

文章编号: 1004- 0609(2004) 01- 0051- 04

La_{1.3}CaMg_{0.7}Ni₉ 储氢合金^①

唐 睿, 张朝晖, 刘丽琴, 朱杰武, 柳永宁

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 采用 XRD 分析了 La_{1.3}CaMg_{0.7}Ni₉ 储氢合金的晶体结构, 并研究了合金的气相储氢特性以及电化学性能。结果表明, 合金由具有 PuNi₃ 结构的 LaNi₃ 主相和 LaNi₅、LaNi_{2.28} 第二相构成; 在 1.6MPa 氢压和 300K 下, 合金的储氢量达到 1.68% (质量分数), 比纯 LaNi₅ 的储氢量提高了 20%; 合金的活化性能良好, 经 3 个充放电循环即可完全活化, 其放电容量达到 395mA·h/g, 比 AB₅ 型储氢合金的容量提高了 23%, 经 100 次循环后容量保持率为 80%。

关键词: 储氢合金; P-C-T 曲线; 放电容量; 循环稳定性

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

La_{1.3}CaMg_{0.7}Ni₉ hydrogen storage alloy

TANG Rui, ZHANG Zhao-hui, LIU Li-qin, ZHU Jie-wu, LIU Yong-ning

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The structure of La_{1.3}CaMg_{0.7}Ni₉ hydrogen storage alloy was analyzed by XRD. The gas hydrogen storage characteristics and electrochemical properties of alloy were investigated. The results show that the prepared alloy is composed of LaNi₃ with PuNi₃ structure as matrix phase and LaNi₅ and LaNi_{2.28} as secondary phases. At 1.6MPa H₂ pressure and 300K the hydrogen storage capacity of alloy reaches to 1.68% (mass fraction), which is 20% higher than that of pure LaNi₅. The activity of alloy is so good that the alloy is activated fully after 3 charging/discharging cycles. The discharge capacity of alloy reaches to 395mA·h/g, which is 23% higher than that of AB₅ type hydrogen storage alloys. After 100 charging/discharging cycles, 80% of the initial capacity can remain.

Key words: hydrogen storage alloy; P-C-T curve; discharge capacity; cycle stability

储氢合金的研究已经有 30 多年, 根据组成和晶体结构的不同, 主要分为以下几种: AB₅ 型 (CaCu₅ 结构)、AB₃ 型 (PuNi₃ 或 CeNi₃ 结构)、AB₂ 型 (MgCu₂ 或 MgZn₂ Laves 相结构)、AB 型 (CsCl 结构) 以及镁基合金等。AB₅ 与 AB₂ 型合金在镍氢电池领域已经实现商业化^[1-4]。但是, AB₅ 型合金的储氢量小于 1.4%, 因而在应用时受到限制; AB₂ 型合金的催化活性差而需要表面处理, 此外, 这类

合金一般都含有钕, 钕不仅价格高而且会造成环境污染^[5]。因此, 有必要开发出高容量、低成本且对环境友好的储氢材料。研究表明, LaNi₃ 能够迅速与氢反应且储氢容量大于 LaNi₅, 但它的氢化物相很稳定, 因而不能可逆地吸、放氢^[6]。通过用一定量的 Mg、Ca 等元素来部分置换 La 元素, 可以改善合金的吸、放氢特性^[7-11], 此外, 还降低了合金的成本。为此, 本文作者研究了 La_{1.3}CaMg_{0.7}Ni₉ 合金

① 基金项目: 国家教育部骨干教师基金资助项目

收稿日期: 2003-01-13; 修订日期: 2003-05-16

作者简介: 唐 睿 (1976-), 男, 博士。

通讯作者: 唐 睿, 博士; 电话: 029-2669071; E-mail: cqhj@mail.xjtu.edu.cn

的气相储氢特性和电化学性能。

1 实验

$\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金采用氩气保护下感应熔炼的方法制得,所用的单质金属纯度均在 99.9% 以上。将熔炼好的合金取出后,机械粉碎并过 150 目筛($< 106\mu\text{m}$),然后分成两部分,分别进行气相储氢和电化学实验。

取 10g 合金粉放入 Sievert 仪器中,先进行 5 次吸、放氢循环使其充分活化,然后测试合金的压力-容量-温度(P-C-T)曲线。

取 0.5g 合金粉,加入 2% (质量分数)的 CoO 并混合均匀,然后加入 5% 聚乙烯醇(PVA)溶液,搅拌均匀后涂抹到泡沫镍($3\text{cm} \times 4\text{cm}$)上,于 353K 下真空干燥,最后滚压成 0.5mm 厚的工作电极极片。正极采用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末,制造工艺流程与工作电极相同,只是粘接剂采用 30% 聚四氟乙烯。正极的设计容量为工作电极的 4 倍,用 Hg/HgO 作参比电极,电解液采用 6mol/L KOH 溶液。合金电化学性能的测试在 DC-5 电池性能测试仪上进行。充放电制度为:活化时,80mA/g 充 6h,80mA/g 放至截止电位-0.700V (相对参比电极);测试循环稳定性时,300mA/g 充 1.4h,300mA/g 放至截止电位-0.700V;每次充、放电结束后均停止 10min。

合金的相结构采用 D/max-3A 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 靶)来测试。

2 结果与讨论

2.1 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金的晶体结构

图 1 所示为 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金的 XRD 谱。

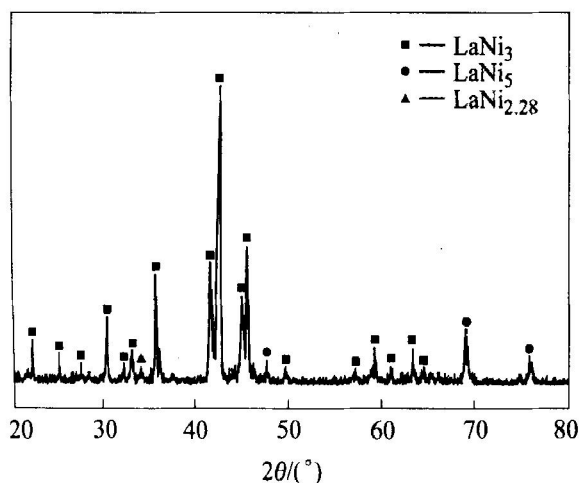


图 1 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ alloy

由图 1 可以看出,合金并非单相结构。对合金的主相按六方结构标定,单位晶胞的尺寸如表 1 所示。三重六方晶胞的晶胞参数 a 、 c 与原始菱形晶胞的晶胞参数 a' 、 d' 的关系可通过以下表达式来计算^[10]: $a' = 1/3(3a^2 + c^2)^{1/2}$, $a = 2a' \sin d'/2$ 。

根据图 1 及表 1,可以判定这种合金的主相是 PuNi_3 结构类型,此外,合金中还有 LaNi_5 和 $\text{LaNi}_{2.28}$ 第二相析出。

表 1 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金主相的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for matrix of $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ alloy

Hexagonal unit cell dimension/ $\text{\AA}$			Unit cell volume/ $\text{\AA}^3$	Rhombohedral unit cell dimension	
a	c	c/a	V	$a'/\text{\AA}$	$d'/(^\circ)$
5.0124	23.8578	4.76	519	8.463	34.45

2.2 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金的气相储氢特性

图 2 所示为 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金的吸、放氢 P-C-T 曲线。由图 2 可以看出,在 1.6MPa 氢压和 300K 下,该合金的储氢量为 1.68%,比纯 LaNi_5 的储氢量(1.4%)提高了 20%。其氢化物的分子式为 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9\text{H}_{12.78}$,据此计算其最大理论容量为 450.7mA·h/g。根据图 2,作出 $\ln p_{\text{eq}}$ (p_{eq} 为合金放氢的平台压力)与 $1000/T$ 之间的标绘图,如图 3 所示,呈线性关系: $\ln p_{\text{eq}} = -0.7938/T + 1.9245/R$ 。将图 3 的结果带入 van't Hoff 方程 $\ln p = \Delta H/RT - \Delta S/R$,就可得出合金放氢的焓变 ΔH 为 -27.63kJ/mol,熵变 ΔS 为 -66.99J/(mol·K)。这与 AB_5 体系中观察到的放热过程相似,说明合金的储氢可逆性良好。

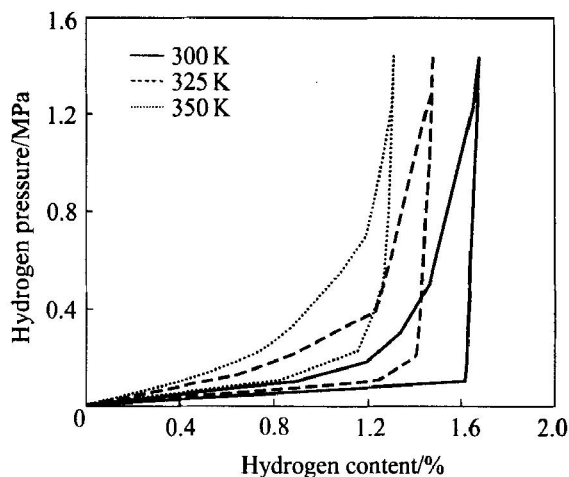
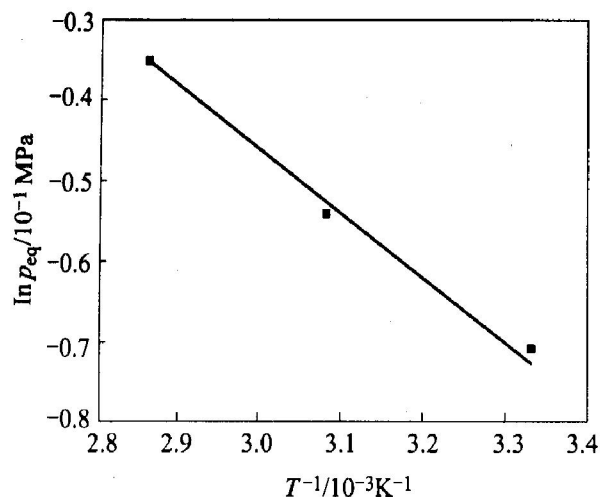


图 2 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金的吸、放氢 P-C-T 曲线

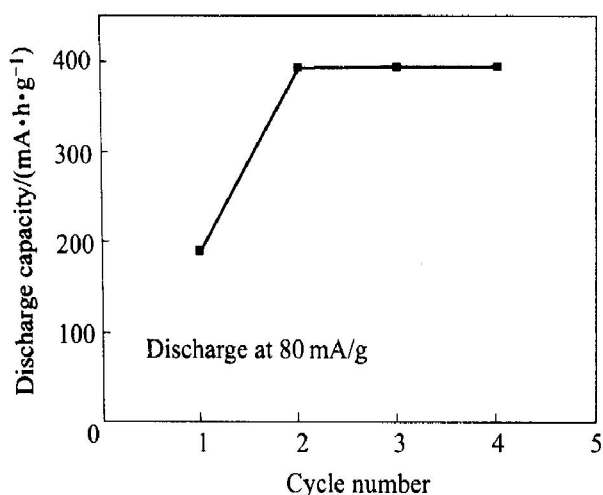
Fig. 2 P-C-T curves of $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ alloy for hydrogen absorption/desorption

图 3 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9\text{-H}$ 体系的 van't Hoff 图(放氢)Fig. 3 van't Hoff plot for $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9\text{-H}$ system (desorption)

2.3 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金的电化学性能

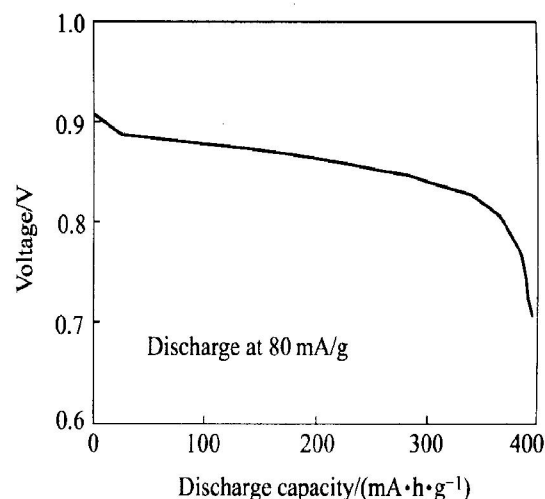
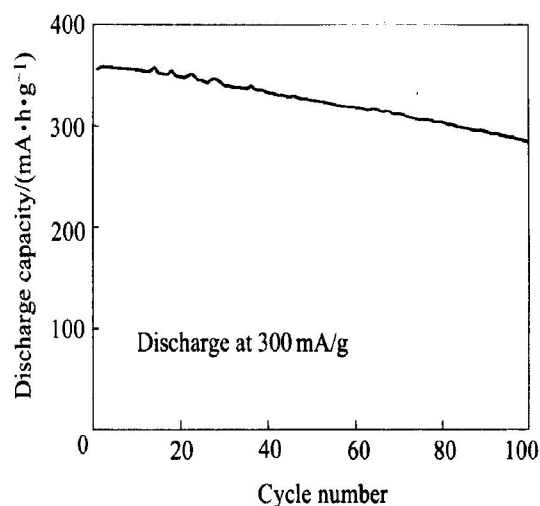
图 4 所示为 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金的活化曲线, 由图 4 可以看出, 合金的活化性能良好, 经 3 次充、放电循环后能完全活化。图 5 所示为合金的放电电位与放电容量关系曲线, 其放电容量达到 $395\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 与 AB_5 型储氢合金(容量为 $300\sim 330\text{mA}\cdot\text{h/g}$)相比, 该合金的容量提高了 23%。

图 6 所示为 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金的循环特性曲线。经 100 次充、放电循环后, 合金的容量保持率为 80%。

图 4 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金的活化曲线Fig. 4 Activated curve of $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ alloy

3 结论

1) 感应熔炼制备的 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 储氢合金由 PuNi_3 结构的 LaNi_3 主相和 LaNi_5 、 $\text{LaNi}_{2.28}$ 第二相构成。在 1.6MPa 氢压和 300K 下, 该合金的储

图 5 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金的放电曲线Fig. 5 Discharge curve of $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ alloy图 6 $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ 合金的放电容量与循环次数的关系Fig. 6 Relationship between discharge capacity and cycle number for $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_9$ alloy

氢量达到 1.68%, 比纯 LaNi_5 的储氢量高 20%。

2) 合金经 3 次充放电循环能完全活化, 其放电容量达到 $395\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 经 100 次循环后容量保持率为 80%。

REFERENCES

- [1] Feng F, Geng M, Northwood D O. Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review [J]. International J Hydrogen Energy, 2001, 26(7): 725-734.
- [2] Hu W K, Ye Z, Noréus D. Studies on multicomponent rare earth-based hydrogen storage alloys with small amounts of boron [J]. J Alloys Comp, 1998, 280(1-2): 314-320.

- [3] Li R, Wu J M, Wang X L. Effects of AB₅-type hydrogen storage alloy prepared by different techniques on the properties of MH/Ni batteries[J]. J Alloys Comp, 2000, 311(1): 40 - 45.
- [4] Joubert J M, Sun D, Latroche M, et al. Electrochemical performances of ZrM₂ (M = V, Cr, Mn, Ni) Laves phases and the relation to microstructures and thermodynamical properties[J]. J Alloys Comp, 1997, 253 - 254: 564 - 569.
- [5] Züttel A, Meli F, Chartouni D, et al. Properties of Zr(V_{0.25}Ni_{0.75})₂ metal hydride as active electrode material[J]. J Alloys Comp, 1996, 239(2): 175 - 182.
- [6] Chen J, Takeshita H T, Tanaka H, et al. Hydriding properties of LaNi₃ and CaNi₃ and their substitutes with PuNi₃-type structure[J]. J Alloys Comp, 2000, 302(1 - 2): 304 - 313.
- [7] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys: RMg₂Ni₉ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from MgNi₂ Laves-type layers alternating with AB₅ layers[J]. J Alloys Comp, 1997, 257(1 - 2): 115 - 121.
- [8] Kadir K, Kuriyama N, Sakai T, et al. Structural investigation and hydrogen capacity of CaMg₂Ni₉: a new phase in the AB₂C₉ system isostructural with LaMg₂Ni₉[J]. J Alloys Comp, 1999, 284(1 - 2): 145 - 154.
- [9] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Structural investigation and hydrogen capacity of YMg₂Ni₉ and (Y_{0.5}Ca_{0.5})(MgCa)Ni₉: new phases in the AB₂C₉ system isostructural with LaMg₂Ni₉[J]. J Alloys Comp, 1999, 287(1 - 2): 264 - 270.
- [10] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Structural investigation and hydrogen storage capacity of LaMg₂Ni₉ and (La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni₉ of the AB₂C₉ type structure [J]. J Alloys Comp, 2000, 302(1 - 2): 112 - 117.
- [11] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La₂MgNi₉, La₅Mg₂Ni₂₃, La₃MgNi₁₄ [J]. J Alloys Comp, 2000, 311(2): L5 - L7.

(编辑 杨幼平)