

CoO 对稀土系贮氢合金电化学性能的影响

苏振华, 刘开宇, 张思方, 李傲生

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用傅里叶红外光谱、循环伏安、交流阻抗方法研究了 CoO 对稀土系贮氢合金电化学性能的影响。结果表明, 随着活化次数的增加, 放电中值电压逐渐增大, 出现第 2 放电平台, 使放电容量进一步提高。0.2 C 放电时, 放电电压和放电容量分别提高 0.034 V 和 34.5 mAh·g⁻¹; 当电流密度为 3000 mA·g⁻¹ 时, 高倍率放电性能(HRD)提高 17.7%。循环伏安(CV)曲线表明, 随着扫速的加快, 电极的氧化、还原峰位差逐渐加大, 可逆性降低, 反应向 Co 生成的方向进行; 交流阻抗(EIS)谱表明, 添加 CoO 降低了电极接触电阻和电荷传递阻抗, 改善了电化学反应活性。

关键词: 贮氢合金; CoO; 电化学性能; 阻抗

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-1004-04

稀土系贮氢合金作为 MH/Ni 二次电池的负极材料, 具有成本低、容量大、寿命长等优点, 是影响电池电化学性能的主要因素。为了更好地满足 EV、HEV 及无绳电动工具等领域的需要, 其性能尚需提高, 如电极活化性能、放电容量、大电流放电能力、合金粉的循环寿命、耐过充性能, 国内外已做了大量的研究, 如合金表面修饰^[1]、酸碱处理^[2]、氟化处理^[3]、掺杂导电剂等。Iwakura^[4]等人发现, 添加剂 RuO₂ 或 Ni 可以提高 MH 电极的电化学活性和高倍率放电能力。黄兵^[5]在负极中添加银提高了电极的抗蚀性和循环寿命。松下公司 Ikoma^[6]在 MH 的电极表面涂覆 PTFE, 达到了增强电极界面的氢氧复合能力, 降低电池内压的目的。Kaiya^[7]发现, 添加剂 Y₂O₃ 可以显著提高合金粉在碱液中的耐蚀性和循环寿命。邓超^[8]等人将纳米 CuO 作为添加剂可以起到调节合金储备容量的作用。本研究采用自制氧化亚钴, 添加到贮氢合金电极中, 分析了 CoO 在电极内部的反应机制, 考察了掺杂后合金电极电化学综合性能。

1 实验方法与检测

采用 CoCO₃ 高温分解法制备 CoO 粉体。将 0.1 mol/L Na₂CO₃ 与 0.1 mol/L Co(NO₃)₂ 分别溶解于去离子水中, 经混合、完全反应 30 min 后, 形成沉积物 CoCO₃, 在 80 °C 条件下干燥 8 h, 置于真空管式电阻炉(洛阳西格马), 380 °C 下保温 4 h, 经研磨制备 CoO 固体粉末。

将山西中科天罡科技有限公司生产的 MLNi_{3.9}Co_{0.4}Mn_{0.3}Al_{0.3}Cu_{0.2} (ML 为富镧混合稀土, 成分为 65.25%La、25.20%Ce、8.43%Pr、1.12%; Nd、Ni、Co、Mn、Al、Cu 的纯度均大于 99.99%) 贮氢合金粉、CoO、羰基镍粉按质量比 0.095:0.005:0.2 混和均匀后, 置于预制模具中, 在 20 MPa 的压力下保持 30 s, 冷压成直径 10 mm、厚度 0.3 mm 的电极^[9]。每片电极合金粉质量约 95 mg。电化学测试采用开口三电极体系, 正极为大面积烧结镍电极, 负极为掺杂电极, 参比电极为 Hg/HgO, 电解液为 6 mol·L⁻¹ KOH 溶液, 测试温度均为 25 °C。恒流充放电实验采用武汉 LAND 测试仪。采用德国 IM6 电化学测试系统对电极进行循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)测试。交流阻抗测试微扰信号为 5 mV, 频率扫描范围为 10 kHz~1 mHz。

采用美国 Nicolet 公司 AVSTAR 360 型傅里叶红外光谱仪对 CoO 粉体表面基团进行表征(样品与溴化钾混合研磨后压片)。

2 结果与讨论

2.1 CoO 的 IR 分析

图 1 为样品的 IR 分析数据。可以看出, 合成的 CoO 在 3438 cm⁻¹ 附近出现 -OH 的氢氧键伸缩振动峰, 与自由状态 -OH (3600 cm⁻¹) 相比, 这是因为 CoO 表面 -OH 之间存在氢键作用; 由于 CoO 表面吸附的水和结构空隙插入了一定数量的 H₂O, 因此, 在 1500~1640 cm⁻¹ 附近出现 -OH 的弯曲振动峰。在 1415 cm⁻¹ 处为残

收稿日期: 2007-09-11

基金项目: 国家留学基金资助项目 ([2003]3038)

作者简介: 苏振华, 男, 1983 年生, 硕士研究生, 中南大学化工学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8830886, E-mail: suk3000@163.com

留 CO_3^{2-} 中 C-O 不对称伸缩振动引起, 与参比化合物 CoCO_3 的 CO_3^{2-} 的吸收峰(1450 cm^{-1})相比, 其向低波数方向发生了较大的位移, 表明与水分子存在着强的氢键作用。在 451 cm^{-1} 处的吸收峰归属于阳离子 Co^{2+} 的晶格振动。由此表明, CoO 易溶于电解液且与 $-\text{OH}$ 基团发生作用。

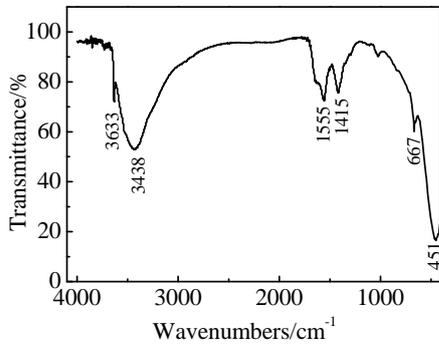


图 1 CoO 的傅里叶红外光谱
Fig.1 FT-IR spectra of CoO

2.2 电化学性能

2.2.1 活化与放电容量

金属氢化物(MH)电极在碱性溶液条件下, 能够可逆的吸放氢原子。电化学反应过程为:



图 2 表示合金电极充放电曲线。在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下充电 4 h, 充电电压范围为 $1.01\sim 1.48\text{ V}$, 而以相同电流密度放电时, 第 4 次达到最大放电容量 ($343.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 放电时间持续 3 h, 放电中值电压逐渐增高, 范围在 $1.24\sim 1.31\text{ V}$ 之间。可以看出, 电极充放电电压随着循环次数的增加而提高, 表明最初的充放电循环是合金表面活化的过程。

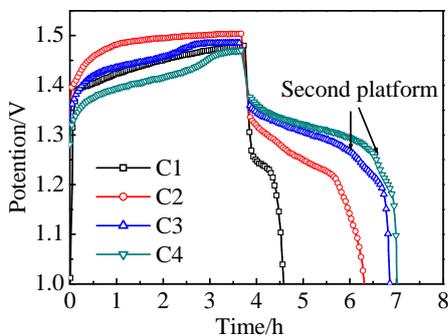
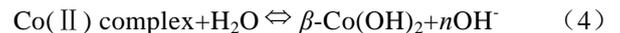
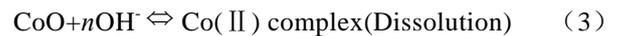


图 2 合金电极的充放电性能
Fig.2 Charge-discharge characteristic of alloy electrode

电极添加 CoO 是通过溶液-沉积机制来发生作用。首先 CoO 较易溶于电解质溶液发生如下反应^[10]:



沉淀的 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 均匀地分布于合金外层, 在充电过程中首先被还原成导电性良好的 Co , 如下式:



根据文献[11], CoO 的添加使贮氢合金在过充与过放过程中形成氧循环, 使负极增加放电储备容量, 防止过放电时合金表面受氧化。因而掺杂电极放电曲线上出现第 2 平台, 使放电容量进一步增加。

2.2.2 放电电压特性

图 3 是贮氢合金电极的 $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电曲线。由图可见, 掺杂合金电极的放电电压平台高于空白电极, 中值电压较空白电极高 0.034 V , 与上述所述一致, 出现新的放电平台, 放电容量提高 $34.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

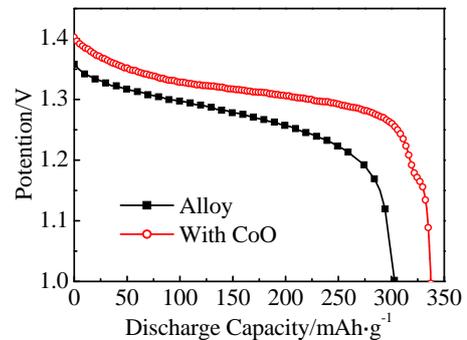


图 3 合金电极 $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电曲线
Fig.3 Discharge curves of alloy electrode at $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$

图 4a 是合金电极经过 50 次充放电循环后的 $300\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电曲线, 图 4b 是合金电极的 $1500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电曲线。可以看出, 掺杂后电极较空白电极放电平台斜率小, 平台时间长。电流密度为 $300\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 放电后期放电电压高于空白电极 0.17 V , 电极放电容量提高 $11\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 电流密度为 $1500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 放电容量提高了 $48.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。表明掺杂电极循环后放电性能仍高于空白电极, 大电流放电性能好。

2.2.3 高倍率性能

将合金在不同放电电流密度下的放电容量进行归一化处理做图 5。即合金在 $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量定为 100%, 然后将各电流密度下的放电容量同其进行比较得出百分数, 以此表示合金电极的高倍率放电性能 (HRD)。

可以看出, 放电容量随着电流密度的增加而减小, 掺杂电极的高倍率放电性能明显好于空白电极, 电流密度为 $3000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, HRD 高于空白电极 17.7%。

一般而言, 贮氢合金电极的放电过程主要包括 3 个步骤。(1) 吸收的氢从合金颗粒内部扩散到表面;

(2) 吸收的氢在合金颗粒表面转变为吸附氢；(3) 吸附氢在合金颗粒表面发生电荷转移反应。因此，认为合金电极的 HRD 主要由电极表面的电荷转移阻抗和内部的氢扩散阻抗控制。

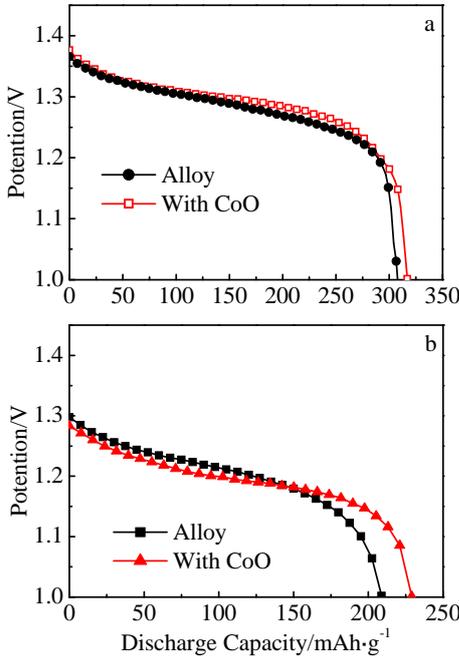


图 4 合金电极在 300, 1500 mA·g⁻¹ 的放电曲线
Fig.4 Discharge curves of alloy electrode at 300 mA·g⁻¹(a) and 1500 mA·g⁻¹

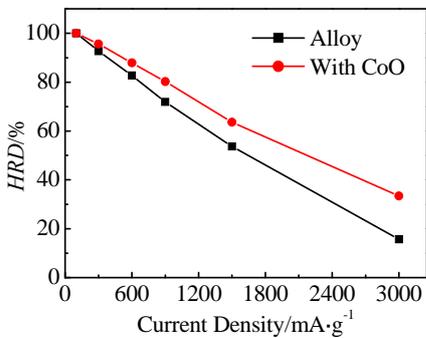


图 5 合金电极的高倍率放电性能
Fig.5 High rate dischargeability (HRD) of alloy electrode

由此表明，由于 CoO 与电解质溶液发生作用，在充电过程中形成的 Co 层增加了合金电极的导电性，提高了合金的利用率，使放电电位更加平衡，从一定程度上改善了合金的高倍率放电性能。

2.3 循环伏安性能

图 6 是掺杂电极在 10 mV·s⁻¹ 扫速下的循环伏安曲线。可以看出，电极在阳极分支上 0.2 V 出现氢的氧化峰，同时在 0.6 V 电位处出现了 1 个还原峰。这个峰是 CoO 与电解质溶液发生反应，如反应式(3)、(4)、

(5)，最后形成 Co 膜。

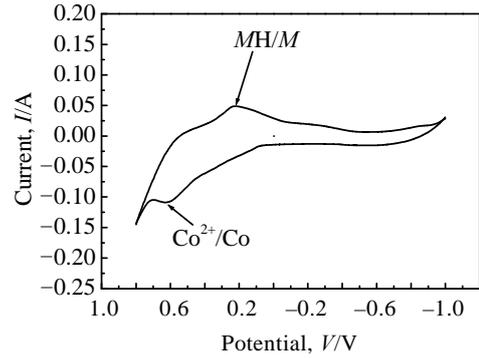


图 6 掺杂电极在扫速为 10 mV·s⁻¹ 下循环伏安曲线
Fig.6 CVs curves of electrodes with CoO at scan rate of 10 mV·s⁻¹

图 7 是掺杂电极在不同扫速下循环伏安曲线。在 0.1~0.8 V 电位范围内，出现相应的氧化峰和还原峰，即文献[12]提出的“氧循环”。但发现随着扫速的加快，氧化、还原峰位差逐渐加大，可逆性降低，反应向 Co 生成的方向进行，这有利于导电性的提高。

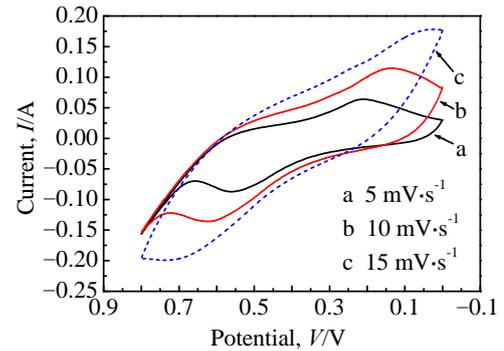


图 7 不同扫速下掺杂电极的循环伏安曲线
Fig.7 CVs curves of electrode with CoO at different scan rates

2.4 电化学阻抗谱特性

图 8 为合金电极循环 50 次后的电化学阻抗谱 (EIS)。由图可见，以 CoO 添加剂掺杂贮氢合金电极后，高频区圆弧最高点低于空白电极，而在中频范围

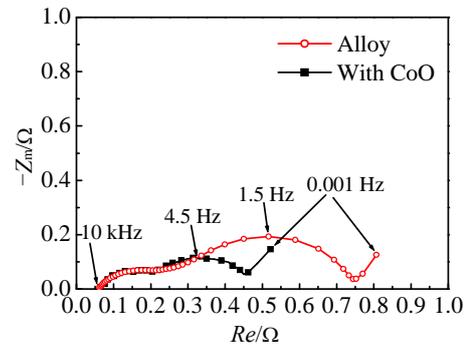


图 8 合金电极的电化学阻抗谱
Fig.8 Electrochemical impedance spectra of alloy electrode

内(图中较大的圆弧部分),其实部和虚部的阻抗明显降低。

对于MH负极,根据Pan等人提出的分析模型,合金电极高频区的圆弧与合金颗粒与集流体之间的接触电阻有关,中频区的半圆与合金电极表面的电化学反应阻抗有关,低频区的直线与氢的扩散有关^[13]。由图看出,CoO的添加促使合金颗粒之间的接触电阻减小,降低电荷传递阻抗,有利于合金的电化学反应进行。

3 结 论

1) CoO的添加提高了放电中值电压和电极放电容量,掺杂电极循环后放电性能仍然好于空白电极。

2) CoO一定程度上增加了合金电极的导电性,提高了合金的高倍率性能,改善了合金的大电流放电性能。

3) 氧循环的可逆性差,反应向生成Co的方向进行。

4) CoO的添加促使合金颗粒之间的接触电阻电荷传递阻抗减小,有利于合金的电化学反应进行。

参考文献 References

- [1] Feng F, Northwood D O. *Surface Coat Technology*[J], 2003, 167: 63
 [2] Ise T, Tetsuyuki M, Hirota Y *et al. J Alloys Compd*[J], 2000,

307: 324

- [3] Sun Y M, Iwata K, Chiba S *et al. J Alloys Compd*[J], 1997, 253-254: 520
 [4] Iwakura C, Tanaka M, Nakamatsu S *et al. Electrochimica Acta* [J], 1995, 40(8): 977
 [5] Huang Bin(黄兵), Shi Pengfei(史鹏飞), Lu Chao(芦超) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(4): 557
 [6] Ikoma M, Yuasa S, Yuasa K *et al. J Alloys Compd*[J], 1998, 267: 252
 [7] Kaiya H, Ookawa T. *J Alloys Compd* [J], 1995, 231(1-2): 598
 [8] Deng Chao(邓超), Shi Pengfei(史鹏飞), Zhang Seng(张森). *Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2006, 64(10): 1031
 [9] Ma Zhihong(马志鸿), Lei Yongquan(雷永泉), Cheng Lixin(陈立新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(4): 255
 [10] Oshitan M, Yufu H, Takashimak *et al. J Electrochem Soc*[J], 1989, 136(6): 1590
 [11] Xia Baojia(夏保佳), Yin Gopin(尹鸽平), Cheng Xinqun(程新群) *et al. Battery Biomonthly*(电池)[J], 2000, 30(2): 59
 [12] Di Lizhi(邸利芝), Chen Li(陈丽). *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2003, 3: 88
 [13] Pan H G, Liu Y F, Gao Mingxia. *J Alloys Compd*[J], 2003, 351: 228

Effect of CoO on the Electrochemical Properties of Rare Earth Based Hydrogen Storage Alloy

Su Zhenhua, Liu Kaiyu, Zhang Sifang, Li Aosheng

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of CoO additive on the electrochemical properties of rare earth based hydrogen storage alloy were studied by means of FTIR, CV and EIS. The results show that the voltage at half discharge time increases gradually and the second discharge platform appears that further improves the specific capacity with increasing the activation times. When the current density is $60 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, the voltage of discharge and the specific capacity increase by 0.034 V and $34.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. When current density is $3000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, the high rate dischargeability increases by 17.7%. The CV test shows that the gap between oxidation peak and deoxidize peak enlarges with increasing the scan speed, the reversibility of electrode decreases and turns to form the Co. The EIS test shows that with the addition of CoO, the contact resistance and charge-transfer resistance decrease, and the electrochemical-reaction activity is improved.

Key words: hydrogen storage alloy; cobalt monoxide; electrochemical properties; resistance

Biography: Su Zhenhua, Candidate for Master, College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8879616, E-mail: suk3000@163.com