

文章编号:1006-3471(2004)01-0081-06

贮氢电极合金 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 高温电化学性能的研究

李 嵩*, 季世军, 孙俊才

(大连海事大学材料工艺研究所, 辽宁 大连 116026)

摘要: 研究了 AB_2 型 Laves 相贮氢电极合金 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 在不同温度下的放电容量、活化、高倍率和自放电等电化学性能。实验表明: 25 °C 下, 合金电极经 13 次循环后其最大放电容量为 336 mAh/g, 在 70 °C 下, 仅需 4 次循环就达到 298 mAh/g; 该合金在 70 °C, 300 mA/g 电流下的高倍率放电性能比 25 °C 时提高了约 16%, 但自放电性能却从 3%/d 下降到 17%/d, 虽然温度升高, 合金的循环性能有所下降, 但还是相当稳定的。这主要是因为循环过程中合金表面形成的氧化膜阻碍了合金元素进一步溶解造成的。

关键词: 贮氢电极合金; 高温; 活化性能; 自放电性能; 循环稳定性

中图分类号: TG139+.7

文献标识码: A

目前, 已商业化的镍氢 (Ni/MH) 电池负极材料主要有稀土 AB_5 型贮氢合金和 AB_2 型 Laves 贮氢合金两类。后者因其具有较高的放电容量和较长的循环寿命而受到广泛的关注, 但由于存在活化困难和高倍率性能较差等缺点, 致使其实际应用受到严重限制。对此, 研究者们大多采用多元合金化^[1~3]和表面处理^[4~6]等方法, 以控制合金的吸放氢平台压力 ($10^{-3} \sim 10^{-1}$ MPa) 并提高合金表面的电化学活性。

实际应用方面, 环境温度的变化将直接影响电池的工作性能, 况且, 作为动力电池, 随着大电流放电, 电池温度会不断升高, 但有关这方面的研究至今还少有报道^[7]。本文主要研究温度的变化对 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电化学性能的影响, 分别于 25 °C 和 70 °C 下测定该合金的最大放电容量、高倍率放电率、自放电率和活化性能等, 并对其高温条件下的循环稳定性机理进行探索。

1 实验方法

按比例称取一定量纯金属 (Zr 99%, Cr 99.9%, Mn 99.8%, V 99.9%, Co 99%, Ni 99.9%), 在氩气气氛保护下通过磁控电弧熔炼, 制备贮氢电极合金 $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2})$ 。为保证合金成分均匀, 进行 4 次翻转重熔。将熔炼好的合金试样机械粉碎, 研磨成粒度

收稿日期: 2003-07-09, 修订日期: 2003-10-20

*通讯联系人, Tel: 04114727971, E-mail: lisong516@yahoo.com.cn

教育部博士点基金 (20010151001), 辽宁省科委基金 (001056) 资助

小于 275 目的合金粉末. 将合金粉末与 250 目的 Cu 粉以 1:2(质量比)的比例混合. 在 600MPa 的压力下, 压成直径为 10 mm 的电极片. 在 Philips 330 型扫描电镜和能谱仪上观察电极片的表面形貌并测定表面成分.

电化学性能测试采用标准三电极系统, 正极为过量的 $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, 参比电极为 Hg/HgO , 电解质溶液为 6 mol/L KOH. 实验分别在 25 和 70 恒温水浴中进行. 充放电过程由 SR-138-8D-A 型电池测试仪控制. 充放电制度为: 充电电流为 100mA/g, 充电 6 h; 放电电流为 50mA/g, 放电截止电位为 -0.6 V(vs. HgO/Hg). 自放电率(R)测试为: 待合金电极完全活化后, 以 100 mA/g 电流充电, 充电 6 h, 静置 24 h, 然后以 50 mA/g 电流放电至截止电位 -0.6 V, $R = (1 - C_{50}/C_{\max}) 100\%$.

2 结果与讨论

2.1 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 的放电容量和活化性能

图 1 示出合金电极 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 在 25 下的初期充放电曲线. 如图可见, 该合金经过 13 次循环后, 最大放电容量可达 336mAh/g. 而在前 3 次循环的充电过程中, 电极的极化电位迅速升至 -1.14 V 左右, 极化现象非常严重. 这可能是由于该合金电极表面存在致密的氧化膜, 表面活性较低, 阻碍了电极反应的进行和表面的电荷转移. 经过 5~6 次循环后, 随着合金表面氧化膜的破裂, 活化程度提高, 极化过程由电荷转移控制转变为氢扩散控制, 从而极化电位随着充电过程而逐渐正移, 最终平衡在 -1.05 V 左右, 比循环初期的极化过电位正移了约 0.09 V. 其相应的放电曲线也出现类似的现象: 放电过程中, 电极的极化电位随着循环次数的增加而逐渐负移, 至完全活化后, 稳定在 -0.88 V 左右.

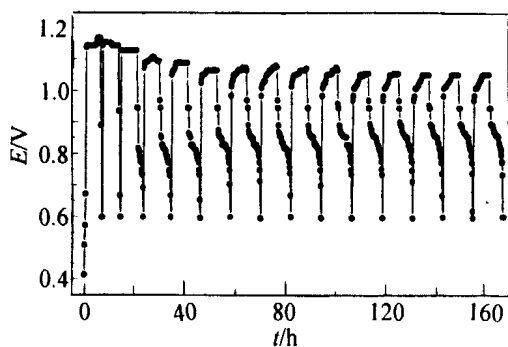


图 1 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 的初期合金电极于 25 时充放电曲线

Fig. 1 Initial charge-discharge curve of the $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ alloy electrode at 25

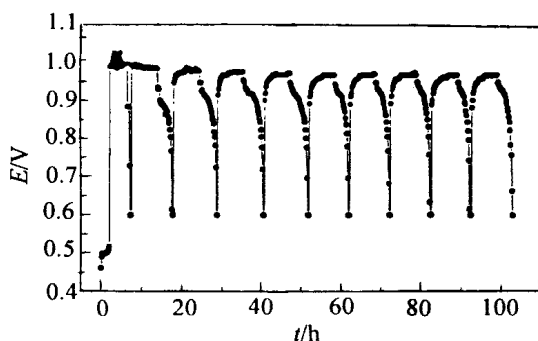


图 2 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电极于 70 时的初期充放电曲线

Fig. 2 Initial charge-discharge curve of the $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ alloy electrode at 70

图 2 为 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电极在 70 下的初期充放电曲线. 如图所示, 该合金电极仅经过 4 次循环, 就达到最大放电容量, 此说明高温条件有利于合金的活化. 图 2 同时表明, 该合金电极在首次循环的充电初期, 极化电位迅速升高, 随后又有所下降, 这可能是由

于高温条件加速了表面氧化膜的破裂和金属元素的还原,从而降低电极的极化,并在较短的时间内完全活化. 另一方面,又因为高温放电时合金的平衡氢压亦相应升高,因而加快了合金中氢的扩散和表面反应过程,结果造成 70 °C 放电的极化电位较之 25 °C 时的还负,约为 - 0.93 V. 从图 3 高倍率放电曲线还可发现,在 70 °C 下,该合金电极的放电容量只有 298 mAh/g,约为 25 °C 时最大放电容量的 89 %. 这是由于温度的提高,贮氢材料固有的容量下降所致.

2.2 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 的自放电特性

表 1 列出 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电极分别在 25 °C 和 70 °C 下的自放电性能. 表中, C_{\max} 为合金电极的最大放电容量, V_{24} 为电极静置 24 h 之后的电极电位, C_{50} 为电极静置 24 h 后再以 50 mAh/g 的电流放电的容量, R_{self} 为电极的自放电率. 如表所见, 25 °C 时, 自放电率只有 3 %/d, 而在 70 °C 下, 达到 17 %/d. 这可能是由于温度的升高, 导致贮氢合金中的氢压高于周围环境的气压, 使得部分的氢不经过电化学反应就被释放出去, 从而降低了电极的放电容量^[7].

表 1 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电极的自放电性能

Tab. 1 The self-discharge rate of the $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ alloy electrode

Experimental $T/$	$C_{\max}/\text{mAhg}^{-1}$	V_{24}/V	C_{50}/mAhg^{-1}	$R_{\text{self}}/\% \cdot \text{d}^{-1}$
25	336	0.91	326	3
70	298	0.91	247	17

2.3 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电极的高倍率放电性能及其循环稳定性

图 3 示出 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电极分别在 25 °C 和 70 °C 时的高倍率放电曲线. 如图所见, 该合金在小电流放电条件下, 温度对放电容量影响不大, 但当放电电流增加到 300 mA/g 时, 其放电容量在 70 °C 条件下仍能保持原有的 71 %, 然于 25 °C 时却下降到原有的 55 %. 说明温度的提高有利于该合金高倍率放电性能的改善. 图 4 给出该合金于 25 °C 和 70 °C 下的充放电循环稳定性变化. 如图可见, 该合金在 25 °C 下具有良好的循环稳定性, 经 300 次循环, 其放电容量仍然保持约 288 mAh/g, 而 70 °C 时, 则循环性能有所下降, 经 200 次循环后, 放电容量只有 188 mAh/g.

2.4 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电极循环稳定性机理探讨

图 5 为 70 °C 下, $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电极于充放电循环前后表面形貌的 SEM 照片. 从图中可以看出, 循环前, 合金颗粒表面平整光滑, 周围夹杂着作为粘结剂的铜粉; 而经高温循环后, 合金颗粒表面产生大量微裂纹, 周围的铜粉粘结成片状, 包裹住颗粒表面. 由于该合金表面氧化膜的厚度小于 EDS 测试最小范围 (1 μm), 难以准确测量其成分, 但此时的铜粉与合金颗粒处在同一电化学环境中, 表面成分的变化具有一定的相似性, 故可通过测量铜粉的表面成分变化来分析合金颗粒表面的成分变化. 表 2 列出铜粉表面成分测试结果, 如表可知, 经过充放电循环后, 铜粉表面沉积了由各合金元素氧化物构成的氧化膜. 一般认为, 充放电过

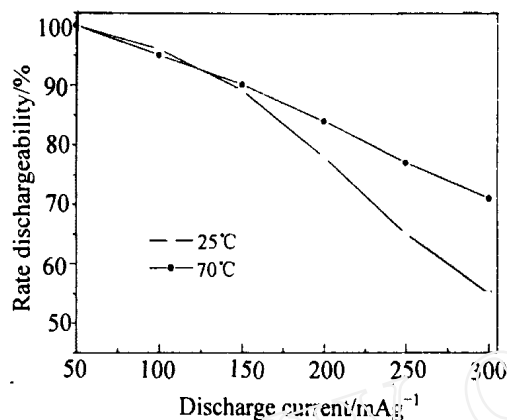


图 3 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电极在 25 和 70 时的高倍率放电曲线

Fig. 3 The rate dischargeability of $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ alloy electrode at 25 and 70

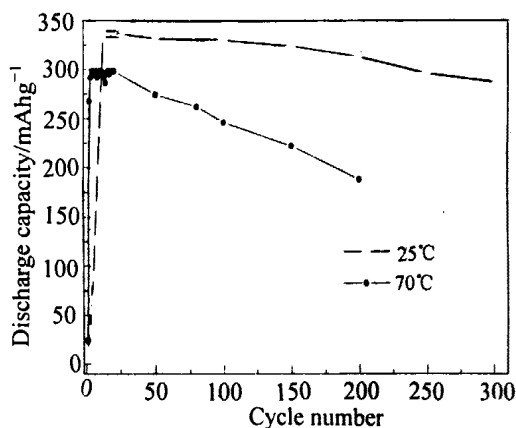


图 4 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电极在 25 和 70 下的充放电循环寿命

Fig. 4 Cycle life of the $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ alloy electrode at 25 and 70

程中, Cr 的氧化膜对合金起到保护作用^[8], 而且由于该氧化膜还混合 Ni 和 Co 等多种元素, 使得氢原子可以有效通过氧化膜进入到合金内部。

表 2 $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电极于 70 下经循环 50 次后的表面成分

Tab. 2 The surface content of $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ alloy electrode after 50 cycles at 70

Element	Cu	Zr	Cr	Co	Mn	Ni	V	O
Content/ wt % (at %)	66.48(44.70)	1.47(0.72)	7.16(6.16)	6.38(4.85)	2.62(2.13)	5.59(4.26)	0.00(0.00)	13.29(37.18)

综上所述, 推想该合金电极在高温条件下的充放电循环机理如下: 充放电初期, 表面元素首先部分溶解到电解液中; 随着充放电的继续进行, 溶入到电解液中的部分元素 (如 Cr, Co, Ni 等) 又以氧化物的形式沉积到合金颗粒和铜粉表面, 而如此形成的表面氧化膜则阻止了合金元素的进一步溶解, 于是使得该合金具有较好的循环稳定性。

3 结 论

1) 在 25 下, $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ 合金电极经过 13 次循环后达到最大放电容量 336 mAh/g, 而在 70 下, 该合金电极仅须 4 次循环就能达到最大放电容量 298 mAh/g, 说明高温条件有利于合金的活化。

2) 70 下, 该合金电极在 300 mA/g 电流下的高倍率放电性能为原有的 71%, 而在 25 时则仅有原来的 55%, 70 时的自放电性能比 25 时的下降了约 14%。

3) 在 70 下, 该合金的循环稳定性虽比在 25 下有所下降, 但也表现出相当稳定的循

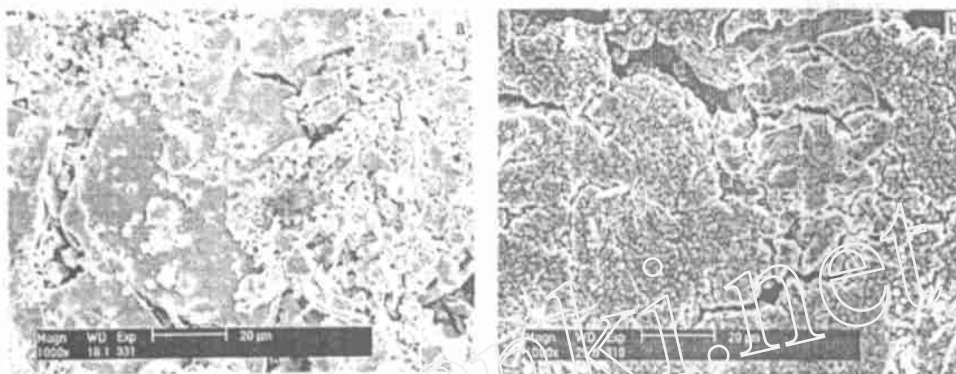


图 5 电极合金在 70 °C 循环 50 次前后的 SEM 图

Fig. 5 Scanning electron micrograph of the Cu-compacted alloy electrode before and after 50 cycles at 70 °C

环性能. 作者认为,这主要是由于充放电过程中,合金表面形成的氧化膜阻碍了合金中各元素的进一步溶解所致.

Study of Electrochemical Properties of the Hydride Alloy Electrode $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ at High Temperature

LI Song^{*}, JI Shi-jun, SUN Jun-cai

(Institute of Materials and Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: Electrochemical properties of the hydride alloy electrode $\text{ZrCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{1.2}$ at the different temperature have been investigated. The results showed that the alloy electrodes possessed the maximum discharge capacities 336 mAh/g and 298 mAh/g at 25 °C and 70 °C respectively. The activation process of the alloy at 70 °C became faster, and the alloy reached its maximum capacity in less than 4 cycles, while in 13 cycles at 25 °C. The high rate capability increased from 55 % at 25 °C to 71 % at 70 °C at 300 mA/g. It was worth noting that the alloys at 25 °C and 70 °C exhibited an excellent cycle stability. The formation of the oxide film on the alloy particle surface prohibited the dissolution of the elements of the alloy during the charging-discharging process.

Key words: Hydride electrode alloy, High temperature, Activity, Self-dischargeability, Cycle life

References :

- [1] Kim D M, Jang K J, Lee J Y. A review on the development of AB₂-type Zr-based Laves phase hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable batteries in Korea Advanced Institute of Science and Technology [J]. J. Alloy Comps. , 1999 , (293-295) :583 ~ 592.
- [2] Zhang Wenkui, Lei Yongquan, Yang Xiaoguang. Electrochemical performances of ZrMn_{0.9-x}V_xNi_{1.1} ($x = 0.1 - 0.8$) laves phase hydrogen storage alloys[J]. The Chinese of Journal nonferrous metals, 1997, (7) :72 ~ 76.
- [3] Bououdina M, Enoki E, Akiba E. The investigation of Zr_{1-y}Ti_y(Cr_{1-x}Ni_x) - H₂ system $0.0 < y < 1.0$ and $0.0 < x < 1.0$ phase composition analysis and thermodynamic properties [J]. J. Alloy Comps. , 1998 , (281) :290 ~ 300.
- [4] Sun J C, Zhang YJ, Ji SJ, et al. The effects of pretreatment on activation performance of ZrCr_{0.7}Ni_{1.3} alloys [J]. J. New Mat for Electrochem Systems, 2002, (5) :31 ~ 34.
- [5] Sun D L, Latroche M, Pecheron G A. Activation behavior of mechanically Ni-coated Zr-based Laves phase hydride electrode [J]. J. Alloy Comps. , 1997, (257) :302 ~ 305.
- [6] Jang J H, Liu B H, Lee J Y. Activation behavior of Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{0.3}Mn_{0.3}V_{0.4}Ni alloy electrode modified by the hot-charging treatment [J]. J. Alloy Comps. , 1998, (264) :306 ~ 310.
- [7] Jeong C Y, Chung W, Iwakura C, et al. Effect of temperature on the discharge capacity of the Laves phase alloy used in nickel/ metal-hydride batteries [J]. J. Power Sources, 1999, (79) :19 ~ 24.
- [8] Park H Y, Chang I, Cho W L, et al. Electrode characteristics of the Cr and La doped AB₂-type hydrogen storage alloys[J]. Internation J. Hydrogen Energy, 2001, (26) :949 ~ 955.