

磁热处理对 La-Mg-Ni-Cu 合金相结构与电化学性能的影响

赵显久¹, 李 谦¹, 刘 静¹, 周国治^{1,2}, 林根文¹

(1. 上海大学, 上海 200072)

(2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘 要: 考察了 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金分别在铸态、热处理后及磁热处理后 3 种状态下的相结构及其电化学性能。并通过 XRD 分析合金物相组成及 SEM 观察合金组织形貌, 研究了 Cu 部分取代 Ni 以及有无外加磁场下热处理对合金相结构与电化学性能的作用规律。结果表明, $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 铸态合金经过 50 次循环后, 放电容量保持率从 64.40% 提高到 72.44%; 经磁热处理的 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金最大放电容量为 328.2 mAh/g, 较常规热处理合金的容量提高了 31.51%, 50 次循环后的容量保持率为 75.89%。其放电平台更为宽广且平坦; 极限电流显著增大, 氢在合金体相中的扩散速度加快。

关键词: 贮氢合金; AB_3 型电极合金; 磁热处理; 电化学性能

中图分类号: TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)05-0857-05

近来许多发达国家立法禁止使用污染环境的 Ni-Cd 电池, 这为具有能量密度高、耐过充、无污染的 Ni/MH 电池提供了发展良机。稀土系 AB_5 型 CaCu_5 结构电极合金已商业化, 其放电容量低。随着石油价格的攀升, 混合动力汽车的市场前景越发看好, 开发价格低, 容量高的电极合金显得尤为迫切。近来, 一种新的 R-Mg-Ni 基(R 为稀土或 Ca) AB_3 型电极合金, 因其成本低, 贮氢能力大, 电化学性能优良等优点引起了各国学者的广泛关注^[1]。Kadir 等人^[2]发现该类合金具有 PuNi_3 型结构。Kohno 等人^[3]发现 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 电极合金的最大放电容量为 410 mAh/g, 但其仅在 30 次充放循环过程中具有较好的稳定性。Pan 等人^[4]研究 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{8.5}\text{Co}_{0.15})_x$ ($x=3.15\sim 3.8$) 体系时, 发现该体系中的合金最大放电容量达到了 398.4 mAh/g, 经过 50 次循环后合金的容量保持率为 52.71%。Zhang 等人^[5]发现 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.45}\text{Cu}_{0.4}$ 合金最大容量是 396.4 mAh/g, 经过 50 次循环合金的容量保持率为 70.63%。

元素取代是改善贮氢电极合金循环性能的一个重要手段。Liao 等^[6]研究了 Cu、Fe、Mn 和 Co 等金属元素取代对合金结构和电化学性能的影响。结果表明, 元素取代后合金都保持着 PuNi_3 型主相结构, Co、Cu

和 Mn 金属取代降低了合金最大放电容量, 但提高了其循环性能。张绪玉^[7]证实了不同取代量的 Cu 不会影响合金的相组成, 当组分为 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.9}\text{Cu}_{0.3}$ 时, 合金最大放电容量是 360 mAh/g, 经 50 次循环的容量保持率是 83.33%。

热处理可以使合金成分更均匀, 降低晶格应力^[8], 提高贮氢合金电极的活化性能及高倍率放电性能^[9]。磁场在制备贮氢合金过程中得到了一定程度的应用。Varin 等人^[10]利用磁场改变球磨过程中磨球的能量, 制备出性能较好的镁基贮氢合金。Li 等人^[11]在磁场条件下运用氢化燃烧成功合成了 Mg_2FeH_6 , 该合金在 1000 s 内可使吸氢量达 6.75%(质量分数)。Pan^[12]及马建新等人^[13]对 AB_5 型合金 $\text{La}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{3.0}$ 分别进行了磁处理后, 发现其最大放电容量从热处理合金的 198.5 mAh/g 增加到磁处理合金的 225.6 mAh/g。

本研究以 AB_3 型贮氢电极合金中的 La-Mg-Ni 为研究对象, 拟考察 Cu 部分取代 Ni 后对其电化学性能的影响, 继而对合金进行常规热处理和磁热处理, 对比研究 2 种不同热处理方式对合金相结构与电化学性能的作用规律, 并通过对合金微结构和组织形貌的研究分析, 阐释磁热处理方法影响合金电化学性能的原因。

收稿日期: 2008-05-20

基金项目: 上海市科委西部开发科技合作项目(065258036); 上海市青年科技启明星计划(06QA14021)及全国博士学位论文作者专项资助项目(200746)

作者简介: 赵显久, 男, 1981 年生, 硕士生, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072; 通讯作者: 李 谦, 博士, 副研究员, 电话: 021-56338065, E-mail: shuliqian@shu.edu.cn

1 实 验

按照 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 和 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 化学计量比各配料 70 g, 原料纯度均在 99.5% 以上, 分别在真空感应炉中熔炼。由于 Mg 容易挥发, 配料时按照一定比例添加, 熔炼后, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪对其进行成分测试分析, 验证熔炼合金的配比与名义成分相符。将 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金在 850 °C 热处理 8 h, 在 850 °C 和磁感应强度为 1 T 的条件下进行磁热处理 4 h。

熔炼合金经机械粉碎后, 粒度小于 74 μm , 取其粉末 0.1 与 0.4 g 的羟基镍粉混合。然后用压样机冷压成直径为 10 mm, 厚度为 2.0 mm 的小圆片作为电极体系的负极。用烧结式 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作为正极, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液。用 DC-5 电池测试合金电极的性能。活化时, 将电极在 100 mA/g 小电流密度下充电 5 h, 停 10 min, 再在同样的电流密度下放电, 截止电压 1 V。经多次充放电循环后, 负极达到最高放电容量时, 即可视其完全活化。在相同的充放电制度下, 进行循环特性的测试。

合金电极完全活化后, 在放电深度 (Depth of Discharge, DOD) 为 50% 的状态下静置一段时间, 待电极电位稳定后, 利用电化学工作站 (法国产 HCP-803) 测定电极合金的阳极极化曲线, 电位扫描的范围 0 ~ 400 mV (相对于开路电位), 扫描速度 0.1 mV/s。

用 X 射线衍射 (XRD, 日本产 D/max 2550 型 X 射线衍射仪) 对合金的相结构进行测定分析, 测试条件: Cu K α 靶, 管压 40 kV, 电流 200 mA, 扫描范围为 20° ~ 80°, 速度为 10°/min。利用 Jade 5.0 软件分析 XRD 结果, 判断合金的相组成, 并计算晶格常数。采用扫描电镜 (Philips-FEI 公司 Quanta400) 分析样品的组织形貌。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 Cu 部分取代 Ni 前后 2 种铸态合金的 XRD 图谱。可知, $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 铸态合金的主相为 LaNi_5 和 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 以及少量 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 。Cu 部分取代 Ni 后, $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 的主相仍为 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 和 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_5$ 及少量 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$, 说明少量的 Ni 被 Cu 取代后, 合金的晶体结构和相组成没有变化。

图 2 是 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 在不同状态下的 XRD 图谱。由图 2 可知, $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 在 850 °C 下经过热处理以及同等温度下的磁热处理后, 合金的 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 衍射峰明显降低, 说明合金的 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 减少, 向主相 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 转变。在热处理后的合金中, $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 相的小角度衍射峰明显减少, 经磁热处理

后, $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 在 35° 以下的衍射峰消失, $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 次要相的减少, 促进了合金主相 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 晶胞体积增大。表 1 是几种合金的主相 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 的晶胞参数。可知, 经过热处理及磁热处理后, 主相的晶胞体积变大, 磁热处理后的合金晶胞体积大于热处理后合金的晶胞体积, 磁热处理较铸态下的合金增大得更为显著, 这与 XRD 图谱 (图 1) 的定性分析结论一致: 磁热处理促进了主相 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 的转变。

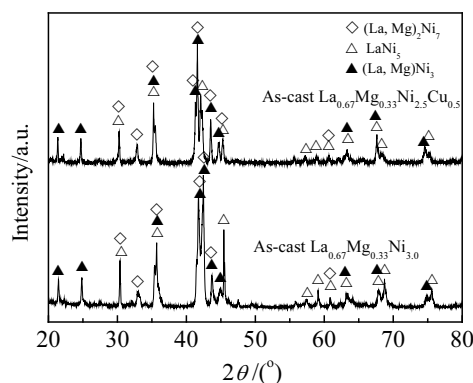


图 1 Cu 部分取代 Ni 前后 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ alloys before and after partially substitution of Cu for Ni

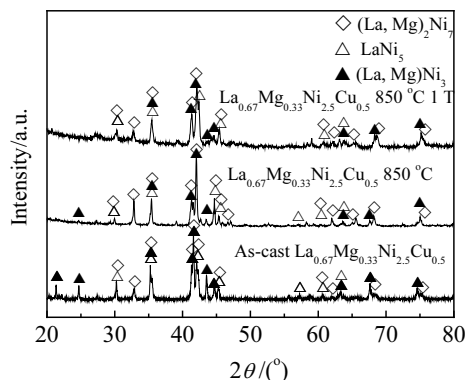


图 2 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 在不同状态下的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of the $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ alloys under the different states (as-cast, heat treated, magnetic-heat treated)

表 1 合金主相的晶格参数和晶胞体积

Table 1 Lattice parameters and cell volumes of main phase $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ in alloys

Samples	$a/10^{-10}\text{m}$	$c/10^{-10}\text{m}$	$v/10^{-30}\text{m}^3$
As-cast $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$	5.0263	24.3395	532.52
As-cast $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$	5.0573	24.3415	539.16
Heat treated $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$	5.0638	24.3943	541.72
Magnetic-heat treated $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$	5.0646	24.431	542.70

2.2 组织结构和形貌分析

图3是合金的SEM照片及EDS能谱。由图3可知, 铸态合金 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 和 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 的主要元素为 La、Mg 和 Ni。合金的元素比例可由图3b和3d中的能谱分析可知, 2种合金中的 La、Mg、Ni 3种元素原子比例与名义成分较为接近。由于 Cu 元素所占的体积比例较小, 而且铸态合金存在部分成分偏析, 经能谱面扫描可知, 未发现 Cu 元素。可见,

铸态 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 和 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金的多数颗粒小于 $100\text{ }\mu\text{m}$, 棱角突出, 说明这2种合金的脆性较大, 这是铸态合金的机械粉碎特点。经热处理后和磁热处理后的 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金, 呈石块状, 颗粒粒度变大, 超过 $100\text{ }\mu\text{m}$, 棱角尖锐性变小, 脆性降低。电极合金容量的降低是由于合金粉化引起的, 降低脆性能够增强合金抗粉化的能力, 有利于保持高容量长寿命地进行充放电。

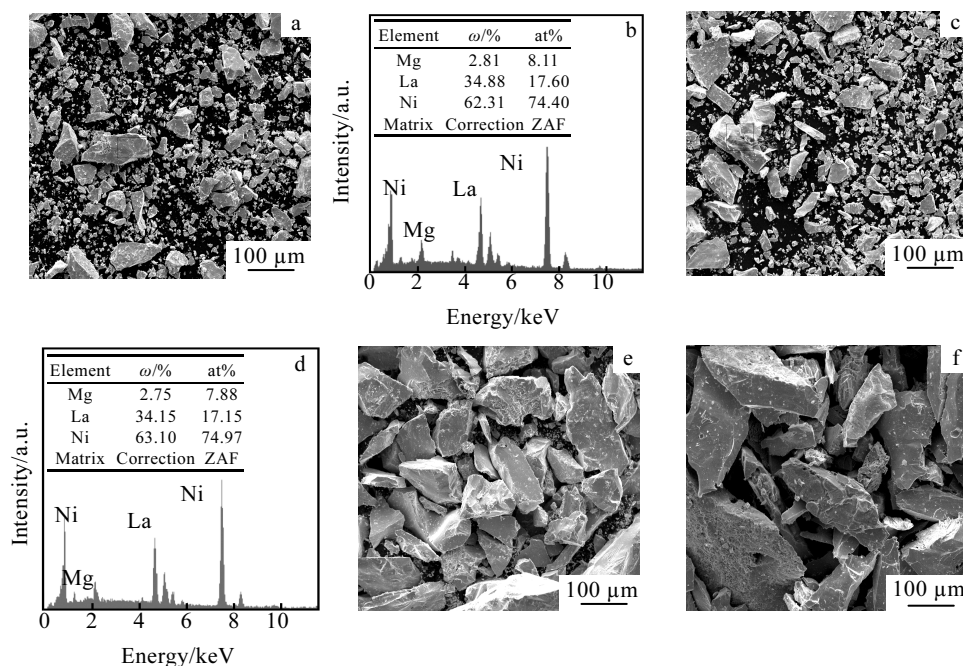


图3 合金的SEM(a, c, e, f)的照片及EDS能谱分析(b, d)

Fig.3 SEM images and EDS spectra of alloys: (a)and(b) as-cast $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$; (c)and(d) as-cast $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$; (e) $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ after heat treatment; (f) $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ after magnetic-heat treatment

图4为 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金在热处理和磁热处理后, 再经50次充放电循环后的SEM照片。可知, 磁热处理合金的裂纹少于热处理合金。这可能由于合金的组分中, Ni是铁磁性物质, 经磁化处理后的合金保持一定程度的剩磁, 使得合金粉、导电剂间能保持良好的接触, 这有助于改善合金在碱液中的抗腐蚀能力及合金的吸放氢动力学性能。

2.3 合金的电化学性能分析

图5为铸态合金 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 及 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 在不同状态下的放电曲线。可知, 铸态 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 和 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金的放电容量相差不大。合金充放电循环50次后, 二者的容量保持率分别为64.46%和72.44%, 这说明Cu部分取代Ni, 对合金的放电容量影响不大, 但对其容量保持率有一定改善作用, 这可由XRD计算结果出的两者晶胞体积大小得到解释。 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金经热

处理后, 其放电容量较铸态合金的明显提高, 最大电化学容量为 249.8 mAh/g , 经充放电循环50次后合金的容量保持率提高到87.99%。 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合

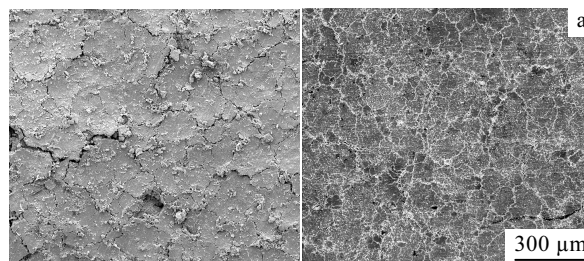


图4 热处理和磁热处理后 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金经50次充放电循环后的SEM照片

Fig.4 SEM images of $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ alloy after 50 charge-discharge cycles: (a) heat treatment and (b) magnetic-heat treatment

金经磁热处理后,最大电化学容量为 328.2 mAh/g,磁热处理的合金最大放电容量较热处理的提高了 31.51%,经 50 次循环合金的容量保持率为 75.89%。 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金经磁热处理后,能大幅度提高它的电化学容量的原因可能是磁热处理促进了合金主相的转化,主相晶胞体积变大,单位晶胞体积能够容纳较多氢原子。

图 6 为铸态 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 及 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 在不同状态下合金的放电平台特性曲线。合金的放电平台宽度在很大程度上取决于放电的容量,而放电平台的平坦性取决于合金均匀性及表面的催化活性。由图 6 可知,铸态 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 和 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 的放电平台长度相差不大,这与合金的放电循环曲线中两者的放电容量相差不大的结论相一致。 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金经热处理后的放电平台长度增加,同时也较铸态 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 的放电平台平缓,说明合金热处理后的成分偏析减少。经磁热处理的合金放电平台较热处理的合金更为平坦和宽广,说明磁热处理较热处理使合金成分更为均匀,这可从 XRD 分析中磁热处理促进了合金中主相 $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$ 的转变得以解释。

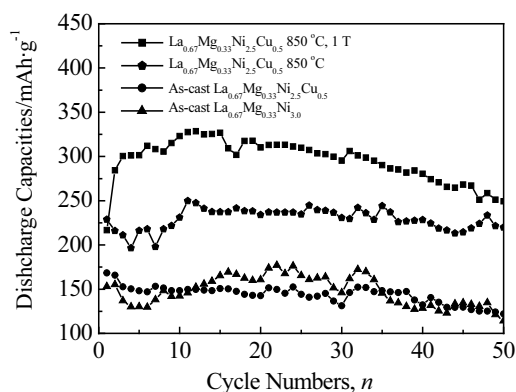


图 5 铸态 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 及 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 在不同状态下合金的放电曲线

Fig.5 Discharge curves of as-cast $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ and $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ alloys under the different states

图 7 为 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 在不同状态下阳极极化曲线。由于氢化物电极是一种自耗性电极,电极中氢的含量随氧化的进行不断降低,导致氧化电流逐渐降低,因此贮氢电极合金阳极极化曲线中当电位达到一定值时会出现峰值电流,即极限电流密度 I_L 。合金极限电流密度的大小,反映了氢在合金体相中的扩散速度。由图 7 可知,热处理和磁热处理后的合金极限电流密度都较铸态合金的极限电流密度大,经磁热处

理后的合金极限电流密度增加尤为明显。主要原因在于,合金中元素 Ni 是铁磁性物质,经磁热处理后,合金存在一定的磁性,使合金粉及导电剂间保持良好的接触,从而使氢原子在合金体相中扩散速度加快。

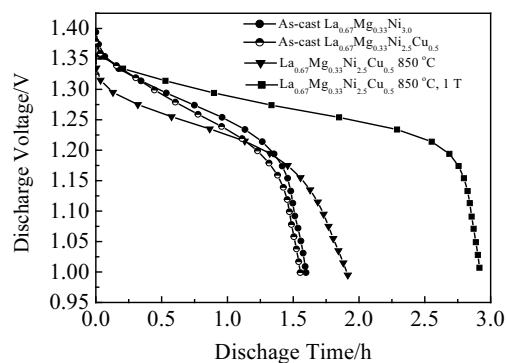


图 6 铸态 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ 及 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金在不同状态下的放电平台特性曲线

Fig.6 The characteristics of discharge voltage platform of as-cast $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{3.0}$ and $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ alloys under the different states (as-cast, heat treatment, and magnetic-heat treatment)

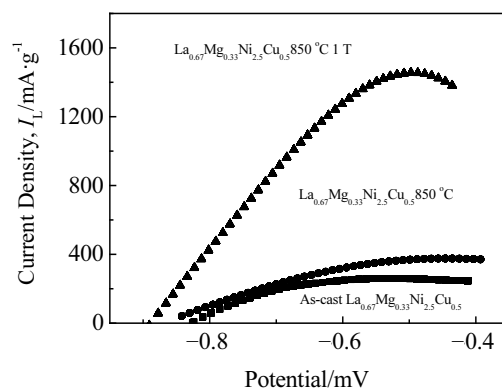


图 7 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金在不同状态下的阳极极化曲线

Fig.7 Anode polarization curves of $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ alloys under different states (as-cast, heat treatment, and magnetic-heat treatment)

3 结 论

1) $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金经磁热处理后,最大电化学容量为 328.2 mAh/g。磁热处理的合金最大放电容量较常规热处理的提高了 31.51%,经 50 次循环合金的容量保持率为 75.89%。

2) 经磁热处理 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金较经热处理合金的放电平台更加平坦和宽广,磁热处理促进合金次要相向主相的转变,使得合金成分更加均匀。

3) 对于 $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ 合金的极限电流密度, 磁热处理合金最高, 热处理合金次之, 铸态合金最低。磁热处理较热处理进一步提高了氢在合金体相的扩散速度, 提高了合金的动力学性能。

参考文献 References

- [1] 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], 2005, 34 (5): 676
- [2] Kadir K, Sakai T, Uehara I *et al. J Alloys Compd*[J], 1997, 257: 115
- [3] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F *et al. J Alloys Compd*[J], 2000, 311: L5
- [4] Pan Hongge, Liu Yongfeng, Gao Mingxia *et al. J Alloys Compd*[J], 2003, 351: 228
- [5] Zhang Yangchuan(张羊换), Li Baowei(李保卫), Cai Ying(蔡颖) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 108
- [6] Liao B, Lei Y Q, Chen LX. *J Alloys Compd*[J], 2004, 376: 186
- [7] Zhang Xuyu(张绪玉). *The Study of Phase Structure and Electrochemical Performance of AB₃-Type La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0-x}M_x Hydrogen Storage Electrode Alloy*(AB₃型 La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{3.0-x}M_x系贮氢合金的相结构与电化学性能的研究)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Science and Technology, 2005
- [8] Jin Hongmei(靳红梅), Li Guoxun(李国勋), Wang Ruikun(王瑞坤) *et al. Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 1997, 21: 58
- [9] Huang Bing(黄兵), Shi Pengfei(史鹏飞). *Battery Bimonthly* (电池)[J], 2005, 35(3): 171
- [10] Varin R A, Li S, Calka A. *J Alloys Compd* [J], 2004, 376: 222
- [11] Li Q, Liu J, Chou K C *et al. J Alloys Compd* [J], 2007, 11: 085
- [12] Pan Hongge, Ma Jianxin, Zhu Yunfeng *et al. J Alloys Compd*[J], 2001, 327: 136
- [13] Ma Jianxin(马建新), Pan Hongge(潘洪革), Zhu Yunfeng(朱云峰) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(1): 57

Influence of Magnetic-Heat Treatment on Phase Structure and Electrochemical Properties of La-Mg-Ni-Cu Alloys

Zhao Xianjiu¹, Li Qian¹, Liu Jing¹, Zhou Guozhi^{1, 2}, Lin Genwen¹

(1. Shanghai University, Shanghai 200072, China)

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

Abstract: The phase structure and electrochemical properties of $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ alloys as cast and treated by heat treatment and magnetic-heat treatment were studied in this paper. The influence of the heat treatment and magnetic-heat treatment as well as Ni substituted partly with Cu on the phase structure and electrochemical properties of La-Mg-Ni-Cu alloys were investigated by XRD and SEM analysis. The results show that the retention of discharge capacity of as-cast $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ alloy is increased to 72.44% from 64.40% after 50 cycles. The maximum discharge capacity of $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ alloy after magnetic-heat treatment is 328.2mAh/g, which is 31.51% larger than that of $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Ni}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$ alloy after heat treatment. Its retention of discharge capacity is 75.89% after 50 cycles. The characteristic of discharge voltage platform is much flatter and longer, the limit current density is increased and the diffusion speed of hydrogen in the alloys increases.

Key words: hydrogen storage alloys; AB₃-type electrode alloy; magnetic-heat treatment; electrochemical properties

Biography: Zhao Xianjiu, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China; Corresponding Author: Li Qian, Ph.D., Associate Researcher, Tel: 0086-21-56338065, E-mail: shuliqian@shu.edu.cn