

复相 La-Mg-Ti-Ni-Co 基 AB₃ 型储氢合金的 相结构与电化学性能衰退机理研究

董振伟¹ 熊海岩² 石仪超¹ 高远浩^{1*}

(1.许昌学院新材料与能源学院,许昌 461000;2.许昌学院学生工作处,许昌 461000)

摘 要 研究了镧(La)-镁(Mg)-钛(Ti)-镍(Ni)-钴(Co)[La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ti_xNi_{2.5}Co_{0.5}($x=0\sim 0.15$)]储氢合金的相结构与电化学性能衰退机理。结果显示,合金的主相均为(La,Mg)Ni₃相,但随着Ti含量的增加,合金中逐渐产生了TiNi相而形成复相。合金经90次循环后的放电容量保持率从 $x=0$ 条件下的56.5%增加至 $x=0.10$ 条件下的62.0%,再下降至 $x=0.15$ 条件下的60.8%,这与交换电流密度的变化规律一致。Ti对Mg的替代能够提高合金的耐蚀性,但过量的Ti会阻碍电极与电解液之间的界面反应,造成放电容量的衰退。

关键词 储氢合金,相结构,放电容量,循环性能

Study on phase structure and electrochemical performance degradation mechanism of multiphase La-Mg-Ti-Ni-Co based AB₃ type hydrogen storage alloy

Dong Zhenwei¹ Xiong Haiyan² Shi Yichao¹ Gao Yuanhao¹

(1.College of Advanced Materials and Energy,Xuchang University,Xuchang 461000;
2.Student Affairs Office,Xuchang University,Xuchang 461000)

Abstract The phase structures and electrochemical degradation mechanism of La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ti_xNi_{2.5}Co_{0.5}($x=0\sim 0.15$) hydrogen storage alloys were studied. The results showed that the main phase of the alloys was (La,Mg)Ni₃ phase, but TiNi phase was gradually formed in the alloys with the increase of Ti content. The discharge capacity retention rate of the alloys increased from 56.5% at $x=0$ to 62.0% at $x=0.10$, and then decreased to 60.8% at $x=0.15$ after 90 cycles, which was consistent with the change rule of exchange current density. The substitution of Ti for Mg could improve the corrosion resistance of the alloys, while excessive Ti hindered the interface reaction between electrodes and electrolyte, resulting in the decline of discharge capacities.

Key words hydrogen storage alloy, phase structure, discharge capacity, cycle performance

AB₅型稀土储氢合金作为镍氢电池的负极活性材料已经商业化应用多年,但该合金因受其自身晶体结构的限制,理论容量只有372mAh/g,不能满足高比能电池的发展需要,因此针对高容量储氢合金的研究一直以来都受到业界的关注^[1-6]。研究发现,在镧(La)-镍(Ni)二元体系的合金中,AB型LaNi合金、AB₂型LaNi₂合金、AB₃型LaNi₃合金和A₂B₇型La₂Ni₇合金的理论储氢量均高于AB₅型LaNi₅合金,只因这些合金的氢化物为非晶态而未能得到进一步的发展与应用^[7]。Kadir等^[8-11]在

对稀土(R)-镁(Mg)-Ni三元储氢合金的研究中发现,RMg₂Ni₉具有超晶格结构,该结构能够有效抑制氢致非晶化,这一发现在非AB₅型R-Ni系储氢合金的研究方面取得了突破性进展。随后,Kohno等^[12]在对La₂MgNi₉、La₅Mg₂Ni₂₃、La₃MgNi₁₄等类型合金的研究中发现La-Mg-Ni系储氢合金的放电容量明显高于AB₅型储氢合金。尽管如此,由于La-Mg-Ni系储氢合金易被氧化和粉化而导致放电容量保持率相对较低,在实际运用中受到了很大的限制。Jiang等^[13]在研究La_{2-x}Ti_xMgNi₉($x=$

基金项目:河南省教育厅科技处重点项目(16A430007)

作者简介:董振伟(1983-),男,博士,讲师,主要从事绿色化学电源科学与技术研究。

联系人:高远浩(1968-),男,博士,教授,主要从事光电功能材料的控制合成及应用研究。

0.1~0.4)合金的储氢性能时,发现一定量钛(Ti)对La替代后能够改善合金电极的综合电化学性能。本课题组曾在对 $(\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x)_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.75}\text{Co}_{0.25}$ ($x=0\sim0.2$)和 $(\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.75}\text{Co}_{0.25}$ ($x=0\sim0.2$)合金的研究中发现部分Ti的加入能够改善合金电极的循环稳定性^[14-16]。

为了进一步揭示Ti对La-Mg-Ni系储氢合金的作用机理,本研究以镧-镁-钛-镍-钴 $[\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}]$ ($x=0\sim0.15$)储氢合金为研究对象,对该合金的相结构及其在循环过程中的电化学性能进行研究,分析并揭示了复相La-Mg-Ti-Ni-Co基AB₃型储氢合金电化学性能的衰退机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

La、Mg、Ti、Ni、钴(Co)金属单质,均为分析纯,北京有色金属供销有限公司;氩气(99.999%,分析纯),河南源正科技发展有限公司;氢氧化钾(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

真空感应炉(K-ZG-0.5型),河南酷斯特仪器科技有限公司;管式炉(KJ-T1200-S6012LK3型),郑州科佳电炉有限公司;微型全方位行星式球磨机(F-P400E型),湖南氟卡斯实验仪器有限公司;X-射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-3B型),日本理学公司;背散射扫描电子显微镜(SEM, T20型),日立公司;台式粉末压片机(FY型),天津市思创精实科技发展有限公司;蓝电测试仪(5V 3A型),武汉市蓝电电子股份有限公司;电化学工作站(Potentiostat/Galvanostat model 273A型),美国Gamry电化学仪器公司。

1.2 样品的制备

在0.1MPa干燥氩气保护下,采用真空感应炉(K-ZG-0.5型,河南酷斯特仪器科技有限公司)对La、Mg、Ti、Ni、Co金属单质进行感应熔炼,然后采用管式炉(KJ-T1200-S6012LK3型,郑州科佳电炉有限公司)在干燥氩气保护下,1073℃热处理6h,将制得的合金样品采用微型全方位行星式球磨机(F-P400E型,湖南氟卡斯实验仪器有限公司)研磨至粒度为200~300目的粉末,即制得 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$)储氢合金。

1.3 样品的测试

采用X-射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-3B型,日本理学公司)对样品进行相结构分析。采用背散射扫描电子显微镜(SEM, T20型,日立公司)对

样品的形貌进行分析。

样品的电化学性能测试。称取0.30g所制得的样品与1.20g Ni粉充分混合,采用台式粉末压片机(FY型,天津市思创精实科技发展有限公司)以20MPa压强压制成直径为10mm的合金电极片。将合金电极片置于2片泡沫Ni片中间,在10MPa压强条件下压紧,点焊四周的泡沫Ni,作为负极片。正极片采用容量过剩的氢氧化镍/碱式氧化镍,制得开口电池,电解液为6mol/L氢氧化钾溶液,测试温度为25℃,采用蓝电测试仪(5V 3A型,武汉市蓝电电子股份有限公司)对电极的恒电流充放电性能进行测试,充电电流为100mA/g,充电时间4h,静置10min。随后开始放电,以汞/氧化汞为参比电极,放电电流为100mA/g,放电截止电位为-0.6V,采用电化学工作站(Potentiostat/Galvanostat model 273A型,美国Gamry电化学仪器公司)测试合金负极的交流阻抗(EIS),测试条件为50%放电深度(DOD),扫描范围为10kHz~1mHz,交流电位的扰动幅度为5mV。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$)的XRD谱图见图1。从图可以发现,所有合金的XRD谱图均比较相似,说明Ti的添加并未改变合金的主相,尽管如此,原始合金仅由(La, Mg)Ni₃主相构成,而随着Ti含量的增加,合金中逐渐产生TiNi相;此外,从图还可以发现,随着Ti含量的增加,合金主相的衍射峰逐渐向高衍射角方向偏移,说明合金的晶胞体积在不断减小。

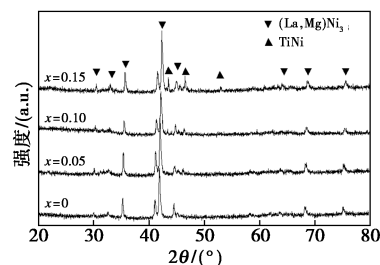


图1 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$)的XRD谱图

2.2 SEM 分析

$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$)的SEM图见图2。从图2(a)可以看出,无Ti合金中颜色均匀单一,该合金为单一的(La, Mg)Ni₃相结构。从图2(b)、图2(c)、图2(d)可以看出,在合金

中加入 Ti 后,图中明显出现明暗不同的两相,且随着 Ti 的增多,其越来越明显,也进一步证实了 XRD 对合金相结构的分析结果。

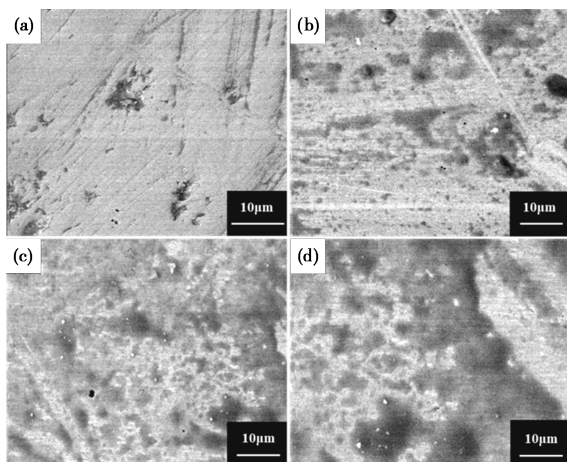


图 2 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$) 的 SEM 图

[(a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d) $x=0.15$]

2.3 充放电循环稳定性分析

$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$) 的充放电循环稳定性曲线见图 3。从图可以看出, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$) 的放电容量随着 Ti 含量的增加而呈明显降低态势,这是因为,一方面合金的晶胞尺寸逐渐降低,另一方面随着 Ti 的加入,合金中产生了储氢容量较低的 TiNi 相; $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$) 的放电容量随着循环次数的增加,而有不同程度的降低,虽然前 30 次循环的放电容量衰退明显,但衰退幅度却随着 Ti 含量的增加而呈明显减缓态势,这说明 Ti 的加入使 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$) 的放电容量保持率有了一定的提高。

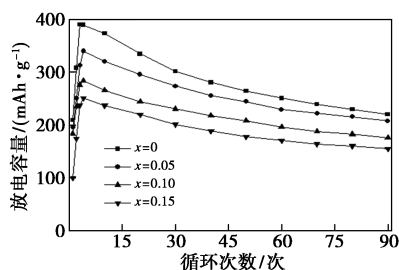


图 3 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$) 的充放电循环稳定性曲线图

$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$) 的循环放电容量保持率见表 1。从表 1 可知, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$) 在不同阶段的衰退程度不同,前 30 次循环的放电容量衰退最大,但衰退程

度随着 Ti 含量的增加而减缓,30 次循环后的容量保持率从 $x=0$ 条件下的 77.3% 增高至 $x=0.10$ 条件下的 81.2%,随后又下降至 $x=0.15$ 条件下的 80.2%;此外放电容量衰退程度随着循环次数的增加而明显降低,说明合金在起始的 30 次循环过程中的放电容量衰退是整个循环过程中的主体衰退阶段。

表 1 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$) 的循环放电容量保持率

样品	放电容量保持率/%				
	30 次 循环	60 次 循环	30~60 次 循环	390 次 循环	60~90 次 循环
$x=0$	77.3	64.3	83.1	56.5	87.8
$x=0.05$	80.6	67.5	83.8	71.2	90.6
$x=0.10$	81.2	69.1	85.1	62.0	89.6
$x=0.15$	80.2	68.0	84.7	60.8	90.9

2.4 电化学性能衰退机理分析

为了进一步说明 Ti 的加入对 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$) 储氢合金在循环过程中高倍率放电性能的影响,分别对活化后和 90 次循环后放电 50% 的合金电极进行 EIS 测定。 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$) 50% 放电深度的 EIS 曲线见图 4。从图可以看出,在活化后[见图 4(a)]和 90 次循环后[见图 4(b)]放电 50% 放电深度条件下,合金电极所有的 EIS 谱线均由高频区的小半圆、中低频区的大半圆和低频区的斜线组成,中低频区的大半圆代表了合金表面交换阻抗(R_{ct})的

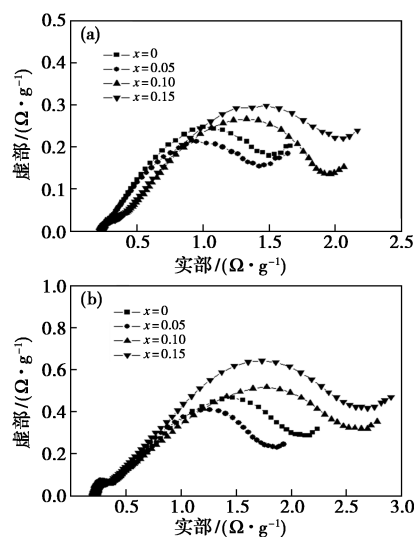


图 4 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim0.15$) 50% 放电深度的 EIS 曲线图
[(a)活化后; (b)90 次循环后]

大小;随着循环次数的增加,中低频区的大半圆均不断增大,说明合金的 R_{ct} 不断增加,这是由于在充放电循环过程中 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim 0.15$) 不断腐蚀,降低了合金表面的电化学活性所致。

根据 Kuriyama^[17] 提出的模拟等效电路对图谱进行拟合分析来计算 R_{ct} , 并根据式(1)求出合金的交换电流密度(I_0)。

$$I_0 = \frac{RT}{FR_{ct}} \quad (1)$$

式中, I_0 为交换电流密度, mA/g; R 表示气态常数; T 为绝对温度, °C; F 表示法拉第常数。

计算的结果列于表 2。从表 2 可知,活化后的 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim 0.15$) 的交换电流密度随着 Ti 含量的增加呈先增大后减小态势,从 $x=0$ 条件下,交换电流密度为 147.7 mA/g 增加至 $x=0.05$ 条件下的 151.7 mA/g, 然后降低到 $x=0.15$ 条件下的 115.8 mA/g; 而 90 次循环后的交换电流密度, 则从 $x=0$ 条件下的 58.1 mA/g 增加至 $x=0.05$ 条件下的 64.9 mA/g, 然后降至 $x=0.15$ 条件下的 42.2 mA/g。虽然 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim 0.15$) 在活化后和循环后交换电流密度的变化规律一致, 但交换电流密度值相对于初始阶段却明显降低, 这说明循环过程中合金的表面反应活性均有大幅度的下降。根据以上结果可以得出少量的 Ti 能够提高合金的耐腐蚀性能, 使合金表面反应活性保持相对较好, 但随着合金中 Ti 含量的不断增加, Ti 的钝化层逐渐加厚, 会阻碍合金和与电解质之间的界面反应, 从而降低了合金的储氢容量和放电速率。

表 2 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim 0.15$) 活化后和 90 次循环后的交换电流密度

样品	活化后的 $I_0/(\text{mA}\cdot\text{g}^{-1})$	90 次循环后的 $I_0/(\text{mA}\cdot\text{g}^{-1})$
$x=0$	147.7	58.1
$x=0.05$	151.7	64.9
$x=0.10$	139.4	51.4
$x=0.15$	115.8	42.2

3 结论

成功制得 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim 0.15$) 储氢合金。随着 Ti 含量的增加该储氢合金逐渐产生 TiNi 相, 形成复相合金, 放电容量不断下降, 循环容量保持率有了一定的提高, 经 90 次循环后, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim 0.15$) 储氢合金

的放电容量保持率从 $x=0$ 条件下的 56.5% 增加至 $x=0.10$ 条件下的 62.0%, 再下降至 $x=0.15$ 条件下的 60.8%。通过交流阻抗研究, 发现 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0\sim 0.15$) 储氢合金的耐腐蚀性虽然随着 Ti 含量的增加而逐渐增强, 但过量的 TiNi 相会阻碍电极与电解液之间的界面反应, 降低放电容量的保持率。

[致谢: 本研究由河南省教育厅科技处重点项目 (16A430007) 资助, 在此表示诚挚的谢意!]

参考文献

- [1] 李国辉, 黄红霞, 王新颖. AB₃ 型储氢合金的研究进展[J]. 化工新型材料, 2015, 43(9): 1-3.
- [2] 王新颖, 黄红霞, 谢文强, 等. 金属酞菁对新型 La-Mg-Ni 基储氢合金表面处理研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(6): 183-185.
- [3] Lim K L, Liu Y N, Zhang Q A, et al. Cycle stability of La-Mg-Ni based hydrogen storage alloys in a gas-solid reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(37): 23737-23745.
- [4] Balcerzak M, Nowak M, Jurczyk M. Hydrogenation and electrochemical studies of La-Mg-Ni alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(2): 1436-1443.
- [5] Li Y, Wang C X, Tao Y, et al. Effect of complex surface treatment on morphology and electrochemical properties of La-Mg-Ni-Based alloys[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164(12): A2611-A2616.
- [6] Aybar A B, Anik M. Direct synthesis of La-Mg-Ni-Co type hydrogen storage alloys from oxide mixtures[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, 26(4): 719-723.
- [7] Oesterreicher H, Clifton J, Bittner H. Hydrides of La-Ni compounds[J]. Materials Research Bulletin, 1976, 11(10): 1241-1247.
- [8] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys: RMg_2Ni_9 ($R=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ and Gd) built from MgNi_2 Laves-type layers alternating with AB_5 layers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 257(1/2): 115-121.
- [9] Kadir K, Kuriyama N, Sakai T, et al. Structural investigation and hydrogen capacity of CaMg_2Ni_9 : a new phase in the AB_2C_9 system isostructural with LaMg_2Ni_9 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 284(1/2): 145-154.
- [10] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Structural investigation and hydrogen capacity of YMg_2Ni_9 and $(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{MgCa})\text{Ni}_9$: new phases in the AB_2C_9 system isostructural with LaMg_2Ni_9 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 287(1/2): 264-270.
- [11] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Structural investigation and hydrogen storage capacity of LaMg_2Ni_9 and $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})(\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68})\text{Ni}_9$ of the AB_2C_9 type structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 302(1/2): 112-117.

(下转第 182 页)