

储氢合金粉表面电化学修饰镍磷合金的研究

吕 燕

(唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000)

摘要:作为镍氢电池负极活性物质, 储氢合金是影响电极电化性能的主要因素, 对储氢合金进行表面处理可有效提高镍氢电池电极的电化性能。实验采用电化学方法对储氢合金表面进行镍磷合金修饰处理, 通过扫描电镜(SEM)及 EDX 能谱对电极表面进行了表征分析, 测定了处理前后镍氢电池在 1.5 C 和 2 C 下的大电流放电性能, 通过交流阻抗和循环伏安曲线对处理后电极进行了评价。测试结果表明, 通过电化学修饰镍磷合金, 储氢合金电极的大电流放电性能有所提高, 电化阻抗减小, 循环寿命增长, 有效提高了镍氢电池的性能。

关键词: 镍氢电池; 储氢合金; 镍磷合金; 电化性能

中图分类号: O646 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-349X(2014)06-0042-03

A Study on Decorative Electrochemical Coating of Hydrogen Storage Alloy Powder With Nickel-Phosphorus Alloy

LV Yan

(Department of Environment and Chemical Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, China)

Abstract: As active material of the nickel-metal hydride battery anode, hydrogen storage alloy is the main factor affecting the electrochemical properties of the electrodes, and the surface treatment of hydrogen storage alloy can effectively improve the electrochemical properties of the electrode of Ni-MH batteries. In the experiment discussed in this paper, the surface of hydrogen storage alloy is coated with nickel-phosphorus alloy, scanning electronic microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) are used to analyze the properties of the electrode surface, the large current discharge performances of Ni-MH batteries are measured before and after the coating in 1.5 C and 2 C, and post-treated electrodes are evaluated through AC impedance spectroscopy and cyclic voltammetry curve. The results show that the large current discharge performance of hydrogen storage alloy electrode coated with nickel-phosphorus alloy is improved, the electrochemical impedance decreases, and the cycle life increase, thus effectively improving the performance of Ni-MH batteries.

Key Words: Ni-MH battery; hydrogen storage alloy; nickel-phosphorus alloy; electrochemical performance

近年来,随着人们环保意识的增强,汽车尾气的污染问题日益受到人们的广泛关注^[1]。目前,电动车辆的开发是解决汽车尾气污染问题的有效途径之一。但是,电动车用电池的性能问题严重制约着电动车辆的发展。

镍氢电池是电动车用电池的理想选择之一,因其具有比功率高、比能量高、循环寿命长、耐过充性能好、安全性好等优异特性^[2],已成为世界上竞相研究开发的产品。储氢合金

作为镍氢电池的主负极活性材料是影响镍氢电池性能的主要因素。在电池循环充放电过程中,储氢合金易粉化、易氧化、耐腐蚀性差等问题严重影响了镍氢电池的性能^[3-5]。对储氢合金表面进行处理可有效解决这些问题。据文献报道,对储氢合金表面处理可改变合金的表面状态,从而改变合金的动力学性能^[6-8]。

本研究采用电化学方法在储氢合金表面修饰一层镍磷合

收稿日期: 2014-03-31

基金项目: 2012 年度唐山市科学技术研究与发展计划项目(12110203b); 唐山学院 2013 年度科研项目(13006B)

作者简介: 吕燕(1982-), 女, 河北唐山人, 讲师, 硕士, 主要从事镍氢电池电极材料研究。

金,比较处理前后电极的大电流放电情况以及循环寿命,并测试其交流阻抗及循环伏安曲线,以对处理后的电极进行评价。

1 实验部分

1.1 储氢合金电极的表面处理

将储氢合金粉与镍粉按质量比 5:1 的比例混合均匀后涂在泡沫镍基体上,在辊压机上压制成型制得负电极。将负电极进行电镀处理,采用镍板为正极,硫酸镍、次亚磷酸钠、柠檬酸钠的混合溶液为电镀液,将负电极放入电镀液中电镀 30 min,取出后用蒸馏水冲洗干净,室温干燥后待用。

1.2 电池实验体系

采用烧结式 $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为正极, HgO/Hg 电极为参比电极,以 6 mol/L 的 KOH 水溶液为电解液。将它们以及表面处理后的储氢合金负电极放在电解槽中连接起来制成开口电池实验体系。

1.3 SEM 表征

采用日本公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(含能谱仪)对合金的表面形貌及所含元素进行测试。

1.4 电化学性能测试

采用广州擎天实业有限公司生产的 BS-9300 型蓄电池性能检测装置分别在 1.5 C 及 2 C 电流下进行电极的大电流充放电测试;在 1 C 电流下对电极循环充放电来进行循环寿命测试。上述测试的充电条件均为充电至其额定容量的 110%,放电截止电位均为 0.6 V。

在德国 Zahner 公司生产的 IM6e 型电化学工作站上进行储氢合金电极的循环伏安和交流阻抗测试。其中,循环伏安的电压扫描范围为 $-1.3 \sim 0$ V,扫描速度为 10~100 mV/s;交流阻抗测试的交变微扰信号为 5 mV,频率扫描范围为 1~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 电化学修饰后合金表面形貌及 EDX 分析

采用 SEM 对储氢合金粉的表面形貌进行表征。图 1 为处理后合金粉表面的扫描电镜图片(SEM)。

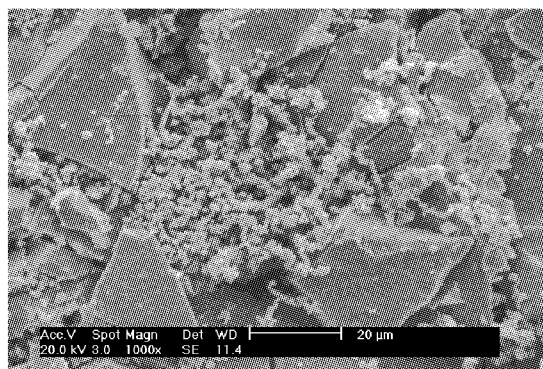


图1 处理后合金粉表面的 SEM 图

从图 1 可以看出,经过电化学处理,合金粉固体表面覆

盖了一层以颗粒形式附着的物质。为了确定其成分,测试了图 1 中黑色圈处物质的 EDX 能谱。结果如图 2 所示。

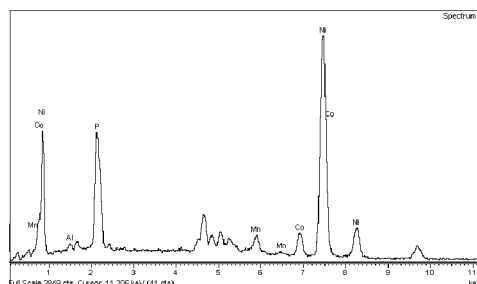


图2 处理后合金粉的 EDX 能谱图

从图 2 中可以看出,合金粉表面覆盖的物质中镍、磷元素的含量较高,而其他的元素如 Mn, Co 等是储氢合金中原本所含元素,说明储氢合金粉经过这种方法处理后表面是可以修饰上镍磷合金的。镍磷合金以颗粒形式附着在合金粉的表面,可以增大合金粉的表面积,影响氢的脱附,进而提高储氢合金粉的电化学活性。

2.2 处理前后电极的电化学性能分析

将处理前后的储氢合金粉分别在辊压机上压制成电极,然后对两种电极分别进行 1.5 C 及 2 C 下的大电流放电实验,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出:经处理和未经处理的两种电极放电容量的差距随放电电流的增大而增大;两种大电流放电电流下合金粉经处理后压制成的电极其放电平台 and 放电容量都比未经处理的合金粉制成的电极高。由此可见,在储氢合金粉表面电化学修饰镍磷合金的处理方法有助于提高储氢合金电极的大电流放电性能。

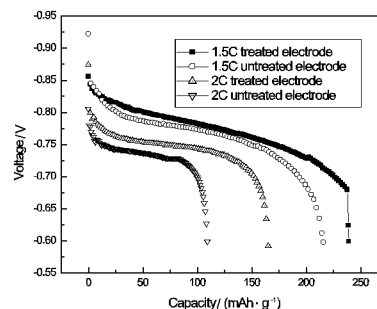


图3 储氢合金电极在 1.5 C 和 2 C 下的放电曲线

对处理前后两种电极分别进行循环寿命的测试,测试结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,电极在经过相同次数的充放电循环后,合金粉经过处理后制成电极的容量要比合金粉未经处理制成电极的保留容量多。经过 200 次充放电循环后,未经处理电极的容量只保持了原来容量的 37.32%,而经处理后电极的容量则保持了原来容量的 58.90%。

随着充放电次数的增加,电极性能变差的主要原因是合金颗粒的粉化和电极的氧化^[9]。当合金粉表面修饰镍磷合金后,镍磷层就可以起到对合金粉的保护作用,隔离氧,使电

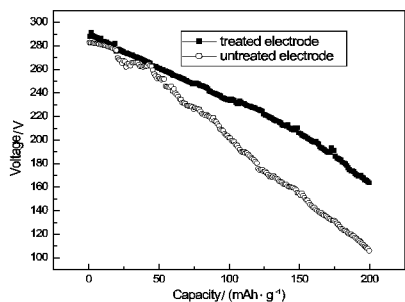


图 4 处理前后电极的循环寿命对比图

极不易被氧化,同时,也可使合金粉不易粉化脱落,从而提高储氢合金电极的性能。所以对储氢合金粉表面修饰镍磷合金可提高镍氢电池的循环寿命。

2.3 处理前后电极的交流阻抗分析

为了分析在储氢合金粉表面修饰镍磷合金对电极性能的影响机理,对修饰镍磷合金前后的电极分别进行交流阻抗测试。测得的 Nyquist 曲线如图 5 所示。两条 Nyquist 曲线都是由两个半圆形曲线和一条直线组成,因此都可用图 6 中所示的等效电路来拟合电极反应过程^[10],具体数值分析结果见表 1。

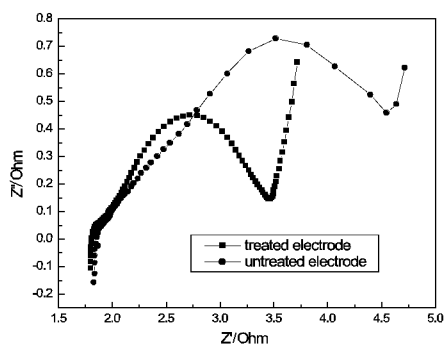


图 5 电极交流阻抗图

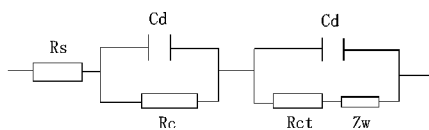


图 6 等效电路图

表 1 电极交流阻抗谱的数值分析结果

	R_s/Ohm	R_c/Ohm	R_{ct}/mOhm
处理后电极	1.84	1.023	321.9
未处理电极	1.85	1.592	591.8

从表 1 中可以看出,处理前后电极体系的溶液阻抗 R_s 值比较接近,处理对电极体系影响不大。而经处理后电极中储氢合金粉颗粒之间的接触电阻以及合金与集流体之间的接触电阻 R_c 比未处理电极要小很多,分别为 1.023 Ohm 和 1.592 Ohm,这可能是因为用此种方法对合金颗粒进行修饰处理以后,在合金表面形成了一层有良好导电性的合金层,可

以大大减小接触电阻。同时,处理后电极的电化学反应阻抗 R_{ct} 也比未处理电极减小了很多,从 591.8 mOhm 减小到了 321.9 mOhm,这说明合金粉修饰镍磷合金处理后制成电极的电催化活性得到了很大提高,减小了反应的阻力,使反应能够更加容易进行,因此,处理后电极表现出了良好的大电流放电性能。

2.4 处理前后电极的 CV 分析

图 7 为合金粉经过表面处理后制成电极与未处理电极的循环伏安曲线对比图。从图 7 可以看出,处理后电极循环伏安曲线的峰电流和峰面积相比于未处理电极都较大。这可能是因为表面修饰镍磷合金后,电极的电催化活性有所提高,减小了电极的电化学反应阻抗,使电化学反应更易进行;另一方面,处理后电极表面层的电子结合能减弱,氢的扩散动力增加,使得氢原子更容易从电极表面脱附,因而提高了储氢合金电极的大电流放电性能。

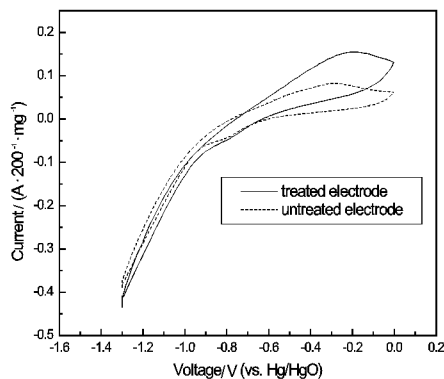


图 7 处理前后电极的循环伏安曲线

3 结论

(1) 经过电化学处理后,储氢合金粉的表面可以修饰上一层镍磷合金,镍磷合金对储氢合金粉有保护作用,使得储氢合金粉不易被氧化而失活,且不易粉化而脱落,循环寿命增长。

(2) 储氢合金表面经过修饰镍磷合金后,电极的电催化活性有所提高,减小了电极的电化学反应阻抗,使电化学反应更易进行;同时电极表面的电子结合能也有所降低,使氢原子更易从电极表面脱附,从而使储氢合金电极的大电流放电性能有所提高。

参考文献:

- [1] Soria M L, Chacon J, Hernandez J C, et al. Nickel metal hydride batteries for high power applications[J]. Power Sources, 2001, 96(1): 68-75.
- [2] Chen W X, Xu Z D, Tu J P. Electrochemical investigations of activation and degradation of hydrogen storage alloy electrodes in sealed Ni/MH battery[J]. Hydrogen Energy, 2002, 27(4): 439-444. (下转第 50 页)

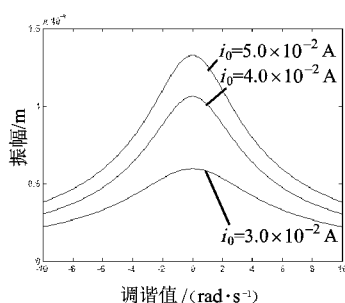


图 3 不同电流信号强度振子线圈幅频响应曲线

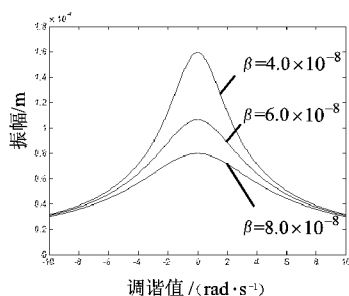


图 4 不同阻尼振子线圈幅频响应曲线

的强度较小时,可以诱发振子系统的主共振。数值计算了振子线圈的主共振幅频响应曲线,分析了系统参数对幅频响应曲线的影响,表明增大振子系统的磁感应强度或电流信号的

强度可以增大系统主共振的振幅和共振区,增大振子系统阻尼可以减小系统主共振的振幅和共振区。

参考文献:

- [1] 冯德虎,刘满银. 光线示波器振子阻尼比的确定技巧[J]. 陕西科技大学学报,2003,21(3):192-194.
- [2] 冯德虎. 光线示波器振子阻尼比确定方法的研究[J]. 振动、测试与诊断,2003,23(3):111-113.
- [3] 洪朝优,马军. 光线示波器振子动态特性的计算机仿真[J]. 煤矿机械,2005(10):44-46.
- [4] 陈建兵,施军花. 光线示波器测量误差的分析[J]. 低压电器,1992(5):37-39.
- [5] 王阿春. 光线示波器振子的选用[J]. 宇航计测技术,2003,23(4):51-56.
- [6] 杨志安,齐家璋. 系物弦在温度场中受简谐激励的亚谐共振研究[J]. 机械强度,2009,31(2):334-338.
- [7] 胡海岩. 应用非线性动力学[M]. 北京:航空工业出版社,2000:64-67.
- [8] 杜润祥. 测试与传感技术[M]. 广州:华南理工大学出版社,1991:166.

(责任编辑:李高峰)

(上接第 44 页)

- [3] Nishimura K, Takasaki T, Sakai T. Introduction of large-sized nickel-metal hydride battery GIGACELL (R) for industrial applications [J]. Alloys and Compounds,2013,580(S1):S353-S358.
- [4] 邓超,史鹏飞,张森,等. LaNi₅ 型储氢合金表面修饰及其电化学性能研究[J]. 无机化学学报,2005,3(3):446-450.
- [5] Milocco R H, Castro B E. State of charge estimation in Ni-MH rechargeable batteries[J]. Power Sources,2009,11(1):558-567.
- [6] 王凤娥. 贮氢合金常见表面处理技术的研究和进展[J]. 稀有金属,2000,24(5):383-387.
- [7] Yang K, Wu F, Chen S, et al. Effect of surface modification of metal hydride electrode on performance of

MH/Ni batteries [J]. Nonferrous metals society of China,2007,17(1):200-204.

- [8] 孙春文,郭鹤酮,唐致远,等. 贮氢合金的表面处理[J]. 稀土,1999,20(4):57-62.
- [9] Ruiz F C, Castro E B, Real S G, et al. Electrochemical characterization of AB(2) alloys used for negative electrodes in Ni/MH batteries[J]. Hydrogen Energy,2008,33(13):3576-3580.
- [10] Slepski P, Darowicki K, Janicka E, et al. Application of electrochemical impedance spectroscopy to monitoring discharging process of nickel/metal hydride battery[J]. Power Sources,2013,11(241):121-126.

(责任编辑:李秀荣)