

文章编号: 1004 - 0609(2003) 04 - 0871 - 05

稀土元素对 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金性能的影响^①

刘丽琴, 唐 睿, 柳永宁

(西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 以 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 合金为基材, 采用感应熔炼法制得以 Ce, Pr, Nd 部分替代 La 的系列储氢合金。3 种稀土元素的加入对合金的组织没有本质的影响。与 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 的相组成相似, 新合金也是在主相 LaNi_5 中含有 LaNi_3 第二相, 且随着 Ce, Pr, Nd 替换量的增多, LaNi_3 相所占比例升高。在 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 合金中, 当 Pr 替换至 $x = 0.2$ 时, 新合金基本保持 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 的放电容量 $375 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 其他添加比例及添加元素都在一定程度上降低了新合金的放电容量。加入 Ce 和 Pr 普遍提高放电电位, 而 Nd 对放电电位的影响不大。 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 的容量衰减速率为 $1.07 \text{ mA}\cdot\text{h}/(\text{g}\cdot\text{cycle})$, 当 Ce, Pr, Nd 分别替换至 $x = 0.3, 0.6, 0.6$ 时, 新合金的容量衰减速率依次降低到 $0.566, 0.625, 0.453 \text{ mA}\cdot\text{h}/(\text{g}\cdot\text{cycle})$, 循环稳定性有了很大提高。

关键词: 储氢合金; 放电容量; 循环稳定性; 稀土元素

中图分类号: TG 139

文献标识码: A

用于 Ni-MH 电池的储氢合金对电池循环寿命、放电容量和高倍率放电性能等都有很大的影响, 因此储氢电极合金要求有高的放电容量、长久的循环寿命、适当低的氢分解压、良好的活化性能和抗氧化性能等^[1, 2]。当前, 实际应用的储氢材料主要有稀土系 AB_5 型合金和 $\text{Ti}(\text{Zr})$ 系合金^[3]。从材料成本、低温性能、高倍率放电性能与活化性能等方面看, AB_5 型合金要优于 $\text{Ti}(\text{Zr})$ 型合金, 但是 AB_5 型合金的放电容量相对较低, 提高 AB_5 型合金的容量是此类合金所面临的重要问题。Kohno 等^[4]报道了 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 的放电容量是 AB_5 型合金的 1.3 倍。Tang 等^[5]研究了 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 合金, 获得了放电容量高达 $380 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的结果, 但是这种合金的不足之处是循环稳定性较差。Sridhar^[6]研究了用 Ce 代替合金中部分 La, Adzic^[7]和邓凌峰^[8]用 Co 代替合金中部分 Ni, 以及 Sakai^[9]在混合稀土中加大 Ce 和 Nd 对 La 的比例, 结果虽然都在一定程度上降低了合金的放电容量, 但是也都提高了 MH 电极的循环寿命, 是值得借鉴的方法。Jiang^[10]研究了改变 La, Ce, Nd, Pr 的比例, $\text{RE}(\text{NiCoMnTi})_5$ 所能达到的最高容量为 $290 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而循环稳定性有很大提高。Guo 等^[11]研究发现在 AB_5 合金中添加 Nd 和 Ce, 可

以提高循环寿命。Chen 等^[12]指出, Pr 的摩尔分数为 20% 左右的合金比 10% 左右的有更好的放电容量、放电性能和循环稳定性, 总体上 Pr 对合金循环寿命也是有很大影响的。为此, 本文作者研究通过添加稀土元素 Ce, Pr, Nd, 以提高 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 合金的循环稳定性。

1 实验

在文献[6]研究 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 合金的基础上, 按表 1 所给出的比例采用稀土 Ce, Pr, Nd 替代一定量的 La, 在 Ar 气保护下感应熔炼制得新合金。上述材料纯度均在 99.9% 以上。取部分合金在 D/max-3A 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 靶) 测试合金的相结构, 在 MeF-3 光学显微镜下观测合金金相组织。再将其余合金机械粉碎并过孔径为 $105 \mu\text{m}$ 的筛。称取 0.5 g 合金粉, 与一定的导电介质乙炔黑、粘结剂 PVA 等制成负极极片; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极极片以大于 4 倍容量制得; 电解液采用 6 mol/L KOH 碱液。采用 DC-5D 型电池容量测试仪测试电池的充放电特性, 其充放电恒流范围为 $0\sim 80 \text{ mA}$ 时, 分辨率为 0.02 mA ; $0\sim 3 \text{ A}$ 时, 分辨率为 1 mA ; 电压测量范围 $0\sim 8$

① 收稿日期: 2002 - 09 - 09; 修订日期: 2002 - 12 - 25

作者简介: 刘丽琴(1979 -), 女, 硕士研究生。

通讯联系人: 刘丽琴, 硕士研究生, 西安交通大学材料学院, 710049; 电话: 029 - 2669071

V 时,分辨率为1 mV。充放电制度为:充电电流 100 mA/g, 充电时间 4 h, 放电电流 60 mA/g, 截止电压 1.0 V, 每次充放电后的时间间隔 10 min; 循环稳定性的测量在 1 C 充放电电流下进行。

表 1 不同试样的 x 值
Table 1 x value in different alloys

Sample No.	$\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$	$\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$	$\text{La}_{0.8-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$
1	0	0	0
2	0.1	0.2	0.3
3	0.2	0.4	0.4
4	0.4	0.6	0.6
5			0.8

2 结果与分析

2.1 稀土元素对合金组织的影响

图 1 所示为加 Pr 合金的 XRD 谱。含 Nd 和 Ce 的合金有相似的结果, 这里只以已含 Pr 的合金为例说明相结构。可以看出新合金组成相为 LaNi_5 和 LaNi_3 , 随着 Pr 添加量的加大, LaNi_3 的衍射强度增加, 表明其比例在增大。图 2 (a) 为纯镧基 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 合金的显微组织照片, 主相即白色相为 LaNi_5 , 灰色相则是组成为 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{21}$ 的

LaNi_3 第二相^[5]; 图 2(b)~(d) 分别为添加 Ce, Pr, Nd 后的合金显微组织照片。

与图 2(a) 相比, 加入 Ce, Pr 后的新合金组织仍由 LaNi_5 主相和 LaNi_3 第二相 2 种相组成。随着 Ce, Pr 的增多, 灰色相的比例也在加大。不同稀土元素的加入, 对合金相组成的影响基本是相似的。

2.2 稀土元素对电池放电电压的影响

图 3 所示为以不同比例 Ce, Pr, Nd 代替纯 La

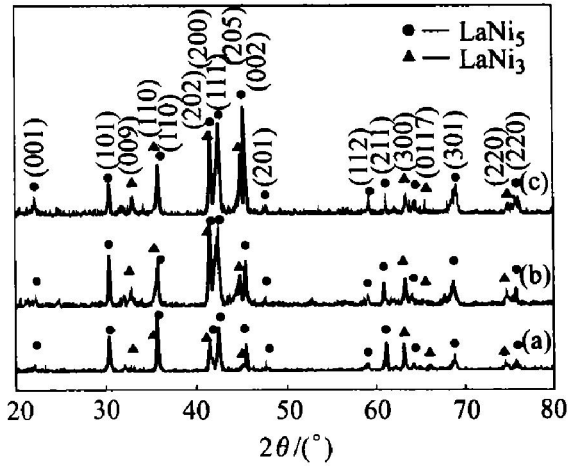


图 1 3 种合金的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of three kinds of alloys
(a) $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$; (b) $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$;
(c) $\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$

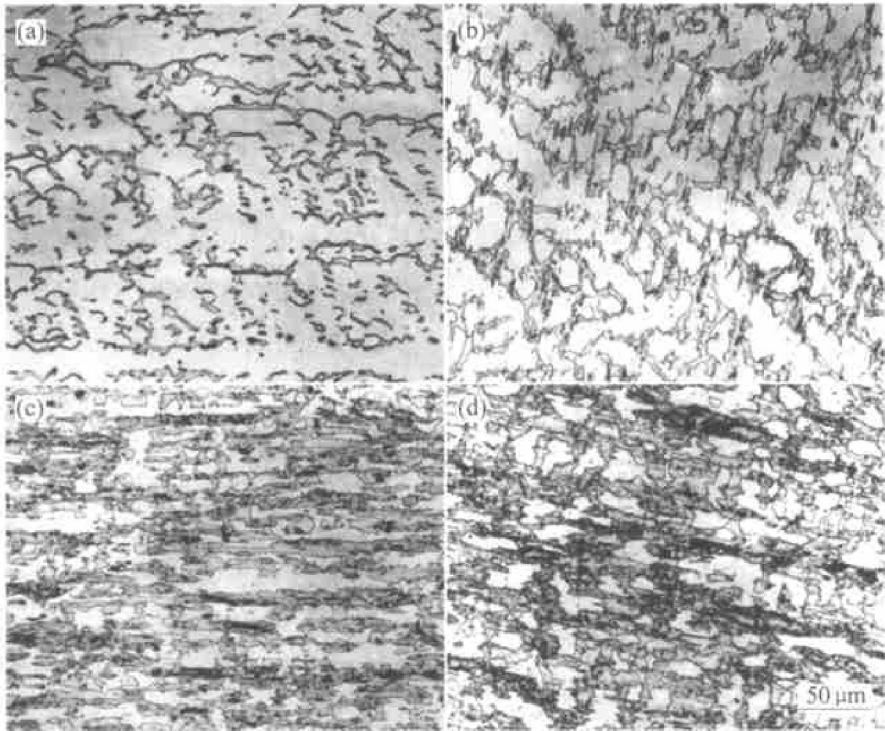


图 2 不同稀土元素组成的合金显微组织

Fig. 2 Microstructures of alloys with different rare earth elements
(a) $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$; (b) $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$;
(c) $\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$; (d) $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$

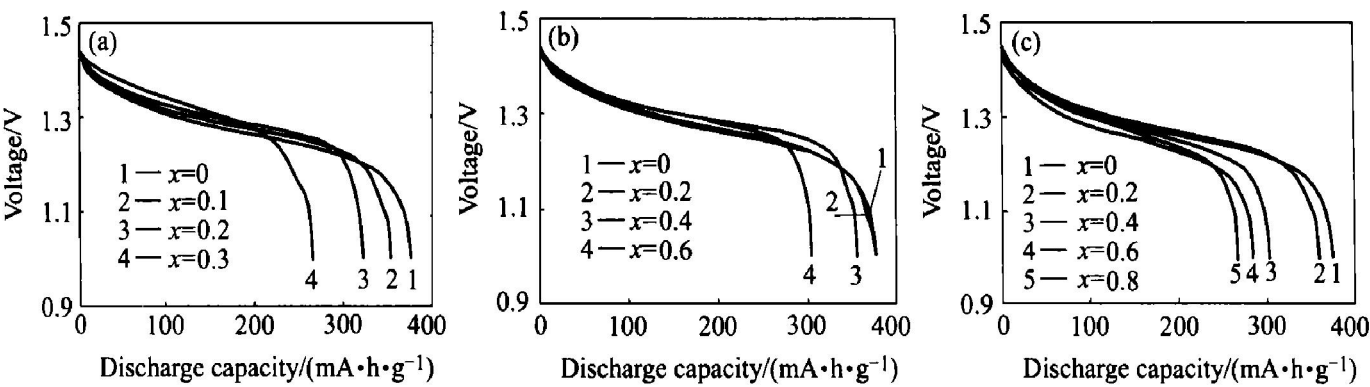


图 3 不同比例的稀土元素代替 La 的合金放电曲线

Fig. 3 Discharge curves of alloys replacing La by Ce, Pr and Nd

(a) $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$; (b) $\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$;
(c) $\text{La}_{0.8-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$

后新合金的放电曲线。采用的是第 3 周期。而表 2 是根据中点电位法得到的各曲线放电电压。

结合图 3 和表 2 可以看出, 加入 Ce 和 Pr 的新合金放电电位普遍有所提高, 而 Nd 对新合金的放电电位的影响不大。但是添加 Ce 虽然明显提高了放电电位, 其放电平台却不稳定, 平台斜率随着 Ce 含量的增加而快速变大。当 Pr 替换到 $x = 0.2$ 时的新合金放电曲线基本重合于 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$, 而 Pr 替换至 $x = 0.4$ 时的新合金的放电电压则提高到了 1.29 V, 而且放电平台也相对平稳。Nd 的加入虽没有改变放电电压, 但是放电平台却随着 Nd 的增加而变窄, 变得不稳定。

表 2 新合金的放电电压

Table 2 Discharge voltages of new alloys(V)			
Sample No.	$\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{-Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$	$\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{-Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$	$\text{La}_{0.8-x}\text{Nd}_x\text{-Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$
1	1.27	1.27	1.27
2	1.28	1.27	1.28
3	1.30	1.29	1.27
4	1.32	1.30	1.26
5			1.28

2.3 稀土元素对放电容量的影响

表 3 列出了新合金的放电容量变化。结合图 3 和表 3, 可见 Ce, Pr, Nd 的加入都或多或少降低了合金的放电容量。具体地说, Ce 降低放电容量的影响比较明显, Nd 次之, 而 Pr 在一定含量范围内对放电容量影响不大。Ce 替换到 $x = 0.2$ 时的新合金 (曲线 3) 放电容量已从纯镧的 375 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 降低到 322.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$; 同样, Nd 替换至 $x = 0.4$ 时的新合金的放电容量也已经降低到了 302.5 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$; 添加 Pr 对容量的影响相对较小, 曲线 2 中放电容量基本

保持在 375.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高度, 曲线 3 也还有 355.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, Pr 替换至 $x = 0.6$ 时的新合金 (曲线 4) 的放电容量才有较大的降低。

表 3 新合金的放电容量

Table 3 Discharge capacities of new alloys($\text{mA}\cdot\text{h/g}$)

Sample No.	$\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{-Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$	$\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{-Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$	$\text{La}_{0.8-x}\text{Nd}_x\text{-Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$
1	375.6	375.6	375.6
2	353.6	375.7	359.0
3	322.1	355.2	302.5
4	265.6	304.3	284.2
5			266.4

2.4 稀土元素对循环寿命的影响

图 4 所示为不同比例的 Ce, Pr, Nd 替代 La 得到的新合金放电容量与循环次数的关系。表 4 列出了合金放电容量随循环次数增加而衰减的速率。

表 4 新合金的容量循环衰减速率

Table 4 Rates of capacity decay of new alloys($\text{mA}\cdot\text{h}/(\text{g}\cdot\text{cycle})$)

Sample No.	$\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{-Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$	$\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{-Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$	$\text{La}_{0.8-x}\text{Nd}_x\text{-Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$
1	1.074	1.074	1.074
2	0.814	0.963	0.824
3	0.751	0.904	0.679
4	0.566	0.625	0.453
5			0.315

图 4 中曲线 2 比较平缓, 即循环稳定性比较好, 同时放电容量也较其他新合金曲线高。结合表 4 看出添加 Ce, Nd 的合金其循环稳定性都较好, 如 Ce, Nd 替换至 $x = 0.3$ 和 0.6 时的新合金衰减速率

分别为 0.566, 0.453 mA·h/(g·cycle)。综合放电容量和循环稳定性, 图 4(b) 中 Pr 替换至 $x = 0.2$ 时的新合金储氢性能较好, 在 1 C 放电情况下放电容量达到 344.7 mA·h/g 的同时, 90 次循环后其容量仅下降 22%。

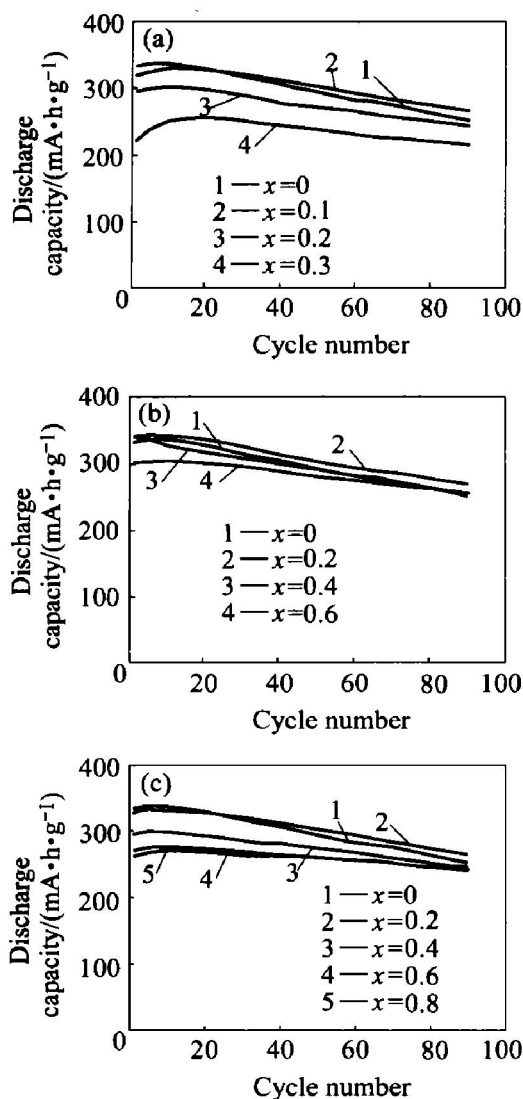


图 4 新合金的放电容量与循环次数的关系

Fig. 4 Relationship between discharge capacity and cycle number for new alloys

- (a) — $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$;
 (b) — $\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$;
 (c) — $\text{La}_{0.8-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$

3 结论

1) 新合金的组织由主相 LaNi_5 和第二相 LaNi_3 组成, 且随着 Ce, Pr, Nd 替换量的增加, LaNi_3 相增多。

2) Ce, Pr 普遍提高合金放电电位, 当 Ce, Pr 分别替换至 $x = 0.3$ 和 0.6 时, 新合金放电电压依次提高到 1.32, 1.30 V, 而 Nd 对放电电压影响不大。

3) Ce, Pr 和 Nd 的加入都降低了新合金的放电容量, 但是 Pr 的影响相对小一些。当 Ce, Nd 分别替换至 $x = 0.1$ 和 0.2 时, 合金放电容量依次为 353.6, 359.0 mA·h/g; Pr 替换至 $x = 0.2$ 时的新合金其放电容量仍保持在 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 合金的 375.6 mA·h/g 水平。

4) Ce, Pr, Nd 都能改善合金的循环稳定性, Ce, Pr, Nd 分别替换至 $x = 0.3$, 0.6 和 0.6 时的新合金的容量衰减速率依次为 0.566, 0.625, 0.453 mA·h/(g·cycle)。

REFERENCES

- [1] Ye S H, Gao X P, Liu J, et al. Characteristics of mixed hydrogen storage electrode[J]. J Alloys Comp, 1999, 292(1-2): 191-193.
- [2] Hong K. The development of hydrogen storage alloys and the progress of nickel hydride batteries[J]. J Alloys Comp, 2001, 321(2): 307-313.
- [3] Hirohisa U, Toshiro K. Hydrogen solubility in rare earth based hydrogen storage alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 27(9): 871-877.
- [4] 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(2): L5-L7.
- [5] Tang R, Liu L Q, Liu Y N, et al. Study on the microstructure and the electrochemical properties of $\text{Mn}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ hydrogen storage alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(10): 1057-1062.
- [6] Sridhar Kumar M P, Zhang W L, Adzic G D. Effect of Ce, Co and Sn substitution on gas phase and electrochemical hydriding/dehydriding properties of LaNi_5 [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1995, 142(10): 3424-3426.
- [7] Adzic G D, Johnson J R. Cerium content and cycle life of multicomponent AB_5 hydride electrodes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1995, 42(10): 3429-3433.
- [8] 邓凌峰, 李新海, 徐洪辉, 等. 低钴 AB_5 型贮氢合金的制备及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 114-117.
- [9] DENG Ling-feng, LI Xin-hai, XU Hong-hui, et al. Preparation and electrochemical properties of low Co AB_5 type hydrogen storage alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(1): 114-117.
- [10] Sakai T, Hazama T, Miyamra H, et al. Rare-earth based alloy electrodes for a nickel-metal hydride battery[J]. J Less-Common Met, 1991, 172-174: 1175-1184.
- [10] JIANG Jiar-jun, LEI Yong-quan, Wang L D, et al. Mech-

- anism of RE on electrochemical properties of multicomponent hydrogen storage alloys of RENi_5 type[J]. Journal of Rare Earths, 1997, 15(4): 255 - 261.
- [11] Guo J H, Jiang Z T, Duan Q S, et al. Influence of Ce and Nd contents of $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$ alloy on the performances of NiMH batteries[J]. J Alloys Comp, 1999, 293 - 295: 821 - 824.
- [12] Chen Z H, Lu M Q, Wang Y L, et al. Effect of Pr content in Ml on the electrochemical properties of $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$ alloys[J]. J Alloys Comp, 1995, 231 (1 - 2): 550 - 552.

Effects of rare earth elements on properties of $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ hydrogen storage alloy

LIU Li-qin, TANG Rui, LIU Yong-ning

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A new series hydrogen storage alloys with elements Ce, Pr and Nd replacing La in alloy $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ were obtained by electric induction melting. The addition of three rare earth elements has no significant influence on microstructures of the new alloys and the microstructures of new alloys are similar to that of $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$. LaNi_5 phase with LaNi_3 is as secondary phase; LaNi_3 phase increases with the increases of amount of Ce, Pr, Nd. In $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ alloys the discharge capacities of the new alloys keep no change on $375 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, with only Pr addition to $x = 0.2$; the other elements make the capacities decrease. The introduction of Ce, Pr makes the discharge voltage increases, while Nd shows less effect. Compared with the capacity decay rate of $1.07 \text{ mA}\cdot\text{h}/(\text{g}\cdot\text{cycle})$ for the alloy $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$, the capacity decay rates of the new alloys are 0.566 , 0.625 and $0.453 \text{ mA}\cdot\text{h}/(\text{g}\cdot\text{cycle})$ with Ce, Pr and Nd addition to $x = 0.3$, 0.6 and 0.6 , respectively, which shows the stability of charging/ discharging cycle is improved obviously.

Key words: hydrogen storage alloy; discharge capacity; cycle stability; rare earth element

(编辑 陈爱华)