

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0121- 04

贮氢合金 $RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3}$ ($x = 0 \sim 0.6$) 的 相结构与高温电化学性能^①

郭蕊, 陈立新, 李世群, 雷永泉
(浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

[摘要] 针对电动车用大型动力 Ni/MH 电池工作温度较高的特点, 系统地研究了 Mn 部分取代 Ni 对贮氢合金 $RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3}$ 相结构和高温 (60 ℃) 电化学性能的影响。结果表明, $RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3}$ ($x = 0 \sim 0.6$) 合金具有单一的 CaCu₅ 型 LaNi₅ 相结构, 其晶胞体积随 Mn 含量的增加而增大; Mn 的加入能有效地改善合金的高温活化性能和放电容量, 但会加快合金的循环容量衰退, 降低充放电循环稳定性; Mn 含量在 $x = 0.3 \sim 0.5$ 时, 合金具有较好的高温高倍率放电性能。

[关键词] 贮氢电极合金; Mn 含量; 相结构; 电化学性能

[中图分类号] TG 139.7

[文献标识码] A

AB₅ 型稀土系贮氢电极合金因具有较高的放电容量、良好的动力学性能以及优异的性能价格比等特点^[1~3], 现已成为我国及日本小型 Ni/MH 电池生产中的主干负极材料。目前, 对 AB₅ 型稀土系贮氢电极合金的进一步研究主要集中在成分的多元化, 相结构调控以及表面改性处理等方面, 旨在进一步改善合金的综合电化学性能^[4~9]。但从电动车用大型动力 Ni/MH 电池的工作特点来看, 由于它受大电流工作条件的限制以及电池组散热条件的限制, 电池的工作温度可达 60 ℃左右, 这将导致贮氢电极合金的工作性能发生变化。因此, 针对动力 Ni/MH 电池的工作特点, 应着重研究改善贮氢电极合金的高温 (60 ℃) 电化学性能。本文系统地研究了 Mn 部分取代 Ni 对贮氢合金 $RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3}$ ($x = 0 \sim 0.6$) 相结构和高温 (60 ℃) 电化学性能的影响。

1 实验

试验合金按 $RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3}$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 进行化学配比后在非自耗真空电弧炉 (氩气保护, 水冷铜模) 中熔炼制得。为保证熔炼合金成分均匀, 合金试样反复翻身熔炼 3 次。合金中混合稀土金属 RE 的组成为: 40.45%

La, 43.21% Ce, 4.22% Pr, 12.12% Nd; 其它纯金属的原料纯度均大于 99.8%。

将熔炼好的样品机械研磨成粒径小于 76 μm 的合金粉末, 然后与 Cu 粉 ($d \leq 76 \mu m$) 按质量比 1:3 混合均匀后冷压成 $d = 10$ mm 的圆片状测试电极片 (其中贮氢合金粉约 100 mg)。电化学测试在三电极系统中进行, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液, 正极为高容量的 Ni(OH)₂/NiOOH 电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极^[10~12]。正、负极之间用微孔石英过滤片分隔, 以避免正极因长时间充放电可能出现析氧而对负极产生影响。分别测试了合金电极在 60 ℃ 的活化性能、最大放电容量、高倍率放电性能以及充放电循环稳定性。测试制度为: 1) 测试活化性能及放电容量时, 以 60 mA/g 电流充电 7 h, 再以 60 mA/g 电流放电; 2) 测试高倍率放电性能时, 以 60 mA/g 电流充电 7 h, 再以大电流 I_h ($I_h = 300$ mA/g, 600 mA/g, 900 mA/g, 1 200 mA/g, 1 500 mA/g) 放电, 测得高倍率放电容量 C_i ; 然后再分别以 60 mA/g 电流进行放电, 测得剩余容量 C_{60} 。以 $H = C_i / (C_i + C_{60}) \times 100\%$ 表示不同放电电流下合金的高倍率放电性能; 3) 测试循环稳定性时, 以 300 mA/g 电流充电 1.2 h 和以 300 mA/g 电流放电进行充放电循环。放电截止电位均为 -0.6 V (vs. Hg/HgO)。

① [基金项目] 国家“八六三”计划资助项目(715- 004- 0060)

[收稿日期] 2000- 12- 20; [修订日期] 2001- 03- 05

[作者简介] 郭蕊(1977-), 女, 硕士研究生。

合金试样的 X 射线粉末衍射分析(XRD) 在 Rigaku D/max-3B 衍射仪上进行, 测试时采用 Cu K α 辐射, 以连续扫描方式采样, 扫描速度为 2($^{\circ}$)/min, 2 θ 范围为 20 $^{\circ}$ ~ 90 $^{\circ}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3}合金的相结构

图 1 是 RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3} (x = 0~ 0.6) 合金的 XRD 谱。由图 1 可以知道, 合金由单一的具有 CaCu₅ 型六方晶结构的 LaNi₅ 相组成。根据 XRD 谱上各衍射峰的晶面常数和晶面间距计算出的合金晶胞常数列于表 1 中。由表 1 可以看出, 随着 Mn 含量从 x = 0 增加至 x = 0.6, 合金的晶胞常数基本上呈增大趋势。其中, a 轴尺寸从 0.498 01 nm 增大至 0.499 64 nm, c 轴尺寸从 0.404 58 nm 增大至 0.405 87 nm, 晶胞体积 V 从 0.086 90 nm³ 增大至 0.087 75 nm³。

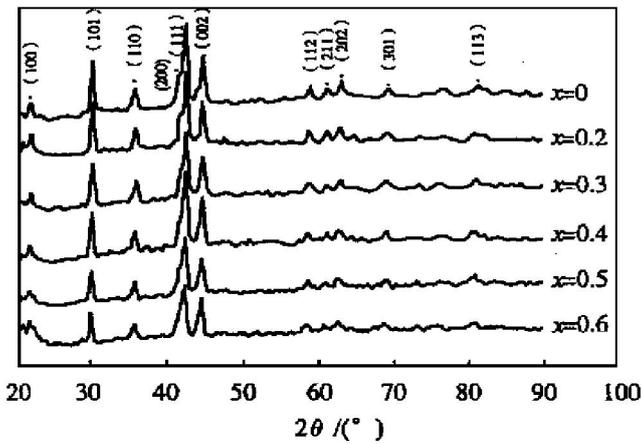


图 1 RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3} (x = 0~ 0.6) 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of

RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3} (x = 0~ 0.6) alloys

表 1 RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3} (x = 0~ 0.6) 的晶胞参数

Table 1 Crystalline parameters of

RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3} (x = 0~ 0.6) alloys

| Mn content | a/nm | c/nm | V/nm ³ |
|------------|----------|----------|-------------------|
| x = 0 | 0.498 01 | 0.404 58 | 0.086 90 |
| x = 0.2 | 0.497 80 | 0.404 65 | 0.086 84 |
| x = 0.3 | 0.497 91 | 0.404 82 | 0.086 91 |
| x = 0.4 | 0.498 77 | 0.406 06 | 0.087 48 |
| x = 0.5 | 0.499 25 | 0.406 41 | 0.087 73 |
| x = 0.6 | 0.499 64 | 0.405 87 | 0.087 75 |

2.2 RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3} (x = 0~ 0.6) 合金的高温电化学性能

2.2.1 活化性能及放电容量

60 $^{\circ}$ C 时 RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3} (x = 0~ 0.6) 合金的活化次数随合金中 Mn 含量的变化情况如图 2 所示。由图 2 可知, 随着 Mn 含量的增加, 合金电极的活化次数迅速降低。其中, 无 Mn 合金 (x = 0) 的活化次数为 5 次; x = 0.2 时合金的活化次数为 2 次; 而 x \geq 0.3 时, 合金的活化次数为 1 次。可见, Mn 的加入能显著改善合金的高温活化性能。

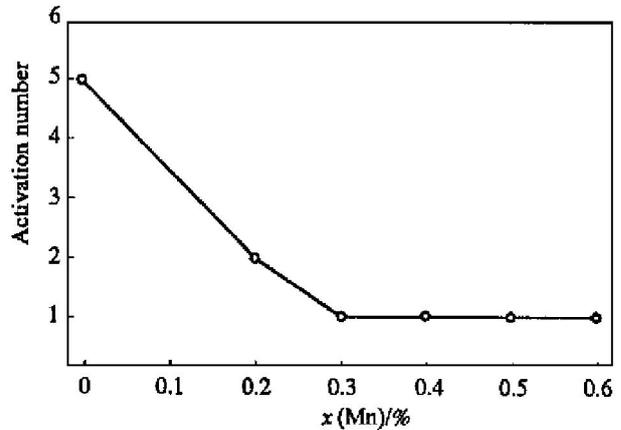


图 2 RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3} (x = 0~ 0.6) 的活化次数

Fig. 2 Activation behaviour of

RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3} (x = 0~ 0.6) alloys

RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3} (x = 0~ 0.6) 合金的初始容量和最大放电容量如图 3 所示。由图 3 可见, 随着 Mn 含量增加, 合金的初始容量由 x = 0 时的 76.2 mAh/g 迅速增加到 x = 0.6 时的 269.2 mAh/g。由图 3 还可以知道, 60 $^{\circ}$ C 条件下, 随 Mn 含量的增加, 合金的最大放电容量也由 x = 0 时的

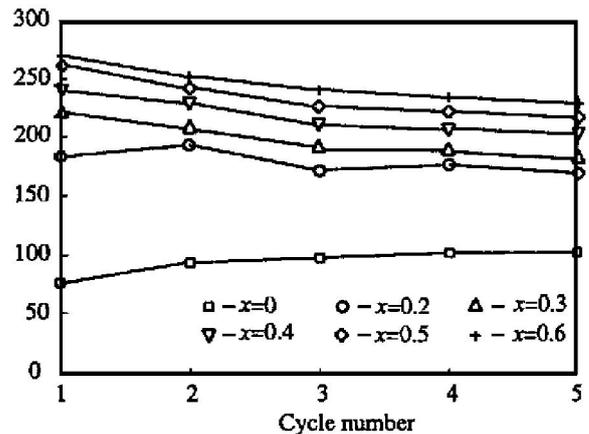


图 3 RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3}

(x = 0~ 0.6) 合金的放电容量

Fig. 3 Discharge capacity of

RENi_{3.95-x}Mn_xCo_{0.75}Al_{0.3} (x = 0~ 0.6) alloys

116.4 mAh/g 逐渐增加到 $x = 0.6$ 时的 269.2 mAh/g。由于合金的放电容量通常随晶胞体积的增加而增大^[13], 由前可知, $\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$ ($x = 0 \sim 0.6$) 合金的晶胞体积随着 Mn 含量增加而增大, 故 $\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$ 合金的放电容量也随 Mn 含量的增加而增大。

2.2.2 高倍率放电性能

$\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$ ($x = 0 \sim 0.6$) 合金的高倍率放电性能与 Mn 含量的关系如图 4 所示。由图 4 可见, 在不同的放电电流条件下, 随着 Mn 含量的增加, 合金的高倍率放电性能均呈现先增后减的趋势。其中, 当 Mn 含量为 0.3~0.5 时, 合金具有较好的高倍率放电性能。可见, 在合金中加入适量 Mn ($x = 0.3 \sim 0.5$) 可以有效地提高合金的高温 (60 °C) 高倍率放电性能。

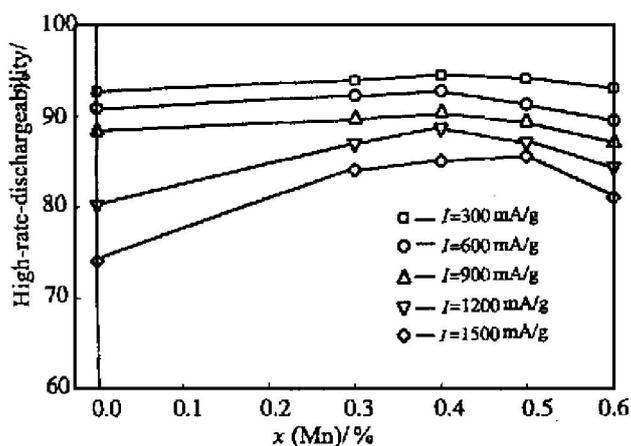


图 4 $\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$ ($x = 0 \sim 0.6$) 的高倍率放电性能与 Mn 含量 (x) 的关系

Fig. 4 High-rate dischargeabilities of $\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$ ($x = 0 \sim 0.6$) alloys with content of Mn

2.2.3 循环稳定性

$\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$ ($x = 0 \sim 0.6$) 合金在 60 °C 时的 1C 倍率充放电循环曲线如图 5 所示。由图 5 可知, 随着 Mn 含量增加, 合金的循环衰退速度增大, 充放电循环稳定性降低。经 250 次充放电循环后合金的平均容量衰退速度分别为 0.561 mAh/g ($x = 0$), 0.769 mAh/g ($x = 0.2$), 0.857 mAh/g ($x = 0.3$), 0.896 mAh/g ($x = 0.5$), 0.923 mAh/g ($x = 0.6$), 可见, 含 Mn 合金的平均循环衰退速度明显高于无 Mn 的合金, 这主要是因为合金中的 Mn 较易在碱液中部分溶出所造成的^[14]。比较 $\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$ ($x = 0.5$) 合金在 25 °C 和 60 °C 时的 1C 倍率充放电循环稳定性 (如图 6 所示) 发现, 60 °C 时合金贮氢容量的衰退更加显著,

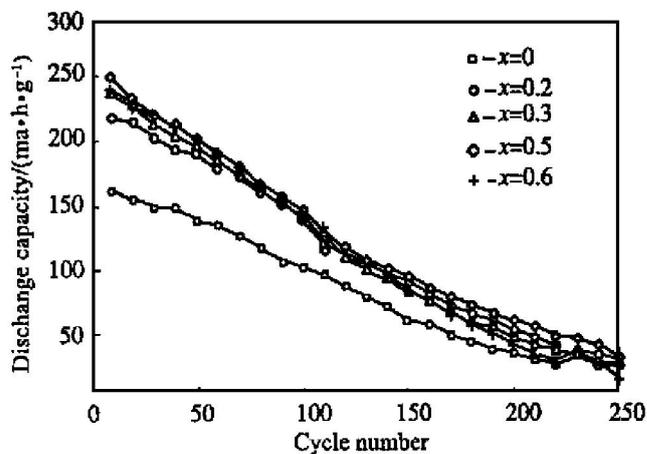


图 5 $\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$

($x = 0 \sim 0.6$) 合金的 1C 倍率充放电循环曲线

Fig. 5 Cyclic curves of $\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$ ($x = 0 \sim 0.6$) alloys at 300 mA/g

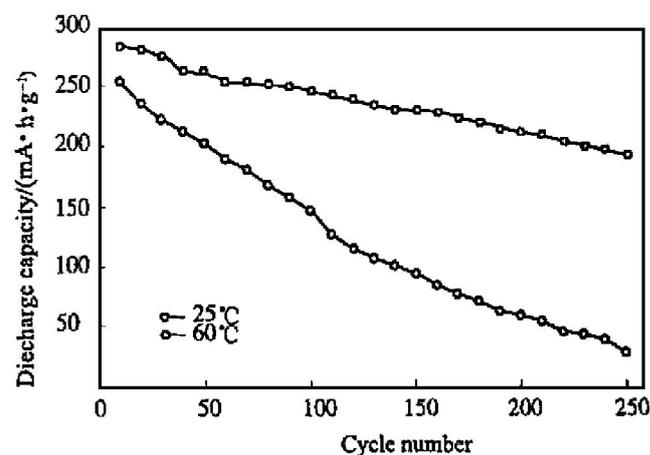


图 6 $\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$

($x = 0.5$) 的 1C 倍率充放电循环曲线

Fig. 6 Cyclic curves of $\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$ ($x = 0.5$) alloys at 300 mA/g

经 250 次循环后容量几乎降至为零。仍有待于通过多元合金化以及真空退火和表面改性等合金制备工艺的进一步优化来提高合金的高温循环稳定性。

[REFERENCES]

- [1] Sakai T, Hazama T, Miyamura H, et al. Rare-earth based alloy electrodes for a nickel-metal hydride battery [J]. *J Less-Common Met*, 1991, 172-174: 1175-1184.
- [2] LEI Y Q, LI Z P, CHEN C P, et al. The cycling behaviour of misch metal-nickel-based metal hydride electrodes and the effects of copper plating on their performance [J]. *J Less-Common Met*, 1991, 172-174: 1265-1272.
- [3] CHEN Lixin, LEI Yongquan. Influence of Fe doping

- on electrochemical properties of $M1(\text{NiCoMnTi})_5$ hydrogen storage electrode alloy [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1998, 8(2): 256– 258.
- [4] Adzic G D, Johnson J R, Mukerjee S, et al. Function of cobalt in AB_5H_x electrodes [J]. *J Alloys Comp*, 1997, 253– 254: 579– 582.
- [5] Yukawa H, Moringa M, Takahashi Y. Alloying effect on the electronic structure of hydrogen storage compounds [J]. *J Alloys Comp*, 1997, 253– 254: 322– 325.
- [6] Joubert J M, Cerny R, Latroche M, et al. Powder diffraction line broadening in hydrogen activated $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$ and its hydride studied by synchrotron radiation [J]. *J Alloys Comp*, 1998, 265: 311– 314.
- [7] PAN Hong-ge(潘洪革). Co 对 $\text{M}1\text{Ni}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$ 贮氢电极动力学性能的影响[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metal (中国有色金属学报)*, 1999, 9(3): 453– 457.
- [8] Iwakura C, Fukuda K, Senoh H, et al. Electrochemical characterization of $\text{MmNi}_{4.0-x}\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Co}_x$ electrodes as a function of cobalt content [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43: 2041– 2046.
- [9] PAN Hong-ge, MA Jiarxin, WANG Chunsheng, et al. Studies on the electrochemical properties of $\text{M}1\text{Ni}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$ hydride alloy electrodes [J]. *J Alloys and Comp*, 1999, 293(1): 648– 652.
- [10] CHEN Lixin (陈立新). 镁掺杂对贮氢合金 $\text{M}1(\text{NiCoMnTi})_5$ 电化学性能的影响[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 1999, 9(1): 61– 64.
- [11] CHEN Lixin (陈立新). 贮氢电极合金 $\text{M}1(\text{NiMnTi})_{4.2}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 \sim 0.8$) 的电化学性能[J]. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*, 1999, 28(5): 302– 304.
- [12] MA Zhihong (马志鸿), CHEN Lixin (陈立新), GUO Wei (顾巍), et al. 热处理对低 Co 贮氢合金 $\text{M}1(\text{NiCoMnAlFe})_5$ 电化学性能的影响[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*. 2000, 10(Suppl. 1): 220– 222.
- [13] Jiang J J, Lei Y Q, Sun D L, et al. Mechanism of RE on the electrochemical properties of multicomponent hydrogen storage alloys of RENi_5 type [J]. *J of Rare Earths*, 1997, 15(4): 255– 260.
- [14] GUO Rui(郭蕊), CHEN Lixin (陈立新), LI Shirun(李世群), et al. 工作温度对 $\text{RENi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$ 贮氢合金电化学性能的影响[J]. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*, 2001 (待发表).

Phase structure and electrochemical properties of $\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$ ($x = 0 \sim 0.6$) hydrogen storage alloys at higher temperature

GUO Rui, CHEN Lixin, LI Shirun, LEI Yongquan
(Department of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

[Abstract] In view of higher working temperature of large-size Ni/MH battery used as EV battery, the effects of various content of Mn on the phase structure and electrochemical properties of $\text{RENi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}$ ($x = 0 \sim 0.6$) hydrogen storage alloys at higher temperature (60 °C) have been investigated systematically. The results show that by the addition of Mn, the alloys still have single CaCu_5 -type LaNi_5 phase structure, but the lattice volume increased; when Mn is added, the activation behavior and discharge capacity of the alloys are improved, whereas the cycling stability deteriorated; high rate dischargeability is better when $x = 0.3 \sim 0.5$.

[Key words] hydrogen storage alloy; Mn content; phase structure; electrochemical performance

(编辑 黄劲松)