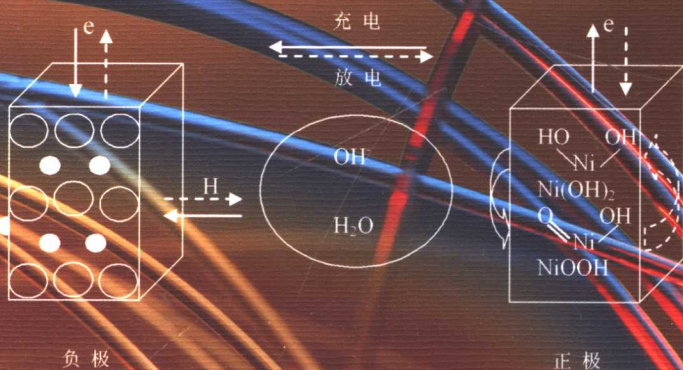


化学电源技术丛书

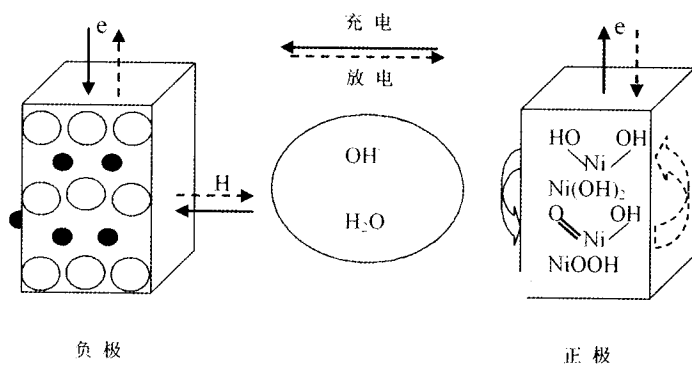
# 镍氢电池

唐有根 主 编  
李文良 副主编



# 镍氢电池

唐有根 主 编  
李文良 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

金属氢化物-镍 (MH-Ni) 电池由于其高能、安全、无污染、无记忆效应、价格适宜, 已成为目前最具发展前景的“绿色能源”电池之一。

本书简述了 MH-Ni 电池的基本原理、结构、特性、应用、发展现状和趋势; 阐述了 MH-Ni 电池的理论基础; 介绍了 MH-Ni 电池镍电极材料、金属氢化物电极材料、基体材料、电解液、隔膜、导电剂、黏合剂等关键材料性能要求和生产技术, MH-Ni 电池设计与制造工艺及主要生产设备, MH-Ni 电池性能影响因素, 计算机技术在 MH-Ni 电池中的应用, 以及 MH-Ni 电池规范和性能检测技术。

本书既阐述基本概念和理论, 同时着重论述相关工艺技术, 概念清楚, 易于理解, 适于从事 MH-Ni 电池及其关键材料的研究、开发和生产人员阅读, 也可供高等院校相关专业教师、本科生、研究生参考。

## 图书在版编目 (CIP) 数据

镍氢电池/唐有根主编. —北京: 化学工业出版社,  
2007. 2

(化学电源技术丛书)

ISBN 978-7-5025-9511-1

I. 镍… II. 唐… III. 氢-镍电池 IV. TM912.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 021280 号

---

责任编辑: 梁虹 成荣霞

文字编辑: 荣世芳

责任校对: 李军

装帧设计: 郑小红

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市延风装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 24 字数 414 千字 2007 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

# 序

化学电源又称电化学电池，是一种直接把化学能转变成低压直流电能的装置。太极图是各种化学电源很好的示意图（见图1），最外的圆圈是电池壳；阴阳鱼是两个电极，白色是阳极，黑色是阴极；它们之间的“S”是电解质隔膜；阴阳鱼头上的两个圆点是电极引线。用导线将电极引线和外电路联结起来，就有电流通过（放电），从而获得电能。放电到一定程度后，有的电池可用充电的方法使活性物质恢复，从而得到再生，又可反复使用，称为蓄电池（或二次电池）；有的电池不能充电复原，则称为原电池（或一次电池）。化学电源具有使用方便，性能可靠，便于携带，容量、电流和电压可在相当大的范围内任意组合等许多优点。在通讯、计算机、家用电器和电动工具等方面以及军用和民用等各个领域都得到了广泛的应用。

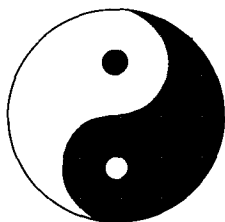


图1 电池示意图（太极图）

到了21世纪，化学电源与能源的关系越来越密切。能源与人类社会生存和发展密切相关。持续发展是全人类的共同愿望与奋斗目标。矿物能源会很快枯竭，这是大家的共识。我国是能源短缺的国家，石油储量不足世界的2%，仅够再用40余年；即使是占我国目前能源构成70%的煤，也只够用100余年。我国的能源形势十分严峻，能源安全将面临严重挑战。矿物燃料燃烧时，要放出 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 等对环境有害物质，随着能源消耗量的增长， $\text{CO}_2$ 释放量在快速增加，是地球气候变暖的重要原因，对生态环境造成严重的破坏，危及人类的生存。21世纪，解决日趋短缺的能源问题和日益严重的环境污染，是对科学技术界的挑战，也是对电化学的挑战，各种高能电池和燃料电池在将来的人类社会中将发挥它应有的作用。为了以电代替石油，并降低城市污染，发展电动车是当务之急，而电动车的关键是电池。现有的可充电电池有铅酸电池、镉镍电池（ $\text{Cd}/\text{Ni}$ ）、金属氢化物镍电池（ $\text{MH}/\text{Ni}$ ）和锂离子电池四种。储能电池有两方面的意义，一是更有效

地利用现有能源；另一方面是开发利用新能源，电网的负载有高峰和低谷之分，有效储存和利用低谷电，对于能源短缺的中国，太重要了。储存低谷电有多种方案，用电池储能是最可取的。当前正大力发展太阳能和风能等新能源，由于太阳能和风能都是间隙能源，有风（有太阳）才有电，对于广大农村和社区，用电池来储能，构建分散能源，是最好的解决方案。

正因为化学电源在国民经济中起着越来越重要的作用，我国化学电源工业发展十分迅速。目前，国内每年生产各种型号的化学电源约 120 亿只，占世界电池产量的 1/3，为世界电池生产第一大国。我国已经成为世界上电池的主要出口国，锌锰电池绝大部分出口；镍氢电池一半以上出口；铅酸电池，特别是小型铅酸电池出口量增长很大；锂离子电池的世界市场已呈日、中、韩三足鼎立之势。

我国是电池生产大国，但不是电池研究开发强国。化学电源面临难得的大发展机遇和严峻挑战，走创新之路是唯一选择。但是，目前国内图书市场上尚缺乏系统论述各类化学电源技术和应用方面的书籍，这套《化学电源技术丛书》（以下简称为《丛书》）就是在这种形势下编辑出版的。《丛书》从化学电源发展趋势和国家持续发展的需求出发，选择了一些近年来发展迅速且备受广大科研工作者和工程技术人员广泛关注的重要研究领域，力求突出的学术意义和实用价值。既介绍这些电池的共性原理和技术，也对各类电池的原理、现状和发展趋势进行了专题论述；既对相关材料的研究开发情况有详细叙述，也对化学电源的测试原理和方法有详细介绍。《丛书》共有 9 个分册，分别为《化学电源设计》、《化学电源概论》、《锂离子电池原理与应用》、《锂离子电池电解质》、《电化学电容器》、《锌锰电池》、《镍氢电池》、《长寿命铅酸电池》、《化学电源测试原理与技术》。相信《丛书》的出版将对科研单位研究人员、高校相关专业的师生、电池应用人员、企业技术人员有所裨益。更希望《丛书》的出版，能够推动和促进我国化学电源的研究、开发以及化学电源工业的快速发展。

中国科学院物理研究所研究员

陈立泉

中国科学院院士

2006 年 6 月

# 前 言

能源是人类文明发展的原动力，是国民经济和社会发展的重要战略物资，能源技术是衡量一个国家经济发展和生活水准的重要指标。随着社会经济的快速发展和环境保护意识的加强，人们对二次电池的需求，不仅体现在要求电池的体积小、质量轻、性价比高，而且要对环境无任何污染。金属氢化物-镍（MH-Ni）电池，简称镍氢电池，具有能量密度高、安全性好、无污染、无记忆效应、价格适宜等特点，已成为目前最具发展前景的“绿色能源”电池之一，广泛应用于移动电话、个人电脑、照相机、DV、MP3 等便携式电子产品和电动工具、电动车辆等大功率设施。

由于世界燃料日益枯竭，加上环境保护的要求，电动汽车的研制和应用已引起人们的广泛重视。用于电动汽车的动力电池主要有锂离子电池、氢镍电池和燃料电池等，综合考虑比能量、比功率、寿命、价格、环保性能、安全性、适用环境温度范围、荷电保持率、性能稳定性等因素，MH-Ni 电池体系是现阶段最成熟的动力电池体系。

MH-Ni 电池诞生于 20 世纪 80 年代中期，并很快实现了产业化，但至今没有较系统地专门介绍 MH-Ni 电池的论著。本书针对 MH-Ni 电池的基本原理、理论基础、关键技术、原辅材料、检测技术，以及商品化发展和应用过程进行了详细的分析讨论。本书既阐述基本概念和理论，同时着重论述相关工艺技术，在编写过程中力求做到概念清楚，易于理解。

本书共 8 章，第 1 章为 MH-Ni 电池概述；第 2 章阐述了 MH-Ni 电池的理论基础；第 3 章至第 5 章分别讨论了 MH-Ni 电池镍正极材料、金属氢化物负极材料和辅助材料；第 6 章介绍了 MH-Ni 电池的设计、制备工艺技术和主要生产设备，讨论了影响 MH-Ni 电池性能的主要因素及计算机技术在 MH-Ni 电池中的应用；第 7 章介绍了 MH-Ni 电池的规格、规范和性能检测技术；第 8 章分别介绍了小型号、大容量和高功率 MH-Ni 电池的应用，以及 MH-Ni 电池在军事和航天领域中的应用情况。

作者根据多年的研究心得和产业化实践经验，同时参考了相关资料。本书是由中南大学化学电源与材料研究所的教师、研究生和深圳豪鹏科技有限公司的技术人员合作完成的。其中第 1 章、第 4 章、第 5 章由唐有根编写，第 2 章由刘开宇编写，第 3 章由杨幼萍编写，第 6 章由李文良编写，第 7 章由刘瑞霞编写，第 8 章由卢周广编写，研究生申建斌、王勇、杨习文、舒

宏、韩晓辉、贺小红、朱志杰、万伟华、谢正和、李玉杰等同学参与了部分编写工作。全书由唐有根审核定稿。

本书适于从事 MH-Ni 电池及相关材料研究、开发和生产的人员阅读，也可作为高等院校相关专业教师、本科生、研究生及科研机构、企业科技人员的参考书。

本书参考了国内外有关著作和文献，除了本书所列文献外，还有一些 MH-Ni 电池的相关网络资源。在本书编写过程中，还得到了深圳豪鹏科技有限公司和化学工业出版社的大力支持和帮助，在此表示衷心的感谢！

限于作者水平，书中难免存在不当之处，希望读者予以批评指正。

**编者**

**2006 年 8 月**

**于中南大学**

# 目 录

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| <b>第 1 章 镍氢电池概述 .....</b>          | <b>1</b>  |
| 1.1 MH-Ni 电池的发展概况 .....            | 1         |
| 1.2 MH-Ni 电池的基本原理 .....            | 1         |
| 1.2.1 MH-Ni 电池的工作原理 .....          | 1         |
| 1.2.2 MH-Ni 电池的电极反应 .....          | 2         |
| 1.2.3 MH-Ni 电池的电极反应过程 .....        | 3         |
| 1.2.4 MH-Ni 电池过充电时内部气体与物质的循环 ..... | 4         |
| 1.3 MH-Ni 电池的结构 .....              | 5         |
| 1.4 MH-Ni 电池的特性 .....              | 6         |
| 1.4.1 MH-Ni 电池充电特性 .....           | 6         |
| 1.4.2 MH-Ni 电池放电特性 .....           | 6         |
| 1.4.3 MH-Ni 电池温度特性 .....           | 7         |
| 1.4.4 MH-Ni 电池自放电特性 .....          | 8         |
| 1.4.5 MH-Ni 循环寿命 .....             | 9         |
| 1.5 MH-Ni 电池的名词术语 .....            | 10        |
| 1.5.1 充放电 .....                    | 10        |
| 1.5.2 储存与使用 .....                  | 10        |
| 1.5.3 电池使用中禁止事项 .....              | 11        |
| 1.5.4 术语解释 .....                   | 11        |
| 1.6 MH-Ni 电池的研究现状与发展方向 .....       | 12        |
| 1.6.1 MH-Ni 电池的研究现状 .....          | 12        |
| 1.6.2 我国 MH-Ni 电池生产中的主要问题 .....    | 13        |
| 1.6.3 MH-Ni 电池的发展方向 .....          | 14        |
| <b>第 2 章 镍氢电池理论基础 .....</b>        | <b>16</b> |
| 2.1 电池性能参数 .....                   | 16        |
| 2.1.1 电池内阻 .....                   | 16        |
| 2.1.2 电池电压 .....                   | 16        |
| 2.1.3 电池容量 .....                   | 18        |
| 2.1.4 电池能量 .....                   | 19        |
| 2.1.5 电池功率 .....                   | 20        |
| 2.1.6 电池寿命 .....                   | 21        |
| 2.2 电极电位与电动势 .....                 | 21        |
| 2.2.1 相间电位与金属接触电位 .....            | 21        |

|            |                                         |           |
|------------|-----------------------------------------|-----------|
| 2.2.2      | 电极电位 .....                              | 23        |
| 2.2.3      | 绝对电位与相对电位 .....                         | 24        |
| 2.2.4      | 液体接界电位 .....                            | 24        |
| 2.2.5      | 电化学体系的分类 .....                          | 24        |
| 2.2.6      | 电池的可逆性 .....                            | 25        |
| 2.2.7      | 电池的电动势 .....                            | 26        |
| 2.3        | 平衡电极电位 .....                            | 29        |
| 2.3.1      | 电极的可逆性 .....                            | 29        |
| 2.3.2      | 可逆电极的电位 .....                           | 30        |
| 2.3.3      | 可逆电极的类型 .....                           | 31        |
| 2.3.4      | 标准电极电位和电位序 .....                        | 33        |
| 2.4        | 电极过程动力学 .....                           | 36        |
| 2.4.1      | 电极极化 .....                              | 36        |
| 2.4.2      | 极化原因 .....                              | 37        |
| 2.4.3      | 电化学极化 .....                             | 38        |
| 2.4.4      | 浓差极化 .....                              | 46        |
| 2.4.5      | 电阻极化 .....                              | 54        |
| 2.4.6      | 阴极极化与阳极极化 .....                         | 54        |
| 2.5        | 多孔电极过程 .....                            | 55        |
| 2.5.1      | 两相多孔电极过程 .....                          | 56        |
| 2.5.2      | 三相多孔电极过程(气体扩散电极) .....                  | 60        |
| 2.5.3      | 析氢电极过程 .....                            | 68        |
| 2.5.4      | 析氧电极过程 .....                            | 75        |
| <b>第3章</b> | <b>镍电极材料 .....</b>                      | <b>79</b> |
| 3.1        | 镍电极的发展 .....                            | 79        |
| 3.2        | 氧化镍电极工作原理 .....                         | 80        |
| 3.3        | 镍氢氧化物的分类与结构 .....                       | 82        |
| 3.3.1      | 分类 .....                                | 82        |
| 3.3.2      | 结构 .....                                | 83        |
| 3.3.3      | $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> .....      | 84        |
| 3.3.4      | $\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub> .....     | 86        |
| 3.4        | 镍氢氧化物的制备 .....                          | 88        |
| 3.4.1      | 镍氢氧化物的制备方法 .....                        | 88        |
| 3.4.2      | 化学沉淀法制备 Ni(OH) <sub>2</sub> 的工艺条件 ..... | 94        |
| 3.4.3      | 纳米氢氧化镍的制备 .....                         | 96        |
| 3.5        | 镍电极材料的电化学行为 .....                       | 96        |
| 3.5.1      | Ni(OH) <sub>2</sub> /NiOOH 电对及热力学 ..... | 96        |

|            |                                             |            |
|------------|---------------------------------------------|------------|
| 3.5.2      | $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 的反应实质 | 97         |
| 3.5.3      | 镍的氧化态                                       | 98         |
| 3.5.4      | 氧的析出                                        | 99         |
| 3.5.5      | 氢的氧化                                        | 99         |
| 3.6        | 镍电极性能的影响因素                                  | 99         |
| 3.6.1      | 化学组成的影响                                     | 99         |
| 3.6.2      | 粒径分布的影响                                     | 105        |
| 3.6.3      | 表面状态                                        | 107        |
| 3.6.4      | 微晶晶粒尺寸及缺陷                                   | 108        |
| 3.7        | 镍电极材料的研究动向                                  | 108        |
| <b>第4章</b> | <b>金属氢化物电极材料</b>                            | <b>110</b> |
| 4.1        | 储氢合金的特性                                     | 110        |
| 4.1.1      | 储氢合金的基本类型                                   | 110        |
| 4.1.2      | 储氢合金的结构                                     | 114        |
| 4.1.3      | 储氢合金的热力学性质                                  | 117        |
| 4.1.4      | 储氢合金的吸氢反应机理和吸氢动力学                           | 120        |
| 4.1.5      | 储氢合金的电化学性质                                  | 121        |
| 4.2        | 储氢合金的评价                                     | 124        |
| 4.2.1      | 储氢合金的性能要求                                   | 124        |
| 4.2.2      | 储氢合金 $p$ - $c$ - $T$ 曲线的测定                  | 126        |
| 4.2.3      | 储氢合金吸放氢速度的测定                                | 131        |
| 4.2.4      | 储氢合金寿命的测定                                   | 132        |
| 4.2.5      | 储氢合金晶体结构分析                                  | 134        |
| 4.2.6      | 储氢合金电化学性能测试                                 | 137        |
| 4.2.7      | 储氢合金电化学阻抗分析                                 | 141        |
| 4.2.8      | 储氢合金的粉碎与粒度分析                                | 144        |
| 4.2.9      | 储氢合金及氢化物的热分析                                | 144        |
| 4.3        | 储氢合金的类型                                     | 145        |
| 4.3.1      | $\text{AB}_5$ 型储氢合金 (稀土系储氢合金)               | 145        |
| 4.3.2      | $\text{AB}_2$ 型储氢合金 (Ti、Zr 系 Laves 相合金)     | 147        |
| 4.3.3      | $\text{AB}$ 型储氢合金 (钛系合金)                    | 147        |
| 4.3.4      | $\text{A}_2\text{B}$ 型储氢合金 (镁系储氢合金)         | 148        |
| 4.3.5      | V 基固溶体型合金                                   | 149        |
| 4.3.6      | 新型储氢合金                                      | 150        |
| 4.4        | 储氢合金的生产                                     | 150        |
| 4.4.1      | 中频感应炉的工作原理                                  | 151        |
| 4.4.2      | 感应熔炼用坩埚                                     | 152        |

|              |                           |            |
|--------------|---------------------------|------------|
| 4.4.3        | 储氢合金生产原材料 .....           | 154        |
| 4.4.4        | 储氢合金制备工艺流程 .....          | 155        |
| 4.4.5        | 储氢合金生产的主要设备 .....         | 155        |
| 4.4.6        | 储氢合金熔炼工艺 .....            | 156        |
| 4.4.7        | 储氢合金铸造技术 .....            | 157        |
| 4.4.8        | 储氢合金热处理技术 .....           | 163        |
| 4.4.9        | 储氢合金的制粉技术 .....           | 166        |
| 4.4.10       | 储氢合金粉的包装 .....            | 167        |
| 4.5          | 储氢合金的改性处理 .....           | 168        |
| 4.5.1        | 储氢合金的碱处理 .....            | 168        |
| 4.5.2        | 储氢合金的酸处理 .....            | 172        |
| 4.5.3        | 储氢合金的氟化处理 .....           | 174        |
| 4.5.4        | 储氢合金的表面包覆处理 .....         | 176        |
| 4.5.5        | 储氢合金的表面修饰 .....           | 180        |
| 4.5.6        | 其它表面处理方法 .....            | 180        |
| 4.6          | 储氢合金性能的影响因素 .....         | 182        |
| 4.6.1        | $AB_5$ 合金中 A 元素的影响 .....  | 182        |
| 4.6.2        | $AB_5$ 合金中 B 元素的影响 .....  | 186        |
| 4.6.3        | 储氢合金非化学计量的影响 .....        | 196        |
| 4.6.4        | 储氢合金组织结构的影响 .....         | 199        |
| 4.7          | 储氢合金的发展 .....             | 204        |
| 4.7.1        | 低成本 $AB_5$ 型储氢合金的发展 ..... | 204        |
| 4.7.2        | 高容量储氢电极合金的发展 .....        | 207        |
| 4.7.3        | 纳米储氢电极材料 .....            | 212        |
| 4.7.4        | 碳材料在储氢中的应用 .....          | 213        |
| <b>第 5 章</b> | <b>镍氢电池辅助材料 .....</b>     | <b>214</b> |
| 5.1          | 基体材料 .....                | 214        |
| 5.1.1        | 多孔金属电极基体的类型和特点 .....      | 214        |
| 5.1.2        | 基体材料的基本性能要求 .....         | 215        |
| 5.1.3        | 基体材料的主要制备方法 .....         | 217        |
| 5.1.4        | 泡沫镍 .....                 | 219        |
| 5.1.5        | 镀镍冲孔钢带 .....              | 230        |
| 5.2          | 电解液 .....                 | 230        |
| 5.2.1        | 基本概念 .....                | 230        |
| 5.2.2        | 电解液配制 .....               | 231        |
| 5.2.3        | 对灌注和更换电解液和电解液的化学要求 .....  | 232        |
| 5.2.4        | 电解液性能 .....               | 233        |

|              |                               |            |
|--------------|-------------------------------|------------|
| 5.2.5        | 电解液密度与氢氧化钾、氢氧化锂含量及温度的关系 ..... | 234        |
| 5.3          | 隔膜 .....                      | 235        |
| 5.3.1        | 隔膜的分类 .....                   | 235        |
| 5.3.2        | 隔膜性能评价 .....                  | 237        |
| 5.3.3        | 隔膜研究进展 .....                  | 247        |
| 5.4          | 导电剂 .....                     | 248        |
| 5.4.1        | 导电剂对氢氧化镍电极性能的影响 .....         | 248        |
| 5.4.2        | 导电剂对 MH 电极性能的影响 .....         | 254        |
| 5.5          | 黏合剂 .....                     | 257        |
| 5.5.1        | MH-Ni 电池黏合剂及其作用 .....         | 257        |
| 5.5.2        | MH-Ni 电池黏合剂的选择 .....          | 258        |
| 5.5.3        | MH-Ni 电池常用黏合剂及其理化性质 .....     | 259        |
| 5.5.4        | MH-Ni 电池黏合剂结构与性能的关系 .....     | 260        |
| 5.5.5        | MH-Ni 电池黏合剂的研究 .....          | 261        |
| <b>第 6 章</b> | <b>镍氢电池的设计与制造 .....</b>       | <b>263</b> |
| 6.1          | MH-Ni 电池的设计 .....             | 263        |
| 6.1.1        | MH-Ni 电池设计基础 .....            | 263        |
| 6.1.2        | MH-Ni 电池设计的基本步骤 .....         | 265        |
| 6.1.3        | MH-Ni 电池设计举例 .....            | 269        |
| 6.2          | MH-Ni 电池的制造 .....             | 272        |
| 6.2.1        | MH-Ni 电池的制造工艺 .....           | 272        |
| 6.2.2        | MH-Ni 电池正极的制造 .....           | 273        |
| 6.2.3        | MH-Ni 电池负极的制造 .....           | 276        |
| 6.2.4        | MH-Ni 电池的装配 .....             | 278        |
| 6.2.5        | MH-Ni 电池的化成分选 .....           | 280        |
| 6.2.6        | AA 型密封 MH-Ni 电池的组装工艺 .....    | 281        |
| 6.3          | MH-Ni 电池的制造设备 .....           | 284        |
| 6.3.1        | MH-Ni 电池的极片制造设备 .....         | 284        |
| 6.3.2        | MH-Ni 电池的组装设备 .....           | 286        |
| 6.3.3        | MH-Ni 电池的化成分选设备 .....         | 290        |
| 6.4          | MH-Ni 电池性能的影响因素 .....         | 293        |
| 6.4.1        | 正极添加剂的影响 .....                | 294        |
| 6.4.2        | 电解液对电池性能的影响 .....             | 295        |
| 6.4.3        | 隔膜对电池性能的影响 .....              | 296        |
| 6.4.4        | 热和电活化对电池性能的影响 .....           | 296        |
| 6.4.5        | 储存和使用对电池性能的影响 .....           | 297        |
| 6.5          | 计算机技术在 MH-Ni 电池中的应用 .....     | 298        |

|              |                                  |            |
|--------------|----------------------------------|------------|
| 6.5.1        | 现代计算机技术与 MH-Ni 电池热力学、动力学研究 ..... | 298        |
| 6.5.2        | 计算机技术与 MH-Ni 电池理化性能检测 .....      | 299        |
| 6.5.3        | 计算机技术与 MH-Ni 电池系统设计 .....        | 300        |
| 6.6          | MH-Ni 电池的智能管理 .....              | 304        |
| 6.6.1        | MH-Ni 电池的智能充电 .....              | 304        |
| 6.6.2        | 光电子器件在 MH-Ni 电池管理系统中的应用 .....    | 306        |
| <b>第 7 章</b> | <b>镍氢电池的性能检测 .....</b>           | <b>307</b> |
| 7.1          | MH-Ni 电池的性能规格 .....              | 307        |
| 7.1.1        | MH-Ni 圆柱型电池规格 .....              | 307        |
| 7.1.2        | MH-Ni 方型电池规格 .....               | 309        |
| 7.1.3        | MH-Ni 扣式充电电池规格 .....             | 309        |
| 7.1.4        | MH-Ni 9V 充电电池规格 .....            | 310        |
| 7.1.5        | MH-Ni 12V 蓄电池(组)规格 .....         | 310        |
| 7.2          | 密封 MH-Ni 可充单体电池规范 .....          | 311        |
| 7.2.1        | 术语和定义 .....                      | 311        |
| 7.2.2        | 型号和标志 .....                      | 311        |
| 7.2.3        | 电气试验 .....                       | 312        |
| 7.2.4        | 机械碰撞试验 .....                     | 315        |
| 7.2.5        | 定型和验收 .....                      | 315        |
| 7.3          | 移动通信手机电池(MH-Ni 电池)规范 .....       | 316        |
| 7.3.1        | 定义 .....                         | 316        |
| 7.3.2        | 要求 .....                         | 316        |
| 7.3.3        | 试验方法 .....                       | 318        |
| 7.3.4        | 质量评定规则 .....                     | 321        |
| 7.4          | 电动车用 MH-Ni 蓄电池(组)规范 .....        | 323        |
| 7.4.1        | 定义与符号 .....                      | 323        |
| 7.4.2        | 要求 .....                         | 323        |
| 7.4.3        | 试验方法 .....                       | 325        |
| 7.4.4        | 检验规则 .....                       | 327        |
| 7.5          | 电池充放电性能测试 .....                  | 328        |
| 7.5.1        | 电池充电性能测试 .....                   | 328        |
| 7.5.2        | 电池放电性能测试 .....                   | 330        |
| 7.6          | 电池容量的测定 .....                    | 332        |
| 7.6.1        | 电池容量的检测方法 .....                  | 332        |
| 7.6.2        | 分选检测 .....                       | 333        |
| 7.7          | 电池寿命及检测技术 .....                  | 334        |
| 7.8          | 电池内阻、内压的测定 .....                 | 336        |

|                                         |            |
|-----------------------------------------|------------|
| 7.8.1 电池内阻的测定 .....                     | 336        |
| 7.8.2 电池内压的测定 .....                     | 337        |
| 7.9 温度特性的测定 .....                       | 339        |
| 7.10 自放电及储存性能的测试 .....                  | 339        |
| 7.11 安全性能测试 .....                       | 341        |
| 7.11.1 耐过充过放能力的测试 .....                 | 341        |
| 7.11.2 短路测试 .....                       | 342        |
| 7.11.3 耐高温测试 .....                      | 342        |
| 7.11.4 钻孔实验 .....                       | 342        |
| 7.11.5 机械性能 .....                       | 343        |
| 7.11.6 抗腐蚀性能测试 .....                    | 344        |
| 7.12 MH-Ni 电池电极活性物质性能测试技术 .....         | 344        |
| 7.12.1 常规电极测试技术 .....                   | 344        |
| 7.12.2 微电极测试技术 .....                    | 344        |
| <b>第 8 章 镍氢电池的应用 .....</b>              | <b>347</b> |
| 8.1 MH-Ni 小型号电池的应用 .....                | 348        |
| 8.1.1 MH-Ni 电池在移动电话中的应用 .....           | 349        |
| 8.1.2 MH-Ni 电池在个人电脑中的应用 .....           | 349        |
| 8.2 MH-Ni 高功率电池的应用 .....                | 350        |
| 8.2.1 MH-Ni 电池在电动自行车中的应用 .....          | 351        |
| 8.2.2 MH-Ni 电池在电动工具中的应用 .....           | 351        |
| 8.2.3 MH-Ni 电池在新一代 42V 汽车电气系统中的应用 ..... | 352        |
| 8.3 MH-Ni 大容量电池的应用 .....                | 354        |
| 8.3.1 应用背景 .....                        | 354        |
| 8.3.2 电动汽车的特点 .....                     | 355        |
| 8.3.3 MH-Ni 动力电池的要求与特性 .....            | 356        |
| 8.3.4 纯电动车 (BEV) .....                  | 357        |
| 8.3.5 混合动力车 (HEV) .....                 | 360        |
| 8.4 MH-Ni 电池在军事和航天中的应用 .....            | 365        |
| <b>参考文献 .....</b>                       | <b>367</b> |

# 第1章 镍氢电池概述

## 1.1 MH-Ni 电池的发展概况

MH-Ni 电池是继 Cd-Ni 电池之后的新一代高能二次电池, 由于它具有高容量、大功率、无污染等特点而备受人们的青睐, 是当今二次电池重要的发展方向之一。与 Cd-Ni 电池相比, MH-Ni 电池的容量提高 50% 以上, 消除了 Cd 对环境的污染, 可以实现快速充电; MH-Ni 电池的工作电压为 1.2V, 可与 Ni-Cd 电池互换使用; MH-Ni 电池比 Cd-Ni 电池有更高的能量储存能力, 高能型 MH-Ni 电池的比能量可达到  $95\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ , 高功率型 MH-Ni 电池的比功率达到  $900\text{W}/\text{kg}$ , 循环使用寿命超过 1000 次, 工作环境温度为  $-40 \sim +55^\circ\text{C}$ , 高低温工作容量损失小。

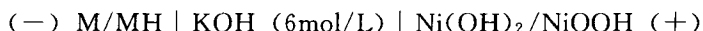
MH-Ni 电池是一种绿色环保电池, 由于储氢合金材料的技术进步, 大大地推动了 MH-Ni 电池的发展, 而且淘汰 Cd-Ni 电池的步伐也已加快, MH-Ni 电池发展的黄金时刻已到来。MH-Ni 电池的技术发展大致经历了三个阶段: 第一阶段即 20 世纪 60 年代末至 70 年代末为可行性研究阶段; 第二阶段即 20 世纪 70 年代末至 80 年代末为实用性研究阶段; 1984 年开始, 荷兰、日本、美国都致力于研究开发储氢合金电极。1988 年, 美国 Ovonic 公司, 1989 年, 日本松下东芝三洋等电池公司先后开发成功 MH-Ni 电池; 第三阶段即 20 世纪 90 年代初至今为产业化阶段。我国于 20 世纪 80 年代末研制成功电池用储氢合金, 1990 年研制成功 AA 型 MH-Ni 电池, 截止 2005 年底, 全国已有一百多家企业能批量生产各种型号规格的 MH-Ni 电池, 国产 MH-Ni 电池的综合性能已经达到国际先进水平。在国家“863”计划的推动下, MH-Ni 动力电池是“十五”计划我国电池行业重点之一, MH-Ni 电池作为动力在电动汽车和电动工具方面应用的研究已经取得了一定的成就, 目前 MH-Ni 电池逐步向高能量型和高功率型双向发展。

## 1.2 MH-Ni 电池的基本原理

### 1.2.1 MH-Ni 电池的工作原理

MH-Ni 电池是一种碱性电池, 负极采用由储氢材料作为活性物质的氢化物电极, 正极采用氢氧化镍 (简称镍电极), 电解质为氢氧化钾水溶液,

其电化学式可表示为：



式中，M 代表储氢合金；MH 代表金属氢化物。电池工作原理如图 1-1 所示。

充电的时候，正极发生  $\text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{NiOOH}$  的转变，负极则发生水分解反应，合金表面吸附氢，生成氢化物。放电过程是上面过程的逆反应，即正极发生  $\text{NiOOH}$  转变为  $\text{Ni(OH)}_2$ ，负极储氢合金脱氢，在表面生成水。

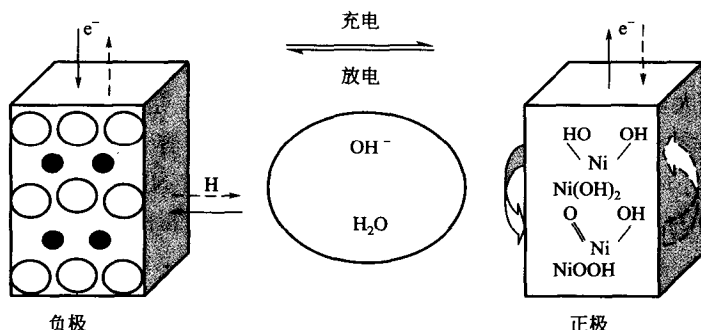


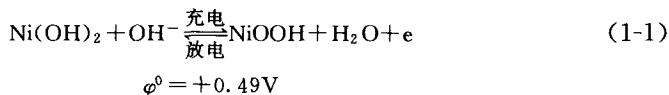
图 1-1 MH-Ni 电池电化学过程示意图

### 1.2.2 MH-Ni 电池的电极反应

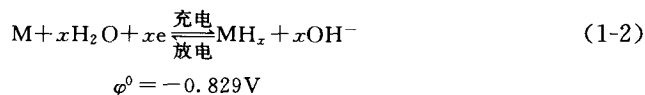
#### (1) 正常充放电反应

电池在进行正常充放电时，MH-Ni 电池正负极上发生的电化学反应及整个电池的成流反应可表示如下。

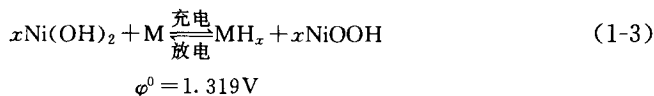
正极：



负极：



电池总反应：

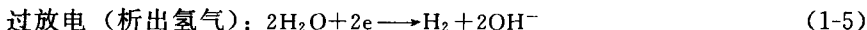
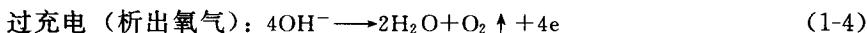


由式(1-1)~式(1-3) 可以看出，充放电过程中发生在 MH-Ni 电池正负极上的电化学反应均属于固相转变机制，整个反应过程中不发生任何中间态的可溶性金属离子，也没有任何电解液组成的消耗和生成。因此，MH-Ni 电池可以实现完全密封和免维护，其充放电过程可以看成是氢原子或质子从一个电极

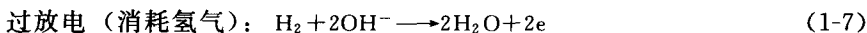
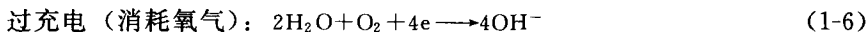
移向另一个电极的往复过程。充电过程中,正极活性物质中的  $\text{H}^+$  首先扩散到正极/溶液界面与溶液中的  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{H}_2\text{O}$ 。接着,溶液中游离的  $\text{H}^+$  通过电解质扩散到负极/溶液界面发生电化学反应生成氢原子,并进一步扩散到负极材料储氢合金中与之结合形成金属氢化物。放电过程正好是充电过程的逆过程。

(2) 过充放电反应 电池在进行过充放电时, MH-Ni 电池正负极反应可表示如下。

正极:



负极:



从上面的过程可以看出,在过充和过放过程中,由于储氢合金的催化作用,可以消除正极产生的  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2$ ,从而使 MH-Ni 电池具有耐过充过放电能力。

为了保证氧的复合反应,在电池设计方面, MH-Ni 电池采用正极限容的方法设计,负极的容量大于正极的容量,正负极容量之比为  $1:1.2$  到  $1:1.4$ 。这样,在充电末期和过充电时,正极上析出的氧气可以通过隔膜扩散到负极表面与氢复合还原为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{OH}^-$  进入电解液,从而避免或减轻了电池内部压力积累升高的现象,否则,在电池过充时, MH 电极又会产生大量氢气,造成电池内压上升;而在过放电时,正极上析出的氢气通过隔膜扩散到负极表面可以被储氢合金迅速吸收,否则,在电池过放电时, MH 电极上会析出氧,从而使 MH 合金被氧化。

### 1.2.3 MH-Ni 电池的电极反应过程

(1) 充电反应过程

MH-Ni 电池充电时,正极上的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  转变为  $\text{NiOOH}$ ,水分子在储氢合金负极 M 上放电,分解出氢原子吸附在电极表面上形成吸附态的  $\text{MH}_{\text{ad}}$ ,再扩散到储氢合金内部而被吸收形成氢化物  $\text{MH}_{\text{ab}}$ 。氢在合金中的扩散较慢,扩散系数一般都在  $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ cm/s}$ 。扩散成为充电过程的控制步骤。这个过程可以表示如下。

