

2004-11-28

## Improvement and Its Mechanism of Storage Performance of Ni-MH Battery

Xiao-feng LI

---

### Recommended Citation

Xiao-feng LI. Improvement and Its Mechanism of Storage Performance of Ni-MH Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(4): 425-429.

DOI: 10.61558/2993-074X.1596

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss4/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2004)04-0425-05

# MH/Ni 电池储存性能的改善及其机理研究

李晓峰\*, 马丽萍, 姜豫皖, 李 峰, 夏保佳

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所能源室, 上海 200050)

**摘要:** 应用恒电流充放电法和循环伏安法研究了 MH/Ni 电池的储存性能. 结果表明, 储存期间当电池开路电压下降至 1.0 V 以下后, 组成正极导电网络的  $\text{CoOOH}$  将被还原并在随后的充电过程中不能完全复原, 导致电池储存性能下降. 如于正极中加入镍粉作导电剂, 便能在一定程度上减缓这种影响, 改善电池的储存性能.

**关键词:** 金属氢化物-镍电池; 储存性能; 导电网络; 镍粉

**中图分类号:** TM912.2

**文献标识码:** A

$\text{CoO}$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  和金属  $\text{Co}$  粉作为外加的正极添加剂广泛使用于金属氢化物-镍 (MH/Ni) 电池. 其于电池初充电过程被氧化后以  $-\text{CoOOH}$  的形式包覆在  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  颗粒周围, 形成一个良好的正极导电网络, 从而提高了  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的利用率<sup>[1]</sup>.

在正常放电至终止电压为 1.0 V 之前,  $-\text{CoOOH}$  是十分稳定的. 但如 MH/Ni 电池经过长期储存, 则其开路电压将会下降到 1.0 V 以下. 因为  $-\text{CoOOH}$  可能被储氢合金中的氢还原, 从而削弱了由其形成的正极导电网络, 造成 MH/Ni 电池实际容量的不可逆衰减<sup>[2~4]</sup>.

MH/Ni 电池经过一段时间储存后再次充电时, 恢复到储存前容量的能力称之为储存性能. 它有别于电池的自放电性能, 因为后者造成的电池容量下降在随后的充电过程中是可以完全恢复的.

烧结式正极由于导电网络烧结镍基体在低电位下的稳定性而具有良好储存性能<sup>[5]</sup>, 但偏低的活性物质填充密度限制了它在 MH/Ni 电池中更广泛的应用. 受其启发, 本文试图在涂膏式正极中加入镍粉作为导电剂以提高 MH/Ni 电池的储存性能.

## 1 试 验

### 1.1 电池制备

采用涂膏法制作 AAA 型 MH/Ni 电池, 其正负极均使用泡沫镍基体. 正极填充物质的组成为: 1.7% (by mass) PTFE 粘接剂, 8% (by mass)  $\text{CoO}$ , 镍粉的添加量分别为 0, 5%, 10%

收稿日期: 2003-12-10, 修订日期: 2004-01-06

\*通讯联系人, Tel: (86-21) 62511070-8807, Fax: (86-21) 32200534, E-mail: lixiaofeng@mail.sim.ac.cn

国家“863”计划(2001AA501532)资助

和 20% (by mass) (依次标记为 0 Ni、5 Ni、10 Ni 和 20 Ni), 其余为  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . 负极合金为  $\text{Mm-Ni}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}$  ( $\text{Mm} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}$  和  $\text{Pr}$ ). 电池组装后 0.2 C 充放电循环至容量稳定并记录其充放电曲线, 充放电循环制度是: 以 0.2C 电流充电 6.5 h, 静置 30 min, 以 0.2 C 电流放电至终止电压 1.0 V.

## 1.2 电池储存

为缩短试验时间, 将化成后的电池再以 0.1 C 电流放电至终止电压 1.0 V, 然后开路搁置于 60 °C 环境中储存 20 d. 储存期结束后再次进行 0.2 C 充放电循环, 检测电池容量. 储存前后均用 ZEEMOO 内阻仪检测电池的放电态内阻.

## 1.3 循环伏安试验

以涂膏式氢氧化镍正极为研究电极 (面积 1 cm × 1 cm, 镍粉含量分别为 0 和 20% (by mass)), 对电极是容量约为研究电极 5 倍的储氢合金负极, 将正负极置于大量 6 mol/L KOH 溶液中组成模拟电池. 0.1C 电流充电 15h 后, 0.1C 电流放电至终止电压 1.0 V, 静置 30 min 后, 开始循环伏安测试. 用 Hg/HgO 电极作参比电极, 负向扫描电位范围 -0.75 V ~ 0.35 V, 扫速 0.5 mV/s.

# 2 试验结果和讨论

## 2.1 MH/Ni 电池储存前后性能对比

将上述 4 种不同镍粉添加量的 MH/Ni 电池 0.1C 放电至 1.0 V 后, 于 60 °C 环境中开路搁置储存 10 d, 由于储存前电池放电较彻底且高温下自放电速率较大, 各电池的开路电压均下降到 1.0 V 以下; 随着储存时间的延长, 电池的开路电压会在 0.6 ~ 0.8 V 之间维持一段时间, 这可能对应着  $-\text{CoOOH}$  的还原反应, 其后各电池开路电压迅速下降.

再将以上电池以 0.2C 充放电. 此时的电池容量均发生了不同程度的不可逆衰减 (表 1), 且首次充放电的放电容量均下降较大, 第 2 次循环时容量各有不同程度的增加, 第 3 次循环时容量趋于稳定, 但都不能恢复到储存前的水平.

表 1 MH/Ni 电池储存前后的容量变化

Tab. 1 Change of capacity of Ni-MH battery before and after storage

Battery code	Capacity before storage / mAh	Capacity after storage / mAh				Fading rate / %
		Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	
0 Ni	658	495	548	555	556	15.2
5 Ni	650	493	545	550	552	15.0
10 Ni	636	496	560	562	564	11.3
20 Ni	584	494	531	533	534	8.6

储存后 MH/Ni 电池性能最重要的变化之一是电池内阻增大, 同时充放电平台均有所上升 (表 2). 其次是放电后期 (1.2 V 以下) 电压急剧下降, 伴随电池容量下降 (见图 1 所示).

表 2 列出镍粉含量对 MH/Ni 电池储存性能的影响. 显然, MH/Ni 电池容量的衰减率随

随着镍粉含量的增加而逐渐降低,在正极活性物质中加入 10 % (by mass) 以上的镍粉即能明显改善电池的储存性能. 但镍粉并不参加电化学反应,提高其添加量既加大成本也降低了电池的容量,故对重量和体积比容量要求高的电池不宜采取此法. 但如对比容量的要求并不太高而是着眼于高功率输出的电池,则可以增加正极中镍粉的含量以提高电池的储存性能.

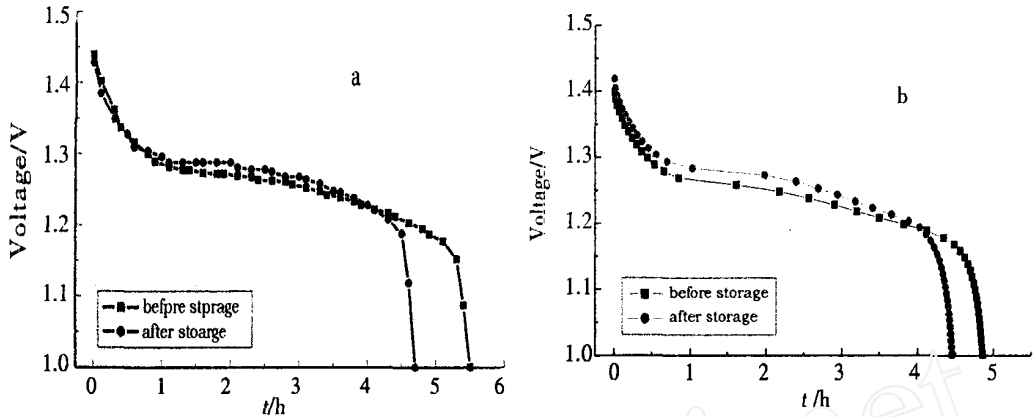


图 1 MH/Ni 电池储存前后 0.2C 放电曲线

Fig. 1 Discharge curves of Ni-MH battery at 0.2C before and after storage

a) battery of code 0 Ni, b) battery of code 20 Ni

表 2 镍粉含量对 MH/Ni 电池储存性能的影响

Tab. 2 Effects of nickel powder amount on storage properties of Ni-MH battery

Battery code	Internal resistance / m		Charge voltage at 50 % capacity / V		Discharge voltage at 50 % capacity / V	
	Before storage	After storage	Before storage	After storage	Before storage	After storage
	0 Ni	23.1	26.7	1.40	1.41	1.25
5 Ni	22.9	26.5	1.39	1.41	1.25	1.27
10 Ni	23.0	26.3	1.39	1.41	1.25	1.27
20 Ni	22.8	26.4	1.39	1.41	1.25	1.27

## 2.2 镍粉改善 MH/Ni 电池储存性能的可能机理

图 2 示出化成后未经储存的空白氢氧化镍电极和加入 20 % (by mass) 镍粉电极的循环伏安测试结果. 如图所见,两种电极的循环伏安曲线形状甚为相似.

图 2 中最先出现的还原电流可认为是对应于残余 NiOOH 的还原,然后才是 CoOOH 的还原 (CoOOH 还原为 Co(OH)<sub>2</sub> 的标准电极电位为 0.118 V). 第一次负向扫描时,在 0.15 V ~ -0.15 V 电位范围内,CoOOH 的还原峰非常明显,可见此还原反应进行得很彻底,又从储存期间该电池负极电位能在一段时间内维持 -0.90 V 左右看<sup>[6]</sup>,上述还原峰无疑关联着储存期间开路电压处于 0.6 V ~ 0.8 V 时 CoOOH 的充分还原. 由于在随后 0.05 V ~ 0.25 V 的正向

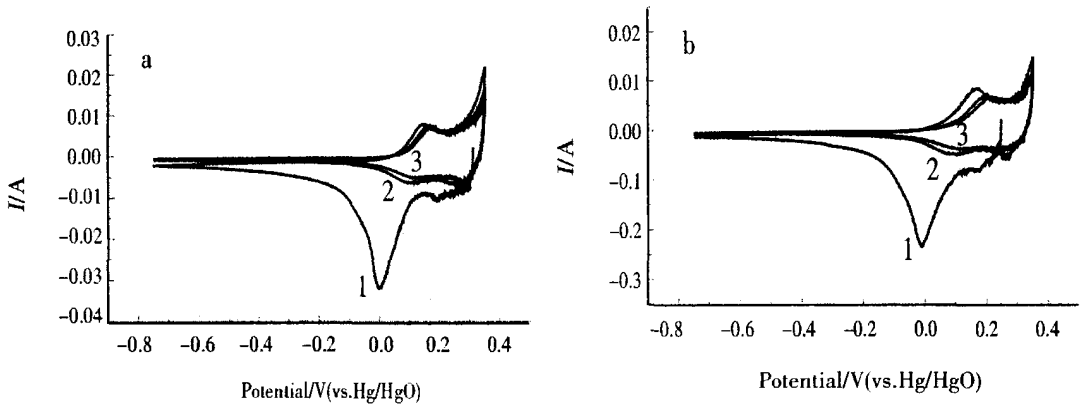


图 2 涂膏式氢氧化镍正极循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of pasted  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  electrode

a) blank electrode, b) electrode with 20 % (by mass) nickel powder cycle numbers are denoted near the curve

扫描过程中,只有极少量  $\text{CoOOH}$  的还原产物再被氧化,所以表征  $\text{CoOOH}$  还原的还原峰在紧接其后的负向扫描过程变得很弱. 又因  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  氧化为  $\text{NiOOH}$  的标准电极电位是 0.44 V, 而实验中正向扫描时电位控制在 0.35 V 以下, 这样,  $\text{NiOOH}$  可能氧化的量很少, 导致相应的还原电流越来越不明显.

以上实验表明,  $\text{CoOOH}$  于低电位下被充分还原后, 并不能在其后的充电过程中完全复原. 据此, 就能够比较清楚地解释 MH/Ni 电池经储存后性能的变化(见 2.1), 而这一现象产生的后果是: 1) 可能有非活性的钴化合物生成, 引起活性物质的化学计量或化学态发生变化, 从而导致电池内阻增大, 放电平台电压上升; 2)  $\text{CoOOH}$  在正极活性物质中的分布可能变得远不及储存前那么均匀, 正极导电网络遭到削弱, 活性物质利用率降低, 电池容量因而下降.

总而言之, 将镍粉加入到 MH/Ni 电池正极中, 并不能提高  $\text{CoOOH}$  在低电位下被充分还原后的可恢复性, 而是通过以镍粉作导电剂, 部分弥补了导电网络因钴化合物还原受到的损伤, 从而可在一定程度上改善了 MH/Ni 电池的储存性能. 但由镍粉组成的导电网络性能不如钴化合物优异(这也是 MH/Ni 电池中普遍使用比 Ni 粉价格更高的钴化合物的原因所在), 况且还要达到一定程度的加入量才能起到明显效果, 储存后 MH/Ni 电池容量仍会发生不可逆衰减, 只不过衰减的程度随镍粉加入量的增加逐渐降低而已.

### 3 结 论

MH/Ni 电池于 60 °C 环境中在放电态开路搁置储存 20 d, 其放电容量会发生不可逆衰减, 同时电池性能出现了两个重要的变化, 在电池内阻增大的同时, 充放电平台电压均有所上升, 另外, 放电后期(1.2 V 以下) 电压急剧下降.

正极循环伏安测试表明, 低电位下  $\text{CoOOH}$  被充分还原并在随后的充电过程中不能完全复原, 这可能与正极导电网络的受损有关, 从而导致电池储存性能下降. 若于正极中加入 10 % (by mass) 以上的镍粉作为导电剂, 便能在一定程度上减缓这种影响, 改善电池的储存性能.

## Improvement and Its Mechanism of Storage Performance of Ni-MH Battery

LI Xiao-feng<sup>\*</sup>, MA Li-ping, LOU Yu-wan, LI Feng, XIA Bao-jia

(Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, CAS, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The storage performance of nickel-metal-hydride (Ni-MH) battery was studied by using galvanostatic charge-discharge and cyclic voltammetry. The experimental results indicated that CoOOH could not be completely restored after its being thoroughly reduced at lower potential, which might weaken electric conduction network in the positive electrode and result in fading of electrochemical properties of Ni-MH battery. Addition of nickel powder as a conductive agent into the positive electrode was beneficial to the capacity recovery after storage.

**Key words:** Nickel-metal-hydride battery, Storage performance, Electric conduction network, Nickel powder

### References:

- [1] Oshitani M, Yufu H, Takashima K, et al. Development of a pasted nickel electrode with high active material utilization [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136: 1 590~1 593.
- [2] Vaidyanathan H. Long-term storage of nickel-hydrogen cells [J]. *J. Power Sources*, 1988, 22:221~228.
- [3] Aravamuthan S, Annamma C V, Pillai N R, et al. Studies on the storage of electrochemically impregnated nickel/cadmium cells [J]. *J. Power Sources*, 1994, 50: 81~87.
- [4] Jim H S, Stadnick S J. Effect of precharge on nickel-hydrogen battery storage capacity [J]. *J. Power Sources*, 1989, 27:69~79.
- [5] Berndt D. Maintenance-free Battery, A Handbook of Battery Technology [M]. Taunton, Somerset, U K: Research Studies Press: 1993. 207, 212~213.
- [6] JI Jin. A study on the storage performance of MH/Ni cells [J]. *Battery Bimonthly*, 2000, 30: 219~220.