

酞菁催化剂对镍氢电池性能的影响

徐 强, 郭稳尚, 唐致远

(天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘 要: 研究 2 种酞菁类催化剂——酞菁钴、酞菁铁作为负极添加剂对 Ni-MH 电池充放电、电池内压及循环性能的影响。结果表明: 在负极材料中加入酞菁钴、酞菁铁能够显著提高电池充放电性能, 1C 充电至额定容量时, 电池最高电压分别较对比电池降低 25 mV 和 31 mV; 5C 放电时, 中值电压分别较对比电池高 45 mV 和 51 mV。电池的循环性能得到改善, 0.5C 循环 150 次时, 分别剩余额定容量的 75%和 83%; 电池安全性得到提高, 电池内压显著降低。

关键词: Ni-MH 电池; 电化学催化剂; 内压

中图分类号: TM 912.2

文献标识码: A

Effect of additive CoPc and FePc on properties of Ni-MH battery

XU Qiang, GUO Wen-shang, TANG Zhi-yuan

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: FePc and CoPc were used as cathode additives of Ni-MH battery respectively, and the effects of FePc and CoPc on charge-discharge performance, inner pressure, and cycling performance of Ni-MH battery were studied. The results show that the overcharge resistance of Ni-MH battery increases clearly by adding suitable amount of FePc and CoPc under the condition that the battery capacity isn't affected. The peaks of voltage of the batteries decrease by 25 mV and 31 mV respectively when charged at 1C; and the set-point voltage increases by 45 mV and 51 mV when discharged at 5C. Cycle performance is improved obviously, and the capacity remains more than 75% and 83% after 150 charge-discharge cycles at 0.5C. Battery inner pressure decreases obviously when overcharged.

Key words: Ni-MH battery; electrocatalyst; inner pressure

Ni-MH 电池以其高容量、长寿命、可快速充放电、无污染等优异性能而倍受青睐, 近年来得到了快速发展。但是这种电池在充电后期特别当过充电时, 镍正极/电解液界面上会析出氧气, 造成电池的内压升高, 从而影响电池的综合性能^[1]。目前, 国内外的学者对降低 Ni-MH 电池内压的方法进行了大量研究, 但大都集中在对储氢合金粉的制备工艺进行改进或对储氢合金粉进行酸碱处理^[1-6], 其过程较为烦琐, 而且会产生大量废料, 污染环境, 也不利于电池生产企业的大规模生产。

为了探寻方便、可行的消氧方法, 本文作者在不

改变原有电池材料的基础上, 在负极活性物质中添加适量的酞菁钴(CoPc)或酞菁铁(FePc), 研究这两种催化剂对 Ni-MH 电池的放电性能、内压、循环寿命及耐过充等性能的影响, 并对其作用机理进行探讨。

1 实验

1.1 酞菁钴(CoPc)、酞菁铁(FePc)的制备及电池制作

取 20 g 对二甲苯、50 g 尿素及适量催化剂, 分别与 4 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 5.8 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 充分搅拌并混

合均匀, 于 150 °C 保温 0.5 h 后, 再在 200 °C 下恒温 2 h, 反应产物经酸洗、碱洗、酒精及二甲基亚砜(DMSO)洗涤后, 研磨至 75 μm 以下, 分别得到蓝黑色 CoPc 固体粉末和蓝黑色 FePc 固体粉末^[7-8]。

正极材料为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 负极材料为 AB_5 型储氢合金, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液, 用上述材料制备成 AA2300 mA·h 型电池, 记为样品电池 A(对比电池); 然后不改变其他条件, 分别将一定量的 CoPc 和 FePc 掺进 AB_5 型储氢合金粉中, 制成样品电池 B 和样品电池 C。

1.2 测试仪器及方法

采用广州擎天二次电池性能检测装置 BS-9300SMR, 用于部分电化学性能测试; 利用 24 通道的 ABIN BT2040 电池测试仪进行电池高倍率放电性能测试。将循环后的电池解剖, 使用日本日立公司生产的 S-520 型电子扫描显微镜观察负极极片的表面形貌及颗粒大小。

采用内压-变形对照法确定充电过程中电池的内压变化。这种方法的原理是通过测定钢壳底部微小变形来反应电池电压的变化。钢壳底部的形变与电池内压变化相对应的标准曲线是通过多个同样尺寸的电池钢壳进行定量变形测试得到。

采用美国 Princeton Applied Research 的 263 A 型 Potentiostat/Galvanostat 测试仪及 5210 EC 型锁相放大器对电池进行交流阻抗测试。该测试系统为三电极体系。测试时, 以正极为研究电极, 负极为辅助电极和参比电极。测试范围为 0.1~10⁴ Hz, 扫描速率 5 mV/s。

2 实验结果

2.1 添加剂对电池充放电性能的影响

图 1 和 2 分别为样品电池 B 和 C 与对比电池 A 在不同倍率下的充放电曲线。

从图 1 和 2 可以看出, 在 1C 充电时, 添加有 CoPc 和 FePc 的电池最高电压分别较对比电池降低 25 mV 和 31 mV。2C 充电时, 添加有 CoPc 和 FePc 的电池最高电压分别较对比电池降低 34 mV 和 39 mV。而放电时, 加入添加剂的电池的中值电压要高于对比电池。1C 放电时, 添加有 CoPc 和 FePc 的电池的中值电压分别高于对比电池 22 mV 和 28 mV。5C 放电时, 添加 CoPc 和 FePc 的电池的中值电压分别高于对比电池 45 mV 和 51 mV。

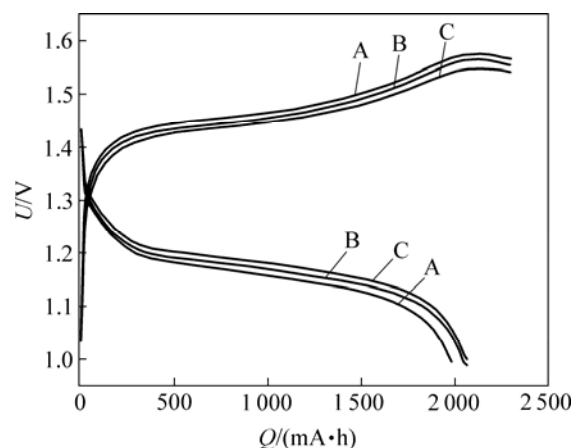


图 1 3 种不同电池 1C 充电放电曲线

Fig.1 Charge-discharge curves of three kinds of batteries at 1C

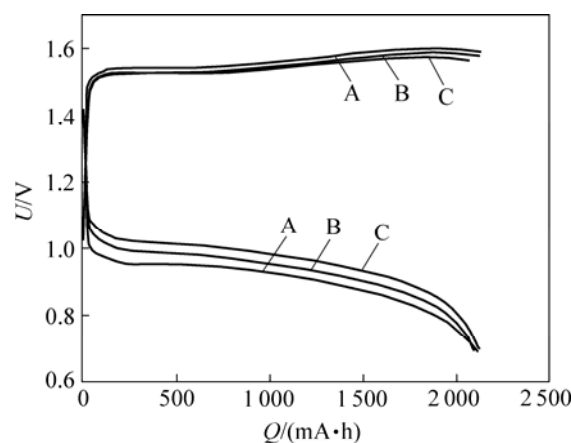


图 2 3 种不同电池 2C 充电和 5C 放电曲线

Fig.2 Charge curves of three kinds of batteries at 2C and discharge curves at 5C

实验结果说明 CoPc 和 FePc 的加入可以使电池的正负极及隔膜之间接触更加充分, 降低了电极反应极化的程度, 从而提高了电池充放电性能。而添加 FePc 的效果又优于添加 CoPc。

2.2 添加剂对电池循环性能的影响

图 3 所示为 A, B, C 3 种电池以 0.5C 充放电循环时, 其放电容量分数与循环次数的关系曲线。从图 3 可以看出, 经过 103 次循环以后, 未添加任何添加剂的对比电池容量下降很快, 而添加有 CoPc 和 FePc 的样品电池在循环 150 次以后, 还分别剩余额定容量的 75% 和 83%。可见, CoPc 和 FePc 的加入提高了电池的循环性能。由于循环电流较大, 电池内压增加, 在循环后期, 电池有不同程度的漏液, 同时电池内部产生的热量积聚较大, 影响了电池性能, 导致电池的循环容量较大幅度下降。

图 4 所示为 A, B, C 3 种电池以 0.5 C 循环 300 次后负极片的扫描电镜图片。

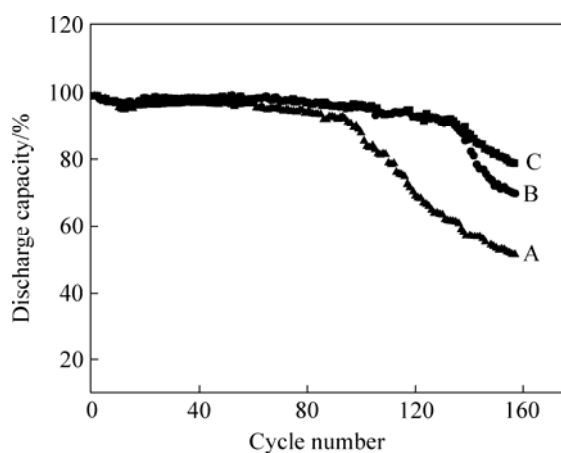


图 3 放电容量—循环次数关系曲线

Fig.3 Relationships between discharge capacity and cycle number

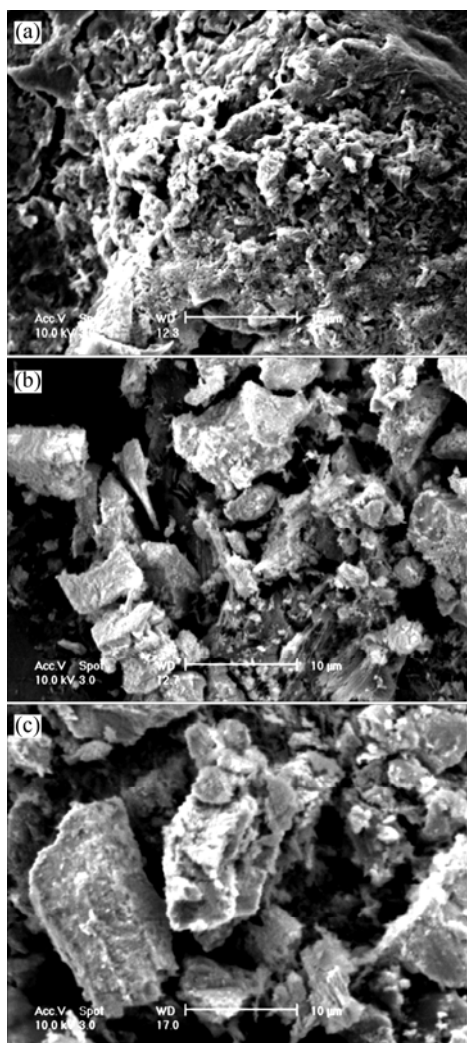


图 4 循环 300 次后负极片扫描电镜像

Fig.4 SEM images of cathodes after 300 cycles: (a) Battery A; (b) Battery B; (c) Battery C

从图 4 可以看出, 电池 A 的负极片在循环 300 次后粉化严重, 晶型几乎被完全破坏。而添加有 CoPc 和 FePc 的电池的负极片在 300 次循环后粉化程度较轻, 基本保持了原来的晶型。电池 B 负极片在循环 300 次以后孔洞较大, 这说明添加剂的加入减小了负极合金粉的氧化变质, 提高了电池循环性能, 延长了电池使用寿命, 进一步证明了 CoPc 和 FePc 的加入提高了电池循环性能。

2.3 电池内压测试

图 5 所示为 3 种电池以 0.5C 充电时电池内压随时间的变化曲线。

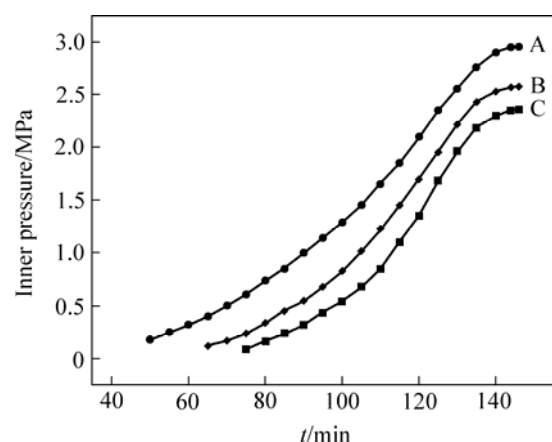


图 5 CoPc 和 FePc 添加剂对电池内压的影响

Fig.5 Effects of additives CoPc and FePc on inner pressure of Ni-MH battery

在充电初期, 几乎观察不到电池内压, 随着充电时间延长, 内压开始明显上升, 然后增长趋势逐渐减小, 最终达到稳态。从图 5 可看出, 添加 CoPc 和 FePc 的电池的内压明显上升的起始时间发生延迟, 而且最终的内压平台也大大降低, 分别较对比电池 C 降低 0.38 MPa 和 0.46 MPa。

图 6 所示为 A, B, C 3 种电池在化成处理(图 6 中左侧曲线)和循环 200 次后(图 6 中右侧曲线)的交流阻抗图。

从图 6 可以看出, 刚化成结束的 A, B, C 3 种电池的发电电阻 R_r 和溶液电阻 R_s 没有太大差别, 但经过 200 次循环后, 3 种电池的 R_s 和 R_r 都有明显的增加, 但相对而言, B 和 C 电池的增长幅度较小, 其溶液电阻和反应电阻均小于 A 电池, 而 C 电池的 R_s 和 R_r 的增幅又小于 B 电池, 这说明添加剂 CoPc 和 FePc 的加入减小了电池的电化学极化, 降低了电池的内阻。这 2 种添加剂也有利于改善电池的循环性能, 这与电池的循环性能测试结果(图 3)相吻合。

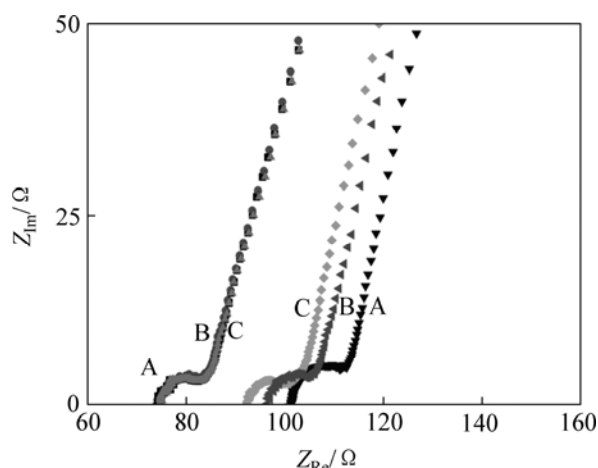


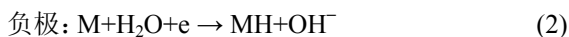
图 6 3 种电池化成及 0.5C 循环 200 次后的交流阻抗图

Fig.6 EIS of three kinds of batteries after formation and 200 cycles

3 分析与讨论

Ni-MH 电池在充电过程中主要有 2 组电化学反应, 即正负极充电初期的正常化学反应和过充电时电池内部的氧气析出-复合反应。

Ni-MH 电池充电初期发生的电化学反应主要是



过充电时在正极主要发生析氧反应:



在正极中析出的氧气通过隔膜到达负极, 并在合金表面发生还原反应:



在充电初期主要发生反应(1)和(2), 充电效率接近 100%, 随着电池充电的进行, 反应(3)、(4)、(5)逐渐增强, 当充入的电量接近或超过其容量时, 它们成为电池体系的主要反应, 反应(3)在体系中占主导地位, 产生的大量氧气如得不到及时消耗, 会造成电池内压升高, 从而使电池综合性能降低^[9]。虽然反应(5)使电池内压有所降低, 但是巨大的热效应却加速了合金粉性能的衰减。而反应(4)属于电化学消氧, 其热效应相对较小, 储氢电池充电过程中电位在 -0.85~1.10 V(vs Hg/HgO, 下同)之间, 而反应(3)的标准平衡电位为 0.4 V, 根据能斯特方程计算出当氧压为 0.1~1.0 MPa 时, 其平衡电极电位为 0~0.1 V, 故从热力学角度而言, 氧

在负极的电化学还原是可能的, 但需要合适的催化剂^[10]。

酞菁(简称 H₂Pc)是一种平面大环化合物, 其结构如图 7(a)所示, 其中心空隙的离子半径为 0.135 nm, 大于元素周期表中大部分金属离子的半径, 因而使得 H₂Pc 可以和多种金属离子, 特别是过渡金属离子形成一系列稳定的金属酞菁(MPc, M 代表过渡金属元素), 如图 7(b)所示。正是这些金属离子和酞菁配体的组合使 MPc 具有特殊的催化性能而成为众多氧化还原反应的催化剂, 特别是能有效地活化分子氧, 其中又以 CoPc 和 FePc 表现尤为突出^[11-12]。

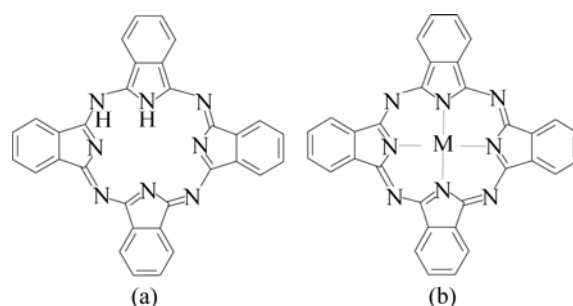
图 7 酞菁(H₂Pc)及金属酞菁 MPc 的结构

Fig.7 Structures of phthalocyanine(a) and metal phthalocyanine complex(b)

分子氧具有顺磁性, 其基态(³O₂)为三重态 ³Σ_g⁻¹, 这种三重态的结构使它很难在室温下与基态为单重态的物质(¹A)反应, 不能直接作为异裂氧化剂; 另外, 从 ³O₂ 的电子构型看, 基态氧具有双自由基性质, 应该易与自由基(双重态)反应, 但由于 O₂ 的 π_g 轨道上电子成对能大, 即在常温下氧化反应受动力学控制难以进行。要使氧化反应易于进行, 改变分子氧的电子构型是有效的途径之一, 即活化分子氧, 如将 ³O₂ 变成还原态的活性氧种 O₂²⁻、O₂⁻、O⁻或与过渡金属形成 MO₂、M₂O₂ 络合物。MPc 的特殊结构使其易与 ³O₂ 络合, MPc 是一个平面四边形的分子, 位于中心的金属离子的 d_z² 或 d_{xz} 轨道可以与氧的 π₀ 轨道相互作用, 同时还可伴随金属的 d_{yz} 轨道向 O₂ 的 π_g 轨道的电子反馈, 形成 end-on 型超氧络合物。当金属的 d_z 轨道和氧的 π₀ 轨道作用时, 氧分子在 MPc 分子平面上形成垂直的 M—O₂ 键, 而当金属的 d_{xz} 轨道和氧的 π₀ 轨道作用时, 氧分子在 MPc 分子平面上形成倾斜的 M—O₂ 键。因此, MPc 作为催化剂可在室温条件下使氧的活性大大提高, 易于还原^[13]。

从电池内压的测试结果可以看出, CoPc 和 FePc 的加入促进反应(4)的进行, 降低该反应的过电位, 加

快电极反应中产生的氧在金属氢化物电极上的还原,提高消氧的速度,从而控制电池内压的升高。

从电池充放电性能和交流阻抗分析测试结果可以看出,正是由于添加剂的加入催化了反应(4)的进行,使电池的消氧速度加快,减弱了氧气在负极上的累积,因而使电池正负极能够充分接触,降低了电池反应的电化学极化,减小了电池内阻,使得 Ni-MH 电池的充放电效率明显提高。

金属氢化物电极复合氧能力的衰减是引起 Ni-MH 电池失效的一个重要因素,负极复合氧能力的衰减会导致电池内压在过充电时不断上升,最终使得电池防爆球开启,产生泄气和漏液,从而引起极片和隔膜干涸。从循环性能测试和扫描电镜分析结果可以看出,添加剂 CoPc 和 FePc 的加入能够增强负极上复合氧的能力,降低极片的氧化腐蚀和电池内压,有效保护电极极片,因而有提高电池的循环性能。

Manassen^[14]和 Masri 等^[15]的研究表明,MPc 的催化活性与其中心金属离子种类有关,且与 MPc 的氧化电位高低顺序相反。CoPc 的氧化电位高于 FePc,而催化活性顺序是 FePc 高于 CoPc,所以在实验过程中,FePc 的性能优于 CoPc。

4 结论

1) 在储氢合金粉负极中加入适量的添加剂 CoPc 和 FePc,使氧气在负极的电化学复合速度加快,降低 Ni-MH 电池的内压。

2) 添加剂使电池正负极充分接触,降低电极反应的极化,提高了电池的充放电效率。

3) 添加剂降低负极极片的氧化腐蚀,有效保护负极片,提高电池的循环性能。

4) FePc 的催化性能优于 CoPc。

REFERENCES

- [1] Sakai T, Yuasa A, Ishikawa H, Miyamura H, Kuriyama N. Nickel-metal hydride battery using microencapsulated alloys[J]. *Journal of the Lesscommon Metal*, 1991, 172(174): 1194-1204.
- [2] Tetsuo S, Hirosh M, Nobuhiro K, Akihiko K, Keisuke O, Hiroshi I. Metal hydride anodes for nickel-hydrogen secondary battery[J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(3): 795-799.
- [3] Naito K, Matsunami T, Okuno K, Matsuoka M, Iwakura C. Factors affecting the characteristics of the negative electrodes for nickel-hydrogen batteries[J]. *J Applied Electrochemistry*, 1993, 23(10): 1051-1055.
- [4] 苏小笛, 刘昭林, 徐 印, 唐致远. 储氢合金电池有机酸处理研究[J]. *电池*, 1997, 27(6): 265-271.
- [5] SU Xiao-di, LIU Zhao-lin, XU Yin, TANG Zhi-yuan. Surface treatment of hydrogen storage alloy electrode by organic acid[J]. *Battery Bimonthly*, 1997, 27(6): 265-271.
- [6] 陈卫祥, 唐致远, 郭鹤桐. 用硼氢化钾处理储氢合金对电池性能的影响[J]. *电池*, 1998, 28(4): 157-159.
- [7] CHEN Wei-xiang, TANG Zhi-yuan, GUO He-tong. Effect of treatment of hydrogen storage alloy on performances of battery using KBH₄[J]. *Battery Bimonthly*, 1998, 28(4): 157-159.
- [8] 刘文斌. 掺杂对氢化燃烧合成镁基储氢合金性能的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2006, 20(5): 39-42.
- [9] LIU Wen-bin. The effect of doping agent on synthesis magnesium nickel hydrogen storage alloys[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2006, 20(5): 39-42.
- [10] 马特尔斯 R E, 凯尔斯 D, 迪克斯 K G. β 型酞菁铜的制备方法. CN 1298429A[P]. 2001-06-06.
- [11] Marters R E, Kais D, Jikce K G. The production of β -CuPc. CN 1298429A[P]. 2001-06-06.
- [12] 张 中, 费玉蓉. 酞菁兰颜料的新制造方法. CN1037722[P]. 1989-12-06.
- [13] ZHANG Zhong, FEI Yu-rong. The new way to produce Pc. CN 1037722[P]. 1989-12-06.
- [14] 郭华军, 李新海, 王志兴, 彭文杰, 郭炳琨, 蒋汉瀛. 新型负极添加剂对 MH/Ni 电池性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(2): 258-261.
- [15] GUO Hua-jun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, PENG Wen-jie, GUO Bing-kun, JIANG Hang-ying. The effect of new additive on Ni-MH battery[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(2): 258-261.
- [16] 周零罡, 申日辉, 刘昭林. 金属氢化物电极充电过程消氧特性研究[J]. *电源技术*, 1998, 22(6): 240-241.
- [17] ZHOU Ji-gang, SHEN Ri-hui, LIU Zhao-lin. Study on the performance of oxygen recombination of MH in charging[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 1998, 22(6): 240-241.
- [18] 黄庆华, 李振亚, 王 为. 电池用氧电极催化剂的研究现状[J]. *电源技术*, 2003, 27(增刊): 241-244.
- [19] HUANG Qing-hua, LI Zhen-ya, WANG Wei. State-of-art of research on electrocatalyst for oxygen electrode in battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2003, 27(supplement): 241-244.
- [20] Tamizhmani G, Dodelet J P, Guay D, Lalande G, Capuano G A. Eletrocatalytic of Nafion-impregnated pyrolyzed cobalt phthalocyanine[J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141: 41-45.
- [21] 余远斌, 杨锦宗. 酞菁类催化剂的研究进展[J]. *北京工业大学学报*, 1998, 24(2): 115-119.
- [22] SHE Yuan-bin, YANG Jin-zong. The research progress of Pc catalyst[J]. *Journal of Beijing Polytechnic University*, 1998, 24(2): 115-119.
- [23] Manassen J. Metal complexes of porphyrinlike compounds as heterogeneous catalysts[J]. *Catalysis Reviews*, 1974, 9: 223-243.
- [24] Masri Y, Hronec M. Hydroxylation of phenol catalyzed by metal phthalocyanines[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1991, 66: 455-460.

(编辑 彭超群)