

75%La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x+12.5%Mg₂Ni(x=0,0.3,0.6)合金储氢性能研究*

Study on the Hydrogen-storage Characteristics of 75%La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x+12.5%Mg₂Ni(x=0,0.3,0.6)Alloys

张丹丹,高召习,伍倩倩,冉辉,蓝志强,郭进**

ZHANG Dan-dan,GAO Zhao-xi,WU Qian-qian,RAN Hui,LAN Zhi-qiang,GUO Jin

(广西大学物理科学与工程技术学院,广西南宁 530004)

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

摘要:利用高频感应熔炉制备摩尔比率为75%La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x+12.5%Mg₂Ni(x=0,0.3,0.6)合金,测试合金的储氢性能,分析Mn、Al元素组合对合金储氢性能的影响。结果发现,合金均由多相组成,其中主相分别是CaCu₅型的LaNi₅相和PuNi₃型的(La,Mg)Ni₃相。随着元素(Mn,Al)含量增大,合金电极的循环稳定性有一定的改善,80次循环放电容量保持率从x=0时的59.1%提高到x=0.6时的74.5%。

关键词:合金 La-Mg-Ni基储氢合金 储氢性能 循环寿命

中图分类号: TG113.2 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2010)02-0129-03

Abstract: The 75%La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x+12.5%Mg₂Ni(x=0,0.3,0.6) alloys were prepared by high frequency induction furnace and their hydrogen-storage characteristics were tested systematically. The result showed that the alloys consist of multi-phases, and the main phases were LaNi₅ phase with a hexagonal CaCu₅-type structure and LaNi₃ phase with PuNi₃-type structure, and the stability of charging-discharging cycle was improved as the content of metals (Mn, Al) increased. The discharge capacity retention after 80 charging-discharging cycles increased from 59.1% (x=0) to 74.5% (x=0.6).

Key words: alloy, La-Mg-Ni based alloy, hydrogen-storage characteristics, cycle life

目前,新开发的La-Mg-Ni系合金的本征气态吸氢量最大达到了1.8~1.87%^[1,2]。Kohno等^[3]在研究非化学计量比La-Mg-(NiCo)_x合金中发现La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}合金的最大放电容量达到410mAh/g,远远地高于传统AB₅合金的320mAh/g^[4,5],Pan等^[6]也研究指出具有PuNi₃型结构的La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.65}75Co_{0.75}Mn_{0.1}合金的最大放电容量可达到400mAh/g以上。但此类合金电极在碱性电解液中耐腐蚀性差,容

量衰减快,不能满足实际应用的要求^[7]。

利用元素替代来改善此类合金的循环性能是近年来研究人员较为常用的方法。刘淑辉等^[8]研究指出部分Ce替代La可以提高此类合金的循环稳定性。Kanda等^[9]则发现利用Co元素替代Ni可以有效地抑制合金电极在电化学循环过程中的腐蚀和氧化。此外,Pan等^[10]研究La_{0.3}Mg_{0.7}Ni_{2.65-x}Co_{0.75}Mn_{0.1}Al_x合金发现,Al元素的添加能减少合金在电化学循环过程中的粉化现象,减小合金在碱液中的腐蚀从而提高循环寿命。

本实验采用(Mn,Al)元素组合替代Co元素,通过XRD、PCT测试、电化学测试等分析75%La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x+12.5%Mg₂Ni(x=0,0.3,0.6)合金,研究元素组合替代对合金储氢性能的影响。

收稿日期:2009-11-05

修回日期:2010-03-16

作者简介:张丹丹(1982-),女,硕士研究生,主要从事储氢合金材料研究。

*国家自然科学基金项目(50561002,50861003)、广西自然科学基金项目(桂科自0728028)和广西研究生科研创新项目(编号:10593090308)资助。

**通讯作者。

1 实验方法

首先在 Ar 气氛保护下,通过高频感应熔炼分别制备 Mg_2Ni 合金和 $La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x$ ($x=0, 0.3, 0.6$) 合金,所用单质金属纯度均达到 99.9% 以上。按照摩尔比率为 75% $La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x + 12.5\%Mg_2Ni$ 将合金混合熔炼,翻转重熔两次以使合金成分均匀分布。将制备好的合金经机械粉碎至 200 目后进行 XRD、PCT 测试和电化学性能测试。

XRD 测试在日本理学 Rigaku 衍射仪上进行,采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线,工作功率为 $40kV \times 150mA$ 。测试过程中以连续扫描方式采样,扫描步长为 0.02° ,扫描范围 (2θ) 为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。PCT 测试采用 YJ-1 型测试仪进行,测试温度分别选定为 303K、323K 和 343K。电化学测试通过开口式三电极进行。将合金粉和羟基镍粉按照质量比为 1:4 均匀混合,以 25Pa 压力压制成半径为 10mm 的圆片负极,在 6mol/L KOH 电解液中浸泡 24h 以使电极充分浸润。正电极为 $Ni(OH)_2/NiOOH$ 电极,参比电极为 Hg/HgO 电极。合金的电化学性能测试在 DC-5 电化学测试仪上进行,活化阶段以 100mA/g 电流充电 5h,以 80mA/g 电流放电,经 5 次充放电循环后活化结束。测试过程以 80mA/g 电流充电 5h,以 80mA/g 电流放电,放电截止电压为 0.5V。

2 结果与分析

2.1 XRD 性能测试

由图 1 可以看出,所有的合金均属多相结构,主相是 $CaCu_5$ 型的 $LaNi_5$ 相和 $PuNi_3$ 型的 $(La, Mg)Ni_3$ 相,其中 $LaNi_5$ 相含量较高,另外合金中还存在少量的 La_2Ni_7 相和 La_7Ni_3 相。合金 2 个主相的晶格常数和晶胞体积如表 1 所示。

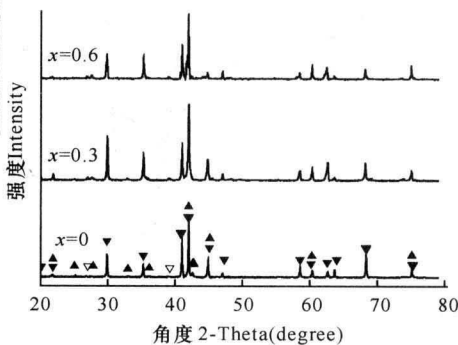


图 1 75% $La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x + 12.5\%Mg_2Ni$ 合金的 XRD 测试结果

Fig.1 The XRD patterns of 75% $La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x + 12.5\%Mg_2Ni$ alloys

▼: $LaNi_5$, ▲: $(La_1Mg)Ni_3$, ▽: La_7Ni_3 。

表 1 合金 75% $La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x + 12.5\%Mg_2Ni$ 的主相晶胞参数

Table 1 Parameters of the main phases in 75% $La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x + 12.5\%Mg_2Ni$ alloys

样品 Samples	相 Phases	晶胞参数 Lattice parameters(Å)			晶胞体积 Cell volume (Å ³)
		a	c	c/a	
x = 0	$LaNi_5$	5.0273	3.9996	0.795	87.54
	$(La, Mg)Ni_3$	4.9380	23.9723	4.855	506.22
x = 0.3	$LaNi_5$	5.0318	4.0039	0.796	87.79
	$(La, Mg)Ni_3$	4.9389	23.8707	4.833	504.27
x = 0.6	$LaNi_5$	5.0347	4.0130	0.797	88.10
	$(La, Mg)Ni_3$	4.9516	22.653	4.57	481.00

2.2 PCT 性能测试

在 303K、323K 和 343K 下测试系列合金 75% $La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x + 12.5\%Mg_2Ni$ ($x=0, 0.3, 0.6$) 可逆吸放氢性能。从图 2 中可以看出,随着 x 的增加,(1)吸氢平台压降低,这可能是含量相对较高的 $LaNi_5$ 相晶格常数和晶胞体积随着替代量增大而增大,在吸氢时氢原子更容易进入晶格中,致使吸氢平台压降低;(2)合金的吸氢量先增大后减小。 $x=0.3$ 时合金吸氢量最大,达到 1.58%。这也是因为其主相具有比较大的晶胞体积,可以吸入较多量的氢。(3)虽然 $x=0.3$ 合金的吸氢量最大,但是放氢结束时还有大约 0.8% 没有放出,这说明 $x=0.3$ 时合金形成的氢化物较稳定。

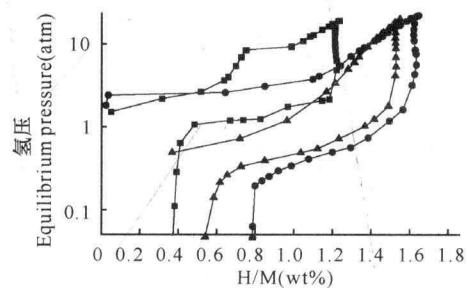


图 2 303K 下合金 75% $La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x + 12.5\%Mg_2Ni$ 的 PCT 曲线

Fig.2 The P-C-T curves of 75% $La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x + 12.5\%Mg_2Ni$ alloys at 303K

■: $x=0$, ●: $x=0.3$, ▲: $x=0.6$ 。

根据图 3 和 Van't-Hoff 方程 $\ln P(H_2) = \Delta H/RT - \Delta S/R$, 可以计算出在放氢过程中合金氢化物分解前后的熵变值与焓变值(表 2)。从表 2 中可以看出, $x=3$ 时合金的焓变和熵变最大,这说明合金氢化物比较稳定,所以合金放氢结束后还有较多的氢未放出。

2.3 电化学性能测试

将系列合金 75% $La(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{5-x}(Mn_{0.4}Al_{0.3})_x + 12.5\%Mg_2Ni$ ($x=0, 0.3, 0.6$) 在室温条件下进行电化学测试。从图 4 中可以看出,随着 x 的增大,合金

表 2 合金 $75\% \text{La}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{5-x}(\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3})_x + 12.5\% \text{Mg}_2\text{Ni}$ 的放氢热力学参量

Table 2 Thermodynamic parameters of $75\% \text{La}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{5-x}(\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3})_x + 12.5\% \text{Mg}_2\text{Ni}$ alloys

合金 Alloy	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
$x=0$	-32.14	-203.52
$x=0.3$	-35.29	-208.02
$x=0.6$	-34.64	-203.98

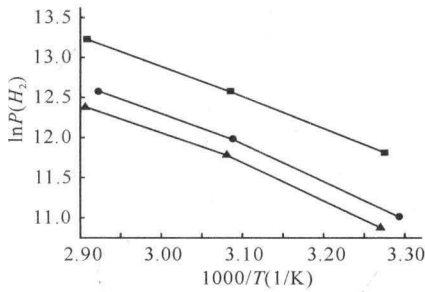


图3 合金 $75\% \text{La}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{5-x}(\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3})_x + 12.5\% \text{Mg}_2\text{Ni}$ 的 $\ln P(H_2)$ - $1000/T$ 关系

Fig. 3 The $\ln P(H_2)$ - $1000/T$ curves of $75\% \text{La}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{5-x}(\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3})_x + 12.5\% \text{Mg}_2\text{Ni}$ alloy

■: $x=0$, ●: $x=0.3$, ▲: $x=0.6$.

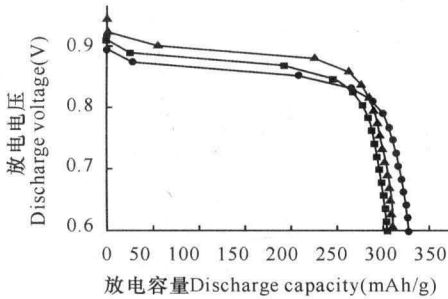


图4 合金 $75\% \text{La}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{5-x}(\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3})_x + 12.5\% \text{Mg}_2\text{Ni}$ 的放电电压曲线

Fig. 4 The discharge voltage curves of $75\% \text{La}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{5-x}(\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3})_x + 12.5\% \text{Mg}_2\text{Ni}$ alloys

■: $x=0$, ●: $x=0.3$, ▲: $x=0.6$.

的最大放电容量先增大后减小, $x=0$ 时合金最大放电容量为 306mAh/g , $x=0.3$ 时达到最大值 332mAh/g , 而 $x=0.6$ 时其值又减少到 309mAh/g 。从图5中可以看出, (1) $x=0$ 时合金经过9个充放电循环放电容量才达到最大值, 而 $x=0.3$ 和 $x=0.6$ 时合金活化较容易, 3~4个循环后放电容量即可达到最大。这是因为随着合金中 Mn 含量的增加, 引起 Ni 原子在合金表面富集, 提高了合金表面的电催化活性^[11]。(2) 80次循环放电容量保持率随 x 的增大而增大, 从 $x=0$ 时的 59.9% 增加到 $x=0.6$ 时的 74.5% 。从以上结果可以看出随着 Mn-Al 元素组合替代的增加, 合金的充放电循环稳定性有明显改善, 同时合金还能保持较好的活化性能, 放电容量也减损较小。

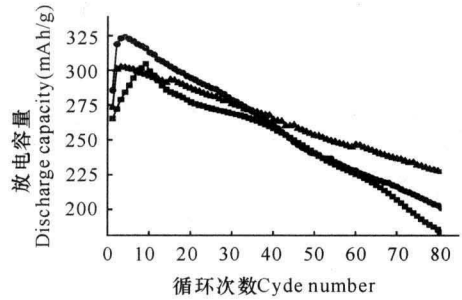


图5 合金 $75\% \text{La}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{5-x}(\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3})_x + 12.5\% \text{Mg}_2\text{Ni}$ 的循环寿命

Fig. 5 Patterns of the cycle life of $75\% \text{La}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{5-x}(\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3})_x + 12.5\% \text{Mg}_2\text{Ni}$ alloys

■: $x=0$, ●: $x=0.3$, ▲: $x=0.6$.

3 结论

在 Ar 气氛保护下使用高频感应熔炉制备 $75\% \text{La}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{5-x}(\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3})_x + 12.5\% \text{Mg}_2\text{Ni}$ ($x=0, 0.3, 0.6$) 合金并系统测试其储氢性能。结果表明, 随着 Mn-Al 元素组合替代量 x 的增大, 合金的气态吸氢量和最大电化学放电容量都呈现先增加后减小的趋势, $x=0.3$ 时合金的气态吸氢量是 1.58% , 最大放电容量是 332mAh/g ; 此外, 合金在放氢过程中的熵变值和焓变值也同样是先增大后减小, $x=0.3$ 时最大, 说明其氢化物较稳定; 80次循环放电容量保持率则随着 x 的增大逐渐增大, $x=0.6$ 时达到最大值 74.5% , 说明 Mn-Al 元素组合替代可以明显改善合金的充放电循环稳定性, 同时保持较好的电化学综合性能。

参考文献:

- [1] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Structural investigation and hydrogen storage capacity of LaMg_2Ni_9 and $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})(\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68})\text{Ni}_9$ of the AB_2C_9 type structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 302: 112-117.
- [2] Chen J, Takeshita H T, Tanka H, et al. Hydriding properties of LaNi_3 and CaNi_3 and their substitutes with PuNi_3 -type structure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 302: 304-313.
- [3] Kohno 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 of Alloys and Compounds, 2000, 311: L5-L7.
- [4] Okada M, Kuriwa T, Tamura T, et al. Crystal structure and protium absorption properties of La-rich $\text{La}(\text{Ni}, \text{M})_x$ ($x=3\sim 4.7$) ($\text{M}=\text{Al}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Si}$) melt-spun ribbons [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293: 130-134.

(下转第137页 Continue on page 137)

增加了碳化的可能,使产率降低;但加入过多的带水剂,会使反应物浓度相对较低,产率随之降低。表4结果表明,在该反应条件下,带水剂环己烷的最佳用量为10ml。

2.5 产物分析

对合成的醋酸苯甲酯进行纯化处理后,对产品进行元素分析及折光率的测定,结果元素分析的C=71.98%,H=6.66%分别与计算值(C=72.0%,H=6.67%)一致。折射率(n_D^{20})=1.5023,与文献[16]的值(1.5010~1.5030)一致。说明所得产物是所需目标产物。

3 结论

本次实验证明,路易斯酸能够很好地催化合成醋酸苯甲酯,其最佳反应条件为:冰醋酸:苯甲醇=1.0:2.0,带水剂环己烷用量为10ml,回流反应时间为2.5h,催化剂氯化锌的用量为1.5g。在这种最佳的反应条件下,酯的产率可以达到93.2%。

参考文献:

[1] 凌天庭.天然食品添加剂手册[M].北京:化学工业出版社,2000:454.
[2] 连正勇.用固相转移催化剂制备乙酸苄酯[J].精细化工,1998(5):43-46.
[3] 樊能廷.有机合成事典[M].北京:北京理工大学出版社,1992.
[4] 杨光,江铁男,赵冬云.732型强酸性阳离子交换树脂催化合成乙酸苄酯[J].高师理科学刊,2000,20(4):39-

41.

[5] 张福捐,张翔宇,盛淑玲.硫酸氢钠催化合成乙酸异戊酯的研究[J].食品科技,2004,25(1):116-117.
[6] 张福捐,郭丽丽,盛淑玲.茉莉香精乙酸苄酯的催化合成[J].河北化工,2009,9:14-15.
[7] 张丽萍,张庆江.相转移催化法合成乙酸苄酯的研究进展[J].化学工程师,2004,10:58-60.
[8] 李红缨,黎碧娜,杨辉荣.季铵树脂的三相相转移催化酯化的研究——乙酸苄酯的三相催化合成[J].精细化工,1995,12(4):35.
[9] 周蓓蕾,方岩雄,翟柱成,等.乙酸苄酯绿色合成新工艺的研究[J].中山大学学报:自然科学版,2009,48(4):66-69.
[10] 张海军,施磊.相转移催化合成乙酸苄酯[J].贵州化工,2007,32(3):7-8.
[11] 马松艳,于冬梅,赵东江,等.乙酸苄酯的合成研究进展[J].应用化工,2009,38(10):1513-1516
[12] 蒋红芝,张雷.乙酸苄酯合成新工艺研究[J].广西民族大学学报:自然科学版,2007,13(4):81-83.
[13] 戚昌盛,高保娇.乙酸苄酯合成中接枝型三相相转移催化剂的活性及催化反应动力学[J].化学研究与应用,2008,20(9):1115-1120.
[14] 李晓莉,张坤.硫酸铁催化合成乙酸苄酯[J].长春师范学院学报:自然科学版,2008,27(5):22-25.
[15] 黄海艳,谢放华.磷钨酸催化合成乙酸苄酯[J].精细石油化工进展,2006,7(9):46-50.
[16] 凌天庭,唐述潮,陶民强,等.食品添加剂手册[M].第3版.北京:化学工业出版社,2003.

(责任编辑:邓大玉)

(上接第131页 Continue from page 131)

[5] Selvam P,Viswanathan B,Srinivasan V. Some comments on modes of activation of LaNi_5 and CaNi_5 alloys for hydrogen storage[J]. Int J Hydrogen Energy,1989,14,687-689.
[6] Pan H G,Liu Y F,Gao M X,et al. Function of cobalt in the new type rare-earth Mg-based hydrogen storage electrode alloys[J]. Intermetallics,2005,13:770-777.
[7] Liao B,Lei Y Q,Lu L,et al. The electrochemical properties of $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ ($x=1.0\sim 2.0$) hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds,2003,356-357,746-749.
[8] 刘淑辉,蒋龙,栾天阳,等. $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_x\text{Nd}_{0.4-x}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.3}$ ($x=0\sim 0.4$)合金储氢性能的研究[J].广西科学,2008,15(4):404-407.

[9] Kanda M,Yammotom,Kannok,et al. Cyclic behaviour of metal hydride electrodes and the cell characteristics of nickel-metal hydride batteries[J]. J Less Common Met,1991,1227:172-174.
[10] Pan H G,Liu Y F,Gao M X,et al. Electrochemical Properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.65-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_x$ ($x=0\sim 0.5$) Hydrogen Storage Alloy Electrodes [J]. J Electrochem Soc,2005,152(2):A326-A332.
[11] Lartigue C,Percheron-Guégan A,Achard J C,et al. Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ compounds and their related hydrides[J]. J Less Common Met,1980,75(1):23-29.

(责任编辑:邓大玉)