

Nd 替代 La 对 La-Mg-Ni 系 A_2B_7 型 贮氢电极合金性能的影响

周增林¹, 宋月清¹, 崔 舜¹, 林晨光¹, 曲选辉²

(1. 北京有色金属研究总院 粉末冶金及特种材料研究所, 北京 100088;

2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 用冷坩锅磁悬浮熔炼方法制备了 $La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 贮氢电极合金, 采用 X 射线衍射 Rietveld 法、三电极体系及扫描电镜研究合金的相结构和电化学性能以及电极的表面状态。Rietveld 法分析表明: 合金为多相结构, 主相均为 Ce_2Ni_7 型六方相, 还包括 $CaCu_5$ 型六方相、 $PuNi_3$ 型菱方相、 $MgCu_2$ 型立方相及 CrB 型正交相; 且随着 Nd 含量 x 的增加, 主相含量增加, 相应 $CaCu_5$ 型和 $MgCu_2$ 型相含量降低, $PuNi_3$ 型相含量则在一定范围内波动; 且各组成相单胞体积均呈线性降低趋势。 $p-c-t$ 曲线显示, 合金放氢平台区域变窄, 平台压力升高, 平台先稍有倾斜后逐渐平坦。电化学性能测试显示, 最大放电容量基本呈线性递减; 活化性能优异; 高倍率放电性能先提高后稍有降低; 循环稳定性得到改善。

关键词: 钕; A_2B_7 型; 贮氢电极合金; 相结构; $p-c-t$ 曲线; 电化学性能

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Effects of substitution of Nd for La on properties of La-Mg-Ni system A_2B_7 -type hydrogen storage electrode alloys

ZHOU Zeng-lin¹, SONG Yue-qing¹, CUI Shun¹, LIN Chen-guang¹, QU Xuan-hui²

(1. Powder Metallurgy and Special Materials Research Department, General Research Institute for Nonferrous Metals,
Beijing 100088, China;

2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China)

Abstract: The $La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) hydrogen storage electrode alloys were prepared by cold crucible melting under argon gas atmosphere. The phase structure and electrochemical properties of these alloys and the surface of corresponding electrodes were investigated by means of XRD Rietveld method and tri-electrode test system and SEM. Rietveld analyses show that all these alloys consist of hexagonal Ce_2Ni_7 -type main-phase, hexagonal $CaCu_5$ -type phase, rhombohedral $PuNi_3$ -type phase, cubic $MgCu_2$ -type phase and orthorhombic CrB -type phase. The main-phase content increases, and accordingly the $CaCu_5$ -type and $MgCu_2$ -type phase content decreases, and the $PuNi_3$ -type phase content is almost invariable. Furthermore, the cell volume of these phases decreases linearly. $p-c-t$ isotherms show that hydrogen-desorption plateau region narrows with increasing x , and the plateau pressure increases and the plateau becomes firstly steeper then flatter. The electrochemical results show that maximum discharge capacity decreases linearly. The activation property and high-rate dischargeability are favorable. Cyclic stability is improved markedly.

Key words: neodymium; A_2B_7 -type; hydrogen storage electrode alloys; phase structure; $p-c-t$ curves; electrochemical properties

目前,高容量化是镍氢二次电池的主要发展方向之一,其中,实现负极材料—贮氢电极合金的高容量化是最主要的措施。商业化La-Ni系AB₅型贮氢电极合金具有较好的综合性能,但受GaCu₅型结构的限制,其气态可逆贮氢量不超过1.4%(H/M),相应电化学放电容量一般在310~330 mA·h/g之间^[1-3]。最近研究表明^[4-6],La-Mg-Ni系新型贮氢电极合金的气态可逆贮氢容量可达1.8%(H/M),电化学放电容量可达410 mA·h/g,较AB₅型合金高30%;同时,该新型合金还具有良好的活化性能和高倍率放电性能,但是循环稳定性还有待改善。

回顾AB₅型合金的发展历程,Nd部分替代La对改善合金的循环稳定性进而提高综合电化学性能起着重要的作用。在本实验室Al替代Ni研究工作的基础上^[7],本文作者研究Nd替代La对La-Mg-Ni系新型贮氢电极合金性能的影响。本文针对La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}(x=0,0.1,0.3,0.5和0.7)铸态合金体系进行研究,同时探讨Nd替代La改善合金循环稳定性的作用机理。

1 实验

1.1 合金制备

在氩气气氛保护下,利用冷坩锅磁悬浮熔炼方法制备La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}(x=0,0.1,0.3,0.5,0.7)贮氢电极合金,原料金属的纯度均高于99%。为确保合金成分均匀,将铸锭翻转重熔两次,得到铸态合金样品,然后机械研磨并过孔径为75 μm筛,所得合金粉末用于电化学性能测试;过孔径为44 μm筛,所得合金粉末用于X射线衍射分析。

1.2 极片制作

称取0.200 0 g贮氢合金粉和0.800 0 g羰基镍粉,混合均匀后在580 MPa压力下冷压成 d 16 mm×1 mm的小圆片作为待测合金电极。合金电极的电化学性能测试在开口式H型玻璃三电极测试系统中进行,辅助电极为电化学容量远高于待测合金电极的烧结式氢氧化镍电极(Ni(OH)₂/NiOOH),参比电极为自制的氧化汞(Hg/HgO)电极,电解液为6 mol/L KOH + 15 g/L LiOH水溶液,测试环境温度保持(298±0.5) K。合金电极的最大放电容量、活化性能、倍率放电性能及循环稳定性测试在武汉金诺LAND系列电化学性能测试仪上进行。

1.3 结构表征

用Rietveld方法^[8]对该系列合金的相组成及相含量进行了分析,其衍射数据在Rigaku D/max-2500/PC衍射仪上采集;采用Cu K_α射线,功率为40 kV,300 mA,分析所用数据以阶梯扫描方式采样,步长0.02°,每步停留时间1~2 s,2θ角范围为15°~90°;数据采用JADE6.5软件进行分析。合金电极X射线衍射数据在Rigaku D/max-2200PC衍射仪上采集;采用Cu K_α射线,功率为40 kV,40 mA;分析所用数据以连续扫描方式采样,2θ角范围为10°~90°。采用日本日立公司的扫描电镜S650观察未循环及循环200周期后合金电极的表面形貌。

1.4 p — c — t 曲线绘制

合金放氢压力—组成—温度即 p — c — t 曲线通过电化学方法测定^[9-10],温度为(298±0.5) K。充放电电流密度为60 mA/g,在连续充放电循环期间,记录不同放电容量时合金电极的平衡电位;在298 K条件下,合金放氢的平衡氢压可由平衡电位通过Nernst公式^[11]计算:

$$\varphi_{\text{eq}}(V)(\text{vs Hg/HgO}) = -0.93042 - 0.02958 \lg(p_{\text{eq}} / p_{\text{(H}_2\text{)}}^0) \quad (1)$$

以平衡氢压对贮氢量 $w(\text{H/M})$ 作图就可以得到合金的 p — c — t 曲线。

2 结果与讨论

2.1 相结构

由阶梯扫描法测得的La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}贮氢电极合金的X射线衍射图谱如图1所示。可以看出,随着Nd含量的增加,电极合金的X射线衍射谱有明显的变化,合金的结构比较复杂,列于表1。Rietveld法拟合所得的合金相组成及含量结果表明,该系列合金为多相结构,主相均为六方Ce₂Ni₇型(La,Mg)₂Ni₇相,还包括六方CaCu₅型LaNi₅相、菱方PuNi₃型(La,Mg)Ni₃相、立方MgCu₂型(La,Mg)Ni₂相及少量正交CrB型(La,Mg)Ni杂质相。其中,(La,Mg)₂Ni₇和(La,Mg)Ni₃两相的单胞结构相似,均由CaCu₅单元和MgCu₂单元沿 c 轴方向交替堆垛而成,不同之处在于前者由两层CaCu₅单元和一层MgCu₂单元交替堆垛而成,后者由一层CaCu₅单元和一层MgCu₂单元交替堆垛而成^[12-13];且两相单胞结构中Mg原子仅替代MgCu₂单元中La原子的位置。

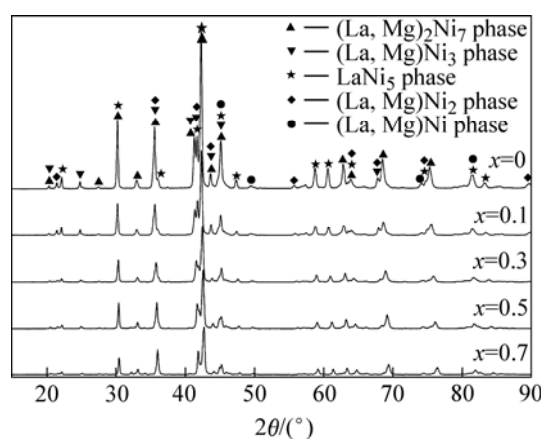


图 1 La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}贮氢电极合金的X射线衍射谱
Fig.1 XRD patterns of La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5} hydrogen storage electrode alloys

表 1 La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}贮氢电极合金的相分析

Table 1 Phase analysis of La _{0.7-x} Nd _x Mg _{0.3} (NiCoAl) _{3.5} hydrogen storage electrode alloys						
<i>x</i>	Phase ¹⁾	Space group (No.)	Phase abundance/%	Cell volume/nm ³	<i>R</i> _{wp} ^{2)/} %	<i>S</i> ³⁾
0	(La,Mg) ₂ Ni ₇	P6 ₃ /mmc (194)	63.6	0.532 6	11.94	3.01
	LaNi ₅	P6/mmm (191)	21.0	0.088 5		
	(La,Mg)Ni ₃	R-3m (166)	9.5	0.553 9		
	(La,Mg)Ni ₂	Fd-3m (227)	5.7	0.368 7		
	(La,Mg)Ni	Cmcm (63)	0.2	0.178 4		
0.1	(La,Mg) ₂ Ni ₇	P6 ₃ /mmc (194)	65.6	0.531 3	10.92	2.99
	LaNi ₅	P6/mmm (191)	20.1	0.088 1		
	(La,Mg)Ni ₃	R-3m (166)	9.8	0.551 6		
	(La,Mg)Ni ₂	Fd-3m (227)	4.4	0.367 2		
	(La,Mg)Ni	Cmcm (63)	0.1	0.179 8		
0.3	(La,Mg) ₂ Ni ₇	P6 ₃ /mmc (194)	69.4	0.527 8	7.86	3.54
	LaNi ₅	P6/mmm (191)	19.0	0.087 2		
	(La,Mg)Ni ₃	R-3m (166)	7.8	0.547 0		
	(La,Mg)Ni ₂	Fd-3m (227)	3.8	0.364 3		
	(La,Mg)Ni	Cmcm (63)	0.0	0.178 4		
0.5	(La,Mg) ₂ Ni ₇	P6 ₃ /mmc (194)	71.3	0.525 4	9.75	3.41
	LaNi ₅	P6/mmm (191)	16.2	0.086 6		
	(La,Mg)Ni ₃	R-3m (166)	8.7	0.542 8		
	(La,Mg)Ni ₂	Fd-3m (227)	3.5	0.361 7		
	(La,Mg)Ni	Cmcm (63)	0.3	0.174 4		
0.7	(La,Mg) ₂ Ni ₇	P6 ₃ /mmc (194)	72.5	0.521 5	10.12	3.64
	LaNi ₅	P6/mmm (191)	14.8	0.085 9		
	(La,Mg)Ni ₃	R-3m (166)	8.9	0.533 3		
	(La,Mg)Ni ₂	Fd-3m (227)	3.2	0.357 5		
	(La,Mg)Ni	Cmcm (63)	0.6	0.172 9		

1) (La&Nd,Mg)₂(Ni,Co,Al)₇ is replaced by (La,Mg)₂Ni₇ in writing.
2) *R*_{wp}—Weighted pattern factor.
3) *S*—Goodness of fit.

随着Nd含量的增加, (La,Mg)₂Ni₇主相含量(质量分数)从 63.6%(*x*=0)增加到 72.5%(*x*=0.7), 相应LaNi₅相和(La,Mg)Ni₂相含量降低, (La,Mg)Ni₃相含量则在一定范围内波动。同时, 随着Nd含量*x*的增加, 除(La,Mg)Ni杂质相外, 其余各相单胞体积均呈线性降低趋势, 这主要是由于Nd原子半径(0.264 nm)小于La原子半径(0.274 nm)所致。

2.2 *p—c—t* 曲线

La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}贮氢电极合金放氢过程的*p—c—t*曲线如图 2 所示, 相应数据列于表 2。可以看出, 随着Nd含量*x*的增加, 合金放氢平台区域变窄, 相应放氢量(质量分数)从 1.41%(*x*=0)降低到 0.96%(*x*=0.7); 主要是合金中各相的单胞体积减小导

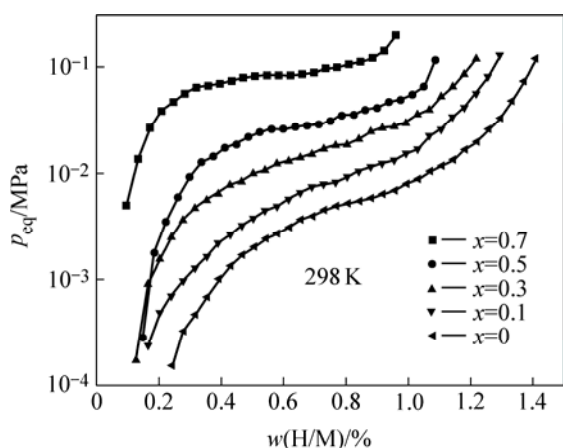


图2 $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ 贮氢电极合金电化学放氢 p — c — t 曲线 (298 K)

Fig.2 Electrochemical desorption p — c — t curves for $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ hydrogen storage electrode alloys at 298 K

表 2 $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ 贮氢电极合金的性能

Table 2 Properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ hydrogen storage electrode alloys

Alloy	$w(\text{H/M})/\%$	Plateau property ¹⁾	$p_M^{2)}/\text{MPa}$	$E_M^{3)}/\text{V}$
$x=0$	1.41	1.642 3	0.005	0.891 9
$x=0.1$	1.30	1.787 8	0.007	0.896 3
$x=0.3$	1.22	1.318 5	0.013	0.904 3
$x=0.5$	1.09	1.200 9	0.027	0.913 5
$x=0.7$	0.96	1.022 3	0.080	0.927 6

1) Plateau property— $\frac{\lg(p_{0.5}/p_{0.25})}{w(\text{H/M})_{0.5} - w(\text{H/M})_{0.25}}$.

2) E_M —Equilibrium potential in 50%DOD of alloy electrode.

3) p_M —Corresponding equilibrium pressure to E_M .

致贮存氢原子的晶格间隙减小所引起的, 表 1 中 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 主相的单胞体积从 $0.532\ 6\ \text{nm}^3$ ($x=0$) 降低到 $0.521\ 5\ \text{nm}^3$ ($x=0.7$)。另外, 若仅从相组成及含量分析, 随着 Nd 含量的增加, $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 和 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 两相总含量从 73.1% ($x=0$) 增加到 81.4% ($x=0.7$), 且此两相的吸氢量均高于 LaNi_5 相, 故合金的吸氢量增加; 然而, 合金贮氢量即可逆吸放氢量不仅与各组成相的吸氢量有关, 还与 LaNi_5 相的催化作用^[5, 14-15] 有关; LaNi_5 催化相含量比例的减少也是合金贮氢量减小的可能原因之一。

还可以看出, 随着 Nd 含量的增加, 合金的放氢平台压力从 0.005 MPa ($x=0$) 提高到 0.080 MPa

($x=0.7$), 认为合金中各相单胞体积的减小以及 Nd 替代 La 后合金氢化物稳定性降低是其主要原因, Nd 对 La 的替代可有效调节合金的放氢平台压力。同时, 平台特性表征值先稍有升高后不断降低, 即平台先稍有倾斜后逐渐平坦。

2.3 电化学贮氢性能

2.3.1 最大放电容量和活化性能

合金电极采用 60 mA/g 恒流充电 500 min, 静置 15 min, 然后 60 mA/g 恒流放电, 截止电位为 0.6 V, 静置 15 min, 依次循环。在此充放电制度下, 得到的最大放电容量为合金电极的最大放电容量 ($C_{\max}$, mA·h/g); 此时, 所需的循环次数即为合金电极的活化次数。

$\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ 贮氢合金电极的最大放电容量曲线如图 3 所示。随着 Nd 含量的增加, 最大放电容量基本呈线性递减, 从 370.5 mA·h/g ($x=0$) 降低到 255.1 mA·h/g ($x=0.7$); 合金中各相单胞体积的减小及 LaNi_5 催化相含量比例的减少是其主要原因。同时, 该系列合金电极均能在 1~2 个周期内达到最大放电容量, 活化性能优异。

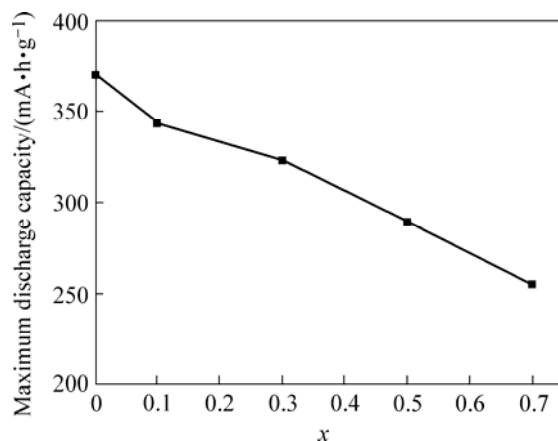


图3 $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ 贮氢合金电极的最大放电容量曲线

Fig.3 Maximum dischargeability curve of $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ hydrogen storage alloy electrodes

2.3.2 高倍率放电性能

合金电极充分活化后, 采用 60 mA/g 恒流充电 500 min, 静置 10 min, 然后分别用 300、600、900 和 1 200 mA/g 恒流放电, 截止电位分别为 0.6 V, 静置 5 min, 再以 60 mA/g 恒流放电, 截止电位 0.6 V。以不同放电电流密度下的放电容量与总放电容量的比值 (HRD_{300} 、 HRD_{600} 、 HRD_{900} 、 HRD_{1200} , %) 来表征合金电极的高

倍率放电性能。如:

$$HRD_{1200} = \frac{C_{1200}}{C_{1200} + C_{60}} \times 100\%$$

图 4 所示为 $La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}$ 贮氢电极合金的高倍率放电性能曲线。可以看到, 几条曲线都近似为直线, 进行线性拟合分析可以建立该系列合金电极高倍率放电性能 HRD 与放电电流密度 I_d (300~1 200 mA/g) 间的函数关系为

$$HRD = 100 - 3.32 I_d \quad x=0 \quad (2)$$

$$HRD = 100 - 2.87 I_d \quad x=0.1 \quad (3)$$

$$HRD = 100 - 2.07 I_d \quad x=0.3 \quad (4)$$

$$HRD = 100 - 1.91 I_d \quad x=0.5 \quad (5)$$

$$HRD = 100 - 2.06 I_d \quad x=0.7 \quad (6)$$

式(2)~(6)中直线的斜率值反映了合金电极高倍率放电性能对放电电流密度变化的敏感性, 在 300~1 200 mA/g 范围内, 随着 Nd 含量 x 的增加, 斜率值先不断降低后稍有升高。说明 Nd 对 La 的替代降低了高倍率放电性能对放电电流密度变化的敏感性, $x=0.5$ 时, 高倍率放电性能出现了实验条件下的最优值, 即动力学性能最优。

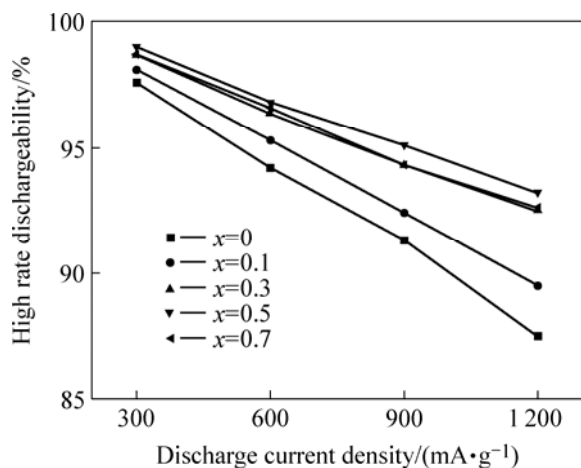


图 4 $La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}$ 贮氢合金电极的高倍率放电性能曲线

Fig.4 HRD curves of $La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}$ hydrogen storage alloy electrodes

2.3.3 循环稳定性

合金电极充分活化后, 采用 600 mA/g 恒流充电 50 min, 静置 10 min, 然后用 600 mA/g 恒流放电, 截止电位为 0.6 V, 静置 10 min, 依次循环。在此充放电制度下, 用循环 100 周期后的容量保持率 (S_{100} , %) 来表征合金电极的循环稳定性。

$La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}$ 贮氢合金电极的充放电循环曲线如图 5 所示。随着 Nd 含量的增加, 合金电极的循环稳定性不断得到改善, 循环 100 周期后的容量保持率 S_{100} 从 74.1% ($x=0$) 不断增加到 94.5% ($x=0.7$)。

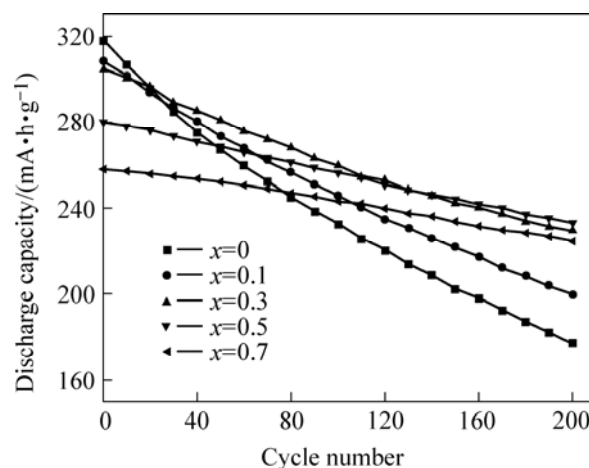


图 5 $La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}$ 贮氢合金电极的充放电循环曲线

Fig.5 Cycle life curves of $La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}$ hydrogen storage alloy electrodes

利用 SEM 和 XRD 分别对未循环的和循环 200 周期的 $La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}$ 合金电极的表面进行分析。合金电极循环后, 可看到因粉化而从电极表面脱落的合金颗粒及羰基镍粉沉积在电解池的底部; 利用扫描电镜可直接观察到循环后合金颗粒的脱落 (图 6(b))、碎裂和脱落 (图 6(c)) 以及碎裂 (图 6(d)) 现象。结合 XRD 分析发现, 随着 Nd 含量的增加, 循环后的合金电极衍射谱中合金特征峰的强度从 646 cps (I_1 , $x=0$) 增加到 954 cps (I_5 , $x=0.7$), 逐渐接近未循环合金电极中合金特征峰的强度 1 064 cps (I_0)。图 7 可见合金颗粒因碎裂而脱落的现象不断得到改善, 故 Nd 替代 La 可有效抑制合金颗粒的碎裂和脱落, 即抗粉化能力提高, 是循环稳定性得到改善的主要原因之一; 分析认为, 这是 Nd 替代 La 后小的贮氢量而导致小的吸放氢晶胞体积膨胀率以及提高了合金微观韧性^[16]共同作用的结果。同时, 随着 Nd 含量 x 的增加, 循环后合金电极中合金特征峰向高角度偏移, 相应合金晶胞体积减小, 与合金粉末 X 射线衍射的结果相一致, 同样是因 Nd 的原子半径小于 La 而引起的。另外, 衍射谱中的 Ni 峰来自于合金电极中的羰基镍粉。

表 3 所列为对比循环后 $x=0$ 和 $x=0.1$ 时合金电极的能谱分析结果。发现 Nd 的添加使电极表面的合金颗粒组成元素 La、Mg、Co 和 Al 的腐蚀均得到一

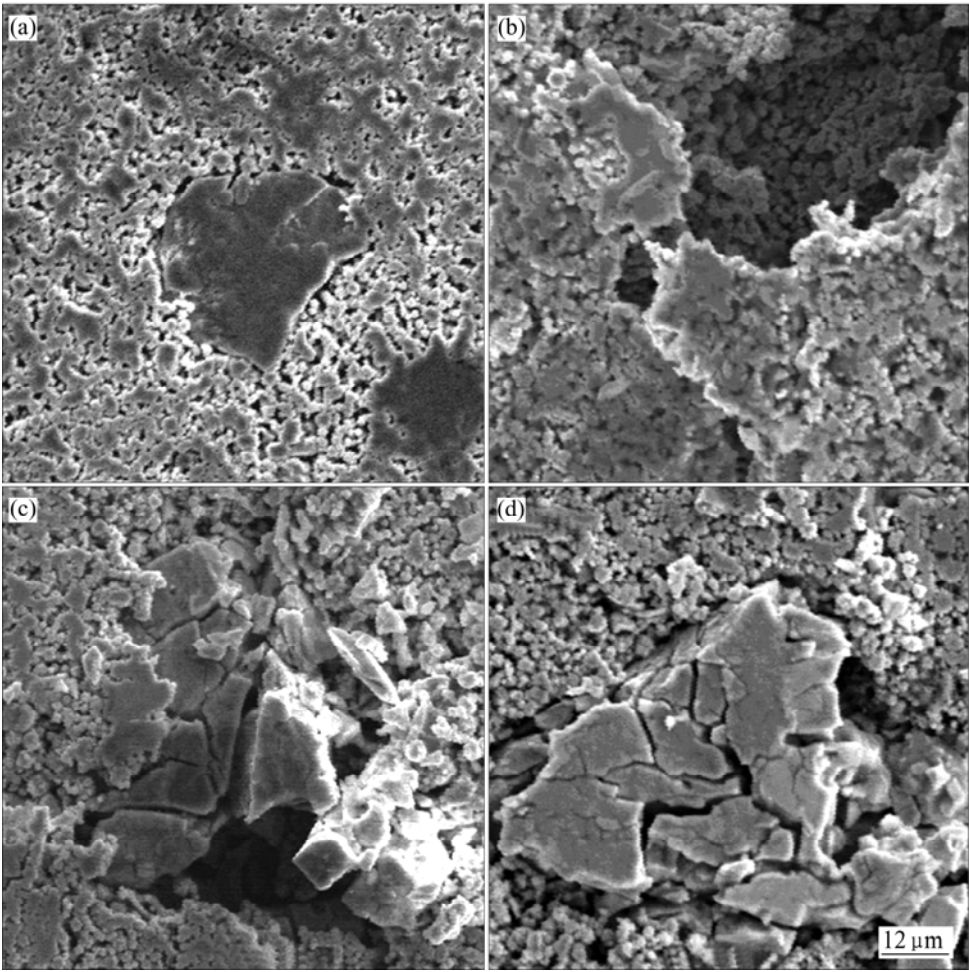


图 6 未循环和循环 200 周的 $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ 合金电极的SEM像

Fig.6 SEM images of $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ alloy electrodes before cycling and after 200 cycles: (a) Before cycling; (b) Shedding; (c) Shedding and pulverization; (d) Pulverization

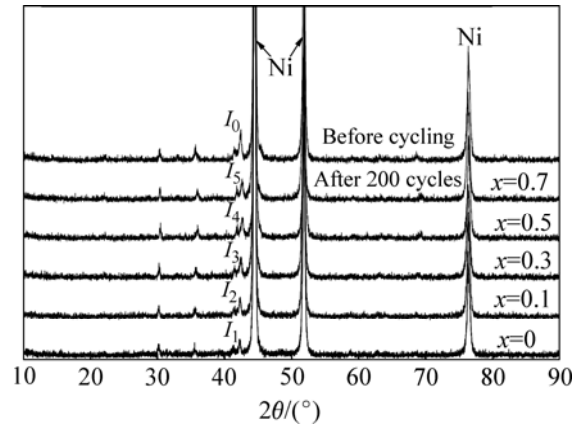


图 7 未循环和循环 200 周的 $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ 合金电极的X射线衍射谱

Fig.7 XRD patterns of $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ alloy electrodes before cycling and after 200 cycles (Peaks of Ni are from carbonyl nickel powder in pressed alloy electrodes)

表 3 $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ 合金电极循环后的能谱分析结果

Table 3 EDS results for $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ alloy electrodes						
x	Element content ratio of after 200 cycles to before cycling/%					
	La	Nd	Mg	Ni	Co	Al
0	74.2		30.4	116.6	90.9	27.7
0.1	84.8	83.7	49.6	110.1	94.3	48.7

定程度的抑制,这是循环稳定性改善的另一主要原因。然而,虽然Mg和Al元素的腐蚀情况已经得到较大改善,但腐蚀还比较严重,所以 $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.1}\text{Mg}_{0.3}(\text{NiCoAl})_{3.5}$ 贮氢合金电极的循环稳定性仍有待提高。

合金颗粒表面La、Nd、Mg、Co和Al元素的腐蚀溶出均导致富Ni层的出现,这也是该体系合金电极活化性能和高倍率放电优异的主要原因之一。

表 4 所列La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}贮氢合金电极的电化学性能。由表 4 可知,如表 4 所示,随着Nd含量x的增加,合金电极循环稳定性得到改善,主要是由于电化学吸放氢循环过程中合金颗粒的粉化及La、Mg等有效吸氢元素碱液中的溶出均得到有效抑制;同时,活化性能和高倍率放电性能优异;但是合金电极的最大放电容量降低较多,作者建议Nd对La的替代量应该控制在一定范围内,如x小于 0.1。目前,在尽量保持较高放电容量的前提下,改善该系列合金电极循环稳定性的相关工作仍在进行,作者将继续通过多元合金化、提高合金凝固速率、适当的热处理、优化电解液体系以及对合金进行表面修饰等多种途径^[17],以期获得优异的综合电化学性能。

表 4 La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}贮氢合金电极的电化学性能

Table 4 Electrochemical properties of La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}-(NiCoAl)_{3.5} hydrogen storage alloy electrodes

Alloy	$C_{\max}/$ (mA·h·g ⁻¹)	Na	HRD ₉₀₀ / %	$S_{100}/$ %
x=0	370.5	1	91.3	74.1
x=0.1	343.7	1	92.4	79.7
x=0.3	323.6	1	94.3	85.1
x=0.5	289.2	1	95.1	91.5
x=0.7	255.1	2	94.3	94.5

3 结论

1) La_{0.7-x}Nd_xMg_{0.3}(NiCoAl)_{3.5}(x=0, 0.1, 0.3, 0.5 和 0.7)贮氢电极合金为多相结构,主相均为六方Ce₂Ni₇型(La,Mg)₂Ni₇相,还包括六方CaCu₅型LaNi₅相、斜六面体PuNi₃型(La,Mg)Ni₃相、立方MgCu₂型(La,Mg)Ni₂相及正交CrB型(La,Mg)Ni相;且随着Nd含量的增加,主相含量增加,相应CaCu₅型和MgCu₂型两相含量降低,PuNi₃型相含量则在一定范围内波动;同时,除CrB型杂质相外,其余各组成相的单胞体积均呈线性降低趋势。

2) p - c - t 曲线显示,随着Nd含量的增加,合金放氢平台区域变窄,平台压力升高,平台先稍有倾斜后逐渐平坦,相应贮氢量降低;合金中各组成相单胞体积的减小及LaNi₅催化相含量比例的减少是其主要原因。

3) 电化学性能测试显示,随着Nd含量的增加,最大放电容量基本呈线性递减,从 370.5 mA·h/g (x=0)降低到 255.1 mA·h/g(x=0.7);该系列合金均能在 1~2 个周期内达到最大放电容量,活化性能优异;倍率放电性能先提高后稍有降低;合金的循环稳定性得到持续改善,循环 100 周期后的容量保持率 S_{100} 从 74.1%(x=0)不断增加到 94.5%(x=0.7),由于电化学吸放氢循环过程中合金颗粒的粉化及La、Mg等有效吸氢元素碱液中的溶出均得到有效抑制。Nd替代La是改善合金电极循环稳定性的有效途径,但为保持较高的最大放电容量,建议Nd的替代量x不超过 0.1。

REFERENCES

- [1] 雷永泉, 万 群, 石定康, 等. 新能源材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000: 52-55.
LEI Yong-quan, WAN Qun, SHI Ding-kang, et al. New Energy Materials[M]. Tianjin: Tianjin University Publishing Company, 2000: 52-55.
- [2] Feng F, Geng M, Northwood D O. Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26: 725-734.
- [3] Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N, et al. Metal hydride anodes for nickel-hydrogen secondary battery[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1990, 137: 795-806.
- [4] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La₂MgNi₉, La₅Mg₂Ni₂₃, La₃MgNi₁₄ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311: L5-L7.
- [5] 刘永峰, 潘洪革, 高明霞, 等. 稀土镁基贮氢电极合金的结构与电化学性能研究[J]. 金属学报, 2003, 39(6): 666-672.
LIU Yong-feng, PAN Hong-ge, GAO Ming-xia, et al. Investigation on the structure and electrochemical properties of the rare-earth Mg-based hydrogen storage electrode alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(6): 666-672.
- [6] 刘丽琴, 唐 睿, 柳永宁, 等. 稀土元素对La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{2.8}Co_{0.6}贮氢合金性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 871-875.
LIU Li-qin, TANG Rui, LIU Yong-ning, et al. Effects of rare earth elements on the properties of La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{2.8}Co_{0.6} hydrogen storage alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 871-875.
- [7] 宋月清, 周增林, 崔 舜, 等. Al在新型稀土镁基AB₃型贮氢电极合金中的作用研究[J]. 稀有金属, 2006, 30(1): 114-117.
SONG Yue-qing, ZHOU Zeng-lin, CUI Shun, et al. Effects of Al-substitution for Ni of rare-earth Mg-based AB₃-type hydrogen-storage electrode alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(1): 114-117.

- [8] 马礼敦. 近代X射线多晶体衍射[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 399–408.
- MA Li-dun. Neoteric X-ray Polycrystalline Diffraction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 399–408.
- [9] 周作祥, 何春红, 王正平, 等. 电化学法测定几种稀土贮氢合金的热力学函数[J]. 物理化学学报, 1992, 8(4): 558–562.
- ZHOU Zuo-xiang, HE Chun-hong, WANG Zheng-ping, et al. The determination of thermodynamic characteristics of several rare earth hydrogen-storage alloys by electrochemical method[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1992, 8(4): 558–562.
- [10] 王春生, 张 玫, 许亚娟, 等. 求解金属氢化物电极材料热力学参数的一种新方法[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 1999, 17(1): 23–29.
- WANG Chun-sheng, ZHANG Mei, XU Ya-juan, et al. A new method of determining the thermodynamic parameters of metal hydride electrode materials[J]. Journal of Jiamusi University (Natural Science Edition), 1999, 17(1): 23–29.
- [11] Balej J. Determination of the oxygen and hydrogen overvoltage in concentrated alkali hydroxide solutions [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1985, 10(6): 365–374.
- [12] Dunlap B D, Viccaro P J, Shenoy G K. Structural relationships in rare earth-transition metal hydrides[J]. Journal of the Less-common Metals, 1980, 74: 75–79.
- [13] 张法亮, 罗永春, 阎汝煦, 等. $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{7.0}$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) 贮氢合金结构和电化学性能的研究[J]. 功能材料, 2004, 35: 1900–1904.
- ZHANG Fa-liang, LUO Yong-chun, YAN Ru-xu, et al. Study of the structure and the electrochemical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{7.0}$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35: 1900–1904.
- [14] Schlapbach L, Seiler A, Stucki F, et al. Surface effects and the formation of metal hydrides [J]. Journal of the Less-common Metals, 1980, 73: 145–160.
- [15] 周增林, 宋月清, 崔 舜, 等. 不同化学计量比稀土镁基贮氢电极合金结构和电化学性能的研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(5): 690–694.
- ZHOU Zeng-lin, SONG Yue-qing, CUI Shun, et al. Investigation on structure and electrochemical properties of rare-earth Mg-based hydrogen storage electrode alloys with different stoichiometric ratio[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(5): 690–694.
- [16] TANG Wei-zhong, GAI Ying-xin, ZHENG Hao-yu. Deterioration of copper-containing mischmetal-nickel-based hydrogen absorption electrode materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 224: 292–298.
- [17] 周增林, 宋月清, 崔 舜. 稀土镁基 AB_3 型贮氢电极合金的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(10): 107–112.
- ZHOU Zeng-lin, SONG Yue-qing, CUI Shun. Development of rare-earth Mg-based AB_3 -type hydrogen-storage electrode alloys[J]. Materials Review, 2005, 19(10): 107–112.

(编辑 陈爱华)