

文章编号: 1004 - 0609(2003)06 - 1378 - 05

正极添加 CNTs 对 MH / Ni 电池高倍率性能的影响^①

吕 骥¹, 涂江平¹, 张文魁², 张 博², 吴建波¹

(1. 浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027; 2. 浙江工业大学 应用化学系, 杭州 310032)

摘 要: 对正极中添加多壁碳纳米管(CNTs)的 MH/ Ni 电池的高倍率放电性能进行了研究。结果表明: 正极中添加少量 CNTs 的 Ni/MH 电池具有优异的高倍率放电性能。利用正极中添加少量 CNTs 制成的标准 AA 型电池的内阻在 14 mΩ 左右; 在高倍率放电条件下电池有更高的放电平台, 3 C 放电中值电压在 1.167 V 左右, 5 C 放电中值电压在 1.108 V 左右; 电池循环容量保持率也高于正极中不加 CNTs 的电池。随着循环次数的增加, 正极中添加少量 CNTs 的电池内阻升高幅度较小。

关键词: MH/Ni 电池; 碳纳米管; 正极; 高倍率放电

中图分类号: TM 912.2

文献标识码: A

改善电池的高倍率放电性能是 MH/Ni 电池的发展方向之一。目前改进 MH/Ni 电池的高倍率放电性能的方法有采用多极耳集流体、端面焊和提高电极表面导电性等^[1]。关于改善负极高倍率性能的研究比较多^[2-6], 可以通过多元合金化以及表面处理来改善负极活性物质的导电性能, 改变负极活性物质的晶格结构, 增加点缺陷的密度, 以利于 H⁺ 的扩散。而要使电池有优越的大电流放电性能, 正极片也必须作相应的改进。由于在电池制造时负极是按一定的容量过量比设计的, 所以正极的性能直接影响电池的容量和循环容量的保持, 而且在大电流充放电情况下, 电极活性物质更易从极片上脱落, 从而导致循环容量衰减较快。一般通过在正极材料中加入适当的添加剂来改善正极的高倍率性能^[7]。多壁碳纳米管(CNTs)是由稳定的 C—C 共价键构成的一维碳纳米材料, 具有优异的导电、导热性能和力学性能^[8, 9]。多壁纳米碳管的平均弯曲强度高可达 14.2 GPa^[10]; 拉伸强度是钢的 100 倍, 密度仅为钢的 1/6; 导热性与金刚石相仿而导电率可高于铜^[11]。此外, CNTs 在 KOH, NaOH 和 LiOH 等强碱性电解质中也有很好的化学稳定性, 在电流作用下不与电解质和镍正极的其他活性物质发生化学反应。相对常规 MH/Ni 电池正极添加剂如乙炔黑, 导电石墨等, CNTs 具有更突出的优点, 是 Ni/MH 电池的 Ni(OH)₂ 正极的理想添加剂。本文作者通过物理添加 CNTs 的方式对 MH/Ni 电池正极进

行改性, 以改善电池的高倍率放电性能。

1 实验

1.1 多壁碳纳米管(CNTs)的制备

多壁碳纳米管(CNTs)用钴催化剂裂解化学气相沉积 C₂H₂ 制得, 制备方法见文献[12]。本实验制备的 CNTs 提纯后纯度达 95% 以上, 碳管直径约为 20 nm, 长度约为 200~1 000 nm, 长径比约为 10~50。纳米碳管经 10 h 的球磨处理以改善在正极中的分散性能。球磨处理后纳米碳管变短, 其 TEM 照片如图 1 所示。

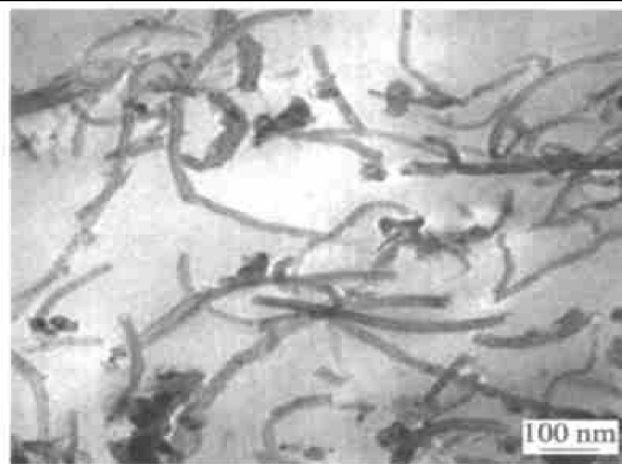


图 1 CNTs 的 TEM 照片
Fig. 1 TEM image of CNTs

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA302420); 国家重点基础研究发展规划资助项目(G20000264-06)

收稿日期: 2003-01-22; 修订日期: 2003-05-12 作者简介: 吕 骥(1975-), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 涂江平, 教授, 博士; 电话/传真: 0571-87952573; E-mail: tujp@cmsce.zju.edu.cn

1.2 电池的制作及性能测试

将 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, CoO , Ni , Co 粉按一定比例混合后, 再按与 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 不同的质量比 (0%, 0.5%, 1.0%, 2.0%) 分别加入 CNTs, 研磨均匀后加入适量的粘结剂和去离子水, 搅拌均匀后, 把浆料刮入泡沫镍片中制成正极片。负极活性物质采用高倍率放电用 AB_5 型储氢合金粉 (负极容量过量 1.6 倍)。将制好的正负极片用隔膜纸隔开卷绕进钢壳中, 注入适量电解液, 封口后制成设计容量为 $1\ 200\ \text{mA}\cdot\text{h}$ 的标准 AA 型 MH/Ni 电池。

电池经化成、分选后按 $1\ \text{C}$ ($1\ 200\ \text{mA}$) 充电 $72\ \text{min}$ ($-\Delta V = 5\ \text{mV}$ 充电截止), 分别按 $1\ \text{C}$ ($1\ 200\ \text{mA}$), $3\ \text{C}$ ($3\ 600\ \text{mA}$), $5\ \text{C}$ ($6\ 000\ \text{mA}$) 放电, 进行循环性能测试。 $1\ \text{C}$, $3\ \text{C}$, $5\ \text{C}$ 放电截止电压分别为 $1.0\ \text{V}$, $0.9\ \text{V}$, $0.8\ \text{V}$ 。充放电时间间隔为 $10\ \text{min}$ 。每 30 个循环周次测试电池内阻变化, 内阻测试时电池为完全放电状态。循环充放电测试采用 BS-9365 二次电池性能检测装置, 内阻测试采用 BS-GF 电池内阻测试仪。

以电池放电至其容量一半时对应的电池电压作为放电电压平台的中值电压, 中值电压的数据在循环测试过程中仪器自动记录。

2 结果与讨论

2.1 高倍率放电循环稳定性

图 2 所示为正极添加不同 CNTs 含量的 MH/Ni 电池在不同倍率放电条件下的循环容量保持率。可以看出: 在 $1\ \text{C}$ 倍率放电条件下, 4 种成分的电池的循环稳定性都较好, 120 次循环后的容量保持率都在 95% 以上, 而正极添加 CNTs 的电池性能略好于不加 CNTs 的电池; 在 $3\ \text{C}$ 倍率放电条件下, 正极添加 CNTs 的电池循环稳定性明显优于不加 CNTs 的电池, 120 次循环后, 正极添加 0.5% CNTs 的电池循环容量保持率为 94%, 而不加 CNTs 的电池仅为 80%; 在 $5\ \text{C}$ 倍率放电条件下, 正极添加 CNTs 的电池有较好的循环稳定性, 120 次循环后循环容量保持率可达 88%, 而不加 CNTs 的电池只有 68%。可见在高倍率放电条件下, 正极加入少量 CNTs 的电池循环稳定性明显优于不加 CNTs 的电池。在高倍率放电条件下, 电池内压和温度升高较快, 正极的活性物质更易从基体上脱落而造成容量的衰减^[13]。由于 CNTs 单体的体积远小于乙炔黑、导电石墨等常规碳材料, 在以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为主要成分的正极中, CNTs 所构成的导

电网络可以提高基体的连续性, 同时由于 CNTs 高的比强度和比模量, 低的轴向热膨胀系数, 其构成的网络作为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极的支撑体还可以抑制 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极的膨胀和防止活性物质的脱落, 提高了 MH/Ni 电池在大电流放电条件下的循环稳定性和循环寿命。

电池在大电流充放电过程中温度会有一定的升高, 对电池性能明显有害, 而温度升高的程度和电池内阻的大小密切相关。较小的内阻对应于较高的充放电效率、较高的放电平台以及较小的能量损耗。表 1~3 为正极添加不同 CNTs 含量的 MH/Ni 电池在不同倍率放电条件下的内阻变化。可以看出, 在循环测试过程中, 正极添加 CNTs 的电池内阻升高幅度较小。随着放电电流的增大, 不加 CNTs 的电池内阻升高的速度明显高于正极添加

表 1 正极中不同 CNTs 含量的电池在 $1\ \text{C}$ 倍率放电条件下内阻变化

Table 1 Variation of internal resistance of batteries with different CNTs contents in positive electrodes at $1\ \text{C}$ -rate discharge ($\text{m}\Omega$)

$w(\text{CNTs})/\%$	30 cycles	60 cycles	90 cycles	120 cycles
0	15.5	16.9	18.7	21.8
0.5	13.6	14.3	15.8	17.5
1.0	14.5	15.3	16.7	19.0
2.0	14.7	15.5	17.0	19.5

表 2 正极中不同 CNTs 含量的电池在 $3\ \text{C}$ 倍率放电条件下循环过程中的内阻变化

Table 2 Variation of internal resistance of batteries with different CNTs contents in positive electrodes at $3\ \text{C}$ -rate discharge ($\text{m}\Omega$)

$w(\text{CNTs})/\%$	30 cycles	60 cycles	90 cycles	120 cycles
0	20.7	23.3	34.5	48.8
0.5	14.2	15.8	18.0	23.5
1.0	15.2	16.3	18.7	24.0
2.0	14.8	16.0	17.9	23.5

表 3 正极中不同 CNTs 含量的电池在 $5\ \text{C}$ 倍率放电条件下循环过程中的内阻变化

Table 3 Variation of internal resistance of batteries with different CNTs contents in positive electrodes at $5\ \text{C}$ -rate discharge ($\text{m}\Omega$)

$w(\text{CNTs})/\%$	30 cycles	60 cycles	90 cycles	120 cycles
0	22.8	33.7	50.3	78.4
0.5	14.5	16.7	18.5	28.3
1.0	16.5	18.0	20.9	30.7
2.0	15.1	18.4	18.9	29.6

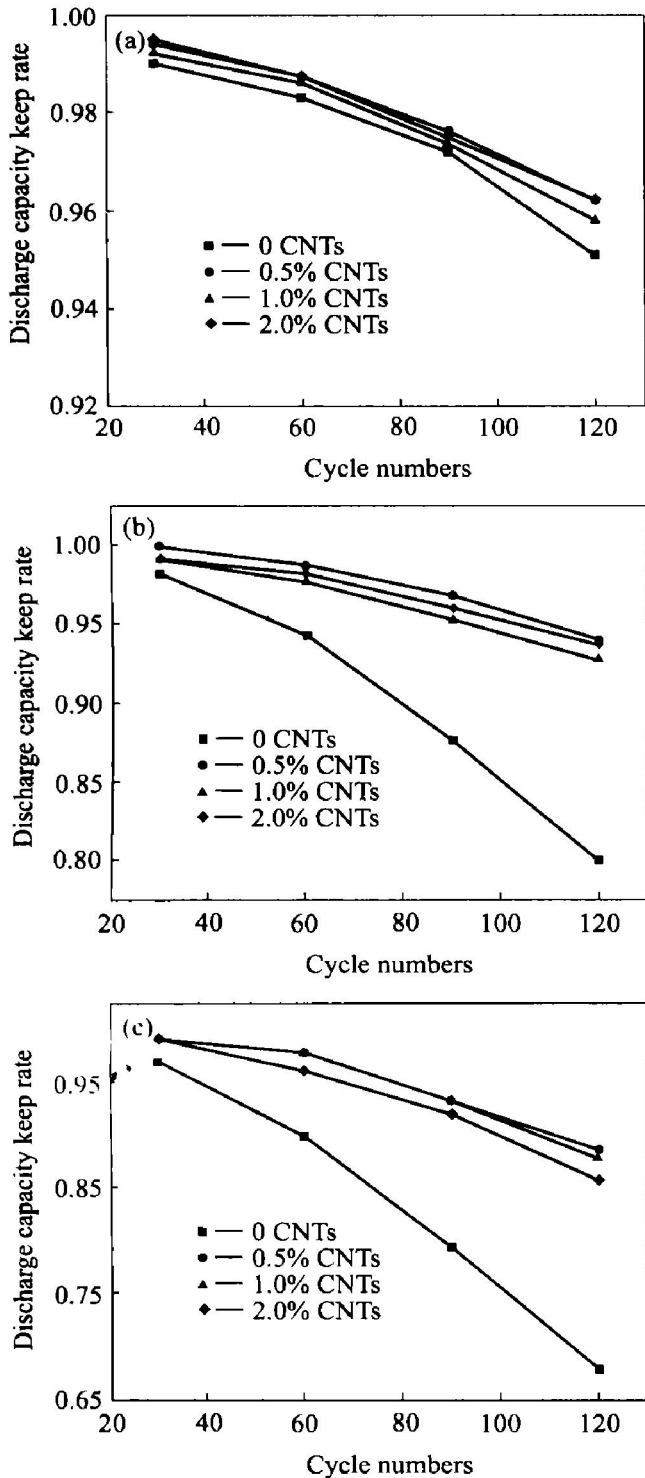


图2 正极中不同CNTs含量的电池在不同倍率放电条件下的循环稳定性

Fig. 2 Cycling stability of batteries with different CNTs contents in positive electrodes under different discharge conditions

- (a) -1 C-rate discharge;
- (b) -3 C-rate discharge;
- (c) -5 C-rate discharge

CNTs的电池。由于CNTs独特的纳米结构和优异的导电性，在极片中形成足够的电流集束微区，降低了电池内阻，提高了电池的充放电效率，抑制了电池因过充、过放引起的析氧、析氢反应，减缓了

电池负极被氧化的速度。从电池在循环过程中的内阻变化可以看出：正极中CNTs的加入改善了电池的性能，而且在更高倍率放电条件下这种改善更为明显。

2.2 高倍率性能

电池的高倍率性能是在高倍率放电条件下，放电完全程度的一种性能指标。高倍率性能 C_H 表示为

$$C_H = C_{nC} / (C_{nC} + C_{0.2C}) \times 100\%$$

式中 C_{nC} 为 0.2 C 电流充电 6.5 h，静置 10 min，以 nC 电流放电到截止电压 1.0 V 的放电容量；再将电池静置 20 min 后，以 0.2 C 电流放电到截止电压 1.0 V，记录此时放电容量为 $C_{0.2C}$ 。

图3所示为正极中添加不同CNTs含量的MH/Ni电池的高倍率性能曲线。可以看出，正极中添加CNTs的电池，其高倍率性能明显优于不加CNTs的电池，说明CNTs的加入可以使电池在大电流放电条件下放电更充分。

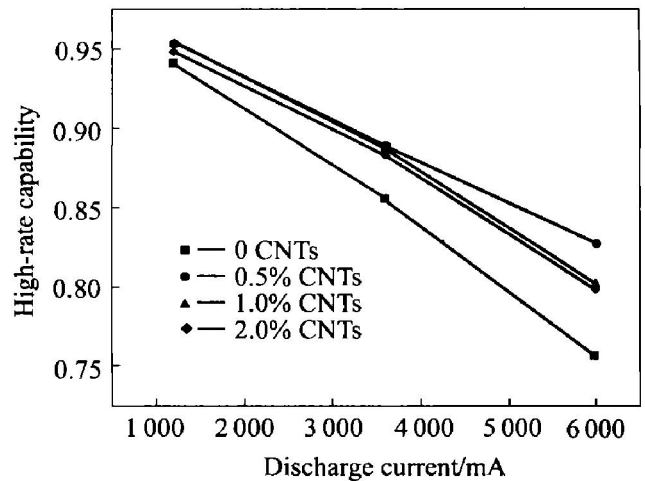


图3 正极中不同CNTs含量的电池高倍率性能

Fig. 3 High-rate capability of batteries with different CNTs contents in positive electrodes

2.3 放电平台

图4所示为MH/Ni电池在不同倍率放电条件下的放电中值电压曲线。图5所示为MH/Ni电池在3C, 5C倍率放电条件下的放电电压曲线。由于正极中添加CNTs的3种电池的放电曲线相似，所以只比较添加0.5% CNTs和加CNTs的电池的放电曲线。从图5可以看出：正极中添加CNTs的电池有较高的放电平台，而且在更高倍率条件下放

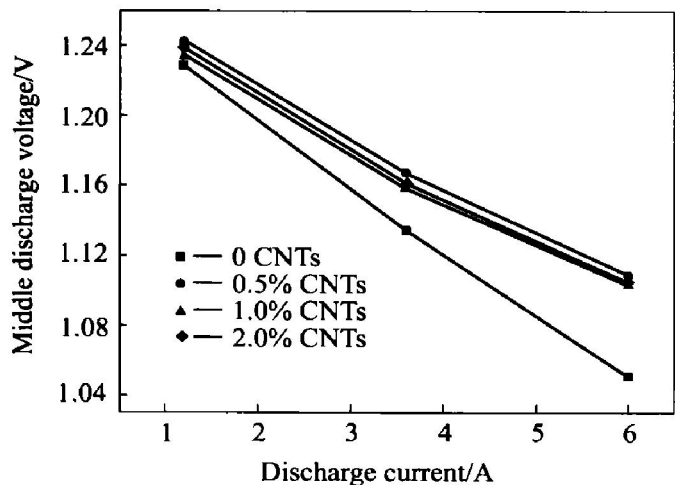


图 4 正极中不同 CNTs 含量的
电池放电中值电压曲线

Fig. 4 Curves of discharge middle voltage of
batteries with different CNTs contents
in positive electrodes

电, 正极中添加 CNTs 的电池的优越性越明显。

Zimmerman 等^[14]对镍电极的放电动力学研究表明: 在一般倍率放电条件下, 镍电极放电动力学受固态质子扩散控制; 随着放电的进行, 电极活性物质的导电率不断降低, 直至出现质子扩散阻抗与电荷转移电阻混合控制的情况; 进一步放电, 活性物质与导电基体以及电解液之间的表面欧姆电阻成为镍电极放电的控制因素。本实验结果和这一理论是比较一致的。在高倍率放电条件下, 镍电极放电的控制因素很快就由固态质子扩散控制转化为活性物质的表面欧姆电阻控制。因而化学性质稳定, 导电性不会随着放电进程减弱的导电剂会对电池的高倍率放电性能起到重要的改进作用。而具有优异导电性和纳米微结构 CNTs 的加入, 正可以在活性物质的表面形成大量集流体, 减小表面欧姆电阻, 提高放电电位。

实验表明: 正极中不添加 CNTs 的 Ni/MH 电池在 1 C 电流放电条件下, 同正极加入 0.5% CNTs 的电池相比, 具有相似的放电平台、中值电压和循环稳定性, 只是内阻略高 1~2 mΩ。可以推断, 在较小电流 (< 1 C 倍率) 放电条件下, 正极中 CNTs 的加入对电池的性能改善并不明显。而在大电流 (> 3 C 倍率) 放电条件下, 正极中加入 0.5% CNTs 的电池显示出明显优越的放电平台, 即较高的中值电压、较高的放电容量和较好的循环容量保持率。正极中加入 1% CNTs 的电池和加入 2% CNTs 的电池相比于只加入 0.5% CNTs 的电池, 其性能并无进一步改善, 表明少量的 CNTs 在极片中已充分

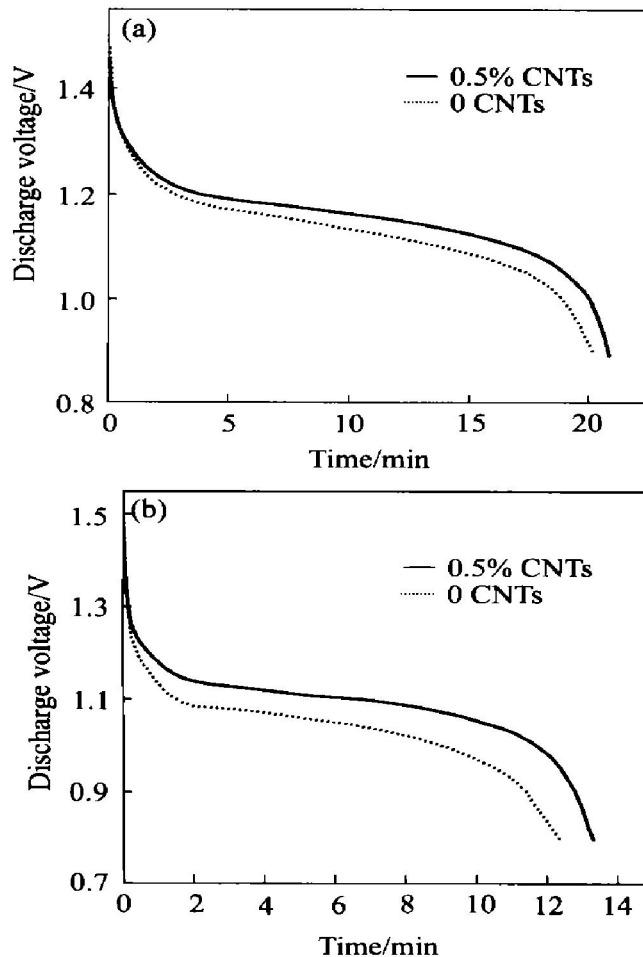


图 5 正极中不同 CNTs 含量的电池在
不同倍率放电条件下放电电压曲线

Fig. 5 Curves of discharge voltage of
batteries with different CNTs contents
in positive electrodes under
different rate discharge conditions
(a) -3 C-rate discharge; (b) -5 C-rate discharge

弥散, 由于其独特的纳米结构和优异的导电性, 从而达到上述的大电流放电改性的目的。

3 结论

1) MH / Ni 电池正极中添加少量多壁碳纳米管 (CNTs) 可以明显改善电池在高倍率条件下的放电性能, 使电池具有更好的循环稳定性, 更高的放电平台和更小的内阻。

2) 加入过多的 CNTs 无助于电池性能的进一步改善。

REFERENCES

- [1] 于成洲, 赖为华. 镍氢电池的现状和发展方向[J]. 电池, 2001, 31(2): 58-61.

- YU Cheng-zhou, LAI Wei-hua. Current situation and development direction of MH/Ni battery[J]. Battery Bi-monthly, 2001, 31(2): 58 - 61.
- [2] Wang L B, Yuan H T, Wang Y J, et al. Effect of Zn on the hydrogen storage characteristics of multicomponent AB₅-type alloys[J]. J Alloys Compounds, 2001, 319(1-2): 242 - 246.
- [3] Ye H, Huang Y X, Chen J X, et al. M_mNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}B_{0.3} hydrogen storage alloys for high power nickel/metal hydride batteries [J]. J Power Sources, 2002, 103(2): 293 - 299.
- [4] Chang J K, Shong D S, Tsai W T. Effects of Co, Mn contents on the electrochemical characteristics of the LaNi_{3.8}(Co+Mn)_{0.96}Al_{0.24} electrodes in potassium hydroxide electrolyte[J]. J Power Sources, 2002, 103(2): 280 - 285.
- [5] Chen J, Dou S X, Liu K. Effect of partial substitution of La with Ce, Pr and Nd on the properties of LaNi₅ based alloy electrodes[J]. J Power Sources, 1996, 63(2): 267 - 270.
- [6] Chen W X, Xu Z D, Tu J P. Electrochemical investigations of activation and degradation of hydrogen storage alloy electrodes in sealed Ni/MH battery[J]. Inter J Hydrogen Energy, 2002, 27(4): 439 - 444.
- [7] 刘 煦. 提高MH/Ni 电池大电流冲放电性能[J]. 电池, 2002, 32(2): 88 - 89.
LIU Xu. Charge and discharge performance improvement of MH/Ni battery at greater current [J]. Battery Bi-monthly, 2002, 32(2): 88 - 89.
- [8] Wong E W, Sheehan P E, Charles M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotubes [J]. Science, 1997, 277(26): 1971 - 1975.
- [9] 陈卫祥, 陈文录, 徐铸德, 等. 碳纳米管的特性及其高性能的复合材料[J]. 复合材料学报, 2001, 18(4): 1 - 5.
CHEN Wei-xiang, CHEN Wen-lu, XU Zhu-de, et al. Characteristics of carbon nanotubes and high quality composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(4): 1 - 5.
- [10] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. Nature, 1996, 381: 678 - 680.
- [11] Solvétat J P, Bonard J M, Thomson N H, et al. Mechanical properties of carbon nanotubes[J]. Appl Phys A, 1999, 69(3): 255 - 260.
- [12] 王浪云, 涂江平, 杨有志, 等. 多壁纳米碳管/Cu 基复合材料的摩擦磨损特性[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 67 - 371.
WANG Lang-yun, TU Jiang-ping, YANG You-zhi, et al. Friction and wear behavior of multi-walled carbon nanotube/Cu matrix composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 67 - 371.
- [13] 阎 杰, 周 震, 李宇轩, 等. 在冲放电循环过程中 Ni/MH 电池正负极的结构和性能变化[J]. 无机化学学报, 1998, 14(1): 74 - 78.
YAN Jie, ZHOU Zhen, LI Yu-xuan, et al. Structure and property changes of positive and negative electrode in Ni/MH batteries during charge / discharge cycles[J]. J Inorganic Chemistry, 1998, 14(1): 74 - 78.
- [14] Zimmerman A H, Effenberger P K. Discharge kinetics of the nickel electrode[J]. J Electrochemical Soc, 1984, 131: 709 - 713.

Effects of addition of carbon nanotubes in positive electrode on properties of MH/Ni batteries under high-rate discharge conditions

LI Ji¹, TU Jiang-ping¹, ZHANG Wen-kui², ZHANG Bo², WU Jiabo¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Department of Applied Chemistry, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes (CNTs) were added into the positive electrodes of sealed MH/Ni rechargeable batteries. The results show that the addition of CNTs in the positive electrode modifies the batteries performance under high-rate discharge conditions. The internal resistance of the AA-type batteries fabricated in this way is about 14 mΩ. Under high-rate discharge conditions, the batteries reveal higher discharge voltage. The value of middle discharge voltage is about 1.167 V at 3 C-rate discharge, and is about 1.108 V at 5 C-rate discharge. During the cycling tests under high-rate discharge conditions, the batteries with CNTs added in the positive electrodes present much better cycling stability than the batteries without CNTs in the positive electrodes. The increase in internal resistance of the batteries with CNTs is lower than that of the batteries without CNTs during charge/discharge cycles.

Key words: MH/Ni batteries; carbon nanotubes; positive electrode; high-rate discharge

(编辑 陈爱华)