

学校编码: 10384
学号: X2009193009

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

新型复合镍氢电池用负极合金的结构和性能研究

The structure and properties of the novel composite MH-Ni
battery anode alloys

张永健

指导教师姓名: 周健副教授

专 业 名 称: 材料工程

论文提交日期: 2013 年 6 月 8 日

论文答辩时间: 2013 年 6 月

学位授予日期:

答辩委员会主席:

评阅人:

2013 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

2013年6月8日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
- () 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2013 年 6 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| 第一章 序 言 | 1 |
| 1.1 序言 | 1 |
| 1.2 MH-Ni 二次电池的简介 | 2 |
| 1.3 MH-Ni 二次电池的原理及结构 | 4 |
| 1.4 MH-Ni 电池用负极合金的研究现状 | 5 |
| 1.4.1 AB ₅ 型 | 6 |
| 1.4.2 AB ₂ 型 | 7 |
| 1.4.3 钛系 AB 型 | 7 |
| 1.4.4 镁基 A ₂ B 型 | 8 |
| 1.4.5 钒基固溶体型 | 8 |
| 1.4.6 非 AB ₅ 型 | 9 |
| 第二章 实验原理与理论分析 | 17 |
| 2.1 实验仪器与试剂 | 17 |
| 2.1.1 实验仪器 | 17 |
| 2.1.2 实验试剂 | 17 |
| 2.2 合金的成分设计与制备 | 18 |
| 2.2.1 合金的成分设计 | 18 |
| 2.2.2 合金的制备 | 18 |
| 2.3 合金 P-C-T 曲线的测定 | 19 |
| 2.3.1 电化学与热力学的关联性 | 20 |
| 2.3.2 热力学参数的计算 | 21 |
| 2.3.4 金属氢化物电极反应的能斯特方程 | 21 |
| 2.4 合金的电化学性能测试 | 22 |
| 2.4.1 合金电极的制作 | 22 |
| 2.4.2 测试装置 | 22 |

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| 2.4.3 测试方法 | 23 |
| 2.5 其他分析测试..... | 23 |
| 2.5.1 XRD 及全谱拟合分析 | 23 |
| 2.5.2 Mg 含量分析 | 25 |
| 2.5.3 合金电极的表面分析 | 26 |
| 第三章 实验总结 | 27 |
| 3.1 化学计量比对合金性能的影响..... | 27 |
| 3.1.1 合金的 Mg 含量 | 27 |
| 3.1.2 合金的相结构 | 27 |
| 3.1.3 合金的 P-C-T 曲线 | 30 |
| 3.1.4 合金的电化学性能 | 31 |
| 3.1.5 小结 | 35 |
| 3.2 Nd 替代 La 对贮氢合金性能的影响..... | 37 |
| 3.2.1 合金的 Mg 含量 | 37 |
| 3.2.2 合金的相结构 | 37 |
| 3.2.3 合金的 P-C-T 曲线 | 42 |
| 3.2.4 合金的电化学性能 | 44 |
| 3.2.5 小结 | 50 |
| 第四章 结论 | 53 |
| 参考文献 | 55 |
| 致 谢 | 62 |

Concent

| | |
|---|-----------|
| Chapter I Introduction | 1 |
| 1.1 Introduction | 1 |
| 1.2 The introduction of MH-Ni-battery | 2 |
| 1.3 Principles and structure of MH-Ni-battery | 4 |
| 1.4 Research progress of MH-Ni-battery cathode alloy | 5 |
| 1.4.1 AB ₅ Type | 7 |
| 1.4.2 AB ₂ Type | 7 |
| 1.4.3 AB Type | 8 |
| 1.4.4 A ₂ B Type | 8 |
| 1.4.5 V-Ti-Cr Type | 9 |
| 1.4.6 Non-AB ₅ Type | 9 |
| Chapter II Experimental | 17 |
| 2.1 Experimental apparatus and supplies | 17 |
| 2.1.1 Experimental apparatus | 17 |
| 2.1.2 Experimental supplies | 17 |
| 2.2 The principles and theoretical analysis | 18 |
| 2.2.1 Design of the alloys | 18 |
| 2.2.2 Preparation of the alloys | 18 |
| 2.3 Test of P-C-T curves | 19 |
| 2.3.1 Electrochemistry and thermodynamics of the alloys | 20 |
| 2.3.2 Thermodynamic parameters | 21 |
| 2.3.4 Metal hydride electrode reaction | 21 |
| 2.4 TEST of alloy electrochemical performance | 22 |
| 2.4.1 Alloy electrode preparation | 22 |
| 2.4.2 Test device | 22 |
| 2.4.3 test method | 23 |

| | |
|--|-----------|
| 2.5 Other test | 23 |
| 2.5.1 XRD and The full spectrum of fitting analysis | 23 |
| 2.5.2 Mg Content analysis | 25 |
| 2.5.3 Alloy electrode surface analysis | 26 |
| CHAPTER III Results and discussions | 27 |
| 3.1 the effect of stoichiometry on the properties of the alloys | 27 |
| 3.1.1 The content of Mg | 27 |
| 3.1.2 Phase constitute of the alloys | 27 |
| 3.1.3 The P-C-T curves of the alloys | 30 |
| 3.1.4 Electrochemical performance | 31 |
| 3.1.5 Summary | 35 |
| 3.2 The effect of Nd for La on the properties of the alloys | 37 |
| 3.2.1 The content of Mg alloy | 37 |
| 3.2.2 Alloy phase structure | 37 |
| 3.2.3 The P-C-T curves of the alloys | 42 |
| 3.2.4 Electrochemical performance | 44 |
| 3.2.5 Summary | 50 |
| CHAPTER IV Conclusions | 53 |
| References | 55 |
| Acknowledgement | 62 |

摘要

目前,高容量是 MH-Ni 电池的主要研究目标之一,而 MH-Ni 电池的高容量化主要取决于电池负极材料-贮氢合金相关性能提升。市场化稀土系 AB₅ 型贮氢合金具有较好的电化学性能,但受单一 CaCu₅ 型结构的限制,其最大比容量不会超过 340mAh·g⁻¹。近年来的研究表明,RE-Mg-Ni 系非 AB₅ 型贮氢合金显示出更高的放电容量、良好的活化及倍率性能,但其容量保持率较差,如何提高该体系合金的容量保持率已成为国内外贮氢合金的研究热点之一。本文工作如下:

1、研究了不同化学计量比 La_{0.7}Mg_{0.3}(Ni_{0.78}Co_{0.15})_x 贮氢合金的相结构与电化学性能。电化学性能测试表明,化学计量比 x=3.4 时合金的最大放电容量为 390.9mAh·g⁻¹,较 AB₅ 型合金提高 20%;但是,其 200 次充放电循环后的容量保持率 C₂₀₀ 仅为 45.0%,容量保持率较差,远不能满足 C₂₀₀ 不低于 80.0%的实用化要求。

2、采用 Nd 替代 A 侧元素 La,系统研究了 La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(Ni_{0.78}Co_{0.15}Al_{0.07})_{3.4} 合金的相结构和电化学性能。电化学性能测试表明,合金的最大放电容量从 x=0.0 时的 360.5mAh·g⁻¹ 降低到 x=0.7 时的 250.1mAh·g⁻¹;这是由 Nd 替代 La 后合金中 CaCu₅ 型催化相含量减少和各组成相的晶胞体积减小所引起的。同时,合金的容量保持率 C₂₀₀ 从 x=0.0 时的 54.8% 增加到 x=0.7 时的 88.0%,容量保持率得到明显改善。为保证该体系合金高的放电容量,Nd 对 La 的替代量 x 应小于 0.10。

3、用 Nd 替代 La,元素 Mg 和 Al 的腐蚀速率大大降低;合金的容量保持率得到提高;主要贮氢相间 Ni 元素和 Mg 元素相对均匀化减小了相间电位差从而减小腐蚀驱动力,所出现低电位的富 Mg 相充当“微观腐蚀电池”的阳极被优先腐蚀而降低主要贮氢相的腐蚀速率;消除了合金快速凝固时的应力,使合金的抗腐蚀能力提高,进而改善合金的容量保持率。

关键词: 镍氢负极;RE-Mg-Ni 系;大电流放电

The structure and properties of the novel composite MH-Ni battery anode alloys

Abstract

High-capacity hydrogen storage alloys are the key negative materials for high-capacity nickel-metal hydride secondary battery, which is the most important development tendency of MH-Ni battery. Maximum discharge capacity of the commercialized rare-earth system AB₅-type hydrogen storage alloys having good overall electrochemical properties is less than 340mAh•g⁻¹, because of their single CaCu₅-type crystal structure. RE-Mg-Ni system non-AB₅-type hydrogen storage alloys have become a focus of interest by virtue of their several advantages: higher discharge capacity, excellent activation property and good high-rate dischargeability. However, the poor cyclic stability is greatest obstacle to application of this new type alloys. This paper main work are as follows:

Phase structure and electrochemical properties of La_{0.7}Mg_{0.3}(Ni_{0.78}Co_{0.15})_x alloys with different stoichiometric proportion were studied. Electrochemical test shows that maximum discharge capacity(C_{max}) of the alloy(x=3.4) is 390.9mAh•g⁻¹, which is almost 20% higher than that of AB₅-type alloys. With the capacity retention ratio after 200 cycles (C₂₀₀) being only 45.0%, the cyclic stability needs to be improved.

For further improving the cyclic stability of these alloys, neodymium was selected as the substitution element for lanthanum, and the phase structure and electrochemical properties of the La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(Ni_{0.78}Co_{0.15}Al_{0.07})_{3.4} alloys were researched systematically. It is found that the addition of neodymium is favorable for the formation of main phase and is unfavorable for the formation CaCu₅-type and MgCu₂-type phase, and cell parameters of all phases decrease linearly. So C_{max} decreases from 360.5mAh•g⁻¹ (x=0.0) to 250.1mAh•g⁻¹ (x=0.7), and C₂₀₀ increases from 54.8%(x=0.0) to 88.0%(x=0.7). It can be seen that the cyclic stability is improved in price of too much loss in the discharge capacity. It is proposed that x should be less than 0.10 here.

The corrosion speed of elements Mg and Al will be reduced vastly when replace La with Nd. Under this condition, the alloy capacity retention is increased. The potential difference is decreased due to the main interphase elements Ni and Mg is

relative homogenized, thus the driving force of the corrosion is reduced. The low potential Mg-rich phase which plays the part of anode in “the micro corrosion cell” is prior corroded and thereby the corrosion speed of the main hydrogen storage alloy phases is reduced. The stress in rapid solidification process is eliminated which can increase the ability to resist corrosion and then the capacity retention of the alloy is developed.

Key Words: MH-Ni negative;RE-Mg-Ni system;High rate discharge

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 序言

1.1 序言

世界上越来越多的国家认识到一个能够持续发展的社会应该是既能满足社会需求，而又不危及后代人生存和发展的社会，因此尽可能多的用洁净能源代替高含碳量的矿物能源，是能源建设应该遵循的原则。随着能源形式的变化，常规能源的贮量日益下降，其价格必然上涨，而控制环境污染也必须增大投资。尤其是石油危机带来的冲击和未来石油资源面临枯竭的状况，都迫使人类寻找新型能源。因此，寻找新的、绿色的可再生能源是人类面临的一项急迫任务。目前一种能够进行电能和化学能直接相互转化的二次电源是近年来发展较快的新型能源转换装置。日前发展起来的绿色电源主要包括锂离子电池、镍氢电池、燃料电池、金属空气电池太阳能电池盒超级电容器等，其中 MH-Ni 电池（镍氢电池）便是一种既符合环保要求又顺应能源与电器发展趋势的新型绿色二次电池^[1-3]。

20 世纪 60 年代末，国际上陆续发现和研制出具有可逆吸放氢特性的 LaNi、TiFe、MgNi₂ 等二元以及 LaNiMn 等多元金属间化合物，又称之为储氢合金。而 20 世纪 70 年代初的中东石油危机更使人们认识到石油能源的短缺和开发可再生能源的迫切性。作为可再生能源之一的氢能源因具有资源丰富、燃烧热值高、燃烧或电化学反应产物无环境污染等优点而备受注目。但是，如何获得安全、高效的储氢及怎样多用途地利用储氢材料便成为氢能研究的热点。人们自 1973 年开始就尝试用 LaNi₅ 储氢合金作为镍氢电池的负极活性材料，但 LaNi₅ 在充放电过程中容量迅速衰减的问题没能解决。一直到 1984 年，金属氢化物电极在充放电过程中的容量衰减问题被荷兰 Philips 公司采用取代的 LaNi₅ 基多组元合金成功地解决了，实现了利用储氢合金作为负极活性材料制造镍氢充电电池的可能。随后，以日本、法国为代表的发达国家竞相开展镍氢二次电池的实用化研究，并申请了大量的专利。日本在 20 世纪 80 年代末，率先实现了镍氢二次电池的产业化生产。

1.2 MH-Ni 二次电池的简介

MH-Ni 电池（镍氢电池）是有镍镉电池发展演变而来的，它具备功率大、重量轻、大电流性能好、循环寿命长、耐过充过放等特点^[7-9]。近些年来倍受国内外研究者的重视，尤其是国外（例如日本、美国等）在 MH-Ni 电池的材料、电极、检测及工装设备等方面的研究，极大地推动了 MH-Ni 电池的技术研发和产业化进程。目前，MH-Ni 电池已广泛应用于移动电源、笔记本电脑、家用电器、现代化武器等许多领域，特别是在电动工具、电动车辆和混合动力车上的应用研究也下了不少的功夫。随着人们对电器、通信、交通（例如电动工具、电动玩具、电动车辆和混合动力车）等的需求越来越大，以及近年电子产品来迅速发展和广泛普及，电池要求对高容量及高功率，MH-Ni 电池作为一种新型绿色电源正好符合需求，加之迫切需要加强环境保护，很多国家都在致力于研究开发高功率密度、长循环寿命且无污染的“绿色电池”。因此，MH-Ni 电池具有很好的应用和发展前景^[10]。

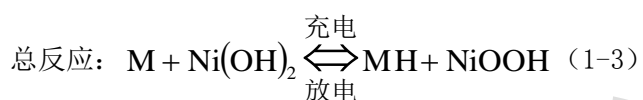
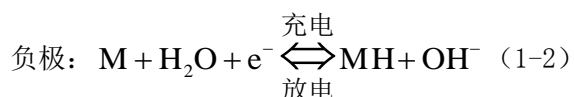
我国科学家在镍氢二次电池领域也开展了比较系统的研究与开发。几乎与国际同步，我国科研人员在 20 世纪 70 年代已开始探索储氢合金 LaNi_5 作为电极材料的可能性。经过十年基础研究和应用基础研究，镍氢二次电池被国家高技术研究发展计划(863 计划)在“七五”期间列为首批资助项目，并在“八五”期间列为重点支持项目。在国家和地方各级政府的支持下，经企业参与，多单位联合努力攻关，我国在储氢材料及镍氢充电电池的研究和产业化方面都取得了非常大的成就，已获得中国、美国、欧洲发明专利 100 余项，成为继美国、日本之后进入产业化开发的国家。1993 年国内有两条镍氢电池装配线和生产线的相继投产，一条在广东中山市，另一条在天津市，日本和美国率先进入镍氢电池大规模工业化，我国从事镍氢电池开发和生产的如江门三捷、沈阳三普北京有色院深圳比亚迪等^[1]。随着 MH-Ni 电池性价比的不断提高，将有可能逐步取代 Cd-Ni 电池，作为其理想替代品的 MH-Ni 电池将会有更大的市场。目前国内已建起数家年产数百吨贮氢合金材料和 MH-Ni 电池年生产能力超过千万只的大型企业，发展成为世界上具有竞争力的 MH-Ni 电池生产基地。MH-Ni 电池继续在电池市场中占有相当大的份额，MH-Ni 电池的年产量一直稳步增长。在电动车用电池方面，日、美、法、德等国家在二十世纪九十年代初就分别制定了相关的研发计划^{[6][7]}。从世界各地

MH-Ni 电池装车运行的结果来看,最高时速达 $120\sim 130\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$,一次充电续驶里程达 160km,最高纪录达 600km,年总行驶里程接近了内燃机汽车。混合动力汽车(HEV)能广泛商业化的一个关键技术就是电池性能, MH-Ni 电池由于在动力电池中所具优良的电化学性能成为目前电动汽车,特别是混合电动车的首选,这使得 MH-Ni 电池的发展已进入一个崭新的阶段^[17-19]。特别是近十年来,随着电极材料的改进、生产工艺的完善和电池技术的升级,镍氢二次电池的性能不断在提高,成本也不断在降低,电池生产及销售的数量显著增长。目前,我国已经是国际上镍氢电池生产和销售最大的国家。而且,镍氢二次电池的高功率、安全性能和价格优势使得其动力电池在电动自行车和电动汽车等领域展现出了巨大的应用市场。

新型镍氢电池是我国具有较强资源优势的高科技产品,迄今:通过国家各级政府及相关部门的正确领导和国内高校、科研院所及企业等相关单位的共同努力,我国在储氢材料及镍氢电池的研究和产业化方面都已经取得非常大的成就。至今已开发出来了一系列 MmNi_5 型储氢合金,产品性能也已得到很大提高,从只注重提高材料容量变为到全面提高材料的综合性能。在产业化方面, MH / Ni 电池经过多年努力,不仅性能有了很大提高,生产和销售数量也不断大幅增长,我国已是国际上镍氢电池产销量最大的国家。目前国内已建起数家年产数百吨贮氢合金材料和 MH-Ni 电池年生产能力超过千万只的大型企业,发展成为世界上具有竞争力的 MH-Ni 电池生产基地。已形成一定规模生产能力的企业有:深圳比亚迪股份有限公司、天津和平海湾公司、深圳力可兴公司、天津蓝天三洋公司、辽宁三普公司、珠海太一公司及广东佳力公司等。其中天津和平海湾公司的年产能力可达 4000 万只金属氢化物镍电池,主要的生产技术和设备是从日本原东芝公司引进,现可生产标称容量为 700mAh 的 AAA 型电池,近期计划将 AAA 型电池的标称容量增加至 900mAh,这些产品主要作为手机电池。此外,同时还生产方形 F6 电池、动力电池等产品,当前大规模生产的电池已经包括圆柱形 A 系列(4 / 5A 和 LA 等)、AAA 系列(AAA 和 LAAA)、AA 系列(AA 和 4 / 5AA)和方形电池系列(F5 和 F6 等),其中 AA 系列、AAA 系列及系列方形电池产品都主要用作手机电池等,而 A 系列产品则主要用作笔记本电脑备用电池等^[20]。

1.3 MH-Ni 二次电池的原理及结构

MH-Ni 电池由正极、负极、隔膜、电解液组成，其中是一种以球镍为正极，贮氢合金为负极的新型绿色二次电源，电解液为 6mol/L 氢氧化钾组成，在充放电过程中发生在 Ni/MH 电池正、负极的反应分别为^[21]：



MH-Ni 电池的工作原理如上式所示。负极里的氢原子在放电时转移到正极变为质子，正极的质子在充电时转移到负极变为氢原子，不产生氢气，碱性电解质的水溶液并不会参加电池反应。

注入电池中的 KOH 电解质水溶液实际上不仅起到离子迁移电荷作用，而且在充放电过程中 KOH 电解质水溶液中的 H₂O 和 OH⁻ 都参与了上面的反应。

MH-Ni 电池的正常充放电反应可以表明，负极里的氢原子在放电时转移到正极成为质子，正极的质子在充电时转移到负极成为氢原子，不会产生氢气。在电池设计方面，一般是以负极的容量过量，否则，过充电时正极上会析出氧，从而使合金被氧化；过放电时，正极上会产生大量氢气，造成电池内压上升。所以，一般负正极的设计容量比为 1.3~1.5:1^[1]。

现在商业化的 MH-Ni 电池形状有圆柱形、方形和扣式等多种类型，最常用为圆柱形和方形，其结构如图 1.1 所示：

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库