

文章编号: 1004-0609(1999)03-0641-05

物理方法活化富铈贮氢合金及其预充电^①

陈磊¹ 褚德威² 袁国辉² 张翠芬² 蒋汉瀛¹

(1. 中南工业大学 冶金物理化学与新材料研究所, 长沙 410083;

2. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

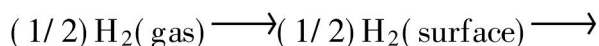
摘 要: 采用物理充氢方法活化贮氢合金, 并以此方法进行氢电极的预充电。考察了压力, 温度对合金活化的影响, 得出氢化物形成的最低阈值温度为 50 ℃。用析气法评价活化效果, 确定最佳活化条件为压力 1.6 MPa 及温度 100 ℃, 经此条件活化的电极, 充电效率是 97.87%。研究了物理方法给贮氢电极预充电的条件及预充电量衰减规律, 结果显示此法能提供较宽的工艺操作范围, 在 60 ℃和 0.8 MPa 氢气压强下进行贮氢电极的预充电, 能满足控制预充量的要求, 这对实现 Ni/MH 电池的封口化成有重要的实际意义。

关键词: 贮氢合金; 电极; 物理活化

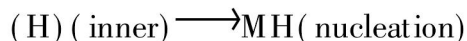
中图分类号: TM201.4 TM912.2

文献标识码: A

氢镍电池对贮氢合金的要求是较易活化、能高速放电和有良好的寿命等, 为达此目的, 合金向多元化方向发展。例如, 以 Mm 混合稀土代替 La; 以 Co, Mn, Al, V, In, Ga, Fe 等部分取代 Ni 而形成低膨胀、长寿命的 MmNi₅ 型合金就是其中一种^[1, 2]。但同时, 这些措施引入了一些低表面能的活泼元素, 而使合金表面形成一层含 C, N, O, S 的阻挡层, 增加了活化的难度和时间。有的体系经调整合金成分后可减缓容量衰减, 但初始活化次数需增加数十次才能达到最大容量^[3]。以提高合金寿命为目的的化学包覆也会增加初期活化的难度^[4], 因此一些研究者采取了化学还原等表面修饰的方法来提高活化的速度, 如 Iwakura 在 H₃PO₂ 介质中处理 MmNi_{3.6}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.7}合金, 以提高活化速度和快速放电性能^[4]。合金的吸收过程一般认为由以下几个步骤组成: 气相转移, 表面吸附和分解, 从合金表面向内部转移, 固相扩散, 成核和长大^[5]; 并可表示为



H (surface orientation)



同时, 对 Ni/MH 电池而言, 要达到可密封和耐过充和过放的要求, 须采取正极限容, 负极保留一定预充量的设计方法^[6]。由于正极较易活化, 致使化成时正负极效率不匹配、化成时间较长, 造成较大的浪费以及产品质量的不均匀等问题, 而且由于合金中的氢在大气环境下容易逸出, 所以氢电极的预充量不易控制。已见报道的方法有加活泼金属预充电^[7], 加胂预充以及封口之前过充等方法。前两种会引入有害物质, 后一种因在封口之前有多道工序, 使预充量不易控制。本文研究的目的是采用一种有别于电化学活化的方法活化合金, 以提高活化效率, 并且能直接对氢电极进行预充电, 达到较好地控制预充量的目的。

1 实验方法

富铈混合稀土合金为 MmNi₅ 型, 系由原

① 收稿日期: 1998-09-10; 修回日期: 1998-11-15 陈磊(1972-), 男, 博士研究生

材料于真空感应炉中在 1500 °C 和 Ar 气保护下熔炼后粉碎、再经表面修饰得到。活化是在 GCF-1 型反应釜中进行(大连自控设备厂制造),反应装置示意图见图 1。氢气的纯度为 99.99%,采用体积法测合金的吸氢量,即在充氢结束后,加热合金使其中的氢逸出,测其体积,测试时温度为 20~25 °C。

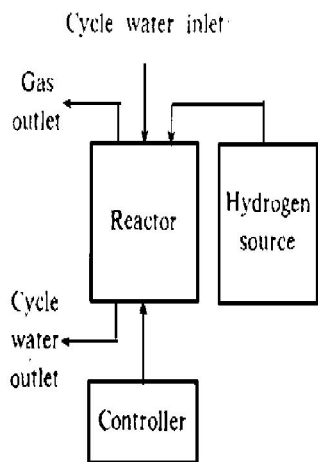


图 1 物理活化装置

Fig. 1 Apparatus for physical activation

为能快速地评价本方法的效果,建立了以测量充电时气体析出体积来计算充电效率的简易方法,使用的恒流源为 DH-1517 型(北京大华无线电厂生产)。电极为 20 mm × 20 mm 的泡沫镍电极,合金载入量是 0.9 g,充电电流为 0.035 A,装置图如图 2。

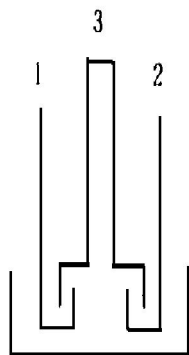


图 2 测电极充电效率的装置

Fig. 2 Apparatus testing charging efficiency of electrode

1—Sintered nickle hydroxide electrode;
2—Negative electrode; 3—Titration tube

测定预充量的方法是,对活化后的电极,在不同条件下充氢,取出后放入电解液中浸润

不同时间,测其放电容量,放电电流 0.05 A,终止电位 0.60 V(vs Hg/HgO)(所有实验均为 3 个平行样品的平均值)。

2 实验结果

2.1 活化时温度对吸氢量的影响

当氢气压强为 0.8 MPa 时,考察了不同温度下的吸氢量,充氢时间 30 min,因吸氢是放热过程,因此采取了一定的传热方式,结果如图 3。

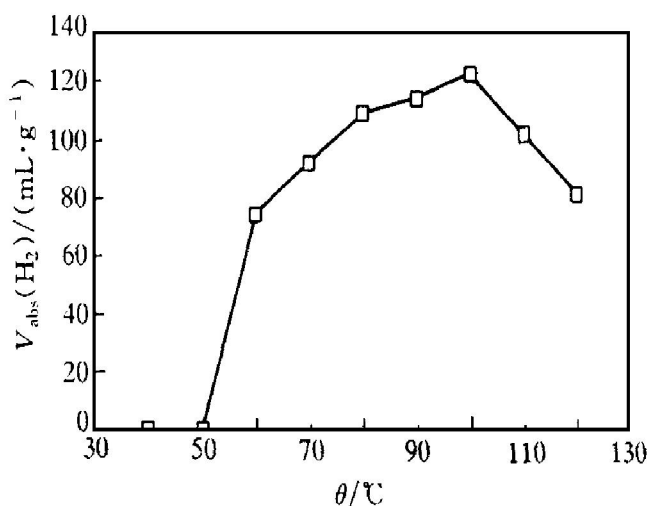


图 3 温度对吸氢量的影响

Fig. 3 Effect of temperature on amount of hydrogen absorbed

曲线显示出合金吸氢时有一阈值,当温度低于 50 °C 时不吸氢,而当温度高于 100 °C 后,吸氢量有所下降。合金吸氢动力学方程的一般表达式为^[8]

$$dc/dt = K_h (p/p_{eh})^a \cdot [1 - (p_f/p)^a (c/c_f)^b]$$

式中 K_h 为吸氢的速度常数且 $K_h = A e^{-E_h/RT}$, a 和 b 为反应级数, p_{eh} 为氢的平衡压强, p 为外界氢的压强, c 是氢的固相浓度, p_f 是氢气的终止压强, c_f 为固相中氢的终止浓度。从上面的方程看出,当初期活化时,合金表面的催化能力较差,即活化能 E_h 较高,所以温度对 K_h 及速度的影响较显著,当温度较低时其变化更明显,即吸收量变化较大。当温

度增加时, K_h 会有所提高, 但同时 p_{eh} 也会提高, 两者对吸氢量的作用相反。而当温度高到一定程度使 $p < p_{eh}$ 时, 合金中氢的饱和浓度会下降, 因而温度升高到一定程度后氢的吸收量有所下降。另外, 氢化物的孕育期稍长, 可能与表面修饰有关。

2.2 压强对合金吸氢量的影响

在 100 °C 和不同压强下, 测合金吸氢达饱和时的吸收量, 结果如图 4。

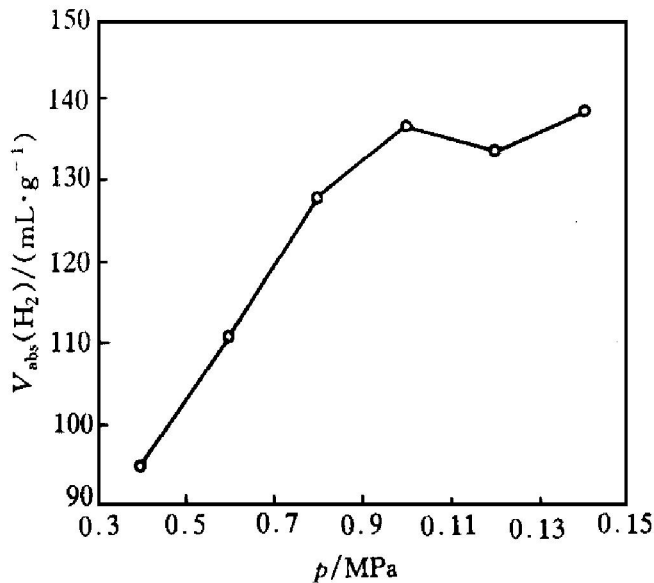


图 4 氢气压强与吸收量的关系

Fig. 4 Relationship between pressure of hydrogen and amount of hydrogen absorbed

曲线表明, 当压强大于 1.0 MPa 后, 吸收量基本保持不变, 这表明在此压强附近, 氢化物可能达到了饱和。

2.3 合金活化后的性能

2.3.1 电化学活化后电极的析气特性

对经电化学活化的电极, 采用本文中设计的测充电析气装置测其充电过程中电位和析气量的变化, 结果如图 5。

图 5 显示, 活化好的电极开口充电时, 充入额定容量的 90% 便开始析气, 充入额定容量的 96% 时剧烈析气, 以 0.035 A 充电时析气电位为 -0.97 V (vs Hg/HgO) (图中充电率为充入电量占额定容量的百分比)。

2.3.2 物理活化合金的析气特性

在温度为 100 °C 时, 不同压强下对合金进行充氢活化, 测试活化后电极的析气情况, 结

果如图 6。

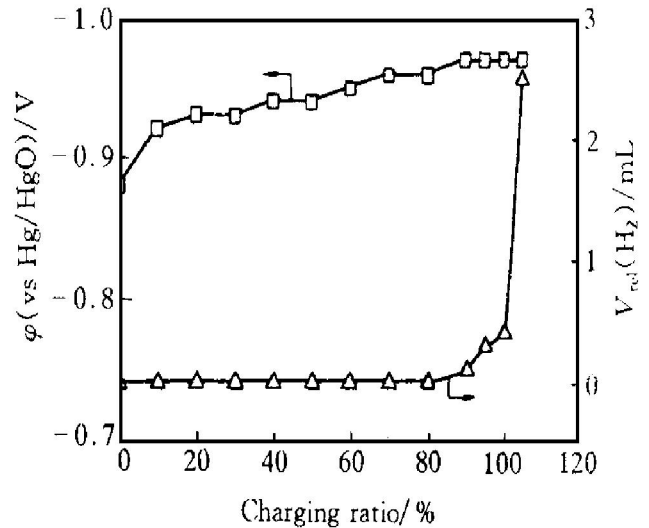


图 5 电化学活化后氢电极析气及电位变化曲线

Fig. 5 Gas release and potential change of metal hydride electrode charged after electrochemical activation

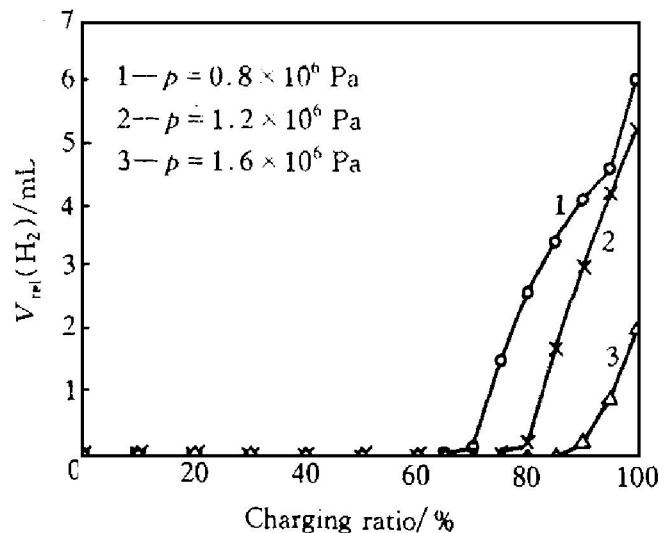


图 6 不同活化条件下氢化物电极析气规律

Fig. 6 Gas release of metal hydride electrode charged after activation under different pressure

根据析气测试的结果计算其充电效率, 计算方法是, 设充入 1.0 C (250 mA·h) 电量时析气量是 V_1 (升), 其折合的电量为 Q_1 (库仑), 则充电效率 η 的计算为 (合金容量为 250 mA·h/g)

$$Q_1 = (V_1 \times 2 \times 26.8 \times 1000) / 22.4$$

$$\eta = [(1.0 \times 0.9 \times 250) - Q_1] / (1.0 \times 0.9 \times 250)$$

上述实验中充电效率列入表 1。

表 1 不同活化条件下氢电极的充电效率

Table 1 Charging efficiency of metal hydride electrode under different activation conditions

Sample	Pressure, p / MPa	Charging efficiency, η / %
1	0.8	93.51
2	1.2	94.49
3	1.6	97.87

结果表明, 3 号样品的充电效率和析气特性与已活化好的电极较相似, 可以认为在此条件下已基本达到活化合金的要求。

2.4 预充电量的控制

为便于控制充入的氢量, 我们在氢气压强 1.0 MPa 及 60 ℃下对已活化的电极预充氢, 充氢不同时间后放入碱液中浸泡 1 h, 测其放电容量, 结果如图 7。

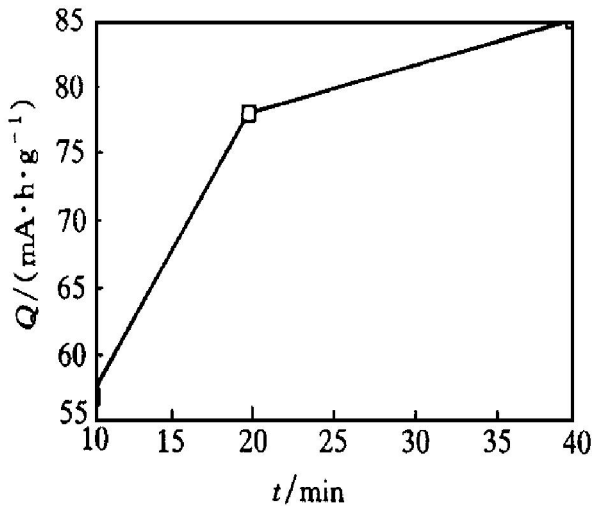


图 7 预充氢时间对预充量的影响

Fig. 7 Effect of hydrogen preadmission time on precharge capacity

从曲线上看, 充氢时间越长, 预充量越大。另外, 我们还考察了电极预充氢不同时间后并浸泡在电解液中不同时间后的容量衰减情况, 结果如图 8。

图中曲线, 开始略显上升, 之后呈下降趋势, 这可能有两方面的原因, 一是因为开始阶段电极的浸润度不够好, 它对测量值的影响大于合金含氢量多少的影响; 另一方面是由于, 当氢气从合金中逸出的初期, 在合金表面停留时形成了极小的气泡, 如果近似地把此气泡看

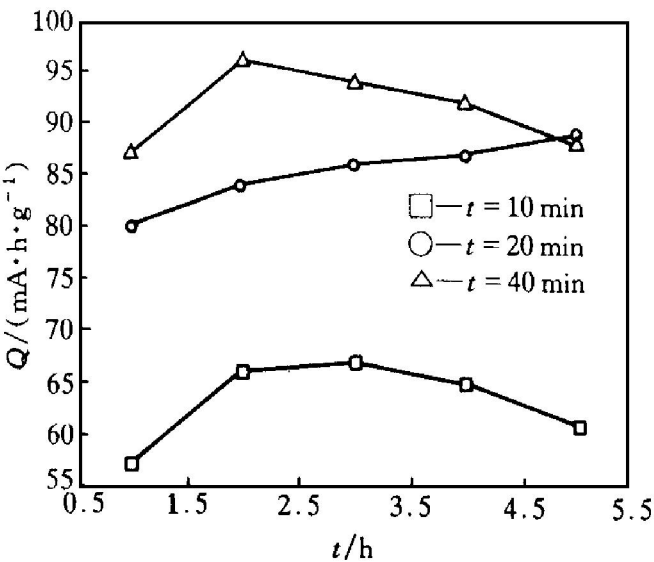


图 8 预充量衰减曲线

Fig. 8 Diminution of precharge capacity

成球型的话, 根据曲面附加压强的 Young-Laplace 公式

$$p_s = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

及当曲面为球面时 ($R_1 = R_2$), 附加压强公式变为

$$p_s = \gamma \frac{2}{R_1}$$

式中 R_1, R_2 为曲面的曲率半径; γ 为表面张力。当小气泡处于暂态平衡时有

$$p_s = p_g$$

因此, 当气泡较小时, 气泡半径 R 非常小, 液相曲面表面压强 p_s 非常大(为负值), 因而氢气压强 p_g 也非常大, 即合金处在较高压强的氢气氛中, 氢气从合金中逸出的速度大大降低, 甚至在放电测试过程中还有部分氢又回到合金中参与放电, 所以出现了上图中开始阶段容量上升, 后期下降的情况。充氢 20 min 的样品可能在制作过程中较紧密或有一定憎水性物质引入, 以至在测试时间内仍未出现下降趋势。这也提示我们, 通过控制电极浸润度可达到控制氢逸出速度乃至预充量的目的。在电极浸润良好后, 预充量因氢的逸出而逐渐减少。以上结果表明, 每一条件下的预充量在相当长的一段时间内的误差仅在 10 mA·h/g 以内。这说明此法预充氢, 可通过控制一定的条件来保

证预充量, 并且, 后续操作的时间足够长。

3 结论

(1) 用物理充氢活化合金, 温度的影响较显著, 活化后的电极初期充电性能可达到电化学活化的效果, 对所用的富铈合金而言, 在 1.6 MPa 和 100 °C 下可活化。

(2) 活化后的合金在 60 °C 和 0.8 MPa 充氢, 能保证预充量可控制, 且有较宽的操作范围。

REFERENCES

- 1 Ogawa H, Ikoma M, Kawano H, *et al.* J Power Source, 1988; 12: 393.
- 2 Suzuki K, Yanagihara N, Kawano H, *et al.* J Alloys

and Compounds, 1993 192: 173.

- 3 Zhang Wenkui(张文魁), Lei Yongquan(雷永泉) and Yang Xiaoguang(扬晓光). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7 (3): 72.
- 4 Iwakura C, Matsuoka M, Asai K, *et al.* J Power Sources, 1992, 38: 335.
- 5 Flanagan T B. In: Andresen A F and Maeland A J eds. Proc Int Symp on Hydrides for Energy Storage, 1977, Oxford: Pergamon, 1978: 1760.
- 6 Shi Pengfei(史鹏飞). Techniques of Chemical Power Source(化学电源工艺学), Harbin: Harbin Institute of Technology Press(哈尔滨工业大学出版社), 1992: 56.
- 7 Kanda Motoya, Sato Yuji, Shincho Eriko, *et al.* EP 0170519A2, 1986.
- 8 Wang X-L and Suda S. Journal of Alloys and Compounds, 1992; 184: 109–120.

Physical activation and precharge of Ce-rich hydrogen storage alloy

Chen Lei¹, Chu Dewei², Yuan Guohui², Zhang Cuifen² and Jiang Hanying¹

1. Institute of Metallurgical Physical Chemistry and New Materials,
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

2. Department of applied Chemistry,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

Abstract: The physical activation and precharge process of Ce-rich hydrogen storage alloy have been proposed and the effects of temperature and pressure on the amount of hydrogen absorbed by alloy during activation process have been investigated. The threshold temperature of metal hydride formation during the activation of alloy was founded to be 50 °C. The optimum activation condition is established as 1.6 MPa and 100 °C, under which the charging efficiency of hydride electrode is 97.87%. These experiments indicate the result of physical activation is parallel to that of conventional electrochemical one. Moreover, the physical precharge of hydride electrode and the diminution of precharge capacity were also investigated. The results show that physical precharge techniques make controllable precharge available and supply a broad technical operating scope when metal hydride electrode is precharged under the condition of 0.8 MPa and 60 °C. The study has practical sense to the sealed formation of Ni/MH battery.

Key words: physical activation; hydrogen storage alloys; electrodes

(编辑 吴家泉)