



球磨 CNTs 导电剂对 AB₅ 型储氢合金 电极电化学性能的影响

田 晓^{1,2}, 段如霞¹, 海 山¹, 特古斯¹, 张怀伟², 李星国²

(1. 内蒙古师范大学 物理与电子信息学院 功能材料物理与化学自治区重点实验室, 呼和浩特 010022;

2. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘 要: 采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)研究不同球磨时间下多壁碳纳米管(CNTs)的微观结构。XRD 分析表明: 随着球磨时间的延长, CNTs 的衍射峰明显变弱, 并伴有部分衍射峰消失。SEM 结果发现: 球磨使细长的 CNTs 断裂, 长度明显变短; 随球磨时间的进一步延长, CNTs 空心管状结构破损。采用电化学方法测试添加未球磨和球磨不同时间 CNTs 导电剂的 AB₅ 型储氢合金电极的电化学性能。结果表明: 随球磨时间的延长, 合金电极的最大放电容量、放电性能及循环稳定性均呈现出先提高后减弱的变化规律。当 CNTs 的球磨时间为 2 h 时, 合金电极的最大放电容量和放电性能达最佳; 当 CNTs 的球磨时间为 2.5 h 时, 合金电极的循环稳定性最佳。

关键词: 碳纳米管; 球磨; 储氢合金电极; 电化学性能

中图分类号: TG139.7

文献标志码: A

镍氢电池(MH/Ni)由于具有高能量密度、高安全性、无污染、无记忆效应、低廉价格等优点, 被认为是目前最具发展前景的“绿色能源”电池, 成为当今二次电池重要发展方向之一^[1-3]。MH/Ni 电池广泛应用于移动电话、个人电脑、照相机、DV 等便携式电子产品和电动工具、电动车辆等大功率设施。2014 年 4 月在北京召开的由中国化学与物理电源行业协会主办的“混合动力车市场与先进电池技术发展研讨会”上, 与会专家一致认为未来 MH/Ni 电池仍将占据动力电池 70% 的市场^[4]。随着 MH/Ni 电池应用领域的不断扩大, 对 MH/Ni 电池性能提出了更高的要求, 高能量密度、高功率、长寿命和低成本的 MH/Ni 电池已成为国际上研究开发的目标。MH/Ni 电池的负极(即储氢合金电极)是决定 MH/Ni 电池性能的主要关键因素, 深入研究和进一步改善储氢合金电极的性能对推动 MH/Ni 电池产业化发展和提高 MH/Ni 电池生产技术水平具有重要的理论和实际意义^[5-7]。

众所周知, 合金电极制备工艺对储氢合金电极的性能有非常重要影响。近几年来, 研究者们着力研究储氢合金粉粒度^[8-9]、导电剂种类^[10]、储氢合金粉与导电剂混合的比例^[11]、电极片压制的成型压力^[12]、电极

片压制时的保压时间^[13]等电极制备工艺参数对储氢合金电极电化性能的影响。研究表明, 导电剂种类对合金电极性能的影响尤为重要, 在储氢合金电极中添加具有良好导电性和电催化活性物质可有效改善储氢合金电极的性能^[14-16]。

多壁碳纳米管(CNTs)因独特的空心管状结构和高比表面积而具有大的储氢能力。同时, CNTs 在强碱性溶液中有较强的抗腐蚀和抗氧化性能, 还具有良好的导电性能, 这些优点决定了 CNTs 是储氢合金电极理想的添加剂。近年来, 为改善储氢合金电极的储氢性能, 研究者将 CNTs 添加到合金电极中进行了研究。黄辉等^[17]将采用化学沉积法制备的 CNTs 作为电极添加剂直接与 $\text{MmMn}_{0.4}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{Ni}_{3.4}$ 合金混合制备了储氢合金电极。研究表明, CNTs 的加入可以提高合金电极的放电容量和初始活化性能, 也能明显改善合金电极的放电平台和高倍率性能。考虑到采用不同的制备方法、不同的纯化处理方法得到不同管径的碳纳米管, 其电化学储氢容量有很大的差别。易双萍等^[18]将纯化后的 CNTs 在氮气下进行热处理, 研究不同热处理温度对 CNTs-LaNi₅ 电极电化性能的影响。研究结果表明, CNTs 热处理后, 管壁变薄, 层数变少, 管

基金项目: 内蒙古自然科学基金资助项目(2014MS0542); 内蒙古自治区人才开发基金项目(2014); 国家自然科学基金重点资助项目(51431001)

收稿日期: 2015-11-10; **修订日期:** 2016-04-10

通信作者: 田 晓, 副教授, 博士; 电话: 18647398417; E-mail: nsdtx@126.com

的外径减小, 更有利于氢气的吸附和脱附; 800 °C 时, CNTs-LaNi₅ 电极的储氢性能最好。

目前, 大多是直接将 CNTs 添加在储氢合金电极的研究。然而, CNTs 一般一头是封闭的, 而且管的长度较长, 这样会造成氢分子/原子进出困难, 不利于氢的吸放。为更加有效发挥 CNTs 的导电性及独特空心管状结构对氢的吸附能力, 对其进行裁剪和分散是很有必要的。文献[19–21]中表明, 对 CNTs 进行机械球磨, 可以使其长度变短, 端口打开, 从而明显提高储氢容量。陈雨婷等^[22]将纯化后的 CNTs 在真空中机械球磨 8 h 后加入到电池负极极片, 并研究了添加不同含量的 CNTs 制备的 SC 型镍氢电池的电化学性能。研究发现 CNTs 的加入有利于提高电池的综合性能, 尤其是大电流放电性能和循环寿命。同时, 加入 CNTs 的含量为 0.8% 时电池的综合性能最好。

为发挥 CNTs 的优良储氢性能和提高 CNTs 在储氢合金电极片中的分散性, 本文作者首先对 CNTs 进行球磨处理, 在球磨过程中利用钢球与磨料之间的不断撞击、碾压和摩擦等作用对碳纳米管进行裁剪和分散, 使碳纳米管端口打开, 增加比表面积和缺陷, 进一步发挥其吸附能力。然后, 将球磨 CNTs 添加入储氢合金电极, 研究不同球磨时间处理的 CNTs 导电剂添加对 AB₅ 型储氢合金电极电化学性能的影响。

1 实验

用纯度均高于 99.8% 的金属(Ni、Co、Mn、Al)和混合稀土 Mm 做原料。混合稀土 Mm 的化学组成为: 63.1% La, 26.0% Ce, 2.7% Pr 和 8.2% Nd(质量分数)。采用非自耗真空电弧炉熔炼制备 MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3} 储氢合金(简称 AB₅ 合金)。CNTs 为北京纳辰公司生产的多壁碳纳米管(纯度>95%, 直径 20~30 nm, 长度 10~30 μm), 其 TEM 像如图 1 所示。采用德国 FRITSCH 公司生产的 pulverisette-6 型单碗星式高能球磨机对 CNTs 进行机械球磨处理。首先将 CNTs 装入 80 mL 球磨罐中, 为防止球磨过程中磨料氧化, 将球磨罐放入手套箱真空腔内抽真空、充入氮气、再次抽真空, 以此反复用氮气冲洗 2~3 次。球磨条件: 球料比为 36:1, 转速为 400 r/min, 球磨时间分别为 0.5、1.5、2、2.5 和 3 h。最后, 将不同球磨时间下的 CNTs 与 AB₅ 合金粉末以 1:9 质量比均匀混合制备成 CNTs/AB₅ 混合物。

将 CNTs/AB₅ 混合物与羰基镍粉按质量比 1:3 均

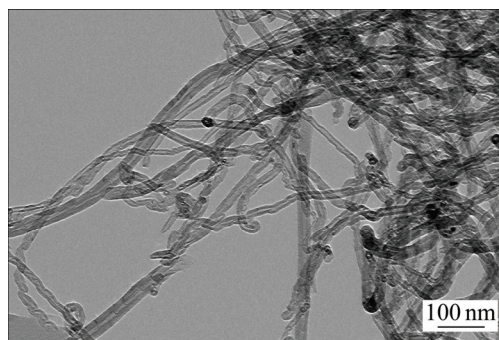


图 1 CNTs 的 TEM 像

Fig. 1 TEM image of CNTs

匀混合, 称取 1 g CNTs/AB₅ 混合物与羰基镍粉的混合物装入直径为 17 mm 的特制钢模具中, 采用 L-30 压片机在 10 t 的压力下保压 15 min 后压制成药片状, 然后将药片连同电极引线一端夹在泡沫镍中间并在周围点焊固定作为待研究储氢合金电极。

采用日本日立公司生产的 SU8010 冷场发射扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌。采用荷兰 Philips 公司生产的 PW1830 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的相结构, 测试条件: Cu 靶 K_α 射线, 连续扫描, 扫描速率 1 (°)/min, 扫描范围为 15°~80°。

电化学性能测试在开口玻璃三电极系统中进行。待研究电极为储氢合金电极, 辅助电极为高容量的烧结 Ni(OH)₂/NiOOH 电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液。采用恒电流充放电的方式在 LAND CT2001A 电池测试仪上进行测试。合金电极的充放电制度: 先以 100 mA/g 电流密度充电 300 min, 静止 5 min, 再以 60 mA/g 的电流密度放电, 放电截止电压为 -0.6 V(相对于 Hg/HgO 参比电极)。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌表征及物相分析

图 2 所示为球磨 2 h 和 3 h 后 CNTs 的 SEM 像。与图 1 对比可见, 未球磨时, 细长的 CNTs 无规则盘绕在一起, 管状结构清晰可见, 管子长且断口少。球磨 2 h 后, 细长的 CNTs 断裂, 长度明显变短, 出现许多翘起的断头。随球磨时间的进一步延长, CNTs 空心管状结构逐渐破损, 形成与 CNTs 团聚在一起的无定形碳颗粒。

图 3 所示为未球磨和不同球磨时间下 CNTs 的 XRD 谱。由图 3 可见, 未球磨和球磨时间为 0.5 h 的

CNTs 的 XRD 谱分别在 26.2°、43.8°、44.6°和 50.4°位置处出现了明显的 CNTs 特征衍射峰。球磨时间大于 0.5 h CNTs 的 XRD 谱中的衍射峰逐渐减少。总体来看,随着球磨时间的增大,XRD 衍射峰峰强明显减弱,衍射峰逐渐消失。这预示着球磨过程中 CNTs 受到钢球的不断挤压、撞击作用,细长的碳纳米管逐渐断裂、破损,由纳米晶结构逐渐向非晶结构转变。

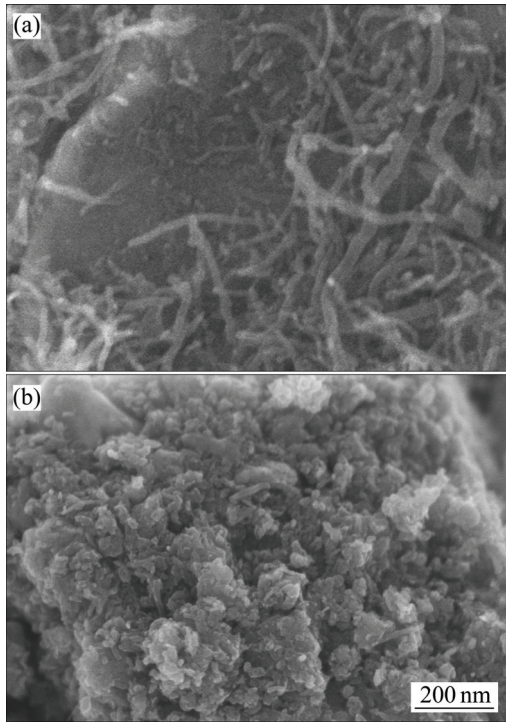


图 2 球磨不同时间后 CNTs 的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of CNTs ball-milled for different milling time: (a) 2 h; (b) 3 h

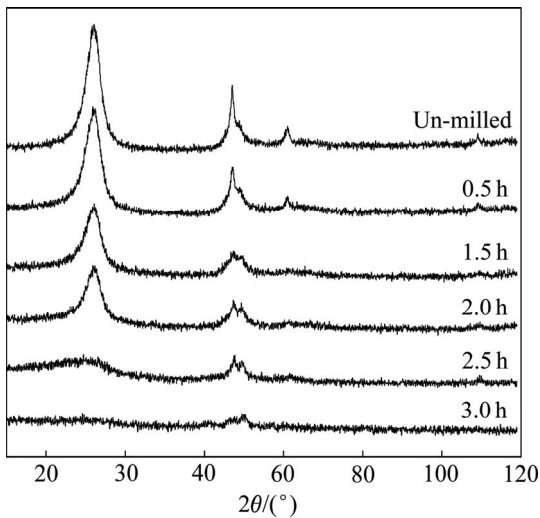


图 3 不同球磨时间下 CNTs 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of CNTs ball-milled for different milling time

2.2 电化学性能

图 4 所示为添加未球磨和球磨 CNTs 的 AB₅ 型储氢合金电极的放电容量随循环次数的变化。为便于分析,相应于图 4 的主要电化学性能数据列入表 1。

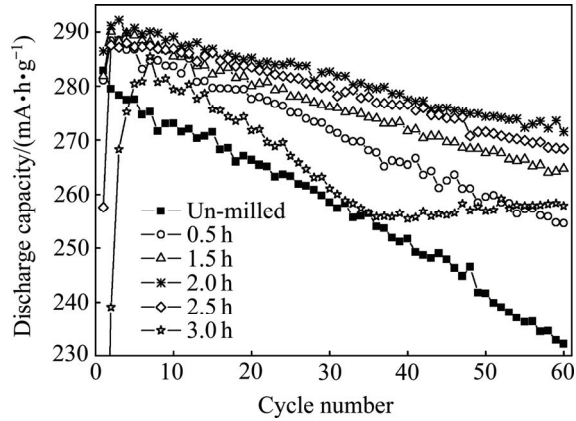


图 4 添加未球磨和球磨 CNTs 的 AB₅ 型储氢合金电极的放电容量随循环次数的变化

Fig. 4 Variations of discharge capacity with cycle number for AB₅-type alloy electrode with un-milled and milled CNTs

表 1 合金电极的活化次数(N_a)、最大放电容量(C_{max})、经 60 次循环后的放电容量(C_{60})和容量保持率(S_{60})

Table 1 Activation number(N_a), maximum discharge capacity (C_{max}), discharge capacity(C_{60}) and capacity retention (S_{60}) after 60 cycles of alloy electrodes

Samples for different milling time	N_a	$C_{max}/$ (mA·h·g ⁻¹)	$C_{60}/$ (mA·h·g ⁻¹)	$S_{60}/$ %
Un-milled	1	282.9	232.2	82.1
0.5 h	3	288.5	254.6	88.2
1.5 h	2	290.0	264.7	91.3
2.0 h	3	292.2	271.5	93.0
2.5 h	4	287.9	268.4	93.2
3.0 h	7	285.4	257.9	90.4

由图 4 和表 1 可见,添加短时间球磨 CNTs 对合金电极的活化性能基本没有影响,但添加长时间球磨(球磨时间大于 3 h)的 CNTs 会使合金电极的活化性能变差,这可能与长时间球磨导致 CNTs 非晶化有关。此外,不同球磨时间的 CNTs 添加对合金电极的最大放电容量有明显的影 响。首先,与添加未球磨 CNTs 的合金电极相比,添加球磨 CNTs 的合金电极的最大放电容量有明显提高。其次,在添加球磨 CNTs 的合金电极中,合金电极的最大放电容量随 CNTs 球磨时间的延长而先增加后减小,即从 288.5 mA·h/g(球磨 0.5 h)先增加至 292.2 mA·h/g(球磨 2 h),后减小到 285.4 mA·h/g(球磨 3 h)。分析认为,导致以上结果的原因与

CNTs 球磨载剪有直接关系。添加短时间球磨 CNTs 能使合金电极的容量提高, 主要归因于以下几个方面原因: 1) 球磨过程中 CNTs 受到钢球的撞击、摩擦、碾压作用, 细长的 CNTs 不断断裂, 缺陷增多, 比表面积增大, 有利于氢原子的进出、吸附和储存。吸附在 CNTs 表面的氢通过 CNTs 缺陷进行扩散, 使氢更容易进入合金颗粒内部。即提高了电极表面的电荷迁移速率, 从而有利于储氢量的提高^[19]; 2) 吸附在合金表面的 CNTs, 不仅可以阻止合金颗粒的氧化, 而且有利于氢与合金颗粒间的接触, 也有利于放电容量的增大。当添加球磨时间过长的 CNTs 时, 合金电极的最大放电容量下降的主要原因可能是: 一方面, 碳纳米管变短, 易出现团聚现象, 从而不利于在基体中均匀分散, 限制了碳纳米管优良性能的发挥^[20]; 另一方面, 长时间球磨使 CNTs 特殊空心管状结构严重受损, 形成无定形碳颗粒, 也导致对氢原子的吸附和储存能力下降^[21]。

图 5 所示为添加未球磨和球磨 CNTs 的 AB₅ 型储氢合金电极的放电平台特性曲线。

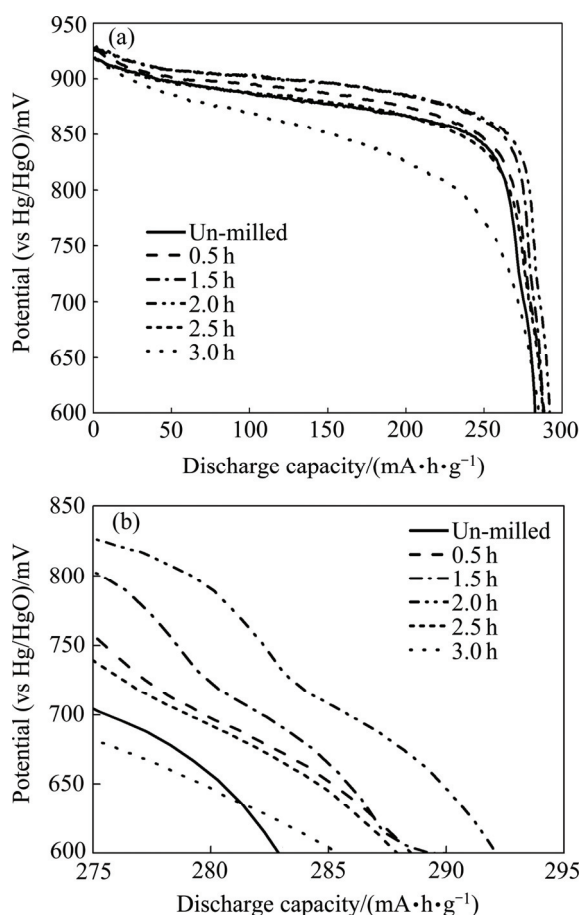


图 5 添加 CNTs 的 AB₅ 型储氢合金电极的放电平台特性曲线

Fig. 5 Discharge curves of AB₅-type alloy electrodes adding CNTs

由图 5 可见, 不同球磨时间的 CNTs 添加对合金电极的放电特性有显著的影响。随球磨时间的延长, 放电特性曲线显示的中值电位值先增大后减小。当球磨时间为 2 h 时, 放电特性曲线斜率最小、中值电位值最高、平台区最宽, 具有最好的放电性能。如上所述, 放电性能改善也与球磨导致 CNTs 端口打开, 缺陷增多, 有利于吸附氢原子所致。当球磨时间大于 2 h 时, 合金电极中值电位值急剧下降, 放电平台斜率增大, 相应合金的放电性能逐渐下降。这主要是由于 CNTs 受长时间球磨空心管状结构受损, 晶粒逐渐由纳米晶向非晶转变, 形成团聚在一起的无定形碳颗粒, 影响 CNTs 导电剂在合金基体中均匀分散, 起不到导电和催化作用, 因而导致合金电极放电特性下降。

由图 4 和表 1 还可见, 不同球磨时间 CNTs 的添加对合金电极的循环稳定性也有比较明显的影响。与添加未球磨 CNTs 的合金电极相比, 添加球磨 CNTs 的合金电极的放电性能曲线斜率减小(见图 4)、60 次循环后的容量保持率明显增大(见表 1)。对比添加球磨 CNTs 的合金电极发现, 合金电极的 60 次循环后的容量保持率随 CNTs 球磨时间的延长而先增加后减小, 即从 88.2%(球磨 0.5 h)先增加至 93.2%(球磨 2.5 h), 后减小到 90.4%(球磨 3 h)。添加球磨 2.5 h 后, CNTs 的合金电极具有最佳的循环稳定性, 经 60 次充放电循环后容量保持率可达 93.2%, 与添加未球磨 CNTs 的合金电极相比, 容量保持率增加 10%。可见, 球磨载剪后的 CNTs 更有利于发挥在碱性溶液中的抗氧化和抗腐蚀性能, 这可能是由于球磨时间越长, CNTs 管径比就越小, 更容易吸附和包裹在储氢合金基体表面上, 从而能够改善合金表面成分, 有效抑制充放电过程中合金表面氧化和腐蚀, 改善合金电极的循环稳定性。但是, 太长时间球磨又导致合金电极循环稳定性有所下降, 这可能是由于球磨时间过于长时, CNTs 空心管状结构受破严重, 无定形碳团聚、分布不均匀, 起不到抗氧化和抗腐蚀作用有关。

3 结论

1) 未球磨时, CNTs 的 XRD 衍射峰多而尖, TEM 显示细长的 CNTs 无规则的盘绕在一起, 缺陷很少。随球磨时间的延长, CNTs 的 XRD 衍射峰的峰强明显减弱, 衍射峰逐渐消失。SEM 显示细长的 CNTs 开始断裂, 长度明显变短, 出现许多翘起的断头。随球磨时间的进一步延长, CNTs 空心管状结构逐渐破损, 形成与 CNTs 团聚在一起的无定形碳。

2) 与添加未球磨 CNTs 的合金电极相比, 添加球

磨后 CNTs 的合金电极的最大放电容量、放电特性以及循环稳定性均有所改善。随球磨时间的延长, 合金电极的最大放电容量、放电性能及循环稳定性均呈现出先提高后减弱的变化规律。当球磨时间为 2 h 时, 合金电极的最大放电容量达到最大值, 为 292.2 mA·h/g, 且此时合金电极具有最佳的放电性能。当球磨时间为 2.5 h 时, 合金电极的循环稳定性最好, 经 60 次充放电循环后的容量保持率为 93.2%。

REFERENCES

- [1] 张琦, 李双寿, 董占民, 汤彬, 李睿, 林万明. $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ (RE=La, Ce, Pr, Nd, Mm) 非晶储氢合金电极的性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1538–1545.
ZHANG Qi, LI Shuang-shou, DONG Zhan-min, TANG Bin, LI Rui, LIN Wan-ming. Properties of amorphous $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ (RE=La, Ce, Pr, Nd, Mm) hydrogen storage alloys electrode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1538–1545.
- [2] CASINI J C S, GUO Zai-ping, LIU H K, FERREIRA E A, FARIA R N, TAKIISHI H. Effect of Sn substitution for Co on microstructure and electrochemical performance of AB_5 type $La_{0.7}Mg_{0.3}Al_{0.3}Mn_{0.4}Co_{0.5-x}Sn_xNi_{3.8}$ ($x=0-0.5$) alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(2): 520–526.
- [3] MA Zhe-wen, ZHOU Wan-hai, WU Chao-ling, ZHU Ding, HUANG Li-wu, WANG Qian-nan, TANG Zheng-yao, CHEN Yun-gui. Effects of size of nickel powder additive on the low-temperature electrochemical performances and kinetics parameters of AB_5 -type hydrogen storage alloy for negative electrode in Ni/MH battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 660: 289–296.
- [4] 张羊换, 高金良, 许胜, 袁泽明, 杨泰, 赵栋梁. 储氢材料的应用与发展[J]. 金属功能材料, 2014, 21(6): 1–15.
ZHANG Yang-huan, GAO Jin-liang, XU Sheng, YUAN Ze-ming, YANG Tai, ZHAO Dong-liang. Application and development of hydrogen storage materials[J]. Metallic Functional Materials, 2014, 21(6): 1–15.
- [5] TAN Jian-bo, ZENG Xiao-qin, ZOU Jian-xin, WU Xiao-mei, DING Wen-jiang. Preparation of $LaMgNi_{4-x}Co_x$ alloys and hydrogen storage properties[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(8): 2307–2311.
- [6] 唐成颖, 潘文超, 覃钺迪, 周怀营. $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5-x}Fe_x$ 系列合金的制备及其储氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1373–1378.
TANG Cheng-ying, PAN Wen-chao, QIN Yue-di, ZHOU Huai-ying. Preparation and hydrogen storage properties of $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5-x}Fe_x$ series alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(6): 1373–1378.
- [7] ZHANG Yang-huan, YANG Tai, BU Wen-gang, CAI Ying, ZHANG Guo-fang, ZHAO Dong-liang. Effect of Nd content on electrochemical performances of nanocrystalline and amorphous $(Mg_{24}Ni_{10}Cu_2)_{100-x}Nd_x$ ($x=0-20$) alloys prepared by melt spinning[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3668–3676.
- [8] ZHU M, WANG Z M, PENG C H, ZENG M Q, GAO Y. The effect of grain refining on the discharge capacity of $Mg_2Ni/MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x$ composite prepared by mechanical alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 349(1/2): 284–289.
- [9] 田晓, 王鸿钰, 段如霞, 姚占全, 刘建, 云国宏. $AB_{3.8}$ 型 $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.3}Co_{0.5}$ 储氢合金颗粒度对其电化学性能的影响[J]. 稀土, 2015, 36(2): 102–106.
TIAN Xiao, WANG Hong-yu, DUAN Ru-xia, YAO Zhan-quan, LIU Jian, YUN Guo-hong. Effects of particle size of $AB_{3.8}$ -type $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.3}Co_{0.5}$ alloy on its electrochemical performances[J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(2): 102–106.
- [10] YUAN An-bao, XU Nai-xin. A study on the effect of nickel, cobalt or graphite addition on the electrochemical properties of an AB_5 hydrogen storage alloy and the mechanism of the effects[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 322(1/2): 269–275.
- [11] TIAN Xiao, LIU Xiang-dong, FENG Hong-wei, XU Jin. Effects of the mass ratio of carbonyl nickel powders to $Mm_{0.3}Ml_{0.7}Ni_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ alloy powders on the electrochemical properties of metal hydride electrodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484(1/2): 882–885.
- [12] TIAN Xiao, LIU Xiang-dong, MA Fan, NIE Ya-li, XU Jin. Effects of compaction pressure on the electrochemical properties of $Mm_{0.3}Ml_{0.7}Ni_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ metal hydride electrodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): 1734–1738.
- [13] 田晓, 刘向东, 姚占全, 海山. 保压时间对储氢合金电极电化学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(4): 677–680.
TIAN Xiao, LIU Xiang-dong, YAO Zhan-quan, HAI Shan. Effects of the pressure-holding time on the electrochemical properties of $Mm_{0.3}Ml_{0.7}Ni_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ metal hydride electrodes[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(4): 677–680.
- [14] SU Geng, HE Yue-hui, LIU Kai-yu. Effects of Co_3O_4 as additive on the performance of metal hydride electrode and Ni-MH battery[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(16): 11994–12002.
- [15] UCHIDA H, MATSUMOTO T, WATANABE S, KOBAYASHI K, HOSHINA H. A paste type negative electrode using a $MmNi_5$ based hydrogen storage alloy for a nickel-metal hydride (Ni-MH) battery[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26(7): 735–739.
- [16] RAJU M, ANANTH M V, VIJAYARAGHAVAN L. Influence of electroless coatings of Cu, Ni-P and Co-P on $MmNi_{3.25}Al_{0.35}Mn_{0.25}Co_{0.66}$ alloy used as anodes in Ni-MH batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 475(1/2): 664–671.

- [17] 黄 辉, 张文魁, 甘永平, 涂江平, 张孝彬. CNTs 添加对 MmMn_{0.4}Co_{0.7}Al_{0.3}Ni_{3.4} 贮氢合金负极性能的影响[J]. 无机材料学报, 2005, 20(5): 1139–1144.
- HUANG Hui, ZHANG Wen-kui, GAN Yong-ping, TU Jiang-ping, ZHANG Xiao-bin. Effects of addition of carbon nanotubes on properties of MmMn_{0.4}Co_{0.7}Al_{0.3}Ni_{3.4} hydrogen storage electrode[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(5): 1139–1144.
- [18] 易双萍, 张海燕, 裴 磊, 胡寿乐, 曾国勋, 陈 进. 氮气热处理对 CNTs-LaNi₅ 电极电化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2006, 22(4): 436–440.
- YI Shuang-Ping, ZHANG Hai-Yan, PEI Lei, HU Shou-le, ZENG Guo-xun, CHEN Jin. Effect of CNTs treated at different temperatures in nitrogen ambient on the electrochemical properties of CNTs-LaNi₅ electrodes[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(4): 436–440.
- [19] 刘 芙, 张孝彬, 涂江平, 程继鹏, 孔凡志, 孙沿林, 卢焕明, 陈长聘. 碳纳米管的球磨处理及其对储氢性能的影响[J]. 太阳能学报, 2003, 24(1): 116–120.
- LIU Fu, ZHANG Xiao-bin, TU Jiang-pin, CHENG Ji-peng, KONG Fan-zhi, SUN Yan-lin, LU Huan-ming, CHEN Chang-pin. Ball milling process and its effects on hydrogen storage of carbon nanotubes[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2003, 24(1): 116–120.
- [20] WANG Yi, DENG Wei-qiao, LIU Xue-wei, WANG Xin. Electrochemical hydrogen storage properties of ball-milled multi-wall carbon nanotubes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(3): 1437–1443.
- [21] 姚运金, 张素平, 颜涌捷. 多壁碳纳米管的球磨处理对其吸附储氢性能的影响[J]. 过程工程学报, 2006, 6(5): 837–840.
- YAO Yun-jin, ZHANG Su-ping, YAN Yong-jie. Ball milling process and its effect on hydrogen adsorption storage of MWNTs[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(5): 837–840.
- [22] 陈雨婷, 张海燕, 张国庆, 陈易明, 朱清峰. 储氢合金电极中添加碳纳米管对 SC 型高功率电池性能的影响[J]. 物理化学学报, 2008, 24(35): 527–532.
- CHEN Yu-ting, ZHANG Hai-yan, ZHANG Guo-qing, CHEN Yi-ming, ZHU Qing-feng. Influence of addition of carbon nanotubes in the hydrogen storage alloy electrode on the performance of SC high power batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(35): 527–532.

Effects of ball-milled CNTs as conductive agent on electrochemical properties of AB₅-type hydrogen storage alloy electrode

TIAN Xiao^{1,2}, DUAN Ru-xia¹, HAI Shan¹, O Tegus¹, ZHANG Huai-wei², LI Xing-guo²

- (1. Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, School of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China;
2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The microstructures of carbon nanotubes (CNTs) after milling for different time were characterized by XRD and SEM. XRD analysis results indicate that the intensity of the diffraction peaks of the milled carbon nanotubes significantly decreases with increasing milling time. In addition, as the milling time increasing, all diffraction peaks gradually weaken and some peaks disappear. SEM observations show that ball milling is a good method to cut long CNTs into short ones. The tubular structure of CNTs is destroyed after milling for a long time. The electrochemical properties of AB₅-type alloy electrodes added unmilled and milled CNTs were investigated. The results indicate that the maximum discharge capacities, discharge properties and cycle stabilities of the alloy electrodes improve firstly, and then degenerate with increasing of ball-milling time. The alloy electrode added CNTs milling for 2 h exhibits the best discharge capacity and discharge property. The alloy electrode added CNTs milling for 2.5 h shows the best cycle stability.

Key words: carbon nanotube; ball milling; hydrogen storage alloy electrode; electrochemical property

Foundation item: Project(2014MS0542) supported by Inner Mongolia Autonomous Region Natural Science Foundation, China; Project supported by Inner Mongolia Autonomous Region Talent Development Foundation, China(2014); Project(51431001) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2015-11-10; **Accepted date:** 2016-04-10

Corresponding author: TIAN Xiao; Tel: +86-18647398417; E-mail: nsdtx@126.com

(编辑 李艳红)