



La-Y-Ni系 A_5B_{19} 型退火合金的相结构和电化学性能

李军鹏¹, 邓安强¹, 杨 洋¹, 潘富健¹, 张海民¹, 罗永春^{1,2}

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050;

2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: 采用真空电弧熔炼和热处理制备了 A_5B_{19} 型储氢合金 $La_{0.4}Y_{0.6}Ni_{3.52}Mn_{0.18}Al_{0.1}$, 研究了退火温度(1173~1373 K)对合金 $La_{0.4}Y_{0.6}Ni_{3.52}Mn_{0.18}Al_{0.1}$ 相结构和电化学性能的影响规律。结果表明, 随退火温度增加, 主相 A_5B_{19} 型($3R-Ce_5Co_{19}+2H-Pr_5Co_{19}$)相丰度逐渐增加至81%(质量分数), 其中1273 K时 $3R-Ce_5Co_{19}$ 型相丰度最高(57%, 质量分数), 进一步提高退火温度有利于合金形成 $2H-Pr_5Co_{19}$ 型相。主相 $3R-Ce_5Co_{19}$ 和 $2H-Pr_5Co_{19}$ 型相的晶胞参数 a 、 c 及晶胞体积 V 随退火温度增加均呈逐渐增大趋势, 但1373 K退火时其晶胞参数和体积均有所降低。电化学分析表明, 随退火温度升高, 合金电化学PCT曲线的放氢平台压有所增加; 增加 Ce_5Co_{19} 型相丰度有利于改善合金电极的放电容量、倍率性能和循环稳定性; 退火温度为1273 K时, 合金的电化学性能最佳, 其最大放电容量达到386.6 mA·h/g; 放电电流密度为900 mA/g时的高倍率性能 $\eta_{HRD,900}$ 为76.7%, 经循环100周后的容量保持率 S_{100} =90.1%。氢原子在合金体相中的扩散是影响合金电极高倍率放电性能和动力学反应的控制步骤。

关键词: 镍氢电池; La-Y-Ni系储氢合金; 热处理; 微观结构; 电化学性能

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0788-12

中图分类号: TK91

文献标志码: A

引文格式: 李军鹏, 邓安强, 杨洋, 等. La-Y-Ni系 A_5B_{19} 型退火合金的相结构和电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 788-799. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36689

LI Jun-peng, DENG An-qiang, YANG Yang, et al. Phase structure and electrochemical properties of La-Y-Ni-based A_5B_{19} -type annealed alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 788-799. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36689

自20世纪90年代至今, 以金属氢化物(MH)为负极的镍氢电池得到迅速发展并实现了包括混合动力汽车电源在内的广泛应用^[1]。作为第一代储氢合金电极材料, $LaNi_5$ 合金电极材料理论储氢容量为1.4%(372 mA·h/g), 但实际放电化学容量较低(300~320 mA·h/g)^[1-2]; 第二代 AB_2 型Laves相合金具有较高放电容量和较好的循环稳定性, 但其活化与放电倍率特性较差^[3]。为了满足动力电池和储能

技术的发展和市场需求, 近年来具有高放电容量、易活化以及较好倍率放电性能的第三代超点阵结构稀土La-Mg(Y)-Ni系 AB_n ($n=3.0\sim4.0$)型高容量储氢合金已受到广泛重视和研究^[4-8]。

在稀土RE(Rare earth)-Ni二元合金体系中, $RENi_3$ 、 RE_2Ni_7 和 RE_5Ni_{19} 型储氢合金结构是由Hauke相($CaCu_5$ 型)的 $RENi_5$ 结构单元与Laves相 $RENi_2$ 型结构单元沿 c 轴方向堆叠而成的超点阵结

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51761026)

收稿日期: 2021-02-25; 修订日期: 2021-07-20

通信作者: 罗永春, 教授, 博士; 电话: 13893693127; E-mail: luoyc@lut.edu.cn

构,该结构合金可用 AB_y ($2 < y < 5$)表示, $AB_y = A_2B_4 + n(AB_5)$ ($n=1, 2, 3, 4$)^[9-10]。根据 $[AB_5]/[AB_2]$ 的比值 n 以及堆垛结构中 $[AB_2]$ 单元的 Laves 相结构类型 (C14-MgZn₂, C15-MgCu₂) 不同,将合金分为 AB_3 (3R-PuNi₃, 2H-CeNi₃)、 A_2B_7 (3R-Gd₂Co₇, 2H-Ce₂Ni₇)、 A_5B_{19} (3R-Ce₅Co₁₉, 2H-Pr₅Co₁₉) 和 AB_4 型,其中 3R 和 2H 分别表示菱形(Rhombohedral)与六方(Hexagonal)结构晶体^[11-12]。上述合金的堆垛结构决定了其热力学储氢容量高于 LaNi₅ 型合金,但 $RENi_n$ ($n=3.0\sim 3.8$) 型二元合金由于吸放氢时的氢致非晶化严重而无法应用^[13]。KADAI 等^[14-15]通过用碱土金属 Mg 部分替代稀土 La,首次获得了 RE-Mg-Ni 系 $AB_{3.0-3.8}$ 型第二代超点阵结构稀土储氢合金负极材料,极大改善了合金的氢致非晶化倾向,实现了具有 400 mA·h/g 高放电容量和良好倍率放电性能。为了进一步提高和改善 RE-Mg-Ni 系合金的储氢性能和电化学循环稳定性,迄今人们已在合金化、组成计量比、热处理与组织调控以及制备技术与表面改性等方面开展了大量研究,取得了显著进展^[16-22]。然而,对 RE-Mg-Ni 系 $AB_{3.0-4.0}$ 型合金,Mg 元素虽然具有提高合金吸放氢过程中的结构稳定性以及有效降低氢致非晶化倾向的关键作用,但 Mg 的低熔点(640 °C)和加热时极易挥发也给合金制备带来诸多如安全和技术成本方面的问题,尤其是对合金最终成分与性能可控与一致性方面影响较大。金属钇(Y)是类稀土的过渡族吸氢元素,可与镍形成二元合金 YNi_2 、 YNi_3 、 Y_2Ni_7 和 YNi_5 金属间化合物相^[23]。2001 年, BADDOUR-HADJEAN 等^[24-25]首先用 Y 元素部分替代 La 研究了 LaY_2Ni_9 合金的电化学性能,但由于氢致非晶化使合金放电容量仅为 265 mA·h/g,100 次充放电时的容量保持率为 45%。2016 年, YAN 等^[7]探索了 La-Y-Ni 系 $AB_{3-3.8}$ 型多元退火合金的储氢和电化学性能,发现当 B 端用 Mn、Al 部分替代 Ni 合金化后可极大改善合金的吸放氢平台特性和电化学性能,其中 A_2B_7 型合金电极放电容量达到 392 mA·h/g,300 次充放电后的容量保持率为 76.6%。罗永春等^[26]研究表明,Y 元素对 La-Y-Ni 系 A_2B_7 型 $La_{1-x}Y_xNi_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ 合金的储氢性能影响很大,适量增加 Y 含量($x \geq 0.65$)可有效减小合金的氢致非晶化倾向并显著提高合金电极的电化学性能。

研究表明,La-Mg-Ni 系 A_5B_{19} 型合金具有较高

的储氢容量及良好的高倍率放电性能与循环稳定性^[18,27]。ZHAO 等^[28]研究表明,随着稀土-镁系 A_xB_y 型合金组成计量比(y/x)的增加,La-Mg-Ni 系 $AB_{3-3.8}$ 型合金的吸放氢平台压和电极高倍率放电性能 HRD 逐渐依次提高。另一方面,由于不同超点阵结构的 RE-Ni 系合金相在热力学稳定性和对价电子的选择性上存在差异,化学组成与制备条件的不同将导致合金最终形成多个不同晶体结构的物相,其中采用热处理对合金的微观组织和相结构进行调控已成为改善和优化合金储氢及电化学性能的有效手段^[6,20]。邓安强等^[29]对 La-Y-Ni 系 A_2B_7 型退火合金研究表明,适宜的热处理温度(900~950 °C)有利于合金形成单相 Ce_2Ni_7 结构,其最高放电容量和容量保持率 S_{100} 分别达到 393.1 mA·h/g 和 89%。LI 等^[20]研究表明,通过调控 RE-Mg-Ni 系 $AB_{3.5-3.8}$ 型合金的稀土成分和热处理工艺获得了 2H-和 3R-型结构单相组织,发现单相的 3R-Gd₂Co₇ 与 3R-Ce₅Co₁₉ 型组织有利于降低合金氢致粉化倾向和提高储氢容量与电极的循环稳定性。YAN 等^[7]研究了不同计量比合金 $(LaSmY)(NiMnAl)_{3.3-3.7}$ 的组织 and 电化学性能,结果表明, A_2B_7 型合金具有较高的放电容量和容量保持率, A_5B_{19} 型合金的大倍率放电性能虽较佳,但其放电容量较低。

如何有效提高新型 La-Y-Ni 系 AB_n ($n=3\sim 3.8$) 合金的循环稳定性和高倍率放电性能,仍是该类合金在 MH/Ni/动力电池应用中需要研究和解决的重要问题。储氢合金化学组成与微观组织转变规律及其调控是优化和改善其电化学性能的基础。本课题组的前期工作表明,适当调控 La-Y-Ni 系 A_5B_{19} 型合金成分可有效提高电极的放电容量,但有关热处理如何调控 La-Y-Ni 系 A_5B_{19} 型合金的组织转变以及如何影响其电化学性能的研究目前鲜有报道。本文设计了 $La_{0.4}Y_{0.6}Ni_{3.52}Mn_{0.18}Al_{0.1}$ 合金,系统研究了退火温度(1173~1373 K)对 La-Y-Ni 系 A_5B_{19} 型合金的组织转变与相结构的影响规律,并分析了合金微观组织与结构和储氢及电化学性能之间的关系。

1 实验

合金试样按 $La_{0.4}Y_{0.6}Ni_{3.52}Mn_{0.18}Al_{0.1}$ 进行配比,所用原材料稀土 La、Y 以及金属 Ni、Mn 和 Al 的纯度均大于 99.9%。采用真空电弧熔炼在高纯氩气保

护下得到铸态合金,为保证合金熔体的均匀性,每种试样经翻转熔炼4遍。将熔炼后的铸态合金置于真空管式炉中,在0.15 MPa 氩气保护下分别加热至1173 K、1223 K、1253 K、1273 K、1298 K、1323 K和1373 K,并保温48 h后随炉冷却,获得超点阵结构La-Y-Ni系 A_5B_{19} 型退火态合金。

采用Bruker D8 advance X射线衍射仪(Cu K_α 射线, 40 kV)以2 (°)/min扫描速度在 2θ 为15°~80°范围收集衍射数据,用Rietveld全谱拟合方法^[30]及Maud软件对XRD衍射数据进行结构精修,以获得退火合金微观组织各物相组成与结构及其晶胞参数与相丰度。利用场发射SEM扫描电镜(QUANTA FEG 450)和能谱仪观察分析合金的微观组织和物相化学组成。

采用电池测定仪(武汉Land, CT2001A)与电化学工作站(上海辰华CHI660E)测试合金电极的电化学性能,其中正极选用高容量烧结式 $Ni(OH)_2/NiOOH$,电解质为6 mol/L的KOH水溶液。将退火合金打磨掉表层氧化皮后研磨成合金粉,过筛后取50~75 μm 合金粉0.1 g与0.3 g羰基镍粉混合均匀,用16 MPa压力冷压成 d 10 mm的合金电极片,测试前将正负极在6 mol/L KOH溶液中浸泡24 h。合金电化学性能测试均采用三电极电池体系测试,Hg/HgO为参比电极,放电过程的截止电位为0.6 V,实验温度为室温25 °C。电化学活化时采用电流密度60 mA/g(0.2C)进行充放电,电极循环时分别用150 mA/g和300 mA/g电流密度充放电,其截至电位均为0.6 V(vs Hg/HgO)。分别用不同放电电流密度300 mA/g(1C)、600 mA/g(2C)、900 mA/g(3C)测试合金电极的高倍率放电性能 $\eta_{HRD,900}$ 。为进一步研究合金电极反应动力学性能和机理,采用CHI660E型电化学工作站分别测试合金电极在放电深度50%(DOD)时的线性极化、电位阶跃、Tafel腐蚀极化曲线。其中线性极化时的扫描速度为0.1 mV/s,扫描范围在-6~+6 mV之间;恒电位阶跃测试时,阶跃电位为+600 mV,阶跃时间3000 s;测试Tafel腐蚀极化时,电位扫描范围在-1.1~-0.3 V之间(相对开路电位),扫描速度为5 mV/s。

合金的放氢PCT曲线用电化学方法测试。将活化后的合金电极以60 mA/g(0.2C)充电饱和后,再以60 mA/g进行多步放电,每步放电30~50 min,放电之后断电停留15 min,记录此时的电压曲线和放氢平衡电位 φ_{eq} ,根据式(1)计算电化学放氢时的

平衡氢压 p_{eq} ^[31]:

$$\varphi = \varphi_{H_2}^0 - \varphi_{HgO/Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha_{H_2O}}{\gamma_{H_2} p_{H_2}} \right) \quad (1)$$

式中: α_{H_2O} 与 γ_{H_2} 分别代表水的活度和氢的活度因子; p_{H_2} 、 F 和 R 分别为平衡氢压、法拉第(Faraday)常数和理想气体常数。

2 结果与讨论

2.1 退火合金微观组织与相结构

$La_{0.4}Y_{0.6}Ni_{3.52}Mn_{0.18}Al_{0.1}$ 退火合金组织的XRD谱和Rietveld全谱拟合图谱及其精修后的物相组成如图1和2所示。由图1(b1)~(b3)可知,采用Rietveld方法对合金相结构进行精修后,其精修因子成加权残差 R_{wp} 和拟合优度 S 分别为7.76%~8.88%和1.55~1.74,说明拟合结果比较可靠和准确。结果表明,退火温度对合金微观组织与物相组成影响显著,1173 K退火时,合金由 A_5B_{19} (3R-Ce₅Co₁₉, 2H-Pr₅Co₁₉)、 A_2B_7 (2H-Ce₂Ni₇)、 AB_3 (3R-CeNi₃)和少量 AB_5 型(CaCu₅)相组成;当退火温度高于1173 K时 AB_3 型相消失,直至1253 K退火后 $LaNi_5$ 型物相也基本消失。在1273~1373 K区间,合金退火组织由主相 A_5B_{19} 型(3R-Ce₅Co₁₉+2H-Pr₅Co₁₉)与2H-Ce₂Ni₇型相组成,其中1273 K时3R-Ce₅Co₁₉型相丰度达到最大值57%;随退火温度继续升高,3R-Ce₅Co₁₉型与2H-Ce₂Ni₇型相丰度逐渐减少,2H-Pr₅Co₁₉型物相丰度从1323 K时的25%增加至1373 K时的66%,表明1373 K高温退火有利于La-Y-Ni系 A_5B_{19} 型合金形成2H-Pr₅Co₁₉型相。由图3可知,在1173~1323 K退火区间,随着退火温度的增加,3R-Ce₅Co₁₉型和2H-Pr₅Co₁₉型相的晶胞参数 c 及晶胞体积 V 均呈现逐渐增大趋势,其中3R-Ce₅Co₁₉型结构的晶胞参数 c_{3R} 和 V_{3R} 的变化比较明显,但当温度高于1323 K时,两相的晶胞参数 a 、 c 和 V 值又有所降低。依据La-Ni与Y-Ni二元合金相图,该二元合金可通过多级包晶反应形成 $La(Y)Ni_3$ 、 $La(Y)_2Ni_7$ 和 La_5Ni_{19} 型相^[6,23]。研究表明,在 $La_{2-x}Y_xNi_7$ 合金中,当 $x \leq 1$ 时,Y原子仅在 $[AB_2]$ 结构单元中优先占位,当 $1 < x \leq 2$ 时,Y原子在 $[AB_2]/[AB_3]$ 两个结构单元中占位,而Mn和Al原子主要分布在 $[AB_5]$ 单元中^[29,32]。据此可推断,当 $1 < x \leq 2$ 时,La-Y-Ni系合

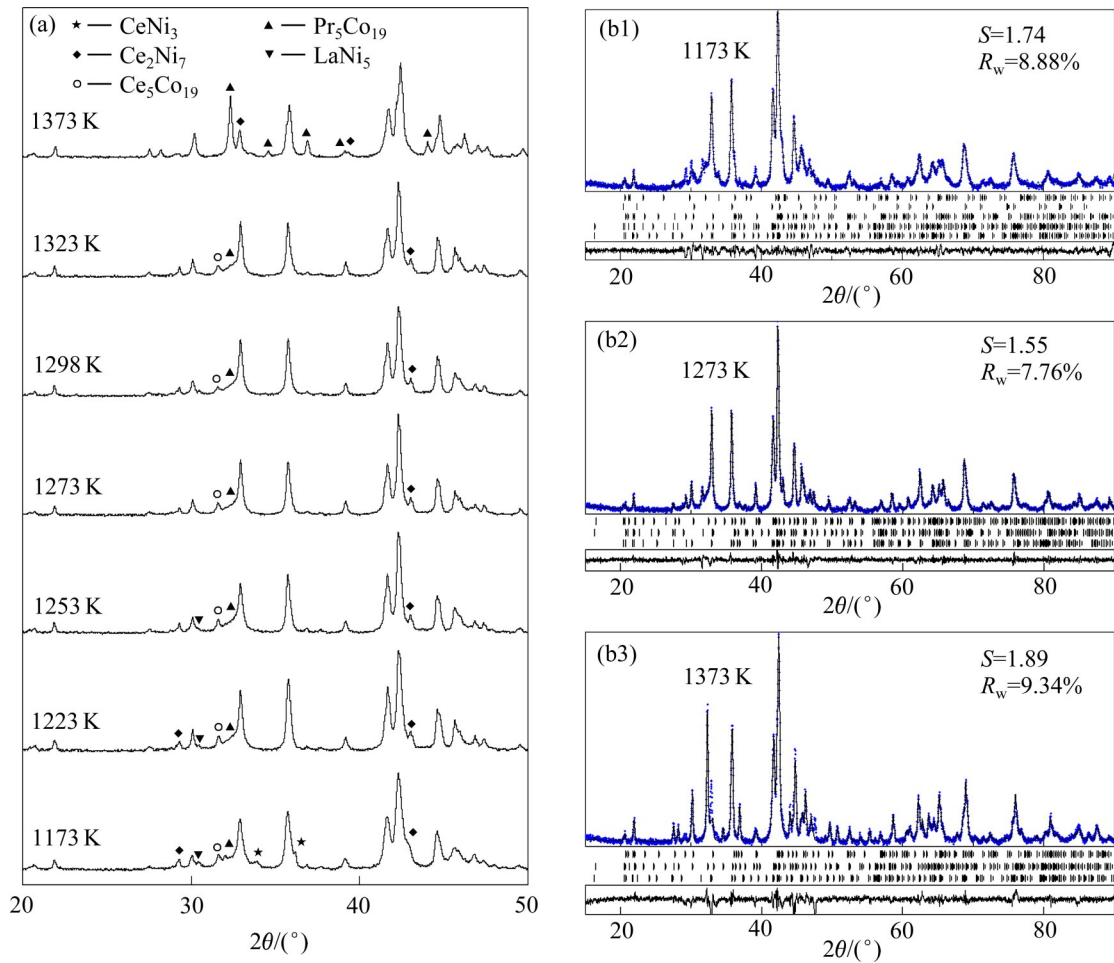


图 1 退火合金组织的 XRD 谱及其 Rietveld 全谱拟合图谱

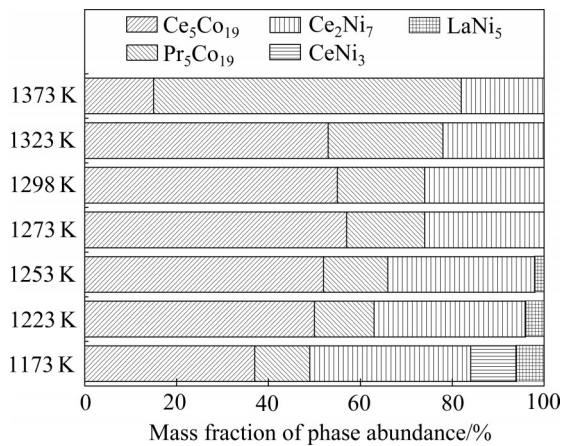
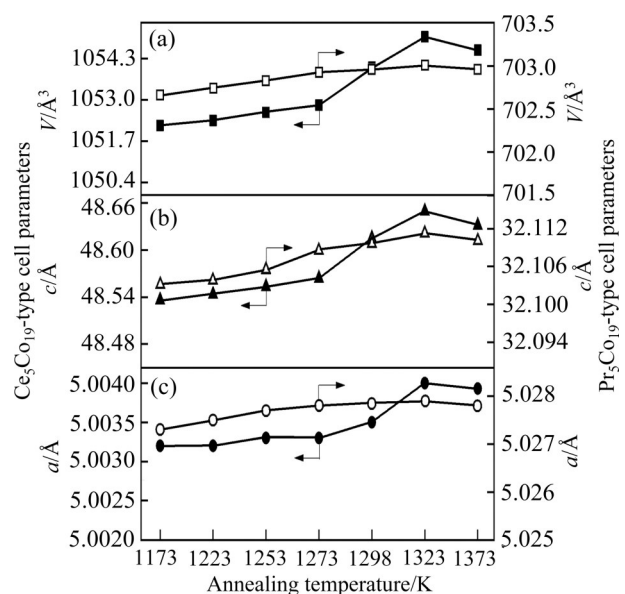
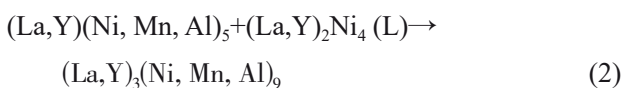
Fig. 1 XRD patterns(a) and rietveld refinements((b1)–(b3)) of annealed $La_{0.4}Y_{0.6}Ni_{3.52}Mn_{0.18}Al_{0.1}$ alloys

图 2 退火合金物相组成及其相丰度

Fig. 2 Phase component and abundances of annealed alloys

金通过下列包晶反应分别形成 $(La, Y)Ni_3$ 、 $(La, Y)_2Ni_7$ 和 $(La, Y)_5Ni_{19}$ 型相:

图 3 退火合金 A_5B_{19} 型主相的晶胞参数Fig. 3 Lattice parameters of A_5B_{19} type phase for annealed alloys from Rietveld refinements: (a) Cell volume V ; (b) Cell parameter c ; (c) Cell parameter a

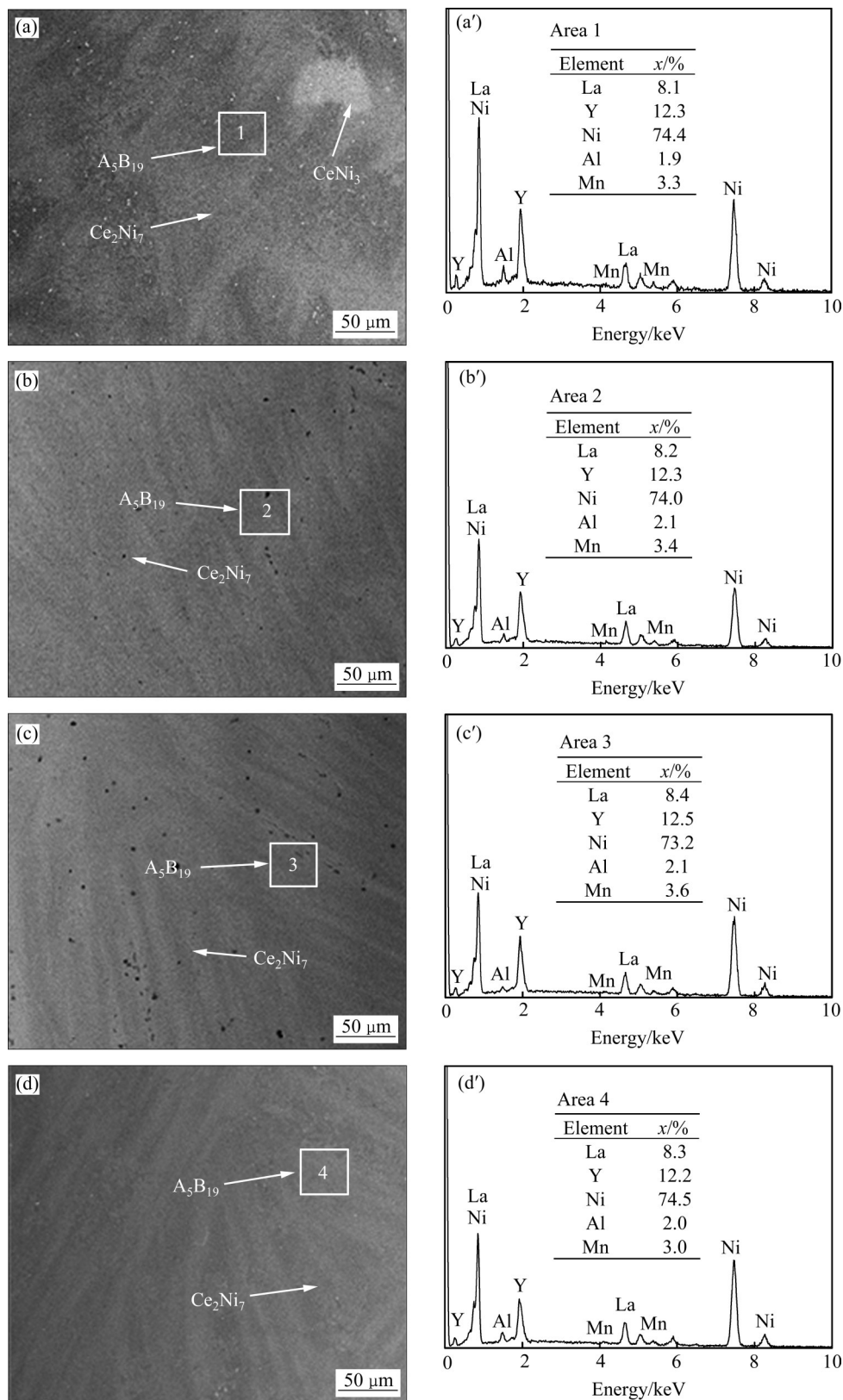
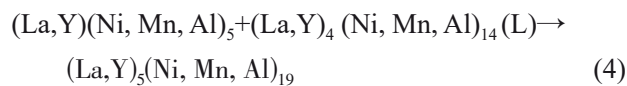
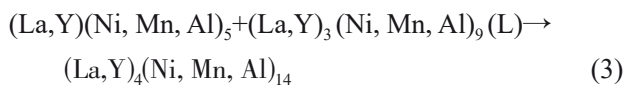


图4 退火合金微观组织的SEM背散射电子图像与A₅B₁₉型主相区域元素组成的EDS能谱

Fig. 4 SEM images of scattered electron((a)–(d)) and EDS spectra of elements in A₅B₁₉ type phase((a')–(d')) for annealed alloys: (a), (a') 1173 K; (b), (b') 1273 K; (c), (c') 1323 K; (d), (d') 1373 K

上述同素异构 $3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}$ 与 $2H\text{-Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型相结构的差别主要是沿 c 轴方向上的堆垛结构不同, 其中 $c_{3R} > c_{2H}$, $V_{3R} > V_{2H}$ ($V_{\text{cell}} = a^2 \times c \times \sin 120^\circ$)。合金成分、制备时的热过程与工艺会影响 $2H$ 与 $3R$ 型相的形成。由图4(a')~(d')中EDS能谱分析可知, 在1173~1323 K退火时, A_5B_{19} ($3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}$, $2H\text{-Pr}_5\text{Co}_{19}$) 型主相微区中的La和Mn元素含量随退火温度上升有增加趋势。根据BUSACHOW等^[33]提出的A端原子半径大的稀土R有助于二元R-Ni超点阵合金形成 $2H$ 型结构的尺寸效应, 当上述合金退火时发生包晶反应以及 $3R \rightarrow 2H$ 型同素异构相间转变时, 部分La原子有可能从 Ce_2Ni_7 和 $3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型相向 $2H\text{-Pr}_5\text{Co}_{19}$ 相中发生扩散转移, 由于 $r_{\text{La}} (1.877 \text{ \AA}) > r_{\text{Y}} (1.803 \text{ \AA})$, 导致随退火温度升高时两相的晶胞参数 a 、 c 及其晶胞体积 V 均有所增加。由图4(a')~(d')可知, 由于在1323 K长时间退火时, B端Mn元素因挥发比较明显, 而 $r_{\text{Mn}} (1.366 \text{ \AA}) > r_{\text{Ni}} (1.246 \text{ \AA})$, 导致 $3R$ 和 $2H$ 型相的晶胞参数 a 、 c 及晶胞体积 V 有所减小。

2.2 合金电极电化学性能

2.2.1 电化学放氢PCT曲线和热力学性能

图5(a)所示为1173 K、1273 K、1373 K退火后合金电极在室温25 °C时的电化学放氢PCT曲线。由图5(a)可知, 随退火温度增加, 放氢平台压有所升高, 其放氢平台中值分别为0.0488、0.0639和0.0765 MPa, 1273 K时的合金可逆放氢容量达到最大值1.454%(质量分数); 当退火温度 $\geq 1273 \text{ K}$ 时, PCT曲线呈现出较明显的三个放氢平台区。ZHAO等^[19, 28]研究表明, 随 $AB_{3-3.8}$ 型合金化学计量比增

加, 合金PCT曲线平台压升高, 发现 $3R$ 型单相组织相比 $2H$ 型相具有较大的吸放氢容量和较高的平台氢压。由图2和3可知, 退火合金组织主要由 A_5B_{19} 型 ($3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}$, $2H\text{-Pr}_5\text{Co}_{19}$) 主相和部分 Ce_2Ni_7 型相组成, 因此图5(a)中第一(1st)、第二(2nd)、第三(3rd)平台区依次对应 $2H\text{-Ce}_2\text{Ni}_7$ 型、 $3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型和 $2H\text{-Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型相的放氢平台, 其中1273 K退火时的 $3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}$ 相丰度最大, 其储氢容量最高, 这说明提高 $3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型有助于增加La-Y-Ni系 A_5B_{19} 型合金的储氢量。当退火温度为1373 K时, 虽然 $2H\text{-Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型相丰度最高, 但由于Mn元素挥发引起 $3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型和 $2H\text{-Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型物相的晶胞体积 V 减小, 导致合金储氢平台有所上升, 放氢容量下降。合金储氢的热力学参数通过式(5)的Van't Hoff方程计算得出:

$$\ln \frac{p_{\text{eq}}}{p^\circ} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

式中: R 、 T 分别为摩尔气体常数和热力学温度; p_{eq} 为PCT曲线中平衡时的平台氢压; p° 为标准大气压; ΔH 和 ΔS 分别表示合金氢化时的焓变和熵变。图5(b)所示为退火合金电极分别在300 K、325 K、348 K下测试的电化学放氢平台压 p_{eq} 与温度 $1/T$ 的关系及其线性拟合后的Van't Hoff曲线, 根据拟合曲线的斜率和纵坐标, 可计算出合金吸放氢时的热力学参数 ΔH 和 ΔS 分别为 -32.3 kJ/mol 和 82.3 J/mol 。

2.2.2 电化学活化与循环稳定性

图6所示为60 mA/g电流密度下合金电极的充放电活化曲线及充放电电位曲线。结果表明, 所有

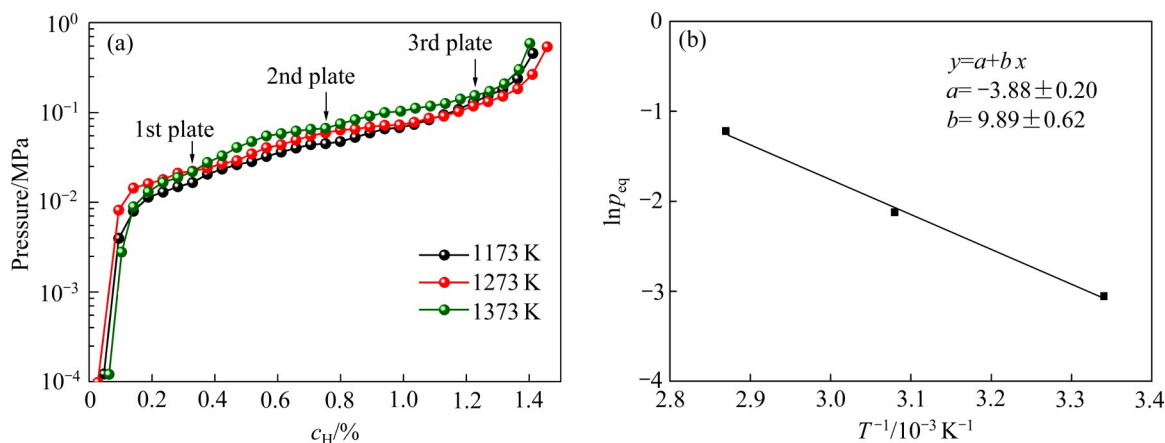


图5 退火合金在298 K时的电极电化学放氢PCT曲线和Van't Hoff曲线

Fig. 5 Electrode electrochemical dehydrogenation PCT isotherms (a) and Van't Hoff plot of annealed alloys at 298 K

合金电极经3~7次充放电循环即可达到最高放电容量372~386 mA·h/g,适当提高退火温度有利于改善电极活化性能。随退火温度的增加,电极放电容量呈先增加后减小趋势,1293 K时,容量达到最大值386.6 mA·h/g,所有合金电极的充放电曲线均具有平坦的放电平台。电极经100次充放电后的循环稳定性如图7(a)所示,结果表明,随退火温度增加,经100次循环后,电极容量保持率 S_{100} 从1173 K时的84%提高至1273 K时的90%;当退火温度高于1273 K时,电极容量保持率 S_{100} 仍基本稳定在88%左右,这表明提高退火温度有助于改善合金的电化学稳定性。

储氢合金电化学放电容量和循环稳定性与其物相组成和相结构以及吸放氢过程中合金结构的稳定性及腐蚀行为密切相关^[34-35]。研究表明^[35],对超点阵结构R-Mg(Y)-Ni系 $AB_{3.0-3.8}$ 型合金,沿 c 轴方向形成的 $[AB_5]/[AB_2]$ 型单元堆垛结构对合金的储氢和电化学性能影响较大, $[AB_5]/[AB_2]$ 型单元堆垛比率

n 较小时,合金储氢容量虽较高,但吸氢时所引起的各向异性膨胀和 $[AB_5]/[AB_2]$ 单元界面处的晶格失配较大,致使合金的电化学吸放氢稳定性变差;而 $[AB_5]/[AB_2]$ 型单元堆垛比率 n 较高时, A_5B_{19} 型合金电极具有相对较好的电化学稳定性。在RE-Ni系超点阵结构合金中,2H和3R型结构由 $CaCu_5$ 型 $[AB_5]$ 分别与C14型 $[AB_2]$ 以及C15型 $[AB_2]$ 型结构单元沿 c 轴堆垛组成,其晶胞参数 a 值基本接近,但其晶胞参数 c 和体积 V 相差较大,这将对合金的储氢和电化学性能产生显著影响。ZHAO等^[19]最近研究表明,3R-Gd₂Co₇型单相合金的储氢和电化学性能明显优于2H-Ce₂Ni₇型单相结构合金,发现3R-Gd₂Co₇型结构在气态和电化学吸放氢过程中的晶格体积膨胀速率以及其 $[AB_2]/[AB_5]$ 结构单元间的晶格失配与应力应变较小,导致合金结构稳定性和电极充放电时的循环稳定性明显改善。如图6及表1所示,随着退火温度的增加,La_{0.4}Y_{0.6}Ni_{3.52}Mn_{0.18}Al_{0.1}合金中 A_5B_{19} 型(3R-Ce₅Co₁₉,2H-Pr₅Co₁₉)主相丰度由49%增

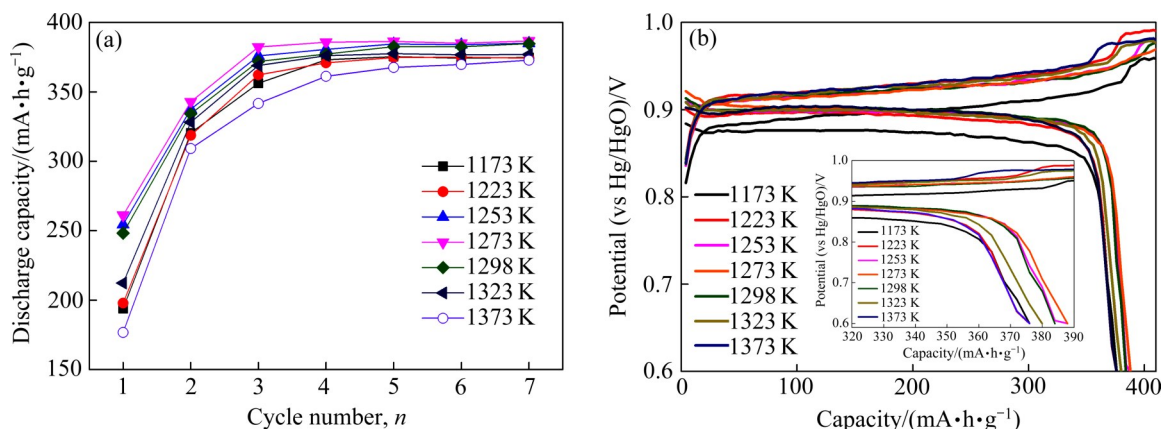


图6 退火合金电极的充放电活化曲线和充放电电位曲线

Fig. 6 Charge-discharge activation curves (a) and cyclic stability (b) curves of annealed alloys

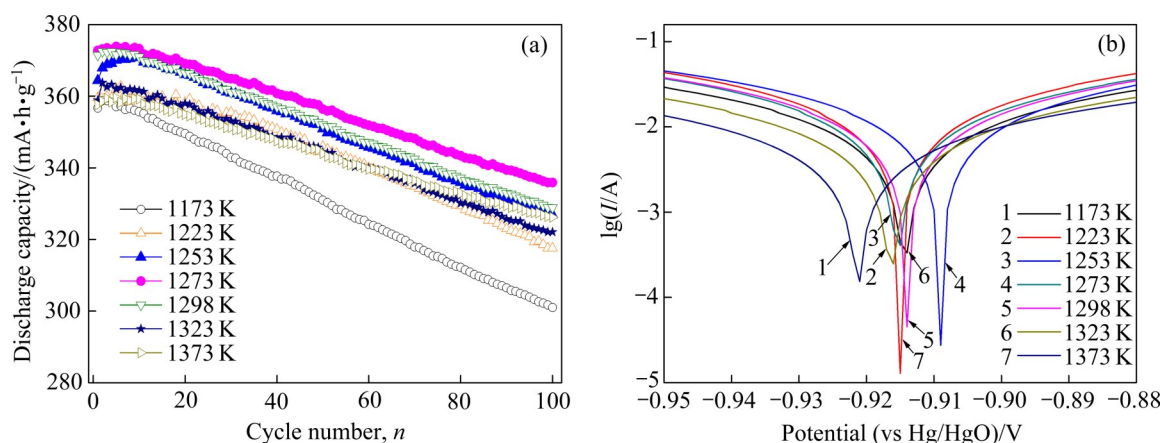


图7 退火合金电极循环稳定性曲线和Tafel腐蚀极化曲线

Fig. 7 Cycling stability curves (a) and Tafel polarization curves (b) of annealed alloys electrode

表 1 $La_{0.4}Y_{0.6}Ni_{3.52}Mn_{0.18}Al_{0.1}$ 退火合金电极的电化学性能Table 1 Electrochemical properties of $La_{0.4}Y_{0.6}Ni_{3.52}Mn_{0.18}Al_{0.1}$ annealed alloy electrodes

Temperature/ K	Activation number	$C_{max}/$ (mA·h·g ⁻¹)	$S_{100}/$ %	$\eta_{HRD,900}/$ %	$J_0/$ (mA·g ⁻¹)	$D/$ (10 ⁻¹⁰ cm ² ·s ⁻¹)	$\phi_{corr}/$ V	$J_{corr}/$ (mA·cm ⁻²)
1173	5	375.4	84.0	63.1	212.4	3.84	-0.921	4.986
1223	5	380.6	87.7	64.7	158.8	4.38	-0.915	4.575
1253	6	385.1	88.2	69.2	120.6	4.93	-0.915	4.067
1273	6	386.6	90.1	75.7	138.8	5.26	-0.909	3.612
1298	7	384.7	88.3	48.5	191.7	3.77	-0.914	3.833
1323	7	377.5	88.6	42.9	213.2	3.47	-0.916	3.873
1373	7	372.8	89.3	43.6	220.0	3.36	-0.915	3.761

加至 82%(质量分数), 其中增加 3R-Ce₅Co₁₉ 型相丰度有利于提高循环稳定性, 当 1273 K 退火时, 3R-Ce₅Co₁₉ 型相丰度最高, 对应其放电容量和循环寿命也较佳。上述结果表明, 通过热处理调控微观组织和提高 3R-Ce₅Co₁₉ 型相丰度是改善 La-Y-Ni 系 A_5B_{19} 型合金电化学性能的有效途径。

储氢合金电极电化学循环稳定性与其在碱性水溶液中的腐蚀行为关系密切, 用 Tafel 极化曲线中的腐蚀电位和腐蚀电流可判断合金在介质中的腐蚀倾向和腐蚀速率。由图 7(b) 中的 Tafel 极化曲线可知, 随退火温度的增加, 合金电极的腐蚀电位 ϕ_{corr} 逐渐正移, 腐蚀电流 J_{corr} 变化呈先减小后增加趋势, 3R-Ce₅Co₁₉ 型相丰度越高, 腐蚀电流 J_{corr} 越小, 其中 1273 K 退火时的 3R-Ce₅Co₁₉ 型相丰度最高, 其 J_{corr} 值最小, 对应其电极容量保持率 S_{100} 也最大; 低于 1273 K 退火时, 由于形成的 CeNi₃ 与 CaCu₅ 相等多相组织存在相间腐蚀电位差, 其腐蚀电流 J_{corr} 较大, 对应电极容量保持率 S_{100} 较低。上述结果表明, 提高 $La_{0.4}Y_{0.6}Ni_{3.52}Mn_{0.18}Al_{0.1}$ 退火合金组织中 3R-Gd₅Co₁₉ 型结构的相丰度可明显改善电极的循环寿命。

2.2.3 高倍率放电性能与反应动力学

储氢含量电极的电化学反应动力学性能通常用高倍率放电性(High-rate dischargeability, HRD)来表征, 即 $\eta_{HRD} = C_i / (C_i + C_{60}) \times 100\%$, 其中 C_i 代表放电电流密度 J 时的放电容量, C_{60} 为放电电流密度 60 mA/g 时的残余放电容量。图 8(a) 所示为合金电极在放电电流密度分别为 60 mA/g(0.2C)、300 mA/g(1C)、600 mA/g(2C) 和 900 mA/g(3C) 时的高倍率放电性能 η_{HRD} 。由图可知, $\eta_{HRD,900}$ 随退火温度升高呈

先增加后减小的变化规律, 其中 1273 K 退火时的 $\eta_{HRD,900}$ 达到最大值 75.7%。储氢含量电极高倍率放电和动力学性能由电极/电解质溶液界面的电荷转移速率(或表面交换电流密度 J_0) 和氢在合金体相内的扩散系数 D 所决定。图 8(b) 所示为合金电极的线性极化曲线, 对曲线进行拟合, 拟合出的斜率则为合金交换电流密度 J_0 。合金电极交换电流密度 $J_0 = (JRT)/(F\eta)$, 其中 J 、 T 、 R 、 F 和 η 分别表示极化电流密度(mA/g)、测试温度(K)、摩尔气体常数、法拉第常数(9.65×10^4 C/mol) 和过电位(mV), 即曲线斜率越大, 交换电流密度 J_0 越大, 意味着电极表面的电荷转移阻抗越小。图 9(a) 为恒电位阶跃后阳极电流密度与时间响应的 $\lg J-t$ 关系曲线, 图中经电位阶跃后的电流响应曲线由两阶段组成, 起始放电阶段时由于电极表面的氢原子浓度迅速被消耗, 导致阳极电流随时间很快降低; 随电流密度衰减速度降低, 阳极电流 $\lg J$ 与阶跃时间 t 之间近似呈线性关系, 此时阳极电流值由氢原子在合金体相中的扩散速率所决定, 据此由式(6)~(7)中的合金颗粒半径 a 和曲线斜率求得氢扩散系数 D [36]:

$$\lg J = \lg \frac{(c_0 - c_s)6DF}{da^2} - \frac{\pi^2 Dt}{2.303a^2} \quad (6)$$

$$D = -\frac{2.303a^2}{\pi^2} \frac{d \lg J}{dt} \quad (7)$$

式中: J 为阳极扩散电流密度(A/g); F 为法拉第常数; D 是氢原子扩散系数(cm²/s); d 为合金的质量密度(g/cm³); a 合金颗粒半径(cm); C_0 为合金体相中的初始氢浓度(mol/cm³); C_s 为合金电极表面的氢浓度(mol/cm³); t 是电位阶跃后的放电时间。由上述求得的交换电流密度 J_0 与氢扩散系数 D 值如表 1

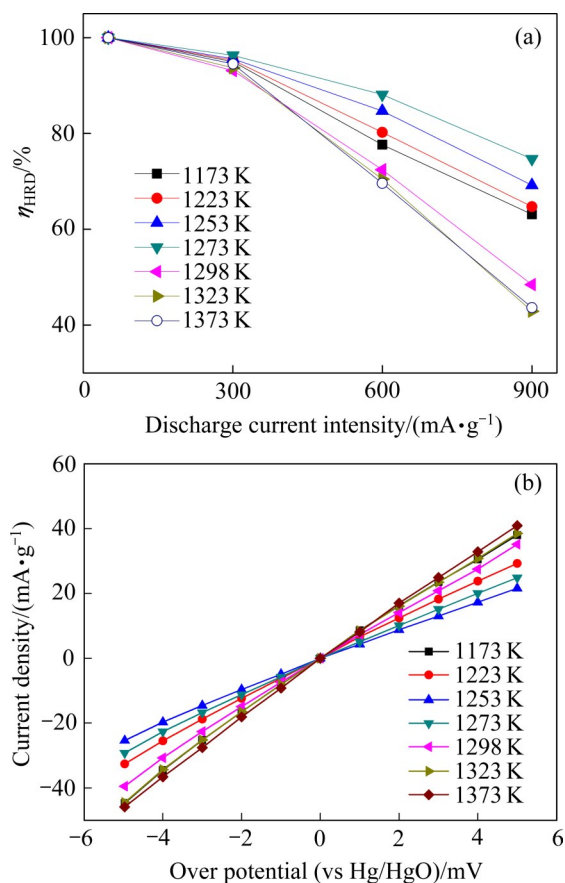


图8 退火合金电极的高倍率放电性能 η_{HRD} 和线性极化曲线

Fig. 8 High-rate dischargeability (a) and linear polarization curves (b) of annealed alloys

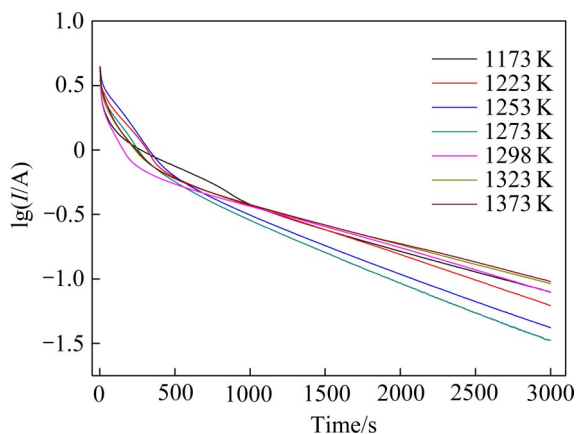


图9 合金电极的恒电位阶跃时的电流曲线

Fig. 9 Semi-logarithmic plots of anodic current density vs. time responses of alloy electrodes

和图10所示。结果表明,随着退火温度的增加,交换电流密度 J_0 先减小后增大,氢扩散系数 D 先增大后减小,可见氢扩散系数 D 与 $\eta_{HRD,900}$ 随退火温度的变化规律相一致,说明影响合金电极高倍率放电

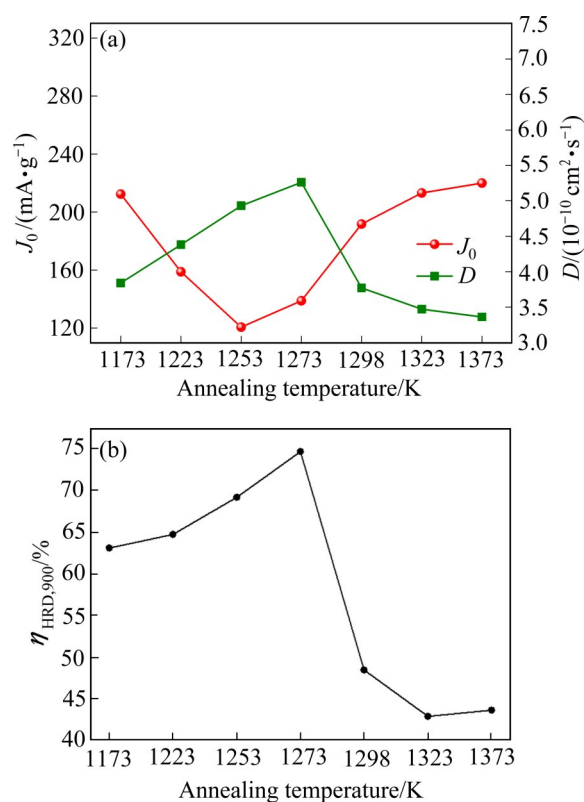


图10 退火温度对合金电极 J_0 和 D 以及高倍率放电性能的影响

Fig. 10 Effects of annealing temperature on J_0 , D and high-rate discharge ability of alloy electrodes

性能和其动力学反应的控制步骤为氢原子在合金体相中的扩散。结合图2、10结果分析可知,在整个退火区间,合金中 $3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型物相丰度与氢扩散系数 D 两者随退火温度的变化规律相同,即 $3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型物相丰度越高, D 值越大,则合金电极高倍率 $\eta_{HRD,900}$ 性能越好,这意味着在相同化学计量比组成条件下,由于 $3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型的晶胞参数 c 和晶胞体积 V 明显大于 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型结构,因而增加 $3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型物相丰度有利于改善氢原子在合金中的扩散^[18, 28]。

3 结论

1) 利用真空电弧熔炼和热处理制备了超点阵结构 La-Y-Ni 系 A_5B_{19} 型 $\text{La}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Ni}_{3.52}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.1}$ 退火合金,研究了退火温度(1173~1327 K)对合金相结构和电化学性能的影响规律。

2) 经1173~1253 K退火后,合金由 $\text{A}_5\text{B}_{19}(3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19}, 2H\text{-Pr}_5\text{Co}_{19})$ 、 $\text{A}_2\text{B}_7(2H\text{-Ce}_2\text{Ni}_{17})$ 、 $\text{AB}_3(3R\text{-Ce}_5\text{Co}_{19})$ 型物相组成。

$CeNi_3$)和少量 AB_5 ($CaCu_5$)型相组成, 高于1273K退火时合金由 A_5B_{19} 型($3R-Ce_5Co_{19}$, $2H-Pr_5Co_{19}$)主相和部分 Ce_2Ni_7 型相组成, 1273 K时 $3R-Ce_5Co_{19}$ 型相丰度最高, 进一步提高退火温度有利于La-Y-Ni系 A_5B_{19} 型合金形成 $2H-Pr_5Co_{19}$ 型相。随退火温度升高, 合金PCT曲线的放氢平台压有所增加。

3) 退火温度对 $La_{0.4}Y_{0.6}Ni_{3.52}Mn_{0.18}Al_{0.1}$ 合金电化学性能有较大影响。增加 Ce_5Co_{19} 型相丰度有利于改善合金电极的放电容量、放电倍率性能和循环稳定性; 退火温度为1273 K时, Ce_5Co_{19} 型相丰度最高, 合金的电化学性能最佳, 其最大放电容量达到 $386.6 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 放电电流密度为 900 mA/g 时的高倍率性能 $\eta_{HRD,900}$ 为76.7%, 经循环100周后的容量保持率 S_{100} 为90.1%。氢原子在合金体相内的扩散是合金电极高倍率放电性能的动力学反应控制步骤。

REFERENCES

- [1] LIU Y, PAN H, GAO M, et al. Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries[J]. J Mater Chem, 2011, 21(13): 4743–4755.
- [2] OUCHI T, YOUNG K H, MOGHE D. Reviews on the Japanese patent applications regarding nickel/metal hydride batteries[J]. Batteries, 2016, 2: 21.
- [3] TAN S, SHEN Y, ŞAHİN E O, et al. Activation behavior of an AB_2 type metal hydride alloy for Ni-MH batteries[J]. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41(23): 9948–9953.
- [4] YASUOKA S, MAGARI Y, MURATA T, et al. Development of high-capacity nickel metal hydride batteries using superlattice hydrogen absorbing alloys[J]. J Power Sources, 2006, 156(2): 662–666.
- [5] ZHANG Qing-an, ZHAO Bin, FANG Miao-hui, et al. $(Nd_{1.5}Mg_{0.5})Ni_7$ -based compounds: Structural and hydrogen storage properties[J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51: 2976–2983.
- [6] LIU J J, HAN S M, LI Y, et al. Phase structures and electrochemical properties of La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys with superlattice structure[J]. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41(44): 20261–20275.
- [7] YAN H, XIONG W, WANG L, et al. Investigations on AB_3 -, A_2B_7 - and A_5B_{19} -type LaYNi system hydrogen storage alloys[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42(4): 2257–2264.
- [8] 李媛, 张璐, 韩树民. 稀土-镁-镍系超晶格合金结构与储氢性能研究及进展[J]. 燕山大学学报, 2020, 44(3): 323–330.
- LI Yuan, ZHANG Lu, HAN Shu-min. Development in structure and hydrogen storage properties of rare earth magnesium-nickel-based super lattice alloys[J]. Journal of Yanshan University, 2020, 44(3): 323–330.
- [9] INUI H, YAMAMOTO T, ZHANG D, et al. Microstructure and defect structures in intermetallic compounds in the La-Ni alloy system[J]. J Alloys Compd, 1999, 293/294/295: 140–145.
- [10] KHAN Y. The crystal structure of R_5Co_{19} [J]. Acta Cryst B, 1974, 30(6): 1533–1537.
- [11] HAYAKAWA H, AKIBA E, GOTOH M, et al. Crystal structures of La-Mg-Ni_x ($x=3-4$) system hydrogen storage alloys[J]. Mater Trans, 2005, 46(6): 1393–1401.
- [12] CRIVELLO J C, ZHANG J, LATROCHE M. Structural stability of AB_3 phases in the (La, Mg)-Ni system obtained by density functional theory calculations[J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 25470–25478.
- [13] ZHANG Jing, ZHOU Guang-you, CHEN Guo-rong, et al. Relevance of hydrogen storage properties of ANi_3 intermetallics ($A=La, Ce, Y$) to the ANi_2 subunits in their crystal structures[J]. Acta Materialia, 2008, 56: 5388–5394.
- [14] KADIR K, SASKAI T, UEHARA I. Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys; RMg_2Ni_9 ($R=La, Ce, Pr, Nd, Sm$ and Gd) built from $MgNi_2$ Laves-type layers alternating with AB_5 layers[J]. J Alloys Compd, 1997, 257: 115–121.
- [15] KOHNO T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $La_5Mg_2Ni_{23}$, La_3MgNi_{14} [J]. J Alloys Compd, 2000, 311: L5–L7.
- [16] GUZIK M N, HAUBACK B C, YVON K. Hydrogen atom distribution and hydrogen induced site depopulation for the $La_{2-x}Mg_xNi_7$ -H system[J]. J Solid State Chem, 2012, 186: 9–16.
- [17] GAO Z J, GENG Y H, LIN Z, et al. Synergistic effects of Gd and Co on the phase evolution mechanism and electrochemical performances of Ce_2Ni_7 -type La-Mg-Ni-based alloys[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(1): 156–163.
- [18] XUE Chun-jian, ZHANG Lu, FAN Yan-ping, et al. Phase transformation and electrochemical hydrogen storage performances of La_3RMgNi_{19} ($R=La, Pr, Nd, Sm, Gd$ and Y) alloys[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42(9): 6051–6064.
- [19] ZHAO Yu-meng, WANG Wen-feng, HAN Shu-min, et al. Structural stability studies of single-phase Ce_2Ni_7 -type and Gd_2Co_7 -type isomerides with $La_{0.65}Nd_{0.15}Mg_{0.2}Ni_{3.5}$ compositions[J]. J Alloys Compd, 2019, 775: 259–269.
- [20] LI Yi-ming, LIU Zhuo-cheng, ZHANG Guo-fang, et al. Phase transformation by a step-growth mechanism in

- annealed La-Mg-Ni-based layered-stacking alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 834: 154282.
- [21] LIU Jing-jing, ZHU Shuai, ChEN Xiang-yu, et al. Superior electrochemical performance of La-Mg-Ni-based alloys with novel A_2B_7 - A_7B_{23} biphasic superlattice structure[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 80: 128–138
- [22] LI Y, HOU X W, WANG C X, et al. Improvement of electrochemical properties of NdMgNi-based hydrogen storage alloy electrodes by evaporation-polymerization coating of polyaniline[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43(10): 5104–5111.
- [23] SUBRAMANIAN P R, SMITH J F. Thermodynamics of formation of Y-Ni alloys[J]. *Metall Trans B*, 1984, 8(4): 295–305.
- [24] BADDOUR-HADJEAN R, MEYER L, PEREIRA-RAMOS J P, et al. An electrochemical study of new $La_{1-x}Ce_xY_2Ni_9$ ($0 \leq x \leq 1$) hydrogen storage alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 2385–2393.
- [25] BADDOUR-HADJEAN R, PEREIRA-RAMOS J P, LATROCHE M, et al. New ternary intermetallic compounds belonging to the R-Y-Ni (R=La, Ce) system as negative electrodes for Ni-MH batteries[J]. *J Alloy Compd*, 2002, 330/331/332: 782–786.
- [26] 赵磊, 罗永春, 邓安强, 等. 无镁超点阵结构 A_2B_7 型 $La_{1-x}Y_xNi_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ 合金的储氢和电化学性能[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(9): 1993–2002.
- ZHAO Lei, LUO Yong-chun, DENG An-qiang, et al. Hydrogen storage and electrochemical properties of the Mg-free A_2B_7 -type $La_{1-x}Y_xNi_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ alloys with superlattice structure[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(9): 1993–2002.
- [27] FERREY A, CUEVAS F, LATROCHE M, et al. Elaboration and characterization of magnesium-substituted La_5Ni_9 hydride forming alloys as active materials for negative electrode in Ni-MH battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(6): 1710–1714.
- [28] ZHAO Yu-meng, LIU Xiao-xue, ZHANG Shuang, et al. Preparation and kinetic performances of single-phase $PuNi_3$ -, Ce_2Ni_7 -, Pr_5Co_{19} -type superlattice structure La-Gd-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys[J]. *Intermetallics*, 2020, 124: 106852.
- [29] 邓安强, 罗永春, 夏元华, 等. 退火处理对新型无镁 $Y_{0.7}La_{0.3}Ni_{3.25}Al_{0.1}Mn_{0.15}$ 储氢合金结构和电化学性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(1): 145–154.
- DENG An-qiang, LUO Yong-chun, XIA Yuan-hua, et al. Effect of annealing treatment on structure and electrochemical properties of new Mg-free $Y_{0.7}La_{0.3}Ni_{3.25}Al_{0.1}Mn_{0.15}$ hydrogen storage alloys[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2020, 41(1): 145–154.
- [30] WILL G. Powder diffraction: The Rietveld method and the two-stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data[M]. Berlin: Springer, 2006.
- [31] WANG C. S, WANG X. H, LEI Y Q, et al. A new method of determining the thermodynamic parameters of metal hydride electrode materials[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1977, 22: 1117–1124.
- [32] PAUL-BONCOUR V, JEAN-CLAUDE C, MADERN N, et al. Correlations between stacked structures and weak itinerant magnetic properties of $La_{2-x}Y_xNi_7$ compounds[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2020, 32: 415804.
- [33] BUSCHOW K H, VAN MAL H H. Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum nickel system[J]. *J Less Common Met*, 1972, 29: 203–210.
- [34] ZHANG Qing-an, CHEN Zi-liang, LI Yong-tao, et al. Comparative investigations on hydrogen absorption-desorption properties of Sm-Mg-Ni compounds: The effect of $[SmNi_5]/[SmMgNi_4]$ unit ratio[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(9): 4719–4727.
- [35] 马玉蕊, 董小平, 陈亚方, 等. La-Mg-Ni 系储氢合金的容量衰减与组织结构[J]. *科学技术与工程*, 2020, 20(25): 10214–10218.
- MA Yu-rui, DONG Xiao-ping, Chen Ya-fang, et al. Capacity decay and microstructure of La-Mg-Ni system hydrogen storage alloy[J]. *Science Technology and Engineering*, 2020, 20(25): 10214–10218.
- [36] YUAN X, XU N, et al. Comparative study on electrochemical techniques for determination of hydrogen diffusion coefficients in metal hydride electrodes[J]. *J Appl Electrochem*, 2001, 31(9): 1033–1039.

Phase structure and electrochemical properties of La-Y-Ni-based A_5B_{19} -type annealed alloys

LI Jun-peng¹, DENG An-qiang¹, YANG Yang¹, PAN Fu-jian¹, ZHANG Hai-min¹, LUO Yong-chun^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The effect of annealing temperature (1173 – 1373 K) on the phase structure and electrochemical performance of new A_5B_{19} type hydrogen storage alloy $La_{0.4}Y_{0.6}Ni_{3.52}Mn_{0.18}Al_{0.1}$ was systematically investigated. The results show that the content of the main phase A_5B_{19} ($3R-Ce_5Co_{19}+2H-Pr_5Co_{19}$)-phase increases with the increase of annealing temperature, of which the $3R-Ce_5Co_{19}$ phase abundance is the highest (57%, mass fraction) at 1273 K, and further increasing the annealing temperature will help the alloy form $2H-Pr_5Co_{19}$ type phase. The unit cell parameters a , c and unit cell volume V of the $3R-Ce_5Co_{19}$ and $2H-Pr_5Co_{19}$ type phases all gradually increase with the increase of annealing temperature, but the unit cell parameters and volume decrease after annealing at 1373 K. With the increase of annealing temperature, the desorption plateau of the electrochemical P-C isotherms increases. The electrochemical analysis show that increasing the abundance of Ce_5Co_{19} type phase is beneficial to improve the discharge capacity, rate performance and cycle stability of the alloy electrodes. When the annealing temperature is 1273 K, the electrochemical properties of the alloy electrode are the best, the maximum discharge capacity reaches $386.6 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ (60 mA/g), the high-rate discharge ability at current density of 900 mA/g (HRD_{900}) is 76.7%, and the capacity retention after 100 cycles (S_{100}) is 90.1% (300 mA/g). The diffusion of hydrogen atoms in the alloy body is control step that affects the high-rate discharge performance and dynamic reaction of the alloy electrodes.

Key words: NiMH battery; La-Y-Ni hydrogen storage alloy; heat treatment; microstructure; electrochemical property

Foundation item: Project(51761026) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2021-07-20

Corresponding author: LUO Yong-chun; Tel: +86-13893693127; E-mail: luoyc@lut.edu.cn

(编辑 李艳红)