

• 研究论文 •

## MH/Ni 电池充放电过程导电物理机制的研究

李玉霞 杨传铮\* 娄豫皖 夏保佳

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所 上海 200050)

**摘要** 借助 X 射线衍射等方法, 研究了 MH/Ni 电池在充放电过程中电极活性材料  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 和 AB<sub>5</sub> 合金的结构和微结构变化, 进而讨论了两种电极活性材料在充放电过程中的物理行为和导电的物理机制. 研究发现, 在充电过程中确实未观测到  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> →  $\beta$ -NiOOH 的相变, 只有在满充和过充时, 才发生部分  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 转变成  $\gamma$ -NiOOH, 且一直是  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -NiOOH 两相共存; 在充电过程不是由  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> →  $\beta$ -NiOOH 相变来提供氢离子, 而是由氢原子离开  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 的点阵位置提供氢离子; 在负极这一边, 开始时氢原子是以间隙式嵌入 AB<sub>5</sub> 点阵形成固溶体, 只有当 AB<sub>5</sub> 因氢原子的嵌入使其体积变化达一定百分数后才析出 AB<sub>5</sub>H<sub>x</sub> 氢化物. 这些过程使电极活性材料的微结构也发生变化, 而且这种变化不是完全可逆的. 简言之, MH/Ni 电池的物理导电机制是在正负极活性材料中嵌入和脱嵌的氢离子在电极间的定向迁移运动.

**关键词** MH/Ni 电池; 电极活性材料; 微结构; 导电机制; XRD

## Investigation of Physical Mechanism for Electric Conduction during Charge-discharge Process in MH/Ni Battery

Li, Yuxia Yang, Chuanzheng\* Lou, Yuwan Xia, Baojia

(Shanghai Institute of Micro-system and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

**Abstract** The structure and microstructure changes of electrode active materials,  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and AB<sub>5</sub> alloy, during the charge and discharge processes have been studied detailed by means of X-ray diffraction (XRD). Physical behavior of electrode active materials and the physical conductive mechanism have been discussed. It has been found that the phase transformation from  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> to  $\beta$ -NiOOH do not be observed during the charge process. Until full charge or over charge, partial  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> is transformed into  $\gamma$ -NiOOH and both the phases  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and  $\gamma$ -NiOOH always co-existed. During the process of charge, H<sup>+</sup> is not offered by the phase transformation from  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> to  $\beta$ -NiOOH, but by the hydrogen atom disengaging from lattice position of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. In the side of negative electrode, solid solution of AB<sub>5</sub>-H is formed by hydrogen atom inserting into interstitial positions of the AB<sub>5</sub> lattice. AB<sub>5</sub>H<sub>x</sub> is formed only when volume change of AB<sub>5</sub> reached certain percent. These processes make microstructure of the electrode active materials to occur change and such changes are not fully reversible. To be brief, the physical conductive mechanism of MH/Ni batteries is the directional migrating and moving of hydrogen ions between the positive and negative electrodes because hydrogen atoms are inserting into and deviating from the  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and AB<sub>5</sub>.

**Keywords** MH/Ni battery; electrode active material; microstructure; conductive mechanism; X-ray diffraction (XRD)

为了研究 MH/Ni 电池中正极材料活性材料  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 与负极活性材料 AB<sub>5</sub> 贮氢合金粉的微结构,

\* E-mail: yangcz@mail.sim.ac.cn

Received June 27, 2008; revised November 5, 2008; accepted January 4, 2009.

国家自然科学基金(No. 20573129)资助项目.

作者近期的研究工作<sup>[1,2]</sup>已提出了表征材料微结构的一般理论和方法: 分离微晶-微应变, 微晶-层错和微应变-层错二重 X 射线衍射线宽化效应, 以及分离微晶-微应变-层错三重宽化效应的最小二乘方方法, 使得能从衍射实验数据(半宽高, FWHM)求得微结构参数: 晶粒大小  $D$ , 微应变  $\varepsilon$  和层错几率  $f$ . 对于(近)密堆六方结构进行上述求解的条件是:  $h-k=3n\pm 1$ ,  $l$ =偶数和奇数两种衍射线的数目( $m_{\text{even}}$ ,  $m_{\text{odd}}$ )必须 $\geq 2$ (二重效应); 必须 $\geq 3$ (三重效应).

在实际工作中, 由于高角度衍射线强度太低而不能获得有效 FWHM 值, 故不能求解. MH/Ni 电池正极材料活性  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 就属于这种情况, 为此作者又提出了简化的计算方法<sup>[1,3]</sup>, 并用这种方法对  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 原材料<sup>[4]</sup>以及在电池活化前后的正极材料<sup>[3]</sup>和负极材料 AB<sub>5</sub> 贮氢合金粉<sup>[5]</sup>作了初步研究, 还对 MH/Ni 电池的循环性能<sup>[6]</sup>、正极活性物质的添加剂效应<sup>[7]</sup>作了较系统的研究. 结果表明, 正负极材料的微结构参数与电池的电化学性能之间有一定的对应关系<sup>[3]</sup>.

本文借助前述的 X 射线衍射(XRD)方法较详细地研究了 MH/Ni 电池充放电过程中电极活性材料的晶体精细结构的变化, 以了解电极活性材料在电池充放电过程中的行为, 进一步探讨电池导电的物理过程和机理. 有关这方面的研究鲜有报道.

## 1 实验部分

### 1.1 电池制作和充放电工艺

采用刮浆工艺制备正极极片, 即将活性物质  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 浆料刮涂到泡沫镍集流体中, 用滚浆机控制厚度, 然后依次经过烘干、压制、剪裁成型等步骤, 正极焊接双极耳以提高导电性、改善快充性能; 负极采用活性物质 AB<sub>5</sub> 储氢合金浆料和拉浆机拉钢带法, 经辊压、裁剪、浸胶等工艺制备而成; 正、负极尺度分别为(6.5~6.7) g/(90×40×0.55) mm<sup>3</sup> 和(7.5~7.7) g/(132×41×0.24) mm<sup>3</sup>. 将正、负极片与聚丙烯隔膜卷绕后装入钢壳, 再依次经过滚槽、涂密封胶、注液、封口后即制成 AA 1200 MH/Ni 蓄电池.

表 1 给出试样编号, 每个样品由两个平行的电池组成. 按表 1 的安排进行充电/放电试验, 然后解剖电池, 用超声方法获取电极活性材料, 并经清洗、干燥后供 XRD 测试.

### 1.2 X 射线衍射分析

利用日本 Rigaku 公司 D/Max-2200PC 粉末 X 射线衍射仪, 40 kV, 40 mA, Cu K $\alpha$  辐射, 一般的实验参数为: DS=SS=1.0°, RS=0.30 mm, 取样宽度 0.02°, 2 $\theta$  扫描速度为 4 (°)/min. 分析内容包括物相鉴定<sup>[8]</sup>、点阵参数的计算、微结构参数的计算等.

### 1.3 电子能谱分析

光电子能谱分析是在复旦大学用英国 VG 公司 ESCALAB MKII 光电子能谱仪, 在 0~1100 eV 范围扫描, 并集中研究 Ni-2p 光电子能谱, 它包括 Ni-2p<sub>1/2</sub> 和 Ni-2p<sub>3/2</sub>, 但主要还是 Ni-2p<sub>3/2</sub>, 因它对价态比较灵敏. 为了校准光电子峰的位置, 以 220~230 eV 区间的 C-1s 实测值与标准值相比较, 获得修正值, 以此来校正其它光电子峰的位置.

## 2 结果与讨论

### 2.1 正极活性材料的实验结果和分析

MN/Ni 电池充电过程中 6 个样品中的 5 个样品  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 的 XRD 花样示于图 1, 物相分析结果列入表 2 中. 发现: (1)充电和过充电的样品中均未出现  $\beta$ -NiOOH 相. 如果出现  $\beta$ -NiOOH, 至少应在 2 $\theta$ =18.4°和 37.5°附近出现特征衍射峰, 就如  $\gamma$ -NiOOH 应在 2 $\theta$ =12.8°和 26.0°附近出现两特征衍射峰那样; 这显然与邢等<sup>[9]</sup>用特殊夹片 MN/Ni 电池 1 C 充电 3 h 原位观测到正极活性材料  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 转变成  $\beta$ -NiOOH+ $\gamma$ -NiOOH 两相共存不同; (2)在未出现  $\gamma$ -NiOOH 相时, 充电过程使  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 的晶格严重畸变, 100 衍射峰消失, 而 101 衍射峰严重非对称, 即严重向低角方向宽化, 这可用峰的半宽度比  $B_{1/2\text{低}}: B_{1/2\text{高}}$  来描述, 其非对称的程度随充电的深度而增加, 表明畸变随过充电深度的增加而加重.

表 1 试样编号和充放电参数  
Table 1 Number of samples and charge-discharge parameters

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0.2 C Charge time/h	0	1.5	2.5	5.0	6.0	6.0	6.0	6.0	8.0	24.0	48.0
0.2 C Charge percent/%	0	30	50	100	120	120	120	120	140	480	960
0.2 C Discharge time after charge/h					0	2.5	3.5	5.0			
0.2 C Discharge after charge/%					0	50	70	100			
Non-discharge percent/%					120	70	50	20			

表 2 6 个  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 样品的 XRD 数据的分析结果  
Table 2 Analysis results of XRD data for six  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> samples

Sample state	Exist phases	$B_{1/2low} : B_{1/2high}$	$I_{\gamma-003} / I_{\beta-001}$
Non-charge	$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	1	
0.2 C charge 50%	$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> + a few CoO + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	
0.2 C charge 100%	Serious distortion $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	1.48	
0.2 C charge 140%	Serious distortion $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> + a few $\gamma$ -NiOOH + few CoO + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.64	0.03
0.1 C charge 480%	$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> + muchness $\gamma$ -NiOOH + few CoO + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	0.28
0.2 C charge 100% discharge 50%	$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> + few CoO + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	

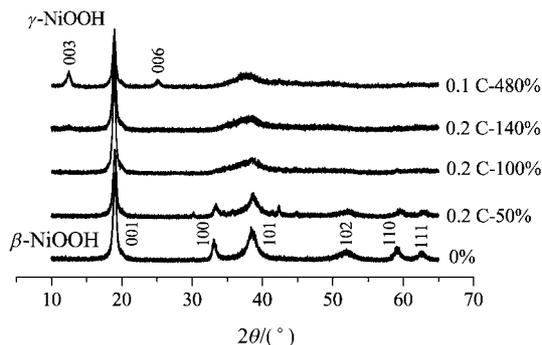


图 1 正极活性材料  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 不同充电阶段的 XRD 图谱  
Figure 1 The XRD patterns of positive active material,  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, under different steps of charge

为了进一步证实上述结果, 详细地研究了充放电一个循环的实验结果. 充放电几个阶段的正极活性材料  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 的 XRD 图谱分别示于图 2(a)和(2b)中. 从图 2(a)可知, 充电至 50%仍保持  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 结构, 充电达 100%也基本保持  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 结构, 仅在  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 的 101 衍射峰的低角度一侧出现前述的不对称宽化, 另有少量的  $\gamma$ -NiOOH 相, 直至过充电到 960%还是  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> +  $\gamma$ -NiOOH 两相共存. 为了表征这两相的定量关系, 测定了  $\gamma$ -NiOOH 的 003 和  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 的 001 衍射峰的积分强度比随过充电百分数变化于图3. 由图可见,  $\gamma$ -NiOOH 相的含量随过充电百分数的增加而增加. 当过充电百分数达 960%时,  $\gamma$ -NiOOH 和  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 相之比为 0.990.  $\gamma$ -NiOOH 的晶粒度也随过充电百分数的增加而增大(见图 4). 从图 2(b)可知, 放电过程使  $\gamma$ -NiOOH 相溶解,  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 相的晶格严重畸变也逐渐恢复, 但并未完全恢复原来的状态. 下面仔细分析有关数据.

图 5(a)和(5b)分别给出  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 的点阵参数  $a$  和  $c$  随充放电过程的变化. 需要说明的是, 放电曲线的横坐标是未放电的百分数, 而不是放电的百分数, 即 120% 减放电百分数(见表 1). 可见  $a$  随充电百分的增加而减小,  $c$  是开始时减小, 后又逐渐增大, 放电大致是可逆过程, 但并非完全可逆.  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 相的有关晶粒度的数据列入表 3 中. 从这些数据可知, 充电均使晶粒有所细化,

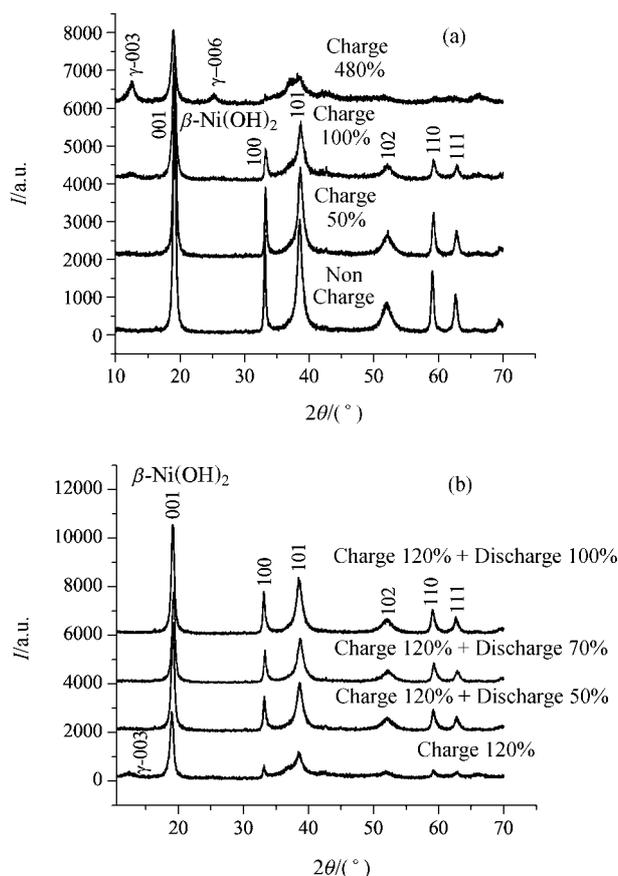


图 2 充(a)放(b)电几个阶段的正极活性材料  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 的 XRD 图谱  
Figure 2 The XRD patterns of positive active material,  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, under several steps of charge (a) and discharge (b)

表 3  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 相的晶粒度数据  
Table 3 The grain size data of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>

Grain size/nm	$D_{001}$	$D_{100}$	$D_{100}/D_{001}$
0	18.3	50.6	2.768
30	19.0	42.7	2.247
Charge percent/%	50	19.1	44.3
	100	14.8	21.8
	120	14.6	19.9
Discharge percent/%	50	18.0	27.2
	70	17.0	27.1
	100	18.4	28.5

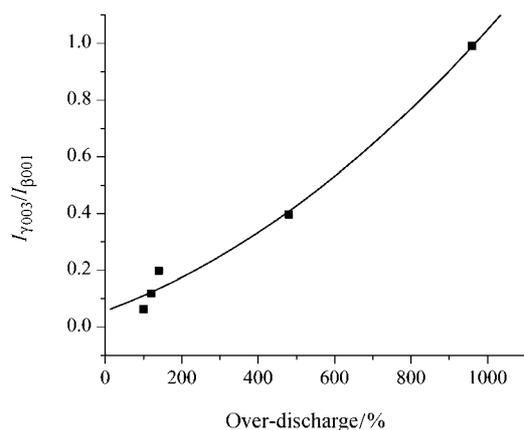


图3  $I_{\gamma\text{-NiOOH-003}}/I_{\beta\text{-Ni(OH)2-001}}$  随过充电百分数的变化

Figure 3 The changes of  $I_{\gamma\text{-NiOOH-003}}/I_{\beta\text{-Ni(OH)2-001}}$  with over-charge percent

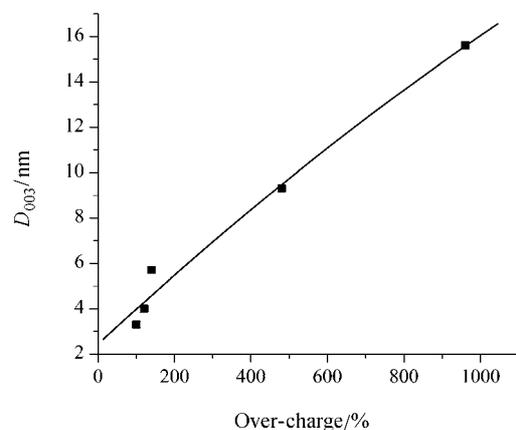


图4  $\gamma\text{-NiOOH}$  相的[003]方向的晶粒度随过充电百分数的变化

Figure 4 Grain size of [003] direction for  $\gamma\text{-NiOOH}$  with over-charge percent

$D_{100}$  的细化程度比  $D_{001}$  大得多,  $D_{100}/D_{001}$  随充电百分数增加而减少, 但并未使矮胖的柱状晶变为近等轴晶, 而放电过程变化不大, 这说明以前对活化前后的对比观测到的活化使矮胖的柱状晶变为近等轴晶<sup>[3]</sup>是多次充放电的结果. 平均晶粒度( $D_{\text{Average}}$ )、平均微应变( $\epsilon_{\text{Average}}$ )和层错几率( $f_{\text{D}}+f_{\text{T}}$ )随充放电过程的变化分别示于图6(a), (6b)和(6c)中, 同样可以看到放电过程的变化趋势与充电过程相反, 但并不完全可逆.

## 2.2 负极活性材料 $\text{AB}_5$ 合金的实验结果和分析

充放电几个阶段的负极活性材料  $\text{AB}_5$  的 XRD 图谱分别示于图 7(a)和(7b)中. 从整体来看  $\text{AB}_5$  合金的结构在充放电过程中没有明显的变化. 仔细分析有关数据后可知, 其精细结构和微结构还是有变化的.

图 8(a~c)分别给出负极活性材料  $\text{AB}_5$  中的点阵参数  $a$  和  $c$  以及微应变  $\epsilon$  在充放电过程中的变化曲线. 可见

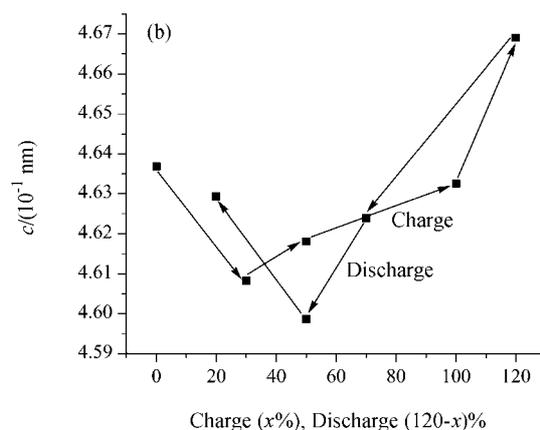
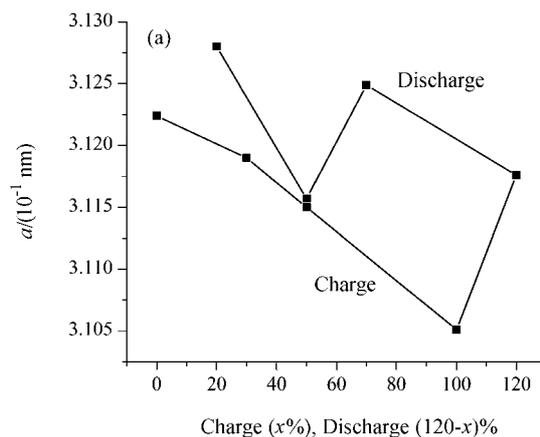


图5  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  相的点阵参数  $a$  (a) 和  $c$  (b) 随充放电过程的变化

Figure 5 The changes of lattice parameters,  $a$  (a) and  $c$  (b), for  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  during charge and discharge process

点阵参数  $a$  和  $c$  都随充电百分数的增加而增加, 放电则反之, 但并不恢复到原来的状况, 表明存在某些不可逆因素.

从图 8(c)可明显看到, 微应变也随充电的百分数的增加而增加, 放电基本上是相反的过程, 但也并不是完全可逆的.

## 2.3 正极活性材料中 Ni 原子价态的光电子能谱分析

为了进一步证明在充电过程中是否出现 +3 价的  $\beta\text{-NiOOH}$ , 现选择两个典型样品进行光电子能谱分析, 其  $2p_{3/2}$  扫描曲线示于图 9 中. 一般不能从扫描图直接获得数据, 而以 C-1s 的实测峰位, 与其标准峰位(284 eV)相比较, 求得校正量. 用其去校准 Ni- $2p_{3/2}$  实测峰位, 其结果列入表 3 中, 可见两个样品中均未观测到  $\text{Ni}^{3+}$ .

## 3 综合分析和讨论

第 2 节已分别叙述了从三个不同的角度研究 MH/Ni 电池在充放电过程中电极活性材料  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  和  $\text{AB}_5$  的

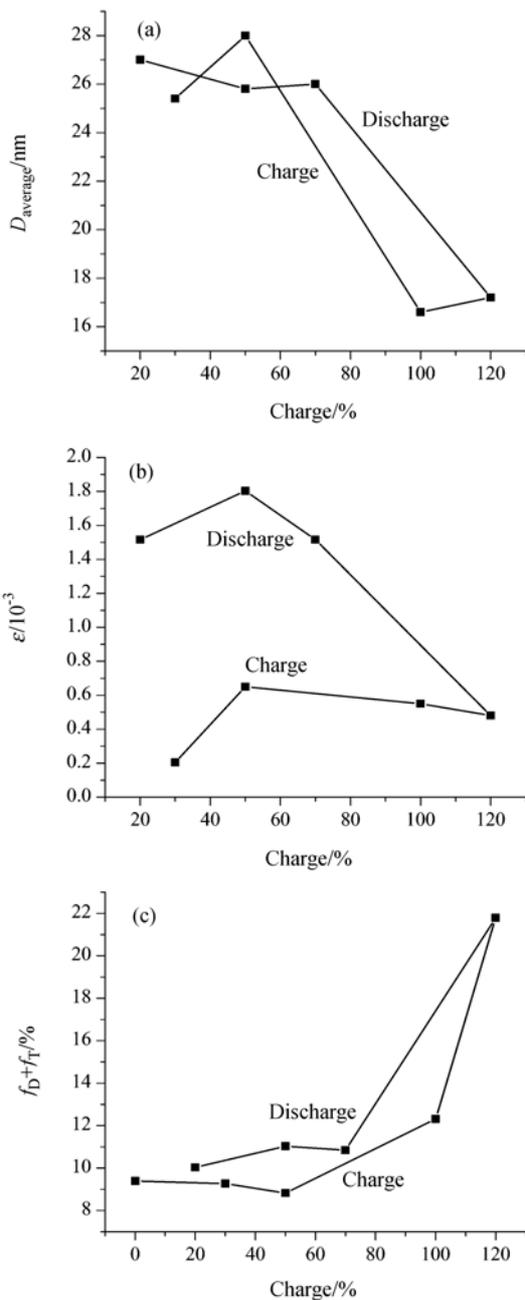


图6 平均晶粒度(a)、平均微应变(b)和层错几率( $f_D+f_T$ ) (c)随充放电过程的变化

Figure 6 The changes of  $D_{average}$  (a),  $\epsilon_{average}$  (b) and  $(f_D+f_T)$  (c) during charge-discharge process

结构和微结构的变化. 现让我们用下面的小标题作综合分析和讨论.

3.1 MH/Ni 电池正极活性材料  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 在充放电过程中行为

$\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 属于六方晶系,  $P\bar{3}m1$  (No. 164)空间群, 就是说它属于简单六方点阵, 在 $\langle 001 \rangle$ 方向有一个三次旋转倒反轴 $\bar{3}$ , 有垂直于 $\langle 100 \rangle$ 的对称面, 而在 $\langle 210 \rangle$ 方向为一次旋转轴. 纯的 $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>的点阵参数

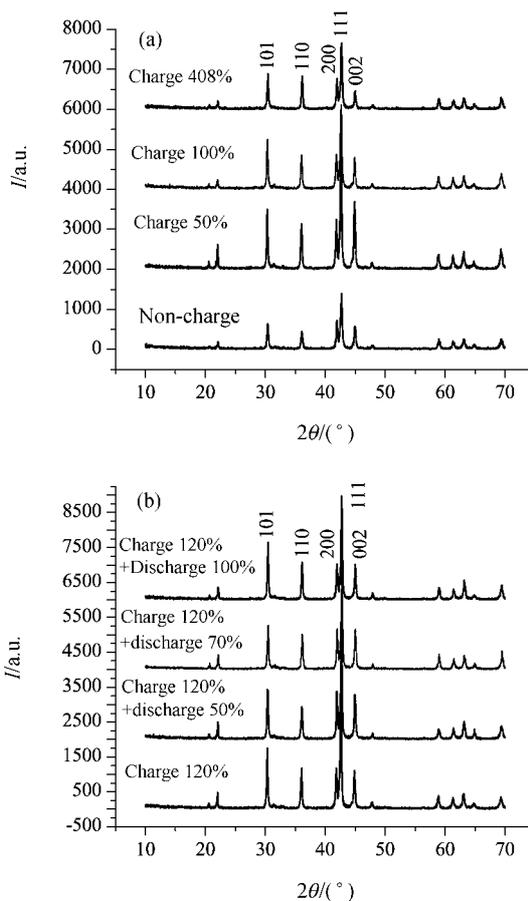


图7 充(a)放(b)电几个阶段的负极活性材料 AB<sub>5</sub> 合金的 XRD 图谱

Figure 7 The XRD patterns of negative active material, AB<sub>5</sub>, under several steps of charge (a) and discharge (b)

$a=0.3128$  nm,  $c=0.4605$  nm, 单胞中有一个分子, 5 个原子在晶胞中的位置为

原子	位置	x	y	z
Ni	1a	0	0	0
O	2d	1/3	2/3	0.222
		2/3	1/3	-0.222
H	2c	0	0	0.25
		0	0	-0.25

其晶体结构模型和原子间键合情况示于图 10. 由图可见, Ni 与 O 之间有强的键合, 而 H 与 O 及 Ni 之间的键合要弱得多. 因此在无堆垛无序的情况下, Ni—O 按 ABAB...顺序排列, H 原子分两层嵌在两 Ni—O 层之间.

从第 2.1 节的结果可知, 先后两次充电实验均未观测到  $\beta$ -NiOOH 的出现. 为了进一步证实是否在充电过程中  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 转变为  $\beta$ -NiOOH, 采用两种方法: (1)采用高分辨率的衍射实验条件, 即  $DS=RS=0.25^\circ$ ,  $RS=0.15$  mm,  $2^\circ/\text{min}$ , 收集各充电主要阶段正极活性物质的 XRD 数据; (2)利用泰州春兰研究院从日本 Rigaku 公

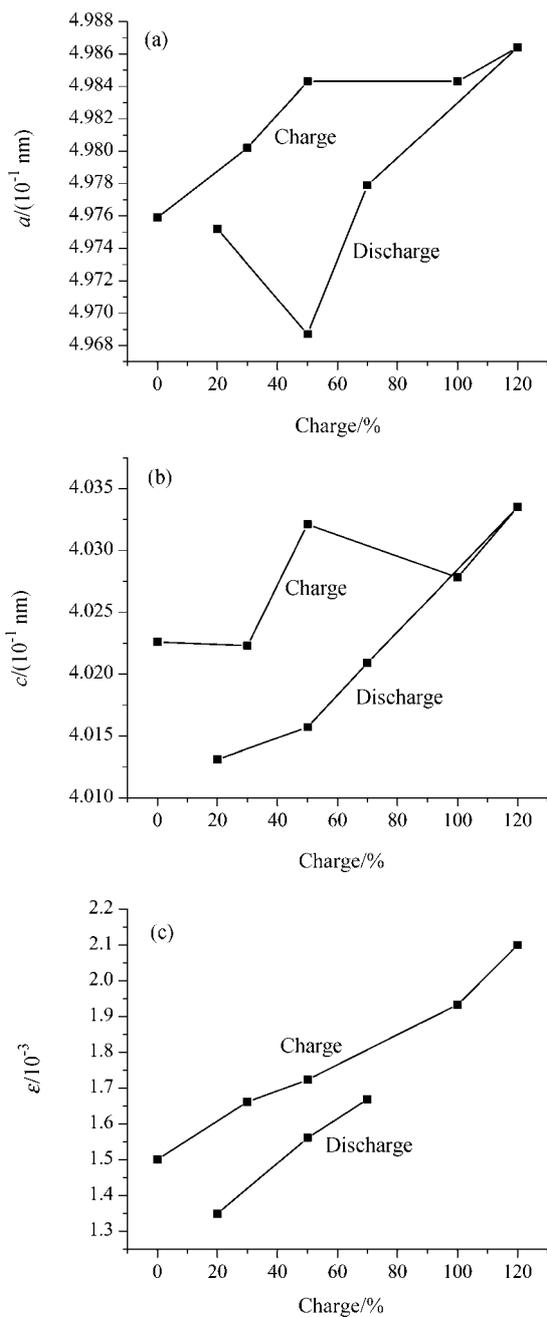


图8 负极活性材料 AB<sub>5</sub> 在充放电过程中结构参数的变化  
 Figure 8 The structural parameter changes of AB<sub>5</sub> during charge and discharge process  
 (a) Lattice parameter *a*, (b) lattice parameter *c*, (c) micro-strain  $\epsilon$

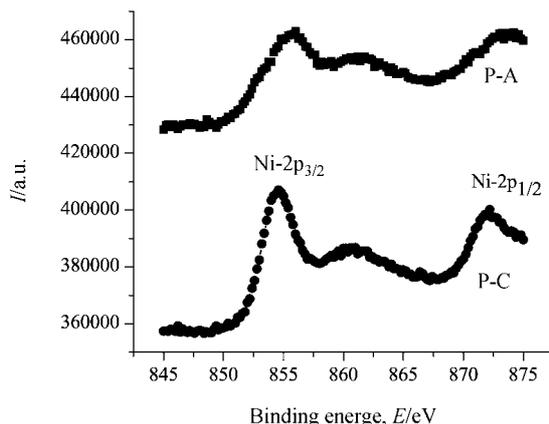


图9  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 未充态(P-A)和 0.2 充电 50% (P-C) 的 X 射线光电子能谱曲线  
 Figure 9 X-ray photoelectron energy spectroscopic curves of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>  
 a—Non-charge (P-A), b—0.2 charge 50% (P-C)

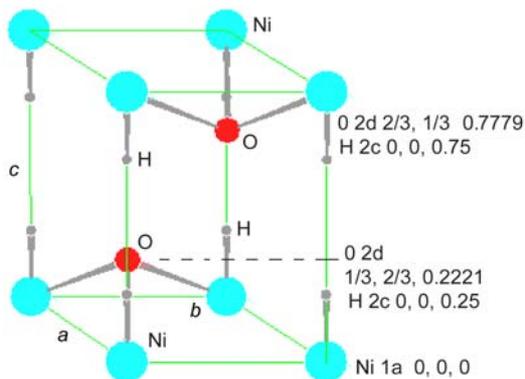


图10  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 的晶体结构模型  
 Figure 10 The crystal structure model of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>

司引进的电池原位附件进行充电的原位观测。

两种方法观测充电过程都是直至  $\gamma$ -NiOOH 相的出现, 也曾未观测到  $\beta$ -NiOOH 相的出现. 因为在高分辨率的条件下应该能观测到  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 的 001 衍射峰( $2\theta=19.26^\circ$ )的低角度一侧( $2\theta=18.35^\circ$ )出现卫星峰, 因两峰的角距离  $\Delta 2\theta=0.91^\circ > 0.52^\circ \sim 0.64^\circ$  ( $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>-001 的半高宽, FWHM); 在  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 的 101 衍射峰( $2\theta=38.58^\circ$ )的低角度一侧( $2\theta=37.28^\circ$ )出现卫星峰, 因两峰的角距

表4 典型样品的 X 射线光电子能谱的数据分析

Table 4 Analysis of X-ray photoelectron energy spectroscopic data for  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>

		C-1s/eV			Ni-2p <sub>3/2</sub> /eV		Standard data/eV			
		Standard	Exp.	Correct value	Exp.	After correct	Ni	Ni(OH) <sub>2</sub>	NiOOH	NiO
P-A	Non-charge		287.5	-2.7	858.7	856.0	852.7	856.2		
P-C	Charge 50%	284.6	285.9	-1.3	855.9	854.6	852	856.0	858.2	854

离 $\Delta 2\theta = 1.30^\circ > 1.01^\circ$  ( $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ -101 的半高宽). 如果真的在充电过程中析出  $\beta\text{-NiOOH}$ , 也应该像过充电过程  $\gamma\text{-NiOOH}$  析出那样有一个成核长大、数量由少到多、晶粒由小到大的两相共存的过程. 可见在以  $\text{AB}_5$  合金为负极, 以  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  为正极活性材料的 MH/Ni 电池的充电过程确实未发生  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$  的相变. 在充电 50% 的样品未观测到 +3 价的 Ni- $2p_{3/2}$  光电子能谱峰, 进一步证明了这点.

随着充电的进行,  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  的点阵参数  $a$  和  $c$  都减小(见图 5), 表明有 H 原子离开点阵位置, 留下空位, 并使点阵发生收缩和畸变, 堆垛无序(堆垛层错)也会增大, 图 6(b)和(6c)证明了这点. 只有当  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  点阵中脱离的 H 原子足够多, 使  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  中 Ni : O : H = 1 : 2 : 2 减少至 1 : 2 : 1 时, 才有可能析出 NiOOH. 致于是析出  $\beta\text{-NiOOH}$ , 还是  $\gamma\text{-NiOOH}$ , 那得看谁的形核能比较低, 形核能比较低的优先析出. 结果表明,  $\gamma\text{-NiOOH}$  的形核能较低.

当充电率达 100% 和继后的过充电,  $\gamma\text{-NiOOH}$  相从  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  相中析出,  $\gamma\text{-NiOOH}$  相的含量随过充电的百分数的增加而增多, 直至过充电百分数达 960% 时, 两相含量比近乎达 1 : 1, 并且一直是  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  和  $\gamma\text{-NiOOH}$  两相共存(见图 3).  $\gamma\text{-NiOOH}$  的晶粒大小也随过充电的百分数的增加而长大(见图 4).

在放电过程中上述变化基本是相反过程, 但并非按原路返回, 表现出一定的不可逆性.

现在有一种说法,  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$ , 体积收缩 15%; 而  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \gamma\text{-NiOOH}$ , 体积膨胀 18%, 该数据是错误的, 由表 5 数据得  $(0.141453 - 0.03897) / 0.03897 = 263\%$ , 即晶胞体积膨胀 263%. 更合理的应考虑每个分子所占体积的变化,  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$  收缩 15.1%,  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \gamma\text{-NiOOH}$  仅收缩 9.3%, 见表 5 最下边的数

据. 可见不发生  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$  的相变, 而发生  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \gamma\text{-NiOOH}$  的相变是可以理解的.

### 3.2 MH/Ni 电池负极活性材料 $\text{AB}_5$ 储氢合金在充放电过程中的行为

$\text{AB}_5$  储氢合金为六方结构, 空间群  $P6/mmm$  (No. 191), 单胞中有 1 个分子, 即一个 A 原子, 5 个 B 原子, 它们的占位是:

A(La)	1a	0	0	0					
B1(Ni1)	2c	1/3	2/3	0	2/3	1/3	0		
B2(Ni2)	3g	1/2	0	1/2	0	1/2	1/2	1/2	1/2

其晶体结构模型和原子间的键合情况示于图 11 中.

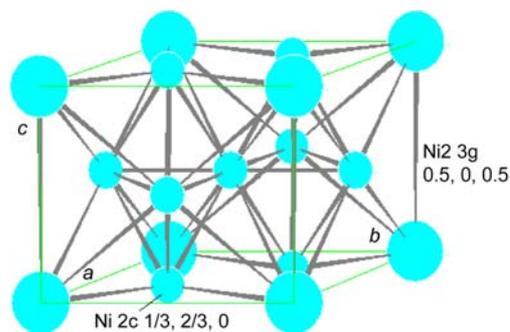


图 11  $\text{LaNi}_5$  储氢合金的晶体结构模型  
Figure 11 The crystal structure model of  $\text{LaNi}_5$

从图 7~8 的数据可知: (1) 充电和过充电未引起负极活性材料晶体结构的明显变化, 但点阵参数  $a, c$  都随充电过程的延长而增加, 这表明在充电过程一定阶段, 氢原子以固溶的形式处在间隙位置. 现把有关  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  文献资料中的点阵参数  $a, c$  和晶胞体积  $V$  随  $x$  的变化列入表 6 的左侧, 表的右侧给出本实验研究的结果. 从表 6 的左侧看到, 当  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  中的  $x = 0.40$  时, 体积变化仍

表 5 MH/Ni 电池正极活性材料( $\beta\text{-Ni(OH)}_2, \beta\text{-NiOOH}$  和  $\gamma\text{-NiOOH}$ )的有关数据  
Table 5 The relative data of positive active material,  $\beta\text{-Ni(OH)}_2, \beta\text{-NiOOH}$  and  $\gamma\text{-NiOOH}$

	$\beta\text{-Ni(OH)}_2$	$\beta\text{-NiOOH}$	$\gamma\text{-NiOOH}$
	Hexagonal $P-3m1$	Hexagonal	Hexagonal
PDF card No.	03-0177	06-0141	06-0075
Value state of Ni	$\text{Ni}^{+2}$	$\text{Ni}^{+3}$	$\text{Ni}^{+3}$
$a/\text{nm}$	0.3126	0.281	0.2818
$c/\text{nm}$	0.4605	0.484	2.0569
$V/\text{nm}^3$	0.03897	0.033096	0.141453
Change ratio of cell volume/%	0.0	-15.07	+262.98
Density $\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	3.948	4.62	3.890
Molecule number/cell	1	1	4
$V(\text{nm}^3)/\text{molecule}$	0.03897	0.0331	0.03536
Change ratio of volume/molecule	0.0%	-15.1%	-9.3%

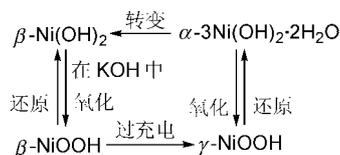
表6 LaNi<sub>5</sub>H<sub>x</sub>的点阵参数与 *a*, *c* 和晶胞体积 *V* 随 *x* 的变化  
 Tabel 6 The changes of parameters *a*, *c* and cell volume *V* for LaNi<sub>5</sub>H<sub>x</sub> and MmB<sub>5</sub>H<sub>x</sub> with *x*

<i>x</i> value in LaNi <sub>5</sub> H <sub>x</sub>	PDF card No.	Space group	Data of LaNi <sub>5</sub> H <sub>x</sub> data in Reference				MmB <sub>5</sub> H <sub>x</sub> (this experimental)			
			<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>V</i> /nm <sup>3</sup>	( <i>V</i> - <i>V</i> <sub>0</sub> )/ <i>V</i> <sub>0</sub> (%)	Charge/%	<i>V</i> /nm <sup>3</sup>	( <i>V</i> - <i>V</i> <sub>0</sub> )/ <i>V</i> <sub>0</sub> (%)	
0.00	42-1191	<i>P6/mmm</i>	0.5013	0.3984	0.08668	0.0		0.088148	0.00	
0.15	33-0518	<i>P6/mmm</i>	0.5025	0.3988	0.08721	0.6	0.2C 50	0.088183	0.04	
0.26	83-2139	<i>P6/mmm</i>	0.5025	0.3988	0.08721	0.6	0.2C 100	0.088289	0.16	
0.40	84-1312	<i>P6/mmm</i>	0.5025	0.3991	0.08727	0.68	0.2C 140	0.088390	0.27	
3.00	80-307	<i>P6/mmm</i>	0.5302	0.4066	0.09898	14.19	0.1C 480	0.088614	0.53	
3.12	79-2070	<i>P6/mmm</i>	0.5302	0.4066	0.09898	14.19				

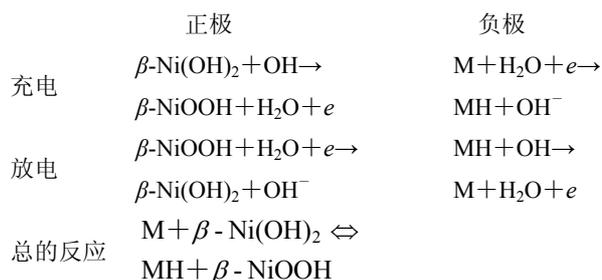
小于 1.0%, 表明 *x*=0.40 的氢仍处在间隙位置. 由此看来, 即使过充电达 140%, 氢原子还是处在间隙位置, 尚未形成氢化物. (2) 充电和过充电过程使负极发生微应变  $\epsilon$ , 同时也改变了负极的微应力状态; (3) 放电过程一般与充电过程相反, 但并非原路返回, 表明存在某些不可逆性.

### 3.3 MH/Ni 电池充放电过程导电的物理机制

在 Ni/MH 电池研究的早期, 1966 年 Bode 等<sup>[10]</sup>认为充放电过程中正极活性材料发生下列反应:



其中  $\alpha\text{-3Ni(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是稳定的化合物, 六方结构, *P* $\bar{3}m$  空间群, 点阵参数 *a*=5.34 Å, *c*=8.09 Å, PDF 号为 22-0444. 当前最流行的充放电的化学反应是<sup>[11]</sup>:



从这种导电的化学反应可知: (1) 在充电过程中发生  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$  相变,  $\text{H}^+$  离子由这种相变来提供; (2) 在充电过程中发生  $\text{AB}_5 \rightarrow \text{AB}_5\text{H}_x$  (氢化物) 的转变; (3) 上述两种相变是完全可逆的. 这三条显然与本研究的结果相矛盾. 本实验研究确实没有观测到在充电过程存在  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$  相变, 那么  $\text{H}^+$  不是由相变来提供; 本实验研究也没有观测到氢化物 ( $\text{AB}_5\text{H}_x$ ) 的形成, 至少在充电相当大的百分数之前是这样. 下面让我们依据本研究的实验结果和正负极活性材料在电池充放电过程

的行为来讨论 MH/Ni 电池导电的物理过程和机理.

MH/Ni 电池的充电过程是从负极-电解液界面开始的, 在电场的作用下, 电解液中的 KOH 和/或 NaOH 离解出  $\text{H}^+$  离子通过负极-电解液界面, 进入  $\text{AB}_5$  合金六方的间隙位置, 继而氢离子就像接力赛那样从正极向负极迁移, 其结果就在正极-电解液界面  $\text{H}^+$  离子浓度降低, 那么正极活性物质  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  中处在 2c 晶体学位置的 H 原子离开  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  点阵, 通过正极-电解液界面进入电解液, 这样形成正极一边 H 原子离开点阵, 负极一边 H 原子嵌入  $\text{AB}_5$  合金间隙位置的  $\text{H}^+$  离子从正极定向地流向负极的充电导电过程. 只有当 Ni : O : H 从 1 : 2 : 2 减到 1 : 2 : 1 区域才会发生  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  到  $\gamma\text{-NiOOH}$  的相变,  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  和  $\gamma\text{-NiOOH}$  两相共存, 使得 MH/Ni 电池有极大的过充量. 当过充电较(或很)大时, 才会在负极活性物质中析出  $\text{AB}_5\text{H}_x$ .

放电过程从正极-电解液界面开始的, 界面的电解液 (KOH + NaOH) 一侧的氢离子在反向电场的作用下回嵌到  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  的 2c 位置, 造成界面的电解液一侧氢离子浓度降低, 于是发生氢离子从负极向正极的定向迁移, 这时负极-电解液界面  $\text{H}^+$  离子浓度降低,  $\text{AB}_5$  合金中处在间隙位置的氢原子优先离开, 这样形成放电时氢离子从负极定向向正的流动. 当这种离子迁移达到动态平衡时, 就对应于电池的充放电平台. 当过放电到一定程度, 才发生  $\text{AB}_5\text{H}_x$  的分解析出氢原子.

上述的氢离子在正极活性材料  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  中的脱嵌和回嵌均会对正负极活性材料造成重要影响. 氢原子离开  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  点阵, 使其点阵参数 *a* 和 *c*、微应变和堆垛无序(堆垛层错)发生显著变化. 同样氢原子在负极活性材料  $\text{AB}_5$  合金中的嵌入和脱嵌也会使  $\text{AB}_5$  合金的点阵参数 *a*, *c* 和微应变  $\epsilon$  发生明显的变化.

## 4 结论

(1) MH/Ni 电池在充放电过程中没有发生  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-NiOOH}$  的相变, 只有过充电时才发生部

分  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \gamma\text{-NiOOH}$  的相变, 并一直  $\gamma\text{-NiOOH}$  和  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  两相共存.

(2) MH/Ni 电池在充放电过程中, 一般还不会形成氢化物  $\text{AB}_5\text{H}_x$ , 从开始直至相当的阶段氢原子以间隙方式固溶在  $\text{AB}_5$  的点阵中.

(3) 在充电过程不是在正极活性物质中发生  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \gamma\text{-NiOOH}$  的相变来提供氢离子, 而是由  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  中氢原子脱离点阵位置, 换言之, 充放电过程是氢原子在  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  上的脱嵌和回嵌过程; 在负极, 氢原子多以间隙固溶的形式嵌入  $\text{AB}_5$  合金, 只有当  $\text{AB}_5$  因氢原子嵌入使其体积增加超过一定量才会形成氢化物.

(4) MH/Ni 电池的物理导电机制是在正负极活性材料中嵌入和脱嵌的氢离子在电极间的定向迁移运动.

## References

- 1 Qin, P.; Lou, Y. W.; Yang, C. Z.; Xia, B. J. *Acta Phys. Sinica* **2006**, *55*, 1325 (in Chinese).  
(钦佩, 娄豫皖, 杨传铮, 夏保佳, 物理学报, **2006**, *55*, 1325.)
- 2 Yang, C. Z.; Zhang, J. *Prog. Phys.* **2008**, *28*, 280 (in Chinese).  
(杨传铮, 张建, 物理学进展, **2008**, *28*, 280.)
- 3 Lou, Y. W.; Yang, C. Z.; Zhang, X. G.; Ma, L. P.; Xia, B. J. *Sci. China, Ser. E, Technol. Sci.* **2006**, *36*, 467 (in Chinese).  
(娄豫皖, 杨传铮, 张熙贵, 马丽萍, 夏保佳, 中国科学 E 辑, 技术科学, **2006**, *36*, 467.)
- 4 Lou, Y. W.; Yang, C. Z.; Xia, B. J. *Chin. J. Power Source* **2008**, *32*, 392 (in Chinese).  
(娄豫皖, 杨传铮, 夏保佳, 电源技术, **2008**, *32*, 392.)
- 5 Lou, Y. W.; Ma, L. P.; Li, X. F.; Xia, B. J.; Yang, C. Z. *Rare Met. Mat. Eng.* **2006**, *35*, 412 (in Chinese).  
(娄豫皖, 马丽萍, 李晓峰, 夏保佳, 杨传铮, 稀有金属材料工程, **2006**, *35*, 412.)
- 6 Lou, Y. W.; Yang, C. Z.; He, D. N.; Xia, B. J. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*(10), 1173 (in Chinese).  
(娄豫皖, 杨传铮, 何丹农, 夏保佳, 化学学报, **2008**, *66*, 1173.)
- 7 Lou, Y. W.; Yang, C. Z.; Xia, B. J. *Chin. J. Power Source* **2008**, *32*, 392 (in Chinese).  
(娄豫皖, 杨传铮, 夏保佳, 电源技术, **2008**, *32*, 392.)
- 8 Yang, C. Z.; Xie, D. C.; Chen, G. Z.; Zhong, F. M. *Diffraction Analysis of the Phase*, Press of Metallurgy Industry, Beijing, **1989** (in Chinese).  
(杨传铮, 谢达材, 陈葵尊, 钟福民, 物相衍射分析, 冶金工业出版社, 北京, **1989**.)
- 9 Xing, Z. L.; Li, G. X.; Wang, C. Q.; Xiao, L. S. *Chin. J. Power Sources* **1999**, *23*, 140 (in Chinese).  
(邢政良, 李国勋, 王超群, 箫今声, 电源技术, **1999**, *23*, 140.)
- 10 Bode, H.; Dehmelt, M.; Witte, J. *Electrochim. Acta* **1966**, *11*, 1079.
- 11 Li, G. X. *The Technology Conspectus of New-type Chemical Power Source*, Shanghai Press of Science and Technology, Shanghai, **2007**, p. 172 (in Chinese).  
(李国欣, 新型化学电源技术概论, 上海科学技术出版社, 上海, **2007**, p. 172.)

(A0806277 Zhao, X.; Dong, H.)