

La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5}(x=0~0.20)贮氢合金 电极的低温放电性能

沈向前, 陈云贵, 陶明大, 吴超玲, 王伟, 邓刚

(四川大学, 四川 成都 610064)

摘要: 用冷坩埚磁悬浮熔炼炉制备 La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5} (x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20)贮氢电极合金, 采用 X 射线衍射、三电极体系系统研究合金的微观结构和电化学性能。研究表明: 合金为多相结构, 主相均为 Ce₂Ni₇ 型六方相, 还包括 CaCu₅ 型六方相、PuNi₃ 型菱方相; *P-C-T* 曲线显示, 随着 Ce 含量的增加, 合金放氢平台区域变窄, 平台压力升高。合金中各组成相单胞体积的减小是其主要原因。随着 Ce 含量的增加, 合金常温最大放电容量逐渐减小并且循环稳定性有一定改善; 低温最大放电容量则先增大后减小, 合金的低温高倍率放电性能以及交换电流密度均随 Ce 含量的增加而增加, 但氢扩散系数随着 Ce 含量的增加而减小。

关键词: A₂B₇ 型贮氢电极合金; 相结构; 低温电化学性能

中图分类号: TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0237-05

用于Ni/MH电池的储氢电极合金要求有高的放电容量、长久的循环寿命、适当低的氢分解压、良好的活化性能和较好的抗氧化性能以及较低的应用成本等^[1,2]。对于当前实际应用的储氢材料主要有稀土系AB₅型合金^[3]。但受CaCu₅型结构的限制, 其气态可逆贮氢量不超过1.4%(质量分数, 下同), 相应其电化学放电容量一般在310~330 mAh/g 之间^[4,5]。高容量化是镍氢二次电池的主要发展方向之一, 其中, 实现负极材料——贮氢电极合金的高容量化是最主要的措施, 研究表明^[6-8], La-Mg-Ni系新型贮氢电极合金的气态可逆贮氢容量可达1.8%, 其电化学放电容量可达410 mAh/g, 较AB₅型贮氢合金高30%, 显示出良好的应用前景。此外, 在Ni/MH电池的应用中, 尤其是在一些军用电子设备上以及特殊野外环境下(南北极、高原、高纬度), 要求工作温度低至233 K^[9,10], 甚至更低。但普通镍氢电池在低温条件下, 其放电性能较差, 工作温度下限一般为253 K。改进Ni/MH电池的低温放电性能, 特别是233 K温度下的电化学性能意义重大, 其关键在于提高负极贮氢合金电极材料的低温电化学性能, 这可从提高合金中的氢扩散能力和改善表面催化活性两方面考虑^[11], 同时还要兼顾到常温的高容量放电性能和循环稳定性。对AB₅型贮氢合金来说, 优化A侧成分可以提高合金的氢扩散能力, 其中Ce对合金中氢的扩散有明显的影

响, 贮氢合金的充放电性能降低, 但试验的放电温度为室温。关于Ce含量对A₂B₇型La-Mg-Ni系贮氢合金233 K低温电化学性能的影响还未见报道。本实验在对A侧金属成分优化的基础上, 研究在233 K温度条件下, 不同Ce含量对La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5}(x=0~0.20)贮氢合金低温放电性能的影响。

1 试验方法

在氩气保护下, 利用冷坩埚磁悬浮熔炼方法制备La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5}(x=0~0.20)贮氢电极合金, 原料金属的纯度均高于99%。为确保合金成分均匀, 将铸锭翻转重熔2次, 得到铸态合金试样, 将铸态试样置于真空管式炉内, 充0.4 MPa氩气保护并1173 K, 12 h热处理, 然后机械研磨并过筛孔为74 μm的筛, 所得合金粉末用于电化学性能测试; 用<38 μm合金粉末进行X射线衍射分析。La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5}(x=0~0.20)合金的相结构在DX-2600型X射线衍射仪上测试。*P-C-T*曲线测试采用Sieverts方法在自制*P-C-T*测试装置上进行, 合金的测试温度为303 K。合金电极的最大放电容量、循环稳定性及高倍率性能测试在恒电流测试仪DC-5上进行。合金电极的交换电流密度(*I*₀)、氢在合金体相中的扩散系数(*D*)在LK98C电化学工作站上进行表征分析。交换电流密度由合金电极的线性极化测试得到, 测试在50%放电深度(DOD)下进行。氢在合金体相中的扩散系数采用恒

收到初稿日期: 2008-06-30; 收到修改稿日期: 2008-09-30

作者简介: 沈向前, 男, 1973年生, 博士研究生, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610064, 电话: 028-85407335, E-mail: shenxiangqian2008@yahoo.com.cn

电位阶跃放电方法得到，测试在电极充满状态下进行，+ 600 mV 电位阶跃下放电 3600 s。

2 结果及讨论

2.1 合金相结构及气态 PCT 特性

图 1 为经过 1173 K 热处理后 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ (0~0.20) 合金的 XRD 图谱。Rietveld 法拟合所得的合金相组成结果表明，该系列合金为多相结构，主相均为六方 Ce_2Ni_7 型 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 相，还包括六方 CaCu_5 型 LaNi_5 相、菱方 PuNi_3 型 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 相。由 XRD 图谱可以看出，Ce 部分替代 La 后，合金的相结构没有明显变化，随着 Ce 替代量的增加，主要衍射峰的位置向大角度方向位移，这说明，合金相的晶胞体积逐渐减小。表 1 列出了经全谱拟合后的合金中各相的晶胞参数。由表 1 可知，随着 Ce 含量的增加，合金中的 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 相和 LaNi_5 相的 a 轴和 c 轴均逐渐减小，相应的晶胞体积也逐渐减小，这主要是由于 Ce 的原子半径 (0.270 nm) 小于 La 的原子半径 (0.274 nm) 造成的。晶胞体积可以反应同一个系列合金中氢化物相的稳定性，研究表明^[12]，当贮氢合金吸氢时，氢原子占据合金晶格的间隙位置，使合金平台压力增加。合金晶格的间隙半径与合金中各相的晶胞体积有关，若晶胞体积越小，则相应晶格的

间隙半径也就越小。 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 相和 LaNi_5 相的晶胞体积与 Ce 含量之间的关系见表 1。经最小二乘法拟合，晶胞体积和 Ce 含量 (x) 与 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 相呈线性关系，可用下式表示：

$$\text{Cell Volumn} = (-40.76x + 547.7) \quad (1)$$

晶胞体积和 Ce 含量 (x) 与 LaNi_5 相近似呈线性关系，可用下式表示：

$$\text{Cell Volumn} = (-6.36x + 86.81) \quad (2)$$

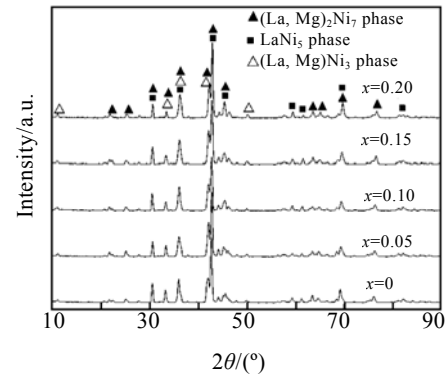


图 1 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ 贮氢合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ hydrogen storage alloys

表 1 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ 贮氢合金的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of the $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ alloys

Samples	Phases	Space group/(No.)	Lattice parameters/ $\times 0.1$ nm		Cell volume/ $\times 0.001$ nm ³
			a	c	
$x=0$	$(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$	P63/mmc(194)	5.078	24.612	549.590
	LaNi_5	P6mmm(191)	5.020	3.983	86.910
	$(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$	R-3m(166)	5.081	25.090	560.940
$x=0.05$	$(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$	P63/mmc(194)	5.076	24.563	548.030
	LaNi_5	P6mmm(191)	5.003	3.986	86.410
	$(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$	R-3m(166)	5.080	25.068	560.300
$x=0.10$	$(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$	P63/mmc(194)	5.059	24.600	545.130
	LaNi_5	P6mmm(191)	4.992	3.987	86.060
	$(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$	R-3m(166)	5.065	25.055	556.740
$x=0.15$	$(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$	P63/mmc(194)	5.062	24.532	544.290
	LaNi_5	P6mmm(191)	4.988	3.989	85.930
	$(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$	R-3m(166)	5.065	25.005	555.580
$x=0.20$	$(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$	P63/mmc(194)	5.040	24.607	541.270
	LaNi_5	P6mmm(191)	4.977	3.989	85.560
	$(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$	R-3m(166)	5.064	25.018	555.540

图 2 所示为 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ (0~0.20) 合金气态吸放氢 P - C - T 曲线 (303 K)。由图可知，随 Ce 含量的增加，合金的放氢平台逐渐变高变陡，并且平台区间变窄，

从而导致贮氢量 H/M 从 $x=0$ 的 1.2 下降到 $x=0.2$ 时的 0.87，这主要可以归结为随着 Ce 替代量的增加导致晶胞体积以及相含量的相对变化造成的^[13]。由于氢原子贮存在

合金的晶胞间隙中, 因此晶体结构在氢气的贮存尤其是吸氢量方面起着关键作用。通常大的晶胞体积意味着较大的间隙从而可提高贮氢量^[13]。由表1可以看到, 随着Ce替代量的增加, 使得(La, Mg)₂Ni₇相、LaNi₅相以及(La, Mg)Ni₃相的晶胞体积不断下降, 导致贮氢量的下降。

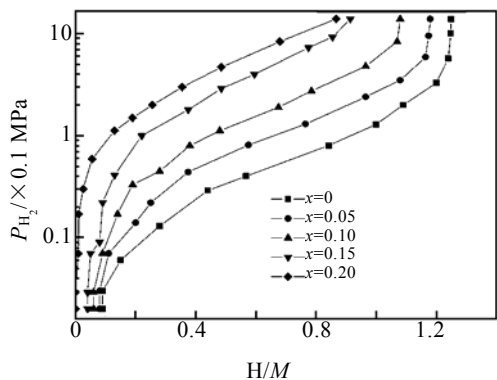


图2 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ 贮氢合金的 $P-C-T$ 曲线

Fig.2 $P-C-T$ curves of $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ hydrogen storage alloys

2.2 电化学性能

图3所示为 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ ($0\sim 0.20$)合金电极在233 K低温条件下的放电曲线。由图可知, 在低温下, 合金电极的极化比较严重。随着Ce含量的增加, 放电容量出现先增大后减小的规律, 并且在 $x=0.10$ 时, 放电容量达到最大(195.2 mAh/g), 随后在 $x=0.20$ 时减小到120.4 mAh/g。可见, Ce的少量替代有利于合金电极的低温放电。这应该和少量Ce的替代在没有引起过大的晶格畸变的前提下, 减低金属氢化物相的稳定性密切相联系的。

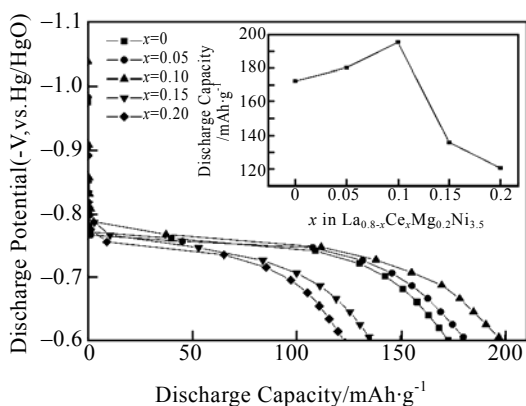


图3 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ 合金电极的低温放电曲线(233 K)

Fig.3 The discharge curves of the $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ hydrogen storage alloy at 233 K

图4为 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ ($0\sim 0.20$)合金的循环稳定曲线。同时表2列出了活化性能和循环稳定性的一些具体数据。从图3和表2可以看出, 随Ce含量的增加, 合金电极的最大放电容量逐渐变差, 最大放电容量从

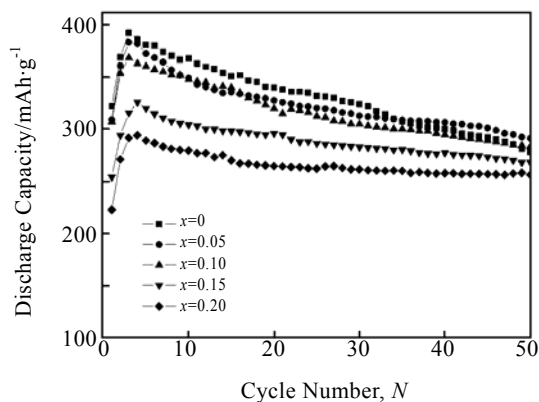


图4 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ 合金电极的充放电循环曲线

Fig.4 Cycle curves of $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ alloys electrodes

392.4 mAh/g($x=0$)逐渐降低到295.7 mAh/g($x=0.20$), 这与该系列合金在233 K低温下的规律有差异。为了对比考察Ce含量对循环寿命的影响, 引入容量衰减率 $D_{r,c}$ 来表示^[14]:

$$D_{r,c} = \frac{C_{r,max} - C_{r,N}}{N - N_{max}} \quad (3)$$

式中: $D_{r,c}$ 是指在某一放电电流密度下容量衰减率; $C_{r,max}$ 是在某一放电电流密度下的最大容量; $C_{r,N}$ 是指在设定循环次数及在指定放电电流密度下的放电容量; N_{max} 是指达到最大放电容量时的循环次数。每种成分合金电极在放电电流密度100 mA/g放电条件下经过50次的容量衰减率 $D_{100,c}$ 列于表2。可以看出, 随着Ce替代量的增大, 合金电极的循环寿命也逐渐得到一定程度的改善。Pan^[14]认为, 这种循环稳定性的改善是由于两方面的因素造成的: 首先, 由于Ce替代量的增大导致晶胞体积和晶胞间隙的减小, 从而降低吸氢量, 最终使得粉化现象得以减少; 另外, Ce在强碱溶液条件下从 Ce^{3+} 离子被氧化成 Ce^{4+} 离子, 从而在合金表面生成一层厚的 CeO_2 氧化层, 从而延缓合金的进一步腐蚀, 这两方面共同作用改善了合金的循环寿命。

作为反映贮氢合金电极动力学性能一个重要指标, 高倍率放电能力主要由合金电极表面电荷的转移阻力和氢在合金体内的扩散速率所决定^[15]。

高倍率计算遵从以下公式:

$$HRD = \frac{C_d}{C_d + C_{60}} \times 100\% \quad (4)$$

表 2 La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5}合金电极的电化学参数

Table 2 The electrochemical properties of the La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5} alloy electrodes

Samples	C _{max} /mAh·g ⁻¹		Na	D _{100, c} /mAh·g ⁻¹ ·cycle	I ₀ /mA·g ⁻¹		D×10 ⁻¹¹ /cm ² ·s ⁻¹	
	303 K	203 K			303 K	233 K	303 K	233 K
x=0	392.4	172.3	3	2.43	303.5	0.41	25.4	8.1
x=0.05	383.1	180.1	3	1.96	326.8	0.49	30.5	5.3
x=0.10	362.0	195.2	3	1.81	362.4	0.57	38.9	4.1
x=0.15	325.9	135.9	4	1.26	273.1	0.63	22.1	2.5
x=0.20	295.7	120.4	5	0.83	237.3	0.74	18.7	1.8

Note: Na—the cycle numbers needed to activate the electrodes. I₀—exchange current density; D—Diffusion coefficient; D_{100, c}—the capacity decay rate at the discharge current density I_d=100 mA/g

式中: C_d是以某一放电电流密度I_d放电的放电容量,截止电位为-0.6 V(vs.Hg/HgO); C₆₀是指以放电电流密度I=60 mA/g将剩余容量放至截止电位-0.6 V(vs.Hg/HgO)时得到的放电容量。图5所示为La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5}合金在233 K温度下的高倍率放电性能曲线。由图可知,随Ce含量的增加,合金电极的高倍率放电性能得到提高。

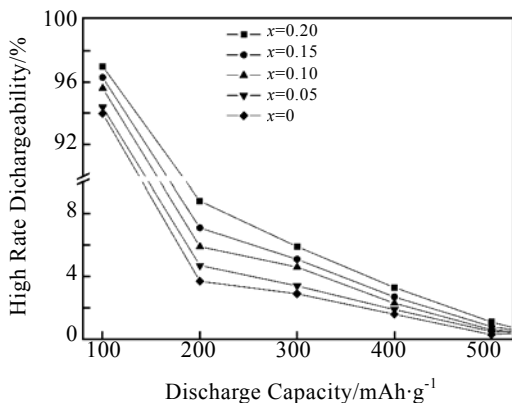


图 5 La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5}合金电极 233 K 温度条件下的高倍率放电性能曲线

Fig.5 HRD curves of the La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5} alloys electrodes at 233 K

交换电流密度以下式表示^[16]:

$$I_0 = \frac{I_d RT}{F \eta} \quad (5)$$

式中: R是气体常数; T指绝对温度; I_d是试验电流密度; F是法拉第常数,表2列出了各成分合金电极在233 K温度条件下的交换电流密度。由表可知,随着Ce含量的增加该合金的交换电流密度I₀逐渐增大。这和该合金电极的HRD的变化规律相一致。

图 6 所示为满充电状态下 La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5} (x=0~0.20)合金电极+600 mV 电位阶跃后的阳极电流

密度与时间之间的变化曲线。可以看出,放电初始阶段,阳极电流迅速下降,经过一定时间后,曲线呈现出良好的线性关系,此时氢在合金体内的扩散称为合金电极恒电位放电的控制步骤,根据 T. Nishina 等人的球形扩散模型理论^[17],曲线可以分成两部分处理:曲线的第一部分,电流随时间以抛物线形式下降,表示合金颗粒表面的氢原子在施加的阶跃电位的作用下迅速放电并消耗完全;曲线的第二部分,电流随时间的增加呈直线方式变化,表示合金颗粒内部的氢原子在浓度梯度作用下向表面进行稳态扩散并放电。经 G. Zheng 等人^[18]指出,可以用下面的公式来计算氢在合金中的扩散系数:

$$\log i = \log \left(\frac{6FD(C_0 - C_s)}{da^2} \right) - \left(\frac{\pi^2}{2.303} \right) \left(\frac{D}{a} \right) t \quad (6)$$

式中: i 是扩散电流密度(A/g); D 是氢在合金中的扩散系数(cm²/s); C₀ 是合金颗粒中的初始氢浓度(mol/cm³); C_s 是合金颗粒表面的氢浓度(mol/cm³); a 是合金颗粒的半径(cm); d 是合金密度(g/cm³); t 是放电时间(s)。合

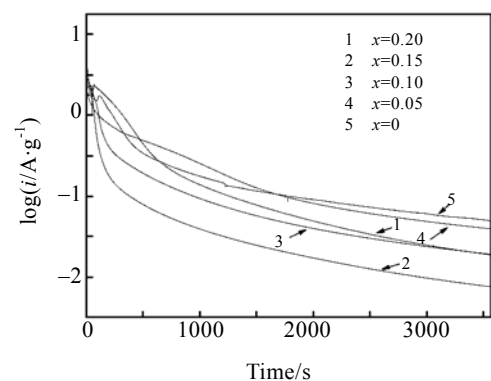


图 6 La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5}贮氢合金电极 233 K 温度条件下 +600 mV 电位阶跃后阳极电流-时间的响应曲线

Fig.6 i vs. t responses for La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni_{3.5} alloys after +600 mV potential steps at 233 K

金颗粒半径经 Malvern 粒度分析仪(Mastersizer 2000) 分析平均颗粒半径为 14.8 μm 。计算结果列于表 2 中。可见, 随 x 值的增大, 氢在合金中的扩散系数逐渐减小, 这主要是由于随着 Ce 含量在合金中的增加使得合金的晶格常数减小, 并导致了合金晶胞体积的减小, 从而不利于氢在合金体相内的扩散。

3 结 论

1) $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ ($0\sim 0.20$) 合金中随 Ce 含量变化, 合金的相结构没有明显变化, 主要由 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 相, LaNi_5 相和 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 组成, 各相的晶胞参数和晶胞体积均随 Ce 含量的增加而减小。

2) P - C - T 曲线显示, 随着 Ce 含量的增加, 合金放氢平台区域变窄, 平台压力升高, 组成相单胞体积的减小是其主要原因。

3) 随着 Ce 含量的增加, 合金常温最大放电容量逐渐减小并且循环稳定性有一定改善; 低温最大放电容量则先增大后减小, 并在 $x=0.10$ 时达到最大放电容量。

4) 合金的低温高倍率放电性能以及交换电流密度均随 Ce 含量的增加而增加, 但低温条件下氢扩散系数随着 Ce 含量的增加而减小, 说明在低温工作环境下, 表面电化学反应是可能的控制步骤。

参考文献 References

- [1] Ye S H *et al.* *J Alloy Compd*[J], 1999, 292(12) : 191
 [2] Hong K. *J Alloy Compd*[J], 2001, 321(2): 307

- [3] Hirohisa U *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1999, 27(9): 871
 [4] Lei Yongquan(雷永泉) *et al.* *New Energy Materials*(新能源材料)[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000: 52
 [5] Sakai L *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1990, 137: 795
 [6] Kohno Yoshida H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 311: L5
 [7] Liu Yongfeng(刘永峰) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(6): 666
 [8] Liu Liqin(刘丽琴) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(4): 871
 [9] Nelson R F. *J Power Sources*[J], 2000, 91: 2
 [10] Erbacher K. *J Power Sources*[J], 1999, 80: 265
 [11] Ye Hui(叶 辉) *et al.* *Proceedings of the 3rd Chinese Hydrogen Energy Symposium*(第3届全国氢能学术会议论文集)[C]. Chongqing: New Energy Sources Press, 2001: 127
 [12] Notten P H L *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1991, 138(7): 1877
 [13] Precheron-Guégan A *et al.* *J Less-Common Met*[J], 1990, 161: 193
 [14] Pan H G *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2004, 373: 237
 [15] Ma Jianxin(马建新) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2002, 31(3): 217
 [16] Notten P H L *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1991, 138: 1877
 [17] Nishina T *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1997, 144: 1273
 [18] Zheng G *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1995, 142: 2695

Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ ($x=0\sim 0.20$) Hydrogen Storage Alloy Electrode at 233 K

Shen Xiangqian, Chen Yungui, Tao Mingda, Wu Chaoling, Wang Wei, Deng Gang
 (Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: In this paper, the effects of cerium content on the structural and electrochemical properties of the $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) hydrogen storage alloys have been studied systematically. XRD analyses show that all these alloys consist of hexagonal Ce_2Ni_7 -type main-phase, hexagonal CaCu_5 -type phase, and rhombohedral PuNi_3 -type phase. The P - C isotherms curves show that the plateau pressure of the hydrogen desorption increases gradually and the plateau region becomes narrower with increasing the Ce content in the alloys. It is also found that with increasing the Ce content, the discharge capacity at 303 K decreases and the cycling life can be gradually improved, but the discharge capacity at 233 K increases firstly and then decreases. The high rate dischargeability (HRD) and the exchange current density I_0 increase but the hydrogen diffusion coefficient D of the alloy electrodes decreases with the increase of Ce content at 233 K. These imply that the charge-transfer reaction on the surface of alloy electrodes is the rate-determining step at 233 K.

Key words: A_2B_7 -type hydrogen storage electrode alloys; phase structure; low-temperature electrochemical properties

Biography: Shen Xiangqian, Candidate for Ph.D., School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China, Tel: 0086-28-85407335, E-mail: shenxiangqian2008@yahoo.com.cn