

Al 元素对储氢合金 $\text{RE}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}$ 的结构及电化学性能的影响

程利芳¹, 王润博², 蒲朝辉², 汪保国², 李志林², 娄豫皖², 何丹农¹, 杨传铮²

(1. 纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241)

(2. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

摘要: 用感应熔炼法制备了 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}(x=0.01\sim 0.04)$ 合金, 并在氩气气氛下, 用 900 °C 退火处理。XRD 分析表明, 合金有两个主相: La_2Ni_7 相和 LaNi_5 相, 晶轴比 c/a 随着 Al 含量的增大而增大。电化学测试表明, 放电容量随着 Al 含量的增大而减小, 由 $x=0.01$ 时的 394.6 mAh/g 下降到 $x=0.04$ 时的 380.6 mAh/g, 充放电循环衰减速率由 $x=0.01$ 时的 -0.32 mAh/(g-cycle) 降为 $x=0.04$ 时的 -0.20 mAh/(g-cycle), 合金的倍率性能随着 Al 含量的增大而降低, 当放电电流密度为 1200 mA/g 时, 高倍率性能由 $x=0.01$ 时的 61% 降为 $x=0.04$ 的 35%。研究表明, 当 $x\leq 0.02$ 时不仅保持了合金的高容量, 而且明显改善了合金的循环性能。

关键词: 储氢合金; La_2Ni_7 相; LaNi_5 相; 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: 1002-185X(2009)03-0451-05

La-Mg-Ni 系超晶格储氢合金自问世以来便以其高容量、易活化的优势受到人们的广泛关注。该类合金的容量高达 400 mAh/g^[1], 高出 AB_5 型储氢合金实际容量 330 mAh/g 近 20%, 合金容量高的原因在于其相结构晶格单元中包含储氢量高的 AB_2 亚结构单元, La-Mg-Ni 系超晶格储氢合金的主相晶格单元是 AB_5 亚结构单元和 AB_2 亚结构单元交替层叠排列而成^[2]。如果将该类合金应用在镍氢电池上将会在很大程度上提高其市场竞争力。

该类合金电化学容量高, 但是循环稳定性差^[3]。针对该类合金, 浙江大学、北京科技大学等单位已经作了大量的研究^[4-9], 但是其循环稳定性均未得到明显改善。本实验以 Al 部分取代 Ni, 旨在以提高合金的循环稳定性为目的, 设计了 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}(x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04)$ 合金, 系统地研究了 Al 对合金的结构、热力学性能及电化学性能的影响。

1 实验

按合金 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}(x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04)$ 配料, 实验所用原料的纯度均在 99% 以上, 每份样品总重 70 g 左右, 在磁悬浮

高频感应炉中熔炼, 所得铸锭在 0.2 MPa 压力氩气气氛 900 °C 温度下退火 6 h, 试样经机械破碎, 过筛孔为 38 μm 和 74 μm 的筛。过 38 μm 筛的合金粉进行 X 射线衍射分析 (XRD), Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 扫描速度 4°/min, 2θ 扫描范围 15°~70°。

过 74 μm 筛的合金粉 3 g, 装入 PCT 测试仪的不锈钢反应器中, 抽真空并加热至 500 °C 保温 0.5 h, 冷却后通入 3 MPa 的氢气 (纯度为 99.9999%) 对合金进行活化, 反复吸/放氢数次, 待吸氢量稳定后, 分别在温度为 25, 45, 65 °C 下进行 PCT 测试。

过 74 μm 筛的合金粉 0.3 g 与 1.2 g 羰基镍粉混合均匀, 然后在 15 MPa 的压力下冷压成直径为 10 mm 薄片作为研究电极, 正极采用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 极片, 制成三明治式模拟电池, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。合金的电化学性能测试在 DC-5 电池性能测试仪上进行。充放电制度: (1) 容量测试, 以 60 mA/g 的充电电流密度 (I_c) 充电 7.5 h, 以 60 mA/g 的放电电流密度 (I_d) 放电, 放电截止电压 1 V; (2) 循环寿命测试, 以 I_c 为 120 mA/g 充电 1.5 h, 以 I_d 为 120 mA/g 放电, 放电截止电压 1 V; (3) 高倍率性能 HRD (High Rate Dischargeability), 以 I_c 为 120 mA/g 充电 1.5 h, 然后 I_d 分别以 300, 600, 900, 1200 mA/g 放电, 对应的放电截止电压分别为 1, 0.9, 0.8, 0.7 V。

收稿日期: 2008-03-02

基金项目: 上海市科委科研计划项目基金资助 (06 JC 4028, 06DZ1101)

作者简介: 程利芳, 女, 1975 年生, 硕士生, 纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241, 电话: 021-62511070-8115; 通讯作者: 杨传铮, E-mail: yangcz@mail.sim.ac.cn

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 1 是 Al 部分取代 Ni 后所得合金的 XRD 图谱。可以看出合金的主相为 Ce_2Ni_7 型 A_2B_7 相和 $CaCu_5$ 型的 AB_5 相两相, 空间群分别为 $P63/mmc$ 和 $P6/mmm$; 合金的衍射峰位随着 Al 含量的增多向低角度偏移。合金的晶格参数列于表 1 中。可以看出合金的晶格参数、晶胞体积均随 Al 含量的增加而增大, 晶轴比 c/a 也随 Al 含量的增加而变大, 这说明 a 轴、 c 轴发生不等比膨胀, 从而引起晶格畸变加剧。这是因为 Al 的原子半径 (0.1432 nm) 大于 Ni 的原子半径 (0.1246 nm), 从而导致晶面间距增大, 表明晶胞体积增大。

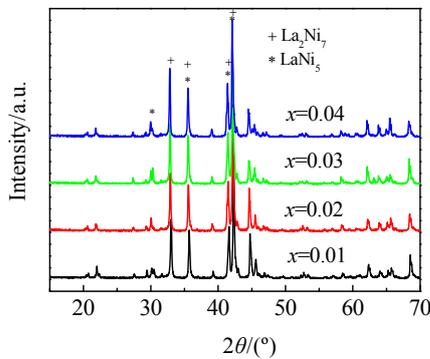


图 1 $La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5}$ 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5}$ alloy

表 1 $La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5}$ 合金的晶格参数
Table 1 Lattice parameters of $La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5}$ alloys

| x | a/nm | c/nm | c/a | V/nm^3 |
|------|----------|----------|-------------|-------------|
| 0.01 | 0.502 80 | 2.427 62 | 0.482 820 2 | 0.531 482 7 |
| 0.02 | 0.504 26 | 2.435 68 | 0.483 020 7 | 0.536 348 6 |
| 0.03 | 0.504 68 | 2.439 85 | 0.483 445 0 | 0.538 162 2 |
| 0.04 | 0.505 06 | 2.443 24 | 0.483 752 4 | 0.539 721 8 |

2.2 合金的 PCT 性能

图 2 为合金在 25 °C 温度下的 PCT 吸放氢曲线。图 2a 为 PCT 吸氢曲线。可以看出合金的吸氢平台随着 Al 含量的增加而降低, 这是因为合金的晶胞体积随着 Al 含量的增加而变大, 合金的可储氢位置的间隙变大, 使吸氢更容易进行, 然而吸氢量随着 Al 含量的增加而减小, 这与吸氢量应随晶胞体积变大而增大相矛盾。从表 1 中可以知道, 由于晶轴比 c/a 随着 Al 含量增加而变大, 晶胞单元沿 a 、 c 轴方向发生了非等比膨胀, 从而导致了晶胞体积、八面体间隙、十二面体间

隙的各向异性膨胀, 晶格的这种不平衡的空间增长引起了可以容纳氢的间隙位置的减少^[10], 这似乎可以解释合金的吸氢量随着 Al 含量的增加而减小。图 2b 为 PCT 放氢曲线, 可以看出合金的放氢平台压随着 Al 含量的增加而下降, 这是因为随着晶胞体积的变大, 金属氢化物变得更稳定^[11]。

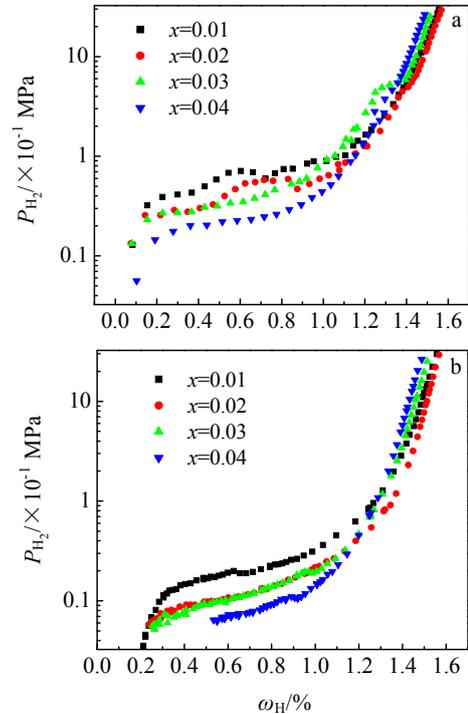


图 2 $La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5}$ 合金在 25 °C 温度下的 PCT 曲线

Fig.2 PCT curves of alloys $La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5}$ at 25 °C: (a) hydrogen absorption and (b) hydrogen desorption

图 3 为 $La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03})_{3.5}$ 合金在 25, 45, 65 °C 温度下的 PCT 吸放氢曲线。吸氢量随着温度的升高而降低, 由 25 °C 的 1.513% 下降到 65 °C 的 1.437%, 吸放氢平台压均随着温度的升高而升高, 放氢平台压由 25 °C 的 9.8 kPa 上升到 65 °C 的 46.3 kPa。

2.3 合金的电化学性能

2.3.1 合金的容量

图 4 为合金活化曲线。从图中可以看出, 合金经过 2~3 次充放电均能达到完全活化。合金的容量随着 Al 含量的增加而降低, 由 $x=0.01$ 时的 394.6 mAh/g 降为 $x=0.04$ 时的 380.6 mAh/g。图 5 为合金的放电容量随晶轴比 c/a 的变化曲线。可以看出合金的容量随晶轴比 c/a 的增大而减小, 并且容量测试结果与 PCT 测试结果相一致。这说明合金的容量与晶轴比 c/a 以及氢原子和金属原子之间的相互作用密切相关。

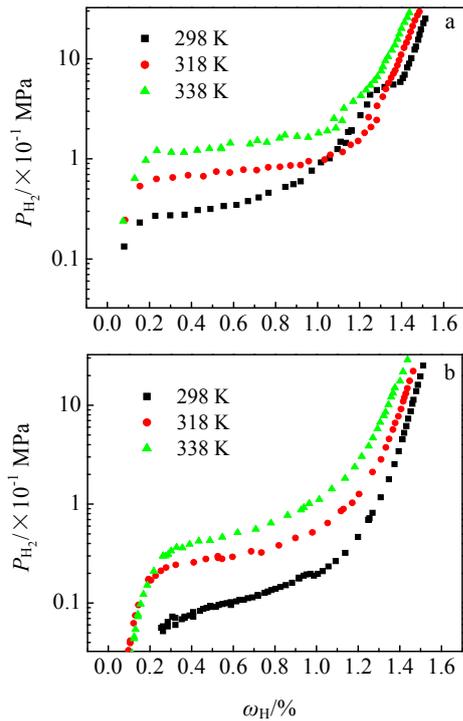


图 3 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03})_{3.5}$ 合金在不同温度下的 PCT 曲线

Fig.3 PCT curves of $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03})_{3.5}$ at 25 °C, 45 °C and 65 °C: (a) hydrogen absorption and (b) hydrogen desorption

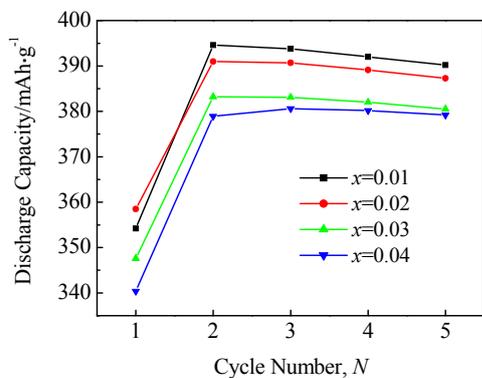


图 4 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}$ ($x=0.01\sim 0.04$) 合金活化曲线

Fig.4 The activation curves of $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}$ alloy

2.3.2 合金的循环性能

图 6 为 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}$ ($x=0.01\sim 0.04$) 合金循环寿命测试曲线。并且与商品化的 AB_5 型合金做了对比。从图 6 中可以看出 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}$ ($x=0.01\sim 0.04$) 合金在前 200 次循环中的放电容量优于 AB_5 型合金。

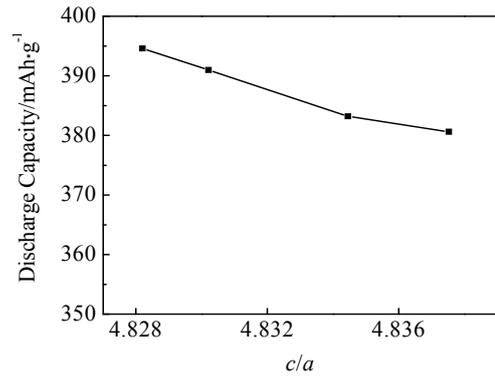


图 5 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}$ 合金的放电容量随晶轴比 c/a 的变化曲线

Fig.5 Discharge capacity changing with the value of c/a for $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}$ alloys

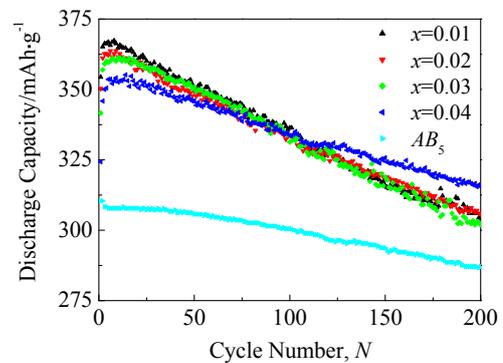


图 6 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}$ ($x=0.01\sim 0.04$) 合金寿命测试曲线

Fig.6 Cycling stability of $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}$ alloy electrodes

表 2 列出了合金 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}$ 的电化学性能指标。可以看出,合金的衰减速率随着 Al 含量增加而减小。众所周知,合金会伴随着充放电循环次数的增加而不断粉化^[12],使更多的合金表面暴露在碱液中,一方面加速了合金受腐蚀的程度,另一方面破坏了更多的储氢位置,从而导致合金容量的降低。Al 的加入降低了合金粉化的程度,原因是 Al 的加入使合金在充放电过程中的体积膨胀率降低^[9],从而降低了合金颗粒在膨胀与恢复过程中积累应变的速度。浙江大学的潘洪革研究证实了不加 Al 的合金在循环充放电后合金基体被包覆了一层惰性层,而加 Al 后的合金在经过数次循环充放电后还可以看到合金基体^[13],减少合金颗粒的包覆惰性层可以提高合金的有效利用率,从而表现为衰减速率的降低。

表 2 La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5} 合金的电化学性能指标

Table 2 Electrochemical properties index of La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5} alloys

| x | Capacity /mAh·g ⁻¹ | Attenuation rate /mAh·(g·cycle) ⁻¹ | HRD/% | | | |
|------|-------------------------------|---|------------------------------------|-----|-----|------|
| | | | I _d /mA·g ⁻¹ | | | |
| | | | 300 | 600 | 900 | 1200 |
| 0.01 | 394.6 | -0.32 | 100 | 85 | 80 | 61 |
| 0.02 | 391.0 | -0.30 | 100 | 84 | 80 | 51 |
| 0.03 | 383.2 | -0.27 | 100 | 78 | 76 | 42 |
| 0.04 | 380.6 | -0.20 | 100 | 78 | 68 | 35 |

2.3.3 合金的高倍率性能

图 7 为合金的高倍率性能曲线。用电极在不同放电电流密度下的放电容量与放电电流密度为 120 mA/g 下的放电容量相比, 所得百分数表示合金的高倍率性能。从图中可以看出, 合金的高倍率性能随着 Al 含量的增大而下降, 当 Al 的取代量分别为 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 时, 合金在放电电流密度为 1200 mA/g 下的 HRD 由 61%降为 51%, 42%, 35%, 原因是由于 Al 部分取代 Ni, 导致合金晶胞体积变大, 从而使合金的放氢平台压降低, 合金氢化物的稳定性增强^[14], 放氢过程变得相对困难, 因此合金的高倍率性能随着 Al 含量的增大而下降。

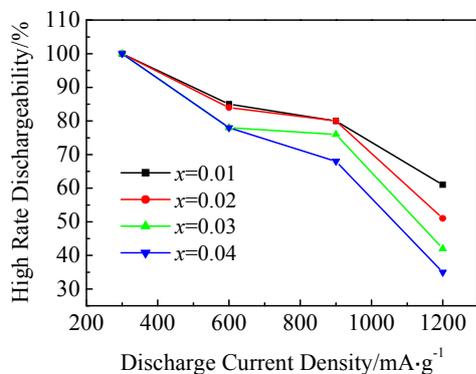


图 7 La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5} (x=0.01~0.04)合金的高倍率性能

Fig.7 HRD of the La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5} alloy electrodes

3 结 论

1) La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5} (x=0.01~0.04) 合金的主相为 La₂Ni₇ 和 LaNi₅ 两相的混合。晶格参数、

晶胞体积及晶轴比 c/a 均随 Al 含量的增大而增大。

2) La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5} (x=0.01~0.04) 合金的 PCT 吸放氢平台压及吸氢量均随 Al 含量的增大而降低。

3) Al 有效改善了合金的循环性能。La_{0.5}Pr_{0.2}Nd_{0.1}Mg_{0.2}(Ni_{0.85-x}Co_{0.15}Al_x)_{3.5}(x=0.01~0.04) 合金的容量和衰减速率分别由 x=0.01 时的 394.6 mAh/g 和-0.32 mAh/(g·cycle)降为 x=0.04 时的 380.6 mAh/g 和-0.20 mAh/(g·cycle)。

参考文献 References

[1] Kadir K, Sakai T, Uahara I. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 287: 264

[2] Faliang Zhang, Yongchun Luo, Kai Sun et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 424: 218

[3] Zhang Faliang(张法亮), Luo Yongchun(罗永春), Sun Kai(孙凯) et al. *Functional Materials*(功能材料)[J], 2006, 2(37): 265

[4] Pan Hongge, Wu Xuefeng, Gao Mingxia et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2006, 31: 517

[5] Pan Hongge, Chen Ni, Gao Mingxia et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 397: 306

[7] Zhang Yanghuan, Li Baowei, Cai Ying et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 458: 67

[8] Zhang Yanghuan, Ren Huiping, Li Baowei et al. *Materials Characterization*[J], 2007, 58: 637

[9] Liao B, Lei Y Q, Chen L X et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 415: 239

[10] Lartigue C, Percheron-Guegan A, Achard J C. *J Less-Common Met*[J], 1984, 101: 391

[11] Zhang Ruijing(张瑞静), Lu Manqi(吕曼祺), Cao Dali(曹大力) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2004, 28: 678

[12] Zhang X B, Sun D Z, Yin W Y et al. *Electrochimica Acta*[J], 2005, 50: 3407

[13] Pan Hongge, Jin Qinwei, Gao Mingxia et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 376: 196

[14] Tang Rui(唐睿), Liu Liqin(刘丽琴), Liu Yongning(柳永宁) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2005, 15: 1057

Effect of Al Content on Structure and Electrochemical Characteristics of $\text{Re}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}$ Hydrogen Storage Alloys

Cheng Lifang¹, Wang Runbo², Pu Chaohui², Wang Baoguo², Li Zhilin², Lou Yuwan², He Dannong¹, Yang Chuanzheng²

(1. National Engineering and Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241, China)

(2. Shanghai Institute of Micro-System and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Hydrogen storage alloy $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x)_{3.5}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, \text{ and } 0.04$) were prepared by induced melting method followed by annealing treatment at $900\text{ }^\circ\text{C}$. The effects of partial substitution Al for Ni on the structure, electrochemical properties of the alloys were investigated systematically. X-ray diffraction (XRD) results indicate that the alloys were composed of La_2Ni_7 and LaNi_5 phase with the Ce_2Ni_7 -type and CaCu_5 -type structure. The value of c/a increases with the increase of Al content. The electrochemical analysis shows that the increase of Al leads to some decrease in both the discharge capacity and the *HRD* (high-rate dischargeability), but leads to a significant improvement in cycling stability of alloys. The discharge capacity decreases from 394.6 mAh/g ($x=0.01$) to 380.6 mAh/g ($x=0.04$), and the *HRD* decreases from 61% ($x=0.01$) to 35% ($x=0.04$) as the electrodes were discharged at 1200 mA/g . However, the rate of attenuation decreases from $-0.32\text{ mAh/(g}\cdot\text{cycle)}$ ($x=0.01$) to $-0.20\text{ mAh/(g}\cdot\text{cycle)}$ ($x=0.04$). This research reveals higher discharge capacity was remained, and cycling stability was improved remarkably when $x\leq 0.02$.

Key words: hydrogen storage alloy; La_2Ni_7 phase; LaNi_5 phase; *PCT*; electrochemical properties

Biography: Cheng Lifang, Candidate for Master, National Engineering and Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241, Shanghai 200050, P. R. China, Tel: 0086-21-62511070-8115