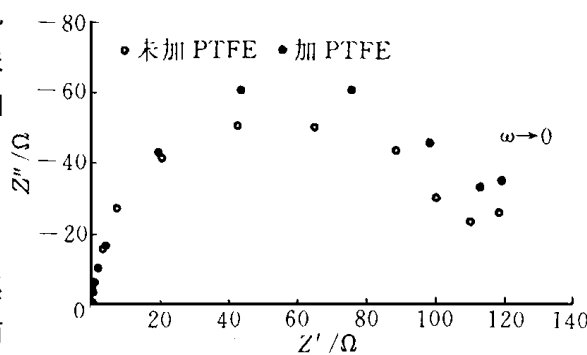


图 3 不同 Ni(OH)₂ 电极活化前的阻抗谱
Fig. 3 Electrochemical impedance spectra for different Ni(OH)₂ electrodes before activation

和未加 PTFE 的 Ni(OH)₂ 电极经过 3 周充放电活化后的复平面阻抗图. 由于所制作的电极都未加任何添加剂和导电剂, 电化学反应电阻很大, 表现在阻抗图中为一个大的容抗弧, 电解池的等效电路可用图 5 表示^[9].

图 5 中 R_l 为溶液电阻, R_r 为电化学反应电阻, C_d 为双电层电容. 通过一系列的推导可得下式:

$$\begin{aligned} & [(Z - R_l) - 1/2 R_r]^2 + Z \\ & = (1/2 R_r)^2 \end{aligned} \quad (1)$$

式(1)中 Z 为阻抗的实部, Z 为阻抗的虚部^[10].

根据图 5 等效电路, 用非线性最小二乘法 (NLLS) 拟合程序 (EQUIVCRT) 求出各电极的电化学反应电阻 (R_r), 结果见表 2.

从图 3、4 和表 1 中可以看出, 加 PTFE 的 Ni(OH)₂ 电极的电化学反应电阻在活化前后都比未加 PTFE 的电极要大一些, 这是由于 PTFE 的憎水性基团的存在会影响电解质溶液在电极基体中的扩散与渗透, 阻碍电极反应的进行, 使得电化学反应电阻增大.

从以上的电化学测试可知, PTFE 的存在会降低粘结式 Ni(OH)₂ 电极的电化学性能, 但对于粘结式 Ni(OH)₂ 电极的循环寿命而言, PTFE 的存在却是很有必要的, 因为它会阻止活性物质在充放电循环过程中的脱落. 所以此类电极的制作, 其 PTFE 的用量宜应综合考虑上述因素, 在保证活性物质不脱落的前提下, 最好尽量少加粘结剂. 对我们所制作电极, 一般为每克 Ni(OH)₂ 加入 0.05 ml 60% PTFE 乳液, 这样电极的循环寿命及其它电化学性能比较理想.

表 2 不同 Ni(OH)₂ 电极的电化学反应电阻 (R_r)

Tab. 2 Reaction resistances for different Ni(OH)₂ electrodes

电 极	活化前的电极		活化 3 周后的电极	
	未加 PTFE	加 PTFE	未加 PTFE	加 PTFE
反应电阻 $R_r/$	109.5	127.8	4.925	11.94

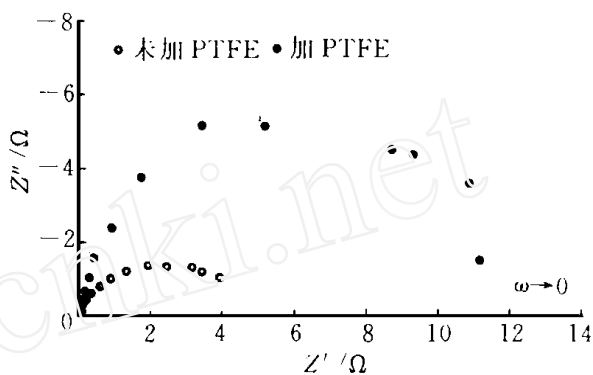


图 4 不同 Ni(OH)₂ 电极活化 3 周后的阻抗谱
Fig. 4 Electrochemical impedance spectra for different Ni(OH)₂ electrodes after 3-cycle activation

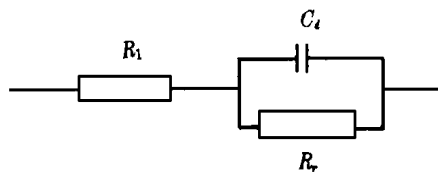


图 5 Ni(OH)₂ 电极的等效电路图
Fig. 5 An equivalent circuit for Ni(OH)₂ electrodes

3 结 论

在粘结式 Ni(OH)₂ 电极的制作过程中加入 PTFE 粘结剂会降低电极反应的可逆性, 增加电极的电化学反应电阻, 阻碍电极反应的进行, 从而造成电极放电容量和电位的降低, 对泡沫

型氢氧化镍电极的制作,在保证活性物质不脱落的前提下,应尽量少加粘结剂,以期提高电极的性能.

Influences of PTFE on Electrochemical Properties of Foam-Type Ni(OH)₂ Electrodes

Zhou Zhen Yan Jie Wang Xianyou Lin Jin
Yuan Huatang Song Deying Zhang Yunshi *

(*Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract Research work was performed for the influences of PTFE on the electrochemical properties of foam-type Ni(OH)₂ electrodes by constant current discharge. CV and EIS method. Experimental results exhibit that the existence of PTFE would decrease the reversibility of electrode reaction and increase the reaction resistance of the electrode; thus lower the discharge potential and capacity, so PTFE should be added as little as possible during the preparation of paste-type electrodes.

Key words Ni(OH)₂ electrode, Binder, CV, EIS

References

- 1 Kulcsar S, Agh J, Fazekas A et al. Microstructure of plastic bonded nickel electrodes. *J. Power Sources*, 1982, 8:55
- 2 阎杰,周震,李宇轩等. 粘结剂 PTFE 含量对泡沫镍正极放电性能的影响. 中国化学会第七届华北化学学术研讨会论文集,1996:8
- 3 Unate M E, Folquer M E, Vilche J R et al. The influences of foreign cations on the electrochemical behavior of the nickel hydroxide electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(10):2 697
- 4 曹晓燕,周作祥,袁华堂等. Co 对 Ni(OH)₂ 电极质子扩散行为的研究. *电化学*, 1996, 2(3):319
- 5 Gorenstein A, Decker F, Estrada W et al. Electrochromic NiO_xH_y hydrated films: Cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy in aqueous electrolyte. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 277:277
- 6 Corrigan D A, Bendert R M. Effect of coprecipitated metal ions on the electrochemistry of nickel hydroxide thin films: Cyclic voltammetry in 1 mol/L KOH. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136:723
- 7 藤嶋昭等著,陈震,姚建年译. 电化学测定方法. 北京:北京大学出版社,1995,204
- 8 Armstrong R D, Charles E A. Some aspects of the A. C. impedance behavior of nickel hydroxide and nickel/cobalt hydroxide electrodes in alkaline solution. *J. Power Sources*, 1989, 27:15
- 9 Kulcsar S, Horvath P, Csath Get al. The internal resistance of plastic bonded high rate Ni electrodes. *J. Power Sources*, 1982, 8:61
- 10 周伟航. 电化学测量. 上海:上海科学技术出版社,1985:136