

电阻应变法用于密封电池内压变化的动态检测

杨汉西* 胡蓉晖 艾新平 杨聪智 李升宪

(武汉大学化学系 武汉 430072)

摘要 报道了采用电阻应变法动态检测密封电池内压变化的实验方法,并以镍氢电池为例,介绍了这一方法在研究电池工艺技术条件与电池充放电性能关系时的具体应用。

关键词 电阻应变计,内压,充电电池,动态检测

密封电池在充放电过程中总是伴随着电极的膨胀与收缩、气体的产生与复合等物理和化学变化,其结果表现为电池内压随工作条件变化。在电池设计和使用时,人们需要了解电池在实际工作时内压变化的情况,了解其产生原因和作用效果,以便实现有效的控制。

研究中,检测电池内压最直接的方法是将电池与压力表连通。实际上,这种做法改变了电池测量空间,测量结果与实际情况出入较大。再者,常规的压力表灵敏度有限,难以分辨微小的内压和应力变化。此外,这种方法不适用于小型或微型电池。本工作采用高灵敏度微型电阻应变片粘在电池外壳待测部位,通过精确测量电池外壳的微小形变量,获取电池内部压力变化的真实情况,为无损动态监测密封电池内压变化提供了一种简便准确的方法。

1 实验方法与原理

1.1 实验原理

密封电池在充放电过程特别是过充电情况下,由于电极上发生析气反应致使电池内压升高,经常还伴随着电极膨胀和温升现象。这些因素均导致电池壳体产生了形变 l/l 。利用精密电阻应变片紧贴在电池壳体表面,将感受到的形变值转化为电阻变化 R/R ,通过精确测量 R/R 就可获知电池内压变化。选择应变电阻片的条件是电阻应变效应在电池壳体材料的弹性形变范围内呈线性关系。即

$$\frac{R/R}{l/l} = \quad \text{或} \quad R/R = \quad \quad (1)$$

式中 $\frac{R/R}{l/l}$ 为电阻应变的灵敏度常数, 定义为应变值^[1]。

对密封电池体系来说,电阻应变片感受到的应力变化 主要由三部分构成:电池内压升高引起的材料应变 ϵ_p ,电极膨胀引起的应变 ϵ_e 和温度变化引起的壳体应变 ϵ_t ,即

$$\epsilon = \epsilon_p + \epsilon_e + \epsilon_t \quad (2)$$

本文 1997-11-01 收到,1998-01-19 收到修改稿; 国家 863 计划资助项目

* 通讯联系人

在研究工作中,经常需要将上述因素区分开来.一般说来,采用恒温条件下测试或者单独对电池壳体材料的应变与温度的关系进行标定即可消除温度的影响.如果需要单独突出电池内压的影响,可以采取开口电池和封口电池对照实验以确定和修正内压所引起的形变值,一般情况下,由电极膨胀而引起的应变 μ 相对值和变化幅度小,除非突出研究电极膨胀,否则可忽略不计.

1.2 实验步骤

为了准确标定电阻应变值与电池内压的对应关系,设计的实验装置如图1所示.针对待测电池品种型号,设计一个内通电池内腔、外接压力表的特殊帽盖,在需要研究的电池部位粘贴电阻应变片,并与静态电阻应变仪连接,电池的正负极分别与恒电位仪或恒流源相连.电池充电时从压力表上读取内压值,从电阻应变仪上计录相应的微应变值 μ ,由此绘制内压 P 与微应变 μ 的标准工作曲线(如图2).实际测量时可根据 P - μ 标准刻线从已知应变值求得电池内压.虽然在标定的实验装置中包括了压力表头、接口等部件,一定程度上改变了实测空间.实际上,由于外接部件与电池腔室相通,在压力平衡时两者内压相等,测量空间的改变仅仅影响压力平衡时间.标定的目的在于准确测量一定微应变值相对应的平衡压力.因此,标定过程中测量空间的改变并不影响微应变值与内部压力的对应关系.采用不同充电速率充电及采用对电池空腔直接充气加压实验均证明,微应变 μ 与电池腔室内压呈准确对应关系,而与内压产生方式无关.

图2为AA型Ni/MH电池的 P - μ 工作曲线.从图中可以看出,电池内压上升到2 MPa (20 大气压)以上, P - μ 仍呈良好的线性关系.一般说来,AA型Ni/MH电池的帽盖设计开启压力低于2 MPa,从应用上讲2 MPa(20 大气压)范围内的线性关系是足够的.

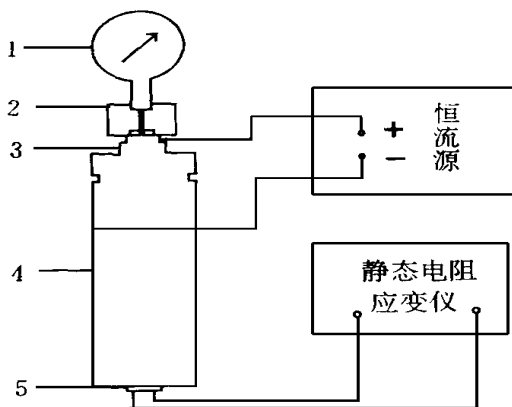


图1 电池内压 P 与壳体应变值 标定装置

Fig.1 Experimental device for calibrating the internal

pressure P of a battery versus strain value

1. manometer 2. joint 3. sealing cap
4. sample battery 5. resistance strain

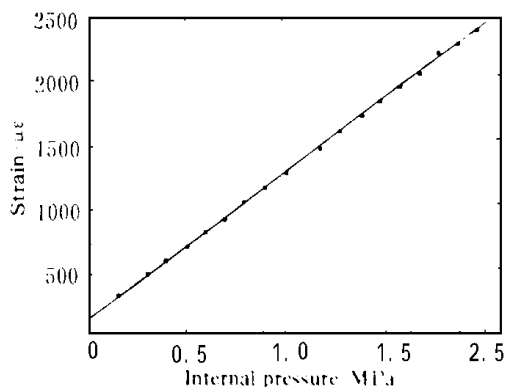


图2 充电过程电池内压 P 与微应变 μ 之间关系曲线

Fig.2 The internal pressure P versus strains μ for a Ni/MH battery during charging

图 3 为 AA 型 Ni/MH 电池充电过程侧面和底部的应变曲线. 可以看出, 在电池不同部位所感受的微应变及其变化率是不同的. 根据研究的需要可以适当地选取某一部位或同时选用几个部位进行微应变测量. 虽然不同部位对应力的感应值不同, 只要标定过程与测定时应变片的位置一致, 测量结果是一致的.

1.3 仪 器

实验所用应变仪为上海新达电讯厂生产的含 PX-10 型预调平衡箱的 YJ-H4 型电阻应变仪. 应变片采用陕西省中原电测仪器四厂产 BE-120-0.2AA 型应变计, 阻值 120 Ω , 灵敏系数为 2.04. 实验电池为 AA 型镍氢电池. 为保证实验结果可靠性, 电极极片、隔膜及壳体均经过一致性筛选. 充放电实验采用自制恒流源进行.

2 在镍氢电池中的应用示例

2.1 充电条件的优选

镍氢电池的循环性和安全性与充电速率和深度相关. 其主要原因是在不同的充电状态时, 电池充电效率和内部气体复合速率的改变导致内压变化, 如超过限度则会引起电极和电池结构的破坏. 因此, 对于一定设计的电池, 了解内压随充电状态的变化关系是进行优化控制的关键.

图 4 为 AA 型镍氢电池充电过程中应力变化曲线. 可以看出, 采用低速率 (0.2 C) 充电时电池应力上升十分缓慢, 即使过充 50 % 以上, 内压也不超过 300 μ (约 0.2 MP, 2 大气压). 这时的应力变化曲线类似于电池开口的情况, 表明过充电时气体生成速度与复合消气速度相当. 应力的变化主要来自电极膨胀, 而非内压的累积; 当采用大电流 (I_C 率) 充电时, 在额定容量附近, 应变值骤然上升, 表现为内压剧增的特征. 根据图 4 的结果可以基本确定, 即保证充满又应控制内压, 电池的充电条件应选择为: 1C 率充电量应控制在额定容量的 110 %, 0.5 C 率应控制过充在 120 % 以内, 0.2 C 率允许过充 50 %. 这一结论与国外一些主要生产厂家推荐的充电条件相符. 同样, 采用此方法可对不同充放方式 (恒压、脉冲等) 工作过程中电池应力 (或内压) 变化进行同步监测, 结合充电曲线确定合理高效的充电制度和控制参数.

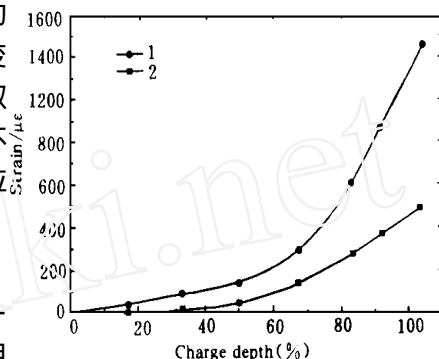


图 3 AA 型 Ni/MH 电池充电过程壳体底部 (1) 与侧面 (2) 的应力变化曲线

Fig. 3 The strain curves for AA-Ni/MH battery during charging measured at bottom (1) and side (2), $I_c = 0.5 \text{ C mA}$ $T = 25$

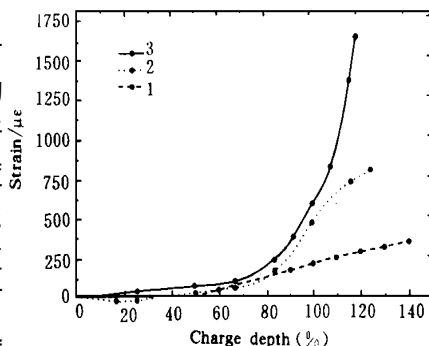


图 4 AA 型 Ni/MH 电池不同电流充电时应力 (内压) 变化曲线

Fig. 4 The (P) curves for a AA-NimMH battery charged at
1) 0.2 C mA 2) 0.5 C mA
3) 1.0 C mA

2.2 电池消气措施的效果测量

镍氢电池的技术难点之一是控制适当的电池内压.为此人们采用多种措施增加内部消气速度,采用电阻应变测量方法可以简便地判别其作用效果.

图5给出了几种工艺条件下AA型镍氢电池内压随充电深度变化关系.从中可以看出,负极表面经疏水处理后,电池内压大幅度降低.适当控制电解液量,电池内压即明显下降.而正极表面亲水处理则效果不明显,这些结果与文献中报道的现象一致^[2].

2.3 在封口化成中的应用

镍氢电池的封口化成是指将电池封口后经几周充放电活化以达到要求的电性能,其难易程度取决于电极的技术工艺、预处理方式及充放电制度.由于活化不良的电极充电效率低而使电池内部内压升高,通过同时监测内压变化可帮助了解正负极活化状态以选择合适的处理方式.

图6示例比较了两类直封电池充电过程应力变化情况.在负极未经过活化处理的情况下,即使采用活化过的正极,一经充电内压便骤然上升.因此只得限制充电深度,从而使得活化困难,而采用未经活化的正极与活化处理过的负极配对时,电池初始充电深度即可超过额定容量的100%,内压的上升速度与经过开口充分活化的电池相差无几,只需经过少数几次循环即可达到充分活化,这说明负极的预活化是实现封口化成的关键.同样,采用对内压的动态检测,可对负极的预活化方式和效果进行判别.

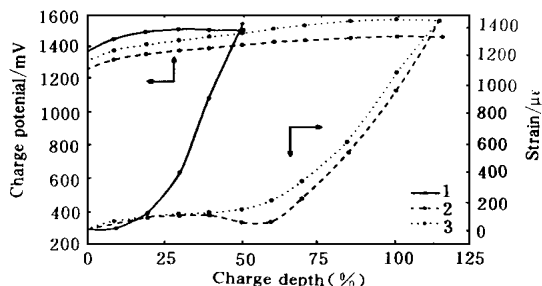


图5 不同活化态极片的封口电池充电过程内压变化曲线

Fig. 5 Variations in the internal pressure for sealed AA-Ni/MH battery made of

- 1) sintered Ni cathode and unactivated MH anode
- 2) unactivated foam Ni cathode and activated MH anode and
- 3) both cathode and anode fully activated

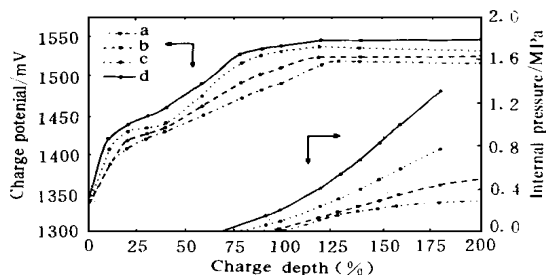


图6 电极表面处理方法对AA型Ni/MH电池内压的影响

充电电流:1.0A

Fig. 6 The influences of the surface treatment of electrode on the internal pressure of a AA-Ni/MH battery charged at 1.0A

- a) PTFE-treated MH electrode b) both Ni cathode by PVA and MH anode by PTFE treated
- c) PVA-treated Ni electrode and d) untreated

3 结论

电阻应变法在不破坏密封充电结构的条件下实现对电池内部压力变化情况的动态监测,

具有灵敏度高、响应快、准确简便的优点. 通过对电池内压变化过程的测量分析, 可以帮助了解电池工艺诸因素对于充放电性能的影响程度, 从而为工艺条件的优选提供指导作用.

致谢: 本工作得到包头稀土元素研究院李培良教授的技术帮助与指导, 作者深表感谢.

External Transducing Measurement of the Internal Pressure in Sealed Battery by Resistance Strain Gauge

Yang Hanxi * Hu Ronghui Ai Xinping Yang Congzhi Li Shengxian

(Dept. of Chemistry, Wuhan Univ., Wuhan 430072)

Abstract A novel method to monitor dynamically the internal pressure of sealed battery with no damage of the battery by using of resistance strain measurement technique is presented. This technique employs the resistance strain gauges in touch of the battery case and to detect the minimal change in the battery deformation due to the increasing internal pressure, electrode expansion or internal temperature rise. Application of the technique for the study of the effects of the battery processing factors on the battery performance is described taking Ni-MH battery as example.

Key words Resistance strain gauge, Internal pressure, Rechargeable battery, Dynamically detection

References

- 1 严钟豪, 谭祖根编. 非电量电测技术. 北京: 机械工业出版社, 1993
- 2 陈卫祥, 唐致远, 郭鹤桐. 储氢合金的表面处理及其对电极性的影响. 电源技术, 1996, 20(1): 29 ~ 33