

La-Y-Ni 系储氢合金材料的研究进展

徐 津, 闫慧忠, 王 利, 李宝犬, 熊 玮, 张 旭

- (1. 包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030;
2. 稀土冶金及功能材料国家工程研究中心, 内蒙古 包头 014030)

摘 要:作为镍氢电池负极材料的储氢合金是制约镍氢电池能量密度的关键之一, 为了提高镍氢电池的能量密度, 科研工作者开发出了具有超晶格结构的 La-Mg-Ni 系高容量型储氢合金。但是在制备该类型合金时存在组分难以控制、工艺过程复杂以及安全隐患等问题。近年来, La-Y-Ni 系储氢合金材料由于其容量高且易制备而受到了人们的广泛关注。本文总结并分析了 La-Y-Ni 储氢合金材料的组织结构、电化学性能以及 PCT 平台特性, 探讨了存在的问题, 并对下一步的工作方向进行了展望。

关键词: La-Y-Ni 储氢合金; 组织结构; 电化学性能; PCT 特性

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2020)05-0114-09

随着科技的发展和社会的进步, 规模化开发和利用可再生的新能源已经迫在眉睫^[1,2]。氢能具有可再生、高热值、清洁无污染等特点而被认为是发展前景广阔的新能源^[3]。如何高效的存储、转换和利用氢能已成为人们所关注的焦点, 镍氢电池是氢能利用的一种有效方式。镍氢电池具有能量密度高、耐过充/过放能力强、良好的低温性能及安全无污染等优点, 广泛应用于电动工具、储能、混合动力汽车(HEV)、纯电动汽车(EV)等领域^[4-6], 其负极储氢合金材料的成本和性能直接影响镍氢电池的生产成本及性能, 因此对储氢合金材料的研究成为世界范围内的热点。

荷兰飞利浦公司发现的 LaNi₅ 型储氢合金是最

早实现商业化的镍氢电池负极材料, 该材料具有循环稳定性好、高倍率放电性能强等优点, 至今在镍氢电池负极材料市场仍占据主体地位。但是由于结构限制, 其理论容量仅为 372 mAh · g⁻¹^[7], 而实际生产的 AB₅ 型储氢合金的容量一般低于 350 mAh · g⁻¹, 因此制约了镍氢电池容量的提高。为了提高储氢合金的容量, 科研工作者开发出 La-Mg-Ni 系储氢合金材料^[8-11], 其化学计量比介于 AB₅ 和 AB₂ 之间, 是一种新型的具有堆垛结构的超晶格储氢合金。与传统的 LaNi₅ 型储氢合金相比, 该类型合金具有更高的容量(399 mAh · g⁻¹ ~ 425 mAh · g⁻¹), 自放电性能更加优异。但是该类型合金含有活泼金属 Mg, 在生产过程中存在两个难点^[12], 一是合金的组成及其

收稿日期: 2019-05-20

基金项目: 内蒙古自然科学基金项目(2018MS05016)

作者简介: 徐 津(1984-), 男, 河北石家庄人, 高级工程师, 主要从事稀土储氢材料及镍氢电池的研究, E-mail: xujinaou123@126.com;

通讯作者: 闫慧忠, 正高级工程师, E-mail: yhzmail@126.com

DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.202005014

相结构难以控制,二是存在一定的安全隐患。为了解决 La-Mg-Ni 系储氢合金在生产过程中的困难,我国科研工作者开发出了新型高容量 La-Y-Ni 系储氢合金材料^[13],实际放电容量达到 $380 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,且合金中不含金属 Mg 元素,更有利于合金的生产控制和循环稳定性的提高。本文主要对新开发的 La-Y-Ni 系储氢合金的研究进展进行综述,重点对合金的组织结构、电化学性能以及 PCT 特性进行分析,对该类型合金目前存在的问题进行讨论,最后对今后的工作方向进行了展望。

1 La-Y-Ni 系储氢合金的发展历程

1985 年,Subramanian 和 Smith 两位科学家对 Y-Ni 合金进行了研究^[14],通过对其电动势测量,确定了 9 个 Y-Ni 中间相的吉布斯自由能、焓和熵,发现 Y-Ni 合金的吉布斯自由能和 La-Ni 合金接近,稀土 Y 和 Ni 可以形成超晶格结构的 Y_2Ni_7 和 YNi_3 相,因此引起了国内外研究者的关注。1993 年,Kenji Suzuki 实验室利用 X 射线和中子衍射研究了 Laves 相结构的 YFe_2 和 YNi_2 在氢诱导的固态非晶化过程中金属原子近程结构和氦原子周围化学环境的特征演化^[15]。

1999 年科研工作者研究了 Y 部分替代 Mg_2Ni 合金中的 Ni 元素对合金吸放氢性能的影响^[16]。到 2001 年,Baddour-Hadjean 等将 LaY_2Ni_9 合金应用于电化学储氢研究,但该类型合金在充放电过程中容易发生氢致非晶现象导致其电化学容量非常低(约 $260 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)^[17],研究认为, LaY_2Ni_9 合金及采用 Ce 部分替代 La 后有望应用于镍氢电池的负极材料^[18,19]。 YNi_3 的晶胞体积大,密度小,克容量、高倍率充/放电性能均具有明显的优势^[20]。 LaNi_3 合金发生氢诱导的非晶化现象速度最快,而 LaY_2Ni_9 和 CeY_2Ni_9 发生氢致非晶现象的速度较为缓慢^[21]。

2014 年以来,包头稀土研究院率先对不同类型的 La-Y-Ni 系储氢合金进行了研究^[13,22,23],采用 Mn、Al 元素部分替代 La-Y-Ni 合金中的 Ni 元素,开

发出了新型高容量 La-Y-Ni 系储氢合金材料,并申请了多项发明专利^[24~30]。开发的 La-Y-Ni 系储氢合金实际放电容量达到 $380 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,可以采用常规熔炼工艺制备。此后,北京有色金属研究总院、兰州理工大学以及上海大学等机构也开始研究 La-Y-Ni 系储氢合金^[31~35]。

到目前为止,通过对新型 La-Y-Ni 系超晶格点阵合金的成分和工艺进行优化,已经能够有效抑制合金的氢致非晶化现象。通过开口模拟电池测试的电化学性能能够满足镍氢电池的要求,但能否应用在镍氢电池上仍需制作成品电池做进一步的测试与评价,并需要针对该类型合金的特点开发相应的镍氢电池制作工艺技术。

2 La-Y-Ni 系储氢合金的结构

La-Y-Ni 系无 Mg 储氢合金具有超晶格点阵结构,包括化学计量比 AB_3 、 A_2B_7 和 A_5B_{19} 三个类型。 AB_3 型合金主要以 LaY_2Ni_9 合金为代表,其主相为属于 $Z=3$ 空间群 $R-3m$ 构型的 PuNi_3 相结构,La 的占位为 3a, Y 的占位为 6c, Ni 的占位分别为 3b、6c、18 h。由于 Y 元素的原子半径小于 La 元素,引起了合金的晶格收缩,导致 LaY_2Ni_9 合金的点阵常数 a 、 c 以及晶胞体积均比 LaNi_3 合金有所减小^[36]。其中点阵常数 a 和 c 的值分别减小了 0.7% 和 2.0%,相应的晶胞体积减小了 3.3%。此外, AB_3 型合金 A 侧元素被部分替代时,替代原子的点阵位置并非随意分布,而是具有一定的选择性,即原子半径大的元素倾向于占据 3a 位置,而原子半径小的元素倾向于占据 6c 位置。在 Y 原子逐步替代 LaNi_3 中 La 原子的过程中,优先替代 6c 位置上的 La 原子,导致 LaY_2Ni_9 合金样品中 6c 位置上的 Y 原子数(占位率为 0.88)远远大于 3a 位置上的 Y 原子数(占位率为 0.23)。

Baddour-Hadjean 等采用 Ce 部分替代 LaY_2Ni_9 合金中的 La 后,合金的 a 轴减小而 c 轴增大,且晶胞体积减小^[17]。当 Ce 全部取代 La 后合金成为 $(\text{Ce}_{0.33}\text{Y}_{0.66})\text{Ni}_3$ 的伪二元合金。Yan 对 AB_3 型

$\text{LaY}_2\text{Ni}_{8.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金的结构进行了研究^[13],发现该类型合金具有多相结构,包括 LaY_2Ni_9 相、 Ce_2Ni_7 相以及部分的 LaNi_5 相,如图 1 所示。

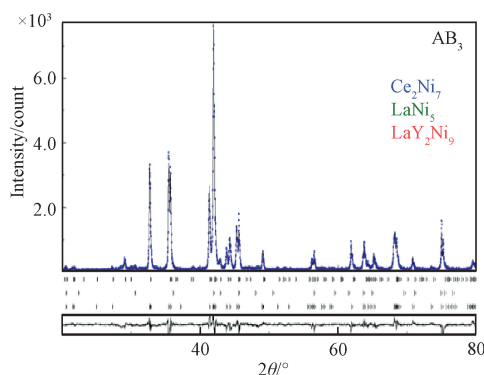


图 1 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{8.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金的精修 XRD 图谱^[13]

Fig. 1 Refined analyses of powder XRD data of the

$\text{LaY}_2\text{Ni}_{8.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ alloy^[13]

对 A_2B_7 型 La-Y-Ni 合金的研究表明,该类型合金均具有多相结构^[13,22,23,37]。文献[34]采用 Y 部分替代 La_2Ni_7 合金中的 La,未替代合金由 $2\text{H-Ce}_2\text{Ni}_7$ 型和 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型相组成,其中主相为 $2\text{H-Ce}_2\text{Ni}_7$ 型相。替代量较低时有利于合金生成 $2\text{H-Ce}_2\text{Ni}_7$ 型相,Y 含量较多时有利于形成 $3\text{R-Gd}_2\text{Co}_7$ 型相。文献[22]研究发现 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{10.5}$ 合金主要由 $3\text{R-Gd}_2\text{Co}_7$ 、 $2\text{H-Ce}_2\text{Ni}_7$ 及少量的 $3\text{R-Ce}_5\text{Co}_{19}$ 和 3R-PuNi_3 相组成。采用 Mn 部分替代合金中的 Ni 后,合金中的 Ce_2Ni_7 相丰度增加,而 Gd_2Co_7 相丰度减少, $3\text{R-Ce}_5\text{Co}_{19}$ 和 3R-PuNi_3 两相消失,由于 Mn 的原子半径大于 Ni 的原子半径, Ce_2Ni_7 和 Gd_2Co_7 相的晶格参数和晶胞体积随 Mn 替代量的增加而逐渐增大。而采用 Mn、Al 同时替代 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{10.5}$ 合金中的 Ni 时,随替代量的增加, Gd_2Co_7 相丰度升高,同时 PuNi_3 相和 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 相减少^[31]。文献[35]采用 Mn 部分替代化学计量比为 3.18 的 $\text{La}_{5.42}\text{Y}_{18.50}\text{Ni}_{76.08}$ 合金中的 Ni 后,合金中的 A_2B_7 相逐渐向 AB_3 相转变。

热处理对三元和五元的 A_2B_7 型 La-Y-Ni 系合金相结构转变具有重要的影响,同时能够改善合金

的成分及结构均匀性。根据 La-Ni 二元相图^[38]可知,热处理能够促进铸态合金中的 CaCu_5 相和 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 相向 A_2B_7 相转变。文献[23]认为,由于合金中 Y 元素的存在,在合金热处理过程中促进了 Gd_2Co_7 相的形成。对于 A_2B_7 型合金而言,其结构与稀土元素的原子半径大小有关。原子半径大的稀土元素容易形成 Ce_2Ni_7 相,而原子半径小的稀土元素容易形成 Gd_2Co_7 相,且随着稀土元素原子半径的减小,合金中 3R 结构趋于稳定。文献[31]认为 Gd_2Co_7 相和 Ce_2Ni_7 相的形成与晶胞体积有关,合金的晶胞体积偏大,容易形成 3R 型的 Gd_2Co_7 相,而晶胞体积偏小,容易形成 2H 型的 Ce_2Ni_7 相。王鹏飞^[39]研究了热处理温度对 $\text{La}_{1-x}\text{Y}_{2-2x}\text{Sm}_{3x}\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{0.5}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 系列合金相结构的影响,随热处理温度的升高,合金中 YNi_5 相的含量逐渐减少, A_2B_7 相的含量逐渐增加。热处理对 La-Y-Ni 系储氢合金的相结构转变至关重要,因此需要加强对合金热处理工艺的研究。

3 La-Y-Ni 系储氢合金的电化学性能

合金电极的电化学性能对其能否应用于镍氢电池起着至关重要的作用,而合金电极的电化学性能与合金的组成、晶体结构、合金电极反应动力学(界面电子转移,氢原子扩散)及表面性质有关。一般认为储氢合金晶胞体积越大,晶格中可储存氢原子的间隙尺寸变大,合金在吸放氢过程中的晶格膨胀率越小。合金电极的循环稳定性与储氢合金的氢化膨胀率、氢致非晶化、组织相变和缺陷等体相结构因素以及碱液中的氧化腐蚀等因素密切相关。

LaY_2Ni_9 合金吸氢后容易形成稳定的氢化物,其放氢平台压力低导致部分吸收的氢原子未能释放,以及氢致非晶化现象导致其放电容量偏低,仅为 $260 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右^[17,20,40]。采用 Ce 全部取代 LaY_2Ni_9 中的 La 后其放电容量降低了约 20%^[18]。 CeY_2Ni_9 具有良好的活化性能,且 LaY_2Ni_9 和 CeY_2Ni_9 均具有良好的反应可逆性^[41]。

La、Y 比例对 A_2B_7 型 La-Y-Ni-Co-Mn-Al 合金

电化学性能有较大的影响^[32],La、Y 比例为 1 : 2 时合金 Ce_2Ni_7 相的相丰度最大,且晶胞体积最大,因而具有较高的放电容量 $371.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。采用 Mn、Al 元素同时取代 A_2B_7 型 La-Y-Ni 合金中的 Ni 元素^[31],当替代量较少时有利于提高合金主相 Ce_2Ni_7 的含量,因而将合金的最大放电容量提高到 $379.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,继续增加替代量时其放电容量逐渐降低到 $293.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Nd 元素的加入能够有效抑制合金在碱液中的腐蚀和粉化,文献[42]以 La-Y-Ni 系 A_2B_7 型 $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_x\text{Y}_{0.9-x}\text{Ni}_{3.25}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 储氢合金为对象,研究稀土元素 Nd 对合金微观结构和电化学性能的影响,随替代量的增加,合金的放电容量呈先减小后增加再减小的趋势。当替代量为 0.4 时,合金的放电容量达到最大 $377.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这与合金中 Ce_2Ni_7 相的相丰度密切相关, Ce_2Ni_7 相的相丰度越大,合金的放电容量越高。当替代量为 0.4 时合金的 Ce_2Ni_7 相丰度最高,且杂相最少,有利于减少微电池腐蚀,因此其循环稳定性得到改善。

文献[33]研究了 A_2B_7 型 $\text{R}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{Ni}_{3.25}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.1}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}$) 系列合金的电化学性能,合金电极的最大电化学放电容量由高到低的顺序为: $\text{La} > \text{Pr} > \text{Nd} > \text{Gd} > \text{Y} > \text{Sm} > \text{Ce}$ 。经 100 次充放电循环后,合金电化学容量保持率大小依次为 $\text{La} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Pr} > \text{Gd} > \text{Ce} > \text{Y}$ 。图 2 给出了系列合金的放电容量曲线,可以明显看出替代元素为 La 时,合金具有较高的放电容量 ($389.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和较好的循环稳定性。

采用 Mn 元素部分替代 $\text{La}_{5.42}\text{Y}_{18.50}\text{Ni}_{76.08}$ 合金中的 Ni 元素^[35],当替代量为 4 和 6 时合金的氢致非晶化现象得到明显改善,从而使合金的放电容量从未替代的 $275.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 提升到 $379.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (替代量为 6),循环 30 周后其放电容量仍能达到 $281.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。文献[22]的研究结果也表明, Mn 部分替代 A_2B_7 型 La-Y-Ni 系合金中的 Ni 后,其放电容量明显提高,替代量为 0.5 时容量达到

$392.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于 Ni 的电催化活性高于 Mn 元素,因此 Mn 替代后合金的活化性能出现一定程度的降低。Mn 替代 Ni 后合金循环 400 周的容量保持率从 69.9% 下降到 56.3%。

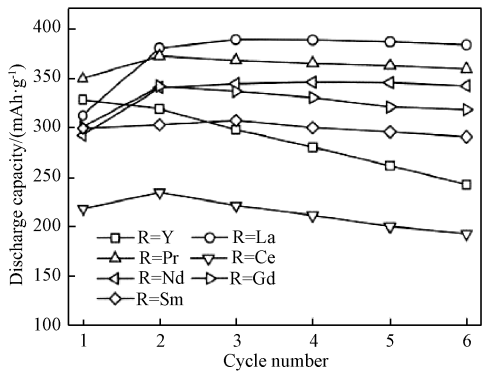


图 2 合金电极的放电容量曲线^[33]

Fig. 2 Discharge capacity curves of the alloy electrodes^[33]

Gao 等将 La-Y-Ni 合金与 La-Mg-Ni 合金进行结合^[37],采用 Y 部分替代 La-Mg-Ni 合金中的 Mg 元素得到了放电容量较高的 $\text{La}_{0.63}\text{Y}_{0.2}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ 合金,经检测该合金的最大放电容量达到 $400.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 100 周后其容量保持率为 84.7%。

4 La-Y-Ni 系储氢合金的 PCT 特性

合金氢化物的含氢量、可逆吸放氢量、不同温度下吸放氢的平衡压、平台压的倾斜度以及吸放氢的滞后都可以通过 PCT 曲线反映出来,因此对 La-Y-Ni 系储氢合金进行 PCT 测试与研究尤为重要。

通常认为,合金的气态放氢平台压力对合金的电化学放电性能影响较大。而合金的气相储氢量与电化学容量的关系可通过式 1 进行计算^[43]:

$$C = xF / 3.6M \tag{1}$$

式中: C 为电化学放电容量, x 为气体储氢量, M 为合金的摩尔质量, F 为法拉第常数。

AB_3 型 La-Y-Ni 合金没有明显的吸/放氢平台^[13],通过计算其放氢平台约为 10^{-3} Pa ,其最大吸氢量仅为 0.85% (质量分数)。由于放氢平台压力太低,导致部分氢会残留在合金内部无法释放,这

与 AB_3 型 La-Y-Ni 合金电化学容量较低的研究结果一致^[18,22,36]。

对 A_2B_7 型 La-Y-Ni 合金的研究表明,采用 Mn、Al 元素部分替代 Ni 后合金的吸氢量明显提高,由于含 Mn 合金的晶胞体积较大,导致合金更容易吸放氢,因此合金的吸放氢平台压力降低^[35]。但该类型合金在吸放氢过程中会出现两个平台,如图 3 所示,这与合金的相结构密切相关。

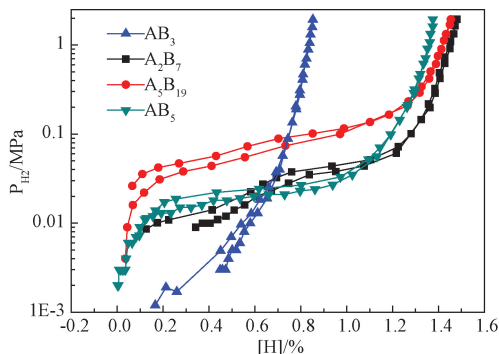


图 3 La-Y-Ni-Mn-Al 合金 313 K 温度下的吸放氢 PCT 曲线^[13]

Fig. 3 Absorption/desorption P-C Isotherms of the La-Y-Ni-Mn-Al alloys at 313 K^[13]

针对合金出现两个平台的原因目前主要有两种解释:一种认为该类型合金由两个相组成^[44],低平台对应晶胞体积较大而较容易吸氢的相,高平台对应晶胞体积较小而难吸氢的相,两个相的吸放氢压力不同导致出现两个平台。文献[13]认为, Gd_2Co_7 相具有较大的晶胞体积,能够为氢提供更多的存储间隙,更容易吸/放氢因而表现出较低的吸/放氢平台,其氢化物分解压力约为 0.01 MPa。具有较小晶胞体积的 Ce_2Ni_7 相氢化物的分解压力约为 0.04 MPa。由于 Ce_2Ni_7 的相丰度较高,因此平台的宽度较宽。 A_2B_7 型合金的最大吸氢量达到 1.48% (质量分数),对应的电化学容量为 $397 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。多相结构 A_5B_{19} 型合金的吸放氢平台不平坦,反映了不同晶胞体积相的吸放氢特性。较低的平台(氢化物分解压力约为 0.06 MPa)代表了单元体积较大的 Ce_5Co_{19} 型相的吸放氢特性。 A_5B_{19} 型合金储氢

量 1.45% (质量分数)略低于 A_2B_7 型合金。

另一种则认为双平台是 A_2B_7 相不同吸氢态产生的,主要是氢原子先后进入 A_2B_7 相的八面体位置和四面体位置而产生的^[45,46],此外氢在合金四面体和八面体中占位的热力学稳定性不同也是导致 A_2B_7 型超点阵合金吸放氢时呈现多平台特征的原因之一^[47]。文献[31]研究发现 La-Y-Ni-Mn-Al 合金的 P-C-T 曲线具有双平台现象,并且随着 Mn、Al 替代量的降低,合金的 P-C-T 平台上升,平台变宽,合金的吸氢量也升高。不同成分的合金中 Gd_2Co_7 和 Ce_2Ni_7 的相丰度变化比较明显,但对应合金的 PCT 曲线双平台的平台宽度未发生明显的变化,当合金成分为 $LaY_2Ni_{9.5}Mn_{0.5}Al_{0.5}$ 、 $LaY_2Ni_{9.7}Mn_{0.5}Al_{0.1}$ 、 $LaY_2Ni_{9.9}Mn_{0.5}Al_{0.3}$ 时,合金中不含有 Gd_2Co_7 相,但 PCT 曲线仍具有双平台现象,因此认为 PCT 曲线出现的双平台是 Ce_2Ni_7 相形成不同的吸氢态产生的。此外,对 La-Y-Ni 合金和 La-Sm-Y-Ni 合金的 PCT 曲线进行了对比研究^[48],两种合金在吸放氢过程中出现较大的滞后效应,其原因是由于吸氢平台压较低,氢原子进入晶格后形成的金属氢化物较为稳定,因此在脱氢过程中吸附的氢原子不易脱出,从而导致滞后效应的增大。

热处理能够提高储氢合金的储氢量,并使合金的吸放氢平台平坦化。文献[48]研究了热处理温度对 La-Y-Ni-Mn-Al 合金的影响,合金在热处理后均有双平台,且随着热处理温度的增加,合金的低平台氢压上升明显。对比电化学和气态两种方法测试的 P-C-T 曲线,相同合金具有不同的平台压,但 PCT 曲线平台压的变化规律一致。Xiong 等对 La-Y-Ni-Mn 合金的退火工艺进行了研究^[23],退火温度为 1148 K 时合金的平台特性明显优于快淬态合金,且减小了合金吸放氢的滞后,退火合金的氢存储量明显大于快淬态合金的储氢量。在所有的合金中都观察到两个平台,作者认为合金中至少有两个相存在,退火后合金储氢量的增加主要是由于平台压力的降低,提高了合金的固有储氢能力。

5 结语

通过 Mn、Al 部分替代 La-Y-Ni 系合金中的 Ni 元素,将其实际放电容量从最初的 $260 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 大幅提高到 $392.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,与 La-Mg-Ni 系储氢合金的容量相当,而且容易制备,因而成为最有希望替代传统 AB_5 型储氢合金的镍氢电池负极材料。但是该新型合金和传统的 AB_5 型储氢合金结构相差较大,是否和目前镍氢电池的制作工艺相匹配仍需做进一步的实验与研究。La-Y-Ni 系储氢合金具有多相结构,退火工艺对其相结构转变具有较大影响,而目前对退火工艺的研究较少,因此需加强对退火工艺的研究。此外 La-Y-Ni 系储氢合金的 PCT 曲线普遍存在两个吸放氢平台,如何将其 PCT 吸放氢平台调整为一个,并将其平台压力控制在目前商业化 AB_5 型储氢合金的范围内仍需做进一步的研究。

参考文献:

- [1] Licia P, Rodríguez M C. The Venezuelan energy crisis: Renewable energies in the transition towards sustainability [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 105:415-426.
- [2] 廖文杰. 浅谈新能源汽车[J]. *山东工业技术*, 2018, (23):22-27.
Liao W J. Discussion the clean energy vehicles [J]. *Shandong Industrial Technology*, 2018, (23):22-27.
- [3] David P, Valverde L, Javier P F. A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 101:279-294.
- [4] 林勇. 电动工具用镍氢电池替代镍镉电池的研究 [J]. *电动工具*, 2004, 3:3-4.
Lin Y. Study on replacing nickel-cadmium batteries with Ni-MH batteries for power tools [J]. *Electric Tool*, 2004, 3: 3-4.
- [5] Dehghani-Sanij A R, Tharumalingam E, Dusseault M B, Fraser R. Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 104: 192-208.
- [6] Ouyang L Z, Huang J L, Wang H, Liu J W, Zhu M. Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable powerbatteries in electric vehicles: A review [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 200: 164-178.
- [7] 张翰威,李一鸣,任慧平,刘卓承. $\text{La}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{Ni}_{3.45}$ 与商用 AB_5 型储氢合金失效行为的对比研究 [J]. *稀土*, 2016, 37(2):21-30.
Zhang H W, Li Y M, Ren H P, Liu Z C. Failure behaviors of $\text{La}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{Ni}_{3.45}$ compared with commercial AB_5 hydrogen storage alloys [J]. *Chinese Rare Earths*, 2016, 37(2): 21-30.
- [8] Liu J J, Zhu S, Cheng H H, Zheng Z, Zhu Z D, Yan K, Han S M. Enhanced cycling stability and high rate discharge ability of A_2B_7 -type La-Mg-Ni-based alloys by in-situ formed $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ superlattice phase [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 777: 1087-1097.
- [9] Balcerzak M, Nowak M, Jurczyk M. Hydrogenation and electrochemical studies of La-Mg-Ni alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 1436-1443.
- [10] Werwiński M, Szajek A, Marczyńska A, Smardz L, Nowak M, Jurczyk M. Effect of Gd and Co content on electrochemical and electronic properties of $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ alloys: A combined experimental and first-principles study [J]. *Journal of Alloys and compounds*, 2019, 773:131-139.
- [11] Dymek M, Nowak M, Jurczyk M, Bala H. Electrochemical characterization of nanocrystalline hydrogen storage $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{6.5}\text{Co}_{0.5}$ alloy covered with amorphous nickel [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 780: 697-704.
- [12] 吉力强,赵瑞霞,王东杰,景永强,徐津. 稀土系储氢合金和镍氢电池产业现状及标准化体系建设研究 [J]. *稀土*, 2018, 39(1):149-158.
Ji L Q, Zhao R X, Wang D J, Jing Y Q, Xu J. Research on industry status and standardization system of rare earth hydrogen storage alloys and Ni-MH batteries

- ies[J]. Chinese Rare Earths, 2018, 39(1): 149-158.
- [13] Yan H Z, Xiong W, Wang L, Li B Q, Li J, Zhao X. Investigations on AB_3 -, A_2B_7 - and A_5B_{19} -type La-Y-Ni system hydrogen storage alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42: 2257-2264.
- [14] Subramanian P R, Smith J F. Thermodynamics of Formation of Y-Ni Alloys [J]. Metallurgical Transactions B, 1985, 16B:557-583.
- [15] Suzuki K, Lin X. Local structure evolution in hydrogen-induced amorphization of YFe_2 and YNi_2 Laves phases [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 193:7-10.
- [16] Terashita N, Takahashi M, Kobayashi K, Sasai T, Aki-ba E. Synthesis and hydriding/dehydriding properties of amorphous $Mg_2Ni_{1.9}M_{0.1}$ alloys mechanically alloyed from $Mg_2Ni_{0.9}M_{0.1}$ (M = none, Ni, Ca, La, Y, Al, Si, Cu and Mn) and Ni powder [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293/295: 541-545.
- [17] Baddour-Hadjean R, Meyer L, Pereira-Ramos J P, Latroche M, Percheron-Guegan A. An electrochemical study of new $La_{1-x}Ce_xY_2Ni_9$ ($0 \leq x \leq 1$) hydrogen storage alloys[J]. Electrochemical Acta, 2001, 46(15): 2385-2393.
- [18] Baddour-Hadjean R, Pereira-Ramos J P, Latroche M, Percheron-Guégan A. New ternary intermetallic compounds belonging to the R-Y-Ni (R=La, Ce) system as negative electrodes for Ni-MH batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, (330-332): 782-786.
- [19] Latroche M, Isnard O. In situ study of LaY_2Ni_9 compound as Ni-MH negative-electrode material[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20:1-5.
- [20] Zhang X B, Yin W Y, Chai Y J, Zhao M S. Structure and electrochemical characteristics of $RENi_3$ alloy[J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 117(2): 123-128.
- [21] Zhang J, Fang F, Zhu S Y, Zhu J, Chen G R, Sun D L, Latroche M, Percheron-Guégan A. Hydrogen-induced phase transitions in RNi_3 and RY_2Ni_9 (R = La, Ce) compounds [J]. Journal of Power Sources, 2007, 172: 446-450.
- [22] Xiong W, Yan H Z, Wang L, Verbetsky V, Zhao X, Mitrokhin S, Li B Q, Li J, Wang Y. Characteristics of A_2B_7 -type La-Y-Ni based hydrogen storage alloys modified by partially substituting Ni with Mn[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(15): 10131-10141.
- [23] Xiong W, Yan H Z, Wang L, Zhao X, Li J, Li B Q, Wang Y. Effects of annealing temperature on the structure and properties of the $LaY_2Ni_{10}Mn_{0.5}$ hydrogen storage alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(22): 15319-15327.
- [24] 闫慧忠,王利,熊玮,李宝犬,李金. 一种钇-镍稀土系储氢合金及含该储氢合金的二次电池[P]. 中国: CN201410427259.4, 2014-08-28.
- Yan H Z, Wang L, Xiong W, Li B Q, Li J. A kind of yttriumnickel-rare earth system hydrogen storage alloy and secondary battery containing the hydrogen storage alloy [P]. Chinese: CN201410427259.4, 2014-08-28.
- [25] 闫慧忠,熊玮,王利,李宝犬,李金. 一种稀土-钇-镍系储氢合金[P]. 中国: CN201410429202.8, 2014-08-28.
- Yan H Z, Xiong W, Wang L, Li B Q, Li J. A kind of yttrium nickel-rare earth system hydrogen storage alloy [P]. Chinese: CN201410429202.8, 2014-08-28.
- [26] 闫慧忠,李宝犬,熊玮,王利,李金. 一种稀土-钇-镍系储氢合金及含该储氢合金的二次电池[P]. 中国: CN201410427281.9, 2014-08-28.
- Yan H Z, Li B Q, Xiong W, Wang L, Li J. A kind of yttriumnickel-rare earth system hydrogen storage alloy and secondary battery containing the hydrogen storage alloy [P]. Chinese: CN201410427281.9, 2014-08-28.
- [27] 熊玮,闫慧忠,李宝犬,王利,李金. 添加锆、钛元素的 A_2B_7 型稀土-钇-镍系储氢合金 [P]. 中国: CN201410427220.2, 2014-08-28.
- Xiong W, Yan H Z, Li B Q, Wang L, Li J. A_2B_7 rare earth-yttrium-nickel hydrogen storage alloy with zirconium and titanium [P]. Chinese: CN201410427220.2, 2014-08-28.
- [28] 王利,闫慧忠,熊玮,李宝犬,李金. 添加锆、钛元素的 AB_3 型稀土-钇-镍系储氢合金 [P]. 中国:

- CN201410427179.9, 2014-08-28.
- Wang L, Yan H Z, Xiong W, Li B Q, Li J. AB_3 rare earth-yttrium-nickel hydrogen storage alloy with zirconium and titanium [P]. Chinese: CN201410427179.9, 2014-08-28.
- [29] 李宝犬, 闫慧忠, 王利, 熊玮, 李金. 添加锆、钛元素的 A_5B_{19} 型稀土-钇-镍系储氢合金 [P]. 中国 CN201410427199.6, 2014-08-28.
- Li B Q, Yan H Z, Wang L, Xiong W, Li J. A_5B_{19} rare earth-yttrium-nickel hydrogen storage alloy with zirconium and titanium [P]. Chinese: CN201410427199.6, 2014-08-28.
- [30] 闫慧忠, 王利, 熊玮, 李宝犬, 李金. 一种稀土系储氢合金及其用途 [P]. 日本: 201580046681.8, 2015-08-27.
- Yan H Z, Wang L, Xiong W, Li B Q, Li J. The invention relates to a rare earth type hydrogen storage alloy and its application [P]. Japan: 201580046681.8, 2015-08-27.
- [31] 郭森, 苑慧萍, 沈浩, 刘戡儒, 蒋利军. Mn、Al 元素替代对 A_2B_7 型 La-Y-Ni 储氢合金的影响 [J]. 稀有金属, 2019, 43(8), 824-830.
- Guo M, Yuan H P, Shen H, Liu Y R, Jiang L J. The effect of Mn and Al substitution on the A_2B_7 type La-Y-Ni hydrogen storage alloy [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(8), 824-830.
- [32] 王浩. La-Y-Ni 系超点阵结构 A_2B_7 型储氢合金微观组织和电化学性能研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2017.
- Wang H. Study on microstructure and electrochemical properties of super-lattice La-Y-Ni based A_2B_7 type hydrogen storage alloys [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2017.
- [33] 姜婉婷. R-Y-Ni 系 $AB_{3.5-3.8}$ 型无镁储氢合金微观结构和电化学性能研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
- Jiang W T. Investigation on the Structure and Electrochemical Properties of $AB_{3.5-3.8}$ -type R-Y-Ni System Hydrogen Storage Alloys [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.
- [34] 赵磊. 镧-钇(Y)-镍系 A_2B_7 型合金储氢性能及稀土钇的影响 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
- Zhao L. Hydrogen Storage Properties of La-Y-Ni A_2B_7 Alloy and Effect of Rare Earth Element Y [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.
- [35] Shi Y, Leng H Y, Wei L, Chen S L, Li Q. The microstructure and electrochemical properties of Mn-doped La-Y-Ni-based metal-hydride electrode materials [J]. Electrochemical Acta, 2019, 296: 18-26.
- [36] 朱健. A 侧元素对 AB_3 型合金晶体结构及贮氢性能的影响 [D]. 上海: 复旦大学, 2009.
- Zhu J. Effect of A-side Elements on Crystal Structure and Hydrogen Storage Properties of AB_3 Type Alloy [D]. Shang Hai: Fudan University, 2009.
- [37] Gao Z J, Zhang B, Luo Y C, Li H W. Correlation between phase structure and electrochemical properties of Ce_2Ni_7 -type La-RE-Mg-Ni (RE = Nd, Sm, Y) alloys: A comparative study [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 89: 183-190.
- [38] Buschow K H, Van Mal H H. Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system [J]. Journal of the Less Common Metals, 1972, 29(2): 203-210.
- [39] 王鹏飞. Sm 部分替代 La、Y 对 $LaY_2Ni_{10}Mn_{0.5}$ 储氢合金结构及电化学性能影响 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2016.
- Wang P F. Effect of Partial Substitution of Sm for La Y on the Structure and Electrochemical Properties of $LaY_2Ni_{10}Mn_{0.5}$ Hydrogen Storage Electrode Alloy [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2016.
- [40] Belgacem B Y, Khaldi C, Boussami S. Electrochemical properties of LaY_2Ni_9 hydrogen storage alloy used as an anode in nickel-metal hydride batteries [J]. J Solid State Electrochem, 2014, 18: 2019-2026.
- [41] Belgacem B Y, Khaldi C, Lamoumi J. The electrochemical performance of AB_3 -type hydrogen storage alloy as anode material for the nickel metal hydride accumulators [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(17): 12797-12807.
- [42] 姜婉婷, 罗永春, 赵磊, 邓安强. 稀土 Nd 对 A_2B_7 型

- La-Y-Ni 系储氢合金微观结构和电化学性能的影响[J]. 金属功能材料, 2019, 26(1): 9-15.
- Jiang W T, Luo Y C, Zhao L, Deng A Q. Effect of Nd on microstructure and electrochemical properties of superlattice structure A_2B_7 -type La-Y-Ni hydrogen storage alloys[J]. *Metallic Functional Materials*, 2019, 26(1): 9-15.
- [43] 胡子龙. 贮氢材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- Hu Z L. *Hydrogen Storage Materials* [M]. Beijing: Chemical Industry Publisher, 2002.
- [44] Liu J, Han S, Li Y, Zhang J L, Zhao Y M, Che L D. Effect of crystal transformation on electrochemical characteristics of La-Mg-Ni based alloys with A_2B_7 type super-stacking structures[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(34): 14903-14911.
- [45] Zhang L, Ding Y Q, Li Y, Zhao Y M, Zhao X, Liu B Z, Han S M. Hydrogen absorption-desorption characteristics of a Gd_2Co_7 -type $Sm_{1.6}Mg_{0.4}Ni_7$ compound[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, (24): 9419-9429.
- [46] 张璐. 高容量型 RE-Mg-Ni 系贮氢合金的相结构和电化学性能[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
- Zhang L. *Phase Structure and Electrochemical Properties of High Capacity RE-Mg-Ni Hydrogen Storage Alloys* [D]. Qinhuangdao: Yan shan University, 2016.
- [47] Ming L, Goudy A J. Hydriding and dehydriding kinetics of Dy_2Co_7 hydride [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 283: 146-150.
- [48] 郭森. A_2B_7 型 La-Y-Ni 储氢材料制备与性能研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2018.
- Guo M. *Preparation and Properties of A_2B_7 -type La-Y-Ni Hydrogen Storage Materials* [D]. Beijing: Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, 2018.

Research Progress of La-Y-Ni Type Hydrogen Storage Materials

XU Jin, YAN Hui-zhong, WANG Li, LI Bao-quan, XIONG Wei, ZHANG Xu

(1. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization,

Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

2. National Engineering Research Centre of Rare Earth Metallurgy and Function Materials, Baotou 014030, China)

Abstract: As the negative electrode material, hydrogen storage alloy is one of the key factors restricting the energy density of the nickel-metal hydride batteries. In order to increase the energy density, a high-capacity La-Mg-Ni hydrogen storage alloy with superlattice structure has been developed. However, there are some problems in the preparation of these alloys, such as being difficult to control the components, complicated process and hidden danger. In recent years, La-Y-Ni hydrogen storage alloy materials have received widespread attention due to their high capacity and easy preparation. In this paper, the crystal structure, electrochemical properties and PCT platform characteristics of La-Y-Ni hydrogen storage alloy materials are summarized and analyzed. Then the problems existing in the La-Y-Ni hydrogen storage alloys are discussed, and the future work for this type of alloy is prospected.

Key words: La-Y-Ni hydrogen storage alloys; crystal structure; electrochemical performance; PCT platform characteristics