

含 Sc 镁镍储氢合金的电化学性能

刘子利, 刘新波

(南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

摘要: 采用机械合金化方法制备 $Mg_{1-x}Sc_xNi(x=0, 0.01)$ 系列储氢合金。XRD 结构分析表明, 该系列合金为非晶态合金。XPS 分析结果表明, 加入微量 Sc 可以有效地抑制合金表面的氧化程度和提高合金表面 Ni 与 Mg 的原子个数比。电化学测试结果表明, 微量 Sc 改善了合金电极的电化学性能, $Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni$ 合金电极的放电容量、容量保持率 S_{10} 、高倍率放电能力 HRD_{200} 、交换电流密度 I_0 和极限电流密度 I_L 分别较 MgNi 合金电极提高 10.5%、14.7%、30.4%、202.7% 和 77.8%。

关键词: 镁镍储氢合金; 机械合金化; 电化学性能; 钪

中图分类号: TG 139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1174-05

镁系储氢合金以其储氢量高、资源丰富、价格低廉及对环境友好等优异特性, 成为最具开发前景的 Ni-MH 电池用负极电极材料^[1~3]。Sc 是一种最轻的稀土元素 (3.0 g/cm^3), 同时, Sc 具有与钇、镧等其它稀土元素类似的化学性质, 即, 在远低于 0.1 MPa 的氢压下, Sc 就可以与氢发生化学反应, 形成一种具有面心立方晶体结构的二元氢化物 ScH_2 ^[4]。同时, Sc 不仅可以提高储氢材料的储氢量和气态吸放氢性能, 而且还可以极大地提高镁基储氢合金的电化学性能。Weck Philippe F 等认为, 有机金属氢化物 ScC_4H_4 的储氢量可以高达 9.3% (质量分数, 下同)^[5]。Alapati Sudhakar V 等研究结果表明, $ScH_2+2LiBH_4$ 体系具有良好的热力学性质 (放氢反应的摩尔反应焓变为 49.7 kJ/mol), 该体系可以完全释放 8.9% 的氢且在 330 K 时其放氢平台压力为 0.1 MPa^[6]。Notten P H L 等研究表明, Mg-Sc 合金薄膜的放电容量在 1500~1795 mAh/g 之间, 约为商用稀土基 AB_5 型储氢合金放电容量的 5 倍^[7~10]。

基于 Sc 具有如此优越的性能, 本实验将研究微量 Sc 对 MgNi 储氢合金结构与电化学性能的影响。采用机械合金化方法制备非晶态 $Mg_{1-x}Sc_xNi$ ($x=0, 0.01$) 系列合金, 研究微量 Sc 取代 Mg 对非晶态 MgNi 储氢合金结构与电化学性能的影响规律。

1 实验

将 Mg 粉 (纯度 $\geq 99.5\%$, 粒度 $< 74 \mu\text{m}$) 或 Mg-2%Sc 合金粉 (粒度 $< 74 \mu\text{m}$), Ni 粉 (纯度 $\geq 99.7\%$,

平均粒度为 $2.40 \mu\text{m}$) 按照设定的合金组分放入 250 mL 的不锈钢球磨罐中混合均匀。按照球粉质量比 35:1 取不同直径的不锈钢球若干, 其中大球直径为 20 mm, 中球直径为 10 mm, 小球直径为 6 mm, 大球、中球与小球的质量比为 1:2:2。将球与粉一并放入球磨罐中, 加入 10 mL 四氢呋喃作为工艺控制剂以防止合金粉末在球磨过程中发生冷焊现象, 充入 0.2 MPa 氩气保护, 采用 QM-1SP4 行星式球磨机, 以 310 r/min 的速度球磨。在球磨过程中, 球磨机每运转 48 min 停机 12 min, 球磨时间为 80 h。球磨结束后, 在手套箱中将合金粉末过筛孔为 $38 \mu\text{m}$ 的标准筛。

在 Bruker D8 型 X 射线衍射仪上以 Cu K α 为衍射束对合金粉末进行结构分析, 扫描速度为 $0.1^\circ/\text{s}$ 。在 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪上以单色化的 Al K α 为 X 射线源对合金粉末进行 XPS 测试。

电化学测试在三电极系统中进行, 负极为待测电极, 正极为 $Ni(OH)_2/NiOOH$ 电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。测试温度为 303 K, 以 200 mA/g 的电流密度充电 3.5 h, 以 100 mA/g 的电流密度进行放电, 放电截至电位为 $-0.5 \text{ V (vs. Hg/HgO)}$, 每次充放电的时间间隔为 10 min。用容量保持率来评价合金的电化学循环稳定性。经 n 次循环后合金电极的容量保持率 S_n 按如下公式计算:

$$S_n = \frac{C_n}{C_{\max}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_{\max} 为合金电极的最大放电容量, C_n 为合金电极第 n 次循环的放电容量。

收到初稿日期: 2008-06-21; 收到修改稿日期: 2008-07-31

作者简介: 刘子利, 男, 1968 年生, 博士, 副教授, 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016, 电话: 025-52112626, E-mail: zililiu@sohu.com

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 为 MgNi 和 Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 2 种合金粉末经过 80 h 球磨后的 X 射线衍射图谱。从中可以看出, 经过 80 h 球磨之后的 Mg_{1-x}Sc_xNi(x=0,0.01)合金均在 2θ 角约为 42°处出现单一的“馒头状”衍射峰, 并没有初始元素的残余衍射峰存在。说明这两种金属粉末已经形成合金, 并且合金已完成由晶态向非晶态的转变。

XPS 测试结果表明, MgNi 合金的表面由 Mg、Ni、O 和 C 元素组成; Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金的表面由 Mg、Ni、O、Sc 和 C 元素组成。C 是合金粉末从空气中吸附的一种杂质元素。

图 2 是 MgNi 和 Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金试样表面 O1s、Mg2p 和 Ni2p3/2 的 XPS 谱图。从图 2a 可以看出, 加入微量 Sc 后, 合金表面 O 的主峰键能有所降低, 说明加入 Sc 元素可以减小合金表面的氧化程度^[11]。从图 2b 中也可以看出类似的结果, 加入 Sc 后, 合金表面 Mg 的主峰键能降低, 说明加入 Sc 可以有效地抑制合金表面 Mg 的氧化。从图 2c 中可以看出, 在 MgNi

合金表面, Ni 的主峰有 2 个, 一个峰的键能为 852.1 eV, 另一个峰的键能为 855.7 eV, 前者为单质态 Ni 的特征电子峰, 后者为氧化态 Ni 的特征电子峰; 而在 Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金表面, Ni 的主峰仅有一个, 该峰的键能为 852.1 eV, 为单质态 Ni 的特征电子峰, 说明加入 Sc 也可以抑制合金表面 Ni 的氧化。

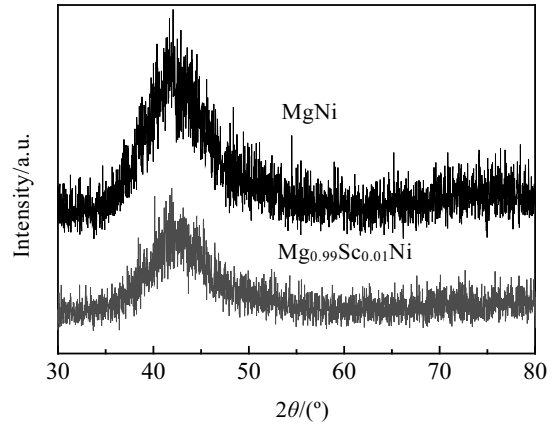


图 1 Mg_{1-x}Sc_xNi 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Mg_{1-x}Sc_xNi alloys

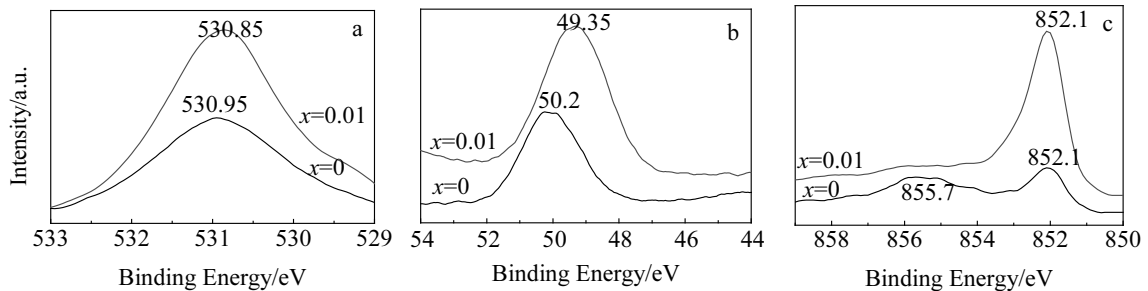


图 2 Mg_{1-x}Sc_xNi 合金的 XPS 谱图
Fig.2 The XPS spectra of the Mg_{1-x}Sc_xNi alloys: (a) O1s; (b) Mg2p; and (c) Ni2p3/2

表 1 中列出由 XPS 法测得的 MgNi 与 Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金表面的各元素的原子浓度。在 MgNi 合金表面 Ni 与 Mg 的原子个数比(Ni/Mg) 仅为 0.36, 而在 Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金表面 Ni 与 Mg 的原子个数比(Ni/Mg) 高达 0.41。已有的研究表明, 分散在合金表面的 Ni 是产生 H 的一种有利的催化剂^[12]。因此, Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金可能具有比 MgNi 合金优越的电化学性能。

2.2 合金的放电容量和循环稳定性

图 3 为 Mg_{1-x}Sc_xNi(x=0, 0.01)合金的放电容量随循环次数的变化关系曲线。可以看出, MgNi 和 Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金电极的初始放电容量依次为 320.5 和 354 mAh/g, 说明加入微量 Sc 可以较大地提高 MgNi 合金电极的初始放电容量, 其中 Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金电

极的初始放电容量较 MgNi 合金电极提高 10.5%。这与 Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金表面的 Ni 与 Mg 的原子个数比较高有关。表 2 中列出了 MgNi 与 Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金电极经过 5, 10, 15 和 20 次充放电循环后的容量保持率。

表 1 Mg_{1-x}Sc_xNi 合金表面各元素原子浓度(at%)

Table 1 Surface atomic concentrations of Mg_{1-x}Sc_xNi alloys

Alloys	O1s	Mg2p	Ni2p	C1s	Sc2p
MgNi	55.13	23.56	8.39	12.92	
Mg _{0.99} Sc _{0.01} Ni	55.48	21.09	8.75	14.07	0.62

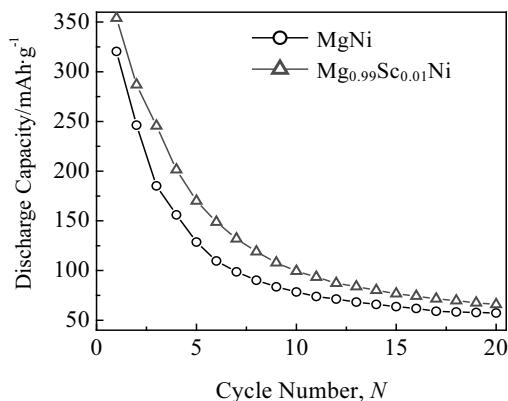


图 3 Mg_{1-x}Sc_xNi 合金的循环放电曲线

Fig.3 Discharge capacities of Mg_{1-x}Sc_xNi alloys as a function of cycle number

表 2 Mg_{1-x}Sc_xNi 合金电极的容量保持率 S_n

Table 2 The cycling capacity retention rate S_n of Mg_{1-x}Sc_xNi alloy electrodes

Alloys	S ₅ /%	S ₁₀ /%	S ₁₅ /%	S ₂₀ /%
MgNi	40.1	24.5	19.9	17.9
Mg _{0.99} Sc _{0.01} Ni	48	28.1	21.7	18.6

可以看出, Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金电极的容量保持率均大于相应的 MgNi 合金电极的容量保持率, 例如 Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金电极的 S₁₀ 较 MgNi 合金电极提高 14.7%, 说明微量 Sc 取代 Mg 可以提高合金电极的循环稳定性。前面的 XPS 分析结果表明, 微量 Sc 的加入可以有效地抑制合金表面的氧化程度, 而在充放电过程中, 合金电极表面的氧化和粉化是合金电极容量衰退的主要原因, 所以加入微量 Sc 可以改善合金电极的循环稳定性。

2.3 合金电极的动力学性质

2.3.1 高倍率放电能力

高倍率放电能力(high rate dischargeability, 简称 HRD)是表征合金电极动力学性能的一个综合性指标。以 200 mA/g 的电流密度将合金电极充电 3.5 h, 静置 10 min 后, 分别以不同的电流密度放电至截至电位 -0.5 V(vs. Hg/HgO)。合金电极的高倍率放电能力 HRD_n 根据以下公式计算:

$$HRD_n = \frac{C_n}{C_n + C_{50}} \times 100\% \quad (2)$$

式中 C_n 表示以放电电流 I_n 放电至截至电位时合金的放电容量(mAh/g), C₅₀ 表示合金电极在以电流 I_n 放电至截至电位后, 静置 30 min, 然后再以 50 mA/g 的电流密度放电至截至电位时的放电容量(mAh/g)。

表 3 中列出了 MgNi 与 Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金电极在不同放电电流密度下的 HRD 值。一方面可以看出, 在相应的放电电流密度下, Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金电极的高倍率放电性能要优于 MgNi 合金电极的高倍率放电性能。以放电电流密度为 200 mA/g 时的高倍率放电能力 HRD₂₀₀ 为例, 加入微量 Sc 后, HRD₂₀₀ 由 MgNi 合金的 68% 逐渐增加到 Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金的 88.7%, 增长幅度为 30.4%。另一方面可以看出, 所有合金电极的高倍率放电性能均随放电电流密度的增加而降低, 这主要是由于放电电流增加引起过电位的升高造成的, 符合储氢合金电极的一般实验规律。

表 3 Mg_{1-x}Sc_xNi 合金电极的 HRD 值

Table 3 The high-rate dischargeability of Mg_{1-x}Sc_xNi alloy electrodes

Alloys	HRD ₁₀₀ /%	HRD ₂₀₀ /%	HRD ₄₀₀ /%	HRD ₈₀₀ /%
MgNi	89.6	68	43.2	27.9
Mg _{0.99} Sc _{0.01} Ni	97.7	88.7	58.4	40.2

储氢合金电极的高倍率放电能力主要取决于电极表面电荷转移阻力以及氢在合金体内的扩散速率^[13]。通常, 合金电极表面的电荷转移阻力可以由交换电流密度来表征, 氢在合金体内的扩散速率可以由极限电流密度来表征。为了进一步确定影响合金电极动力学性能的因素, 接下来将采用线性极化和阳极极化的方法来研究合金电极的交换电流密度和极限电流密度。

2.3.2 交换电流密度

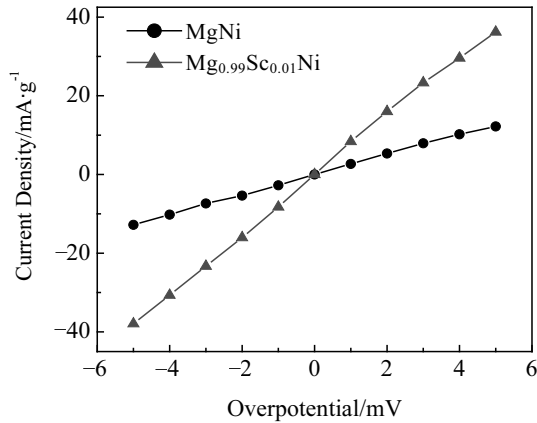
以 200 mA/g 的电流密度将合金电极充电 3.5 h 后静置一段时间等电极电位稳定以后, 在 CHI660A 型电化学工作站上对电极电位进行线性扫描以测试合金电极的线性极化曲线, 电位扫描范围为 -5~5 mV(相对于开路电位), 扫描速度为 0.1 mV/s。

图 4 为 Mg_{1-x}Sc_xNi(x=0, 0.01)合金电极的线性极化曲线。当电极过电位在 ±5 mV 的范围内变化时, 电极极化电流和过电位之间存在良好的线性关系。因此拟合测得的线性极化曲线, 求出曲线的斜率 I/η, 可根据如下公式计算得到合金电极的交换电流密度 I₀(mA/g)^[14]:

$$I_0 = \frac{IRT}{F\eta} \quad (3)$$

式中 R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数。

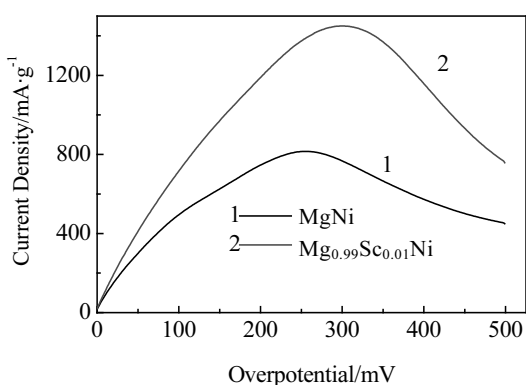
根据式(3)求得的 MgNi 合金的交换电流密度为 65.25 mA/g, Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni 合金电极的交换电流密度为 197.5 mA/g, 后者较前者提高 202.7%。说明加入微量 Sc 可以改善合金电极的电化学表面活性。

图 4 $Mg_{1-x}Sc_xNi$ 合金电极的线性极化曲线Fig.4 Linear polarization curves of $Mg_{1-x}Sc_xNi$ electrodes

2.3.3 极限电流密度

以 200 mA/g 的电流密度将合金电极充电 3.5 h 后静置一段时间等电极电位稳定以后, 在 CHI660A 型电化学工作站上对电极电位进行线性扫描以测试合金电极的阳极极化曲线, 电位扫描范围为 0~500 mV(相对于开路电位), 扫描速度为 1 mV/s。阳极极化曲线的峰值电流密度即为合金电极的极限电流密度 I_L (mA/g)。

图 5 为 MgNi 与 $Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni$ 合金电极的阳极极化曲线。研究表明, 随阳极极化过电位的增加, 电极表面的电荷转移过程加快, 极化电流增大; 当极化电位达到一定值后, 氢在合金体内的扩散成为电极反应的控制步骤, 此时极化电流密度将保持不变。但由于氢化物电极是一种自耗性电极, 电极中的氢含量随氧化的进行不断降低, 导致氧化电流逐渐下降。因此, 储氢合金电极阳极极化曲线在过电位达到一定值时会出现一个峰值电流, 即极限电流密度 I_L 。从图 6 中得出的 MgNi 合金电极的极限电流密度为 815.54 mA/g,

图 5 $Mg_{1-x}Sc_xNi$ 合金电极的阳极极化曲线Fig.5 Anodic polarization curves of $Mg_{1-x}Sc_xNi$ alloy electrodes

$Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni$ 合金电极的极限电流密度为 1449.68 mA/g, 后者较前者提高 77.8%。储氢合金电极中的阳极极化电流密度的大小反映氢在合金体内的扩散速率^[15]。由此可知, 加入微量 Sc 有利于提高氢在合金电极中的扩散速率。

3 结 论

1) 用机械合金化方法制备的 $Mg_{1-x}Sc_xNi$ ($x=0, 0.01$)系列储氢合金为非晶态合金。合金中加入微量 Sc 不仅可以抑制合金表面的氧化程度, 而且可以提高合金表面 Ni 与 Mg 的原子个数比。

2) 加入微量 Sc 提高了合金电极的放电容量和循环稳定性。 $Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni$ 合金电极的放电容量和容量保持率 S_{10} 分别较 MgNi 合金电极提高 10.5%和 14.7%。

3) 加入微量 Sc 改善了合金电极的动力学性能。 $Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni$ 合金电极高倍率放电能力 HRD_{200} 、交换电流密度 I_0 和极限电流密度 I_L 分别较 MgNi 合金电极提高了 30.4%, 202.7%和 77.8%。

参考文献 References

- [1] Li Qian(李 谦), Wu Zhu(吴 铸), Lu Xionggang(鲁雄刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(9): 1672
- [2] Xiao Xuezhong(肖学章), Wang Xinhua(王新华), Chen Lixin(陈立新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(5): 790
- [3] Liu Xinbo(刘新波), Liu Zili(刘子利). *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2007, 14(3): 32
- [4] Antonov V E, Bashkin I O, Fedotov V K *et al. Phys Rev B*[J], 2006, 73(5): 1
- [5] Weck Philippe F, Kumar T J Dhilip, Kim Eunja *et al. J Chem Phys*[J], 2007, 126(9): 1
- [6] Alapati Sudhakar V, Johnson J Karl, Sholl David S. *J Alloy Compd*[J], 2007, 446~447: 23
- [7] Notten P H L, Ouwerkerk M, Hal H Van *et al. J Power Sources* [J], 2004, 129(1): 45
- [8] Kalisvaart W P, Niessen R A H, Notten P H L. *J Alloy Compd*[J], 2006, 417(1~2): 280
- [9] Niessen R A H, Notten P H L. *J Alloy Compd*[J], 2005, 404~406: 457
- [10] Niessen R A H, Notten P H L. *Electrochem Solid-State Lett*[J], 2005, 8(10): A534
- [11] Tian Qi-Feng, Zhang Yao, Sun Li-Xian *et al. J Power Sources*[J], 2006, 158(2): 1463
- [12] Shu Guo Zhang, Kenshi Yorimitsu, Shinji Nohara *et al. J*

Alloy Compd[J], 1998, 270(1~2): 123

Compd[J], 2002, 343(1~2): 170

[13] Wang C S, Wang X H, Lei Y Q *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 1997, 22(12): 1117

[15] Ratnakumar B V, Witham C, Bowman R C *et al. J Electrochem Soc*[J], 1996, 143(8): 2578

[14] Ruggeri Stéphane, Roue Lionel, Liang Guoxian *et al. J Alloy*

Study on Electrochemical Characteristics of Mg-Based Hydrogen Storage Alloys with Sc

Liu Zili, Liu Xinbo

(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The $Mg_{1-x}Sc_xNi$ ($x=0, 0.01$) hydrogen storage alloys were prepared by mechanical alloying. The XRD test results showed that the alloys were amorphous alloys. The XPS test results indicated that the addition of Sc weakened the degree of oxidation on the alloy surface, and increased the atom ratio of Ni/Mg at the alloy powders' surface. The electrochemical test results showed that the addition of Sc improved the electrochemical properties of the alloy electrodes. The discharge capacity, the cycle capacity retention rate S_{10} , HRD_{200} , the exchange current density I_0 and the limited current density I_L of $Mg_{0.99}Sc_{0.01}Ni$ alloy electrodes were 10.5%, 14.7%, 30.4%, 202.7% and 77.8% higher than that of MgNi alloy electrodes', respectively.

Key words: Mg-Ni hydrogen storage alloys; mechanical alloying; electrochemical properties; Sc

Biography: Liu Zili, Ph. D, Associate Professor, School of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China, Tel: 0086-25-52112626, E-mail: zililiu@sohu.com