

特约专栏

La-Mg-Ni-Co 系新型稀土储氢合金研究进展

刘晓芳¹, 李嵘峰¹, 潘崇超², 杨 白¹, 于荣海¹

(1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京, 100191)

(2. 中国标准化研究院资环分院, 北京, 100088)

摘 要: 简要地总结了储氢合金的研发、应用现状以及未来的发展方向。结合作者在本领域的研究, 重点介绍了 La-Mg-Ni-Co 系 AB₃ 型和 A₂B₇ 型储氢合金。La-Mg-Ni-Co 型储氢合金具有电化学容量高、易活化、动力学性能优异等特点, 极有可能替代目前广泛使用 AB₅ 型稀土储氢合金。扼要地综述了 AB₃ 型和 A₂B₇ 型储氢合金在元素替代、制备工艺、合金结构调控和性能改进等方面的研究进展, 分析和指出了 La-Mg-Ni-Co 系储氢合金研究和应用需要解决的主要问题和可能的途径。

关键词: 储氢合金; La-Mg-Ni-Co 系; 结构和表征

中图分类号: TG39.7 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2011)09-0026-0006

Progress in Research on La-Mg-Ni-Co Novel Hydrogen Storage Alloys

LIU Xiaofang¹, LI Rongfeng¹, PAN Chongchao², YANG Bai¹, YU Ronghai¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(2. China National Institute of Standardization, Beijing 100088, China)

Abstract: This paper briefly summarizes the current status and future direction of hydrogen storage alloys in terms of development and applications. Associated with the research in the field of hydrogen storage alloys ourselves, the La-Mg-Ni-Co hydrogen storage alloys of AB₃ type and A₂B₇ type have been introduced. As negative electrode materials of nickel-metal hydride batteries, La-Mg-Ni-Co hydrogen storage alloys have received considerable attention due to their high electrochemical capacity, easy activation and excellent dynamics performance. We review the progress in research on the AB₃-type and A₂B₇-type La-Mg-Ni-Co alloy in aspects of the preparation, microstructure and element substitution. Simultaneously, the main issues and future directions are also addressed.

Key words: hydrogen storage alloys; La-Mg-Ni-Co; microstructure and characterization

1 前 言

氢能作为一种清洁、高效、可持续的新能源, 被视为 21 世纪最具发展潜力的绿色能源。镍氢二次电池的发展有效推动了氢能技术的进步。镍氢电池具有循环寿命长、高倍率充放电、耐过充过放能力强、无记忆效应、无重金属污染等一系列优点, 已广泛应用于混合动力汽车(HEV)、军事装备及武器、电动工具及家用电器等领域^[1]。

镍氢电池中最关键的材料是用作负极的储氢合金。对于车用氢气存储系统, 国际能源署(IEA)提出的目标是储氢材料的储氢容量高于 5% (质量分数, 下同) 和 50

kg/m³, 且放氢温度低于 353 K, 循环寿命超过 1 000 次。目前研究开发已较成熟的储氢电极合金材料主要有 AB₅ 型稀土系合金、AB₂ 型 Laves 相合金、AB 型 Ti-Ni 系合金、A₂B 型镁基合金、V 基固溶体型合金等几种类型。然而, 已经商业化的 AB₅ 型储氢合金储氢量普遍较低, 循环寿命也有待进一步提高, 还远远达不到高能量密度和高功率密度的应用要求。

近年来, 在 AB₅ 型和 AB₂ 型合金的基础上, 研究者研发出 La-Mg-Ni-Co 系 AB₃ 型和 A₂B₇ 型合金, 该类型合金与 AB₂ 型和 AB₅ 型合金相比, 具有容量高, 活化快, 动力学性能较好等优点, 已经引起了科学界的密切关注, 有望替代商业化的 LaNi₅ 型储氢合金。

2 La-Mg-Ni-Co 系储氢合金

由于 La-Mg-Ni-Co 系新型贮氢合金是由 CaCu₅ 单元和 Laves 单元组成的, 早在 1980 年, Dunlap 等人^[2] 在

收稿日期: 2011-08-25

基金项目: 国家 863 重大项目(2011AA03A408); 自然科学基金项目(51041010); 国家重大基础研究计划项目(2010CB934602)

通信作者: 于荣海, 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师

研究了 AB_3 合金和 A_2B_7 合金结构特征后预测了合金的吸放氢量。由于 AB_3 合金结构和 A_2B_7 合金结构可表达为:

$$AB_3 = \frac{1}{3}(AB_5) + \frac{2}{3}(AB_2)$$

$$A_2B_7 = (AB_5) + (AB_2)$$

因此, AB_3 合金和 A_2B_7 合金的吸放氢量可表达为:

$$n(AB)_3 = \frac{1}{3}n(AB_5) + \frac{2}{3}n(AB_2)$$

$$n(A_2B_7) = n(AB_5) + n(AB_2)$$

n 代表每个 AB_5 、 AB_2 、 AB_3 和 A_2B_7 单元的吸氢量。

在室温和常压附近, $n(AB_5) = 6$, $n(AB_2) = 4.5$, 可以计算出 $n(AB_3) = 5$, $n(A_2B_7) = 10.5$, H/M 分别为 1.17 和 1.25。该模型在 $NdCo_3$ 、 $GdCo_3$ 、 $DyCo_3$ 、 Pr_2Ni_7 和 Dy_2Co_7 合金中得到了验证。这为推断 AB_3 型合金和 A_2B_7 型合金最大吸氢量提供了理论依据。

$LaNi_3$ 合金和 La_2Ni_7 合金具有与 $LaNi_2$ 合金类似的储氢性质, 吸氢后合金变为非晶态。当合金中添加 Mg 元素后, 可以改善合金的吸氢动力学, 且非晶化现象也随之消失, La-Mg-Ni 系新型贮氢合金正是在此基础上发展起来的。

2.1 AB_3 型 La-Mg-Ni-Co 系储氢合金

1997 年, Kadir 等人^[3]发现了具有 $PuNi_3$ 型结构的 RMg_2Ni_9 ($R = La, Ce, Pu, Nd, Sm, Gd$) 三元合金, 并对该类合金的储氢性能展开了研究, 发现 $LaMg_2Ni_9$ 合金的吸氢量很低, 只有 0.33%, 但是将 Mg 的含量降低, 并加入 Ca 元素后^[4], 合金储氢量增加到了 1.87%, 高于 AB_5 型贮氢合金理论贮氢量 1.4%, 并具有平坦而且适中的吸放氢平台。

Chen 等人^[5]在 Kadir 等人研究结果的基础上, 研究了 $LaMg_2Ni_9$ 合金同构体的电化学性能。利用 Ti, Ca 元素分别替代 $LaMg_2Ni_9$ 合金中的 La 和 Mg, 利用 Mn 和 Al 替代合金中的 Ni。发现合金电极放电容量明显高于 AB_5 型合金电极 (320 mAh/g), 合金电极理论放电容量可达 500 mAh/g。其中 $LaCaMgNi_9$ 合金电极实际放电容量接近 360 mAh/g, 但是合金的动力学性能和循环稳定性较差。另外, Chen 等人^[6]还系统研究了吸放氢温度范围为 10~40 °C、氢压范围为 0.01~3.3 MPa 的若干 AB_3 型合金, 实验表明, 合金在室温、0.33 MPa 氢压下的活化性能较好。在对合金氢化物结构研究过程中发现 $CaNi_3$ 、 $LaCaMgNi_9$ 和 $LaCaMgNi_6Mn$ 的氢化物具有较大的体积膨胀率, 分别为 28.2%、26.3% 和 22.5%。而 $LaCaMgNi_6Al_3$ 氢化物则具有最小的体积膨胀, 但同时贮氢量也相对较低 ($H/M = 0.99$)。

2000 年, Kohnno 等人^[7]利用电化学方法研究了 La-

Mg-Ni 系合金的电化学放电性能, 发现 $La_{0.7}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5}$ 合金电极具有比目前已经商业化的 AB_5 型合金 (如 $MmNi_{4.0}Al_{0.3}Co_{0.4}$) 电极 (320 mAh/g) 更高的容量, 其放电容量为 387 mAh/g。合金成分为 $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}$ 合金电极 30 次的循环稳定性和商业化的 AB_5 型合金电极类似, 如图 1 所示, 并认为 $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}$ 合金结构为 $La_5Mg_3Ni_{23}$ 型 (或 $LaNi_{3.3}$ 型)。Kohnno 等人^[8]研究了 $La(Ni_{0.9}M_{0.1})_3$ ($M = Al, Mn, Fe, Cu, Sn, Si, Ti, V, Ta, Nd$) 合金的储氢性能, 发现 Al, Mn, Fe, Cu, Sn 和 Si 元素均可以提高 $LaNi_3$ 合金的放电容量, 其中 Al 元素的作用最为明显, 可使 $LaNi_3$ 合金电极放电容量从 150 mAh/g 提高到 220 mAh/g, 但这仍与 La-Mg-Ni_x ($x = 3 \sim 3.5$) 合金电极放电容量相差较大。刘永峰等人^[9]在研究使用 Co, Mn, Al 替代 Ni 对 $PuNi_3$ 型合金相结构影响时发现, 合金中替代元素含量较高时, 均会导致合金中形成大量的 $CaCu_5$ 型物相。廖彬等人^[10]研究了过渡族元素对 $PuNi_3$ 型合金相结构的影响, 发现少量的替代元素 (Co, Mn, Al, Cu, Fe) 不会对 $PuNi_3$ 型合金相结构产生影响, 但过量的替代元素则会诱发 La_2Ni_7 型合金的形成。Ren^[11]等人采用 Cu 部分替代 Ni 并结合快淬技术制备出 $PuNi_3$ 型储氢合金, 发现 Cu 的加入可以改善合金电极的电化学循环稳定性。

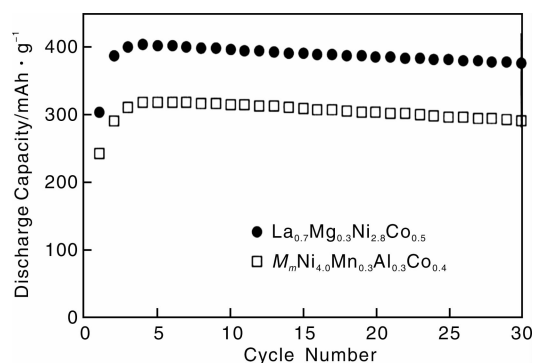


图1 $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}$ 合金和 $MmNi_{4.0}Al_{0.3}Co_{0.4}$ 合金电极的循环稳定性曲线

Fig. 1 The cycling stability of the $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}$ and $MmNi_{4.0}Al_{0.3}Co_{0.4}$ alloy electrodes

为改善 $LaNi_3$ 合金的综合电化学性能, 在研究 B 侧元素替代的同时, 研究人员也对 A 侧元素替代开展了探索。Zhang 等人^[12]制备了不同 Ca 含量的 $La_{2.3-x}Ca_xMg_{0.7}Ni_9$ ($x = 0 \sim 1.3$) 储氢合金, 研究结果显示, 当 $x = 0$, 即合金中不添加 Ca 时, 合金主相为 $(La, Mg)_2Ni_7$, 随着合金中 Ca 含量的增加, 合金主相依次变为 $(La, Mg)_2Ni_3$ 、 $LaNi_5$, 当 $x = 1.0$ 和 1.3 时, 合金主相重新变为 $(La, Mg)Ni_3$ 。当 $x = 1.0$ 时, 合金电极具有

最大放电容量 380 mAh/g。同时发现 Ca 能有效改善了合金电极的高倍率放电性能。Jiang^[13] 等人采用 Ti 部分替代 La 后, 研究了 $\text{La}_{2-x}\text{Ti}_x\text{MgNi}_9$ ($x=0.1 \sim 0.4$) 合金的微观组织和氢化性能。不同成分的合金主相均为 LaNi_5 、 LaNi_3 和 LaMg_2Ni_9 。当 $x=0.1$ 时, 合金吸氢量最大, 达到 1.51%。当 $x=0.2$ 时, 合金电极的电化学性能最好。肖玲玲等人^[14] 研究了 Ce 部分替代 La 后对合金 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0.1 \sim 0.4$) 的电化学性能的影响, 实验表明, 合金主相为 LaNi_3 和 LaNi_5 , 随着合金中 Ce 含量的增加, 合金电极的最大放电容量降低, 但循环稳定性得到明显改善, 测试结果如图 2 所示。

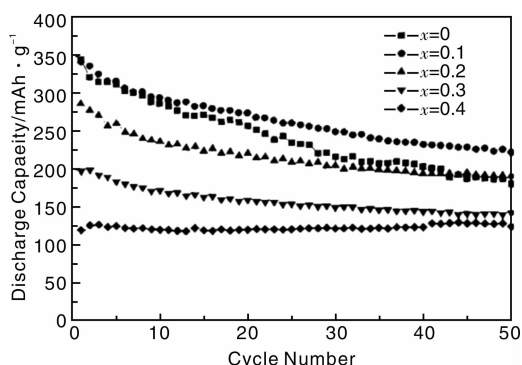


图 2 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0.1 \sim 0.4$) 合金电极的电化学循环曲线

Fig. 2 The cycling stability of $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0.1 \sim 0.4$) alloy electrodes

彭能等人^[15] 采用双辊快淬法制备了 AB_3 型储氢合金, 该合金具有纳米晶结构和合适的吸放氢平台, 且循环稳定性优异。安富强^[16] 等人利用放电等离子烧结技术 (SPS) 制备了 La-Mg-Ni 系储氢合金, 烧结温度为 540 ~ 850 °C, 获得了最大放电容量为 359 mAh/g、活化性能良好的合金体。Xiao 等人^[17] 对 AB_3 型储氢合金进行了酸溶液表面处理及氧化物包覆等研究, 有效改善了合金电极的电化学性能和动力学性能。

La-Mg-Ni 系 PuNi_3 型储氢合金电化学循环稳定性较差是其主要问题。廖斌等人^[10] 用 Co 和 Al 对 PuNi_3 型合金进行替代研究, 发现增加 Co 含量可以有效改善合金电极的循环稳定性, 但是使合金电极的放电容量和高倍率放电性能变差。

众所周知, 储氢合金的吸氢量与循环寿命是一对矛盾的统一体, 它们同为储氢合金重要的性能指标, 却又彼此矛盾, 此消彼长。因此, 如何在不过度牺牲合金电极可逆电化学容量的同时, 有效提高其电化学循环稳定性, 找到这两者之间最佳的共存点, 将是今后研究工作的重点之一。

2.2 A_2B_7 型 La-Mg-Ni-Co 系储氢合金

自 20 世纪 70 年代 H. Oesterreicher 等^[18] 对 La_2Ni_7 合金进行储氢性能研究以来, 由于该合金氢致非晶化, 因此很少引起研究人员的兴趣。但自从发现 Mg 在 La-Ni 合金体系的加入可以有效的抑制 AB_3 型合金非晶化之后, 科研人员将其借鉴到 A_2B_7 型储氢合金中来, 掀起了研发 A_2B_7 型储氢合金的热潮。张法亮^[19] 对 $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$ ($x=0.3 \sim 0.8$) 合金的研究表明, 合金电极除 $\text{La}_{1.2}\text{Mg}_{0.8}\text{Ni}_9$ 外均具有较好的活化性能; 随合金中 Mg 含量的增大, 放电容量呈现先增大后减小的趋势, x 值介于 0.4 和 0.6 时具有较高的放电容量; 合金电极循环稳定性随 Mg 含量的增加而减小。尤其当合金中 PuNi_3 型物相出现后, 循环稳定性迅速恶化。陈江平等人^[20] 在研究热处理对 PuNi_3 型合金结构和电化学性能影响时, 发现 La-Mg-Ni 系 Ce_2Ni_7 型合金电极具有高容量的特点, 且循环稳定性明显优于 PuNi_3 型合金电极, 70 次充放电循环的容量保持率可达 92.9%。

与 AB_3 型储氢合金相类似, A_2B_7 型储氢合金也具有电化学容量高, 易活化, 动力学性能优良等特点, 但循环寿命不理想仍是限制其应用的主要瓶颈。Virkar 等人研究表明^[21], A_2B_7 型合金结构单元由一个 Laves 结构单元和两个 CaCu_5 型结构单元沿 c 轴方向堆叠而成。 A_2B_7 型合金具有两种不同的晶体结构, 如图 3 所示,

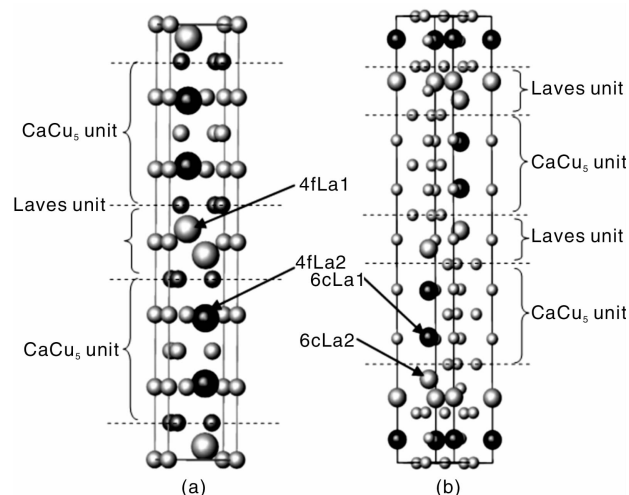


图 3 A_2B_7 型合金的晶体结构示意图: (a) Ce_2Ni_7 型结构, (b) Gd_2Co_7 型结构

Fig. 3 Schematic diagram of crystal structure of the A_2B_7 -type alloy: (a) Ce_2Ni_7 type and (b) Gd_2Co_7 type

一种是在低温条件下 ($< 1\,249\text{ K}$) 稳定的 $\alpha\text{-La}_2\text{Ni}_7$ 相, 具有 Ce_2Ni_7 型结构; 另一种是在高温条件下 ($> 1\,249\text{ K}$) 稳定的 $\beta\text{-La}_2\text{Ni}_7$ 相, 具有 Gd_2Co_7 型结构。Buschow 等人^[22] 在研究 R_2Ni_7 (R 为稀土元素) 合金的晶体结构时

发现, $R_2\text{Ni}_7$ 合金中 R 原子的尺度对 $R_2\text{Ni}_7$ 型合金结构形态有重要影响。当原子半径较大时(如 La, Ce, Pr, Nd), 合金主相结构为 Ce_2Ni_7 型, 且 La_2Ni_7 和 Ce_2Ni_7 合金可以得到单相的 Ce_2Ni_7 型合金; 当原子半径较小时(如 Tb, Dy, Ho, Er), 合金主相结构为 Gd_2Co_7 型, 且 Ho_2Ni_7 和 Er_2Ni_7 合金可以得到单相的 Gd_2Co_7 型合金; 当原子半径介于两者之间时, 合金中两种相结构共存, 而且受制备条件和热处理条件的不同, 合金的主相会有所不同。

王新林等人^[23]为了提高 Ce_2Ni_7 型合金的循环寿命, 向 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_x$ ($x=0\sim0.6$) 合金中添加不同含量的 Co 元素, 当 $x=0.2$ 时, 合金电极放电容量达到 401.8 mAh/g, 但 Co 的添加对合金电极循环稳定性改善不大。刘永峰^[9]等人研究表明, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_x$ ($x=2.5\sim5.0$) 合金在 $x=3.5$ 时表现出最好的储氢性能, 其储氢量可达 1.5%。江冰洁等^[24]在研究 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5-x}\text{Al}_x$ ($x=0\sim1.0$) 和 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_x$ ($x=0\sim0.4$) 合金时发现, 添加适量的 Al 元素可以有效改善合金的充放电循环性能。Jiang^[25]等人研究了 Mn 部分替代 Ni 后对 $\text{ReNi}_{2.6-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.9}$ ($x=0\sim0.9$) 合金储氢和电化学性能的影响, 实验表明, 适量添加 Mn 元素可以有效增加合金吸氢量、改善合金吸氢动力学性能和合金电极的放电容量。许剑轶^[26]在研究了 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5-x}\text{M}_x$ ($M=\text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Sn}, \text{Cr}$) 四元合金的相结构和电化学性能后认为, 采用 Al, Mn, Cr 等对 Ni 进行部分替代后, 合金电极的循环稳定性有了明显改善, 但合金的综合性能仍有待进一步提高。Han 等人^[27]研究了 Ce, Pr 和 Nd 元素部分替代 La 对 A_2B_7 型合金电化学性能和组织结构的影响, 发现稀土元素能不同程度地改善合金的循环稳定性, 其中 Nd 元素的作用比较明显。Shen 等人^[28]则单独研究了不同 Nd 替代量对 $\text{La}_{0.8-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.25}$ ($x=0\sim0.4$) 合金结构以及电化学性能的影响, 结果表明, 合金主相为 $(\text{La}, \text{Mg})_2\text{Ni}_7$ 型相和 LaNi_5 型相, 在 233 K 下的合金电极的放电容量最大为 201.7 mAh/g。潘洪革等人^[29]研究发现, 采用 Zr、Pr 部分替代 La 后, 合金电极的放电容量会出现不同程度的下降。贾秋容^[30]研究了 A 端元素替代对合金电化学性能和相结构的影响, 合金成分为 $\text{La}_{0.63}\text{R}_{0.2}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}$ ($R=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Sc}$), 电化学分析结果表明, Nd, Gd, Y 元素替代合金表现出较好的循环稳定性, 其中尤以 Gd 替代效果最为明显, 但是所有合金电极的放电容量不高。Rietveld 全谱拟合表明, Gd 元素的替代使得合金中 CaCu_5 型相明显减少, Ce_2Ni_7 型相和 Gd_2Co_7 型相显著增加。

Si 等人^[31]利用激光烧结法在不同烧结功率下制备出成分为 $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ 的三元合金, 电化学测试表明, 不同烧结功率对最终合金性能有重要影响。Miao 等人^[32]对 La-Mg-Ni 系 A_2B_7 型储氢合金进行了不同时间热处理, 实验结果表明, 延长热处理时间可提高合金电极的放电容量, 改善其循环稳定性, 但对高倍率放电性能有不利影响。Shen 等人^[33]发现, 低温可导致 A_2B_7 型储氢合金电极放电容量下降, 动力学性能恶化, 而向电解液中添加少量 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 可有效降低合金电极表面电荷移动阻力, 提高电极放电容量, 改善电化学循环稳定性。

潘崇超等人^[34]研究了磁场热处理温度和磁场强度对 $\text{Nd}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{3.8}$ 储氢合金高倍率放电性能的影响。发现磁场热处理后合金的高倍率放电性能大幅提高, 特别是在 1 200 mA/g 的放电电流下, 磁场热处理后合金电极的容量保持率仍然在 85% 以上, 而铸态合金电极的容量保持率只有 35%。根据实验结果可以看出, 磁场热处理可以大幅改善储氢合金的高倍率放电性能, 而对最大放电容量的影响较小。

3 存在的主要问题和今后的研究方向

虽然目前对 La-Mg-Ni-Co 系 AB_3 型和 A_2B_7 型储氢合金的研究已经广泛开展, 但如何寻找合金电极放电容量和循环寿命的平衡点依然没有取得突破性进展。上述系列合金在研究过程中依然存在以下尚未解决的问题。

3.1 合金单相组织的获得

在制备过程中, La-Mg-Ni 系储氢合金凝固组织的形成涉及多级包晶相变, 因此最终得到的合金绝大多数为多相共存, 很难得到如 AB_3 和 A_2B_7 等单相组织, 这也是为什么几乎所有文献中所涉及的合金均为多相组织的重要原因之一。这一问题的存在既增加了合金制备的随机性, 为研究合金的微观组织和宏观性能之间的对应关系带来困难, 同时也为研究各个单相组织本征的特性以及在合金体相中的具体作用造成了障碍。

3.2 合金成分的有效控制

研究发现^[34-36], La-Mg-Ni 系储氢合金对 Mg 的含量十分敏感, 而合金中的 Mg 元素由于熔点(648.8 °C)和沸点(1 090 °C)均较低, 饱和蒸汽压随温度的上升而急剧升高, 因此在熔炼和热处理过程中极易挥发。Mg 的挥发宏观上会导致合金化学计量比偏离设计预期, 给合金的制备带来不确定性; 另一方面, 会对合金的微观结构产生很大影响, 不同 Mg 含量的合金, 所对应的微观组织和合金电极的电化学性能相差很大。因此, 要想获得与设计成分接近的合金就需要在制备过程中有效控制

Mg 的挥发。

在 La-Mg-Ni 系储氢合金实际制备过程中, 大多采用在配制合金时加入过量的 Mg 元素以弥补其在制备过程中的烧损以及采用中间合金进行制备来降低 Mg 的挥发。第 1 种方法操作相对简单, 但是对于不同成分的合金以及不同的制备工艺, 无法预知其 Mg 含量的烧损情况, 因此该方法受人为因素影响较大, 无法准确控制合金中 Mg 含量。而第 2 种方法是先将 Mg 元素制备成 Mg-Ni 中间合金, 再与其它金属单质一起作为原料进行合金制备。这种方法在降低了 Mg 的饱和蒸汽压的同时也降低了熔炼温度, 从而起到减少 Mg 的挥发烧损的作用。最近, 采用在 He 气氛下熔炼 La-Mg-Ni-Co 系合金, 在抑制 Mg 元素挥发方面取得了显著进展。但此方法显著增加了合金制备的成本。

鉴于 Mg 的自身特性以及在 La-Mg-Ni 系储氢合金中的重要作用, Mg 含量的精确控制已成为该合金体系中的重要研究课题之一。

3.3 合金微观结构的有效表征

在研究改进 La-Mg-Ni-Co 系 AB₃ 型和 A₂B₇ 型储氢合金综合性能的过程中, 随着研究的深入, 采用的替代元素种类越来越多, 合金体系也因此由最初的三元发展到四元、五元、六元甚至更多。不同元素的加入为提高合金的储氢性能提供了有益的参考和开阔的思路, 但同时增加了对多元储氢合金微观结构进行有效表征的难度。常用的材料表征方法如 XRD, SEM, EDS 分析等, 虽能够提供一定的结构和成分信息, 但在多组元条件下, 诸如原子占位情况、原子结合键长以及原子间相互作用等材料的精细结构信息仍然难以准确获得, 这对了解不同替代元素添加对合金微观结构的本质影响设置了极大障碍, 因此研究者尚需在 La-Mg-Ni 系储氢合金微观结构的有效表征上进行深入探索。

4 结 语

La-Mg-Ni-Co 系 AB₃ 型和 A₂B₇ 型储氢合金作为绿色新型能源材料, 具有明显优于传统储氢合金的综合性能, 受到广泛的关注。目前对此系列合金的研究已取得一些阶段性的研究成果, 为燃料电池和电动车用电池的应用奠定了初步的基础。然而, La-Mg-Ni 系储氢合金的研究还有待深入探索, 合金的储氢性能, 特别是电学循环稳定性尚待进一步改善, 以满足实际应用的要求。今后可以在继续研究制备条件、表面改性以及合金化元素对合金性能影响的基础上, 采用先进的材料表征技术和相关理论计算, 深入研究合金的微观组织和精细结构, 并与合金的宏观性能建立对应关系。此方面的研究有利

于从作用机理上了解外部因素对 La-Mg-Ni 系 AB₃ 型和 A₂B₇ 型储氢合金的本质影响, 对储氢合金的研究工作具有指导性意义, 也必将有力推进其产业化应用进程。

参考文献 References

- [1] Beck F, Ruetschi P. Rechargeable Batteries with Aqueous Electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2000 (45): 2 467 - 2 482.
- [2] Dunlap B D, Viccaro P J, Shenoy G K. Structural Relationships in Rare Earth Transition Metal Hydrides[J]. *Journal of the Less-common Metals*, 1980 (74): 75 - 79.
- [3] Kadir K, Uehara I, Sakai T. 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): 115 - 121.
- [4] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Structural Investigation and Hydrogen Storage Capacity of LaMg₂Ni₉ and (La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni₉ of the AB₂C₉ Type Structure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000 (302): 112 - 117.
- [5] Chen J, Kuriyama N, Takeshita H T, et al. Hydrogen Storage Alloy with PuNi₃-Type Structure as Metal Hydride Electrodes[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000 (3): 249 - 252.
- [6] 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): 304 - 313.
- [7] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F, et al. Hydrogen Storage Properties of New Ternary System Alloys: La₅Mg₂Ni₂₃, La₃MgNi₁₄[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000 (3): 15 - 17.
- [8] Kohno T, Yoshida H, Kanda M. Hydrogen Storage Properties of La(Ni_{0.9}M_{0.1})₃ Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004 (363): 254 - 257.
- [9] Liu Yongfeng (刘永峰), Ying Tiao (应 窈), Pan Hongge (潘洪革). 新型稀土镁基贮氢电极合金的结构与性能[J]. *Journal of Material Research (材料研究学报)*. 2003, 17(4): 380 - 388.
- [10] Liao B, Lei Y Q, Chen L X, et al. A study on the Structure and Electrochemical Properties of La₂Mg(Ni_{0.95}M_{0.05})₉ (M = Co, Mn, Fe, Al, Cu, Sn) Hydrogen Storage Electrode Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004 (376): 186 - 195.
- [11] Ren H P, Zhang Y H, Li B W, et al. Effect of Substitution Ni with Co on the Cycle Stability of La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.55-x}Co_{0.45}Cu_x Electrode Alloy Prepared by Casting and Rapid Quenching[J]. *Materials Characterization*, 2007 (58): 289 - 295.
- [12] Zhang P, Liu Y N, Tang R, et al. Effect of Ca on Microstructure and Electrochemical Properties of La_{2.3-x}Ca_xMg_{0.7}Ni_{0.9} Hydrogen Storage Alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2006 (51): 6 400 - 6 405.
- [13] Jiang W Q, Lan Z Q, Xu L Q, et al. A study on the Hydrogen-Storage Properties of La_{2-x}Ti_xMgNi₉ (x = 0.1, 0.2, 0.3,

- 0.4) Alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009 (43): 4 827–4 832.
- [14] Xiao Lingling (肖玲玲), Wang Yijing (王一菁), Liu Yi (刘毅), *et al.* 储氢合金 $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ ($x=0\sim0.4$) 电化学性能研究[J]. *Electrochemistry* (电化学), 2007, 13(1): 40–43.
- [15] Peng Neng (彭能), Liang Zhenfeng (梁振锋), Xiao Fangming (肖方明), *et al.* 纳米晶 AB_3 型稀土镁基贮氢合金研究[J]. *Research and Application of Materials* (材料研究与应用), 2007, 1(1): 23–26.
- [16] An Fuqiang (安富强), Li Ping (李平), Zheng Xueping (郑雪萍), *et al.* SPS 技术制备 La-Mg-Ni 储氢合金的工艺探究[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2007, 36(5): 907–909.
- [17] Xiao L L, Wang Y J, Liu Y, *et al.* Influence of Surface Treatments on Microstructure and Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.4}\text{Co}_{0.6}$ Hydrogen-Storage Alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008 (33): 3 925–3 929.
- [18] Oesterreicher H, Cliton J, Bittner H. Hydrides of La-Ni Compounds[J]. *Materials Research Bulletin*, 1976 (11): 1 241–1 247.
- [19] Zhang Faliang (张法亮). *Research on Structure and Electrochemical Properties of La-Mg-Ni System Novel Hydrogen Storage Alloys* (La-Mg-Ni 系新型贮氢合金结构与电化学性能的研究) [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2006.
- [20] Chen Jiangping (陈江平). *Research on Phase Structure and Electrochemical Properties of La-Mg-Ni System (A_2B_7 -Type) Hydrogen Storage Alloy* (La-Mg-Ni 系 A_2B_7 型储氢合金的相结构与电化学性能的研究) [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2006.
- [21] Virkar A V, Raman A. Crystal Structure of AB_3 and A_2B_7 Rare Earth-Nickel Phases [J]. *Journal of the Less-Common Metals*, 1969 (18): 59–66.
- [22] Buschow K H J, Van Der Goot A S. The Crystal Structure of Rare-Earth Nickel Compounds of the Type R_2Ni_7 [J]. *Journal of the Less-Common Metals*, 1970 (22): 419–428.
- [23] Wang X L, Dong X P, Zhang Y H, *et al.* Effect of Cobalt Content on Electrochemical Performance of La-Mg-Ni System (Ce_2Ni_7 -Type) Electrode Alloys [J]. *Journal of Rare Earth*, 2008 (26): 284–290.
- [24] Jiang Bingjie (江冰洁), Wang Jing (王敬), Mu Daobin (穆道斌), *et al.* Al 对 La-Mg-Ni 系贮氢合金电极电化学性能的影响[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2008, 18(11): 2 036–2 043.
- [25] Jiang L, Li G X, Xu L Q, *et al.* Effect of Substitution Mn for Ni on the Hydrogen Storage and Electrochemical Properties of $\text{ReNi}_{2.9-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.9}$ Alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010 (35): 204–209.
- [26] Xu Jianyi (许剑轶). *Research on Phase Structure and Electrochemical Properties of A_2B_7 -Type $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{3.5-x}\text{M}_x$ Hydrogen Storage Alloys* (A_2B_7 型 $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{3.5-x}\text{M}_x$ 储氢合金相结构及电化学性能研究) [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2006.
- [27] Li Y, Han D, Han S M, *et al.* Effect of Rare Earth Elements on Electrochemical Properties of La-Mg-Ni-Based Hydrogen Storage Alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009 (34): 1 399–1 404.
- [28] Shen X Q, Chen Y G, Tao M D, *et al.* The Structure and 223 K Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.1}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.15}$ ($x=0.0\sim0.4$) Hydrogen Storage Alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009 (34): 2 661–2 669.
- [29] Pan H G, Ma S, Shen J, *et al.* Effect of Substitution Pr for La on the Microstructure and Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$ ($x=0.0\sim0.3$) Hydrogen Storage Electrode Alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007 (32): 2 949–2 956.
- [30] Jia Qiurong (贾秋荣). *Research on Effect of Rare Elements on Phase Structure and Electrochemical Properties of AB_n ($n=3.3, 3.5$)-Type Hydrogen Storage Alloys* (稀土元素对 AB_n ($n=3.3, 3.5$) 型储氢合金相结构和电化学性能的影响研究) [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2009.
- [31] Si T Z, Zhang Q A, Liu N. Investigation on the Structure and Electrochemical Properties of the Laser Sintered $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.5}$ Hydrogen Storage Alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008 (33): 1 729–1 734.
- [32] Miao H, Lin Y, Li R, *et al.* Effect of Annealing Treatment on the Microstructure and Electrochemical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$ Hydrogen Storage Alloy Electrode [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2007, (46): 310–311.
- [33] Shen X Q, Chen Y G, Tao M D, *et al.* The Influence of Cu (OH)₂ on the Low-Temperature Electrochemical Performance of $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}$ Hydrogen Storage Alloy [J]. *Electrochimica Acta*, 2009(54): 2 581–2 587.
- [34] Pan Chongchao (潘崇超), Yang Bao (杨白), Iqbal J., *et al.* 磁场热处理对 NdMgNiCo 储氢合金倍率性能的影响[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2011, 40(1): 134–137.
- [35] Dong X P, Lu F X, Zhang Y H, *et al.* Effect of La/Mg on the Structure and Electrochemical Performance of La-Mg-Ni System Hydrogen Storage Electrode Alloy [J]. *Mater Chem Phys*, 2008 (15): 251–256.
- [36] Zhang F L, Luo Y C, Chen J P, *et al.* La-Mg-Ni Ternary Hydrogen Storage Alloys with Ce_2Ni_7 -Type and Gd_2Co_7 -Type Structure as Negative Electrodes for Ni/Mn Batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007 (430): 302–307.