

2008-11-28

Electrochemical Properties of LaMg₍₁₁₎Zr+Ni Composite

Xin-chun YAN

Zi-li LIU

Xin-bo LIU

Recommended Citation

Xin-chun YAN, Zi-li LIU, Xin-bo LIU. Electrochemical Properties of LaMg₍₁₁₎Zr+Ni Composite[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(4): 415-417.

DOI: 10.61558/2993-074X.1933

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss4/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2008)04-0415-03

LaMg₁₁Zr+N 合金电极电化性能研究

闫新春, 刘子利*, 刘新波

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 211100)

摘要: 以 LaMg₁₁Zr 为母体合金, 由机械合金化方法制备 LaMg₁₁Zr+200% Ni 合金, 用 X 射线衍射 (XRD) 测定球磨时间对非晶相化的影响, 20 h 合金即可达到完全非晶态化, 合金电极化学性能和循环寿命最好.

关键词: LaMg 系储氢合金; 机械合金化; 电化性能

中图分类号: TM911; O646

文献标识码: A

LaMg 系储氢合金有较高的放电容量、适中的吸放氢平台及好的活性, 已成为稀土系镁基储氢合金的一个重要研究方向^[1]. LaMg₂ 的理论储氢容量可达 3.77% (by mass 下同), 但其循环寿命差^[2]. 应用机械合金化方法极易获得高储氢量的纳米晶、非晶化等合金材料. 最近研究表明, Zr 可增大合金的原子间距, 增多活性点, 增加溶解氢的能力, 从而提高其放电容量以及循环寿命^[3-4].

本文以 Zr 元素部分取代 LaMg₂ 合金的镁元素, 熔炼制得 LaMg₁₁Zr 储氢合金, 再采用机械合金化制备 LaMg₁₁Zr+N i (200%) 合金, 研究经不同球磨时间后的 LaMg₁₁Zr+N i 合金的相结构与电化性能.

1 实 验

1.1 合金样品

La 粉、Mg 粉和 Zr 粉 (纯度均大于 99.5%) 按 1:11:1 (by atom) 比例混合, 在氩气保护气氛下熔炼制得 LaMg₁₁Zr 合金. 将合金在充满氩气的手套箱中机械粉碎过筛 (200 目), 再和 Ni 粉 (纯度 ≥ 99%) 按 1:2 (by mass) 的比例混合, 球料比为 (不同直径的不锈钢球) 35:1, 放入 250 mL 的不锈钢球磨罐中 (QM-1SP 球磨机), 加入 10 mL 四氢呋喃作为工艺控制剂 (以防止合金粉末在球磨过程中发生冷焊), 抽真空, 充入高纯氩气. 球磨, 转速 350 r/min. 球磨时间分别为 10、20、40 h 之后, 将球磨后合金过 400 目的筛后, 放入干燥密封的玻璃容器

备用.

1.2 电极制备

合金粉、羰基镍粉和粘接剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按 1:3:0.4 (by mass) 的比例均匀混合, 滴加适量 NMP 粘接剂把混合物调成糊状, 涂覆在泡沫镍网 (1 cm × 3 cm) 上, 烘干 (60 °C), 以 15 MPa 压力压制电极.

采用开口式三电极测试系统, 负极: 合金电极, 正极: Ni(OH)₂/NiOOH, 参比电极: Hg/HgO. 电解液: 6 mol/L 的 KOH 溶液. 电极在 KOH 溶液中搁置 3 h 以 300 mAh/g 恒电流充电 4 h 完成后, 静置 40 min 以 50 mAh/g 恒电流放电至 -0.5 V, 温度 30 °C.

1.3 结构分析

使用 X 射线粉末衍射 (Bunker D8) 检测合金的相结构, 射线源为 Cu Kα (0.15406 nm), 扫描速率 0.02 °/s.

2 结果及讨论

2.1 合金结构

图 1 为 LaMg₁₁Zr 合金的 X 射线衍射谱图. 由图可见, 该合金为多晶态, 有多个特征衍射峰. 图 2 示明, 如将 LaMg₁₁Zr 加 Ni 混合粉球磨 10 h 后, 则部分 LaMg₁₁Zr 特征衍射峰消失, 并出现合金散射峰和 Ni 特征衍射峰, 这说明 Ni 未完全溶入主相. 随着球磨时间的增加, Ni 衍射峰逐渐减弱且宽化.

球磨过程中,镍粉变形由长程有序结构逐渐变成短程有序或者无序的非晶结构,合金平均粒径减小,内应力增大,合金由多晶态逐渐转变为非晶态^[5].球磨 20 h后, XRD 图谱呈现单一的大包峰, Ni 特征衍射峰已基本消失,非晶化趋于完全.总之,球磨使 Ni 融入非晶主相内,形成非晶化的合金.

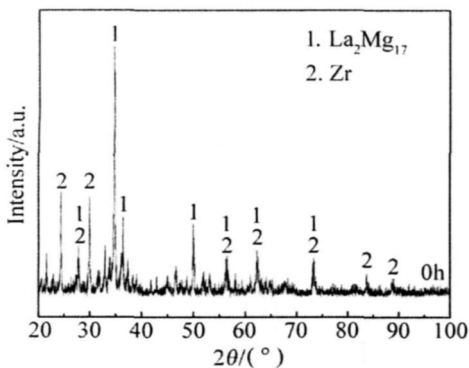


图 1 LaMg₁₁Zr 合金的 XRD 谱图
Fig. 1 The XRD patterns of the LaMg₁₁Zr alloys

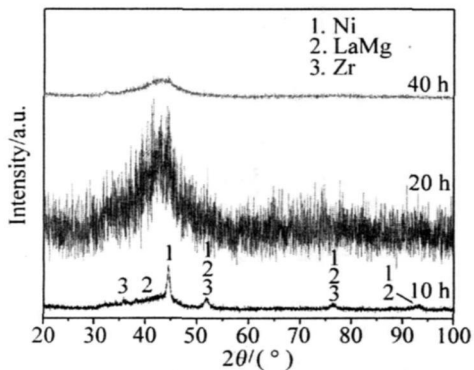


图 2 不同球磨时间制备的 LaMg₁₁Zr + Ni 合金的 XRD 谱图
Fig. 2 The XRD patterns of ball-milled LaMg₁₁Zr + Ni alloys with different grinding times

2.2 合金电极放电容量

图 3 示出不同球磨时间制备的 LaMg₁₁Zr+Ni 储氢合金电极放电曲线 (30 °C). 可以看出,球磨合金电极均有较明显的放电平台,电极放电容量随球磨时间而变化,其中球磨 20 h 的合金电极放电容量最大,达到 576.2 mAh/g 相对母体合金增加 92.9%. 这是由于随着球磨时间的延长,粉末之间由于碰撞产生的缺陷和晶界增多,从而比表面积增加,产物活性增强,氢扩散能力提高,放电容量增大^[6].球磨 20 h 后,外界能量输入过多,晶粒过于

细化,粉末发生结块现象,导致合金颗粒表面活性降低,阻碍了合金电极吸放氢的进行,故放电容量降低^[7].

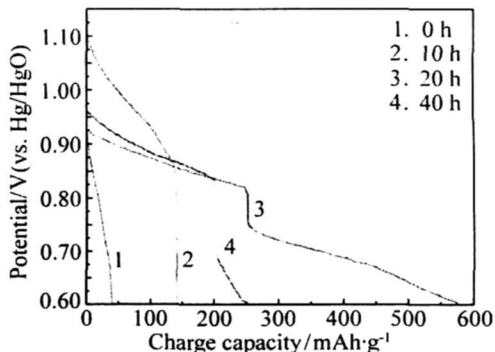


图 3 不同球磨时间制备的 LaMg₁₁Zr+Ni 合金电极的放电曲线
Fig. 3 The first discharge curve of ball-milled LaMg₁₁Zr+Ni composites with different grinding times

2.3 合金电极循环寿命

图 4 示出不同球磨时间制备的 LaMg₁₁Zr+Ni 合金电极循环寿命曲线. 其中,球磨 20 h 合金电极首次放电容量为 576.2 mAh/g 第 20 次放电容量仍达到 55.4%,其容量衰减率最小,循环稳定性最好.这主要是因为非晶态合金具有较好的抗腐蚀性能^[8].但随球磨时间的延长,碰撞使合金颗粒明显细化,从而增加晶界密度和比表面积,使更多的电解液进入合金电极内部,加速了电极的腐蚀,从而引起循环稳定性降低.

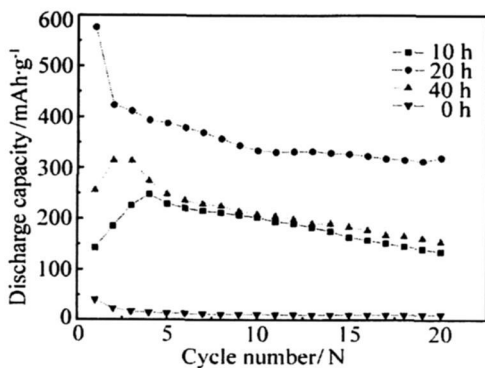


图 4 不同球磨时间的 LaMg₁₁Zr+Ni 合金电极循环寿命曲线
Fig. 4 The cycle life curves of ball-milled LaMg₁₁Zr+Ni composites with different grinding times

3 结 论

在氩气氛保护下球磨 LaMg₁₁Zr+Ni 合金, 20 h

即可完全非晶化, 合金电极放电容量可达 576.2 mAh/g, 第 20 次放电容量仍为 55.4%, 球磨使其放电容量和循环寿命显著提高.

参考文献 (References):

- [1] Cui Ping-guo, Zhen min-du. Thermodynamic assessment of the LaMg system [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2004, 385, 109.
- [2] Wang Y, Gao X P, Lua Z W, et al. Effects of metal oxides on electrochemical hydrogen storage of nanocrystalline $\text{LaMg}_{13}\text{Ni}$ composites [J]. *Electrochimica Acta* 2005, 50, 2187.
- [3] Nam Hoon Goo, Kyung Sub Lee. The electrochemical hydriding properties of MgNiZr amorphous alloy [J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2002, 27, 433.
- [4] Yuan Hua-tang (袁华堂), Feng Yan (冯艳), Song He-nan (宋赫男), et al. Preparation and electrochemical characteristics of Mg -based hydrogen storage alloys with Zr [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* 2003, 13(6): 1555.
- [5] Zhang Yang-huan, Dong Xiao-ping, Wang Guo-qing, et al. Effect of boron additive on electrochemical cycling life of LaMgNi alloys prepared by casting and rapid quenching [J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007, 32, 594.
- [6] Smardz L, Jurczyk M, Smardz K, et al. Electronic structure of nanocrystalline and polycrystalline hydrogen storage materials [J]. *Renewable Energy* 2008, 33, 201.
- [7] Yuan Hua-jun, An Yue, Chen Chang-ping, et al. Hydriding behavior of magnesium-based hydrogen storage alloy modified by mechanical ballmilling [J]. *Materials Chemistry and Physics* 2004, 83, 340.
- [8] Horikiri H, Kato A, Inoue A, et al. New Mg -based amorphous alloys in Mg-Y-M (M: metal) hydride electrodes [J]. *Material Science and Engineering A* 1994, 179~180, 702-706.

Electrochemical Properties of $\text{LaMg}_{13}\text{Zr}+\text{Ni}$ Composite

YAN Xin-chun, LIU Zi-li*, LIU Xin-bo

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100, China)

Abstract: Using the $\text{LaMg}_{13}\text{Zr}$ as the initial alloy, the $\text{LaMg}_{13}\text{Zr}+\text{Ni}$ composite was prepared by mechanical alloying, and the effect of ballmilling time on the amorphous structure of alloy powders was characterized by X-ray diffraction (XRD). The amorphous ($\text{LaMg}_{13}\text{Zr}+\text{Ni}$) alloy can be obtained after 20 h ballmilling, and has the best electrochemical capacity and electrochemical cycle stability.

Key words: LaMg series hydrogen storage alloy; mechanical alloying; electrochemical capacity