

文章编号: 1006-3471 (2006) 01-0085-004

NaOH 电解液改善 MH/Ni 电池 自放电性能的机理研究

李晓峰*, 夏同驰, 董会超, 魏彦伟

(郑州轻工业学院材料与化工学院, 河南 郑州, 450002)

摘要: 以 NaOH 电解液代替 KOH 能够明显改善 MH/Ni 电池的自放电性能和高温 (60 °C) 充电效率. 电化学阻抗和循环伏安测试表明, NaOH 电解液的作用可能是改变了 H 原子于负极表面的吸 (脱) 附行为, 并在一定程度上抑制了负极的析氢过程, 从而改善了电池的自放电性能.

关键词: 金属氧化物 镍电池; 自放电; NaOH 电解液; 电化学阻抗谱; 循环伏安

中图分类号: TM912.2

文献标识码: A

金属氢化物/镍 (MH/Ni) 电池由于具有较高的能量密度和功率密度、较长的循环寿命、适中的价格以及对环境友好等特点而得到了广泛的应用. 这类电池一般使用 KOH 电解液, 虽然 NaOH 电解液由于它的电导率较低而受到使用限制, 但近年来这一电解液在高温型 MH/Ni 电池中的应用却得到关注. P. Leblanc 等指出, NaOH 电解液能提高正极的析氧过电位, 从而降低 Ni(OH)₂ 的自分解率, 并改善电池的自放电性能^[1].

本文应用电化学阻抗谱和循环伏安法初步研究 NaOH 电解液之所以改善 MH/Ni 电池自放电性能的机理, 得出与以往不同的结论.

1 试验

1.1 试验电池组装

用涂膏法制作 AAA 型 MH/Ni 电池, 其正负极均以泡沫镍作基体. 正极填充物组成为: 2% (by mass, 下同) PTFE 粘接剂, 8% CoO, 其余为球型 Ni(OH)₂. 负极为 MmNi_{0.55}Co_{0.75}Al_{0.2}Mn_{0.5} (Mm = Ce, La, Nd 和 Pr) 合金. 使用聚丙烯/聚乙烯混合型隔膜. 电解液密度 1.30 g/cm³, 组成见表 1. 电池组装后于 20 ± 2 °C 的环境中以 0.1 C 电流充电 15 h, 然后 0.2 C 电流放电至 1.0 V, 再以 0.2 C 电

流充电循环至容量稳定, 充放电循环制度是: 0.2 C 电流充电 7 h, 静置 30 min, 0.2 C 电流放电至 1.0 V.

1.2 电池性能检测

将上述试验电池以 0.2 C 电流充电 7 h, 静置 30 min 后, 以 1 C (3 C) 电流放电至 1.0 (0.9) V, 得其 1 C (3 C) 容量.

另一电池以 0.2 C 电流充电 7 h, 然后于 60 ± 2 °C 环境下开路搁置 7 d, 再以 0.2 C 电流放电至 1.0 V, 得该电池搁置后的容量, 并与搁置前的容量比较, 计算 60 °C 下电池的自放电率.

将试验电池在 60 ± 2 °C 的环境下以 1 C 电流充电 72 min, 同时以电压变化 $V = -10$ mV 为充电终止点, 之后于 20 ± 2 °C 的环境中静置 30 min, 再以 1 C 电流放电至 1.0 V, 比较电池的放电容量和充电量, 计算 60 °C 下的充电效率.

1.3 电极活性物质自分解率测定

分别以上述 Ni(OH)₂ 正极或 MH 负极作研究电极 (面积 1 cm × 1 cm), Cd 电极或烧结式 Ni(OH)₂ 电极为对电极 (容量约为研究电极的 5 倍), 置于大量电解液中组成模拟电池, 经过化成并测定该研究电极的容量, 接着以 0.2 C 电流充电

表 1 NaOH电解液对 MH/Ni电池性能的影响

Tab 1 Influences of NaOH electrolyte on the performance of NiMH batteries

Battery performance	Composition of electrolytes (by mass)				
	100% KOH	75% KOH + 25% NaOH	50% KOH + 50% NaOH	25% KOH + 75% NaOH	100% NaOH
Internal resistance/m	18.2	18.6	19.9	20.0	21.4
0.2C Capacity/mAh	652	650	652	649	648
1C Capacity /mAh	600	584	583	568	556
3C Capacity /mAh	574	561	561	548	525
Charge efficiency at 60 /%	61.2	66.7	73.9	82.6	89.3
Self-discharge rate after 7d at 60 /%	57.4	50.1	45.5	43.8	41.3

7 h,并把它部分浸入电解液于 60 环境中搁置 7 d之后,再将这一研究电极与各自充电态的对电极组成模拟电池,测定其容量,并与搁置前的容量对比,算得电极活性物质的自分解率。

1.4 电化学阻抗和循环伏安测试

按 1.3方法装备模拟电池,该研究电极经化成后,以 0.2 C电流充电 7 h,0.2 C电流释放 50%的容量,静置 30 min,作电化学阻抗谱测试。以 Hg/HgO电极做参比电极(下同),交流信号幅度 5mV,频率范围 10 kHz~0.01 Hz

化成后的 MH电极以 0.2 C电流充电 7 h,0.2 C电流释放 100%的容量,静置 30 min,作循环伏安测试,扫描电位范围 -1.1 ~ -0.2 V,扫速 50 ~ 500 mV/s

2 试验结果和讨论

2.1 NaOH电解液对 MH/Ni电池性能的影响

表 1示明 NaOH电解液对 MH/Ni电池性能的影响。如表可见,随着电解液中 NaOH含量的增加,虽其 0.2 C容量无明显变化,但电池的放电态内阻却逐渐增大,而 1 C和 3 C容量则不断下降。同时,NaOH电解液明显改善了电池的高温(60)充电效率和自放电性能。这是由于 NaOH的电导率较 KOH的低,故电池内阻随其含量增加而上升,导致大电流放电性能下降;但同时,NaOH电解液能够提高正极的析氧过电位,从而有利于提高电池的高温充电性能^[2]。因此,以 NaOH作电解液的 MH/Ni电池尤其适合于高温运作或对自放电率要求高但功率性能要求不高的场合。

按 1.3所述,分别测定正负极活性物质的自分解率,结果如表 2所示。由表可见,以 NaOH电解液代替 KOH后,NDOH的自分解率并无明显变化;相反,MH的自分解率却降低了 16.2%。这说明 NaOH电解液更可能是依靠抑制负极的析氢过程来改善 MH/Ni电池的自放电性能。有研究表明,H₂对 NDOH的还原是导致 MH/Ni电池自放电率较高的一个重要原因^[3],这和本文以上实验结果应是共通的。

表 2 电解液组成对 MH/Ni电池正负极活性物质自分解率的影响

Tab 2 Influences of electrolytes on the self-decomposition rates of positive and negative active material for NiMH batteries

	Self-decomposition rate (%)	
	100% KOH	100% NaOH
Positive electrode	30.2	31.2
Negative electrode	69.1	52.9

2.2 NaOH电解液对 Ni(OH)₂正极和 MH负极电化学阻抗谱的影响

图 1分别为 Ni(OH)₂正极和 MH负极在 NaOH和 KOH电解液中的电化学阻抗谱。由图 1a可见,以 NaOH电解液代替 KOH后,Ni(OH)₂正极的 EIS谱图无明显差别;而对 MH电极(图 1b),则在 50~0.1 Hz的频率范围内(图中较大的圆弧部分),其实部和虚部阻抗均有较大幅度增加。

研究认为^[4-5],对 MH负极,其电化学阻抗谱高频区的小圆弧与电荷转移过程相关,对应的等效电路可模拟为电荷转移电阻与非法拉第电容并联;

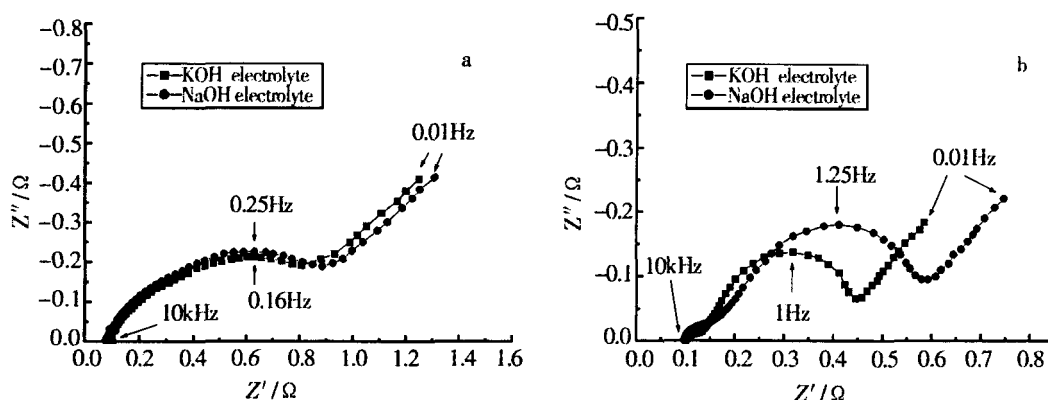


图 1 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极 (a) 和 MH 负极 (b) 于不同电解液中的电化学阻抗谱

Fig 1 EIS of the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ anode (a) and MH cathode (b) in different alkaline electrolytes

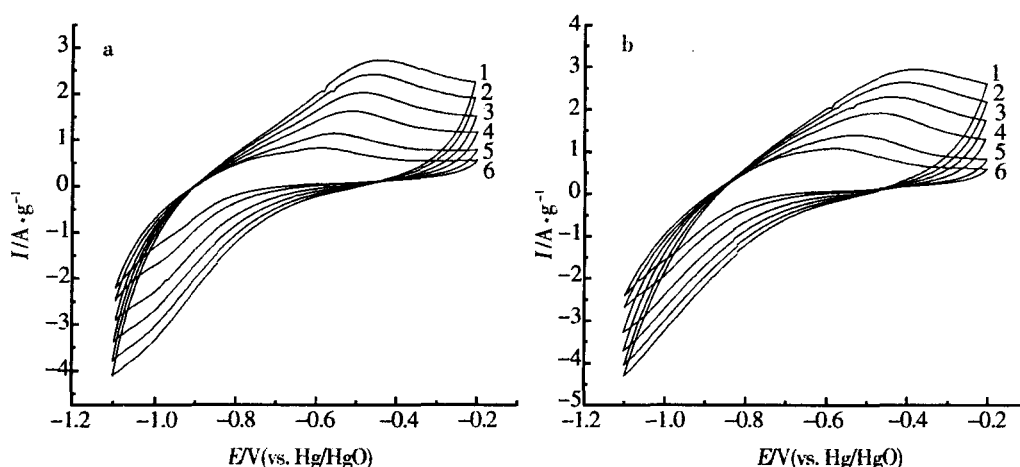


图 2 MH 电极在 KOH (a) 和 NaOH (b) 电解液中的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammograms of the MH electrodes in KOH (a) and NaOH (b) electrolytes

scan rates/ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: 1) 50, 2) 100, 3) 200, 4) 300, 5) 400, 6) 500

中频区较大的圆弧与吸附态 H 原子的表面覆盖度有关, 可由吸 (脱) 附电阻与吸 (脱) 附电容并联表示; 而低频区的弧线则与固相扩散相关, 相当于固相扩散电阻。据此, 从图 1b 中频区的圆弧出现较大的变化可推知, NaOH 电解液的主要作用很可能是影响吸附态 H 原子在 MH 电极表面的覆盖度。

2.3 应用循环伏安法测定吸附态 H 原子在 MH 电极表面的覆盖度

图 2 给出 MH 电极于不同电解液中的 $I \sim E$ 曲线。

参考文献 [6], 与电位扫描速率 ν 有关的放电库仑容量 $Q(\nu)$ 可用下式表示:

$$Q(\nu) = Q_c(\nu) + Q_A(\nu) + Q_s \quad (1)$$

式中, $Q_c(\nu)$ 与 H 原子从合金内部向表面扩散导致的浓差极化有关, $Q_A(\nu)$ 决定于 H 原子在电极表面放电时的电化学极化, Q_s 关联合金表面 H 原子的覆盖度。 $Q_c(\nu)$ 和 $Q_A(\nu)$ 均是扫速 ν 的函数, 而 Q_s 与 ν 无关, 可表示为:

$$Q_s = nFA \quad (2)$$

此处 n 为电极反应的电子转移数, F 为法拉第常数, A 为电极反应的活性表面积。据式 (1), $Q(\nu)$ 可从图 2 的 $I \sim E$ 曲线阳极极化电流 $i(E)$ 在 $E_1 \sim E_2$ 区间内对时间 t 积分求得:

$$Q(\nu) = \int_{E_1}^{E_2} i(E) dt = f(E_1, E_2) / \nu \quad (3)$$

图 3 示出按图 2 和式 (3) 计算得到的 MH 电极放电容量 $Q(\nu)$ 随 $1/\nu$ 变化关系, 图中显示, $Q(\nu)$

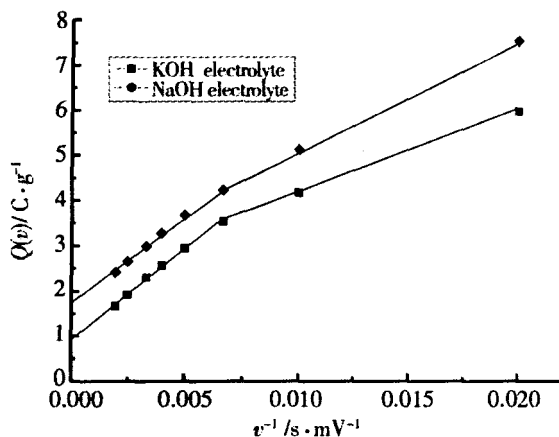


图 3 MH电极阳极极化放电库仑容量随扫描速率变化关系

Fig 3 Variation of the coulombic capacity with $1/v$ (inverse of the scan rate) for the MH electrodes in anodic polarization process vs

$\sim 1/v$ 曲线在 150 mV/s 处出现一个拐点, 可能对应于该阳极过程从浓差极化控制向电化学极化控制的转变^[6]. 利用外推法可求得在 KOH 及 NaOH 电解液中 MH 负极合金的 Q_s 分别为 0.97 C/g 和 1.69 C/g , 显然, 在 NaOH 电解液中, 该负极合金表面 H 原子的覆盖度远大于 KOH 电解液.

3 结 论

以 NaOH 电解液代替 KOH 能够明显改善 MH/Ni 电池的高温 (60°C) 充电效率和自放电性能, 但导致电池的放电态内阻增加和大电流放电性能下降.

NaOH 电解液并非通过降低 NDOH 的自分解率来改善 MH/Ni 电池的自放电性能. 电化学阻抗和循环伏安测试表明, NaOH 电解液的作用可能是改变了 H 原子在负极表面的吸(脱)附行为, 并在一定程度上抑制了负极的析氢过程, 从而改善了 MH/Ni 电池的自放电性能.

参考文献 (References):

- [1] Leblance P, Blanchard P, Senyarrich S. Self-discharge of sealed nickel-metal hydride batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 844 ~ 847.
- [2] Rubin E J, Baboian R. A correlation of the solution properties and the electrochemical behavior of the nickel hydroxide electrode in binary aqueous alkali hydroxides [J]. J. Electrochem. Soc., 1971, 118: 428 ~ 433.
- [3] Lee J H, Lee K Y, Lee J Y. Self-discharge behavior of sealed NiMH batteries using $\text{MmNi}_{1.3+x}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{1.0-x}$ anodes [J]. J. Alloys Compd., 1996, 232: 197 ~ 203.
- [4] Wang C. Kinetic behavior of metal hydride electrode by means of AC impedance [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 1801 ~ 1812.
- [5] Castro E B, Real S G, Bonesi A, et al. Electrochemical impedance characterization of porous metal hydride electrodes [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49: 3879 ~ 3890.
- [6] Geng M, Feng F, Gamboa S A, et al. Electrocatalytic characteristics of the metal hydride electrode for advanced Ni/MH batteries [J]. J. Power Sources, 2001, 96: 90 ~ 93.

Mechanism of Self discharge Performance Improvement in the NiMH Batteries with NaOH Electrolyte

LI Xiao-feng*, XIA Tong-chi, DONG Hui-chao, WEI Yan-wei

(Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: The self-discharge performance and charge efficiency at 60°C for NiMH battery can be markedly enhanced by using NaOH electrolyte instead of KOH electrolyte. Both the results of electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry tests indicate that the separation of H_2 from the negative electrode may be partly blocked in the former because of the change of the adsorption/desorption behavior of H on the surface of the negative electrode, thus results in an improvement of self-discharge performance of the battery.

Key words: Nickel-metal-hydride battery, Self-discharge, NaOH electrolyte, Electrochemical impedance spectroscopy, Cyclic voltammetry