

# 大容量烧结式氧化镍正极研制<sup>①</sup>

余国华\* 张士杰(执笔) 王晓林 魏京奇

(国营五洲电源厂, 四川 621000)

**摘要** 通过改进烧结式氧化镍电极的设计和制造工艺, 尽可能提高烧结体体积和孔率, 增加活性物质数量并提高活性物质利用率, 研制出适合装配NiMH电池的大容量烧结式氧化镍电极, 批量制造的电极比容量为550 mAh/cm<sup>3</sup>.

**关键词** 烧结式, 氧化镍电极, 高比容量, 镍金属氢化物电池

镍金属氢化物电池具有许多突出优点, 研制开发者日益增多.

研制镍金属氢化物电池的关键技术, 一是研究贮氢合金材料和贮氢电极, 另一技术就是研制与贮氢负极配套的高比容量的氧化镍电极. 由于镍金属氢化物电池为正极限制电池容量, 所以提高氧化镍电极的比容量就是至关重要.

正是由于镍金属氢化物电池的发展, 动摇了镉镍电池的地位, 并有取代之势, 这也促使镉镍电池向高性能方向发展, 诸多厂家纷纷研制高容量的镉镍电池, 以谋求镉镍电池占据相当的市场. 为此也需要研制高容量的氧化镍电极.

在镍金属氢化物电池中采用的高比容量氧化镍电极, 有两种制造方法<sup>[1]</sup>, 一种是由泡沫镍或纤维镍填充Ni(OH)<sub>2</sub>, 另一种是由烧结镍基体浸渍活性物质. 前者制作简便, 需用设备少, 制成的极板可有更高的比容量, 但大量生产存在着工艺性和性能均衡性问题. 后者, 需要设备多, 投资大, 工时长, 但可以连续大规模生产, 性能质量都比较稳定.

我厂1985年从德国引进了八十年代先进水平的烧结式极板生产线, 制造的烧结式镉电极和镍电极都达到了很高水平. 我们利用引进设备的硬件优势, 致力于改进极板设计和制造工艺软件, 并由此研制出大容量烧结式氧化镍电极.

## 1 技术指标的确定

普通的镉镍电池用烧结式氧化镍电极其比容量为380 mAh/cm<sup>3</sup>, 而制造镍金属氢化物电池的氧化镍电极需达到520 mAh/cm<sup>3</sup>以上, 这也就是研制的主要目标, 同时兼顾到尺寸和外观要求, 技术指标确定为:

- 1) 比容量 $\geq 530$  mAh/cm<sup>3</sup>,
- 2) 具有良好的外观和相当的强度,

<sup>①</sup> 本文1995-08-09收到, 1995-11-15收到修改稿

3)厚度0.72 mm,长宽依品种而定.

如AA型电池氧化镍电极尺寸:

73 mm×40 mm×0.72 mm

## 2 实 验

### 2.1 提高电极比容量的基本思路

提高烧结式氧化镍电极的比容量,可以从以下几个方面入手<sup>[2~4]</sup>:

1)提高烧结体在电极总体积中的比例.

采用较薄的骨架材料,可在极片总体积不变的情况下,相应增加镍粉烧结体在电极中所占的比例.增加极片总厚度也可达到同一目的.

2)再度提高烧结体孔率,并保证一定的极片强度.

通过改进烧结工艺,将基体孔率提高到83~84%,而且电极强度也能满足要求.

提高孔率的另一途径是在镍浆中加入造孔剂,此种方法需增加辅助材料.

3)增加活性物质的数量.

通过改进工艺将烧结体中活性物质装填量提高到1.8 g/cm<sup>3</sup>.

4)减少非活性物质的装填量

某些烧结式镍电极中经常填有反极物质,将反极物质(兼有膨胀抑制作用)控制在一定范围之内,将节余下来的孔体积装填活性物质,以进一步提高活性物质的装填量.

5)提高活性物质利用率

提高活性物质利用率的一个重要方法就是选用添加剂,可选用钴盐做添加剂,钴盐可提高充电时活性物质中活性氧的吸收量,这样在活性物质总量一定的情况下提高电极的容量.

### 2.2 实验内容

本研究采用的工艺路线为:

合浆→刮浆→干燥→烧结→负压浸渍→极带化成→水洗→烘干→冲切→极片

在研制过程中,为达到高比容量的目标,设计了极片用的骨架厚度、极片的厚度、孔率、装填物质量等参数,优选了制造电极的主要原材料,在规模生产设备上探索了达到设计要求的最佳工艺参数,进行了规模生产,同时对所研制极片进行了性能检测和装配电池的试验.

## 3 结果与讨论

### 3.1 原材料选择

1)冲孔镀镍钢带厚度选择

冲孔镀镍钢带在电极中起着支撑和导电作用,在电极的连续化制造中也起着重要作用.为了获得更高容量应尽量减少骨架厚度,但同时要满足工艺要求.我们对厚度为0.1 mm、0.08 mm、0.06 mm的冲孔镀镍钢带进行了选择试验.厚度0.06 mm钢带,因其强度差,制造中易断带和变形,引起不良品率上升.厚度0.08 mm和0.1 mm钢带均能满足要求,但使用厚度0.08 mm钢带可使极片在总厚度不变的情况下,烧结体的体积增加,可使极片容量上升1.57%.

2)粘结剂选择

CMC、MC 和PVA 均可做镍浆粘结剂使用,实验中发现,PVA 水溶液粘度偏低,不能满足工艺要求.CMC 不易溶于室温水、溶液粘度随搁置时间变化、烧结时钠盐对烧结炉体造成腐蚀,而MC 没有CMC 这些缺点,能满足各项工艺要求.

### 3) 镍粉的选择<sup>[5,7]</sup>

目前可供使用的羰基镍粉有INCO255、INCO287,还有FTN102.实验中发现INCO287 颗粒较粗,不易形成烧结体中的微细孔径.FTN102 粉颗粒度分布不均,烧结孔率比使用INCO255 粉下降1~2%,对制造高容量极片不利.三者比较,INCO255 粉颗粒适中分布合理,可获得烧结体的微细孔径,从而可制造出高孔隙度高容量的极片.三种镍粉的物化性能见表1.

表1 三种羰基镍粉的物化特性

Tab. 1 Physical characteristics and chemical composition of the three carbonyl nickel powders

项 目		INCO255	INCO287	FTN102
平均粒度	$\mu\text{m}$	2.2~2.8	2.9~3.6	2.2~2.8
松装密度	$\text{g}/\text{cm}^3$	0.5~0.62	0.8~1.0	0.5~0.65
杂质:C	%	$\leq 0.3$	$\leq 0.15$	$\leq 0.3$
O	%	$\leq 0.15$	$\leq 0.15$	$\leq 0.2$
S	%	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$
Fe	%	$\leq 0.01$	$\leq 0.01$	$\leq 0.03$

### 4) 发孔剂试验

研制中曾试验过用PVB 做发孔剂以使烧结体孔率再提高.试验用卧式烧结炉步进法烧结,其平均孔率与PVB 发孔剂添加量关系见表2.

表2 发孔剂PVB 添加量与孔率的关系

Tab. 2 Relationship between the pore-forming material PVB and porosity

PVB	%	对照	2	3	4	5
孔率	%	81.88	84.09	85.54	86.23	86.96

如表中所见,发孔剂的加入对孔率的提高有着显著作用,但超过3%时浆料太干刮浆有裂纹,最重要的是连续烧结时PVB 分解产物有刺激性气味,故此次研制未采用PVB 做发孔剂,仍采用湿法松烧结技术.

## 3.2 制造工艺参数选择<sup>[7]</sup>

### 1) 镍浆配方试验(略)

### 2) 烧结工艺摸索试验<sup>[6]</sup>

烧结温度试验 研制中进行了不同烧结温度对孔率的影响的试验,结果见表3.

表3 不同烧结温度下基片孔率

Tab. 3 Porosity of the plaques at the different sintered temperatures

烧结温度	℃	880	910	950	980	1000
孔率 $\bar{X}$	%	82.7	81.9	81.0	79.8	78.5

\* 试验时烧结速度为90 M/h.

烧结速度实验 不同的烧结速度下烧结体孔率的试验结果见表4.

表4 烧结速度与烧结孔率的关系

Tab. 4 Relationship of the sintered velocity and the porosity

速度	M/h		90	95	100	110	120
孔率 $\bar{X}$	%	900℃	81.5	81.9	82.3	82.8	83.5
		1000℃	78.5	79.1	79.9	80.8	81.3

### 3) 浸渍工艺参数试验

浸渍使用硝酸镍溶液,溶液的浓度影响着活性物质装填的速度,选用尽可能高的浓度可提高装填速度. 经试验选用了密度为 $1.68 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$ 的溶液.

浸渍时间直接影响活性物质装填量和极片产量,在不影响活性物质装填量的基础上,可将浸渍时间周期缩短为原时间的 $3/4$ .

为了获得足够的活性物质,研究了浸渍周次与活性物质装填量的关系,结果见图1,制造工艺一般控制在8~10次.

浸渍添加剂试验 能改善氧化镍电极性能的添加剂有Cd、Co、Zn等. Co能增加电极的导电性,提高活性物质利用率,强化析氧极化,降低 $\text{O}_2$ 的析出量,提高充电效率,也有阻滞电极膨胀的作用. Cd能阻滞 $\text{NiOOH}$ 产生,防止电极膨胀,提高析氧电位,而且Co和Cd同时使用,对提高电极容量和阻滞电极膨胀效果更为明显. Zn和Cd有着相同的作用.

做为镉镍密封电池,镉加入还起到反极物质的作用,试验中减少部分Cd并用于活性物质装填量升高,可提高极片比容量 $3.76\%$ . 研究中加适量Co与Cd共同起添加剂作用.

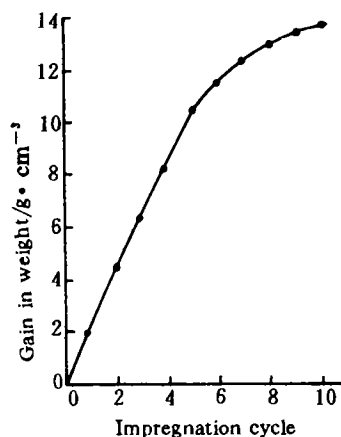


图1 浸渍周次与活性物质装填量的关系

Fig. 1 Relationship of the impregnating numbers and loading levels for the active materials

为了达到环保无毒要求,还研制了无Cd的镍电极,并正在研究Co与Zn等共同添加剂的作用.

#### 4)极带化成方法选择研究

电极带化成有六种实用方法,各种方法的特点及优缺点见表5.

表5 各种电极化成的优缺点

Tab. 5 Advantage and the disadvantage of the different electrodes at the forming

序号	化成方式	特 点	优 点	缺 点
1	卷式双极静态化成	正负极(或辅助极)卷在一起放入化成槽充放电	占地小、效率高	横向各排化成欠匀
2	切段化成	极带切成段,用螺钉固定在框架上,再充放电	电联结好、化成透	手工劳动量大、材料利用率降低
3	连续动态单极化成	正或负极在化成槽中连续充放电,电流经导电辊传至电极带	可实现单极连续化成	导电辊与极带间有打火烧极带现象、电流小
4	步进式单极化成	极带取侧立位置、电联结在钢带上、步进式前移	解决了电联结、化成电流大、化成透	化成深度不够、设备复杂、造价高
5	中极悬浮式单极化成	不同导电辊与电极带接触、通过电解液导电,极带在两槽中分别为阴、阳极而实现充放电	无电联结打火烧片问题	化成深度不够、速度受限
6	化学法化成	成卷放入化学氧化剂中氧化	效率高、不用还原	有极片腐蚀问题、污染大

通过对比分析,我们着重选择研究了卷式静态化成和中极悬浮式单极化成,两者均可满足要求,结合NiMH电池现在的工艺水平,中极悬浮式单极化成较优越.

### 3.3 电极性能测试结果

#### 1)批量生产极片的检测结果

批量生产极片的检测方法为:用远高于镍电极容量的镉电极两片夹在镍电极两边做为辅助极,中间隔以尼龙布和尼龙无纺布,用冲孔的塑料夹板夹牢,浸入密度为 $1.30\text{ g/cm}^3$ 的KOH溶液中,进行充放电,测量两极电压至 $1.0\text{ V}$ 时终止放电.批量生产极板检测结果见表6.

表6 批量生产极板检测结果

Tab. 6 Examined results of the plates during a lot production

生产时间	批数	极带长度 (M)	平均面积容量 (Ah/dm <sup>2</sup> )	平均体积容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )
94.06	21	5670	3.98	552.7
94.08	54	14580	3.99	554.6
94.09	38	10260	4.04	561.1
91.10	81	21870	3.97	552.0
94.11	81	21870	3.90	541.0
合计	275	74250	4.00	551.0

## 2) 样片检测结果

从90.10批镍电极抽取样品,用三电极体系,按5小时充放电测定电极容量,放电时相对于氧化汞电极的截止电压为250 mv. 测试结果见表7.

表7 AA型Ni/MH电池用氧化镍正极片比容量(室温)

Tab. 7 Specific capacity of the nickel oxide positive plates for the AA NiMH batteries(at the room temperature)

样品序号	正极片尺寸 (mm)	正极片重量 (g/片)	极片容量(0.2 C) (mAh)	体积比容量 (mAh/c.c)
1	73.0×40.0×0.70	8.21	1120.1	548.0
2	73.0×40.0×0.70	8.14	1128.5	552.1
3	73.0×40.0×0.71	8.12	1137.2	548.6
4	73.0×40.0×0.71	8.14	1140.0	549.9
5	73.0×40.0×0.71	8.10	1138.5	549.2
6	73.0×40.0×0.74	8.46	1203.0	556.7
7	73.0×40.0×0.71	8.16	1130.0	545.1
8	73.0×40.0×0.72	8.25	1153.5	548.6
9	73.0×40.0×0.73	8.29	1200.0	562.9
10	73.0×40.0×0.74	8.24	1199.5	555.1

## 3.4 装配电池试验

## 1) AA型NiMH电池性能

利用研制的高容量烧结式镍电极,配以泡沫镍式贮氢负电极,所制成的AA型NiMH电池性能见表8,常温及低温放电曲线见图2.

表8 NiMH 1000 电池性能测试结果  
Tab. 8 Inspted results for the properties of the NiMH 1000 m batteries

项 目	试 验 内 容	IEC153 规定		实测容量 (mAh)	备 注
		试验内容	合格标准(mAh)		
常温 放电	0.2C <sub>5</sub> A 放电	0.2C <sub>5</sub> A 放电	1000	1151	8 只平均
	1C <sub>5</sub> A 放电	1C <sub>5</sub> A 放电	700	1100	8 只平均
	3C <sub>5</sub> A 放电	—		1075	4 只平均
	5C <sub>5</sub> A 放电	—		1020	4 只平均
低温 放电	-20℃ 0.2C <sub>5</sub> A 放电	0℃ 0.2C <sub>5</sub> A 放电	800	1044	5 只平均
	-20℃ 1C <sub>5</sub> A 放电	0℃ 1C <sub>5</sub> A 放电	600	866	5 只平均
过充电	0.1C <sub>5</sub> A 充48 h 后以 0.2C <sub>5</sub> A 放电	0.1C <sub>5</sub> A 充48 h 后以 0.2C <sub>5</sub> A 放电	1000	1242	4 只平均
荷电保 持能力	0.1C <sub>5</sub> A 充16 h 后常 温搁置28 d 再以0.2 C <sub>5</sub> A 放电	0.1C <sub>5</sub> A 充16 h 后常 温搁置28 d 再以0.2 C <sub>5</sub> A 放电	600	806	15 只平均
循环 寿命	按50 次一周期循环	按50 次一周期循环	500 次 0.2C <sub>5</sub> A 放电 >600 mAh	进行650 次 1013 mAh	5 只平均

2)高容量镉镍试验电池性能

用所制成的镍电极裁取适当长度,配以合适的烧结式镉电极,组装额定容量为800 mAh 的AA 型CdNi 电池,其常温下放电性能见表9.

表9 试制正极片组装AA 型CdNi 电池性能  
Tab. 9 Properites for the AA CdNi cells fitting with the frial-produced positive plates

放电性能		测 试 结 果					平均
		1	2	3	4	5	
0.2C <sub>5</sub> A	h	5.43	5.32	5.35	5.35	5.45	5.38
	mAh	869	851	856	856	872	861
1C <sub>5</sub> A	min	55	59	57	59	58	57.6
	mAh	733	787	760	760	773	768
5C <sub>5</sub> A	%NC	91.7	98.3	95.0	95.0	96.7	96.0
	min	8.25	8.42	7.33	7.83	7.43	7.85
	mAh	550	561	489	522	497	523.4
	%NC	68.8	70.1	61.1	65.3	61.9	64.5

## 4 结论

1) 本工作使用先进的引进设备, 在烧结式镍电极的设计与制造工艺方面进行了深入研究, 采取增加烧结体体积; 提高烧结体孔率; 适当增加活性物质装填量; 减少非活性物质填充量; 加入添加剂提高活性物质利用率等五种技术措施, 所研制出高容量烧结式镍电极的平均体积比能量达到  $550 \text{ mAh/cm}^3$ . 用此种电极装配的 AA 型 NiMH 电池容量可达  $1\,150 \text{ mAh}$ , 装配 AA 型 CdNi 电池容量可达  $860 \text{ mAh}$ .

2) 该镍电极经过七万多米 446 万安时的生产, 性能稳定, 质量一致性好.

3) 该项目较好地解决了高性能和大批量的关系, 促进了 NiMH 电池的发展.

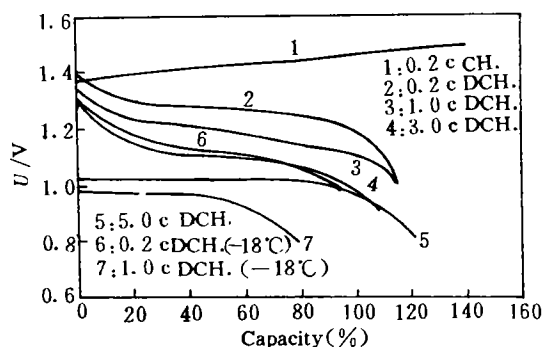


图2 AA型NiMH电池充放电曲线

Fig. 2 Curves of the AA NiMH cells at charging and discharging

## Development of the High Capacity Sintered Type Nickel positive Electrode

Yu Guohua      Zhang Shijie      Wang Xiaolin      Wei Jingqi  
(Wuzhou Battery Factory, Sichuan 621000)

**Abstract** By improving the design and technologies of the sintered type nickel oxide positive electrode for the NiMH batteries, We do our best to increase the sinter volume and porosity, the amount of the active materials and their utilization, so we have fabricated the high capacity sintered type nickel electrodes fitting for the NiMH batteries. The specific capacity of the lot produced electrodes is up to  $550 \text{ mA/cm}^3$ .

**Key words** Sintered type, Nickel electrode, High specific capacity, NiMH battery.

## References

- 1 汪继强. 化学电源技术和展望. 电源技术, 1994(5): 4~5
- 2 张文宽. MH/Ni 碱性蓄电池技术的研究与发展. 电源技术, 1994(2): 1~3
- 3 曹晓燕. 氢氧化镍电极及其添加剂. 电池, 1994(5): 236~239
- 4 高德粹. 提高刮浆法烧结镍基片孔率的影响. 电源技术, 1992(6): 2~4
- 5 张士杰. 国产羰基镍粉应用研究. 第21届全国化学与物理电源会议论文集, 1994
- 6 魏京奇. 烧结式电极孔率和强度与烧结工艺之间关系的研究. 第21届全国化学与物理电源会议论文集, 1994
- 7 S. Uno Falk. Alkaline Storage Batteries. 1969: 111~130