

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0300-05

Mg₂Ni 型合金与 AB₅ 型稀土储氢合金

纳米复合对电极性能的影响^①

王仲民, 朱 敏, 彭成红, 车晓舟, 杨永强

(华南理工大学 机电系, 广州 510640)

[摘 要] 对由两步法(由机械合金化和烧结两个步骤组成)制备的 Mg₂Ni 型储氢合金进行高能球磨处理, 然后对球磨后的 Mg₂Ni 合金粉进行化学镀及与 AB₅ 型合金进行复合等处理。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)分析了经过处理的材料微观结构, 并用模拟电池法测定了该材料的电极性能, 并讨论了化学镀和与 AB₅ 型储氢合金复合等因素对 Mg₂Ni 合金电极特性的影响。

[关键词] Mg₂Ni; 储氢合金; Ni-P 化学镀; 高能球磨

[中图分类号] TG 146

[文献标识码] A

理论计算表明^[1, 2], Mg₂Ni 的理论电化学比容量可高达 1000 mAh/g, 几乎是 MnNi₅ 的 3 倍、Zr(VNi)₂ 的 2 倍, 且 Mg-Ni 系合金价格低, 因此, 是极具开发前景的 Ni-MH 电池电极材料。但是 Mg-Ni 系合金室温条件下具有氢化动力学性能差、易氧化等特点, 严重阻碍了它在 Ni-MH 电池中的应用。

许多方法被用来提高 Mg-Ni 系合金的电极性能, 早期的研究工作证实^[3, 4], 普通 Mg₂Ni 合金在低温下放电容量很低(< 10 mAh/g), 而具有纳米晶结构的 Mg-Ni 系储氢合金电极, 具有良好的充放电性能。采用机械合金化方法制备非晶 Mg-Ni 合金, 放电容量达 400 mAh/g^[5]。Luo 等^[6]对 Mg_{1.9}Y_{0.1}Ni_{0.9}Al_{0.1}合金粉进行表面化学镀, 同未作表面处理的合金粉相比, 表面改性后, 合金电极表现出高的放电容量和快速充放电能力, 不同的涂层提高电极容量的顺序依此为 Ni-P+P 涂层> Ni-P 涂层> Ni-B 涂层。将 Mg-Ni 系储氢合金与其它类型的储氢合金进行复合处理, 也是改善 Mg-Ni 系合金电极性能的有效途径。Cui 等^[7]采用微粒镶嵌法制得(Mg₂Ni-x%Ti₂Ni)复合合金, 微细的 Ti₂Ni 粉嵌入 Mg₂Ni 颗粒表面, 在碱性电解液中其放电容量由 Mg₂Ni 的 8 mAh/g 提高到 160 mAh/g, 放电容量同 Ti₂Ni 电极大致相同(170 mAh/g)。将不同类型的储氢合金制成复合材料, 使其获得单一合金所不具备的新的

性能, 是近年来倍受重视的方法^[8, 9]。在复合过程中采用高能球磨的手段进行纳米尺度上的复合, 有可能使复合材料中各个组成相的各自的吸氢特性发生变化并表现出新的性能。本文作者着重研究了将 Mg₂Ni 与 AB₅ 型合金纳米复合及进行化学镀处理对储氢合金电极特性的影响。

1 实验方法

利用两步法^[10]制得 Mg₂Ni 合金后, 进行高能球磨处理, 球料比为 10:1, 球磨过程在氩气保护下进行, 所用球磨机为 QM-1SP 行星式球磨机, 转速为 250 r/min。Mg₂Ni 基多元合金的制备方法同上。纳米复合储氢合金的制备是把 Mg₂Ni 型储氢合金与熔炼的 AB₅ 型 MnNi_{5-x}(CoAlMn)_x 的储氢合金按比例混合球磨制得的。用 X 射线衍射和扫描电镜进行组织结构分析, 所用衍射仪为 Rigaku D/MAX-RC, 采用 CuK_α 辐射; 所用 SEM 为 PHILIPS XL-30。球磨后的合金粉的化学镀处理采用碱性化学镀镍磷。合金电极的制备是把合金粉与 20% 的镍粉用 0.5% 的聚乙烯醇乳液混合均匀, 把混合粉填入泡沫镍片中, 压制成电池电极片。电池正极为氢氧化镍极片。电解液为含 KOH 7 mol/L 的碱性电解液。50 mA 恒流充电, 20 mA 恒流放电, 终止电压 0.5 V。充放电过程在室温下进行。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59925102; 50071022); 广东省自然科学基金资助项目

[收稿日期] 2001-04-19; [修订日期] 2001-09-30

[作者简介] 王仲民(1970-), 男, 博士研究生。

2 结果及讨论

2.1 显微结构分析

Mg_2Ni 合金粉经不同时间的球磨, 所得 X 射线衍射谱图如图 1 所示。由图 1 可见, 随着球磨时间的增加, Mg_2Ni 相的衍射峰强度逐渐下降, 衍射峰明显宽化, 表明其晶粒明显细化, 内应力增加。根据衍射峰的宽化, 计算出晶粒尺寸。球磨不同时间的晶粒尺寸数据见图 2。当高能球磨 20 h 后, 合金粉的晶粒尺寸在 40 nm 左右, 表明合金粉已形成了纳米晶结构。加入合金元素的 Mg_2Ni 基合金在球磨过程中的结构变化与未加合金元素的 Mg_2Ni 合金基本类似。

图 3 所示为 $\text{Mg}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ 合金球磨 10 h

后进行碱性化学镀镍处理后的形貌。由图 3 可见, 合金粉经化学镀处理后, 颗粒边缘有一包覆层, 包覆层厚度小于 1 μm 。SEM 能谱成分分析证明, 该镀层中含 P, Ni, 其中 P 含量约在 8% 左右。图 4 所示是 $\text{Mg}_2\text{Ni} + 25\% \text{AB}_5$ 型 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x$ 混合球磨 10 h 后化学镀处理的复合颗粒形貌, 最外一层为镍磷镀层。XRD 结果分析证实, 复合处理后无新相形成, 复合颗粒为脆性的 MmNi_5 合金被塑性较好的 Mg_2Ni 合金所包覆的结构。

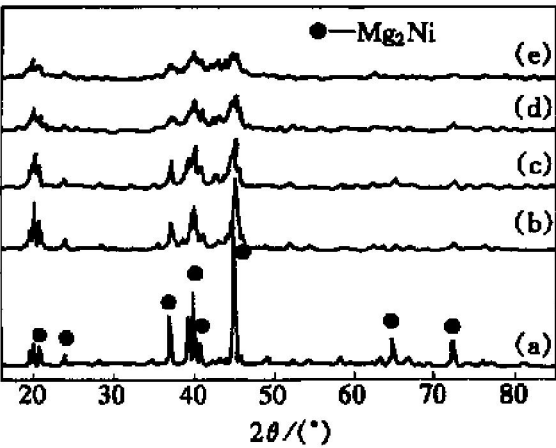


图 1 不同球磨时间后 Mg_2Ni 合金的 X 射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffractograms of Mg_2Ni ball milled for different times
(a) —0.5 h; (b) —2 h; (c) —5 h; (d) —10 h; (e) —20 h

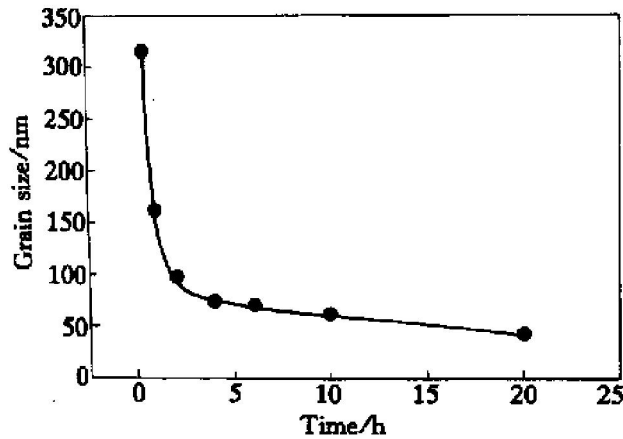


图 2 Mg_2Ni 合金的晶粒尺寸随球磨时间的变化
Fig. 2 Dependence of grain size of Mg_2Ni on milling time

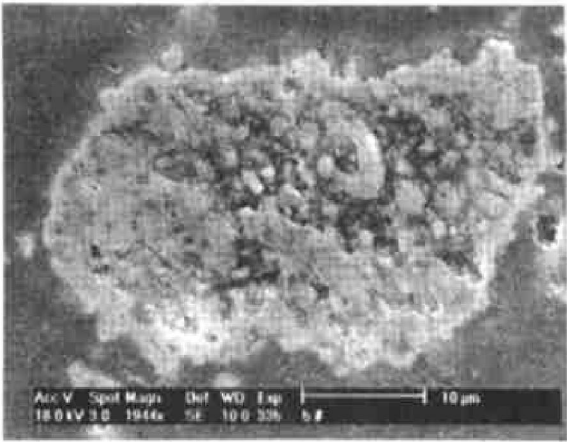


图 3 $\text{Mg}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ 烧结样品
球磨 10 h 后再进行化学镀镍磷后的 SEM 照片
Fig. 3 SEM micrograph of $\text{Mg}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ alloy milled for 10 h, with electroless plating

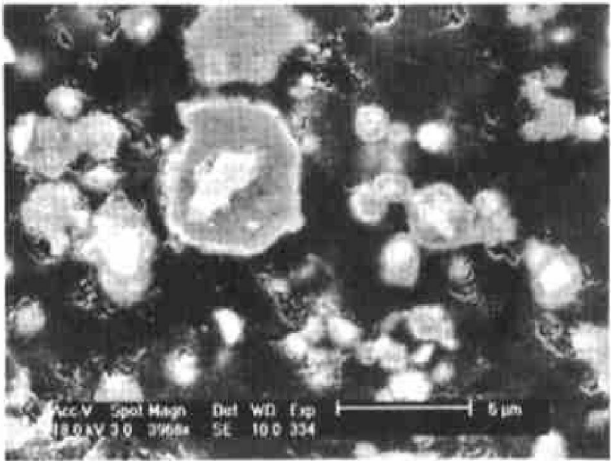


图 4 $\text{Mg}_2\text{Ni} + 25\% \text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x$
球磨 10 h 后经化学镀的 SEM 照片
Fig. 4 SEM of $\text{Mg}_2\text{Ni} + 25\% \text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x$ nano-phase composite milled for 10 h, with electroless plating

将球磨 10 h 后进行了化学镀处理的 Mg_2Ni 储氢合金制成电极进行充放电循环。充放电循环 6 次后的合金粉的形貌如图 5 所示, 可见经充放电循环后, 镀层有一定程度的剥落, 可能是由于在充放电过程中, Mg_2Ni 合金随吸/放氢过程的进行发生膨

胀或收缩,合金粉内存在一定的内应力。另外,X射线衍射分析证明,随充放电循环的进行 Mg_2Ni 合金表面形成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,这也可能是引起合金粉的镀层剥落的一个原因。图6所示是球磨10h的 Mg_2Ni 合金球磨10h制备的复合合金化学镀处理前后、电极性能测试后的X射线衍射图。图中的谱线(a)是 $\text{Mg}_2\text{Ni} + 25\% \text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x$ 混合粉球磨10h后的X射线衍射谱线,证实经过10h的球磨复合处理,复合粉中没有新相的出现;曲线(b)为 Mg_2Ni 合金球磨10h后的X射线衍射谱线;曲线(c)为球磨10h的 Mg_2Ni 合金粉经化学镀处理后的X射线衍射谱线。由曲线(c)可见,化学镀处理后的球磨粉,其衍射峰进一步的宽化,可能是由于在合金粉表面沉积了晶粒细小的镍磷镀层的缘故。曲线(d)为 Mg_2Ni 合金电极性能测试后电极片的X射线衍射谱图。谱线中有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相的衍射峰出现,说明在合金粉的充放电过程中,有镁原子从 Mg_2Ni 相结构中脱离与 $(\text{OH})^-$ 离子结合生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的反应进行。谱线有很强的镍的衍射峰,是由于泡沫镍片的存在所引起的。

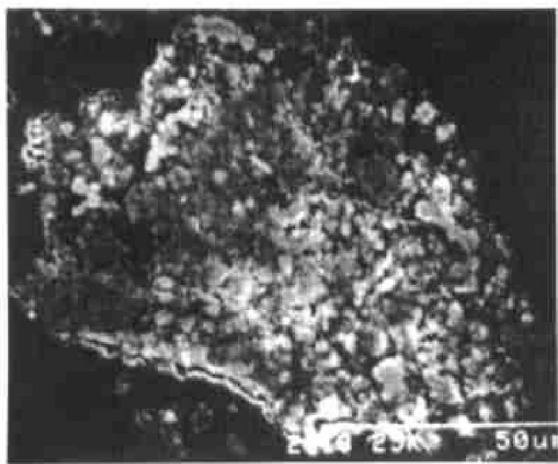


图5 Mg_2Ni 合金球磨10h后经化学镀处理及电极性能测试后合金粉的SEM照片

Fig. 5 SEM micrograph of Mg_2Ni milled for 10 h with electroless plating after simulated battery test

2.2 电极性能

将未经化学镀处理和化学镀镍磷处理后的、高能球磨10h的 Mg_2Ni 合金、 $\text{Mg}_{1.9}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}$ 合金以及二者与 AB_5 型稀土储氢合金球磨复合制得的纳米复合合金粉,分别制成电极片进行电极性能测试,测得的放电容量见图7。从图中数据可以看出, Mg_2Ni 合金、 $\text{Mg}_{1.9}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}$ 合金及二者与 AB_5 型稀土储氢合金球磨复合制得的纳米复

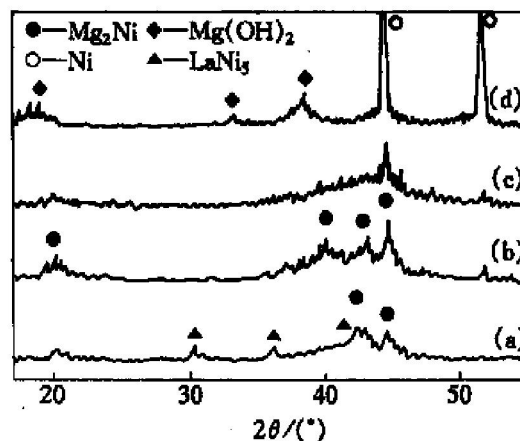


图6 Mg_2Ni 合金和 $\text{Mg}_2\text{Ni} + 25\% \text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x$ 纳米复合合金的X射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffractograms of Mg_2Ni alloy and $\text{Mg}_2\text{Ni} + 25\% \text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x$ composite
(a) — $\text{Mg}_2\text{Ni} + 25\% \text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x$ milled for 10 h;
(b) — Mg_2Ni milled for 10 h;
(c) —Electroless plating of Mg_2Ni milled for 10 h;
(d) — Mg_2Ni milled for 10 h with electroless plating after simulated battery test

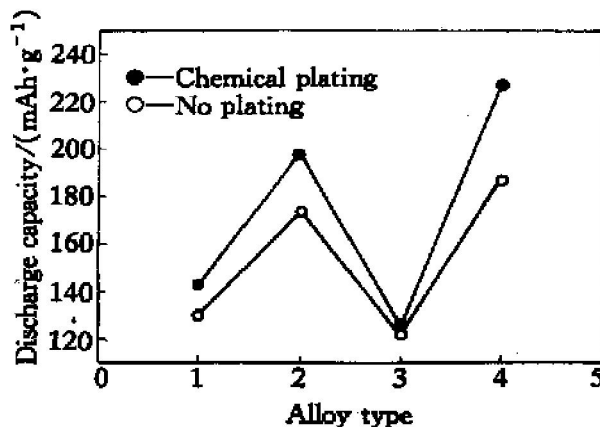


图7 化学镀对储氢合金粉放电量的影响

Fig. 7 Discharge capacity of Mg_2Ni -based hydrogen storage alloys with electroless plating
1 — Mg_2Ni ; 2 — Mg_2Ni composite powder;
3 — $\text{Mg}_{1.9}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}$;
4 — $\text{Mg}_{1.9}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}$ composite powder

合合金粉 (Mg_2Ni 合金与 25% 的 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x$ 合金球磨10h的复合粉,下同),经过化学镀处理后,合金粉的放电容量都有一定程度的提高。 $\text{Mg}_{1.9}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{0.1} + \text{AB}_5$ 型储氢合金复合粉经化学镀处理后,放电容量达到 228.6mAh/g ,说明合金粉表面的化学镀镍磷镀层,能够有效地改善合金电极的充放电性能,提高储氢合金电极的放电容量。这可能是由于极细晶粒的 Ni-P 镀层对电极反应过程有显著的催化作用所致。

由图 7 可以看出, Mg_2Ni 储氢合金经过与 AB_5 型稀土储氢合金球磨复合后, 无论是否进行了化学镀处理, 其放电容量均有不同程度的提高。进一步分析表明, 纳米复合储氢合金的放电容量并不是两个复合的合金的放电容量的简单相加。以下以 $Mg_{1.9}Ni_{0.8}Al_{0.2}Ti_{0.1}$ 合金为例说明此问题。实验测得复合用的 AB_5 型储氢合金的放电容量为 230 mAh/g, $Mg_{1.9}Ni_{0.8}Al_{0.2}Ti_{0.1}$ 合金的放电容量是 134.31 mAh/g (以上均为化学镀处理的样品), 按复合合金的组份配比 ($Mg_{1.9}Ni_{0.8}Al_{0.2}Ti_{0.1} + 25\% AB_5$ 型储氢合金), 可计算出该复合储氢合金的容量应为 157.2 mAh/g, 低于实测得到的 228.6 mAh/g 的放电容量。由此可以说明, 纳米复合储氢合金的放电容量不是两个组成合金的容量的简单相加, 而是存在一个加强效应。这无疑对改善储氢合金的电极性能是很有意义的。实际上, Andrievski 等^[11]的研究证实, AB_5 型储氢合金球磨后, 储氢量会有一定程度的下降。考虑这个因素, 复合加强效应更加显著。作者分析认为: 经过 10 h 的高能球磨处理, 复合合金虽无新相的形成, 但不同类型储氢合金的粉粒比表面、界面相应地增加; 同时混合粉经高能球磨处理, 不同类型合金颗粒之间形成过渡的界面结构, 这些都是在相同条件下上述两种储氢合金分别单独球磨处理所不具备的结构特征, 这些微结构上的差异可能引起复合储氢合金充放电性能的改变。

大量的研究证实^[1, 8], 同普通 Mg_2Ni 晶体合金相比, 机械合金化制备的具有纳米微结构的 Mg_2Ni 型储氢合金表现出优异的氢化性能, 归因于球磨得到的纳米级微观结构和在粉粒表面形成丰富的缺陷和晶界, 它们的存在利于氢化物的形成; 再者, 高密度的缺陷和界面使 H 原子易于扩散到粉粒内部, 氢化物形成不会受限于粉粒表面, 即拓宽了氢化反应进行的区域范围。一般地说, 随球磨时间的延长, 合金粉晶粒进一步细化, 晶格缺陷、界面增加。但电极性能是否也是球磨时间越长就越好呢? 图 8 所示是不同球磨时间的合金放电容量。由图可看出, 对于 Mg_2Ni 型储氢合金粉, 随球磨时间的延长, 合金粉的放电量都有明显的提高, 说明 Mg_2Ni 型储氢合金粉放电量的提高主要是微结构改变的结果。同时可注意到, 球磨时间的延长对复合粉放电量的改善并不理想, $Mg_{1.9}Ni_{0.8}Al_{0.2}Ti_{0.1} + AB_5$ 型稀土储氢合金的复合粉球磨 20 h 后, 放电量反而有所下降。作者认为, 这是由于球磨时间的延长, 复合粉中的稀土储氢合金组份因晶粒细化而易于氧化, 使得其储氢性能恶化所致。

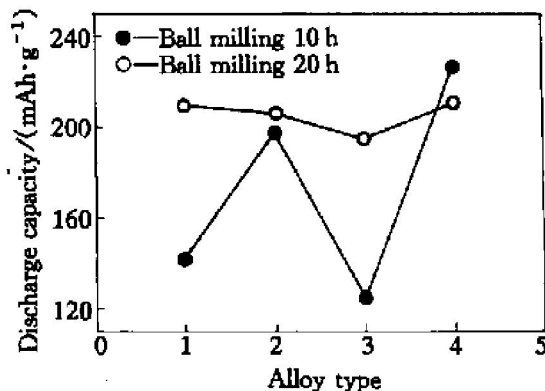


图 8 几种 Mg_2Ni 型储氢合金在不同球磨时间的放电容量

Fig. 8 Dependence of discharge capacity of several Mg_2Ni -based hydrogen storage alloys on milling time

1— Mg_2Ni ; 2— $Mg_2NiMmNi_{5-x}(CoAlMn)_x$ composite powder;

3— $Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni_{0.8}Al_{0.2}$;

4— $Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni_{0.8}Al_{0.2}MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x$ composite powder

3 结论

1) 球磨制备的 Mg_2Ni 型合金经化学镀镍磷处理后, 在合金粉表面形成包覆镀层, 镀层中磷含量约在 8% 左右, 化学镀处理后合金的放电容量有不同程度的提高。

2) 化学镀处理的储氢合金电极经充放电循环后, 镀层有一定程度的剥落, 合金粉电极在碱性电解液中充放电循环后, 合金粉表面有 $Mg(OH)_2$ 相形成和镍的析出, 证明在电极充放电过程中, 合金粉表面发生 Mg_2Ni 相向 $Mg(OH)_2$ 相的转变。

3) Mg_2Ni 型合金与 $MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x$ 稀土储氢合金球磨 10 h 制得复合储氢合金, 复合合金中无新相生成, 复合颗粒为脆性的 $MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x$ 合金被塑性较好的 Mg_2Ni 型合金所包覆的结构。复合合金的放电容量不是构成复合合金的 2 个组成相放电容量的简单相加。

4) 对于 Mg_2Ni 型储氢合金, 随球磨时间的延长, 由于晶粒的细化, 合金电极的放电量明显提高。

[REFERENCES]

- [1] Luo J L, Cui N. Effects of microencapsulation on the electrode behavior of Mg_2Ni -based hydrogen storage alloy in alkaline solution [J]. J Alloys and Compounds,

- 1998, 264: 299– 305.
- [2] 王仲民, 彭成红, 李祖鑫, 等. Mg-Ni 系储氢合金电极研究的最新进展 [J]. 电池, 2000, 30(6): 266– 269.
WANG Zhong-min, PENG Cheng-hong, LI Zu-xin, et al. Latest development on the research of Mg-Ni hydrogen storage alloy electrode [J]. Battery, 2000, 30(6): 266– 269.
- [3] Orimo S, Fujii H. Notable hydriding properties of a nanostructured composite material of the Mg_2NiH system synthesized by reactive mechanical grinding [J]. Acta Mater, 1997, 45(1): 331– 341.
- [4] Zaluska A, Zaluski L. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage [J]. J Alloy and Compounds, 1999, 288: 217– 225.
- [5] Han Sang-cheol, Jiang Jian-jun. The electrochemical evaluation of ball milled $MgNi$ -based hydrogen storage alloys [J]. J Alloys and Comp, 1999, 285: L8– L11.
- [6] Luo J L, Cui N. Effects of microencapsulation on the electrode behavior of Mg_2Ni -based hydrogen storage alloy in alkaline solution [J]. J Alloying and compounds, 1998, 264: 299– 305.
- [7] Cui N, Luan B. Synthesis and electrode characteristics of the new composite alloys $Mg_2Ni_{1-x}Ti_2Ni$ [J]. J Alloying and Compounds, 1996, 240: 229– 234.
- [8] ZHU Wen-hui, ZHU Min, LUO Kan-chan, et al. Mechanical alloying induced solid state reaction and formation of nanophase composite hydrogen storage alloys in $MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x/Mg$ system [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(5): 541– 545.
- [9] 朱文辉, 高岩, 李隆, 等. $Mm_{5-x}(CoAlMn)_x/Mg$ 纳米复合储氢合金的吸氢性能研究 [J]. 稀有金属, 1999, 23(3): 167– 170.
ZHU Wen-hui, GAO Yan, LI Long, et al. Study on hydrogen absorption property of $MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x/Mg$ nanocrystalline hydrogen storage composite [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1999, 23(3): 167– 170.
- [10] 王仲民, 曾美琴, 李伯林, 等. 机械合金化对 Mg_2Ni 相形成的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 236– 239.
WANG Zhong-min, ZENG Mei-qin, LI Bo-lin, et al. Effect mechanical alloying on formation of Mg_2Ni [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 236– 239.
- [11] Andrievski R A, Tarasov B P, Korobov I I, et al. Hydrogen absorption and electrocatalytic properties of ultrafine $LaNi_5$ powders [J]. Int J Hydrogen Energy, 1996, 21(11/12): 949– 954.

Influence of electroless plating and nano-phase composite on electrode properties of Mg_2Ni -based hydrogen storage alloys

WANG Zhong-min, ZHU Min, PENG Cheng-hong, CHE Xiao-zhou, YANG Yong-qiang
(Department of Mechanoelectronic Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510640, China)

[Abstract] High energy ball milling was used to prepare Mg_2Ni -based hydrogen storage alloys, which was produced by mechanical alloying and sintering. Then electroless plating and composition with AB_5 hydrogen storage alloys were done to milled alloy particles. The microstructures of Mg_2Ni -based hydrogen storage alloys caused by above-mentioned methods was characterized by X-ray diffraction and SEM analysis. While electrode performance of these materials was determined by the simulated battery test. Based on these results, the effects of the mechanical alloying, the composition with AB_5 hydrogen storage alloys and electroless plating on the electrode capacity of Mg_2Ni hydrogen storage alloys were discussed.

[Key word] Mg_2Ni ; hydrogen storage alloy; NiP electroless plating; high energy ball milling

(编辑 龙怀中)