

La-Mg-Ni 基合金储氢性能的研究*

Study on Hydrogen Storage Characteristics of La-Mg-Ni Based Alloy

刘奕新,陈秋萍,刘淑辉,黎光旭,韦文楼,郭进

LIU Yi-xin, CHEN Qiu-ping, LIU Shu-hui, LI Guang-xu, WEI Wen-lou, GUO Jin

(广西大学物理科学与工程技术学院,广西南宁 530004)

(College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:采用高频感应熔炼制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 合金,进行 X 射线衍射(XRD)实验,气相储氢性能测试和电化学性能测试,分析 Mg 部分替代 Ni 对合金的储氢和电化学性能的影响。分析结果表明,合金具有多相结构,当 $x=0.1, 0.3$ 时,合金的主相是 CaCu_5 -型结构的 LaNi_5 相,当 $x=0.2, 0.4$ 时,合金的主相是 AB_2 -型 Laves 相 LaNi_2 相。随 $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 合金电极的放电容量(mAh/g)依次为 244.7、140.8、257.6、164。当 $x=0.1$ 时,在 2MPa 氢压、25℃时,合金 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.7}\text{Mg}_{0.1}$ 的储氢量达到 1.1wt%。

关键词:合金 La-Mg-Ni 基 储氢性能 电化学性能

中图分类号: TG239.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2007)04-0393-04

Abstract: The effect of substituting Ni with Mg in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ alloy on the hydrogen storage and the electrochemical properties were investigated. XRD analysis shows that the alloys consist of multi-phases. The main phase of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ alloy ($x=0.1, 0.3$) is LaNi_5 phase with a hexagonal CaCu_5 -type structure. The main phase of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.2, 0.4$) is LaNi_2 phase with AB_2 -type laves phase. Electrochemical experimental results show that when $x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4 the discharge capacities of the alloy electrodes are 244.7, 140.8, 257.6 and 164 mAh/g, respectively. The P-C isotherms experimental results show that the hydrogen absorption capacities of the $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.7}\text{Mg}_{0.1}$ alloy is 1.1wt% at 25℃ and 2MPa hydrogen pressure.

Key words: alloy, La-Mg-Ni based, hydrogen storage characteristic, electrochemical property

近几年,人们为了开发容量高、成本低、对环境无污染的储氢材料,开始研究具有 AB_3 (PuNi_3) 型结构的 La-Mg-Ni 系储氢合金。 AB_3 型结构含有广泛的重叠排列结构,1/3 像 AB_5 , 2/3 像 AB_2 , AB_3 合金以储氢量高、重量轻、资源丰富、价格合理和电化学性能好等优点而成为 Ni-MH 二次电池的首选负极材料。但是,因为其吸放氢平台压高、循环稳定性差、吸放氢动力性能差等因素给其实用化带来很大的困难。所以一直以来研究工作主要集中在通过元素替代或者制备成复合储氢材料等方法来提高 La-Mg-Ni 系储氢合

金的综合性能上。Kohno 等^[1]研究新的 La-Mg-Ni 三元系储氢合金的性能和 La_2MgNi_9 、 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 、 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ 体系的储氢性质,用电化学充放电法研究这些合金的吸放氢特性,其中 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 系合金 ($\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$) 显示出较大的放电容量 (410mAh/g),为 LaNi_5 系合金 (320mAh/g) 的 1.3 倍,其它合金的放电容量也均高于 LaNi_5 系合金。X. B. Zhang 等^[2]研究 Mn 的含量对 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.975-x}\text{Co}_{0.525}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.4$) 储氢合金的结构和电化学性能的影响。本文制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 系列合金,研究 Mg 对 Ni 的取代对合金的相结构、吸放氢性能以及电化学性能的影响。

1 实验方法

合金熔炼采用氩气保护下高频熔炼炉熔炼,所用的金属 La、Mg、Ca、Ni (纯度 $\geq 99.9\%$) 均按化学计量

收稿日期:2006-12-22

修回日期:2007-01-12

作者简介:刘奕新(1962-),男,副教授,主要从事新型金属储氢材料研究。

* 国家自然科学基金项目(50561002),广西科学基金项目(桂科自0728028),广西大学科研重点项目(2004ZD04)和广西教育厅科研项目(桂教科研[2006]26-8)资助。

式 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 分别称量, 考虑到 La、Ca、Mg 元素都是容易挥发的元素, 所以其含量的称取是在化学计量比基础上增加 5%。将熔炼好的合金取出后机械破碎并过 200 目筛, 然后分成 3 个部分, 分别进行 XRD 衍射实验、气相储氢性能研究和电化学性能测试。

合金电极制作采用合金粉与羰基镍粉以质量比 1:4 的比例混合, 用粉末压片机在 20MPa 压力下冷压成型, 电极片放在电解液 (6 mol/L KOH 溶液) 里浸泡 24 h, 以确保电极的充分浸润。采用 DC-5C 电池性能测试仪测定合金的电化学性能。正极采用 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 电解液为 6mol/L KOH 溶液, 电极充放电参数为: 充放电活化时, 充放电电流密度 100mA/g, 充电时间 5h; 充放电循环性能曲线测定时, 充电电流密度 $I_C = 100\text{mA/g}$, 放电电流密度为 $I_D = 80\text{mA/g}$, 放电截止电位均为 0.3V (相对 Hg/HgO 参比电极)。合金的循环稳定性采用 S_n 表征: $S_n = C_n/C_{\max} \times 100\%$, 其中 C_{\max} 为合金电极的最大放电容量, C_n 为电极第 n 次循环的放电容量。

合金的相结构采用 X 射线衍射仪 (Cu $K\alpha$ 射线, 石墨单色器) 测试, 利用 Jade 5.0 软件和粉末衍射卡来分析合金的相结构。利用 JY-1 型全自动 P-C-T 测试仪测试 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 系列合金的储氢特性, 对合金粉末进行 3 次吸放氢循环使其充分活化, 然后测试各个合金在不同温度下的 P-C-T 曲线。

2 结果与分析

2.1 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 合金的晶体结构

从图 1 和表 1 结果可以看出, 合金并非单相结构, CaCu_5 -型六方晶体结构的 LaNi_5 相存在于各个合金中, 当 $x=0.1, 0.3$ 时合金的主相是 LaNi_5 , $x=0.2, 0.4$ 时合金的主相是 AB_2 型 Laves 相 LaNi_2 相。

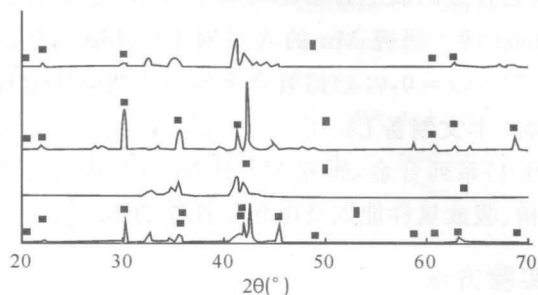


图 1 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ 合金的 XRD 图

Fig. 1 The XRD patterns of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ alloys

表 1 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ 合金的相组成

Table 1 The characteristics of alloys phase in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ alloys

| x | 相组成 Alloy phase | 空间群 Space group | a(Å) | c(Å) | 晶胞体积 Cell volume (Å ³) |
|-----|--------------------------|--------------------------|---------|----------|--|
| 0.1 | LaNi_5 | P6/mmm [191] | 5.02685 | 3.99096 | 87.34 |
| | La_2Ni_7 | P63/mmm [194] | 5.0568 | 24.64142 | 545.69 |
| | Mg_2Ni | P6222 [180] | 5.2084 | 13.2379 | 311.0 |
| | CaNi_3 | R-3m [166] | 5.03723 | 24.357 | 535.23 |
| 0.2 | LaNi_2 | Fd-3m [227] | 7.26131 | 7.26131 | 382.86 |
| | LaNi_5 | P6/mmm [191] | 5.01695 | 3.98157 | 86.79 |
| | LaNi_3 | R-3m [166] | 5.06428 | 25.02513 | 555.83 |
| | CaNi_3 | R-3m [166] | 4.97898 | 24.71931 | 530.7 |
| 0.3 | LaNi_5 | P6/mmm [191]hexagonal | 5.04779 | 4.00456 | 88.37 |
| | LaNi_3 | R-3m [166] | 5.08088 | 25.06562 | 560.39 |
| | LaMg_3 | Fm-3m [225] | 7.54389 | 7.54389 | 429.33 |
| | CaNi_3 | R-3m[166] hexagonal | 5.05582 | 23.54664 | 521.25 |
| 0.4 | LaNi_2 | Fd-3m [227] | 7.25464 | 7.25464 | 381.81 |
| | LaNi_3 | R-3m[166] hexagonal | 5.07629 | 25.04689 | 558.96 |
| | CaNi_3 | R-3m[166] hexagonal | 5.0378 | 24.40177 | 536.33 |
| | Mg_2Ni | P6222 [180] | 5.20742 | 13.23522 | 310.82 |
| | LaNi_5 | P6/mmm [191] | 5.03834 | 3.99981 | 87.93 |
| | La_2Ni_7 | P63/mmc [194] | 5.05346 | 24.61958 | 544.49 |

此外, 合金中还出现了 Mg_2Ni 和 PuNi_3 -型结构的 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Mg})_3$ 、 CaNi_3 第二相。

2.2 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 合金的气相储氢特性

2.2.1 相同温度下各个合金的储氢性能比较

由图 2 和表 2 可知, 在相同温度下, 随着 Mg 含量的增加各合金的最大吸氢量和吸放氢平台均有变化; 随着 Mg 含量的增加, 合金样品的吸放氢平台压总体呈下降的趋势; 30℃ 时, 合金 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.3}\text{Mg}_{0.4}$ 的吸氢量最大, 为 1.07wt%, 但 PCT 曲线显示没有明显的吸放氢平台, 滞后效应很大, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Mg}_{0.3}$ 的吸氢曲线有明显的吸放氢平台, 吸放氢平台较低, 滞后效应较小, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.6}\text{Mg}_{0.1}$ 的滞后效应最小, 但是吸放氢平台较高; 40℃ 时, 合金 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Mg}_{0.3}$ 的吸氢量最大, 为 0.97 wt%, 吸放氢平台较低, 合金的储氢性能较好; 50℃ 时, 所有合金的吸氢量都下降, 吸放氢平台上升, 但是滞后效应都变小。这

就说明温度升高有利于合金放氢,但不利于合金吸氢。

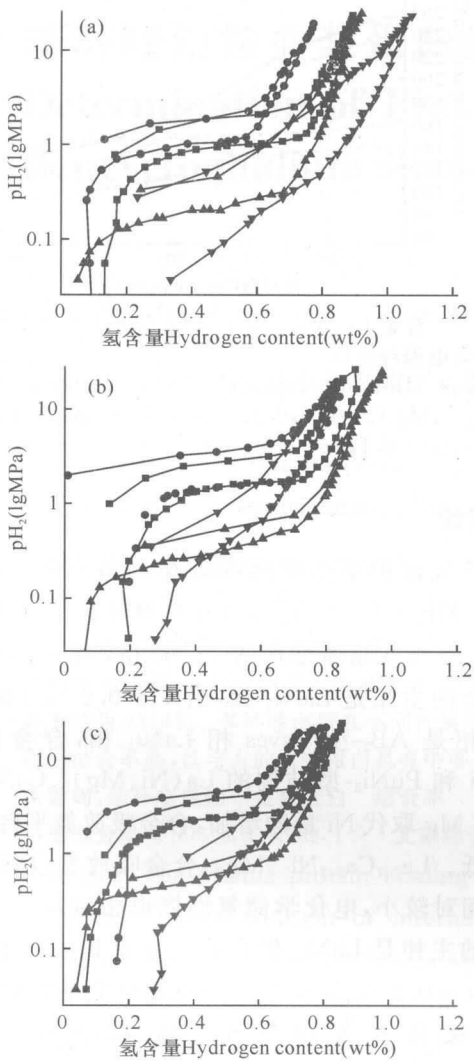


图2 不同温度下合金 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 的 P-C-T 曲线

Fig. 2 The P-C-T curves of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) at different temperature

(a) $T = 30^\circ\text{C}$; (b) $T = 40^\circ\text{C}$; (c) $T = 50^\circ\text{C}$.

■: $x = 0.1$; ●: $x = 0.2$; ▲: $x = 0.3$; ▼: $x = 0.4$.

表2 合金 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 在不同温度下的吸氢量

Table 2 The hydrogen absorption capacities of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ alloy at different temperature

| 合金 Alloy | 吸氢量 Hydrogen absorption capacities (wt%) | | | |
|--|--|------|------|------|
| | 25°C | 30°C | 40°C | 50°C |
| $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.6}\text{Mg}_{0.1}$ | 1.10 | 0.89 | 0.89 | 0.85 |
| $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.5}\text{Mg}_{0.2}$ | / | 0.77 | 0.84 | 0.80 |
| $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Mg}_{0.3}$ | 1.03 | 0.92 | 0.97 | 0.81 |
| $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.3}\text{Mg}_{0.4}$ | 0.99 | 1.07 | 0.83 | 0.78 |

为反应在一定的温度下合金的吸氢平台压力与放氢平台压力不相等的现象,以 $\log \frac{P_a}{P_d}$ 其中 P_a, P_d 为

50% (H/M) 可逆放氢时的吸、放氢压力,表征合金的吸放氢平台的滞后效应^[3]。40°C 时不同的 Mg 含量与合金的滞后效应关系均列在表 3 中。

表3 不同 Mg 含量与合金滞后效应的关系

Table 3 The relation between hysteresis and Mg content

| x | 滞后效应 Hysteresis | x | 滞后效应 Hysteresis |
|-----|--------------------|-----|--------------------|
| 0.1 | 0.244 | 0.3 | 0.244 |
| 0.2 | 0.352 | 0.4 | 0.335 |

从表 3 可知,滞后效应先从 0.244 ($x = 0.1$) 升高到 0.352 ($x = 0.2$),再下降到 0.244 ($x = 0.3$),适量的 Mg (如 $x = 0.1, 0.2$) 取代 Ni 可以降低合金吸放氢过程中的滞后效应。储氢合金吸放氢过程中的滞后主要是金属或合金被氢化后金属晶格膨胀使晶格间产生的应力来不及释放造成的^[4]。

2.2.2 相同的合金在不同温度下的储氢性能

图 3 结果显示,温度升高,合金 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.5}\text{Mg}_{0.3}$ 的吸放氢平台压明显升高,吸氢量也呈下降的趋势,吸氢量从 1.03wt% (25°C) 下降到 0.81 wt% (50°C)。合金的滞后效应随着温度的升高明显减小。图 4 结果显示,随温度的升高,合金的放氢速率越快。总的来说,随着测试温度的升高,合金吸放氢温度也升高,平台压越高,吸氢量越少,在放氢过程中更容易放出氢气。

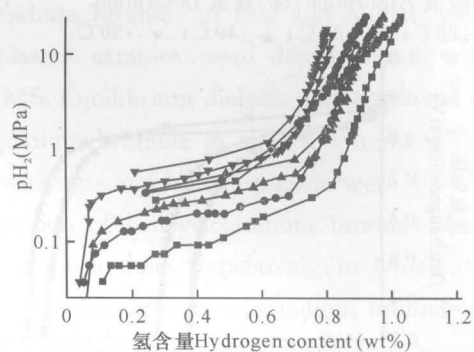


图3 不同温度下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.5}\text{Mg}_{0.3}$ 的 P-C-T 曲线

Fig. 3 The P-C-T curves of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.5}\text{Mg}_{0.3}$ alloys at different temperature.

■: 25°C; ●: 30°C; ▲: 40°C; ▼: 50°C.

2.3 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 合金的电化学性能

放电平台电压是一个重要的指标,放电平台越长、越平坦,合金放电性能就越好^[5]。从图 5 可以看出,当 $x = 0.3$ 时合金的放电平台最长,最平坦,放电平台压为 0.82V,所以该合金的放电性能比其它合金要好。

从表 4 结果可以看出,合金最大放电容量由 244.7mAh/g ($x = 0.1$) 降低到 140.8mAh/g ($x = 0.2$),再升高到 257.6mAh/g ($x = 0.3$),然后降低至 164mAh/g ($x = 0.4$)。合金的最大放电容量在 $x =$

0.3时最大,容量效率最接近1,电池在充放电期间能量损失最小, $x=0.1$ 时次之,这与合金在 $x=0.1$ 、0.3时,合金的主相是 LaNi_5 有关。

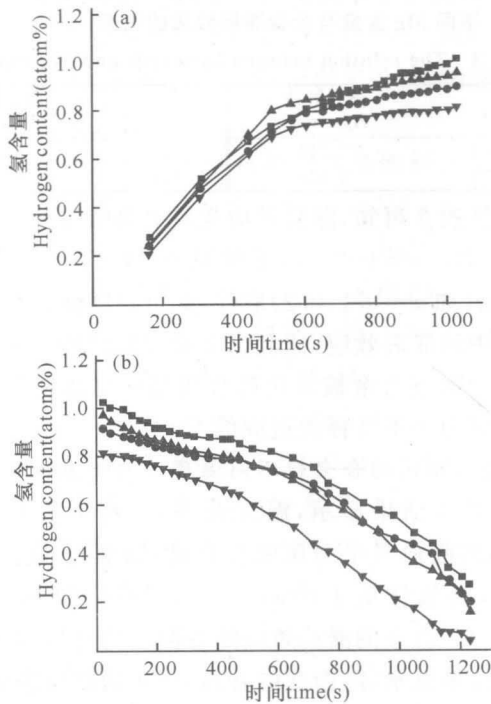


图4 不同温度下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.5}\text{Mg}_{0.3}$ 合金的吸-放氢速率
Fig.4 Absorption-desorption kinetic curves of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.5}\text{Mg}_{0.3}$ alloy

(a)吸氢 Absorption; (b)放氢 Desorption.

■: 25°C; ●: 30°C; ▲: 40°C; ▼: 50°C.

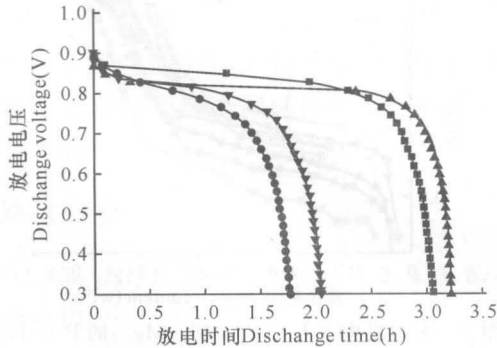


图5 合金 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 电极的放电曲线

Fig.5 The discharge curves of the $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) alloy electrodes

■: $x=0.1$; ●: $x=0.2$; ▲: $x=0.3$; ▼: $x=0.4$.

表4 合金的充放电容量

Table 4 Discharge capabilities of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ alloys

| x | 放电容量 Discharge capabilities (mAh/g) | S_n (%) | x | 放电容量 Discharge capabilities (mAh/g) | S_n (%) |
|-----|--|--------------|-----|--|--------------|
| 0.1 | 244.700 | 44.9 | 0.3 | 257.600 | 49.5 |
| 0.2 | 140.800 | 65.37 | 0.4 | 164.000 | 83.35 |

图6结果显示,合金从最大容量开始经过100个循环后放电容量的保持率在 $x=0.4$ 时最大,为83.35%,这说明了当 $x=0.4$ 时合金的循环稳定性

相对较好,当 $x=0.1$ 时最小,仅为44.9%。

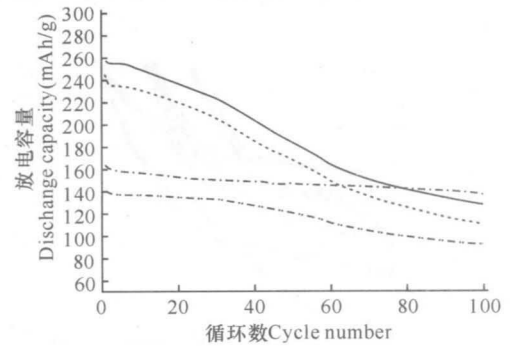


图6 合金 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 电极的放电循环曲线

Fig.6 Discharge capacity vs. cycle number for the $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) alloy electrodes

---: $x=0.1$; -·-·: $x=0.2$; —: $x=0.3$; -·-·: $x=0.4$.

3 结论

氩气保护下高频感应熔炼制备合金 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), 合金均存在 CaCu_5 -型六方晶体结构的 LaNi_5 相, 当 $x=0.1, 0.3$ 时合金的主相是 LaNi_5 相, 当 $x=0.2, 0.4$ 时, 合金的主相是 AB_2 -型 Laves 相 LaNi_2 相, 合金出现了 Mg_2Ni 和 PuNi_3 -型结构的 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Mg})_3$ 、 CaNi_3 第二相。随 Mg 取代 Ni 量的增加, 合金吸放氢平台压也随之降低。 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Mg}_{0.3}$ 合金吸放氢过程的滞后效应相对较小, 电化学储氢性能也相对较好, 这与该合金的主相是 LaNi_5 相有关。合金 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.8-x}\text{Mg}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 经100个循环后放电容量的保持率分别是44.9%、65.37%、49.5%、83.35%, 在2MPa氢压和25°C时, 合金 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{2.7}\text{Mg}_{0.1}$ 的储氢量达到1.1wt%。

参考文献:

- [1] KOHON T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ [J]. Journal Alloys and Comp, 2000, 311: 5-7.
- [2] ZHANG XINBO, DANZI SUN, WENYA YIN, et al. Crystallographic and electrochemical characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})_x$ ($x=0\sim 0.8$) hydrogen storage alloys [J]. Journal of Power Sources, 2006, 154: 290-297.
- [3] 刘永锋, 应宛, 潘洪革. 新型稀土镁基贮氢电极合金的结构和性能 [J]. 材料研究学报, 2003(4): 380-388.
- [4] BALASUBRAMANIAM R. Hysteresis in metal-hydrogen systems [J]. Journal Alloy Compd, 1997, 253, 203.
- [5] 张羊换, 董小平, 王国清. $\text{La}_2\text{Mg}_2\text{Ni}$ 基 (PuNi_3 型) 贮氢合金的微观结构与电化学性能 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 705-710.

(责任编辑: 邓大玉)