

退火温度对无镁 La-Y-Ni 系 A_2B_7 型合金相结构 和电化学性能的影响

王 浩¹, 罗永春^{1,2}, 邓安强¹, 赵 磊¹, 姜婉婷¹

(兰州理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 有色金属先进加工与再利用省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: 用 XRD、SEM、EDS 和电化学测试方法研究了退火温度对 A_2B_7 型 $La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ 储氢合金微观组织和电化学性能的影响规律。结果表明, 合金铸态组织由 2H-Ce₂Ni₇、3R-Gd₂Co₇、CaCu₅ 和 3R-Ce₅Co₁₉ 型相组成; 随退火温度(850~950℃)升高, Ce₂Ni₇ 型主相丰度和晶胞体积逐渐增加, 至 950℃ 退火后, CaCu₅ 和 Gd₂Co₇ 型相基本消失, 主相 Ce₂Ni₇ 型相丰度和晶胞体积均达到最大值; 退火温度 ≥ 950℃ 时, Ce₂Ni₇ 型和 Ce₅Co₁₉ 型相丰度分别又有所减少和增加。950℃ 退火合金具有较低的放氢平台压(1.92~8.70 kPa)和较高的电化学放电容量(371 mAh/g), 经 100 次充放电循环后其容量保持率 S_{100} 达到 89%。退火合金电极的 HRD 性能均得到不同程度的提高, 其中 950℃ 退火合金具有最佳的大电流放电性能(HRD₉₀₀=83.4%)。氢在合金中的扩散是影响其高倍率放电性能的控制因素。

关 键 词: 储氢合金; La-Y-Ni 系电极材料; 热处理; 微观组织; 电化学性能

中图分类号: TG146; TG139 文献标识码: A

Annealing Temperature on Structural and Electrochemical Property of Mg-free La-Y-Ni Based A_2B_7 -type Hydrogen Storage Alloys

WANG Hao¹, LUO Yong-Chun^{1,2}, DENG An-Qiang¹, ZHAO Lei¹, JIANG Wan-Ting¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Effects of annealing temperature on the microstructure and electrochemical properties of A_2B_7 -type $La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ hydrogen storage alloys were systematically investigated by XRD, SEM, EDS, and electrochemical measurements. Results showed that the alloy was composed of CaCu₅-type, 2H-Ce₂Ni₇-type, 3R-Gd₂Co₇-type and 3R-Ce₅Co₁₉-type phases. Both abundance and unit cell volume of Ce₂Ni₇-type phase increased gradually with the annealing temperature increase when the annealing temperature was lower than 950℃. CaCu₅-type and Gd₂Co₇-type phases disappeared at 950℃, but both abundance and unit cell volume of the Ce₂Ni₇-type phase maximized. When annealing temperature was higher than 950℃, Ce₂Ni₇-type phase decreased while Ce₅Co₁₉ type phase increased. The alloy, annealed at 950℃, had the lowest hydrogen desorption platform pressure (0.0192~0.087 atm), maximum hydrogen storage capacity (1.35wt%) and high electrochemical discharge capacity (371 mAh/g) with the maximum capacity retention S_{100} at 89% after 100 cycle. The high rate discharge ability (HRD) of the annealed alloys were significantly improved, the alloy annealed at 950℃ had the best performance

收稿日期: 2017-05-04; 收到修改稿日期: 2017-07-14

基金项目: 国家高技术 863 计划项目(2011AA03A408); 国家自然科学基金(51761026)

National High-tech R&D Program of China (863 Program) (2011AA03A408); National Natural Science Foundation of China (51761026)

作者简介: 王 浩(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 317003562@qq.com

通讯作者: 罗永春, 教授. E-mail: luoyc@lut.cn

and HRD₉₀₀ was up to 83.4%. These well performances demonstrated that it is the hydrogen diffusion in the alloys that controls the high rate discharge.

Key words: hydrogen storage materials; La-Y-Ni-based electrode material; heat treatment; microstructure; electrochemical properties

R-Mg-Ni 系 $AB_{3-3.8}$ 型超点阵结构储氢合金作为新型高容量储氢合金负极材料一直受到人们的广泛关注和研究^[1-4]。Mg 元素是提高 R-Mg-Ni 系合金储氢及电化学性能的关键合金化元素^[5-7], 但低熔点金属镁(649℃)加热时极易挥发和产生粉尘与爆炸, 这不仅给工业化冶金制备合金带来很大安全隐患, 而且增加了制备工艺成本, 也对控制合金中 Mg 含量与相组成以及电极与电池性能的一致性带来较大困难。此外, 由于镁元素的氧化-还原电位较负(-2.363 V), 使其在水系碱液中易产生腐蚀, 这不利于合金电极的循环寿命^[8]。因此, 探索和开发无镁超点阵结构稀土-镍系高容量储氢合金电极材料具有重要的研究和应用价值。

基于 $LaNi_5$ 和 YNi_2 二元合金储氢性能, 2001 年 Hadjean 等^[9]发现 $PuNi_3$ 型 LaY_2Ni_9 合金的储氢容量(12 H/mol)明显高于 $LaMg_2Ni_9$ 合金, 但其电化学放电容量较低(260 mAh/g)。Berezovets 等^[10]研究了 $YNi_{3-x}Mn_x(x=0\sim0.833)$ 退火合金的储氢和电化学性能, 得出 $x=0.33$ 合金的电极最大放电容量和循环稳定性分别为 305 mAh/g 和 $S_{200}=90\%$, 表现出良好的循环稳定性。最近, Charbonnier 等^[11]研究了 A_2Ni_7 型($A=Y, Gd, Sm$)合金的储氢和电化学性能, 结果表明, Gd_2Co_7 型 Y_2Ni_7 合金吸氢后并未发生氢致非晶化, 其气体储氢 PCT 曲线呈现多个吸放氢平台压, 而 Gd_2Ni_7 和 Sm_2Ni_7 合金吸氢后则明显表现出氢致非晶化现象。Yan 等^[12]最近报道 La-Y-Ni-Mn-Al 系 $AB_{3.0-3.8}$ 型多元合金的储氢和电化学性能, 其中 A_2B_7 型退火合金具有较高的电化学容量(385.7 mAh/g)和良好的容量保持率($S_{300}=76\%$)。上述研究表明, 基于 Y_2Ni_7 基的新型 La-Y-Ni 系无 Mg 超点阵结构合金不仅可以有效抑制氢致非晶化倾向, 并且有望在高容量稀土-镍系储氢合金电极材料上获得应用。合金化和微观组织调控是提高储氢合金电极性能的有效途径之一, 依据 La(Y)-Ni 二元合金相图^[13-14], La-Y-Ni 系合金在凝固过程中将发生系列多级包晶反应, 而热处理是调控微观组织的重要手段。但是, 迄今有关热处理对 La-Y-Ni 系 A_2B_7 型多元合金的微观组织与相结构以及合金电化学性能影响的系统研究报道较少。在前期 La-Y-Ni 系合金化研究基础上, 本工作

以放电容量较高的 A_2B_7 型 $La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ 合金为对象, 系统研究了热处理温度对合金相组织和电化学性能的影响规律。

1 实验方法

合金成分按 $La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ 进行配制, 其中 Y、La 和 Al 多加 3wt%, Mn 多加 5wt%, 所用金属原材料纯度均大于 99.8wt%。用非自耗真空电弧炉在 Ar 气氛保护下对合金反复翻转熔炼 3~4 次, 随后将铸态合金在真空退火炉中和高纯 Ar 保护条件下分别加热至 850℃、900℃、950℃、1000℃和 1050℃并保温 10 h, 后随炉冷却。

采用日本 Rigaku D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪进行合金微观结构分析, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 150 mA, 阶梯扫描步长(2θ)为 0.02°, 每步计数时间为 1 s, 扫描范围 $2\theta=8^\circ\sim80^\circ$, 用 Jade5.0 并结合 Fullprof 软件进行 Rietveld 全谱拟合分析^[15]。采用电感耦合等离子发射光谱 ICP(KLIP-1200FR)分析铸态合金成分, 用 SEM(Quanta FEG450)和 EDS 能谱仪对合金微观组织和相组成成份进行观察分析。

合金电化学性能在开口三电极测试系统中进行测试。取粒径为 48~75 μm 的合金粉 0.1 g 与镍粉按质量比 1:3 混合均匀后压制成 $\phi 10$ mm 的圆形电极片, 正极采用烧结式 $Ni(OH)_2/NiOOH$, 参比电极用自制 Hg/HgO 电极, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液。合金电极电化学放氢 P-C-T 曲线及电化学性能均采用 LAND 电池测试仪测试, 活化及充放电循环时的充放电电流密度分别为 60 mA/g 和 100 mA/g, 放电截止电位为 -0.6V(vs. Hg/HgO)。将合金电极经充分活化后的放电容量作为最大放电容量 C_{max} , 采用小电流(5 mA/g)恒流脉冲迟缓放电法^[9]测试合金的准平衡电位-成分曲线, 并依据 Nernst 方程 $E_{eq}(V \text{ vs. Hg/HgO}) = -0.925 - 0.03 \lg(P_{eq})$ 计算放氢平衡氢压 P_{eq} 。合金电极的循环稳定性用 100 次充放电循环后的容量保持率 S_{100} 来表征, 即 $S_{100} = (C_{100}/C_{max}) \times 100\%$, 其中 C_{100} 为电极第 100 次循环时的放电容量。在 300、600 和 900 mA/g 放电电流密度下测定放电容量以研究合金电极的高倍率放电性能(HRD),

High Rate Discharge Ability)。在电化学工作站(上海辰华 CHI600A)上分别用线性极化和电位阶跃方法测试交换电流密度 I_0 及氢原子扩散系数 D_0 。测试条件为: 合金电极经活化后, 保持电极放电深度(DOD)为 50%, 以 0.1 mV/s 在 $-5\text{ mV} \sim +5\text{ mV}$ 范围进行扫描, 恒电位阶跃测试时阶跃电位为 $+600\text{ mV}$, 阶跃时间为 1500~3000 s。

2 结果与讨论

2.1 退火合金的微观组织和相结构

图 1 及表 1 分别为不同温度退火合金微观组织 SEM 背散射电子图像和微区元素 EDS 能谱分析结果。结果表明, 合金微观组织中黑色区域为 AB_5 型相, 灰色区域组成为 A_5B_{19} 型相, 灰白色区域则为

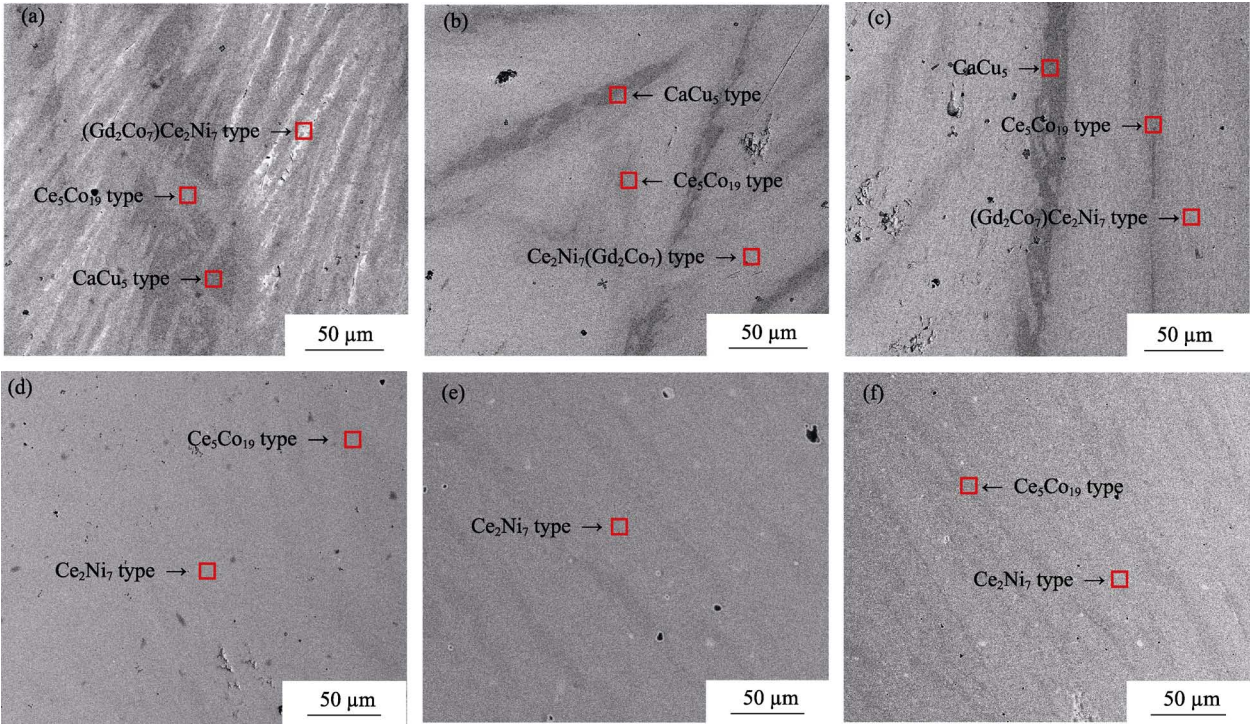


图 1 不同温度退火合金 $\text{La}_{0.33}\text{Y}_{0.67}\text{Ni}_{3.25}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.1}$ 微观组织 SEM 背散射电子图像
Fig. 1 Backscattered SEM images of the $\text{La}_{0.33}\text{Y}_{0.67}\text{Ni}_{3.25}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.1}$ alloys annealed at different temperatures
(a) As cast; (b) 850°C; (c) 900°C; (d) 950°C; (e) 1000°C; (f) 1050°C

表 1 铸态合金成份及退火合金组织各物相微区元素组成的 ICP 及 EDS 分析结果

Alloy	Phase area	Atomic ratios of different elements/at%					Stoichiometric B/A
		La	Y	Ni	Mn	Al	
As-cast (ICP) As-cast	CaCu ₅ -type	5.3	16.7	69.9	4.4	3.7	3.54
		3.4	14.1	76.0	4.2	2.3	4.71
	Ce ₂ Ni ₇ (Gd ₂ Co ₇)-type	4.6	15.0	74.4	3.8	2.2	3.42
	Ce ₅ Ni ₁₉ -type	3.8	15.4	74.5	3.7	3.0	4.08
850°C	CaCu ₅ -type	3.1	13.7	76.3	3.2	3.8	4.95
	Ce ₂ Ni ₇ (Gd ₂ Co ₇)-type	5.0	15.5	73.8	3.4	3.3	3.41
	Ce ₅ Ni ₁₉ -type	4.0	15.7	73.6	3.7	3.0	4.08
900°C	CaCu ₅ -type	3.1	13.8	75.0	3.8	3.6	5.06
	Ce ₂ Ni ₇ (Gd ₂ Co ₇)-type	5.5	16.2	71.4	3.7	2.5	3.58
	Ce ₅ Ni ₁₉ -type	4.3	16.1	72.1	3.5	3.4	3.76
950°C	Ce ₂ Ni ₇ -type	6.2	16.0	71.4	3.3	3.1	3.41
	Ce ₅ Co ₁₉ -type	5.1	15.8	72.1	4.0	3.0	3.85
1000°C	Ce ₂ Ni ₇ -type	5.8	16.4	70.6	4.7	2.5	3.47
	Ce ₅ Co ₁₉ -type	4.8	15.9	71.4	4.9	3.3	3.90
1050°C	Ce ₂ Ni ₇ -type	5.2	16.5	72.0	4.5	2.6	3.51
	Ce ₅ Co ₁₉ -type	4.6	16.2	72.1	4.6	2.5	3.81

A₂B₇型相。图2(a)~(c)分别为不同温度退火合金的XRD图谱及950℃退火合金的XRD全谱拟合图谱,分析所得合金微观组织的相结构类型、相丰度以及晶胞体积如图3和图4所示。结果表明,铸态合金组织由CaCu₅型、2H-Ce₂Ni₇、3-RGd₂Co₇型及3-RCe₅Co₁₉型相组成;850~950℃退火范围,随着退火温度升高,合金中CaCu₅型、Gd₂Co₇型和Ce₅Co₁₉型相逐渐减少,Ce₂Ni₇型相逐渐增多,950℃退火后CaCu₅型和Gd₂Co₇型相基本消失,此时Ce₂Ni₇型相丰度达到最大值93.18wt%;退火温度≥950℃时,Ce₂Ni₇型主相和Ce₅Co₁₉型相丰度分别随退火温度升高又有所减少和增加。根据La(Y)-Ni二元合金相图^[14, 16],La₂Ni₇和Y₂Ni₇相的包晶转变温度分别为976℃和1298℃,Yan等^[17]研究表明,经850~925℃退火后,A₂B₇型LaY₂Ni₁₀Mn_{0.5}合金由2H-Ce₂Ni₇型主相和3R-Gd₂Co₇型相组成。结合上述文献报道和图3结果可知,铸态时残留的Ce₅Co₁₉型相经950℃退火后相丰度最低,而退火温度>950℃时,由于铸态合金组成计量比为A/B=3.54,此时退火温度可能已高于A₂B₇型相的实际包晶转变(A₅B₁₉+liquid→A₂B₇)温度,故又形成额外的Ce₅Co₁₉型相,导致随退火温度升高,Ce₅Co₁₉型相丰度有所增加,这意味着合金La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}中A₂B₇相的包晶转变温度范围在950℃左右。

由表1可知,随退火温度升高,La元素在Ce₂Ni₇和Ce₅Co₁₉型相中的含量呈先增加后减小趋势,950℃退火后La含量最高;退火温度≥950℃时,La含量又逐渐减小,此时Y含量虽稍有增加,但变化幅度较小,由于稀土Y原子半径($r_Y=181.0$ pm)小于La原子半径($r_{La}=187.7$ pm),此时Ce₂Ni₇与Ce₅Co₁₉型相的2 θ 衍射峰位均向大角度逐渐偏移,说明其晶胞体积减小,如图2(b)所示。可见,退火过程中稀土La和Y在物相中的分布和变化是导致Ce₂Ni₇和Ce₅Co₁₉型相的晶胞体积随退火温度升高均呈先增加后逐渐减小的主要原因。

2.2 合金的电化学性能

2.2.1 合金电极的活化性能和PCT曲线

图5为合金电极在60 mA/g时的充放电活化曲线,所有合金均在2~3次活化后达到最大放电容量,铸态合金电极最大放电容量为299 mAh/g,合金电极随退火温度升高,放电容量呈先增加后减小规律,950℃退火时容量达到最大值373.7 mAh/g。由图6可知,合金电化学放氢PCT曲线均呈现多个平台压特征,其中铸态及850℃、900℃退火合金均由三个平台压组成,且PCT曲线相对较陡。950~1050℃退火合金则形成两个较为平缓的平台,其平台压随退火温度升高逐渐升高,950℃退火合金放氢平台压最低(1.92~8.70 kPa)且储氢量最大(1.35wt%)。合金

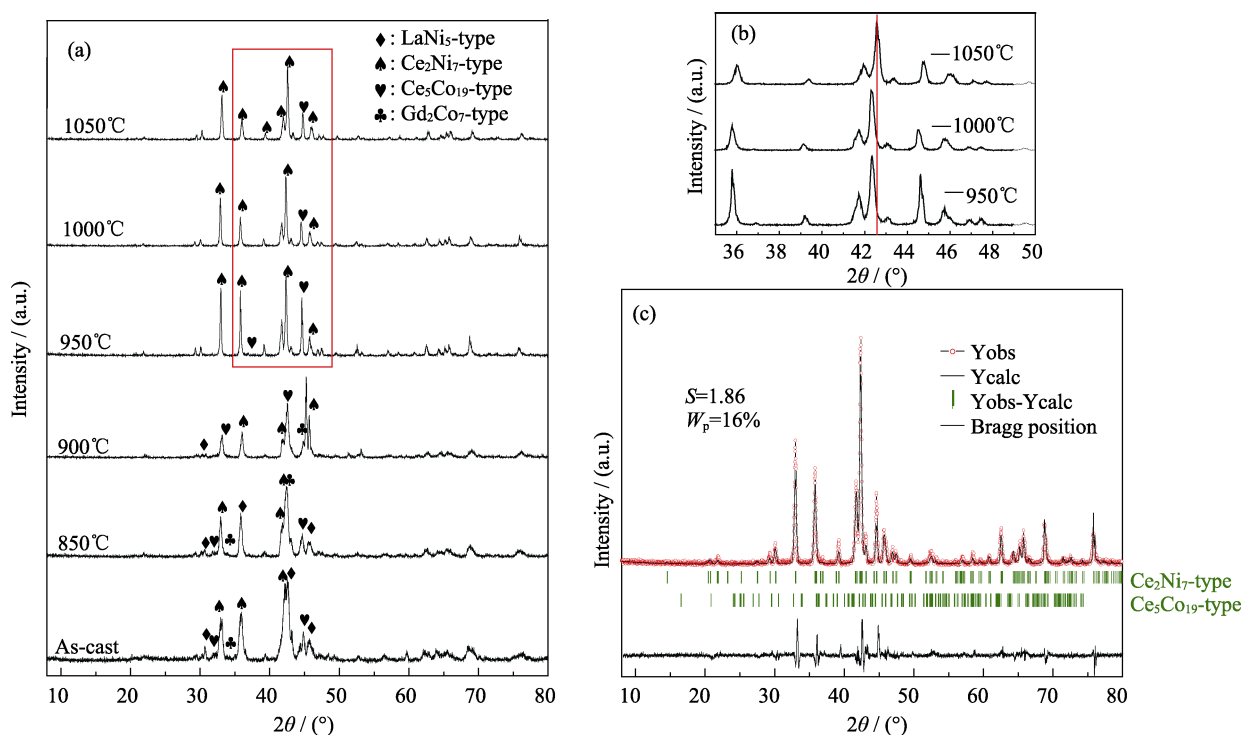


图2 不同温度退火时La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}合金的XRD(a), (b)和950℃退火合金XRD全谱拟合图谱(c)

Fig. 2 XRD patterns of La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1} alloys annealed at different temperatures (a), (b) and Rietveld refinement pattern of the alloy annealed at 950℃ (c)

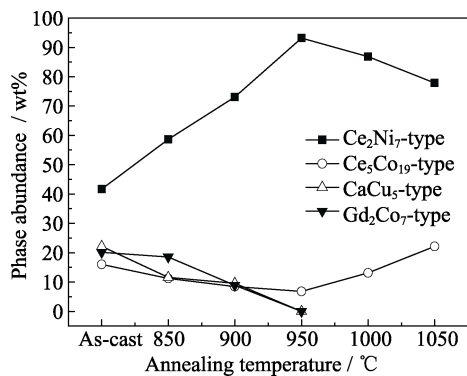


图 3 热处理温度对物相组成相丰度的影响

Fig. 3 Dependence of the phases abundance on annealing temperature

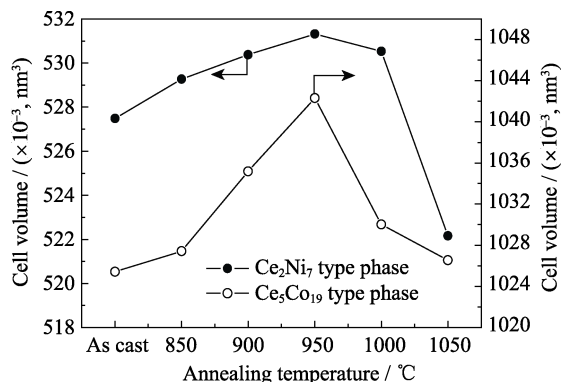


图 4 热处理温度对物相晶胞体积的影响

Fig. 4 Correlation of cell volume of the phases with annealing temperature

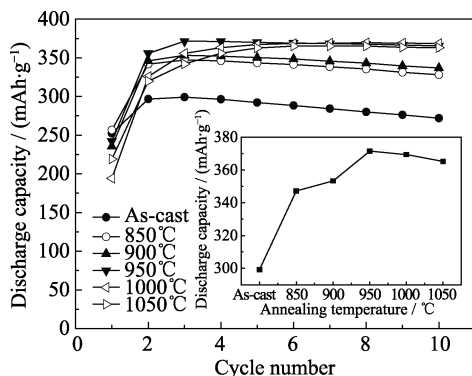


图 5 不同温度退火合金电极的充放电活化曲线

Fig. 5 Activation curves of the alloy electrodes annealed at different temperatures

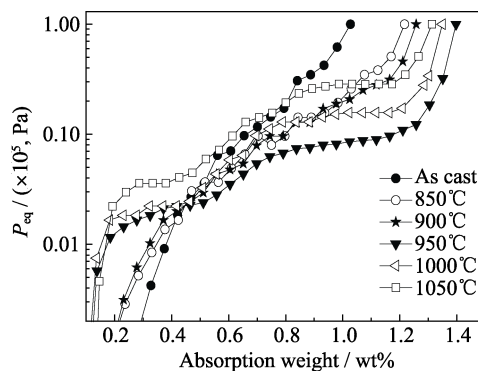


图 6 不同温度退火合金电化学放氢 P-C-T 曲线

Fig. 6 Electrochemical P-C desorption isotherms at 298 K of the alloy electrodes annealed at different temperatures

PCT 曲线特性与其物相组成的相结构和晶胞体积关系密切。研究表明, 富含稀土 Y 的 CaCu_5 型 $\text{La}_{0.33}\text{Y}_{0.67}\text{Ni}_{3.25}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.1}$ 合金放氢平台较高 (1.47~2.78 MPa)^[18], 而 La-Y-Ni-Mn-Al 系 A_2B_7 和 A_5B_{19} 型退火合金的放氢平台分别为 0.01~0.04 MPa 和 0.06~0.10 MPa^[12]。由图 1 和表 1 可以推断, 铸态及 850 °C、900 °C 退火合金中的最高放氢平台对应富含 Y 元素的 CaCu_5 型相; 当退火温度 ≥ 950 °C 时, CaCu_5 型相基本消失, 此时合金 PCT 曲线由低平台 (Ce_2Ni_7 型相) 和较高平台 ($\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型相) 两个放氢平台组成, 由于图 4 中 Ce_2Ni_7 型及 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型相的晶胞体积随退火温度升高均逐渐减小, 故其两个放氢平台随退火温度升高而上升。对比图 3 和图 6 可知, 主相 Ce_2Ni_7 型相丰度越高, 则合金储氢量越大, 950 °C 退火时的 Ce_2Ni_7 型相丰度最高, 其储氢容量达到最大值 1.37 wt%。上述结果表明, 用原子半径较大的 La、Mn 和 Al 部分替代 Y 和 Ni 元素并结合热处理, 可以有效降低和调控 Y_2Ni_7 储氢合金的 PCT 曲线平台压, 这可能与 La 和 Mn 原子在 Y_2Ni_7 结构中可分别择优占据 AB_5 结构单元中的 3a 和 3b 晶位以及 Y 原子择优占据 AB_2 结构单元中 6c 晶位有关^[9-10]。

2.2.2 合金电极的电化学循环稳定性

合金电极的充放电循环曲线及循环稳定性如图 7 和表 2 所示。结果表明, 铸态合金经 100 次充放电循环后的容量保持率 S_{100} 仅为 77.7%, 而退火合金的容量保持率随退火温度升高逐渐提高, 其中 950 °C 退火的电极循环稳定性最佳, 经 100 次循环后其容量保持率 S_{100} 达到 88.9%, 其稳定性优于 AB_3 型 La_2MgNi_9 、 A_2B_7 型 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ 和 A_5B_{19} 型 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ 退火合金^[4]; 当退火温度 > 950 °C, 电极容量保持率

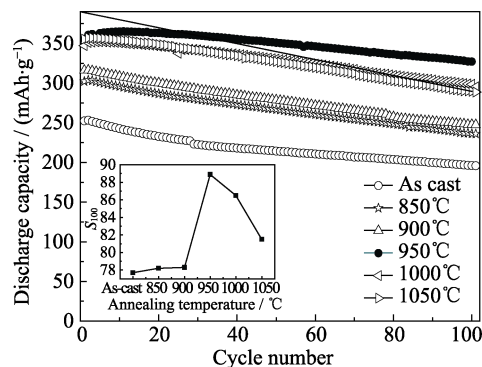


图 7 不同温度退火合金电极的充放电循环曲线

Fig. 7 Discharge capacity versus the number of cycles for the alloy electrodes annealed at different temperatures

表 2 不同温度退火 $La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ 合金电极的储氢和电化学性能
Table 2 Hydrogen storage and electrochemical properties of $La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ alloy electrodes annealed at different temperatures

Alloy	N_a	$C_{max}/(mA \cdot g^{-1})$		$(H/M)/wt\%$	$S_{100}/\%$	HRD ₉₀₀ /%	$I_0/(mA \cdot g^{-1})$	$D_0/(\times 10^{-10}, cm^2 \cdot s^{-1})$	$I_{corr}/(mA \cdot g^{-1})$
		60/($mA \cdot g^{-1}$)	100/($mA \cdot g^{-1}$)						
As-cast	3	299.2	252.4	1.07	77.7	78.8	330.9	1.18	6.82
850℃	3	347.2	303.5	1.10	78.2	80.3	278.6	1.57	6.19
900℃	3	353.3	318.5	1.21	78.3	82.3	229.9	1.82	6.14
950℃	3	371.5	365.2	1.35	88.9	83.4	243.5	2.68	5.01
1000℃	5	370.4	358.6	1.34	86.5	80.6	269.1	2.56	5.12
1050℃	6	365.2	356.7	1.28	81.5	76.4	321.5	2.32	5.23

S_{100} 有所降低。储氢合金电极循环稳定性主要受氢致非晶化/歧化分解、位错形成、合金氢致粉化以及表面腐蚀行为等因素影响^[19]。对 R-Mg-Ni 系 $AB_{3.0\sim 3.8}$ 型单相组织合金研究表明^[20], 随堆垛结构单元 $[AB_5]/[AB_2]$ 比例增加, 合金的弹性模量和位错形成能增加, 吸放氢循环时晶格的结构失配和应变逐渐减小, 这有利于改善合金电极的循环稳定性。本研究的合金组织由多相组成, 由于各物相的弹性模量和位错形成能不同, 吸放氢循环时产生的不连续膨胀使得这些相界易产生微观裂纹进而加速合金的粉化, 同时多相组织也易造成微电池腐蚀。根据 Tafel 曲线所得合金电极的腐蚀电位及腐蚀电流结果如图 8 和表 2 所示, 结果表明, 合金腐蚀电流 I_{corr} 随退火温度升高呈先减小后增大趋势, 其中 950℃ 退火合金具有较正的腐蚀电位和最小腐蚀电流 I_{corr} , 此时合金电极循环稳定性最佳。由图 1 可知, 950℃ 退火时 Ce_2Ni_7 型相丰度最高(93.7wt%), 且组织和成分比较均匀, 有利于减小合金组织的腐蚀倾向, 这说明电极表面腐蚀行为也是影响该合金电极容量衰减的重要原因之一。

2.2.3 合金电极的高倍率放电性能

图 9 为合金电极的高倍率放电性能(High rate discharge ability)曲线。由图 9 可知, 铸态合金 HRD 性能最差, 退火合金的 HRD 性能均得到不同程度的提高。当放电电流密度为 900 mA/g 时, HRD₉₀₀ 随退火温度升高呈先增加后减小的规律, 其中 950℃ 退火合金的 HRD₉₀₀ 达到最大值 83.4%, 明显优于已报道的 A_2B_7 型 La_3MgNi_{14} 和 $LaY_2Ni_{9.7}Mn_{0.5}Al_{0.3}$ 合金^[12,16]。储氢合金电极的放电力学取决于合金表面的电荷转移和氢在合金体相中的扩散速率, 为阐明影响合金电极动力学性能的因素, 本研究通过线性极化和恒电位阶跃方法^[21-22], 测试和计算所得合金电极的交换电流密度 I_0 及氢原子扩散系数 D_0 , 结果如图 10 和表 2 所示。结果表明, 随退火温度升高, 交换电流密度 I_0 呈先减小后增加变化规律, 氢扩散系数 D_0 则先增加后减小, 这与 HRD₉₀₀ 变化规律相一致, 表明氢在 $La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}$ 合金中的扩散是影响其高倍率放电性能的关键因素。

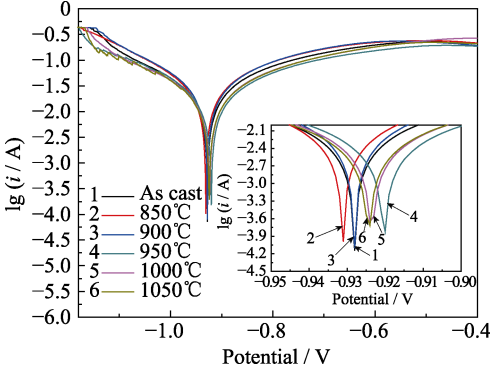


图 8 不同温度退火合金电极的 Tafel 极化曲线
Fig. 8 Tafel polarization curves of the alloy electrodes annealed at different temperatures

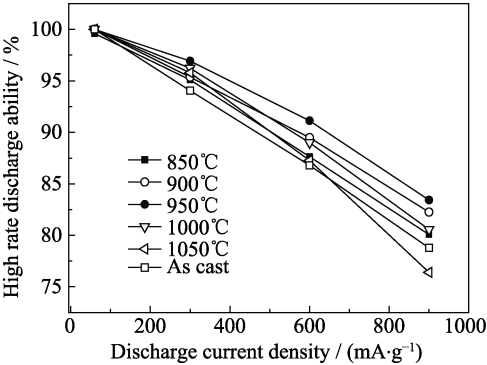


图 9 不同退火温度下合金电极的高倍率放电曲线
Fig. 9 High-rate discharge ability (HRD) at 298 K of the alloy electrodes at different annealing temperatures

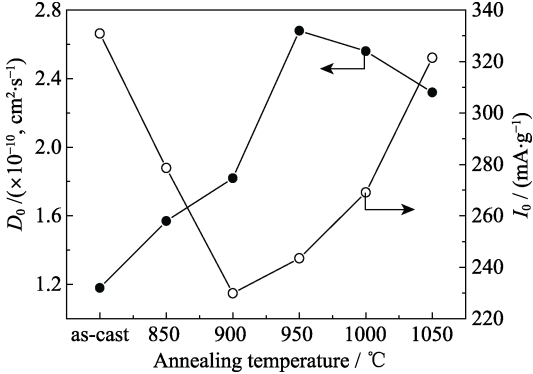


图 10 退火温度对合金电极交换电流密度 I_0 和氢扩散系数 D_0 的影响
Fig. 10 Effect of annealing temperature on I_0 and D_0 for the alloy electrodes

3 结论

A₂B₇ 型 La_{0.33}Y_{0.67}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1} 合金铸态组织由 CaCu₅ 型、Ce₂Ni₇ 型、Gd₂Co₇ 型和 Ce₅Co₁₉ 型相组成, 热处理有利于提高主相 Ce₂Ni₇ 型相丰度。950℃退火时, Ce₂Ni₇ 型主相丰度和晶胞体积最大, 当退火温度 ≥ 950℃ 时, CaCu₅ 和 Gd₂Co₇ 型相基本消失, 但 Ce₅Co₁₉ 型相丰度有所增加。

合金放氢 PCT 曲线呈现多个平台压特征, 其中 950℃退火合金具有较低放氢平台压(1.92~8.70 kPa)、最高的储氢量(1.35wt%)以及电化学放电容量(371 mAh/g), 100 次充放电循环后该合金电极容量的保持率 S_{100} 达到最大值 88.9%。退火合金电极的 HRD 性能均得到不同程度地提高, 其中 950℃退火合金的大电流放电性能最佳(HRD₉₀₀ = 83.4%)。氢在合金中的扩散速率是影响其高倍率放电性能的关键因素。

参考文献:

- [1] KADIR K, SAKAI T, UEHARA I. Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys RMg₂Ni₉ (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from MgNi₂ Laves-type layers alternating with AB₅ layers. *J. Alloys Compd.*, 1997, **257(1/2)**: 115–121.
- [2] KOHNO T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, *et al.* Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La₂MgNi₉, La₅Mg₂Ni₂₃, La₃MgNi₁₄. *J. Alloys Compd.*, 2000, **311(2)**: L5–L7.
- [3] LIU Y F, PAN H G, GAO M, *et al.* Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(13)**: 4743–4755.
- [4] 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. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41(44)**: 20261–20275.
- [5] YASUOKA S, MAGARI Y, MURATA T, *et al.* Development of high-capacity nickel-metal hydride batteries using superlattice hydrogen-absorbing alloys. *J. Power Sources*, 2006, **156(2)**: 662–666.
- [6] DENYS V R., RIABOV A B, YARTYS V A, *et al.* Mg substitution effect on the hydrogenation behaviour, thermodynamic and structural properties of the La₂Ni₇-H(D)₂ system. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181(4)**: 812–821.
- [7] GAL L, CHARBONNIER V, ZHANG J, *et al.* Optimization of the La substitution by Mg in the La₂Ni₇ hydride-forming system for use as negative electrode in Ni-MH battery. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, **40(47)**: 17017–17020.
- [8] MONNIER J, CHEN H, JOIRET S, *et al.* Identification of a new pseudo-binary hydroxide during calendar corrosion of (La, Mg)₂Ni₇-type hydrogen storage alloys for nickel-metal hydride batteries. *J. Power Sources*, 2014, **266**: 162–169.
- [9] BADDOUR R H, MEYER L, PEREIRA RAMOS J P, *et al.* An electrochemical study of new La_{1-x}Ce_xY₂Ni₉ (0 ≤ x ≤ 1) hydrogen storage alloys. *Electrochim. Acta*, 2001, **46(15)**: 2385–2393.
- [10] BEREZOVETS V V, DENYS R V, RYABOV O B, *et al.* Hydrides of substituted derivatives based on the YNi₃ compound. *Mater. Sci.*, 2007, **43(4)**: 499–507.
- [11] CHARBONNIER V, MONNIER J, ZHANG J, *et al.* Relationship between H₂ sorption properties and aqueous corrosion mechanisms in A₂Ni₇ hydride forming alloys (A = Y, Gd or Sm). *J. Power Sources*, 2016, **326**: 146–155.
- [12] YAN H Z, XIONG W, WANG L, *et al.* Investigations on AB₃-, A₂B₇- and A₅B₁₉-type La-Y-Ni system hydrogen storage alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42(4)**: 2257–2264.
- [13] 长崎诚三, 平林真. 二元合金状态相图集. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 197.
- [14] SUBRAMANIAN P R, SMITH J F. Thermodynamics of formation of Y-Ni alloys. *Metallurgical Transactions B*, 1985, **16B**: 577–584.
- [15] YOUNG R A. The Rietveld Method. London: Oxford University Press, 1995.
- [16] YAMAMOTO T, INUI H, YAMAGUCHI M, *et al.* Microstructures and hydrogen absorption/desorption properties of La-Ni alloys in the composition range of La-(77.8–83.2)at%Ni. *Acta Materialia*, 1997, **45(12)**: 5213–5218.
- [17] XIONG W, YAN H Z, WANG L, *et al.* Effects of annealing temperature on the structure and properties of the LaY₂Ni₁₀Mn_{0.5} hydrogen storage alloy. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42(22)**: 15319–15327.
- [18] LUO G, HU X C, LI S L, *et al.* Hydrogen storage properties of La_{1-x}Y_xNi_{5-y}Al_y Alloys. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, **41(10)**: 1693–1699.
- [19] LIU J J, LI Y, HAN D, *et al.* Electrochemical performance and capacity degradation mechanism of single-phase La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys. *J. Power Sources*, 2015, **300**: 77–86.
- [20] ZHANG Q, CHEN Z, LI Y, *et al.* Comparative investigations on hydrogen absorption-desorption properties of Sm-Mg-Ni compounds: the effect of [SmNi₅]/[SmMgNi₄] unit ratio. *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119(9)**: 4719–4727.
- [21] NOTTEN P H L, HOKKELING P. Double phase hydride forming compounds: a new class of highly electrocatalytic materials. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138(7)**: 1877–1885.
- [22] ZHENG G, POPOV B N, WHITE R E. Electrochemical determination of the diffusion coefficient of hydrogen through an LaNi_{4.25}Al_{0.75} electrode in alkaline aqueous solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142(8)**: 2695–2698.