

文章编号: 1004-0609(2005)05-0705-06

铸态及快淬态 La-Mg-Ni 系 (PuNi_3 型) 贮氢合金的循环稳定性^①

张羊换^{1,2}, 董小平¹, 王国清², 郭世海², 任江远¹, 王新林²

(1. 内蒙古科技大学 材料学院, 包头 0140101;

2. 钢铁研究总院 功能材料研究所, 北京 100081)

摘 要: 用铸造及快淬工艺制备了 La-Mg-Ni 系(PuNi_3 型) $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_9\text{B}_x$ ($x = 0 \sim 0.2$) 贮氢合金, 分析测试了铸态及快淬态合金的微观结构与循环稳定性, 研究了硼及快淬工艺对合金微观结构及电化学循环稳定性的影响。结果表明, 铸态合金具有多相结构, 包括 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 相和 LaNi_5 相, 一定量的 LaNi_2 相及微量的 Ni_2B 相, 经大于 15 m/s 淬速快淬处理后 Ni_2B 相消失, 并且其它相的相对量随淬速的变化而变化。硼的加入提高了铸态及快淬态合金的循环稳定性, 但其作用机理完全不同。合金的循环寿命随淬速的增加而增加, 但快淬工艺对 La-Mg-Ni 系贮氢合金循环寿命的改善非常有限。

关键词: La-Mg-Ni 系贮氢合金; 快淬工艺; 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 La-Mg-Ni system (PuNi_3 -type) hydrogen storage alloys prepared by casting and rapid quenching

ZHANG Yang-huan^{1,2}, DONG Xiao-ping¹, WANG Guo-qing²,

GUO Shi-hai², REN Jiang-yuan¹, WANG Xin-lin²

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

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

Abstract: The La-Mg-Ni system (PuNi_3 -type) hydrogen storage alloys $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_9\text{B}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) were prepared by casting and rapid quenching. The microstructures and electrochemical cycling stabilities of the as-cast and quenched alloys were determined and measured. The effects of boron content and quenching rate on the microstructures and electrochemical cycling stabilities of the alloys were investigated. The results show that the as-cast and quenched alloys are composed of the $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ phase (PuNi_3 -type structure), the LaNi_5 phase and the LaNi_2 phase. A trace of the Ni_2B phase exists in the as-cast alloys containing boron, and after the as-cast alloys are quenched when quenching rate is more than 15 m/s , the Ni_2B phase in the alloys nearly disappears. The relative amount of each phase in the alloys changes with the variety of the quenching rate. The addition of boron enhances the cycle stability of the as-cast and quenched alloys, but the mechanism is completely different. The cycle lives of the as-quenched alloys increase with the increasing quenching rate, but the improvement of the rapid quenching treatment on the cycling stability of La-Mg-Ni system hydrogen storage alloys is very limited.

Key words: La-Mg-Ni system electrode alloy; rapid quenching technology; microstructure; cycling stability

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50131040)

收稿日期: 2004-09-11; 修订日期: 2005-01-20

作者简介: 张羊换(1959-), 男, 教授, 博士。

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

由于 Ni-MH 电池具有高的容量、耐过充过放性能好、优良的高倍率充放性能、环境友好并可与 Ni-Cd 电池互换等优点,其应用越来越广泛。作为 Ni-MH 电池负极材料,贮氢合金的研究成为拓宽 Ni-MH 电池应用领域的关键。近年来,人们已开发出一系列氢化物电极材料,包括稀土基 AB₅ 型合金^[1], AB₂ 型 Laves 相合金^[2], V 基固溶体合金^[3], Mg 基合金^[4]。在上述合金中, AB₅ 型合金的容量相对较低, AB₂ 型 Laves 相合金和 V 基固溶体合金活化困难, Mg 基合金的循环稳定性差^[5-8]。特别是 AB₅ 型合金的容量已经接近其理论值,进一步提高其容量已相当困难^[9]。因此,研究具有更高容量和更长寿命的新型电极合金对于提高 Ni-MH 电池在可充电电池领域的竞争力是至关重要的。最近,几种具有应用前景的新型电极合金已经被报道。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。Kohnno 等^[10]研究了 La₂MgNi₉, La₅Mg₂Ni₂₃和 La₃MgNi₁₄合金的电化学性能,发现 La₅Mg₂Ni₂₃型合金 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}的放电容量高达 410 mA·h/g,并在 30 次充放电循环中有较好的循环稳定性。Kadir 等^[11]研究了 RMg₂Ni₉ (R= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) 合金的结构,证明其具有 PuNi₃ 型结构。PAN 等^[12]研究了 La_{0.7}Mg_{0.3}(Ni_{0.85}Co_{0.15})_x (x = 3.15~ 3.80) 合金的电化学性能,其最大放电容量可达 398.4 mA·h/g,但其循环寿命需要进一步改进。

本文作者为了进一步提高 La-Mg-Ni 系(PuNi₃ 型)合金 La₂Mg(Ni_{0.85}Co_{0.15})₉ 的循环稳定性,在合金中加入微量硼,并进行了真空快淬处理,对硼及快淬工艺对合金循环稳定性及微观结构的影响作了较为全面的研究。

1 实验

1.1 合金的制备

实验合金成分为 La₂Mg(Ni_{0.85}Co_{0.15})₉B_x, x 分别取 0, 0.1, 0.2, 对应合金编号为 B₀, B₁, B₂。制备合金所用 La, Ni, Co, Mg, B 等元素的纯度均高于 99.7%, 用 1 kg 真空中频感应电炉熔炼。为了防止 Mg 在冶炼过程中的挥发,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,用真空快淬炉将铸态母合金重熔后,进行单辊快淬处理,获得不同淬速的快淬合金。淬速以铜辊表面线速度表示,本实验的淬速为 15, 20, 25 和 30 m/s。

1.2 显微结构分析

铸态合金样品直接研磨抛光,用 60% HF 溶液浸蚀,快淬样品用环氧树脂镶嵌后制样,用扫描电镜(SEM)观察合金的形貌。将合金研磨成粒度为 75 μm 以下的粉末,用 X 射线衍射仪(型号为 D/max/2400)测试合金的相组成及相结构,射线源为 Cu K α , 电流为 160 mA, 电压为 40 kV, 扫描速度为 8(°)/min。用无水酒精分散粉末合金试样,通过透射电镜(TEM)观察试样的晶粒形貌并确定其晶态。用扫描电镜观察了铸态及快淬态合金电化学循环前后的合金颗粒形貌,分析合金的失效机理。

1.3 实验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后过孔径 63 μm 筛,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合金电极的电化学性能。贮氢合金电极片作为实验电池的负极,正极为 Ni(OH)₂/NiOOH, 参比电极为 Hg/HgO, 电解液为 6 mol/L KOH 水溶液,负极与参比电极之间的电压为放电电压。测试时充放电制度为: 100 mA/g 恒电流充电 5 h, 间隔 15 min 后,以 100 mA/g 恒电流放电至 -0.500 V (vs Hg/HgO)。测试环境温度保持在 30 °C。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

2.1.1 微观组织形貌

铸态合金的 SEM 形貌如图 1 所示。图中黑色的区域为 LaNi₅ 相,灰白色的区域为 (La, Mg)Ni₃ 相, LaNi₂ 相的量相对很少,在结晶的过程中, LaNi₂ 相依附于 (La, Mg)Ni₃ 相生长,故难于辨别。对于 B₂ 合金,由于硼的加入, LaNi₂ 相的量增加,所以形成具有共晶形貌的 (La, Mg)Ni₃ + LaNi₂ 组织。Ni₂B 由于量非常少,扫描电镜难于辨别。

快淬态合金的 TEM 形貌及 SAD 分析结果见图 2。SAD 分析结果表明,快淬态 B₀ 和 B₁ 合金仍为多相结构, B₀ 合金中出现了非晶化倾向,而快淬 B₁ 合金已经出现了一定量的非晶相。从快淬合金的形貌(图 2(a), 2(c))可知,快淬 B₀ 合金具有典型的微晶形貌,而快淬 B₁ 合金中出现了非晶和纳米晶的混合结构。这显然与硼的作用有关。有关硼对非晶形成的作用及机理已经在文献[13, 14]中作

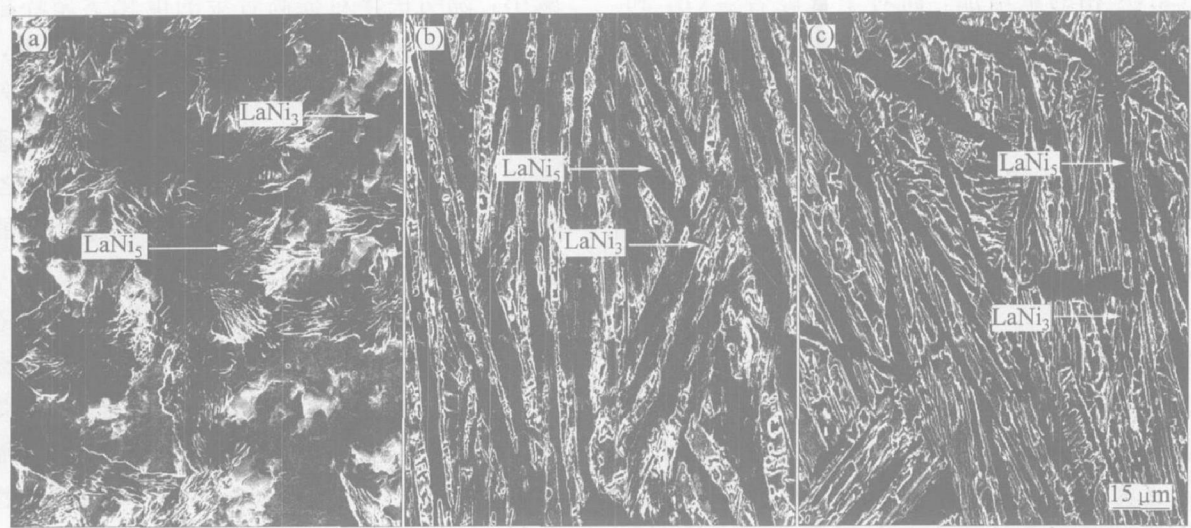


图 1 铸态合金的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of as-cast alloys
(a) —B₀; (b) —B₁; (c) —B₂

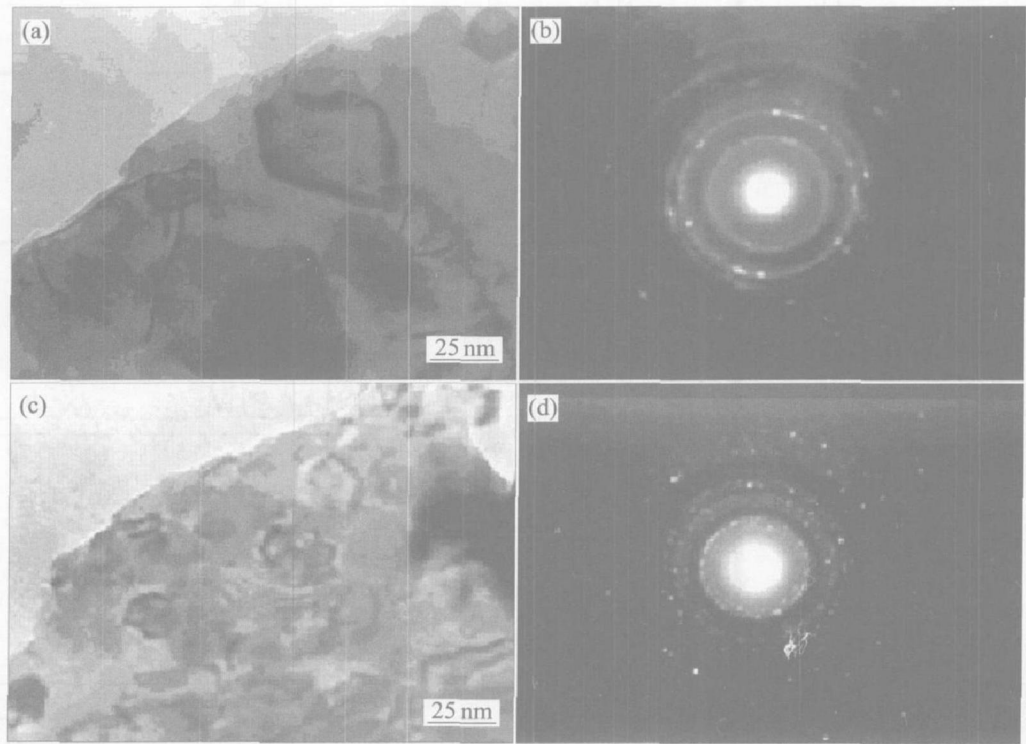


图 2 快淬态合金的 TEM 形貌及选区衍射花样

Fig. 2 TEM morphologies (a), (c) and corresponding SAD patterns (b), (d) of as-quenched alloys (30 m/s)
(a), (b) —B₀; (c), (d) —B₁

过详细报道。

2. 1. 2 相组成与相结构

用 X 射线衍射仪分析了铸态及快淬态 $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_9\text{B}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) 贮氢电极合金的相组成及相结构, 结果如图 3 所示。可以看出, 硼的加入及快淬处理对合金的相组成有明显影响。铸态合金中均含有大量的 LaNi_3 相 (PuNi_3 结构),

LaNi_5 相 (CaCu_5 结构) 以及少量的 LaNi_2 相, 含硼合金中还有微量的 Ni_2B 相, 且 Ni_2B 相的量随着硼含量的增加而增加。分析图 3(a) 可知, 随硼含量的增加, 铸态合金中的 LaNi_2 相的量明显增加, 而 LaNi_5 相和 LaNi_3 相的量减少, 这可能是由于硼化物有利于 LaNi_2 相的形成。比较铸态及快淬态 X 射线衍射谱可以看出, 对于不含硼合金 (B_0), 快淬处

理导致 LaNi_2 相的量增加, 而对于含硼合金(B_1 和 B_2), 快淬导致 LaNi_2 相的量减少。这显然与硼化物的作用相关。快淬和 Ni_2B 均有促进 LaNi_2 相形成的作用, 但 Ni_2B 相的作用更强。快淬处理使 Ni_2B 相消失, Ni_2B 相促进 LaNi_2 相形成的作用不复存在。因此, 总的作用结果是快淬使含硼合金中的 LaNi_2 相的量减少。

2.2 电化学循环稳定性

以 100 mA/g 电流密度对合金恒流充放电, 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。铸态及快淬态合金的放电容量随循环次数的变化如图 4 所示。从图 4 (a) 可以看出, 随淬速的增加, B_0 合金的曲线斜率

减小, 说明快淬对提高合金的电化学循环稳定性有利。从图 4(b) 可以看出, 在相同的淬速下, 随硼含量的增加, 曲线的斜率减小, 说明硼的加入对合金的循环稳定性有利。为了更清楚地表达淬速对合金循环寿命的影响, 得到淬速与循环寿命之间的关系, 如图 5 所示。由图 5 可见, 铸态合金的循环寿命随硼含量的增加而增加, 当硼含量从 0 增加到 0.2 时, 合金的循环寿命从 72 次增加到 94 次。对于快淬态合金, 随淬速的增加, 循环寿命提高。对 B_0 , B_1 , B_2 合金, 当淬速从 0 (铸态被定义为淬速等于 0 m/s) 增加到 30 m/s 时, 循环寿命分别从 72, 86, 94 次增加到 100, 106, 110 次。贮氢合金的循环稳定性是 Ni-MH 电池寿命的决定因素, 电池失效的根本原因在负极而不在正极。电池失效表

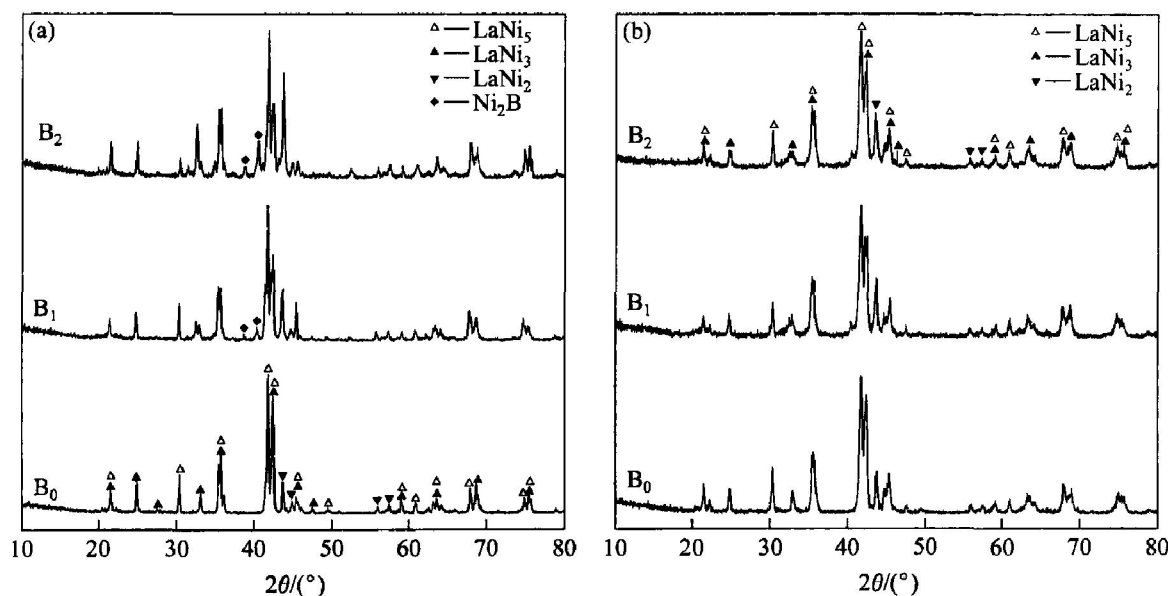


图 3 铸态及快淬态合金的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of as-cast and quenched alloys

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

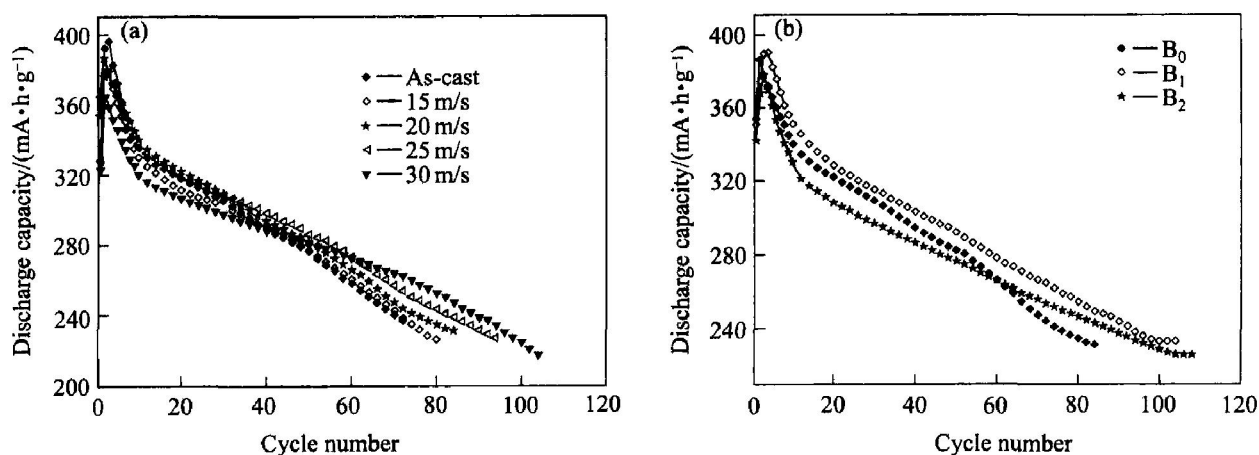


图 4 铸态及快淬态合金循环次数与容量的关系

Fig. 4 Relationships between cycle life and discharge capacity of alloys

(a) —As-cast and quenched B_0 alloy; (b) —As-quenched B_0 , B_1 , B_2 alloys (20 m/s)

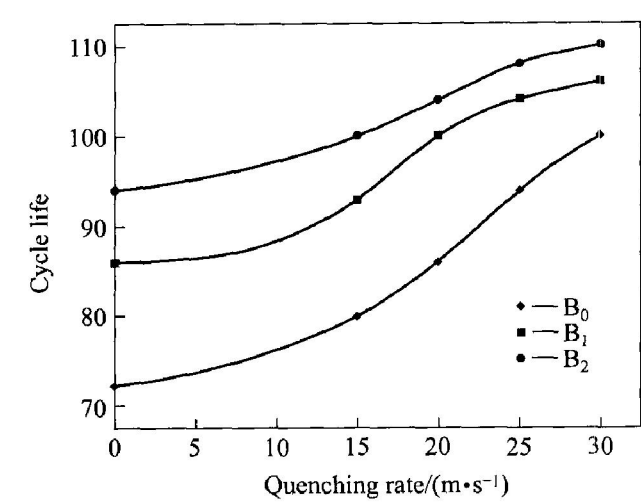


图 5 淬速与合金循环寿命的关系

Fig. 5 Relationships between quenching rate and cycle life of alloys

现为在高倍率放电循环过程中容量减少, 放电电压降低, 结果使电池贮存的能量下降。文献[15, 16] 的研究结果证实, 导致贮氢合金容量衰减的主要原因是合金在充放电过程中的氧化和粉化。贮氢合金吸氢时必然导致体积膨胀而产生晶格内应力, 这是导致贮氢合金粉化的内在驱动力。硼对铸态合金循环寿命的作用包括两方面, Ni₂B 相的形成增加了相界面积, 在相界处可能成为吸放氢时应力释放的

缓冲区, 从而提高合金的抗粉化能力。此外, 硼促进 LaNi₂ 相的形成。在电化学循环的过程中, LaNi₂ 中的 La 会被电解液腐蚀, 使 LaNi₂ 中的 Ni 含量升高, 从而提高了 LaNi₂ 相的催化活性, 使合金的可逆吸放氢能力增加, 部分抵消了合金在循环过程中的容量下降。快淬处理后, Ni₂B 相消失。快淬使含硼合金循环寿命提高的主要原因是快淬导致的晶粒细化和非晶相的形成。由于晶粒细化和非晶相的存在能显著提高合金的抗粉化能力。快淬对含硼合金循环寿命的作用很有限, 可能是由于导致合金失效的主要原因是电化学循环过程中的腐蚀和氧化。快淬显著提高不含硼合金循环寿命的主要原因是快淬促进 LaNi₂ 相的形成, 同时, 合金的晶粒细化也有一定的作用。用铸态及快淬态 B₀ 合金电化学循环前和 100 次循环后的形貌变化如图 6 所示。从图 6 可看出, 铸态及快淬态 B₀ 合金电化学循环前均为带有尖角的不规则颗粒状, 颗粒直径相差较大。经 100 次循环以后, 颗粒形貌发生了较大变化。主要表现为颗粒的棱角消失, 颗粒直径变小。这说明导致合金容量衰减的原因与合金在循环过程中的粉化有关。用 SEM 能谱分析合金颗粒表面的成分, 发现其表面有腐蚀氧化产物。从合金循环以后的颗粒形貌中, 也可以看到明显的腐蚀氧化痕迹, 说明腐蚀氧化是合金失效的重要原因。

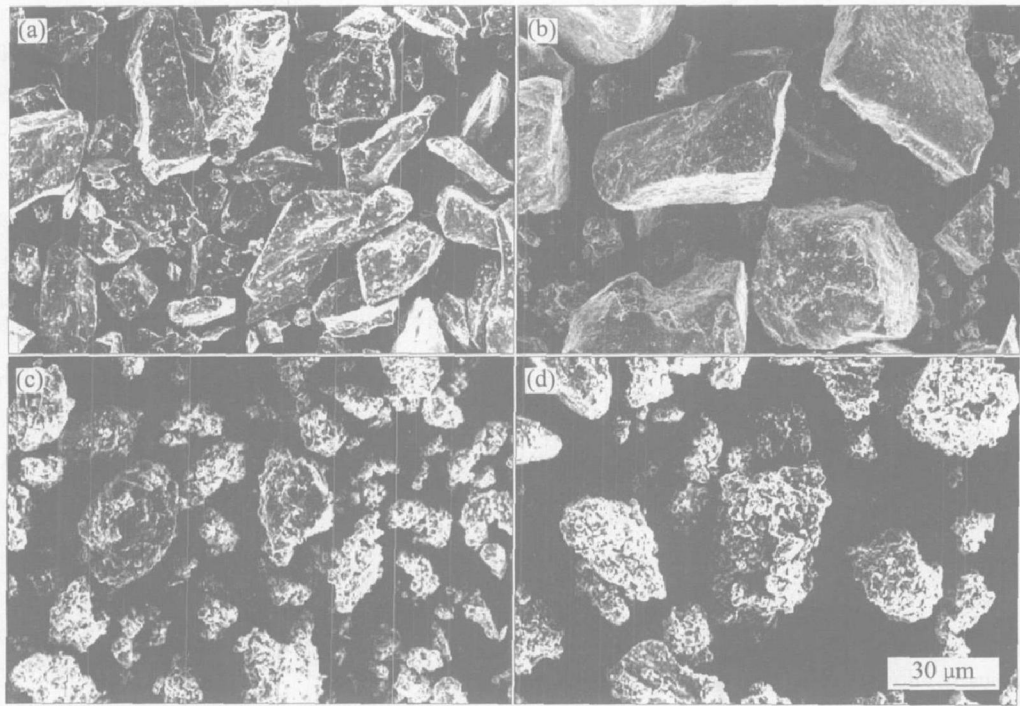


图 6 铸态及快淬态 B₀ 合金电化学循环前后颗粒的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM granular morphologies of as-quenched alloys (20 m/s) before((a), (b)) and after electrochemical cycle((c), (d))
(a), (c) —As-cast; (b), (d) —Quenched

3 结论

1) 铸态及快淬态 $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_9\text{B}_x$ ($x = 0 \sim 0.2$) 贮氢合金由多相组成, 包括 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 相、 LaNi_5 相以及少量 LaNi_2 相。铸态含硼合金中含有微量的 Ni_2B 相。合金中各相的相对量与合金的成分相关, 硼的加入有利于铸态合金中 LaNi_2 相的形成, 这是硼提高铸态合金电化学循环稳定性的主要原因。

2) 快淬使合金的循环稳定性提高, 快淬导致不含硼合金中的 LaNi_2 相增加是其寿命提高的主要原因, 而含硼合金的循环寿命随淬速的增加而增加是由于晶粒细化和非晶相的形成。

3) La-Mg-Ni 系贮氢合金的失效原因主要是由于在电化学循环过程中的粉化和电极在腐蚀性电解液中的腐蚀氧化造成的。快淬导致的晶粒细化和非晶相的形成对提高合金的抗粉化能力有利。但用快淬的方法使 La-Mg-Ni 系合金中形成较多的非晶相是很困难的, 因此, 快淬工艺对 La-Mg-Ni 系贮氢合金循环寿命的改善非常有限。

REFERENCES

- [1] Meli F, Sakai T, Züttel A, et al. Passivation behavior of AB_5 -type hydrogen storage alloys for battery electrode application[J]. *J Alloys Comp*, 1995, 221: 284 - 290.
- [2] Hsu Y S, Perng T P. Hydrogenation of multicomponent Zr-base C15 type alloys [J]. *J Alloys Comp*, 1995, 227: 180 - 185.
- [3] Tsukahara M, Kamiya T, Takahashi K, et al. Hydrogen storage and electrode properties of V-based solid solution type alloys prepared by a thermic process[J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 2941 - 2944.
- [4] Sun D, Enoki H, Gingl F, et al. New approach for synthesizing Mg-based alloys [J]. *J Alloys Comp*, 1999, 285: 279 - 283.
- [5] Huot J, Pelletier J F, Lurio L B, et al. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH_2 -Nb nanocomposites[J]. *J Alloys Comp*, 2003, 348: 319 - 324.
- [6] Shang C X, Bououdina M, Guo Z X. Structural stability of mechanically alloyed $(\text{Mg} + 10\text{Nb})$ and $(\text{MgH}_2 + 10\text{Nb})$ powder mixtures[J]. *J Alloys Comp*, 2003, 349: 217 - 223.
- [7] Spassov T, Solsona P, Suriñach S, et al. Optimisation of the ball-milling and heat treatment parameters for synthesis of amorphous and nanocrystalline Mg_2Ni

based alloys[J]. *J Alloys Comp*, 2003, 349: 242 - 254.

- [8] 房文斌, 张文丛, 于振兴, 等. 镁基储氢材料的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(5): 853 - 860.
- FANG Wen-bin, ZHANG Wen-cong, YU Zheng-xing, et al. Recent development of Mg-based hydrogen storage material[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(5): 853 - 862.
- [9] 张羊换, 陈梅艳, 王新林, 等. 硼对稀土系 AB_5 型贮氢合金微观结构及电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(4): 580 - 586.
- ZHANG Yang-huan, CHEN Mei-yan, WANG Xin-lin, et al. Effect of boron additive on microstructures and electrochemical properties of rare earth-based AB_5 hydrogen storage alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(4): 580 - 586.
- [10] 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.
- [11] Kadir K, Uehara I, Sakai T. Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys: RMg_2Ni_9 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Gd) built from MgNi_2 Laves-type layers alternating with AB_5 layers[J]. *J Alloys Comp*, 1997, 257: 115 - 121.
- [12] PAN Hong-ge, LIU Yong-feng, GAO Ming-xia, et al. An investigation on the structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_x$ ($x = 3.15 - 3.80$) hydrogen storage electrode alloys[J]. *J Alloys and Comp*, 2003(351): 228 - 232.
- [13] ZHANG Yang-huan, CHEN Mei-yan, WANG Xin-lin, et al. Effect of boron additive on the cycle life of low-Co AB_5 -type electrode consisting of alloy prepared by cast and rapid quenching [J]. *J Power Sources*, 2004, 125: 273 - 279.
- [14] ZHANG Yang-huan, CHEN Mei-yan, WANG Xin-lin, et al. Microstructure and electrochemical characteristics of $\text{Mm}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})_5\text{B}_x$ ($x = 0 - 0.4$) hydrogen storage alloys prepared by cast and rapid quenching [J]. *J Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1161 - 1168.
- [15] Li Y, Cheng Y T. Amorphous La-Ni thin film electrodes[J]. *J Alloys Comp*, 1995, 223: 6 - 12.
- [16] 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 and Comp*, 1996, 241: 160 - 166.

(编辑 陈爱华)