

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 $MmNi_{3.6}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.7}$ 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,3 C 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.

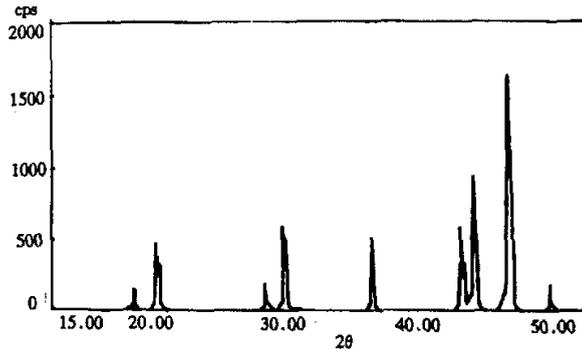


图 1 合金 XRD 图

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

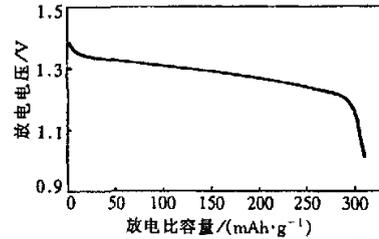


图 2 快淬合金放电曲线

Fig. 2 Discharge curve of the rapidly quenched alloy

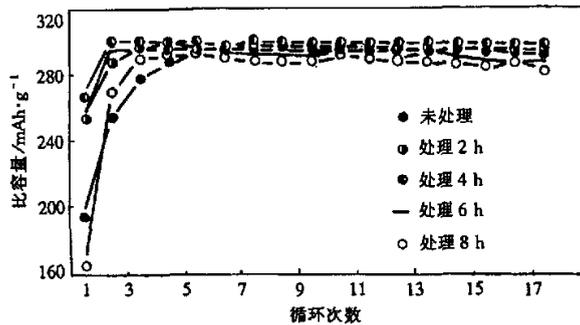


图 3 表面处理时间对合金电化学性能的影响

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 KBH_4 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, KBH_4 不断分解;当 KBH_4 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 KBH_4 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 KBH_4 添加方式对合金氧含量的影响
Table 2 Influence of the way of adding KBH_4 on oxygen content of the alloy

处理时间/h	KBH_4 添加方式	$w(\text{O}_2)/\%$
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

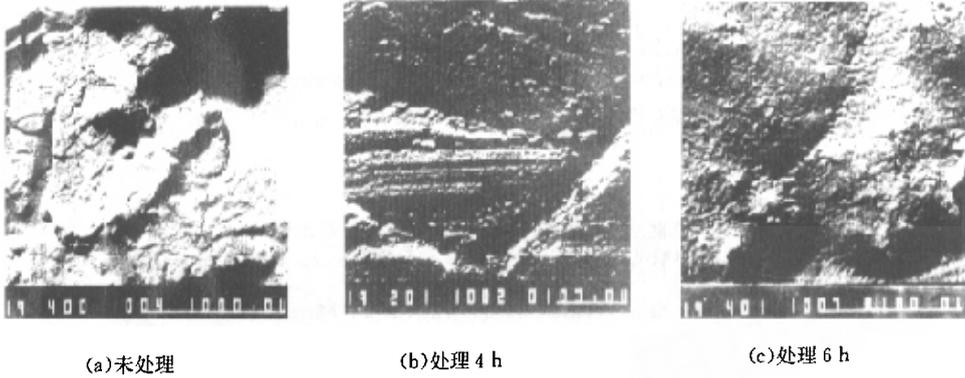


图4 合金表面形貌图

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($x=1 C, 2 C, 3 C$)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 $Mm(Ni-Co-Al-Mn)_{4.75}$ alloys for nickel-metal hydride batteries[J]. *J Alloys and Compounds*, 1999, 285: 272-278.
- [4] 傅静媛. 酸化处理对 $MmNi_{1.45}Co_{0.75}Mn_{0.6}Al_{0.2}$ 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 $ZrV_{0.5}Mn_{0.5}Ni$ 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