

文章编号:1673-9981(2011)02-0121-04

La-Mg-Ni 系储氢合金储氢性能研究

彭 能^{1,2}, 苏玉长¹, 肖方明²

1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083;

2. 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:采用快淬法制备了不同镁含量的 La-Mg-Ni 系储氢合金, 并研究了 La-Mg-Ni 系储氢合金的储氢特性. 结果表明, La-Mg-Ni 系储氢合金主要由 LaNi_5 和 LaNi_3 两相组成; 随着镁含量的增加, 储氢合金的吸放氢平台压力降低, 吸氢量提高; 与化学计量比储氢合金相比, 非化学计量比的储氢合金平台压力提高; 在 1173 K 热处理 4 h 后, 储氢合金具有较好的吸/放氢平台性能, 其吸氢量可达 1.59%.

关键词:快淬法; La-Mg-Ni 系储氢合金; 储氢性能

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

商品化 AB_2 型储氢合金储氢量低、生产成本较高, 储氢容量的提升空间不大, 从而限制了其在燃料电池中的应用. 而 AB_3 型 La-Mg-Ni 系合金具有储氢量大、放电容量高、活化快等优势, 近年来成为各高校、科研院所及企业的研究热点^[1-7]. 但是该合金的相关研究仍处于实验阶段, 尚存在放电容量不稳定、循环寿命差等问题. 我们采用常规真空负压快淬炉, 通过添加覆盖剂, 选择合适的熔炼工艺条件, 解决了熔炼过程中镁大量挥发导致合金成分不稳定的问题, 获得了成分均匀的 La-Mg-Ni 系纳米晶储氢合金. 在前期工作^[8-9]的基础上, 本文研究了镁含量及热处理工艺对合金储氢性能的影响.

1 实验部分

1.1 合金粉的制备

实验用原材料为 La, Ce, Ni, Co, Mn, Al 和 Mg, 其纯度均大于 99.9%. 在氩气保护的快淬炉中, 通过添加覆盖剂对原材料进行熔炼, 合金液保温一段时间后经冷却铜辊制得 0.05~1.5 mm 厚的合金片. 在 850~1020 °C 热处理后, 采用机械球磨制得

一系列 La-Mg-Ni 储氢合金.

1.2 性能测试

采用日本 RINT-1100 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 靶) 分析储氢合金的相结构. 采用上海冶金所的 YJ-1 全自动 P-C-T 测试仪对合金的吸放氢性能进行表征.

2 结果与讨论

2.1 合金的相组成

图 1 为不同 Mg 含量 La-Mg-Ni 系储氢合金的 X-射线衍射图. 图 1 表明, La-Mg-Ni 合金主要由 LaNi_5 和 LaNi_3 两相组成; 当镁含量增加时, LaNi_5 相减少, LaNi_3 相增加, 说明镁能够促进 LaNi_3 相的形成^[10]. 此外, 由于 Mg 原子半径 (1.72×10^{-10} mm) 小于 La 原子半径 (2.74×10^{-10} mm), 当 Mg 替代 A 侧的 La 后, 导致晶轴收缩, 晶胞体积变小. 这一点可以由随着镁含量不断增加, 合金的特征峰逐渐向高角度方向偏移的结果来证实.

收稿日期: 2010-11-24

作者简介: 彭能 (1980—), 男, 湖南娄底人, 工程师, 硕士研究生.

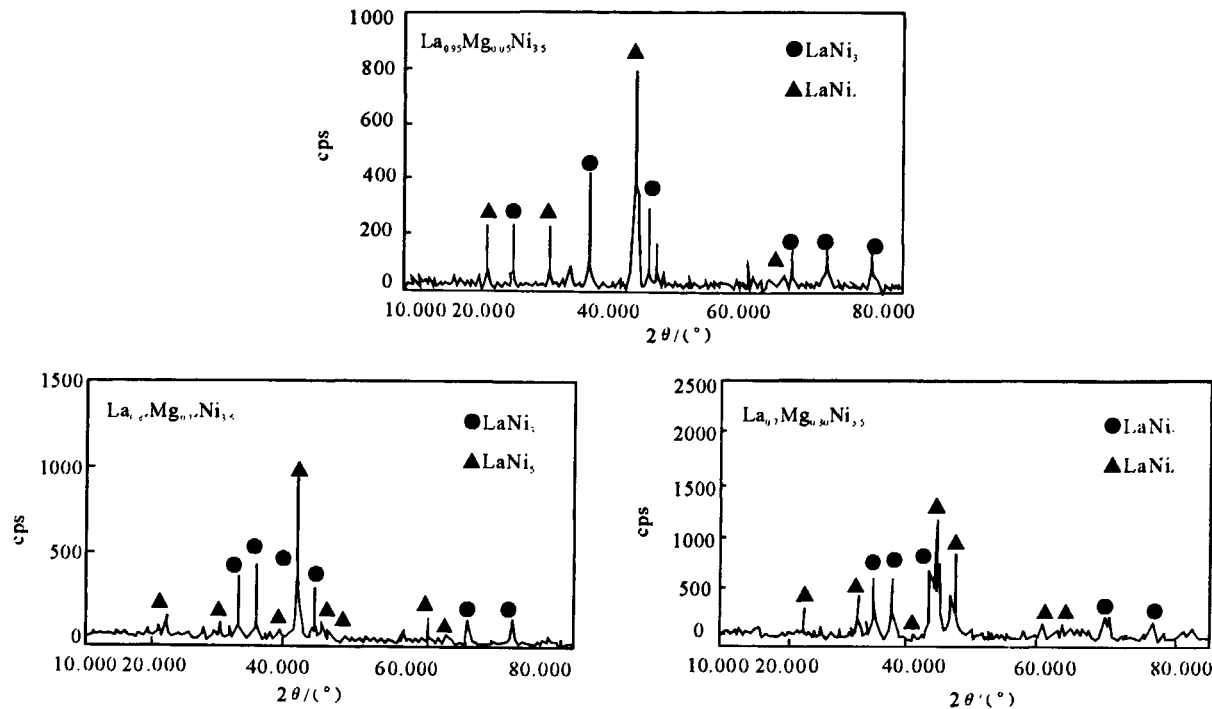


图 1 储氢合金的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of hydrogen storage alloy

2.2 La-Mg-Ni 系储氢合金的储氢性能

2.2.1 镁含量对合金储氢性能的影响

不同镁含量的 La-Mg-Ni 系储氢合金 PCT 曲线如图 2 所示. 由图 2 可知, 随着镁含量提高, 储氢合金的吸放氢平台压力降低, 吸氢量提高. Mg 含量

较高时, 储氢合金平台压力较低, 这是由于生成的氢化物过于稳定使部分氢无法释放出来, 导致储氢合金放氢量减少, 平台区域变窄. 当 Mg 摩尔分数为 0.3 时, 储氢容量较高, 其吸氢量可达到 1.54%.

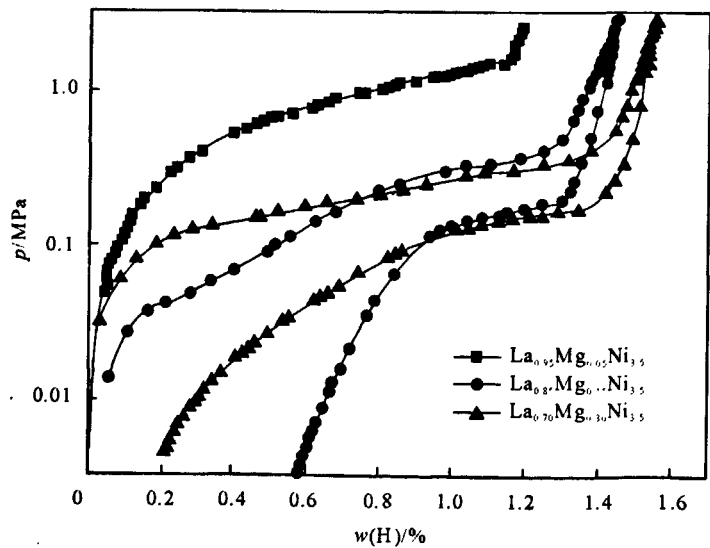


图 2 在 298K 不同镁含量储氢合金的 PCT 曲线
Fig. 2 PCT curve of hydrogen storage alloys with different Mg content at 298K

2.2.2 非化学计量比对储氢合金储氢性能的影响

对储氢材料进行升温真空脱气后及吸放氢活化 2 次后,在室温(298 K)下测试其吸放氢性能,其吸放氢 PCT 曲线如图 3 所示.从图 3 可知,与化学计

量比的 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ 合金相比,两种非化学计量比的储氢合金平台压力提高.其中 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.25}$ 储氢合金具有较好的平台性能,平台压力较高,吸氢量达到 1.45%.

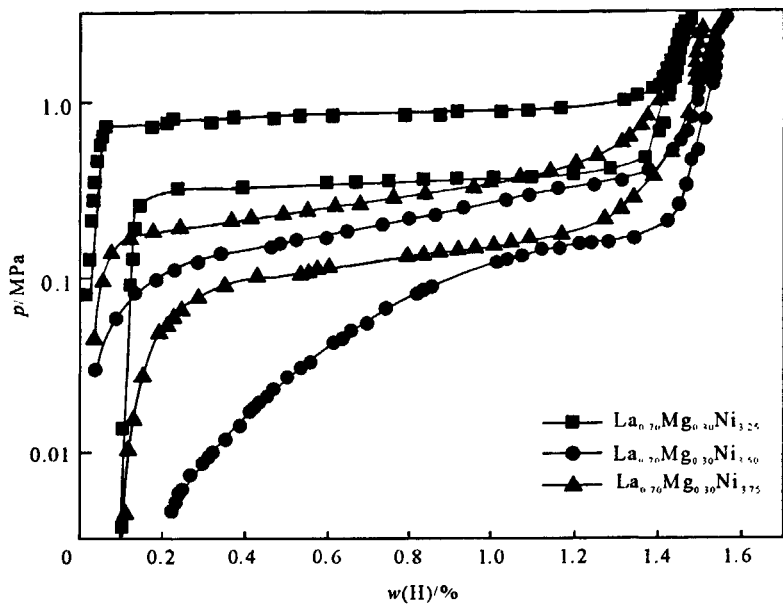


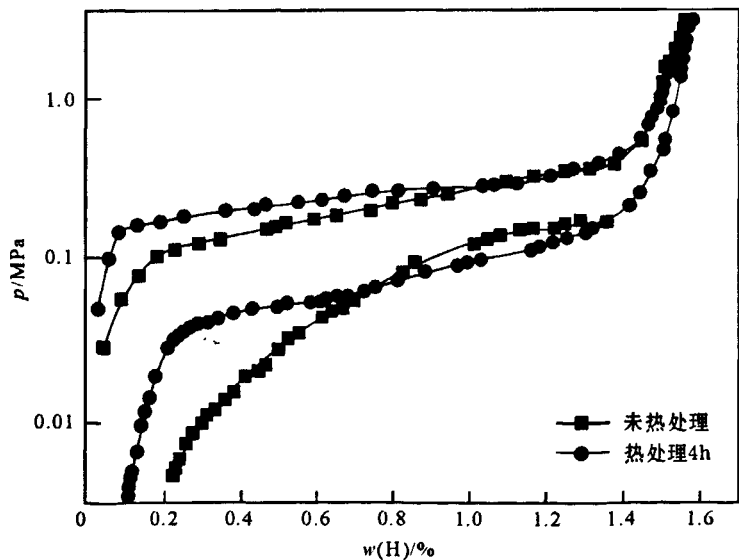
图 3 在 298K 非化学计量比储氢合金的吸放氢性能

Fig. 3 The hydrogen absorption and desorption properties of non-stoichiometric hydrogen storage alloy at 298K

2.2.3 热处理对储氢合金储氢性能的影响

将 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ 储氢合金在 1173 K 热处理 4 h 后,在室温(298 K)下测试储氢合金的吸/放氢性

能,其吸放氢 PCT 曲线如图 4 所示.由图 4 可知,经热处理后, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ 储氢合金的平台压力和平台性能提高,吸氢量达到 1.59%.



30

图 4 热处理对 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ 储氢合金储氢性能的影响

Fig. 4 Effect of heat treatment on hydrogen storage properties of hydrogen storage alloy $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$

3 结 论

采用快淬法制备了不同镁含量的 La-Mg-Ni 系储氢合金,该合金主要由 LaNi_5 和 LaNi_3 两相组成.随着镁含量的增加,储氢合金的吸放氢平台压力降低,吸氢量提高.与化学计量比储氢合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ 相比,非化学计量比的储氢合金平台压力提高. $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ 储氢合金在 1173 K 热处理 4 h 后具有较好的吸/放氢平台性能,其吸氢量可达到 1.59%.

参考文献:

- [1] ZHANG Yangchuan, DONG Xiaoping, WANG Guoqing, et al. Effects of rapid quenching on microstructures and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55}\text{Co}_{0.45}\text{B}_x$ ($x=0\sim0.2$) hydrogen storage alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 16:800-807.
- [2] LIU Yongfeng, PAN Hongge, YUE Yuanjian, et al. Cycling durability and degradation behavior of La-Mg-Ni-Co type metal hydride electrodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 395:291-299.
- [3] PAN Hongge, CHEN Ni, GAO Mingxia, et al. Effects of annealing temperature on structure and the electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$ hydrogen storage alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 397:306-312.
- [4] LIU Yongfeng, PAN Hongge, GAO Mingxia, et al. Investigation on characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.65}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75+x}$ ($x=0\sim0.85$) metal hydride electrode alloys for Ni/MH batteries Part II: Electrochemical performances[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 388:109-117.
- [5] PAN Hongge, LIU Yongfeng, GAO Mingxia, et al. The structure and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_x$ ($x=3.0\sim3.5$) hydrogen storage alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28:1219-1228.
- [6] ZHANG Yangchuan, LI Baowei, CAI Ying, et al. Electrochemical performances and microstructure of the melt-spun La-Mg-Ni system hydrogen storage alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(1): 108-112.
- [7] ZHANG Faliang, LUO Yongchun, WANG Dahui, et al. Structure and electrochemical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{7.0}$ ($x=0.3\sim0.6$) hydrogen storage alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 439: 181-188.
- [8] WANG Ying, LU qiyun, PENG Neng, et al. Effect of heat-treatment process on properties of rare earth Mg-based system hydrogen storage alloys with AB_3 -type[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(S1):340-342.
- [9] TANG Renheng, LU qiyun, XIAO Fangming, et al. Study on nanocrystalline of rare earth Mg-based system hydrogen storage alloys with AB_3 -type[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(S1):343-346.
- [10] ZHANG Zhong, HAN Shumin, LI Yuan, et al. Electrochemical properties of $\text{M}_{11-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.0}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.55}\text{Al}_{0.10}$ ($x=0.05\sim0.30$) hydrogen storage alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 431:208-211.

Hydrogen storage properties of La-Mg-Ni hydrogen storage alloys

PENG Neng^{1,2}, SU Yuchang¹, XIAO Fangming²

1. College of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

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

Abstract: La-Mg-Ni hydrogen storage alloys with different Mg content were prepared by rapid quenching method and hydrogen storage properties of these alloys were investigated. XRD results showed that these alloys were mainly composed of LaNi_5 and LaNi_3 ; with the increase of Mg content, the hydrogen absorption/desorption plateau pressure of the alloys lowered and their hydrogen absorption capacity increased; plateau pressure of the non-stoichiometric hydrogen storage alloys increased compared to the stoichiometric hydrogen storage alloy; after 4 hours of heat treatment at 1173 K, the hydrogen storage alloy had good absorption/desorption plateau performance with hydrogen absorption capacity up to 1.59%.

Key words: rapid quenching method; La-Mg-Ni hydrogen storage alloy; hydrogen storage properties