

La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} 合金的制备与电化学性能研究*

Preparation and Electrochemical Properties of La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} Alloy

蓝志强, 闫文宁, 覃昌生, 卢照, 蒋津辉, 郭进**

LAN Zhi-qiang, YAN Wen-ning, QIN Chang-sheng, LU Zhao, JIANG Jin-hui, GUO Jin

(有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Ministry of Education, College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要: 在氩气保护下采用电磁感应熔炼制备 La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 合金, 研究合金的相结构, 以及 Co 元素部分取代 Ni 元素对合金的气态储氢性能和电化学性能的影响。结果表明, 合金主要由 LaNi₅、LaNi₂ 以及 La₂MgNi₉ 相组成。合金电极的最大放电容量分别为 346.7mAh/g ($x = 0.15$)、320.3mAh/g ($x = 0.25$)、363.0mAh/g ($x = 0.35$) 和 313.3mAh/g ($x = 0.45$)。经过 65 个充放电循环后, 合金电极的容量保持率从 63.0% ($x = 0.15$) 增加到 80.2% ($x = 0.35$), 然后再下降到 75.0% ($x = 0.45$)。La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.15}Co_{0.25}Fe_{0.1} 合金具有较高的高倍率放电性能 ($HRD_{1200}\% = 67.3$) 和较大的极限电流密度 ($I_L = 386.8$ mA/g) 显示出其良好的电化学动力学性能。

关键词: 储氢合金, 储氢性能, 电化学性能

中图分类号: TG139.7 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2012)02-0134-05

Abstract: La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) alloys were prepared by electromagnetic induction melting under Ar atmosphere. The results showed that the alloys were mainly composed of LaNi₅, LaNi₂ and La₂MgNi₉ phases. The electrochemical measurements showed that the maximum discharge capacity of the alloy electrodes were 346.7mAh/g ($x = 0.15$), 320.3mAh/g ($x = 0.25$), 363.0mAh/g ($x = 0.35$) and 313.3mAh/g ($x = 0.45$), respectively. The cyclic capacity retention rate C_{65}/C_{max} of alloy electrodes first increased to 80.2% ($x = 0.35$) from 63.0% ($x = 0.15$), and then decreased to 75.0% ($x = 0.45$). For La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.15}Co_{0.25}Fe_{0.1} alloy, the high rate dischargeability was 67.3% and the limiting current density was 386.8mA/g. These results indicated that the electrochemical kinetics and performance of La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.15}Co_{0.25}Fe_{0.1} alloy were better among La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) alloys.

Key words: Hydrogen storage alloy, Hydrogen storage property, electrochemical performance

近年来, AB₅ 型和 AB₂ 型储氢合金被广泛研究并成功应用于 MH/Ni 二次电池负极材料, 但是两种

储氢合金都存在各自的缺陷, 例如, AB₅ 型合金电极的放电容量有限, 实际放电容量已达到其理论值 (372 mAh/g) 的 85% 左右^[1, 2], 进一步提高其实际放电容量已成为科研难题, 而 AB₂ 型 (Zr-Ti-V 系) 合金电极成本较高和具有不容易活化的特点^[3], 不能满足更多用户的需求。La-Mg-Ni 系储氢合金由于具有低成本高密度的特点而成为 MH/Ni 二次电池负极材料的研究热点。与传统 AB₅ 型和 AB₂ 型储氢合金电极相比, La-Mg-Ni 系储氢合金电极的主要缺陷是其

收稿日期: 2012-01-10

修回日期: 2012-02-16

作者简介: 蓝志强 (1980-), 男, 博士, 主要从事储氢材料研究。

* 国家自然科学基金项目 (50861003, 51071054), 广西自然科学基金重点项目 (2010GXNSFD013004), 广西大学科研基金项目 (XJZ100266) 资助。

** 通讯作者: E-mail: guojin@gxu.edu.cn

充放电循环稳定性较差^[4]。为了改善 La-Mg-Ni 系储氢合金电极的性能,常常以 Co、Fe、Ce、Pr、Mn 以及 Ca 等元素,通过对 A 侧或者 B 侧元素的优化,加以改善合金电极的电化学性能^[5~12]。经研究发现,La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.25}Co_{0.75} 合金电极的放电容量达 391.62 mAh/g,经过 70 个充放电循环,合金电极的容量保持率为 70.62%^[3]。以 Al 取代 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.6}Co_{0.5} 合金中 Co 元素发现能降低合金的吸放氢平台和吸放氢的滞后系数,提高合金电化学循环稳定性^[5]。以适量的 Mn 取代 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.55}Co_{0.45} 中的 Ni 能提高合金的吸氢量以及合金电极的电化学容量^[6]。但是 Mn 加入不利于合金电极电化学循环稳定性。以 Ca 替代 A 侧元素 Mg 制备的 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.8}Co_{0.5} (x=0~0.10) 合金,随着 Ca 含量增加,合金的电化学性能循环稳定性先增加后降低,当 x=0.05 时,合金的电化学性能最好,与 La 和 Mg 相比,Ca 的电负性较强,在碱性溶液中,其先腐蚀从而有效地阻止 La 和 Mg 腐蚀,提高合金电极的电化学性能,但是过量的 Ca 会加速合金电极的腐蚀,从而导致电化学性能下降^[7]。用少量 Zr 取代 La 能有效地提高 La_{0.7-x}Zr_xMg_{0.3}Ni_{2.45}Mn_{0.1}Co_{0.75}Al_{0.2} 合金电极的循环稳定性和高倍率放电性能^[10]。在 La_{0.4}Ce_{0.3}Mg_{0.3}Ni_{2.975-x}Mn_xCo_{0.525} (x=0.1~0.4) 合金中,当 x=0.3 时,合金电极的高倍率放电性能最好 (HRD₁₀₀₀=74%)^[12]。Co 对 La-Mg-Ni 型合金电极的循环稳定性有重要的作用,由于 Co 的成本较高,所以适量的 Co 不仅能改善合金电极的电化学综合性能,也能有效地降低电极的制备成本,为此,我们采用电磁感应悬浮炉制备 La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} (x=0.15, 0.25, 0.35, 0.45) 合金,研究 Co 元素部分取代 Ni 元素对 La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} (x=0.15, 0.25, 0.35, 0.45) 合金的气态储氢性能和电化学性能的影响。

1 实验部分

在 Ar 气保护下,采用高频感应悬浮炉制备 La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} (x=0.15, 0.25, 0.35, 0.45) 合金,原料金属的纯度均大于 99.9%。采用日本理学 Rigaku/D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪对 La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} (x=0.15, 0.25, 0.35, 0.45) 合金的相结构进行测试,测试工作电压 40kV,工作电流 150 mA,扫描范围 (2θ) 为 20~80°,衍射数据用 Jade5.0 软件进行 Rietveld 全谱拟合分析以获得相应晶胞参数。合金的气态储氢性能在 P-C-T 自动测试仪上测试,合金电极是将合金粉末与羟基镍粉按 1:4 的质量比均匀混合后压制而成,测试时以 Hg/HgO 为参比,以 Ni(OH)₂/NiOOH 为对电极,6mol/L

KOH 为电解液。经 100mA/g 恒流充电 5h,静置 10min,再以 80mA/g 恒流放电,放电截止电压为 -0.5V (vsHg/HgO),当电极充分活化后,充电电流改为 4h,以上测试通过 DC-5 电池测试仪采集数据。

合金电极的高倍率性能 (HRD_n = C_n / (C_n + C₈₀) × 100%) 在 Arbin 电化学测试仪上进行测试,将合金电极以 100mA/g 恒流充电 4h,再分别以 300 mA/g、500mA/g、700 mA/g、900 mA/g、1200mA/g 恒流放电至 -0.5V (vsHg/HgO)。在 GAMRY 电化学测试仪上测试合金电极的循环伏安特性 (CV)、Tafel 曲线。CV 扫描速率为 5 mV · s⁻¹,扫描范围为 -1.2 ~ 0 V (vsHg/HgO),Tafel 曲线扫描速率为 10mV · s⁻¹,扫描范围为 -0.3 ~ 1.0 V (vs 开路电压),以上测试均在合金电极充分活化后进行。

2 结果与分析

2.1 合金相结构

从图 1 可以看出,La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} (x=0.15, 0.25, 0.35, 0.45) 合金的主相为 LaNi₅、LaNi₂ 以及 La₂MgNi₉ 相,当 x=0.35 时,合金中有 La₂Ni₇ 相出现。由表 1 可知,合金主相 LaNi₅、LaNi₂ 和 La₂MgNi₉ 的晶胞体积先增大后减小,然后再增大。据报道,由于 Co 元素的原子半径大于 Ni 元素的原子半径,以 Co 元素部分取代 Ni 元素会导致 La-Mg-Ni-Co 合金中主相的晶胞体积增大^[13]。这可能是随着 Co/Ni 的比例在一定范围时,合金中出现其他相所致,如在 La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} (x=0.15, 0.25, 0.35, 0.45) 合金中,在 x=0.35 时,合金中出现了 La₂Ni₇ 相,而其余合金并未出现此合金相。

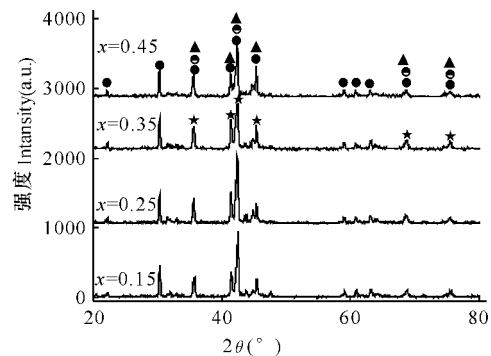


图 1 La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} (x=0.15, 0.25, 0.35, 0.45) 合金 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of La_{0.7}Zr_{0.1}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_xFe_{0.1} (x=0.15, 0.25, 0.35, 0.45) alloys

●: LaNi₅, ◻: LaNi₂, ▲: La₂MgNi₉, ★: La₂Ni₇.

表 1 $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 合金的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) alloys

样品 Samples	相 Phase	晶胞参数 Lattice parameters		
		a/b(Å)	c(Å)	晶胞体积 Cell volume (Å ³)
$\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.25}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_5$	LaNi_5	5.020	3.987	87.04
	LaNi_2	7.091	7.091	356.6
	LaMg_2Ni_9	5.028	24.300	532.1
$\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.15}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_5$	LaNi_5	5.031	3.995	87.6
	LaNi_2	7.101	7.101	358.9
	LaMg_2Ni_9	5.042	24.300	535.0
$\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.05}\text{Co}_{0.35}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_5$	LaNi_5	5.024	3.993	87.3
	LaNi_2	7.111	7.111	359.6
	La_2Ni_7	5.031	24.356	533.9
	LaMg_2Ni_9	5.049	24.465	540.1
$\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_5$	LaNi_5	5.033	3.993	87.6
	LaNi_2	7.103	7.103	358.4
	LaMg_2Ni_9	5.041	24.377	536.5

2.2 合金气态储氢性能

从图 2 可知, $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 合金在温度 303K 下的吸氢量分别为 1.29wt% ($x = 0.15$), 1.05 wt% ($x = 0.25$), 1.39 wt% ($x = 0.35$), 1.01 wt% ($x = 0.45$)。与其他合金相比, $x = 0.35$ 时合金出现 La_2Ni_7 相, 常温下 La_2Ni_7 的吸氢量比 LaNi_5 的吸氢量高^[14]。因此, 当 $x = 0.35$ 时, 在 La_2Ni_7 、 LaNi_2 、 LaNi_5 以及 La_2MgNi_9 协同作用下合金的吸氢量最高。

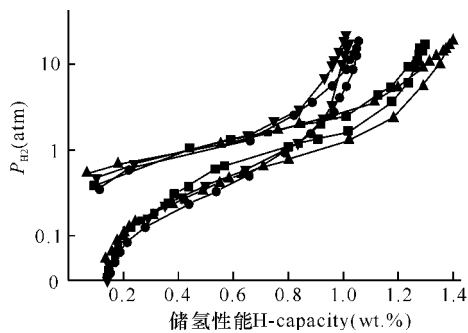


图 2 $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 合金在 303K 下的 P-C-T 曲线

Fig. 2 P-C isotherms of $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) alloys at 303K

■: $x = 0.15$ ●: $x = 0.25$ ▲: $x = 0.35$ ▼: $x = 0.45$.

2.3 合金电极充放电性能

图 3 结果显示所有合金电极在 1~2 个充放电后均能充分活化。由表 2 可知, 合金电极的最大放电容量分别为 346.7mAh/g ($x = 0.15$)、320.3mAh/g ($x =$

0.25)、363.0mAh/g ($x = 0.35$) 和 313.3mAh/g ($x = 0.45$)。这与 P-C-T 测试结果一致。合金电极的容量保持率分别为 63.0% ($x = 0.15$)、65.6% ($x = 0.25$)、80.2% ($x = 0.35$) 和 75.0% ($x = 0.45$)。随着 Co 含量的增加, 合金电极的容量保持率先提高后降低。通常情况下, 引起合金电极容量保持率下降的原因主要是合金电极表面钝化以及由于晶格膨胀导致粉化所致^[15]。以 Co 元素替代 Ni 元素引起 LaNi_5 相晶胞体积膨胀率较小, 从而抑制了合金的粉化最终有利于提高合金充放电循环稳定性^[13]。但是, Co 对 Ce_2Ni_7 型合金和 AB_5 型合金的作用不一致的, Co 能抑制 Ce_2Ni_7 型合金中 LaNi_5 单元的晶胞体积膨胀, 但对 Ce_2Ni_7 型合金中 Laves 单元不起作用^[16]。因此 Co 含量过多会导致 Ce_2Ni_7 型合金中 Laves 晶格膨胀最终导致粉化, 从而引起合金的循环稳定性下降。

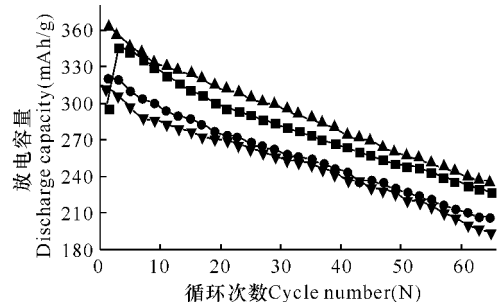


图 3 $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 合金电极充放电循环曲线

Fig. 3 Charge/discharge curves of $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) electrodes

■: $x = 0.15$ ●: $x = 0.25$ ▲: $x = 0.35$ ▼: $x = 0.45$.

表 2 $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 合金电极的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) alloys

样品 Samples	C_{\max} (mAh/g)	S_{65} (%)	I_p (mA/g)	I_L (mA)	HRD_{1200} (%)
$\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.25}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.1}$	346.7	63.0	1159.0	335.7	58.5
$\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.15}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.1}$	320.3	65.6	1209.0	386.8	67.3
$\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.05}\text{Co}_{0.35}\text{Fe}_{0.1}$	363.0	80.2	980.3	320.2	54.2
$\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.95}\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}$	313.3	75.0	411.5	131.6	40.5

2.4 合金电极的动力学特性

由表 2 可知, 在放电电流为 1200mA/g 时, 合金电极的高倍率放电性能分别为 58.5% ($x = 0.15$)、67.3% ($x = 0.25$)、54.2% ($x = 0.35$) 和 40.5% ($x = 0.45$)。高倍率放电性能是反应贮氢合金电极动力学性能的一个重要指标, 其主要由合金电极表面电荷传递电阻和氢在合金电极中的扩散速率决定^[17, 18]。由图 4 可知, 随着 Co 含量的增加, 合金电极的高倍率

放电性能指标先增大后减小, $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.15}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.1}$ 合金电极的高倍率放电性能较好。为进一步说明电极动力学性能, 我们通过对合金电极的极限电流密度进行测试, 测试结果(图5)显示, 在阳极扫描过程中, 随着扫描电位的增加, 响应电流密度也逐渐增加, 然后出现极限电流密度 I_L , 最后合金电极进入钝化区。极限电流密度反映氢原子在合金体中扩散的快慢。对于可逆电荷传递反应极限电流密度, 从公式^[19]: $I_L = 0.4958nFAC_0(\alpha nF)^{1/2}/RTD^{1/2}v^{1/2}$ (C_0 为溶液中氢原子初始浓度, 单位 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; D 为氢原子扩散系数; v 为电极极化测试的扫描速率, 单位 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) 可以看出, 在测试条件一致的情况下, 合金电极的极化电流密度越大, 氢原子的扩散系数越大, 氢原子的扩散越容易。从表2可知, 合金电极的极限电流密度 I_L 分别为: 335.7 mA/g ($x = 0.15$)、 386.8 mA/g ($x = 0.25$)、 320.2 mA/g ($x = 0.35$) 和 131.6 mA/g ($x = 0.45$)。 I_L 变化规律与合金电极的 HRD_{1200} 变化规律一致, 在 $x = 0.15 \sim 0.35$ 的合金中, 随着 Co 含量的增加, 当 Co 与 Ni 的比例在一个恰当范围时, 在充放电过程中合金电极表面聚集着大

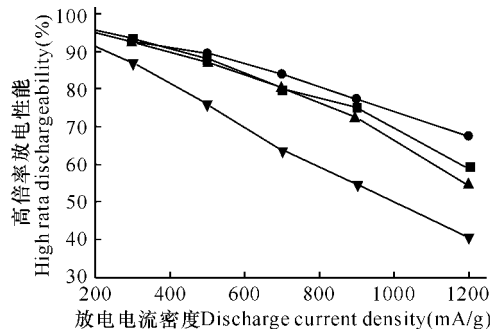


图4 $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 合金电极高倍率放电曲线
Fig. 4 HRD of $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) alloy electrodes
—■—: $x = 0.15$ —●—: $x = 0.25$ —▲—: $x = 0.35$ —▼—: $x = 0.45$.

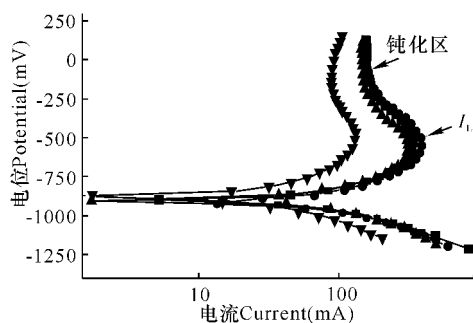


图5 $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 的 Tafel 极化曲线
Fig. 5 Tafel curves of $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) alloy electrodes
—■—: $x = 0.15$ —●—: $x = 0.25$ —▲—: $x = 0.35$ —▼—: $x = 0.45$.

量的具有较高电化学活性的 Ni-Co 膜^[20-21], 导致氢原子在合金电极表面渗透能力增强, 从而提高了氢在合金电极中的扩散速率, 合金电极极限电流密度增大; 然而, 随着 Co 元素含量的增加, 合金中 Ni 元素含量相应下降, 在碱溶液中过量的 Co 与 OH^- 结合生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 膜覆盖于合金电极表面, 氢原子脱附能力降低^[22], 导致溶液中氢原子浓度下降从而引起合金极限电流密度和 HRD 下降。在 $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 合金中, 适量的 Co 元素替代 Ni 元素提高了氢原子在合金体中扩散速度, 从而提高了合金电极的电化学动力学性能, Co 元素含量过量, 具有较高电催化活性的 Ni 元素相应下降, 最终会导致合金的动力学性能下降。合金电极氧化峰电流密度大小与合金电极表面电荷转移速度有关(图6), 峰电流密度越大, 合金的高倍率放电性能越好^[14]。合金电极的变化规律与 HRD_{1200} 的变化规律一致(表2), 在 $x = 0.25$ 时 I_p 值较大(1209.0 mA/g)。这可能是 Co/Ni 比例在一定范围时, 合金电极表面形成具有较强电催化作用的 Ni-Co 膜^[20-21], 加快了电荷的转移速度。

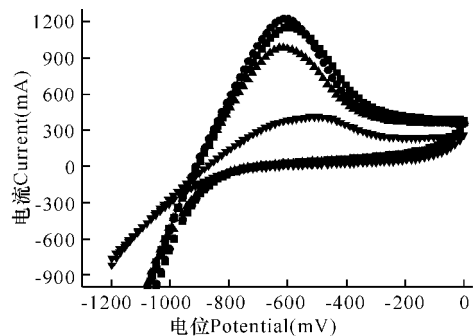


图6 $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 合金电极的循环伏安特性曲线
Fig. 6 Cyclic voltammogram of $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) alloy electrodes
—■—: $x = 0.15$ —●—: $x = 0.25$ —▲—: $x = 0.35$ —▼—: $x = 0.45$.

3 结论

(1) 合金 $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 主要由 LaNi_5 、 LaNi_2 以及 La_2MgNi_9 相组成, 在 La_2Ni_7 、 LaNi_2 、 LaNi_5 以及 La_2MgNi_9 协同作用下, $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.05}\text{Co}_{0.35}\text{Fe}_{0.1}$ 合金的吸氢量最高。

(2) $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 合金电极的最大放电容量分别为 346.7 mAh/g ($x = 0.15$)、 320.3 mAh/g ($x = 0.25$)、 363.0 mAh/g ($x = 0.35$) 和 313.3 mAh/g ($x = 0.45$)。合金电极的容量保持率分别为 63.0% ($x = 0.15$)、

65.6% ($x=0.25$)、80.2% ($x=0.35$) 和 75.0% ($x=0.45$)。随着 Co 含量的增加,合金电极的容量保持率先提高后降低。以 Co 元素替代 Ni 元素引起 LaNi_5 相晶胞体积膨胀率较小,从而抑制了合金的粉化最终有利于提高合金充放电循环稳定性;但是过量的 Co 导致 Ce_2Ni_7 型合金中 Laves 晶格膨胀最终会导致粉化,从而引起合金的循环稳定性下降。

(3) HRD、 I_p 和 I_L 测试结果表明, $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.1}$ ($x=0.15, 0.25, 0.35, 0.45$) 合金在 $x=0.25$ 时合金电极的电化学动力学性能较好。

参考文献:

- [1] Kohno T, Yoshida H, Kanda M. Hydrogen storage properties of $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1})_3$ alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds 2004 363(1~2): 254-257.
- [2] Tang R H, Lu Q Y, Xiao F M, et al. Study on nanocrystalline rare earth Mg-based system hydrogen storage alloys with AB_3 -type [J]. Journal of Rare Earths 2006 24(1): 343-346.
- [3] Wang D, Luo Y, Yan R, et al. Phase structure and electrochemical properties of $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0-x}\text{Co}_x$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75$) hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds 2006 413(1~2): 193-197.
- [4] Zhang Y H, Dong X P, Zhao D L, et al. Influences of stoichiometric ratio B/A on structures and electrochemical behaviors of $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}; x=0\sim 0.6$) hydrogen storage alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 2008 18(4): 857-864.
- [5] Liu Y X, Xu L Q, Jiang W Q, et al. Effect of substituting Al for Co on the hydrogen-storage performance of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.6}\text{Al}_x\text{Co}_{0.5-x}$ ($x=0.0\sim 0.3$) alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy 2009 34(7): 2986-2991.
- [6] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. The effect of Mn substitution for Ni on the structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_x$ hydrogen storage electrode alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004 29(3): 297-305.
- [7] Dong Z W, Wu Y M, Ma L Q, et al. Electrochemical hydrogen storage properties of non-stoichiometric $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim 0.10$) electrode alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds 2011 509(17): 5280-5284.
- [8] Pan H G, Ma S, Shen J, et al. Effect of the substitution of PR for LA on the microstructure and electrochemical properties of hydrogen storage electrode alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy 2007 32(14): 2949-2956.
- [9] Zhang Y H, Rafi U D, Li B W, et al. Influence of the substituting Ni with Fe on the cycle stabilities of as-cast and as-quenched $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Fe}_x$ ($x=0\sim 0.4$) electrode alloys [J]. Materials Characterization 2010 61(3): 305-311.
- [10] Pan H G, Yue Y J, Gao M X, et al. The effect of substitution of Zr for La on the electrochemical properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Zr}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.2}$ hydrogen storage electrode alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005 397(1~2): 269-275.
- [11] Shen X Q, Chen Y G, Tao M D, et al. The structure and high-temperature (333K) electrochemical performance of $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ ($x=0.00\sim 0.20$) hydrogen storage alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009 34(8): 3395-3403.
- [12] Pan H G, Jin Q W, Gao M X, et al. An electrochemical study of $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.3}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.975-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.525}$ ($x=0.1\sim 0.4$) hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds 2004 376(1~2): 196-204.
- [13] Dong X P, Zhang Y H, Lü F X, et al. Investigation on microstructures and electrochemical performances of hydrogen storage alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy 2007 32(18): 4949-4956.
- [14] Li Y, Han S M, Li J H, et al. The effect of Nd content on the electrochemical properties of low-Co La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds 2008 458(1~2): 357-362.
- [15] Willems J J G, Buschow K H J. From permanent magnets to rechargeable hydride electrodes [J]. Journal of the Less Common Metals 1987 129(0): 13-30.
- [16] Zhang F L, Luo Y C, Sun K, et al. Effect of Co content on the structure and electrochemical properties of $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{7-x}\text{Co}_x$ ($x=0, 1.2, 1.8$) hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds 2006 424(1~2): 218-224.
- [17] Iwakura C, Matsuoka M, Asai K, et al. Surface modification of metal hydride negative electrodes and their charge/discharge performance [J]. Journal of Power Sources, 1992 38(3): 335-343.
- [18] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. Investigation on the characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.65}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75+x}$ ($x=0.00\sim 0.85$) metal hydride electrode alloys for Ni/MH batteries: Part I: Phase structures and hydrogen storage [J]. Journal of Alloys and Compounds 2005 387(1~2): 147-153.
- [19] Geng M, Feng F, Sebastian P J, et al. Charge transfer and mass transfer reactions in the metal hydride electrode [J]. International Journal of Hydrogen Energy 2001 26(2): 165-169.
- [20] Choquette Y, Ménard H, Brossard L. Electrocatalytic performance of composite-coated electrodes for alkaline water electrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1990 15(1): 21-26.
- [21] Zhao X L, Zhang Y H, Li B W, et al. Investigation on microstructures and electrochemical performances of the $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_x$ ($x=0\sim 1.0$) hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds 2008 454(1~2): 437-441.
- [22] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. Investigation on the characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.65}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75+x}$ ($x=0.00\sim 0.85$) metal hydride electrode alloys for Ni/MH batteries Part II: Electrochemical performances [J]. Journal of Alloys and Compounds 2005 388(1): 109-117.

(责任编辑: 邓大玉)