

Ni/MH 电池负极用高容量稀土-镁-镍基储氢合金

韩树民^{1,2}, 李媛¹, 张忠², 朱惜林¹, 李金华², 扈琳¹

(1. 燕山大学环境与化学工程学院, 066004, 秦皇岛; 2. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 066004, 秦皇岛)

摘要: 通过感应熔炼方法制备了稀土-镁-镍基储氢合金 $Ml_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.0}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}$ (Ml 代表富铜混合稀土). 采用 XRD 和 SEM 分析了合金的微观结构, 发现该合金主要由 $CaCu_5$ 型相、 Ce_2Ni_7 型相和 Pr_5Co_{19} 型相组成. 电化学测试结果表明: 合金的放电容量可以达到 $386 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 比商品 AB_5 型合金 ($332 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$) 高出 16.3%; 在 1100 mA/g 的放电电流密度下, 合金的高倍率放电性能可以达到 62%, 高于商品 AB_5 型合金 (45%); 充放电循环 300 次后, 合金的放电容量降低到 $315 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 为最大放电容量的 81.5%.

关键词: Ni/MH 电池; 储氢合金; 稀土-镁-镍基合金

中图分类号: TM912.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)03-0377-04

Structural and Electrochemical Properties of High-Capacity Ml-Mg-Ni Based Hydrogen Storage Alloys

HAN Shumin^{1,2}, LI Yuan¹, ZHANG Zhong², ZHU Xilin¹, LI Jinhua², HU Lin¹

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The rare earth-Mg-Ni-based hydrogen storage alloy $Ml_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.0}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}$ (Ml=La-rich mishmetal) was prepared by inductive melting. The micro-structure was analyzed by XRD and SEM. The alloy consists primarily of $CaCu_5$ -type phase, Ce_2Ni_7 -type phase and Pr_5Co_{19} -type phase. The electrochemical measurements show that the maximum discharge capacity reaches to $386 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 16.3% higher than that of the commercial AB_5 -type alloy ($332 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$). For the discharge current density of 1100 mA/g , the higher rate discharge ability gets 62%, while that of the commercial AB_5 -type alloy is only 45%. The discharge capacity decreases to $315 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ after 300th cycle, 81.5% of the maximum discharge capacity.

Keywords: Ni/MH battery; hydrogen storage alloy; rare earth-Mg-Ni based alloy

金属氢化物/镍(Ni/MH)电池是以储氢合金作为负极材料的新型二次电池, 具有能量密度高、耐过充/放电性能好、对环境无污染等优点, 因而特别适用于轻质、小型、便携式电子设备. 商品化的 AB_5 型储氢合金具有易活化、循环寿命长等优点, 但由于受到单一的 $CaCu_5$ 型结构的限制, 其理论放电容量低 ($LaNi_5$ 的理论电化学容量为 $370 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$), 并且经过多年的研究改进, 其实际容量 ($310 \sim 330 \text{ mA} \cdot$

h/g) 已经接近于理论容量^[1], 进一步提高的潜力有限, 在一定程度上限制了 Ni/MH 电池的发展, 因此开发高容量的储氢合金已经成为目前极具发展前景的热点课题之一. 近年来, Kadir 等人^[2-3] 制备的具有 RMg_2Ni_9 (R 表示稀土金属、Ca 或 Y) 通式的合金的储氢量 (以质量分数计, 下同) 达 $1.80\% \sim 1.87\%$. Kohno 等人^[4] 研究了 $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}$ 合金的电化学性能, 发现其放电容量可以达到 410

mA·h/g,并且在30次充/放电循环过程中具有良好的循环稳定性。因此,具有PuNi₃型结构的La-Mg-Ni基储氢合金被认为是非常有发展前景的储氢合金之一。Akiba等人的研究^[5]表明,该合金具有超晶格结构,由AB₂子单元与AB₅子单元堆积而成。目前对此类合金的研究工作主要集中于对B侧元素的研究,并且发现Ni、Mn、Co、Al等元素都会对合金的电化学性能产生影响,这些元素的适量存在有利于提高合金的性能^[6-10]。然而,该合金中的La、Mg等元素极易受到碱性电解质的腐蚀,导致合金的容量迅速衰减,因此这类合金离实际应用还有一定距离。本课题组研究发现,使用混合稀土取代纯La,并对B侧元素进行多元合金化,可以得到循环稳定性较好的合金^[11-12]。

1 实验

1.1 合金的制备

采用感应熔炼法制备Ml_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.0}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}合金(其中Ml为富镧混合稀土,其组成(质量分数)为La 71.6%、Ce 19.7%、Pr 1.9%、Nd 6.3%和杂质0.5%),主元素金属的纯度(以质量分数计)均大于99.5%。由于Mg元素熔点低、蒸气压高,与合金中其他组分的熔点相差很大,因此在熔炼过程中极易挥发。为了解决这一问题,我们采用Mg-Ni中间合金代替纯Mg进行合金的熔炼,并加入稍过量的Mg以补充Mg在熔炼过程中的挥发损失。将合金铸锭在1 173 K下退火8 h,并使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)检测方法测定合金的实际组成。将合金铸锭进行机械破碎、研磨并过筛,其中200~400目的合金粉用于合金电极的制备和电化学性能测试。

1.2 合金的结构分析

合金的XRD数据采用D/max-2500/PC型X射线衍射仪进行测试,测试用的合金粉过300目筛。测试时使用Cu K α 辐射,以阶梯扫描方式采样,扫描速度为0.02(°)/步,每步停留时间为1 s,2 θ 范围为10°~80°,并使用Jade-5.0软件对合金的XRD图谱进行分析。使用扫描电镜观察合金的微观形貌,并使用与扫描电镜联机的能谱仪分析合金中各相的组成。

1.3 合金的电化学性能测试

将0.15 g合金粉与0.75 g羰基Ni粉混合均匀后,在15 MPa下冷压成直径10 mm、厚约1 mm的圆片作为待测合金电极。合金电极的电化学性能测

试在两电极体系中进行,测试系统由测试电极(MH电极)和辅助电极(Ni(OH)₂/NiOOH电极)组成,电解液为浓度6 mol/L的KOH溶液。合金电极的电化学性能使用DC-5恒电流测试仪进行测试,充/放电制度为:充电电流72 mA/g,充电时间8~10 h,除倍率放电性能测试外,其他均采用72 mA/g电流放电,放电截止电压为1.0 V,充/放电时间间隔为10 min。高倍率放电性能(HRD)与放电容量保持率的计算方法见文献^[11]。

2 结果与讨论

2.1 合金的结构分析

表1中列出了Ml_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.0}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}合金(以下简称A合金)的设计组成与ICP测试得到的实际化学组成,可以看出实际组成与设计组成间各组分的含量相差不大。

从表1中的数据可以计算得到设计组成为Ml_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.0}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10},而实际的化学组成为Ml_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{2.98}Mn_{0.11}Co_{0.56}Al_{0.11},说明我们克服了Mg挥发造成的合金成分不稳定问题,得到了实际组成与设计组成相符的合金。

表1 Ml_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.0}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}合金的设计组成与ICP测试组成/%

合金组分	设计质量分数	ICP测试的质量分数
Ml	35.9	35.9
Mg	0.852	0.853
Ni	51.4	51.1
Mn	1.68	1.76
Co	9.47	9.48
Al	0.828	0.858

图1是A合金和商品AB₅型合金(以下简称B合金)的XRD图谱。通过Jade-5软件分析可知,A合金主要由CaCu₅型相、Ce₂Ni₇型相和Pr₅Co₁₉型相组成,B合金则由单一的CaCu₅型相构成。

图2所示为A合金的背散射电子图像的微观形貌,图中浅灰色、深灰色和黑色区域代表3种不同的物相,分别标记为 α 相、 β 相和 γ 相。采用EDX对合金中各相的组成进行了分析,结果表明, α 相、 β 相和 γ 相的组成分别接近于Ce₂Ni₇型相、Pr₅Co₁₉型相和CaCu₅型相的组成,并且Ce₂Ni₇型相和Pr₅Co₁₉型相呈连续分布状态,而CaCu₅型相的分布

状态分散,含量较少。

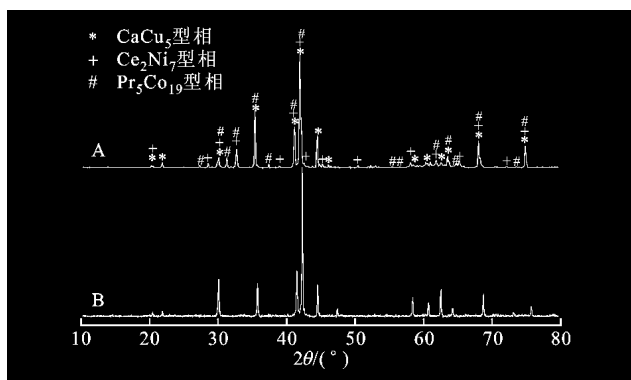


图1 A合金和B合金的XRD图谱

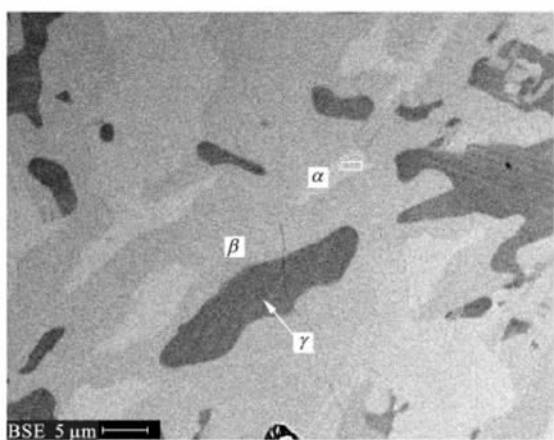


图2 $\text{Mg}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{Ni}_{3.0}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{0.10}$ 合金的背散射电子图像

2.2 合金电极的电化学性能

图3给出了合金电极的放电容量随循环次数的变化关系。可以看出,A合金电极只需要2次充放电循环就可以完全活化,而B合金电极经过3次循环后才可以完全活化,并且A合金电极的最大放电容量可以达到 $386 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,比B合金电极的最大放电容量高出 16.3%。

合金的活化性能与合金中的相结构有密切联系。稀土-镁基多相储氢合金良好的活化性能主要与其多相结构有关,因为多相结构增加了相界面面积。当H原子进入合金间隙位置时,必然产生晶格畸变和应变能,而相界可成为这种应变能得以释放的缓冲区,使晶格畸变及应变能减小,同时相界面为H原子提供了良好的扩散通道,从而提高了合金的活化性能^[13]。从A合金的背散射电子图像可以看出,具有催化活性的 CaCu_5 型相镶嵌于储氢量较大的 Ce_2Ni_7 型等相的内部,在作为储氢相的同时,也对 Ce_2Ni_7 型等相的吸放氢过程起到了催化作用,从而提高了合金电极的整体储氢量。

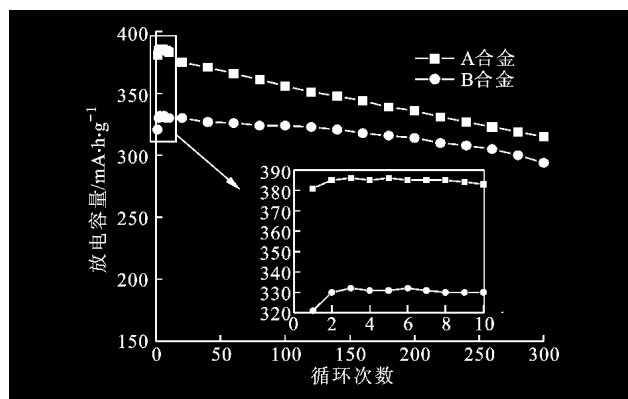


图3 A合金和B合金电极的放电容量随充放电次数的变化关系

然而,A合金电极的容量衰减略快于B合金电极,充放电循环300次后,A、B两合金的放电容量分别为 $315 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 和 $294 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,分别为最大放电容量的 81.5%和 89.0%。A合金的容量衰减主要是由于合金的氧化和粉化造成的^[11]。在充放电循环过程中,合金颗粒表面出现明显的粉化现象,增大了合金的比表面积,也加速了合金的氧化,同时合金中电负性较大的Mg等元素被氧化成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等物质,在合金表面形成疏松的氧化物钝化层,使储氢的活性物质减少,导致合金的储氢量下降。

图4给出了A合金和B合金电极的高倍率放电性能与放电电流密度的关系。可以看出,A合金电极的高倍率放电性能优于B合金,并且随着放电电流密度的增加,A合金与B合金电极的高倍率放电性能间的差别也逐渐增大:当放电电流密度为 360 mA/g 时,2种电极的高倍率放电性能分别为 88%和 84%,相差 4%;当电流密度增大到 1800 mA/g 时,A合金与B合金电极的高倍率放电性能分别下降为 38%和 14%,两者之间的差值增大到 24%。

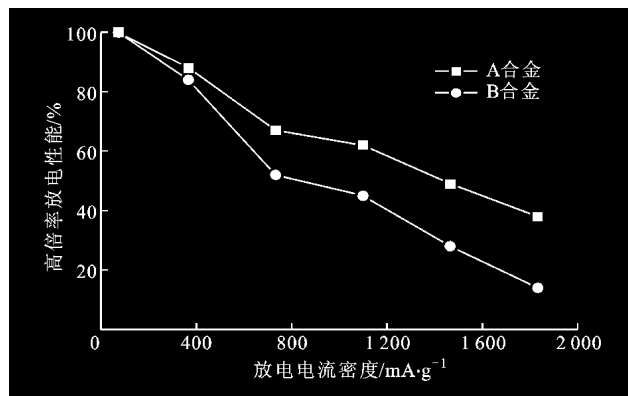


图4 A合金和B合金电极的高倍率放电性能

一般认为,合金电极的高倍率放电性能主要受到电极反应动力学因素,包括表面电化学反应速率

和内部 H 扩散速率的影响^[14]. 从 A 合金的背散射电子图像可以看到, 合金中多相互镶嵌的分布以及不同相之间界面的存在, 为电极反应提供了大量的有效比表面积, 起到了加速电极反应的作用, 同时多相之间的界面也是 H 扩散的良好通道. 因此, 多相结构的存在使得 A 合金克服了含 Mg 合金易与 H 形成较为稳定的氢化物、放氢比较缓慢的缺点, 提高了合金电极的高倍率放电性能.

3 结 论

采用感应熔炼方法制备的稀土-镁-镍基储氢合金 $Ml_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.0}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}$ 主要由 $CaCu_5$ 型相、 Ce_2Ni_7 型相和 Pr_5Co_{19} 型相组成. 电化学测试结果表明: $Ml_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.0}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}$ 合金的放电容量可以达到 $386 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 比商品 AB_5 型合金的 $332 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 高出 16.3%; 在 $1\ 100 \text{ mA/g}$ 的放电电流密度下, $Ml_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.0}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}$ 合金的高倍率放电性能可以达到 62%, 高于商品 AB_5 型合金的 45%. 充放电循环 300 次后, $Ml_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.0}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}$ 合金的放电容量降低到 $315 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 为最大放电容量的 81.5%.

参考文献:

- [1] PAN Hongge, MA Jianxin, WANG Chunsheng, et al. Studies on the electrochemical properties of $MNi_{4.32-x}Co_xAl_{0.7}$ hydride alloy electrodes [J]. J Alloys Compd, 1999, 293/295: 648-652.
- [2] KADIR K, SAKAI T, UEHARA I. Structural investigation and hydrogen capacity of $LaMg_2Ni_9$ and $(Y_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni_9$ of the AB_2C_9 type structure [J]. J Alloys Compd, 2000, 302(1/2): 112-117.
- [3] CHEN J, TAKESHITA H T, TANAKA H, et al. Hydriding properties of $LaNi_3$ and $CaNi_3$ and their substitutes with $PuNi_3$ -structure [J]. J Alloys Compd, 2000, 302(1/2): 304-313.
- [4] KOHNO T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $La_5Mg_2Ni_{23}$, La_3MgNi_{14} [J]. J Alloys Compd, 2000, 311(2): L5-L7.
- [5] AKIBA E, HAYAKAWA H, KOHNO T. Crystal structure of novel La-Mg-Ni hydrogen absorbing alloys [J]. J Alloys Compd, 2006, 408/412: 280-283.
- [6] PAN Hongge, LIU Yongfeng, GAO Mingxia, et al. The structural and electrochemical properties of $La_{0.7}Mg_{0.3}(Ni_{0.85}Co_{0.15})_x$ ($x=3.0 \sim 5.0$) hydrogen storage alloys [J]. Int J Hydrogen Energy, 2003, 28(11): 1219-1228.
- [7] LIU Yongfeng, PAN Hongge, GAO Mingxia, et al. Influences of Ni addition on the structures and electrochemical properties of $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.65+x}Co_{0.75}Mn_{0.1}$ ($x=0.0 \sim 0.5$) hydrogen storage alloys [J]. J Alloys Compd, 2005, 389(1/2): 281-289.
- [8] LIAO B, LEI Y Q, CHEN L X, et al. Effect of Co substitution for Ni on the structural and electrochemical properties of $La_2Mg(Ni_{1-x}Co_x)_9$ ($x=0.1 \sim 0.5$) hydrogen storage electrode alloys [J]. Electrochim Acta, 2004, 50(4): 1057-1063.
- [9] LIU Yongfeng, PAN Hongge, ZHU Yunfeng, et al. Influence of Mn content on the structural and electrochemical properties of the $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{4.25-x}Co_{0.75}Mn_x$ hydrogen storage alloys [J]. Mater Sci Eng: A, 2004, 372(1/2): 163-172.
- [10] LIAO B, LEI Y Q, CHEN L X, et al. The effect of Al substitution for Ni on the structure and electrochemical properties of AB_3 -type $La_2Mg(Ni_{1-x}Al_x)_9$ ($x=0 \sim 0.05$) alloys [J]. J Alloys Compd, 2005, 404/406: 665-668.
- [11] LI M, HAN S M, LI Y, et al. Study on the phase structure and electrochemical properties of $RE_{0.93}Mg_{0.07}Ni_{2.96}Co_{0.60}Mn_{0.37}Al_{0.17}$ hydrogen storage alloy [J]. Electrochim Acta, 2006, 51(26): 5926-5931.
- [12] ZHANG Zhong, HAN Shumin, LI Yuan, et al. Electrochemical properties of $Ml_{1-x}Mg_xNi_{3.0}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}$ ($x=0.05 \sim 0.30$) hydrogen storage alloys [J]. J Alloys Compd, 2007, 431(1/2): 208-211.
- [13] 张羊换, 董小平, 王国清, 等. 铸态及快淬态 $La_2Mg(Ni_{0.85}Co_{0.15})_9Cr_x$ ($x=0 \sim 0.2$) 电极合金的微观结构及电化学性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(6): 876-879.
- ZHANG Yanghuan, DONG Xiaoping, WANG Guoqing, et al. Microstructures and electrochemical performances of $La_2Mg(Ni_{0.85}Co_{0.15})_9Cr_x$ ($x=0 \sim 0.2$) electrode alloys prepared by casting and rapid quenching [J]. Raremetal Materials and Engineering, 2006, 35(6): 876-879.
- [14] IWAKURA C, OURA T, INOUE H, et al. Effects of substitution with foreign metals on the crystallographic, thermodynamic and electrochemical properties of AB_3 -type hydrogen storage alloys [J]. Electrochim Acta, 1996, 41(1): 117-121

(编辑 葛赵青 赵大良)