

[文章编号] 1004- 0609(2001)04- 0582- 05

# 球磨表面包覆对镁基贮氢合金电化学性能的影响<sup>①</sup>

张 耀, 李寿权, 应 窈, 雷永泉, 王启东

(浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027)

**[摘 要]** 表面包覆是一种表面改性方法, 对于提高贮氢合金表面活性, 防止氧化和抑制容量衰退都有较积极的作用。探索了以球磨方法对二元非晶合金 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 和三元非晶合金 Mg(50- *x*)Ti<sub>*x*</sub>Ni<sub>50</sub> (*x* = 5, 10, 15) 进行表面包覆的工艺及其对合金电极充放电循环稳定性的影响。结果表明: Y, Al, Ni 等包覆元素皆可在一定程度上延缓非晶合金 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 较快的循环容量衰退, 而且 Ni 对 Mg(50- *x*)Ti<sub>*x*</sub>Ni<sub>50</sub> (*x* = 5, 10, 15) 合金的包覆可有效地提高其循环稳定性。

**[关键词]** 表面包覆; 镁基贮氢电极; 循环稳定性

**[中图分类号]** TG 139

**[文献标识码]** A

镁基贮氢合金与其他系列的贮氢合金<sup>[1,2]</sup>相比, 具有高吸氢量和低成本等优点, 多年来一直受到人们的密切关注与广泛研究<sup>[3]</sup>。近年来该系合金在电化学研究领域也取得了一定的进展, 球磨 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 非晶合金的放电容量可达到约 500 mAh/g<sup>[4]</sup>, 而日本的 Iwakura 等更将镁基贮氢电极的容量提高至 1 082 mAh/g<sup>[5]</sup>。但是镁基贮氢合金电极的显著缺点就是循环稳定性较差: 一般在数次循环之后, 容量便衰退至初始值的一半<sup>[6]</sup>。因此也无法满足作为 Ni-MH 二次电池负极材料循环寿命的基本要求。为此, 各国学者在材料改性方面投入了大量的工作。其中表面包覆是近年来在改善贮氢合金循环稳定性方面重点投入的工作之一<sup>[7]</sup>。

镁基贮氢合金电极之所以循环稳定性较差, 主要是由于循环过程中合金表面上生成一层 Mg(OH)<sub>2</sub> 所致<sup>[8]</sup>。表面包覆的目的在于延缓 Mg(OH)<sub>2</sub> 层的形成, 并在表面上保持较多活化点, 以利于表面电荷交换和氢原子的活化电离与扩散。已有研究表明: 镁基合金中添加 Ti, Al, Y 等元素可在一定程度上抑制表面上氧化层的形成, 在提高镁基合金的放电容量, 延缓腐蚀, 提高循环稳定性等方面具有积极的作用<sup>[9-12]</sup>。最近又有报道称, 将粉末状的 Ti 与 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 非晶合金球磨机械混合后, 可以有效地延缓 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 非晶合金电极的容量衰退, 改善其循环稳定性<sup>[12]</sup>。

作者拟在前人的工作基础上, 探索以 Y, Al,

Ni 等几种金属元素对于非晶态二元 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金及以 Ni 对于三元 Mg(50- *x*)Ti<sub>*x*</sub>Ni<sub>50</sub> (*x* = 5, 10, 15) 合金进行球磨包覆的工艺, 及其对于合金电极充放电循环稳定性的影响。

## 1 实验

### 1.1 镁基非晶合金试样的制备

非晶态二元 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金及三元 Mg(50- *x*)Ti<sub>*x*</sub>Ni<sub>50</sub> (*x* = 5, 10, 15) 合金是通过机械球磨的方法获得的。所用 Mg, Ni 及 Ti 粉的颗粒度小于 74 μm, 按以上所需摩尔比混合均匀, 装入容积为 100 mL 的不锈钢真空球罐中, 磨球与粉末质量之比为 30: 1。在球磨之前须将球罐抽真空, 并充入 1.5 × 10<sup>5</sup> Pa 的氩气以防止合金粉末被氧化。球磨机的主轴旋转速度设定为 225 r/min。工作制度采用间歇旋转式: 即每运转 50 min 停歇 10 min, 以防止升温过高致使已经非晶化的合金重新晶化。所用球磨机为南京大学产 QM-1SP(2L) 型行星轮式真空球磨机。

### 1.2 相结构与表面分析

球磨二元 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金及三元 Mg(50- *x*)Ti<sub>*x*</sub>Ni<sub>50</sub> (*x* = 5, 10, 15) 合金的相结构随球磨时间的变化是由多晶转变为非晶, 由 X 射线衍射仪测定。合金颗粒大小及微观形貌通过扫描电子显微镜 (SEM) 观测, 并与 SEM 配套的能谱仪 (EDS) 对颗

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59971047)

[收稿日期] 2000- 10- 30; [修订日期] 2001- 01- 15

[作者简介] 张 耀(1974- ), 男, 博士研究生。

粒表面进行面扫描, 对包覆元素在表面的弥散分布状况和平均浓度进行定量分析。

### 1.3 电化学测试系统

本实验的电化学性能测试工作是在自动测试系统 DC-5 的控制下进行的, 工作环境是盛有 6 mol/L KOH 溶液的三电极体系。其中工作电极为球磨合金粉与电解铜粉以 1:2 的质量比混合后, 再以 20 MPa 的压强冷压成型的直径为 10 mm 的圆形电极片。参比电极为 Hg/HgO 电极, 辅助电极则是 Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH 混合物。本实验所采用的充放电规范为: 充电电流密度 300 mA/g, 充电时间为 3.5 h, 放电电流密度 100 mA/g, 截止放电电位为 -0.6 V(vs Hg/HgO)。测试环境为 25 °C, 大气气压。在进行高倍率性能测试时, 则增加以 50, 200, 300 mA/g 的电流密度进行放电试验。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 非晶态 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 与 Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) 合金的形成及其电化学性能

非晶态的 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金是由球磨机械合金化制备而成的, 通过 X 射线衍射分析法可以观察到其相结构随球磨进程的转变过程。图 1 所示为经过不同球磨时间(40, 80 和 120 h)的样品的 XRD 谱。

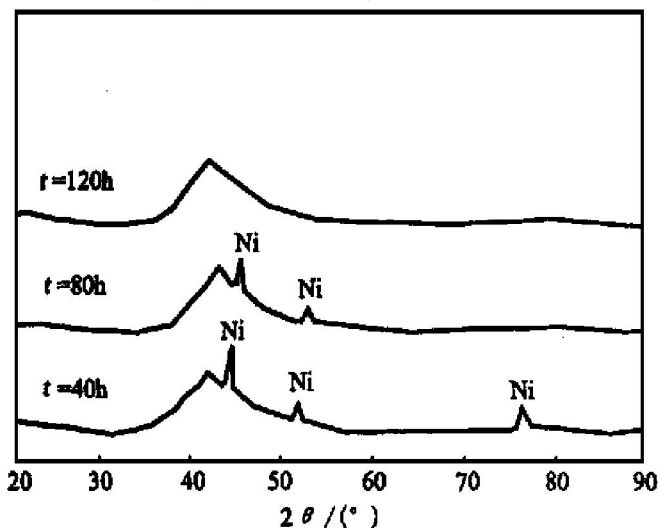


图 1 不同球磨时间的 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金电极的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> alloy electrodes milled for different times

由图 1 可看出: 在球磨 40 h 后, 已有非晶态“馒头峰”形成且与 Ni 的特征峰并存。说明此时的 α-Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 相已经生成, 而原料中富含的 Ni 颗粒尚未完全溶入非晶态的主相中。在球磨 80 h 后, Ni 的特征峰趋于消失或宽化, 强度也逐渐变弱, 说明

Ni 颗粒已基本溶入主相当中。当球磨时间达到 120 h 后, XRD 谱已形成了单一的非晶峰, 这时 Ni 已完全溶入 α-Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 非晶相中, 形成了均匀的非晶相。Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) 合金在球磨非晶化进程中, 也经历了类似的相转变过程。图 2 所示为 Mg<sub>35</sub>Ti<sub>15</sub>Ni<sub>50</sub> 合金的 XRD 谱随球磨时间的变化趋势。图 2 除了显示 Ni 的衍射峰随球磨过程逐渐宽化消失外, 还有部分 Ti 的特征峰与主相并存。

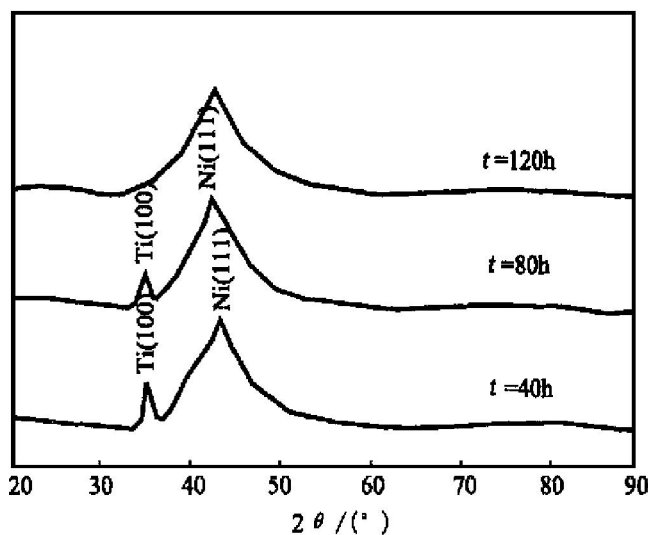


图 2 不同球磨时间的 Mg<sub>35</sub>Ti<sub>15</sub>Ni<sub>50</sub> 合金的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Mg<sub>35</sub>Ti<sub>15</sub>Ni<sub>50</sub> alloy milled for different times

将球磨 Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) 与 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金进行循环充放电测试, 得到 4 种合金电极的放电容量随循环次数的衰退曲线, 如图 3 所示。

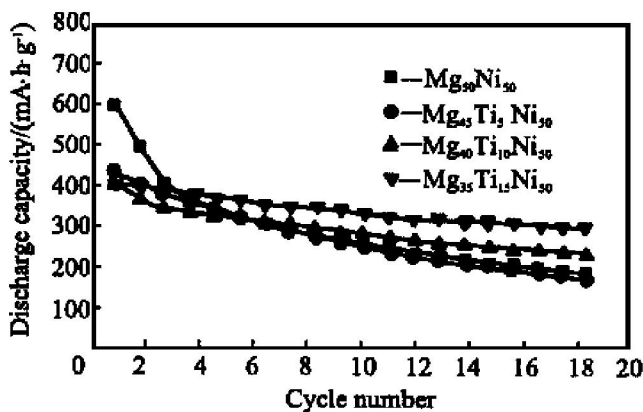


图 3 Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) 合金电极的循环稳定性曲线

Fig. 3 Curves of cycle stability of Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) alloys

为比较各电极的循环衰退性能, 以各电极在 20 次循环后的放电容量值 C<sub>20</sub>与初试容量值 C<sub>1</sub>之比 C<sub>20</sub>/C<sub>1</sub> 作为循环稳定性系数, 并将其列于表 1。

表1 Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) 合金包覆前后的循环容量衰退

Table 1 Cycle capacity deterioration of coated and uncoated Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) alloy electrodes

Alloy	C <sub>1</sub> /(mAh·g <sup>-1</sup> )	C <sub>20</sub> /(mAh·g <sup>-1</sup> )	C <sub>20</sub> /C <sub>1</sub>
Mg <sub>45</sub> Ti <sub>5</sub> Ni <sub>50</sub>	430	176	40.9
Mg <sub>40</sub> Ti <sub>10</sub> Ni <sub>50</sub>	406	231	56.9
Mg <sub>35</sub> Ti <sub>15</sub> Ni <sub>50</sub>	399	295	73.9
Mg <sub>45</sub> Ti <sub>5</sub> Ni <sub>50</sub> coated with Ni	349	260	74.5
Mg <sub>40</sub> Ti <sub>10</sub> Ni <sub>50</sub> coated with Ni	249	220	88.3
Mg <sub>35</sub> Ti <sub>15</sub> Ni <sub>50</sub> coated with Ni	178	145	81.5

观察发现: Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) 3种合金的循环稳定性均高于 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金电极, 且随 Ti 含量的增加, 系数 C<sub>20</sub>/C<sub>1</sub> 的值也在不断提高。这说明: 在 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金中加入第三组元 Ti 后, 有利于延缓该合金在高浓度碱性溶液中的腐蚀, 抑制作为贮氢组元的 Mg 在循环过程中的氧化。与此同时, 合金的初始容量却随 Ti 含量的增加而逐渐降低, 且高倍率放电性能也随之不断降低(图4)。

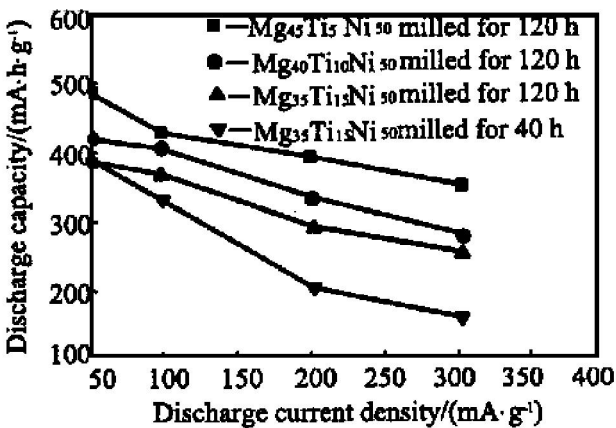


图4 Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) 合金电极的高倍率性能

Fig. 4 High-rate discharge capacity of Mg(50-x)-Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) alloy electrodes

由此可以认为: Ti 含量的提高不利于合金的电催化活性, 以及表面电荷交换。

## 2.2 表面包覆对于二元非晶态 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金性能的影响

表面包覆的方法, 是将球磨制成的二元非晶合金 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>, 与包覆粉料(Y, Al, Ni) 按质量比为 5:1 的比例充分混匀, 再以 225 r/min 的转速将其混磨 4 h。所形成的磨料是 Y, Al 或 N 粉与非晶 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金冷焊后粘结在一起的复合物。图 5 中

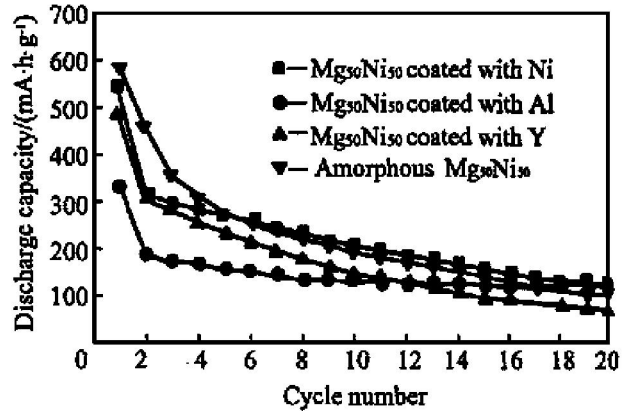


图5 球磨包覆 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金电极的循环放电性能  
Fig. 5 Cycle discharge capacity of Ni-coated Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> electrodes

显示的测试结果表明: 以 Y, Ni 或 Al 分别包覆的 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金, 其初始放电容量(569, 515, 387 mAh/g) 均低于 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 的初始放电容量 597 mAh/g, 而其循环稳定性系数 C<sub>20</sub>/C<sub>1</sub>, 由大到小依次为 Al 包覆 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> (52%) > Ni 包覆 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> (36%) > Y 包覆 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> (32%) > 未包覆 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> (31%)。

Al, Ni 和 Y 在一定程度上改善了非晶合金 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 较差的循环衰退性能。Al 在高浓碱液中可形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 具有致密难溶的特性, 可有效地防护碱液对合金的进一步侵蚀; Ni 可在 6 mol/L 碱液中形成氧化镍的钝化膜, 这层膜在充电过程中又可被还原为活性 Ni, 因此 Ni 的作用不仅表现为防护, 还表现为对镁基合金表面电催化活性的提高, 为表面电荷交换和氢在合金基体与表面之间的扩散提供通道; Y 也是一种电催化活性较高的元素, 它所起的作用与 Ni 相似, 主要在于提高表面的电荷交换能力和促进氢扩散。以上 3 种包覆元素均可在一定程度上抑制碱液对基体的腐蚀渗透。

## 2.3 三元 Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) 非晶合金的表面包覆

三元 Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) 合金具有比 Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金更稳定的循环放电性能, 但距离实际应用还有较大的差距。本实验拟以球磨包覆 Ni 的方法对以上合金进行处理, 以期进一步提高循环稳定性。所采取的球磨包覆工艺与 2.2 节中所采用的相类似。图 6 中(a)所显示的是 Ni 包覆的 Mg<sub>35</sub>Ti<sub>15</sub>Ni<sub>50</sub> 的微观形貌, 通过 EDS 面扫描分析, 可得 Ni 成分点在该微区的分布状况(图 6(b)中所呈现的亮点)。这些亮点既包括了包覆上去的 Ni

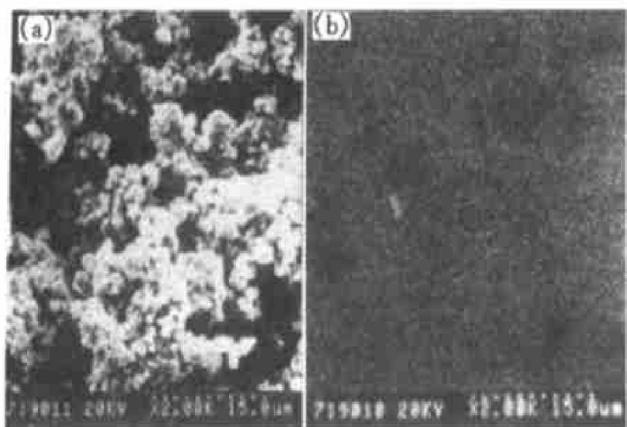


图 6 Ni 包覆的 Mg 35Ti 15Ni50 微观形貌

Fig. 6 Morphologies of Mg 35Ti 15Ni50 coated with Ni (a) SEM morphology; (b) Ni contribution obtained by EDS surface scanning

的成分也包括了合金原来所含的 Ni 成分。在合金表面上呈弥散状均匀分布。

根据图 6 给出的表面上 Ni 及其它元素成分的强度, 可得 Ni 的平均值为 73% (摩尔分数), 远高于包覆合金中 Ni 的平均含量 65%。图 7 所示是这 3 种包覆合金的循环放电容量, 根据此图所得  $C_{20}$ ,  $C_1$  和  $C_{20}/C_1$  也列于表 1 中。

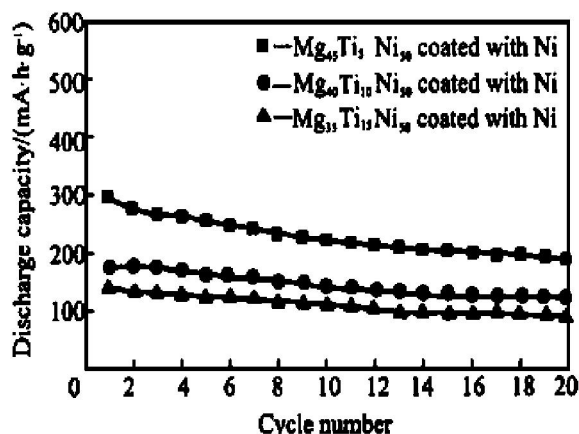


图 7 Mg(50-x)TixNi50 (x=5, 10, 15) 合金表面包覆 Ni 后的电极循环稳定性

Fig. 7 Cycle stability of Mg(50-x)TixNi50 (x=5, 10, 15) coated with Ni

通过与 3 种未包覆合金的对比可知: 表面 Ni 的包覆可以显著地提高球磨 Mg-Ti-Ni 合金的循环稳定性, 大大地延缓了循环容量的衰退。Ni 在合金表面上的高浓度分布有效地抑制了高浓度碱液对合金表面的腐蚀和渗透, 其所起的作用与 2.2 节中二元合金包覆时的作用是一致的。以上 3 种合金的初始放电容量均不超过 350 mAh/g 远低于未包覆时的容量, 这可能与表面形成致密的防护层后, 氢难

于扩散, 阻挡了一部分氢原子的吸入和放出有关。

### 3 结论

球磨三元 Mg(50-x)TixNi50 (x=5, 10, 15) 合金电极的循环充放电稳定性高于球磨 Mg50Ni50 非晶合金, 且随 Ti 含量的增加, 合金电极的循环稳定性逐渐升高。而合金的初始放电容量及高倍率放电性能却随 Ti 含量的增加逐渐降低。Al, Ni 和 Y 等金属元素对 Mg50Ni50 非晶合金的球磨包覆一定程度上延缓了合金电极容量的循环衰退。其中 Al 包覆可使电极在 20 次循环之后保持 52% 的初始容量。Ni 对 Mg(50-x)TixNi50 (x=5, 10, 15) 三元非晶合金电极的包覆, 可有效地提高合金电极循环稳定性, 但与包覆前相比, 容量损失较大。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] MA Jian-xin(马建新), PAN Hong-ge(潘洪革), CHEN Yun(陈 响), et al. Influences of mischmetal on hydrogen storage properties of FeTi<sub>1.3</sub> alloy [ J ]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(4): 696.
- [ 2 ] ZHANG Wei-kui(张文魁), MA Chun-an(马春安), YANG Xiao-guang(杨晓光), et al. Synergistic effect between laves phase and Zr-Ni phase in Zr(MnVNi)<sub>2</sub> hydrogen storage alloys [ J ]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(3): 505.
- [ 3 ] ZHANG Yao(张 耀), SUN Jun-cai(孙俊才), JI Shi-jun(季世军), et al. Mg-Ni 非晶合金形成焓随 Ni 含量的变化及其对自放电的影响 [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(6): 882-886.
- [ 4 ] LEI Yong-quan, WU Yu-ming, YANG Quan-ming, et al. Electrochemical behavior of some mechanically alloyed Mg-Ni based amorphous hydrogen storage alloys [ J ]. Z Phys Chem, 1994, Bd. 183: 379.
- [ 5 ] Iwakura C, Inoue H, Zhang S G, et al. Hydriding and electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous Mg<sub>2</sub>Ni-Ni composite [ J ]. J Alloys Comp, 1998, 270: 142.
- [ 6 ] SUN Da-lin, LEI Yong-quan, LIU Wei-hong, et al. The relation between the discharge capacity and cycling number of mechanically alloyed Mg<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> amorphous electrode alloys [ J ]. J Alloys Comp, 1995, 231: 621.
- [ 7 ] Nohara S, Fujita N, Zhang S G, et al. Electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous alloy prepared by ball-milling Mg<sub>2</sub>Ni with Ni [ J ]. J Alloys Comp, 1998, 267: 76.

- [8] LIU Weihong, WU Haoping, LEI Yongquan, et al. Amorphization and electrochemical hydrogen storage properties of mechanically alloyed Mg-Ni [J]. J Alloys Comp, 1997, 252: 234.
- [9] Cui N, Luo J L, Chuang K T. Nickel-metal hydride (NiMH) battery using Mg<sub>2</sub>Ni type hydrogen storage alloy [J]. J Alloys Comp, 2000, 302: 218.
- [10] LIU Weihong, WU Haoping, LEI Yongquan, et al. Effect of substitution of other elements for nickel mechanically alloyed Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> amorphous alloys for nickel-metal hydrogen batteries [J]. J Alloys Comp, 1997, 261: 289.
- [11] Lenain C, Aymard L, Dupont L, et al. A new Mg<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>Ni hydride forming composition obtained by mechanical grinding [J]. J Alloys Comp, 1999, 292: 84.
- [12] Cui N, He P, Luo J L. Synthesis and characterization of nanocrystalline magnesium-based hydrogen storage alloy electrode materials [J]. Electrochimica Acta, 1999, 44: 3549.
- [13] Cui N, He P, Luo J L. Magnesium-based hydrogen storage materials modified by MA [J]. Acta Mater, 1999, 47: 3737.

## Effect of surface coating by ball milling on cycle stability of Mg-based hydrogen storage electrodes

ZHANG Yao, LI Shouquan, YING Tiao, LEI Yongquan, WANG Qidong  
(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University,  
Hangzhou 310027, P. R. China)

**[ Abstract ]** Surface coating is a kind of surface modification, which plays positive roles in improving the surface activation of hydrogen storage alloys, protecting alloys from oxidation and depressing the capacity degradation. The technology of coating on binary Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> and ternary Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15), and its effect on alloys cycle stability were also reported. The research indicated that the coating of elemental Y, Al and Ni all retard the rapid capacity degradation of amorphous Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> to some degree, and the coating with Ni can effectively improve the cycle stability of Mg(50-x)Ti<sub>x</sub>Ni<sub>50</sub> (x = 5, 10, 15) electrodes. The mechanical alloying (MA) technology and the phase structure transformation during the process of MA were discussed.

**[ Key words ]** surface coating; Mg-based hydrogen storage electrodes; cycle stability

(编辑 黄劲松)