

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0258- 04

新型负极添加剂对 MH/Ni 电池性能的影响^①

郭华军, 李新海, 王志兴, 彭文杰, 郭炳昆, 蒋汉瀛

(中南工业大学 冶金物理化学与化学新材料研究所, 长沙 410083)

摘 要: 用过渡金属氧化物作为 MH/Ni 电池的负极添加剂, 研究了它对 MH/Ni 电池容量、放电电压、电池内压和循环性能的影响。加入 2% 的新型负极添加剂, 可以在保证电池容量不受影响的前提下, 使 MH/Ni 电池的放电中值电压升高约 20 mV, 以 1C 倍率电流充电时的最大电池内压减少 0.4 MPa, 并显著提高电池循环性能。以 1C 倍率快速充放测试循环 400 次时, 其容量保持率在 90% 以上, 放电中值电压为 1.216 V。

关键词: MH/Ni 电池; 负极; 过渡金属氧化物

中图分类号: TM912.2

文献标识码: A

近年来, MH/Ni 电池以其高容量、长寿命、快速充放电、无污染等优异性能倍受人们关注并迅速发展, 如何进一步提高 MH/Ni 电池的性能是广大电池工作者的研究热点。金属氢化物电极作为 MH/Ni 电池的负极得到了广泛的研究并取得了较大的发展。通过调整合金成分^[1, 2]、控制合金制备条件^[3]、在合金表面微包覆一层金属膜^[4~7]、对贮氢合金或金属氢化物电极进行表面改性处理^[8, 9]等方法, 可以改善和提高金属氢化物电极的充放电特性、循环性能和抗氧化能力。在金属氢化物电极中加入适当添加剂亦可以提高金属氢化物电极性能。Iwakura 等认为在负极材料中添加金属氧化物(如 RuO₂ 或 Co₃O₄), 可以改善 MH/Ni 电池的充放电性能^[10]; Kurkawa, Atsuki 则认为将羰基镍粉加到 MH 电极中可以提高电极的电化学性能^[11]; 范详清等人在金属氢化物电极中加入少量钨粉来防止电极的氧化^[12]; 在稀土镍系贮氢合金中掺杂一定量的镁, 可以提高电极的容量并改善活化性能^[13]; 陈朝晖等人的研究表明, 在机械破碎的 ZrCrNi 合金中添加一定量的机械合金化法制备的纳米晶 MnNi₅ 贮氢合金后, 活化性能显著提高^[14]。

本研究用过渡金属氧化物为 MH/Ni 电池负极添加剂, 研究它对 MH/Ni 电池容量、放电性能、循环寿命、电池内压和耐过充特性等性能的影响。

1 实验方法

经过预处理的 MnO₂, ZnO, PdO 和 TiO₂ 按一

定比例混合后制得本实验中的负极添加剂 TMO。

将稀土镍系多元贮氢合金和一定量的导电剂、粘结剂、添加剂混合均匀, 制成 MH 电极片, 与泡沫式镍正极一起制成 AAA 型电池, 经化成后测定电池的各项性能。

在电池性能测试仪上检测电池容量、充放电特性、循环寿命等电化学性能。通过测量钢壳底部变形, 再对照内压变形校正曲线来确定电池过充电时的内压变化。

2 结果与讨论

2.1 添加剂对电池放电性能的影响

负极活性物质中分别加入不同量(0%, 1%, 2%, 4%, 7%, 10%) 添加剂 TMO, 其余成分均不变, 正负极活性物质的比例亦保持一致。化成后的 AAA 电池以 1C 率(其中 C 为标称容量) 充放电得图 1 所示放电曲线(其中含 1%, 10% 添加剂的曲线因图不易分清而没有列出)。由图 1 知, 加入一定量添加剂 TMO 能够显著地提高 MH/Ni 电池的放电电压, 加入 2% TMO 的 MH/Ni 电池比不加该添加剂的 MH/Ni 电池放电中位电压高 20 mV 并且对容量没有影响, 但当加入量超过一定值时, 容量会下降, 而放电平台的增加值亦有所降低。

电池在放电过程中, 其端电压由以下公式确定:

$$U = E - Ir \quad (1)$$

式中 E 为电化学体系的电动势, 对于采用相同正

① 收稿日期: 1999- 05- 04; 修订日期: 1999- 07- 23

作者简介: 郭华军(1972-), 男, 博士生

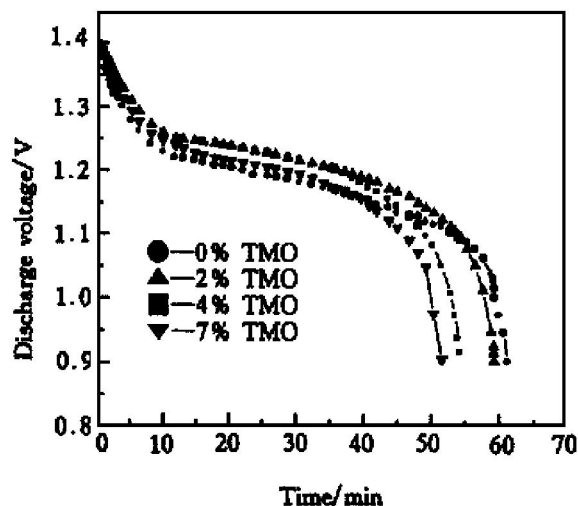


图1 添加剂TMO对电池放电性能的影响

Fig. 1 Effect of additive TMO on

discharge characteristics of MH/Ni battery

Charge: 60 mA × 16 h; Discharge: 600 mA to 1.0 V;

Ambient temp.: 25 °C

负极活性物质及电解液组成的MH/Ni电池 E 为一定值; I 为放电电流(本研究为600 mA), r 为电池内阻。

由式(1)知电池端电压主要由内阻来决定。在放电过程中,电池内阻由欧姆内阻和极化内阻组成,而贮氢合金颗粒的催化特性与电极的电化学极化和内阻有密切关系。由于本研究采用的添加剂为过渡金属氧化物,因而可以认为添加剂TMO可以有效地降低其电化学极化,从而降低内阻,因而输出电压较高。当添加剂超过一定量时,其放电电压平台的下降主要是因为电池容量降低;而对于相同的放电电流来说,容量低的电池其实际放电倍率较高,极化程度较大,从而削弱或抵消了添加剂的影响。至于添加剂的加入引起容量降低的机理目前尚不太清楚,正在研究之中。

2.2 添加剂对MH/Ni电池耐过充电性能的影响

本研究采用内压—变形对照法来确定电池充电过程中的内压变化,通过测定钢壳底部微小变形反映出电池的内压,而钢壳底部形变与内压的关系预先用多个同种尺寸的钢壳测试出来,得到内压—变形的标准曲线。

图2为加入2%添加剂TMO和无添加剂的AAA MH/Ni电池在1C率充电时内压—时间关系曲线。在充电初期,电池内压几乎观察不到,随着充电时间的延长,内压首先有较明显的上升,然后增长趋势逐渐减小,最终达到平衡;图中曲线表明,加入2%添加剂TMO的电池内压明显上升的起始时间延迟了,而且平衡压力由1.48 MPa降低

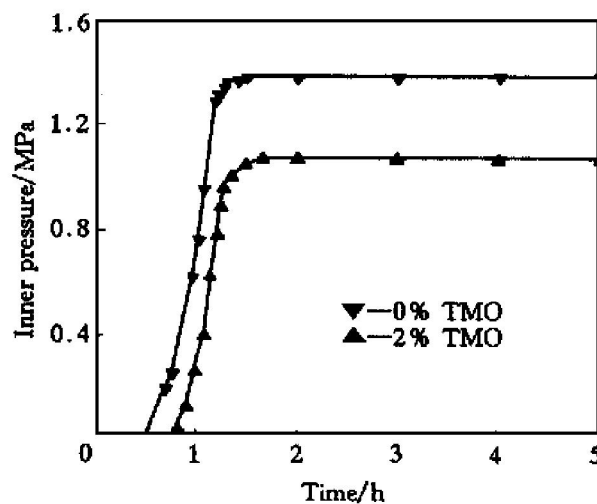


图2 添加剂TMO对电池内压的影响

Fig. 2 Effect of additive TMO on

inner pressure of MH/Ni battery

Charge current: 600 mA; Ambient temp.: 25 °C

到1.05 MPa。

MH/Ni 电流在充电过程中主要有两组化学反应,即正负极的充电初期的正常电化学反应和过充电时电池内部的氧气析出-复合反应。

Ni/MH 电池充电初期发生的电化学反应主要是^[2]

正 极:



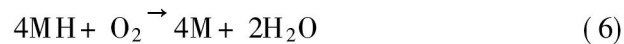
负 极:



过充电时在正极主要发生析氧反应



在正极中析出的氧气通过隔膜到达负极,并在合金表面发生还原反应



在充电初期发生的反应主要为(2)和(3),充电效率接近100%,几乎无氧气析出,因而观察不到内压的上升;随着充电过程进行,反应(4),(5),(6)逐渐加强,当充入电量接近或超过其容量时,它们成为电池体系的主要反应,并且过充电的前期,反应(4)在氧气的析出-复合反应平衡中占主导地位,因而电池内部出现氧气的积累,电池内压上升,随着内部压力的增大,反应(5),(6)逐渐加强并最终与反应(4)达到平衡,此时表现为电池内压维持在平衡压力而不变。

MH/Ni 电池在过充电的过程中,内部压力的大小与金属氢化物电极的复合氧能力密切相关,因而有人采用在贮氢合金表面镀镍或镀铜^[4~7]、在金

属氢化物电极中加入催化剂^[10, 12]或对电极进行表面处理^[8, 9]来提高其复合氧的能力。本研究中的添加剂 TMO 促进了镍正极析出的氧在金属氢化物电极上的还原,从而有效地降低了电池的内压,增强 MH/Ni 电池的耐过充性能。

2.3 添加剂对 MH/Ni 电池循环性能的影响

化成好的电池在电池性能检测仪上进行 1C 率充放电寿命测试,充放电制度为充电电流 1C (600 mA),终止条件为 75 min 及 $-\Delta U = 15$ mV,充电后搁置 5 min;放电电流 1C (600 mA),终止条件为 $U = 1.0$ V,放电后搁置 5 min,温度 25 °C。

图 3,图 4 分别是加入不同含量添加剂 TMO 的电池以 1C 率循环充放电,其放电容量和放电中点电压与循环周次的关系曲线。图中曲线表明,在金属氢化物电极中加入适量的添加剂 TMO (1%,

2%),电池在循环过程中的容量保持率明显升高,同时,加入添加剂 TMO 后,电池在循环过程中的放电中点电压明显升高,并且在循环过程中衰减较慢。以 1C 率快速充放循环 400 次后,含 0%, 1%, 2% TMO 的电池放电容量分别为 72%, 79%, 91%, 放电中点电压分别为 1.132 V, 1.162 V, 1.216 V, 循环性能明显提高。但加入量过多时(例如 4%), 电池容量衰减反而加快。

金属氢化物电极复合氧能力的衰减是引起 MH/Ni 电池失效的一个重要因素,因为负极复合氧能力的衰减会导致过充电时电池内压不断上升,最终使得电池防爆球开启,产生泄气或漏液,从而引起极片和隔膜干涸。添加剂 TMO 的加入能够增强贮氢负极的复合氧能力,降低内压,因而可以有效地提高电池的循环性能。

3 结论

加入适量的添加剂 TMO 可以有效改善 MH/Ni 电池以下性能: 1) 在保持电池容量不变的前提下,放电电压显著提高,当加入 2% 的添加剂时,放电中点电压升高 20 mV 左右; 2) 电池内压明显降低, 1C 率充电时的平衡内压由 1.48 MPa 下降到 1.05 MPa, 提高了电池耐过充性能; 3) 电池循环性能显著提高,以 1C 率快速充放测试循环 400 次时,其容量保持率在 90% 以上,放电中值电压为 1.216 V。

REFERENCES

- [1] Tetsuo S, Hirosh M, Nobuhiro K, et al. Metal hydride anodes for nickel-hydrogen secondary battery [J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(3): 795~ 799.
- [2] WAN Zhixin (王志兴). AB₅ 非化学计量贮氢合金性能研究与贮氢合金表面修饰及其应用[D]. Changsha: Central South University of Technology, 1998.
- [3] WANG Chaogun, WAN Ning, JIN Hongmei, et al. Texture growth characterization in rare earth hydrogen storage alloys [J]. Trans Nonferrous Met Soc of China, 1999, 9(2): 297~ 301.
- [4] Naito K, Matsunami T, Okuno K, et al. Factors affecting the characteristics of the negative electrodes for nickel-hydrogen batteries [J]. J Applied Electrochemistry, 1993, 23(10): 1051~ 1055.
- [5] Ishikawa H, Oguro K, Kato A, et al. Preparation and properties of hydrogen storage alloy-copper microcapsules

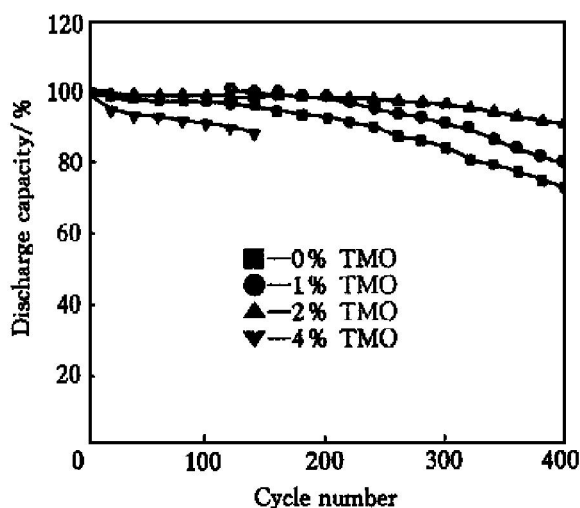


图 3 放电容量与循环次数的关系曲线

Fig. 3 Relationship between discharge capacity and cycle number

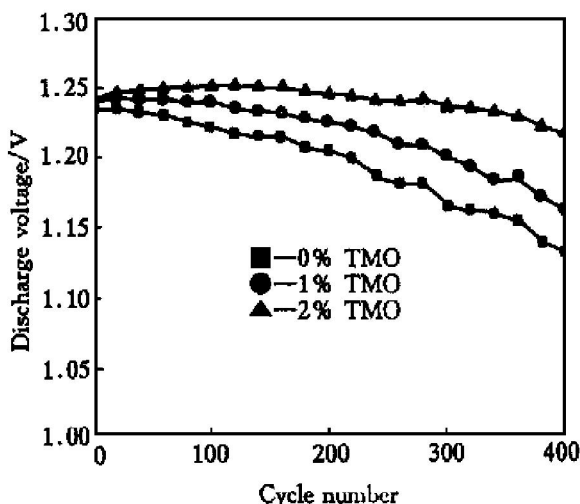


图 4 放电中点电压与循环次数的关系曲线

Fig. 4 Relationship between discharge voltage and cycle number

- [J]. J Less-Common Met, 1985, 107: 105~ 110.
- [6] Naito K, Matsunami T, Okuno K, et al. Electrochemical characteristics of hydrogen storage alloys modified by electroless nickel coatings [J]. J Applied Electrochemistry, 1994, 24(8): 808~ 813.
- [7] Park C N and Kircheim R. A simple method of electroless copper plating for the preparation of metal hydride electrodes [J]. J Alloys and Comp, 1992, 182: 321.
- [8] Hattori H, Nagai T, Fukunaga H, et al. Secondary hydride and their preparation [P]. JP4259762, 1992.
- [9] Wan X L and Suda S. Surface study of chemically treated $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ alloy [J]. Alloys and Comp, 1993, 194: 73.
- [10] Iwakura C, Fukumoto Y, Matsuoka M, et al. Electrochemical characterization of hydrogen storage alloys modified with metal oxides [J]. J Alloys and Comp, 1993, 192: 152.
- [11] Fukukawa A. Conductive materials for hydrogen-absorbing alloy anodes for secondary alkaline batteries and their manufacture [P]. JP07114922, 1995.
- [12] FAN Xiang-qing(范详清) and WEN Xiu-qin(闻秀勤). 金属氢化物镍电池的研究[J]. Battery Bimonthly(电池), 1994, 24(1): 5~ 7.
- [13] CHEN Lixin(陈立新). 镁掺杂对贮氢电极合金 $\text{Mg}(\text{NiCoMnTi})_5$ 电化性能的影响[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(1): 61~ 64.
- [14] CHEN Zhaohui(陈朝晖), CHEN Zhenhua(陈振华), ZHOU Duosun(周多山), et al. 纳米晶在合金电极活化上的应用[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(1): 65~ 68.

Effect of a novel additive of metal hydride electrode on property of MH/Ni battery

GUO Hua-jun, LI Xing-hai, WANG Zi-xing, PENG Wen-jie,

GUO Bin-kun, JIANG Han-yin

Institute of Physicochemistry of Metallurgy and New Chemical Materials,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Abstract: The mixture of several kinds of transition metal oxide has been used as an additive of metal hydride electrode in MH/Ni battery. The effects of the additive on the properties of MH/Ni battery were studied. Compared with the former MH/Ni batteries, the new ones with two percent novel additive in metal hydride electrode have excellent performances such as higher discharge voltage (by 20mV, approx.), lower charge inner pressure (by 0.4MPa, approx.), and longer cycle life when charged/discharged at 1C rate.

Key words: MH/Ni battery; negative electrode; transition metal oxide

(编辑 吴家泉)