

# 负极表面镀锌对氢镍电池性能的影响

张侠<sup>1</sup>, 夏同驰<sup>2</sup>, 董会超<sup>2</sup>

(1. 北京工业大学 实验学院, 北京 101101;

2. 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

**摘要:**采用电镀锌的方法对贮氢合金电极进行了表面处理. 利用扫描电镜(SEM)、循环伏安、电化学阻抗等方法研究了镀锌层对贮氢合金电极表面形貌和电化学性能的影响,通过恒流充放电实验研究了其对氢镍电池充放电性能的影响. 实验结果表明,贮氢合金表面镀锌后,加快了电极表面电子转移步骤的速度,降低了接触电阻,从而减小了电极的极化,使得电池充电电压降低,1 C 放电容量提高了15.3%,放电平台电压提高了22 mV,明显改善了电池的充放电性能.

**关键词:**电镀锌;贮氢合金电极;氢镍电池;充放电性能

中图分类号:TM912.9 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.016

## Effect of zinc electrodeposition on the surface of negative electrode on the properties of nickel-hydrogen battery

ZHANG Xia<sup>1</sup>, XIA Tong-chi<sup>2</sup>, DONG Hui-chao<sup>2</sup>

(1. Pilot College, Beijing University of Technology, Beijing 101101, China;

2. He'nan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Zinc electrodeposition was introduced on the surface of hydrogen absorbing alloy electrodes. The morphology and electrochemical properties of the electrodes were characterized by using scanning electronic microscope (SEM), cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge-discharge tests. The results showed that after zinc electrodeposition, the electron transfer rate on the surface of the electrodes was accelerated and the contact resistance decreased, thus resulting in a polarization reduction of the electrodes. Furthermore, after zinc electrodeposition, the charge voltage of the batteries decreased, the discharge capacity at 1 C rate increased by 15.3% and the discharge plateau voltage increased 22 mV, the charge-discharge property was improved obviously.

**Key words:** zinc electrodeposition; hydrogen absorbing alloy electrode; nickel-hydrogen battery; charge-discharge property

## 0 引言

贮氢合金作为氢镍电池的负极材料,是影响电

池性能的重要因素<sup>[1]</sup>. 大量研究表明,对贮氢合金进行表面处理是改善氢镍电池性能并拓宽其应用领域的有效手段之一<sup>[2-4]</sup>. 例如,通过化学镀或电镀

收稿日期:2013-11-28

基金项目:河南省工业攻关项目(102102210140)

作者简介:张侠(1961—),女,河南省信阳市人,北京工业大学副教授,主要研究方向为功能材料.

铜、镍、钴和钨等金属对贮氢合金粉末或电极进行表面包覆和修饰<sup>[3-4]</sup>,可以显著提高电极表面的催化活性,增强其导电能力,进而改善电极和电池的综合性能.由于锌电化学活性较高,物质来源丰富,价格低廉,因此有可能代替钴添加到贮氢合金中以改善其性能<sup>[5]</sup>.电镀锌工艺成熟、操作简单、成本低,易于工业化生产,因此具有很好的应用前景.目前采用锌对贮氢合金进行表面包覆和修饰以改善其性能的报道还较少见.本文拟采用在成型后的贮氢合金电极表面电镀包覆锌的表面处理方法,研究表面镀锌对贮氢合金电极和氢镍电池性能的影响.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

ZnCl<sub>2</sub>, KCl, 硼酸, KOH, LiOH, 镍粉均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司产;贮氢合金(MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Al<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.5</sub>, Mm表示Ce, La, Nd, Pr)粉,宁波申江科技股份有限公司产;PTFE乳液,工业级,天津津华化工有限公司产.

IM6ex 电化学工作站,德国 ZAHNER 公司产;LAND 电池性能测试仪,武汉市蓝电仪器有限公司产;JSM6490 扫描电子显微镜,日本电子公司产;D8 AdvanceX 射线衍射仪,德国布鲁克公司产.

### 1.2 贮氢合金电极的制备及表面处理

将贮氢合金粉与镍粉、PTFE 乳液按照一定的比例混合均匀,涂在泡沫镍基体上,干燥后压制成型,制成贮氢合金电极片.利用常规的钾盐镀锌工艺对贮氢合金电极表面进行电镀锌处理,镀锌液组成及工艺参数为:ZnCl<sub>2</sub> 50 ~ 100 g · L<sup>-1</sup>, KCl 150 ~ 250 g · L<sup>-1</sup>, 硼酸 20 ~ 30 g · L<sup>-1</sup>, 添加剂 15 ~ 25 g · L<sup>-1</sup>, pH = 4.5 ~ 6, 温度 10 ~ 30 °C, 电流密度

1 ~ 4 A · dm<sup>-2</sup>.采用扫描电子显微镜对电极的表面形态进行表征.

### 1.3 贮氢合金电极电化学性能测试

以贮氢合金电极为研究电极,大面积铂电极为辅助电极, Hg/HgO (6 mol/L KOH) 电极为参比电极,电解液为 6 mol/L KOH 水溶液,组成三电极体系.循环伏安测试条件:扫描速度 20 mV/s, 电位扫描范围 -0.2 ~ -1.2 V (vs. Hg/HgO). 电化学阻抗测试条件:频率范围 0.5 ~ 10<sup>5</sup> Hz, 交流振幅 5 mV, 研究电极为放电态 50% (DOD) 的贮氢合金电极.

### 1.4 电池的制备及充放电性能测试

以镀锌前后的贮氢合金电极为负极,烧结镍电极为正极,6 mol/L KOH + 0.1 mol/L LiOH 水溶液为电解液,制备容量约为 90 mAh 的扣式密封电池.以 0.2 C 恒电流充电 7.5 h, 0.2 C 放电至终止电压 1.0 V, 充放电循环 10 次活化后,分别测试电池的 0.2 C, 0.5 C 和 1 C 放电性能.

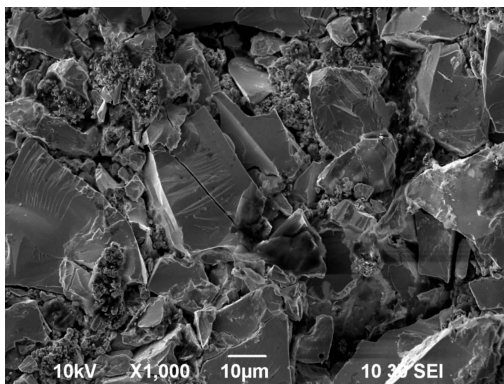
## 2 结果与讨论

### 2.1 镀锌层对贮氢合金电极表面形貌的影响

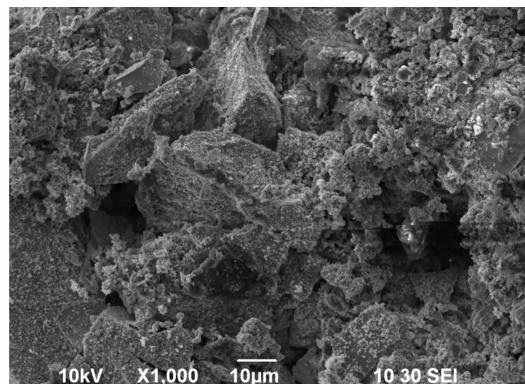
图 1 为镀锌前后贮氢合金电极的 SEM 图.由图 1 可见,在未镀锌的电极表面,贮氢合金颗粒比较光滑,棱角比较明显.镀锌后的电极表面明显沉积着一层近球形的很细小的锌颗粒,这层细小的颗粒未将贮氢合金表面完全覆盖,既可以增加电极表面的活性中心,改善电极的性能,又不影响氢在电极表面的氧化还原反应.

### 2.2 镀锌层对贮氢合金电极电化学性能的影响

图 2 为贮氢合金电极的循环伏安曲线.由图 2 可见,贮氢合金电极表面镀锌后,在循环伏安曲线的阳极分支上,氧化峰的峰面积和峰电流显著提高,



a) 未镀锌



b) 镀锌

图 1 贮氢合金电极的 SEM 图

表明电极表面镀锌层能够加快电极反应速度,降低极化,提高其电化学活性,有利于改善贮氢合金电极的大电流放电性能并提高其放电容量。

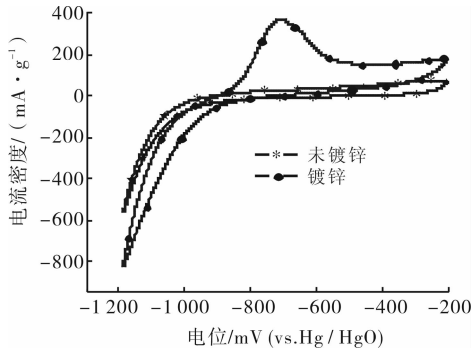


图2 贮氢合金电极循环伏安曲线

图3为贮氢合金电极的电化学阻抗图谱。由图3可知,它是由2个半圆及1条斜线所组成,其高频区半圆对应于合金粉之间以及合金粉与集流体之间的接触电阻,中频区半圆则对应于贮氢合金电极表面的电荷转移步骤的阻抗,低频区的斜线与氢在合金中的扩散即 Warburg 阻抗有关。电极的等效电路可由图4表示,其中  $R_s$  为溶液电阻,  $R_c$  和  $Q_1$  为接触电阻及与接触界面电容有关的常相位元件,  $R_{ct}$  和  $Q_2$  为电极表面电荷转移步骤的阻抗及与电极表面双电层电容有关的常相位元件,  $Z_w$  为与氢扩散有关的 Warburg 阻抗。

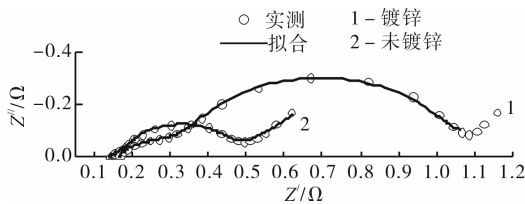


图3 贮氢合金电极电化学阻抗图谱

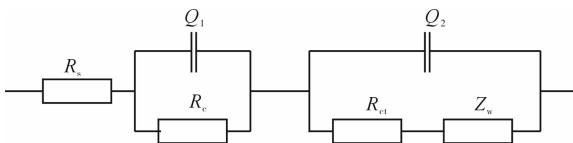


图4 贮氢合金电极电化学阻抗等效电路

由 IM6ex 电化学工作站随机软件根据图4等效电路拟合其阻抗参数可得:未镀锌的贮氢合金电极的接触电阻  $R_c = 0.236 \Omega$ , 电极表面电荷转移阻抗  $R_{ct} = 0.6612 \Omega$ ; 而镀锌后电极的  $R_c = 0.064 \Omega$ ,  $R_{ct} = 0.2682 \Omega$ 。由此可见,贮氢合金电极表面镀锌后,显著降低了合金颗粒之间及颗粒与集流体之间

的接触电阻,同时提高了电极表面的催化活性,减小了电极表面电荷转移步骤的反应阻抗,从而降低了电极的欧姆极化和电化学极化,这将有利于改善贮氢合金电极和电池的充放电性能。

### 2.3 负极表面镀锌对氢镍电池充放电性能的影响

图5为扣式氢镍电池0.2C充放电曲线。由图5可知,负极表面镀锌后,电池的充电电压下降,放电电压上升,放电时间延长,电池的充放电性能得到明显改善。

图6、图7分别为扣式氢镍电池0.5C、1C的放电曲线,表1为不同放电倍率下电池的放电容量和平台电压。由图5—图7和表1可见,采用镀锌负极片的电池放电性能都有所提高,而且随着放电电流的增大,镀锌对电池放电性能的改善更为明显:1C放电时,其放电平台电压提高了22mV,放电容量提高了15.3%,提高幅度明显大于0.2C放电时的情况(放电平台电压提高3mV,放电容量提高11.1%)。显然,这是由于在负极表面镀锌后,降低了负极的欧姆极化和电化学极化,提高了负极电化学活性,进而提高了电池的充放电性能,特别是有利于改善电池的大电流放电性能。

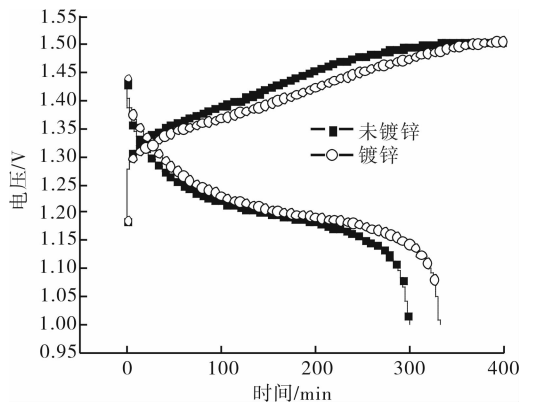


图5 氢镍电池0.2C充放电曲线

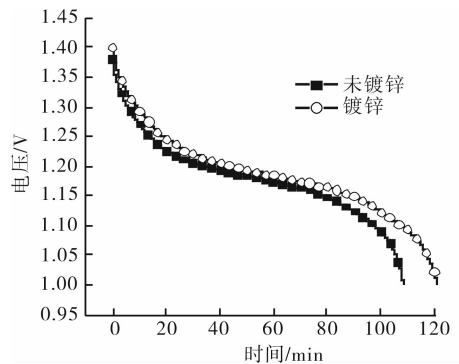


图6 氢镍电池0.5C放电曲线

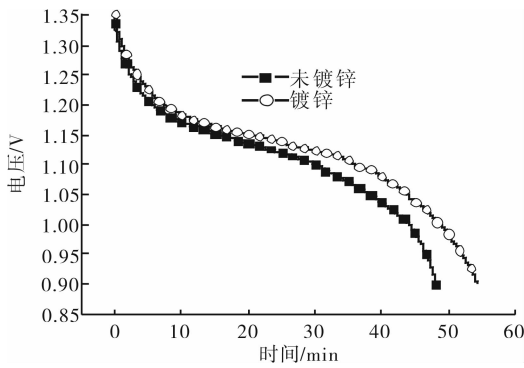


图7 氢镍电池1C放电曲线

表1 电池在不同放电倍率下的放电容量和平台电压

方法	0.2 C		0.5 C		1 C	
	C/mAh	U/V	C/mAh	U/V	C/mAh	U/V
未镀锌	90	1.198	81	1.180	72	1.116
镀锌	100	1.201	90	1.185	83	1.138

### 3 结论

在成型后的贮氢合金电极表面电镀锌可以明

显提高电极表面的催化活性,减小接触电阻,从而有效降低电极的极化,提高电极的电化学活性.这使得采用镀锌负极片的氢镍电池充放电性能得到改善,电池的充电平台电压降低,放电平台及放电容量提高,电池的大电流放电性能改善效果更为明显.

#### 参考文献:

- [1] 刘军,杨毅夫,邵惠霞,等.  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  单颗粒微电极电化学反应的研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(10):1962.
- [2] 李书存,赵敏寿,焦体峰. 硼的添加对  $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$  贮氢合金结构和电化学性能的影响[J]. 无机化学学报, 2013(10):2120.
- [3] Deng C, Shi P, Zhang S. Effect of surface modification on the electrochemical performances of  $\text{LaNi}_5$  hydrogen storage alloy in Ni/MH batteries [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 98:514.
- [4] 武红彬,吴东昌,梁工英. Ag 修饰对 Mg 基贮氢合金电化学性能的影响[J]. 贵金属, 2010(8):23.
- [5] 唐有根,彭胜峰,王勇,等. Zn 对  $\text{AB}_5$  型贮氢合金的影响[J]. 电池, 2006, 36(1):15.
- [5] 孟凡翠. 纸张表面施胶剂及其应用的研究[J]. 江苏造纸, 2009(1):30.
- [6] 曹华. 纸张涂布技术探讨[J]. 印刷技术, 2009(19):22.
- [7] 逢锦江. 淀粉及其衍生物在造纸工业中的应用[J]. 江苏造纸, 2009(2):35.
- [8] 王永利. 羟丙基氧化淀粉的制备及在造纸中的应用[J]. 甘肃科技, 2009, 25(17):65.
- [9] 杨飘. 乳状分散聚乙烯蜡的研制[J]. 造纸化学品, 2002(2):26.
- [10] YC/T 31—1996, 烟草及烟草制品试样的制备和水分测定烘箱法[S].
- [11] GB/T 23225—2008, 烟草及烟草制品总植物碱的测定光度法[S].
- [12] YC/T 159—2002, 烟草及烟草制品水溶性糖的测定连续流动法[S].
- [13] YC/T 161—2002, 烟草及烟草制品总氮的测定连续流动法[S].
- [14] 史铁军. 高分子流变学基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2009.
- [1] 王瑞新. 烟草化学[M]. 北京:中国农业出版社, 2003.
- [2] 徐晓. 木浆纤维加入量对造纸法再造烟叶物理指标的影响[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2009, 24(2):8.
- [3] 晋照普. 茶叶再造烟叶对卷烟烟气挥发性香气成分的影响[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2013, 28(1):38.
- [4] 河北海. 造纸原理与工程[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2012.

(上接第 66 页)

1) 随着流动时间的变长,体系波美度  $> 25^\circ\text{Bé}$  时涂布液 A 黏度逐渐升高;体系波美度  $\leq 25^\circ\text{Bé}$  时,涂布液 A 黏度几乎无影响. 由此可见,涂布液 A 的波美度对体系黏度的影响较大.

2) 根据实验得到造纸法再造烟叶在生产过程中较好的涂布条件为:涂布液 A 波美度  $24 \sim 25^\circ\text{Bé}$ ,涂布时体系温度为  $60 \sim 65^\circ\text{C}$ .

#### 参考文献: