

文章编号: 1001-2486 (2000) 01-0104-04

金属氢化物-镍电池负极制备工艺*

湛建阶¹, 范真祥¹, 周旭章¹, 陈国强¹, 刘明登², 蒙冕武², 黄思玉²

(1. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073; 2. 广西师范大学分析测试中心, 广西桂林 541004)

摘要: 用正交法对影响贮氢电池负极制备工艺的因素: 导电剂, 添加剂, 粘结剂, 活化处理和制片压力等进行了研究, 得到了贮氢电池负极制备工艺的最佳条件。对贮氢电池的各项性能的表征表明: 体现贮氢电池的放电容量, 循环寿命, 大电流快速充放电, 自放电等性能均表现优异。

关键词: 贮氢电池; MH 电极; 正交法

中图分类号: TM912.2 **文献标识码:** B

A Study of Processing Technique of Negative Electrode for Metal Hydride-Nickel Battery

ZHAN Jian-jie¹, FAN Zhen-xiang¹, ZHOU Xu-zhang¹CHEN Guo-qiang¹, LIU Ming-deng², MENG Mian-wu², HUANG Si-yu²

(1. College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. The Analysis and Testing Centre, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract: The factors, including conductive agents, additives, adhesion agent, activation agents and pressure processing of negative electrode for hydrogen storage battery, were studied by orthogonal test. The optimum conditions of negative electrode for hydrogen storage battery were obtained. The properties of hydrogen storage battery show that discharge capacity, cycle life, self-discharge and macrocurrent charge discharge are excellent.

Key words: hydrogen storage battery; MH electrode; orthogonal test

贮氢二次可弃电池以其高的比容量 (一般为镉-镍电池的 1.5~2.0 倍), 无重金属镉的污染, 无电解液浓缩, 无记忆效应, 良好的耐过充过放电特性, 寿命长等优点而被誉为 21 世纪的主要可充电源。一经问世, 发展迅猛。尤其是近年来移动电话, 便携式计算机等通信工具的剧增, 极大地刺激了 MH-Ni 电池的发展。此外, 环境保护者的呼声愈来愈高, 注重发展的同时, 消除环境的污染成为共识。这一切决定了贮氢电池成为各国电池工业竞相开发的热点和重点^[1,2]。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

贮氢合金粉 (日本产), 氢氧化镍粉 (长沙矿冶研究院产), KOH (A.R), 活性炭 (A.R), 铜、镍粉 (A.R), KBH₄ (A.R), PTFE 乳液, 长城计算机, DG-5 BATTERY TESTING INSTRUMENT 等。

1.2 以 PTFE 为粘结剂的贮氢电池负极的制备

选取导电剂、添加剂、粘结剂、活化处理和制片压力等五个因素, 每个因素选四个水平, 应用 L₁₆ (4⁵) 正交表^[3]制作贮氢负极并进行实验。贮氢负极的制备采用图 1 所示流程图。

1.3 上述制备的负极和烧结式镍电极装配的电池性能的研究

将制成的负极和烧结式镍电极用无纺尼龙布作隔膜, 夹在耐碱腐蚀的两块硬塑料板上, 组装成开口电池, 连结好测试仪器电源线后, 表征贮氢电池性能。

* 收稿日期: 1999-06-28

作者简介: 湛建阶 (1966), 男, 讲师, 硕士。

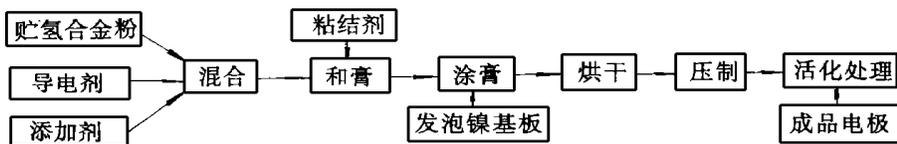


图1 贮氢电极制备工艺流程图

Fig. 1 The process chart of making technology for MH electrode

(1) 电池的活化及贮氢电极最佳制备工艺条件的探讨

设电池额定容量为 $100 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, $I_c = 20 \text{ mA}$ ($0.2C_5$), $I_d = 400 \text{ mA}$ ($0.4C_5$), 充电时间 7 h (过充 40%), 放电终止电压 1.00 V , 循环次数至电池的容量稳定下来 (已活化) 而定, 从正交结果找出贮氢电极的最佳制备工艺条件。在此条件下, 制备一批电池, 进行下述各项性能的研究。

(2) 贮氢容量的测试

设电池额定容量为 $100 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, $I_c = 50 \text{ mA}$ ($0.5C_5$), 充电时间为 6 h (过充 50%), $I_d = 50 \text{ mA}$ ($0.5C_5$), 放电终止电压 1.00 V , 循环次数视电池放电容量达稳定时而定。

(3) 循环寿命的测试 条件同上, 只将循环次数改为 300 次。

(4) 自放电实验

(a) 先测定自放电前电池的放电容量, 条件设置如下: $I_c = 50 \text{ mA}$, $I_d = 50 \text{ mA}$, 充电时间 6 h (过充 50%), 放电终止电压 1.00 V , 循环次数 1 。

(b) 再测自放电后电池的放电容量, 条件设置如下: $I_c = 50 \text{ mA}$, 充电时间 6 h (过充 50%), 放电电压 2.00 V , 循环次数 1 , 自放电时间为 28 d 。

(c) 自放电后, 再进行两次充放电循环, 条件同 (1)。

1.4 大电流快速充放电实验

条件设置为: (1) $I_c = 100 \text{ mA}$ ($1C_5$), $I_d = 100 \text{ mA}$ ($1C_5$), 充电时间 3 h (过充 50%), 放电终止电压 0.9 V , 循环次数 100 次。(2) $I_c = 300 \text{ mA}$ ($3C_5$), $I_d = 300 \text{ mA}$ ($3C_5$), 充电时间 1 h (过充 50%), 放电终止电压 0.8 V , 循环次数 100 次。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

将贮氢电池活化。活化的标志是放电容量已稳定下来, 电池贮氢放电容量的计算也从稳定以后开始计算, 将所有结果利用正交表进行分析展示如表 1。

表1 正交实验结果分析

Tab. 1 The result analysis table for orthogonal experiment

因素	1	2	3	4	5	放电容量 ($\text{mA}\cdot\text{h/g}$)
水平	导电剂 ET □ Cu □ Ni	粘结剂 (PIFE)	活化处理 KOH+ KBH_4	制片压力 (MPa)	添加剂 (C_1 □ C_2)	
1	1 (1 □ 5 □ 5)	1 (5%)	1 (1h)	1 (10)	1 (1 □ 1)	326.7
2	1	2 (10%)	2 (3h)	2 (20)	2 (1 □ 2)	322.4
3	1	3 (15%)	3 (5h)	3 (30)	3 (1 □ 3)	336.5
4	1	4 (20%)	4 (7h)	4 (40)	4 (1 □ 4)	352.2
5	2 (1 □ 7 □ 7)	1	2	4	3	328.1
6	2	2	1	3	4	338.4
7	2	3	4	2	1	354.5
8	2	4	3	1	2	368.4
9	3 (1 □ 9 □ 9)	1	3	2	4	346.2
10	3	2	4	1	3	340.4
11	3	3	1	4	2	323.0

(续表)

因素	1	2	3	4	5	放电容量 (mA·h/g)
	导电剂	粘结剂	活化处理	制片压力	添加剂	
水平	ET□ Cu□ Ni	(PIFE)	KOH+ KBH ₄	(MPa)	(C ₁ □ C ₂)	
12	3	4	2	3	1	339.2
13	4 (1□ 11□ 11)	1	4	3	2	348.6
14	4	2	3	4	1	354.4
15	4	3	2	1	4	336.8
16	4	4	1	2	3	320.7
K1	1337.8	1349.6	1308.9	1388.9	1382.3	
K2	1389.3	1306.5	1326.5	1348.4	1343.7	
K3	1358.8	1350.7	1405.5	1325.7	1360.9	
K4	1360.5	1380.5	1395.6	1373.6	1354.7	
R	51.5	74.0	96.6	63.0	38.6	

从极差 R 的大小可知, 五种因素对贮氢电池放电容量的影响, 其主次关系依次是: 活化处理方式, 粘结剂, 制片压力, 导电剂和添加剂。对这些因素结合分析后, 总结出贮氢电极最佳制备工艺条件为: 在 1.0g 贮氢合金粉中, 导电剂 ET□ Cu□ Ni= 1□ 7□ 7; 粘结剂 PTFE 使用浓度为 20%; 活化处理方式选择 6 mol/L KOH+ 2 mol/L KBH₄ 溶液在 80℃ 下处理 7h; 制片压力为 20 MPa; 添加剂 C₁ □ C₂= 1 □ 1。

2.2 贮氢电池性能

2.2.1 贮氢容量

利用制备贮氢电极的最佳条件制备一批电池, 它们中的某些电池的放电容量与放电电压的关系曲线如图 2 所示。

从图可见: 充电电压越高, 对应的放电电压越低, 贮氢容量越小; 反之, 充电电压越低, 对应的放电电压越高, 贮氢容量越大, 要提高贮氢放电容量, 就必须设法降低充电电压。放电容量的最大值可达 368.4 mA·h/g。

2.2.2 循环寿命

对电池进行 300 次循环寿命测试, 某些电池的贮氢容量与循环寿命的曲线如图 3 所示。

从图可见, 充放电循环 300 次, 放电

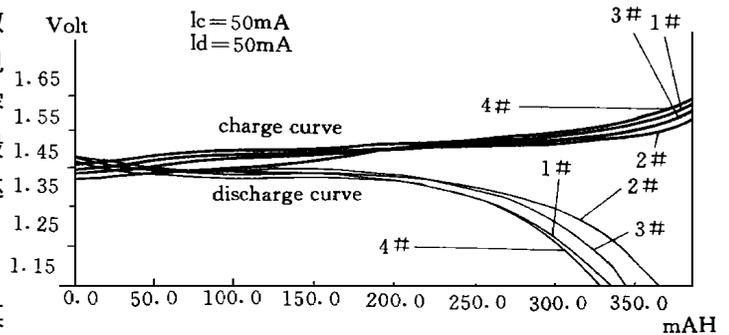


图 2 某些电池的放电电压- 放电容量曲线

Fig. 2 Discharge volt-Discharge capacity curves for some Ni/MH batteries

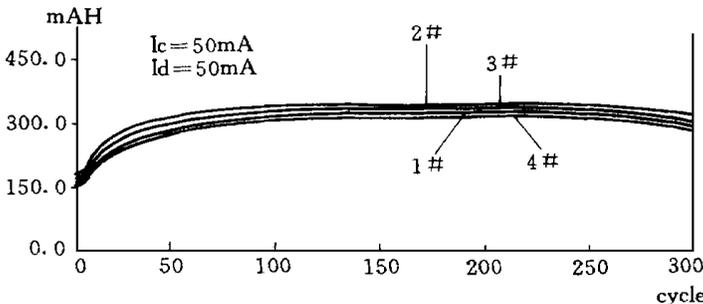


图 3 某些电池的贮氢容量- 循环寿命关系曲线

Fig. 3 Hydrogen storage capacity-cycle life curves for some Ni/MH batteries

容量曲线接近为斜率几乎为零、平行于循环次数的直线, 说明 300 次循环后, 放电容量几乎完全保持, 不衰减。若以容量衰减至起始的 0.7 为贮氢电池不能再使用的下限, 预期循环寿命可达 1100 次左右。

2.2.3 自放电

自放电在贮氢容量和循环寿命实验后进行, 自放电率的计算, 依据公式: 自放电率 = $\{ [1 - 2C_2 / (C_1 + C_3)] \times 100 \} / \text{天数}$, 式中 C_1 : 自放电前容量, C_2 : 自放电后容量, C_3 : 自放电后再循环两次的平均容量^[4], 所得结果列如表 2。

表 2 某些电池的自放电率

Tab. 2 Self discharge rate for some Ni/MH batteries

实验电 池序号	自放电前容 量 (mA·h/g)	自放电 28 天后 容量 (mA·h/g)	自放电后再二次循环 容量平均值 (mA·h/g)	自放电率 (% / day)
1#	330.8	273.4	326.7	0.60
2#	368.5	311.3	365.1	0.54
3#	342.9	288.5	338.4	0.55
4#	327.6	252.8	321.6	0.79

2.2.4 大电流快速充放电性能

大电流快速充放电性能是衡量贮氢电池实用性的一项重要指标, 大电流充放电性能也是量度贮氢电池好坏的最关键的需攻克的难题之一。为了对比, 将 0.5 C₅、1 C₅、3 C₅ 几种不同倍率下的放电电压与贮氢容量关系曲线示于图 4。

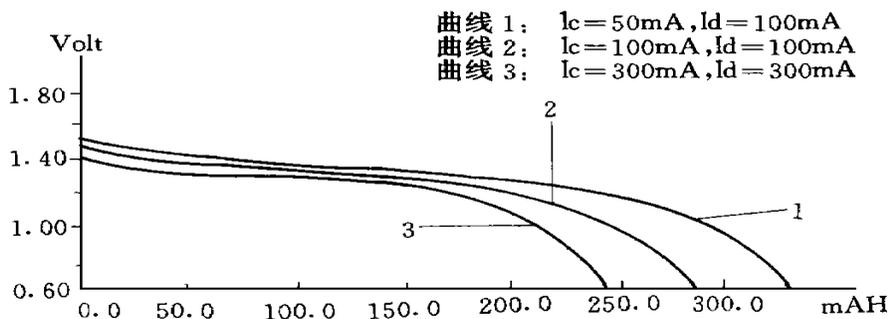


图 4 不同倍率下 5 电池放电电压—贮氢容量的关系曲线

Fig. 4 Discharge volt-discharge capacity curves with different times rate for 5th Ni/MH battery

从图可见, 5th 电池的 1 C₅ 和 3 C₅ 充电倍率下的放电容量分别为 283.5 mA·h/g 和 245.7 mA·h/g, 说明 5th 电池的大电流快速充放电性能是比较优异的。

3 结论

1 通过正交实验找到了贮氢电池负极制备的最佳工艺条件。

④贮氢电池的性能表明, 贮氢电池的放电容量可达 368.4 mA·h/g, 循环寿命预期可达 1 100 次, 自放电率为 0.54% / d, 均超过国际^[5] 要求; 大电流快速充放电的 1 C₅、3 C₅ 倍率的放电容量也已达到足够实用化的要求。

参考文献:

[1] Newman J. Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of Reaction-Zone Model [J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142 (1): 98-101.
 [2] JEC Battery Newsletter [P]. 1997, (2): 78.
 [3] 郑用熙. 分析化学中的数理统计方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1986: 213.
 [4] 范祥清, 肖士民等. 电源技术 [J]. 金属氢化物—镍电池的研究, 1993, 17 (4): 27.
 [5] GB 21019/T-92, 金属氢化物镍圆柱体密封碱性蓄电池总规范 [S].