

MH/Ni 电池充放电循环过程中 电化学性能研究

王芳^{1,2}, 陈实^{2,3}, 孙文鹏³, 吴锋^{2,3}, 邱新平¹

(1. 清华大学化学系, 北京 100084; 2. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081;
3. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要:研究了 MH/Ni 电池充放电循环性能, 对电池充放电过程中电化学特性进行了研究, 考察了充电过程中充电电流大小和充电方式的不同对电池充电效率以及电池整体性能影响, 探索了 MH/Ni 电池内压产生并且变化的原因。结果表明电池循环性能的降低与电池内阻增加以及电极材料的腐蚀粉化有关; 另外脉冲充电时电池内压性能要明显优于恒流充电, 而且小电流和脉冲充电对正负极活性材料的破坏较小, 因此较大电流快速脉冲充电是一种较好的充电方式。

关键词: MH/Ni 电池; 循环特性; 充电过程; 内压; 阻抗

中图分类号: TM912.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0139-05

Research on electrochemical characteristics during charge-discharge cycle of MH/Ni battery

WANG Fang^{1,2}, CHEN Shi^{2,3}, SUN Wen-peng³, WU Feng^{2,3}, QIU Xin-ping¹

(1. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. National Development Center of Hi-Tech Green Materials, Beijing 100081, China;

3. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The electrochemical characteristics of MH/Ni battery during the charge-discharge cycles were studied, and the relationship between battery charge process and factors such as charging current and way of charging was also investigated. Why the inner pressure characteristics of battery changed was studied too. The results indicate that the attenuation of cycle performance is related to the increase of inner pressure and the erosion of electrode material. On the other hand, inner pressure during the small charge current increases more slowly and much lower than that of the large current charging. The inner pressure characteristics of pulse charging is much better than DC charging. All experimental results show that the pulse charging is more effective.

Key words: nickel/metal hydride battery; cycle performance; charge characteristic; inner pressure; impedance

镍氢电池充电过程中, 电池内部的气体压力可以达到很高水平。镍氢电池若达到完全充电后继续充电(即过充), 正极上就会首先析出氧气, 析出的氧气会使电池内部压力升高^[1]。在负极上氢和氧复合放出热量, 使电池温度迅速升高; 电池容器内的气体会受电池本身温度变化的影响而膨胀。如果容器内气体压力达到电池外壳容器的极限压力, 而且可能会使电池安全阀开启, 安全阀的反复开启也导致电池电解液爬流。因此电池经过一定次数的循环后, 电池漏碱严重, 导致电池内阻增大, 电池热效应加快, 其温度急剧上升, 影响到电池的正常工作, 当电池用于混合动力汽车时, 还会影响到汽车的正常行

驶。由于电解液的强碱性、腐蚀性等化学性质, 如果其泄漏到汽车零部件表面上还会造成汽车零部件的腐蚀。同时人员在处理泄漏的电解液时, 如不慎和电解液发生直接接触, 也会对人体造成一定伤害。因此研究 MH/Ni 动力电池循环特性以及不同充电方式的相关内容, 对使用 MH/Ni 动力电池的电动汽车和混合动力车辆的普及推广和性能改进具有重要意义。

1 实验部分

测试电池为额定容量 1 350 mAh 的 AA 型 MH/Ni 电池, 充电仪器为广州擎天 BS-9300SMR 二次充

收稿日期: 2006-01-17

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB211800)

作者简介: 王芳(1977-), 女, 博士; 吴锋(1951-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为应用化学与功能材料, 通讯联系人, 010-68912508,

wufeng863@vip.sina.com。

电性能检测装置,该仪器最大电流可在 $-2\ 500 \sim 2\ 500\ \text{mA}$ 之间精度恒定,精度 $\pm 0.1\ \text{mA}$ 。将电池首先进行容量标定,待容量确定以后,选取实际放电容量在 $(1\ 350 \pm 25)\ \text{mAh}$ 的电池作为实验用电池。

1.1 电池的充放电循环

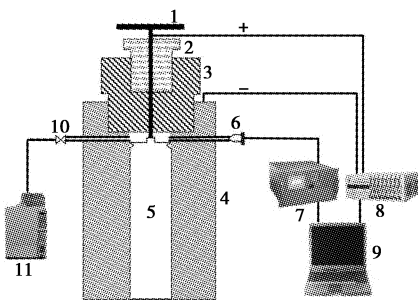
将电池进行充放电循环,充放电制度如下(电池的充电状态 SOC 在 30% ~ 80% 之间循环):1 C (1 350 mAh) 充电 48 min,1 C 放电 30 min,循环 200 次。

1.2 电池的充电性能测试

电池不同循环周次时充电性能测试分别采用 0.4 C (540 mA)、1.5 C (2 025 mA)、1.5 C 脉冲 3 种不同的充电方式,充电至 SOC 为 100% 时结束。其中脉冲充电主要由 3 个参数控制: I_p 、 t_p 和 t_n , 这里 I_p 为脉冲充电的峰值电流, t_p 为充电阶段的时间, t_n 为非充电阶段的时间。整个脉冲充电时间是 t_p 与 t_n 的和。可以通过 $I_m = t_p \cdot I_p \times (t_p + t_n)$ 计算出脉冲充电的平均电流^[2]。本实验中 $I_p = 2\ 000\ \text{mA}$, $t_p = 2\ \text{min}$, $t_n = 0.4\ \text{min}$ 所以由 $I_p \times t = 1\ 350\ \text{mAh}$, 知 $t = 40.5\ \text{min}$ 。

1.3 内压测试

在对电池进行充电测试时,同时采用如图 1 所示的装置对电池进行内压同步检测^[3];当电池充电至 SOC = 100% 时,用注射器抽取压力容器内气样进行色谱分析^[4]。



1—正极螺杆手轮;2—螺帽;3—尼龙密封帽;4—高压室体;
5—被测电池;6—压力传感器;7—数字显示器;8—电池充放电
仪;9—计算机;10—针阀;11—气相色谱仪

图 1 内压测试实验装置图

实验中使用的色谱仪及软件为 6C112 色谱仪和 TL9000 (金羊) 色谱工作站,进口温度为 $60\ ^\circ\text{C}$,气室温度为 $80\ ^\circ\text{C}$,出口温度为 $100\ ^\circ\text{C}$,电桥电流为 $16\ \text{mA}$ 。

1.4 电化学交流阻抗谱(EIS)测试

采用二电极测量体系,电池壳体引端为研究电极,电池正极为参比电极和辅助电极,将电池固定在夹具上,在电池充电前后、循环前后都作 1 次交流阻

抗测试。交流阻抗谱分析采用德国产 IM6e 电化学工作站。频率范围 $10^{-2} \sim 10^4\ \text{Hz}$,交变电压微扰信号幅值为 $5\ \text{mV}$ 。测试时电池的荷电态(SOC)为 0% 和 100%。

1.5 循环伏安(CV)测试

将充电之后的电池剥开,分别截取一片正极和负极($0.5\ \text{mm} \times 0.5\ \text{mm}$)焊上极耳,用三电极体系测试其循环伏安曲线。采用的仪器是德国产 IM6e 电化学工作站,电流范围为 $\pm 300\ \text{mA}$ 。

1.6 电池及电池材料的分析表征方法

对充电前后电极活性物质的变化以及循环前后活性物质的变化用 X 射线衍射仪(XRD)进行分析。仪器型号:理学 Dmax-2500 型 X 射线衍射仪,测试条件: CuK_α 靶,石墨单色器,工作电压 $40\ \text{kV}$,工作电流 $100\ \text{Ma}$,扫描速度 $4(^\circ)/\text{min}$ 。

循环前后电极以及电极活性物质的表面镜像变化以及储氢合金粉化、氧化腐蚀分析采用日本日立公司 S-3500N 型扫描电镜(SEM)和 AMRAY 1910 FE 扫描电镜。

2 结果与讨论

2.1 电池的循环性能

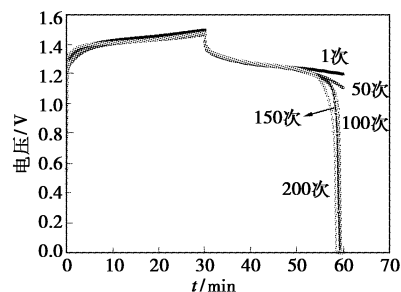


图 2 MH/Ni 电池 200 次充放电循环曲线

从图 2 中可以明显看出,第一次充电电压平台较高,说明电池前期活化不太完全,但随后电池的充电电压平台先逐渐降低,而后达到一定循环周次后又逐渐升高,放电电压平台则随着循环次数的增加一直降低,在经过若干次循环后电池性能明显衰退。

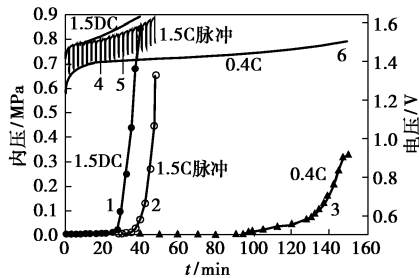
2.2 内压测试

在电池循环充放电过程中的不同阶段,进行了一系列不同充电方式下电池性能的测试研究,内压就是其中重要的一项测试。

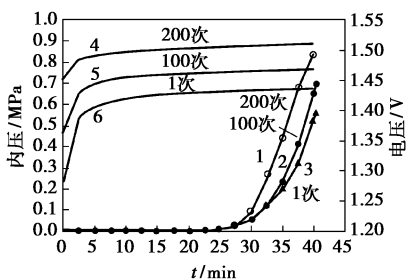
2.2.1 循环过程中不同充电方式的内压测试

由图 3(a)可以看出,当以小倍率($0.4\ \text{C}$)充电时,电池内压上升较慢,在 SOC 接近 100% 时才开始上升,之后维持在一个较低水平,这是由于小倍率充

电时,电池内气体逸出的速率消除的速率相差不多^[1];当以较高倍率充电时(1.5 C),电池内压在镍正极完全充满电之前很早就开始爬升,而且从图中可以看到最终内压值达到了较高的一个值(0.85 MPa)。同样都是 1.5 C 充电,但能明显看出不同的充电方式下表现出来的内压升高幅度和最终内压值是不同的。这是因为是在脉冲充电过程中有许多散布的短暂的搁置,可以降低极化作用和过充作用的集中并提高能量转化率,这样便减少气体产生反应,降低了内压,提高了电池的充电效率,由此证实脉冲充电是降低充电和过充电过程中内压的有效充电方式。



(a)200次循环后不同充电方式下



(b)不同循环周次后 1.5 C 充电
1~3—内压;4~6—电压

图3 电池充电时内压和电压曲线

实验证明无论哪种充电方式下的充电内压都随着电池循环次数的增加而增加(这里仅给出代表性的 1.5 C 直接充电),说明电池性能和电池自身消除气体的能力随着循环次数的增加均有所下降;而且随着电池循环次数的增加,电池的充电电压也明显上升,同样说明了电池充电效率的降低和副反应的发生,电池整体性能下降。

2.2.2 色谱分析

为进一步分析电池内部发生的反应,分析了电池的气体成分组成,在 SOC 为 100%时,抽取气样进行色谱分析,检验出气体中含有氢气和氧气(笔者认为氮气是仪器内部残留的),前者是在正极产生的,而后者则是在负极上产生的。小电流时氢气在混合

气体中比率大概是 50% ~ 65%,而大电流时高达 80%左右,氢气在混和气体中的比率主要取决于充电的电流大小,也就是说不同充电方式充电时的氢气逸出情况有所差别。

电化学储氢反应是由吸收氢原子开始的,但是如果被吸附氢原子到储氢合金的容量空间的扩散速率低于被吸附氢原子的形成速率,就会导致氢原子的集聚,氢气就会产生^[5]。

大电流充电时氢氧比例上升,就是因为随着充电过程的进行 MH 电极内部氢原子浓度增大,使得界面与主体的浓度梯度减小,扩散速度减慢,而电流密度仍然很大,在 MH 电极表面的氢原子的吸附速度仍很大,所以大量氢原子滞留在 MH 电极表面,复合生成氢分子,使得氢气析出的速率上升^[4],氢氧比例随之上升;而小电流充电时,MH 电极表面的氢原子相对有较长时间进行扩散,氢气氧气析出比例相差没有大电流悬殊,所以氢氧比例相对较小;脉冲充电由于有散布的短暂的搁置同样可以减缓 MH 电极上氢原子的滞留,氢氧比例居中。

经过不同次数循环次数的电池充电末期氢氧比例也不同,这是由于负极合金在循环后受到了不同程度的破坏和腐蚀,其吸放氢的能力下降,所以氢的扩散速率速度下降,从而同样导致负极表面氢原子的积累,使得氢气析出的速率升高,导致氢氧比例的升高。

2.3 交流阻抗(EIS)测试

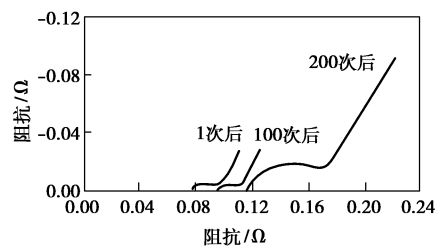
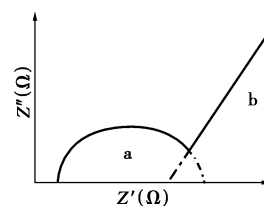


图4 不同循环周次时电池交流阻抗谱 (SOC = 0%)



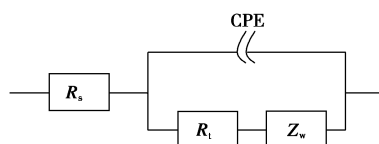
a—高频区的半圆弧;b—低频区的斜线

图5 Niquist 图示意

图4给出不同循环周次时电池交流阻抗谱图。

当在电池正负极两端加一扰动信号时,正负两电极上都将发生一定的电化学过程。这时获得的信息是正、负 2 电极的电化学信息的叠加结果。以负极为研究电极,正极为辅助电极和参比电极,实测得到的电池典型阻抗谱 Niquist 图由高频区的半圆弧和低频区的一条斜线组成(图 5)。

实测的阻抗谱说明反映电池正极电化学过程和负极电化学过程的两半圆弧发生了重合。因此可以将电池阻抗谱模型简化,即定义半圆弧反映电池的电化学过程,其半圆弧的直径为电池的反应阻抗,低频区斜线反映电池的扩散过程,高频区半圆弧与实轴的交点为电池的溶液电阻,反映隔膜、电解液和极片的欧姆内阻^[6]。其对应的等效电路图见图 6。



R_s —溶液阻抗; R_t —电化学反应阻抗; Z_w —阻抗;
CPE—常相位角

图 6 MH/Ni 电池电化学阻抗谱等效电路图

可以看到,电池 EIS 测试结果符合典型电池 Niquist 图,根据图 6 提供的模型元件对电池阻抗进行拟合,得到元件的参数(表 1)。

表 1 电池不同循环周次时交流阻抗谱元件参数
(SOC 为 0%)

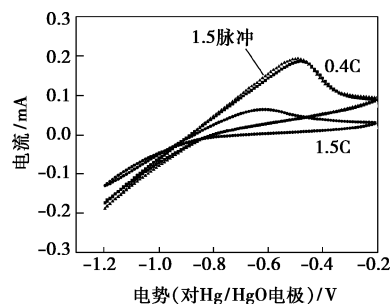
n	$R_s/m\Omega$	$R_{ct}/m\Omega$
1	78	17
100	92	23
200	115	61

MH/Ni 电池容量的衰退不仅仅是由循环过很多次数后电解液的缺少而引起的,也有电极退化的原因。循环过程中电池欧姆阻抗和电化学反应阻抗的增加可能有以下几个原因^[7]:①储氢合金在碱性电解液中的腐蚀形成了氧化物或氢氧化物(如 $La(OH)_3$ 、 $Al(OH)_3$ 等),引起电池中水消耗的增加和负极荷电转移阻抗的增加;②不可避免的隔膜氧化,导致其吸水量的减少和隔膜阻抗的增加;③电池内气体的产生和消除放应导致热量积聚,高温使得隔膜分解变得容易;④电极活性物质的膨胀挤压隔膜使其失水。

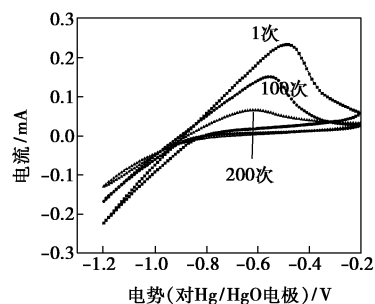
2.4 循环伏安(CV)测试

从图 7(a)中可以清楚地看出,小电流的合金电

极表现出较高的放电容量和较低的电位下降速度,这些说明小电流充电对合金的破坏较小,使其具有较好的循环性能。值得一提的是脉冲充电的合金电极也表现出较高的放电容量和较慢的电位下降速度,在 200 次循环后电池极片循环伏安几乎和 0.4 C 充电重合,说明脉冲充电方式对合金的破坏性明显较恒流充电小。这些都与前面所作的比较完全一致。



(a) 200 次循环后不同充电方式下

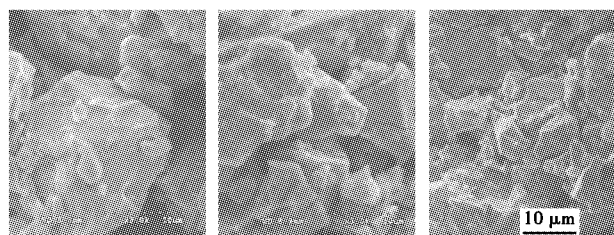


(b) 不同循环周次后 1.5 C 充电

图 7 电池负极的循环伏安曲线

无论是哪种充电方式,循环次数少的电池其负极合金氧化峰的峰面积和半峰宽均大于循环次数多的电池的负极合金,这说明电池经过循环后其合金遭到一定程度的破坏,破坏程度与循环次数成正比。图 7(b)仅给出典型的一种充电方式充电后电池负极片的循环伏安测试结果。

2.5 扫描电镜(SEM)分析



(a) $n = 0$ (b) $n = 100$ (c) $n = 200$

图 8 不同循环周次后电池负极片 SEM 图

对不同循环周次后的电池负极片进行了 SEM 分析,结果如图 8 所示。可以观察到循环前的合金表面光滑而且颗粒较大,而循环后的颗粒严重粉化而且多孔,循环次数多的电池的负极材料腐蚀情况要比循环次数少的严重,这和前面循环特性一致。

2.6 X 射线衍射(XRD)分析

循环前后合金都有显著的 AB_5 型结构(图略),但循环后的合金的 XRD 峰要弱,这表明已经有部分合金被破坏了。同时衍射峰随着循环次数的增大而有所宽化,并且有偏移现象。在循环后的正极谱图中衍射峰也有宽化和偏移现象。镍电极在正常的充放电情况下,活性物质是在 β -Ni(OH)₂ 与 β -NiOOH 之间转变。过充或大电流充电时 β -NiOOH 会转化为 γ -NiOOH,该过程层间距大幅增长,晶胞体积膨胀 44%。当放电时 γ -NiOOH 会转化为 α -NiOOH,该种 α -NiOOH 的生成又会使晶胞体积增大 39%,晶体也变得很不规整,使晶体发生层裂。在循环过程中如此循环往复会导致电极变形出现裂纹,导电网络受到破坏,致使电池容量下降^[8]。

3 结语

MH/Ni 电池随着循环次数的增加,其放电容量衰减,充电电压升高,电池内阻也有较为明显的增加。从 XRD 图谱中可以看出循环后的电池材料的衍射峰发生宽化,而且在循环后晶胞体积膨胀晶体很不规整,使晶体发生层裂,导电网络受到破坏,致使电池容量下降。此外电池电解液的干涸是电池容

量下降的原因之一。

电池在过充电或大电流充电过程中内压会快速升高,但与恒流充电相比使用脉冲充电可以有效地降低电池内压。因为在脉冲充电整个充电过程中有许多散布的短暂的搁置休息,可以消除极化作用和过充作用的集中并提高能量转化率,这样便加速了充电过程并减少气体产生反应,从而降低了内压。

参考文献

- [1] Cha Chuansin, Yu Jingxian, Zhang Jixiao. Comparative experimental study of gas evolution and gas consumption reactions in sealed Ni-Cd and Ni-MH cells[J]. Journal of Power Sources, 2004, 129(2): 347 - 357.
- [2] Zhang Jixiao, Yu Jingxian, Cha Chuansin, et al. The effects of pulse charging on inner pressure and cycling characteristics of sealed MH/Ni batteries[J]. Journal Power and Sources, 2004, 136: 180 - 185.
- [3] 宏存茂,徐嘉祥,杨敬武.密封 MH-Ni 电池的内压与化成[J].金属功能材料,1999,6:83 - 86.
- [4] 韩佐青,洪涸,陈延禧.用气相色谱法研究 MH/Ni 电池气体组成[J].电池,1999,29(1):7 - 12.
- [5] Ikoma M, Yuasa S, Yuasa K, et al. Charge characteristic of sealed-type nickel/metal-hydride battery [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 267: 252 - 256.
- [6] Cheng Shaoan, Zhang Jianqing, Zhao Minhua, et al. Electrochemical impedance spectroscopy study of MH/Ni batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293/294/295: 814 - 820.
- [7] 李丽,吴锋. MH/Ni 电池容量衰减的研究(1)[J]. 电池, 2002, 32: 84 - 86.
- [8] Singh D. Characteristics and effects of γ -NiOOH on cell performance and a method to quantify it in nickel electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(1): 116 - 120. ■

威海新元化工机械厂

主要产品: CJK 型快开反应釜; CJ 型试验用普通反应釜;升降型反应釜; 50 ~ 3 000 L 蒸汽、导热油加热反应釜; 50 ~ 1 000 L 电加热反应釜; 磁力驱动搅拌器
电 话: 0631 - 5920709 5920710
传 真: 0631 - 5920711

弗鲁克流体机械制造有限公司

主要产品: PLM 固/液分散混合系统
有效解决团聚, 消除粉尘
电 话: 021 - 63178096 63177018
传 真: 021 - 63178193
http://www.fluko.com