

IMPACT OF MAGNESIUM ADITIVE ON ALPHA-NICKEL HYDROXIDE STABILITY)

Ondřej Čech

Master Degree Programme (1), FEEC BUT
E-mail: xcecho01@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Marie Sedlaříková

E-mail: sedlara@feec.vutbr.cz

ABSTRACT

This work deals with properties of nickel materials for alkaline battery positive electrode. It points to differences between α and β form of nickel hydroxide, structural transformations and parameter changes concerning transition one form to another. Practical part is involved in cyclic voltametry measurement of Ni electrode material with aditive of Mg in relation to stability and capacity..

1. ÚVOD

Hydroxid nikelnatý a různé jeho formy jsou základním materiálem kladných elektrod několika v dnešní době nejpoužívanějších alkalických akumulátorů. Mezi ně patří především *NiMh*, *NiCd* a dále pak *NiFe* baterie. Hydroxid nikelnatý se v těchto bateriích nachází ve třech základních formách, označovaných jako α , β , a γ . Nejpoužívanější formou, která se nachází na elektrodě ve vybitém stavu, je forma β . Forma α je z energetického hlediska výhodnější, ale je nestabilní a vlivem cyklování přechází právě do β . Snahou tohoto experimentu je ukázat, zda má příměs Mg do hydroxidu nikelnatého pozitivní vliv na stabilitu formy α .

2. ROZBOR

Varianty α a β obsahují $Ni(OH)_2$ ve dvojmocné podobě, a jedná se o materiály nenabitě elektrody. Při nabíjení přechází nikl do trojmocné formy označované jako β -*NiOOH* a čtyřmocné γ -*NiOOH*. Existence β -*Ni(OH)_2* a β -*NiOOH* jakožto obvyklého složení vybité a nabitě elektrody byla již mnohokrát potvrzena roentgenovou difrakční analýzou.

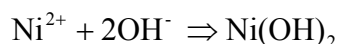
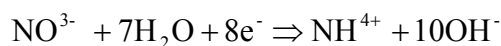
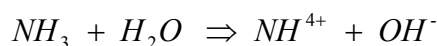
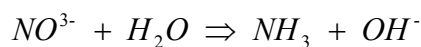
Hmota používaná pro kladné elektrody doposud je převážně β modifikací niklu obohacená aditivou pro zvýšení vodivosti. Při nabíjení přechází β -*Ni(OH)_2* na β -*NiOOH*, přičemž dvojmocný nikl přechází na trojmocný. Při dalším přebíjení dochází k přeměně na čtyřmocný nikl, čili β -*NiOOH* přechází na modifikaci γ -*NiOOH*, která má ovšem téměř dvojnásobnou mezirovinnou vzdálenost. Tím dochází ke zvětšování objemu materiálu elektrodové hmoty a narušení struktury akumulátoru.

V současné době je vyvíjen tlak na využití α modifikace hydroxidu niklu místo jeho β formy. Je to proto, že α forma sestává ze stejných vrstev jako β , ale mezi vrstvami jsou ještě

zabudované další záporné ionty a proto má α meziovinou vzdálenost podobnou γ formě. Při nabíjení by měl α - $Ni(OH)_2$ přímo přecházet na γ - $NiOOH$, při minimálních změnách objemu. Na rozdíl od přechodu β - β , který je z formy dvojmocné na trojmocnou, je přechod α - γ přechodem dvojmocné formy ve čtyřmocnou. Tím je dán větší rozdíl mezi energiemi a větší schopnost její akumulace. Problém α - formy je její nízká stabilita a rychlá degradace v průběhu cyklování. Přidáváním příměsí kovů je snaha interkalovat jejich ionty mezi roviny mřížky a snížit tak rychlost přeměny na β formu. V tomto příspěvku je proveden takovýto experiment s ionty hořčíku.

2.1. ELEKTRODEPOZICE Z ROZTOKU SOLI

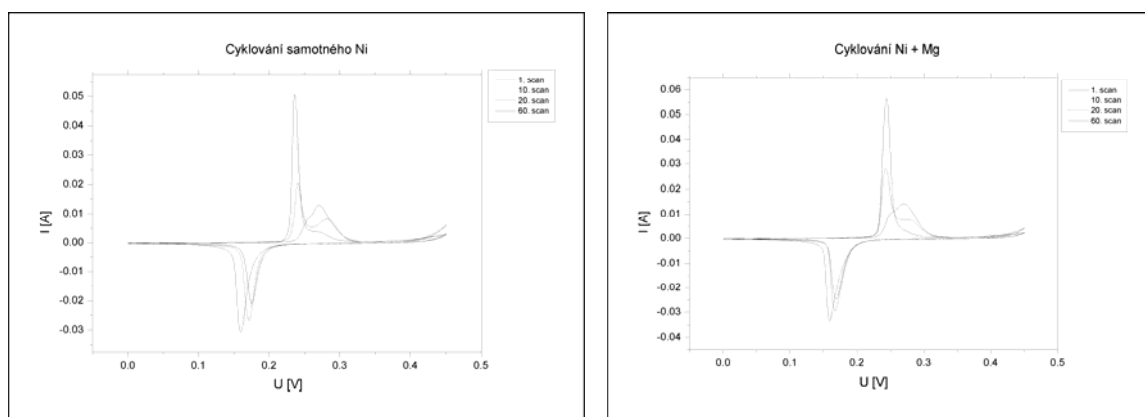
Měřené vzorky jsou zhotoveny elektrodepozicí nanášením z roztoku soli. Na niklový plech s odleptaným a aktivovaným povrchem je tímto způsobem nanášena tenká vrstva měřené látky. Depozice probíhá 300s při konstantním záporném potenciálu v roztoku s pH vyšším než 8. Reakce probíhající při elektrodepozici:



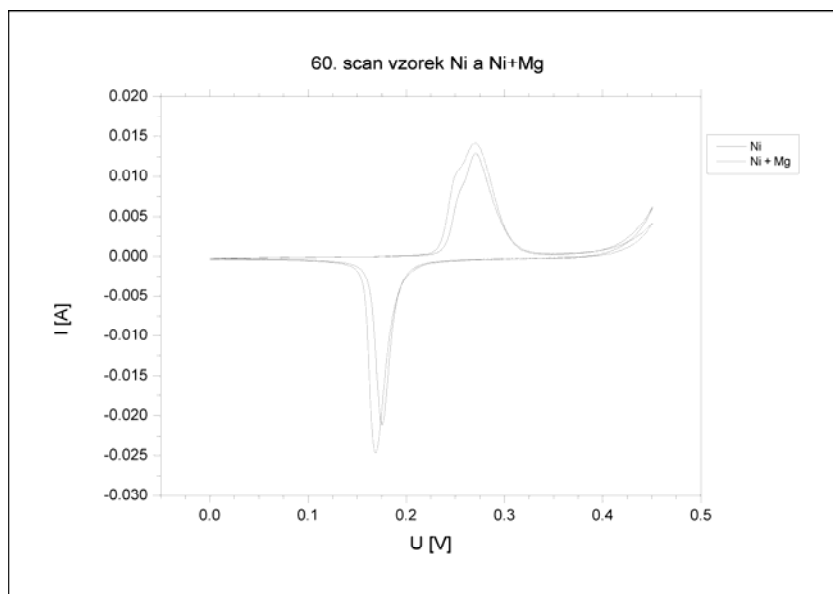
Roztoky, z nichž bylo deponováno, jsou vždy 0,1 molární a pro vzorek s příměsí je dusičnan hořečnatý s dusičnanem nikelnatým v molárním poměru 1:1. V případě depozice čistého hydroxidu nikelnatého bylo v destilované vodě rozpuštěno patřičné množství $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Složení roztoku pro depozici hydroxidu společně s ionty hořčíku byl použit roztok směsi $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Nanesená hmota má nazelenalou barvu, je průsvitná a obsahuje vysoký podíl α formy. Při nabíjení se barva mění na neprůhlednou černou.

2.2. CYKLOVÁNÍ

Samotné měření za pomoci cyklické voltametrie probíhá na zařízení Autolab. Je použita tříbodová měřicí metoda s platinovou a SCE elektrodou.



Obrázek 1: Průběh degradace bez aditiva a s aditivem Mg



Obrázek 2: Porovnání míry přeměny forem α na β

3. ZÁVĚR

Ze získaných průběhů je patrné, jakým způsobem se během rostoucího počtu cyklů vyvíjí poměr forem ve vzorku. Vyšší a užší peak na nižších napětích při nabíjení a vyšších při vybíjení odpovídá přechodu z formy. Druhý peak je pak přechodem β .

Na obou vzorcích bylo provedeno 60. scanů a je patrné, že během tohoto počtu cyklů se téměř všechna hmota na formu β -Ni(OH)₂. Postupná přeměna je patrná z grafů na obr. 1.

Obrázek 2. ukazuje srovnání vzorků na konci cyklování. Je patrné, že k mírnému zlepšení došlo, v materiálu s Mg je na rozdíl od čistého hydroxidu možné pozorovat lehký zbytek α -Ni(OH)₂. Nicméně je třeba konstatovat, odchylka je mírná a pozitivní vliv iontů Mg na stabilitu není zásadní.

LITERATURA

- [1] Vrbický, J.: Aditiva pro kladné elektrody alkalických akumulátorů, VUT Brno, 2008, s. 3-6
- [2] FALK UNO, S. SALKIND, A. J. Alkaline storage batteries, John Wiley & Sons Inc., New York, 1969