

[研究简报]

高功率镍氢电池 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ 金属氢化物电极的电化学性能研究

张新波, 赵敏寿

(中国科学院长春应用化学研究所, 稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022)

关键词 金属氢化物电极; 电化学性能; 高倍率放电

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2003)09-1680-03

MH-Ni 电池具有电化学比能量高、耐过充/放电性能好、无记忆效应和环境友好等优点而得到广泛应用^[1,2]。金属氢化物电极是 MH-Ni 电池的核心材料^[3~7], 其研究工作主要集中在稀土 AB₅ 系、钛系、锆系和镁基等合金作为 MH-Ni 电池金属氢化物电极方面。但这些体系合金的电化学容量低, 活化周期长或循环寿命短^[8], 很难满足 MH-Ni 电池应用的要求, 因此化学工作者在不断探索新的合金体系。

二次电池(如 Cd-Ni, MH-Ni, LIB)的发展方向是动力电池, 将其作为混合动力车(HEV)和纯电动车(EV)的电源以及质子交换膜燃料电池的辅助电源是其未来主要的应用领域。上述应用领域均需要采用高功率电源, 以便为车辆启动、加速和爬坡时提供动力或辅助动力, 减速和刹车时快速转化, 储存其多余能量。从环境保护、性能价格比特性和技术成熟的情况来看, 高功率金属氢化物-镍电池是最佳候选者, 因而已成为研究的一个热点^[9]。

为探索电化学容量大, 倍率放电性能好, 具有应用前景的贮氢合金, 本文对 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ 合金体系的电化学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器 纯镧金属(湖南升华稀土金属有限公司, 质量纯度 99.3%, 以下同); 金属镁粉(北京利富华粉末材料有限公司, 纯度 99.9%); 金属钴(中国有色金属工业公司, 纯度 99.9%); 电解镍(中国医药集团上海化学试剂公司, 纯度 99.99%); 金属铝(中国有色金属工业公司, 纯度 99.99%)。

中国科学院北京物理研究所 WS-3 非自耗真空熔炼炉; 日产 Rigaku D/Max-III 型多晶 X 射线粉末衍射仪; 上海正方电器有限公司 DC-5 电池充放电测试仪; 日产 Nunire -85 °C 超低温冰箱。

1.2 实验条件 将 La, Mg, Ni, Co, Al 按化学计量比混匀后置于真空熔炼炉中, 在 Ar 气保护下熔炼并翻转 3 次, 每次 3 min, 以使合金各组分在熔融状态下充分合金化, 合金铸锭组分均匀。将熔炼好的合金块粉碎, 筛分 250 目以下的合金粉, 与导电镍粉按质量比 1:5 混合均匀, 在 800 MPa 下保持 2 min 后冷压成 $\varnothing = 10$ mm 圆盘形电极片, 焊上导电镍丝, 再与尼龙隔膜、烧结镍阳极和 6 mol/L 的 KOH 溶液等构成负极限制的试验电池, 充/放电实验在由计算机控制的 DC-5 电池测试仪上进行, 放电截止电压 0.9 V。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构 图 1 是 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ 系列合金和商业 AB₅ 型 LaNi₅ 合金的 X 射线衍射图。我们制备的 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ 合金和商业 AB₅ 型合金 ($\text{MgNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$) (下同) 的晶体结构不

收稿日期: 2002-05-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20171042)资助.

联系人简介: 赵敏寿(1941 年出生), 男, 研究员, 博士生导师, 从事金属间化合物和镍氢电池负极材料研究.

E-mail: eboat@qiac.jl.cn

尽相同(在图 1 中用+标出), 表明在合金中可能存在不同于 AB_5 型合金结构的第二相. 这种第二相可能具有电催化活性, 从而导致 $\text{AB}_{3.6}$ 型合金具有优异的室温大电流放电性能.

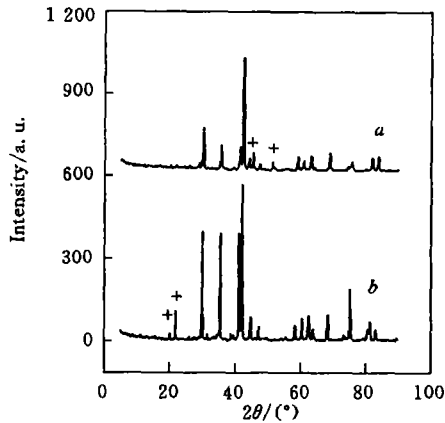


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ alloy (a) and LaNi_5 alloy (b)

Symboyl "+" means the structural difference between the prepared alloy and commercial alloy.

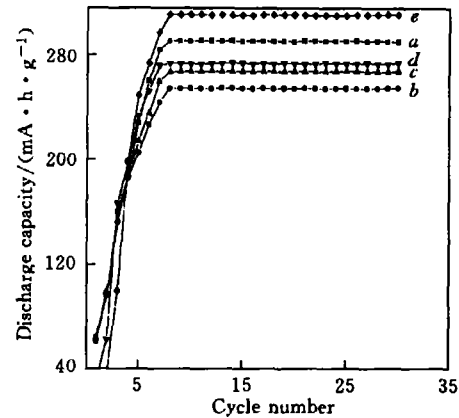


Fig. 2 Discharge capacity curves of the alloys with different cycle numbers

a. $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$; b. $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$; c. $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$; d. $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.3}$; e. commercial AB_5 -type alloy.

2.2 电极活化性能 图 2 是金属氢化物电极的放电容量与循环次数的关系曲线, 由图 2 可以看出, 当循环 8 个周期后, $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ 体系金属氢化物电极与商业 AB_5 金属氢化物电极同时达到各自电化学最大容量, 说明 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ 体系合金负极也具有很好的活化性能.

2.3 放电电流对电化学放电容量的影响 金属氢化物电极的电化学放电容量与放电电流密切相关, 我们考察了不同放电电流对 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ 合金电极和商业 AB_5 型合金电极的影响(图 3). 可以看出, 两种电极的电化学容量均随放电电流的增大而逐渐减少, 但 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ 合金氢化物电极的放电容量降低的幅度较小, 虽然在以 180 mA/g 电池放电时, $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ 合金氢化物电极的放电容量低于商业 AB_5 型合金电极, 但当以 4200 mA/g 电流放电时, $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ 合金电极的放电容量仍达到 $152 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 为商业 AB_5 型合金电极的 3 倍, 这一容量也高于最新专利^[10]达到的水平(以 3000 mA/g 放电时容量为 $196 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$). 可见, $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ 体系合金氢化物电极具有良好的大电流放电性能.

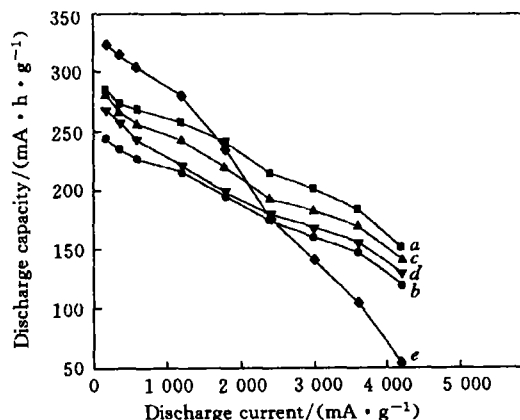


Fig. 3 Influence of current on the discharge capacity of the alloys

a. $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$; b. $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$; c. $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$; d. $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.3}$; e. commercial AB_5 -type alloy.

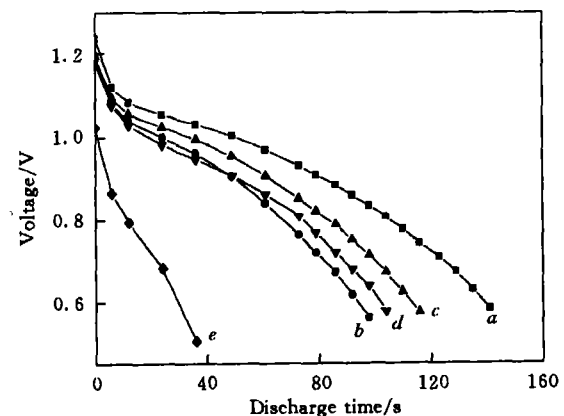


Fig. 4 Discharge voltage as a function of discharge time for metal hydride electrode

a. $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$; b. $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$; c. $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$; d. $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.3}$; e. commercial AB_5 -type alloy.

2.4 放电深度对放电电压的影响 负极材料的放电电压是影响 MH-Ni 电池放电功率的重要因素. 我

们研究了金属氢化物电极放电电压与放电时间的关系(图 4)。可以看出, $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ 系合金负极的放电电压比商业 AB_5 型合金电极的高, 并且随放电深度的增加, 两者的差增大。以 $4\ 200\ \text{mA/g}$ 放电时, 金属氢化物电极的放电中值电压高出商业 AB_5 型合金电极达 $85\ \text{mV}$, 显示出较高的放电功率。

参 考 文 献

- [1] Suda S., Sandrock G. Z. Phys. Chem. [J], 1994, **183**: 149—165
- [2] WANG Qi-Dong(王启东), WU Jing(吴 京), CHEN Chang-Pin(陈长聘) *et al.*. Material Science and Engineering(材料科学与工程)[J], 1993, **11**(1): 15—17
- [3] SHEN Pan-Wen(申泮文), WANG Gen-Shi(汪根时), ZHANG Yun-Shi(张允什) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1980, **1**(2): 109—111
- [4] SHEN Pan-Wen(申泮文), WANG Gen-Shi(汪根时), ZHOU Zuo-Xiang(周作祥) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1983, **4**(6): 673—679
- [5] SHEN Pan-Wen(申泮文), WANG Gen-Shi(汪根时), SONG De-Ying(宋得瑛) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1985, **6**(1): 1—6
- [6] SHEN Pan-Wen(申泮文), WANG Gen-Shi(汪根时), ZHOU Zuo-Xiang(周作祥) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1983, **4**(6): 673—679
- [7] Boonstra A. H., Bernads N. M., Lippits G. J. M. J. Less-Common Met. [J], 1990, **159**: 327—336
- [8] Zitois B. K., Hudson D. L., Bennett P. D. *et al.*. J. Electrochem. Soc. [J], 1992, **5**: 168—171
- [9] Tetsuo Sakai, Ituki Uehara, Hiroshi Ishikawa. J. Alloys Comp. [J], 1999, **293—295**: 762—769
- [10] YE Hui(叶 辉), ZHANG Hong(张 宏), HUANG Tie-Sheng(黄铁生). Chinese Patent CN 1 285 621 A[P], 2001

Investigation on Electrochemical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ Alloy Employed as Negative Electrode in High Power MH-Ni Battery

ZHANG Xin-Bo, ZHAO Min-Shou*

(Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract The $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ system compounds, $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$, $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.3}$ have been prepared by arc melting of constituent elements in Ar atmosphere. The electrochemical properties of these alloys have been studied through the charge-discharge recycle testing. The X-ray diffraction (XRD) analysis reveals that the as-prepared alloys have quite different crystal structures from that of AB_5 -type alloy. It can be found that $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{NiCoAl})_{3.6}$ system alloys are capable of performing a high rate discharge. The as-prepared alloys have much higher middle voltage than those of AB_5 -type alloy during the discharge period.

Keywords Metal hydride electrode; Electrochemical properties; High rate discharge

(Ed.: F, S, X)