

文章编号:1673-9981(2013)02-0097-06

无镨钕 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ 贮氢合金的电化学特性

黄玲, 黄奇书, 雷一锋, 彭能, 张四奇, 黄朝辉

广东省工业技术研究院稀有公司, 广东 广州 510650

摘要:采用真空电弧熔炼-热处理制备了一系列无镨钕稀土基 AB_5 型贮氢合金, 研究了 Ce 掺杂量对贮氢合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ 的相结构、吸放氢 PCT 曲线和电化学性能的影响。XRD 分析结果表明, 该系列贮氢合金均为 CaCu_5 型六方结构, 晶胞体积随 Ce 含量的增加而减小。由合金的吸放氢 PCT 曲线可知, 随 Ce 含量的增加, 合金的吸氢平台压升高而吸氢量减少。对合金的电化学性能测试结果表明, 随 Ce 含量的增加, 合金的电化学容量减小而电化学稳定性则有所改善。在 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ 贮氢合金中, 当 Ce 含量(原子分数)为 0.15~0.23 时, 合金在 0.2 C 的放电比容量为 349.5~333.1 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 高倍率放电性能 HRD_{70} 为 75.53%~73.21%, 当合金电极的容量保持率 S_n 为 80% 时, 合金电极的充放电循环次数为 269~365 次。

关键词: AB_5 型无镨钕贮氢合金; 电池; 电化学性能; 钪

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

镍氢电池以其较高的比容量(300~340 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$)、可快速充放电、耐过充、无污染、循环寿命长等优点在宇航、笔记本电脑、电动汽车等领域得到广泛应用。目前, 商业化的镍氢电池主要为 AB_5 稀土基贮氢合金, 即 A 侧采用电池级混合稀土金属, 主要为含 La, Ce, Pr 及 Nd 的混合稀土。近年来, 由于钕、镨的消费量不断扩大, 使稀土元素中的镧及铈大量过剩, 大量堆积的副产物严重影响了稀土产业的平衡发展, 另外, 在国际市场上, 电池级混合稀土、金属镨及钕的价格一路攀升, 造成贮氢合金的成本居高不下。因此, 综合利用稀土金属, 研发出成本低、性能好的 AB_5 型稀土基贮氢合金成为科研工作者关注的课题。混合稀土金属中的 Pr 及 Nd 可提高贮氢合金的放电容量, 改善其活化性能, 延长循环寿命等, 故对 AB_5 型贮氢合金 A 侧的 La, Ce, Pr 及 Nd 各组分原子比的研究是 AB_5 型稀土系贮氢合金研究的重点之一。在该类含 Pr 及 Nd 的贮氢合金中, 虽然混合稀土仅占贮氢合金重量

的 33% 左右, 但原料的成本却占总成本的 50%~60% 左右, 并且还会随着 Pr 和 Nd 含量的增加而急剧增加, 这大大降低了 AB_5 型稀土系贮氢合金的市场竞争力。本文制备了一系列不同镧、铈原子配比的无镨钕镍系 AB_5 型贮氢合金, 并研究了其结构和电化学性能。采用镧铈合金和金属镧制备的无镨钕贮氢合金, 其原料成本可比含镨钕的贮氢合金节省约 30%, 在与 B 侧元素 Co, Mn, Al, Cu 及 Fe 等的联合作用下, 制备出的贮氢合金具有比容量高, 循环寿命长的优点, 商业应用前景广阔。

1 实验

1.1 贮氢合金粉的制备

按 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.23, 0.30, 0.35, 0.40$) 的组成比例进行配料, 其中 $w(\text{La}) = 99.90\%$, 在镧铈合

收稿日期: 2013-03-01

作者简介: 黄玲(1986-), 女, 广东佛山人, 硕士。

金中, $w(\text{La} + \text{Ce}) \geq 99.5\%$, 其他金属的纯度在 99.95% 以上. 将配好的原料置于真空电弧炉, 抽真空至 0.05 Pa, 充入保护气体氩气开始熔炼. 熔炼后将金属熔液甩成 0.05~0.1 mm 的合金片; 将合金片置于 900~1000 °C 的热处理炉中, 在氮气保护气氛下热处理 3~4 h. 冷却后经机械球磨制粉、过筛, 制得粒度小于 0.075 mm 的合金粉, 取适量合金粉进行 XRD 分析.

1.2 贮氢合金的 PCT 曲线测定

采用气固反应法测定合金试样的 PCT 曲线. 将贮氢合金破碎至 178 μm 以下, 称取 3.000 g 样品置于反应器中, 并以纤维填充, 采用 SYJ-1 型全自动 PCT 测试仪进行测试. 测试原理为 Sievert 法(容积法), 氢气压力 2.8 MPa, 测试温度 303 K. 测试前, 需先清洗管路和反应器, 活化合金 2~5 次.

1.3 贮氢合金的电化学性能测定

将约 0.2 g 的贮氢合金粉与羟基镍粉按重量比 1:3 均匀混合, 在 24~25 MPa 下制成直径为 15 mm 的圆片电极作为负电极, 以烧结式的网状氢氧化镍电极(容量为 1200 mA·h)作为正电极, 以 6 mol/L 的 KOH 溶液为电解液, 组装成模拟电池. 采用 BS9300 二次电池性能检测装置在恒流条件下测定贮氢合金的电化学性能.

合金电极放电比容量 C 的检测参数与条件: 活化电极时, 充放电电流密度为 72 mA/g(0.2C); 电化学循环时, 充放电电流密度为 72 mA/g(0.2C) 或 252 mA/g(0.7C), 放电截止电位均为 1 V.

测试合金高倍率放电性能 HRD 的参数与条件: 活化电极时, 充放电电流密度为 252 mA/g(0.7C); 电化学循环时, 充电电流密度为 720 mA/g(2C), 第一次放电电流密度为 1440 mA/g(4C) 或 2520 mA/g(7C), 放电截止电位为 0.9 V, 第二次放电电流密度为 720 mA/g(2C), 放电截止电位为 1 V. 高倍率放电性能 HRD_{7C} 的计算公式为: $\text{HRD}_{7C} = \frac{C_{7C}}{C_{7C} + C_{2C}} \times 100\%$. 式中, C_{7C} 为在 7C 放电条件下测得的合金电极的放电比容量, C_{2C} 为在第一次 7C 放电条件下测得的合金电极放电比容量后, 第二次在 2C 放电条件下测得的残余比容量.

测试合金充放电循环寿命的参数与条件: 活化电极时, 充放电电流密度为 72 mA/g(0.2C); 电化学循环时, 充放电电流密度为 720 mA/g(2C), 放电

截止电位均为 1 V. 用容量保持率 S_n 描述合金的电极充放电循环性能, $S_n = \frac{C_n}{C_{\max}} \times 100\%$. 式中, C_n 为在 2C 充放电条件下, 第 n 次充放电后, 合金电极的比容量, C_{\max} 为在 2C 充放电条件下, 测得的合金电极最大放电比容量.

在上述所有实验中, 充、放电的时间间隔为 5 min, 测试温度均为 303 K.

2 实验结果

2.1 合金的 XRD 图谱

图 1 为 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.23, 0.30, 0.35, 0.40$) 的 XRD 图谱. 由 1 图可见, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.23, 0.30, 0.35, 0.40$) 系列合金均为单一的 CaCu_5 型六方结构; 随 Ce 含量的增加, 各相的衍射峰均向高角度方向偏移, 且强度也有所下降, 表明合金中各相的晶格常数和晶胞体积随 Ce 含量的增加而逐渐减小.

根据在 25°~50° 间的 (101), (110), (200), (111) 和 (201) 五个衍射峰值计算出合金的晶格常数, 并根据公式 $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$ 计算出合金的晶胞体积, 结果列于表 1.

表 1 不同 Ce 含量的贮氢合金的晶格常数和晶胞体积
Table 1 Lattice constants and unit cell volume of alloys with different Ce content

x	晶格常数 a/nm	晶格常数 c/nm	晶胞体积 V/nm^3
0.1	0.5026	0.4014	0.08781
0.15	0.5009	0.4011	0.08715
0.23	0.5003	0.4015	0.08703
0.30	0.4994	0.4016	0.08674
0.35	0.4988	0.4012	0.08645
0.4	0.4980	0.4012	0.08617

由于 Ce 的原子半径(0.1825 nm)比 La 的原子半径(0.1877 nm)小, 随合金中 Ce 含量的增加, 合金的晶格常数 a 值变小; 而在 c 轴方向上, 因为内联层(Ni 层)只有 B 侧元素而没有 A 侧元素, 当 Ce 含量增加, 而 B 侧元素组成不变时对晶格常数 c 值也不变, 这使得晶胞体积减小, 从而引起合金晶格收缩^[11-14].

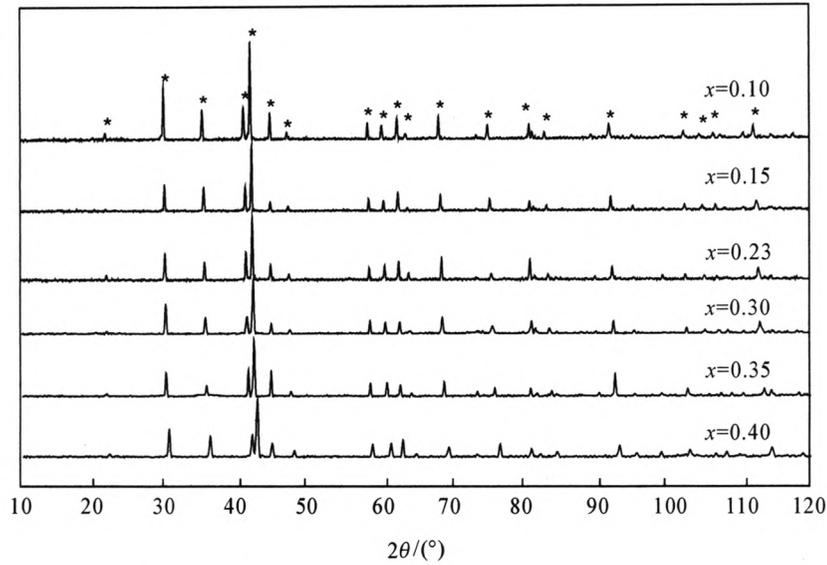


图 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ 合金的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$

2.2 合金的 PCT 曲线

在 PCT 曲线测试中发现,合金易活化,合金初始活化次数为 2~3 次,且试验前合金样品为小颗粒,PCT 实验后,合金变为粉末状。

图 2 为 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ 合金的 PCT 曲线。由图 2 可见,随 x 增加,合金中的 Ce 含量增加,合金的吸氢平衡氢压逐渐增加,平台区逐渐变窄,在相同的压力下,最大吸氢量也逐渐下降,吸放氢平台压的滞后效应也越明显。这是因为,随 Ce 含量的增加,合金的单晶体积逐渐减小,而合金的平衡氢压,则随合金的单晶体积的增大而下降^[11-13];合金的吸放氢平台压出现不同程度的滞后效应,一般认为这与合金氢化过程中金属晶格膨胀引起的晶格应力有关^[14-15]。Ce 含量增加,会使 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ 合金产生晶格收缩,氢平台压增加,贮氢容量降低; x 越大,合金单晶体积越小,由吸放氢过程所引起的晶格畸变也越大,产生的晶格应力也越大,故吸放氢平台压出现的滞后效应也越明显,经不断的吸放氢后合金会粉化。当 $x=0.05$ 时,吸氢平台区最宽,吸氢平台压为 0.054 MPa,吸氢量为 0.35%~1.03%,放氢平台压为 0.024 MPa。

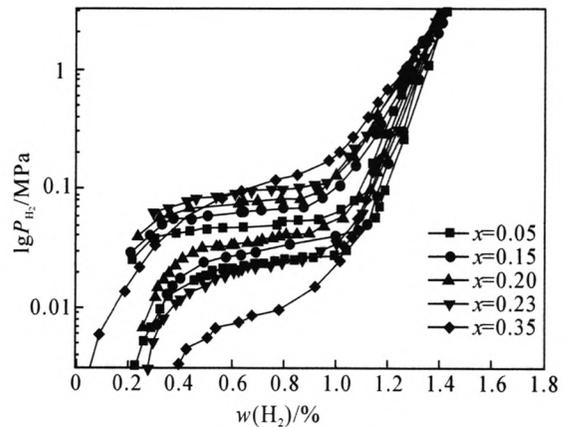


图 2 不同 Ce 含量下合金的 PCT 曲线
Fig. 2 The pressure-composition isotherms for alloys with different Ce content

实验结果表明,该无镧钕贮氢合金易活化,当 x 为 0.15~0.23 时,合金的平台压比较平缓,但随 x 值的增大,吸氢平台变窄。当 $x=0.23$ 时,吸氢平台压为 0.088 MPa,平台区吸氢量为 0.33%~0.96%。

2.3 合金的电化学容量

无镧钕 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ 贮氢合金的放电比容量 C 与 Ce 含量的关系如图 3 所示,Ce 含量对高倍率放电性能 HRD 的影响如图 4 和图 5 所示。

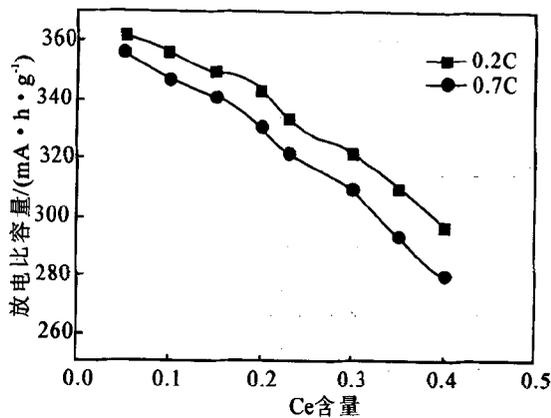


图3 Ce含量对合金放电比容量的影响

Fig. 3 The discharge capacities of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAl-CuSnFeB})_{5.1}$

由图3可见,随合金中Ce含量增加,合金电极的放电比容量C逐渐下降,且放电倍率越大,C下降得也越快.当 x 为0.05~0.4时,在0.2C下的放电比容量C由361.7 mA·h/g下降至298.9 mA·h/g,这与2.1节和2.2节的结论是一致的.因此,为保证合金有较高的电化学容量,合金中的Ce含量不宜超过0.3.当 x 为0.15~0.23时,合金电极在0.2C下的放电比容量C为349.5~333.1 mA·h/g.

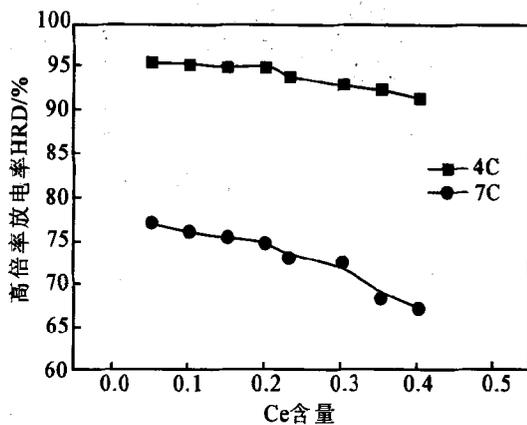


图4 Ce含量与合金的高倍率放电率(HRD)的关系

Fig. 4 High rate discharge ability of alloys with different Ce content

由图4和图5可见,随 x 增加,合金的高倍率放电性能不断下降,且放电电流越大,下降得越快.当 x 为0.05~0.40时,合金电极的 HRD_{7C} 由77.21%降至67.37%,在7C下的放电比容量由280.31 mA·h/g下降至200.1 mA·h/g.这是由于在晶胞体积大的合金中通过晶格的氢原子运动障碍小,合金

中氢的扩散率高,从而使大晶胞体积的合金在高倍率放电的容量保持率高^[11-12].当合金中添加了Ce,由2.1节可知会引起合金单晶体积的减小,造成合金高倍率放电性能的下降.根据相关研究^[15],当贮氢合金中的Ce含量过高,会增加合金元素的偏析,从而造成合金高倍率放电性能下降.为了保证合金在大电流放电时仍具有较高的电化学容量,Ce含量不宜超过0.23.当 x 为0.15~0.23时, HRD_{7C} 为75.53%~73.21%.

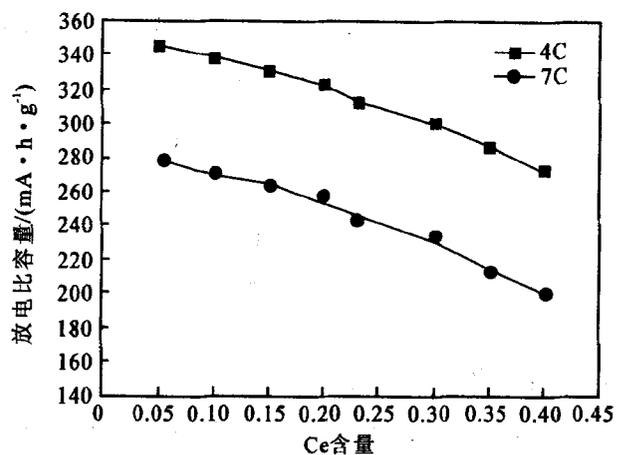


图5 Ce含量对合金的高倍率放电比容量的影响

Fig. 5 The high rate discharging capabilities of alloys with different Ce content

2.4 循环寿命

在2C大电流充放电的条件下,合金中的Ce含量对合金电极充放电循环性能的影响如图6所示.

由6图可见,添加的Ce对合金的循环稳定性具有一定的影响.当 x 由0.05增加至0.35时,合金的电化学稳定性有所提高, S_{300} 由54.12%增加至93.08%;继续添加Ce, S_{300} 下降至89.15%.这是因为:少量的Ce能够在合金表面形成保护性氧化膜,提高合金的抗氧化能力,延缓腐蚀^[16],还可以提高合金的韧性,减少合金的粉化,进一步提高合金的充放电循环稳定性.另外,在合金中加入Ce使合金单胞体积减小,在等氢压力的条件下,最大吸氢量减少,总体积膨胀减小,从而减少合金的粉化^[16-18].但晶胞体积过小,使合金的四面体和八面体间的间隙太小,在充放电过程中氢原子进入这些间隙时,引起更大的晶格畸变,又加速了合金的粉化,所以Ce含量过高时,增加了合金的偏析,从而降低了合金的充放电循环稳定性^[14].

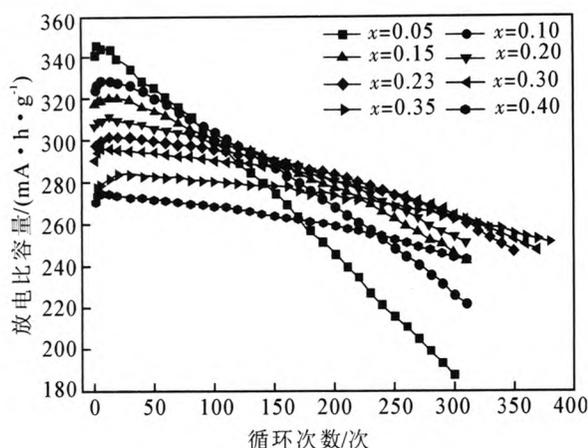


图6 合金电极放电循环稳定性能

Fig. 6 Discharge capacity vs. cycle number of the alloy electrodes

为保证合金的放电比容量及循环寿命,同时考虑 La, Ce 及镧铈合金的市场价格,合金中 Ce 的添加量为 0.15~0.23 较适宜,此时,合金在 2C 下的放电比容量为 320.9~302.6 mA·h/g;当 S_n 为 80% 时,合金的充放电循环次数为 269~365 次。

3 结 论

(1) 贮氢合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ 中 x 为 0.05~0.4 时,其主相均为 CaCu_5 型结构,随 x 值增大,合金的晶格常数和晶胞体积逐渐减小。

(2) 合金的 PCT 曲线表明,随 x 增加,合金的 PCT 曲线平台压升高且吸氢量减小, x 越大,合金的吸放氢平台压滞后效应越明显;合金易活化,初始活化次数为 2~3 次。当 $x=0.05$ 时,吸氢平台区最宽,吸氢平台压为 0.054 MPa,吸氢量为 0.35%~1.03%,放氢平台压为 0.024 MPa。

(3) 电化学性能测试结果表明,当 x 为 0.05~0.4 时,合金电极在 0.2C 下的放电比容量由 361.7 mA·h/g 下降至 298.9 mA·h/g;当 x 为 0.05~0.40 时,合金电极的 HRD_{7C} 由 77.21% 降至 67.37%;适当添加 Ce,合金的电化学稳定性(循环寿命)有所改善,但当 $x>0.35$ 后,再继续增加 Ce 含量,其充放电循环稳定性反而降低。

(4) 当 x 为 0.15~0.23 时, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ 合金具有良好的放电比容量和循环寿命:在 0.2C 下的放电比容量为 349.5~333.1

mA·h/g;高倍率放电性能 HRD_{7C} 为 75.53%~73.21%; S_n 为 80% 时,合金的充放电循环次数为 269~365 次。

参考文献:

- [1] ADZIC G D, JOHNSON J R, REILLY J J, et al. Cerium content and cycle life of multicomponent AB_5 hydride electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 3429-3433.
- [2] 刘光华. 普通高等教育“十一五”国家级规划教材: 稀土材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 12-18.
- [3] TIAN Xiao, LIU Xiangdong, XU Jin, et al. Microstructures and electrochemical characteristics of $\text{Mm}_{0.3}\text{Ml}_{0.7}\text{Ni}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ hydrogen storage alloys prepared by mechanical alloying[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(5): 2295-2302.
- [4] NGAMENI R, MBEMBA N, GRIGORIEV S A, et al. Comparative analysis of the hydriding kinetics of LaNi_5 , $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_5$ and $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_5$ compounds[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(6): 4178-4184.
- [5] 李克杰, 李全安, 李守英, 等. 替代元素对低钴贮氢合金性能的影响[J]. *稀土*, 2007, 28(4): 47-50.
- [6] DU Yulei, LI Wei. Structural and electrochemical properties of annealed $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$ hydrogen storage alloys [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011(23): 59-62.
- [7] YAN Huizhong, KONG Fanqing, XIONG Wei, et al. Effect of praseodymium substitution for lanthanum on structure and properties of $\text{La}_{0.65-x}\text{Pr}_x\text{Nd}_{0.12}\text{Mg}_{0.23}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$ ($x=0-0.20$) hydrogen storage alloys [J]. *Journal of Rare Earths*, 2009, 27(2): 244-249.
- [8] YE Hui, XIA Baojia, WU Wenquan, et al. Effect of rare earth composition on the high-rate capability and low-temperature capacity of AB_5 -type hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(1): 145-151.
- [9] 马建新, 潘洪革, 李寿权, 等. RE(NiCoMnAl)₅ 电极合金中 RE 成分对微结构和电化学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2002, 31(3): 217-220.
- [10] 彭能, 黄玲, 黄奇书, 等. 一种无钴钕-镍系 AB_5 型贮氢合金[P]. 中国: 201110417963; 2012-06-23.
- [11] YUAN Xianxia, LIU Hansan, MA Zifeng, et al. Characteristics of LaNi_5 -based hydrogen storage alloys modified by partial substituting La for Ce[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 359: 300-306.

- [12] 韩静, 杨毅夫, 谭祖先, 等. $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ 贮氢合金结构及活化特性[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(11): 1861-1868.
- [13] TAN Zuxian, YANG Yifu, LI Yan, et al. The performances of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ ($0 \leq x \leq 1$) hydrogen storage alloys studied by powder microelectrode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 453(1-2): 79-86.
- [14] 唐有根. 化学电源技术丛书——镍氢电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 186-195.
- [15] 郭炳焜, 李新海, 杨松青. 化学电源——电池原理及制造技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009: 333-360.
- [16] 罗永春, 刘刚, 康龙. 稀土 Ce 对无 Co 过计量比 CaCu_5 型合金贮氢和电化学性能的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2009, 35(5): 17-22.
- [17] 原鲜霞, 马紫峰, 刘汉三, 等. 稀土组成对贮氢合金 $\text{La}_{0.8(1-x)}\text{Ce}_{0.8x}(\text{PrNd})_{0.2}\text{B}_5$ 性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(7): 696-700.
- [18] 李安全, 桑革, 陈云贵, 等. Ce 含量对贮氢合金及其电极特性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2001(1): 54-57.

The electrochemical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ hydrogen storage alloys

HUANG Ling, HUANG Qishu, LEI Yifeng, PENG Neng, ZHANG Siqi, HUANG Zhaohui

Rare Metal Technology Ltd. of Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: The Pr-free and Nd-free AB_5 type rare-earth-based hydrogen storage alloys are prepared by an induction furnace melting-heat treatment process. The characteristics of these alloys are investigated by means of XRD, PCT and measurement of electrochemical capacity. The results from XRD indicate this series of hydrogen storage show a hexagonal structure of CaCu_5 -type, and the volume of their until cells in these alloys decrease with Ce content increasing. The PCT curves exhibit that the pressure of hydrogen absorption in plateau rises and hydrogen storage capacity of alloys increases with Ce content increasing. Electrochemical measurements show that discharge capacities of alloys $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAlCuSnFeB})_{5.1}$ decrease and electrochemical cycling stability increases with Ce content increasing. When the Ce content is 0.15-0.23(atomic number), the discharge capacities of these alloys at a rare of 0.2C are 349.5-333.1 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, and high rate discharging capabilities are 75.53%-73.21% at 7C rare, and discharge capacities of alloy electrodes reduce to 80% of its initial discharge capacity after 269-365 cycles.

Key words: Pr-free and Nd-free AB_5 type hydrogen storage alloys; battery; electrochemical performance; cerium