

表面处理对储氢合金电化学性能的影响研究

张玉洁, 杨猛, 丁毅, 马立群

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

[摘要] 通过电化学方法,研究了储氢合金碱化处理及碱液中加入 KBH_4 对合金电极的电催化活性和高倍率放电性能的影响。结果表明:处理后合金颗粒分布均匀,表面变得粗糙。两种处理方法均增加了合金表面的电催化活性,降低了合金电极的极化电阻,从而提高了高倍率放电能力。尤其在 900mA/g 放电时,处理前合金电极不能放电,单一碱处理合金电极和加入还原剂碱处理合金电极仍具有较高的高倍率放电能力,分别为 69.2% 和 83.4%。在单一碱溶液中加入还原剂 KBH_4 处理后,合金电极的电化学性能明显高于单一碱处理合金电极。

[关键词] 储氢合金;表面处理;高倍率放电能力;电化学性能

[中图分类号] TG176; TM912.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)04-0009-03

The Effect of Surface Treatment on Electrochemical Performance of Hydrogen Storage Alloy

ZHANG Yu-jie, YANG Meng, DING Yi, MA Li-qun

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

[Abstract] The effects of alkaline treatment and alkaline solution containing KBH_4 on the electrocatalysis activation and high rate dischargeability of hydrogen storage alloy electrode were investigated by electrochemical method. The results show that the surface of treated alloy becomes rough. The two ways all improve the high rate dischargeability because of the increase of exchange current density and the decrease of electrochemical impedance of metal hydride electrodes. Especially at a current rate of 900mA/g , the high rate dischargeability of $0.05\text{mol/L KBH}_4 + 6\text{mol/L KOH}$ alkaline treatment alloy electrode still remain a higher value of 83.4% relative to 6mol/L KOH alkaline treatment alloy electrode 69.2%, while the original one can not discharge. $0.05\text{mol/L KBH}_4 + 6\text{mol/L KOH}$ alkaline treatment can reduce some oxide film, increase the activation, and improve the performance of high rate dischargeability compared with 6mol/L KOH alkaline treatment.

[Key words] Hydrogen storage alloy; Surface treatment; High rate dischargeability; Electrochemical performance

0 引言

近年来,随着能源消耗量的增加和人们对环保意识的增强,各种小型和动力电池迅速得到发展,并被广泛应用于民用、军事、航空等领域。MH/Ni 二次电池因其具有高能量密度、大功率、无记忆效应和无污染等优点而成为目前动力型能源的最佳选择^[1-2]。MH/Ni 电池的发展方向主要是进一步提高电池的能量密度及功率密度,改善放电特性以及提高电池的循环寿命等。因此,提高储氢材料的高倍率放电能力以满足动力型 MH/Ni 电池的发展对 MH/Ni 电池的研制领域具有重要意义。

提高储氢合金高倍率放电能力的方法很多,如氟化处理^[3]、碱处理^[4]和表面复合处理^[5]等。其中,碱处理具有工艺简单、操作简便、成本较低等优点而备受重视^[6]。本文通过对

储氢合金粉 ($\text{MLNi}_{3.8}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$) 在单一碱溶液和含有还原剂的碱溶液中进行表面处理,希望在合金颗粒表面生成电催化活性较好的表面层,从而提高储氢合金的电化学性能。

1 试验

1.1 储氢合金的表面处理

将储氢合金粉 ($\text{MLNi}_{3.8}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$, 200 目以下) 分别放在 6mol/L KOH 溶液和 $0.05\text{mol/L KBH}_4 + 6\text{mol/L KOH}$ 溶液中连续搅拌 4h, 处理温度为 60°C 。处理后的储氢合金粉用去离子水过滤洗涤 4 次, 真空干燥备用。

1.2 表面形貌分析

合金的颗粒分布和形貌分析在日本 JEOL-5610 型扫描电子显微镜上进行。

1.3 电极制备及高倍率放电测试

将 0.18g 储氢合金粉和 0.63g 镍粉混合均匀, 在 18MPa 压

[收稿日期] 2008-04-18

[作者简介] 张玉洁(1981-), 女, 山东莱芜人, 硕士, 研究方向为储氢材料。

力下压成直径为 10mm 的电极片,将其用 2 片泡沫镍包住并压紧,置于含 6mol/L KOH 溶液的三电极体系中,正极为高容量烧结式 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,参比电极为 Hg/HgO 电极。

在美国 Arbin 电池综合性能测试仪上测试放电容量,测试温度为室温 (25 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 。待电极充分活化后,60mA/g 充电 6.5h,静置 10min,分别以 60mA/g、150mA/g、300mA/g 和 900mA/g 的放电电流密度放电至 -0.74V (vs. Hg/HgO),150mA/g、300mA/g 和 900mA/g 放电容量分别与 60mA/g 放电容量之比为储氢合金粉的高倍率放电能力(HRD)。

1.4 电化学性能测试

电极经充分活化后在 CHI660B 电化学工作站上进行线性极化和循环伏安测试,试验温度为室温 (25 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 。线性极化曲线的测量:以 60mA/g 的电流放电至放电深度(DOD)50%状态,待电极电位稳定(电位变化小于 2mV/h)后,以 0.5mV/s 的扫描速度在平衡电位 $\pm 10\text{mV}$ 范围内进行线性扫描。循环伏安(CV)测试是以 5mV/s 的扫描速度从 -1.2V (vs. Hg/HgO) 扫描到 -0.1V (vs. Hg/HgO) 止。

2 结果与讨论

2.1 合金颗粒表面形貌分析

图 1 为合金颗粒表面的 SEM 图。从图 1 中可以看出,处理前合金颗粒分布不均匀,有大量细小颗粒。处理后合金颗粒分

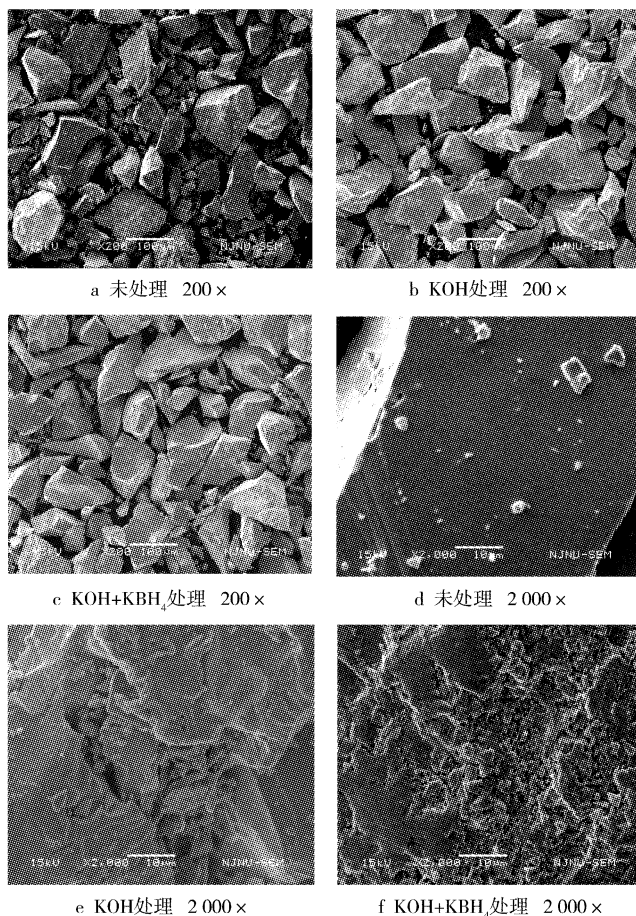


图 1 合金颗粒表面的 SEM 照片

Figure 1 SEM photographs of alloy particle surface

布均匀,部分细小颗粒被碱溶液氧化溶解。同时合金颗粒表面由处理前的光滑表面变得粗糙,尤其是加入还原剂 KBH_4 后,表面变得凸凹不平。这可能主要是由于处理后表层的 Al、Mn 等元素被碱溶液氧化溶解^[7],从表面消失造成的。另外,加入还原剂后,除了溶解表面元素之外,还会有部分氧化膜被还原,从而增大了合金的比表面积,提高了合金的电催化活性和高倍率放电能力。

2.2 合金的活化性能

图 2 为合金电极放电容量随充放电循环次数的变化,可以看出:处理前的合金电极要经过 8 次活化后放电容量才基本达到稳定,单一碱处理后的合金电极经过 5 次活化后就可以达到稳定的容量,加入还原剂处理后仅需 2 次就可使放电容量稳定,并且处理后合金电极的初始放电容量要明显高于处理前合金电极。这可能是由于碱处理去除了合金表面的氧化膜,同时还原剂 KBH_4 产生的氢原子部分扩散至合金内部形成金属氢化物,有利于提高合金的初始容量和活化性能。

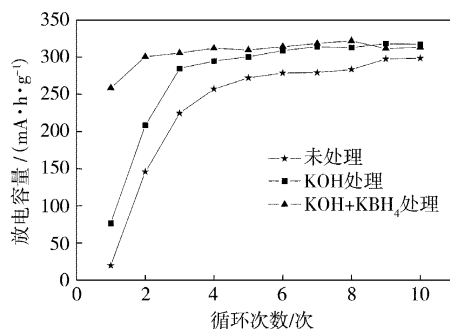


图 2 放电容量随循环次数的变化

Figure 2 The change of discharge capacity by cycle number

2.3 合金的放电性能

高倍率放电能力(HRD)是表征氢化物电极实际应用性的一个重要参数,它直接预示着 MH/Ni 电池能否满足大电流放电、高功率动力型电源的需要。从表 1 和图 3 可看出,处理后的合金电极在 150mA/g 和 300mA/g 放电时,其高倍放电能力均高于处理前合金电极,尤其在放电电流密度为 900mA/g 时,处理前的合金电极不能放电,而在同样放电条件下处理后的合金电极放电能力仍可保持很高。单一碱处理合金电极的放电能力为 69.2%,加入还原剂处理后合金电极的放电能力为 83.4%。同时,从处理前后的合金电极在放电电流密度为 300mA/g 下的放电曲线中(图 4)可以看出,碱处理后合金电极的放电电压在放电初期和放电中期上升缓慢,放电平台电位明显低于处理前合金电极。这说明碱处理使合金表面具有较高的电催化活性,降低了合金电极放电过程的电极极化,减缓了合金电极电位上升的趋势,提高了 MH/Ni 电池的高倍率放电能力。而加入还原剂后,合金表面部分氧化膜被还原,进一步降低了合金电极充放电过程中的电化学极化,从而使得高倍率放电能力明显高于单一碱处理合金电极。

2.4 合金的电化学性能

储氢合金电极的高倍率放电能力主要由电极和电解液之间的电荷传递过程以及氢在合金本体内的扩散过程所决定。在平衡电压下,用交换电流密度来表征电极氧化还原反应,交换电

表 1 碱处理前后的合金电极在不同电流密度下的放电性能比较

Table 1 Discharge performance under different discharge current densities for the untreated and treated alloy electrode

合金电极	放电容量 $/(mA \cdot h \cdot g^{-1})$ 60mA/g	高倍率放电能力/%		
		150mA/g	300mA/g	900mA/g
未处理	322	95.5	75.8	
KOH 处理	321	97.1	90.3	69.2
KOH + KBH ₄ 处理	321	96.9	93.5	83.4

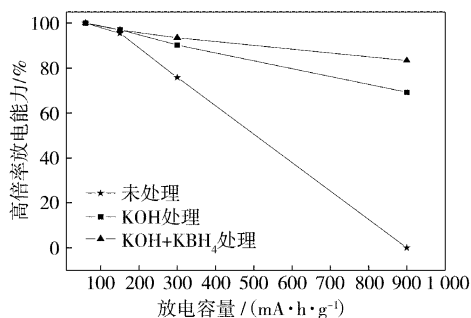


图 3 处理前后合金电极在不同电流密度下高倍率放电能力
Figure 3 HRD of untreated and treated alloy under different discharge current density

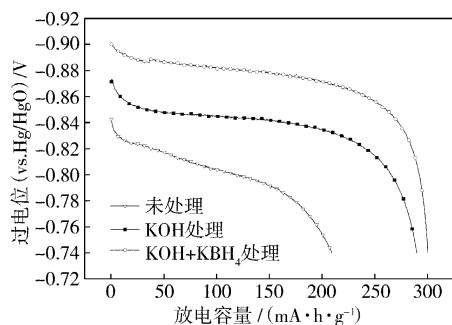


图 4 处理前后合金电极在放电电流密度为 300mA/g 下放电曲线
Figure 4 Discharge capacity curves of untreated and treated alloy under 300mA/g

流密度越大, 储氢合金电极的动力学性能就越高。图 5 是在放电深度 (DOD) 为 50% 的状态下, 以 0.5mV/s 速度扫描获得的线性极化曲线。交换电流密度 I_0 由以下公式^[8] 计算得到:

$$I_0 = IRT / (F\eta) \quad (1)$$

式中, I_0 为交换电流密度, mA/g; I 为电流密度, mA/g; η 为过电位, mV; F 为法拉第常数, 96 478C/mol; R 为摩尔气体常数, 8.31J/(mol · K); T 为试验温度, K。经计算, 单一碱处理和加还原剂碱处理后, 交换电流密度由处理前的 24.8mA/g 增加到 52.9mA/g 和 78.75mA/g, 极化电阻由处理前的 1.04kΩ·g 降低为 0.489kΩ·g 和 0.33kΩ·g。这说明碱处理后合金电极交换电流密度 I_0 变大, 极化电阻变小, 提高了电极反应速度, 降低了电极性能的衰减速率。

图 6 为碱处理前后合金电极的循环伏安曲线。一般储氢合金电极的容量正比于合金的储氢量, 储氢量越大, 电极容量就越大, 表现为循环伏安氧化峰面积越大, 峰电流也越大^[9]。由图 6 可见, 碱处理后储氢合金电极循环伏安的氧化峰面积和峰电流明显大于未处理的储氢合金电极, 表明碱处理在提高储氢合金

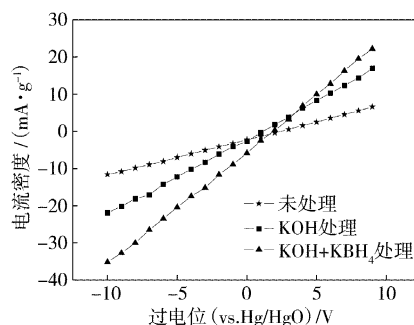


图 5 碱处理前后合金电极在放电深度为 50% 状态下线性极化曲线

Figure 5 Line-polarization curves at 50% DOD for the untreated and treated alloy electrode

容量的同时亦增加了合金表面的电催化活性, 这与上述高倍率放电能力的提高和电极交换电流密度 I_0 增大的结果相一致。

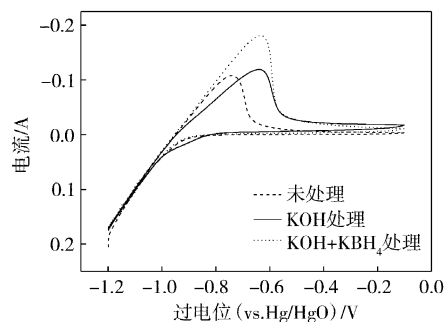


图 6 碱处理前后合金电极的循环伏安曲线

Figure 6 Cyclic voltammeter curves of the untreated and treated alloy electrode

3 结 论

1) 将储氢合金粉 (MLNi_{3.8}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.2}) 分别在 6mol/L KOH 溶液和 0.05mol/L KBH₄ + 6mol/L KOH 溶液中处理 4h 后, 合金颗粒分布均匀, 表面变得粗糙, 凸凹不平。

2) 两种处理方法均增加了合金表面的电催化活性, 降低了合金电极的极化电阻, 加快了电化学反应速度, 从而提高了高倍率放电能力。尤其在 900mA/g 放电时, 处理前合金电极不能放电, 而单一碱处理合金电极和加入还原剂碱处理合金电极仍具有较高的倍率放电能力, 分别为 69.2% 和 83.4%。

3) 碱溶液中加入还原剂 KBH₄ 处理后, 除了溶解表面元素之外, 还会有部分氧化膜被还原, 从而使合金电极的高倍率放电能力和电动力学性能明显高于单一碱处理合金电极。

[参 考 文 献]

- [1] Deng Chao, Shi Pengfei, Zhang Sen. Effect of surface modification on the electrochemical performances of LaNi₅ hydrogen storage alloy in Ni/MH batteries [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 98(2/3): 514-518
- [2] 张永俊, 孙俊才, 于志伟, 等. 贮氢电极合金的发展 (一) [J]. 金属功能材料, 2001, 8(1): 9-13
- [3] Higuchi Eiji, Toyoda Eiji, Li Zhoupeng, et al. Effects of fluorination

(下转第 17 页)

中金刚石粉的悬浮量分别为 20、40、80mg/L, 以达到改变复合镀层中纳米金刚石含量的目的, 在规定的温度中进行 80min。当其它条件相同, 单一改变金刚石粉的含量时, 在 20mg/L 时, 镀件表面纳米颗粒很少, 如图 6 所示, 其细化晶粒和阻碍塑性变形的作用未能发挥出来^[8], 复合层硬度和耐磨性的提高并不明显。在 40mg/L 时, 镀件表面较均匀地分布着纳米金刚石颗粒, 如图 2 所示。当为 80mg/L 时, 复合镀层中明显有纳米颗粒团聚的现象, 如图 7 所示, 导致其与基体金属结合强度下降, 从而使复合膜层的脆性增大, 耐磨性能降低, 磨损时有明显脱落现象。

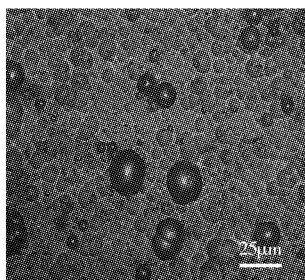


图 6 20mg/L 镀层表面形貌
Figure 6 The surface morphology of plating-layer in 20mg/L

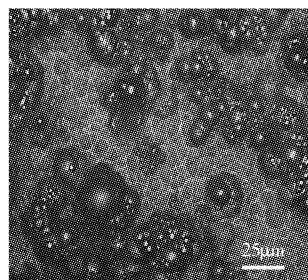


图 7 80mg/L 镀层表面形貌
Figure 7 The surface morphology of plating-layer in 80mg/L

2.3 复合镀层附着力的测试

使用刻痕法分析复合膜/基附着力。将镀件置于热处理炉中, 在 830℃ 中保温 1h, 然后迅速取出在水中淬火, 再在 150℃ 中低温回火, 在 SEM 下镀件表面不见裂纹。施加 19.6N 的载荷于硬质合金刀具上, 在镀件表面刻画一个 1mm × 1mm 大小的方格, 经检验不见方格脱落 (见图 8), 说明复合膜镀层的附着力好, 达到滚动轴承的要求。

3 结 语

1) 金刚石镍复合膜与基体间的破裂临界载荷大于 19.6N, 表明复合纳米膜与基体之间的结合力较高。

2) 金刚石镍复合膜在增加硬度的同时, 也增加了表面的粗糙度。

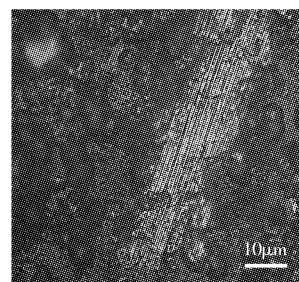


图 8 载荷为 19.6N 时复合膜刻痕形貌

Figure 8 The morphology of composite film under a load 19.6 N

3) 在干摩擦条件下, 复合纳米涂层对镀件表面起到了很好的保护作用。

4) 磨损试验结果表明, 由于金刚石镍复合膜具有较高的抗磨粒磨损和抗粘着磨损的能力, 因此具有高的耐磨性, 从而可以提高滚动轴承的使用寿命。

[参 考 文 献]

- [1] 张剑锋, 周志芳. 摩擦磨损与抗磨技术[M]. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1993. 23-27
- [2] 吕正茂, 李成明, 吕反修. 金刚石复合镀层的研究现状[J]. 表面技术, 2003, 32(6): 1-3
- [3] 钟世安, 彭旸. 工艺条件对电沉积镍-金刚石复合镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(8): 9-12
- [4] 郑广花, 张守学. 精密内镀铰刀金刚石复合镀层制备工艺[J]. 表面技术, 2005, 34(4): 48-50
- [5] 王为, 郭鹤桐. 纳米复合镀技术[J]. 化学通报, 2003, 66(3): 178-183
- [6] 侯峰岩, 王为, 刘家臣, 等. ZrO_2 纳米颗粒在 Ni- ZrO_2 复合镀层中的分散性对镀层结构及性能的影响[J]. 材料工程, 2004, 27(3): 21-27
- [7] 张文峰, 朱获. Ni- ZrO_2 纳米复合层耐磨性研究[J]. 机械科学与技术, 2006, 25(12): 1467-1470
- [8] 刘耀辉, 杜军, 代汉达, 等. Al_2O_3 和 C 短纤维混杂增强铝基复合材料高温耐磨性能的研究[J]. 机械工程学报, 2003, 39(11): 95-99

(上接第 11 页)

of AB_2 -type alloys and of mixing with AB_5 -type alloys on the charge-discharge characteristics[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(8): 1191-1194

- [4] 郭靖洪, 陈德敏, 杨柯, 等. 贮氢合金高倍率放电性能的研究[J]. 电源技术, 2002, 26(增刊): 191-194
- [5] 吴来磊, 韩树民, 李媛. 表面复合处理对 AB_5 合金的高倍率和低温放电性能的影响[J]. 表面技术, 2006, 35(4): 71-74
- [6] Li Y, Jiang L J, Huang Z, et al. Effect of advanced alkaline treatment on the electrochemical characteristics of hydrogen storage alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293-295: 687-690
- [7] 张大为, 袁华堂, 张允什. 储氢合金的表面处理[J]. 化学通报, 1998, (2): 19-24
- [8] Feng F, Northwood D O. Improved performance of a metal hydride electrode for nickel/metal hydride batteries through copper-coating[J]. Surface and Coating Technology, 2003, 167(2/3): 263-268
- [9] 陈军, 陶占良. 镍氢二次电池[M]. 北京: 化学工业出版社,

2006. 29-34

专利名称: 低介电常数绝缘介质 α -SiCOF 薄膜及其制备方法

专利申请号: 00125465 公开号: 1288975

申请人: 复旦大学

申请人地址: (200433) 上海市邯郸路 220 号

一种低介电常数绝缘介质 α -SiCOF 薄膜 (非晶硅碳氧氟薄膜) 及其制备方法。现有该类产品介电常数较高、薄膜漏电流密度大、介电强度和电学稳定性不理想, 且生产成本偏高。本发明用等离子增强化学气相沉积装置制备了低介电常数绝缘介质 α -SiCOF 薄膜, 主要原料是多氟环氧烷、正硅酸乙酯、等离子激发气体。在等离子射频激励源频率是 13.56MHz、功率是 50 ~ 150W、淀积温度 150℃ ~ 400℃ 下获得电学性能优良、特别适于用作大规模集成电路绝缘介质的薄膜。