

# RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金 (RE=La, Ce, Pr, Nd) 的单胞体积对电化学性能的影响\*

朱光明<sup>1)</sup> 陈立新<sup>2)</sup> 雷永泉<sup>2)</sup> 王启东<sup>2)</sup> 尤金跨<sup>1)</sup> 林祖赓<sup>1)</sup>

1) 厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005

2) 浙江大学材料科学与工程学系新材料与材料物理研究所, 杭州 310027

**摘要** 制备了 La(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub>, Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub>, Pr(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 和 Nd(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 四种单一稀土贮氢电极合金, 分别测定了它们的单胞体积、氢化物生成焓和几个主要的电化学性能指标 (包括活化循环次数、最大放电容量、高倍率放电率和容量衰退速率), 以分析不同稀土元素对合金电化学性能的影响. 结果表明, 在四种合金中, 单胞体积对合金的热力学性质和电化学性能起了决定性作用, 它与合金的氢化物生成焓呈简单的线性关系, 对电化学性能有双重影响, 使四个主要指标随单胞体积的变化均出现极大或极小值. 单胞体积本身的变化与稀土元素的周期性有关.

**关键词** 贮氢电极合金, 稀土, 电化学性能

中图分类号 TG139.7

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)01-0061-06

## EFFECT OF UNIT CELL VOLUME OF RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> ALLOY (RE = La, Ce, Pr, Nd) ON ITS ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

ZHU Guangming<sup>1)</sup>, CHEN Lixin<sup>2)</sup>, LEI Yongquan<sup>2)</sup>, WANG Qidong<sup>2)</sup>, YOU Jinkua<sup>1)</sup>,  
LIN Zugeng<sup>1)</sup>

1) State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

2) Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Correspondent: ZHU Guangming, Tel: (0592)2183905, Fax: (0592)2183905,

E-mail: gzhu@jingxian.xmu.edu.cn

Manuscript received 2000-05-26, in revised form 2000-09-05

**ABSTRACT** Four rare earth based AB<sub>5</sub> typed alloys, La(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub>, Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub>, Pr(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> and Nd(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub>, were prepared and then their unit cell volumes ( $V_{\text{cell}}$ ), standard enthalpies of metal hydride formation at 298 K ( $\Delta H_{298\text{K}}^{\circ}$ ), and main electrochemical characteristics, such as activation cycle number ( $n_a$ ), maximum discharge capacity at 50 mA/g charge/discharge rate ( $C_{50, \text{max}}$ ), high-rate-dischargeability  $\kappa$  (includes  $\kappa_1$  and  $\kappa_2$ ), rate of decay ( $-dC/dn$ ) were measured and analyzed to reveal the effects of the rare earth elements on the electrochemical properties. The results show that the unit cell volume is the key factor in determination of the alloys' thermodynamics and electrochemical properties. The standard enthalpies of metal hydride formation at 298 K ( $\Delta H_{298\text{K}}^{\circ}$ ) are proven to vary linearly with the unit cell volume, and the four electrochemical parameters,  $n_a$ ,  $C_{50, \text{max}}$ ,  $-dC/dn$  and  $\kappa$ , are dualistically affected by it. The change of unit cell volume is in accord with the periodic law of the rare earth element.

**KEY WORDS** hydrogen storage electrode alloy, rare earth, electrochemical property

La, Ce, Pr 和 Nd 是常用的富 Ce 混合稀土 Mm

(mischmetal) 和富 La 混合稀土 Ml(mischmetal lanthanite) 中的四个主要组成元素, 总含量一般在 99%(质量分数) 以上, 其中 La, Ce, Pr, Nd 间的相对比例对贮氢合金的电化学性能有很大的影响<sup>[1-5]</sup>, 因此, 研究由单一纯稀土组成的贮氢电极合金的结构与性能对混合稀土成分的优化有重要参考意义.

\* 国家自然科学基金 59801008 和国家 863 高新技术计划 715-004-0060 资助项目

收到初稿日期: 2000-05-26, 收到修改稿日期: 2000-09-05

作者简介: 朱光明, 男, 1966 年生, 博士后

## 1 实验方法

合金按配比(化学计量比)在扣式真空电弧炉水冷铜坩锅中(500 kPa 氩气保护)熔炼制得. 为使成分均匀, 每个合金翻身重炼 3—4 次, 再用真空封在石英玻璃管内, 置于(1050±10) °C 马弗炉中退火 10 h. 将所得合金在研钵中磨成粉末, 过 300 目筛, 取 100 mg, 按 1:2 的质量比与 360 目电解铜粉混合均匀后在  $9.8 \times 10^7$  Pa 的压力下冷压成直径为 10 mm 的圆片, 放入电极片夹持器中作为实验电极.

所有电化学性能测试均在 H 型开口三电极系统中进行, 辅助电极为涂膏式 NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> 电极, 电解液为 6 mol/L KOH 水溶液, 参比电极为 6 mol/L KOH, 相对 Hg/HgO 电极. 整个体系置于水浴槽中恒温. 充放电制度如下: 以 50 mA/g 速率充电 7.0 h, 休止 10 min 后以 50 mA/g 的速率放电至截止电位(-0.6 V, 相对 Hg/HgO 电极); 高倍率放电时放电速率为 150 mA/g 和 250 mA/g, 其它不变. 每个试样循环充放 100 次, 从所得到的充放电循环曲线求出活化循环次数  $n_a$ , 最大放电容量  $C_{50, \max}$  和容量衰退速率  $-dC/dn$ , 即到达最大容量后平均每一循环容量的减少量. 本文用这三个量分别表征电极合金的活化性能、放电容量和循环稳定性.  $n_a$  越大, 合金越难活化;  $-dC/dn$  越大, 循环稳定性越差. 高倍率放电性能  $\kappa$  在第 20 个循环时测试, 用  $(C_{150 \text{ mA/g}}/C_{50, \max}) \times 100\%$  和  $(C_{250 \text{ mA/g}}/C_{50, \max}) \times 100\%$  表示, 分别简记为  $\kappa_1$  和  $\kappa_2$ .

用电化学法测定合金在 25, 40 和 60 °C 下的脱氢 PCT 曲线, 求出各温度下的平台氢压  $p_{\text{eq}}$  后再由 Van't Hoff 方程  $\ln p_{\text{eq}} = \Delta H^\circ/RT - \Delta S^\circ/R$  求出氢化物的

标准生成焓  $\Delta H^\circ$  和熵  $\Delta S^\circ$ .

合金晶胞常数的测定在 Rigaku D/Max-B X 射线衍射仪上进行, 工作电压为 35 kV, 电流为 25 mA, Cu  $K_\alpha$  靶, 扫描步长为 0.01°. 实验时先在 20°—130° 的  $2\theta$  范围内以 8°/min 的速度扫描全谱, 在确定所有合金均为 CaCu<sub>5</sub> 型密排六方结构以后, 再在 25°—50° 的  $2\theta$  范围内以 0.1°/min 的速度对 101, 110, 200, 111 和 201 五个衍射峰进行步进扫描, 所得实测谱用 DBWS 9006 和 WYRIET version 3 数据处理软件进行 Rietveld 全谱拟合, 并计算出晶胞结构参数. 有关计算原理可参阅文献 [6].

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 单胞体积 $V_{\text{cell}}$

Rietveld 全谱拟合法测得的 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金 (RE=La, Ce, Pr, Nd) 的晶胞常数列于表 1. 比较求得的单胞体积  $V_{\text{cell}}$  和三价稀土离子半径可以发现, 四种合金中除 Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 外, 其它三个合金的单胞体积和离子半径随原子序数增加而递减. Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的单胞体积比较小, 可能与 Ce 的正常价是 +4 价有关, 因为 Ce 仅有的一个 4f 电子容易部分离域 [8]. 事实上, 单胞体积的顺序也与  $\text{La}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Ce}^{4+}$  有效离子半径的顺序一致.

### 2.2 氢化物的标准生成焓

氢化物的标准生成焓是衡量氢化物热力学稳定性的重要判据, 标准生成焓越负, 氢化物越稳定. 从表 2 可以看出, RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金 (RE=La, Ce, Pr, Nd) 氢化物稳定性的顺序是:  $\text{La} > \text{Pr} > \text{Nd} > \text{Ce}$ . 图 1 表

表 1 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金的单胞参数与配位数为 12 时的稀土离子半径 [7] 的对比

Table 1 Correlation of unit cell parameters of RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> alloys with effective ionic radius  $r_{i, \text{eff}}$  (coordination number=12) [7] of the four rare earth elements

Alloy	Unit cell parameter, nm		$V_{\text{cell}}$ nm <sup>3</sup>	$r_{i, \text{eff}}$ , nm	
	<i>a</i>	<i>c</i>		3+	4+
La(Ni, Co, Mn, Ti) <sub>5</sub>	0.49967	0.40032	0.08656	0.1032	—
Ce(Ni, Co, Mn, Ti) <sub>5</sub>	0.49055	0.40127	0.08363	0.1020	0.087
Pr(Ni, Co, Mn, Ti) <sub>5</sub>	0.49887	0.39875	0.08594	0.0990	0.085
Nd(Ni, Co, Mn, Ti) <sub>5</sub>	0.49827	0.39826	0.08563	0.0983	—

表 2 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金在不同温度下的脱氢平台压力 and 对应氢化物的热力学数据

Table 2 Plateau pressures  $p_{\text{eq}}$  of RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> alloys in hydrogen adsorption and the calculated thermodynamic data of the corresponding hydrides

Alloy	Plateau pressure, kPa			Thermodynamic data	
	25 °C	40 °C	60 °C	$\Delta H^\circ$ , kJ/(per mol H <sub>2</sub> )	$\Delta S^\circ$ , J/(per mol H <sub>2</sub> )
La(Ni, Co, Mn, Ti) <sub>5</sub>	34.845	80.901	193.31	-40.36	-126.73
Ce(Ni, Co, Mn, Ti) <sub>5</sub>	53.732	110.600	229.98	-34.74	-111.12
Pr(Ni, Co, Mn, Ti) <sub>5</sub>	39.693	86.961	206.14	-38.88	-123.21
Nd(Ni, Co, Mn, Ti) <sub>5</sub>	42.925	95.950	213.11	-38.51	-121.92

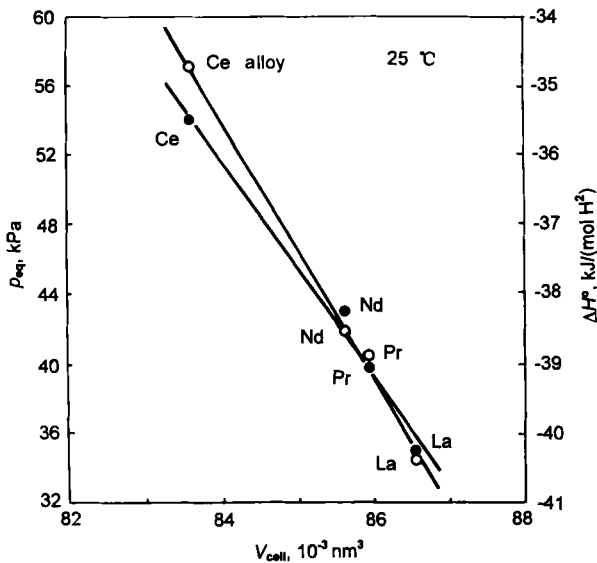


图 1 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金在 25 °C 时的平台压力、其氢化物的标准生成焓与晶胞体积的关系

Fig.1 Linear relationships of the plateau pressure ( $p_{eq}$ ) of RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> alloys in hydrogen adsorption at 25 °C and the standard formation enthalpy of corresponding hydrides  $\Delta H_{298 K}^{\circ}$  to the unit cell volume  $V_{cell}$  (●— $p_{eq}$ , ○— $\Delta H^{\circ}$ )

明, 合金吸放氢时的平台压力和氢化物标准生成焓与合金的晶胞体积之间呈线性关系, 即合金吸放氢时的平台压力随单胞体积的增大而降低, 氢化物标准生成焓随单胞体积的增大而越负。

### 2.3 电化学性能

图 2 为 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金的充放电循环曲线。从图可以看出, 四种合金表现出明显不同的充放电循环特性, 其中含 Ce 合金与其它三种合金有较大的差别。表 3 列出了各合金的初始放电容量  $C_{1st}$ , 活化循环次数  $n_a$ , 最大放电容量  $C_{50,max}$ , 高倍率放电率  $\kappa$  和容量衰退

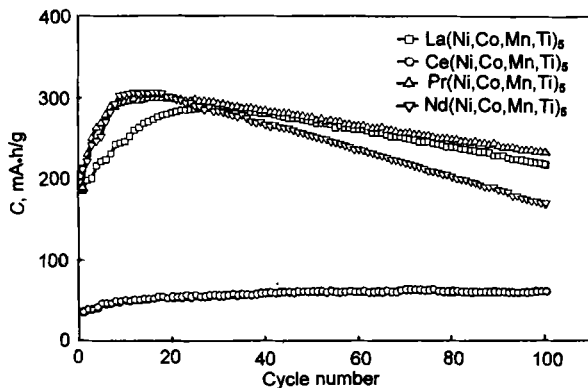


图 2 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金在 25 °C, 50 mA/g 时的充放电循环曲线

Fig.2 Charge/discharge cycle curves of RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> alloys under 50 mA/g rate at 25 °C

表 3 25 °C 时 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金的放电和循环性能

Table 3 Discharge and cycle properties of RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> alloys at 25 °C (data from Fig.2)

Alloy	$C_{1st}$ mA·h/g	$n_a$ cyc	$C_{50,max}$ mA·h/(g·cyc)	$-dC/dn$
La(Ni, Co, Mn, Ti) <sub>5</sub>	197.952	30	289.2	1.108
Ce(Ni, Co, Mn, Ti) <sub>5</sub>	39.740	100	59.0	0.000
Pr(Ni, Co, Mn, Ti) <sub>5</sub>	230.397	15	299.4	0.877
Nd(Ni, Co, Mn, Ti) <sub>5</sub>	222.004	11	306.6	1.711

速率  $-dC/dn$ 。

2.3.1 活化性能 根据表 3 中 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金活化循环次数  $n_a$  随稀土元素不同的变化可知, Nd(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的活化性能最好, Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的活化性能最差。由图 2 可知, Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 在 100 次循环时放电容量仍有随循环次数缓慢增加的趋势, 表明 100 次循环尚不能使其完全活化。比较表 1 和表 3 可以发现, 除 Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 外, RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的活化循环次数  $n_a$  与它们单胞体积的变化趋势一致。

活化与合金的粉化密切相关, 是比表面增大、位错等晶体缺陷在体相增多的过程; 活化又与表面状态有关, 是合金表面氧化膜破裂、溶解的过程。从根本上讲, 活化与晶胞体积、合金的韧性及表面氧化层的致密程度、电催化性能和氢的渗透性都有关系<sup>[9-13]</sup>。合金在吸氢时, 体积膨胀产生的应力通过产生位错环而被释放, 所以体积膨胀越大、位错环越多, 则活化越快。但体积膨胀又与单胞体积有关, 合金的单胞体积越大, 体积膨胀越小。所以活化性能与单胞体积间的关系是: 单胞体积越大,  $n_a$  值越大, 即合金越难活化。

Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 较难活化有两个主要原因: 一是它的晶胞体积过小, 大大降低了它的吸氢量, 吸氢量小则体积膨胀就小, 位错等晶体缺陷形成的驱动力亦小, 所以合金活化较慢; 另一原因与合金的韧性有关, 由于 Ce 的 4f 电子部分离域, 加强了金属原子间的相互作用, 提高了合金的韧性或屈服强度<sup>[12]</sup>, 使合金不易粉化, 延长了活化期。

2.3.2 最大放电容量 在表 3 中, RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金在 25 °C 时的最大放电容量  $C_{50,max}$  的变化次序与活化循环次数  $n_a$  的变化次序正相反。其中, Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的放电容量最小, 仅为 59 mA·h/g, 其它三种合金的放电容量相近, 在 300 mA·h/g 左右。

放电容量与吸放氢两个过程都有关系, 一般情况下人们都希望合金“吸得多, 放得出”。通常, 氢化物生成焓  $\Delta H^{\circ}$  越负, 合金吸氢反应的驱动力越大, 吸氢量越大; 但氢化物越稳定, 氢越不易放出。对于氢化物生成焓绝

对值大的合金, 电极的浓差极化由氢在合金中的扩散控制, 氢化物越稳定, 放电时浓差极化越大, 在相同的交换电流密度下, 放电容量相应就越小<sup>[14]</sup>. 所以在一定温度下,  $\Delta H^\circ$  存在一个最佳值. 对于 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金, 25 °C 时的最佳值在含 Nd 合金的位置, 为 -38.51 kJ/mol, 如图 3a 所示. 说明 Nd(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 在吸氢量和放氢能力之间取得了平衡, 即不仅具有较大的吸氢量, 而且所吸的氢在放电时能最大限度地被释放. 由于 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金的  $\Delta H^\circ$  绝对值按稀土元素排列次序为 La>Pr>Nd>Ce(表 2), 所以在图 3a 中, Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 位于曲线的左方, Pr(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 和 La(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 位于曲线的右方. 这说明 Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的放电容量小是因为它的吸氢量小; Pr(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 和 La(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的放电容量比 Nd(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的小, 是因为它们形成的氢化物更为稳定, 在 25 °C 时有部分容量不能放出. 提高电极反应温度可以降低氢化物的稳定性, 使这部分容量释放出来.

图 4 为 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金在 25, 40 和 60 °C 下放电容量的对比. 从图可以看出, 提高电极反应温度, La(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 和 Pr(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的放电容量先增加后减小, 在 40 °C 时分别达到最大值 341.9 和 320.1 mA·h/g; Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 和 Nd(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的放电容量则随温度单调下降. 这个结果表明, 在 40 °C 时, 吸氢量和放氢量之间的平衡点已移至 La 合金的位置, Pr(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 和 La(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 在充电时所吸的氢在放电时能全部被放出, 此时, 放电容量将随吸氢量的增加而单调增加. 若再进一步提高温度(如 60 °C), 四种合金的放电容量均将随之下降.

由于  $-\Delta H^\circ$  与单胞体积之间呈正的线性关系, 最大放电容量随单胞体积的变化(图 3b) 与其随  $-\Delta H^\circ$  的变化(图 3a) 是一致的.

**2.3.3 容量衰退速率** RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金的容量衰退速率  $-dC/dn$  按稀土元素排列的次序为 Ce<Pr<La<Nd. 其中, Nd(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的  $-dC/dn$  值最大, 说明它的循环稳定性很差. 从图 2 来看, 经 100 次循环后 Nd(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的容量为 168.5 mA·h/g, 仅是最高容量的 55.0%. 表 3 数据表明, Pr(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 和 La(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的  $-dC/dn$  值亦比较高, 这表明由 La, Pr 或 Nd 单一纯稀土组成的 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 贮氢合金循环稳定性较差. 表 3 中 Ce(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 的  $-dC/dn$  值为 0, 是因其尚处于活化期.

贮氢电极合金的循环稳定性还与合金的抗粉化能力有关, 而粉化是由吸氢时合金的体积膨胀引起的, 因而与晶胞体积有关. 晶胞体积小, 四面体或八面体间隙小, 氢

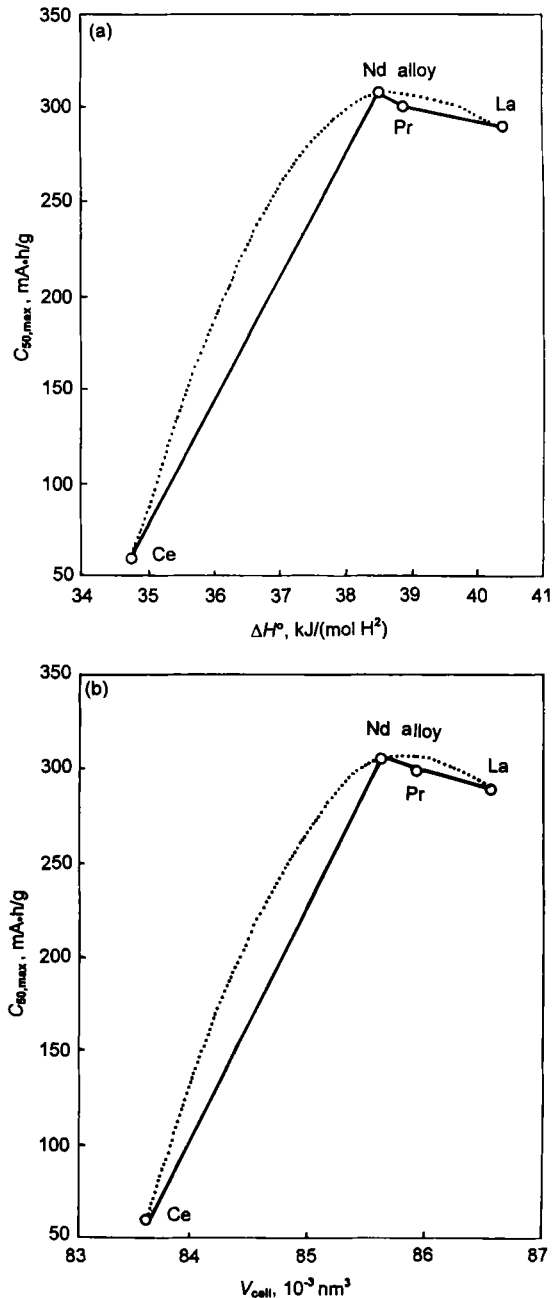


图 3 25 °C 时 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金放电容量与氢化物生成焓和单胞体积的关系

Fig.3 Relationships between the maximal discharge capacity  $C_{50,max}$  of RE (Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> alloys and standard formation enthalpy  $\Delta H^\circ$  of hydride (a), and the unit cell volume  $V_{cell}$  (b) under 50 mA·h/g and at 25 °C (dot line being the parabola fitted curve)

进入后体积膨胀和晶格应力就大, 合金易粉化, 从而增加了合金被氧化腐蚀的面积. 不仅如此, 晶格应力还促进了腐蚀的进行. 但是, 容量衰退速率  $-dC/dn$  与晶胞体积并不呈简单的线性关系, 因为体积膨胀还与吸氢量(即与电化学容量)有关. 吸氢量越大, 则体积膨胀越大. 而吸氢量又受单胞体积大小的制约.

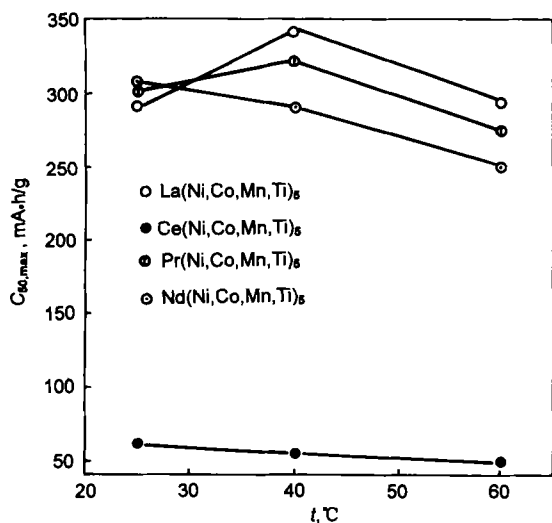


图 4 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金的最大放电容量  $C_{50,max}$  随电极反应温度  $t$  的变化

Fig.4 Variation of the maximum discharge capacity  $C_{50,max}$  of RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> alloys with electrode temperature  $t$

在四种合金中,  $Ce(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  具有最小的晶胞体积, 氢原子在进入晶体间隙时必然引起很大的体积膨胀, 吸氢时的阻力增大, 在等氢压条件下比较, 吸氢量就会减小, 总的体积膨胀有可能会随晶胞体积的减小而减小, 这取决于吸氢量及平均每个氢原子进入间隙时所引起的体积膨胀量与晶胞体积的函数关系。另外, 晶胞体积的大小还影响到氢原子占据的晶胞间隙的类型, 这对体积膨胀也有影响。对于  $CaCu_5$  型结构的合金, 其晶胞的四面体间隙有多种, 间隙半径的大小彼此不等, 氢原子占有率也有很大差异。在吸氢量小时, 氢主要占据间隙半径较大的  $6m$  和  $12n$  位置<sup>[15]</sup>; 但在吸氢量很大时, 部分氢原子不得不进入半径较小的  $12o$  位置, 引入更大的晶格畸变。  $La(Ni, Co, Mn, Ti)_5$ ,  $Pr(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  和  $Nd(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  有较高的吸氢量, 根据它们的最大放电容量计算出的每一单胞中氢原子的个数分别达 4.58, 4.85 和 4.74, 其中必有一部分氢占据  $12o$  位置。  $Ce(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  的吸氢量仅为每一单胞 0.95 个氢原子, 氢浓度很小, 氢原子应主要占据间隙半径较大的  $3f$  八面体间隙位置或间隙半径相对较大的  $6m$  和  $12n$  四面体间隙位置, 这几个位置的氢致应变能要比  $12o$  四面体间隙的低得多。因此可以认为, 正是由于  $Ce(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  具有较小的晶胞体积, 使氢原子只能进入半径相对较大的间隙, 这不仅大大降低了它的吸氢量, 还降低了平均每个氢原子进入晶格间隙所引起的膨胀量, 使合金总的体积膨胀降低, 从而使它表现出很好的抗粉化能力。

据上面的分析可以推断, 容量衰退速率与晶胞体积的关系存在一极大值, 即只有在晶胞体积大于某一值时, 容

量衰退速率与晶胞体积间才存在人们通常所认为的负线性关系。从图 5 可以看出, 含 Nb 合金的容量衰退速率为最大值, 说明以上的推论是合理的。但对于稀土系贮氢合金, 表面氧化层的性质对合金的循环寿命也有很重要的影响。一般四价稀土氧化物, 如  $CeO_2$ ,  $PrO_2$  的抗蚀性较好<sup>[16]</sup>, 与  $La(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  相比,  $Pr(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  的衰退速率较低可能正是这个原因。这使得  $-dC/dn$  的排列顺序与最大放电容量不完全一致, 尽管它们受单胞体积制约的机制相同。

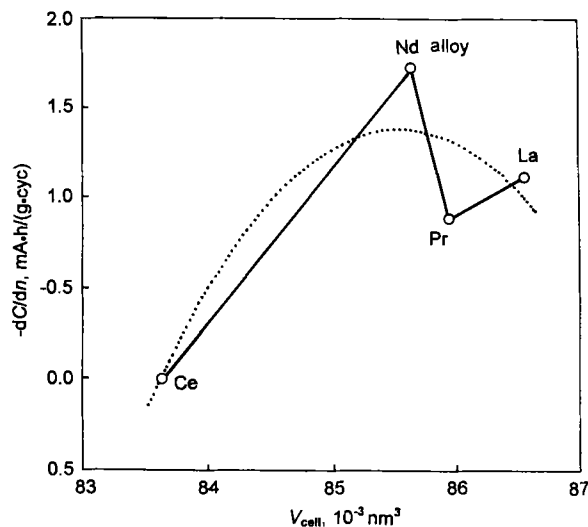


图 5 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金容量衰退速率与单胞体积之间的关系

Fig.5 Correlation of discharge capacity decay rate  $-dC/dn$  with unit cell volume  $V_{cell}$  in RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> alloys (dot line being the parabola fitted curve)

2.3.4 高倍率放电性能  $RE(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  合金在 150 和 250 mA/g 放电速率下的高倍率放电性能  $\kappa_1$  和  $\kappa_2$  示于图 6。从图可以看出,  $Ce(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  和  $Pr(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  的高倍率放电性能较好,  $La(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  和  $Nd(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  的高倍率放电性能较差。在 250 mA/g 的放电速率下,  $Ce(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  能放出 83.3% 的容量;  $Pr(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  也能放出 74.0% 的容量;  $Nd(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  的高倍率放电性能最差, 仅能放出 35.3% 的容量。归纳起来,  $\kappa_1$  和  $\kappa_2$  的大小按合金中稀土元素排列次序为  $Ce > Pr > La > Nd$ , 与  $-dC/dn$  的大小排列次序正相反, 其与单胞体积的关系可通过  $-\Delta H^\circ$  来说明。

$\Delta H^\circ$  绝对值大的合金, 氢在合金中的扩散系数小, 增大了浓差极化, 使电极很快到达放电截止电位 ( $-0.6 V$ , vs  $Hg/HgO$ ), 从而降低了放电容量。  $La(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  的  $\kappa_2$  值仅为 50.4%, 可能就是由于它的  $-\Delta H^\circ$  值最大。  $Ce(Ni, Co, Mn, Ti)_5$  的  $-\Delta H^\circ$  值比较小, 所以

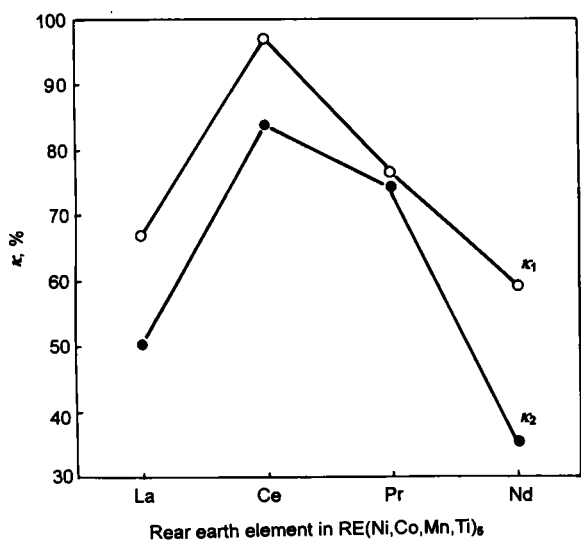


图6 25 °C时 RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金的高倍率放电性能  $\kappa$   
 Fig.6 High rate dischargeability  $\kappa$  of RE(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> alloys at 25 °C

它的高倍率放电性能好。高倍率放电性能还与合金表面的电催化活性有关。Pr 的第一个空 4f 轨道在 Fermi 能附近<sup>[17]</sup>, 可形成大的交换电流密度, 这是 Pr(Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 具有较好的高倍率放电性能的一个重要原因。

### 3 结论

(1) RE (Ni, Co, Mn, Ti)<sub>5</sub> 合金 (RE=La, Ce, Pr, Nd) 的单胞体积以及对应氢化物稳定性 ( $-\Delta H^\circ$ ) 的大小按稀土元素的排列顺序 (La>Pr>Nd>Ce) 与其正常价有效离子半径的大小排列顺序 (La<sup>3+</sup> >Pr<sup>3+</sup> >Nd<sup>3+</sup> >Ce<sup>4+</sup>) 相同, 是稀土元素周期律的一种表现。

(2) 金属氢化物生成焓的绝对值与合金的单胞体积成正线性关系, 即单胞体积越大金属氢化物越稳定; 单胞体积对合金的电化学性能有双重影响, 对于某一确定的电化学指标而言, 单胞体积过大过小都不合适。

(3) 与合金的活化性能、最大放电容量、循环稳定性以及高倍率放电性能对应的 4 个电化学指标  $n_a$ ,  $C_{50, \max}$ ,  $-dC/dn$  以及  $\kappa$  取值大小按合金中稀土元素的排列次序分别是 Ce>La>Pr>Nd, Ce<La<Pr<Nd, Ce<Pr<La<Nd 和 Ce>Pr>La>Nd, 表明各电化学

性能随单胞体积的变化规律基本一致, 只是由于容量衰退速率和高倍率放电率与合金的表面性质密切相关, 与其它两个指标相比,  $-dC/dn$  和  $\kappa$  在 La 和 Pr 的顺序上发生了颠倒, 这与 Pr 的某些特殊性质有关。

### 参考文献

- [1] Jiang J J, Lei Y Q, Sun D L, Wu J, Wang Q D. *J Chin Rare Earth Soc*, 1997; 15: 318  
(江建军, 雷永泉, 孙大林, 吴京, 王启东. 中国稀土学报, 1997; 15: 318)
- [2] Jin H M, Li G X, Zhang Z L, Wang C Q, Wang R K, Sun L H. *J Chin Rare Earth Soc*, 1998; 16: 22  
(靳红梅, 李国勋, 张昭良, 王超群, 王瑞坤, 孙丽红. 中国稀土学报, 1998; 16: 22)
- [3] Jin H M, Li G X, Zhou C H, Zheng Q J. *J Chin Rare Earth Soc*, 1998; 16: 348  
(靳红梅, 李国勋, 周传华, 郑青军. 中国稀土学报, 1998; 16: 348)
- [4] Huang L, Guo J. *Guangxi Sci*, 1998; 5: 113  
(黄砾, 郭进. 广西科学, 1998; 5: 113)
- [5] Du Z G, Tian Z, Zhang H, Li J P, Zhang Y F. *J Taiyuan Univ Technol*, 1999; 30: 476  
(杜志刚, 田震, 张红, 李晋平, 张玉芬. 太原工业大学学报, 1999; 30: 476)
- [6] Cheetham A K. In: Young R A ed., *Rietveld Method*, Chapter 14, New York: Oxford University Press, 1993: 276
- [7] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*. Sect.4, 15 ed., New York: McGraw Hill, 1999: 30
- [8] Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N, Ishikawa H, Uehara I. *Z Phys Chem*, 1994; 183: 1373
- [9] Wallace W E, Karlcek R F. *J Phys Chem*, 1979; 83: 1708
- [10] Schober T J. *J Less-Common Met*, 1983; 89: 63
- [11] Rudman P S. *J Less-Common Met*, 1983; 89: 93
- [12] Manchester F D, Khatamian D. *Mater Sci Forum*, 1988; 31: 261
- [13] Koskenmaki D C, Gschneidner K A Jr. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol.I, Amsterdam: North-Holland, 1978: 337
- [14] Wakao S, Yonemura Y. *J Less-Common Met*, 1983; 89: 481
- [15] Latroche M, Rodriguez-Carvajal J, Percheron-Guégan A, Bourée-Vigneron F. *J Alloys Compd*, 1995; 218: 64
- [16] Arnot D R, Hinton B R W, Ryan N E. *Corrosion*, 1989; 12: 45
- [17] Temmerman W M, Sczotek Z, Winter W. *Phys Rev*, 1993; 47B: 1184