

RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 合金不同放电深度下的交流阻抗谱\*朱光明<sup>1</sup> 雷永泉<sup>2</sup> 成少安<sup>3</sup> 杨晓光<sup>2</sup> 王启东<sup>2</sup><sup>1</sup> 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;<sup>2</sup> 浙江大学材料科学与工程系新材料与材料物理研究所, 杭州 310027;<sup>3</sup> 浙江大学化学系, 杭州 310027)

**摘要** 研究了 La(NiCoMnTi)<sub>5</sub>、Ce(NiCoMnTi)<sub>5</sub>、Pr(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 和 Nd(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 四种贮氢合金电极在不同放电深度(DOD, depth of discharge)下的交流阻抗谱。结果表明,在金属相  $\alpha$ 、氧化物相  $\beta$  和  $\alpha + \beta$  相区,合金有明显不同的放电力学特征。在 50% DOD 时,四种合金表面吸附电阻  $R_{ad}$  和法拉第阻抗  $R_F$  分别与它们的最大放电容量  $C_{50, \max}$  和高倍率放电率  $\kappa$  呈近似的线性关系,即  $R_{ad}$  和  $R_F$  越小,  $C_{50, \max}$  和  $\kappa$  分别越大。

**关键词:** 贮氢电极合金, 交流阻抗, 稀土, 放电深度(DOD)

对于贮氢电极合金粉末与铜粉一起冷压而成或与石墨等导电剂一起用高分子材料粘接而成的多孔贮氢电极而言,其交流阻抗谱的 Nyquist 图上通常会出现两个半圆<sup>[1,2]</sup>。其中高频区的半圆是由氢原子在电极表面上的电化学反应引起的,其半径与电极表面的电化学反应活性有关;低频区半圆则是由氢原子在电极表面的吸附引起的,其半径随放电时间的增加而增大,亦即与放电深度有关<sup>[2,4]</sup>。电极过程动力学的研究表明,低频区半圆本质上是由氢在合金中的扩散引起的,而氢在合金颗粒表面的吸附与电子转移反应和氢的扩散过程都有关系,因为氢原子在电极表面的覆盖度  $\theta$  既是氢扩散的终态浓度,又是电极反应的反应物浓度<sup>[1,5-9]</sup>。 $\theta$  的变化反映了控制步骤在电子转移反应和扩散之间转移的情况。有研究表明,当一个电化学反应包括氢在电极内部的扩散或与此扩散相平行的 Tafel 析氢反应时,  $\theta$  将随电极电势的变化而变化,贮氢电极的低频区半圆正是由这种变化引起的<sup>[10]</sup>。由于 Tafel 反应通常发生在过电位较大的情况下,而电化学交流阻抗是在平衡电极电位附近加上一个幅度很小的扰动信号,因此低频区半圆主要反映的是氢在电极内部的扩散情况。氢的扩散与合金本身的性质,如表面状态、颗粒

大小、扩散系数和氢化物分解时的相变等有密切的关系,因此可以通过比较不同成分贮氢电极合金的交流阻抗谱来研究这些性质对放电过程动力学影响的规律。

本文利用交流阻抗谱来研究由 La、Ce、Pr、Nd 四种纯稀土金属组成的单一纯稀土系 AB<sub>5</sub> 型贮氢电极合金 RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> (RE = La, Ce, Pr, Nd) 中不同稀土元素对合金电化学性能的影响规律,为电池用混合稀土成分的优化提供参考。选择 La、Ce、Pr、Nd 四种轻稀土元素作研究对象是因为它们是富铈混合稀土 Mm 和富镧混合稀土 M1 中的主要组成元素,研究表明,在混合稀土系 AB<sub>5</sub> 型贮氢电极合金中,这四种元素的相对含量对电化学性能有很重要的影响<sup>[11,12]</sup>。

## 1 实验方法

将原料金属按化学计量比混合,在扣式真空电弧炉水冷铜坩埚中 500 kPa 氩气保护气氛下熔炼成 RENi<sub>3.80</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.05</sub> 合金 (RE = La, Ce, Pr, Nd)。为使成分均匀,每个合金翻身重炼 3~4 次,并在真空下封在石英玻璃管内,在 (1050 ± 10) °C 马弗炉中退火 10 h。然后将所得合金敲碎后在研钵中磨成

2001-05-21 收到初稿, 2001-08-21 收到修改稿。联系人: 朱光明 (E-mail: gzhu@jingxian.xmu.edu.cn)。\* 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

300目左右的粉末,称取100 mg,按1:1质量比与360目电解铜粉混合均匀后在100 00 kg·cm<sup>-2</sup>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试验电极.

使用H型开口三电极体系进行电化学性能测量,选用涂膏式NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>作辅助电极,6 mol·L<sup>-1</sup>KOH水溶液作为电解液,Hg/HgO电极作为参比.整个电极体系放在水浴槽中恒温.

每个合金样品进行100次充放电循环试验.在每次循环中,电极先以50 mA·g<sup>-1</sup>的速率充电7.0 h,休止10 min后再以50 mA·g<sup>-1</sup>的速率放电至截止电位-0.6 V(相对Hg/HgO电极).高倍放电率κ定义为250 mA·g<sup>-1</sup>放电速率下的容量C<sub>250</sub>与50 mA·g<sup>-1</sup>放电速率下的最大容量C<sub>50,max</sub>之比,安排在100次循环中的第20个循环后测定,此时除放电速率改为250 mA·g<sup>-1</sup>外,其它不变.

合金的脱氢pCT曲线用电化学方法测量<sup>[13-16]</sup>,具体步骤如下:

(1)将电极在298 K以50 mA·g<sup>-1</sup>的速率充电7.0 h,静置30~60 min使电极稳定(以5 min内电极电位的1 mV位不变为判断标准),然后记下电位值;(2)改变水浴恒温槽的温度至指定测量温度(如298 K,313 K或333 K),进行等时间方波脉冲放电,即以50 mA·g<sup>-1</sup>的速率放电15 min后,切断回路,静置45 min让电极恢复到平衡态,记下电位值,再以50 mA·g<sup>-1</sup>的速率放电15 min,如此反复,直至截止电位;(3)根据Nernst方程由电极电位E求出氢压值p<sub>H<sub>2</sub></sub>,不同温度下的公式如下<sup>[17]</sup>:

$$298\text{ K} \quad E = -0.6474 - 0.02412 \ln p_{\text{H}_2} \quad (1)$$

$$313\text{ K} \quad E = -0.6369 - 0.02467 \ln p_{\text{H}_2} \quad (2)$$

$$333\text{ K} \quad E = -0.6229 - 0.02541 \ln p_{\text{H}_2} \quad (3)$$

再根据放电电流和放电时间求出放电容量C,将p<sub>H<sub>2</sub></sub>对C作图即得该温度下的pCT曲线.

合金在不同放电深度下的交流阻抗谱的测量接在pCT测量之后.所用仪器为Solartron SII287型电化学测试仪和天津电子仪器公司产1250型频响分析仪.测试前电极先被静置30~60 min,使其到达稳定状态.频率范围设定在10<sup>-3</sup>~10<sup>3</sup>Hz.

## 2 结果与讨论

### 2.1 pCT曲线

如图1所示,贮氢电极合金在放电过程中存在金属氢化物相β向金属相α转化的相变.在相变过程中α相和β相共存,氢分压与合金中的氢含量无关,因此在pCT曲线上出现一个压力平台,这个平台的长度随温度的升高逐渐缩短.

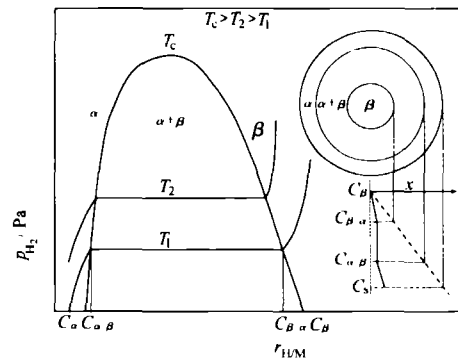


图1 贮氢电极合金的pCT曲线和放电过程氢浓度变化的示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the pressure-composition isotherms and hydrogen concentration variation during discharge

C<sub>α</sub> and C<sub>β</sub> denote the concentration of hydrogen atom or the corresponding discharge capacity in α and β phase respectively, and C<sub>α/β</sub> and C<sub>β/α</sub> denotes that at the interface in α and β side respectively. r<sub>H/M</sub> denotes the ratio of hydrogen atomic numbers and molecular numbers of hydrogen storage metal.

图2(a)为电化学法测得的La(NiCoMnTi)<sub>5</sub>合金的pCT曲线,可以看出压力平台略有倾斜,相界点不太明显,但如对其进行一次差分,如图2(b)所示,可清楚地看出平台区,其特征是Δp/ΔC接近于零,但由于平台倾斜却不等于零.在平台之后差分曲线迅速上扬,表明合金处已处于氢化物相区,故可认为拐点即为α+β双相区与β单相区的相界点,对应的氢浓度就是图1所示意的C<sub>β/α</sub>.由图2(a)可以看出,合金在放电快结束时,平衡氢压p本身很低,所以其直接差分Δp/ΔC的值总是很小,也接近于零,由Δp/ΔC难以区分α单相区与α+β双相区,为此改对E进行差分,结果示于图2(b).由于E与ln p间的线性关系,ΔE/ΔC实际上就是-Δ(ln p)/ΔC,反映的是p相对变化量随放电容量改变的快慢,因而能较好地说明低氢压时的变化情况,显示出相变发生时出现的拐点C<sub>α/β</sub>.其它三个合金的实测pCT与图2(a)十分类似,可进行类似的差分处理.最后求得不同温度下的C<sub>β/α</sub>和C<sub>α/β</sub>

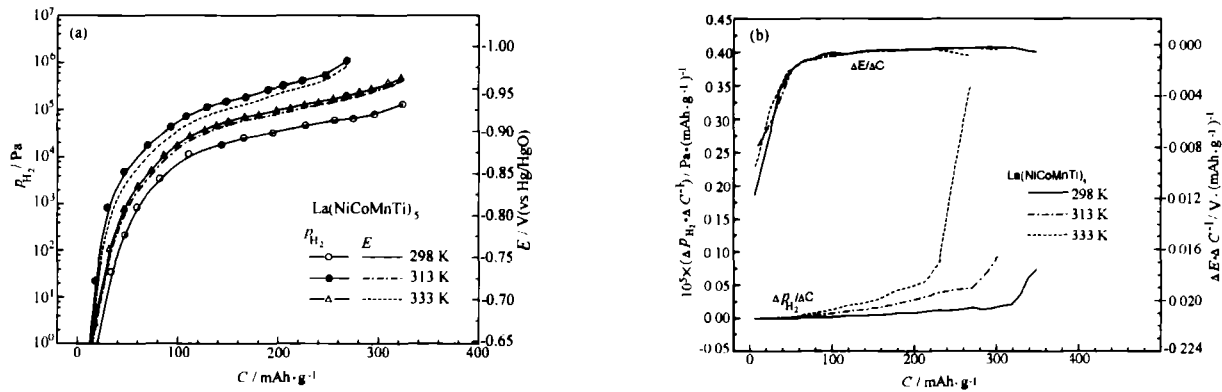


图 2 电化学法测得的 La(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 合金在 298、313、333 K 时的 pCT 曲线 (a) 及其一次差分 (b).

Fig. 2 Pressure-composition isotherms of La(NiCoMnTi)<sub>5</sub> alloys electrochemically obtained at 298、313、333 K (a) and their first differences (b)

*p* ~ *C* curves and *E* ~ *C* curves match together at 298 K

值列于表 1.

根据  $C_{\alpha/\beta}$  和  $C_{\beta/\alpha}$  可确定合金在不同放电阶段所处的相区. 如电极剩余容量  $C$  小于  $C_{\alpha/\beta}$ , 则表明合金处于  $\alpha$  相区; 如在  $C_{\alpha/\beta}$  和  $C_{\beta/\alpha}$  之间, 则合金位于  $\alpha/\beta$  相区; 如大于  $C_{\beta/\alpha}$ , 则表明合金为  $\beta$  相.

$pCT$  曲线上  $1/2(C_{\alpha/\beta} + C_{\beta/\alpha})$  对应的氢分压可定义为合金的平台氢压  $p_{eq}$ . 图 3 表明, 各合金的平台氢压  $p_{eq}$  与温度的倒数 ( $1/T$ ) 呈半对数线性关系, 表明它们较好地符合 van't Hoff 方程:

$$\ln p_{eq} = \frac{\Delta H_{H_2}^\ominus}{RT} - \frac{\Delta S_{H_2}^\ominus}{R} \quad (4)$$

因此可由图 3 中直线的斜率和直线在  $Y$  轴 ( $T = 298$  K) 上的截距求得合金氢化物的标准生成焓  $\Delta H_{H_2}^\ominus$  和熵  $\Delta S_{H_2}^\ominus$ , 结果也列于表 1.

### 2.2 交流阻抗谱

RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 合金 (RE = La, Ce, Pr, Nd) 交流阻抗实测谱的高频区半圆随着放电深度的增加变化不太明显, 但低频区半圆却随着放电深度的增加逐渐张开, 变化较为显著. 以图 4 所示的

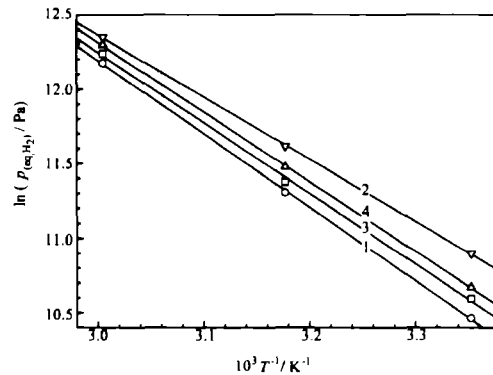


图 3 RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 合金 (RE = La, Ce, Pr, Nd)

$\ln p_{eq}$  与  $1/T$  间的 van't Hoff 线性关系

Fig. 3 RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> alloys showing van't Hoff linear relationship between  $\ln p_{eq}$  and  $1/T$  RE: 1) La, 2) Ce, 3) Pr, 4) Nd

Nd(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 合金的实测谱为例, 当电极完全放电 (100% DOD) 时, 低频区的半圆已渐变成  $45^\circ$  的 Warburg 阻抗线.

用图 5 所示的等效电路对四个合金的实测谱进

表 1 不同温度下氢含量在相界点的  $C_{\alpha/\beta}$  和  $C_{\beta/\alpha}$  值及由  $pCT$  曲线计算出来的热力学数据

Table 1 Phase boundary points of hydrogen capacity  $C_{\alpha/\beta}$  and  $C_{\beta/\alpha}$  at different temperatures and the thermodynamic data calculated from pressure-composition isotherms

Alloy	298 K		313 K		333 K		$\Delta H_{H_2}^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{H_2}^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$C_{\alpha/\beta}$	$C_{\beta/\alpha}$	$C_{\alpha/\beta}$	$C_{\beta/\alpha}$	$C_{\alpha/\beta}$	$C_{\beta/\alpha}$		
	$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$		
La(NiCoMnTi) <sub>5</sub>	59.3	277	60.0	269	68.3	224	-40.4	-127
Ce(NiCoMnTi) <sub>5</sub>	52.1	165	55.8	151	59.2	132	-34.7	-111
Pr(NiCoMnTi) <sub>5</sub>	33.8	288	36.2	251	37.4	214	-38.9	-123
Nd(NiCoMnTi) <sub>5</sub>	49.8	318	51.5	270	51.6	221	-38.5	-122

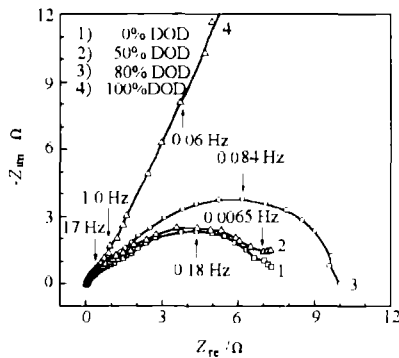


图4 Nd(NiCoMnTi)<sub>5</sub>合金 1:1 压铜粉电极在不同放电深度下的 Nyquist 阻抗谱

Fig. 4 Nyquist impedance spectrum plot of Nd(NiCoMnTi)<sub>5</sub> alloy electrode made by mixing and cold-pressing the alloy with 1:1 (mass) Cu powder

行最小二乘法拟合,可求得反映氢在电极合金中扩散快慢的氢吸附电阻  $R_{st}$  和反映电子转移反应难易的 Faraday 电阻  $R_F$ , 结果列于表 2.

2.2.1 表面吸附电阻  $R_{st}$

表面吸附电阻  $R_{st}$  主要与吸附氢在合金表面的覆盖度  $\theta$  和贮氢电极  $MH_{abs} \rightleftharpoons MH_{ads}$  过程中正负反应速率常数有关<sup>[5,7]</sup>.  $R_{st}$  越大表明氢在合金中的扩散速度越缓慢,表现为  $\theta$  值的下降. 从表 2 可以看出,在  $\beta$  和  $\alpha + \beta$  相区,表面吸附电阻  $R_{st}$  随放电深度(DOD)的变化不大,但在  $\alpha$  相区,  $R_{st}$  却高出两个数量级. 这说明在放电中初期,氢的扩散过程明显

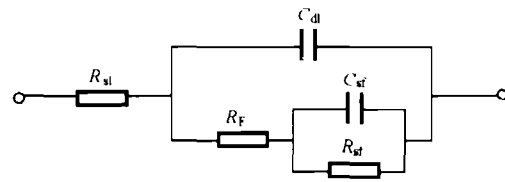


图5 RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub>合金电极的等效电路图  
Fig. 5 Equivalent circuit for RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> electrode

快于电子转移过程,致使合金表面吸附态氢的“供应”大于“消耗”,电极反应速度受电子转移反应,即 Volmer 反应( $MH_{ads} + OH^-(s) \rightleftharpoons M + H_2O(s) + e^-$ )的控制,  $\theta$  在合金表面维持在一个饱和值不变;到了放电后期,合金中  $\beta$  相消失,  $\alpha$  相中向外扩散的氢得不到大量来自氢化物相分解的氢的补充,浓度梯度随时间迅速减小,减低了使氢向合金表面扩散的驱动力,  $\theta$  值开始减小,电极反应转而受氢的扩散过程所控制,最终会出现表明氢原子供不应求时的 Warburg 阻抗.

比较 DOD = 50% 时 RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> (RE = La, Ce, Pr, Nd) 四个合金的  $R_{st}$  值,可发现它们的大小次序与其在 298 K 时的最大放电容量  $C_{50, max}$  的大小次序正相反,为  $Nd < Pr < La < Ce$ . 图 6(a) 显示,  $R_{st}$  与  $C_{50, max}$  间呈负线性关系,说明氢在合金中的扩散速度与合金的放电容量存在某种对应关系.

通常,氢在合金中的扩散速度受两个因素影响,

表 2 RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub>合金电极阻抗谱进行最小二乘法拟合结果

Table 2 Least squares fit results of the EIS measured on RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> electrode

Electrode alloy	States for test			Parameters obtained by EIS				
	C/mAh · g <sup>-1</sup>	DOD(%)	phase	$R_{st}/m\Omega$	$R_F/\Omega$	$C_{dl}/\mu F$	$C_{st}/\mu F$	$R_{st}/\Omega$
La(NiCoMnTi) <sub>5</sub>	324	0	$\beta$	16	3.35	67.4	132	6.75
	260	20	$\alpha + \beta$	18	2.61	54.0	86.5	7.88
	162	50	$\alpha + \beta$	20	1.97	45.6	137	6.27
	32.4	90	$\alpha$	18	3.07	66.0	103	233
Ce(NiCoMnTi) <sub>5</sub>	188	0	$\beta$	5.8	4.56	59.5	56.6	17.3
	93.9	50	$\alpha + \beta$	1.8	0.773	53.6	57.1	11.7
	18.8	90	$\alpha$	16	2.30	122	118	49.0
	0	100	$\alpha$	2.7	2.77	261	129	174
Pr(NiCoMnTi) <sub>5</sub>	342	0	$\beta$	16	3.39	117	129	3.81
	171	50	$\alpha + \beta$	2.6	2.14	147	148	4.23
	0	100	$\alpha$	1.9	3.33	153	124	414
Nd(NiCoMnTi) <sub>5</sub>	348	0	$\beta$	33	3.84	57.5	139	7.66
	174	50	$\alpha + \beta$	15	3.56	72.7	195	3.88
	69.5	80	$\alpha + \beta$	9.0	2.98	89.0	204	4.58
	0	100	$\alpha$	18	3.32	66.7	96.4	254

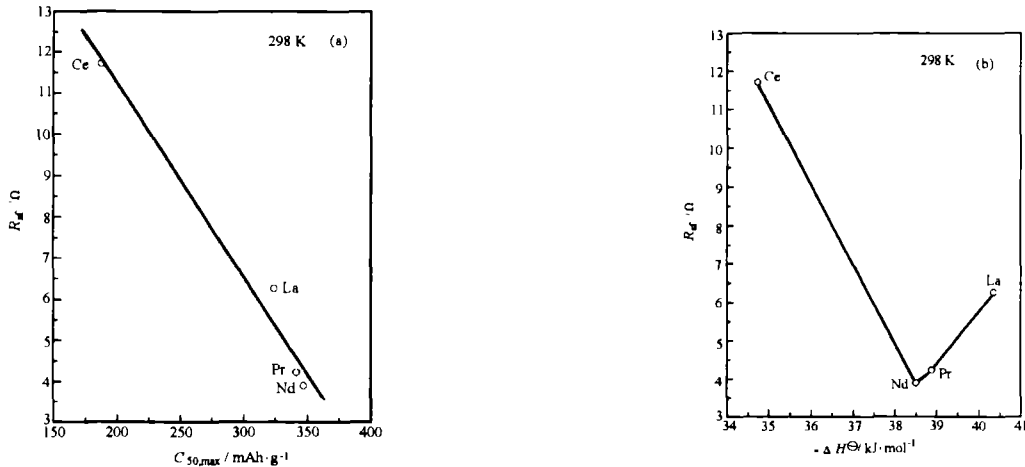


图6 (a)表面吸附电阻  $R_s$  与放电容量的关系;(b)表面吸附电阻  $R_s$  与氢化物生成焓的关系

Fig. 6 Relationship of surface resistance  $R_s$  to (a) discharge capacity, (b) formation enthalpy of metal hydride

一是氢在合金中的扩散系数,二是氢在合金中的浓度.扩散系数与  $\Delta H^0$  值有关,  $\Delta H^0$  绝对值大的合金 M-H 间的作用强,氢原子在合金中迁移困难,但另一方面,  $\Delta H^0$  又影响到合金的吸氢量,  $\Delta H^0$  绝对值越大,吸氢量越大,合金中氢的浓度越高,氢向表面扩散的驱动力越大,所以对氢在合金中的扩散速度而言,  $\Delta H^0$  存在一个最佳值.

图 6(b) 显示了  $R_s$  与  $-\Delta H^0$  的关系,可以看出,在 Nd 合金的位置  $R_s$  存在一个极小点,其左边是 Ce 合金,右边是 Pr 合金和 La 合金.这说明在 298 K 时, Pr(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 和 La(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 的氢化物过于稳定,其相对较小的扩散系数制约了氢在合金中的扩散速度,增大了浓差极化;而另一方面, Ce(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 合金的  $-\Delta H^0$  值又过小,影响了它的吸氢量,由于合金中的氢浓度较小,氢扩散速度受制于合金中的氢浓度梯度,因而也表现出较大的浓差极化.

我们的前期工作<sup>[18]</sup>表明, RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 合金 (RE = La, Ce, Pr, Nd) 的最大放电容量  $C_{50, \max}$  与  $-\Delta H^0$  的关系曲线也在 Nd 合金的位置取极(大)值,且受  $-\Delta H^0$  的影响机制也与  $R_s$  的类似.由于  $\Delta H^0$  决定于合金的晶胞体积,这一合金本身的结构参数又与稀土元素周期律的有关<sup>[18]</sup>,因此可以认为  $R_s$  也是稀土元素周期律的一种反映.

### 2.2.2 法拉第电阻 $R_F$

由表 2 还可以看出,  $R_F$  在  $\alpha + \beta$  双相区的值较小,在  $\beta$  和  $\alpha$  单相区的值较大.这个结果与

MnNi<sub>3.7</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>0.4</sub> 合金的交换电流密度随放电深度的变化规律一致<sup>[19]</sup>.

$R_F$  随放电深度的变化也主要与  $\theta$  有关.在放电过程中,贮氢电极上进行的是阳极反应,  $\theta$  就相当于反应物 (Volmer 反应中的  $MH_{ads}$ ) 浓度,所以合金在  $\alpha$  相区放电时,由于  $\theta$  值迅速减少,  $R_F$  值会增大;在  $\beta$  相区,合金处于全充满状态,合金中全是氢化物相,图 2(a) 表明,在氢化物相相区,合金的平衡氢压迅速升高,促使氢向表面迁移,增加氢在表面的吸附量,在表面氢覆盖度  $\theta$  饱和的情况下,部分氢形成双层甚至多层吸附,增加了电子由金属向溶液传递的阻力,使  $R_F$  值升高.

在 DOD = 50% 时,比较 RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 合金 (RE = La, Ce, Pr, Nd) 的  $R_F$  值,发现其从小到大的次序与合金高倍率放电率  $\kappa$  值从大到小的次序相应,且  $\kappa$  值与  $R_F$  呈近似的线性关系,说明合金的高倍放电性能是与电子转移反应能力密切相关的.

## 3 结论

(1) RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> (RE = La, Ce, Pr, Nd) 四种合金的表面吸附电阻  $R_s$  在  $\beta$  和  $\alpha + \beta$  相区随 DOD 的变化很小,说明放电受电子转移反应控制,在  $\alpha$  相区  $R_s$  值很大,说明放电受氢在合金中的扩散控制;当 DOD = 50% 时,四种合金的  $R_s$  值从小到大的次序与放电容量从大到小的次序相应.

(2) 四种合金的法拉第电阻  $R_F$  在  $\alpha + \beta$  双相区的值较小,在  $\beta$  和  $\alpha$  单相区的值较大;当 DOD =

50% 时, 四种合金的  $R_f$  值从小到大的次序与高倍放电率  $\kappa$  从大到小的次序相应, 表明合金的高倍放电性能主要是由合金的电子转移反应能力决定的。

## References

- 1 Valøen LO, Sunde S, Tunold R. *J. Alloys and Compounds*, **1997**, **253-254**: 656
- 2 Cai CX, Zhao DJ, Wang BC. *Chem. J. Chinese Univ.*, **1993**, **14** (10): 1419 [蔡称心, 赵东江, 王宝忱. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1993**, **14**(10): 1419]
- 3 Hua JS, Liu CS, Li MC, Yu JK, Cai QK, Hu ZQ. *J. Northeastern University (Natural Science)*, **2000**, **21**(3): 266 [花均社, 刘常升, 李谋成, 余家康, 才庆魁, 胡壮麟. 东北大学学报(自然科学版) (*Dongbei Daxue Xuebao*), **2000**, **21**(3): 266]
- 4 Yang H, Zhang Y, Wang C. *J. Alloys and Compounds*, **1995**, **231**: 625
- 5 Leng YJ, Cheng SA, Zhang JQ, Cao CN, Wang CS. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **1997**, **13**(10): 890 [冷拥军, 成少安, 张鉴清, 曹楚南, 王春生. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1997**, **13**(10): 890]
- 6 Lundqvist A, Lindbergh G. *Electrochimica Acta*, **1999**, **44**: 2523
- 7 Castro EB, Giz MJ De, Vilche J R. *Electrochimica Acta*, **1997**, **42**(6): 951
- 8 Yang QM, Ciureanu M, Ryan DH, Ström-Olsen JO. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**: 2108
- 9 Yang QM, Ciureanu M, Ryan DH, Ström-Olsen JO. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**: 2113
- 10 Lasia A, Gregoire D. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**: 3393
- 11 Jin HM, Li GX, Zhang ZL, Wang CQ, Wang RK, Sun LH. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **1998**, **16**(1): 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 (*Zhongguo Xitu Xuebao*), **1998**, **16**(1): 22]
- 12 Jin HM, Li GX, Zhou CH, Zheng QJ. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **1998**, **16**(4): 348 [靳红梅, 李国勋, 周传华, 郑青军. 中国稀土学报 (*Zhongguo Xitu Xuebao*), **1998**, **16**(4): 348]
- 13 Iwakura C, Asaoka T. *Nippon Kagaku Kaishi*, **1988**, **8**: 482
- 14 Iwakura C, Asaoka T. *J. Less-Common Met.* **1990**, **159**: 127
- 15 Jordy C, Percheron-Guegan A, Bouet J, Sanchez P, Chanson C, Leonardi J. *J. Less-Common Met.*, **1991**, **172-174**: 1236
- 16 Balej J. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1985**, **10**: 365
- 17 Zhu GM. Ph. D. Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University, 1997 [朱光明. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 1997]
- 18 Zhu GM, Chen LX, Lei YQ, Wang QD, You JK, Lin ZG. *Acta Metallurgica Sinica*, **2001**, **37**(1): 61 [朱光明, 陈立新, 雷永泉, 王启东, 尤金跨, 林祖庚. 金属学报 (*Jinshu Xuebao*), **2001**, **37**(1): 61]
- 19 Matsuoka M, Terashima M, Lwakura C. *Electrochimica Acta*, **1993**, **38**: 1067

## AC Impedance of RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> Alloy under Different Depth of Discharge\*

Zhu Guang-Ming<sup>1</sup> Lei Yong-Quan<sup>2</sup> Cheng Shao-An<sup>2</sup> Yang Xiao-Guang<sup>2</sup> Wang Qi-Dong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005;

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027; <sup>3</sup> Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

**Abstract** Electrochemical impedance spectra (EIS) of RE(NiCoMnTi)<sub>5</sub> alloys (RE = La, Ce, Pr, Nd) were measured and analyzed under different depths of discharge (DOD). The results reveal that at different phase areas, such as  $\beta$ ,  $\alpha + \beta$  and  $\alpha$ , the alloy shows quite different characteristics in their discharge kinetics. At the same DOD of 50%, the surface hydrogen adsorbing resistance  $R_{Hf}$  and Faraday resistance  $R_f$  of the four alloys represent an approximate linear relationship to their the maximum discharge capacity  $C_{50, \max}$  and the high-rate-dischargeability  $\kappa$  respectively, indicating the alloy with a higher  $R_{Hf}$  and  $R_f$  will have a larger capacity and better discharge-ability.

**Keywords:** Hydrogen storage electrode alloy, Electrochemical impedance, Rare earth, depth of discharge (DOD)

Received: May 21, 2001; Revised August 21, 2001. Correspondent: Zhu Guang-Ming (E-mail: gzhu@jingxian.xmu.edu.cn). \*The Project Supported by NSFC(59801008) and National "863" high and new technology (715-004-0060)