

纳米晶 $MmNi_5$ 在 ZrCrNi 合金电极活化上的应用^①

陈朝晖 陈振华 周多三 黄培云

(中南工业大学非平衡材料科学与工程研究所, 长沙 410083)

摘要 在机械破碎 ZrCrNi 合金制备氢化物电极合金粉末时, 通过向合金中添加 2% (质量分数, %) 的机械合金化法制备的纳米晶 $MmNi_5$, 制备了一种复合粉末。充放电实验结果表明, 采用这种合金粉末制备的电极的活化性能比用没有添加 $MmNi_5$ 的合金粉末制备的电极的活化性能优异得多。合金粉末的结构与形貌分别采用 XRD, TEM 和 SEM 等方法进行了分析。对这种复合粉末的活化机理进行了探讨。

关键词 氢化物电极 活化性能 表面处理 纳米晶

中图法分类号 TG139.7

有绿色电池之称的 Ni/MH 电池是近年来材料科学家和化学家竞相研究的热门课题, 而且已经成功地实现了商品化。目前所采用的负极材料基本上都是稀土基 AB_5 型储氢合金。为了适应诸如电动汽车用蓄电池等方面的要求, 人们仍在不断寻求性能更优的负极材料。Zr 基 AB_2 型 Laves 相合金以其气固反应吸氢容量高, 电解液中稳定性好等特点而被认为是最有前途的下一代 Ni/MH 电池用负极材料^[1]。但其活化困难, 高倍率放电能力低下^[2]。近年来人们研究了氟化法^[3,4], 碱液浸泡法^[5] 和还原法^[6] 等很多种表面处理方法, 并达到了一定的活化效果, 但是这些方法都存在浪费生产时间, 提高生产成本等缺点。

在以前的研究中^[7], 我们用机械合金化法合成了纳米晶 $MmNi_5$ 超细粉末, 发现它具有良好的电化学活性。本文研究在 ZrCrNi 合金机械破碎过程中添加微量纳米晶 $MmNi_5$ 制备的电极合金粉末的活化特性, 目的在于寻求一种简易可行的活化 Zr 基 Laves 相电极合金的

新方法。

1 实验方法

在氩气保护下的水冷铜坩埚中用电弧熔炼 ZrCrNi 合金。所采用的金属纯度均大于 99%。纳米晶 $MmNi_5$ 由富铈混合稀土与镍粉按原子比 1:5 混合的粉末在氩气保护下行星球磨机中球磨 10 h 制备而成。球料比为 20:1, 转速为 300 r/min。

将 ZrCrNi 合金破碎成粒径为 1 mm 以下的颗粒, 取这种合金以及向合金中添加了 2% 的纳米晶 $MmNi_5$ 粉末的混合物分别在氩气保护下行星球磨机中球磨 0.5 h, 球料比为 10:1, 转速为 150 r/min。

制备电极时, 取约 1 g 74 μm 以下的合金粉与少量浓度为 3% 的聚乙烯醇水溶液调和成浆, 均匀涂到尺寸为 2 cm \times 2 cm 的泡沫镍基板上, 烘干后用 100 MPa 的压力压实, 将其夹在两片尺寸为 2.5 cm \times 2.5 cm 的烧结式 $Ni(OH)_2$

① 收稿日期: 1998-02-01; 修回日期: 1998-03-26 陈朝晖, 男, 28岁, 博士研究生

电极之间并用隔膜隔开。两块Ni(OH)₂电极的总容量远大于储氢合金电极的容量。测试时,电池的正极用两片带气孔的有机玻璃夹紧,浸泡在盛有6 mol/L KOH 水溶液的烧杯中。电池的充放电循环在自动充放电仪上进行。所有测量在室温(0~ 10 ℃)下进行。充放电模式为以30 mA/g 电流充电12 h, 停5 min 后用60 mA/g 电流放电, 放电中止电压为0.9 V。

合金粉的结构与形貌分别用X射线衍射分析(XRD), 透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)分析和观察。

2 实验结果

2.1 纳米晶 MmNi₅ 的制备

富铈混合稀土和镍粉的混合粉末球磨10 h后得到的粉末样品的XRD谱如图1所示。可以看到,在该衍射谱中MmNi₅的谱线十分突出,而且具有纳米晶材料所特有的峰宽化特征。此外还有较微弱的镍峰存在,说明两种金属的合金化反应尚不完全,有少量的金属态镍存在,而与其对应的少量稀土元素则被氧化。

图2为球磨10 h后的粉末的TEM像,表明合金的晶粒直径约为50 nm。

2.2 电极合金粉的制备

通过在破碎过程中不添加与添加2%的纳米晶MmNi₅粉末,制备了两种ZrCrNi合金粉,

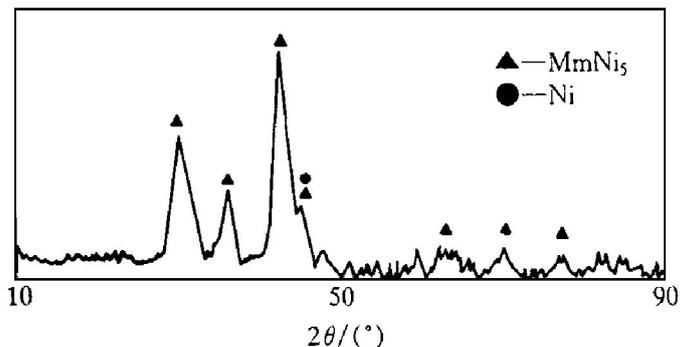


图1 球磨10 h后的混合稀土和镍粉的混合粉末的XRD谱

Fig.1 XRD pattern of mixture of Mm and Ni powders ball-milled for 10 h

在此分别称为1[#]粉末与2[#]粉末。

图3为两种粉末的XRD谱。从图中可以看出,它们都具有C14型Laves相结构。由于添加MmNi₅的量很少,两种合金粉末的XRD谱没有明显差别。

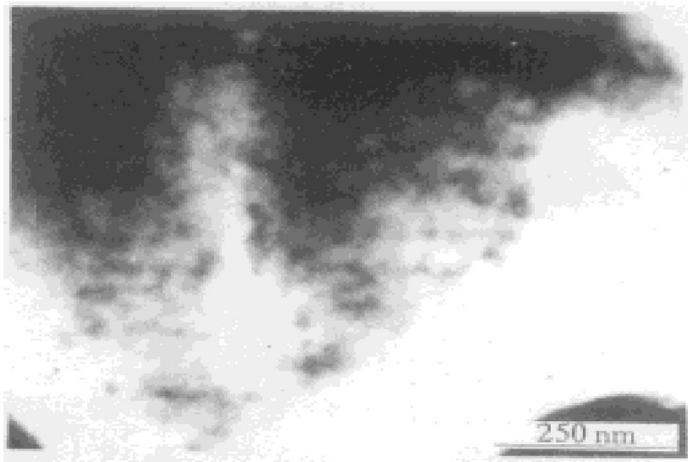


图2 球磨10 h后的混合稀土和镍粉的混合粉末的TEM像

Fig.2 TEM image of mixture of Mm and Ni powders ball-milled for 10 h

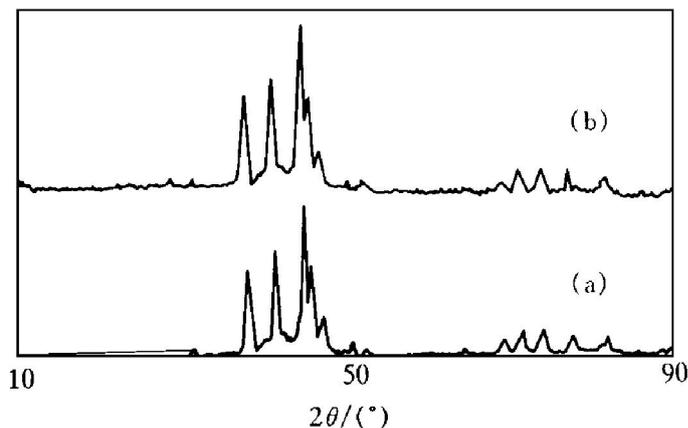


图3 两种电极合金粉碎的XRD谱

Fig.3 XRD patterns of electrode alloy powders
(a) —1[#] powder; (b) —2[#] powder

图4为两种粉末的SEM像。可以看到,两种粉末的表面都覆盖了一层小颗粒。能谱分析表明,2[#]粉末颗粒的表层有稀土元素存在而且镍含量较高,1[#]粉末颗粒的表层则没有。这些结果说明机械球磨大大增加了合金的表面积,2[#]粉末在球磨过程中还使颗粒表层镶嵌上

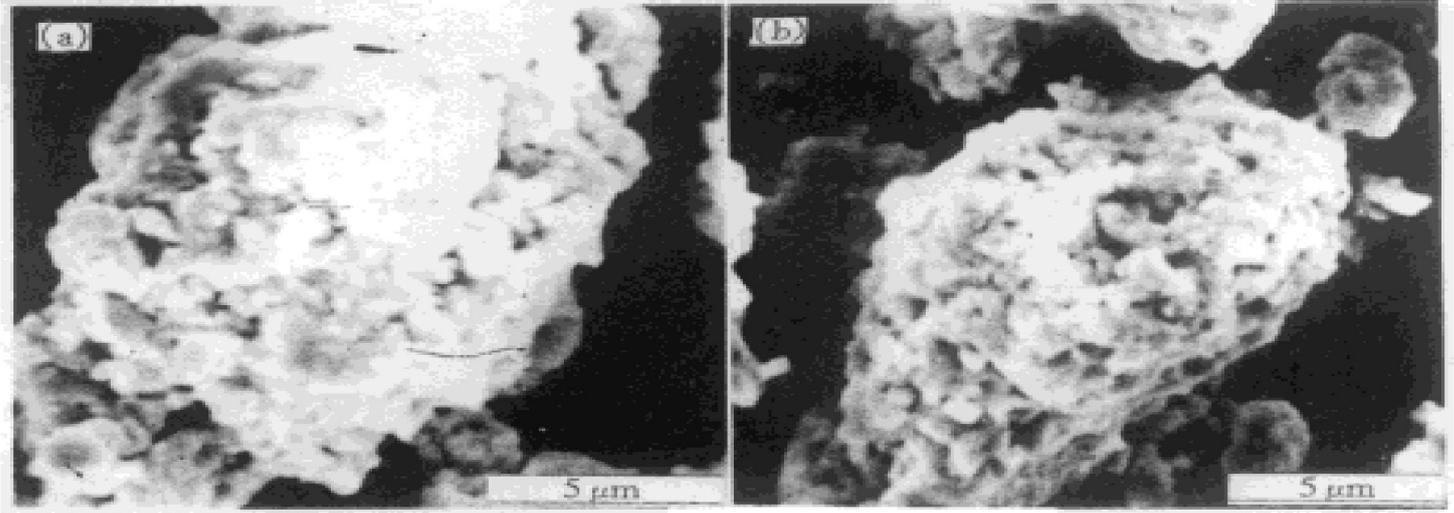


图4 两种电极合金粉末的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of two electrode alloy powders

(a) $-1^{\#}$ powder; (b) $-2^{\#}$ powder

了纳米晶 $MmNi_5$ 粉末。

2.3 合金的活化特性

图5给出了用两种粉末制备的电极在充放电循环初期的放电容量。结果表明, $1^{\#}$ 粉末制备的电极在室温下很难被活化, 9次充放电循环之后的放电容量仍然只有 4mAh/g 。而 $2^{\#}$ 粉末制备的电极的活化特性要优异得多。

3 讨论

由于 Zr 基合金表面存在一层薄而致密的氧化膜, 严重阻碍了氢的渗透与吸附, 同时本身的电催化活性差^[8]。Liu B H 等人^[9]对 Zr 基合金电极进行热碱充电, 得到了富含金属态 Ni 的表面, 他们认为 Zr 基合金表面上的金属态 Ni 能起到电化学催化和增强电导的作用, 从而达到活化的效果。目前人们所开发出的各种有关表面处理方法也都是基于这种考虑。这些方法一般是设法除去或改变表面 ZrO_2 氧化层的结构, 使氢能有效地通过, 同时加快 Ni 在表面的富集速度及增加合金的表面积, 从而改善合金的活化和高倍率放电性能。

在本研究中, 采用纳米晶 $MmNi_5$ 作添加剂, 大大改善了合金的活化性能, 使其在较低

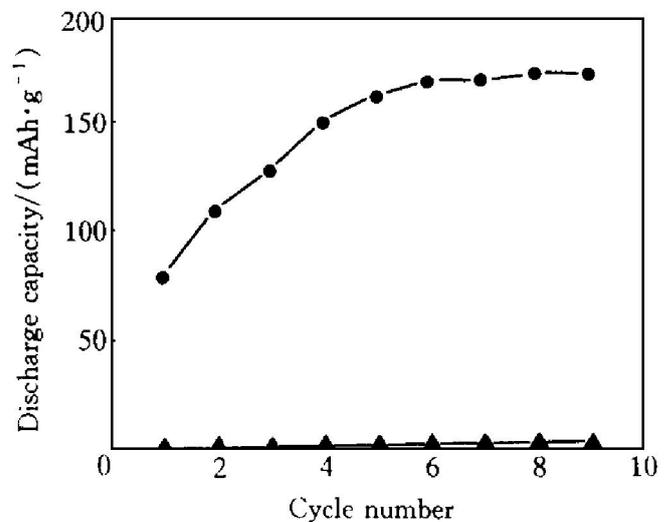


图5 室温下两种合金电极充放电初期的放电容量

Fig. 5 Discharge capacities of two electrodes at the first 9 cycles

▲ $-1^{\#}$; ● $-2^{\#}$

的温度下也能很快被活化。从图3可以看到, 两种合金的颗粒表面都很粗糙且有很多细小的颗粒, 说明两种合金的表面积都很大, 但是 $1^{\#}$ 粉制备的电极的活性依然很差, 说明球磨过程中产生的大表面积对合金电极的活性并没有多少影响。能谱分析表明在 $2^{\#}$ 粉末颗粒表面有纳米晶 $MmNi_5$ 粒子存在。我们认为机械球磨使细小的纳米晶 $MmNi_5$ 粒子镶嵌到 $ZrCrNi$ 合金表面, 穿透其表面的氧化膜, 形成 $ZrCrNi/$

MmNi₅ 界面。在充放电循环初期, 由于 MmNi₅ 具有良好的电化学活性, 充电时能从电解液中吸附氢原子, 氢原子进入 MmNi₅ 内部后经 ZrCrNi/MnNi₅ 界面进入到 ZrCrNi 合金内部形成氢化物。放电时则相反。而未添加 MmNi₅ 的合金表面有致密的氧化膜, 电化学反应活性极差, 很难由电化学吸放氢。所以, 2[#] 粉末制备的电极的活化特性要比 1[#] 粉末制备的电极的活化特性优异得多。

由于制备电极时, 在合金中未添加导电剂, 而且充放电时温度较低, 所以两种电极的放电容量总的来说比较低。

4 结论

本文采用向 ZrCrNi 合金中添加微量的纳米晶 MmNi₅ 的方法, 使细小的 MmNi₅ 粒子镶嵌在 ZrCrNi 颗粒表面, 从而改善了 ZrCrNi 合金电极的活化性能。这种改善被认为与细小纳米晶 MmNi₅ 粒子穿透 ZrCrNi 合金表面氧化膜

而为电化学吸附氢提供的有效通道有关。

REFERENCES

- 1 Zhang W K(张文魁), Lei Y Q(雷永泉), Yang X G(杨晓光) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(3): 72.
- 2 Moriwaki Y, Gamo T, Seri H *et al.* J Less-common Met, 1991, 172-174: 1211.
- 3 Zuttel A, Meli F and Schlapbach L. J Alloys Comp, 1994, 209: 99.
- 4 Wang X L and Suda S. J Alloys Comp, 1993, 194: 73.
- 5 Sawa H, Ohzeki K, Ohta M *et al.* Z Phys Chem, 1989, 164: 1521.
- 6 Iwakura C, Kim I, Matsui N *et al.* Electrochem Acta, 1995, 40: 561.
- 7 Chen Zhenhua, Chen Zhaohui *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(2): 189-193.
- 8 Gao X P, Song D Y, Zhang Y S *et al.* J Alloys Comp, 1995, 239: 268.
- 9 Liu B H and Lee J K. J Alloys Comp, 1997, 255: 43.

APPLICATION OF NANOCRYSTALLINE MmNi₅ FOR ACTIVATION OF ZrCrNi HYDRIDE ELECTRODES

Chen Zhaohui, Chen Zhenhua, Zhou Duosan and Huang Peiyun
*Institute for Non-equilibrium Materials Science and Engineering,
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China*

ABSTRACT In the process of mechanical pulverization of ZrCrNi alloy for preparing hydride electrode alloy powder, 2% (mass fraction, %) nanocrystalline MmNi₅ synthesized by mechanical alloying was added. It was found that the activation property of the electrode prepared with this alloy powder was much better than that of the electrode prepared with the alloy powder without nanocrystalline MmNi₅ added in. The powder samples were characterized by XRD, TEM and SEM. The activation mechanism was also discussed.

Key words hydride electrode activation property surface modification nanocrystalline

(编辑 朱忠国)