Ce替代La对储氢合金结构与性能的影响

徐 津,李 倩,景永强

(内蒙古稀奥科贮氢合金有限公司,内蒙古 包头 014030)

摘 要: 采用感应熔炼法制备了 $La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75) 系列合金,并对其进行了PCT气态吸放氢测试。结果表明,随着Ce替代量的增加,合金的晶胞体积逐渐减小,轴比c/a逐渐增大;随替代量的增加合金的放电容量逐渐降低,其高倍率放电性能先提高后降低,x = 0.25时合金的倍率放电性能最好;而合金的循环寿命随Ce替代量的增加而逐渐提高;随替代量的增加合金的最大吸氢量逐渐减小,但其放氢平台压力却逐渐提高。

关键词: 相结构;电化学性能;循环寿命;平台压力

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2017)03-0062-04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2017.03.018

Effect of Ce Instead of La on Structure and Properties of Hydrogen Storage Alloy

XU Jin, LI Qian, JING Yong-qiang

(*Inner Mongolia Rare Earth Ovonic Metal Hydride Co. Ltd.*, *Baotou* 014030, *Nei Monggol*, *China*)

Abstract: $La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75) series alloy is prepared by induction melting method; the PCT gaseous hydrogen absorption and desorption test is also carried out. The results show, with the increase of Ce substitution amount, the unit cell volume of alloy decreases gradually, and the axial ratio c/a increases gradually; with the increase of substitution amount, the discharge capacity of alloy decreases gradually, and its high rate discharge performance firstly increases and then decreases, and the discharge performance of alloy at x = 0.25 is the best; the cycle life of alloy is gradually improved with the increase of Ce substitution; with the increase of substitution amount, the maximum hydrogen absorption of alloy decreases gradually, but hydrogen desorption plateau pressure increases gradually.

Key words: phase structure; electrochemical performance; cycle life; plateau pressure

储氢合金作为镍氢电池的负极材料,其成本和性能严重制约着镍氢电池的生产成本和性能[1]。在第七届中国储能与动力电池及其关键料学术研讨与技术交流上朱惜林指出无镨钕AB5型储氢合金在镍氢动力电池领域的应用具有非常广阔的应用前景[2]。黄玲[3]等研究了无镨钕高功率型$La_{1-x}Ce_x(NiCoM)_5$储氢合金的动力学性能,结果表明添加适量的Ce(x = 0.08 ~ 0.46)有利于改善合金表面电催化活性和电化学反应动力学性能。但是针对Ce部分替代La对高容量无镨钕的AB_5型储氢合金电化学性能和气态吸放氢性能的研究较少,本文对非化学计量比的$La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$

收稿日期: 2017-03-17

基金项目: 包头市科技计划项目(2013Z1012)

作者简介: 徐 津(1984-),男,河北省石家庄市人,工程师,主要从事稀土储氢材料研究。

中国知网 https://www.cnki.net

(x =0, 0.25, 0.50, 0.75) 系列合金的相结构、电化学性能和气态吸放氢性能进行了系统的研究。

1　实验

合金的成分配比为: $La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$ (x =0, 0.25, 0.50, 0.75)，按照成分配比进行配料，配料时所采用的金属原材料(La、Ce、Ni、Co、Mn、Al) 纯度均高于 99.7%，采用感应熔炼法在氩气保护的氛围下进行熔炼，制备得到铸态的合金。然后将合金在 900 ℃下进行真空退火处理 8 h，将 4 个合金锭样品进行机械破碎并过 200 目筛网，得到 200 目的合金粉备用。合金的相组成与结构通过 X 射线衍射仪 (XRD) 进行测试与分析。

合金的电化学性能采用开口双电极模拟实验电池系统进行测试，测试过程中环境温度保持在 (25 ± 1) ℃。正极采用商品烧结氢氧化亚镍 ($Ni(OH)_2$/NiOOH) 电极片，电解液采用 6 mol/L 的 KOH 水溶液，隔膜采用润湿性和透气性好的进口尼纶毡隔膜。负极采用将合金粉与羰基镍粉按 1∶4 的比例进行混合，混合均匀后在 FY - 10 粉末压片机上以 20 MPa 的压力将粉末压成直径为 15 mm 的电极片，合金电极片质量约为 1 g。将隔膜设置在正极与负极之间，采用电池夹具固定在一起进行测试。衡量储氢材料储氢性能的一个重要指标是合金的压力 - 组成 - 温度(PCT) 曲线。PCT 曲线测试是在一定的温度下，测量物质的组成与压力之间的关系的曲线。采用 PCT 分析仪对 $La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$ (x =0, 0.25, 0.50, 0.75) 系列合金的气态吸放氢性能进行测试，测试温度为 40 ℃，所使用的氢气为高纯氢，纯度可达 99.999%。

2　结果与讨论

2.1　合金的相结构分析

为了分析合金的结构和结晶状况，对 $La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75) 系列合金分别进行了 XRD 测试，结果如图 1 所示。

从图 1 来看，退火后四款合金的主相均具为六方晶系特征的 $CaCu_5$ 型 $LaNi_5$ 相，但合金的部分特征峰发生一定的偏移，这是由于在合金中加入了 Ce、Co、Mn、Al 等元素使合金的晶格参数和晶胞体积发生微量的变化。采用 jade6.5 软件对各样品的衍射图谱进行辅助分析，合金的晶格参数、晶胞体积和半峰宽如表 1 所示。

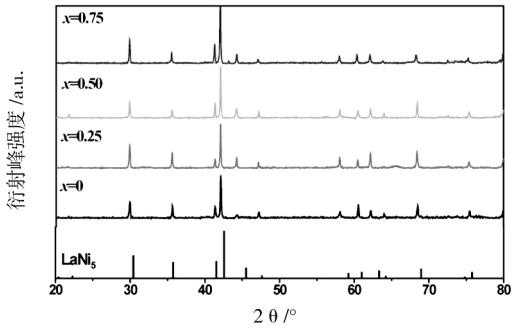


图 1　$La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75) 合金的 XRD 图谱

表 1　$La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75) 合金的晶胞参数

样品编号	晶格常数/ nm		晶胞体积	c/a	半高宽
	a	c	/nm^3		
x = 0	0.502 29	0.398 902	0.087 99	0.794 17	0.163
x = 0.25	0.502 12	0.398 974	0.087 24	0.794 58	0.166
x = 0.50	0.501 92	0.399 553	0.087 16	0.796 05	0.168
x = 0.75	0.501 29	0.404 339	0.087 05	0.806 60	0.173

从表 1 中可以看出，随着 Ce 替代量的增加，合金的晶胞体积和 a 轴均逐渐减小，而 c 轴却逐渐增大，导致轴比 c/a 逐渐增大。晶胞体积逐渐减小的原因，一方面是为 Ce 的原子半径小于 La 的原子半径，另一方面是 Ce 的 5d 电子转移到 Ni 的 3d 层造成的[4]。当用 Ce 替代 La 后会导致合金的晶胞体积减小。合金的主衍射峰强度随着 Ce 替代量的增加而逐渐增强，说明 Ce 部分替代 La 后有利于合金的晶体化。

2.2　活化与容量

图 2 为 $La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75) 系列合金的活化及容量曲线，从图中可以看出 x = 0, 0.25, 0.50 三个样品均在 3 ~ 4 周达到最大放电容量，即具有较好的活化性能。而 x = 0.75 样品需 6 ~ 7 周才能达到最大放电容量，说明 Ce 替代量较大时会使合金的活化性能产生恶化。随着 Ce 替代量的增大，合金的最大放电容量逐渐降低，从未替代时的 364.7 mAh/g 降低到替代量为 0.75 时的 333.0 mAh/g。其原因主要为 Ce 的原子半径小于 La 的原子半径，Ce 替代 La 后会使合金的晶胞体积减小，由于晶胞体积的减小导致合金储氢能力减小，因此在一定程度上会降低合金的放

中国知网　https://www.cnki.net

电容量。

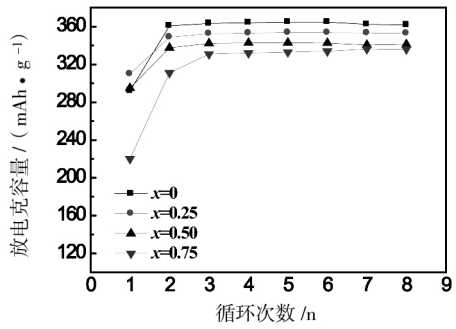


图2 $La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$) 合金的活化及容量曲线

2.3 合金的循环寿命

合金的循环寿命对镍氢电池的循环稳定性起着至关重要的作用，合金的循环稳定性通常用容量保持率来进行表征，其定义为:

$$S_{500} = C_{500}/C_{max} \times 100\% \quad (1)$$

其中: C_{500} 为以300 mA/g电流密度恒电流充放电循环到第500次时的放电容量，C_{max} 为以300 mA/g电流密度恒电流充放电时的最大放电容量。图3为 $La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$) 系列合金的循环寿命曲线，从图中可以看出，随着Ce替代量的增加，合金的循环寿命逐渐提高，其容量保持率从 $x=0$ 时的69.3%逐渐提高到 $x=0.75$ 时的80.8%。循环寿命提高的原因主要为: 在充放电循环过程中合金在KOH溶液中 Ce^{3+} 能够被氧化成 Ce^{4+} 从而在合金表面形成一层抗氧化性的氧化膜，提高合金的抗氧化能力，进而减缓合金在碱液中的腐蚀[5]。此外随着Ce替代量的增加合金的韧性也得到提高，进而提高合金的循环稳定性。还有文献[6]认为随着Ce含量的增加，合金的单胞体积减少，在等氢压力条件下，最大吸氢量减小，总的体积膨胀减小，从而减少合金的粉化。但晶胞体积过小，会使四面体和八面体的间隙太小，在充放电过程中氢原子进入这些间隙时，会引起更大的晶格畸变，又加速了粉化。此外，Ce含量过高时增加了合金元素的偏析，也会引起合金充放电循环稳定性的降低。

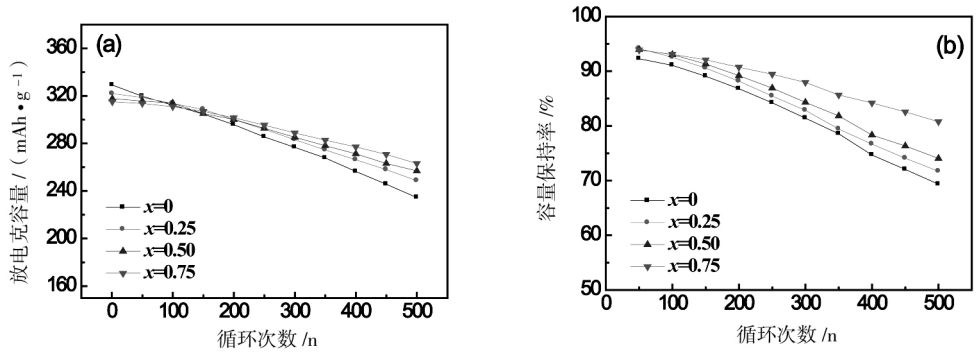


图3 $La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$) 合金的循环寿命曲线

2.4 合金的高倍率放电性能

合金的高倍率性能是研究储氢材料性能的重要指标之一，该性能的好坏直接影响着镍氢电池的大电流放电能力。图4为 $La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$) 系列合金在不同电流密度下的高倍放电的容量随放电电流的变化曲线。

随着放电电流密度的增大，合金的放电容量逐渐降低。产生这种现象的原因为: 随着放电电流密度的增加，合金内部的氢扩散速率增大，远远大于合金表面的电极反应，从而导致氢原子在合金表面生成氢气，减小了合金的放电容量[7]。当放电电流密度为3C(180 mA/g)时四款合金随着Ce替代量的增加，放电容量先提高后降低，当替代量为0.25时放电容量达到最大309.7 mAh/g。这是因为Ce部分替代La后使合金的晶胞体积减小，生成的氢化物稳定性下降，氢化物分解所需要的能量减小，分解速率增加，从而使氢的扩散速率增大，提高合金的高倍率性能[8]；而替代量过大时会在合金表面形成一层较厚的氧化膜，阻碍氢原子的扩散，反而使合金的高倍率放电性能下降。文献[9]认为合金表面的电子转移速度随着Ce替代量的增加先增大后减小，氢扩散速度逐渐增大，因此适量的Ce替代有利于提高合金的高倍率放电性能。

中国知网 https://www.cnki.net

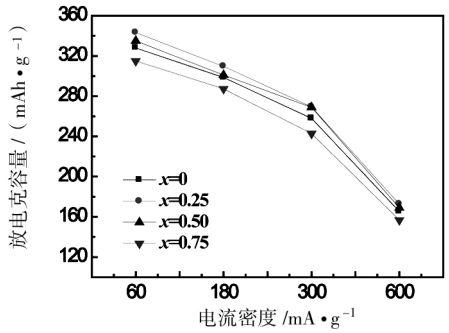


图 4　$La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$（$x$ = 0，0.25，0.50，0.75）合金的高倍率放电曲线

2.5　合金的 PCT 测试与分析

图 5 给出了四款贮氢合金样品的 PCT 曲线，

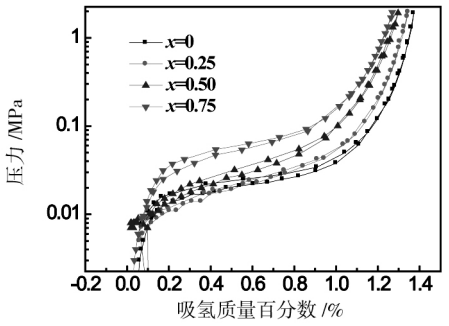


图 5　$La_{1-x}Ce_x(NiCoMnAl)_{5.05}$（$x$ = 0，0.25，0.50，0.75）合金的 PCT 曲线

从曲线中可以看出，4 款合金的滞后均比较小。随着 Ce 替代量的增大，合金的最大吸氢量（质量分数）从未替代样品的 1.37% 逐渐降低到 x = 0.75 时的 1.26%，但其放氢平台压力逐渐提高。这是因为用 Ce 替代 La 后合金产生晶格收缩，且晶胞体积逐渐减小，导致最大吸氢量逐渐降低。而合金的平台压力随着晶胞体积的减小而增大，因此平台压力逐渐升高。对于镍氢电池而言，贮氢合金在 101.325 kPa下的平台区域是非常重要的，因为合金有效吸氢量在 101.325 kPa 氢压下才是可利用的。合金样品的平台区域随着替代量的增加而逐渐变窄，说明合金的电化学容量也逐渐减小，这与 2.2 中研究的放电容量逐渐减小的结果相一致。

3　结论

（1）Ce 部分替代 La 后没有改变合金的相结构，随着 Ce 替代量的增加，合金的晶胞体积逐渐减小，轴比 c/a 却逐渐增大。

（2）随着 Ce 替代量的增加，合金的最大放电容量逐渐降低，从未替代时的 364.7 mAh/g 降低到替代量为 0.75 时的 333.0 mAh/g；但其循环寿命逐渐提高，容量保持率从 x = 0 时的 69.3% 逐渐增加到 x = 0.75 时的 80.8%；其高倍率放电性能却先提高后降低，当替代量为 0.25 时 3C 放电容量达到最大 309.7 mAh/g。

（3）Ce 部分替代 La 后合金产生晶格收缩，且晶胞体积逐渐减小，导致最大吸氢量逐渐降低，平台压力逐渐升高，平台区域逐渐变窄。

参　考　文　献

[1]　徐津，吉力强，朱惜林. 元素替代在 AB_5 型储氢合金中应用的研究进展 [J]. 包钢科技，2014，40(1)：42－47.

[2]　朱惜林. 无镨钕 AB_5 型储氢合金在镍氢动力电池领域的应用前景 [A]. 第七届中国储能与动力电池及其关键材料学术研讨与技术交流会 [C]. 桂林：2015.

[3]　黄玲，黄奇书，雷一锋，等. 无镨钕高功率 $La_{1-x}Ce_x(NiCoM)_5$ 贮氢合金电化学性能的研究(一) [J]. 材料研究与应用，2015，1(9)：25－31.

[4]　唐定骧，刘余九，张洪杰，等. 稀土金属材料 [M]. 北京：冶金工业出版社，2011.

[5]　许永燕. La－Mg－Ni 系 A_2B_7 型 $La_{0.82-x}R_xMg_{0.1}Ni_{3.5}$ 储氢合金性能的研究 [D]. 包头：内蒙古科技大学，2013.

[6]　唐有根. 化学电源技术丛书—镍氢电池 [M]. 北京：化学工业出版社，2007.

[7]　胡锋. 机械合金化 $CeMg_{12}$ 型合金储氢性能及机理研究 [D]. 包头：内蒙古科技大学，2012.

中国知网　https://www.cnki.net