化学计量比对无镨钕贮氢合金结构与性能影响*

尹亮亮[1,2]，蔡 颖[1]

（1. 内蒙古科技大学材料与冶金学院，内蒙古 包头 014010；
2. 内蒙古稀奥科镍氢动力电池有限公司，内蒙古 包头 014030）

摘 要： 通过感应熔炼法制备了 $La_{0.75}Ce_{0.25}(NiCoMnAl)_x$（$x$ = 4.95，5.05，5.15，5.25）系列合金，对该系列合金进行了XRD测试并分析了合金的相结构；采用双电极方法测试了其电化学性能，并对其进行了PCT气态吸放氢测试。结果表明：四个样品均为 $CaCu_5$ 结构的 $LaNi_5$ 相，化学计量比调整没有改变合金的相组成；合金的最大吸氢量随化学计量比的增大而逐渐减小，平台压力先降低后逐渐增大；随着化学计量比的逐渐增加，合金的放电容量逐渐减小；高倍率性能先升高后降低，当计量比为5.05时合金的3C *HRD* 值达到最大为89.6%；合金的循环稳定性随化学计量比的增大而提高。

关键词： 化学计量比；相结构；PCT；电化学性能
中图分类号： TG139.7 **文献标识码：** B **文章编号：** 1009－5438(2020)01－0022－04
DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2020.01.006

Effects of Stoichiometric Ratio on Structure and Properties of Hydrogen Storing Alloy without Praseodymium and Neodymium

Yin Liang－liang[1,2], *Cai Ying*[1]

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

Abstract: In the paper, it is introduced the $La_{0.75}Ce_{0.25}(NiCoMnAl)_x$（$x$ = 4.95，5.05，5.15，5.25）series of alloys were prepared with the induction melting method. The XRD test was carried out for the series of alloys and their phase structure was analyzed; their electrochemical performances were tested with the dual electrodes method and the PCT hydrogenation and dehydrogenation test was carried out. The results showed that all the four samples were with $LaNi_5$ phase of $CaCu_5$ structure, their phase composition was not changed by adjusting the stoichiometric ratio; their maximum hydrogen storage capacity decreased with the increase of stoichiometric ratio, their plateau pressure decreased first and then increased; with the gradual increase of stoichiometric ratio, their discharge capacity decreased gradually; the high－rate performance increased first and then decreased, their maximum 3C *HRD* value reached 89.6% when the stoichiometric ratio was 5.05; their cycling stability was enhanced with the increase of stoichiometric ratio.

Key words: stoichiometric ratio; phase structure; PCT; electrochemical performance

* **收稿日期：** 2019－05－31
作者简介： 尹亮亮（1987－），男，山东省莱州市人，工程师，现从事镍氢电池应用研究工作。

中国知网 https://www.cnki.net

随着传统能源的不断消耗和人们对环境保护的日趋关注，迫使人们不断地开发新能源，而氢作为一种洁净高效的可再生能源，特别是应用在镍氢电池等方面，使其受到了极高的关注[1]。镍氢电池是一种绿色环保、无污染的二次电源，由于镍氢电池具有较高的能量密度和良好的动力学特性，特别是安全性能较其他电源优秀，使其能够应用于对电池性能要求很高的混合电动汽车(HEV)和纯电动汽车(EV)上[2]。贮氢合金作为镍氢电池的主要负极材料，其成本占到镍氢电池整体成本的40%以上。继2011年稀土材料价格暴涨后，为降低镍氢电池的成本，提高市场竞争力，贮氢合金生产企业开始致力于开发无镨钕的贮氢合金。为了降低贮氢合金的生产成本，广州有色金属研究院[3]研究了无镨钕的$La_xCe_{1-x}(NiCoMnAl)_5$(x = 0.8,0.6,0.4)系列合金，合金的贮氢量和放电容量随着x的降低而逐渐降低，当x = 0.6时，合金电极具有较好的综合电化学性能。黄玲[4]等研究了无镨钕高功率$La_{1-x}Ce_x(NiCoM)_5$贮氢合金的电化学性能，随Ce替代量的增加，合金的高倍率放电性能和循环稳定性先增加后下降。而李倩[5]等以2种市售AB_5型贮氢合金为对比研究对象，研究Pr、Nd元素完全被La元素取代对合金的影响。去掉Pr、Nd的合金电化学容量略微升高、高倍率放电能力不受影响，生产成本降低约15%。虽然前人在降成本方面做了大量的工作，但针对化学计量比对无镨钕AB_5型贮氢合金的影响研究较少，而文献[6]认为非化学计量比的合金常常对合金的组织结构、相组成、平衡氢压、活化性能、放电容量、高倍率性能以及循环寿命产生影响，本文主要研究化学计量比对无镨钕AB_5型贮氢合金结构与性能的影响。

1　实验

合金的成分配比为$La_{0.75}Ce_{0.25}(NiCoMnAl)_x$($x$ = 4.95,5.05,5.15,5.25)，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%，在氩气保护的条件下通过中频感应炉进行熔炼，制备得到铸态的合金。将得到的铸态合金在氩气保护下进行热处理，热处理温度为1 000 ℃，处理时间为6 h。对热处理后的合金样品进行机械破碎并过200目筛网，得到200目的合金粉备用，为了方便将四个样品分别标记为x = 4.95，x = 5.05，x = 5.15，x = 5.25。

合金的相组成与结构通过X射线衍射仪进行测试与分析。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的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°。

合金的电化学性能采用开口双电极模拟试验电池系统进行测试，测试过程中环境温度保持在25±2 ℃。正极采用商品烧结氢氧化亚镍电极片，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聚丙烯隔膜。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。

2　结果与讨论

2.1　合金的相结构分析

对四款合金分别进行XRD测试来分析金相结构，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$CaCu_5$结构的$LaNi_5$相，化学计量比的改变没有对合金的金相组成产生影响。

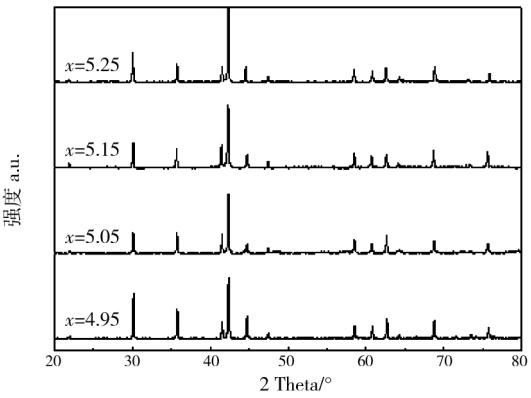


图1　四款合金的XRD图谱

表1中列出了四款合金的XRD参数。随化学计量比x的增大，合金的A轴、C轴以及晶胞体积、轴比C/A和半高宽均先增大后减小。当x = 5.05时，合金的晶胞体积、轴比C/A和半高宽达到最大。半高宽的改变说明合金的晶粒尺寸也受到化学计量比的影响，合金的半高宽越大则合金的晶粒尺寸越小，可见当x = 5.05时合金的晶粒尺寸最小。

中国知网　https://www.cnki.net

表1 四款合金的XRD参数

样品	A	C	V	C/A	半高宽
x = 4.95	5.010 79	3.979 39	86.53	0.794 16	0.179
x = 5.05	5.022 76	4.045 68	88.39	0.805 47	0.184
x = 5.15	5.025 56	3.987 34	87.21	0.793 41	0.183
x = 5.25	5.018 40	3.980 96	86.83	0.793 27	0.171

2.2 合金的PCT分析

合金的气态吸放氢性能是考察贮氢合金性能的一个重要指标，为了分析四款样品的气态吸放氢性能，对四款样品进行了PCT测试，测试结果如图2所示。在相同的压力下，随化学计量比的增加，合金的最大吸氢量由x = 4.95时的1.386 7%逐渐减小到x = 5.25时的1.291%；随化学计量比的增大，合金中吸氢元素减小，导致最大吸氢量逐渐减小。合金的吸放氢平台压力随化学计量比的增加而先降低后升高，其原因是随化学计量比的增大，合金的晶胞体积先增大后缩小，合金的晶胞体积较大时有利于氢原子的吸放，因此吸放氢平台压力随晶胞体积的增大而降低。合金的滞后系数随化学计量比的增大而逐渐减小。

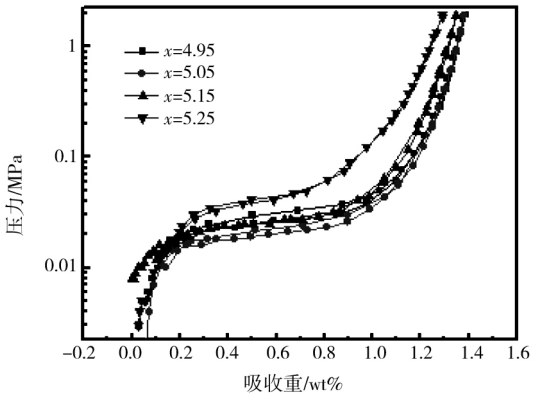


图2 四种合金的PCT曲线

2.3 活化与容量

四种合金的0.2C活化及容量曲线如图3所示，从图中可以看出四种合金均在第四周达到最大放电容量，说明四种合金均具有较好的活化性能，非化学计量比对合金的活化性能影响不大。文献[6]认为对于AB_5型贮氢合金，稀土总量的大小控制着合金贮氢量的大小。随着化学计量比的增大，合金的最大放电容量逐渐降低，从x = 4.95时的365.3 mAh/g逐渐降低到x = 5.25时的352.7 mAh/g，其原因为随化学计量比的增大，合金中的稀土总量减少，导致合金的吸氢量减少，因此降低了合金的放电容量。

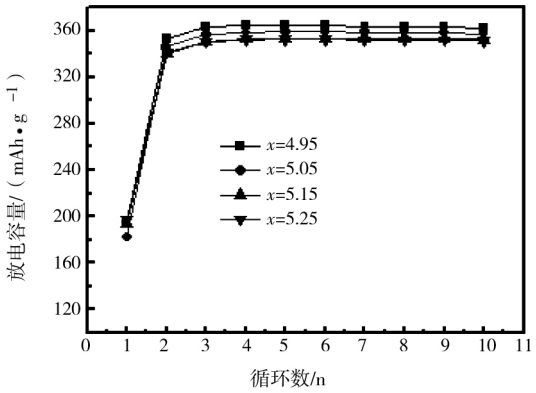


图3 四款合金的活化及容量曲线

2.3.1 合金的高倍率性能

合金的高倍率性能是研究贮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：

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

式中，I_d为其它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。

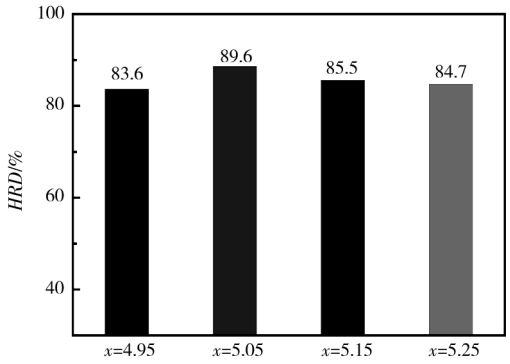


图4 四种合金的3C HRD值

*HRD*值说明了合金在大的放电电流密度下的放电性能。图4给出了四种合金在3*C*倍率放电条件下的*HRD*值。可见随着化学计量比的增加，合金的高倍率放电性能先升高后降低，当化学计量比为5.05时其3*C HRD*值为89.6%，说明该款合金的高倍率放电性能最好。文献[6]认为过化学计量比的合金中溶解的氢是不稳定的，吸附氢的不稳定性改善了氢在合金中的扩散性，结果使其高倍率放电性

中国知网 https://www.cnki.net

能得到了较大的改善。

2.3.2　四种合金的循环寿命

贮氢合金电极的循环稳定性是 MH/Ni 电池寿命的决定性因素，通常认为贮氢合金电极的循环容量衰退主要是与合金电极在吸放氢过程中的逐渐粉化以及合金表面的元素腐蚀等因素有关。图 5 给出了四种合金的循环寿命曲线，可以看出随着化学计量比的增加，合金的循环寿命逐渐提高。合金的循环稳定性通常用容量保持率 S_n 来表示，$S_n = C_n/C_{max} \times 100\%$，四种不同化学计量比的合金在 1C 充放电循环 500 周后的容量保持率如图 6 所示，随化学计量比的增加，合金的容量保持率逐渐提高，当化学计量比为 5.25 时合金的容量保持率达到 79%。在贮氢合金中 B 侧元素难于形成氢化物，但是它们却为氢提供了扩散的通道，影响着合金的吸放氢可逆性[7]。当化学计量比提高时，合金中的 B 侧元素含量较大，能够为氢提供更多的扩散通道，减少了合金在充放电循环过程中产生的晶格膨胀，进而减少了合金在循环过程中产生的粉化，因此提高了合金的循环寿命。

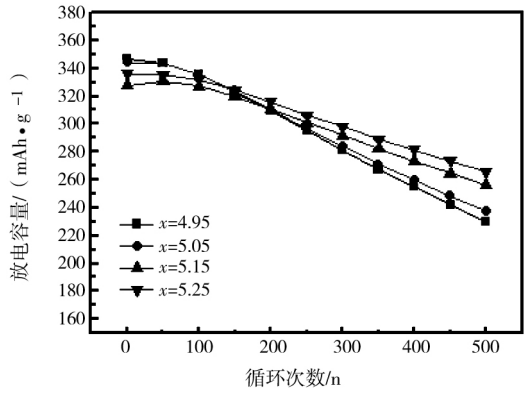


图 5　四种合金的循环寿命曲线

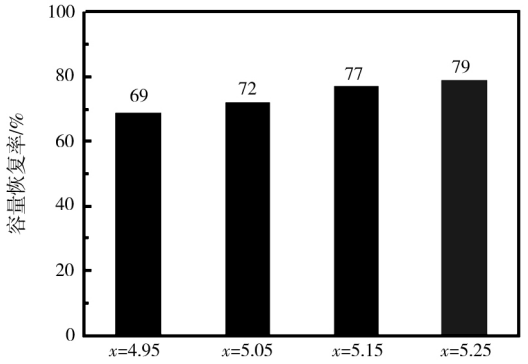


图 6　循环 500 周后四种合金的容量保持率

3　结论

(1) 随化学计量比的增大，合金均为 $CaCu_5$ 型的 $LaNi_5$ 相，合金的晶胞体积先增大后减小，导致合金的气态吸放氢平台压力先降低后逐渐增大。随化学计量比的增大，合金中稀土总量逐渐减少，导致合金的最大吸氢量逐渐减小。

(2) 四种不同化学计量比的合金均具有较好的活化性能，随着化学计量比的逐渐增加，合金中吸氢元素逐渐减少，导致合金的放电容量逐渐减小；高倍率性能先升高后降低，当计量比为 5.05 时合金的 3C *HRD* 值达到最大为 89.6%；合金的循环稳定性随化学计量比的增大而逐渐提高，合金的容量保持率从 $x = 4.95$ 时的 69% 逐渐提高到 $x = 5.25$ 时的 79%。

参　考　文　献

[1] 张怀伟，郑鑫遥，刘洋，等. 稀土元素在储氢材料中的应用进展[J]. 中国稀土学报，2016，(01)：1－10.

[2] 曹生彪，皇甫益. 混合动力汽车用镍氢电池的现状及发展分析[J]. 电池，2016，(05)：289－291.

[3] 周顺，孙泰，唐仁衡，等. 无镨钕 AB_5 型 $Mm(NiCoMnAl)_5$ 合金储氢及电化学性能研究[J]. 中国稀土学报，2013，(01)：60－70.

[4] 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研究(Ⅱ)[J]. 材料研究与应用，2016，(02)：93－99.

[5] 李倩，徐津，吉力强，等. La 替代 Pr、Nd 对 AB_5 系储氢合金成本及性能的影响[J]. 金属功能材料，2016，(05)：27－31.

[6] 胡子龙. 贮氢材料[M]. 北京：化学工业出版社，2002.

[7] 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，(01)：42－47.

中国知网　https://www.cnki.net