

镁掺杂对贮氢电极合金 $M1(NiCoMnTi)_5$ 电化学性能的影响^①

陈立新

(浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘 要 采用在 $M1(NiCoMnTi)_5$ 合金中添加不同量镁的方法, 系统地研究了镁掺杂量对贮氢电极合金 $M1(NiCoMnTi)_5$ 电化学性能的影响。结果表明, 当镁掺杂量从 0.003% 增加至 0.263% 时, 合金的最大放电容量逐渐升高, 但当镁掺杂量进一步增加时, 合金的最大放电容量又逐渐降低; 增加镁掺杂量可以改善合金的活化性能, 而且随着镁掺杂量的增加合金的高倍率放电性能也有不同程度的提高, 但合金的 24h 荷电保持能力却大幅度下降; 此外, 增加镁掺杂量会明显恶化合金的充放电循环稳定性。

关键词 镁掺杂 贮氢电极合金 电化学性能

中图法分类号 TG139

被广泛用作 Ni/MH 电池负极材料的 AB_5 型贮氢电极合金通常采用市售的混合稀土金属作为 A 侧成分, 镍及部分取代元素(如钴、锰、钛、铝等)作为 B 侧成分^[1-6]。由于市售的混合稀土金属原材料因产地矿源和提炼方法的不同往往含有不定量的镁、铁、硅等杂质元素^[6-8], 而在合金熔炼过程中, 因高温合金熔体与熔炼坩埚及水冷碳钢锭模的相互作用, 贮氢合金在熔铸过程中也必然有少量镁、铁、硅等元素掺杂^[1]。掺杂元素对贮氢合金的电化学性能可能产生较大的影响, 但国内外迄今未见有关掺杂元素的种类及掺杂量影响的具体研究报导。掺杂元素的影响不明, 导致贮氢电极合金在批量生产过程中无法对混合稀土原材料及合金产品中的杂质元素进行正确的判断和限制。鉴于以上原因, 本文采用在原 $M1(NiCoMnTi)_5$ 合金中添加不同量镁的方法, 系统地研究了镁掺杂量对贮氢电极合金 $M1(NiCoMnTi)_5$ ($M1$ 为富镧混合稀土金属)^[1, 2] 电化学性能的影响。

1 实验方法

掺杂合金试样采用真空电弧炉(氩气保护, 水冷铜模)熔炼制得^[1, 9, 10]。所用原材料纯度为: 混合稀土金属 $M1$ 98.1% (成分为: La 64.60%, Ce 5.89%, Pr 26.56%, Nd 2.23%, Fe 0.36%, Si 0.02%, Mg 0.10%), Ni 99.95%, Co 99.5%, Mn 99.7%, Ti 99.5%, Mg 99.9%。合金中的镁掺杂量采用等离子发射光谱(ICP)分析测定。合金经机械研磨制成 74 μm 以下的粉末, 并与铜粉按 1:2 质量比混合均匀后冷压成直径为 10 mm 的圆片状测试电极(其中贮氢合金粉约 100 mg)。电化学性能测试在三电极系统中进行, 正极为高容量的 $Ni(OH)_2/NiOOH$ 电极, 参比电极为 $Hg/HgO/KOH$ (6 mol/L) 电极, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液。对掺杂合金的放电容量、活化性能、高倍率放电性能、24h 荷电保持能力及 200 次充放电循环稳定性分别进行了测试, 充放电制度

① 国家“八六三”计划资助项目 715-004-0060 收稿日期: 1998-03-16; 修回日期: 1998-06-20

陈立新, 男, 31 岁, 博士, 讲师

如下:

(1) 活化性能及放电容量测试时, 以 60 mA/g 电流充电 7.5 h, 再以 60 mA/g 电流放电;

(2) 高倍率放电性能测试时, 以 60 mA/g 电流充电 7.5 h, 再以 300 mA/g 电流放电测得高倍率放电容量 C_h , 以高倍率放电容量 C_h 与前一次循环以 60 mA/g 电流放电的容量之比来表示高倍率放电性能;

(3) 24 h 荷电保持能力测试时, 以 60 mA/g 电流充电 7.5 h, 停留 24 h 后再以 60 mA/g 电流放电测得容量 C_{24h} , 以 C_{24h} 与前一次循环及后一次循环的放电容量平均值之比来表示 24 h 荷电保持能力;

(4) 循环稳定性测试时, 以 300 mA/g 电流充电 1.2 h 和以 300 mA/g 电流放电进行大电流循环, 每 50 次循环后测试其放电容量。测试温度 25 °C, 放电截止电位为 - 0.6 V (vs Hg/HgO)。

2 实验结果与讨论

2.1 镁掺杂量对 $M\text{I}(\text{NiCoMnTi})_5$ 合金放电容量及活化性能的影响

掺杂合金的最大放电容量与镁掺杂量的关系如表 1 所示。可以看出, 当镁掺杂量从

表 1 掺杂合金的最大放电容量和高倍率放电性能 (25 °C)

Table 1 Discharge capacity and high-rate dischargeability of alloys with various Mg contents (25 °C)

$w(\text{Mg})/\%$	Discharge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	High rate dischargeability / %
0.003	302	78.50
0.100	305	78.69
0.156	308	79.22
0.217	314	80.57
0.263	315	82.86
0.353	313	84.35
1.030	309	87.38
1.090	304	85.86

0.003% 增加至 0.263% 时, 合金的最大放电容量从 302 mAh/g 逐渐升高到 315 mAh/g; 但当镁掺杂量从 0.263% 进一步增加至 1.090% 时, 合金的最大放电容量却从 315 mAh/g 逐渐降低到 304 mAh/g。

掺杂合金的活化性能如图 1 所示。由图 1 可知, 随着镁掺杂量的增加, 掺杂合金的活化性能逐渐提高, 所需活化次数逐渐减少。如当镁掺杂量为 0.003% 时, 合金达到最大放电容量的活化次数为 5 次; 而镁掺杂量 $\geq 1.030\%$ 时, 合金的活化次数仅为 2 次。

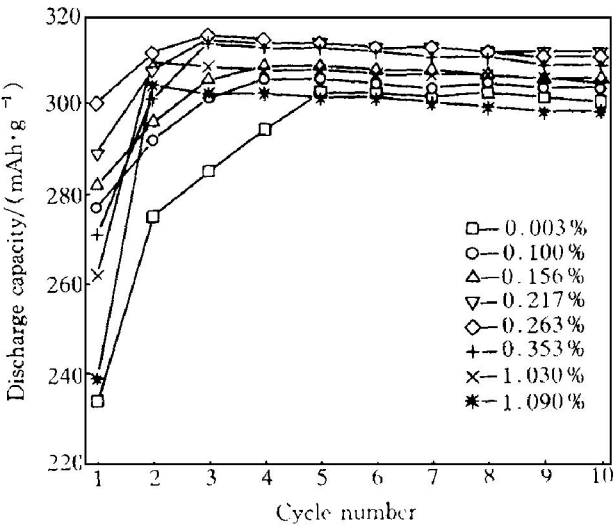


图 1 镁掺杂量不同时合金的活化性能

Fig. 1 Activation behaviour of alloys with various Mg contents

2.2 镁掺杂量对 $M\text{I}(\text{NiCoMnTi})_5$ 合金高倍率放电性能的影响

掺杂合金的高倍率放电性能与镁掺杂量的关系如表 1 所示。从表 1 可以看出, 随着镁掺杂量的增加, 合金的高倍率放电性能有不同程度的提高。其中, 当镁掺杂量从 0.003% 增加至 1.030% 时, 合金的高倍率放电性能从 78.50% 增高到 87.38%; 但当镁掺杂量进一步增至 1.090% 时, 高倍率放电性能又下降至 85.86%。

2.3 镁掺杂量对 $M\text{I}(\text{NiCoMnTi})_5$ 合金自放电率的影响

合金的自放电率可以用合金的荷电保持能

力来表征。荷电保持能力越高,合金的自放电率就越低。图2为掺杂合金的24h荷电保持能力与镁掺杂量的关系,可以看出,当镁掺杂量从0.003%增加到0.353%时,合金的24h荷电保持能力从93.47%迅速下降至66.71%;当镁掺杂量进一步增加时,合金的24h荷电保持能力下降变缓,趋向平衡。

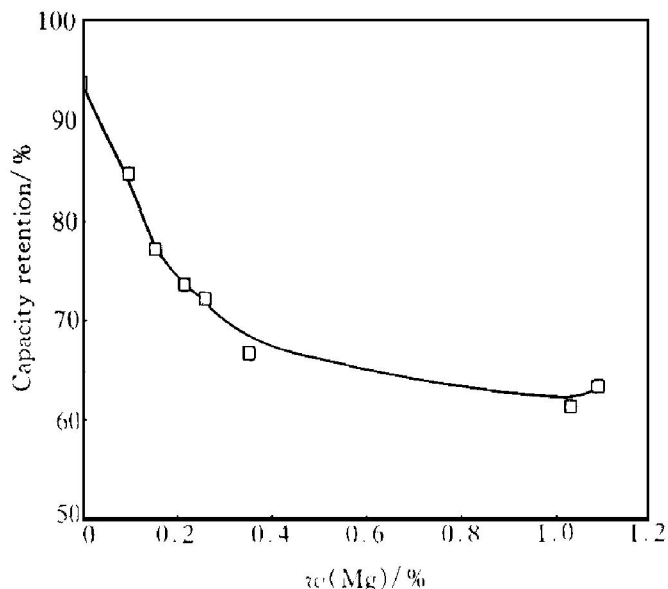


图2 镁掺杂量不同时合金的24h荷电保持能力

Fig. 2 Self-discharge behavior (24h) of alloys with various Mg contents

2.4 镁掺杂量对 $Ml(NiCoMnTi)_5$ 合金充放电循环稳定性的影响

图3为掺杂合金的200次充放电循环曲线。由图3可知,原合金(镁掺杂量为0.003%)的容量衰退速率最小,200次循环的容量保持率为82.50%;随着镁掺杂量的增加,合金的容量衰退速率逐渐变大。其中,镁掺杂量为0.100%时,合金的200次循环容量保持率为74.75%;镁掺杂量为1.090%时,合金的200次循环容量保持率只有56.89%。由此可见,增加镁掺杂量会明显恶化合金的充放电循环稳定性。

3 结论

(1) 当镁掺杂量从0.003%增至0.263%时,合金的最大放电容量逐渐升高;但当镁掺

杂量进一步增加时,合金的最大放电容量逐渐降低。

(2) 增加镁掺杂量可以改善合金的活化性能。

(3) 随着镁掺杂量的增加,合金的高倍率放电性能有不同程度的提高。

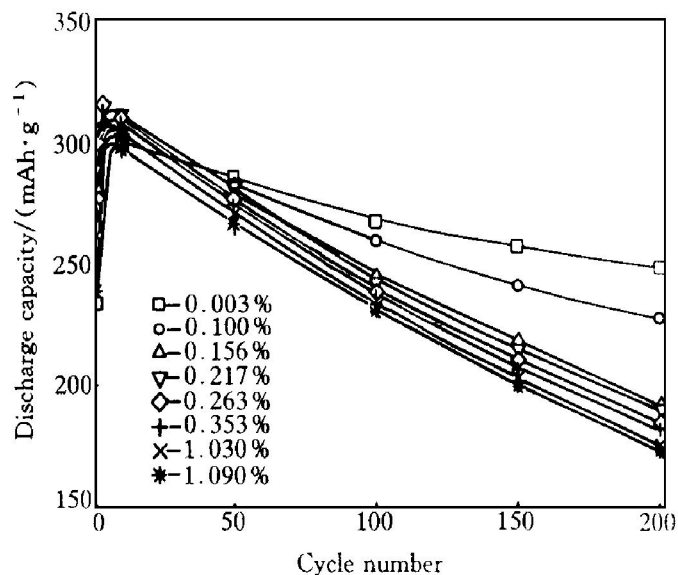


图3 镁掺杂量不同时合金的充放电循环曲线

Fig. 3 Cycle life curves of alloys with various Mg contents

(4) 当镁掺杂量从0.003%增加到0.353%时,合金的24h荷电保持能力迅速下降;当镁掺杂量进一步增加时,合金的24h荷电保持能力下降变缓,趋向平衡。

(5) 增加镁掺杂量会明显恶化合金的充放电循环稳定性。

由此可见,虽然增加镁掺杂量有利于改善 $Ml(NiCoMnTi)_5$ 合金的活化性能和高倍率放电性能,但也明显恶化了合金的充放电循环稳定性和荷电保持能力。因此, $Ml(NiCoMnTi)_5$ 合金中的镁掺杂量宜控制在0.100%以下。

REFERENCES

- 1 Chen L X and Lei Y Q. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(2): 256.
- 2 Lei Y Q, Li Z P, Wu J *et al.* J Less-common Met, 1991, 172: 1265.
- 3 Meli F, Zuettel A and Schlapbach L. J Alloys Comp,

- 1993, 202: 81.
- 4 Suzuki K, Yanagihara N, Kawano H *et al.* J Alloys Comp, 1993, 192: 173.
- 5 Jiang J J, Lei Y Q, Sun D L *et al.* Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 1993, 22(3): 68.
- 6 Jiang J J, Lei Y Q, Sun D L *et al.* Acta Metallurgica Sinica, 1995, 31(8): B379.
- 7 Lei Y Q, Jiang J J, Sun D L *et al.* J Alloys Comp, 1995, 231: 553.
- 8 Balasubramanian R, Mungol M I V and Rai R N. J Alloys Comp, 1993, 196: 63.
- 9 Yang X G, Lei Y Q, Wu J *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1995, 5(3): 61.
- 10 Yang X G, Lei Y Q, Chen Y L *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(3): 1.

EFFECTS OF Mg DOPING ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $Ml(NiCoMnTi)_5$ HYDROGEN STORAGE ELECTRODE ALLOY

Chen Lixin

*Department of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China*

ABSTRACT The effects of doped magnesium content on electrochemical properties of $Ml(NiCoMnTi)_5$ hydrogen storage electrode alloy were systematically studied. The results showed that the discharge capacity is improved by increasing the magnesium content in the alloy from 0.003% to 0.263%, however, as the magnesium content increases from 0.263% to 1.090%, the capacity decreases gradually. As the magnesium content increases, the activation behaviour and high-rate dischargeability are enhanced to some degree, but the self-discharge rate of the alloy increases strongly. It was found that the cycling stability is rapidly deteriorated as the magnesium content increases.

Key words Mg doping hydrogen storage electrode alloy electrochemical property

(编辑 黄劲松)