

1996-11-28

Comparison of the Charge/Discharge Characteristics between Ni Cd and Ni MH Battery and Its Improvement of Manufacture Technique

Yumimg Wang

Recommended Citation

Yumimg Wang. Comparison of the Charge/Discharge Characteristics between Ni Cd and Ni MH Battery and Its Improvement of Manufacture Technique[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(4): Article 13.

DOI: 10.61558/2993-074X.3092

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss4/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

研究简报 ·

镉镍、氢镍电池充放电性能比较 及其生产工艺改进

王毓明 *

陈金生

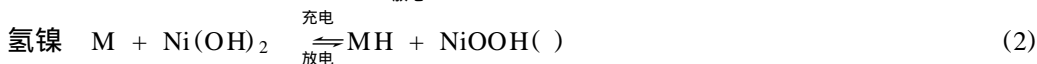
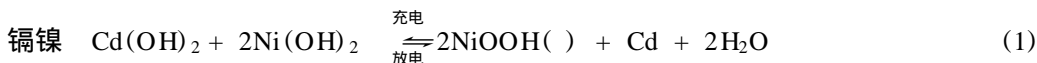
(华侨大学应用化学系,泉州 362011) (泉州市冠力电池公司,泉州 362001)

摘要 镉镍电池和氢镍电池均以镍电极作正极,但两者的充、放电过程,特别是过充、过放时所表现的特性存在诸多差异,我们比较、探讨了影响这两种电池性能的差异因素,并由此制定了改进电池性能的有效工艺生产措施。

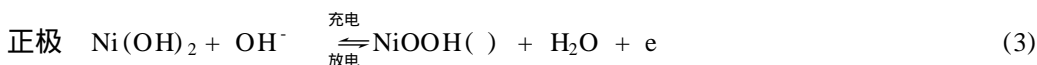
关键词 镉镍电池、氢镍电池、消气反应

1 镉镍、氢镍电池充放电过程比较

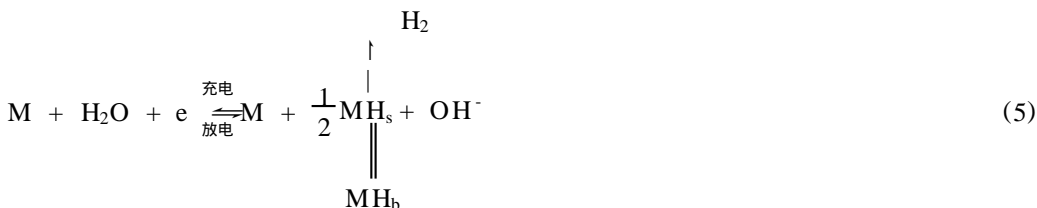
如所周知,镉镍和氢镍电池的基本反应为



对应的两极反应分别是



或

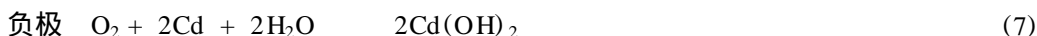


H_b 和 H_s 各表示电极本体和表面的氢,如上,两种电池充放反应的主要差别有

1) 氢镍电池的充、放过程不发生水的净消耗或生成(式(2)),即充放电时电解液不发生变化,但对镉镍电池,则充电时因有水的释放导致电解液液面上升,放电时又因水的消耗而使电解液液面下降(式(1)).虽一充一放净结果不消耗水,但在电池的生产工艺中必须考虑这一因

素.

2) 镉镍电池的设计、制造,一般多采用负极活性物质过量这一工艺措施,以使当电池过充时,负极仍留有部分放电态的 Cd,即达不到满充状态.在过充情况下,正、负两极的反应



此过程可描述为:正极上析出的 O_2 透过隔膜并在负极上与镉反应生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (或称消气反应).此际,镉电极上将不发生析氢反应(因过电位高),但生成的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 可再被初生的 H 还原为 $\text{Cd}^{[1]}$.又当电池处于过放状态时,其正负两极各发生如下反应



即负极上的镉被氧化为 $\text{Cd}(\text{OH})_2$,后者又被来自正极析出的氢还原为 Cd.继续放电,Cd 又被氧化为 $\text{Cd}(\text{OH})_2$.如此循环,不仅正极产生的氢得以消除,同时也不致使负极出现析氧反应(氧的过电位也高).

与镉镍电池不同的是,氢镍电池在充电后期或过充电时,其正极产生的氧将与负极析出的氢发生如下复合反应



对氢镍电池当环境压力低于电极中金属氢化物的平衡氢压时, H_2 将从电极中脱附而出.按正极限量设计的电池,充电初期或充电电流较小时,负极按反应(5)于合金 M 表面形成吸附态的氢(MH_s),随即被吸收扩散到合金内部形成氢化物(MH_b).如充电电流过大,或合金已吸饱氢,那些初生的吸附态 H 原子就易复合形成 H_2 而析出^[3].氢气的产生又将加快氢镍电池自放电速度并导致容量衰减^[4],此际析出的氢经隔膜到达镍电极与正极活性物质发生如下反应



3) 若以每摩尔氧反应计算上述消气反应产生的热效应,则对反应(7)和反应(11),其反应的标准焓变 H^0 分别为 $-552 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.说明氢镍电池消气反应放出的热量多,同时生成水;而镉镍电池的消气反应放出的热量小些,同时消耗水.

2 优化电池性能的主要措施

按以上分析,对镉镍电池制造工艺,镉负极过量是很重要的,它抑制了充电时负极上氢的析出.为了保证镉负极过量,不单是配比计量上的核定,更重要是工艺上的措施.例如,为使负极片卷绕时不致断裂,我们作了如下改进:1) 控制极片填充层厚度,极片上活性物质填充量大,诚然可保证活性物质的需要量,但填充厚度大,压片后脆性大,卷绕时不柔软;而填充层厚度小,虽填充量减小,但烘干、压片后则较柔软.为此须要适当调整基片厚度,维持适当孔径,以保证足够的填充量和充分的柔软性.我们将负极泡沫镍的厚度由原来的 2.4 mm 调至 1.9~2.1 mm.正极基片也作相应的调整.2) 对卷绕方式作了改进,如图 1 所示:(a) 为原来的卷绕方式,正、负极片初始点重叠在一起,较厚,卷后不太圆滑,易裂,也有可能损伤隔膜纸造成短路;按如(b)方式摆放极片,卷绕后圆滑,极片不裂,同时使电化学反应较均匀地进行.

镉镍电池的负极一般是用粘合剂和氧化镉粘合刮浆制成, 由于粘合剂为非导体, 负极导电性差, 以致产生较大的内阻, 导致放电性能较差^[5]. 对负极表面进行导电性处理, 提高对氧气的吸收能力, 也是提高镉镍电池放电性能的重要措施之一. 我们配制含一定量乙炔黑的聚四氟乙烯稀溶液, 对负极进行表面处理, 明显提高了电池的放电性能, 图 2 示出以相同条件制作的 AA 型 500 mAh 镉镍电池的充电、放电的曲线, 图中 a 为负极表面未经处理, b 为负极表面经处理, 其放电性能明显改善, 且充电时电压平稳上升, 耐过充.

对氢镍电池, 着重解决:

1) 提高储氢合金的吸氢速度, 创造条件有利于氢原子从合金表面扩散到本体, 抑制氢原子在 MH 电极表面复合为氢气, 阻止或减缓电池中副反应发生.

2) 创造条件使消气反应在负极顺利进行. 为此, 在选择储氢合金时, 首先要选用吸氢量大、容易活化、吸收氢速度快的储氢材料. 一般而言, 选用常温下氢的平衡分解压为 0.2 ~ 0.3 MPa 的合金是最适宜的. 为了降低电池的内压并控制自放电反应, 电池在使用温度下的氢平衡分解压要在 0.1 MPa 以下^[6].

3) 对合金表面进行化学处理. 目前, 生产储氢合金粉的厂家, 可供应镀铜或镀镍的储氢合金粉, 其吸放氢速度和导热性匀有很大改善, 同时一定程度上抑制氢在合金表面上析出. 若能进一步进行化学处理, 例如提高贮氢合金表面的粗糙度和比表面, 或使贮氢合金表面形成一层具有较高电催化活性的富镍层^[7]. 我们采用清华银纳和天津海泰生产的镀镍储氢合金粉制得的负极片, 于 60 °C 下在含有 1.2% KBH_4 的 6 mol/L KOH 溶液中浸泡 2 h, 然后用纯水洗去碱液, 烘干. 所制得的 4/5 AA 800 mAh 氢镍电池, 以 800 mA 充电 1.5 h, 160 mA 放电, 结果如图 3 所示. 如图可见, 放电过程是平稳的, 而且第二次的放电性能有很大提高.

我们的另一工艺配方是采用氟化处理, 而将负极片于 60 °C 下, 浸泡在含 KF 的 6 mol/L KOH 溶液中 2 h, 然后用纯水洗去碱液, 烘干. 所制得的 4/5 AA 800 mAh 氢镍电池, 以 800

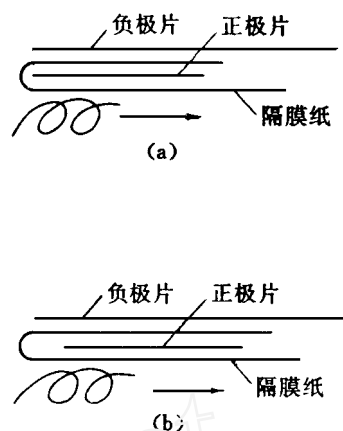


图 1 卷绕方式

a—原来卷绕方式

b—改进后卷绕方式

Fig. 1 Winding Fashion

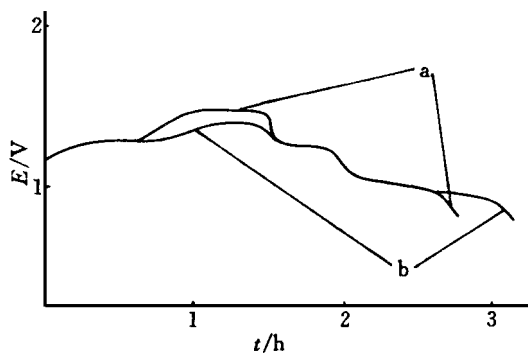


图 2 AA 500 mAh Cd+Ni 电池充、放电曲线

a—表面未处理 b—表面已处理

Fig. 2 Charge and Discharge Curves of AA size 500 mAh Cd+Ni batteries

mA 充电 1.5 h, 160 mA 放电, 图 4 示出相应的充、放电曲线, 并与采用 KBH_4 溶液进行表面处理的同类电池对比. 如图可见, 氟化处理的效果优于用 KBH_4 处理, 氟化处理在表面上形成的氟化物可明显提高氢镍电池的初期放电特性.

4) 在电池制作中, 负极过量, 使氢易于吸附, 尤其在充电后期和过充时, 负极未饱和, 电池内氢分压就不会上升. 我们将负极表面涂一层憎水性树脂 (PTFE), 使得负极表面形成微空间, 有利于提高氢氧复合成水的反应速度, 又可有效地阻止自发析氢过程发生. 正极也同样用高聚物修饰, 以阻止氢气与正极活性物质反应, 降低氢镍电池的自放电率. 这方面已有许多研究报导^[8~10], 不再赘述.

3 结束语

综上所述, 镉镍和氢镍电池的主要差别在于电极反应和消气反应, 从差异中我们找出影响电池性能的主要因素. 只要有针对性地采取一些措施, 如原料的选择和改性, 极片的配制和优化电池制作工艺, 可在现有基础上有效地提高电池的性能、延长电池寿命.

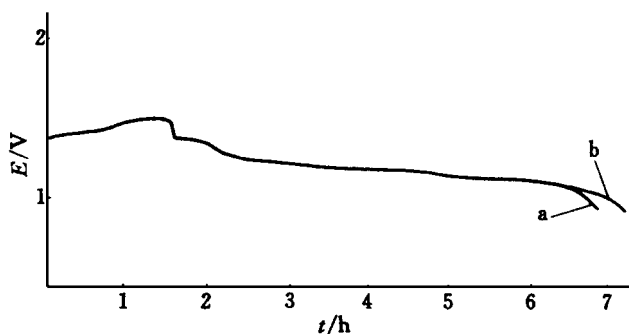


图 3 经 KBH_4 溶液表面处理的氢镍电池充、放电曲线
a—第一次充放电 b—放置半个月, 第二次充放电

Fig. 3 Charge-discharge Characteristics of the Ni-MH battery using KBH_4 surface modification

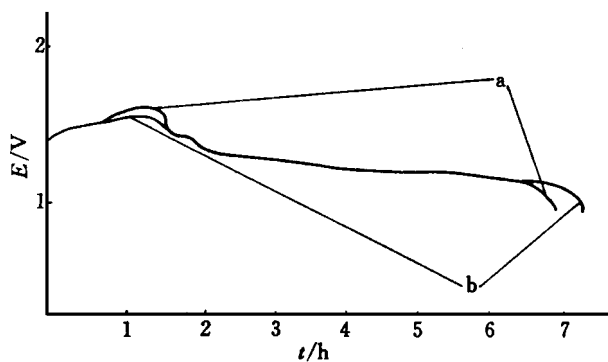


图 4 氢镍电池充、放电曲线

a—负极表面经 KBH_4 处理 b—负极表面经 KF 处理

Fig. 4 Charge and discharge curves of the 4/5 AA size 800 mAh Ni-MH battery

Comparison of the Charge/ Discharge Characteristics between Ni-Cd and Ni-MH Battery and Its Improvement of Manufacture Technique

Wang Yuming

(*Department of Applied Chemistry, Huaqiao University,
Fujian Quanzhou 360211*)

Chen Jinsheng

(*Quanzhou Guanli Battery Co, Fujian Quanzhou 362011*)

Abstract Based on the difference of charge-discharge characteristics between Ni-Cd and Ni-MH battery, some appropriate manufacture technique to improve the battery performances or to extend its service life are adopted

Key words Ni-Cd Battery, Ni-MH Battery, Gaseous recombination reaction

References

- 1 沙集堂. 密封镍-镉电池的失效分析及机理. 电源技术, 1986, (6) : 28
- 2 刘金城等. 金属氢化物-镍电池充电过程消气及应用研究. 电源技术, 1995, 19(4) : 1 ~ 3
- 3 杨化滨等. AA 型密封 MH-Ni 电池的充电过程研究. 电源技术, 1995, 19(3) : 19 ~ 22
- 4 周作祥等. 吸氢电极. 电池, 1991, 21(3) : 26 ~ 30
- 5 宫崎德之等. 特公平 2—50585
- 6 周玉林译. 贮氢合金及其应用. 国外金属材料, 1992, (5) : 15 ~ 21
- 7 Matsuoka M et al. Surface Modification of Hydrogen Storage Alloy Electrode With An Alkaline Solution Containing Potassium Borohydride as A Reducing Agent. *Electrochimica Acta.*, 1993, 38(5) : 659 ~ 662
- 8 杨汉西, 刘金城. 第七届全国电化学会议论文集. 长春: 1993, H84
- 9 陈卫祥, 唐致远, 郭鹤桐. 贮氢合金的表面处理及其对电极性能的影响. 电源技术, 1996, 20(1) : 29 ~ 33
- 10 Matsuoka M et al. Electrochemical Properties of Hydrogen Storage Alloys Modified with Foreign Metals. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(6) : 787 ~ 791