

储氢合金电极的表面修饰研究*

杨凯 吴锋 李丽 王敬

(北京理工大学化工与环境学院, 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘要 利用等离子体技术对 AA 型 MH/Ni 电池的储氢合金电极进行了镀覆导电膜层的表面修饰, 用 XRD 及 SEM 对电极结构进行了表征. 极片经过表面修饰的电池, 其内阻降低了 24%, 放电容量有了明显提高, 5 C (7.5 A) 放电容量提高了 200 mA·h, 放电平台电压提高了约 0.14 V, 导电膜层还起到了电极保护层的作用, 抑制了合金的粉化, 提高了电池的循环稳定性. 同时, 电池内压显著降低, 电池性能有了较大改善.

关键词: MH/Ni 电池, 等离子体技术, 表面修饰, 电极

中图分类号: TM912.2

MH/Ni 电池负极储氢合金电极的性能主要与合金的种类、成分和组织结构等体相性质有关, 但储氢合金的表面处理及电极的修饰可以显著提高负极的电化学性能. 在合金粉及电极的表面修饰方面, 人们进行了大量的研究. 例如, 合金表面包覆膜处理, 可以阻止合金的氧化-粉化和稀土元素偏析, 可以改善电极的导电性能, 有助于提高活性物质的利用率^[1-4], 同时也有助于降低电池的内压, 提高负极的充电效率^[5-6]. 合金表面的碱、酸处理、还原和氟化处理等可以在合金的表面形成富镍层, 使电极具有较高的电催化活性, 因此改善了电极的性能^[7-9]. 在电极表面涂一层 Pd 粉或 Pd 的化合物, 能够有效降低电池内部的氧气分压^[10]. 在电极表面电镀 Co 和 Pd 不仅起到微电流集流体的作用, 而且提高了负极表面的电催化活性^[11].

本文提出了一种电极表面修饰的新方法, 即利用等离子体技术对电极进行镀覆导电膜层的表面修饰, 考察了其对电池的活化性能、电池内压、电池大电流放电性能的影响.

1 实验部分

1.1 极片修饰与电池制作

实验中使用的负极活性物质为 200~400 目的储氢合金粉 ($MmNi_{1.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3}$, Mm 为富铈混合稀土), 将合金粉与 5% (质量分数) 的 Ni 粉混合均匀, 用 3% 的 PTFE (polytetrafluoroethylene) 作粘

剂, 将调匀后的浆料涂到泡沫镍基体中, 80 °C, 真空 (10^{-3} Pa) 下干燥, 静压成型制得负极片. 正极活性物质为球形 $Ni(OH)_2$. 在 30 °C, 2×10^{-4} Pa 下, 运用等离子体真空多弧镀法在负极表面镀覆一层厚度约为 0.2 μm 的金属 Ni 膜. 将修饰过的负极与 $Ni(OH)_2$ 正极卷成电池, 电解液为浓度 7.0~7.2 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液. 电池额定容量为 1 500 mA·h.

1.2 电池电化学性能测试

将电池活化后, 做不同倍率下的充放电实验, 其条件为, 0.2 C (300 mA) 充电 7 h, 0.2 C 放电至 1 V; 0.5 C 充电 140 min, 0.5 C 放电至 1 V; 1 C 充电 69 min, 1 C 放电至 1 V; 0.5 C 充电 140 min, 3 C 放电至 0.9 V; 0.5 C 充电 140 min, 5 C 放电至 0.8 V. 充放电之间间隔 0.5 h.

将活化后的电池做充放电循环实验, 条件为 1.5 A 充电到 $\Delta V = -10$ mV 截止, 搁置 10 min, 然后 1.5 A 放电到电压为 1.0 V.

电化学性能测试实验温度控制在 (25 ± 1) °C. 用美国 Arbin 电池综合性能测试仪测试电池的放电容量和放电电压. 用日本 HIOKI 的 3551 型电池测试仪测量电池内阻.

1.3 电极结构分析及表面形貌分析

修饰和未修饰的极片分别做 XRD 分析, 使用理学 Dmax-2500 型 X 射线衍射仪, 测试条件: Cu K α 靶, 石墨单色器, 工作电压 40 kV, 工作电流 100

2003-05-16 收到初稿, 2003-08-07 收到修改稿. 联系人: 吴锋 (E-mail: wufeng863@vip.sina.com; Tel: 010-68912508;

Fax: 010-68451429). * 国家重点基础研究发展规划项目资助 (2002CB211800)

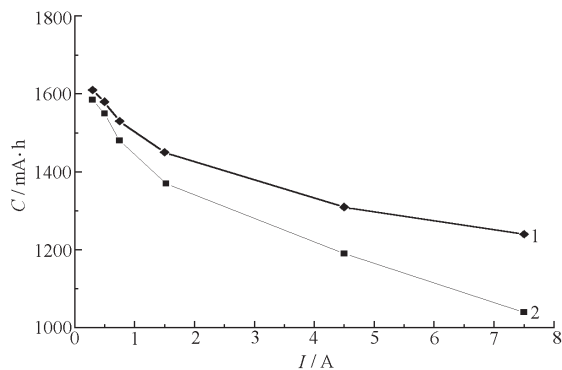


图1 AA型MH/Ni电池放电容量曲线

Fig. 1 Discharge capacity for the AA-type MH/Ni batteries

1) modified electrode, 2) unmodified electrode

mA, 扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 2θ 为 $25^\circ \sim 70^\circ$.

用日本电子公司 JSM-35C 型扫描电镜对循环后的电极进行表面形貌分析.

1.4 电池内压测试

用于测定电池内压的内压测试仪见文献[12].

2 结果与讨论

2.1 电化学性能测试

图1为电池在不同放电电流下的放电容量比较图, 曲线1为电极经过修饰的电池, 曲线2为电极未经修饰的电池. 由图可以看出电极经过修饰的电池在不同电流下的放电容量均高于未修饰电池, 而且随着放电电流的增加, 两种电池放电容量的差值随之增加. 实验结果表明: 合金电极表面的镀 Ni 层, 有助于改善极片的导电性, 电池的内阻从 $24.0 \text{ m}\Omega$ 降到了 $18.3 \text{ m}\Omega$, 内阻降低了 24%, 而且提高了电极表面的电催化活性, 改善了电极的电化学性能和电池的活化性能.

图2为电池 $5C(7.5 \text{ A})$ 放电曲线, 曲线1为电极经过修饰的电池, 曲线2为电极未经修饰的电池. 由图可以看出, 电极经过修饰和未经修饰的电池的放电容量分别为 $1240 \text{ mA}\cdot\text{h}$ 和 $1040 \text{ mA}\cdot\text{h}$, 而且经过修饰的电池比未修饰电池的放电平台电压高出约 0.14 V , 可见无论从大电流放电容量还是放电平台电压来衡量, 经过修饰的电池的性能都明显优于未修饰电池, 这再一次证明合金电极表面的镀镍层有助于降低电池内阻, 提高了充电效率及能量的有效利用率.

活化后的电池在充放电循环测试前容量均约为 $1500 \text{ mA}\cdot\text{h}$, 经过 500 周循环后, 极片经过修饰和

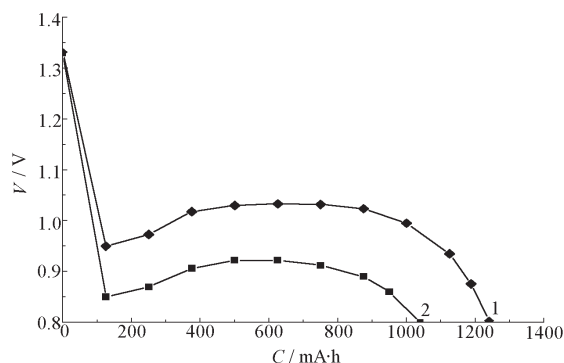


图2 AA型MH/Ni电池5C(7.5 A)放电曲线

Fig. 2 Discharge voltage at 5C for the AA-type MH/Ni batteries

1) modified electrode, 2) unmodified electrode

未经修饰的电池的放电容量分别为 $1340 \text{ mA}\cdot\text{h}$ 和 $1220 \text{ mA}\cdot\text{h}$, 为其初始容量的 89.3% 和 81.3%, 电池内阻分别为 $30.1 \text{ m}\Omega$ 和 $24.2 \text{ m}\Omega$. 可见, 极片经过修饰的电池表现出了较好的循环稳定性.

2.2 合金电极 XRD 结构分析

图3为修饰过和未经修饰的合金电极的 XRD 图, 曲线1为经过修饰的电极, 曲线2为未经修饰的电极. 由图中可以看出, 经过修饰的合金电极的衍射谱图和未经修饰的电极的衍射谱图几乎相同, 因为在电极的制作过程中加入了镍粉, 而且电极的基体材料为泡沫镍, 所以在图中的两个衍射谱图中均出现了镍的最强衍射峰(111), 其余诸峰为 AB_5 型合金的衍射峰. 这说明本文中所用的电极表面修饰的方法只是在合金电极表面镀覆一层 Ni 膜而不会破坏合金的体相结构.

2.3 电极表面形貌分析

图4为电池经过 500 周充放电循环后合金电极的扫描电镜图. 图中1为修饰过的负极片, 2为未

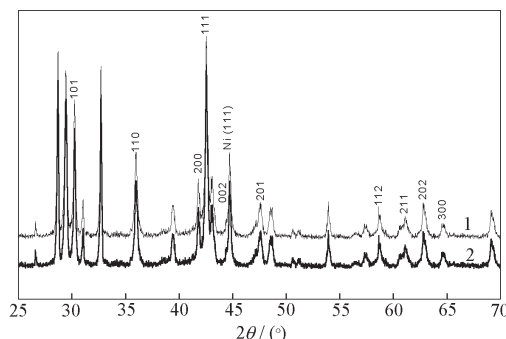


图3 储氢合金电极的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the metal-hydride electrode

1) modified electrode, 2) unmodified electrode

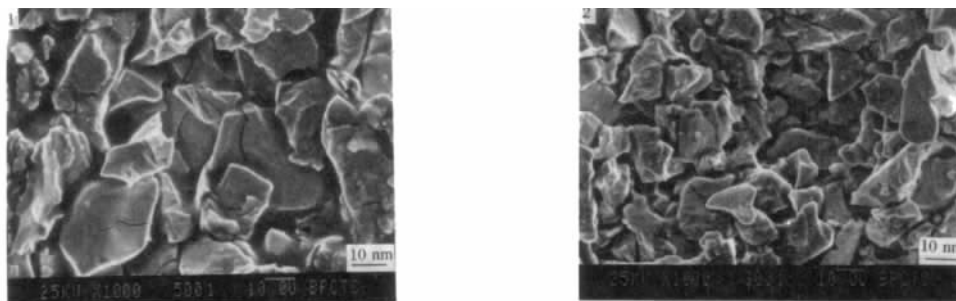


图 4 阴氢合金电极的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of the metal-hydrate electrode

1) modified electrode, 2) unmodified electrode

修饰的负极片。由图中可以看出,未经修饰的电极经过循环后合金粉化比较严重,而修饰过的电极合金粉化程度则明显优于未修饰电极。合金的粉化使合金颗粒与颗粒间的接触电阻增大,降低了极片的导电性,从而使极片的电化学性能降低。可见合金表面的 Ni 膜不仅起到导电层的作用,还起到了电极保护层的作用,抑制了合金的粉化,改善了电极的电化学性能,提高了电池的循环稳定性,这与上文所述的充放电循环测试结果相吻合。

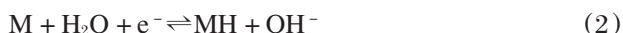
2.4 电池内压测试

MH/Ni 电池在正常充放电的情况下,正负两极的反应为

正极:

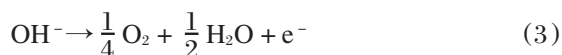


负极:



式中 M 代表负极储氢合金,金属氢化物 MH 与其分解氢压保持着平衡, $\text{MH} \rightleftharpoons \text{M} + 1/2\text{H}_2$ 。通常用作负极的合金在室温下其氢化物平衡氢压小于 0.1 MPa。但实际电池的充放电过程往往是在非平衡条件下进行的,如正极或负极已经充满,继续充电便可发生过充电反应;若电极活性不够而用较大电流充电,也可发生过充电反应。

过充电时,在正极产生氧气,



所产生的 O_2 扩散至负极可与 MH 反应,



MH/Ni 电池充电电流越大,内压升高越快。主要是因为随着充电的进行,负极产生的 H 来不及与合金反应生成金属氢化物,而复合成氢气逸出;与此同时,在正极上产生的氧气与氢气复合速度远小于气体的生成速度,所以出现充电电流越大,内压升高

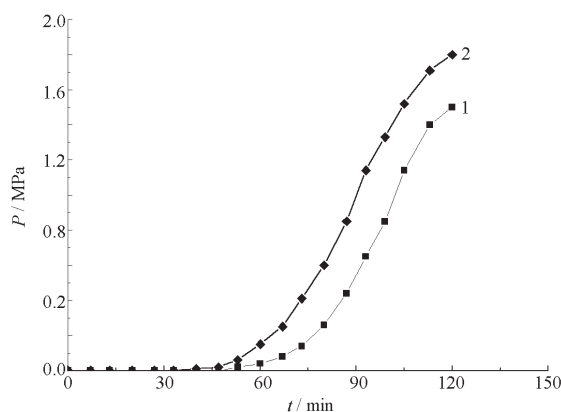


图 5 AA 型 MH/Ni 电池 1 C 充电 200% 内压曲线

Fig. 5 Inner pressure of the AA-type MH/Ni batteries at 1 C charge 200%

1) modified electrode, 2) unmodified electrode

越快的现象^[12]。对电池的内压性能主要考察充电时的内压,内压越低表明电池内部产生的气体可以及时消耗掉。图 5 为电极经过修饰和未经修饰的电池以 1 C 充电 200% 时内压随时间的变化趋势。图中曲线 1 为电极经过修饰的电池,曲线 2 为电极未经修饰的电池。

由图中可以看出,在充电 120 min 时极片未经修饰的电池内压已经达到 1.8 MPa,而极片经过修饰的电池内压为 1.5 MPa。经气相色谱分析,所产生的气体主要是氧(85% ~ 90%)。实验结果表明:合金电极的表面修饰,提高了合金电极的催化活性,有利于抑制充电时负极上氢气的逸出,同时也提高了反应(4)的速度,减少了正极产生的氧气积累,从而降低了电池内压。

3 结论

通过对储氢合金电极表面镀覆一层 Ni 膜的表面修饰,可增强电极的导电性,使电池内阻降低了

24%, 提高了电池在不同放电电流尤其是大电流下的放电容量, 5 C 放电容量提高了 200 mA·h, 放电平台电压提高了约 0.14 V. 导电膜层还起到了电极保护层的作用, 抑制了合金的粉化, 提高了电池的循环稳定性. 同时, 电池的充电内压也有了明显的降低. 本文的方法可显著提高 MH/Ni 电池的充电效率和耐过充电能力, 对于高功率电池的研究与应用具有科学意义和实用价值.

致谢 北京大学宏存茂教授给予悉心指导, 在此表示衷心感谢!

References

- 1 Ishikawa, H.; Oguro, K.; Kato, A.; Suzuki, H.; Ishii, E. *J. Less-common Metals*, **1985**, **107**: 105
- 2 Iwakura, C.; Asaoka, T.; Sakai, T.; Ishikawa, H. 7; Oguro, K. *Denki Kagaku*, **1985**, **53**: 722
- 3 Iwakura, C.; Matsuoka, M.; Asai, K.; Kohno, T. *J. Power Sources*, **1992**, **38**: 355
- 4 Ishikawa, H.; Oguro, K.; Kato, A.; Suzuki, H.; Ishii, E. *J. Less-common Metals*, **1986**, **120**: 123
- 5 Sakai, T.; Ishikawa, H.; Oguro, K.; Iwakura, C.; Yoneyama, H. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, **134**(3): 558
- 6 Sakai, T.; Yuasa, A.; Ishikawa, H.; Miyamura, H.; Kuriyama, N. *J. Less-common Metals*, **1991**, **172** ~ **174**: 1194
- 7 Matsuoda, M.; Asai, K. *J. Alloys Comp.*, **1993**, **192**: 149
- 8 Wang, X. L.; Suda, S. *J. Alloys Comp.*, **1993**, **194**: 73
- 9 Chen, W. X. *J. Power Sources*, **2001**, **92**: 102
- 10 Sepa, D. B.; Vojnovic, M. V.; Vraacar, L. M.; Damjanovic, A. *Electrochim. Acta*, **1987**, **32**(1): 129
- 11 Matsroka, M.; Kohno, T.; Iwakura, C. *Electrochim. Acta*, **1993**, **38**(6): 787
- 12 Hong, C. M.; Xu, J. X.; Yang, J. W. *Metallic Functional Materials*, **1999**, **6**: 83 [宏存茂, 徐嘉祥, 杨敬武. 金属功能材料(*Jinshu Gongneng Cailiao*), **1999**, **6**: 83]

Research on the Surface Modification of the Metal-Hydride Electrode*

Yang Kai Wu Feng Li Li Wang Jing

(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, National Development Center of Hi-Tech Green Materials, Beijing 100081)

Abstract The metal-hydride electrode of MH/Ni batteries was modified with a thin conductive film using plasma technology. The experimental results demonstrated that the resistance of the batteries with the modified electrode was decreased by 24%, the discharge capacity was remarkably increased, discharge capacity at 5 C (7.5 A) was increased by 200 mA·h and discharge voltage was increased by 0.14 V, the conductive film also restrained the pulverization of the hydrogen storage alloy and the battery with modified electrode exhibited satisfactory durability, the inner pressure of batteries was also decreased. The performance of the batteries showed an obvious improvement.

Keywords: MH/Ni batteries, Plasma technology, Surface modification, Electrode