Fe 部分替代 Cu 对低钴 AB₅ 型贮氢合金相结构和电化学性能的影响

杨素霞¹ 李媛¹ 刘治平² 杨淑琴¹ 韩树民^{1,2,*}

(¹燕山大学环境与化学工程学院, 河北 秦皇岛 066004;

²燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 为了获得既具有较高电化学容量又具有良好循环稳定性的低钴 AB₅ 型贮氢合金, 研究了 Fe 部分替代 Cu 对低钴 AB₅ 型贮氢合金相结构和电化学性能的影响. 采用真空感应熔炼方法, 制备了一系列含 Cu 和 Fe 的低钴 AB₅ 型贮氢合金 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x ($x=0.10, 0.20, 0.25, 0.40, 0.60$). 粉末 X 射线衍射(XRD)分析表明, 合金含有单一 CaCu₅ 型六方结构的 LaNi₅ 相, Fe 部分替代 Cu 并没有改变合金的晶体相结构, 但随着 Fe 含量的增大, 晶格参数 a , c 和晶胞体积 V 增大. 电化学性能测试表明, 随着 x 增加, 合金的放电容量和高倍率放电能力降低, 但是循环稳定性得到了显著提高. 当 x 从 0.10 增加到 0.60 时, 合金的 200 周循环稳定性(S_{200})从 77.6% 提高到 89.9%. Fe 替代 Cu 有利于提高合金的循环稳定性, 这主要是随着 Fe 替代量增大, 晶胞体积增大, 晶格体积膨胀率明显减小, 合金的抗粉化能力增强.

关键词: Ni-MH 电池; 低钴型贮氢合金; 元素替代; 相结构; 电化学性能

中图分类号: O646

Effect of Partial Substitution of Cu by Fe on the Phase Structure and Electrochemical Property of Low-Co AB₅ Type Hydrogen Storage Alloys

YANG Su-Xia¹ LI Yuan¹ LIU Zhi-Ping² YANG Shu-Qin¹ HAN Shu-Min^{1,2,*}

(¹College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei Province, P. R. China;

²State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei Province, P. R. China)

Abstract: To obtain low-Co AB₅ type hydrogen storage alloys with high discharge capacity and good cycling stability, the effects of substituting Cu with Fe on the phase structure and electrochemical performance of low-Co AB₅ type hydrogen storage alloys were investigated in detail. A series of low-Co type LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x ($x=0.10, 0.20, 0.25, 0.40, 0.60$) hydrogen storage alloys contain Cu and Fe were prepared by vacuum induction melting. X-ray diffraction (XRD) indicates that the alloys consist of a single LaNi₅ phase with a hexagonal CaCu₅ structure and the bulk phase structure of the alloy is not changed by the partial substitution of Fe for Cu. The parameters a , c , and the cell volume (V) increase with increasing Fe content. Electrochemical tests show that the maximum discharge capacity and the high rate dischargeability decrease but that the cycling stability of the alloy electrodes enhances significantly with increasing x . The capacity retention of the alloy electrodes at the 200th cycle (S_{200}) increases from 77.6% ($x=0.10$) to 89.9% ($x=0.60$). Substituting Cu with Fe enhances the cycle stability of the alloys because of an increase in cell volume which results in a lower expansion rate and a better anti-pulverization capability.

Key Words: Ni-MH battery; Low-Co type hydrogen storage alloy; Element substitution; Phase structure; Electrochemical performance

Received: January 16, 2010; Revised: March 8, 2010; Published on Web: May 18, 2010.

*Corresponding author. Email: hanshm@ysu.edu.cn; Tel: +86-335-8074648.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20673093).

国家自然科学基金(20673093)资助项目

AB₅ 型稀土系贮氢合金由于具有贮氢容量高、容易活化、循环寿命长、无记忆效应等优点已被广泛应用于商品镍-金属氢化物(Ni-MH)电池,其典型成分是Mm-Ni-Co-Mn-Al (Mm: 富钕混合稀土金属),其中Co 元素对合金的电化学性能,尤其是充放电循环性能具有重要作用,但因 Co 的价格昂贵,导致合金成本提高^[1]. 为了降低 Ni-MH 电池的价格,提高市场竞争力,降低贮氢合金的原材料成本是 Ni-MH 电池研究的一个重要方向,开发低钴或无钴 AB₅ 型稀土系贮氢合金材料一直是贮氢材料领域的一个重要研究课题^[2-6].

研究者多采用 Cu、Cr、Si、Fe、B、V、Zr 等元素替代 Co 以降低 Co 含量,开发出多种低 Co 合金. 其中,由于 Cu 和 Fe 与 Co 属于相同周期邻近元素,其物理化学性质十分相似,且价格比较低廉而备受关注. 黄可龙等^[7]对Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.75-x}Cu_x(0≤x≤0.3) (Ml: 富镧混合稀土)合金进行了研究,当 Cu 的掺杂量为 0.2 时,合金的高倍率放电性能和循环性能得到提高,但是当掺杂量超过 0.2 后,合金的循环性能迅速下降. Tang 等^[8]指出, Cu 替代 50% 的 Co 时,对MlNi_{3.5}Co_{0.7-7x}Cu_{8x}Al_{0.8-x}(x=0-0.1)合金的电化学性质影响不大,但随着 Cu 替代量的进一步增大则合金循环寿命降低. 研究表明, Cu 部分替代 Co 导致 AB₅ 型贮氢合金的循环稳定性降低,特别是 Cu 替代 Co 的量较大时,会使合金的循环稳定性严重恶化,但对贮氢合金的放电容量和高倍率放电性能影响不大^[9]. Züttel 等^[10]对 MmNi_{3.8}Mn_{0.3}Al_{0.4}Co_{0.5-x}Fe_x(x=0, 0.2)合金的研究发现,当 Fe 替代少量 Co 时合金的吸氢体积膨胀率降低,合金的抗粉化能力提高,从而使合金具有更好的充放电循环稳定性和快速充放电能力. 文献^[11]对 Mm(NiMnSiAl)_{4.3}Co_{0.6-x}Fe_x(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6)研究发现,随着 Fe 替代量的增大,合金的容量下降,但循环稳定性得到不同程度的改善. Fe 部分替代 Co 虽然造成 AB₅ 型贮氢合金的电化学容量降低,但是含 Fe 的低 Co 贮氢合金往往具有较好的循环稳定性^[12].

为了进一步研究 Fe 和 Cu 元素对低钴稀土基 AB₅ 型贮氢合金电化学性能的影响,获得既具有较高电化学容量又具有良好循环稳定性的低钴稀土基 AB₅ 型贮氢合金,作为系统研究工作的一部分,本文在目前商品化合金典型组分的基础上,制备了一系列含有 Fe 和 Cu 的低钴型稀土基 AB₅ 型贮氢合金,研究 Fe 部分替代 Cu 对贮氢合金的相结构和电化

学性能的影响.

1 实验

1.1 贮氢合金制备

本实验采用真空感应熔炼法制备合金 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x(x=0.10, 0.20, 0.25, 0.40, 0.60), 所采用金属单质原料的纯度均大于 99.7%(质量分数). 使用 SpectrocirosCCD 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, 德国 SPECTRO 公司)检验手段测定合金的组成.

1.2 贮氢合金电极制备及性能测试

将制备好的样品研磨粉碎. 选取 200-400 目之间的粉末进行电化学性能测试, 小于 300 目的粉末进行结构测试.

样品的相结构分析采用粉末 X 射线衍射法(XRD). 使用 D/Max-2500/PC 型衍射仪(日本理学公司), Cu K_α 辐射进行测试, 以连续方式扫描, 扫描速率为 0.1 (°)·min⁻¹. 用 KYKY-2800 扫描电子显微镜(SEM, 中科院北京科学仪器研制中心)观察合金电极电化学循环前后的形貌, 分析合金电极的失效机理.

将 0.15 g 贮氢合金粉与导电剂羰基镍粉(上海化学试剂公司, 99.5%)0.75 g 混合均匀后, 冷压成直径 10 mm、厚度约 1.2 mm 的电极片作负极. 合金电极的电化学性能测试在开口式 H 型玻璃三电极测试系统中进行, 负极为待测电极, 正极为 Ni(OH)₂/NiOOH, 参比电极为 Hg/HgO, 电解质为 6 mol·L⁻¹ KOH 溶液(使用去离子水配制), 测试环境温度保持 (298.0±0.5) K. 电化学性能测试仪器为 DC-5 型恒电流充放电测试仪(上海正方电子电器有限公司). 合金电极的活化性能、最大放电容量、循环寿命和高倍率放电性(HRD)等测试与文献[13]所采用的电化学性能测试方法相同. 在 50% 的放电深度(DOD)下静置 30 min, 利用 ZF-9 恒电位仪(上海正方电子电器有限公司), 扫描速率为 5 mV·min⁻¹ 下, 电位扫描范围为 -5 - 5 mV(相对于开路电位)进行线性极化的扫描. 在满充的状态下将电极静置 30 min, 然后加以 500 mV 电位进行恒电位阶跃放电, 放电时间为 3600 s, 测试过程由电脑实时监控, 并自动采集数据.

2 实验结果与讨论

2.1 合金组成与相结构

对熔炼获得的合金采用电感耦合等离子体(ICP)进行了成分检测, 结果列于表 1. 由表 1 可以看

表 1 合金的化学组成($w, \%$)
Table 1 Chemical composition ($w, \%$) of the alloys

Alloy	La	Ni	Mn	Co	Al	Cu	Fe
LaNi _{3.55} Mn _{0.35} Co _{0.20} Al _{0.20} Cu _{0.75} Fe _{0.10}	31.8	47.7	4.40	2.70	1.24	10.9	1.26
LaNi _{3.55} Mn _{0.35} Co _{0.20} Al _{0.20} Cu _{0.65} Fe _{0.20}	31.9	47.8	4.40	2.70	1.24	9.42	2.54
LaNi _{3.55} Mn _{0.35} Co _{0.20} Al _{0.20} Cu _{0.60} Fe _{0.25}	31.9	47.8	4.41	2.71	1.24	8.74	3.20
LaNi _{3.55} Mn _{0.35} Co _{0.20} Al _{0.20} Cu _{0.45} Fe _{0.40}	32.0	47.9	4.42	2.71	1.24	6.58	5.15
LaNi _{3.55} Mn _{0.35} Co _{0.20} Al _{0.20} Cu _{0.25} Fe _{0.60}	32.1	48.1	4.44	2.72	1.27	3.63	7.74

出,合金的实际化学组成与设计组成相符.

图 1 给出了 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x ($x=0.10, 0.20, 0.25, 0.40, 0.60$) 合金的 XRD 衍射图谱. 可以看出, 所有合金均具有单相的 CaCu₅ 型六方结构. 根据 XRD 数据计算得到的合金的晶格参数与晶胞体积列于表 2. 随着 Fe 替代量的增大, 合金的点阵常数 a 、 c 和晶胞体积略有增加, 这是由 Fe 的原子半径(0.172 nm)比 Cu 的原子半径(0.157 nm)大所致. 其最强衍射峰的半高宽(FWHM)随 x 增大明显减小. 通常认为, 合金衍射峰的半高宽大小反映了合金相成分和结构均匀性, 半高宽愈小, 说明合金的结晶度愈高, 合金相的成分和结构愈均匀^[14].

图 1 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x alloys

表 2 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x 合金的晶胞参数和衍射峰的半高宽(FWHM)

Table 2 Lattice parameters and full width at half maximum (FWHM) of LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x alloys

x	Lattice parameters		V/nm^3	FWHM($^\circ$)
	a/nm	c/nm		
0.10	0.5055	0.4025	0.08907	0.494
0.20	0.5056	0.4044	0.08952	0.419
0.25	0.5071	0.4052	0.09023	0.264
0.40	0.5071	0.4054	0.09028	0.260
0.60	0.5072	0.4056	0.09036	0.230

V : cell volume

2.2 p - c - T 曲线

LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x ($x=0.10, 0.20, 0.25, 0.40, 0.60$)合金电极氢化物分解压力-组成等温曲线(p - c - T 曲线)如图 2 所示. 可以看到, 随着 x 的增大, 合金电极的放氢平台压力降低, 氢化物稳定性提高, 平台倾斜程度变化不大, 平台长度减小. 合金电极的放电电压平台越长、越平坦, 其放电性能就越好, 放电容量越大. 贮氢合金的平衡氢压与合金的晶胞体积有关, 改变原子半径不同的金属比例, 晶胞体积会发生变化, 从而可以调节平衡氢压. 研究表明, 对于 AB₅ 型合金, 晶胞体积越大, 四面体间隙半径越大, 氢化物的平台压力越低, 氢化物越稳定^[15]. 随着合金中 Fe 含量的增大, 晶胞体积 V 增加, 氢化物稳定性提高, 平台长度减小, 放电容量减小.

2.3 合金的活化性能和放电容量

贮氢合金的活化性能是其电化学性能的重要指标之一. 充放电电流密度为 60 mA·g⁻¹ 时, 合金电极放电容量与循环次数的关系见图 3. 从图 3 可看出, 随 x 增加, 合金电极的活化次数增加. 这与文献[16]的结论相同, 该文献对 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Al_{0.3}Co_{0.75-x}Fe_x ($x=0, 0.15, 0.55$)研究发现, 合金的活化性能随着 Fe 含

图 2 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x 合金的电化学放氢 p - c - T 曲线

Fig.2 Electrochemical desorption p - c - T curves of LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x alloy electrodes
 $T=298\text{ K}$

图3 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x 合金电极的活化曲线

Fig.3 Activation curves of LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x alloy electrodes

量的增加而变差. 由于 Fe 属于低表面能的活泼金属, 使合金表面形成一层含 C、N、O、S 的阻挡层, 增加了活化的难度和时间. 合金的放电容量随 Fe 替代量的增加而降低, 当 Fe 替代量由 0.10 增加到 0.60 时, 合金的放电容量由 317 mAh·g⁻¹ 降低到 298 mAh·g⁻¹. 合金容量与 p - c - T 曲线平台区的长度有很好的对应关系, 在合金 p - c - T 曲线中, 随着 x 增大, 平台区的长度减小, 与合金的放电容量随 x 增大而减小的结果相一致.

2.4 合金的循环寿命

图 4 为合金电极的放电容量与充放电循环次数的关系曲线. 由图可以看出, 合金电极放电容量均随循环次数增加而有不同程度的降低. 合金电极的循环稳定性以合金电极经 200 次循环后的容量保持率 ($S_{200}=C_{200}/C_{\max}$, 表征 (C_{200} 为合金电极经 200 次循环的放电容量) 计算得出, 合金电极 200 周后的容量保持率 (S_{200}) 分别为 77.6%、83.8%、84.4%、85.4%、87.3%、89.9%, 随着 Fe 替代量的增大, 合金电极的循环寿命得到显著提高. 通常认为, 贮氢合金的放电容量衰退主要与合金表面的元素腐蚀以及合金在吸放氢过程中的粉化等因素有关^[17]. 贮氢合金吸氢后单胞体积膨胀是合金粉化的主要原因, Fe 的存在可以明显地降低合金的晶格膨胀率. 贮氢合金虽然由不同的元素组成, 具有不同的晶体结构, 但氢都是以原子态存在于合金晶格的八面体或四面体间隙位置上, 氢原子进去到晶格内部, 从而造成晶格体积膨胀, 晶格畸变并产生晶格应力, 当应力达到一定程度时, 就会发生晶胞破裂即粉化, 粉化增加了合金被氧化腐蚀的面积. Fe 的原子半径 (0.172 nm) 比 Cu 的原子半径 (0.157 nm) 大, Fe 部分替代 Cu 后晶胞参数增大, 使

图4 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x 合金电极的循环寿命曲线

Fig.4 Cycle life of LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x alloy electrodes

晶格间隙增大, 晶格体积膨胀减小, 从而使合金的粉化程度降低, 提高合金的循环寿命. Sakai 等^[18]研究发现, 对合金 Mm(NiCoMnAlX)₅, 当 X=Fe 时, 合金的晶格膨胀率是 10.4%, X=Cu 时, 合金的晶格膨胀率是 16%, 表明 Fe 比 Cu 的晶格膨胀率小. 由 XRD 测试可知, 随着 Fe 含量的增加, 半高宽 (FWHM) 值减少, 合金内部成分和结构比较均匀, 晶格应变减少, 晶型得到改善, 合金的循环寿命得到提高. 同时, 合金表面形成的 Co、Fe、Ni 的过渡金属层可以改善合金的表面状态, 使合金的抗碱浸蚀能力增强, 改善合金的循环稳定性.

用 SEM 观察 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x ($x=0.10, 0.25, 0.60$) 合金循环前后的颗粒微观形貌, 结果如图 5 所示. 可以看出, 合金循环前的颗粒形貌呈不规则形状, 棱角突出, 表现机械破碎的特点. 但合金经过 20 周循环后, 则均出现了明显的粉化现象, 颗粒表面变得粗糙, 粒径变小并出现裂纹, 并在合金颗粒表面上观察到腐蚀形成的白色松散层. 同时, 对经过 20 周循环后合金粒径的比较可以看出, 随着 x 增大, 颗粒粉化程度降低, Fe 替代 Cu 在一定程度上使合金的抗粉化能力增强. 合金抗粉化能力增强有利于提高合金的循环稳定性.

2.5 贮氢合金的动力学性能

在放电电流分别为 60、300、900 和 1500 mA·g⁻¹ 条件下测定了合金电极的高倍率放电性能 (HRD), 结果如图 6 所示. 可以看出, 所有合金电极的 HRD 值均随放电电流的增大而减小, 但在同一放电电流密度下, 随着 x 增大, HRD 值减小, 说明 Fe 部分替代 Cu, 不利于合金的高倍率放电性能.

研究表明^[19], 在放电过程中, 贮氢合金电极的反

图5 合金电化学循环20周前后颗粒的SEM形貌图

Fig.5 SEM granular morphologies of alloys before and after 20 cycles

(a) $x=0.10$, before cycling; (b) $x=0.25$, before cycling; (c) $x=0.60$, before cycling; (d) $x=0.10$, after 20 cycles; (e) $x=0.25$, after 20 cycles; (f) $x=0.60$, after 20 cycles

图6 $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.20}\text{Cu}_{0.85-x}\text{Fe}_x$ 合金电极高倍率放电曲线

Fig.6 High rate discharge curves of $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.20}\text{Cu}_{0.85-x}\text{Fe}_x$ alloy electrodes
HRD: high-rate discharge performance

图7 $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.20}\text{Cu}_{0.85-x}\text{Fe}_x$ 合金电极的拟合线性极化曲线

Fig.7 Fitting linear polarization curves of $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.20}\text{Cu}_{0.85-x}\text{Fe}_x$ alloy electrodes
DOD: depth of discharge, DOD=50%, $T=298\text{ K}$

应速率主要取决于电极表面的电荷迁移速率和氢在合金中的扩散速率. 交换电流密度是一种常用的表明电极表面活性的物理量, 用线性微极化的方法及方程(1)可测得交换电流密度.

$$I_0 = RT / (FR_p) \quad (1)$$

式中 I_0 、 R 、 T 、 F 、 R_p 分别为放电电流密度($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)、气体常数、绝对温度(K)、法拉第常数和极化电阻($\text{m}\Omega$).

图7为合金电极在DOD为50%及室温298 K下的线性极化曲线. 测定的合金电极的交换电流密

度 I_0 和极化电阻 R_p 数据列于表3. 从图7及表3中可以发现, 随着 x 增大, 合金电极的交换电流密度 I_0 逐渐减小, 而极化电阻 R_p 则逐渐增大, 不利于合金的高倍率放电性能.

图8为合金电极在加500 mV恒电位阶跃后阳极电流-时间的响应曲线, 采用半对数坐标 $\lg i-t$ 的形式. 研究表明, 当对氢化物电极加载一个较大的电位阶跃(形成很大的过电位)时, 使合金电极表面的电荷迁移速率非常快, 致使合金表面的氢浓度接近于零, 从而使氢在合金中的扩散成为电极反应速率

表 3 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x 合金电极动力学性能

Table 3 Electrochemical kinetic properties of LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x alloy electrodes

<i>x</i>	HRD ₉₀₀ (%)	<i>R</i> _p /mΩ	<i>I</i> ₀ /(mA·g ⁻¹)	10 ¹¹ <i>D</i> _H /(cm ² ·s ⁻¹)
0.10	42.40	119.0	215.8	10.66
0.20	39.80	124.8	205.7	10.16
0.25	26.90	130.1	197.4	9.770
0.40	17.10	171.0	150.2	9.059
0.60	13.20	209.4	122.6	8.030

*D*_H: diffusion coefficient of hydrogen

的控制步骤. 假定电极内部合金颗粒为球形, 合金体相内的初始氢浓度均匀, 则合金电极在电位阶跃后的电流随时间的变化应遵循式(2).

$$\lg i = \lg \left(\frac{6FD_H(c_0 - c_s)}{da^2} \right) - \frac{\pi^2 D_H}{2.303a^2} t \tag{2}$$

式中, *i* 为扩散电流密度(mA·g⁻¹), *D_H* 为氢扩散系数(cm²·s⁻¹), *d* 为贮氢合金密度(g·cm⁻³), *a* 为合金颗粒半径(μm), *c₀* 为合金电极体内初始氢浓度(mol·cm⁻³), *c_s* 为合金颗粒表面的氢浓度(mol·cm⁻³), *t* 为放电时间(s).

从图 8 可以看出, 经过足够长的时间后, lgi 与 *t* 之间呈现出良好的线性关系. 假定所研究的合金具有相似的颗粒分布, 平均半径均为 13 μm, 拟合曲线最后阶段的线性部分, 根据式(2)计算出氢在合金中扩散系数 *D_H* 如表 3 所示. 由表 3 可以看到, 随着 Fe 替代量 *x* 的增大, 氢在合金中的扩散速率减小. Iwakura 等^[20]研究表明: 晶胞体积的增大导致氢化物稳定性增加, 从而使氢的扩散系数减小. 氢扩散系数是反映贮氢合金电极动力学特征的重要参数之一, 对 Ni-MH 电池中 MH 电极的高倍率性能有重要影

图 8 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x 合金电极在加 500 mV 的恒电位阶跃后的阳极电流-时间响应的半对数曲线

Fig.8 Semilogarithmic plots of anodic current density vs discharge time of LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x alloy electrodes after 500 mV potential step

响^[21]. 随着 *x* 的增大, 氢化物稳定性降低, 氢的扩散速率减小, 不利于合金的高倍率性能.

从动力学性能分析得出, 随着 Fe 替代 Cu 含量的增加, 合金电极的表面电荷反应速率和氢在合金内部扩散速率均减小, 合金的高倍率放电能力降低.

3 结 论

通过对 LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x(*x*=0.10, 0.20, 0.25, 0.40, 0.60)贮氢合金的相结构和电化学性能研究, 得出以下结论:

(1) LaNi_{3.55}Mn_{0.35}Co_{0.20}Al_{0.20}Cu_{0.85-x}Fe_x(*x*=0.10, 0.20, 0.25, 0.40, 0.60)贮氢合金具有单一的 CaCu₅ 型六方结构的 LaNi₅ 相结构, 随着 Fe 含量的增大, 合金晶格参数 *a*、*c* 和晶胞体积 *V* 增大.

(2) 随着 Fe 替代 Cu 含量的增加, 合金的电化学容量减小, 但合金的循环稳定性显著增加. 当 *x* 从 0.10 增加到 0.60 时, 合金的最大放电容量从 317 mAh·g⁻¹ 下降到 298 mAh·g⁻¹, 200 周容量保持率则从 77.6% 提高到 89.9%. 循环寿命得到提高的主要原因是 Fe 替代部分 Cu 后, 合金的晶胞体积增大, 晶格体积膨胀减小, 合金的抗粉化能力增强所致.

(3) 随着 Fe 替代 Cu 含量的增加, 合金电极的交换电流密度 *I*₀ 和氢在合金中的扩散系数 *D_H* 均减小, 合金的高倍率放电能力降低.

References

1 Zhao, D. J.; Ma, S. Y. *Metallic Functional Materials*, **2008**, **15**(2): 41 [赵东江, 马松艳. 金属功能材料, **2008**, **15**(2): 41]
2 Wei, X. D.; Liu, Y. N.; Yu, G.; Zhu, J. W. *J. Alloy. Compd.*, **2006**, **414**: 253
3 Huang, Y. X.; Ye, H.; Zhang, H. *J. Alloy. Compd.*, **2002**, **330**–**332**: 831
4 Lei, Y. Q.; Zhang, S. K.; Lü, J. L.; Chen, L. X.; Wang, Q. D.; Wu, F. *J. Alloy. Compd.*, **2002**, **330**–**332**: 861
5 Wang, G. Q.; Zhang, Y. H.; Zhao, D. L.; Han, X. Y.; Guo, S. H.; Wang, X. L. *Metallic Functional Materials*, **2006**, **13**(1): 4 [王国清, 张羊换, 赵栋梁, 韩晓英, 郭世海, 王新林. 金属功能材料, **2006**, **13**(1): 4]
6 Wei, X. D.; Liu, S. S.; Dong, H.; Zhang, H.; Liu, S. S.; Zhu, J. W.; Yu, G. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**: 2423
7 Huang, K. L.; Yang, G. L.; Tan, F. P.; Xu, G. Y. *Rare Metals and Cemented Carbides*, **2007**, **35**(4): 6 [黄可龙, 杨国利, 谭飞鹏, 许谷芽. 稀有金属与硬质合金, **2007**, **35**(4): 6]
8 Tang, W.; Gai, Y.; Zheng, H. *J. Alloy. Compd.*, **1995**, **224**: 292
9 Li, P.; Wang, X. L.; Lin, Y. F.; Li, R.; Wu, J. M. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, **2003**, **21**(1): 61 [李平, 王新林, 林玉芳, 李蓉, 吴建民. 中国稀土学报, **2003**, **21**(1): 61]
10 Züttel, A.; Chartouni, D.; Gross, K.; Spatz, P.; Bächler, M.;

- Lichtenberg, F.; Fölzer, A.; Adkins, N. J. E. *J. Alloy. Compd.*, **1997**, **253**: 626
- 11 Zhang, Y. H.; Wang, G. Q.; Dong, X. P.; Guo, S. H.; Wang, X. L. *J. Power Sources*, **2004**, **137**: 309
- 12 Yu, L. M.; Jiang, W. Q.; Fu, Z. Z. *Chinese Journal of Rare Metals*, **2005**, **29**(6): 856 [于丽敏, 蒋文全, 傅钟臻. 稀有金属, **2005**, **29**(6): 856]
- 13 Li, Y.; Han, D.; Han, S. M.; Zhu, X. L.; Hu, L.; Zhang, Z.; Liu, Y. *W. Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, **34**: 1399
- 14 Ye, H.; Zhang, H.; Cheng, J. X.; Huang, T. S. *J. Alloy. Compd.*, **2000**, **308**: 163
- 15 Li, S. L.; Cheng, H. H.; Deng, X. X.; Lü, M. Q.; Chen, D. M.; Yang, K. *Rare Metal Materials and Engineering*, **2008**, **37**(4): 599 [李慎兰, 程宏辉, 邓小霞, 吕曼祺, 陈德敏, 杨柯. 稀有金属材料科学与工程, **2008**, **37**(4): 599]
- 16 Khaldi, C.; Mathlouthi, H.; Lamloumi, J.; Percheron-Guégan, A. *J. Alloy. Compd.*, **2003**, **360**: 266
- 17 Ben-Moussa, M.; Abdellaoui, M.; Mathlouthi, H.; Lamloumi, J.; Percheron-Gégan, A. *J. Alloy. Compd.*, **2008**, **458**: 410
- 18 Sakai, T.; Hazama, T.; Miyamura, H.; Kuriyama, N. *J. Less-Common Met.*, **1991**, **172-174**: 1175
- 19 Pan, H. G.; Li, R.; Liu, Y. F.; Gao, M. X.; Miao, H.; Lei, Y. Q.; Wang, Q. D. *J. Alloy. Compd.*, **2008**, **463**: 189
- 20 Iwakura, C.; Fukuda, K.; Senoh, H.; Inoue, H.; Matsuoka, M.; Yamamoto, Y. *Electrochim. Acta*, **1998**, **43**: 2041
- 21 Hu, D. Z.; Chen, S.; Wang, Z. D.; Zhao, S. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(9): 1151 [胡道中, 陈实, 王子冬, 赵淑红. 物理化学学报, **2006**, **22**(9): 1151]

第六届国际环境催化大会(ICEC6, 2010)

第六届国际环境催化大会(6th International Conference on Environmental Catalysis, ICEC6)将于2010年9月12-15日在北京召开. 国际环境催化大会是环境催化领域的高学术水平的会议, 具有很高的国际知名度. 该大会于1995年在意大利比萨首次举行, 随后分别于1998年在美国迈阿密、2001年在日本东京、2005年在德国海德堡、2008年在英国贝尔法斯特举行, 已举办了5届, 在环境催化领域产生了很大影响, 促进了各国研究者之间的合作与交流. 在全球气候变化、环境污染和能源危机等问题引起广泛关注的背景下, 本届大会由中国科学院生态环境研究中心负责主办. 中国科学院大连化学物理研究所李灿院士担任大会主席, 中国科学院生态环境研究中心贺泓研究员担任大会组委会共同主席.

本届大会将继承前几届大会的传统, 展示近年来环境催化领域在科学和工程上所取得的最新研究进展, 推进全球环境催化科学的交流及其在环境保护和发展新能源方面的应用, 并为学术界和工业界研究者提供交流和学习平台. 大会将邀请国内外著名学者和专家就环境催化领域的研究和应用前沿进展做精彩报告, 详细信息请见会议网站 www.icec2010.org 或通过电子邮件与我们联系 info@icec2010.org. 大会组委会诚挚邀请国内外环境催化领域的专家、学者、技术人员和相关企业参加本届大会.

1. 征文范围

- 1) 机动车尾气催化净化最新研究进展;
- 2) 用于空气和水质净化的催化科学和技术;
- 3) 可持续洁净能源转化过程中的催化科学和技术;
- 4) 温室气体的催化消除;
- 5) 涉及绿色化学的催化过程.

2. 征文要求

论文符合主题范围, 且未在国内外学术期刊上正式发表.

论文详细摘要以A4纸不超过1页为宜. 来稿经审阅后将编入会议论文集. 优秀稿件经审稿后将在《Catalysis Today》上发表.

欢迎登陆会议主网页(www.icec2010.org)投稿、注册和查看会议筹备进展情况.

3. 重要日期

2010年3月10日	论文投稿截止期
2010年6月30日	优惠注册截止期
2010年8月30日	酒店预订截止期

4. 联系方式

会议咨询热线: 010-62174061, 62180141; 会议网址: www.icec2010.org

秘书处: 北京市海淀区中关村南大街1号, 友谊宾馆苏园写字楼15-303, 10087 中国国际科技会议中心

传真: 10-62180141/2, email: info@icec2010.org

报名办法: 请登录 www.icec2010.org 进行网上注册