

Cu_xB_y 表面修饰对 Mg₅₀Ni₅₀ 合金循环稳定性的影响

杨桂玲¹, 李星国², 李楠¹, 韩飞¹, 杨晓民¹, 谢镭²

(1. 河北北方学院, 河北 张家口 075000)

(2. 北京大学, 北京 100871)

摘要: 用机械合金化法合成了 Cu_xB_y 合金和非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 储氢合金。用同样的方法以 Cu_xB_y 对非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 合金进行表面修饰。探索了不同组成的 Cu_xB_y 合金、同一组成不同比例(质量比, 下同)的修饰对 Mg₅₀Ni₅₀ 合金电极循环稳定性的影响。结果表明: 不同组成的 Cu_xB_y 合金对 Mg₅₀Ni₅₀ 合金的表面修饰, 都不同程度地提高了 Mg₅₀Ni₅₀ 合金电极的循环稳定性。同一组成不同比例的修饰, 对 Mg₅₀Ni₅₀ 合金电极循环稳定性改性效果差异较大。当 Mg₅₀Ni₅₀:Cu_{0.9}B_{0.1}=5:1 时, 初始放电容量为 465 mAh·g⁻¹, 第 50 个循环放电容量为 222 mAh·g⁻¹。在保持高放电容量的前提下, 有效地提高了非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 合金电极的循环稳定性。

关键词: 非晶态镁基储氢合金; 表面修饰; 循环稳定性

中图分类号: TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1373-05

在已经研发出的几类新型大容量储氢电极合金中, 镁基储氢合金具有高放电容量, 低密度、低价格等优点, 是一种环保的、有着丰富资源和良好应用前景的储氢电极材料。多年来一直吸引着人们对其进行着不懈的广泛研究^[1]。近年来该系合金在电化学领域的研究也取得了一定的进展^[2,3]。但镁基氢化物释氢温度高 (>250 °C), 难以在室温下工作的电化学体系中得到应用。雷永泉教授等将机械合金化引入镁基储氢合金的制备, 得到非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 合金, 实现了室温下合金充放电的可逆性, 并将电极的放电容量提高到 500 mAh/g^[4]。日本的 Iwakura 等将镁基储氢合金电极的放电容量提高至 1082 mAh/g^[5]。但非晶态镁基储氢合金的缺点是循环稳定性差, 几个循环后, 电极的放电容量就衰减到初始放电容量的一半^[6], 无法满足作为 Ni/NiH 二次电池负极材料循环寿命的基本需要。因此, 各国在镁基储氢合金材料改性方面投入了大量的人力与资金。表面修饰、元素部分取代、合金制备方法的改变^[7,8]等是最常用的改良镁基储氢合金性能的方法。其中表面修饰是改良非晶态镁基储氢合金循环寿命重点投入的工作之一。

受镁的金属活泼性影响, 镁基储氢合金在强碱性电解液中的充放电循环过程中, 很容易被腐蚀、被氧化, 形成 Mg(OH)₂, 导致其放电容量锐减。表面修饰的作用是创造出新的表面结构以抑制 Mg(OH)₂ 的生

成, 从而达到保持合金表面的活性中心, 降低 Mg 被氧化的速率, 提高非晶态镁基储氢合金循环稳定性的目的。已有研究表明, 用金属 (Ti、Al、Y、Ni 等)、化合物、合金等对镁基储氢合金进行表面修饰^[9,10], 可以有效地延缓 Mg₅₀Ni₅₀ 非晶合金的容量衰减, 改良其循环稳定性。但初始放电容量降低也较多。总而言之, 非晶态镁基储氢合金循环寿命的问题未能得到很好的解决。一般地, 循环 30 次放电容量就衰减到一半以下了。循环稳定性问题成了制约非晶态镁基储氢合金走向实用化的瓶颈。

本实验在前人工作的基础上, 用对碱和氧的反应比 Mg 稳定的 Cu 与 B 构成的合金来修饰非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 合金, 探索了不同 Cu、B 成分的 Cu_xB_y 的修饰和同一成分不同比例的修饰对非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 镁基储氢合金循环稳定性的影响, 以期有效地提高非晶态镁基合金的循环稳定性。

1 实验

非晶 Mg₅₀Ni₅₀ 合金是通过机械球磨的方法获得的。所用 Mg、Ni 的纯度均在 99.5% 以上, 粒度 < 74 μm。按合金所需摩尔比混合均匀, 装入容积为 100 mL 的不锈钢真空罐中。磨球与金属粉末的质量比为 30:1。球磨前将真空罐抽成真空, 并充入 0.1 MPa 的氩气以防止合金粉被氧化。球磨机转速设定为 250 r/min。工

收到初稿日期: 2008-07-31; 收到修改稿日期: 2009-05-25

基金项目: 张家口市科学技术研究与发展计划 (061110)

作者简介: 杨桂玲, 女, 1953 年生, 副教授, 河北北方学院化学系, 河北 张家口 075000, 电话: 0313-8045213, E-mail: glingyang@126.com

作制度采用间歇旋转式:即每运转 0.8 h, 停歇 0.4 h, 以防止球磨升温过高使已非晶化的合金重新晶化。球磨时间为 85 h。在手套箱中将球磨好的合金粉取出, 过筛, 制成粒度 < 74 μm 的合金粉, 用以进行合金结构和电化学性能的测试。所用球磨机为 QM-1SP(2L) 型行星式球磨机。

以同样的方法合成 Cu_xB_y 系列合金。Cu 与 B 按 5 个不同的质量比(x=1.0, y=0; x=0.9, y=0.1; x=0.6, y=0.1, 0.3, 0.5)混合均匀。Cu 的纯度为 99.5%, B 的纯度为 95%。球磨时间 100 h。

用球磨法以不同组成的 Cu_xB_y 修饰 Mg₅₀Ni₅₀ 合金。修饰比例 (质量比), Mg₅₀Ni₅₀:Cu_xB_y=10:1, 球磨时间为 10 h。

二元合金 Mg₅₀Ni₅₀ 以及修饰后的合金的相结构用 X 射线衍射仪 (岛津 X-ray 衍射仪) 测定。合金颗粒的大小及微观形貌通过扫描电子显微镜(ESEM-FEG) 观测。

本实验电化学测试用武汉兰电自动电池测试系统进行。测试介质为 6 mol/L KOH 溶液, 测试温度为 (18 ± 1) °C, 大气压强, 三电极系统。将所得合金与 Ni 粉按质量比 3:1 混合均匀, 总质量为 0.4 g, 在 20 MPa 压力下压成直径为 10 mm 的小片。再用两片直径为 25 mm 的泡沫镍将小片夹在中间, 点焊上极耳, 用作电化学测量的工作电极。烧结式 NiOOH/Ni(OH)₂ 作辅助电极, Hg/HgO 电极为参比电极。以 100 mA/g 的电流密度充电 6 h, 静置 10 min, 以 25 mA/g 电流密度放电, 放电截止电压为 -0.5 V (vs.Hg/HgO)。

2 结果与讨论

2.1 Cu_xB_y 合金对 Mg₅₀Ni₅₀ 合金表面结构的修饰

非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 合金与修饰后的 Mg₅₀Ni₅₀-Cu_xB_y 合金, 通过 X 射线衍射分析法可测试其非晶化程度。随着球磨时间的延长, 85 h 谱中 Mg、Ni 特征峰几乎消失, 得到了单一的非晶峰, 均匀的非晶相 (图 1a)。非晶化的 Mg₅₀Ni₅₀ 合金, 经过 Cu_xB_y 表面修饰, 波峰更为宽化, 同时峰位向 2θ 增加的方向略有移动 (图 1b)。这说明, 由原子半径较小的 Cu、B 组成的 Cu_xB_y, 在 高能磨球的作用下, 其组分渗入了非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 合金的表面结构层, 与 Mg₅₀Ni₅₀ 合金产生了某种作用, 对非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 合金的表面结构有了某种程度的修饰, 或与 Mg、Ni 产生了某种作用。Cu_xB_y 为合金电化学性能的改良提供了可能性。

2.2 不同组成的 Cu_xB_y 的修饰对 Mg₅₀Ni₅₀ 合金循环稳定性的影响

对非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 合金以及修饰后的 Mg₅₀Ni₅₀-

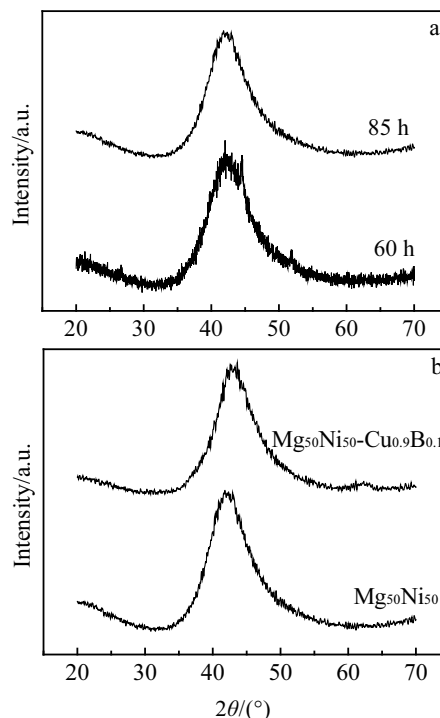


图 1 不同球磨时间的 Mg₅₀Ni₅₀ 合金及 Mg₅₀Ni₅₀ 合金和 Mg₅₀Ni₅₀-Cu_{0.9}B_{0.1} 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Mg₅₀Ni₅₀ alloy milled for different time (a) and Mg₅₀Ni₅₀ and Mg₅₀Ni₅₀-Cu_{0.9}B_{0.1} alloys (b)

Cu_xB_y 系列合金充放电性能进行了测试, 得到了 6 种合金的循环稳定性曲线。如图 2 所示。由图 2 可见, 所有非晶态 Mg₅₀Ni₅₀-Cu_xB_y 合金电极的循环稳定性均高于非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 合金电极; Cu_xB_y 合金中 B 组分含量的多少, 对 Mg₅₀Ni₅₀-Cu_xB_y 合金电极的初始放电容量和循环稳定性有着某种规律的影响。同时所有非晶态 Mg₅₀Ni₅₀-Cu_xB_y 合金电极的初始放电容量均低于非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 合金电极。但 Cu_xB_y 的组成不同, 降低程度不同。Cu_xB_y 合金中 B 的含量越高, 初始放电容量降低越多。

为比较各种合金循环稳定性与初始放电容量的关系, 以各电极第 20 次循环的放电容量 (C₂₀) 与初始放电容量(C₁)的比 (C₂₀/C₁) 为循环稳定性系数, 列于表 1 中。由表 1 数据发现, Mg₅₀Ni₅₀-Cu_xB_y 合金的循环寿命均高于 Mg₅₀Ni₅₀ 合金。其循环稳定性系数, 除无 B 的 Mg₅₀Ni₅₀-Cu 外, 其余合金均随着 Cu_xB_y 合金中 B 组分的增加而增加。Mg₅₀Ni₅₀-Cu_{0.6}B_{0.5} 合金循环寿命最高。Cu 对 Mg₅₀Ni₅₀ 合金的修饰不符合这样的规律, 是由于它的晶相结构与 Cu_xB_y 不同所致。Cu_xB_y 合金对 Mg₅₀Ni₅₀ 合金的修饰, 引入了新的特殊的表面结构。

从表 1 中还可以发现, Cu_xB_y 合金中 B 元素组分含量的多少对 Mg₅₀Ni₅₀-Cu_xB_y 合金的初始放电容量 C₁ 的

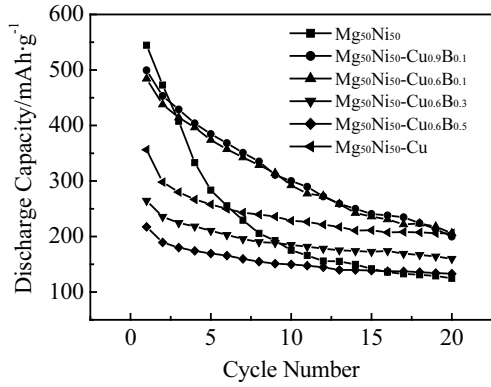


图 2 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 以及 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_x\text{B}_y$ (10:1) 合金电极循环稳定性比较

Fig.2 Cycle stability of $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ and $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_x\text{B}_y$ (10:1) alloy electrodes

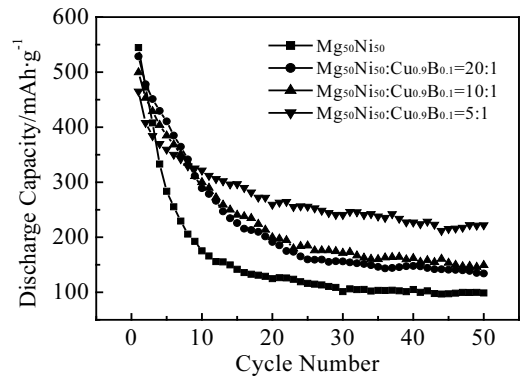


图 3 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 与 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}:\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}=20:1, 10:1, 5:1$ 合金循环稳定性比较

Fig.3 Cycle stability of $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ and $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}:\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}=20:1, 10:1, 5:1$

表 1 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金修饰前后循环放电容量对比
Table 1 Cycle discharge capacities of $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ and $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_x\text{B}_y$ alloy electrodes

Alloy	$C_1/\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$C_{20}/\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	C_{20}/C_1 (%)
$\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$	545	125	23
$\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}$	356	205	57
$\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$	500	200	40
$\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_{0.6}\text{B}_{0.1}$	484	206	42
$\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_{0.6}\text{B}_{0.3}$	264	160	60
$\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_{0.6}\text{B}_{0.5}$	217	133	61

影响。随着合金 Cu_xB_y 中 B 组分含量的增加, 由无 B 的 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}$ 合金到 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 合金, 继而再到 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_{0.6}\text{B}_{0.5}$ 合金, C_1 出现了一个先增加而后降低的变化。即除 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}$ 合金外, 修饰后合金的初始放电容量是随着 Cu_xB_y 中 B 含量的增加而减小的。 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 合金电极的 C_1 较 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金电极的 C_1 下降最少。

循环稳定性的增加与初始放电容量的降低, $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}$ 合金的变化都是特殊的。说明 Cu 与 B 确实形成了新的晶相结构。这种新的晶相结构对 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金循环寿命的改良是有效的。

2.3 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 不同比例的修饰对 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金电化学性能的影响

为了找到循环稳定性好而初始放电容量下降最少的样品, 选取了初始放电容量下降最少的 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 作为研究体系, 将 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 以不同比例 (质量比) 修饰 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金, 考察了 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金电极电化学性能的变化, 如图 3 所示。由图可见, 随着 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 比例的增加, $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 合金的循环寿命增加, 特别是当 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}:\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}=5:1$ 时, 合金电极的循环稳定性有较大程度的提高。

对比 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 以不同比例修饰的 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金电极的循环稳定系数 (第 50 个循环), 可以清楚地看到 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 合金的比例与 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金电极修饰效果间的关系, 见表 2。由表 2 可知, 以 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 合金修饰 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金对于提高其放电循环稳定性是有效的。这种效果是随着修饰比例的增加而增大的, 当 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}:\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}=5:1$ 时, 循环稳定性系数比合金 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 增加了 1.6 倍之多 (由于实验条件所限, 没有做出更大比例的修饰合金, 但后续工作已经表明, 比例增加到一定程度, 循环稳定性非但不增加反而减少)。虽然合金电极的初始放电容量也随着修饰比例的增大而减少, 但综合循环寿命和放电容量两个因素看, $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}:\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}=5:1$ 合金电极的初始放电容量为 465 mAh/g 较 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金初始放电容量 545 mAh/g 降低了 80 mAh/g, 约占 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金电极的 15%, 但第 50 个循环的放电容量 (222 mAh/g) 却比 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金电极 (99 mAh/g) 提高了 123 mAh/g 之多。可见这种较大比例的修饰, 对改良 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金的循环稳定性是有效的。

机械合金化的 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金的表面缺陷较多, 这一方面提供了丰富的电荷交换的活性中心, 降低了合

表 2 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 不同比例的修饰对 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金循环稳定性的影响

Alloy	$C_1/\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$C_{50}/\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	C_{50}/C_1 (%)
$\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$	545	99	18
$\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}:\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}=(20:1)$	528	134	25
$\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}:\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}=(10:1)$	500	149	29
$\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}:\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}=(5:1)$	465	222	47

金充放电的条件，增大了合金的放电容量。另一方面又致使合金容易被氧化和容易粉化而出现了镁基储氢合金循环稳定性差的问题。以较大比例 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 修饰 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金，使得对碱和氧的反应比 Mg 稳定的 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 合金较完整地包覆在 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金的表面，减小了 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金电极与高浓度碱液及氧的接触面积，增强了合金的抗氧化、抗粉化能力，提高了镁基储氢合金的循环寿命。图 4 为 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 和 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 及 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 合金的 SEM 照片。由图可见，合金经表面修饰后，粒径分布更为均匀，合金表面立体结构更为复杂，孔洞、晶界等不规则结构更多，从而保持了合金充放电活性中心，使得合金比未修饰的 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金电极的初始放电容量下降不很多。或许可以认为，由较大比例的 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 表面修饰引入的微粒在高速球磨的作用下，与 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金之间产生了

新的混合非晶态，形成一种由 Cu-B-Mg-Ni 构成的新的活性中心。高能球磨作用下， Mg 原子周围分布着适量的 B 原子，在一定程度上约束了 Mg 原子的电子云，使得 Mg 金属活泼性适度降低，抗氧化能力增强，从而使 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 合金初始放电容量损失不多，循环寿命有效增加。比例较小的修饰，合金表面包覆面比较少，虽合金初始放电容量下降较少，但 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金的表面结构基本没变， Mg 的负电性几乎没变，故循环稳定性的改良采用恰当比例的修饰比较好。后续的其他系列合金的修饰表明，镁基储氢合金循环稳定性的改良，不是随着修饰比例的增加而无限增加。修饰合金的比例太大后， Mg 的金属活泼性下降过多，充放电的活性降低较多，导致放电容量和循环寿命都有明显降低。这说明，用某种合金来修饰非晶态镁基储氢合金有一个最佳修饰比例存在。

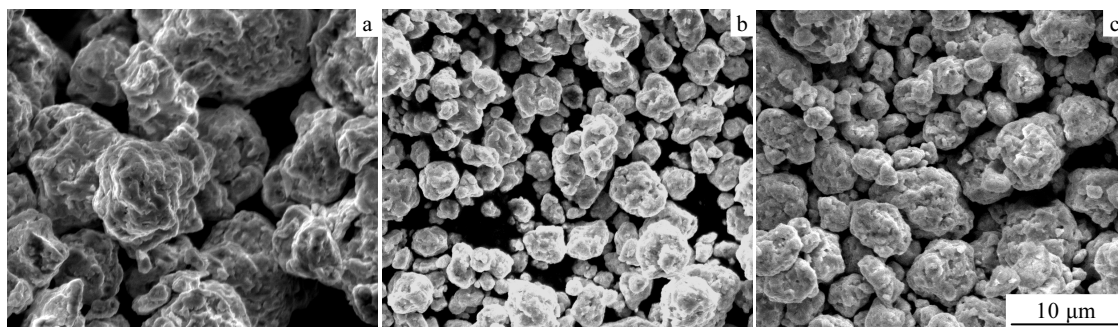


图 4 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 和 $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 合金的 SEM 照片
 Fig.4 SEM images of $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy (a), $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ (b), and $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ alloy (c)

3 结 论

1) 采用机械合金化法可以制备出非晶态 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 镁基储氢合金及系列 Cu_xB_y 合金。球磨 85 h 的 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金，出现了宽化波峰，实现了合金的非晶化。

2) 用 Cu_xB_y 合金球磨修饰的 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金，其电极的充放电循环稳定性得到不同程度的提高。除 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{-Cu}$ 合金电极外，循环稳定性随着 Cu_xB_y 中 B 组分的增加而提高，同时合金的初始放电容量降低。

3) $\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}$ 合金以不同的质量比修饰 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金，修饰效果是不同的。当 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{:Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}=5\text{:}1$ 时，循环稳定性提高较多，第 50 个循环的放电容量为 222 mAh/g 。充放电循环寿命有效提高。

4) 在机械合金化条件适宜的前提下，获得修饰镁基储氢合金的体系和最佳组成之后，修饰比例是影响镁基储氢合金放电容量和循环稳定性的另一个重要的因素。

参考文献 References

[1] Yuan Huatang(袁华堂), Li Diqu(李狄秋), Wang Yijing(王一菁) *et al. Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2002, 23(4): 517

[2] Ma Jianxin, Pan Hongge, Chen Yun *et al. Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 1999, 9(4): 696

[3] Liu W, Lei Y, Sun D. *J Power Sources*[J], 1996, 58: 243

[4] Lei Yongquan, Wu Yuming, Yang Quanming *et al. Z Phys Chem*[J], 1994, 183: 379

[5] Iwakura C, Inoue H, Zhang S G *et al. J Alloy Compd*[J], 1998, 270: 142

[6] Wu Yuming(吴煜明), Lei Yongquan(雷永泉), Wu Jing(吴京) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(3): 26

[7] Nohara S, Fujita N, Zhang S G *et al. J Alloy Compd*[J], 1998, 267: 76

[8] Santos S F, de Castro J F R, Ishikawa T T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 434-435: 756

- [9] Yuan Huatang(袁华堂), Feng Yan(冯 艳), Song Henan(宋赫男) *et al.* *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2003, 22(4): 454
- [10] Zhang Yao(张 耀), Li Shouquan(李寿权), Ying Tiao(应 窈) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001, 11(4): 582

Effect of Surface Modification by Cu_xB_y on Cycle Stability of $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ Alloy

Yang Guiling¹, Li Xingguo², Li Nan¹, Han Fei¹, Yang Xiaomin¹, Xie Lei²

(1. Hebei North University, Zhangjiakou 075000, China)

(2. Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The Cu_xB_y alloy and amorphous $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ hydrogen storage alloy were synthesized by mechanical alloying method (MA). And then surface modification of the amorphous $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy was done using Cu_xB_y by the same method. Effects of Cu_xB_y with different composition and different doping ratio of Cu_xB_y (the same composition) on the cycle stability of $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy electrode were investigated. Results show that the surface modification through Cu_xB_y with different composition can increase the cycle stability of $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy electrode to different extent. However, the surface modification effects of Cu_xB_y with the same composition but different doping ratio on the cycle stability of $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy electrode have obvious difference. When $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}:\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{0.1}=5:1$, the initial discharge capacity was $465 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, and the 50th one was $222 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. On the condition of keeping high discharge capacity, the cycle stability of amorphous $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy was improved effectively.

Key words: amorphous Mg-based hydrogen storage; surface modification; cycle stability

Biography: Yang Guiling, Associate Professor, Department of Chemistry, Hebei North University, Zhangjiakou 075000, P. R. China, Tel: 0086-313-8045213, E-mail: glingyang@126.com