

文章编号:1673-9981(2013)02-0086-05

Cu 代替部分 Co 对 $\text{Mm}(\text{NiMnAlSiFe})_{4.2-4.7}\text{Co}_{0.65-x}\text{Cu}_x$ 合金性能影响的研究

黄朝辉, 黄 玲, 黄奇书, 雷一锋, 彭 能, 张四奇

广州有色金属研究院, 广东 广州 510650

摘 要:为获得高性价比的商业化 AB_5 型贮氢合金,研究了以 Cu 代替部分 Co 对 $\text{Mm}(\text{NiMnAlSiFe})_{4.2-4.7}\text{Co}_{0.65-x}\text{Cu}_x$ ($x \leq 0.38 \text{ mol}$) 合金的电化学性能的影响. 实验结果表明, Cu 添加量为 $0 \sim 0.38 \text{ mol}$ 时,其最大放电比容量 C_{max} 由 $352.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 降至 $310.9 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,高倍率放电性能 HRD_{2520} 由 65.82% 降至 34.13% ;合金充放电循环 300 次,容量保持率 S_{300} 由 81.89% 降至 62.58% ;合金的初始活化次数为 $2 \sim 3$ 次,氢平台区则变窄,吸氢平台压先上升而后下降. Cu 添加量为 0.10 mol 时,合金具有较好的性价比: $C_{\text{max}} = 333.2 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, $\text{HRD}_{2520} = 60.27\%$;容量保持率为 80% 时,循环寿命为 346 次;吸氢平台压为 0.082 MPa ,最大吸氢量可达 1.00% .

关键词:贮氢合金;铜;电化学性能

中图分类号:TG139.7

文献标识码:A

目前,已商品化的稀土基 AB_5 型贮氢合金比容量已达 $300 \sim 340 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,为保证其较高的比容量及良好的充放电循环性能,均含 10% 左右的钴,而钴资源紧缺,国际市场上钴的价格居高不下,且在贮氢合金成本中钴占了 $20\% \sim 40\%$. 为降低 AB_5 型贮氢合金的成本,提高其市场竞争力,不少研究者通过掺杂其他元素如铁、硅、硼、锡等来减少钴的含量或制备无钴贮氢合金,但这些合金的电化学性能均有所下降,难以达到商业使用要求^[1-3]. 由于 Cu 与 Co 在元素周期表中所处的位置关系,决定其化学性质的相似性,因此替换量可以相应增加. Cu 代替 Co 会增加合金的晶胞体积,减小密度,同时使平台氢压和贮氢量下降,提高了氢化物的稳定性^[4-6],故 Cu 是一种可以用于代替 Co 的合金元素. 本文作者研究了以 Cu 代替部分 Co 对 AB_5 型贮氢合金最大放电比容量及充放电循环性能等的影响,以获得具有商业价值及高性价比的贮氢合金.

1 实验部分

1.1 贮氢合金粉的制备

根据合金 $\text{Mm}(\text{NiMnAlSiFe})_{4.2-4.7}\text{Co}_{0.65-x}\text{Cu}_x$ ($x \leq 0.38 \text{ mol}$) 的组成比例进行配料,其中 Mm 为混合稀土,其纯度达 99.5% 以上,其他金属纯度在 99.95% 以上. 首先将配好的原料置于真空快淬炉中,抽真空至 0.05 Pa ,然后充氩气使炉内压力达到 0.05 MPa ,在氩气保护下熔炼合金,待合金熔化后快淬甩成 $0.05 \sim 0.1 \text{ mm}$ 合金片;将合金片在 $900 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 $3 \sim 4 \text{ h}$,待冷却后经机械球磨制粉、过筛,可制得粒度小于 0.075 mm 的合金粉.

1.2 贮氢合金的电化学性能测定

将约 0.2 g 贮氢合金粉与羟基镍粉按质量比 $1:3$ 混合均匀,然后在 $24 \sim 25 \text{ MPa}$ 压力下制成直径 15 mm 的圆片电极作为负极. 以烧结式的网状氢氧化镍电极(容量为 $1200 \text{ mA} \cdot \text{h}$) 作为正极,以 6

收稿日期:2013-03-20

作者简介:黄朝辉(1973-),男,海南临高人,工程师,学士.

mol/L 的 KOH 溶液为电解液,组装成模拟电池.在恒流条件下,采用 BS9300 二次电池性能检测装置测定贮氢合金常温下最大放电比容量,即 36, 72, 252, 360 mA/g 电流充放电循环性能.检测合金的高倍率放电性能时,先以 252 mA/g 充放电激活合金,再以 720 mA/g 电流充电,之后分别以设定的大电流放电(540, 720, 1080, 1440, 2520 mA/g),即以 720 mA/g 电流放掉残余电量,以此循环充放电测试合金的高倍率性能.以 720 mA/g 充放电测试合金的充放电循环寿命,当合金的放电比容量为最大放电比容量的 60%,即容量保持率为 60% 时,测试结束.

1.3 贮氢合金的 P-C-T 曲线测定

采用气固反应方法测定合金试样的 P-C-T 曲线.将贮氢合金破碎并过筛获得 0.075 mm 以下粉末样品,称量 3 g 样品置于反应器中,并放入纤维填充物,用 SYJ-1 型全自动 P-C-T 测试仪进行测试.测试原理为 Sievert 法(即容积法),测试条件为最高氢压力 28 MPa,测试温度为 303 K.测试前,先清洗管路和反应器,然后将合金置于 613 K,氢气压力调为 2.8 MPa 快速吸放氢 2~5 次,使其完全活化.已活化的贮氢合金加热至 613~633 K,将吸收的氢完全脱掉,然后将反应器置于恒温水浴中,设定试验参数(包括样品重量、密度、分子量、压强范围和精度等),仪器开始自动测试 P-C-T 曲线.

2 实验结果与讨论

2.1 电化学容量

Cu 代替 AB₅ 贮氢合金中的部分 Co,对 AB₅ 贮氢合金放电比容量的影响如图 1 所示,对该合金的高倍率放电性能的影响如图 2 所示.

由图 1 可知,随合金中 Cu 添加量的增加,合金最大放电比容量逐渐下降.以 36 mA/g 充放电时,合金最大放电比容量由未添加 Cu 时的 352.7 mA·h/g 降至添加铜 0.02 mol 的 346.2 mA·h/g;Cu 添加量为 0.02~0.18 mol 时,合金最大放电比容量由 346.2 mA·h/g 平缓下降至 336.4 mA·h/g;当 Cu 添加量为 0.20~0.38 mol 时,合金最大放电比容量急剧下降,即由 322.8 mA·h/g 下降至 310.9 mA·h/g.以 36 mA/g 充放电时,Cu 添加量由 0 增至 0.38 mol 时,合金最大放电比容量下降至初始的 88.1%.

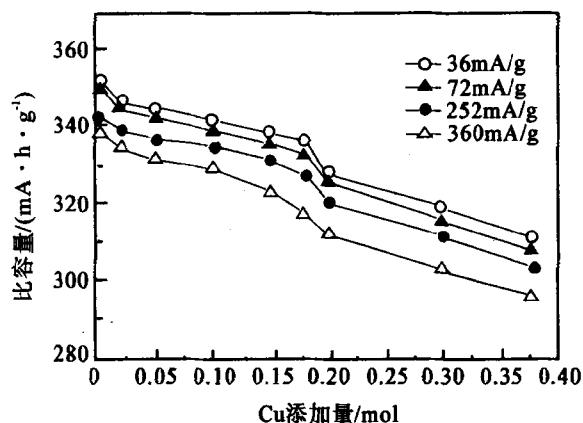


图 1 Cu 代替部分 Co 对合金最大放电比容量的影响

Fig. 1 Influence of partial substitution content of Co by Cu on the maximum discharge capacity of the alloy

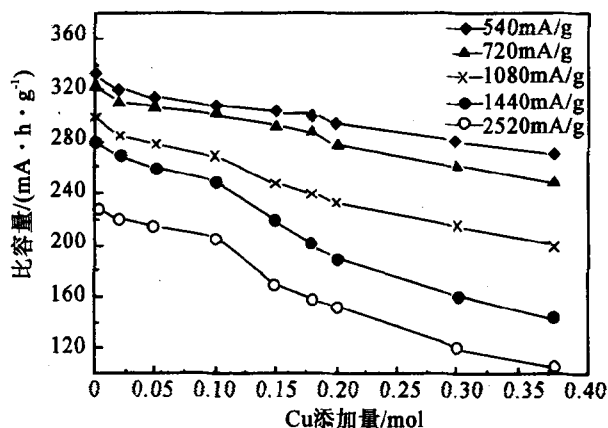


图 2 Cu 代替部分 Co 对合金的高倍率放电性能的影响

Fig. 2 Influence of partial substitution content of Co by Cu on high-rate discharge capacity of the alloy

以 360 mA/g 充放电时,合金最大放电比容量由未添加 Cu 时的 339.1 mA·h/g 降至添加铜 0.02 mol 的 334.0 mA·h/g;Cu 添加量为 0.02~0.18 mol 时,合金最大放电比容量由 334.0 mA·h/g 缓慢下降至 317.1 mA·h/g;当 Cu 添加量为 0.20~0.38 mol 时,合金最大放电比容量由 311.8 mA·h/g 急剧下降至 296.2 mA·h/g.采用 360 mA/g 充放电时,Cu 添加量由 0 增至 0.38 mol 时,合金最大放电比容量下降至初始的 87.0%.电化学容量是 MH-Ni 电池的主要性能指标之一,而电化学容量由贮氢合金的吸氢量决定.合金的吸氢量则与晶体的单胞体积成线性关系.在其它条件相同时,合金的单胞体积越大,吸氢量越大,电化学容量也越高.Cu 与 Co 的加入均使合金的单胞体积减小,导致合金吸氢量下降,电化学容量下降,但 Cu 使合金的单胞体积减小

更明显, Cu 代替部分 Co 时, 合金的最大放电比容量呈减小趋势. 故合金中 Cu 代替 Co 的量不宜超过 0.18 mol, 否则合金最大放电比容量下降过大.

从图 2 可知, 适量的 Cu 代替部分 Co 对合金的高倍率放电性能影响较小. 但 Cu 添加量超过 0.10 mol 时, 会引起合金的高倍率放电比容量急剧下降, 且放电电流越大, 其比容量下降越快, 这是由于在充放电循环过程中合金表面生成了较厚的铜的氧化层导致合金的高倍率放电性能降低. 采用 2520 mA/g 放电时, 合金高倍率放电性能 HRD_{2520} 由未添加 Cu 的 65.82% 降至添加铜 0.38 mol 的 34.13%. 若该合金应用于动力型镍氢电池, Cu 代替部分 Co 的量不宜超过 0.10 mol, 此时 $HRD_{2520} = 60.27\%$.

2.2 合金 P-C-T 曲线

相关研究表明^[6-9], 在铜与钴添加量相同的条件下, 添加铜引起的合金吸氢平台压变窄及氢平台下降更明显, 这是因为 Cu 原子半径比 Co 大, 使合金晶胞体积增大, 故氢平台压及吸氢量下降. 在 Cu 添加量 x 不同的条件下, Cu 代替部分 Co 对合金 P-C-T 曲线的影响如图 3 所示. 由图 3 可知, $x=0$ 时, 氢平台区最宽, 吸氢平台压为 0.049 MPa, 吸氢量为 0.30%~1.07%, 放氢平台压为 0.020 MPa. 随 Cu 添加量的增加 (0~0.38 mol), 氢平台区的长度逐渐变窄, 说明 Cu 代替部分 Co 的量越多, 合金的电化学容量越低. 合金的 P-C-T 曲线的平台区的长度越长, 合金的吸氢量越大, 合金的电化学容量也越高, 故合金的 P-C-T 曲线的平台区的长度与其电化学容量有很好对应关系. 这与 2.1 节的实验结果是一致的. 当 Cu 添加量低于 0.18 mol 时, 随 Cu 添加量的增加合金吸氢平台压上升; 而后继续增加 Cu 添加量, 其吸氢平台压下降, 这可能是 Cu 与 Si, Fe 元素的添加起到联合作用. 当 $x=0.10$ mol 时, 合金吸氢平台压为 0.082 MPa, 吸氢量为 0.33%~1.00%, 且在 P-C-T 曲线测试中, 发现合金易活化, 合金初始活化次数为 2~3 次.

2.3 循环性能

在 Cu 添加量 x 不同的条件下, Cu 代替部分 Co 对合金充放电循环性能的影响如图 4 所示.

图 4 显示, 少量 Cu 代替部分 Co 对合金循环稳定性影响小; 当 Cu 含量超过 0.20 mol 时, 合金的电化学循环寿命急剧下降. 这是由于 Co 与 Cu 对延长合金电化学循环寿命的机理不一致. 经研究^[10-13]发

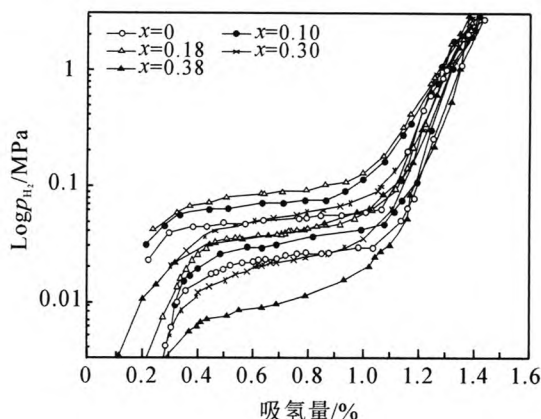


图 3 Cu 代替部分 Co 对合金 P-C-T 曲线的影响

Fig. 3 P-C-T curve of hydrogen storage alloy

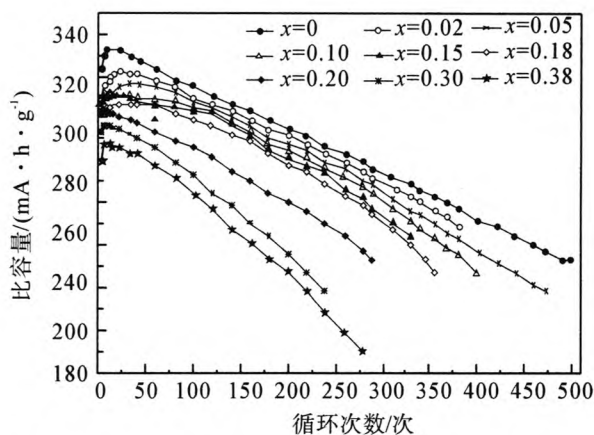


图 4 Cu 代替部分 Co 对合金 720 mA/g 大电流充放电电化学性能的影响

Fig. 4 Influence of partial substitution content of Co by Cu on charge-discharge electrochemical performance of the alloy at 720 mA/g

现, AB_5 类型贮氢合金中添加 Co, Cu, Fe, Si, B, Mn, Al 时均不改变其晶体结构, 合金晶体结构均为 $CaCu_5$ 型. 合金中添加 Co 时, 充放电时在合金表面生成保护膜, 抑制合金腐蚀, 从而延长了合金寿命; 而合金中添加 Cu 后显著降低了合金的显微硬度, 从而降低了合金的耐碱腐蚀性能, 缩短了合金的寿命. 在抑制合金腐蚀、延长合金寿命方面, Cu 的作用明显不如 Co. 然而, 综合数据分析, 适量的 Cu 代替部分 Co 对提高合金的综合性能具有重要作用. 相关研究发现^[11-15], 合金中 Cu, Si, Fe 等元素的联合取代作用对低 Co 合金的循环寿命有积极的影响.

由图 4 可知, 当合金中 Cu 代替 Co 的含量较低时, 合金的循环寿命下降慢; 当其代替量超过 0.20 mol 时, 合金循环寿命急剧下降. 当 $x=0$ 时, 循环

300次,合金放电容量保持率为81.89%,且其比容量为274.9 mA·h/g; $x=0.10$ mol时,循环340次,合金放电容量保持率为81.62%,但其比容量为254.5 mA·h/g; $x=0.18$ mol时,循环310次,合金放电容量保持率为80.72%,但其比容量为247.8 mA·h/g.继续增加 x ,合金的稳定性急剧下降,当 $x=0.38$ mol时,其容量保持率为62.58%.

为保证合金的比容量及循环寿命,并充分考虑Co及Cu的市场价格,Cu代替部分Co的添加量为0.10 mol较为适合,这时合金72 mA/g充放电最大放电比容量为333.2 mA·h/g(图1),720 mA/g充放电最大放电比容量为311.8 mA·h/g(图2),合金放电容量保持率为80%时,循环次数达346次.通过添加Cu减少Co用量,可降低贮氢合金的生产成本.

3 结 论

为制备性价比高的商业用贮氢合金,以Cu代替部分Co的添加量为0.10 mol时,即Mm(NiMnAlSiFe)_{4.2-4.7}Co_{0.55}Cu_{0.1},可降低合金的生产成本,并获得良好的电化学性能.合金最大放电比容量为333.2 mA·h/g;容量保持率为80%时,循环寿命为346次;HRD₂₅₂₀=60.27%;初始活化次数为2~3次.吸氢平台压为0.082 MPa,最大吸氢量可达1.00%.

参考文献:

- [1] WEI Xuedong, ZHANG Peng, DONG Hui. Electrochemical performances of a Co-free La(NiMnAlFe)₅ hydrogen storage alloy modified by surface coating with Cu [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 458 (1/2): 583-587.
- [2] WEI F S, LEI Y Q, CHEN L X, et al. Influence of rapid quenching on the microstructure and electrochemical properties of Co-free LaNi_{4.92}Sn_{0.33} hydrogen storage electrode alloy [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 2935-2942.
- [3] YANG Heng, CHEN Yungui, TAO Mingda, et al. Microstructure and electrochemical properties of LaNi_{4-x}-FeMn_x ($x=0\sim0.8$) hydrogen storage alloys [J]. Rare Earth (English Journal), 2009, 27(5): 853-857.
- [4] GAO Feng, YANG Yi-fu, LIU Jun, et al. Single-particle investigation on the activation process of a hydrogen storage alloy [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(3): 1273-1275.
- [5] CHENG H H, YANG H G, LI S L. Effect of hydrogen absorption/desorption cycling on hydrogen storage performance of LaNi_{4.25}Al_{0.75} [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 453(1/2): 448-452.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 刘光华. 稀土材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 335-337.
- [9] 李景虹. 先进电池材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 335.
- [10] WU Feng, ZHANG Min-yu, MU Dao-bin. Effect of B and Fe substitution on structure of AB₃-type Co-free hydrogen storage alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Journal), 2010, 20 (10): 1885-1891.
- [11] JIANG Long, LI Guang-xu, XU Li-qin, et al. Effect of substituting Mn for Ni on the hydrogen storage and electrochemical properties of ReNi_{2.6-x}Mn_xCo_{0.9} alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(1): 204-210.
- [12] ZHANG Peilong, SONG Xiping, WANG Xiuli, et al. Effect of rapid quenching on the microstructure and electrochemical characteristics of La_{0.6}Ce_{0.4}Ni_{3.6}Co_{0.65}-Mn_{0.4}Al_{0.2}Ti_{0.05}(FeB)_{0.1} hydrogen storage alloy [J]. Rare Metal (English journal), 2010, 29(6): 583-596.
- [13] 林玉芳, 李蓉, 张羊换, 等. Cu对MI(NiAlMnCoCu)_{5.1}贮氢合金电化学性能的影响[J]. 功能材料, 2003, 34 (3): 291-293.
- [14] 段浩, 刘开宇, 苏振华, 等. Cu对低钴贮氢合金动力学性能的影响[J]. 电池, 2008, 36(8): 377-379.
- [15] ZHU Xilin, ZHOU Yu, CHONG Fayao, et al. Effect of Fe and Cu on electrochemical characteristics of low-Co AB₃ type alloys [J]. Rare Earths (English Journal), 2004, 22(z1): 245-248.

Electrochemical property of $\text{Mm}(\text{NiMnAlSiFe})_{4.2-4.7}\text{Co}_{0.65-x}\text{Cu}_x$ hydrogen storage alloys with partial substitution of Co by Cu

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

Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: In order to obtain highly cost-effective AB_5 type hydrogen storage alloys, the electrochemical property of alloys $\text{Mm}(\text{NiMnAlSiFe})_{4.2-4.7}\text{Co}_{0.65-x}\text{Cu}_x$ ($x \leq 0.38$ mol) were studied through increasing partial substitution content of Co by Cu. The electrochemical studies showed that during the Cu addition increased from 0 to 0.38 mol, the maximum discharge capacity ($C_{\max}$) of these alloys decreased from 352.7 to 310.9 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, the high rate discharge ability HRD_{2520} decreased from 65.82% to 34.13%, the cycling stability ($C_{300}/C_{\max}$) of the alloy electrodes decreased from 81.89% to 62.58%. Further, the P-C-T curves of these alloys were tested, and the results showed that the number of activation was 2-3 times, with hydrogen platform areas narrowing, and platform pressures of hydrogen firstly increasing and then decreasing. All the experiments results showed that with 0.10 mol Cu addition, the alloy had a good quality-price ratio and its electrochemical properties showed as following: the maximum discharge capacity of this alloy was 333.2 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, the HRD_{2520} was 60.27%, the cycling times was 346 with 80% of capacity retention; platform pressure of hydrogen was 0.082 MPa, and the maximum content of hydrogen absorption was 1.00%.

Key words: hydrogen storage alloy; copper; electrochemical properties