



Zn 替代对 AB₃ 型 La-Mg-Ni 合金相结构和电化学性能的影响及其失效行为

李一鸣, 刘卓承, 张羊换, 任慧平

(内蒙古科技大学 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 包头 014010)

摘 要: 研究了 La₂Mg(Ni_{1-x}Zn_x)₉ (x=0.1, 0.15, 0.2)合金的组织结构、储氢性能及失效行为特征。Zn 倾向于在 AB₅ 型相中固溶, 显著促进了 AB₅ 和 AB₂ 型相含量的提高。虽然 Zn 降低了合金的电化学放电容量和高倍率性能, 但适量的 Zn 能够显著提高合金的电化学循环稳定性。100 次充放电循环后 La₂Mg(Ni_{0.9}Zn_{0.1})₉ 合金的容量保持率可达 94%。原因在于 Zn 有利于合金结构稳定性的保持和抗粉化能力, 特别是 Zn 能在合金表面形成致密钝化膜, 显著提高了合金的耐腐蚀性。通过上述研究结果, 提出含 Zn 合金性能改进的关键在于降低合金吸放氢平台压并抑制 AB₂ 型相的含量。

关键词: La-Mg-Ni 系储氢合金; Zn; 电化学性能; 失效行为

文章编号: 1004-0609(2019)-05-1028-13

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

镍氢电池是目前广泛应用的二次电池, 其性能同负极材料即储氢合金的性能密切相关。继 AB₅ 型合金之后, La-Mg-Ni 系超点阵合金被认为是新一代的镍氢电池负极材料而广受关注^[1-6]。相对于 AB₅ 型合金, La-Mg-Ni 系合金具有更高的放电能力和出色的低自放电性能, 但其循环稳定性较差^[7-9]。因此, 如何提高该系合金的循环稳定性是合金开发的关键问题。

对 La-Mg-Ni 系合金失效行为的研究表明, 合金在电化学循环过程中失效的主要原因在于合金在碱性溶液中的腐蚀、合金在充放电循环过程中的粉化以及合金本身的结构变化^[10-17]。La-Mg-Ni 合金在电化学循环过程中的腐蚀是造成电极电化学容量衰退的直接和主要因素。对 La-Mg-Ni 合金电化学循环后的物相分析发现, 合金表面存在明显的 Mg(OH)₂ 和 La(OH)₂ 相, 说明碱性溶液对合金腐蚀严重^[10-12]。对循环后合金表面形貌及其成分的分析也发现存在 Mg 的腐蚀产物, 且腐蚀层呈松散的凝胶状。由于腐蚀层无法钝化, 因此不能阻止氧化向合金内部进一步发展^[11-13]。此外, 合金循环后表面出现了大量显微裂纹, 合金粒度显著降低, 表明合金发生了严重粉化^[11, 13-15]。粉化会使新鲜的合金内部持续暴露于腐蚀溶液从而加速腐蚀。同时, La-Mg-Ni 合金的粉化被认为与其显微组织密切相

关。研究循环前后晶体结构的变化发现, 多相合金体积变化的差别会导致吸放氢过程中不同相之间膨胀和收缩不同步, 因此被认为是加速粉化的重要原因^[11]。总体上, LIU 等^[10]研究发现 Mg 加入会导致合金更容易被氧化腐蚀, 合金的失效分为三步: 合金的粉化和 Mg 的氧化; Mg、La 的进一步氧化; 粉化和内部合金的持续腐蚀。除此之外, La-Mg-Ni 合金在循环后会发晶体结构的崩溃, 即氢致非晶化现象^[14, 16-17]。氢致非晶后, 合金晶体结构被破坏, 导致合金放氢困难, 使可逆吸放氢能力降低, 因此也会引起合金电化学性能的衰减^[14, 16-17]。

为了改善 La-Mg-Ni 系合金的性能, 研究者在成分设计、制备工艺、表面处理等方面进行了广泛的探索, 其中元素替代是改善储氢合金组织结构和储氢性能的重要思路。研究表明, 利用 Pr、Nd 等稀土元素部分替代 La 能够有效改善 La-Mg-Ni 合金的电化学性能^[18-22]。除此之外, 利用 Co、Al、Mn 等过渡族金属元素部分替代 Ni, 能够在一定程度上改善合金的电化学性能^[23-27]。除了上述元素以外, 往 AB₅ 型合金加入 Zn 的研发过程中, Zn 被发现能够显著影响合金的储氢性能。BALA 等^[28]报道 LaNi₅ 中加入 Zn 增大了 AB₅ 型相的晶胞参数, 降低了合金的气态吸氢能力。WANG

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51501095, 51761032); 内蒙古自然科学基金资助项目(2018MS05040); 内蒙古科技大学创新基金资助项目(2018YQL02)

收稿日期: 2017-12-28; **修订日期:** 2018-10-12

通信作者: 任慧平, 教授, 博士; 电话: 0472-5952289; E-mail: renhuiping@sina.com

等^[29]发现 Zn 能够在 $\text{MgNi}_{3.8}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Zn}_x$ 合金表明形成有效的氧化膜,并有利于合金的电化学循环稳定性。TANG 等^[30]发现 Zn 的加入改变了 $\text{Mg}(\text{NiCoMg-Al})_{5.1-x}\text{Zn}_x$ 合金的相组成,并有利于合金的循环稳定性。对于 La-Mg-Ni 系合金,罗永春等^[31]发现 Zn 同样能够提高 A_2B_7 型合金的电化学循环稳定性。尽管已有的研究表明 Zn 是有效提高 La-Mg-Ni 系合金循环稳定性的添加元素,但关于 Zn 添加对 La-Mg-Ni 合金循环稳定性作用机理的研究还很匮乏。本文系统研究了 Zn 添加对 AB₃ 型 $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_9$ ($x=0.1, 0.15, 0.2$) 合金相组成及储氢性能的影响,并对其失效行为特征进行了分析。

1 实验

1.1 合金制备

选用三种不同 Zn 含量的合金: $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_9$ ($x=0.1, 0.15, 0.2$)。将纯度 99% 的 La、Mg、Ni 和 Zn 按质量比称量后置于 MgO 坩锅中,抽真空后充入高纯氦气,在中频感应熔炼炉中加热至充分熔化后浇铸。为了补足 Mg 的挥发,添加约 10%(质量分数)的烧损量。铸态合金在真空热处理炉中进行退火,退火工艺为:以 10 °C/min 的速度加热至 870 °C,保温 6 h,随炉冷却。

1.2 结构和物性表征

利用 Olympus OLS4000 型激光共聚焦显微镜对合金的显微组织进行观察。利用 FEI-QUANTA 400 型扫描电子显微镜(SEM)背散射像(BSE)并结合能谱(EDS)对相组成进行分析。利用 Bruker-D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对合金的晶体结构进行分析。采用 Malvern-Mastersizer 3000 型激光粒度分析仪测定合金粉末粒度。利用纳克 ON3000 型氧氮分析仪分析氧含量。利用 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)对循环后合金的化学状态进行分析。

1.3 储氢性能测试

利用 Sievert 法测定合金的 $P-C-T$ 吸放氢曲线(SETARAM-PCTPRO)。其中活化步骤为:200 °C 下抽气至 1×10^{-4} MPa,充入 1 MPa 氢气保持 0.5 h,随后在 200 °C 下对样品抽真空至 1×10^{-4} MPa。气态循环实验的方法为:首先 30 °C 下充入氢气至 2 MPa,待完全吸

饱,30 °C 下抽气 2 h;随后的循环均在 30 °C 下进行,吸氢压力为 2 MPa 氢气,保持时间为 10 min;放氢过程是在 30 °C 下抽气 2 h。

将合金粉末与羰基镍粉按照质量比 1:4 混匀,冷压成 $d15 \text{ mm}$ 的电极片。以氢氧化镍电极($\text{Ni}(\text{OH})/\text{NiOOH}$)为正极,Hg/HgO 为参比电极,合金片为负极,6 mol/L 氢氧化钾溶液为电解液,采用 CT2001A 型 LAND 电池测试系统在三电极系统中采用恒电流充放电方式测试电化学性能。具体充放电制度为:静置 24 h,然后以 105 mA/g 电流恒流充电 4 h;静置 10 min,以 105 mA/g 恒流放电至截止电位为 -0.5 V (vs Hg/HgO)。电化学循环稳定性用最大放电容量保持率表示, $S_n = (C_n/C_{\max}) \times 100\%$,其中 $C_{\max}$ 为合金电极的最大放电容量, C_n 为合金电极在第 n 次循环时的放电容量。在 300、600 和 900 mA/g 的电流密度下放电,测试合金高倍率放电性能,其活化和充电制度同上。高倍率性能 $H_{\text{RD}} = (C_j/C_{\max}) \times 100\%$,其中 C_j 为 j 电流密度下的最大放电容量。

2 结果与分析

2.1 Zn 含量对合金的组织结构的影响

$\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x)_9$ ($x=0.1, 0.15, 0.2$) 合金按 Zn 加入量简称为合金 1[#]、合金 2[#]和合金 3[#]样品。通过金相和背散射照片可以看出,合金 1[#]中含有两种相,如图 1 所示。根据不同相能谱成分定量的结果(见表 1),初步推断这两种相分别为 AB₂ 和 A₂B₇ 型相。XRD 谱线(见图 2)中也发现 AB₂ 和 A₂B₇ 两种结构的存在,拟合结果表明,A₂B₇ 型相的含量达到了 80%,这也同显微组织观察的结果吻合。除此之外,XRD 谱线中还发现存在少量 AB₅ 型相,由于其数量较低,因此在显微组织中并没有观察到。

金相组织、能谱和 XRD 分析表明,合金 2[#]中含有 AB₂、A₂B₇ 和 AB₅ 型三种相,而合金 3[#]中除了上述三种相以外,还存在一种未知相(见图 1(f)中的白色相,点 1)。能谱分析表明,该未知相中 Zn 含量远高于其他几种相。通过对比数据库中已经报道的含有 La、Mg、Ni、Zn 几种元素的化合物结构,发现该未知相的衍射峰同 LaNiZn 相的衍射谱线可以较好的吻合(ICSD-416819)。但该相既含有 La、Ni、Zn,也含有 Mg。尽管还不能确定该相是否为 Mg 固溶在 LaNiZn 相中形成的二次固溶体,考虑到它们的谱线十分吻合,

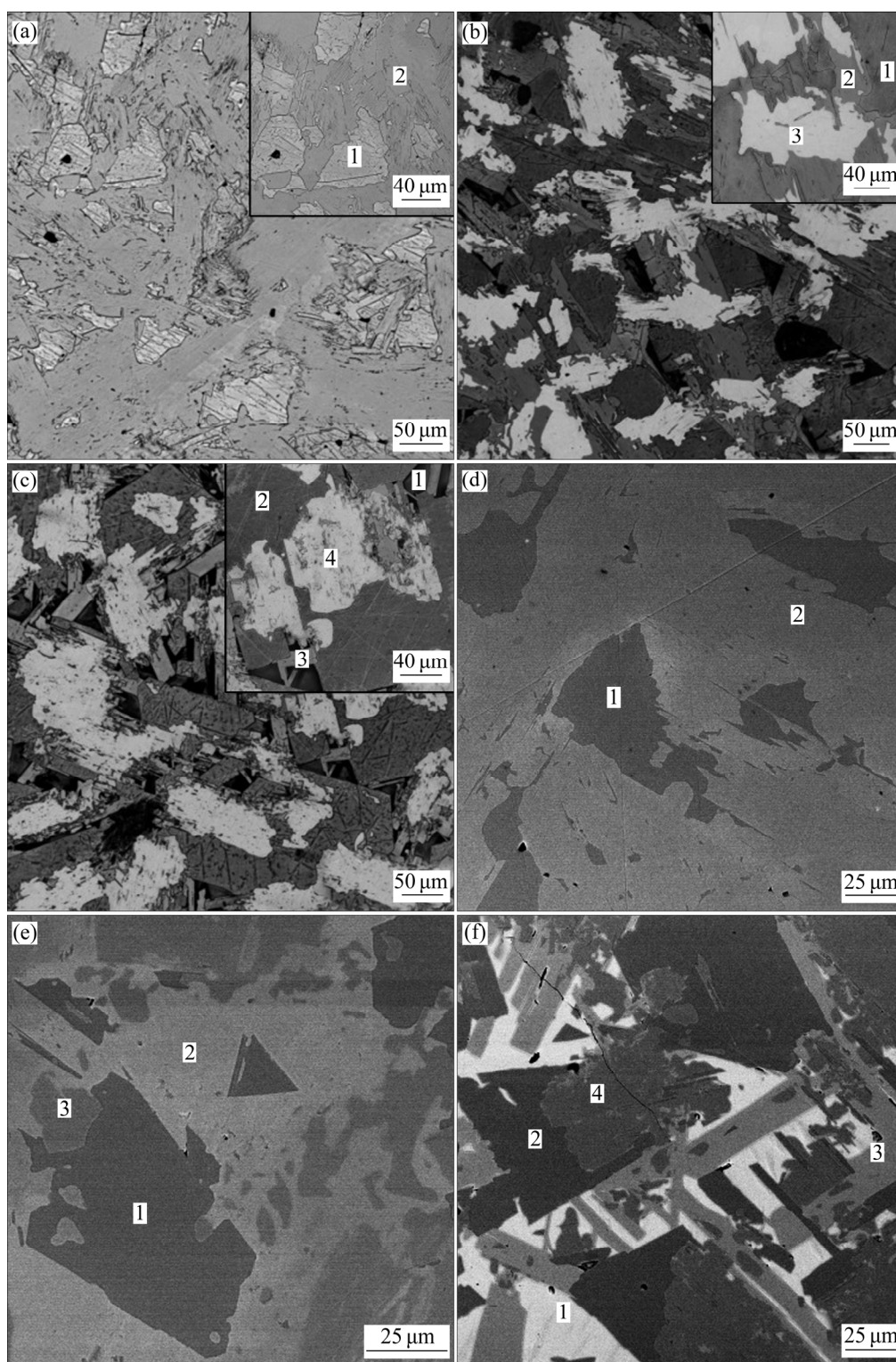


图 1 $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}, \text{Zn}_x)_9$ 合金的金相和背散射照片

Fig. 1 Optical (a)–(c) and BSE (d)–(f) images of $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}, \text{Zn}_x)_9$ alloys: (a), (d)Alloys 1[#]; (b), (e)Alloys 2[#]; (c), (f)Alloys 3[#]

为了计算其他相的相对含量, 仍然按照 LaNiZn 相结构模型对合金 3[#]进行了 Rietveld 全谱拟合。由于该相中 Zn 含量最高, 定义其为富 Zn 相。XRD 拟合后各合金中不同相的晶胞参数和相对含量数据见表 2。

为了更清楚地反映 Zn 加入对合金相组成的影响特征, 文中同时将未加 Zn 的单纯 La_2MgNi_9 合金^[32](简称合金 0[#])的相组成和晶体结构参数列于表 2 中。随 Zn 含量的增加, 合金中各相的晶胞参数呈现增加的趋

表 1 背散射模式下不同衬度的能谱分析结果

Table 1 EDS results of various regions in La₂Mg(Ni_{1-x}, Zn_x)₉ alloys as shown in Figs. 1(d)–(f)

Alloy No.	Location No.	x/%				Phase
		La	Mg	Ni	Zn	
1 [#]	1	15.99	20.78	57.30	5.93	(La,Mg)(Ni,Zn) ₂
	2	17.23	4.54	69.07	9.16	(La,Mg) ₂ (Ni,Zn) ₇
2 [#]	1	16.40	20.10	56.79	6.71	(La,Mg)(Ni,Zn) ₂
	2	18.31	4.37	65.00	12.31	(La,Mg) ₂ (Ni,Zn) ₇
	3	17.16	0.00	69.68	13.16	La(Ni,Zn) ₅
3 [#]	1	31.62	18.25	30.92	19.21	Unknown phase
	2	16.50	24.22	51.63	7.65	(La,Mg)(Ni,Zn) ₂
	3	18.94	4.90	61.45	14.68	(La,Mg) ₂ (Ni,Zn) ₇
	4	17.50	0.78	64.79	16.92	La(Ni,Zn) ₅

势, 原因在于 Zn 的原子半径较 N 的 i 更大, 这同以往报道的结果一致^[28–31]。随着 Zn 含量的增加, AB₂、A₂B₇ 和 AB₅ 型相含量的变化趋势见图 3。可以很明显地看出, 随 Zn 含量的增加, AB₂ 和 AB₅ 型相的含量持续增加, 而 A₂B₇ 型相呈先增加后减少的趋势。值得注意的是, 合金 1[#] 中的 A₂B₇ 型相含量要明显高于未合金化的合金 0[#] 中的 A₂B₇ 型相含量, 这说明较低的 Zn 含量反而有利于 A₂B₇ 型相的发展。此外, 在所有含 Zn 合金中均未检出 AB₃ 型相的存在, 说明 Zn 不利于 AB₃ 型相的形成。Zn 含量对相丰度的影响显然同其不同相中的固溶能力有关。能谱分析的结果表明, Zn 在上述几种相中均有一定量的固溶。随 Zn 含量的增加, Zn 在所有相中的固溶量同样增加, 但 Zn 在 AB₅ 型相中的含量明显高于其他相中的, 说明 Zn 倾向于在 AB₅ 型结构中固溶。对 La-Mg-Ni 系合金晶体结构的研究表明^[33–35], 这些结构均可以看成[AB₅]和[A₂B₄]结构单元的层状排列。替代元素在两种单元中的占位存在倾向性, 其中最为典型是 Mg 的替代。Mg 在 AB₅ 相中几乎不能固溶, 但可以形成稳定的 Laves 结构 AB₂ 型结构, Mg 在 La-Mg-Ni 结构中也仅能占据[A₂B₄]型结构单元。研究表明 La-Mg-Ni 合金中[A₂B₄]单元中 La-La 原子间距较[AB₅]单元小, Mg 替代 La 后[A₂B₄]单元的体积缩小明显, 而[AB₅]单元基本不变, [A₂B₄]单元的体积缩小后变得和[AB₅]单元相当, 从而使得结构更加稳定, 由此造成了 Mg 的选择性占位^[33–34]。据此, 尽管实验结果表明 Zn 能够在 AB₂ 型相中固溶; 但对于 AB₃ 和 A₂B₇ 型相, 由于 Zn 的原子半径较大, 替代后必然造成[A₂B₄]单元体积的增加, 因此将加剧[AB₅]和[A₂B₄]结构单元体积的不匹配程度。这可能是

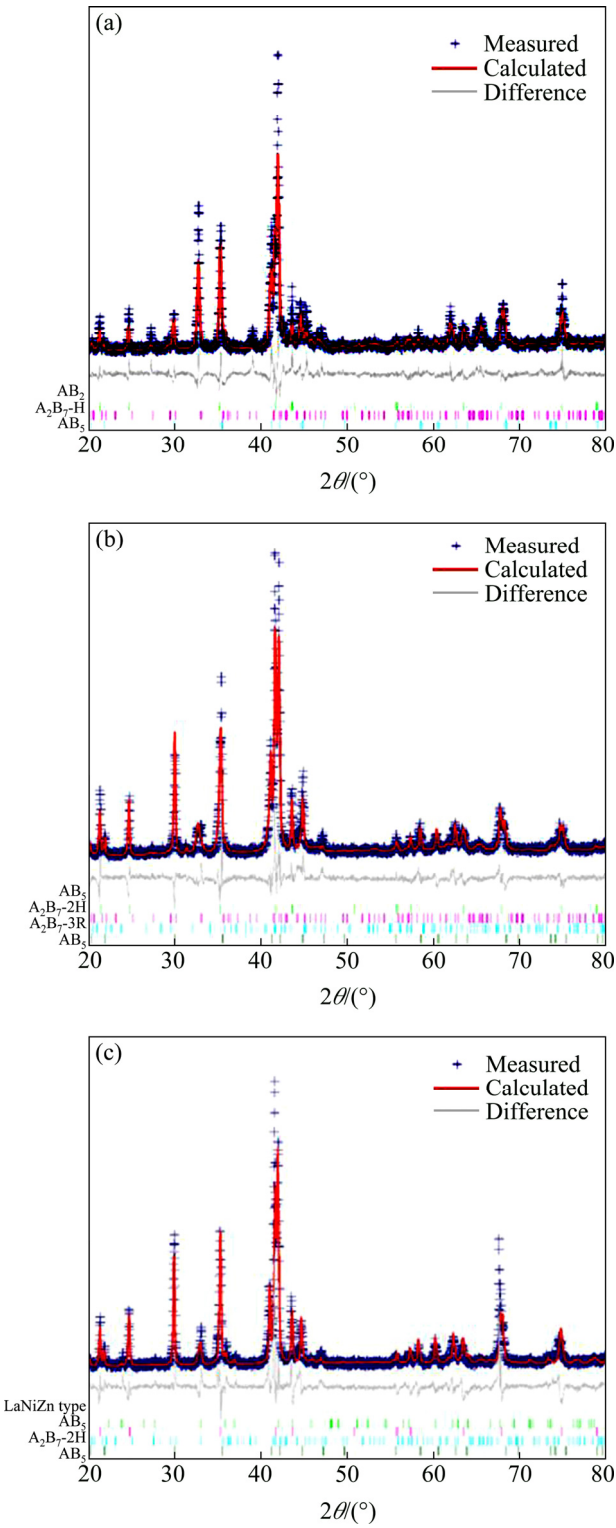


图 2 合金 1[#]、2[#]和 3[#]的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of three kinds of alloys: (a) Alloy 1[#]; (b) Alloy 2[#]; (c) Alloy 3[#]

造成 Zn 更倾向于在 AB₅ 相中固溶的原因, 而 AB₃ 型相中[A₂B₄]结构单元的比例更高, 因此 Zn 替代后不利于该相的形成。这也是 AB₅ 型相含量随 Zn 添加量增

表2 三种合金的晶胞参数和相对含量

Table 2 Crystal structure, cell parameters and phase content of three kinds of alloys

Alloy No.	Phase type	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Phase content/%
0 [#] [32]	AB ₂	7.166	—	4.1
	AB ₃	5.0358	24.3612	61.4
	A ₂ B ₇ -2H	5.0387	24.2605	13.6
	A ₂ B ₇ -3R	5.035	36.3793	20.4
	AB ₅	5.0182	3.9806	0.5
1 [#]	AB ₂	7.1839	—	14.43
	A ₂ B ₇ -2H	5.0708	24.3407	81.01
	AB ₅	5.0702	4.0575	4.57
2 [#]	AB ₂	7.1875	—	23.44
	A ₂ B ₇ -2H	5.0987	24.3256	38.96
	A ₂ B ₇ -3R	5.0763	37.3593	3.88
	AB ₅	5.0737	4.0403	33.71
3 [#]	Rich Zn phase	7.4352	3.9556	3.20
	AB ₂	7.1867	—	37.35
	A ₂ B ₇ -2H	5.0903	24.2658	13.46
	AB ₅	5.0752	4.0537	45.99

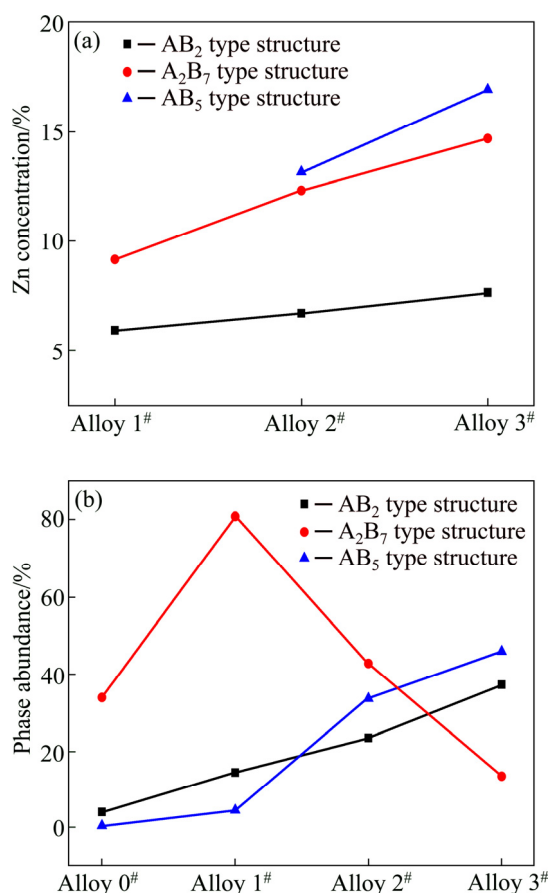


图3 Zn在不同相中的固溶量和各相丰度随Zn含量的变化
Fig. 3 Evolution of Zn concentration (a) and phase abundance (b)

加的原因。由于AB₅型相中不含有Mg, 随AB₅型相含量的升高, 为了保持总体Mg含量的平衡, Mg含量较高的AB₂型相的含量也相应随Zn含量而增加。此外, 合金1[#]中A₂B₇型相含量的显著增加也在于Zn加入后不能形成AB₃型相, 因此促进了A₂B₇型相的发展; 加之此时Zn含量较低, AB₂和AB₅型相的含量并不发达, 最终形成了高丰度的A₂B₇型相。

2.2 合金的储氢性能

图4所示为合金1[#]和3[#]的P-C-T曲线。合金1[#]最大吸氢量为1.38%, 合金的吸氢平台总体上较为平坦, 但吸氢平台主要分为三段。这同合金中存在三种相吻合, 说明Zn添加后各相的吸氢热力学特性并不相同。合金1[#]的最大吸氢量低于未添加Zn的合金0[#]的(数据均列于表3中)。但需要注意的是, 合金1[#]中的AB₂型相含量要明显高于合金0[#]中的。虽然(La, Mg)Ni₂相的储氢能力能够达到1.7%左右, 但其吸氢需要在较高温度(373 K)下进行; 而在常温下的气态吸氢量被报道仅有1%左右^[36]。因此, 合金1[#]吸氢量的降低主要在于其中较高的AB₂型相含量。合金1[#]的放氢曲线同样存在明显的平台, 但放氢量仅有0.65%, 说明该合金的可逆储氢能力有限。其原因也在于AB₂型相的可逆储氢能力较低。

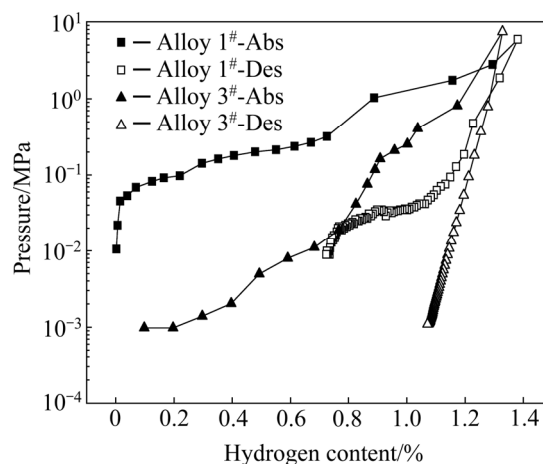


图4 合金1[#]和3[#]的P-C-T曲线

Fig. 4 P-C-T curves of alloy 1[#] and alloy 3[#]

合金3[#]的平台显著降低, 表明Zn添加提高了氢化物的热力学稳定性。这同以往研究中Zn对LaNi₅吸放氢性能的影响结果相似, 即Zn增大了AB₅型相的晶胞体积, 并明显降低了合金的吸氢平台^[28]。3[#]合金的吸氢量低于合金1[#], 其原因在于AB₂型相含量的持续升高, 也可能在于(La, Mg)NiZn相不能吸氢。此外, 合金3[#]吸氢平台的倾斜更加严重, 同时分段更为

表 3 合金的气态和电化学性能

Table 3 Electrochemical and gaseous performances

Alloy No.	$C_{\text{Max Gas}}/\%$	$C_{\text{Res Gas}}/\%$	$C_{\text{Max Dis}}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_{\text{D300}}/\%$	$R_{\text{D600}}/\%$	$R_{\text{D900}}/\%$	$S_{100}/\%$
0 [#]	1.594	1.15	350.8	92.3	82.1	72.1	70.3
1 [#]	1.381	0.658	265.4	47.2	17.1	6.9	94.4
2 [#]	—	—	227.6	74.5	51.0	29.8	67.9
3 [#]	1.329	0.2576	202.2	81.9	57.7	32.5	70.3

$C_{\text{Max Gas}}$ —Maximum gaseous absorption capacity; $C_{\text{Res Gas}}$ —Reversible gaseous absorption capacity; $C_{\text{Max Dis}}$ —Maximum discharge capacity; R_{D300} —High rate dischargeability with 300 mA/g; S_{100} —Capacity retention rate after 100 electrochemical cycles

明显。其原因在于 Zn 在不同相中的固溶度有较大差别。由于 Zn 能够显著降低合金的吸氢平台, 因此 Zn 固溶量较大的 AB₅ 型相的吸氢平台必然降低更加明显。即由于 Zn 在不同相中固溶能力的差异, 导致合金吸放氢热力学差别更加显著。合金 3[#]没有明显的放氢平台, 放氢量仅有 0.25%。这说明 Zn 添加后导致合金放氢困难。这一方面是由于合金 3[#]中 AB₂ 型相的含量持续升高。另一方面也在于 Zn 添加量增加后氢化物稳定性提高, 合金平台过低, 从而导致放氢困难。

对三种合金放电曲线的测试结果见图 5。很明显, Zn 含量的升高会削弱合金的电化学放电能力, 这也同合金气态放氢量的变化趋势一致。值得注意的是, 1[#]合金的放电容量虽然低于合金 0[#], 但展现出了十分优异的电化学循环稳定性, 经过 100 次电化学循环, 其容量保持率高达 94%。合金 2[#]和 3[#]的最大放电容量持续降低, 但循环稳定性也明显降低。AB₂B₇ 型 La-Mg-Ni 合金被认为具有较好的电化学循环稳定性^[1,3,9]。然而对于 AB₂ 型合金, WANG 等^[37]报道 LaMgNi₄ 合金的电化学容量仅有 300 mA·h/g, 且容量衰减十分迅速。翟婷婷等^[38]的研究结果表明, AB₂ 型 La-Pr-Mg-Ni-Co

合金 100 次电化学循环后的容量保持率不超过 50%。因此, 合金 1[#]优异的电化学循环稳定性主要在于其含有高达 80% 的 A₂B₇ 型相。而合金 2[#]和 3[#]放电容量和循环稳定性持续降低的原因在于其中不利的 AB₂ 型相的含量不断提高。需要注意的是, 合金 1[#]中除了含有 A₂B₇ 型相以外, 同样含有 14% 的 AB₂ 型相。考虑到 AB₂ 型相比较差的放电能力和循环稳定性, 可以设想如果能够降低甚至消除合金中的 AB₂ 型相, 合金的电化学性能必然能够继续改善。

三种合金的高倍放电容量如图 6 所示, 具体数据列于表 3。合金 1[#]的高倍率放电能力同合金 0[#]相比有显著降低。TANG 等^[30]研究了 $\text{Ml}(\text{NiCoMgAl})_{5.1-x}\text{Zn}_x$ 合金的电化学性能, 发现少量的 Zn 加入能够提高合金的高倍放电能力, 但过量的 Zn 会恶化高倍率性能。WANG 等^[29]研究了 Zn 对 AB₅ 型 $\text{MlNi}_{3.8}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3-x}\text{Zn}_x$ 合金电化学性能的影响, 发现 Zn 替代量的升高恶化了合金的高倍放电能力, 其原因在于 Zn 形成了致密的钝化膜。但随着 Zn 添加的增加, 合金 2[#]和 3[#]的高倍放电能力呈现逐渐提高的趋势。合金的高倍率放电能力除了受其成分支配, 还同相组成密切相关。Zn 含量的增加提高了合金中 AB₅ 和 AB₂ 型相的含量, 但 AB₂ 型相的高倍率放电能力较差。因此合金 2[#]和 3[#]的高倍率放电能力的改善主要在于 AB₅ 型相含量的升高。这也同以往的研究结果吻合, 即 AB₅ 型相具有较好的电化学催化作用从而有利于合金的高倍率性能^[11]。合金 1[#]中几乎不含有 AB₅ 型相而具有很高含量的 A₂B₇ 型相, 这表明 Zn 恶化了 A₂B₇ 型相的电化学动力学性能。

总体上, 添加 Zn 后合金放电能力、倍率放电性能以及电化学循环稳定性均遭到恶化。这根本上在于 Zn 显著提高了 AB₂ 型相的含量, 而 AB₂ 型相的可逆放电能力、电化学动力学和循环稳定性均较差。同时, Zn 提高了合金氢化物的热力学稳定性, 因此更加难以脱氢和放电。此外, Zn 添加也不利于合金相特别是

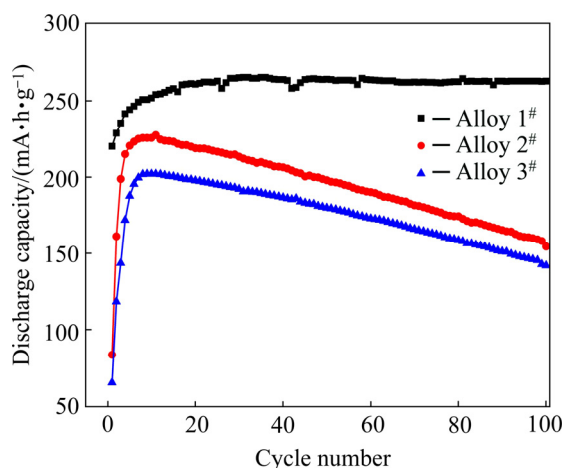


图 5 合金的放电循环曲线

Fig. 5 Evolution of discharge capacities of alloys

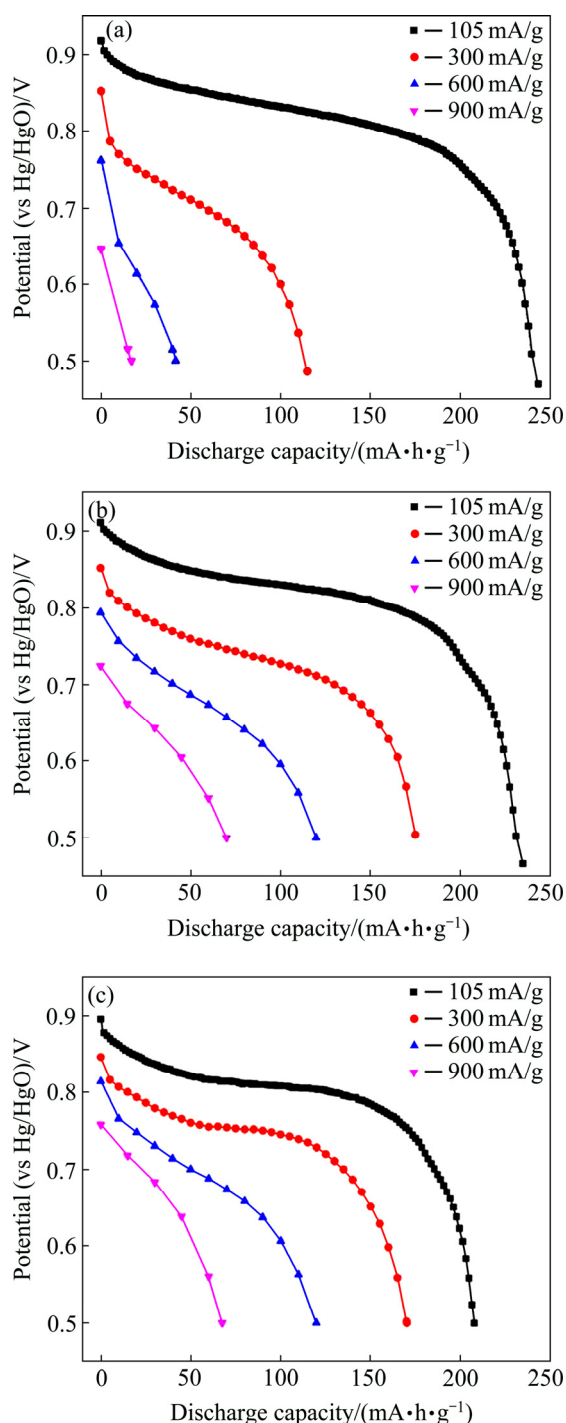


图6 合金1[#]、2[#]和3[#]的高倍放电曲线

Fig. 6 Discharge curves of alloys 1[#], 2[#], 3[#] at different current densities: (a) Alloy 1[#] (b) Alloy 2[#] (c) Alloy 3[#]

A_2B_7 型相的放电力学性能。尽管如此, Zn 加入量的变化能够强烈改变合金的相组成。虽然 Zn 显著提高了 AB_2 和 AB_5 型相的含量, 但合金 1[#] 中的 A_2B_7 型相含量相当高, 同样高于未合金化的 La_2MgNi_9 和 $La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_7$ 合金^[32] 中的 A_2B_7 型相含量。这说明一定含量的 Zn 十分有利于 A_2B_7 型相的发展。在此基础

上, 通过进一步的合金化和退火工艺调整有可能进一步发展更高丰度的 A_2B_7 型合金。此外, 虽然 Zn 会明显降低合金的倍率特性, 但在适宜的显微组织下却十分有利于合金循环稳定性的提高(以合金 1[#] 为例)。这也为发展对倍率特性要求不高的存储型高稳定镍氢电池提供了可能性。

降低甚至消除 AB_2 型相是提高含 Zn 合金电化学放电容量和循环稳定性的关键。 AB_2 型相含量升高的根本原因在于 Zn 在不同相中固溶度的强烈差异。由于 Zn 更倾向于在不含 Mg 的 AB_5 型相中固溶, 并显著促进了该相的含量, 因此合金中的 Mg 将以 AB_2 型相含量升高的方式得以平衡。由此, 理论上适当降低 Zn 和 Mg 含量对于 AB_2 型相的抑制是有利的。此外, 退火工艺对合金的相组成也至关重要。以往的研究^[6] 发现, AB_2 型相在烧结过程通过与 AB_5 型相的包晶反应形成 AB_3 型相, 进而 AB_3 型相通过与 AB_5 型相的包晶反应形成 A_2B_7 型相; 这些反应的温度逐渐升高。因此, 调整退火工艺, 特别是退火温度的升高对于 AB_2 型相也会存在抑制作用。

降低含 Zn 合金氢化物的热力学稳定性, 减小合金吸放氢平台之间的滞后, 促使其更容易放氢也是提高合金电化学容量的关键之一。这一方面可以通过降低 Zn 含量来调整。另一方面也可以通过继续合金化来调整合金的吸放氢热力学。例如 A 侧稀土元素 Ce、Nd、Y 的替代被报道可以有效地提高合金的吸放氢平台^[18-22]。通过多元合金化的作用可以降低氢化物的放氢热力学, 提高放氢容量, 从而有利于电化学放电容量的提高。

2.3 合金的失效行为

镍氢电池负极合金的失效主要在于循环过程中合金的结构失稳、粉化和腐蚀^[39]。为了明确 Zn 添加对合金失效特征的影响, 本文首先考察了合金的结构稳定性特征。对合金 1[#] 和 3[#] 进行了 10 次气态吸放氢循环, 合金吸氢量的变化结果见图 7。合金 3[#] 第二次的吸氢量明显低于合金 1[#], 同 P-C-T 测试的结果一致, 其主要原因在于合金 3[#] 的氢化物稳定性过高、难以放氢。两种合金在随后 8 次循环过程中的吸氢量基本没有变化。

对两种合金循环后晶体结构的变化进行了 XRD 分析, 结果见图 8。合金 1[#] 循环后的 XRD 衍射峰发生了明显的宽化, 同时衍射峰左移, 说明吸放氢循环后合金相的晶体结构发生了明显的畸变。尽管如此, 循环后合金 1[#] 的 XRD 谱线中仍存在明显的 A_2B_7 型相氢化物的衍射峰(插图是 $(La, Mg)_2Ni_7H_x$ (ICSD245831) 结

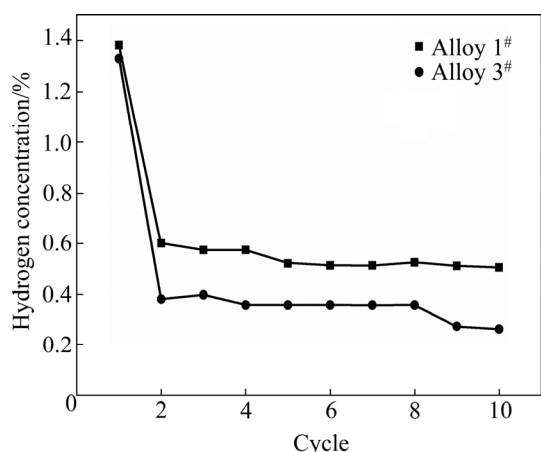


图 7 合金 1[#]和 3[#]在 10 次气态吸放氢循环过程中吸氢量的变化

Fig. 7 Hydrogen absorption content during 10 gaseous cycles for alloys 1[#] and 3[#]

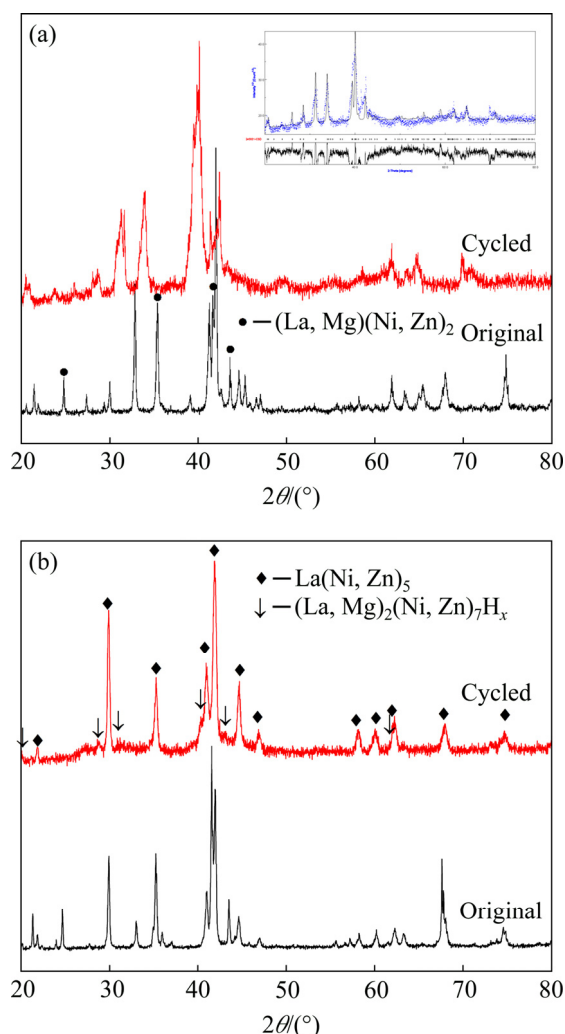


图 8 合金 1[#]和 3[#]在 10 次气态循环后的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of alloys 1[#] (a) and 3[#] (b) after 10 gaseous cycles

构模型计算的谱线同实测谱线的对比, 两者可以较好匹配)。气态循环后合金 3[#]中基本为 AB₅ 型相, 另有少量 A₂B₇ 型相的氢化物存在。但两种合金循环后 AB₂ 型相的衍射峰均完全消失。本文作者所在课题组研究了单纯 La-Mg-Ni 合金的结构稳定性, 发现气态循环后合金的晶态衍射峰消失, 其中 AB₂、AB₃ 和 A₂B₇ 型相均发生了氢致非晶化, 从而导致合金放氢量的显著降低^[16-17]。对比本文的结果, 虽然 Zn 添加后不能有效改善 AB₂ 型相的结构稳定性, 但 A₂B₇ 型相氢化物的衍射峰明显存在, 说明 Zn 有利于 A₂B₇ 型相的结构稳定性。

为了发现 Zn 加入量对合金粉化性能的影响, 对合金 1[#]和 3[#]进行 30 次气态充放氢循环, 并测试了循环前后的粒度变化, 结果见表 4。粒度变化的结果的表明, 两者的抗粉化能力几乎相当。但需要注意的是, 合金 3[#]中含有更多的 AB₅ 型相。作者前期的研究^[32]表明, AB₅ 型相的显微硬度较高, 是更易粉化的相。因此, 虽然合金 1[#]和 3[#]粉化特征相似, 但考虑两者相组成的差异, Zn 的加入还是有利于合金抗粉化能力的改善。

表 4 合金 1[#]和 3[#]浸泡后的氧含量及气态循环后的粒度分析
Table 4 Oxygen content and particle size analysis of alloys 1[#] and 3[#]

Alloy	Oxygen content/%	Retention of particle size/ μm
0 [#] ^[32]	2.68	
1 [#]	0.46	81.2
3 [#]	2.57	81.7

为了表征 Zn 对合金本征耐腐蚀性的影响, 将合金 1[#]和 3[#]在 60 °C 下 6 mol/L 的氢氧化钾溶液中浸泡 15 d。合金 1[#]和 3[#]浸泡后的 XRD 谱线和氧含量分析见图 9 和表 4。两种合金浸泡后的腐蚀产物均主要为 La(OH)₃、Mg(OH)₂ 和 La₂O₃。对比两者可以明显看出, 浸泡后合金 1[#]的腐蚀产物衍射峰明显弱于合金 3[#]的, 其氧含量也显著低于合金 3[#]的。两种合金耐腐蚀性的表现趋势同其电化学循环稳定性一致。尽管 Zn 含量增加后合金的腐蚀加重, 但需要注意的是, 合金 3[#]中的 AB₂ 型相含量明显高于合金 1[#]中的。同未合金化的 La₂MgNi₉ 合金^[32](合金 0[#])相比, 在同样腐蚀条件下, 合金 1[#]的腐蚀程度更低(La₂MgNi₉ 合金腐蚀后的氧含量同样列于表 4 中以方便对比)。这说明 Zn 加入显著提高了 A₂B₇ 型相的本征耐腐蚀性。

同样对合金 1[#]和 3[#]浸泡后进行了 XPS 分析, 结果见图 10。从两种合金的全谱来看, 合金表面的主要含

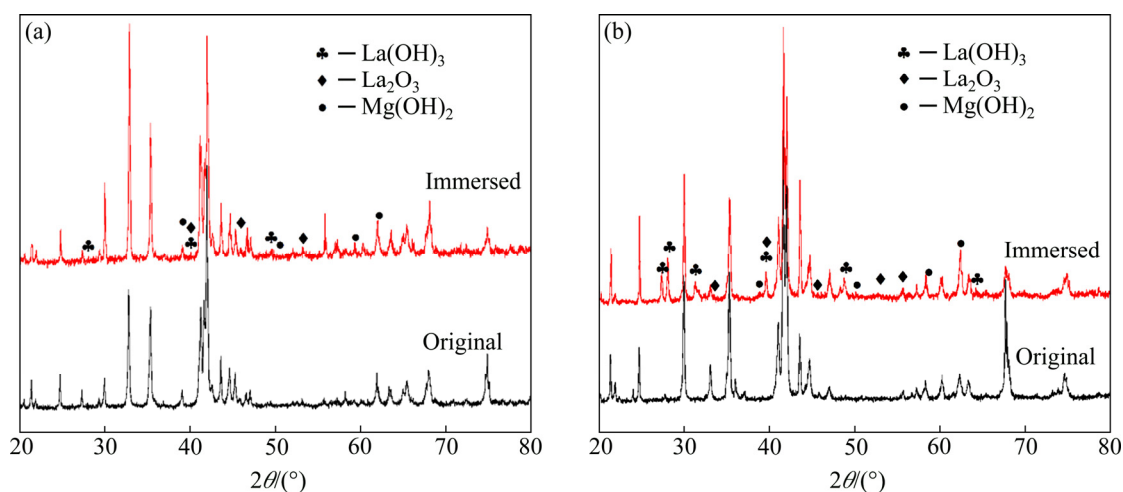


图9 合金1[#]和3[#]浸泡腐蚀前后的XRD谱

Fig. 9 XRD patterns of alloys 1[#] (a) and 3[#] (b) before and after immersion

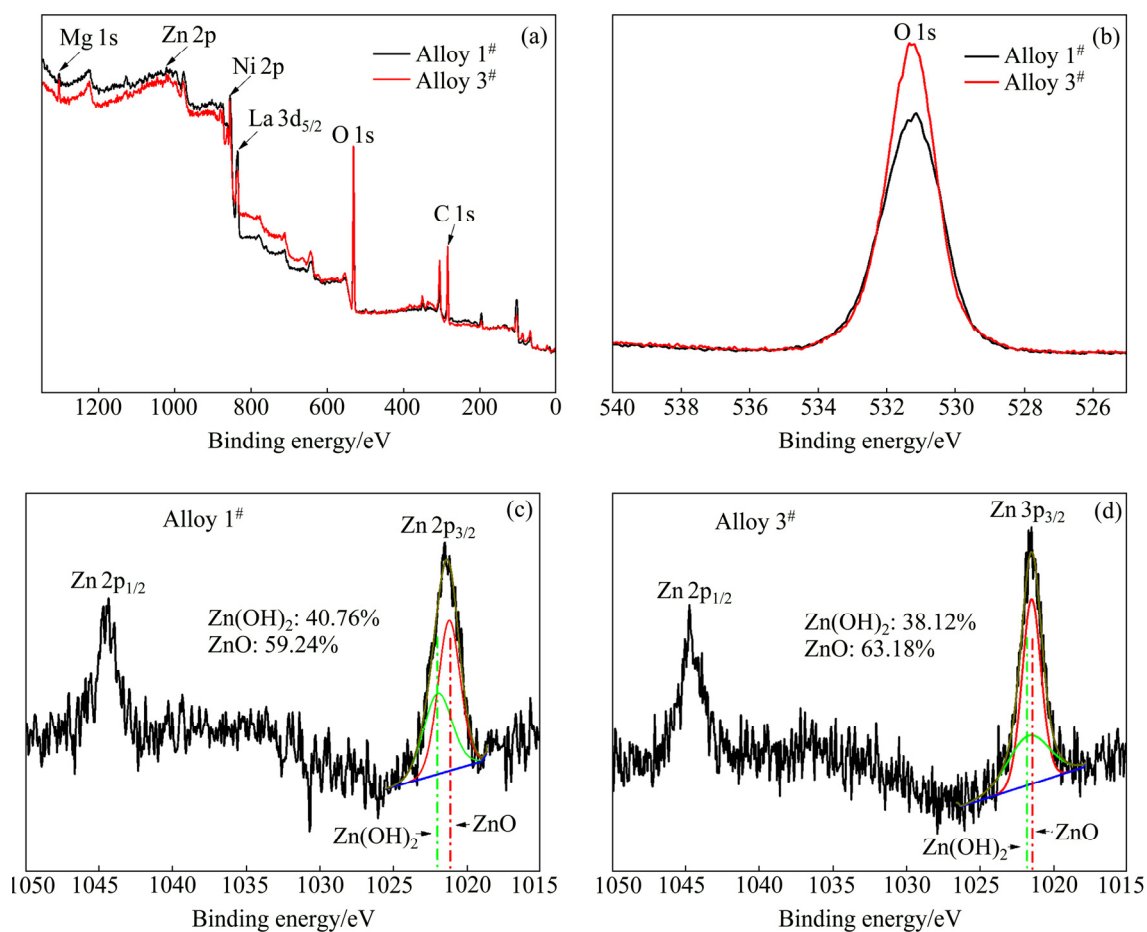


图10 浸泡合金的XPS谱线

Fig. 10 XPS profiles of immersed alloys: (a) XPS survey scan; (b) O 1s peaks of immersed alloys; (c), (d) Zn 2p peaks and fitting data of alloys 1[#] and 3[#]

有C、O、Ni、La和少量的Mg、Zn，同合金的成分一致。两种合金表面均存在显著的O 1s峰，表明合

金腐蚀严重。对比两种合金O 1s的强度可以看出，合金3[#]的氧含量更多。这同前述的实验结果一致，即合

金3[#]腐蚀更为严重。Zn是两性金属,可被酸、碱溶解;加之具有较低的电极电位,因此在常规条件下即能发生钝化,属于自钝化类金属^[40]。Zn或者含Zn合金不管在酸性还是碱性环境中均能够较为容易的被氧化,并形成钝化膜^[41]。以往的研究表明,Zn在碱性溶液中的钝化产物主要为ZnO和Zn(OH)₂^[42-44]。从两种合金XPS谱线中Zn 2p_{2/3}峰的形状和结合能峰位来看,其也处于ZnO和Zn(OH)₂的特征能级峰之间,由此可以判断合金表面的Zn元素以ZnO和Zn(OH)₂的形式存在。通过分峰拟合的结果可以看出,合金表面以ZnO为主,合金3[#]表面的ZnO含量更高。虽然Zn的钝化膜没有Al、Fe等钝化膜致密,但在Mg合金中添加Zn被报道能够有效提高耐腐蚀性^[45-47]。研究表明Zn的腐蚀产物能够有效填充腐蚀缝隙从而阻碍了腐蚀的进一步发展^[46]。此外,Zn(OH)₂钝化膜较为致密,能够有效起到防止腐蚀发展的作用^[44, 47-48]。显然,ZnO和Zn(OH)₂钝化膜的存在是合金1[#]耐腐蚀较好的原因。尽管合金3[#]表面也检测出了上述钝化膜,但由于富Mg的AB₂型相含量过高,合金的总体腐蚀仍然较为严重。

3 结论

1) Zn替代不利于AB₃型相的形成,较低的Zn替代有利于A₂B₇型相的形成,但Zn加入量提高显著提高了AB₂和AB₅型相的含量。

2) Zn添加提高了各合金相的晶胞参数,增加了氢化物的热力学稳定性,降低了合金的吸氢平台,使氢化物放氢困难,降低了合金的气态和电化学储氢能力。

3) Zn添加后能形成了ZnO和Zn(OH)₂钝化膜,恶化了合金的高倍率放电性能;但致密的钝化膜显著提高了合金的本征耐腐蚀性。Zn替代同时有利于A₂B₇型相的结构稳定性和抗粉化性能。

REFERENCES

- [1] KOHNO T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, INABA T, SAKAI I, YAMAMOTO M, KANDA M. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La₂MgNi₉, La₅Mg₂Ni₂₃, La₃MgNi₁₄[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311(2): L5-L7.
- [2] PAN Hong-ge, LIU Yong-feng, GAO Ming-xia, ZHU Yun-feng, LEI Yong-quan, WANG Qi-dong. A study on the effect of annealing treatment on the electrochemical properties of La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5} alloy electrodes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28(1): 113-117.
- [3] YASUOKA S, MAGARI Y, MURATA T, TADAYOSHI T, ISHIDA J, NAKAMURA H, NOHMA T, MASARU K. Development of high-capacity nickel-metal hydride batteries using superlattice hydrogen-absorbing alloys[J]. Journal of Power Sources, 2006, 156(2): 662-666.
- [4] ZHANG Fa-liang, LUO Yong-chun, CHEN Jiang-ping, YAN Ru-xu, CHEN Jian-hong. La-Mg-Ni ternary hydrogen storage alloys with Ce₂Ni₇-type and Gd₂Co₇-type structure as negative electrodes for Ni/MH batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 430(1/2): 302-307.
- [5] ZHANG Yang-huan, CAI Ying, ZHAO Chen, ZHAI Ting-ting, ZHANG Guo-fang, ZHAO Dong-liang. Electrochemical performances of the as-melt La_{0.75-x}M_xMg_{0.25}Ni_{3.2}Co_{0.2}Al_{0.1} (M=Pr, Zr; x=0, 0.2) alloys applied to Ni/metal hydride (MH) battery[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(19): 14590-14597.
- [6] ZHANG Lu, HAN Shu-min, HAN Da, LI Yuan, ZHAO Xin, LIU Jing-jing. Phase decomposition and electrochemical properties of single phase La_{1.6}Mg_{0.4}Ni₇alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 268(4): 575-583.
- [7] LIU Yong-feng, CAO Yan-hui, HUANG Li, GAO Ming-xia, PAN Hong-ge. Rare earth-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): 675-686.
- [8] LIU Jing-jing, HAN Shu-min, LI Yuan, ZHANG Lu, ZHAO Yu-meng, YANG Shu-qin, LIU Bao-zhong. Phase structure and electrochemical properties of La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys with superlattice structure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(44): 20261-20275.
- [9] YOUNG K, OUCHI T, NEI J, KOCH J M, LIEN Y L. Comparison among constituent phases in superlattice metal hydride alloys for battery applications[J]. Batteries, 2017, 3: 34-54.
- [10] LIU Yong-feng, PAN Hong-ge, YUE Yuan-jian, WU Xue-feng, CHEN Ni, LEI Yong-quan. Cycling durability and degradation behavior of La-Mg-Ni-Co-type metal hydride electrodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 395(1): 291-299.
- [11] LIU Yong-feng, PAN Hong-ge, GAO Ming-xia, LEI Yong-quan, WANG Qi-dong. XRD study on the electrochemical hydriding/dehydriding behavior of the La-Mg-Ni-Co-type hydrogen storage alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 403(1): 296-304.
- [12] LI Yuan, HAN Shu-min, LI Jin-hua, ZHU Xi-lin, HU Lin. 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): 357-362.
- [13] SUN Xian-zhong, PAN Hong-ge, GAO Ming-xia, LI Rui, LIN Yan, MA Shuai. Cycling stability of La-Mg-Ni-Co type hydride electrode with Al[J]. Transaction of Nonferrous Metal Society of

- China, 2006, 16(s1): 8–12.
- [14] LIU Jing-jing, LI Yuan, HAN Da, YANG Shu-qin, CHEN Xiao-cui, ZHANG Lu, HAN Shu-min. Electrochemical performance and capacity degradation mechanism of single-phase La-Mg-Ni-based hydrogen[J]. Journal of Power Sources, 2015, 300: 77–86.
- [15] ZHANG Yang-huan, ZHAO Dong-liang, LI Bao-wei, REN Hui-ping, DONG Xiao-ping, WANG Xin-lin. Cycle stability of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{Cu}_x$ ($x=0-0.4$) electrode alloys[J]. Transaction of Nonferrous Metal Society of China, 2007, 17(4): 816–822.
- [16] LI Yi-ming, REN Hui-ping, ZHANG Yang-huan, LIU Zhuo-cheng, ZHANG Han-wei. Hydrogen induced amorphization behaviors of multiphase $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.5}$ alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(22): 7093–7102.
- [17] LI Yi-ming, ZHANG Han-wei, ZHANG Yang-huan, REN Hui-ping. Changes of the crystal structure and hydrogen storage performances for multiphase $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_3$ alloy upon gas-solid cycling[J]. Rare Metals, 2017, 36(2): 101–107.
- [18] PAN Hong-ge, MA Shuai, SHEN Jia, TAN Jun-jun, DENG Ji-lu, GAO Ming-xia. Effect of the substitution of Pr for La on the microstructure and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$ ($x=0.0-0.3$) hydrogen storage electrode alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 2949–2956.
- [19] MA Shuai, GAO Ming-xia, LI Rui, PAN Hong-ge, LEI Yong-quan. A study on the structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$ ($x=0.0-0.3$) hydrogen storage alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 457(1): 457–464.
- [20] ZHANG Yang-huan, HOU Zhong-hui, LI Bao-wei, REN Hui-ping, ZHANG Guo-fang, ZHAO Dong-liang. An investigation on electrochemical hydrogen storage performances of the as-cast and annealed $\text{La}_{0.8-x}\text{Sm}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.35}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.05}$ ($x=0-0.4$) alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 537(8): 175–182.
- [21] WANG Bei-ping, CHEN Yuan-zhen, LIU Yong-ning. Structure and electrochemical properties of $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$ ($x=0.00-0.20$) hydrogen storage alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(11): 9082–9087.
- [22] LI M, HAN S M, LI Y, GUAN W, MAO L R, HU L. Study on the phase structure and electrochemical properties of $\text{RE}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{Ni}_{2.96}\text{Co}_{0.60}\text{Mn}_{0.37}\text{Al}_{0.17}$ hydrogen storage alloy[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(26): 5926–5931.
- [23] YOUNG K, OUCHI T, HUANG B. Effects of annealing and stoichiometry to (Nd, Mg)(Ni, Al)_{3.5} metal hydride alloys[J]. Journal of Power Sources, 2012, 215: 152–159.
- [24] PAN Hong-ge, CHEN Ni, GAO Ming-xia, LI Rui, LEI Yong-quan, WANG Qi-dong. Effects of annealing temperature on structure and the electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$ hydrogen storage alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 397(1/2): 306–312.
- [25] ZHANG Fa-liang, LUO Yong-chun, CHEN Jiang-ping, YAN Ru-xu, 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(1): 247–254.
- [26] DONG Xiao-ping, LÜ Fan-xiu, ZHANG Yang-huan, YANG Li-ying, WANG Xin-lin. Effect of annealing temperature on microstructure and electrochemical performance of $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{0.2}$ hydrogen storage electrode alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(1): 99–104.
- [27] ZHANG Yang-huan, LI Bao-wei, REN Hui-ping, CAI Ying, DONG Xiao-ping, WANG Xin-lin. Cycle stabilities of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al}; x=0, 0.1$) electrode alloys prepared by casting and rapid quenching[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 458(1/2): 340–345.
- [28] ROŽDŽYŃSKA-KIEŁBIK B, IWASIECZKO W, DRULIS H, PAVLYUK V V, BALA H. Hydrogenation equilibria characteristics of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Zn}_x$ intermetallics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 298(1): 237–243.
- [29] WANG L B, YUAN H T, WANG Y J, YANG H B, LI Q D, LI Y N, ZHANG Y S. Effect of Zn on the hydrogen storage characteristics of multi-component AB₅-type alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 319(1/2): 242–246.
- [30] TANG Rui, LIU Yong-ning. Study of the structure and the electrochemical properties of $\text{Ml}(\text{NiCoMgAl})_{5.1-x}\text{Zn}_x$ hydrogen storage alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(10): 1057–1062.
- [31] 罗永春, 史亮, 康龙, 阎汝煦, 孔令斌. $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Zn}; x=0-0.5$) 储氢合金的相结构与电化学性能[J]. 兰州理工大学学报, 2008, 34(6): 9–14.
- LUO Yong-chun, SHI Liang, KANG Long, YAN Ru-xu, KONG Ling-bin. Phase structure and electrochemical properties of hydrogen storage alloys $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Zn}; x=0-0.5$) [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2008, 34(6): 9–14.
- [32] LI Yi-ming, ZHANG Yang-huan, REN Hui-ping. Degradation characters of La-Mg-Ni based metal hydride alloys-the corrosion and pulverization behaviors[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 31(7): 723–734.
- [33] AKIBA E, HAYAKAWA H, KOHNO T. Crystal structures of novel La-Mg-Ni hydrogen absorbing alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408/412: 280–283.
- [34] DENYS R V, YARTYS V A. Effect of magnesium on the crystal structure and thermodynamics of the $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ hydrides[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509s: S540–S548.
- [35] ZHANG Fa-liang, LUO Yong-chun, WANG Da-hui, YAN Ru-xu, KANG Long, CHEN Jian-hong. Structure and electrochemical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{7.0}$ ($x=0.3-0.6$) hydrogen storage alloys[J].

- Journal of Alloys and Compounds, 2007, 439: 181–188.
- [36] YANG Tai, ZHAI Ting-ting, YUAN Ze-ming, BU Wen-gang, XU Sheng, ZHANG Yang-huan. Hydrogen storage properties of LaMgNi_{3.6}M_{0.4} (M=Ni, Co, Mn, Cu, Al) alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617(3): 29–33.
- [37] WANG Z M, ZHOU H Y, GU Z F, CHENG G, YU A B. Preparation of LaMgNi₄ alloy and its electrode properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 377(1/2): L7–L9.
- [38] ZHAI Ting-ting, YANG Tai, YUAN Ze-ming, ZHANG Yang-huan. An investigation on electrochemical and gaseous hydrogen storage performances of as-cast La_{1-x}Pr_xMgNi_{3.6}Co_{0.4} (x=0–0.4) alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(26):14282–14287.
- [39] SAKAI T, OGURO K, MIYAMURA H, KURIYAMA N, KATO A, ISHIKAWA H. Some factors affect in the cycle lives of LaNi₅-based alloy electrodes of hydrogen batteries[J]. Journal of Less-Common Metals, 1990, 161(2): 193–202.
- [40] 林玉珍, 杨德钧. 腐蚀和腐蚀控制原理[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007: 127.
- LIN Yu-zhen, YANG De-jun. Principle of corrosion control[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007: 127.
- [41] 张英杰, 董 鹏, 范云鹰. Zn-Ni 合金镀层沉积机理及腐蚀机理研究进展[J]. 材料保护, 2007, 40(11): 45–48.
- ZHANG Ying-jie, DONG Peng, FAN Yun-ying. Development of deposition mechanism and corrosion mechanism of zinc-nickel alloy coatings[J]. Materials Protection, 2007, 40(11): 45–48.
- [42] 任东初. 碱性电解液中锌电极上钝化膜的测量[J]. 电镀与环保, 1989, 9(1): 5–7.
- REN Dong-chu. Measurement of passive films on Zn electrodes in alkaline electrolyte[J]. Electroplating and Pollution Control, 1989, 9(1): 5–7.
- [43] 张 杰, 朱松玲, 侯保荣, 李 焰. Zn-Al 合金镀层低铬钝化膜的组成和耐蚀性[J]. 海洋科学集刊, 2006, 47: 109–117.
- ZHANG Jie, ZHU Song-ling, HOU Bao-rong, LI Yan. Composition and anti-corrosion performance of chromate conversion film on hot dip Zn-Al alloy coating[J]. Studia Marina Sinica, 2006, 47:109–117.
- [44] RODRIGUEZ J, CHENOY L, ROOBROECK A, GODET S, OLIVIER M G. Effect of the electrolyte pH on the corrosion mechanisms of Zn-Mg coated steel[J]. Corrosion Science, 2016, 108: 47–59.
- [45] SONG Guang-ling. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2007, 49:1696–1701.
- [46] 袁训华, 林 源, 张启富. 热镀锌铝镁层的切边保护性能和耐腐蚀机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2453–2463.
- YUAN Xun-hua, LIN Yuan, ZHANG Qi-fu. Cut-edge protection performance and corrosion resistance mechanisms of galvanized Zn-Al-Mg alloy coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(9): 2453–2463.
- [47] 谢 娟, 孟立春, 陈江华, 杨修波, 刘吉梓, 刘春辉. Al-Zn-Mg-Cu 合金的局部腐蚀行为与 Zn、Mg 含量的关系[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(12): 2473–2482.
- XIE Juan, MENG Li-chun, CHEN Jiang-hua, YANG Xiu-bo, LIU Ji-zi, LIU Chun-hui. Behavior of localized corrosion of Al-Zn-Mg-Cu alloys in relation with their Zn and Mg contents[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(12): 2473–2482.
- [48] ZHANG Jia-lei, GU Chang-dong, TU Jiang-ping. Potentiodynamical deposition and corrosion behavior of thin Zn-Sn coatings with layered structure and varied composition from deep eutectic solvent[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 320: 640–647.

Effect of Zn substitution on microstructure, hydrogen storage properties and degradation characters of AB₃-type La-Mg-Ni alloys

LI Yi-ming, LIU Zhuo-cheng, ZHANG Yang-huan, REN Hui-ping

(Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources,
Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Effect of Zn substitution on the microstructure, hydrogen storage properties and degradation characters of AB₃ type La-Mg-Ni alloys was studied in the present work. Zn prefers to dissolve in AB₅-type phase, leading to disappearance of AB₃-type phase, elevation of abundance of AB₅ and AB₂-type phase. While the content of A₂B₇-type phase first increases and then decreases with the increasing of Zn. Although the discharge capacity and high rate dischargeability are weakened, the cycling stability can be dramatically improved by proper Zn substitution. The capacity retention of the La₂Mg(Ni_{0.9}Zn_{0.1})₉ alloy after 100 charge/discharge cycles reaches to 94%, which can be ascribed to improvement of the structural stability, anti-pulverization and corrosion resistant caused by Zn addition. Based on these results, reducing the hydrogen absorption/desorption plateau and abundance of the AB₂-type phase is considered to be the key issue to further improvement of the Zn-contained La-Mg-Ni alloys.

Key words: La-Mg-Ni-based hydrogen storage electrode alloys; Zn; electrochemical performances; degradation characters

Foundation item: Projects(51501095, 51761032) supported by the Natural Science Foundation of China; Project (2018MS05040) supported by the Natural Science Foundation Application of Inner Mongolia, China

Received date: 2017-12-28; **Accepted date:** 2018-10-12

Corresponding author: REN Hui-ping; Tel: +86-472-5952289; E-mail: renhuiping@sina.com

(编辑 何学锋)