

文章编号:1673-9981(2011)02-0117-04

快淬态无钴 $\text{LaNi}_x\text{Cu}_{4.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 型贮氢合金特性的研究

张四奇, 彭 能

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650

摘 要:采用快淬工艺制备了 $\text{LaNi}_x\text{Cu}_{4.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 无钴贮氢合金, 同时对其充放电性能进行了研究。结果表明:快淬态合金为 CaCu_5 型单一相结构;随着贮氢合金中铜含量的增加,贮氢合金的放电比容量和活化性能降低,合金的放电平台明显降低,但循环性能得到明显提高,当 $x=3.0$ 时,合金的充放电综合性能较好;与铸锭工艺相比,快淬工艺所制备的合金的活化较慢,但放电比容量及循环性能得到提高。

关键词:贮氢合金;无钴;金属氢化物电极;循环稳定性

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

镍氢电池以其较高的比能量、可快速充放电、无污染及循环寿命长等优点得到了广泛的应用。 AB_5 型稀土系贮氢合金在室温及常压下可逆地吸收和释放大量的氢,同时又具有易活化、吸放氢反应速度快等优点,作为镍氢电池的负极材料得到了人们的重视。近年来,对 AB_5 型稀土系贮氢合金的研究主要集中在如何降低合金的生产成本,以及如何进一步提高合金的电化学性能这两方面。典型的 AB_5 型贮氢合金中 Co 的含量约为 10%,但它的成本约占合金原材料总成本的 40%。此外,国际市场上 Co 的价格一路攀升,这样就对 AB_5 型贮氢合金的性价比提出了更高的要求。因此,低估和无钴贮氢合金的开发成为科研工作者关注的课题。由于 Co 对 AB_5 型贮氢合金的循环稳定性起着关键性的作用,如何提高低估和无钴^[2-3]贮氢合金的电化学稳定性,成为 AB_5 型贮氢合金研究的焦点。

通过快淬法制备贮氢合金,可减少合金成分偏析,使合金组织均匀、晶粒细化,以及吸放氢性能好,其作为电极材料具有优良的耐腐蚀性、容量高及寿命长等优点。Zhang 等人^[1]在研究低钴贮氢合金 $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.4$) 时发现,快淬法

所制备的贮氢合金的强度及硬度显著提高,从而提高了抗粉化能力。同时,也提高了贮氢合金的抗腐蚀和抗氧化能力。浙江大学 Lei Y. Q. 等人^[4]制备了快淬态 $\text{Ml}(\text{NiMFe})_5$ 贮氢合金,并与铸态合金及铸态退火合金对比发现,快淬态 $\text{Ml}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Fe})_5$ 合金的放电容量与铸态及铸态退火合金的相比无明显变化,但活化性能有所降低。此外,快淬态合金显示出良好的循环稳定性,以 300 mA/g 电流充放电,经 300 次循环后,放电比容量的衰减率为 24.1%,高倍率放电能力达到 85.6%。

本文中采用快淬法制备了无钴 $\text{LaNi}_x\text{Cu}_{4.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 型贮氢合金,并对合金成分进行了优化,除了钴元素被铜元素完全取代外,铜元素还取代了部分镍元素,使贮氢合金的成本进一步降低,同时对所制备的贮氢合金的性能进行了研究。

1 实验部分

根据 $\text{LaNi}_x\text{Cu}_{4.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金成分进行配料,其中金属 La 的纯度为 99% 以上,其它金属的纯度为 99.5% 以上。首先将配好的原料置于真空快淬

收稿日期:2011-04-08

作者简介:张四奇(1960—),河北冀州人,助理工程师,本科。

炉中,并抽真空至 0.05 Pa,然后通入氩气,使炉内压力达到 0.05 MPa,在氩气保护下熔炼合金,待合金熔化后经快淬甩成 0.05~0.1 mm 的合金片,再将合金片在 950 ℃ 下热处理 4 h,待其冷却后经机械球磨制粉、筛分,最后得到粒度小于 0.075 mm 的贮氢合金粉。

将 0.2 g 的贮氢合金粉与羰基镍粉按质量比 1:3 均匀混合,在 250 MPa 的压力下制成直径为 15 mm 的圆片试样。该试样作为模拟电池的负极,正极为烧结式氢氧化镍电极(容量为 1200 mA·h),电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。在室温(25 ℃)和 0.2 C 充放电条件下,测试贮氢合金的放电比容量;在 0.5 C 充放电条件下,测试贮氢合金的大电流放

电性能及循环寿命,以比容量衰至最大值的 80% 作为循环寿命试验的终点。

采用日本理学 RINT1000X-RAY 型衍射分析仪对贮氢合金进行 XRD 分析,采用 SYJ 型全自动吸放氢测试仪进行吸放氢测试。

2 结果与讨论

2.1 充放电性能

以快淬法制备不同铜原子比的 $\text{LaNi}_x\text{Cu}_{4.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金片,在 0.2 C 和 0.5 C 充放电条件下测试其放电性能(表 1),在 0.5 C 充放电条件下测试其循环性能(图 1)。

表 1 $\text{LaNi}_x\text{Cu}_{4.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金放电性能

Table 1 Discharge performance of the $\text{LaNi}_x\text{Cu}_{4.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ hydrogen storage alloys

| x | 0.2 C 放电比容量 /(mA·h·g ⁻¹) | 0.5 C 放电比容量 /(mA·h·g ⁻¹) | 0.5 C 放电平台电压/V |
|-----|---|---|----------------|
| 2.0 | 245.3 | 208.7 | 1.205 |
| 2.5 | 278.5 | 255.1 | 1.232 |
| 3.0 | 307.4 | 302.9 | 1.245 |
| 3.5 | 320.7 | 317.6 | 1.263 |

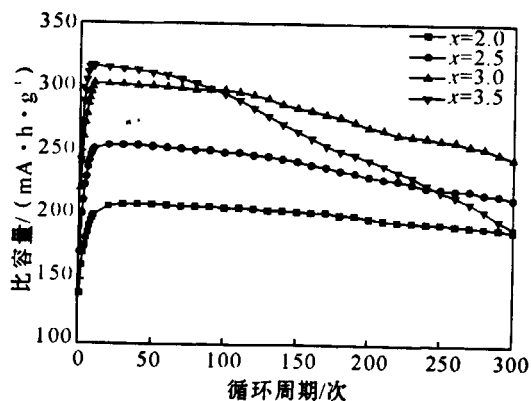


图 1 $\text{LaNi}_x\text{Cu}_{4.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金循环寿命

Fig. 1 Cyclic life curves of $\text{LaNi}_x\text{Cu}_{4.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ alloys

从表 1 和图 1 可见,随着 x 减小,即贮氢合金中铜含量增加,贮氢合金放电比容量降低,合金的放电平台的电压明显降低,但循环性能得到明显提高。这是由于合金在充放电过程中,氧化和粉化是贮氢合金放电比容量衰减的主要原因^[6],而用 Cu 元素替代部分 Ni 元素,能极大地抑制合金的体积膨胀,提高贮氢合金的抗粉化和氧化能力,从而有效地提高

贮氢合金的循环性能。从图 1 可见,随着贮氢合金中铜含量的增加,贮氢合金活化性能降低,合金的放电平台明显降低。当 $x=3.5$ 时,贮氢合金经 8 次循环,其放电比容量达到最大值;当 $x=3.0$ 时,经 10 次循环后达到最大值 303 mA·h/g,经 300 次循环后,贮氢合金放电比容量降为 245.8 mA·h/g,其放电比容量衰减率为 18.9%;当 $x=2.0$ 时,贮氢合金经 30 次循环,其放电比容量才能达到最大值。由 $\text{LaNi}_x\text{Cu}_{4.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金的电化学性能可看出,当 $x=3.0$ 时贮氢合金具有较好的充放电性能。

2.2 XRD 分析

快淬法制备的 $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金,其热处理前后的 XRD 分析结果见图 2。从图 2 可见,热处理前后 $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 合金的 X 射线形态没有明显的变化,均为 CaCu_5 型单一相结构,无非晶相生成。经热处理后的合金特征峰的强度增大,半峰宽减小。表明,经热处理后的快淬态贮氢合金,其晶格缺陷减少,内应力消除。这样就使贮氢

合金的抗粉化能力提高,从而改善了贮氢合金的循环性能。

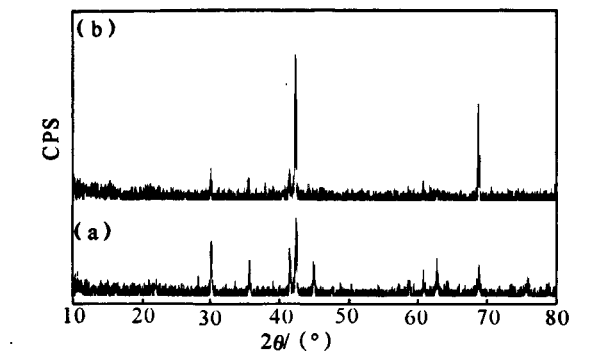


图 2 $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金 XRD 分析
(a) 热处理前;(b) 热处理后
Fig.2 XRD patterns of $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ alloys

2.3 PCT 测试

先将 $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金样品升温至 $318 \pm 1 \text{ K}$, 然后进行真空脱气, 再吸放氢活化 2 次, 最后进行 PCT 测试。贮氢合金的 PCT 曲线见图 3。快淬 $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金与普通镍氢电池所用的贮氢合金相比, 快淬 $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金的平衡氢压较低, 其放氢平衡压力为 0.112 MPa , 表明合金的吸放氢可逆性能较好。这是由于吸放氢平台的降低, 使贮氢合金电极的电位正移, 这样就减少了氢在贮氢合金上的析出, 从而提高了贮氢合金的稳定性及耐腐蚀性能。

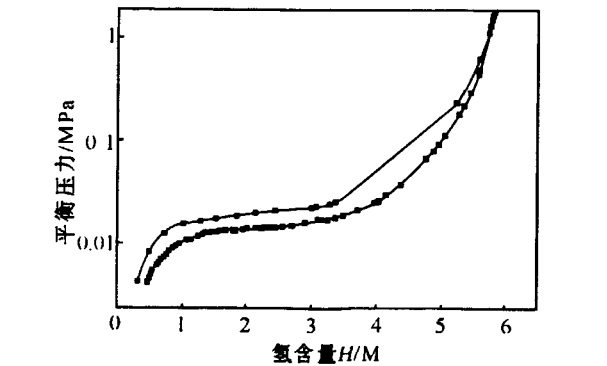


图 3 $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金 PCT 曲线
Fig.3 PCT curves of $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ alloy

2.4 制备工艺对 $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金电化学性能的影响

采用铸锭工艺制备 $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金, 与快淬工艺制备的贮氢合金进行对比, 测试它们的电化学性能(图 4)。

从图 4 可见, 与铸锭工艺制备的贮氢合金相比, 快淬合金的活化较慢, 但其放电容量较高, 表明其电化学性能得到改善。铸锭合金 0.5 C 放电比容量为 $298 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 经 300 次循环后, 其放电比容量为 $228 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 放电比容量衰减率为 23.5% 。而快淬合金 0.5 C 放电比容量为 $303 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 经 300 次循环后, 放电比容量降为 $245.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 其比放电容量衰减率为 18.9% 。

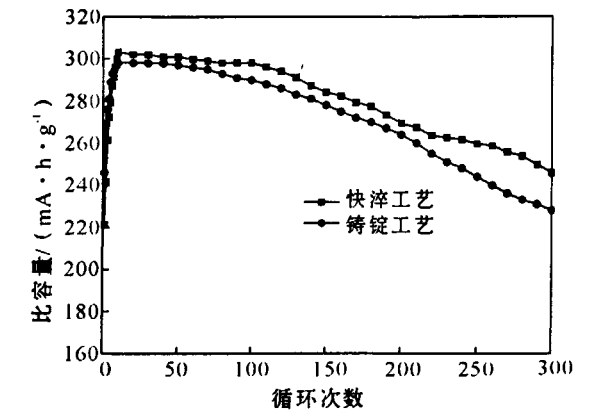


图 4 不同工艺制备的 $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金电化学性能
Fig.4 Electrochemical performance curves of $\text{LaNi}_{3.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ alloys prepared by different methods

上述所知, 采用快淬制备工艺能抑制合金成分的宏观偏析及细化晶粒, 改善合金吸放氢特性^[6-8], 提高贮氢合金的抗腐蚀和抗氧化能力, 从而提高合金电极的循环寿命。

3 结 论

快淬制备的 $\text{LaNi}_x\text{Cu}_{4.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 无钴贮氢合金具有 CaCu_5 型单一相结构, 随着贮氢合金中铜含量的增加, 贮氢合金的放电比容量和活化性能降低, 合金的放电平台明显降低, 但循环性能得到明显提高。当 $x = 3.0$ 时, 合金放电比容量为 $307.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 循环 300 次后, 放电比容量降为 $245.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 其比容量衰减率仅为 18.9% 。与铸锭工艺相比, 快淬态合金活化较慢, 但放电比容量及循环性能得到提高。

参考文献:

- [1] 张羊焕,陈梅艳,王新林,等. 硼对 $Mm(Ni, Co, Al, Fe)_5$ 贮氢合金性能的影响[J]. 电池, 2004, 34(3): 161-163.
- [2] WANG Q D, CHEN C P, LEI Y Q. The recent development and industrial applications of metal hydrides in the People's Republic of China[J]. J Alloys Comp, 1997, 253/254: 629-634.
- [3] 周煜, 雷永泉, 罗永春, 等. 气体雾化贮氢电极合金 $M1(Ni, Co, Mn, Ti)_5$ 的活化性能[J]. 金属学报, 1996, 32(8): 857-860.
- [4] LEI Y Q, ZHANG S K, LV G L, et al. Influence of the material processing on the electrochemical properties of cobalt-free $M1(NiMnAlFe)_5$ alloy[J]. J Alloys Comp, 2002, 330-332: 861-865.
- [5] SAKAI T, ORURO K, MIYAMURA H, et al. Some factors affecting the cycle lives of $LaNi_5$ based alloy electrodes of hydrogen batteries[J]. J Less-Common Met, 1990, 161: 193-202.
- [6] BOWMAN JR R C, WITHAM JR C, FUHZ B, et al. Hydriding behavior of gas-atomized AB_5 alloys[J]. J Alloys Comp, 1997, 253-254: 613-616.
- [7] AUDR Y C, BEMARD P, CHAMPIONET Y, et al. Effect of the cooling rate of super-stoichiometric AB_5 alloys with low Co content on their electrochemical performances [J]. J Alloys Comp, 2002, 330-332: 871-874.
- [8] 胡子龙. 贮氢材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

Investigation on characteristics of Co-free hydrogen storage alloy $LaNi_xCu_{4.5-x}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ prepared by rapid quenching

ZHANG Siqu, PENG Neng

Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: In this paper, the Co-free hydrogen storage alloy $LaNi_xCu_{4.5-x}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ was prepared by rapid quenching, and charge-discharge properties of the alloy was investigated. The results showed that the alloy was $CaCu_5$ single-phase structure; with the increase of copper content in the alloy, discharge capacity, the activation performance and discharge plateau of the alloy decreased, but its cycle performance improved significantly. When $x=3.0$, the overall charge-discharge performance of the alloy was better. Compared with the ingot process, the activation of the alloy prepared by rapid quenching was slower, but the discharge capacity and cycle performance were improved.

Key words: hydrogen storage alloy; cobalt free; metal hydride electrode; cycle stability