

贮氢合金还原处理及贮氢电极 成型工艺研究^{*}

郑 | 雄

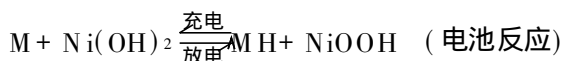
(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 研究贮氢合金表面还原处理对电极性能的影响, 以及用泡沫镍作基底制备贮氢电极的成型工艺. 经还原处理后, 贮氢电极放电容量显著提高.

关键词 贮氢合金, 还原处理, 贮氢电极, 成型工艺

分类号 TM 911. 05

以贮氢合金为负极活性物质、氢氧化亚镍为正极活性物质的氢镍碱性二次电池 (MH/Ni), 由于具有无镉污染、高容量、长寿命、可快速充放电等优点, 受到国内外的广泛重视, 并正在成为传统镉镍 (Cd-Ni) 二次电池的理想替代产品. 与 Cd-Ni 电池相比, MH/Ni 电池的设计与制造有许多相似之处可借用. 可借用之处主要有两个方面, 一是研制高性能的贮氢负极, 二是研制可与负极相匹配的高比能量镍正极, 而前者是最为关键的技术^[1~2]. 利用贮氢合金作为氢镍电池的负极材料, 直到近十多年来才为人们所接受. 所谓贮氢合金就是两种特定金属的合金, 其中一种金属可大量吸进氢气形成稳定的氢化物. 而另一种金属与氢的亲合力较小, 但是氢却很容易在其中移动. 前者控制着氢的吸藏量, 后者控制着吸放氢的可逆性. 氢镍电池的工作原理可表示为



理论上 H_2O 和 OH^- 均参与了电极反应, 但就电池而言 H_2O 和 OH^- 均不发生量的消耗和浓度的变化. 充电时, 外电源提供电子分解电解液中的 H_2O , 生成的氢被吸收在贮氢合金 (M) 中形成氢化物 (MH). 放电时, MH 中的氢放出电子流经外电路, 由负荷作电功. 并不是所有的贮氢合金都可用作电极材料, 但稀土系贮氢合金由于它有较好的电化学性能和较低廉的价格而被广泛使用. 然而, 目前稀土系贮氢合金电极尚存在活化困难、充电效率低、容量衰减等难题未能解决^[3~5]. 我们在研究中发现, 外购来的合金粉暴露于空气中极易被氧化形成钝态氧化

膜,这使得贮氢合金活化困难且比容量大大降低. 本文报道了对稀土系贮氢合金粉进行还原处理、去除氧化膜的方法,并述及贮氢电极制作工艺条件对电极性能的影响.

1 实验部分

1.1 稀土系贮氢合金粉表面还原处理

采用北京清华银纳公司生产的 MH_5 型贮氢合金粉,它含有富铈混合稀土 M_m , 以及 Ni , Co , Mn 和 Al . 稀土系贮氢合金粉放入含有还原剂 KBH_4 的 $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中,控制温度 $60 \sim 80^\circ\text{C}$, 不断搅拌,直至不再产生气泡后继续反应 1 h . 倒去上层清液,用二次蒸馏水洗涤并抽滤,得到的还原合金粉立即用于调膏制作电极片,或置于真空干燥器内备用.

1.2 发泡式贮氢负极的成型工艺

以上述还原处理后的合金粉为负极活性物质, 3% PVA 为粘接剂,乙炔黑为导电剂,按一定比例混合均匀,调成适当稠度的膏体. 剪切泡沫镍(泉州市冠力电池公司生产)尺寸为 $15.0\text{ mm} \times 20.0\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$ 的电极基片为集流体,将膏体均匀填涂入泡沫镍空隙里. 烘干后,在静压机上用一定压力将电极片压至厚 0.4 mm ,刮去表面松散粉末,在 2% 聚四氟乙烯乳液里浸泡 1 min . 自然凉干后,浸泡于 $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 和 $0.625\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $LiOH$ 混合溶液里备用.

1.3 贮氢负极充放电性能的测试^[6]

测试所用仪器,包括 $WYJ-15$ 型晶体管直流稳压电源、 $DT-830$ 数字万用表、 0.5 级毫安表和 $ZY-250$ 型旋转式电阻箱.

采用三电极系统恒电流测试贮氢负极的充放电曲线,正极为自制的较大片的发泡式镍正极,负极为测试电极,参比电极为自制的 Hg/HgO 电极,电解液为 $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $KOH + 0.625\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $LiOH$ 溶液,充放电电流按每克合金 100 mA 计. 放电截止电位取 -600 mV (相对 Hg/HgO 电极),记录时间和电位的关系,绘制充放电曲线图,由放电时间计算放电比容量. 充放电循环次数以放电容量达到最大值为止.

2 结果与讨论

2.1 还原处理

合金粉放入含还原剂 KBH_4 的碱溶液中,可观察到大量气泡析出,后逐渐减少至气泡完全消失. 制成电极后若暴露于空气中数天,再放入含还原剂 KBH_4 的碱液中,仍有较多气泡析出. 这说明贮氢合金表面很容易被氧化而不同程度地形成一层氧化膜,它降低了贮氢合金的活性,阻碍了 H_2 向体相的扩散,也降低了充电效率. 实验发现,未经还原处理的贮氢电极在充电大部分过程中一直有较多 H_2 析出,而经还原处理后的贮氢电极却到充电后期才有 H_2 析出,这说明充电效率大大提高了.

从表 1 和表 2 可以看出,未经还原处理的贮氢电极首次放电容量仅为 $131\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,并且经过 6 次充放电循环后仍未达到最大放电容量. 而经还原处理的贮氢电极在第 2 次充放电循环时其放电容量即达到稳定值,因而在生产中只需一次活比即可,与目前需 4~6 次的电池活化次数^[7] 相比,具有明显的实际意义. 同时,经还原处理后贮氢电极的放电电位比未经处

理的负得多, 这说明电极的活性也提高了. 因此, 通过还原处理, 有效地去除了贮氢合金表面的氧化膜, 使得合金表面具有较高电催化活性的富镍层得以充分裸露. 因而, 吸放氢能正常进行, 大大改善了电极的充放电性能.

表 1 不同循环次数下贮氢电极放电容量($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)比较

处理方式	1	2	3	4	5	6
无还原处理	131	145	150	173	192	209
还原处理	180	218	225	221	230	226

表 2 不同循环次数下贮氢电极稳定放电电位($-\Phi/\text{V}; \text{Vs} \cdot \text{Hg}/\text{HgO}$)比较

	1	3	5
无还原处理	0.851 ~ 0.827	0.891 ~ 0.842	0.893 ~ 0.841
还原处理	0.890 ~ 0.847	0.918 ~ 0.861	0.920 ~ 0.861

2.2 粘接剂

粘接剂种类和含量的选择, 需考虑到制成极片后的强度、柔软性、在空气中的硬化速度等. 研究表明, 在电极片制作中加入约占稀土贮氢合金粉用量十分之一的 PVA 水溶液(质量分数为 0.03), 作为粘接剂效果较好. PVA 用量太高, 则电极的欧姆阻抗增大, 从而降低活性物质利用率, 导致电极片容量下降; 若 PVA 用量太低, 则膏体的粘度不够, 不容易涂于泡沫镍上.

3.3 导电剂

添加导电剂可提高极片的导电性能, 降低欧姆阻抗, 从而提高活性物质的利用率. 常用的导电剂有乙炔黑和石墨粉. 若采用石墨粉, 由于其导电性能明显弱于乙炔黑, 故需增加用量, 但相应的活性物质载入量则减少而导致电极体积比容量下降. 然而, 由于乙炔黑比重很小, 若用量稍大就很难充分分散于膏体中, 并使膏体很难填涂到泡沫镍空隙里, 同时在充放电过程中会发生活性物质脱落现象. 我们经多次试验, 制得如下分散性良好的乙炔黑溶液——5 g 乙炔黑+ PTFE(质量分数为 0.60) 20 mL+ 1 mL OP 乳化剂+ 980 mL 水. 该溶液放置近 30 d 的时间, 仍未见有乙炔黑沉淀生成.

从图 1~2 可以看出, 由于加入乙炔黑增加电极的导电性能, 使得电极比容量增大了.

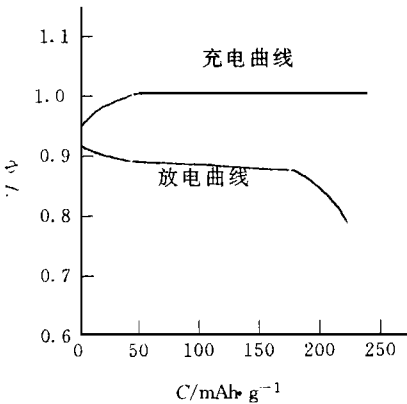


图 1 贮氢电极充放电曲线(不加乙炔黑)

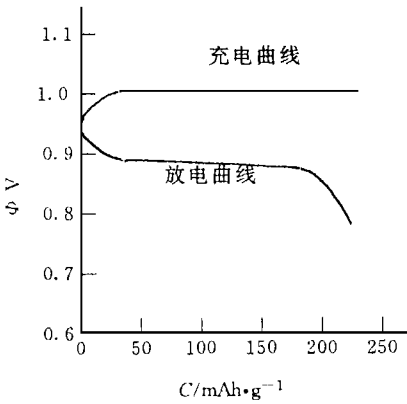


图 2 贮氢电极充放电曲线(加乙炔黑)

2.4 电极表面憎水处理

实验发现, 选择了合适的粘接剂和导电剂制成的电极片, 若不进一步作表面憎水处理, 电

极片在充放电过程中将发生活性物质严重脱落现象. 我们试验在电极片表面浸涂聚四氟乙烯乳液, 以形成微孔聚四氟乙烯膜, 可使贮氢电极具有憎水性, 并增加了电极片的强度. 经过 30 次充放电循环, 尚未发现活性物质脱落现象.

3 结论

(1) 在含有还原剂 KBH_4 的碱溶液中进行表面处理, 可有效地消除稀土系贮氢合金粉表面的氧化膜. 因此, 提高了贮氢电极的充电效率和放电比容量, 改善电极的充放电性能和活化性能.

(2) 制得分散性良好的乙炔黑溶液, 作为导电添加剂, 可提高电极的放电比容量.

(3) 对于发泡式贮氢电极, 适宜的粘接剂为 PVA (质量分数为 0.03). 电极成型后, 采用聚四氟乙烯乳液作憎水处理, 可避免活性物质在充放电过程中的脱落现象.

参 考 文 献

- 1 李 瑛, 李国栋, 刘宪伟. 全粘结 AA 型镍氢电池研制. 电池, 1995, 25(6): 277 ~ 279
- 2 赖为华, 黄振谦. 富镧混合稀土——贮氢电极. 电池, 1994, 24(6): 263 ~ 265
- 3 Wang X L, Suda S. Surface study of chemically treated $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ alloy. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 194: 73 ~ 76
- 4 Furukawa N. Development and commercialization of nickel-metal hydride secondary batteries. Journal of Power Sources, 1994, 51: 45 ~ 59
- 5 Kim S R, Lee J Y. A study of the activation behaviour of Zr-Cr-Ni-La metal hydride electrodes in alkaline solution. Journal of Alloys and Compounds, 1994, 205: 225 ~ 229
- 6 庄秀润, 徐金瑞. 电聚合高分子修饰电极的研究(). 华侨大学学报(自然科学版), 1989, 10(1): 24 ~ 29
- 7 张士杰, 王晓林, 魏京奇. 野外电台用 Ni/MH 电池组的研制. 电池, 1997, 27(4): 167 ~ 169
- 8 阎德意, 程 骞, 谷 强. 镍氢电池热处理对其内压及活化的影响. 电池, 1997, 27(4): 213 ~ 215

Reducing Treatment of Hydrogen-Bearing Alloy and Moulding Technology of Hydrogen-Bearing Electrode

Zheng Yixiong

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A study is devoted to the effect of surface reducing treatment of hydrogen-bearing alloy on the performance of electrode; and also to moulding technology preparing hydrogen-bearing electrode with foamed nickel as substrate. The hydrogen-bearing electrode passing through reducing treatment shows a significant increase of discharge capacity.

Keywords hydrogen-bearing alloy, reducing treatment, hydrogen-bearing electrode, moulding technology