

文章编号:1673-9981(2007)01-0023-04

纳米晶 AB₃ 型稀土镁基贮氢合金研究

彭能, 梁振锋, 肖方明, 王英, 卢其云, 唐仁衡

(广州有色金属研究院稀土功能材料开发中心, 广东 广州 510651)

摘要: 用双辊快淬法制备的 AB₃ 型稀土镁基贮氢合金, 经 X 射线衍射和 SEM 分析表明, 该贮氢合金具有纳米晶结构, 由 LaNi₃ 相和 LaNi₅ 相组成. PCT 测试曲线显示, 贮氢合金具有合适的吸放氢平台. 该贮氢合金具有比容量高、循环性能稳定的优异电性能, 72 mA/g 放电比容量达到 369 mA·h/g, 460 次循环后 720 mA/g 容量衰减仅为 19.4%.

关键词: 纳米晶; 双辊快淬; 稀土镁基贮氢合金

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A

目前, 随着镍氢电池向高容量、大功率方向迅速发展, 商品化稀土基 AB₃ 型贮氢合金因其比容量提高空间不大(280~320 mA·h/g)且能量密度低, 无法满足高容量镍氢电池的需求. 因此, 世界各国都在研究开发具有容量高、循环性能好、大电流放电性能好及成本低的新型贮氢合金. 近来, 一种 AB₃ 型(PuNi₃ 结构)稀土镁基贮氢合金以其活化快、放电比容量高、循环性能良好、贮氢量大及吸放氢平台适宜等特点, 被广泛认为是高容量镍氢电池最有应用前景的负极材料. 国内外许多学者对 AB₃ 型(PuNi₃ 结构)稀土镁基贮氢合金的组分、相结构、制备工艺以及相关的热力学和电化学性能开展了大量而深入的研究. 目前, AB₃ 型稀土镁基贮氢合金的制备方法主要有真空磁悬浮炉或电弧炉熔炼法^[1]、正压熔炼法^[2]、机械合金化法^[3]和固相反应烧结法^[4]等. Kohno 等人^[5]制备的 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}贮氢合金的放电比容量达到 410 mA·h/g, 潘洪革等人^[1]用真空磁悬浮炉和电弧炉熔炼制备了 La₂MgNi₉贮氢合金, 其比容量达到 400 mA·h/g 以上, 但是这些合金材料的循环性能较差. 为了改善 AB₃ 型稀土镁基贮氢合金的循环性能, 刘丽琴等人^[6]在

La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{2.8}Co_{0.5}合金中添加了稀土元素 Ce, Pr 和 Nd, 张羊换等人^[7]采用快淬工艺和添加硼元素. 研究表明, 这些措施在一定程度上可以提高 La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{2.8}Co_{0.5}合金的循环稳定性, 但是其循环容量仍然不高.

本文采用双辊快淬工艺制备了纳米晶 AB₃ 型稀土镁基贮氢合金. 通过细化贮氢合金的晶粒, 使晶界增多, 有效地增加了氢扩散的通道, 从而减轻了贮氢合金粉在吸放氢过程中膨胀和收缩产生的应力, 抑制了合金粉的粉化, 提高了稀土镁基贮氢合金的循环稳定性.

1 试验方法

纳米晶稀土镁基贮氢合金的化学组成为 La_aCe_bPr_cNd_dMg_eNi_fCo_gMn_hAl_i, 其中: $a+b+c+d+e=1$, $2.8 < f+g+h+i < 3$. 7. 试验用原材料均为纯度大于 99.9% 的高纯金属, 按一定原子比配料, 在氩气保护下, 用冷却速率为 103~106 K/s 的快淬炉(图 1), 制得厚度为 0.05~1.5 mm 的合金片, 如图 2 所示. 将合金片在 850~1050℃ 热处理

收稿日期: 2006-11-12

作者简介: 彭能(1980-), 男, 湖南娄底人, 硕士研究生.

4~24 h, 然后冷却至室温, 用机械球磨制粉, 可得到 0.15 mm 的纳米晶稀土镁基贮氢合金粉。

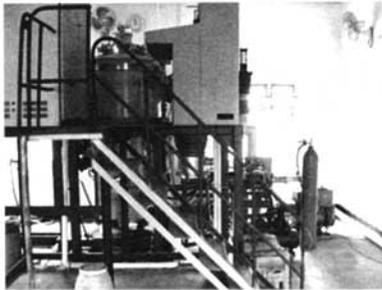


图 1 快淬炉

Fig. 1 Rapidly-quenched furnace



图 2 贮氢合金片

Fig. 2 Hydrogen storage alloy

采用 RINT-1100 型 X 射线衍射仪 (CuK α 靶) 测试贮氢合金的相结构和晶粒尺寸, 扫描范围为 10°~90°。采用 JSM5910 型扫描电镜分析贮氢合金的表面形貌。采用美国 AMC GAS REACTION CONTROLLER 进行 PCT 测试。

贮氢合金的电性能测试是在双电极体系下进行的。测试电极是由 0.2g 合金粉与 0.6g 羰基镍粉混合均匀, 在 20MPa 压力下制得直径 15mm 的电极片。对电极为烧结镍电极 (容量为 1200mA·h), 电解液为 6mol/L KOH+0.5mol/L LiOH 溶液, 测试温度为 25~28℃。

采用恒电流法测试贮氢合金的放电比容量和循环性能。将合金电极在 72mA/g 下充电 360min, 然后放置 5min, 再在 72mA/g 下放电至截止电压为 1.0V 时进行放电比容量测试。贮氢合金电极在 225mA/g 下活化 8 次后, 以 720mA/g 充电 36min, 然后以 720mA/g 放电至截止电压为 1.0V, 测试其循环寿命。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 3 是稀土镁基贮氢合金的 X 射线衍射图。从图 3 可以看出, 稀土镁基贮氢合金是由 LaNi₃ 相 (PuNi₃ 型结构) 和 LaNi₅ 相 (CaCu₅ 型结构) 组成, 并以 LaNi₅ 相为主, 无其它杂相存在。根据半峰宽值, 用 Scherrer 公式计算的合金不同晶面的晶粒尺寸列于表 1。由表 1 可知, 贮氢合金主要晶面的晶粒尺寸均小于 50 nm。

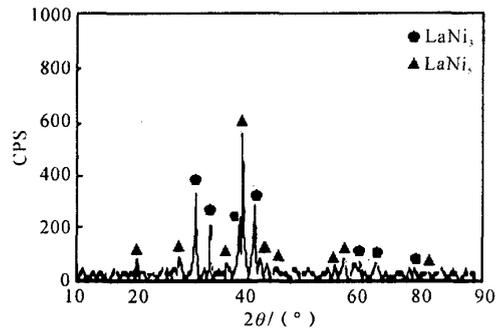


图 3 贮氢合金的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD-pattern of hydrogen storage alloy

表 1 贮氢合金不同晶面的晶粒尺寸

Table 1 Crystal sizes of hydrogen storage alloy

晶面	009	202	111	205	002	201
尺寸/nm	34.6	37.8	36.4	35.7	41.6	37.3

2.2 合金表面形貌分析

图 4 是该贮氢合金的表面形貌图, 白灰色区域为 LaNi₃ 相, 黑色区域为 LaNi₅ 相。由图 4 可以看

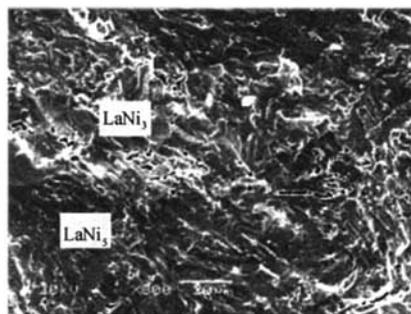


图 4 贮氢合金的形貌图

Fig. 4 Micrograph of hydrogen storage alloy

出,与其它制备工艺不同的是,LaNi₃ 相除了存在于白灰色区域以外,还沿着晶界均匀分布.另外,经快淬工艺制备的贮氢合金晶粒较小,晶粒的形貌平滑,晶界明显且数量多.

2.3 合金的 PCT 曲线

图 5 为该贮氢合金在 343K 的吸放氢 PCT 曲线.由图 5 可以看出,贮氢合金的吸放氢平台较宽、可逆性好.经计算,贮氢合金的平衡氢压为 0.8669 × 10⁵ Pa,磁滞为 0.4879,平台斜率为 0.0738.这与该贮氢合金具有纳米晶结构有关.合金晶粒尺寸的纳米化,使得合金的晶界面大大增加,合金吸放氢的阻力减少,合金吸放氢的动力学性能明显提高.

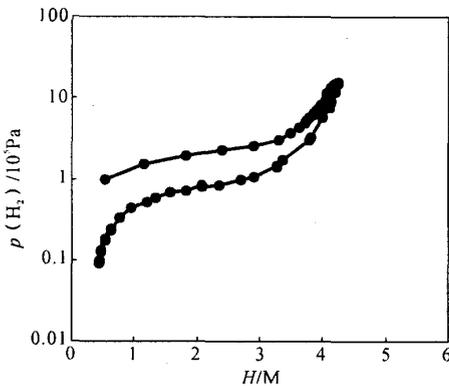


图 5 贮氢合金的 PCT 曲线

Fig. 5 PCT curve for hydrogen storage alloy

2.4 合金的电化学性能

图 6 为该贮氢合金在 72mA/g 下的放电曲线.由图 6 可知,合金粉的放电比容量达到 369 mA · h/g,合金粉的中值电压为 1.288V.该合金活化速度很快,只需 2 次循环就可以完全活化,达到最大放电容量.该合金具有良好的活化性能主要是与 LaNi₃ 相有关. LaNi₃ 相沿晶界分布,增加了相界面面积,成为氢原子进入合金间隙时产生晶格畸变和应变能的缓冲区,从而减少了晶格畸变和应变能,提高了合金的活化性能.另外,由于 AB₃ 型稀土镁基贮氢合金具有超晶格结构,存在贮氢量较大的 La-Ni₃ 相,因此增加了合金的放电容量;同时,快淬工艺细化了晶粒,产生的大量晶界为氢原子提供了扩散通道,也促进了放电容量的提高.

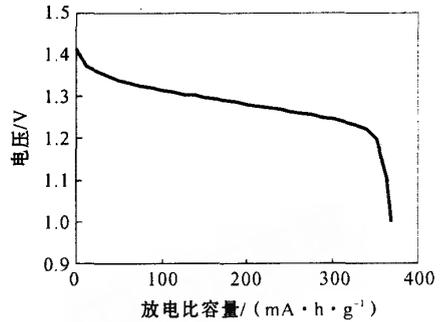


图 6 贮氢合金的 0.2C 放电曲线

Fig. 6 Discharge curve of hydrogen storage alloy at 0.2C

图 7 为高容量纳米晶稀土镁基贮氢合金的循环性能曲线.由图 7 可以看出,合金粉具有良好的循环性能,循环 460 次后,容量衰减仅为 19.4%.合金循环寿命得到改善的原因可能是快淬工艺导致一定数量的 LaNi₃ 相沿晶界分布,在相界处成为吸放氢时应力释放的缓冲区,从而提高了合金的抗粉化能力.另外,快淬细化晶粒及增强合金的韧性也是提高合金循环寿命的重要因素.

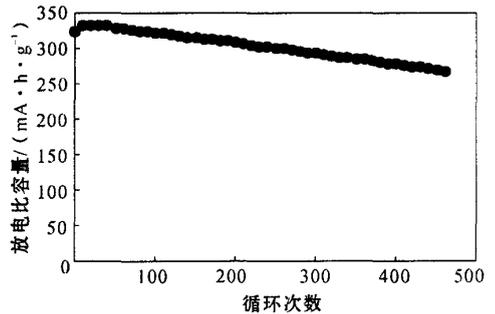


图 7 贮氢合金 2C 充放电的循环寿命曲线

Fig. 7 Cycling for hydrogen storage alloy at 2C

3 结 论

用双辊快淬法制备的纳米晶 AB₃ 型稀土镁基贮氢合金是由 LaNi₃ 相和 LaNi₅ 相组成.该贮氢合金具有合适的吸放氢平台及良好的电化学性能,72mA/g 放电比容量达到 369mA · h/g,循环 460 次后其容量仅下降 19.4%,可以满足高容量型和动力型镍氢电池的要求.

参考文献:

- [1] 潘洪革,刘永锋,高明霞,等. 新型稀土系贮氢电极合金及其淬火处理方法:中国,01145250.1[P]. 2001-12-26.
- [2] 张法亮,罗永春,阎汝煦,等. $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{7.0}$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) 贮氢合金结构和电化学性能的研究[J]. 功能材料, 2004, 35(增刊): 1900-1904.
- [3] 彭成红,朱敏. 一种纳米晶多相混合稀土-镁系贮氢合金及其制备方法:中国,03114234.6[P]. 2003-4-16.
- [4] 兴长策,罗永春,阎汝煦,等. 烧结工艺对贮氢合金 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ 的微观组织结构及电化学性能影响的研究[J]. 功能材料, 2004, 35(增刊): 1969-1973.
- [5] KOHNO T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_2\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311: L5-L7.
- [6] 刘丽琴,唐睿,柳永宁. 稀土元素对 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 贮氢合金性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 872-875.
- [7] 张羊换,董小平,王国清,等. 铸态及快淬态 La-Mg-Ni 系 (PuNi_3 型) 贮氢合金的循环稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 705-710.

Study on nanocrystalline rare earth Mg-based system hydrogen storage alloys with AB_3 -type

PENG Neng, LIANG Zhen-feng, XIAO Fang-ming, WANG Ying, LU Qi-yun, TANG Ren-heng

(Research Center of Rare Metal, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: A sort of rare earth Mg-based system hydrogen storage alloys with AB_3 -type was prepared by double-roller rapid quenching method. The alloys were nanocrystalline structures composed of LaNi_3 phase and LaNi_5 phase by X-ray diffraction and SEM analyses, and the suitable absorption/desorption plateau was revealed by the measurement of PCT curve. Electrochemical studies indicated that the alloys exhibited good electrochemical properties such as high capacity and stable cycle life, and the discharge capacity was $369\text{mA} \cdot \text{h/g}$ at $0.2\text{C}(72\text{mA/g})$, after 460 cycles, the capacity decay was only 19.4% at $2\text{C}(720\text{mA/g})$.

Key words: nanocrystalline; double-roller rapid quenching; rare earth Mg-based hydrogen storage alloy