

稀土组元对储氢合金

La(Ni_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3})电化学性能的影响^①

贺维勇 高国忠

(中国科学院金属研究所, 辽宁省材料与氢重点实验室, 沈阳 110015)

摘 要 通过稀土族金属中铈、镨和钕部分替代 AB_5 储氢合金中的镧, 研究了稀土组元变化(共13组成分变化)对合金电极电化学性能的影响。结果表明稀土组元含量变化明显影响合金电极的电化学性能。镨对保持储氢合金电极的高放电容量有利, 当含 0.2% (摩尔分数) 时放电容量达 $290 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 铈则相反; 随钕含量的增加, 电池的放电容量也降低。

关键词 稀土 储氢合金 电极 放电容量

中图法分类号 TG146.4

在 AB_5 型储氢合金电极材料研究中, 对 B_5 组成研究较多^[1-2], 而对 A 的组成(其中含有非稀土元素)研究不多^[3-4], 单独对稀土组成研究则更少^[5]。有的研究是在市售的稀土合金基础上进行的, 如富铈或富镧混合稀土, 其中镨或钕不是有目的组成配份, 而是市售合金的残留量。有目的地开展多元稀土组成的研究很有必要, 为合理利用稀土组成的配份, 有目的地选择稀土氢合金电极材料提供理论依据, 本文研究了钕对 AB_5 型电极材料放电容量的影响, 同时也研究了镨和钕的影响。

1 实验方法

1.1 储氢合金及电极的制备

试验用储氢合金电极材料在高真空(0.12 Pa)电阻炉中用氧化铝坩锅经两次熔化。所用原材料均为纯金属: La, 99.9%; Ce, 99.9%; Pr, 99.98%; Nd, 99.95%; Ni, 99.9%; Co, 99%; Mn, 99%; Al, 99.9%。试样中 B_5 均为

Ni 3.5, Co 0.8, Mn 0.4, Al 0.3。而 A 分别以不同数量 Nd, Ce, Pr 替代部分 La, 共制成 13 个试样, 成分如表 1 所示, 每炉重 300 g。试样经机械粉碎, 筛分。用 -200~+400 目的 1 g 试验粉末与 4 g 纯度为 99.5%, 200 目的纯镍粉均匀混合后等量夹在两片泡沫镍之间, 在 80 MPa 的压力下制成 $d 25 \text{ mm}$ 的电极负极试样。正极材料用高容量的 $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ 电极。两极置于 6 mol/L KOH 电解液中, 电解液采用 20 g/L LiOH 活化。

1.2 电性能测试

两电极置于盛有电解液的开口容器中, 用 SMB-8 型蓄电池测试仪进行放电容量测试。充电电流为 30 mA, 时间为 15 h。在等电流下放电, 电流为 60 mA, 放电截止电压分别为 0.8 V 和 0.6 V, 记录放电电压和放电时间, 并计算电容量。

2 试验结果与分析

储氢合金电极经 4~5 次充放电活化, 测

① 辽宁省科技基金资助课题 9521025 收稿日期: 1996-10-04; 修回日期: 1996-12-09

贺维勇, 男, 49 岁, 高级工程师

定电极的放电容量列于表 2。

表 1 AB_5 型储氢合金 A 的化学成分
(摩尔分数)

Table 1 Chemical composition of A
of AB_5 -base hydrogen storage alloy

Sample No.	La	Ce	Pr	Nd
0	1			
1	0.81			0.19
2	0.61			0.39
3	0.41			0.59
4	0.21			0.79
5	0.80		0.20	
6	0.49		0.10	0.41
7	0.38		0.30	0.32
8	0.80	0.20		
9	0.49	0.10		0.41
10	0.38	0.30		0.32
11	0.41	0.05	0.20	0.34
12	0.41	0.20	0.05	0.34

2.1 稀土钕对储氢合金电极放电性能的影响

由表 1 得知样号为 0~ 4 的 5 个合金中, 钕的摩尔分数从零增加到 0.8, 它们的放电时间示于图 1。可看出随钕含量的增加, 储氢合金电极放电时间缩短, 开始缩短得缓慢, 当钕含量较高时缩短得较快, 钕含量越高储氢合金电极放电时间越短。表明钕含量的增加使 AB_5 型充电电池的容量降低。

2.2 稀土铈、镨和钕分别对储氢合金电极电性能的影响

表 1 中的 1、5 和 8 合金分别含有相同摩

尔分数的铈、镨和钕。每种元素对储氢合金电极电性能的影响示于图 2。表明摩尔分数为 0.2 的 3 个储氢合金电极中, 含镨的放电时间最长, 而含铈的最短。说明当储氢合金电极中单独含有其中一种元素时, 镨引起储氢合金电极的容量降低幅度最小, 铈则较大。

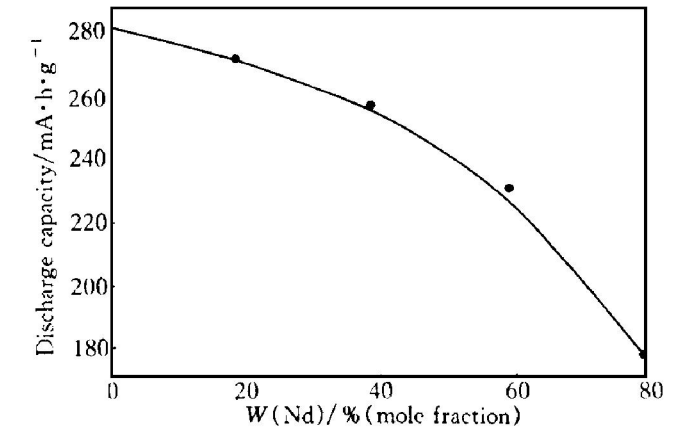


图 1 钕含量(摩尔分数, %) 对电池放电容量的影响

Fig. 1 Effect of Nd content on discharge capacity

2.3 稀土镨和钕与稀土铈和钕分别对储氢合金电极电性能的影响

表 1 中的 6 和 9, 7 和 10, 11 和 12 分别含有等量镨和钕与铈和钕。它们对储氢合金电极电性能的影响示于图 3。可看出, 储氢合金电极中含镨和钕摩尔分数分别相同时, 随镨或铈含量的增加, 电极的放电容量呈直线下降。同样看出含镨的电极放电容量高于含铈的。当然

表 2 储氢合金电极的放电容量

Table 2 Discharge capacity of hydrogen storage alloy electrode (mAh/g)

Experimental condition	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.6 V	First	297	272		229	174	294	261	193	258	202	172	189
	Second	298	277		238	176	294	255	212	261	227	179	191
	Third	273		256		182	280		258		223		
	Fourth	273	262		187	288		277			228		
	Average	285	275	259	234	180	289	258	203	264	215	176	190
0.8 V	First	295	270		227	172	292	259	189	255	198	169	186
	Second	295	274		234	173	291	251	209	258	223	176	187
	Third	269		254		180	276		256		221		
	Fourth	270		259		185	283		275		226		
	Average	282	272	257	231	178	286	255	199	261	211	173	187

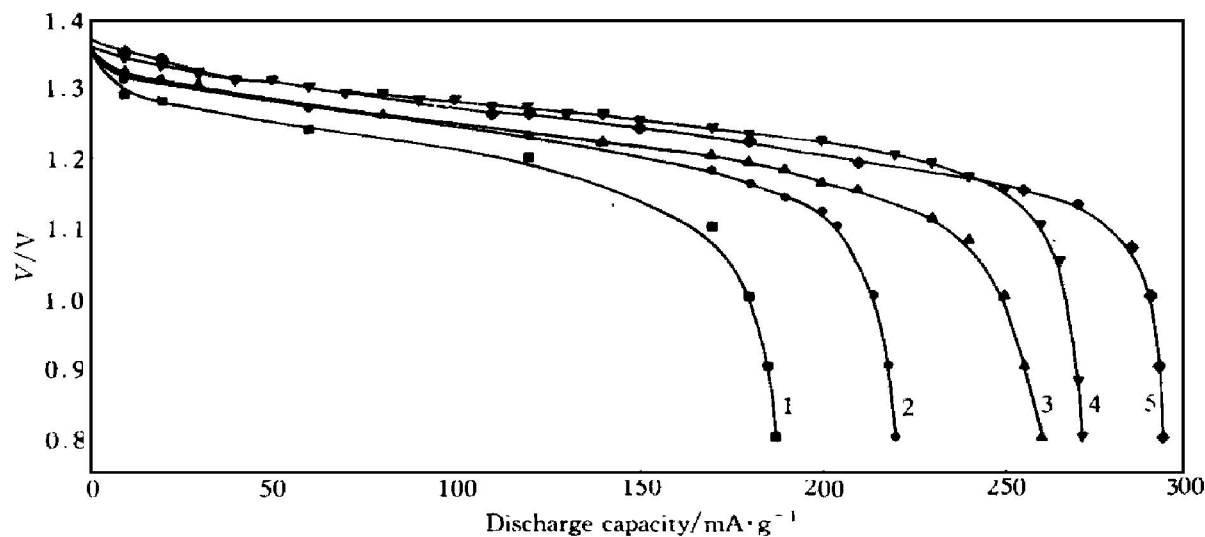


图 2 铈、镨和钕对电池放电容量的影响

Fig. 2 Effects of Ce, Pr and Nd on discharge capacity of electrode

1[#] —La_{0.4}Ce_{0.2}Pr_{0.05}Nd_{0.35}; 2[#] —La_{0.4}Ce_{0.05}Pr_{0.2}Nd_{0.35};
3[#] —La_{0.8}Ce_{0.2}; 4[#] —La_{0.8}Nd_{0.2}; 5[#] —La_{0.8}Pr_{0.2}

两种数据放电容量的降低也与储氢合金电极中含钕和镧的摩尔分数的减少有关系。另外含镨合金电极一组数据的直线斜率略大于含铈的,说明含镨的与含铈的合金电极相比,随镨或铈含量的增加,镨对合金电极电容量的影响较铈略大些。

元,其中镧和钕的量仍分别相同,而铈和镨的量相反。它们的放电容量示于图 2。发现随镨含量的增加,铈含量的降低,储氢合金电极的电容量增加。这主要是铈的存在对合金电极放电容量降低的影响较大所致。综上所述,稀土镧是储氢合金电极具有高电容量的基础,其含量不宜过低。镨的存在对保持储氢合金电极高容量有利,但有一个适当含量。铈的存在对保持储氢合金电极的高电容量不利,应尽量减少。钕的存在比铈略好,但不如镨。

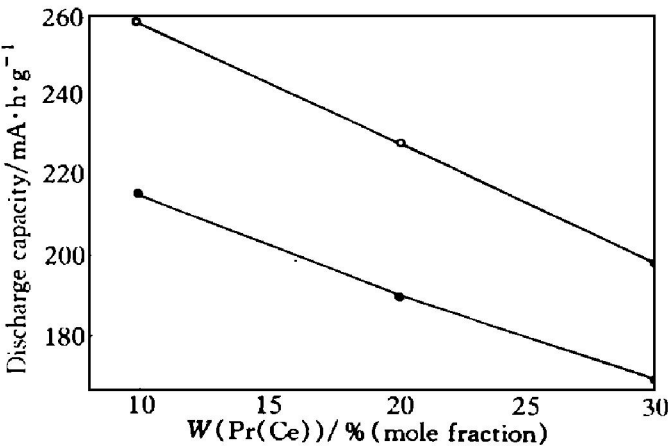


图 3 稀土含量(摩尔分数, %) 对电池电性能影响

Fig. 3 Effect of rare earth content on electric property of the electrode

○—Pr; ●—Ce

2.4 四个稀土组元同时存在时对储氢合金电极电性能的影响

11 和 12 号样品中同时含有四个稀土组

3 讨论

表 3^[6] 给出 Lundin 所做的 RENi₅-H 的热力学性质。表明单一稀土形成的氢化物中,它们的含氢量相同,氢化物的分解压差别较大。镧的氢化物分解压最低,铈的氢化物分解压最

表 3 RENi₅-H 系的热力学性质

Table 3 Thermodynamics of RENi ₅ -H series				
Parameter	LaNi ₅	CeNi ₅	PrNi ₅	NdNi ₅
H content/ %	1.4	1.4	1.4	1.4
Dissociation pressure / 10 ⁵ Pa	~ 2.5	48	8.3	12.9
ΔH ⁰ / kJ·mol ⁻¹	- 30.1	- 14.2	- 30.5	- 29.3

高。焓差 ΔH^0 除铈外基本相同, 铈的焓差最大。本试验中稀土铈使氢化物电池的放电容量降低, 镨和钕的影响也基本符合 Lundin 的结果。

4 结论

在 AB_5 型储氢合金中, A 中稀土组元的含量变化对储氢合金电极电容量有显著的影响。因此在选择混合稀土作 NiMH 充电电池负极时, 应注意选择适当的 La, Ce, Pr 和 Nd 的含量, 特别注意其中 Ce 的含量不宜过高, 才能得到较高的电池容量。

(1) 高电容量的 NiMH 充电电池中, 镧的摩尔分数不宜低于 0.4。

(2) 高电容量的 NiMH 充电电池中, 铈的摩尔分数不宜高于 0.1。

(3) 高电容量的 NiMH 充电电池中, 镨的含量应高于钕的含量才有利。

REFERENCES

- 1 Sakai T, Qguro K, Miyamura H *et al.* J Less-Common Met, 1990, 161: 193.
- 2 Gai Yingxin(盖迎新) and Tang Weizhong(唐伟忠). In: China Material Society Ed. Proceeding of '94 China Material Discussion in Autumn('94 秋季中国材料研讨会). Beijing: Chemical Industry Press, 1995, 1: 425.
- 3 Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N *et al.* J Less-Common Met, 1990, 159: 127.
- 4 Chen Changpin(陈长聘), Wu Jing(吴京) and Wang Qidong(王启东). J Rare-Earth (稀土), 1984, 3: 1.
- 5 Jiang Jianjun(江建军) and Zhang Zhihong(张志鸿). In: China Material Society Ed. Proceeding of '94 China Material Discussion in Autumn('94 秋季中国材料研讨会). Beijing: Chemical Industry Press, 1995, 1: 428.
- 6 Lundin C E, Lynch F E and Magee C B. J Less-Common Metals, 1977, 56: 19-37.

EFFECT OF RARE-EARTH COMPONENT ON ELECTROCHEMICAL PROPERTY OF La(Ni_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3})-BASED HYDROGEN STORAGE ALLOY

He Weiyong and Gao Guozhong

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences,

Liaoning Key Laboratory of Materials and Hydrogen, Shenyang 110015, P. R. China

ABSTRACT The influences of rare earth Ce, Pr and Nd taking place of some La among AB_5 hydrogen storage alloy (13 samples) on the properties of electrochemistry were studied. The results showed that some change of rare earth component has a great effect on the electrochemical property of AB_5 -based hydrogen storage alloy. The influence of Pr on the properties of electrochemistry of alloy electrode is smaller than that of Ce. Pr is useful for keeping the high discharge capacity of the hydrogen storage alloy electrode (The discharge capacity is 290mAh/g when its content is 0.2% (mole fraction)), while Ce is harmful. The discharge capacity of hydrogen storage alloy electrode decreases with increasing content of Nd.

Key words rare-earth hydrogen storage alloy electrode discharge capacity

(编辑 黄劲松)