

二元稀土系 AB_5 型贮氢电极合金的放电容量与晶胞体积和 4f 电子浓度的关系 *

朱光明

(深圳大学理学院材料系, 深圳 518060)

雷永泉 陈立新 王启东

(浙江大学材料科学与工程系新材料与材料物理研究所, 杭州 310027)

摘 要 制备了 6 个系列通式为 $A_\alpha A'_{1-\alpha} B_5$ 的 $RE(NiCoMnTi)_5$ 贮氢电极合金 (其中, $A_\alpha A'_{1-\alpha}$ 为 La, Ce, Pr, Nd 4 个元素中任意 2 个的组合), 测定了它们在 100 次循环中的最大放电容量 C_{max} 及部分合金的晶胞体积 V_{cell} . 结果表明: C_{max} 主要由 V_{cell} 决定, C_{max} 先随 V_{cell} 的增大而增加, 在 $V_{cell} \approx 85.66 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ 时达到一极大值, 然后又随 V_{cell} 的增大而减小; 同时, C_{max} 还与 4f 电子浓度 $n_{e_{4f}}/n_{a_{RE}}$ 有关, A 侧具有相同 4f 电子浓度的合金其 C_{max} 随 4f 电子浓度的变化趋势相似.

关键词 贮氢电极合金, 稀土, 晶胞体积, 4f 电子浓度

中图分类号 TG139.7

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)07-0781-04

RELATIONSHIPS OF DISCHARGE CAPACITY OF AB_5 -TYPED HYDROGEN STORAGE ELECTRODE ALLOYS WITH CELL VOLUME AND SPECIFIC 4f ELECTRONIC CONCENTRATION

ZHU Guangming

Department of Materials, School of Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060

LEI Yongquan, CHEN Lixin, WANG Qidong

Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Correspondent: ZHU Guangming, associate professor, Tel: (0755)26538537, Fax: (0755)26536239,

E-mail: gzhu@szu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59801008), National High Technological Research and Development Programme of China (No.715-004-0060)

Manuscript received 2002-09-16, in revised form 2003-02-19

ABSTRACT Six series of hydrogen storage electrode alloy $RE(NiCoMnTi)_5$ with a general formula of $A_\alpha A'_{1-\alpha} B_5$ were prepared where $A_\alpha A'_{1-\alpha}$ is binary rare earth metal mixture among La, Ce, Pr, Nd, and B is nickel partially substituted by Co, Mn and Ti. The samples obtained were then charged and discharged for 100 cycles to determine their maximum discharge capacity C_{max} , and cell volumes V_{cell} of some alloys were measured. It is found that C_{max} is mainly changed with V_{cell} , but the variation tendency is affected by specific 4f electronic concentration $n_{e_{4f}}/n_{a_{RE}}$. With V_{cell} increasing, C_{max} increases to a maximum value first and then decreases. The alloys with the same $n_{e_{4f}}/n_{a_{RE}}$ shows similar C_{max} variation in their series.

KEY WORDS hydrogen storage electrode alloy, rare earth, cell volume, specific 4f electronic concentration

* 国家自然科学基金 59801008 和国家高技术研究发展规划 715-004-0060 资助项目

收到初稿日期: 2002-09-16, 收到修改稿日期: 2003-02-19

作者简介: 朱光明, 男, 1966 年生, 副教授

长期以来, 对稀土系 AB_5 型贮氢电极合金的研究主要集中在 B 侧的多元合金化方面, 对 A 侧稀土成分的研究涉及不多, 但已有的少量工作^[1-3]表明, 稀土成分对合金的放电容量和电化学循环稳定性有很大的影响. 为了弄清这种影响的规律, 本文作者^[4]曾经对 A 侧分别为

La, Ce, Pr 和 Nd 纯金属的单元稀土系贮氢电极合金进行了研究,发现合金的某些电化学性能主要由晶胞体积决定,其变化规律与稀土元素的周期律相一致.本文拟在文献 [4] 工作的基础上,进一步研究 A 侧由 La, Ce, Pr 和 Nd 两两组合而形成的二元稀土系 AB₅ 型贮氢合金的电化学性能与晶胞体积及周期律的关系,找出非单一稀土组成影响电极性能的规律,为实际生产电池用多元混合稀土的成分优化提供一定的理论指导.

1 实验方法

La, Ce, Pr, Nd 稀土元素两两组合,可形成 La-Ce, La-Pr, La-Nd, Ce-Pr, Ce-Nd 和 Pr-Nd 6 个系列合金.用通式可表示为: A_αA'_{1-α}B₅.其中, A 和 A' 分别为 La, Ce, Pr, Nd 4 种轻稀土金属中任意 2 个互不相同的元素, α 的取值分别为 0.2, 0.4, 0.6 和 0.8; B 为 Ni_{3.80}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}.这样总共有 24 种二元稀土系合金.为进行比较,还设计了 α 为 0 或 1 的单元稀土系合金.

将上述设计好的合金按化学计量比配料后,置于扣式真空电弧炉的水冷铜坩埚中,在 500 kPa 氩气保护下熔炼成 RE(NiCoMnTi)₅ 贮氢电极合金.熔炼时,为使成分均匀,每个合金翻身重炼 3、4 次.然后将样品封在真空石英玻璃管内,置于 (1050±10) °C 马弗炉中退火 10 h,取出后放在不锈钢研钵中磨成 300 目 (60 μm) 以下的粉末,用作电极活性材料.

取 100 mg 贮氢合金粉末,与 360 目 (55 μm) 电解铜粉按 1 : 2 (质量比) 混合均匀,然后在 9.8 MPa 的压强下冷压成直径为 10 mm 的圆片,放入电极片夹持器中作为实验电极.使用 H 型开口三电极体系进行放电容量测试,其中辅助电极为涂膏式 NiOOH/Ni(OH)₂ 电极,电解液为 6 mol/L KOH 水溶液,参比电极为浸在 6 mol/L KOH 水溶液中 Hg/HgO 电极.整个体系置于水槽中恒温 25 °C.充、放电制度如下:电流密度为 50 mA/g,充电 7.0 h 休止 10 min 后,再放电至截止电位为 -0.6 V (相对 Hg/HgO 电极).每个试样循环充放 100 次,选取其中放电容量的最大值为该合金的放电容量.

晶胞参数的测定在 Rigaku D/Max IIBX X 射线衍射仪上进行,工作条件为 35 kV, 25 mA, CuK_α.所用样品均为原始合金.分析时先在 20°—90° 的 2θ 范围内以 1°/min 的速度快速扫描,以确定所有合金均为 CaCu₅ 型结构,然后再以 0.08°/min 的慢速对几个主要的特征峰进行步进扫描.所得数据用 DBWS-9006 和 WYRIET version 3 数据处理软件进行处理,计算出各合金的晶胞常数和晶胞体积 [5,6].每个合金测 2 次,以平均值作为测量结果.

2 实验结果与讨论

由图 1 可知,合金的放电容量先随晶胞体积的增大

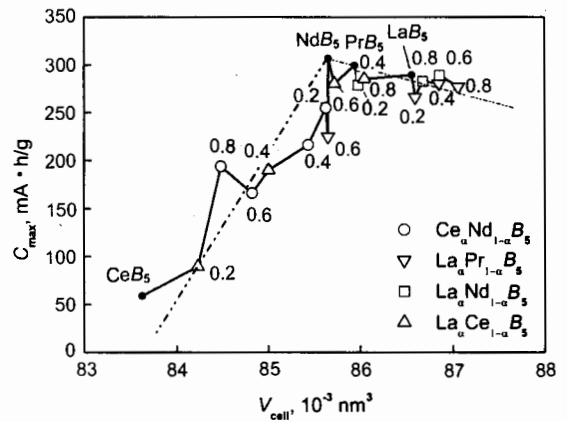


图 1 最大放电容量 C_{max} 随晶胞体积 V_{cell} 的变化

Fig.1 Variation of the maximum discharge capacity C_{max} with cell volume V_{cell} (number—α value, dot line—the tendency of C_{max})

而迅速增加,在 Nd(NiCoMnTi)₅ 合金的位置时达到最大值,然后又随晶胞体积的增大而缓慢减小.这一结果与本文作者在单元稀土系合金 RE(NiCoMnTi)₅ (RE=La, Ce, Pr, Nd) 中得到的规律 [4] 一致,这进一步说明对于放电容量, RE(NiCoMnTi)₅ 合金的晶胞体积存在一个最佳值,在本研究中就是 Nd(NiCoMnTi)₅ 的晶胞体积 V_{cell}=85.66×10⁻³ nm³.极值的出现是吸氢量和氯化物的稳定性这两因素相互制约的结果,因为随着晶胞体积的增大,晶格中的四面体间隙半径也增大了,原本不吸氢的或吸氢量很小的四面体间隙(如 12o 位置)也开始吸氢,增大了合金的吸氢量,但另一方面,随着晶胞体积的增大,被吸收的氢在合金中越来越稳定,不易被放出,所以在一定的温度下,要使放电容量达到最大,晶胞体积应存在一个最佳值 [4,7].

从图 1 可见,个别合金在放电容量与晶胞体积的关系中明显表现出反常.例如: Ce_{0.8}Nd_{0.2}(NiCoMnTi)₅, 其晶胞体积要比 Ce_{0.6}Nd_{0.4}(NiCoMnTi)₅ 的晶胞体积小,但放电容量却比 Ce_{0.6}Nd_{0.4}(NiCoMnTi)₅ 的放电容量高;又如: La_{0.6}Pr_{0.4}(NiCoMnTi)₅, 其晶胞体积与 Nd(NiCoMnTi)₅ 的晶胞体积相近,但其放电容量却比 Nd(NiCoMnTi)₅ 的放电容量低 82.1 mA·h/g.此现象可用 4f 电子浓度 n_{e4f}/n_{RE} (即合金 A 侧稀土元素中 4f 电子总数与稀土元素原子个数的比值) 来解释.

如图 2 中所示, La_αPr_{1-α}(NiCoMnTi)₅ 合金与 La_αCe_{1-α}(NiCoMnTi)₅ 以及 Ce_αPr_{1-α}(NiCoMnTi)₅ 合金, Ce_αNd_{1-α}(NiCoMnTi)₅ 合金与 Ce_αPr_{1-α}(NiCoMnTi)₅ 合金的放电容量随 4f 电子浓度 n_{e4f}/n_{RE} 的变化曲线相似,尤其表现在 n_{e4f}/n_{RE} 为 1.0 和 1.5 的附近. Gschneidner 曾经指出 [8], 保持适当比例的两种 La 系元素可以看成是原子序数位于它们之间的某一 La 系元素的替代物,这个比例由 4f 电子浓度决定.例如原子组成为 30% 的 La+70% 的 Gd 的稀土合金在许多性质上

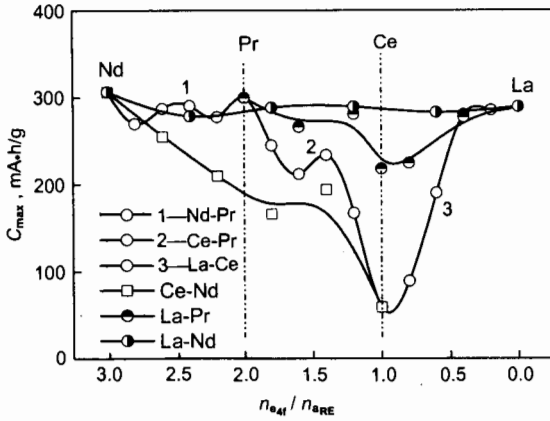


图 2 最大放电容量 C_{max} 随 4f 电子浓度 $n_{e_{4f}}/n_{aRE}$ 的变化曲线
 Fig.2 Variation of the maximum discharge capacity C_{max} with the specific 4f electronic concentration $n_{e_{4f}}/n_{aRE}$

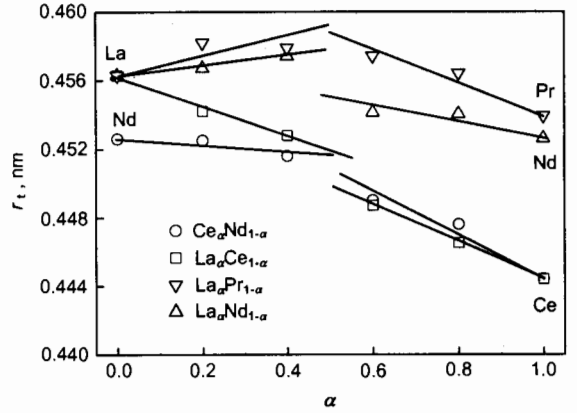


图 3 RE(NiCoMnTi)₅ 合金晶胞在 12o 位置的四面体间隙半径 r_t 与 A 侧稀土成分 α 的关系
 Fig.3 Relationships of the radii r_t of the 12o tetrahedral interstices in RE(NiCoMnTi)₅ alloys' unit cell to the rare earth compositions α of A side

与 Sm 相当，因为它们 4f 电子浓度相等。据此，对于 La_αPr_{1-α} 合金，当 α=0.5 时，它的某些性质应相当于 Ce。如果这一规律在稀土与其它过渡族金属形成金属间化合物后仍成立，则 La_{0.5}Pr_{0.5}(NiCoMnTi)₅ 合金的某些性能应与 Ce(NiCoMnTi)₅ 合金的性能相似。为此，本工作加炼了 La_{0.5}Pr_{0.5}(NiCoMnTi)₅ 合金，测定其放电容量。由图 2 不难看出，其放电容量在 La_αPr_{1-α} 系列合金中最低，仅为 218 mA·h/g，而很低的放电容量正是 Ce(NiCoMnTi)₅ 合金的特征。La_{0.6}Pr_{0.4}(NiCoMnTi)₅ 的放电容量比较低，这是因为它的 4f 电子浓度与 Ce 的十分接近，因此表现出 Ce(NiCoMnTi)₅ 合金的特征。同样，在 Ce_αNd_{1-α}(NiCoMnTi)₅ 系列合金中，Ce_{0.8}Nd_{0.2}(NiCoMnTi)₅ 表现出相对较高的放电容量，这是因为其 4f 电子浓度与 Ce_{0.4}Pr_{0.6}(NiCoMnTi)₅ 的接近，而在 Ce_αPr_{1-α}(NiCoMnTi)₅ 系列合金中，Ce_{0.4}Pr_{0.6}(NiCoMnTi)₅ 具有比其相邻合金都高的放电容量。

有研究表明，对于 LaNi₅ 合金，如用 Co 连续取代 Ni，或用 Ce 连续取代 La，当取代量超过 50%(原子比)时，合金的氢化物形成的自由能与四面体间隙半径间的线性关系会发生突变，实际上形成两条线段^[7]。图 3 说明，在二元稀土系 AB₅ 型贮氢合金 RE(NiCoMnTi)₅ 中也有类似的现象，如 La-Nd, La-Ce 和 Ce-Nd 系列合金，其 12o 位置的四面体间隙半径 r_t (计算方法参见文献^[9]) 在 α 为 0.4 和 0.6 时的值相差明显变大。这也许能说明 La_αPr_{1-α}(NiCoMnTi)₅ 以及 Ce_αNd_{1-α}(NiCoMnTi)₅ 合金在 $n_{e_{4f}}/n_{aRE}$ 为 1.0 和 1.5 时放电容量取极值的原因，因为它们此时的 α 都等于 0.5，稀土元素间 4f 电子相互作用的方式发生了改变，致使晶体结构的某些方面(如各向异性)发生突变，则合金的电化学性能随成分的变化

发生起伏。理论计算表明，当 RENi₅ 贮氢合金中的 La 被 Ce, Pr, Nd 替代后，稀土原子间的作用力增加了近 1 倍，同时 RE-Ni 间的作用力也有增减^[10]。这说明在混合稀土系贮氢合金中稀土元素间存在较强的相互作用，这种相互作用实际上是 4f 电子云在稀土元素间的重新分配，从而使合金的一些性质受 4f 电子浓度的影响。4f 电子云的对称性较低，在空间某一方向伸展较远，故 4f 电子云的重新分配会使某些方向上的 RE-Ni 作用增强，某些方向上的 RE-Ni 的作用减弱，从而导致合金各向异性的改变。

需要说明的是，在图 2 中很难看出 Pr_αNd_{1-α}(NiCoMnTi)₅ 系列合金与 La_αNd_{1-α}(NiCoMnTi)₅ 及 Ce_αNd_{1-α}(NiCoMnTi)₅ 系列合金的相似性，这可能与 La-Nd 和 Ce-Nd 系列合金在 $n_{e_{4f}}/n_{aRE} = 3.0-4.0$ 间相对较少的实验数据点有关。若要比清楚地揭示 4f 电子浓度影响合金电化学性能的机制，尚需进一步的实验和理论分析。

3 结论

(1) 二元混合稀土系 AB₅ 型的贮氢电极合金 RE(NiCoMnTi)₅ 的最大放电容量主要由合金的晶胞体积决定。最大放电容量先随晶胞体积增大而增加，约在晶胞体积为 $85.66 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ 时达到极大值，然后又随晶胞体积的增大而减小。

(2) 理论分析表明，合金的最大放电容量还与 4f 电子浓度 $n_{e_{4f}}/n_{aRE}$ 有关，A 侧具有相同 4f 电子浓度的合金其最大放电容量随 4f 电子浓度的变化趋势相似。

(3) 同系列合金的最大放电容量在 4f 电子浓度为 1.0 或 1.5 时取极值，这可能与此时两种稀土取代量(原子比)均各为 50%，致使合金的各向异性或四面体间隙半径发生突变有关。

参考文献

- [1] Adzic G D, Johnson J R, Reilly J J, McBreen J, Mukerjee S. *J Electrochem Soc*, 1995; 142: 3429
- [2] Sakai T, Hazama T, Miyamura H, Kuriyama N, Kato A, Ishikawa H. *J Less-Common Met*, 1991; 172-174: 1175
- [3] Jiang J J, Lei Y Q, Sun D L, Wu J, Wang Q D. *J Chin Rare Earth Soc*, 1997; 15: 318
(江建军, 雷永泉, 孙大林, 吴京, 王启东. 中国稀土学报, 1997; 15: 318)
- [4] Zhu G M, Chen L X, Lei Y Q, Wang Q D, You J K, Lin Z G. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 61
(朱光明, 陈立新, 雷永泉, 王启东, 尤金跨, 林祖贻. 金属学报, 2001; 37: 61)
- [5] Cheetham A K. In: Young R A ed., *Rietveld Method*, Chapter 14, New York: Oxford University Press, 1993: 276
- [6] Huang S T. *X-ray Analysis for Solid*. Vol.1, Beijing: Higher Education Press, 1985: 236
(黄胜涛. 固体 X 射线学 (一). 北京: 高等教育出版社, 1985: 236)
- [7] Lundin C E, Lynch F E, Magee C B. *J Less-Common Met*, 1977; 56: 19
- [8] Gschneidner K A Jr. *J Less-Common Met*, 1985; 114: 29
- [9] Lundin C E, Lynch F E, Magee C B. *J Less-Common Met*, 1977; 56: 19
- [10] Chen N, Lin Q, Ye W, Li Y, Liu S Y. *Chin Sci Bull*, 1995; 40: 2234
(陈宁, 林勤, 叶文, 李阳, 刘森英. 科学通报, 1995; 40: 2234)