

# La<sub>0.6</sub>CeNd<sub>0.4-x</sub>Ni<sub>3.0</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.3</sub> (x= 0~ 0.4)合金储氢性能研究\*

## Study on the Hydrogen Storage Characteristics of La<sub>0.6</sub>CeNd<sub>0.4-x</sub>Ni<sub>3.0</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.3</sub> (x= 0~ 0.4) Alloys

刘淑辉, 蒋 龙, 栾天阳, 黎光旭, 韦文楼, 郭 进\*\*

LIU Shu-hui, JIANG Long, LUAN Tian-yang, 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:** 采用电弧炉熔炼方法制备 La<sub>0.6</sub>CeNd<sub>0.4-x</sub>Ni<sub>3.0</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.3</sub> (x= 0~ 0.4) 系列合金, 并对合金的储氢性能和电化学性能进行测试。测试结果表明, 合金在 Ce= 0 时具有最高的电化学容量 (284.2 mAh/g) 和储氢量 (0.93 wt%)。Ce 的添加会降低合金放电容量, 但是能够改善合金的循环稳定性。

**关键词:** 合金 储氢性能 热力学参数

中图分类号: TG113.2 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2008)04-0404-04

**Abstract** La<sub>0.6</sub>CeNd<sub>0.4-x</sub>Ni<sub>3.0</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.3</sub> (x= 0~ 0.4) hydrogen storage alloys were prepared by induction melting, the hydrogen storage and electrochemical properties of the alloys were measured and analyzed in detail. The results show that La<sub>0.6</sub>Nd<sub>0.4</sub>Ni<sub>3.0</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.3</sub> alloy has better hydrogen storage capacity and higher electrochemical properties. The addition of Ce can decrease the discharge capacity but enhance the cycling stabilities.

**Key words** alloy, hydrogen storage property, thermodynamic parameter

随着工业的进步和物质生活水平的提高, 人们对能源的需求也与日俱增。寻找可以再生的绿色能源迫在眉睫。氢能作为一种储量丰富、来源广泛、能量密度高的绿色能源及能源载体, 正引起人们广泛关注<sup>[1]</sup>。在目前研究的储氢合金中, 稀土 LaNi<sub>3</sub>系和 La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>系储氢合金由于具有较好的储氢性能和低成本等特征, 有望成为镍氢电池新一代高容量的储氢电极材料。

元素取代法是改善储氢合金性能最常用的途径之一<sup>[2~4]</sup>。许多工作者都致力于考察稀土元素取代

A 端 La 元素对合金相结构和储氢性能的影响。文献 [5] 指出, 在合金 La<sub>0.7-x</sub>Pr<sub>x</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.45</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.1</sub>Ah<sub>2</sub> (x= 0.0~ 0.3) 中, Pr 取代 La 后合金的晶格常数和晶胞体积都有所下降, 合金的最大放电容量从 366mAh/g (x= 0.0) 下降到 346mAh/g (x= 0.3), 但是合金的循环性能得到了改善。

本文采用电弧炉熔炼方法制备 La<sub>0.6</sub>CeNd<sub>0.4-x</sub>Ni<sub>3.0</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.3</sub> (x= 0~ 0.4) 系列混合稀土合金, 系统地测试分析系列合金的电化学性能和储氢性能。

### 1 实验部分

在 Ar 气保护下采用电弧炉熔炼方法制备 La<sub>0.6</sub>CeNd<sub>0.4-x</sub>Ni<sub>3.0</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.3</sub> (x= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 系列合金。所用金属单质纯度均高于 99%。合金在熔炼过程中翻转重熔 3 次, 以得到成分均匀的合金。将熔炼好的合金经过机械粉碎后过 200 目筛, 然后分成两

收稿日期: 2008-01-27

作者简介: 刘淑辉 (1983-), 女, 硕士研究生, 主要从事储氢材料的研究工作。

\* 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), 广西教育厅科研 (桂教科研 [2006]26-8) 和广西大学硕士研究生科研创新项目资助。

\*\* 通讯作者。

个部分,分别进行合金储氢性能测试和电化学性能测试

合金的电化学性能测试在标准开口式三电极中进行,合金粉末与羟基镍粉按质量比 1: 4混合均匀,并在压片机上以 20MPa 的压力冷压成直径为 10mm 的圆饼,用泡沫镍片包裹制成电池负极,并在 6mol/L KOH 电解液中浸泡 24h,使电极充分保持湿润。测试时以  $Ni(OH)_2/NiOOH$  电极为电池正极,  $Hg/HgO$  电极为参比电极,电解液为 6mol/L 的 KOH 溶液。合金电极的电化学性能在 DC-5 电池测试仪中进行测试,采用微机进行控制及实验数据采集。充电电流为 100mA/g,活化时充电时间为 5h,活化 5 个循环,活化后充电时间为 3.5h,放电电流为 80mA/g,放电截止电压为 0.06V (相对于参比电极)。每次充放电后让电极休息 10min,整个实验在室温条件下进行。

合金储氢 (PCT) 性能测试采用 JY-1 型全自动 P-C-T 测试仪进行测试。先对合金粉末进行 3 次完整的吸放氢循环使其充分活化,然后测试各合金分别在 303K 323K 343K 温度下的吸放氢速率,并计算热力学参量。热力学参量计算是在 PCT 曲线测定的基础上,根据 Van't Hoff 方程得到

$$\ln P(H_2) = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R}$$

其中,  $P$  为  $T$  温度时放氢的平台压力,  $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$  分别为平衡体系的热力学焓变和熵变,  $R$  为摩尔气体常数。式中  $\ln P(H_2)$  与  $1/T$  之间呈现严格的直线关系,根据直线斜率算出合金氢化物的焓变  $\Delta H^0$ ,根据直线与  $y$  轴的截距求出熵变  $\Delta S^0$ 。由焓变  $\Delta H^0$  的大小可以判断出合金氢化物的稳定性,焓变  $\Delta H^0$  越低,其氢化物越稳定,合金放氢能力越低。

## 2 结果与分析

### 2.1 合金的电化学性能

#### 2.1.1 合金的放电容量与循环稳定性

由图 1 可见,合金在第 1 次、第 2 次循环就能达到其最大放电容量,这说明此系列合金具有良好的活化性能。同时从图 1 中还可以看出,当  $Ce=0$  时,合金能达到所有样品中的最大放电容量,为 284.2mAh/g。随着  $Ce$  取代  $Nd$  元素含量的增加,合金的放电容量逐渐减少,当  $Ce=0.4$  时,合金的最大放电容量降为 213.6mAh/g。其原因可能是用原子半径比较小的  $Nd$  取代  $La$  比用原子半径比较大的  $Ce$  取代要好一些,因为半径小的原子在取代  $La$  后,

氢原子更容易进入晶格空隙内。

从图 1 中还可以看出,随着循环次数的增加,所有合金的放电容量均有不同程度的减少,刚开始时容量衰减得比较快,30 次循环后合金的放电容量衰减得比较缓慢,基本持平。 $Ce=0$  的合金的放电容量要比其它添加了  $Ce$  元素的合金放电容量要高,说明  $Ce$  的添加会降低放电容量。合金前 80 次的放电容量保持率从  $Ce=0$  的 47% 升高至  $Ce=0.4$  的 61%,说明  $Ce$  的加入能改善合金的循环稳定性。 $Ce$  能在合金表面形成氧化层,在碱性溶液中合金表面的  $Ce^{3+}$  离子被氧化成  $Ce^{4+}$  离子,形成一层致密的  $CeO_2$  氧化物保护层,这层保护层能阻止合金的进一步氧化,从而提高合金的抗腐蚀能力,改善合金的循环稳定性<sup>[6]</sup>。

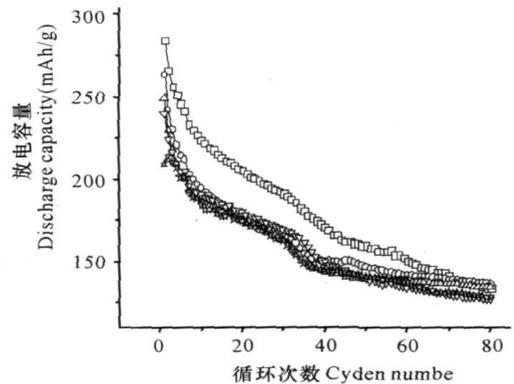


图 1 合金放电容量与循环次数

Fig. 1 Discharge capacity vs. cycle number for the alloy electrodes

—□—:  $Ce=0$ ; —○—:  $Ce=0.1$ ; —△—:  $Ce=0.2$ ; —■—:  $Ce=0.3$ ; —▲—:  $Ce=0.4$ .

#### 2.1.2 合金的放电性能

由图 2 可知,随着  $Ce$  对  $Nd$  元素取代含量的增加,放电时间依次减小,这表明  $Ce$  和  $Nd$  元素含量的多少直接影响电极放电时间的长短和放电容量的高低,提高合金中  $Nd$  含量有利于延长合金电极的放电时间,从而提高放电容量。

#### 2.1.3 合金的循环伏安性能

采取 50mV/s 的扫描速度对系列合金进行循环伏安测试的结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,合金在电压为 0.15~0.2V 时出现氧化峰,表明合金电极反应能在较低的电压下进行。另外,随着  $Ce$  取代  $Nd$  含量的增多,储氢合金的氧化峰电流及峰面积都是先增大后减小。当  $Ce=0.3$  时,阴极峰电流达到 727mA,此时峰面积最大,合金的电极容量最高。

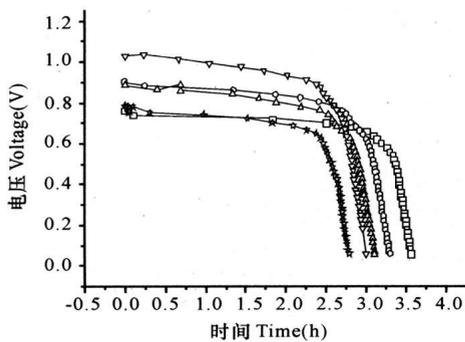


图2 合金的放电电压曲线

Fig. 2 Discharge curves of the alloy electrodes

—□—: Ce= 0; —○—: Ce= 0.1; —△—: Ce= 0.2; —■—: Ce= 0.3  
—●—: Ce= 0.4.

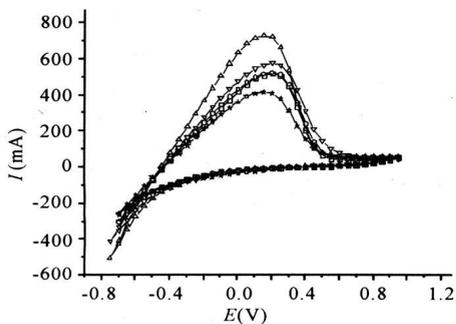


图3 合金的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammogram (CV) curves of the alloy electrodes

—□—: Ce= 0; —○—: Ce= 0.1; —△—: Ce= 0.2; —■—: Ce= 0.3  
—●—: Ce= 0.4.

## 2.2 合金的 PCT性能

### 2.2.1 合金的吸放氢速率

从图4可以看出,合金的吸放氢速率都很快,经过50s左右的时间合金都能完成各自的吸氢和放氢过程,说明合金具有良好的吸放氢动力学性能。图5结果显示,在 Ce=0 时,合金在 303K, 323K, 343K 温度下,合金的吸放氢速率都很快。在低温时合金具有更大的吸氢量,更容易吸氢,在高温时吸氢量有所减少,但是放氢比较彻底。在 Ce=0, 温度为 303K 时,合金的最大吸氢量为 0.93wt%。

### 2.2.2 热力学参量

由  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_x\text{Nd}_{0.4-x}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.3}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) 合金的放氢曲线,以  $\ln P(\text{H}_2) - 1000/T$  关系作图6从图6可以看出在3个温度下各合金曲线都具有良好的线性关系。表1结果也显示,随着  $\text{Ce}$  取代量的增加,  $\Delta H^0$  值升高,合金氢化物的稳定性降低,氢原子更容易释放出来。

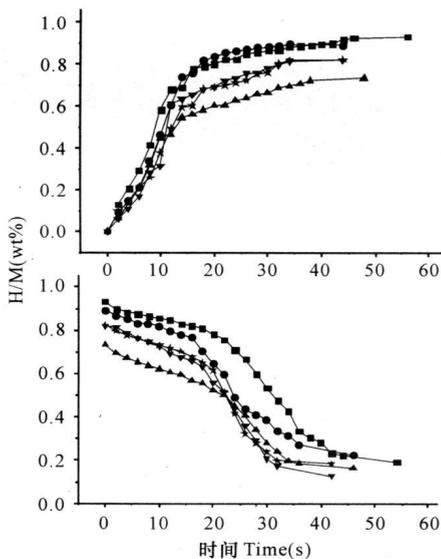


图4 合金的吸放氢速率 (303K)

Fig. 4 Hydrogen absorption rate and Hydrogen desorption rate of the alloys (303K)

—■—: Ce= 0; —●—: Ce= 0.1; —▲—: Ce= 0.2; —▼—: Ce= 0.3;  
—★—: Ce= 0.4.

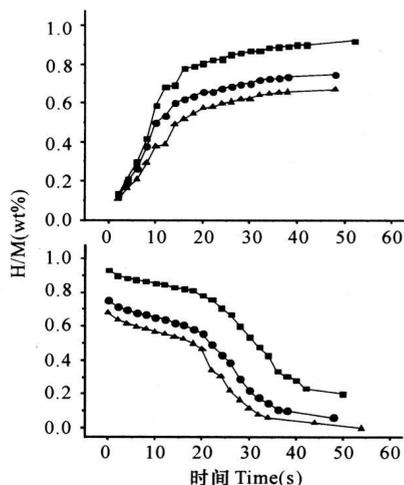


图5 不同温度下合金的吸放氢速率 (Ce=0)

Fig. 5 Hydrogen absorption rate and Hydrogen desorption rate of the alloy at different temperature (Ce=0)

—■—: 303K; —●—: 323K; —▲—: 343K.

表1 合金的热力学焓变  $\Delta H^0$  和熵变  $\Delta S^0$

Table 1 Thermodynamic parameter  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  of the alloys

合金成分 Alloy component	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Ce= 0	-46.10	-142.35
Ce= 0.1	-43.94	-138.52
Ce= 0.2	-43.85	-143.08
Ce= 0.3	-43.40	-142.82
Ce= 0.4	-40.42	-135.18

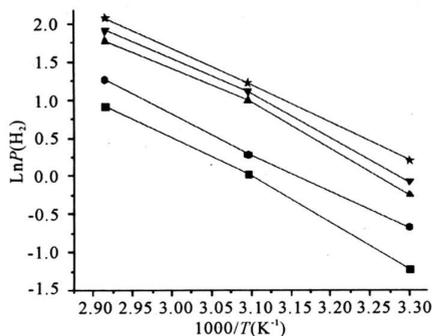


图6 合金放氢过程的  $\text{Ln}P(\text{H}_2)$ - $1000/T$  关系

Fig. 6 The  $\text{Ln}P(\text{H}_2)$  vs  $1000/T$  curve of the alloys in

desorption

■: Ce=0; ●: Ce=0.1; ▲: Ce=0.2; ▼: Ce=0.3;

★: Ce=0.4.

### 3 结论

对  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_x\text{Nd}_{0.4-x}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.3}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) 合金进行电化学性能和储氢性能测试,可以得到以下结论: (1)当  $\text{Ce}=0$  时,合金具有最高的电化学容量 (284.2 m Ah/g) 和储氢量 (0.93w%)。随着 Ce 取代 Nd 含量的增加,合金的电化学容量逐渐下降,但是 Ce 的添加能改善合金的循环稳定性能。(2)对合金的放氢过程进行计算分析,得到合金的热力学参数焓变  $\Delta H^0$  和熵变  $\Delta S^0$ 。随着 Ce 含量的增加,焓变  $\Delta H^0$  升高,合金氢化物的稳定性降低,氢原子更容易释放出来。

### 参考文献:

- [1] 许炜,陶占良,陈军.储氢研究进展[J].化学进展, 2006, 18(2): 200-210.
- [2] Guo J, Jiang W Q, Xiao R J, et al. Effect of Co and Mn on the electrochemical properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_2$  (Co+Mn) alloys [J]. Alloys Compd, 2005, 390: 301-304.
- [3] Kohno T, Yoshiid H A, Kand M A. Hydrogen storage properties of  $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_3$  alloys [J]. Alloys Compd, 2004, 363: 249-252.
- [4] Zhang Y H, Zhao D L, Ren H P, et al. Investigation on the microstructure and electrochemical performances of as-cast and quenched  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{2.55-x}\text{M}_x$  (M = Cu, Al, Mn;  $x=0\sim 0.4$ ) electrode alloys [J]. Alloys Compd, 2007, 446-447: 643-647.
- [5] Pan H G, Ma S, Shen J, et al. Effect of the substitution of Pr for La on the microstructure and electrochemical properties of  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$  ( $x=0.0\sim 0.3$ ) hydrogen storage electrode alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 2949-2956.
- [6] Pan H G, Jin Q W, Gao M X, et al. Effect of the cerium content on the structural and electrochemical properties of the  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.875}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.525}$  ( $x=0\sim 0.5$ ) hydrogen storage alloys [J]. Alloys Compd, 2004, 373: 237-245.

(责任编辑: 邓大玉)

## 科学家发现细胞微泡可以诊断癌症

细胞是非常喜欢“唠叨”的家伙——它们总在不停地与周围的邻居交换蛋白质或电信号。例如,肿瘤细胞会向附近的血管发信号,让它们向着自己的方向生长,以供肿瘤发育所需。包括癌症细胞在内的许多细胞能够通过释放含有细胞物质的微泡直接与其他细胞进行交流。

美国科学家从30个冷冻的肿瘤样本中分离出细胞微泡,并且从中寻找出神经胶母细胞瘤所独有的一种特殊生长受体的 mRNA。这些 mRNA 在接近一半的肿瘤样本中都有表达,而在同时直接从病人身体中采集的血液样本中则有 28% 的表达。28% 看起来可能是个小数目,但是考虑到 RNA 会随着时间的流逝而大量降解,因此针对新鲜血液样本的分析结果可能会更加精确。

科学家们将微泡内部的蛋白质与原发肿瘤进行比较后发现,这些微泡精确反映了肿瘤的蛋白质内含物,可以提供更多有关肿瘤的治疗信息。因此,追踪肿瘤细胞所释放的包含有遗传物质的微泡将帮助医生更好地诊断及治疗脑癌患者。

(据科学网)