



La₄MgNi_{19-x}Co_x(*x*=0~2)贮氢合金的相结构和电化学性能

魏范松, 胥小丽, 肖佳宁, 蔡鑫, 魏范娜

(江苏科技大学 材料科学与工程学院, 镇江 212003)

摘要: 采用中间合金法在感应熔炼炉中制备 La₄MgNi_{19-x}Co_x(*x*=0~2)合金, 研究 Co 部分替代 Ni 对合金相结构和电化学性能的影响。XRD 测试结果表明: 合金主要由 La₄MgNi₁₉(Ce₅Co₁₉+Pr₅Co₁₉)相和 LaNi₅ 相组成; *x* 的增加有利于促进 La₄MgNi₁₉ 相的形成, 且晶胞体积随之增大。显微组织观察发现, 合金为树枝晶结构, *x* 的增加会使树枝晶变细。电化学测试表明: 合金均具有良好的活化性能和高倍率放电性能(HRD₆₀₀>92.57%); 随着 *x* 的增加, 合金的最大放电容量明显提高(从 *x*=0 时的 359.23 mA·h/g 增大到 *x*=2 的 380.85 mA·h/g), 而循环寿命则先下降后逐渐提升。高倍率放电性能主要由合金电极的扩散系数控制, 而循环稳定性的下降则是由于合金中 La₄MgNi₁₉ 相的增加使膨胀率和晶间应力集中增大加速粉化所致。

关键词: 贮氢合金; A₅B₁₉ 型; 晶体结构; 电化学性能; La-Mg-Ni 系

中图分类号: TG 139.7

文献标志码: A

随着移动工具、设备的发展,人们对高容量 Ni/MH 电池的需求日益增长。目前,在 Ni/MH 电池负极材料中广泛使用的是 AB₅ 稀土系贮氢合金,但受其单一 CaCu₅ 结构的限制,最大放电容量一般在 330 mA·h/g 左右,已接近理论容量极限,难以满足 Ni/MH 二次电池进一步提高能量密度的要求^[1]。近几年来,具有高容量、低成本等优点的 La-Mg-Ni 系合金,受到了人们的广泛关注。KADIR 等^[2-3]通过对 R-Mg-Ni 三元合金的研究发现, RMg₂Ni₉(R=稀土, Ca 或 Y)合金吸氢后仍保持 PuNi₃ 型结构,通过适当的元素替代可使合金的贮氢量达 1.7%~1.8%,明显高于现有的 AB₅ 型混合稀土系合金。随后,CHEN 等^[4]的研究发现,LaCaMg₂Ni₉ 合金的放电容量可达 360 mA·h/g,但存在高倍率放电能力较差及容量循环衰退较快等问题。KOHNO 等^[5]和 ZHANG 等^[6-7]研究了 La-Mg-Ni 系 AB_{3-3.5} 型合金电极的性能,发现 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5} 合金的放电容量可达 410 mA·h/g,比现有 AB₅ 型商品合金的放电容量提高了 25%左右。杨晓峰等^[8]通过退火处理分别制备了以 A₅B₁₉ 和 A₂B₇ 相为主相的 La-Mg-Ni 系合金,对其研究发现, A₅B₁₉ 和 A₂B₇ 相具有相近的最大放电容量和循环稳定性,但 A₅B₁₉ 相显示了更好的高倍率放电性能,如最大放电容量可达

371.83 mA·h/g,在 900 mA/g 放电电流条件下,高倍率放电性能 HRD₉₀₀ 仍可达到 85%,有望成为新一代 Ni/MH 动力电池的负极材料。

研究表明^[9-11], A₅B₁₉ 相主要是指 Pr₅Co₁₉ 和 Ce₅Co₁₉ 两种相。由于单纯的 La-Mg-Ni 系合金具有复杂的相反应,较难简单制得单一的 A₅B₁₉ 相,需要进行后期热处理,限制了该类合金综合电化学性能的进一步提高。因此,如何在简单制备条件下,制备较高 A₅B₁₉ 相含量的合金,是目前的研究热点之一^[12-17]。邓安强等^[16]用 Pr 部分替代了 A 侧的 La 对 La_{4-x}PrMgNi₁₉ (*x*=0~2.0)合金进行研究,发现增加 A 侧 Pr 的含量可明显提高合金中 A₅B₁₉ 相的含量,同时使循环寿命提高。此外,贮氢合金中,Co 元素还具有降低合金吸氢体积膨胀率和提高抗腐蚀性,进而改善其循环稳定性的作用^[18-26]。ZHONG 等^[17]研究了 B 侧 Co 元素对退火态 La-Mg-Ni 系 AB_{3.8} 合金的作用,发现 Co 元素的增加会使 A₅B₁₉ 相的丰度下降,最高放电容量仅有 261.4 mA·h/g。这与通常意义上增加 Pr、Ce 和 Co 等元素易促进 A₅B₁₉ 相形成的结果并不一致。因此,为进一步探究该系合金中 B 侧添加 Co 元素是否有助于 A₅B₁₉ 相的形成,防止退火处理可能会导致 Mg 元素挥发引起的成分变动,本文作者采用中间合金法冶炼样

品,减少 Mg 的烧损,研究铸态 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19-x}\text{Co}_x$ ($x=0\sim 2$) 贮氢合金中,Co 元素含量的变化对贮氢合金中 A_5B_{19} 相的形成及其电化学性能的影响。

1 实验

合金试样采用 $\text{Mg}_3\text{La}+\text{La}(\text{Ni},\text{Co})_x$ 中间合金法在磁悬浮真空感应炉(氩气保护)熔炼而成。配制中间合金所使用的金属原材料(La, Ni, Mg, Co)的纯度均大于 99%, 为提高合金成分的均匀性,对合金试样进行了 3 次翻身重熔。

将所制备的合金样品均机械研磨至粒径小于 50 μm 的粉末,供 XRD 分析和电化学测试。合金的晶体结构使用 Rigaku D/max 2500/PC 型 X 射线衍射仪进行分析,采用 Cu K_α 辐射,阶梯扫描采样,扫描阶宽为 $2\theta=0.02^\circ$,测试结果采用 Rietveld 方法全谱拟合分析。

贮氢合金电极由合金粉与羰基镍粉按 1:4 (质量比)均匀混合后冷压成直径为 10 mm 的圆片状电极,内含贮氢合金粉约 100 mg。电化学性能测试采用 Land 电池测试仪在开口式标准三电极测试系统中进行,负极为待测试贮氢电极,正极、参比电极分别为 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 和 Hg/HgO ,电解液为 6 mol/L KOH 溶液,测试温度为 25 $^\circ\text{C}$ 。

合金活化性能及最大放电容量的测试制度为:100 mA/g 充电 4.5 h,然后以 60 mA/g 放电,截止电位为 -0.70 V(vs Hg/HgO)。合金电极的高倍率放电性能以 $D_{i, \text{HR}}=C_i/(C_i+C_{60})\times 100\%$ 表征。测试时先以电流密度 J (J 为 300~900 mA/g)放电至截止电位 -0.60 V(vs Hg/HgO)得放电容量 C_i ,然后改用 60 mA/g 继续放电至截止电位得剩余放电容量 C_{60} 。合金循环稳定性的测定则在电极片活化后,以 100 mA/g 电流进行循环充放电,合金电极经 100 次充放电循环后的容量保持率定义为 $S_{100}=C_{100}/C_{\text{max}}\times 100\%$ 。其中: C_{100} 为合金电极在第 100 次循环测定的放电容量。为了研究合金电极反应的动力学性能,还采用 Solarton SI 1287 型恒电位仪对合金电极进行了线性极化测试,测试条件为:电极电位的扫描幅度为 -5~5 mV,扫描速度为 0.1 mV/s,放电深度为 50% DOD。此外,还利用该设备采用恒电位阶跃放电技术对氢在合金中的扩散系数进行了测试,测试条件为:合金电极满充后,静置 30 min,采用 600 mV 恒电位阶跃放电 2000 s,试验数据采用 CorrWare 电化学腐蚀软件处理。

2 结果与分析

2.1 合金的相结构

图 1 所示为 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19-x}\text{Co}_x$ ($x=0\sim 2$) 合金的 XRD 谱。从图 1 中可以看出,合金主要由 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ 相(A_5B_{19} 型结构: $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}+\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$, 空间群分别为 $R\bar{3}m$ 和 $P63/mmc$)和 LaNi_5 相(CaCu_5 结构,空间群为 $P6/mmm$)组成。随着 Co 含量的增加, LaNi_5 相的衍射峰强度($2\theta=30^\circ$ 处)明显减弱,而 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ 相的衍射峰则有所增强。这一结果表明,Co 元素的添加有利于促进 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ 相的形成。

图 2 所示为 $x=1.5$ 合金的 XRD Rietveld 方法全谱拟合图谱($R_p=17.1$, $S=1.9$)。拟合结果表明,在 A_5B_{19} 相($\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 和 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型)中, Mg 均占据 Laves 相单元中 La 原子的 4f 和 6c 位置,与 Mg 在 PuNi_3 型结构中的占位相同。对所有 XRD 谱进行 Rietveld 法全谱拟合精修后,其数据结果列于表 1。

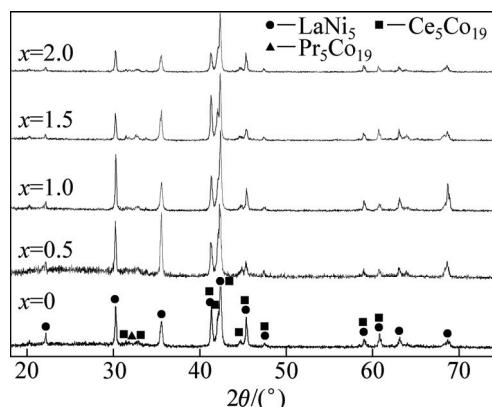


图 1 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19-x}\text{Co}_x$ ($x=0\sim 2$) 合金的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_4\text{MgNi}_{19-x}\text{Co}_x$ ($x=0\sim 2$) alloys

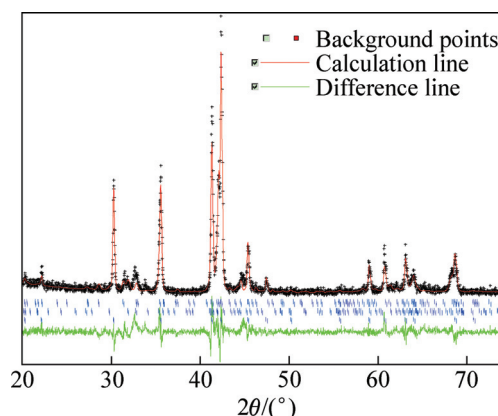


图 2 $\text{La}_4\text{MgNi}_{17.5}\text{Co}_{1.5}$ 合金的 XRD 谱(+)和 Rietveld 拟合(线)

Fig. 2 XRD patterns and Rietveld fitting curves of $\text{La}_4\text{MgNi}_{17.5}\text{Co}_{1.5}$ alloy

表 1 La₄MgNi_{19-x}Co_x(*x*=0~2)合金晶体结构参数和相组成

Table 1 Lattice parameters and phase composition of La₄MgNi_{19-x}Co_x(*x*=0~2) alloys

Sample	Phase	Space group	Phase bundance, w/%	Lattice constant/nm		Cell volume, <i>V</i> /10 ⁻³ nm ³
				<i>a</i>	<i>c</i>	
<i>x</i> =0	LaNi ₅	<i>P6₃/mmm</i> (191)	65.7	5.0210	3.9829	86.958
	Ce ₅ Co ₁₉	<i>R$\bar{3}$ m</i> (166)	24.0	5.0396	48.4470	1066.840
	Pr ₅ Co ₁₉	<i>P63/mmc</i> (194)	10.3	5.0377	32.6248	717.050
<i>x</i> =0.5	LaNi ₅	<i>P6₃/mmm</i> (191)	58.6	5.0279	3.9865	87.276
	Ce ₅ Co ₁₉	<i>R$\bar{3}$ m</i> (166)	27.4	5.03956	48.4337	1065.288
	Pr ₅ Co ₁₉	<i>P63/mmc</i> (194)	14.0	5.0038	32.7338	709.789
<i>x</i> =1.0	LaNi ₅	<i>P6₃/mmm</i> (191)	53.8	5.0260	3.9816	87.104
	Ce ₅ Co ₁₉	<i>R$\bar{3}$ m</i> (166)	32.3	5.0434	48.4282	1066.732
	Pr ₅ Co ₁₉	<i>P63/mmc</i> (194)	13.9	5.0145	32.2369	702.017
<i>x</i> =1.5	LaNi ₅	<i>P6₃/mmm</i> (191)	51.9	5.0263	3.9852	87.191
	Ce ₅ Co ₁₉	<i>R$\bar{3}$ m</i> (166)	29.2	5.0379	48.6187	1068.651
	Pr ₅ Co ₁₉	<i>P63/mmc</i> (194)	18.9	5.0543	32.6387	722.082
<i>x</i> =2	LaNi ₅	<i>P6₃/mmm</i> (191)	49.7	5.0299	3.9857	87.328
	Ce ₅ Co ₁₉	<i>R$\bar{3}$ m</i> (166)	33.4	5.0426	48.4748	1067.490
	Pr ₅ Co ₁₉	<i>P63/mmc</i> (194)	16.9	5.0481	32.1315	709.113

从表 1 可以看出,随着 *x* 的增加, A₅B₁₉ 相的相丰度从 *x*=0 的 34.3%(质量分数,下同)增加到 *x*=2 的 50.3%,而 LaNi₅ 相的相丰度则逐步减少。这一结果表明, *x* 的增加,即 Co 含量的增大,有助于 La-Mg-Ni 系合金中的 LaNi₅ 相向 A₅B₁₉ 相转变。此外,从表 1 还可看出,随着 *x* 的增加,LaNi₅ 相的晶胞体积基本呈增大趋势,如从 *x*=0 时的 88.958×10⁻³ nm³ 增大到了 *x*=0.4 时的 87.328×10⁻³ nm³,这可能是由于 Co 含量的增加,导致溶入 LaNi₅ 相的 Co 元素增多,而 Co 元素的原子半径(0.167 nm)比 Ni 的(0.162 nm)大,从而导致晶胞体积随之增大。

2.2 组织形貌

图 3 所示为 La₄MgNi_{19-x}Co_x(*x*=0~2)合金的金相显微组织。从图 3 可以看出,所有合金均为树枝状结构,且随 *x* 的增加,树枝晶组织明显变细。这一结果表明:Co 含量的增加可降低合金的偏析程度,细化晶粒,促进成分均匀化。

2.3 合金电极的电化学性能

2.3.1 活化性能和最大放电容量

表 2 所示为 La₄MgNi_{19-x}Co_x(*x*=0~2)合金的各项电化学性能数据。其中 *N_a* 为活化次数; *D_{i,HR}* 为高倍率放电性能; *J₀* 为交换电流密度; *S₁₀₀* 为 100 次循环后的容量保持率; *D* 为氢的扩散系数。从表 2 中可以看

出,合金的活化性能较好,只需 1~2 个循环即可活化,而最大放电容量(*C_{max}*)随 *x* 的增加明显增大,从 *x*=0 的 359.23 mA·h/g 增加到 *x*=2.0 的 380.85 mA·h/g。由前边 XRD 分析结果可知,随着 *x* 的增加,合金中 A₅B₁₉ 相的相丰度也随之增加,同时,该相(Ce₅Co₁₉ 和 Pr₅Co₁₉ 型结构)比 LaNi₅ 相具有更高的吸放氢容量(1.5 %左右),从而使得合金的最大放电容量明显增加。

2.3.2 高倍率放电性能

从表 2 还可以看出,合金的高倍率放电性能很好,在 600 mA/g 的放电电流条件下,上述合金的 HRD₆₀₀ 均达到 92%以上,Co 元素的加入使合金高倍率放电性能有所提高。研究发现^[27],合金表面的电化学反应速率和合金中氢的扩散速率是影响贮氢合金电极的高倍率放电性能主要因素。为确认影响合金电极动力学的因素,对合金电极进行线性极化和恒电位阶跃的测试分析,并分别计算了其交换电流密度(*J₀*)和氢扩散系数(*D*)列于表 2,具体计算方法见参考文献[11]。根据计算所得数据,对 HRD₆₀₀ 的高倍率放电性能与 *J₀* 和 *D* 进行关联比较,结果如图 4 所示。

由表 2 可以看出, *x* 的增加使合金电极的交换电流密度 *J₀* 值明显减小,从 *x*=0 的 188.57 mA/g 减小到 *x*=1.5 的 155.46 mA/g,而扩散系数 *D* 值则增大后减小。图 4 的拟合结果表明,其交换电流密度 *J₀* 与 HRD₆₀₀ 基本成水平直线,而扩散系数(*D*)的斜率较大。这一结果表明,合金电极的 HRD₆₀₀ 值与扩散系数(*D*)值的变

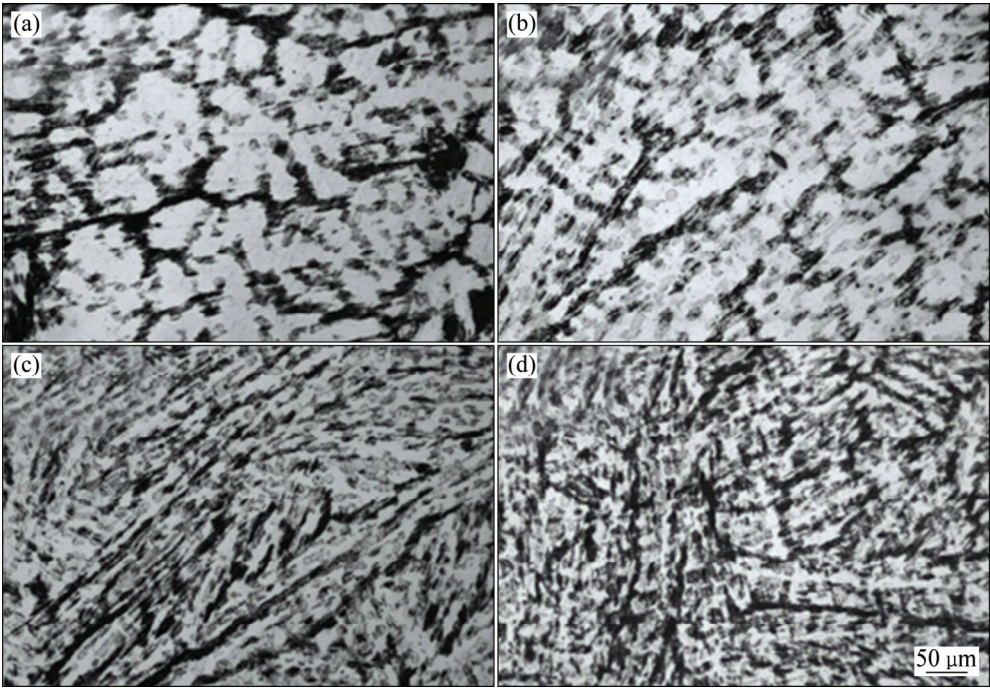


图 3 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19-x}\text{Co}_x(x=0\sim 1.5)$ 合金的显微组织

Fig. 3 Microstructures of $\text{La}_4\text{MgNi}_{19-x}\text{Co}_x(x=0\sim 1.5)$ alloys: (a) $x=0$; (b) $x=0.5$; (c) $x=1$; (d) $x=1.5$

表 2 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19-x}\text{Co}_x(x=0\sim 2)$ 合金电极的电化学性能参数

Sample	$C_{\max}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	N_a	$D_{300, \text{HR}}/\%$	$D_{600, \text{HR}}/\%$	$D_{900, \text{HR}}/\%$	$J_0/(\text{mA}\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{100}/\%$	$D/(10^{-10}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
$x=0$	359.23	2	98.52	92.57	89.43	188.57	61.46	0.763
$x=0.5$	368.91	2	98.87	95.77	92.98	177.17	54.51	0.946
$x=1$	378.92	2	98.76	94.08	88.10	157.62	57.65	0.939
$x=1.5$	369.66	2	98.69	94.33	84.90	155.46	59.96	0.907
$x=2$	380.85	1	99.16	95.36	88.11	162.56	59.56	0.947

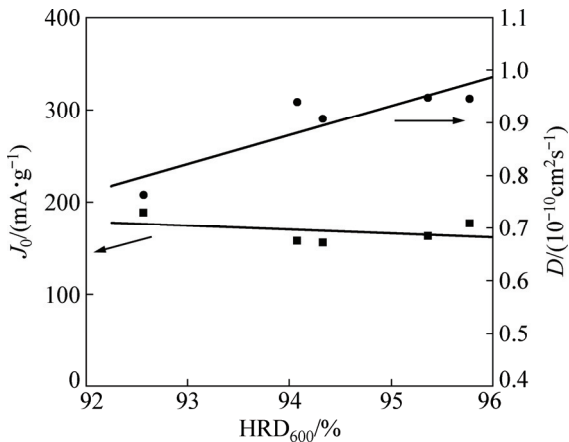


图 4 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19-x}\text{Co}_x(x=0\sim 2)$ 合金的 $D_{600, \text{HR}}$ 与 J_0 和 D 的关系

Fig. 4 Relationship between $D_{600, \text{HR}}$ and J_0 or D of $\text{La}_4\text{MgNi}_{19-x}\text{Co}_x(x=0\sim 2)$ alloys

化趋势一致, 合金电极的高倍率放电性能主要受合金中氢的扩散速率所控制。

2.3.3 循环稳定性

图 5 所示为 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19-x}\text{Co}_x(x=0\sim 2)$ 合金电极的循环稳定性曲线。从表 2 和图 5 可以发现, 少量 Co 元素的加入使合金电极的容量保持率(S_{100})有所下降。随着 Co 含量的增加, S_{100} 则又逐步提高, 如从 $x=0$ 时的 61.46% 降低到 $x=0.5$ 时的 54.51%, 后又增加到 $x=1.5$ 时的 59.96%。研究认为, 合金电极循环放电容量的衰退与贮氢合金颗粒在强 KOH 电解液中受到强烈腐蚀有关, 而合金颗粒吸放氢过程中的膨胀收缩易导致其发生粉化, 产生新鲜表面, 增加与电解液接触, 从而加速腐蚀过程。由前述 XRD 分析结果可知, x 的增加使得 A_5B_{19} 相的相丰度从 $x=0$ 的 34.3% 增加到 $x=2$ 的

50.3%, 而 A_5B_{19} 相的吸氢量明显大于 $LaNi_5$ 相的, 吸氢膨胀率较大, 合金中不同相吸氢膨胀差异产生的应力集中在其相对含量接近 1:1 时最大, 因此, 在 A_5B_{19} 相的相丰度小于 50 % 时, 其含量的增加会增大颗粒的粉化程度, 对循环寿命有不利作用。此外, Co 元素溶入晶格后, 可提高合金电极的抗腐蚀性能, 同时, 还能降低合金中 A_5B_{19} 和 $LaNi_5$ 相的吸氢膨胀率, 降低粉化程度, 明显改善合金的循环寿命。因此, 随着 Co 含量的增加, 合金电极的循环寿命在有所下降后, 又逐步得到改善。

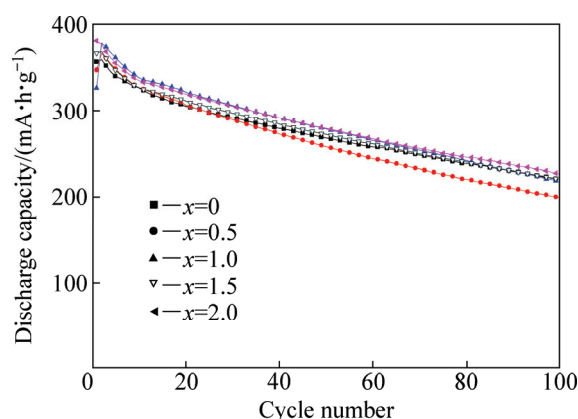


图5 $La_4MgNi_{19-x}Co_x$ ($x=0\sim 2$) 合金电极的循环稳定性曲线

Fig. 5 Cycle life curves of $La_4MgNi_{19-x}Co_x$ ($x=0\sim 2$) alloys

3 结论

1) 采用感应熔炼法制备 $La_4MgNi_{19-x}Co_x$ ($x=0\sim 2$) 合金, 并对其相结构和电化学性能进行测试和比较。研究表明, 合金主要由 La_4MgNi_{19} ($Ce_3Co_{19} + Pr_5Co_{19}$) 相和 $LaNi_5$ 相组成。Co 含量 x 的增加有利于促进 La_4MgNi_{19} 相的形成, 且晶胞体积随之增大。

2) 金相显微组织观察表明: 合金为树枝晶结构, 且随 x 的增加, 树枝晶变细。电化学测试表明: 合金均具有良好的活化性能和高倍率放电性能 ($D_{600, HR} > 92.57\%$), 随着 x 的增加, 合金的最大放电容量明显提高, 如从 $x=0$ 合金的 $359.23 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 增大到 $x=2$ 合金的 $380.85 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而循环寿命则先下降后逐渐提升。

3) 高倍率放电性能主要由合金电极的扩散系数控制, 而合金中 La_4MgNi_{19} 相的增加 ($< 50\%$) 会加剧晶间应力集中加速粉化, 使循环寿命下降, 但 Co 元素增加又会提高合金电极的抗腐蚀性能, 同时, 降低合金中 A_5B_{19} 和 $LaNi_5$ 相的吸氢膨胀率, 降低粉化程度, 明显改善合金的循环稳定性。

REFERENCES

- [1] LEI Yong-quan. New energy materials[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000: 44–45.
- [2] KADIR K, SAKAI T, UEHARA I. Structural investigation and hydrogen capacity of YMg_2Ni_9 and $(Y_{0.5}Ca_{0.5})(MgCa)Ni_9$: New phases in the AB_2C_9 system isostructural with $LaMg_2Ni_9$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 287: 264–270.
- [3] KADIR K, SAKAI T, UEHARA I. Structural investigation and hydrogen storage capacity of $LaMg_2Ni_9$ and $(La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni_9$ of the AB_2C_9 type structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 302: 112–117.
- [4] CHEN J, KURIYAMA N, TAKESHITA H T, TANAKA H, SAKA T and HARUTA M. Hydrogen storage alloys with $PuNi_3$ -type structure as metal hydride electrodes[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2000, 3(6): 249–252.
- [5] KOHNO T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, INDABA T, SAKAI I, YAMAMOTO M, KANDA M. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $La_5Mg_2Ni_{23}$, La_3MgNi_{14} [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311: 5–7.
- [6] ZHANG Yang-huan, HOU Zhong-hui, LI Bao-wei, REN Hui-ping, CAI Ying, ZHAO Dong-liang. Electrochemical hydrogen storage characteristics of as-cast and annealed $La_{0.8-x}Nd_xMg_{0.2}Ni_{3.15}Co_{0.2}Al_{0.1}Si_{0.05}$ ($x=0\sim 0.4$) alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1403–1412.
- [7] ZHANG Yang-huan, YANG Tai, ZHAI Ting-ting, YUAN Ze-ming, ZHANG Guo-fang, GUO Shi-hai. Effects of stoichiometric ratio La/Mg on structures and electrochemical performances of as-cast and annealed La-Mg-Ni-based A_2B_7 -type electrode alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6): 1968–1977.
- [8] 杨晓峰, 罗永春, 康 龙. La-Mg-Ni 系 A_2B_7 与 A_5B_{19} 型相结构储氢合金的电化学性能[J]. 中国铸造装备与技术, 2009, 4: 5–9.
YANG Xiao-feng, LUO Yong-chun, KANG Long. Electrochemical properties of the La-Mg-Ni system A_2B_7 -type and A_5B_{19} -type hydrogen storage alloys[J]. China Foundry Machinery and Technology, 2009, 4: 5–9.
- [9] 李 蒙, 朱 磊, 尉海军, 简旭宇. La-Mg-Ni 系 A_5B_{19} 相储氢合金热处理工艺研究[J]. 稀有金属, 2012, 36(2): 236–241.
LI Meng, ZHU Lei, WEI Hai-jun, JIAN Xu-yu. Heat-treatment of La-Mg-Ni based A_5B_{19} -type hydrogen storage alloys[J]. Rare Metal, 2012, 36(2): 236–241.
- [10] 方小飞, 罗永春, 高志杰, 张国庆, 康 龙. 热处理对 A_5B_{19} 型 $La_{0.68}Gd_{0.2}Mg_{0.12}Ni_{3.3}Co_{0.3}Al_{0.1}$ 储氢合金微观组织和电化学性能的影响[J]. 功能材料, 2012, 20(43): 2751–2756.
FANG Xiao-fei, LUO Yong-chun, GAO Zhi-jie, ZHANG

- Guo-qing, KANG Long. Effects of annealing treatment on the microstructure and electrochemical properties of $\text{La}_{0.68}\text{Gd}_{0.2}\text{Mg}_{0.12}\text{Ni}_{3.3}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$ hydrogen storage alloys[J]. *Functional Materials*, 2012, 20(43): 2751–2756.
- [11] WEI Fan-song, LI Li, XIANG Hong-fu, LI Hui, WEI Fan-na. The phase structure and electrochemical properties of $\text{La}_{1.7+x}\text{Mg}_{1.3-x}(\text{NiCoMn})_{9.3}(x=0\sim 0.4)$ hydrogen storage alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(8): 1995–1999.
- [12] ZHANG Yang-huan, DONG Xiao-ping, ZHAO Dong-liang, ZHAO Dong-liang, GUO Shi-hai, QI Yan, WANG Xin-lin. 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: 857–864.
- [13] ZHAO Yu-meng, HAN Shu-min, LI Yuan, LIU Jing-jing, ZHANG Lu, YANG Shu-qin, KE Dan-dan. Characterization and improvement of electrochemical properties of $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ -type single-phase $\text{La}_{0.84}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.80}$ alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 152(10): 265–273.
- [14] LIU Jing-jing, HAN Shu-min, LI Yuan, ZHAO Xin, YANG Shu-qin, ZHAO Yu-meng. Cooperative effects of Sm and Mg on electrochemical performance of La–Mg–Ni-based alloys with A_2B_7 - and A_5B_{19} -type super-stacking structure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(20): 1116–1127.
- [15] LIU Z Y, YAN X L, WANG N, CHAI Y J, HOU D L. Cyclic stability and high rate discharge performance of $(\text{La}, \text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ multiphase alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(7): 4370–4374.
- [16] 邓安强, 罗永春, 阎汝煦, 王大辉, 康 龙. $\text{La}_{4-x}\text{Pr}_x\text{MgNi}_{19}(x=0\sim 2.0)$ 贮氢合金的相结构与电化学性能[J]. *稀有金属材料工程*, 2008, 37(6): 1037–1041.
- DENG An-qiang, LUO Yong-chun, YAN Ru-xu, WANG Da-hui, KANG Long. Phase structure and electrochemical properties of hydrogen storage alloys $\text{La}_{4-x}\text{Pr}_x\text{MgNi}_{19}(x=0\sim 2.0)$ [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(6): 1037–1041.
- [17] ZHONG Cheng-lin, CHAO Dong-liang, ZHU Ding, CHEN Yun-gui, WU Chao-ling, XU Cheng-hao. Effect of Co substitution for Ni on microstructure and electrochemical properties of $\text{LaNi}_{3.8}$ hydrogen storage alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(3): 519–524.
- [18] COCCIANTELLI J M, BERNARD P, FENANDEZ S, ATKIN J. The influence of Co and various additives on the performance of $\text{MmNi}_{4.3-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Al}_{0.4}\text{Co}_x$ hydrogen storage alloys and Ni/MH prismatic sealed cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 253/254(1/2): 642–647.
- [19] LIU Yong-feng, PAN Hong-ge, GAO Ming-xia, LI Rui, LEI Yong-quan. Effect of Co content on the structural and electrochemical properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_x$ hydride alloys: I. The structure and hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 376(1/2): 296–303.
- [20] MIAO He, PAN Hong-ge, ZHANG Sheng-cai, CHEN Ni, LI Rui, GAO Ming-xia. Influences of Co substitution and annealing treatment on the structure and electrochemical properties of hydrogen storage alloys $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45-x}\text{Co}_{0.75+x}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}(x=0.00, 0.15, 0.30)$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(15): 3387–3394.
- [21] ZHAO Xian-jiu, LI Qian, CHOU Kuo-chi, GUO Shi-hai, QI Yan, WANG Xin-lin. Effect of Co substitution for Ni and magnetic-heat treatment on the structures and electrochemical properties of La–Mg–Ni-type hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473(1): 428–632.
- [22] LI Rong-feng, XU Pei-zhen, ZHAO Ya-min, WAN Jing, LIU Xiao-fang, YU Rong-hai. The microstructures and electrochemical performances of $\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{0.5-x}\text{Al}_x(x=0\sim 0.5)$ hydrogen storage alloys as negative electrodes for nickel/metal hydride secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 209(1): 257–261.
- [23] YAO Qing-rong, TANG Ying, ZHOU Huai-ying, DENG Jian-qiu, WANG Zhong-min, PAN Shun-kang, RAO Guang-hui, ZHU Qi-ming. Effect of rapid solidification treatment on structure and electrochemical performance of low-Co AB_5 -type hydrogen storage alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(6): 526–531.
- [24] 李一鸣, 张羊换, 任慧平. RE–Mg–Ni 系储氢电极合金的研究进展[J]. *稀有金属*, 2014, 38(5): 887–892.
- LI Yi-ming, ZHANG Yang-huan, REN Hui-ping. Recent progress in RE–Mg–Ni based hydrogen storage electrode alloys[J]. *Chinese Journal of Rare Metal*, 2014, 38(5): 887–892.
- [25] LI Ping, ZHANG Jun, ZHAI Fu-qiang, MA Guang, XU Li, QU Xuan-hui. Effect of annealing treatment on the anti-pulverization and anti-corrosion properties of $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ hydrogen alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33(4): 417–424.
- [26] SUN Jun-ling, FAN Yan-ping, LIU Bao-zhong, JI Li-qiang, WANG Yong-guang, MA Ming-jie. Microstructures and electrochemical characteristics of $\text{LaNi}_{3.70}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mn}_{0.30}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.65}(\text{Mo}_{0.46}\text{Fe}_{0.54})_x$ hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 641(25): 148–154.
- [27] IWAKURA C, OURA T, INOUE H, MATSUOKA M. Effects of substitution with foreign metals on the crystallographic, thermodynamic and electrochemical properties of AB_5 -type hydrogen storage alloys[J]. *Electrochim Acta*, 1996, 41(1): 117–121.

Phase structure and electrochemical properties of $\text{La}_4\text{MgNi}_{19-x}\text{Co}_x$ ($x=0-2$) hydrogen storage alloys

WEI Fan-song, XU Xiao-li, XIAO Jia-ning, CAI Xin, WEI Fan-na

(School of Materials Science and Engineering,

Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: The $\text{La}_4\text{MgNi}_{19-x}\text{Co}_x$ ($x=0-2$) alloys were prepared by intermediate alloy method in vacuum levitation melting furnace, and their phase structure and electrochemical properties were investigated systematically. The XRD results show that all alloys consist of LaNi_5 and $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ phases ($\text{Ce}_5\text{Co}_{19}+\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ structure). The increase of x value can promote the formation of $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ phase and increase the cell volume of that phase. The microstructure observation reveals that the microstructures of all alloys are dendritic structure, which becomes fine with the increase of x value. The electrochemical measurements show that all alloys have good activation performance and high-rate discharge-ability ($D_{600, \text{HR}} > 92.57\%$). With the increasing of x value, the maximum discharge capacity of the alloy increases obviously (increasing from 359.23 mA·h/g at $x=0$ to 380.85 mA·h/g at $x=2$), and the cycle life first decreases and then increases gradually. The high ratio discharge properties are mainly controlled by the diffusion coefficient of the alloy electrode, and the declination of cycle stability is due to the accelerating pulverization caused by the increase of inter-granular stress concentration and the higher expansion ratio of $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ phase.

Key words: hydrogen storage alloy; A_5B_{19} type; crystal structure; electro chemical property; La-Mg-Ni system

Foundation item: Project (50901036) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (SJLX_0488) supported by the Graduate Practice Innovation Project of Jiangsu Province, China; Project supported by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, China

Received date: 2015-06-29; **Accepted date:** 2015-10-23

Corresponding author: WEI Fan-song; Tel: +86-511-84401188; E-mail: zjuwei@139.com

(编辑 龙怀中)