

汽车电池负极材料的制备与电化学性能研究

苏张磊^{1*}, 李 玮², 罗志敏²

(1. 河南农业职业学院, 河南 郑州 451450; 2. 郑州大学, 河南 郑州 450001)

摘要:采用中频感应熔炼的方法制备了 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金, 研究了不同 Ce 摩尔分数的退火态 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的物相组成、微观结构和电化学性能。结果表明, $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的主要物相都为 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 和 LaNi_5 相, 随着 x 值从 0 增加至 0.20, $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的最大放电容量 C_{\max} 和腐蚀电流密度 i 逐渐减小, 100 次充放电的循环寿命 S_{100} 逐渐增加, 交换电流密度 I_0 先增加后减小, 氢扩散系数 D_0 逐渐减小, 高倍率放电性能先增加后减小, 当 $x = 0.10$ 时 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金取得高倍率放电性能最大值; $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的高倍率放电性能主要由 I_0 决定。

关键词: $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金; Ce 含量; 汽车电池; 负极材料

中图分类号: U469.7; TG139.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)07-0141-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.028

Preparation of anode materials for automotive batteries and research on their electrochemical properties

SU Zhang-lei^{1*}, LI Wei², LUO Zhi-min²

(1. Henan Vocational College of Agriculture, Zhengzhou 451450, China;

2. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ hydrogen storage alloy is prepared by medium frequency induction melting method. The phase composition, microstructure and electrochemical properties of the annealed $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ hydrogen storage alloy with different Ce substitution rates are studied. It is shown that main phases of $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ hydrogen storage alloy include $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$, $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ and LaNi_5 phases. As x value rises from 0 to 0.20, both the maximum discharge capacity C_{\max} and corrosion current density (i) of the alloy decrease gradually, the cycle life of S_{100} charge-discharge increases gradually, the exchange current density I_0 increases first and decreases then, the hydrogen diffusion coefficient D_0 decreases gradually, and the high-rate discharge performance increases first and decreases then. The high-rate discharge performance of the alloy reaches the maximum when $x = 0.10$. The high-rate discharge performance of the alloy is mainly determined by I_0 .

Key words: $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ hydrogen storage alloy; Ce content; automotive batteries; electrochemical performance

储氢合金电池是一种以储氢合金电极为负极材料的新型二次电池, 具有比能量高、安全性能好、循环寿命好和环境友好等优点, 在新能源汽车、便携设备等领域具有良好应用前景^[1]。目前, AB_5 型储氢合金由于最大放电容量限制在 $350 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 以内而在市场上逐渐失去竞争优势, AB_2 型储氢合金虽然容量可达 $800 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 但是该类储氢合金难以实现活化, 应用较为困难^[2]; La-Mg-Ni 系等 A_2B_7 型储氢合金同时具备 AB_5 型储氢合金和 AB_2 型储氢合金的易于活化和具有高容量等优点, 是目前储氢合金电极中最有应用前景的储氢合金^[3]。然而, La-Mg-Ni 系储氢合金作为电池负极材料应用的过程中仍然存在循环充放电稳定性差等问题, 较为可行

的方法是采用微合金化和热处理等方法来调控储氢合金的微观结构, 进而改善储氢合金电极的充放电循环稳定性^[4]。目前, La-Mg-Ni 系储氢合金的研究多集中在制备工艺(熔炼法、快淬法、粉末烧结法等)、热处理(退火温度、保温时间)和微合金化(Y 、 Zr 、 Sm 、 Pr 等)等方面^[5-7]。关于 Ce 和 Co 同时添加对 La-Mg-Ni 系储氢合金结构和电化学性能影响方面的报道较少, Ce 添加量对 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金电化学性能的影响规律和作用机理尚不明确^[8]。在此基础上, 笔者考察了 Ce 合金化对 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金微观结构和电化学性能的影响, 结果有助于良好充放电循环稳定性的 La-Mg-Ni 系储氢合金的开发, 并有助于推动其在

收稿日期: 2021-07-06; 修回日期: 2022-04-30

基金项目: 郑州市科技攻关项目(173SGYG2612232); 国家自然科学基金资助项目(21908217)

作者简介: 苏张磊(1981-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向为新能源汽车技术与应用, 通讯联系人, suzhanglei@hnca.edu.cn。

汽车等领域的应用。

1 试验材料与方法

以纯度 99.9% 的 La/Ce 混合稀土、纯度 99.9% 的 La、纯度 99.9% 的 Mg、纯度 99.9% 的 Ni、纯度 99.9% 的 Co 为原料,采用中频感应加热的方法制备了铸态 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ (x 分别为 0、0.05、0.1、0.15 和 0.2) 储氢合金,在卡博莱特管式退火炉中对铸态合金进行 $900^\circ\text{C}/8\text{ h}$ 的退火处理,退火态 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金经过铣面和破碎后,得到 300 目以下的 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金粉末。

将储氢合金粉末与羟基镍粉按质量比 1:3 的比例均匀混合后,在 SYP-40C 型粉末压片机上制备负极片 ($\Phi 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$),并用点焊方法固定在泡沫镍上;将负极片、烧结态 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 正极片和 $\text{Hg}-\text{HgO}$ 参比电极组成标准三电极体系后,在 5 mol/L 氢氧化钾溶液中浸泡 36 h 后测试储氢合金电极的电化学性能。

利用纳科锐影 (Empyrean) X 射线衍射仪对储氢合金的物相组成进行测试,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$,采用 Jade 6.0 软件对 XRD 图谱进行精修;利用 S-4800 型扫描电镜和附带能谱分析仪对储氢合金的显微形貌和能谱进行分析;利用 LAND CT2001A 型电池测试仪测试储氢合金电极的活化性能(以 15 mA 充电 5 h 后静置 15 min,再以相同电流放电至 0.6 V,重复上述步骤并测试放电容量最大值 C_{max} 和其对应的活化次数 N_a)、循环性能(以 15 mA 充电 5 h 后静置 15 min,再以相同电流放电至 0.6 V,重复上述充放电步骤至循环 100 次,并记录 100 次充放电的容量保持率 $S_{100} = C_{100}/C_{\text{max}} \times 100\%$,其中 C_{100} 为第 100 次充放电循环时的放电容量)和高倍率放电性能(以 15 mA 充电 5 h 后静置 15 min,再分别以 30 mA 和 10 mA 放电至 0.6 V,并计算高倍率放电性能)^[9];阳极极化曲线和电化学阻抗谱测试在 CHI 660 型电化学工作站中进行,扫描速率为 1 mV/s,频率范围为 1~5 MHz;线性极化和恒电位阶跃曲线测试在储氢合金电极完全活化和充满电后以 15 mA 放电至 50%,在电池测试仪上测试电位-极化电流密度曲线,并计算交换电流密度 I_0 和氢扩散系数 D_0 ^[10]:

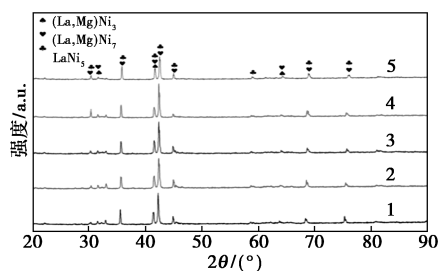
$$I_0 = RTI_d/F\eta \quad (1)$$

$$\log J = \log[(6FD/a^2)(C_0 - C_s)] - (\pi^2 D/2.303a^2)t \quad (2)$$

其中: R 、 T 、 F 和 I_d 分别为气体常数、绝对温度(K)、法拉第常数和实际电量密度(mA/g); J 、 d 和 a 分别为扩散电流密度(A/g)、电流密度(g/cm^3)和储氢合金粉末颗粒半径(μm); C_0 、 C_s 和 t 分别为氢的起始浓度(mol/cm^3)、氢的表面浓度(mol/cm^3)和放电时间(s)。

2 试验结果与分析

不同 Ce 摩尔分数储氢合金的 X 射线衍射图谱如图 1 所示,根据图 1 精修得到的物相组成、相丰度和晶胞参数如表 1 所示。由图 1 和表 1 中可以看出,退火态 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金中各物相的衍射峰较为尖锐,此时储氢合金具有较好的结晶度^[11];不含 Ce 的 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ ($x=0$) 储氢合金和含 Ce 的 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ (x 为



1— $x=0$; 2— $x=0.05$; 3— $x=0.10$; 4— $x=0.15$; 5— $x=0.20$

图 1 不同 Ce 摩尔分数储氢合金的 XRD 图谱

表 1 不同 Ce 含量储氢合金的物相组成、相丰度和晶胞参数

x 值	物相组成	相丰度/ %	晶格常数	
			a/nm	c/nm
0	(La, Mg)Ni ₃	3.20	0.5107	2.5720
	(La, Mg) ₂ Ni ₇	90.96	0.5060	2.4256
	LaNi ₅	5.84	0.5062	0.4021
0.05	(La, Mg)Ni ₃	2.59	0.5093	2.5708
	(La, Mg) ₂ Ni ₇	85.63	0.5048	2.4231
	LaNi ₅	11.78	0.5050	0.4012
0.10	(La, Mg)Ni ₃	2.20	0.5083	2.5681
	(La, Mg) ₂ Ni ₇	81.04	0.5039	2.4218
	LaNi ₅	16.54	0.5043	0.4008
0.15	(La, Mg)Ni ₃	1.69	0.5078	2.5665
	(La, Mg) ₂ Ni ₇	73.72	0.5024	2.4201
	LaNi ₅	24.59	0.5034	0.4001
0.20	(La, Mg)Ni ₃	1.14	0.5062	2.5610
	(La, Mg) ₂ Ni ₇	65.30	0.5020	2.4190
	LaNi ₅	33.56	0.5025	0.3993

0.05~0.20) 储氢合金的主要物相都为 (La, Mg)Ni₃、(La, Mg)₂Ni₇ 和 LaNi₅ 相; Ce 取代 La 并不会改变储氢合金的物相组成, 但是不同 Ce 摩尔分数的 La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni₃Co_{0.6} 储氢合金中各物相的相丰度和晶格参数存在明显差异。当 $x=0$ 时, 储氢合金中 (La, Mg)Ni₃ 相的丰度为 3.20%, (La, Mg)₂Ni₇ 相的丰度为 90.96%, LaNi₅ 相的丰度为 5.84%; 随着 x 值从 0 增加至 0.20, 储氢合金中 (La, Mg)Ni₃ 相和 (La, Mg)₂Ni₇ 相的丰度逐渐减小, LaNi₅ 相的丰度逐渐增大, 且 3 种物相的晶胞参数 a 和 c 都呈现逐渐减小的特征。由此可见, 原子半径相对较小的 Ce 元素 ($r=0.27$ nm) 可以较好地取代原子半径相对较大的 La 元素 ($r=0.274$ nm) 在储氢合金中的位置, 并在储氢合金中形成超晶格结构^[12]。

不同 Ce 摩尔分数储氢合金的显微形貌如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 不同 Ce 摩尔分数退火态 La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni₃Co_{0.6} 储氢合金中都存在黑色 (α 区)、黑灰色 (β 区) 和灰色 (γ 区) 3 个不同颜色的区域。能谱分析结果表明, α 区和 β 区都主要含有 La、Mg 和 Ni 元素, (La, Mg)/Ni 原子比分别约为 1:3 和 2:7, 结合 XRD 图谱可知, α 区和 β 区分别对应 (La, Mg)Ni₃ 相和 (La, Mg)₂Ni₇ 相; γ 区主要含有 La 和

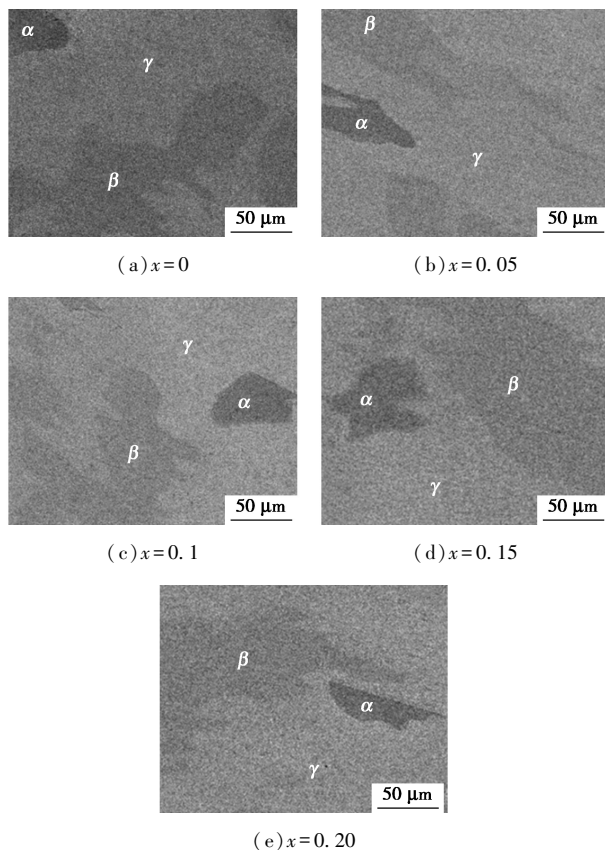
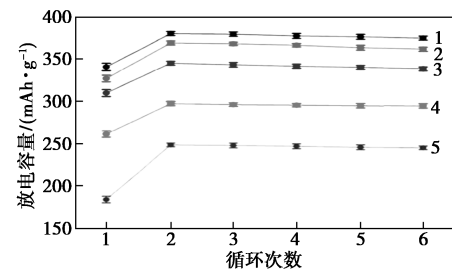


图 2 不同 Ce 摩尔分数储氢合金的显微形貌

Ni 元素, La/Ni 原子比约为 1:5, 结合 XRD 图谱可知, γ 区对应为 LaNi₅ 相。图 2 的显微形貌观察结果与图 1 的 X 射线衍射分析结果相吻合, 即 Ce 取代 La 并不会改变储氢合金的物相组成, 不同 Ce 摩尔分数的 La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni₃Co_{0.6} 储氢合金都由 (La, Mg)Ni₃、(La, Mg)₂Ni₇ 和 LaNi₅ 相组成。

不同 Ce 摩尔分数储氢合金电极的活化曲线如图 3 所示, 储氢合金电极的最大放电容量 C_{\max} 测试结果如表 2 所示。由图 3、表 2 可知, La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni₃Co_{0.6} 储氢合金中添加 Ce 前后的活化性能并没有随着 Ce 摩尔分数的增加而发生改变, x 为 0~0.20 的 La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni₃Co_{0.6} 储氢合金电极的活化次数 N_a 都为 2, 说明 La_{0.8-x}Ce_xMg_{0.2}Ni₃Co_{0.6} 储氢合金电极具有良好的活化性能, 这主要与储氢合金都为三相结构, 活化过程中各相之间的界面可以为氢原子扩散提供通道并在一定程度上抑制充放电过程中的晶格畸变, 储氢合金的内应力因此会得到降低等有关^[13]。从 C_{\max} 上来看, $x=0$ 时储氢合金电极的 $C_{\max}=381.3$ mA·h/g; 随着 x 值从 0 增加至 0.20, 储氢合金电极的 C_{\max} 呈现逐渐减小的特征, 在 $x=0.20$ 时储氢合金电极的 $C_{\max}=248.5$ mA·h/g。这主要是因为储氢合金中各物相的含量和晶胞参数会随着 Ce 摩尔分数的增加而发生改变, 储氢合金中 (La, Mg)₂Ni₇ 相的放电容量最大, 其次为 (La, Mg)Ni₃



1— $x=0$; 2— $x=0.05$; 3— $x=0.10$; 4— $x=0.15$; 5— $x=0.20$

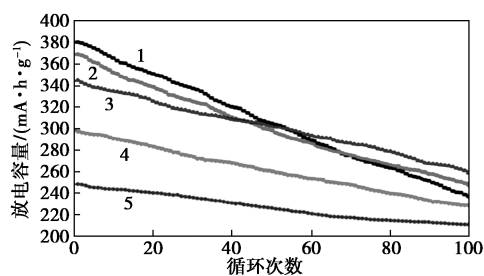
图 3 不同 Ce 摩尔分数储氢合金的活化曲线

表 2 不同 Ce 摩尔分数储氢合金的电化学性能统计结果

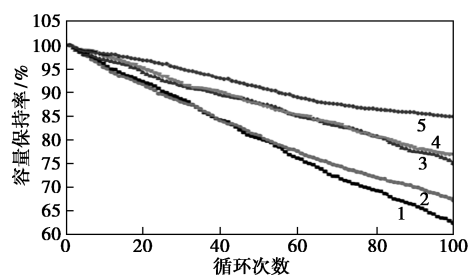
Ce 摩尔分数	活化次数 N_a /次	最大放电容量 C_{\max} /(mA·h·g ⁻¹)	100 次充放电的容量保持率 $S_{100}/\%$	腐蚀电流密度 i /(mA·cm ⁻²)	交换电流密度 I_0 /(mA·g ⁻¹)	氢扩散系数 D_0 /($\times 10^{-10}$ cm ² ·s ⁻¹)
0	2	381.3	62.50	17.41	273.05	12.91
0.05	2	370.2	67.30	15.60	314.82	12.56
0.10	2	346.2	75.16	14.52	372.88	11.73
0.15	2	298.6	77.12	12.84	340.88	10.75
0.20	2	248.5	85.05	11.83	260.98	10.03

相,而 LaNi_5 相放电容量最小,因此,放电容量最大的 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 相含量减少会使得储氢合金电极的放电容量减小;此外,储氢合金中各物相的晶胞参数会随着 Ce 摩尔分数的增加而逐渐减小,而晶胞参数越小则相应的晶胞体积越小^[14],充放电过程中能够储存更少的氢原子而使得放电容量降低。

不同 Ce 摩尔分数储氢合金电极的容量衰减和容量保持率曲线如图 4 所示,不同 Ce 摩尔分数的储氢合金电极的 S_{100} 如表 2 所示。从图 4、表 2 中可以看出,随着循环周次的增加,不同 Ce 摩尔分数储氢合金电极的放电容量都呈现逐渐降低的趋势,经过 100 次充放电循环后, $x = 0.10$ 的 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金电极的放电容量为 260 mA/g 。当 $x = 0$ 时, $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金电极的 $S_{100} = 62.50\%$;随着 x 从 0 增加至 0.20, $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金电极的 S_{100} 呈现逐渐增加的趋势,在 $x = 0.20$ 时储氢合金电极的 S_{100} 达到 85.05%。



(a) 容量衰减曲线



(b) 容量保持率曲线

1— $x = 0$; 2— $x = 0.05$; 3— $x = 0.10$; 4— $x = 0.15$; 5— $x = 0.20$

图 4 不同 Ce 摩尔分数储氢合金的容量衰减和容量保持率曲线

不同 Ce 摩尔分数储氢合金电极充放电循环测试前后储氢合金的显微形貌如图 5 所示。由图 5 中可以看出,当充放电循环 0 次时,储氢合金电极表面块状相中未见明显裂纹;而经过 30 次充放电循环后,储氢合金电极中块状相中可见贯穿性裂纹;继续增加充放电循环次数至 100 次时,储氢合金电极表面块状相发生了粉化。说明 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金电极在充放电循环过程中,随着循环周次的增加

而发生电极的粉化和腐蚀,且循环周次越大电极粉化与腐蚀愈发严重,相较而言, $x = 0.1$ 时储氢合金的抗粉化和腐蚀能力优于 $x = 0$ 时的储氢合金,这主要与 Ce 元素替代 La 可以提升储氢合金电极的抗腐蚀性能有关^[15]。

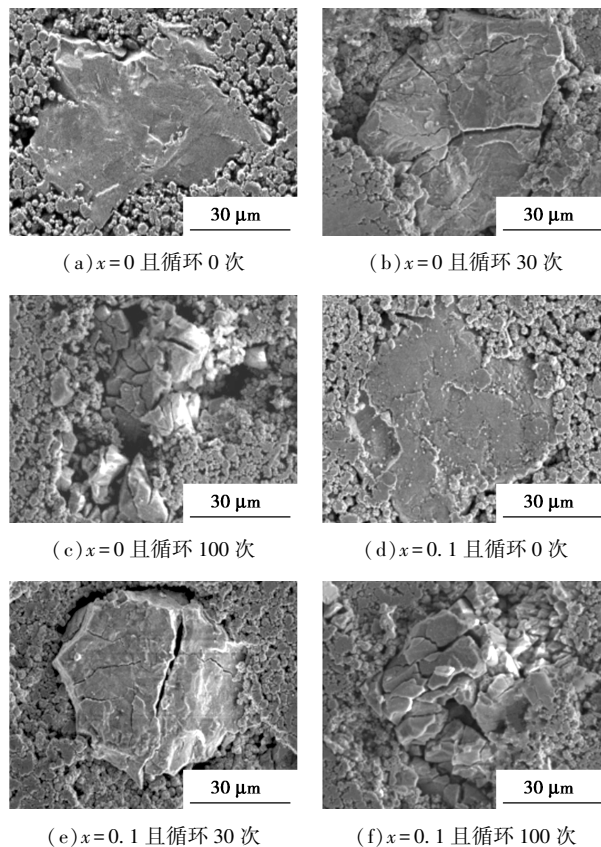
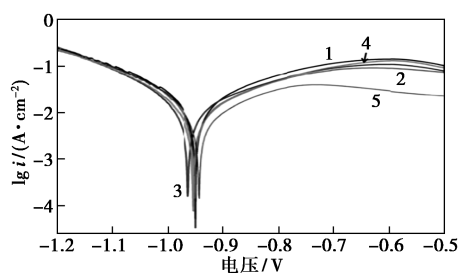
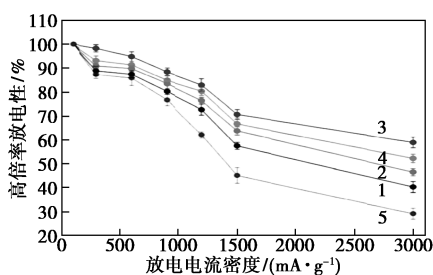


图 5 不同 Ce 摩尔分数储氢合金电极充放电后的显微形貌

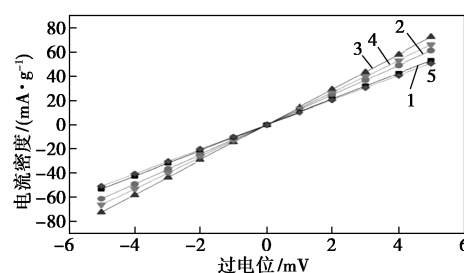
不同 Ce 摩尔分数储氢合金电极的阳极极化曲线如图 6 所示,相应地腐蚀电流密度 i 的测试结果如表 2 所示。由图 6、表 2 中可以看出,当 $x = 0$ 时,储氢合金的腐蚀电流密度为 17.41 mA/cm^2 ;随着 x 从 0 增加至 0.20,储氢合金电极的腐蚀电流密度呈现逐渐减小的趋势,在 $x = 0.20$ 时储氢合金电极的腐蚀电流密度为 11.83 mA/cm^2 。根据腐蚀电流密度与储氢合金电极耐腐蚀性能之间的关系可知,腐蚀电流密度是动力学参数,其大小可以反映出材料的腐蚀速率,腐蚀电流密度越大则腐蚀速率越快^[16]。由此可见,Ce 元素取代 La 元素可以一定程度上提升 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金电极的抗腐蚀能力,使得储氢合金电极在充放电循环过程中的腐蚀速率减小而增强抗粉化能力,阳极极化曲线测试结果与 100 次充放电循环后的 S_{100} 测试结果保持一致。

1— $x=0$; 2— $x=0.05$; 3— $x=0.10$; 4— $x=0.15$; 5— $x=0.20$ 图6 不同Ce摩尔分数储氢合金的
阳极极化曲线

不同Ce摩尔分数储氢合金电极的高倍率放电曲线如图7所示。由图7中可以看出,随着 x 值从0增加至0.20,相同放电电流密度下 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的高倍率放电性能呈现先增加后减小的特征,当 $x=0.10$ 时取得高倍率放电性能最大值。 x 为0、0.05、0.10、0.15和0.20且放电电流密度为3000 mA/g时, $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的高倍率放电性能分别为40.32%、46.59%、59.03%、52.28%和29.24%。可见,不同Ce摩尔分数 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的高倍率放电性能都会随着放电电流密度增加而减小,这主要是因为放电电流密度的增大会提升储氢合金电极表面的氢原子数量,并降低内部参与电化学反应的氢原子数量的缘故^[17]。

1— $x=0$; 2— $x=0.05$; 3— $x=0.10$; 4— $x=0.15$; 5— $x=0.20$ 图7 不同Ce摩尔分数储氢合金的
高倍率放电曲线

不同Ce摩尔分数储氢合金电极的线性极化曲线如图8所示,交换电流密度 I_0 计算结果如表2所示。可见, $x=0$ 时, $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金电极的 $I_0=273.05$ mA/g;随着 x 值从0增加至0.20,储氢合金电极的交换电流密度呈现先增加后减小特征,在 $x=0.10$ 时取得交换电流密度最大值(372.88 mA/g)。随着 x 从0增加至0.20,储氢合金电极的交换电流密度和高倍率放电性能变化趋势保持一致。

1— $x=0$; 2— $x=0.05$; 3— $x=0.10$; 4— $x=0.15$; 5— $x=0.20$ 图8 不同Ce摩尔分数储氢合金的
线性极化曲线

不同Ce摩尔分数储氢合金电极的交流阻抗曲线如图9所示。由图9中可以看出, $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金电极的交流阻抗曲线都由低频区半径较小的半圆、中频区半径较大的半圆和高频区较短的直线(储氢合金电极表面缺陷所致)组成^[18],且 x 值从0增加至0.20时低频区半圆半径相当,表明储氢合金粉末与羟基镍粉之间的接触电阻相近^[19],而不同Ce摩尔分数储氢合金的交流阻抗曲线的主要差异在中频区半圆的半径上。中频区半径的大小顺序为: $x=0.2 > x=0 > x=0.05 > x=0.15 > x=0.1$,而半径越大则表示电极表面的电荷迁移阻抗越大,反应在交换电流密度上则表现为越小^[20],因此 $x=0.1$ 时中频区半圆半径最小、电极的交换电流密度最大,与图8的测试结果相吻合。

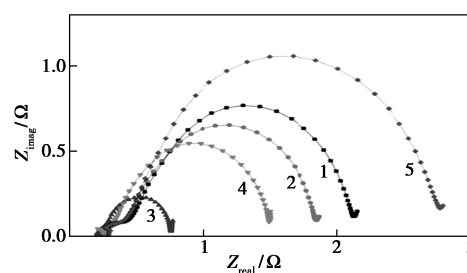
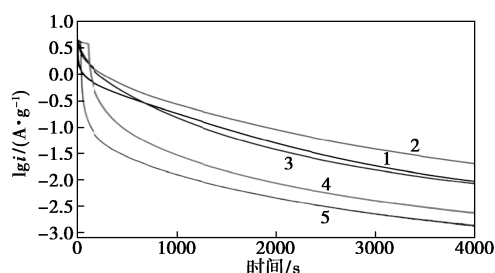
1— $x=0$; 2— $x=0.05$; 3— $x=0.10$; 4— $x=0.15$; 5— $x=0.20$

图9 不同Ce摩尔分数储氢合金的交流阻抗曲线

不同Ce摩尔分数储氢合金的恒电位阶跃曲线如图10所示,相应的氢扩散系数 D_0 测试结果如表2所示。由图10和表2中可以看出,当 $x=0$ 时,储氢合金电极的氢扩散系数为 12.91×10^{-10} cm²/s;随着 x 值从0增加至0.20,储氢合金电极的氢扩散系数逐渐减小,在 $x=0.20$ 时储氢合金电极的氢扩散系数降低至 10.03×10^{-10} cm²/s。这主要是因为随着Ce元素取代La元素摩尔分数的增加,储氢合金的晶胞体积会逐渐减小而降低了氢原子的移动能力,相应地储氢合金电极中的氢扩散系数减小。已有的

研究表明,储氢合金电极的高倍率放电性主要由 I_0 和 D_0 决定^[21],对于 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金,当 x 从 0 增加至 0.2,合金电极的交换电流密度与高倍率放电性能都表现为先增大后减小特征,而氢扩散系数呈现逐渐减小的趋势,说明 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的高倍率放电性能主要由 I_0 决定,且在 x 达到 0.1 及以上时,储氢合金的高倍率放电性能由交换电流密度和氢扩散系数共同决定。



1— $x=0$; 2— $x=0.05$; 3— $x=0.10$; 4— $x=0.15$; 5— $x=0.20$

图 10 不同 Ce 摩尔分数储氢合金的恒电位阶跃曲线

3 结论

(1) 退火态 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的主要物相均为 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 和 LaNi_5 相, Ce 取代 La 不会改变储氢合金的物相组成,但是储氢合金中各物相的相丰度和晶格参数存在明显差异。

(2) $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金具有良好的活化性能;随着 x 从 0 增加至 0.20,储氢合金的 C_{\max} 和 i 逐渐减小, S_{100} 逐渐增加,在 $x=0.20$ 时储氢合金的 $C_{\max} = 248.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 、 $i = 11.83 \text{ mA/cm}^2$ 、 $S_{100} = 85.05\%$ 。

(3) 随着 x 值从 0 增加至 0.20,相同放电电流密度下 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的高倍率放电性能呈现先增加后减小的特征,当 $x=0.10$ 时取得高倍率放电性能最大值;当 x 从 0 增加至 0.20,储氢合金电极的 I_0 先增加后减小, D_0 逐渐减小,在 $x=0.10$ 时取得交换电流密度最大值; $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的高倍率放电性能主要由 I_0 决定。

参考文献

[1] 武佳雄,王曦,徐平红,等.车用固态锂电池研究进展及产业化应用[J].电源技术,2021,45(3):402-405.
[2] 王晋军.我国新能源汽车动力电池现状及发展[J].质量与认证,2020,(8):42-43.

[3] 包科杰,路凌然.新能源汽车电池负极材料的制备与性能研究[J].无机盐工业,2021,53(3):54-59.
[4] Wu Z, Kishida K, Inui H, et al. Microstructures and hydrogen absorption-desorption behavior of an A_2B_7 -based La-Mg-Ni alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(34): 22159-22166.
[5] 陶炳全,张华,杨星焕,等.汽车氢镍电池负极材料的热处理与性能研究[J].电源技术,2020,44(11):1642-1646.
[6] 焦齐统,潘炜,朱帅,等.相组成对 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}$ 储氢合金电化学性能的影响[J].材料导报,2021,35(6):6140-6145.
[7] 徐津,李宝犬,王利,等. A_2B_7 型 La-Y-Ni 与 La-Mg-Ni 储氢合金电化学性能研究[J].有色金属工程,2020,10(12):9-15.
[8] Zhang Y H, Gong P F, Li L W, et al. Hydrogen storage thermodynamics and dynamics of La-Mg-Ni-based LaMg_{12} -type alloys synthesized by mechanical milling[J]. Rare Metals, 2019, 38(10): 1144-1152.
[9] 邓安强,罗永春,王浩,等.退火处理对 $\text{A}2\text{B}7$ 型 $\text{La}_{0.63}\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Y}_{0.6}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ 储氢合金相结构和电化学性能的影响[J].材料导报,2018,32(15):2565-2570.
[10] 马玉蕊,董小平,陈亚方,等.La-Mg-Ni 系储氢合金的容量衰减与组织结构[J].科学技术与工程,2020,20(25):10214-10218.
[11] 梁丽萍,张路,曾志伟.新能源汽车用稀土储氢合金的相结构与性能研究[J].稀土,2021,42(1):52-60.
[12] Li Y M, Liu Z C, Zhang G F, et al. Single phase A_2B_7 -type La-Mg-Ni alloy with improved electrochemical properties prepared by melt-spinning and annealing[J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(12): 1305-1311.
[13] 李一鸣,刘卓承,张羊换,等.Zn 替代对 AB_3 型 La-Mg-Ni 合金相结构和电化学性能的影响及其失效行为[J].中国有色金属学报,2019,29(5):1028-1040.
[14] Gao Z J, Shi X Y, Xin K, et al. Synergistic effects of light rare earth element and Gd on the electrochemical performances of Ce_2Ni_7 -type La-Mg-Ni-based alloys[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14(8): 7220-7231.
[15] 杨阳,罗永春,梅兴志,等. A_2B_7 型 $\text{La}_{0.63}(\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd})_{0.2}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ 储氢合金微观组织和电化学性能研究[J].功能材料,2017,48(8):8135-8141.
[16] Lin S P, Nie Z R, Huang H, et al. Annealing behavior of a modified 5083 aluminum alloy[J]. Materials and Design, 2010, 31(3): 1607-1612.
[17] 郑世界,陈翀,陆琴.新能源汽车电池负极材料的制备与性能研究[J].铸造技术,2018,39(11):2473-2476.
[18] Alanur BI A, Mustafa A. Direct synthesis of La-Mg-Ni-Co type hydrogen storage alloys from oxide mixtures[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, 26(4): 719-723.
[19] 范志丹,王鹏程.复合镍对汽车用镁镍系合金电化学储氢行为的影响[J].实验室研究与探索,2021,40(3):62-66.
[20] 谢金良,张湘.铝含量对 $\text{Mg}_{(2-x)}\text{Al}_x\text{Ni}$ 镁基储氢新能源汽车电池合金性能的影响[J].轻合金加工技术,2021,49(1):65-70.
[21] Zhang Y H, Li L W, Feng D C, et al. Hydrogen storage behavior of nanocrystalline and amorphous La-Mg-Ni-based LaMg_{12} -type alloys synthesized by mechanical milling[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(3): 551-561. ■