

LaNi_{4.25}Al_{0.75} 包覆多孔 SiO₂ 的改性及其电化学性能

李 卫^{1,2,3}

- (1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙, 410083;
2. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙, 410083;
3. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘 要: 以正硅酸乙酯为原料, 采用溶胶-凝胶法制备多孔 SiO₂ 凝胶, 将 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金粉与凝胶混合在 500℃进行真空烧结。将真空烧结所得样品在吸氢系统中进行吸、放氢性能测试, 用恒流电池测试仪研究其电化学性能。研究表明: 所得样品的抗氧化性能明显比纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金粉的抗氧化性能强, 在常温下吸氢后暴露在空气中没有出现自燃现象; 所得样品在吸、放氢测试中表现出良好的稳定性能, 当以 1C 放电到 0.9 V 时, 经 30 次充、放电循环后, 纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金的初始容量为 270 mA·h/g, 容量衰减 27.8%; 包覆多孔 SiO₂ 凝胶后其初始放电容量为 260 mA·h/g, 容量仅衰减 7.5%。

关键词: AB₅ 贮氢合金; 表面处理; 电化学性能; 改性

中图分类号: TG139^{+.7}

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)02-0190-05

Modification and electrochemical properties of LaNi_{4.25}Al_{0.75} coated with porous SiO₂

LI Wei^{1,2,3}

- (1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The SiO₂ gel was prepared through hydrolysis and condensation polymerization of tetraethyl orthosilicate and H₂O. The gel and LaNi_{4.25}Al_{0.75} powders were mixed completely and heated at 500 °C for 2 h to obtain samples. The absorption hydrogen property of sample was tested at 0.5 MPa in H₂. The constant current batteries tester was used to characterize the electrochemical properties of obtained samples. The results show that the sample after absorbing H₂ does not self-ignite in atmosphere at normal temperature and has excellent combustion resistance property. The obtained samples have stable absorption/desorption hydrogen properties, and the initial discharge capacities of pure LaNi_{4.25}Al_{0.75} and obtained sample are 270 mA·h/g and 260 mA·h/g, and then decrease by 27.8% and 7.5% after 30 charge/discharge cycles to 0.9 V at 1C, respectively.

Key words: AB₅ hydrogen storage alloy; surface treatment; electrochemical properties; modification

LaNi₅(AB₅)具有吸/放氢性能好、易活化及特殊的热效应等优点, 可应用于氢的贮运、镍氢电池的负极

材料高纯氢气的制备、氢同位素的储存、热泵、氢压缩机等方面。然而, LaNi₅(AB₅)合金在吸/放氢循环过

收稿日期: 2006-08-01

基金项目: 国家高技术研究计划资助项目(2003AA305820); 中南大学博士后基金资助项目(2006)

作者简介: 李 卫(1970-), 男, 湖南益阳人, 博士, 副研究员, 从事功能材料的研究

通讯作者: 李 卫, 男, 博士, 副研究员; E-mail: 973@mail.csu.edu.cn

程中由于晶胞体积过度膨胀和收缩, 吸/放氢前、后体积变化率达到 25%^[1]。由于体积急剧变化, 引起合金颗粒内部产生很大的应力, 从而导致合金严重粉化。为了克服 LaNi₅(AB)₅ 合金容易粉化等缺点, 采用添加辅助元素部分取代基体元素的方法, 包括合金 A 侧的稀土元素 La 被 Ce, Pr 和 Nd 等元素部分替代^[2-3], B 侧的元素 Ni 被 Co, Mn, Al 以及 Cu, Fe, Sn, Si 和 Ti 等元素部分替代^[4-7]。在 AB₅ 中加入 Co 置换部分 Ni 可以减小合金在吸氢过程中的体积膨胀及粉化程度, 起到延长合金的循环寿命的作用^[8], 但同时也会大幅度降低合金的放电容量。为了避免因表面氧化或其他腐蚀而影响合金的电化学性能, 对贮氢合金进行表面处理已成为改善其电化学性能和延长电极使用寿命的有效方法。最常用的表面处理有: 化学镀 Cu 或镀 Ni^[9-10], 用酸、碱溶液或还原剂对合金表面溶解或还原处理等^[11-12]。

具有一定的机械强度的 SiO₂ 薄膜层可以作为阻止酸碱腐蚀及以空气氧化的保护层^[13-16]。为此, 本文作者采用溶胶-凝胶法得到 SiO₂ 溶胶, 然后在 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金粉的表面包覆一层 SiO₂ 薄膜, 通过表面包覆处理来改善 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 贮氢合金的性能。

1 实验

1.1 SiO₂ 凝胶的制备

将正硅酸乙酯(TEOS), 乙醇(EtOH)和 H₂O 按质量比 1:5:20 混合, 采用磁力搅拌强力搅拌约 1 h 至混合液呈乳状液, 再加入 HCl 和 H₂O, 调整 pH 值为 1.5~2.0, 继续搅拌 1 h, 乳液逐渐清澈。将溶液倒入培养皿, 用保鲜膜密封于室温下静置 48 h。将培养皿放在烘箱内, 在 60 °C 进行干燥老化, 发生溶液→溶凝→凝胶的过程变化, 最后得到多孔 SiO₂ 凝胶。

1.2 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 包覆多孔 SiO₂ 凝胶

在溶胶向凝胶的转变之前缓慢加入 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金粉, 并不断强力搅拌, 搅拌均匀后, 得到合金粉嵌在溶胶里面的膏状体。膏状体在室温下陈化得到表面包覆 SiO₂ 的前驱物, 然后将前驱物在真空炉中缓慢升温至 500 °C 恒温 2 h 即得到所需样品(包覆 SiO₂ 的 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 复合材料)。

1.3 物性分析

1.3.1 X 射线衍射分析

采用日本 Rigaku 公司生产的 X 射线自动衍射仪对试样进行物相分析。X 射线衍射的条件如下: 辐射源为 Cu K_α(λ=0.154 05 nm), 工作电压为 40 kV, 工作

电流为 20 mA, 采用连续扫描, 扫描范围为 20°~80°, 扫描速度为 2(°)/min。

1.3.2 扫描电子显微镜分析

利用 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌特征, 电子加速电压为 20 kV。

1.4 电极的制备和性能测试

a. 电极的制备: 将煅烧所得的复合材料粉置于吸氢装置中进行高压吸、放氢活化, 将活化后的复合材料粉与羰基镍粉按质量比 1:1 混匀, 加入 2% 的聚四氟乙烯(PTFE)液搅拌均匀, 于 100 °C 真空干燥 1 h, 在镍网基体上压制成片。

b. 电化学性能测试: 采用开口式三电极体系, 工作电极为贮氢合金电极, 辅助电极为大面积烧结氧化镍电极, 其容量远大于贮氢合金电极的容量, 极化度低, 对工作电极的电化学性能测试无影响, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液。活化时以 1C 充电 1.5 h, 然后以 0.2C 放电到 1.0 V。循环性能测试以 1C 充电 90 min, 然后以 1C 放电到 0.9 V。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

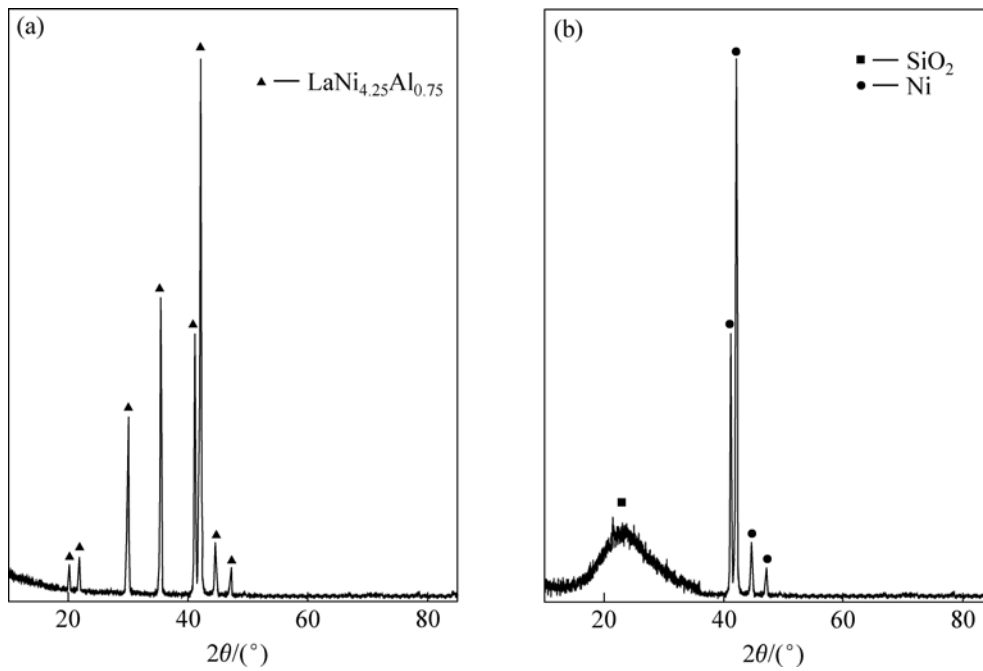
LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金粉表面包覆前驱物后在 500 °C 下真空煅烧所得的样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示。比较图 1(a)和(b)可以看出, 包覆多孔 SiO₂ 后, 图谱中出现的非晶相为 SiO₂, 且由于衍射角为 40°前的峰与非晶相峰相互重叠, 因而图谱上没有体现出 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 相在衍射角为 40°前的衍射峰。

2.2 表观形貌分析

纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 和包覆 SiO₂ 后在 500 °C 下真空煅烧所得的样品的 SEM 照片如图 2 所示。从图 2 可看到, 纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 的晶粒轮廓清晰、颗粒为块状, 大小均匀, 表面比较光滑, 有金属光泽; 经过表面包覆处理后的晶粒轮廓比较模糊, 晶粒表面粘附有许多小片。

2.3 吸放氢性能测试

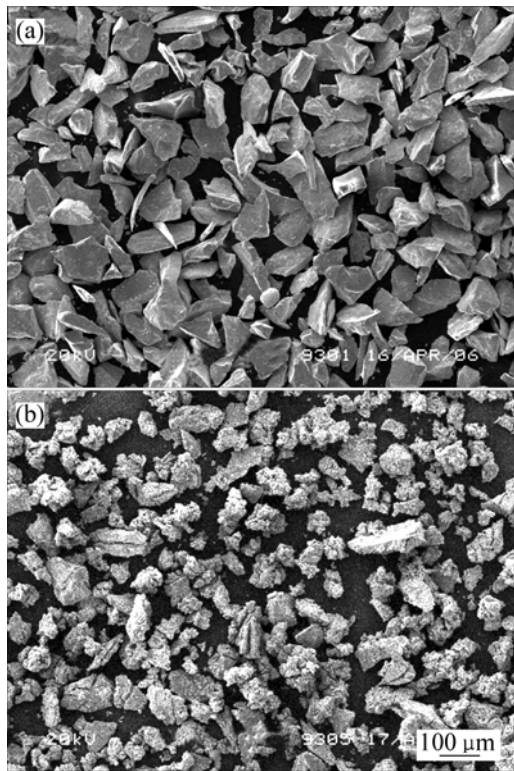
吸、放氢测试在吸氢测试系统中进行, 将煅烧所得的样品先在 1 MPa 和 150 °C 活化 2 次, 再在室温下通入 0.5 MPa 氢气静置 30 min 后, 加热到 100 °C 放氢。在 0.5 MPa 下测试的数据如图 3 所示。从前 15 次吸、放氢情况看, 包覆 SiO₂ 合金的初始容量弱有所减少, 但表现出良好的循环稳定性。



(a) 纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金; (b) 包覆 SiO₂ 后

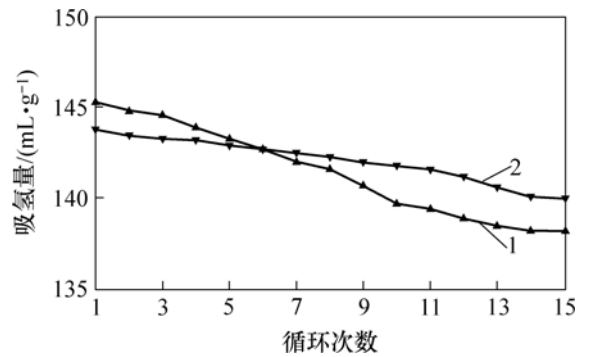
图 1 纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金粉及包覆 SiO₂ 后合金的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of pure LaNi_{4.25}Al_{0.75} alloys and alloy after being coated with SiO₂



(a) 纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75}; (b) 包覆 SiO₂ 后

图 2 纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金粉及包覆 SiO₂ 后合金的 SEM 图像
Fig.2 SEM images of pure LaNi_{4.25}Al_{0.75} alloy and alloy after being coated with SiO₂



1—纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金; 2—包覆 SiO₂ 后

图 3 纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金粉及包覆 SiO₂ 后合金的吸放氢循环曲线

Fig.3 Cyclic curves of absorption/desorption hydrogen of pure LaNi_{4.25}Al_{0.75} alloy and alloy being coated with SiO₂

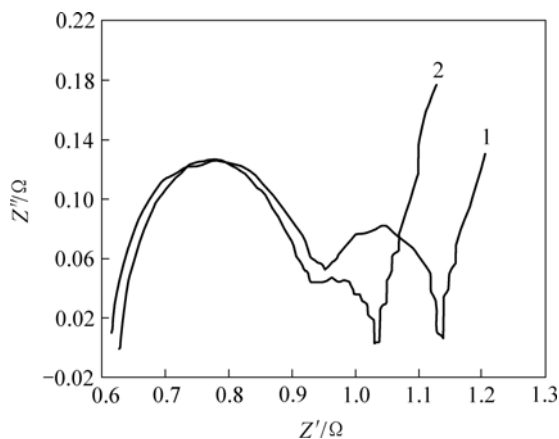
纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 在室温条件下, 暴露在空气中不自燃, 而当吸氢后暴露在空气中很容易自燃。将包覆 SiO₂ 的合金吸氢后放在空气中未见明显的热现象发生。暴露在空气中没有发生自燃现象, 这可能是由于在合金表面包覆 SiO₂ 后, SiO₂ 阻碍了 La 与 O₂ 的反应, 减轻了反应的剧烈程度, 其反应热的积累不能引起合金燃烧^[8]。表面包覆的 SiO₂ 将合金限制在一定区域里面, 合金的抗粉化性能增强, 合金的粒度增大, 抗燃烧性

能增强。另外, 表面的 SiO₂ 也减少了合金间的热积累。

2.4 电化学性能分析

2.4.1 交流阻抗

图4所示为荷电状态为40%, 电压偏幅为5 mV, 扫描频率范围在1 MHz至10 kHz之间测试的LaNi_{4.25}Al_{0.75}合金粉包覆SiO₂的电化学阻抗谱线。从图4可以看出, LaNi_{4.25}Al_{0.75}合金粉包覆SiO₂前、后在高频区接触半圆(对应于由于合金颗粒之间或电极与集流体之间的接触而引起的电阻容抗)的半径大致相等, 这表明表面包覆SiO₂并未引起化学阻抗发生变化; 包覆SiO₂后, 在次高频区由电化学过程控制的半圆(对应电荷转移反应的极化电阻)半径变小, 表明包覆SiO₂后极化电阻减小。极化电阻减小表示交换电流密度增加, 循环稳定性增强。



1—纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金; 2—包覆 SiO₂ 后

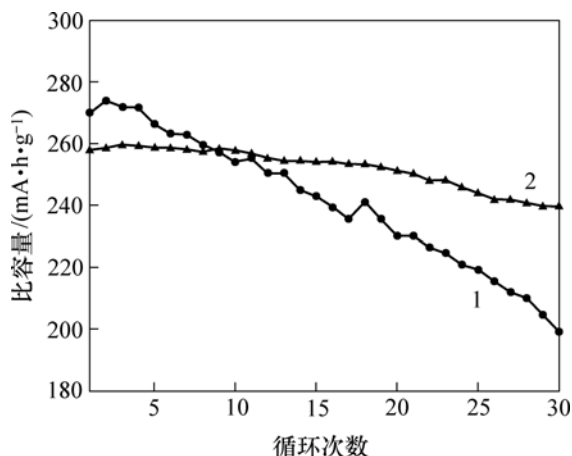
图4 纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金及包覆 SiO₂ 后合金的电化学阻抗谱线

Fig.4 Electrochemical impedance spectra of pure LaNi_{4.25}Al_{0.75} alloy and alloy after being coated with SiO₂

2.4.2 循环性能分析

将组装好的模拟电池先进行活化, 使电池体系达到稳定的充、放电过程, 结果如图5所示。由图5可看出, 在活化过程中, 未经处理的 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 只经过4次循环就达到稳定的充、放电过程, 初始容量约为270 mA·h/g; 表面包覆SiO₂的 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 要经过6~8次的循环才达到稳定的充、放电过程, 初始放电容量约为260 mA·h/g。其原因主要是由于在LaNi_{4.25}-Al_{0.75}表面包覆SiO₂后, 一方面是在煅烧时合金表面被氧化, 阻碍了氢的扩散, 造成容量降低; 另一方面, 多孔SiO₂的存在阻碍了氢的扩散, 且多孔SiO₂能够吸附气体, 从而延缓了氢的扩散。因而, 氢完全进入合金需要更多次的活化过程。

从处理前、后材料的循环性能来看, 在LaNi_{4.25}-



1—包覆前; 2—包覆 SiO₂ 后

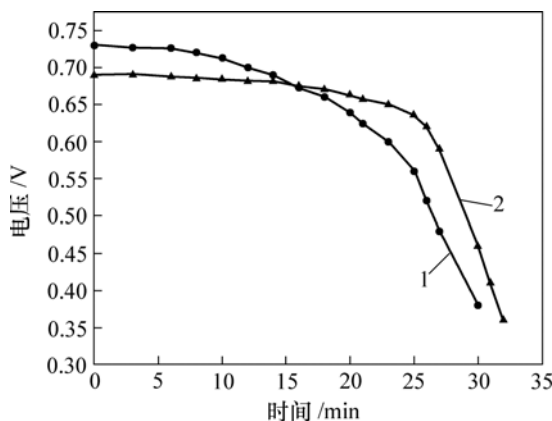
图5 LaNi_{4.25}Al_{0.75}合金包覆SiO₂前、后的充、放电循环曲线

Fig.5 Cycle curves of LaNi_{4.25}Al_{0.75} before and after being coated with SiO₂

Al_{0.75}合金粉表面包覆多孔SiO₂后, 其循环性能显著提高。LaNi_{4.25}Al_{0.75}贮氢合金初始容量为270 mA·h/g, 当以1C放电时, 经30次充、放电循环后容量只有200 mA·h/g, 衰减了27.8%; 而合金表面包覆多孔SiO₂后其初始放电容量为260 mA·h/g, 经30次充、放电循环后容量还有240 mA·h/g, 仅衰减7.5%。董清海等^[16]认为循环性能的增强是由于合金表面包覆多孔SiO₂增强其抗氧化和抗腐蚀能力, 从而提高其充放电循环性能。初始容量有所降低可能是由于在煅烧的过程中表面合金部分被氧化。

2.4.3 放电电压分析

将LaNi_{4.25}Al_{0.75}合金包覆SiO₂前、后的材料制成电极后以1C充、放电循环(以Hg/HgO为参比电极)8次的放电电压与时间的关系如图6所示。可见, 包覆SiO₂



1—包覆前; 2—包覆 SiO₂ 后

图6 纯 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 及包覆 SiO₂ 后合金的放电曲线

Fig.6 Discharge curves of pure LaNi_{4.25}Al_{0.75} and alloy after being coated with SiO₂

后的 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 合金放电电压略有下降, 但放电电压平台明显平稳, 放电容量高。

3 结 论

a. 通过在 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 合金表面包覆 SiO_2 在表面形成一层多孔 SiO_2 的保护膜, 由于 SiO_2 的存在影响了其导电性能, 使得活化时间变长。纯 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 合金经过 4 次充、放电可以达到最大的放电容量 $270 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而包覆 SiO_2 后的样品还要多经过 6~8 次充、放电活化才达到最大的放电容量 $260 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

b. 表面的 SiO_2 膜增强了 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 合金的抗氧化和抗粉化能力, 显著提高了循环性能和高倍率放电性能, 以 1C 充、放电 30 次后, 纯 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ 合金的容量衰减 27.8%, 包覆处理的样品容量衰减 7.5%。包覆处理样品的高倍率放电性能提高, 放电平台略下降, 但放电平台明显延长而且平稳, 放电容量增大。

参考文献:

- [1] 胡子龙. 贮氢材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
HU Zi-long. Storage hydrogen alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] Adzic G D, Johon J R, Reilly J J, et al. Cerium content and cycle life of multicomponent AB_5 hydride electrodes[J]. *Electrochem Soc*, 1995, 142(10): 3429–3433.
- [3] 郭靖洪, 陈德敏, 杨 柯, 等. 贮氢合金高倍率放电性能的研究[J]. 电源技术, 2002(S1): 191–194.
GUO Jing-hong, CHEN De-min, YANG Ke, et al. Study on the high-rate discharge performance of hydrogen storage alloy[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2002(S1): 191–194.
- [4] 蒙冕武, 刘心宇, 成 钧. 机械合金化合成 Mg-La-Li 系合金的相结构[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(1): 10–14.
MENG Mian-wu, LIU Xin-yu, CHENG Jun. Phase structure of Mg-La-Ni alloys prepared by mechanical alloying[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2005, 36(1): 10–14.
- [5] Liu F J, Suda S. Hydriding properties of the ternary Mm-based AB_5 alloys modified by surface treatment[J]. *Journal of Alloys and Compound*, 1996(232): 204–211.
- [6] 吴福炜, 李重河, 黄铁生. 低钴含硅 LaNi_5 型储氢合金[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 156–159.
WU Fu-wei, LI Chong-he, HUANG Tie-sheng. Low cobalt LaNi_5 -type hydrogen storage alloys containing silicon[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(2): 156–159.
- [7] 曹大力, 张瑞静, 冷海燕, 等. Al 替代 Ni 对 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 性能的影响[J]. 稀土, 2004, 25(3): 5–8.
CAO Da-li, ZHANG Rui-jing, LENG Hai-yan, et al. Effects of Al substitution for Ni on the properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ [J]. *Chinese Rare Earth*, 2004, 25(3): 5–8.
- [8] 黄振谦, 申建斌, 唐有根, 等. Co 含量对 MH-Ni 电池性能的影响[J]. 电源技术, 2001, 25(4): 283–286.
HUANG Zhen-qian, SHENG Jian-bing, TANG You-gen. Influence of cobalt content on Ni-MH batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2001, 25(4): 283–286.
- [9] LI Jie, ZHANG Gang, YE Shao-long, et al. Effect of metallic content on mechanical property of Ni/(10NiO-NiFe₂O₄) cermets[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2006, 13(4): 347–352.
- [10] 杨 凯, 吴 锋, 李 丽, 等. 储氢合金电极的表面修饰研究[J]. 物理化学学报, 2003, 19(12): 1167–1170.
YANG Kai, WU Feng, LI Li, et al. Research on the surface modification of the metal hydride electrode[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2003, 19(12): 1167–1170.
- [11] 孙春文, 郭鹤桐, 唐致远. 贮氢合金的表面处理[J]. 稀土, 1999, 20(4): 57–60.
SUN Chun-wen, GUO He-tong, TANG Zhi-yuan. Surface treatment of hydrogen storage alloys[J]. *Chinese Rare Earth*, 1999, 20(4): 57–60.
- [12] 陈立新, 徐建红, 雷永泉. 缓冲溶液浸渍处理对贮氢合金 $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$ 电化学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(1): 58–60.
CHEN Li-xin, XU Jian-hong, LEI Yong-quan. Effect of buffer solution surface treatment on electrochemical performances of $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$ hydrogen storage alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2001, 30(1): 58–60.
- [13] 应皆荣, 万春荣, 姜长印. 用溶胶凝胶法在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 表面包覆 SiO_2 [J]. 电源技术, 2001, 25(6): 131–134.
YING Jie-rong, WAN Chun-rong, JIANG Chang-yin. Surface modification of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by overcoating SiO_2 with sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2001, 25(6): 131–134.
- [14] 吴广明, 陈 炎, 沈 军, 等. 纳米多孔 SiO_2 薄膜的结构控制与强化[J]. 同济大学学报, 2004, 32(6): 836–840.
WU Guang-ming, CHEN Yan, SHENG Jun, et al. Structural control and strengthening of nano porous silica films[J]. *Journal of Tongji University*, 2004, 32(6): 836–840.
- [15] 吴玉程. 过渡族金属与介孔二氧化硅组装及纳米复合材料体系的结构、物性研究[D]. 北京: 中国科学院固体物理研究所, 2000.
WU Yu-cheng. Assembly of transition metals incorporated into mesoporous silica solids and the microstructure and physical properties of the nanosized composites[D]. Beijing: Institute of Solid Physics, Chinese Academy of Sciences, 2000.
- [16] 董清海, 颜广旻, 余成洲. 提高 MH-Ni 电池循环寿命的研究[J]. 电源技术, 2000, 24(5): 306–310.
DONE Qing-hai, YAN Guang-jiong, YU Cheng-zhou. Research on the cycle life of Ni-MH battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2000, 24(5): 306–310.