

文章编号:1673-9981(2008)03-0203-04

快淬态 AB₅ 型贮氢合金的结构与电化学性能研究*

王 英,肖方明,唐仁衡,卢其云,彭 能

(广州有色金属研究院稀有金属研究所,广东 广州 510650)

摘 要:采用双辊快淬法制备 Mm(NiCoAlMn)_x (4.8 < x < 5.2) 稀土贮氢合金,分析测试了合金的微观结构、吸放氢和电化学性能。结果表明,合金晶粒尺寸小于 50 nm,组织形貌为柱状晶结构;吸放氢平台较宽,可逆性好;合金粉活化快、放电容量高,循环寿命长,大电流放电性能好。

关键词:双辊快淬法;贮氢合金;结构;电化学性能

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

镍氢充电电池因其具有无记忆效应、容量高、可大电流放电、寿命长、无公害等特性而受到人们的广泛关注,其优良的性能使它通讯和动力两大领域中得到广泛应用和发展,是首选的动力电池。近年来,真空快淬技术^[1-2]应用于制备贮氢合金,通过控制冷却速度来细化晶粒,不但使电池的容量和循环寿命得到了明显地提高,而且也获得了优异的大电流放电性能。真空快淬分为单辊快淬法^[3-7]和双辊快淬法^[8-9]。用单辊快淬法制备的贮氢合金片由于在靠辊面与背辊面的冷却速度不同,使两面的晶粒尺寸存在较大的差异,制得的合金往往是非晶、纳米晶和微晶的混合体。双辊快淬法没有晶粒尺寸不均匀的问题,可制得晶粒尺寸均匀的纳米晶合金。本文对双辊快淬法制备的 Mm(NiCoAlMn)_x (4.8 < x < 5.2) 稀土贮氢合金的结构和电化学性能进行了研究。

1 试 验

1.1 合金粉的制备

按合金组成 Mm(NiCoAlMn)_x (4.8 < x < 5.2) 配料,所用金属的纯度均大于 99.9%。在氩气保护的中频炉中熔炼,熔融合金流经高速旋转的冷却铜辊,快速凝固成合金碎片。先将合金片在真空条件下

热处理,再在 N₂ 气氛中机械球磨制粉。

1.2 合金的显微结构表征

贮氢合金的相结构采用日本 RINT-1100 型 X 射线衍射仪(CuK_α 靶)表征,晶粒尺寸通过 Scherrer 公式^[10]: $D = 0.19\lambda / B \cos\theta$ 来计算,式中:λ 为 X 射线衍射波长, B 表示衍射峰的半峰宽, θ 为该衍射峰的衍射角度。采用德国 LEICA DM IRM 金相显微镜表征合金的表面组织形貌。用美国 AMC GAS REACTION CONTROLLER 测试的 PCI 曲线表征合金的吸放氢性能。

1.3 试验电极的制备及测试

贮氢合金的电性能测试是在双电极体系下进行的。将 0.2 g 合金粉和 0.6 g 羰基镍粉混合均匀,在 20 MPa 压力下制成直径 15 mm 的试验电极,对电极是容量为 1200 mA·h 的烧结镍电极,电解液为 6 mol/L KOH+0.5 mol/L LiOH 溶液,测试温度 25~28℃。

贮氢合金的放电容量和循环性能采用恒电流法测试。先以 0.7 C 电流对试验电极充电 115 min,搁置 5 min,然后以 0.7 C 电流放电至 1.0 V,循环 10 次,并测定其最大放电容量;以 2 C 电流对试验电极充电 36 min,搁置 5 min,然后分别以 7 C 和 10 C 电流放电至 0.9 V 和 0.8 V,测试其大电流放电容量及循环寿命。

收稿日期:2007-10-24

* 基金项目:广东省自然科学基金(06026152)

作者简介:王英(1971—),女,山西太原人,高级工程师,硕士。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

将快淬态贮氢合金在 950 °C, 6 h 下进行热处理, 用 XRD 分析热处理前后合金的结构, 测试结果如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 热处理前后快淬态贮氢合金均为 CaCu_5 型单一相结构. 热处理后, 合金的特征峰强度增大, 衍射谱线细化, 半峰宽减小, 表明经热处理后的快淬态贮氢合金, 不但减少了快淬时所产生的晶格缺陷, 消除了内应力, 而且没有第二相生成. 经计算, 热处理前贮氢合金的晶粒尺寸为 22.4 nm, 热处理后合金的晶粒尺寸增大至 33 nm, 仍然保持了纳米晶结构.

2.2 金相分析

快淬态贮氢合金热处理前后的组织形貌如图 2 所示. 由图 2 可见, 热处理前后快淬态贮氢合金的晶

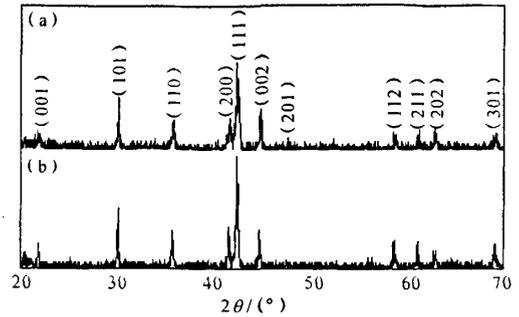


图 1 快淬态贮氢合金的 X 射线衍射图

(a) 热处理前; (b) 热处理后

Fig. 1 XRD patterns of the hydrogen storage alloy

(a) before heat treatment; (b) after heat treatment

形发生了明显的变化. 经热处理后, 快淬态贮氢合金的晶粒长大, 排列致密, 合金片表面有重熔再结晶的迹象, 说明在热处理过程中快淬态贮氢合金片有部分熔化.

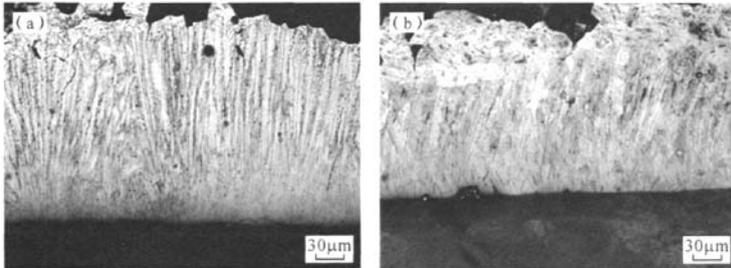


图 2 贮氢合金的微观形貌, 100×

(a) 热处理前; (b) 热处理后

Fig. 2 Metallographic structure of the alloy. 100×

(a) before heat treatment; (b) after heat treatment

2.3 PCI 分析

快淬态贮氢合金在不同温度下的吸放氢曲线如图 3 所示. 先将合金升温进行真空脱气, 然后吸放氢活化 2 次再进行测试, 测试温度分别为 343 K 和 303 K. 由图 3 可以看出, 温度升高, 吸氢平台升高, 吸氢平台曲线的斜率减小, 而饱和吸氢量的减小不明显. 经计算, 当 $H/M=2.4$ 时, 快淬态贮氢合金的平衡氢气压由 303 K 的 8.9 kPa 上升到 343 K 的 74.5 kPa; 磁滞 $\log \frac{p_a}{p_d}$ (式中: p_a, p_d 分别为 $H/M=2.4$ 时贮氢合金的吸、放氢平衡氢压) 由 0.6066 下

降到 0.2049; 吸氢平台斜率 $\frac{\log \frac{p_m}{p_n}}{m-n}$ (式中: p_m, p_n 分别为当 $H/M=m$ 或 n 时, 贮氢合金的吸氢氢压, 此处取 $m=3, n=1.5$) 从 0.1168 减小到 0.0532. 表明温度升高, 快淬态贮氢合金的热力学性能变好, 这与一般的纯 LaNi_5 贮氢合金, 随着温度升高, 热力学性能变差不同^[11].

除制备工艺外, 合金的吸放氢性能还与合金的晶体结构, 如合金间隙数量、间隙尺寸以及 LaNi_5 A, B 两侧的替代元素有关^[12]. 合金的晶粒越细, 晶

界数量越多,氢扩散的通道也就越多,有利于在充放电过程中氢的吸附和脱附动力学过程的进行。

当以7C放电时,循环600次后,HRD达到90.3%;以10C放电,520次循环后,HRD为83.5%。

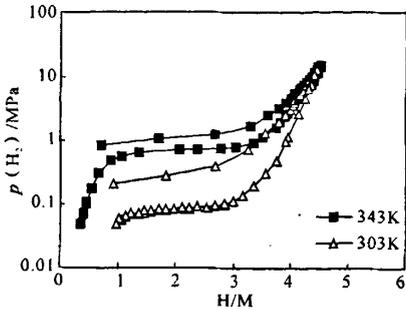


图3 不同温度下贮氢合金的P-C曲线

Fig.3 P-C isotherms of the alloy at different temperatures

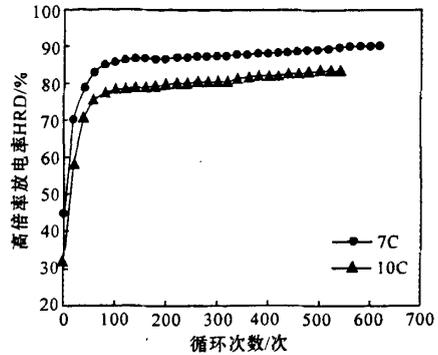


图5 贮氢合金的高倍率放电性能

Fig.5 High rate discharging ability patterns of the alloy

2.4 活化性能

合金的活化性能是用达到最大放电容量时所需的充放电次数来衡量的,活化性能与合金的相结构、表面性质、晶粒尺寸以及吸氢前后体系内能的变化有关^[13]。活化快、活化平台电压高,可以改善合金的吸放氢动力学性能,使合金的高倍率放电能力增强。快淬态贮氢合金的活化曲线如图4所示。由图4可见,仅需8次循环,就达到了最大放电容量338.4 mA·h/g,活化平台电压达到1.272 V。由于快淬态贮氢合金的晶粒尺寸是纳米级的,合金的晶界面较多,吸放氢阻力小,所以该合金的活化性能较好。

2.6 循环寿命

贮氢合金的粉化是Ni/MH电池在高倍率放电时容量衰减的主要原因。晶粒细化的快淬态贮氢合金由于具有较低的晶格应力,能显著提高其抗粉化能力,在大电流放电时的循环稳定性较高。图6为快淬态贮氢合金分别以7C和10C放电的循环曲线。7C和10C的放电容量分别为260.3 mA·h/g和240.3 mA·h/g。由图6可见,以7C放电,循环620次后,放电容量的衰减率为19.3%;以10C放电,循环500次后,放电容量的衰减率为19.1%。

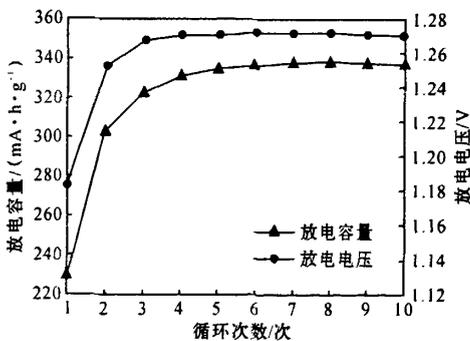


图4 贮氢合金的活化曲线

Fig.4 Activation curves of the alloy

2.5 高倍率放电能力

快淬态贮氢合金的高倍率放电率 $HRD = \frac{C_i}{(C_i + C_{2c})} \times 100\%$,式中*i*为7C或10C。高倍率放电率与循环次数的关系如图5所示。由图5可以看出,循环次数增加,快淬态贮氢合金的高倍率放电能力提高。

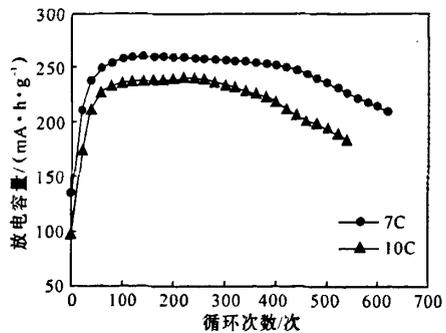


图6 不同放电倍率下贮氢合金的循环曲线

Fig.6 Cyclic life curves of the alloy at different discharging rates

3 结论

(1) 以双辊快淬法制备的 $Mm(NiCoAlMn)_x$ ($4.8 < x < 5.2$) 稀土贮氢合金的晶粒尺寸小于 50 nm, 其组织形貌为柱状晶结构, 具有良好的吸放氢性能。与一般的纯 $LaNi_5$ 贮氢合金不同, 吸放氢时温度升高, 快淬态贮氢合金的热力学性能变好。

(2) 快淬态贮氢合金活化快、活化平台高, 大电流放电性能好, 主要原因是合金的晶粒为柱状纳米晶。

参考文献:

- [1] 祁焱, 张羊换, 李健视, 等. 应用真空快淬制备纳米晶和非晶合金[J]. 金属功能材料, 2003, 10(3): 27-31.
- [2] 董小平, 张羊换, 冯猛, 等. 真空快淬技术制备贮氢合金的新近进展[J]. 金属功能材料, 2005, 12(3): 35-40.
- [3] 李守英, 李全安, 李克杰. 快淬对低钴贮氢合金的电化学性能影响[J]. 铸造技术, 2006, 27(7): 711-714.
- [4] 张羊换, 王国清, 任江远, 等. 快淬工艺对无钴 AB_5 型贮氢合金循环稳定性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(9): 1483-1486.
- [5] 杜逸敏, 雷永泉, 陈立新, 等. 快速凝固 $MINi_{4.0}Co_{0.2}Mn_{0.40}Al_{0.30}Cu_{0.10}$ 低 Co 贮氢合金的相结构和电化学性能[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(5): 700-704.
- [6] 罗永春, 阎汝煦, 张法亮, 等. Al 对无钴 AB_5 型贮氢合金微观结构合电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(2): 296-303.
- [7] 李平, 曲选辉, 张羊换, 等. 快淬贮氢合金的活化性能与寿命[J]. 电池, 2003, 33(4): 205-207.
- [8] 肖方明, 卢其云, 唐仁衡, 等. 高性能纳米晶储氢合金的制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(7): 778-780.
- [9] 吕东生, 李伟善, 唐仁衡, 等. 双辊淬冷法制备稀土镍基贮氢合金及其晶粒尺寸和电化学性能[J]. 无机材料学报, 2005, 20(4): 859-863.
- [10] CUI N, HE P, LUO J L. Synthesis and characterization of nanocrystalline magnesium-based hydrogen storage alloy electrode materials [J]. Electrochimica Acta, 1999, 44: 3549.
- [11] 康龙, 罗永春. 贮氢合金热力学测试装置及测试方法的研究 [J]. 甘肃工业大学学报, 1995, 21(1): 1-5.
- [12] 于丽敏, 蒋文全, 傅钟臻, 等. AB_5 型贮氢合金结构分析 [J]. 稀有金属, 2004, 28(6): 1060-1064.
- [13] ANANTH M V, RAJU M, MANIMARAN K, et al. Influence of rare earth content on Mm-based AB_5 metal hydride alloys for Ni-MH batteries—An X-ray fluorescence study [J]. Journal of Power Sources, 2007, 167: 228-233.

Study on the structure and electrochemical performances of AB_5 -type hydrogen storage alloy by rapid quenching

WANG Ying, XIAO Fang-ming, TANG Ren-heng, LU Qi-yun, PENG Neng

(Research Institute of Rare Metal, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: In this paper, the rare-earth hydrogen storage alloy of $Mm(NiCoAlMn)_x$ ($4.8 < x < 5.2$) synthesized by double-roller rapid quenching was studied. The microstructure, hydrogen absorbing/desorbing as well as electrochemical performances of the material were analyzed. The obtained alloy showed columnar structure with grain size of less than 50 nm. Properties test indicated the alloy has a high rate of performance including: wide hydrogen absorbing/desorbing plateau region, excellent reversibility, rapid activated speed, high discharge capacity, long cyclic life, and better high rate discharge capability.

Key words: double-roller rapid quenching technology; hydrogen storage alloy; structure; electrochemical performance