

2002-11-28

## Improvement of the Low Temperature Electrochemical Performance of AB<sub>5</sub>-type Hydrogen Storage Alloy

Hui YE

Zhu WU

Zhi-lin LI

Hong ZHANG

---

### Recommended Citation

Hui YE, Zhu WU, Zhi-lin LI, Hong ZHANG. Improvement of the Low Temperature Electrochemical Performance of AB<sub>5</sub>-type Hydrogen Storage Alloy[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002, 8(4): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3310

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss4/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

研究简报 ·

文章编号: 1006-3471(2002)04-0460-03

# 提高 AB<sub>5</sub> 型贮氢电极合金低温 电化学性能研究

叶辉\*, 吴铸, 李志林, 张宏

(中国科学院上海冶金研究所能源室, 上海 200050)

**摘要:** 采用优化稀土成分并添加适量的硼改善 AB<sub>5</sub> 型贮氢合金的低温性能. 实验表明, 富含 Ce 稀土及添加适量硼的 AB<sub>5</sub> 型合金, 其低温电化学性能优良, 能满足 Ni/MH 电池在低至 -35 °C 小倍率电流密度放电的要求. 贮氢合金低温性能的改善与合金的微结构、热力学和动力学性能相一致.

**关键词:** 贮氢合金; 电化学性能; 低温性能

**中图分类号:** O 646; TM 911

**文献标识码:** A

Ni/MH 电池作为电动车和混合电动车电源或在一些军用电子设备上的应用, 要求其工作温度低至 -40 °C<sup>[1,2]</sup>. 但在低温条件下, 其放电性能较差, 工作温度下限一般为 -20 °C. 改进 Ni/MH 电池的低温性能特别是 -20 °C 以下的电化学性能意义重大, 关键在于提高负极贮氢合金的低温电化学性能, 这可从提高合金平台压力和改善表面催化活性两方面考虑<sup>[3]</sup>. 对 AB<sub>5</sub> 型贮氢合金优化 A 侧稀土成分可以调节合金的平台压力<sup>[4]</sup>; 添加硼可提高合金的表面催化活性<sup>[5]</sup>和低温电化学性能. 本文研究结果表明, 结合优化 A 侧稀土成分和添加硼, 可以显著提高 AB<sub>5</sub> 型贮氢合金的低温电化学性能.

## 1 实验部分

采用磁悬浮熔炼炉在 Ar 气保护下的铜坩锅中进行熔炼, 得到商业化富 La 贮氢合金 Mm-Ni<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>(a) 和低温用富 Ce 掺硼贮氢合金 (b). 合金重熔 3 次后于 Ar 气氛中 950 °C 退火 6 h. 将粒度为 75 ~ 38 μm 的 0.300 g 合金粉与镍粉按 1:4 的重量比混合均匀后于 200 MPa 压强下冷压成 Ø15.5 × 0.5 mm 的小圆片, 备作待测 MH 电极. 电化学性能测试采用常规三电极系统, 研究电极为 MH 电极, 氢氧化镍电极作辅助电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液. 放电性能测试时, 先将充分活化的 MH 电极以 300 mA/g 充电 1.2 h, 于 -35 °C 下搁置适当时间后分别以 60 mA/g 和 120 mA/g 放电, 截止电位相对参比电极为 -0.6 V. 由电化学阻抗谱 (EIS) 表征 MH 电极表面电荷转移电阻, 扫描频率为 100 KHz 至 0.0001 Hz, 振幅 0.005 V. 放电性能和 EIS 测试采用 Solartron SII287 电化学平台结合 1255 B

收稿日期: 2001-12-21

\* 通讯联系人, Tel: +86-21-62511070 ext. 8805; E-mail: yeqhui@mail.sim.ac.cn

频谱分析仪进行.

## 2 结果与讨论

图1示出上述 a 和 b 贮氢合金电极于 -35 °C、不同放电电流密度下的放电曲线. 由图可见, 富 Ce 掺硼贮氢合金 (b) 的低温放电性能明显优于商业化贮氢合金 (a). 在 60 mA/g 下放电, b 合金放电容量可达 227 mAh/g, 而 a 合金仅为 66 mAh/g; 取合金放电容量 50% 时的放电电位为合金的中值电位, 则 a 和 b 的中值电位相对于参比电极分别为 -0.7860 V 和 -0.8487 V. b 合金的放电电位比 a 合金更负, 放电曲线也更平缓, 这有利于提高 Ni/MH 电池的低温放电性能. 但随着放电电流密度增大, 两者的放电容量均会迅速下降<sup>[3]</sup>. 例如 120 mA/g 放电时, b 合金的放电容量仍然还有 185 mAh/g, 而 a 合金则下降至 9.3 mAh/g, 这表明前者 (b) 的低温倍率性能优于后者 (a), 可适用于低温 (-35 °C) 下小电流密度 (< 120 mA/g) 条件下放电.

贮氢合金的放电动力学过程主要受表面电荷转移及和氢在合金内的扩散控制, 低温条件下, 表面电荷转移速率对放电性能影响更加明显<sup>[3]</sup>. 从图2氢化物电极在 -35 °C 充电态时的 EIS 图谱可以拟合得出: 电极 a 和 b 的电荷转移电阻分别为 10.93 Ω 和 5.61 Ω, 而对应的交换电流密度分别为 6.25 mA/g 和 12.19 mA/g, 可见 b 合金的表面催化活性明显高于 a 合金. 这是因为 b 合金采用了富 Ce 的稀土成分, 降低了其氢化物的稳定性. 此外, 还由于添加了适量的硼, 使合金中形成高催化活性的 CeCo<sub>4</sub>B 相, 第二相的存在不仅提高了其催化活性, 也有利于氢在合金内的扩散<sup>[5]</sup>. 总之, 该优良的低温电化学性能可归因于该合金在微结构、热力学和动

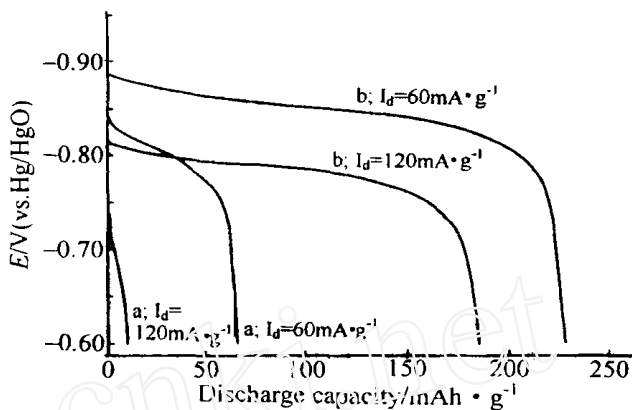


图1 -35 °C 下不同放电电流密度的放电曲线

- a) 商业化富 La MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> 贮氢合金;  
b) 富 Ce 掺硼贮氢合金

Fig. 1 The discharge curves of hydrogen storage alloys at -35 °C and under different current densities a) Commercial La-rich MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> alloy; b) Ce-rich and Boron-containing alloy

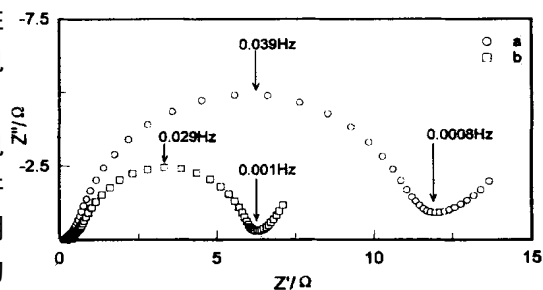


图2 -35 °C 和充满电态条件下的电化学阻抗谱

- a) 商业化富 La MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> 贮氢合金;  
b) 富 Ce 掺硼贮氢合金

Fig. 2 The EIS of hydrogen storage alloys at -35 °C and 100% charge-of-state.

- a) Commercial La-rich MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> alloy;  
b) Ce-rich and Boron-containing alloy

力学性能的改善.

### 3 结 论

通过优化稀土成分和添加适量的硼可以显著改善 AB<sub>5</sub> 型贮氢合金的低温性能,所得合金能够满足 Ni/MH 电池在低温至 -35 的小倍率电流密度放电. 贮氢合金低温性能的改善与合金的微结构、热力学和动力学特征密切相关.

## Improvement of the Low Temperature Electrochemical Performance of AB<sub>5</sub>-type Hydrogen Storage Alloy

YE Hui<sup>\*</sup>, WU Zhu, LI Zhi-lin, ZHANG Hong

(Shanghai Institute of Metallurgy, CAS, Shanghai 200050, China)

**Abstract**: Optimizing the rare earth composition and doping with boron have been used to improve the low temperature performance of AB<sub>5</sub> hydrogen storage alloy. The results show that Ce-rich alloy with a proper amount of boron is suitable for Ni/MH battery with the lower-limit temperature down to 238 K under smaller current density ( $\leq 120$  mA/g). The improvement of low temperature performance of hydrogen storage alloy is well consistent with its microstructure, thermodynamic and kinetic properties.

**Key words**: Hydrogen storage alloy, Electrochemical performances, Low temperature properties

### References:

- [1] R F Nelson. Power requirements for batteries in hybrid electric vehicles[J]. J. Power Sources, 2000, 91:2.
- [2] K Erbacher. An environmental aircraft battery (EAB) [J]. J. Power Sources, 1999, 80:265.
- [3] H Ye, ZL Li, Z Wu, et al. Study of the low-temperature electrochemical performances of hydrogen storage alloy[C]. HangZhou: Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Chinese Hydrogen Energy Symposium, 2001. 127.
- [4] Ye H, Zhang H. Development of hydrogen storage alloys for high-power Nickel-Metal hydride batteries[J]. Advance Engineering Materials, 2001, 3:481.
- [5] Ye H, Zhang H, W Q. Wu, et al. Influence of the Boron additive on the structure, thermodynamics and electrochemical properties of the MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> hydrogen storage Alloy [J]. J. Alloys Comp., 2000, 312:68.
- [6] Ye H, Zhang H. Improvement of the low temperature performances of MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> hydrogen storage alloy [J]. J. Electrochemical Soc., 2002, 149:A122-A126.