

XB

中华人民共和国稀土行业标准

XB/T xxx—2022

**金属氢化物-镍电池负极用稀土系贮氢合金粉电化学性能的测试
三电极体系测试法**

**Electrochemical performance test of RE-base hydrogen storage alloy powder
used in negative pole of nickel-metal hydride batteries——**

Three electrode system method

(报批稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本文件起草单位：国合通用测试评价认证股份公司、安泰环境工程技术有限公司、包头稀土研究院、中稀（山东）稀土开发有限公司、有研工程技术研究院有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、厦门钨业股份有限公司。

本文件主要起草人：于丽敏、牛晓薇、蒋文全、周增林、吉力强、徐津、李军、林思杰、刘鹏宇、郭荣贵、熊玮、张薇、高金良。

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

金属氢化物-镍电池负极用稀土系贮氢合金粉电化学性能的测试

三电极体系测试法

1 范围

本文件规定了金属氢化物-镍电池负极用稀土系贮氢合金粉电化学性能测试方法中的三电极体系测试方法。

本文件适用于金属氢化物-镍电池负极用稀土系贮氢合金粉电化学性能三电极体系测试方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 7160-2017 羰基镍粉

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

电化学性能 electrochemical performance

贮氢合金作为电极材料在恒流充放电过程中所表现出来的放电比容量、循环寿命、荷电保持率、高温放电性能、低温放电性能和高倍率放电性能等。

3.2

放电比容量 specific discharge capacity

一定温度下，单位质量贮氢合金电极以恒电流放电到截止电位时，放电电流与放电时间乘积的最大值，表征贮氢合金的能量密度。

注：单位为mAh/g或Ah/g。

3.3

循环寿命 cycle life

贮氢合金电极充放电循环的次数，指放电容量衰减到最大容量的一定比例（通常为80%）时的循环次数，表征贮氢合金的使用寿命。

3.4

荷电保持率 charge retention ratio

100%荷电的贮氢合金电极在一定温度下搁置一段时间（通常为168h）后的放电容量与搁置前的初始电化学容量的比值（%），表征贮氢合金的自放电性能。

3.5

低温放电性能 low-temperature discharge ability

贮氢合金电极在低温（通常为 $\leq -20^{\circ}\text{C}$ ）环境中放电表现出的电化学性能。

3.6

高温放电性能 high-temperature discharge ability

贮氢合金电极在高温（通常为 $\geq 55^{\circ}\text{C}$ ）环境中放电表现出的电化学性能。

3.7

高倍率放电性能 high-rate discharge ability (HRD)

一定温度下，贮氢合金电极在1C或1C以上（最大可达到30C）恒电流密度下放电的电化学容量与总电化学容量的比值（%），表征贮氢合金的功率特性或动力学特性。

4 原理

金属氢化物-镍电池以贮氢合金作负极，烧结氢氧化镍（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）作正极，氢氧化钾水溶液作电解液，组装模拟电池测试系统。通过正负极上发生电化学氧化还原反应模拟电池的充放电。充放电过程中监测电流、电压和时间等数据来实现对工作电极电化学性能的测试。

5 试剂与材料

除非另有说明，仅使用纯度为分析纯及以上试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

5.1 羰基镍粉：符合GB/T 7160-2017 羰基镍粉中FNiTO6牌号。

5.2 泡沫镍：孔隙率 $\geq 96\%$ ，孔数 100PPI~110PPI，面密度 $430\text{g}/\text{m}^2 \pm 25\text{g}/\text{m}^2$ ，厚度 $1.6\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ 。

5.3 金属镍带：电池级，厚度为 $0.1\text{mm} \pm 0.01\text{mm}$ ，宽度为 $4\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$ 。

5.4 烧结氢氧化镍（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）：片状，充放电循环寿命不低于 1000 次。

5.5 汞：分析纯及以上。

5.6 氧化汞：分析纯及以上。

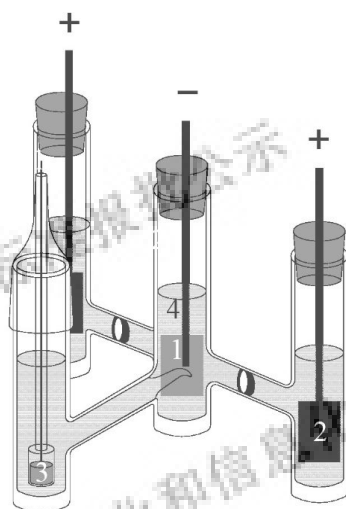
5.7 隔膜：纤维尼龙，碱性电池用。

5.8 电解液：6mol/L 氢氧化钾溶液。称取 336g 的氢氧化钾，溶解在适量纯水中定容至 1L，配制出 6mol/L

氢氧化钾水溶液，密封储存储备用。

6 仪器设备

- 6.1 电子天平：分度值 0.0001g。
- 6.2 电压表：0.5 级，直流；输入阻抗不小于 $1M\Omega$ 。
- 6.3 电流表：0.5 级，直流；输入阻抗不小于 $1M\Omega$ 。
- 6.4 粉末压制成型模具：规格尺寸为 $\phi 15\text{mm} \pm 2\text{mm}$ 。
- 6.5 小型压片机：最大压力 40MPa。
- 6.6 小型点焊机：焊点面积 $1\text{mm}^2 \sim 2\text{mm}^2$ 。
- 6.7 水浴恒温槽：控温精度： $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。
- 6.8 高低温湿热试验箱：温度范围为 $-60^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ ；湿度范围为 30%~98%。
- 6.9 电池级电极材料自动充放电测试仪：由计算机自动控制模拟电池的充放电过程。允许使用的电流范围为 2mA~3A，电流控制精度为 $\pm 0.1\%$ ，电压范围为 10mV~5V，电压控制精度为 $\pm 0.1\%$ 。
- 6.10 测试装置：开口式 H 型玻璃三电极测试系统电解池，示意图见图 1。测试装置应满足以下要求：
 - a) 电解池玻璃管尺寸： $\phi_{\text{外}} = 30\text{mm} \pm 2\text{mm}$ ， $\phi_{\text{内}} = 26\text{mm} \pm 2\text{mm}$ ， $h = 135\text{mm} \pm 2\text{mm}$ ；
 - b) 采用烧结氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$)对电极过量设计，采用两个辅助对电极设计，并与贮氢合金负极平行放置；
 - c) 正负极区域用隔膜隔开；
 - d) 参比电极与工作电极以鲁金毛细管连接，毛细管口与工作电极保持 $2\text{mm} \pm 0.5\text{mm}$ 间距。



标引序号说明：1——贮氢合金负极；2——辅助电极；3——参比电极；4——电解液

图 1 开口式 H 型玻璃三电极测试系统电解池示意图

- 6.11 贮氢合金负极：按 8.1 要求制备。
- 6.12 辅助电极：烧结氢氧化镍 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) 电极。将烧结氢氧化镍 (5.4) 裁成 $(22.0\text{mm} \pm 0.5\text{mm}) \times$

(40.0mm±0.5mm) 长方形片，在烧结氢氧化镍电极片的短边中间处去掉部分氢氧化镍后漏出金属网状物，在金属网状物上点焊连接镍带，引出连接点，制备出辅助电极。

6.13 参比电极：氧化汞 (Hg/HgO) 电极，电解液为 6mol/L 氢氧化钾水溶液。制作方法：将汞 (5.5) 置于参比电极用玻璃试管底部并用氧化汞 (5.6) 覆盖，用铂丝连接镍丝，将铂丝端插入液体汞中，镍丝引出做为导线用。加入电解液浸泡。新制备的参比电极需要静置浸泡不少于 24h，可重复使用。

7 样品

7.1 贮氢合金粉：粒度范围应小于 150μm (-100 目)。

7.2 真空包装，开封后立即称量。

8 试验步骤

8.1 工作电极负极片制备

8.1.1 称量和混粉

准确称取 0.2g±0.0200g 待测试贮氢合金粉样品 (7.1) 和 0.8g±0.0200g 羰基镍粉 (5.1)，在玛瑙研钵中研磨混合均匀，混合时间不少于 3min。

8.1.2 压片

采用冷压法制备工作电极负极片，将混合粉末 (8.1.1) 放入成型模具 (6.4) 中，然后将成型模具 (6.4) 放置在压片机 (6.5) 上加压，在 20MPa 的压力下保持 3min，得到负极片，并在天平上重新称重，根据公式 (1) 计算出活性物质的有效质量，其在 0.2g±0.0200g 范围内视为有效试样。

活性物质有效质量以 m 计，按公式 (1) 计算：

$$m = \frac{m_1 \times m_2}{m_2 + m_3} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 —— 负极片的质量，单位为克 (g)；

m_2 —— 贮氢合金粉样品的质量，单位为克 (g)；

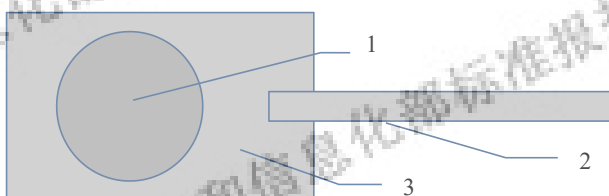
m_3 —— 羰基镍粉的质量，单位为克 (g)。

8.1.3 包覆泡沫镍

按照图2所示，将泡沫镍 (5.2) 裁成长 60mm±2mm，宽 22mm±2mm 的小片，对折，然后将压制好的负极片放在对折后的泡沫镍的中间位置包覆好。将负极片周围的泡沫镍压紧，负极片与泡沫镍之间使用压片机加压不超过 1MPa 压紧，保证泡沫镍能紧密包覆住负极片，得到工作电极负极片试样。试样周边应有 2mm~3mm 泡沫镍空边。

8.1.4 工作电极成型

按照图2所示，在包覆贮氢合金极片并压实后的长方形泡沫镍的一端点焊15cm±0.2cm长的镍带作为负极极耳，制成完整的工作电极。



标引序号说明：1——贮氢合金圆形极片；2——镍带极耳；3——泡沫镍

图2 贮氢合金工作电极成型图

8.2 装配

将参比电极（6.10.4）放置好，引出电极的连接金属镍丝。将工作电极负极片（8.1）放置在有鲁金毛细管的电解池中，将工作电极极片的中心位置正对鲁金毛细管口，并距离鲁金毛细管口2mm~3mm，将极耳引出电解池。将辅助电极放置于与工作电极负极片所在的电解池相邻的电解池中，将极耳引出电解池。向各电解池中加入电解液（5.8），至电解池高度2/3处，电解液面需超出正负极片及参比电极高度。将工作电极负极片所在的电解池口与辅助电极的电解池口用耐碱橡胶塞堵住并固定极耳。

8.3 导线连接

将工作电极负极片（8.1）的极耳与电极材料自动充放电测试仪（6.9）相应负极的电流和电位导线相连接，辅助电极极耳与相应的正极电流导线相连接，参比电极与相应的正极电位线连接，建立电化学测试系统。

8.4 电化学性能测试

8.4.1 活化及放电比容量测试

将三电极电解池装置（8.2）置于水浴恒温槽（6.7）中，控制测试温度 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。在自动充放电测试仪（6.9）上，设置活化及放电比容量测试参数如下：

- a) 静置时间24h；
- b) 充电电流密度具体数值见表1，充电时间6h；
- c) 充电后搁置时间10min；放电电流密度见表1，放电至相对于Hg/HgO参比电极的截止电位为-600mV；
- d) 放电后搁置时间10min；循环测试周期10个。

注：其中放电比容量值最大时的循环次数，即为活化次数。

表1 不同类型贮氢合金相关充放电电流密度

贮氢合金	活化充放电电流密度	循环寿命充放电电流密度	荷电保持率充放电电流密度	3C倍率放电电流密度	低温性能充放电电流密度	高温性能充放电电流密度

稀土系AB ₅ 型	65mA/g	300 mA/g	65 mA/g	900 mA/g	65mA/g	65mA/g
稀土系超晶格	75mA/g	370 mA/g	75 mA/g	1110 mA/g	75 mA/g	75 mA/g

8.4.2 循环寿命测试

稀土系贮氢合金电极活化后，在自动充放电测试仪（6.9）上设置：充放电电流密度按表1中数据确定，充电时间1.2h，充电后搁置时间10min，放电后搁置时间10min，相对于Hg/HgO 参比电极（6.12）的截止电位为-600mV。在以上参数条件下进行循环测试，一般当第n次循环时大于80%，第n+1次循环时小于等于80%时的循环次数n视为循环寿命。

8.4.3 荷电保持率测试

稀土系贮氢合金电极活化后，在自动充放电测试仪（6.9）上设置：充放电电流密度按表1中数值确定，充电时间6h，后静置7天（168h），放电至相对于Hg/HgO参比电极的截止电位为-600mV。将活化过程中最后一个循环的放电比容量记为 C_{0d} ，静置7天后的放电比容量记为 C_{7d} 。

8.4.4 低温放电性能测试

将活化后的三电极电解池测试装置置于高低温湿热试验箱（6.8），设置温度-20°C±1°C。在自动充放电测试仪（6.9）上设置：静置4h，充放电电流密度按表1中数据确定，充电时间6h，充电后搁置时间10min，放电后搁置时间为10min，相对于Hg/HgO参比电极的截止电位为-600mV；充放电循环5次。取该5个循环中的最大放电比容量表征贮氢合金粉的低温性能，记为 $C_{-20°C}$ 。

8.4.5 高温放电性能测试

将活化后的三电极电解池测试装置置于高低温湿热试验箱（6.8），设置温度55°C±1°C。在自动充放电测试仪（6.9）上设置：静置4h，充放电电流密度按表1中数据确定，充电时间6h，充电后搁置时间10min，放电后搁置时间为10min，相对于Hg/HgO参比电极的截止电位为-600mV；充放电循环5次。取该5个循环中的最大放电比容量表征贮氢合金粉的高温性能，记为 $C_{55°C}$ 。

8.4.6 倍率放电性能测试

以3C倍率性能为例，其他不同倍率性能参数设置参照执行，合金电极活化后，在自动充放电测试仪（6.9）上设置：充电电流密度按表1中活化电流密度，充电6h，搁置时间10min，放电电流密度按表1中3C倍率放电电流密度设定，放电截止电位设定为相对于Hg/HgO参比电极-600mV，静置10min，再以表1中活化过程用的放电电流密度放电至相对于Hg/HgO参比电极的截止电位-600mV，静置10min；充放电循环5次。记录该5个循环中3C倍率时的最大放电比容量 C_{3C} 及同一循环中以表1中活化过程用的放电电流密度时的放电残余比容量 C_s 。

9 试验数据处理

9.1 放电比容量

放电比容量以 C_n 计，按公式（2）计算：

$$C_n = \frac{C_B}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_n ——第 n 次循环的放电比容量，单位为毫安时每克 (mAh/g)；

C_B ——放电至终止电压 -600mV (Hg/HgO 为参比) 时的容量，单位为毫安时 (mAh)。

计算结果保留小数点后一位。

9.2 循环寿命

稀土系贮氢合金电极充放电循环过程中放电容量 C 的计算参照公式 (2) 进行，计算结果保留小数点后一位。一般当第 n 次循环时大于 80%，第 $n+1$ 次循环时小于等于 80% 时的循环次数 n 视为循环寿命。循环寿命数据可参照附录 A。

9.3 荷电保持率

荷电保持率以 SoC 计，按公式 (3) 计算：

$$\text{SoC} = \frac{C_{7d}}{C_{0d}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中，

C_{7d} ——在 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下搁置 7 天的放电比容量，单位为毫安时每克 (mAh/g)；

C_{0d} ——活化最后一个放电周期的放电比容量，单位为毫安时每克 (mAh/g)。

计算结果保留小数点后一位。

9.4 低温放电性能

稀土系贮氢合金电极的低温性能以 $C_{-20^\circ\text{C}}$ 计，按公式 (4) 计算：

$$C_{-20^\circ\text{C}} = \frac{C_1}{m} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中，

C_1 —— -20°C 时放电至终止电压 -600mV (Hg/HgO 为参比) 时 5 个循环中的最大容量，单位为毫安时 (mAh)。

计算结果保留小数点后一位。

9.5 高温放电性能

稀土系贮氢合金电极的高温性能以 $C_{55^\circ\text{C}}$ 计，按公式 (5) 计算：

$$C_{55^\circ\text{C}} = \frac{C_2}{m} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中，

C_2 ——55℃时放电至终止电压-600mV (Hg/HgO为参比) 时5个循环中的最大容量, 单位为毫安时 (mAh)。

计算结果保留小数点后一位。

9.6 倍率放电性能

3C倍率性能以HRD_{3C}计 (其他倍率参照执行), 按公式 (6) 计算:

$$HRD_{3C} = \frac{C_{3C}}{C_{3C} + C_s} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中,

C_{3C} ——3C放电电流密度下的最大放电比容量, 单位为毫安时每克 (mAh/g);

C_s ——3C电流放电后再以活化充放电电流密度放电的残余比容量, 单位为毫安时每克 (mAh/g)。

计算结果保留小数点后一位。

9.7 参考数据

选取稀土系AB₅型贮氢合金不同电化学性能的3种样品, 测得的试验原始数据的总平均值参见附录A, 数据仅供参考。

10 试验报告

具体稀土系贮氢合金的电化学性能检测项目指标, 根据厂家需要进行确定。

不同电化学性能项目的检测报告均应包括下列信息:

- a) 日期、实验室编号、测试人姓名;
- b) 贮氢合金试样本身必要的详细说明;
- c) 检测过程和检测结果的记录;
- d) 检测过程中存在的任何异常特性;
- e) 本文件中没有规定的可能对试样的检测结果产生影响的任何操作。

附录 A
(资料性)

试验原始数据的总平均值

试验数据是在 2021 年由 5 家实验室对稀土系 AB₅ 型贮氢合金不同电化学性能的 3 种样品进行共同试验确定的，通过计算测量的原始数据得到 3 种样品不同电化学性能的总平均值见表 A.1。

表 A.1 稀土系 AB₅ 型贮氢合金不同电化学性能的总平均值

合金类型	总平均值						
	放电比容量 (mAh/g)	循环寿命 (次)	荷电保持率 (%)	低温性能 (mAh/g)	高温性能 (mAh/g)	3C 倍率性能 (%)	5C 倍率性能 (%)
寿命型 SY#-01	344.7	348	59.9	258.0	332.4	/	/
容量型 RY#-01	353.7	268	61.2	303.0	336.5	/	/
倍率型 BY#-01	314.9	203	32.4	349.6	86.6	92.1	89.2