

次亚磷酸钠对贮氢合金活化性能的影响*

花均社^{1,2)} 孙玉珍²⁾ 王文皓²⁾ 孙文生²⁾ 才庆魁¹⁾ 胡壮麒²⁾

1) 东北大学材料科学与工程系, 沈阳 110004

2) 中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110016

摘要 采用次亚磷酸钠溶液对熔体旋淬技术制备的快凝贮氢合金粉 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 进行还原处理, 使其表面形成一个富 Ni 层, 可显著改善合金粉的电化学活性. 经处理的快淬合金粉仅 2 次充放电循环其放电容量便可达到 $241 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 而未经处理的同一合金粉经 5 次充放电循环其放电容量也只有 $222 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. AES 及 XPS 分析表明表面氧化层的性质对于在碱溶液中金属氢化物电极的活化过程具有重要影响.

关键词 表面处理, 贮氢合金, 活化性能

中图分类号 TG139.7

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)05-0522-05

EFFECT OF SODIUM HYPOPHOSPHITE ON THE ACTIVATION BEHAVIOR OF HYDROGEN STORAGE ALLOY

HUA Junshe^{1,2)}, SUN Yuzhen²⁾, WANG Wenhao²⁾, SUN Wensheng²⁾, CAI Qingkui¹⁾, HU Zhuangqi²⁾

1) Department of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004

2) State Key Laboratory for Rapid Solidification Non-equilibrium Alloy, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: HUA Junshe, associate professor, Tel: (024)23995101, E-mail: Jshua66@263.net

Manuscript received 2000-02-07, in revised form 2001-01-10

ABSTRACT The AB_5 -type alloy powder ($\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$) prepared by melt-spinning was treated by a reducer (solution of sodium hypophosphite) to form a Ni-rich layer on the surface of the particles, which can obviously improved the activity of the quenched powder. For the treated alloy powder the discharge capacity after 2 cycles of charge-discharge reached an ideal value of $241 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, but only $222 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ for the non-treated alloy powder after 5 cycles of charge-discharge. AES and XPS results show that the nature of the oxide layer formed on the surface plays a key role on the activation process of the metal hydrides in alkaline solution.

KEY WORDS surface treatment, hydrogen storage alloy, activation behavior

使用贮氢合金作负极、氢氧化镍作正极的 Ni-金属氢化物电池 (Ni-MH 电池) 具有能量密度高、不存在环境污染等许多突出优点, 正在逐步取代对环境有害的 Ni-Cd 电池, 并已成为国际上竞相研究开发的重要方向^[1-3]. 然而, 贮氢合金在使用过程中易粉化、易氧化、不耐腐蚀等问题严重影响了电池的各项性能^[4,5], 贮氢合金电极的放电容量随充放电循环过程的不断进行而持续衰减一直是氢化物电极实用化的主要障碍. 高质量贮氢合金是研制高性能 Ni-MH 电池的关键技术之一.

贮氢合金的电化学性能与合金的制备条件有密切关

系^[6-10]. 当合金的成分相同而制备条件不同时, 其使用寿命及放电容量会有很大的差异. 与常规熔炼方法制备的合金 (铸态合金) 相比, 快速凝固贮氢合金具有均匀的化学组成、良好的电化学循环稳定性、高倍率充放电性能及低温性能等^[11-15], 不足之处是其初期电化学活性差, 且不易活化, 一般要经过多次反复充放电循环才能逐步接近或达到活化状态^[16-18].

本文采用次亚磷酸钠水溶液为还原剂对熔体旋淬技术制备的快速凝固贮氢合金粉进行了表面处理, 使合金颗粒表面生成一个富 Ni 层, 显著地改善了快凝贮氢合金的初期电化学活性.

1 实验方法

实验样品为 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ (M1: 富 La 混合稀土) 合金, 首先在真空感应炉中熔炼母合金, 然后用

* 国家自然科学基金资助项目: 59671027

收到初稿日期: 2000-02-07, 收到修改稿日期: 2001-01-10

作者简介: 花均社, 男, 1964 年生, 副教授

美国 Marko 材料公司生产的 5 t 真空快淬设备制备快淬贮氢合金, 水冷 Mo 辊的表面线速度为 $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. 取小于 $75 \mu\text{m}$ 的快淬合金粉用于化学处理及电化学性能测定.

合金粉的还原处理在 $36 \text{ }^\circ\text{C}$ 时进行. 分别在 100 mL 不同浓度的次亚磷酸钠水溶液中加入 5 g 快淬合金粉, 同时进行搅拌. 处理完成后取出合金粉, 洗净晾干即可.

电化学性能测试在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行. 0.3 g 快淬合金粉与 0.3 g 电解 Ni 粉 (300 目) 及 0.2 g 聚乙烯醇 (PVA) 溶液 (PVA 的质量分数为 0.03) 混合均匀, 涂刮在泡沫 Ni 片 ($2 \text{ cm}\times 2 \text{ cm}$) 中, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气中恒温干燥 1 h 后在一定压力下压制成负极片. 将压好的负极片点焊上 Ni 条, 包上隔膜纸, 放在两片大容量 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极中间, 最后用带孔的有机玻璃板夹紧三片电极并放入 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中进行测量. 充放电制度为: 充放电电流均为 $60 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 过充 50%, 正负极间电压为 1.000 V 时结束放电, 充放电间隔为 5 min .

贮氢合金的晶体结构分析在 Rigaku D/max rA 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.1540562 \text{ nm}$), 石墨单色器滤波, 扫描区域 (2θ) 为 $20^\circ\text{--}85^\circ$. 表面组成和结构分析在 LAS-3000 型表面分析仪器上进行. 测量真空度为 $2\times 10^{-7} \text{ Pa}$, $\text{Mg K}\alpha$ 辐射 (1253.6 eV). 利用 AES 方法进行深度分析, 使用 Ar^+ 离子溅射样品表面, 溅射速率为: $1.5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

2 实验结果与讨论

(1) 采用快淬技术与常规感应熔炼方法制备的 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 合金的 X 射线衍射谱如图 1. 由图可见, 对于两个合金粉样品, 属于 CaCu_5 型结构的主物相衍射峰十分清晰, 表明二者在晶体结构上没有明显区别, 均属于六方晶体结构. 尽管熔体旋淬技术具有很高的冷凝速度 ($10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$), 但对此贮氢合金的晶体结构无明显影响.

衍射峰位置由峰值所对应的 2θ 角确定. 采用 Cohen 的最小二乘法对 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 旋淬合金比较敏锐的衍射峰 101, 110, 200, 111, 002, 112, 211, 202, 301 和 220 进行分析可得如下正则方程^[19]:

$$334A_0 + 48C_0 + 341.438D = 12.2165$$

$$48A_0 + 52C_0 + 104.132D = 3.40298$$

$$341.438A_0 + 104.132C_0 + 419.769D = 14.4986$$

其中, $A_0=\lambda^2/(3a_0^2)$, $C_0=\lambda^2/(4c_0^2)$, D 为常数. 由此确定快淬合金的晶胞参数 a_0 和 c_0 , 并利用 $V = a_0^2\cdot c_0\cdot \sin \gamma$ 计算晶胞体积. 同样方法可确定铸态合金的晶胞参数及晶胞体积. 计算结果如表 1 所列. 与铸态合金相比, 由于制备方式不同, 旋淬合金的晶格参数发生了变化. 快淬贮氢合金的晶格参数 a 轴缩短 0.418%, c 轴缩短 0.644%, 晶胞体积减小 1.47%.

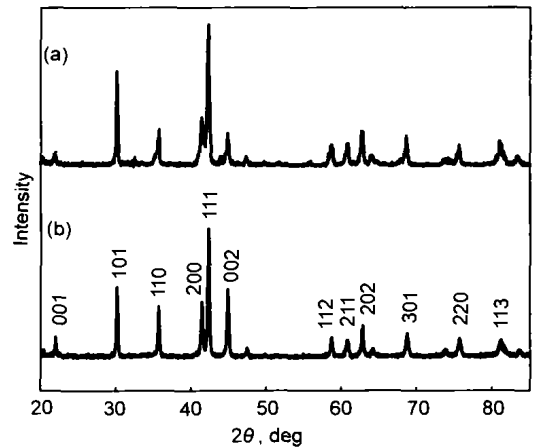


图 1 贮氢合金 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 的 X 射线粉末衍射图
Fig.1 X-ray powder diffraction patterns of conventionally prepared (a) and rapidly quenched (b) $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ hydrogen storage alloys

(2) 快淬贮氢合金 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 的初期放电电势曲线如图 2 所示. 可以看出, 快淬合金初期放电容量较低, 电化学活性较差. 第一周期放电容量只有约 $86 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过几次充放电反复循环后, 第五周期放电容量才达到 $222 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. 经不同浓度的次亚磷酸钠溶液处理后, 快淬合金的初期放电容量如图 3 所示. 可以看出在实验范围内, 快淬合金的初期放电容量随着处理强度的增大明显增加. 如第一周期放电容量由未处理时的 $86 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 $208 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 第二周期的放电容量由 $133 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 $241 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 第三周期由 $165 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 $258 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. 对于在某一浓度下处理过的快淬合金而言, 其放电容量则随着充放电次数的增加而增大.

表 1 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 合金粉的晶格参数
Table 1 Lattice parameters of $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ phase

Sample	Lattice parameters			Cell volume 10^{-3} nm^3
	$a_0, \text{ nm}$	$c_0, \text{ nm}$	a_0/c_0	
As-cast	0.5024	0.4034	1.245	88.18
Melt-spun	0.5003	0.4008	1.248	86.88

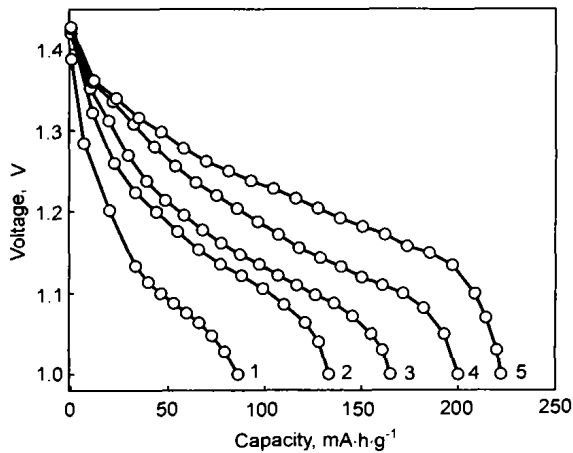


图2 快淬合金粉的放电电势与充放电循环数(1—5)的关系
Fig.2 The relationships between the discharge potential and the cycle number (1—5) for the quenched alloy powder (25 °C 60 mA·g⁻¹)

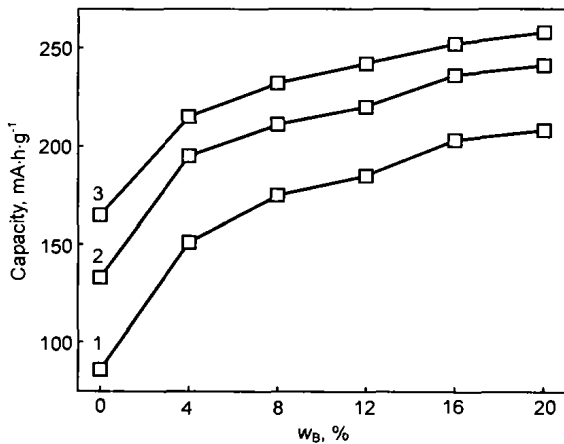


图3 NaH₂PO₂ 浓度对快淬合金 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 第1—3周期放电容量的影响
Fig.3 The effect of the concentration of sodium hypophosphite, w_B , on the discharge capacity (25 °C 60 mA·g⁻¹) for 1—3 cycle

(3) 分别用浓度为 16% 和 20%(质量分数) 的次亚磷酸钠溶液在一定条件下对快淬贮氢合金 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 进行化学处理, 处理后合金的放电容量与循环次数的关系如图 4 所示. 与图 2 相比, 处理后两种快淬合金第一周期放电容量均明显增加, 且随着充放电次数的增加迅速增大. 经过几次充放电循环后, 第五周期放电容量均达到 273 mA·h·g⁻¹, 相当于最大放电容量的 95%(以第 15 周期放电容量计算), 可以认为合金已经活化. 处理后两种合金的活化性能无明显区别, 更高浓度的次亚磷酸钠溶液处理对快淬合金活化性能的影响与 16% 次亚磷酸钠溶液产生的影响相似, 表明 16% 的浓度已经足以使合金活化.

(4) 贮氢合金可以做为氢化物电极的活性物质使用.

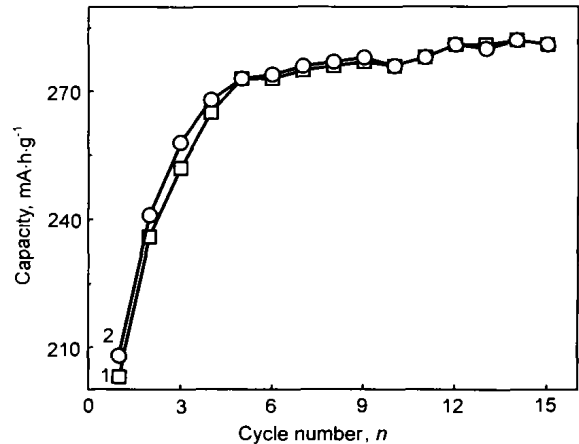


图4 次亚磷酸钠溶液处理后快淬合金放电容量与循环次数的关系
Fig.4 The relationships between the discharges capacity and cycle numbers at the first 15 cycle with a constant charge/discharge currents of 60 mA·g⁻¹ (curve 1- w_B =16%; curve 2- w_B =20%)

由于一系列电化学过程总是发生在合金 / 电解质溶液的界面上, 因此贮氢合金的表面状况对合金的许多电化学性能影响很大, 例如导电性、电催化活性、氢扩散以及耐腐蚀性等^[20-26]. 对贮氢合金进行化学处理, 势必改变合金的表面组成和结构, 从而影响到合金的电化学活化性能.

为了认识次亚磷酸钠溶液处理对快淬贮氢合金表面状况产生的影响, 理解次亚磷酸钠处理在快淬贮氢合金活化过程中的作用, 本文利用 AES 及 XPS 方法对还原处理前后两种快淬贮氢合金的表面元素深度分布及价态进行了分析. 图 5 为快淬合金 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 原始表面的元素 AES 深度分布及 XPS 谱.

AES 分析表明, 快淬合金 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 的最外层表面由大量的 La, Ni, O 元素组成, 其组成成分(原子分数, %, 下同)为: La 15.5, Ni 11.0, O 73.5. XPS 表明表面上 La, Ni 元素均以氧化态 La_2O_3 , NiO 形式存在. 随着溅射深度的增加, La 原子浓度变化不大, Ni 原子浓度迅速增大. 当溅射深度为 22.5 nm 时, Ni 原子浓度达到约 55. 由于合金最外层 Ni 含量较低, 因此其初始电化学活性较差. 经次亚磷酸钠溶液处理后快淬合金 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 的表面结构发生了明显变化. 从图 6 可以看出, 处理后的合金最外层表面上 Ni 原子浓度显著增大, 达到 42.6, 从而形成一个富 Ni 的表面层, 图 6b 表明 Ni 仍以 NiO 的形式存在.

对贮氢合金来说, 充电过程实质上是一个强极化(还原)过程. 尽管处理后的快淬合金粉在制备电极过程中由于暴露在空气中而使合金表面大量的 Ni 被氧化为 NiO, 但 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (碱性溶液中) 在充电过程中可被还原为高活性的金属 Ni, $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$, $E = -0.818 \text{ V}$

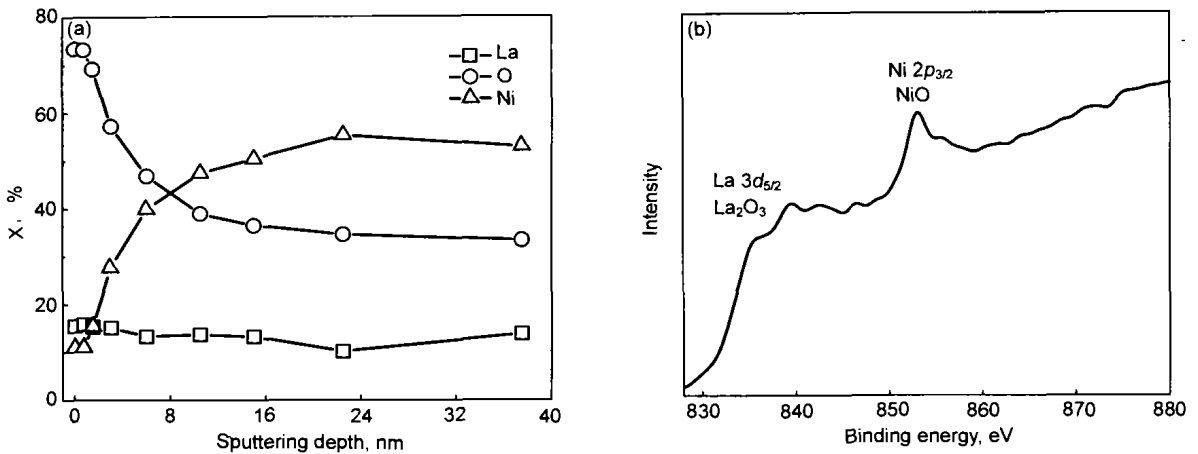


图 5 快淬合金 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 的 AES 及 XPS 谱
Fig.5 AES(a) and XPS(b) spectra of the quenched alloy powder

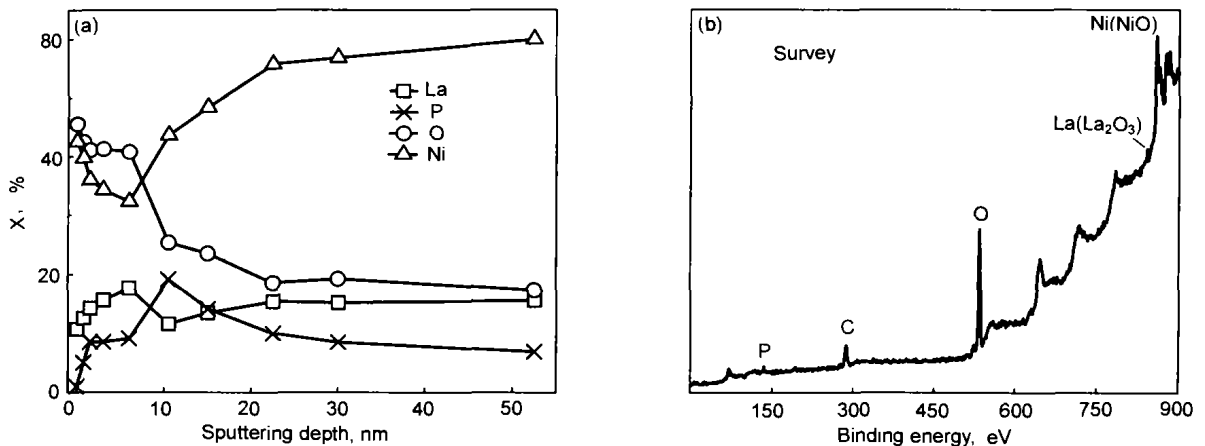


图 6 经次亚磷酸钠溶液处理后快淬合金 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 的 AES 及 XPS 谱
Fig.6 AES(a) and XPS(b) spectra of the quenched alloy powder $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ after sodium hypophosphite treatment

(用 $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^-$ 电极), 并以 Ni 原子簇或 Raney Ni 形式存在^[21]。由于表面 Ni 原子簇具有很大的比表面积且对氢的电化学吸收和释放具有极好的催化作用, 同时也是氢原子在合金表面上吸附并进一步向合金内部转移的“窗口”, 因而处理后的合金表面在充电过程中便获得了极好的电催化活性。可见, 经次亚磷酸钠溶液处理后的合金表面是一个易于被活化的表面。表面上大量 Ni 原子簇的出现是快淬合金电化学活性得以改善的主要原因。这个结论与 Züttel^[27] 的实验结果一致: 即表面 Ni 原子浓度越高, 合金活化越快。

3 结论

快淬合金 $\text{MnNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ 同铸态合金一样具有 CaCu_5 型六方晶体结构, 但快淬合金具有较小的晶胞参数和晶胞体积, 且电化学活化性能较差, 用次亚磷酸钠溶液处理后, 合金的活化性能得以显著改善。其原因是处理后, 合金表面形成了一个富 Ni 层, 这个富 Ni 层在合金充电过程中转化为对氢的电化学反应具有电催化

作用的高活性 Ni 原子簇。可见, 表面状态是影响快淬贮氢合金电化学活性的主要原因。

参考文献

- [1] Wang Q D. *Mater Sci Eng*, 1991; 9(3): 3
(王启东. 材料科学与工程, 1991; 9(3): 3)
- [2] Jiang J J, Lei Y Q, Sun D L, Wu J, Wang Q D. *Rare Met Mater Eng*, 1993; 22(3): 68
(江建军, 雷永泉, 孙大林, 吴京, 王启东. 稀有金属材料与工程, 1993; 22(3): 68)
- [3] Aymard L, Lenain C, Courvoisier L, Salver-Disma F, Tarascon J -M. *J Electrochem Soc*, 1999; 146: 2015
- [4] Zhang D W, Yuan H T, Zhang Y S. *Chemistry*, 1998; (2): 19
(张大为, 袁华堂, 张允什. 化学通报, 1998; (2): 19)
- [5] Chen W X. *Chinese J Power Sources*, 1998; 22(2): 86
(陈卫祥. 电源技术, 1998; 22(2): 86)
- [6] Mishima R, Miyamura H, Sakai T, Kuriyama N, Ishikawa H, Uehara I. *J Alloys Comp*, 1993; 192: 176
- [7] Li C J, Wang X L, Li X M, Wang C Y. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 288

- (李传健, 王新林, 李岫梅, 王崇愚. 金属学报, 1998; 34: 288)
- [8] Nakamura Y, Nakamura H, Fujitani S, Yonezu I. *J Alloys Comp*, 1994; 210: 299
- [9] Sakai T, Hazama T, Miyamura H, Kuriyama N, Kato A, Ishikawa H. *J Less-Common Met*, 1991; 172-174: 1175
- [10] Li C, Wang X. *J Alloys Comp*, 1999; 284: 270
- [11] Gao J L. *Rare Earth*, 1995; 16(1): 63
(高金良. 稀土, 1995; 16(1): 63)
- [12] Hou W L, Chang X C, Wang J Q, Hao Y Y, Zhang H F, Yin J, Hu Z Q. *Chin J Mater Res*, 2000; 14, (Suppl.): 32
(侯万良, 常新春, 王建强, 郝彦彦, 张海峰, 尹军, 胡壮麒. 材料研究学报, 2000; 14(增刊): 32)
- [13] Zhang S G, Guo H, Ma Z L, Wang L, Zhang S M, Xu J, Shi L. In: Song J, Yin R Y eds., *Proceedings of ICETS 2000-ISAM*, Beijing: New World Press, 2000: 871
- [14] Tang W, Sun G. *J alloys Comp*, 1994; 203: 195
- [15] Lv G L, Chen L S, Hu X R, Gu J M, Shu K Y, Song X Y, Lei Y Q, Wang Q D. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 453
(吕光烈, 陈林深, 胡秀荣, 顾建明, 舒康颖, 宋雪雁, 雷永泉, 王启东. 金属学报, 1999; 35: 453)
- [16] Hong C M, Yang J W, Yang Y, Hong L. *Acta Phys-Chim Sin*, 1998; 14: 154
(宏存茂, 杨敬武, 杨勇, 宏亮. 物理化学学报, 1998; 14: 154)
- [17] Li C, Wang X. *J Alloys Comp*, 1998; 274: 278
- [18] Zhou Y, Lei Y Q, Luo Y C, Cheng S A, Wang Q D. *Acta Metall Sin*, 1996; 32: 857
(周煜, 雷永泉, 罗永春, 成少安, 王启东. 金属学报, 1996; 32: 857)
- [19] Klug H P, Alexander L E. *X-Ray Diffraction Procedures Polycrystalline and Amorphous Materials*. 1st ed, New York: Wiley, 1954: 440
- [20] Sakai T, Yuasa A, Ishikawa H, Miyamura H, Kuriyama N. *J Less-Common Met*, 1991; 172-174: 1194
- [21] Gao X P, Song D Y, Zhang Y S, Zhou Z X, Zhang W, Wang M, Shen P W. *J Alloys Comp*, 1995; 229: 268
- [22] Jung J, Lee S, Kim D, Jang K, Lee J. *J alloys Comp*, 1998; 266: 271
- [23] Chen J, Bradhurst D H, Dou S X, Liu H K. *J Alloys Comp*, 1998; 265: 281
- [24] Yan D, Sandrock G, Suda S. *J Alloys Comp*, 1994; 216: 237
- [25] Gao X P, Zhang W, Yang H B, Song D Y, Zhang Y S, Zhou Z X, Shen P W. *J Alloys Comp*, 1996; 235: 225
- [26] Yu B, Chen L, Wen M F, Tong M, Long R B, Tian Y W, Zhai Y. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 1069
(于波, 陈廉, 文明芬, 佟敏, 龙瑞斌, 田彦文, 翟玉春. 金属学报, 1999; 35: 1069)
- [27] Züttel A, Meli F, Schlapbach L. *J Alloys Comp*, 1994; 209: 99