

高温退火 $R_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($R=La, Ce, Pr, Nd$) 贮氢合金电化学性能研究

罗永春, 冯 苍, 腾 鑫, 康 龙

(兰州理工大学, 甘肃省有色金属新材料国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 采用 Ce、Pr 和 Nd 少量混合稀土部分替代 La, 采用感应熔炼及高温退火工艺制备 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 系列贮氢合金。结果表明, 与 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 合金相比较, 混合稀土元素加入后对合金的相组成没有本质影响, $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 合金微观组织由主相 $PuNi_3$ 型结构与 $LaMgNi_4$ 第二相组成; 随混合稀土加入和 Pr 含量 x 的增加, $PuNi_3$ 型相晶体结构的晶胞体积和 a 轴减小, 但 c 轴及轴比 c/a 增大。电化学性能测试结果表明, 用混合稀土 Ce、Pr 和 Nd 少量替代 La 后均能明显改善合金的综合电化学性能, 合金的电化学容量与 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 合金 (392.0 mAh/g) 比较虽略有下降, 但随 Pr 含量 x 的增加, 混合稀土合金电极容量有所提高 (384 mAh/g); 经 100 次循环后, 混合稀土合金电极容量保持率从 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 合金时的 64% 提高到 82%~83%, 其高倍率放电性能则从 78.4% 提高到了 89%~91%。

关键词: R-Mg-Ni 基储氢合金; 高温退火; 晶体结构; 电化学性能

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0090-06

新型 R-M-TM 系 (R、M 和 TM 分别代表稀土金属、碱金属和过渡族金属) 三元 $PuNi_3$ 型结构 (空间群 R-3m) 贮氢合金由于较传统 AB_5 型贮氢合金有更高的电化学放电容量, 且易活化 (2~3 次), 因而得到广泛研究^[1-4], 但 $PuNi_3$ 型贮氢合金仍存在循环寿命较差, 高倍率放电较低等问题, 这也成为目前该类合金研究解决的重点。迄今对 $PuNi_3$ 型贮氢合金性能的改善主要采用合金化手段, 其研究主要集中在 B 端元素替代上。研究表明, 一些过渡族元素 Mn、Fe、Co、Cu、Sn 和 Al 对 B 端 Ni 元素的替代并未有效改善合金的循环稳定性反而降低了电化学容量^[5-7]。对稀土 AB_5 型合金电极, 用混合稀土元素替代 La 元素不仅能提高合金的抗腐蚀能力, 而且可以减小吸放氢时合金的晶格膨胀^[8,9]。目前用混合稀土元素替代 A 端 La 时对 $PuNi_3$ 型合金性能影响的研究较少。潘洪革等^[10]用 Ce 部分替代 La, 刘丽琴等^[11]分别用 Ce、Pr 和 Nd 部分替代 La 得到含 $PuNi_3$ 型相的贮氢合金能不同程度地提高 MH 电极循环寿命, 但混合稀土替代过多时其放电容量会不同程度地降低, 致使合金的综合电化学性能恶化。上述研究大都是针对单一混合稀土的替代, 而对多元混合稀土替代的研究则较少, 且研究多是铸态组

织合金, 而热处理对合金的电化学性能影响很大。为此, 本研究通过适量添加 Ce、Pr 和 Nd 的混合稀土对 La 进行部分替代, 研究混合稀土对合金 $La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x} 0.67 Mg_{0.33} Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 高温退火组织的电化学性能的影响。

1 实 验

所用原材料纯度均大于 99.9%, 按化学计量式 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 和 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 分别称量 La、Ce、Pr、Nd、Mg 和 Ni。考虑到熔炼过程中合金元素的挥发, 称取稀土 (La、Ce、Pr、Nd) 以及 Mg 元素量时, 在化学计量比基础上分别增加 4% 和 20%。合金在 0.6 MPa 的氩气保护下用高频感应炉熔炼。将铸态合金在 1123 K 和 0.2 MPa 的氩气保护下保温 10 h 后随炉冷却。将退火合金机械粉碎至粒度为 30~70 μm 分别用于结构分析和电化学性能测试。

合金晶体结构分析所用衍射数据在日本 Rigaku D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪上用阶梯扫描方式采集, 采用 $CuK\alpha$ 辐射, 阶宽 0.02° , 扫描范围 2θ 为 $20^\circ\sim 80^\circ$ 。采用日产 JSM-5000LV 型扫描电镜及 EDS 观察

收稿日期: 2009-01-15

基金项目: 国家自然科学基金资助 (50171021)

作者简介: 罗永春, 男, 1964 年生, 教授, 兰州理工大学材料学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: luoyc@lut.cn

合金微观组织并分析成分。电极合金充放电循环前后的粉末形貌和粉化行为采用 EMF3 光学显微镜观察。

合金 MH 电极制作采用合金粉与电解镍粉按质量比 1:3 混合后经 30 MPa 压力下冷压成型,制成直径为 10 mm 的电极片。采用开口式标准三电极系统测定合金电化学性能,正极采用容量过剩的 $Ni(OH)_2/NiOOH$ 电极,参比电极为 Hg/HgO 电极,电解液为 6 mol/L KOH 溶液,电极系统置于 298 K 下电热恒温水浴槽中。采用 PCBT-110-8D-A 电池程控测试电极的充放电特性, MH 电极活化充放电参数为:充电电流 100 mA/g, 充电时间 5 h, 放电电流 50 mA/g 放电,截止电位为 -0.6 V (相对 Hg/HgO 参比电极),每次充放电后的时间间隔为 10 min;循环稳定性测量在 1 C 充放电制度下进行,100 次循环后容量保持率按下式计算: $S_{100} = (C_{100}/C_{max}) \times 100\%$ 。用 CHI600A 型电化学工作站对电极反应动力学性能进行测试,合金电极测试状态为放电深度(DOD)50%。其中线性极化曲线用 0.1 mV/s 速度从 -5 到 5 mV (相对于开路电位)扫描电位得到线性极化曲线;交流阻抗图谱测试的频率范围为:10000~0.005 Hz,交流电位的幅值为 5 mV;氢的扩散系数测定采用恒电位阶跃放电法,阶跃电位为 +600 mV (相对于开路电位),放电时间为 2000 s。

2 结果与讨论

2.1 混合稀土替代对合金组织的影响

图 1 为高温退火合金 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 的 XRD 图谱。可以看出,合金均由多相组成,主相为 $PuNi_3$ 型结构相,第二相由 $LaMgNi_4$ 相和一未知相组成。图 2 为合金组织的 SEM 背散射电子图像。可以看出,所有合金的主相均为 $PuNi_3$ 相,少量 $LaMgNi_4$ 相弥散分布在体相中,但背散射电子图像分析时未发现 XRD 图谱中的未知相,可能是因为该物相是 AB_3 型相的同素异构高温相 ($CeNi_3$ type)。以

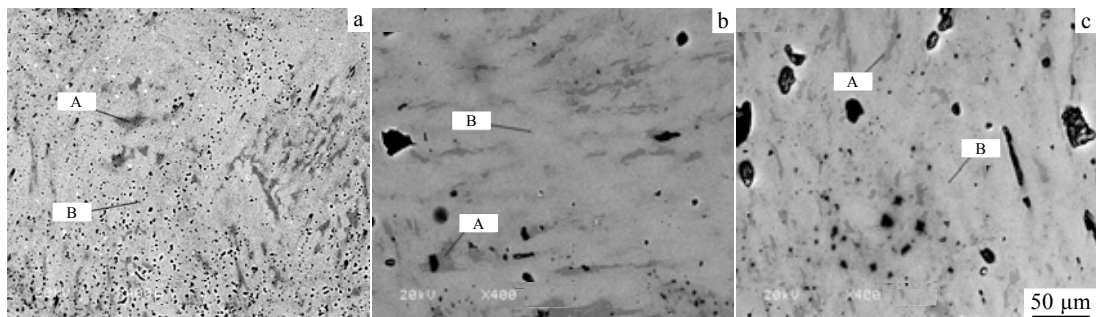


图 2 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$)合金高温退火组织的 SEM 背散射电子像

Fig.2 Scattered electron images of the high-temperature annealed $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ alloys: (a) $x=0$, (b) $x=0.1$, and (c) $x=0.2$ (A area: $LaMgNi_4$ phase, B area: La_2MgNi_9 alloys)

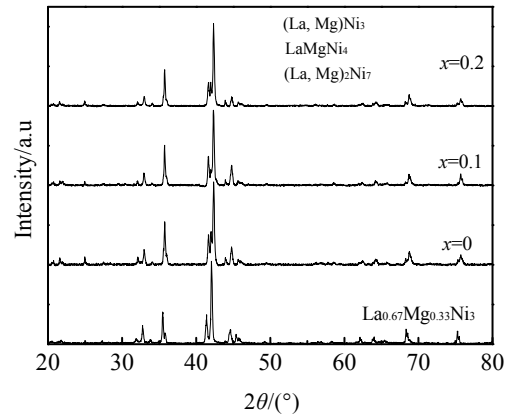


图 1 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$)和 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 合金退火组织 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of annealed $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) and $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ hydrogen storage alloys

上分析表明,用少量 Ce、Pr 和 Nd 稀土替代后合金仍能保持其主相为 $PuNi_3$ 型结构,其对合金退火组织影响不明显。表 1 给出合金主相的晶胞参数和相组成的 EDS 分析结果。可以看出,与 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 相比,混合稀土 Ce、Pr 和 Nd 部分替代 La 后使 $PuNi_3$ 型相的晶胞体积明显减小,这与镧系原子半径收缩有关。此外,混合稀土替代引起 $PuNi_3$ 相的晶胞参数发生了各向异性变化,导致 a 轴减小, c 轴和轴比 c/a 增大。

2.2 混合稀土替代对合金电化学性能的影响

图 3 为合金的电化学充放电活化曲线。可见,混合稀土替代后合金的放电容量有所下降,当 $x=0, 0.1, 0.2$ 时,合金电极容量分别为 377.2、379.1 和 384 mAh/g,略低于 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 的 392.0 mAh/g。

由表 2 可知,这与混合稀土替代后由于合金晶胞体积收缩减少了吸氢量有关。图 4 为合金的电化学充放电循环曲线。可见,混合稀土替代的合金经 100 次

表 1 $(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_x\text{Nd}_{0.2-x})_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$)和 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 合金的晶格参数及 EDS 成分分析值
 Table 1 Crystal structure parameters and EDS analysis of $(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_x\text{Nd}_{0.2-x})_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) and $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ hydrogen storage alloys

Alloys	Unit cell parameters				EDS analysis	
	a/nm	c/nm	c/a	$V/\times 10^{-3}\text{nm}^3$	Phase	Stoichiometric ratio, B/A
$(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.2})_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$	0.502 04	2.429 2	4.839	530.231	$(\text{La,Ce, Nd,Mg})\text{Ni}_3$	2.91
$(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1})_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$	0.501 92	2.428 7	4.840	529.647	$(\text{La,Ce,Pr,Nd,Mg})\text{Ni}_3$	2.93
$(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$	0.501 81	2.427 6	4.838	529.650	$(\text{La,Ce,Pr,Mg})\text{Ni}_3$	2.95
$\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$	0.505 25	2.425 4	4.804	536.191	$(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$	2.96

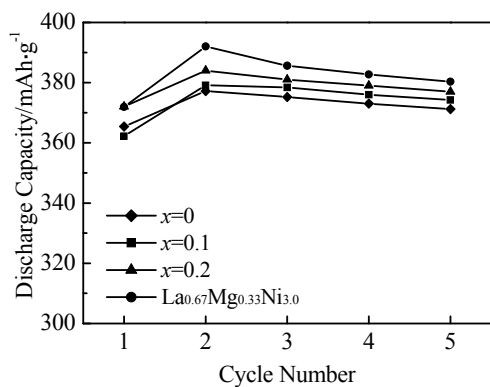


图 3 $(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_x\text{Nd}_{0.2-x})_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$)和 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 合金电极的活化曲线

Fig.3 Activation curves of the $(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_x\text{Nd}_{0.2-x})_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) and $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ alloys electrodes

循环后其电极容量保持率(S_{100})得到明显地提高, S_{100} 从 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 合金时的 64%提高到 82.8% ($x=0$)、83.2% ($x=0.1$)和 82.6% ($x=0.2$),其值也高于目前报道的单一稀土元素替代合金^[10-12]。合金电极容量在充放电循环过程中的衰减主要是由合金的腐蚀和粉化造成,一方面电解液中合金颗粒的腐蚀导致了活性物质的减少,而使放电容量衰减;另一方面合金颗粒在充放电过程中的膨胀和收缩导致合金的粉化,使合金的比表面积增大,进一步加剧了合金的腐蚀,从而引起了放电容量的衰减^[13]。由金相观察表明,混合稀土替代合

金经 20 次电化学循环后其颗粒尺寸明显大于 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 合金的颗粒尺寸,表明混合稀土的替代有效地抑制了合金颗粒的粉化,此外稀元素 Ce 的加入也有利于增强合金电极的抗腐蚀性^[8]。图 5 为合金的高倍率放电性能曲线,其高倍率放电率用下列公式计算:

$$\text{HRD} = \frac{C_d}{C_d + C_{60}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_d 是以电流密度 I_d 放电到截止电位 (-0.6 V , vs.Hg/HgO 电极) 的放电容量; C_{60} 是以电流密度 I_d 放完后,再用电流密度 $I=60\text{ mA/g}$ 放电到相同截止电位 (-0.6 V , vs.Hg/HgO) 的残余放电容量。可以看出,混合稀土替代合金的高倍率放电性能有了明显的改善,其 HRD 从 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 的 78.4% 提高到 $x=0, 0.1, 0.2$ 时的 89.4%、91.1% 和 90.1%,其结果列于表 2。

图 6 为合金电极放电曲线。可以看出,混合稀土的替代使合金电极的平衡电位有所提高,而平衡电位越高,氢化物稳定性越低,说明混合稀土替代降低了合金氢化物的稳定性,促进了 β α 相的转换,改善了氢的扩散^[14],从而提高了合金的高倍率放电性能,这也与表 2 所列测得的混合稀土合金中氢的扩散系数较高相符合;此外混合稀土的协同效应催化了合金电极表面的电化学反应,使其极化电阻 R_D 变小。图 7 为合金电极线性极化曲线,由其斜率的倒数可确定极

表 2 $(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_x\text{Nd}_{0.2-x})_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$)和 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 合金电极电化学性能
 Table 2 Electrochemical properties of $(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_x\text{Nd}_{0.2-x})_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) and $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ alloy electrodes

Alloys	$C_{\text{max}}/\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$S_{(100)}/\%$	$\text{HRD}_{900}/\%$	$R_D/\text{m}\Omega$	$I_0/\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	$D/\times 10^{-10}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.2})_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$	377.2	82.8	89.4	101.3	253.5	8.7
$(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1})_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$	379.1	83.0	91.1	93.1	275.8	11.1
$(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$	384.0	82.6	90.1	97.3	263.9	10.9
$\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$	392.0	64.0	78.4	131.4	195.4	6.4

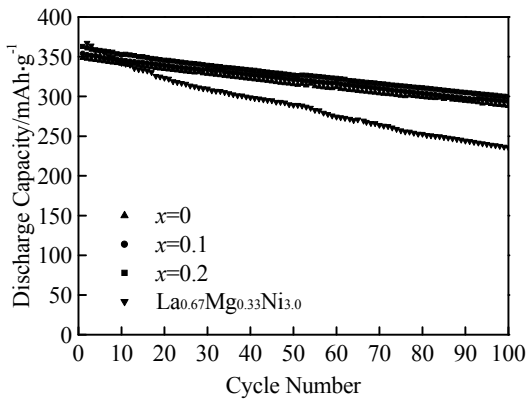


图 4 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 和 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 合金电极的循环曲线

Fig.4 Discharge capacity vs. cycle numbers of the $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) and $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ alloy electrodes

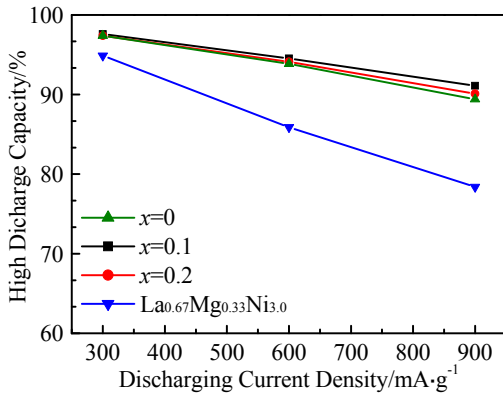


图 5 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 和 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 合金的高倍率放电性能

Fig.5 High-rate dischargeability of $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) and $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ alloys at 298 K

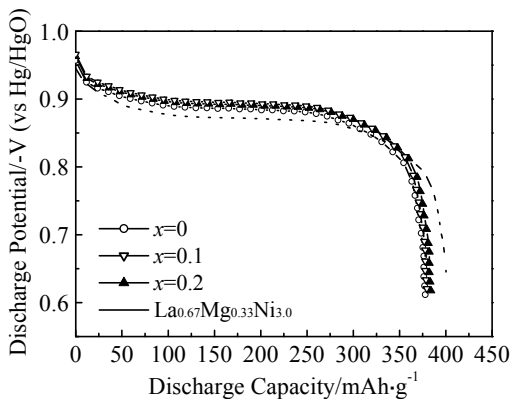


图 6 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 和 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 合金电极的放电曲线

Fig.6 Discharge curves of the $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) and $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ alloys

化电阻，其中电流交换密度 I_0 由下列公式求得：

$$I_0 = \frac{IRT}{F\eta} \tag{2}$$

式中， I_0 为交换电流密度 (mA/g)， F 为法拉第常数； R 为摩尔气体常数， T 为测试温度 (298 K)， η 为过电位 (V)， I 为电流密度 (mA/g)。可以看出，混合稀土替代合金电极的极化电阻有所减小，交换电流密度有所增加，说明混合稀土替代提高了合金电极的表面反应速率，改善了合金电极的动力学性能。

图 8 为合金电极的电化学交流阻抗图谱。Kurigama 等人^[15]研究表明贮氢合金电极的阻抗主要由欧姆阻抗，电荷转移阻抗，以及扩散阻抗三部分构成。由 EIS 测得的贮氢合金电极的 Nquist 图可以看出由 3 个区域构成：高频区半圆、中频区半圆和低频区直线，其分别对应贮氢合金与集电体的接触阻抗或合金颗粒之间的接触阻抗、电荷转移阻抗和 Warburg 扩散阻抗。混合稀土替代合金电极的高频区半圆与原合金电极的高频区半圆几乎差别不大，但中频区半圆有了明显的减小，这表明替代合金电极的电荷转移阻抗较小，电化学反应速率较大，这也与通过线性极化得到的结论相符。

图 9 为合金电极的恒电位阶跃放电曲线。Nishna 等人^[16]报道经过长时间的恒电位阶跃放电后，扩散电流的变化满足如下的关系式：

$$\log i = \log \left[\frac{6FD}{da^2} (C_0 - C_s) \right] - \frac{\pi^2}{2.303} \frac{D}{a} t \tag{3}$$

式中， i 为扩散电流密度 (mA/g)， D 为氢的扩散系数； C_0 和 C_s 分别表示电极中氢的初始浓度和恒电位条件电极表面氢的浓度 (mol/cm³)； a 为合金颗粒的半径

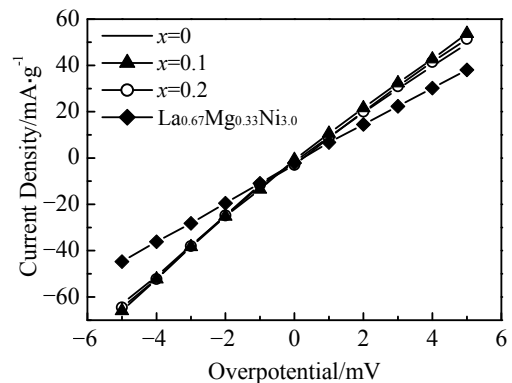


图 7 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 和 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 合金电极的线性极化曲线

Fig.7 Linear polarization curves for the $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) and $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ alloy electrodes

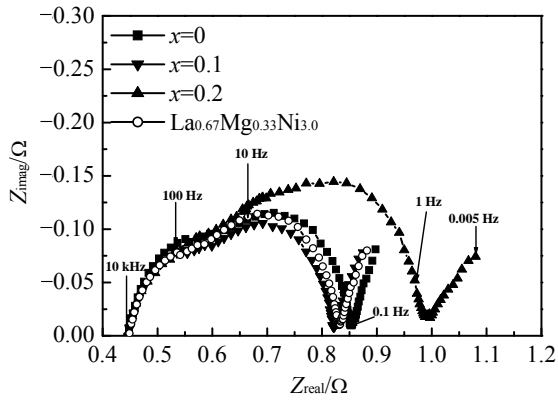


图 8 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 合金的 electrochemical impedance spectra (EIS)

Fig.8 Electrochemical impedance spectra (EIS) of the $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) alloy electrodes

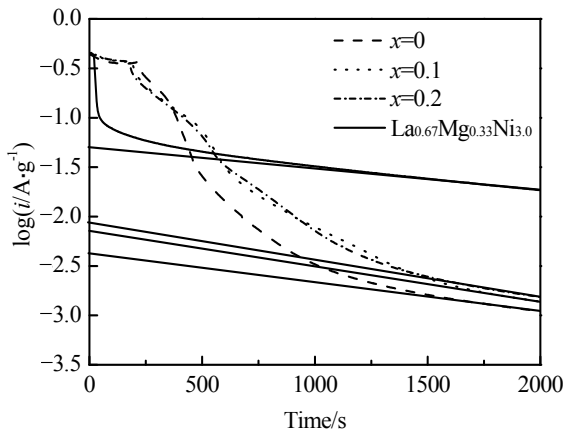


图 9 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 合金电极电位阶跃时阳极电流与时间的对数曲线

Fig.9 Semi-logarithmic plot of anodic current vs. time responses of $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) and $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ alloys

($13 \mu m$); d 为合金电极的密度 (g/cm^3); t 为放电时间; F 为法拉第常数。由图 9 及公式 (3) 得到的合金电极中氢的扩散系数如表 2 中所列。可以看出, 混合稀土替代合金电极中氢的扩散系数有了明显提高。

3 结 论

1) 混合稀土替代合金与 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 合金微观组织的相组成相似, 其均由主相 $PuNi_3$ 型结构相和第二相 $LaMgNi_4$ 组成; 混合稀土的替代使合金 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 中

$PuNi_3$ 型相的晶胞体积减小, 其晶胞参数呈各向异性变化, a 轴减小, c 轴和轴比 c/a 增大。

2) 用混合稀土 Ce、Pr 和 Nd 元素部分替代 La 时可明显改善合金 $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{0.2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 的综合电化学性能。与 $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ 比较, 合金中当 $x=0, 0.1, 0.2$ 时, 合金的电化学放电容量从 392.0 mAh/g 依次略降低至 377.2、379.1 和 384 mAh/g, 但混合稀土中随 Pr 含量增加合金电极容量有所提高; 经 100 次循环后, 电极容量保持率 S_{100} 从 64% 提高到混合稀土替代合金时的 82.6%~83%, 其高倍率放电性能(HRD) 则从 78.4% 提高至 89.4%、91.1%、90.1%。

参考文献 References

- [1] Kadir K, Sakai T, Uehara I. *J Alloys Compd*[J], 1997, 257: 115
- [2] Kadir K, Nuriyama N, Sakai T et al. *J Alloys Compd*[J], 1999, 284: 145
- [3] Kadir K, Sakai T, Uehara I. *J Alloys Compd*[J], 1999, 287: 264.
- [4] Pan Hongge, Liu Yongfeng, Gao Mingxia et al. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2003, 28: 113
- [5] Liu Yongfeng, Pan Hongge, Gao Mingxia et al. *J Alloys Compd*[J], 2004, 376: 304
- [6] Liu Yongfeng, Pan Hongge, Gao Mingxia et al. *J Materials Chemistry and Physics*[J], 2004, 84: 171
- [7] Liao B, Lei Y Q, Chen L X et al. *J Alloys Compd*[J], 2004, 376: 186
- [8] Sakai T, Oguro K, Miyamura H et al. *J Less-Common Met*[J], 1990, 161: 193
- [9] Chen Lixin(陈立新), Lei Yongquan(雷永泉), Li Shouquan(李寿权) et al. *Chinese Journal of Material Research(材料研究学报)*[J], 2001, 15(1): 1
- [10] Pan Hongge, Jin Qinwei, Gao Mingxia et al. *J Alloys Compd* [J], 2004, 373: 237
- [11] Liu Liqin, Tang Rui, Liu Yongning. *J Nonferrous Metal*[J], 2003, (13): 4
- [12] Guenee L, Favre-Nicolin V, Yvon K. *J Alloys Compd* [J], 2003, 348: 129
- [13] Li C J, Wang X L. *J Alloys Compd*[J], 1999, 284: 280
- [14] Iwakura C, Oura T, Inoue H et al. *J Electroanalytical Chemistry*[J], 1995, 398(0): 37
- [15] Kuriyama N, Sakai T, Miyamura H et al. *J Alloys Compd*[J], 1993, 202: 183
- [16] Nishina T, Ura H. *J Electrochem Soc*[J], 1997, 144: 1273

Study on Electrochemical Properties of Annealed $R_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($R=La, Ce, Pr, Nd$) Hydrogen Storage Alloys

Luo Yongchun, Feng Cang, Teng Xin, Kang Long

(Key State Laboratory of New Nonferrous Metal Materials, Lanzhou University of Science and Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Through substitution of mixed rare earth elements Ce, Pr and Nd for La, $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) hydrogen storage alloys were prepared by induction melting followed by annealing treatment. Influences of partial substitution of rare earth elements Ce, Nd and Pr for La on phase structure and electrochemical properties of $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), electron probe X-ray microanalysis (EPMA) and electrochemical measurements. XRD and back scattered electron images analysis shows that all of the alloys were composed of main phase with $PuNi_3$ -type structure and small amount of second phase of $LaMgNi_4$. With the addition of the mixed rare earth elements and increasing of Pr content x , the lattice parameters c and c/a of the $PuNi_3$ -type structure increase while cell volume and a decrease. Compared with $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$, the electrochemical properties of the $(La_{0.7}Ce_{0.1}Pr_xNd_{2-x})_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ alloys were improved obviously. Although the electrochemical capacities of the alloys decreased little compared with that of $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0}$ (392.0 mAh/g), the electrode capacities became increasing (384 mAh/g) when Pr content x increased. After 100 cycles, the capacity retention rates of the electrodes increased from 64% to 82.6%-83% and the high-rate dischargeabilities (HRDs) of the alloys increased from 78.4% to 89.4%-91.1%.

Key words: R -Mg-Ni based hydrogen storage alloys; annealing; crystal structure; electrochemical properties

Corresponding author: Luo Yongchun, Professor, School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Science and Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: luoyc@lut.cn