

文章编号: 1006-3471(2007)01-0040-04

储氢合金 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0\sim 0.4$) 电化学性能研究

肖玲玲, 王一菁*, 刘毅, 曹建胜, 宋大卫, 焦丽芳, 袁华堂

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 研究了以 Ce 部分取代 La 对 AB_3 型储氢合金 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0\sim 0.4$) 结构和电化学性能的影响. 实验表明, 该系列合金主要包含 LaNi_3 相和 LaNi_5 相. 随着 Ce 含量的增加, 合金电极的最大放电容量逐渐降低, 但循环稳定性得到了明显改善.

关键词: AB_3 型; 储氢合金; 微观结构; 电化学性能

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

稀土系 AB_3 型储氢合金 (PuNi_3 型) 是由 AB_5 合金 (CaCu_5 型) 和 AB_2 合金 (Laves 相) 构成的双相合金. 至今, 它已成为替代传统 LaNi_5 基储氢合金用于大容量环保二次镍氢电池负极的首选材料^[1-2].

Kohno 等^[3] 研究了 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ ($\text{AB}_{3.3}$) 合金氢化物电极, 其最大放电容量 410 mAh/g, 比 AB_5 系合金高 1.3 倍. Yongfeng Liu 等^[4] 研究了 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.65}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75+x}$ ($x=0.00\sim 0.85$) 系列合金, 发现随着 Co 含量的提高, 虽合金的最大放电容量逐渐降低, 但循环稳定性却逐渐提高, $x=0.00$ 时合金的放电容量达到 403 mAh/g. 由 AB_3 合金制成的电极, 循环稳定性较差是制约其实用化的主要问题, 进一步研究开发循环寿命长、放电容量高的 AB_3 系列贮氢合金具有重要的理论价值和良好的应用前景.

本文系统地研究了不同 Ce 含量对 AB_3 型储氢合金 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0\sim 0.4$) 结构和电化学性能的影响.

1 实验部分

1.1 合金样品的制备

将 La、Ce、 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ (为防止 Mg 挥发而投入的

中间合金)、Ni、Co, 按化学计量式 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0\sim 0.4$) 配料, 在电弧炉中 Ar 气保护下熔炼合金, 经翻转重熔, 即可得到成分均匀的 AB_3 合金.

将 AB_3 合金机械粉碎并研磨至 200 目, 取研磨后粉末, 与羰基 Ni 粉按 1:3 (by mass) 混合均匀, 30MPa 压力下压成直径为 1.0cm 的小圆片, 夹在直径为 2.5cm 的泡沫镍中间, 20MPa 下压紧, 制成合金电极片.

1.2 仪器与试剂

XRD 分析使用 Rigaku D/max-2500 多晶衍射仪, Cu $K\alpha$ 辐射, 管电压 50 kV, 管电流 200 mA, 石墨单色器消除 $K\beta$ 辐射, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $3^\circ\sim 80^\circ$.

电化学性能测试使用 LAND-CT2001A 型电池测试系统, 三电极体系, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 辅助电极为高容量的烧结 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极, 电解液是 6 mol/L KOH 溶液. 实验时, 先恒电流 100 mA/g 充电 6 h, 静置 5 min, 再 25 mA/g 放电至 -0.5V (vs. Hg/HgO), 静置 5 min.

电极的循环伏安、交流阻抗和阳极极化曲线使用 Solartron1287 恒电位仪和 1250 频率响应分析仪

表 1 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) 合金各相的晶胞参数和晶胞体积

Tab. 1 Lattice parameters and cell volumes of alloy phases in the $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) alloys

Samples	Phases	Lattice parameter/nm		Cell volume/nm ³
		a	c	
x = 0	LaNi ₃	0.51034	2.50858	0.56583
	LaNi ₅	0.50396	0.40420	0.08890
x = 0.1	LaNi ₃	0.50773	2.50479	0.55920
	LaNi ₅	0.50181	0.39927	0.08707
x = 0.2	LaNi ₃	0.50604	2.49028	0.55226
	LaNi ₅	0.50125	0.39967	0.08697
x = 0.3	LaNi ₃	0.50271	2.50080	0.54732
	LaNi ₅	0.49929	0.39730	0.08577
x = 0.4	LaNi ₃	0.50143	2.48378	0.54084
	LaNi ₅	0.49696	0.39945	0.08543

联机分别测试. 循环伏安测试扫描范围 $-1.2 \sim -0.2 \text{ V}$, 扫速 5 mV/s ; 交流阻抗谱测试频率范围 $10^4 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$, 交流电位的扰动幅度 5 mV ; 阳极极化曲线测试扫描范围 $-1.0 \sim -0.4 \text{ V}$, 扫速 10 mV/s .

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) 系列合金的 XRD 谱图. 该合金主要由斜六面体 PuNi_3 型 LaNi_3 相和六方 CaCu_5 型 LaNi_5 相组成, 并且随着 Ce 含量 (x) 的增加, 衍射峰的位置向高角度方向

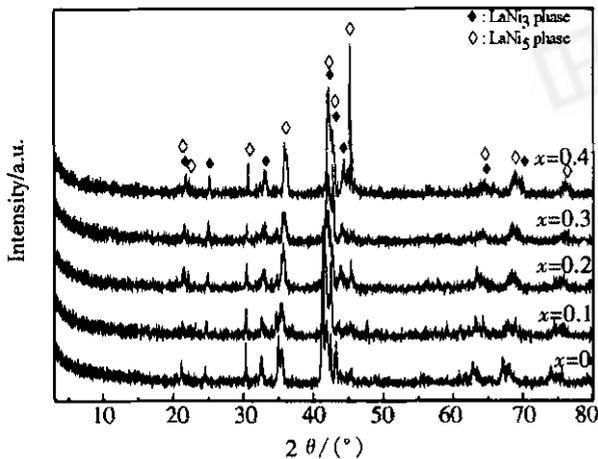


图 1 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) 合金的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) alloys

偏移. 表 1 示明随着 Ce 含量 (x) 的增加, 该合金中两主相的晶胞参数 a 逐渐降低, 晶胞体积也逐渐减小, 这主要是 Ce 原子半径小于 La 原子半径之故.

2.2 充放电循环性能

图 2 给出 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) 合金的放电循环曲线. 由图可见, 随着 Ce 含量 (x) 的提高, 合金的最大放电容量逐渐下降.

2.3 循环伏安测试

图 3 为 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) 合金电极的循环伏安曲线. 该系列合金均在 $-0.6\text{V} / -1.0\text{V}$ 附近出现氢的氧化/还原峰. 而且

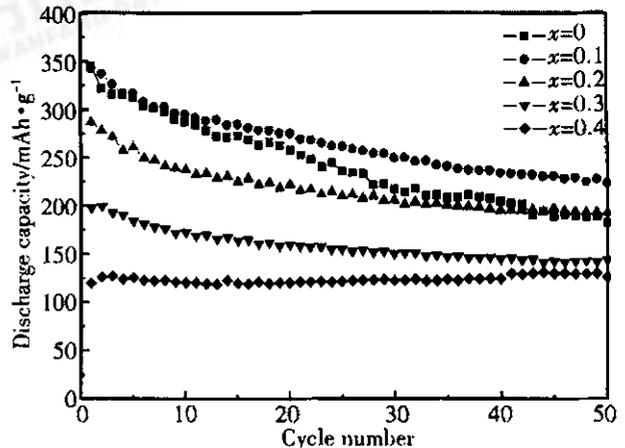


图 2 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) 合金的放电循环寿命曲线

Fig. 2 Discharge cycle life curves of the $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) alloy electrodes

氧化峰面积随着 Ce 含量(x)的增加而逐渐减小. 说明少量 Ce 的存在改善了合金的电催化性能.

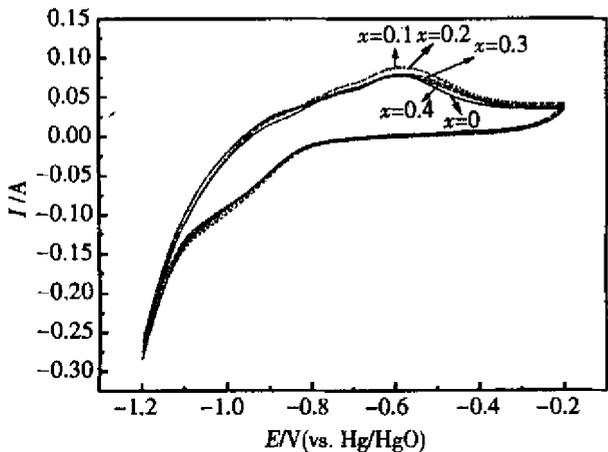


图 3 $La_{0.7-x}Ce_xMg_{0.3}Ni_{2.4}Co_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$)合金电极的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammogram(CV) curves of the $La_{0.7-x}Ce_xMg_{0.3}Ni_{2.4}Co_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) alloy electrodes

2.4 电化学阻抗测试

图 4 为 $La_{0.7-x}Ce_xMg_{0.3}Ni_{2.4}Co_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$)合金电极的电化学阻抗谱(EIS)(放电深度 DOD

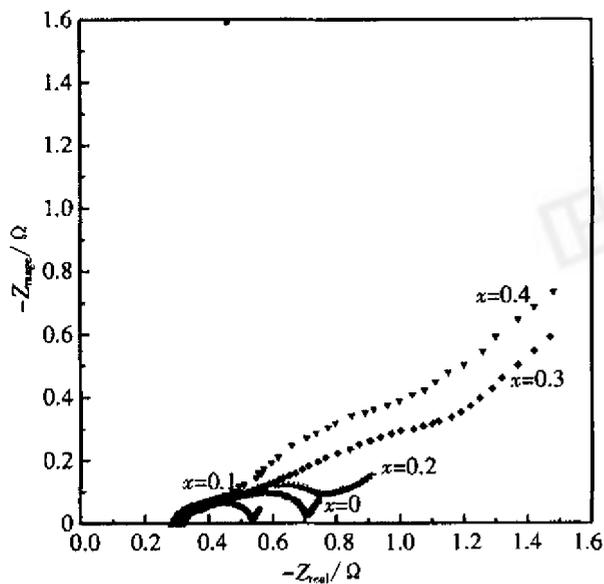


图 4 $La_{0.7-x}Ce_xMg_{0.3}Ni_{2.4}Co_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$)合金电极在 DOD = 50% 时的电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance spectra (EIS) of the $La_{0.7-x}Ce_xMg_{0.3}Ni_{2.4}Co_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) alloy electrodes at 50% DOD

= 50%). 如图, 该合金电极的 EIS 谱均由高频区的小半圆、中低频区的大半圆和低频区的斜线组成. 其等效电路如图 5 所示, 其中 R_1 为溶液电阻, R_2 及 CPE_1 为电极的集流体与电极片之间的接触电阻和电容(对应于高频区的小半圆), R_3 及 CPE_2 为合金表面的电化学反应电阻和合金表面的双电层电容(对应于中低频区的大半圆), W_1 为 Warburg 阻抗(对应于低频区的直线).



图 5 $La_{0.7-x}Ce_xMg_{0.3}Ni_{2.4}Co_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$)合金电极电化学阻抗等效电路

Fig.5 EIS equivalent circuit of the $La_{0.7-x}Ce_xMg_{0.3}Ni_{2.4}Co_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) alloy electrodes

2.5 阳极极化曲线测试

图 6 为 $La_{0.7-x}Ce_xMg_{0.3}Ni_{2.4}Co_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$)合金电极在放电深度 DOD = 50% 时的阳极极化曲线. 如图, 随着阳极过电位的增大, 极化电流均呈先增加后减小的变化趋势, 并在某一极化电位下出现一个峰值电流密度, 即极限电流 I_L . 阳极极化体现了贮氢合金在大电流下受强传质过程的影响, 而极限电流 I_L 的大小则反映了氢在该合金体相内的扩散速率^[6]. 图 6 示明 $x=0$ 时, I_L 值最小. 足见适量 Ce 的存在有利于氢扩散速率的提高.

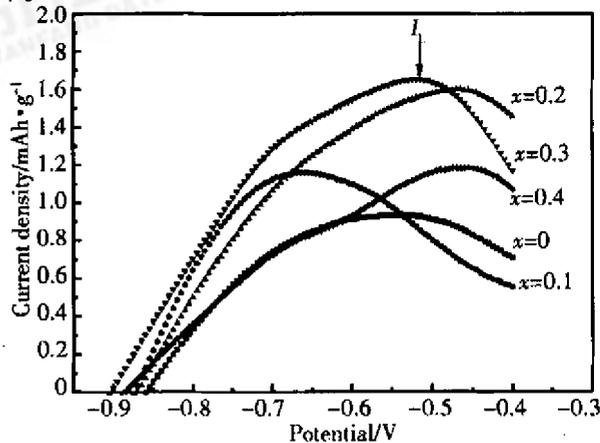


图 6 $La_{0.7-x}Ce_xMg_{0.3}Ni_{2.4}Co_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$)合金电极在 DOD = 50% 时的阳极极化曲线

Fig.6 Anodic polarization curves of the $La_{0.7-x}Ce_xMg_{0.3}Ni_{2.4}Co_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) alloy electrodes at 50% DOD

3 结 论

$\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) 系列合金均由 LaNi_3 相和 LaNi_5 相组成。Ce 部分取代 La 可使合金电极的循环稳定性得到明显改善。但合金的最大放电容量随着 Ce 含量的增加而降低。适量 Ce 的存在有助于改善合金的电催化性能、减小合金电极表面的电荷转移阻力和提高氢在合金体内的扩散速率。综合比较,以 $x=0.1$, 即 $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ 合金的综合电化学性能最好,其最大放电容量为 342.5mAh/g。

参考文献 (References) :

- [1] Lomness J K , Hampton M D , Giannuzzi L A , et al. Hydrogen uptake characteristics of mechanically alloyed mixtures of Ti-Mg-Ni [J]. Intern J of Hydrogen Energy , 2002 , 27 (9) : 915-920.
- [2] Chen J , Takeshita H T , Tanaka H , et al. Hydriding properties of LaNi_3 and CaNi_3 and their substitutes with

PuNi_3 -type structure [J]. J Alloys and Comp , 2000 , 302 (1-2) : 304-313.

- [3] Kohno T , Yoshida H , Kawashima F , et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys : $\text{La}_2\text{Mg-Ni}_9$, $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ [J]. J Alloys and Comp , 2000 , 311(2) : L5-L7.
- [4] Yongfeng Liu , Hongge Pan , Mingxia Gao , et al. Investigation on the characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.65}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75+x}$ ($x=0.00 - 0.85$) metal hydride electrode alloys for Ni/MH batteries Part II : Electrochemical performances [J]. J Alloys and Comp , 2005 , 388 : 109-117.
- [5] Kuriyama N , Sakai T , Miyamura H , et al. Electrochemical impedance and deterioration behavior of metal hydride electrodes [J]. J Alloys and Comp , 1993 , 202 (1 ~ 2) : 183-197.
- [6] Witham C , Bowman R C , Jr and B Fultz , et al. Gas-phase H_2 absorption and microstructural properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ge}_x$ alloys [J]. J Alloys and Comp , 1997 , 253-254 : 574-578.

Electrochemical Characteristics of $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) Hydrogen Storage Alloys

XIAO Ling-ling , WANG Yi-jing* , LIU Yi , CAO Jian-sheng ,

SONG Da-wei , JIAO Li-fang , YUAN Hua-tang

(Institute of New Energy Material Chemistry , Nankai University , Tianjin 300071 , China)

Abstract : The effect of partial substitution of Ce for La on the structure and the electrochemical properties of the $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0 \sim 0.4$) hydrogen storage alloys have been investigated systematically. The result of X-ray powder diffraction (XRD) show that the alloys are all consisted of the LaNi_3 phase and the LaNi_5 phase. The maximum discharge capacity is decreased gradually with increase of the Ce contents , but the cycling life is improved obviously.

Key words : AB_3 ; hydrogen storage alloy ; structure characteristics ; electrochemical properties