

Mg₅₈Al₄₂ 储氢合金的制备及其电化学性能

张 辉, 王 婷, 曹中秋, 张国英

(沈阳师范大学, 辽宁 沈阳 110034)

摘 要: 采用机械合金化技术制备了 Mg₅₈Al₄₂ 储氢合金并借助于 X 射线衍射仪、PARM273A 和 M5210 电化学综合测试仪研究了其在不同球磨时间下的物相结构以及放电容量和耐腐蚀等电化学性能。结果表明: 合金粉未经高能球磨后产生了 Mg₁₇Al₁₂ 新相, 随着球磨时间的增加, 衍射峰的相对强度下降, 衍射峰变宽, 合金的平均晶粒尺寸降低, 内应力增大。合金的放电容量随球磨时间的延长先增加而后则降低, 其中球磨 20 h 时, 放电容量最大。合金的动电位极化曲线出现了钝化现象, 合金腐蚀电流密度随球磨时间的延长先增大而后降低。合金的交流阻抗谱均由单容抗弧组成, 电极反应受合金/电解质溶液界面的电荷迁移所控制。

关键词: 镁基储氢合金; 电化学性能; 交流阻抗谱(EIS)

中图分类号: TG139.7; TQ425.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0536-05

镁基合金因其密度小、储氢量大、价格低、无污染等优点, 被认为是最有前景的储氢材料之一, 也最有可能被用于燃料电池、氢动力汽车的氢储存系统和 Ni/MH 电池的氢化物负极材料^[1~5]。由于它的吸放氢温度高、动力学性能差和容易被腐蚀的缺点阻碍了它在实际中的应用。

镁铝系是一种非常有希望的镁基储氢合金。目前, 镁铝系储氢合金的研究已有报道, 如 Douglass^[6]研究 Mg-10Al 合金的吸放氢性能时发现 Mg-10Al 在 400 和 450 °C 时的吸氢过程是一个形核生长过程, 其吸氢质量分数可达 7.0%; Achman^[7]等人合成了 Mg_{0.5}Al_{0.4}La_{0.1}, 其吸氢质量分数可达 4.2%, 放氢温度 310 °C。Lupu^[8]等人合成 Mg₁₇Al₁₁Ti, 储氢质量分数达到 7.0%, 放氢温度 304 °C。Mintt^[9]等也认为 Mg 中加入 0~10 at% 的 Al 能提高 Mg 的氢化速度, 他们试验了 Mg-Al 金属间化合物。但目前有关电化学性能研究的报道却相对较少。

储氢合金吸放氢的物理、化学性能很大程度上取决于合金成分、微观组织和制备方法。机械合金化是 20 世纪 80 年代发展起来的一种制备非晶、纳米晶的方法。近年来, 用机械合金化的方法来制备和研究储氢合金的工作备受人们的关注^[10]。纳米晶材料由于其具有独特的结构特征, 晶界占有很大的分数, 具有一系列独特的理化及力学性能, 如高的扩散系数, 高的活性, 较大的原子间隙等^[11], 为发展新一代高性能的

储氢合金创造了条件。如用机械合金化制备的 Mg-Ni 等 Mg 基储氢合金的吸/放氢特性有了明显的改善^[12]; 将 Ti 与 Fe, Ni 与 TiMn₂ 进行机械合金化, 有效地提高了合金的电化学性能和耐蚀性^[13,14]; Mg-TiFe 复合储氢合金的吸/放氢特性随球磨时间的增加有明显的改善^[15], 将 LaNi₅ 和 V 进行机械合金化, 来改善难以活化的 V 的动力学特性, 也获得了较好的效果^[16]; MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x 与 Mg 复合制备的储氢合金的吸氢量及活性等都得到了改善^[17]。

根据 Mg-Al 相图可知, Mg 的原子比在 45at%~60.5at% 时, Mg、Al 之间会形成 Mg₁₇Al₁₂ 相。为此, 本实验采用机械合金化制备了纳米 Mg₅₈Al₄₂ 合金并对其进行了放电容量测试、电化学腐蚀曲线(即动电位曲线)以及电化学交流阻抗谱(EIS)测试来研究储氢合金的电化学性能。

1 实验方法

按原子比为 58:42 将 Mg 和 Al 粉装入不锈钢罐中, 在南京大学产 QR-ISP 行星式高能球磨机上球磨, 球磨机转速为 300 r/min, 球罐与磨球材质均为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 球料质量比为 10:1。为防止球磨过程中样品被氧化, 将球罐抽真空后再充入氩气保护。每球磨 1 h, 停机 15 min 以避免过热, 共球磨 60 h。分别称取适量的球磨 1, 10, 20, 40, 60 h 合金粉末, 加入质量浓度为 3% 的聚乙烯醇溶液, 混合均匀涂在直径 2 cm 的泡沫镍上,

收稿日期: 2008-02-15

基金项目: 国家“863”计划(2009AA05Z105), 国家自然科学基金(50771068, 50571071) 和辽宁省自然科学基金(20062049)资助项目

作者简介: 张 辉, 男, 1959 年生, 博士, 教授, 沈阳师范大学, 辽宁 沈阳 110034, 电话: 024-86593006, E-mail: huizhangking@sina.com

用压力机压成形, 焊上导线, 制备成储氢合金电极。

采用X射线粉末衍射方法(XRD)对合金的相结构进行分析, 衍射仪型号为日本理学D/MAX-rA衍射仪(CuK_{α}), 电压50 kV, 电流80 mA, 环境温度 (26 ± 2) °C。

储氢合金的电化学性能用美国EG&G公司生产的PARM273A和M5210电化学综合测试仪测试, 采用三电极系统即储氢合金为工作电极、 $NiOOH/Ni(OH)_2$ 辅助电极, Hg/HgO 为参比电极, 电解液为6 mol/L KOH溶液。合金的放电容量测试前, 电极先在电解液中静置30 min, 使其充分浸润, 然后以500 mA/g的电流密度充电60 min, 结束后静置10 min, 再以50 mA/g的电流密度放电。储氢合金的动电位极化曲线测试的扫描范围为 $-0.2\sim 0.8$ V; 扫描速度0.5 mV/s。采用Cview2软件对实验数据进行拟合。储氢合金交流阻抗谱测试的频率范围为100 kHz~5 mHz, 振幅为5 mV, 采用Zview2软件对实验数据进行非线性拟合。

2 结果与讨论

2.1 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金的 XRD 分析

对机械合金化法制备的 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金粉末进行 X 射线衍射(XRD)分析, 图 1 为 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金粉末经不同球磨时间的 XRD 图谱。可见, 合金粉末在球磨 1 h 后产生了一个新相, 它的特征峰在 36.2° 和 65.2° , 此新相为 $Mg_{17}Al_{12}$ 。随着球磨时间的增加, 衍射峰的相对强度明显下降, 衍射峰变宽, 合金粉末的平均晶粒尺寸减少, 内应力增大, 这是由多晶向纳米晶态转变的过程。球磨 60 h 后, 合金粉末的平均晶粒尺寸约为 43 nm。

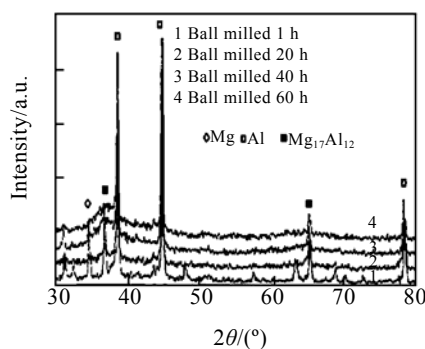


图 1 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $Mg_{58}Al_{42}$ hydrogen storage alloyed powders

2.2 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金的放电容量测试

图 2 是 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金经不同球磨时间的放电曲线。其放电时间及放电容量见表 1。可见, $Mg_{58}Al_{42}$

储氢合金的最大放电容量为球磨 20 h 的试样, 放电时间为 330 min, 放电容量为 275.0 mAh/g。其放电容量随着球磨时间的延长呈先增加后减少的趋势, 即球磨的前期(约 0~20 h), 放电容量随球磨时间的延长而增加, 当球磨继续进行进入后期阶段(约 >20 h), 放电容量呈下降的趋势。事实上, $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金的放电容量受两个相互关联的因素影响^[18]: 其一, 球磨改变了储氢合金的微结构, 它改变了储氢合金的氢化性能, 有利于合金放电容量的提高; 其二, 球磨的微结构因晶粒细化而有利于合金的吸放氢, 但该微结构在碱性电解液中极易腐蚀, 导致储氢活性物质的减少, 从而降低了合金的放电容量。由此推论, 球磨的前期阶段, 储氢合金的放电容量主要受第一种因素的影响, 而球磨后期, 由于晶粒细化, 因合金中活性物质损失又使得合金的放电容量降低, 合金的放电容量的变化主要受第二种因素的影响。

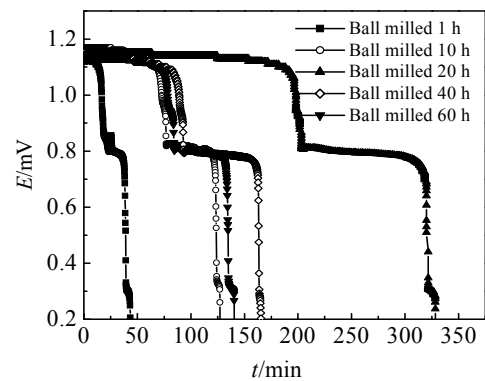


图 2 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金的放电曲线

Fig.2 Discharge curves of $Mg_{58}Al_{42}$ hydrogen storage alloy

表 1 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金的放电容量

Table 1 Discharge capacities of $Mg_{58}Al_{42}$ hydrogen storage alloy

Ball milled time/h	Discharge time /min	Discharge capacity /mAh·g ⁻¹
1	45	37.5
10	127	105.8
20	330	275.0
40	167	139.1
60	140	116.7

2.3 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金动电位极化曲线测试

图 3 是 $Mg_{58}Al_{42}$ 储氢合金经不同球磨时间的动电位极化曲线。可见, 不同球磨时间的极化曲线形状大都相同, 最初随着阳极电位的升高, 合金的电流密度快速上升, 合金的溶解加速, 这一区域称为活性溶解区。接下来, 合金以维钝电流的速度进行溶解, 而且维钝电流基本上与电极电位的变化无关, 这一区域为

合金的稳定钝化区,合金的钝化区间大都在-1.1~-0.9 V 范围内,钝化后阳极电流迅速降低,出现 2 次钝化,但钝化区间很短。随着阳极电位的继续增加,出现了 3 次钝化现象。

Cview2 软件拟合出的腐蚀电化学参数见表 2。其中, β_a 为阳极塔菲尔斜率, β_c 为阴极塔菲尔斜率, E_{cor} 为腐蚀电位, I_{cor} 为腐蚀电流密度。可见,随着球磨时间的增加,腐蚀电位随球磨时间的延长先正移而后负移,腐蚀电流密度随球磨时间的延长呈现先减小后增大的趋势,其中球磨 10 h 时,腐蚀电流密度最小即腐蚀速度最慢。事实上,晶粒尺寸对 Mg-Al 系合金腐蚀行为的影响包括两方面的作用:第 1 随着球磨时间的增加,晶粒细化,合金中存在大量的晶界,晶格畸变能大,具有较高的活性,容易发生化学反应形成钝化膜,从而降低合金的腐蚀速率;第 2 随着球磨时间的增加,合金表面钝化膜尺寸也降低,它的溶解速率也加快,这又使合金的腐蚀速率加快。球磨时间的前期(约 0~10 h),腐蚀电流密度随着球磨时间的延长而减小,即第 1 方面起主导作用,合金腐蚀速度减慢;当球磨继续进行进入后期阶段(约 >10 h),腐蚀电流密度随着球磨时间的延长而增加,即第 2 方面起主导作用,合金腐蚀速度加快。

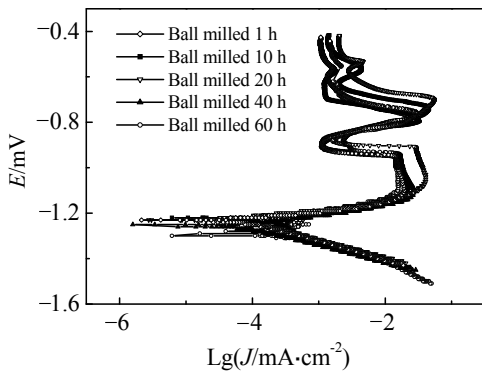


图 3 Mg₅₈Al₄₂ 储氢合金的动电位极化曲线

Fig.3 Polarization curves of Mg₅₈Al₄₂ hydrogen storage alloy

表 2 Mg₅₈Al₄₂ 储氢合金动电位极化曲线拟合电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of Mg₅₈Al₄₂ hydrogen storage alloy

Ball milled time/h	β_a /mV	β_c /mV	E_{cor}/V	$I_{cor}/\times 10^{-5} A \cdot cm^{-2}$
1	21.50	61.64	-1.229	1.636
10	22.33	38.78	-1.222	1.533
20	48.68	63.95	-1.230	3.484
40	34.25	68.17	-1.255	3.908
60	96.40	54.75	-1.256	5.690

2.4 Mg₅₈Al₄₂ 储氢合金交流阻抗测试

储氢合金是一种新型的功能材料,在与氢气的反应中,它能吸收大量的氢气,形成金属氢化物,具备很高的反应活性,可以用作储氢和析氢电极。水分子在电极表面放电生成氢原子,在电解初期,大部分氢原子进入合金晶格而溶解,极少部分氢原子可从表面脱附,析出氢气;当氢的溶解达到饱和时,氢原子从表面脱附,氢气大量析出。对金属电极的吸氢反应,采用等效电路模拟分析交流阻抗谱结果。

图 4 是 Mg₅₈Al₄₂ 储氢电极合金经不同球磨时间的交流阻抗谱。它们都由一个不规则的半圆组成,这个容抗弧代表了合金电极表面的电化学反应,其特征由电极的表面放电过程与双电层电容决定,也表明在吸放氢反应过程中有电化学极化的存在,合金的电极反应的速率控制步骤由合金/电解质溶液界面的电荷迁移所控制。由于电极表面的多孔性、粗糙性和不均匀性,采用常相位元件(CPE)来代替双电层电容(C)。此时的等效电路图如图 5 所示。其中 R 为溶液电阻; R₁ 为电化学反应电阻; CPE_{dl} 为常相位元件。CPE_{dl} 的阻抗可表示为:

$$Z = Y_0^{-1} \omega^{-n} [\cos(n\pi/2) - j \sin(n\pi/2)]$$

式中 Z 为 CPE_{dl} 的阻抗, j 为单位虚部, ω 为角频率, Y₀ 为常数, n 为指数(0 ≤ n ≤ 1)。

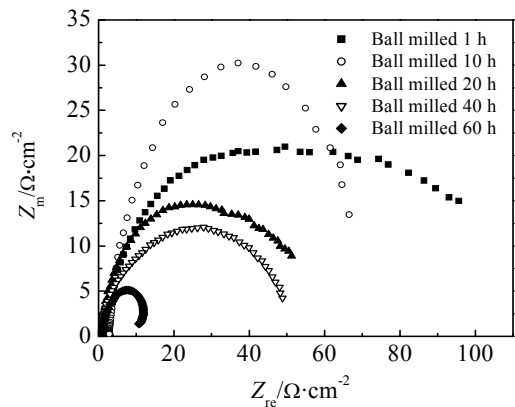


图 4 Mg₅₈Al₄₂ 储氢合金的交流阻抗谱

Fig.4 EIS plots of Mg₅₈Al₄₂ hydrogen storage alloy

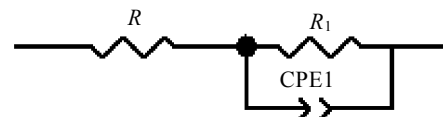


图 5 Mg₅₈Al₄₂ 储氢合金的等效电路

Fig.5 Equivalent circuit of Mg₅₈Al₄₂ hydrogen storage alloy

根据等效电路采用 Zview2 软件拟合,电极等效电

路的电化学反应电阻和相对应的 CPE_{dl} 值, 列于表 3。从表中可以看出, 电化学反应电阻 R_1 随球磨时间的延长呈现先增大后减小的趋势, 球磨时间的前期(约 0~10 h), R_1 随着球磨时间的延长而增大, 极化阻力增大, 合金腐蚀速度减慢, 当球磨继续进行进入后期阶段(约 >10 h), R_1 随着球磨时间的延长而减小, 极化阻力减小, 合金腐蚀速度加快。而 Mg₅₈Al₄₂ 储氢电极合金的 $CPE-T$ 则是随着球磨时间的延长而逐渐增大, 说明随着球磨时间的延长, 合金的比表面积增加。

表 3 Mg₅₈Al₄₂ 储氢合金的等效电路元件参数

Table 3 Equivalent circuit parameters of Mg₅₈Al₄₂ hydrogen storage alloy

Ball milled time/h	R / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_1 / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$CPE1-T$ / $\times 10^{-3} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$CPE1-P$
1	1.287	57.16	1.346	0.7635
10	2.868	68.12	1.858	0.9193
20	0.5881	47.33	6.312	0.7624
40	0.1244	41.29	11.39	0.7111
60	0.4651	13.95	16.24	0.6222

3 结 论

1) Mg₅₈Al₄₂ 合金粉末经球磨后产生了 Mg₁₇Al₁₂ 新相。随着球磨时间的增加, 合金粉末的平均晶粒尺寸减小。

2) Mg₅₈Al₄₂ 合金的放电容量随球磨时间的延长先增加而后降低, 其中球磨 20 h 时, 放电容量最大, 为 275.0 mAh/g。

3) Mg₅₈Al₄₂ 合金的动电位极化曲线出现了钝化现象, 合金腐蚀电流随球磨时间的延长先增加而后降低, 其中球磨 10 h 时, 腐蚀电流密度最小即腐蚀速度最慢。

4) 电化学反应电阻随球磨时间延长先增大而后则减小, 即合金的腐蚀速度随球磨时间延长先加快而后则减慢。 $CPE-T$ 则是随着球磨时间的延长而逐渐增大。

参考文献 References

[1] Yuan H T, Li Q D, Song H N *et al.* *J Alloy & Comps*[J], 2003, 353: 322

- [2] Reilly J J, Wiswall R H. *Jr-Inorganic Chemistry*[J], 1968, 7: 2254
- [3] Ao Ming(敖 鸣), Wu Jing(吴 京), Wang Qidong(王启东) *et al.* *Journal of Zhejiang University*(浙江大学学报)[J], 1984, 18(6): 126
- [4] Ye L, Lei Y Q, Chen L X. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 311: 194
- [5] Iwakura C, Inoue H, Zhang S G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1998, 270(1~2): 142
- [6] Douglass D L. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 1975, 6A: 2179
- [7] Mintz H M, Malkiely S, Gravra Z. *J Inorg Nucl Chem*[J], 1978, 140: 1949
- [8] Nachman J F. *Metal-Hydrogen Systems*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1982: 577
- [9] Lupu, B, Bucur R V. *Proc Miami Int Symp on Metal-Hydrogen Systems*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1982: 437
- [10] Zaluski L, Zaluska A, Strom-Olsen J O. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1997: 253/254, 70
- [11] Suryanarayana C. *International Materials Reviews*[J], 1995, 40(2): 41
- [12] Jvanov E. *Journal of the Less-Common Metals*[J], 1987, 232: 25
- [13] Ming A, Pourarian F, Shimizu S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1995, 223: 1
- [14] Jung B C, Lee K S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1997, 253/254: 605
- [15] Guoxian L, Erde W, Shoushi F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1995, 223: 111
- [16] Zhang Haifeng(张海峰), Lu Manqi(吕曼祺), Hu Zhangqi(胡壮麒) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 1994, 30(10): 459
- [17] Zhu Wenhui(朱文辉), Zhu Min(朱 敏), Gao Yan(高 岩) *et al.* *Journal of the Chinese Rare Earths Society*(中国稀土学报)[J], 1999, 17(4): 313
- [18] Wang Zhongmin(王仲民), Zhou Huaiying(周怀营), Gu Zhengfei(顾正飞) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(2): 316

Preparation and Electrochemical Properties of Mg₅₈Al₄₂ Hydrogen Storage Alloy

Zhang Hui, Wang Ting, Cao Zhongqiu, Zhang Guoying
(Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: Mg₅₈Al₄₂ hydrogen storage alloy was prepared by mechanical alloying (MA) method and its microstructural characteristics

and electrochemical properties such as discharge capacities and corrosion mechanisms were investigated by XRD, PARM273A and M5210 electrochemical apparatus. The results show that the X-ray diffraction peaks have a deviation and broadening with increment of ball milling time because of fine grain size and internal stress. The discharge capacities of the present alloy increase at the beginning of ball milling and afterwards decrease with increment of ball milling, discharge capacity of which is biggest when it is milled for 20 h. There are passivation phenomena in potentiodynamic polarization curves. The corrosion current densities of the present alloy increase with time at the beginning of ball milling and afterwards decrease. The electrochemical impedance spectroscopies(EIS) of the present alloy are composed of single capacitive loop and electrode reaction is controlled by charge transfer at alloy/electrolyte interface. The CPE- T of alloy increases. It showed that the specific surface areas of the alloy increase with ball milling time.

Key words: Mg-based hydrogen storage alloy; electrochemical properties; electrochemical impedance spectroscopy(EIS)

Biography: Zhang Hui, Ph. D., Professor, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, P. R. China, Tel: 0086-24-86593006, E-mail: huizhangking@sina.com