

文章编号: 1004-0609(2003)02-0428-04

(MIMg)Ni_{4-x}Co_{0.7}Zn_x 合金的储氢性能^①

唐 睿, 刘丽琴, 柳永宁, 于 光

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 研究了储氢合金 (MIMg)Ni_{4-x}Co_{0.7}Zn_x ($0 \leq x \leq 0.3$) 的气相储氢特性和电化学性能。结果表明, 随着 Zn 含量的增加, 合金吸、放氢 (室温下) 的平台压力降低, 最大储氢量减少, 分别从 1.58% ($x=0$) 减少到 1.44% ($x=0.2$)、1.19% ($x=0.3$); 合金的放电容量减少, 分别从 380 mAh/g ($x=0$) 减少到 366 mAh/g ($x=0.1$)、345 mAh/g ($x=0.2$)、271 mAh/g ($x=0.3$), 但循环稳定性得到提高, 经 100 次充放电循环后的容量衰减率从 16% ($x=0$) 降低到 4% ($x=0.3$); 适当控制 Zn 含量, 既对合金的放电容量无大的影响, 又可提高合金放电的稳定性, 尤其是在大电流下放电的稳定性。

关键词: 储氢合金; P-C-T 曲线; 放电容量; 循环稳定性

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

镍氢电池具有高的能量密度、好的高倍率放电能力、长的循环寿命、无记忆效应以及无环境污染等诸多优点。目前已产业化的镍氢电池的储氢电极合金主要是 AB₅ 型合金, 文献报道的容量一般为 300~330 mAh/g, 经 300 周次充放电循环后仍可保持最大容量的 70%~80%^[1-4]。作为未来电动车实用化阶段所用电源的主力, 镍氢电池的性能如能量密度、循环寿命等都需要进一步的改善, 尤其需要提高其在大电流下的放电能力。通过稀土成分的优化、多种元素的添加以及表面处理、非化学计量比等方法, 可使镍氢电池负极的性能得到显著的改善^[5-7]。据报道, 含 Zn 的稀土基储氢合金具有较好的性能^[8]。本实验室以前曾经研究了一种放电容量高达 380 mAh/g 的储氢合金 (MIMg)Ni₄Co_{0.7}, 但其循环稳定性和大电流下放电的稳定性仍需要进一步的改善^[9]。为此, 本文作者在原四元合金的基础上用 Zn 元素部分置换 Ni 元素, 以便研究其对合金的气相储氢特性和电化学性能的影响。

1 实验

所研究的合金由富 La 混合稀土 M1 和 Ni、Co、Mg、Zn 等元素组成, 其中 M1 的成分为 80% La、14% Ce、4% Pr、1.5% Nd, 纯度为 99.5%, 其它所选用元素的纯度都在 99.9% 以上。合金采用氩气保

护下感应熔炼的方式熔制。所得的合金锭机械粉碎并过 150 目筛 ($< 106 \mu\text{m}$)。

合金的吸、放氢性能测试采用 Sievert 型测试仪, 每次装样 10 g。先将反应容器加热至 80 °C 进行真空脱气处理, 再对样品吸、放氢循环 3 次使其充分活化, 然后才开始测试。

电化学实验中, 首先取 0.5 g 合金粉与铜粉按质量比 1:3 混合, 经 400 MPa 压力压制成直径为 12 mm 的圆片试样。将合金试样与相对容量大 4 倍的 Ni(OH)₂ 正极样品置于待测烧杯中, 采取两电极系统测试电池的电化学容量, 正极为 Ni(OH)₂, 负极为待测合金, 电解液采用 6 mol/L KOH 碱液。采用 DC-5 型电池容量测试仪测试电极的充、放电特性。充放电制度为 100 mA/g 充电 4 h, 然后分别以 60 mA/g、300 mA/g、600 mA/g 和 1 200 mA/g 放电, 截止电位为 1.0 V, 每次充放电后的时间间隔均为 10 min。

采用 SX-2700 型扫描电镜观察合金电极的表面形貌。

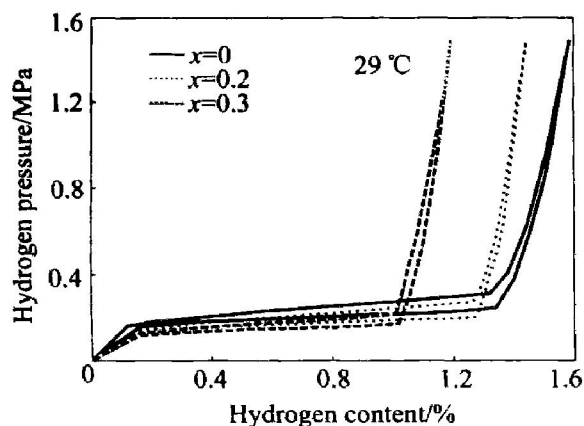
2 结果与讨论

图 1 所示为试验合金在室温 29 °C 时的吸、放氢 P-C-T 曲线。由图可以看出, 随着 Zn 含量的增加, 合金吸、放氢的平台压力降低。Rozdzyska

① 基金项目: 国家教育部骨干教师基金资助项目 收稿日期: 2002-05-28 修订日期: 2002-07-31

作者简介: 唐 睿(1976-), 男, 博士

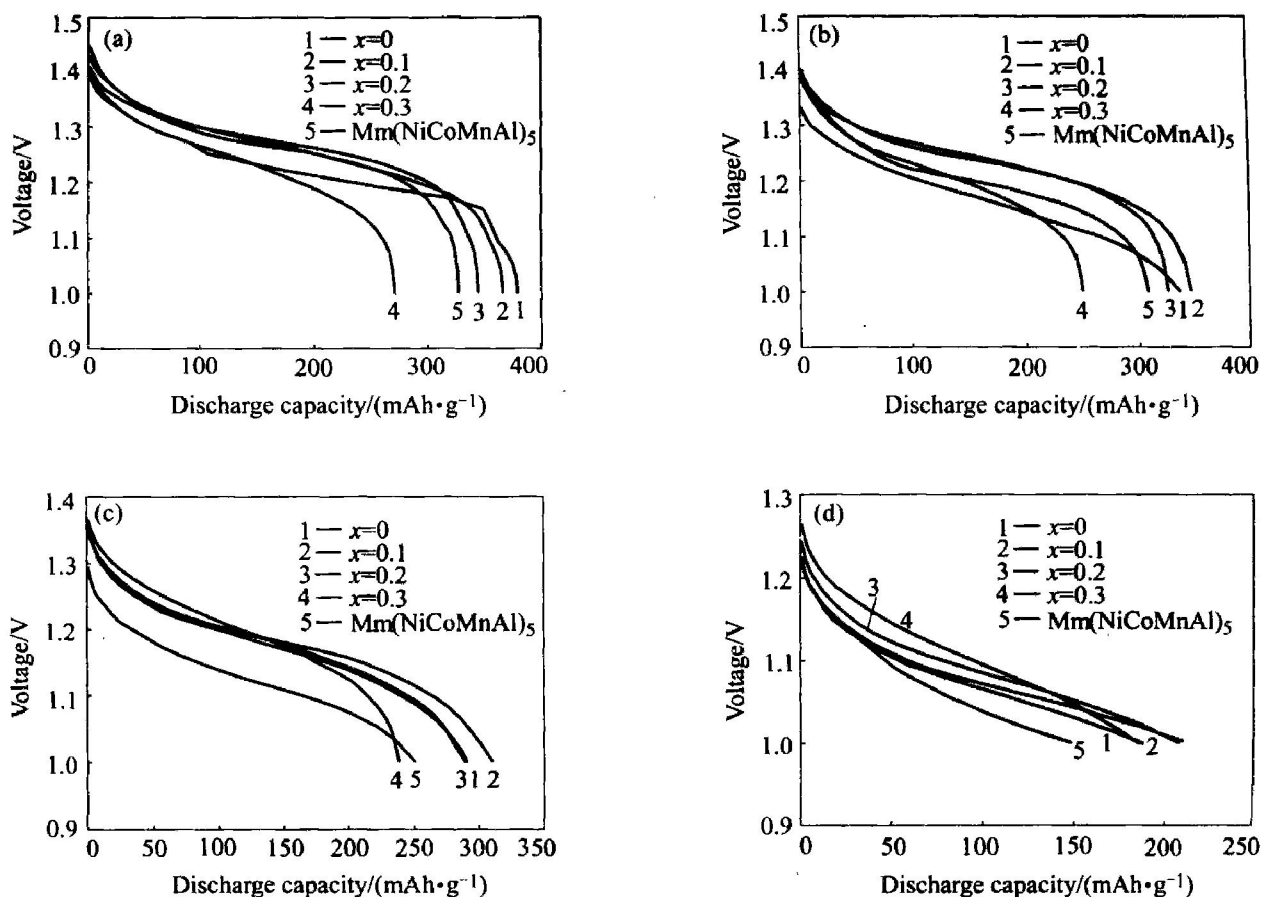
通讯联系人: 唐 睿, 男, 博士, Tel: +86-29-2669071, E-mail: cqhi@mail.xjtu.edu.cn

图 1 合金(MIMg)Ni_{4-x}Co_{0.7}Zn_x 吸、放氢的 P-C-T 曲线Fig. 1 P-C-T curves for hydrogen absorption/desorption of (MIMg)Ni_{4-x}Co_{0.7}Zn_x

Kielbik 等人认为^[10], 随着置换 Ni 的 Zn 含量的增加, 储氢合金单位晶胞的体积增大, 从而导致合金吸、放氢的平台压力降低。此外, 随着 Zn 含量的增加, 合金的最大储氢量减少, 这是由于 Zn 含量的增加导致合金中非储氢相的增加^[11]。当 Zn 的摩尔

分数分别为 0、0.2 和 0.3 时, 合金的最大储氢量分别为 1.58%、1.44% 和 1.19%, 其相应的氢化物的分子式分别为 (MIMg)Ni₄Co_{0.7}H_{6.14}、(MIMg)Ni_{3.8}Co_{0.7}Zn_{0.2}H_{5.64} 和 (MIMg)Ni_{3.7}Co_{0.7}Zn_{0.3}H_{4.66}。

图 2 所示为合金在不同放电电流下的放电容量与放电电位测试曲线。除 (MIMg)Ni_{4-x}Co_{0.7}Zn_x 合金外, 本文作者还测试了典型的 Mm(NiCoMnAl)₅ 合金, 将两者进行对比。表 1 列出了被测试的各合金的放电容量值。由图 2(a) 可以看出, 当合金在小电流(60 mA/g)下放电时, 随着 Zn 含量的增加, 合金的放电容量减小, 这与图 1 所示的结果是相吻合的; 此外, 在含 Zn 的合金中, 随着 Zn 含量的增加, 合金的放电电位降低。与不含 Zn 的合金相比, Zn 的摩尔分数为 0.1 和 0.2 的合金虽然放电容量略有减少, 但放电电位更高且稳定。为获得合金在大电流下的放电特性, 分别将放电电流提高至 300、600 和 1 200 mA/g, 结果如图 2(b)、(c) 和 (d) 所示。可以看出, 虽然随着放电电流的增大, 各合金均表现出放电容量减少、放电电位降低的现象, 但下降的

图 2 合金(MIMg)Ni_{4-x}Co_{0.7}Zn_x 和 Mm(NiCoMnAl)₅ 在不同电流下的放电曲线Fig. 2 Discharge curves of (MIMg)Ni_{4-x}Co_{0.7}Zn_x and Mm(NiCoMnAl)₅ at different current densities

(a) —Discharge at 60 mA/g; (b) —Discharge at 300 mA/g;

(c) —Discharge at 600 mA/g; (d) —Discharge at 1 200 mA/g

幅度各不相同,且随着 Zn 含量的增加,下降的幅度减少。与含 Zn 的合金相比,不含 Zn 的合金下降趋势尤为明显。由此可以得出,在合金 $(\text{Mg})\text{Ni}_4\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_x$ 中添加适量的 Zn,既对合金的放电容量无大的影响,又提高了合金放电的稳定性,尤其是在大电流下放电的稳定性。Wang 等^[8]认为这是由于 Zn 元素的加入导致合金点缺陷浓度的增加,从而促进了氢在合金电极中的扩散且在合金电极与电解液的界面上为氢的氧化提供了催化点。与典型的 $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$ 合金相比,含 Zn 的合金大电流放电能力明显比其优越。

表 1 合金 $(\text{Mg})\text{Ni}_{4-x}\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_x$ 和 $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$ 在不同电流密度下的放电容量

Table 1 Discharge capacity of $(\text{Mg})\text{Ni}_{4-x}\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_x$ and $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$ at different current densities

Composition	Discharge capacity/(mAh·g ⁻¹)			
	60 mA/g	300 mA/g	600 mA/g	1 200 mA/g
$x = 0$	380	336	291	188
$x = 0.1$	366	345	311	211
$x = 0.2$	345	325	289	209
$x = 0.3$	271	249	238	186
$\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$	328	306	250	148

图 3 所示为合金在 1C 充、放电下的放电容量与循环次数测试曲线。可以看出,随着 Zn 的摩尔分数的增加,合金的循环稳定性也增加,当 Zn 含量分别为 0、0.1、0.2 和 0.3 时,合金经 100 次循环后的容量衰减率分别为 16%、12%、9% 和 4%。与典型的 $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$ 合金相比,这种含 Zn 的合金若要实现商业化还需进一步改善其循环稳定性。

虽然关于储氢合金放电容量的衰减机制有好几种观点^[12],但都可归纳为粉化—氧化—钝化这一过程,即合金颗粒的粉化导致大量的新鲜表面暴露在碱液中,这些新鲜表面被氧化而使得活性物质减少,从而导致了合金电化学容量的衰减;此外,这些新增的氧化层会降低吸、放氢反应动力学性能,也会导致合金放电容量的衰减。因此,一切提高储氢合金循环寿命的方法都是为了减轻其粉化或氧化。图 4 所示为电化学循环后电极中的合金颗粒的 SEM 照片。如图 4 所示,经过 100 周次电化学循环后,这两种合金颗粒的粉化程度有较大差别,不含 Zn 的合金颗粒分裂成粒径为 3~5 μm 的细小颗粒,而含 Zn ($x = 0.2$) 的合金颗粒仍保持着较大的粒径 (14~16 μm),仅在颗粒表面出现一些裂缝,可见 Zn 元素的加入有效地抑制了合金的粉化,从而提高了合金的循环稳定性。至于 Zn 元素的加入能抑制合金粉化的具体原因,还有待于进一步的研究。

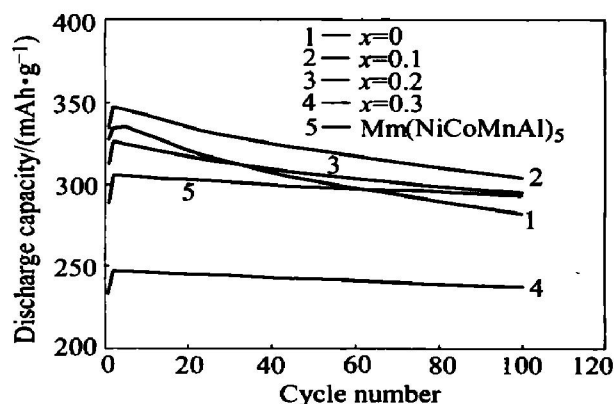


图 3 合金 $(\text{Mg})\text{Ni}_{4-x}\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_x$ 和 $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$ 的放电容量与循环次数的关系

Fig. 3 Relationship between discharge capacity and cycles for $(\text{Mg})\text{Ni}_{4-x}\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_x$ and $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$

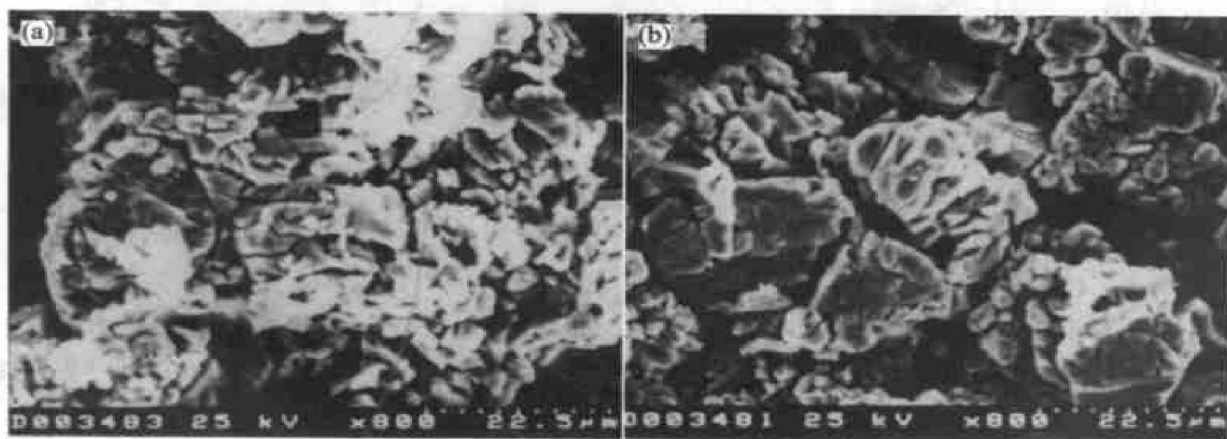


图 4 经 100 周次电化学循环后电极中 $(\text{Mg})\text{Ni}_{4-x}\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_x$ 合金颗粒的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM photographs of $(\text{Mg})\text{Ni}_{4-x}\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_x$ particles in electrodes after 100 electrochemical cycles

(a) $-x = 0$; (b) $-x = 0.2$

REFERENCES

- [1] LI Chuang-jian, WANG Xir-lin. Investigations on the cycle stability and the structure of the MmNi_{3.6}Co_{0.75}Mn_{0.55}Al_{0.1} hydrogen storage alloy: I. Measurements and analysis of the cycle stability and the phase structure [J]. J Alloys Comp, 1999, 284 (1-2): 270-273.
- [2] HU Weir-kang. Effect of microstructure, composition and nonstoichiometry on electrochemical properties of low-Co rare earth nickel hydrogen storage alloys [J]. J Alloys Comp, 1998, 279 (2): 295-300.
- [3] HU Weir-kang. Studies on cobalt-free AB₅-type hydrogen storage alloys [J]. J Alloys Comp, 1999, 289 (1-2): 299-305.
- [4] Ye H, Zhang H, Wu W Q, et al. Influence of the boron additive on the structure, thermodynamics and electrochemical properties of the MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3} hydrogen storage alloy [J]. J Alloys Comp, 2000, 312 (1-2): 68-76.
- [5] Lei Y Q, Jiang J J, Sun D L, et al. Effect of rare earth composition on the electrochemical properties of multicomponent RENi_{5-x}M_x (M = Co, Mn, Ti) alloys [J]. J Alloys Comp, 1995, 231 (1-2): 553-557.
- [6] 张 勇, 郭生武, 柳永宁. 镀铜处理 TiMn 基储氢合金电极的电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10 (S1): 93-96.
- ZHANG Yong, GUO Sheng-wu, LIU Yong-ning. Electrochemical properties of TiMn based hydrogen storage alloys treated by copper-microencapsulating [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10 (S1): 93-96.
- [7] 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, 3 (1): 24-27.
- HE Weir-yong, GAO Guo-zhong. Effect of rare earth component on electrochemical property of La(Ni_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3})-based hydrogen storage alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 3 (1): 24-27.
- [8] Wang L B, Yuan H T, Wang Y J, et al. Effect of Zn on the hydrogen storage characteristics of multi-component AB₅-type alloys [J]. J Alloys Comp, 2001, 319 (1-2): 242-246.
- [9] 唐 睿, 柳永宁, 郭生武, 等. 非化学计量 LaNi₅ 型储氢合金的性能[J]. 材料研究学报, 2002, 16(4): 395-398.
- TANG Rui, LIU Yong-ning, GUO Sheng-wu. Properties of a nonstoichiometric LaNi₅ type hydrogen storage alloy [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16(4): 395-398.
- [10] Rozdzyska-Kielbik B, Iwasieczko W, Drulis H, et al. Hydrogenation equilibria characteristics of LaNi_{5-x}Zn_x intermetallics [J]. J Alloys Comp, 2000, 298 (1-2): 237-243.
- [11] TANG Rui, LIU Yong-ning. Study of the structure and the electrochemical properties of M(NiCoMgAl)_{5.1-x}Zn_x hydrogen storage alloy [J]. International J Hydrogen Energy, 2002, 27 (10): 1057-1062.
- [12] LI Chuang-jian, WANG Xir-lin. The relations between the microstructure and the capacity decay rate of the M(Ni_{3.8}Co_{0.6}Mn_{0.55}Ti_{0.05}) alloy: II. Microstructure investigations and discussions [J]. J Alloys Comp, 1998, 270 (1-2): 246-254.

Properties of (MIMg)Ni_{4-x}Co_{0.7}Zn_x hydrogen storage alloy

TANG Rui, LIU Li-qin, LIU Yong-ning, YU Guang

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The gas hydrogen storage characteristics and electrochemical properties of (MIMg)Ni_{4-x}Co_{0.7}Zn_x (0 ≤ x ≤ 0.3) were studied. The results indicate that the absorption/desorption plateau pressures of the alloys lower and the highest hydrogen contents decrease from 1.58% (x = 0) to 1.44% (x = 0.2) and 1.19% (x = 0.3) respectively with the increase of Zn in the alloys. The discharge capacities of the alloys decrease to a certain extent from 380 mAh/g (x = 0) to 366 mAh/g (x = 0.1), 345 mAh/g (x = 0.2) and 271 mAh/g (x = 0.3) respectively with the increase of Zn in the alloys, but their cycle stabilities are improved. The attenuation rate of capacity decreases from 16% (x = 0) to 4% (x = 0.3) after 100 charge/discharge cycles. The proper content of Zn influences the discharge capacity of the alloys a little, but promotes the discharge stability, especially at high current density.

Key words: hydrogen storage alloy; P-C-T curve; discharge capacity; cycle stability

(编辑 何学锋)