熔炼工艺改进对 AB_5 型贮氢合金性能的影响*

魏 勃[1,2],宋希文[1],李 倩[2],徐 津[2],景永强[2],刘 春[2],陈 鹏[2]

(1. 内蒙古科技大学材料与冶金学院,内蒙古 包头 014010;
2. 中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司,内蒙古 包头 014030)

摘 要: 文章通过改进贮氢合金熔炼工艺过程中的冷却系统,提供一种管道流体加速控制装置改进管道流体流速,可以提高 AB_5 型贮氢合金的容量和倍率性能以及循环稳定性。

关键词: 冷却系统; 流体流速; 熔炼工艺; 贮氢合金

中图分类号: TG139+.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2019)05-0049-04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.05.014

Effects of Melting Process Improvement on Properties of AB_5 Type Hydrogen Storing Alloy

Wei Bo[1,2], *Song Xi-wen*[1], *Li Qian*[2], *Xu Jin*[2], *Jing Yong-qiang*[2], *Liu Chun*[2], *Chen Peng*[2]

(1. *School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
2. *China Northern Rare Earth (Group) High-tech Co., Ltd., Baotou* 014030, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In the paper, it is introduced the capacity, rate capability and cycling stability of AB_5 type hydrogen storing alloy are improved by improving the cooling system in the melting process of hydrogen storing alloy and providing a pipeline fluid acceleration control device to improve the flow rate of pipeline fluid.

Key words: cooling system; fluid flow rate; melting process; hydrogen storing alloy

为不断推动形成绿色发展方式和生活方式,加强生态系统保护和修复,对环境造成污染的铅酸电池、锌锰干电池等将逐渐退出历史舞台。随着便携式电子产品、电动工具、电动自行车和混合动力汽车等迅速发展,人们对二次电池的性能要求不断提高,开发性优良的镍氢二次"绿色电池"势在必行。AB_5 型储氢合金具有容量高、易活化、循环寿命好等特点,是当前应用最广的电池负极材料。其中,实现负极活性材料——贮氢合金的高性能是最主要的措施之一[1-2]。目前,制备 AB_5 型储氢合金的方法主要有感应熔炼法、机械合金化、还原扩散法和电弧熔炼法[3-5]。其中真空感应熔炼适合大规模工业生产,因此本文中主要通过改进熔炼工艺冷却系统对 AB_5 型储氢合金性能的影响进行系统研究。

1 实验

本文以 AB_5 型贮氢合金为实验对象,通过调改进熔炼工艺冷却系统来获得性能提高的目标合金。实验中使用的熔炼原料为纯度大于99.9%的单质

* 收稿日期: 2019-05-10

作者简介: 魏 勃(1985-),女,山西省大同市人,在读硕士,经济师,主要从事贮氢材料研究。

中国知网 https://www.cnki.net

金属镧、混合稀土、锰、铝、镍和钴。为避免熔炼时合金受过多因素干扰，因此熔炼用坩埚采用氧化铝材质坩埚。熔炼方式采用二次加料工艺，即在合金高熔点成分熔化后，再向坩埚中加入剩余金属镍，以避免镍熔点过高引起“架桥”现象发生。本实验中合金高熔点成分为金属镧、混合稀土、镍和钴，初始位于装料位置为金属镧和混合稀土位于坩埚底部，一部分镍位于坩埚中部，一部分镍二次加料室，钴以小碎片形式存在于以上两种原料的间隙中[3]。

本实验生产过程是先将真空感应熔炼炉的熔炼室抽真空至真空状态后充入氩气，进入熔炼阶段；在原料熔化期，逐步提升感应电流输出功率，使原料在熔炼炉内缓慢熔化，当原料处于熔融态时，停功率，进行第二次加料；在原料搅拌稳定后，进入精炼期；当温度接近浇铸温度时测温，测温值达正常浇铸温度范围内后开始进行浇铸；浇铸完成后，将模车开回模室，关闭模室隔离阀，冷却1 h后出炉。

本实验关键技术在于水冷锭模中冷却水循环系统的改造。改造方法为改进锭模水路流通方式，将各个锭模之间的进水方式由原来的串联方式改为并联方式，使升温后的冷却水尽快排出系统。在锭模内部加装隔板，增加冷却水流速。从而改善冷却速率，使产品的结晶更加细化、均匀。创新点为提供一种管道流体加速控制装置，可以在不提高管道承受压力的前提下，提高管道内流体流速并进行自动控制，维持管道系统正常运转，提高管道使用寿命和工艺安全性。管路的出水口设有流量控制以及温度控制系统，当管路无冷却水时，浇注自动停止。温度达到65 ℃有报警。此外，管道安装了两套应急水系统，其中一套接入自来水管路，另外一套接入主循环水管道。这样可以确保整个生产过程安全顺利的进行。

具体步骤为使用前将压力舱蓄满水，然后关闭进水管和进气阀，开启浮漂控制器开关，抽水泵自动开启，使压力舱内水位下降至浮漂控制之下，抽水泵关闭。此时在压力舱顶部形成含有饱和水蒸气的负压区。当冷却水系统启动时，开启进水管，使冷却水流入压力舱，由于冷却水的流入使浮漂控制器升高，接通抽水泵电源，使抽水泵进入工作状态，这样就达到了保持进水管和压力舱内的负压区的连接状态，降低了管路中流体对管道产生的绝对压力，提高了管路中流体的压力差，进而达到了提高流体流速的目的。

通过电感耦合等离子光谱仪(ICP)分析合金成分。所用电感耦合等离子光谱仪为德国SPECTRO CIROSCCD电感耦合等离子光谱仪，检测波长120～800 nm，可同时测定几十种金属和非金属元素。

通过X射线粉末衍射法(XRD)对合金的相组成与结构进行分析。所用X射线衍射分析仪为日本RIGAKU公司生产的D/MAX－VB型衍射仪，采用Cu Kα射线进行测试，以连续扫描方式采样，扫描速度为0.1°/min，2θ范围为20°～80°。

选取一定量的合金粉试样，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，取双样做平行性测试，用于放电容量、高倍率、循环寿命的测试，合金电极片质量约为1 g。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。将隔膜设置在正极与负极之间，采用电池夹具固定在一起，然后插入电解液中制成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) ℃。

2 结果与讨论

2.1 合金的成分分析(见表1)

表1 合金AB_5的化学成分(质量分数) %

产品编号	La	Ce	Pr	Nd	Ni	Co	Mn	Al
冷却系统改进前1#	20.30	8.70	0.90	2.70	55.50	5.40	4.60	1.90
冷却系统改进后2#	20.35	8.65	0.85	2.75	55.55	5.50	4.50	1.85
冷却系统改进前3#	23.30	8.70			55.10	6.00	5.00	1.90
冷却系统改进后4#	23.35	8.65			55.15	5.95	5.05	1.85

1#2#分子式：$La_{0.63}Ce_{0.27}Pr_{0.03}Nd_{0.07}Ni_{4.05}Co_{0.40}Mn_{0.36}Al_{0.30}$

3#4#分子式：$La_{0.73}Ce_{0.27}Ni_{4.09}Co_{0.44}Mn_{0.40}Al_{0.31}$

中国知网 https://www.cnki.net

从成分分析看，冷却系统改进对合金的成分并没有影响，冷却系统改进前后合金的成分基本接近。

2.2　合金的 XRD 分析

为分析合金的相结构，对经过退火处理的四款合金分别进行 XRD 测试，结果如图 1 所示。采用 jade6.5 软件进行辅助分析，发现四款合金均为 $CaCu_5$ 相，对比 1# 和 2#，3# 和 4# 合金的特征峰强度没有明显的变化。

通过 jade6.5 软件对 4 个样品的 XRD 测试结果进行分析，表 2 给出了 4 个样品的晶格参数与晶胞体积。可以看出，冷却系统改进后的样品，合金的半峰宽都变大。冷却系统改进后，合金冷却速度加快，合金的晶粒尺寸受到冷却系统改进的影响，即冷却系统改进后晶粒细化。

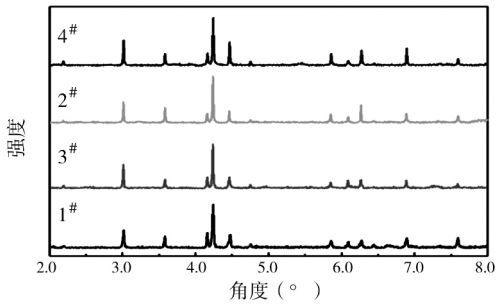


图 1　合金的 X 射线衍射图谱

表 2　合金的晶格参数

产品编号	a/Å	c/Å	v/Å^3	FWHM
1#	5.027	4.001	88.30	0.175
2#	5.017	4.036	87.65	0.181
3#	5.029	4.005	88.44	0.177
4#	5.022	4.048	87.74	0.185

2.3　合金的 0.2C 活化容量性能

将经过退火处理的 4 个样品分别进行电化学容量测试，得到放电容量曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看出合金经过 3 ~ 4 次循环即可达到最大放电容量。初始放电容量 3# 和 4# 样品比 1# 和 2# 样品的略高。这主要是因为 Co 的含量 3# 和 4# 样品比 1# 和 2# 样品的略高。Co 部分取代 Ni 导致合金的晶胞体积增大，增大了储存氢的空间，因此 Co 含量高的合金放电容量较高。此外 Co 含量的增加能够降低生成氢化物的稳定性，有利于氢原子的扩散和释放，这也是 Co 含量高样品的容量高的一个原因。2# 比 1# 样品的放电容量略高约 4 mAg/g，4# 比 3# 样品的放电容量略高约 3 mAg/g。说明冷却系统改进后的合金放电容量有所提高。这主要是因为冷却系统改进后，合金的结晶更致密，晶胞体积变小，晶胞间应力变大，吸放氢平台压升高，放点更充分，所以放电容量有所提高。

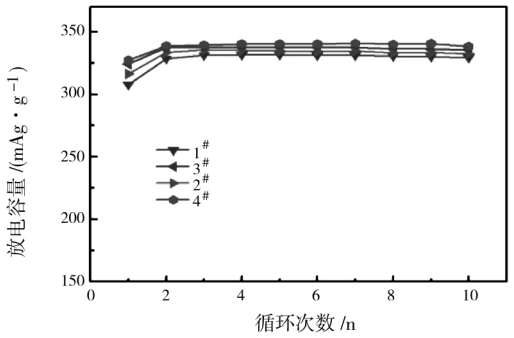


图 2　合金的放电容量及活化曲线

2.4　循环稳定性

图 3(a) 为 4 个样品 1C 充放 500 循环的曲线，图 3(b) 为合金容量保持率。曲线的斜率越小则样品的循环稳定性越好，可见 2# 样品高于 1# 样品，4# 样品高于 3# 样品，即冷却系统改进后循环稳定性略微降低。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：

$$S_{500} = C_{500}/C_{max} \times 100\%$$

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} 为恒电流充放电时的最大放电容量。

样品在充放电循环 500 次后的容量保持率可以通过图 3，4 直观的表示，相同成分的合金冷却系统改进后容量保持率有所提高。这主要因为充放电循环中越致密的合金越不易被腐蚀，导致合金的微粉化降低，使合金电极寿命提高。

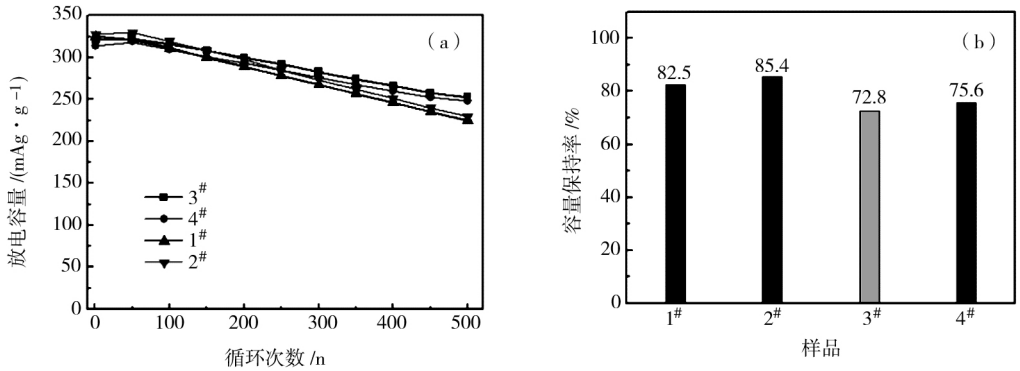
2.5　高倍率性能

合金的高倍率性能是研究储氢材料性能的重要指标之一。合金的高倍率放电性能用 HRD 来表示，HRD 根据以下公式计算：

$$HRD_d = \frac{I_d}{I_{60}} \times 100\%$$

其中：I_d 为其他放电电流密度下合金的最大放电容量，I_{60} 为 60 mA/g(1C) 放电电流密度下合金的最大放电能力。HRD 值说明了合金在大的放电电流密度下的放电性能。图 4 给出了四款合金在放电电流流密度为 3C 条件下的 HRD 值。2# 样品比 1# 样品 HRD 值略高，4# 样品比 3# 样品 HRD 值略高，即相同的合金，冷却系统改进后对合金的高倍率性能改善。

中国知网　https://www.cnki.net



(a) 循环稳定性曲线　　(b) 容量保持率

图3　合金的循环稳定性曲线与容量保持率

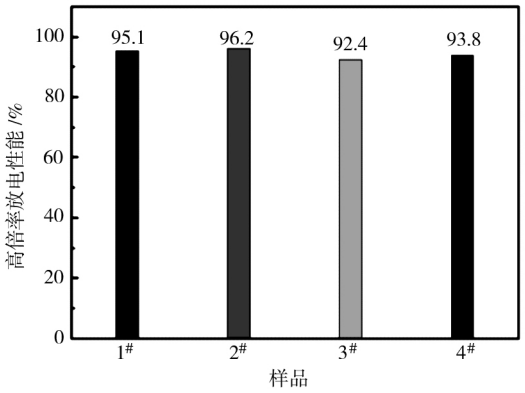


图4　合金的3C HRD图

2.6　合金的PCT分析

为分析合金的吸放氢能力，对四款合金分别进行PCT测试结果如图5所示。

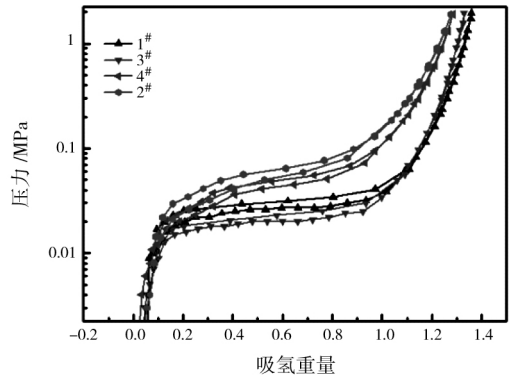


图5　合金的PCT曲线

2#合金平台压力高于1#合金，4#合金平台压力高于3#合金，即相同成分的AB_5型储氢合金冷却系统改进后，合金的气相吸放氢平台压力有所升高。这主要是由于冷却系统改进后使合金的晶胞体积减小，晶胞间应力变大，氢在进出晶格时受阻，因而提高了合金的吸放氢平台压力。

3　结论

(1) 从结构分析看，相同成分的AB_5型储氢合金冷却系统改进后，晶胞体积变小，半峰宽变大，晶粒细化。

(2) 相同成分的AB_5型储氢合金冷却系统改进后，其放电容量和高倍率放电性能有所提升，循环稳定性提高，合金的气相吸放氢平台压力有所提高。

参　考　文　献

[1] 张彬，罗本福，谷晋川，等. 废旧镍氢电池回收再利用研究 [J]. 环境科学与技术，2014，(37)：135－143.

[2] 唐有根，李文良. 镍氢电池 [M]. 北京：化学工业出版社，2007.

[3] 马行驰，岳留振，何国求，等. 机械合金化法制备镁基储氢合金的研究进展 [J]. 材料导报，2010，(01)：89－92.

[4] 陈朝晖，李小平. 球磨法制备的纳米晶LaNi5的电极特性 [J]. 电池，1998，28 (5)：202－204.

[5] 李自强. 还原扩散法直接制备金属间化合物粉末 [J]. 材料导报，1999，13(3)：18－19.

[6] 李倩等. La替代PrNd对AB_5系储氢合金成本及性能的影响 [J]. 金属功能材料，2016，23(5)：27－31.

中国知网 https://www.cnki.net