

纳米晶稀土贮氢合金高倍率放电性能的研究

黄莉丽, 王 英, 唐仁衡, 卢其云, 彭 能, 肖方明

(广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广东 广州 510651)

摘 要: 对快淬法制备的纳米晶贮氢合金的高倍率放电性能进行了研究. 结果表明, 该贮氢合金 7C 放电比容量不低于 $260 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 高倍率放电率不低于 90%, 循环寿命大于 600 次; 10C 放电比容量不低于 $230 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 高倍率放电率不低于 80%, 循环寿命大于 500 次. X 射线衍射分析和金相分析结果表明, 该贮氢合金呈均匀的单一 CaCu_5 型相结构, 晶粒尺寸小于 50nm, 为柱状晶结构.

关键词: 纳米晶; 稀土贮氢合金; 高倍率放电

中图分类号: TF123.2

文献标识码: A

面对机动车尾气对环境的污染和天然能源紧缺的压力, 人们对电动车以及相关技术的研究高度重视. 电动车用电池主要有铅酸电池、镍镉电池和动力型镍氢电池. 由于铅酸电池和镍镉电池中的铅和镉对环境有害, 而镍氢电池对环境的危害相对较小, 所以, 镍氢电池是目前研究的重点. 对动力型镍氢电池的要求是, 能承受大电流充放电, 特别是在短时间内的大电流放电, 即高倍率放电. 而电池的高倍率放电性能主要取决于作为负极材料的贮氢合金的性能. 贮氢合金要实现高倍率放电必须具备两个条件: 一是合金表面的电催化性能好, 电荷转移速度快; 二是氢在合金中的扩散速度快. 为了改善贮氢合金的高倍率放电能力, 人们主要对合金配方^[1-2]、制备工艺^[3-4]和合金粉表面处理^[5]等方面进行了研究. 在采用快淬法制备贮氢合金的研究过程中发现, 贮氢合金优异的高倍率放电性能与其具有纳米晶晶胞结构有很大的关系.

1 试验方法

1.1 制备贮氢合金粉

按贮氢合金配方 $\text{Mm}(\text{NiCoAlMn})_x$ ($4.6 < x <$

5.5) 进行配料, 所使用的金属纯度大于 99%. 将各金属依次装入快淬炉的坩埚内, 抽真空, 在纯度大于 99.9% 的 Ar 气氛下熔炼. 当金属完全熔化后, 将合金液注入中间包内, 经冷却辊快速冷却, 得到纳米晶贮氢合金碎片. 在真空条件下, 对合金碎片进行热处理, 最后在 N_2 气氛中, 将合金碎片机械球磨, 筛分, 得到具有不同粒度分布的贮氢合金粉.

1.2 贮氢合金粉的电化学性能测试

贮氢合金的电化学性能测试是在试验电池体系中进行的. 正极为烧结镍制成的电极 (容量大于 $1200 \text{ mA} \cdot \text{h}$), 负极为合金粉压成的试验极片, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液. 采用恒电流进行电化学性能测试, 测试仪器为擎天 BS9300 二次电池测试仪.

以 0.7C 电流充 115 min, 搁置 5 min, 以 0.7C 电流放电至 1.0 V, 循环 8 次; 以 2C 电流充 36 min, 搁置 5 min, 再分别以 7C, 10C 电流放电至 0.9 V, 0.8 V, 测试贮氢合金的高倍率放电性能. 贮氢合金高倍率放电率 (HRD) 按 $\text{HRD}_i = C_i / (C_i + C_{2c}) \times 100\%$ ($i = 7\text{C}, 10\text{C}$) 计算.

收稿日期: 2006-06-01

作者简介: 黄莉丽 (1971-), 女, 广东梅县人, 工程师, 学士.

2 结果与讨论

2.1 贮氢合金的电化学性能

图1和图2分别为贮氢合金在7C,10C放电电流下,放电比容量和高倍率放电率与充放电循环次数的关系.由图1和图2可见,所制备的贮氢合金粉具有较好的高倍率放电能力.7C,10C放电比容量分别达到260.2 mA·h/g,240.5 mA·h/g;高倍率放电率分别为90.3%,83.1%.循环600次后,7C放电比容量的衰减率小于20%;循环500次后,10C放电比容量的衰减率为19.2%.

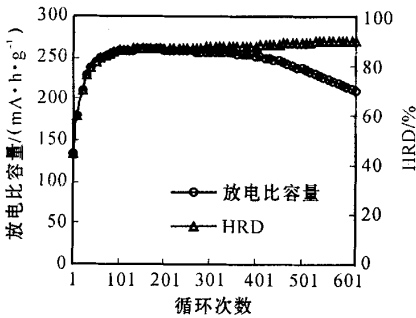


图1 贮氢合金粉7C放电循环性能

Fig. 1 Discharge cycle properties of hydrogen storage alloy at 7C

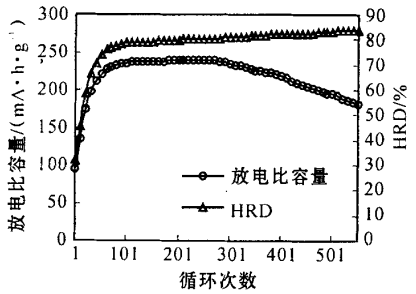


图2 贮氢合金粉10C放电循环性能

Fig. 2 Discharge cycle properties of hydrogen storage alloy at 10C

将所制备的贮氢合金粉委托电池生产厂家组装成Sc3300型镍氢电池(研究电池),与用进口负极片组装的同型号电池(样品电池)作对比测试,测试结果列于表1.由表1可知,研究电池与样品电池1C和10C放电容量非常接近,而10C放电平台略低.

表1 不同镍氢电池对比测试结果

Table 1 The test results of different Ni/MH batteries

电池类型	放电容量/(mA·h)		放电平台/V	
	1C	10C	1C	10C
研究电池	3118	3247	—	1.132
样品电池	3120	3262	—	1.136

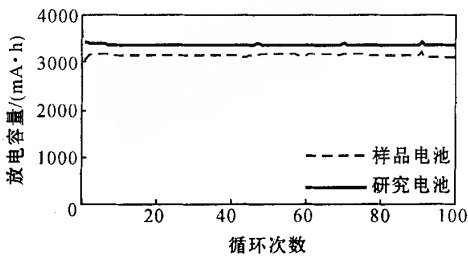


图3 电池10C放电循环性能对比测试

Fig. 3 Discharge cycle properties of different Ni/MH batteries at 10C

从图3可以看出,研究电池的10C放电循环性能优于样品电池.循环100次后,放电容量几乎无变化.

为了揭示贮氢合金高倍率放电性能的机理,对其进行了结构和形貌的分析研究.

2.2 贮氢合金的X射线衍射分析

采用日本理学RINT-1100型X射线衍射仪(CuKα)对贮氢合金的晶体结构进行表征.图4是贮氢合金的X射线衍射图.由图4可以看出,该贮氢合金为均匀单一的CaCu₅型相结构.根据半峰宽度的数据,按Scherrer公式 $D_{hkl}=0.91\lambda/\beta\cos\theta$ 来计算合金的晶粒尺寸,式中λ为X射线衍射的波长,β为衍射峰半高处的峰宽,θ为该衍射峰所在的角度.计算结果列于表2,由表2可知,贮氢合金的平均晶粒尺寸约为31.8 nm,具有纳米晶胞结构.

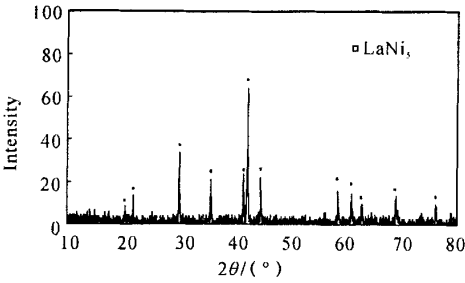


图4 贮氢合金的X射线衍射图

Fig. 4 XRD pattern of hydrogen storage alloy

表 2 不同晶面的晶粒尺寸

Table 2 Size of hydrogen storage alloy in different crystalline face

晶面	1 0 1	1 1 0	2 0 0	1 1 1	0 0 2	1 1 2	2 1 1	3 0 1
晶粒尺寸/nm	27.5	31.6	34.5	34.2	33.0	23.5	23.8	46.0

贮氢合金在析氢过程中,氢与合金外层所形成的氢化物会抑制氢进一步向合金的深层扩散.如果晶胞的平均尺寸小于 50 nm,又假定它为球形,则氢在晶胞中扩散的路程小于 25 nm;如果晶胞尺寸为 1 μm ,则氢在晶胞中扩散的路程为 500 nm.具有纳米晶的贮氢合金在吸放氢时,氢在晶胞中扩散的路程比较短,使充放电过程中的氢吸脱附动力学过程容易进行,而合金的大电流放电性能与氢在合金中的扩散速度有着密切的关系^[6].此外,贮氢合金晶粒的细化,大量的晶界为氢原子提供了良好的扩散通道,提高了合金大电流放电的循环稳定性.

2.3 贮氢合金的金相分析

采用德国 Leica DM IRM 金相显微镜对贮氢合金的表面组织形貌进行表征.图 5 为贮氢合金的金相图.由图 5 可以看到,贮氢合金为平滑、致密的柱状晶组织.晶粒之间有很多明显的呈平行状晶界,这些晶界不仅可以提供充放电时氢的扩散通道,而且缓解了合金在吸氢时由体积膨胀所产生的晶格应力,从而提高了合金的高倍率放电性能和循环寿命^[7].

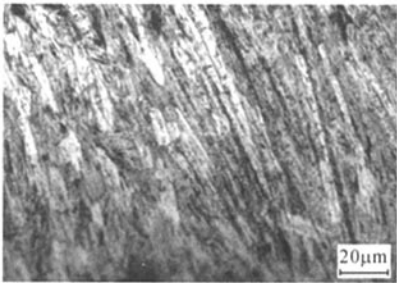


图 5 贮氢合金的金相图,200 \times

Fig. 5 Phase diagram of hydrogen storage alloy,200 \times

3 结 论

(1)所制备的贮氢合金具有良好的高倍率放电性能,贮氢合金 7C 放电比容量不低于 260 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,高倍率放电率不低于 90%,循环寿命大于 600 次;10C 放电比容量不低于 230 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,高倍率放电率不低于 80%,循环寿命大于 500 次.

(2)用本贮氢合金粉组装成 Sc3300 型镍氢动力电池,与用进口贮氢合金粉组装的同型号电池相比,放电容量比较接近,放电平台略低,10C 放电循环性能略优.

(3)贮氢合金呈均匀的 CaCu_5 型相结构,无杂相,具有纳米晶的组织,晶粒尺寸小于 50 nm,为柱状晶结构.

参考文献:

[1] YE Hui, ZHANG Hong. Study on AB_5 -type hydrogen storage alloys for high-power nickel-metal hydride batteries[J]. Journal of Graduate School of the Chinese Academn of Sciences,2003,20(3):381-387.

[2] 陈伟东,刘向东,刘孝,等.稀土贮氢合金的相结构与电化学性能[J]. 电源技术,2005,29(3):133-136.

[3] 刘诗月,刘开宇,张平民.制粉工艺对贮氢电极高倍率放电性能影响的动力学分析[J]. 金属功能材料,2004,11(4):5-9.

[4] 胡子龙.贮氢材料[M].北京:化学工业出版社,2002.

[5] 郭靖洪,陈德敏,杨柯,等.贮氢合金高倍率放电性能的研究[J]. 电源技术,2002,26(增刊):191-194.

[6] 黄劲松,周作祥,姚凤仪,等.氢在贮氢合金中的扩散[J]. 高技术通讯,1994(5):34-38.

[7] 王超群,王宁,靳红梅,等.稀土贮氢合金织构生长特性的研究[J]. 电源技术,1999,23(5):256-259.

Study on high rate discharge properties of nanocrystalline rare earth hydrogen storage alloys

HUANG Li-li, WANG Ying, TANG Ren-heng, LU Qi-yun, PENG Neng, XIAO Fang-ming

(Research Institute of Rare Metal, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The properties of high rate discharge on nanocrystalline rare earth hydrogen storage alloys prepared with a rapid quenching method was studied in this paper. The results were showed that the discharge specific capacity of this alloys at 7C was more than $260\text{mA} \cdot \text{h/g}$, the high rate discharge was 90% above, and cyclic life was exceeded 600 cycles. But the discharge specific capacity of those at 10C was more than $230\text{mA} \cdot \text{h/g}$, the high rate discharge was 80% above, and cyclic life exceeded 500 cycles. After structure and crystalline phase analysing, there was the homogeneous CaCu_5 -type phase columnar crystalline structure of the alloys, and crystalline particles were smaller than 50 nm.

Key words: nanocrystalline; rare earth hydrogen storage alloy; high rate discharge