

# LaNi<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> 金属氢化物电极的制备及性能<sup>①</sup>

王志兴 李新海 陈启元 郭炳昆 刘建华

(中南工业大学冶金物理化学与化学新材料研究所, 长沙 410083)

**摘 要** 从电化学角度研究了含锡贮氢合金的贮氢性能, 并对金属氢化物电极制作技术进行了探索。结果表明, 用这种贮氢合金制成的电极容量达到 340mAh/g 以上, 而且容易活化。采用颗粒细小的镍粉较粒径较大的铜粉好, 导电剂用量 10%; 采用混合粘结剂 CMC 和 PTFE, CMC 用量为 0.4%, PTFE 用量为 10%。

**关键词** 金属氢化物电极 Ni/MH 电池 贮氢合金

镍/金属氢化物电池(简称 Ni/MH 电池)由于具有优良的充放电性能以及对环境无毒害性而得到迅速发展。其中贮氢合金的性能是 Ni/MH 电池的关键, 其性能与它的组成有关<sup>[1, 2]</sup>。目前, LaNi<sub>5</sub> 型合金是 Ni/MH 电池中广泛使用的合金, 为了提高 LaNi<sub>5</sub> 的使用寿命, 人们研究了添加 Co、Al、Zr 等金属元素对其贮氢性能的影响, 发现它们能延长寿命、调整平台压力, 但降低了贮氢容量<sup>[3, 4]</sup>。研究还表明, 添加部分 Sn 取代 Ni 能够在保持 LaNi<sub>5</sub> 贮氢容量的情况下对使用寿命与平台压力有明显改善<sup>[5, 6]</sup>, 因此这种合金具有较大的应用潜力。为了考察含 Sn 贮氢合金在 Ni/MH 电池中应用的可行性, 本文从电化学角度研究了由含 Sn 贮氢合金制成的金属氢化物电极的充放电性能。

## 1 实验

### 1.1 贮氢合金的制备

将 99.99% 的电解镍板, 99.99% 的 Sn, 99% 的 La, 按 LaNi<sub>4.8</sub>Sn<sub>0.2</sub> 的比例进行配料, 在充入低压氩气的磁控电弧炉中熔炼, 经过 4 次熔化与冷却, 得到均匀合金。在氮气保护下

将合金破碎成-250 目的粉末。对该粉末作 X 射线衍射物相分析, 结果表明所制备的合金为单相, 结构属 CaCu<sub>5</sub> 型。

### 1.2 金属氢化物电极的制作

将 500mg 贮氢合金粉末与 mm 一定量的导电剂和粘结剂混合均匀, 涂于 20mm × 30mm 的镍网上, 活性物质占有面积为 10mm × 10mm, 在镍网两侧各覆盖一块同样尺寸的镍网, 在压片机上将 3 块镍网压成一体, 避免粉末脱落, 压力为 20MPa。

### 1.3 金属氢化物电极充放电

以容量在 1000mAh(6 倍于 MH 电极的容量)以上的镍电极为正极, Hg/HgO/6mol/L KOH 为参比电极, 6mol/L KOH 为电解液, 在 3 电极体系中进行电极性能测试。充放电过程使用恒电流设备, 记录放电过程中电池两端的工作电压或金属氢化物电极相对于 Hg/HgO 的电极电位。放电完毕后, 工作电压控制在 1.00V, 而电极电位控制在-0.62V。所有实验均在 293K 下进行。

### 1.4 金属氢化物电极放电速率特性

金属氢化物电极的放电速率特性表示合金在不同放电速率时的放电效率, 以  $Q_R$  表示。

$$Q_R = C_R / C_0$$

式中  $R$  表示放电时的电流,  $C_R$  表示在放电

① 收稿日期: 1996-07-11; 修回日期: 1996-11-11 王志兴, 男, 26 岁, 博士研究生

速率  $R$  下的放电比容量,  $C_0$  表示在最佳放电状态下的最大放电比容量。

2 结果与讨论

2.1 金属氢化物电极的活化性能

分别以 Ni 粉(粒径小于  $2\mu\text{m}$ ) 和 Cu 粉(粒径小于  $75\mu\text{m}$ ) 为导电剂, 测定金属氢化物电极在最初数个周期中的放电曲线, 如图 1、图 2 所示, 图中数字代表循环次数。表 1 列出了各次循环的放电比容量。

| 表 1 不同循环次数下的放电比容量( $\text{mAh/g}$ ) |     |     |     |     |     |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 循环次数                                | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   |
| Cu 粉                                | 179 | 324 | 316 | 321 | 315 |
| Ni 粉                                | 224 | 336 | 359 | 353 | 343 |

图 1、图 2 表明, 无论是以 Cu 粉为导电剂, 或以 Ni 粉为导电剂, 经过 4~5 个周期后, 放电曲线均趋于稳定。从表 1 的数据可以看出, 经过两次循环, 电极的比容量基本接近它的最大值, 表明这种合金极易活化, 尤其是在以 Ni 粉作导电剂的条件下, 它不仅具有较大的初始活化比容量( $224\text{mAh/g}$ ), 而且完全活化后比容量已基本接近理论值, 因此具备了作为高容量贮氢电池材料的必要条件。

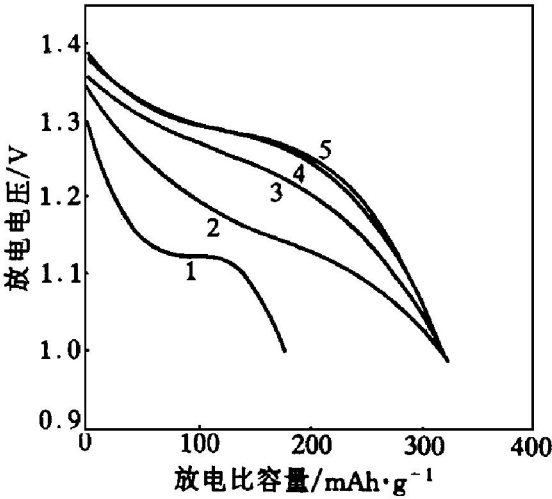


图 2 以 Ni 粉作导电剂的金属氢化物  
电极活化放电曲线  
放电速率:  $40\text{mA/g}$

2.2 金属氢化物电极的放电速率特性

对完全活化后的以 Cu 粉和以 Ni 粉为导电剂的两个金属氢化物电极进行大电流放电, 测定放电曲线。图 3 与图 4 分别是以 Cu 粉和 Ni 粉为导电剂得到的快速放电曲线。表 2 列出了这两种电极在不同放电速率下的放电比容量及其放电效率,  $C_0$  为  $40\text{mA/g}$  放电时的比容量, 该放电速率相当于  $0.1\text{C}$  的小电流放电, 因此可以认为在此电流下电极物质得以完全利用。从图 3 和图 4 中可以看出, 随着放电电流

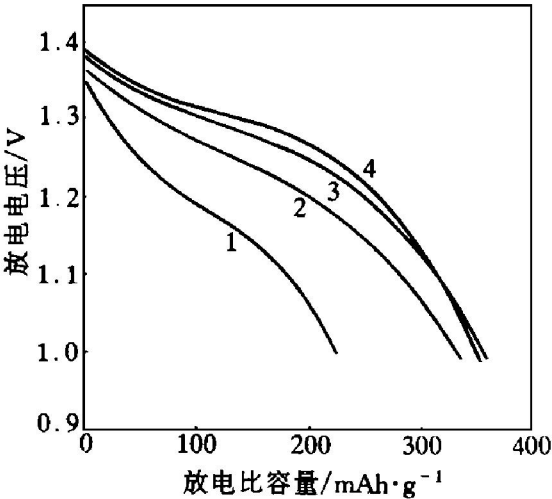


图 1 以 Cu 粉作导电剂的金属氢化物  
电极活化放电曲线  
放电速率:  $40\text{mA/g}$

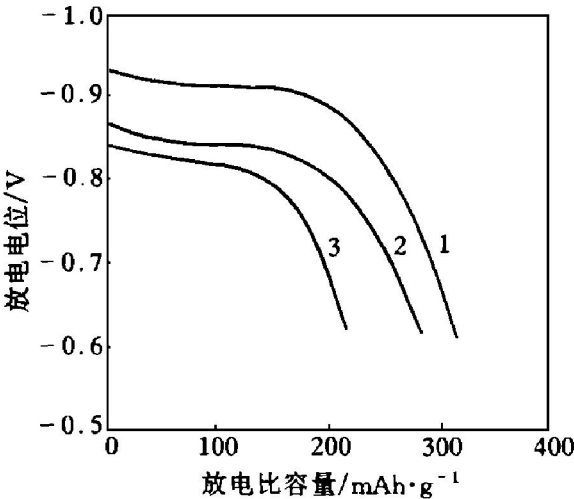


图 3 金属氢化物电极快速放电曲线  
(Cu 导电剂)  
放电速率/ $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ : 1—40; 2—150; 3—320

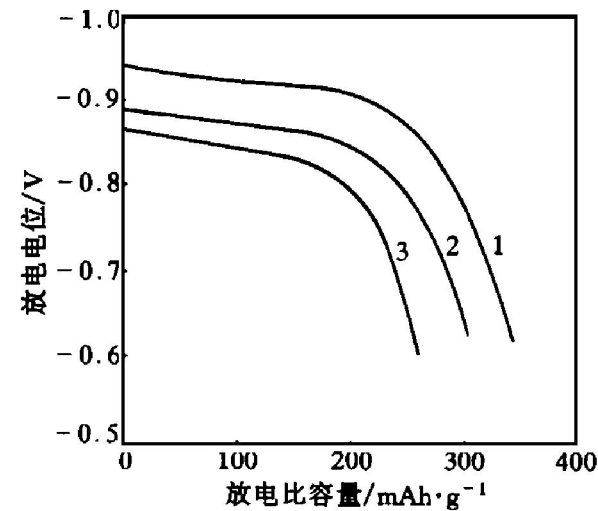


图 4 金属氢化物电极快速放电曲线  
(Ni 导电剂)  
放电速率/ $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ : 1—40; 2—150; 3—320

表 2 不同放电电流下的放电比容量  
与放电效率

| 放电速率<br>/ $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ | 放电比容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ |     | 放电效率/% |      |
|-----------------------------------------|---------------------------------------|-----|--------|------|
|                                         | Cu                                    | Ni  | Cu     | Ni   |
| 40                                      | 315                                   | 343 | 100    | 100  |
| 60                                      | 306                                   | 318 | 97.0   | 92.7 |
| 90                                      | 304                                   | —   | 96.5   | —    |
| 120                                     | 281                                   | —   | 89.2   | —    |
| 150                                     | 283                                   | 304 | 89.8   | 88.7 |
| 210                                     | 257                                   | 296 | 81.6   | 86.3 |
| 320                                     | 216                                   | 258 | 68.7   | 75.2 |

的增加, 放电比容量逐渐减小, 放电电位降低, 且平稳性变差, 以镍粉作导电剂时放电电位较以铜粉时高。表 2 的结果表明, 随着放电电流的增加, 电极的放电效率下降。以镍粉为导电剂时大电流放电比容量及放电效率均较以铜粉时大, 以  $320\text{ mA/g}$  放电时, 放电比容量仍在  $250\text{ mAh/g}$  以上, 放电效率达 75%, 镍粉的效果较铜粉好的原因在后面另有分析。

2.3 金属氢化物电极的比容量

金属氢化物电极的比容量不仅与贮氢合金紧密相关, 而且和导电剂种类与用量、粘结剂的种类与用量等因素有关。对所研究的合金而言, 它具有较高的放电比容量, 因此, 开发出高比容量的金属氢化物电极, 必须合理选择电极的各组成部分及其用量。

2.3.1 导电剂种类

选择 Cu 粉(小于  $75\text{ }\mu\text{m}$ )与 Ni 粉(小于  $2\text{ }\mu\text{m}$ )两种导电剂, 在电极其它成分、充放电制度相同的条件下, 两者在  $40\text{ mA/g}$  放电电流下的比容量分别为 315 和  $343\text{ mAh/g}$ 。很显然, 加入 Ni 粉作导电剂的电极放电比容量高于 Cu 粉作导电剂, 这可以从两个方面得到解释。第一, Ni 粉粒径远远小于 Cu 粉, 相同质量的 Ni 粉与 Cu 粉相比, Ni 粉所含颗粒数目较 Cu 粉多得多, 掺入电极后, 接触到合金表面的点以 Ni 粉为多, 因此表现出更好的导电性; 第二, 金属镍能催化氢原子的形成<sup>[7]</sup>, 这种作用在充电过程中表现为更好的充电效率, 有利于更多的氢原子进入贮氢合金的晶格中。

2.3.2 导电剂用量

以 Ni 粉为导电剂, 添加量分别为 0、5%、10%, 测定各电极的放电比容量, 在  $40\text{ mA/g}$  的放电速率下分别为 191、344 和  $343\text{ mAh/g}$ , 在  $320\text{ mA/g}$  放电速率下分别为 50、252 和  $274\text{ mAh/g}$ , 所用电极中粘结剂用量均为 10% 聚四氟乙烯和 0.4% 纤维素。电极中不加导电剂, 放电比容量相当低, 而且活化过程中放电电位低, 变化快。导电剂对电极性能的影响是很显著的, 这是因为贮氢合金在吸氢后导电性变差, 此时若无导电剂的作用将电流传递到集流网, 则没有触及到集流网的合金颗粒表面不能发生析氢反应, 从而降低了合金粉末的利用率。所以, 导电剂与贮氢合金粉末良好的接触是保证充分利用电极活性物质的前提。

小电流放电时, 导电剂用量从 0 到 5%, 放电比容量增加很多, 而从 5% 到 10% 则几乎不变, 但大电流放电时含 10% 导电剂的电极放电比容量较 5% 高一些。为了充分利用活性物质, 导电剂用量选择 10% 较好。

2.3.3 粘结剂对比容量的影响

粘结剂的种类和用量是电极制备技术中的重要参数。本文选择聚四氟乙烯(PTFE)与纤维素(CMC)混合型粘结剂。CMC 的主要作用是利用其水溶液较大的粘度, 在电极制备时将活性物质粘于泡沫镍网内, 用量为 0.4%。改

变 PTFE 用量, 考察它对电极比容量的影响, 测量两种 PTFE 用量的金属氢化物电极在不同放电电流下的放电比容量, 结果如图 5 所示。

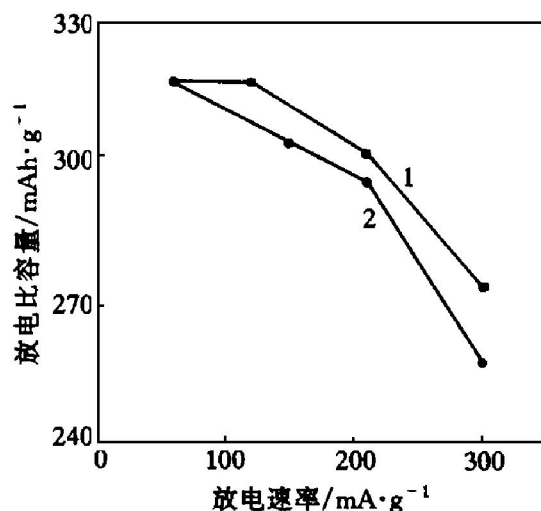


图 5 两种 PTFE 用量下金属氢化物电极放电比容量与放电电流的关系  
PTFE 含量: 1—10%; 2—3%

从图 5 可看出, PTFE 用量从 3% 提高到 10%, 在大电流放电下金属氢化物电极的比容量有所增加。其原因在于, 金属氢化物电极是一种气体扩散电极, 在电极界面上, 存在着固、气、液三相物质参与的电极反应, 其中气

体的扩散对反应速率影响很大。金属氢化物电极中 PTFE 的作用是造成电极有一定的孔隙度, 增大反应界面面积, 从而提高电极反应速率<sup>[8]</sup>。适量的 PTFE 是必要的, 但不能过多, 否则会影响电极导电性而降低电极的放电比容量。PTFE 用量在 3% ~ 10% 的范围内, 对金属氢化物电极的大电流放电性能影响不大。在实际应用中, 为了保证电极内活性物质与集流网结合牢固, PTFE 用量取上限较好。

#### 参考文献

- 1 Sakai T, Oguro K *et al.* J Alloys & Compd, 1995, 137: 795.
- 2 刘宪伟, 戴春华等. 电源技术, 1994, 18(3): 14.
- 3 Nakamura Y, Nakamura H *et al.* J Alloys & Compd, 1994, 210: 299.
- 4 大角泰章(著), 吴永宽, 苗艳秋(译). 金属氢化物的性质与应用. 北京: 化学工业出版社, 1990: 133-162.
- 5 Sridhar M P, Zhang W L *et al.* J Electrochem Soc, 1995, 142(10): 3424.
- 6 Cantrell J S, Beiter T A *et al.* J Alloys & Compd, 1994, 207/208: 372.
- 7 汪根时等. 中国稀土学报, 1986, 4(3): 19.
- 8 查全性等. 电极过程动力学导论. 北京: 科学出版社, 1987: 370-384.

## PREPARATION AND CHARACTERISTICS OF LaNi<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> METAL HYDRIDE ELECTRODE

Wang Zhixing, Li Xinhai, Chen Qiyuan, Guo Binkun, Liu Jianhua  
Central South University of Technology, Changsha 410083

**ABSTRACT** The characteristics of LaNi<sub>5</sub>-type Sn-containing hydrogen-storage alloy were studied electrochemically. The preparation technique of hydrogen-storage electrode was explored. The results showed that the discharge capacity of the electrodes, made up of this alloy with good initial capacity, is over 340 mAh/g; as the conducting material, nickel powder with smaller size is better than copper powder with larger size, and its amount is 10%. The adhesive used in study was a mixture of 0.4% CMC and 10% PTFE.

**Key words** metal hydride electrode Ni/MH battery hydrogen-storage alloy

(编辑 袁赛前)