

复合储氢合金 $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$ 的结构和电化学性能

郭振福, 侯占忠, 高贵军, 高晓娜, 郭洋洋, 杨桂玲

(河北北方学院, 河北 张家口 075000)

摘要: 为改善 Mg_2Ni 储氢合金的电化学性能, 采用机械合金化法 (mechanical alloying, MA), 分别制备出改性合金 $Mg_{1.8}ZrNi$ 以及 $MgTi_3$, 按一定比例和 Ni 混合球磨, 制备出纳米晶或非晶化的 $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$ ($X=0.0\sim 0.8$) 复合储氢合金。结果表明, 经部分取代改性和包覆修饰后的复合储氢合金, 其表面和内部形成较多的纳米级褶皱、空隙和多相结构缺陷。随着 $MgTi_3$ 含量增加 ($X=0.0\sim 0.5$), $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$ 复合储氢合金初始放电比容量也逐渐增加, 当 $MgTi_3$ 含量为 $X=0.5$ 时, 合金初始放电比容量为 $973.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。但 $MgTi_3$ 含量 $X>0.5$ 时, 其初始放电比容量又有所下降。研究表明, 添加 $MgTi_3$ 却不利于复合储氢合金的循环稳定性和高倍率放电性能。通过对 $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$ 复合储氢合金进行线性极化、阳极极化和交流阻抗测试, 进一步研究了系列合金电极的表面电化学反应、电荷转移过程、氢在合金中的扩散情况以及它们的电化学性能。

关键词: 镁基储氢合金; 机械合金化法; 部分取代; 包覆; 电化学性能

中图分类号: TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)06-1911-05

在众多储氢材料中, 镁基储氢材料, 由于其密度小、资源丰富、价格便宜、吸放氢平台好等优点而被认为是很有应用前景的储氢材料之一^[1-4]。其中 Mg_2Ni 由于其储氢容量高 (储氢量为 3.6% (质量分数, 下同), 理论容量为 999 mAh/g), 易合成, 与纯镁相比较, 反应生成氢化物的反应热较小, 吸氢后易释放, 被认为是最具开发前途的金属储氢材料之一^[5-7]。但 Mg_2Ni 仍存在吸放氢条件较为苛刻, 吸放氢速度慢, 反应动力学性能、充放循环稳定性较差等缺点, 离实际应用尚存在一定距离^[8-10], 因此难以在电化学储氢领域作为电极得到应用。

为了进一步提高 Mg_2Ni 的电化学性能, 采用元素部分取代 Mg 或 Ni, 利用机械合金化法制成三元储氢合金以及细化合金颗粒尺寸。同时, 用具有催化活性的过渡金属化合物、轻质储氢材料、金属间化合物等与 Mg_2Ni 合金通过球磨方式制成多相复合材料后也能有效改善其性能。通过调整 Mg_2Ni 合金及其氢化物的相结构稳定性, 从而降低 Mg_2Ni 储氢合金的吸放氢温度, 并使合金的动力学性能和电化学性能得到提高^[11-15]。

Anik^[16]研究了 Al、Ti、Zr 对 Mg_2Ni 合金中 Mg

的部分替代的影响。结果表明, Al 不利于 Mg_2Ni 相的非晶化, 而 Ti、Zr 的作用正好相反; Vyas 等^[17]用机械球磨法合成了 $Mg_2Ni+Xwt\%Cu$ ($X=0, 2, 5, 10$) 系合金。研究表明, Cu 作为催化剂可以有效减少 Mg_2Ni 的生成焓, 含 10% Cu 的合金与 Mg_2Ni 相比, 生成焓从 $54.24\text{ kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{H})^{-1}$ 减少到 $26.69\text{ kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{H})^{-1}$, 但储氢量也从 3.56% 减少到 1.81%。虽然对 Mg_2Ni 基储氢电极材料的研究取得了很大进展, 但其循环容量衰退率很大的问题仍然没有得到有效的解决, 离实用化的要求还有较大距离。

Mg-Ti 系储氢材料也具有极高的理论储氢容量, 作为储氢材料极具发展前景, 但 Mg-Ti 系储氢材料同样存在吸放氢条件较为苛刻, 吸放氢速度慢, 实际容量较小, 充放循环稳定性较差等缺点^[18,19]。通过掺杂, 添加催化剂以及改进制备方法等手段, 也可以改善 Mg-Ti 系储氢合金的储氢性能。其中 Ni 对 Mg-Ti 储氢性能的改善具有非常重要的作用, 在 Mg-Ti 储氢合金中添加 Ni 后, 合金的电化学性能得到明显改善, 可以明显提高其充放电循环稳定性^[20,21]。Mg/Ti 比例对其结构有重要的影响, Mg_xTi_{100-x} ($35<x<80$) 合金经过 200 h 球磨后, 当 $x=35$ 和 $x=50$ 时, 合金中出现 bcc 结构相, bcc 结构

收稿日期: 2017-06-10

作者简介: 郭振福, 男, 1969 年生, 博士, 副教授, 河北北方学院理学院, 河北 张家口 075000, 电话: 0313-4029802, E-mail: zf_guo831@126.com

由于间隙位置更多,所以具有较高的理论储氢容量^[22]。

本实验采用元素取代和包覆修饰相结合的方法,利用机械合金化法,以 Zr 微量取代 Mg₂Ni 合金中的 Mg,通过改变 Mg₂Ni 合金的微观结构,制备出 Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni 储氢合金以及 Mg、Ti 按比例球磨制备镁钛合金,这两个体系的储氢合金和 Ni 按一定比例混合一起球磨,制备出具有超微、多相、多元、多间隙结构的复合储氢合金,以期达到实用化的要求。

1 实 验

Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni 和 MgTi₃ 贮氢合金制备:按所需物质的量比分别称取 99.9%新切削的镁屑、Ni 粉、Zr 粉(纯度均在 99.9%以上)以及镁屑和 Ti 粉(纯度在 99.9%以上),分别混合均匀,装入不同的 300 mL 的不锈钢真空球磨罐中,加入一定质量比的磨球,在 0.12 MPa 氩气环境下采用间歇旋转高速球磨 100 h,并在无水氩气氛手套箱中将 2 种试样取出。

Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi₃ 储氢合金制备:将上述制备的 2 种合金以及 Ni 粉按比例混合后,在 0.12 MPa 的氩气环境中高速球磨,球磨 30 h 后,在氩气手套箱中将球磨好的试样取出。所用球磨机为南京大学产 QM-1SP2-CL 型行星式球磨机。

用 X 射线衍射仪(岛津 X-ray 衍射仪)测定非晶态 Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi₃ 合金相结构,合金晶粒尺寸。用 SEM 扫描电镜(Quanta 200FEG)观测合金结构。

将所制得的不同合金粉分别与羰基 Ni 按质量比 1:3 混合均匀,制成不同测试电极,与烧结式 NiOOH/Ni(OH)₂ 辅助电极和 Hg/HgO 参比电极组成三电极测量体系。电化学容量测试采用武汉蓝电电子有限公司 LAND 电池测试系统进行。用 IM6 型电化学工作站对测试电极进行高倍率测试(HRD)、电化学阻抗谱测试、阳极极化曲线测试和交换电流密度测试。

2 微观结构

2.1 XRD 分析

Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi₃ 储氢合金以及 MgTi₃ 合金的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可见, MgTi₃ 在 37.6°有 1 个明显衍射峰,而纯钛和纯镁在其附近衍射峰位置分别为 38.2°、36.6°。说明 Mg、Ti 混在一起球磨时,形成新的合金相。在 Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi₃ 衍射图谱中, MgTi₃ 衍射峰消失,在 40°附近 Mg₂Ni 衍射峰明显宽化。说明多元复合球磨可以显著提高合金纳米化或非晶化程度。44°附近是镍的衍射峰,32°附近为 Mg 的衍射峰。可能在球磨中,镍、镁

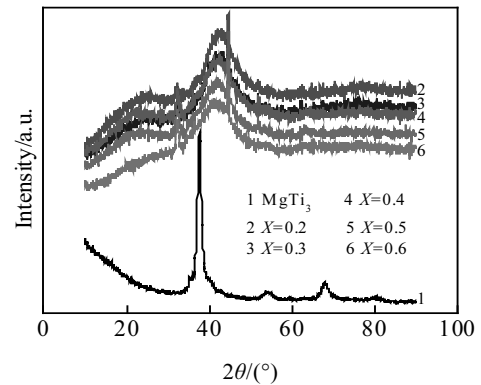


图 1 MgTi₃ 及 Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi₃ 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of MgTi₃ and Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi₃

含量较多,没有完全合金化,也没有完全非晶化。

2.2 SEM 分析

Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni、MgTi₃ 和 Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi₃ (X=0.3, 0.4) 储氢合金的 SEM 照片如图 2 所示。从图中可以看出,图 2a 中颗粒表面比较光滑,且颗粒大小分布不均,图 2b 中颗粒呈不规则的层状结构。图 2c、图 2d 是经球磨后得到的复合储氢合金,可以看出其颗粒大小分布较均匀,呈明显的层状褶皱结构,有的还有空隙,表面结构与图 2a 明显不同,说明 Ni、MgTi₃ 对 Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni 进行了包覆修饰。

合金粉末在高速球磨的作用下,不同的合金在界面不断地挤压变形断裂,然后再反复冷焊复合,不断有新晶界产生,产生大量新界面。同时,连续球磨形成的层状结构进一步细化,合金颗粒变小,但颗粒小到一定程度时,表面能急剧变大,为了降低表面能,小颗粒又重新团聚。所以,得到的合金粉末在观上很难达到纳米级,但从图 2c 中 A 处放大可以看出,其内部大量的层状多相结构缺陷、空隙可以接近或达到纳米级。这种结构的合金在储氢时,不仅颗粒表面可以与氢气充分接触,而且内部也可以与氢气接触,为氢原子扩散提供了便利通道,有利于氢原子向晶格内部扩散,可以明显改善合金的储氢性能。

3 电化学性能

3.1 放电容量和高倍率放电性能

图 3 是 Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi₃ 储氢合金电化学测试循环特性曲线。如图 3 所示,用 MgTi₃ 部分取代 Ni 对 Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni 进行包覆修饰时, MgTi₃ 含量在 X=0.2~0.5 的储氢合金中,随着 MgTi₃ 取代量增加,初始放电容量增加,其初始放电容量分别为 729.3, 830.8, 917.9, 973.3 mAh·g⁻¹。但 MgTi₃ 含量 X>0.5

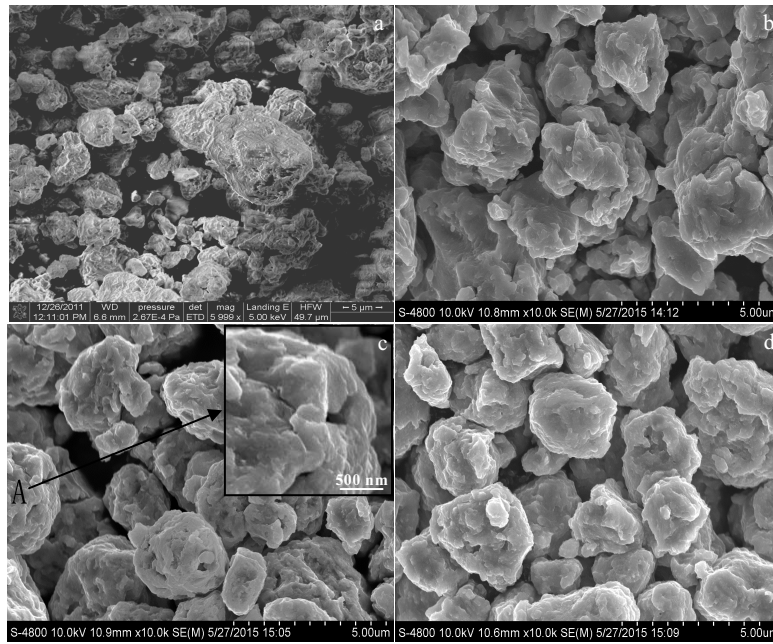


图 2 合金的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of alloys: (a) $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni$, (b) $MgTi_3$, (c) $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-0.9Ni-0.3MgTi_3$, and (d) $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-0.8Ni-0.4MgTi_3$

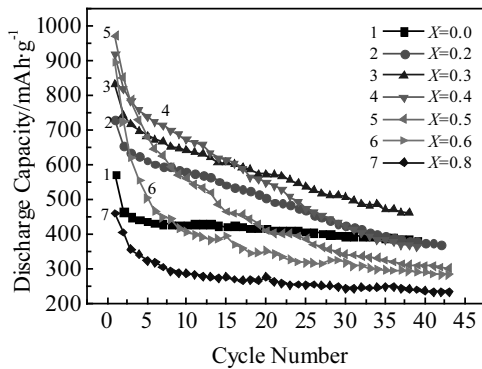


图 3 合金循环特性曲线

Fig.3 Curves of cycle stability of alloys

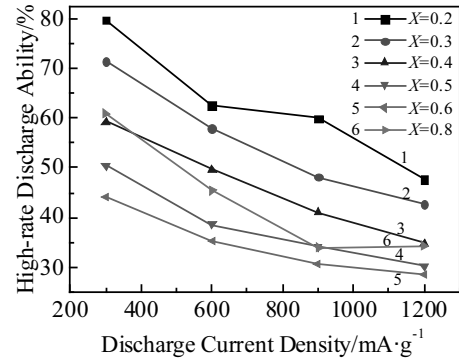


图 4 合金高倍率放电性能

Fig.4 High-rate discharge ability of alloys

时，不仅循环稳定性变差，而且初始放电比容量也急剧减小， $X=0.6$ 的 $MgTi_3$ 合金初始放电比容量为 $897.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，而 $X=0.8$ 的合金初始放电比容量则减少到 $460.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，低于 $X=0.0$ 的 $573.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。说明添加少量 $MgTi_3$ ，由于生成多元复合体系而使合金内部产生大量空隙、缺陷，氢气易于进入合金体内部，初始放电比容量增加，但过量的 $MgTi_3$ 反使其循环稳定性和初始放电比容量性能变差。

图 4 是系列合金高倍率放电性能测试结果。从图 4 可以看出，合金电极的高倍率放电性能均随放电电流密度的增加而降低。这主要是由于放电电流增加引起

过电位升高而造成的。贮氢合金随着 $MgTi_3$ 取代量的增加，储氢合金的高倍放电率相应变差，可见，合金中添加 $MgTi_3$ 不利于合金的高倍率放电。

3.2 线性极化曲线和极限电流密度

图 5 是 $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$ 合金线性极化曲线。由图 5 可以看出，随 $MgTi_3$ 含量增加，曲线的斜率没有明显规律性，斜率变化并不大，总趋势是少量的 $MgTi_3$ 有利于合金电极表面电化学反应。说明 $MgTi_3$ 的添加对 $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni$ 线性极化的影响不是很大。因为对 $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni$ 合金电极表面电化学反应的影响不仅与 $MgTi_3$ 有关，而且还与合金的非晶化、结构、

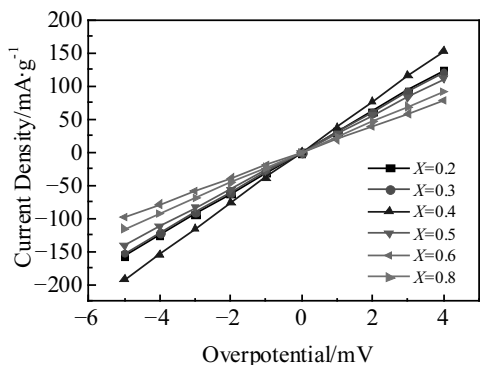


图 5 合金电极线性极化曲线

Fig.5 Curves of linear polarization of alloys

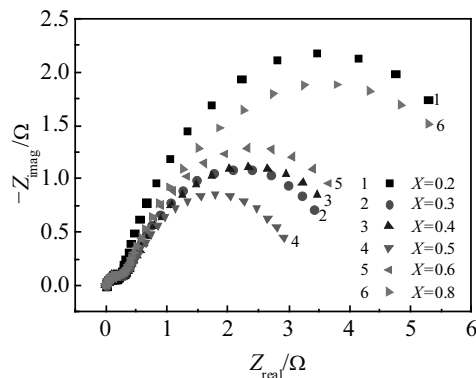


图 7 合金电极交流阻抗谱(EIS)

Fig.7 Electrochemical impedance spectra of alloys

颗粒大小等也有一定的关系。

图 6 是 $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$ 合金阳极极化曲线，其峰值为极限电流密度。从图 6 可以看出，随 $MgTi_3$ 含量增加， $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$ 系列合金中极限电流密度值总的趋势是逐渐减小，且峰值向左偏移，峰值左移表明合金的抗氧化能力降低。说明随着合金中 $MgTi_3$ 含量增加，可能产生过多活性点、缺陷，使合金更易被氧化，在合金表面形成保护膜，不利于电荷转移和氢在合金中的扩散，与高倍率测试结果一致。

3.3 交流阻抗

图 7 是 $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$ 合金的交流阻抗图谱。从图 7 可以看出，该系列改性并包覆修饰合金电极 EIS 图谱由 1 个小的圆弧（电化学电阻）和 1 个大的半圆（吸附电阻）构成，电化学半圆和吸附半圆部分重叠，使电化学半圆成为一段小的圆弧^[23]。

交流阻抗测试结果表明，该系列合金电极反应速度是由合金/电解液界面间电荷迁移和氢在合金体相

内的吸附或扩散联合控制的，但吸附半圆直径远大于电化学半圆直径，所以其速度控制步骤主要由氢在合金体相内的吸附或扩散来决定。从图 7 可以看出，在 $X=0.2$ 至 $X=0.5$ 的 $MgTi_3$ 储氢合金中，随着 $MgTi_3$ 含量增加，低频区吸附电阻半圆半径逐渐减小，说明通过复合球磨可以改变合金微结构，形成纳米非晶活性点和许多微通道结构，有利于氢气在合金体内部的扩散和吸附。但 $MgTi_3$ 含量 $X>0.5$ 时，吸附电阻半圆半径又逐渐变大。进一步说明，储氢合金中，当 $MgTi_3$ 含量 $X>0.5$ 后，过量的缺陷、活性点可能更易于氧化以及对合金体结构稳定性的破坏，使纳米非晶活性点和微通道减少，反而降低该合金的电化学性能。

4 结 论

1) 经 $MgTi_3$ 和 Ni 对 $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni$ 进行复合包覆改性后制得纳米晶或非晶化 $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$ 合金颗粒，其表面和内部形成较多纳米级褶皱、空隙和多相的结构缺陷。

2) 少量 $MgTi_3$ 的添加有利于提高该合金初始放电容量，但当 $MgTi_3$ 含量 $X>0.5$ 后，产生过量缺陷、活性点，由于更易氧化，在合金界面形成保护膜，及其对合金体结构稳定性的破坏，反而使初始放电容量急剧减少。

3) $MgTi_3$ 的添加使合金更易氧化，氧化使合金多次循环后，结构遭到破坏，使复合储氢合金循环稳定性和高倍率放电性能下降。

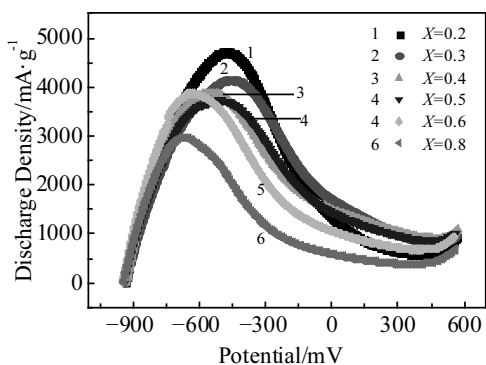


图 6 合金阳极极化曲线

Fig.6 Curves of anodic polarization of alloys

参考文献 References

[1] Jain I P, Lal C, Jain A. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(10): 5133
 [2] Shao H Y, Ma W U, Kohno M *et al.* *International Journal of*

- Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(18): 9893
- [3] Wang Yan(王艳), Li Shenshen(李申申), Cao Zhongqiu (曹中秋). *Materials Review*(材料导报)[J], 2014, 28(11): 73
- [4] Cermak J, Kral L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 546: 129
- [5] Schlapbach L, Zuttel A. *Nature*[J], 2001, 414(15): 353
- [6] Zhang Yangchuan(张羊换), Gao Jinliang(高金良), Xu Sheng (许胜) *et al. Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2014, 21(6): 1
- [7] Duan Ruxia(段如霞), Tian Xiao(田晓), Zhao Fengqi(赵凤岐) *et al. Materials Review A*(材料导报 A)[J], 2016, 30(6): 20
- [8] Jia Y, Sun C H, Shen S H *et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2015, 44: 289
- [9] Yan Pengyu(闫鹏宇), Liu Xiangdong(刘向东), Li Shuidong (李帅东). *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2015, 22(4): 39
- [10] Zhang Yangchuan(张羊换), Wang Yu(王煜), Zhang Guofang (张国芳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(12): 2199
- [11] Huan Qingqing(宦清清), Zhu Yunfeng(朱云峰), Wei Lingjun (卫灵君) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 356
- [12] Song J Z, Han S M, Fua R D. *Materials Science and Engineering*[J], 2014, 188: 114
- [13] Zadorozhnyy V Y, Menjo M, Zadogozhnyy M Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 586: 400
- [14] Song W J, Li J S, Zhang T B *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(12): 3677
- [15] Ohara R, Lan C H, Hwang C S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 580: 368
- [16] Anik M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 486(1-2): 109
- [17] Vyas D, Jain P, Khan J *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(4): 3755
- [18] Lu W C, Ou S F, Lin M H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 664: 193
- [19] Phetsinorath S, Zou J X, Zeng X Q *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(8): 1849
- [20] Li X.D, Elkedim O, Nowakb M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(18): 9735
- [21] Rousselot J S, Guay D, Roue L. *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(3): 1561
- [22] Asano K, Enoki H, Akiba E. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 480(2): 558
- [23] Leng Yongjun(冷拥军), Cheng Shaoan(成少安), Zhang Jianqing(张鉴清) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 1997, 13(10): 890

Structure and Electrochemical Properties of Composite Hydrogen Storage Alloy $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$

Guo Zhenfu, Hou Zhazhong, Gao Guijun, Gao Xiaona, Guo Yangyang, Yang Guiling
(Hebei North University, Zhangjiakou 075000, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical properties of hydrogen storage alloy Mg_2Ni , modified alloys $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni$ and $MgTi_3$ were prepared by mechanical alloying, and then mixed and ball milled with Ni in a certain proportion to prepare an amorphous modified alloy $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$ ($X=0.0\sim 0.8$). The results show that there are a large number of nanoscale folds, voids and multiphase structural defects on the surface and inside of the composite hydrogen storage alloys after partial substitution modification and coating modification. With the increase of $MgTi_3$ content ($X=0.0\sim 0.5$), the initial discharge specific capacity of $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$ gradually increases. When the content of $MgTi_3$ is 0.5, the initial discharge specific capacity is $973.3\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, but when the content of $MgTi_3$ is greater than 0.5, the initial discharge specific capacity rapidly decreases. The results indicate that the addition of $MgTi_3$ is not beneficial to the cycle stability and high rate discharge performance of the composite hydrogen storage alloy. By testing the linear polarization, anodic polarization and electrochemical impedance spectra of $Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni-(1.2-X)Ni-XMgTi_3$, the surface electrochemical reaction, charge transfer process, hydrogen diffusion in the alloy and the electrochemical performance of modified alloys were further investigated.

Key words: magnesium-based hydrogen storage alloy; mechanical alloying; partial substitution; coating; electrochemical property