



## 镍铁电池的工业应用及最新研究进展

姜巍<sup>a,c</sup> 吴耀明<sup>a,b\*</sup> 程勇<sup>a</sup> 王立民<sup>a,b</sup>

(<sup>a</sup>中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室 长春 130022;

<sup>b</sup>常州储能材料与器件研究院 常州 213000; <sup>c</sup>中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 镍铁电池具有安全环保、成本低廉和使用寿命长等优点,广泛应用于电网储能、备用电源等领域。此外,镍铁电池在电动汽车领域也表现出了良好的应用前景,受到许多国家的关注。本文介绍了镍铁电池的原理和结构设计。结合目前国内外镍铁电池的研发情况,概述了镍铁电池的综合性能和应用概况,重点围绕铁负极的问题,阐述了镍铁电池的研究现状与发展方向。

**关键词** 镍铁电池,爱迪生电池,铁电极,析氢反应

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)07-0749-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30353

镍铁电池是由 Edison T 和 Jungner W 共同发明的<sup>[1-2]</sup>,镍铁电池一经发明就被认为是有竞争力的化学电源之一,至今已有 100 多年的历史。爱迪生关于镍铁电池的近百篇专利详细介绍了镍铁电池的研发历程,因此,人们习惯将镍铁电池称为“爱迪生电池(Edison Battery)”。在 1910~1960 年间,镍铁电池曾经风靡一时<sup>[3]</sup>,广泛应用于牵引机车电源等领域。之后,随着内燃机的不断发展与应用,以及铅酸电池和镍镉电池大规模应用的冲击,镍铁电池从成本、功率密度及低温性能等方面无法与其竞争,市场份额逐渐减少,只部分应用于铁路和储能等少数领域。上世纪 90 年代后,具有高比功率的镍氢和锂离子电池的相继开发和应用,对本来就不具有竞争优势的镍铁电池带来更大的冲击,人们几乎遗忘了镍铁电池的存在。但是,进入 21 世纪后,随着人们对环境保护意识的加强,以及光伏、风力发电等领域的大规模开发,镍铁电池的安全、绿色环保和廉价耐用的优势再次受到人们的关注,并在光伏储能、铁路或矿车照明等领域得到一定规模的应用。

镍铁电池属于碱性二次电池,现今在碱性电池领域已广泛应用的镍镉电池(Nickel-Cadmium Battery)由于重金属污染严重而逐渐被人们所摒弃。目前,镍镉电池留下的碱性电池市场空缺可以由以下 3 种环保电池代替,分别是镍氢电池(Ni-MH Battery)、镍锌电池(Nickel-Zinc Battery)和镍铁电池。近年来,由于受到稀土涨价影响,镍氢电池的市场价格较高;而镍锌电池在可靠性和稳定性方面尚未完全解决;相比于前 2 种电池,镍铁电池在价格、稳定性以及寿命等方面优势明显。然而,镍铁电池荷电保持率低、低温和倍率性能差是制约其广泛应用的主要技术瓶颈。表 1 对比了镍铁电池与目前市场主流的二次电池的基本性能参数。

表 1 镍铁电池与镍氢电池、锂离子电池、镍镉电池、铅酸电池主要性能对比

Table 1 Comparison of the major performances for various rechargeable batteries (Ni-iron battery, Ni-MH battery, Li-ion battery, Ni-Cd battery and Lead-acid battery)

	Energy density/(Wh·kg <sup>-1</sup> )	Power density/(W·kg <sup>-1</sup> )	Self-discharge rate/(%·month <sup>-1</sup> )	Cycle life/cycles
Ni-iron battery	75~80	75~110	20~45	2 000~5 000
Ni-MH battery	50~100	100~200	20~40	500~1 500
Li-ion battery	100~200	200~300	6~9	1 000~2 000
Ni-Cd battery	40~60	50~120	25~30	300~600
Lead-acid battery	30~50	50~150	3~4	500~800

2013-07-16 收稿,2013-08-30 修回,2013-11-20 接受

国家高技术研究发展计划(863 计划)(2012AA110305);科技型中小企业技术创新基金(11C26213204570)

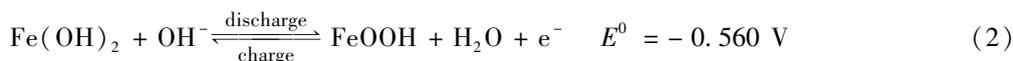
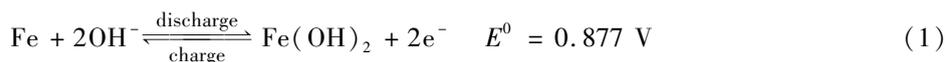
通讯联系人:吴耀明,研究员;Tel:0431-85262404; Fax:0431-85262836; E-mail:ymwu@ciac.jl.cn;研究方向:电池材料

2012年8月2日,美国能源部能源高级计划局(ARPA-E)支持19个储能项目来发展能源存储技术并支持有前途的企业,目的在于推动电动汽车和电网储能技术,其中就包括支持Xiletric公司重塑爱迪生电池。Xiletric公司镍铁电池的展示成果为:在负极材料中加入较便宜的铝、镁等元素以提高电池的性能。目前,市场上的镍铁电池主要为袋式电池,这种电池在美国的电网储能领域已经得到应用。另外,电动汽车中使用改进的爱迪生电池,可以达到保护环境和降低成本的目的。因此,开发低成本、高性能的动力型镍铁电池,应用到电动汽车领域同样具有重要意义。本文主要综述了镍铁电池的最新应用和研究进展,并提出了今后的发展方向。

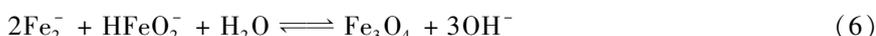
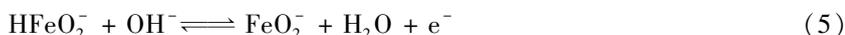
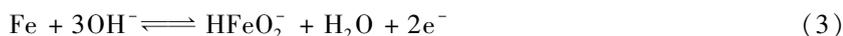
## 1 镍铁电池的原理

镍铁电池以铁或铁的氧化物或其混合物作为负极活性物质,活性物质中的铁的氧化物是一个上位概念,即,铁负极活性物质可以是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、还原铁粉和羰基铁粉中的一种或几种<sup>[4]</sup>。另外,镍铁电池的正极主要活性材料为氢氧化亚镍,电解液一般选用氢氧化钠或氢氧化钾与少量氢氧化锂的碱性混合溶液。

对于铁负极,其充放电反应分别发生在两个分立的反应<sup>[2,5]</sup>,即:

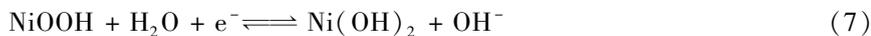


对于上述反应,有研究对深度放电(至0.8 V)后的铁负极进行了X射线衍射分析,在放电产物中发现了 $\text{FeOOH}$ 相的存在,证实了 $\text{FeOOH}$ 确实是铁负极放电过程中的一种中间产物<sup>[6]</sup>。进一步对铁负极的循环伏安性能和处于不同放电态的铁负极的X射线衍射结果进行分析,证明了铁的氧化是通过上述(1)、(2)两个主要反应步骤进行的,放电过程中会形成可溶性亚铁酸氢根离子( $\text{HFeO}_2^-$ )和铁酸根离子( $\text{FeO}_2^-$ )中间体<sup>[5]</sup>,这也是目前被普遍认可的镍铁电池的反应机理:

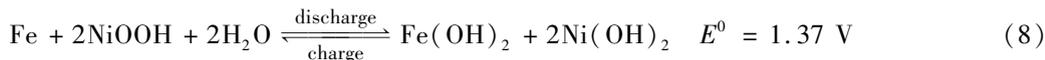


对铁负极动力学行为的研究表明,在碱性介质中, $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ 电对的电极电位比该体系中铁负极的析氢反应的电位(-0.83 V)更负,并且铁的析氢过电势较低,因此在充电的同时容易析出 $\text{H}_2$ 气,这也是镍铁电池充电效率低和自放电率高的主要原因。

氢氧化亚镍作为正极可用于镍氢电池、镍镉电池、镍锌电池和镍铁电池等碱性二次电池,其电极反应的实际过程可表示为:



综上,反应(1)、(2)与(7)结合,镍铁电池在充放电时发生下列电化学反应,首先Fe放电到 $\text{Fe}^{2+}$ 时:



继续放电到 $\text{Fe}^{3+}$ 时:



上述两个化学反应决定了镍铁电池的两个放电平台,反应(8)中有2个电子参与,容量较高,且基于反应(8)的放电平台电压较高,因此比反应(9)更具有实用价值。另外,从反应(8)中不难发现,在电池放电过程中 $\text{H}_2\text{O}$ 充当反应物的角色。也就是说随着放电过程的进行,电解液会被“消耗”,造成密封圆柱电池“贫液”的状况。因此,贫液镍铁电池在放电过程中存在电解液“干涸”现象,进而导致电池不能正常放电。考虑到镍铁电池电极放电时会“消耗水”这一科学问题,在“贫液”镍铁电池生产中,如何

在有限的空间内提供足量的电解液是保证电池发挥性能的前提。镍铁电池以反应(8)为基准的充放电反应/原理可以用图 1B 简单表示。然而,镍铁电池充放电反应过程中  $\text{FeOOH}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  之间的相互转化<sup>[7]</sup> 以及质子 ( $\text{H}^+$ ) 在  $\text{HFeO}_2^-$  转化反应中的作用却是十分复杂的。

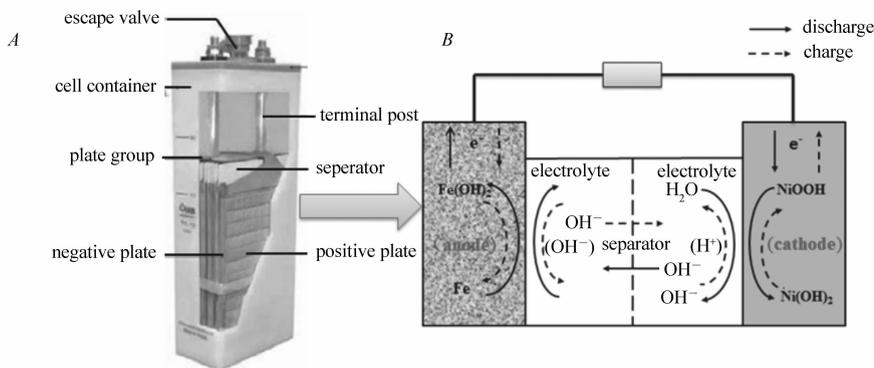


图 1 镍铁电池的结构(A)与充放电原理(B)示意图

Fig. 1 The structure(A) and charge-discharge principle(B) of nickel-iron battery

## 2 镍铁电池的结构设计

1902年,美国专利局公开授权的爱迪生发明专利(US0700136)<sup>[8]</sup>,介绍了一种可逆伽伐尼电池(Reversible Galvanic Battery)。铁作为负极,氧化镍作为正极,电解液为氢氧化钾溶液。爱迪生揭示:该电池在放电过程中,正极上的活性物质被还原为氢氧化镍,负极上的铁失去电子后变为二价铁离子,二价铁离子与溶液中的氢氧根立即结合生成沉淀。电极制作过程中添加 25% 左右的石墨粉,以增强活性物质的导电性,以上是镍铁电池的雏形。在此后 20 多年,爱迪生一直在对镍铁电池进行深入的研究,包括对镍铁电池壳体、隔板、集流体、正负极活性物质制备、添加剂和电解液等的改进<sup>[9-19]</sup>。在 1910 年,镍铁电池成功进行商业化生产,并在当时应用于电动汽车的动力电源。表 2 汇总了爱迪生关于镍铁电池的代表性专利。

表 2 爱迪生关于镍铁电池的代表性专利

Table 2 Representative patents of edison battery

US Patent number	Patent name	Main point of the patent
723449	Electrode for storage batteries	An improved anode electrode for nickel-iron battery; Reduced the amount of electrolyte
821032	Storage battery	Perforated metal pockets as current collector and the modified separator for nickel-iron battery; Improved the discharge rate
721682	Reversible galvanic battery	The effective additives(Hg, Cu) for nickel-iron battery; Suppressed the hydrogen evolution
948558	Storage battery	Progress of making cathode electrode; Optimized the proportion of cathode material
734522	Process of nickel-plating	Nickel-plating in the current collector; Improved the corrosion resistance

袋式镍铁蓄电池在世界许多国家得到了广泛的应用,本节根据镍铁蓄电池的结构(图 1A)介绍了镍铁电池的组成及设计。

### 2.1 壳体

起初,爱迪生发明的镍铁电池壳体是用铁或钢材制作的<sup>[9]</sup>。这种壳体内壁经过镀镍处理以防止由于碱液引起的容器壁的腐蚀,虽然成本较高,但其坚固的结构满足恶劣环境中(如矿车、火车和地铁应急电源等)对电池耐震动冲击性能的需求,并且金属导热性良好,有利于电池的散热。目前,在电网储能等领域,由于其场所固定,对电池壳体的机械性能要求不高,所以一般采用工程塑料,如,聚丙烯(PP)、

甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)等,以满足轻便、耐腐蚀的效果。但是,随着今后动力型镍铁电池的发展,使用环境对壳体的强度要求也在提高,采用不锈钢壳体仍为首选。

## 2.2 隔膜/隔板

隔膜/隔板的作用是保证正负极之间的绝缘和隔离,防止电池内部短路,同时保证电化学反应时的离子正常迁移,使电池内离子导电畅通。爱迪生采用耐碱石棉纤维材料作为镍铁电池的隔膜<sup>[10]</sup>,石棉纤维的两面分别涂覆上一层薄薄的镍层和铁层,镍层和铁层分别与正负极板相连,以降低电池的内阻<sup>[11]</sup>。为了提高石棉板的气孔率和承受压力,爱迪生将石棉隔膜用水杨酸浸泡,收到了很好的效果。对于镍铁电池使用的隔膜,OH<sup>-</sup>在隔膜之间的迁移能力、耐碱性能、机械强度和润湿性均是评价隔膜的重要指标。相对于隔膜来说,隔板强度高和绝缘性好,一般用于对功率密度要求不高的镍铁电池中。这种电池由于极板周围电解液充足,因此隔板对极板周围离子迁移影响较弱。常见的隔板有橡胶隔板、聚丙烯(PP)隔板和聚乙烯(PE)隔板等。然而,隔膜相对于隔板具有厚度小、离子迁移能力强的优点,这对于电池能量密度和功率密度的提高均有巨大的优势。因此,高性能的镍铁电池以使用隔膜为佳。

## 2.3 集流体

目前,镍铁电池极板所用的集流体多为穿孔钢带,为了提高电池的性能,多在钢带表面镀上“镍层”。这样不仅可以抑制钢带中铁对正极的毒化作用,还能提高集流体在碱液中的耐蚀性,增加电池使用寿命。然而采用钢带作为集流体,大大限制了电池的容量和倍率性能。

除了镀镍钢带以外,采用表面镀锡的铜网作为镍铁电池负极的集流体能够有效提高极片的导电性,并且,铜网表面的镀锡层有助于增加负极材料的析氢过电位,提高电池的充电效率和荷电保持率。近年来,随着发泡式和纤维式镍基板的问世,尤其是质轻、孔率高的泡沫镍为基体的泡沫镍涂膏式电极的生产工艺的发展,使铁镍电池的高倍率放电、低自放电率等性能的研究达到了一个新的高度<sup>[20]</sup>。泡沫镍在镍氢、镍锌等碱性二次电池中的成功应用,也为镍铁电池提供一个新的发展方向:以泡沫镍为集流体,采用涂膏方法制作的铁负极可以提高镍铁电池的性能。

## 2.4 电解液

镍铁电池中使用的电解液一般为氢氧化钠或氢氧化钾溶液,经研究,在电解液中添加少量氢氧化锂可以让电池容量增加10%左右。爱迪生指出<sup>[19]</sup>:电解液中氢氧化锂的质量分数为2%,氢氧化钠的质量分数为15%或氢氧化钾的质量分数为21%,以该比例配制的溶液为电解液的镍铁电池具有良好的性能。氢氧化钾电解液制作的镍铁电池高温性能较好,但价格较氢氧化钠高,因此,工业生产中常常会按照电池使用环境和成本等方面考虑调配电解液。

# 3 镍铁电池负极的最新研究进展

目前,镍铁电池自放电问题仍然没有得到很好的解决,加上比功率低以及低温性能差等方面的限制,镍铁电池主要应用在铁路、矿车照明电源和电网储能领域。降低电池自放电、提高倍率放电及低温性能,使其推广应用于电动汽车、以及电子器件、备用电源等更多领域,是目前镍铁电池所追求的。随着碱性电池的发展与应用,镍正极生产工艺已经相当成熟,因此,国内外对于镍铁电池的研究重点主要集中在铁负极一端。下面主要介绍国内外镍铁电池负极材料的最新研究进展。

## 3.1 负极材料比容量的提升

理论比容量高是铁电极材料的一个重要的优势,但是由于材料制备方法和电极制作工艺以及材料本身性能等方面限制,目前工业上铁负极只能达到理论容量的20%~40%。电池容量是电池重要的性能指标之一,因此铁电极材料容量的提升是镍铁电池研发的重要内容。电池行业中活性铁粉的制备选用工艺无污染且产品稳定的高温化学还原法,此种方法制备的活性铁粉颗粒较大,一般用于袋式镍铁电池中。除此之外,热分解法<sup>[21]</sup>、空气氧化法<sup>[22-23]</sup>等也可以用于镍铁电池负极Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料的制备。

早在1988年,被称为“中国电池摇篮”的河南新太行电源有限公司(原国营七五五厂)对前苏联负极活性铁粉生产技术进行了改进,并公开了一种高容量活性铁粉的制造方法<sup>[24]</sup>。他们采用4步工序生

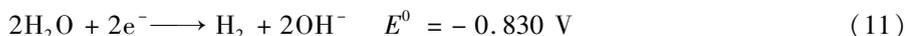
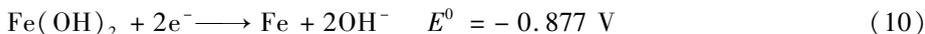
产的高容量活性铁粉具有成本低、容量高和寿命长的优点。陶明大等<sup>[4]</sup>采用高温还原法制备了一种高容量铁粉,由活性物质铁粉和稀土添加剂组成的铁电池材料本身不含 Hg、Cd 和 Pb 等重金属污染,容量超过 400 mA·h/g,很好地解决了以往铁电极活性物质利用率低的问题。

镍铁电池负极活性物质容量低的一个重要原因在于活性物质的反应活性低造成的物质利用率低。众所周知,具有高比表面积纳米粒子具有较高的化学反应活性,因此,制备出纳米铁负极材料,将会大大增加材料的利用率,从而达到提高材料比容量的目的。Kao 等<sup>[6]</sup>报道了一种铁/碳复合物铁电极材料,这种材料采用化学还原的方法制备,粒径在 30 ~ 100 nm 之间,表现出优异的电化学性能。研究表明,当铁和碳比例为 3:1 时,材料达到最高的稳定容量 600 mA·h/g,且表现出良好的稳定性。特别值得一提的是,由于在化学还原过程中产生的 FeH<sub>x</sub> 的作用,该材料的首次放电容量超过了理论容量,达到 1600 mA·h/g。文章还揭示了循环过程中电极容量下降是由于充放电过程中材料颗粒不断沉积长大造成的,而与碳材料的复合很好地抑制了这种沉积作用。纳米粒子的“高反应活性”是一把“双刃剑”,虽然材料的比容量高,但是由于材料本身活性高导致晶体沉积和材料的腐蚀会更容易,因此处理好材料尺寸的平衡优化和对材料本身进行化学修饰是十分必要的。

### 3.2 铁负极研究进展

镍铁电池的主要核心问题集中在铁负极一端,其中析气问题、自放电问题以及充电效率低主要归因于铁的析氢过电势较低,容易与电解液发生反应。

铁负极活性物质在碱性条件下充电时的反应<sup>[25]</sup>:



由反应(10)、(11)可以看出,铁电极的还原电位低于析氢反应电位,因此,镍铁电池会发生如下自放电反应:



综上,反应式(12)是上述3个问题的主要原因所在,因此,抑制反应(12)的发生能够从根本上改善铁负极的问题。其中最为常用的改善方法是采用添加剂,以提高铁负极的析氢过电位,从而抑制析氢反应的发生。例如,在电解液中加入硫化钠、硫化钾等硫化物或氧化碲等氧化物<sup>[26-27]</sup>后,铁负极表面会形成一层保护膜,保护膜的作用是在提高铁的析氢过电位的同时,也缓解了负极的自放电性能;硫化物在电解液中溶解为金属离子和硫离子,硫离子在铁负极形成的氧化膜内与二价铁和三价铁相互作用,促进了表面氧化膜的溶解,进而遏制了铁负极的钝化作用。另外,电解液中硫离子强化了正负极板间的离子导通,有利于析氢过电位的提高<sup>[28]</sup>。已有研究表明,铁负极中添加质量分数为1%的硫化铁后,电池的荷电保持率提高了约30%<sup>[29]</sup>。陶明大等<sup>[30]</sup>在铁负极活性物质中加入 In、Sn 和 Bi 等元素制备了低自放电铁电极材料,这种电极材料不仅具有绿色环保、成本低的优点,而且该类铁电极在 20 °C 条件下 35 d 自放电率小于 20%。南开大学林东风利用正交试验方法,探索了多因素对镍铁电池的充电效率的影响。当活性物质中铁粉质量分数为 11.75% ~ 47% 时,电极的充电效率可达到 80.9% ~ 84.4%,比传统铁负极提高了近 40%<sup>[31]</sup>。文中对铁电极中铁粉含量对铁电极充电效率的这种影响解释如下:实用的高性能铁电极一般应满足两个条件,即高导电性和高比表面积(或高孔隙率)。铁和石墨粉的加入虽然能够增加电极的导电性,但会降低材料的比表面积,故需选用适当配比。Manohar 等<sup>[32]</sup>研究了 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 对铁负极充电效率和析氢反应效率的影响,研究表明,Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 加入后析氢反应速率降低了 10%,电极的充电效率高达 96%。Souradip 等<sup>[25]</sup>采用了一种新方法以提高铁电极的充电效率,即在电解液中加入微量直链硫醇,硫醇分子在铁电极表面发生自组装,硫醇分子的疏水基一端与电解液接触,起到了“隔离”水的作用,这样电极表面“可提供于反应”的水减少,起到了抑制反应(12)的效果。而且直链硫醇的分子链越长,对电极表面水的隔离越充分,这种抑制作用越明显,当直链硫醇碳原子数 ≥ 6 时,铁负极的析氢反应速率可降低 90% 以上。

高倍率(大电流)放电性能在镍铁电池研究和应用领域一直受到关注,倍率性能差导致的电池功率密度低是限制镍铁电池广泛应用的一个重要原因。研究表明<sup>[33]</sup>,镍铁电池高倍率放电时,一方面负极

活性物质易钝化,影响电池放电性能,另一方面加速了铁负极在电解液中的腐蚀,影响电极的容量。南开大学新能源材料化学研究所采用无机合成技术制备出了四氧化三铁颗粒<sup>[33]</sup>,用该材料制成的铁负极以 100 mA/g 电流密度放电时,容量为 245.5 mA·h/g;以 2400 mA/g 放电时,容量为 211.3 mA·h/g。近年来,石墨烯和碳纳米管因其优异的导电性能被广泛应用于电池材料,其复合电极材料一直是各类电池材料的研究热点。2012 年美国斯坦福大学 Wang 等<sup>[34]</sup>研制出了一种快速充放电镍铁电池,这种电池能够在 2 min 完成充电,并在 30 s 放电完全。该电池以  $\text{FeO}_x/\text{graphene}$  (石墨烯) 复合材料为负极,  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{MWNT}$  (多壁碳纳米管) 复合材料为正极,其能量密度和功率密度分别达到 120 Wh/kg 和 15 kW/kg,其功率密度比普通铁电极材料提高了近 1000 倍。该研究成果对铁镍蓄电池应用于电动汽车等高倍率电源方面具有借鉴意义。

## 4 镍铁电池的开发与应用

从 1901 年开始, Jungner W 与 Edison T 合作发表了多项有关镍铁电池的专利<sup>[35]</sup>。1910 年~1960 年之间,为满足工业上牵引动力的需要,镍铁电池在美国、苏联、瑞士、西德和日本等国家普遍有了商业化应用。如今,国内外仍然有许多厂家致力于镍铁电池的开发与生产。

早在 1977 年德国就开始将镍铁蓄电池用于电动汽车,并开始大力研发、生产新型的镍铁蓄电池。他们研制的新型含有纤维镍电极的镍铁蓄电池,比能量可以达到 60 Wh/kg。1978 年,美国 EPI 公司致力于研究以烧结镍阳极和烧结铁电极组成的镍铁电池,在性能和寿命方面取得了较大进步的同时还降低了电池成本。他们所生产的镍铁电池可以让汽车行驶 28000 多英里,大大超过了预期容量值。1981 年,瑞典 SAB-NIFE 研发出的镍铁蓄电池在 C/5 放电时能量密度可以达 55 Wh/kg。不但如此,该公司还致力于动力牵引用镍铁蓄电池的研发,取得了很大成就。日本采用先进的烧结方法制作镍铁蓄电池, 1C、C/2 倍率放电时能量密度分别可以达到 50 和 60 Wh/kg,循环寿命在 1000 次以上。

现今,美国 BeUtilityFree 公司生产的镍铁蓄电池容量范围在 100 ~ 1000 Ah,平均使用寿命超过 20 年,主要应用于发电站的电能储备和家庭供电系统,生产的电池销往北美和南美的很多国家和地区。与 BeUtilityFree 公司相比, Iron Edison Battery Company 公司生产的镍铁蓄电池使用寿命更长,达到 25 年以上,电池在 750 ~ 1000 次充放电循环后容量仍保持 90%,主要用于偏远或严酷环境下的太阳能光电存储和可再生能源的存储等方面。

俄罗斯 KURSK BATTERIES 公司生产两种类型的镍铁电池,一种容量在 250 ~ 400 Ah 范围,工作温度范围为  $-40 \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ ;另一种容量为 550 Ah,工作温度范围为  $-20 \sim 45\text{ }^\circ\text{C}$ ,分别应用于机车照明和有轨电车的控制电路、照明等辅助功能。

近年来,中国四川长虹电源有限责任公司开发的袋式镍铁蓄电池具有成本低、循环使用寿命长、环保、维护少(3 年以上)、机械强度高、耐电气误操作能力强和耐过充过放等优点,非常适于恶劣环境下的光电应用和可再生能源方面的应用。长虹袋式镍铁蓄电池分为 TNZ 和 TN 两种类型。TNZ 型具有中倍率的放电特性,用于应急电站、开关和控制系统、建筑应急灯和列车控制系统等;TN 型具有低倍率放电特性,用于应急灯、铁路信号灯、警报系统、船舶和光伏储能等,适用温度范围在  $-20 \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 。该公司在电极活性物质中加入了少量钴和铜,有效地增加了电极材料的导电性。另外,钴和铜价格低廉,能够有效控制电池的成本。由于该型号镍铁电池一般用于太阳能发电的储能电源,相比于动力电池而言,对电池壳体的机械性能要求较低,因此壳体采用 PA、ABS 等低成本的高分子聚合物材料。

## 5 结论和展望

镍铁电池为人类提供了一种廉价、清洁、安全的选择,探索开发利用大功率镍铁电池是目前主流的发展方向,然而,由于镍铁电池自身问题的局限,电池的某些性能还不理想,在许多领域的应用仍有相当大的发展空间,这也促使相关科研工作者不断总结、创新,以利于镍铁电池的不断发展。

然而,镍铁电池负极倍率性能差、自放电严重、充电效率低以及析气问题是限制密封镍铁电池甚至动力型镍铁电池开发应用的主要因素。因此,改善铁负极端这一科学问题的研究,对于拓广镍铁电池的

类型以及应用领域意义重大。今后应主要围绕下述问题进一步深入研究。1)提高负极材料比容量与改善密封圆柱镍铁电池析气及电池内压过大问题,开发贫液圆柱镍铁电池,替代目前市场上广泛使用的圆柱镍镉、镍氢等二次电池;2)加强石墨烯、碳纳米管等材料在高性能尤其是大功率型镍铁电池中的开发与应用,使电池将来能够应用到电动汽车领域;3)探索深度放电对镍铁电池寿命的影响,开发长寿命镍铁电池,循环次数达到10000次以上,应用到对电池寿命要求较高的电网储能领域;4)提高电池的荷电保持率,改善电池的高低温性能,致力于对高纬度地区镍铁二次电池应用的开发;5)镍铁电池作为通讯基站、列车、地铁等的备用电源也有一定的应用前景,针对此方面的应用,应进一步提升电池的可靠性与稳定性。

## 参 考 文 献

- [1] Halpert G. Past Developments and the Future of Nickel Electrode Cell Technology[J]. *J Power Sources*,1984,**12**:177-192
- [2] Chakkaravarthy C,Periasamy P,Jegannathan S,*et al.* The Nickel Iron Battery[J]. *J Power Sources*,1991,**35**:21-35
- [3] Shukla A K,Ravikumar M K,Balasubramanian T S. Nickel/Iron Batteries[J]. *J Power Sources*,1994,**51**:29-36
- [4] TAO Mingda,HE Xiuneng,PAN Wei. Iron Electrode Materials with High Capacity:CN,101645505A[P],2010-02-10(in Chinese).  
陶明大,何秀能,潘唯. 高容量铁电极材料:中国,101645505A[P],2010-02-10.
- [5] XIANG Min,WANG Lizhen. Research Status on Iron Electrode Used for Alkaline Battery[J]. *Chinese Battery Ind*,2000,**5**(4):170-174(in Chinese).  
项民,王力臻. 碱性电池中铁负极的研究现状[J]. *电池工业*,2000,**5**(4):170-174.
- [6] Kao Chen-Yu,Chou Kan-Sen. Iron/carbon-Black Composite Nanoparticles as an Iron Electrode Material in a Paste Type Rechargeable Alkaline Battery[J]. *J Power Sources*,2010,**195**:2399-2404.
- [7] HUANG Lihong. Hydrothermal Synthesis, Electrochemical Property and Charge/discharge Reaction Mechanism of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Anode in Lithium Ion Battery[D]. Chengdu:Sichuan University,2012(in Chinese).  
黄丽宏. 锂离子电池负极材料  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的水热合成、电化学性能及反应机理研究[D]. 成都:四川大学,2012.
- [8] Edison T A. Reversible Galvanic Battery:US Patent,0700136[P],1902-05-13.
- [9] Edison T A. Can or Receptacle for Storage Batteries:US Patent,0857041[P],1907-06-18.
- [10] Edison T A. Storage Batteries:US Patent,1379088[P],1921-05-24.
- [11] Edison T A. Storage Batteries:US Patent,1526326[P],1925-02-17.
- [12] Edison T A. Electrode for Batteries:US Patent,0704305[P],1902-07-08.
- [13] Edison T A. Storage Batteries:US Patent,0896812[P],1908-08-25.
- [14] Edison T A. Storage Batteries:US Patent,1377194[P],1921-05-10.
- [15] Edison T A. Reversible Galvanic Battery:US Patent,0723450[P],1903-03-24.
- [16] Edison T A. Reversible Galvanic Battery:US Patent,0727117[P],1903-05-05.
- [17] Edison T A. Storage-Battery Electrode:US Patent,0948558[P],1910-02-08.
- [18] Edison T A. Storage Battery:US Patent,1036471[P],1912-08-20.
- [19] Edison T A. Electrolyte for Alkaline Storage Battery:US Patent,0876445[P],1908-01-14.
- [20] YUAN Anbao,ZHANG Jianqing,CAO Chu'nan. Research Progress of Nickel Hydroxide Electrode[J]. *Chinese J Power Sources*,2001,**25**(1):53-59(in Chinese).  
袁安保,张鉴清,曹楚南. 镍电极研究进展[J]. *电源技术*,2001,**25**(1):53-59.
- [21] ZHAO Fangyuan,ZHANG Baolin. Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles Synthesized by Thermal Decomposition of Polyols and Their Properties[J]. *Chinese J Appl Chem*,2012,**29**(02):186-190(in Chinese).  
赵方圆,张宝林. 醇热解法合成超顺磁性氧化铁纳米粒子及其性能[J]. *应用化学*,2012,**29**(02):186-190.
- [22] YANG Xiyun,GONG Zhuqing,PENG Changhong,*et al.* Formation Mechanism of Magnetite Prepared by Air Oxidation[J]. *J Cent South Univ*,2008,**39**(3):454-458(in Chinese).  
杨喜云,龚竹青,彭长宏,等. 空气氧化法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的反应机理[J]. *中南大学学报*,2008,**39**(3):454-458.
- [23] CHEN Rufen,ZHANG Yun,ZHAO Jianrong,*et al.* Synthesis of Variable-Sized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals and Their Magnetic Properties[J]. *Chinese J Inorg Chem*,2010,**26**(7):1207-1212(in Chinese).  
陈汝芬,张云,赵建荣,等. 可控粒径纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备及其磁性研究[J]. *无机化学学报*,2010,**26**(7):1207-1212.
- [24] LI Liangzhong,YU Lichun,LOU Helin,*et al.* Preparation Process of Iron Active Powder with High Capacity:CN 87105261A[P],1988-09-14(in Chinese).  
李良忠,俞丽春,娄和林,等. 高容量活性铁粉制造方法:中国,87105261A[P],1988-09-14.
- [25] Souradip M,Bo Yang,Manohar A K,*et al.* Self-Assembled Monolayers of *n*-Alkanethiols Suppress Hydrogen Evolution and

- Increase the Efficiency of Rechargeable Iron Battery Electrodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **135**:347-353.
- [26] Cerny J, Micka K. Voltammetric Study of an Iron Electrode in Alkaline Electrolytes[J]. *J Power Sources*, 1989, **25**(2): 111-122.
- [27] Ojefors L. Self-Discharge of the Alkaline Iron Electrode[J]. *Electrochim Acta*, 1976, **21**(4):263-266.
- [28] Hang B T, Watanabe T, Egashira M, *et al.* The Effect of Additives on the Electrochemical Properties of Fe/C Composite for Fe/air Battery Anode[J]. *J Power Sources*, 2006, **155**(2):461-469.
- [29] Souza C A C, Carlos I A, Lopes M, *et al.* Self-Discharge of Fe-Ni Alkaline Batteries [J]. *J Power Sources*, 2004, **132**(1/2):288-290.
- [30] TAO Mingda, HE Xiuneng, PAN Wei. Iron Electrode Material with Low Self-Discharge Rate; CN 101651208A[P], 2010-02-10 (in Chinese).  
陶明大, 何秀能, 潘唯. 低自放电铁电极材料: 中国, 101651208A[P], 2010-02-10.
- [31] LIN Dongfeng, Cai Rong, SONG Deying. Effect of the Content of Iron Powder in Iron Electrode on Its Charging Efficiency [J]. *Chinese J Power Sources*, 2002, **26**(4):291-292 (in Chinese).  
林东风, 蔡蓉, 宋德瑛. 铁电极中铁粉含量对其充电效率的影响[J]. 电源技术, 2002, **26**(04):291-292.
- [32] Manohar A, Malkhandi S, Yang B, *et al.* A High-Performance Rechargeable Iron Electrode for Large-Scale Battery-Based Energy Storage[J]. *J Electrochem Soc*, 2012, **159**:A1209-A1214
- [33] LIN Dongfeng, CAO Jiansheng, YAN Tianying, *et al.* Preparation of Iron Electrode Active Powder and Study of Its High Rate Discharge Behavior[J]. *Acta Sci Nat Univ Nakai*, 1999, **32**(2):26-29 (in Chinese).  
林东风, 曹建胜, 言天英, 等. 铁电极活性粉的制备及其高倍率放电性能的研究[J]. 南开大学学报(自然科学), 1999, **32**(2):26-29.
- [34] Wang H L, Liang Y Y, Gong M, *et al.* An Ultrafast Nickel-Iron Battery from Strongly Coupled Inorganic Nanoparticle/Nanocarbon Hybrid Materials[J]. *Nat Commun*, 2012, **3**:917
- [35] LV Mingxiang, HUANG Changbao, SONG Yujin. Electrochemical Power Source[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1992 (in Chinese).  
吕鸣祥, 黄长保, 宋玉瑾, 等. 化学电源[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992.

## Industrial Application of Nickel-Iron Battery and Its Recent Research Progress

JIANG Wei<sup>a,c</sup>, WU Yaoming<sup>a,b\*</sup>, CHENG Yong<sup>a</sup>, WANG Limin<sup>a,b</sup>

(<sup>a</sup>State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS, Changchun 130022, China;

<sup>b</sup>Changzhou Institute of Energy Storage Materials & Devices, Changzhou 213000, China;

<sup>c</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 130049, China)

**Abstract** The nickel-iron batteries have been widely employed into electricity grid and backup power devices owing to their low cost, durable in use, eco-friendliness and safety. Additionally, the promising nickel-iron battery is widely discussed for applications in electric vehicles (EV). The principle and structural design of nickel-iron battery were introduced, and combined with the current research and development situation of nickel-iron battery at home and abroad. The comprehensive performance and application of nickel-iron battery were overviewed, focusing on the existing problems of iron anode, research status as well as development direction of nickel-iron battery.

**Keywords** nickel-iron battery, Edison battery, iron anode, hydrogen evolution

Received 2013-07-16; Revised 2013-08-30; Accepted 2013-11-20

supported by National High Technology Research and Development Program of China(863 project) (No. 2012AA110305), the Innovation Fund for Technology Based Small and Medium Enterprises(No. 11C26213204570)

Corresponding author: WU Yaoming, professor; Tel: 0431-85262404; Fax: 0431-85262836; E-mail: ymwu@ciac.ac.cn; Research interests: battery materials