

混合稀土对 A_2B_7 型储氢合金结构和电化学性能的影响

李 静¹ 罗永春^{*,1,2} 张国庆¹ 梅兴志¹ 孔令斌^{1,2} 康 龙¹

(¹ 兰州理工大学材料学院, 兰州 730050)

(² 兰州理工大学有色金属先进加工与再利用省部级重点实验室, 兰州 730050)

摘要: 采用感应熔炼方法制备了 A_2B_7 型 $La_{0.83-0.5x}(Pr_{0.1}Nd_{0.1}Sm_{0.1}Gd_{0.2})Mg_{0.17}Ni_{3.1}Co_{0.3}Al_{0.1}$ ($x=0\sim1.66$) 储氢合金, 并在 He+Ar 气氛和 1 173 K 下进行退火处理。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和电化学方法, 研究了混合稀土(Pr, Nd, Sm, Gd)替代 La 元素对合金物相结构和电化学性能的影响。合金相结构分析表明, 混合稀土含量对合金组成和相结构有重要的影响, 随混合稀土含量 x 的增加, 合金中主相 A_2B_7 型(2H-Ce₂Ni₇ 型+3R-Gd₂Co₇ 型)相丰度逐渐增多, 其中 2H-Ce₂Ni₇ 型相丰度先增多后减少, 3R-Gd₂Co₇ 型相丰度则逐渐增加, 主相晶胞参数随 x 增加而减小。电化学结果表明, 随混合稀土含量增加, 放氢平台压逐渐升高, 合金电极的最大放电容量和循环稳定性均呈先增大后减小的规律, 其中 $x=0.4$ 合金电极具有最高的电化学放电容量(389.8 mAh·g⁻¹)和最佳的循环寿命($S_{100}=91.30\%$); 合金电极的高倍率放电性能(HRD)则随 x 的增加获得显著提高。适量的混合稀土替代量可显著改善合金电极的综合电化学性能。

关键词: 稀土-镁-镍系 A_2B_7 型储氢合金; 混合稀土元素影响; 相结构; 电化学性能

中图分类号: TG139.7; O614.33*1; O614.33*4; O614.33*5; O614.33*7; O614.33*9; TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)10-2270-09

DOI: 10.11862/CJIC.2014.307

Effect of Mixed Rare Earth Elements on Structural and Electrochemical Properties of A_2B_7 -Type Hydrogen Storage Alloys

LI Jing¹ LUO Yong-Chun^{*,1,2} ZHANG Guo-Qing¹ MEI Xing-Zhi¹ KONG Ling-Bin^{1,2} KANG Long¹

(¹Department of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(²State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: A_2B_7 -type $La_{0.83-0.5x}(Pr_{0.1}Nd_{0.1}Sm_{0.1}Gd_{0.2})Mg_{0.17}Ni_{3.1}Co_{0.3}Al_{0.1}$ ($x=0\sim1.66$) hydrogen storage alloys were prepared by induction melting method and annealed at 1 173 K in He+Ar atmosphere. The effect of the partial substitution of mixed rare earth for La on the structure and electrochemical properties of the alloys was investigated by XRD, SEM and electrochemical measurement. Phase structure analyses showed that the annealed alloys mainly consisted of Ce₂Ni₇-type and Gd₂Co₇-type phases accompanied by minor CaCu₅-type and PuNi₃-type phases and the influence of the substituted mixed rare earth content x in alloys was great on the phase constitution and structure. With the increase of x value, the main phase abundance of A_2B_7 -type (Ce₂Ni₇-type and Gd₂Co₇-type) gradually increased and the unit cell parameters of the main phase decreased. The partial substitution of the mixed rare earth for La benefited the formation of Gd₂Co₇-type phase, indicating that the atoms with smaller radius favored the formation of the Gd₂Co₇-type phase. The electrochemical measurement results showed that the activation performance was influenced little but the discharge capacity and the cycle stability of the alloys were

收稿日期: 2014-02-16。收修改稿日期: 2014-05-06。

国家高技术 863 计划(No.2011AA03A408)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: Luoyc@lut.cn, Tel: 13893693127

all first increased and then decreased with the increase of x value. When x value was equal to 0.4, the system exhibited the maximum electrochemical discharge capacity ($389.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) and the best cyclic stability ($S_{100}=92.82\%$). The high rate discharge ability of alloys presented an increasing trend with the increase of x value. The appropriate substitution of the mixed rare earth for La improved obviously comprehensive electrochemical properties of the alloy electrodes.

Key words: R-Mg-Ni based hydrogen storage alloys; the mixed rare earth; microstructure; electrochemical properties

自 Kadir 等^[1]报道了具有超结构的 LaMg_2Ni_9 储氢合金后,由于 La-Mg-Ni 系 $\text{AB}_n(n=3.0\sim 4.0)$ 型合金具有良好的储氢性能和较高的放电容量,其作为 Ni-MH 电池新型负极材料,近年来一直是国内外研究的热点^[2]。目前 La-Mg-Ni 系合金在镍氢二次电池负极材料中应用的瓶颈是循环寿命和自放电性能,因此如何有效提高该类合金电极材料的循环稳定性仍是一个有待解决的重要问题。储氢合金电极的容量衰减与合金体相的氢致粉化程度、表面电化学腐蚀以及体相结构的氢致非晶化行为关系密切^[3-6],而合金化设计和微观组织调控是提高储氢合金电极寿命的有效途径之一^[7-10]。研究已表明,合金 A 端元素的原子尺寸不仅显著影响合金的组成与相结构,而且当 $r_A/r_B \geq 1.37$ 时合金易出现氢致非晶化现象,导致储氢和电化学性能恶化^[11-12]。为了克服 A 端原子尺寸对合金结构和性能的不利影响,在 A 端掺入适量的 Mg 元素后可抑制合金的氢致非晶化,同时也明显提高了电极放电容量^[13-15]。另一方面,由于稀土镧系元素的化学性质基本相似和存在镧系原子半径收缩效应,因此 A 端稀土元素的种类和原子尺寸对合金的相组成、结构稳定性、储氢以及电化学性能有显著影响,其中 La-Mg-Ni 系三元储氢合金的容量虽较高但其循环稳定性较低,而用镧系元素 R 部分取代 La 元素后可不同程度地改善和提高合金电极的稳定性^[16-19]。近期 Gao 等^[20]研究了稀土 R 部分替代镧后合金 $\text{La}_{0.63}\text{R}_{0.2}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}, \text{P}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Sc}$) 的相结构和电化学性能变化规律,发现当 R 为 Gd、Nd、Pr、Sm 和 Y 时均对合金的放电容量和循环寿命有显著影响,但各稀土元素影响的效果并不同;Zhang 等^[21-22]研究了 Pr、Sm 和 Nd 等单一稀土元素替代对 $\text{La}_{0.8-x}\text{R}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.05}$ ($x=0\sim 0.4$) 储氢合金相结构和电化学性能的影响,发现随稀土元素替代量的增加,合金电极循环稳定性提高。Nd-Mg-Ni 系 A_2B_7 型合金虽然具有较好的循环稳定性和较低的自放电,

但其放电容量较低、合金成本较高^[23-25],也不利于稀土资源的综合平衡利用。综上所述,目前,针对 A_2B_7 型储氢合金的研究,有关 B 侧元素配比和组成计量比的研究较多^[4,26],但对 A 侧稀土元素组成的研究大多仍局限在单个或两种稀土元素,较少涉及多种稀土元素的综合配比研究。用混合稀土组成替代单一稀土不仅可降低合金成本,而且有可能进一步优化 La(R)-Mg-Ni 系合金的性能,这对镍氢电池的实际应用具有重要的商业应用价值。本工作采用原子尺寸较小的 Pr、Nd、Sm 和 Gd 组成混合稀土,设计了 A_2B_7 型低镁含量储氢合金 $\text{La}_{0.83-0.5x}(\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.2})_x\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ ($x=0\sim 1.66$),系统研究了替代混合稀土含量对合金相结构和电化学性能的影响规律。

1 实验部分

实验合金按 $\text{La}_{0.83-0.5x}(\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.2})_x\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ ($x=0\sim 1.66$) 组成进行配比,所用单质金属的纯度均大于 99.5%(质量分数),考虑到稀土和镁易烧损和挥发,合金中加入一定的过量 Mg 和稀土(一般为 Mg 过量 10%,稀土过量 5%)。合金制备是在 0.4 MPa 高纯 Ar+He 气保护下进行高频感应熔炼,后浇铸到水冷铜坩埚中得到合金铸锭。在 0.3 MPa 高纯 Ar 保护下对铸态合金在 1 173 K 进行均匀化退火 8 h 之后随炉冷却。

合金相组成和结构分析在日本 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪上进行测试和数据采集,采用 Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154 \text{ nm}$)和石墨单色器除去 $K\beta$,工作电压和电流分别为 40 kV 和 150 mA,阶梯扫描步长(2θ)为 0.02° ,每步计数时间为 2 s, 2θ 扫描范围为 $15^\circ\sim 90^\circ$ 。XRD 衍射数据采用 Fullprof 软件^[27]进行 Rietveld 全谱拟合分析^[28],以获得不同物相的晶胞参数和相丰度。合金块体试样经机械研磨和金相抛光后,用日产 JSM-5000LV 型场发射扫描电镜和 EDS 能谱仪对合金微观组织形貌和各物相成分进行分析。

合金电极的电化学性能在开口三电极测试系统中进行测试。取 0.1 g 合金粉(44~74 μm (200~325 目)) 与镍粉按质量比 1:3 混合均匀后, 在 16 MPa 压力下制成 Φ 10 mm 负极试样。正极采用烧结 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 电解液为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液。MH 电极充放电参数为: 合金电极活化时, 充放电电流密度为 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 充电时间为 7.5 h。合金电极循环时, 充电电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电电流密度为 $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电截止电位为 -0.6 V (vs Hg/HgO 电极), 通过测定合金电极在不同放电电流密度 (300、600 及 $900 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 下的放电容量以研究合金电极的高倍率放电性能 HRD(High rate discharge ability)。交换电流密度 I_0 和氢原子扩散系数 D_0 分别采用线性极化和电位阶跃方法在 CHI600A 电化学工作站上进行测试, 测试条件为: 合金电极经活化后, 保持电极放电深度(DOD) 为 50%, 以 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 在 $-5 \text{ mV} \sim 5 \text{ mV}$ 范围进行扫描, 恒电位阶跃测试时阶跃电位为 $+600 \text{ mV}$, 阶跃时间为 $1\,500 \sim 3\,000 \text{ s}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合金的微观组织与相结构

图 1 为退火合金 $\text{La}_{0.83-0.5x}(\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.2})_x\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ 的 XRD 衍射图, 所得 A_2B_7 型主相的晶体结构参数和各物相相丰度分析结果列于表 1 和图 3(a)。由图 1、图 3(a)和表 1 分析结果可知, 退火合金微观组织均由主相 A_2B_7 型 (Ce_2Ni_7 型 + Gd_2Co_7 型) 与 PuNi_3 型及 CaCu_5 型物相组成。当混合稀土元素替代 La 后, 随混合稀土含量 x 的增加, A_2B_7 型主相 (Ce_2Ni_7 型和 Gd_2Co_7 型) 丰度逐渐增加, 其中, Ce_2Ni_7 型相丰度由 $x=0$ 时的 45.59% 增加至 $x=0.4$ 时的 56.84%, 随后逐渐减少至 $x=1.66$ 时的 33.70%, 而

Gd_2Co_7 型相丰度逐渐增加至 52.09%, 同时 PuNi_3 型相和 CaCu_5 型相丰度均逐渐减少。可见合金微观组织及其相丰度变化与混合稀土对 La 的替代含量关系密切。

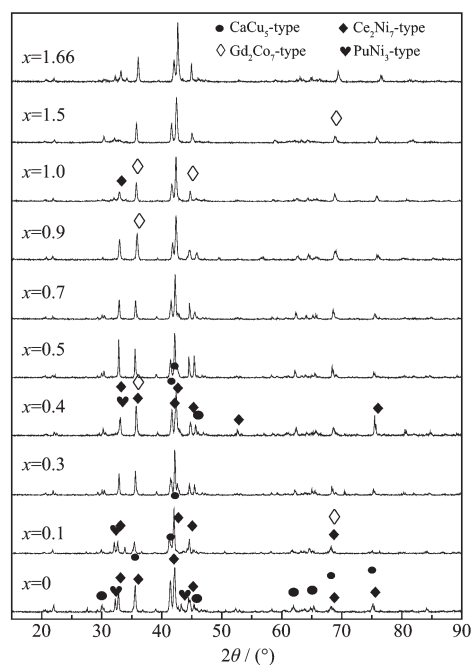


图 1 退火合金 $\text{La}_{0.83-0.5x}(\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.2})_x\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the annealed alloys



为进一步分析合金的物相组成, 对合金进行了 XRD 低角衍射 ($2\theta \leq 15^\circ$) 和 SEM 电镜分析, 图 2(a) 为 $x=0.4$ 合金试样的 XRD 低角衍射图, 图 2(b) 为 $x=0.4$ 合金试样的 Rietveld 全谱拟合图。由图 2(a) 可知, 在衍射角 2θ 为 5° 和 14° 处分别出现了晶面间距 d 值分别为 1.61、1.32 和 0.63 nm 的微小衍射峰, 其中 $d=0.63 \text{ nm}$ 的衍射峰对应 Ce_2Ni_7 型相的 (004) 晶面,

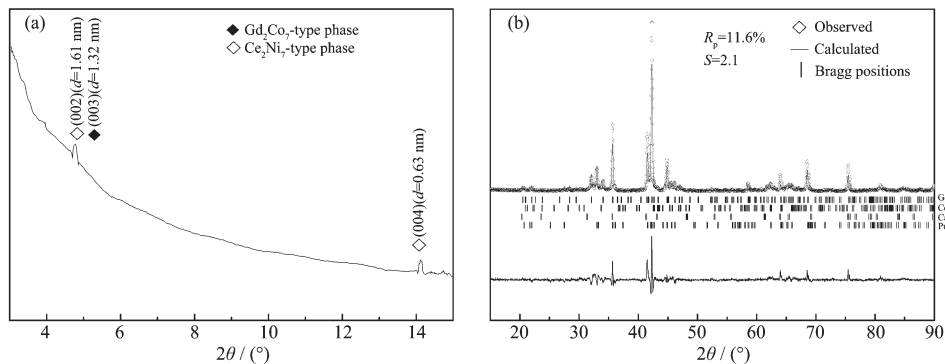


图 2 合金 $\text{La}_{0.83-0.5x}(\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.2})_x\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ ($x=0.4$) 的 XRD 低角衍射图 (a) 和 XRD 全谱拟合图 (b)

Fig.2 XRD pattern in a low-angle region (a) and Rietveld refinement pattern (b) of the annealed alloy ($x=0.4$)

表 1 退火合金 $La_{0.83-0.5x}(Pr_{0.1}Nd_{0.1}Sm_{0.1}Gd_{0.2})_xMg_{0.17}Ni_{3.1}Co_{0.3}$ 中 A_2B_7 型主相的晶体结构参数Table 1 Structural Parameters of main phases with A_2B_7 type of $La_{0.83-0.5x}(Pr_{0.1}Nd_{0.1}Sm_{0.1}Gd_{0.2})_xMg_{0.17}Ni_{3.1}Co_{0.3}Al_{0.1}$ annealed alloys

Samples	Phase	Space group	Lattice constants			Phase abundance / wt%
			a / nm	c / nm	V / nm ³	
$x=0$	Ce_2Ni_7 -type	$P6_3/mmc$	0.505 9	2.457	0.544 2	42.59
$x=0.1$	Ce_2Ni_7 -type	$P6_3/mmc$	0.505 8	2.453	0.543 4	44.18
	Gd_2Co_7 -type	$R\bar{3}m$	0.502 4	3.636	0.796 2	5.070
$x=0.3$	Ce_2Ni_7 -type	$P6_3/mmc$	0.505 3	2.452	0.543 3	54.96
	Gd_2Co_7 -type	$R\bar{3}m$	0.501 9	3.633	0.795 5	8.230
$x=0.4$	Ce_2Ni_7 -type	$P6_3/mmc$	0.504 3	2.449	0.542 9	56.84
	Gd_2Co_7 -type	$R\bar{3}m$	0.501 5	3.633	0.794 4	14.15
$x=0.5$	Ce_2Ni_7 -type	$P6_3/mmc$	0.503 5	2.438	0.541 9	53.38
	Gd_2Co_7 -type	$R\bar{3}m$	0.501 3	3.628	0.794 2	17.24
$x=0.7$	Ce_2Ni_7 -type	$P6_3/mmc$	0.503 1	2.434	0.537 0	45.91
	Gd_2Co_7 -type	$R\bar{3}m$	0.501 1	3.624	0.791 1	27.85
$x=0.9$	Ce_2Ni_7 -type	$P6_3/mmc$	0.502 3	2.431	0.536 8	41.13
	Gd_2Co_7 -type	$R\bar{3}m$	0.500 7	3.620	0.785 8	35.42
$x=1.0$	Ce_2Ni_7 -type	$P6_3/mmc$	0.501 3	2.427	0.534 7	41.89
	Gd_2Co_7 -type	$R\bar{3}m$	0.500 5	3.621	0.781 9	42.55
$x=1.5$	Ce_2Ni_7 -type	$P6_3/mmc$	0.500 7	2.419	0.533 8	36.77
	Gd_2Co_7 -type	$R\bar{3}m$	0.500 5	3.615	0.776 3	48.23
$x=1.66$	Ce_2Ni_7 -type	$P6_3/mmc$	0.500 2	2.414	0.531 1	33.70
	Gd_2Co_7 -type	$R\bar{3}m$	0.500 3	3.609	0.770 5	52.09

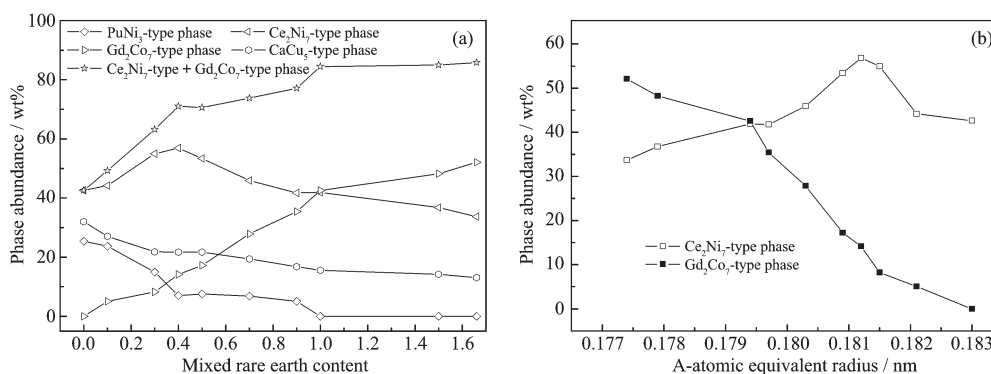
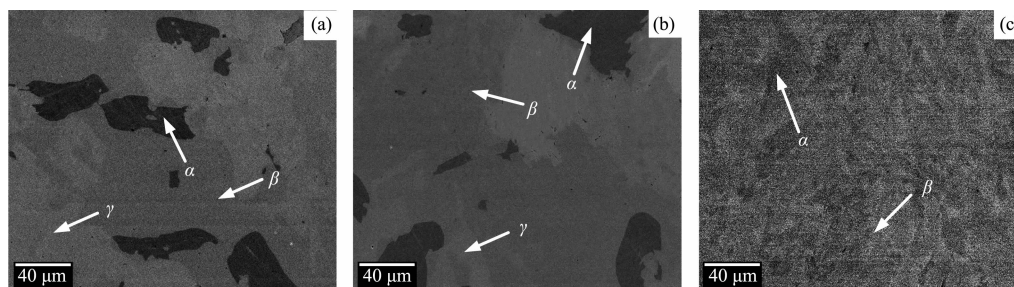
图 3 退火合金微观组织的物相丰度与混合稀土含量 x (a)和 A 端平均原子半径 r_A (b)的关系

Fig.3 Dependence of the major phase abundance on the mixed rare content (a) and A-atomic equivalent radius (b)

在此低角衍射区间并未发现其它超结构相(PuNi₃ 型相或 Pr₅Co₁₉ 型相), 据此可对合金的低角衍射以及 XRD 全谱拟合分析进行物相分析及识别。图 4 为 $La_{0.83-0.5x}(Pr_{0.1}Nd_{0.1}Sm_{0.1}Gd_{0.2})_xMg_{0.17}Ni_{3.1}Co_{0.3}Al_{0.1}$ ($x=0, 0.4, 1.0$) 退火合金 SEM 背散射电子图像, 图 5 和表 2 则为 $x=0.4$ 合金各物相微区组成的 EDS 能量色散谱分析结果。从图 4 中可以看出, 合金微观组织有明显的 3 个衬度区, 表 2 中 EDS 分析结果表明, 黑色 α 区为 CaCu₅ 型相, 灰色 β 区为 Ce₂Ni₇ 型(或 Gd₂Co₇

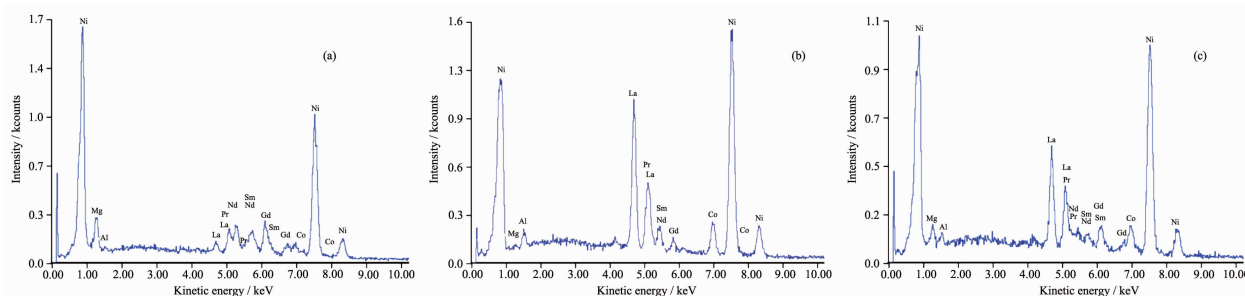
型)相, 浅色 γ 区为 PuNi₃ 型相。当 $x<1.0$ 时, 合金退火组织中有块状的 CaCu₅ 型初晶相, 其周边为 A_2B_7 型和 PuNi₃ 型包晶相; 当 $x>1.0$ 时, 退火组织中只存在主相 A_2B_7 型相和少量 CaCu₅ 型相, 其分布较为均匀。上述合金组织 SEM 分析结果与 XRD 结果基本一致。由表 1 可知, 合金中 A_2B_7 型主相的晶胞参数 a 、 c 及晶胞体积 V 随混合稀土含量 x 的增加呈减小趋势, 这与合金中混合稀土的含量及其原子半径有关。由于稀土元素的原子半径大小顺序为 La(0.187



(a) $x=0.0$, (b) $x=0.4$, (c) $x=1.0$ (α : CaCu_5 type, β : $\text{Ce}_2\text{Ni}_7(\text{Gd}_2\text{Co}_7)$ type, γ : PuNi_3 type)

图 4 退火合金微观组织的 SEM 背散射电子图像

Fig.4 SEM back scattered electron images of the annealed alloys



(a) α area of $x=0.4$, (b) β area of $x=0.4$, (c) γ area of $x=0.4$

图 5 退火合金 $\text{La}_{0.83-0.5x}(\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.2})_x\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}(x=0.4)$ 物相组成的 EDS 分析

Fig.5 Typical EDS analysis of the annealed alloys $\text{La}_{0.83-0.5x}(\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.2})_x\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}(x=0.4)$

表 2 合金($x=0.4$)各物相区(图 5)元素组成 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of the phase areas composition for $x=0.4$ alloy in Fig.5

Phase area	Phase composition / wt%									Stoichiometric B / A
	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Mg	Ni	Co	Al	
α area of $x=0.4$	9.54	1.24	1.35	1.14	2.02	1.19	70.29	8.83	4.22	5.01
β area of $x=0.4$	11.50	1.30	1.65	1.70	3.23	2.90	69.17	6.40	2.15	3.48
γ area of $x=0.4$	12.40	1.60	1.80	1.80	3.40	3.40	67.80	5.90	1.90	3.07

$\text{nm}) > \text{Pr}(0.183 \text{ nm}) > \text{Nd}(0.182 \text{ nm}) > \text{Sm}(\text{Gd})(0.180 \text{ nm})$, 当用 Pr、Nd、Sm 及 Gd 组成的混合稀土部分替代 La 时合金中各物相的晶胞体积便会减小。合金 A 端组成元素的平均半径 r_A (当量半径) 可用下式计算:

$$r_A = \frac{\sum_A n_i r_i}{\sum_A n_i} \quad (1)$$

式中, n_i 和 r_i 分别为 A 端第 i 个元素的化学计量比和原子半径。由公式(1)计算可知, 合金 A 端元素的平均半径 r_A 和各物相的晶胞体积均随混合稀土含量 x 的增加而减小。图 3(b) 是 A_2B_7 型主相相丰度随 A 端平均原子半径变化的关系, 反映出 Ce_2Ni_7 型相丰度随 A 端平均原子半径的减小呈先增多后减少的趋势, 而 Gd_2Co_7 型相丰度随 A 端平均原子半径的减小而增加。Buschow 等^[29]在研究 R_2Ni_7 (R 为稀土元素) 合金的晶体结构时, 发现当 R 原子(如 La, Ce,

Pr) 半径较大时合金主相为 $2\text{H-Ce}_2\text{Ni}_7$ 型相, 反之当 R 原子(如 Tb, Dy, Ho, Er) 半径较小时, 合金主相为 $3\text{R-Gd}_2\text{Co}_7$ 型相, 而 R 原子半径介于两者之间时组织为 $2\text{H-Ce}_2\text{Ni}_7$ 型和 $3\text{R-Gd}_2\text{Co}_7$ 型两相共存。由此可见, A 端混合稀土的组成与含量是影响合金相组成的重要因素。

2.2 合金的电化学储氢性能

图 6 是 $\text{La}_{0.83-0.5x}(\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.2})_x\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ 合金电极在 298 K 时的电化学放氢压力-组成-温度 (PCT) 曲线, 其储氢性能特征参数如表 3 所示。由图 6 和表 3 可知, 随混合稀土替代量 x 的增加, 储氢容量 (H/M , H 代表氢原子数, M 代表合金原子数) 由 $x=0$ 时的 1.07 增加到 $x=0.4$ 时的 1.35, 随后又逐渐降低至 $x=1.66$ 时的 1.17, 呈先增加后减小的变化趋势, 同时合金放氢平台压力从 $x=0$ 时的 0.049

表 3 合金电极的储氢和电化学性能

Table 3 Hydrogen storage and electrochemical properties of alloy electrodes

Alloy	Na	$C_{\max} / (\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$		$S_{100} / \%$	H / M	$P_{\text{eq}} / \text{MPa}$	$\text{HRD}_{900} / \%$	$I_0 / (\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$	$D_0 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
		60	300						
$x=0.0$	1	315.4	258.3	81.06	1.070	0.049	74.27	288.1	1.63×10^{-10}
$x=0.1$	7	318.5	313.1	81.55	1.100	0.051	67.29	282.4	2.26×10^{-10}
$x=0.3$	5	367.0	352.9	84.04	1.210	0.062	69.17	313.9	2.30×10^{-10}
$x=0.4$	2	389.8	359.2	91.30	1.350	0.070	79.26	317.5	2.45×10^{-10}
$x=0.5$	2	379.9	373.1	91.00	1.340	0.071	83.23	319.6	2.67×10^{-10}
$x=0.7$	2	379.0	364.5	86.41	1.280	0.078	84.04	301.4	3.10×10^{-10}
$x=0.9$	1	375.6	367.1	83.37	1.280	0.080	89.59	298.8	5.90×10^{-10}
$x=1.0$	2	360.7	352.8	81.38	1.240	0.089	90.91	276.2	6.02×10^{-10}
$x=1.5$	2	343.2	338.0	87.19	1.210	0.112	92.30	239.6	6.48×10^{-10}
$x=1.66$	7	280.0	281.5	85.18	1.170	0.155	92.61	231.6	6.97×10^{-10}

Note: Na=numbers of activation; $C_{\max}$ =Maximum discharge capacity; S_{100} =discharge capacity retention of the alloy at 100th cycle; H/M =ratio of hydrogen atoms/alloy atoms; P_{eq} =equilibrium pressure; HRD_{900} =high rate discharge ability at current density of 900 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$; I_0 =exchanging current density; D_0 =diffusion coefficient of Hydrogen

MPa 逐渐增加至 $x=1.66$ 时的 0.155 MPa。这是因为起初随 x 增加时,合金中储氢量较低的 CaCu_5 型相丰度减少,而储氢量较高的 A_2B_7 型相丰度增加,致使合金储氢量增加;当混合稀土含量进一步增加时,由于合金中各物相的晶胞体积持续减小,使其吸放氢平台压逐步升高,导致合金电极充电效率下降,因此合金储氢量降低。由图 3 和表 1 可知,随混合稀土替代量 x 的增加,合金主相由 $2\text{H-A}_2\text{B}_7$ 和 $3\text{R-A}_2\text{B}_7$ 型组成,故本文采用 A_2B_7 型主相的平均晶胞体积与放氢平台压进行关联,图 7 为合金电极放氢平台压与合金主相平均晶胞体积的关系及其线性拟合,表明合金电极放氢平台压随 A_2B_7 型主相的平均晶胞体积的减小而增加。

2.3 活化及放电性能

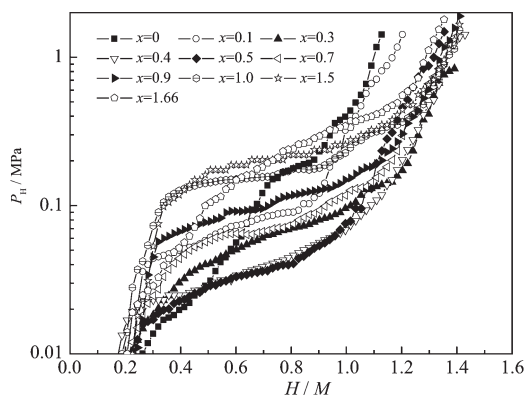
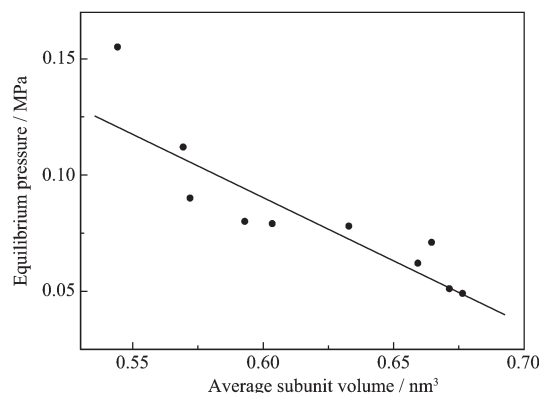
图 6 合金电极的电化学放氢 P - C - T 曲线(298 K)Fig.6 Electrochemical P - C -isotherms of desorption for the alloy electrodes at 298 K图 7 合金电极放氢平台压与合金 A_2B_7 型主相平均晶胞体积的关系(298 K)Fig.7 Correlation of the equilibrium pressure of hydrogen desorption at 298 K with an average subunit volume of the A_2B_7 -type main phase

图 8 和图 9 分别为 $\text{La}_{0.83-0.5x}(\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.2})_x\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ 合金电极在交换电流密度为 60 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的活化曲线及其活化后的放电曲线。由图 8 和表 3 可知,所有合金电极均在 1~7 次活化后达到最大放电容量。随 x 的增加,合金电极最大放电容量呈先增加后减小规律,当 $x=0.4$ 时,电极最大放电容量达到最大值 389.8 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $x=1.66$ 时其放电容量降至 280 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 9 表明,合金电极放电时均具有平缓的平台特征,说明合金电化学储氢过程中无明显的氢致非晶化现象^[30],且随混合稀土含量的增加,合金电极放电的电压平台逐渐升高。上述结果表明,合金电极最大放电容量和放电电压平台

随混合稀土含量变化的趋势与图 6 放氢 PCT 曲线的变化规律相一致。一方面,合金电极的放电平台压的高低主要取决于 A_2B_7 型主相的晶胞体积,而放电容量与合金的物相组成与丰度以及吸放氢量关系密切^[15];另一方面,合金的物相组成、相丰度、晶胞体积及吸放氢平衡氢压在很大程度上受 A 端混合稀土含量的影响,因此,混合稀土含量是决定合金电极放电容量的主要因素之一。

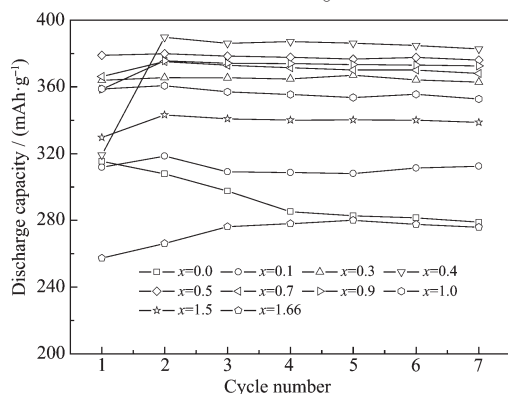


图 8 合金电极的活化曲线

Fig.8 Activation curves of the alloys electrodes

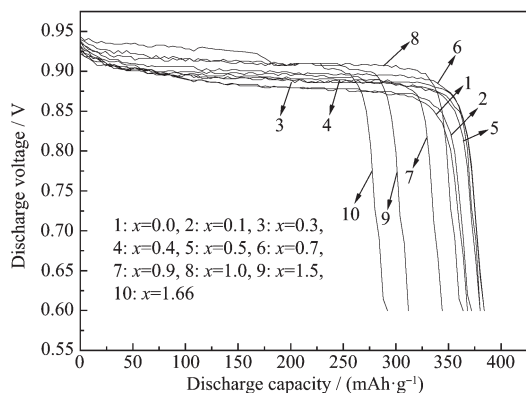


图 9 合金电极经活化后的放电曲线

Fig.9 Discharge curves of the alloy electrodes after activation

2.4 循环稳定性

$La_{0.83-0.5x}(Pr_{0.1}Nd_{0.1}Sm_{0.1}Gd_{0.2})_xMg_{0.17}Ni_{3.1}Co_{0.3}Al_{0.1}$ 合金电极经 100 次充放电循环的循环稳定性曲线如图 10 所示。由图 10 和表 3 可知,随 x 的增大,合金电极容量保持率 S_{100} 基本呈先增加后减小再增加趋势,当 $x=0.4$ 时, S_{100} 达到最大值 91.3%, $x>0.4$ 后,合金的循环稳定性先逐渐降低, $x>1.0$ 后又稍有提高。图 11 为混合稀土含量对合金电极放电容量和循环稳定性的影响规律,其结果与文献^[15]中镁含量对 A_2B_7 型合金循环稳定性影响的规律极为相似,说明 A_2B_7 型合金中 A 端 Mg 和稀土元素在对合金结构

和性能的影响和作用方面有某种关联。储氢合金电极在充放电过程中,氢原子进入晶格点阵内部导致晶格内产生应力 and 晶胞体积膨胀,而合金的氢致粉化和腐蚀则是电极容量衰减的根本原因^[4]。研究表明,二元 La_2Ni_7 合金氢化时,由于氢原子主要进入 $[A_2B_4]$ 结构单元,合金吸氢后晶体结构发生明显的各向异性膨胀,导致 $[A_2B_4]/[AB_5]$ 结构单元间晶格严重失配而形成氢致非晶化。当 La_2Ni_7 合金 A 端掺入 Mg 后,由于 Mg 原子半径(0.160 nm)小于 La 原子半径(0.187 nm),Mg 原子仅占据 $[A_2B_4]$ 单元的 4f1 晶位,形成了较强的 Mg-Ni 间的离子键合^[25],某种程度上强化了 A_2B_7 型结构的稳定性,而吸氢后氢原子同时可进入 $[A_2B_4]$ 和 $[AB_5]$ 单元,致使合金晶体结构发生了各向同性膨胀^[13],有效降低了 $[A_2B_4]/[AB_5]$ 结构单元间的晶格失配并抑制了氢致非晶化。与 Mg 原子占位不同,用混合稀土元素替代 La 元素时,混合稀土元素进入 A_2B_7 型结构后均占据 $[A_2B_4]$ 和 $[AB_5]$ 单元中的 La 原子晶位,由于 Pr (0.183 nm)、Nd(0.182 nm)、Sm 和 Gd(0.180 nm)原子半径比 La(0.187 nm)小,与 Mg-Ni 键合相似,Nd 等稀土元素与 Ni 之间可

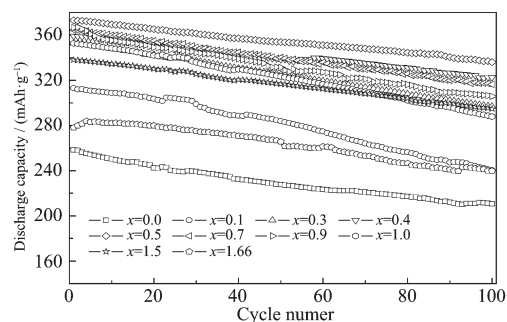


图 10 合金电极的充放电循环曲线

Fig.10 Cycle stability curves of the alloy electrodes

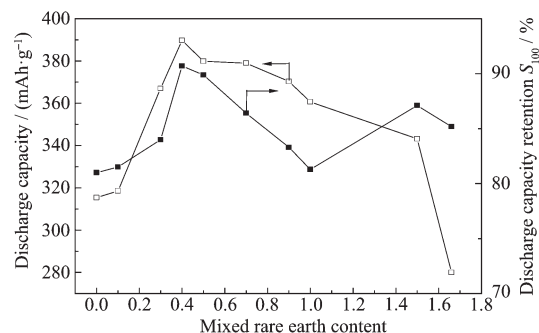


图 11 合金电极最大放电容量和循环寿命随混合稀土含量变化关系

Fig.11 Maximum discharge capacity and the cycle life of the alloy electrodes as a function of mixed rare earth content

形成比 La-Ni 强的离子键合^[25],当替代混合稀土含量 $x=0.4$ 时,适量的混合稀土元素替代 La 占位有利于降低 $[A_2B_4]/[AB_5]$ 结构单元间的晶格失配和内应力,同时合金中 $2H-Ce_2Ni_7$ 型相丰度最高,这些均有利于改善合金电极的循环稳定性,因而此时合金电极循环寿命最佳,这与文献^[17]报道的结果相一致。当混合稀土含量 $x>0.4$ 时, $2H-Ce_2Ni_7$ 型相丰度降低, $3R-Gd_2Co_7$ 型相丰度明显增加;另一方面,由于混合稀土原子在 $[A_2B_4]$ 和 $[AB_5]$ 结构单元中的占位逐步增加,这可能导致 $[A_2B_4]/[AB_5]$ 结构单元间的晶格失配和内应力增加,致使合金氢致粉化倾向加剧和电极稳定性降低。当 $x>1.0$ 时,由于合金晶胞体积已减小到一定程度,此时合金的吸氢平台较高,储氢量较低,致使吸氢后合金的晶胞体积膨胀和氢致粉化倾向减小,合金电极耐腐蚀能力有所提高,因而合金电极的循环稳定性又有所回升。上述结果表明,组成 A 端元素的种类和原子尺寸不仅对合金物相组成有显著影响,而且对调控 $[A_2B_4]$ 单元结构和改善合金结构的稳定性有重要作用,其中增加 $2H-Ce_2Ni_7$ 型相丰度和进一步优化混合稀土含量是提高 A_2B_7 型合金电极循环稳定性的有效途径。

2.5 高倍率放电性能

储氢合金电极反应动力学性能通常用下式高倍率放电性能(high rate discharge ability,HRD)来表征:

$$HRD = \frac{C_d}{C_d + C_{60}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_d 为合金电极在放电电流密度为 I_d 时的最大放电容量, C_{60} 则是放电之后再经放电电流密度为 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时合金电极的残余放电容量。图 12 为合金电极在常温下的高倍率放电性能曲线,其高倍率放电性能参数如表 2 所示。由图 12 和表 3 可知,随混合稀土含量的增加,合金电极的高倍率放电性能 HRD 整体呈上升趋势,其中 HRD_{900} 从 $x=0$ 时的 74.32% 增加到 $x=1.66$ 时的 92.61%。由于储氢合金电极的放电动力学主要取决于发生在合金表面的电荷转移速率和氢在合金体相中的扩散速率,为进一步阐明影响合金电极动力学性能的因素,本文依据文献^[31-32]测试了合金电极的线性极化和恒电位阶跃曲线,结果如图 13 和 14 所示,合金电极的交换电流密度 I_0 及氢扩散系数 D_0 计算结果如表 3 所示。结果表明,当 $0 < x \leq 0.5$ 时,随 x 的增大,交换电流密度 I_0 和扩散系数 D_0 均随合金电极高倍率放电

性能(HRD_{900})的增加而单调增加,表明此时合金电极反应动力学由合金表面电荷转移速率和氢在合金体相中的扩散共同控制;当 $x>0.5$ 时,合金电极放电能力(HRD_{900})和扩散系数 D_0 均随 x 的增大持续增加,而交换电流密度 I_0 则逐步减小,说明此时合金

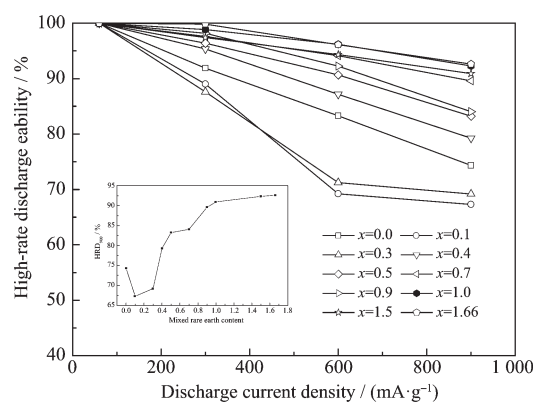


图 12 合金电极的高倍率放电性能曲线(298 K)

Fig.12 High rate discharge ability of the alloy electrodes at 298 K

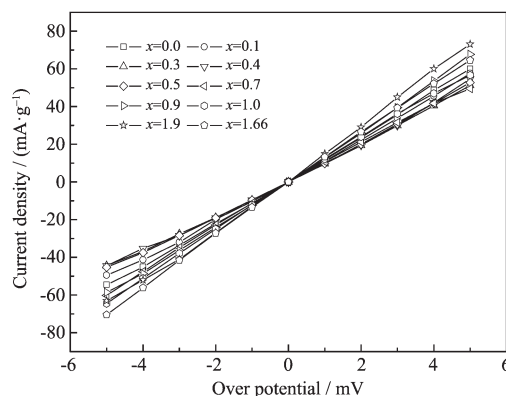


图 13 合金电极的线性极化曲线(298 K)

Fig.13 Linear polarization curves of the alloy electrodes at 298 K

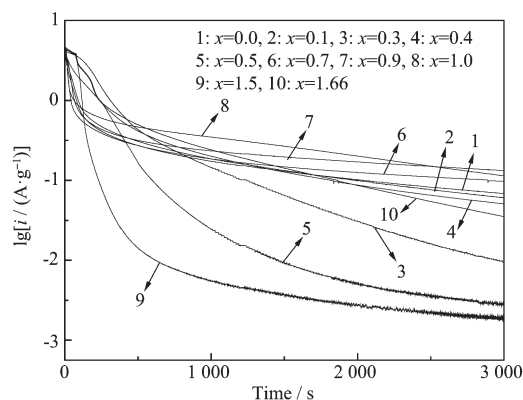


图 14 合金电极的恒电位阶跃曲线(298 K)

Fig.14 Constant potential step curves of the alloy electrodes at 298 K

电极反应并未受到交换电流密度的影响,氢在合金体相中的扩散则是电极反应动力学控制步骤。

3 结 论

(1) 退火合金 $\text{La}_{0.83-0.5x}(\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.2})_x\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ ($x=0\sim 1.66$) 组织由主相 A_2B_7 型($2\text{H-Ce}_2\text{Ni}_7$ 型+ $3\text{R-Gd}_2\text{Co}_7$ 型)和 CaCu_5 型及 PuNi_3 型物相组成。随混合稀土含量的增加,合金 A_2B_7 型主相的晶胞体积减小, $3\text{R-Gd}_2\text{Co}_7$ 型相丰度逐渐增加, $2\text{H-Ce}_2\text{Ni}_7$ 型相丰度呈先增加后减小趋势。

(2) 随混合稀土替代量 x 的增加,放氢平台压逐渐升高,合金储氢量和放电容量均呈先增大后减小规律,适量混合稀土替代 La 可显著提高合金电极的放电容量和循环稳定性,当 $x=0.4$ 时,合金电极最大放电容量为 $389.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,100 次充放电循环后其容量保持率 S_{100} 为 91.30%,具有较好的综合电化学性能。

(3) 合金电极动力学研究表明,随混合稀土含量的增加,合金电极的高倍率放电性能 HRD 整体均获得显著提高;当 $0<x\leq 0.5$ 时,合金电极反应动力学由合金表面电荷转移速率和氢在合金体相中的扩散共同控制;当 $x>0.5$ 时,合金中氢的扩散是提高合金电极动力学性能的主要原因。

参考文献:

- [1] Kadir K, Sakai T, Uehara I. *J. Alloys Compds.*, **1997**,**257**: 115-121
- [2] Feng F, Geng M, Northwood D O, et al. *Hydrogen Energy*, **2001**,**26**:725-734
- [3] Willems J J G. *Philips J. Res.*, **1984**,**39**(1):1-5
- [4] Liu Y F, Cao Y H, Huang L, et al. *J. Alloys Compds.*, **2011**, **509**:675-686
- [5] Joubert J M, Latroche M, Cerny R. *J. Alloys Compds.*, **2002**, **208**:330-332
- [6] Zuttel A, Meli F, Schlappbach L. *J. Alloys Compds.*, **1993**, **200**:157-163
- [7] Zhang F L, Luo Y C, Wang D H. *J. Alloys Compds.*, **2007**, **439**:181-184
- [8] Pan H G, Liu Y F, Gao M X, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**,**84**(1):171-181
- [9] Liu Y F, Pan H G, Gao M X. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004**, **29**:297-305
- [10] Wang D H, Luo Y C, Yan R X. *J. Alloys Compds.*, **2006**, **413**:193-197
- [11] Aoki K, Li X G, Masumoto T. *Acta Metall.*, **1992**,**40** (7): 1717-1726
- [12] Zhang J, Zhou G Y, Chen G R, et al. *Acta Mater.*, **2008**,**56** (19):5388-5394
- [13] Roman V, Denys V A, Colin J W. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**(7): 4231-4238
- [14] Zhang F L, Luo Y C, Wang D H, et al. *J. Alloys Compds.*, **2007**,**439**(1-2):181-188
- [15] GAO Zhi-Jie(高志杰), KANG Long(康龙), LUO Yong-Chun (罗永春). *Chem. J. Chinese Universities* (高等化学学报), **2012**,**33**(09):2035-2042
- [16] Pan H G, Jin Q W, Gao M X, et al. *J. Alloys Compds.*, **2004**,**373**:237-245
- [17] LIN Zhen(林振), LUO Yong-Chun(罗永春), GAO Zhi-Jie(高志杰), et al. *J. Chinese Society Rare Earths* (中国稀土学报), **2011**,**29**(3):344-350
- [18] Yasuoka S, Magari Y, Murata T, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**156**(2):662-666
- [19] Li Y, Han D, Han S M, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**(3):1399-1404
- [20] Gao Z J, Kang L, Luo Y C. *New J. Chem.*, **2013**,**37**(4):1105-1114
- [21] Zhang Y H, Hou Z H, Li B W, et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2013**,**23**:1403-1412
- [22] Zhang Y H, Hou Z H, Li B W, et al. *J. Alloys Compds.*, **2012**,**537**:175-182
- [23] Young K, Ouchi T, Huang B. *J. Power Sources*, **2012**,**215**: 152-159
- [24] Tetsuo S, Hiroshi M, Nobuhiro K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**,**137**(3):795-799
- [25] Zhang Q A, Zhao B, Fang M H, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**:2976-2983
- [26] Young K, Nei J. *Materials*, **2013**,**6**(10):4574-4608
- [27] Young R A. *The Rietveld Method*. London: Oxford University Press, **1995**.
- [28] MA Li-Dun(马礼敦). *Modern Polycrystal X-ray Diffraction* (近代 X 射线多晶体衍射). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**:399
- [29] Buschow K H J, Van D G. *J. Less-Common Met.*, **1970**,**22**: 419-428
- [30] Chen J, Takeshita H T, Tanaka H, et al. *J. Alloys Compds.*, **2000**,**302**:304-313
- [31] Notten P H L, Hokkeling P. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**,**138**: 1877-1885
- [32] Zheng G, Popov B N, White R E. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**,**142**(8):2695-2698