

$\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ 系列合金的制备及其储氢性能

唐成颖, 潘文超, 覃钺迪, 周怀营

(桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004)

摘要: 在制备 La-Ni-Co-Fe 中间合金的基础上, 采用机械合金化方法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 系列储氢合金, 研究在不同球磨时间下储氢合金的物相、微观形貌和电化学性能及元素置换对其储氢性能的影响。结果表明: $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金的主相为 LaNi_5 相, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ 系列储氢合金球磨 40 h 和 80 h 后, 主相为 LaNi_5 相和少量 LaMg_2Ni_9 相; 且随着球磨时间的增加, 合金晶粒变细小, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金的最大放电容量呈变大的趋势, 从 142.4 mA·h/g 增加到 157.5 mA·h/g, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ 合金的最大放电容量从 150.7 mA·h/g 增加到 162.1 mA·h/g, 合金具有较好的循环稳定性能。

关键词: 储氢合金; 元素置换; XRD 相分析; 电化学性能

中图分类号: TG139.7

文献标志码: A

Preparation and hydrogen storage properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ series alloys

TANG Cheng-ying, PAN Wen-chao, QIN Yue-di, ZHOU Huai-ying

(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) series alloys were prepared by mechanical alloying (MA) based on the preparation of intermediate alloy. The phases, microstructures and electrochemical properties of the alloys were investigated. The results indicate that LaNi_5 is the dominant phase in the alloy $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$, LaNi_5 and small amount of LaMg_2Ni_9 phase exist in the alloys $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ after ball milling for 40 h and 80 h. The grains size decrease with increasing the ball milling time. The largest discharge capacity of the alloy $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ increases to 157.5 mA·h/g from 142.4 mA·h/g with increasing the ball milling time. The largest discharge capacity of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ alloy increases to 162.1 mA·h/g from 150.7 mA·h/g, as well as the improved cycling stability.

Key words: hydrogen storage alloys; element substitution; XRD phase identification; electrochemical properties

稀土镍系 AB_5 型储氢合金由于具有能量密度高、高倍率放电能力强、循环寿命长、无记忆效应、无环境污染以及价格适中等诸多优点被广泛用做镍氢电池负极活性材料^[1]。当前储氢合金研究热点之一是采用元素取代、材料复合、机械合金化法制备微细纳米晶等多种措施, 提高储氢合金放电容量, 改善合金循环性能, 开发有应用前景的新型储氢合金材料^[2-7]。La-Mg-Ni 系 AB_3 型合金是一种具有 PuNi_3 型结构的新

型稀土系储氢合金^[8]。CHEN 等^[9-10]研究发现具有 PuNi_3 结构的 LaCaMgNi_9 合金的电化学容量可达 360 mA·h/g, 但其高倍率放电能力较差, 循环容量衰退比较快。KOHNO 等^[11]用感应熔炼法制备 La_2MgNi_9 、 $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 和 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ 型 La-Mg(Ni-Co)_x ($x=3.0\sim 3.5$) 合金研究发现, 上述合金的放电容量高达 390~410 mA·h/g。其中, $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 型合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 的放电容量最高达到 410 mA·h/g, 但循环性能较差。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50861006); 广西自然科学基金资助项目(0991002Z)

收稿日期: 2010-06-28; 修订日期: 2010-10-20

通信作者: 唐成颖, 教授, 博士; 电话: 0773-2291956; E-mail: ctang@guet.edu.cn

为了改善 La-Mg-Ni 系 AB₃ 型合金的循环性能,唐睿等^[12]研究稀土元素 Sm 和 Dy 取代 La_{0.8-x}RE_xMg_{0.2}-Ni_{3.2}Co_{0.6} 合金中的 La, Li 等^[13]和刘丽琴等^[14]分别研究稀土元素 Ce、Pr、Nd 置换 La_{0.8}R_{0.2}Mg_{0.2}-(NiCo-MnAl)_{3.5}(R=La, Ce, Pr, Nd)和 La_{0.8-x}RE_xMg_{0.2}Ni_{2.8}Co_{0.6} 合金中的 La 对储氢合金结构和储氢性能的影响。结果表明:稀土元素的置换都在一定程度上降低了合金的放电容量,但却都改善或显著改善合金的循环稳定性,提高了合金电极的循环寿命。LIAO 等^[15]研究 La₂Mg(Ni_{0.8-x}Co_{0.2}Al_x)₉ 合金中 Al 置换 Ni 对其结构和电化学性能的影响,发现 Al 含量的增加导致放电容量和高倍率放电能力降低,但却显著改善合金循环稳定性。LIAO 等^[16]对 Co 部分置换 La₂Mg(Ni_{1-x}Co_x)₉ (x=0.1~0.5)中 Ni 对合金结构和电化学性能影响的研究表明:随着 Co 含量的增加,合金放电容量有一定程度的增加,循环稳定性大为改善,100 次循环容量保持率从 60.2%达到 87.9%。但 Fe 置换 Co 对 La-Mg-Ni 系 AB₃ 型合金储氢性能的影响研究尚未见报道。为此,本研究在电弧熔炼法制备中间合金的基础上,用机械合金化方法制备 La-Mg-Ni 系 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5-x}Fe_x (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)合金,研究球磨时间及元素 Fe 部分取代 Co 对合金结构和电化学性能的影响规律。

1 实验

1.1 合金试样的制备

用电弧熔炼法制备 La-Ni-Co-Fe 中间合金。首先,打磨和清洗合金组元 La 的表面氧化物,放入高纯酒精或丙酮中。然后,按合金 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5-x}Fe_x (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)摩尔比计算、称量合金除 Mg 以外各组元质量。最后,将各中间合金组元放入国产 WK-II 型非自耗真空电弧炉、在高纯氩气气氛下熔炼 3 次,得到成分均匀的中间合金。

用机械合金化方法制备 La-Mg-Ni-Co-Fe 储氢合金。将电弧熔炼制备的中间合金表面打磨、清洗干净后,在研钵中捣碎磨细,按计算结果称取适量合金粉末和 Mg 粉混合装入不锈钢罐中,在 QM-1SP 行星式球磨机中球磨。为了防止球磨过程中样品的氧化,将球罐抽真空后再充入氩气保护。先采用 200 r/min 的转速球磨 1 h,使样品均匀混合,然后采用 400 r/min 分别球磨 20, 40, 80 h 制得所需合金粉末,球料比为 40:1。

1.2 合金试样的表征

采用 X 射线粉末衍射方法(XRD)对合金的相结构

进行分析,衍射仪的型号为德国 Bruker 公司 D8-Advance 型衍射仪(Cu K_α, 电压 30 kV, 电流 30 mA)。采用扫描电子显微镜(SEM)对合金样品的表面形貌进行观察,扫描电子显微镜型号为日本 JEOL 公司 JSM-5600LV。

1.3 合金电化学性能测试

贮氢合金的电化学性能采用武汉兰电电子有限公司生产的 LAND 系列电池测试系统 CT2001A 电池测试仪进行测试。采用三电极系统即储氢合金为工作电极、NiOOH/Ni(OH)₂ 为辅助电极, Hg/HgO 为参比电极,电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。先将适量的合金粉末与导电剂 Ni 粉以 1:2(质量比)比例充分混合均匀,加入适量的聚乙烯醇(PVA)水溶液(4.0%, 质量分数)和羧甲基纤维素钠(CMC)水溶液(3.0%, 质量分数)等作为粘结剂,混合均匀制成糊状混合物,涂覆于点焊有镍导线的泡沫镍集流体上,烘干、压制、修整后得到储氢电极。充放电条件如下:充电电流 I_c=150 mA/g, 充电时间 τ_c=4.5 h, 放电电流 I_d=30 mA/g, 放电截止电压 U_d=0.9 V。在每次充、放电间隔,电池开路搁置 10 min。

2 结果与分析

2.1 XRD 物相分析

图 1 所示为采用机械合金化法制备的 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5} 储氢合金球磨不同时间的 XRD 谱。由图 1 可知, La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5} 合金样品的主相为

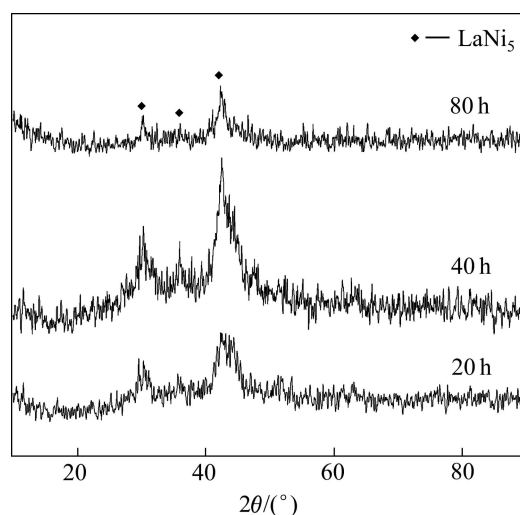


图 1 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5} 合金粉末的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5} alloy powders

LaNi_5 相。球磨 20 h 后, 合金粉末样品中不再含有单质相, 说明所有合金组元都已经参与合金化过程。当球磨时间延长到 40 h 后, 样品的 XRD 谱中 LaNi_5 相出现加强的趋势, 说明样品合金化效果更明显。球磨 80 h 后, 样品 XRD 谱中的一些衍射强峰消失, 衍射峰强度的降低, 且衍射峰出现明显的宽化, 表明合金粉末已变得很细, 合金向着晶粒细化和非晶态的方向发展。

图 2 所示为 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 储氢合金分别球磨 40 h 和 80 h 得到的 XRD 谱。由图 2 可知, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ 系列合金的主相为 LaNi_5 相, 球磨 40 h 和 80 h 后, 合金还存在少量的 LaMg_2Ni_9 相。随着替代元素 Fe 含量的增加, 个别衍射峰加强, 表示生成了少量的第二相。与此同时, 衍射峰峰形变宽, 合金粉末颗粒呈现晶粒细化和非晶化的特征。通过比较图 2(a) 和 (b) 中 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}$ -

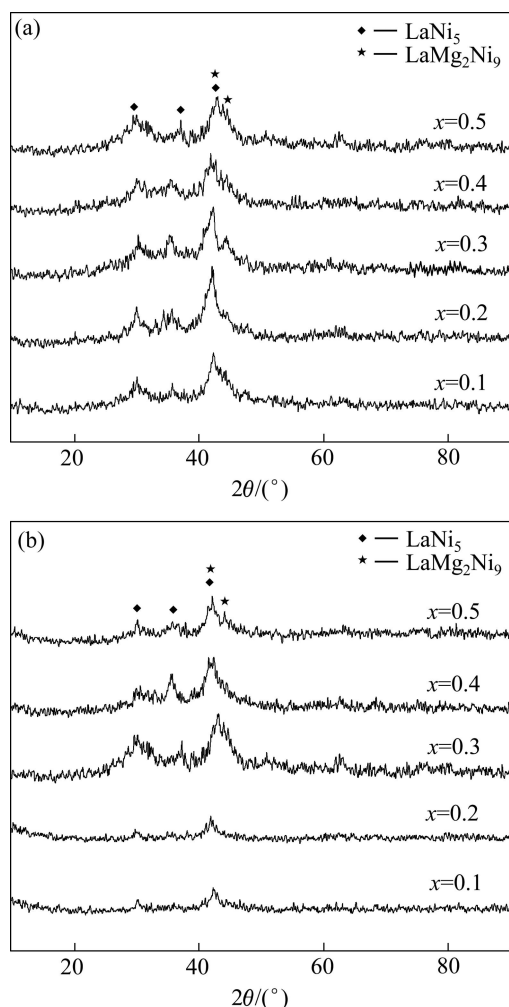


图 2 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 合金球磨 40 h 和 80 h 的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) alloys milled for 40 h (a) and 80 h (b)

$\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ 合金球磨不同时间的 XRD 谱发现, 球磨 80 h 的衍射峰比球磨 40 h 的更宽化, 表明随着球磨时间的增加, 合金化效应越来越明显, 合金颗粒越来越细。

2.2 SEM 扫描电镜形貌分析

图 3 所示为合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 分别球磨 20 h、40 h 和 80 h 的 SEM 像。由图 2 可知, 合金经过 20 h 球磨后, 粉末颗粒呈多角形碎石状, 尺寸分布较均匀; 球磨 40 h 后, 样品出现较多的粘结团状大颗粒, 整体尺寸分布趋向不均匀; 球磨 80 h 后, 合金颗粒变小, 呈现出严重的塑性变形, 甚至出现多层次的粘结态。机械合金化法直接合成合金的本质是颗粒在球磨过程中不断冷焊和受磨球撞击破坏粉碎的过程。图 3(b) 和 (c) 中 SEM 像出现粘结团状大颗粒或多层次的

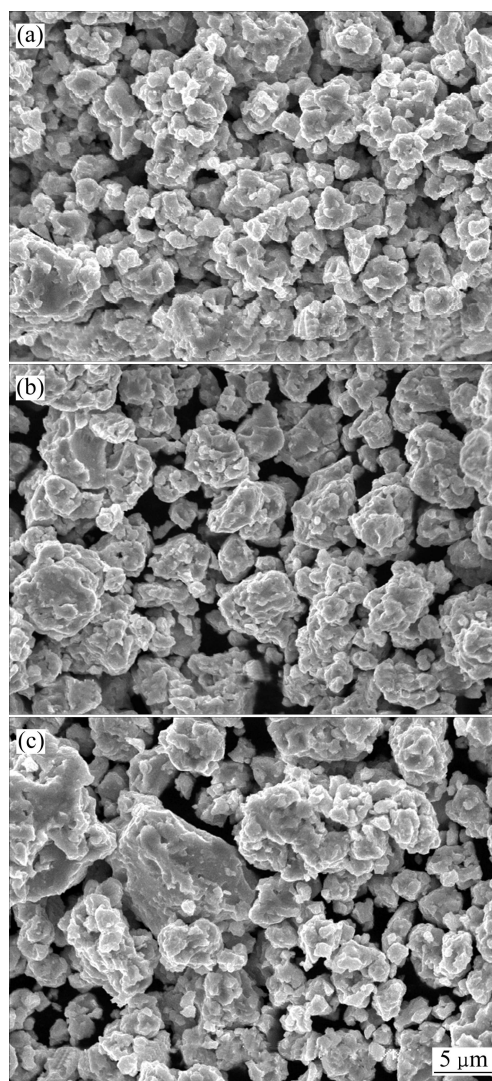


图 3 合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 球磨 20 h、40 h 和 80 h 的 SEM 像

Fig.3 SEM images of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ alloy powders milled for 20 h (a), 40 h (b) and 80 h (c)

粘结态是由于随着球磨时间的延长, 粉末粒度不断变小, 达到一定的粒径后, 粉末获得较大的比表面积, 粉末体系内部产生更多的畸变从而具有更高的能量, 产生较大的有效相互吸附作用力, 将周围的颗粒吸住并在磨球的撞击作用下粉碎或粘结得更好形成团状甚至层状大颗粒。因此, 合金在球磨过程中粉末粒度大小、粒度分布变化及颗粒显微形貌变化符合机械合金化法^[17]的本质变化过程。此外, 与 XRD 结果相一致, 图 3 中除了主要的多边形碎石状晶粒外, 还存在极少部分平面状晶粒, 表明除了主相 LaNi_5 外, 还存在少量其他合金相。

图 4 所示为 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ ($x=0.1, 0.3, 0.5$) 分别球磨 40 h 和 80 h 后的 SEM 像。对比图 4(a)、(c)、(e) 可知, 随着 Fe 元素部分替代 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金中 Co 元素含量增多, 样品的表面形貌特征并没有

太大的变化, 呈多边形碎石状。随着替代元素 Fe 含量的增加, 样品的颗粒分布趋向不均匀, 原因可能是由于 Fe 元素的加入, 样品内部出现少量新相; 另一方面, 由于球磨时间的延长, 合金粉末反复的破裂及冷焊过程产生微细粒子, 不断细化绕卷成螺旋状, 单个的粒子逐步转变成混合体系, 样品内部发生粘结所致。比较图 4(a)、(c)、(e) 和 (b)、(d)、(f) 发现, 相同成分的合金粉末球磨 80 h 后的晶粒比球磨 40 h 后的更小, 这与 XRD 谱中的衍射峰变宽、颗粒变小的结论相一致。

2.3 合金的电化学性能分析

图 5 所示为经过不同球磨时间制得的 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金样品充分活化后测定的放电曲线。从图 5 中看出, 随着球磨时间的增加, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金的最大放电容量有所提高, 这是由于随着球磨时

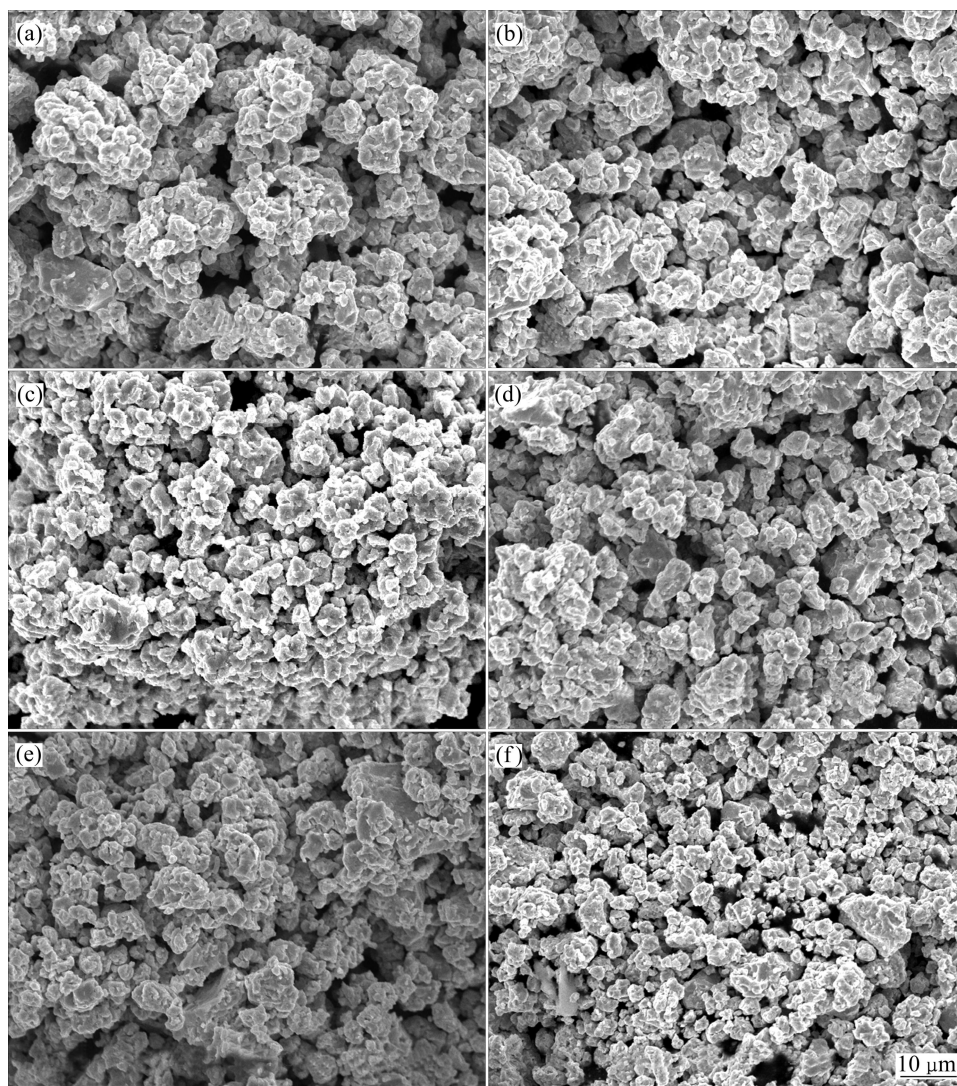


图 4 合金 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ 球磨 40 h 和 80 h 后的 SEM 像

Fig.4 SEM images of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ ($x=0.1, 0.3, 0.5$) alloys powders milled for 40 h and 80 h: (a) $x=0.1$, 40 h; (b) $x=0.1$, 80 h; (c) $x=0.3$, 40 h; (d) $x=0.3$, 80 h; (e) $x=0.5$, 40 h; (f) $x=0.5$, 80 h

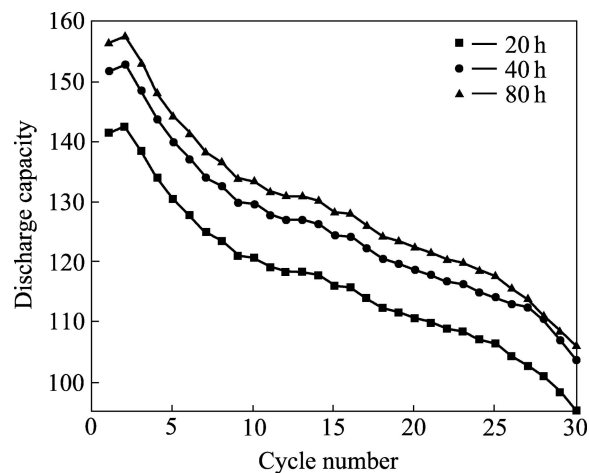


图 5 不同球磨时间的 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金粉末的放电曲线

Fig.5 Discharge curves of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ alloy powders milled for different times

间的增加,晶粒细化,合金体系内部的表面能增大,内部缺陷和畸变增多,使其活性增大,合金的表面具有更高的电催化活性,合金的微结构因晶粒细化和缺陷密度增加而有利于合金的吸放氢,从而提高了合金的放电容量^[7]。从图 5 中放电曲线的峰值可知,本研究的合金电极虽然活化性能良好,但最大放电容量值较低,低于文献[11]报道的最大放电容量,其原因可能是与现实的实验条件和样品制备方法不同有关,或者是因为从样品制样到性能测试,中间放置时间过长导致其内部发生各种复杂的物理化学变化。此外,不同球磨时间的合金电极的放电曲线升降变化规律具有相似性,其放电容量先略微升高,然后随着充放周期增多,容量衰减较快。后期合金电极容量衰变的较快的原因可能是由于合金粉末在电解液中腐蚀、脱落所致。

表 1 所列为本研究球磨不同时间制得的 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金电极的最大放电容量 $C_{\max}$, 经过 30 次充放电循环后的放电容量 C_{30} 及衰变率 $K(K = \frac{C_{\max} - C_n}{C_{\max}} \times 100\%)$ 。由表 1 可以看出,经过 20 h、40 h 和 80 h 球磨后,由 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金所制得电极的最大放电容量虽呈上升趋势,但是变化不大,样品经过 80 h 球磨后的合金电极具有最高的最大放电容量 157.5 mA·h/g。经过 20 h、40 h 和 80 h 球磨后的样品内部结构本质变化不是很大,其放电衰退率 K 值基本一致。

表 1 不同球磨时间的 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金电极的 $C_{\max}$ 、 C_{30} 、 K 值

Table 1 $C_{\max}$, C_{30} and K value of alloy electrodes of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ milled for various times

Milling time/h	$C_{\max}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	$C_{30}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	$K/\%$
20	142.4	95.2	33.1
40	152.9	103.7	32.2
80	157.5	106.0	32.6

图 6 所示为 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ 合金球磨 40 h 和 80 h 后再充分活化后的放电曲线。表 2 所列为其相应最大放电容量 $C_{\max}$ 、经过 30 次充放电循环后的放电容量 C_{30} 及衰变率 K 值。由图 6 和表 2 可知,随着球磨时间的延长,合金的最大放电容量也是呈上升趋势,但变化不大,球磨 40 h 和 80 h 后,两样品的最大放电容量分别为 150.7 mA·h/g 和 162.1 mA·h/g,经过 80 h 球磨后,制得 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ 合金的电极的循环稳定性能也略有改善。

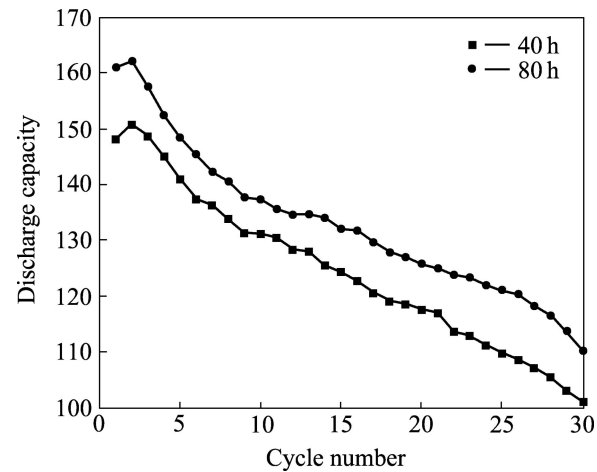


图 6 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ 合金放电曲线

Fig.6 Discharge curves of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ alloy milled for different times

表 2 球磨 40 h 和 80 h 后 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ 合金电极的 $C_{\max}$ 、 C_{30} 和 K 值

Table 2 $C_{\max}$, C_{30} and K of alloy electrodes of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ milled for 40 h and 80 h

Milling time/h	$C_{\max}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	$C_{30}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	$K/\%$
40	150.7	101.0	33.0
80	162.1	110.3	32.0

因此, 合金电化学性能实验研究表明: 在制备中间合金基础上, 用机械合金化方法制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金及 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 系列合金均能在第二次循环达到最大放电容量, 活化性能优异, 合金最大放电容量随球磨时间增加而增加, 但最大放电容量较低。

3 结论

1) 合金样品的主相为 LaNi_5 相, 随着球磨时间增加, 衍射峰变宽, 毛刺感增强, 合金样品粉末变得很细, 合金向着晶粒细化和非晶态的方向发展。对 Fe 置换 Co 的 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 系列合金, 随着替代元素 Fe 含量的增加, 衍射峰先增强后降低, 峰形变宽, 颗粒变细; 球磨 40 h 和 80 h 后, 主相为 LaNi_5 相和少量的 LaMg_2Ni_9 相。

2) 样品的表面形貌呈多边形碎石状, 随着球磨时间的延长和替代元素 Fe 含量的增加, 合金颗粒变细, 同时, 合金颗粒分布趋向不均匀。原因可能是球磨时间延长, 合金粉末反复破裂及冷焊过程产生微细粒子, 不断细化绕卷成螺旋状, 单个的粒子逐步转变成混合体系, 样品内部发生粘结。

3) $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金及 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 系列合金活化性能优异, 合金的最大放电容量随球磨时间的增加而增加, 但最大放电容量较低, 合金的衰退率基本相同; 用 Fe 部分替代 Co 元素制得的 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ 合金具有较好的稳定性, 最小衰退率为 32.0%, 但最大放电容量不高, 仅为 $C_{\max}=162.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

4) 增加球磨时间, Fe 部分置换 Co 改善 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5-x}\text{Fe}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 合金的储氢性能, 提高合金的放电容量。

REFERENCES

[1] HONG K. The development of hydrogen storage alloys and the progress of nickel hydride batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2001, 321(2): 307–313.

[2] 华峰, 朱云峰, 刘燕芳, 张伟, 李李泉. Ni 取代 Al 对 SrAl_2 合金结构和储氢动力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(9): 1658–1662.

HUA Feng, ZHU Yun-feng, LIU Yan-fang, ZHANG Wei, LI Li-quan. Effect of Ni substitution for Al on crystal structure and

hydrogenation kinetics of SrAl_2 alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(9): 1658–1662.

[3] PANDEY S K, SRIVASTAVA A, SRIVASTAVA O N. Improvement in hydrogen storage capacity in LaNi_5 through substitution of Ni by Fe[J]. *Inter J Hydrogen Energy*, 2007, 32(13): 2461–2465.

[4] ZHU M, WANG Z M, PENG C H, ZENG M Q, GAO Y. The effect of grain refining on the discharge capacity of $\text{Mg}_2\text{Ni}/\text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x$ composite prepared by mechanical alloying[J]. *J Alloys Compd*, 2003, 349(1/2): 284–289.

[5] GAO M, MIAO H, ZHAO Y, LIU X, PAN H. Effects of rare earth elements substitution for Ti on the structure and electrochemical properties of a Fe-doped Ti-V based hydrogen storage alloy[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 484(1/2): 249–255.

[6] 李松林, 刘 巍, VARIN R A, 刘怀菲, 崔建民, 陈仕奇. 球磨方式对纳米晶 Mg_2FeH_6 储氢材料合成与放氢性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(1): 42–47.

LI Song-lin, LIU Yi, VARIN R A, LIU Huai-fei, CUI Jian-min, CHEN Shi-qi. Effect of ball milling methods on synthesis and desorption properties of nanocrystalline Mg_2FeH_6 hydrogen storage materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(1): 42–47.

[7] 曹中秋, 王 婷, 边 静, 张 辉, 张国英. $(\text{Mg}_{58}\text{Al}_{42})_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ 储氢合金的制备及其电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(10): 1854–1859.

CAO Zhong-qiu, WANG Ting, BIAN Jing, ZHANG Hui, ZHANG Guo-ying. Preparation and electrochemical properties of $(\text{Mg}_{58}\text{Al}_{42})_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ hydrogen storage alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(10): 1854–1859.

[8] 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]. *J Alloys Compd*, 2000, 302(1/2): 112–117.

[9] CHEN J, TAKESHITA H, TANAKA H, KURIYAMA N, SAKAI T, UEHARA I, HARUTA M. Hydriding properties of LaNi_3 and CaNi_3 and their substitutes with PuNi_3 -type structure[J]. *J Alloys Compd*, 2000, 302(1/2): 304–313.

[10] CHEN J, KURIYAMA N, TAKESHITA H, TANAKA H, SAKAI T, HANLTA M. Hydrogen storage alloys with PuNi_3 -type structure as metal hydride electrode[J]. *Electrochemical and Solid-State Lett*, 2000, 3(6): 249–252.

[11] KOHNO T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, INABA T, SAKAI I, YAMAMOTO M, KANDA M. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ [J]. *J Alloys Compd*, 2000, 311(2): L5–L7.

[12] 唐 睿, 刘丽琴, 柳永宁, 于 光, 朱杰武, 刘晓东. $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的结构及电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(7): 1057–1060.

- 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): 1057–1060.
- [13] LI Yuan, HAN Da, HAN Shu-min, ZHU Xi-lin, HU Lin, ZHANG Zhong, LIU Yu-wen. Effect of rare earth elements on the electrochemical properties of La-Mg-Ni based hydrogen storage alloys[J]. Inter J Hydrogen Energy, 2009, 34(3): 1399–1404.
- [14] 刘丽琴, 唐睿, 柳永宁. 稀土元素对 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 871–875.
- LIU Li-qin, TANG Rui, LIU Yong-ning. Effects of rare earth elements on properties of $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ hydrogen storage alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 871–875.
- [15] LIAO B, LEI Y Q, CHEN L X, LU G L, PAN H G, WANG Q D. The structural and electrochemical properties of $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_x)_9$ ($x=0-0.03$) hydrogen storage electrode alloys[J]. J Alloys Compd, 2006, 415(1/2): 239–243.
- [16] LIAO B, LEI Y Q, CHEN L X, LU G L, PAN H G, WANG Q D. Effect of Co substitution for Ni on the structural and electrochemical properties of $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_9$ ($x=0.1-0.5$) hydrogen storage electrode alloys[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(4): 1057–1063.
- [17] 胡子龙. 贮氢材料[M]. 北京: 化学化工出版社, 2002: 211.
- HU Zi-long. Hydrogen storage materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 211.

(编辑 李艳红)