

文章编号: 1004-0609(2006)08-1320-06

$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{Al}_x$ ($x=0\sim 0.4$) 贮氢合金的循环稳定性^①

张羊换^{1,2}, 任慧平¹, 李保卫¹, 董小平¹, 赵小龙¹, 王新林²

(1. 内蒙古科技大学 材料学院, 包头 014010; 2. 钢铁研究总院 功能材料研究所, 北京 100081)

摘 要: 为了提高 La-Mg-Ni 系贮氢合金的循环稳定性, 以 Al 部分替代 Ni, 采铸造及快淬工艺制备了 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{Al}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 电极合金, 研究了 Al 替代量及快淬工艺对合金微观结构及电化学循环稳定性的影响。X 射线衍射分析结果表明: 铸态及快淬态合金具有多相结构, 包括 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 相、 LaNi_5 相和一定量的 LaNi_2 相; Al 替代使铸态合金中 LaNi_2 相的量显著增加, 但对快淬态合金中 LaNi_2 相的相丰度影响不显著。电化学测试结果表明: 随 Al 替代量的增加, 合金的循环寿命大幅度提高; 快淬处理可以提高合金的循环寿命, 但随 Al 替代量的增加, 淬速对循环寿命的影响减小。

关键词: La-Mg-Ni 系贮氢合金; Al 替代 Ni; 微观结构; 循环稳定性

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Cycling stability of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{Al}_x$ ($x=0\sim 0.4$) hydrogen storage alloys

ZHANG Yang-huan^{1,2}, REN Hui-ping¹, LI Bao-wei¹,
DONG Xiao-ping¹, ZHAO Xiao-long¹, WANG Xin-lin²

(1. School of Material, Inner Mongolia University of Science and Technology,
Baotou 014010, China;

2. Department of Functional Material Research,
Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to improve the cycle stability of La-Mg-Ni system (PuNi_3 -type) hydrogen storage alloy, Ni in the alloy was partly substituted by Al, and $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{Al}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) hydrogen storage alloys were prepared by casting and rapid quenching. The effects of substituting Ni with Al and rapid quenching on the microstructures and cycle stability of the alloys were investigated. The results obtained by XRD show that the as-cast and quenched alloys have a multiphase structure, including the $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ phase, LaNi_5 phase and LaNi_2 phase. The substitution of Al for Ni increases the amount of LaNi_2 phase in the as-cast alloys, but it has an inappreciable influence on the abundance of the LaNi_2 phase in the as-quenched alloy. The results obtained by the electrochemical measurement indicate that the cycle stability of the as-cast and quenched alloys significantly increases with the increase of Al content. Rapid quenching can improve the cycle stability of the alloys, but the influence of the quenching rate on the cycle stability of the alloy gradually decreases with the increase of the Al content.

Key words: La-Mg-Ni system hydrogen storage alloy; substituting Ni with Al; microstructures; cycling stability

① 基金项目: 国家自然科学基金重资助项目(50131040); 内蒙古科技计划资助项目(20050205); 内蒙古高等学校科学研究资助项目(NJ05064)

收稿日期: 2005-11-18; 修订日期: 2006-04-23

通讯作者: 张羊换, 教授, 博士; 电话: 010-62187570; E-mail: zhangyh59@163.com

自 1990 年小型 Ni/MH 电池问世以来, Ni/MH 电池已经得到了迅速的发展并在激烈竞争的电池市场中占有了重要的地位^[1, 2]。然而, 在最近几年, 由于锂离子电池的迅猛发展, Ni/MH 电池受到了巨大的冲击和挑战。主要是由于与 Ni/MH 电池相比, 锂离子电池具有更高的质量(或体积)能量密度, 这就使 Ni/MH 电池的广泛应用受到了限制。因此, 研究具有更高容量的新型贮氢合金已迫在眉睫。对于提高容量来说, 最具希望的合金之一是 La-Mg-Ni 系贮氢合金。Kohno 等^[3]研究了 La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 和 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ 合金的电化学性能, 发现 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 型合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 的放电容量高达 $410 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 并在 30 次充放电循环中有较好的循环稳定性。Kadir 等^[4]研究了 RMg_2Ni_9 ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$) 合金的结构, 证明其具有 PuNi_3 型结构。潘洪革等^[5, 6]研究了 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_x$ ($x = 2.5 \sim 5.0$) 合金的电化学性能, 当 $x = 2.5 \sim 3.5$ 时, 合金具有最佳的综合电化学性能, 其最大放电容量可达 $398.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 但其循环寿命需要进一步改进。雷永泉等^[7]研究了 La/Ni 比对 $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ ($x = 1.6 \sim 2.2$) 合金电化学性能的影响, 证明合金的电化学容量随 x 的增加而增加。尽管国内外的研究者在 La-Mg-Ni 系贮氢合金上进行了大量的研究, 并已经取得了一些重要的成果^[8~12], 但合金的电化学性能距实用化要求还有相当的距离。本文作者研究了以 Al 部分替代 Ni 对铸态及快淬态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{Al}_x$ 合金微观结构及循环稳定性的影响。

1 实验

1.1 合金的制备

实验合金用 1 kg 真空中频感应电炉熔炼。为了防止 Mg 在冶炼过程中挥发, 用氩气加正压保护, 氩气的压力为 0.1 MPa。熔炼后的合金经铜模浇铸获得母合金锭, 用真空快淬炉将母合金重熔后, 进行单辊快淬处理, 获得不同淬速的快淬态合金。淬速以铜辊表面线速度表示, 本研究的淬速为 15, 20, 25 和 30 m/s。实验合金的成分为 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), x 为对应的 Al 含量, 相应合金编号为 Al_0 、 Al_1 、 Al_2 、 Al_3 和 Al_4 。制备合金所用 La、Ni、Co、Mg 和 Al 元素的纯度均高于 99.7%。

1.2 显微结构分析

将合金研磨成粒径小于 $75 \mu\text{m}$ 的粉末, 用 XRD (型号为 D/max/2400) 分析合金的相组成与结构, 射线源为 Cu K α , 电流为 160 mA, 电压为 40 kV, 扫描速度为 $10(^{\circ})/\text{min}$ 。铸态合金样品直接研磨抛光, 快淬态样品用环氧树脂镶嵌后抛光, 经 60% HF 溶液浸蚀后, 用扫描电镜(SEM)观察合金的形貌, 并用能谱分析微区成分。采用 SEM 观察了合金电极电化学循环前后的形貌, 并分析其失效机理。以无水乙醇分散粉末合金试样, 并通过透射电镜(TEM)观察试样的形貌并确定其晶态。

1.3 电极制备及电化学性能测试

铸态及快淬态合金经机械破碎筛后, 将 1 g 合金粉与 1 g 镍粉和少量聚乙烯醇(PVA)充分混合, 在 35 MPa 压力下制成直径为 15 mm 的实验用电极片, 干燥 4 h 后, 浸入 6 mol/L KOH 溶液中, 经 24 h 浸泡后, 用程控电池测试仪测试其电化学性能。贮氢合金电极片作为实验电池的负极, 正极为 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, 参比电极为 Hg/HgO , 电解液为 6 mol/L KOH 水溶液, 负极和参比电极之间的电压为放电电压。测试时的充放电制度为: 100 mA/g 恒电流充电 5 h, 间隔 10 min 后, 以 100 mA/g 恒电流放电至 -0.5 V (vs Hg/HgO)。测试环境温度保持在 30°C 。

2 结果与讨论

2.1 相组成及相结构

用 X 射线衍射测定了铸态及快淬态合金的相结构, 结果如图 1 所示。由图 1 可看出, 铸态及快淬态合金具有多相结构, 均含有大量的 $(\text{La, Mg})\text{Ni}_3$ 相 (PuNi_3 结构), LaNi_5 相以及少量的 LaNi_2 相。Al 替代 Ni 对铸态及快淬态合金的相组成没有影响, 但使合金的相丰度产生变化。对于铸态合金, 随 Al 替代量的增加, LaNi_2 相的量有增加的趋势。比较铸态及快淬态合金的衍射峰可以看出, 快淬使 Al_0 合金中 LaNi_2 相的量略有增加, 但使 Al_3 和 Al_4 合金中 La-Ni_2 相的量明显减少。

2.2 微观组织形貌

采用 SEM 观察了铸态及快淬态合金的形貌, 结果见图 2 所示。图 2(a), (b) 和 (c) 中黑色的区域为 LaNi_5 相, 灰白色的区域为 $(\text{La, Mg})\text{Ni}_3$ 相, LaNi_2 相的量相对很少, 在结晶的过程中, LaNi_2

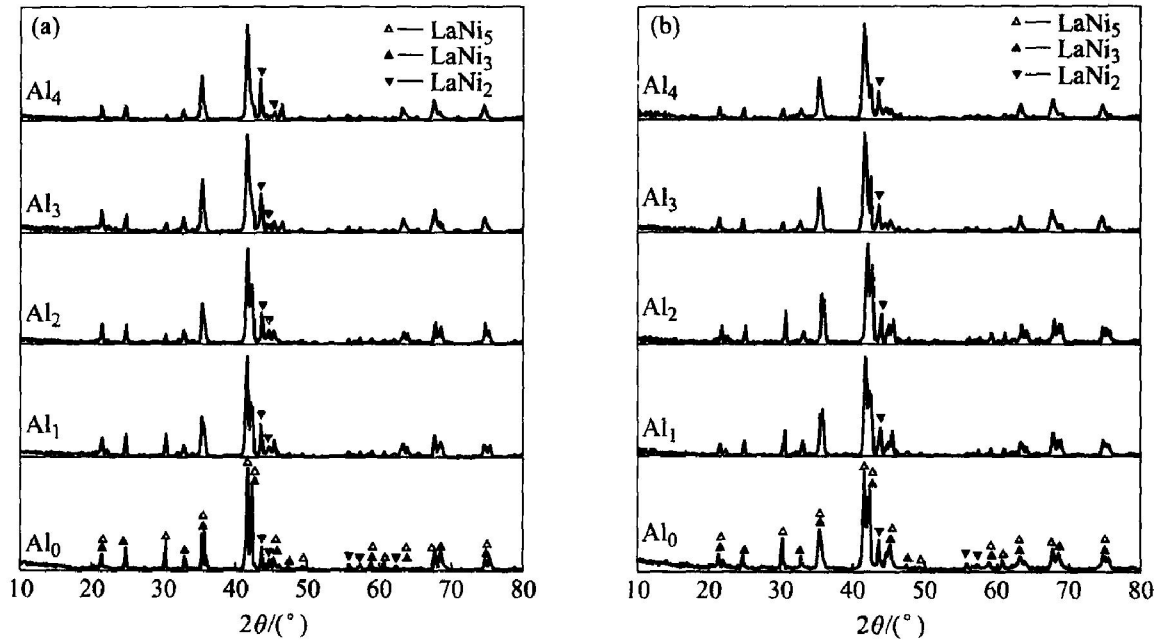


图 1 铸态及快淬态合金的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of as-cast and quenched alloys

(a) —As— cast; (b) —As— quenched (20 m/s)

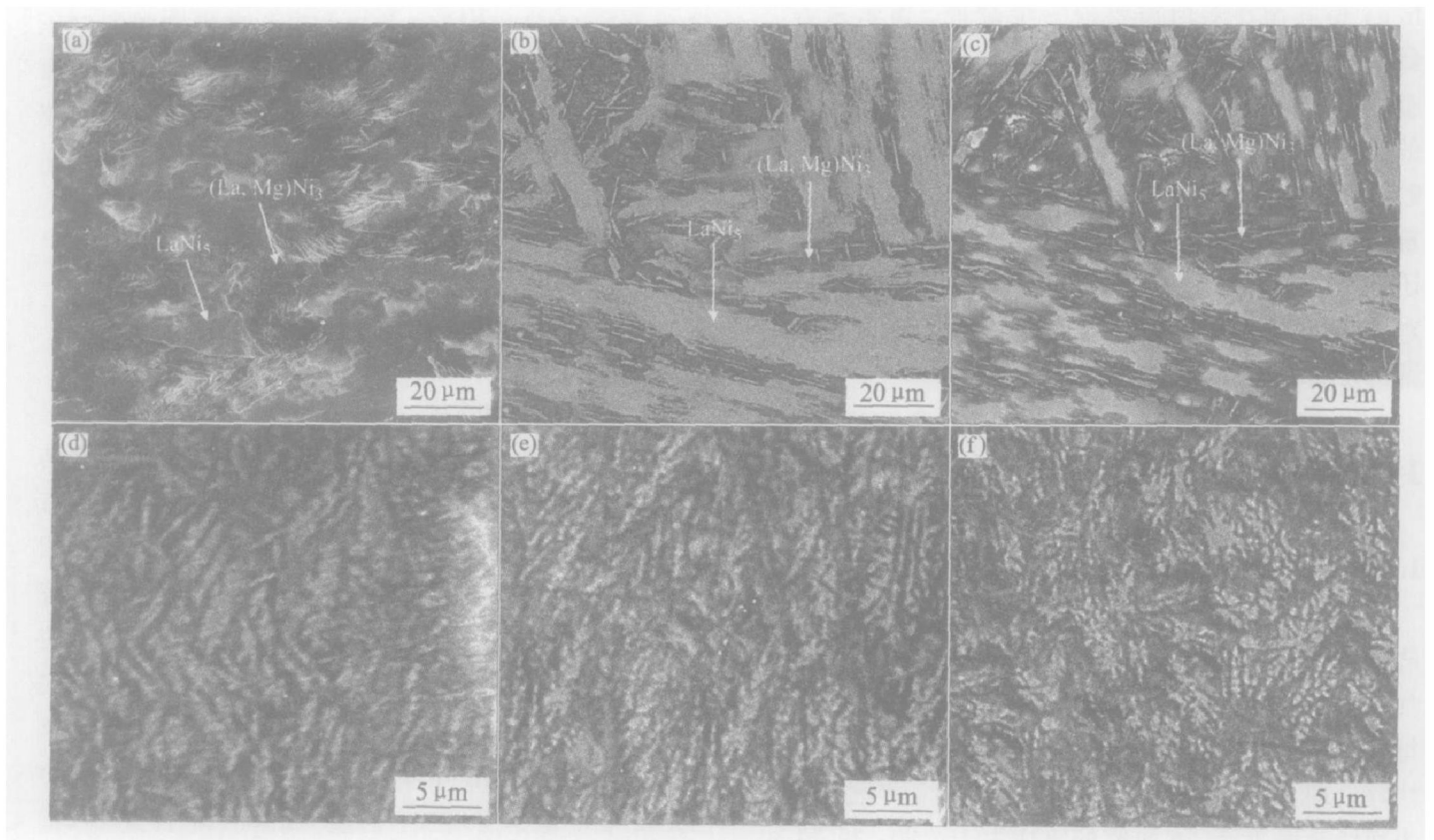


图 2 铸态及快淬态(20 m/s)合金的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of as-cast and quenched (20 m/s) alloys

(a) —As— cast Al₀ alloy; (b) —As— cast Al₂ alloy; (c) —As— cast Al₄ alloy;

(d) —Quenched Al₀ alloy; (e) —Quenched Al₂ alloy; (f) —Quenched Al₄ alloy

相依附于 (La, Mg)Ni₃ 相生长, 故难于辨别。从图 2 可以看出, 铸态合金的晶粒粗大, 且成分的均匀性很

差, 快淬使合金的晶粒显著细化且成分的均匀性得到明显改善。快淬态合金的晶粒形貌为枝晶状, 这与

快淬 AB_5 型合金的柱状晶形貌是不同的^[13~14]。用 TEM 观察了快淬态合金的形貌, 并用电子选区衍射 (SAED) 分析了合金的晶态, 结果如图 3 所示。由图 3 可看出, 当淬速达到 20 m/s 时, Al_0 及 Al_2 和 Al_4 合金均具有典型的微晶和纳米晶形貌。

2.2 循环稳定性

以 100 mA/g 电流密度恒流充放, 当电化学容量下降到最大容量的 60% 时, 对应的循环次数被定义为合金的循环寿命(以 N 表示)。铸态及快淬态合金的循环次数与放电容量的关系如图 4 所示。从图 4 可以看出, 无论是铸态还是快淬态, 曲线斜率均随 Al 替代量的增加而减小, 说明 Al 替代有利于提高合金的电化学循环稳定性。为了更清楚地表达 Al 替代及快淬对合金电化学循环稳定性的影响, 得到了 Al

替代量与循环寿命的关系(图 5)。从图 5 可以看出, 无论是铸态还是快淬态, 合金的循环寿命均随 Al 替代量的增加而增加, 当 Al 含量从 0 增加到 0.4 时, 铸态合金的循环寿命从 72 次增加到 132 次, 而对于 30 m/s 的快淬态合金, 循环寿命从 100 次增加到 136 次。显然, Al 的替代对提高铸态合金的循环寿命的作用更强。由图 5 可知, 淬速对合金的循环寿命有一定的影响, 很显然, 随着 Al 替代量的增加, 淬速对合金循环寿命的影响逐渐减弱。当淬速从 0(铸态被定义为淬速为 0)增加到 30 m/s 时, Al_0 合金的寿命从 72 次增加到 100 次, 而 Al_4 合金的循环寿命从 132 次增加到 136 次。

贮氢合金的循环稳定性是 Ni-MH 电池寿命的决定因素。电池失效的表现为在高倍率放电循环过

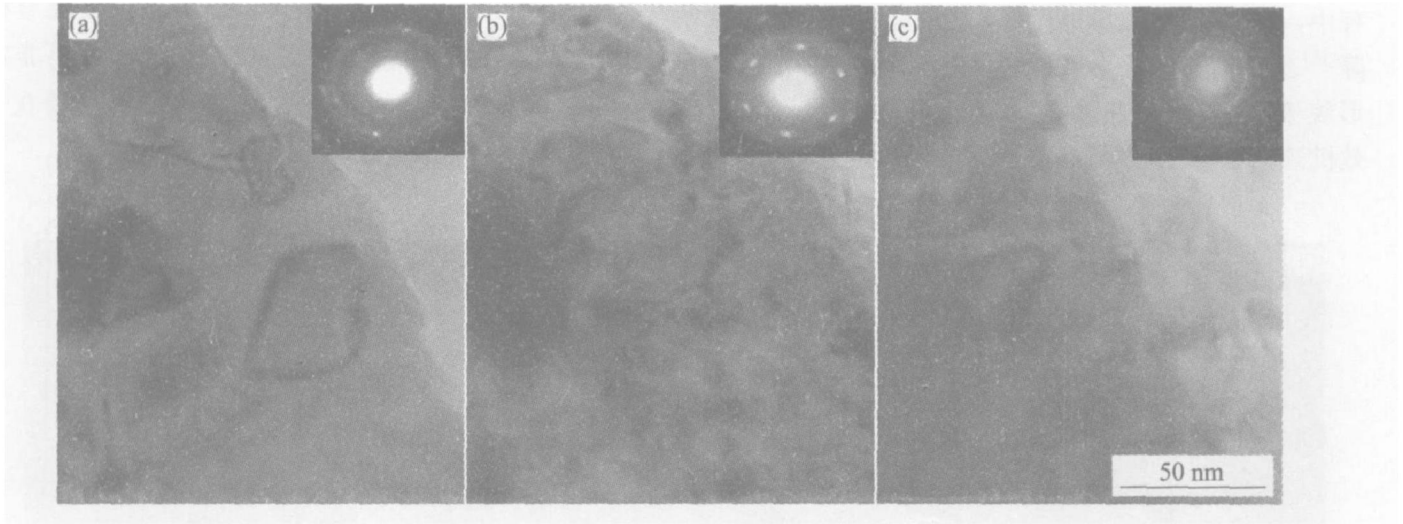


图 3 快淬态(20 m/s)合金的 TEM 像及微区衍射谱
Fig. 3 TEM images and SAD patterns of as-quenched (20 m/s) alloys
(a) — Al_0 ; (b) — Al_2 ; (c) — Al_4

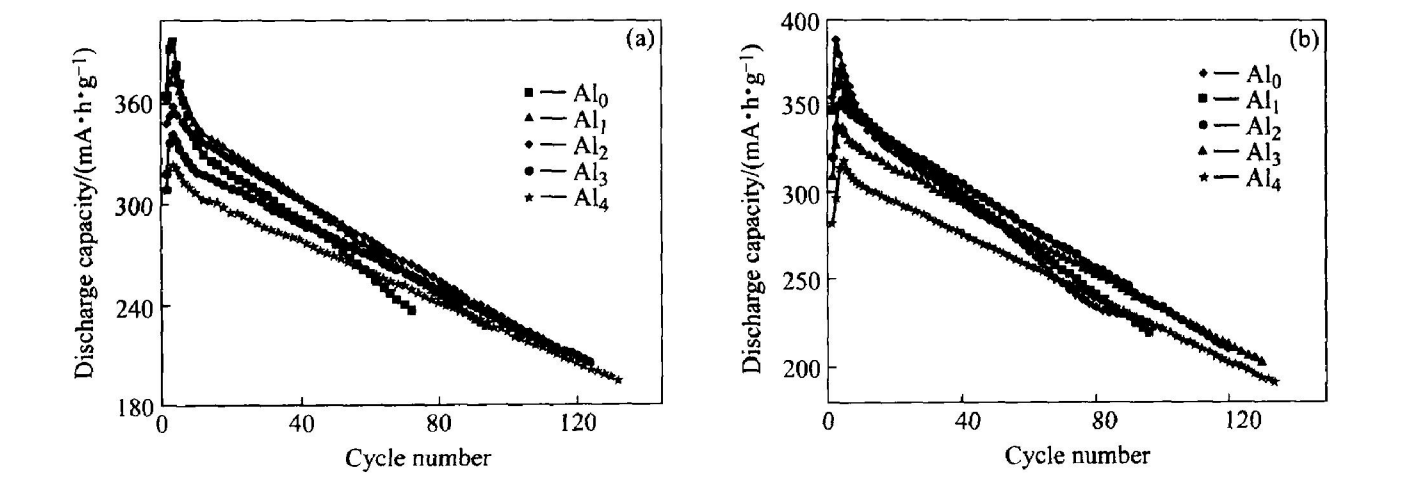


图 4 铸态及快淬态合金循环次数与放电容量的关系
Fig. 4 Relationship between cycle number and discharge capacity of alloys
(a) —As cast; (b) —As quenched (20 m/s)

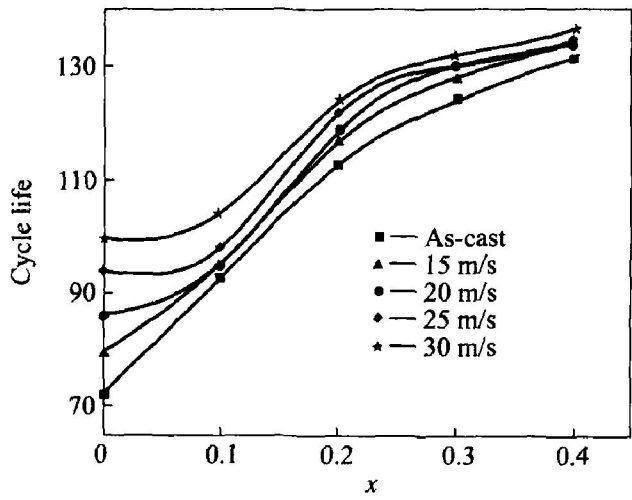


图 5 Al 替代量与合金循环寿命的关系

Fig. 5 Relationship between x and cycle life of alloys

程中, 容量减少, 放电电压降低, 电池的贮存能量下降^[15]。采用 SEM 观察了铸态合金电化学循环前后的形貌变化, 结果如图 6 所示。结果表明, 其失效机理与 AB₅ 型贮氢合金是不同的。从图 6 可以看

出, 铸态合金循环前后的颗粒大小变化不大, 经电化学充放循环后, 合金颗粒的棱角消失, 说明在电化学循环过程中, 合金颗粒具有轻微的粉化现象, 但粉化程度比 AB₅ 型合金小得多^[16]。且在循环后的颗粒表面可以清楚地看到腐蚀氧化覆盖层。这说明导致合金失效的主要原因是由于合金表面的腐蚀与氧化使合金中的 Mg 与 La 被腐蚀而溶解到电解液中, 合金中的 Mg 与 La 含量急剧下降, 从而使合金的吸氢能力剧烈降低所致。因此, 提高 La-Mg-Ni 系 (PuNi₃ 型) 贮氢合金循环寿命的关键在于提高合金在腐蚀性电解液中的抗腐蚀氧化能力。

Al 替代提高铸态及快淬态合金循环寿命的原因在于能使合金表面形成致密的氧化膜, 抑制碱性电解液的腐蚀。快淬没有改变相组成, 而仅使合金的晶粒细化, 晶粒细化对合金的耐蚀性能没有明显的改善作用。由于合金在电化学循环过程中还伴随有粉化现象, 晶粒细化对改善合金的抗粉化能力是非常有利的, 因此, 快淬对合金循环寿命的作用主要在于快淬使晶粒细化。

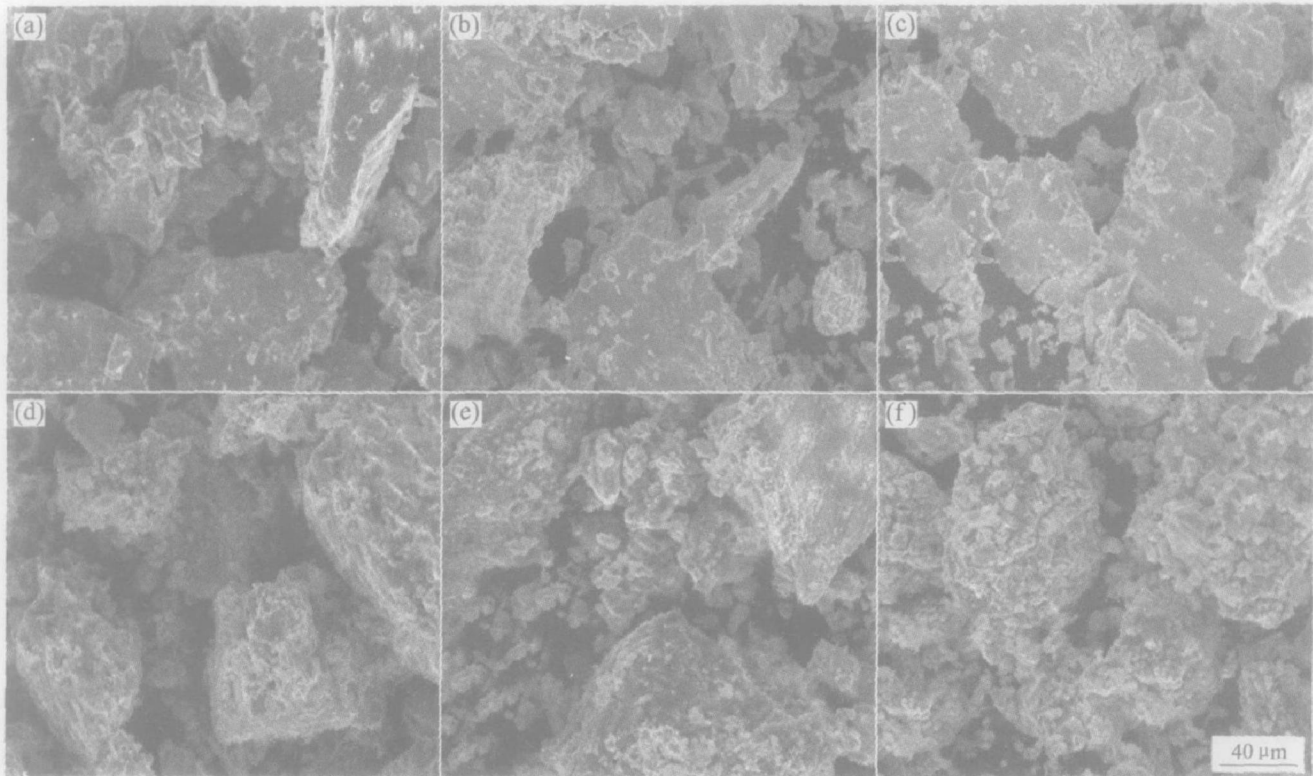


图 6 铸态合金循环前后的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of as-cast alloys before (a), (b), (c) and after (d), (e), (f) electrochemical cycle
(a), (d) —Al₀; (b), (e) —Al₂; (c), (f) —Al₄

3 结论

1) 铸态及快淬态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 电极合金由多相组成, 包括 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 相、 LaNi_5 相以及少量 LaNi_2 相。Al 替代 Ni 对合金的相组成没有影响, 但使铸态合金中 LaNi_2 相的量增加。

2) Al 替代 Ni 显著改善 La-Mg-Ni 系合金的电化学循环稳定性。当 Al 替代量从 0 增加到 0.4 时, 铸态合金的循环寿命从 72 次增加到 132 次; 对于淬速为 30 m/s 的快淬态合金, 循环寿命从 100 次增加到 136 次。

3) 导致 La-Mg-Ni 系 (PuNi_3 型) 合金电极失效的主要原因是电极表面在电化学循环过程中的腐蚀与氧化, 提高其循环寿命的途径主要是增加合金在腐蚀性电解液中的抗腐蚀氧化能力。

REFERENCES

- [1] Uehara I, Sakai T, Ishikawa H. The state of research and development for applications of metal hydrides in Japan [J]. J Alloys Comp, 1997, 253-254: 635-641.
- [2] Wang Q D, Chen C P, Lei Y Q. The recent research, development and industrial applications of metal hydrides in the People's Republic of China [J]. J Alloys Comp, 1997, 253-254: 629-634.
- [3] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ [J]. J Alloys Comp, 2000, 311: L5-L7.
- [4] Kadir K, Uehara I, Sakai T. Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys; RMg_2Ni ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Gd) built from MgNi_2 Laves-type layers alternating with AB_5 layers [J]. J Alloys Comp, 257(1-2): 115-121.
- [5] PAN Hong-ge, LIU Yong-feng, GAO Ming-xia, et al. A study of the structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_x$ ($x = 2.5 \sim 5.0$) hydrogen storage electrode alloys [J]. J Electrochemical Soc, 2003, 150(5): A565-A570.
- [6] PAN Hong-ge, LIU Yong-feng, GAO Ming-xia, et al. An investigation on the structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_x$ ($x = 3.15 \sim 3.80$) hydrogen storage electrode alloys [J]. J Alloys Comp, 2003, 351(1-2): 228-234.
- [7] Liao B, Lei Y Q, Chen L X, et al. Effect of the La/Mg ratio on the structure and electrochemical properties of $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ ($x = 1.6 \sim 2.2$) hydrogen storage electrode alloys for nickel-metal hydride batteries [J]. J Power Sources, 2004, 129(2): 358-367.
- [8] PAN Hong-ge, CHEN Ni, GAO Ming-xia, 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]. J Alloys Comp, 2005, 397(1-2): 306-312.
- [9] LIU Yong-feng, PAN Hong-ge, GAO Ming-xia, et al. XRD study on the electrochemical hydriding/dehydriding behavior of the La-Mg-Ni-Co -type hydrogen storage alloys [J]. J Alloys Comp, 2005, 403(1-2): 296-304.
- [10] GUO Jin, JIANG Wei-qing, XIAO Rong-jun, et al. Effect of Co and Mn on the electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_2(\text{Co} + \text{Mn})$ alloys [J]. J Alloys Comp, 2005, 390(1-2): 301-304.
- [11] LIU Yong-feng, PAN Hong-ge, YUE Yuan-jian, et al. Cycling durability and degradation behavior of La-Mg-Ni-Co -type metal hydride electrodes [J]. J Alloys Comp, 2005, 395(1-2): 291-299.
- [12] LIU Yong-feng, PAN Hong-ge, GAO Ming-xia, et al. Influences of Ni addition on the structures and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.65+x}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}$ ($x = 0.0 \sim 0.5$) hydrogen storage alloys [J]. J Alloys Comp, 2005, 389(1-2): 281-289.
- [13] 张羊换, 王国清, 董小平, 等. 铸态及快淬态无钴 AB_5 型贮氢合金的循环稳定性 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(8): 1155-1160.
ZHANG Yang-huan, WANG Guo-qing, DONG Xiao-ping, et al. Cycle stability of Co-free AB_5 -type hydrogen storage alloy prepared by casting and rapid quenching [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(8): 1155-1161.
- [14] ZHANG Yang-huan, WANG Guo-qing, DONG Xiao-ping, et al. Effect of rapid quenching on the microstructures and electrochemical performances of Co-free AB_5 -type hydrogen storage alloys [J]. Int J Hydrogen Energy, 2005, 30(10): 1091-1098.
- [15] Chartouni D, Meli F, Züttel A, et al. The influence of cobalt on the electrochemical cycling stability of LaNi_5 -based hydride forming alloys [J]. J Alloys Comp, 1996, 241(1-2): 160-166.
- [16] ZHANG Yang-huan, WANG Guo-qing, DONG Xiao-ping, et al. Effect of substituting Co with Fe on the cycle stabilities of the as-cast and quenched AB_5 -type hydrogen storage alloys [J]. J power Sources, 2005, 148: 105-111.

(编辑 李艳红)