

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 90-2216-E-002-038

奈米結構氫氧化鎳材料之製備、特性及在鎳氫電池中之應用研究

The research and application on production and properties of nano-structured nickel hydroxide powder for Ni-MH batteries

執行期限：90/08/01~91/07/31

主持人：陳立業教授

一.摘要

本研究以自行合成的奈米結構氫氧化鎳粉末取代部分商用粉末製成鎳氫電池的正極，探討奈米結構粉末的摻混比例對於正極綜合電性的影響。研究中分別製備 4 種不同的正極進行電性量測。結果顯示，奈米結構粉末可使活化速率、電壓特性、膨脹率、高功率放電力、利用率改善。經由交流阻抗及循環伏安法分析得知，添加奈米結構粉末的正極擁有較高的電化學活性與析氧過電位、較低的電荷轉移阻抗。電性最好的是 5% 奈米結構粉末取代並加入 7% 氧化鈷粉製成的電極，由此我們認為，在此製程下 5% 的添加量是較為適當的。

關鍵字：鎳氫電池、奈米材料、水溶液化學沈澱法、化學共沈積、摻雜

Abstract

The objectives of this study have been to improve the electrical properties of a commercial nickel electrode by partially mixing the commercial nickel hydroxide powder with the nano-structured powder. Using the nano-structured powder addition, following characteristics were found to improve: (1) activating rate (2) voltage characteristics (3) swelling (4) high rate capability and (5) utility rate. Form EIS and cyclic voltammerty analysis results, nickel electrode partially mixed with nano-structured powder had a higher electrochemical activity and oxygen evolution potential, lower charge transfer

resistance. The best performance was found for the nickel electrodes mixing with 5% nano-structured powder and 7% cobalt oxide powder. As the result, hydroxide nickel electrodes with 5% nano-structured powder addition were found to perform best in the present study.

Keywords: Nickel-metal hydride battery、Nano-structured Ni(OH)₂、Aqueous solution chemical precipitation、Chemical co-precipitation、Doping

二.源由與目的

鎳氫電池的正極材料為氫氧化鎳粉末，此材料一直由鎳鎘電池沿用至今，由於鎳氫電池的電容量取決於正極的性能，因而對於正極材料有更高的要求，故本實驗針對奈米結構氫氧化鎳材料的製備與性質進行研究。泡沫鎳電極經壓製成型後，仍然存在著大量的微米級孔隙，致使其充填密度較低，如果將奈米級氫氧化鎳應用於正極，則可使充填密度提高，進而明顯增加鎳氫電池與正極的能量密度，且奈米材料所具有的高比表面積，可以使電極活性材料與電解質溶液充分接觸並快速發生作用，為充放電反應提供更多的活性位置，使電化學反應能更快速進行。此外，奈米材料的尺寸較小，且相互堆積形成的空隙也較小，故電子與質子在奈米氫氧化鎳顆粒及晶粒間的傳遞、擴散路徑就大大縮短[1,2]相信對於正極高功率放電能力及活化效率有莫大的助益。

三.實驗方法

本研究採用水溶液化學沈澱法 (Aqueous solution chemical precipitation) 中的直接生成法來製備奈米結構氫氧化鎳粉末。實驗分為兩部分, 先將所合成的粉末進行物理性質(粒徑、流動性、充填密度、比表面積、SEM、TEM、XRD、TGA、DSC) 及化學性質(ICP) 分析, 以探討對粉末的基本性質。

接著以不同比例添加入傳統粉末及氧化鈷粉末後製成四種不同電極, 進行活化性質、最大電容量、高速率放電力、交流阻抗分析等電性測試, 以進一步釐清奈米結構粉末在鎳氫電池充放電反應中的角色。

四. 結果與討論

(一) 粉末的表面型態

Fig.1 為自行合成粉末的 SEM 圖, 可看出粉末團聚為不規則的多角狀, 在較高倍率下觀察則發現粉末表面佈滿奈米級的顆粒, 故由 SEM 圖可知此粉末具有奈米結構, 不像 Fig.2 (球形商用粉末) 的光滑表面, 自行合成粉末的表面相當粗糙, 亦即表面積較大, 使電解液與活性物質的反應面積加大, 故可推測其擁有較佳的活化能力。Fig.3 (a) (b) 為自行合成粉末的 TEM 圖, 可發現粉末為不規則的薄片狀, 其粒徑由約 100nm 到 10 μ m 都有, 顯示粉末可能因為團聚而粒徑分佈不均。

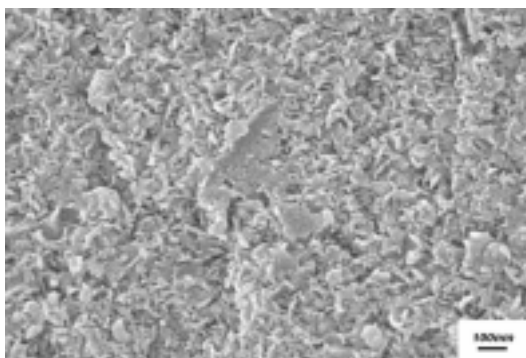


Fig.1 自行合成粉末的表面型態

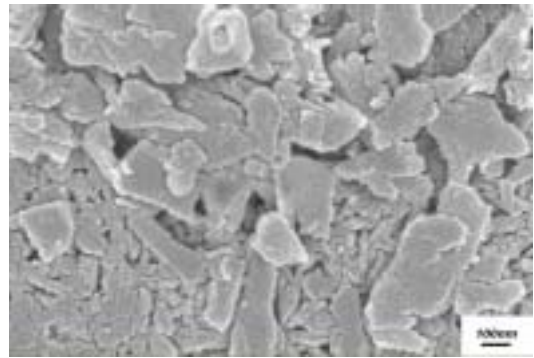
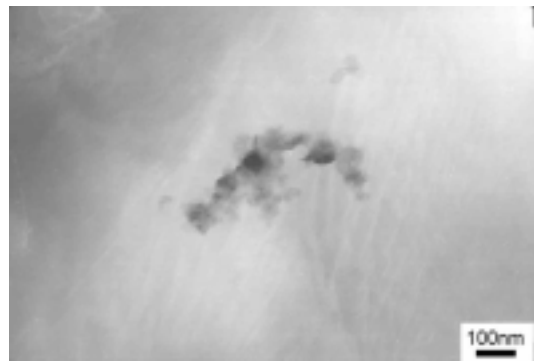


Fig.2 球形商用粉末的表面型態



(a)



(b)

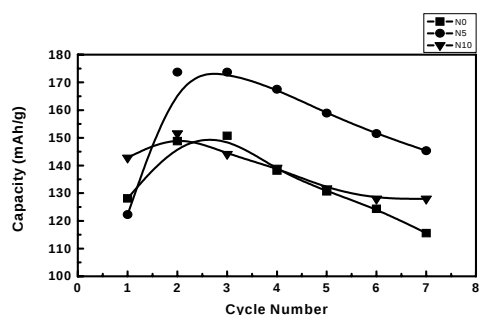
Fig.3 (a) (b) 自行合成粉末的 TEM 圖

(二) 活化性質

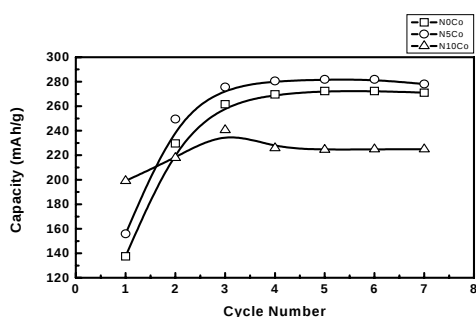
Fig.4 為正極的活化曲線, 由圖中可知大概經過 2~3 個循環就可達到最大電容量, 商用粉末 (N0) 的最大電容量只有 150mAh/g, 但添加了 5 % 奈米結構粉末者 (N5) 則上升

至 175mAh/g，而添加 10 % 者 (N10) 雖然活化較快，但電容量提升的幅度不及 5 % 者，電極經第 4 個循環後容量衰退，而添加氧化鈷者則無此現象，這是因為氧化鈷有穩定電量的效果，同樣地，以添加 5 % 者 (N5Co) 的電量最高，但增加幅度已不如未加氧化鈷者。

綜合以上，發現 5 % 者不論有無添加氧化鈷，電量都是最大的，這與 Resiner[3]等人的研究結果相當符合，其生產出來的奈米粉末可使能量密度增加 20 %，至於奈米結構粉末提升能量密度可能原因是：粒徑較小的奈米結構粉末經超音波震盪分散至商用粉間的空隙，致使商用粉原本可膨脹的空間減少，所以能量密度上升。



(a)



(b)

Fig.4 正極活化曲線

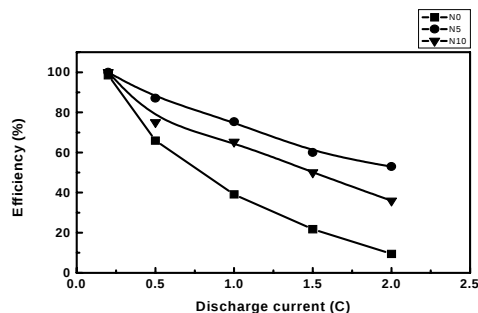
(a) 未添加氧化鈷

(b) 添加氧化鈷

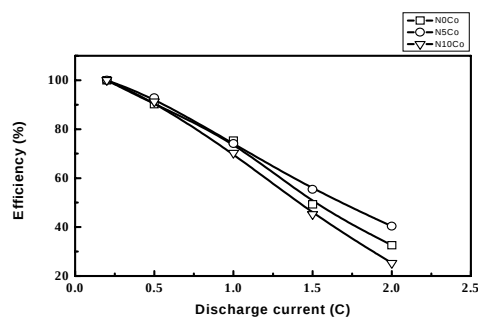
(三)高速率放電力

Fig.5 為不同放電速率下的放電效率，一般來說，放電效率隨著放電電流增大而降低，商用粉 (N0) 連續放電至 2C 後，放電效率由 100 % 降到低於 20 %，摻入 5 % 奈米結構粉末者 (N5) 則剩 60 %，而添加 10 % 者也還有 40 % 的效率，由此可知，奈米結構粉末可增加正極在高速率放電下的放電效率。

加入氧化鈷後 (N0Co) 效率上升至 32 %，顯示氧化鈷確實能改善高速率放電力，添加 5 % (N5Co) 10 % (N10Co) 則為 40 %、25 %，至於奈米結構粉末為何失去原有的優勢，這是因為氧化鈷的明顯效果，降低了奈米結構粉末對高速率放電的貢獻，尤其是摻入 10 % 者表現較差，這可能是因為過多的奈米結構粉末在塗佈入泡沫鎳網時，不能有效地填充在商用粉末的空隙間，經過高速率放電後粉末脫落的現象加劇，使得放電效率下降更多，由此可知 5 % 對於高速率放電可能是較適當的添加劑。



(a)



(b)

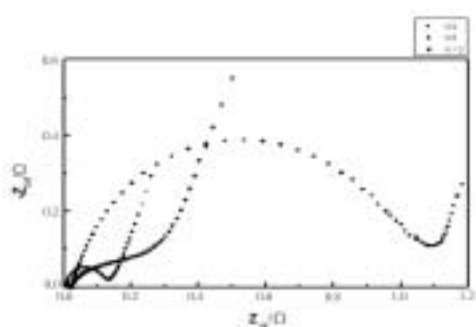
Fig.5 不同放電速率下的放電效率

(a) 未添加氧化鈷

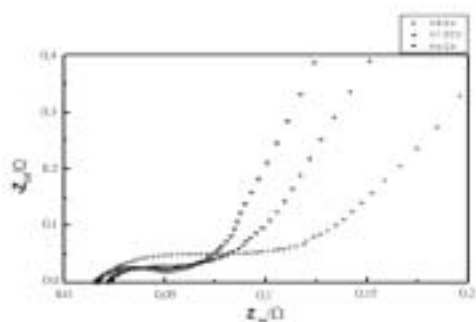
(b) 添加氧化鈷

(四)電化學性質量測

經由交流阻抗(Fig.6)與循環伏安(Fig.7)分析得知，添加奈米粉末者的析氧過電位均較不添加者高，所以意味著較低的充電電壓，而放電電壓主要由放電反應活性和質子擴散速率決定，當放電速率越大時，質子擴散的重要性也隨之提升，因此擁有較高的放電電流密度及質子擴散係數者，其放電電壓必定較高，而奈米粉末正有這兩個特點，而添加了氧化鈷者對電壓的改善也是有幫助的，但整體表現仍以添加 5%奈米結構粉末者較好。



(a)

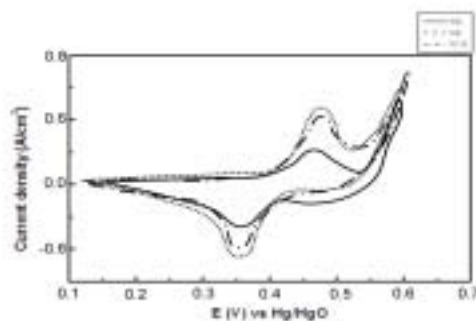


(b)

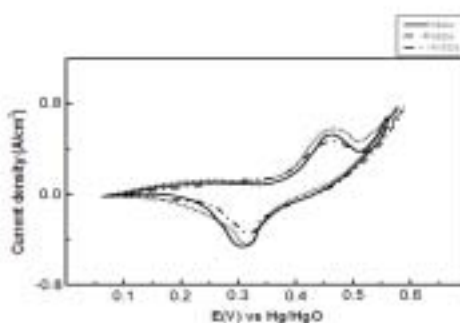
Fig.6 高速率放電 (2C) 下的交流阻抗圖

(a) 未添加氧化鈷

(b) 添加氧化鈷



(a)



(b)

Fig.7 高速率放電 (2C) 下的循環伏安圖

(a) 未添加氧化鈷

(b) 添加氧化鈷

五.結論

本研究中使用由水溶液化學沈澱法所製備的粉末表面具有奈米結構。在傳統商用粉末製成的正極中以奈米結構粉末部分取代進行電性測試。結果顯示添加 5 % 或 10 % 都能使正極快速活化，但以加入 5 % 者能量密度提升較多；且在高速率放電下的表現也較佳；此外，添加奈米結構粉末更可有效抑制正極的膨脹現象，這在高速率放電下尤其明顯。一般商用電極中所添加的膨脹抑制劑為氧化鋅，因氧化鋅本身無法提供正極電量，因此以奈米結構粉末取代時，不但能量密度不會降低，甚至還能有所提升，本研究中亦發現在此套製程下 5 % 的添加量較合適。

六.參考文獻

1. J. W. Weidner and P. Timmerman, J.

Electrochem. Soc., 142 (2),1994), 346.

- 2. K. Watanabe, T. Kikuoka and N. Kumagai, J. Appl. Electrochem., 25, (1995), 219.**
- 3. D. E. Reisner, A. J. Salkind,P. R. Strutt and T. D. Xiao, J. Power Sources, 65, (1997), 231.**