

表面包覆镍处理 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 贮氢合金电极的电化学性能

朱春玲, 阎汝煦, 王大辉, 康 龙, 章 应, 罗永春

(兰州理工大学, 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 研究了表面包覆 Ni-P 对 PuNi_3 型贮氢合金 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 电极的电化学性能的影响。结果表明: 包覆镍处理改善了贮氢合金电极的循环稳定性。线性极化扫描和电化学阻抗谱等分析结果表明, 包覆后合金电极的极限电流密度 (I_L), 交换电流密度 (I_0) 以及电化学阻抗均有较好的改善, 说明电荷转移和氢的扩散能力得到提高。经 25 次电化学循环后的电极合金相观察和分析表明, 包覆 Ni-P 处理没有有效抑制其粉化, 这与该类型贮氢合金电化学吸氢时氢化物膨胀较大有关。

关键词: PuNi_3 型贮氢合金; 表面化学镀; Ni-P; 电化学性能

中图法分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2006)04-0573-04

1 前 言

金属氢化物电池由于具有高密度、高放电能力、较长的循环寿命以及无污染等特性而广泛应用于 Ni/MH 二次电池中, 然而由于 AB_5 型合金电极放容量低 (320 mAh/g) 使其应用受到限制^[1]。近年来 PuNi_3 型贮氢合金已引起人们的重视。Kohn^[2] 研究表明 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金电极的最大电化学容量高达 410 mAh/g, 其吸放氢平台压力适中, 且活化快。所以 PuNi_3 型合金具有较好的发展前景。尽管 PuNi_3 型贮氢合金具有其它合金无法比拟的优点, 但其氢化物电极的循环稳定性比较差, 通过合金化以及退火处理来改善 PuNi_3 型合金电极性能的研究至今进展不大^[3]。

一般认为合金电极的活化、电催化活性、抗腐蚀性能和高倍率放电能力等主要受合金的表面组成和状态的影响^[4]。因此, 合金的表面特性对于其电化学性能具有特别重要的意义。对于 AB_5 型和 AB_2 型贮氢合金, 其表面处理的方法主要有: 化学镀 Ni, Cu, Ni-Co-P^[5,6], 酸、碱处理^[7,8]等。针对不同类型的贮氢合金, 表面处理所起到的效果不同。目前, 对于 PuNi_3 型贮氢合金电极研究主要集中在合金化对其电化学性能的影响上, 通过表面处理来研究 PuNi_3 型贮氢合金电极的电化学性能的报道还很少。本实验通过对 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金表面进行化学镀镍, 研究了

包覆镍处理对合金电极电化学性能的影响。

2 实 验

合金 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 经配比后采用真空感应熔炼制备。将退火合金机械研磨成 36 μm ~50 μm 的合金粉, 浸入到 0.1 mol/L 盐酸溶液中以除去表面的氧化膜, 3 min 后取出反复用蒸馏水清洗至中性。将清洗后的合金粉烘干后置于化学溶液中镀镍。采用恒温水浴 65 $^{\circ}\text{C}$, pH 值控制在 7.5 左右。镀后立即用蒸馏水洗涤数次至中性, 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干。合金粉末形貌观察采用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜和 EMF3 光学显微镜。合金粉末镀前及镀后的镍含量采用 WFX-1D 型原子吸收光谱测定, 其差值作为最终包覆层镍含量。

合金电极的制备是将化学镀前后的合金粉按 1:3 分别与羰基镍粉混匀, 经 300 MPa 压力加压成型, 制成直径约 10 mm 的电极片。电化学性能测试系统采用开口标准三电极进行: 正极采用 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, 参比电极为 Hg/HgO 电极。

合金晶体结构分析用衍射数据, 是在 Philip 公司 MDP 型 X 射线衍射仪上用阶梯扫描方式采集。测试条件: 功率为 40 kV \times 45 mA, Cu K α 辐射, 阶宽 0.02 $^{\circ}$, 扫描范围 2 θ 从 20 $^{\circ}$ 到 110 $^{\circ}$ 。每步计数时间 1 s。步进扫描所得数据采用 FullProf 软件进行 Rietveld 全谱拟合分析。合金氢化物晶胞参数测定采用电化学充氢原位

收到初稿日期: 2005-01-21; 收到修改稿日期: 2006-03-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(50171021)

作者简介: 朱春玲, 女, 1971 年生, 硕士研究生, 兰州理工大学材料学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2758324, E-mail: zhuchunling@hebeu.edu.cn, 通讯联系人: 罗永春, 电话: 0931-2976571, E-mail: luoyc@lut.cn

XRD 测试, 先将合金电极反复活化后再进行小电流过充, 然后进行 X 射线衍射分析。

合金电极反应的动力学性能测试在 CHI600A 电化学工作站完成。交换电流密度 (I_0), 极限电流密度 (I_L), 电化学阻抗的测定是在放电深度 (DOD) 50% 状态下进行的, 扩散系数在全充满电的状态下测量。线性极化和阳极极化曲线通过扫描电极电位获得, 用 0.1 mV/s 的速度从 -5 mV 到 +5 mV (相对于开路电位) 进行扫描得到线性极化曲线, 用 5 mV/s 的速度从平衡电位到 500 mV 进行扫描得到阳极极化曲线。交流阻抗图谱测试的频率范围为: 10 000 Hz~0.005 Hz, 交流

电位的幅值为 5 mV。氢的扩散系数采用恒电位阶跃放电法测定, 阶跃电位为 +600 mV, 放电时间为 3000 s。

3 结果与讨论

3.1 包覆层表面形貌观察

图 1 为合金粉包覆镍前后表面形貌的 SEM 照片。图 1a 为未包覆镍的合金粉表面形貌照片, 可以看出其表面较为光滑和平整。从图 1 可以看出, 包覆镍颗粒均为近球形。包覆 1.5%Ni 时, 包覆镍颗粒呈细小和均匀弥散分布; 而包覆 6%Ni 的颗粒比较粗大, 包覆镍颗粒呈密实堆积, 形成较厚的包覆层。

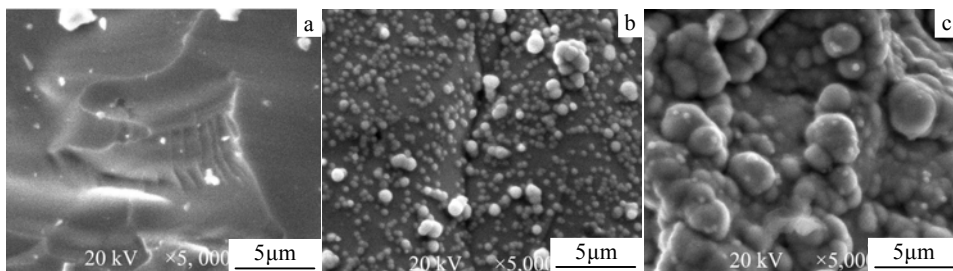


图 1 包覆 Ni-P 前后贮氢合金粉末形貌的 SEM 照片

Fig.1 SEM micrographs of the $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5}$ alloy: (a) without Ni-P coatings; (b) with 1.5% Ni-P coatings; (c) with 6% Ni-P coatings

3.2 包覆镍处理对 MH 电极放电容量、循环稳定性的影响

通过对合金电极活化发现, 表面包覆 1.5%Ni 的合金电极与未包覆 Ni 的合金电极均通过 3 次循环可活化, 而包覆 6%Ni 的合金电极 2 次即可活化。这主要归因于在贮氢合金表面沉积了具有高催化活性的金属镍; 另一方面, 化学镀镍金属层在合金粒子之间和合金粒子与镀镍层之间的集流作用降低了电极的电阻^[2]。但电极最大放电容量随包覆量增加有所减少, 表面包覆 1.5%Ni 和 6%Ni 的合金电极最大放电容量分别为 379 mAh/g 和 349 mAh/g, 而裸粉最大放电容量为 399 mAh/g。

图 2 为充放电电流密度为 200 mA/g 时合金电极的循环曲线。从图 2 可知, 未包覆处理的合金电极循环曲线较陡, 说明容量衰减很快, 而包覆 1.5% Ni 和 6% Ni 处理的合金电极循环曲线则较平缓, 说明包覆处理后容量衰减较慢, 电极的循环稳定性得到了改善。廖兵等人研究认为^[9]: 合金容量衰减主要是由于表面的 La, Mg 元素在循环过程中的合金粉化和腐蚀造成的。图 3 为合金电极径 25 个电化学循环前后的金相照片。图 3 显示, 电化学循环致使该合金颗粒粉化比较严重, 包覆镍-磷并没有有效抑制其粉化。对 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5}$ 合金充氢前后进行 X 射线衍射分析, $(La,Mg)(Ni,Co)_3.0$

合金及其氢化物的晶体学参数列于表 1 中。从表 1 可以看出, 合金 $(La,Mg)(Ni,Co)_3.0$ 吸氢后的氢化物膨胀率 $\delta V/V(\%)$ 为 25.2%, 说明合金吸氢后膨胀率较大。Latroche^[10]利用中子衍射分析研究了 $PuNi_3$ 型氢化物 $LaY_2Ni_9D_{12.8}$, 结果表明 $LaY_2Ni_9D_{12.8}$ 吸氢后的氢化物膨胀率 $\delta V/V(\%)$ 为 26.1%, 合金吸氢后膨胀率也较大。这意味着 $(La, Mg)(Ni, Co)_3.0$ 合金吸氢时大的晶格体积膨胀率可能是导致合金包覆镍后没有有效抑制其粉化的原因之一。

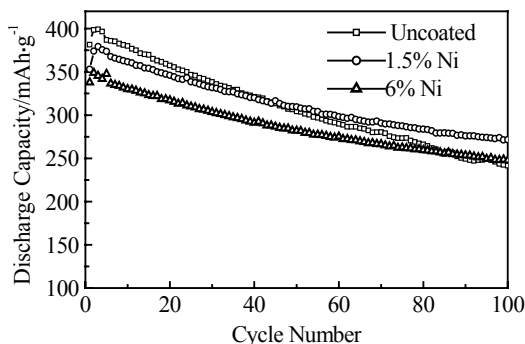


图 2 表面包覆处理合金电极的循环曲线

Fig.2 The discharge cycle curves of the $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5}$ alloy electrode

图 4 为 MH 电极的高倍率放电能力曲线。高倍率

放电能力 (HRD) 按下面公式计算:

$$HRD = \frac{C_d}{C_d + C_{60}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_d 为以电流密度 I_d 放电至截止电位 -0.6 V 时电极的放电容量, C₆₀ 为以电流密度 I = 60 mA/g 放电至

截止电位时电极的放电容量。从图 4 中可以看出, 镀镍后随镀镍含量的增加, 合金电极放电能力明显提高, 说明表面镀镍金属膜加快了合金表面氢的电化学反应, 提高了高倍率放电能力。

表 1 合金 (La,Mg)(Ni,Co)_{3.0} 及氢化物相的晶体学参数
Table 1 Crystallographic data for the (La,Mg)(Ni,Co)_{3.0} phase and its hydride

Phase	H/f.u.	Crystal parameters			δa/a ₀ /%	δc/c ₀ /%	δV/V ₀ /%	c/a
		a/nm	c/nm	V/nm ³				
(La,Mg)(Ni,Co) _{3.0}	0	0.5048	2.4412	0.53866	—	—	—	4.84
(La,Mg)(Ni,Co) _{3.0} H _{4.2}	4.2	0.5407	2.6641	0.67439	7.1	9.1	25.2	4.93

Note: δa = a_β - a₀, δc = c_β - c₀, δV = V_β - V₀

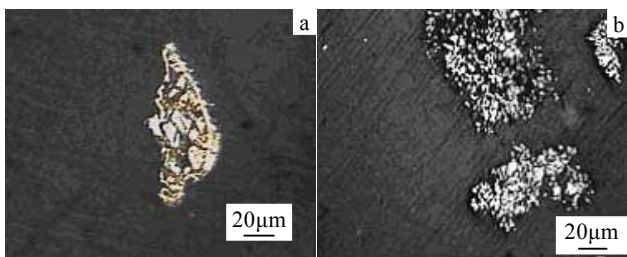


图 3 25 次电化学循环前后的贮氢合金粉末形貌金相照片
Fig.3 Optical micrographs of the La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5} alloy electrode: (a) with 6% Ni-P coatings; (b) with 6% Ni-P coatings after 25 electrochemical cycle

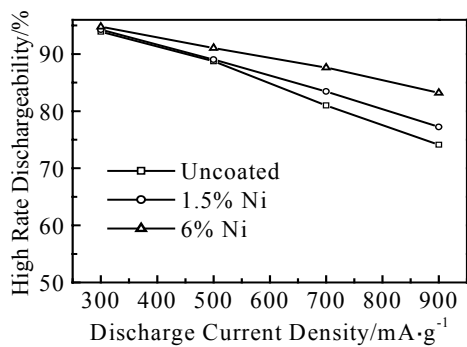


图 4 表面包覆镍处理合金电极高倍率放电能力曲线
Fig.4 The high rate dischargeability (HRD) of the La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5} alloy electrode

中中频区圆弧半径相差较大, 1.5% 和 6% 包覆镍处理的合金电极圆弧半径相近, 均明显小于未包覆镍处理的合金电极的圆弧半径, 说明包覆镍处理后合金电极在固液界面处电极反应时的电荷转移阻抗减小, 归因于镀镍金属层起到的电催化活性作用。

对包覆镍前后的合金电极的交换电流密度 (I₀)^[12], 极限电流密度 (I_l) 以及扩散系数^[13]测量数据列于表 2 中。由表 2 可以看出, 通过包覆镍处理所制得的电极极化电阻有所减小, 交换电流密度增大, 说明包覆镍处理后提高了合金电极的电化学反应速率; 而且包覆镍处理后电极的极限电流密度和氢的扩散系数增大, 可以看出合金镀镍后由于明显提高了合金电极表面的电催化活性, 进而改善和减小了合金体相中氢的扩散阻力。

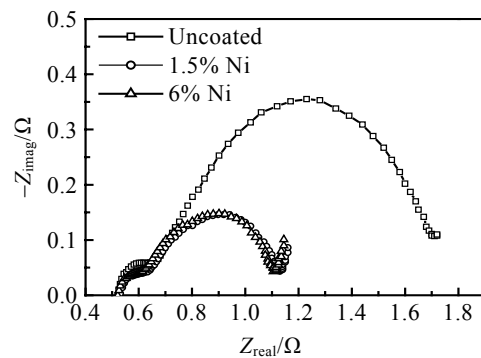


图 5 包覆镍前后电极的电化学阻抗图谱 (EIS)
Fig.5 Electrochemical impedance spectra of the La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5} alloy electrode

图 5 是合金 MH 电极的电化学交流阻抗图谱 (EIS)。从图 5 中可以看出 EIS 图谱由 3 个部分构成^[11]。图 5

表 2 包覆镍处理前后 La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5} 合金电极的动力学性能数据
Table 2 The kinetic properties data of the La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5} alloy electrodes

Samples	Polarization resistance R ₀ /mΩ	Exchange current density I ₀ /mA·g ⁻¹	Limiting current density I _l /mA·g ⁻¹	Hydrogen diffusion coefficient D/× 10 ⁻¹⁰ cm ² ·s ⁻¹
Uncoated	190	139	1280	4.11
With 1.5% Ni coatings	124	212	2010	5.15
With 6% Ni coatings	113	236	2080	8.63

4 结 论

表面包覆镍膜改善了合金电极的交换电流密度 I_0 , 极限电流密度 I_1 和氢的扩散系数 D 。包覆镍处理后合金电极的循环稳定性得到了改善。但包覆镍没有有效地抑制合金电极电化学循环过程中的粉化。该合金电化学吸氢体相膨胀较大可能是没有有效抑制粉化的原因之一。

参考文献 References

- [1] Ogawa H, Ikoma M, Kawano H *et al.* *Power Sources*[J], 1988, 12: 393
- [2] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F. *Alloys and Comp*[J], 2000, 311: 5
- [3] Liao B, Lei Yongquan. *Alloys and Comp*[J], 2003, 356~357: 746
- [4] Chen Weixiang(陈卫祥). *Chinese Journal of Power Sources* (电源技术)[J], 2000, 24(4): 200
- [5] Feng F, Northwood D O. *Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 167: 263
- [6] Choong-Nyeon Park, Min-Ho Chang. *Alloys and Comp*[J], 1995, 231: 846
- [7] Wang C Y, Yao P, Bradhurst. *Alloys and Comp*[J], 1999, 285: 267
- [8] Pan H G, Chen Y. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 1999, 35(3): 300
- [9] Liao B, Lei Y Q, Chen L X *et al.* *Alloys Comp*[J], 2004, 376: 186
- [10] Latroche M K, Paul-Boncour V, Percheron-Guegan A. *Alloys Comp*[J], 2004, 177: 2542
- [11] Pan H G, Liu Y F. *Alloys Comp*[J], 2003, 351: 228
- [12] Notten P H L, Hokkeling P. *Electrochem Soc*[J], 1991, 138: 1887
- [13] Zhang G, Prov B N, White R E. *Electrochem Soc*[J], 1995, 142: 2695

Effects of Ni-P Coatings on the Electrochemical Properties of the $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ Hydrogen Storage Alloy Electrode

Zhu Chunling, Yan Ruxu, Wang Dahui, Kang Long, Zhang Ying, Luo Yongchun

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The effects of Ni-P coatings on the electrochemical properties of $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ hydrogen storage alloy electrode was studied. The kinetic properties of the alloy electrode were evaluated. The results show that the cycling stability of the electrode is improved. The Ni-P coated powder electrode is better than bare electrode in exchange current density I_0 , Limiting current density I_1 , high rate dischargeability and hydrogen diffusion coefficient D . It is found that the surface microencapsulation is ineffective in prohibiting disintegration, main reason for which is probably ascribed to the larger expansion of the $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ hydrogen storage alloy hydride.

Key words: PuNi_3 -type hydrogen storage alloy; surface coating; Ni-P; electrochemical properties

Biography: Zhu Chunling, Candidate for Master, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2758324, E-mail: zhuchunling@hebeu.edu.cn