

文章编号: 1004- 0609(1999)03- 0453- 05

# Co 对 $MNi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$ 贮氢电极 动力学性能的影响<sup>①</sup>

潘洪革

(浙江大学 材料科学与工程学系, 杭州 310027)

**摘 要:** 详细研究了 Co 对  $MNi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$  ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3$ ) 贮氢电极的动力学特性的影响; 研究的动力学参数包括高倍率放电特性 HRD、交换电流密度  $J_0$ 、极限电流密度  $J_L$ 、对称因子  $\beta$  以及氢在  $\alpha$  相中的扩散系数  $D_\alpha$ 。实验结果表明: 随着  $MNi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$  贮氢电极中 Co 含量的增大, 合金的高倍率放电能力迅速减小, 交换电流密度  $J_0$ , 极限电流密度  $J_L$ , 对称因子  $\beta$  以及氢在  $\alpha$  相中扩散系数  $D_\alpha$  显著降低。

**关键词:** 合金; 电极; 动力学性能

**中图分类号:** TG139

**文献标识码:** A

由于金属氢化物电极具有高能量密度、高充放电效率、长循环寿命以及无污染等优点, 常用做二次电池的负极材料<sup>[1]</sup>。早在 60 年代末, Van Vucht *et al* 就发现了  $LaNi_5$  合金具有贮氢量大、充放电动力学性能好的优点<sup>[2]</sup>。但是由于该合金在碱液中极不稳定, 容易分解成  $La(OH)_3$  和 Ni, 不适合用作电极材料。80 年代初, Willems 和 Buschow 在提高  $LaNi_5$  基电极合金的循环稳定性方面取得了突破性进展<sup>[3,4]</sup>, 他们发现 Co 部分取代  $LaNi_5$  中的 Ni 可极其有效地改善  $LaNi_5$  基贮氢电极合金的循环寿命。随后许多学者就 Co 对  $AB_5$  型贮氢电极合金循环寿命的影响进行了详细的研究<sup>[5-13]</sup>。到目前为止, Co 被认为是  $AB_5$  稳定型电池电极不可缺少的组成成分。但是, 关于 Co 对电极的动力学性能的影响至今未见详细的报道。本文的目的就是系统地研究 Co 对  $AB_5$  型氢化物电极的动力学特性, 包括高倍率

放电容量 HRD, 交换电流密度  $J_0$ , 极限电流密度  $J_L$ , 对称因子  $\beta$ ,  $\alpha$  相中氢的扩散系数  $D_\alpha$  的影响。

## 1 实验方法

实验以  $MNi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$  ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3$ ) 材料为基础, 使用电弧炉在氩气保护下进行熔炼。M1 表示富 La 混合稀土, 其成分为 La 64.6%, Ce 5.89%, Pr 26%, Nd 2.24%, 其它金属原材料的纯度均不低于 99.9%。为改善熔炼合金成分的均匀性, 每个合金试样均反复熔炼 5 次。然后, 将贮氢电极合金机械粉碎并球磨成平均尺寸为 40  $\mu m$  左右的粉末, 作为电极材料。

取 0.5 g 贮氢合金粉末和 0.2 g 的羰基镍粉末混合, 再加入 3% 的 PVA 并搅和成膏状, 涂抹填充泡沫镍基板做成电极, 尺寸为 1.5 cm

① 国家自然科学基金资助项目 59701005 收稿日期: 1998- 07- 23; 修回日期: 1998- 11- 01  
潘洪革(1969-), 男, 博士, 副教授

× 1.5 cm × 1.5 mm。最后冷压成型，压强为 20 MPa。

本文中的电化学性能测试均在常规的 H 型开口玻璃三电极系统中进行，其中研究电极为贮氢合金电极；辅助电极为氢氧化镍电极 (Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH)；参比电极为 Hg/HgO 电极。电解液为 6 mol/L KOH 溶液。电极系统置于恒温水浴中，温度控制在 25 ± 1 °C。电极放电容量由恒电流方法测定，放电截止电位为 - 600 mV (相对于 Hg/HgO 电极)。在进行极化测试和电化学阻抗谱 (EIS) 测试之前，先将贮氢电极经 10 个充放电循环使电极完全活化。循环后的贮氢合金颗粒尺寸由 SEM 观察后求平均值获得。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Co 对 MINi<sub>4.3-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>0.7</sub> 氢化物电极高倍率放电性能的影响

高倍率放电特性 (HRD) 是标志氢化物电极实际应用性的一个重要参数，它等于在放电电流密度为  $J_d$  时的放电容量  $Q_i$  与最大容量  $Q_{max}$  的比值

$$HRD = (Q_i / Q_{max}) \times 100\% \quad (1)$$

MINi<sub>4.3-x</sub>Co<sub>x</sub>Al 氢化物合金在不同 Co 取代下电极的 HRD 示于图 1。可以看出，随 Co 含量的升高，HRD 迅速降低。例如，在 3C 条件下，MINi<sub>4.3</sub>Al<sub>0.7</sub> 的 HRD 比 MINi<sub>3.0</sub>Co<sub>1.3</sub>Al<sub>0.7</sub> 的 HRD 大 3 倍。

金属氢化物电极经活化后的 HRD 可表示为<sup>[14]</sup>

$$HRD = 1 - \left( \frac{1}{\frac{3FD_\alpha C_{\alpha\beta}}{J_d r_0^2} \left[ 1 - \frac{J_d}{J_0} \exp\left(-\frac{0.332\beta F}{RT}\right) \right] + 1} \right)^3 \quad (2)$$

式中  $C_{\alpha\beta}$  为与  $\beta$  相接触的  $\alpha$  相中氢的平衡浓度； $F$  为法拉第常数； $J_d$  为放电电流密度； $J_0$  为交换电流密度； $r_0$  为颗粒平均半径； $R$  为气体常数； $\rho$  为密度； $\beta$  为对称因子。

由上式可见，HRD 主要受到交换电流密

度  $J_0$ 、 $\alpha$  相中氢扩散系数  $D_\alpha$ 、对称因子  $\beta$  等动力学参数，以及  $C_{\alpha\beta}$  等热力学参数的影响。若仅考虑动力学参数，HRD 值主要受极化控制过程影响。因此下面我们讨论 Co 对 MINi<sub>4.3</sub>Al 氢化物电极的  $J_0$ 、 $D_\alpha$ 、 $J_L$  以及  $\beta$  的影响。

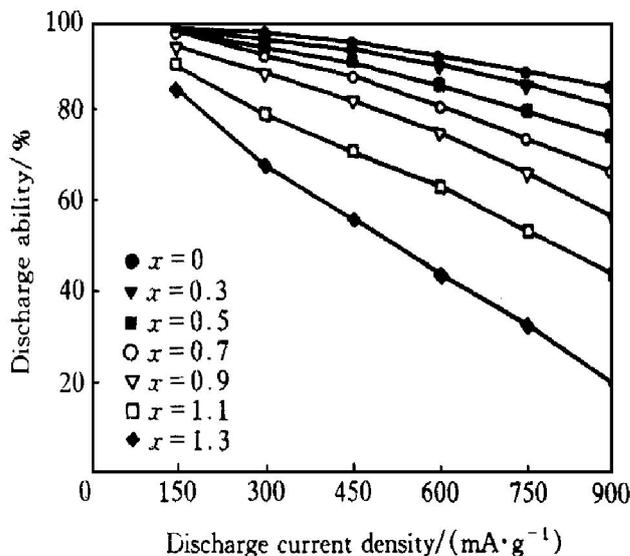


图 1 贮氢电极 MINi<sub>4.3-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>0.7</sub> ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3$ ) 的高倍率放电性能

Fig. 1 High rate dischargeability HRD of MINi<sub>4.3-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>0.7</sub> hydride electrodes

### 2.2 Co 对交换电流密度 $J_0$ 的影响

图 2 为在 50% 放电状态 (SOD)，扫描速率为 5 mV/s 的条件下 MINi<sub>4.3-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>0.7</sub> 氢化物电极的线型极化曲线。随着该氢化物电极中 Co 含量的增加，极化加大。

金属氢化物电极的交换电流密度  $J_0$  可通过下式计算<sup>[15]</sup>

$$J_0 = J_d RT / F \eta \quad (3)$$

通过式 (3) 计算的交换电流密度  $J_0$  值列于表 1。从表中可以看出，当  $x = 0$  时， $J_0 = 395$  mA/g，而当  $x = 1.3$  时， $J_0$  值下降至 33 mA/g。这表明，随着 Co 含量增大， $J_0$  值显著降低。

### 2.3 Co 对氢当量扩散系数 $D_\alpha$ 的影响

氢在  $\alpha$  相中的扩散系数可通过下式计算<sup>[16]</sup>

$$D_\alpha = r_0^2 J_d / 15 (Q_0 - \tau J_d) \quad (4)$$

式中  $Q_0$  为初始容量； $J_d$  是放电电流密度； $\tau$

指转变时间即表面氢浓度到 0 时所需的时间;  
 $r_0$  为颗粒的平均半径。

当颗粒的平均半径为已知时, 通过式(4)可求得  $D_\alpha$  值, 结果亦列于表 1 中。从表中可以看出,  $\alpha$  相中氢的当量扩散系数  $D_\alpha$  随着  $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  氢化物电极中 Co 含量的增大而减小。例如,  $x = 0$  时  $D_\alpha$  的值与  $x = 1.3$  时的  $D_\alpha$  相比, 高出 9 倍。这一结果也可通过 EIS

表 1 Co 含量对交换电流密度  $J_0$ ,  
 极限电流密度  $J_L$ ,  
 对称因子  $\beta$  和扩散系数  $D_\alpha$  的影响

Table 1 Exchange current density  $J_0$ ,  
 limiting current density  $J_L$ ,  
 symmetry  $\beta$ , and diffusion coefficient  
 of hydrogen  $D_\alpha$  in  $\alpha$  phase of  
 $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  hydride electrodes

$x$ in $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$	$J_0/(\text{mA}\cdot\text{g}^{-1})$	$J_L/(\text{mA}\cdot\text{g}^{-1})$	$\beta$	$D_\alpha/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
0	395	2263	0.85	$1.4 \times 10^{-9}$
0.3	233	1295	0.74	$9.8 \times 10^{-10}$
0.5	147	1053	0.67	$8.1 \times 10^{-10}$
0.7	91	805	0.64	$5.4 \times 10^{-10}$
0.9	75	477	0.61	$4.1 \times 10^{-10}$
1.1	45	390	0.57	$3.2 \times 10^{-10}$
1.3	33	308	0.43	$2.1 \times 10^{-10}$

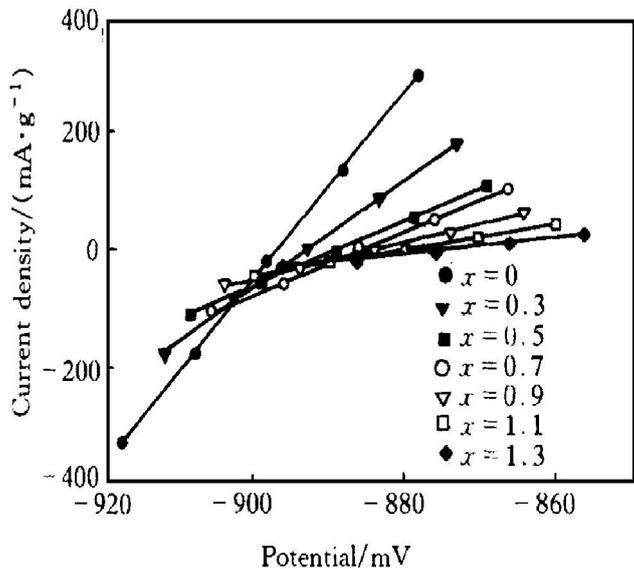


图 2 贮氢电极  $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  的线型极化曲线

Fig. 2 Linear polarization curves of  $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  hydride electrodes

的研究结果来加以证明。图 3 是  $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  氢化物电极在  $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3$  时的电化学阻抗谱。根据 Wang 的数学模型<sup>[17]</sup>, 电化学阻抗谱中最后的半圆是由氢在  $\alpha$  相中氢扩散引起的。半圆半径随着 Co 含量的升高而增大, 这表明随着氢化物电极  $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  中 Co 含量  $x$  的增大,  $\alpha$  相中氢的扩散系数  $D_\alpha$  逐渐变小。

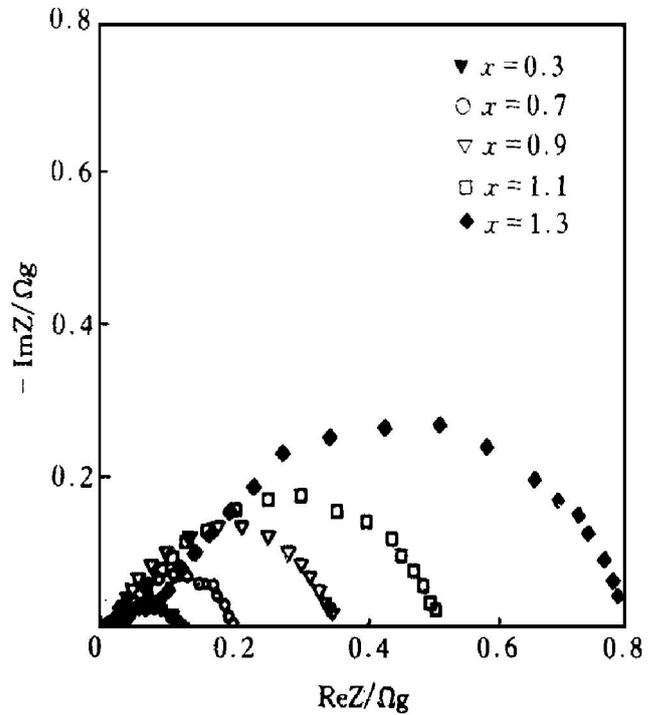


图 3 贮氢电极  $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  的电化学阻抗谱

Fig. 3 Electrochemical impedance spectra of  $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  electrodes

### 2.4 Co 对阳极极化的影响

图 4 为  $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  贮氢电极在 50% SOD 下的阳极极化曲线。在相同的放电电流密度条件下, 总过电位随 Co 含量  $x$  的增加而增加。表 1 同时列出了不同 Co 含量时  $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  贮氢电极极限电流密度  $J_L$ 。随着  $x$  的增加, 极限电流密度显著下降, 如  $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  贮氢电极在  $x = 0$  时的极限电流密度是  $x = 1.3$  时的 8 倍。

据 Wang et al<sup>[14]</sup>, 极限电流密度可表示为

$$J_L = 3FD_\alpha C_{\alpha\beta} / r_0^2 \rho [(1 - \text{SOD})^{1/3} - 1]^{-1} \quad (5)$$

式中

$$\text{SOD} = Q_d / Q_{\max} \quad (6)$$

$Q_d$ —放电容量(mAh/g)

可以看出,当  $r_0$  和 SOD 是常数时,如果忽略 Co 含量对  $r_0$  和  $C_{\alpha\beta}$  的影响,  $J_L$  和  $D_\alpha$  成线性关系。图 5 为  $MINi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$  贮氢电极的  $J_L$  和  $D_\alpha$  的关系。

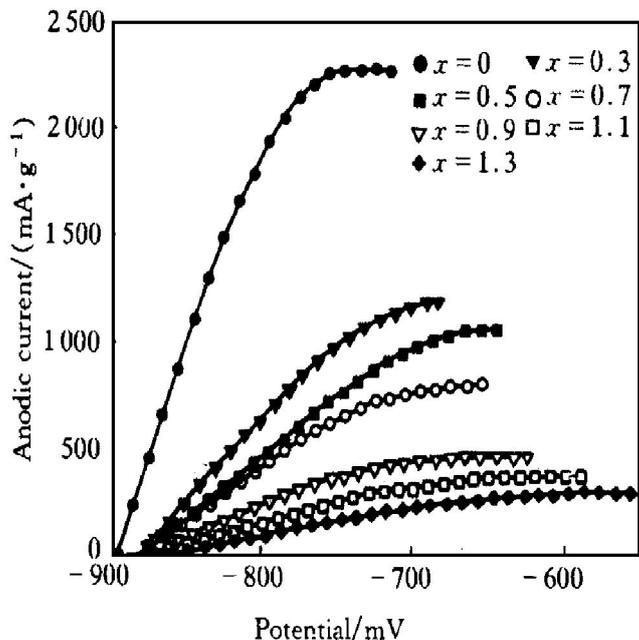


图 4 贮氢电极  $MINi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$  的阳极极化曲线

Fig. 4 Anodic polarization curves of  $MINi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$  hydride electrodes

由此可见,  $J_L$  与  $D_\alpha$  基本上是线形关系。

### 2.5 Co 对电化学控制步骤的影响

$\eta_c/\eta_e$  的比值可作为判别控制步骤的根据。当  $\eta_c/\eta_e > 1.5$  时,电化学反应为控制环节;  $\eta_c/\eta_e < 0.5$  时,氢扩散为控制环节;  $0.5 < \eta_c/\eta_e < 1.5$  时,为混合控制过程<sup>[14]</sup>。

图 6 说明了电化学控制区域及混合控制区域与 Co 含量的关系。可以看出,随着  $MINi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$  电极中放电电流密度的增大,控制环节逐步由电化学反应控制向混合控制过渡,而且电化学反应占据了大半个极化过程(电化学反应控制环节、混合控制环节、氢扩散控制环节)。此外,电化学控制环节与整个极化过程的比例随着 Co 含量的提高而增大。

由上可知,用 Co 部分取代 Ni 可提高  $LaNi_5$  基的合金电极的寿命,但同时 Co 的取代会降低电极的动力学性能。根据上述结论,放电电流小时,速率控制环节是电化学反应,因

而可引入一些方法来提高交换电流密度  $J_0$ 。如引入非化学计量法<sup>[15]</sup>或添加诸如 Co-Mo 合金等具有高的催化活性材料<sup>[18]</sup>。当放电电流足够大时,速率由电化学反应和氢扩散共同控

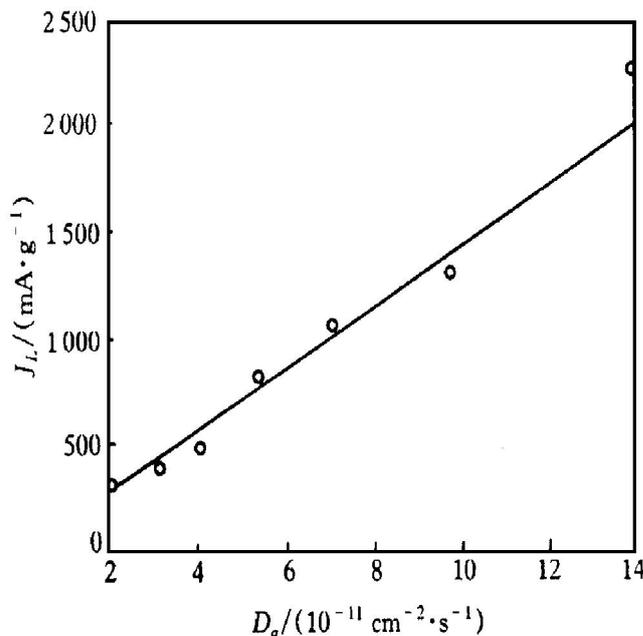


图 5 贮氢电极  $MINi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$  的极限电流密度  $J_L$  与氢当量扩散系数  $D_\alpha$  的关系

Fig. 5 Relationship of limiting current density  $J_L$  with diffusion coefficients of hydrogen  $D_\alpha$  in  $MINi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$  hydride electrodes

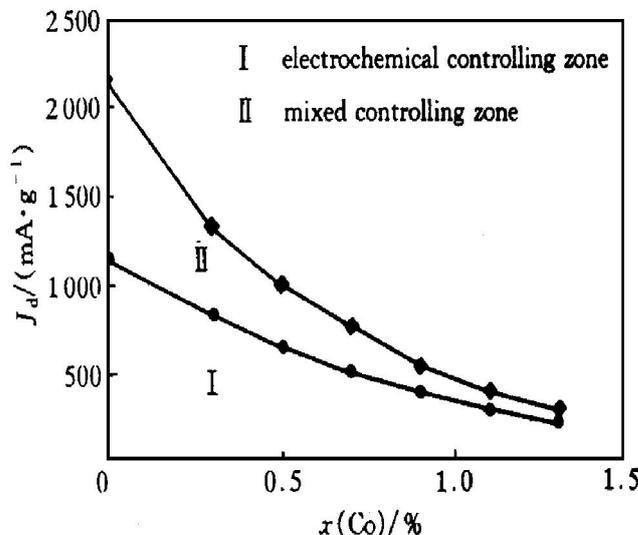


图 6  $MINi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$  贮氢电极中 Co 对电化学控制区和混合控制区的影响

Fig. 6 Electrochemical controlling zone and mixed controlling zone dependence of Co content in  $MINi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$  hydride electrodes

制, 必须引入一些方法来提高交换电流密度  $J_0$  和  $\alpha$  相中的氢的扩散系数  $D_\alpha$ , 如采用碱液或含硼氢化钾的碱液预处理法<sup>[19,20]</sup>。

## REFERENCES

- 1 Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N *et al.* J Electrochem Soc, 1990, 137: 795.
- 2 Van Beek J R G C M, Willems J J G and Donkersloot H C. In: Pear L J ed. Proc 14th Power Source Symp, Brighton, Power Sources, 1985, 10: 317.
- 3 Willems J J G. Philips J Research, 1984, 39(Suppl. 1): 1.
- 4 Willems J J G and Buschow K H J. J Less-Common Met, 1987, 129: 13.
- 5 Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N *et al.* J Less-Common Met, 1990, 159: 127.
- 6 Sakai T, Oguro K, Miyamura H *et al.* J Less-Common Met, 1990, 161: 193.
- 7 Sakai T, Hazama T, Miyamura H *et al.* J Less-Common Met, 1991, 172~ 174: 1175.
- 8 Sakai T, Yoshinaga H, Miyama H *et al.* J Alloys and Compounds, 1992, 180: 3.
- 9 Kumar M P S, Zhang W, Petrov K *et al.* J Electrochem Soc, 1995, 142: 3424.
- 10 Chartouni D, Meli F, Zuttel A *et al.* J Alloys and Compounds, 1996, 241: 160.
- 11 Cocciantli J M, Berenard P, Ferenandez S *et al.* J Alloys and Compounds, 1997, 253~ 254: 642.
- 12 Adzie G D, Johnson J R, Mukerjee S *et al.* J Alloys and Compounds, 1997, 253~ 254: 579.
- 13 Bernard P. J Electrochem Soc, 1997, 145: 456.
- 14 Wang C S, Lei Y Q and Wang Q D. Electrochimica Acta, 1998, 43: 3193.
- 15 Notten P H L and Hokkeling P. J Electrochem Soc, 1991, 138: 1877.
- 16 Zheng G, Popov B N and White R E. J Electrochem Soc, 1995, 142: 2695.
- 17 Wang Chunsheng. J Electrochem Soc, 1998, 145: 1801.
- 18 Lupu D and Biris A R. J Alloys and Compounds, 1996, 233: 192.
- 19 Matsuoka M, Asai K and Iwakura C. Electrochimica Acta, 1993, 39: 659.
- 20 Pan Hongge, Chen Yun, Wang Chunsheng *et al.* Electrochemical Acta, 1999, 44: 2263.

# Influence of Co content on kinetic properties of $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$ hydrogen storage alloys

Pan Hongge

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

**Abstract:** The effects of Co content on the kinetic properties, including high rate dischargeability HRD, exchange current density  $J_0$ , limiting current density  $J_L$ , the symmetry factor  $\beta$ , and the diffusion coefficient of hydrogen in the  $\alpha$  phase  $D_\alpha$ , of  $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, \text{ and } 1.3$ ) hydride electrodes, have been studied systematically. The results show that with increasing Co content in  $\text{MNi}_{4.3-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.7}$  hydride electrodes, the HRD,  $J_0$ ,  $J_L$ ,  $\beta$  and  $D_\alpha$  decrease markedly.

**Key words:** hydrogen storage alloy; electrode; kinetics property

(编辑 黄劲松)