

2012-02-28

Cycle Lifetime Investigation of Nickel Electrode Prepared by Electrochemical Impregnation for Applications in Aerospace Nickel Hydrogen Cells

Hai-Chang ZHANG

Tianjin institute of power source, Tianjin 300381,; hchzhang@mail.nankai.edu.cn

Li-Xin TAN

Cheng GUO

Wen-Cheng MING

Xue-Ying REN

Recommended Citation

Hai-Chang ZHANG, Li-Xin TAN, Cheng GUO, Wen-Cheng MING, Xue-Ying REN. Cycle Lifetime Investigation of Nickel Electrode Prepared by Electrochemical Impregnation for Applications in Aerospace Nickel Hydrogen Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012, 18(1): Article 14.

DOI: 10.61558/2993-074X.2885

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss1/14>

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.

电化学浸渍法制备空间氢镍电池用镍电极的循环寿命研究

张海昌*, 檀立新, 芮成, 明文成, 任学颖

(中国电子科技集团公司第十八研究所, 天津 300381)

摘要: 以空间储能电源4.5'镍极板为对象,研究了过充电、高倍率及极板孔径对电化学浸渍电极循环寿命的影响。结果表明,5C过充电70%,电极初始容量为2.7 Ah,150次循环后容量逐渐下降,300次循环,放电容量约为1.7 Ah(保持率约63%)。5C无过充电,300次循环其容量保持率约100%,1000次循环,容量保持率仍可达76%。无过充电,极板孔径及小电流活化均可改善电极循环性能。

关键词: 空间氢镍电池; 镍电极; 电化学浸渍; 循环寿命

中图分类号: TM912.2

文献标识码: A

空间储能电源要求电池高比能量、长寿命、稳定运行, H_2-Ni 是目前首选^[1]。相关设计均集中在限制正极。如此,氢氧化镍正极的容量及其寿命就决定了整个电池的容量和寿命。随着空间技术的发展,空间飞行器对能源提出更高要求,以卫星而言,GEO轨道卫星的在轨寿命由8年提高至15年,甚至20年;LEO轨道卫星的在轨寿命由3年(40% DOD,18000次循环)提高至5年(40% DOD,30000次循环)。因此,改善和提高氢氧化镍电极性能至关重要。

氢氧化镍电极的浸渍有化学浸渍和电化学浸渍。化学浸渍:将极板浸入硝酸镍溶液中,干燥,又浸入NaOH溶液(形成 $Ni(OH)_2$),刷洗,干燥,如此反复,直至所要求。电化学浸渍:将烧结镍极板浸入极化槽电解,镍极板孔中的pH值随着硝酸盐离子的还原而增加,氢氧化镍因此在孔中被沉积。

电化学浸渍极板的活性材料分布更加均匀、活性材料量可精确控制、极板腐蚀和膨胀率低。国外空间镍电池均使用电化学浸渍,但其制备工艺限制了大批量生产。因而,国内生产空间镍电极大多采用传统的化学浸渍。本文针对空间电源应用特点,研究了电极过充电、充放电倍率、极板孔径对电化学浸渍极板循环寿命的影响,以期为氢镍电池的空间在轨使用寿命提供依据。

1 实验

1.1 镍电极模拟电池

镍基板干法烧结,采用电化学浸渍和化学浸渍2种方式制备镍电极:a. 电化学浸渍(EI); a'. 电化学浸渍+钴(EI+Co); b. 化学浸渍(CI); b'. 化学浸渍+钴(CI+Co)。

模拟电池:由4.5'正镍电极、大面积镉电极(容量过量)、 $1.265\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ KOH电解液构成,其中镍极板包覆有机隔膜,叠于4片镉电极中间,固定压紧,装入长方形电池壳体组成电池,注入电解液,浸泡12 h。

1.2 测试

采用Arbin充放电仪,用冰箱控制环境温度(5℃)。电极充放电过程如下:

5C(过充):11.5 A 充电24 min,11.5 A 放电至0.0 V(vs. Cd/Cd²⁺)。

5C(无过充):11.5 A 充电14 min,11.5 A 放电至0.0 V(vs. Cd/Cd²⁺)。

2C 充电/5C 放电:4.6 A 充电35 min,11.5 A 放电至0.0 V(vs. Cd/Cd²⁺)。

2 结果与讨论

2.1 不同浸渍方式镍电极参数

表1列出 $\phi 115(4.5')$ 电池不同正极(每片板

表 1 不同浸渍方式制备的镍电极参数

Tab. 1 Parameters of the electrodes made from different impregnation methods

Electrode	Mass of plate /g	Mass of plate (after immersion)/g	Mass gain due to corrosion/g	Mass gain due to immersion/g	Theoretical capacity /Ah
a. Electrochemical impregnation (ECI)	9.32	18.60	0.00	9.28	2.68
b. Chemical impregnation (CI)	9.32	18.60	1.35	7.93	3.35

质量为 18.6 g) 浸渍方式电极参数。

化学浸渍电极(b)的腐蚀增重来自(OH)₂,而浸渍增重来自于Ni(OH)₂.由表可见,虽与电极a相比,两者极板增重相同,但由于腐蚀增重对应的电极摩尔容量更高,因此,化学浸渍电极(b)的理论计算容量更高.活性物质Ni(OH)₂的量决定镍电极容量.电化学浸渍电极,不存在材料的腐蚀,其活性物质的量由沉积的Ni(OH)₂的量决定;化学浸渍的活性物质Ni(OH)₂由沉积的Ni(OH)₂与溶液对镍基体的腐蚀产物组成(NASA氢镍电池手册指出,化学浸渍基体腐蚀率至少25%)^[1].

2.2 5C 过充镍电极循环寿命曲线

不同浸渍方式制备的镍电极在5C过充电下的循环寿命曲线如图1所示。

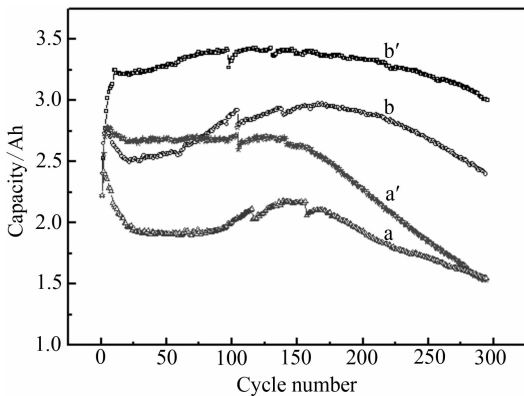


图 1 不同浸渍方式制备的镍电极循环寿命曲线
a. 电化学浸渍, a'. 电化学浸渍 + Co, b. 化学浸渍, b'. 化学浸渍 + Co

Fig. 1 Cycle lifetime curves of the nickel electrodes prepared by different impregnation methods

a. ECI, a'. ECI + Co, b. CI, b'. CI + Co

由图可见,电极b'的电容量最高,可达3.3 Ah,300次循环后该电极容量仍可保持约3.0 Ah.电极a'经过150次循环,放电容量基本维持在2.7 Ah左右,近乎无衰减状态.此后,容量明显下降,至

300次循环,放电容量仅为1.7 Ah.对于a、b两电极,其放电容量均呈现先降后升,之后又逐渐下降的趋势.究其原因,很可能是不含钴的镍电极导电性较差.随着过充电次数增加,电极逐渐粉化并腐蚀,此时活性材料的比表面可能增大,从而使电极放电容量呈增加趋势,但最后镍电极性能又趋于下降.据图,电极b 20次循环,其放电容量基本上可达最大值,而电极a 只经几次循环,放电容量即可达最大值,表明该电极更有活性.

实验表明,添钴电极(a'、b')的循环充放电容量均优于无钴的镍电极(a、b).图2给出电极a、a'和b、b'经100次循环的充放电曲线.由图看出,添钴电极容量明显改善,放电电压升高.文献曾报道^[2-5],添钴镍电极能够提高其导电率与析氧电位,减小 γ 态生成,增强电极机械强度,缩短第2平台电压,增强NiOOH/Ni(OH)₂相边界的活动能力.总之,有助于改善镍电极性能.

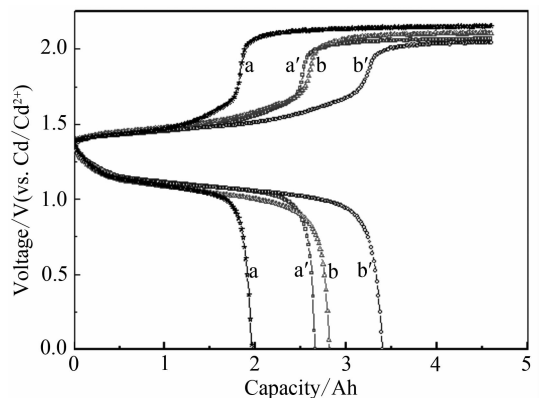


图 2 不同浸渍方式制备的镍电极 100 次循环时的充放电曲线

a. 电化学浸渍, a'. 电化学浸渍 + Co, b. 化学浸渍, b'. 化学浸渍 + Co

Fig. 2 The charge-discharge curves of the nickel electrodes prepared by different impregnation methods at the 100th cycle

a. ECI, a'. ECI + Co, b. CI, b'. CI + Co

表2 不同浸渍方式制备的镍电极循环充放电前、后的极板参数

Tab.2 Parameters of the nickel electrodes prepared by different impregnation methods before and after charge/discharge cycles

Electrode	a(ECI)	a'(ECI + Co)	b(CI)	b'(CI + Co)
Mass/g	18.25	18.60	17.95	18.40
Thickness/mm	0.69	0.69	0.66	0.65
Thickness(after charge/ discharge cycles) /mm	0.85	0.90	1.10	1.20
Mass gain of plate(after immersion in water) /g		2.36		1.68

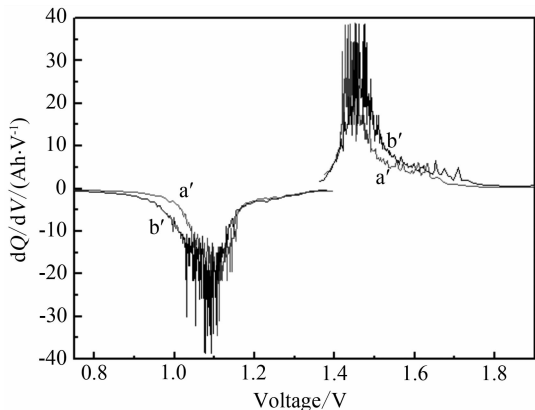


图3 不同浸渍方法制备的镍电极的 dQ/dV ~ V 曲线
a'. 电化学浸渍 + Co, b'. 化学浸渍 + Co

Fig. 3 dQ/dV vs. voltage curves of the nickel electrodes prepared by different impregnation methods
a'. ECI + Co, b'. CI + Co

图3示出经100次循环后,上述电极(a'、b')的dQ/dV ~ V曲线.可看出,电极a'氧化-还原电位分别为1.45 V、1.09 V,而电极b'氧化-还原电位分别为1.48 V、1.07 V.电极a'的氧化-还原电位差更小,故电极反应更易进行.

图4示出未充放电和经300次循环充放电后电极a'、b'的极板照片.如图,经充放电循环后,由电化学方法浸渍的极板变形小、机械强度较好,与NASA电池手册^[1]中描述一致.而化学浸渍的极板表面已完全粉化.由于电极过充时极易生成γ-NiOOH,这对于化学浸渍而言,粉化将更严重.

表2列出不同浸渍方式制备的镍电极循环充放电的极板参数.从表看出,电化学浸渍的极板循环后体积膨胀28.6%,而化学浸渍的体积膨胀84.6%(多2倍),说明前者的活性物质更均匀、致密,腐蚀性小及膨胀率低.

极板的有效微孔体积可用真空-水压法测量,在增重基本相同的情况下,电化学浸渍极板有更大的微孔体积.

将电化学浸渍的极板a'表面折出裂缝(增大极板孔径),以0.2C进行10次充放电,之后再以5C倍率过充电,并与未折裂的电极5C充放电作比较,结果如图5所示.

由图5看出,以小电流活化的电极(曲线3),

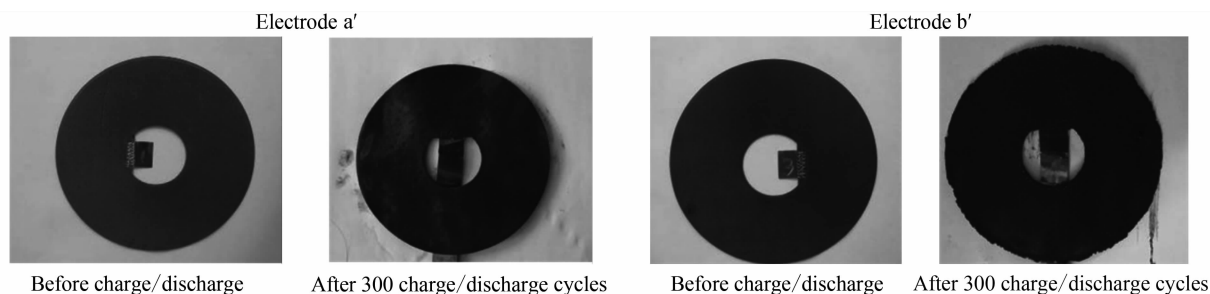


图4 不同浸渍方式制备的镍电极于循环充放电前、后的极板照片
a'. 电化学浸渍 + Co, b'. 化学浸渍 + Co

Fig. 4 Photos of the nickel electrodes prepared by different impregnation methods before and after charge/discharge cycles
a'. ECI + Co, b'. CI + Co

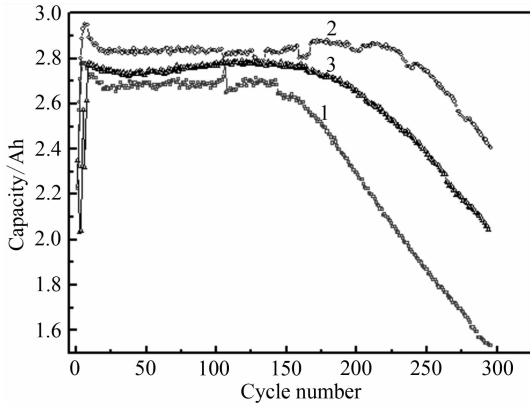


图 5 a'电极循环寿命曲线

1. 5C 充放电, 2. 极板折裂 5C 充放电, 3. 0.2C 充放电 10 次再 5C 充放电

Fig. 5 Cycle lifetime curves of the nickel electrode (a') prepared by electrochemical impregnation

1. 5C charge-discharge, 2. 5C charge-discharge with a crushed electrode, 3. 5C charge-discharge after 0.2C charge-discharge for 10 times

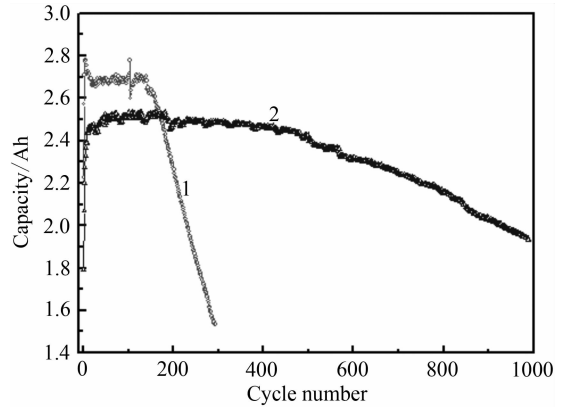


图 6 a'电极不同充电电量的循环寿命曲线

1. 5C 充至 4.6 Ah, 2. 5C 充至 2.7 Ah

Fig. 6 Cycle lifetime curves of the nickel electrode a' prepared by electrochemical impregnation at different charge states

1. 5C charge to 4.6 Ah, 2. 5C charge to 2.7 Ah

其循环寿命和充放电容量均有所提高,循环寿命由 150 次开始下降提高至 170 次,而折裂电极则由 150 次开始下降提高到 250 次,相应的容量也略有提高(0.2 Ah).

2.3 5C(非过充)电极循环寿命曲线

电化学浸渍电极有效充电容量约 2.7 Ah,而实际充电至 4.6 Ah 时,过充电 70%. 图 6 示出 a' 电极以 5C 充电至 4.6 Ah 和 2.7 Ah 的循环寿命曲线.

可以看出,以 5C 4.6 Ah 充电,电极在 150 次循环过程中,其放电容量约 2.7 Ah,此后放电容量迅速下降,300 次循环后,放电容量只有 1.5 Ah (容量保持率 55.6%). 而以 5C 2.7 Ah 充电,虽其放电容量略低(约 2.5 Ah),但经 500 次循环后,放电容量仍无明显下降,1000 次循环,放电容量还有 1.9 Ah(容量保持率 76%). 显然,降低电极过充可明显提高电极循环寿命.

2.4 2C 充/5C 放电极循环寿命曲线

图 7 示出 a' 电极不同倍率下非过充电循环寿命曲线. 由图可见,5C 充放电经 500 次循环,容量开始明显下降,750 次循环,放电容量为 2.2 Ah;但对 2C 倍率充电,则循环性能无明显衰减,750 次循环,放电容量仍有 2.35 Ah. 至于折裂极板,容量仅略有改善,但不影响其循环寿命.

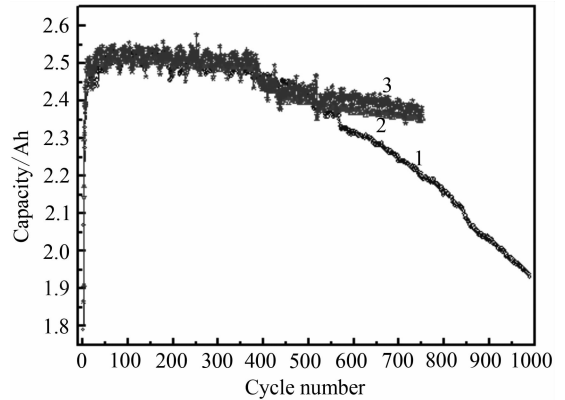


图 7 a'电极非过充循环寿命曲线

1. 5C 充放电, 2. 2C 充电/5C 放电, 3. 极板折裂 2C 充电/5C 放电

Fig. 7 Cycle lifetime curves of the nickel electrode a' prepared by electrochemical impregnation without over-charge

1. 5C charge-discharge; 2. 2C charge/5C discharge; 3. 2C charge/5C discharge with a crushed electrode

3 结论

研究过充电、高倍率充放电及极板孔径对空间储能电源 4.5' 镍电极(电化学浸渍 + Co)性能的影响. 结果表明,5C 过充电(4.6 Ah),经 150 次循环,电极容量无衰减(约 2.7 Ah),300 循环次,放电容量降至 1.7 Ah,增大极板孔径、以小电流活化或在非过充电情况下,循环寿命明显改善. 300 次循环,容量保持率 100%,1000 次循环,容量保持率 76%.

参考文献 (References) :

- [1] Thaller L H, Zimmerman A H. Overview of the design, development, and application of nickel-hydrogen batteries [M]. California: NASA Center for Aerospace Information, 2003: 12-13.
- [2] Prolong V, Chabre Y, Delahaye-Vidal A, et al. Study of the contribution of cobalt additive to the behavior of the nickel oxy-hydroxide electrode by potentiodynamic techniques [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 147(1/2): 73-84.
- [3] Fu X Z, Xu Q C, Hu R Z, et al. β -CoOOH coated spherical β -NiOOH as the positive electrode material for alkaline Zn-NiOOH battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(2): 916-920.
- [4] Yuan A B, Cheng S A, Zhang J Q, et al. Effects of metallic cobalt addition on the performance of pasted nickel electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 77(2): 178-182.
- [5] Zhang Y S, Cao X Y, Yuan H T, et al. Oxygen evolution reaction on Ni hydroxide film electrode containing various content of Co [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1999, 24(6): 529-536.

Cycle Lifetime Investigation of Nickel Electrode Prepared by Electrochemical Impregnation for Application in Aerospace Nickel Hydrogen Cells

ZHANG Hai-chang^{*}, TAN Li-xin, GUO Cheng, MING Wen-cheng, REN Xue-ying
(*Tianjin Institute of Power Source, Tianjin 300381, China*)

Abstract: In this paper, the effects of overcharge, charge-discharge C rate and pore size on cycle lifetime of 4.5' electrochemical impregnated nickel electrode were investigated. In the case of the electrode was overcharged to 170% of nominal capacity, the initial capacity of the electrode could be maintained 2.7 Ah up to 150 cycles without deterioration and a discharge capacity of 1.7 Ah (remaining 63% of 2.7 Ah) could be delivered after 300 cycles. Without overcharge, more than 300 charge-discharge cycles could be realized without loss of capacity and a discharge capacity of electrode could be maintained about 76% of initial capacity even after 1000 cycles. The experimental results also showed that without overcharge the increase in pore size and activation with small current could improve the electrode cycle capability.

Key words: aerospace hydrogen-nickel cell; nickel electrode; electrochemical impregnation; cycle lifetime