

PE 隔板的热氧化失效形貌特征研究

陈小川

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

摘要: 根据 PE 隔板粉化样品的光学显微镜分析, 发现隔板的粉化特征有两种。一种为有孔洞产生的穿透粉化; 一种是出现裂纹的龟裂粉化。经过场发射扫描电镜能谱的微区元素分布的测试, 发现 PE 隔板的白色粉化区域中, 主要元素是作为隔板填料的 Si 和 O, 而其中碳含量显著降低, 甚至测试不到。认为 PE 隔板在正极板附近强氧化性环境中, 发生了热氧化降解反应。而且这个机制是引起粉化失效的主要原因。

关键词: PE 隔板; 铅酸蓄电池; 粉化形貌; 氧化机理

中图分类号: 912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-0847(2005)03-0125-04

Investigation on morphology characterization of deteriorated PE separators due to thermo-chemical oxidation

CHEN Xiao-chuan

(Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract: The characterization of deteriorated PE separators introducing the short-circuits of lead-acid batteries is analyzed. In the deteriorated region of PE separators there are two types of deteriorated morphology. One is the cracks and another is formation of hole-opening. It is concluded that the deterioration of PE separators is due to thermo-chemical oxidation of PE polymer by the active oxygen atoms and oxygen molecule that are produced in charging process of lead-acid batteries.

Key words: PE separator; deteriorated morphology; lead-acid battery

1 前言

由于超高分子量聚乙烯隔板 (PE 隔板) 具有低电阻、高孔率、孔径小、可包封的优点, 首先在欧美发达国家的汽车用起动用铅酸蓄电池的生产中得到广泛的应用。中国自从 90 年代开始通过技术引进和消化, 开展了 PE 隔板的应用研究和批量生产这方面的工作。随着国内 PE 隔板的生产和应用技术水平的不断提高, 大大降低了 PE 隔板的使用成本。在蓄电池行业的国际化进程中, 汽车用起动用铅酸蓄电池逐步用 PE 隔板替代其他种类的隔板将成为发展的主流。随着 PE 隔板在起动用铅

酸蓄电池中的普及, 人们对 PE 隔板使用性能的认识也在不断地深入和提高。特别是在使用 PE 隔板的条件下, 可能对蓄电池的充电性能和整体循环寿命产生的影响, 正在引起研究者的重视。根据近十年的使用实践, 人们发现: PE 隔板在使用过程中有时会产生粉化现象。而这种粉化将会引起电池短路, 造成蓄电池使用寿命早期结束。进一步的研究发现, PE 隔板的粉化现象是由于 PE 隔板中的聚乙烯高分子聚合物的氧化降解造成^[1~3]。

本文通过在使用袋式 PE 隔板的起动用铅酸蓄电池中, 一些早期短路失效样品上所做的解剖工作, 将 PE 隔板样品的粉化区域形貌进行了分类。并结合对粉化区域的能谱微区元素分析的结果和铅酸蓄电池在充电过程中的特殊环境, 论述了 PE 隔

收稿日期: 2005-06-07

板粉化行为的发展过程。

2 试验条件与测试方法

2.1 PE 隔板为包封电池正极板的带式隔板。以松装配的方式，装配在 60 Ah 起动用密封免维护铅酸蓄电池上。

2.2 PE 隔板装入蓄电池后，以干荷电的方式投入正常使用。在使用 6~8 个月，将出现批量短路故障的铅酸蓄电池收回，进行解剖，先用光学体视显微镜观察 PE 隔板上失效粉化区域的形貌。对粉化区域的特征进行分类。判定区域中的各种物相组成。

2.3 然后用场发射扫描电镜结合能谱仪，分析各类粉化区域中的微区化学元素分布。

3 结果与讨论

3.1 PE 隔板的基本性质

表 1 给出了本次研究中使用的 PE 袋式隔板的基本参数。新 PE 隔板的颜色为深灰色。经过 6 个月的使用以后，发现在 PE 隔板正常的区域，面对负极板的一面颜色基本保持原来的灰色。而在面对正极板的一面，PE 隔板的颜色开始褪色，变成灰白色，见图 1、图 3。

表 1 PE 隔板基本性能测试结果

序号	项目	测量结果
1	基厚, mm	0.225 ~ 0.234
2	油含量, %	4.56 ~ 13.83
3	横向伸长率, %	260 ~ 460
4	氯含量, %	0.07*
5	SiO ₂ 含量, %	58 ~ 63

* 按行业标准为 ≤0.030。

3.2 PE 隔板粉化区域的形貌特征

光学显微镜放大后发现，出现粉化的 PE 隔板中，存在两种不同类型的粉化区域。一种是穿透粉化区域。在该区域，PE 隔板上已经生成穿孔，在孔洞的边缘，出现白色区域，见图 1。这个区域面对正极板的一面，白色区域扩展较大，并且表现出填料 SiO₂ 的形貌特征，见图 1 (a)。该区域面对负极板的一面，除了孔洞边缘出现少量的白色区域外，其余仍然保持 PE 隔板原有的深灰色，见图 1 (b)。场发射扫描电镜的能谱测试结果显示，在白色粉化区域内，碳元素的含量明显下降，有些测试点甚至测不到碳的信号，见表 2 和图 2。但是测得

的 Si 和氧的含量高达 67.5 %。这个结果证明白色粉化区域仍然是 PE 隔板原来的基片区域，只是在这个点上，作为聚合物的主要成分碳元素已经降解完毕。其中少量的硫和铅成分可以认为是短路放电时，沉积在 PE 基片上的硫酸铅。

表 2 PE 隔板穿透粉化区
场发射扫描电镜能谱微区元素分析结果

元素	硅	硫	铅	氧
质量分数, %	50.56	7.52	24.98	余量

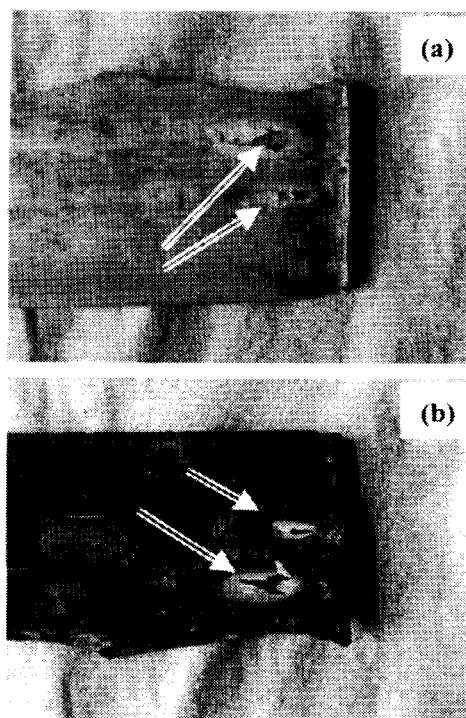


图 1 PE 隔板穿透粉化区照片
箭头所指为穿孔处
(a) 面向正极板；(b) 面向负极板

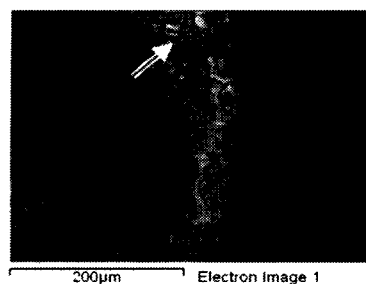


图 2 场发射扫描电镜形貌及元素分析选区图
箭头指向：为在 PE 隔板穿透粉化区白色边缘的元素分析选点，结果见表 2。

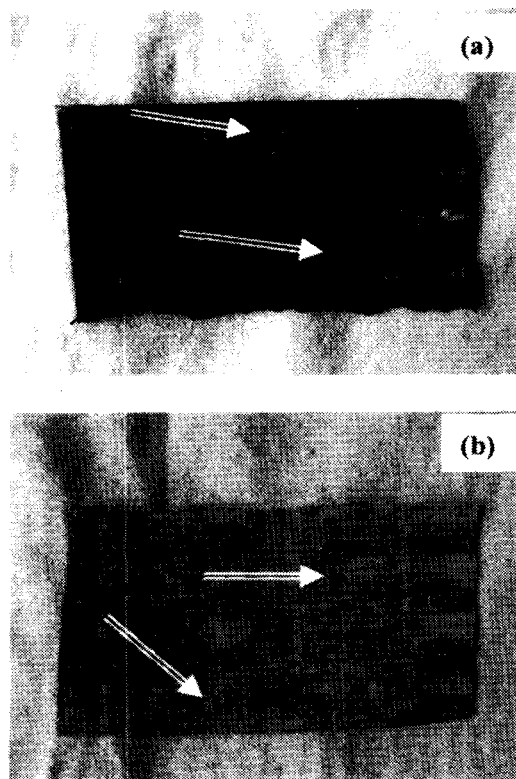


图3 PE隔板龟裂粉化区照片 箭头所指为裂纹处(a)面向负极板;(b)面向正极板

第二种粉化特征为:有裂纹的龟裂粉化区域。在该区域的裂纹附近,PE隔板面向正极板的一面,原始的灰色已经褪色成白色,见图3(b)。而在面向负极板的一面仍然保持PE隔板原有的灰色,见图3(a)。能谱微区元素分析结果显示,在面向正极板一面,PE隔板上裂纹边缘的白色区域中,碳含量大幅度下降,见表3和图4。其中Si和氧的含量上升到83.07%。隔板表面颜色的变化结合其中Si和氧含量的增加证明了,在面向正极板的一面,PE隔板表面有机聚合物发生了降解。

表3 PE隔板裂纹粉化区场发射扫描电镜微区元素分析

元素	硅	碳	硫	氧
质量分数, %	46.8	13.64	3.92	余量

通过对PE隔板两种典型的粉化形貌的讨论,我们发现如下特征:面对正极板的PE隔板表面上,作为粘接剂的聚乙烯和成孔剂的矿物油含量已经大幅度降低,因此暴露出作为填料加入的氧化硅颗粒,导致PE隔板表面发生褪色,呈现白色的氧化硅颜色。作为对比,面对负极板的PE隔板表

面,基本上保持了PE隔板原来的灰色特征,说明其中有机聚合物的含量变化不大。

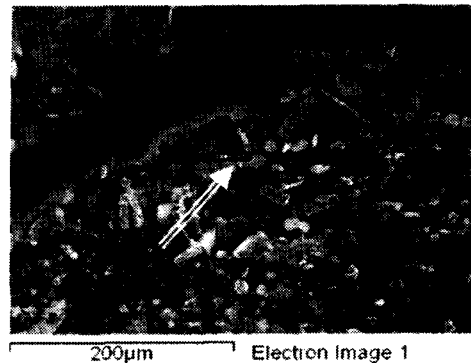


图4 场发射扫描电镜形貌及元素分析选区图 箭头所指:为在PE隔板裂纹粉化白色区域的元素分析选点,结果见表3

3.3 铅酸蓄电池充电时正极和负极上电化学反应

在充电时,当正极的充电率达到70%时^[4],正极上有两种主要的反应:(1) $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$; (2) $4\text{OH}^- - 4\text{e} \rightarrow 2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。在蓄电池的强酸性电解液中, OH^- 的浓度虽然极低,但是在充电过程中,正电极仍然可以将 OH^- 氧化,使反应(2)能够进行,同时有强氧化性的原子氧生成。这说明正极表面附近存在着一个强氧化性环境。

充电时负极反应:(1) $\text{PbSO}_4 + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$,这个反应由负极提供电子,将铅离子还原为金属铅,这表明负极附近至少氧化性环境特征不明显。

下面我们从正负极板附近的氧化性环境差异,论述PE隔板的粉化发展过程。在铅酸蓄电池的内部,PE隔板的粉化主要由有机聚合物的热氧化降解机制产生。由于在蓄电池充电时,除了内部温度可能升至60℃以上,正极板附近还存在着强氧化性环境,导致热氧化反应首先从面对正极的PE隔板表面开始,正极表现充电时生成的原子氧或分子氧与PE隔板中的超高分子量聚乙烯及矿物油分子反应,产生自由基,进一步导致聚合物分子链断裂,最后促使有机分子降解。随着有机聚合物分子的降解和消失,面对正极板的PE隔板表面首先暴露出白色的氧化硅填料。这时作为粘接剂的超高分子量聚乙烯断链和降解,PE隔板的强度急剧下降,造成隔板在该区域出现龟裂粉化的特征。

随着充电时间的延长和循环 (下转第129页)

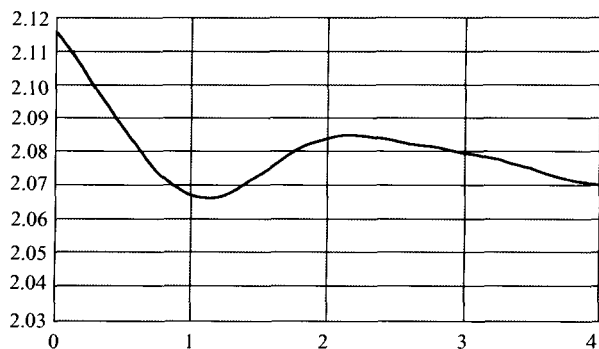


图2 图1中电压出现变化的一段曲线放大图

仍会在进行,在此我们不做考虑。放电后,靠近溶液的正极活性物质表面部分,由于与硫酸接触的充分而先被利用,因此,此处的硫酸最先被反应掉,于是,电池电压开始迅速下降。根据浓度从高向低流动的原理,此时,附近的硫酸开始缓慢向此处流动,但是流动的速度赶不上反应掉的速度,使得硫酸继续减少,电压继续下降。当附近的硫酸流动速度与反应速度相当,也就是说附近流动过来的硫酸足以补充因反应消耗掉的硫酸的时候,此时,电池的电压由于 H^+ 浓度变高而回升。最终,随着反应

的进行,硫酸还是被消耗, H^+ 浓度越来越低,因此,电压的短暂回升后还是缓慢继续下降。在蓄电池放电瞬间会出现以上所述现象,如图1。把图1中电压出现变化的一段放大,就呈现图2所示形状。

因此,“电压陡降”只是描述了前一段,没有把紧接着的后一段的电压变化描述出来,在此,我称之为“电压陡降复升”似乎更完整一些。

电池放电时出现电压陡降复升,不光是充足电的蓄电池,即使有剩余荷电的蓄电池在放电瞬间仍然会出现这种现象,蓄电池出现这种现象,不是取决于蓄电池的容量多少,当然荷电量高的电池出现电压瞬时下降的底线就稍高一点,反之,就稍低一点。

既然都会出现这种现象,那么我们应该知道的是,电池出现这种现象是应该值得注意的。当蓄电池出现电压陡降复升的时候,尤其在陡降的底线,若是越低,就越有危险。当此底线值低于设备的保护电压的时候,就会给设备带来危险。因此,电压陡降复升的现象值得我们进一步研究。

(上接第127页)

充电次数的增加,在面对正极板的PE隔板表面发生的热氧化降解反应,开始从PE隔板表面向内部扩展,不断地降解隔板内部的超高分子量聚乙烯分子,最终,氧化降解反应的区域穿透整个隔板基片,到达面对负极板的一面,造成隔板出现穿透性粉化的孔洞。白色的氧化硅填料在面对负极的一面也开始出现,见图1(b)。一般情况下,充电过程中,正极外加电压要大于发生电极可逆反应的平衡电动势,来克服各种极化和气体的析出超电势,维持一定的充电电流。实际的正极电极电位和平衡电动势的偏差,将会影响反应(2)的反应动力学,改变原子氧和分子氧在电极表面的析出速度。所以蓄电池的充电方式不同,也会造成在正极表面附近氧化性环境发生变化,影响PE隔板的氧化速度及其使用寿命。

4 结论

(1) PE隔板在铅酸蓄电池使用中,发生的热

氧化降解反应是引起粉化失效的主要机制之一。

(2) 铅酸蓄电池正极在充电条件下,出现的强氧化性环境和强氧化剂,是导致热氧化反应的关键条件。

(3) 蓄电池的充电方式,影响氧分子在正极表面的析出速度,改变氧化环境,对PE隔板的使用寿命有一定的影响。建议对汽车充电器的充电方式,进行优化研究,减少每个充电周期过程中氧气的析出速度和析出量。

参考文献:

- [1] T. Wada, T. Hirashima. Progress in polyethylene separators for lead-acid batteries [J]. Journal of Power Sources, 107 (2002): 201 ~ 210.
- [2] H. Winkler. Microstructure of PE-separators [J]. Journal of Power Sources, 113 (2003): 396 ~ 399.
- [3] 杨德山,高俊刚. PE隔板的抗热氧化性能及其机理研究 [J]. 蓄电池, 2004 (1): 35 ~ 38.
- [4] 桂长清. 胶体密封铅蓄电池特性分析 [J]. 蓄电池, 2002 (3): 103 ~ 106.