

# Effect of Synthesis Temperature on the Phase Structure and Electrochemical Performance of La-Mg-Ni Hydrogen Storage Alloys

Bing-jie Jiang<sup>1,3</sup>, Dao-bin Mu<sup>1,2</sup>, Jing Wang<sup>1,2</sup>, Feng Wu<sup>1,2</sup>

1. Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, School of Chemical Engineering & the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. National Development Center of Hi-Tech Green Materials, Beijing 100081, China

3. Henan Province Energy Saving Monitor Center, HeNan Zhengzhou 450003, China

Email: bingjie.jiang@yahoo.com.cn.

Address: Henan Province Energy Saving Monitor Center, HeNan, Zhengzhou Zheng 7 Street, 450003

**Abstract:** La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub> hydrogen storage alloys was prepared by solid diffusion reaction under argon atmosphere. The effect of synthesis temperature was studied. The phase structure and electrochemical performance of these alloys were investigated by means of XRD Rietveld method and electrochemical testing. It was shown that all these alloys were consisted of LaNi<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> and LaNi<sub>3</sub> phases. Synthesis temperature had obvious effect on the alloy. When the temperature was too low, more unkonwn phase exsited because that the elements diffusion was insufficient. And when the temperature was too high, the burn out rate of Mg element increased so that the discharge capacity decreased. When the synthesis temperature was 900°C, the alloy showed the best electrochemical performance, whose maximum discharge capacity was 373.1mAh/g.

**Keywords:** hydrogen storage alloys; synthesis temperature; electrochemical performance

## 合成温度对 La-Mg-Ni 系贮氢合金相结构和电化学性能的影响

江冰洁<sup>1,3</sup>, 穆道斌<sup>1,2</sup>, 王敬<sup>1,2</sup>, 吴锋<sup>1,2</sup>

1. 北京理工大学化工与环境学院 环境科学与工程北京重点实验室, 北京 100081;

2. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081; 3. 河南省节能监测中心, 河南郑州 450003

Email: bingjie.jiang@yahoo.com.cn.

地址: 河南省郑州市政七街 11 号 河南省节能监测中心, 450003

**摘要:** 用固相扩散法制备了 La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub> 贮氢合金, 采用 X 射线衍射、电化学性能测试等方法, 研究了合成温度对合金相结构和电化学性能的影响。发现合金由 LaNi<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 和 LaNi<sub>3</sub> 三相组成。合成温度偏低导致的元素扩散不均匀, 以及合成温度偏高导致的 Mg 元素烧损量过多, 均使得合金放电容量下降。研究表明, 900°C 下合成的合金具有最高放电容量 373.1mAh/g。

**关键词:** 贮氢合金; 合成温度; 电化学性能

## 1 引言

项目基金: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (2002CB211800);

国家高技术研究发展计划 (2007AA11A104)

镍氢电池由于具有能量密度高、高倍率放电能力强、循环寿命长、无记忆效应以及无环境污染等诸多优点, 近年来发展很快。而 AB<sub>3</sub>~3.5 型合金作为一种镍氢电池新型负极材料, 引起了人们的极大关注 [1~3]。研究表明, 该合金具有 PuNi<sub>3</sub> 和 CaCu<sub>5</sub> 混合结构, 其最大可逆吸氢量在 1.8wt.% 左右, 最大放电

容量可达  $410\text{mAh/g}^{[4,5]}$ 。在实验室前期研究中发现,  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.1}$  合金的最大放电容量达到  $373.1\text{mAh/g}$ , 循环 50 周的容量保持率为 84.83%, 显示了较好的综合电化学性能。所以在前期研究工作的基础上, 这里选取  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.1}$  合金为研究对象, 具体研究了合成温度对合金电化学性能及相结构的影响。

## 2 实验

### 2.1 合金制备

用固相扩散法制备了  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.1}$  贮氢电极合金。金属粉末按设定比例混合均匀后压制成块, 在管式电阻炉中氩气气氛保护下于一定温度下恒温一定时间, 随炉冷却到室温后取出试样并粉碎过筛至 200 目待用。

### 2.2 性能测试

按比例称取一定量贮氢合金粉和羰基镍粉, 混合均匀后冷压成直径  $10\text{mm}$  的小圆片作为待测合金电极。合金电极的电化学性能测试用的对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 ( $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ ), 电解液为  $6\text{M KOH}$  水溶液。在 LAND 系列充放电仪上进行合金电极的循环容量、活化性能及循环稳定性测试。

### 2.3 结构表征

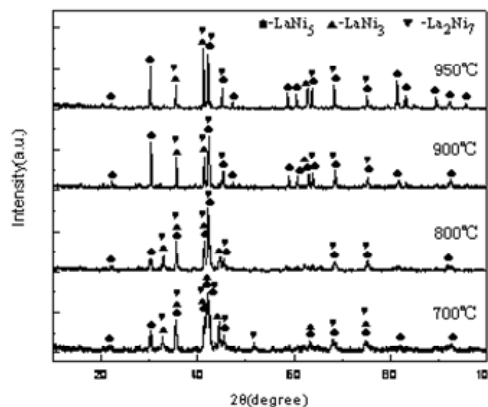
在 Rigaku  $\text{D}_{\text{MAX}}\text{-RB 12Kw}$  旋转阳极衍射仪上进行合金粉末的 X 射线衍射分析, 采用 Cu 靶,  $2\theta$  角范围为  $10^\circ \sim 110^\circ$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

不同温度下合成的  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.1}$  贮氢合金的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。可以看出, 合金结构比较复杂, 主要由六方  $\text{CaCu}_5$  型  $\text{LaNi}_5$  相, 六方  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  相和少量菱方  $\text{PuNi}_3$  型  $\text{LaNi}_3$  相三组成<sup>[6]</sup>。合成温度越低, 合金的成分越为复杂, 合金中含有的未知杂质峰越多, 而当合成温度达到  $950^\circ\text{C}$  时, 合金的 X 射线衍射图谱峰形态发生明显变化, 最强峰峰位置改变。随着合成温度的升高,  $\text{LaNi}_3$  相含量减少, 当合成温度升高到  $950^\circ\text{C}$  时,  $\text{LaNi}_5$  相含量明显增多。

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.1}$  hydrogen storage alloy under different synthesis temperature  
图1 不同合成温度下  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.1}$



贮氢合金粉末的X射线衍射谱

### 3.2 活化性能、最大放电容量和循环性能

合金电极采用  $100\text{mA/g}$  恒流充电  $5\text{h}$ , 静置  $10\text{min}$ , 然后  $100\text{mA/g}$  恒流放电, 截止电位为  $1.0\text{V}$ , 静置  $10\text{min}$ , 依次循环。在此充放电条件下, 比较了循环 30 周后的容量保持性, 用 ( $S_{30}$ , %) 表示。

图 2 为不同合成温度下合金电极的活化性能和最大放电容量曲线, 图 3 为合金电极的循环性能曲线, 合金电极的电化学性能测试结果列于表 1。可以看出, 合金电极的活化性能良好, 均能在 5 次以内完全活化; 随着合成温度的升高, 合金电极的放电容量先升高后降低, 从  $260.4\text{mAh/g}$  ( $700^\circ\text{C}$ ) 升高到  $373.1\text{mAh/g}$  ( $900^\circ\text{C}$ ), 然后下降到  $321.4\text{mAh/g}$  ( $950^\circ\text{C}$ );  $950^\circ\text{C}$  下合成的合金比  $900^\circ\text{C}$  下合成的合金循环性能有所下降, 循环 30 次的容量保持率 ( $S_{30}$ ) 从  $93.57\%$  下降到  $90.38\%$ 。

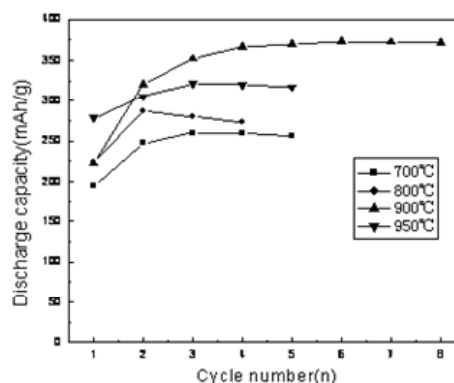


Fig. 2 Activated properties and maximum discharge capacity curves of  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.1}$  hydrogen storage alloy under different synthesis temperature

图2. 不同合成温度下  $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}\text{Al}_{0.1}$  贮氢合金电极的活化性能和最大放电容量曲线

结合合金的相结构分析发现, 未知杂质峰对合金的电化学性能有不良影响; 合成温度升高到  $950^\circ\text{C}$  时,

合金中 LaNi<sub>5</sub> 相明显增多导致其放电容量下降。分析认为,当合成温度偏低时,元素扩散不够均匀,导致合金成分复杂,存在较多未知杂质;而当合成温度偏高时, Mg 元素烧损量过多,导致合金放电容量下降。

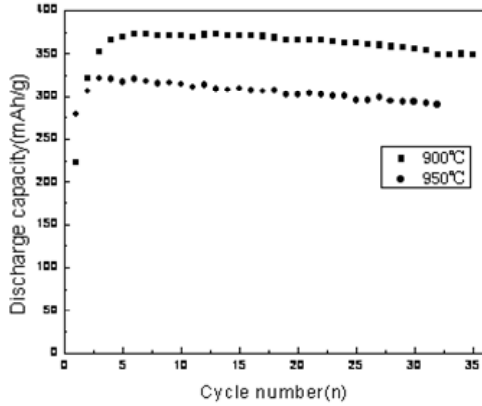


图3 不同合成温度下 La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub> 贮氢合金电极的循环性能曲线

Fig. 3 Cycle life curves of La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub> hydrogen storage alloy under different synthesis temperature

Table 1 electrochemical performance of La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub> hydrogen storage alloy under different synthesis temperature

合成温度/°C	活化次数	最大放电容量/(mAh/g)
700	2	260.4
800	1	287.3
900	5	373.1
950	2	321.4

电极的电化学性能

### 3.3 放电电压曲线

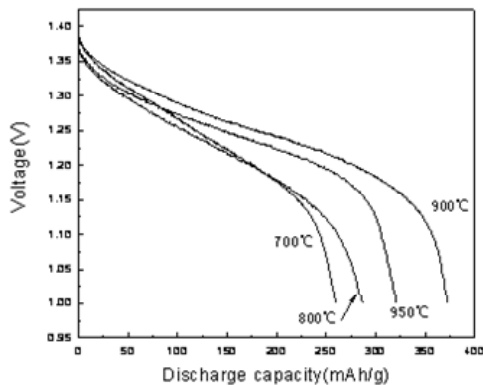


Fig.4 Discharge curves of La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub>

hydrogen storage alloys under different synthesis temperature

图4 不同合成温度下 La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.6</sub>Al<sub>0.1</sub>

### 合金电极的放电曲线

图4为合金电极具有最大放电容量值时的放电曲线,可以看出,所有合金的放电曲线中均包含一个反映合金氢化物中的氢进行氧化反应的放电电位平台。900 °C 下合成的合金具有最高的放电容量 373.1 mAh/g, 并且合金电极的放电容量越小时, 放电中点电压越低, 说明不适当合成温度会对合金的放电性能带来不利影响。

## 4 结论

(1) 合金主要由 LaNi<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 和 LaNi<sub>3</sub> 三相组成。合成温度越低,合金的成分越为复杂,随着合成温度的升高, LaNi<sub>3</sub> 相含量减少,合成温度升高到 950 °C 时,合金中 LaNi<sub>5</sub> 相明显增多。

(2) 合成温度的变化对合金的相组成和电化学性能有明显影响。当合成温度偏低时,元素扩散不够均匀,导致合金中存在较多未知杂质;而当合成温度偏高时, Mg 元素烧损量过多,导致合金放电容量下降。

(3) 900 °C 下合成的合金具有最高放电容量 373.1mAh/g。

## References (参考文献)

- [1] Bin Liao, Yongquan Lei, Lixin Chen, Guanglie Li, Hongge Pan, Qidong Wang. A study on the structure and electrochemical properties of La<sub>2</sub> Mg (Ni<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>)<sub>9</sub> (M=Co,Mn,Fe,Al,Cu,Sn) hydrogen storage electrode alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 376:186-195
- [2] Yongfeng Liu, Hongge Pan, Qinwei Jin, Rui Li, Shouquan Li, Hongwei Ge, Yongquan Lei. Effects of temperature on electrochemical properties of La-Mg-Ni-Co-Mn hydrogen storage electrode alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14 (5): 802-808  
刘永锋,潘洪革,金勤伟,李锐,李寿权,葛红卫,雷永泉. 温度对 La-Mg-Ni-Co-Mn 贮氢电极合金电化学性能的影响[J].中国有色金属学报, 2004,14(5): 802-808
- [3] Faliang Zhang, Yongchun Luo, Yongchao Zhang, Anqiang Deng, Long Kang, Jianhong Chen. Structure and Electrochemical Properties of A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>-Type La-Mg-Ni Hydrogen Storage Alloys [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2006, 24 (5): 592-598  
张法亮,罗永春,张永超,邓安强,康龙,陈剑虹. La-Mg-Ni 系 A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> 型贮氢合金的结构与电化学性能[J].中国稀土学报, 2006,24(5): 592-598
- [4] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>, La<sub>5</sub>Mg<sub>2</sub>Ni<sub>23</sub>, La<sub>3</sub>MgNi<sub>14</sub> [J]. J Alloys and Compounds, 2000, 311(1): L5-L7
- [5] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Structural investigation and hydrogen storage capacity of LaMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> and (La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35</sub>)(Mg<sub>1.32</sub>Ca<sub>0.68</sub>)Ni<sub>9</sub> of the AB<sub>2</sub>C<sub>9</sub> type structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 302:112-117
- [6] Chai Y J, Sakaki K, Asano K. Crystal structure and hydrogen storage properties of La-Mg-Ni-Co alloy with superstructure [J]. Scripta Materialia, 2007, 57: 545-548