

① 74-78

在充放电循环过程中 Ni/MH 电池正负极
的结构和性能变化

TM9114

阎杰* 周震[✓] 李宇轩 宋德瑛 张允什

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

本文对在连续进行充放电循环过程中 Ni/MH 电池的放电容量、中值电压与循环周期的关系以及电池正负极结构和性能的变化进行了研究。结果表明: 电池在循环过程中正极活性物质基本构型未变化, 而负极储氢合金表面逐渐生成了 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 LiMnO_2 , 正负极活性物质随循环次数的增加不断发生粉化, 这些都是导致 Ni/MH 电池放电性能下降的主要因素。

镍氢电池

关键词: Ni/MH 电池 储氢合金 活性物质 放电容量 中值电压

Ni/MH 电池由于具有独特的优越性而成为世界各国竞相研究和开发的热点^[1,2]。目前 Ni/MH 电池已进入产业化阶段, 其产品性能不断提高, 产品数量不断增加。

Ni/MH 电池的性能主要取决于正负极品质的好坏, 尤其是储氢合金负极在充放电过程中极易被氧化而失去储氢能力。Willems, J. J. G. 等人^[3]曾对 LaNi_5 、 LaNi_4Cu 等负极合金材料在电解质溶液中的腐蚀现象进行了研究, 发现由于电解质溶液的腐蚀作用合金化合物在循环 359 周后完全被破坏, 从而失去了吸放氢能力。

我们对以 $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 合金为负极、以球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为正极的直封 AAA Ni/MH 电池连续进行了 1C 全充放电实验, 当循环次数为 300、580 次时, 分别对正负极进行结构分析及放电性能测试, 发现电池性能衰减主要是由于负极表面 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的生成, 而球形氢氧化亚镍正极结构变化不大, 但发生了粉化, 因此改善 Ni/MH 电池性能的关键还是从储氢合金出发, 抑制 La 在合金表面生成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的速度和数量。我们的实验结果表明, 储氢合金在循环过程中, 不但有 $\text{La}(\text{OH})_3$ 生成, 而且随着循环次数的增加, 还有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 LiMnO_2 生成, 而有关 LiMnO_2 相的生成还未见报道。

1 实验

1.1 样品的制备

以孔隙率为 97% 的泡沫镍为基板, 负极用 $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 合金粉, 颗粒大小为 20-60 μm , 正极球形氢氧化亚镍为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 粒度为 10-15 μm , 分别用 CMC、PVA、PTFE 等作粘合剂, 以 Ni、Co 等为导电剂, 将正负极材料充填在泡沫镍中, 经烘干后制成所需尺寸的电极。

收稿日期: 1997-01-21。 收修改稿日期: 1997-05-28。

* 通讯联系人。

第一作者: 阎杰, 男, 56 岁, 教授; 研究方向: 储氢材料和镍氢电池。

正极尺寸:34X37X0.72(mm)

负极尺寸:40X37X0.34(mm)

经卷绕后,直接注入 1.3 ml $6.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KOH(内含 10-15 g/l LiOH)的电解质溶液后封口,经几个周期的活化后,便开始以 1C(400 mA)进行连续充放电实验,测试电池放电容量、中值电压与循环周期的关系。

1.2 结构分析

正极初始及循环过程中结构变化用 D/Max-III A X 射线衍射仪(日本理学)测试,测试条件为:CuK α 辐射,石墨晶体单色器,50 kV 管压,150 mA 管流。

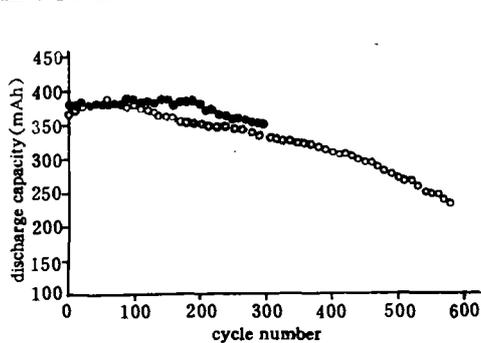
1.3 电化学性能测试

在 DK-100 电化学综合测试仪(哈尔滨子目公司)上进行充放电循环实验,以 1C 即 400 mA 充电 75 分钟,静置半小时后,再以 1C 放电至电池电压为 1V,测试放电容量与中值电压,测试温度为 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

循环截止时将封口电池剖开,浸入碱液,进行开口测试。以 1C 充电 75 分钟,静置半小时后,再以 1C 放电至电池电压为 1V,测定电池电压及正负极电位,参比电极为 HgO/Hg/ $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KOH 电极,测试温度同上。

2 结果与讨论

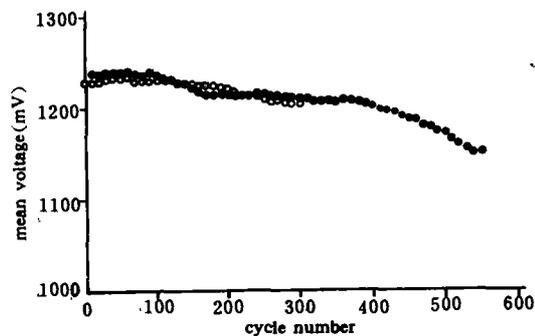
图 1、2 为电池 A、B 放电容量、中值电压与循环周期的关系图。从图中看出,电池 A 及电池 B 在前 100 周期放电容量还逐渐有所上升。这表明电池还处在活化过程中。电池 A 甚至在循环 200 周期时才达到放电容量最大值,随后电池容量逐渐下降,这有可能是电池中电极状态逐渐发生了变化。



—○— battery B —●— battery A

图 1 电池 A、B 1C 全充放的放电容量与循环周期的关系

Fig. 1 Variation in discharge capacity with cycle number for battery A and B (charge and discharge rate; 1C)



—○— battery A —●— battery B

图 2 电池 A、B 1C 全充放的中值电压与循环周期的关系

Fig. 2 Variation in mean voltage with cycle number for battery A and B (charge and discharge rate; 1C)

图 3、4 分别为电池中正极材料和负极材料在封口前、循环中及循环结束时的 XRD 谱图。从图 3 中可看出,储氢合金粉属 CaCu_5 型结构,在电池循环 300 周期后,负极合金表面已形成

了少量的 $\text{La}(\text{OH})_3$, 另外还有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 LiMnO_2 的形成。合金的基本骨架仍是原粉结构。而当电池循环到 580 周期后, XRD 图表明负极已生成大量 $\text{La}(\text{OH})_3$, 而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 LiMnO_2 的量也在增加, 合金粉基本骨架已严重减弱, 显然腐蚀作用很易发生在合金与电解质溶液的界面上, 但合金的分解并不局限在其表面, 而一直延续到内部, 直至完全被破坏掉^[3]。另外从图中可以看出衍射峰发生宽化, 表明负极合金在循环后, 同是发生了粉化。

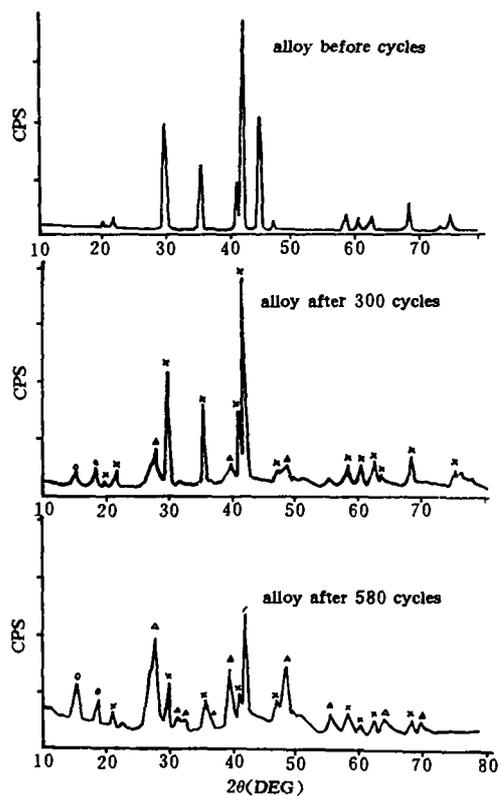


图 3 储氢合金原粉及电池在循环 300、580 周期后负极合金的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra for hydrogen storage alloy in negative electrode before cycles, after 300 and 580 cycles

(●: LiMnO_2 ; ○: $\text{Al}(\text{OH})_3$; △: $\text{La}(\text{OH})_3$
×: $\text{MmNi}_{3.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.5}$)

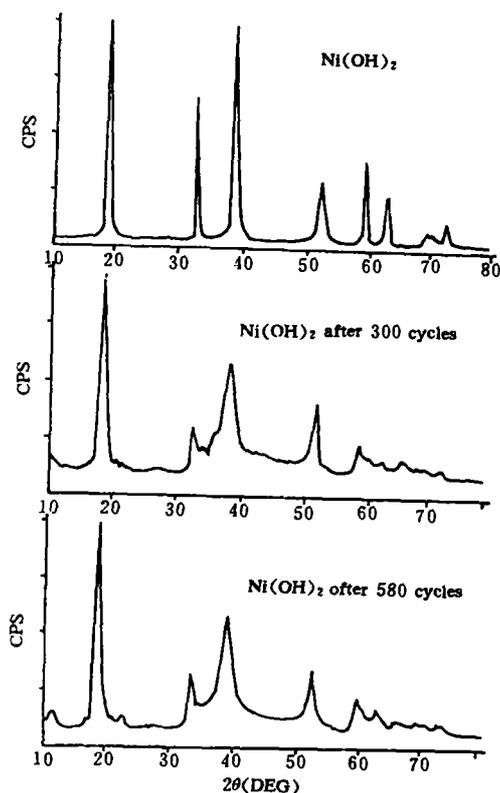


图 4 球形氢氧化镍原粉及电池在循环 300、580 周期后正极的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra for $\text{Ni}(\text{OH})_2$ positive electrode before cycles, after 300 and 580 cycles

从图 4 中可看出, 以球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为原料制作的正极在经过 300 次、580 次循环后, 基本保持 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的结构, 但衍射峰发生宽化, 表明 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒在循环过程中发生粉化, 特别是在充放电后期, 就有 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒从泡沫镍基体上掉下来而导致活性物质逐渐减少, 电极容量逐渐降低。

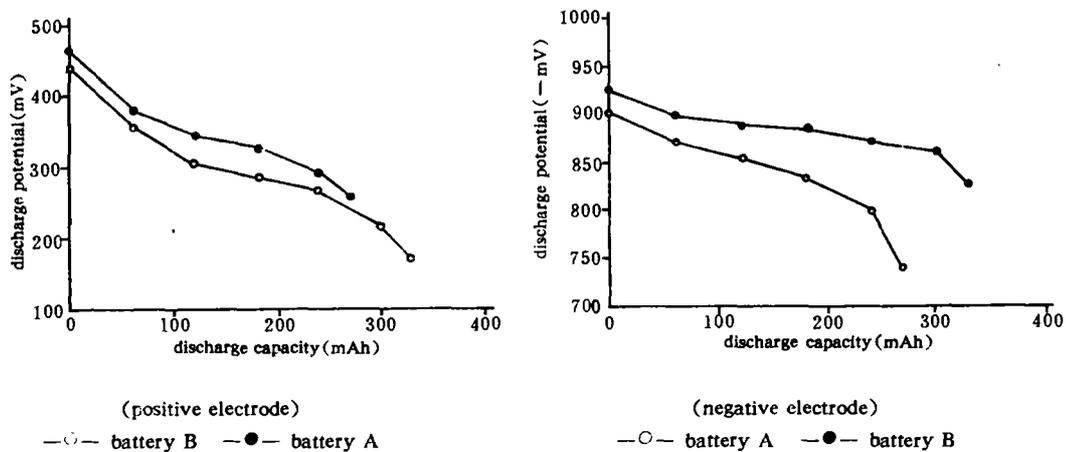


图 5 电池 A 循环 300 周期, 电池 B 循环 580 周期后剖开注入碱液后正负极的放电曲线

Fig. 5 Discharge curves of cathodes and anodes in battery A and B which were cut open and poured into alkaline solution after cycles

图 5 为电池 A、B 在循环后, 将其剖开浸在碱液中, 在 1C 充电 75 分钟后, 以 1C 放电至 1V 时的正负极电位。A 电池放电至 1V 时, 负极电位为 -827 mV, 而放电容量为 330 mAh; 而 B 电池放电至 1V 时, 负极电位为 -740 mV, 放电容量只有 270 mAh, 这表明负极合金粉发生严重氧化, 吸收氢能力降低很多。A、B 电池剖开后在碱液中第一周放电容量比封口电池在循环最后一周期容量有所提高, 这表明电池在循环过程中, 电极中缺少必要的电解质溶液, 这也是电池容量降低的原因之一。

Ni/MH 电池在循环过程中, 正极活性物质 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 在充电时, 转化为 $\beta\text{-NiOOH}$, 当过充时, 就会生成 $\gamma\text{-NiOOH}$, 而这三者之间密度是有差别的^[4,5], 而放电时 $\beta\text{-NiOOH}$, $\gamma\text{-NiOOH}$ 又被还原为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 随着充放电的进行正极不断发生膨胀收缩, 再加上活性物质的粉化, 使一些活性物质不断从基体上掉下来, 就会降低放电性能。负极材料在充放电过程中, 由于吸放氢, 负极也发生了膨胀, 如 B 电池在循环后剖开, 正极膨胀率为 35%, 而负极膨胀率为 25%, 这样电池中碱液就显得不足, 质子扩散系数就降低, 使得电池内阻增加, 从而也会使充放电性能降低。

3 结 论

通过对直封 AAA Ni/MH 电池在充放电循环过程中正负极材料结构和放电性能的测定, 发现随着循环次数的增加, 负极发生氧化, 生成了 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 LiMnO_2 , 同时正负极活性物质均发生粉化, 这是导致 Ni/MH 电池性能降低的主要因素。

参 考 文 献

- [1] Anani, A. et al *J. Power Sources*, 1994, 47, 261.
[2] Suzuki, K. et al *J. Alloys Comp.*, 1994, 192, 173.
[3] Willems, J. J. G.; Buschow, H. J. *J. Less-Common Met.*, 1987, 129, 13.
[4] Oshitani, M. et al *J. Appl. Electrochem.*, 1986, 16, 403.
[5] Greaves, C. et al *J. Power Sources*, 1987, 12, 195.

STRUCTURE AND PROPERTY CHANGES OF POSITIVE AND NEGATIVE ELECTRODES IN Ni/MH BATTERIES DURING CHARGE/DISCHARGE CYCLES

Yan Jie Zhou Zhen Li Yuxuan Song Deying Zhang Yunshi

(*Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Research work was focused on variations in discharge capacity and mean voltage of AAA-sized Ni/MH batteries with cycle number during continuous cycles, and the structure and property changes of positive and negative electrodes were also studied. Experimental results exhibit that, the crystal structure of active material in positive electrode is not changed; however, on the surface of hydrogen storage alloy in anode, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ and LiMnO_2 are formed. Active materials in both positive and negative electrodes are gradually pulverized. All these factors result in the performance degradation of Ni/MH batteries.

Keywords: Ni/MH batteries hydrogen storage alloys active materials
discharge capacity mean voltage