

LaNi₅ 系贮氢合金的软化学合成及其电化学性能研究张静娴 唐晓鸣 刘应亮* 陈文新
(暨南大学化学系, 广州 510632)

应用燃烧法制出了约 20nm 的混合金属氧化物前驱体, 用它和 CaH₂ 进行还原扩散反应, 在 850℃ 反应 2h 就可制得 10μm 以下的单相合金粉, 如加少量助熔剂, 在 650℃ 即可完成还原扩散反应, 得到的合金微粒大小只有 2μm。这种方法制备的合金比熔炼合金的活化性能更好, 850℃ 温度下反应得到的合金具有比熔炼合金更高的高倍率充放电容量。

关键词: 贮氢合金 软化学合成 电化学性能
分类号: O614.33

贮氢合金的发现使人们开始对贮氢技术进行深入地研究, LaNi₅ 系贮氢合金是已公认的常温贮氢材料, 由其做成的贮氢电极已广泛应用于环保型二次电池。但制备 LaNi₅ 系合金一般采用物理方法(如熔炼法和机械合金化法), 物理方法所得粉料颗粒一般较大, 粒径分布宽, 且易混入杂质, 容易破坏晶格。而软化学法制备的粉体具有化学成分准确, 纯度高, 不经粉碎或略经粉碎其粒径极易达到亚微米甚至纳米级, 粒径分布窄, 并能保持晶格的完整。而一般的还原扩散法制备 LaNi₅ 合金^[1, 2], 却要在 950℃ 高温下反应 4~6 小时, 得到的合金颗粒也较大; 用高分子网络法结合还原扩散过程制得的合金粒径也有十几个微米^[3]。我们采用了一种新的化学合成工艺, 在较低温度下得到单相、粒径小且分布窄的 LaNi₅ 合金, 用类似的方法还制备了它们的多元取代合金, 并制成电池负极, 测试其电化学性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

日本理学 D/max-3A 型 X-射线粉末衍射仪; 日本 JSM-T300 扫描电镜和 JEM-100 SX 型透射电镜; BS-9300 二次电池性能检测仪(广州电器科学研究所智能仪器仪表公司制造)。所用试剂 CaH₂ 为化学纯, 稀土氧化物纯度为 99.99%, 其余均为分析纯。

1.2 纳米金属混合氧化物的制备

用 HNO₃ 溶解 La₂O₃, Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶于水分分别配成一定浓度的 La(NO₃)₃ 溶液和 Ni(NO₃)₂ 溶液, 准确标定。

按化学计量比准确量取 La(NO₃)₃ 溶液和 Ni(NO₃)₂ 溶液于坩埚中, 加入一定量的络合还原剂, 溶解使混合均匀, 充分配合。置于预先加热到 500℃ 的马福炉中, 几分钟后发生燃烧反应, 整个燃烧过程在 5 分钟内完成, 产物为黑色蓬松小颗粒。反应完成后再继续反应半小时, 以便烧尽没有燃烧完全的有机物质。

1.3 还原扩散法制备 LaNi₅ 合金

用纳米金属混合氧化物前驱体和过量 1 倍的 CaH₂ 在用硅胶干燥的手套箱中混合并充分研磨均匀, 装入不锈钢管中压实, 放入管式电阻炉中, 在 H₂ 气环境保护下, 利用还原扩散法在 850℃ 条件下反应 2 小时, 冷却至室温后取出。

将产物用大量蒸馏水洗涤, 并用 5% 的稀醋酸浸泡 12 小时以洗去在高温致密化了的残留 CaO, 然后用蒸馏水洗至中性, 并用无水乙醇淋洗, 室温干燥或真空干燥, 即可制得单相、晶粒尺寸小而均匀的 LaNi₅ 合金粉末。

如反应过程中加入少量助熔剂, 在 650℃ 条件下反应 2 小时即可制得单相的 LaNi₅ 合金。

我们用上述方法按 La_{0.4}Ce_{0.1}Nd_{0.2}Pr_{0.3}Ni_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3} 的配比分别在 850℃ 和 650℃ (650℃ 时加

收稿日期: 2001-07-02。收修改稿日期: 2001-10-15。

广东省重点科技攻关项目(No. 99M02401G 和 No. 2KM02304G)。

* 通讯联系人。

第一作者: 张静娴, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 金属合金功能材料。

入助熔剂)制备了多元合金。

2 电极性能测试

先用 $0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液清洗上述制备的多元合金粉的表面, 再进行表面化学镀铜处理。准确称取 0.5g 表面包铜合金粉和 3% PVA 溶液混合成浆状, 涂入 $2.0 \times 2.0\text{cm}^2$ 的发泡镍基片, 红外干燥, 压成薄片, 制成研究电极, 在 $6.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH + $0.6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiOH 电解液中浸泡 24 小时, 配以 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 正极片, 正负极之间用隔膜隔开, 测试温度控制在 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 。

2.1 活化性能及放电容量测试

以 0.2C(按 $250\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 计) 电流充电 5.5 小时, 搁置 10 分钟后以 0.4C 电流放电至 1.0V。经过多次充放循环后, 电极基本活化, 电极容量以活化后的放电容量为准。

2.2 循环稳定性测试

以 1C 电流充电 1.2 小时, 搁置 10 分钟后以 1C 电流放电至 1.0V, 循环 200 次。

3 结果与讨论

图 1 为燃烧法制备的混合氧化物前驱体透射电镜照片, 从图中可以看出, 前驱体粒径为 20nm 左右, 分布非常均匀。控制络合还原剂与硝酸根摩尔比, 可制得不同粒径大小的前驱体。以此种混合氧化物作为还原扩散反应前驱体, 可使反应在较低的温度下进行, 反应时间也缩短了, 避免了在高温下稀土挥发损失, 同时也降低了能耗。我们采用的这种新的化学合成工艺, 在 850°C 温度下反应 2 小时即可制得单相 LaNi_5 合金和多元取代合金 (如图 2 所



图 1 氧化物前驱体透射电镜照片

Fig. 1 Photograph of TEM of metallic oxide ($\times 56000$)

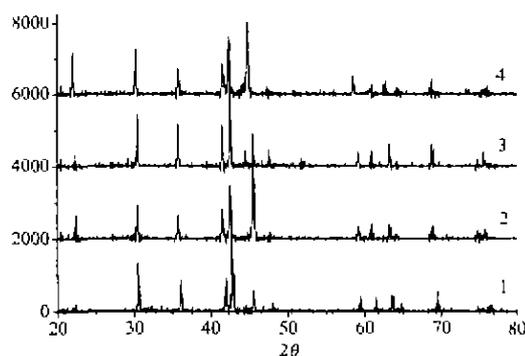


图 2 各合金的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of alloys

- (1) LaNi_5 (650°C); (2) LaNi_5 (850°C),
(3) complex alloys (650°C);
(4) complex alloys (850°C)

示), 颗粒大小可控制在 $10\mu\text{m}$ 以下 (图 3a), 如加入少量助熔剂一起反应还可把温度降到了 650°C , 合金粒径只有 $2\mu\text{m}$ (图 3b)。而直接以金属氧化物混合进行还原扩散反应则要在 $950^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 反应 4~6

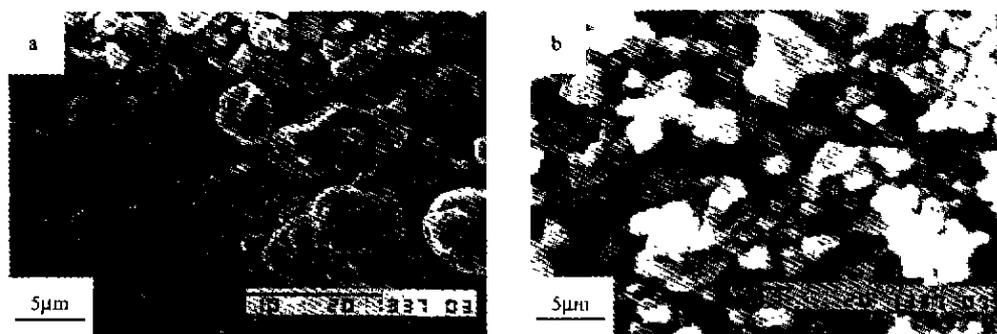


图 3 合金的扫描电镜 (SEM) 照片

Fig. 3 Photographs of SEM of alloys

- (a) complex alloys prepared at 850°C
(b) complex alloys prepared at 650°C

小时才可得到单相的合金, 粒子大小大于 20 μm 。

对用按 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.2}\text{Pr}_{0.3}\text{Ni}_{1.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 的配比在 850 $^{\circ}\text{C}$ 制备的多元合金 (A) 和在 650 $^{\circ}\text{C}$ 制备的多元合金 (B) 制成的电极进行电化学性能测试, 并和熔炼法制备的多元合金 (C) (其组成与多元合金 A 和 B 相同) 进行比较 (如图 4 和图 5 所示)。

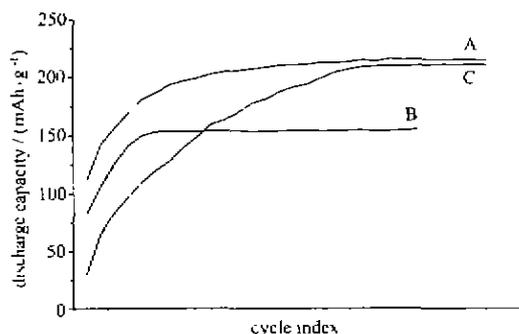


图 4 电极活化性能和容量测试曲线

Fig. 4 Active behavior and discharge capacity of the electrodes (charge at 0.2C, discharge at 0.4C)

A: complex alloys (850 $^{\circ}\text{C}$); B: complex alloys (650 $^{\circ}\text{C}$); C: complex alloys (prepared by melting method)

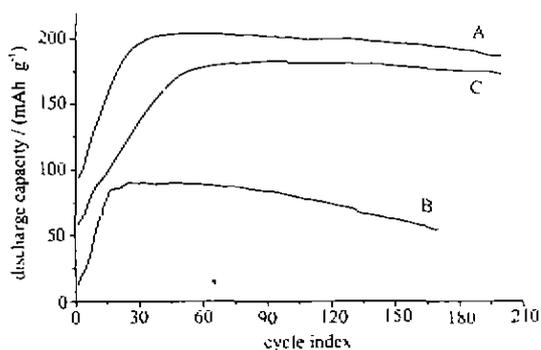


图 5 合金电极循环性能测试曲线

Fig. 5 Cycle testing curves of the electrodes (charge and discharge at 1C)

A: complex alloys (850 $^{\circ}\text{C}$); B: complex alloys (650 $^{\circ}\text{C}$); C: complex alloys (prepared by melting method)

发现用这种方法制出的合金具有比熔炼合金更好的活化性能, 多元合金 (A) 还具有比熔炼合金更高的高倍率放电容量, 但多元合金 (B) 的低倍率和高倍率放电容量都比较低, 循环稳定性也较差。

还原扩散法制备的合金晶型更完整, 具有更大的比表面积, 表面有较多的活性镍存在, 有利于 H_2 分解成氢原子进入合金内部, 因而活化性能更好, 但 650 $^{\circ}\text{C}$ 多元合金 (B) 可能因为合金颗粒粒径太小, 比表面积大, 容易被氧化, 使合金贮氢性能下降, 放电容量降低, 循环稳定性较差; 另外, 多元合金 (A) 和多元合金 (B) 的结晶程度也有差别, 也可能是它们放电容量有差别的原因。

4 总 结

采用燃烧法制出了约 20nm 的混合金属氧化物前驱体, 用它和 CaH_2 进行还原扩散反应, 在 850 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2h 就可制得 10 μm 以下的单相合金粉, 如加少量助熔剂, 在 650 $^{\circ}\text{C}$ 即可完成还原扩散反应, 得到的合金微粒大小只有 2 μm 。这是首次用软化学方法在这么低的温度下制备出这么细小的贮氢合金。

电化学性能测试表明, 还原扩散法制出的合金比熔炼合金的活化性能更好, 850 $^{\circ}\text{C}$ 温度下反应得到的合金具有比熔炼合金更高的高倍率充放电容量。

参 考 文 献

- [1] SHEN Pan-Weng (申泮文), WANG Geng-Shi (汪根时), ZHANG Yun-Shi (张允什) et al *Gaodeng Xuebao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1980**, *1*(2), 109.
- [2] FENG Zhi-Ku (冯治库), YANG Hong-Xin (杨宏秀), MA Zhong-Qian (马忠乾) et al *Lanzhou Daxue Xuebao (J. Lanzhou University)*, **1989**, *25*(3), 153.
- [3] LIU Sheng-Feng (刘胜峰), LU Jun-Fang (吕俊芳), LIN Jian-Hua (林建华), SU Mian-Zeng (苏勉增) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **2000**, (10), 34.

The Soft Chemistry Synthesis of LaNi_5 Storage Hydrogen Alloys and Their Electrochemical Properties

ZHANG Jing-Xian TANG Xiao-Ming LIU Ying-Liang* CHEN Wen-Xin
(Department of Chemistry of Jinan University, Guangzhou 510632)

The nano metallic oxide precursors as storage hydrogen alloys have been synthesized by combustion method in air at low temperature (500°C) for the first time. The TEM photographs show that the radius of the precursors is about 20nm. The single and complex AB_5 alloys have been prepared by reduction diffusion method at 850°C with the precursors and CaH_2 as reducer. The experiment illustrates that the particle size and distribution of AB_5 alloys can be controlled by that of the corresponding nano metallic oxide precursors. The XRD analysis proves that the single and complex AB_5 alloys are single-phase and their particle radii are less than $10\mu\text{m}$ by SEM photograph analysis. If flux is added to the precursors in reductive process, the alloys with a particle size of $2\mu\text{m}$ can be obtained at 650°C . The electrochemical behavior of these alloys is examined. The result indicates that the alloys prepared by soft chemistry method has much better active behavior and the alloy prepared at 850°C has higher discharge capacity than the alloys prepared by melting method. This is the first time reporting that so small particle alloys are obtained by soft chemistry method at such a low temperature.

Keywords: storage hydrogen alloys soft chemistry synthesis electrochemical properties