

球磨包覆镍对  $A_2B_7$  型合金电极电化学性能影响的研究田晓光<sup>1</sup>, 周东辉<sup>2</sup>

(1. 郑州交通职业学院, 郑州 450062; 2. 郑州日产汽车有限公司, 郑州 450016)

**[摘要]** 为进一步改善  $A_2B_7$  型贮氢合金电极的电化学性能, 以  $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.44}Al_{0.06}$  为研究对象, 用未包覆合金粉末和球磨包覆镍处理不同时间的合金粉末制备合金电极, 研究了合金电极的电化学性能和动力学性能。结果表明: 合金粉末经球磨包覆镍处理后制得的合金电极, 其活化性能及循环稳定性有所提高; 球磨包覆镍处理可提高合金电极的交换电流密度  $J_0$ , 改善其电催化活性, 降低电化学阻抗, 加快电荷迁移速率, 从而提高合金电极的高倍率放电能力。

**[关键词]**  $A_2B_7$  型贮氢合金; 合金电极; 球磨包覆镍; 电化学性能

**[中图分类号]** TG139; TQ153.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)06-0018-04

Effect of Ball Milling by Nickel on Electrochemical Properties of  $A_2B_7$  Type AlloyTIAN Xiao-guang<sup>1</sup>, ZHOU Dong-hui<sup>2</sup>

(1. Zhengzhou Transportation Vocational College, Zhengzhou 450062, China;

2. Zhengzhou Nissan Automobile Co, Ltd, Zhengzhou 450016, China)

**[Abstract]** In order to improve the electrochemical performances of  $A_2B_7$  type hydrogen storage alloy, the effects of bare power and ball milling by nickel on the electrochemical properties of  $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.44}Al_{0.06}$  hydrogen storage alloy electrode in different time were systemically explored. The electrochemical property and dynamics property of alloy electrode were studied. The result shows that the activation and cycling stability of the ball milling by nickel alloy electrode has incresement; That ball milling by nickel alloys can increase exchange current density  $J_0$  and electrocatalytic activity, reduce electrochemical reaction resistance, enhance diffusivity of the charge in powder surface, so successfully improve the high-rate discharge performance of the coated electrode.

**[Key words]**  $A_2B_7$  type hydrogen storage alloy; alloy electrode; ball milling by nickel; electrochemical properties

Ni-MH 电池以性价比高、对环境友好等特点而受到普遍重视, 其性能主要与负极材料贮氢合金的种类、成分和组织结构等体相性质有关, 但通过储氢合金的表面处理及修饰也可以显著提高电极的电化学性能<sup>[1]</sup>。在合金粉及电极的表面修饰方面, 人们进行了大量的研究。例如: 合金表面包覆膜处理, 可以阻止合金的氧化-粉化和稀土元素偏析, 改善电极的导电性能, 有助于提高活性物质的利用率, 同时也有利于降低电池的内压, 提高负极的充电效率<sup>[2]</sup>。文中提出用机械合金化, 即球磨包覆的方法对  $A_2B_7$  型贮氢合金  $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.44}Al_{0.06}$  进行表面修饰, 该方法简便易行, 是利用球磨在合金表面包覆一层金属镍, 使合金表面形成新的化合物, 该化合物与贮氢合金之间紧密结合, 可有效提高合金电极的循环稳定性。

## 1 实验

$La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.44}Al_{0.06}$  合金按其化学计量进行配比后, 采用高频感应熔炼炉制备, 将退火后的合金机械研磨成合金粉, 使用 QM-BP 型行星式球磨机对合金进行球磨包覆镍处理。取 200 目以下的  $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.44}Al_{0.06}$  合金粉和镍粉(合金粉与镍粉质量比 10:1)放入球磨罐中, 混合均匀。球磨罐和球均为不锈钢材质, 球料比为 20:1。将球磨罐抽成真空后充入氩气作为保护气, 球磨罐的自转速度为 300 r/min, 球磨时采用间歇旋转式: 每运转 30 min, 停歇 30 min。

实验电池系统采用开口式标准三电极结构, 合金粉与镍粉按照质量比 1:3 混合后冷压成  $\phi 10$  mm 的圆片作为工作电极, 进行电化学性能测试, 辅助电极为

$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$  烧结电极,参比电极为  $\text{Hg}/\text{HgO}$  电极,电解液为 6 mol/L KOH 溶液。电化学活化时的充、放电电流密度为 100 mA/g,电化学循环时的充、放电流密度为 300 mA/g,放电截止电位均为  $-0.6\text{ V}$ ,电化学测试在恒温 298 K 下进行。

合金电极反应的动力学性能测试用 CHI600A 电化学工作站完成。在放电深度(DOD)为 50% 状态下测定交换电流密度( $J_0$ )和电化学交流阻抗谱。以 0.1 mV/s 的扫描速度从  $-5\text{ mV}$  到  $+5\text{ mV}$ (相对于开路电位)进行扫描,得到线性极化曲线;电化学交流阻抗谱的频率扫描范围为 10 kHz~5.0 mHz,电位扰动幅度为 5 mV。

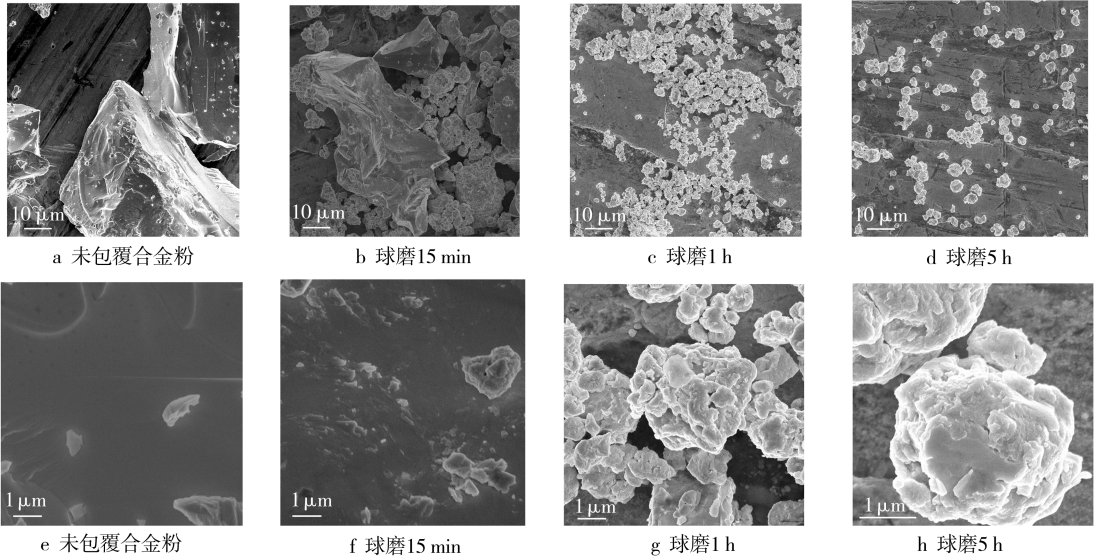


图 1 合金粉表面 SEM 照片  
Fig. 1 SEM micrographs of the alloy powder

镍的薄层将原合金颗粒包覆了起来。

2.2 球磨包覆处理对合金电极电化学性能的影响

$\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.44}\text{Al}_{0.06}$  合金粉球磨包覆镍前及包覆镍不同时间后,制得的电极在 298 K 条件下的活化性能曲线见图 2,其性能参数列于表 1。可见,球磨时间对合金电极的活化性能影响较大,合金粉包覆镍后制得的合金电极的活化性能均好于未处理合金,球磨 1 h 以上制得的合金电极循环 1 次即被活化,球磨时间越长则合金电极的活化性能越好;球磨的时间影响合金电极的放电容量,球磨时间长则合金电极的放电容量明显降低。合金粉包覆镍后制得的合金电极活化性能得到改善,归因于球磨使合金颗粒尺寸减小、比表面增大,具有表面催化活性的镍粉与合金基体表面进行有效复合,加速了合金表面氢分解与复合,为氢化物形成提供了更多的形核位置,同时为氢原子的快速扩散提供通道,并且球磨后的合金发生部分非晶转变,而非

2 结果和讨论

2.1 合金粉包覆前后的形貌

图 1 为合金粉末包覆镍及球磨包覆镍不同时间后的 SEM 照片。对比图 1a~d 可见,合金颗粒球磨后比球磨前小,且球磨时间越长就越小。在高倍率放大图中,球磨前的合金表面小区域较为光滑;球磨包覆 15 min 后,合金表面弥散着一些颗粒,但是不连续;球磨包覆 1 h 和 5 h 后,合金表面连续吸附着一层小颗粒,经分析知此颗粒为镍。可认为是镍粉的小颗粒在球磨包覆过程中吸附到了原合金大颗粒的表面,形成一种

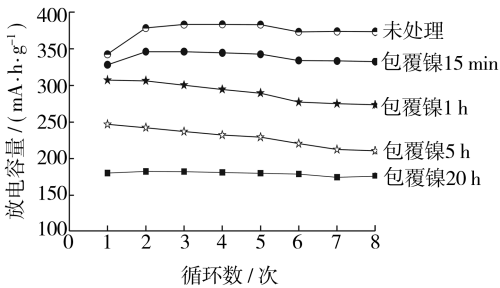


图 2 合金电极的活化性能曲线  
Fig. 2 Activation curves of alloy electrodes

表 1 活化性能参数

Fig. 1 The data of activation properties

参数	未处理	球磨包覆镍时间			
		15 min	1 h	5 h	20 h
$N_a$	4	2	1	1	1
$C_{\max}/(\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$	383.4	346.1	307.1	246.9	162.4

注: $N_a$  为活化次数,后表同; $C_{\max}$  为最大放电容量。

晶合金具有快速吸放氢的特点<sup>[3]</sup>。合金粉包覆镍后制得的合金电极放电容量降低是因为包覆层镍没有储氢性能,以及球磨过程中可能产生非晶、形成表面元素固溶体等原因。

图 3 为球磨包覆镍不同时间所得贮氢合金电极的循环稳定性曲线,各合金电极经充放电循环 210 次的电极容量保持率见表 2。结合图 3 和表 2 可知,合金粉球磨包覆镍后所得合金电极的衰减均好于未处理合金粉制得的电极,并且球磨时间加长有利于改善合金电极的容量保持率,特别是合金粉球磨包覆镍 20 h 后制得的合金电极,其循环稳定性较包覆前有明显提高。合金粉球磨 15 min 制得的合金电极的循环稳定性几乎没有改变,这可能是因为球磨时间过短,球磨过程中合金粉和镍粉相互作用不充分,镍只是不连续地弥散在合金表面,如图 1b 和图 1f 所示。相比之下,随着球磨时间延长,镍粉小颗粒不断被吸附到合金粉大颗粒的表面,形成镍的薄层包覆在合金表面,而镍在碱性溶液中有较高的稳定性,薄镍层可使合金表面中易被腐蚀的 La,Mg 等在碱液中暴露的几率减小,从而使其免受氧化<sup>[4]</sup>,因此球磨包覆镍处理可以改善合金电极的循环稳定性。

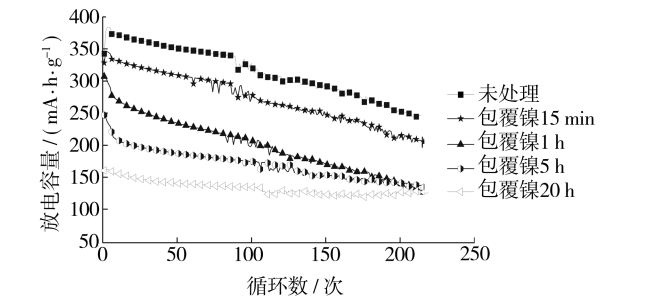


图 3 合金电极的循环稳定性曲线

Fig. 3 The cycling stability curves of the alloy electrodes

表 2 循环稳定性能参数

Fig. 2 The data of cycling stability

参数	球磨包覆镍时间				
	未处理	15 min	1 h	5 h	20 h
$N_a$	4	2	1	1	1
$S_{210}/\%$	64.00	64.77	65.12	68.67	79.71

注: $S_{210}$  为 210 次循环电极容量保持率。

2.3 球磨包覆处理对合金电极动力学性能的影响

图 4 为合金粉包覆镍前后制得的 La<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Ni<sub>3.44</sub>Al<sub>0.06</sub> 合金电极在 293 K 条件下的高倍率放电性能曲线,合金电极 900 mA/g 下的放电倍率列于表 3。可以看出,合金粉经球磨包覆镍一定的时间后,所制备电极的高倍率放电性能得到一定提高,其中 HRD<sub>900</sub> 从

处理前的 77.68% 提高到了 88.42%;但球磨时间为 20 h 时,其高倍率放电性能明显恶化。

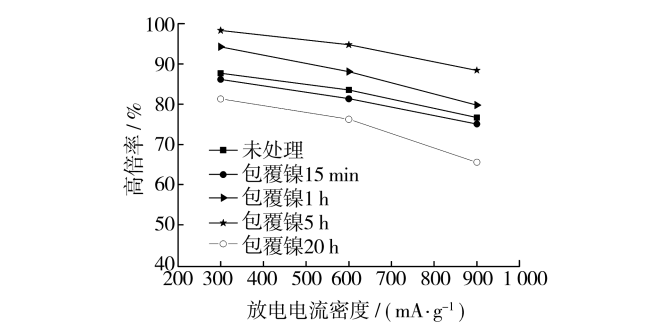


图 4 合金电极的高倍率放电能力曲线

Fig. 4 The high rate dischargeability (HRD) of the alloy electrodes

表 3 高倍率放电性能参数

Fig. 3 The data of HRD

参数	未处理	球磨包覆镍时间			
	处理	15 min	1 h	5 h	20 h
$N_a$	4	2	1	1	1
HRD <sub>900</sub> /%	77.68	75.06	79.78	88.42	65.58

注:HRD<sub>900</sub> 为 900 mA/g 下的高倍率。

图 5 为合金粉球磨包覆镍不同时间后制得的合金电极的线性极化曲线。根据其线性关系计算合金电极的交换电流密度  $J_0$ ,结果列于表 4。 $J_0$  代表平衡电极电势下电化学反应正向和逆向的单向反应比速度,反应了平衡状态下电极的反应能力, $J_0$  越大,则表示正反两个方向的绝对速度越大,电极反应的可逆程度就越高。结合图 5 和表 4 可知,经 15 min,1 h,5 h 球磨包覆镍处理后制得的合金电极,其线性极化曲线斜率

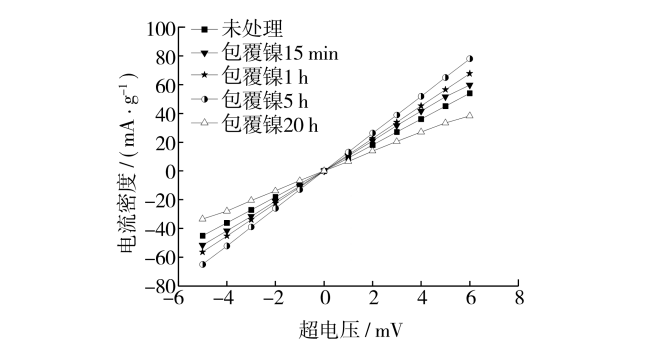


图 5 合金电极的线性极化曲线

Fig. 5 Lilarity polarize curves of the alloy electrodes

表 4 线性极化曲线参数

Fig. 4 The data of linaryity polarize curves

参数	未处理	球磨包覆镍时间			
	处理	15 min	1 h	5 h	20 h
$N_a$	4	2	1	1	1
$J_0/(\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$	272.76	280.08	284.05	298.59	184.62



比未处理粉末制得的合金电极要大,这表明处理后,合金电极的交换电流密度增大,电化学反应速率有所提高,其电化学析氢反应动力学得到改善;但是球磨包覆镍 20 h 后制得的合金电极,交换电流密度减小,则合金表面电荷迁移速率减小,不利于改善合金电极反应动力学。

图 6 为合金粉球磨包覆镍不同时间后制得的合金电极的电化学交流阻抗图谱(EIS)。EIS 图谱由 3 个部分构成:高频区半圆、中频区半圆和低频区直线,分别表示贮氢合金与集流体之间的接触阻抗或合金颗粒之间的接触阻抗、电荷转移阻抗和 Warburg 扩散阻抗<sup>[5-6]</sup>。合金粉经球磨包覆镍处理 15 min,1 h,5 h 后制得的合金电极,在高频区的小圆半径和在中频区的大圆半径均小于未包覆镍的合金电极,说明球磨包覆处理减小了合金电极的接触阻抗和表面电荷转移阻抗,因此处理后的合金电极在固液界面处电化学反应速率增大,这应归因于镍金属层起到的微电流集流体的作用。

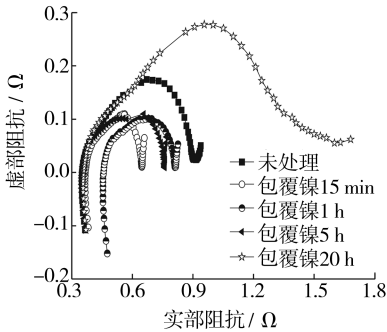


图 6 合金电极的 EIS 图谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of the alloy electrodes

图 7 为合金电极的阳极极化曲线。随着阳极极化过电位的增加,电极表面电荷转移过程加快,当极化电位达到一定值的时候,氢在合金体内的扩散变为电极反应的控制步骤,此时会出现一个峰值电流,即为极限电流密度  $J_L$ ,  $J_L$  可间接反映氢在合金中扩散能力的大小。图 7 中曲线的最高点所对应的电流密度即为极限电流密度  $J_L$ , 其值列于表 5 中。可见,合金粉经球

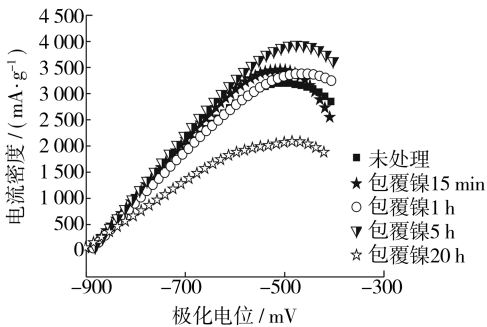


图 7 合金电极的阳极极化曲线

Fig. 7 Anodic polarize curves of the alloy electrodes

表 5 阳极极化曲线参数

Fig. 5 The data of anodic polarize curves

参数	未处理	球磨包覆镍时间			
		15 min	1 h	5 h	20 h
$N_a$	4	2	1	1	1
$J_L / (\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$	3 200	3 380	3 460	3 940	2 090

磨包覆镍处理 15 min,1 h,5 h 后制得的合金电极,极限电流密度均得到提高,说明球磨包覆镍处理可使氢在合金中的扩散速率有所提高,进而改善合金电极的动力学性能。而合金粉经球磨包覆镍处理 20 h 后制得的合金电极的  $J_L$  值变小,间接地说明氢在合金中扩散能力减弱,不能改善合金电极的动力学性能,这与前述结论一致。

3 结论

1)  $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.44}\text{Al}_{0.06}$  合金粉末经球磨包覆 Ni 处理后,由于在球磨过程中合金颗粒尺寸减小,比表面增大,镍粉在原合金大颗粒的表面形成了薄镍层,从而提高了合金电极的电催化活性和抗腐蚀性,故可提高合金电极的活化性能,改善合金电极的循环稳定性。

2) 一定球磨时间内,球磨包覆镍处理可以增大合金电极的交换电流密度,减小接触阻抗和表面电荷转移阻抗,提高极限电流密度,加快氢在合金中的扩散速率,进而提高合金电极高倍率放电性能,改善合金电极的动力学性能;但是球磨时间延长至 20 h 时,合金电极的动力学性能恶化。

[参 考 文 献]

[1] 胡子龙. 贮氢材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2002:1-3.

[2] 康龙, 田晓光, 罗永春, 等. La-Mg-Ni 系  $\text{A}_2\text{B}_7$  型贮氢合金表面包覆铜及电化学性能研究[J]. 兰州理工大学学报, 2008, 34(4):1-5.

[3] Choia W K, Tanakaa T, Miyauchi R, et al. Electrochemical and Structural Characteristics of  $\text{TiV}_{2.1}\text{Ni}_{0.3}$  Surface-modified by Ball-milling with MgNi[J]. J Alloys and Comp, 2000, 299(1/2):141-147.

[4] 张清, 李全安, 文九巴, 等. 镀镍对  $\text{AB}_5$  型贮氢合金电化学性能的影响[J]. 表面技术, 2006, 35(3):23-24.

[5] Valen L O, Tunold R. The Electrochemical Impedance of Metal Hydride Electrodes[J]. J Alloys and Comp, 2002, 810:330-332.

[6] Kuriyama N, Sakai T, Miyamura H, et al. Electrochemical Impedance Spectra and Deterioration Mechanism of Metal Hydride Electrodes[J]. J Electrochem Soc, 1992, 139(7):L72-L74.