

热处理对 La-Mg-Ni 系贮氢电极合金性能的影响 (II) 贮氢及电化学性能

周增林¹, 宋月清¹, 崔 舜¹, 林晨光¹, 郭志猛², 曲选辉²

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘 要: 用冷坩埚磁悬浮熔炼方法制备铸态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 贮氢电极合金, 并分别在 1073、1173 和 1273 K 温度下热处理 8 h 得到不同的热处理态合金, 采用 ICP-AES、三电极体系、显微硬度测试、XRD、SEM 及 EDS 等研究合金的 Mg 含量、电化学性能、显微硬度及相应电极的表面状态。ICP-AES 分析表明, 合金的 Mg 含量随着热处理温度的升高而降低。 P - C - T 曲线显示随着热处理温度的升高, 合金放氢平台的平台区域先变宽后变窄, 平台压力先降低后升高再降低, 平台先变得平坦后倾斜。电化学性能测试表明, 合金电极的最大放电容量先增加后减小, 循环稳定性先提高后有所降低; 其中 1173 K, 8 h 热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金具有良好的综合电化学性能, 可以用作高容量电极材料。

关键词: 热处理; La-Mg-Ni 系; 贮氢电极合金; Mg 含量; P - C - T 曲线; 电化学性能

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-0964-06

目前, 高容量化是镍氢二次电池的主要发展方向之一, 其中, 实现负极材料——贮氢电极合金的高容量化是最主要的措施。商业化 La-Ni 系 AB_5 型贮氢电极合金具有较好的综合性能, 但受 CaCu_5 型结构的限制, 其气态贮氢量 (质量分数, 下同) 不超过 1.4% (H/M), 相应电学放电容量一般在 $310\sim 330 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间^[1-3]。最近研究表明^[4-6], La-Mg-Ni 系新型贮氢电极合金的气态贮氢量可达 1.8% (H/M), 电学放电容量可达 $410 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 较 AB_5 型合金高 30%; 同时, 该新型合金还具有较好的活化性能和高倍率放电性能, 但循环稳定性较差还有待改善。

研究人员^[7,8]尝试通过 Ce、Co 的添加来改善该体系合金的循环稳定性, 然而发现其只能明显改善 30~40 周期以后的循环稳定性, 而在最初 30~40 周期循环过程中, 由于金属态 Mg 的腐蚀损失不能得到有效阻止, 循环稳定性仍然很差。作者前期的研究^[9]认为 Al、Nd 的添加均可改善该体系合金的循环稳定性, 然而在保持较高放电容量的前提下, 合金的循环稳定性仍有待进一步提高。

回顾稀土系 AB_5 型贮氢电极合金的研究过程, 适

当的热处理可改善合金的循环稳定性, 同时放电容量也得到提高。本文将研究热处理对 La-Mg-Ni 系新型贮氢电极合金性能的影响, 并探讨热处理的作用机制。

1 实 验

在氩气气氛保护下, 利用冷坩埚磁悬浮熔炼方法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 贮氢电极合金, 原料金属的纯度均高于 99%。为确保合金成分均匀, 将铸锭翻转重熔 2 次, 得到铸态合金; 然后分别在 1073、1173 和 1273 K 温度下热处理 8 h, 得到不同的热处理态合金; 再机械破碎、研磨并过 $74 \mu\text{m}$ 的筛, 所得合金粉末用于电学性能测试。

采用等离子发射光谱法 (ICP-AES) 测定合金中的 Mg 含量, 分析方法为 NACIS H 99008。

合金放氢过程的平衡压-组成-温度即 P - C - T 曲线通过电学方法测定。充放电电流密度为 $60 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 在连续充放电循环期间, 记录不同放电容量时合金电极的平衡电位; 在 298 K 条件下, 合金放氢的平衡氢压可由平衡电位通过 Nernst 公式^[10]计算:

$$E_{\text{eq}} = -0.93042 - 0.02958 \lg(P_{\text{eq}} / P_{\text{H}_2}^0) \quad (1)$$

收稿日期: 2007-06-09

基金项目: 北京科技大学北京市先进粉末冶金材料及技术重点实验室资助项目 (20050408190)

作者简介: 周增林, 男, 1980 年生, 博士生, 北京有色金属研究总院粉末冶金及特种材料研究所, 北京 100088, 电话: 010-82241215, E-mail: cuis@grinn.com

以平衡氢压对贮氢量 H/M 做图就可以得到 $P-C-T$ 曲线及相关参数。

准确称取 0.2000 g 贮氢合金粉和 0.8000 g 羰基镍粉, 均匀混合后, 装入特制模具中并在 580 MPa 压力下冷压成 $\phi 16 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的小圆片作为待测合金电极片; 将电极片称重, 并按照合金粉与镍粉的比例计算出电极片内贮氢合金的实际质量; 然后, 电极片用泡沫镍包裹并压型, 再与镍带点焊在一起, 作为待测合金电极。

合金电极的电化学性能测试在开口式 H 型玻璃三电极测试系统中进行, 辅助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 ($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$), 参比电极为自制的汞-氧化汞 (Hg/HgO) 电极, 电解液为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH} + 15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiOH}$ 水溶液, 测试环境温度保持在 $(298 \pm 0.5) \text{ K}$ 。合金电极的最大放电容量、活化性能、高倍率放电性能及循环稳定性测试在武汉金诺 LAND 系列电池测试仪上进行。

采用 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒流充电 500 min, 静置 15 min, 然后在 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒流放电, 截止电位为 0.6 V, 静置 15 min, 依次循环。在此充放电制度下, 得到的最大放电容量为合金电极的最大放电容量 (C_{max} , $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$); 此时, 所需的循环次数即为合金电极的活化次数 (N_a , 次)。

合金电极充分活化后, 采用 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒流充电 500 min, 静置 10 min, 然后用 $1200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒流放电, 截止电位为 0.6 V, 静置 5 min, 再以 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒流放电, 截止电位为 0.6 V。以 $1200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电电流密度下的放电容量与总放电容量的比值 (HRD_{1200} , %) 来表征合金电极的高倍率放电性能。如:

$$\text{HRD}_{1200} = \frac{C_{1200}}{C_{1200} + C_{60}} \times 100\% \quad (2)$$

合金电极充分活化后, 采用 $600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒流充电 50 min, 静置 10 min, 然后用 $600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒流放电, 截止电位为 0.6 V, 静置 10 min, 依次循环。在此充放电制度下, 用循环 200 周期后的容量保持率 (S_{200} , %) 来表征合金的循环稳定性。

合金电极 X 射线衍射数据在 Rigaku D/max-2200PC 衍射仪上采集; 采用 Cu $K\alpha$ 射线, 功率为 $40 \text{ kV} \times 40 \text{ mA}$; 分析所用数据以连续扫描方式采样, 2θ 角范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$; 采用日本日立公司的扫描电镜 S-650 观察未循环及循环 200 周期后合金电极的表面形貌, 并结合 EDS 分析; 采用日本恒一公司的 FM-300 半自动显微硬度计进行显微硬度分析, 载荷 50 g, 加载时间 10 s。试样采用块状样品, 镶嵌后表面用砂纸磨平, 经金相抛光获得光洁面。

2 结果与讨论

2.1 Mg 含量

铸态及不同热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的 Mg 含量 ICP-AES 测定如表 1 所示。

表 1 铸态及热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的 Mg 含量
Table 1 Magnesium contents of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ as-cast and heat-treated alloys ($\omega/\%$)

Design value	As-cast	1073 K, 8 h	1173 K, 8 h	1273 K, 8 h
	2.43	2.40	2.34	2.25

可以看到, 铸态合金的实际 Mg 含量为 2.40%, 接近设计值 2.43%; 而随着热处理温度的升高, 合金中的 Mg 含量不断降低。结合相成分分析, 由于 Mg 元素在 Ni 基合金中有明显的晶界偏聚特征, 如 1173 K, 8 h 热处理后合金中出现了富 Mg 相; Mg 元素除在晶界偏聚外, 还会在合金表面偏聚, 而合金铸锭破碎前须进行表面打磨处理, 合金表面偏聚 Mg 的去除以及 Mg 部分挥发是热处理后合金中 Mg 含量降低的主要原因。

2.2 P-C-T 曲线

铸态及不同热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金放氢过程的 $P-C-T$ 曲线如图 1, 相应数据见表 2。

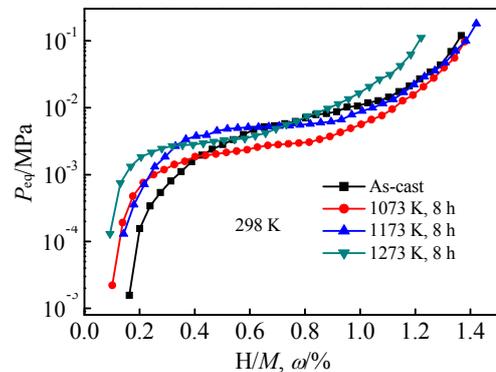


图 1 铸态及不同热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的 $P-C-T$ 曲线

Fig.1 $P-C-T$ isotherms curves of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ as-cast and heat-treated alloys

可以看到, 该系列合金的 $P-C-T$ 曲线均出现单一放氢平台。结合相结构分析, 说明合金中 Ce_2Ni_7 型、 CaCu_5 型、 PuNi_3 型和 MgCu_2 型等贮氢相的放氢平台压力相近; 而结合相成分分析, 说明合金中 $(\text{La}, \text{Mg})(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})_{2.7 \sim 3.5}$ 和 $\text{La}(\text{NiCoAl})_{4.8} \sim (\text{La}, \text{Mg})(\text{NiCoAl})_{4.0}$

等主要贮氢相的放氢平台压力相近。

表 2 铸态及不同热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的性能

Table 2 Properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ as-cast and heat-treated alloys

Heat treated state	H/M, $\omega/\%$	Plateau property*	P_M^*/MPa	E_M^*/V
As-cast	1.37	1.1107	0.0057	0.8938
1073 K, 8 h	1.38	1.1074	0.0028	0.8848
1173 K, 8 h	1.42	0.9224	0.0056	0.8934
1273 K, 8 h	1.22	1.5994	0.0038	0.8885

* Plateau property $-\log(P_{0.5}/P_{0.25})/[(H/M)_{0.5}-(H/M)_{0.25}]$

E_M —equilibrium potential in 50% DOD of the alloy electrode

P_M —corresponding equilibrium pressure to E_M

随着热处理温度的升高，合金的贮氢量从铸态时的 1.37% 增加到 1173 K, 8 h 热处理态时的 1.42%，此时出现实验条件下的最优值，然后急剧降低到 1273 K, 8 h 时的 1.22%。

随着热处理温度的升高，合金的放氢平台压力先降低后升高再降低，其中 1173 K, 8 h 热处理态合金的放氢平台压力为 0.0056 MPa，这与铸态合金基本相等。

随着热处理温度的升高，合金放氢平台的平台特性表征值先减小后增大。说明 1073 K, 8 h 和 1173 K, 8 h 条件下热处理使合金的放氢平台越来越平坦，而 1273 K, 8 h 热处理则使合金的放氢平台变得倾斜。

2.3 电化学性能

2.3.1 活化性能和最大放电容量

铸态及不同热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的电极在 298 K 时的活化性能曲线及最大放电容量如图 2 所示。

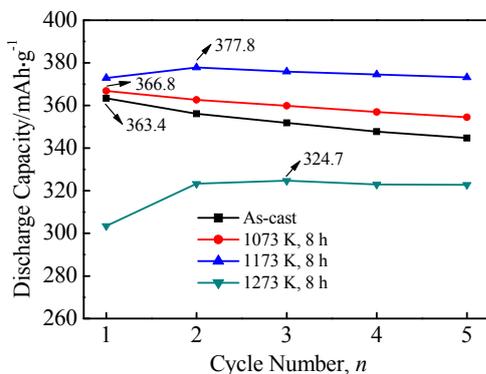


图 2 铸态及不同热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的电极在 298 K 时的活化性能曲线和最大放电容量

Fig.2 Activation property curves and maximum discharge capacity of electrodes of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ as-cast and heat-treated alloys at 298 K

可以看到，该系列合金电极均能在 1~3 次充放电循环达到其最大放电容量，具有优异的活化性能；合金颗粒表面由于 La、Mg、Co、Al 元素在碱液中溶出而形成高催化活性的富 Ni 层以及多相合金中大量的晶界和相界给氢原子提供了快速扩散通道，这是活化性能优异的原因。同时也注意到，电极的活化次数 Na 从铸态合金的 1 次变为 1173 K, 8 h 热处理态合金的 2 次，结合相成分分析，认为热处理后具有高电催化活性 Ni 相的消失是其原因之一。

随着热处理温度的升高，合金电极的最大放电容量从铸态合金时的 $363.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 1173 K, 8 h 时的 $377.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，此时达到实验条件下的最优值，然后急剧降低到 1273 K, 8 h 时的 $324.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。结合相结构分析，1173 K, 8 h 热处理使合金中 Ce_2Ni_7 型主相含量从铸态时的 63.6% 增加到 70.1%，同时热处理还使各组成相的晶胞体积均有所增加；从而使更多的四面体或八面体间隙能够贮存氢原子，合金的贮氢量增加，相应合金电极的最大放电容量增加。而 1273 K, 8 h 热处理使合金电极的最大放电容量急剧降低，可能是由于合金中的 Mg 含量 2.04% 较多地偏离设计值 2.43% 所致。

2.3.2 高倍率放电性能

铸态及不同热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的电极在 298 K 时的高倍率放电性能曲线如图 3。

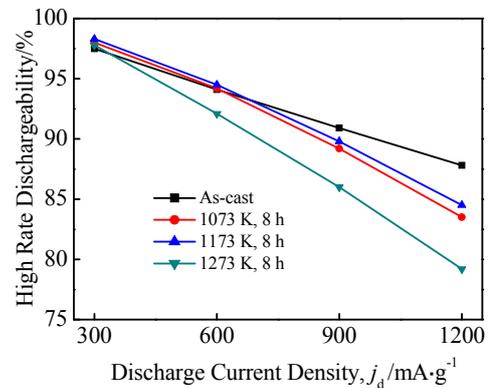


图 3 铸态及不同热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的电极在 298 K 时高倍率放电性能曲线

Fig.3 High rate discharge ability curves of the electrodes of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ as-cast and heat-treated alloys at 298 K

可以看到，几条曲线都近似为直线，进行线性拟合分析可以建立该系列合金高倍率放电性能(HRD)与放电电流密度 $j_d(300\sim 1200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1})$ 之间的函数关系如下：

$$\text{HRD}=100-3.23(j_d/300) \quad \text{As-cast} \quad (3)$$

$$HRD=100-4.85(j_d/300) \quad 1073 \text{ K}, 8 \text{ h} \quad (4)$$

$$HRD=100-4.61(j_d/300) \quad 1173 \text{ K}, 8 \text{ h} \quad (5)$$

$$HRD=100-6.19(j_d/300) \quad 1273 \text{ K}, 8 \text{ h} \quad (6)$$

由式(3)~(6)可以看出, 对于同一合金样品, 随着放电电流密度 j_d 的增加, 合金电极的高倍率放电性能均降低, 如 1173 K, 8 h 热处理态合金从 HRD_{300} 的 98.3% 不断降低到 HRD_{1200} 的 84.5%。这是由于随着放电电流密度的增加, 越来越多的扩散至合金表面的氢原子来不及参加电子转移反应即 Volmer 过程而直接复合为氢气脱附, 导致放电容量下降, 表现为高倍率放电性能降低。

上述直线的斜率值反映了合金高倍率放电性能对放电电流密度变化的敏感性。可以看到, 在 300~1200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内, 从斜率值的变化判断, 随着热处理温度的升高, 合金电极的高倍率放电性能呈先降低后稍有升高再降低的趋势。如 HRD_{1200} 从铸态时的 87.8% 降低到 1073 K, 8 h 时的 83.5%, 然后增加到 1173 K, 8 h 时的 84.5%, 再降低到 1273 K, 8 h 时的 79.2%。

2.3.3 循环稳定性

铸态及不同热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的电极在 298 K 时的循环稳定性曲线如图 4 所示。

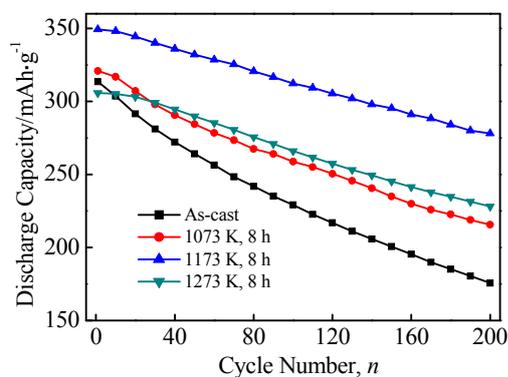


图 4 铸态及不同热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的电极在 298 K 时的循环稳定性曲线

Fig.4 Cyclic stability curves of the electrodes of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ as-cast and heat-treated alloys at 298 K

可以看到, 随着热处理温度的升高, 合金电极的循环稳定性先升高后降低。如 S_{200} 从铸态时的 55.8% 先增加到 1073 K, 8 h 时的 67.2%, 然后增加到 1173 K, 8 h 时的 79.6%, 再降低到 1273 K, 8 h 时的 74.6%。值得注意的是, 1173 K, 8 h 热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的电极循环稳定性 S_{200} 为 79.6%, 接近实用化要求, 同时还具有优异的活化性能、良好的高倍率放电性能及较高的最大放电容量 377.8

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 良好的综合电化学性能使其可以用作高容量电极材料。以下对 1173 K, 8 h 热处理改善合金电极循环稳定性的作用机制进行探讨。

(1) 未循环的和循环 200 周期的铸态及 1173 K, 8 h 热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的电极表面形貌和 XRD 分析分别如图 5 和图 6 所示。由图 5 可以看到, 合金经 1173 K, 8 h 热处理后, 相应合金电极循环 200 周期后表面的裂纹明显减少, 说明合金颗粒的粉化得到明显改善。由图 6 可知, 循环 200 周期后合金电极 XRD 图谱中合金特征峰的强度从铸态合金时的 686 cps(I_1)增加到 1173 K, 8 h 热处理态合金时的 1043 cps(I_2), 逐渐接近未循环合金电极中合金特征峰的强度 1064 cps(I_0), 定量说明了合金颗粒因粉化而脱落的现象得到改善。XRD 图谱中的 Ni 峰来自于合金电极中的羰基镍粉。

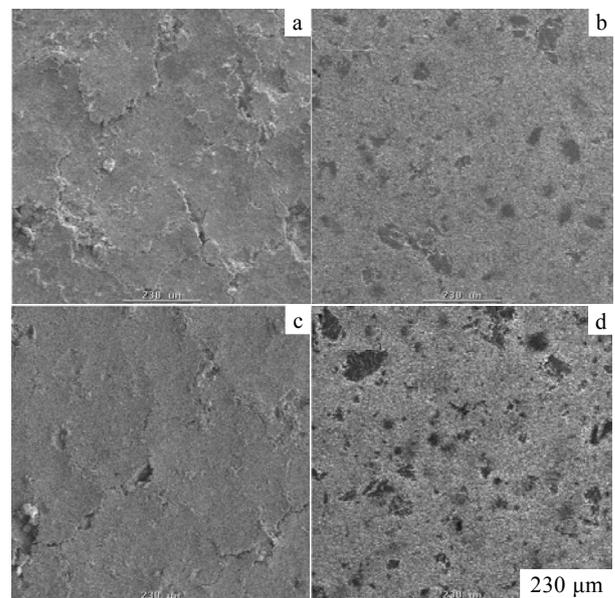


图 5 未循环和循环 200 周期铸态(a), (b)及 1173 K, 8 h 热处理态(c), (d)的 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金电极表面形貌

Fig.5 SEM images of the electrodes of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ as-cast and heat-treated alloys before cycling (a, b) and after 200 cycles (c, d)

同时, 还对 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金铸态及 1173 K, 8 h 热处理态时的显微硬度进行测试。铸态合金的显微硬度为 628 MPa, 而经 1173 K, 8 h 热处理后显微硬度降低到 452 MPa。1173 K, 8 h 热处理使合金的显微硬度降低, 相应裂纹形成抗力增加, 则抗粉化能力提高, 这是合金电极循环稳定性得到改善的主要原因之一。

(2) 铸态和 1173 K, 8 h 热处理态合金的电极能谱分析结果如表 3 所示。对比可发现, 1173 K, 8 h 热处理使电极表面的合金颗粒组成元素 La、Mg、Co 和 Al 尤其是 Mg 和 Al 的腐蚀得到有效抑制, 这是合金电极循环稳定性提高的另一主要原因; 同时, Mg 和 Al 的腐蚀情况仍有待进一步改善, 这也正是该体系合金循环稳定性有待提高的原因所在。

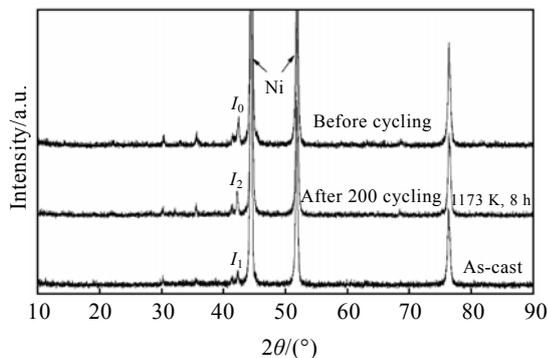


图 6 未循环的和循环 200 周期的铸态及 1173 K, 8 h 热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金电极的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the electrodes of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ as-cast and heat-treated alloys before and after 200 cycles

合金颗粒表面 La、Mg、Co 和 Al 元素的腐蚀溶出导致富 Ni 层的出现, 但 1173 K, 8 h 热处理态合金富 Ni 层的相对含 Ni 量 106.1% 明显低于铸态合金的 116.6%, 相应其电催化活性降低, 这是合金电极活化性能及高倍率放电性能降低的原因之一。

表 3 铸态及 1173 K, 8 h 热处理态 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的电极经 200 周循环的能谱分析结果

Table 3 EDS results for the electrodes of as-cast and heat-treated $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ alloys (wt%)

Heat treated state	La	Mg	Ni	Co	Al
As-cast	74.2	30.4	116.6	90.9	27.7
1173 K, 8 h	89.9	63.6	106.1	98.0	70.2

(3) 不同于稀土系 AB_5 型贮氢电极合金的单相结构, La-Mg-Ni 系 A_2B_7 型合金由多相组成, 而相间电位差会导致组成相间的电化学腐蚀。结合相成分分析, 在 1173 K, 8 h 热处理使主要贮氢相间 Ni 和 Mg 元素的浓度差减小, 则相间电位差降低, 从而减小了电化学腐蚀的驱动力, 主要贮氢相间的电化学腐蚀得到改善。在 1173 K, 8 h 热处理还使合金中出现了富 Mg 相, 而富 Mg 相的电位较低, 在电化学腐蚀过程中作为“牺牲阳极”存在, 抑制了其他相对高电位贮氢相

的腐蚀即“保护阴极”, 此为 La-Mg-Ni 系贮氢电极合金电化学腐蚀抑制问题中组成相间的“牺牲阳极的阴极保护”。

(4) 热处理有效消除了合金快速凝固时产生的应力, 减少位错等晶格缺陷, 提高了合金的抗腐蚀能力。

3 结 论

1) $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ 合金的 Mg 含量随着热处理温度的升高而降低, 这是由于 Mg 元素在 Ni 基合金中有明显的晶界及表面偏聚特征。

2) 随着热处理温度的升高, 合金放氢平台的平台区域先变宽后变窄, 相应贮氢量先增加后降低, 并在 1173 K, 8 h 热处理时达到最大值 1.42%; 平台压力先降低后升高再降低, 平台先变得平坦后倾斜。

3) 该系列合金电极均能在 1~3 次循环达到最大放电容量, 活化性能优异; 随着热处理温度的升高, 最大放电容量先增加后降低, 从铸态合金的 $363.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 1173 K, 8 h 热处理态合金的 $377.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 然后降低到 1273 K, 8 h 热处理态合金的 $324.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 高倍率放电性能先降低后稍有升高再降低; 循环稳定性先提高后有所降低。

4) 在 1173 K, 8 h 热处理后, 合金电极的循环稳定性明显改善, 其中 S_{200} 从铸态合金的 55.8% 增加到 79.6%, 接近实用化要求。

参考文献 References

[1] Lei Yongquan(雷永泉). *New Energy Materials*(新能源材料)[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000: 52

[2] Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N *et al. J Electrochem Soc*[J], 1990, 137: 795

[3] Feng F, Geng M, Northwood D O. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2001, 26: 725

[4] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F *et al. J Alloys Compd*[J], 2000, 311: L5

[5] Liu Yongfeng(刘永锋), Pan Hongge(潘洪革), Gao Mingxia(高明霞) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(6): 666

[6] Wang Dahui(王大辉), Luo Yongchun(罗永春), Yan Ruxu(闫汝煦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(12): 1283

[7] Pan H G, Jin Q W, Gao M X *et al. J Alloys Compd*[J], 2004, 373: 237

[8] Liu Y F, Pan H G, Gao M X *et al. J Alloys Compd*[J], 2004, 376: 304

[9] Zhou Zenglin(周增林), Song Yueqing(宋月清), Cui Shun(崔

舜) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2007, 17(1): 45

[10] Balej J. *Int J Hydrogen Energy*[J], 1985, 10(6): 365

Effect of Heat Treatment on the Properties of La-Mg-Ni-System Hydrogen Storage Electrode Alloys (II) Hydrogen Storage and Electrochemical Properties

Zhou Zenglin¹, Song Yueqing¹, Cui Shun¹, Lin Chenguang¹, Guo Zhimeng², Qu Xuanhui²

(1. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The as-cast $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ hydrogen storage electrode alloy has been prepared by cold crucible melting, and then heat-treated at 1073, 1173 and 1273 K for 8 h under argon atmosphere. The magnesium content and microhardness of alloys and the electrochemical properties and the surface condition of corresponding electrodes have been investigated by means of ICP-AES, tri-electrode system, microhardness, XRD, SEM and EDS. The ICP-AES analysis shows that the magnesium content of alloys decreases with increasing the heat treatment temperature. The pressure composition isotherms (*P-C-T*) curves show that the hydrogen-desorption plateau region broadens first then narrows, and the plateau pressure increases first then decreases, the plateau flattens first then bevels. The electrochemical results show that the maximum discharge capacity and the cyclic stability both are first improved, and then reduced. The $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04})_{3.4}$ alloy annealed at 1173 K for 8 h can be used as high capacity electrode materials due to the good overall electrochemical properties.

Key words: heat treatment; La-Mg-Ni system; hydrogen storage electrode alloys; Mg content; *P-C-T* curve; electrochemical properties

Biography: Zhou Zenglin, Candidate for Ph. D., Powder Metallurgy and Special Materials Research Department, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China, Tel: 0086-10-82241215, E-mail: cuis@grinm.com