

MH-Ni 电池低温性能的研究^①

张文宽* 石景仙 姜豫皖 段秋生

(国营新乡第七五五厂, 新乡 453069)

摘要 从合金组成及电解液组份研究了MH-Ni 电池的低温性能, 确定了适宜的合金组成和电解液组成.

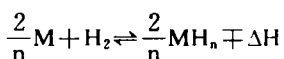
关键词 合金组成, 电解液组份, MH-Ni, 电池低温性能

1 前言

MH-Ni 电池以其无记忆效应、无公害、可快速充放、容量高、寿命长等特性受到人们的关注. 其在民间通讯和计算机领域的应用已迅速普及, 产量迅速提高, 1994 年世界产量约达 1.3 亿只, 预计到 2000 年可达 22.5 亿只! 而将其向军事通讯等领域的推广, 其低温性能就显得越来越重要.

众所周知, MH 电极的特性可用一组 PCT 曲线评价. 以 LaNi₅ 为例, 其 PCT 曲线如图 1 所示^[1]. LaNi₅ 合金在某一温度下贮氢时, 外加的氢压必须大于该温度下 PCT 曲线的平台压力, 亦即此时电池内部的氢分压必须高于此温度下 PCT 曲线的平台压力, 否则就不能充足电量. 显然合金 PCT 曲线的平台压力越高, 其吸收的氢越不稳定, 对电池的密封就越困难. 反之平台压力越低, 所吸收的氢就越稳定, 不易释放. 其放电时电极 (MH) 的极化增大, 相应的放电效率降低.

MH 电极的反应机理为^[3]



其吸氢时表现为放热反应 (-ΔH), 说明此种电极 (MH) 既不宜于在过高的温度下充电, 也不宜在过低的温度下放电. 由此可见 MH 电极, 以及 MH-Ni 电池的使用温度范围都同时受到合金的

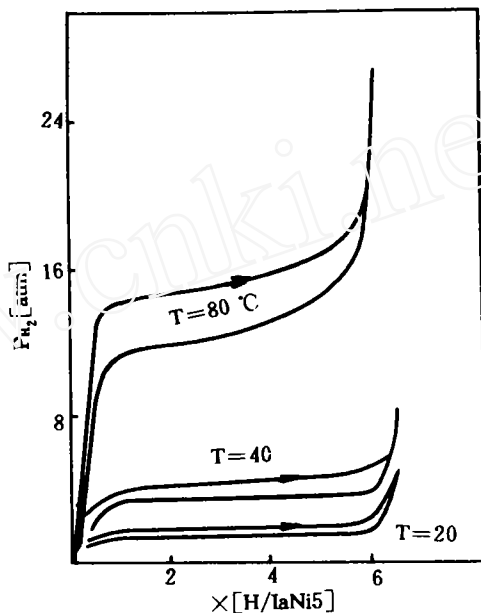


图1 不同温度下LaNi₅-H₂吸脱氢等温线

Fig. 1 The absorbing isotherm of LaNi₅-H₂ electrode in different temperature

① 本文1994-11-15收到

PCT 平台压力和电池内压的限制. 考虑到上述因素一般乃将合金的PCT 平台压力控制在0~0.1 MPa, 而电池(MH-Ni)的使用温度则限制于0~60 C.

在IEC关于“密封镍—氢可充电单体电池”的标准草案(1994-04-29)中,只提及0 C低温性能的要求. 1993年国家标准“金属氢化物圆柱密封碱性蓄电池总规范”报批稿中也仅提出-18 C低温性能的要求. 为进一步拓宽MH-Ni 电池的温度适应范围,本文从MH 电极合金组成及电池的电解液组份两方面,对MH-Ni 电池的低温性能作了初步的探索.

2 试 验

2.1 试验电池的制备

正极为烧结Ni 电极,负极为混合稀土贮氢合金原料,由拉浆工艺制备而成,隔膜为维纶纤维毡,电解液为KOH 水溶液,装配成全尺寸AA 型MH-Ni 电池.

2.2 低温性能的测试

电池在室温下先经充放电循环,待容量稳定后,以0.4 C₅A 充电3.5 h,在相应的低温条件下保存至少4 h,再以0.2 C₅A 放电至终止电压为1.0 V 或以1.0 C₅A 放电至0.8 V 止.

3 结果和讨论

3.1 合金组成的影响

目前我国和日本普遍采用混合稀土贮氢合金,其主要组成列于表1^[2].

表1 混合稀土贮氢合金的组成

Tab. 1 Composition of hydrogen storage alloys

混合稀土种类	La wt%	Ce wt%	Pr wt%	Nd wt%
富 镧	44~51	3~5	9~11	27~41
富 铈	30	52	5	13

目前,关于稀土贮氢合金大多集中于对A₂B₅ 型合金B 组份的研究. 其A 组份一般则视市售混合稀土原料而定. 我们在国内兄弟单位的协助下,制成富镧和富铈两大种类混合稀土,并以此制成AA 电池,测定了其低温性能(见表2、图2). 之后我们又对贮氢合金中的铈含量作了进一步

表2 富镧和富铈贮氢合金MH-Ni 电池的低温性能(-18 C)

Tab. 2 The low temperature performance of rechargeable MH-Ni battery, in which the alloys contain rich La or Ce (-18 C)

贮氢合金类型	放电速率 C ₅ A	放出额定容量%
富 镧	0.2	60.8
	1	放不出电 即放电量0
富 铈	0.2	96.0
	1	79.0

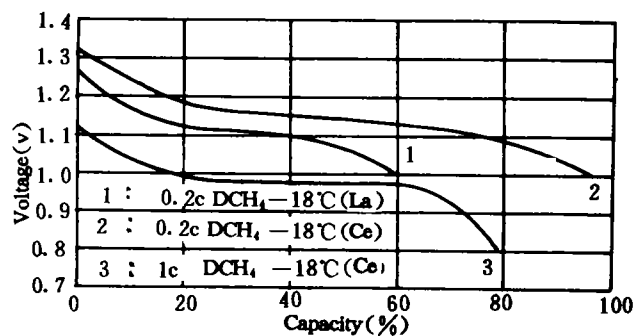


图2 富La 富Ce 贮氢合金MH-Ni 电池的低温性能

Fig. 2 The low temperature performance of rechargeable MH-Ni battery, in which the electrode contains rich La or Ce

调整,由铈含量分别为 30 wt%和 50 wt%的混合稀土合金制成的MH-Ni 电池,其低温性能如表 3、图 3 所示.

表 3 富铈合金中铈含量对MH-Ni 电池
-18℃低温性能的影响

Tab. 3 Effects of the Ce contents in Ce rich alloy on low temperature performance of MH-Ni batteries(-18℃)

贮氢合金类型	C ₅ A	
	放电速率	放出额定容量%
铈含量 50 wt%	0.2	90
	1	73.3
铈含量 30 wt%	0.2	96
	1	5

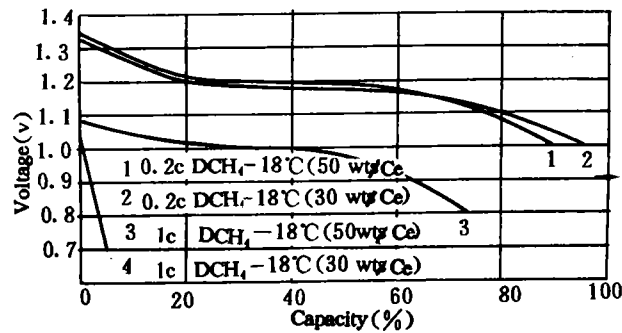


图 3 富Ce 合金中Ce 含量对MH-Ni 电池低温性能的影响
Fig. 3 Effects of the Ce content in Ce rich alloy on low temperature performance of MH-Ni batteries

如上所示,贮氢合金中铈含量对MH-Ni 电池低温(-18℃)放电性能有一定影响,铈含量越高,放电性能越好.特别是在1C₅A 放电,其影响更为显著.

3.2 电解液组份的影响

不同组份的电解液对MH-Ni 电池低温性能的影响,列于表 4 和图 4.

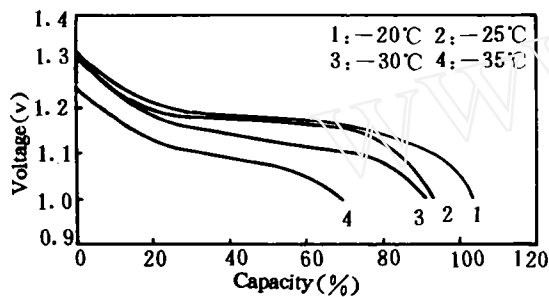


图 4 电解液组份对AA 型MH-Ni 电池低温性能的影响
放电速率:0.2C₅A 放到 1.0 V
KOH;d=1.25~1.26 g/ml LiOH;15~18 g/l
Fig. 4 Effects of the electrolyte of component on low temperature performance of AA-size MH-Ni batteries

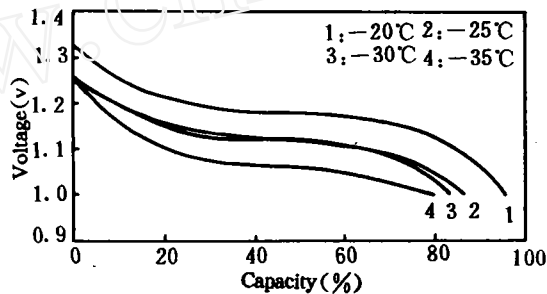


图 5 松下A 型电池的低温性能(图5),放电速率:
0.2 A₅A 放到 1.0 V
Fig. 5 The low temperature performance of National A-size batteries

可以看出,利用富铈贮氢合金和KOH 浓度为 1.25~1.26 g/ml,LiOH 含量为 15~18 g/l 的电解液制备的MH-Ni 电池,其低温性能较好,-35℃ 0.2C₅A 时仍可放出额定容量的 65%左右.达到日本松下公司同类电池的性能(图 5),基本上可满足部队的使用要求.

表4 电解液组份对MH-Ni 电池低温0.2C₅A 放电性能的影响Tab. 4 Effects of the electrolyte of component on low temperature performance of MH-Ni batteries at discharge 0.2 C₅A rate

电 解 液 组 份		放 电 时 间			
KOH(g/ml)	LiOH(g/l)	(-20 C)	(-25 C)	(-30 C)	(-35 C)
1.22~1.24	15~18	5h07'	4h40'	3h10'	2h38'
1.25~1.26	12	5h17'	5h01'	3h20'	3h10'
1.25~1.26	15	5h17'	4h57'	4h41'	3h35'
1.25~1.26	18	5h08'	4h52'	4h31'	3h25'
1.28~1.30	12	4h45'	4h48'	2h15'	56'
1.28~1.30	15	4h49'	4h20'	1h45'	1h30'
1.28~1.30	18	4h44'	4h24'	2h19'	1h05'

4 结 论

1)混合稀土贮氢合金中的铈含量对MH-Ni 电池低温(-18 C)性能有一定影响,尤其是于1 C₅A 下放电,其影响更为显著.在所试验的范围内,铈含量越高,MH-Ni 电池-18 C,1 C₅A 放电性能越好.

2)由富铈混合稀土制备的MH-Ni 电池,用KOH 和LiOH 含量分别为1.25~1.26 g/ml 和15~18 g/l 的电解液时,电池的低温性能最好,在-35 C,0.2 C₅A 下放电,可达额定容量的65%.

Studies on Low Temperature Performance of Rechargeable MH-Ni Batteries

Zhang Wenkuan Shi Jingxian Lou Yuwan Duan Qiusheng
(State-run Factory No. 755 Xinxiang 453069)

Abstract The Dependence of low temperature performance on the alloy composition and electrolyte component for rechargeable MH-Ni batteries is studied, the suitable composition of alloy and electrolyte are founds.

Key words Composition of alloy, Component of electrolyte, MH-Ni, Low temperature performance

References

- 1 Willems J J G. Metal hydride electrodes stability of LaNi₅-Related compounds. *Philips Journal of Research*. 1984, 39(supplement No. 1)
- 2 雷永泉. 贮氢合金电极材料的研究进展. 国家科委镍氢电池及其相关材料研讨会, 1994. 8
- 3 林森林等. 贮氢合金的进展. 电源技术, 1994(4)