

# La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.4-x</sub>(Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>0.2+x</sub> (x=0~0.3) 合金电极 电化学性能研究\*

## Study on the Electrochemical Properties of La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub> Ni<sub>3.4-x</sub>(Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>0.2+x</sub> (x=0~0.3) Hydrogen Storage Alloy Electrodes

熊 凯, 祝蓉蓉, 丁 杨, 蓝志强, 黄春玉, 郭 进\*\*

XIONG Kai, ZHU Rong-rong, DING Yang, LAN Zhi-qiang, HUANG Chun-yu,  
GUO Jin

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004,  
China)

**摘要:**在氩气保护下,采用悬浮熔炼法制备 La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.4</sub>(Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>x</sub> (x=0,0.2,0.4,0.6) 储氢合金,用 X 射线衍射仪测试相组成,并用 MDI Jade 5.0 软件分析相组成和晶胞参数,用开口三电极法测试电极电化学性能。结果表明,合金相主要由 LaNi<sub>5</sub>、LaMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>、La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 和 LaNi<sub>2.28</sub> 相组成,随着合金中 Al 和 Co 含量的增加,合金放氢平台压下降,最大吸氢量为 1.43% (x=0),合金电极最大放电容量 C<sub>max</sub> 为 381 mA·h·g<sup>-1</sup> (x=0),合金电极 100 个充放循环后的容量保持率 S<sub>100</sub> 从 53.0% (x=0) 增加到 57.1% (x=0.3),循环稳定性增强。当 x=0.1 时,合金电极的电化学动力学性能较好。

**关键词:** 储氢合金 La-Mg-Ni 基合金 储氢性能 电化学性能

**中图分类号:** TG139.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2012)01-0057-07

**Abstract:** The La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.4-x</sub>(Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>0.2+x</sub> (x=0~0.3) hydrogen storage alloys were prepared by magnetic levitation melting under Ar atmosphere, and the effects of Co and Al on the hydrogen storage and electrochemical properties were systematically investigated. X-ray diffraction (XRD) results showed that the alloy phases mainly consisted of LaNi<sub>5</sub>, LaMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>, La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> and LaNi<sub>2.28</sub> phases. Electrochemical P-C isotherms indicated that, with increasing Co and Al contents in alloys, the equilibrium pressure decreased and the maximum hydrogen storage capacity was 1.43% (x=0). The electrochemical measurements showed that the maximum discharge capacity of the alloy electrodes reached to 381 mA·h·g<sup>-1</sup> (x=0). After 100 charge/discharge cycles, the capacity retention rate of the alloys enhanced from 53.0% (x=0) to 57.1% (x=0.3), and the cycling durability of the alloy electrodes improved with the increases of Co and Al contents. The high rate dischargeability of the alloy electrodes increased first and then decreased with increasing Co and Al contents in alloys. Moreover, the reaction resistance and polarization resistance decreased first and then increased whereas the exchange current density, anodic peak current density, limiting current density and the hydrogen diffusion coefficient first increased and then decreased, with increasing Co and Al contents. The La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.3</sub>(Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>0.3</sub> alloy electrode possessed better electrochemical kinetic characteristic.

**Key words:** hydrogen storage alloy, La-Mg-Ni - based alloy, hydrogen properties, electrochemical properties

新型 AB<sub>3.5</sub> 型合金因具有优良的储氢性能和综合电化学性能,有望成为新一代 Ni/MH 二次电池负极材料<sup>[1,2]</sup>。T. Kohno 等<sup>[3]</sup> 研究发现 La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>

收稿日期:2011-01-07

修回日期:2011-12-09

作者简介:熊 凯(1986-),男,博士研究生,主要从事储氢材料及材料多尺度模拟研究。

\*国家自然科学基金项目(51071054)、广西科学基金项目(2010GXNSFD013004)和广西研究生教育创新计划(105931003068)项目资助。

\*\*郭 进(1958-),男,教授,博士研究生导师,主要从事储氢材料研究。

$\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金电极的放电容量为  $410 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 是传统  $\text{AB}_5$ 型合金的 1.3 倍。但是  $\text{AB}_{3.5}$ 型合金电极在碱性电解液中容易被腐蚀, 电化学循环稳定性不及传统  $\text{AB}_5$ 型合金。为了提高  $\text{AB}_{3.5}$ 型合金的储氢性能和综合电化学性能, 科研人员已经进行大量研究。Guo Jin 等<sup>[4]</sup>对  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.75-x}\text{Al}_x\text{Co}_{0.75}$  ( $x=0\sim 0.4$ )合金的研究表明, 随着 Al 含量的增加, 合金吸放氢平台压降低, 吸放氢滞后效应减小, 合金电极放电容量降低但电极循环寿命增加; 对  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.6}\text{Al}_x\text{Co}_{0.5-x}$  ( $x=0\sim 0.3$ )合金的研究表明, 加入 Al 可以减缓合金在电解液中被腐蚀的速度, 提高合金电极循环稳定性<sup>[5]</sup>; 对  $\text{La}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ni}_{7.5}\text{Co}_{1.5}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ )合金的研究发现, Al 替代 Mg 可以提高  $\text{La}_2\text{MgNi}_{7.5}\text{Co}_{1.5}$ 合金电极电化学循环稳定性和高倍率放电性能<sup>[6]</sup>; 对  $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_x$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ )合金电极电化学性能的研究表明, 电极放电容量降低的原因是 La 和 Mg 在碱性电解液中被腐蚀、氧化, 以及颗粒的粉化, 添加 Co 可以提高合金电极循环稳定性<sup>[7]</sup>; 对 Co 和 Mn 的含量对非化学计量比  $\text{A}_2\text{B}_7$ 型合金电极电化学性能影响的研究表明, 添加 Co 和 Mn 的非化学计量比合金的电极放电容量降低, 但放电容量保持率和电极循环稳定性提高, 高倍率放电性能和电化学动力学性能提高<sup>[8]</sup>; 对  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.75}\text{Co}_{0.75-x}\text{Al}_x$  ( $x=0\sim 0.4$ )合金的研究表明, 用 Al 替代 Co 可以提高合金电极的循环稳定性, 100 个循环后容量保持率从 45.9% ( $x=0$ ) 增加到 82.1% ( $x=0.4$ )。但最大放电容量和电化学动力学性能降低<sup>[9]</sup>。此外, 用 Nd 部分取代合金中的部分 La 虽然使合金电极的放电容量下降, 但其循环稳定性显著提高<sup>[10]</sup>; 对  $\text{Ml}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$ 合金的研究发现, 合金吸放氢平台压和吸放氢的滞后效应随 Al 含量的增加而降低<sup>[11]</sup>。

综上所述, 添加 Co 和 Al 可以提高 La - Mg - Ni 系合金电极的综合电化学性能。本研究采用悬浮熔炼制备  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.4})_{0.2+x}$  ( $x=0\sim 0.3$ )储氢合金, 研究 Co 和 Al 的添加对非化学计量比  $\text{A}_2\text{B}_7$ 型合金电极储氢性能和电化学性能的影响。

## 1 实验方法

在氩气保护下, 采用高频感应磁悬浮熔炼炉制备非化学计量比  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.4})_{0.2+x}$  ( $x=0\sim 0.3$ )储氢合金。实验用的单质金属原料纯度均大于 99.9%。合金在熔炼过程中翻转重熔 3~4 次, 以保证成分均匀。将熔炼好的合金锭用砂纸打磨以去除氧化皮, 在机械粉碎后过 200 目筛备用。

采用日本理学 Rigaku/D/MAX 2500 V 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶 Ka 射线, 石墨单色器) 测试合金的相组成。工作电压为 40 kV, 电流为 150 mA, 扫描步长 ( $2\theta$ ) 为  $0.02^\circ$ , 扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ , 扫描范围 ( $2\theta$ ) 为  $20\sim 80^\circ$ 。对 XRD 衍射数据, 采用 MDI Jade 5.0 软件分析合金相组成和晶胞参数。

采用开口三电极法测试合金电极电化学性能。将已经制备好的储氢合金粉与羟基镍粉按质量比为 1:4 均匀混合, 在 20 MPa 压强下压制直径为 10 mm 的负极; 采用  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$  作正极,  $\text{Hg}/\text{HgO}$  电极作参比电极。测试前将负极浸入  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 KOH 电解液中浸泡 24 h。用 DC-5 电池测试仪测试合金电极的充电和放电性能。充电电流密度为  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , 恒流充电 4 h, 然后以  $80 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的条件恒流放电, 放电截止电压为  $-0.6 \text{ V}$  (*vs.*  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ), 每次充电或放电完成后静置 10 min。用 Arbin 电化学测试仪测试合金电极高倍率放电性能 [ $\text{HRD}_n = C_n / (C_n + C_{80}) \times 100\%$ ] 和循环伏安特性。在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的条件下恒流充电 5 h, 然后分别以电流密度为  $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $900 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $1500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  恒流放电, 放电截止电压为  $-0.6 \text{ V}$  (*vs.*  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ), 再以  $80 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  恒流放电, 每次充电或放电完成后静置 10 min。

在 298 K 温度条件下, 测试合金电化学放氢 PCT 曲线, 先将合金电极在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的条件下恒流充电 5 h, 然后以  $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  恒流循环放电。每次放电 30 min 后, 静置 30 min 以消除电极极化, 放电截止电压为  $-0.6 \text{ V}$  (*vs.*  $\text{Hg}/\text{HgO}$ )。合金放氢平衡氢压根据放电电势和 Nernst 方程<sup>[12]</sup> 算出:

$$E(\text{vs. Hg}/\text{HgO}) = -0.93045 - 0.029547 \log P_{\text{H}_2} \quad (1)$$

在 298 K 温度条件下, 用 Series\_G750 电化学工作站测试合金电极电化学动力学性能。合金电极在放电深度 DOD 为 100% 时, 电化学交流阻抗谱 (EIS) 测试频率范围为  $50 \text{ kHz} \sim 5 \text{ mHz}$ , 交流电位扰动振幅为 5 mV, 电化学阻抗谱参数用 EIS300 进行数据拟合分析; 电极线性极化曲线测试扫描范围为  $-5 \sim 5 \text{ mV}$  (*vs.* Open Circuit Potential), 扫描速率为  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 循环伏安特性测试扫描范围为  $-1.2 \sim 0 \text{ V}$  (*vs.*  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ), 扫描速率为  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; Tafel 极化曲线扫描范围为  $-0.3 \sim 1.0 \text{ V}$  (*vs.* Open Circuit Potential), 扫描速率为  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 用恒电位阶跃法测试合金内氢原子的扩散系数, 测试合金电极均处于完全充电状态, 阶跃电位为  $-600 \text{ mV}$  (*vs.*  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ), 阶跃时间为 3600 s。

## 2 结果与分析

### 2.1 合金组成相分析

合金相主要由  $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$ 、 $\text{La}_2\text{Ni}_7$  和  $\text{LaNi}_{2.28}$  相组成(图 1)。加入 Co 和 Al 后,合金中  $\text{LaNi}_5$  和  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  相原胞体积并未发生明显改变; $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$  相原胞体积从  $508\text{\AA}^3$  ( $x=0$ ) 减小至  $496\text{\AA}^3$  ( $x=0.3$ );  $\text{LaNi}_{2.28}$  相原胞体积从  $780\text{\AA}^3$  ( $x=0$ ) 增大至  $799\text{\AA}^3$  ( $x=0.3$ )(表 1)。

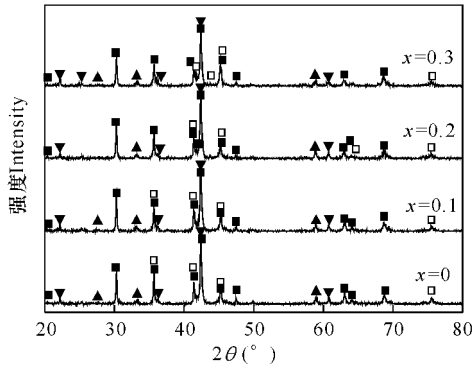


图 1  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金 XRD 衍射

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) alloys

■:  $\text{LaNi}_5$ ; ▽:  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$ ; ▲:  $\text{LaNi}_{2.28}$ ; □:  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ .

表 1  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0\sim 0.3$ ) 合金的相组成及其晶胞参数

Table 1 Phase composition and cell parameters of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0\sim 0.3$ ) hydrogen storage alloys

样品 Sample	相 Phase	空间群 Space group	晶胞参数 Cell parameters		晶胞体积 Cell volume ( $\text{\AA}^3$ )
			$a$ ( $\text{\AA}$ )	$c$ ( $\text{\AA}$ )	
$x=0$	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm	5.0	4.0	88
	$\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$	R3m	4.9	24.0	508
	$\text{La}_2\text{Ni}_7$	P63/mmc	5.1	24.4	543
	$\text{LaNi}_{2.28}$	I-42m	7.3	14.5	780
$x=0.1$	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm	5.0	4.0	88
	$\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$	R3m	4.9	23.9	504
	$\text{La}_2\text{Ni}_7$	P63/mmc	5.1	24.6	545
	$\text{LaNi}_{2.28}$	I-42m	7.4	14.5	783
$x=0.2$	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm	5.0	4.0	88
	$\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$	R3m	5.0	23.9	503
	$\text{La}_2\text{Ni}_7$	P63/mmc	5.1	24.4	543
	$\text{LaNi}_{2.28}$	I-42m	7.4	14.5	783
$x=0.3$	$\text{LaNi}_5$	P6/mmm	5.0	4.0	88
	$\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$	R3m	4.9	23.5	496
	$\text{La}_2\text{Ni}_7$	P63/mmc	5.1	24.4	542
	$\text{LaNi}_{2.28}$	I-42m	7.4	14.6	799

### 2.2 合金电极充放电特性

随着合金中 Al 和 Co 含量的增加,合金吸氢量  $H/M$  略有减小,合金吸氢量分别为  $1.43\%$  ( $x=0$ )、 $1.36\%$  ( $x=0.1$ )、 $1.39\%$  ( $x=0.2$ ) 和  $1.42\%$  ( $x=0.3$ );合金放氢平台倾斜度增加,放氢平台压略有下降,合金氢化物稳定性增加(图 2)。合金放氢平台压下降可以使 Ni/MH 电池内压减小,提高电池的安全性<sup>[13]</sup>。

降,合金氢化物稳定性增加(图 2)。合金放氢平台压下降可以使 Ni/MH 电池内压减小,提高电池的安全性<sup>[13]</sup>。

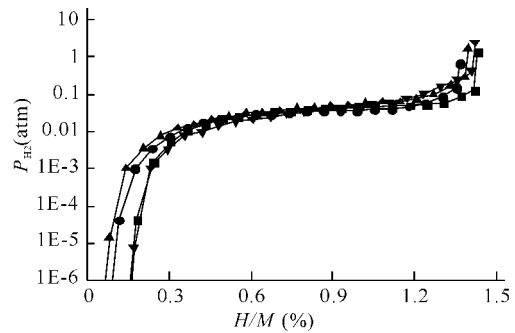


图 2  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金在 298 K 时的电化学 PCT 曲线

Fig. 2 Electrochemical PCT curves of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) alloys at 298 K

■:  $x=0$ ; ●:  $x=0.1$ ; ▲:  $x=0.2$ ; ▼:  $x=0.3$ .

随着合金中 Co 和 Al 含量的增加,合金电极最大放电容量  $C_{\text{max}}$  先从  $381\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $x=0$ ) 减小至  $363\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $x=0.1$ ),再增加至  $378\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $x=0.3$ )(图 3)。合金电极经过两次充放电循环便可以完全活化(图 4)。由于 Ni 具有良好的催化活性<sup>[14]</sup>,而且合金中  $\text{LaNi}_5$  相中 Ni 含量较多,具有良好的电催化活性, $\text{LaNi}_5$  相既是吸氢相又是催化相,合金表现出优异的活化性能。合金电极在完全活化后,随着充放电循环次数的增加,放电容量迅速下降。这是由于在充放电循环过程中,合金表面被腐蚀和氧化、合金颗粒粉化,以及电极活性物质被腐蚀和脱落所致。随着合金中 Co 和 Al 含量的增加,合金电极容量保持率  $S_{100} = C_{100}/C_{\text{max}} \times 100\%$  从  $53.0\%$  ( $x=0$ ) 提高到  $57.1\%$  ( $x=0.3$ )(表 2),表明添加 Co 和 Al 可以提高合金电极的循环稳定性。

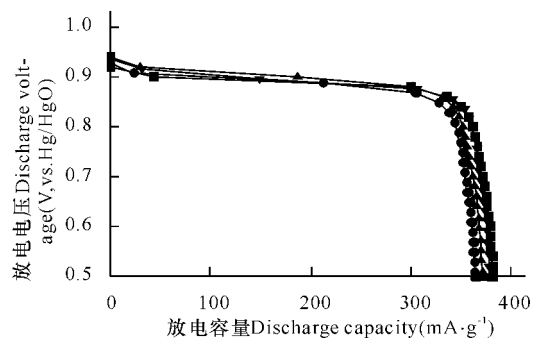


图 3  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金电极放电曲线

Fig. 3 Discharge curves of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) alloy electrodes

■:  $x=0$ ; ●:  $x=0.1$ ; ▲:  $x=0.2$ ; ▼:  $x=0.3$ .

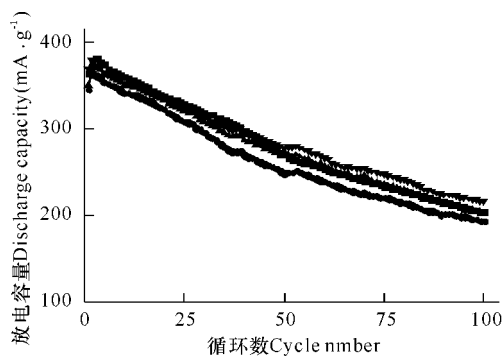


图 4  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金电极充放电循环曲线

Fig. 4 Charge/discharge curves of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) alloy electrodes

■:  $x=0$ ; ●:  $x=0.1$ ; ▲:  $x=0.2$ ; ▼:  $x=0.3$ .

表 2  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金电极放电容量

Table 2 Discharge capacity of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) alloy electrodes

样品 Sample	$C_{\text{max}}$ ( $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$C_{100}$ ( $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{100}$ (%)	$\text{HRD}_{1500}$ (%)	$I_p$ (mA)	$V_p$ (mV)
$x=0$	381	202	53.0	48	1139.3	-580.2
$x=0.1$	363	193	53.2	54	2668.0	-620.2
$x=0.2$	371	203	54.7	61	1566.7	-580.2
$x=0.3$	378	216	57.1	52	1228.3	-540.2

随着 Co 和 Al 含量的增加,合金电极高倍率放电性能随放电电流密度增加而下降。当放电电流密度为  $1500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,  $\text{HRD}_{1500}$  从  $48\%$  ( $x=0$ ) 增加至  $61\%$  ( $x=0.2$ ), 然后再下降至  $52\%$  ( $x=0.3$ ) (图 5)。合金表面的 Co 和 Ni 在电解液中生成 Raney Ni-Co 薄膜, 该薄膜具有优良的电化学催化活性<sup>[15,16]</sup>, 可以提高合金电极的高倍率放电性能。合金中 Co 和 Al 含量的增加使合金表面 Ni 的相对含量减少, 电化学催化活性降低。另外, 合金表面的 Al 受到电解液的腐蚀而形成致密的氧化铝薄膜<sup>[17]</sup>, 阻碍氢原子在合金表面的扩散, 导致合金电极的高倍率放电性能略有降低。

### 2.3 合金电极电化学动力学特性

从图 6<sup>[18,19]</sup> 可以观察到, 阻抗图上存在的两个压扁的半圆为传荷控制特征阻抗半圆。这种半圆压扁的现象, 亦即阻抗半圆旋转现象的出现, 与电极/电解液界面性质的不均匀性有关, 比如电极表面粗糙引起双电层电容变化和电场不均匀。电极的双电层电容的频率响应特性与“纯电容”并不一致, 而是有所偏离, 这种现象称为“弥散效应”。Nyquist 图中每个容抗弧对应有一个平均时间常数, 可以用一个电阻  $R$  与一个常相位角元件  $Q = 1/Y_0 (j\omega)^{-a}$  并联 (QR) 来表示, 其中  $Y_0$  相当于电容  $C$ ,  $a$  称为弥散指数, 当  $a=0$

时,  $Q$  与等效电阻  $R$  相当; 当  $a=1$  时,  $Q$  就是等效电容  $C$ ; 当  $a=-1$  时,  $Q$  就是等效电感  $L$ 。在 Nyquist 图低频区出现实分量和虚分量的线性相关, 这是电极过程扩散控制的阻抗特征, 用等效元件  $W$  来表示 Warburg 阻抗  $Z_W = \sigma(\omega)^{-1/2}(1-j)$ , 其中  $\sigma$  为 Warburg 系数。

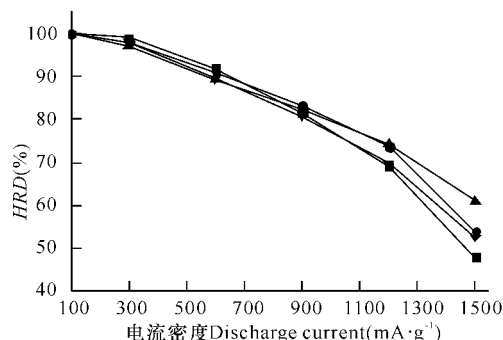


图 5  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金电极高倍率放电曲线

Fig. 5 High rate dischargeability of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) alloy electrodes

■:  $x=0$ ; ●:  $x=0.1$ ; ▲:  $x=0.2$ ; ▼:  $x=0.3$ .

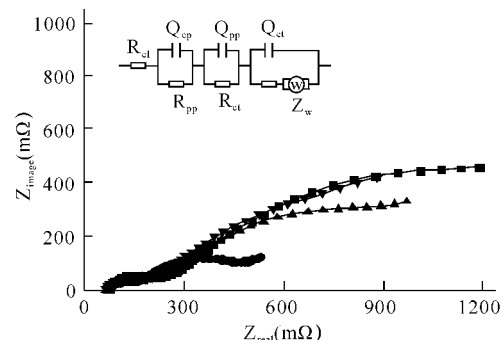


图 6 放电深度 100% 的  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金电极电化学阻抗 Nyquist 及电极等效电路

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra Nyquist plot of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) alloy electrodes at 100% DOD and the equivalent circuit is shown in insert

■:  $x=0$ ; ●:  $x=0.1$ ; ▲:  $x=0.2$ ; ▼:  $x=0.3$ .

图 6 中等效电路描述码 (Circuit Description Code, CDC) 为  $R(QR)(QR)(Q(RW))$ , 其中  $R_{cl}$  表示合金电极与参比电极 Luggin 毛细管管口之间的溶液电阻;  $R_{cp}$  和  $Q_{cp}$  分别表示合金颗粒与集流体之间的接触电阻和电容;  $R_{pp}$  和  $Q_{pp}$  分别为合金颗粒间的接触电阻和电容;  $R_{ct}$  和  $Q_{ct}$  分别表示电荷转移阻抗和双电层电容;  $W$  表示无限扩散 Warburg 阻抗<sup>[18]</sup>。从图 6 可以看出, 由于合金电极制备工艺相同, 溶液电阻  $R_{cl}$  和高频区小半圆变化较小, 但与电荷反应有关的中低频区大半圆变化较大。

如表 3 所示,当  $x=0.1$  时,合金电极电荷传递电阻  $R_{ct}$ ,接触电阻  $R_{cp}$ 、 $R_{pp}$ ,以及总电阻  $R_{totle}$  ( $R_{totle} = R_{el} + R_{cp} + R_{pp} + R_{ct}$ ) 均较小。而电荷传递电阻越小,合金电极表面的电荷传递反应就越容易进行。因此,添加适量的 Co 和 Al 可以促进合金电极电荷传递反应的进行。

表 3 放电深度为 100% 的  $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4-x}(Al_{0.3}Co_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0,0.1,0.2,0.3$ ) 合金电极电化学阻抗等效电路 (CDC:R(QR)(QR)(Q(RW))) 拟合参数

Table 3 Fitting parameters of the equivalent circuit (CDC:R(QR)(QR)(Q(RW))) for EIS spectra of  $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4-x}(Al_{0.3}Co_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0,0.1,0.2,0.3$ ) alloy electrodes at 100% DOD

参数 Parameter	样品 Sample			
	$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$
$E$ (mV vs. Hg/HgO)	-808	-837	-812	-799
$R_{el}$ ( $m\Omega \cdot cm^2$ )	76	71	68	68
$R_{cp}$ ( $m\Omega \cdot cm^2$ )	872	244	721	750
$R_{pp}$ ( $m\Omega \cdot cm^2$ )	96	85	107	81
$R_{ct}$ ( $m\Omega \cdot cm^2$ )	101	37	48	45
$R_{totel}$ ( $m\Omega \cdot cm^2$ )	1144	437	944	944
$Z_w$ ( $S \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1/2}$ )	4.3790	39.6300	7.7070	6.4060
$Y_{0cp}$ ( $S \cdot cm^{-2} \cdot s^{-a}$ )	0.8923	118.0000	1.1830	2.1790
$a_{cp}$	0.7037	0.9927	0.6503	0.6316
$Y_{0pp}$ ( $S \cdot cm^{-2} \cdot s^{-a}$ )	0.0014	0.0123	0.1220	0.1565
$a_{pp}$	0.9638	0.8266	0.6802	0.6851
$Y_{0ct}$ ( $S \cdot cm^{-2} \cdot s^{-a}$ )	0.1058	0.7803	0.0018	0.0038
$a_{ct}$	0.7051	0.6372	0.9985	1.0000

合金电极的极化电阻  $R_p$  和交换电流密度  $I_0$  可以根据图 7 所示的曲线和下列方程<sup>[20,21]</sup> 算出:

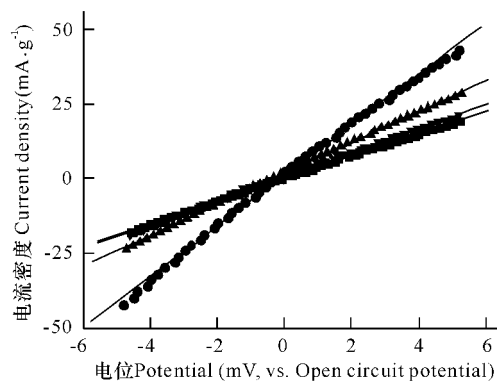


图 7  $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4-x}(Al_{0.3}Co_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0,0.1,0.2,0.3$ ) 合金电极线性极化曲线

Fig. 7 Linear polarization curves of  $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4-x}(Al_{0.3}Co_{0.7})_{0.2+x}$  alloy electrodes

$$I_0 = \frac{RT}{FR_p} \quad (2)$$

其中,  $R$  为气体摩尔常数 ( $J \cdot (mol^{-1} \cdot K^{-1})$ ),  $T$  为广西科学 2012 年 2 月 第 19 卷第 1 期

绝对温度(K),  $F$  为 Faraday 常数 ( $C \cdot mol^{-1}$ )。交换电流密度的大小与合金电极表面的电荷传递反应有关。交换电流密度越大,电极传荷反应越容易进行。从表 4 可知,随着合金中 Co 和 Al 含量的增加,电极极化电阻先减小后增加,交换电流密度先增加后减小,当  $x=0.2$  时,交换电流密度较大,极化电阻较小,合金电极电荷传递反应较易进行,电极动力学性能较好。

表 4  $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4-x}(Al_{0.3}Co_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0,0.1,0.2,0.3$ ) 合金电极电化学动力学参数

Table 4 Electrochemical kinetics parameters of  $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4-x}(Al_{0.3}Co_{0.7})_{0.2+x}$  alloy electrodes

样品 Sample	$R_p$ ( $m\Omega$ )	$I_0$ ( $mA \cdot g^{-1}$ )	$I_L$ ( $mA \cdot g^{-1}$ )	$I_p$ ( $mA \cdot g^{-1}$ )	$E_p$ (mV)	$D$ ( $\times 10^{-10} cm^2 \cdot s^{-1}$ )
$x=0$	266	96	1254	1139	-580	7.84
$x=0.1$	118	217	2583	2668	-620	8.28
$x=0.2$	193	133	1615	1567	-580	8.15
$x=0.3$	250	103	1264	1228	-540	7.56

如图 8 所示,循环伏安特性曲线阳极过程,氢在合金表面发生氧化反应形成阳极峰。可逆过程阳极峰电流密度  $I_p$  的大小与 H 的扩散系数有关<sup>[22]</sup>:

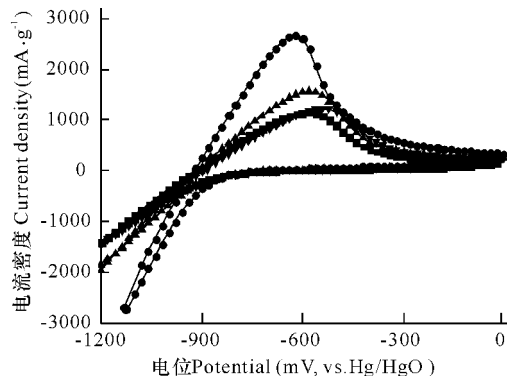


图 8  $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4-x}(Al_{0.3}Co_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0 \sim 0.3$ ) 合金电极在 298K 时的循环伏安特性曲线

Fig. 8 Cyclic voltammogram of  $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4-x}(Al_{0.3}Co_{0.7})_{0.2+x}$  alloy electrodes at 298 K

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} S C v^{1/2} D^{1/2} \quad (3)$$

其中,  $I_p$  为阳极峰电流密度,  $n$  为电荷传递数,  $D$  为氢原子扩散系数,  $S$  为电极表面积 ( $cm^2$ ),  $C$  为扩散浓度 ( $mol \cdot cm^{-3}$ ),  $v$  为电位扫描速率 ( $V \cdot s^{-1}$ )。从 (3) 式可知,在扫描速率相同时,阳极峰电流密度与氢原子扩散速度有关,阳极峰电流密度越大氢原子扩散越快。从表 4 可以看出,随着 Co 和 Al 含量的增加,阳极峰电流密度  $I_p$  先增加后减小,当  $x=0.1$  时,阳极峰电流密度和氢原子扩散系数较大,电极动力学性能较好,且阳极峰电位  $E_p$  较低 (-620 mV),电荷传递所需能量较小,电荷传递反应较易进行。

如图 9 所示, Tafel 极化曲线由吸氢过程的阳极极化和放氢过程的阴极极化组成。在进行阳极极化测试前,先对合金电极进行阴极极化以消除合金电极氧化反应产生的残余电流。在阳极极化过程中,阳极电流密度先随着扫描电位的增加而增大;当达到极限电流密度  $I_L$  后,电流密度随扫描电位的增加而降低(图 9)。在电流密度较大时,电极极化主要受氢原子传质过程控制<sup>[23]</sup>,且阳极极化过程中的极限电流密度主要受氢原子扩散影响。从表 4 可知,随着 Co 和 Al 含量的增加,极限电流密度  $I_L$  先增加后减小,当  $x=0.2$  时,极限电流密度较大( $2583 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ),表明合金电极的电化学动力学性能较好。

图 10 中的曲线由两个时间区域组成,在第一个时间区域( $t < 2500 \text{ s}$ ),由于合金表面氢原子的消耗,电流随着响应时间的增加迅速减小;在第二个时间区域( $t > 2500 \text{ s}$ ),电流随时间的增加线性缓慢下降,电流线性响应可以按氢原子在合金颗粒内部的有限扩散处理。根据线性响应区曲线的斜率和以下的式(4)可以计算出合金内部氢原子的扩散系数  $D$ <sup>[24-27]</sup>(表 4)。

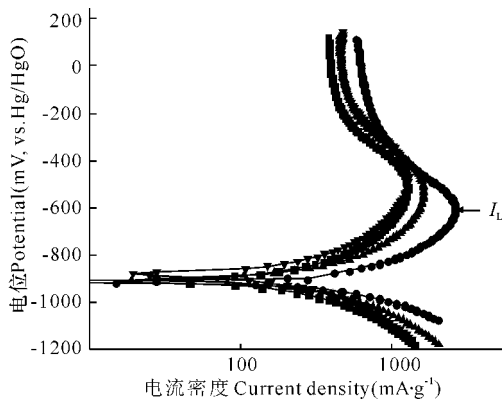


图 9  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金电极在 298 K 时的 Tafel 极化曲线

Fig. 9 Tafel polarization curves of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) alloy electrodes at 298 K

—■—:  $x=0$ ; —●—:  $x=0.1$ ; —▲—:  $x=0.2$ ; —▼—:  $x=0.3$ .

$$\log(i) = \log\left(\frac{6FD}{da^2}(C_0 - C_s)\right) - \frac{\pi^2 D}{2.303a^2}t, \quad (4)$$

其中,  $i$  为扩散电流密度 ( $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $D$  为氢原子扩散系数 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C_0$  为合金内氢的起始浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $C_s$  为合金表面氢的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $a$  为合金颗粒半径 ( $\text{cm}$ ),  $d$  为储氢合金密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $t$  为放电时间 ( $\text{s}$ )。氢原子扩散系数  $D$  是表征氢原子扩散快慢的物理量。扩散系数越大,合金内氢原子扩散越快,合金电极的动力学性能越好。如表 4 所示,随

着 Co 和 Al 含量的增加,合金内氢原子扩散系数先增加后减小。这是因为 Co 和 Ni 集结在合金表面可以提高合金表面的电化学催化活性<sup>[15,28]</sup>,使合金析氢反应较易进行,从而加快氢原子在合金内的扩散速度。但是,由于 Al 的增加,使合金表面附着的氧化铝增多,从而使合金电极的电催化活性降低,氢原子在合金内的扩散速率降低。

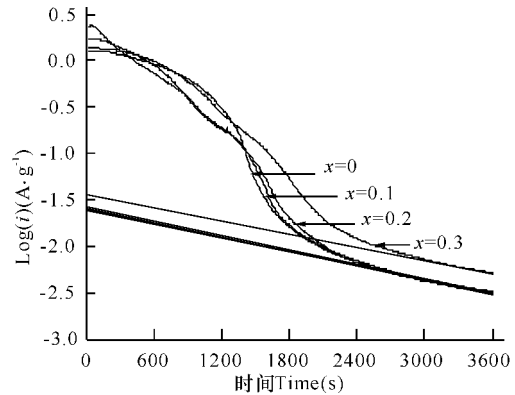


图 10  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金电极的阳极电流对时间响应的半对数

Fig. 10 Semilogarithmic plot of anodic current versus time response of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) alloy electrodes

### 3 结论

在氩气保护下,采用悬浮熔炼制备  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.2+x}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金,研究 Co 和 Al 的添加对合金储氢性能和电化学性能的影响。XRD 相分析表明,合金相主要由  $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$ 、 $\text{La}_2\text{Ni}_7$  和  $\text{LaNi}_{2.28}$  相组成。随着合金中 Al 和 Co 含量的增加,合金吸氢量分别为 1.43% ( $x=0$ )、1.36% ( $x=0.1$ )、1.39% ( $x=0.2$ ) 和 1.42% ( $x=0.3$ );合金放氢平台倾斜度增加,放氢平台压略有下降。合金电极电化学性能研究表明,当  $x=0$  时,合金电极的最大放电容量为  $381 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ;添加 Co 和 Al 后,合金电极高倍率放电性能先增加后减小,容量保持率随 Co 和 Al 含量的增加而增加,合金电极循环稳定性增强。随着 Co 和 Al 含量的增加,合金电极的电荷传递电阻、极化电阻先减小后增加,交换电流密度、循环伏安特性阳极峰电流密度、极限电流密度以及合金内氢原子扩散系数先增加后减小;当  $x=0.1$  时,合金电极动力学性能较好,表明添加适量的 Co 和 Al 可提高合金电极的电化学动力学性能。

参考文献:

[1] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries [J].

- Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 4743-4755.
- [2] Liu Y F, Cao Y H, Huang L, et al. Rare earth - Mg - Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 675-686.
- [3] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F, et al. 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: L5-L7.
- [4] Guo J, Zhang R, Jiang W Q, et al. The effect of substitution Al for Ni on the electrochemical properties of  $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.75-x}Al_xCo_{0.75}$  hydrogen storage alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 429: 348-351.
- [5] Liu Y X, Xu L Q, Jiang W Q, et al. Effect of substituting Al for Co on the hydrogen-storage performance of  $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.6}Al_xCo_{0.5-x}$  ( $x=0, 0\sim 0.3$ ) alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(7): 2986-2991.
- [6] Zhao X L, Zhang Y H, Li B W, et al. Investigation on microstructures and electrochemical performances of the  $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{2.5}Co_x$  ( $x=0\sim 1.0$ ) hydrogen storage alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 454: 437-441.
- [7] Dong X P, Zhang Y H, Lü F X, et al. Investigation on microstructures and electrochemical performances of  $La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5}Co_x$  ( $x=0\sim 0.6$ ) hydrogen storage alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 4949-4956.
- [8] 覃铭, 熊凯, 蓝志强, 等.  $La_{0.7}Pr_{0.15}Nd_{0.05}Mg_{0.3}Ni_{3.3-x}Co_{0.2}Al_{0.1}(Co_{0.75}Mn_{0.25})_x$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) 的电化学性能研究[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(3): 351-359.
- [9] Zhao Y, Gao M X, Liu Y F, et al. The correlative effects of Al and Co on the structure and electrochemical properties of a La - Mg - Ni-based hydrogen storage electrode alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496: 454-461.
- [10] 刘淑辉, 覃铭, 卿培林, 等.  $(La_{1-x}Nd_x)_2Mg(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})_9$  ( $x=0\sim 0.3$ ) 合金的储氢与电化学性能研究[J]. 广西科学, 2011, 18(3): 242-245.
- [11] 覃铭, 刘淑辉, 卿培林, 等.  $Ml_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.5-x}Al_x$  合金储氢性能及电化学性能研究[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2011, 36(5): 830-835.
- [12] Wang C S, Wang X H, Lei Y Q, et al. A new method of determining the thermodynamic parameters of metal hydride electrode materials[J]. International Association for Hydrogen Energy, 1997, 22(12): 1117-1124.
- [13] Lu D S, Li W S, Hu S J, et al. Uniform nanocrystalline  $AB_5$ -type hydrogen storage alloy: preparation and properties as negative materials of Ni/MH battery[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31: 678-682.
- [14] Schlapbach L, Seiler A, Stucki et al. Surface effects and the formation of metal hydrides[J]. Journal of the Less Common Metals, 1980, 73(1): 145-160.
- [15] Choquette Y, Ménard H, Brossard L. Electrocatalytic performance of composite-coated electrodes for alkaline water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1990, 15(1): 21-26.
- [16] Choquette Y, Ménard H, Brossard L. Hydrogen discharge on a raney nickel composite-coated electrode [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1989, 14(9): 637-642.
- [17] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. Function of Al on the cycling behavior of the La - Mg - Ni - Co-type alloy electrodes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33: 124-133.
- [18] Yang H B, Zhang Y S, Zhou Z X, et al. Electrochemical impedance spectra study of the hydrogen storage electrode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 231: 625-630.
- [19] Ratnakumar B V, Witham C, Bowman R C, et al. Electrochemical studies on  $LaNi_{5-x}Sn_x$  metal hydride alloys [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(8): 2578-2584.
- [20] Notten P H L, Hokkeling P. Double phase hydride forming compounds: a new class of highly electrocatalytic materials[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138: 1877-1885.
- [21] Popov B N, Zheng G, White R E. Determination of transport and electrochemical kinetic parameters of M-H electrodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26: 603-611.
- [22] Yuan X X, Xu N X. Determination of hydrogen diffusion coefficient in metal hydride electrode by cyclic voltammetry[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 316: 113-117.
- [23] Zhu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. Study on the structural and electrochemical properties of Ti-based multiphase hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 345: 201-209.
- [24] Zheng G, Popov B N, White R E. Electrochemical determination of the diffusion-coefficient of hydrogen through an  $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$  electrode in alkaline aqueous solution [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(8): 2695-2698.
- [25] Ura H, Nishina T, Uchida I. Electrochemical measurements of single particles of Pd and  $LaNi_5$  with a micro-electrode technique [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 396: 169-173.
- [26] Moussa M B, Abdellaoui M, Khaldi, et al. Effect of substitution of Mn for La on the electrochemical properties of the  $LaNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}$  compound [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 399: 264-269.
- [27] Cui N, Luo J L, Chuang K T. Study of hydrogen diffusion in a- and b-phase hydrides of  $Mg_2Ni$  alloy by microelectrode technique [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 503: 92-98.
- [28] Fiorino M, Opila R, Konstadinidas K, et al. Electrochemical and X-ray photoelectron-spectroscopy characterization of surface-films on  $MmNi_{3.5}Al_{0.8}Co_{0.7}$  [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(8): 2422-2428.

(责任编辑: 陈小玲)