

[文章编号] 1004-0609(2002)S1-0054-04

粉末粒度对 AB₅ 型合金电化学性能的影响^①

贺维勇¹, 花均社², 申淑兰¹

(1. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016; 2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

[摘要] 研究了粉末粒度对 AB₅ 型储氢合金电化学性能的影响。结果表明: 当合金粉末粒度为 22.49~163.8 μm 时, 随粉末粒度的减小, 储氢合金电极的电化学容量降低; 由于粉末粒度大的电极负极充放电循环寿命的衰减率小于粉末粒度小的衰减率, 所以随粉末粒度的减小, 储氢合金电极材料充放电循环寿命缩短。

[关键词] 粉末粒度; 合金电极; 电化学容量; 循环寿命

[中图分类号] TM 91

[文献标识码] A

近年来, MH/Ni 电池的研究和应用发展较快, 并日益深入, 研究的内容涉及很多领域^[1~3]。通常情况下, MH/Ni 电极负极材料是由熔铸法先铸成合金锭^[4], 然后粉碎、筛分, 经适当处理后, 再用一定粒度的粉末制成电极负极。所以粉末粒度对储氢合金电极电化学性能影响不容忽视。关于粉末粒度对 AB₅ 型电极材料的电化学性能影响, 有人认为, 细的粉末有较高的充、放电容量^[5]; 有的则认为, 细的粉末有较低的充、放电容量^[6~8]; 而粉末粒度对储氢合金电化学循环寿命的影响研究较少, 作者在一定的粉末粒度范围内对储氢合金电极的电化学性能进行研究。

1 实验

1.1 试样的制备

1.1.1 合金粉的制备

实验用 MH/Ni 合金电极材料是在 10 kg 真空感应炉中, 使用氧化钙坩埚冶炼, 坯锭质量为 3 kg, 制备合金电极所用的原材料纯度均在 99.5% (质量分数) 以上。合金电极材料的设计成分为 La_{0.45}Ce_{0.05}Pr_{0.35}Nd_{0.15}(Ni_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3})。合金锭经表面打磨后, 机械粉碎成粉末, 粉碎过程在室温常压下, 并用石油醚保护。采用激光衍射法测试实验用样品粉末粒度分布(如图 1 所示)。实验用电解 Ni 粉(< 50 μm) 由重庆冶炼厂提供。

1.1.2 样品电极的制备

用感量为 0.1 mg 的光电分析天平称量 1#~

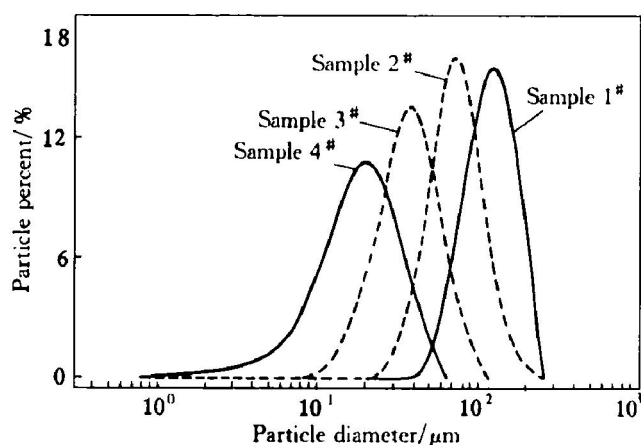


图 1 激光衍射法测得各粉末样品粒度分布

Fig. 1 Particle distribution of powder samples by laser diffraction

4# 粉末样品各 0.180 0 g (质量为 m_1), 分别与 0.540 0 g 电解镍粉 (质量为 m_2) 均匀混合, 再分别与 0.250 g, 3% 聚乙烯醇 (PVA) 水溶液充分混合后, 将膏状物均匀涂在 2 cm × 2 cm 的泡沫镍 (质量为 m_3) 上, 在 60 °C 空气中恒温干燥 1 h, 再用压片机制成极片 (压力为 180 MPa, 保持 15 s)。极片经修整后 (质量为 m_4) 制成电池负极片。每种粒度合金粉末样品在同样条件下制备 3 个负极片。合金粉的有效质量按下式计算:

$$m/\text{mg} = [m_4 - m_3 - m_{\text{PVA}}] \times m_1 / (m_1 + m_2) \quad (1)$$

1.1.3 样品电池的制备

将上述制备好的负极片分别与镍条焊接, 并夹在两相连的正极之间, 正负极间用无纺布隔离, 正

① [基金项目] 辽宁省科技基金资助课题(9521025)

[收稿日期] 2001-08-28; [修订日期] 2001-11-30

[作者简介] 贺维勇(1947-), 男, 高级工程师。

极使用高容量的 Ni(OH)₂/NiOOH 电极材料制成, 正极容量远大于负极容量。用多孔的有机玻璃片夹紧 3 片电极, 放入 6 mol/L KOH 电解液中, 密封后组成样品电池。

1.2 电化学性能测试

储氢合金的电化学性能在 DC-5 电池测试仪上进行测试。为保证测试条件的同一性, 12 个样品电池电化学性能测试工作是在同样的条件下同时进行的。

1.2.1 样品电极的活化

将样品电池放在恒温槽中, 恒温槽的温度保持在 (25 ± 1) °C。样品电池以 0.25 C₅ A 恒电流充电 6 h, 停止 5 min 后以 0.25 C₅ A 电流放电至正负极之间电压为 1.000 V, 放置 5 min 后再开始下一个周期的充放电循环, 如此重复直至样品电池完全活化。放电容量取 3 个样品的平均值。此处 C₅ 是指样品电池 5 h 的放电容量, 对本实验电池, C₅ 约为 300 mA·h/g。

1.2.2 样品电池充放电循环寿命实验

样品电池完全活化后, 原位进行充放电循环寿命实验。设定电池的最大容量为 300 mA·h/g, 充电电流为 300 mA/g, 过充 20%, 再以同样的电流放电至正负极之间电压为 1.000 V, 立即开始下一个充放电循环。随着充放电循环的不断进行, 电池的放电容量将不断下降, 为了始终保持充电容量在过充 20% 的水平, 每进行 100 次循环后调整一次充放电电流, 如: 在充放电循环 100 次后, 第 101 次循环的充放电电流是根据第 100 次放电时样品电池的实际放电容量计算。以后充放电次数每达到 100 的倍数, 都要进行一次充放电电流的调整, 直到充放电循环寿命实验结束。

2 结果与分析

2.1 实验合金的晶体结构

X 射线衍射结果(如图 2 所示)表明样品合金为单晶的六方晶体结构, 无明显的第二相存在, 与 LaNi₅ 等(CaCu₅ 型)衍射图比较, 样品合金的衍射花样与之基本一致, 说明样品合金的成分基本符合要求, 是希望的 AB₅ 型储氢合金。

2.2 样品电池负极的氧含量

用惰性气体熔融法测得的样品电池负极合金的氧含量见表 2, 可以看出随样品电池负极粉末粒度

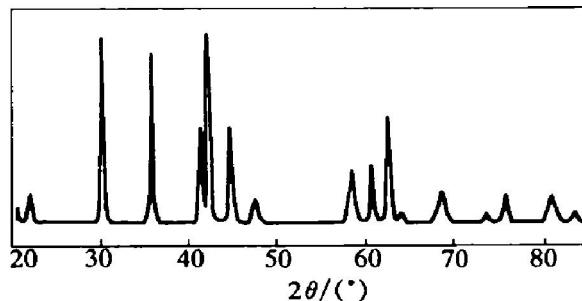


图 2 合金的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of alloy

表 2 样品电池负极氧的含量

Table 2 Oxygen content of cathodes(mass fraction)

alloy	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
Oxygen content/ %	0.005 3	0.044 0	0.099 0	0.280 0

的减小, 样品电池负极中的氧含量增加。对于每一个样品电池负极而言, 合金中的氧含量应是相同的(即为 0.005 3%), 所以每一种样品电池负极中的氧含量应等于合金中的氧含量加上粉末表层氧的含量。表 2 的结果说明, 随样品电池负极粉末粒度的减小, 粉末中表面氧含量增加。

2.3 样品电池负极的电化学性能

2.3.1 样品电池负极的活化性能

样品电池负极的活化结果示于图 3, 可以看出活化的第 1 周期 1[#] 样品的放电容量最低, 只有 54.9 mA·h/g, 第 2 周期放电容量增加得较快, 已与其它样品的放电容量相当, 第 3 周期就超过了其它样品的放电容量, 说明 1[#] 样品较易活化, 在活化完成时它的放电容量已达到 319.3 mA·h/g; 而 4[#] 样品的放电容量在第 1 周期最高, 在第 3 周期却低于其他样品, 在活化完成时只达到 298.8 mA·h/g, 说明它的活化能力较低, 活化速率较慢, 其它两个样品的活化能力和放电容量按粒度大小顺序居于中间水平。这说明粉末粒度的大小对储氢合金的放电容量有较大的影响。

对于大颗粒的粉末样品, 单位质量的储氢合金粉末比表面积较小, 在同样条件下充放电时, 大颗粒样品的表面电流密度比小颗粒的大, 电极极化较为严重, 使合金的充电效率降低, 放电时电极电位较早到达终点, 使放电时间缩短, 表现为第 1 周期放电容量较低。随着活化次数的增加, 样品的放电容量增加较快, 说明大颗粒样品较容易活化。

对于小颗粒的 4[#] 粉末样品, 活化的第 1 周期放电容量较大, 达到 177.6 mA·h/g, 第 2 周期增加

较慢, 到活化完成时放电容量还处在较低水平。这除了与粉末样品的比表面积有关外, 可能还与粉末样品中表面层氧的含量有关。由表 2 可看出, 随样品粉末粒度的减小, 粉末表面的氧含量增加。小颗粒有较大的表面积, 使颗粒表面电子的交换几率度大, 第 1 周期的放电容量较高, 但由于小颗粒表面中氧的含量较高, 影响了颗粒表层电子的交换效果, 降低了小颗粒样品活化速率。

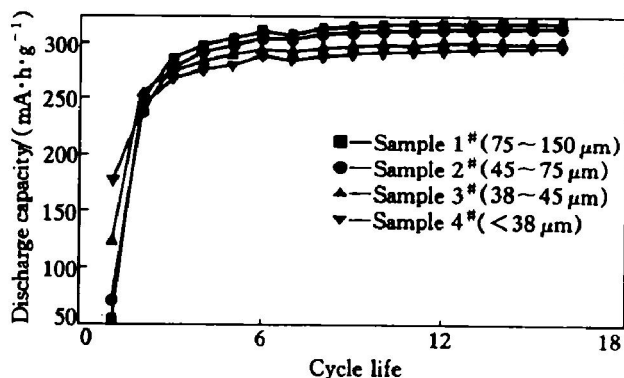


图 3 粒度对储氢合金活化性能的影响

Fig. 3 Effect of particle size on activation performance for hydrogen storage alloy

2.3.2 样品电池的充放电循环寿命

样品电池的充放电循环寿命示于图 4, 可看出:

1) 在整个循环寿命实验期间, 随粉末粒度的减小, 样品电池的放电容量降低, 即大颗粒样品电池的放电容量始终高于小颗粒样品电池的放电容量, 其中大颗粒的 1[#] 样品电池的放电容量达到 326 mA·h/g 左右, 而小颗粒的 4[#] 样品电池的放电容量只有 306 mA·h/g 左右。

2) 随粉末粒度的减小, 样品电池充放电循环寿命曲线的斜率增大, 即大颗粒样品电池的充放电

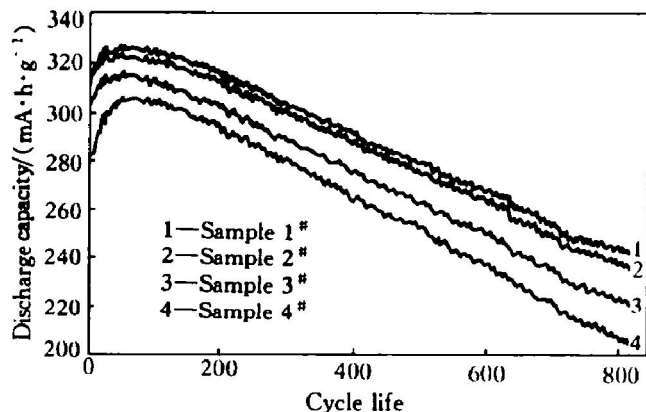


图 4 样品电池的充放电循环寿命曲线

Fig. 4 Charge and discharge cycle life of batteries

循环寿命大于小颗粒样品电池的充放电循环寿命。经 816 次充放电循环后, 1[#] 样品电池的放电容量仍有 246 mA·h/g 左右, 保持了其最高放电容量的 75.5%, 而 4[#] 样品电池的放电容量只有 208 mA·h/g 左右, 只保持了其最高放电容量的 68.0%。

3) 1[#] 和 2[#] 样品电池的放电容量和充放电循环寿命曲线斜率相接近, 3[#] 离它们较远, 4[#] 离它们更远, 这可能与每个样品电极中的粉末粒度分布有关。从激光衍射粒度分析结果可以看出, 1[#] 和 2[#] 样品中大颗粒粉末所占比例较大, 4[#] 样品中的细小粉末所占比例最大, 所以它的放电容量和循环寿命都最低。

综上所述, 合金粉末在充放电过程中, 由于吸放氢导致颗粒粉化, 颗粒越大, 粉化效果越明显。大颗粒粉末表层含氧量低, 在粉化过程中, 颗粒内部产生了大量新鲜的没被氧化的表面, 这些新鲜表面和低的表层氧含量使储氢合金具有较高的充放电容量, 在以后的充放电过程中, 颗粒进一步粉化, 大颗粒粉末的粉化速率增大, 颗粒表层的氧含量比率降得更低, 形成相互促进, 进而使合金的充放电循环寿命处在较高水平。小颗粒粉末表层含氧量高, 在吸放氢粉化过程中, 虽然也产生了大量的新鲜的没被氧化的表面, 但由于原来颗粒表面氧含量高, 影响了储氢合金的充放电容量, 在进一步的充放电循环过程中, 使颗粒表面氧含量总比例下降得较慢, 因而颗粒粉化对储氢合金电化学性能的改善没有大颗粒的明显。

3 结论

1) 熔铸法制备的储氢合金, 其粉末粒度的大小对合金电化学性能有较大的影响, 大颗粒的电化学容量和充放电循环寿命好于小颗粒的。

2) 储氢合金电池负极材料中, 粉末表层氧含量是影响负极电化学容量的重要因素之一, 表层氧的含量高将使电化学容量降低。

3) 储氢合金充放电循环寿命曲线斜率, 能够代表合金充放电循环寿命, 曲线斜率越小, 充放电循环寿命越好。

[REFERENCES]

- [1] 贺维勇, 高国忠. 质点尺寸对 AB₅ 型合金电化学性能的影响 [A]. '98 中国材料研讨会 (上卷) [C]. 中国材料研究学会. 化学工业出版社, 1998. 421- 424.

- HE Wei-yong, GAO Guo-zhong. Effect of particle size on electrochemistry performance for AB₅ alloy [A]. Materials Proseminar of Chinese '98 [C]. The Chinese Society of Material Research, Chemistry Industry Press, 1998. 421–424.
- [2] Zuttel A, Guther V, Otto A, et al. About the mechanism and the rate limiting step of the metal hydride electrode reaction [A]. International Symposium on Metal Hydrogen Systems Fundamentals and Applications [C]. Hangzhou: 1998, A2: 05–1.
- [3] Nan J M, Yang Y, You J K, et al. In-situ and ex-situ characterization of surface oxide films on AB₅-type metal hydride electrodes [A]. International Symposium on Metal Hydrogen Systems Fundamentals and Applications [C]. Hangzhou: 1998, A2: 12.
- [4] 贺维勇, 高国忠. 稀土组元对储氢合金 La(Ni_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}) 电化学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 24–27.
- HE Wei-yong, GAO Guo-zhong. Effect of rare member on electrochemistry performance for La(Ni_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}) hydrogen storage alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(1): 24–27.
- [5] 孙俊才, 雷永泉, 吴京, 等. 微型包覆处理稀土系贮氢合金电极的循环稳定性 [J]. 浙江大学学报, 1994(增刊), 141: 12.
- SUN Jun-cai, LEI Yong-quan, WU Jing, et al. The cycling durability of the mischmetal hydrogen storage alloy electrode with microencapsulation [J]. Acta University Zhejiang, 1994(Suppl.), 141: 12.
- [6] 和田秀移. 公开特许公报, 特开平 5-47372, 1993-02-26.
- [7] 刘实. LaNi₅ 稀土储氢合金粉碎设备与工艺研究—MH/Ni 60Ah 二次电池试制及其在电动车上的应用 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1998.
- LIU Shi. Disquisition on comminuting equipment and techniques of rare earth hydrogen storage alloy LaNi₅—trial produce of the rechargeable battery MH/Ni Ah60 and application on electrovehicle [D]. Shenyang: Institute of Metals Research, The Chinese Academy of Sciences, 1998.
- [8] ZHANG Zhao-liang, SUN Dong-sheng. Effects of particle size on the electrochemical properties of Mm(NiCoMnAl)₅ alloy [J]. J Alloys Comp, 1998, 270(1–2): L7.
- [9] 宏存茂, 杨敬武, 杨勇, 等. AB₅ 型球形合金的表面处理研究 [J]. 物理化学学报, 1998, 14(2): 154.
- HONG Cun-mao, YANG Jing-wu, YANG Yong, et al. Study on surface treatment for gas-atomized AB₅ alloy powder [J]. Acta Physico-chimica Sinica, 1998, 14(2): 154.
- [10] 范雄. X 射线金属学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1980.
- FAN Xiong. X-radial Metals Subject [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1980.

Effect of powder size on electrochemistry performance for AB₅ hydrogen storage alloys

HE Wei-yong¹, HUA Jun-she², SHEN Shu-lan¹

(1. Institute of Metals Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Northeast University, Shenyang 110004, China)

[Abstract] Effect of the powder size on electrochemistry performance for AB₅ hydrogen storage alloy was studied. The result shows that the electrochemistry capacity of hydrogen storage alloy electrode reduces with reducing powder size. The charge-discharge cycling life of hydrogen storage alloy electrode curtails with reducing the powder size because attenuation rate for the charge-discharge cycling life of the bigger powder size is less than that of the smaller one.

[Key words] powder size; alloy electrode; electrochemistry capacity; cycling life

(编辑 杨兵)