

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0114- 04

低钴 AB₅ 型贮氢合金的制备及电化学性能^①

邓凌峰, 李新海, 徐洪辉, 陶芝勇, 胡传跃

(中南大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 为了降低镍氢电池的原材料成本, 研究了一系列多元、低钴和无钴 AB₅ 型贮氢合金, 以及取代元素对贮氢合金电化学性质的影响。结果显示, 用少量的铁、铜和铬部分取代贮氢合金 La(NiMnCoAl)₅ 中的钴对改善贮氢合金电化学循环稳定性有效。贮氢合金 La(NiMnAl)_{4.6}(FeCuCr)_{0.2}Co_{0.2} 具有满意的循环稳定性, 它在 0.2C 放电条件下的最大放电容量为 296 mAh/g⁻¹, 经过 300 次循环容量衰减仅 21.8%。另外, 还用 X 射线衍射检测了贮氢合金的微观结构。

[关键词] 贮氢合金; 循环稳定性; 电化学性质; 容量

[中图分类号] TG 139

[文献标识码] A

对于 AB₅ 型贮氢合金, 可以通过用钴、锰、铝、锡等金属部分取代 LaNi₅ 中的镍使它的电化学性能得到改善^[1,2], Mm(NiCoMnAl)₅ 已广泛用作镍氢电池的负极材料^[3,4]。在这些取代元素中, 钴被认为是最重要的元素, 它能有效地改善合金的循环性能, 降低合金硬度, 增强柔韧性, 减少体积膨胀, 提高合金的抗粉化能力^[5~7]。因此, 目前市售的 AB₅ 型贮氢合金都含有钴, 含钴量一般为 7%~10% (质量分数)。然而钴是很昂贵的金属, 根据平均市场价格, 钴占原材料成本的 40%~50%。所以, 为了降低贮氢合金的原材料成本、提高镍氢电池的市场竞争力, 研制和开发低钴和无钴 AB₅ 型贮氢合金具有重大的现实意义。

现在许多公司和研究所都在积极开发低钴 AB₅ 型贮氢合金。Varta 和 Treeibacher 公司采用雾化法生产低钴(含钴量为 4.2%) 贮氢合金, 同时用锆替代部分 Mm, 或者用铁或铜替代部分镍, 制得电池的循环寿命超过 800 次, 5C 放电能力达 80%。Hu^[8] 等用铜和硅替代部分钴, 得到低钴 AB₅ 贮氢合金 MmNi_{3.65}Co_{0.22}Mn_{0.36}Al_{0.27}Cr_{0.2}Cu_{0.2}Si_{0.1}, 经 300 次循环容量衰减为 25.6%, 最初放电容量达 273 mAh/g。

本文采用优化贮氢合金的化学组成, 生产出性能良好的低钴贮氢合金, 以期应用于镍氢电池, 从而降低镍氢电池生产成本。另外, 本文还研究了各配比元素对贮氢合金电化学性能的影响。

1 实验

1.1 贮氢合金粉的制备

按表 1 设计的化学计量比配制贮氢合金, 在 25 kg 级真空中频感应炉中有氩气保护条件下熔炼、精炼、搅均, 达浇铸温度后, 将熔体浇铸到水冷却模内, 快速冷却成合金块, 取出合金锭。然后在氩气保护下机械破碎制粉, 合金粉过 200 目标标准筛。

表 1 贮氢合金的晶胞常数、晶胞体积及其放电容量

Table 1 Hydrogen storage alloys and their cell constant, cell volume, discharge capacity

No.	Chemical composition	a/nm	c/nm	Cell volume /nm ³	Max capacity / (mAh·g ⁻¹)
A	LaNi _{4.8} (FeCuCr) _{0.2}	5.030 2	4.030 8	88.32 4	210
B	LaNi _{4.8} (FeCuCr) _{0.2}	5.049 2	4.042 1	89.24 2	321
C	La(NiMnAl) _{4.8} (FeCuCr) _{0.2}	5.049 0	4.040 5	89.19 9	304
D	La(NiMnAl) _{4.6} (FeCuCr) _{0.2} Co _{0.2}	5.068 4	4.047 9	90.05 1	296

1.2 贮氢合金粉结构及晶胞常数测定

本实验合成的贮氢合金通过 X 射线衍射进行结构分析, 并对物相的晶胞常数进行精确测量。采用的仪器是: 日本理学 D/Max-rA10 X-射线衍射仪, 管电压 60 kV, 管电流 120 mA, 石墨弯晶单色器, Cu K_α 辐射, 内标法校正(Si) 测晶格常数。

1.3 MH 电极的制备

① [收稿日期] 2000- 09- 04; [修订日期] 2000- 11- 14

[作者简介] 邓凌峰(1970-), 男, 硕士研究生。

将筛分后的合金粉和镍粉按一定比例混合均匀后, 在 8×10^6 Pa 下制备成 $d 13 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ 小圆片, 干燥后, 放入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中浸泡 1 d, 用于电极材料的容量和循环寿命测试。

1.4 贮氢合金粉电化学性能测试

以烧结式 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 为辅助电极(正极过量)、 Hg/HgO 为参比电极、研究电极 MH 为负极、电解液为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 水溶液的三电极体系中, 用计算机控制的电池性能测试仪进行电极性能测试: 1) 先按 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 充电 7.5 h, 静置 10 min, $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电至 -0.74 V (vs Hg/HgO), 充分活化, 待循环稳定后, 多次循环, 取最高放电容量作为贮氢合金粉电极的放电容量; 2) 先按 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 充放电使贮氢合金粉电极充分活化, 再以 $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 充电 1.5 h, 静置 10 min, $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电至 -0.74 V (vs Hg/HgO), 循环 300 次, 测贮氢合金粉电极的循环寿命; 3) 对贮氢合金粉电极分别以不同倍率充电, 以同一倍率 0.4C 放电测贮氢合金粉电极的充电效率; 4) 对贮氢合金粉电极以同一

倍率 0.4C 充电, 再以不同倍率放电测贮氢合金粉电极的放电效率。

2 结果与讨论

2.1 贮氢合金的结构和晶胞常数

图 1 是贮氢合金的 X 射线衍射图谱, 与标准图谱相比, 发现这 4 种贮氢合金都是单相且属于 CaCu_5 型晶体结构。晶胞常数和晶胞体积列于表 1, 在 $\text{LaNi}_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 的基础上, 用 Mn, Al 或 Co 部分取代 Ni, 使合金的晶胞体积增大, 尤其要使 $\text{La}(\text{NiMnAl})_{4.6}(\text{FeCuCr})_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 的晶胞体积比 $\text{LaNi}_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 的晶胞体积有明显的增大。

2.2 取代元素对贮氢合金活化性能的影响

图 2 和图 3 分别是 4 种贮氢合金的活化性能和放电曲线图。由图 2 和图 3 可知, 用铁、铬、铜部分取代镍得到的贮氢合金 $\text{LaNi}_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 较难活化, 且最大放电容量很低, 只有 $210 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在合金 $\text{LaNi}_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 的基础上再用锰部分取代

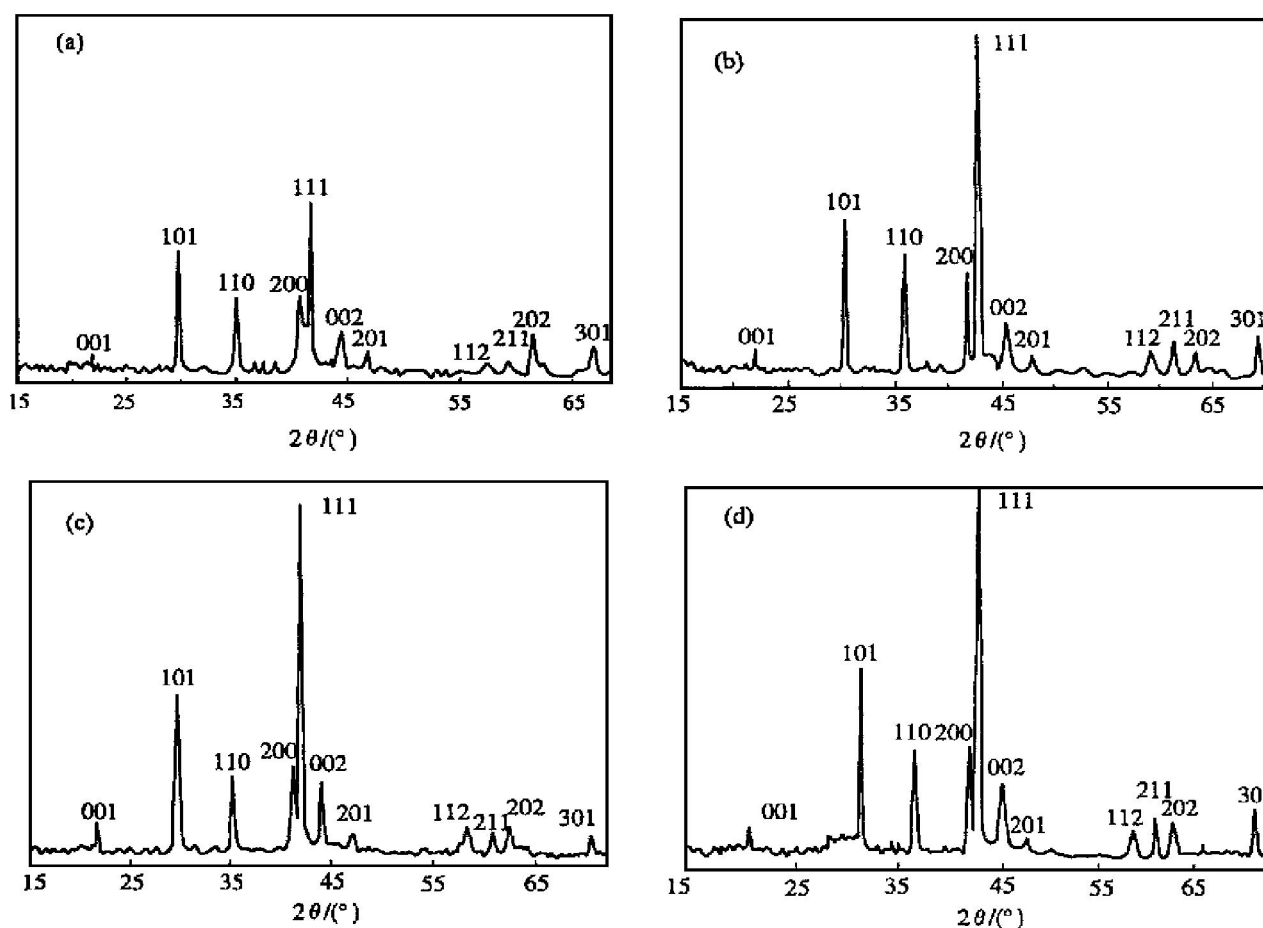


图 1 合金的 X 射线图谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of alloys

(a) —Alloy A; (b) —Alloy B; (c) —Alloy C; (d) —Alloy D

镍得到的贮氢合金 $\text{La}(\text{NiMn})_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 活化能力明显提高, 第一次活化放电容量达最大放电容量的 92% 以上, 第二次活化放电容量就达到最大放电容量; 且放电容量也大幅度提高, 达 $321 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这可能与锰元素部分取代合金中的镍后能够降低合金的吸放氢压力平台有关。再用铝部分取代镍得到的合金 $\text{La}(\text{NiMnAl})_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 活化 2 次后也能达到最大放电容量。然而, 用钴部分取代镍后的合金 $\text{La}(\text{NiMnAl})_{4.6}(\text{FeCuCr})_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 活化能力有所下降, 需要 3~4 次活化才能达到最大放电容量。

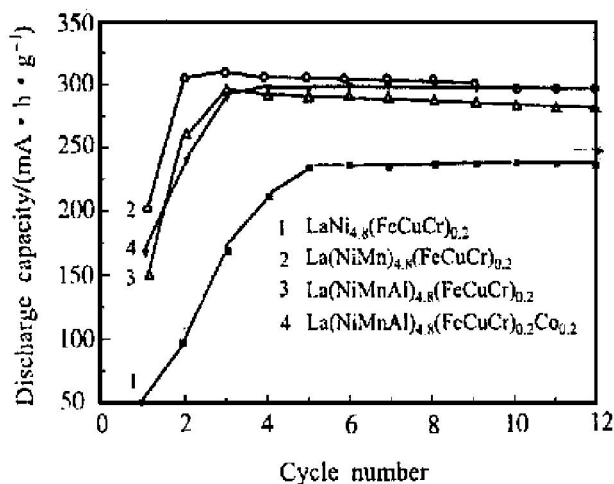


图 2 4 种合金的活化性能

Fig. 2 Activation properties of four alloys

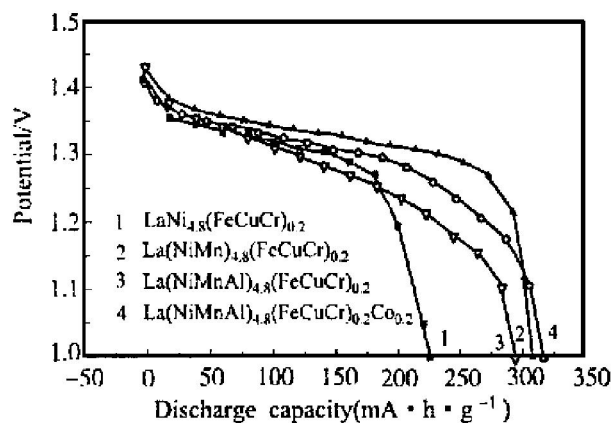


图 3 贮氢合金的放电曲线

Fig. 3 Discharge curves of alloys charged at 0.4C for 225 min and discharged at 0.2C to 1.000 V

2.3 取代元素对放电容量及循环寿命的影响

表 1 列出了 4 种贮氢合金的放电容量, 图 4 是 4 种贮氢合金的 300 次充放电循环曲线图。由表 1 和图 4 可知, 用铁、铬、铜部分取代镍后的合金 $\text{LaNi}_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 的放电容量很低, 只有 $210 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 而且循环寿命很短。用锰部分取代合金 $\text{LaNi}_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 中镍后的贮氢合金 $\text{La}(\text{NiMn})_{4.8}$

$(\text{FeCuCr})_{0.2}$, 放电容量显著提高, 达到 $321 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这可能与锰元素部分取代合金中的镍后能够提高合金的放电容量, 但循环寿命还是不理想, 经 300 次循环放电容量就下降到 $157 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。用铝部分取代合金 $\text{La}(\text{NiMn})_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 中镍后得到的合金 $\text{La}(\text{NiMnAl})_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 的放电容量有所下降, 只有 $304 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 但循环寿命得到很大改善, 循环 300 次的放电容量只下降 37.5%。而用钴部分取代合金 $\text{La}(\text{NiMn})_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 中镍后得到的合金 $\text{La}(\text{NiMnAl})_{4.6}(\text{FeCuCr})_{0.2}\text{Co}_{0.2}$, 尽管它的放电容量进一步下降到 $296 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 但是循环寿命却得到了很好的改善, 充放电循环曲线比较平稳, 经过 300 次循环放电容量只下降 26.2%。

2.4 取代元素对贮氢合金充放电效率的影响

图 5 和图 6 分别为 4 种贮氢合金的充放电效率

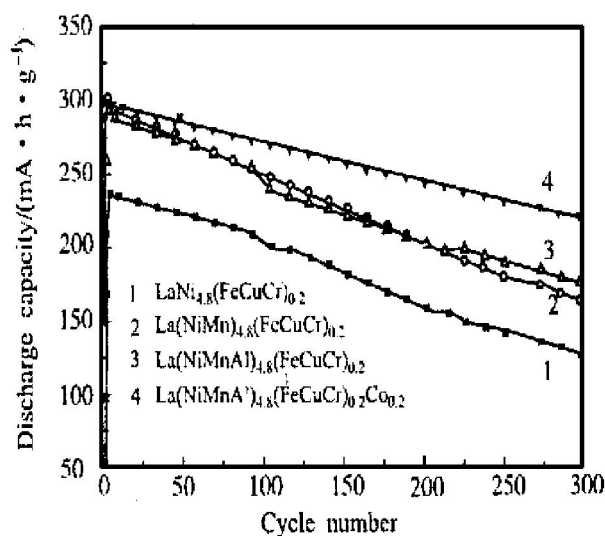


图 4 贮氢合金的充放电循环曲线

Fig. 4 Charge-discharge curves of alloys

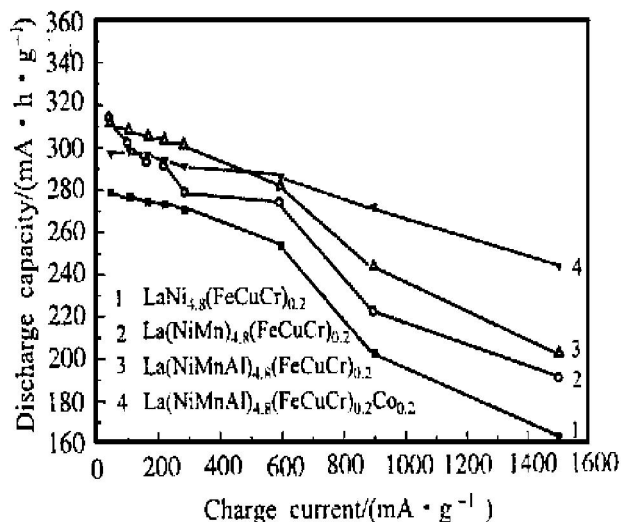


图 5 合金容量与放电电流的关系

Fig. 5 Relationship between capacity of alloys and discharge current

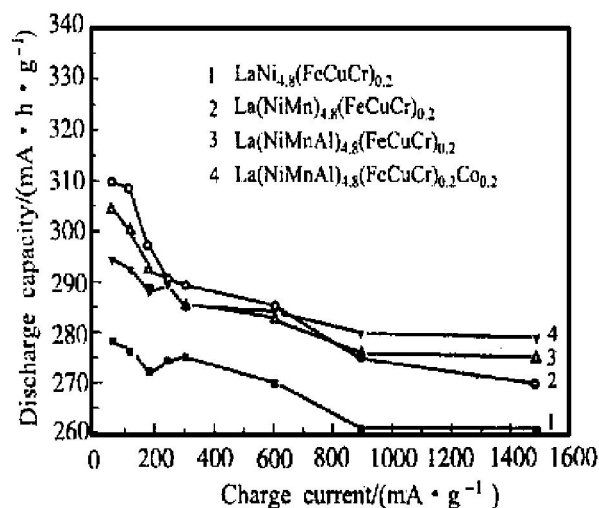


图 6 合金容量与充电电流的关系

Fig. 6 Relationship between capacity of alloys and discharge current

曲线图。由图 5 和图 6 可知, 贮氢合金 $\text{LaNi}_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 和 $\text{La}(\text{NiMn})_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 的充放电效率曲线比较斜, 说明这两种贮氢合金的大电流充放电效率比较差。而贮氢合金 $\text{La}(\text{NiMnAl})_{4.8}(\text{FeCuCr})_{0.2}$ 和 $\text{La}(\text{NiMnAl})_{4.6}(\text{FeCuCr})_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 的充放电效率曲线比较平坦。这表明铝、钴有利于合金的充放电效率的提高, 即合金的充放电动力学性能获得提高。

[REFERENCES]

[1] WANG Zhi-xing(王志兴) and LI Xin-hai(李新海).

LaNi_xSn_y 金属氢化物电极的制备及性能[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1997, 7(4): 45.

- [2] CHEN Qi-yuan (陈启元), WANG Zhi-xing (王志兴), LI Xin-hai(李新海), et al. 贮氢合金 $\text{La}(\text{NiSnCo})_{5.12}$ 微包覆镍研究[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1997, 8(3): 477- 481.
- [3] Sakai T and Oguro K. Some factors affecting the cycle lives of LaNi_5 -Based alloys electrodes of hydrogen batteries [J]. J Less-Common Met, 1990(161): 193.
- [4] Meli F and Zuttel A. Electrochemical and surface properties of low cost, cobalt-free LaNi_5 -type hydrogen storage alloys [J]. J Alloys Comp, 1993, (202): 81.
- [5] Pan Hongge. Studies on the electrochemical properties of $\text{MmNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$ hydride alloy electrodes [J]. J Alloys Comp, 1999, (293/ 295): 648- 652.
- [6] Chiaki Iwakura. Electrochemical characterization of $\text{MmNi}_{4.0-x}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_x\text{Al}_{0.25}$ electrodes as a function of cobalt content [J]. Electrochemical Acta, 1998(43): 2041- 2046.
- [7] Latroche M and Percheron Guegen A. Influence of cobalt content in $\text{MmNi}_{4.3-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_x\text{Al}_{0.4}$ ($x = 0.36 \sim 0.69$) alloy on its electrochemical behavior studied by in situ neutron diffraction [J]. J Alloys Comp, 1999, (293/ 295): 637- 642.
- [8] Hu Wei-Kang and Lee Ho. Electrochemical behaviors of low-Co Mm-based alloys as MH electrodes [J]. J Alloys Comp, 1998(268): 261- 265.

Preparation and electrochemical properties of low-Co AB₅-type hydrogen storage alloys

DEN Ling-feng, LI Xin-hai, XU Hong-hui, TAO Zhi-yong, HU Quang-yao
(Department of Metallurgical Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] A series of multi-component, low-cobalt and cobalt-free AB₅-type hydrogen storage alloys were examined for lowering NiMH batteries raw materials cost. The effect of partial substitution of alloy components on the electrochemical properties was also investigated. The results show that a partial substitution of Co by a small amount of iron, copper and chromium is very effective in improving the electrochemical cycling stability in the $\text{La}(\text{NiMnCoAl})_5$ Alloy. A satisfactory cycling stability is obtained with an alloy composition of $\text{La}(\text{NiMnAl})_{4.6}(\text{FeCuCr})_{0.2}\text{Co}_{0.2}$, which has a maximum capacity of 296 mA·h/g at a rate of 0.2C and whose capacity decay is 21.8% after 300 cycles at 1.0C rate. In addition, the alloys microstructure was examined by X-ray diffraction.

[Key words] hydrogen storage alloys; cycling stability; electrochemical properties; capacity

(编辑 朱忠国)