

酞菁铁对 MH/Ni 电池内压的影响*

王 芳 吴 锋^{**}

(北京理工大学国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘要 研究了酞菁铁(FePc)对 MH/Ni 电池充电时内压的影响。实验结果表明添加适量 FePc 的电池在充电以及过充电的时候具有比参比电池低得多的内压, 其中含 1 mg FePc 的 AA 型电池具有最低的内压升高速度和最好的充电效率以及耐过充能力。

关键词 内压 MH/Ni 电池 酞菁铁 储氢合金 电化学催化剂

对于密封电池, 当电池内部的气体压力升高到 1×10^6 Pa 之上时, 就可能引起气体从安全阀的泄漏, 从而导致电解液的干涸^[1], 电池的整体性能渐渐降低直至最终完全破坏。

电池过充电时, 正极会很快释放出氧气, 因此 MH/Ni 电池要求消氧速度尽可能的快, 以便控制电池内压升高速度从而提高电池的整体性能。

酞菁是大环化合物, 环内有一个直径约为 0.27 nm 的空穴, 可以容纳铁、钴、镍等许多过渡金属。金属酞菁作为功能材料, 对分子氧有很强的活化作用^[2]和很好的电催化还原能力^[3~6], 先前我们已经研究报道了酞菁类化合物对电池电化学性能的影响^[7]。本文系统研究不同添加量的酞菁铁对电池充电内压的影响。

1 实验

FePc 溶于无水乙醇中, 溶液呈现深蓝色。将其均匀沉积在用作电池负极材料的合金上, 每个电池

中 FePc 的含量不同(不含 FePc (1); 含 1 mg FePc (2); 含 2.5 mg FePc (3))。

1.1 电池正极片的制备

泡沫镍用作镍正极基体, 正极材料为 β -Ni(OH)₂, 并添加了少量的 Co 和 CoO。精选正极片(82 mm × 40 mm × 0.68 mm, 8.2 g), 使其放电容量限制在 1.7 Ah, 正负偏差 0.05 Ah。

1.2 电池负极片的制备

负极材料为 AB₅ 型合金(MiNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3}, Mi 是富镧混合稀土)与不同添加量的 FePc 混合, 添加适量 HPMC 和 PTFE 的乳液, 然后将混合物涂覆到冲孔镀镍钢带基体片, 裁剪成负极片(115 mm × 42 mm × 0.33 mm, 9.1 g)。

1.3 电池的制作

AA 型样品电池由正极片、负极片以及隔膜组成,

2003-07-23 收稿, 2003-11-25 收修改稿

* “九七三”计划(批准号: 2002CB211800)和国家基础研究重大项目前期研究(批准号: 2001CCA05000)资助项目

** 联系人, E-mail: wufeng863@vip.sina.com

本实验中隔膜为聚丙稀无纺布。电解液为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiOH 溶液。实验电池的负极中含有不同添加量的 FePc，每个电池的容量为 $1.70 \pm 0.05 \text{ Ah}$ 。

1.4 电池内压测试

电池充放电过程内压和电压的变化通过内压测试装置^[8]来检测，实验温度为 $23\text{--}25^\circ\text{C}$ 。AA 型电池的安全阀预先打开再装入高压室，压力传感器将压力变化输至平衡记录仪和计算机。

2 C (3.4 A) 脉冲充放循环采用的制度为: 3.4 A 充 15 min ; 搁置 15 min 后 3.4 A 放电至电池电压为 1.0 V 。循环达到 500 次。

1 C (1.7 A) 充放循环的测试采用以下制度: 1.7 A 充 72 min ; 搁置 15 min 后 1.7 A 放电至 1.0 V 。该实验进行了 150 次循环。

分别测试记录了在 0.4 C (0.68 A), 1 C 以及 2 C 充电至电池额定容量的 200% 或者 150% 时电池内压的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 电池 2 C 脉冲循环以后的内压

图 1 给出了三种 AA 型 MH/Ni 电池 2 C 脉冲循环 500 次以后 0.4 C 充电至额定容量的 200% 时电池的内压随充电量的变化。

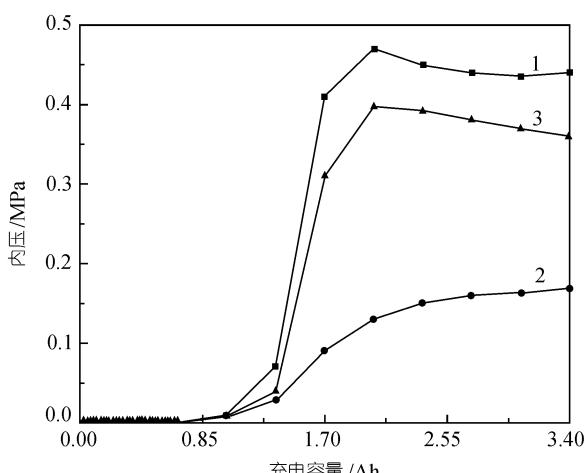


图 1 0.4 C (0.68 A) 充电时电池内压比较

1, 不含 FePc; 2, 含 1 mg FePc; 3, 含 2.5 mg FePc

当电池在 0.4 C 电流下充电量超过额定容量的 100% 时，电池的内压都会急剧升高，作为参比的电池 1 呈现最快的内压升高速度：它的内压在充电仅为 2.04 Ah (额定容量的 120%) 时已经达到 0.47 MPa 。而电池 2(含 1 mg FePc) 的内压在充电量达到额定容量的 160% 时接近一个平衡值，此后一直保持缓慢的升高速度，并且在充电直至额定容量的 200% 时，内压仅为 0.16 MPa 。这一现象表明在这个阶段，电池充电时气体的释放速度与消耗速度达到了一个平衡。电池 1 和 3 的内压在充电过程中虽然也达到了一个平衡值(分别为 0.44 和 0.39 MPa)，但均比电池 2 的内压平衡值要高得多。

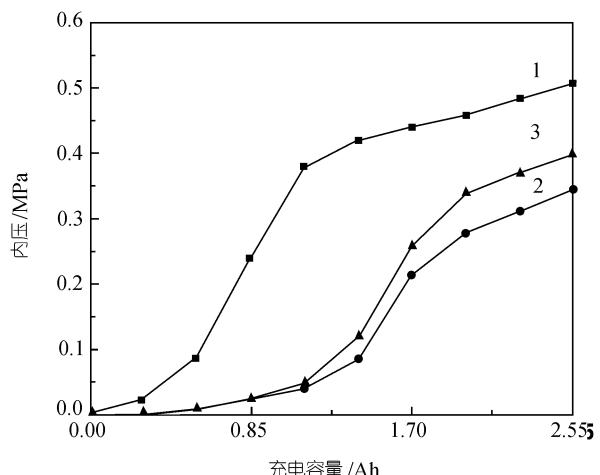


图 2 1 C (1.7 A) 充电时电池内压比较

1, 不含 FePc; 2, 含 1 mg FePc; 3, 含 2.5 mg FePc

图 2 显示三种电池在 1 C 电流下充电至额定容量的 150% 时电池内压的变化情况。与 0.4 C 充电过程类似，当电池 1 的充电容量仅为额定容量的 66% 时内压就急剧升高，而电池 2 和 3 的内压在充电容量达到额定容量时才有明显的升高，然后电池内压变化速率均变慢，但是未观察到如同 0.4 C 充电时那样的平衡值。

FePc 可以在很大程度上降低电池内压，提高电池的充电效率。但是作为一种大环有机化合物，FePc 是不导电的，所以当添加量过多时，反而会限制其对氧气的电化学还原催化性能和对电池整体性能的改善效果，这使得电池 3 充电时内压反而高于电池 2。

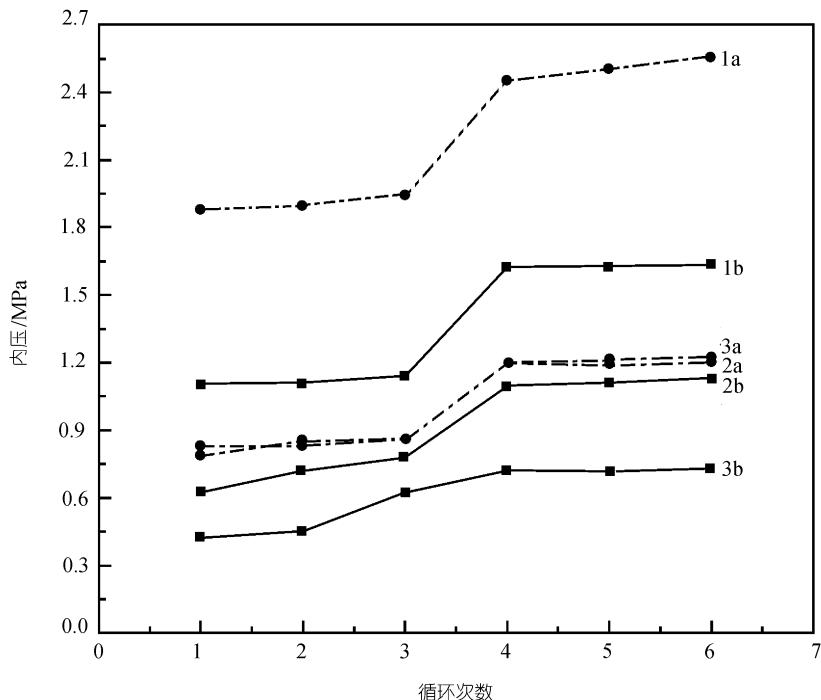


图 3 电池 150 次循环前后充电内压比较

1, 不含 FePc; 2, 含 1 mg FePc; 3, 含 2.5 mg FePc. a, 循环后; b, 循环前. 前 3 次为 1C 充电, 后 3 次为 2C 充电

2.2 电池 1 C 循环前后电池内压

三种 AA 型 MH/Ni 电池在 1 C 循环前后, 均在 1 C 和 2 C 电流下过充至额定容量的 200%, 搁置 30 min 后, 0.4 C (0.68 A) 放电至 1 V. 每个制度重复测试 3 次. 可以看出, 经过 150 次充放循环后, 电池的内压都有所升高(图 3), 这与先前的报道是一致的^[9]. 但电池 2 在循环以后的内压较循环以前升高幅度较小, 三种电池在 2 C 充电时内压都较 1 C 充电时有明显升高, 电池 A 的升高幅度最为明显.

图 4 和 5 分别给出 MH/Ni 电池在 1 C 和 2 C 过充电过程中的内压变化曲线. 可以看出循环以后所有电池的充电内压都增大了. 参比电池 1 循环前后的充电内压都最高, 循环后的电池 1 用 2 C 充电时, 它的内压升高速度太快以至于仅当充到额定容量的 150% (2.55 Ah) 时其内压已经升高至 2.16 MPa; 尽管电池 3 循环前的内压较低, 但 150 次循环后它的内压升高速度较高. 这表明含有 2.5 mg FePc 的电池 3 具有较好的初期活性, 但循环能力却不如人意; 循环后电

池 2 的内压升高速度明显低于电池 1 和 3, 说明在负极中添加 1 mg FePc 可以在很大程度上降低电池的内压.

2.3 反应机理

MH/Ni 电池充放电过程中, 存在以下电极反应:

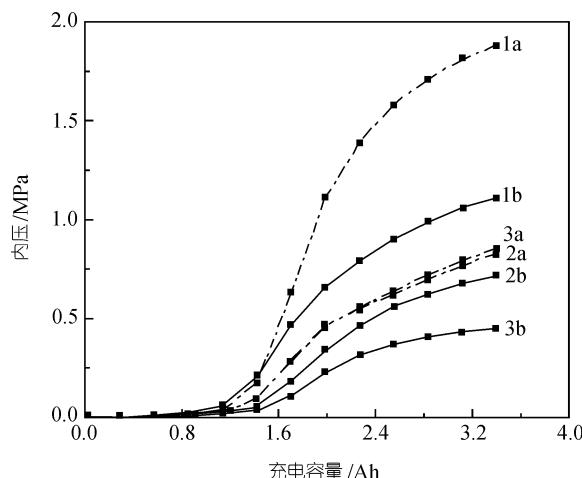


图 4 电池循环 150 前后 1 C 充电时内压变化

1, 不含 FePc; 2, 含 1 mg FePc; 3, 含 2.5 mg FePc. a, 循环后; b, 循环前

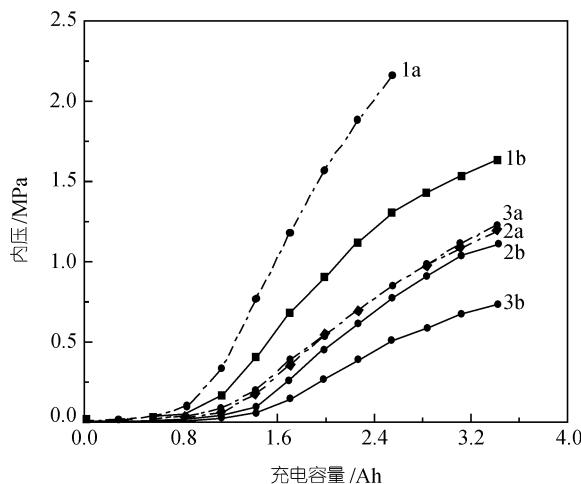
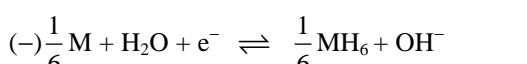
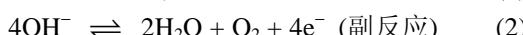
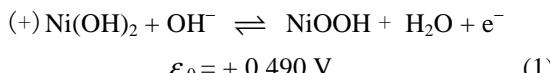


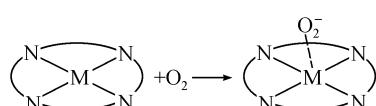
图 5 电池循环 150 前后 2 C 充电时内压变化

1, 不含 FePc; 2, 含 1 mg FePc; 3, 含 2.5 mg FePc. a, 循环后; b, 循环前

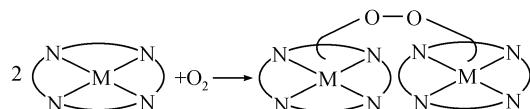


(2) 和 (4) 副反应组成了电池内部的氧气循环。由于氧气的存在, MH/Ni 电池是一个由固、液、气组成的三相体系。在充电和过充电时, 氧气在镍正极/电解液界面产生, 当产生量超过其在电解液中的溶解度以后, 它就会形成独立的气相。通过液相和气相, 氧气可以从镍正极输运至合金负极, 在合金表面氧气可以被还原。这一过程形成了密封 MH/Ni 电池内部氧气的循环^[10]。但气相氧气的聚集会导致电池内部压力的升高。

酚菁的过渡金属配合物是由接近平面结构的大杂环配体和处于平面中心的过渡金属原子所组成。该共轭大分子呈现高度的平面性, 氧的催化反应可在该平面的轴向位置发生^[11,12]。



或者



由实验结果可以看出, 酚菁铁的加入能够催化电池充放电过程中氧的电化学还原反应, 降低氧还原反应过电位; 同时, 作为载体, 酚菁铁可以将氧从电池正极运送至合金负极, 从而加快了氧的输运速度, 所有这些都有利于提高消氧速度和降低电池内压的升高速度。

3 结论

MH/Ni 电池的内压在过充电或者大电流充电过程中会急剧升高, 当加入 FePc 后内压升高速度可以显著降低。当加入的 FePc 适量时(1 mg), 这种效果尤为明显。

作为电化学催化剂和氧气的输运载体, FePc 可以提高 MH/Ni 电池的充电效率和过充电能力。

致谢 北京大学宏存茂教授给予了悉心帮助, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 Sakai T, Yuasa A, Ishikawa H, et al. Nickel-metal hydride battery using microencapsulated alloys. *Journal of the Less-common Metal*, 1991, 172-174: 1194~1204
- 2 Fuhrhop J H, Baccouche M, Grabow H, et al. Metalloporphyrin-catalyzed oxidations [1] 2. Inhibition and re-activation of metalloporphyrin catalysis, A simple model for hormone action. *J Mol Catal*, 1980, 7: 245~256
- 3 Vinod M P, Das T Kr, Chandwadkar A J, et al. Catalytic and electrocatalytic properties of intrazeolitically prepared iron phthalocyanine. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 58: 37~43
- 4 Svensson Nils A. Method of preparing substituted cyclic carboxylic acids by oxidation of cyclic hydrocarbons with air or oxygen using metal complex catalysts. U.S. Patent, 4886204, 1989
- 5 Savy M, Andro P, Bernard C, et al. Etude de la reductin de l'oxygén sur les phtalocyanines monomers et polymères—— I . Principes fondamentaux choix de l'ion central. *Electrochimica Acta*, 1973, 18 (2): 191~197
- 6 余远斌, 杨锦宗. 酚菁类催化剂的研究进展. 北京工业大学学

- 报, 1998, 24(2): 115~120
- 7 王芳, 吴锋. 酰菁类化合物对 MH/Ni 电池性能的影响. 物理化学学报, 2003, 19(9): 854~857
- 8 宏存茂, 徐嘉祥, 杨敬武. 直封 Ni-MH 电池的内压与化成. 金属功能材料, 1999, 6: 83~86
- 9 Mao L C, Shan Z Q, Yin S H, et al. Effect of cobalt powder on the inner pressure of Ni/MH batteries. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293-295: 825~828
- 10 Gu W B, wang C Y, Li S M, et al. Modeling discharge and charge characteristics of nickel-metal hydride batteries. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 4525~4541
- 11 Robertson M J. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I . The metal-free nickel, copper, and platinum compounds. *Chemical Society*, 1935(1): 615~621
- 12 Zha Q X. *Kinetics Introduction of Electrode Processes (Edition 3)*. Beijing: Science Press, 2002. 271~274