

[文章编号] 1004-0609(2001)S2-0156-04

低钴含硅 LaNi_5 型储氢合金^①

吴福炜, 李重河, 黄铁生

(中国科学院 上海冶金研究所能源研究室, 上海 200050)

[摘要] 用悬浮熔炼法制备了不同含硅量的低钴 LaNi_5 型储氢合金, 用 XRD 法测定其结构, 并测试了电化学容量和寿命, 分析了 Si 含量对性能的影响, 合成了新型储氢合金 $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{3.6}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_{0.1}$, 其比容量为 303 mAh/g, 300 次循环后的容量还有其最高容量的 84%。

[关键词] LaNi_5 型储氢合金; 合金制备; 电化学

[中图分类号] TG 139.7

[文献标识码] A

自从 1970 年发现 LaNi_5 的吸氢特性以来^[1], 作为镍氢电池负极材料的 LaNi_5 系列合金受到了广泛的关注, 它具有储氢量大、吸放氢速度快、易活化等优点。但是, LaNi_5 合金负极在 KOH 电解质中充放电时, 吸氢后的晶胞体积膨胀极易导致负极的粉化和开裂, 并在新生表面与 KOH 反应形成 $\text{La}(\text{OH})_3$, 从而导致了负极的逐渐失效。为了克服这个弱点, 人们相继采用 Al, Mn, Co 等元素来替代 LaNi_5 合金中的部分 Ni 组成三元或多元合金^[2, 3]。其中, Al 主要在合金表面生成钝化膜, Mn 的作用往往是降低 PCT 平台压力, 而 Co 对保持合金的电化学寿命起着关键的作用^[4~9], 但 Co 是一种昂贵的金属。目前商用 LaNi_5 型合金中 Co 含量大约占 10% (质量分数), 因此降低 Co 含量对降低合金成本有着重要的作用^[10]。

Si 是一种廉价半导体元素, 用 Si 来取代 Ni 同样可以减少晶胞体积膨胀, 降低 LaNi_5 合金吸放氢 PCT 平台压力^[11]; Osumi 等研究了 $\text{MmNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 系列合金吸放氢的热力学过程^[12], Meli 等发现在三元合金中用 Si 取代 Ni 能加速合金的活化, 并且具有较好的高倍率放电性能^[13, 14]。但是对 Mm (NiCoMnAlCuFeSi)₅ 多元合金方面的研究报道却比较少。

作者分析了 Si 含量对合金结构和电化学性能的影响, 并试图合成一种具有较好的综合电化学性能的低钴含硅 LaNi_5 型多元储氢合金。

1 实验方法

1.1 合金的熔炼

将纯金属 La (≥99%), Ni (≥99%), Nd (≥99%), Si (≥99.5%) 及其它纯金属 Co, Mn, Cu, Fe, Al 按一定的化学计量比配好, 在氩气保护下进行悬浮熔炼, 通过两次熔炼后得到 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.75$) 和 Mm (NiCoMnAlCuFe)_{5-x} Si_x ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$) 合金系列, 每个铸锭 70 g, 取大约 30 g 经机械破碎后用作结构和性能的测试。

1.2 合金的结构测试

将合金粉过 38 μm 筛网, 得到颗粒直径 ≤38 μm 的粉末, 在 RAX-10 型 X 射线衍射仪上进行实验, 所用的阳极为 Cu 靶, X 射线管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA。

1.3 合金电化学性能测试

取 0.3 g 粒度为 38~74 μm (200~400mesh) 的合金粉, 与 Ni 粉按 1:4 的比例混合均匀后, 在 450 MPa 下冷压成直径为 15 mm, 厚 1.68 mm, 重量为 1.5 g 的小园片, 以此园片作为负极, Ni 电极为正极, 正负极间由聚丙烯隔膜隔开。在 20 °C, 0.1 MPa 下采用夹片式两电极方法在 DC5 电化学测试仪上进行充放电测试, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液, 首先采用 0.1 C 倍率充电 15 h, 0.2 C 放电至

① [基金项目] 春兰集团资助基金项目 [收稿日期] 2001-03-31; [修订日期] 2001-07-09
[作者简介] 吴福炜(1973-), 男, 硕士研究生。

1.0 V, 在此制度下充放 5 个周期以使合金充分活化, 然后采用 1C 倍率充放, 测定合金的循环寿命。

2 结果与分析

2.1 合金的晶体结构

图 1 为 X 射线衍射图, 它表明 $\text{Mm}(\text{NiCoMnAlCuFeSi})_5$ 系列合金均为 CaCu_5 相, 该相为密堆六方结构, 属于 $\text{P6}/\text{mmm}$ 空间群。

2.2 电化学性能

在 20 °C, 对 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 系列用 0.1C 倍率充 15 h, 0.2C 放电至 1.0 V, 在充放的前 5 个周期中, 发现 Si 含量增加有利于加速合金活化。表 1 列出了合金的电化学容量, 可见 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Si}_{0.3}$ 的容量最高, 达 329 mAh/g; 但随着 Si 含量增加, 合金的电化学容量大幅度降低, 因此, 要得到较好综合性能的合金, Si 含量必须限制在一定范围内。从表 1 还可以看出, 对 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Si}_{0.3}$ 和 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Si}_{0.75}$ 采用 1C 倍率充放, $\text{LaNi}_{4.7}\text{Si}_{0.3}$ 虽然具有较高的容量, 但在随后的循环中容量衰减较快, 300 个周期后只剩下 79 mAh/g; 而 $\text{LaNi}_{4.25}\text{Si}_{0.75}$ 的容量虽稍低, 最高容量仅 247 mAh/g, 但其衰减速度低于 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Si}_{0.3}$, 说明 Si 含量的增加会损害电化学容量, 但延长了负极合金的充放电寿命。

为了进一步改善含 Si 的 AB_5 型合金的电化学性能, 在 A 侧以 LaNd 合金代替纯 La, B 侧添加适量的 Co, Mn, Al, Cu, Fe 等金属组成 $\text{Mm}(\text{NiCoMnAlCuFe})_{5-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$),

经 X 射线测试表明此系列合金仍为 CaCu_5 相。表 1 列出了不同合金在 20 °C 时的容量和 1C 倍率充放的容量衰减参数 S_{300} ($S_{300} = C_{300}/C_{\text{max}}$), 改进后的合金的电化学容量和大电流充放电寿命要比三元 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 系列合金有明显的改善, 如图 2 所示。
 $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{3.6}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_{0.1}$ 容量为 303 mAh/g, 1C 倍率大电流充放经过 300 个循环后的 $S_{300} = 0.84$, 具有较好的电化学综合性能。随着 Si 含量增加, 合金的容量有所降低, 而容量衰减曲线却更加平坦, 含 Si 量为 0.4 的无 Co 合金容量较低, 但却具有很好的稳定性。

2.3 结果分析

$\text{LaNi}_{5-x}\text{Si}_x$ 吸氢前后晶格常数和 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ 的大致相同^[12], 用 Si 来代 Ni 同样可以降低晶格膨胀, 从而增加了合金的循环稳定性。在充放电过程中, 由于在吸放氢时原子的迁移速率增加, Si 和 La 从合金母体的表面溶解到碱性电解液中, 在颗粒表面 Ni 以 Eluslers 形状存在。由于吸放氢前后晶胞体积膨胀比较小, 所以增强了合金负极在电化学充放电循环中的抗腐蚀能力。另外, 在 A 侧用 LaNd 合金代替纯 La 改善了合金的活化性能。这些含 Si 合金若预先能进行适当的热处理, 增加合金内部的均一性, 或者进行一些有益的表面修饰, 可以进一步改善电化学循环寿命。

3 结论

1) Si 含量的增加会损害储氢合金的容量, 但

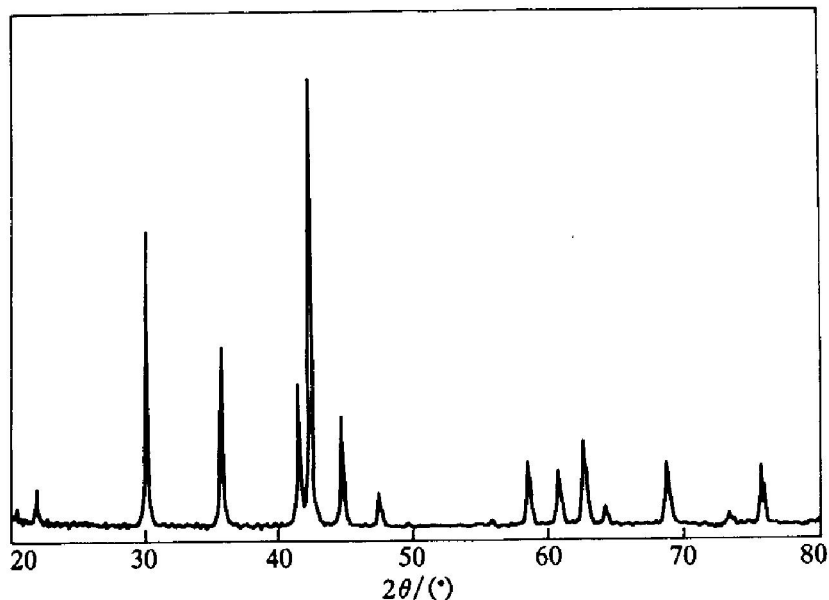


图 1 $\text{Mm}(\text{NiCoMnAlCuFeSi})_5$ 合金的 XRD 衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction profiles of $\text{Mm}(\text{NiCoMnAlCuFeSi})_5$ alloys

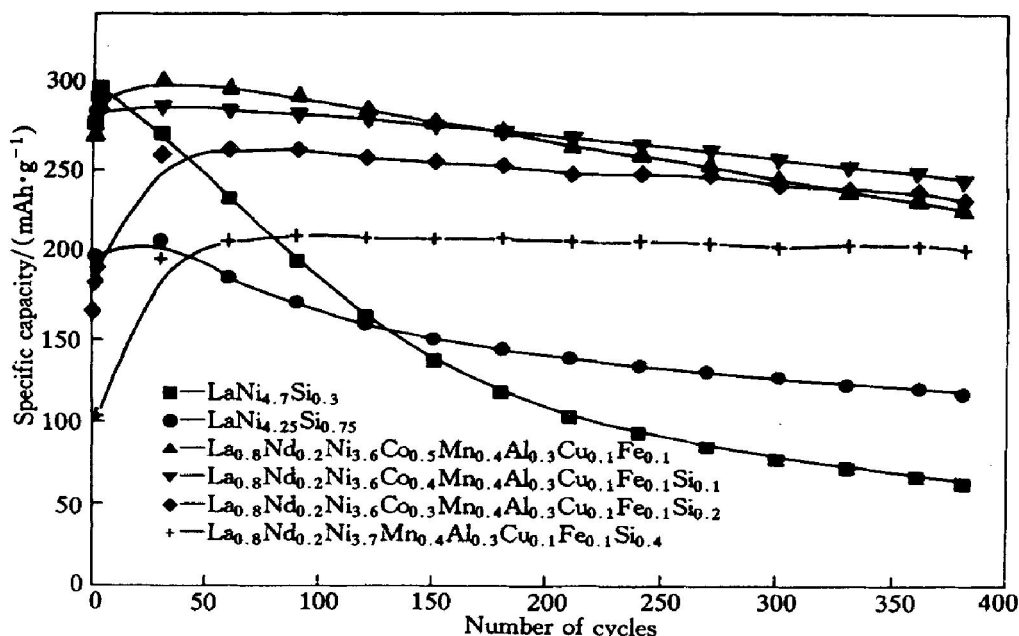


图 2 含 Si 合金在 20 °C 时 1C 倍率充放的容量衰减曲线

Fig. 2 Discharge capacity vs cycle curves for Mm(NiCoMnAlCuFeSi)₅ at 20 °C, Each electrode was charged at 300 mA/g for 1.5 h, and discharged at 300 mA/g to 1.0 V

表 1 不同 Mm(NiCoMnAlCuFeSi)₅ 合金的容量和衰减指数 S₃₀₀

Table 1 Capacity and degrade efficiency S₃₀₀ of Mm(NiCoMnAlCuFeSi)₅ alloys

Alloys	Capacity / (mAh·g ⁻¹)	S ₃₀₀
LaNi _{4.7} Si _{0.3}	329	0.24
LaNi _{4.5} Si _{0.5}	290	0.35
LaNi _{4.25} Si _{0.75}	247	0.51
La _{0.8} Nd _{0.2} (NiCoMnAlCuFe) ₅	330	0.74
La _{0.8} Nd _{0.2} (NiCoMnAlCuFe) _{4.9} Si _{0.1}	303	0.84
La _{0.8} Nd _{0.2} (NiCoMnAlCuFe) _{4.8} Si _{0.2}	283	0.85
La _{0.8} Nd _{0.2} (NiCoMnAlCuFe) _{4.6} Si _{0.4}	225	0.91

能增加电化学循环稳定性。

2) 找到一种低 Co 合金 La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{3.6}Co_{0.4}Mn_{0.4}Al_{0.3}Cu_{0.1}Fe_{0.1}Si_{0.1} 其最高容量为 303 mAh/g, 1C 倍率大电流充放经过 300 个循环后还有最高容量的 84%。

[REFERENCES]

[1] Vucht J H N, Kuijpers F A, Bruning H C A M, et al. Phillips Research, Report No. 25 [Z]. Eindhoven, 1970, 25: 133– 140.

[2] Willems J J G. Metal hydride electrodes stability of LaNi₅-related compounds [J]. Philips J Res, 1984, 39

(Suppl. 1): 1– 94.

[3] Tadokoro M, Nogami M, Chikano Y, et al. Development of hydrogen-absorbing alloys for nickel-metal hydride secondary batteries [J]. J Alloys Comp, 1993, 129: 179– 181.

[4] Nakamura Y, Sato K, Fujitani S, et al. Lattice expanding behavior and degradation of LaNi₅-based alloys [J]. J Alloys and Compounds, 1998, 267: 205– 210.

[5] Sakai T, Yashinaga H, Miyamura H, et al. Rechargeable hydrogen batteries using rare-earth-based hydrogen storage alloys [J]. J Alloys and Compounds, 1997, 180: 37– 54.

[6] Goodell P D. Stability of rechargeable hydriding alloys during extended cycling [J]. J Less-Common Met, 1984, 99: 1– 14.

[7] PAN Hong-ge (潘洪革). Co 对 MNi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}贮氢合金动力学性能的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal(中国有色金属学报), 1999, 9(3): 453– 457.

[8] Hu W K. Electrochemical behaviors of low-Co Mm-based alloys as MH electrodes [J]. J Alloys and Compounds, 1998, 268: 254– 258.

[9] Hu W K. Studies on Co-free rare-earth-based hydrogen storage alloys [J]. J Alloys and Compounds, 1998, 269: 261– 265.

[10] Lichtenberg F, Koheler U, Folaer A, et al. Development of AB₅ hydrogen storage alloys with low-Co content for rechargeable Ni-MH batteries with respect to

- electric vehicle applications [J]. J Alloys and Compounds, 1997, 253: 570– 579.
- [11] Percheron-Guegan A, Lartigue C, Achard J C. Correlations between the structural properties, the stability and the hydrogen content of substituted LaNi₅ compounds [J]. J Less-Common Met, 1985, 109: 287– 309.
- [12] Osumi Y, Suzuki H, Kato A, et al. Hydrogen absorption-desorption characteristics of misch metal-nickel-silicon alloys [J]. J Less-Common Met, 1982, 84: 99– 106.
- [13] Meli F, Zuttel A, Schlapbach L. Electrochemical and Surface properties of low cost, cobalt-free LaNi₅-type hydrogen storage alloys [J]. J Alloys and Compounds, 1993, 202: 81– 88.
- [14] Meli F, Zuttel A, Schlapbach L, et al. Surface and bulk properties of LaNi_{5-x}Si_x alloys from the viewpoint of battery applications [J]. J Alloys and Compounds, 1992, 190: 17– 24.

Low cobalt LaNi₅-type hydrogen storage alloys containing silicon

WU Fu-wei, LI Chong-he, HUANG Tie-sheng

(Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, P. R. China)

[Abstract] Low cobalt LaNi₅-type hydrogen storage alloys containing silicon were prepared by magnetic-levitation melting. Their structure, specific capacity and cycle life were measured using X-ray diffractometer and DC-5 battery testing instrument. It was found that silicon played an important role on the electrochemical characteristics of the alloys. On the basis of this finding, a new kind of hydrogen storage alloy La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{3.6}Co_{0.4}Mn_{0.4}Al_{0.3}Cu_{0.1}Fe_{0.1}Si_{0.1} was developed, which shown a maximum capacity of 303 mAh/g and good cycling stability.

[Key words] hydrogen storage alloys; preparation and study electrochemical performance

(编辑 朱忠国)