

文章编号: 1004-0609(2004)10-1782-06

固液空间比对粘结式 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极 放电行为的影响^①

雷 叶¹, 杨毅夫^{1, 2}, 何莉萍³, 陈宗璋¹, 余 刚¹, 李素芳¹, 许检红²

(1. 湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082; 2. 湖南省神舟科技股份有限公司, 长沙 410004;
3. 湖南大学 机械与汽车工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用恒电流充放电法、交流阻抗法、循环伏安法研究了固液空间比对粘结式 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极放电行为的影响, 通过扫描电镜(SEM)观察了电极的表面形貌。结果表明: 在单位面积活性物质载量一定的条件下, 电极较厚, 则活性物质颗粒之间的间隙较多; 随着固液空间比的不断下降, Warburg 扩散区的扩散速度加快, 但电极的充电效率降低, 放电容量减少, 活性物质利用率减小, 电荷转移电阻增大, 填充密度增大到一定程度时, 液相传质已经不容忽视。

关键词: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极; 固液空间比; 放电; 填充密度; 液相传质

中图分类号: TM 912.2

文献标识码: A

Effect of solid-to-liquid space ratio on discharging behavior of pasted $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes

LEI Ye¹, YANG Yi-fu^{1, 2}, HE Li-ping³, CHEN Zong-zhang¹,
YU Gang¹, LI Su-fang¹, XU Jian-hong²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Hunan Shenzhou Science and Technology Stock Limited Company, Changsha 410004, China;
3. College of Mechanical and Automotive Engineering,
Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The effect of solid-to-liquid space ratio on the discharging behavior of pasted $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes were investigated by galvanostatic charge-discharge, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry. The morphologies of the electrodes were observed by SEM. The more clearances were found between the active material grains for the thicker electrodes when the active material loading per unit area was a constant. Experimental results show the faster diffusion rate at Warburg zero, but, lower charge efficiency, less discharge capacity, smaller active material utilization, larger charge transfer resistance with the decrease of the solid-to-liquid space ratio for the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes. The mass transfer of the solution phase could not be ignored when the active material loading density was increased to some extent.

Key words: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes; solid-to-liquid space ratio; discharging; loading density; mass transfer of the solution phase

粘结式 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极因其制备工艺简单, 成本低而被广泛用作 Ni/Cd、Ni/MH 电池的正极。制备

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA501433)

收稿日期: 2004-03-05; 修订日期: 2004-05-08

作者简介: 雷叶(1979-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 陈宗璋, 教授; 电话: 0731-8822276, 13974881024; E-mail: leiye_79@163.com

粘结式 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极只需将活性物质 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 填充到泡沫镍基体的孔隙中, 烘干后用滚压机压至所需厚度。厚度不同的电极, 其荷电容量、传质速度^[1-4]、充电效率以及活性物质利用率^[5-7] 也不一样。文献[1-3]采用阴极沉积原理制备了不同厚度的电极。然而, 这种方法使活性物质在不同厚度电极中的载量不同。在单位面积活性物质载量一定的条件下, 研究其它因素对粘结式 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极行为的影响, 目前有关这方面的文献报导极少^[1-7]。单位面积活性物质载量相同而填充密度不同的粘结式 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极, 内部孔隙率不一样, 浸入电极中的电解液也不一样, 从而使电极中固液空间分布比不同。为保证单位面积活性物质载量相同, 在制备电极时只须使单位面积的涂膏量一定。由于合浆时各物料按一定的比例加入, 当单位面积的涂膏量一定时便可保证单位面积活性物质的载量一定。综合考虑填充密度对活性物质与导电基体之间结合力的影响, 本文探讨在单位面积的涂膏量为 0.055 g 条件下, 固液空间分布比的不同对粘结式 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极放电行为的影响, 为电极极板的优化设计提供参考。

1 实验

1.1 仪器与试剂

电化学性能的测试采用 CHI660B 电化学工作站(美国 CH 仪器公司), 扫描电镜(SEM)采用日本电子光学实验室(JEOL)研制的高分辨率扫描电子显微镜(JSM-5610LV)。泡沫镍(孔率 $\geq 95\%$, 长沙力元新材料有限公司)、氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$, 长沙矿冶研究院)、羧甲基纤维素钠(CMC, 广东粤鹏精细化工有限公司)、聚四氟乙烯(PTFE, 浙江巨圣腐化学有限公司)、氢氧化钾(KOH, 分析纯, 天津市化学试剂三厂)、环氧树脂(江西省宜春市胶粘剂厂)。实验采用去离子水。

1.2 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的制作

电极基体采用泡沫镍, 预压至一定的厚度, 裁成 $4\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ 。电极的工作面积 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 。在一定量的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中先后加入适量 CMC、PTFE、水, 充分搅拌至糊状, 均匀填涂至泡沫镍基体中, 保证电极中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的含量为 0.033 g, 在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ (温度上下浮动 $10\text{ }^\circ\text{C}$)干燥 1 h, 用滚压机压至不同厚度: 0.245、0.260、0.290、0.320 mm, 裁取工作面积 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$, 点焊极耳制成电极。用环氧树脂将其中一

面及边缘封闭。实验前先将电极浸在 6 mol/L 的 KOH 电解液中 24 h 左右。

1.3 电化学测试

三电极体系: 工作电极: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极; 辅助电极: Pt 电极; 参比电极: HgO/Hg 电极, 通过 Luggin 毛细管与工作电极连接。电解液: 6 mol/L KOH。测试温度: $24\text{ }^\circ\text{C}$ 。

首先将电极以 2C_5 A 的电流进行充放电, 充电采用时间截止, 放电截止电位为 200 mV(vs SCE, 下同), 如此循环 5~6 个周期至容量稳定。静置一段时间后, 在开路电势 $U_0 = 345\text{ mV}$ 下, 以扰动幅度为 5 mV, 频率范围为 $10^5 \sim 10^{-3}\text{ Hz}$ 进行电极的交流阻抗谱测试。然后在扫描范围为 0~680 mV, 扫描速率为 0.5 mV/s 条件下进行循环伏安图谱测试。

1.4 扫描电镜(SEM)分析

对活化前的电极 A、D 做电镜扫描实验。加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 有效孔体积的测量

由于 6 mol/L 的 KOH 强碱性液体久置于空气中易吸收空气中的水分和二氧化碳气体而导致 KOH 溶液的稀释和变质, 所以在进行电极有效孔体积测量的实验时采用去离子水作为浸泡电极片的液体。另外, 为减少实验误差, 采用大工作面积($3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$)的电极。具体方法如下: 将电极片在去离子水中充分浸泡 24 h 后取出, 用滤纸轻轻吸取电极片表面上的水分, 称量其浸泡前后的质量增量(m), 去离子水的密度为: $\rho = 1\text{ g/mL}$, 利用公式 $V = m/\rho$ 可求得电极中渗浸的液体的体积, 即电极的有效孔体积 V_1 。将固体的体积 $V_s(\text{cm}^3)$ 、液体的体积 $V_1(\text{mL})$, 按照固液空间比依次降低的顺序对电极进行标号, 分别标为 A、B、C、D, 如表 1 所示。

从表 1 可以看出: 随着宏观固体体积的增大, 电极 A、B、C、D 的有效孔体积增大造成电极中渗浸的液体体积的增加, 固液空间比减小。电极 B 与电极 A 的固体体积仅相差 0.013 cm^3 , 电极中渗浸的液体的体积却增加了 $1.415 \times 10^{-2}\text{ mL}$, 固液空间比下降了 1.297, 说明电极 A 由于填充密度大, 液体不易渗透。电极 B、C、D 相互之间固体体积均相差 0.027 cm^3 , 电极 C 比电极 B 渗浸的液体的体积仅增加了 $1.433 \times 10^{-2}\text{ mL}$, 固液空间比下降了 0.

548, 而电极 D 比电极 C 渗浸的液体的体积却增加了 2.113×10^{-2} mL, 固液空间比仅下降了 0.376。说明电极 D 由于填充密度小, 液体极易渗透。从下面的扫描电镜图中也可以明显看出电极 A、D 填充密度的不同。

表 1 不同厚度电极的固液空间比

Table 1 Solid-to-liquid space ratio with different electrode thickness

Electrode codes	Solid volume, V_s/cm^3	Liquid volume, V_l/mL	$V_s:V_l$
A	0.221	384.9	5.742
B	0.234	526.4	4.445
C	0.261	669.7	3.897
D	0.288	818.0	3.521

2.2 扫描电镜分析

图 1 和 2 所示分别为电极 A、D 活化前的扫描电镜(SEM)图, 从 SEM 图可以看出: 在低倍率放大情况下, 可以清晰地看到泡沫镍网络之间活性物质排列的松紧程度, 图 1(a) 中活性物质之间紧密相挨, 间隙极少, 图 2(a) 中活性物质之间存在较多的间隙。这在高倍率放大时看得更清楚, 图 1(b) 中氢氧化镍粒子之间相互挤压, 结合得较紧密, 图 2(b) 中可以明显看到球形或类球形的氢氧化镍粒子, 粒

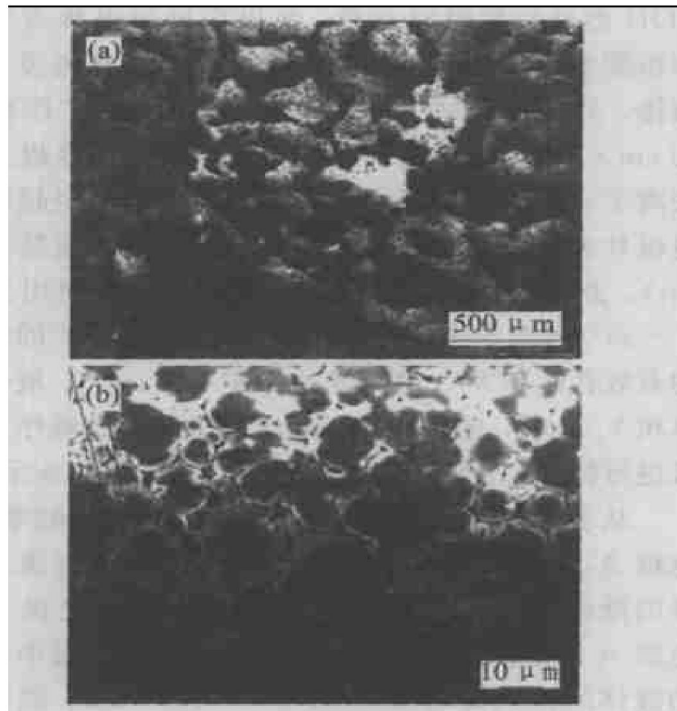


图 1 电极 A 活化前的 SEM 像

Fig. 1 SEM photographs of electrode A before activation

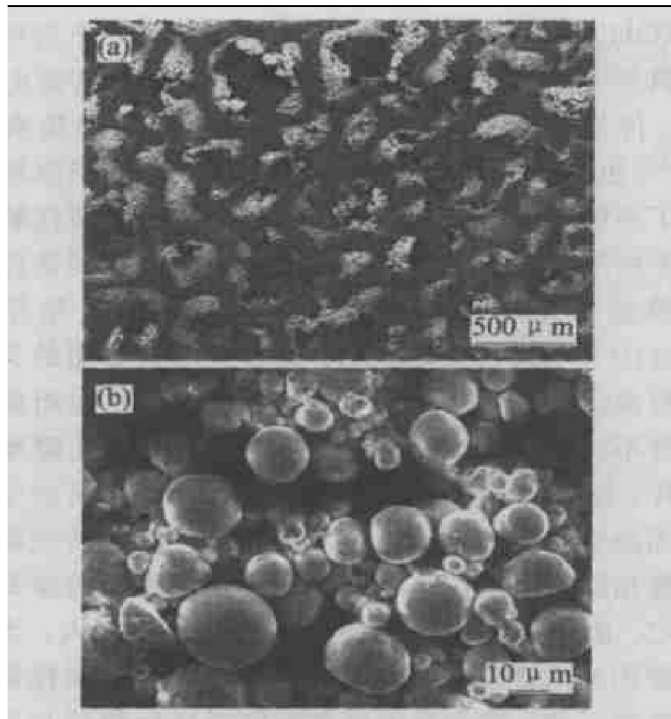


图 2 电极 D 活化前的 SEM 像

Fig. 2 SEM photographs of electrode D before activation

子之间间隙较大。电极的填充密度越低, 间隙越多, 当电极在电解液中浸泡时, 电极中渗透的电解液越多。这与表 1 所得出的结论一致。

2.3 电极的充放电

各电极的充放电曲线如图 3 所示。

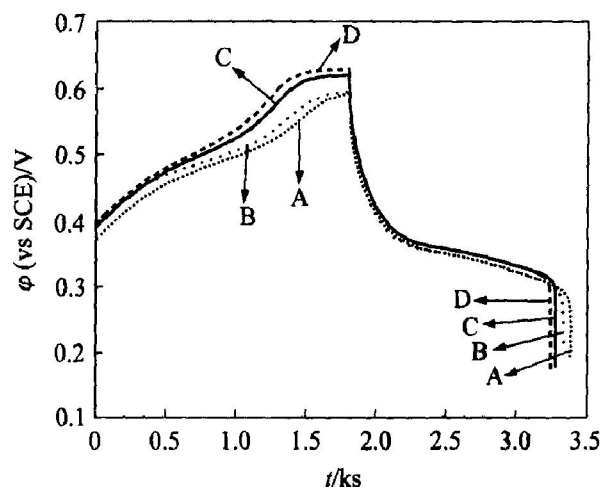


图 3 不同厚度的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极在 $2C_5$ A 时的充放电图

Fig. 3 Charge-discharge curves of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes with different thickness at $2C_5$ A rate

从图 3 中可以看出: 对电极 A、B、C、D, 随着固液空间比的不断下降, 充电平台升高, 析氧反应

与电极氧化反应的竞争越来越激烈,析氧平台出现得越来越早;放电平台的变化不太明显,从放电容量上来看,电极容量由小至大的变化趋势为 $D < C < B < A$,活性物质利用率依次减小,电极容量的变化趋势与文献[5-7]中的一致。这是由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极活性物质的利用率是由充电效率和放电深度等因素决定的。充电效率主要与充电过程中的析氧有关,析氧反应越剧烈,充电效率越低^[3];而放电深度主要与氢氧化镍电活性颗粒之间的欧姆电阻及集流体与电活性层之间的欧姆电阻有关,欧姆电阻越大,放电深度越小。如表 1 及扫描电镜图 1、2 所示:对于电极 A、B、C、D,随着填充密度的不断下降,一方面,活性物质颗粒之间及活性物质与泡沫镍基体之间结合力变小,造成接触电阻变大^[5, 8, 9];另一方面,内部孔隙率增加,浸液量增多,活性物质颗粒之间的液层增厚,这使得活性颗粒之间相互接触的面积减少,降低了活性反应中心和反应场所,最终使活性反应总面积减少,参与电极反应的有效活性物质减少。所以,电极 A、B、C、D 的放电深度不断减小,放电容量依次降低。在高倍率充放电时,电极 A、B、C、D 充电平台依次升高,这是由于电极的极化引起的(电极的极化与电极的内阻密切相关,电极的内阻越大,电极的极化就越严重)。

2.4 交流阻抗分析

交流阻抗法是研究电极过程动力学及其界面结构的重要方法。它是用小幅度正弦交流信号扰动电解池,并观察系统在稳定时对抗扰动的跟随状况,同时测量电极的阻抗,即可得到有关电极过程动力学的信息。由于多孔电极阻抗特性的复杂性^[10-14],目前针对多孔电极的研究还不够深入。文献[11]认为:当频率变化 7 个数量级时(如 $10^4 \sim 10^{-3} \text{Hz}$),电极行为既有多孔电极特性又有非多孔电极特性;文献[12]认为:不同频率下,对频率响应的孔的数量也不一样,电极中极微小的孔只对低频率进行响应,而在高频时,只有体积较大的孔对高频进行响应,而体积较小的微孔对高频阻抗无贡献;文献[14]认为:孔的形状及粗糙度,孔率等均会影响电极的阻抗行为。填充密度不同的电极,内部孔隙率也不一样,填充密度较小的电极,内部孔隙率较大,这势必会影响到电极的阻抗。

各电极的交流阻抗复平面图如图 4 所示。从图 4 中可以看出: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的阻抗谱由高频区衰减的半圆和低频区的斜线组成,其中高频区的半圆代表 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极电化学反应过程的电荷转移电

阻,低频区的斜线代表扩散过程的线性 Warburg 区。一般认为,斜率越大,扩散速度越慢,而斜率越小,扩散速度越快^[15]。所有扩散阻抗的倾斜角均大于 45° ,可能是由于低频下测量的时间较长,多孔电极溶液相中反应物种出现耗尽状态^[11]。对于电极 A、B、C、D,随着固液空间分布比的不断下降,电荷转移电阻增加,使电化学反应时的阻力增大,电化学反应极化增大,这与充放电所得出的结论一致。而 Warburg 区的斜率不断减小,扩散速度越来越快,主要由于:活性物质填充密度越小,孔隙率越大,供质子扩散的通道就越多,增加了质子扩散的自由度,而且较多的电解液增加了固液接触面积,有利于质子扩散,降低电流密度,减少浓差极化。电极 A Warburg 区的斜率明显增大,说明电极 A 中质子扩散受到较大的阻力,这是由于电极 A 中活性物质颗粒之间排列得非常紧密,使得电极孔隙率急骤下降,增长了固相质子扩散的路程^[7],而且,当填充密度增大到一定程度时,溶液相中的传质与欧姆降已经不容忽视^[7],尤其在高倍率充放电时,液相扩散引起的阻抗越来越重要^[16]。由此推测:电极 A Warburg 区的斜率不仅代表固相质子扩散的速度,很可能是由于液相扩散的叠加使电极 A Warburg 区的斜率明显大于其它电极的斜率。

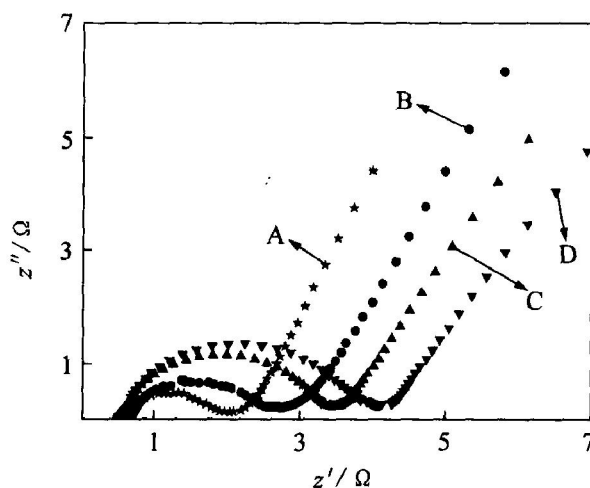


图 4 不同厚度的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的 Nyquist 图

Fig. 4 Nyquist plots of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes with different thicknesses

2.5 循环伏安分析

用循环伏安法研究了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极过程的关键在于扫描速度的选择,扫描速度过快, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的氧化过程与析氧过程不易分开;扫描速度过慢,一方面,使测试时间延长,体系本身可能发生变化^[17],另一方面,当扫描速度低于 0.01 mV/s

时,析氧副反应对氧化电流的贡献大幅增加^[3],不利于反应的进行。本实验的扫描速度为 0.5 mV/s。各电极的循环伏安曲线如图 5 所示。

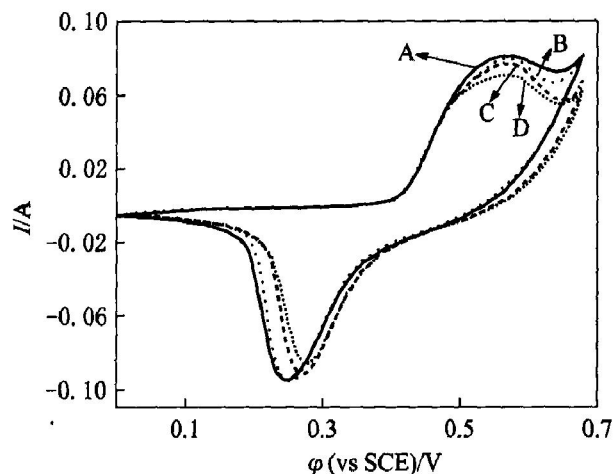


图 5 不同厚度的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammograms of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes with different thicknesses

从图 5 中可以看出:对于电极 A、B、C、D,随着电极填充密度的不断减小,固液空间分布比下降,氧化峰电流逐渐降低,这是由于参与电极反应的活性物质的数量减少的缘故,这与充放电所得出的结论一致。

3 结论

1) 在单位面积活性物质载量一定的条件下,较厚的电极,活性物质颗粒之间的间隙较多。

2) 随着固液空间比的不断下降,Warburg 扩散区的扩散速度加快,但是,电极的充电效率降低,放电容量减少,活性物质利用率减小,电荷转移电阻增大。

3) 填充密度增大到一定程度时,溶液相中的传质与欧姆降已经不容忽视。

所以,电极极板在设计时要考虑多重因素对电极放电行为的影响,在液相传质对质子扩散不起控制作用的范围内,尽可能增大填充密度,减小固液空间分布比,使活性物质有效地发挥作用。

REFERENCES

- [1] Davolio G, Soragni E. Discharge behaviour of plane nickel hydroxide electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 1983, 28 (3): 335 - 339.
- [2] Briggs G W D, Snodin P R. Ageing and the diffusion process at the nickel hydroxide electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 1982, 27(5): 565 - 572.
- [3] Ta K P, Newman J. Mass transfer and kinetic phenomena at the nickel hydroxide electrode [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(11): 3860 - 3874.
- [4] 原鲜霞, 王荫东, 詹 锋. 氢氧化镍电极制作工艺的正交实验 [J]. *电源技术*, 2001, 25(2): 81 - 83.
YUAN Xiannxia, WANG Yinong, ZHAN Feng. Orthogonal test for the making technology of nickel electrode [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2001, 25(2): 81 - 83.
- [5] 蒋洪寿, 张 昊. 氢氧化镍电极制备工艺的研究 [J]. *电源技术*, 2000, 24(5): 267 - 270.
JIANG Hongshou, ZHANG Hao. Study on preparing technology for $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2000, 24(5): 267 - 270.
- [6] Krujt W S, Bergveld H J, Notten P H L. Electronic network modeling of rechargeable batteries: I. The nickel and cadmium electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(11): 3764 - 3773.
- [7] Mao Z, De Vidts P, White R E, et al. Theoretical analysis of the discharge performance of a NiOOH/H_2 cell [J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(1): 54 - 64.
- [8] 葛华才, 袁高清, 范祥清, 等. 影响 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 性能因素的研究 [J]. *电池*, 1999, 29(4): 150 - 153.
GE Huacai, YUAN Gaoqing, FAN Xiangqing, et al. Study on main factors affecting the performance of nickel hydroxide [J]. *Battery Bimonthly*, 1999, 29(4): 150 - 153.
- [9] 程风云, 唐致远, 郭鹤桐. 球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒径分布对电化学活性的影响 [J]. *天津大学学报*, 2000, 33(1): 56 - 58.
CHENG Fengyun, TANG Zhiyuan, GUO Hetong. Effect of various particle size nickel hydroxide on electrochemical activity [J]. *Journal of Tianjin University*, 2000, 33(1): 56 - 58.
- [10] Hampson N A, Karunathilaka S A G R, Leek R. The impedance of electrical storage cells [J]. *J Appl Electrochem*, 1980, 10(1): 3 - 11.
- [11] Haak R, Ogden C, Tench D, et al. Degradation in nickel-cadmium cells studied by impedance measurements [J]. *J Power Sources*, 1984, 12(3/4): 289 - 303.
- [12] Armstrong R D, Charles E A. Some aspects of the A. C. impedance behaviour of nickel hydroxide and nickel/cobalt hydroxide electrodes in alkaline solution [J]. *J Power Sources*, 1989, 27(1): 15 - 27.
- [13] 袁安保, 成少安, 张鉴清. 粉末多孔电极电化学阻抗谱及其数学模型 [J]. *物理化学学报*, 1998, 14(9): 804 - 810.
YUAN Anbao, CHENG Sha'an, ZHANG Jianqing. Electrochemical impedance spectroscopy of porous nickel elec-

- trode and its mathematical model[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1998, 14(9): 804 - 810.
- [14] ZHANG Lu. AC impedance studies on sealed nickel metal hydride batteries over cycle life in analog and digital operations[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(21): 3333 - 3342.
- [15] 王先友, 阎 杰, 袁华堂, 等. 沉积钴镀层的粘接式氢氧化镍电极电化学性能研究[J]. *电化学*, 1999, 5(1): 86 - 93.
- WANG Xianyou, YAN Jie, YUAN Huatang, et al. Studies of electrochemical characteristics of pasted nickel hydroxide electrode with surface deposited cobalt[J]. *Electrochemistry*, 1999, 5(1): 86 - 93.
- [16] Zimmerman A H, Effa P K. Discharge dynamics of the nickel electrode[J]. *J Electrochem Soc*, 1984(4): 709 - 713.
- [17] 原鲜霞, 王荫东, 詹 锋. 钴的添加形式对氢氧化镍电极性能的影响[J]. *电化学*, 2000, 6(1): 65 - 71.
- YUAN Xianxia, WANG Yindong, ZHAN Feng. Effect of different species of cobalt additive on performance of nickel hydroxide electrode[J]. *Electrochemistry*, 2000, 6(1): 65 - 71.

(编辑 龙怀中)