

A₂B₇ 型 La_{0.3}Y_{0.7}Ni_{3.4-x}Mn_xAl_{0.1} 储氢合金 微观结构和电化学性能研究

郑坤¹, 罗永春^{1,2}, 邓安强¹, 杨洋¹, 张海民¹

(兰州理工大学 1. 材料学院; 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: 采用真空电弧熔炼和均匀化退火制备 La_{0.3}Y_{0.7}Ni_{3.4-x}Mn_xAl_{0.1}($x=0\sim 0.5$) 储氢合金, 采用不同方法系统研究了 Mn 元素对合金微观结构、储氢和电化学性能的影响规律和作用。结果表明, 退火合金微观组织与 Mn 含量关系密切, 提高 Mn 含量有利于合金组织形成 Ce₂Ni₇ 型相, 当 $x\geq 0.3$ 时, 合金形成 Ce₂Ni₇ 型结构单相组织。随 Mn 含量增加, Ce₂Ni₇ 型主相晶胞参数 a 、 c 及晶胞体积 V 均依次增大, 导致合金吸氢平台压从 0.079 MPa 降至 0.017 MPa, 储氢量达到 1.268wt%~1.367wt%。添加 Mn 元素能显著改善合金的电化学性能, $x=0.1$ 的合金电极的放电容量最高 (390.4 mAh·g⁻¹); $x=0.15$ 和 0.5 的合金电极的容量保持率 S_{100} 分别为 86.1% 和 88.5%, 具有较好的循环稳定性。上述合金电极的高倍率放电性能 HRD₉₀₀ 为 71.53%~87.73%。分析结果表明, 合金电极反应动力学过程由电极/溶液界面的电子转移与体相中的氢原子扩散共同控制。

关键词: La-Y-Ni 系合金; Mn 元素替代; 储氢; 电化学性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Microstructure and Electrochemical Property of A₂B₇-type La_{0.3}Y_{0.7}Ni_{3.4-x}Mn_xAl_{0.1} Hydrogen Storage Alloys

ZHENG Kun¹, LUO Yongchun^{1,2}, DENG Anqiang¹, YANG Yang¹, ZHANG Haiming¹

(1. Department 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: La_{0.3}Y_{0.7}Ni_{3.4-x}Mn_xAl_{0.1}($x=0\sim 0.5$) hydrogen storage alloys were prepared by vacuum arc melting followed by homogenized annealing. Effect of Mn element on the microstructure, hydrogen storage behavior and electrochemical properties were systematically investigated *via* different methods. The results show that the microstructure of the annealed alloys closely relates to the Mn content. Higher Mn content facilitates the formation of Ce₂Ni₇ type phase until single phase structure of Ce₂Ni₇- type forms in the alloys with $x\geq 0.3$. With the increment of Mn content, the unit cell parameters (a , c) and unit cell volume (V) of Ce₂Ni₇- type phase increase, resulting in the hydrogen absorption platform pressure of the alloys decreasing from 0.079 MPa to 0.017 MPa and the hydrogen storage capacities reaching 1.268wt%~1.367wt%. The electrochemical properties are significantly improved with the addition of Mn. La_{0.3}Y_{0.7}Ni_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1} alloy exhibits the highest discharge capacity (390.4 mAh·g⁻¹). The capacity retention S_{100} of the alloys with $x=0.15$ and 0.5 are 86.03% and 88.01%, respectively, presenting good cycle stability. Meanwhile, high rate discharge ability (HRD₉₀₀) of the as-prepared alloys is 71.53%~87.73%. It is shown

收稿日期: 2019-04-30; 收到修改稿日期: 2019-08-02

基金项目: 国家自然科学基金(51761026) National Natural Science Foundation of China (51761026)

作者简介: 郑坤(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 425970528@qq.com

ZHENG Kun(1992-), male, Master candidate. E-mail: 425970528@qq.com

通讯作者: 罗永春, 教授. E-mail: luoyc@lut.edu.cn

LUO Yongchun, professor. E-mail: luoyc@lut.edu.cn

that electrochemical reaction kinetics of the alloy electrodes is controlled by both the electron transfer at the electrode/solution interface and the diffusion of hydrogen atoms in the alloy bulk.

Key words: La-Y-Ni based alloys; Mn substitution; hydrogen storage; electrochemical property

近年来,超点阵结构 R-Mg-Ni 系 $AB_{3-3.8}$ 型(A=稀土或碱土金属, B=过渡金属)储氢合金作为新一代镍氢电池候选负极材料,因具有较高的电化学容量和良好的应用前景而得到广泛研究^[1-3]。但 Mg 在加热时易挥发,这不仅合金使高温熔炼时极易产生粉尘与爆炸,也难以控制合金组成与性能的一致性,因此,探索综合性能良好的新型超点阵结构 R-Ni 系储氢合金电极材料对发展高性能镍氢电池具有重要意义。早期 Baddour-Hadjean 等^[4]发现 LaY_2Ni_9 合金的储氢容量较高(12.8 H/f.u),但其实际电化学放电容量较低($260 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。随后, Berezovets 等^[5]报道了 $YNi_{3-x}Mn_x(x=0\sim 0.833)$ 合金电极,最大放电容量为 $305 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 200 周后容量保持率达 90%。2015 年, Charbonnier 等^[6-7]发现 Y_2Ni_7 合金在吸放氢时结构稳定性较好,但较高的吸放氢平台压限制了其在电化学储氢方面的应用。2017 年, Xiong 等^[8]报道了 A_2B_7 型 $La_{0.33}Y_{0.67}(Ni, Mn)_{3.5}$ 合金电极具有 $385.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电容量和较好的容量保持率($S_{400}=60\%$)。本课题组最近研究表明,三元 $La_{1-x}Y_xNi_{3.5}(x=0\sim 1)$ 合金储氢时仍具有较高的吸氢平台压(P_{eq}),而 $La_{1-x}Y_xNi_{3.25}Mn_{0.15}Al_{0.1}(x=0\sim 1)$ 合金可明显改善储氢平台特性,当 $0.5\leq x<0.85$ 时,合金具有较高的电化学放电容量^[9]。上述研究表明,通过调整 $La_{1-x}Y_xNi_{3.5}$ 合金 La/Y 含量以及用 Mn 等适当替代 Ni 可明显提高合金的储氢与电化学性能。合金的储氢和电化学性能与其合金化与微观组织关系密切^[2,10],但目前对 La-Y-Ni 体系合金的储氢、电化学性能以及合金化影响规律等的研究尚不充分,仍需对其组成与性能之间的关系进行深入探讨。本研究在前期工作基础上,设计了 A_2B_7 型 $La_{0.3}Y_{0.7}Ni_{3.4-x}Mn_xAl_{0.1}(x=0, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5)$ 合金,研究了 Mn 对合金退火组织与相结构、储氢和电化学性能的影响规律和作用,这对进一步优化 La-Y-Ni 系储氢合金的组成与性能具有重要意义。

1 实验方法

合金试样按 $La_{0.3}Y_{0.7}Ni_{3.4-x}Mn_xAl_{0.1}(x=0\sim 0.5)$ 组成进行配制,金属原材料纯度 $>99.9\text{wt}\%$ 。用真空电弧炉在 Ar 气氛中对试样进行 3~4 次翻转熔炼,将熔炼后的铸态合金置于真空管式炉中,在 Ar 气氛保

护下进行均匀化退火($900\text{ }^\circ\text{C}+24\text{ h}$)后随炉冷却。用 KLIP-1200FR 等离子发射光谱(ICP)分析退火合金成分;用扫描电子显微镜(SEM, Quanta FEG450)和能谱(EDS)仪观察和分析合金微观组织的形貌和物相组成;采用 Bruker-D8 型 X 射线衍射仪分析合金组织的物相结构,用 Jade6.0 和 Maud 软件分别对 XRD 图谱进行物相检索和 Rietveld 全谱拟合^[11]。用 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对电化学循环后合金电极表面的化学组成和元素价态变化进行分析。

在 Sieverts 型装置上测试合金气态储氢 PCT (Pressure-Composition-Temperature)曲线。取 100~200 目($75\sim 150\text{ }\mu\text{m}$)合金粉末 2 g 作为测试样品,氢气纯度为 99.999%,测试氢压范围为 $10^{-3}\sim 8.0\text{ MPa}$,测试温度分别为 300、313、323 和 333 K。

将 200~300 目($48\sim 75\text{ }\mu\text{m}$)0.1 g 合金粉与 0.3 g 镍粉混合均匀后冷压成负极片,正极采用烧结式 $Ni(OH)_2$, Hg/HgO 为参比电极, $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 水溶液为电解质,在开口三电极玻璃槽中进行合金电化学性能测试。用 LAND 电池测试仪测试合金电极的充放电活化、循环稳定性及高倍率放电性能(High rate discharge ability, HRD),其中用电流密度 $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 进行初始充放电活化,用电流密度 $300\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 进行充放电循环;对活化后的电极分别取电流密度为 300、600 及 $900\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 测试其高倍率放电性能,上述放电截止电位均为 -0.6 V (vs Hg/HgO)。将活化后合金电极的放电深度(DOD)保持在 50%,用上海辰华 CHI600D 型电化学工作站分别测试合金电极的线性极化、恒电位阶跃和腐蚀极化曲线,主要测试参数如下^[12-13]:线性极化时扫描范围在 $-5\text{ mV}\sim +5\text{ mV}$ 之间,扫描速度为 0.1 mV/s ;恒电位阶跃时阶跃电位为 $+600\text{ mV}$,阶跃时间为 $1500\sim 3000\text{ s}$;测试腐蚀极化曲线时电位扫描范围在 $-1.1\sim 0.3\text{ V}$ 之间,扫描速度为 0.1 mV/s ;测试交流阻抗时电位扰动幅度为 5 mV ,频率范围为 $5.0\text{ mHz}\sim 10\text{ kHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合金组织与结构

表 1 为用 ICP 分析得到 $La_{0.3}Y_{0.7}Ni_{3.4-x}Mn_xAl_{0.1}$

退火合金的成分组成。结果表明, 退火后合金化学组成的计量比为 $AB_{3.40\sim 3.53}$, 与合金设计时的 $AB_{3.5}$ 基本相近。图 1(a~f)为退火合金微观组织 SEM 背散射电子图像及其典型衬度区域的 EDS 能谱分析结果。图 1 表明, $x=0\sim 0.2$ 时, 合金微观组织中存在三种不同衬度的区域; 当 $x=0.3\sim 0.5$ 时, 合金中的微观组织衬度趋于单一均匀化。EDS 能谱分析表明, 上述衬度区域的成分组成分别对应 A_2B_7 型相(浅灰色区)、 A_5B_{19} 型相(深灰色区)和 AB_5 型相(黑色区)。

图 2(a~c)分别为退火合金组织的 XRD 图谱及其合金($x=0.15$)的 Rietveld 全谱拟合图, 所有合金经拟合与精修后的物相组成、相丰度及各物相晶胞参数如图 3 与图 4 所示。结果表明, 当 $x=0$ 时, 合金由 Ce_2Ni_7 型、 Gd_2Co_7 型、 Ce_5Co_{19} 型及少量 $LaNi_5$ 型相

构成, 其中 Ce_2Ni_7 型的相丰度为 50.84%; 当 $x=0.15\sim 0.2$ 时, 合金中 $LaNi_5$ 型相基本消失, 该组织由 Ce_2Ni_7 型、 Gd_2Co_7 型和 Ce_5Co_{19} 型相构成, 此时

Ce_2Ni_7 型主相丰度分别增加至 65.92%和 71.47%; 当 $x\geq 0.3$ 时, XRD 谱全谱拟合分析表明, 合金仅为 Ce_2Ni_7 型单相组织, 这与图 1 中 SEM 及 EDS 能谱分析结果相一致。上述结果表明, 增加 Mn 含量有利于退火合金形成 Ce_2Ni_7 型相。由于 Mn 原子半径 ($r_{Mn}=127\text{ pm}$) 大于 Ni 原子半径 ($r_{Ni}=124\text{ pm}$), 随 Mn 含量增加, 上述合金中 Ce_2Ni_7 型主相的晶胞参数 a 、 c 以及晶胞体积 V 均依次逐渐变大, 但其轴比 c/a 却

依次减小。这意味着 Ce_2Ni_7 型主相的晶体学单胞发生了各向异性变化, 可能会引起 Ce_2Ni_7 型主相结构中四面体和八面体间隙的变化, 从而对合金的储氢性能产生影响。

2.2 合金储氢和电化学性能

图 5 为退火合金在 300 K 时的气体储氢 PCT 曲线。由图 5 可知, 与 $La_{0.3}Y_{0.7}Ni_{3.5}$ 合金相比, 含 Mn 合金的吸放氢滞后明显减小, 吸放氢平台特性显著改善。随 Mn 含量增加, 主相 Ce_2Ni_7 型相晶胞体积 V 逐渐增加的同时, 吸氢平台压由 0.079 Mpa 逐渐降低至 0.017 MPa。合金最大吸氢量(氢压 8 MPa)呈先增大后减小变化规律, 当 $x=0.15$ 时, 合金吸氢量达到最大值 1.367wt%。合金在 300、323 和 333 K 吸

表 1 退火合金中各元素含量 ICP 分析结果
Table 1 Elements content of the annealed alloys by ICP analysis

Alloy	Element/wt%					Stoichiometric B/A ratio
	La	Y	Ni	Mn	Al	
$x=0$	6.73	15.33	75.75	0.00	2.19	3.53
$x=0.15$	6.82	15.56	72.38	2.90	2.34	3.47
$x=0.2$	6.86	15.47	71.57	3.86	2.24	3.48
$x=0.3$	6.91	15.71	68.61	6.41	2.37	3.42
$x=0.5$	6.94	15.77	65.02	10.11	2.17	3.40

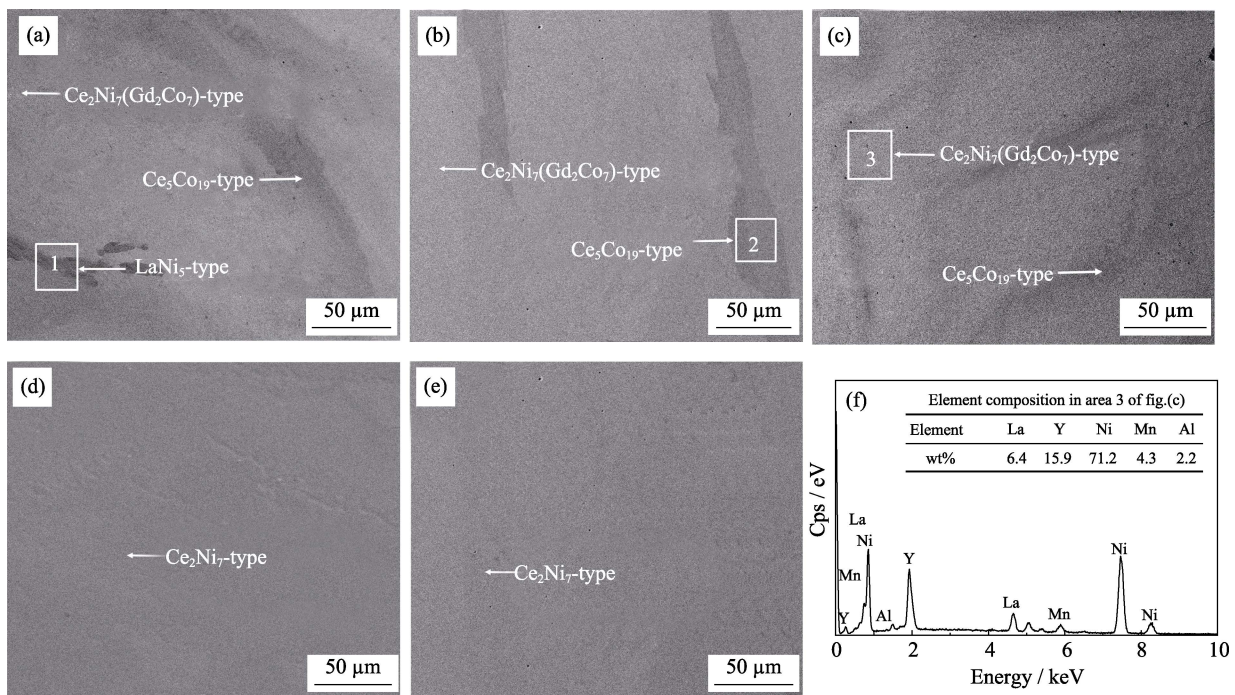


图 1 退火合金微观组织 SEM 照片(a~e)及图(c)区域 3 中 A_2B_7 型相的 EDS 能谱分析(f)

Fig. 1 SEM images of the annealed alloys (a-e) and EDS pattern of A_2B_7 -type phase in area 3 (a) $x=0$; (b) $x=0.15$; (c) $x=0.2$; (d) $x=0.3$; (e) $x=0.5$; (f) EDS pattern of A_2B_7 -type phase in area 3 of fig.(c)

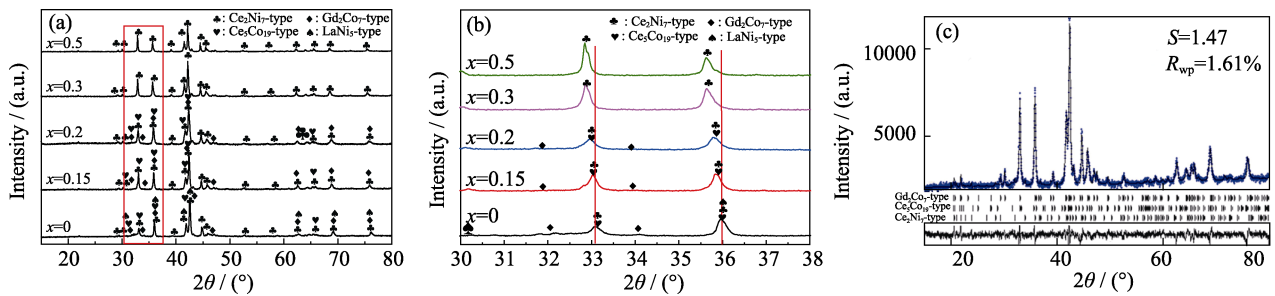


图 2 退火合金的 XRD 图谱(a)、局部放大图(b)及 $x=0.15$ 试样的 Rietveld 全谱拟合图(c)
Fig. 2 XRD patterns (a) and local enlarge XRD patterns (b) of the annealed alloys (a, b) and Rietveld refinement XRD profile of the sample $x=0.15$ (c)

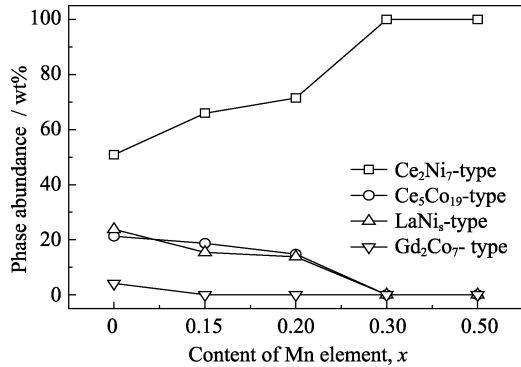


图 3 退火合金的物相组成及各物相丰度
Fig. 3 Phase structure and phase abundances of the annealed alloys

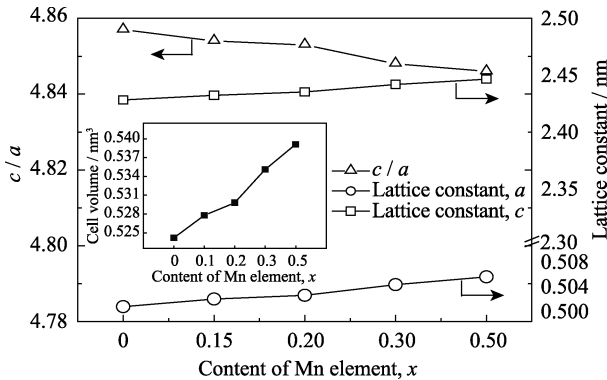


图 4 退火合金中 Ce_2Ni_7 型主相的晶胞参数(a, c)、轴比 c/a 和(插图)晶胞体积 V
Fig. 4 Lattice parameters (a, c), c/a ratio and (insert) cell volume, V of Ce_2Ni_7 type phase for the annealed alloys

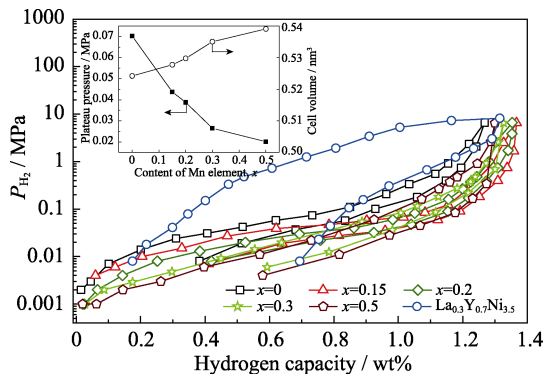
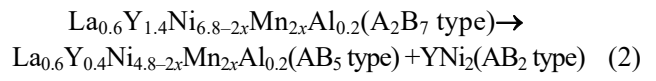
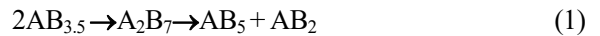


图 5 退火合金的吸放氢 PCT 曲线(300 K)以及(插图)吸氢平台压, 晶胞体积与 Mn 含量的关系曲线
Fig. 5 PCT curves and (insert) the relationships between plateau pressure, cell volume and Mn content of the alloys at 300 K

氢平衡时的 $\ln P_{eq} - 1/T$ 曲线如图 6 所示, 依据 Van't Hoff 公式可计算得出合金氢化物生成焓 ΔH^0 。计算结果表明, 随 Mn 含量依次增加, ΔH^0 值由 $-26.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} (\text{H}_2)$ 逐渐减小至 $-38.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} (\text{H}_2)$, 表明增加 Mn 含量有助于增大合金氢化物的稳定性。

合金的储氢性能与其成分、物相的晶胞体积及堆垛结构关系密切^[14-16]。对 $La_{0.3}Y_{0.7}Ni_{3.4-x}Mn_xAl_{0.1}$ 合金, 当 A 端 La/Y 组成不变时, B 端元素的性质和原子半径将对合金储氢性能起主要作用。研究表明, Y 原子在 LaY_2Ni_9 合金中择优占位于 $[AB_2]$ 结构单元^[4], Mn 原子在 $Y(Ni, Mn)_3$ 合金中择优占位于 $[AB_5]$ 结构单元^[5]。基于此, 可假设该 A_2B_7 型合金的超点阵堆垛结构如式(1, 2)所示:



由式(2)可知, 若合金中 Mn 原子仅占位于 AB_5 型结构单元, 则合金在储氢性能上的差异主要与 Mn 在 AB_5 型单元中的占位及含量有关。通常 R-Ni 系超点阵结构中 $[AB_2]$ 结构单元体积 V_{AB_2} 大于 $[AB_5]$ 结构单元体积 V_{AB_5} , 吸氢时氢原子将按 $[AB_2]$ 、 $[AB_2]/[AB_5]$ 界面以及 $[AB_5]$ 结构单元的顺序依次占位。这使合金在吸氢时易形成氢致非晶化或多个平台压, 导致 A_2Ni_7 ($A=Y, Gd, Sm$) 和 $La_{1-x}Y_xNi_{3.5}$ 合金的气体吸放

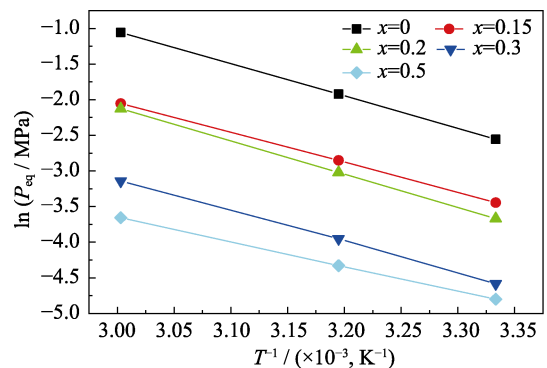


图 6 退火合金吸氢平衡时的 $\ln P_{eq} - 1/T$ 曲线
Fig. 6 $\ln P_{eq} - 1/T$ plots of the annealed alloys

氢性能变差^[7,14,18]。当用原子半径较大的 Mn、Al 部分替代 Ni 时, 随 Mn 含量增加, $La_{0.3}Y_{0.7}Ni_{3.4-x}Mn_xAl_{0.1}$ 合金中 $[AB_5]$ 结构单元体积 V_{AB_5} 及四面体间隙尺寸逐渐变大。当 V_{AB_5} 与 $[AB_2]$ 结构单元体积 V_{AB_2} 接近并匹配时, 吸氢时可使氢原子同时进入 $[AB_5]$ 与 $[AB_2]$ 结构单元, 这不仅能显著降低合金吸放氢的平台压, 而且能减缓吸氢时晶胞的各向异性膨胀和晶格失配, 有利于改善合金的储氢性能^[18]。

合金电极充放电活化及电位曲线如图 7 所示。由图可知, 合金电极均具有良好的活化性能和明显的放电平台, 当 $x=0.15$ 时, 电极放电容量达到最大值 $390.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 表明添加 Mn 元素可显著提高合金电极的放电容量。图 8 为充放电 100 次时的循环曲线, 结果表明, 合金电极容量保持率 S_{100} 随 Mn 含量 x 增加呈先增大后减小再增大的规律变化, 当 $x=0.15$ 和 0.5 时, 合金电极具有较好的循环稳定性, 其容量保持率 S_{100} 分别达到 86.1% 和 88.5%。已有研究表明, 氢致非晶化、组织相变以及氢致粉化所导致的碱液腐蚀是影响合金电极循环稳定性的重要因素^[19-20]。图 9 为经 100 次充放电循环后电极合金的 XRD 图谱, 与循环前(图 2)相比, 循环后的合金其 Ce_2Ni_7 型主相的衍射峰强度与峰形均有不同程度的

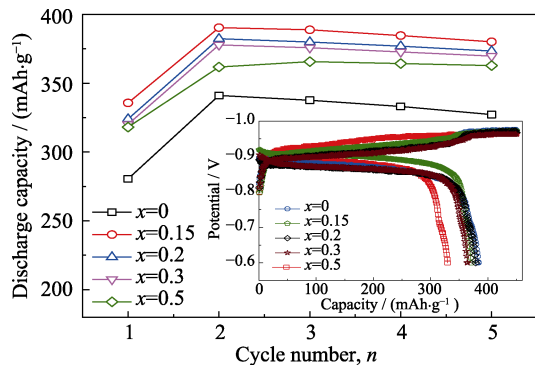


图 7 合金电极的充放电活化及(插图)电位曲线
Fig. 7 Activation and (insert) discharge potential curves of the alloy electrodes

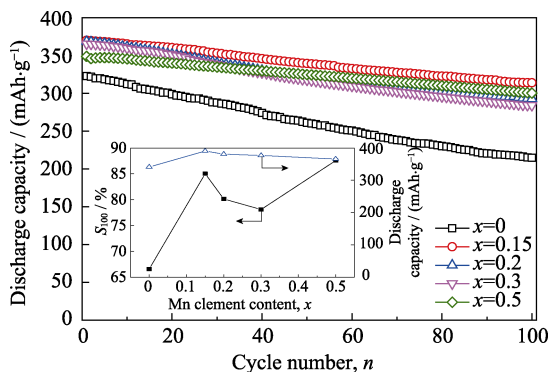


图 8 合金电极的充放电循环曲线及(插图) S_{100} 、放电容量与 Mn 含量的关系曲线
Fig. 8 Electrochemical cycling curves and (insert) the relationships between S_{100} , discharge capacity and Mn content of the alloy electrodes

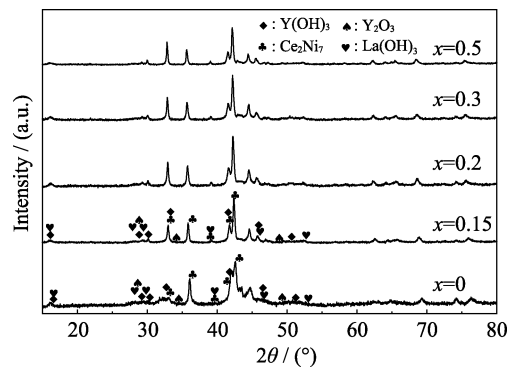


图 9 合金电极经 100 次循环后的 XRD 图谱
Fig. 9 XRD patterns of the alloy electrodes after 100 electrochemical cycles

降低和宽化, 其中当 $x \geq 0.15$ 时, 合金主相 Ce_2Ni_7 型相仍保持了较好的晶体学结构特征; 而 $x=0$ 时, 合金的衍射峰宽化十分明显且在 $2\theta=33^\circ$ 处的衍射峰明显减弱, 表明添加 Mn 有利于提高氢化时合金的结构稳定性。当 $x \geq 0.15$ 时, 合金电极不仅放电容量较高, 而且循环稳定性较好, 说明合金中添加适量 Mn 后不仅缩小了 $[AB_5]$ 与 $[AB_2]$ 结构单元体积间的差异, 改善了其界面处的晶格失配, 而且减小了氢化时合金结构的各向异性变化, 这有利于改善合金电化学充放氢性能和提高抗氢致粉化能力。反之, 当 $x=0$ 时, 合金的放电容量较低且循环稳定性最差, 这可能由于合金中 Ce_2Ni_7 型主相的 $[AB_5]$ 与 $[AB_2]$ 结构单元体积间存在较大差异, 导致电化学吸放氢时其结构易发生氢致各向异性变化, 进而引发部分氢致非晶化或氢致组织相变, 致使合金电极循环稳定性变差。

图 10 为合金电极经 100 次循环后的表面 SEM 照片。由图可知, 循环后的合金电极表面形成了大量针状腐蚀产物, 其中 $x=0$ 合金的表面腐蚀产物尺寸和密度相比其它合金明显较大。图 11 为循环后合金电极表面的 XPS 图谱, 采用 $C1s=284.61 \text{ eV}$ 对电荷引起的峰位偏移进行校正。图中 836.3、158.9 和 160.4 eV 结合能分别与 $La(OH)_3$ 、 $Y(OH)_3$ 标准结合能相对应^[7,21], 由此可判断合金电极表面的腐蚀产物主要由 $La(OH)_3$ 、 Y_2O_3 和 $Y(OH)_3$ 组成, 这与图 9 中 XRD 分析结果相吻合。由图 12 中 Tafel 腐蚀极化曲线可知, 当 $x=0.15$ 和 0.5 时, 合金电极容量保持率 S_{100} 值较高, 其腐蚀电位 E_{corr} 较正且腐蚀电流 I_{corr} 较小, 电极表面的腐蚀产物也相对较少; $x=0$ 时, 合金的腐蚀电位较负且腐蚀电流 I_{corr} 最大, 其电极表面腐蚀产物相对较多, 电极循环稳定性也较差。这表明, 添加 Mn 有利于改善合金电极的耐蚀性和循环稳定性。

图 13 为合金电极的高倍率放电性能曲线。由图 13 可知, 添加 Mn 元素可明显提高合金电极反应的动

力学性能, 随 Mn 含量增加, 高倍率放电性能 HRD₉₀₀ 呈先增大后减小的变化规律, 当 $x=0.2$ 时 HRD₉₀₀ 达到最大值 87.73%。为了分析影响合金电极高倍率放电性能的因素, 对合金电极进行线性极化和恒电位阶跃测试, 得到合金电极反应时的交换电流密度 I_0

及氢原子扩散系数 D_0 随 Mn 含量增加时的变化规律, 如图 14 所示。结果表明, I_0 和 D_0 与 HRD₉₀₀ 随 Mn 含量增加的变化规律基本相同, 这表明电极/溶液界面的电子转移与氢原子在合金体相内的扩散共同影响了合金电极的高倍率放电性能。

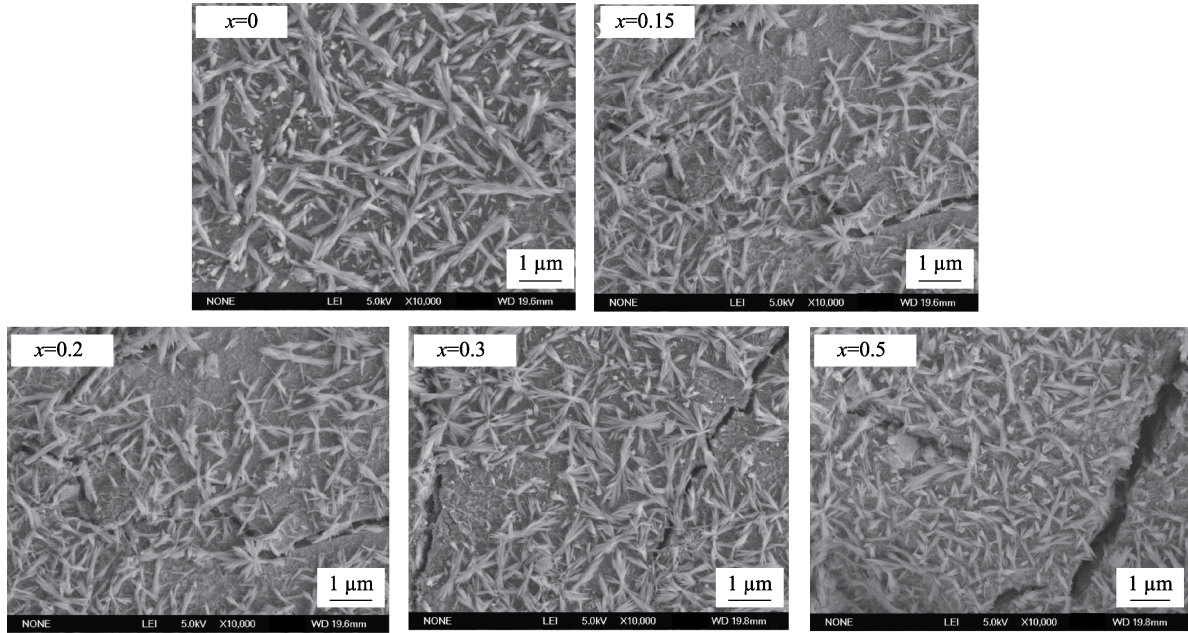


图 10 合金电极经 100 次循环后表面形貌的 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of the alloy electrodes after 100 electrochemical cycles

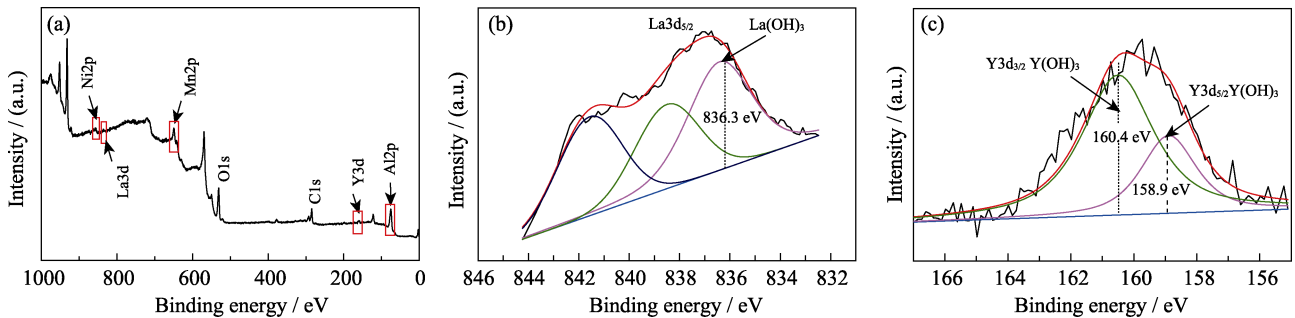


图 11 经 100 次电化学循环后合金电极表面的 XPS 全谱(a)及其 La3d(b)和 Y3d(c)高分辨谱图

Fig. 11 Total XPS spectrum (a) and high resolution La3d(b) and Y3d(c) XPS spectra of the alloy electrodes after 100 electrochemical cycles

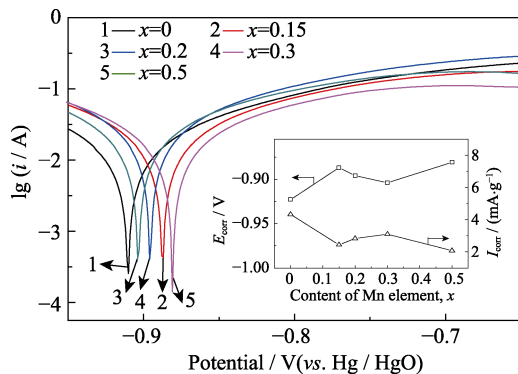


图 12 合金电极的 Tafel 腐蚀极化曲线以及(插图) E_{corr} 、 I_{corr} 与 Mn 含量的关系曲线

Fig. 12 Tafel polarization curves and (insert) the relationships between E_{corr} , I_{corr} and Mn content of the alloy electrodes

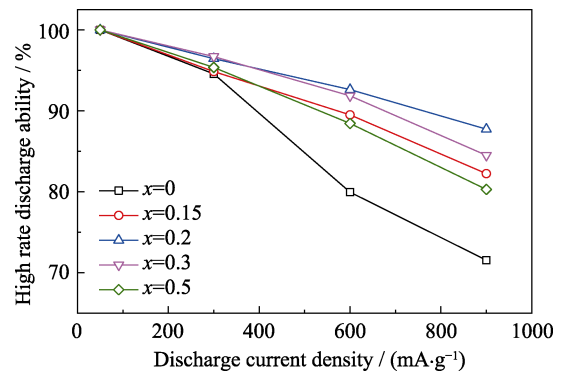
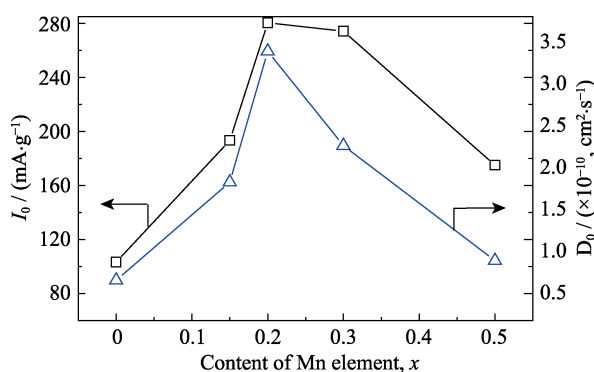


图 13 合金电极的高倍率放电性能

Fig. 13 High rate discharge ability of the alloy electrodes

图 14 I_0 、 D_0 与 Mn 含量 x 的关系曲线Fig. 14 Relationships between I_0 , D_0 and Mn content x

3 结论

$La_{0.3}Y_{0.7}Ni_{3.4-x}Mn_xAl_{0.1}(x=0\sim 0.5)$ 退火合金微观组织与 Mn 含量关系密切。增加 Mn 含量有利于合金形成 Ce_2Ni_7 型相, 当 $x \geq 0.3$ 时, 合金可形成 Ce_2Ni_7 型结构单相组织。

随 Mn 含量增加, 合金气体吸氢平台压由 0.079 MPa 逐渐降至 0.017 MPa, 吸放氢滞后明显减小, 储氢平台特性得到显著改善, 其储氢量达到 1.268wt%~1.367wt%。当 $x=0.15$ 时, 合金电极具有最高放电容量 $390.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; $x=0.15$ 与 0.5 时, 合金电极经 100 次充放电循环后的容量保持率 $S_{100} \geq 86.1\%$, 具有较好的循环稳定性。

添加 Mn 有利于提高合金电极反应动力学性能, 当 $x=0.2$ 时, 合金电极 HRD₉₀₀ 达到最大值 87.73%。电极/溶液界面的电子转移与氢原子在合金体相内的扩散共同影响了合金电极的高倍率放电性能。

参考文献:

- [1] YASUOKA S, MAGARI Y, MURTA T, *et al.* Development of high-capacity nickel-metal hydride batteries using superlattice hydrogen-absorbing alloys. *Journal of Power Sources*, 2006, **156**(2): 662–666.
- [2] YING YAN-JUN, CHEN LI-FANG, ZENG XIAO-QING, *et al.* Theoretical and experimental investigations of the effect of Co addition on the structural and properties of $AB_{3.5}$ -type hydrogen storage alloys. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(9): 568–574.
- [3] LIU J, LI Y, HAN D, *et al.* Electrochemical performance and capacity degradation mechanism of single-phase La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys. *Journal of Power Sources*, 2015, **300**: 77–86.
- [4] 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. *Electrochimica Acta*, 2001, **46**(15): 2385–2393.
- [5] BEREZOVETS' V V, DENYS R V, RYABOV O B, *et al.* Hydrides of substituted derivatives based on the YNi_3 compound. *Materials Science*, 2007, **43**(4): 499–507.
- [6] CHARBONNIER V, ZHANG J, MONNIER J, *et al.* Structural and

hydrogen storage properties of Y_2Ni_7 deuterides studied by neutron powder diffraction. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(22): 12218–12225.

- [7] CHARBONNIER V, ZHANG J, MONNIER J, *et al.* Relationship between H_2 , sorption properties and aqueous corrosion mechanisms in A_2Ni_7 , hydride forming alloys ($A=Y, Gd$ or Sm). *Journal of Power Sources*, 2016, **326**: 146–155.
- [8] XIONG W, YAN H Z, WANG L, *et al.* Characteristics of A_2B_7 -type La-Y-Ni-based hydrogen storage alloys modified by partially substituting Ni with Mn. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(15): 10131–10141.
- [9] 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. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, **39**(9): 1993–2002.
- [10] LIU J, HAN S, LI Y, *et al.* An investigation on phase transformation and electrochemical properties of as-cast and annealed $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_x$, ($x=3.0, 3.3, 3.5, 3.8$) alloys. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, **552**(3): 119–126.
- [11] YOUN R A, The Rietveld Method. London: Oxford University Press, 1995: 1–75.
- [12] ZHENG G, POPOV B N, WHITE R E. Electrochemical determination of the diffusion coefficient of hydrogen through an $LaNi_{4.25}Al_{0.25}$ electrode in alkaline aqueous solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, **142**(8): 2695–2698.
- [13] NOTTEN P H L, HOKKEL P. Double phase hydride forming compounds: a new class of highly electrocatalytic materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 1991, **138**(7): 1877–1885.
- [14] ZHANG J, ZHOU G, CHEN G, *et al.* Relevance of hydrogen storage properties of ANi_3 intermetallics ($A=La, Ce, Y$) to the ANi_2 subunits in their crystal structures. *Acta Materilia*, 2008, **56**(19): 5388–5394.
- [15] GUZIK M N, HAUBACK B C, YVON K, *et al.* Hydrogen atom distribution and hydrogen induced site depopulation for the $La_{2-x}Mg_xNi_7H$ system. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, **186**(2): 9–16.
- [16] YAN H, XIONG W, WANG L, *et al.* Investigations on AB_3, A_2B_7 and A_3B_{19} -type La-Y-Ni system hydrogen storage alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(4): 2257–2264.
- [17] DENYS R V, RIABOV B, YARTYS V A, *et al.* Hydrogen storage properties and structure of $La_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}Mn_y)_3$ intermetallics and their hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **137**: 446–447.
- [18] FANG F, CHEN Z L, WU D Y, *et al.* Subunit volume control mechanism for dehydrogenation performance of AB_3 -type superlattice intermetallics. *Journal of Power Sources*, 2019, **427**: 145–153.
- [19] LIU J J, HAN S M, LI Y, *et al.* Effect of Pr on phase structure and cycling stability of La-Mg-Ni-based alloy with A_2B_7 and A_3B_{19} -type superlattice structures. *Electrochimica Acta*, 2015, **184**: 257–263.
- [20] WANG HAO, LUO YONG-CHUN, DENG AN-QIANG, *et al.* Annealing temperature on structural and electrochemical property of Mg-free La-Y-Ni based A_2B_7 -type hydrogen storage alloys. *Journal of Inorganic Material*, 2018, **33**(4): 434–440.
- [21] YANG C C, WANG C C, LI M M, *et al.* A start of the renaissance for nickel metal hydride batteries: a hydrogen storage alloy series with an ultra-long cycle life. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**: 1145–1152.