

·研究简报·

贮氢合金的氧化与抑制^①

王素琴 夏保佳 尹鸽平 史鹏飞

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

近年来以贮氢合金材料作负极, 氧化镍、二氧化锰等物质作正极的电池发展很快, 尤其是金属氢化物/镍蓄电池(简称MH/Ni 电池), 已被作为一种新型的“绿色能源”而广泛研究^[1,2]. 美国、日本、法国及我国都竞相开发.

MH/Ni 电池虽有许多优点, 但也存在一些亟待解决的问题. 如随着电池循环次数的增加, 负极容量逐渐下降, 以致电池寿命终止. 有关研究认为: 这是由于贮氢合金被氧化^[3]和粉化的结果. 本文主要研究电池中贮氢合金在各种条件下被氧化的规律.

1 实验结果与讨论

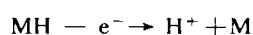
1.1 金属氢化物电极的循环伏安特性

研究电极是以混合稀土型贮氢合金作活性物质, 组成为 $M_{70}Ni_{10.5}Co_{0.5}Al_{0.3}Mn_{0.4}$; 以泡沫镍为基体, 电极的尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$. 氧化镍电极为辅助电极, 氧化汞电极为参比电极. 将上述电极置于含 10 g/L LiOH 的 6 N KOH 溶液中, 以 3.6 mA 电流充电 18 h , 再以 7.2 mA 电流放电, 电极的终止电位为 -0.6 V . 重复三次, 容量基本稳定.

按上法制备二个电极, 其中: 1号电极再充足电, 令荷电 100% ; 2号电极于再充足电后, 以 7.2 mA 电流放出全容量 70% 的电量, 即荷电 30% .

用PARC公司M273恒电位仪和M270软件, 在 $-1.0 \sim 0\text{ V}$ (vs. Hg/HgO)电位范围内, 以 20 mV/s 扫描速度测得的循环伏安曲线如图1所示.

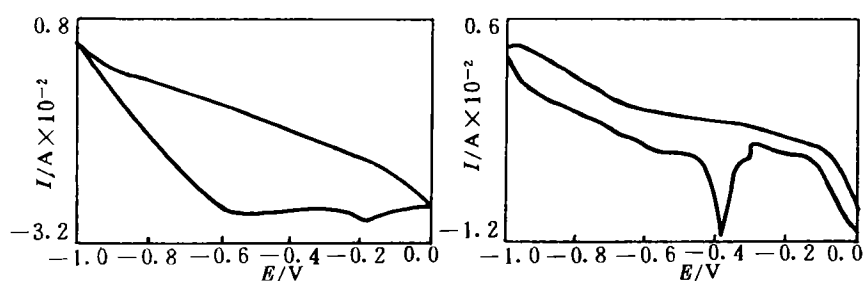
从图1.a可见, 当充足电的MH电极电位从 -1.0 V 正移到 -0.6 V 时, 电极上发生如下氧化反应:



此即MH电极的放电反应, 其曲线斜率较大, 说明氢的氧化过程极化较小; 而从 -0.6 V 到 0 V 时, 电流变化不明显, 说明随着电极反应的进行, 氢的扩散过程成为控制步骤. 值得注意的是当电位正移到 -0.2 V 时, 出现了一个氧化峰.

上述实验是在荷电 100% 的电极上进行的. 如果电极的荷电量只有 30% , 则因电极的强烈

^① 本文1994-11-19收到, 1995-02-24收到修改稿



a) 电极在充足电状态下

b) 电极在荷电30%情况下

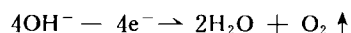
图1 金属氢化物电极循环伏安曲线

Fig. 1 The cyclic voltammetric curves of MH electrode

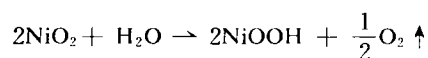
阳极极化,将明显地发生新的反应.如图1.b,电位从 -1.0 V 正移至 -0.6 V 时,氢的氧化电流同样增加,但在相同的电位下却比图1.a中的电流小,因为2号MH电极可供氧化的氢明显少于1号电极.当电位进一步正移到 -0.4 V 时出现了氧化峰.此峰说明荷电量低的金属氢化物电极在进行阳极过程时,除了氢的阳极氧化外,在较正的电极电位下,贮氢合金本身也可能被氧化.即如图1.a,其于 -0.2 V 时出现的氧化峰也是由于贮氢合金本身被氧化所致,只因电极中贮存着大量的氢,电极本身被氧化的速率减小了.由此可说明对荷电量很低的氢电极,在强烈的阳极极化下会导致合金被氧化.若贮氢合金由于组成及制造工艺不同,其可能出现的氧化峰个数和峰电位值也会不同.我们已注意到有些贮氢合金在足够正的电位区间内均不出现明显的氧化峰.所以,寻找某种合金开始氧化的电位,对于筛选贮氢合金、正确设计电池无疑是非常重要的.

1.2 氧气对贮氢合金的氧化

MH/Ni 电池充电后期,正极要析出氧气:



同时,正极中的 NiO_2 也可能发生析氧的歧化反应:



上述正极产生的氧都要在负极上发生化学或电化学反应.

为了研究氧对贮氢合金的氧化作用,设计如下实验.将制备好的两个金属氢化物电极($40\text{ mm} \times 70\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$),反复充、放电三周次,使金属氢化物电极容量基本稳定,得到的初始容量 C_0 为 209 mAh/g (此为二次实验平均值;每克物质中约含10%的镍和90%的贮氢材料).再充足电后以5小时率的电流放出30%的容量,使电极处于70%的荷电状态.按图2装置,在

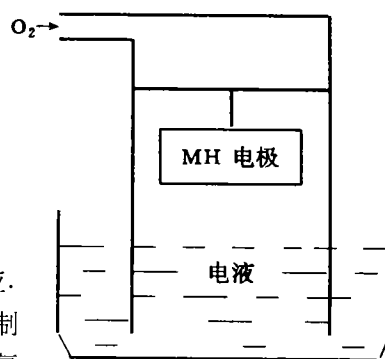


图2 MH 电极置于氧中装置的示意图

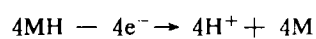
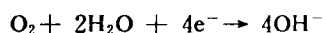
Fig. 2 Sketch of the installation of MH electrode in oxygen atmosphere

电解槽的上方罩一充满氧气的容器,实验($20 \pm 5^\circ\text{C}$)时,设法将MH电极自电解液中移到氧气容器上方,开始计时.经一定时间后再将MH电极浸入电解液,以氧化镍电极为辅助电极,以5小时率电流放电至电极(MH)电位达到 -0.60 V (vs. Hg/HgO),记下容量再加上 $0.3 C_0$ 即为容量 C_1 (mAh/g).加 $0.3 C_0$ 电量的原因是开始时电极的荷电量为70%.再将上述MH电极充足电后立即放电,其容量记为 C_2 (mAh/g).上述 C_1 、 C_2 意义各为:电极在氧气中存放时,由于氢和氧的反应,氢电极将被氧气氧化,电极容量减小,其剩余的容量用 C_1 表示,同时初始容量为 C_0 的电极若仅考虑贮氢合金本身被氧气氧化,电极容量相应减小,则其剩余容量用 C_2 表示.有关数据及处理结果分见表1及图3.

表1 氧气中存放时间对MH电极容量的影响
Tab. 1 The influence of storage time of MH electrode on its capacity

存放时间(h)	2	4	8	16
C_1 (mAh)	202	188	159	143
$\eta_0 = (C_0 - C_1)/C_0 \times 100\%$	3.35	10.0	23.9	31.6
C_2 (mAh)	204	201	197	192
$\eta_2 = (C_0 - C_2)/C_0 \times 100\%$	2.39	3.83	5.74	8.13
$\eta_1 = \eta_0 - \eta_2 (\%)$	0.96	6.17	18.16	23.47

实验表明金属氢化物电极在氧中存放,随着时间的延长其容量明显下降.此即,在金属氢化物电极上同时进行二类反应:其一是 O_2 在金属氢化物电极上被电化学还原和贮氢合金中氢被氧化,其共轭反应如下:



或直接进行如下化学反应

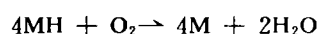


表1中的 η_1 值表示了MH电极在氧气中存放时因上述反应进行而损失的容量百分数.其二就是贮氢合金本身被氧化,这是一个不希望发生的不可逆过程(合金被氧化后即丧失贮氢功能),这在表1中以 η_2 表示.

以上试验比较简单、直观、经济,为研究贮氢材料的抗氧化性和改进提供了良好的方法.

依上法,再考查不同荷电状态的MH电极在氧气中存放前后容量的变化.制备4片MH电极,化成后记下各自的初始容量(在氧中存放零天时的容量),使各电极荷电量依次为50%,60%,70%和80%.然后置于纯氧环境中,累计搁置时间分别为1,3,7,14,28 d后取出,其电极电位(vs. Hg/HgO)均几乎为零,将其重新充电再放电,测其容量,结果示于表2.

表2表明,随着贮存时间的延长,贮氢合金被氧化的量增多;而荷电量愈多贮氢合金被氧化的速度愈慢.此结论无疑对电池的设计具有重要意义,表明负极物质虽然应该过量,但却不可过量太多.过量太多,合金的氧化速度将加快,失去了增加贮备容量的目的.我们认为造成这一

结果的原因,是氢的存在保护了贮氢材料,故在一定程度上防止贮氢材料被氧化。

表2 不同荷电状态下的MH电极在氧气中存放后的容量及贮氢合金被氧化的程度

Tab. 2 The capacity of the MH electrode in different charged states after a period of storage in oxygen and the oxidation of the storage hydrogen alloys(mAh/g)

荷 电 量	时 间(d)					
	0	1	3	7	15	28
50%	224	199	179	164	141	89
η_{50}	0	11.1%	20.0%	26.8%	37.0%	60.3%
60%	214	195	178	162	145	87
η_{60}	0	8.9%	16.8%	23.4%	32.2%	59.3%
70%	219	205	196	180	162	119
η_{70}	0	6.4%	10.5%	17.8%	26.0%	45.7%
80%	220	207	197	184	165	121
η_{80}	0	5.9%	10.5%	16.4%	25.0%	45.0%

* η 系荷电量70%时的 $(C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$, C_0 系贮存0天时的容量

根据扫描电镜测试,也可证实贮氢合金被氧化这一事实。图3系镶嵌在镍粉中的贮氢合金,该电极未在氧气中悬挂,虽呈裂纹,但其表面无明显的氧化物覆盖层。而当电极在氧气中悬挂了较长时间后,则如图4照片,其贮氢合金表面布满了针状结晶的氧化物层。



图3 贮氢合金扫描电镜照片
Fig. 3 SEM photo of HAA

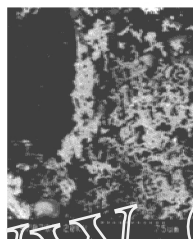


图4 在氧气中放置的MH电极照片
Fig. 4 SEM photo of MH electrode in oxygen atmosphere

1.3 表面处理对贮氢合金氧化的影响

以经适当表面处理的金属氢化物电极作试验电极,参照实验2方法,有关结果列于表3。电极的初始容量 C_0 仍为205 mAh/g。

表3可见,其 η_2 值比表1中的小,而 η_1 又比表1中的大,分别说明表面处理可减缓贮氢合金的氧化,并加速氧的吸收。

表3 氧气中存放时间对处理过的MH的电极容量影响

Tab. 3 The influence of storage time in oxygen on the capacity of treated MH electrode

时 间(h)	2	4	8	16
$C_1(\text{mAh/g})$	198	176	149	114
$\eta_0 = (C_0 - C_1/C_0) \times 100\%$	3.4	14	27	44
$C_2(\text{mAh/g})$	202	198	196	193
$\eta_2 = (C_0 - C_2/C_0) \times 100\%$	1.5	3.4	4.3	5.9
$\eta_1 = \eta_0 - \eta_2(\%)$	1.9	10.6	22.7	38.1

2 结 论

- 1) 贮氢合金(MH)电极在充电过程和阳极极化时,均有可能被氧化.
- 2) 采用动电位扫描法和本文提出的测量MH电极在氧气中存放时间与容量关系是比较简单、直观、经济的方法,可用于研究和改进电极材料、设计电池,也可用于工厂中的原材料及半成品的检验.
- 3) 负极的贮备容量要适中,过分增加贮备容量寿命不一定相应增加.
- 4) 合适的表面处理方法,可减缓贮氢合金的氧化速度,同时加速它在充电时的吸氧速度.

The Oxidation of Hydrogen Absorbing Alloys and its Inhibition

Wang Suqin Xia Baojia Yin Geping Shi Pengfei

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract This paper introduces the method to judge: 1) the possibility of oxidation of the metal hydride electrode in an anode process by cyclic voltammetric curves, 2) the oxidation pattern of metal hydride electrode in oxygen atmosphere in various charged states, and 3) the inhibition of oxidation of hydrogen absorbing alloys by certain surface treatment.

Key words Oxidation, Metal hydride electrode, Hydrogen absorbing alloys

References

- 1 Meli F, Zuttel A, Schlaphach L. Surface and bulk properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ alloys the viewpoint of battery applications. *J. Alloys and Compounds*, 1992, 190: 17~24
- 2 Tetsuo Sakai et al. Metal hydride anodes for nickel-hydrogen secondary battery. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137: 795~799
- 3 Boonstra A H, Lippits G J M, Bernards T N M. Degradation processes in LaNi_5 electrode. *J. Less-Common Metals*, 1989, 155: 119~131
- 4 Tetsuo Sakai et al. The influence of small amounts of added elements on various anode performance characteristics for $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ based alloys. *Journal of the Less-Common Metals*, 1990, 159: 127~129