

RE-Mg-Ni 系储氢电极合金“电化学相图”的构建

时 雨¹, 庞越鹏¹, 罗 群¹, 陈双林^{1,2}, 李 谦^{1,3}, 娄豫皖⁴

(1. 上海大学 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200072)

(2. Compu Therm LLC, Middleton, WI 53562, USA)

(3. 上海大学 材料基因组工程研究院, 上海 200444)

(4. 中国科学院 上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

摘 要: 将相图计算和 RE-Mg-Ni (RE=Nd, Ce, Y) 系储氢电极合金的最大放电容量测试相结合, 然后通过矩阵运算的方式构建了合金“电化学相图”, 提出了一种储氢电极合金设计的新方法, 可快速定位高放电容量区域, 为储氢电极合金设计提供指导, 缩短研发周期。结果表明, Nd-Mg-Ni 体系具有较高的最大放电容量, Y-Mg-Ni 体系次之, 其中 NdMgNi₄ 合金的最大放电容量为 271.06 mAh·g⁻¹。

关键词: 储氢电极合金; 电化学放电容量; 相图; 合金设计

中图分类号: TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)07-2107-06

储氢电极合金作为 Ni/MH 电池的关键负极材料, 其性能直接决定了 Ni/MH 电池的性能及应用。目前成功商业化应用的储氢电极合金主要是以 LaNi₅ 为代表的混合稀土系合金^[1]。自从 L. Kadir 等人^[2]发现一种具有斜六方 PuNi₃ 型结构的 REMg₂Ni₉(RE=La, Ce, Pr, Nd, Sm 和 Gd) 储氢合金, 经近 20 年的研究发现并获得了具有 AB₃ 型 (PuNi₃ 型或 CeNi₃ 型结构)、A₂B₇ 型 (Ce₂Ni₇ 型或 Gd₂Co₇ 型结构) 和 A₅B₁₉ 型 (Pr₅Co₁₉ 型或 Ce₅Co₁₉ 型结构) 等不同结构类型的 La-Mg-Ni 系储氢电极合金^[3-7]。

目前, 研究者在设计材料时多处于“炒菜”的模式当中, 即不断变换合金中某一组元或某几种组元的配比, 然后进行相关的分析测试, 最终得到性能优化的材料。当合金中组元较少 (如二元合金) 时, 该方法较为简单, 但当合金中组元较多, 如四元、五元合金时, 成分变化可能性较多, 工作量非常大, 研发周期长。相图计算 CALPHAD 是基于热力学基础理论, 根据实验、统计学方法及经验半经验公式获得不同类型物相的模型参数, 能够预测某温度下生成相及相分数等, 为材料设计制备提供关键性的理论指导。例如, F. Zhang 等人^[8]通过相图计算对高熵合金的设计进行了指导, 快速定位适合用作高熵合金的成分区域, 大大地减少了实验工作。

关于储氢电极合金制备^[9,10]、热处理^[1,10,11]和合金成分^[12-15]对电化学容量影响的研究表明, 储氢电极合金

的最大放电容量主要取决于合金中的相组成。因此, 找到相图与电化学性能的内在联系, 构建储氢电极合金“电化学相图”, 具有重要的科学意义与实用价值。

本工作拟以课题组关于 RE-Mg-Ni (RE=Nd, Ce, Y) 体系的相关系热力学优化和实验验证结果为基础^[16-18], 结合合金最大放电容量测试, 通过矩阵运算的方式构建合金“电化学相图”, 提出一种储氢电极合金设计的新方法, 计算 RE-Mg-Ni (RE=Nd, Ce, Y) 体系合金的最大放电容量相关的“电化学相图”, 为加速储氢电极合金的开发应用提出新的设计方法及思路。

1 实 验

将原料 Mg 纯度 ≥ 99.99%, Ni 纯度 ≥ 99.999% 和 RE (RE=Nd, Y, Ce) 纯度 ≥ 99.99% 按照摩尔计量配比称重。采用带水冷 Cu 坩埚的高频 (100 kHz) 感应悬浮熔炼炉制备合金样品。考虑到 Mg 易挥发, 为使熔炼后的合金成分与目标成分更为接近, 首先熔炼 RE-Ni 中间合金, 然后通过逐步加 Mg 的方式熔炼目标合金。熔炼过程中多次翻转, 以保证合金的均匀性。测试样品采用石英管真空封装后在 673 K 下退火 30 d, 然后进行水淬。

将退火处理后的合金进行机械研磨, 分别过 50 μm、37 μm 的筛, 取粒度为 38~48 μm 合金粉末进行电化学活化、容量及循环性能测试; 取粒度小于 38 μm

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 上海市教育委员会和上海市教育发展基金会“曙光计划”(13SG39); 国家自然科学基金 (51277173)

作者简介: 时 雨, 男, 1987 年生, 博士生, 上海大学, 上海 200072, 电话: 021-66135659, E-mail: shy4251@163.com

样品进行 XRD 测试。称取 100 mg 合金粉末与碳基镍粉按质量比 1:4 混合均匀后, 在 15 MPa 的压力下压成直径为 10 mm 的小圆片, 点焊上 100 mm×3 mm×0.1 mm 的镍带作为极耳后制成负极试样。采用容量过剩的烧结式 Ni(OH)₂/NiOOH 作为正极, 正负极之间隔膜采用科德宝 FV-4356K 型电池隔膜, 并用 2 个有机玻璃基板将正负极组合制成开口模拟电池, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。电池的充放电测试在 DC-5 电池性能测试仪上进行, 充放电制度为: 以 60 mA/g 的电流密度充电 7.5 h, 静置 5 min 待电压稳定后, 以 60 mA/g 的电流密度放电到 1.0 V 测试活化性能和容量。

XRD 分析采用 RigakuD/maxRC 型 X 射线衍射仪。测试时使用 Cu K α 靶, 管电压为 40 kV, 电流为 200 mA, 扫描角度为 10°~70°, 速度为 4°/min。利用 Jade 6.0 软件分析图谱, 确定合金的相组成。

2 结果与讨论

2.1 最大放电容量的矩阵运算方法

储氢电极合金材料的充/放电过程主要依靠材料中储氢相的吸/放氢来实现。通过热力学数据计算得到的三元合金相图, 可以获取不同成分合金中的相分数。

假设在三元相图中三相区中的三相分别为 α 、 β 和 γ , 对应各相的相分数为 f^α 、 f^β 和 f^γ , 对应相的最大放电容量为 C^α 、 C^β 和 C^γ 。若三相的电化学容量不具有协同作用, 那么对应该相区中任意一成分点的最大放电容量可以由公式(1)表示:

$$f^\alpha C^\alpha + f^\beta C^\beta + f^\gamma C^\gamma = C \tag{1}$$

对相区中任意 3 种成分的合金最大放电容量公式联立, 可以获得如下矩阵方程:

$$\begin{pmatrix} f_1^\alpha & f_1^\beta & f_1^\gamma \\ f_2^\alpha & f_2^\beta & f_2^\gamma \\ f_3^\alpha & f_3^\beta & f_3^\gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C^\alpha \\ C^\beta \\ C^\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} \tag{2}$$

上式中符号的下标代表不同的合金。C₁、C₂ 和 C₃ 可由实验测得, 相分数可由相图计算得到, 求解矩阵方程可知 C ^{α} 、C ^{β} 和 C ^{γ} 。最终结合相图, 通过合理布点设计, 即可计算得到具有不同相组成及相分数的合金最大放电容量。该方法可以在相图中相关区域得到合金最大放电容量的渐变图, 使得合金设计更有针对性, 缩短合金设计周期, 加速合金开发。

W. Li 等人^[19]将 La_{0.75}Mg_{0.25}Ni_{3.05}Co_{0.2}Al_{0.1}Mo_{0.15}合金在 1073、1123 和 1223 K 下退火处理后, 各储氢相的相丰度不同。分别设(La, Mg)₂Ni₇相、(La, Mg)₅Ni₁₉相和 LaNi₅相为 α 、 β 和 γ , 选择 3 个温度退火处理后的合金相丰度及最大放电容量作为已知值, 根据本研

究提出的方法通过矩阵运算可得 α 、 β 和 γ 的最大放电容量分别为 381.85、373.65 和 330.29 mAh/g。结合 1173 K 退火处理后的相分数以及计算得到的最大放电容量值, 可以计算得出在 1173 K 退火处理后合金的最大放电容量为 369.69 mAh/g。该计算值与 W. Li 等人^[19]实验测定值(371.50 mAh/g)基本一致。同理, 根据 1073、1123 和 1173 K 的相关数据可以计算得出 1223 K 温度退火处理后的合金最大放电容量为 370.89 mAh/g, 也与实验测试结果(367.48 mAh/g)基本一致。由以上计算可知, 本研究所提出的方法是可行的。

2.2 Nd-Mg-Ni 体系的最大放电容量分布

图 1 是用 Pandat 软件计算得到的 Nd-Mg-Ni 三元体系 673 K 等温截面图。由图可知, 富钕角不存在三元化合物相。Nd 价格昂贵, 从储氢电极合金应用角度考虑, 合金中应尽量减少 Nd 含量。L. Zhang 等人^[20, 21]以及 V. Yartys 等人^[22]对富镍角合金进行了研究, 探究了 Mg 含量对合金电化学性能的影响。本研究利用计算相图设计了如图 1 所示的 9 种不同成分的合金。

以 Nd-1~4 合金为例, 图 2 为 4 种成分的合金在

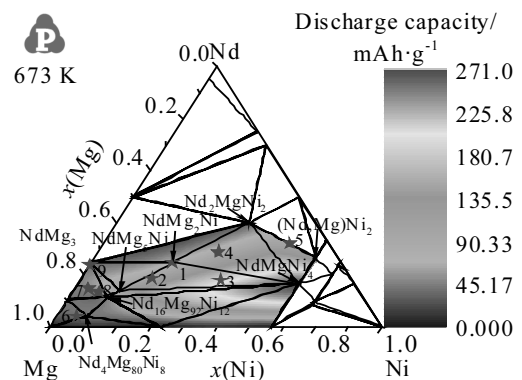


图 1 Nd-Mg-Ni 体系 673 K 等温截面图和最大放电容量分布
Fig.1 Isothermal section of Nd-Mg-Ni system at 673 K and the distribution of maximum discharge capacity

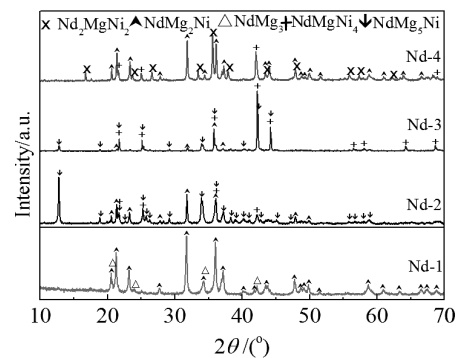


图 2 Nd-1~4 合金 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of Nd-1~4 alloys

673 K 退火 30 d 的 XRD 谱图。由图可见, XRD 检测物相组成与相图计算所得相组成一致。其余合金成分、相组成及相丰度见表 1。

图 3 为 Nd-Mg-Ni 体系合金在室温 (298 K) 下的活化曲线。由图可见, 除 Nd-5 合金需要 5 次活化外, 其余合金经 2 次活化均可达到最大放电容量, 活化性

能较好; 根据合金活化曲线及表 1 中最大放电容量值可知, Nd-3 样品具有最大的放电容量 (187.50 mAh/g)。

从表 1 可知, Nd-1 样品中含有 NdMg₃ 相。采用本研究提出的方法, 结合测试得到的 Nd-1~3, 9 合金最大放电容量及相图计算得到的各相分数 (见表 1), 可以推导出 NdMg₂Ni 相、NdMg₅Ni 相和 NdMgNi₄

表 1 RE-Mg-Ni 体系 673 K 退火 30 d 合金样品成分及物相组成

Table 1 Chemical composition and phase composition of RE-Mg-Ni alloys annealed at 673 K for 30 d

Sample	Actual composition/at%			Phases by calculation	Phase abundance, ω/%	Phases observed by XRD	C _{max} /mAh·g ⁻¹
	RE	Mg	Ni				
Nd-1	25.00	50.76	24.24	NdMg ₂ Ni	97.35	NdMg ₂ Ni	69.01
				NdMg ₃	2.65	NdMg ₃	
Nd-2	18.61	60.05	21.34	NdMgNi ₄	6.80	NdMgNi ₄	69.23
				NdMg ₅ Ni	45.91	NdMg ₅ Ni	
				NdMg ₂ Ni	47.29	NdMg ₂ Ni	
Nd-3	18.02	39.53	42.45	NdMgNi ₄	54.29	NdMgNi ₄	187.50
				NdMg ₂ Ni	25.65	NdMg ₂ Ni	
				NdMg ₅ Ni	20.06	NdMg ₅ Ni	
Nd-4	28.79	34.86	36.35	Nd ₂ MgNi ₂	40.60	Nd ₂ MgNi ₂	101.20
				NdMgNi ₄	14.25	NdMgNi ₄	
				NdMg ₂ Ni	45.15	NdMg ₂ Ni	
Nd-5	32.08	11.75	56.17	NdNi ₂	58.74	NdNi ₂	81.16
				Nd ₂ MgNi ₂	41.26	Nd ₂ MgNi ₂	
Nd-6	4.08	89.98	5.94	Nd ₅ Mg ₄₁	16.19	Nd ₅ Mg ₄₁	36.56
				Nd ₄ Mg ₈₀ Ni ₈	68.01	Nd ₄ Mg ₈₀ Ni ₈	
				Mg	15.80	Mg	
Nd-7	14.75	81.07	4.18	NdMg ₃	33.48	NdMg ₃	37.18
				Nd ₁₆ Mg ₉₂ Ni ₁₂	36.23	Nd ₁₆ Mg ₉₂ Ni ₁₂	
				Nd ₅ Mg ₄₁	30.29	Nd ₅ Mg ₄₁	
Nd-8	13.47	78.65	7.88	NdMg ₃	18.65	NdMg ₃	35.58
				Nd ₁₆ Mg ₉₂ Ni ₁₂	68.72	Nd ₁₆ Mg ₉₂ Ni ₁₂	
				Nd ₅ Mg ₄₁	12.63	Nd ₅ Mg ₄₁	
Nd-9	23.75	76.25	0.00	NdMg ₃	100.00	NdMg ₃	34.32
Y-1	25.82	21.06	53.12	Y ₉ Mg ₈₂ Ni ₈	1.17	-	139.20
				Y ₂ MgNi ₂	49.81	Y ₂ MgNi ₂	
				YMgNi ₄	49.02	YMgNi ₄	
Y-2	19.46	40.70	39.84	Y ₉ Mg ₈₂ Ni ₈	21.67	Y ₉ Mg ₈₂ Ni ₈	115.90
				Y ₂ MgNi ₂	34.78	Y ₂ MgNi ₂	
				YMgNi ₄	43.55	YMgNi ₄	
Y-3	9.50	63.70	26.80	Y ₉ Mg ₈₂ Ni ₈	56.24	Y ₉ Mg ₈₂ Ni ₈	85.20
				Mg ₂ Ni	0.59	-	
				YMgNi ₄	43.17	YMgNi ₄	
Y-4	3.13	86.85	10.02	Mg	12.12	Mg	26.08
				Mg ₂ Ni	27.09	Mg ₂ Ni	
				Y ₅ Mg ₉₁ Ni ₄	60.79	Y ₅ Mg ₉₁ Ni ₄	
Y-5	37.96	13.62	48.42	Y ₂ MgNi ₂	43.03	Y ₂ MgNi ₂	133.70
				YMgNi ₄	14.84	YMgNi ₄	
Y-6	2.23	40.88	56.89	YNi	42.13	YNi	44.11
				Mg ₂ Ni	22.97	Mg ₂ Ni	
				MgNi ₂	40.58	MgNi ₂	
				YMgNi ₄	36.45	YMgNi ₄	
Ce-1	38.78	50.82	10.40	CeMg ₃	25.23	CeMg ₃	38.01
				CeMg	44.63	CeMg	
Ce-2	22.16	43.25	34.59	Ce ₂ MgNi ₂	30.14	Ce ₂ MgNi ₂	40.35
				CeMg ₃	51.01	CeMg ₃	
				CeMgNi ₄	38.87	CeMgNi ₄	
Ce-3	31.89	21.31	46.80	Ce ₂ MgNi ₂	10.12	Ce ₂ MgNi ₂	32.18
				Ce ₂ MgNi ₂	69.51	Ce ₂ MgNi ₂	
				CeMg ₃	2.98	CeMg ₃	
Ce-4	35.17	7.54	57.29	CeMgNi ₄	27.51	CeMgNi ₄	86.97
				Ce ₂ MgNi ₂	35.02	Ce ₂ MgNi ₂	
				CeNi ₂	62.59	CeNi ₂	
				CeMgNi ₄	2.39	CeMgNi ₄	

相的最大放电容量分别为 69.95、111.68 和 271.06 mAh/g。NdMgNi₄ 合金最大放电容量的实验值为 259.00 mAh/g^[23]。通过对比发现，NdMgNi₄ 合金的最大放电容量计算值与实验值误差较小，证明了本文计算方法的可靠性。

结合计算得到的 NdMg₂Ni 相和 NdMgNi₄ 相最大放电容量以及实验测定的 Nd-4 合金最大放电容量(见表 1)，采用本研究计算方法，可以计算得到 Nd₂MgNi₂ 相的最大放电容量为 30.99 mAh/g。同理，根据实验测定的 Nd-5~8 合金最大放电容量，可以利用相同的方式计算得到 Nd₁₆Mg₉₂Ni₁₂、Nd₄Mg₈₀Ni₈、(Nd, Mg)Ni₂ 和 Nd₅Mg₄₁ 4 个单相合金最大放电容量分别为 34.44、43.49、116.40 和 43.61 mAh/g。

通过相图热力学计算，可以得到不同成分合金的相分数，结合上述计算得到的单相合金最大放电容量，可以计算得出 Nd-Mg-Ni 体系合金的最大放电容量渐变图(如图 1 所示)。利用该容量渐变图，可以直观地看出相图中放电容量较大的区域，从而进行针对性的合金设计及改性工作。同时，实验及计算难免存在一定的误差，因此该方法能够给出容量变化的趋势，同时不可避免的会有一定的误差，并不能给出完全确定的最大放电容量值，而只是提供一个相对准确的具有渐变规律的放电容量“地图”。

2.3 Y(Ce)-Mg-Ni 体系的最大放电容量分布

图 4 是通过计算得到的 Y-Mg-Ni 三元体系 673 K 等温截面图。根据相图设计了如图 4 所示 6 种成分的合金，具体成分及相组成如表 1 所示。由表 1 可知，由于 Y-1 和 Y-3 合金中的 Y₉Mg₈₂Ni₈ 和 Mg₂Ni 相含量较少，在 XRD 测试中并未检测到外，其余合金 XRD 检测相组成均与计算值吻合。

对设计的合金进行了电化学活化性能测试，活化曲线如图 5 所示，最大放电容量见表 1。由表 1 可知，Y-3 合金计算相组成中的 Mg₂Ni 相仅为 0.59%(质量分数)，且该相在室温下放氢较为困难，因此在计算过程中进行简化忽略。同时，YMgNi₄ 相具有一定的 Mg 固溶区间，将该固溶相简化为一点进行计算。

采用本研究提出的方法，结合测试得到的 Y-1~3 合金最大放电容量以及相图计算得到的相分数(见表 1)，可以计算出 Y₂MgNi₂ 相、Y₉Mg₈₂Ni₈ 相和 YMgNi₄ 相的最大放电容量分别为 89.65、3.51 和 192.78 mAh/g。同理，可以计算出 YNi 相和 Y₅Mg₉₁Ni₄ 相的最大放电容量分别为 157.88 和 42.90 mAh/g。从张晶^[24]的研究可知，YNi₅ 合金由于刚性太大无法储氢。K. Kadir 等人^[25]研究发现 YMg₂Ni₉

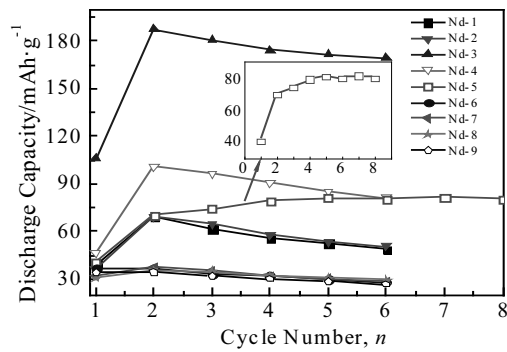


图 3 673 K 退火态 Nd-1~9 合金活化曲线

Fig.3 Activation curves of the annealed Nd-1~9 alloys at 673 K

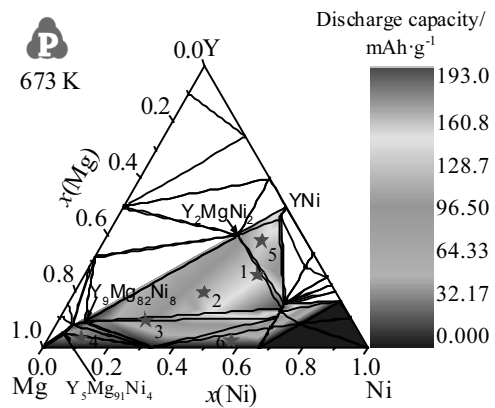


图 4 Y-Mg-Ni 体系 673 K 等温截面图和最大放电容量分布
Fig.4 Isothermal section of Y-Mg-Ni system at 673 K and the distribution of maximum discharge capacity

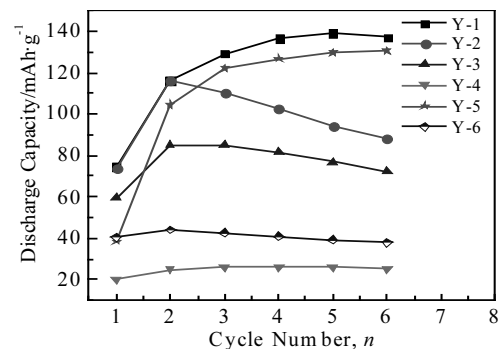


图 5 673 K 退火态 Y-1~6 合金活化曲线

Fig.5 Activation curves of the annealed Y-1~6 alloys at 673 K

合金在 298~673 K 温度范围内均未发生吸放氢反应。因此，假设 YNi₅ 合金和 YMg₂Ni₉ 合金最大放电容量为零。根据本研究计算结合文献数据，可以计算得出

Y-Mg-Ni体系合金最大放电容量渐变图(如图4所示),为储氢电极合金设计提供指导。

图6为Ce-Mg-Ni体系673 K等温截面图。由图可知,合金在富镁角区域不含有三元化合物相,因此只对该体系设计4种成分合金,验证本研究所提出的方法是否在该体系可行。合金成分及相组成如表1所示。电化学活化曲线测试结果见图7。根据Ce-1~3合金计算相分数及最大放电容量,可计算出CeMg相、Ce₂MgNi₂相及CeMgNi₄相的最大放电容量分别为60.92, 16.27和75.88 mAh/g。然后结合Ce-4合金相关数据可计算得到CeNi₂相最大放电容量为126.95 mAh/g,与张晶^[24]实验测得的最大放电容量138 mAh/g误差较小(8%左右),证明了本研究提出的电化学容量分布图的可靠性。

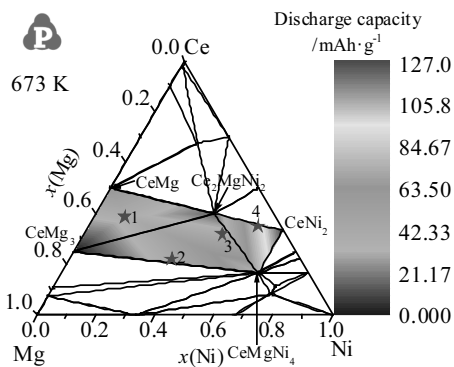


图6 Ce-Mg-Ni体系673 K等温截面图和最大放电容量分布
Fig.6 Isothermal section of Ce-Mg-Ni system at 673 K and the distribution of maximum discharge capacity

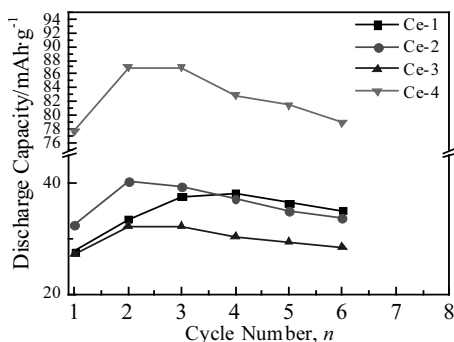


图7 673 K退火态Ce-1~4合金活化曲线
Fig.7 Activation curves of the annealed Ce1~4 alloys at 673 K

1) 以三元合金相图为依据,结合最大放电容量测试及矩阵运算,提出了一种储氢电极合金设计的新方法,并利用该方法计算得到了RE-Mg-Ni(RE=Nd, Ce, Y)体系最大放电容量渐变的“电化学相图”。

2) RE-Mg-Ni(RE=Nd, Ce, Y)体系中, Nd-Mg-Ni体系具有较高的最大放电容量,其中NdMgNi₄合金最大放电容量计算值(271.06 mAh/g)与实验值(259.00 mAh/g)接近,证明了本研究所提出的合金设计方法的可靠性; Y-Mg-Ni体系同样在YMgNi₄成分具有最大的放电容量(192.78 mAh/g); Ce-Mg-Ni体系整体放电容量偏低,且当不含Mg时的CeNi₂合金具有最大的放电容量(126.95 mAh/g)。

参考文献 References

- [1] Han X, Yang X, Wang P *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(4): 820
- [2] Kadir K, Sakai T, Uehara I. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1997, 257(1): 115
- [3] Pan H, Liu Y, Gao M *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2003, 150(5): A565
- [4] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 311(2): L5
- [5] Liu J, Li Y, Han D *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 300: 77
- [6] Liu J, Han S, Han D *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 287: 237
- [7] Zhong C, Chao D, Zhu D *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(3): 519
- [8] Zhang F, Zhang C, Chen S L *et al.* *Calphad*[J], 2014, 45: 1
- [9] Liu Jing (刘静), Li Qian (李谦), Chou Kuochih(周国治). *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(2): 392
- [10] Zhong Chenglin (钟成林), Chao Dongliang (晁栋梁), Chen Yungui (陈云贵) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(7): 1522
- [11] Li S, Zhou H, Liu W *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(7): 1591
- [12] Hou Chunping (侯春平), Zhao Minshou (赵敏寿), Li Jia (李佳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(1): 100
- [13] Li Zhenxuan (李振轩), Zhu Wen (朱文), Tan Cong (谭聪) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(2): 397
- [14] Lü L, Cheng H, Han X *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(1): 56

3 结论

- [15] Zhang Y, Yang T, Zhai T *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(6): 1968
- [16] Luo Q, Gu Q, Zhang J *et al.* *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 15385
- [17] Wu K, Luo Q, Chen S *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(3): 1725
- [18] Wang Z, Luo Q, Chen S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 649: 1306
- [19] Li W, Zhang B, Yuan J *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(27): 11767
- [20] Zhang L, Du W, Han S *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 173: 200
- [21] Zhang L, Wang J, Du W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 653: 498
- [22] Yartys V, Denys R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 645: S412
- [23] Shtender V V, Denys R V, Paul-Boncour V *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 639: 526
- [24] Zhang Jing (张晶). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Fudan University, 2008
- [25] Kadir K, Sakai T, Uehara I. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 1999, 287(1-2): 264

Construction of “Phase Diagram of Electrochemical Discharge Capacity” for RE-Mg-Ni-based Hydrogen Storage Electrode Alloys

Shi Yu¹, Pang Yuepeng¹, Luo Qun¹, Chen Shuanglin^{1,2}, Li Qian^{1,3}, Lou Yuwan⁴

(1. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Compu Therm LLC, Middleton, WI 53562, USA)

(3. Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(4. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A new method for hydrogen storage electrode alloy design was proposed. It combined the calculation of the phase diagram and maximum discharge capacity of electrodes to construct the "phase diagram of electrochemical discharge capacity" for the RE-Mg-Ni-based hydrogen storage electrode alloys. This method could provide guidance for hydrogen storage electrode alloy design with rapid determination of alloy composition having a high discharge capacity. The results show that Nd-Mg-Ni alloys have the highest discharge capacity, followed by Y-Mg-Ni system. The maximum discharge capacity of the NdMgNi₄ alloy in Nd-Mg-Ni system is 271.06 mAh/g.

Key words: hydrogen storage electrode alloys; electrochemical discharge capacity; phase diagram; alloy design

Corresponding author: Li Qian, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-66135659, E-mail: shuliqian@shu.edu.cn