

文章编号: 1004-0609(2004)04-0580-07

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^①

张羊换^{1, 2}, 陈梅艳², 王新林¹, 王国清², 祁焱¹, 林玉芳¹

(1. 钢铁研究总院 功能材料研究所, 北京 100081; 2. 包头钢铁学院 材料科学与工程系, 包头 014010)

摘 要: 测试分析了稀土系 AB_5 型贮氢合金 $MmNi_{3.8}Co_{0.4}Mn_{0.6}Al_{0.2}B_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 的微观结构及电化学性能, 研究了硼含量 x 对贮氢合金电化学性能及微观结构的影响。结果表明, 铸态贮氢合金具有双相组织, 主相为 $CaCu_5$ 型相, 还有少量 $CeCo_4B$ 第二相, 第二相的相丰度随 x 的增加而增大。对合金进行了不同淬速的快淬处理, 合金中第二相的量随淬速的增加而减少。硼的加入使合金的电化学容量下降, 但活化性能及循环寿命明显提高。特别是对于快淬态合金, 硼对因促进非晶的形成而显著提高循环寿命。

关键词: 硼含量; 贮氢合金; 电化学性能; 微观结构

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Effect of boron additive on microstructures and electrochemical properties of rare earth-based AB_5 hydrogen storage alloy

ZHANG Yang-huan^{1, 2}, CHEN Mei-yan², WANG Xin-lin¹,
WANG Guo-qing², QI Yan¹, LIN Yu-fang¹

(1. Department of Functional Material Research,

Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

2. Department of Material Science and Engineering,

Baotou Iron and Steel University of Technology, Baotou 014010, China)

Abstract The microstructures and electrochemical properties of the as-cast and quenched alloys $MmNi_{3.8}Co_{0.4}Mn_{0.6}Al_{0.2}B_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) were analyzed and measured. The effect of boron additive on the microstructures and electrochemical properties of the as-cast and quenched alloys $MmNi_{3.8}Co_{0.4}Mn_{0.6}Al_{0.2}$ were investigated comprehensively. The experimental results show that the microstructure of as-cast alloys $MmNi_{3.8}Co_{0.4}Mn_{0.6}Al_{0.2}B_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) is composed of $CaCu_5$ -type main phase and a small amount of $CeCo_4B$ -type secondary phase. The abundance of secondary phase increases with the increase of boron content. The rapid quenching technology was used in the preparation of the alloys. The amount of secondary phase in the alloys decreases with the increase of quenching rate. The electrochemical tests show that the addition of boron modifies the activation properties and dramatically enhances the cycle lives, but lead to the decrease of the capacities of the as-cast and quenched alloys. The influences of boron addition on the electrochemical properties of as-quenched alloys are much stronger than that of as-cast alloys, because boron strongly promotes the formation of amorphous phase in as-quenched alloy.

Key words: boron content; AB_5 -type hydrogen storage alloy; electrochemical performance; microstructure

AB₅ 贮氢合金以其易于活化、贮氢量大和吸放氢平台压低等优点而得到广泛应用。尽管 AB₅ 型贮氢合金已在日本、中国实现了大规模产业化, 但为了降低合金的生产成本, 提高合金的电化学性能, 研究工作仍在世界范围内深入进行^[1, 2]。2002 年在法国召开的第三届国际贮氢材料大会上, 研究报道的论文仍然以 AB₅ 型贮氢合金占绝大多数。目前, 研究工作主要集中在下述几个方面: 1) 合金化, 包括 A 侧和 B 侧合金化^[3, 4]; 2) 快速凝固, 通过快速凝固得到非平衡组织, 改善电化学性能^[5, 6]; 3) 非化学计量比, 通过欠或过化学计量比, 调整合金的相组成及相结构, 改善合金的电化学性能^[7]; 4) 表面处理, 通过表面处理可使合金的活化性能和循环寿命得到明显的改善^[8, 9]。

减少合金中的钴含量是降低生产成本的有效方法, 但钴对 AB₅ 型贮氢合金的电化学循环稳定性起着举足轻重的作用^[10], 因此, 如何提高低钴贮氢合金的电化学稳定性成为 AB₅ 型贮氢合金研究的焦点。通过成分设计及快淬处理, 可使 AB₅ 型贮氢合金获得具有微晶、纳米晶、非晶混合结构的特殊微观组织^[11]。这种结构的贮氢合金具有良好的初始活化性能和优异的电化学循环稳定性。本文作者在 AB₅ 型贮氢合金中加入微量的硼, 并进行了快淬处理。研究表明, 微量硼可提高 AB₅ 型贮氢合金的活化性能和循环稳定性; 经快淬处理后, 硼的作用更加显著。文章重点讨论了硼对铸态及快淬态低钴 AB₅ 型贮氢合金电化学性能影响的微观机理。

1 实验

1.1 贮氢合金的制备

试验合金的成分为 $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), 对应硼含量 x , 合金编号为 B0、B1、B2、B3、B4。合金配料所用镍、钴、锰、铝、硼等元素的纯度均高于 99.7%, Mm 为富铈的混合稀土 (23.70% 镧、55.29% 铈、5.31% 镨、15.70% 钕), 纯度为 99.85%。将 1 kg 合金配料在真空中频感应电炉熔炼, 经铜模浇铸后获得母合金锭。在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合金。淬速以铜辊表面线速度表示, 本试验的淬速分别为 22、30、38 m/s。

1.2 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 250 目 (<

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 的试验用电极片。干燥 4 h 后, 浸入 6 mol/L KOH 溶液中。经 24 h 浸泡后, 取出电极片擦干, 再把电极片固定在开口式三电极负极镍片引线上, 用程控电池测试仪测试电化学性能。试验电池的负极为贮氢合金电极片, 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, 每次循环都是恒定电流过充约 50%, 间隔 15 min 后, 恒电流放电至 -0.500 V, 测试环境温度保持在 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 显微结构分析

铸态合金样品打磨抛光, 在 60% HF 溶液中浸蚀 5 s。快淬样品用环氧树脂镶嵌后制样。用扫描电镜(SEM)和光学显微镜观察合金的形貌, 并且进行微区成分分析。将合金研磨成粒度为 75 μm 以下的粉末, 用 XRD(型号为 D/max/2400)进行合金的相结构及晶格参数分析, 射线源为 $\text{CuK}\alpha$, 电流为 160 mA, 电压为 40 kV, 扫描速度为 5($^{\circ}$)/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。

2 结果与讨论

2.1 硼对合金电化学性能的影响

2.1.1 活化性能

在恒定的充放电流密度下, 合金的电化学容量达到最大值时, 所需的充放循环次数被定义为合金的初始活化次数。图 1 所示是铸态及 22 m/s 淬速下 60 mA/g 充放时合金的循环次数与电化学容量之间的关系。由图 1 可知, 铸态和快淬态合金均有良好的活化性能, 铸态合金经 1~2 次循环, 快淬态合金经 2~5 次循环即可活化。无论是铸态还是快淬态下, 随硼含量增加, 初始活化性能均得到不同程度的改善。

2.1.2 电化学容量

当充放电流密度分别为 60 mA/g 和 300 mA/g 时, 硼含量 x 与最大电化学容量之间的关系如图 2 所示。从图 2 看出, 铸态和快淬态合金的电化学容量均随硼含量 x 的增加而下降, 当硼含量 x 从 0 增加到 0.4 时, 对于铸态合金, 60 mA/g 的充放容量从 320 mAh/g 下降到 258 mAh/g, 300 mA/g 的充放容量从 289 mAh/g 下降到 241 mAh/g; 对于 22 m/s 淬速快淬合金, 60 mA/g 的充放容量从 300

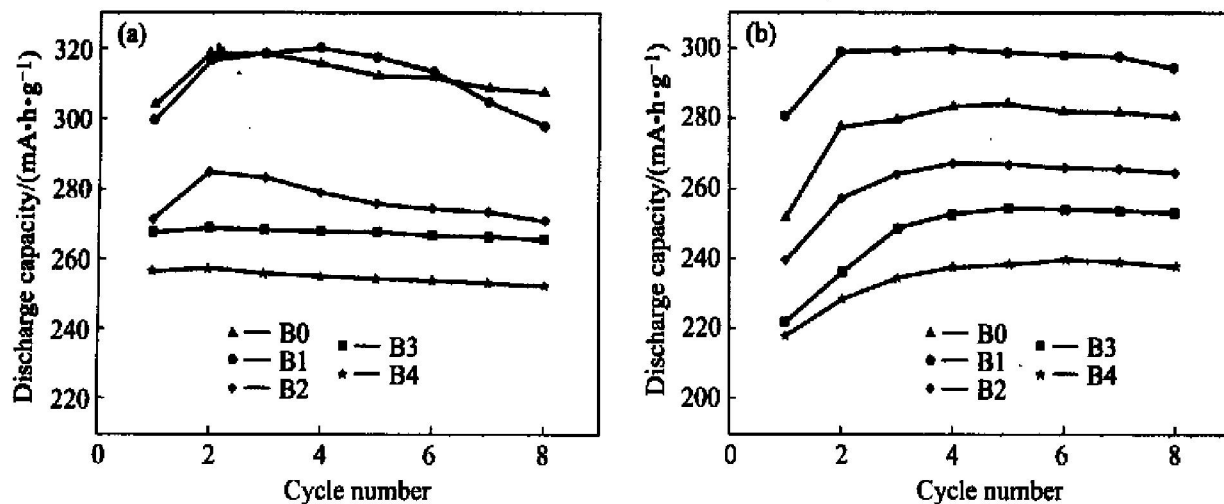
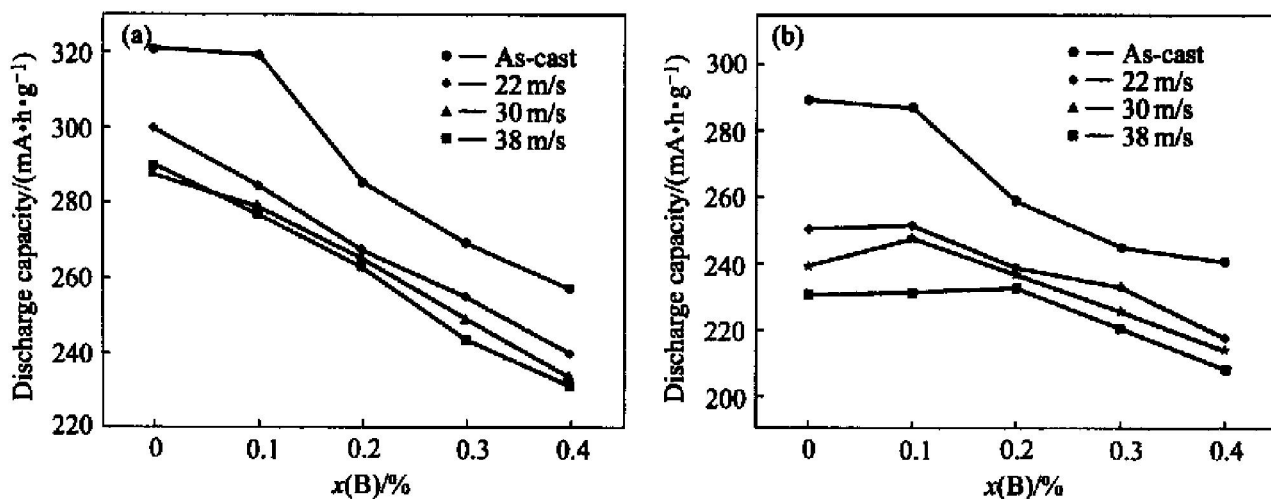


图 1 60 mA/g 充放循环次数与电化学容量的关系

Fig. 1 Relationship between cycle number and discharge capacity for as-cast and quenched alloys

(a) —As-cast; (b) —As-quenched (22 m/s)

图 2 硼含量 x 与电化学容量的关系Fig. 2 Relationship between boron content x and maximum

discharge capacity for as-cast and quenched alloys

(a) —Charge-discharge current density of 60 mA/g; (b) —Charge-discharge current density of 300 mA/g

mAh/g 下降到 240 mAh/g, 300 mA/g 的充放容量从 251 mAh/g 下降到 218 mAh/g。

2.1.3 循环寿命

以电化学循环稳定性来评价合金的循环寿命。在 300 mA/g 电流密度恒流充放, 以 300 次循环后电化学容量的保持率($C_{300}/C_{\max} \times 100\%$)来表示合金的电化学循环稳定性。硼含量对铸态及快淬态合金电化学循环稳定性的影响如图 3 所示。图 3 表明, 铸态及快淬态合金, 随硼含量 x 的增加, 曲线的斜率均不同程度减小, 说明硼的加入对合金循环寿命的改善是有益的。而且, 随硼含量的增加, 快淬态合金的斜率下降得更快, 说明含硼贮氢合金经快淬处理后, 对循环寿命的作用更加显著。对于 22 m/s 淬速的快淬态合金, 当硼含量 x 从 0 增加到

0.4 时, 300 次循环后的容量保持率从 53.2% 增加到 75.3%。

2.2 硼对合金微观结构的影响

2.2.1 相组成及相结构

用 XRD 法分析了铸态及快淬态合金的相组成及相结构, 图 4 所示是铸态及快淬态合金的 X 射线衍射谱。不含硼的铸态合金为单相 CaCu_5 结构。含硼铸态合金均为双相结构, 主相为 CaCu_5 结构相, 第二相为 CeCo_4B , 主相和第二相均为六方结构, 属于 $P6_3/mmm$ 空间群。第二相的相丰度随硼含量 x 的增加而增加。铸态合金经快淬处理后, 第二相的量减少, 淬速越高, 第二相的量越少。对主相 (101)、(110)、(200)、(111) 和 (002) 晶面衍射峰用

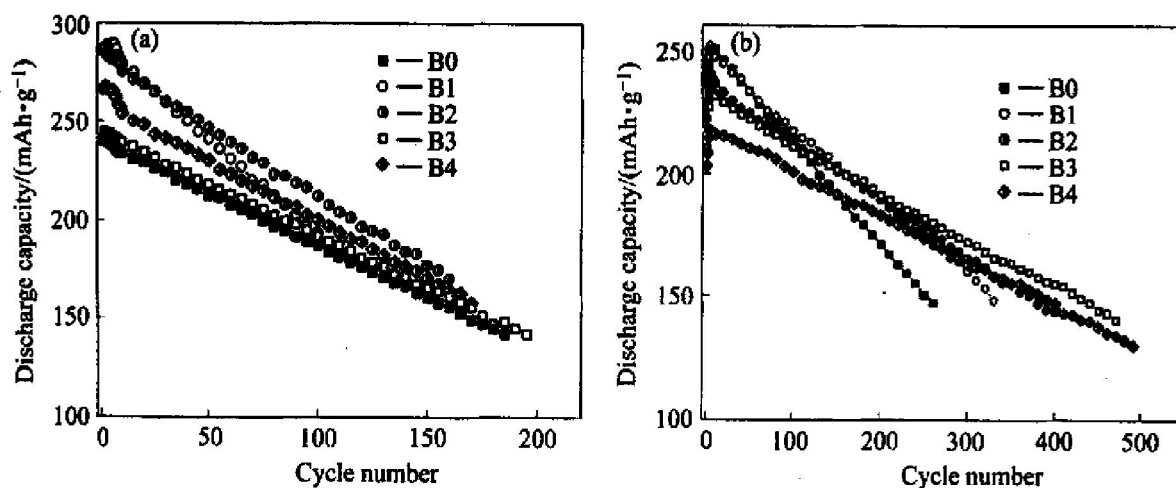


图 3 硼含量对铸态及快淬态合金循环寿命的影响

Fig. 3 Effect of boron content on cycle lives for as-cast and quenched alloys

(a) —As-cast; (b) —As-quenched(22 m/s)

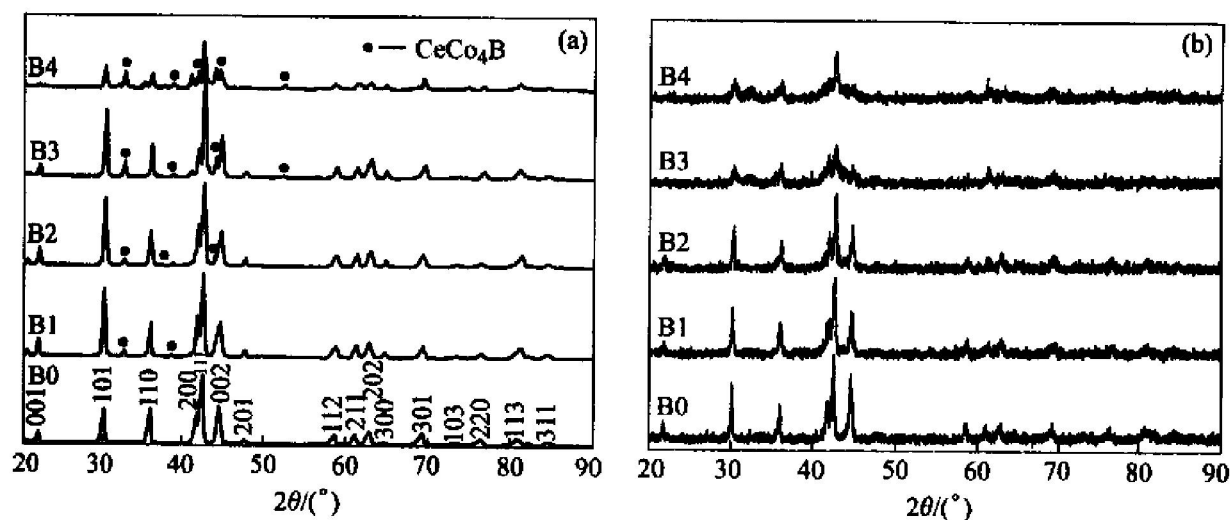


图 4 铸态及快淬态贮氢合金的 XRD 衍射谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of as-cast and quenched alloys

(a) —As-cast; (b) —As-quenched(22 m/s)

最小二乘法求得铸态及 22 m/s 快淬态合金主相的晶格参数, 结果见表 1。由表 1 可知, 硼的加入对合金主相的晶格常数有一定影响, 随着硼含量的增加, c 轴略有增加, 而 a 轴略有减小。由于主相和第二相均具有 CaCu₅ 型结构, 因此可以应用第二相的最强衍射峰(112)晶面的衍射强度与主相的(111)最强衍射峰强度及第二相的(112)最强衍射峰强度之和的比, 来粗略计算第二相的相对含量。计算结果见表 1。由表 1 可知, 随着硼含量的增加, 第二相的量增加, 当硼含量 x 从 0.1 增加到 0.4 时, 第二相的量从 3.21% 增加到 20.26%。快淬使合金的晶格常数及晶胞体积增加, 这对增加合金的容量及循环寿命有利。但电化学测试的结果是快淬导致合金的容量下降, 显然有另外的原因。快淬处理后, 合

金仍然具有良好的活化性能的原因包括两个方面: 一是由于快速凝固使合金的晶粒显著细化, 晶界可以作为氢原子扩散的通道, 增加氢在合金中的扩散能力。二是合金中加入硼元素, 硼能够增加氢原子在合金中的扩散系数^[12], 从而改善合金的初始活化性能。硼导致合金容量下降的原因是由于铸态合金中形成的第二相 CeCo₄B 是非氢化物形成相, 且第二相的量随 x 的增加而增加, 故随硼含量增加容量下降。

文献[9, 13]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。硼使合金循环寿命得到改善的原因可能是由于

表 1 主相的晶格参数及铸态合金中第二相的相对含量

Table 1 Cell parameters and volume of CaCu₅-type main phase; abundance of secondary phase in alloys with boron

Alloy	$a/\text{Å}$		$c/\text{Å}$		Cell volume/ Å^3		Abundance of secondary phase/(%)	
	As cast	22 m/s	As cast	22 m/s	As cast	22 m/s	As cast	22 m/s
B0	5.017	5.021	4.051	4.053	88.31	88.49	—	—
B1	5.016	5.023	4.053	4.054	88.32	88.58	3.21	—
B2	5.016	5.022	4.059	4.062	88.45	88.72	3.88	—
B3	5.015	5.024	4.061	4.062	88.45	88.78	14.48	—
B4	5.014	5.023	4.061	4.063	88.42	88.78	20.26	—

铸态合金中存在一定数量的第二相,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。而经快淬处理后,合金中的第二相已经完全消失,循环寿命却大幅度提高,这显然与第二相无关。而且,不同成分的合金用相同的工艺快淬后,循环寿命的增加幅度有很大差别。用相结构来解释这种变化的机理显然是困难的,进一步研究合金的显微组织显然非常必要。

2.2.2 微观组织及形貌

Mishima 等^[14]报道了快淬处理可提高合金 LaNi_{4.6}Al_{0.4}和 LaNi₄Co_{0.6}Al_{0.4}贮氢合金的放电容量。研究认为这是由于快淬使合金的晶粒细化,大量的晶界为氢原子提供了良好的扩散通道。晶粒细化在一定程度上可以改善合金的电化学循环稳定性。Lei 等^[15]认为快淬工艺使 M1(NiCoMnTi)₅合金成分、结构更加均匀,所以使合金的放电容量增加。快淬使晶粒细化是一个不争的事实,本试验得到相同的结果。图 5 所示为铸态及快淬态 B0 和 B4 合金的微观形貌。从图 5 所示看出,快淬使合金的晶粒显著细化。合金晶粒细化对容量的增加是有利的,但试验的结果是快淬使合金的容量下降。另外,快淬使 B0 和 B4 合金的晶粒都得到细化,但其循环寿命相差甚远,这显然不是晶粒大小差异导致的结果。为了弄清快淬导致容量下降的机理,进一步研究了合金的微观结构。Li 等^[16]研究了 LaNi 系合金非晶薄膜的吸氢性能,发现其放电容量只有晶态合金的一半左右,因此快淬使合金容量降低的原因可能是合金中有非晶形成导致的结果。为此,用 TEM 对快淬态合金进行晶态测定,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,合金的淬速达到 22 m/s

时, B0 和 B4 合金中均有非晶相出现,但 B0 中的非晶较少,并可以清楚地看到合金完整的晶体形貌;而 B4 合金已经看不到完整的晶体形貌, B4 合金的非晶相含量明显高于 B0 合金。从图 4(b)也可以看出, B4 合金 22 m/s 淬速快淬后的 X 射线衍射峰明显变宽,主衍射峰高度明显降低,说明有非晶相存在,这显然是硼的作用。就试验结果看,非晶相的量随淬速的增加而增加。因此,我们可以得出结论,不同的非晶含量是含硼合金快淬后电化学性能产生巨大差异的主要原因。快淬对合金容量的影响是复杂的,快淬使单胞体积增加和晶粒细化,这显然对容量的增加有利,而非晶相的形成对容量的增加不利。快淬使合金的容量增加还是降低取决于这两种作用的强弱。作者认为非晶对容量的影响更强。如果快淬合金中一旦形成一定数量的非晶,单胞体积的增加和晶粒细化对容量的有利作用就会被掩盖,合金最终表现为容量下降。晶粒细化对合金的循环稳定性和初始活化性能都是有利的,非晶的形成可显著提高合金的循环寿命,但使得合金的初始活化性能下降^[17]。就晶粒细化和非晶相对循环寿命的贡献比较,非晶相的作用是主要的。在相同的淬速下不同硼含量的合金得到不同的循环寿命主要是因为合金中非晶相的量不同。硼使快淬合金的循环寿命大幅度提高的主要原因是硼促进非晶相的形成。非晶相的量除了与合金的成分有关外,还与淬速有关。在本试验中,含硼合金经快淬后,虽然形成较多的非晶相,但并没有导致合金的初始活化性能剧烈下降,这是由于硼能增加氢原子在合金中的扩散能力,并且快淬导致的晶粒细化能有效地抵消非晶对活化性能的不利影响。

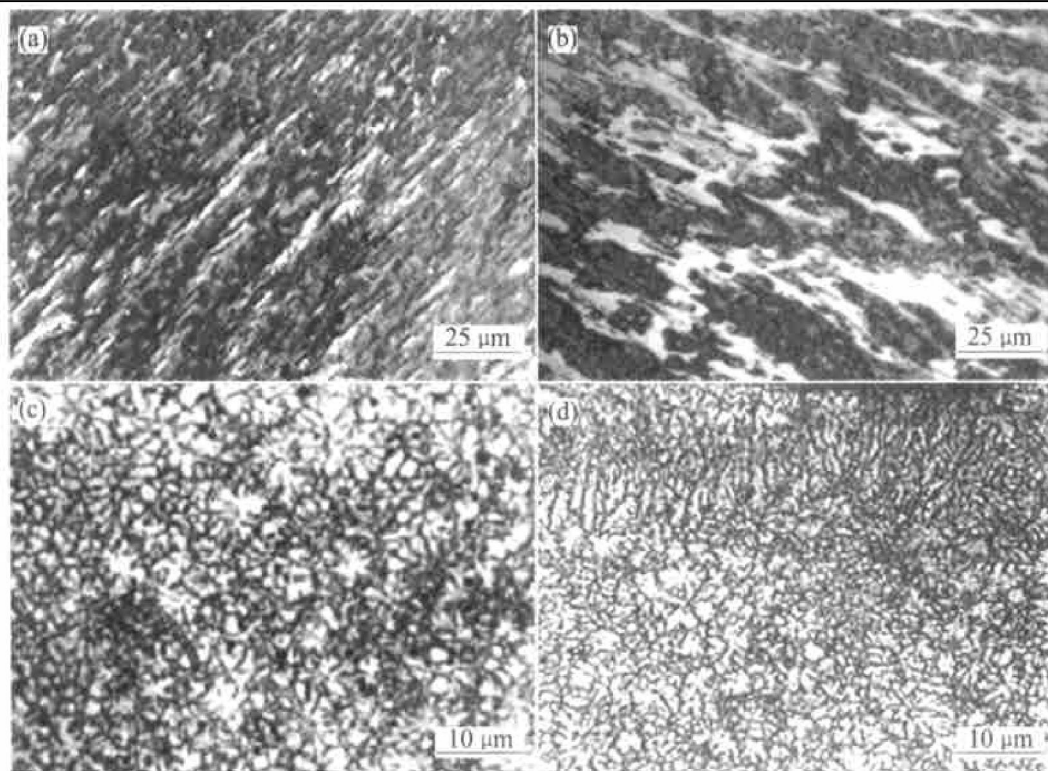


图 5 铸态及快淬态合金的形貌

Fig. 5 Morphologies of as-cast and quenched alloys

(a) and (b) —Morphologies of as-cast alloys(B0 and B4);

(c) and (d) —Morphologies of as-quenched alloys(B0 and B4, 22 m/s)

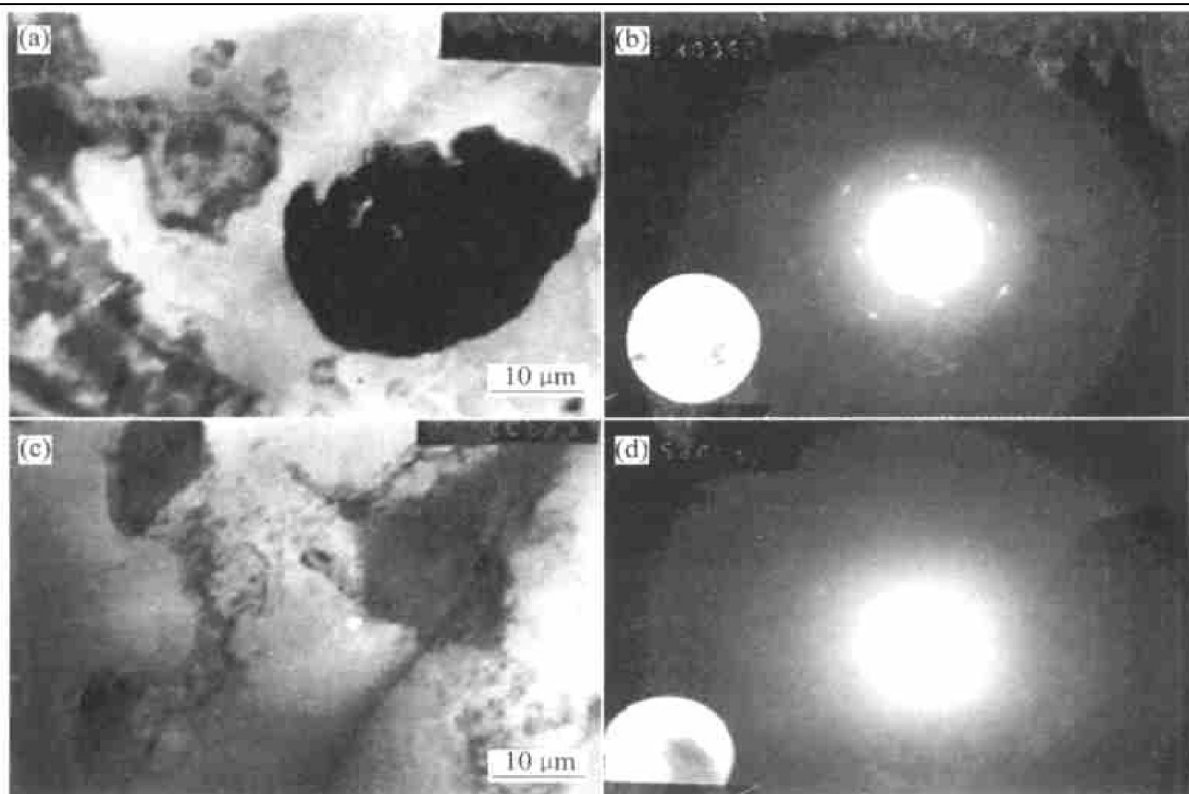


图 6 快淬 B0 和 B4 合金的 TEM 组织和选区电子衍射谱(22 m/s)

Fig. 6 TEM microstructures and SAED of as-quenched alloys(22 m/s)

(a) and (c) —Morphologies of B0 and B4 alloys;

(b) and (d) —Diffraction patterns of B0 and B4 alloys

从上述的试验结果看,硼能促进 AB₅ 型贮氢合金中非晶相的形成。调整合金中的硼含量,选择适当的淬速快淬后,获得具有良好综合电化学性能的 AB₅ 型低钴贮氢合金是完全可能的,相关的工作仍在进行之中。

3 结论

1) 贮氢合金 $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 在铸态下具有双相结构,即 CaCu_5 主相和 CeCo_4B 第二相,第二相的量随硼含量 x 的增加而增加。铸态合金经不同淬速快淬后,第二相的量减少,淬速越高,第二相的量越少。

2) 硼对 $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.2}$ 贮氢合金的电化学性能产生明显的影响,主要表现在使铸态合金的循环寿命提高,初始活化性能得到改善,但导致电化学容量下降。

3) 贮氢合金 $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 经不同淬速快淬处理后,硼对电化学性能的影响更加显著,特别是使合金的循环寿命大幅度提高。硼对快淬贮氢合金电化学性能产生更加显著的影响主要与硼促进非晶相形成有关。

REFERENCES

- [1] Rozdzyńska-Kielbik B, Iwasieczko W, Drulis H, et al. Hydrogenation equilibria characteristics of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Zn}_x$ intermetallics[J]. J Alloys Comp, 2000, 298: 237 - 243.
- [2] Smith G, Goudy A J. Thermodynamics, kinetics and modeling studies of the $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ hydride system[J]. J Alloys Comp, 2001, 316: 93 - 98.
- [3] Kodama T. The thermodynamic parameters for the $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$ and $\text{MmNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$ system[J]. J Alloys Comp, 1999, 289: 207 - 212.
- [4] Takaguchi Y, Tanaka K. Hydriding-dehydriding characteristics of NdNi_5 and effects of Sn -substitution[J]. J Alloys Comp, 2000, 297: 73 - 80.
- [5] Bowman R C, Witham Jr C, Fultz B, et al. Hydriding behavior of gas-atomized AB₅ alloys[J]. J Alloys Comp, 1997, 253 - 254: 613 - 616.
- [6] 周煜, 雷永泉, 罗永春, 等. 气体雾化贮氢电极合金 $\text{Ml}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ti})_5$ 的活化性能[J]. 金属学报, 1996; 32(8): 857 - 861.
- [7] ZHOU Yu, LEI Yong-quan, LUO Yong-chun et al. Activation of hydrogen-storage electrode alloy $\text{Ml}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ti})_5$ produced by gas atomization[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996; 32(8): 857 - 861.
- [8] Audry C, Bernard P, Champion Y, et al. Effect of the cooling rate of superstoichiometric AB₅ alloys with low Co content on their electrochemical performances[J]. J Alloys Comp, 2002, 330 - 332: 871 - 874.
- [9] Liu F J, Suda S. Hydriding properties of the ternary Mm -based AB₅ alloys modified by surface treatment[J]. J Alloys Comp, 1996, 232: 204 - 211.
- [10] WU Ma-sung, WU Hong-rong, WANG Yung-yun, et al. Surface treatment for hydrogen storage alloy of nickel/metal hydride battery[J]. J Alloys Comp, 2000, 302: 248 - 257.
- [11] 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: 160 - 166.
- [12] LI Chuang-jian, WANG Xin-lin, LI Xiur-mei, et al. The hydrogen storage properties of $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.05}$ compounds prepared by conventional and melt-spinning techniques[J]. Electrochimica Acta, 1998, 43: 1839 - 1842.
- [13] Ye H, Zhang H, Wu W Q, et al. Influence of the boron additive on the structure, thermodynamics and electrochemical properties of the $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ hydrogen storage alloy[J]. J Alloys Comp, 2000, 312: 68 - 76.
- [14] Sakai T, Oguro K, Miyamura H, et al. Some factors affecting the cycle lives of LaNi_5 based alloy electrodes of hydrogen batterie[J]. J Less-Common Metals, 1990, 161: 193 - 202.
- [15] Mishima R, Miyamura H, Sakai T, et al. Hydrogen storage alloys rapidly solidified by the melt-spinning method and their characteristics and metal hydride electrodes[J]. J Alloys Comp, 1993, 192: 176 - 178.
- [16] Lei Y Q, Zhou Y, Luo Y C. Preparation and electrochemical properties of unidirectionally solidified $\text{Ml}(\text{NiCoMnTi})_5$ alloys[J]. J Alloys Comp, 1997, 253 - 254: 590 - 593.
- [17] Li Y, Cheng Y T. Amorphous La-Ni thin film electrodes[J]. J Alloys Comp, 1995, 223: 6 - 12.
- [18] Züttel A, Chartouni D, Nützenadel C, et al. Bulk and surface properties of crystalline and amorphous $\text{Zr}_{36}(\text{V}_{0.33}\text{Ni}_{0.66})_{64}$ alloy as active electrode material[J]. J Alloys Comp, 1998, 266: 321 - 326.

(编辑 何学锋)