

Zn-PANi 二次电池循环寿命影响因素

韩家军¹, 程瑾宁², 耿林¹

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 150001 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学(威海) 海洋学院, 264209 山东 威海)

摘要: 为研究 Zn-聚苯胺二次电池的循环寿命影响因素, 通过电化学方法, 研究正极材料过充降解、负极钝化、枝晶形成、集流体腐蚀和电解液干涸 5 个因素对 Zn-PANi 电池循环寿命的影响. 测试结果表明: 负极形成枝晶引起电池短路是主要影响因素, 使电池只有 70 个循环的寿命. 其次, 电池过充、正极材料降解导致电池的自放电, 直接降低电池的循环寿命. 此外, 电解液干涸、负极钝化和集流体的选择均对电池的循环寿命产生不同程度的影响.

关键词: Zn-PANi 电池; 枝晶; 降解; 钝化

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)06-0105-05

Studies on the influence factors of the cyclic life for Zn-PANi secondary batteries

HAN Jia-jun¹, CHENG Jin-ning², GENG Lin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China;

2. School of the Ocean, Harbin Institute of Technology at Weihai, 264209 Weihai, Shandong, China)

Abstract: In order to research the Zn-polyaniline secondary battery life cycle impact factors, the five factors of influence on the cyclic life for Zn-PANi secondary batteries have been investigated electrochemically, which include materials degradation of the positive electrode due to overcharge, passivation of the negative electrode, dendrite formation, corrosion of the current collector and drying up of the electrolyte. The test results indicate that the main influence factor is the short-circuit aroused by the dendrite formation on the negative electrode, which enable the battery to have the life of only 70 cycles. Secondly, the degradation of positive electrode by over charge causes the self-discharge of battery, which reduces the battery cycle life significantly. In addition, the drying up of electrolyte, the passivation of the negative electrode and the choice of the current collector, all these bring about influences to the cycle life of battery to a certain extent.

Key words: Zn-PANi battery; dendrite; degradation; passivation

随着能源危机的出现, 新能源和新的储能方式的研发得到了普遍重视, 传统的铅酸蓄电池和镍镉蓄电池污染严重, 锂离子电池价格过于昂贵. 导电聚合物聚苯胺(PANi)制备简单且无毒, 因此, Zn-PANi 二次电池的研究受到广泛关注^[1-3]. 对于电池而言, 循环寿命是一个重要的指标. PANi 在充放电过程中, 阴离子的掺杂与脱掺杂不影

响 PANi 的分子结构, 其理论循环次数高达数千次, 而锌则具有很好的可逆电沉积特性. 所以, 理论上 Zn-PANi 电池应该具有很长的循环寿命. 但对 Zn-PANi 电池的深入研究表明, Zn-PANi 电池的循环寿命往往只有 300~400 次^[4-5], 远远达不到理论寿命.

目前, Zn-PANi 电池在经过一定循环之后, 比容量都有不同程度的下降, 而且比容量越高, 下降幅度越大. S. Neves 等^[6]采用硅溶胶作为模板制备了 PANi 电极, 其比容量高达 335 mAh·g⁻¹, 然而循环 20 次之后, 比容量下降至 223 mAh·g⁻¹,

收稿日期: 2011-07-08.

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(20100471049).

作者简介: 韩家军(1964—), 男, 副教授;

耿林(1964—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 韩家军, hanjj20032000@yahoo.com.cn.

下降幅度超过 30%。目前,国内外关于 Zn-PANi 电池循环寿命的研究非常少^[7-8]。电池的循环寿命取决于如下因素^[9]:正极材料过充降解、负极钝化、枝晶、集流体腐蚀和电解液干涸等。本文主要通过电化学方法对上述影响因素进行研究,加速了 Zn-PANi 电池的工业化进程。

1 实验

1.1 主要试剂和原料

苯胺,分析纯,经减压蒸馏后使用;其余均为分析纯试剂,锌片质量分数为 99.9%。

1.2 聚苯胺的制备

A 液:取 700 mL 浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸,在搅拌情况下加入 0.62 mol 苯胺,转入冰水浴中至温度降至 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。B 液:取 300 mL 浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸,加入过硫酸铵 0.62 mol,搅拌至过硫酸铵全部溶解。在搅拌情况下,将 B 液滴入 A 液中,滴加时间控制在 1 h 内。滴加结束后,继续搅拌,反应 15 h,整个反应过程温度控制在 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。反应结束后,用去离子水反复冲洗产物直至滤液 $\text{pH}=6\sim 7$,于 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 24 h 后备用。

1.3 电池的组装

电池外壳为一端封闭绝缘硬质塑料管。阳极为高纯锌片(负极过量),用 300 目砂纸打磨光洁。隔膜为双层的玻璃纤维隔膜,厚度 0.8 mm。电池装备工艺如下:双层隔膜与锌片平行叠在一起,将其卷绕成中空的圆柱形并刚好可以装入绝缘塑料外壳中。将 1.0 g PANi 粉末和 0.2 g 石墨(325 目)在玻璃研钵中仔细研磨,然后将混合粉末填充到锌片与隔膜围成的圆柱形中空处并压实。在粉末中心处压入直径为 3 mm 的圆柱形集流体,滴加电解液至隔膜被完全浸润,密封处理。电解液为: $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 + 15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$,用氨水调节 pH 值为 3.4~3.6。

1.4 研究方法

1) 正极过充降解:锌片作为负极,确保负极和电解液远远过量。充电过程中,初始上限电压为 1.68 V,在第 4 和第 10 周期电池的充电上限电压分别调为 1.70 和 1.72 V,加速阴极分解。根据文献^[10-11]所述,聚苯胺的主要分解产物是对苯二酚,分别在两个电池的电解液中加入 4 和 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对苯二酚,观察其充放电比容量的变化(为了减小过充分解问题,充电上限电压设定为 1.65 V)。

2) 负极钝化:将打磨后锌片 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h,表面形成钝化膜,然后用于组装电池,充电上限 1.68 V。

3) 锌板枝晶:Zn-PANi 电池进行一定的循环次数后(上限电压和下限电压分别为 1.65 和 0.7 V),拆开电池,更换锌片和隔膜,继续测量电池比容量。

4) 集流体腐蚀:采用失重法研究集流体循环过程中的腐蚀情况。分别采用石墨、316 不锈钢和纯镍作为集流体。实验前集流体先称重,实验后将电池拆开,集流体洗净、烘干后进行称重。

5) 电解液干涸:将新装配的电池称重后,用移液管加入一定量电解液(电解液过量 30%),充电后测量电池内阻,放完电后置于硅胶干燥箱中干燥一定时间,记录电池减少的质量(即损失电解液量),然后再将电池进行充电,如此重复 4 次。

1.5 电化学测试

充放电曲线:将新装配好的电池静置 2 h,以约为 0.2C 进行放电,首先放电至 0.7 V;放电结束静置 1 h 后转充电,充电电流为 0.2C,充电电压达到设定值后转恒压充电,直至电流小于 0.1C;静置 1 h 后转放电,0.2C 恒流放电直至电压低于 0.7 V。电池充放电测量使用电池充放电测试仪(兰电公司);电池内阻测试采用蓄电池内阻测试仪 BT-6100(台湾群菱公司)。

2 结果与讨论

2.1 正极过充降解

图 1(a)为不同充电电压下电池的充放电曲线。图 1(b)是由图 1(a)获得的放电比容量和库伦效率曲线。当电压上限为 1.68 V 时,电池比容量为 $93.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率为 98.2%;电压上限提高至 1.70 V,电池比容量为 $97.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但库伦效率下降为 95.1%;电压上限提高到 1.72 V 时,电池比容量为 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,此时库伦效率已降至 86.3%。当电压上限再次恢复到 1.68 V,电池比容量为 $90.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,低于初始比容量,库伦效率为 99.1%。这说明过高的充电电压上限有利于提高电池比容量,而过高充电电压又导致正极材料分解,使库伦效率下降。一般维持电池的库伦效率为 95%~100%,因此,电池充电电压上限不应超过 1.70 V。

图 2(a)是在电解液中加入不同质量浓度的对苯二酚,电池的充放电曲线。图 2(b)是加入不同量对苯二酚,电池经 50 个循环的比容量和库伦效率。由图 2 可知,充放电初期,空白电池比容量为 $96.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率为 97.4%;电解液中含 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 对苯二酚的电池比容量为 $92.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率为 92.7%;而 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时电池的比容量为 $90.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率为 85.4%。即随着对苯二酚质量浓度的增大,电池比容量和库

仑效率不断降低. 已经证明过高充电电压导致聚苯胺分解为对苯二酚, 该产物能够在电池正极被氧化成对苯二醌, 而对苯二醌在负极被还原成对苯二酚. 在浓差作用下, 它们在正负极的反复扩散会导致电池的自放电, 使电池比容量和库仑效

率降低. 综上所述, 正极材料的分解会导致电池比容量下降, 而其分解产物使得电池产生自放电, 库仑效率降低, 这是导致 Zn - PANi 电池循环寿命短的重要原因. 因此, 必需严格控制电池充电电压的上限, 不应超过 1.65 V.

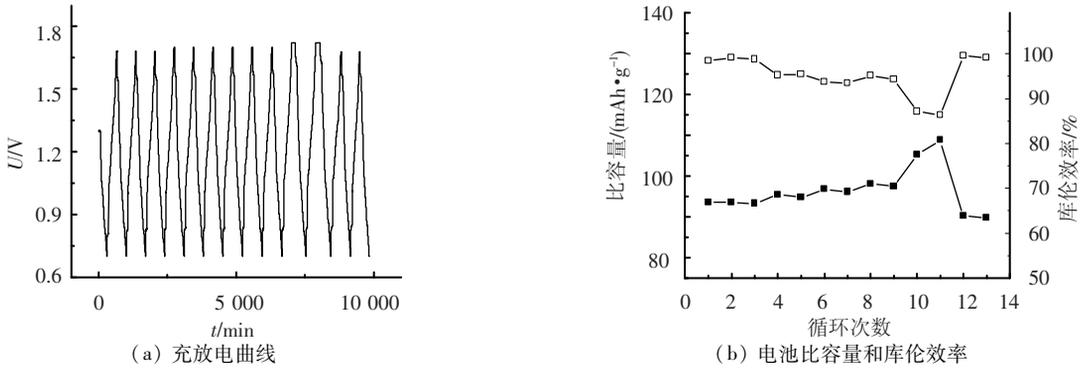


图1 充电电压上限对电池比容量和库仑效率的影响

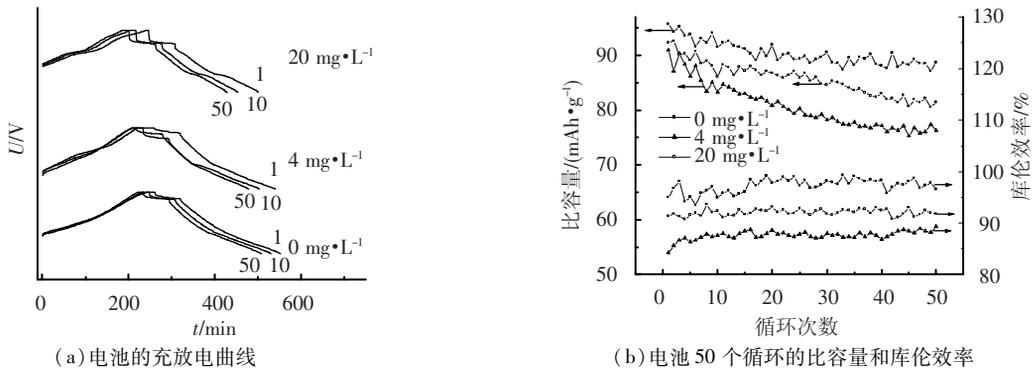


图2 对苯二醌对电池比容量和库仑效率的影响

2.2 负极钝化

图3(a)是未钝化和钝化后锌负极的充放电曲线. 图3(b)是由两种锌板 10 个周期充放电循环的电池比容量和库仑效率. 由图3可知, 钝化后的负极初次放电比容量仅为 $78.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 大幅度小于正常负极的初次放电比容量 $100.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 但第 2 个循环, 钝化负极的电池比容量增至 $86 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 3 个循环已达 $94.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与正常负极的电池比容量 $97.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 基本一致; 第 4 个循环后, 钝化和未钝化负极比容量基本相同. 从库仑效率来看, 钝化负极初期库仑效率高

达 99.1%, 4 个循环后, 两种电池的库仑效率也基本一致. 这是因为负极的表面存在钝化膜(主要是氧化锌), 导致电池内阻增大, 同样的充放电制度下, 钝化的电池不能充分放电, 所以比容量低. 由于负极钝化导致正极不能充分放电, 余留的正极比容量在下一个周期释放, 所以库仑效率很高. 随着充放电循环, 钝化膜被破坏并还原成金属锌, 电池比容量逐渐恢复. 综上所述, 由于氧化或者大电流放电导致负极钝化, 从而引起电池比容量大幅度下降. 但这是一个可逆或者是一个可自我修复的过程, 电池经过 5 个正常充放电循环后, 比容量可以得到恢复.

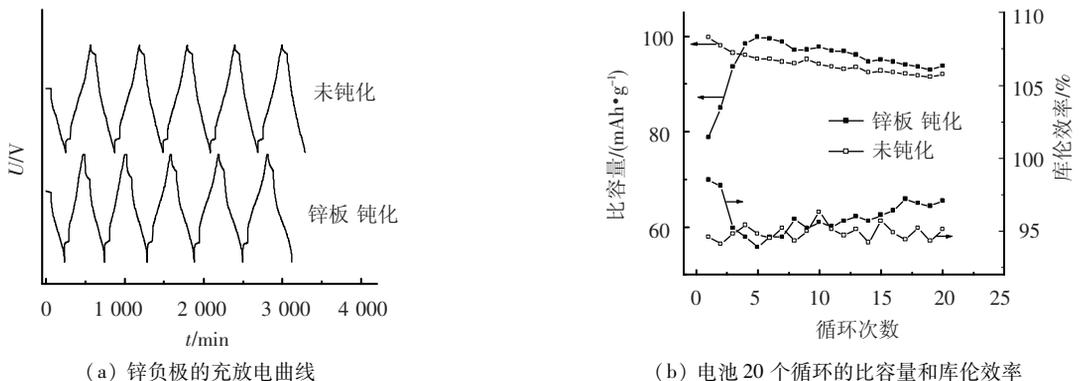
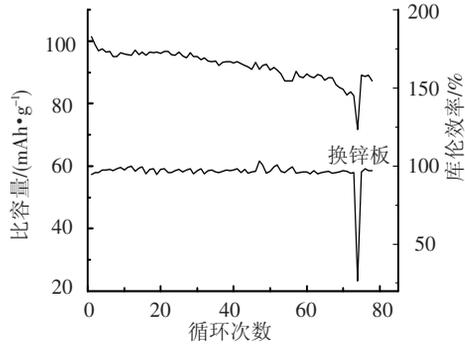


图3 钝化对电池比容量和库仑效率的影响

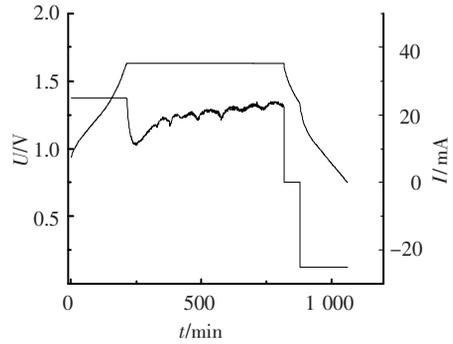
2.3 枝晶

从图4(a)可以看出,随着循环的进行,Zn-PANi电池的比容量在缓慢下降,但是到第71个循环时,电池比容量下降比较快;而在第74个循环,电池比容量急剧下降至 $71.54 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,同时,库伦效率也降至26.3%.结合图4(b),电池恒压段充电时间很长,而且充电电流反而越充越大,这是枝晶穿透隔膜导致电池短路的缘故;电池



(a) 电池78个周期的比容量和库伦效率

静止1 h后,开路电压降至1.33 V,远远低于正常电池的1.56 V.在第75个循环更换负极和隔膜后,电池比容量恢复至 $88.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,还略高于第71个周期,说明正极并未出现太大问题.综上所述,在第70个循环后,负极枝晶穿透隔膜形成电池内部短路,这是导致Zn-PANi电池寿命终止的主要因素.



(b) 电池第74个循环的充放电曲线

图4 枝晶对电池循环寿命的影响

2.4 集流体腐蚀

由表1可知,石墨和316不锈钢集流体,20个循环,集流体几乎没有失重,50个循环,石墨和不锈钢失重低于3%,电池的比容量和库伦效率都很正常.但是,对于镍集流体,5个循环失重高达13.1%.而14个循环就出现集流体断裂,使电池比容量下降,此时集流体失重达23.1%.而

且,每次循环电池的比容量和库伦效率都低于采用石墨和316不锈钢,这是因为镍基集流体在充放电过程中发生电化学腐蚀,同时形成的 Ni^{2+} 扩散至负极被还原成镍锌合金,导致电池比容量和库伦效率降低.由此可见,正极集流体腐蚀会导致电池比容量和库伦效率大幅度下降,但是通过选择合适的集流体腐蚀问题可以避免.

表1 集流体的腐蚀对电池比容量和库伦效率的影响

集流体	循环次数	循环前质量/g	循环后质量/g	电池比容量/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	电池库伦效率/%
石墨	5	0.734 5	0.751 7	96.3	96.1
	20	0.779 1	0.752 1	91.5	97.8
	50	0.816 7	0.806 4	87.4	97.9
316 不锈钢	5	1.615 0	1.60 3	94.3	96.2
	20	1.773 0	1.773 1	90.6	96.8
	50	1.580 4	1.541 9	86.0	95.7
镍	5	1.397 4	1.213 7	86.0	87.2
	20	1.482 1	1.140 3*	63.7	85.1
	50	1.463 3			

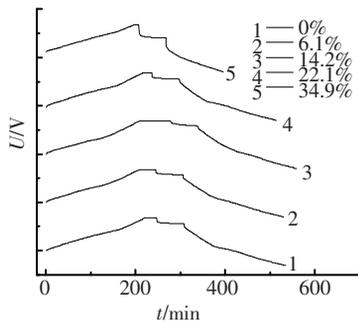
注:第14个循环,发现电池比容量急剧下降,提前取出称量.

2.5 电解液干涸

理论上而言,1Ah的Zn-PANi电池需要硫酸根和锌离子约为18.7 mmol,根据电解液中离子浓度可知,理论上需要约9.33 mL电解液.然而为了保证电解液的电导率,减少内阻,一般电解液是过量的.图5(a)是电解液失重不同时,电池的充放电曲线,图5(b)是对应的电池比容量和内阻.由图5可知,电解液失重6.1%时,电池的充放电曲线基本不变,电池比容量差别不大,内阻反而有所降低,这是因为失去少量电解液,不影响电极和

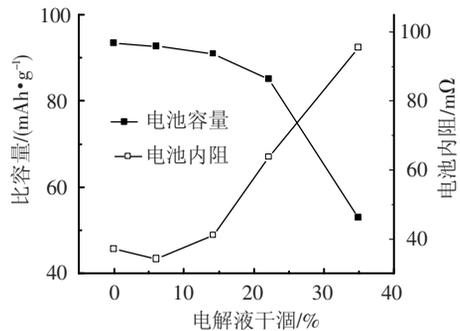
电解液的接触面积,反而使电解液浓度增大,电池内阻下降.当电解液失重14.2%时,电池比容量轻微下降,但是电池内阻明显上升;当电解液失重22.1%时,电池比容量明显下降,电池内阻也大幅度增加;当电解液失重34.9%时,电池充足电后开路电压仅为1.41 V,同时比容量急剧下降,内阻急剧增加.这是因为当电解液失重较多时,隔膜电解液少,与电极接触面积小,内阻大,进而导致比容量下降.对于Zn-PANi电池,只有当电解液失重较多时才会发生比容量的大幅度下降,这与

传统的铅酸和镍镉电池存在明确区别. 理论计算, 假设 Zn-PANi 加入电解液过量 30%, 电池充放电库伦效率为 95%, 不考虑正极分解, 由于充放



(a) 电解液失重的充放电曲线

电导致电解液失重至 22% 需要超过 800 个循环, 而枝晶问题仅仅在 70 个循环后就出现了. 综上所述, 电解液干涸不是影响电池寿命的重要因素.



(b) 电解液失重对电池比容量和内阻的影响

图5 电解液干涸对电池的影响

3 结 论

1) 电池寿命最主要影响因素是负极枝晶的形成, 进而形成电池内部短路而寿命终止, 此问题必须通过更换电池隔膜和加入添加剂加以解决.

2) 电池过充导致正极材料分解, 造成电池的自放电, 这对电池寿命影响较大, 可通过适当降低电池充电电压上限 (不超过 1.65 V) 来解决该问题, 但同时会导致电池比容量下降.

3) 电解液干涸也会导致电池的寿命减小, 但不是主要因素, 可通过电解液过量 (多加 30%) 的方法大幅度延长电池循环寿命.

4) 负极钝化对电池寿命影响不大, 一旦出现, 电池比容量将大幅度下降, 但是经过 5 个循环后, 比容量可以得到恢复.

5) 正极集流体腐蚀对电池寿命影响不大, 通过正极集流体选择合适的材料 (如石墨、碳等), 腐蚀问题是可以解决的.

参考文献:

- [1] LI Shengqi, ZHANG Guolin, JING Guolin, *et al.* Aqueous zinc-polyaniline secondary battery [J]. *Synthetic Metals*, 2008, 158: 242 - 245.
- [2] JUGOVICA B Z, TRIŠOVICA T L, STEVANOVIC J, *et al.* Novel electrolyte for zinc-polyaniline batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160: 1447 - 1450.
- [3] 苏光耀, 高德淑, 林成章, 等. 聚苯胺-锌二次电池的充放电特性[J]. *电池*, 1996, 26(6): 268 - 270.

- [4] RAHMANIFAR M S, MOUSAVI M F, SHAMSIPUR M, *et al.* What is the limiting factor of the cycle-life of Zn-polyaniline rechargeable batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132: 296 - 301.
- [5] KAN Jinqing, XUE Huaiguo, MU Shaolin. Effect of inhibitors on Zn-dendrite formation for zinc-polyaniline secondary battery [J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 74: 113 - 116.
- [6] NEVES S, FONSECA C P. Influence of template synthesis on the performance of polyaniline cathodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2002 (107): 13 - 17.
- [7] 陈永红, 魏亦军, 徐俊. Zn-纳米 TiO₂-聚苯胺二次电池的充放电性能[J]. *应用化学*, 2004, 2(12): 1285 - 1289.
- [8] GHANBARI K, MOUSAVI M F, SHAMSIPUR M, *et al.* Synthesis of polyaniline/graphite composite as a cathode of Zn-polyaniline rechargeable battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2007 (170): 513 - 519.
- [9] 郭炳焜, 李新海, 杨松青. 化学电源 - 电池原理及制造技术[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000: 31 - 38.
- [10] DINH H N, DING J, XIA S J, *et al.* Multi-technique study of the anodic degradation of polyaniline films [J]. *J Electroanal Chem*, 1998, 459: 45 - 46.
- [11] YANG Xiaohui, XIE Qingji, YAO Shouzhao. A comparative study on polyaniline degradation by an electrochemical quartz crystal impedance system: electrode and solution effects [J]. *Synthetic Metals*, 2004, 143: 119 - 128.

(编辑 刘 彤)