

La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5} (x=0~0.15) 储氢合金的放电容量衰退机理研究

董振伟, 施英华, 钞春英, 马榕彬, 武奎旺, 高远浩

(许昌学院 新材料与能源学院, 河南 许昌 461000)

摘要:采用感应熔炼结合粉末烧结两步法制备了 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5} (x=0~0.15) 储氢合金, 并对合金的放电容量衰退机理进行了研究. 研究结果显示随着 Ca 含量的增加, 合金的相结构没有发生明显变化, 只是晶胞参数逐渐增大, 即 Ca 主要替代了超晶格结构 AB₂ 结构单元中的 Mg, 但在 AB₅ 结构单元中少量的 Ca 恰恰对合金的放电容量产生了重要的影响. Ca 在 AB₂ 和 AB₅ 两种结构单元中的存在会降低储氢过程中晶胞内部的膨胀应力, Ca 的溶解能够抑制 Mg 的腐蚀, 生成微溶于水的腐蚀产物, 并提高了合金表面具有催化活性的 Ni 含量, 改善了合金的循环寿命. 较高的 Ca 含量会严重破坏合金的相结构, 生成过量的腐蚀产物因不能完全溶于水而在合金表面形成覆盖层, 阻碍了电极反应, 造成合金循环过程中放电容量的急剧下降.

关键词: 储氢合金; 放电容量; 电化学储氢; 衰退机理

中图分类号: TG139.7

文献标志码: A

储氢合金作为一种重要的储能材料, 一直以来备受业界关注, 其中稀土-镍系 AB₅ 型储氢合金因具有优异的电化学性能而在金属氢化物镍(MH/Ni)电池中实现了大规模的商业化应用. 目前, 该类储氢合金的实际放电容量已经达到 330 mAh/g, 接近其理论放电容量 372 mAh/g, 很难满足高比能量电池的需求, 因此开发新型大容量储氢材料迫在眉睫^[1-2]. Miyamura 等^[3-4]研究发现 ReNi_x (x<5) 储氢合金具有较大的理论储氢容量, 但该类型合金的氢化物是非晶态结构, 即所谓的氢致非晶化现象, 阻碍了氢在合金中的扩散, 造成合金实际的放电容量远低于理论容量^[5]. Kohno 等人^[6]在对 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5} 储氢合金的电化学性能研究时发现合金的放电容量高达 410 mAh/g, 比稀土-镍系 AB₅ 型储氢合金的储氢容量高出约 30%, 这是因为该合金由 AB₂ 与 AB₅ 两种结构单元堆垛而成的 PuNi₃ 型超晶格结构所构成, 而 Mg 的加入能够有效抑制合金的氢致非晶化, 使合金的放电容量远超同类型无 Mg 储氢合金的放电容量^[7-8]. La-Mg-Ni 系储氢合金的循环寿命还无法达到商业化应用的要求, 这是因为该合金在充放电过程中超晶格结构的结构单元之间晶格畸变较大, 易造成合金粉化严重, 导致放电容量快速衰减. 此外, Mg 的加入虽然抑制了合金的氢致非晶化, 但生成的 Mg(OH)₂ 致密层却增加了电荷转移的难度, 阻碍了电极反应^[9]. 而碱土元素的 Ca 与 Mg 性质相近, 既可以与 Mg 一样存在于超晶格结构的 AB₂ 结构单元中, 也可以存在于 Mg 无法存在的 AB₅ 结构单元中, 这样便可以缓解 La-Mg-Ni 系储氢合金因 AB₂ 结构单元和 AB₅ 结构单元在储氢过程中产生的体积差异而导致的粉化, 同时 Ca 在碱液中生成微溶于水的 Ca(OH)₂ 也没有 Mg(OH)₂ 致密, 对电荷转移的阻碍作用也相对要弱^[10-13]. 众所周知, 碱土元素的熔沸点与 La 和 Ni 差异较大, 因此制备同时含有两种碱土元素的 La-Mg-Ca-Ni 系储氢合金的难度较大, 而且碱土元素之间对超晶格结构在储氢过程中的影响机理也有待深入研究.

本文采用感应熔炼结合粉末烧结两步法制备 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5} (x=0~0.15) 储氢合金, 根据电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)分析确定合金中的成分, 选取目标合金作为研究对象, 通过 XRD、

收稿日期:2018-04-24; 修回日期:2018-06-04.

基金项目:河南省教育厅科技处重点项目(16A430007); 许昌市科技局基础与前沿技术研究项目(201610).

作者简介:董振伟(1983-), 男, 辽宁大连人, 许昌学院工程师, 博士, 研究方向为绿色化学电源科学与技术, E-mail: zwdong1983@126.com.

通信作者:高远浩(1968-), 男, 河南鲁山人, 许昌学院教授, 博士, 研究方向为清洁能源材料与技术, E-mail: gyh-2007@sohu.com.

SEM、激光粒度分析和电化学分析等表征手段,系统研究 Ca 和 Mg 的相对含量对 La-Mg-Ni 系储氢合金在循环过程中放电容量的协同影响.

1 实 验

采用感应熔炼与粉末烧结两步法制备 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0~0.15)储氢合金,鉴于 Mg 和 Ca 在熔炼过程中的易挥发性,选用纯度高于 99.9% 的原材料在干燥 Ar 气保护下感应熔炼制备 Ca-Ni-Co 和 La-Mg-Ni-Co 两种母合金.将两种母合金分别在充满干燥 Ar 气的球磨罐中进行机械粉碎,球料比为 10:1,转速为 300 r/min,粉碎之后的颗粒经过 200 目过筛,并按照目标合金的比例混合均匀.将混合后的合金粉体在 20 MPa 的压力下冷压成直径为 1 cm 的圆柱形压片,将压片在 1 073 K 干燥 Ar 气保护的管式炉中烧结 8 h.

将压片烧结后的合金在充满干燥 Ar 气的手套箱中再次机械粉碎,并经过 200 目过筛,即可制得 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0~0.15)储氢合金粉末.取部分合金粉末采用 Rigaku D/maxB 型 Cu 靶衍射仪在工作电压和工作电流分别为 40 kV 和 100 mA 条件下进行 X 线衍射分析测试,测试步长为 0.02°/s,测试范围 20°~80°.形貌分析采用 Hitachi T20 扫描电镜进行分析,合金颗粒尺寸采用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪进行测试.将所制备的合金粉末与羰基镍粉以 1:5 的质量比例均匀混合,在 20 MPa 压力下冷压成直径为 1 cm 的圆柱形负极片,以过量的 Ni(OH)₂ 烧结电极作为正极,Hg/HgO 电极作为参比电极,6 mol/L 的 KOH 溶液作为电解液,组装成三电极测试电池.在 25 °C 以 60 mA/g 的电流密度对合金电极进行 3 次充放电活化,每次充电时间设为 6.5 h,满充后搁置 5 min 再进行放电,放电截止电压为 -0.8 V(vs. Hg/HgO 电极).线性极化曲线利用 Potentiostat/Galvanostat 电化学工作站进行测试,测试在 50% 放电深度下进行,扫描速度为 0.1 mV/s,扫描范围为 -5~5 mV.

2 结果与讨论

2.1 成分与相结构分析

对烧结后的合金样品进行 ICP-AES 成分测定,测试结果和合金化学式如表 1 中所列.可以看出样品合金与目标合金的成分配比基本相同,说明采用感应熔炼结合粉末烧结两步法能够较为精确地制备 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0~0.15)储氢合金.

表 1 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0~0.15)储氢合金的成分含量

Tab.1 Composition of La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0-0.15) hydrogen storage alloys

Sample	La/(mg·g ⁻¹)	Mg/(mg·g ⁻¹)	Ca/(mg·g ⁻¹)	Ni/(mg·g ⁻¹)	Co/(mg·g ⁻¹)	Composition
x=0	345.94	25.08	0	522.05	106.93	La _{0.70} Mg _{0.29} Ni _{2.5} Co _{0.51}
x=0.05	342.57	22.59	7.16	524.46	103.22	La _{0.69} Mg _{0.26} Ca _{0.05} Ni _{2.5} Co _{0.49}
x=0.10	345.42	17.88	15.44	513.93	107.33	La _{0.71} Mg _{0.21} Ca _{0.11} Ni _{2.5} Co _{0.52}
x=0.15	347.93	12.01	22.62	517.65	99.79	La _{0.71} Mg _{0.14} Ca _{0.16} Ni _{2.5} Co _{0.48}

图 1 是 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0~0.15)储氢合金的 XRD 衍射花样,通过分析发现所有合金均由 PuNi₃ 型(La,Mg)Ni₃ 相组成,这说明同为碱土元素的 Ca 对 Mg 的替代并没有改变合金的相组成.从图 1 中还可以发现,随着 Ca 替代量的增加,合金相的衍射峰逐渐向低衍射角方向偏移,即合金的相结构参数和晶胞体积均随着 Ca 含量的增加而不断增大,这是由于 Ca 的原子半径大于 Mg 所致.值得注意的是,由于 Mg 只存在于 PuNi₃ 型(La,Mg)Ni₃ 相的 AB₂ 结构单元中,而 Ca 却可以在 AB₂ 和 AB₅ 结构单元中同时存在,且 Ca 的原子半径大于 Mg 而小于 La.结合上述晶胞尺寸增大的结果可以判断,Ca 元素主要替代了占据在 AB₂ 结构单元中 Mg,但不排除少量的 Ca 会替代占据在 AB₅ 结构单元中的 La,然而这并不会对整个合金的相结构造成较大影响^[14-16].

2.2 放电容量保持率

图 2 是 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0~0.15)储氢合金的放电容量与循环次数之间的关系曲线.由于

充放电区间对储氢合金的循环寿命影响较大,根据课题组之前对 La-Mg-Ca-Ni-Co 合金放电曲线的研究结果^[17],本实验采用 $-1.05 \sim -0.8$ V (vs. Hg/HgO 电极) 充放电区间.从图 2 中可以发现,随着 Ca 含量的增加,本应该使合金的放电容量有所提升,但图 2 的结果却显示出完全相反的结论,这说明 AB_2 结构单元的储氢容量相对于 AB_5 结构单元要小得多.虽然绝大部分的 Ca 都替代了 AB_2 结构单元中的 Mg,但 AB_2 结构单元却并非储氢主体,而少量 Ca 对 La 的替代却使作为储氢主体的 AB_5 结构单元尺寸降低,从而导致合金放电容量的下降^[18].

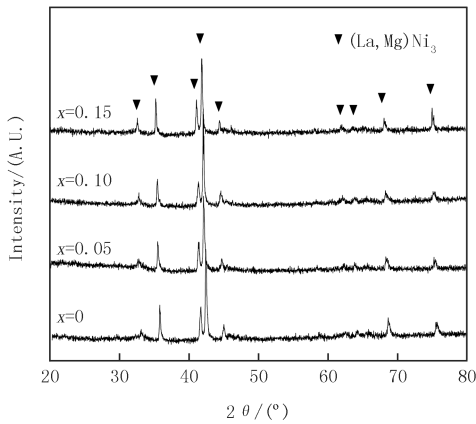


图1 $La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}$ ($x=0 \sim 0.15$) 储氢合金的 XRD 衍射花样

Fig.1 XRD patterns of $La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}$ ($x=0 \sim 0.15$) hydrogen storage alloys

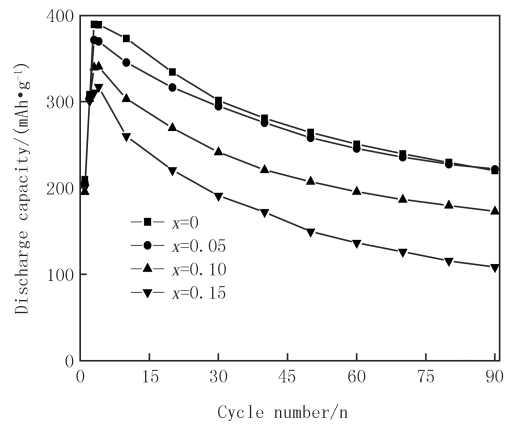


图2 $La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}$ ($x=0 \sim 0.15$) 储氢合金的循环稳定性曲线

Fig.2 Cycle stability curves of $La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}$ ($x=0 \sim 0.15$) hydrogen storage alloys

表 2 列出了合金在不同阶段的放电容量保持率.从表中可以发现合金在 60 mA/g 的电流密度下经 90 次循环后的放电容量保持率从 $x=0$ 时的 56.5% 增加到 $x=0.05$ 时的 62.9% , 然后下降到 $x=0.10$ 时的 50.6% 和 $x=0.15$ 时的 34.1% .这说明少量活性较强的 Ca 能够改善合金的循环寿命,即 Ca 的加入能够缓解超晶格结构中 AB_2 和 AB_5 结构单元在储氢过程中的膨胀应力.但随着 Ca 含量的增加,Ca 在相结构中占有的比重加大,此时 Ca 的溶解已经成为破坏晶体结构的主要因素.从表中还可以看到合金前 30 次循环的放电容量保持率最低,之后逐渐增高.以无 Ca 合金为例,即当 $x=0$ 时,前 30 次循环的放电容量保持率是 77.3% ,从第 30 次到第 60 次循环的放电容量保持率升为 83.1% ,之后第 60 次到第 90 次循环的放电容量保持率又升为 87.8% .总体而言,合金放电容量的衰减幅度均随着循环次数的增加经历一个严重衰减过程之后逐渐趋于相对的稳定状态,其中严重衰减的过程发生在前 30 次循环.这一方面可能是因为随着循环次数的增加,合金表面生成的 Ca 和 Mg 的氢氧化物覆盖在合金表面,阻碍了合金进一步的腐蚀,另一方面可能是因为 Ca 的溶解使合金表面产生了耐腐蚀性较强的富镍层^[17-18].

表 2 $La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}$ ($x=0 \sim 0.15$) 储氢合金的放电容量保持率

Tab.2 Discharge capacities of $La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}$ ($x=0 \sim 0.15$) hydrogen storage alloys during cycles

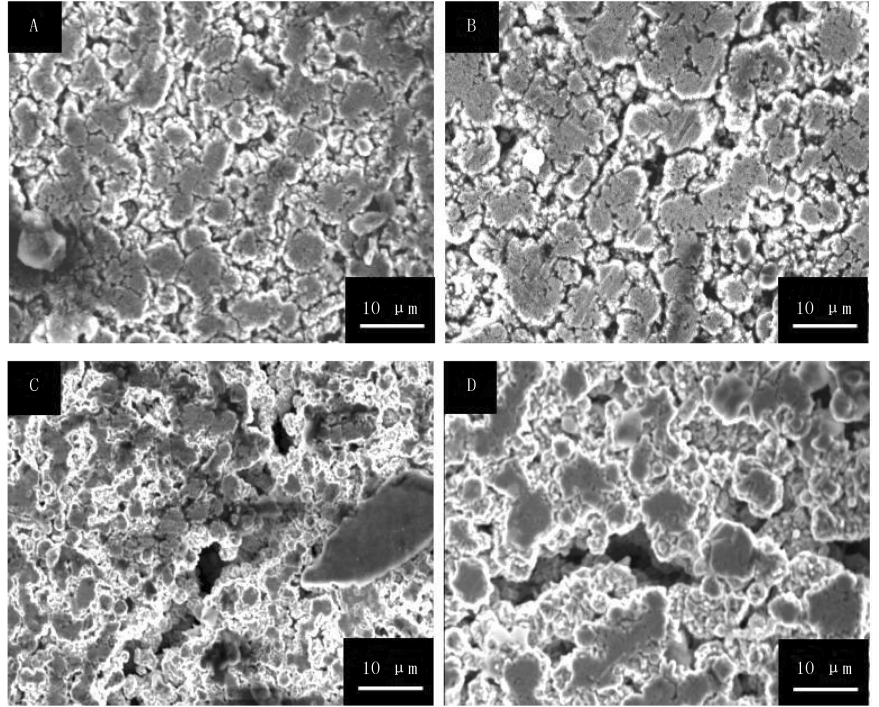
Sample	$C_{max}/(mAh \cdot g^{-1})$	$S_{30}/\%$	$S_{60}/\%$	$S_{90}/\%$	$S_{30-60}/\%$	$S_{60-90}/\%$
$x=0$	389.7	77.3	64.3	56.5	83.1	87.8
$x=0.05$	371.5	78.0	66.9	62.9	85.9	93.9
$x=0.10$	340.8	70.8	57.4	50.6	81.0	88.2
$x=0.15$	317.2	60.2	43.0	34.1	71.5	79.4

2.3 放电容量衰退机理

图 3 是 $La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}$ ($x=0 \sim 0.15$) 储氢合金经过 30 次循环后的形貌图.从图中可以发现无 Ca 合金表面虽然腐蚀严重却没有明显的孔洞,而含 Ca 合金却明显产生了孔洞,且随着 Ca 含量的增加,孔洞的范围和程度都不断扩大.这证明了 Ca 对超晶格结构中 AB_2 和 AB_5 两种结构单元在储氢阶段膨胀应力的抑制与 Ca 的腐蚀溶解两种因素对合金循环寿命影响规律判断,即元素腐蚀并不等同于合金粉化.当 Ca 含

量较低时,Ca 对超晶格结构在充放电过程中结构单元之间晶格畸变的缓解起到积极作用,当 Ca 含量较高时,Ca 的溶解便破坏了合金的相结构,成为造成合金粉化的主要因素.值得注意的是,虽然无 Ca 合金的孔洞相对较小,但 MgNi₂ 结构单元却几乎不具有储氢容量,加剧了超晶格结构在充放电过程中的晶格畸变程度,造成合金粉化严重.同时,合金表面生成的 Mg(OH)₂ 致密层阻碍了电极反应,导致合金的放电容量和高倍率放电性能均有所下降.

图 4 是 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0~0.15)合金经过 90 次循环后的颗粒粒度分布和平均颗粒尺寸图,从图中可以发现合金平均颗粒粒径随着 Ca 含量的增加先增大后减小,这一结果进一步证明了较低的 Ca 含量对相结构的影响较小,此时 Ca 的腐蚀溶解对合金相结构的破坏并不明显,而 Ca 对超晶格结构在充放电过程中结构单元之间晶格畸变的缓解却起到积极作用.较高的 Ca 含量则会严重破坏合金的相结构,成为造成合金粉化的主要因素,导致合金的放电容量的急剧下降.



(A) x=0; (B) x=0.05; (C) x=0.10; (D) x=0.15.

图 3 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0-0.15) 储氢合金 30 次循环后的 SEM 形貌图

Fig.3 SEM morphologies of La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0-0.15)

hydrogen storage alloys after 30 cycles

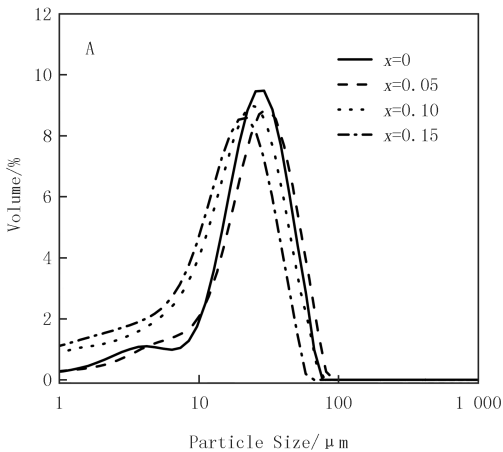


图 4 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0~0.15) 储氢合金 90 次循环后的粒度分布和平均粒径

Fig.4 Particle size distributions and average particle size of La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0-0.15)

hydrogen storage alloys after 90 cycles

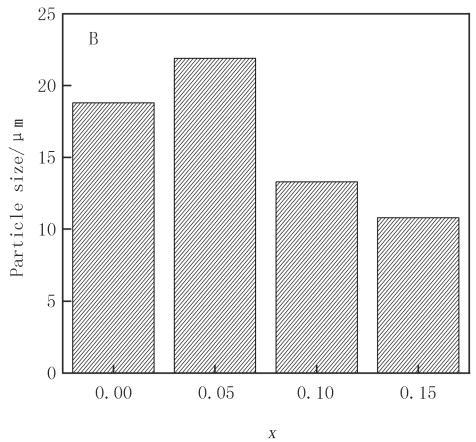


图 5 是 La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0~0.15)合金在第 5 次和第 90 次循环的线性极化曲线,根据曲线斜率以及公式 $I_0 = \frac{RT}{FR_p}$ 可以求出合金的交换电流密度 I_0 ,具体数值可参见表 3 中所列.其中,R 表示气态常

数($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 表示绝对温度(K), F 表示法拉第常数(C/mol), R_p 表示极化电阻(Ω). 从表 3 中可以发现合金的交换电流密度随 Ca 含量的增加先增大后减小, 以合金在第 5 次循环的交换电流密度为例, I_0 从 $x=0$ 时的 259.3 mA/g 增加到 $x=0.10$ 时的 270.1 mA/g , 然后又下降到 $x=0.15$ 时的 262.7 mA/g , 即电极表面的反应速率随着 Ca 含量的增加先升高后降低. 含 Ca 合金的电极表面反应速率即使降低也均高于无 Ca 合金, 这说明 Ca 的溶解不仅会抑制致密 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 层的产生, 也会使合金表面具有催化作用的 Ni 含量相对增加. 但合金表面生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是一种微溶于水的物质, 当 Ca 含量较大时, 大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 同样会如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 一样在合金表面产生包覆层而阻碍电极反应, 这与循环过程中高倍率放电性能的分析结论一致.

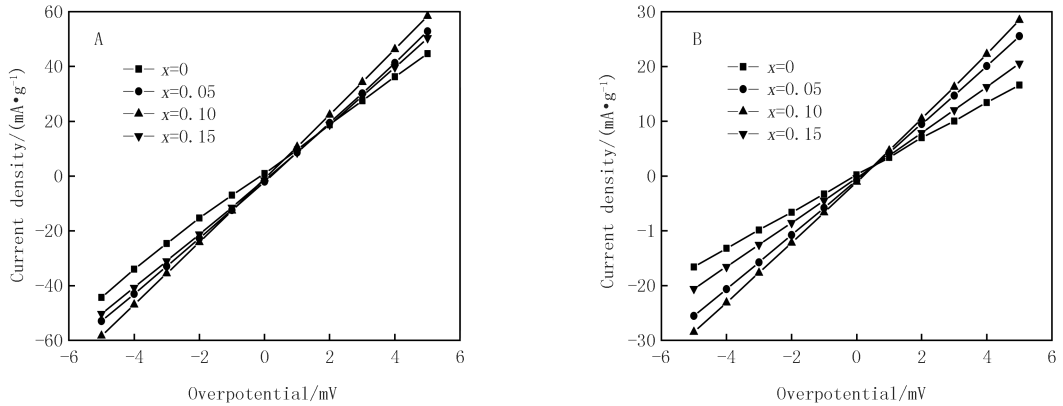


图 5 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0 \sim 0.15$) 储氢合金第 5 次循环 (A) 和第 90 次循环 (B) 的线性极化曲线

Fig. 5 Linear polarization curves of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0 \sim 0.15$) hydrogen storage alloys after 5th cycle (A) and 90th cycle (B)

3 结 论

采用感应熔炼结合粉末烧结两步法制备了 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0 \sim 0.15$) 储氢合金, 并系统研究了 Ca 和 Mg 的相对含量对合金在循环过程中放电容量的协同影响. 结果发现, 合金的相结构随着 Ca 含量的增加不发生变化, 仍保持为 Pu- Ni_3 型 $(\text{La}, \text{Mg})\text{Ni}_3$ 相, 只是晶胞尺寸逐渐增大, 即 Ca 主要替代了超晶格结构 AB_2 结构单元中的 Mg, 但 AB_5 结构单元中少量的 Ca 恰恰是影响合金性能的关键因素. 合金经过 90 次循环后的放电容量保持率随着 Ca 含量的增加先增大后减小, 即当 Ca 含量较低时, Ca 对超晶格结构在充放电过程中结构单元之间晶格畸变的缓解起到积极作用, 当 Ca 含量较高时, Ca 的溶解便破坏了合金的相结构, 成为造成合金粉化的主要因素. Ca 的溶解不仅会抑制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 致密层的产生, 也会使合金表面具有催化作用的 Ni 含量相对增加, 但合金表面生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是一种微溶于水的物质, 当 Ca 含量较大时, 大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 同样会如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 一样在合金表面产生包覆层而阻碍电极反应.

表 3 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0 \sim 0.15$)

储氢合金的极化电流密度 I_0

Table 3 Polarization current density I_0 of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}$ ($x=0 \sim 0.15$) hydrogen storage alloys during cycles

Sample	$I_{0-5}/(\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$	$I_{0-90}/(\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$
$x=0$	259.3	104.3
$x=0.05$	263.5	114.4
$x=0.10$	270.1	121.8
$x=0.15$	262.7	108.7

参 考 文 献

- [1] 刘小芳. 重视专利战略研究助推稀土储氢合金发展[J]. 稀土信息, 2015, 4(373): 30-31.
- [2] Casini J C S, Guo Z P, Liu H K, et al. Effect of Sn substitution for Co on microstructure and electrochemical performance of AB_5 type $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3.8}$ ($x=0 \sim 0.5$) alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(2): 520-526.
- [3] Miyamura H, Sakai T, Oguro K, et al. Hydrogen absorption and phase transitions in rapidly quenched La-Ni alloys[J]. Journal of the Less-Common Metals, 1989, 146(1): 197-203.

- [4] Miyamura H, Kuriyama N, Sakai T, et al. Characteristics of electrodes using amorphous AB₂ hydrogen storage alloys[J]. Journal of the Less-Common Metals, 1991, 172/173/174(1): 1205-1210.
- [5] Liu J J, Han S M, Li Y, et al. Phase structures and electrochemical properties of La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys with superlattice structure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(44): 20261-20275.
- [6] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La₂MgNi₉, La₅Mg₂Ni₂₃, La₃MgNi₁₄ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311(2): 5-7.
- [7] 刘永锋. La-Mg-Ni-Co 系贮氢电极合金的相结构及电化学性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [8] Yasuoka S, Ishida J, Kishida K, et al. Effects of cerium on the hydrogen absorption-desorption properties of rare earth-Mg-Ni hydrogen-absorbing alloys[J]. Journal of Power Sources, 2017, 346(1): 56-62.
- [9] Tian X, Wei W, Duan R X, et al. Preparation and electrochemical properties of La_{0.70}Mg_xNi_{2.45}Co_{0.75}Al_{0.30}(x=0, 0.30, 0.33, 0.36, 0.39) hydrogen storage alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 672(1): 104-109.
- [10] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Structural investigation and hydrogen capacity of YMg₂Ni₉ and (Y_{0.5}Ca_{0.5})(MgCa)Ni₉: new phases in the AB₂C₉ system isostructural with LaMg₂Ni₉ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 287(1/2): 264-270.
- [11] Chen J, Takeshita H T, Tanaka H, et al. Hydriding properties of LaNi₃ and CaNi₃ and their substitutes with PuNi₃-type structure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 302(1/2): 304-313.
- [12] Zhang P, Liu Y N, Tang R, et al. Effect of Ca on the microstructural and electrochemical properties of La_{2.3-x}Ca_xMg_{0.7}Ni₉ hydrogen storage alloys[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(28): 6400-6405.
- [13] 柳东明, 王常春, 斯庭智, 等. La₂Mg_{1-x}Ca_xNi₁₃ 贮氢合金的相结构与电化学性能[C]//第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集. 重庆: 功能材料期刊社, 2007: 1619-1621.
- [14] Denys R V, Yartys V A. Effect of magnesium on the crystal structure and thermodynamics of the La_{3-x}Mg_xNi₉ hydrides [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(2): 540-548.
- [15] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys: RMg₂Ni₉ (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from MgNi₂ Laves-type layers alternating with AB₅ layers [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 257(1/2): 115-121.
- [16] Kadir K, Kuriyama N, Sakai T, et al. Structural investigation and hydrogen capacity of CaMg₂Ni₉: a new phase in the AB₂C₉ system isostructural with LaMg₂Ni₉ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 284(1/2): 145-154.
- [17] Dong Z W, Ma L Q, Wu Y M, et al. Electrochemical hydrogen storage properties of non-stoichiometric La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0-0.10) electrode alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(17): 5280-5284.
- [18] Dong Z W, Wu Y M, Ma L Q, et al. Microstructure and electrochemical hydrogen storage characteristics of La_{0.67}Mg_{0.33-x}Ca_xNi_{2.75}Co_{0.25}(x=0-0.15) electrode alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(4): 3050-3055.

Study on degradation mechanism of discharge capacities of La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0-0.15) hydrogen storage alloys

Dong Zhenwei, Shi Yinghua, Chao Chunying, Ma Rongbin, Wu Xiwang, Gao Yuanhao

(College of advanced Materials and Energy, Xuchang University, Xuchang 461000, China)

Abstract: The La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.5}Co_{0.5}(x=0-0.15) hydrogen storage alloys were prepared by induction melting combined with powder sintering method, and the degradation mechanism of discharge capacity was also studied. The results showed that phase structures of the alloys were not changed significantly with the increase of Ca contents, while the lattice parameters increased gradually, indicated that Ca mainly replaced Mg in AB₂ structural unit of superlattice structure. But the small amount of Ca dopants in AB₅ structural unit had an important impact on discharge capacity. The existence of Ca in AB₂ and AB₅ structural units reduced the expansion stress during the hydrogen absorption and desorption. The dissolution of Ca inhibited corrosion of Mg and formed slightly soluble corrosion products, which increased catalytic Ni content on the surface and improved the cycle life. Nevertheless, the phase structures of the alloys with a large amount of Ca destroyed and resulted in a sharp decline in discharge capacities. This was due to the excessive corrosion products were not completely soluble in water and hindered electrochemical reaction.

Keywords: hydrogen storage alloy; discharge capacity; electrochemical hydrogen storage; degradation mechanism