

氢化镀铜预处理对 $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ 储氢合金电池性能的影响研究

边 雪, 吴文远, 李金超, 涂赣峰

(东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 针对 AB_5 型储氢合金电极存在粉化严重、循环寿命短、循环稳定性差等问题, 提出对合金粉进行氢化处理的新方法, 选取 $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ 为实验原料, 根据 DSC 测试结果, 确定吸放氢条件, 并进行吸氢镀铜放氢的预处理, 预处理后的合金进行电池性能测试, 结果表明: 吸氢量 0.7% 合金镀铜放氢后最大放电容量达到 318.0 mAh g^{-1} , 且电容量衰减率小, 循环稳定性好。粒度的影响研究表明: $38\sim 48 \mu\text{m}$ 吸氢镀铜放氢合金的最大放电容量达到 327.3 mAh g^{-1} 。

关键词: 氢化处理; 镀铜; 稀土-镁基储氢合金

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)04-0977-05

目前国内外应用最广泛的是稀土系的 AB_5 型合金, 在美国、日本、中国等国家已经达到商业化^[1]。典型合金有 $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_{4.55\sim 4.76}$ 等^[2], 其电化学比容量一般为 $280\sim 330 \text{ mAh g}^{-1}$, 循环寿命超过 500 次。然而其中 Co 虽然仅占合金质量的 10.4%, 却占原料成本的 30% 以上。因此低 Co 或无 Co 储氢合金的研究始终在持续^[3-6]。

日本重化学公司生产的低 Co 合金, 其成分 $\text{LmNi}_{4.1}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.1}$, 容量 285 mAh g^{-1} , $\text{LmNi}_{3.85}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.37}\text{Al}_{0.28}\text{Fe}_{0.4}$ 容量 280 mAh g^{-1} , 循环寿命均为 500 次。F. Lichtenberg 等用气体雾化法制取电动汽车用低钴 AB_5 储氢合金, 在密封的 Ni/MH 电池中循环寿命比传统熔炼合金寿命长, 体积膨胀小^[7]。Peng Zhang 等研究发现低 $\text{CoAB}_{4.8}$ 合金 $\text{Ml}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{3.8}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 最大放电容量达到 307 mAh g^{-1} , 在镍氢电池中放电容量衰减率为 23%, 加入少量的 Mg 提高了合金的循环稳定性^[8]。Rui Tang 等研究发现低 Co 合金 $\text{Ml}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 在 298 K 下的吸氢量达到 1.37%, 最大放电容量为 320 mAh g^{-1} , 300 周以后的放电容量保持率在 88%^[9]。

而为了进一步提高低 Co 储氢合金的综合性能, 许多研究将纯金属、 AB 型金属或 AB_2 合金与 AB_5 型合金复合。Zhu 等在 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x$ 合金中加入 Mg 球磨后形成 MmM_5 、Mg 和 $\text{Mm}_2\text{Mg}_{17}$ 多相合金, 是合金的储氢量得到增加^[10]。Davidson 等将 $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$

与质量分数为 30% 的 Mg 混合熔炼, 结果表明合金形成氢化物的速度比 Mg 氢化形成 MgH_2 的速度提高 5~6 倍^[11,12]。原因是合金中的 Mg 和 $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ 两相形成氢化物时相互催化。而 Yu 将 Ti-30V-15Mn-15Cr 与 $\text{Mm}(\text{NiCoAlMn})_5$ 复合明显提高了合金的活化性能和循环寿命^[13]。

本工作针对上述研究所要解决的关于储氢合金电容量、活化性能及循环稳定性等问题, 提出在使用储氢合金作为电池的负极材料之前进行氢化镀铜预处理, 即采用吸氢镀铜放氢的处理方法, 预先使合金粉的体积膨胀、包覆和放氢处理, 使合金表面形成一层具有特殊性能的金属膜, 这种金属膜的作用防止合金粉吸放氢过程中的氧化和粉化、同时又能使氢顺利通过这层合金膜, 其它离子和分子不能通过。因而能有效的阻止合金粉的氧化和粉化, 解决合金粉因氧化和粉化现象造成的电容量急剧下降的问题, 提高合金的循环稳定性和合金的循环寿命。

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用 La-Mg-Ni 基合金使用的 La 纯度大于 99.9% 和纯金属 Mg、Fe、Ni、Co、Al, 采用真空中频感应炉熔炼制得, 并采用化学分析的方法测定合金成分为 $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ 。合金采用真空球磨粉碎的方法, 粉碎到实验所用的粒度范围。

收稿日期: 2014-04-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51104040)

作者简介: 边 雪, 男, 1980 年生, 博士, 讲师, 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83680527, E-mail: bianx@smm.neu.edu.cn

1.2 储氢合金的吸放氢实验及装置

对 $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ 合金进行吸放氢过程的 DSC 测试, 测试采用德国 Netzsch 公司生产的高压差示扫描量热仪 DSC204HP 设备, 测试结果如图 1 和图 2 所示, 由图 1 可知: 在 40~400 °C 的范围之内有 1 个放热峰, 放热峰的范围在 150~225 °C 之间, 此峰应为合金吸氢过程。图 2 显示吸氢后合金在 100~230 °C 范围内可释放氢。因此根据 DSC 曲线, 设定吸氢条件列于表 1。放氢条件为放氢温度 225 °C。真空度为 0.01 MPa, 保温 1 h。对吸放氢前后合金进行 X 射线衍射测试, 结果如图 3、图 4 所示。另外合金吸放氢设备是自行设计的密闭不锈钢容器, 实验采用的不同吸氢量储氢合金及镀铜后放氢合金均采用此设备进行制备。

所有吸氢处理过的合金粉选择相同的镀铜工艺。镀铜实验条件见表 2^[14]。

1.3 样品制备与电化学测试篇

将 0.1 g 合金粉和 0.3 g 的镍粉混合均匀, 放入模具中, 在 8 MPa 压力下冷压成直径 10 mm 的小圆片,

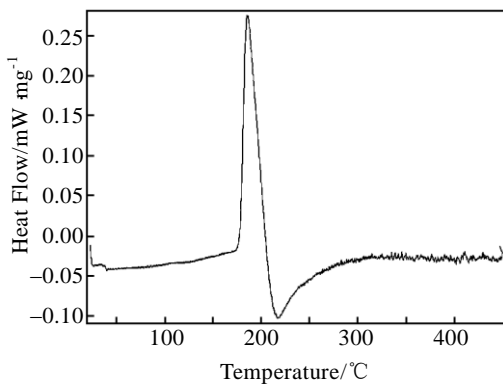


图 1 $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ 合金吸氢 DSC 曲线

Fig.1 Hydrogen absorption DSC curve of $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ alloy

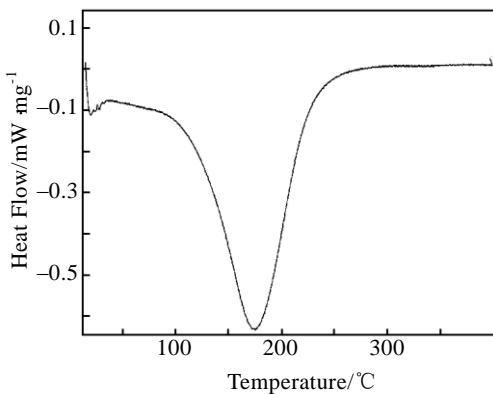


图 2 $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ 合金放氢 DSC 曲线

Fig.2 Hydrogen desorption DSC curve of $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ alloy

表 1 吸氢实验参数

Table 1 Experimental parameters of hydrogen absorption

Pressure /MPa	Temperature /°C	Time /min	Amount of absorbed hydrogen/%
0.30	180	20	0.138
0.30	180	40	0.736
0.30	180	60	1.045
0.30	180	80	1.286
0.30	180	100	1.401

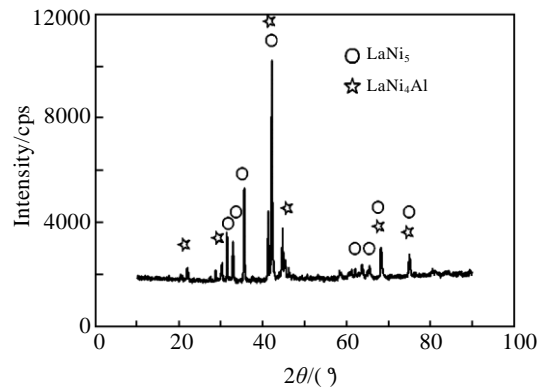


图 3 $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ 合金粉 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ alloy

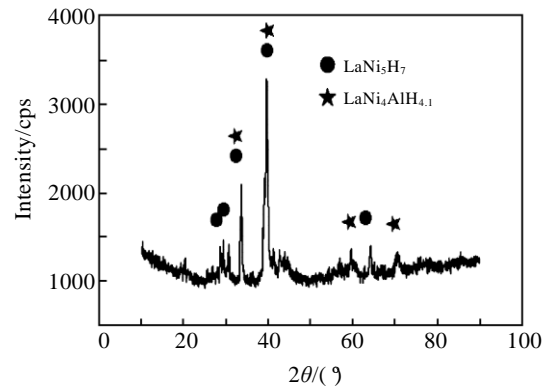


图 4 $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ 合金粉吸氢后 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ alloys after hydrogen absorption

表 2 镀铜工艺条件

Table 2 Experimental parameters of copper plating

Temperature /°C	Time /min	pH value	Na_3cit /g L^{-1}	HBO_3 /g L^{-1}	NiSO_4 /g L^{-1}	Na_3PO_2 /g L^{-1}	CuSO_4 /g L^{-1}
75	30	8.5	23.5	10	1.028	30	10

取出称重, 然后按照合金粉与 Ni 粉的比例计算出实际合金含量, 减小误差。将合金片夹在两片镍网之间, 边缘部分点焊以保持良好的接触, 得到的电极厚度约为 0.6 mm, 质量约为 0.4 g, 将镍片用点焊机焊接在

镍网上制成负极。

储氢合金电极的电化学性能测试均在 H 型开口玻璃三电极系统中进行，储氢合金电极的活化性能、电化学容量、高倍率放电性能以及循环稳定性等电化学性能测试均采用恒电流充放电方式进行，测试仪为 DC-5 型电池测试仪，测试过程由计算机实时监控，并自动采集和记录数据。

2 结果与讨论

2.1 氢化镀铜预处理对活化性能的影响

LaMg_{0.26}Ni_{3.44}Co_{0.66}Al_{0.14}Fe_{0.14} 合金粉（以下简称基粉）在不同吸氢量的条件下，经过相同的镀铜和镀铜放氢条件处理后，进行电化学性能测试，放电电流 80 mA g⁻¹，合金的活化性能见图 5、图 6。由图 5 和图 6 可知：吸氢镀铜后的合金粉和基粉的活化性能差别不大，均在前 3 个周期达到合金的最大放电容量。而且在活化周期内，吸氢镀铜合金的循环稳定性比吸氢镀铜放氢的合金粉差。以吸氢量 1.2% 为例，吸氢镀铜容量保持率 S₁₀=94.72%，吸氢镀铜放氢容量保持率 S₁₀=97.49%。吸氢镀铜放氢容量保持率明显高于吸氢镀铜。另外氢化处理合金的放电容量比基粉高，其中吸氢量为 0.7% 的合金的最大放电容量为 318 mA h g⁻¹，比基粉高 135.2 mA h g⁻¹；吸氢量为 0.1% 的合金的最大放电容量比基粉高 15.7 mA h g⁻¹。

2.2 氢化镀铜预处理对循环稳定性的影响

不同吸氢量的基合金粉的放电容量随循环周期变化的曲线见图 7、图 8。以放电电流为 300 mA g⁻¹ 是合金的放电容量变化来衡量合金的电化学循环稳定性。结果表明：放氢过程对氢化处理合金性能的提高是有利

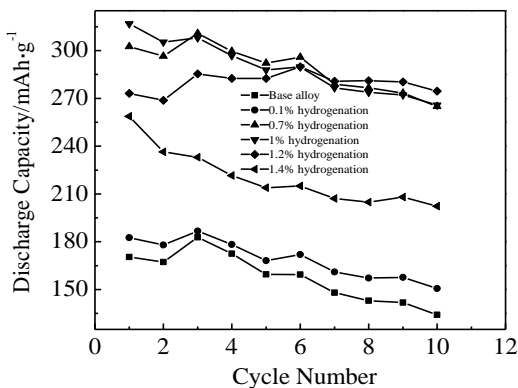


图 5 放电电流 80 mA g⁻¹ 时氢化镀铜合金放电容量随循环周期的变化图

Fig.5 Discharge capacity of hydrogenation and copper plating alloy with cycle periodic change at 80 mA g⁻¹ discharge current

的。吸氢镀铜合金的放电容量在 15 周循环以后已经降到了 100 mA h g⁻¹ 以下，吸氢镀铜放氢合金的放电容量相对较高，除吸氢量为 0.1% 的合金外，其余 4 试样的放电容量最低值为 134.58 mA h g⁻¹，在 50 周循环内，2、3、4、5、6 号容量保持率分别为 58.71%、84.32%、87.80%、86.85%、93.14%。

2.3 粒度对合金电化学性能的影响

图 9 和图 10 为合金粉粒度对吸氢镀铜放氢的活化性能及循环稳定性的影响。结果表明：38 μm 以下与 38~48 μm 合金吸氢镀铜放氢合金容易活化，第 1 个周期就达到最大放电容量 261.8，327.3 mA h g⁻¹。48~75 μm 的活化性能最差，在第 7 个周期达到最大放电容量 325.8 mA h g⁻¹。以 300 mA g⁻¹ 的电流放电时，38~48 μm 之间颗粒的起始放电容量最高，其次是 48~75 μm，38 μm 以下的最低。放电容量保持率相差不大。

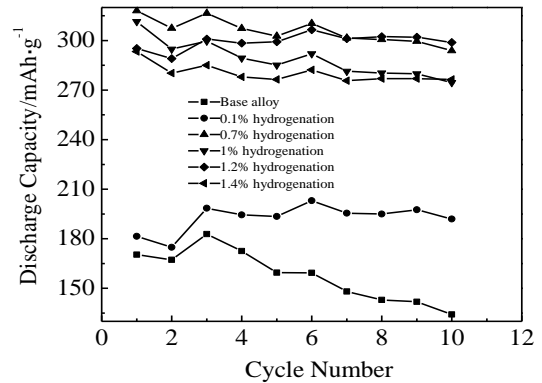


图 6 放电电流 80 mA g⁻¹ 时氢化镀铜再放氢合金放电容量随循环周期的变化图

Fig.6 Discharge capacity of the alloy with hydrogenation and copper plating followed by hydrogen release with cycle periodic change at 80 mA g⁻¹ discharge current

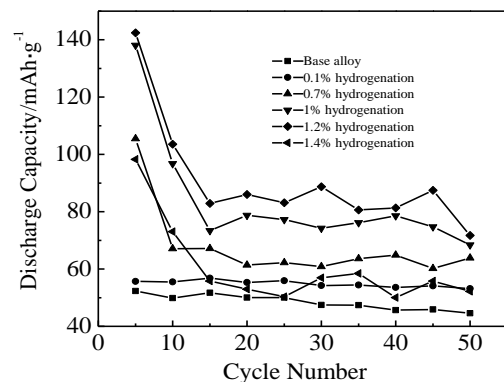


图 7 放电电流 300 mA g⁻¹ 时氢化镀铜合金容量随循环次数变化图

Fig.7 Discharge capacity of hydrogenation and copper plating alloy with cycle number at 300 mA g⁻¹ discharge current

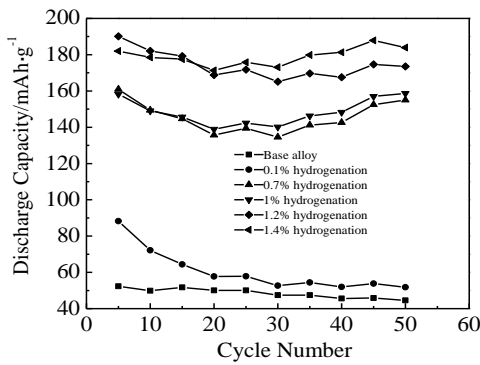


图 8 放电电流 300 mA g⁻¹ 时氢化镀铜再放氢放电容量随循环次数变化图

Fig.8 Hydrogenation and discharge capacity of the alloy with hydrogenation and copper plating followed by hydrogen release with cycle number change at 300 mA g⁻¹ discharge current

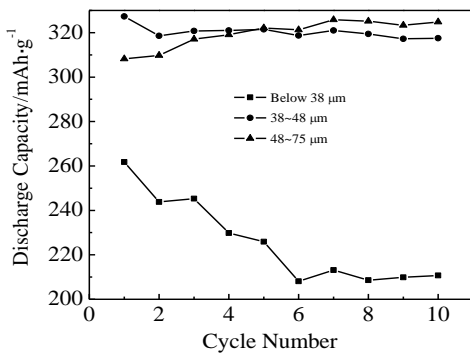


图 9 放电电流 80 mA g⁻¹ 时不同粒度吸氢镀铜放氢合金放电容量和循环周期的关系图

Fig.9 Hydrogenation and discharge capacity of the alloy with hydrogenation and copper plating followed by hydrogen release with cycle number change at 80 mA g⁻¹ discharge current at different particle size

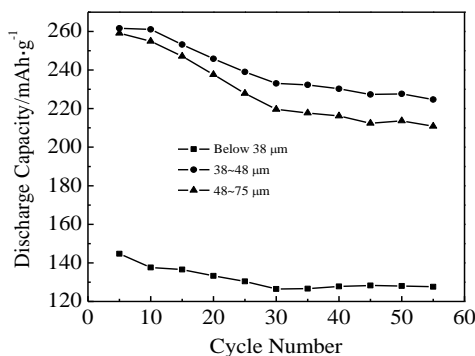


图 10 放电电流 300 mA g⁻¹ 时不同粒度吸氢镀铜放氢合金放电容量与循环周期关系图

Fig.10 Hydrogenation and discharge capacity of the alloy with hydrogenation and copper plating followed by hydrogen release with cycle number change at 300 mA g⁻¹ discharge current at different particle size

3 结 论

1) 在吸氢量 0.1%~1.4% 的范围内, 镀铜和镀铜放氢处理工艺对合金的电化学性能有不同程度的提高; 氢化处理后的合金更容易活化, 第 1 个周期就能达到放电最大容量; 吸氢镀铜放氢过程处理合金的放电容量明显高于吸氢镀铜过程处理合金, 且放电容量保持率比后者高。

2) 吸氢量 1.0% 合金镀铜后最大放电容量达到 316.8 mAh g⁻¹, 吸氢量 0.7% 合金镀铜放氢后最大放电容量达到 318.0 mAh g⁻¹。

3) 48~75、38~48 μm 吸氢镀铜放氢合金粉的最大放电容量分别达到 325.8, 327.3 mAh g⁻¹。

参考文献 References

- [1] Zhang Yangchuan, Li Baowei, Ren Huiping. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(18): 4627
- [2] Reilly J J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 569: 293
- [3] Iwakura C, Ohkawa K, Senoh H *et al. Electrochem Acta*[J], 2001, 46: 4383
- [4] Iwakura C, Ohkawa K, Senoh H *et al. Electrochem Soc*[J], 2002, 149(4): A462
- [5] Jiang Weiqing(蒋卫卿), Mo Xiaohua(莫晓华), Wei Yinyan(韦银燕) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 45(5): 0891
- [6] Jiang Weiqin(蒋卫卿), Zhou Zhengcheng(周正诚), Huang Chunyu(黄春玉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 1888
- [7] Lichtenberg F, Kohler U, Fohler A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1997, 253-254: 570
- [8] Zhang Peng, Wei Xuedong, Liu Yongning *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 399: 270
- [9] Tang Rui, Zhang Zhaohui, Liu Liqin *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2004, 29: 851
- [10] Gu Hao, Zhu Yunfeng, Li Liqian. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(3): 1405
- [11] Akanksha Singh, Singh B K, Davidson D J *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2004, 29(11): 1151
- [12] Venkateswara Sarma V, Sai S S Raman, Davidson D J *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2001, 26(3): 231
- [13] Yu X B, Li F, Wu Z *et al. Physics Letters A*[J], 2004, 320(4): 312
- [14] Zhang Bo, Wu Wenyuan, Yin Shaohua *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2010, 28(6): 922

Effect of Hydrogenation and Copper Plating on Properties of $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ Alloy Battery

Bian Xue, Wu Wenyuan, Li Jinchao, Tu Ganfeng
(Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: AB_5 hydrogen storage alloy electrodes have some disadvantages in the process of battery charge and discharge such as grave pulverization, short cycle life, and poor cycle stability. In this paper, we selected $\text{LaMg}_{0.26}\text{Ni}_{3.44}\text{Co}_{0.66}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.14}$ alloy as raw materials and offered a method to deal with the base hydrogen storage alloy. Based on the DSC test result, the hydrogenation-dehydrogenation condition was determined and a pre-treatment of hydrogenation and copper plating followed by hydrogen release was performed for the alloy. Then the battery properties were studied. The results show that the alloy with 0.7% hydrogen mass and copper plating followed by hydrogen release possesses the max discharge capacity 318.0 mAh g^{-1} , the decay ratio of discharge capacity is low, and the cycle stability is good. The effect of particle size indicates that 38~48 μm mesh alloy with 0.7% hydrogen mass and copper plating followed by hydrogen release has the max discharge capacity 327.3 mAh g^{-1} .

Key words: hydrogenation; copper plating; rare earths-Mg hydrogen storage alloy

Corresponding author: Wu Wenyuan, Professor, School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-024-83680527, E-mail: neuwuwy@sina.cn