

AB₃ 型 Mm_{0.78}Mg_{0.22}Ni_{2.48}Mn_{0.09}Al_{0.23}Co_{0.47} 储氢合金的表面氟化处理

李国辉, 黄红霞, 王新颖, 李银

(桂林理工大学 广西矿冶与环境科学实验中心, 广西 桂林 541004)

摘要: 目的 提高 AB₃ 型储氢合金的电化学性能, 扩大其应用范围。方法 运用 HF 和 NaF 组成的溶液对 AB₃ 型合金 Mm_{0.78}Mg_{0.22}Ni_{2.48}Mn_{0.09}Al_{0.23}Co_{0.47} (Mm 由 82.3% La 和 17.7% Nd (均为原子数分数) 组成) 进行表面处理, 考察改性处理对合金相结构、电化学性能以及动力学性能的影响。结果 氟化处理后有 MgF₂ 相生成, 合金电极的最大放电容量得到提高, 50 次循环后的容量保持率由 83.3% 提高到 92.8%。此外, 合金的动力学性能也得到一定改善。结论 氟化处理改变了合金的表面结构, 提高了其电化学性能。

关键词: 储氢合金; 氟化处理; 表面改性; 电化学性能

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)05-0076-05

Surface Fluorination Treatment of AB₃-type Mm_{0.78}Mg_{0.22}Ni_{2.48}Mn_{0.09}Al_{0.23}Co_{0.47} Hydrogen Storage Alloys

LI Guo-hui, HUANG Hong-xia, WANG Xin-ying, LI Yin

(Guangxi Scientific Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environment,
Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the electrochemical properties of AB₃-type hydrogen storage alloy. **Methods** The AB₃-type Mm_{0.78}Mg_{0.22}Ni_{2.48}Mn_{0.09}Al_{0.23}Co_{0.47} (Mm consisted of 82.3% La and 17.7% Nd) alloy was modified by a solution consisting of HF and NaF. The effects of surface treatment on the phase structure, electrochemical properties and kinetic properties of the alloy were systematically investigated. **Results** XRD results showed that MgF₂ was formed on the surface of the alloy particles after fluorination treatment. The maximum discharge capacity was enhanced and the capacity retention rate C_{50}/C_{\max} increased from the original 83.3% to 92.8%. Furthermore, the kinetic properties of the alloy electrode were also improved. **Conclusion** The phase structure of the alloy was changed after fluorination treatment, and the electrochemical properties of the alloy were improved.

KEY WORDS: hydrogen storage alloy; fluorination treatment; surface modification; electrochemical properties

收稿日期: 2014-04-15; 修订日期: 2014-05-11

Received: 2014-04-15; Revised: 2014-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(11364013); 广西教育厅科研项目(201203YB088); 广西矿冶与环境科学实验中心项目(KH2012YB002); 广西区大学生创新创业计划项目(2013HSCX002)

Fund: Supported by the National Nature Science Foundation of China (11364013), the Education Department and Scientific Foundation of Guangxi (201203YB088), the Guangxi Scientific Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environment Foundation of Guilin University of Technology (KH2012YB002), and the Students' Innovative and Undertaking Projects of Guangxi (2013HSCX002)

作者简介: 李国辉(1987—), 男, 河南人, 硕士生, 主要研究方向为新能源材料开发。

Biography: LI Guo-hui (1987—), Male, from Henan, Master graduate student, Research focus: development of new energy materials.

能源危机已经促使世界各国政府加强对新能源、新材料的研究和开发投资^[1]。氢被认为是可以取代化石燃料的可再生能源^[2],随着人们对环境保护意识的增强,镍氢电池逐渐成为电动汽车和混合动力车的电源^[3-4]。电动汽车的广泛应用对城市的空气质量、国家能源自主性和国际贸易平衡具有重要的影响,而高效的电池是实用性电动汽车发展的技术关键,镍氢电池因其高能量密度、大功率、寿命长、耐腐蚀、工作温度范围宽、快速充电、密封维护保养、无故障操作及对环境友好的优点^[5-10],被广泛应用到电动车辆上。

镍氢电池的负极材料是储氢合金,近 30 年来,AB₃ 型储氢合金广泛用作镍氢电池的负极材料^[11],商业化的 AB₃ 型储氢合金的容量已接近其理论容量,很难再被提高,这也使镍氢电池的发展受到阻碍,寻找高容量的储氢材料已成为目前研究的重点。AB₃ 型储氢合金具有高的放电容量,备受科学工作者的青睐,但因其循环稳定性较差,一直以来很难被商业化。研究者采用优化元素组成、热处理、制备复合合金、表面处理等手段^[12-14]来克服这个问题,新型表面处理是一种提高 AB₃ 型储氢合金电化学性能的简便、有效的方法。文中运用氟化处理的方法对 AB₃ 型储氢合金进行表面改性,并对储氢合金电极的放电容量、循环稳定性以及动力学性能进行了研究。

1 实验

AB₃ 型储氢合金 Mm_{0.78}Mg_{0.22}Ni_{2.48}Mn_{0.09}Al_{0.23}Co_{0.47} (富镧稀土 Mm 由原子数分数 82.3% 的 La 和原子数分数 17.7% 的 Nd 组成)采用真空悬浮熔炼技术制备,熔炼时充入高纯氩气保护。为使合金成分均匀,铸锭需要翻转重熔 2~3 次。

氟化处理采用由 HF 和 NaF 组成的氟化液,处理过程中加入少量的 NaBH₄。具体处理方法为:配制如表 1 所示的 3 种溶液各 100 mL,并加热到 50 ℃。称取 3 份 1 g 合金粉,分别加入到这 3 种溶液中,恒温磁力搅拌 10 min,随后加入 0.05 mol/L NaBH₄ 溶液,直到不再产生氢气泡为止。将处理后的合金粉用去离子水反复洗涤、抽滤,真空干燥后备用,编号见表 1。取 0.1 g 合金粉与羰基镍粉按质量比 1:2 混合均匀,在压片机上采用 10 MPa 压力压制成直径为 11 mm 的合金片,然后将合金片置于两片泡沫镍之间,压制得到电极片。

表 1 氟化液组成及对应合金样品编号
Tab.1 The composition of fluoride solution and corresponding number of alloy samples

氟化液组成	合金样品编号
未处理	AB ₃
0.02 mL HF+0.15 g NaF	M1
0.05 mL HF+0.15 g NaF	M2
0.10 mL HF+0.15 g NaF	M3

合金的相结构采用日本理学的 Rigaku D/max-2500 型 X-射线粉末衍射仪进行分析,条件为:靶电压 40 kV,靶电流 250 mA,Cu Kα 射线,λ=0.154 056 nm,步宽 0.02°,扫描范围 10°~80°。

电池的容量和循环稳定性测试采用开口式两电极体系,储氢合金电极作为工作电极,高容量烧结式 Ni(OH)₂/NiOOH 作为辅助电极,电解液为 6 mol/L KOH 溶液。测试前将工作电极在 KOH 溶液中浸泡 2 h,使其充分浸润。测试制度为:以 100 mA/g 电流密度恒流充电 5 h,静止 5 min,再以 50 mA/g 电流密度放电,截止电位为 1.0V。

动力学性能测试在 CHI860D 电化学工作站上进行,采用开口三电极体系:研究电极为待测储氢合金电极,辅助电极为 Ni(OH)₂/NiOOH,参比电极为 Hg/HgO。线性极化扫描速度为 0.1 mV/s,扫描范围为 -5~5 mV(相对于开路电位),放电深度(DOD)为 50%。阳极极化扫描速度为 0.5 mV/s,扫描范围为 0~600 mV(相对于开路电位),放电深度 50%。动电位极化曲线测试扫描速度为 5 mV/s,扫描范围为 -1.0~-0.2 V(相对于 Hg/HgO)。交流阻抗测试振幅为 5 mV,频率范围为 1000~0.01 Hz。

2 结果与讨论

2.1 储氢合金的相结构分析

图 1 为 AB₃ 合金氟化处理前后的 X 射线衍射图。从图 1 可以看出,AB₃ 合金主要由 LaNi₅ 相和 La₂Ni₇ 相组成。氟化处理后,合金的相结构发生了变化,除 LaNi₅ 和 La₂Ni₇ 相外,还有新相 MgF₂ 存在,MgF₂ 的生成将有利于合金循环稳定性的提高。此外,氟化处理合金的衍射峰没有未改性合金的尖锐。

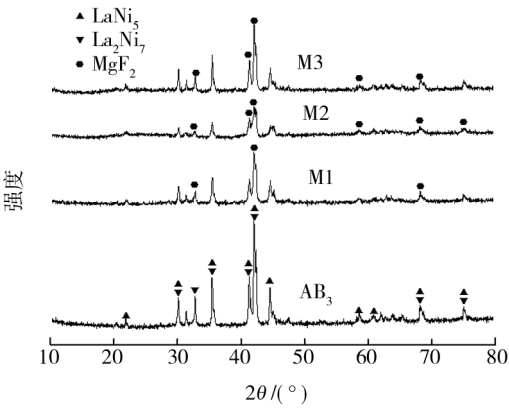


图 1 合金处理前后的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the original and treated alloys

2.2 合金的循环稳定性

图 2 为合金电极的放电容量随循环次数的变化。可以看出处理前后,合金电极的活化性能都很好,经过氟化处理后,电极 M1 和 M2 的最大放电容量有所增大,这主要缘于氟化处理后合金颗粒表面氟化物的形成和金属镍的减少^[15]。合金电极的最大放电容量和容量保持率列于表 2。合金电极经处理后,50 次充放电循环的容量保持率得到很大提高,这是由于在合金的表面形成了氟化物层,增加了合金的抗腐蚀性,从而提高了合金电极的循环稳定性^[15]。

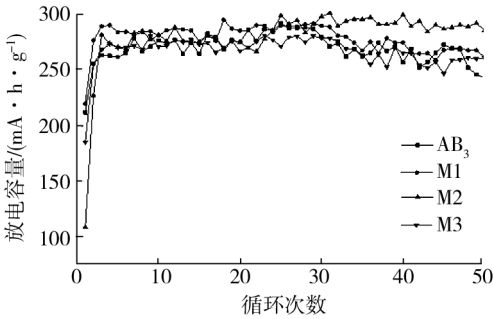


图 2 合金的放电容量随循环次数的变化

Fig. 2 Discharge capacities of the alloys as a function of cycle number

表 2 合金电极的放电容量

Tab. 2 The discharge capacities of the alloy electrodes

样品	$C_{\max}/$ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	$C_{50}/$ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	C_{50}/C_{\max} / %
AB ₃	292.3	243.6	83.3
M1	295.6	262.1	88.7
M2	301.8	277.2	91.8
M3	281.7	261.5	92.8

2.3 线性极化和阳极极化曲线

图 3 是氟化处理前后的 AB₃ 合金电极在 50% 放电深度下的线性极化曲线,过电位在一个小的电位范围($\pm 5 \text{ mV}$)内变化。 J_0 是交换电流密度,通常被用来判断合金电极表面电荷转移反应的电催化活性,其数值可以由线性极化曲线确定^[16-17],计算公式为^[18]:

$$J_0 = \frac{RTJ_d}{F\eta}$$

式中: R 是摩尔气体常数($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 是热力学温度(K), J_d 是电流密度(A), F 表示法拉第常数($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), η 是过电位(V)。 J_0 的计算结果列于表 3 中,可见氟化处理后,合金电极的交换电流密度 J_0 都有所增加。 J_0 值越大,说明合金电极表面的电荷转移速度越快,合金的电化学反应能力越高。这可能是由于氟化处理后,合金表面形成了富镍层和生成了氟化物 LaF_3 , MgF_2 的缘故^[19-20]。

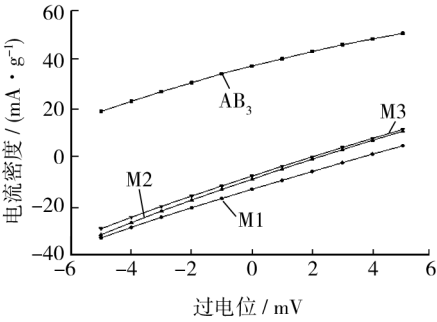


图 3 合金电极在 50% 放电深度下的线性极化曲线

Fig. 3 Linear polarization curves of the alloy electrodes at 50% DOD

表 3 合金电极线性极化和阳极极化参数

Tab. 3 The parameters of linear polarization curves and anodic polarization curves of the alloy electrodes

样品	$J_0/$ ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	$J_L/$ ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)
AB ₃	81.4	797.1
M1	95.6	292.4
M2	107.6	363.3
M3	103.1	360.6

氢在合金体内的扩散速率可以通过阳极极化曲线来描述^[3]。图 4 为 AB₃ 合金氟化处理前后的阳极极化曲线。可以看出随着过电位的增加,阳极电流密度增大并最终达到一个最大值。这个最大值被定义为极限电流密度 J_L ,其主要由氢在合金体内的扩散速度所控制,极限电流密度数值越大,表明氢原子在合

金体内的扩散速度就越快。极限电流密度 J_L 的值列于表 3 中。可见经过氟化处理后,电极的极限电流密度并没有得到改善,反而降低。这可能是由于氟化处理后,合金表面结构发生了变化,影响了氢在合金内的扩散速度。

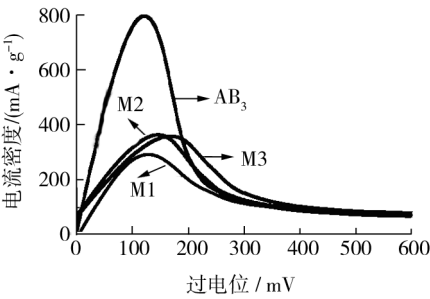


图 4 合金电极在 50% 放电深度下的阳极极化曲线
Fig.4 Anodic polarization curves of the alloy electrodes at 50% DOD

2.4 动电位极化

AB₃ 合金电极容量衰减主要是由于合金成分的腐蚀与粉化造成的,提高合金的抗腐蚀能力是科研工作者研究的重点。合金抗腐蚀能力的大小可以通过腐蚀电位 E_{corr} 的大小来判断, E_{corr} 越大,合金在强碱溶液中的抗腐蚀能力就越强。图 5 为合金电极的动电位极化曲线,腐蚀电位值 E_{corr} 列于表 4。从图 5 和表 4 可以看出,氟化处理后,合金的腐蚀电位有所增加,说明合金的抗腐蚀能力增强,这一结论与合金循环稳定性的提高一致。

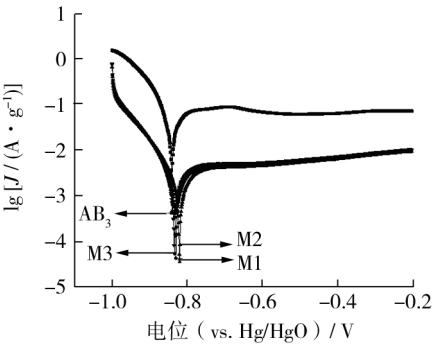


图 5 合金电极的动电位极化曲线
Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of the alloy electrodes

表 4 合金电极的腐蚀电位
Tab.4 The corrosion potential of the alloy electrodes

样品	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	样品	$E_{\text{corr}} / \text{V}$
AB ₃	-0.841	M2	-0.820
M1	-0.830	M3	-0.834

2.5 交流阻抗分析

图 6 为合金电极在开路电位下的交流阻抗谱图。每条交流阻抗都由高频区的小圆弧、低频区的大圆弧及直线组成。高频区的半圆弧属于合金与集流体之间的接触电阻;低频区的半圆弧属于合金电极表面的电化学反应;斜线表示 Warburg 阻抗,与氢原子在合金中的扩散有关^[21-22]。经过氟化处理后,合金电极在低频区的圆弧半径减小,说明合金表面的电化学阻抗减小,电化学反应速率加快,这与交换电流密度 J_0 的分析结果一致。

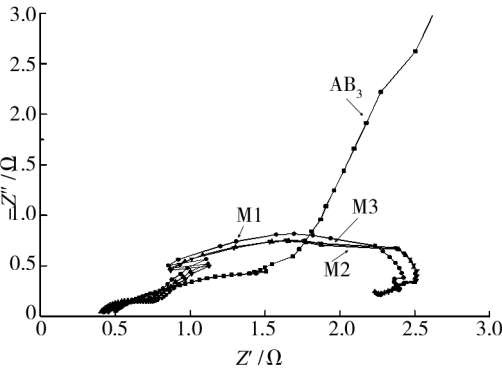


图 6 合金电极的交流阻抗谱图
Fig.6 Electrochemical impedance spectra of the alloy electrodes

3 结论

- 1) 采用氟化处理的方法对 AB₃ 型储氢合金进行表面改性,氟化处理后合金的最大放电容量由 292.3 mA·h/g 提高到 301.8 mA·h/g;50 次充放循环后的容量保持率也由未改性时的 83.3% 提高到 92.8%。
- 2) 经过氟化处理后,合金的交换电流密度由未改性时的 81.4 mA/g 提高到 107.6 mA/g,腐蚀电位也由 -0.841 V 提高到 -0.820 V,电化学阻抗有所降低。
- 3) XRD 分析表明,氟化处理后合金表面形成氟化物 MgF₂,改变了合金的相结构,这有利于合金电化学性能的提高。

参考文献

[1] BALOGUN M S, WANG Z M, CHEN H X, et al. Effect of Al Content on Structure and Electrochemical Properties of LaNi_{4.4-x}Co_{0.3}Mn_{0.3}Al_x Hydrogen Storage Alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38 (25):

- 10926—10931.
- [2] HUANG C C, LI Y H, WANG Y W, et al. Hydrogen Storage in Cobalt-embedded Ordered Mesoporous Carbon[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(10): 3994—4002.
 - [3] YANG S Q, LIU H P, HAN S M, et al. Effects of Electroless Composite Plating Ni-Cu-P on the Electrochemical Properties of La-Mg-Ni-based Hydrogen Storage Alloy[J]. Applied Surface Science, 2013, 271: 210—215.
 - [4] CUSCUETA D J, MELNICHUK M, PERETTI H A, et al. Magnesium Influence in the Electrochemical Properties of La-Ni Base Alloy for Ni-MH Batteries[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(13): 3566—3570.
 - [5] CHEN W X. Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance of $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ Alloy Electrode before and after Treatment with a Hot Alkaline Solution Containing Reducing Agent[J]. Journal of Power Sources, 2000, 90(2): 201—205.
 - [6] SHAJU K M, KUMAR V G, RODRIGUES S, et al. Effect of Morphology on the Performance of Metal-hydride Electrodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30(3): 347—357.
 - [7] OVSHINSKY S R, FETCENKO M A, ROSS J. A Nickel Metal Hydride Battery for Electric Vehicles[J]. Science, 1993, 260(5105): 176—181.
 - [8] SAKAI T, YOSHINAGA H, MIGAMURA H, et al. Rechargeable Hydrogen Batteries Using Rare-earth-based Hydrogen Storage Alloys[J]. Journal of Alloys Compounds, 1992, 180(1/2): 37—54.
 - [9] FUKUMOTO Y, MIYAMOTO M, MATSUOKA M, et al. Effect of the Stoichiometric Ratio on Electrochemical Properties of Hydrogen Storage Alloys for Nickel-metal Hydride Batteries[J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(7): 845—848.
 - [10] BLIZNAKOV S, LEFTEROVA E, DIMITROV N, et al. A Study of the Al Content Impact on the Properties of $\text{MmNi}_{4.4-x}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_x$ Alloys as Precursors for Negative Electrodes in NiMH Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2008, 176(1): 381—386.
 - [11] SHCHERBAKOVA L, SPODARYK M, SOLONIN Yu, et al. Effects of Particle Size and Type of Conductive Additive on the Electrode Performances of Gas Atomized AB_5 -type Hydrogen Storage Alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(27): 12133—12139.
 - [12] ZHANG Y H, HOU Z H, LI B W, et al. An Investigation on Electrochemical Hydrogen Storage Performances of the As-cast and Annealed $\text{La}_{0.8-x}\text{Sm}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.05}$ ($x = 0 \sim 0.4$) Alloys[J]. Journal of Alloys Compounds, 2012, 537: 175—182.
 - [13] YOUNG K, OUCHI T, HUANG B. Effects of Annealing and Stoichiometry to (Nd, Mg)(Ni, Al)_{3.5} Metal Hydride Alloys[J]. Journal of Power Sources, 2012, 215: 152—159.
 - [14] LIN S H, WU W T, DO J S. High-rate Discharge Characteristics of Metal Hydride Modified by Electroless Nickel Plating Based on Experimental Design Approach[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(3): 2320—2327.
 - [15] SUN Y M, GAO X P, ARAYA N, et al. A Duplicated Fluorination Technique for Hydrogen Storage Alloys[J]. Journal of Alloy and Compounds, 1999, 293/294/295: 364—368.
 - [16] PENG X Y, LIU B Z. Microstructures and Electrochemical Characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{4.2}\text{Mn}_{0.9-x}\text{Cu}_{0.37}(\text{V}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})_x$ Hydrogen Storage Alloys[J]. Electrochimica Acta, 2013, 93: 207—212.
 - [17] FAN Y P, LIU B Z. Microstructures and Electrochemical Properties of $\text{LaNi}_{3.55}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.75}(\text{Fe}_{0.43}\text{B}_{0.57})_x$ ($x = 0 \sim 0.20$) Hydrogen Storage Alloys[J]. Material Chemistry and Physics, 2013, 138(2/3): 803—809.
 - [18] NOTTEN P H L, HOKKELING P. Double-phase Hydride Forming Compounds: A New Class of Highly Electrocatalytic Materials[J]. Journal of Electrochemical Society, 1991, 138(7): 1877—1885.
 - [19] LIU F J, SUDA S. Properties and Characteristics of Fluorinated Hydriding Alloys[J]. Journal of Alloy and Compounds, 1995, 231(1/2): 742—750.
 - [20] KIM J S, LEE C R, WOONG J, et al. Effects of F-treatment on Degradation of Mg_2Ni Electrode Fabricated by Mechanical Alloying[J]. Journal of Power Sources, 2002, 104(2): 201—207.
 - [21] KURIYAMA N, SAKAI T, MIYAMURA H, et al. Electrochemical Impedance Spectra and Deterioration Mechanism of Metal Hydride Electrodes[J]. Journal of Electrochemical Society, 1992, 139(7): L72—L73.
 - [22] KURIYAMA N, SAKAI T, MIYAMURA H, et al. Electrochemical Impedance and Deterioration Behavior of Metal Hydride Electrodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 202(1/2): 183—197.