

文章编号: 1004-0609(2006)11-1861-08

$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ 贮氢合金结构及活化特性^①

韩 静, 杨毅夫, 谭祖宪, 邵惠霞
(武汉大学 化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘 要: 研究稀土元素 La 和 Ce 以不同比例混合对贮氢合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ ($x = 0 \sim 1$) 的结构和活化特性的影响。采用 X 射线衍射仪分析不同 Ce 含量样品的结构, 并用不添加任何粘结剂的粉末微电极技术及循环伏安方法考察贮氢合金的活化特性。结果表明: 所制备的贮氢合金都是 CaCu_5 单相结构; 随着 Ce 含量的增加, 晶胞参数 a 和晶胞体积明显减小, 而晶胞参数 c 随 Ce 含量的变化略有增加。Ce 的取代会降低合金在活化过程中的容量活化速度, 但可以提高放电反应能力活化速度以及活化参数降低速度。同时还发现电势扫描速度对贮氢合金活化过程有显著影响。合金的容量活化速度和放电反应能力活化速度都随电势扫描速度降低而提高。

关键词: 镍氢电池; 贮氢合金; AB_5 合金; 活化特性; 粉末微电极

中图分类号: TG 139

文献标识码: A

Structure and activation performance of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ hydrogen storage alloy

HAN Jing, YANG Yifu, TAN Zuxian, SHAO Huixia

(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The effects of the ratio of rare earth metals Ce and La on the structure and the activation performance of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ ($x = 0 \sim 1$) hydrogen storage alloys were investigated. The structure of the alloys was analyzed by X-ray diffractometry and the activation performance of the alloys was evaluated by CV with a cavity microelectrode which was featured without using any binding additives. The results show that all the hydrogen storage alloys have CaCu_5 phase; both the cell parameter a and cell volume of the alloys decrease whereas the parameter c increases very slowly with the increase of Ce content. The substitution of Ce for La in the alloys results in the reduction of the capacity increase rate, the increase of the reaction capability increase rate, and the increase of the activation energy reduction rate during the activation process of the alloys. The effect of the potential scan rate on the activation performance was also studied. It is found that the capacity and the reaction capability increase when the scan rate decreases.

Key words: Ni-MH battery; hydrogen storage alloy; AB_5 alloy; activation performance; cavity microelectrode

MH-Ni 电池由于具有高比能量、高比功率、适于高倍率充放电、耐过充放电和无毒性金属污染等优良性能而备受重视, 尤其是被看作混合动力电动车的理想动力电源。MH-Ni 电池用的负极贮氢合金活性材料主要是以 LaNi_5 为基础的 AB_5 型贮氢合金 (A 位为稀土, B 位为过渡金属)。

目前作为 MH-Ni 电池使用的负极合金材料初

始比容量很低, 都需要经历一个较长的活化过程, 才能使比容量随活化的周期增加而逐步增加到适用的程度。而作为电动车动力电池使用时, 要求电池初期投入使用时就能处于高活化状态以满足电动车动力和储能的需要。所以合金的这种特性与应用要求之间还存在较大的不足。事实上, 目前人们对贮氢材料活化的概念和活化机理都还不是很清楚。因

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2005AA501440)

收稿日期: 2006-06-18; 修订日期: 2006-09-22

通讯作者: 杨毅夫, 教授; 电话: 027-87218624; 传真: 027-68754067; E-mail: yang-yf1@vip.sina.com

此有必要对贮氢合金材料的活化特性进行系统研究,使MH-Ni电池的设计及制造更加科学化,在提高合金的活化速度同时也能降低电池制造成本,提高电池的使用效率。

改善AB₅型贮氢合金的综合性能通常采用元素添加或取代的方法,而且研究的主要方向集中在B位^[7-9],对A位的研究较少^[7-9]。现在已实现工业化生产的贮氢合金基本上采用了混合稀土原材料并且可以大体分为富La型和富Ce型,两类合金的性质也有较大的差别。因此在以稀土为主的贮氢合金中,La和Ce属于2种关键元素。然而,对于A位Ce取代La对贮氢合金活化性能的影响至今还没有一致看法。原鲜霞等^[7]对贮氢合金La_{0.8(1-x)}Ce_{0.8x}(PrNd)_{0.2}B₅性能的研究结果表明:Ce含量对贮氢合金的活化性能影响很小;Adzic等^[11]对贮氢合金La_{1-x}Ce_xB₅的研究显示,Ce的含量的增加使合金的活化性能变差,尤其是CeB₅合金需要大约100次充放电循环才能活化。这些结果显然是相互矛盾的。通过研究文献发现,在对合金的研究方法上基本上采用了常规粘接式电极,在这种电极中都需要或多或少地加入粘结剂、导电剂等添加材料,由于粘接剂及导电剂等的影响,使合金的本征特性得不到有效展现。判断上述矛盾的产生可能是由于电极制作的方法差异造成。

为了克服常规粘结式电极存在的问题,同时更深入细致地研究贮氢合金中La和Ce的作用关系,本文作者采用了粉末微电极方法,对LaNi₅合金中A位用Ce部分或完全取代对贮氢合金的结构以及常温活化过程的影响进行了比较研究。粉末微电极方法具有制备方法简易,不加粘结剂和导电剂的特点,既可以降低IR降和浓度极化的影响,又可以避免添加剂对研究对象的干扰,从而使测量结果更好地表征材料的本征特性^[12]。电势扫描速度可以提高到几十mV/s^[12],从而可在较短的时间内完成对贮氢合金电化学性能的研究。本文作者利用粉末微电极的这些特点,从不同的侧面分析研究了La和Ce的比例对贮氢合金La_{1-x}Ce_xNi₅(x=0~1)活化性能的影响,研究重点为LaNi₅,La_{0.4}Ce_{0.6}Ni₅和CeNi₅贮氢合金的活化过程和常温电化学性能。

1 实验

1.1 粉末微电极的制作

粉末微电极的制作采用文献[10]中的方法。具体为:先将一定直径的铂丝与银丝在酒精灯上焊接

好,热封在玻璃管中,再打磨端面至平滑,形成铂微盘电极;然后将电极浸入热王水中腐蚀微盘表面,使之形成一定深度的微凹坑。将电极洗净烘干后即可用于填充待研究的粉末材料。填充贮氢合金粉末时,先将少量粉末铺展在平板玻璃表面上,将制备好的带微坑的微电极端面在分散有合金粉的玻璃面上反复碾压使贮氢合金粉末紧密地嵌入微电极的凹坑中,即可制备成贮氢合金粉末微电极。本实验中制备微电极所用的铂丝直径为100 μm,腐蚀的微坑深度约50 μm。腐蚀好的电极采用超纯水(北京历元电子仪器公司,电阻率大于18 MΩ·cm)及超声波洗净,烘干备用。

粉末微电极可以重复使用。在每次实验完毕以后,在稀盐酸溶液中用超声波可清洗除去粉末微电极中的贮氢合金粉末,清洗烘干后可再次用于其它材料的研究。

1.2 贮氢合金的制备

用纯度在99.9%以上的纯金属按比例混合均匀后,采用磁悬浮炉进行熔炼。为了使所得的合金成分分布均匀,需将合金反转熔炼2次。制备好的合金经过机械研磨后过筛,取粒径小于41 μm的粉末进行实验。本研究所用合金的组成分别为LaNi₅,La_{0.2}Ce_{0.8}Ni₅,La_{0.4}Ce_{0.6}Ni₅,La_{0.6}Ce_{0.4}Ni₅,La_{0.8}Ce_{0.2}Ni₅和CeNi₅。

1.3 结构分析

所制备的合金材料的结构均采用X射线衍射仪进行结构分析(XRD-6000,日本SHIMADZU公司),测试采用Cu靶K_α辐射线,以连续扫描方式采样,阶宽(2θ)为0.02°,扫描速度为4(°)/min,2θ角的扫描范围为20°~80°。

1.4 电化学测量

全部电化学测量工作均采用三电极电解池进行,工作电极为填有贮氢合金的粉末微电极,对电极为Pt片电极,参比电极为自制的Hg/HgO(6 mol/L KOH溶液)电极,本研究中的电极电势均以此为参照。电解液为6 mol/L KOH溶液,并通氩气除去溶液中的溶解氧。极化控制及数据采集采用电化学工作站(CHI611B,上海辰华仪器公司)进行。具体方法是:将所制的粉末微电极填样后,以50 mV/s的电势扫描速度在常温(25℃)下对合金进行循环伏安测试,记录每一个循环周期的数据后对相关数据与循环周期间的关系进行分析研究。

恒温装置采用低温冷却液循环泵(DLSB-10/40)使体系的温度恒定在设定值。

实验中所用水均为超纯水(电阻率大于 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$), 所用 KOH 为优级纯, 所有的实验均在同一电解池体系中进行, 所用的微电极均为同一电极。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

所制备的贮氢合金的 X 射线衍射谱如图 1 所示。由 X 射线衍射谱计算求得的合金晶胞参数列于表 1。可以看出, 虽然 6 种贮氢合金都是典型的 CaCu_5 型六方晶体结构(JCPDS 卡片号为: 25-1136), 但特征峰相对强度有所区别。 LaNi_5 合金虽然以 (111) 晶面生长为主, 但其它晶面的生长也比较强, 更趋于各晶面的平衡生长, 即使是部分含 Ce 的合金也基本上保持 LaNi_5 的晶体生长特点。 CeNi_5 的晶面优先生长取向与含 La 合金明显不同, 以 (002) 方向为主要生长方向, 这说明在晶体生长特性上 La 是趋于多晶面平衡生长的, 而 Ce 是趋于

表 1 不同 La、Ce 比例的合金的晶胞参数和晶胞体积

Table 1 Unit cell parameters and volume of alloys with different La/Ce ratios

Alloy	Cell parameter		Cell volume
	a/nm	c/nm	V/nm^3
LaNi_5	0.501 5	0.397 2	0.086 534
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$	0.499 0	0.398 2	0.085 861
$\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Ni}_5$	0.495 9	0.398 9	0.084 940
$\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$	0.493 6	0.398 9	0.084 165
$\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Ni}_5$	0.490 4	0.399 8	0.083 310
CeNi_5	0.489 0	0.399 8	0.082 783

部分晶面优先生长的。当 La 和 Ce 同时存在时, 在 La 的含量超过 60% 的情况下, 晶体的生长仍以 La 的影响为主导。由表 1 数据可知, Ce 的加入对贮氢合金的晶胞参数及晶胞体积都产生了影响。随着 Ce 含量的增加晶胞参数 c 略有增加, 晶胞参数 a 和晶胞体积明显减小。这与文献[11, 13] 的研究结果一致。贮氢合金的晶胞体积随 Ce 的含量的增加而减小是因为以原子半径较小的 Ce (182.5 pm) 取代原子半径较大的 La (187.7 pm) 所致; 并且合金中的 Ce 呈现中间价态, 四价铈的存在使得平均原子半径减小, 从而也使得晶胞体积减小^[14~15]。

根据稀土 Ce 对贮氢合金结构影响的研究结果, 本研究选择了具有代表性的 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ ($x=0, 0.6, 1$) 3 种贮氢合金进行电化学性能的进一步研究。

2.2 合金的容量活化过程

电极活性材料的活化过程一般认为是容量由初始态逐渐升高达到最大值的过程。合金的活化可以通过循环伏安的方法进行评价。 LaNi_5 、 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ 和 CeNi_5 3 种合金在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下的多周循环伏安曲线如图 2 所示。曲线上的数字为对应的循环周期数。由图可以看出, 贮氢合金的活化过程及性能慢慢衰退的阶段: 贮氢合金的阳极电流峰经历了一个由低变高的快速增加的过程, 稳定一定周次后开始衰退。在阳极电流峰发生变化的同时, 放电电量和峰电势值实际也在随着循环周次的变化而发生变化。所以相同测试条件下达到最高容量所需的循环周期数可以作为材料活化特性的表征参数之一。

放电电量可从放电峰电流对时间进行积分求得, 基本关系为

$$Q_d = (S_a + 2S_b)/v \tag{1}$$

式中 S_a 为 $I>0$ 时电势正向与负向扫描曲线以及

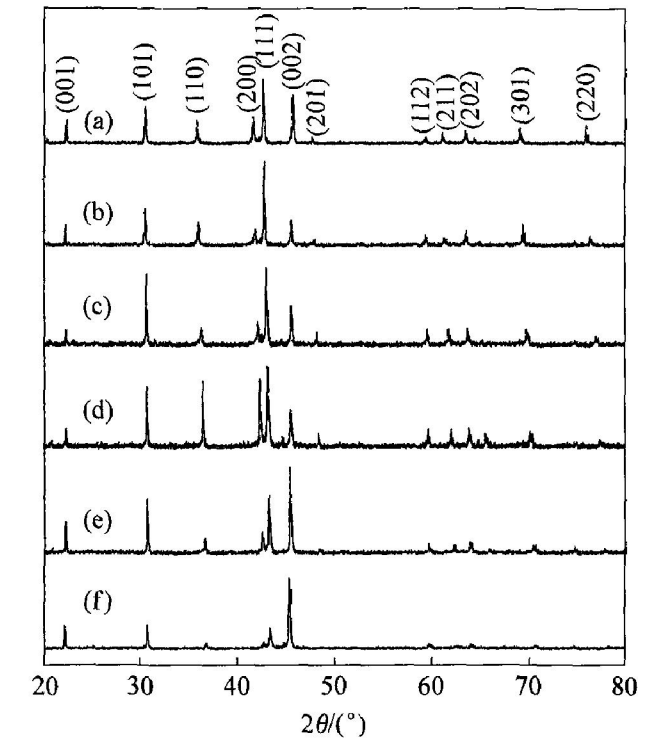


图 1 贮氢合金的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of hydrogen storage alloys

(a) — LaNi_5 ; (b) — $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$;
(c) — $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Ni}_5$; (d) — $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$;
(e) — $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Ni}_5$; (f) — CeNi_5

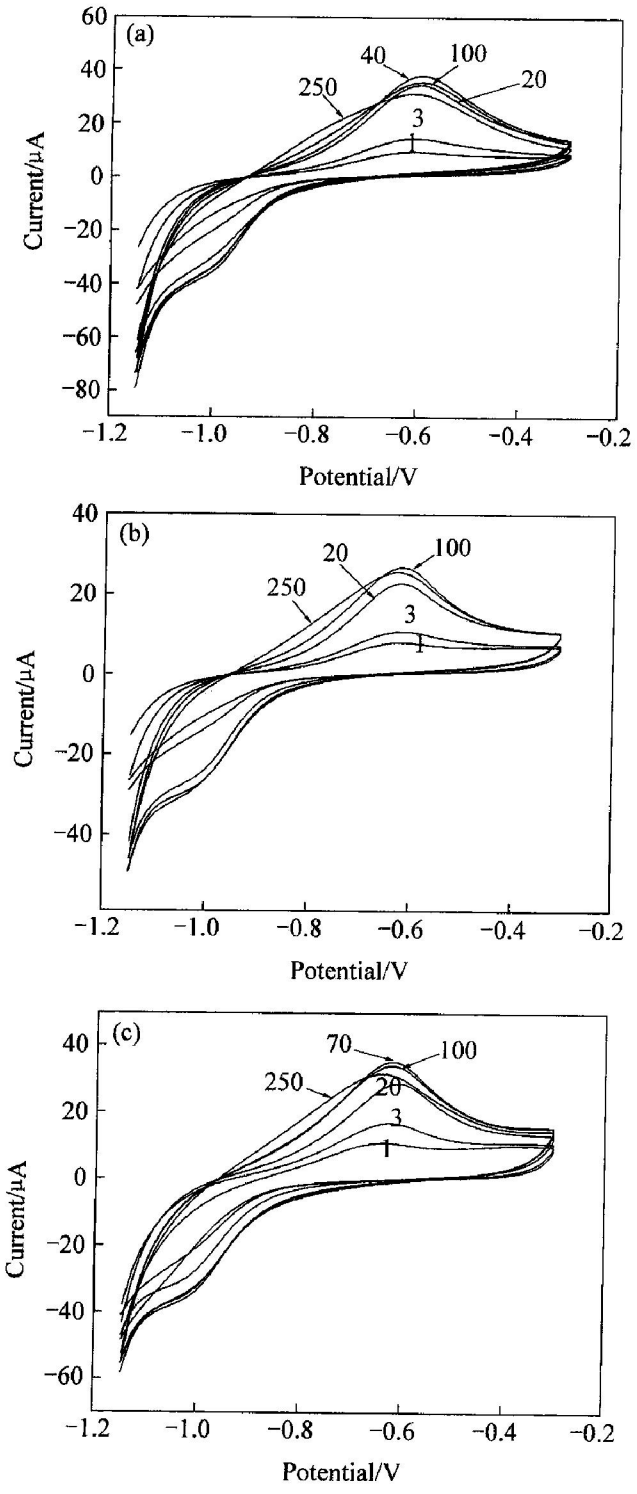


图 2 25 °C 贮氢合金粉末微电极的循环伏安曲线
Fig. 2 Voltammogram curves of powder embedded microelectrode with different samples at 25 °C
(a) —LaNi₅; (b) —La_{0.4}Ce_{0.6}Ni₅; (c) —CeNi₅
(potential scanning rate: 50 mV/s)

轴线 $I=0$ 包围的积分面积; S_b 为 $I>0$ 时电势负向扫描曲线与轴线 $I=0$ 之间的积分面积, 所以 (S_a+2S_b) 为循环伏安单周期中对应放电过程的总积分面积; v 为电势扫描速度。

为了更准确地认识了解合金的容量活化过程, 对各合金电极不同周期曲线的 Q_d 进行了计算, Q_d 与循环周期数的关系见图 3。可以看出, 含 Ce 的两种合金达到最大放电容量所需的活化周期数比 LaNi₅ 要多。LaNi₅ 只需 40 周就达到了放电容量最大值, 而 La_{0.4}Ce_{0.6}Ni₅ 和 CeNi₅ 分别需要 120 周和 70 周, 其中又以 A 位同时含 La 和 Ce 合金的活化速度最慢。从活化后的合金容量保持性能来看, 添加了 Ce 的合金的容量随循环周期的增加而减少的趋势小于 LaNi₅ 合金的。到 250 周时, LaNi₅、La_{0.4}Ce_{0.6}Ni₅ 和 CeNi₅ 3 种合金的容量分别为最大容量的 89.73%、98.27% 和 97.71%。从前面的讨论可知, 在 LaNi₅ 中以 Ce 部分或全部取代 La, 会导致晶胞的缩小。根据文献[16]的研究结果, 晶胞体积的减小, 会使得贮氢合金的贮氢容量有所减小。Valøen 等^[17] 认为, 晶胞参数 a 的大小与 Ce 部分取代 La 后的贮氢合金平衡氢压的改变有直接关系, 晶胞参数 a 越小, 平衡氢压越高。结合表 1 的结果可得出, Ce 的加入量越大, 晶胞参数 a 值越小, 贮氢合金的平衡氢压将越高。因此, Ce 的加入引起平衡氢压升高, 可能是导致容量活化速度降低的原因之一。

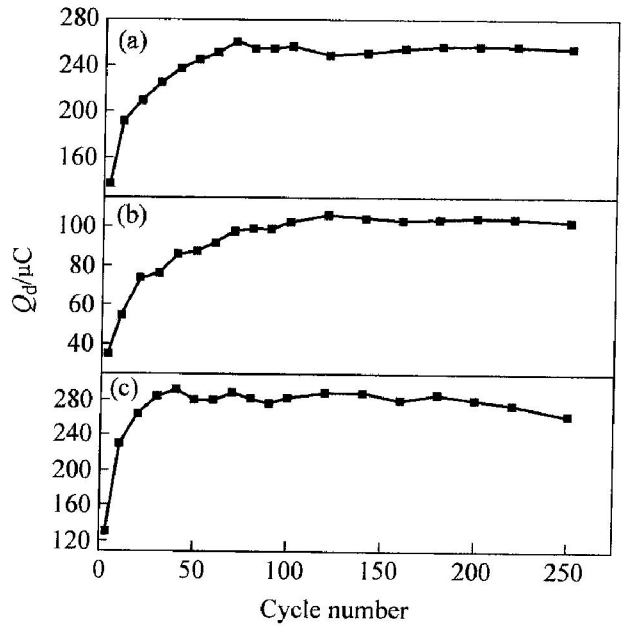


图 3 25 °C 下合金材料放电电量 Q_d 与循环周次的关系
Fig. 3 Relations of Q_d vs cycle number of alloys at 25 °C
(a) —LaNi₅; (b) —La_{0.4}Ce_{0.6}Ni₅; (c) —CeNi₅

2.3 合金的反应能力活化过程

合金材料的实际活化过程除了容量发生变化

外, 反应速度也有可能发生变化。因此容量不断增加只是电极活性材料活化过程的特征之一, 峰电流的变化可看作是合金材料活化过程的又一特征。但由于用粉末微电极进行测试时无法准确控制填充活性物质的用量, 使得不同次填充的活性材料的放电电量之间无法作直接比较, 这也直接影响到其它数据的分析。为了解决这一问题, 本研究采取了将阳极峰电流进行标准化处理的办法, 将标准化峰电流定义为

$$I_{\text{norm}} = I_p / (Q_d - Q_r) \quad (2)$$

式中 I_p 、 Q_d 及 Q_r 分别为同一材料同一循环周期中的放电峰电流、总放电电量和反应进行到峰电势时已放出的电量值。因为 $(Q_d - Q_r)$ 实质上代表的是在峰电势时尚未参与放电的电荷量 (或贮氢余量), 所以 I_{norm} 为在峰电势下单位贮氢余量条件下放电电流的大小, 可以用于评价电极材料的最大反应能力。以下关于合金材料活化过程的数据分析皆基于以上的标准化峰电流的定义展开。

采取标准化峰电流的处理方法对图 2 中的 3 种材料的数据进行处理得出的 I_{norm} 与循环周期数的关系如图 4 所示。可以看出, 在活化初期, 3 种贮氢合金的标准化峰电流都随活化周期次数的增加而快速增加, 达到最大值并稳定一定的周次后开始缓慢衰减。但仔细比较 3 种合金材料的结果可看到, CeNi_5 的标准化峰电流不仅比 LaNi_5 和 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ 的大, 而且达到最大值的循环周期数只有 23 周, 而 LaNi_5 的需 50 周, $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ 的需 80 周。活化完成后, 含 Ce 的贮氢合金的标准化峰电流值比不含 Ce 的 LaNi_5 要大。但随着 Ce 含量继续增加, 标准化峰电流值又呈减小的趋势。当循环达到 250 周时, LaNi_5 、 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ 和 CeNi_5 的标准化峰电流值分别为最大值的 91.64%、95.2% 和 94.72%, 表明加入 Ce 的贮氢合金在 250 周时仍然具有较大的反应能力, 也即反应能力的衰减较慢。与图 3 相比较可看出, 不同合金的容量活化过程与放电反应能力活化过程并不同步。 LaNi_5 的容量活化速度比 CeNi_5 的快, 但后者的放电反应能力活化速度比前者的快。同时含两种稀土元素的合金的容量活化和放电反应能力活化速度均低于含单一稀土元素的材料, 但放电反应能力的保持能力却是最高。由此结果可知, 标准化峰电流由小增大至最大值的过程是材料的活化过程的特征之二。当放电反应能力达到最大值以后, 不存在一个相对稳定的保持期, 而是转入一个逐渐减小的衰退过程。

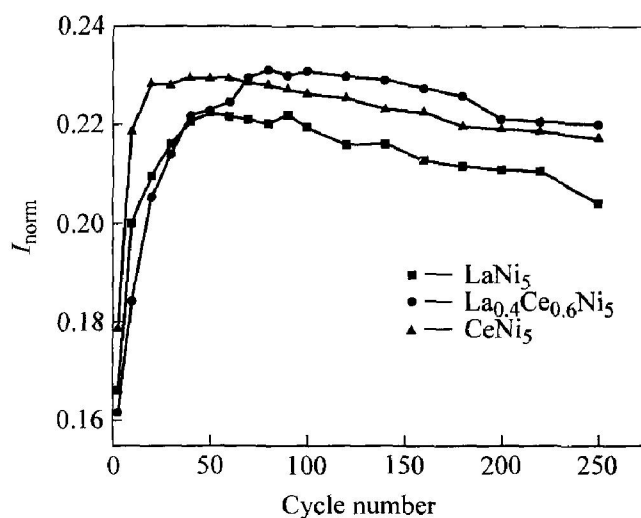


图 4 25 °C 下合金材料的标准化峰电流与循环周次的关系

Fig. 4 Relations of normalized peak current I_{norm} vs cycle number at 25 °C

2.4 合金活化过程的峰电势变化

在贮氢合金的活化过程中峰电势随循环周期变化而变化, 实质上反映了合金活化过程的第 3 个特征。图 5 所示为根据图 2 数据绘制的阳极峰电势与循环周期数的关系。可以看到, 峰电势的初期高低排序为 LaNi_5 、 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ 和 CeNi_5 。随着循环次数的增加, LaNi_5 合金在初期的 30 周内峰电势出现正移, 经过约 70 周的稳定期后, 峰电势开始发生显著负移; CeNi_5 合金的峰电势正移对应的循环周期数只有 5 周, 经过数周短暂的相对稳定期, 峰电势也表现为明显的负移; 而 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ 合金与前两者有所不同, 在活化初期峰电势的正移并不明显, 峰电势稳定期也较长, 而峰电势的负移也比另两种合金要平缓的多。然而, 与材料放电反应能力活化的过程相比较有以下几个特点: 一是 3 种材料的放电反应能力高低排序与峰电势高低的排序是相反的, 这就是说, 阳极峰电势越负, 合金的放电反应能力越高; 二是, 峰电势正移对应的循环周期数与放电反应能力达到最大的周期数并不一致, 前者所需的周期数少得多。因此可以认为, 在活化过程中, 峰电势改变的绝对趋势是负移, 在合金活化初期的峰电势正移是由于峰电流增加导致极化增加所造成, 即在峰电势正移阶段的电势移动值是两种影响因素的代数和结果, 而仅在峰电流增长速度减小后, 作为合金活化特征之三的峰电势负移的特性才得以客观地表现出来。

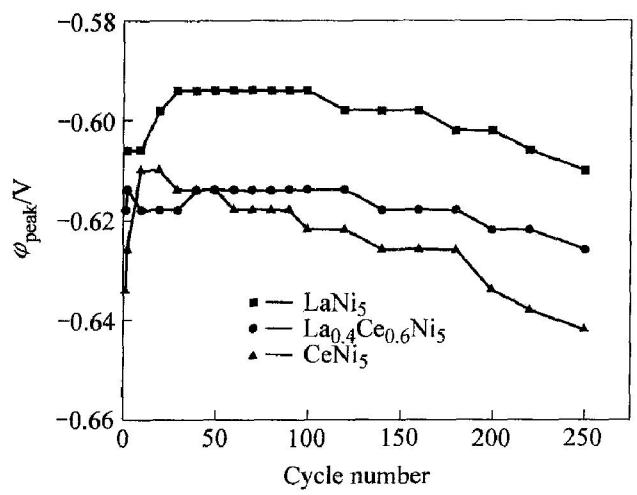


图 5 25 °C 下 3 种合金的阳极峰电势与循环周次的关系
Fig. 5 Relations of anodic peak potential ϕ_{peak} vs cycle number at 25 °C

2.5 电势扫描速度对合金材料活化的影响

在前面的研究中采用了恒定电势扫描速度条件下的循环伏安法对合金电极进行活化研究。因此有必要研究电势扫描速度的改变对贮氢合金活化过程的影响。为此，在常温 (25 °C) 下以合金材料 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ 作为研究对象对此问题进行了研究，用其它不同 Ce 含量的合金进行实验时，得到了类似的结果。电势扫描速度分别为 30、50 和 80 mV/s，所得结果如图 6 所示。由图可知，当电势

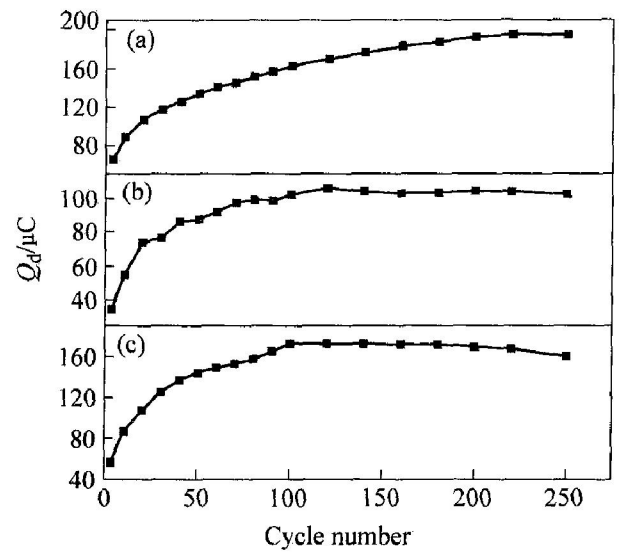


图 6 25 °C 下合金材料 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ 在不同电势扫描速度下放电电量 Q_d 与循环周次的关系
Fig. 6 Relations of Q_d vs cycle number of $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ at different potential scan rates at 25 °C
(a) -80 mV/s; (b) -50 mV/s; (c) -30 mV/s

扫描速度分别为 30、50 和 80 mV/s 时，贮氢合金 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ 放电容量达到最大值所需的周期数分别为 100、120 和 220 周。由此可见电势扫描速度越低，放电容量的活化所需的周次越少。250 周时，对于电势扫描速度为 80 mV/s 时的合金活化过程，贮氢合金还未进入衰退期；但是对于电势扫描速度分别为 30 和 50 mV/s 时的合金活化过程，合金的容量保持率分别为 92.92% 和 98.27%。这一结果可解释为，当电势扫描速度较低时，在某一电势下停留的时间就较长，贮氢合金的充放电反应就进行得更完全，所以放电容量的活化过程所需的周次就减小，这样也就导致合金较快地进入高容量期和衰退期。由此可见电势扫描速度的不同会影响合金的容量活化速度。

不同的电势扫描速度对贮氢合金的放电反应能力活化过程也产生影响。根据不同电势扫描速度时的循环伏安活化结果进行的数据处理得出的标准化峰电流与循环周期的关系如图 7 所示。当电势扫描速度为 30 mV/s 时，合金材料 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ 的初始标准化峰电流最大，其次是 50 mV/s，电势扫描速度为 80 mV/s 时标准化峰电流值最小；同时，在 3 种电势扫描速度下，标准化峰电流达到最大值所需的循环周期数分别为 50、80 和 200 周。活化完成后，电势扫描速度为 30 和 50 mV/s 时贮氢合金的标准化峰电流值比 80 mV/s 要大。当循环达到 250 周时，3 种电势扫描速度下的标准化峰电流值分别为最大值的 87.34%、95.2% 和 97.8%。如 2.3 节中所分析的结果，不同的电势扫描速度对贮氢合金

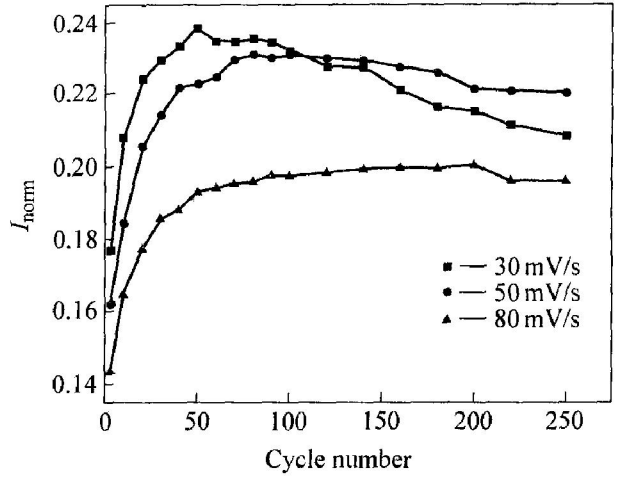


图 7 25 °C 下合金材料 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ 在不同电势扫描速度下活化时标准化峰电流与循环周次的关系
Fig. 7 Relations of normalized peak current I_{norm} vs cycle number of $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ at different scan rates at 25 °C

的容量活化和放电反应能力的活化过程都产生了影响。但对于同一电势扫描速度而言二者也存在差距。例如: 当电势扫描速度为 30 mV/s , 循环次数达 50 周时, 贮氢合金 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_5$ 的容量达最大值, 而其标准化峰电流达到最大值需进行 100 次循环; 对于二者的保持率而言, 在循环次数达 250 周时, 容量的保持率为 87.34%, 而标准化峰电流的保持率为 92.92%。但是这种差距随着电势扫描速度的增加有缩小的趋势。

3 结论

1) Ce 的加入使得贮氢合金结构发生了变化, 主要表现在贮氢合金的晶胞参数 a 值减小, 晶胞体积减小, 但晶胞参数 c 值几乎不变; 晶体生长的优先晶面也有所不同, 富 La 的合金的生长倾向于各晶面的平衡生长, 而富 Ce 的合金倾向于 (002) 晶面的优先生长。

2) 贮氢合金的活化过程可用容量活化、放电反应能力活化以及活化参数降低速度改变 3 个参数进行表征。Ce 的加入降低了 LaNi_5 贮氢合金的容量活化速度, 但提高了放电反应能力活化速度和反应活化参数降低速度。容量活化速度的降低主要是 Ce 的加入导致的平衡氢压的升高所致。

3) Ce 的加入有利于提高合金材料的放电反应能力。

4) Ce 的加入有利于减缓合金的容量衰退和放电反应能力衰退, 从而延长贮氢合金的使用寿命。

5) 电势扫描速度对贮氢合金的活化过程也产生影响: 速度越低贮氢合金的活化过程进行得越快, 同时衰减得也越早。电势扫描速度的降低使得合金的容量活化过程和放电反应能力的活化过程的差距增大。

REFERENCES

- [1] Merzouki A, Cachet-Vivier C, Vivier V, et al. Micro-electrochemistry study of metal-hydride battery materials cycling behavior of $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$ compared with LaNi_5 and its mono-substituted derivatives [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 109(2): 281 - 286.
- [2] Vivier V, Cachet-Vivier C, Nédélec J-Y, et al. Electrochemical study of $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$ by cavity microelectrode in 7 mol/L KOH solution [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 124(2): 564 - 571.
- [3] Geng M, Feng F, Sebastian P J, et al. Charge transfer and mass transfer reactions in the metal hydride electrode [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, 26(2): 165 - 169.
- [4] Jurczyk M, Nowak M, Jankowska E, et al. Structure and electrochemical properties of the mechanically alloyed $\text{La}(\text{Ni}, \text{M})_5$ materials [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 339(1-2): 339 - 343.
- [5] Li C J, Wang F R, Cheng W H, et al. The influence of high-rate quenching on the cycle stability and the structure of the AB_5 -type hydrogen storage alloys with different Co content [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 315(1-2): 218 - 223.
- [6] 韦文楼, 郭 进, 邓 文, 等. LaNi_5 基金电极性能与其电子结构的相关性 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(3): 501 - 504.
WEI Wen-lou, GUO Jin, DENG Wen, et al. Correlation between electronic structure of LaNi_5 base alloys and hydrogen absorption properties [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(3): 501 - 504.
- [7] 原鲜霞, 马紫锋, 刘汉三, 等. 稀土组成对贮氢合金 $\text{La}_{0.8(1-x)}\text{Ce}_{0.8x}(\text{PrNd})_{0.2}\text{B}_5$ 性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 7(33): 696 - 700.
YUAN Xian-xia, MA Zi-feng, LIU Han-san, et al. Effect of rare earth composition on the properties of hydrogen storage alloys $\text{La}_{0.8(1-x)}\text{Ce}_{0.8x}(\text{PrNd})_{0.2}\text{B}_5$ [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 7(33): 696 - 700.
- [8] 刘丽琴, 唐 睿, 柳永宁. 稀土元素对 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(4): 871 - 875.
LIU Li-qin, TANG Rui, LIU Yong-ning. Effects of rare earth elements on properties of $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ hydrogen storage alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(4): 871 - 875.
- [9] 钱存富, 杜 昊, 王洪祥, 等. LaNi_5 型储氢材料最大储氢量的讨论 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2000, 29(1): 25 - 27.
QIAN Cun-fu, DU Hao, WANG Hong-xiang, et al. Maximum hydrogen storage capacity of LaNi_5 type hydrogen storage material [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2000, 29(1): 25 - 27.
- [10] Adzic G D, Johnson J R, Reilly J J, et al. Cerium content and cycle life of multicomponent AB_5 hydride electrodes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, 142(10): 3429 - 3433.

- [11] 张羊换, 王国清, 董小平, 等. 铸态及快淬态无钴 AB_5 型贮氢合金的循环稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(8): 1156 - 1161.
- ZHANG Yang-huan, WANG Guo-qing, DONG Xiao-ping, et al. Cycle stability of Co-free AB_5 -type hydrogen storage alloy prepared by casting and rapid quenching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 15(8): 1156 - 1161.
- [12] 查全性. 电极过程动力学导论(第3版)[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 368 - 377.
- ZHA Quan-xing. Introduction of Electrode Kinetics (3rd Ed)[M]. Beijing: Science Press, 2002: 368 - 377.
- [13] Guo J H, Jiang Z T, Duan Q S, et al. Influence of Ce and Nd contents of $M1(NiCoMnAl)_5$ alloy on the performances of NiMH batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293 - 295: 821 - 824.
- [14] Joubert J M, Latroche M, Cerny R, et al. Thermodynamic and structural comparison between two potential metal hydride battery materials $LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}$ and $CeNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 275 - 277: 118 - 122.
- [15] Reilly J J, Adzic G D, Johnson J R, et al. The correlation between composition and electrochemical properties of metal hydride electrodes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293 - 295: 569.
- [16] Zhang X B, Sun D Z, Yin W Y, et al. Effect of La/Ce ratio on the structure and electrochemical characteristics of $La_{0.7-x}Ce_xMg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}$ ($x = 0.1 - 0.5$) hydrogen storage alloys [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(9): 1957 - 1964.
- [17] Valøen L O, Zaluska A, Zaluski A, et al. Structure and related properties of (La, Ce, Nd, Pr)Ni₅ alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 306 (1/2): 235 - 244.

(编辑 陈爱华)