

# 一种适于高速充电的新型化学电源电极的研究

尤金跨 涂 恂 王征建 孙 杰 林祖赓\*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 物理化学研究所,  
厦门大学化学电源研究中心, 厦门 361005)

**摘要** 本文提出一种适于高速充电的新型化学电源电极,该电极体系在充电时,反应界面能迅速推移,使活性物质能迅速沉积在三维载体电极上,特别适用于强电流高速充电.充电时活性物质以固态沉积在电极表面,而放电时活性物质又溶解为液态.电极体系在充放电循环过程中活性物质是以固(态)-液(态)循环形式进行循环,因而可以保持新鲜的电极表面,防止固体电极表面活性物质的相变、钝化、脱落、变形等弊端,有利于延长电极的寿命.该电极体系可望在大电流快速充电的动力电源上获得应用.

**关键词** 化学电源电极,快速充电电极,反应界面推移

随着世界能源日益短缺,环境污染日益严重,唤起人们对电动车辆的关注和开发<sup>[1~8]</sup>,而电动车辆的开发关键是化学电源.迄今为止,电动车辆使用的化学电源存在的充电时间长、使用寿命短等问题,从而严重制约了电动车的推广应用.

本文提出一种新型化学电源电极-反应界面推移型电极(以下简称为界面推移型电极),它具有快速、强电流充电、长的充放电循环寿命等特点,适用于快速充电的动力电源.

## 1 反应界面推移型电极工作原理

反应界面推移型化学电源电极体系是由一组载体电极、对电极、隔膜及电解液组成如图1所示.

该电极体系的特点是:1. 载体电极是采用多孔金属电极材料,电极内部孔隙率约占80%~90%,可储存大量的电解液,电极骨架仅占少量的空间,它只起导电和活性物质沉积的作用.为了提高充电效率,电极宜采用较高氢过电位的材料.2. 电池的放电容量取决于电解液中活性物质溶解度的大小.因此,必须选择溶解度高的活性物质为电解质溶液或

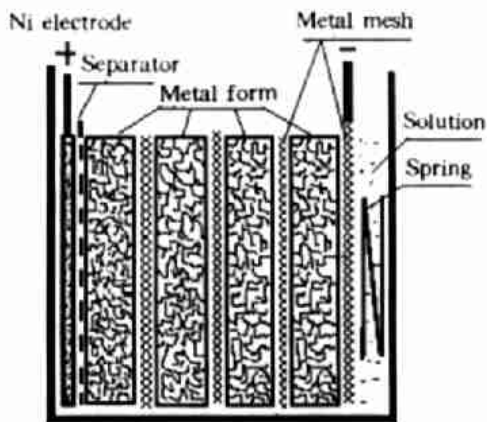


图1 反应界面推移型电极结构示意图

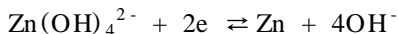
Fig. 1 Schematic diagram of reaction-region moving electrode system

本文 1999-05-28 收到; 国家自然科学基金资助项目

\* 通讯联系人

添加络合剂以提高电解液活性物质的饱和溶解度。

以锌酸盐溶液体系为例,充电时,溶液中的锌酸盐被还原而沉积于多孔发泡金属载体电极上;放电时,载体电极上沉积的锌被氧化为锌酸盐而再度回到溶液中。整个电极充放电循环表现为一种固-液循环。其反应式:



锌的沉积先由靠正极的一侧开始,随着充电时间的推移,锌向远离正极的方向迅速沉积,实现反应界面的推移,使活性物质能迅速沉积在三维载体电极上。放电时,锌朝着相反方向推移溶解为锌酸盐溶液,电极体系在充放电循环过程中活性物质是以固(态)—液(态)循环形式进行循环,因而可以保持新鲜的电极表面,避免了传统的化学电源电极在充放电过程中以固(态)—固(态)循环模式,防止电极表面的钝化,有利于延长电极的寿命。这种沉积—溶解时实现反应界面移动的电极称之为反应界面推移型电极。

## 2 实验方法

本文先不考虑电化学体系的选择,暂采用 Zn/NiOOH 电池体系作为实验对象。正极仅作为对电极也暂不讨论其电极行为。作为实验验证,本文选用 7 mol/L KOH + 0.1 mol/L  $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$  的饱和 ZnO 溶液,其氧化锌含量为 81 g/L (锌含量 = 65 g/L),以下称之为锌络合物。载体电极多片发泡镍电极,每片面积为  $3 \times 3.5 \text{ cm}^2$ ,溶液体积为 20 mL,整个电池体积为  $3 \times 3.5 \times 2.5 \text{ cm}^3$ ,用 700 mA/ $\text{cm}^2$  的强电流进行充电。电极电位均相对于锌参比电极,聚丙烯毡作为隔膜。

## 3 结果与讨论

为了验证反应界面推移型电极界面推移过程,设计一种测试装置,如图 2 所示。

图中载体电极分段并在其间加上隔膜将各段分别与低阻值 (0.01  $\Omega$ ) 电阻串联后并联成负极,以便检测充电过程中与正极距离不同的各负载体上锌沉积电流随时间变化的

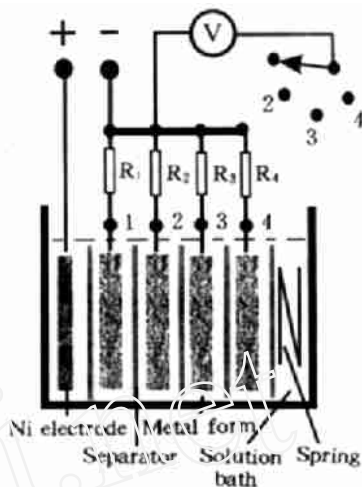


图 2 反应界面推移型电极  $i \sim t$  测试装置图

Fig. 2 Experimental apparatus for  $i \sim t$  measurement of the reaction-region moving electrode system

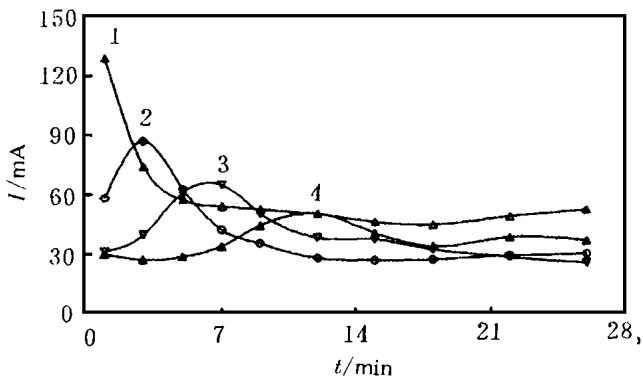


图 3 反应界面推移型电极充电时在各个载体电极上沉积电流随时间的变化曲线

Fig. 3 Changes in current obtained on each carrier electrode of reaction-region moving electrode system during charging process

Curves 1 - 4 are charging current flowed along  $R_1, R_2, R_3, R_4$  respectively (as shown in Fig. 3)

曲线. 测试结果如图 3 所示. 由图可看出充电过程先以较大的电流流过 R1 随后逐渐下降 (图 3 曲线 1), 最后达到较小的电流值后趋于平稳. 在此过程中流过 R2 的电流随之逐渐上升, 当电流上升达到一定值后就开始下降 (图 3 曲线 2). 此后, 流过 R3、R4 也按以上的变化规律依次变化. 从以上电流变化情况表明, 锌首先在靠近充电电极 (镍电极) 一侧的载体电极上沉积 (与 R1 相连的电极), 由于电解池的特殊构造, 加上采用强电流进行充电, 使这一区域的液相中含锌

活性物质不能靠扩散及电迁移得到及时的补充. 因此, 随着时间的延续, 这一区域含锌络合物浓度降低, 沉积量也逐渐减少, 沉积电流也随之降低. 当充电过程继续进行, 迫使充电过程在含锌络合物浓度较高的区域, 即与 R2、R3、R4 相连的载体电极上依次进行, 直到电池内的锌均匀全沉积到载体电极上为止. 可见, 电沉积过程是朝着远离充电电极的一侧依次在载体电极上沉积锌, 从而实现反应界面的推移. 由图 3 我们还可观察到充电末期流过各个电极的电流仍保留一定的电流值 ( $\sim 30$  mA), 表明锌沉积后在电极上接着发生氢的析出反应. 研究结果表明, 反应界面推移型电极要实现反应界面的推移必须要满足以下条件: 1. 载体电极氢过电位要足够高; 2. 反应物沉积电位与氢过电位要有较大的差值; 3. 多孔金属载体材料必须保证锌沉积后仍保存充分液体通道和储液空间; 4. 沉积速度要远大于反应物扩散和电迁移两者加和的速度, 即充电电流越大, 反应界面推移的速度就越快, 充电效率就越高.

为了进一步了解三维空间的沉积情景, 本文设计了如图 4 所示的测试装置. 图中辅助充电电极 (CE)

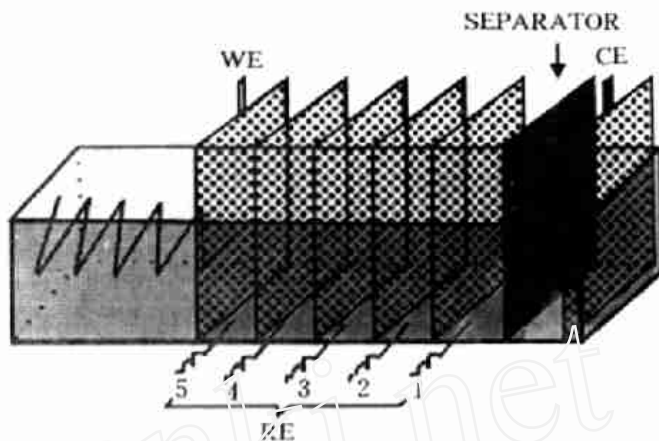


图 4 反应界面推移型电极  $E \sim t$  测试装置图

Fig. 4 Experimental apparatus for  $E \sim t$  measurement of the reaction-region moving electrode system

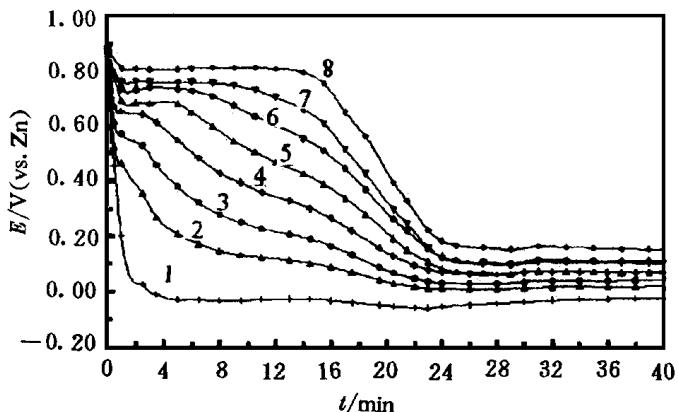


图 5 反应界面推移型电极充电时在各个载体电极上沉积电位随时间的变化曲线

Fig. 5 Changes in potential obtained on each carrier electrode of reaction-region moving electrode system during charging process

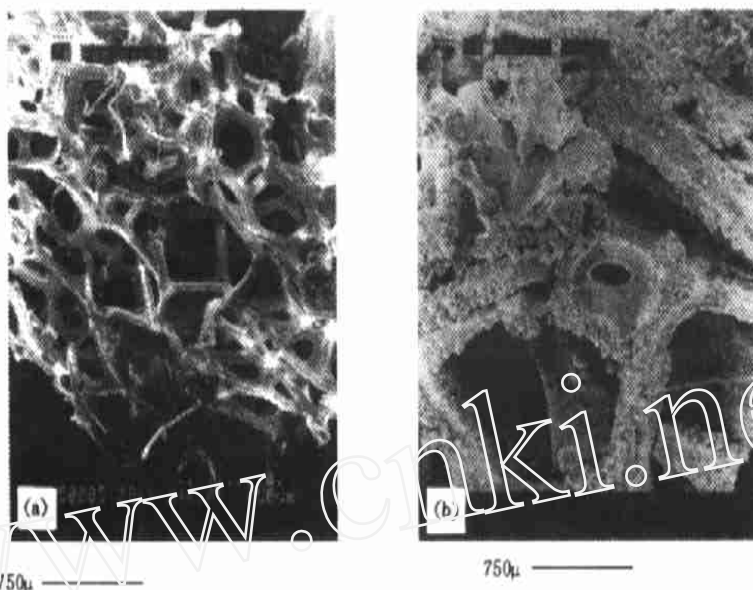


图6 锌在发泡镍电极上电沉积的 SEM 图

a) 沉积前 b) 沉积后

Fig. 6 SEM images of zinc deposited on nickel foam electrode before (a) and after deposited (b)

采用 Ni 网 ( $2 \times 1 \text{ cm}^2$ ), 载体电极 (WE) 采用多片经少量  $\text{Hg}^{2+}$  处理的 Cu 网 ( $2 \times 1 \text{ cm}^2$ ) 相叠而成, 组成电极组长约 8 cm. 从辅助电极的各个不同距离每间隔 1 cm 插入一根锌参比电极 (RE). 图中所示的序号即是该位置与辅助充电电极距离的厘米数. 辅助充电电极与载体电极之间用聚丙烯毡隔膜隔开. 测试槽内电解液量为 10 mL. 该电极体系以 0.4 A 的电流进行充电, 图 5 示出了各处参比电极电位随时间的变化. 由图可以看出充电前的电极电位约为 0.9 V (vs. Zn), 充电后 1 cm 处的电极电位首先急剧下降, 约 1 min 后电极电位下降到 0 V, 表明此处附近区域的 Cu 片上已沉积上锌, 因而使此处的电极电位相对于锌参比电极趋于零. 另外, 在 1 cm 处电极电位下降的过程中, 可以看出 2 cm 处的电极电位也开始下降, 表明沉积过程已推移到 2 cm 处. 此后, 3、4、7、8 cm 处的电极电位依次下降, 而 8 cm 处的电极电位要在 14 min 后才开始下降. 研究显示, 提高充电电流 ( $\sim 1 \text{ A}$ ) 或降低电解液的扩散系数 (如制成胶体溶液) 可以提高反应界面推移的速率, 5 min 内可以均匀地在 8 cm 区间内完全沉积.

图 6 为载体电极沉积前后的电极的 SEM 图. 从图中可以看出, 沉积物可以在整个载体的三维空间各处较均匀地沉积.

在完成电池全充电的条件下, 虽然温升速度较快, 但由于完成充电的时间较短 (大约 10 min), 因而电池内部温度由 21 只升到 40 左右.

图 7 为反应界面推移型电极以不同充电速率充电后以 0.5 A 的电流进行放电. 值得指出, 随着充电电流的提高, 电极的放电容量随之增加. 这是由于小电流 (3 A) 充电情况下, 电沉积速

率较低,使锌离子得以扩散及电迁移到靠对电极一侧,使这一区域的锌离子浓度继续得到补充,因而易在靠对电极一侧的载体电极上继续沉积,不易达到反应界面推移的条件.当充电电流提高到一定程度时(6 A ~ 7 A),由于前一反应区反应物贫乏,促使反应界面快速推移,而且能均匀沉积在各片载体电极上,因而充电时可以在整个载体电极上推移沉积.

可见,反应界面推移型电极具有大电流快充电、长寿命的电极特性,它是一种新型的化学电源电极,经进一步完善可望在大功率蓄电池得到应用,这种电极结构也可推广应用于其它快速储能的体系.

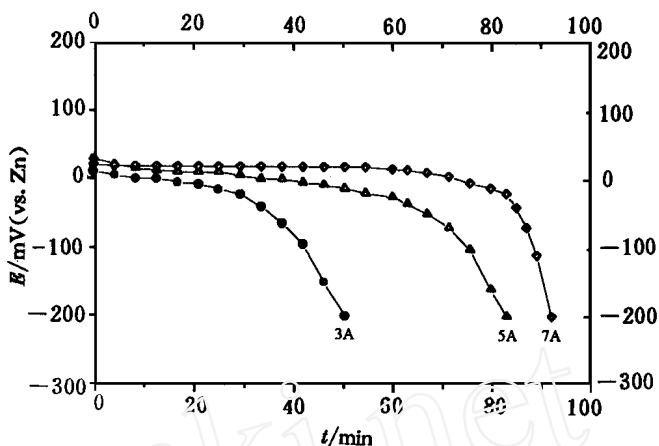


图7 反应界面推移型电极以不同的充电电流充电后的放电曲线放电电流 = 0.5 A, 30% KOH + Sat. ZnO

Fig. 7 Discharge curves for reaction-region moving electrode system at 0.5 A in 30% KOH + Sat. ZnO with various charging current

1) 3 A: 27 min; 2) 5 A: 18 min; 3) 7 A: 9 min

## A Novel Reaction-region Moving Electrode System for Electrochemical Power Sources

You Jinkua Tu Que Wang Zhengjian Sun Jie Lin Zugeng \*

(State Key Lab. for Phys. Chem. of the Solid Surface, Phys. Chem. Inst.,  
Research Center for Electrochemical Power Sources, Xiamen Univ., Xiamen 361005)

**Abstract** In most of practical rechargeable batteries, charging/discharging process is always concerned with phase-transformation in the solid state. Due to the irreversibility of the phase-transformation, the cyclic performance of the rechargeable batteries are limited. In this paper, a novel reaction-region moving counter electrode system is constructed in our laboratory. The electrode system is operated at room temperature and cycled in solid-liquid phase during charging/discharging processes. With this electrode, the metal-complexes are firstly deposited (i.e. charging process) on the nearest working electrode and gradually extended to those another working electrodes several centimeters away from the counter electrode. The deposit is dissolved again in-

to the solution during discharge process. Owing to the movement of the reaction-region, the electrode system can be used to produce high surface area electrodes and it can also be charged at high current, which has been used to design high energy-density rechargeable batteries in our group.

**Key words** Reaction-region moving electrode, Electrochemical power sources electrode, Rapid charging

## References

- 1 Electric Vehicles. Discover, No. 2, 1992, Discover Publications.
- 2 潘文章,王保金. 汽车用铅酸蓄电池的发展动向. 电源技术, 1991, 1: 28
- 3 任学佑. 电动汽车用  $\text{FeS}_x$  阴极锂电池工艺. 电池, 1992, 22: 220
- 4 杨爱保, 游兆高. 现代汽车蓄电池技术特性地发展. 电池, 1994, 24: 84
- 5 Broussely M, Planchat J P, Rigobert G. Lithium-ion batteries for electric vehicles: performances of 100 Ah cells. J. of Power Sources, 1997, 68: 8
- 6 Moseley P T. Characteristics of a high-performance lead-acid battery for electric vehicles-an ALABC view. J. of Power Sources, 1997, 67: 115
- 7 Yang Y F. Measurement of the maximum charge and discharge powers of a nickel metal hydride battery for hybrid electric vehicles. J. of Power Sources, 1998, 75: 19
- 8 Haschka F, Warthmann W, Benezururmosy G. Alkaline batteries for hybrid and electric vehicles. J. of Power Sources, 1998, 72: 32