

## La-Mg-Ni 系 $AB_3$ 型贮氢电极合金的 相结构与电化学性能\*

廖彬<sup>1)</sup> 雷永泉<sup>1)</sup> 吕光烈<sup>2)</sup> 陈立新<sup>1)</sup> 葛红卫<sup>1)</sup> 潘洪革<sup>1)</sup>

1) 浙江大学材料系, 杭州 310027

2) 浙江大学分析测试中心, 杭州 310027

**摘要** XRD Rietveld 分析显示,  $La_xMg_{3-x}Ni_9$  ( $x=1.0-2.3$ ) 均由六方  $PuNi_3$  型结构的主相及少量  $LaNi_5$  及  $MgNi_2$  杂相组成, 主相的晶胞参数随  $x$  的增加而线性增大. 合金的氢化物仍保持  $PuNi_3$  型结构, 但其晶胞体积有较大的膨胀. 电化学测试表明, 随  $x$  增加, 合金的最大放电容量由 88.3 ( $x=1.0$ ) 逐渐增大到 397.5  $mA\cdot h/g$  ( $x=2.0$ ), 然后又降低到 230  $mA\cdot h/g$  ( $x=2.3$ ). 对放电容量超过 348  $mA\cdot h/g$  的合金 ( $x=1.7-2.2$ ), 在放电电流  $i=400-1200$   $mA/g$  的条件下, 合金的高倍率放电性能 (HRD) 均随  $x$  增加而有不同程度的降低. HRD 的缓慢降低主要与合金电极进行电荷迁移反应时的电催化活性的逐渐降低有关, 而在  $x > 2.0$  时, HRD 的快速降低与氢在合金中的扩散速率明显降低有关. 上述合金经 100 次循环后合金的容量保持率为 55.7%—62.9%, 容量衰退较快与循环过程中 La 和 Mg 的氧化腐蚀以及合金较大的吸氢体积膨胀率有关.

**关键词** La-Mg-Ni 型贮氢合金,  $PuNi_3$  型结构, PCT 曲线, 电化学性能, 氢扩散速率

**中图分类号** TG139, TG113 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2005)01-0041-08

## PHASE STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF La-Mg-Ni SYSTEM $AB_3$ TYPE HYDROGEN STORAGE ELECTRODE ALLOYS

LIAO Bin<sup>1)</sup>, LEI Yongquan<sup>1)</sup>, LÜ Guanglie<sup>2)</sup>, CHEN Lixin<sup>1)</sup>, GE Hongwei<sup>1)</sup>, PAN Hongge<sup>1)</sup>

1) Department of Materials and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027

2) Central Laboratory, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Correspondent: LEI Yongquan, professor, Tel: (0571)87951152, E-mail: leiyq@sun.zju.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50131014)

Manuscript received 2004-01-13, in revised form 2004-04-23

**ABSTRACT** XRD Rietveld analysis shows that  $La_xMg_{3-x}Ni_9$  ( $x=1.0-2.3$ ) alloys consist of a main phase with hexagonal  $PuNi_3$ -type structure and a few impurity phases (mainly  $LaNi_5$  and  $MgNi_2$ ), increasing  $x$  leads to an increase in both the lattice parameters and the unit cell volume of the main phase. The hydride of the alloys preserves the  $PuNi_3$  type structure, but shows a large unit cell volume expansion. The electrochemical measures indicate that the desorption plateau pressure ( $P_{c1}$ ) of the alloys decreases noticeably as  $x$  increases, while the maximum discharge capacity ( $C_{max}$ ) increases from 88.3 ( $x=1.0$ ) to 397.5 ( $x=2.0$ ), and then decreases to 230  $mA\cdot h/g$  ( $x=2.3$ ). For the alloys with  $C_{max} > 348$   $mA\cdot h/g$  ( $x=1.7-2.2$ ), the high rate dischargeability (HRD) of the electrodes at  $i=400-1200$   $mA/g$  decreases with increasing  $x$ . The slower decrease of HRD is mainly attributed to the decrease of electrocatalytic activity due to the charge-transfer reaction, and the more rapid decrease of HRD of the alloys with  $x > 2.0$  is related to the lower hydrogen diffusion rate in the bulk of alloy. The rate of capacity retention ( $S_{100}$ ) of the alloys after 100 charge/discharge cycles is around 55.7%—62.9%, the rather fast cycling capacity degradation is mainly due to the corrosion of La and Mg and the large unit cell volume expansion in the hydride phase.

**KEY WORDS** La-Mg-Ni hydrogen storage alloy,  $PuNi_3$ -type structure, PCT curve, electrochemical property, hydrogen diffusion rate

\* 国家自然科学基金 50131014 资助项目

收到初稿日期: 2004-01-13, 收到修改稿日期: 2004-04-23

作者简介: 廖彬, 男, 1971 年生, 博士生

近年来, 以  $AB_5$  型混合稀土系贮氢合金作为负极材料的 Ni/MH 二次电池已实现了大规模的产业化. 除已在各种便携式电子设备中得到广泛应用之外, Ni/MH 电池还在电动工具、电动汽车等领域显示出良好的发展应用

前景。AB<sub>5</sub>型贮氢电极合金具有综合性能良好及成本低廉等优点,但因受到合金晶体结构(CaCu<sub>5</sub>型)的限制,AB<sub>5</sub>型合金的本征贮氢量不高(<1.4%,质量分数),目前商品电极合金的放电容量一般只有300—320 mA·h/g左右<sup>[1]</sup>,且难以得到进一步提高,不能适应Ni/MH电池进一步提高能量密度的发展要求。因此,研究开发各种新型高容量贮氢电极合金的问题已成为进一步提高Ni/MH电池的能量密度和市场竞争能力的技术关键之一而引起人们的广泛关注。目前,国内外研究较多的新型高容量贮氢电极合金主要有AB<sub>2</sub>型Laves相合金<sup>[2,3]</sup>、镁-镍基非晶合金<sup>[4,5]</sup>、钒基固溶体型合金<sup>[6,7]</sup>等类型。但以目前的发展状况来看,AB<sub>2</sub>型合金尚存在初期活化困难及合金的成本较高等问题,而镁-镍基非晶合金及钒基固溶体合金的循环寿命距实用化的要求还有很大的距离,均有待进一步研究改进。另一方面,Kadir等<sup>[8-11]</sup>近年发现的一种具有PuNi<sub>3</sub>型结构、化学式为RMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>(R=RE, Ca, Y)的AB<sub>3</sub>型(A=RE, Mg等; B=Ni)贮氢合金,推动了AB<sub>3</sub>贮氢电极合金的研究取得了新的进展。Chen等人<sup>[12,13]</sup>的研究表明,LaCaMgNi<sub>9</sub>及LaCaMgNi<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>等AB<sub>3</sub>型合金吸氢后生成的氢化物仍保持PuNi<sub>3</sub>型结构,合金的可逆贮氢量可达1.8%—1.87%(质量分数)左右,LaCaMgNi<sub>9</sub>的最大放电容量达356 mA·h/g。Kohno等<sup>[14]</sup>报道了一种La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.5</sub>合金,其最大放电容量高达410 mA·h/g,在所报道的30个循环内表现出良好的循环稳定性。此外,刘永峰等<sup>[15]</sup>还研究了La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>(Ni<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>)<sub>x</sub>(x=2.5—5.0)合金的结构与电化学性能,发现x=3.5时合金的最大放电容量可达396.5 mA·h/g。由于上述La-Mg-Ni系AB<sub>3</sub>型合金的高容量特征及成本低廉,此种AB<sub>3</sub>型合金有望成为Ni/MH电池新一代的高容量贮氢电极材料。

目前,国内外对AB<sub>3</sub>型贮氢电极合金的研究尚处于初始探索阶段,由于有关La-Mg-Ni系三元合金的成分、结构及电化学性能尚未得到系统的研究,在一定程度上影响了AB<sub>3</sub>型多元合金的研究进展。为此,本文以Kadir等<sup>[8]</sup>报道的LaMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>合金为基础,设计了一种La<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Ni<sub>9</sub>(x=1.0—2.3)合金系列,系统地研究了合金A侧La/Mg比例的变化对合金相结构与电化学性能的影响规律与机制,力求使上述三元合金的成分与电化学性能进一步得到优化,从而为La-Mg-Ni系AB<sub>3</sub>型多元贮氢电极合金的研究提供重要依据。

## 1 实验方法

合金试样采用粉末烧结方法制备,将LaNi<sub>3</sub>, MgNi<sub>2</sub>中间合金粉和Ni粉按照一定比例混合均匀后冷压成直径为10 mm的圆柱体,在873—1273 K的氩气气氛中烧结5—7 h,然后经长时间中温退火处理使合金成分均匀化。LaNi<sub>3</sub>由真空感应熔炼制得后经长时间退火处理而成,

MgNi<sub>2</sub>由Mg粉和Ni粉混合冷压后在氩气气氛中烧结制得,所用合金元素的纯度均高于99%。经XRD分析,所制备的LaNi<sub>3</sub>及MgNi<sub>2</sub>二元合金的衍射谱均与国际粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)的标准谱线吻合。

将所制备的合金经机械粉碎成过300目(<50 μm)的粉末。合金及其氢化物的晶体结构采用Rigaku D/max PC2550 X射线衍射仪进行分析,阶梯扫描的数据用Rietveld全谱拟合的方法进行结构精修。SEM观察及微区分析采用Shimadzu EPMA 8705电子探针。合金氢化物试样采用电化学充氢的方法制备,为防止氢化物试样的表面氧化及氢的快速释放,充氢后的电极表面涂上一层油脂后进行结构测定。

将合金粉末与羰基Ni粉按1:3的质量比混合均匀后冷压成直径为10 mm的电极片,将其用两片泡沫镍夹持并经四周点焊后作为待测合金电极。合金电极的电化学性能测试在标准三电极系统中进行,负极为待测合金电极,正极为NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>电极,参比电极为Hg/HgO,电解质为6 mol/L KOH溶液。合金的PCT曲线采用电化学脉冲充放电的方法测定,充放电电流密度为25 mA/g,记录合金电极每次充电或放电后的平衡电位E<sub>eq</sub>。在298 K条件下,合金吸放氢的平衡氢压p<sub>eq</sub>可以由平衡电位E<sub>eq</sub>通过Nernst公式<sup>[16]</sup>计算

$$E_{\text{eq}}(\text{V})(\text{vs Hg/HgO}) = -0.9305 - 0.029547 \lg p_{\text{eq}} \quad (1)$$

在测试合金电极的活化性能、最大放电容量及循环稳定性时,充放电制度为:300 mA/g电流充电2 h,静置5 min后以100 mA/g的电流放电至截止电位-0.6 V(vs Hg/HgO)。合金电极的高倍率放电性能(HRD)测试在电极完全活化后进行,并以 $\text{HRD}_i = C_i / (C_i + C_{50}) \times 100\%$ 表征。测试时先以300 mA/g电流充电2 h,静置10 min后,以大电流(i=400, 800, 1200 mA/g)放电至截止电位-0.6 V(vs Hg/HgO),得放电容量C<sub>i</sub>,静置10 min后再以50 mA/g的小电流放电至同一截止电位,得残余放电容量C<sub>50</sub>。合金电极的交换电流密度I<sub>0</sub>和氢在合金中的扩散系数D分别采用线性极化方法<sup>[17]</sup>及恒电位阶跃放电方法<sup>[18]</sup>测试计算,测试在Solartron SH1287恒电位仪上完成,电化学测试温度均为298 K。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 相结构

图1为La<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Ni<sub>9</sub>(x=1.0—2.3)合金的XRD谱。可以看出,所有合金均由一种结构相同的主相及少量的LaNi<sub>5</sub>和MgNi<sub>2</sub>杂相组成。Rietveld分析表明,上述合金的主相均为PuNi<sub>3</sub>型结构,属R $\bar{3}m$ (Z=3)空间群。在上述组成范围内,烧结试样中杂相(LaNi<sub>5</sub>, MgNi<sub>2</sub>)的丰度值随x值的增加而减小,主相的丰度(质量分数)为

71.7%~96.5%。图 2 为  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  合金的背散射扫描电镜照片, 照片显示出其中含有三种相, 经电子探针分析证实, 照片中的白色区域为  $\text{LaNi}_5$  相, 黑色区域为  $\text{MgNi}_2$  相, 灰色的基底为  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  主相, 与 XRD 分析的结果吻合。

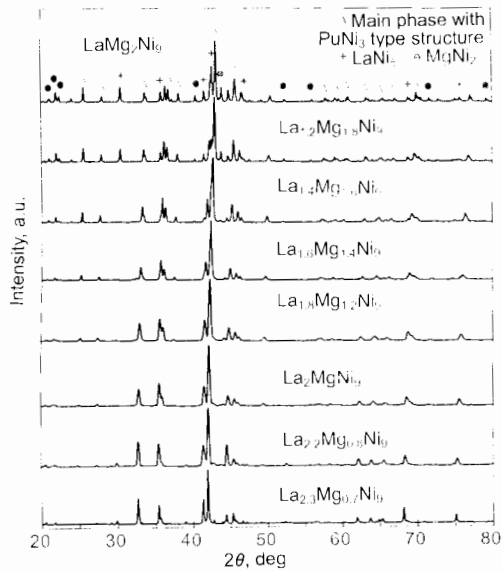


图 1  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0\sim 2.3$ ) 合金的 XRD 衍射谱  
Fig.1 XRD patterns of  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  alloys ( $x=1.0\sim 2.3$ )

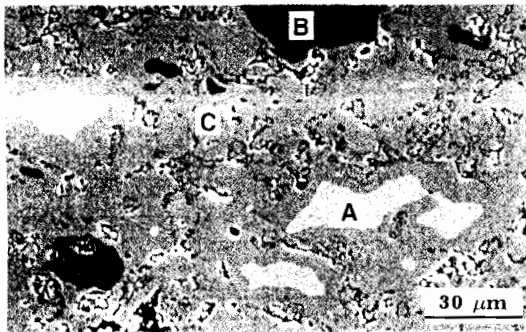


图 2  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  合金的背散射 SEM 照片

Fig.2 Representative SEM micrograph of  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  alloy, showing the three-phase field of A— $\text{LaNi}_5$ , B— $\text{MgNi}_2$ , C— $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  phase

表 1 为 Rietveld 分析所得  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  合金主相的晶体结构参数。可以看出, 在合金主相的  $\text{PuNi}_3$  型结构中,  $3a$  位置 (即  $\text{PuNi}_3$  结构中的 Pu1 原子位置) 全部由 La 原子占据,  $6c$  位置 (即  $\text{PuNi}_3$  结构中的 Pu2 原子位置) 由 Mg 和其余的 La 原子共同占据, 而另一个  $6c$  位置和  $3b$  及  $18h$  位置 (即  $\text{PuNi}_3$  结构的 Ni 原子位置) 仍全部由 Ni 原子占据, 因此该合金的结构式可以表述为  $\text{La}(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_9$ , 与其他研究者报道的  $\text{RMg}_2\text{Ni}_9$  ( $R=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Y}$ ) 合金属于同一种结构类型<sup>[8-11]</sup>。

$\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  合金主相的晶胞参数如表 2 所示, 可

以看出, 合金主相的晶胞参数 ( $a, c$ ) 及晶胞体积 ( $V$ ) 都随 La 含量 ( $x$ ) 的增加而增大, 当  $x$  值由 1.0 增大至 2.3 时,  $a$  轴和  $c$  轴的增长率分别为 2.36% 和 2.61%, 相应的晶胞体积膨胀率为 7.5%。在所研究的组成范围内, 合金的  $c/a$  值基本上保持恒定 ( $c/a=4.82\sim 4.83$ ), 说明上述合金的晶胞尺寸随  $x$  值的增加呈各向同性膨胀。显然, 合金的晶胞参数随 La 含量的增加而增大是因为 La 的原子半径 (0.274 nm) 大于 Mg 的原子半径 (0.172 nm) 所致。经采用最小二乘法拟合, 上述合金的晶胞体积 ( $V$ ) 随 La 含量 ( $x$ ) 的变化规律符合如下的线性方程

$$V = 0.47666 + 0.02835x \quad (\text{nm}^3) \quad (2)$$

按上式将 La 含量外推到  $x=3.0$  时, 可计算出  $\text{LaNi}_3$  二元合金的晶胞体积为  $0.5617 \text{ nm}^3$ , 与文献 [19] 报道的实验结果 ( $0.56027 \text{ nm}^3$ ) 非常接近。此外, 本文制备的  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$  合金的晶胞参数 (如表 2) 也与 Kadir 等<sup>[8]</sup> 报道的合金的晶胞参数值 ( $a=0.49241 \text{ nm}$ ,  $c=2.3875 \text{ nm}$ ,  $V=0.501 \text{ nm}^3$ ) 基本一致。

表 1  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  合金的晶体结构参数 (空间群  $R\bar{3}m$ ,  $Z=3$ )  
Table 1 Crystallographic parameters for  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  with a space group  $R\bar{3}m$  ( $Z=3$ )

Atom Site	Metal atom position			Occupy	
	$x$	$y$	$z$		
La1	$3a$	0	0	0	1
La2	$6c$	0	0	0.14753(13)	0.455
Mg1	$6c$	0	0	0.14753(13)	0.545
Ni1	$6c$	0	0	0.32581(23)	1
Ni2	$3b$	0	0	0.5	1
Ni3	$18h$	0.4941(4)	0.5059(4)	0.08276(15)	1

表 2  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0\sim 2.3$ ) 合金的晶胞参数  
Table 2 Lattice parameters of  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0\sim 2.3$ ) alloys

$x$	$a, \text{nm}$	$c, \text{nm}$	$V, \text{nm}^3$	$c/a$
1.0	0.49466	2.38494	0.5054	4.82
1.2	0.49614	2.39129	0.5098	4.82
1.4	0.49832	2.40181	0.5165	4.82
1.6	0.50047	2.41148	0.5231	4.82
1.7	0.50096	2.41317	0.5245	4.82
1.8	0.50147	2.42250	0.5276	4.83
1.9	0.50281	2.42518	0.5310	4.82
2.0	0.50336	2.42759	0.5327	4.82
2.1	0.50414	2.43145	0.5352	4.82
2.2	0.50483	2.43785	0.5381	4.83
2.3	0.50631	2.44710	0.5433	4.83

## 2.2 贮氢特性

图3为 $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0-2.3$ )合金在298 K时的电化学放氢PCT曲线. 由图可以看出, 随 $x$ 值的增加, 合金的放氢平台压力( $p_{\text{eq}}$ )从 $x=1.0$ 时的0.138 MPa逐渐降低到 $x=2.2$ 时的0.0042 MPa, 说明上述合金氢化物的热力学稳定性随 $x$ 值的增加而增大. 当 $x=2.3$ 时, 合金的PC曲线上没有出现明显的放氢压力平台, 斜率显著增大; 表现出类似非晶氢化物的PCT特性. 研究表明, 贮氢合金的放氢平台压力通常随合金晶胞体积的增大而降低. 经采用最小二乘法拟合, 在 $x=1.0-2.2$ 的组成范围内,  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ 合金在298 K时的放氢平台压力( $\lg p_{\text{eq}}$ )与合金晶胞体积( $V$ )之间存在着如下的对应关系

$$\lg p_{\text{eq}} = -48.229V + 23.65 \quad (3)$$

可以看出,  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0-2.2$ )合金的放氢平台压力的对数值随合金晶胞体积的增大而线性降低. 此规律与文献报道的其它 $\text{AB}_3$ 型合金<sup>[12]</sup>和 $\text{AB}_5$ 型合金<sup>[7]</sup>的变化规律一致.

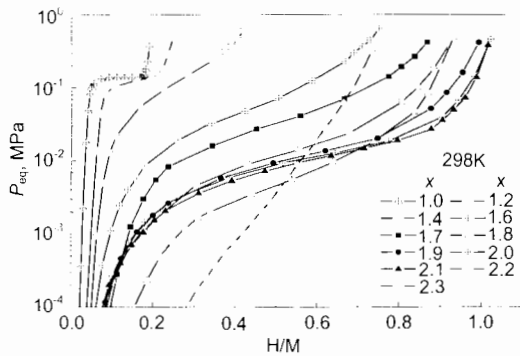


图3  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0-2.3$ )合金电化学放氢PC曲线

Fig.3 The electrochemical desorption PC isotherms for  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  alloys ( $x=1.0-2.3$ ) at 298 K

由图3还可以看出,  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0-2.3$ )合金的贮氢容量(H/M)随 $x$ 值的增加而增大, 并在 $x=2.0$ 时出现极大值( $\text{H}/\text{M}=1.027$ ), 然后又随 $x$ 值的增加而降低到 $x=2.3$ 时的 $\text{H}/\text{M}=0.733$ (见表3). 通常认为, 贮氢合金的贮氢容量一般均随合金晶胞体积的增大而增大, 因为具有较大晶胞体积的合金可以提供较多的间隙位置为氢原子所占据. 在本文的研究中,  $x=1.0-2.0$ 的合金即符合这一规律. 但对 $x > 2.0$ 的合金而言, 虽然合金的晶胞体积随 $x$ 值的增加而进一步增大, 但合金的贮氢容量却有所降低, 其原因可能与这些合金氢化物的晶体结构参数和热力学稳定性的改变等因素有关.

对 $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0-2.3$ )合金电化学充氢后的样品进行的XRD分析进一步证实, 上述合金的氢化物仍保持 $\text{PuNi}_3$ 型结构, 但其晶胞参数均较未吸氢的合金有不同程度的膨胀. 表3列出了部分合金( $x=1.7-2.3$ )

吸氢后的晶胞参数膨胀率以及相关的放氢平台压力( $p_{\text{eq}}$ )及贮氢量(H/M)等数据. 由表3可以看出, 上述合金吸氢后呈各向异性膨胀( $c$ 轴的膨胀明显大于 $a$ 轴), 合金的晶胞体积膨胀率( $\Delta V/V$ )可达23.3%—27.8%, 并随 $x$ 值的增加而增大, 与其平衡氢压逐步降低的变化趋势一致. 由表3还可以看出, 贮氢量最大的 $x=2.0$ 合金所对应的吸氢晶胞体积膨胀率( $\Delta V/V$ )为24.8%, 随 $x$ 值的进一步增加, 合金的 $\Delta V/V$ 值进一步增大而贮氢量(H/M)逐渐降低. 因此认为, 对 $x > 2.0$ 的合金而言, 合金贮氢容量随 $x$ 值增加而降低的原因可能是由于合金吸氢后的晶胞体积膨胀率过大而产生了较大的晶格畸变, 致使可供氢原子占据的间隙位置的数目有所减少所致. 此外, XRD分析还发现, 在 $x=2.3$ 时, 合金氢化物的衍射峰出现了非常明显的宽化现象, 说明该合金过大的吸氢晶胞体积膨胀率( $\Delta V/V=27.8\%$ )所产生的晶格畸变可能已使部分合金氢化物转变为非晶态, 从而使该合金的吸放氢的可逆性及贮氢容量进一步有所降低.

表3  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.7-2.3$ )合金吸氢后的晶胞参数膨胀率、平衡氢压( $p_{\text{eq}}$ )及贮氢容量

Table 3 The rate of expansion of lattice parameters, equilibrium hydrogen pressure ( $p_{\text{eq}}$ ) and hydrogen storage capacity (H/M) for  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.7-2.3$ ) alloys with hydrogen absorption

$x$	$\Delta V/V, \%$	$\Delta a/a, \%$	$\Delta c/c, \%$	$p_{\text{eq}}, \text{MPa}$	H/M
1.7	23.6	6.75	8.45	0.0244	0.869
1.8	23.3	6.67	8.34	0.0101	0.921
1.9	24.3	6.90	8.74	0.0095	0.993
2.0	24.8	6.90	9.32	0.0093	1.027
2.1	25.3	6.88	9.72	0.0035	1.015
2.2	25.9	6.80	10.5	0.0042	0.932
2.3	27.8	5.32	15.2	0.0095	0.733

## 2.3 电化学性能

2.3.1 活化性能及最大放电容量  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ 合金( $x=1.0-2.3$ )的电化学性能如表4所示. 可以看出, 随 $x$ 值的增加, 合金达到最大放电容量( $C_{\text{max}}$ )所需的活化次数 $N_a$ 明显减少, 放电容量显著增大, 并在 $x=2.0$ 处出现极大值(397.5 mA·h/g), 此后又随 $x$ 值的增加而逐渐减小, 在 $x=2.3$ 时仅为230.0 mA·h/g, 与合金贮氢量随 $x$ 值的变化规律基本一致. 研究还表明, 对 $x > 2.0$ 的合金而言, 合金的最大放电容量明显低于按其最大贮氢量(H/M)计算所得的数值, 这与上述合金的氢化物过于稳定或氢化物的部分非晶化从而导致吸放氢可逆性的降低有关.

图4为合金电极活化后在298 K, 100 mA/g电流下的放电曲线, 从图中可以看出, 在所有合金的放电曲线上

表 4  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0-2.3$ ) 合金电极的电化学性能  
 Table 4 Electrochemical properties of the prepared  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0-2.3$ ) alloys

$x$	$C_{\max}$ mA·h/g	$N_a$	HRD, %			$I_0$ , mA/g	$S_{100}$ , %
			$i=400$ mA/g	$i=800$ mA/g	$i=1200$ mA/g		
1.0	88.3	7					
1.2	105.3	8					
1.4	198.9	10					
1.6	309.5	3					
1.7	348.5	3	90.1	79.8	62.3	119.8	62.2
1.8	381.7	2	89.2	73.9	53.2	93.4	61.9
1.9	393.8	2	88.0	74.9	56.7	96.5	62.9
2.0	397.5	2	84.9	72.8	52.7	82.5	60.6
2.1	384.7	2	76.8	62.5	35.2	72.4	60.4
2.2	349.1	2	66.4	51.6	26.5	68.2	55.7
2.3	230.0	2					

Note:  $C_{\max}$ —maximum discharge capacity,  $N_a$ —activation cycles, HRD—high-rate dischargeability,  $I_0$ —exchange current density,  $S_{100}$ —the capacity retention rate after 100 charge/discharge cycles

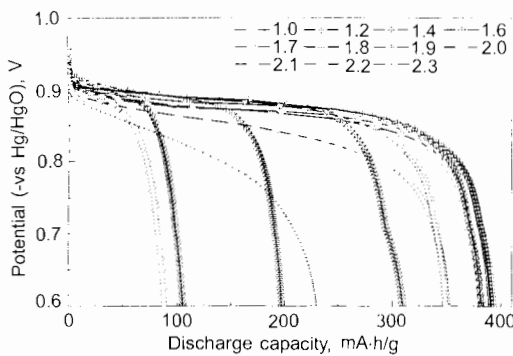


图 4  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0-2.0$ ) 合金电极的放电曲线 (放电电流 100 mA/g, 298 K)

Fig.4 The discharge potential curves of  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0-2.3$ ) electrodes at discharge current density of 100 mA/g (298 K)

都出现有一个反映氢化物中的氢进行电化学氧化的放电电位平台, 显示出良好的放电性能. 随着  $x$  值的增加, 合金的放电中点电位有所降低, 与合金放氢平台压力随  $x$  值增加而降低的变化规律一致. 由以上结果可知, Kadir 等<sup>[8]</sup>报道的  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$  合金 ( $\text{PuNi}_3$  型结构) 的贮氢量很低 ( $H/M=0.20$ ), 放氢平台压力偏高 ( $p_{\text{eq}}=0.13$  MPa), 本文中测得其最大放电容量仅为 88.3 mA·h/g, 不能满足 Ni/MH 电池负极材料的使用要求. 但通过对合金 A 侧 La/Mg 比例的系统优化, 使合金的晶胞体积以及氢化物的热力学稳定性适当增大以后, 可使 La-Mg-Ni 系  $\text{AB}_3$  型三元合金的电化学贮氢性能得到显著提高. 在所研究的合金中, 以  $x=1.7-2.2$  的合金放电容量较高 ( $>348$  mA·h/g), 并具有良好的活化性能 (2-3 次循环). 其中,  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  合金的放电容量高达 397.5 mA·h/g, 比现已

商品化的  $\text{AB}_5$  型合金的放电容量 (320 mA·h/g) 提高了 24% 以上, 是一种具有良好发展应用前景的新型稀土系高容量贮氢电极材料.

2.3.2 高倍率放电性能 从所研究的合金中选择了几种放电容量大于 348 mA·h/g 的合金 ( $x=1.7-2.2$ ), 分别在放电电流为 400, 800, 1200 mA/g 的条件下测试了合金电极的高倍率放电性能 (HRD), 结果如表 4 所示. 由表中数据可以看出, 所有合金电极的 HRD 值均随放电电流的增大而减小, 而在给定的同一放电电流下, 合金电极的 HRD 值又随合金 La 含量的增加而降低, 并以  $x=2.1-2.2$  合金的降低幅度最大. 如在放电电流为 800 mA/g (相当于 2C 倍率放电) 的条件下, 合金电极的 HRD 值由  $x=1.7$  的 79.8% 逐渐降低到  $x=2.0$  的 72.8%, 然后大幅度降低到  $x=2.2$  时的 51.6%. 当放电电流增大到 1200 mA/g 时, 各合金的 HRD 值均不同程度进一步降低.

研究表明<sup>[20]</sup>, 在放电过程中, 贮氢电极合金的反应速度主要取决于发生在电极表面的电荷迁移速率和氢在合金中的扩散速率. 为了查明上述合金的高倍率放电性能随合金中 La 含量增加而降低的原因, 本文进一步测试计算了合金电极的交换电流密度  $I_0$  和氢在合金中的扩散系数  $D$ , 并与合金的高倍率性能进行了关联. 图 5 为  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.7-2.2$ ) 合金的线性极化曲线. 研究表明<sup>[17]</sup>, 在平衡电位附近, 合金电极的交换电流密度  $I_0$  可以表示为

$$I_0 = (RT/F)(I/\eta)_{\eta \rightarrow 0} \quad (4)$$

式中,  $R$ ,  $T$ ,  $F$  和  $\eta$  分别为气体常数, 绝对温度, Faraday 常数及过电位,  $I$  为产生的极化电流. 因此, 由图 5 的线

性极化曲线在平衡电位附近的斜率 ( $I/\eta$ ) 可计算出合金电极的交换电流密度  $I_0$  如表 4 所示. 由表可以看出, 随 La 含量的增加, 合金电极的交换电流密度  $I_0$  由  $x=1.7$  的 119.8 mA/g 逐渐减小到  $x=2.2$  的 68.2 mA/g, 说明上述合金电极的电催化活性随  $x$  值的增加而有明显降低. 图 6 为上述合金电极在放电电流为 1200 mA/g 时的高倍率性能 HRD<sub>1200</sub> 与交换电流密度  $I_0$  的关联曲线. 由图可以看出, 在  $x=1.7-2.0$  的组成范围内, 合金电极的 HRD<sub>1200</sub> 与  $I_0$  之间呈现出良好的线性关系, HRD<sub>1200</sub> 随  $I_0$  数值的减小而线性降低. 说明这些合金电极的高倍率性能主要为发生在电极表面的电荷迁移反应速率控制<sup>[21]</sup>. 但对  $x > 2.0$  的合金而言, 其 HRD<sub>1200</sub> 与  $I_0$  之间的关系明显偏离上述线性规律, 合金电极的 HRD<sub>1200</sub> 随  $I_0$  数值少许减小而急剧降低, 其原因可能与氢在合金中的扩散过程有关.

图 7 为满充态的  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.7-2.2$ ) 合金电极在 +300 mV 电位阶跃后的放电电流 ( $\lg i$ ) - 时间 ( $t$ ) 的响应曲线. 研究表明<sup>[18]</sup>, 当对氢化物电极加载一

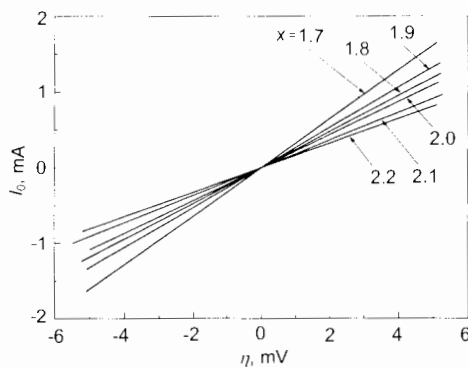


图 5  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  alloy ( $x=1.7-2.2$ ) 合金电极的线性极化曲线

Fig.5 Linear polarization curves of  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  alloy ( $x=1.7-2.2$ ) electrodes

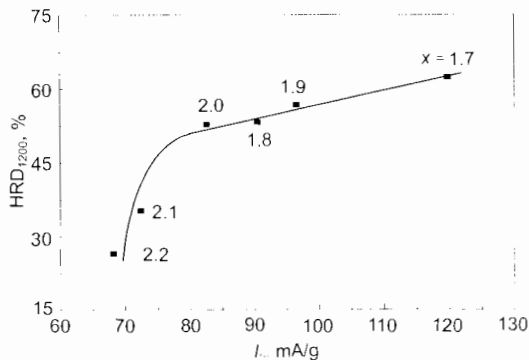


图 6  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  alloy ( $x=1.7-2.2$ ) 合金电极的高倍率性能 HRD<sub>1200</sub> 与交换电流密度的关系

Fig.6 High-rate dischargeability (HRD) at 1200 mA/g of  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  alloy ( $x=1.7-2.2$ ) as a function of exchange current density ( $I_0$ )

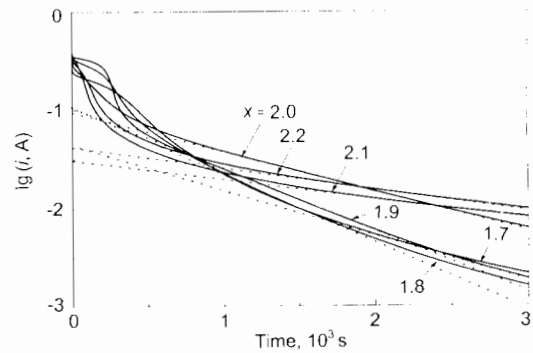


图 7  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  alloy ( $x=1.7-2.2$ ) 合金电极在 +300 mV 电位阶跃下的电流 - 时间响应曲线

Fig.7 Anodic current-time responses for alloy electrodes  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.7-2.2$ ) after +300 mV potential-step

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度非常快, 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度的控制步骤. 假设合金颗粒为球形, 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如下的关系式<sup>[18]</sup>

$$\lg i = \lg((6FD(C_0 - C_s))/(da^2)) - (\pi^2/2.303)(D/a^2)t \quad (5)$$

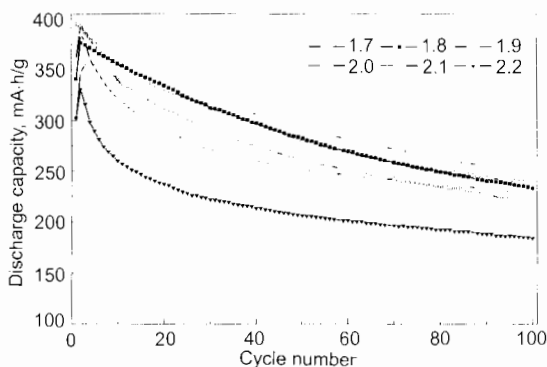
式中,  $D$  为氢的扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $C_0$  为合金的起始氢浓度,  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ;  $C_s$  为合金表面的氢浓度,  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ;  $d$  为合金的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $a$  为合金的颗粒半径,  $\text{cm}$ ;  $i$  为合金的扩散电流密度,  $\text{A}/\text{g}$ ;  $t$  为放电时间,  $\text{s}$ . 从图 7 可以看出, 经过足够长的时间后,  $\lg i$  与  $t$  之间呈现出良好的线性关系. 因此, 通过拟合计算图中曲线的线性部分的斜率可由式 (5) 求得比值  $D/a^2$ , 当已知合金颗粒半径  $a$  时即可以计算出合金的氢扩散系数  $D$ . 采用激光粒度分析仪 (Malvern Mastersizer 2000) 对经 5 次气态吸放氢循环后的  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  合金粉末进行了粒度分析, 测得其平均粒径 (直径) 为  $26.12 \mu\text{m}$ . 假定所研究的合金均具有与之相似的粒度分布, 合金颗粒的平均半径均为  $13 \mu\text{m}$ , 计算出氢在合金中的扩散系数  $D$  如表 5 所示. 可以看出, 合金中氢的扩散系数  $D$  随着  $x$  值的增加而减小, 说明氢在合金中的扩散速率随  $x$  值的增大而逐渐降低, 这与上述合金氢化物的稳定性随  $x$  值增加而增大的变化规律一致. 由表还可以看出, 在  $x=1.7-2.0$  的组成范围内,  $D$  值的减小幅度不大, 但当  $x$  值进一步增大到 2.1—2.2 时, 其  $D$  值迅速减小到只有其它合金  $D$  值的 1/3 左右, 说明氢在  $x > 2.0$  合金中的扩散速率有明显降低. 因此可以认为, 当  $x > 2.0$  时, 合金高倍率放电性能

的明显降低主要是由于此时的电极反应速度受到氢在合金中的扩散速率限制所致。

**2.3.3 充放电循环稳定性** 图 8 为合金电极  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.7-2.2$ ) 的放电容量与充放电循环次数的关系曲线。由图可以看出, 所有合金电极在经 2—3 次循环后即可达到其最大放电容量 ( $C_{\max}=348.5-397.5$  mA·h/g), 但合金的放电容量均随循环次数的增加而有不同程度的降低。合金的循环稳定性以合金电极经 100 次循环后的容量保持率  $S_{100}(=C_{100}/C_{\max}, C_{100}$  为合金电极经 100 次循环后的放电容量) 的计算结果也示于表 4。可以看出, 在  $x=1.7-2.1$  的组成范围内, 合金的循环稳定性相近 ( $S_{100}=60.4\%-62.9\%$ ), 当  $x$  值增大到 2.2 时合金的循环稳定性进一步降低 ( $S_{100}=55.7\%$ )。通常可以认为<sup>[7,22,23]</sup>, 贮氢电极合金的循环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逐渐粉化等因素有关。对循环前以及经 5—50 次循环后  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  合金电极的 XRD 及 XPS 分析表明<sup>[24]</sup>, 合金经多次循环后仍保持  $\text{PuNi}_3$  型结构, 但在合金表面生成了  $\text{La}(\text{OH})_3$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  腐蚀产物, 且腐蚀产物的数量随循环次的增加而增多。因此认为, 合金中的主要吸氢元素 La 和 Mg 的氧化腐蚀是导致上述合金循环容量衰退的重要原因。

**表 5**  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.7-2.2$ ) 合金  $D/a^2$  值及氢扩散系数  
**Table 5** The values of  $D/a^2$  and the hydrogen diffusion coefficient  $D$  in the bulk of  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.7-2.2$ ) alloys

$x$	$D/a^2, 10^{-4}/\text{s}$	$D, 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$
1.7	5.15	8.71
1.8	4.75	8.03
1.9	4.93	8.33
2.0	4.2	7.10
2.1	1.88	3.17
2.2	1.42	2.40



**图 8**  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.7-2.2$ ) 合金电极的循环稳定性

**Fig.8** Cycling stability of  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.7-2.2$ ) alloys electrode (discharge at 100 mA/g, 298 K)

因为 La 和 Mg 的腐蚀消耗不但会降低合金的贮氢容量, 而在合金表面生成的腐蚀钝化层还会降低合金电极的电化学催化活性, 并阻碍合金中氢的扩散进出, 从而使合金电极的充放电性能及放电容量降低。同时, 由表 3 可知, 上述合金吸氢后的晶胞体积膨胀率 ( $\Delta V/V$ ) 较大, 并随  $x$  值的增加而有所增大 ( $\Delta V/V=23.3\%-25.9\%$ )。因此, 在充放电过程中, 由于合金的吸放氢过程伴随着合金晶胞体积的反复膨胀与收缩, 导致合金颗粒的进一步微粉化, 使合金的反应比表面积增大并进一步受到氧化腐蚀是电极容量随循环次数增加而不断衰退的主要原因。研究认为, 通过多元合金化等手段, 提高合金的抗腐蚀性能并降低合金的吸氢体积膨胀是进一步提高上述合金循环稳定性的主要途径。

### 3 结论

采用粉末烧结方法制备了  $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.0-2.3$ ) 三元贮氢合金, 系统地研究了合金 A 侧 La 对 Mg 的部分替代对合金相结构及电化学性能的影响。研究表明, 所有合金的主相均为  $\text{PuNi}_3$  型结构, 属  $R\bar{3}m(Z=3)$  空间群。在合金相的  $\text{PuNi}_3$  型结构中, Pu1 原子位置 (即 3a 位置) 由 La 原子单独占据, Pu2 原子位置 (即 6c 位置) 由 Mg 和其余的 La 原子共同占据。合金主相的晶胞参数及晶胞体积均随着  $x$  值的增加而线性增大。上述合金吸氢后生成的氢化物仍保持  $\text{PuNi}_3$  结构, 但其的晶胞体积进一步有较大的膨胀。随  $x$  值的增加, 合金的放氢平台压力逐渐降低, 而合金的贮氢容量及最大放电容量逐渐增大, 并在  $x=2.0$  时出现极大值 ( $C_{\max}=397.5$  mA·h/g), 然后又随  $x$  值的增加而降低到  $x=2.3$  时的 230 mA·h/g。在放电电流  $i=400-1200$  mA/g 条件下, 对  $C_{\max} > 348$  mA·h/g 的几种合金电极 ( $x=1.7-2.2$ ) 进行的测试表明, 合金电极的高倍率放电性能 (HRD) 均随  $x$  值的增加而有不同程度的降低, 对合金电极反应动力学研究证实, 在  $x=1.7-2.0$  的组成范围内, HRD 的缓慢降低主要与合金电极进行电荷迁移反应时的电催化活性逐渐降低有关, 而在  $x > 2.0$  时, HRD 的快速降低则主要是由于氢在合金中的扩散速率有明显降低所致。 $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$  ( $x=1.7-2.2$ ) 合金电极经 100 次充放电循环后的容量保持率为 55.7%—62.9%, 循环稳定性有待进一步改善。研究发现, 在充放电循环过程中, 合金表面 La 和 Mg 的氧化腐蚀以及合金较大的吸氢体积膨胀率是合金循环容量衰退较快的主要原因。

### 参考文献

- [1] Sakai T, Uehara I, Iwakura H. *J Alloy Compd.* 1999; 293-395: 762
- [2] Ovshinsky S R, Fetecenko M A, Ross J. *Science*, 1993, 260: 176
- [3] Kim D M, Jang K J, Lee J Y. *J Alloy Compd.* 1999; 293-

- 395: 762
- [4] Lei Y Q, Wu Y M, Yang Q M, Wu J, Wang Q D. *Z Phys Chem*, 1994; 183: 379
- [5] Iwakura C, Inoue H, Zhang S G, Nohaza S. *J Alloys Compd*, 1998; 270: 142
- [6] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N, Uehara I. *J Alloys Compd*, 1995; 224: 162
- [7] Reilly J J. In: Besenhard J O ed, *Handbook of Battery Materials*, New York: Wiley, 2000: 154
- [8] Kadir K, Sakai T, Uahara I. *J Alloys Compd*, 1997; 257: 115
- [9] Kadir K, Nuriyama N, Sakai T, Uehara I, Eriksson L. *J Alloys Compd*, 1999; 284: 145
- [10] Kadir K, Sakai T, Uahara I. *J Alloys Compd*, 1999; 287: 264
- [11] Kadir K, Sakai T, Uahara I. *J Alloys Compd*, 2000; 302: 112
- [12] Chen J, Takeshita H T, Tanaka H, Kuriyama N, Sakai T. *J Alloys Compd*, 2000; 302: 304
- [13] Chen J, Kuriyama N, Takeshita H T, Tanaka H, Sakai T, Haruta M. *Electrochem Solid-State Lett*, 2000; 3: 249
- [14] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F, Inaba T, Sakai I, Yamamoto M, Kanda M. *J Alloys Compd*, 2000; 311: L5
- [15] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, Zhu Y F, Lei Y Q. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 666  
(刘永锋, 潘洪革, 高明霞, 朱云峰, 雷水泉. 金属学报, 2003; 39: 666)
- [16] Balej J. *Int J Hydrogen Energy*, 1985; 10: 365
- [17] Notten P H L, Hokkeling P. *J Electrochem Soc*, 1991; 138: 1877
- [18] Zheng G, Popov B N, White R E. *J Electrochem Soc*, 1995; 142: 2695
- [19] Virkar A V, Raman A. *J Less Common Met*, 1969; 18: 59
- [20] Iwakura C, Oura T, Inouse H, Matsuoka M. *Electrochim Acta*, 1996; 41(1):117
- [21] Iwakura C, Matsuoka M, Asai K, Kohno T. *J Power Source*, 1992; 38: 335
- [22] Sun D L, Lei Y Q, Liu W H, Jiang J J, Wu J, Wang Q D. *J Alloys Compd*, 1995; 231: 621
- [23] Willems J J. *Philips J Res*, 1984; 39(Suppl.1): 1
- [24] Liao B, Lei Y Q, Chen L X, Lu G L, Pan H G, Wang Q D. Submitted to *J Alloys Compd*