

稀土元素取代对 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ 贮氢合金结构和电化学性能的影响

郭 欣¹ 李书存^{*,1,2} 王 丽¹ 李焱薇¹

(¹ 燕山大学环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

(² 燕山大学亚稳材料制备技术与科学实验室, 秦皇岛 066004)

摘要: 研究了 5 种稀土元素部分取代 V 对 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ 合金的微观结构和电化学性能的影响。结果表明, $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ 和 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 均由体心立方结构的钒基固溶体相和六方结构的 C14 Laves 相组成。在合金中加入稀土元素, 会使合金中两相的晶胞体积同时增大。稀土元素部分取代 V 均改善了合金电极的活化性能。La 和 Nd 元素取代后, 合金电极的最大放电容量明显增加, 而 Ce 的取代提高了合金电极的循环稳定性。Ce, Nd, Ho, Y 均改善了合金电极的倍率放电性能。合金电极在高温状态下表现出了良好的放电性能, 其中 Nd 在 333 K 时放电容量可达 $550.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。稀土元素对荷电保持率的影响各异。

关键词: 贮氢合金; 电化学性能; MH-Ni 电池; 稀土元素

中图分类号: O613.8⁺1; TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)09-2019-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.311

Effect of Rare Earth Element Substitution for Vanadium on Structure and Electrochemical Characteristic of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ Hydrogen Storage Alloys

GUO Xin¹ LI Shu-Cun^{*,1,2} WANG Li¹ LI Yan-Wei¹

(¹College of Environment and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

(²State Key Laboratory of Metastable Material Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

Abstract: Microstructure and electrochemical properties of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$, RE=Ce, Nd, Ho, Y) hydrogen storage electrode alloys have been investigated systematically. The results of X-ray diffraction (XRD) show that the matrix phase structure of the alloys are composed of V-based solid solution phase with body centered cubic (bcc) structure and a continuous C14 Laves phase with hexagonal structure. The cell volumes of the two phases are both increase by rare earth elements substitution. The partial substitution of V by rare earth elements can almost improve the activation characteristics and maximum discharge capacity. Lanthanum and neodymium substitution can enhance the maximum discharge capacity of the alloy electrodes observably, and cerium can improve the cyclic stability. Cerium, neodymium, holmium, yttrium can all improve the high-rate ability (HRD) of the alloy electrodes. The alloy electrodes under the condition of high temperature show a favourable discharge performance, and the maximum value of the discharge capacity for the alloy electrodes with neodymium substitution is $550.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. The effect on charge retention ability is different with the different rare-earth elements substitutions.

Key words: hydrogen storage alloy; electrochemical characteristics; Ni-MH battery; rare earth elements

收稿日期: 2014-02-22。收修改稿日期: 2014-05-11。

河北省自然科学基金(No.B2010001132)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: LSC111213@sohu.com; Tel: 13930319273, 0335-8061569

金属氢化物-镍(MH-Ni)电池是一种以贮氢合金为负极材料的高能绿色二次电池,具有优异的电化学性能以及突出的环境兼容性和安全性能。锂离子电池的快速崛起,对 MH-Ni 电池的发展造成了一定的冲击,但是 MH-Ni 电池仍然是混合电动车的理想动力能源,在动力电池领域中占有一席之地。目前,研究和开发新型高能量密度的电池已经成为 MH-Ni 电池研究领域的热点课题,提高 MH-Ni 电池性能的技术关键在于负极贮氢合金材料。钒基固溶体贮氢材料(包括 V-Ti-Mn, V-Ti-Cr, V-Ti-Ni 等)是近年来开发的一种新型高能材料,具有较高的贮氢容量,但是它本身的电化学催化活性较差^[1],主吸氢元素 V 在碱液中脱溶量较大^[2-3]等因素限制了这类合金在动力电池领域的实际应用。迄今为止,国内外学者为了改善这类合金的综合电化学性能,在合金的表面处理^[4-5],多元合金化^[6]以及合成多相、复合合金方面^[7-8]做了许多工作。稀土元素也是近来研究的热点,有研究^[9]表明 La 的晶胞体积较大,放电容量大,但循环寿命短;合理的 Ce 含量能够降低衰减率,延长电极寿命;Nd 含量的增加有利于提高合金的电压平台;Pr 对保持贮氢合金的高放电容量有利。本课题组曾系统的研究过稀土元素的添加对 Ti-V-Mn 以及 Ti-V-Cr 两种固溶体贮氢合金体系结构和电化学性能的影响^[10-12]。结果表明,稀土元素的添加改善了合金电极的活化性能,并且确定除钒基固溶体相和 C14 Laves 相之外有少量的第三相出现^[10,13]。

基于以上研究,本文以 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ 作为基准合金,用 La, Ce, Nd, Ho, Y 稀土元素部分取代 V, 比较系统地研究稀土元素元素的部分取代对钒基固溶体合金的晶体结构、活化性能、倍率放电性能、循环寿命以及高温电化学性能等的影响。

1 实验部分

基准合金 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ 和 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$, RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 均以纯度高于 99% 的纯金属按照设计的质量比精确配料,在 Ar 气保护下采用非自耗真空熔炼法制得。为保证合金样品成分的均匀,在熔炼过程中,合金锭翻转重熔 2~3 次。将部分制得的合金经机械破碎、研磨至 300 目用于物理性能测试和电极制备;另一部分继续研磨以进行 X 射线衍射(XRD)测试分析微观结构。

将 0.15 g 的合金粉末与 0.75 g 的羰基镍粉均匀混合,在 12 MPa 压力下冷压制成直径 10 mm 厚度 1.5 mm 的纽扣状电极作为负极,与烧结 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 正极组装成模拟电池,隔膜材料为聚丙烯,电解液为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液,将模拟电池在电解液中浸泡 48 h 以对电极进行活化处理。合金电极在 DC-5 电池测试仪进行电化学测试,由计算机采集记录数据,以 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度恒流充放电,截止电压为 0.8 V。

采用 X 射线粉末衍射(XRD)的方法来研究分析电极合金的晶体结构,合金粉末的粒度为 400 目。测试设备为日本理学的 D/max-rB 型 X 射线衍射仪,测试时采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$) 辐射,以连续扫描方式采样,阶梯扫描参数为 40 kV, 100 mA。合金的形貌与显微结构分析使用场发射扫描电子显微镜进行。其中,合金的多相显微结构测试中,将合金镶嵌到酚醛树脂中,打磨、抛光,然后使用 20% 的氢氟酸腐蚀后进行观察。

2 结果与讨论

2.1 合金的微观结构

图 1 显示了 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ 与 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 合金的 XRD 图,由图所示,稀土元素取代没有改变合金的相结构,均由 bcc 结构的 V 基固溶体相和 C14 型 Laves 相结构的第二相组成。各相的晶胞参数列于表 1 中。从表中可以看到稀土取代对合金两相的晶格常数有一定影响。含稀土元素合金的两相中晶胞

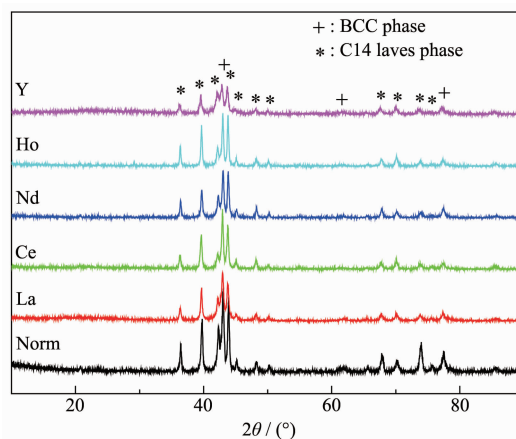


图 1 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 合金的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) alloy

表 1 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 系列合金晶胞参数和晶胞体积
Table 1 Lattice parameter and cell volume of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) alloy

	Phase	Lattice parameter / nm		Cell volume / nm ³
		<i>a</i>	<i>c</i>	
Norm alloy	bcc phase	0.301 4		0.027 38
	C14 laves phase	0.490 3	0.798 3	0.166 2
La	bcc phase	0.303 3		0.027 91
	C14 laves phase	0.493 4	0.803 5	0.169 4
Ce	bcc phase	0.302 6		0.027 70
	C14 laves phase	0.493 9	0.804 7	0.170 0
Nd	bcc phase	0.301 7		0.027 46
	C14 laves phase	0.493 2	0.806 7	0.169 3
Ho	bcc phase	0.302 2		0.027 59
	C14 laves phase	0.493 7	0.803 7	0.169 7
Y	bcc phase	0.302 9		0.027 80
	C14 laves phase	0.494 5	0.806 8	0.170 9

参数和晶胞体积均大于参比合金, 大的晶胞体积有利于合金电极的大放电容量。

图 2 给出 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ (RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 合金的扫描电镜图。图中亮色突起为富 V 固溶体相, 第二相存在于固溶体相的周围, 形成网状结构。其中, 含稀土元素 La 和 Y 的合金中富 V 固

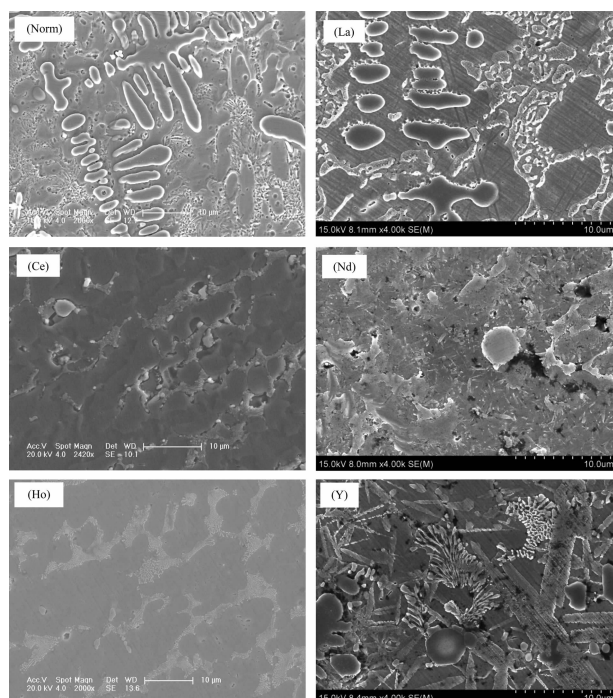


图 2 合金电极 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 的 FESEM 照片

Fig.2 FESEM micrographs of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) alloy electrode

溶体相合金的枝状结构明显。

2.2 合金电极活化性能与放电容量

合金电极都存在一个活化过程, 其活化性能的好坏直接关系到电极能否真正应用于实际电池中。图 3 为各合金电极在 303 K 温度下的放电容量与循环周期的关系。

从图中可以看出, 大部分稀土取代后的合金电极在第一圈就达到了最大值, 只有 Ce 和 Ho 的取代是在第二圈达到最大值, 但相比基准合金达到最大容量的循环次数都有所减少。说明稀土元素取代钒后能够加速合金的活化, 提高其活化性能。稀土元

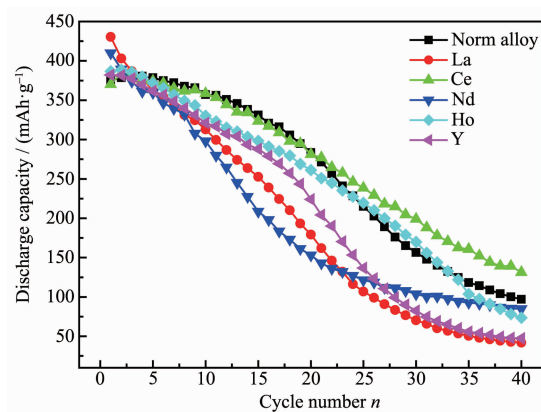


图 3 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_{0.005}$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 合金电极放电容量和循环周期关系曲线

Fig.3 Discharge capacity as a function of cycle number of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) alloys

素取代后合金电极的最大容量都不同程度的增加, La 和 Nd 元素取代后, 合金电极的最放电容量的增加最为明显, 其中 La 取代后的合金电极的放电容量最高, 达到了 $430.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这与合金两相晶胞体积的同时增加有关。含 La 的合金晶胞参数和晶胞体积最大, 这可能与 La 具有最大的原子半径有关, 较大的晶胞参数和晶胞体积对于大的放电容量是有利因素。但其循环稳定性有所降低, 这可能与 La 在合金电极的表面形成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 有关^[14], 随着充放电次数的增加 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的生成量越来越多, 氧化腐蚀程度加剧, 造成了容量的快速衰减。

元素 Ce 的取代使合金的循环稳定性提高。Ce 在循环 40 个周期后, 容量保持率为 34.157%, 比基准合金的容量保持率提高了 8.714% (合金电极的容量保持率可由公式 $S_n = C_n / C_{\max}$ 表示, 其中 C_n 是电极循环第 n 周后的放电容量, $C_{\max}$ 是电极的最大放电容量)。Adzic 等^[15]认为 Ce 的存在能够抑制合金电极的腐蚀, 从而提高循环稳定性, Ce 在金属表面形成保护性的 CeO_2 氧化膜, 提高合金的抗氧化能力, 抑制了腐蚀, 进一步降低衰减率和延长电极寿命。Nd 取代后在循环的前 20 圈容量迅速衰减, 20 圈之后容量的衰减量非常小, 达到稳定。贮氢合金的循环稳定性是 MH/Ni 电池寿命的决定因素, 也是关系到电池能否应用于实际的关键因素。文献^[16]的研究表明, 导致贮氢合金容量衰减的主要原因是在充放电过程中的合金电极的氧化和粉化。贮氢合金吸氢时必然导致体积膨胀而产生晶格内应力, 这是导致贮氢合金粉化的内在驱动力。此外, V 基固溶体合金元素 V 在碱性溶液中的大量脱溶也是造成容量衰减、循环稳定性较差的主要原因。

2.3 温度对放电容量的影响

基准合金和 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 合金电极在 303 K 到 343 K 的放电容量和温度的关系如图 4 所示。

从图中可以看出, 稀土元素取代钒后的合金电极的放电容量都有明显的升高, 这表明较高的温度环境有利于该类合金电极的放电过程, 该类合金电极有可能作为新型的 Ni/MH 电池负极材料, 尤其是高温负极材料将具有潜在的应用价值。其中 Nd 取代后的放电容量对温度的变化最为敏感, 并且当温度为 333 K 时放电容量达到最大值 $550.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Ce 取代后的合金电极在温度 313~333 K 区间形成了一个稳定的放电平台, 并且容量保持在 450

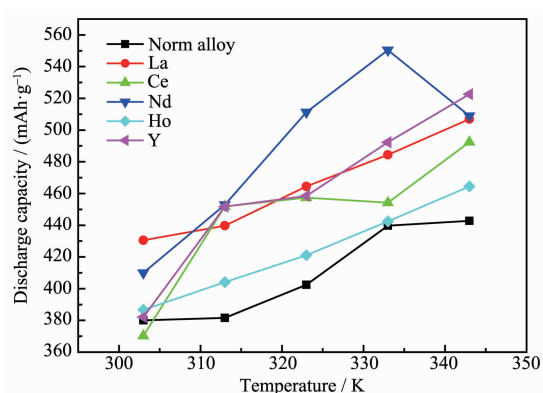


图 4 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 合金电极放电容量和温度关系曲线

Fig.4 Relationship between discharge capacity and temperature for $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) alloys

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 这是非常具有实际意义的。由图可知基准合金电极的放电容量在 303~343 K 的温度区间里, 随着温度的升高单调的升高, 在 343 K 达到最大放电容量, 但稀土元素取代钒后合金电极的高温放电容量出现最大值的温度却不同, 其中含 Nd 和 Gd 的合金电极放电容量的最大值出现在 333 K, 含 La, Ce, Ho, Y 的合金电极放电容量的最大值则出现在 343 K。

2.4 合金电极的高倍率放电性能

高倍率放电性能是电池或电极的重要性能指标之一。电极的高倍率放电性能 HRD 定义为: $\text{HRD} = C_i / C_{60} \times 100\%$, 其中 C_i 为放电电流为 i 时的电极的放电容量, C_{60} 为放电电流为 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的放电容量。在 303 K 时, 基准合金和 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 合金电极的倍率放电性能如图 5 所示。

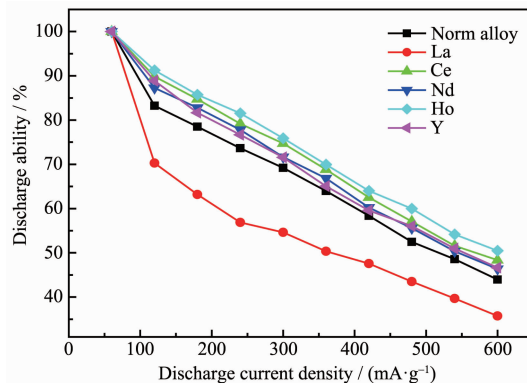


图 5 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 合金电极的倍率放电性能

Fig.5 High-rate dischargeability of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) alloys

由图4可见,合金电极的电容量都随电流密度的增加而减小,不同稀土元素对合金倍率放电性能有着不同的影响,其中 Ho, Ce, Nd, Y 稀土元素取代 V 后能够改善合金的倍率放电性能, Ho 的效果最为明显,其次是 Ce, 在放电电流密度为 $600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其倍率放电性能分别比基准合金提高了 6.53% 和 4.40%。La 的部分取代不利于合金电极的高倍率放电性能,这可能是因为 La 在充放电过程中氧化成 $\text{La}(\text{OH})_3$, 随着放电电流的逐渐增大,加速了这种氧化,而使合金电极腐蚀粉化严重,造成倍率放电性能较差。

图6为 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.235}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_{0.005}$ (RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 合金电极 303 K, 放电深度为 50% 的 EIS。显然,合金电极的电化学阻抗谱是由高频区的 2 个半圆弧和低频区的一小段直线组成,且高频区大半圆弧的半径随着稀土元素种类不同而大小不同。根据 Kuriyama 等^[17]提出的模型,高频区的小半圆弧主要与合金颗粒与导电材料之间的接触电阻和电容有关,而大半圆弧与合金表面去氢化反应的电荷转移电阻有关。

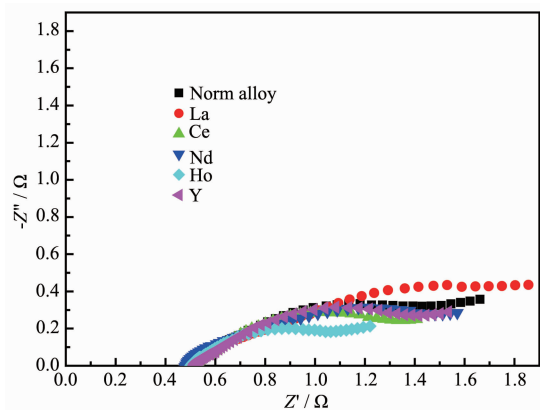


图6 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y)合金电极的电化学阻抗谱

Fig.6 EIS for $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) alloy electrode

贮氢合金电极的动力学性能是由合金的比表面催化活性和氢在合金中的扩散速率共同决定的,若某一合金具有较高的比表面催化活性和氢扩散系数,则该合金电极的动力学性能也必然较好。由金属氢化物电极电化学阻抗实验分析可知,稀土 Ho 的添加使合金电极表面上电化学反应的电荷转移电阻在 303 K 时比参比合金的大大降低,表明添加稀土元素 Ho 的合金电极的电荷转移电阻最小,使合金电极的高倍率放电性能提高最大。

2.5 合金电极的荷电保持率

荷电保持率 CR (charge retention) 由公式: $\text{CR} = 2C_2 / (C_1 + C_3) \times 100\%$ 计算所得。 C_1 指开路搁置前一个循环的放电容量; C_2 和 C_3 分别指开路搁置后的第一个和第二个循环的放电容量。基准合金和 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.235}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_{0.005}$ 合金电极在温度为 303 K 下,开路放置 120 h 后的荷电保持率如图7所示。

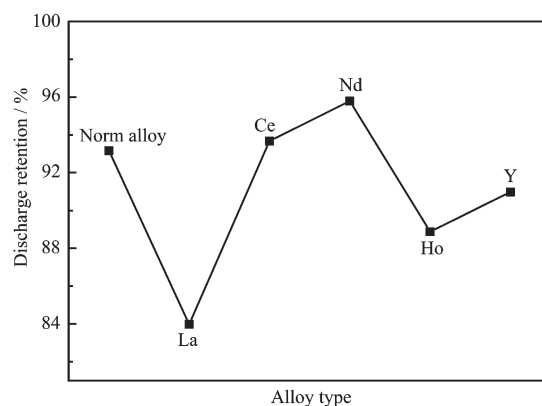


图7 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y)合金电极的荷电保持率

Fig.7 Capacity retention of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) alloy

从图中可以看出,稀土元素取代贮氢合金中的钒后,只有 Ce 和 Nd 的取代是改善了合金电极的荷电保持率,其中 Nd 的荷电保持率达到了 95.79%,比基准合金提高了 2.63%。其余稀土元素都对荷电保持率产生了不利的影响,La 元素的影响最大,相比于基准合金降低了 9.18%。不同稀土元素的部分取代对荷电保持率产生各异的影响。

3 结论

(1) $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{RE}_x$ ($x=0.005$; RE=La, Ce, Nd, Ho, Y) 系列合金结构在添加稀土元素后没有改变,均由体心立方(bcc)结构的钒基固溶体相和六方结构的 C14 Laves 相组成。且稀土元素部分取代钒后,合金中两相的晶胞体积均大于基准合金。

(2) 稀土元素部分取代均改善了合金电极的活化性能并且最大放电容量均有不同程度的增加。La 和 Nd 元素取代后,合金电极的最大放电容量增加最为明显,其中 La 取代后的合金电极的放电容量最高,达到了 $430.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,比基准合金容量增长约 $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Ce 的取代同时提高了合金电极的循环稳定性。合金电极在高温状态下表现出了良好的放电性能。

(3) Ce, Nd, Ho, Y 的取代均有利于合金电极的倍率放电性能, 而 La 不利于合金电极的高倍率放电性能。

参考文献:

- [1] CHAI Yu-Jun(柴玉俊), ZHAO Min-Shou(赵敏寿). *Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2005**, **34**(2):174-177
- [2] Kuriyama N, Tsukahara M, Takahashi K, et al. *J. Alloys Compd.*, **2003**, **356-357**:738-741
- [3] LI Shun-Cun(李书存), ZHAO Min-Shou(赵敏寿). *Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2012**, **41**(2):285-288
- [4] Kim J H, Lee H, Lee P S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2003**, **348**(1/2):293-300
- [5] Shen W Z., Han S M, Li Y, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, **132**:852-857
- [6] JIA Yan-Min(贾彦敏), LIU Fei-Ye(刘飞烨), XIAO Xue-Zhang(肖学章), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2009**, **25**(2):247-252
- [7] Yu J S, Lee K Y, Lee J Y. *J. Alloys Compd.*, **1997**, **259**:270-275
- [8] Wang Y Z, Zhao M S. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, **37**:3276-3282
- [9] ZHENG Zi-Qiao(郑子樵), LI Hong-Ying(李红英). *Rare Earth Functional Materials*(稀土功能材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**
- [10] LIU Yan(刘妍), ZHAO Min-Shou(赵敏寿), LI Shu-Cun(李书存), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc.*(中国稀土学报), **2008**, **26**(2):188-194
- [11] LI Jia(李佳), ZHAO Min-Shou(赵敏寿), HOU Chun-Ping(侯春平), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc.*(中国稀土学报), **2006**, **24**(6):764-768
- [12] Qiao Y Q, Zhao M S, Zhu X J, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, **32**(15):3427-3434
- [13] Qiao Y Q, Zhao M S, Zhu X J, et al. *J. Rare Earths*, **2007**, **25**:341-347
- [14] Willems J J G. *Philips J. Res.*, **1984**, **39**(1):35-38
- [15] Adzic G D, Johnson J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(10):3429-3433
- [16] Audry C, Bernard P, Champion Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2002**, **330-332**:871-874
- [17] Kuriyama N, Sakai T, Miyamura H, et al. *J. Alloys Compd.*, **1993**, **202**:183-197