

制备方法对 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\% \text{Ni}$ 储氢合金 电化学性能的影响

刘子利 闫新春 刘希琴

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 211106)

摘要:分别采用机械合金化和熔炼-机械合金化制备了 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\% \text{Ni}$ 储氢合金, 研究了合金结构和电化学性能。结果表明, 由机械合金化制备的合金经球磨 20 h 后近于非晶化, 但还存在一个微弱的 LaMg 衍射峰, 合金颗粒的粒度为 $2\sim 5 \mu\text{m}$, 且有轻微的团聚现象。熔炼-机械合金化制备的合金球磨 20 h 后达到完全非晶化, 合金颗粒大小更为均匀, 呈规则的球状或近球状形态。熔炼-机械合金化制备的合金的最大放电容量比机械合金化制备的合金小, 但循环稳定性和高倍放电性能好。

关键词: $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\% \text{Ni}$ 合金; 制备方法; 性能

中图分类号: TM911; O646

文献标识码: A

文章编号: 1005-2615(2011)06-0827-05

Effects of Preparing Methods on Electrochemical Properties of $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\% \text{Ni}$ Hydrogen Storage Alloys

Liu Zili, Yan Xinchun, Liu Xiqin

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics
& Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\% \text{Ni}$ hydrogen storage alloys are prepared by means of mechanical alloying and melting-mechanical alloying methods respectively, and the structure and the electrochemical properties of $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\% \text{Ni}$ alloys are studied. The results indicate that the alloys prepared by mechanical alloying method are nearly amorphous after 20 h ball-milling, and have a weak diffraction peak of LaMg . The grain size of the alloys particles is about $2\sim 5 \mu\text{m}$, and the particles of alloys have slightly clustering phenomenon. The alloys prepared by melting-mechanical alloying method are completely amorphous after 20 h ball-milling, and the particles are more uniform with spherical or near-spherical shape. The maximum discharge capacities of the alloys prepared by melting-mechanical alloying method are smaller than that of the alloys prepared by mechanical alloying method, but the cyclic stability and the high rate discharge (HRD) are better.

Key words: $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\% \text{Ni}$ alloy; preparing methods; characterization

La-Mg-Ni 系储氢合金有较高的放电容量、适中的吸放氢平台及较高的活性, 已成为稀土系镁基储氢合金的一个重要研究方向, 其中 LaMg_{12} 储氢合金理论储氢容量可达 3.77% (质量百分数, 下同)。然而, 较差的循环寿命成为阻碍其应用发展的

关键问题^[1-6]。元素 Zr 是一种稳定氢化物元素, 研究表明, 添加 Zr 提高了合金电极的放电容量及循环寿命。采用机械合金化制备的非晶态 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\% \text{Ni}$ 合金表现出良好的电化学性能和循环稳定性^[1,7-11]。

基金项目:江苏省科技支撑计划(BE2010103)资助项目;江苏省自然科学基金(BK2009577)资助项目。

收稿日期: 2010-11-18; **修订日期:** 2011-04-18

通讯作者: 刘子利, 男, 博士, 副教授, 1968年8月生, E-mail: zililiu@sohu.com。

镁基贮氢合金的合成方法主要有熔炼法、机械合金化法、粉末烧结法、扩散法、氢化燃烧合成法等。熔炼法是制备镁基贮氢材料的一种传统方法,加热方式多采用高频感应,易于得到均质合金,但是熔炼法制备的镁基合金活化比较困难,电化学性能较差。由机械合金化法制备生成的亚稳相和非晶相的活化性能却较好,且放氢温度较低,但合金成分的均匀性比熔炼法差^[12-14]。本文分别采用机械合金化(一步法)和熔炼-机械合金化(两步法)制备了非晶态 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\%\text{Ni}$ 合金,研究了合金的结构和电化学性能。

1 实验

1.1 合金样品的制备

非晶态 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\%\text{Ni}$ 合金的一步法制备方法为:采用 $38\ \mu\text{m}$ 的La粉、 $74\ \mu\text{m}$ 的Mg粉、 $74\ \mu\text{m}$ 的Zr粉与 $2.40\ \mu\text{m}$ 的Ni粉按设计质量百分比配制的混合粉末,然后直接球磨。两步法制备方法为:首先在氩气保护气氛下熔炼制得 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}$ 合金,然后将机械粉碎至 $74\ \mu\text{m}$ 的 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}$ 合金粉再与 $2.40\ \mu\text{m}$ 的Ni粉按设计质量百分比比例配制 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\%\text{Ni}$ 合金粉末,最后对混合粉末进行球磨。两种制备方法的球磨工艺均为:将混合粉末按35:1的球料比(不同直径的不锈钢球)放入250 mL的不锈钢球磨罐中,加入10 mL四氢呋喃作为工艺控制剂以防止合金粉末在球磨过程中发生冷焊,抽真空,充入高纯氩气。然后,采用QM-1SP4型行星式球磨机,在转速为350 r/min条件下球磨20 h。在充满氩气的手套箱中取出所制备的合金粉末,并过400目标准筛。

1.2 结构分析

采用X射线粉末衍射仪(Bruker D8)确定合金的相结构,射线源为 $\text{CuK}\alpha(0.154\ 06\ \text{nm})$,扫描速度为 $0.02\ (^{\circ})/\text{s}$ 。采用扫描电子显微镜(JSM6300)观察合金的显微形貌。

1.3 电化学性能测试

将球磨制备的合金粉、镍粉和粘接剂聚偏氟乙烯(PVDF)按1:3:0.4的质量比均匀混合,滴加粘接剂调成糊状,均匀涂覆在 $1\ \text{cm}\times 7\ \text{cm}$ 泡沫镍网的 $1\ \text{cm}\times 3\ \text{cm}$ 的任意一端,烘干,对叠,在FW-4型压片机上以15 MPa的压强将其压制成合金电极。

合金电极的放电容量、循环寿命及高倍率放电性能测试在标准开口式三电极系统中采用Land CT2001A型电池测试系统进行测试;研究的合金

电极为负极,正极采用容量过量的 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$,参比电极为 Hg/HgO ,电解液为6 mol/L的KOH溶液。电极片在电解液中浸泡3 h后以300 mA/g的电流恒流充电4 h,静置30 min,以50 mA/g的电流恒流放电至截止电位 $-0.6\ \text{V}$,再静置10 min后测试充放电性能。按照如上测试制度进行反复地充放电循环以测试合金的循环稳定性,经 n 次充放电循环后合金电极的放电容量保持率 S_n 按式(1)计算

$$S_n = \frac{C_n}{C_{\max}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_{\max} 为合金电极的最大放电容量; C_n 为合金电极第 n 次充放电循环的放电容量。

合金电极的高倍率放电性能HRD测试分别以150,300,600和1 200 mA/g的电流放电至截至电位 $-0.6\ \text{V}$,静置30 min,以50 mA/g的电流放电至截至电位 $-0.6\ \text{V}$ 。测试温度为 $30\ ^{\circ}\text{C}$ 。合金电极的高倍率放电能力 HRD_n 根据式(2)计算

$$\text{HRD}_n = \frac{C_n}{C_n + C_{50}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_n 表示以放电电流 I_n 放电至截至电位时合金的放电容量; C_{50} 表示合金电极在以电流 I_n 放电至截至电位后,静置30 min,然后再以50 mA/g的电流放电至截至电位时的放电容量。

2 实验结果与讨论

2.1 合金的结构

图1为熔炼 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}$ 合金粉的X射线衍射图谱。由图可知,熔炼 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}$ 合金为多晶态,存在多个特征衍射峰,主相为 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 相,Zr以单质形式存在。图2为不同方法制备的 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\%\text{Ni}$ 合金粉球磨20 h后的XRD图谱。由图可知,由机械合金化一步法制备的合金球磨20 h后近于非晶化,但还存在一个微弱的 LaMg 衍射峰。熔炼-机械合金化两步法制备的合金球磨20 h后只存在一

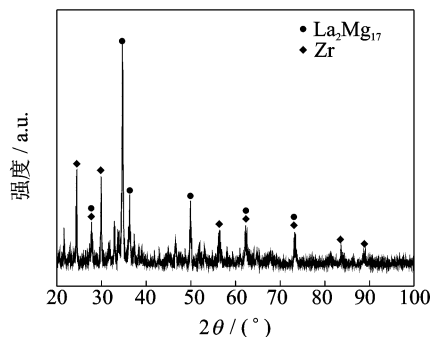


图1 熔炼 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}$ 合金粉的XRD图谱

个馒头状的峰,达到完全非晶化。

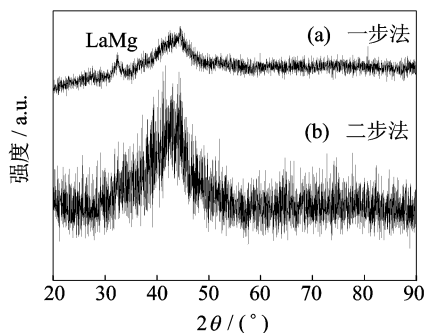
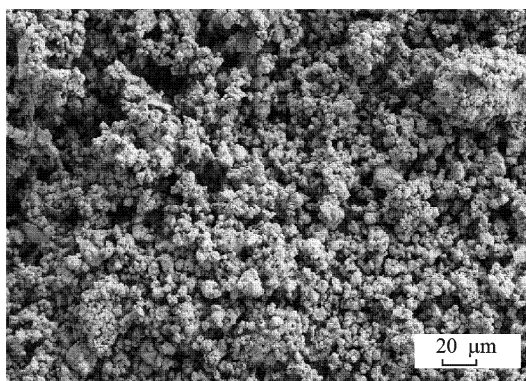
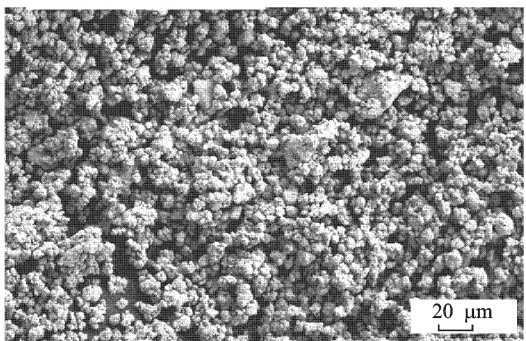


图2 不同方法制备所得的LaMg₁₁Zr+200%Ni合金20 h球磨后的XRD图谱

图3为不同方法制备的LaMg₁₁Zr+200%Ni合金的SEM图。由图可知,由一步法制备的合金粒度2~5 μm,且有轻微的团聚现象。两步法制备的合金粉末颗粒大小更为均匀,呈球状或近球球形态。在机械合金化过程中,粉末颗粒经历了反复的断裂、再断裂的动态过程,颗粒中生成并积蓄了高密度的空位、位错、晶界等缺陷,这些为溶质快速扩散提供了网络通道;同时,粉末颗粒在球磨过程中不断细化,形成许多晶界、亚晶界和新鲜表面,溶质



(a) 一步法球磨20 h合金形貌(放大500倍)



(b) 两步法球磨20 h合金形貌(放大500倍)

图3 一步法与两步法制备的LaMg₁₁+200%Ni合金粉的SEM形貌

原子偏聚在晶界、亚晶界及自由表面处,形成“亚互溶”。由于晶界为高能量区,再加上晶内大量缺陷的存在,使得粉末体系内的能量上升到甚至超过非晶相的能量,因而粉末经长时间球磨的机械合金化产物都处于非平衡状态,原子尺寸因素的差异使得固溶体的固溶度超过了非晶形成的临界固溶度值时,固溶体变得不稳定而转变为非晶^[15]。与两步法相比,La颗粒与Mg颗粒间在球磨时的原子扩散过程中将会形成LaMg相,说明La或Zr原子在合金颗粒中还存在局部富集区,其分布均匀性远低于两步法制备的合金。

2.2 LaMg₁₁Zr+200%Ni合金的电化学性能

图4为不同方法制备的LaMg₁₁Zr+200%Ni合金电极放电比容量随充放电循环次数增加的关系曲线。由图可知,合金电极经1~2次充放电循环均可达到最大放电容量,显示出良好的活化性能。表1为不同制备方法所得的LaMg₁₁Zr+200%Ni合金的电化学性能。结合表1及图4可知,由两步法制备的合金电极最大放电容量 C_{max} 比采用一步法制备的合金电极小,但循环稳定性大大提高,其20周充放电循环后的放电容量保持率 S_{20} 为55.4%,远高于一步法的32.1%。与晶态合金相比,非晶态合金拥有大量的长程无序和短程有序结构,为氢的扩散和占位提供了大量能垒较低的空穴,有利于吸放氢的进行,因此,合金电极的电化学活化性能好^[4]。与两步法制备的合金相比,一步法制备的合金颗粒表面形状较不规则,合金电极的比表面积、界面和晶格缺陷密度较大,为氢原子的储存和扩散提供了更多的通道,合金电极的放电容量较大。一步法制备的合金电极的循环稳定性较差的原因在于:(1)在La-Mg-Ni系贮氢合金中,合金相由多相结构构成,吸氢主相包括(La,Mg)Ni₃相和LaNi₅相,其中(La,Mg)Ni₃相的吸氢量比LaNi₅大^[16]。与两步法相比,采用Mg粉、La粉、Zr粉和Ni粉经机械球磨一步法制备的合金电极中的成分均匀性较差,合金电极中将会存在一定数量的吸氢性能较差的LaNi₅相;(2)采用一步法制备的合金成分不均匀,在球磨过程中固溶到合金电极颗粒表面的La原子富集区或LaMg相附近区域在碱性电解液中更易腐蚀,导致储氢活性物质的数量迅速减少;(3)在LaMg₁₁Zr+200%Ni合金电极中,Zr在碱液中易生成致密的ZrO膜,具有抑制Mg(OH)₂的生成,提高了合金抗粉化性能的作用^[9]。一步法制备

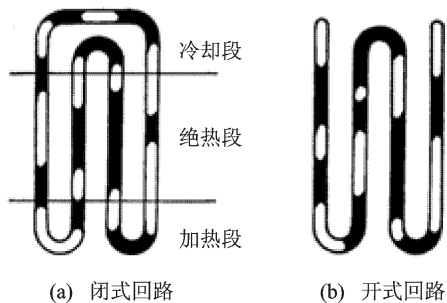


图4 不同方法制备的LaMg₁₁Zr+200%Ni合金电极的循环寿命曲线

的合金电极中Zr的分布远没有两步法制备的合金电极均匀,其抗粉化性能较差。

表1 不同方法制备所得的LaMg₁₁Zr+200%Ni合金电极的电化学性能

制备方法	$C_{max}/(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	N_a	$S_{20}/\%$	$\text{HRD}_{1200}/\%$
一步法	681.6	2	32.1	51.2
两步法	576.2	1	55.4	55.5

图5为不同方法制备的LaMg₁₁Zr+200%Ni合金电极高倍率放电性能曲线。合金电极的高倍率放电性能均随放电电流密度的增大而减小。在相同的放电电流密度下,采用熔炼-机械合金化两步法制备的合金电极的高倍率放电性能较好。放电电流密度为1 200 mA/g时,合金电极的HRD值由两步法的55.5%减小到一步法的51.2%(表1)。由于镁元素在碱液中易氧化和腐蚀,在合金表面形成一层Mg(OH)₂钝化层,增加了合金电极的电化学反应阻抗与放电过电位,因而,放电过程在截至电位-0.6 V(vs. Hg/HgO)处提前结束,合金电极的高倍率放电性能随放电电流密度的增大而减小。一步法制备的球磨合金粉末的抗粉化性能和耐蚀性能比

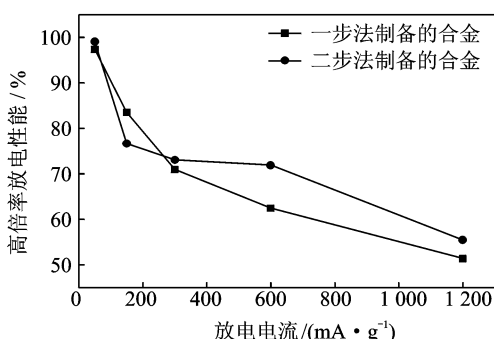


图5 LaMg₁₁Zr+200%Ni合金电极的高倍率放电性能曲线

两步法差,加剧了合金表面的腐蚀,致使参与吸氢的Mg量减少,降低了合金电极的高倍率放电性能。

3 结 论

(1)由机械合金化制备的合金在球磨20 h后近于非晶化,但还存在一个微弱的LaMg衍射峰。熔炼-机械合金化制备的合金在球磨20 h后达到完全非晶化。机械合金化制备的合金粒度为2~5 μm,且有轻微的团聚现象。熔炼-机械合金化制备的合金粉末颗粒大小更为均匀,呈规则的球状或近球形态。

(2)合金电极经1~2次充放电循环均可达到最大放电容量,显示出良好的活化性能。由熔炼-机械合金化制备的合金电极最大放电容量 C_{max} 比只采用机械合金化制备的合金小,但循环稳定性大大提高,其20周充放电循环后的放电容量保持率 S_{20} 为55.4%,远高于机械合金化制备的32.1%。

(3)两种方法制备的合金电极的高倍率放电性能均随放电电流密度的增大而减小。在相同的放电电流密度下,熔炼-机械合金化制备合金电极的高倍率放电性能较好,放电电流密度为1 200 mA/g时,合金的HRD为55.5%,而机械合金化制备合金电极的HRD值为51.2%。

参考文献:

- [1] 刘新波,刘子利. 镁基储氢合金的研究进展[J]. 金属功能材料, 2007, 14(3):32-36.
- [2] Wang Y, Lu Z W, Gao X P, et al. Electrochemical properties of the ball-milled LaMg₁₀Ni_{2-x}Al_x alloys with Ni powders (x=0, 0.5, 1 and 1.5)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 389(1/2): 290-295.
- [3] Wang Y, Gao X P, Lu Z W, et al. Effects of metal oxides on electrochemical hydrogen storage of nanocrystalline LaMg₁₂-Ni composites [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50 (11): 2187-2191.
- [4] 刘欣,王敬丰,覃彬,等. 非晶态镁基储氢合金的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(10): 120-122;127.
- [5] Kazuhide T. Hydride stability and hydrogen desorption characteristics in melt-spun and nanocrystallized Mg-Ni-La alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 450(1/2): 432-439.
- [6] Guo Jin, Huang Dan, Li Guangxu, et al. Effect of La/Mg on the hydrogen storage capacities and elec-

- trochemical performances of La-Mg-Ni alloys [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2006, 131(1/3): 169-172.
- [7] Goo N H, Lee K S. The electrochemical hydriding properties of Mg-Ni-Zr amorphous alloy [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27 (4): 433-437.
- [8] 闫新春, 刘子利, 刘新波. LaMg₁₁Zr+Ni 合金电极电化学性能的研究 [J]. *电化学*, 2008, 14(4): 415-417.
- [9] Pan H G, Yue Y J, Gao M X, et al. The effect of substitution of Zr for La on the electrochemical properties of La_{0.7-x}Zr_xMg_{0.3}Ni_{2.45}Mn_{0.1}Co_{0.75}Al_{0.2} hydrogen storage electrode alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 397(1/2): 269-275.
- [10] 闫新春, 刘子利. LaMg₁₁Zr+200%Ni+x%Zr 合金的电化学性能 [J]. *电池*, 2010, 40(1): 30-32.
- [11] 刘子利, 闫新春. 硼对非晶态LaMg₁₁Zr+200%Ni 储氢合金电化学性能的影响 [J]. *化工学报*, 2009, 60(10): 2656-2660.
- [12] Tetsuya O, Manabu K, Tadashi K, et al. Stacking structures and electrode performances of rare earth-Mg-Ni-based alloys for advanced nickel-metal hydride battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 446/447: 620-624.
- [13] Giza K, Iwasieczko W, Bala H, et al. Hydrogenation behaviour of La_{0.5}R_{0.5}Ni_{4.8}Al_{0.1}Li_{0.1} (R=La, Ce, Pr or Nd) alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 34(2): 1-3.
- [14] 陈玉安, 周上祺, 丁培道. 镁基储氢合金制备方法的研究进展 [J]. *材料导报*, 2003, 17(10): 20-23.
- [15] 刘绍军, 曲选辉, 刘志坚, 等. Mo-Si 系机械合金化非晶转变 [J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8(1): 66-68.
- [16] 赵小龙, 张羊换, 董小平, 等. 元素替代在制备La-Mg-Ni 系贮氢电极合金中的应用 [J]. *金属功能材料*, 2006, 13(6): 26-31.