

# 元素取代法改善镁基储氢合金性能的研究进展

袁华堂 冯 艳 宋赫男 王一菁

(南开大学新能源材料化学研究所 南开-天津大学联合研究院 天津 300071)

**摘 要** 镁基储氢合金的优点是储氢能力高、价格底、储量丰富。但是由于其在动力学和热力学以及抗腐蚀性方面存在不足, 所以需要对其进行性能的改善。本文全面介绍了元素取代法对改善镁基合金性能的研究进展。

**关键词** 镁基合金 储氢 元素取代

## The Development of Improving on the Characteristics of Magnesium Hydrogen Storage Alloys by Means of Elements Substitution

Yuan Huatang, Feng Yan, Song Henan, Wang Yijing

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Unite Institute of Nankai-Tianjin University, Tianjin 300071)

**Abstract** The advantage of magnesium-based hydrogen storage alloys is that they have high hydrogen storage density, low cost and abundant resources. But since these are some drawbacks for use in the aspects of dynamics, thermodynamics and anti-corrupt, it is necessary to improve their propesties. In this paper, the developments of improving on the propesties of Magnesium-based hydrogen storage alloys by means of elements substitution have been reviewed briefly.

**Key words** Magnesium-based hydrogen storage alloys, Hydrogen storage, Elements substitution

在环境问题日益突出的今天, 人们需要绿色的能源材料, 氢能是最好的选择<sup>[1]</sup>。储氢材料用于储氢能很好地解决氢的贮存和运输问题。由于 Mg 密度小( $1.74\text{g/cm}^3$ )、储氢能力高(7.6%)、价格低、储量丰富而使之成为一种很有前途的储氢合金, 其典型代表为  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , 该类合金储氢量高达 3.6(wt)%, 理论容量为  $999\text{mAhg}^{-1}$ , 重量轻, 解吸等温线平坦, 滞后小, 是移动装置上理想的储氢合金。

然而, 镁基合金的主要缺点是: (1)吸放氢温度高( $>200^\circ\text{C}$ ), 吸放氢速度较慢, 反应动力学性和热力学性能较差; (2)镁及其合金的性质活泼, 空气中易在表层生成氧化膜, 在水溶液中易被氧化成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 所以抗腐蚀性能较差。这些缺点都成为其实用化的障碍, 严重妨碍了氢的吸附, 所以活化处理时需要很长的诱导期。本文简要介绍元素取代对镁基合金性能的改善。

### 1 镁基合金的合成方法

---

袁华堂 男, 56 岁, 教授, 从事材料化学研究。

国家重点研究开发规划项目(G2000026405), “国家 863 计划(2001AA5150), 天津市自然科学基金(013603211)及南开-天津大学联合基金资助项目

2002-12-09 收稿, 2003-01-24 修回

### 1.1 高温熔炼法

高温熔炼法是最经典的制备方法。此法的优点在于设备简便易得,产率高,易于产业化。对于镁基合金来说,因镁易于挥发,不作任何保护就熔炼会损失很大,甚至会导致合成失败。另外实验证实此法合成的合金吸氢需反复活化多次才能吸氢,这可能是氢在熔炼法合成的晶态合金中扩散速率较慢,较难形成吸放氢所需的通道。

### 1.2 化学合成法

化学合成法是利用某些化学反应得到沉淀,沉淀过滤后灼烧得到产物。该法合成的合金催化活性高,合金不需要长时间活化即可吸氢,并且吸放氢速度快。但该法工艺复杂,操作繁琐,适应性也不好。

### 1.3 固相扩散法

此法是基于常规固态反应的一种合成方法<sup>[2]</sup>。是利用金属镁易于扩散的特点,将各种原料混合压片后在惰气保护下高温扩散从而合成产物。这种方法可视为对熔炼法的改进,由于采取了一定措施,如高压惰气保护等,抑制了镁的挥发。此法优点是相对来说工艺周期较短,条件温和,不需要高温,简单方便,易于操作和控制合金的组成,因而特别适用于熔点相差比较大的金属元素合成合金,还有比表面大等优点。同时制备的样品活化容易,得到的合金气固相反应性能突出,容量和吸放氢平台都很好。缺点是设备要求比熔炼法高,且过去合成的合金电化化学性能不能令人满意。

### 1.4 氢化燃烧合成法

此法可以直接制备  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  金属氢化物<sup>[3]</sup>,其原理是在氢气保护下点燃合成所需的几种原料,最终得到吸氢后的镁基合金。该法适用于大规模生产,有利于节约时间和能源。如 Li 等<sup>[4]</sup>实验所述,尽管氢化过程不完美,即使没有活化过程亦可以通过此法合成镁基合金,他们在实验中还发现,300~823K 通过此法合成  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  在经历了两个吸放氢循环时共发生了 9 个反应, $\text{Mg}_2\text{Ni}$  在第二个循环后的 X 射线强度是第一个循环的 1/6,而  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  则是 6 倍<sup>[5]</sup>。

### 1.5 机械合金化法(MA)

机械合金法(MA)避免熔化金属,通过固态反应来合成化合物。研究表明<sup>[6,7]</sup>,Mg 氢化层的厚度大于 50 $\mu\text{m}$  就会成为放氢的动力学障碍。为了使 Mg 充分吸氢,其粉末的颗粒直径应在 60~100 $\mu\text{m}$  范围内。用这种方法来制备 Mg 基合金已被证明是一种非常有效的方法<sup>[8,9]</sup>。将纯 Mg、Ni 粉末进行机械球磨,不仅可以制备出 Mg-Ni 机械混合物、金属间化合物、非晶,而且还由于机械合金化过程中所造成的粉末颗粒的极度细化和颗粒内部严重机械变形,大大地增加了合金的表面积和表面原子活性以及内部缺陷,因此 Mg-Ni 合金的吸放氢热力学和动力学性能较熔炼合金有了很大的改善。

## 2 典型镁基合金 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 及其性能改善

### 2.1 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 合金的制备

先前对储氢合金的性质研究表明, $\text{Mg}_2\text{Ni}$  具有很高的储氢容量约 3.6(wt)%,是储氢体系中最有希望的物质。

制备  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  系纳米晶合金有三个途径<sup>[10,11]</sup>: (1)将组成合金的纯金属粉末(Mg 和 Ni)通过高能球磨机进行机械合金化; (2)在高能球磨机中将已熔炼好的储氢合金( $\text{Mg}_2\text{Ni}$ )晶态进行球磨, 破碎至纳米级颗粒; (3)快速淬灭法<sup>[12]</sup>。通常  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  仅在  $250^\circ\text{C}$  以上高温下吸氢。在这温度下生成的  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  为立方结构( $a=0.6490\text{nm}$ )<sup>[13]</sup>, 温度降低时, 结构随之变化。低温时  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  是一个较复杂的单斜结构, 其空间群为  $C\frac{2}{m}$ , 晶胞参数为  $a=6.496\text{\AA}$ ,  $b=6.412\text{\AA}$ ,  $c=6.602\text{\AA}$ ,  $\beta=93.023^\circ$ <sup>[14]</sup>。

很明显,  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  在高温氢化要比在低温氢化容易得多。低温吸氢反应很慢, 在 30min 内每分子只能吸收二原子氢<sup>[15]</sup>。在高温  $300^\circ\text{C}$  时吸氢的速度非常快<sup>[16,17]</sup>。然而,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  通常氢化的条件为温度  $250\sim 350^\circ\text{C}$ ,  $15\sim 20\text{bar}$  大气压; 在  $250^\circ\text{C}$  以下, 不发生任何有实际意义上的吸氢, 甚至在  $250^\circ\text{C}$  以上,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  在氢化前也要被活化, 即在高温( $325^\circ\text{C}$ )高压(20bar)下退火。这种活化过程要反复多次才能达到可逆吸氢的特性。

## 2.2 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 合金的改性

近年来, 纳米晶、非晶概念已被应用于储氢合金, 纳米晶和非晶或两者混合物与其相应常规晶粒尺寸的储氢合金相比, 表现出较高的活化性能<sup>[18,19]</sup>, 能在室温下吸放大量的氢, 且表现出很快的吸氢速率。Zaluski 等用高能球磨机制备的  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  具有  $20\sim 30\text{nm}$  的晶粒尺寸<sup>[20]</sup>, 这种合金在低于  $250^\circ\text{C}$  时可以吸氢, 不需预先活化。而常规合金需要在  $325^\circ\text{C}$  以上的氢气气氛中活化多次后才能使用。他们认为, 在球磨过程中已经产生了非常活泼的活性中心, 具有较强的催化氢分解的能力。Singh 等<sup>[21]</sup>用此方法合成出晶粒更细的  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  纳米晶, 其尺寸为  $4\text{nm}$ , 在  $300^\circ\text{C}$  下热处理 30min 后, 氢化反应能非常容易地进行。将  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金在氢气气氛下球磨可以使吸氢量达到  $1.6\%(\text{MgNi}_{1.8}\text{H}_{1.8})$  而不破坏  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  相的晶体结构<sup>[22]</sup>, 生成的金属氢化物在  $167^\circ\text{C}$  下就能分解, 合金具有的这些优越性归咎于形成了某种纳米级的复合结构, 它是由具有晶体点阵结构主体相与畸变的表面相构成的。在前人的基础上, 近年来, Ji 等的实验结果表明, 反应起始时的成分很大程度上的影响  $30<\text{Ni}<70(\text{at}\%)$  成分的无定型化, 不同的成分通过两种不同的途径非晶化: 当镁含量较多时, 粉末首先形成金属间化合物  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , 而后成为无定形相; 当 Ni 含量较多时, 可直接由粉末获得热力学平衡相  $\text{MgNi}_2$ 。

Zhang 等<sup>[23]</sup>研究表明, 机械合金化制备的非晶  $\text{MgNi}_x$  ( $x\geq 1$ ) 随着  $x$  值的增大, 合金的循环性能有所提高。

Liu<sup>[24]</sup>等认为非晶  $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$  合金衰减的主要原因是 Mg, Ni 氧化物的形成。

Berlouis 等<sup>[25]</sup>用机械合金化法合成纳米晶 Mg-Ni 合金后, 用热分析法研究了纳米晶 Mg-Ni 合金的吸放氢特性, (Ni 和含量从  $0.1(\text{at}\%) \sim 10(\text{at}\%)$ ) 放入到  $3\text{MPa}$  的氢气中, 使用差热扫描热量测定技术和热解重量分析仪(TGA)来进行测试。把合金在氢气中加热后可以得到合金的稳定焓。随着 Ni 含量的增加, 焓值也在增加。由于在合金表面分离游离氢的过程中 Ni 可以促进在合金化中更加迅速的吸氢, 所以合金在  $3\text{MPa}$  下可显现出快速的吸氢能力, 而且。在  $80\sim 500^\circ\text{C}$  之间, 这种 Ni 的分离氢的能力。

Song 等<sup>[26]</sup>研究了机械合金化合成  $\text{Mg}-10(\text{wt}\%)\text{Ni}$  合金的放氢动力学。研究表明  $\text{Mg}-10(\text{wt}\%)\text{Ni}$  合金的放氢放应的速度控制步骤决定于与实验结果比较的理论速率方程。研究了在

575~615K 和氢气压力 0.52~2.6bar 下的放氢反应, 认为速率控制步骤是氢气在  $0 < H_a < 0.5$  范围内  $\alpha$ -固相溶液中的成核过程。

Liu 等<sup>[27]</sup>通过机械球磨按设定的比例混合的纯金属粉末合成了一系列的 Mg-Ni-M(M=Ni, Co, Al, Ti, Zn, Mn, Fe, Zr, W, Cr, Se 和 C)合金并研究了这些合金的电化学性能。

### 3 新型 $Mg_3MnNi_2$ (M=Al,Ti)合金对镁基合金性能的改善

以前的研究都是以  $Mg_2Ni$  相为起点进行该性研究的, 笔者研究发现在  $Mg_{2-x}Al_xNi$  和  $Mg_{2-x}Ti_xNi_{1-y}Mn_y$  系列合金中存在立方结构的新物相, 用 X 射线粉末衍射及多相 Rietveld 分析证实,  $Mg_3MnNi_2$ (M=Al,Ti)相空间群为 Fd3m。

$Mg_3AlNi_2$  结晶学数据和原子间键长值表示, Al 对  $Mg_2Ni$  中 Mg 的部分取代, 使新型合金具备了  $Mg_2Ni$  合金所不具备的结构特点。首先是晶体结构稳定性的提高。 $Mg_3AlNi_2$  相以 Ni 为中心的配位数是 12, 晶胞体积是  $1539.75\text{\AA}^3$ , 晶体密度值为  $3.748\text{g/cm}^3$ , 而  $Mg_2Ni$  相的配位数是 10, 晶胞体积是  $604.5\text{\AA}^3$ , 晶体密度为  $2.981\text{g/cm}^3$ , 较大的晶胞体积和较高的配位数, 使  $Mg_3AlNi_2$  新型合金晶体结构比  $Mg_2Ni$  要稳定。第二是新型合金中 Mg—Ni 键长是 0.2909 和 0.2766nm, 结构比  $Mg_2Ni$  中 0.2642 和 0.268nm 长, 意味着新型合金中 Mg—Ni 键键强较  $Mg_2Ni$  键弱。实验结果表明, 与  $Mg_2Ni$  相比,  $Mg_3MnNi$ (M=Al,Ti)相具有更好的稳定性、更大的晶胞参数、更大的密度、Mg—Ni 键的键长也更长。新相比较长的 Mg—Ni 键键长使得氢化物的稳定性降低, 氢的位能下降, 氢更容易在体相中扩散, 从而使合金具有更好的活化性能、更低的吸放氢温度、更高的放电容量和循环寿命。新相的发现为镁基合金的发展提供了更多的研究起点, 开创一个新的研究领域。

## 4 镁基合金性能的改善的方法

### 4.1 合金元素的取代

元素的取代仍然是  $Mg_2Ni$  系合金改性的主要方法。此方法一般以主族或过渡金属元素部分取代 Mg, 而且取代成分往往不如 Mg 易于氢化; 以其它过渡金属元素取代 Ni, 应选择易于稳定原化合物的成分<sup>[28]</sup>。通过元素取代来降低其吸放氢温度, 同时保持较高的吸氢量。加入其它的元素可起到催化的作用。还可以调节吸放氢时的平台压力, 一般认为, 这些取代元素使合金的晶胞体积增大是降低平台氢分压的主要原因。

### 4.2 表面处理及合金粉末的表面包覆

储氢合金在充放电过程中的粉化和氧化问题严重影响了电池的综合性能, 为了减少这些现象的影响, 对合金粉进行表面改性处理。其目的在于在不改变储氢合金整体性质的条件下改变合金的表面状态, 从而提高合金的某一方面或整体的性能。常见的表面处理方法有: 合金的氧化溶解和表面化学修饰(酸、碱、还原剂、置换处理)、合金表面的电化学氧化、合金表面的物理修饰(合金的表面化学包覆)、合金表面金属学修饰、表面涂覆和表面电镀<sup>[29]</sup>。镁极易氧化, 所以在合金表层很容易形成氧化膜(MgO), 氧化物的存在阻碍了 Mg 进一步吸氢, 所以表面修饰是十分必要。

### 4.3 机械球磨法

文献中将球磨法称为 MG (Mechanical Grinding), 以区别 MA (Mechanical Alloying)。MG 与 MA 工艺上相似, 但两者目的不同, 应予以区分。MG 法是把  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金粉末跟 Ni 粉或是其它的金属粉末一起球磨, 降低  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金粉末的颗粒尺寸, 加快氢的扩散速率, 同时在  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金颗粒的表面包覆上一层金属粉末, 从而提高合金表面的催化性能。经过 MG 处理的合金, 呈微晶、纳米晶或者非晶结构, 而 Ni 粉仍然保持多晶状态, 这跟球磨处理的时间和球磨的转速有关, 运用 MG 法可以控制镁基合金的颗粒尺寸和表面状态以及表面覆盖层的厚度。通过在合金的表面形成一层疏松的表面层, 能够显著地提高合金表面的活化中心, 提高合金表面的催化性能。

#### 4.4 合成镁基合金复合材料

所谓复合体系就是将两种储氢合金体系合二为一, 其目的是希望以一种体系作催化剂, 来催化另一体系的吸氢反应。Yang 等<sup>[30]</sup>曾证实蓬松的  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}$  对于各种储氢合金都有较好的催化作用。加入的合金镶嵌在 Mg 或  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金颗粒的表面, 改变颗粒表面的结构和相的类型, 提供活性中心以及吸放氢和氢扩散的通道。镁基合金的多相结构相互作用极大提高了镁基储氢合金的性能。因此, 复合材料比单相 Mg 或  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  具有更高的活性和更高的吸氢效率。镁基合金主要与  $\text{AB}_5$ 、AB、 $\text{AB}_2$ 、 $\text{A}_2\text{B}$  型、金属和非金属的复合, 这些另外有综述进行报道<sup>[31]</sup>。

本文主要介绍元素取代法对镁基合金性能的改善。

### 5 元素取代对镁基合金性能的改善

#### 5.1 元素取代改善镁基合金的电化学性能

Xue 等<sup>[32]</sup>研究表明, 在放电电流密度为  $200\text{mA/g}$  时  $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$  ( $x=0.2, 0.3$ ) 合金可充放电循环 50 次, 容量仍保持在  $200\text{mAh/g}$  以上。Al 的加入提高了放电电压平台(电压超过  $1.2\text{V}$ ), 阻止  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  进一步氧化, 在某种程度上延长的其循环寿命。而且还发现 Al 成分与电流密度对合金循环寿命的影响是不同的。对于合金稳定性来说, 最佳的组成为  $\text{Mg}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}$  和  $\text{Mg}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{Ni}$ 。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  在合金中起到防蚀剂的作用。

Cui 等<sup>[33]</sup>的实验表明, 在  $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 水溶液中, 向  $\text{Mg}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$  合金上附着少量的  $\text{RuO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  可以明显的增加放电容量和放电速度, 但却导致了放电滞后, 缩短了循环寿命。

Goo 等<sup>[34]</sup>研究了  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{Ni}$  ( $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 储氢电极, Zr 成分的加入使循环寿命和比容量有所提高,  $x=0.3$  合金电极最大放电容量为  $530\text{mAh/g}$ 。

Nohara 等<sup>[35]</sup>的工作表明, MA 制备的  $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$  并没有改变  $\text{MgNi}$  合金的放电容量, 但改善了镁基合金在 Ni-MH 电池中的循环寿命。

Zhang 等<sup>[36]</sup>合成了  $\text{Mg}_{90-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_x$  ( $x=50, 55, 60$ ) 三元储氢合金, 并研究了它的电化学性能。结果表明, 随 Ti 含量的增加, 合金电极的循环稳定性有所提高。

Orimo 等<sup>[37]</sup>研究在  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  中的非定型相, 有一个可混合的高台区域中, 压力为  $3 \times 10^{-4}\text{MPa}$ , 在室温下用电化学  $p$ -C 等温线测试仪进行清楚的检测。

笔者系统化研究了三元镁基合金体系  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}$  (M 为第四周期过渡元素) 及二种四元体系  $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y$ 、 $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y$  ( $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ )。发现用固相扩散法合成的三元镁基合金体系中, 当 M 为 Ti 和 Cu 时合金吸放氢性能得到明显改善, 同时添加 Ti 和 Cu 的  $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y$

四元合金, 不经反复活化即可吸放氢。但 Ti 和 Cu 的作用有矛盾性, 即 Ti 能够提高合金的抗腐蚀性而 Cu 可提高吸放氢平台但抗腐蚀性降低, 同时其体系电化学性质差。在用固体扩散法合成的  $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y$  四元合金中存在一种有吸氢能力的新相。

笔者还研究了采用球磨+固相扩散法成功地合成了  $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.5-x}\text{V}_x\text{Ni}$  系列合金, 在  $550^\circ\text{C}$  Ar 气保护下, 恒温 6h, 可制备出  $\text{Mg}_3\text{AlNi}_2$  含量较高的镁基合金。XRD 分析表明, 该系列主相是具有立方结构的  $\text{Mg}_3\text{AlNi}_2$  相。V 的加入使合金晶胞体积增大。Al 和 V 的含量影响  $\text{Mg}_3\text{AlNi}_2$  相的含量、电化学性能、循环稳定性和高倍率放电性能。未经任何处理的  $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.3}\text{NiV}_{0.2}$  合金最大的放电容量达  $333\text{mAhg}^{-1}$  ( $50\text{mA/g}$ ,  $-0.5\text{V}$  vs.  $\text{HgO/Hg}$ )。采用机械合金化(MA)方法制备  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  型储氢合金, 并详细研究了合金的结构和电化学性能。XRD 和 TEM 结果表明,  $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.3}\text{NiV}_{0.2}$  合金具有纳米晶和非晶结构。用 Al 和 V 替代 Mg 改善了 MA  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  的电化学性能, MA 80h  $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.3}\text{NiV}_{0.2}$  合金电化学放电容量达到了  $371\text{mAhg}^{-1}$  ( $50\text{mA/g}$ ,  $-0.5\text{V}$  vs.  $\text{HgO/Hg}$ )。利用 SEM、XRD 及 EDAX 等分析手段对  $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.3}\text{NiV}_{0.2}$  合金和 MA  $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.3}\text{NiV}_{0.2}$  合金电化学性能的衰减原因进行了全面研究, 发现 DM  $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.3}\text{NiV}_{0.2}$  合金容量衰减的主要原因是合金微晶粉化和氧化腐蚀生成  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}$ ; 而 MA  $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.3}\text{NiV}_{0.2}$  合金衰减的主要原因则是合金表面氧化生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

定增加, 这样, 破坏了活化特性, 有利于吸放氢。

## 5.2 元素取代改善镁基合金的热力学和动力学性能

Kohno 等<sup>[38]</sup>也报道了用电负性更高的金属元素(例如 Al 和 Mn)部分替代 Mg 能显著地降低合金的吸氢温度。

Zhang 等<sup>[39]</sup>的实验发现, 在温和的合成条件下( $580^\circ\text{C}$  和 4h), 通过球磨扩散法可以成功的合成三元合金  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zr}_x$  ( $0 < x \leq 0.3$ )。该合金中主相为  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , 为六方晶体结构。用 Zr 替代三元合金  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zr}_x$  ( $0 < x \leq 0.3$ ) 使合金的表面积(约为  $1.20\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )增大。随着 Zr 的加入, 放氢热和离解温度随 Zr 的加入而降低, 观察到的最佳存储容量约为 3.3(wt)%, 从而提高合金的动力学性能。

在 Gross 等<sup>[40,41]</sup>的实验中, 以机械合金化方法在  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  中加入  $\text{LaNi}_5$  而成的化合物比纯的  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  的储氢量低, 但却有较好的吸氢动力学曲线, 随着  $\text{LaNi}_5$  增加至 40(wt)%, 相应的吸、放氢动力学曲线都有所提高。另外, 其吸放、氢速度比在纯的  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  中加入 1/3 (重量比) 的 Ni 成份要快得多,  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}+40(\text{wt})\% \text{LaNi}_5$  在  $250^\circ\text{C}$  时平均吸氢速率达  $8.2((\text{wt})\% \text{min}^{-1})$ , 放氢速率达  $1.0((\text{wt})\% \text{min}^{-1})$ , 最终容量达 3.7(wt)%, 比相同条件下纯  $\text{LaNi}_5$  快近 50 倍。在  $300^\circ\text{C}$  时经过一系列吸放循环后, 该化合物转变为一种 La、Mg 和  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  的粉末合金(粒径约为  $1\mu\text{m}$ ), 正是这种微观形态的转变和这种三相间的催化反应加强了这种化合物的特性。

Keda 等<sup>[42]</sup>研究发现, 以机械合金化法合成无定性  $(\alpha\text{-})\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{T}_x)$ 、( $\text{T}=\text{Co}, \text{Cu}$ ;  $x=0\sim 0.5$ )。一方面, Co 的替代使合金的晶化温度增加, 而 Cu 的替代则导致合金的晶化温度降低, 同时, Co 和 Cu 的替代使合金形成非晶态的焓值有了微小的改变; 另一方面,  $p$ - $C$  等温线亦表明取代后使氢的位能有部分的不稳定。

Terashita 等<sup>[43]</sup>研究表明, 将熔炼法制备的  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}$  ( $\text{M}=\text{无}, \text{Ni}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Y}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Cu}, \text{Mn}$ ) 和 Ni

粉机械合金化制备出非晶  $\text{Mg}_{2.1}\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}$ , Ca 的替代使放氢容量从 1.8(wt)% (M=无)增长到 2.1(wt)% (M=Ca)。而且所有的合金的放氢温度都低于 400K。

Kadir 等对三元系合金  $\text{AB}_2\text{C}_9(\text{RMg}_2\text{Ni}_9)$  (R 为稀土金属)<sup>[44]</sup>和  $\text{CaMg}_2\text{Ni}_9$ <sup>[45]</sup>进行了研究, 发现用 Ca 替代 R 可提高合金的吸氢容量, 而用 Y 替代 R 对吸氢性质影响很小。又发现  $(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{MgCaNi}_9$ <sup>[46]</sup>改善了吸放氢容量。用 Ca 部分替代 Mg 和 La, 在 3.3 MPa  $\text{H}_2$ 、283K 的条件下,  $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})(\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68})\text{Ni}_9$  可吸氢  $\sim 1.87(\text{wt})\%$ <sup>[47]</sup>。人们还对 Ca, Mg, Y 元素与 Ni 合成的  $\text{A}_2\text{B}$ 、 $\text{AB}_2$ 、 $\text{AB}_3$  型<sup>[48~51]</sup>结构进行了研究, 对储氢容量与合金组成的关系还不清楚。

Tony 等<sup>[52]</sup>研究表明, 铸态纳米晶/非晶结构的  $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Mm}_5$  (Mm=富铈镧稀土合金)拥有非常好的吸氢动力学和吸氢容量, 其最大吸氢量为 4.0(wt)%,  $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Mm}_5$  合金的发现具有很重要的意义。

Orimo 等<sup>[53]</sup>报道非晶合金  $\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{T}_x)$  (T=Co, Cu;  $x=0-0.5$ ) 相对于  $\text{MgNi}$ , 其晶化温度会升高 (T=Co) 或降低 (T=Cu)。 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Ni}$  在  $x=0\sim 0.2$  时形成非晶相,  $x=0.3\sim 0.5$  时形成 CsCl 型晶态。

Tsushio 等<sup>[54,55]</sup>报道了非晶  $\text{MgNi}_{0.86}\text{Ml}_{0.03}$  (Ml=Cr, Fe, Co, Mn) 合金的氢化性质。当 Ml=Cr 时在 423K、压力为 0.01MPa $\sim$ 1MPa 条件下可放氢 0.4(wt)%。而 Ml=Co, Mn 放氢容量低于 0.1(wt)%。他们认为, 在非晶合金中, 氢化时不同位置氢的能量分布决定了放氢性质, 而能量分布取决于取代元素。为了使镁基合金能在较低温度下放氢, 选择适当的取代元素是很重要的。

Tsushio 等<sup>[56,57]</sup>的实验表明对于  $\text{MgNi}_2$  和  $\text{MgCu}_2$ , 其含氢相的不稳定性可能是由于可利用的填充空隙太小造成的, 而通过机械合金法、机械研磨、快速淬火等方法可以扩大可掺杂元素的范围并可以提供较好的晶体结构。

Spassov 等<sup>[58]</sup>研究了迅速固化的镁基合金  $\text{Mg-Ni-RE}$  (RE=Y 或 Mm) 的结构与储氢性能的关系。迅速冷却后的合金是无定性的或纳米无定性的, 在大量无定性的相中镶嵌着非晶体 (平均尺寸为 3nm)。这些合金的结晶化通过介稳相  $\text{Mg}_6\text{Ni}$  导致生成非晶材料, 对于  $\text{Mg}_{78}\text{Ni}_{18}\text{Y}_4$  合金来说, 非晶结构和中间相更具有热稳定性。结果表明, 合成适合储氢的稳定的非晶细微结构通过控制合成无定形或纳米无定形  $\text{Mg-Ni-Re}$  合金来形成。

Okumura 等<sup>[59]</sup>用机械合金化法合成了  $\text{Mg}_2\text{Ni-Mn}$ , 并研究了它的吸放氢性能, 结果表明, 在室温下, 在 250°C 下氢化后, 把样品暴露在氩气中, 吸氢量提高, 吸氢温度降低。

Khrussanova 等<sup>[60]</sup>用机械合金化法合成  $\text{Mg-Ti-V-Fe}$ , 并研究了其吸氢特性。

Dehouche 等<sup>[61]</sup>报道, 用高压机械球磨合成  $\text{MgH}_2\text{-V}$ , 并延长转速来研究吸放氢特性的影响, 以及纳米晶  $\text{MgH}_2\text{-V}$  组分结构的影响。使用增加到 2000r/min 在 300°C 下做纳米复合氢化物的吸放氢测试。

Ikedo 等<sup>[62]</sup>研究了用机械合金化法合成了非定型  $(\text{a-Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{T}_x))$  (T=Co, Cu)  $x=0\sim 0.5$ , 同过加入 Co/Cu 的组分来使结晶的温度升高 / 降低, 非定型的形成也因组分的不同而有所变化。在另一方面,  $p$ - $C$  等温线表明这些组分的加入使氢线位置的能量变地部分的不稳定。按照热量分析和循环稳定的原理, 可以定量讨论非定型合金的形成和随后的氢化物的形成之间的关系。

Spassov 等<sup>[63]</sup>使用金属—旋转技术研究了纳米晶  $\text{Mg}_{63}\text{Ni}_{30}\text{Y}_7$  合金的热力学稳定性和储氢特性。

Tsushio 等<sup>[64]</sup>研究了  $\text{MgNi}_{0.86}\text{Ml}_{0.03}$  ( $\text{Ml}=\text{Cr, Fe, Co, Mn}$ ) 合金的储氢特性, 表明含 Cr 镁合金甚至在 423K, 压力在 0.01MPa 和 1MPa 下就开始吸收 0.4(wt)%, 计算氢化物的生成焓为  $-50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{H}_2$ , 而含 Co 和 Mn 的合金在 423K 下不会吸氢。从实践使用上来说, 含 Cr 含量的合金具有很好的储氢热力学特性, 但是它的吸氢含量不是很好。Tanaka 等使用压力-组成等温线方法研究  $\text{Mg-Ni, Mg-Ni-RE}$  ( $\text{RE}=\text{La, Nd}$ ) 纳米晶合金的吸氢速率, 表明这些合金与未提炼的粗合金的粗共熔结构, 具有更好的动力学性能和 PCT 特性<sup>[65]</sup>。

Tsushio 等<sup>[66]</sup>用球磨法合成  $\text{MgNi}_{0.86}\text{Ml}_{0.03}$  后, 研究了氢的位置分散能量, 从 DSC、TG 分析结果和氢化焓的计算, 可以获得 Cr 和 Fe 组分合金具有很宽的分散能量, 而且平均焓大约为  $-82\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{H}_2$ , 氢化物的最低分解焓为  $-67\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而含 Co 和 Mn 的合金尽管的氢化值为  $-67\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{H}_2$ , 能量分布图具有尖峰。但是这些合金不会在低温下吸氢。为了使镁基合金在低温下吸氢, 必须考虑组分元素的能量分布, 而且应该选取使能量分布图变宽的组分元素。

Orimo 等<sup>[67]</sup>研究了  $\text{Mg-Ni-H}$  体系的纳米/非晶-结构的氢化特性。用机械球磨法  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  与各种含量添加的 Ni 合成了纳米级的  $\text{Mg}_x\text{-Ni}_{1-x}$  (at)% ( $x=33, 38, 43, 50$ )。在这些合金中, 氢的含量从  $x=33$  的合金的 1.7(wt)% 增加到  $x=43$  和 50 的 2.2(wt)%, 而放氢温度随着 Ni 含量的增加逐渐从低于 440K 到 373K。

Spassov 等<sup>[68]</sup>研究了  $\text{Mg}_{87}\text{Ni}_{12}\text{Y}_1$  和  $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Mm}_5$  的热力学和动力学性能。

Liang 等<sup>[69]</sup>研究了机械合金化法合成的纳米晶  $\text{MgH}_2+5(\text{at})\%\text{V}$  的放氢动力学性能, 放氢反应动力学常数可以从时间对放氢量的曲线中得到, 建立了速率常数与压力和温度的关系图, 发现放氢量在高温和低驱动力的情况下由  $\text{Mg/MgH}_2$  的表面行为控制。当驱动力很小时, 早期的放氢由成核和核的生长来决定, 后期由氢的扩散来控制。低于 523K 的温度下, 成核和核的生长过程主要决定放氢量。对纳米复合物在高温(673K)退火下导致更低的吸氢量, 而且提高了放氢的活化能。在低温下, 放氢速率限制步骤在退火下不会改变。

笔者<sup>[70]</sup>研究了  $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{-H}_2$  ( $0 < x < 2, 0 < y < 1$ ) 合金的储氢特性。用固相扩散法成功地合成了  $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{-H}_2$  ( $0 < x < 2, 0 < y < 1$ ), 在未用 F 溶液的情况下研究了合金-氢体系的气固相平衡反应和吸放氢的过程。结果表明合金的主相是  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  结构, 在没有详细的表面处理和活化下, 气固相反应可以发生。研究了  $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{-H}_2$  ( $0 < x < 2, 0 < y < 1$ ) 合金电极的在碱溶液中的反腐蚀性能, 结果表明 Ti 的加入可以提高抗腐蚀性能, 而 Cu 的加入不能提高抗腐蚀性能。

## 6 镁基储氢合金的应用前景

当前正致力于储氢量在 3(wt)% 和工作温度低于 373K 储氢合金的开发。在所有储氢合金当中, 镁基储氢合金以其高容量及低成本的优点而成为有力的竞争者之一。镁基储氢合金的应用领域集中在两个方面, Ni-MH 电池的负极储氢材料和燃料电池以及氢动力汽车的氢储存系统: (1) 作为氢储存系统, 主要的研究方向是降低合金的吸放氢温度和提高吸放氢的动力学性质; (2) 作为电池负极材料的电化学应用, 主要的研究方向是如何提高合金在强碱中的循环稳定性, 即解决易腐蚀、衰减快、寿命短的问题, 为它们的实际应用扫除障碍。随着镁合金的加工技术(包括压铸技术、快速凝固技术、半固态挤压技术和镁基复合材料等)的发展, 从而得到高质量的镁基储氢合金, 使其应用具有巨大的潜力。



## 参考文献

- [1] S S Sai Raman, O N Srivastava. *J. Alloys and Compounds*, 1996, 241: 167~171.
- [2] H T Yuan, Rui Cao et al. *Hydrogen Energy Progress XIII*, 2000, 1: 570~574.
- [3] T Akiyama, H Isogai. *J. Alloys and Compounds*, 1997, 252: L1~L4.
- [4] L Li, T Akiyama. *J. Yagi. Intermetallics*, 1999, 7: 201~205.
- [5] L Li, T Akiyama et al. *J. Alloys*, 1990, 281: 175~180.
- [6] B Vigeholm, K Jensen et al. *J. Less-Common Metals*, 1987, 131: 133~138.
- [7] Z C Stander. *Phys. Chem.*, 1977, 104: 229~233.
- [8] L Zaluski, A Zaluska et al. *J. Alloys and Compounds*, 1995, 217: 245~249.
- [9] S Orimo, K Ikeda et al. *J. Alloys and Compounds*, 1997, 260: 173~146.
- [10] L Jarvis. *J. Power Sources*, 1990, 32: 271~275.
- [11] T D Gregory, R J Hoffman et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137: 775~780.
- [12] P Novak, J Desilvestro. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: 140~143.
- [13] Z Gavara, M H Mintz et al. *Inorg. Chem.*, 1979, 18: 3595~3599.
- [14] D Noreus, P E Werner. *J. Less-Common Metals*, 1984, 97: 215~219.
- [15] L Zaluski, A Zaluska et al. *J. Alloys and Compounds*, 1995, 217: 245~249.
- [16] N Nishimiya, A Suzuki et al. *J. Hydrogen Energy*, 1982, 7: 741~745.
- [17] K Nomura, E Akiba et al. *J. Hydrogen Energy*, 1981, 6: 295~298.
- [18] L Zaludki, S Hosatte et al. *Phys. Chem.*, 1994, 183: 45~49.
- [19] S Orimo, H Fujii et al. *J. Alloys and Compounds*, 1994, 172: 37~41.
- [20] I Zaludki, A Zaluski et al. *J. Alloys and Compounds*, 1995, 217: 245~251.
- [21] K S Arvind, K S Ajay et al. *J. Alloys and Comp.*, 1995, 227: 63~68.
- [22] S Orimo, H Fuji. *J. Alloys and Comp.*, 1996, 232: L16~L20.
- [23] S G Zhang, Y Hara et al. *J. Alloys and Compounds*, 1999, 293: 552~555.
- [24] W Liu, Y Lei et al. *J. Alloys Compounds*, 1998, 58: 243~247.
- [25] L Berlouis, E Cabrera et al. *J. Alloys and Compounds*, 2000, 305: 82~89.
- [26] M Y Song, J Manaud, B Darriet et al. *J. Alloys and Compounds*, 1999, 282: 243~247.
- [27] W H Liu, H Q Wu, Y Q Lei et al. *J. Alloys and Compounds*, 1997, 252: 234~237.
- [28] I Hiraca, T Matsnmoto et al. *J. Less-Common Metals*, 1983, 89: 85~89.
- [29] 张大为, 袁华堂 等. *化学通报*, 1998, (2): 19~24.
- [30] Q M Yang, M Ciureanu et al. *J. Alloys and Compounds*, 1998, 274: 266~273.
- [31] 王芳香, 闫晓琪 等. *化学通报*, 2002, (2): 85~89.
- [32] J Xue, G Li, Y Hu et al. *J. Alloys and Compounds*, 2000, 307: 240~244.
- [33] N Cui, J L Luo. *Electrochimica Acta*, 1998, 44: 711~720.
- [34] N H Goo, W T Jeong et al. *J. Power Sources*, 2000, 87: 118~124.
- [35] S Nohara, K Hamasaki et al. *J. Alloys Compounds*, 1998, 280: 1074~1076.
- [36] Y Zhang, B Lian et al. *J. of Alloys and Compounds*, 2001, 327: 195~200.
- [37] S Orimo, A Züttel et al. *J. Alloys Compounds*, 1999, 293-295: 437~442.
- [38] T Kohno, M Kanda. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 2384.
- [39] Y Zhang, H Yang et al. *J. Alloys Compounds*, 1998, 269: 259~270.
- [40] K J Gross, P Spatz et al. *J. Alloys Compounds*, 1997, 261: 276~280.
- [41] K J Gross, D Chartouni et al. *J. Alloys Compounds*, 1998, 269: 259~270.
- [42] K Ikeda, S Orimo, A Züttel. *J. Alloys Compounds*, 1998, 280: 279~283.
- [43] N Terashita, M Takahashi et al. *J. Alloys Compounds*, 1999, 293-295: 541~545.
- [44] K Kadir, T Sakai et al. *J. Alloys Compounds*, 1997, 257: 115.
- [45] K Kadir, T Sakai et al. *J. Alloys Compounds*, 1999, 284: 145~154.
- [46] K Kadir, T Sakai et al. *J. Alloys Compounds*, 1999, 287: 264~270.
- [47] K Kadir, T Sakai et al. *J. Allous Compounds*, 2000, 302: 112~117.
- [48] K H J Buschow. *J. Less-Common Met.*, 1974, 38: 95~98.
- [49] H Oesterreicher, K Ensslen et al. *Master. Res. Bull*, 1980, 15: 275.
- [50] R H Van Essen, K H J Buschow et al. *J. Less-Common Met.*, 1980, 70: 189~198.
- [51] V V Burnasheva, B P Tarasov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1984, 29: 651~655.
- [52] T Spassov, U Köster. *J. Alloys Compounds*, 1999, 287: 243~250.
- [53] S Orimo, A Züttel et al. *J. Allloys Compounds*, 1999, 293-295: 437~442.
- [54] Y Tsushio, H Enoki et al. *J. Alloys Compounds*, 1998, 281: 301~306.
- [55] Y Tsushio, H Enoki et al. *J. Alloys Compounds*, 1999, 285: 298~301.
- [56] Y Y Tsushio, E Akiba. *J. Alloys Compounds*, 1998, 269: 219~223.

- [57] K Yamamoto, Y Fujikawa et al. J. Electron Microscopy, 1998, 47: 461~470.
- [58] T Spassov, V Rangelova et al. J. of Alloys Compounds, 2002, 334: 219~223.
- [59] H Okumura, T Tabata et al. Materials Transactions, 2001, 42-7: 1305~1311.
- [60] M Khrussanova, E Grigorova et al. J. Alloys and Compounds, 2001, 327: 230~234.
- [61] Z Dehouch, R Djaozandry et al. J. Alloys and Compounds, 2000, 305: 264~271.
- [62] K Ikeda, S Orimo. J. Alloys Compounds, 1998, 280: 279~283.
- [63] T Spassov, U Koster. J. Alloys Compounds, 1998, 279: 279~286.
- [64] Y Tsushio, H Enoki. J. Alloys Compounds, 1999, 285: 298~301.
- [65] K Tanaka, Y Kanda. J. Alloys Compounds, 1999, 293-295: 521~525.
- [66] Y Tsushio, H Enoki et al. J. Alloys Compounds, 1999, 285: 298~301.
- [67] S Orimo, H Fuji et al. J. Alloys Compounds, 1997, 253-254: 94~97.
- [68] T Spassov, U Koster. J. Alloys Compounds, 1999, 287: 243~250.
- [69] G Liang, J Huot. J. Alloys Compounds, 2000, 305: 239~245.
- [70] H T Yuan, E D Yang, B Liu. J. Alloys Compounds, 1999, 291: 244~247.