

$(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ ($x=0\sim0.3$)合金的 储氢与电化学性能研究*

Study on the Hydrogen Storage and Electrochemical Characteristics of $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ ($x=0\sim0.3$) Alloys

刘淑辉^{1,2}, 覃 铭^{1,2}, 卿培林^{1,2}, 黄显吞^{1,2}, 黄红强^{1,2}, 郭 进^{1**}

LIU Shu-hui^{1,2}, QIN Ming^{1,2}, QING Pei-lin^{1,2}, HUANG Xian-tun^{1,2}, HUANG Hong-qiang^{1,2}, GUO Jin¹

(1. 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004; 2. 百色学院物理与电信工程系, 广西百色 533000)

(1. College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Department of Physics and Telecom Engineering, Baise University, Baise, Guangxi, 533000, China)

摘要: 采用高频悬浮感应熔炼方法制备 $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ ($x=0\sim0.3$) 系列合金, 分析 Nd 部分取代 La 对合金的相结构、吸放氢性能和电化学性能的影响。结果表明, 铸态合金的主相为具有六方 $CaCu_5$ 结构的 $LaNi_5$ 相, 并存在具有立方 $MgCu_2$ 结构的 $LaNi_2$ 相以及 $LaMg_3$ 相。合金主相的晶格常数和晶胞体积随着 Nd 取代量的增加相应减小。Nd 部分取代 La 后, 合金的最大储氢容量降低, 从 $x=0$ 时的 1.39wt% 逐渐降低至 $x=0.3$ 时的 1.04wt%, 同时吸放氢平台压升高; 合金的最大放电容量从 $361.5mA \cdot h/g$ ($x=0$) 依次降低至 $352.8mA \cdot h/g$ ($x=0.3$), 但是循环稳定性得到改善。

关键词: 储氢合金 PCT 性能 电化学性能

中图分类号: TG139⁺.7 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2011)03-0242-04

Abstract: $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ ($x=0\sim0.3$) hydrogen storage alloys were prepared by inductive melting, the effects of substitution of Nd for La on the phase structure, hydrogen storage properties and electrochemical characteristics of the alloys were studied systematically. The results show that the alloys are mainly consisted of the $LaNi_5$ phase with the hexagonal $CaCu_5$ -type structure, the $LaNi_2$ and the $LaMg_3$ phase. The lattice parameters and cell volumes of the component phases gradually decrease as the increase in addition of Nd content. With substitution of Nd for La, the hydrogen storage capacity and discharge capacity decrease from 1.39 wt% ($x=0$) to 1.04 wt% ($x=0.3$) and from $371.7mA \cdot h/g$ ($x=0$) to $366.1mA \cdot h/g$ ($x=0.3$), respectively. However, the cycling life can be improved by Nd added.

Key words: hydrogen storage alloy, PCT properties, electrochemical characteristics

以储氢合金作为负极材料的镍氢电池具有较高的能量密度、良好的耐过充电性能、无记忆效应以及

无污染环境等特点, 广泛受到人们的关注^[1-3]。商品化的 AB_5 型储氢合金具有易活化、循环寿命长等优点, 但是由于受到单一的 $CaCu_5$ 型结构的限制, 其理论放电容量较低 ($370mA \cdot h/g$), 并且经过多年的研究改进, 实际容量达到 ($310\sim330mA \cdot h/g$), 已经接近理论容量^[4], 进一步提高其综合性能的潜力有限。因此, 迫切需要一种储氢量大、循环稳定性好、价格低廉的合金来取代传统的 AB_5 型储氢合金。

近年来, La-Mg-Ni 系储氢合金由于具有较高的

收稿日期: 2011-01-07

作者简介: 刘淑辉(1983-), 女, 主要从事储氢合金材料研究。

国家自然科学基金项目(50561002, 50861003)、广西自然科学基金重点项目(2010GXNSFD013004)、广西教育厅科研项目(200911MS226)、百色学院科研项目(2010KB15)、广州大学-百色学院科研合作项目(GBK2010007、GBK2010008)资助。

* ** 通讯作者。

储氢量以及相对较低的成本, 显示出良好的应用前景, 引起了国内外学者的广泛关注^[5~7]。Kohno 等^[8]研究了 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 储氢合金的电化学性能, 发现其放电容量可以达到 $410\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 并且在 30 次充、放电循环过程中显示出良好的循环稳定性。Kadir 等^[9~11] 研究表明, La-Mg-Ni 系合金 R_2MgNi_9 (R 为 Ca、Y 和稀土元素) 具有较高的储氢量和电化学放电容量, $(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{MgCa})\text{Ni}_9$ 储氢合金的储氢量达到了 1.87wt%。对 $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ ($x=1.0 \sim 2.0$) 系列合金的研究发现^[12], La_2MgNi_9 合金展现了良好的电化学性能, 其最大放电容量达到 $403\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。

但是, 在 La-Mg-Ni 系储氢合金中, 由于氢致非晶化, 氢化物过于稳定, 放氢平台过于倾斜导致难以实际应用; 同时 La-Mg-Ni 系储氢合金抗蚀性差, 循环稳定性短, 合金容量衰退较快, 离实用化有一定距离。为了改善储氢合金的综合性能, 元素替代法是常用的手段之一。浙江大学研究组^[13,14] 的研究表明, Co 对 Ni 的部分替代能提高合金的循环稳定性, Mn 部分替代 Ni 后能降低合金的吸放氢平台压, 改善合金的电化学性能。张羊换等人^[15] 的研究表明, $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.2}\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{2.6-x}\text{Mn}_x$ ($x=0 \sim 0.4$) 合金在 $x=0.2$ 时达到其最大的放电容量 $382\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 但是循环稳定性能有待改善。同时, Sakai^[16] 指出, 稀土元素 Ce, Nd 对 La 的取代能增加合金的抗腐蚀能力, 提高合金的循环稳定性。据此, 本文以 $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Mg}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05})_9$ 合金为研究对象, 系统地研究 Nd 部分取代 La 元素对合金相结构、PCT (平衡压-组成-温度) 性能、电化学性能的影响。

1 实验方法

在氩气保护下采用高频悬浮感应熔炼方法制备 $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Mg}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05})_9$ ($x=0 \sim 0.3$) 系列合金。制备合金所用原材料纯度均高于 99.9%, 考虑到各金属元素的挥发程度, 熔炼时分别加入过量的 La、Mg 和 Mn 单质。熔炼后的合金打磨掉表面的氧化层, 经机械粉碎后进行各项性能测试。

合金的相结构采用日本理学 D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪进行测试, 阶梯扫描的数据用 Jade 5.0 软件和粉末衍射卡进行整理和分析。合金的电化学性能测试是在标准三电极测试系统中进行, 先将合金粉末与羟基镍粉按质量比 1:4 混合均匀, 在 20MPa 的压力下冷压成直径为 10mm 的电池负极, 以烧结 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极作为电池正极, Hg/HgO 电极作为参比电极, 电解液为 6mol/L 的 KOH 溶液, 合

金的放电性能在 DC-5 恒电流测试仪上进行测定, 循环伏安性能在 LK98B II 微机电化学分析仪上进行测定, MH 电极充放电参数为: 充电电流密度为 100mA/g , 活化时充电时间为 5h, 经 5 个循环的活化后充电时间为 3.5h; 放电电流密度为 80mA/g , 放电截止电位为 -0.5V (相对 Hg/HgO 电极)。合金的 PCT 性能测试在 YJ-1 型自动气体反应控制上进行。

2 结果与分析

2.1 合金相结构分析

从图 1 可以看出, 合金中 Nd 部分取代 La 后, 合金的相结构没有发生明显变化, 其主相为具有六方 CaCu_5 结构的 LaNi_5 相, 并存在具有立方 MgCu_2 结构的 LaNi_2 相以及 LaMg_3 相。分析图 1 可以发现, 随着 Nd 取代量的增加, 主要衍射峰向大角度方向位移, 这说明合金相的体积逐渐变小。由表 1 中的数值可以看出, 各主相的 a 轴和 c 轴晶格常数均随着 Nd 取代量的增加而减小, 相应的晶胞体积也依次减小, 这主要是由于 Nd 元素的原子半径 (2.64\AA) 小于 La 元素的原子半径 (2.74\AA) 而造成的。

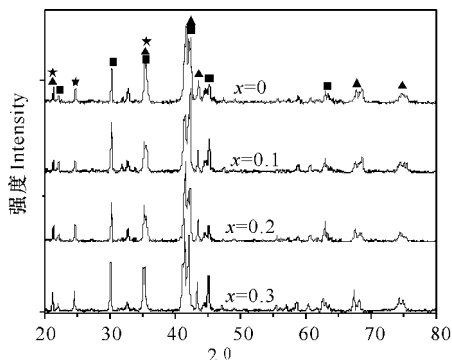


图 1 $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Mg}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05})_9$ 合金的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Mg}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05})_9$ alloys

■: LaNi_5 相, ▲: LaNi_2 相, ○: LaMg_3 相。

■: LaNi_5 Phase, ▲: LaNi_2 Phase, ○: LaMg_3 Phase.

2.2 合金 PCT 性能测试

由图 2 可知, 随着 Nd 取代量的增加, 合金的最大储氢量 (H/M) 从 $x=0$ 的 1.39wt% 依次减小至 $x=0.3$ 的 1.04wt%, 说明 Nd 元素的添加会降低合金的储氢量。同时, 图 2 还显示合金的吸放氢平台压力随着 Nd 取代量的增加而升高, 说明合金氢化物的热力学稳定性随 Nd 取代量的增加而减小。通常认为, 储氢合金的储氢容量随合金晶胞体积的增大而增大, 放氢平台压力随之降低, 具有较大晶胞体积的合金可以提供较多的间隙位置为氢原子所占据^[17]。由表 1 可知, 合金中主相的晶胞体积随着 Nd 含量的增加而减小, 其合金的储氢量随之降低, 吸放氢平台压力

升高。

表 1 $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ ($x=0\sim 0.3$) 合金的相组成及其晶胞参数

Table 1 Phase composition and structural parameters for $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ ($x=0\sim 0.3$) alloys

样品 Sample	相 Phase	晶格参数 Lattice parameters(Å)		c/a	晶胞体积 Cell volume (Å ³)
		a	c		
		x=0	LaNi ₅		
	LaNi ₂	7.2068			374.32
x=0.1	LaNi ₅	5.0403	4.0006	0.7937	88.02
	LaNi ₂	7.1827			370.57
x=0.2	LaNi ₅	5.0299	3.9979	0.7948	87.60
	LaNi ₂	7.1741			369.24
x=0.3	LaNi ₅	5.0216	3.9945	0.7954	87.23
	LaNi ₂	7.1695			368.54

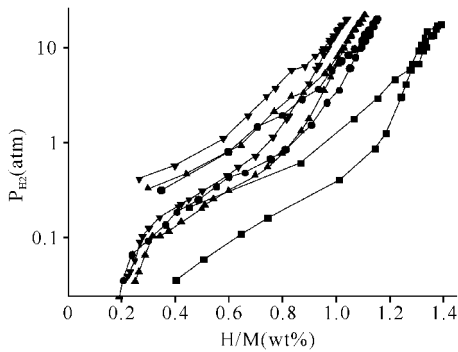


图 2 $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ 合金的 PCT 曲线(303K)

Fig. 2 PCT curves of $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ alloys at 303K

■—: x=0, ●—: x=0.1, ▲—: x=0.2, ▼—: x=0.3.

2.3 合金电化学性能测试

由图 3 可以看出,合金具有良好的电化学活化性能,在首次活化时就能达到合金的最大放电容量,并不随 Nd 的取代量而变化,这主要是由于合金的主相为 LaNi₅ 相, Ni 含量比较高,催化活化性能都比较好。同时,随着 Nd 取代量的增加,合金的最大放电容量从 361.5 mA·h/g ($x=0$) 依次降低至 352.8 mA·h/g ($x=0.3$),说明 Nd 取代 La 元素在一定程度上会降低合金的放电容量。随着 Nd 元素取代量的增加,合金的晶格常数和晶胞体积变小,导致有效存储氢的空间变少从而降低合金的放电容量。

从图 3 中还可以看出,随着循环次数的增加,合金的放电容量有不同程度的衰减。一般认为,储氢合金电极的循环放电容量衰退存在两个方面的原因,一是由于在碱性环境下, La 和 Mg 元素容易在合金颗粒表面氧化成 La(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 薄膜,氧化程度随着循环次数的增加而加剧,这层氧化膜不仅削弱了电极的电化学催化活性,阻碍合金中氢原子的自由扩散,而且会减少合金中 La 和 Mg 元素的含量;另一方

面,合金在吸放氢时,由于晶胞的反复膨胀和收缩,合金颗粒逐渐粉化,导致合金表层面积扩大,从而加大 La 和 Mg 氢氧化物的形成,进一步加速了合金放电容量的衰减速率,降低了合金的放电容量^[18]。另外,图 3 还显示,该系列合金的循环稳定性能随着 Nd 取代量的增加而有所改善,这主要与合金晶格参数 c/a 有关,c/a 值越高,合金在吸放氢过程中晶胞体积的膨胀和收缩程度越少,容量下降越缓慢。从表 1 中可以看出,随着 Nd 取代 La 含量的增加,c/a 值也相应增加,合金的循环稳定性能增强。

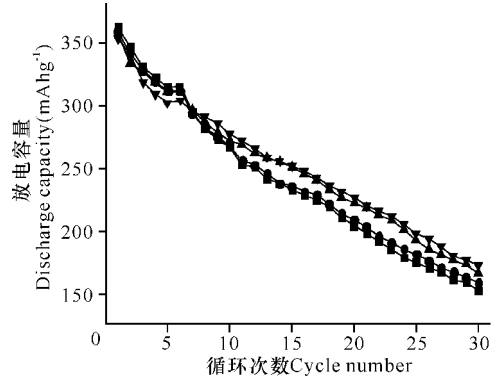


图 3 $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ 合金放电容量与循环次数曲线

Fig. 3 Discharge capacity vs. cycle number for $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ alloys

■—: x=0, ●—: x=0.1, ▲—: x=0.2, ▼—: x=0.3.

由图 4 可以看出,所有合金的放电曲线都存在一个较平坦的放电电压平台,显示出良好的放电性能。随着 Nd 含量的增加,合金的放电容量减小,放电电压降低。图 5 为 $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ ($x=0\sim 0.3$) 合金在 30mV/s 扫描速度下的循环伏安曲线,合金在 -0.22 ~ -0.18V 范围出现氧化峰,而且随着 Nd 取代量的增加,氧化峰电位向负方向偏移,峰电流和峰面积均增大。

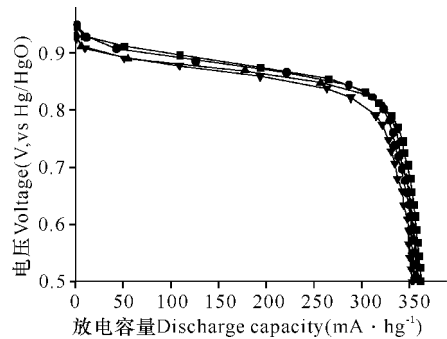


图 4 $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ 合金的放电电压曲线

Fig. 4 Discharge potential curves of $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ alloys

■—: x=0, ●—: x=0.1, ▲—: x=0.2, ▼—: x=0.3.

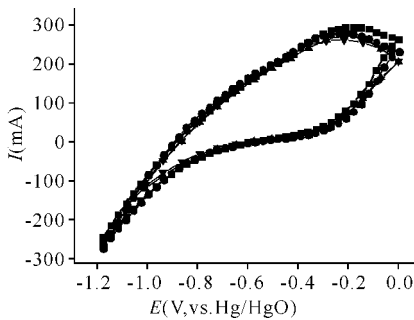


图5 $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ 合金的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammogram (CV) curves of $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ alloys

■—: $x=0$, ●—: $x=0.1$, ▲—: $x=0.2$ ▼—: $x=0.3$.

3 结论

(1) $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$ ($x=0 \sim 0.3$) 储氢合金由复杂的多相组成, Nd 部分取代 La 元素后, 合金的相结构没有发生明显变化, 主相为具有六方 $CaCu_5$ 结构的 $LaNi_5$ 相, 并存在具有立方 $MgCu_2$ 构的 $LaNi_2$ 相和 $LaMg_3$ 相, 各相的晶格参数和晶胞体积随着 Nd 取代量的增加而减小。

(2) 随着 Nd 取代 La 含量的增加, 合金的最大储氢量依次下降, 从 $x=0$ 时的 1.39wt% 逐渐减小到 $x=0.3$ 时的 1.04wt%, 同时吸放氢平台压升高。Nd 取代 La 元素后对合金电极活化性能影响不大, 合金的最大放电容量从 $x=0$ 时的 $361.5mA \cdot h/g$ 降低至 $x=0.3$ 时的 $352.8mA \cdot h/g$, 但是 Nd 元素的添加能改善合金的循环稳定性能。

参考文献:

[1] Dhar S K, Ovshinsky S R, Gifford P R, et al. Nickel/metal hydride technology for consumer and electric vehicle batteries—a review and up-date[J]. Journal of Power Sources, 1997, 65(1-2): 1.

[2] Barnard R, Randell C R, Tye F L. Studies of concerning charged nickel hydroxide electrodes[J]. J Appl Electrochem, 1980, 10: 109.

[3] Kim D M, Jang K J, Lee J Y, et al. A review on the development of AB_2 -type Zr-based Laves phase hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable batteries in the Korea advanced institute of science and technology[J]. J Alloys Compd, 1999, 293-295: 583.

[4] Pan H G, Ma J X, Wang C S, et al. Studies on the electrochemical properties of $MNi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$ hydride alloy electrodes[J]. J Alloys Compd, 1999, 293-295: 648.

[5] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Structural investigation and hydrogen storage capacity of $LaMg_2Ni_9$ and $(La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni_9$ of the AB_2C_9 type structure

[J]. J Alloys Compd 2000, 302: 112.

[6] Guo J, Jiang W Q, Xiao R J, et al. Effect of Co and Mn on the electrochemical properties of $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_2(Co+Mn)$ alloy[J]. J Alloys Compd 2005, 390: 301.

[7] Pan H G, Liu Y F, Gao M X, et al. A study on the effect of annealing treatment on the electrochemical properties of $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5}$ alloy electrodes[J]. Int J Hydrogen Energy, 2003, 28: 113.

[8] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $La_5Mg_2Ni_{23}$, La_3MgNi_{14} [J]. J Alloys Compd, 2000, 311(2): L5.

[9] Kadir K, Kuriyama N, Sakai T, et al. Structural investigation and hydrogen of $CaMg_2Ni_9$: a new phase in the AB_2C_9 system isostructural with $LaMg_2Ni_9$ [J]. J Alloys Compd, 1999, 284: 145.

[10] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys: RMg_2Ni_9 ($R=La, Ce, Pr, Nd, Sm$ and Gd) built from $MgNi_2$ laves-type layers alternating with AB_5 layers[J]. J Alloys Compd, 1997, 257: 115.

[11] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Structural investigation and hydrogen capacity of YMg_2Ni_9 and $(Y_{0.5}Ca_{0.5})(MgCa)Ni_9$; new phases in the AB_2C_9 system isostructural with $LaMg_2Ni_9$ [J]. J Alloys Compd 1999, 287: 264.

[12] Liao B, Lei Y Q, Lv G L, et al. The electrochemical properties of $La_xMg_{3-x}Ni_9$ ($x=1.0-2.0$) hydrogen storage alloys[J]. J Alloys Compd, 2003, 356-357: 746.

[13] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. Effect of Co content on the structure and electrochemical properties of the $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4-x}Mn_{0.1}Co_x$ hydride alloys II: electrochemical properties[J]. J Alloys Compd 376: 304.

[14] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. The effect of Mn substitution for Ni on the structural and electrochemical properties of $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.55-x}Co_{0.45}Mn_x$ hydrogen storage electrode alloys[J]. Int J Hydrogen Energy, 2004, 29: 297.

[15] Zhang Y H, Li B W, Ren H P, et al. Investigation on the structures and electrochemical characteristics of the as-cast and quenched $La_{0.5}Ce_{0.2}Mg_{0.2}Co_{0.4}Ni_{2.6-x}Mn_x$ ($x=0 \sim 0.4$) electrode alloys[J]. J Alloys Compd, 2008, 461: 591.

[16] Sakai T, Hazama T, Miyamura H, et al. Rare-earth-based alloy electrodes for an nickel-metal hydride battery[J]. Journal of the Less Common Metals, 1991, 172-173: 1175.

[17] Balasubramaniam R, Mungole M N, Rai K N. Hydrogen properties of $MmNi_5$ system with aluminium, manganese and tin substitutions[J]. J Alloys Compd, 1993, 196: 63.

[18] Zhang Y H, Zhao D L, Li B W, et al. Cycle stability of $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.55-x}Co_{0.45}Cu_x$ ($x=0 \sim 0.4$) electrode alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2007, 17: 816.

(责任编辑: 邓大玉)