

· 论文 ·

金属氢化物-镍电池储存性能衰退的研究¹⁾

厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室 (厦门 361005) 戚道铎 杨 勇 林祖赓

摘 要 考察了国产金属氢化物-镍电池充放电性能以及电池内阻、隔膜电阻和充电过程中产气量等参数随电池储存时间的变化。通过 SEM 和 XPS 分析了电极和隔膜表面形貌及组成的改变,初步讨论了国产电池储存性能下降的原因。结果表明,随着储存期延长,电池放电容量,尤其 1.1 A 电流下放电容量衰退较大,内阻及隔膜电阻增大,充电过程中电池内产气量剧增时间提前,同时正极膨胀变形,隔膜纤维变粗,孔隙减小,且有杂质嵌入,负极表面有氟元素富集。另外,负极表面的氧化作用随储存期延长而加强。

关键词 金属氢化物-镍电池,储存性能,衰退

分类号 TM912.2

Investigation on degradation of storage characteristics of Ni-MH batteries

Qi Daoduo, Yang Yong and Lin Zugeng

State Key Lab for Physical Chemistry of the Solid Surface Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

Abstract Changes in the charging-discharging performance of the Ni-MH batteries made in China and related parameters such as internal impedance, gas evolution volume of the batteries during charging process and separator resistance in different periods of storage are investigated in this paper. The surface morphology and composition changes of the electrodes and separators have been analyzed through SEM and XPS technique. The reasons for degradation of storage characteristics of the batteries are discussed. The results show that, with increase in storage period, the discharge capacity, especially when discharging current is 1.1 A, degrades seriously, the internal resistance of batteries and separator resistance increase, the gas evolution becomes serious, the positive electrode materials and the separator fiber swell and deform, the holes of separator become smaller with impurities in it and with the increase of the storage period the oxidation on negative electrode is strengthened.

Keywords Ni-MH battery, storage characteristics, degradation

在金属氢化物-镍 (MH-Ni) 电池产业化过程中,一个普遍存在的问题是电池在储存期性能下降较快。对此,日本等发达国家已较好地解决了这一问题,但由于涉及生产关键,其原理和工艺均未公开。到目前为止,除了涉及 LaNi₅ 电极衰退过程^[1]、镍电极的膨胀^[2]及含 PA 和 H-PP 隔膜电池的自放电机理^[3]等几篇报道外,很少见到关于整个电池储存性能衰退的研究文章。

所以,结合我国生产实际进行相关的应用基础研究,对于提高国产电池质量,增强国产电池的市场竞争力无疑具有重要的理论和实际意义。

要解决 MH-Ni 电池储存性能衰退问题,首先必须准确地测定反映电池性能的各种参数随储存时间的变化,并且深入研究电极和隔膜表面结构、形貌和成分的改变,以找出影响电池储存性能的原因。

1 实验

本研究所用不同储存期的 AA 型试验电池为我国 MH-Ni 电池产业化初期某公司所产。本文中新电池表示为 A, 储存 8 个月的电池表示为 B, 储存一年半的电池表示为 C。用作对比的日本电池为日立公司产储存一年半以上的同类同型号电池。

第一作者简介:戚道铎,男,1966年生,博士后,现在中山森莱高技术公司工作

Qi Daoduo, male, born in 1966, postdoctor, works in Zhongshan Sunlite H-Tech Co. Ltd. at present

1) 国家“863”计划资助项目

1.1 充放电实验

1. 1A或 220mA恒电流充放电,充电截止电压:

$-\Delta V = 10\text{mV}$ 或 1.6V,放电截止电压: 1.0V.

1.2 电池内阻测试

采用自制 NJ-1 电池内阻极化测定仪和德国 Zahner elektrik 公司产 IM6 阻抗频谱分析仪进行对比研究.

1.3 电池充放电过程中产气体积测试

将电池排气孔钻开,插入注射器针头,并用环氧树脂将排气孔与针头外壁的缝隙密封,针头与注射器紧密相连(用环氧树脂密封),并将注射器活塞表面均匀涂上一层低粘度润滑油,以减少摩擦并增强气密性.实验中注射器水平放置,以保证其内部气压为 0.1MPa,同时跟踪测量电池充放电过程中注射器内气体体积的变化,并用气相色谱仪测定了所产气体的成分.

1.4 电池隔膜电阻测试

采用常规方波电流法测量,电解槽阳极和阴极均为镍片,参比电极为在 30% KOH 溶液中稳定的 Zn/ZnO 电极.

实验时先不夹放隔膜,在一定电流 I 下测量两参比电极间的电位差 U_1 ,然后把隔膜夹放在电解池中间,测得其电位差为 U_2 ,则隔膜电阻 $R = (U_2 - U_1) / I$.

1.5 SEM 的测试

用日本产 HITACHI S-520 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察了不同储存期下电池负极、正极和隔膜的表面形貌变化.

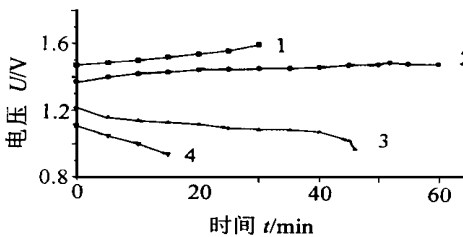
1.6 XPS 的测试

实验仪器采用 VG ESCA LAB MKII 测量系统.

2 结果与讨论

2.1 电池充放电特性

首先,为了了解国产电池储存性能衰退的程度,我们研究了电池充放电性能随时间的变化.图 1 为新电



1. 储存电池充电 2. 新电池充电
3. 新电池放电 4. 储存电池放电
图 1 新电池和储存八个月电池在 1.1A 电流下的充放电曲线

池 A 和储存 8 个月的电池 B 在 1.1A 电流下的充放电曲线. 在 1.1A 下,储存一年半的电池 C 一开始充电,电压马上超过 1.6V,而刚开始放电电压就

降到 1.0V 以下. 可见,随着储存期的延长,电池性能

衰退比较严重.

图 2 为电池经 1.1A 充电 1.5h 后再在 1.1A 下

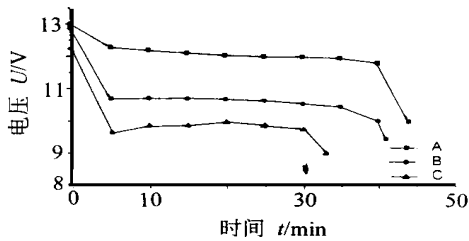


图 2 不同储存期电池 1.1A 充电 1.5h 后再在 1.1A 下的放电曲线

的放电曲线. 可见,经过过充电后,储存 8 个月和一年半的电池放电性能有所提高,这可能由于过充电破坏了储存期间在电极表面形成的惰性氧化膜,从而使电极活性有所恢复. 新电池的放电容量略有下降,但放电电压平台却有所提高.

图 3 为不同储存期电池在 220mA 下的放电曲线.

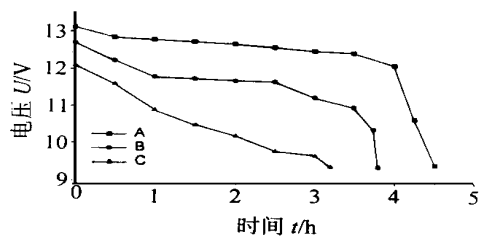


图 3 不同储存期电池在 220mA 下的放电曲线. 在 0.2C₅ 下,新电池、储存 8 个月和储存一年半的电池的放电容量分别为 990mAh、836mAh 和 440mAh.

2.2 电池内阻测试结果

由于电池内阻是与电池充放电性能紧密相关的参数,内阻越大,充放电性能下降越严重,所以,我们采用直流脉冲电流法和交流阻抗法研究了电池内阻随储存期的变化.表 1 为电池欧姆内阻测试结果.可见,随着储存期延长,电池欧姆内阻明显增加,而荷电态对电池欧姆内阻的影响较复杂,对于新电池,欧姆内阻几乎不随荷电态变化(保留四位有效数字看不出变化),而对于 B、C 则未发现规律性.

表 1 电池欧姆内阻测试结果

荷电态	欧姆内阻 Ω		
	A	B	C
1.1A 过充 0.5h	13.64	104.5	218.2
100% 充电态	13.64	86.36	168.2
50% 放电态	13.64	54.55	168.2
100% 放电态	13.64	127.3	290.9
1.1A 放充 0.5h	13.64	81.82	100.0

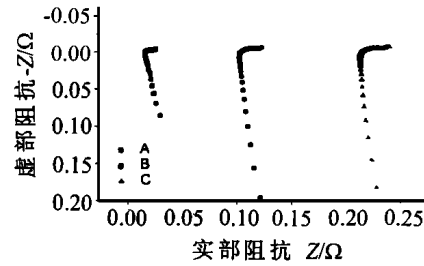


图 4 电池在 1.1 A 下充电 1h 的电化学阻抗谱

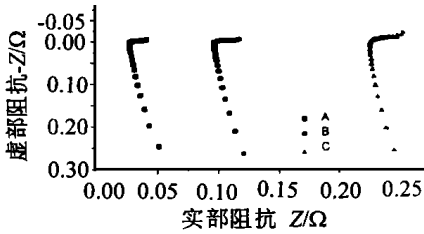


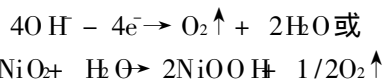
图 5 电池在 1.1 A 下放电 30min 的电化学阻抗谱

图 4 和图 5 为不同荷电态下电池 A B C 的电化学阻抗谱。由于 Nyquist 图与实轴的交点和电池欧姆内阻有一定的对应关系,这进一步说明电池欧姆内阻随储存期延长而增大,这与内阻的直接测定结果相一致。另外,随储存期延长电池总极化阻抗也增大,这可从每个 Nyquist 图半圆半径上看出。

2.3 电池充电过程中产气体积的变化

电池内压也是与电池性能相关的重要参数之一。

MH-Ni 电池的内压主要是由于电池充电过程中正极上析出的氧气在电池内的积累所致,因此,电池在充电过程中产气剧增时间越短,电池容量衰退就越严重。图 6 为电池充电过程中气体产生量随时间的变化关系,可见,电池 B 和 C 充电 0.5 h 产气量剧增,而电池 A 充电 50min 后产气量才显著增加,所产生的气体经气相色谱分析 86.62% 是氧气,而 MH-Ni 电池中的氧气是正极在充电过程中产生的:



另外,从图 6 中还可以看出,随着储存期延长,电池内部只是放氧提前,而氧气的析出速率并没有显著变化,说明电池内气体的积累可能主要由于电池在储存期正极的容量下降或析氧过电位降低,而不是由于氧气在电池中扩散减慢或在负极表面复合速率降低。

2.4 电池隔膜电阻测试结果

要找出电池储存性能衰退的原因,还必须深入研究

究电池内部隔膜和电极的影响。由于隔膜电阻是电池内阻的一部分,所以,我们先研究了隔膜电阻的变化。将电池解剖,取出隔膜,用双馏水洗净,干燥,再用 30% KOH 浸泡后测试其隔膜电阻,结果见表 2。

表 2 隔膜电阻测试结果

参数	新电池	存 8 个月电池	存一年半电池	日本电池
I/mA	40	40	40	40
E_1/V	0.015	0.015	0.015	0.015
E_2/V	0.027	0.078	0.094	0.047
$R = (E_2 - E_1) / I \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	0.300	1.575	1.975	0.800

可见,随着储存期的延长,电池隔膜电阻变大,这是造成电池内阻变大的原因之一。

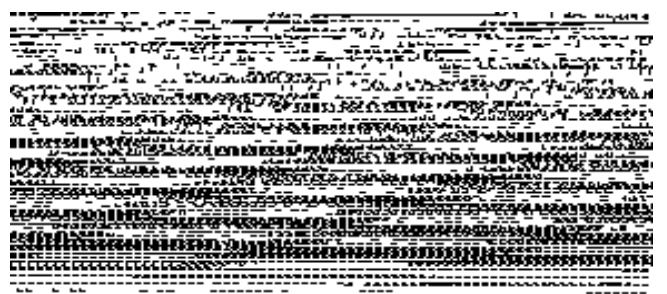
2.5 SEM 结果与讨论

通过 SEM 照片可以观察电池正、负极和隔膜表面形貌的变化。实验结果表明,负极表面形貌随储存期的变化不大,只是与日本负极材料相比,国产的颗粒不均匀。

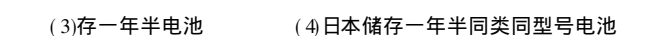
图 7 为电池正极表面放大 200 倍的 SEM 图,可见正极表面形貌随储存期的变化较大,可能发生了膨胀、变形。



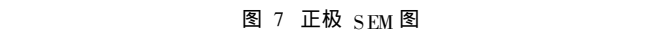
(1)新电池



(2)存 8 个月电池



(3)存一年半电池

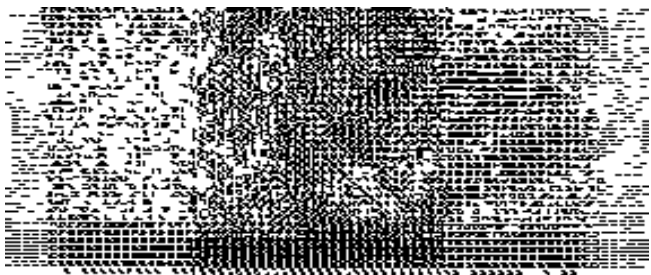


(4)日本储存一年半同类同型号电池

图 7 正极 SEM 图

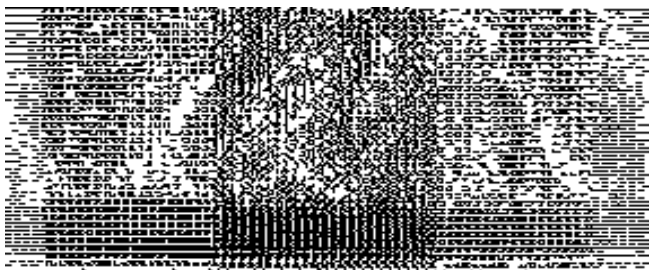
图 8 为电池隔膜表面的 SEM 图,可见随储存期的延长隔膜纤维丝发生了膨胀,使孔隙变小,并有一些颗粒嵌入其中,所以隔膜电阻变大,并阻碍了电池内部

气体的扩散 综上所述,与日本储存一年半以上的电池相比,国产电池无论在正负极,还是隔膜上都存在一定差距



(1)新电池

(2)存 8 个月电池



(1)存一年半电池

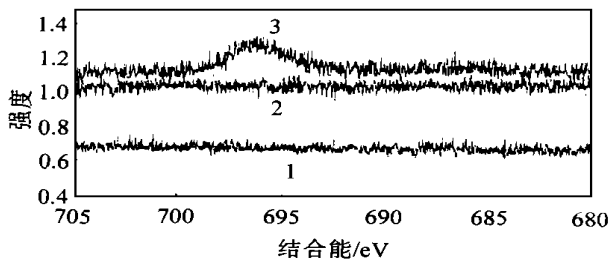
(2)日本储存一年半同类同型号电池

图 8 隔膜 SEM 图

2.6 XPS 的测试结果

通过 XPS 谱可以考察电池电极表面组成元素的变化 由电池 A B C 和日本电池负极表面的 XPS 总谱,可见,日本电池负极表面不含氟,而国产电池负极表面含氟,并且氟的峰很强,可能掩盖了稀土元素,因此可能影响负极活性

图 9 为电池正极氟元素的 XPS 谱,可见电池 A 和 B 正极不含氟,电池 C 正极表面却含氟,这说明随着储存期延长,负极溶解物会逐渐影响到正极

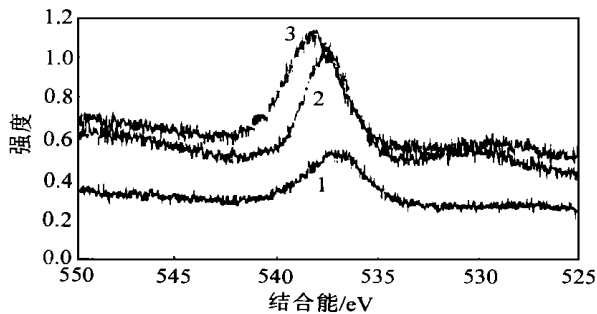


1.新电池 2.存 8 个月电池 3.存一年半电池

图 9 电池正极表面氟元素的 XPS 谱

图 10 为电池负极表面氧元素的 XPS 谱,可见,随着储存期延长,负极表面氧元素含量增加,说明氧化作

用加强,这样可能影响负极表面活性



1.新电池 2.存 8 个月电池 3.存一年半电池

图 10 电池负极表面氧元素的 XPS 谱

3 结论

(1) M H-Ni 电池的性能随储存时间的延长而显著下降,主要表现为电池放电容量(尤其是大电流放电容量)下降,电池欧姆内阻及隔膜电阻增大,充电过程产气量剧增时间提前等,但气体复合速率变化不大,可能正极衰退较严重

(2) SEM 结果表明电池正极及隔膜表面形貌随储存期变化较大,尤其是隔膜纤维丝明显变粗,使隔膜孔隙减小,且有杂质嵌入,从而使隔膜电阻及电池欧姆内阻都增大,并阻碍了电池内气体扩散

(3) XPS 结果表明,国产电池负极表面氟元素含量较大,掩盖了稀土元素等活性表面,并随着储存期的延长逐渐影响到了正极。另外,负极表面的氧化作用随储存期延长而变强

(4) 国产电池储存性能下降较快可能是由多方面因素造成的,尚有待于进一步深入研究

致谢

本工作得到广东中山国家高新技术新型储能材料工程开发中心(森莱高技术公司)的大力支持,在此谨致感谢

参考文献

- 1 Boonster A H, Lippits G J M, Bernards T N M. Journal of Less-Common Metals, 1989; 155 119- 131
- 2 解晶莹,王素琴,夏保佳等.电源技术, 1997, 21(1): 22- 27
- 3 Munehisa Ikoma, Yasuko Hoshina, Isao Matsumoto. J Electrochem Soc, 1996, 143(6): 1904- 1907

收稿日期: 1997-11-25