

文章编号: 1004 - 0609(2004)05 - 0802 - 07

温度对 La-Mg-Ni-Co-Mn 贮氢电极合金电化学性能的影响^①

刘永锋, 潘洪革, 金勤伟, 李 锐, 李寿权, 葛红卫, 雷永泉
(浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘 要: 系统研究了温度对 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 贮氢合金电化学性能尤其是电化学动力学性能的影响。结果表明: La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 合金由 (La, Mg)Ni₃ 相和 LaNi₅ 相构成。合金的最大放电容量随着温度升高从 -20 ℃ 时的 277.5 mAh/g 增加到 30 ℃ 时的 406.2 mAh/g。随着温度升高, 合金放电平台电位逐渐变负, 放电过电位逐渐减小, 合金电极的极化减弱。高倍率性能、交换电流密度、氢的扩散系数研究表明合金的电化学动力学性能随着温度升高不断提高。该合金的氢扩散活化能为 17.6 kJ/mol。

关键词: 贮氢合金; 温度特性; 电化学性能; 动力学

中图分类号: TG146

文献标识码: A

Effects of temperature on electrochemical properties of La-Mg-Ni-Co-Mn hydrogen storage electrode alloy

LIU Yong-feng, PAN Hong-ge, JIN Qin-wei, LI Rui, LI Shou-quan,
GE Hong-wei, LEI Yong-quan
(Department of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Effects of temperature on the electrochemical properties of the La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} hydrogen storage electrode alloy were systematically investigated, particularly for the electrochemical kinetic properties. The results indicate that the La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} alloy consists of the (La, Mg)Ni₃ phase and the LaNi₅ phase. The maximum discharge capacity of the La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} alloy increases from 277.5 mAh/g to 406.2 mAh/g with increasing temperature from -20 ℃ to 30 ℃. Moreover, with increasing temperature, the discharge plateau potential is more negative, the discharge overpotential declines, and the polarization of the alloy electrode decreases. The high rate dischargeability, exchange current density and hydrogen diffusion coefficient of the alloy electrode all increase with increasing temperature, which indicates that the electrochemical kinetic property of the alloy electrode is improved. The activation energy for hydrogen diffusion in the alloy electrode is calculated to be 17.6 kJ/mol.

Key words: hydrogen storage alloy; temperature characteristic; electrochemical properties; kinetics

自 1984 年 Willems^[1] 采用多元合金化的方法显著提高 AB₅ 型贮氢合金的循环寿命以来, 用贮氢合金作为负极材料的镍-金属氢化物(Ni-MH) 二次电池以其高的能量密度、好的倍率性能、高的耐过充过放能力、长的循环寿命、无记忆效应以及无环境污染等优点而备受人们关注^[2, 3], 已在日本和我国

得到大规模实用化生产。但是, 商业化稀土系 AB₅ 型合金由于受单一 CaCu₅ 型结构的限制, 电化学容量有限 (~ 320 mAh/g)^[4], 难以满足 Ni/MH 电池和燃料电池进一步提高能量密度的要求, 因此迫切需要开发新型大容量贮氢材料来替代传统的商业化

① 基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50131040)

收稿日期: 2003-08-07; 修订日期: 2003-11-27

作者简介: 刘永锋(1977-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 潘洪革, 研究员; 电话: 0571-87952576; 传真: 0571-87951152; E-mail: honggepan@zjuem.zju.edu.cn

AB_5 型合金。近几年来, Kadir 等^[5, 6]发现了一种能够可逆储氢的三元金属间化合物 RMg_2Ni_9 (PuNi_3 型结构, $\text{R} = \text{La}, \text{Y}, \text{Ca}$ 等), 其中 ($\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}$) ($\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68}$) Ni_9 合金在 283 K、0.01~3.30 MPa 条件下的最大可逆吸放氢容量高达 1.87%^[6], 远超过传统 AB_5 型合金的最大可逆吸氢量 (~1.40%), 这使其非常有希望成为新一代贮氢材料。还发现 ($\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}$) ($\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68}$) Ni_9 吸氢后氢化物合金 ($\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}$) ($\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68}$) $\text{Ni}_9\text{-H}_x$ 包括两个相: 一个是 H 固溶于 ($\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}$) ($\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68}$) Ni_9 中形成 α 相; 另一个是平均组成为 ($\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}$) ($\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68}$) $\text{Ni}_9\text{-H}_{\sim 13}$ 的氢化物相, 即 β 相^[6]。Chen 等^[7]系统研究了若干 AB_3 型合金 (LaNi_3 、 CaNi_3 、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_3$ 、 LaCaMgNi_9 、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Mg-Ni}_9$ 、 CaTiMgNi_9 、 $\text{LaCaMgNi}_6\text{Al}_3$ 、 $\text{LaCaMgNi}_6\text{Mn}_3$) 的氢化特性, 发现这些合金化合物都具有 PuNi_3 型结构, 氢化之后仍保持 PuNi_3 结构, 合金最大可逆吸氢量也在 1.80% 左右。Kohno 等^[8]研究了 La_2MgNi_9 、 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 和 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ 型合金的电极性能, 发现 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 型合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 的放电容量高达 410 mAh/g, 在 30 次充放电循环中显示出良好的循环稳定性。我们的研究工作也发现^[9, 10], $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{3.5}$ 合金的最大放电容量在 396 mAh/g 左右, 适当的退火热处理可明显提高该类型合金的电化学放电容量和循环稳定性^[11]。由此可见, La-Mg-Ni-Co 系贮氢合金非常适合作为下一代 Ni/MH 电池的电极材料, 而且这类合金的价格相对比较低廉, 更增加了其竞争优势。

在实际应用中, 性能优越的 Ni/MH 电池应该适应较宽的工作温度范围, 这就要求电极材料在一定的温度范围内性能保持稳定。因此, 本文作者系统地研究了温度对 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.875}\text{Co}_{0.525}\text{Mn}_{0.1}$ 贮氢电极合金电化学性能尤其是电化学动力学性能的影响 (-20~30 °C)。

1 实验

贮氢合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.875}\text{Co}_{0.525}\text{Mn}_{0.1}$ 按设计化学计量比配制, 其中 La 元素纯度为 99.5% (质量分数), Mg、Ni、Co 和 Mn 元素的纯度高于 99% (质量分数), 采用中频悬浮熔炼炉熔炼, 熔炼过程中使用高纯氩气作保护气氛。为保证合金成分的均匀性, 合金熔炼过程中重熔两次。铸态合金机械粉碎并研磨成粉, 然后过 300 目铜网筛子, 所得贮氢

合金粉末用英国 Malvern 公司的激光粒度仪 Mastersizer2000 测得其平均粒径(直径)为 26.2 μm 。分别取一定量的上述粉末进行 X 射线衍射分析、气态吸放氢性能 (p - C - T) 以及电化学性能测试。

合金的晶胞参数、相组成、相含量采用 Rietveld 全谱拟合法分析, 晶体模型为 LaMg_2Ni_9 ^[5] 及标准 LaNi_5 , 所用衍射仪为 Philips X'pert MPD, 仪器功率为 40 kV \times 45 mA, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 以步进扫描方式采样, 步长为 0.02° (2 θ 角), 每步停留时间为 3 s, 扫描范围为 20°~120° (2 θ 角)。步进扫描收集的数据采用 Rietica 1.62 软件进行分析。合金的气态 p - C - T 曲线在韩国生产的 HF-980001 型自动测试系统中测试, 合金粉质量 1 g 左右, 测试温度 30 °C。测试前合金首先快速充放氢 4 次使其完全活化。

合金电极采用压镍粉方法制备: 将 0.1 g 合金粉与 0.4 g 羰基镍粉均匀混合后, 在 16 MPa 的压力下冷压成直径为 11 mm、厚度约为 1 mm 的圆片作为研究电极。电化学性能测试在标准三电极系统中进行, 该系统包括研究电极(待测贮氢合金电极)、辅助电极 ($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$)、参比电极 (Hg/HgO) 组成。所用的电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液, 测试温度为 -20~30 °C, 温度间隔为 10 °C, 由 DC-4006 型低温恒温槽控制温度。合金电极的最大放电容量及高倍率性能测试在恒电流测试仪 DC-5 上进行。合金电极的电化学阻抗谱用 Solartron SI1287 恒电位仪和 1255B 频谱响应仪对电极表面进行频率扫描得到(放电深度 DOD=50%)。线性极化以及电位阶跃放电的研究在 Solartron SI1287 恒电位仪上完成。

2 结果与讨论

2.1 合金的结构及储氢性能

图 1 所示为步进扫描方法测得的 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.875}\text{Co}_{0.525}\text{Mn}_{0.1}$ 贮氢合金的 XRD 以及用 Rietveld 法拟合得到的衍射谱。从图 1 可见, 合金由两相组成, 分别为斜六面体 PuNi_3 型的 (La, Mg) Ni_3 相和六方 CaCu_5 型的 LaNi_5 相。表 1 列出了 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.875}\text{Co}_{0.525}\text{Mn}_{0.1}$ 合金的相含量和晶胞参数。可知, 该合金中 (La, Mg) Ni_3 相和 LaNi_5 相的含量分别为 77% 和 23% (质量分数)。研究表明具有 PuNi_3 结构的 LaNi_3 型合金的气态吸氢量高于具有 CaCu_5 结

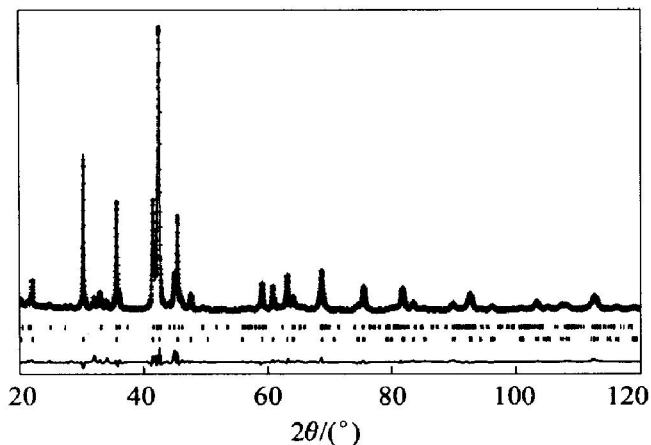


图1 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1}贮氢合金的XRD及Rietveld法拟合的衍射谱

Fig. 1 XRD and Rietveld analysis patterns of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} hydrogen storage alloy

表1 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1}贮氢电极合金的结构特性

Table 1 Structure characteristics of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} hydrogen storage alloy

Phase	Space group (No.)	Phase abundance/%	Lattice Parameter/Å	Cell volume/Å ³
(La, Mg)-Ni ₃	R-3m (166)	77	a = 5.055 c = 24.273	537.25
LaNi ₅	P6/mmm (191)	23	a = 5.04 c = 4.0	88.162

The Rietveld refinement program Rietica 1.62 was used.

构的LaNi₅型合金^[12]。同时,考虑到这是一种两相复合物,它们之间的晶界可能成为附加的吸氢位和氢的扩散通道。因此La-Mg-Ni-Co-Mn系列合金中(La, Mg)Ni₃相和LaNi₅相以适当比例存在将提高合金的综合性能。从表1还可以看出,合金中(La, Mg)Ni₃相和LaNi₅相的晶胞体积要大于所用模型结构的标准晶胞体积,这可能与Co、Mn元素的替代有关。图2所示为La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1}合金30℃的气态吸放氢曲线。由图2可知合金的最大吸氢量为1.50%左右(质量分数),高于传统的AB₅型稀土系合金。合金的放氢平台压力约为20 kPa,比较适合电化学应用。

2.2 电化学性能

图3所示为不同温度条件下La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1}合金最大放电容量时的放电曲线。可

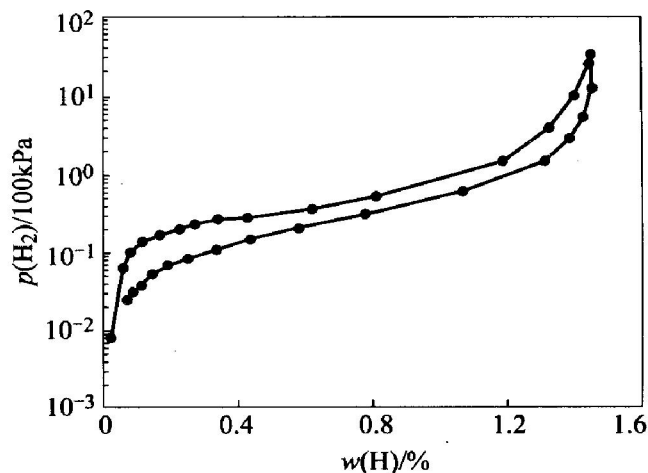


图2 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1}贮氢电极合金的气态p-C-T曲线

Fig. 2 p-C isotherm of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} hydrogen storage alloy

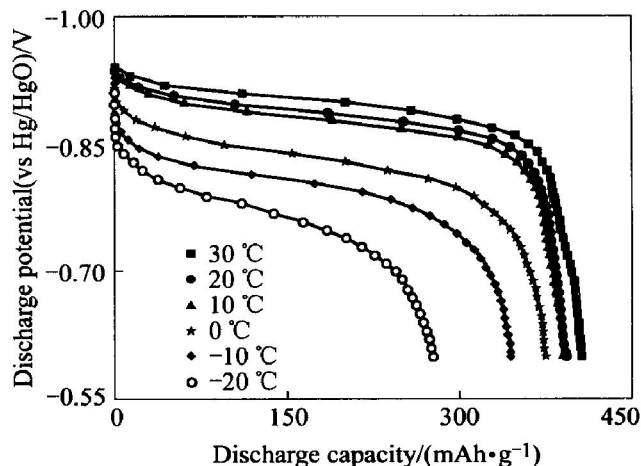


图3 不同温度La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1}贮氢合金电极最大放电容量时的放电曲线

Fig. 3 Discharge curves of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} alloy electrode at various temperatures

见: 1) 合金的最大放电容量随温度升高而增加,从-20℃时的277.5 mAh/g增加到30℃时的406.2 mAh/g; 温度超过10℃时,合金的最大放电容量变化不大; 2) 随着温度升高,合金放电平台电位的绝对值逐渐增加,放电过电位逐渐减小,合金电极的极化减弱。一般认为,合金电极的充放电过程实际就是合金的吸放氢过程,即金属氢化物的形成与分解过程,在这两个过程中伴随着反应热的变化,吸氢反应是放热反应,放氢反应是吸热反应,因此温度升高有利于合金电极的放电,这是合金电极的放电容量随温度升高而增加的原因之一。但温度高于10℃时,这一因素的影响逐渐减弱。同时,在较低的温度下,电解质中的离子活度减小,这也可能

导致合金的充放电效率降低。另外, 由合金吸放氢平衡压力与温度间关系的 Van't Hoff 公式可知, 合金的吸放氢平衡压力随着温度的升高而增加, 合金的放电电位越负, 从而导致金属氢化物内部的氢较容易脱附氧化成水, 使得合金的放电容量随着温度的升高而增加。

图 4 所示为不同温度时 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 合金的高倍率性能曲线。高倍率性能的计算与文献[10]相同。随着温度升高, 合金电极的高倍率性能明显提高。当 $I_d = 400 \text{ mA/g}$ 时, 合金的高倍率性能从 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 1.30% 提高到 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 92.98%。其原因主要是由于合金的平衡压力随着温度的升高而增加, 使得金属氢化物内部的氢比较容易脱附。同时, 在较低温度下, 电解质中离子的活度降低, 合金内部的氢的扩散速度减慢, 降低了合金的低温高倍率性能。高倍率放电性能(HRD)是反映贮氢合金电极放电动力学性能的一个重要指标, 在相同的放电电流密度下, HRD 值越大, 合金电极的动力学性能越好。根据电化学理论分析, 贮氢合金电极的放电过程主要由 3 个步骤组成: 1) 合金体内吸收态的氢向电极表面扩散; 2) 吸收态的氢在电极表面转化为吸附态的氢; 3) 吸附态的氢在电极表面发生电荷转移反应。因此贮氢合金电极放电过程的动力学主要由电极表面的电荷转移阻力和氢在合金体内的扩散速度控制, 这可以通过电化学阻抗谱、线性极化以及氢在合金体内的扩散系数的测试来决定。

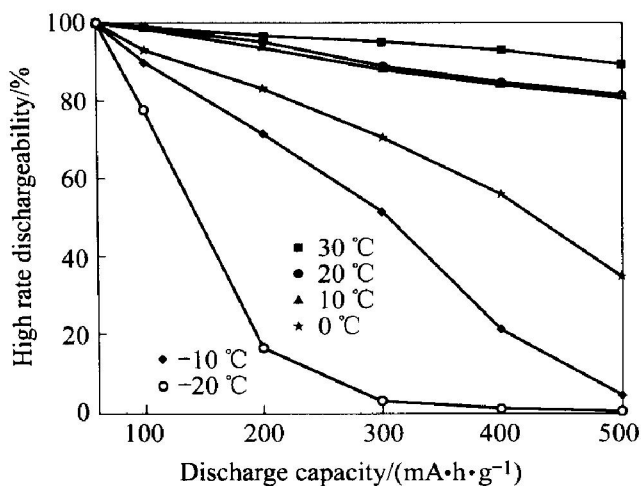


图 4 不同温度时 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 贮氢合金电极的高倍率放电曲线

Fig. 4 HRD of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} alloy electrode at various temperatures (cut potential - 0.6 V (vs Hg/HgO))

图 5 所示为 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 合金电极在放电深度为 50% 时的电化学阻抗谱(EIS), 可以看出, 所有的 EIS 谱均有两个半圆组成, 温度较高时, 低频区也出现一条斜线。随着温度升高, 代表合金电极表面电化学反应阻抗的低频区大半圆的半径逐渐减小, 这表明合金电极表面的电化学反应阻抗不断减小, 表面反应速度逐渐加快, 电动力学性能不断提高。图 6 所示为不同温度条件下 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 合金电极在放电深度 50% 时的线性极化曲线。由图 6 可见, 当电极过电位在 $\pm 10 \text{ mV}$ 范围内变化时, 合金电极的极化电流与过电位之间呈现良好的线性关系。并且随着温度升高, 极化曲线的斜率逐渐增大, 说明合金电极的

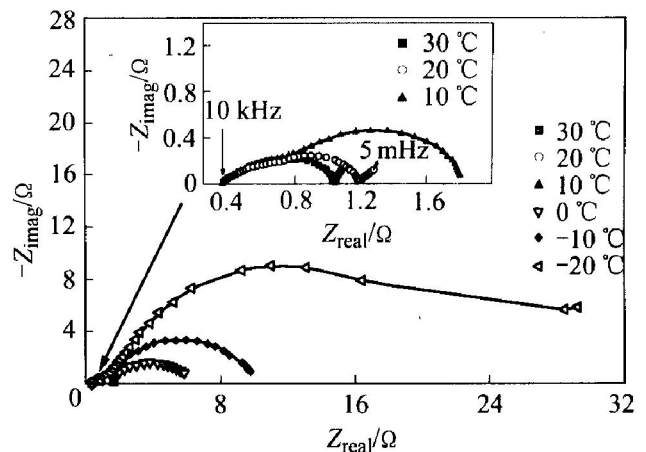


图 5 不同温度时 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 贮氢合金电极的电化学阻抗谱

Fig. 5 EIS of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} alloy electrode at various temperatures

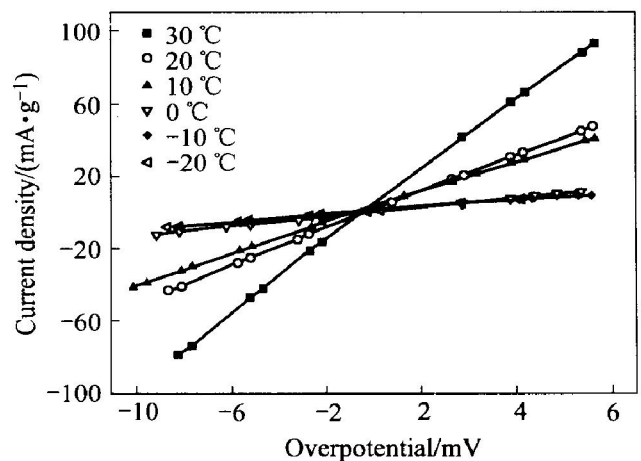


图 6 不同温度时 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 贮氢合金电极的线性极化曲线

Fig. 6 Linear polarization curves of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} alloy at various temperatures

极化阻抗逐渐减小。表 2 列出了由线性极化曲线斜率得到的合金电极的极化阻抗。随着温度升高，极化阻抗 R_D 从 -20 °C 时的 982.3 mΩ 减小到 30 °C 时的 101.7 mΩ。根据 Notten 等的理论^[13]，可以计算得到合金电极的交换电流密度 I_0 ，结果也列于表 2。合金电极的交换电流密度 I_0 随着温度升高从 -20 °C 时的 26.1 mA/g 增加到 30 °C 时的 252.5 mA/g，说明合金电极的表面电荷转移速率逐渐加快，这一结果与电化学阻抗谱的测试相一致。

表 2 不同温度时 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 贮氢合金电极的电化学动力学参数

Table 2 Electrochemical kinetic parameters of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} alloy electrode at various temperatures

Temperature/ °C	Polarization resistance, R_D /mΩ	Exchange current density, I_0 / (mA·g ⁻¹)	Hydrogen diffusion coefficient, D / (10 ⁻¹¹ cm ² ·s ⁻¹)
-20	982.3	26.1	4.4
-10	946.1	27.1	5.7
0	771.0	33.3	8.9
10	234.7	109.4	9.3
20	197.3	130.1	10.2
30	101.7	252.5	21.5

贮氢合金电极的电化学动力学性能不仅与电极表面的电荷转移速率有关，也与氢在合金体内的扩散速率有关。氢在合金体内的扩散系数可由电位阶跃法测得。图 7 所示为不同温度下满充状态 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 合金在 +600 mV 电位阶跃后的阳极电流-时间的响应曲线，采用半对数坐标 $\log i-t$ 的形式。从图 7 可以看出，所有的 $\log i-t$ 曲线可以分成两个时间区域^[14]：1) 快速下降阶段，在放电初期一个比较短的时间区域内，阳极电流快速下降，这主要归因于合金表面的氢被迅速消耗掉；2) 线性阶段，当经过足够长的时间后， $\log i$ 与 t 之间呈现良好的线性关系，这主要是由于体内与表面存在氢的浓度梯度，使得氢原子慢慢从体内扩散到表面，氢在合金中的扩散成为合金电极恒电位放电的速率控制步骤。通过拟合曲线上的线性部分，根据 Zhang 等^[15] 的模型可以计算得到氢在合金体内的扩散系数，如表 2 所列(其中颗粒半径 $a=13.1 \mu\text{m}$)。随着温度升高，氢在合金中的扩散系数 D 从 -20 °C 时的 $4.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 增加到 30 °C 时的 $2.15 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，说明温度升高有利

于氢在体内的扩散，从而导致合金电极动力学性能的提高。这可能是由于合金的平衡压力随着温度的升高而增加，使得金属氢化物内部的氢比较容易脱附，从而导致氢在合金体内的扩散系数增加。

图 8 所示为放电电流密度 $I_d=300 \text{ mA/g}$ 时 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 合金电极的高倍率放电性能与交换电流密度的关系。随着交换电流密度增加，合金电极的高倍率性能首先逐渐增加然后保

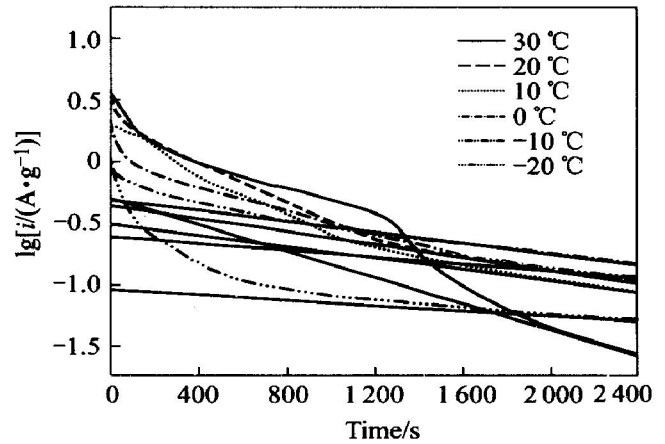


图 7 不同温度下 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 贮氢合金电极+600 mV 电位阶跃后阳极电流-时间的响应曲线

Fig. 7 Semilogarithmic plots of anodic current vs time responses of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} alloy electrode after +600 mV potential steps at various temperatures

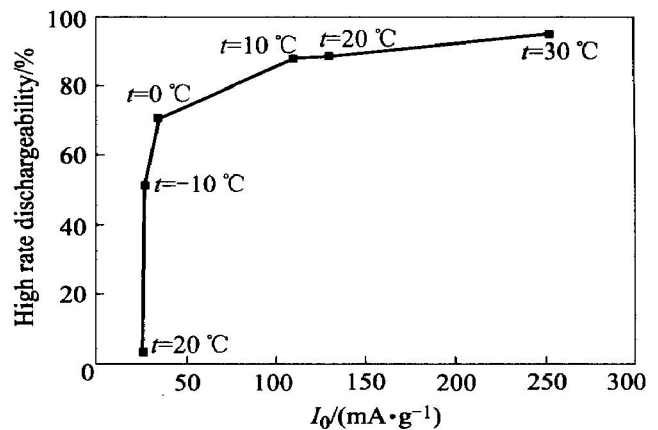


图 8 不同温度时 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} 贮氢合金电极的高倍率放电性能与交换电流密度的关系($I_d=300 \text{ mA/g}$)

Fig. 8 Relationship between HRD and I_0 of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.875}Co_{0.525}Mn_{0.1} alloy electrode at different temperatures at $I_d=300 \text{ mA/g}$

持基本不变。Iwakura 等^[16]的研究认为, 如果合金电极的交换电流密度与高倍率性能之间存在线性关系, 则高倍率性能主要由合金电极的表面电荷转移阻抗控制; 相反, 如果高倍率性能不随交换电流密度的变化而变化, 则合金电极的高倍率性能主要由氢在合金体内的扩散速率控制。在本实验中, 我们认为, 在 300 mA/g 的放电电流密度下, 合金电极的高倍率性能由合金电极表面电荷转移阻抗和氢在合金体内的扩散速率混合控制, 这与上述线性极化和氢扩散系数的测试结果相符合。

图 9 所示为氢在合金体内的扩散系数与温度的关系, 可以看出, 氢在合金体内的扩散系数与温度的倒数基本上呈线性关系, 根据下列 Arrhenius 公式可以求得该贮氢电极合金中氢扩散的活化能:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

式中 D 、 D_0 、 Q 、 R 、 T 分别是扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)、扩散常数、扩散活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、气体常数 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 和测试温度 (K)。由计算可知合金中氢扩散的活化能为 17.6 kJ/mol, 略小于传统 AB_5 型合金中氢扩散的活化能^[17], 说明氢在 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.875}\text{Co}_{0.525}\text{Mn}_{0.1}$ 合金中的扩散速率高于在传统 AB_5 型合金中的扩散速率。这有助于合金电化学动力学性能的改善。

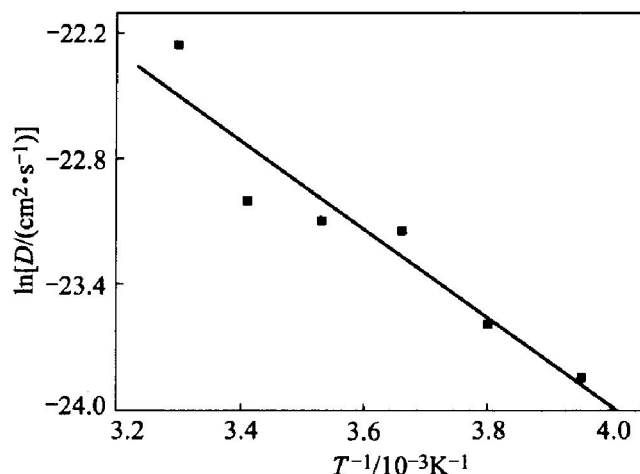


图 9 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.875}\text{Co}_{0.525}\text{Mn}_{0.1}$ 贮氢合金电极的氢扩散系数与温度的关系

Fig. 9 Temperature dependence of hydrogen diffusion coefficient in $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.875}\text{Co}_{0.525}\text{Mn}_{0.1}$ alloy electrode

3 结论

Rietveld 全谱拟合结果表明, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.875}\text{Co}_{0.525}\text{Mn}_{0.1}$ 合金由两相组成: $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 相和

LaNi_5 相, 其中 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 相的丰度为 77%, LaNi_5 相的丰度为 23%。p-C-T 测试发现, 该合金的吸氢量约为 1.50%, 放氢平台在 20 kPa 左右。电化学研究表明, 合金的放电容量随着温度的升高从 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 277.5 mAh/g 增加到 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 406.2 mAh/g。随着温度升高, 合金放电平台电位逐渐变负, 放电过电位逐渐减小, 合金电极的极化减弱。在放电电流密度 $I_d = 400\text{ mA/g}$ 时, 合金的高倍率性能从 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 1.3% 提高到 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 92.98%。合金的交换电流密度从 26.1 mA/g ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) 增加到 252.5 mA/g ($30\text{ }^\circ\text{C}$)。氢的扩散系数也从 $4.4 \times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$ ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) 增加到 $2.15 \times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$ ($30\text{ }^\circ\text{C}$)。这都说明合金电极的电化学动力学性能随着温度升高而提高, 其主要原因一方面是由于温度升高, 表面反应速度加快; 另一方面是由于合金的吸放氢平衡压力随着温度的升高而增加, 合金的放电电位绝对值增加, 使得金属氢化物内部的氢较容易脱附。当放电电流密度 I_d 为 300 mA/g 左右时, 合金的高倍率性能由合金电极表面电荷转移阻抗和氢在合金体内的扩散速率混合控制。计算得到的该合金中氢扩散活化能为 17.6 kJ/mol。

REFERENCES

- [1] Willems J J G. Metal hydride electrodes stability of LaNi_5 -related compounds[J]. Philips J Res, 1984, 39 (1): 1-10.
- [2] Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N, et al. Metal hydride anodes for nickel hydrogen secondary battery[J]. J Electrochem Soc, 1990, 137: 795-799.
- [3] 马建新, 潘洪革, 田清华, 等. 热处理对 AB_5 型 $\text{M-Ni}_{3.60}\text{Co}_{0.85}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.15}$ 贮氢电极合金微结构和电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11: 587-592.
- [4] MA Jian-xin, PAN Hong-ge, TIAN Qing-hua, et al. [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11: 587-592.
- [5] ZHANG Shu-kai, LEI Yong-quan, CHEN Li-xin, et al. Electrode characteristics of nonstoichiometric $\text{M}(\text{NiMnAlFe})_x$ alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(2): 183-187.
- [6] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys; RMg_2Ni_9 ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Gd) built from MgNi_2 laves-type alternating with AB_5 layers[J]. J Al-

- loys Compd, 1997, 257: 115 - 121.
- [6] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Structural investigation and hydrogen capacity of LaMg_2Ni_9 and $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})\text{-}(\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68})\text{Ni}_9$ of the AB_2C_9 type structure[J]. *J Alloys Compd*, 2000, 302: 112 - 117.
- [7] Chen J, Takeshita H T, Tanaka H, et al. Hydriding properties of LaNi_3 and CaNi_3 and their substitutes with PuNi_3 -type structure[J]. *J Alloys Compd*, 2000, 302: 304 - 313.
- [8] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ [J]. *J Alloys Compd*, 2000, 311: L5 - L7.
- [9] Pan H G, Liu Y F, Gao M X, et al. A study of the structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_x$ ($x = 2.5 \sim 5.0$) hydrogen storage alloys [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(5): A565 - A570.
- [10] 刘永锋, 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. [J]. *Acta Metall Sinica*, 2003, 39(6): 666 - 672.
- [11] LIU Yong-feng, PAN Hong-ge, GAO Ming-xia, et al. Influences of heat treatment on electrochemical characteristics of $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ hydrogen storage alloy [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2003, 13(1): 25 - 28.
- [12] Takeshita T, Wallace W E, Craig R S. Solubility of hydrogen in RCO_3 compounds[J]. *Inorg Chem*, 1974, 13: 2283 - 2284.
- [13] Notten P H L, Hokkeling P. Double-phase hydride-forming compounds: a new class of highly electrocatalytic materials[J]. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 1877 - 1882.
- [14] Nishina T, Ura H, Uchida I. Determination of chemical diffusion coefficients in metal hydride particles with a microelectrode technique[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1273 - 1277.
- [15] Zhang G, Popov B N, White R E. Electrochemical determination of the diffusion coefficient of hydrogen through an $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ electrode in alkaline aqueous solution[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 2695 - 2698.
- [16] Iwakura C, Oura T, Inoue H, et al. Effects of substitution with foreign metals on the crystallographic, thermodynamic and electrochemical properties of AB_5 -type hydrogen storage alloys[J]. *Electrochim Acta*, 1996, 41: 117 - 121.
- [17] Yuan X X, Xu N X. Electrochemical and hydrogen transport kinetic performance of $\text{MnNi}_{3.75}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.2}$ metal hydride electrodes at various temperatures [J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A407 - A413.

(编辑 彭超群)