

[文章编号] 1004-0609(2000)03-0433-04

镀镍石墨粉的电化学性质^①

尹周澜, 郭淑玲, 郭华军

(中南工业大学 化学与化工学院, 长沙 410083)

[摘 要] 利用化学镀方法在石墨粉表面镀覆了一层均匀、完整的金属镍, 研究了镀镍石墨粉电极及镀镍石墨粉作为 MH/Ni 电池镍电极导电剂时的电化学性质。实验表明, 石墨粉表面镀覆金属镍可增加其电化学活性; 用镀镍石墨粉作为电极导电剂时, 可以改善镍电极的导电性能, 降低电池内阻, 提高正极活性物质的利用率, 且电池的循环稳定性好, 以 1C 倍率充放电循环 120 次不衰减。

[关键词] 化学镀镍; 石墨粉; 电化学性质; MH/Ni 电池

[中图分类号] TM 242

[文献标识码] A

近年来, MH/Ni 电池以其高容量、长寿命、无污染、可快速充放电、无记忆效应等优异性能而倍受人们关注并发展迅速。如何获得性能优良而又价格低廉的电池材料, 进一步提高 MH/Ni 电池性能, 是有关工作者的关注热点^[1~4]。镍电极的活性物质 Ni(OH)₂ 属 P 型半导体材料, 导电性能较差, 必需添加导电剂如金属镍粉、石墨粉来提高活性物质的利用率^[5], 因此制备出高性能的电极导电剂是提高电极性能的措施之一^[6~9]。在石墨粉上镀覆金属镍, 可使该复合粉末用作电极导电剂时既具有金属镍粉的良好导电性, 价格又与石墨粉相差不远, 从而达到降低电极制作成本、提高电极性能的目的。本工作利用化学镀方法在石墨粉表面镀覆了一层金属镍, 并研究了镀镍石墨粉的电化学性质及镀镍石墨粉作 MH/Ni 电池镍电极导电剂时的电化学性质。

1 实验方法

1.1 镀镍石墨粉的制备

实验中所用石墨粉为上海胶体化工厂生产的试剂石墨粉, 粒度小于 30 μm。采用如下施镀步骤在石墨粉上化学镀覆镍:

石墨粉 → 表面预处理 → 水洗 → 催化 → 水洗 → 解胶 → 水洗 → 化学镀 → 水洗 → 干燥 → 镀镍石墨粉

所得镀镍石墨粉经扫描电镜、金相显微镜及等离子发射光谱等检测, 表明形成了一均匀、完整的

镀层。

1.2 电化学性质测试

分别取 0.4 g 镀镍石墨粉、石墨粉在 1.0 MPa 压力下压成直径为 12.3 mm 的圆片作为研究电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。采用 HDV-7B 型恒电位仪、DCD-1 型函数发生器及 6000 系列 X-Y 记录仪进行电化学性质测试, 测试时扫描速度为 5 mV·s⁻¹, 扫描范围 ±1.0 V。以 5% NaCl 水溶液为电解液, 分别测定阴极极化曲线和阳极极化曲线。以 6 mol·L⁻¹ KOH 为电解液, 进行循环伏安实验。

1.3 电极制备与电池性能测试

电池正极采用由活性材料 Ni(OH)₂ 组成的镍正极, 分别加入配比为 8% 的镍粉、4% 的石墨粉、4% 的 1[#] 镀镍石墨粉(镍含量 17.03%) 和 4% 的 2[#] 镀镍石墨粉(镍含量 26.58%) 作为导电剂, 负极为贮氢合金电极, 制成挂片电池及 AAA 型电池。挂片电池经活化后, 以 125 mA/g 恒流充电 3 h 和 125 mA/g 恒流放电至 1.0 V 截止, 检测其充放电性能。AAA 型电池经活化后进行电阻测量并按 600 mA 充电 1 h, 以相同电流放电至 1.0 V 的充放电制度进行循环性能实验, 连续充放 120 次, 实验温度为(25 ± 5) °C。

2 实验结果与讨论

2.1 镀镍石墨粉电极的极化曲线

镀镍石墨粉的阳极极化曲线如图 1 所示。图 1

① [收稿日期] 1999-07-13; [修订日期] 1999-11-03

[作者简介] 尹周澜(1965-), 女, 博士, 教授。

不存在纯金属镍在钝化区电流急剧下降的现象^[10],说明纯镍和化学镀镍层的钝化过程不同。纯镍在发生阳极极化时易生成导电率小的氧化镍而形成钝化膜,而化学镀镍溶液中由次亚磷酸盐作还原剂得到 Ni-P 合金,其表面生成的磷化物导电性能较好,同时由于镍选择性溶解后残留的磷化物对腐蚀反应的阻挡作用,具有良好的耐蚀性,因此在 Ni-P 合金的阳极极化曲线上看不到纯镍那样的电流急剧下降的钝态。从极化曲线上看,镀镍石墨粉电极比石墨粉电极的电流密度值要大一些,由此可知镀镍石墨粉比石墨粉的导电性要好。镀镍石墨粉的镀层越厚,电流密度越大,镀层活性越高。

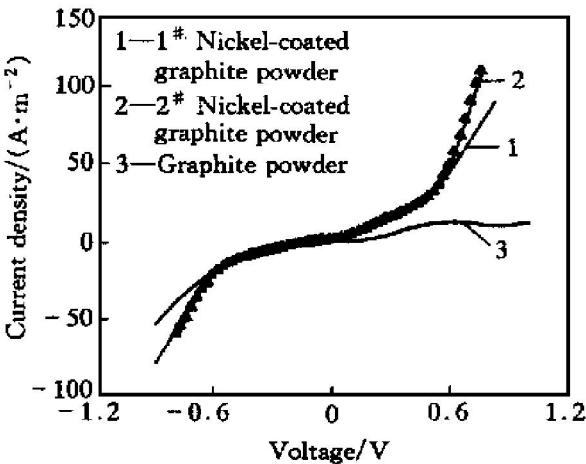


图 1 石墨粉及镀镍石墨粉电极的极化曲线
Fig. 1 Polarization curves of nickel-coated graphite powder and graphite powder

2.2 镀镍石墨粉电极的循环伏安行为

Durke 等^[11]对纯镍粉电极的循环伏安行为进行了较详尽的研究,发现循环伏安曲线在 484 mV 处有明显的氧化峰,而在 284 mV 处有一明显的还原峰。将镀镍石墨粉制成电极,进行循环伏安实验,结果见图 2。从图 2 可以看出镀镍石墨粉循环伏安曲线峰的位置与纯镍粉相同,但氧化峰和还原峰形状大小与纯镍粉不同。镀镍石墨粉电极峰电流较大,表明镀覆层中金属镍的比表面积较大、活性较高。

2.3 镀镍石墨粉作导电剂的电池内阻

电池内阻可分为欧姆内阻和非欧姆内阻^[12],前者服从欧姆定律,后者不服从欧姆定律。电极中加入导电剂后,可降低固相电阻,增加活性中心,减少电化学极化,所以对这两种内阻都有影响。

表 1 为电极中添加不同导电剂对电池内阻的影响。从表 1 可以看出,电极不添加导电剂时,电池内阻最大。由于镍粉的电导率比石墨粉大两个数量

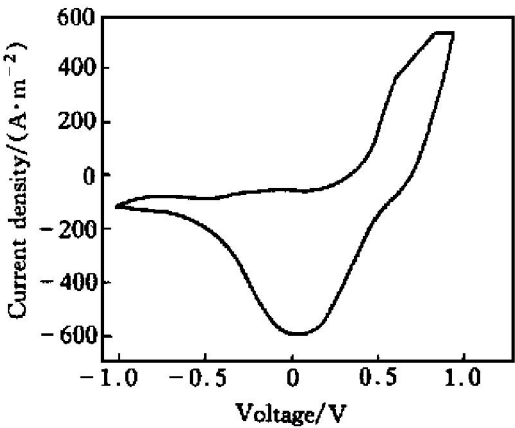


图 2 镀镍石墨粉电极的循环伏安曲线
Fig. 2 Cyclic voltammetry curves of nickel-coated graphite powder

级,故镍粉作导电剂的电池内阻要比石墨粉作导电剂的电池内阻小。但石墨粉经过化学镀覆镍后,导电性比纯石墨粉提高,化学镀镍层越厚,导电性越好,电池内阻也就越低。

表 1 添加不同导电剂时的电池内阻

Table 1 Resistance of batteries with different conductive agents

Conductive agent	Resistance/mΩ
Pure nickel powder	18.59
1# nickel-coated graphite powder	19.79
2# nickel coated graphite powder	19.22
Graphite powder	19.84
No conductive agent	20.13

2.4 镀镍石墨粉作导电剂对镍电极充放电性能的影响

镍正极在放电过程中产生的 Ni(OH)₂ 易逐渐沉积在电极表面,降低电极导电性并阻滞电极反应的进一步进行。若加入导电剂,这一现象可以得到改善。石墨粉上的金属镍镀层可增大导电性,具有活性物质之间微电流集流体的作用,改善活性物质 Ni(OH)₂ 之间及电流集流体与活性物质之间的接触,增强电极的导电性能从而改善电极的充放电速率特性。

表 2 列出了添加不同导电剂时镍电极的放电容量。由表 2 可以看出,添加了导电剂后镍电极的比容量增大,其中镍粉做导电剂时比容量最高,其次是镀镍石墨粉。

2.5 电池的循环性能

图 3 和图 4 分别为不同材料作镍电极导电剂时电池的循环结果及电池以 1C 倍率放电时的中点电

表 2 添加不同导电剂时镍电极的放电比容量

Table 2 Specific capacity of nickel electrode with different conductive agents

Conductive agents	Amount of conductive agent/g	Specific capacity / (mA·h·g ⁻¹)
Nickel powder	0.8	216.4
Nickel coated graphite powder	0.4	214.1
Graphite powder	0.4	210.2
No conductive agent		207.7

提高电极的化成性能, 同时用它做成的电池有较长循环寿命, 经过 120 次循环, 容量没有衰减, 循环性能比较好。

图 4 表明, 以镀镍石墨作为导电剂, 其导电性比纯石墨作导电剂时好, 放电中点电压高出 5~ 10 mV, 非常接近以金属镍粉作为导电剂时的结果。

3 结论

- 1) 石墨粉上镀覆金属镍后, 比表面积增大, 电化学活性增加。
- 2) 镀镍石墨粉作为 MH/Ni 电池中镍正极的导电剂时, 可降低电池内阻, 提高正极活性物质的利用率从而提高电池的放电容量, 并具有很好的循环稳定性和较高的放电中点电压。
- 3) 从价格性能比考虑, 在镍电极中加入适量的镀镍石墨粉作导电剂是改善二次电池充放电性能的措施之一。

[REFERENCES]

[1] WANG Zhir xing(王志兴), LI Xir hai(李新海), CHEN Qir yuan(陈启元), et al. LaNi_xSn_y 金属氢化物电极的制备及性能 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(4): 45- 48.

[2] WANG Xiar you, ZHANG Yun shi, YAN Jie, et al. Effect of electroless plating cobalt upon characteristics of nickel hydroxide electrode for rechargeable alkaline batteries [J]. Trans Nonferrous Met Soc of China, 1998, 8 (4): 666- 672.

[3] XIE Zhong wei(谢中伟). 表面覆铜储氢合金电极的电催化活性 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(2): 56- 59.

[4] ZHANG Wei kui, YANG Xiao guang, LEI Yong quan, et al. Crystal structure and phase abundance of Zr-Mn-Ni laves phase hydrogen storage alloys [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(1): 52- 57.

[5] Watanabe K and Kikuoka T. Physical and electrochemical characteristic of nickel hydroxide [J]. J Appl Electrochem, 1995, 25(2): 219- 226.

[6] Armstrong R D. Nickel/ metal hydride batteries using microencapsulated hydrogen storage alloy [J]. J Powder Source, 1989, 24(3): 89- 93.

[7] Naito K, Matsunam T and Okuno K. Electrochemical characteristics of hydrogen storage alloys modified by electroless nickel coatings [J]. J Applied Electrochem, 1994, 24(8): 808- 813.

[8] ZHU Song ran(朱松然) and QIU Lin(丘霖). 导电

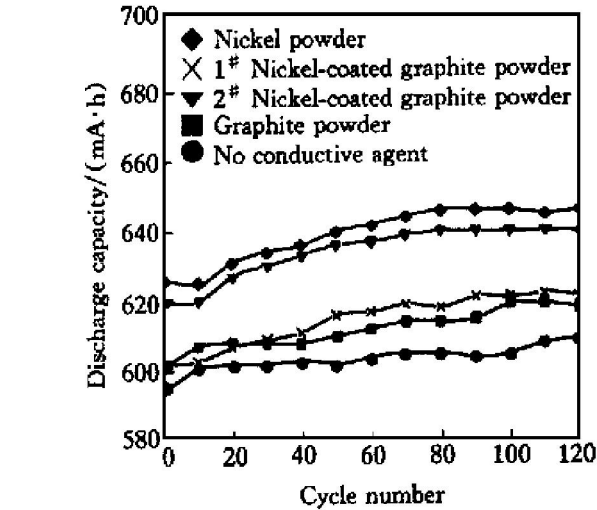


图 3 添加不同导电剂时电池放电容量与循环次数的关系

Fig. 3 Discharge capacity vs cycle number for batteries with different conductive agents

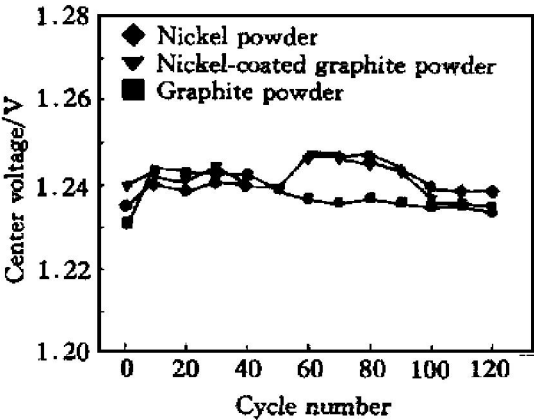


图 4 添加不同导电剂时中点电压与循环次数的关系

Fig. 4 Center voltage vs cycle number for batteries with different conductive agents

压与充放电循环次数的关系。比较前 120 次循环过程中放电容量的变化可知, 各电池的放电容量随着循环次数的增加而升高并渐趋平稳。导电剂的加入使得正极活性物质的利用率提高, 从而电池的放电容量有所增加, 其中镀镍石墨粉作导电剂时的放电容量比纯石墨粉的高, 而且镀层含镍量越高, 增加的幅度越大。镀镍石墨粉可以提高初期放电容量,

- 成分和添加剂对塑料粘结镍电极行为的影响 [J]. Battery Bimonthly(电池), 1997, 27(1): 13– 16.
- [9] YAN Jie(阎 杰) and ZHOU Zhen(周 震). Ni(OH)₂ 电极中掺杂镍粉的电化学行为 [J]. Battery Bimonthly(电池), 1998, 28(4): 155– 157.
- [10] Duncan R N. Corrosion resistance of high-phosphorus electroless nickel coatings [J]. Plating and Surface Finishing, 1986, 73(7): 52– 58.
- [11] Burke L D and Twomey T A M. Voltammetric behavior of nickel in base with particular reference to thick oxide growth [J]. J Electroanal Chem, 1984, 162: 101 – 119.
- [12] CHEN Qi-yuan(陈启元), WANG Zhi-xing(王志兴), LI Xin-hai(李新海), et al. 储氢合金 La(NiSnCo)_{5.12} 微包覆镍的研究. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(3): 477– 481.

Electrochemical characteristics of nickel-coated graphite powder

YIN Zhou-lan, GUO Shu-ling, GUO Hua-jun

(*School of Chemistry and Chemical Engineering,*

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The electrochemical characteristics of nickel electroless plating graphite powder was investigated. Experiments showed that the electrochemical activity of the powder coated with nickel is increased, the resistance of the battery is reduced, the utilization factor of the active materials in the positive electrode is increased and electrochemical cycle performance is improved when the nickel-coated powder is used as the conductive agent of the positive electrode of MH/Ni batteries.

[Key words] electroless plating nickel; graphite powder; MH/Ni battery

(编辑 吴家泉)