

文章编号: 1003-7837(2003)01-0046-05

储氢合金表面处理的研究

唐仁衡, 肖方明, 卢其云, 李海涛, 彭 能

(广州有色金属研究院稀土冶金研究室, 广东 广州 510651)

摘 要: 用快淬法制得晶粒尺寸为20~50 nm的富铈稀土储氢合金, 其0.4C放电比容量达到310 mAh/g。经表面改性处理后, 合金的活化性能、循环性能、大电流放电性能和1.2 V放电电压平台等电化学性能都得到提高。经4 h表面改性处理后, 在1C放电条件下, 合金只需2次活化, 就能达到最大比容量300.2 mAh/g; 经18次循环后, 合金的放电比容量仍保持在297 mAh/g, 其放电效率达到93.80%。1C、2C和3C放电能力分别达到97.84%、93.27%和92.40%。

关键词: 稀土金属合金; 铈; 储氢合金; 表面处理; 纳米晶

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

储氢合金电极的吸放氢反应都在其与电解液的界面上进行, 因此, 合金电极反应的电极过程动力学、活化性能、循环寿命、自放电等性能与材料的表面性质有很大关系。文献报道^[1,2], 通过对合金进行适当的表面处理, 可以显著改变合金的表面特性, 使合金电极和电池的性能进一步提高。从目前储氢合金的发展趋势来看, 合金成分和相结构的优化以及合金的表面改性处理, 已成为进一步提高合金综合性能的重要研究方向。

储氢合金表面处理有酸处理^[3~5]、碱处理^[6]、微包覆^[7,8]、还原处理^[9]等方法。本文研究了储氢合金还原处理对合金表面成分、表面形貌, 以及合金的电化学性能的影响。

1 研究方法

1.1 合金制备及物化分析

组成为 $\text{MmNi}_{3.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ 的富铈混合稀土储氢合金是在Ar气保护气氛下, 经中频感应熔化后, 用单辊快淬法制得。所用混合稀土合金各元素分配质量分数(%)为: La 24.66, Ce 52.78, Pr 5.59, Nd 16.88, 其它金属元素按组成量添加, 其纯度均高于99.9%。合金片在Ar气保护下用机械球磨法制成粒度小于0.075 mm的合金粉。用日本理学RINT-1200型X射线衍射仪(CuK α)分析粉末样品XRD结构, 用分峰法计算晶粒尺寸, 用ICP-AES分析合金成分。

收稿日期: 2002-12-19

作者简介: 唐仁衡(1976-)男, 湖南衡阳人, 助理工程师, 硕士。

1.2 合金表面改性处理

在 6 mol/L KOH+0.05 mol/L KBH₄ 溶液中, 60~90℃ 条件下对合金粉进行表面改性处理, 处理时间为 2~8 h. 用日本电子公司的 733 型电子探针分析储氢合金表面成分及形貌.

1.3 电化学性能测试

分别将经过表面改性处理与未处理的合金粉和镍粉按质量比 1:4 混合, 在 25 kPa 压力下压制成直径为 13 mm 的圆电极片, 用镍片将电极片包覆, 作为负极. 用烧结氢氧化亚镍电极作正极(正极容量比负极大得多), 在 6 mol/L KOH+10 g/L LiOH 电解液中用擎天 BS9300 二次电池测试仪进行电化学性能测试. 测试环境温度均为 25℃.

储氢合金放电容量测试条件: 充电电流为 80 mA/g, 放电电流为 120 mA/g, 放电截止电压为 1.0 V.

合金循环性能测试: 充放电电流均为 300 mA/g, 放电截止电压为 1.0 V.

合金大电流放电性能测试: 充电电流为 120 mA/g, 分别以 1 C, 2 C, 3 C 放电. 1 C 和 2 C 放电截止电压为 1.0 V, 3C 放电截止电压为 0.9 V.

2 结果与讨论

2.1 快淬合金粉末的微观组织结构及放电性能

快淬富铈混合稀土储氢合金的 XRD 分析结果如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 合金呈均匀的 CaCu₅ 晶型单相结构, 由分峰法计算得到晶粒尺寸为 20~50 nm. 合金 0.4 C(放电电流为 120 mA/g) 放电比容量达到 310 mAh/g, 其放电曲线如图 2 所示.

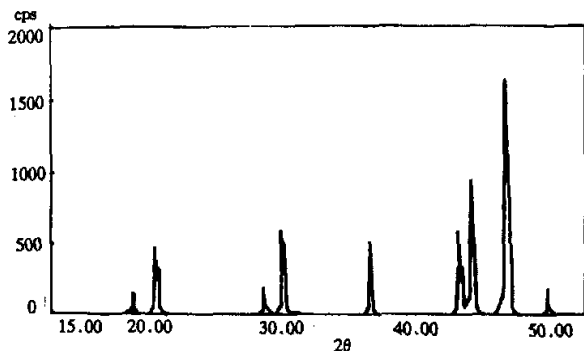


图 1 合金 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the alloy

2.2 表面改性处理对合金活化性能的影响

在 60~90℃ 下, 6 mol/L KOH+0.05 mol/L KBH₄ 溶液中对合金进行表面改性处理, 处理时间对合金电化学性能的影响如图 3 所示.

在 1 C 放电的条件下, 未经表面改性处理的合金的活化速度慢, 初次放电比容量只有 197 mAh/g, 需 9 次活化, 比容量才能达到最大 299.7 mAh/g. 而经 4 h 表面改性处理后, 合金只需 2 次活化, 比容量就达到最大值 300.2 mAh/g, 合金初次放电比容量达到 266 mAh/g, 且合金的放电比容量衰减变慢. 经 18 次循环后, 比容量仍为 297 mAh/g. 随着处理时间延长, 合金的

活化性能、放电比容量和循环性能降低。经 8 h 处理后,合金初次放电比容量只有 164.5 mAh/g,经 18 次循环后,合金放电比容量下降为 283 mAh/g。

经表面改性处理后,合金表面成分如表 1 所列。在 6 mol/L KOH 溶液中,由于稀土元素和 Al 的溶解,4 h 后合金表面的 Ni、Co 含量升高,在表面形成一层富镍催化层,提高了合金的活化性能,同时在表面形成一层氢氧化镧保护层,防止碱液进一步腐蚀合金内部,从而使合金的循环性能得到了提高。而由图 4 所示的合金

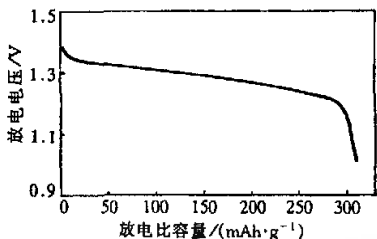


图 2 快淬合金放电曲线
Fig. 2 Discharge curve of the rapidly quenched alloy

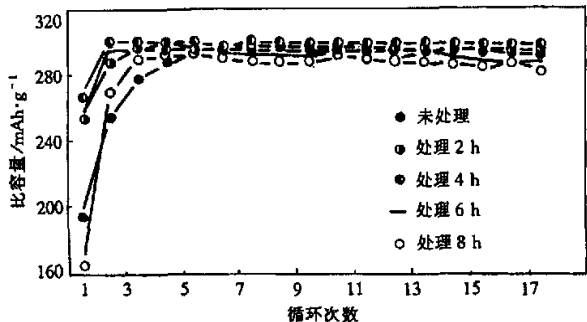


图 3 表面处理时间对合金电化学性能的影响
Fig. 3 Influence of treatment time on electrochemical performance of the alloy

表面形貌图可看出,由于还原处理时产生的氢使合金氢化^[5],合金表面变粗糙,比表面积增加,从而使合金的活化性能及大电流放电性能得到提高。对合金氧含量分析(表 2)表明,经 4 h 处理后,由于 KBH₄ 的还原作用,合金中的氧质量分数由 0.040%降低到 0.013%。随着处理时间增加,KBH₄ 不断分解;当 KBH₄ 分解完全后,合金表面被氧化,合金氧含量升高。经 8 h 处理后,氧质量分数达到 0.140%,合金的活化性能和循环性能反而下降;在同等条件下,将 KBH₄ 分成 4 等份,每隔 2 h 加入 1 份,处理 8 h 后,合金中的氧质量分数为 0.020%。

表 1 表面改性处理对合金表面成分的影响

Table 1 Influence of surface modification treatment on surface composition of the alloy

处理时间/h	元素含量 w/%		
	Ni	Co	Mn
0	26.837	4.897	0.274
4	31.786	6.128	2.144
8	28.940	5.501	1.919

表 2 KBH₄ 添加方式对合金氧含量的影响

Table 2 Influence of the way of adding KBH₄ on oxygen content of the alloy

处理时间/h	KBH ₄ 添加方式	w(O ₂)/%
0		0.040
4	一次加入	0.013
8	一次加入	0.140
8	分四次加入	0.020

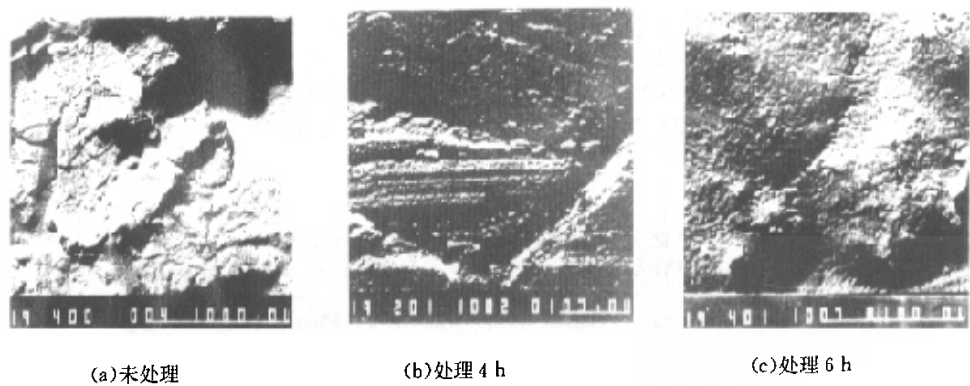


图 4 合金表面形貌图
Fig. 4 Surface morphology of alloy

2.3 表面改性处理对合金放电性能的影响

以放电效率($C_{1.2V}/C_{1.0V}$)来表示合金 1.2 V 放电电压平台性能,分别测得不同表面处理时间对放电效率的影响(表 3).经表面改性处理后,合金表面活性提高,比表面积增大,合金放电电压平台提高.当处理 4 h 时,合金放电效率达到最大值 93.80 %.随着处理时间延长,合金氧含量增加,放电效率降低.

表 3 表面处理时间对合金 1.2 V 放电电压平台性能的影响
Table 3 Influence of surface treatment time on discharge plateau voltage performance at 1.2 V

处理时间/h	0	2	4	6	8
放电效率/%	90.05	92.54	93.80	92.32	90.83

合金的高倍率放电能力 $C_h = (C_x/C_{0.5}) \times 100\%$. 其中, C_x 和 $C_{0.5}$ 分别为 x 倍率($x=1\text{ C}, 2\text{ C}, 3\text{ C}$)和 0.5 C 放电容量. 经 4 h 处理与未处理合金的高倍率放电能力如表 4 所列.

文献[10]指出,储氢合金高倍率放电能力差是因为释放氢反应过程中,氢的扩散(反应控制步骤)速度慢,电极过电位高.合金经表面改性处理后,表面裂纹增多,比表面积增加,氢的扩散速度加快,过电位降低,高倍率放电能力提高.经 4 h 表面改性处理后,其 1 C、2 C 和 3 C 放电能力分别达到 97.48%、93.27%、92.40%.

表 4 表面处理对合金高倍率放电能力的影响
Table 4 Influence of surface treatment on high-rate discharge capacity of the alloy

处理时间/h	高倍率放电能力/%		
	1 C	2 C	3 C
0	96.60	92.12	88.79
4	97.84	93.27	92.40

3 结 论

(1)用快淬法制得晶粒尺寸为 20~50 nm 的富铈稀土储氢合金,其 0.4 C 放电比容量达到 310 mAh/g.

(2)经表面改性处理后,合金的活化性能、循环性能、大电流放电性能和1.2 V放电电压平台等电化学性能都得到提高.经4 h表面改性处理的合金,在1 C放电条件下,只需2次活化,就能达到最大放电比容量300.2 mAh/g.经18次循环后,合金的放电比容量仍保持在297 mAh/g.其放电效率达到93.80%,1 C,2 C和3 C放电能力分别达到97.84%,93.27%,92.40%.

参考文献:

- [1] 张永俊,孙俊才,于志伟等.贮氢合金电极的发展[J].金属功能材料,2001,8(2):6—11.
- [2] 杨幼平,唐有根,王勇.影响测试贮氢合金电极放电容量的因素[J].电源技术,2002,26(4):308—310.
- [3] Teruhiko Imoto, Kikuko Kato, Nobuyuki Higashiyama, *et al.* Microstructure and electrochemical characteristics of surface-treated $\text{Mm}(\text{Ni-Co-Al-Mn})_{4.75}$ alloys for nickel-metal hydride batteries[J]. *J Alloys and Compounds*, 1999, 285: 272—278.
- [4] 傅静媛.酸化处理对 $\text{MmNi}_{1.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金性能的影响[J].金属功能材料,1998,5(6):268—271.
- [5] Tadashi Ise, Tetsuyuki Murata, Yohei Hirota, *et al.* The surface structure and the electrochemical properties of hydrogen-absorbing alloys treated with an HCl aqueous solution[J]. *J Alloys and Compounds*, 2000, 307: 324—332.
- [6] Kuriyama Nobuhiro, Sakai Tetsuo, Miyamuri Hiroshi, *et al.* Surface treatment of a LaNi_5 type metal-hydride electrode with an alkaline solution dissolving cobalt (II) hydroxide[J]. *J Alloys and Compounds*, 1996, 238: 128—140.
- [7] Tetsuo Sakai, Hiroshi Ishikawa, Keisuke Oguro. Effects of microencapsulation of Hydrogen storage alloys on the performance of sealed nickel/metal hydride batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1987, 134(3): 558—562.
- [8] Mao-Sung Wu, Hong-Rong Wu, Yung-Yun Wang, *et al.* Surface treatment for hydrogen storage alloy of nickel/metal hydride battery[J]. *J Alloys and Compounds*, 2000, 302: 248—257.
- [9] Chiaki Iwakura, Ingon Kim, Naoki Matsui, *et al.* Surface modification of laves-phase $\text{ZrV}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}$ alloy electrodes with an alkaline solution containing potassium borohydride as a reducing agent[J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(5): 561—566.
- [10] C Iwakura, M Matsuoka, K Asai, *et al.* Influence of microstructure homogeneity on the electrochemistry performance of hydrogen storage alloys[J]. *J Power Sources*, 1992, 38: 335.

Research on surface treatment of hydrogen-storage alloy

TANG Ren-heng, XIAO Fang-ming, LU Qi-yun, LI Hai-tao, PENG Neng

(Research Department of RE Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: A mischmetal hydrogen-storage alloy with crystal size of 20~50 nm has been prepared by rapid quenching. The specific capacity of discharge of the alloy reaches 310 mAh/g in 0.4 C condition. Activity, cycle performance, high rate discharge capacity and discharge plateau voltage at 1.2 V of the alloy are improved after surface modification treatment. The alloy surface-treated for 4 hours reaches the highest specific capacity of 300.2 mAh/g only after 2 cycles under 1 C discharge condition. Its discharge capacity and discharge efficiency are 297 mAh/g and 93.80% respectively after 18 cycles. Rate capacity of the alloy reaches 97.84%, 93.27%, 92.40% respectively at discharge rate of 1 C, 2 C, 3 C.

Key words: rare earth alloys; cerium; hydrogen-storage alloy; surface treatment; nanocrystal