

热处理温度对 La-Y-Ni 合金相结构和电化学性能的影响

郭 森 苑慧萍* 刘彧儒 蒋利军
(有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

摘要: 采用磁悬浮感应熔炼法制备了组分为 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 的合金, 在不同温度(1 073~1 373 K)下对合金进行热处理, 利用 X 射线衍射法(XRD)、电子探针(EPMA)和电化学性能测试等方法, 系统地研究了热处理温度对合金相结构和电化学性能的影响。结果表明, 热处理可以显著提高合金的相均匀度, 随着热处理温度的升高合金中的主相 Ce_2Ni_7 相先增加后减少。电化学研究表明, 合金电极的最大放电容量、倍率性能和循环稳定性随着热处理温度的升高均呈现先升高后降低的趋势, 与 Ce_2Ni_7 相含量的变化一致。电化学压力-组成-温度(P - C - T)测试表明, 合金具有 2 个放氢平台, 且随着热处理温度的升高合金的放氢平台压增加。当热处理温度为 1 273 K 时, 合金的 Ce_2Ni_7 相含量最高为 86.53%(w/w), 电化学性能最佳, 最大放电容量为 $386.80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), 在电流密度为 $900 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的高倍率性能 $\text{HRD}_{900}=89.45\%$, 循环 300 周后的容量保持率 $S_{300}=72.18\%$ ($300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)。

关键词: 镍氢电池; 储氢合金; 电化学性能; 热处理; Ce_2Ni_7 型相; 坪台压

中图分类号: TK91 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)06-1041-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.123

Effect of Annealing Temperature on Structure and Electrochemical Properties of La-Y-Ni Alloy

GUO Miao YUAN Hui-Ping* LIU Yu-Ru JIANG Li-Jun
(GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: The $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloy was prepared by magnetic suspension induction melting method. It was annealed at different temperatures from 1 073 to 1 373 K. The effect of annealing temperature on the phase structure and the electrochemical properties was systematically investigated by X-ray diffraction (XRD), electron probe micro analysis (EPMA), and electrochemical measurements. It was proved that the heat treatment significantly improved the phase uniformity of the alloy. The content of the main phase Ce_2Ni_7 -phase increased first and then decreased with the annealing temperature. At the same time, the maximum discharge capacity, high rate discharge-ability and the cyclic stability of the alloy electrodes all increased first and then decreased, which were consistent with the change of the content of Ce_2Ni_7 phase. The electrochemical pressure-content-temperature (P - C - T) curves of the alloy electrodes had two hydrogen desorption platforms, and their pressures both increased with the annealing temperature. When the annealing temperature was 1 273 K, the Ce_2Ni_7 phase content of the alloy was 86.53%(w/w), and the electrochemical properties were the best. The maximum discharge capacity reached to $386.80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), the high rate discharge-ability at current density of $900 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (HRD_{900}) was 89.45%, and the maximum capacity retention after 300 cycles (S_{300}) was 72.18% ($300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$).

Keywords: Ni-MH battery; hydrogen storage alloy; electrochemical properties; heat treatment; Ce_2Ni_7 type phase; plateau pressure

收稿日期: 2019-01-14。收修改稿日期: 2019-04-08。

工信部工业转型升级强基工程(No.0714-EMTC02-5379/4)资助项目。

*通信联系人。E-mail: huiping.yuan1@gmail.com

0 引言

La-Mg-Ni 系稀土储氢合金作为镍氢电池的负极材料,因具有良好的活化性能和较高的容量受到研究人员的广泛关注。近些年通过对 La-Mg-Ni 系储氢合金进行成分调整和工艺优化,合金的电化学综合性能尤其是循环寿命得到了较大的改善^[1-5],在二次镍氢电池领域已经实现商业化应用。但由于 La-Mg-Ni 合金中的 Mg 是活泼金属,蒸汽压较高,且熔炼过程中易挥发,合金的成分难以控制,且形成的 Mg 的细小颗粒,易燃易爆,具有极大的安全隐患。目前一般使用氦气或混合惰性气体作保护气来抑制 Mg 元素的挥发,但生产成本较高,因此研究不含 Mg 元素的高容量稀土储氢合金有重要的意义。

La₂Ni₇ 储氢合金在吸放氢过程中容易发生非晶化^[6-7],添加 Mg 元素后,Mg 原子替代 La 原子占据 A₂B₄ 晶格,减小了吸放氢过程中的晶格畸变,减弱氢致非晶化,增加合金的结构稳定性。Charbonnier 等^[8-10]对 Y₂Ni₇、Gd₂Ni₇ 和 Sm₂Ni₇ 合金进行了研究,研究表明 Gd₂Ni₇ 和 Sm₂Ni₇ 合金更容易非晶化,循环稳定性差,而 Y₂Ni₇ 合金抗非晶化明显,循环稳定性好,证明了 Y 元素同样具有稳定晶格的作用。Baddour-Hadjean 等^[11]研究了 La-Y-Ni 体系的合金,结构为 PuNi₃ 型的 LaY₂Ni₉ 储氢合金吸氢量与 LaMg₂Ni₉ 合金相差不大,最大放电容量为 265 mAh·g⁻¹。Belgacem 等^[12]也研究了 LaY₂Ni₉ 储氢合金,发现活化 5 周之后达到最大容量为 258 mAh·g⁻¹,经过 100 周循环后容量保持率为 45%。在此基础上,Xiong 等^[13]使用 Mn 替代 Ni,利用甩带法制备了 LaY₂Ni_{10.5-x}Mn_x 合金,研究发现当 $x=0.5$ 时合金的最大放电容量最高为 392.9 mAh·g⁻¹,且循环 400 周其容量保持率为 56.3%,此时合金由 34.48% (w/w) Ce₂Ni₇ 相和 59.88% (w/w) Gd₂Co₇ 相组成。Yan 等^[14]在上述合金体系中添加 Al 元素改善合金的循环寿命,利用甩带法制备了 AB₃ 型 LaY₂Ni_{8.2}Mn_{0.5}Al_{0.3}、A₂B₇ 型 LaY₂Ni_{9.7}Mn_{0.5}Al_{0.3} 和 A₅B₁₉ 型 LaY₂Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3} 储氢合金,发现 A₂B₇ 型的合金由 81.36% (w/w) Ce₂Ni₇ 相和 18.64% (w/w) Gd₂Co₇ 相组成,放电容量最高可达 385.7 mAh·g⁻¹,循环 300 周之后的容量保持率 76.6%。

本课题组的前期研究表明^[15],采用感应熔炼法制备的成分为 LaY₂Ni_{9.7}Mn_{0.5}Al_{0.3} 的合金,主相 Ce₂Ni₇ 相含量较高,达到 84.99% (w/w),且合金中不含有

Gd₂Co₇ 相,合金的倍率性能得到较大的提高。热处理可以显著提高合金的相均匀性,减少组分偏析,促进相结构转变,合适的热处理工艺可以改善合金的综合电化学性能。文献中对 La-Y-Ni 合金也进行了退火温度的研究,王浩等^[16]报道了退火温度对 La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1} 合金相结构和储氢性能的影响,当退火温度为 1 223 K 时,合金的综合电化学性能最好,放电电流密度为 60 mA·g⁻¹ 时最大放电容量为 371.5 mAh·g⁻¹,循环 100 周后容量保持率为 88.89%。因此,在较高倍率性能的 LaY₂Ni_{9.7}Mn_{0.5}Al_{0.3} 的合金基础上,继续研究热处理温度对 Ce₂Ni₇ 相的影响,以期进一步改善合金的电化学性能。

1 实验部分

采用磁悬浮感应熔炼法在氩气气氛下制备 LaY₂Ni_{9.7}Mn_{0.5}Al_{0.3} 合金,金属原料纯度均大于 99.9% (w/w)。考虑熔炼过程中金属的烧损,La、Y、Mn、Al 分别过量 2%、1%、1%、1% (w/w)。金属 Ni 熔炼过程中烧损较小,配比时不过量。将制备好的合金分别在 1 073、1 123、1 173、1 223、1 273、1 323 和 1 373 K 下退火处理 24 h,冰水中淬火处理。

X 射线衍射数据由 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪测试得到,测试条件为 40 kV,200 mA 的 Cu K α ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 辐射,2 θ 扫描范围为 10°~90°,步长为 0.02°,每步计数时间为 1 s。合金的相组成采用 Rietica 软件进行 Rietveld 全谱拟合,获得各相相丰度和晶胞参数。合金的块体试样经过机械研磨抛光后,使用日产 EPMA-8050G 电子探针显微分析仪 (EPMA) 对合金的微观组织形貌和各物相成分进行分析。

电化学测试采用开口三电极测试体系。取 0.2 g 合金粉和 0.8 g 羰基镍粉混合研磨充分后装入直径 $\Phi=16\ \text{mm}$ 模具中在 16 MPa 的压力下冷压成圆形电极片,再用泡沫镍包裹电极片并压紧作为负极。正极为烧结式氢氧化镍电极 (Ni(OH)₂/NiOOH),参比电极为氧化汞 (Hg/HgO) 电极,电解液为 6 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液。测试过程中保持 25 °C 恒温水浴,测试设备为武汉 LANHE 电池测试系统。活化过程为以 60 mA·g⁻¹ 的电流大小充电 7.5 h,静置 10 min 达到平衡电位后再以 60 mA·g⁻¹ 的电流放电,放电的截止电位为 -0.6 V,以此循环,合金达到最大放电容量 (C_{max} , mAh·g⁻¹) 所需的活化次数 (N_a) 表征合金的活化性能。通过测试合金电极在 300、600、900 和 1 200 mA·g⁻¹

的电流密度(i)下的放电容量,表征合金的高倍率放电性能(HRD), $HRD=(C_i/C_{\max})\times 100\%$, C_i 为不同电流密度的放电容量, $C_{\max}$ 为合金的最大放电容量。合金的电化学压力-组成-温度(P - C - T)曲线测试方法是,充满电的合金电极在极低的电流密度下($50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$),放电 10 min 后静置获得准平衡电极电位。平衡电极电位 E_{eq} 和氢气压力 P_{eq} 之间的换算关系是: $E_{\text{eq}}(\text{V vs Hg/HgO})=-0.925-0.031\lg P_{\text{eq}}$ [17]。使用三明治装置测试合金的循环寿命,将合金电极在电流密度为 $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下充放电 10 周进行活化,然后再以 $300\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流大小进行充放电,放电截止电位 -1.0 V ,循环稳定性用循环 n 周后容量保持率 S_n 来评价, $S_n=C_n/C_{\max}\times 100\%$, C_n 为循环 n 周时合金电极的放电容量, $C_{\max}$ 为合金的最大放电容量。使用 Autolab 电化学工作站测试线性极化曲线、恒电位阶跃曲线和电化学阻抗曲线,以分析合金电极的交换电流密度(I_0)、氢扩散系数(D_0)、极限电流密度(I_L)和电化学反应阻抗(R_{ct})。

2 结果与讨论

2.1 合金的微观组织和相结构

图 1 是铸态(as-cast)和不同温度热处理后合金微观组织 EPMA 背散射电子图像。由于合金中各物相的化学组成的原子量序数不同,对电子的反射率不同,因此在图像上显示出不同的衬度。选取图上不同衬度的区域进行 EDS 能谱分析可知,深灰色区域为 AB_5 型相(α 相),灰色区域为 $\text{AB}_{3-3.8}$ 型相(β 相),白色区域为 La 元素偏析相(γ 相),颜色介于 γ 相和 β 相之间为 AB_3 型相(δ 相)。从图中可以看出,合金在铸态时,深色区域 AB_5 型相含量较多,呈层状分布。

当热处理温度从 $1\,073\text{ K}$ 升到 $1\,173\text{ K}$ 时,合金中的 AB_5 型相大量减少,平均化学计量比 B/A 从 4.89 降到 4.30,合金中的 $\text{AB}_{3-3.8}$ 型相平均化学计量比 B/A 从 3.81 降到 3.57,合金成分趋于均匀。当热处理温度为 $1\,223$ 和 $1\,273\text{ K}$ 时,合金中的 AB_5 型相消失,此时图像仍有衬度的差别,但不同衬度合金微观组织的平均化学计量比 B/A 保持在 3.5 附近,合金的基体成分平均化学计量比 B/A 也接近 3.5,合金具有比较均匀的主相 $\text{AB}_{3.5}$ 型相。当热处理温度高于 $1\,273\text{ K}$ 时,合金中的 La 偏析相中的 La 元素进一步扩散,合金中的 AB_3 型相区域面积增加。

图 2 是不同温度热处理的 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金的 XRD 图。从图上可以看出,铸态合金 XRD 衍射峰较宽,峰强较弱,相成分复杂。经过寻相分析可知,铸态合金主要由 LaNi_5 相、 Ce_2Ni_7 相、 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 相、 Gd_2Co_7 相和极少量的 PuNi_3 相组成。随着热处理温度的增加,XRD 衍射峰增强,且合金的峰向高角度方向偏移,尤其是 $1\,323$ 和 $1\,373\text{ K}$ 热处理后的合金,衍射峰向高角度方向偏移较大,在 $2\theta=45^\circ$ 衍射峰增强明显,经过标准图比对,合金中的 PuNi_3 相增多。

图 3 是 $1\,273\text{ K}$ 热处理 24 h 的 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金 XRD 精修拟合图。由图可知,实验得到的 XRD 原始数据与拟合图重合较好且误差值低于 10%,精修结果的可信度较高。拟合后的各项参数如表 1 所示。由表可知,从 $1\,073$ 到 $1\,273\text{ K}$ 时,随着热处理温度的增加,合金中的 Ce_2Ni_7 相含量逐渐增多, LaNi_5 相、 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 相和 PuNi_3 相减少。当热处理温度为 $1\,273\text{ K}$ 时,合金中的 Ce_2Ni_7 相含量最高为 86.53%(w/w), PuNi_3 相减少至 6.81%(w/w),此时的 LaNi_5 相和 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 相分别为 3.55% 和 3.11%(w/w)。

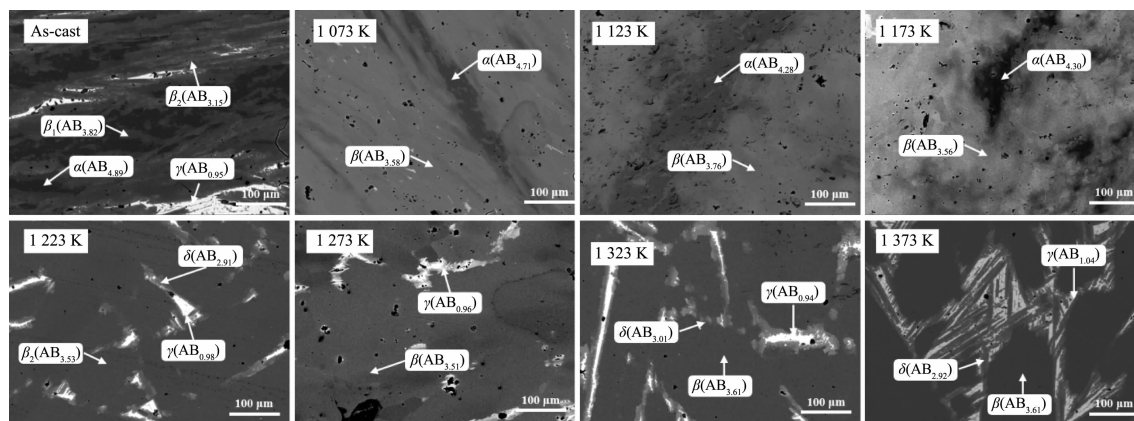
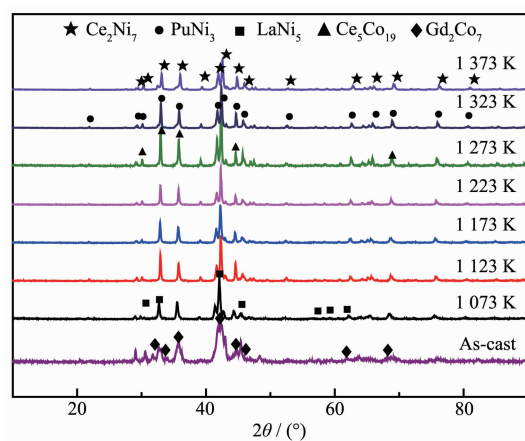
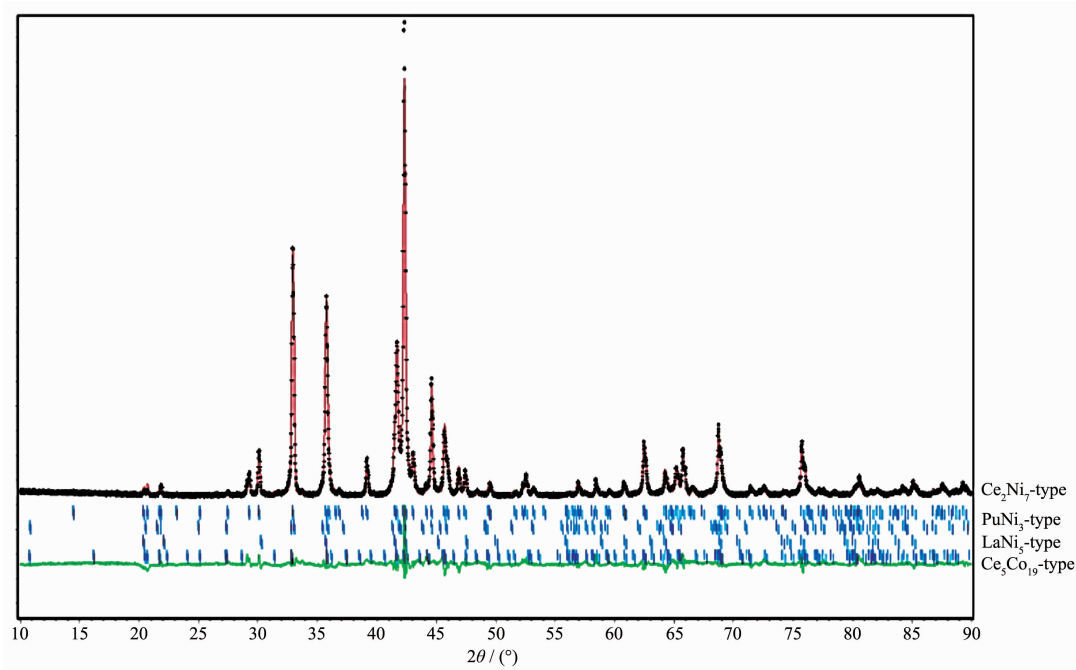


图 1 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金不同温度热处理下 EPMA 图像

Fig.1 EPMA images of $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloy under different heat treatment temperatures

图 2 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金在不同温度热处理下的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloys treated under different heat treatment temperatures图 3 1 273 K 热处理的 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金 XRD 精修拟合图Fig.3 Rietveld refinement of the $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloy at heat treatment temperature of 1 273 K表 1 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金 Rietveld 拟合的物相组成Table 1 Phases composition of t Rietveld refinement in the $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloys

Alloy	Phase	Space group	Lattice constant			Phase abundance/ % (w/w)
			<i>a</i> / nm	<i>c</i> / nm	<i>V</i> / nm ³	
1 073 K	Ce ₂ Ni ₇	<i>P6₃/mmc</i>	0.503	2.440	0.534	52.75
	PuNi ₃	<i>R$\bar{3}m$</i>	0.503	2.448	0.536	14.54
	LaNi ₅	<i>P6/mmm</i>	0.506	0.394	0.087	8.40
	Ce ₅ Co ₁₉	<i>R$\bar{3}m$</i>	0.497	4.833	1.034	24.31
1 123 K	Ce ₂ Ni ₇	<i>P6₃/mmc</i>	0.502	2.439	0.533	67.37
	PuNi ₃	<i>R$\bar{3}m$</i>	0.507	2.430	0.541	6.10
	LaNi ₅	<i>P6/mmm</i>	0.504	0.398	0.088	9.20
	Ce ₅ Co ₁₉	<i>R$\bar{3}m$</i>	0.500	4.885	1.056	17.33

续表 1

1 173 K	Ce ₂ Ni ₇	$P6_3/mmc$	0.502	2.438	0.532	74.88
	PuNi ₃	$R\bar{3}m$	0.503	2.448	0.535	3.54
	LaNi ₅	$P6/mmm$	0.502	0.397	0.087	7.91
	Ce ₅ Co ₁₉	$R\bar{3}m$	0.495	0.495	1.029	13.67
1 223 K	Ce ₂ Ni ₇	$P6_3/mmc$	0.502	2.436	0.531	84.60
	PuNi ₃	$R\bar{3}m$	0.506	2.436	0.540	7.71
	LaNi ₅	$P6/mmm$	0.502	0.398	0.087	3.14
	Ce ₅ Co ₁₉	$R\bar{3}m$	0.499	4.872	1.050	4.55
1 273 K	Ce ₂ Ni ₇	$P6_3/mmc$	0.501	2.435	0.530	86.53
	PuNi ₃	$R\bar{3}m$	0.507	2.465	0.549	6.81
	LaNi ₅	$P6/mmm$	0.505	0.404	0.089	3.55
	Ce ₅ Co ₁₉	$R\bar{3}m$	0.498	4.883	1.047	3.11
1 323 K	Ce ₂ Ni ₇	$P6_3/mmc$	0.501	2.432	0.528	82.90
	PuNi ₃	$R\bar{3}m$	0.506	2.452	0.543	8.89
	LaNi ₅	$P6/mmm$	0.503	0.401	0.088	5.54
	Ce ₅ Co ₁₉	$R\bar{3}m$	0.498	4.873	1.045	2.66
1 373 K	Ce ₂ Ni ₇	$P6_3/mmc$	0.500	2.431	0.526	70.89
	PuNi ₃	$R\bar{3}m$	0.509	2.468	0.553	14.41
	LaNi ₅	$P6/mmm$	0.505	0.404	0.089	6.28
	Ce ₅ Co ₁₉	$R\bar{3}m$	0.500	4.858	1.052	8.42

热处理温度继续升高, PuNi₃ 相、LaNi₅ 相和 Ce₅Co₁₉ 相逐渐增加, 合金主相 Ce₂Ni₇ 相由 1 273 K 的 86.53%(w/w) 降至 1 373 K 的 70.89%(w/w), PuNi₃ 相显著增加(由 6.81%(w/w) 升至 14.41%(w/w))。合金主相 Ce₂Ni₇ 相的晶胞体积随着热处理温度的升高而降低。这可能与退火过程中稀土元素 La 和 Y 在 Ce₂Ni₇ 相中的分布发生变化有关。

2.2 合金电极的电化学性能

图 4 为不同热处理温度下合金电极的循环寿命曲线。表 2 为不同热处理温度下 LaY₂Ni_{9.7}Mn_{0.5}Al_{0.3} 合金电极电化学性能汇总。由表可知, LaY₂Ni_{9.7}Mn_{0.5}Al_{0.3} 合金的活化性能较好, 电化学循环第 1 周能够达到最高容量, 铸态合金电极的最高放电容量较低, 为 301.20 mAh·g⁻¹, 电化学循环性能较差, 300 周的荷电保持率为 44.12%。铸态合金未经过热处理, 内部存在大量的晶格缺陷和不稳定吸氢相, 这导致合金在吸放氢过程中更容易出现非晶化或歧化以及粉化腐蚀现象, 从而降低合金电极循环稳定性。

随着热处理温度的升高, 合金最大放电容量和循环稳定性均呈现先增加后减小的趋势。当热处理温度为 1 273 K 时, 合金电极的放电容量最大, 达到 386.80 mAh·g⁻¹, 合金电极循环稳定性最优, S₃₀₀ 为 72.18%。合金的最大放电容量和循环稳定性与主相

Ce₂Ni₇ 相变化趋势一致, 即随着热处理温度的上升, 先增加后减少。随着热处理温度的升高, 主相 Ce₂Ni₇ 相逐渐增加, 而 PuNi₃ 相和 Ce₅Co₁₉ 相减少, 相成分均匀, 充放电循环性能改善, 电化学容量和循环性能在 1 273 K 时达到最优。但温度继续升高, 合金中 Ce₂Ni₇ 相减少, PuNi₃ 相显著增加, PuNi₃ 相中含有更多的 AB₂ 晶格结构, 其循环稳定性较 Ce₂Ni₇ 相差,

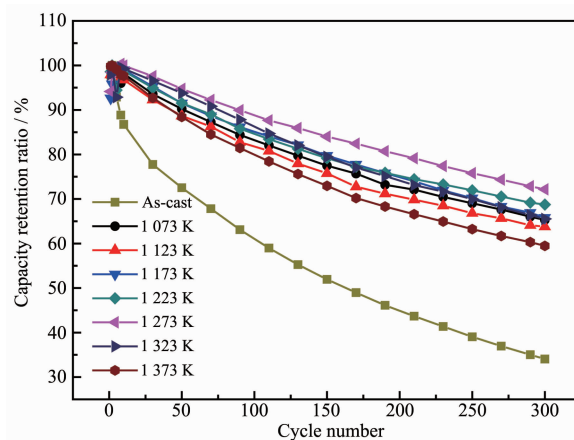


图 4 不同热处理温度下 LaY₂Ni_{9.7}Mn_{0.5}Al_{0.3} 合金电极电化学循环曲线

Fig.4 Cyclic stability curves of the LaY₂Ni_{9.7}Mn_{0.5}Al_{0.3} alloys under different heat treatment temperatures

表 2 不同热处理温度下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电极电化学性能Table 2 Electrochemical properties of the $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloy under different heat treatment temperatures

Alloy	N_a	$C_{\max} / (\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	HRD ₉₀₀ / %	HRD ₁₂₀₀ / %	$S_{300} / \%$
As-cast	1	301.20	69.21	50.40	44.12
1 073 K	1	365.50	79.15	72.30	63.79
1 123 K	1	376.30	82.90	76.56	65.30
1 173 K	1	377.00	85.05	76.62	68.75
1 223 K	1	382.60	86.99	82.01	65.82
1 273 K	1	386.80	89.45	85.36	72.18
1 323 K	1	371.40	88.33	82.86	65.54
1 373 K	1	355.60	82.11	73.96	59.47

因此,合金最大放电容量和循环稳定性变差。

图 5 为不同热处理温度下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电极的高倍率放电性能曲线。随着热处理温度的升高,合金的倍率性能同样呈现先升高后降低的趋势。1 273 K 下热处理的合金倍率性能最佳,HRD₁₂₀₀ 达到 85.36% 以上。合金电极的高倍率性能与合金表面电荷转移速率和合金内部的氢扩散速率关系密切^[18]。为进一步探索高倍率变化的原因,进行了合金电极的电化学动力学测试。

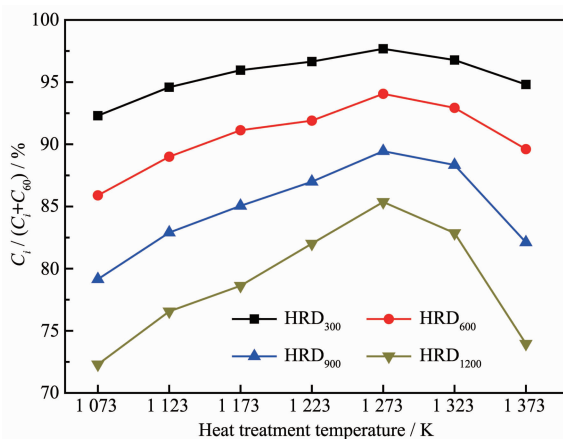


图 5 不同热处理温度下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金高倍率放电性能曲线

Fig.5 High-rate discharge ability of the $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloys under different heat treatment temperatures

2.3 合金电极的电化学动力学性能

图 6 是 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电极的阳极极化曲线。阳极极化曲线的最高点即合金电极极限电流密度的大小,反映了电荷在电极表面的迁移速度。从图中可以看出,随着热处理温度的增加,极限电流密度先增加后减少,当热处理温度为 1 273 K 时,合金电极的极限电流密度最高为 $45.6 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,对应合金的高倍率性能最好。

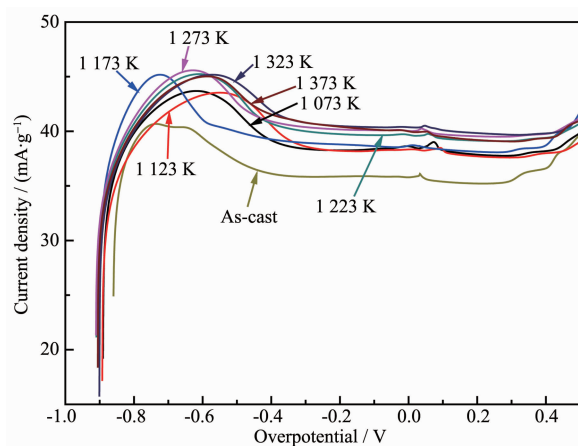


图 6 不同热处理温度下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电极阳极极化曲线

Fig.6 Anodic polarization curves of the $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloys under different heat treatment temperatures

合金电极表面的交换电流密度能够反映电极表面电荷转移速率,不同温度下热处理合金电极的极化曲线如图 7 所示。由图可见,合金电极的极化电流

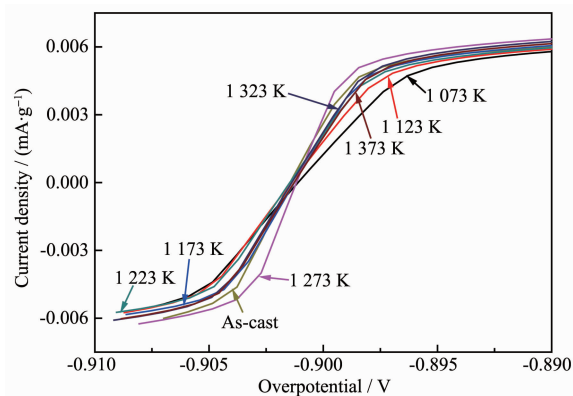


图 7 不同温度热处理下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电极线性极化曲线

Fig.7 Linear polarization curves of the $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloys under different heat treatment temperatures

与极化电位在开路电位附近都存在良好的线性关系。极化电阻 R_p 值与线性区域曲线的斜率呈反比,即曲线斜率越大, R_p 值越低,而 R_p 越小,对应的交换电流密度越大,合金电极表面反应活性越高。不同热处理温度下合金电极的 R_p 和 I_0 值列于表 3 中。随着热处理温度的升高, R_p 先减小后增加, I_L 先增加后减小。当热处理温度为 1 273 K 时,曲线的斜率最大,合金电极表面 R_p 最小, I_0 最大。

图 8 是铸态和不同热处理温度下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电极电化学阻抗谱。不同热处理温度下合金的电化学阻抗谱具有 3 个半圆弧,高频区的半圆表示合金与泡沫镍之间的接触电阻,中频区的半圆表示合金颗粒之间的接触电阻,低频区半圆对应的是 R_{ct} 。 R_{ct} 表征合金电极表面的反应情况,与合金表面的活性有关,圆弧半径越大,合金电极表面的电荷迁移速率越小,电化学反应阻抗就越大。从图

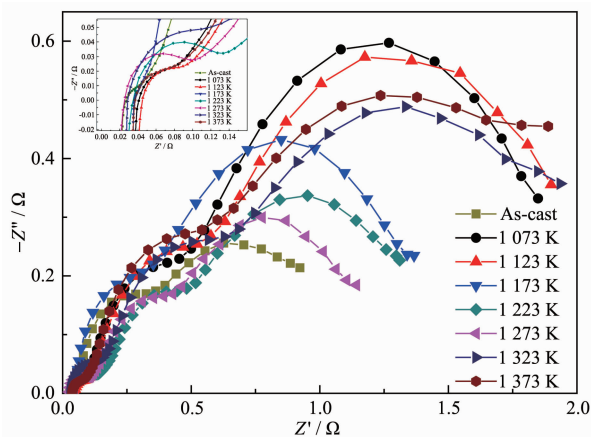


图 8 不同热处理温度下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电极电化学阻抗

Fig.8 Electrochemical impedance spectra of the $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloys under different heat treatment temperatures

中可以看出,随热处理温度的增加,低频区半圆直径呈现先减小后增大的趋势。使用 ZView 拟合软件对曲线进行拟合,将不同热处理温度下合金电极的 R_{ct} 的拟合值列入表 3 中。从表中可以看出,随着热处理温度的增加, R_{ct} 先减小后增加,当热处理温度为 1 273 K 时,合金表面电荷迁移电阻最小,对应的电化学迁移速率最大。

图 9 是在 100% 荷电状态(SOC)条件下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电极电位阶跃曲线。电位阶跃曲线在 2 000 s 后,阳极电流与测试时间呈线性关系,通过计算得到合金的氢扩散系数(D_0),该值反映了氢在合金内部扩散速率的大小。不同热处理温度合金电极的 D_0 见表 3。由表可知,随着热处理温度的升高,合金的 D_0 先增加后降低,说明氢在合金内部扩散速率先增加后减小。

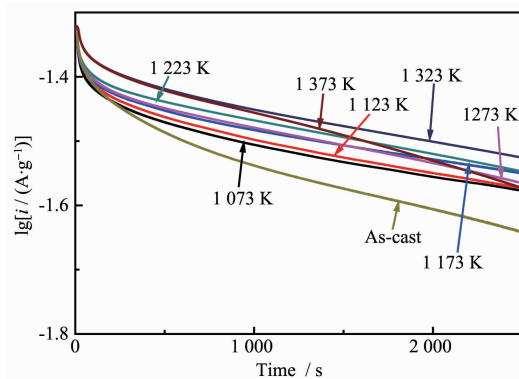


图 9 不同热处理温度下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电极电位阶跃曲线

Fig.9 Potential step curves of the $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloys under different heat treatment temperatures

综合以上动力学性能测试结果,随着热处理温度的升高,合金表面电荷转移速率和氢在合金体相

表 3 不同热处理温度下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电极动力学数据

Table 3 Dynamics data of the $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloys under different heat treatment temperatures

Alloy	R_p / Ω	R_{ct} / Ω	$I_0 / (\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$	$I_L / (\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$	$D_0 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
As-cast	0.61	0.053	415.10	40.7	2.17×10^{-8}
1 073 K	0.78	0.098	294.24	43.7	1.56×10^{-8}
1 123 K	0.86	0.097	322.55	43.6	1.66×10^{-8}
1 173 K	0.67	0.098	375.49	45.2	1.82×10^{-8}
1 223 K	0.66	0.084	381.33	45.2	1.95×10^{-8}
1 273 K	0.39	0.033	647.29	45.6	2.52×10^{-8}
1 323 K	0.62	0.047	402.68	45.1	2.28×10^{-8}
1 373 K	0.63	0.065	399.87	44.7	2.12×10^{-8}

中的扩散速率均呈现先增加后减小的变化规律,与合金倍率性能变化规律一致,说明 2 个因素共同影响了合金的倍率放电性能。文献中的研究表明^[18-19],H 在合金体相中的扩散速率与 La-Y-Ni 合金的倍率放电性能一致,而电荷转移速率与倍率放电性能相反,说明 H 在合金体相中的扩散是影响倍率性能的关键因素。而合金的相组成又直接影响了 H 在体相中的扩散。本实验中,随着热处理温度的升高,主相 Ce_2Ni_7 相含量增加,杂相减少,合金成分趋于均匀,氢原子在合金内部的迁移阻力减小,有效的改善了合金电极的电化学反应动力学。当热处理为 1 273 K 时,合金中含有 Ce_2Ni_7 含量最高,合金中的晶格缺陷和相界面少,H 在晶格内部扩散过程中阻力小,扩散速率最高。目前已经报道的组成为 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 的合金,其 HRD_{900} 最佳值分别为 83.4%^[18]和约 61%^[16],对应的合金相组成分别为 93.18%(w/w) Ce_2Ni_7 相+6.82%(w/w) $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 相和 81.36%(w/w) Ce_2Ni_7 相+18.64%(w/w) Gd_2Co_7 相。各样品中 HRD_{900} 最佳值为 89.45%,合金相组成为 86.53%(w/w) Ce_2Ni_7 相+6.81%(w/w) PuNi_3 相+3.55%(w/w) LaNi_5 相+3.11%(w/w) $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 相。可见, Ce_2Ni_7 相的增加有利于提高合金的倍率性能,但其它相的含量对合金倍率性能也有较大的影响,当合金中 Gd_2Co_7 相含量较高时,不利于合金倍率性能的改善。

2.4 电化学 P - C - T 曲线

图 10 为不同热处理温度下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电极在 25 °C 下的电化学放氢 P - C - T 曲线。从图中可以看出,合金电极在热处理后均呈现双平台,且随着热处理温度的增加,合金的坪台压(P_{eq})上升,低平台的坪台压上升更加明显。表 4 列出了高低平台的压力数值,电化学 P - C - T 合金的低平台坪台压由

1 073 K 的 0.001 5 MPa 上升至 1 373 K 的 0.011 8 MPa,高平台坪台压也由 0.014 3 MPa 升至 0.029 0 MPa。合金中 Ce_2Ni_7 相晶胞体积逐渐减小,吸放氢过程中的晶格应变能和晶格体积变形增大,导致合金的吸放氢平台压升高。随着热处理温度的升高,合金高低平台吸氢量(A_{H_2})均先增加后减小,与 Ce_2Ni_7 相含量变化规律一致。同时,低平台吸氢量与高平台吸氢量之比(R_{H_2})也随着热处理温度的升高,大致呈现先升高后降低的规律,即低平台吸氢量的增长速度高于高平台,说明热处理温度对低平台的影响大于高平台。

对 La-Y-Ni 合金 P - C - T 曲线呈现的双平台,文献中有不同的解释。Yan 等^[16]研究认为低平台对应的是 Gd_2Co_7 相,高平台对应的是 Ce_2Ni_7 相。而王浩等^[18]的研究结果表明 La-Y-Ni 系合金 P - C - T 曲线低平台对应的是 Ce_2Ni_7 相,高平台对应的是 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$

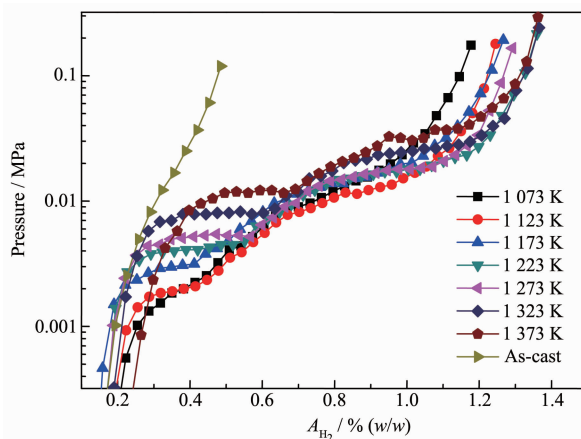


图 10 不同热处理温度下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电化学放氢 P - C - T 曲线

Fig.10 Electrochemical P - C - T curves of the $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloys under different heat treatment temperatures

表 4 不同热处理温度下 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金电化学 P - C - T 曲线上的 P_{eq} 和 A_{H_2}

Table 4 P_{eq} and A_{H_2} of the $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloys under different heat treatment temperatures in electrochemical P - C - T curves

Alloy	Low platform		High platform		R_{H_2}
	$A_{\text{H}_2} / \% (w/w)$	$P_{\text{eq}} / \text{MPa}$	$A_{\text{H}_2} / \% (w/w)$	$P_{\text{eq}} / \text{MPa}$	
1 073 K	1.000	0.001 5	1.928	0.014 3	0.519
1 123 K	1.216	0.001 9	2.103	0.012 9	0.578
1 173 K	1.286	0.003 0	2.383	0.015 0	0.540
1 223 K	2.000	0.004 0	2.749	0.015 7	0.728
1 273 K	2.100	0.005 2	2.749	0.016 3	0.764
1 323 K	1.946	0.007 8	2.673	0.023 0	0.728
1 373 K	1.678	0.011 8	2.427	0.029 0	0.691

相。Charbonnier 等^[12]研究发现, Y_2Ni_7 合金中 Gd_2Co_7 相含量高达 96%, 合金的 P - C - T 曲线具有 3 个平台, 分析表明, 在低压下吸氢, H 原子首先进入 A_2B_4 晶胞中, 高压下 H 原子进入 A_2B_4 和 AB_5 晶胞间隙位置, 继续升高压力进入 AB_5 晶格中。结合文献中的研究结果推测, 合金 P - C - T 曲线呈现的不同平台可能是随着压力变化, 氢原子进入 Ce_2Ni_7 相不同结构单元产生的。

3 结 论

采用真空感应熔炼法制备了 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金, 并在热处理温度为 1 073~1 373 K 的区间内对合金相结构和电化学性能进行了研究。实验结果表明, 随热处理温度升高, $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金中的 La 元素在合金中扩散, 合金成分趋向均匀。主相 Ce_2Ni_7 相含量先增加后减少, 晶胞体积变小。当热处理温度为 1 273 K 时合金中主相 Ce_2Ni_7 相含量最高为 86.53%(w/w)。同时, 合金的放电容量、循环稳定性和高倍率性能呈现先升高后降低的趋势, 当热处理温度为 1 273 K 时, 合金电极的放电容量达到 $386.80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, S_{300} 为 72.18%, HRD₁₂₀₀ 达到 85.36%, 综合电化学性能最佳。合金的电化学 P - C - T 曲线具有双平台现象, 且随着热处理温度的增加, 主相 Ce_2Ni_7 相晶胞体积变小, 合金的电化学 P - C - T 平台压升高。

参考文献:

- [1] Lv W, Yuan J G, Zhang B, et al. *J. Alloys Compd.*, **2018**, **730**:360-368
- [2] Ma Z W, Zhu D, Wu C L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, **620**:149-155
- [3] Nowak M, Balcerzak M, Jurczyk M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, **43**(18):8897-8906
- [4] Ouyang L Z, Yang T H, Zhu M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2018**, **735**:98-103
- [5] Yuan J G, Li W, Wu Y. *Prog. Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **2017**, **27**(2):169-176
- [6] Denys R V, Riabov A B, Yartys V A, et al. *J. Solid State Chem.*, **2008**, **181**(4):812-821
- [7] Iwase K, Sakaki K, Nakamura Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**:8763-8768
- [8] Charbonnier V, Zhang J, Monnier J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, **119**(22):12218-12225
- [9] Charbonnier V, Monnier J, Zhang J X, et al. *J. Power Sources*, **2016**, **326**:146-155
- [10] Puga B, Joiret S, Vivier V, et al. *ChemElectroChem*, **2015**, **2**(9):1321-1330
- [11] Baddour-Hadjean R, Pereira-Ramos J P, Latroche M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2002**, **330-332**:782-786
- [12] Belgacem Y B, Khaldi C, Lamloumi J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, **631**:7-14
- [13] Xiong W, Yan H Z, Wang L, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, **42**(15):10131-10141
- [14] Yan H Z, Xiong W, Wang L, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, **42**(4):2257-2264
- [15] GUO Miao(郭淼), YUAN Hui-Ping(苑慧萍), SHEN Hao(沈浩), et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属), **2018**, doi:10.13373/j.cnki.cjrm.XY18030033
- [16] WANG Hao(王浩), LUO Yong-Chun(罗永春), DENG An-Qiang(邓安强), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2018**, **33**(4):434-440
- [17] Potvin E, Brossard L. *J. Appl. Electrochem.*, **1995**, **25**(5):462-467
- [18] Reilly J J, Adzic G D, Johnson J R, et al. *J. Alloys Compd.*, **1999**, **293**:569-582
- [19] Xiong W, Yan H Z, Wang L, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, **42**(22):15319-15327