2014年6月

文章编号:1673-9981(2014)02-0088-04

$La_{0.6}Ce_{0.4}$ (NiCo_{0.16-x}Mn_{0.1}Al_x)₅ (x=0.04,0.06,0.08) 合金制备及电化学性能研究*

唐仁衡,王 英,肖方明,孙 泰,周 顺

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)稀有金属研究所,广东 广州 510650

摘 要:采用快淬工艺制备 $La_{0.6} Ce_{0.4}$ (NiCo_{0.16-x} $Mn_{0.1} Al_x$)₅ (x=0.04,0.06,0.08)储氢合金,并通过 XRD、恒流充放电等测试方法对合金的相结构及电化学性能进行表征.试验结果表明:随着 x 增大,合金 的放电容量下降,高倍率放电性能变差,但合金的循环稳定性得到明显改善;当 x=0.08 时,以 715 mA/g电流密度放电,合金循环寿命可以达到 205 次.交流阻抗测试结果表明,Al 部分取代 Co,使得电极 的交换电流密度降低,以及氢原子在合金电极中的扩散速率减小. 关键词:镍氢电池;镧铈储氢合金;快淬工艺;电化学性能 中图分类号:TM912 9;TM531 **文献标识码:**A

镍氢电池凭借其无记忆效应、可大电流放电、 容量高、寿命长、安全性能好及无公害等优点受到 人们的广泛关注,尤其是优良的性价比和高安全 性使它在新能源汽车和再生能源两大领域中得到 迅速地应用. AB。型储氢合金是目前商业化镍氢电 池普遍采用的负极材料,其制备方法主要有铸锭 法和快淬法.快淬法可避免铸锭工艺中合金成分 偏析,以及提高合金成分的均匀性及降低合金的 晶粒尺寸,从而改善合金的电化学性能,如电化学 容量高、循环稳定性好.田晓等人[1]通过对铸态及 快淬态Mm_{0.3}M1_{0.7}Ni_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}A1_{0.3}合金的微 结构及电化学性能进行研究发现,快淬态合金是由 多相组成的,通过调整快淬速度,可改善合金的放电 容量及循环性能. Zhang 等人^[2]对铸态及快淬态 La_{0.6}Ce_{0.4}Ni_{3.6}Co_{0.65}Mn_{0.4}Al_{0.2}Ti_{0.05}(FeB)_{0.1}储氢合 金进行了研究,快淬法同样改善了合金的循环稳定 性,但快淬合金的高倍率放电性能比铸态合金稍差. 为了进一步降低储氢合金成本,人们又陆续开发出 低钴或无钴 AB。型储氢合金^[3-5].

1 实验部分

1.1 合金粉的制备

首先按 La_{0.6} Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x = 0.04, 0.06, 0.08)合金化学组成称取原料,将其放置 25 kg 的中频感应熔炼炉坩埚中,抽真空至 2 Pa 时 充氩气至 0.04 MPa,然后进行熔炼,待合金原料完 全熔化后保温精炼 5 min,再进行浇注、甩带,制成 储氢合金片.合金片在 950 ℃条件下热处理 2 h 后 冷却至室温,最后进行机械球磨制粉.试验所用原材 料的纯度均大于 99.9%.

1.2 合金相结构及化学组成表征

用 X 射线衍射分析储氢合金的相结构,测试仪

基于上述情况,本文采用快淬工艺制备了 La_{0.6}Ce_{0.4}(NiCo_{0.16-x}Mn_{0.1}Al_x)₅(x = 0.04, 0.06, 0.08)储氢合金,并对Al部分取代Co对合金电化 学性能的影响进行了研究.

收稿日期:2014-01-20

^{*}基金项目:广州市珠江科技新星专项(2011J2200033)

作者简介:唐仁衡(1976-),男,湖南衡阳人,高级工程师,硕士.

器为 Philips X'Pert Pro 衍射仪,射线源为 CuK_a靶, 连续扫描速度为 4°/min、扫描范围为 20~90°、步 长为 0.02°,工作电压为 40 kV、工作电流为 40 mA.用等离子发射光谱法分析储氢合金的化学组 成,测试仪器为法国 JY-ULTIMR-2型电感耦合等 离子发射光谱仪.

1.3 合金粉的电化学性能测试

1.3.1 电池测试

将储氢合金粉、羰基镍粉均匀混合,在 24 MPa 压力下制得直径为 15 mm 的电极片.储氢合金的电 化学性能测试采用双电极体系,所制的电极片作为 测试电极,对电极为烧结氧化镍电极,电解液为 6 mol/L的 KOH 溶液,电解液中需添加 10 g/L 的 LiOH,测试温度为 30 ℃.

采用恒电流法测试储氢合金的放电容量和循环 性能.首先以 70 mA/g 电流充放,充电 360 min 后 搁置 5 min,再放电至截止电压 1.0 V,循环 2 次.然 后以 250 mA/g 电流充放,充电 100 min 后搁置 5 min,再放电至截止电压 1.0 V,循环 10 次,最后测 试其最大放电容量.储氢合金电极活化后,以 715 mA/g 电流充放,充电 36 min 后搁置 5 min,然后放 电,放电截止电压为 1.0 V,测试其循环寿命.合金 的高倍率性能(HRD),按 HRD= $C_d/(C_d + C_{250}) \times$ 100%计算,其中 C_d 为合金分别在 700,1000 和 1200 mA · h/g 条件下,放电至截止电压 1.0 V 时的放电 容量; C_{250} 为合金放出电量 C_d 后,在 250 mA · h/g 条件下继续放电至截止电压 1.0 V 时的剩余电量. 测试仪器为擎天 BS9300 型二次电池测试仪.

1.3.2 交流阻抗测试

经活化的合金电极在室温(25 ℃)下,以 250 mA/g 的电流充电 1.7 h,搁置 5 min 后再以相同的 电流放电至一定的时间,使其达到 50%放电深度 (DOD),电极稳定 2 h 后,测其电化学阻抗谱.测试 仪器为美国电化学工作站 PARSTAT2273,其中交 流电压幅值为 5 mV,频率范围 10 kHz~0.001 Hz.

2 结果与讨论

2.1 晶相结构

图 1 为 La_{0.6} Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x = 0.04,0.06,0.08) 合金的 XRD 衍射图谱. 从图 1 可

以看出,Al部分取代 Co 后,没有改变合金的组织结构,仍保持为 LaNis相结构.通过 Unitcell 软件计算得到合金样品的晶格参数和晶胞体积,发现随 x 值的增大,即 Al 含量增加时,合金的晶胞参数 a 值从 5.0207 减小至 5.0150,而 c,V 和 c/a 值则随着 x 值 的增加而不断增大.这主要是由于 Al 原子半径 (0.182 nm)较 Co 原子半径(0.167 nm)大,Al 的引 入造成合金晶格发生膨胀,而且随着 Al 取代量的增 大,膨胀不断加剧.具体表现为晶胞体积增大,c 轴 被拉长,a 轴被压缩.此外,c/a 值增大,表明合金晶 胞呈不等比膨胀,产生各向异性变形.



图 1 La_{0.6} Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x = 0.04, 0.06, 0.08) 合金的 XRD 衍射图谱

2.2 活化性能与最大放电容量

图 2 为合金样品的活化曲线. 从图 2 可以看出: 当 Al 含量 x=0.04 增加到 x=0.08 时,合金电极 的活化次数差别不大,最多经过三次充放电循环就 可以达到最大放电容量,表明该合金容易活化,Al 取代量的增加对合金活化性能的改变不明显;随 x 值 的增大,合金电极的放电容量由 336.48 mA • h/g下 降到 316 mA • h/g,表明 Al 取代量的增加使合金 放电容量降低.

2.3 循环性能

图 3 为 La_{0.6} Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x = 0.04, 0.06, 0.08)合金电极的循环曲线. 从图 3 可以 看出,随 x 值的增大,合金的循环稳定性呈现出先降 低后提高的变化趋势,从 147 次(x = 0.04)下降为

Fig. 1 XRD patterns of the La_{0.6} Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x=0, 04, 0, 06, 0, 08) alloys

138次(*x*=0.06),随后又再次升至205次(*x*=0.08).Co在储氢合金中的主要作用是降低合金的显微硬度、增强柔韧性、减少合金氢化后的体积膨胀^[6].随着Al的取代量增加,Co含量降低,这在一定程度上削弱了合金的抗粉化能力,导致合金循环寿命下降.但随着Al含量的增加,在合金表面会形成一层致密的Al₂O₃氧化膜,通过阻止合金内部的进一步氧化,从而有效提高合金电极循环寿命^[7].



图 2 La_{0.6} Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x = 0.04, 0.06, 0.08)合金电极的活化曲线

Fig. 2 Activation properties of the La_{0.6} Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x=0.04, 0.06, 0.08) alloy electrodes



图 3 La_{0.6} Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x = 0.04, 0.06, 0.08)合金电极的电化学循环曲线

Fig. 3 The relationship between the cycle number and the discharge capacity of the La_{0.6} Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x=0.04, 0.06, 0.08) alloy electrodes

2.4 高倍率放电性能

图 4 为 La_{0.6} Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x = 0.04, 0.06, 0.08)合金的高倍率放电性能曲线. 从图 4 可以看出,合金电极的高倍率放电性能随 Al 含量 的增加急剧下降,这是由于合金在碱性溶液中形成 致密的 Al₂O₃氧化膜,其对氢原子在合金表面的扩散具有阻碍作用. 特别是在大电流放电的情况下,高倍率性能的下降更为明显,当 $I_4 = 1200 \text{ mA/g}$,合金中的 Al 含量 x = 0.04 增加到 x = 0.08 时,合金电极的高倍率放电性能从 95.17%降低到 70.92%. 这是由于合金高倍率放电性能受合金电极表面的电荷转移过程及氢在合金体相中的扩散过程所控制,这两个过程分别由交换电流密度和氢扩散速率来表征.



- 图 4 La_{0.6} Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x = 0.04, 0.06, 0.08) 合金的高倍率放电性能曲线
- Fig. 4 High discharge rate properties of the $La_{0.6}$ Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x = 0.04, 0.06, 0.08) alloy electrodes

2.5 交流阻抗

图 5 为 La_{0.6} Ce_{0.1} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x = 0.04, 0.06, 0.08)储氢合金的交流阻抗谱图. 从图 5 可以看出,合金电极反应中的极化电阻随 Al 含量增加而增加(可从次高频半圆半径判断),交换电流密度降低,合金电极的电催化活性降低. 经计算,合金中氢原子扩散系数分别为 1.11×10^{-4} , 1.07×10^{-5} 和 2.3×10^{-6} cm²/s, 随 x 值增大,氢原子扩散系数 逐渐变小. 因而,合金高倍率放电性能随 Al 取代量增加而下降.





Fig. 5 The electrochemical impedance spectroscopy of $La_{0.6}Ce_{0.4}(NiCo_{0.16-x}Mn_{0.1}Al_x)_5(x=0.04, 0.06, 0.08)$ alloy electrodes

3 结 论

采用快淬工艺制备La_{0.6}Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x}Mn_{0.1}Al_x)₅ (x=0.04,0.06,0.08)合金,获得的合金均为单一 的 CaCu₅型 LaNi₅相结构.随着 Al 对 Co 取代量的 增大,合金的活化性能基本没发生变化;循环寿命则 先降低后增加,从 x=0.04 的 147 次下降到 x=0.06的 138 次,再增加到 x=0.08 的 205 次;放 电容量和高倍率放电性能不断下降,最大放电容量 由 337 mA • h/g 下降到 316mA • h/g,高倍率放电 性能从 95.17%降低到 70.92%. 交流阻抗测试结果 表明, Al 取代部分 Co, 使合金电极的极化电阻增 大,造成交换电流密度降低,以及合金中氢原子扩散 系数的减小.

91

参考文献:

- [1] 田晓,刘向东,姚占全,等.快淬 AB。型稀土储氢合金的 微结构与电化学性能[J].内蒙古大学学报:自然科学 版,2011,42(6):671.
- [2] 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 Earths, 2006, 30(6):593.
- [3] 申玉求,周怀营,姚青荣,等.低钴 LaNi_{4.5} Co_{0.4-x} Al_{0.1+x} 储氢合金的相结构和电极性能[J].中国稀土学报, 2012,30(5):581.
- [4] 马小波,吴怡芳,柳永宁,等. 无钴 LaNi_{4.1} Al_{0.3} Mn_{0.4} Si_{0.2}
 Fe_x(x=0~0.4)储氢合金性能[J].稀有金属材料与工程,2013,42(6):1287.
- [5] 魏学东,张鹏,柳永宁. La_{1-x}Ca_xNi_{3.2}Co_{0.3} Al_{0.3} 低钴储 氢合金的组织与性能[J].中国有色金属学报,2005,15 (10):1532.
- [6] 周昱,朱惜林.低钴稀土系贮氢合金的研究[J]. 包钢科 技,2005,31(4):35
- [7] 朱军,王娜,杨文浩,等.稀土储氢合金性能影响因素分析[J].稀有金属,2011,35(5):770.

Study on preparation and electrochemical performances of $La_{0.6}Ce_{0.4}(NiCo_{0.16-x}Mn_{0.1}Al_x)_5(x=0.04, 0.06, 0.08)$ hydrogen storage alloy by rapid quenching process

TANG Renheng, WANG Ying, XIAO Fangming, SUN Tai, ZHOU Shun

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

Abstract: La_{0.6} Ce_{0.4} (NiCo_{0.16-x} Mn_{0.1} Al_x)₅ (x=0.04, 0.06, 0.08) were synthesized by rapid quenchingprocess in this paper, and the phase structures and electrochemical performances were characterized by X-ray diffraction (XRD) and constant current charge-discharge tests. The experimental results show that the discharge capacity of the alloy decreases and high rate discharge performance becomes poor, while cycle stability of the alloy is improved obviously with x increasing. When the electrode was discharged at 715 mA/g, cycle life of the alloy(x=0.08) can reach up to 205. AC impedance measurements indicate that electrode exchange current density and hydrogen diffusion rate in the alloy electrode decreases because of the partial substitution of Al for Co.

Key words: Ni/MH power batteries; La-Ce hydrogen storage alloy; rapid quenching process; electrochemical property