

La_{4-x}Pr_xMgNi₁₉(x=0~2.0)贮氢合金的相结构与电化学性能

邓安强, 罗永春, 阎汝煦, 王大辉, 康 龙

(兰州理工大学 有色金属新材料国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 系统研究了 Pr 替代 La 后对 La_{4-x}Pr_xMgNi₁₉(x=0~2.0)贮氢合金的相结构与电化学性能影响。结构分析表明, 合金主要由 Pr₅Co₁₉、Ce₅Co₁₉、CaCu₅ 型物相组成。随着 x 的增加, 合金中 A₅B₁₉(Pr₅Co₁₉+Ce₅Co₁₉)型物相逐渐增多, 同时各物相的晶胞参数(a, c)和晶胞体积(V)均呈线性减小。电化学测试表明, 随着 x 的增加, 合金活化性能显著降低, 合金贮氢量先增加后减少, 但合金循环寿命有所提高。合金的高倍率放电性能(HRD)随着 x 的增加先增加后减少, 在 x=1.2 时有最大值(HRD₉₀₀=94.77%)。合金的 HRD 主要由合金表面的电催化活性所控制。

关键词: 贮氢合金; 相结构; 电化学性能

中图分类号: TG 139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-1037-05

贮氢合金为负极材料的 Ni-MH 二次电池具有能量密度高、耐过充过放能力强、循环寿命好、无公害以及无记忆效应等优点, 因而获得了广泛应用^[1~3]。但目前已商业化的稀土系 AB₅ 型贮氢合金电极由于含有战略性元素钴以及有限的容量(320 mAh/g), 使其应用受到限制^[4,5]。而具有应用前景和较高贮氢量的 Ti 基或 Zr 基 AB₂ 型 Laves 相合金电极又存在着活化慢、放电力学性能差和含有毒性元素钒的缺点^[6]。近年来, La-Mg-Ni 基 PuNi₃ 型贮氢合金电极由于其具有较高的电化学放电容量(410 mAh/g)和较好的活化性能得到国内外研究人员的广泛关注^[7~11], 但迄今所得到的 PuNi₃ 型合金电极均表现出较差的循环稳定性^[11~13]。Kohno 等人^[10]对 La-Mg-(NiCo)_x(x=3~3.5) 型合金电极的研究发现, La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5} 合金电极表现出较高的电化学放电容量(410 mAh/g)和较好的循环稳定性, 但关于该合金的结构及 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.0}Co_{0.5} 合金电极的循环稳定性未见详细报道。根据 La-Ni 二元相图, La 和 Ni 元素可形成 9 种二元金属间化合物, 其中 LaNi₃、La₂Ni₇ 和 La₅Ni₁₉ 合金结构均由 1 个 Laves 相单元和数量不同的若干个 CaCu₅ 结构单元沿 c 轴堆垛而成, 其合金组成分子式 LaNi_x(x=3, 3.5, 19/5)与 CaCu₅ 单元数 n 满足关系式 $x=(5n+4)/(n+2)$ ^[14]。其中 La₅Ni₁₉ 合金具有 Pr₅Co₁₉(2H)与 Ce₅Co₁₉(3R) 2 种结构^[15]。显然不同合金中由于具有不同的 CaCu₅ 结构

单元堆垛, 可能会对合金的吸放氢性能和电化学性能产生不同影响。目前国内关于 La-Mg-Ni 系列 La₅Ni₁₉ 型贮氢合金尚未见报道, 同时, Pr 元素对 La₄MgNi₁₉ 合金相结构和电化学性能的影响也未见报道。本实验系统研究了 La-Mg-Ni 系 A₅B₁₉ 型合金中 Pr 元素替代 A 侧 La 对 La_{4-x}Pr_xMgNi₁₉(x=0,0.4,0.8,1.2,1.6,2.0)贮氢合金相结构和电化学性能的影响。

1 试验方法

La_{4-x}Pr_xMgNi₁₉(x=0,0.4,0.8,1.2,1.6,2.0)合金采用在 0.2 MPa 的高纯氩气氛中进行高频感应熔炼, 然后浇注到水冷铜坩锅中得到。所用原料的纯度均高于 99.8%。考虑到合金中 Mg 元素熔炼时的烧损和挥发, 合金中加入一定过量的 Mg。合金退火处理采用在 0.3 MPa 高纯氩气保护条件下加热至 1173 K 保温 24 h, 后随炉冷却。

合金相结构分析在日本 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪上进行数据采集, 采用 Cu K α 辐射和石墨单色器并除去 K β , 工作电压和电流分别为 60 kV、100 mA, 阶梯扫描步长为 0.02°(2 θ), 2 θ 角范围为 8°~80°, 每步计数时间为 2 s。衍射数据用 Fullprof 软件^[16]进行 Rietveld 全谱拟合分析以获得晶胞参数和相丰度。

合金电化学性能测试在开口三电极测试系统中进行。取 0.1 g 合金粉(50~55 μ m)与镍粉按 1:3 混合均

收稿日期: 2007-12-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171021); 兰州理工大学“特色研究方向”资助项目

作者简介: 邓安强, 男, 1982 年生, 硕士研究生; 通讯作者: 罗永春, 博士, 教授, 兰州理工大学有色金属新材料国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2806953, E-mail: luoyc@lut.cn

匀后，在 400 MPa 压力下冷压成 $\Phi 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 圆片作为研究电极。辅助电极为粘结式氢氧化镍 ($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$)，参比电极为氧化汞 (Hg/HgO)，所用电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。合金电极活化充放电电流密度为 100 mA/g，循环时改为 300 mA/g，放电截止电压均为 -0.6 V (相对于 Hg/HgO 参比电极)。通过测定合金电极在不同放电电流密度 (600 及 900 mA/g) 下的放电容量来研究合金的高倍率放电性能 (HRD)，其计算式为： $\text{HRDi} = C_i / (C_i + C_{100}) \times 100\%$ ，在电极完全活化后进行。测试时先以电流密度 ($j = 600 \sim 900\text{ mA/g}$) 放电至截至电位 -0.60 V (vs. Hg/HgO) 得放电容量 C_i ，然后改用 100 mA/g 继续放电至截至电位得剩余放电容量 C_{100} 。此外，合金电极经活化后，在 CHI600A 电化学工作站上进行线性极化和电位阶跃放电测试，测试线性极化时，放电深度 (DOD) 为 50%，扫描速度为 $0.1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ，扫描范围分别为 -6 ~ +6 mV (相对于开路电位)。测定电位阶跃放电时，电极为满充状态，在 +600 mV 的电位阶跃下放电 3000 s。电化学测试温度均为 298 K。同时计算了合金电极的交换电流密度 (j_0) 及氢在合金中的扩散系数 (D)，并与合金的 HRD 进行了关联。

2 结果与讨论

2.1 合金结构

图 1 为 $\text{La}_{4-x}\text{Pr}_x\text{MgNi}_{19}$ ($x=0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$) 合金 XRD 图谱。从图中可看出，除 $x=0$ 时合金由 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型 ($\text{La, Pr, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ 相和 CaCu_5 型 LaNi_5 相组成外，其余合金均由 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 及 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型 ($\text{La, Pr, Mg})_5\text{Ni}_{19}$ 相和 CaCu_5 型 LaNi_5 三相组成。根据热处理工艺不同时， R_5Ni_{19} 合金可存在高温相 ($\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结构，空间群为 R-3m) 和低温相 ($\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结构，空间群为 $\text{P}6_3/\text{mmc}$) 2 种结构类型^[15]， $\text{La}_{4-x}\text{Pr}_x\text{MgNi}_{19}$ ($x=0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$) 合金中 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型高温相的形成可能与合金在制备过

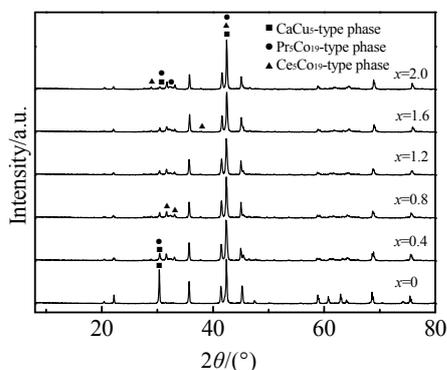


图 1 合金的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of the alloys

程中经水冷铜模中浇注和急冷有关。

图 2 为合金 $\text{La}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{MgNi}_{19}$ 的 XRD Rietveld 方法全谱拟合图谱。图 2 中的 R_p 为拟合因子， S 为拟合度。结果表明，在 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 和 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 2 种合金相中，Mg 均占据 Laves 相单元中的 La 原子位，分别占据 4f 和 6c 位置，这与 Mg 在 PuNi_3 型中的占位相似^[17]。

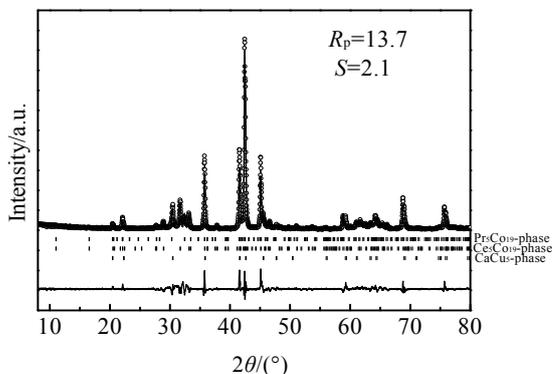


图 2 $\text{La}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{19}$ 合金 XRD 图谱及用 Rietveld 法拟合的衍射谱

Fig.2 XRD patterns and the Rietveld analysis patterns of the $\text{La}_{3.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{19}$ alloy

表 1 为合金相结构的 Rietveld 方法拟合分析和精修后得到的数据。从表中可以看出，随着 x 的增加，合金中 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 、 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型相均呈增加趋势， $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型相丰度从 $x=0.4$ 时的 33.01% (质量分数，下同) 增加到 $x=2.0$ 时的 51.28%， $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型相丰度从 $x=0$ 时的 24.55% 增加到 $x=2.0$ 时的 43.03%， A_5B_{19} 型相丰度 ($\text{Pr}_5\text{Co}_{19} + \text{Ce}_5\text{Co}_{19}$) 从 $x=0$ 时的 24.55% 增加到 $x=2.0$ 时的 94.31%， CaCu_5 型相与 A_5B_{19} 型相有几乎相反的变化趋势。研究表明，合金中加入一定量的 Pr 后有利于 A_5B_{19} 型相的形成。这可能和加入的 Pr 元素是强烈 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 相形成元素有关，但这还有待进一步研究加以证明。

从表 1 还可以看出，合金中各物相的晶胞参数 (a 轴和 c 轴) 及晶胞体积均几乎呈线性减少，这是因为 Pr 的原子半径 (0.183 nm) 小于 La 的原子半径 (0.188 nm)，随着 x 的增加，才会出现这种变化规律。同时， $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 、 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 、 CaCu_5 型物相的减少趋势各不相同，这表明 Pr 元素在这 3 种物相中固溶分布存在差异。

2.2 合金电化学性能

2.2.1 电化学放氢特性

图 3 为合金在常温下电化学放氢 P - C 曲线。从图中可以看出， $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ 合金具有最低的放氢平台，平台氢压约为 $6 \times 10^3\text{ Pa}$ ，随 x 的增加，平台压呈升高趋势，当 $x=2.0$ 时平台压升高到约 $5 \times 10^4\text{ Pa}$ 。合金放

氢平台氢压的升高与合金晶胞体积的减少有关。同时, 合金的放氢容量先从 $x=0$ 时的 1.258(H/M) 略微增加到

$x=0.4$ 时的 1.264(H/M), 然后再逐步减少到 $x=2.0$ 的 1.075(H/M), 这和 Pr 在 AB_5 合金中得到的结果相似^[18]。

表 1 $\text{La}_{4-x}\text{Pr}_x\text{MgNi}_{19}$ ($x=0\sim 2.0$) 贮氢合金晶体结构参数和相组成

Table 1 The phase composition and the lattice parameters in the $\text{La}_{4-x}\text{Pr}_x\text{MgNi}_{19}$ ($x=0\sim 2.0$) hydrogen storage alloys

x	Phase	Space group	Phase abundance, $\omega/\%$	Lattice Constants/nm		Cell volume, $V/\times 10^{-3} \text{ nm}^3$
				a	c	
0	CaCu_5	P6/mmm(191)	74.45	0.502 8	0.398 88	87.331
	$\text{Ce}_5\text{CO}_{19}$	R-3m(166)	24.55	0.503 2	4.830 18	1 059.29
0.4	CaCu_5	P6/mmm(191)	36.01	0.501 83	0.398 46	86.902
	$\text{Pr}_5\text{CO}_{19}$	P6 ₃ /mmc(194)	33.01	0.502 64	3.214 3	703.28
	$\text{Ce}_5\text{CO}_{19}$	R-3m(166)	30.68	0.502 71	4.829 79	1 057.056
0.8	CaCu_5	P6/mmm(191)	24.83	0.501 26	0.398 27	86.665
	$\text{Pr}_5\text{CO}_{19}$	P6 ₃ /mmc(194)	40.8	0.502 07	3.213 82	701.586
	$\text{Ce}_5\text{CO}_{19}$	R-3m(166)	34.37	0.502 11	4.822 55	1 052.722
1.2	CaCu_5	P6/mmm(191)	24.35	0.500 91	0.398 39	86.571
	$\text{Pr}_5\text{CO}_{19}$	P6 ₃ /mmc(194)	42.96	0.501 66	3.211 67	699.961
	$\text{Ce}_5\text{CO}_{19}$	R-3m(166)	32.69	0.501 69	4.820 42	1 050.722
1.6	CaCu_5	P6/mmm(191)	18.8	0.500 73	0.398 28	86.482
	$\text{Pr}_5\text{CO}_{19}$	P6 ₃ /mmc(194)	49.48	0.501 06	3.207 85	697.457
	$\text{Ce}_5\text{CO}_{19}$	R-3m(166)	31.72	0.501 05	4.817 55	1 047.398
2.0	CaCu_5	P6/mmm(191)	5.69	0.499 82	0.398 17	86.144
	$\text{Pr}_5\text{CO}_{19}$	P6 ₃ /mmc(194)	51.28	0.500 32	3.206 95	695.213
	$\text{Ce}_5\text{CO}_{19}$	R-3m(166)	43.03	0.500 35	4.811 93	1 043.252

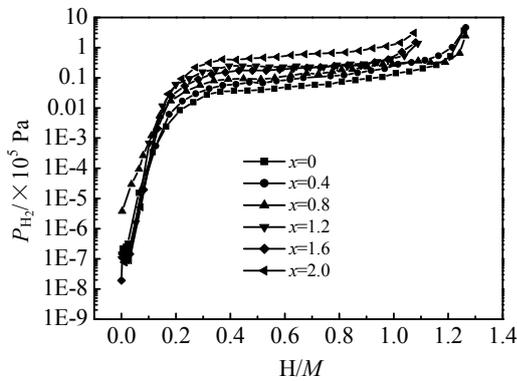


图 3 合金在 298 K 条件下电化学放氢 P-C 曲线

Fig.3 Electrochemical desorption P-C isotherms of the alloys at 298 K

2.2.2 活化性能及放电容量

表 2 列出了合金电极的主要电化学性能参数。从表中可以看出, 随着 x 的增加, 合金电极活化次数(N^a) 明显增多, 在 $x>1.2$ 时表现更为明显, 活化次数达到 15 次。这表明多量 Pr 会恶化合金电极的活化特性。合金电极的最大放电容量(C_{max})从 $x=0$ 时的 375.74 mAh/g 略微增加到 $x=0.4$ 时的 380.14 mAh/g, 然后再逐步减少到 $x=2.0$ 的 311.16 mAh/g, 这与放氢 P-C 曲线相符合。后期合金电极放电容量的减少主要是由于合金中各相随 x 增加而使其晶胞体积不断减小所致。

2.2.3 循环稳定性

图 4 为合金电极循环稳定性曲线。从图 4 和表 2 可以看出, 随着 x 值的增加, 合金的循环稳定性总体

表 2 $\text{La}_{4-x}\text{Pr}_x\text{MgNi}_{19}$ ($x=0\sim 2.0$) 贮氢合金电极的电化学性能

Table 2 The electrochemical properties of the $\text{La}_{4-x}\text{Pr}_x\text{MgNi}_{19}$ ($x=0\sim 2.0$) alloy electrodes

x	N^a	$C_{max}/\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$S_{100}/\%$	$HRD_{900}/\%$	$j_0/\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	$D/\times 10^{-10}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
0	5	375.74	73.5	89.22	240.58	1.44
0.4	5	380.14	78.55	90.36	246.46	1.26
0.8	6	377.24	77.03	92.46	246.68	1.11
1.2	7	334.27	74.9	94.77	256.51	1.05
1.6	15	332.06	75.63	92.97	252.65	0.98
2.0	15	311.16	85.42	91.97	250.11	0.95

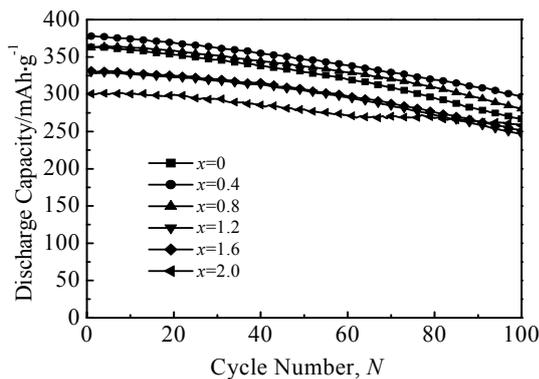


图 4 合金电极在 298 K 条件下循环稳定性曲线

Fig.4 Cyclic stability curves of the alloy electrodes at 298 K

提高, 经 100 次充放电循环后, 合金电极的放电容量保持率(S_{100})从 73.5% ($x=0$) 增加到 85.42% ($x=2.0$)。一般认为, 在充放电循环过程中合金的粉化和腐蚀是导致合金放电容量降低的关键因素。在 $La_{4-x}Pr_xMgNi_{19}$ ($x=0,0.4,0.8, 1.2,1.6, 2.0$)合金中可能是由于 x 值增加, 合金相晶胞体积减小, 吸氢量减少, 合金在吸氢过程中晶格膨胀率减弱, 使合金的微粉化程度和腐蚀变得缓慢, 从而降低合金的容量衰减率。同时, 这些数据还表明在 La-Mg-Ni 系合金中 A_5B_{19} 相比 $PuNi_3$ 型相合金电极有更好的循环稳定性, H.Hayakawa^[19]在测试 La_4MgNi_{19} 合金气态 $P-C-T$ 时也表明了该合金具有较好的气态吸放氢循环特性。

2.2.4 高倍率放电性能

合金电极在常温下的高倍率放电性能曲线如图 5 所示。从图中可以看出, 随着 x 的增加, 合金电极的 HRD 均先增加后减少。如在 900 mA/g 的条件下, 合金的 HRD_{900} 先从 $x=0$ 时的 89.22% 增加到 $x=1.2$ 时的 94.77%, 然后再减小到 $x=2.0$ 的 91.97%。贮氢合金电极的 HRD 主要取决于 2 个因素: (1) 氢在合金体相中

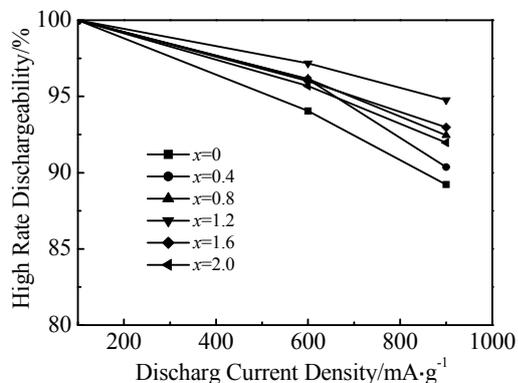


图 5 合金电极在 298 K 条件下高倍率放电曲线

Fig.5 High rate dischargeability curves of the alloy electrodes at 298 K

的扩散速率; (2) 合金电极表面的电催化活性 (或者电荷在合金表面的反应速率)。从表 2 还可以看出, 氢在合金中的扩散系数 D 随着 x 的增大而不断减小, 这可能和合金各相的晶胞体积减小有关, 氢在晶胞体积小的合金晶格中通过时受到的运动障碍大, 这就导致氢的扩散速率变慢。合金电极的交换电流密度 j_0 随 x 值的变化趋势同 HRD 变化趋势相同。这表明合金电极的高倍率放电性能主要由合金表面的电催化活性所控制。

3 结 论

1) $La_{4-x}Pr_xMgNi_{19}(x=0\sim 2.0)$ 合金主要由 Pr_5Co_{19} 、 Ce_5Co_{19} 、 $CaCu_5$ 型物相组成, Pr 元素的加入有利于 A_5B_{19} 相的形成。

2) Pr 元素的加入使合金的活化性能恶化, 少量的 Pr 可提高合金电极的放电容量, 加入 Pr 元素后合金的循环寿命整体呈增加趋势。在 La-Mg-Ni 系列中, A_5B_{19} 相合金比 $PuNi_3$ 相合金有更好的循环稳定性。

3) 合金电极的高倍率放电性能 (HRD) 随着 Pr 元素的加入先增加后减少, 在 $x=1.2$ 时有最大值, 其 HRD_{900} 可达 94.77%, 合金的 HRD 主要由合金表面的电催化活性所控制。

参考文献 References

[1] Willems J J G. *Philips J Res*[J], 1984, 39(1): 1
 [2] Li R, Wu J M, Wang X L. *J Alloys Compd*[J], 2000, 311(1): 40
 [3] Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N *et al. J Electrochem Soc*[J], 1990, 137: 795
 [4] Reilly J J, Adzie G D, Johnson J R *et al. J Alloys Compd*[J], 1999, 293~295: 569
 [5] Ma Jianxin(马建新), Pan Hongge(潘洪革), Zhu Yunfeng(朱云峰) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2001, 37(1): 57
 [6] Kin Dong-Myung, Jang Kuk-Jin, Lee Jai-Yong. *J Alloys Compd*[J], 1999, 293~295: 583
 [7] Kadir K, Sakai T, Uehara I. *J Alloys Compd*[J], 1999, 287: 264
 [8] Kadir K, Sakai T, Uehara I. *J Alloys Compd*[J], 2000, 302: 112
 [9] Chen J, Takashita H T, Tanaka H *et al. J Alloys Compd*[J], 2000, 302: 304
 [10] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F *et al. J Alloys Compd*[J], 2000, 311: L5
 [11] Liu Yongfeng(刘永锋), Pan Hongge(潘洪革), Gao Mingxia(高明霞) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)* [J], 2003, 39(6): 666
 [12] Liao B, Lei Y Q, Lu G L *et al. J Alloys Compd*[J], 2003,

- 356~357: 746
- [13] Wang Dahui(王大辉), Luo Yongchun(罗永春), Yan Ruxu(阎汝煦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(12): 1283
- [14] Khan Y Z. *Metallkd*[J], 1974, 65: 489
- [15] Hayakawa H, Akiba E, Gotoh M *et al. Materials Transactions*[J], 2005, 46: 1393
- [16] Young R A. *The Rietveld Method*[M]. London: Oxford University Press, 1993
- [17] Chen J, Takashita H T, Tanaka H *et al. J Alloys Compd*[J], 2000, 302: 304
- [18] He Weiyong(贺维勇), Gao Guozhong(高国忠). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 1999, 17: 28
- [19] Hayakawa H, Enoki H, Akiba E. *J Japan Inst Metals*[J], 2006, 70(2): 158

Phase Structure and Electrochemical Properties of Hydrogen Storage Alloys $\text{La}_{4-x}\text{Pr}_x\text{MgNi}_{19}$ ($x=0\sim 2.0$)

Deng Anqiang, Luo Yongchun, Yan Ruxu, Wang Dahui, Kang Long

(State Key Laboratory of Advanced Nonferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The phase structure and electrochemical properties of $\text{La}_{4-x}\text{Pr}_x\text{MgNi}_{19}$ ($x=0\sim 2.0$) alloys have been systematically investigated in this paper. The structure analysis of alloys shows that the alloys are mainly composed of multiphase, such as $\text{Pr}_3\text{Co}_{19}$ phase, $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ phase, and CaCu_5 phase. The increase of Pr in the alloys leads to the increase of A_5B_{19} ($\text{Pr}_3\text{Co}_{19} + \text{Ce}_5\text{Co}_{19}$) type phases, at the same time, also the decrease of lattice parameters and cell volume. The electrochemical study indicates that the maximum discharge capacity of alloy electrodes decreases firstly and then increases, the activation properties decreases, but the cyclic stability of alloys is improved with the increase of Pr content. In addition, the high rate discharge ability (HRD) of alloy electrodes increases firstly and then decrease with increasing x . The alloy with $x=1.2$ shows the best high rate discharge ability (HRD). The HRD of alloys is mainly controlled by the charge-transfer activity on the surface.

Key words: hydrogen storage alloy; phase structure; electrochemical properties

Biography: De Anqiang, Candidate for Master; Corresponding Author: Luo Yongchun, Ph.D., Professor, State Key Laboratory of advanced Nonferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2806953, E-mail: luoyc@lut.cn