

添加 Al 对稀土系贮氢电极合金高温性能的影响

李志尊¹ 雷永泉² 韩凤起¹

(1. 军械工程学院 2. 浙江大学)

摘 要 系统研究了添加 Al 的贮氢电极合金在高温下的电化学性能. 结果表明: 以 Al 部分替代稀土系贮氢合金中的 Ni, 使氢化物电极的平衡分解压降低, 使高温下的放电容量升高、自放电降低、改善高倍率放电性能和循环稳定性.

关键词 贮氢合金 电化学性能 金属氢化物电极

分类号 TB34

文章编号 1005-3093(2002)01-0105-04

EFFECTS OF Al-SUBSTITUTION ON THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF RARE EARTH BASED HYDROGEN STORAGE ALLOY AT HIGH TEMPERATURE

LI Zhizun^{1*} LEI Yongquan² HAN Fengqi¹
(1. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003
2. Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Manuscript received Nov 6, 2000; in revised form Apr 16, 2001.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0311)7994544

ABSTRACT In order to improve performance of hydrogen storage alloy at high temperature, Al was used to partly substitute Ni in $MINi_{3.8}(CoMn)_{1.2}$ alloy and the electrode performance of the newly designed alloys were examined systematically. With part replacement of Ni by Al in $MINi_{3.8}(MnCo)_{1.2}$, the plateau pressure of the metal hydride decreased. The discharge capacity at high temperature increased, the self discharge reduced, the high rate dischargeability and the cycling durability were improved considerably. $MINi_{3.5}(MnCo)_{1.2}Al_{0.3}$ and $MINi_{3.4}(MnCo)_{1.2}Al_{0.4}$, whose discharge capacities were larger than that at room temperature, showed good comprehensive performance at high temperature.

KEY WORDS hydrogen storage alloy, electrochemical property, metal hydride electrode

目前的 Ni/MH 电池, 大都是用于便携式无线通讯设备及家用电器等方面的小型电池. 将用于小型电池的贮氢电极材料用到大型电池将导致电池的性能下降, 因为大型电池的充放电电流大, 产生的热量不能及时散出, 引起电池内部温度升高, 使电极材料的电化学性能恶化. 本文研究 Al 对贮氢电极合金高温性能的影响.

1 实验方法

实验用的富镧混合稀土成分 (质量分数, %) 为: La 63.0, Ce 7.4, Pr 10.68, Nd 2.24, Mn 0.10, Si 0.02, Fe 0.36, Si 0.02, Mg 0.10, Ca 0.01, P 0.003; 金属原料的纯度为: Ni 99.95%, Co 99.5%, Mn 99.7%, Al 99.9%. 在真空电弧炉中 (氩气保护, 水冷铜模) 熔炼成分为 $\text{MnNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, 原子分数, Ml 为混合稀土) 的合金. 将 $\text{MnNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ 贮氢电极材料机械研磨粉碎后, 筛取 300 目的粉末 100 mg, 按 1:3 的重量比与电解铜粉 (200 目) 混合均匀后压制成直径 10 mm, 厚 1 mm 的圆片, 作为测试电极.

在 H 型开口玻璃三电极系统中进行电化学性能的测试. 辅助电极为 Ni/MH 电池中的正极为高容量的氢氧化镍 ($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$) 电极. 参比电极为氧化汞 (Hg/HgO , 6 molKOH) 电极. 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液. 系统置于恒温水域中. 放电容量的测试: 充电电流为 60 mA/g, 充电时间为 7.5 h, 放电电流为 60 mA/g. 高倍率放电性能的测试: 充电电流为 60 mA/g, 充电时间为 7.5 h, 放电电流为 450 mA/g. 自放电特性的测试: 充电电流为 60 mA/g, 充电时间为 7.5 h, 静置 24 h 后测试剩余容量. 循环稳定性的测试: 充电电流为 $300 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 充电时间为 1.5 h, 放电电流为 $300 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 每隔 10 次测试一次放电容量. 放电截止电位为 -0.6 V (vs Hg/HgO , 6 molKOH). 试验温度分别为 20 °C、40 °C 和 60 °C.

2 结果与讨论

表 1 表明, 在 20 °C, Al 部分替代 Ni 导致 $\text{MnNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ 合金的放电容量降低, 替代量越大, 容量降低越多. 但是, 这种替代对容量随温度升高而降低的趋势有明显的抑制作用, 部分合金在高温下的容量甚至显著高于其在常温下的容量. 例如, $x=0.3$ 的合金在 20 °C 的容量仅为

表 1 $\text{MnNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ 合金在不同温度下的放电容量 ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 1 Discharge capacities ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) of alloys $\text{MnNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ at different temperatures

x	20 °C	40 °C	60 °C
0.1	296.96	273.25	226.96
0.2	276.90	263.61	228.42
0.3	254.12	294.65	281.41
0.4	231.48	280.91	264.31

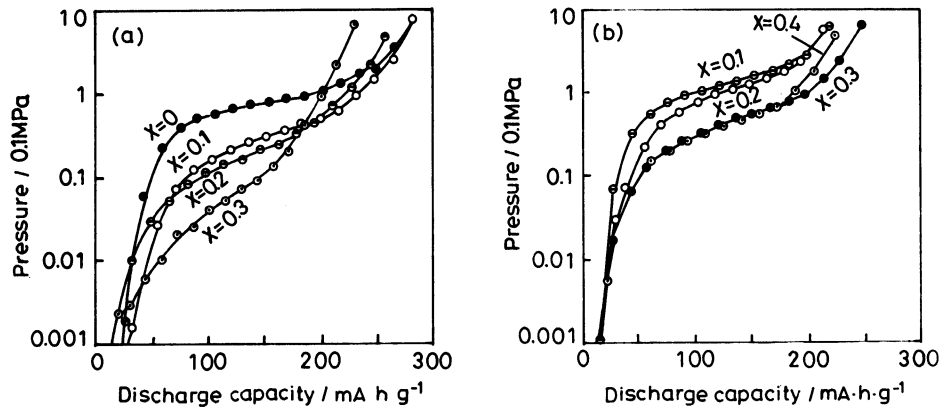


图 1 $\text{MnNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ 合金在 (a)20 °C 与 (b)60 °C 的电化学 P-C-T 曲线

Fig.1 P-C-T curves of $\text{MnNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ at 20 °C (a) and 60 °C (b)

254.12 mA·h·g⁻¹, 而 40 ℃ 时的容量为 294.65 mA·h·g⁻¹, 在 60 ℃ 时的容量为 281.41 mA·h·g⁻¹.

Al 替代 Ni 能降低氢化物的平衡分解压 (图 1), 这在高温下有利于抑制氢以气体形式逸出, 从而增大电化学容量. X 射线分析表明, 用原子半径较大的 Al 替代 $\text{MgNi}_{3.8}(\text{CoMn})_{1.2}$ 中的部分 Ni, 合金的晶胞体积增大, 则氢化物的生成焓更负, 形成的氢化物更稳定, 因而平衡分解压降低.

Al 的加入使材料在常温下 (20 ℃) 的高倍率放电容量降低, 但在 60 ℃ 下, $x=0.3$ 与 $x=0.4$ 合金的高倍率放电容量分别达到 262.99 mA·h·g⁻¹ 和 255.65 mA·h·g⁻¹, 显著高于它们在 20 ℃ 的值 (表 2).

用 Al 替代部分 Ni 可抑制电极的自放电, 而且 Al 含量越高, 效果越明显 (表 3). Al 的含量从 $x=0.1$ 增加到 $x=0.3$, 在 60 ℃ 的荷电保持率由 36.27% 升高到 55.51%. 这是由于 Al 的加入一方面使氢化物生成热更负, 氢化物更稳定, 抑制氢的脱附, 降低可逆部分的容量损失; 同时, 加入 Al 的合金表面有一层致密的氧化膜, 提高了合金的抗氧化能力, 降低不可逆的容量损失. 可见, Al 对抑制合金的自放电有重要作用.

图 2 和表 4 表明, 加入 Al 能显著缓和电极在循环过程中的容量衰退. Al 含量 $x=0.4$ 的合金在 20 ℃ 循环 230 次后, 容量仅衰退 2.92%, 即使在 60 ℃, 衰退亦不超过 20%. 而 $x=0.3$ 的合金在 20 及

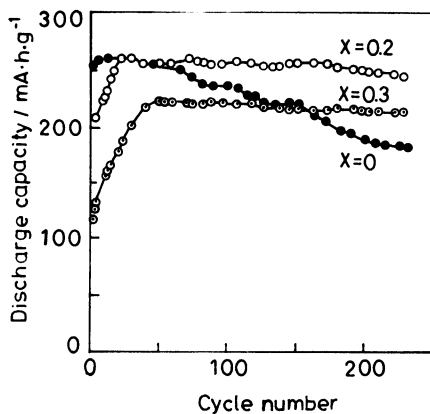


图 2 $\text{MgNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ 合金在 20 ℃ 的循环曲线

Fig.2 Cycle life curves of $\text{MgNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ at 20 ℃

表 2 $\text{MgNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ 合金在不同温度下的高倍率放电容量 (mA·h·g⁻¹)

Table 2 High rate discharge capacities of alloys $\text{MgNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ at different temperatures (mA·h·g⁻¹)

x	20 ℃	40 ℃	60 ℃
0.1	242.76	235.47	201.93
0.2	158.89	230.63	211.75
0.3	49.01	214.06	262.99
0.4	24.61	130.51	255.65

表 3 $\text{MgNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ 合金在不同温度下的荷电保持率 CR (%)

Table 3 Charge retention of alloys $\text{MgNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ at different temperatures (%)

x	20 ℃	60 ℃
0.1	80.94	36.27
0.3	85.79	55.51

表 4 $\text{MgNi}_{3.8-x}(\text{CoMn})_{1.2}\text{Al}_x$ 合金在不同温度下循环 230 次的容量保持率

Table 4 The capacity retention (%) of some alloys at different temperatures after 230 charge-discharge cycles (%)

x	20 ℃	60 ℃
0	70.18	—
0.1	92.95	61.6
0.2	94.29	70.79
0.3	95.08	80.94
0.4	97.08	82.82

60 ℃ 的容量保持率亦分别达到 95.08% 和 80.94%。由此可见, Al 对提高合金的电化学稳定性有极其重要的作用。这一方面是由于 Al 在合金表面形成较致密的保护性氧化膜, 减少其在充放电循环过程中的氧化损失; 同时又使合金晶胞体积增大, 四面体及八面体间隙增大, 氢原子嵌入时引起的晶格膨胀及内应力减小, 由此导致的合金粉化较轻微, 产生有可能被氧化的新鲜表面较小, 所以在循环中被氧化的合金减少。

3 结 论

添加 Al 可有效地降低金属氢化物的平衡分解压, 提高合金在高温下的放电容量和高倍率放电容量, 抑制自放电及循环过程中的容量衰退, 改善电化学稳定性。M₁Ni_{3.5}(CoMn)_{1.2}Al_{0.3} 及 M₁Ni_{3.4}(CoMn)_{1.2}Al_{0.4} 两合金 60 ℃ 时容量分别为 281.41 和 264.31 mA·h·g⁻¹, 在高温下具有较高的放电容量和较好的循环稳定性, 并具有较好的高倍率放电特性及自放电性能。

参 考 文 献

- 1 J.J.Reilly, G.D.Adzic, J.R.Johnson, T.Vogt, S.Mukerjee, *Journal of Alloys & Compounds*, **293**, 596(1999)
- 2 T.Sakai, H.Yoshinaga, H.Miyamura, N.Kuriyama, *Journal of The Less-common Metal*, **159**, 127(1990)
- 3 Paul Gifford, John Adams, Dennis Corrigan, Srinivasan Venkatesan, *Journal of Power Sources*, **80**, 157(1999)
- 4 Patrick Leblanc, Philippe Blandchard, Stephane Senyarich, *Journal of The Electrochemical Society*, **145**(3), 844(1998)
- 5 Mingming Geng, Jianwen Han, Feng Feng, Dered O.Northwood, *Journal of The Electrochemical Society*, **146**(7), 2371(1999)
- 6 D.A.J.Rand, R.Woods, R.M.Dell, *Batteries For Electric Vehicles*, 1, (Porking, UK, UK & International Press, 1999)p.262
- 7 T.Sakai, H.Yoshinaga, H.Miyamura, *Journal of Alloys & Compounds*, **180**, 37(1992)
- 8 P.H.L.Nottern, P.Hokkeling, *Journal of the Electromical Society.*, **138**(7), 1887(1991)
- 9 J.H.Weaver, *Journal of the Applied Physics*, **51**, 5847(1988)
- 10 X.L.Wang, S.Suda, *Journal of Alloys & Compounds*, **191**, 5(1993)
- 11 Masao Matsuoka, Katsuhiko Asai, Kazuaki Asai, Yukio Fukunoto, *Journal of Alloys & Compounds*, **192**, 149(1993)