

## Al对La-Mg-Ni系贮氢合金 电极电化性能的影响

江冰洁<sup>1</sup>, 王敬<sup>1,2</sup>, 穆道斌<sup>1,2</sup>, 陈实<sup>1,2</sup>, 吴伯荣<sup>1,2</sup>, 吴锋<sup>1,2</sup>

- (1. 北京理工大学 化工与环境学院 环境科学工程北京重点实验室, 北京 100081;
2. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

**摘要:** 采用固相扩散法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.7, 1.0$ )和 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )贮氢合金, 采用X射线衍射、能谱分析及循环伏安等方法分析合金的相结构和电极电化性能, 研究元素Al替代对合金电化性能的影响。结果表明: 合金由 $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 和 $\text{LaNi}_3$ 三相组成, 随着Al替代量的增加,  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 相晶胞逐渐膨胀,  $\text{LaNi}_5$ 相大量减少,  $\text{LaNi}_3$ 相增加,  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 相有利于合金电化性能的提高, 然而过高的Al含量会对合金的放电性能带来不利影响。 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.1}$ 合金电极的最大放电容量分别为354.5 mA·h/g和373.1 mA·h/g。循环伏安测试显示较明显的氧化峰和还原峰, 且峰电位差较小, 反映合金电极较好的吸放氢反应可逆性。

**关键词:** La-Mg-Ni-Al; La-Mg-Ni-Co-Al; 贮氢合金; Al替代

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

## Effect of Al substitution on electrochemical performance of La-Mg-Ni hydrogen storage alloys

JIANG Bing-jie<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>1,2</sup>, MU Dao-bin<sup>1,2</sup>, CHEN Shi<sup>1,2</sup>, WU Bo-rong<sup>1,2</sup>, WU Feng<sup>1,2</sup>

- (1. Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
2. National Development Center of High-technology Green Materials, Beijing 100081, China)

**Abstract:**  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.7, 1.0$ ) and  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) hydrogen storage alloys were prepared by solid diffusion reaction under Ar atmosphere. The phase structures of alloys were analyzed by X-ray diffraction (XRD), as well as the electrochemical performance of alloy electrode with cyclic voltammetry (CV) and charge/discharge test, so as to investigate the effect of Al substitution on electrode characteristics. The results show that all alloys are composed of  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  and  $\text{LaNi}_3$  phases. With the increase of  $x$  value, the cell volume of  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  phase enlarges and the content of  $\text{LaNi}_5$  phase becomes low markedly, while the content of  $\text{LaNi}_3$  phase increases.  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  phase can be favorable to improve charge/discharge properties of alloy electrode. However, excessive content of Al has a negative impact on the discharge performance of alloys. The maximum values are 354.5 mA·h/g and 373.1 mA·h/g for  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$  and  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.1}$  electrodes, respectively. Cyclic voltammetry results indicate that the significant peaks responding to oxidation and reduction reactions and small difference between peak potentials mean good reversibility of the electrode during charge/discharge reaction.

**Key words:** La-Mg-Ni-Al; La-Mg-Ni-Co-Al; hydrogen storage alloys; Al substitution

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2002CB211800); 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA11A104); 北京理工大学学校基础研究基金资助项目(20060542011)

收稿日期: 2008-04-08; 修订日期: 2008-08-01

通讯作者: 穆道斌, 副教授, 博士; 电话: 010-68912528; 传真: 010-68912528; E-mail: mudb@bit.edu.cn

近年来,随着能源日益紧张和人们环保意识的不断增强,寻求新型可再生能源成为一个迫切的要求。镍-金属氢化物(Ni/MH)二次电池具有高能量密度、高充放电速率、耐过充过放、长寿命及环境污染小等优点,因而倍受人们青睐,已成为新能源领域的一个重要发展方向。研究人员开展了大量的研究工作以提高Ni/MH电池贮氢合金电极的综合性能<sup>[1-2]</sup>。传统的AB<sub>5</sub>型合金因受到晶体结构(CaCu<sub>5</sub>型)的限制,实际放电容量最高只能达到330 mA·h/g,已不能适应Ni/MH电池进一步提高能量密度的发展趋势<sup>[3]</sup>。近几年来,一种新型的AB<sub>3-3.5</sub>合金引起了人们的极大关注<sup>[4-6]</sup>。研究表明,该合金具有PuNi<sub>3</sub>和CaCu<sub>5</sub>混合结构,其最大可逆吸氢量为1.8%(质量分数)左右,最大放电容量可达410 mA·h/g,且这类合金的价格并不比传统商业化AB<sub>5</sub>型合金的高,这使其非常有希望成为新一代Ni/MH电池的负极材料,但该合金循环稳定性差、寿命低的问题是不容回避的,也限制了其应用开发。

虽然通过元素掺杂等手段对这类合金可以进行改性,像Co、Cu、Sm和Dy等元素替代在改善合金的电化学性能上能起到一定作用<sup>[7-9]</sup>,但目前这方面的研究并没有突破性进展,对于这种潜在的镍氢电池高性能负极材料的研究还是受到了广泛的关注。在本研究中,针对这种合金循环性能差的问题,研究了合金成分对电极性能的影响,特别是一些替代元素如Al和Co等的作用。本文作者通过对La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.5-x</sub>Al<sub>x</sub> (x=0~1.0)和La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.7-x</sub>Al<sub>x</sub> (x=0~0.4)两个体系贮氢合金的比较研究,着重探讨了替代元素Al对这种合金电极电化学性能的影响规律及其作用机理。

## 1 实验

### 1.1 合金制备与性能测试

用固相扩散法制备了La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.5-x</sub>Al<sub>x</sub> (x=0, 0.1, 0.3, 0.7, 1.0)和La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.7-x</sub>Al<sub>x</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)贮氢合金。金属粉末按设定比例混合均匀后压制成药片,在管式电阻炉中氩气气氛保护下于900 °C恒温一定时间,随炉冷却到室温后,取出试样粉碎过筛至75 μm待用。

按质量比1:3称取一定量贮氢合金粉和羰基镍粉,混合均匀后冷压成直径为10 mm的小圆片作为待测合金电极。合金电极的电化学性能测试用的对电极为电化学容量远高于待测合金电极的烧结式氢氧化镍电极(Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH),电解液为6 mol/L KOH水溶液。在LAND系列充放电仪上进行合金电极的循环容量、活

化性能及循环稳定性测试。

### 1.2 结构表征与循环伏安测试

在Rigaku D<sub>MAX</sub>-RB 12 kW 旋转阳极衍射仪上进行合金粉末的X射线衍射分析,采用Cu靶,2θ角范围为10°~110°。通过CAMBRIDGE S-360 扫描电子显微镜进行EDS能谱分析。

循环伏安测试通过电化学工作站(CHI1000, 上海辰华仪器公司)采用三电极体系进行,工作电极为填有贮氢合金粉末的微电极(直径50 μm),对电极为Ni片,参比电极为Hg/HgO(6 mol/L KOH溶液)电极,电解液为6 mol/L KOH溶液,扫描速率为10 mV/s,扫描电位范围为-1.0~0 V。文中的测试电位都是相对于Hg/HgO参比电极的。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD分析

由偶合连续扫描法测得的La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.5-x</sub>Al<sub>x</sub>和La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.7-x</sub>Al<sub>x</sub>贮氢合金的X射线衍射谱如图1所示。由图1可看出,合金结构比较复杂,主要由六方CaCu<sub>5</sub>型LaNi<sub>5</sub>相,六方Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>型La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相和菱方PuNi<sub>3</sub>型LaNi<sub>3</sub>相三相组成<sup>[10]</sup>,随着Al含量的增加,合金的X射线衍射谱有明显的变化;在La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.7-x</sub>Al<sub>x</sub>系列合金中,随着Al对Co替代量的增加,LaNi<sub>5</sub>相和La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相减少,而LaNi<sub>3</sub>相明显增加;在La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.5-x</sub>Al<sub>x</sub>合金中,添加Al元素后,随着Al对Ni替代量的增加,LaNi<sub>5</sub>相大量减少,LaNi<sub>3</sub>相增加。EDS能谱分析结果表明(见表1),x=0.1时,合金的化学计量比n<sub>B</sub>:n<sub>A</sub>约为5.1;x=1.0时,合金的化学计量比n<sub>B</sub>:n<sub>A</sub>约为3.6,这与X射线衍射结果相似,即随着Al的增加,合金中不同相比例发生一定变化。同时,分析认为,测试得到的计量比与实验设计值有所偏差的原因主要在于合成过程中元素扩散不太均匀,导致各相没有均匀分布,而在测试过程中,只是选取了几个区域进行EDS能谱分析,因此测试结果与实验设计值有所偏差。

根据X射线衍射数据计算得到的合金晶胞参数和相组成分析列于表2和3。从表2和3中可看出,随着Al替代量的增加,La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.5-x</sub>Al<sub>x</sub>系列合金中LaNi<sub>5</sub>相的a轴先增大后减小,c轴先减小后增大;LaNi<sub>3</sub>相的c轴增大,a轴和晶胞体积减小;La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相的c轴和晶胞体积显著增大;La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.7-x</sub>Al<sub>x</sub>系列合金中LaNi<sub>5</sub>相和La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相晶胞体积都增大。

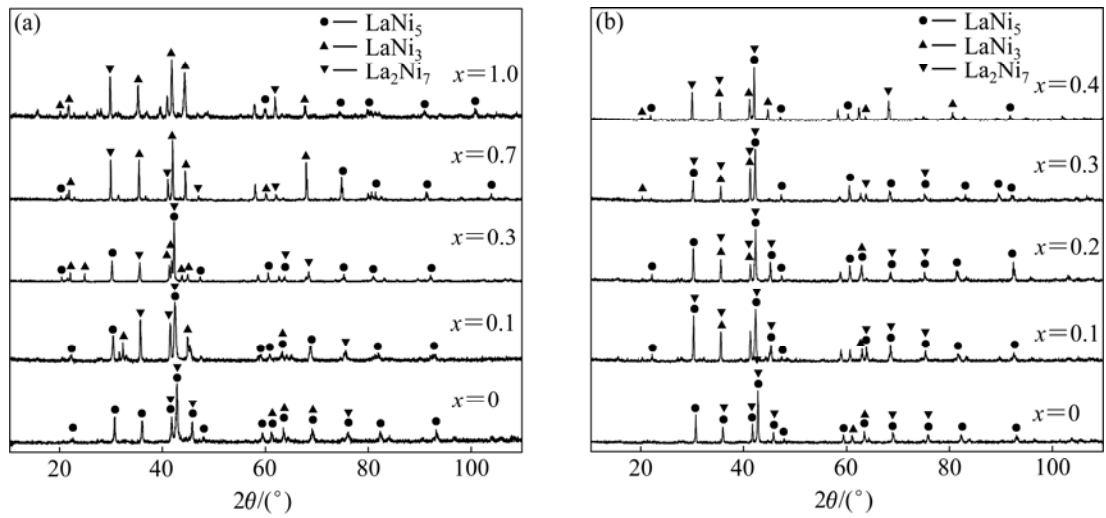


图1 贮氢合金粉末的X射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of hydrogen storage alloys: (a)  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$ ; (b)  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x$

表1  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.1, 1.0$ )合金的EDS能谱分析结果

Table 1 EDS analysis results of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.1, 1.0$ ) alloys

| Alloy  | Mass fraction/% |         |          |         | $n_B/n_A$ |
|--|-----------------|---------|----------|---------|-----------|
|  | La              | Mg      | Ni       | Al      |           |
| $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$ | 29.674 0        | 0.506 6 | 69.577 6 | 0.241 9 | 5.1       |
| $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.5}\text{Al}_{1.0}$ | 20.456 2        | 1.333 2 | 74.087 5 | 4.123 2 | 3.6       |

表2 贮氢合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$ 的晶胞参数和相组成

Table 2 Cell parameters and phases of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$  hydrogen storage alloy

| $x$ | Phase                    | Space group   | Unit cell parameter/nm |          | Cell volume / $\text{nm}^3$ |
|-----|--------------------------|---------------|------------------------|----------|-----------------------------|
|     |                          |               | $a$                    | $c$      |                             |
| 0   | $\text{LaNi}_5$          | P6/mmm (191)  | 0.501 25               | 0.396 31 | 0.086 232 5                 |
|     | $\text{LaNi}_3$          | R-3m (166)    | —                      | —        | —                           |
|     | $\text{La}_2\text{Ni}_7$ | P63/mmc (194) | 0.501 69               | 2.379 17 | 0.518 585 2                 |
| 0.1 | $\text{LaNi}_5$          | P6/mmm (191)  | 0.503 05               | 0.399 17 | 0.087 478 9                 |
|     | $\text{LaNi}_3$          | R-3m (166)    | —                      | —        | —                           |
|     | $\text{La}_2\text{Ni}_7$ | P63/mmc (194) | 0.504 79               | 2.405 31 | 0.530 783 0                 |
| 0.3 | $\text{LaNi}_5$          | P6/mmm (191)  | 0.519 69               | 0.380 96 | 0.089 102 2                 |
|     | $\text{LaNi}_3$          | R-3m (166)    | 0.439 63               | 2.480 76 | 0.479 527 2                 |
|     | $\text{La}_2\text{Ni}_7$ | P63/mmc (194) | 0.505 25               | 2.444 29 | 0.540 381 8                 |
| 0.7 | $\text{LaNi}_5$          | P6/mmm (191)  | 0.498 68               | 0.398 96 | 0.085 922 0                 |
|     | $\text{LaNi}_3$          | R-3m (166)    | 0.433 73               | 2.666 07 | 0.385 746 6                 |
|     | $\text{La}_2\text{Ni}_7$ | P63/mmc (194) | 0.498 91               | 2.481 84 | 0.535 002 1                 |
| 1.0 | $\text{LaNi}_5$          | P6/mmm (191)  | 0.499 76               | 0.399 93 | 0.086 503 5                 |
|     | $\text{LaNi}_3$          | R-3m (166)    | 0.400 10               | 2.655 25 | 0.371 398 9                 |
|     | $\text{La}_2\text{Ni}_7$ | P63/mmc (194) | 0.495 66               | 5.702 96 | 1.213 365 2                 |

表 3 贮氢合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x$ 的晶胞参数和相组成

Table 3 Cell parameters and phases of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x$  hydrogen storage alloy

| x   | Phase                           | Space group   | Unit cell parameter/nm |          | Cell volume /nm <sup>3</sup> |
|-----|---------------------------------|---------------|------------------------|----------|------------------------------|
|     |                                 |               | a                      | c        |                              |
| 0   | LaNi <sub>5</sub>               | P6/mmm (191)  | 0.501 32               | 0.395 82 | 0.086 151 1                  |
|     | LaNi <sub>3</sub>               | R-3m (166)    | —                      | —        | —                            |
|     | La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> | P63/mmc (194) | 0.499 63               | 2.479 61 | 0.536 053 6                  |
| 0.1 | LaNi <sub>5</sub>               | P6/mmm (191)  | 0.503 27               | 0.398 22 | 0.087 346 5                  |
|     | LaNi <sub>3</sub>               | R-3m (166)    | —                      | —        | —                            |
|     | La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> | P63/mmc (194) | 0.504 67               | 2.432 78 | 0.536 599 8                  |
| 0.2 | LaNi <sub>5</sub>               | P6/mmm (191)  | 0.501 91               | 0.400 98 | 0.087 479 2                  |
|     | LaNi <sub>3</sub>               | R-3m (166)    | —                      | —        | —                            |
|     | La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> | P63/mmc (194) | 0.505 53               | 2.425 83 | 0.536 886 9                  |
| 0.3 | LaNi <sub>5</sub>               | P6/mmm (191)  | 0.505 29               | 0.397 01 | 0.087 783 9                  |
|     | LaNi <sub>3</sub>               | R-3m (166)    | —                      | —        | —                            |
|     | La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> | P63/mmc (194) | 0.505 37               | 2.406 64 | 0.540 302 8                  |
| 0.4 | LaNi <sub>5</sub>               | P6/mmm (191)  | 0.497 54               | 0.417 18 | 0.089 436 9                  |
|     | LaNi <sub>3</sub>               | R-3m (166)    | 0.427 43               | 2.483 65 | 0.433 906 3                  |
|     | La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> | P63/mmc (194) | 0.507 30               | 2.440 01 | 0.543 813 8                  |

晶胞体积的增大主要是由于Al的原子半径大于Ni和Co的原子半径引起的,同时也表明, x值在一定范围内变化时, Al元素可以线性固溶于La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相中,但随着Al含量的继续增加, La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相晶胞逐渐膨胀、能量逐渐升高,从而使LaNi<sub>3</sub>相增多<sup>[1]</sup>。这意味着Al是A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>型结构一种不稳定元素,较大量Al的加入导致了LaNi<sub>3</sub>相的形成。

从以上分析可以看出,合金主要由LaNi<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>和LaNi<sub>3</sub>三相相组成,添加Al元素后,随着Al替代量的增加,La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相晶胞逐渐膨胀,LaNi<sub>5</sub>相大量减少,LaNi<sub>3</sub>相增加,而La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>相对于合金综合电化学性能的提高是有利的。

### 2.2 电化学贮氢性能

合金电极采用 100 mA/g恒流充电 4 h,静置 10 min,然后以 100 mA/g恒流放电,截止电压为 1.0 V,静置 10 min,依次循环。在此充放电条件下,比较了循环 50 周后的容量(S<sub>50</sub>)保持性。

图 2 所示为合金电极具有最大放电容量值时的放电曲线。由图 2 可看出,所有合金电极的放电曲线中均包含一个反映合金氢化物中的氢进行氧化反应的放电电位平台,且随着x的增加,La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.5-x</sub>Al<sub>x</sub> (x=0, 0.1, 0.3, 0.7, 1.0)合金的放电容量先升高,然后急剧下降,从 354.5 mA·h/g(x=0.1)下降到 100 mA·h/g(x=1.0),

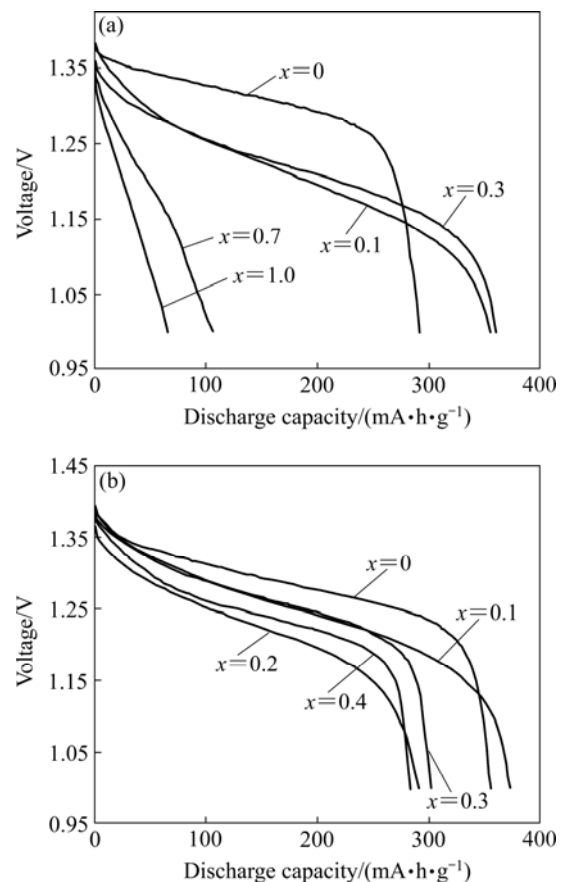


图 2 贮氢合金电极的放电曲线  
 Fig.2 Discharge curves of hydrogen storage alloy electrodes:  
 (a)  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$ ; (b)  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x$

$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )合金的放电容量随 $x$ 值的增加也是先升高后降低, 从  $373.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ( $x=0.1$ )下降到  $283.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ( $x=0.4$ ), 说明适量添加Al可改善合金放电容量, 但过高的Al替代量反而使合金的电化学贮氢量减小。此外可以发现, 添加了Al元素之后, 合金电极的放电容量越小, 则放电中点电压越低。分析认为这与两方面因素有关<sup>[12]</sup>, 一是 $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 相晶胞体积的增大导致了放电中点电压的下降; 一是过高的Al含量会使合金电极在放电过程中的极化电阻及过电位较大, 对合金的放电性能带来不利影响。

合金电极的电化学性能测试结果如表4和5所列。图3所示为合金电极的循环性能曲线。由图3可看出, 对于 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$ ( $x=0\sim 1.0$ )系列合金来说, 较低的Al替代量可改善合金的活化性能, 当 $x\leq 0.3$ 时, 合金电极在3次充放电循环内即可活化, 并达到最大放电容量; 而当 $x\geq 0.7$ 时, 合金需要12个充放电循环才能完全活化, 且放电容量较低; Al的替代在不同程度上改善了合金的循环性能, 但随着替代量的增大, 合金的容量保持率从84.64%降低到78.30%。对于 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x$ ( $x=0\sim 0.4$ )系列合金来说, Al含

表4 贮氢合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$ 的电化学性能

Table 4 Electrochemical performance of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$  hydrogen storage alloys

| $x$ | Activation number | Maximum discharge capacity/( $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Capacity retention, $S_{50}/\%$ |
|-----|-------------------|---|---------------------------------|
| 0   | 5                 | 291.5   | 72.86                           |
| 0.1 | 3                 | 354.5   | 84.65                           |
| 0.3 | 3                 | 359.6   | 81.31                           |
| 0.7 | 12                | 221.2   | 78.39                           |
| 1.0 | 14                | 100.0   | 78.30                           |

表5 贮氢合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x$ 的电化学性能

Table 5 Electrochemical performance of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x$  hydrogen storage alloys

| $x$ | Activation number | Maximum discharge capacity/( $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Capacity retention, $S_{50}/\%$ |
|-----|-------------------|---|---------------------------------|
| 0   | 3                 | 355.4   | 77.80                           |
| 0.1 | 5                 | 373.1   | 84.83                           |
| 0.2 | 4                 | 280.6   | 85.00                           |
| 0.3 | 6                 | 301.8   | 90.16                           |
| 0.4 | 4                 | 283.7   | 89.04                           |

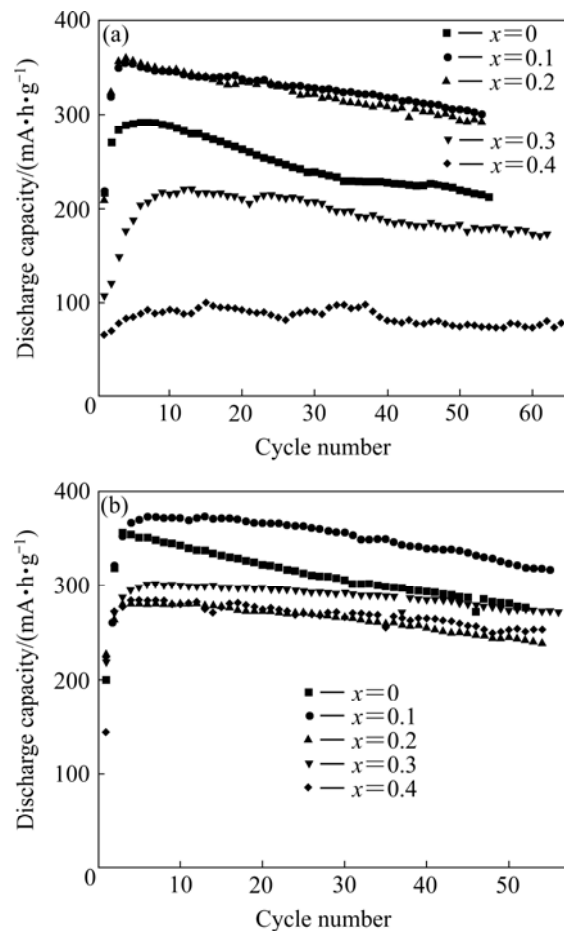


图3 贮氢合金电极的充放电循环曲线

Fig.3 Charge-discharge cycle curves of hydrogen storage alloy electrodes: (a)  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$ ; (b)  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x$

量的变化对合金活化性能并没有显著影响, 这可能是由于合金含有对活化性能有利的Co元素所致<sup>[9]</sup>, 且随 $x$ 值的增加, 合金的容量保持率表现为先升高后降低的规律。

由此可见, 对这两种体系合金, 较低的Al替代量可改善合金的最大放电容量和循环性能, 而过高的Al含量不利于合金电化学性能的提高。结合合金相结构的分析可以发现, 当Al含量较高时,  $\text{LaNi}_3$ 相较多, 合金的电化学性能下降, 这是由于 $\text{AB}_3$ 型结构由1/3的 $\text{AB}_5$ 型结构和2/3的 $\text{AB}_2$ 型结构组成<sup>[13]</sup>。而一般来说, 在吸放氢过程中,  $\text{AB}_2$ 型结构的利用率要低于 $\text{AB}_5$ 型结构的, 因此单一的 $\text{AB}_3$ 型结构的利用率比较低。合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.1}$ 中的 $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 相要明显多于合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$ 中的 $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 相, 而前者也恰好表现出了更好的电化学性能, 这是由于 $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ 型合金具有比 $\text{CaCu}_5$ 型合金更高的容量以及比 $\text{PuNi}_3$ 型合金更好的循环性能<sup>[14]</sup>。

贮氢合金电极容量衰退主要是受两个因素影响: 合金表面吸氢元素的氧化腐蚀以及合金颗粒的粉化<sup>[15]</sup>。对于La-Mg-Ni系合金, 吸氢的La和Mg元素易氧化腐蚀(生成La(OH)<sub>3</sub>和Mg(OH)<sub>2</sub>), 特别是Mg在碱液中明显失效, 以及合金较大的吸氢体积膨胀率导致合金在循环过程中不断粉化, 同时这种粉化也加速了合金的氧化腐蚀, 因此, 这种合金电极循环稳定性较差。而添加Al元素后, 在充放电循环过程中, Al在合金表面可以形成一层致密的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜, 阻碍了合金表面与电解液的直接接触, 起到了保护作用, 从而抑制了合金电极循环性能的衰退<sup>[16-17]</sup>, 因此, 掺杂Al元素后, 提高了合金的充放电循环稳定性。

### 2.3 循环伏安曲线

贮氢合金在充电时(即循环伏安中向阴极扫描), 伴随氢离子的电化学还原, 在电极表面形成吸附氢原

子, 这些吸附的氢原子进一步向合金内部扩散, 形成MH氢化物; 放电时(即CV中反向扫描), 氢化物中的氢又扩散到电极表面并被氧化<sup>[18]</sup>。

图4所示为La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.5-x</sub>Al<sub>x</sub>(x=0.1, 1.0)和La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.7-x</sub>Al<sub>x</sub>(x=0.1, 0.4)合金电极的循环伏安曲线。由图4可看出, 合金显示了较明显的氧化峰和还原峰, 且峰峰电位差较小, 说明合金的氧化还原反应可逆性较好。此外, Al含量的增加使得还原峰电位略向负方向移动, 氧化峰电位略向正方向移动, 且峰电流减小, 说明过高的Al替代量使得合金的可逆性和放电容量下降, 这一结果与合金电极的充放电性能测试结果相吻合。同时还发现, La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub>合金的峰电流高于La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.4</sub>Al<sub>0.1</sub>合金的峰电流, 说明前者具有更高的电化学容量, 而这两种合金电极的放电容量测试也体现了同样的结果(分别为373.1 mA·h/g和354.5 mA·h/g)。

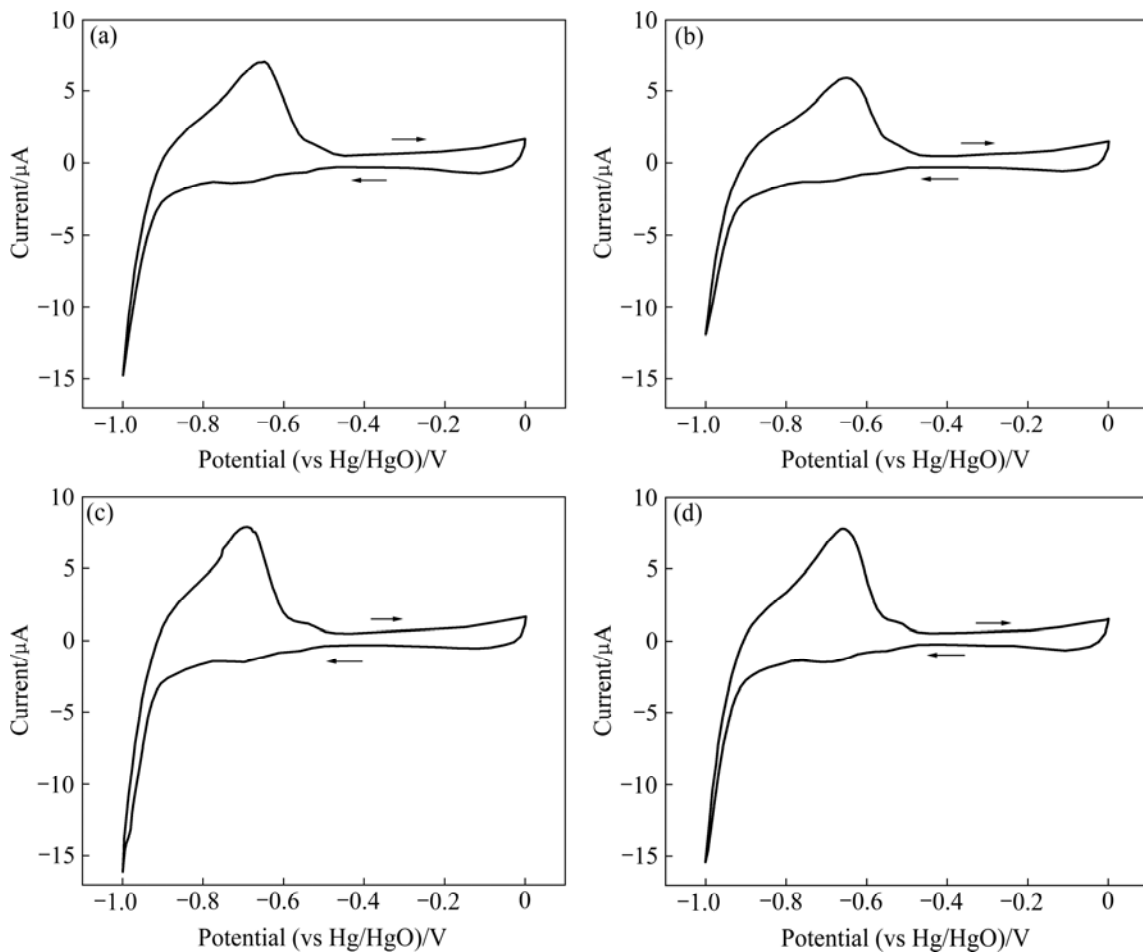


图4 La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.5-x</sub>Al<sub>x</sub>和La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.7-x</sub>Al<sub>x</sub>贮氢合金的循环伏安曲线(扫描速率 10 mV/s)

Fig.4 Cyclic voltammery curves of La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.5-x</sub>Al<sub>x</sub> and La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.7-x</sub>Al<sub>x</sub> hydrogen storage alloys (scanning rate 10 mV/s): (a) La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.4</sub>Al<sub>0.1</sub>; (b) La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.5</sub>Al<sub>1.0</sub>; (c) La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub>; (d) La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.3</sub>Al<sub>0.4</sub>

### 3 结论

1)  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.1\sim 1.0$ ) 和  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.1\sim 0.4$ ) 合金均由  $\text{LaNi}_5$  相、 $\text{La}_2\text{Ni}_7$  相和  $\text{LaNi}_3$  相三相组成, 随着 Al 替代量的增加,  $\text{LaNi}_5$  相大量减少,  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  相晶胞逐渐膨胀,  $\text{LaNi}_3$  相增加。 $\text{La}_2\text{Ni}_7$  相对合金综合电化学性能的提高是有利的。

2)  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$  和  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.1}$  合金电极的最大放电容量分别为 354.5 和 373.1 mA·h/g, 循环 50 周的容量保持率( $S_{50}$ )分别为 84.65% 和 84.83%。Al 的替代改善了合金的充放电循环性能, 但过高的 Al 含量则对合金的放电性能带来不利影响。

3) 循环伏安测试表明, 合金吸放氢反应的可逆性较好, 过高的 Al 含量使得合金充放电反应的可逆性能和放电容量下降, 这与合金电极充放电测试结果相一致。

### REFERENCES

- [1] ZHU Yun-feng, PAN Hong-ge, GAO Ming-xia, MA Jian-xin, LEI Yong-quan, WANG Qi-dong. Electrochemical studies on the Ti-Zr-V-Mn-Cr-Ni hydrogen storage electrode alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28(3): 311-316.
- [2] 韩选利, 侯雪燕, 许妮君, 朱睿. 稀土-镁-镍系贮氢合金电极材料的最新研究进展[J]. 稀土, 2007, 28(5): 97-103.  
HAN Xuan-li, HOU Xue-yan, XUN Ni-jun, ZHU Rui. Recent progress in investigation of RE-Mg-Ni hydrogen storage electrode materials[J]. Chinese Rare Earths, 2007, 28(5): 97-103.
- [3] 雷永泉. 新能源材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000: 44.  
LEI Yong-quan. New energy materials[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000: 44.
- [4] LIAO Bin, LEI Yong-quan, CHEN Li-xin, LÜ Guang-lie, PAN Hong-ge, WANG Qi-dong. A study on the structure and electrochemical properties of  $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{0.95}\text{M}_{0.05})_9$  ( $M=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Sn}$ ) hydrogen storage electrode alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 376(1/2): 186-195.
- [5] 刘永锋, 潘洪革, 金勤伟, 李锐, 李寿权, 葛红卫, 雷永泉. 温度对 La-Mg-Ni-Co-Mn 贮氢电极合金电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 802-808.  
LIU Yong-feng, PAN Hong-ge, JIN Qin-wei, LI Rui, LI Shou-quan, GE Hong-wei, LEI Yong-quan. Effects of temperature on electrochemical properties of La-Mg-Ni-Co-Mn hydrogen storage electrode alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 802-808.
- [6] 张法亮, 罗永春, 张永超, 邓安强, 康龙, 陈剑虹. La-Mg-Ni系 $\text{A}_2\text{B}_7$ 型贮氢合金的结构与电化学性能[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(5): 592-598.  
ZHANG Fa-liang, LUO Yong-chun, ZHANG Yong-chao, DENG An-kang, KANG Long, CHEN Jian-hong. Structure and electrochemical properties of  $\text{A}_2\text{B}_7$ -type La-Mg-Ni hydrogen storage alloys[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2006, 24(5): 592-598.
- [7] 唐睿, 刘丽琴, 柳永宁, 于光, 朱杰武, 刘晓东.  $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$  贮氢合金的结构及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(7): 1057-1061.  
TANG Rui, LIU Li-qin, LIU Yong-ning, YU Guang, ZHU Jie-wu, LIU Xiao-dong. Structure and electrochemical properties of  $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$  hydrogen storage alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(7): 1057-1061.
- [8] 杜青春, 魏伟, 阎汝煦, 王大辉, 康龙, 罗永春.  $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{7-x}\text{Cu}_x$  ( $x=0.1\sim 1.2$ ) 贮氢合金电化学性能的研究[J]. 功能材料与器件学报, 2005, 11(4): 476-480.  
DU Qing-chun, WEI Wei, YAN Ru-xun, WANG Da-hui, KANG Long, LUO Yong-chun. Electrochemical properties of  $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{7-x}\text{Cu}_x$  ( $x=0.1\sim 1.2$ ) hydrogen storage alloy[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2005, 11(4): 476-480.
- [9] 张法亮, 罗永春, 孙凯, 康龙, 陈剑虹.  $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{7-x}\text{Co}_x$  ( $x=0\sim 1.8$ ) 贮氢合金结构和电化学性能研究[J]. 功能材料, 2006, 37(2): 265-268.  
ZHANG Fa-liang, LUO Yong-chun, SUN Kai, KANG Long, CHEN Jian-hong. A study on the structure and electrochemical properties of  $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{7-x}\text{Co}_x$  ( $x=0\sim 1.8$ ) hydrogen storage alloys[J]. Functional Materials, 2006, 37(2): 265-268.
- [10] CHAI Y J, SAKAKI K, ASANO K, ENOKI H, AKIBA E, KHNHO T. Crystal structure and hydrogen storage properties of La-Mg-Ni-Co alloy with superstructure[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(6): 545-548.
- [11] 许剑轶.  $\text{A}_2\text{B}_7$ 型 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{M}_x$  贮氢合金相结构及电化学性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2006: 29-32.  
XU Jian-yi. A study on the structure and electrochemical properties of  $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{M}_x$   $\text{A}_2\text{B}_7$  type hydrogen storage alloys[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2006: 29-32.
- [12] CHU Hai-liang, ZHANG Yao, QIU Shu-jun, QI Yan-ni, SUN li-xian, XU Fen, WANG Qing, DONG Chuang. Electrochemical performances of cobalt-free  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}(\text{MnAl}_2)_x$  ( $x=0\sim 0.2$ ) hydrogen storage alloy electrodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 457(1/2): 90-96.
- [13] CHEN J, TAKESHITA H T, TANAKA H, KURIYAMA N,

- SAKAI T, UEHARA I, HARUTA M. Hydriding properties of  $\text{LaNi}_3$  and  $\text{CaNi}_3$  and their substitutes with  $\text{PuNi}_3$ -type structure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 302(1/2): 304-313.
- [14] ZHANG Fa-liang, LUO Yong-chun, CHEN Jiang-ping, YAN Ru-xun, KANG Long, CHEN Jian-hong. Effect of annealing treatment on structure and electrochemical properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$  alloy electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 150: 247-254.
- [15] ZHANG Xin-bo, SUN Dan-zi, YIN Wen-ya, CHAI Yu-jun, ZHAO Min-shou. Crystallographic and electrochemical characteristics of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})_x$  ( $x=0-0.8$ ) hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 154(1): 290-297.
- [16] 赵东江, 马松艳, 蔡称心, 王宝忱.  $\text{MnNi}_{4-x}\text{MnAl}_x$ 贮氢电极的交流阻抗研究[J]. *电源技术*, 1994, 2: 29-32.
- ZHAO Dong-jiang, MA Song-yan, CAI Chen-xin, WANG Bao-chen. EIS study of  $\text{MnNi}_{4-x}\text{MnAl}_x$  hydrogen storage electrode[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 1994, 2: 29-32.
- [17] SAKAI T, MIYAMURA H, KURIYAMA N, KATO A, OGURO K, ISHIKAWA H. The influence of small amounts of added elements on various anode performance characteristics for  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ -based alloys[J]. *Journal of the Less-Common Metals*, 1990, 159: 127-139.
- [18] CUI N, LUO J L. An AC impedance study of self-discharge mechanism of nichel-metal hydride (Ni-MH) battery using  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ -type hydrogen storage alloy anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(24): 3973-3981.

(编辑 李艳红)