

文章编号: 1004 - 0609(2005)09 - 1471 - 05

Li 掺杂对 AB₅ 型稀土贮氢合金相结构和 电化学性能的影响^①

唐有根¹, 王 勇¹, 曹泽华¹, 申建斌¹, 卢周广¹, 黄伯云²

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083)

摘 要: 采用粉末烧结法, 制备了一系列掺杂 Li 的 AB₅ 型稀土贮氢合金, 并研究了 Li 掺杂量对贮氢合金 $\text{M}_{1.55}\text{Ni}_{3.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_x$ 相结构和电化学性能影响。结果表明: 随 Li 掺杂量的增加, 合金的晶胞参数 c 、 c/a 和晶胞体积 V 也随之增大; 适量 Li ($x \leq 0.20$) 掺杂对合金的电化学容量有所提高, $\text{M}_{1.55}\text{Ni}_{3.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_{0.20}$ 合金的 0.2C 放电容量达到 273.53 mA·h/g; 掺杂 Li 能改善合金的高倍率放电性能, 当 Li 的含量为 0.20~0.30 时, 合金的高倍率放电性能最好; 掺杂 Li 能不同程度地提高贮氢合金的充放电循环稳定性, 当 $x = 0.20$ 时, 其循环性能最好, $\text{M}_{1.55}\text{Ni}_{3.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_{0.20}$ 合金 200 次循环的电容与最大电容的比率 (S_{200}) 达 86.2%, 但当 Li 掺杂量大于 0.50 时, 合金的循环性能反而下降。

关键词: 贮氢合金; Li 掺杂; 粉末烧结; 电化学性能; 相结构

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Effect of Li doping on phase structures and electrochemical properties of rare earth-based AB₅ hydrogen storage alloy

TANG You-gen¹, WANG Yong¹, CAO Ze-hua¹,

SHEN Jian-bin¹, LU Zhou-guang¹, HUANG Bai-yun²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University,

Changsha 410083, China;

2. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University,

Changsha 410083, China)

Abstract: A series of AB₅ rare earth-based hydrogen storage alloy with Li doping were prepared by powder sintering, the effects of Li doping on the phase structures and electrochemical properties of $\text{M}_{1.55}\text{Ni}_{3.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_x$ hydrogen storage alloy were investigated. The results show that the crystal lattice parameters (c , c/a) and crystal lattice volume (V) enlarge with the increase amount of Li doping. The discharge capabilities of the alloy is improved with minor amounts of Li doping ($x \leq 0.2$), 0.2C discharge capabilities of $\text{M}_{1.55}\text{Ni}_{3.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_{0.20}$ is 273.53 mA·h/g. The high rate capability of the alloy is improved with Li doping. When x is 0.2~0.3, maximate high-rate discharging capability of the alloy can be obtained. The cycling life of the alloy is improved with the increase of Li doping, the rate of capacity after 200 cycles to $C_{\max}$ of $\text{M}_{1.55}\text{Ni}_{3.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_{0.20}$ is 86.2%, but the cycling properties reduce when amounts of Li doping is more than 0.50.

Key words: hydrogen storage alloy; Li doping; powder-sintering; electrochemical properties; phase structure

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA501433)

收稿日期: 2005-02-28; 修订日期: 2005-06-28

作者简介: 唐有根(1962-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 唐有根, 电话: 0731-8830886; E-mail: ygtang@mail.csu.edu.cn

20 世纪 70 年代初, 有关金属氢化物电极的设想被提出后, 人们对 AB_5 型稀土贮氢电极合金进行了广泛深入的研究, 逐步发展成以混合稀土取代 A 侧中的 $La^{[1]}$ 、以多种元素(如 B 、 Co 、 Mn 、 Al 、 Ti 等)部分取代 B 侧中 Ni 的混合稀土-镍系多元贮氢电极合金 $^{[2-11]}$ 。 Li 作为一种活泼元素, 以掺杂的形式对贮氢合金的电化学性能的影响研究很少。白人骥 $^{[12]}$ 采用正电子湮灭技术对掺 Li 贮氢合金的内部缺陷研究表明, 掺 Li 能够增加合金中的空位缺陷, 合金的贮氢量和氢在合金中的扩散系数有所提高。本文作者研究了粉末烧结法掺 Li 对贮氢合金 $MNi_{1.55}Mn_{0.40}Al_{0.30}Co_{0.70}Li_x$ 合金相结构和电化学性能的影响。

1 实验

1.1 粉末烧结法制备掺 Li 贮氢合金

首先采用中频感应炉预炼好贮氢合金 $MNi_{1.55}Mn_{0.40}Al_{0.30}Co_{0.70}$, 然后将金属 Li 粉末(纯度大于 99.9%)和预炼好的贮氢合金粉按比例混合搅拌均匀, 在 49 MPa 压力下将混合粉末压制直径为 18 mm、厚度为 20 mm 的粉末坯, 将上述制好的坯放入电阻炉中, 在氩气保护气氛下进行粉末烧结, 制备了 6 种贮氢合金 $MNi_{1.55}Mn_{0.40}Al_{0.30}Co_{0.70}Li_x$ (x 为 0.05、0.10、0.20、0.30、0.50 和 1.00)。

1.2 显微结构分析

采用机械粉碎法将合金研磨成粒度小于 75 μm 的粉末, 用 X 射线衍射(型号为 D/Max 2550 VB $^{+}$ 18 kW)进行合金相结构及晶格参数分析, 扫描时采用 $Cu K\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.154\ 056\ nm$, 管压为 40 kV, 管流为 300 mA, 以连续方式采样, 扫描速度为 $4(^{\circ})/min$ 。

1.3 电极制备及电化学性能测试

将合金粉和羰基镍粉按 2:1 的质量比混合均匀, 加入 1 mL 2% 聚四氟乙烯(PTFE)乳液, 搅拌均匀后真空干燥 2 h。称取 0.2 g 制好的贮氢合金混合物, 以镍网作集流体, 在单冲压片机上压成直径为 10 mm、厚度为 1 mm 的负极片。电化学性能测试使用武汉力兴 LX-PCBT-128D-A 型电池程控测试仪, 采用开口式三电极模拟电池测试体系, 负极为贮氢合金电极片, 正极为大片过量的烧结 $Ni(OH)_2/NiOOH$ 电极, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液, 测试温度为 25 $^{\circ}C$ 。

充放电制度为: 1) 放电容量测试: 300 mA/g 充电 2 h; 60 mA/g 放电, 放电至 1.0 V(模拟电池端电压, 下同); 2) 高倍率放电性能测试: 1C 放电性能采用 300 mA/g 充电 1.5 h, 300 mA/g 放电至 0.9 V; 2C 放电性能采用 300 mA/g 充电 1.5 h, 600 mA/g 放电至 0.8 V; 3、5 和 10C 的测试条件以此类推; 3) 电极循环稳定性测试: 300 mA/g 充电 1 h, 300 mA/g 放电至 0.9 V, 循环 200 次。

2 结果与讨论

2.1 Li 掺杂对合金相结构的影响

图 1 所示为贮氢合金原样的 X 射线衍射谱。图 2 所示为粉末烧结制备的贮氢合金 $MNi_{1.55}Mn_{0.40}Al_{0.30}Co_{0.70}Li_x$ (x 为 0.1, 0.3, 0.5) 的 X 射线衍射谱。从图 1 和 2 可看出, 所有粉末烧结制备的贮氢

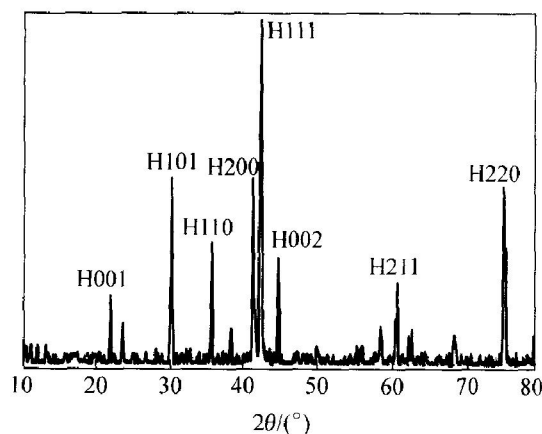


图 1 贮氢合金原样的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of initial hydrogen storage alloy

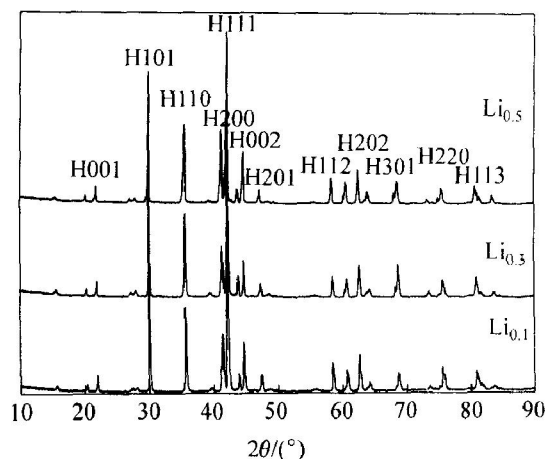


图 2 粉末烧结制备掺 Li 贮氢合金的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of powder-sintering hydrogen storage alloys

合金 $\text{M Ni}_{13.55} \text{M n}_{0.40} \text{Al}_{0.30} \text{Co}_{0.70} \text{Li}_x$ (x 为 0.1, 0.3, 0.5) 都具有单相的 CaCu_5 型六方结构, 且都有很强的衍射峰, 说明合金具有很强的长程序和结晶完整。

表 1 所列不同掺 Li 量贮氢合金主要晶面的晶面间距(d)和衍射角(2θ)。由表 1 的数据采用最小二乘法求解方法可分别求得晶胞参数和晶胞体积^[13], 结果列于表 2。

LaNi_5 是电化学性能优异的稀土贮氢合金, 它属于 CaCu_5 型六方结构, 空间群为 $\text{hP}6/\text{mmm}$, 其

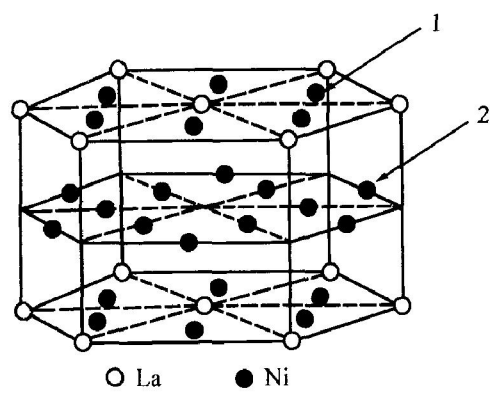


图 3 LaNi_5 的晶体结构
Fig. 3 Crystal structure of LaNi_5

晶体结构如图 3 所示^[14], Ni 存在于 La 的周围(图中位置 1)、内联层(图中位置 2)。

Li 的原子半径介于 Ni(或 Co)与 La 之间, 因此它既可取代 Ni(B 侧元素), 也可取代 La(A 侧元素)。由于 Ni(或 Co)被比其原子半径大的 Li 所取代, 且随着取代量的增大, 在 a 轴水平面内, 六边形发生变形, 即各原子调整自身位置, 使得 a 值增大, 即对 B 侧元素的取代使半径变大。同样 La 也被比其原子半径小的 Li 所取代, 使得 a 值变小, 即对 A 侧元素的取代使半径减小, 这样两者综合, 使得 a 值大致相等。而在 c 轴方向上, 内联层(Ni 层)只有 B 侧元素而没有 A 侧元素, 由于 Co 被比其原子半径大的 Li 所取代, 使得 c 值逐渐增大, a 轴和 c 轴通过调整达到新的平衡, 结果使得晶胞体积增大。

由表 2 可知, 4 种贮氢合金样品的晶胞参数 a 、 c 及 c/a 与标准 LaNi_5 的相当, 且随掺 Li 量的增加, 贮氢合金的晶胞参数 c 、 c/a 和晶胞体积 V 均增大。

2.2 Li 掺杂对贮氢合金电化学性能的影响

2.2.1 电化学容量

用粉末烧结法制备贮氢合金 $\text{M Ni}_{13.55} \text{M n}_{0.40} \text{Al}_{0.30} \text{Co}_{0.70} \text{Li}_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$), Li 掺杂量对贮氢合金

表 1 不同 Li 掺杂量贮氢合金主要晶面的晶面间距和衍射角

Table 1 Distance of crystal plane and diffraction angle of hydrogen storage alloys with different amounts of Li doping

Crystal plane index	LaNi ₅		Initial hydrogen storage alloy		M Ni _{13.55} M n _{0.40} Al _{0.30} Co _{0.70} Li _{0.1}		M Ni _{13.55} M n _{0.40} Al _{0.30} Co _{0.70} Li _{0.3}		M Ni _{13.55} M n _{0.40} Al _{0.30} Co _{0.70} Li _{0.5}	
	<i>d</i> /nm	2 <i>θ</i> (°)	<i>d</i> /nm	2 <i>θ</i> (°)	<i>d</i> /nm	2 <i>θ</i> (°)	<i>d</i> /nm	2 <i>θ</i> (°)	<i>d</i> /nm	2 <i>θ</i> (°)
101	0.293 65	30.414	0.295 66	30.203	0.296 65	30.101	0.296 63	30.101	0.296 84	30.080
110	0.250 62	35.798	0.250 86	35.764	0.251 44	35.679	0.251 43	35.681	0.251 57	35.660
200	0.217 05	41.573	0.218 54	41.276	0.217 71	41.441	0.217 62	41.460	0.217 91	41.401
111	0.212 19	42.571	0.213 25	42.350	0.213 58	42.280	0.213 39	42.320	0.213 67	42.261
002	0.199 36	45.457	0.202 17	44.791	0.202 49	44.717	0.202 14	44.799	0.202 31	44.760

表 2 不同 Li 掺杂量贮氢合金的晶胞参数与晶胞体积

Table 2 Crystal lattice parameters and volume of hydrogen storage alloys with different amounts of Li doping

Hydrogen storage alloy	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>V</i> /nm ³	<i>c/a</i>
LaNi ₅	0.501 2	0.398 7	0.086 736	0.795
Initial hydrogen storage alloy	0.502 9	0.400 3	0.087 676	0.7960
M Ni _{13.55} M n _{0.40} Al _{0.30} Co _{0.70} Li _{0.1}	0.502 9	0.400 4	0.087 703	0.7961
M Ni _{13.55} M n _{0.40} Al _{0.30} Co _{0.70} Li _{0.3}	0.502 8	0.400 5	0.087 711	0.7965
M Ni _{13.55} M n _{0.40} Al _{0.30} Co _{0.70} Li _{0.5}	0.503 2	0.400 9	0.087 936	0.7965

0.2C 放电容量的影响如图 4 所示。由图 4 可见, 随着 Li 掺杂量的增加, 其容量缓慢增大, 当 Li 掺杂量为 0.20 时, 放电容量 $C_{\max}$ 达到最大值为 273.53 mA·h/g; 但随着 Li 掺杂量的进一步增加时, 合金的最大电化学容量 $C_{\max}$ 逐渐降低; 当 $x = 1.0$ 时, 合金最大放电容量 $C_{\max}$ 仅为 245.1 mA·h/g。

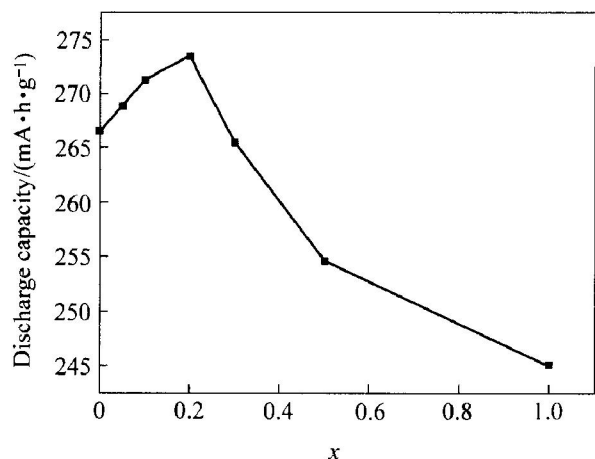


图 4 掺 Li 量对 $\text{Mn}_{1.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_x$ 贮氢合金 0.2C 容量的影响

Fig. 4 Effect of Li doping on 0.2C capacity of $\text{Mn}_{1.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_x$ hydrogen storage alloys

2.2.2 高倍率放电性能

用粉末烧结法制备贮氢合金 $\text{Mn}_{1.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$), Li 掺杂量对贮氢合金高倍率放电性能的影响如图 5 所示。由图 5 可看出, Li 的掺杂对贮氢合金高倍率放电性能均能改善, 当 Li 掺杂量为 0.2~0.3 时, 贮氢合金的高倍率放电性能最好。

2.2.3 循环寿命

循环寿命是衡量贮氢电极合金能否实用化的一个极为重要的指标, 通常以合金经过 200 次的 1C 充放电循环后的放电容量 C_{200} 与最大放电容量 $C_{\max}$ 的比值 S_{200} 来表征。 S_{200} 越大, 容量保持率越高, 循环寿命越好。Li 的掺杂量对 $\text{Mn}_{1.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_x$ 贮氢合金的 200 次循环寿命的影响如图 6 所示。由图 6 可看出, Li 的掺杂可使贮氢合金的循环性能改善, 当 Li 的掺杂量为 0.20 时, 其循环性能最优, 贮氢合金 $\text{Mn}_{1.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_{0.20}$ 的 S_{200} 为 86.2%; 随着 Li 掺杂量进一步增加, 贮氢合金的循环性能逐渐下降, 当 Li 掺杂量为 1.0 时, $\text{Mn}_{1.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_{1.00}$ 的 S_{200} 仅为 67.7%。

贮氢合金在循环过程中容量衰退的主要原因是

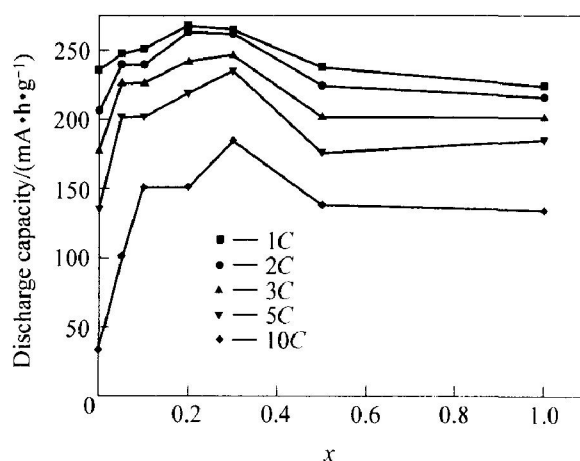


图 5 Li 掺杂量对 $\text{Mn}_{1.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_x$ 高倍率放电性能的影响

Fig. 5 Effect of Li doping on high power performance of $\text{Mn}_{1.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_x$ hydrogen storage alloys

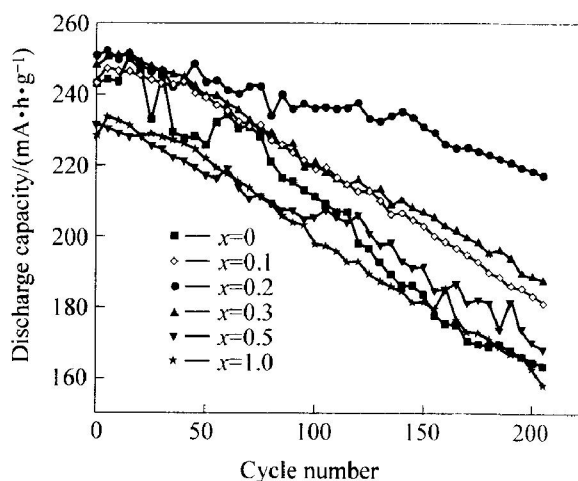


图 6 Li 掺杂量对 $\text{Mn}_{1.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_x$ 贮氢合金循环性能的影响

Fig. 6 Effect of Li doping on cycling life of $\text{Mn}_{1.55}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_x$ hydrogen storage alloys

合金在充放电过程中的粉化和氧化^[14, 15]。由于碱金属 Li 的加入, Li 可与 Ni、Mn、Al 等元素形成多种稳定的合金相, 并部分分散于合金晶界中, 处于相界缺陷处的 Li 原子, 在贮氢合金负极表面形成 LiOH, 并分布于合金表面的缺陷位置上, 保护贮氢合金结构内部不被氧化, 从而使得合金的抗氧化能力加强。但随着 Li 掺杂量的增加, 显微畸变增大, 粉化加剧。掺 Li 贮氢合金同时受到这两方面的作用, 当掺杂量不多时, 抗氧化占主导地位, 循环性能得到改善; 当 Li 的掺杂量为 0.20 时, 其循环

性能最优; 当掺杂量超过 0.20 时, 粉化占主导地位, 循环性能下降。

3 结论

1) 采用粉末烧结法制备了掺 Li 的 $\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Li}_x$ 贮氢合金。合金晶胞参数 a 、 c 及 c/a 与标准 LaNi_5 的相当。且随着 Li 掺杂量的增加, 合金的晶胞参数 c 、 c/a 和晶胞体积 V 也随之增大。

2) 随着 Li 掺杂量的增加, 合金的 0.2C 放电容量也随之增大, 当 $x = 0.20$ 时, 放电容量达到最大值; 当 Li 的掺杂量大于 0.2 时, 放电容量逐渐下降。

3) 掺杂 Li 能改善贮氢合金的高倍率放电性能, 当 Li 的含量为 0.2~0.3 时, 合金的高倍率放电性能最好。

4) 掺杂 Li 能不同程度地提高贮氢合金的充放电循环稳定性, 当 Li 的掺杂量为 0.20 时, 其循环性能最优, 随着 Li 掺杂量进一步增加, 贮氢合金的循环性能逐渐下降。

REFERENCES

- [1] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
XUN Guang-xian. Rare earth[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [2] LEI Yong-quan, LI Zhou-peng, CHEN Chang-pin, et al. The cycling behavior of misch metal-nickel-based metal hydride electrodes of copper plating on their performance[J]. J Less-common Metal, 1991, 174(1-2): 1265-1272.
- [3] Suzuki K, Yanagihara N, Kawano H, et al. Effect of rare earth composition on the electrochemical properties of $\text{Mn}(\text{NiMgAlCo})_5$ alloys[J]. J Alloys and Comp, 1993, 192(1-2): 173-175.
- [4] Meli F, Zuttel A, Schlappbach L. Electrochemical and surface properties of low cost cobalt free LaNi_5 type hydrogen storage alloys[J]. J Alloys Comp, 1993, 202(1-2): 81-88.
- [5] Balasubramanian R, Mungole M N, Rai K N. Hydrogen properties of MnNi_5 system with aluminium, manganese and tin substitutions[J]. J Alloy Comp, 1993, 196(1-2): 63-70.
- [6] 周志刚, 谭玲生, 朴英子, 等. Co 含量对 LaNi_5 型贮氢合金电性能的影响[J]. 电源技术, 1997, 21(4): 153-155.
ZHOU Zhi-gang, TAN Ling-sheng, PU Ying-zi, et al. Influence of content of Co on the type of LaNi_5 hydrogen storage alloy[J]. Chinese J Power Sources, 1997, 21(4): 153-155.
- [7] 李全安, 桑 革, 李建文, 等. 多元低钴稀土基贮氢合金及其电极特性[J]. 稀土, 2000, 21(4): 30-33.
LI Quan-an, SANG Ge, LI Jian-wen, et al. Characteristics of multi-component Mf-based hydrogen storage alloys and their hydride electrodes[J]. Chinese Rare Earths, 2000, 21(4): 30-33.
- [8] 康 龙, 罗永春. $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 贮氢合金的研究[J]. 稀土, 1997, 18(2): 6-10.
KANG Long, LUO Yong-chun. Study on $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ hydrogen storage alloy[J]. Chinese Rare Earths, 1997, 18(2): 6-10.
- [9] 郭再萍, 夏 熙. 提高金属氢化物电极性能的途径[J]. 电池, 1998, 28(1): 35-38.
GUO Zai-ping, XIA Xi. Way of improving the properties of metal hydride[J]. Battery, 1998, 28(1): 35-38.
- [10] Sakai T, Hazama T, Miyamura H, et al. Rare-earth based alloy electrodes for a nickel-metal hydride battery[J]. J Less-common Met, 1991, 174(1-2): 1175-1176.
- [11] 张羊换, 陈梅艳, 王新林, 等. 硼对稀土系 AB₅ 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): 583-586.
ZHANG Yang-huan, CHEN Mei-yan, WANG Xin-lin, et al. Effect of boron additive on microstructures and electrochemical properties of rare earth-based AB₅ hydrogen storage alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 583-586.
- [12] 白人骥. 贮氢合金中缺陷的研究[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2002, 22(2): 63-64.
BAI Ren-ji. Study on defect of hydrogen storage alloy[J]. Journal of Tianjin Normal University(Natural Science Edition), 2002, 22(2): 63-64.
- [13] 田 娜. RENi_5 贮氢合金的组织与电化学性能[D]. 西安: 西安理工大学, 2001.
TIAN Na. Structure and electrochemical properties of RENi_5 hydrogen storage alloy[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2001.
- [14] 王超群, 靳红梅, 王 宁, 等. 稀土贮氢合金的相结构研究[J]. 电源技术, 1998, 22(3): 107-110.
WANG Chao-qun, JIN Hong-mei, WANG Ning, et al. Investigation on phase structure of rare earth-based hydrogen storage alloy[J]. Chinese J Power Sources, 1998, 22(3): 107-110.
- [15] WU Mao-sung, WU Hong-rong, WANG Yung-yun, et al. Surface treatment for hydrogen storage alloy of nickel-metal hydride battery[J]. J Alloy Comp, 2000, 302(1-2): 248-257.

(编辑 李艳红)