



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107958996 B

(45) 授权公告日 2020.10.27

(21) 申请号 201711352288.9

(22) 申请日 2017.12.15

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107958996 A

(43) 申请公布日 2018.04.24

(73) 专利权人 四川大学  
地址 610000 四川省成都市武侯区一环路  
南一段24号

(72) 发明人 陈云贵 杨军 朱丁 黄兰香

(74) 专利代理机构 成都行之专利代理事务所  
(普通合伙) 51220

代理人 唐邦英

(51) Int. Cl.

H01M 4/24 (2006.01)

H01M 10/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1871728 A, 2006.11.29

CN 1871728 A, 2006.11.29

CN 106471650 A, 2017.03.01

CN 105684209 A, 2016.06.15

CN 201413841 Y, 2010.02.24

CN 106463786 A, 2017.02.22

CN 1369117 A, 2002.09.11

CN 105428607 A, 2016.03.23

WO 2011015866 A1, 2011.02.10

US 2017187033 A1, 2017.06.29

CN 106471650 A, 2017.03.01

CN 106471650 A, 2017.03.01

CN 104718644 A, 2015.06.17

CN 101071886 A, 2007.11.14

审查员 李改

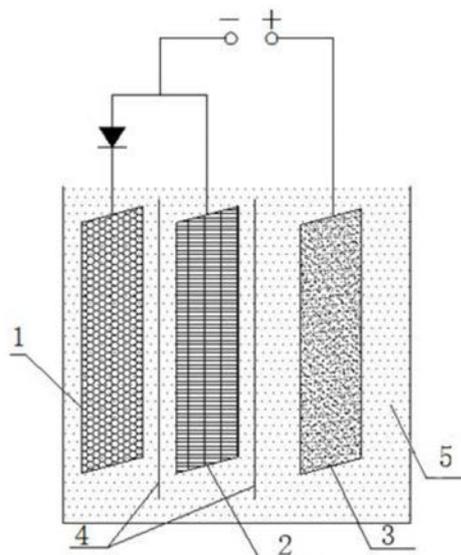
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

铁-储氢复合负电极、镍基蓄电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了铁-储氢复合负电极、镍基蓄电池及其制备方法,所述镍基蓄电池包括铁-储氢复合负电极和羟基氧化镍正极及碱性电解质。所述电池在荷电搁置时,铁电极因自放电所产生的氢气被储氢电极吸收,备用,充电时,铁电极产生的氢气被储氢电极吸收,备用,放电时,铁-储氢电极复合负电极同时放电;而充电时,仅铁电极充电,所述电池具有自放电小,充电效率高,循环寿命长,可密封的特点。



1. 铁-储氢复合负电极,其特征在于,包括铁电极(2)和储氢电极(1),所述铁电极(2)和储氢电极(1)之间通过导线连接,所述铁电极(2)和储氢电极(1)之间设置有隔膜(4);所述储氢电极(1)为栅格结构或多孔结构;所述储氢电极(1)以AB<sub>5</sub>型稀土化合物为基体,在基体中添加导电剂、添加剂及粘合剂,所述AB<sub>5</sub>型稀土化合物、导电剂、添加剂及粘合剂的量比为90-95:0.5-5:0.1-1:2-5;所述储氢电极(1)的极耳(6)串联有一电流单向导通装置,电流导通方向与储氢电极放电方向相反;所述添加剂为至少包括石墨、乙炔黑、石墨烯、碳纳米纤维中的一种;所述导电剂为镍粉;所述粘合剂至少包括聚四氟乙烯PTFE、羧甲基纤维素钠CMC、聚偏二氟乙烯PVDF、丁苯胶乳SBR、乙烯醇PVA、羟丙基纤维素钠HPMC、氯丁胶乳CR中的一种。

2. 根据权利要求1所述的铁-储氢复合负电极,其特征在于,所述铁-储氢复合负电极的结构为:从靠近正极一端到远离正极一端依次为储氢电极(1)、隔膜(4)和铁电极(2),或从靠近正极一端到远离正极一端依次为铁电极(2)、隔膜(4)和储氢电极(1),或从靠近正极一端到远离正极一端依次为储氢电极(1)、隔膜(4)、铁电极(2)、隔膜(4)、储氢电极(1)。

3. 根据权利要求1所述的铁-储氢复合负电极,其特征在于,所述铁电极(2)以铁基极活性成分为基体,在基体中添加铁基导电剂、铁基添加剂及铁基粘合剂,所述铁基极活性成分、铁基添加剂、铁基导电剂及铁基粘合剂的重量比为85-95:0-5:0.1-10:2-5,所述铁基极活性成分为单质铁或铁的化合物或者二者的结合。

4. 根据权利要求3所述的铁-储氢复合负电极,其特征在于,所述铁基添加剂为硫化物或锂盐或二者的混合物;所述铁基导电剂至少包括石墨、乙炔黑、石墨烯和碳纳米纤维中的一种;所述铁基粘合剂至少包括聚四氟乙烯PTFE、羧甲基纤维素钠CMC、聚偏二氟乙烯PVDF、丁苯胶乳SBR、乙烯醇PVA、羟丙基纤维素钠HPMC、氯丁胶乳CR、酚醛胶乳PF中的一种。

5. 一种包括权利要求1-4任一项所述铁-储氢复合负电极的镍基蓄电池,其特征在于,包括铁-储氢复合负电极、羟基氧化镍正极(3)及碱性电解质(5),所述铁-储氢复合负电极、和羟基氧化镍正极(3)之间设置有隔膜(4)。

6. 一种如权利要求5所述镍基蓄电池的制备方法,其特征在于,将铁-储氢复合负电极和羟基氧化镍正极(3)浸入碱性电解质(5)中,然后在铁-储氢复合负电极和羟基氧化镍正极(3)之间设置隔膜(4)。

## 铁-储氢复合负电极、镍基蓄电池及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及蓄电池技术领域,具体涉及铁-储氢复合负电极、镍基蓄电池及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 镍铁电池是一种碱性二次电池。正负极活性物质分别为氧化镍与铁等材料,此类材料制备成本低廉,且在报废后对环境几乎没有污染,是环境友好材料,因此镍铁电池是一类绿色环保型蓄电池。而铁镍电池在实际的使用过程,循环寿命可达2000-4000次,使用年限可达25年。此外,镍铁电池不会发生类似镍镉电池、镍锌电池因充电产生晶枝而刺穿隔膜造成电池内部短路的情况,加上其电解质为水性碱性体系,故其安全性非常高。环保、价格低、坚固耐用和使用安全性高是镍铁电池几大突出优点。因此,在20世纪60年代前,其市场份额盛极一时,但随着密封(免维护)铅酸电池、镍镉电池的开发成功,其市场份额逐渐萎缩:因为其在荷电态搁置和充电时自放电严重,伴随产氢与充电效率低,伴随产氢的原因,不能制造出结构简单的密封(免维护)电池,而无法与制作成本更低的密封(免维护)铅酸电池和性能更加优异的密封(免维护)的镍镉电池相竞争。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供铁-储氢复合负电极,以解决镍铁电池充电或荷电态搁置时产生氢气、能量效率低且难以密封问题。

[0004] 此外,本发明还提供一种包括铁-储氢复合负电极的镍基蓄电池。

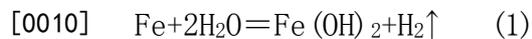
[0005] 本发明还提供一种镍基蓄电池的制备方法。

[0006] 本发明通过下述技术方案实现:

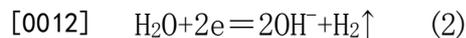
[0007] 铁-储氢复合负电极,包括铁电极和储氢电极,所述铁电极和储氢电极之间通过导线连接,所述铁电极和储氢电极之间设置有隔膜。

[0008] 镍铁电池自放电与充电产氢反应如(1)和(2)式所示:

[0009] (1) 铁负极自放电产氢:



[0011] (2) 充电过程的中铁负极产氢反应:



[0013] 目前,现有为了解决镍铁电池自放电与充电产氢的问题,主要采用方式一:添加剂对电解质或铁负极改性以抑制上述产氢反应,或是方式二:池在充放电过程中产生的 $\text{H}_2$ 和 $\text{O}_2$ 在复合催化剂的作用下反应生成 $\text{H}_2\text{O}$ 被回用。

[0014] 其中,方式一的添加剂主要选用硫化物,通过在电解质中添加硫化物,体系的自放电产氢和充电电极产氢速率将大幅降低。因为硫化物,增加了氢超电势,并降低了电极电势。但是,使用添加剂有两个问题,(1)不能从根本上抑制氢气的产生,产生氢气意味充电效率的降低,电解质的中水的消耗,电解质的品质的下降,电池寿命的降低;(2)文献表明随着

电池充放电的进行,含硫化合物将逐渐被氧化成硫酸盐,电池充电效率将降低,产氢速率提高。

[0015] 其中,方式二通过电池设计,电池在充放电过程中产生的 $H_2$ 和 $O_2$ 在复合催化剂的作用下反应生成 $H_2O$ 被回用。电池不存在因电极产氢而使电解质中水的消耗。但该电池存在三个问题:(1)充电过程中以消耗电能产生的 $H_2$ 只能与 $O_2$ 复合生成 $H_2O$ , $H_2$ 不能被有效利用,整个电池的充电效率并没有提高;(2)氢氧复合反应产生的多余的热量使整个电池的温度升高,加剧充电过程的产氢;(3)使用贵金属Pt,成本高。

[0016] 因此,制备高效、不产氢的负极是制备可密封镍基蓄电池的关键。

[0017] 本发明所述铁-储氢复合负电极,包括铁电极和储氢电极,是一种全新的负极结构,所述储氢电极能够吸收氢气形成金属氢化物,储氢电极采用储氢金属制成,储氢金属为稀土金属,所述隔膜选用耐碱天然或合成高分子材料或无机材料:如尼龙毡、维尼纶无纺布、聚乙烯辐射接枝膜、聚丙烯毡、氧化锆纤维纸等。

[0018] 其工作原理:当镍基蓄电池在荷电搁置时,铁电极因自放电所产生的氢气被储氢电极吸收,形成金属氢化物,备用。镍基蓄电池充电时,铁电极产生的氢气被储氢电极吸收,形成金属氢化物,备用。放电时,铁-储氢复合负电极中铁电极和的储氢电极同时放电,提高电池能效率。

[0019] 本发明通过对镍基蓄电池的负极从新进行设计,采用铁电极和储氢电极的复合电极,当镍基蓄电池在荷电搁置或充电时,铁电极产生的氢气被储氢电极吸收转化成金属氢化物,完全消除电池在荷电态搁置和充电产氢问题,制备出密封蓄电池,同时,在放电时,铁-储氢复合负电极中铁电极和的储氢电极同时放电,提高电池能效率。

[0020] 本发明所述铁-储氢复合负电极不仅适用于方形电池,同样也适用于卷绕式电池,或是采用类似原理的电池。

[0021] 进一步地,铁-储氢复合负电极的结构为:从靠近正极一端到远离正极一端依次为储氢电极、隔膜和铁电极,或从靠近正极一端到远离正极一端依次为铁电极、隔膜和储氢电极,或从靠近正极一端到远离正极一端依次为储氢电极、隔膜、铁电极、隔膜、储氢电极。

[0022] 进一步地,储氢电极为栅格结构或多孔结构。

[0023] 将储氢电极设置为栅格结构或多孔结构,能够有效减轻电解液透过储氢电极的的阻力,尤其是当储氢电极设置在靠近正极一端时,效果明显。

[0024] 进一步地,储氢电极的极耳串联有一电流单向导通装置,电流导通方向与储氢电极放电方向相反。

[0025] 所述电流单向导通装置可以是二极管,当镍基蓄电池放电时,铁电极和、储氢电极同时放电;而充电时,复合电极中只有铁电极得到电子呈荷电态,储氢电极因二极管单向导通电流的原因而不能得到电子,呈金属态,能够提高吸收氢气的作用。

[0026] 进一步地,铁电极以铁基极活性成分为基体,在基体中添加铁基导电剂、铁基添加剂及铁基粘合剂,所述铁基极活性成分、铁基添加剂、铁基导电剂及铁基粘合剂的重量比为85-95:0-5:0.1-10:2-5,所述铁基极活性成分为单质铁或铁的化合物或者二者的结合。

[0027] 优选地,所述铁的化合物为 $Fe_3O_4$ 或 $Fe_2O_3$ 。

[0028] 铁电极的设计原理为使铁电极的充电效率越高析氢量越小,合理的设置铁基极活性成分、铁基添加剂、铁基导电剂及铁基粘合剂的重量比能够在一定程度上降低析氢量。申

请人通过试验发现：采用上述比例的铁基极活性成分、铁基添加剂、铁基导电剂及铁基粘合剂，能够最大程度的降低铁电极的析氢量。

[0029] 进一步地，铁基添加剂为硫化物或锂盐或二者的混合物；所述铁基导电剂至少包括石墨、乙炔黑、石墨烯和碳纳米纤维中的一种；所述铁基粘合剂至少包括聚四氟乙烯PTFE、羧甲基纤维素钠CMC、聚偏二氟乙烯PVDF、丁苯胶乳SBR、乙烯醇PVA、羟丙基纤维素钠HPMC、氯丁胶乳CR、酚醛胶乳PF中的一种。

[0030] 优选地，所述硫化物为FeS或Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>。

[0031] 进一步地，储氢电极以AB<sub>5</sub>型稀土化合物为基体，在基体中添加导电剂、添加剂及粘合剂，所述AB<sub>5</sub>型稀土化合物、导电剂、添加剂及粘合剂的量比为90-95:0.5-5:0.1-1:2-5。

[0032] 所述AB<sub>5</sub>型稀土化合物的主要组成为：La<sub>0.75</sub>Ce<sub>0.2</sub>Pr<sub>0.05</sub>Ni<sub>4.0</sub>Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.4</sub>(FeV<sub>80</sub>)<sub>0.1</sub>。

[0033] 储氢电极的设计原理为使储氢电极吸收铁电极所产生的氢气能力越高，放电能力越强的越好。合理设计AB<sub>5</sub>型稀土化合物、导电剂、添加剂及粘合剂的量比，能够提高储氢电极的吸氢能力。申请人通过试验发现：采用上述比例的AB<sub>5</sub>型稀土化合物、导电剂、添加剂及粘合剂，储氢电极的吸氢能力最佳。

[0034] 进一步地，添加剂为至少包括石墨、乙炔黑、石墨烯、碳纳米纤维中的一种；所述导电剂为镍粉；所述粘结剂至少包括聚四氟乙烯PTFE、羧甲基纤维素钠CMC、聚偏二氟乙烯PVDF、丁苯胶乳SBR、乙烯醇PVA、羟丙基纤维素钠HPMC、氯丁胶乳CR中的一种。

[0035] 一种包括述铁-储氢复合负电极的镍基蓄电池，包括铁-储氢复合负电极、羟基氧化镍正极及碱性电解质，所述铁-储氢复合负电极、和羟基氧化镍正极之间设置有隔膜。

[0036] 一种镍基蓄电池的制备方法，将铁-储氢复合负电极和羟基氧化镍正极浸入碱性电解质中，然后在铁-储氢复合负电极和羟基氧化镍正极之间设置隔膜。

[0037] 本发明与现有技术相比，具有如下的优点和有益效果：

[0038] 本发明通过对镍基蓄电池的负极从新进行设计，采用铁电极和储氢电极的复合电极，当镍基蓄电池在荷电搁置或充电时，铁电极产生的氢气被储氢电极吸收转化成金属氢化物，完全消除电池在荷电态搁置和充电产氢问题，制备出密封蓄电池，同时，在放电时，铁-储氢复合负电极中铁电极和的储氢电极同时放电，提高电池能效率。

## 附图说明

[0039] 此处所说明的附图用来提供对本发明实施例的进一步理解，构成本申请的一部分，并不构成对本发明实施例的限定。在附图中：

[0040] 图1是镍基蓄电池的结构示意图；

[0041] 图2是储氢电极的栅格结构示意图；

[0042] 图3是储氢电极的多孔结示意图。

[0043] 附图中标记及对应的零部件名称：

[0044] 1-储氢电极，2-铁电极，3-羟基氧化镍电极，4-隔膜，5-碱性电解质，6-极耳。

## 具体实施方式

[0045] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,下面结合实施例和附图,对本发明作进一步的详细说明,本发明的示意性实施方式及其说明仅用于解释本发明,并不作为对本发明的限定。

[0046] 实施例1:

[0047] 如图1至图3所示,一种包括铁-储氢复合负电极的镍基蓄电池,包括铁-储氢复合负电极、羟基氧化镍正极3及碱性电解质5,所述铁-储氢复合负电极和羟基氧化镍正极3之间设置有隔膜4,所述铁-储氢复合负电极包括铁电极2和储氢电极1,所述铁电极2和储氢电极1之间通过导线连接,所述铁电极2和储氢电极1之间设置有隔膜4,所述从靠近羟基氧化镍正极3一端到远离羟基氧化镍正极3一端依次为铁电极2、隔膜4和储氢电极1,所述储氢电极1为栅格结构,也可以是多孔结构;所述储氢电极1的极耳6串联有一电流单向导通装置(二极管),电流导通方向与储氢电极放电方向相反,所述铁电极2以单质铁和三氧化二铁为基体,在基体中添加铁基导电剂(石墨和石墨烯的混合物)、铁基添加剂(FeS和Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>混合物)及铁基粘合剂(聚四氟乙烯PTFE、羧甲基纤维素钠CMC、聚偏二氟乙烯PVDF的混合物),所述铁基极活性成分、铁基添加剂、铁基导电剂及铁基粘合剂的重量比为85:1:0.1:2;所述储氢电极1以AB<sub>5</sub>型稀土化合物为基体,AB<sub>5</sub>型稀土化合物的主要组成为:La<sub>0.75</sub>Ce<sub>0.2</sub>Pr<sub>0.05</sub>Ni<sub>4.0</sub>Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.4</sub>(FeV80)0.1,在基体中添加导电剂(镍粉)、添加剂(石墨烯和碳纳米纤维的混合物)及粘合剂(聚偏二氟乙烯PVDF、丁苯胶乳SBR的混合物),所述AB<sub>5</sub>型稀土化合物、导电剂、添加剂及粘合剂的量比为90-:0.5:0.1:2。

[0048] 实施例2:

[0049] 一种包括铁-储氢复合负电极的镍基蓄电池,包括铁-储氢复合负电极、羟基氧化镍正极3及碱性电解质5,所述铁-储氢复合负电极和羟基氧化镍正极3之间设置有隔膜4,所述铁-储氢复合负电极包括铁电极2和储氢电极1,所述铁电极2和储氢电极1之间通过导线连接,所述铁电极2和储氢电极1之间设置有隔膜4,所述从靠近羟基氧化镍正极3一端到远离羟基氧化镍正极3一端依次为储氢电极1、隔膜4和铁电极2,所述储氢电极1为栅格结构,也可以是多孔结构;所述储氢电极1的极耳6串联有一电流单向导通装置(二极管),电流导通方向与储氢电极放电方向相反,所述铁电极2以单质铁和四氧化三铁为基体,在基体中添加铁基导电剂(乙炔黑)、铁基添加剂(FeS和锂盐的混合物)及铁基粘合剂(乙烯醇PVA、羟丙基纤维素钠HPMC的混合物),所述铁基极活性成分、铁基添加剂、铁基导电剂及铁基粘合剂的重量比为90:3:5:3;所述储氢电极1以AB<sub>5</sub>型稀土化合物为基体,AB<sub>5</sub>型稀土化合物的主要组成为:La<sub>0.75</sub>Ce<sub>0.2</sub>Pr<sub>0.05</sub>Ni<sub>4.0</sub>Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.4</sub>(FeV80)0.1,在基体中添加导电剂(镍粉)、添加剂(石墨和石墨烯的混合物)及粘合剂(乙烯醇PVA、羟丙基纤维素钠HPMC、氯丁胶乳CR的混合物),所述AB<sub>5</sub>型稀土化合物、导电剂、添加剂及粘合剂的量比为92:3:1:3。

[0050] 实施例3:

[0051] 一种包括铁-储氢复合负电极的镍基蓄电池,包括铁-储氢复合负电极、羟基氧化镍正极3及碱性电解质5,所述铁-储氢复合负电极和羟基氧化镍正极3之间设置有隔膜4,所述铁-储氢复合负电极包括铁电极2和储氢电极1,所述铁电极2和储氢电极1之间通过导线连接,所述铁电极2和储氢电极1之间设置有隔膜4,所述从靠近羟基氧化镍正极3一端到远离羟基氧化镍正极3一端依次为储氢电极1、隔膜4、铁电极2、隔膜4、储氢电极1,所述储氢电

极1为栅格结构,也可以是多孔结构;所述储氢电极1的极耳6串联有一电流单向导通装置(二极管),电流导通方向与储氢电极放电方向相反,所述铁电极2以单质铁为基体,在基体中添加铁基导电剂(碳纳米纤维)、铁基添加剂(FeS)及铁基粘合剂(酚醛胶乳PF),所述铁基极活性成分、铁基添加剂、铁基导电剂及铁基粘合剂的重量比为95:5:10:5;所述储氢电极1以AB<sub>5</sub>型稀土化合物为基体,AB<sub>5</sub>型稀土化合物的主要组成为:La<sub>0.75</sub>Ce<sub>0.2</sub>Pr<sub>0.05</sub>Ni<sub>4.0</sub>Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.4</sub>(FeV80)0.1,在基体中添加导电剂(镍粉)、添加剂(石墨烯)及粘合剂(羧甲基纤维素钠CMC),所述AB<sub>5</sub>型稀土化合物、导电剂、添加剂及粘合剂的量比为95:5:1:5。

[0052] 一种如实施例3所述镍基蓄电池的制备方法,将铁-储氢复合负电极和羟基氧化镍正极3浸入碱性电解质5中,然后在铁-储氢复合负电极和羟基氧化镍正极3之间设置隔膜4,所述铁-储氢复合负电极包括铁电极2和储氢电极1,所述铁电极2和储氢电极1之间通过导线连接,具体包括以下步骤:

[0053] 1)、铁电极2的制备:将单质铁为基体、FeS、碳纳米纤维、酚醛胶乳PF按重量比为95:5:10:5与去离子水混合,调膏,涂覆于泡沫镍集流体上,滚压,干燥,剪裁,制备出高活性的铁负极2;

[0054] 2)、隔膜4的制备:采用聚丙烯毡制成;

[0055] 3)、储氢电极1的制备:将AB<sub>5</sub>型稀土化合物、镍粉、石墨烯和羧甲基纤维素钠CMC按重量比为95:5:1:5与去离子水混合,调膏,涂覆于泡沫镍集流体上,滚压,干燥,剪裁,制备出高活性的储氢电极1;

[0056] 4)、铁-储氢复合负电极的制备:将储氢电极1、隔膜4和铁电极2从靠近羟基氧化镍正极3一端到远离羟基氧化镍正极3一端依次为储氢电极1、隔膜4、铁电极2、隔膜4、储氢电极1,所述储氢电极1和铁电极2之间通过导线并联,储氢电极1的极耳6串联二极管;

[0057] 5)、镍基蓄电池的制备:将步骤4)制备的铁-储氢复合负电极和羟基氧化镍正极3浸入碱性电解质5,在铁-储氢复合负电极和羟基氧化镍正极3之间设置隔膜4。

[0058] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

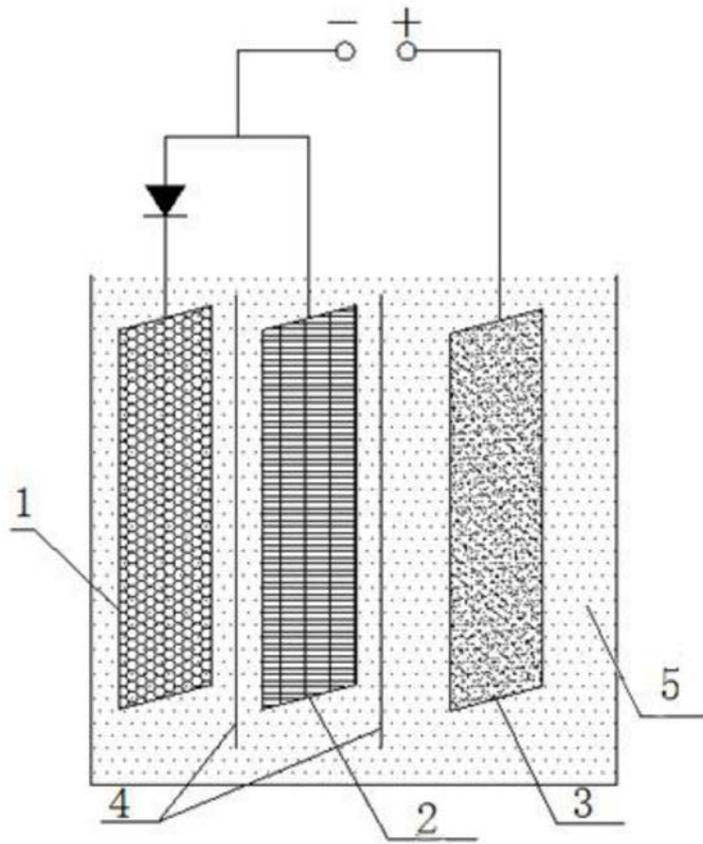


图1

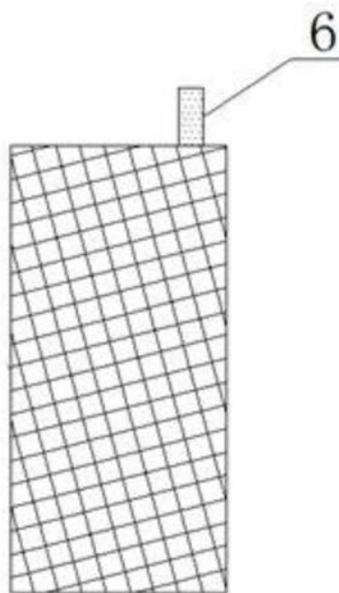


图2

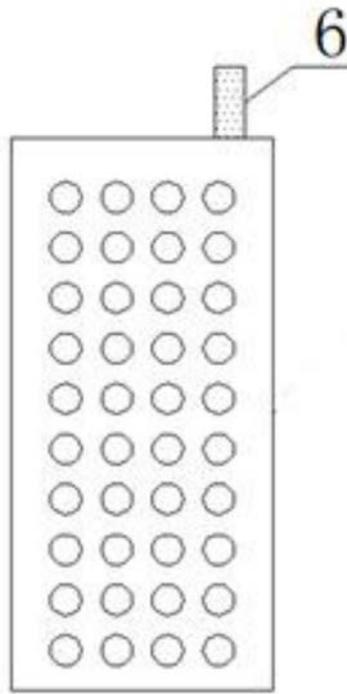


图3