

纳米晶与非晶 $Mm(\text{NiCoMnAl})_5$ 结构及 氢扩散系数研究

肖勇^{1,2}, 刘应亮², 袁定胜², 肖方明¹, 唐仁衡¹, 王英¹

(1. 广东省金属材料公共实验室, 广东广州 510651; 2. 暨南大学化学系, 广东广州 510632)

[摘要] 通过循环伏安法测定了纳米晶态与非晶态 $Mm(\text{NiCoMnAl})_5$ 贮氢合金电极中的氢扩散系数, 并利用 XRD、TEM 和 SAED 对贮氢合金进行了结构表征。结果表明: 纳米晶合金比非晶合金具有更高的结晶度和细小的晶粒尺寸, 大量的晶界为氢原子提供了良好的扩散通道, 有利于氢在合金中的扩散, 提高了合金电极中氢的扩散系数。

[关键词] 纳米晶态; 贮氢合金; 氢扩散系数; 循环伏安法

[中图分类号] TC139.7 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-9965(2009)01-0071-04

Determination of the hydrogen diffusion coefficient in nanocrystalline and non-crystalline $Mm(\text{NiCoMnAl})_5$ by cyclic voltammetry

XIAO Yong^{1,2}, LIU Ying-liang², YUAN Ding-sheng², XIAO Fang-ming¹,
TANG Ren-heng¹, WANG Ying¹

(1. Public Laboratory of Guangdong Province for Metallic Materials, Guangzhou 510651, China;

2. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

[Abstract] Cyclic voltammetry was used to determine the hydrogen diffusion coefficient in the electrode with nanocrystalline and non-crystalline rare earth hydrogen storage alloy. The XRD, TEM and SAED were used to character for the structure of the hydrogen storage alloy. The results show that the nanocrystalline has high degree of crystallinity and small crystal particle size, a large number of grain boundary provide a good spread channel for hydrogen atoms, the ability of hydrogen diffusion is improved and the diffusion coefficient of the hydrogen electrode is increased.

[Key words] nanocrystalline; hydrogen storage alloy; hydrogen diffusion coefficient; cyclic voltammetry

Ni/MH 电池由于具有无记忆效应、无公害、可大电流放电、容量高、寿命长、安全等性能, 受到人们的广泛关注。特别是优良的性价比使它在通讯和动力两大领域中得到迅速的发展和运用, 被世界各国

公认为首选的动力电池^[1]。在 Ni/MH 电池中, 金属氢化物电极的充放电性能是由电极/溶液界面的电化学反应和合金内部氢的扩散过程共同决定的, 而且在多数情况下是由氢的扩散过程控制的。扩散系

[收稿日期] 2008-06-16

[基金项目] 广东省金属材料公共实验室开放课题

[作者简介] 肖勇(1980-), 男, 助理实验师, 硕士, 研究方向: 纳米材料与环境材料。通讯作者: 刘应亮, 教授

数是表征扩散速度的一个重要的动力学参数,扩散系数越大表明扩散速度越快,有利于电极性能的改善。因此,研究贮氢合金电极的氢的扩散系数就变得较为重要。这不仅具有理论意义,而且对于筛选贮氢合金或优化合金的组成具有现实的指导意义^[2]。

纳米晶态材料的制备技术及其性能研究是近年来材料研究的前沿内容之一,本课题组已对纳米晶合金进行了大电流充放电、循环稳定性等电化学性能的相关试验^[3]。但目前,各国研究人员对贮氢合金电极动力学性能研究的不多,且主要集中在一般稀土贮氢合金的动力学研究^[4-6],而对纳米晶态稀土贮氢合金电极的氢扩散系数测定进行的研究尚未见到文献报道。本实验利用循环伏安法对纳米晶态与非晶态 $Mm(\text{NiCoMnAl})_5$ 贮氢合金电极中氢的扩散系数进行了对比测试,研究了其氢扩散行为,取得了较好的试验结果。

1 试验部分

1.1 贮氢合金的制备

将稀土元素(如镧系元素和钇)、金属(Ni、Co、Mn、Ti、Al、Cu、Fe、Cr等)以及非金属元素(Si、B、C、N等)按一定化学计量比置于快速冷凝炉的坩埚内,抽真空,在氩气保护下,将金属熔化后直接精炼,再将熔融的合金通过坩埚底部的喷嘴流向两相反方向旋转的连续双辊的辊面,通过调节辊的转速,喷嘴大小及冷却条件等来制取纳米晶态及非晶态贮氢合金片^[7]。将制的合金片在真空条件下进行简单热处理,再用机械球磨制粉,即得所需稀土贮氢合金粉。

1.2 电极的制备和电化学实验

将贮氢合金粉与羟基镍粉按1:3比例混合均匀后,在 2.5×10^7 Pa 下压制成直径为10 mm、面积为

0.8 cm^2 的电极圆片,作为负极。电极测试采用开口式三电极测试系统,正极为烧结式镍电极($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$),参比电极为氧化汞电极(Hg/HgO),电解液为6 mol/L的氢氧化钾溶液,研究电极和辅助电极中间用玻璃沙芯隔开,以防止辅助电极上产生的气体扩散到工作电极上影响其性能。将制备的合金电极在100 mA/g电流下进行活化,待电极稳定后,进行循环伏安测试。循环伏安实验所用仪器为上海辰华仪器公司生产的CHI-660b微机电化学工作站,测试温度为25℃。合金结构表征采用X射线衍射,衍射仪型号为德国Bruker D8, Cu靶, $\lambda = 0.154\ 056 \text{ nm}$,工作电压和工作电流分别为40 kV, 40 mA,步长为 0.01° ,每步停留时间为1.0 s,扫描范围为 $25^\circ \sim 50^\circ$;形貌表征采用美国FEI公司Tecnai G2 F20(加速电压为200 kV)。

2 结果与讨论

2.1 合金的物相分析

图1所示为贮氢合金样品的X射线衍射图谱。从图1(A)中可以看出纳米晶态合金具有较好的结晶完整性,呈典型的 CaCu_5 型六方晶结构,无杂质相(包括非晶相)。图中标出的(101)、(110)、(200)、(111)、(002)各晶面,通过Scherrer公式 $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ 计算,样品合金的主要晶面的晶粒尺寸约为40 nm。图1(B)为非晶态合金XRD图,合金同样具有 CaCu_5 型结构,但合金结晶程度较低,出现明显的非晶相。

图2为贮氢合金样品的透射电镜(TEM)和电子选区衍射(SAED)照片。图2(A)为纳米晶合金的TEM和SAED照片,从图中可发现了大量晶粒,其尺寸属于纳米晶范围,高分辨电镜照片(A图右上角)表明样品颗粒具有明显有序的层间结构,样品

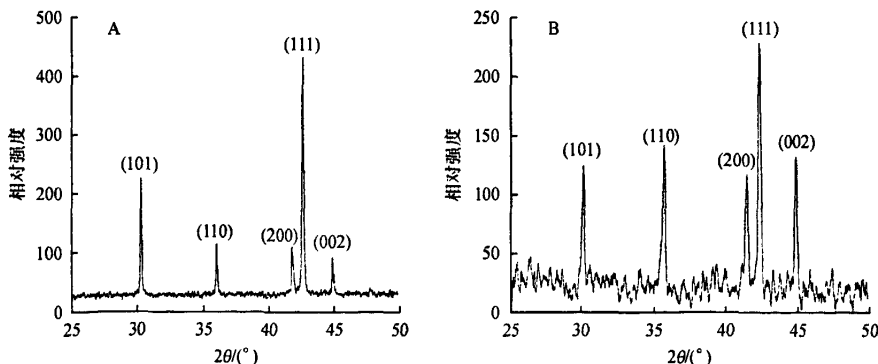


图1 贮氢合金的XRD图

的 SAED 照片(A 图右下角),可以看出合金具有明显的衍射斑点. 图 2(B) 为非晶合金的 TEM 和 SAED 照片,高分辨电镜照片(B 图左上角)表明样

品颗粒具有无序的非晶结构,样品的 SAED 照片(B 图右下角),可以看出合金具有明显漫散晕环,为典型的非晶组织.

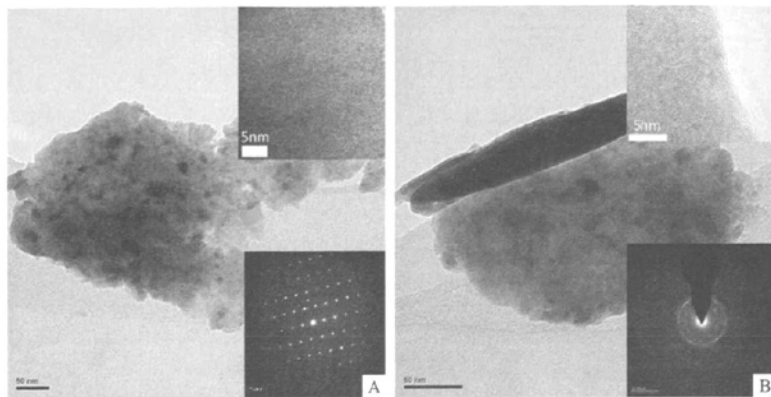


图2 贮氢合金样品的透射电镜和电子选区衍射图

2.2 电化学性能分析

对于贮氢合金电极,利用循环伏安法可用来研究贮氢合金电极中氢的扩散系数与其中氢浓度的对应关系,该方法假设电极表面的电荷转移非常快,扩散是整个电极过程的控制步骤. 其基本原理是通过特定状态下的被测体系在不同的电位扫描速度下测其循环伏安曲线,做出峰值电流(取氧化峰值电流计算)与电位扫描速度平方根的关系曲线,然后根据公式计算氢在被测体系中的扩散系数^[5].

根据文献[4,5,8],半无限扩散控制条件下,25℃下完全可逆反应和完全不可逆反应的循环伏安氧化峰电流与其电位扫描速度之间的关系可以分别表示为.

完全可逆体系:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} S C_0 v^{1/2} D^{1/2}$$

完全不可逆体系:

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n(\beta n_\beta)^{1/2} S C_0 v^{1/2} D^{1/2}$$

其中, I_p 为峰值电流(A), v 为电位扫描速度(V/s), n 为电化学反应转移电子数, β 是一个常数, n_β 为速度控制步骤的反应转移电子数, S 表示电化学反应的有效面积(cm^2), C_0 为被测样品中扩散物种的浓度(mol/cm^3), D 为扩散系数(cm^2/s).

图3为不同扫描速度下测得贮氢合金电极的循环伏安曲线,从图中可见,随着扫描速度的增大,氧化峰电位正移,峰电流增大,因此体系具有明显的不可逆特征. 图4为对应的氧化峰电流(I_p)和扫描速度($v^{1/2}$)的关系,从图可知,贮氢合金电极的循环伏

安曲线的氧化峰值电位随扫描速度的变化而变化,氧化峰值电流与电位扫描速度的平方根成线性关系,电极反应为扩散控制. 因此,电极在此充放电过程中是完全不可逆反应. 应由完全不可逆公式 $I_p = 2.99 \times 10^5 n(\beta n_\beta)^{1/2} S C_0 v^{1/2} D^{1/2}$ 计算氢的扩散系数 D . 对于完全不可逆反应, βn_β 可假定恒为 0.5, 电极反应转移的电子数 $n=1$, C_0 可根据下式进行计算:

$$C_0 = Jt\rho/Ne$$

式中: J 是充电电流密度, t 是充电时间, ρ 是合金密度, N 是阿佛加德罗常数, e 是电子电荷. 经计算 $C_0 = 2.04 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{cm}^3$. 最后由完全不可逆体系公式计算氢的扩散系数: 纳米晶 $D_H = 1.67 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$; 非晶态 $D_H = 1.12 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. 纳米晶态合金电极氢的扩散系数稍大于非晶态合金电极,表明纳米晶态电极扩散速度较快,电极性能较好. Schoenfeld等^[9]认为在非晶态合金中存在大量结构缺陷,氢原子在缺陷处的置入能较小,氢原子首先被俘获在缺陷处并能使之饱和,未被俘获的那部分自由氢原子扩散较快. 而纳米晶粒由于具有较高的结晶程度和细小的晶粒尺寸,合金在吸放氢的过程中发生的体积变化形成的应力变小,缺陷较少,大量的晶界为氢原子提供了良好的扩散通道,有利于氢在合金中的扩散. 随着氢浓度增大,自由氢增多,因而使扩散系数增大. 同时由于扩散系数增大,可以增加电极反应活性,减小反应电阻,这对改善电极的大电流放电性能及合金的循环稳定性有重要的意义.

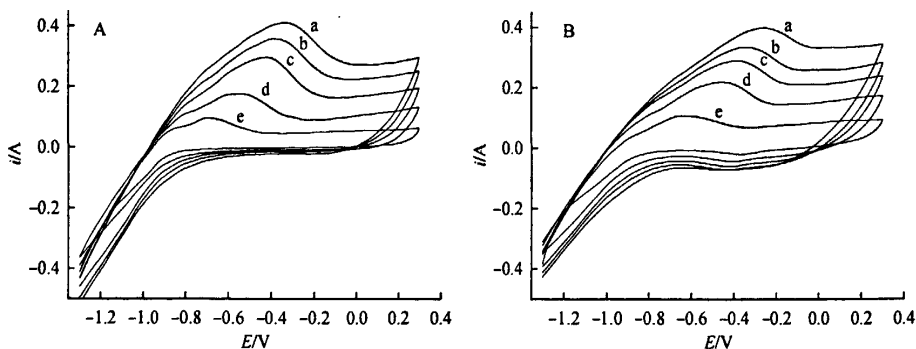
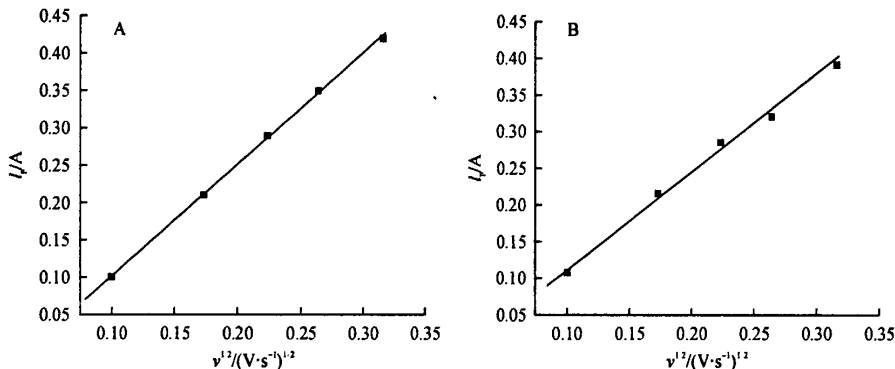


图3 纳米晶态(A)与非晶态(B)贮氢合金在不同扫描速度的循环伏安曲线

图4 纳米晶(A)与非晶态(B)贮氢合金的氧化峰峰电流(I_p)与扫描速度($v^{1/2}$)之间的关系

3 结论

利用循环伏安法对纳米晶态与非晶态 Mm ($NiCoMnAl$) 贮氢合金电极中氢扩散行为进行了研究,并分别测定了氢扩散系数:纳米晶 $D_H = 1.67 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$;非晶态 $D_H = 1.12 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。由于纳米晶粒具有较高的结晶程度和细小的晶粒尺寸,大量的晶界为氢原子提供了良好的扩散通道,有利于氢在合金中的扩散,从而提高了氢的扩散性能,使电极中氢的扩散系数增大。同时,本课题组也对纳米晶合金进行了大电流充放电、循环稳定性等电化学性能的测试^[3]。结果表明,该纳米晶态 Mm ($NiCoMnAl$) 贮氢合金具有吸放氢速度快,大电流放电性能好以及循环稳定性高等特点,更适于镍氢动力电池使用。

[参考文献]

- [1] 胡子龙. 贮氢材料. [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 原鲜霞, 徐乃欣. 金属氢化物电极中氢扩散系数的电化学测试方法[J]. 大学化学, 2002, 17(3): 27-34.
- [3] 肖方明, 卢其云, 唐仁衡, 等. 镍氢电池负极用纳米晶稀土贮氢合金的性能研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(1): 112-114.
- [4] 赵东江, 马松艳. 循环伏安法测定氢在 $MINi_{3.7} - MnAl_{0.3}$ 贮氢合金中的扩散系数[J]. 哈尔滨师范大学: 自然科学学报, 2000, 16(6): 84-86.
- [5] 原鲜霞, 徐乃欣. 稀土系 AB_2 型贮氢合金电极中氢扩散行为的电化学研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(1): 27-31.
- [6] 夏同驰, 董会超, 朱东梅, 等. 电化学沉积对贮氢电极动力学特性的影响[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2008, 23(2): 1-3.
- [7] 肖方明, 唐仁衡, 卢其云. 一种纳米晶稀土贮氢合金的制备方法及装置[P]. 中国专利: 200410026904.8, 2005-01-12.
- [8] BARD A J, FAULKNER L R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications [M]. New York: John Wiley & Sons. Inc, 1980.
- [9] SCHOENFELD C, HEMPELMANN R, RICHTER D, et al. Hydrogen diffusion in a single crystalline-lanthanum-nickel ($LaNi_5$) hydride [J]. Physica B: Condensed Matter, 1992: 180-181, 697-699.

[责任编辑:黄建军]