

文章编号: 1003-7837(2003)02-0099-06

纳米晶稀土贮氢合金的热处理研究

卢其云, 唐仁衡, 肖方明, 彭能, 李海涛

(广州有色金属研究院, 国家钛及稀有金属粉末冶金工程技术研究中心, 广东广州 510651)

摘要: 用快淬法制备的纳米晶稀土贮氢合金活化速度快, 比容量高, 但充放电循环稳定性差。通过 TG-DSC 分析, 确定了合金热处理条件。经 950°C 退火 2 h, 再在 800°C 退火 1 h 两阶段热处理后, 合金的充放电循环稳定性明显改善。用 2C 充放电 300 次循环后, 其比容量由初始的 305.1 mA·h/g 下降至 269.9 mA·h/g, 比容量下降了 11.5%。X 射线衍射分析结果表明, 热处理后合金晶粒尺寸由 40 nm 增大至 50 nm。该技术指标已达到电池生产厂家对合金粉的技术要求。

关键词: 贮氢合金; 纳米晶; 热处理

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

以 LaNi₅ 为代表的 AB₅ 型贮氢合金材料在 Ni/MH 电池中得到了广泛的应用。Ni/MH 电池与 Ni-Cd 电池的输出电压都是 1.2 V, 但 Ni/MH 电池不存在镉对环境的污染, 比容量提高 1.5~2 倍, 只是它的高倍率放电性能还有待于进一步改善^[1,2]。

世界上许多国家对 AB₅ 型贮氢合金材料的组分、加工工艺及相关的热力学和电化学性能进行了大量深入的研究, 其目的都是为了提高它的实际使用性能。用快淬法制备的具有纳米晶结构的贮氢材料引起了许多科研工作者的关注^[3~5]。贮氢材料的实用性能与它的组分、微观结构、颗粒大小、颗粒表面行为有着紧密的联系, 与粗晶和多晶结构的贮氢材料相比, 具有纳米晶结构的材料的吸放氢动力学性能有较大的改善^[6,7]。

用快淬法制备的 AB₅ 型贮氢合金, 虽然具有纳米晶的结晶构型, 呈现出较好的吸放氢电化学动力学特性, 但是由于熔体在由液态变为固态的急冷过程中会产生内应力、无序化以及晶格缺陷, 因此它的吸放氢循环稳定性比较差, 具体表现在它的比容量衰减速度较快, 不能满足制备 Ni/MH 电池对合金粉技术性能的要求。对合金进行热处理, 是消除内应力、无序化和晶格缺陷等缺点的有效方法。经过热处理后的合金, 可以有效地提高它的吸放氢循环的稳定性, 但是必须严格控制热处理的工艺条件, 使热处理后的合金尽量避免晶格变大和纳米晶的结晶构型不受破坏, 在保持较高比容量的同时, 又具有很好的电化学充放电循环稳定性。

1 试验方法

收稿日期: 2003 05-09

作者简介: 卢其云 (1973-), 男, 安徽滁州人, 工程师, 学士。

先把合金置于石英管中,再把石英管放入加热炉,在抽真空及 Ar 气保护的条件下,控制不同的热处理温度和保温时间,对合金进行热处理.对热处理前后的合金分别进行 X 射线衍射、扫描电镜、热重及差示扫描量热等分析,以观察合金的微观形貌.用该合金粉制成阴极,以 2C 进行充放电循环试验,以检测它的循环稳定性.

2 试验结果和讨论

2.1 热处理前合金的电化学性能

用快淬法制备的合金粉制成阴极,用烧结 Ni(OH)₂ 作阳极,阳极容量比阴极过量,在 25℃ 的 6 mol/L KOH 溶液中,以 0.2C 充放电,测量合金粉比容量与循环次数的关系,结果如图 1 所示.图 1 曲线所表示的是三个试验样品测量数据的平均值.从图 1 可以看出,合金粉的活化速度很快,比容量也高,仅经过 2 次活化即达到最高值 340 mA·h/g,但从第 3 次充放电循环起,它的比容量就开始下降,从第 3 次到第 10 次循环,合金粉的比容量下降了 3% 左右,这样的合金粉不能用于制备 Ni/MH 电池.

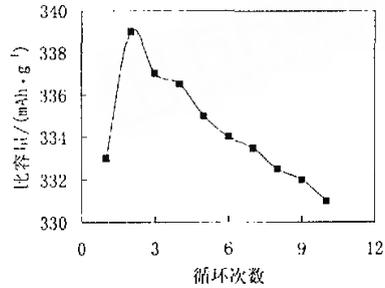


图 1 合金粉比容量与吸放氢循环次数的关系
Fig. 1 Relation between specific capacity of alloy and the cycle numbers of absorption and desorption hydrogen

2.2 TG-DSC(热重-差示扫描量热)分析

采用 NETZSCH STA 449C 型分析仪,在氩气保护气氛下,升温速率 10 K/min,对快淬法制备的 AB₅ 型贮氢合金进行 TG-DSC 分析,结果如图 2 所示.图 2a 与图 2b 分别表示合金元素的组成相同,而各元素摩尔比不同的 TG-DSC 分析曲线.从图 2a 可明显看出,在对合金逐步加热的过程中,分别在 627℃ 和 885℃ 附近出现放热峰,其中在 885℃ 附近的热效应较为显著,这是由于合金中存在晶格缺陷的结果.从图 2b 可以看出,放热效应不明显.这从另一个侧面证明,适宜的合金组分比例,可以显著消除合金缺陷,提高其稳定性.在加热过程中合金出现轻微的增重现象,对此,要进一步探讨.

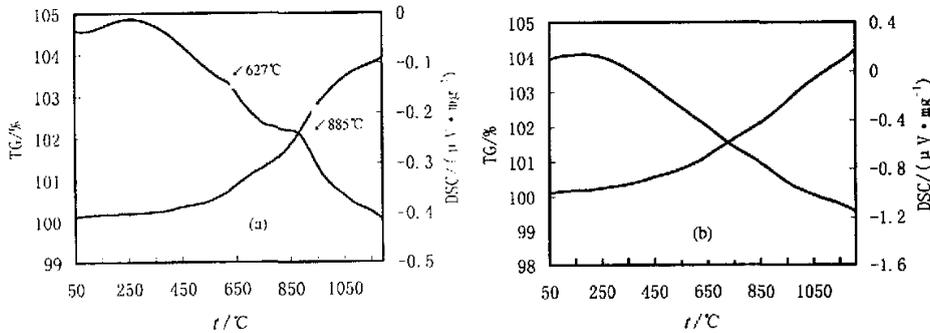


图 2 AB₅ 型快淬贮氢合金的 TG-DSC 分析曲线

Fig. 2 TG-DSC analysis curve of AB₅ type hydrogen storage alloy by melt-spun

2.3 热处理后贮氢合金的电化学性能

在抽真空下将快淬法制备的合金,分别在 500℃,800℃退火 2 h 和 950℃退火 2 h 后再在 800℃退火 1 h 的条件下进行热处理试验.把经过热处理后的合金制备成阴极,用烧结 Ni(OH)₂作阳极.阳极容量相对于阴极过量.在 25℃的 6 mol/L KOH 的电解液中,以 2C 充放电,测量它们的循环稳定性,并与未经热处理的阴极作对比,测试结果见图 3.图 3 中每个点所表示的值,是 3 个测试样品进行 10 次充放电循环的平均值.

从图 3 可以看出,经过 950℃退火 2 h 后再在 800℃退火 1 h 两阶段热处理的合金,它的充放电循环稳定性有了明显的改善.初期是比容量平稳上升的时期,经过 60 次充放电循环之后,比容量才回落至初始值;经过 300 次充放电循环之后,合金的平均比容量从初始的 305.1 mA·h/g 下降至 269.9 mA·h/g,下降了 11.5%,这个技术指标已达到电池生产对合金粉的技术要求.对合金进行两阶段的热处理,虽然显著地提高了合金的电化学动力学稳定性,但是仍需继续探索最优的热处理工艺制度.

2.4 扫描电镜(SEM)形貌观察

热处理前后合金试样的 SEM 形貌如图 4 所示.图 4a 为热处理前的合金试样,其凝聚态呈柱状体. AB₅ 型合金也可能形成等轴晶体,但柱状体有较低的晶格应力、较低的粉碎化速率,以及较长的充放电循环使用寿命^[4].经过热处理的合金,仍保持柱状体形态,但呈现出龟裂的纹路,如图 4b 所示.

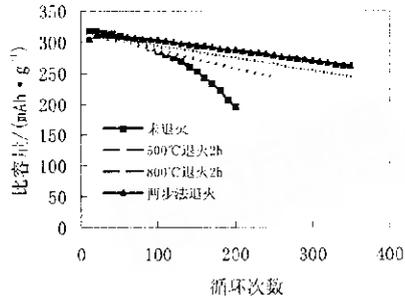
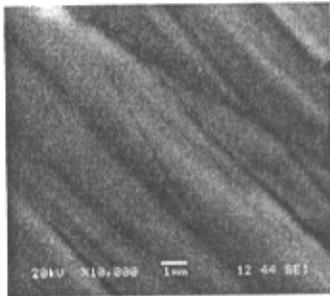
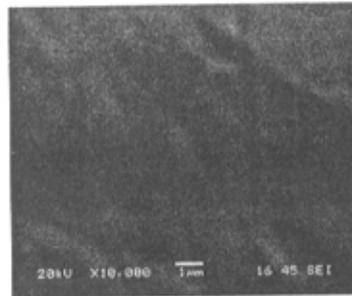


图 3 不同热处理条件的合金粉比容量与循环次数的关系

Fig. 3 Relation between specific capacity of alloy after thermotreated and charge-discharge cycle numbers



(a)热处理前



(b)热处理后

图 4 贮氢合金的 SEM 照相,10000×

Fig. 4 SEM photograph of hydrogen storage alloy, 10000×

2.5 X 射线衍射分析

对热处理前后的合金样品分别进行 X 射线衍射分析,结果见图 5.从图 5 可以看出,热处

理前后合金的 X 射线衍射形态没有太明显的变化, 根据半峰宽度的数据, 按 Scherrer 公式计算晶格参数: $D_{hkl} = 0.91\lambda / \beta \cos\theta$, 式中 λ 为 X 射线衍射波长, β 为衍射峰半高处的峰宽, θ 为该衍射峰所在的角度. 计算结果表明, 热处理前合金的晶格平均尺寸约为 40 nm, 热处理后晶格平均尺寸增大至约 50 nm, 仍保持了纳米晶的结晶构型.

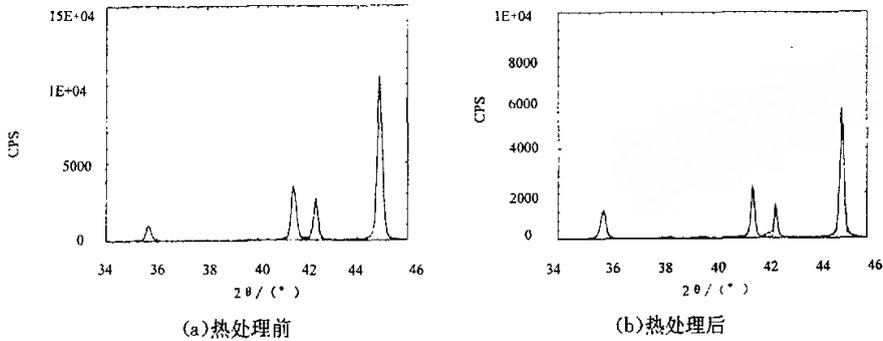


图 5 贮氢合金的 X 射线衍射图

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of hydrogen storage alloy

2.6 PCT 曲线的测试

在等温条件下, 贮氢合金含氢量与氢气压力之间的关系, 即 PCT 曲线. 在温度 330K 下, 测试结果见图 6. 由图 6 可以看出, 合金的吸氢和脱氢曲线很接近, 说明它的吸氢和脱氢的动力学平衡性能很好, 不存在较大的滞后现象. 用合金粉作阴极材料制成的 Ni/MH 电池, 在充放电循环过程中伴随着氢的吸附和脱附, 其电化学反应历程是在水溶液中进行的, 其间存在着气、液、固三相的平衡关系. 它与测试 PCT 曲线时合金的吸氢和脱氢过程的反应历程是有区别的, 测试 PCT 曲线时仅存在着气、固两相的平衡关系. 尽管如此, 它们之间仍存在着紧密的关系. 当 PCT 曲线在略低于 1.01×10^5 Pa 的压力下有较低的斜率和较宽的平台区时, 其相应的电化学动力学参数, 如比容量、放电平台、高倍率放电性能等, 也会有令人满意的数值.

AB_5 型合金的结晶构型属于 $CaCu_5$ 型的六方晶格结构, 它是一种各向异性的晶体. 用 a 轴和 c 轴参数来表示其晶格特征, 在吸氢过程中氢原子占据晶胞中 a 轴和 c 轴上的点阵空隙, 诱导 a 轴和 c 轴伸长, 在脱氢后 a 轴和 c 轴又缩回原位, 这样导致晶胞体积反复地膨胀和收缩, 这种离散性膨胀是使合金产生粉化的主要原因. 合金结晶沿 a 轴和 c 轴方向应有较合适的间隙, 以利于氢原子的占位和脱离. 在这个过程中, a 轴和 c 轴方向的弹性模量的柔软性尤为重要, 它对延长合金在充放电过程中的稳定性有重要的作用^[9].

贮氢合金吸氢的历程首先是氢分子在合金表面解离成氢原子, 氢原子向合金体相内部扩散, 此时形成的是合金的含氢固溶体, 表现为 PCT 曲线在初始段上升; 然后, 氢原子占据晶胞中的 a 轴和 c 轴间隙, 引起晶胞体积膨胀, 为 PCT 曲线上的 α 点; 当氢原子不再占据晶胞 a 轴和 c 轴的间隙, 晶胞体积达到最大, 此时到达 PCT 曲线上的 β 点; 再往上延伸时, 氢原子不再占据晶胞中的间隙, 只能形成氢在 β 体中的固溶体. PCT 曲线上的平台区就是合金含氢的 α 体与 β 体的共存平衡区, 它的宽度和斜率对合金吸放氢的动力学性能最为重要. 当合金放氢时, 则进行上述过程的逆过程.

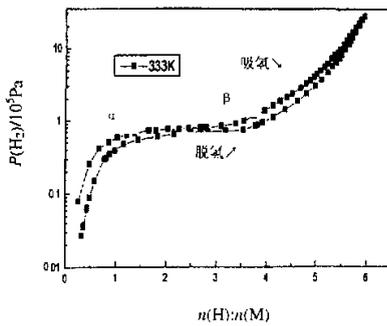


图6 贮氢合金的PCT曲线

Fig. 6 PCT curve of hydrogen storage alloy

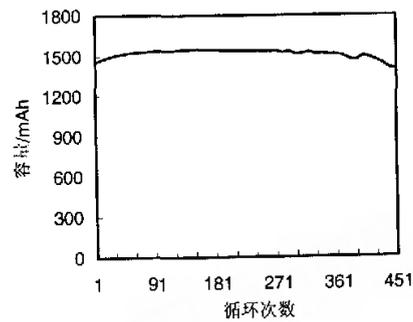


图7 AA型电池的充放电循环曲线

Fig. 7 Charge-discharge cycle curve of AA-type battery

2.7 制备成电池的性能测试

用合金粉加工成标称容量为 $1500 \text{ mA} \cdot \text{h}$ 的 AA 型电池, 以 1C 进行充放电循环试验, 结果见图 7。从图 7 可见, 在充放电循环试验中, 电池的容量有一个平缓的上升过程, 然后才缓慢下降。在充放电的循环过程中, 合金反复地进行吸氢和脱氢, 引起合金逐渐粉化, 造成反应的比表面积增大, 这样有利于降低充放电过程的真实电流密度, 减少吸氢和脱氢过程的动力学阻抗, 表现为电池容量的上升。另一方面, 由于合金的粉化, 在电解质的腐蚀作用下, 加速了活性组分受侵蚀, 导致电池容量下降; 当活性组分被侵蚀导致电池容量下降的作用超过合金粉化导致电池容量上升的作用时, 最终便表现为电池容量的缓慢下降。

3 结 论

用快淬法制备的纳米晶稀土贮氢合金活化速度快、比容量高, 但因其存在着内应力及晶格缺陷, 充放电循环稳定性较差, 不适宜直接作为制备电池的原料。

经 950°C 退火 2 h , 再在 800°C 退火 1 h 两阶段热处理后的合金仍能保持纳米晶结构。用该合金制成电极, 以 2C 进行 300 次充放电循环后, 其比容量由初始的 $305.1 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 下降至 $269.9 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 比容量下降了 11.5% , 该技术指标已达到电池生产对合金粉的技术要求。因此, 经热处理后的合金可以用来加工电池。

参考文献:

- [1] 张永俊, 孙俊才, 于志伟, 等. 贮氢电极合金的发展(一)[J]. 金属功能材料, 2001, 8(1): 9-13.
- [2] 张永俊, 孙俊才, 于志伟, 等. 贮氢电极合金的发展(二)[J]. 金属功能材料, 2001, 8(2): 6-11.
- [3] Jurczyk M. Hydrogen storage properties of amorphous and nanocrystalline $\text{MmNi}_{4.2}\text{Al}_{0.8}$ alloys[J]. J Alloys Comp, 2000, 307: 279-282.
- [4] Jurczyk M, Majchrzycki W. Electrochemical behaviour of nanostructured $\text{Mm}(\text{Ni}, \text{Al}, \text{Co})_3$ alloy as MH_x electrode[J]. J Alloys Comp, 2000, 311: 311-316.
- [5] Sumita S, Srivastava O N. Investigation on synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of the spin- and thermal-melted versions of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 1, 0.3, 0.5$) hydrogen storage materials

- [J]. *J Alloys Comp*, 1998, 267: 240—245.
- [6] Zaluski L, Zaluska A, Ström-olsen J O. Nanocrystalline metal hydrides[J]. *J Alloys Comp*, 1997, 253—254: 70—79.
- [7] Kronberger H. Nanocrystalline hydrogen storage alloys for rechargeable batteries[J]. *J Alloys Comp*, 1997, 253—254: 87—89.
- [8] Lei Y Q, Zhou Y, Luo Y C, *et al.* Preparation and electrochemical properties of unidirectionally solidified $M(\text{NiCoMnTi})_x$ alloys[J]. *J Alloys Comp*, 1997, 253—254: 590—593.
- [9] Marcel S, Manabu T, Yoshiyuki K. Theoretical study of phase stability in $\text{LaNi}_5\text{-LaCo}_5$ alloys[J]. *J Alloys Comp*, 1997, 248: 90—97.

Thermo-treatment of nanocrystalline hydrogen-storage alloy

LU Qi-yun, TANG Ren-heng, XIAO Fang-ming, PENG Neng, LI Hai-tao

(*National Engineering Research Center for P/M of Titanium and Rare Metals, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China*)

Abstract: Nano-crystal hydrogen-storage alloy prepared by rapidly quenching is with quick activity, high specific capacity, and poor cycle performance. Thermo-treatment condition of the alloy is determined by TG—DSC analysis. Cycle performance of the alloy is improved after thermo-treatment at 950 °C for 2 h and 800 °C for 1 h. Specific capacity of the alloy is decreased to 269.9 mA · h/g from 305.1 mA · h/g after 300 cycles. X-ray diffraction of the alloy shows that the crystal size of the alloy is increased to 50 nm from 40 nm after thermo-treatment. The thermo-treated alloy can be used to produce advanced Ni-MH batteries.

Key words: hydrogen storage alloy; nanocrystalline; thermo-treatment