

酞菁铁对 MH/Ni 电池浮充性能的影响

王芳 吴锋 陈实 王国庆

(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)对金属氢化物-镍电池浮充性能的影响。添加适量 FePc 的电池具有较好的浮充浮放性能,其中添加 1 mg FePc 的电池显示了最好的充电效率和循环性能;2 000 次浮充以后其内压升高速度也最低。

关键词:电化学催化剂;金属氢化物-镍电池;酞菁铁;浮充

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)08-0036-03

Effect of iron phthalocyanine on floating-charge performance of nickel metal hydride batteries

WANG Fang, WU Feng, CHEN Shi, WANG Guo-qing

(Beijing Institute of Technology, National Development Center of Hi-Tech Green Materials, Beijing 100081, China)

Abstract: Effects of iron phthalocyanine (FePc) on the floating-charge performance of nickel metal hydride batteries were examined. The battery with FePc of appropriate quantity (1 mg in a battery) displayed a better capability of floating charge and discharge than that without FePc. The battery with 1 mg FePc showed the best charging efficiency and cycleability and also the slowest increasing speed of inner pressure after 2 000 times of charge and discharge.

Key words: electrochemical catalyst; nickel metal hydride batteries; inner pressure; Iron phthalocyanine; floating-charge

随着人们对日益严重的环境问题以及石油资源的迅速枯竭的关注,电动车(EV)以及混合动力车(HEV)越来越受到重视,电池(尤其是 MH/Ni 电池)作为 HEV 的辅助电源,得以迅猛发展。HEV 在行驶过程中,绝大部分时间里电池处于小电流缓慢充电的状态;当加速或爬坡时,为大电流放电阶段,整个过程可以认为是浮充过程的不断反复,而当紧急刹车时,电池瞬间大电流充电,是能量回收的有效阶段。浮充性能是 MH/Ni 电池的一个非常重要的性能参数,直接影响到电池的大电流充电即能量回收的能力。在电池过充电或者大电流充电时,正极会很快释放出氧气,使电池内压急剧升高,并因此产生氧析出过电位,增加了电池充电时的电压;高倍率快速充电时,电池会产生大量的热,使得充电效率降低,损坏电池性能。MH/Ni 电池要求消氧速度尽可能快,以便控制电池内压升高速度从而提高电池整体性能。

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、镍等许多过渡金属原子。金属酞菁作为功能材料,对分子氧有较强的活化作用^[1]和很好的电催化还原作用^[2-4],笔者曾研

究报道过酞菁类化合物对电池性能的影响^[5-6],在本文中则报道负极中含有不同添加量的酞菁铁(FePc)对电池浮充性能的影响。

1 实验部分

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。各电池中 FePc 的含量不同:A 不含 FePc, B 含 1 mg FePc, C 含 2.5 mg FePc。

1.1 正负极片及电池的制备

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(1.70 ± 0.05) Ah。

负极材料为 AB₅ 型合金(MINi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3},其中 MI 是富镧混合稀土)与不同添加量的 FePc 混合,添加适量羟丙基甲基纤维素(HPMC)和聚四氟乙烯(PTFE)的乳液,然后将混合物涂覆到冲孔镀镍钢带基体上,裁剪成负极片(115 mm × 42 mm × 0.33 mm, 9.1 g)。

AA 型样品电池由正极片、负极片以及隔膜组

收稿日期:2004-04-14

基金项目:国家重点基础研究发展计划基金资助(2002CB211800)以及国家基础研究重大项目前期研究专项基金资助(2001CCA05000)

作者简介:王芳(1977-),女,博士生;吴锋(1951-),男,教授,博士生导师,研究方向为应用化学与功能材料,通讯联系人,010-68912508,

wufeng863@vip.sina.com。

成,本实验中隔膜为聚丙烯无纺布。电解液为 6 mol/L KOH + 1 mol/L 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 ± 0.05) Ah。

1.2 电池性能的测试

二次电池性能检测装置 BS-9300SMR 用于浮充等电化学性能测试,实验温度控制在 23 ~ 25℃。

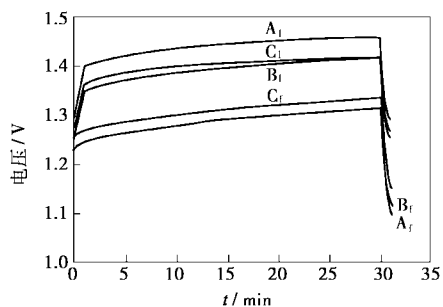
电池充放电过程内压和电压的变化通过内压测试装置来检测^[7],AA 型电池的安全阀预先打开再装入高压室,压力传感器将压力变化输至平衡记录仪和计算机。

EG&G Model 283 恒电位/恒电流仪及 Model 5210 锁相放大器用于交流阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 浮充过程中充放电电压平台比较

图 1 给出 3 种 AA 型 MH/Ni 电池在浮充过程中充放电平台变化。实验中采用的浮充制度为:0.17 A 充电 30 min, 2.0 A 放电 1 min(考虑到数据的可靠性与实验时间的限制,本实验进行了 2 000 次循环)。A_f、B_f、C_f 表示各电池第一次循环时的充放电曲线,而 A_l、B_l、C_l 则代表最后一次(第 2 000 次)循环时各电池的充放电平台。



A—不含 FePc; B—含 1 mg FePc; C—含 2.5 mg FePc

图 1 2 000 次浮充过程中的充电平台

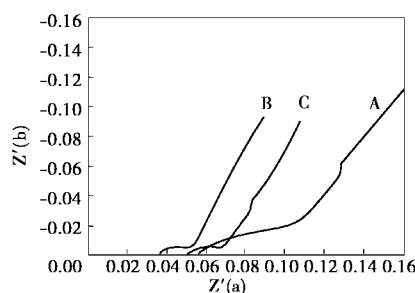
虽然在第一次浮充时,参比电池 A 的充电平台与电池 B 一样都较低,可是在浮充过程中,前者的充电平台迅速升高,当达到 2 000 次浮充时,它的充电中值电压已经达到 1.445 V。

2.2 交流阻抗测定及分析

浮充 2 000 次后 3 种 AA 型电池进行了交流阻抗测试(见图 2)。

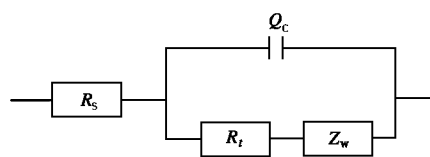
当在电池正负极两端加一扰动信号时,其上都将发生一定的电化学过程,此时获得的是叠加的正、负两电极的电化学信息。以正极为研究电极,负极为辅助电极和参比电极,实测得到的电池典型阻抗

谱图由高频区的半圆弧和低频区的一条斜线组成。实测的阻抗谱说明反映电池正极电化学过程和负极电化学过程的两半圆弧发生了重合。因此可以将电池阻抗谱模型简化,即定义半圆弧反映电池的 electrochemical process,其半圆弧的直径为电池的反应阻抗,低频区斜线反映电池的扩散过程,高频区半圆弧与实轴的交点为电池的溶液电阻,包括隔膜、电解液和正负极片的欧姆内阻^[8],其对应的等效电路图为图 3。



A—不含 FePc; B—含 1 mg FePc; C—含 2.5 mg FePc

图 2 3 种 AA 型电池浮充 2 000 次后的交流阻抗图



R_s—溶液电阻; R_t—反应电阻; Z_w—Warburg 阻抗;
Q_c—界面电容

图 3 MH/Ni 电池电化学阻抗谱等效电路图

按照图 3 所示等效电路模型对阻抗数据进行拟合(表 1)。结果发现电池 B 具有最低的溶液电阻和最大的界面电容,而且循环性能也很好;电池 C 也在浮充循环以后仍可以保持较低的溶液阻抗和反应阻抗;而参比电池 A 在浮充 2 000 次以后其阻抗半圆很大,溶液电阻值也达到 0.055Ω。交流阻抗谱图显示这 3 种电池的浮充性能与阻抗谱测试结果相吻合。

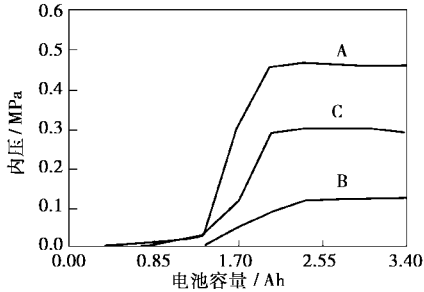
表 1 EIS 数据拟合结果

	电池 A	电池 B	电池 C
R _s /Ω	0.055	0.035	0.050
Q _c /F	0.368	0.826	0.530
R _t /Ω	0.015	0.012	0.013

2.3 电池内压的测试

2 000 次浮充以后,还测试比较了在 0.4C (0.68A) 电流下过充至额定容量的 200% 以及在和

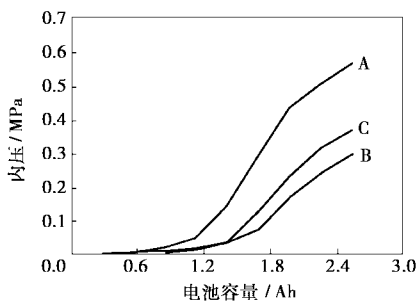
1C(1.7A)电流下过充至额定容量的 150% 时 3 种电池的内压升高速度以及最大内压值(图 4 和图 5)。



A—不含 FePc; B—含 1 mg FePc; C—含 2.5 mg FePc

图 4 0.4 C(0.68 A) 充电时 3 种 AA 型电池的内压比较

当电池在 0.4C 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(图 4), 参比电池 A 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 0.46 MPa。而电池 B 的内压在充电量达到额定容量的 140% 时达到一个平衡值(0.12 MPa), 并且一直保持到充电至额定容量的 200%。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^[9]。电池 A 和 C 的内压在充电过程中也达到了一个平衡值, 分别为 0.46 MPa 和 0.30 MPa, 这 2 个值均比电池 B 的内压平衡值要高得多。



A—不含 FePc; B—含 1 mg FePc; C—含 2.5 mg FePc

图 5 1C(1.7 A) 充电时 3 种 AA 型电池的内压比较

图 5 是 3 种电池在 1C(1.7A) 电流下充电至额定容量的 150% (2.55 Ah) 时电池内压的变化。与 0.4C 充电过程类似, 电池 A 仅当充电到额定容量的 88% 时内压就急剧升高, 而电池 B 和 C 的内压在充电容量达到额定容量时才有明显升高, 然后电池内压变化速率变慢, 但是没有如同 0.4C 充电时那样出现一个平衡值。

过充电过程中, 氧气从镍正极析出, 但是在合金中添加适量的 FePc 可以遏制内压的升高速度和最

大内压值, 从而使合金的充电效率得到明显提高。

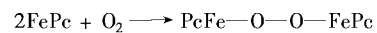
2.4 反应机理探讨

MH/Ni 电池在充电后期或过充电情况下, 正极析出的氧气扩散到负极并应当在负极表面还原, 这要求合金表面对氧的还原具有一定的催化作用, 但是一般储氢合金的表面由于氧化和成分的偏析降低了合金表面对氧的还原反应的催化作用, 因此在电池充电过程中产生的氧不能及时反应, 使电池内压上升, 而且氧还加快了合金的氧化和腐蚀, 进一步降低了氧在负极合金表面的还原能力和负极的放电容量。由于电池内压的急剧上升使得电池内气体少量外泄, 同时合金的腐蚀也消耗了少量的电解液, 因此加快了隔膜的干枯, 使得电池的欧姆内阻急剧增加^[10]。

酞菁铁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铁离子所组成, 酞菁环本身是一个具有 18 个 π 电子的大 π 体系, 共轭大分子呈现出高度的平面性。催化反应可在分子平面的轴向位置发生, 分子氧与催化剂活性中心结合生成活性中间体, 氧的活化按照 Griffiths 模式进行, 促进了氧的电化学还原, 同时伴随着二价钴离子的氧化产生了过氧化离子 O_2^- ^[11-12]:



或者



由实验结果可以看出, 酞菁铁的加入能够降低氧还原反应过电位, 催化电池充放电过程中负极片表面氧的电化学还原反应; 而且酞菁铁可以作为潜在的氧载体, 将顺磁性的氧分子从电池正极运送至合金负极, 从而加快了氧的输运速度, 所有这些都利于提高消氧速度, 控制电池内压的升高速度以及最终内压值, 降低储氢合金的氧化腐蚀程度, 从而提高电池的浮充性能以及电池的整体性能。

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, 同时气体的快速消除也减少了电解液的泄漏, 减缓了电池内阻升高的速度。当加入的 FePc 适量时 (每个电池含 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, 改善电池的浮充性能, 从而提高电池的能量回收能力。

(下转第 40 页)

15 min, 加入用乙二醇单丁醚溶解的偶氮二异丁睛, 反应约 10 ~ 15 min, 控制转化率小于 10%。共聚物纯化方法同 1.2。

1.4 无皂乳液的制备

将共聚物用 50℃ 蒸馏水溶解, 在搅拌下用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调乳液 pH 值为 8, 加入蒸馏水配制不同固含量的无皂乳液。

1.5 测试

共聚物中组分含量: 用电导滴定法测定, 将共聚物用乙二醇单丁醚溶解, 用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液滴定, 求得共聚物中 AA 的摩尔数和摩尔分数。

乳液的机械稳定性: 将不同羧基含量的 AA 无皂乳液稀释至固含量(质量分数)0.1%。取 7 mL 乳液, 3 000 r/min 离心 30 min, 静置 24 h, 取上层清液测定吸光度, 吸光度大, 表示乳液机械稳定性好。

电解质稳定性: 将不同羧基含量的丙烯酸高级酯无皂乳液稀释至固含量为 0.1%, 取 50 mL 于小烧杯中, 在电磁搅拌下加入的 NaCl 溶液(含 NaCl 0.1% 质量分数)10 mL, 静置 24 h 后测吸光度。吸光度小, 表示乳液沉降严重, 抗电解质性能差。

pH 值对乳液粒径大小影响: 配制固含量 10.0% 的无皂乳液, 用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液调体系的 pH 值, 用粒径分析仪测体系的粒径, 粒径大表示乳液稳定性差。

2 结果与讨论

2.1 共聚物组成与竞聚率

丙烯酸、甲基丙烯酸十六酯在进行共聚反应时, 单体的竞聚率是最基本的动力学参数, 从单体的竞聚率, 可以知道共聚的类别及单体在大分子链中的微结构。AA 与 HMA 共聚测定竞聚率之数据见表 1, $(a-a/b) \sim a^2/b$ 图和 $F_1 \sim f_1$ 图见图 1 和图 2。

表 1 AA 和 HMA 共聚结果

	1	2	3	4	5	6
$a = \frac{d[m_1]}{d[m_2]}$	3.857	4.381	5.765	6.909	7.636	8.615
$b = \frac{[m_1]}{[m_2]}$	1.7157	2.1529	2.5854	3.0165	3.4140	3.8450
$f_1 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]}$	0.6318	0.6827	0.72110	0.7509	0.7729	0.7933
$F_1 = \frac{d[m_1]}{d[m_1] + [m_2]}$	0.7941	0.8142	0.8521	0.8725	0.8842	0.8960
$a - a/b$	1.2709	1.6614	2.1371	2.5799	2.9669	3.3990
a^2/b	0.7632	1.0579	1.1595	1.3170	1.5264	1.7161

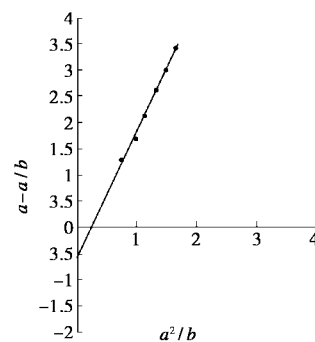


图 1 AA 与 HMA 共聚 $(a - a/b)$ 和 a^2/b 的关系

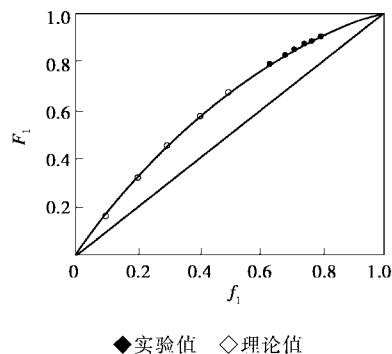


图 2 AA 与 HMA 共聚 F_1 与 f_1 的关系

(上接第 38 页)

(致谢: 北京大学宏存茂教授在本实验中给予了悉心帮助, 在此表示衷心感谢!)

参考文献

- [1] Fuhrhop J H, Baccouche M, Grabow H, et al. [J]. J Mol Catal, 1980, 7: 245 - 256.
- [2] 余远斌, 杨锦宗. 酞菁类催化剂的研究进展[J]. 北京工业大学学报, 1998, 24(2): 115 - 120.
- [3] Vinod M P, Das T K, Chandwadkar A J, et al. [J]. Materials Chemistry and Physics, 1999, 58: 37 - 43.
- [4] Savy M, Andro P, Bernard C, et al. [J]. Electrochimica Acta, 1973, 18 (2): 191 - 197.
- [5] 王芳, 吴锋, 杨凯. [J]. 物理化学学报, 2003, 19(9): 854 - 857.
- [6] 王芳, 吴锋. [J]. 中国科学 B 辑, 2004, 34(1): 28 - 32.
- [7] 宏存茂, 徐嘉祥, 杨敬武. [J]. 金属功能材料, 1999, 6: 83 - 86.
- [8] Cheng Shao-an, Wenhua Leng, Zhang Jianqing, et al. [J]. Journal of Power Sources, 2001, 101: 248 - 252.
- [9] Mao L C, Shan Z Q, Yin S H, et al. [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293 - 295: 825 - 828.
- [10] 袁俊, 祁建琴, 涂江平. [J]. 电源技术, 2001, 25(4): 279 - 282.
- [11] Robertson M J. [J]. Chemical Society, 1935(1): 615 - 621.
- [12] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 第三版. 北京: 科学出版社, 2002. 271 - 274. ■