

Ni-B-C 对 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ 储氢合金电化学性能的影响

黄红霞, 于文婉, 王 成, 肖 阳

(桂林理工大学 广西电磁化学功能物质重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘 要: 为提高新型 AB_3 型储氢合金 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ 的电化学性能, 将球磨法制备的 Ni-B-C 粉末按不同质量分数添加到合金中。采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析合金的相结构和表面形貌。结果表明, 添加 Ni-B-C 粉末后, 合金相结构没有变化, 仍由 LaNi_5 相和 La_2Ni_7 相 2 个相组成, 但合金表面出现了细小颗粒。添加 Ni-B-C 粉末后, 合金电极的最大放电容量和放电容量保持率均提高。当添加质量分数为 10% 的 Ni-B-C 粉末后, 电极的最大放电容量从 346 mAh/g 增加到 363 mAh/g, 50 个循环后的放电容量保持率从 70% 提高到 77%, 交换电流密度 I_0 与极限电流密度 I_L 分别为 106 和 987 mA/g。动电位极化测试表明, 电极的抗腐蚀能力也有所增强。综上, Ni-B-C 可以提高 AB_3 型储氢合金的综合电化学性能。

关键词: Ni-B-C; 储氢合金; 电化学性能

中图分类号: TG139^{+.7}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1325-05

2010 年, 全球进入汽车混合动力时代, 各国政府都已经出台政策支持新能源汽车的发展。由工信部启动的《节能与新能源汽车产业发展规划(2012-2020)》已明确鼓励多种技术路线车型的发展。从市场和技术角度看, 作为新能源汽车之一的混合动力汽车规模化和产业化的可能性最大。在现有混合动力电池市场中, 多数为 Ni/MH 电池, 商业化的 Ni/MH 电池的负极材料主要是 AB_5 型稀土系储氢合金。新型 AB_3 型储氢合金的晶胞体积比 AB_5 型合金更大, 可容纳更多的氢原子而具有更大放电容量^[1,2]。 AB_3 型储氢合金未能替代 AB_5 型储氢合金的主要原因是由于其循环稳定性较差, 这是急需解决的问题^[3-5]。研究者主要采用元素取代^[6-9]、表面处理^[10,11]、制备复合合金^[12-14]等方法来改善合金的电化学性能。

研究发现, Co-X (X=B, S, P, Si) 合金粉末作为 Ni/MH 电池的负极时, 具有良好的电化学性能^[15,16]。Wang 等^[17]将 Co 与 S 粉末球磨 20 h 后制成电极, 在电流密度 25 mA·g⁻¹ 下的放电容量为 350 mAh/g, 100 次循环后的放电容量达 300 mAh/g。Cao 等^[18]将 Co 粉末与 P 粉末球磨, 电极的最大放电容量为 300 mAh/g, 100 次循环后的放电容量保持率高达 95%。Zhang 等^[19]指出, C 元素与 B、P 和 Si 相比, 具有低成本、质量轻以及稳定性高等特点, 将具有抗腐蚀能力与催化活性的 Co-C 粉末与

合金 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.1}$ 混合后, 复合电极的循环稳定性以及放电容量明显改善。研究者还发现, 含硼化合物具有好的催化性能且在碱性溶液中呈现优异的抗腐蚀能力, Feng 等^[20,21]利用 NiB 和 CoB 来改善 MgNi 合金的循环稳定性。

本研究采用的 AB_3 型储氢合金电极的最大放电容量为 346 mAh/g, 组成为 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$, 50 个循环后的放电容量保持率为 70%。为了提高其综合电化学性能, 本工作基于前人的研究, 将 B 元素和 C 元素同时引入到改性剂中, 即首先通过化学还原法制备 Ni-B, 再与石墨粉进行球磨, 将得到的 Ni-B-C 粉末与 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ 储氢合金按不同比例混合, 考察电化学性能。

1 实 验

采用磁悬浮结合真空感应熔炼技术制备储氢合金 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$, 研碎过 74 μm 筛备用, 标记为 AB_3 。

Ni-B-C 粉末的制备: 500 mL 蒸馏水中加入 15 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 搅拌溶解后, 95 °C 下滴加 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaBH_4 溶液 100 mL。无水乙醇洗涤产物 2 次, 343 K 烘箱中干燥 5 h, 得到 Ni-B 粉末。将 Ni-B 粉末与石墨粉按

收稿日期: 2018-04-20

基金项目: 广西自然科学基金(2016GXNSFAA380201); 广西电磁化学功能物质重点实验室研究基金(EMFM20161103)

作者简介: 黄红霞, 女, 1975 年生, 博士, 副教授, 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004, 电话: 0773-8991304, E-mail: hhxhunan@126.com

照 6:4 比例均匀后, 在 ND7 型行星式球磨机上以 400 r/min 转速球磨 10 h, 球料比 20:1, 即得 Ni-B-C 粉末。

$AB_3-x\%Ni-B-C$ ($x=0, 10, 15, 20$, 质量分数)合金样品通过将储氢合金与 Ni-B-C 分别以 9:1、8.5:1.5、8:2 的比例混合得到。取 0.1 g 合金粉末与 0.2 g 羰基镍粉研磨均匀, 在 10 MPa 压力下压制成直径为 11 mm 的合金圆片, 在合金片外包裹泡沫镍, 重新压制得到负极。

相结构测试在 X'PERT PRO 型 X 射线衍射仪上进行, 测试条件为: Cu 靶, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$, 扫描步长为 $0.02\ 626^\circ$, 扫描速度为 $0.6\ 565^\circ/\text{s}$, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。

采用日本日立公司的 SU5000 场发射扫描电子显微镜对合金的表面形态进行分析, 放大倍数为 10 000 倍。

电极的循环稳定性测试采用 LAND 5.3B 电池测试系统。采用开口式两电极体系, 正极是 $Ni(OH)_2/NiOOH$, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液, 测试前将正负极在电解液中浸润 2 h。测试过程如下: 以 100 mA/g 电流密度充电 5 h, 静置 5 min, 再以 50 mA/g 电流密度放电至截止电压 1.0 V, 充放电循环 50 次。

采用 CHI 660E 电化学工作站测试电极的动力学性能, 工作电极为制备的 $AB_3-x\%Ni-B-C$ ($x=0, 10, 15, 20$) 电极, 对电极为 $Ni(OH)_2/NiOOH$, Hg/HgO 为参比电极。线性极化(放电深度为 50%, 扫描速度: $0.1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 过电位: $-5\sim 5\ \text{mV}$ vs 开路电位); 阳极极化(放电深度为 50%, 扫描速度: $0.5\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 过电位: $0\sim 600\ \text{mV}$ vs 开路电位); 交流阻抗测试(放电深度 50%, 振幅为 5 mV, 频率范围: $1\times 10^3\sim 1\times 10^{-3}\ \text{Hz}$); 动电位极化(扫描速度: $0.1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电位范围: $-1.0\sim -0.2\ \text{V}$ vs HgO/Hg)。

2 结果与讨论

2.1 相结构分析

图 1 为添加 10% Ni-B-C 粉末前后样品的相结构图。可以看出, 这 2 种样品均由 $LaNi_5$ 相和 La_2Ni_7 相 2 个相组成, 且出峰位置相同, 说明 Ni-B-C 粉末仅仅附在储氢合金的表面, 并未改变合金的相结构。

2.2 表面形貌

图 2 是 $AB_3-x\%Ni-B-C$ ($x=0, 10, 15, 20$)合金样品的 SEM 图像。从图中可以看出, 未改性合金的表面是光滑的, 当添加 Ni-B-C 粉末后, 合金表面出现了分布较均匀细小颗粒, 且随着 x 的增加, 合金表面的颗粒呈现增加的趋势。

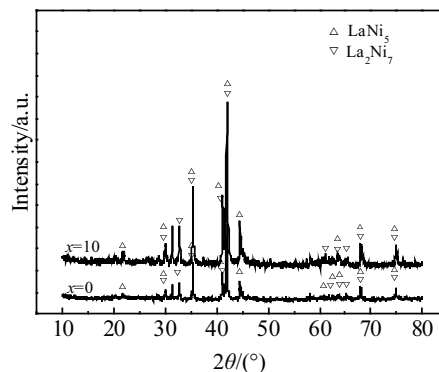


图 1 $AB_3-x\%Ni-B-C$ 合金样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $AB_3-x\%Ni-B-C$ alloys

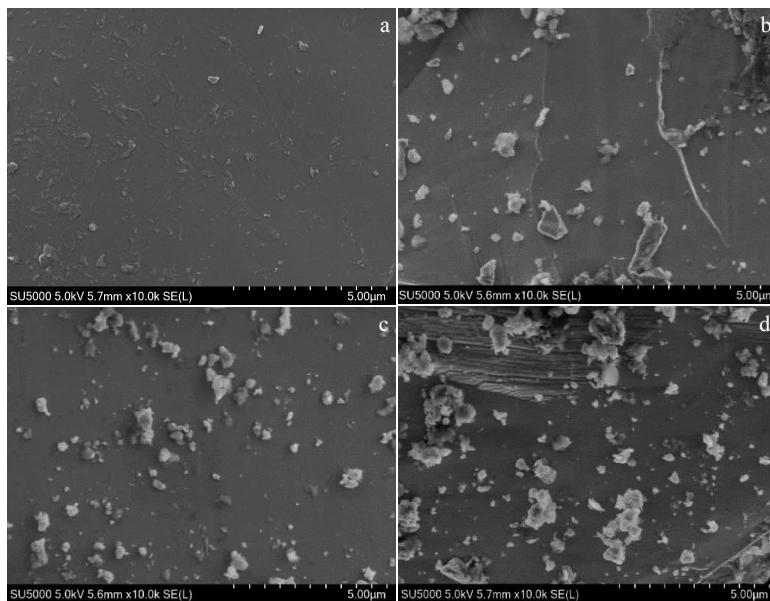


图 2 $AB_3-x\%Ni-B-C$ 合金样品的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of $AB_3-x\%Ni-B-C$ alloys: (a) $x=0$, (b) $x=10$, (c) $x=15$, and (d) $x=20$

2.3 合金电极的放电容量及循环稳定性

图 3 为 AB₃-x%Ni-B-C (x=0, 10, 15, 20)合金电极的放电容量随循环次数变化的曲线图。电极最大放电容量及容量保持率列于表 1, 其中 C_{max}、C₅₀、C₅₀/C_{max} 分别表示电极的最大放电容量、第 50 次循环时的放电容量和第 50 次的放电容量保持率。添加 Ni-B-C 粉末后, 电极的最大放电容量均有较大提升, 其中 x=15 电极的最大放电容量提高到 366 mAh/g, 循环稳定性也提高, 未添加 Ni-B-C 电极的容量保持率为 70%, x=10 和 x=20 电极均提高到 77%。4 个电极具有良好的活化性能, 均在 2 个循环内达到最大放电容量。合金电极的性质不仅受到合金成分的影响, 同时也受到合金表面状态的影响。这是因为在吸氢反应中, 氢气首先要在合金表面发生分解反应生成氢原子, 随后氢原子透过合金表面层进入基体。因此, 具有良好导电性能以及优异抗腐蚀抗粉化能力的表面将利于电极反应的进行。覆盖在合金表面的 Ni-B-C 粉末在碱性溶液中具有良好的抗腐蚀氧化能力, 可以保护合金的活性物质免受电解质的腐蚀, 从而改善电极的最大放电容量和循环稳定性^[20]。

图 4 是放电电流密度为 50 mA/g 时, 在具有最大放电容量的循环中, 电极的放电容量随电压的变化曲线。相对于未改性的合金电极, 复合电极的放电电压平台更宽, 放电时间延长, 相应放电容量增加。

2.4 线性极化和阳极极化测试

图 5 为合金电极的线性极化曲线。在很小的过电位

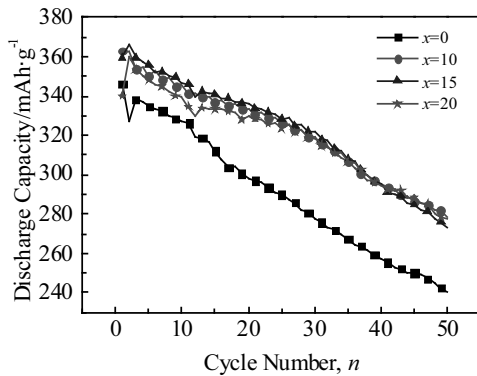


图 3 AB₃-x%Ni-B-C 合金电极的放电容量

Fig.3 Discharge capacities of AB₃-x%Ni-B-C alloy electrodes

表 1 AB₃-x%Ni-B-C 合金电极的放电容量数据

x	C _{max} /mAh·g ⁻¹	C ₅₀ /mAh·g ⁻¹	C ₅₀ /C _{max} /%
0	346	241	70
10	363	279	77
15	366	274	75
20	360	278	77

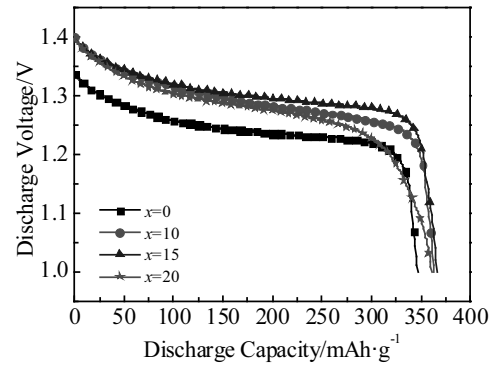


图 4 AB₃-x%Ni-B-C 合金电极的放电曲线

Fig.4 Discharge curves of AB₃-x%Ni-B-C alloy electrodes

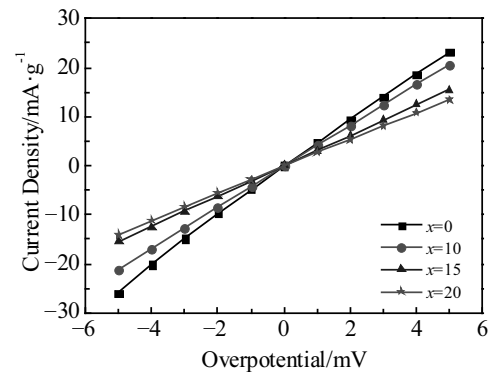


图 5 AB₃-x%Ni-B-C 合金电极的线性极化曲线

Fig.5 Linear polarization curves of AB₃-x%Ni-B-C alloy electrodes

范围内, 放电电流密度 I_d 和过电位 η 之间呈线性关系。交换电流密度 I₀ 是衡量电极表面的氢反应动力学性能的参数, 将线性极化曲线中直线斜率代入公式^[22,23], 可计算出交换电流密度 I₀, 计算公式为:

$$I_0 = \frac{RTI_d}{F\eta} \quad (1)$$

式中, R 为摩尔气体常数(J/mol·K), T 是热力学温度(K), I_d 为电流密度(mA/g), F 为法拉第常数(C/mol), η 为过电位(mV), 所得交换电流密度数值列于表 2 中。随着 Ni-B-C 添加量的增加, 交换电流密度减小, 主要是因为储氢合金表面附着 Ni-B-C 粉末保护了合金, 阻碍了电子转移, 降低了电极表面的电化学反应速率。

图 6 是合金电极的阳极极化曲线。随着过电位的增加, 电子转移速度加快, 当过电位达到一定值时会对应一个极限值, 称为极限电流密度 I_L, 此时合金内部氢原子的扩散成为速率控制步骤^[24], 极限电流密度值越大表示电极内部的氢扩散速度越快。极限电流密度 I_L 值列于表 2, 相比于 x=0 电极, 添加 Ni-B-C 粉末后电极的极限

表 2 $AB_3-x\%$ Ni-B-C 合金电极的动力学数据

Table 2 Kinetic data of $AB_3-x\%$ Ni-B-C alloy electrodes				
x	$I_0/\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	$I_L/\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	E_c/V	i_c/mA
0	122	892	-0.895	30.02
10	106	987	-0.879	27.83
15	78	1294	-0.885	28.02
20	69	1410	-0.868	26.06

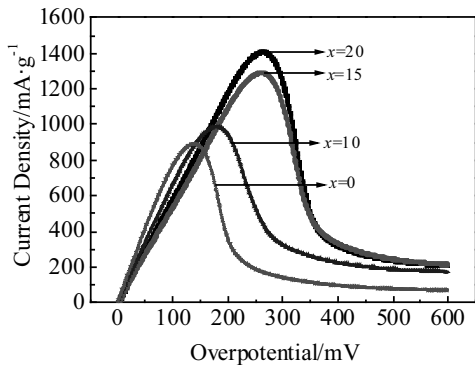


图 6 $AB_3-x\%$ Ni-B-C 合金电极的阳极极化曲线

Fig.6 Anodic polarization curves of $AB_3-x\%$ Ni-B-C alloy electrodes

电流密度值均增加，即电极内部的氢原子的扩散速度加快，其中 $x=20$ 电极的 I_L 值达到 1410 mA/g。

2.5 动电位极化测试

图 7 为合金电极的动电位极化曲线，可以得出电极的腐蚀电位与腐蚀电流，腐蚀电位越大、腐蚀电流越小，表明电极的抗腐蚀能力越强^[25]。由图 7 所得腐蚀电位 E_c 、腐蚀电流 i_c 均列于表 2。由于 Ni-B-C 粉末对储氢合金起到了保护的作用，增强了合金电极的抗腐蚀能力。相比于未改性的储氢合金电极，添加 Ni-B-C 粉末后合金电极的腐蚀电位均增加，腐蚀电流减小，即电极抗强碱性电解质腐蚀的能力加强。

2.6 交流阻抗测试

图 8 为合金电极的交流阻抗曲线。交流阻抗曲线是

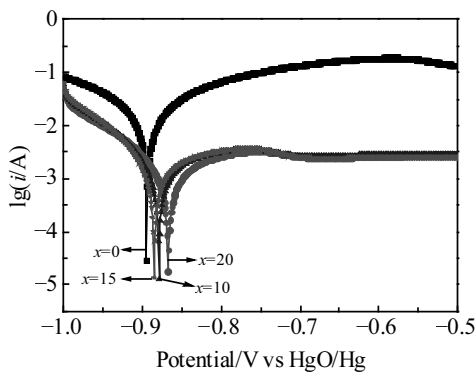


图 7 $AB_3-x\%$ Ni-B-C 合金电极的动电位极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of $AB_3-x\%$ Ni-B-C alloy electrodes

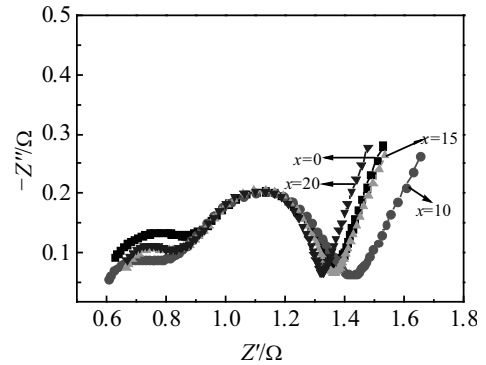


图 8 $AB_3-x\%$ Ni-B-C 合金电极的交流阻抗曲线

Fig.8 Electrochemical impedance spectra of $AB_3-x\%$ Ni-B-C alloy electrodes

由 1 个高频的小圆弧、低频的大圆弧及 1 条斜线组成，其中小圆弧代表合金与集流体间的接触电阻，大圆弧代表合金电极表面与电解液间的反应阻抗，圆弧半径越小，表示阻抗越小^[26]。从这 4 条交流阻抗曲线容易看出，斜线的区别并不大，添加 Ni-B-C 粉末后，小圆弧的半径减小，说明合金电极与集流体之间的接触电阻变小。

3 结 论

1) 将 Ni-B-C 粉末按不同质量比添加到储氢合金 $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.2}$ 中，样品相结构未发生改变。

2) Ni-B-C 可以提高电极的最大放电容量和循环稳定性。当添加 10% Ni-B-C 粉末时，电极具有最好的综合电化学性能，最大放电容量从初始的 346 mAh/g 增加到了 363 mAh/g，50 次循环后的放电容量保持率从 70% 提高到 77%。添加 Ni-B-C 粉末后电极中氢原子扩散速率与电极的抗腐蚀能力也均有增强。

参考文献 References

- [1] Ouyang Liuzhang, Huang Jianling, Wang Hui *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2017, 200: 164
- [2] Dong Zhenwei, Wu Yaoming, Ma Liqun *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(17): 5280
- [3] Giza K, Adamczyk L, Hackemer A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 645(S1): 490
- [4] Liu Yixin, Xu Liqin, Jiang Weiqing *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(7): 2986
- [5] Shen Wenzhou, Han Shumin, Li Yuan *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2012, 258(17): 6316
- [6] Dong Zhenwei, Ma Liqun, Shen Xiaodong *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(1): 893

- [7] Li Rongfeng, Xu Peizhen, Zhao Yamin *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 270: 21
- [8] Zhang Yangchuan, Li Penxing, Yang Tai *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(12): 4012
- [9] Lim K L, Liu Y N, Zhang Q A *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(37): 23 737
- [10] Li Yuan, Tao Yang, Ke Dandan *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 357: 1714
- [11] Hatano Y, Tachiakawa T, Mu D *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 330-332: 816
- [12] Wang Yi, Qiao Shizhang, Wang Xin. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2008, 33(3): 1023
- [13] Li Guohui(李国辉), Huang Hongxia(黄红霞), Wang Xinying(王新颖) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2016, 32(8): 1358
- [14] Huang Hongxia, Li Guohui, Wang Xinying *et al.* *Rare Metals*[J], 2015, 34(5): 338
- [15] Gao Peng, Yang Shaoqiang, Xue Zhu *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 539: 90
- [16] Wang Yadong, Ai Xinping, Yang Hanxi. *Chemistry of Materials* [J], 2004, 16(24): 5194
- [17] Wang Qinghong, Jiao Lifang, Du Hongmei *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(15): 8357
- [18] Cao Yuliang, Zhou Wenchao, Li Xiaoyan *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2006, 51(20): 4285
- [19] Zhang Yunyun, Jiao Lifang, Yuan Huatang *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 467(1-2): 16
- [20] Feng Yan, Jiao Lifang, Yuan Huatang *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(13): 2325
- [21] Feng Yan, Jiao Lifang, Yuan Huatang *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(14): 2836
- [22] Gao Zhijie, Luo Yongchun, Li Rongfeng *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 241: 509
- [23] Fan Yanping, Peng Xianyun, Liu Baozhong *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(13): 7042
- [24] Dong Xiaoping, Yang Liying, Li Xiaoting *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2011, 29(2): 143
- [25] Chu Hailiang, Qiu Shujun, Tian Qifeng *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(18): 4925
- [26] Zhang Yangchuan, Ren Huiping, Cai Ying *et al.* *Transaction of Nonferrous Metal Society of China*[J], 2014, 24(2): 406

Effect of Ni-B-C on Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$ Hydrogen Storage Alloy

Huang Hongxia, Yu Wenwan, Wang Cheng, Xiao Yang

(Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials,
Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Ni-B-C powder prepared by ball milling was introduced to improve the electrochemical properties of new AB_3 -type hydrogen storage alloy $\text{La}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{Ni}_{3.49}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.12}\text{Al}_{0.20}$. The phase structure and surface morphology of the alloy were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that the alloy remains the original LaNi_5 and La_2Ni_7 phases and some little particles appear on the surface of alloy after adding Ni-B-C. The addition of Ni-B-C improves the maximum discharge capacity and capacity retention rate. After adding a mass fraction of 10% Ni-B-C, the maximum discharge capacity increases from 346 mAh/g to 363 mAh/g, and the capacity retention rate after 50 cycles increases from 70% to 77%. The exchange current density I_0 and the limiting current density I_L reach 106 and 987 mA/g, respectively. Potentiodynamic polarization indicates that the corrosion resistance of the electrodes is enhanced. The Ni-B-C powder can improve the comprehensive electrochemical properties of the hydrogen storage alloy.

Key words: Ni-B-C; hydrogen storage alloy; electrochemical properties

Corresponding author: Huang Hongxia, Ph. D., Associate Professor, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-8991304, E-mail: hhxhunan@126.com