

非晶态镁基储氢合金的研究进展*

刘欣¹, 王敬丰¹, 覃彬², 聂俭³, 丁培道¹

(1 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2 重庆大学化学与化工学院, 重庆 400044;
3 经纬纺织机械股份有限公司宜昌纺织机械分公司, 宜昌 443001)

摘要 综述了非晶态镁基储氢合金的研究现状和最新进展。简要分析了制约该合金实用化的主要因素, 并针对存在的问题介绍了机械球磨工艺、多元合金化、复合以及表面改性对合金的形成及性能, 特别是对合金的放电容量和循环稳定性的影响, 同时指出了今后研究工作的重点和方向。

关键词 镁基 储氢 非晶

Research Developments of Amorphous Mg-based Hydrogen Storage Alloys

LIU Xin¹, WANG Jingfeng¹, QIN Bin², NIE Jian³, DING Peidao¹

(1 College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044;
2 College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044;
3 Jingwei Textile Machinery Co., Ltd. Yichang Branch, Yichang 443001)

Abstract The present status and current developments of research on amorphous Mg-based hydrogen storage alloys are summarized in this paper. The main factors that prevent these alloys from practical using are briefly analysed. The influence of mechanical milling, complex alloying, composite and surface modification on the performance of the alloys are presented, especially on the discharge capability and cycle life. The focal point and orientation of research in future are indicated.

Key words Mg-based, hydrogen storage, amorphous

0 引言

1866年Graham利用金属钡储氢开发了储氢合金。20世纪60年代末期研究者发现了 Mg_2Ni 、 $LaNi_5$ 、 $FeTi$ 等金属间化合物, 此后, 储氢合金的家族日益壮大^[1]。迄今为止, 已经发现的储氢合金按照种类来分, 主要有稀土系、Mg基、Ti基、Zr基、V基等。其中, Mg基储氢合金由于储氢量大(纯Mg的理论储氢量为7.6wt%)、密度低、含量丰富和价格低廉等特点而成为最有前景的储氢材料之一。但其苛刻的吸放氢条件(吸放氢温度高、放氢速度慢)阻碍了它在实际中的应用, 如何解决这个难题一直是人们研究的重点。而将Mg基合金制备为纳米晶或非晶, 可提高其动力学性能, 降低其吸放氢温度。

目前, 国内外通常采用机械合金化法制备Mg基非晶合金。与晶态合金相比, 非晶态合金拥有大量的长程无序和短程有序结构, 为氢的扩散和占位提供了大量能垒较低的空穴, 有利于吸放氢的进行。因此, 相对于晶态合金, 非晶态合金的活化性能较好, 且放氢温度较低。特别是作为二次电池的负极材料, 非晶态Mg基合金显示出良好的应用前景。 Mg_2Ni 合金电极的理论放电容量为999mAh/g, 约为商用 $LaNi_5$ 合金的3倍, 且成本低, 是未来高容量、长寿命、绿色环保的可充电电池负极材料的理想候选材料。但是普通的 Mg_2Ni 合金在室温下放电容量很低(<

10mAh/g), 而具有非晶结构的MgNi合金在室温下能够可逆充放电, 且具有很高的初始放电容量, 达500mAh/g^[2]。然而, 球磨非晶态Mg-Ni合金又面临着循环容量衰退过快的问题, 导致该合金难以实用化。因此, 目前关于Mg基非晶储氢合金的研究重点集中在进一步提升其放电容量和改善其循环稳定性两方面上, 而后者尤为重要。为此, 国内外的专家学者作了大量细致深入的研究工作, 取得了不少进展。本文将简要介绍非晶态Mg基储氢合金的研究现状和最新进展。

1 机械球磨工艺的控制

目前制备非晶态Mg基合金的方法有化学方法、急冷甩带法和机械合金化法等等, 其中, 机械合金化法是最常用的方法, 该过程一般是在高能球磨机中完成。球磨过程是粉末不断发生变形、焊合和破碎的过程。只有通过不断的变形、焊合、破碎和细化以及粉末在球磨过程中的能量积累, 才能增加合金元素之间原子尺度的接触几率、加速原子间的扩散和提高非晶相的形成效率。非晶相形成的快慢与磨球之间、磨球与容器之间的碰撞速度、碰撞频率以及在球磨过程中能量的转换有关。

球磨工艺中需要加以控制的参数主要有球磨时间、球磨机转速、球料比和球径配比等, 其中又以球磨时间和球磨机转速的选择最为重要。

* 重庆大学高层次人才科研启动基金

成钢等^[3]在采用机械合金化法制备 MgNi 非晶的过程中发现,合金的初始放电容量随球磨时间的延长先增大再减小,因而存在一个最佳球磨时间,其他文献^[4~6]中也有类似报道。研究认为这是因为球磨处理使得 MgNi 合金的微观结构发生变化,如晶粒细化、界面和晶格缺陷密度增加,并且提高了合金成分中 MgNi 非晶相的比例,这种变化一方面有利于合金的储氢性能的改善,另一方面又使得合金在碱性电解液中极易腐蚀而引起储氢活性物质的损失。由此推论,在球磨的开始阶段,球磨导致的微结构等因素的变化有助于合金储氢性能的改善,从而提高了合金的放电容量,而随球磨的继续,合金在碱性电解液中因腐蚀造成储氢活性物质损失的作用增强,因而使得合金的放电容量不断下降。

在非晶相形成的过程中,球磨机的转速起着至关重要的作用。因为加快转速,一方面可增加磨球的碰撞速度,从而增大碰撞过程传递给磨粉的能量,另一方面又能加大磨球的碰撞频率,增加磨粉在单位时间俘获的能量,增强原子之间相互扩散的驱动力,加速固相反应的进行,从而使球磨过程中非晶相的形成效率得以大大提高^[3,7]。所以,适当加快转速可促进非晶相的形成,但转速过大也会降低放电容量^[6]。

不同球料比和球径配比对非晶相形成的效率及形成过程也有一定的影响。随着球料比增大,碰撞频率也随之增高,非晶相的形成效率也得到提高。但不同的转速下球料比 R 与合金的放电容量的关系有一定的差异,不过仍可认为在转速和时间相等时,小球料比(如 R=10)不利于提高合金的放电容量^[6]。理论上认为,当球料比相同时,磨球的直径越小,数量就越多,这将导致磨球在球磨过程中的碰撞频率增大,从而也可促进非晶相的形成,但在实验过程中效果并不是很明显^[7]。

由此可以看出,想要制备出性能较好的非晶态 Mg 基储氢合金,最重要的是控制好球磨时间和球磨机的转速,其次是球料比,最后才考虑球径配比的选择。

2 合金化

2.1 二元系合金

目前研究的非晶态二元 Mg 基储氢合金通常都是 Mg-Ni 合金。通过机械合金化法制得的纳米晶或非晶 Mg-Ni 合金具有良好的吸、放氢(充、放电)特性,即使在室温下也具有大的放电容量。Ni 的加入有利于提高氢在电极合金中吸收和释放的电催化活性,其含量的多少对 Mg-Ni 二元合金的性能也有较大影响。叶辉等^[8]对不同组分的球磨 MgNi_x (x = 0.5、1.0、1.25、1.5、2.0) 合金进行了研究。发现当 x=0.5 时, MgNi_{0.5} 仍为晶态合金,较难形成非晶态结构,且放电容量很低;当 x=1.0~2.0 时, Mg-Ni 二元合金可形成非晶相,且具有较高的室温放电容量。同时,在非晶组成范围内,随 Ni 含量增加,合金最大放电容量逐渐下降,平均充放电电位向负方向偏移,循环容量衰退速率变小。

2.2 多元系合金

二元的非晶态 Mg-Ni 合金尽管在室温下具有较高的放电容量,但循环容量衰退过快,无法达到实用化要求。目前,大多数的研究者普遍认为循环容量的快速衰退是因为 Mg 在碱性电解液中被腐蚀产生 Mg(OH)₂ 表面层,该氧化层不致密,不能阻止 Mg 的进一步氧化。因此,随循环进行,腐蚀产物 Mg(OH)₂

的量不断增加,导致合金的放电容量不断衰退。但最近又有研究指出^[9],除了 Mg 被电解液腐蚀生成 Mg(OH)₂ 之外,非晶相在充放电过程中也逐渐晶化形成 Mg₂NiH₄ 和 Ni 相,认为非晶的晶化反应也是循环容量衰退的主要原因。此外,认为非晶颗粒经多次循环后的粉化对其容量衰退也有影响。

因此,为了提高非晶态 Mg 基合金的循环稳定性,以及进一步提升其放电容量,人们通过添加其他合金元素制备出三元乃至更多元的合金,希望多种元素的协同作用能够改善合金的综合性能。

袁华堂等^[10]采用机械合金化法成功制备出 Mg_{1-x}Ti_xNi (0 ≤ x ≤ 0.4) 系列三元合金。XRD 分析表明,不同成分的合金在相同的球磨时间下非晶化程度有所区别,并且合金的非晶化程度随着球磨时间的延长而趋于完全。少量 Ti 的加入使得该系列合金的电化学性能及循环稳定性都有所提高。在球磨 120h 的该系列合金中, Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni 合金的初始放电容量达到 356.85 mAh/g,而 Mg_{0.7}Ti_{0.3}Ni 合金的循环稳定性最好。此外, Ti 的加入使合金的腐蚀电位正移,也提高了抗腐蚀性能。Zhang 等^[11]用机械合金化方法制备了含不同 Ni 组分的非晶 Mg_{90-x}Ti₁₀Ni_x (x=50、55、60) 合金。随 Ni 组分含量增大,合金的循环稳定性提高,但初始放电容量下降。XPS 分析揭示: Mg-Ti-Ni 合金最外表面层是 Mg(OH)₂ 膜, Mg(OH)₂ 膜下是由 NiO、TiO₂ 和 Mg(OH)₂ 组成的复合层,这一层不溶解且致密,有利于抑制下面新鲜合金表面的进一步腐蚀。研究中还发现,随着 Ni 组分增加,合金的高速率放电能力和交换电流密度明显增大,充电过程中由 NiO 还原产生的金属 Ni 粒子被认为是提高电化学活性的原因。Iwakura 等^[12]对非晶 Mg_{0.9}Ti_{0.1}-Ni、Mg_{0.9}V_{0.1}Ni 和 Mg_{0.9}Ti_{0.06}V_{0.04}Ni 的电化学性能和结构特征进行了研究,发现在三者中 Mg_{0.9}Ti_{0.06}V_{0.04}Ni 合金电极的循环稳定性最佳。XRD 分析发现该合金元素的氧化程度最低,而原子发射光谱法(AES)分析也发现该合金表面所生成的氧化膜厚度最薄。因此认为在合金表面上可能形成了 Ti 与 V 的氧化物的复合体,该复合体对抑制表面元素氧化、阻止氧化膜生长更为有效。因此, Ti 和 V 同时替代的协同作用相对于单独替代作用而言,提高循环稳定性的效果更为显著。

Ikeda 等^[13]通过机械合金化法合成非晶(α)Mg(Ni_{1-x}T_x) (T=Co、Cu; x=0~0.5), 其中 Co 的替代引起结晶温度升高,而 Cu 的替代则导致其降低,热力学分析表明该非晶体的生成焓无明显变化,但其 P-C-T 表明这种替代的氢位能不稳定,更有利于吸放氢。Yuan 等^[14]通过球磨制得 Mg₂Ni、Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni 和 Mg_{1.5}Al_{0.5}V_{0.2}Ni 合金,发现 Mg₂Ni 为纳米晶, Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni 和 Mg_{1.5}Al_{0.5}V_{0.2}Ni 则都为纳米晶加部分非晶,放电容量较高,活化性能也较好。认为 V 的加入有利于提高放电容量,但会导致循环容量的快速衰减,而 Al 的加入则有利于提高循环稳定性。Han 等^[15]通过球磨 160h 得到非晶 Mg_{1.8}Zr_{0.2}Ni 合金,初始放电容量为 530 mAh/g。Meng 等^[16]制备了非晶态 Mg_{1-x}La_xNi (x = 0.05、0.10) 合金,其初始放电容量与非晶 MgNi 合金接近,但循环稳定性得到一定程度的提高,认为 La 能够提高合金的热稳定性,并能够防止合金粉化,因而对循环容量的衰退有一定抑制作用,其中,又以 Mg_{0.95}La_{0.05}Ni 的综合性能最好。王权等^[17,18]采用压制烧结和随后机械合金化的方法制备了非晶态的 Mg₂Ni 型电极合金,研究了 Al、Mn 替代 Mg 后对合金相形

成及电化学性能的影响,发现 Al、Mn 替代后的三元、四元合金的放电容量、高倍率性能均有显著提高。此外,他们还研究了 Al、Cu、V、Zr 等 4 种元素部分替代非晶态四元 $Mg_{45}Ti_5Mn_{25}Ni_{25}$ 合金中的 Mn 后对合金电化学性能的影响,发现替代后所形成的五元合金的最大放电容量、循环稳定性都有大幅度提高,其中 $Mg_{45}Ti_5Mn_{25}Al_{25}Ni_{15}$ 的综合性能最佳。认为 Ti 能够在一定程度上提高循环寿命,Mn 可以提高电催化活性,Al、Cu、V、Zr 等被 Mn 微量替代后,有利于电极表面形成致密的钝化层结构,显著降低合金中 Mg 的腐蚀速度。

3 复合与表面改性

将非晶态 Mg 基金属制备为复合材料或对其进行表面改性也是提高循环稳定性和放电容量的一个重要手段。

3.1 复合材料

Iwakura 等^[19]研究了球磨 Mg_2Ni 和 Ni(70%(质量分数)相对于 Mg_2Ni)制备的均一的非晶态 Mg_2Ni-Ni 复合材料的性质,发现在 30℃、氢压 7MPa 时 Mg_2Ni-Ni 复合物高速度吸氢量为 4.0%(质量分数),已经超过了晶态 Mg_2Ni 合金的理论储氢量(3.6%);而且,该合金在 30℃ 时表现出极高的放电容量 1082 mAh/g,超过了晶态 Mg_2Ni 的理论电化学容量(999mAh/g),几乎等于根据实测的非晶态 Mg_2Ni 合金的储氢量计算出的理论电化学容量(1090mAh/g)。肖学章等^[20]研究了机械球磨 Mg-Fe-Ni 非晶复合材料的微结构和电化学性能,结果表明,镁含量和镍粉添加量对复合物的电化学性能有显著影响。对于 $(xMg+Fe)+y\%Ni$ ($x=2,3, y=0,50,100,200$)复合物, $y=200$ 时,随 Mg 含量增加,最大放电容量增大; $x=3$ 时,随着 Ni 含量增加,最大放电容量先增大后减小,并在 $y=100$ 时达到最高值 519.5mAh/g,而 $y=200$ 时循环稳定性最好。认为加入镍粉有助于 Mg-Fe 非晶相的形成,同时, Ni 还起到良好的表面电催化作用,改善了复合物的电化学性能。Chen 等^[21]通过机械球磨得到 $La_{1-x}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3+xwt\%Ni$ ($x=0,50,100,200$)非晶态复合材料,当 $x=100$ 时,室温下初始放电容量高达 1004 mAh/g。

3.2 表面改性

对纳米或非晶态的 Mg 基储氢合金进行表面改性能够改善合金的性能。张耀^[22]以球磨方法对非晶 $Mg_{50}Ni_{50}$ 和 $Mg_{50-x}Ti_{150}$ ($x=5,10,15$)进行表面包覆处理,结果表明 Y、Al、Ni 等包覆元素皆可在一定程度上延缓非晶 $Mg_{50}Ni_{50}$ 较快的循环容量衰退,而且 Ni 对 $Mg_{50-x}Ti_{150}$ ($x=5,10,15$)合金的包覆可有效提高其循环稳定性。Takayuki 等^[23]采用 C 和 Ni 分别对 MgNi 非晶进行球磨表面改性,发现 Ni 对循环稳定性的改善作用不大,而 C 却能显著地抑制循环容量的衰退。认为 $Mg(OH)_2$ 的形成导致电子迁移速率减小,而沉积在表面的 C 能够抑制这一作用,并且 C 的表面包覆不会影响氢的扩散。Iwakura 等^[24]加入石墨对非晶 MgNi 和 $Mg_{0.9}Ti_{0.96}V_{0.04}Ni$ 合金进行球磨改性,发现放氢能力和循环稳定性都得到了提高。Ma 等^[25]通过加入 Pd 对 MgNi 合金进行改性,发现将非晶 MgNi 合金与一定比例的 Pd(6mol% 和 10mol%)混合球磨数小时,循环容量的衰退得到抑制,认为 Pd 能抑制 $Mg(OH)_2$ 的形成。此外,将 Mg_2Ni 、Ni 和 10mol%Pd 混合球磨 80h 可得非晶态的 $(MgNi)_{90}Pd_{10}$,循环稳定性更是得到显著的提升,认为这与 Pd 的均匀分布有关。

Jiang 等^[5]采用 Zr、Ti 和 Al 对非晶 $Mg_{50}Ni_{50}$ 进行球磨表面包覆处理,发现循环寿命得到提高,其效果从大到小依次为 $Ti > Zr > Al$ 。

4 应用与前景展望

非晶态 Mg 基储氢合金与晶态合金相比,由于其独特的微观结构,拥有更好的吸放氢动力学性能,更低的吸放氢温度,因此作为储氢材料具有良好的应用前景。特别是由于其理论放电容量非常大,在室温下也已经实现可逆充放电,因而作为可充电电池(Ni/MH 电池)的负极材料,更是被人们一致看好。但目前该合金的循环稳定性较差,放电容量也没有达到让人满意的地步,因而无法投入实用。因此,如何提高其循环稳定性和放电容量是现在研究工作的当务之急。笔者认为进行多元合金化制备复合材料和表面改性可以达到提升其性能的目的。同时,改善制备工艺对提高性能也有所帮助。此外,电池设计和电池制备工艺的改善,寻求有机电解液等也对 Mg 基非晶储氢合金的实用化有着推动作用。倘若放电容量和循环稳定性的问题得到解决,非晶态 Mg 基储氢合金必将引起电池应用一次新的飞跃。

参考文献

- 1 曹大力,杜屏,等. 储氢合金的研究与应用[J]. 特种铸造及有色合金,2003,6: 36
- 2 Lei Y Q, Wu Y M, et al. Electrochemical behaviour of some mechanically alloyed Mg-Ni based amorphous hydrogen storage alloys [J]. Z Phys Chem, 1994, 183: 379
- 3 成钢,顾正飞,等. MgNi 非晶合金的制备及电极性能的研究[J]. 金属功能材料,2005,12(2): 16
- 4 Stephane Ruggeri, Cyril Lenain, et al. Mechanically driven crystallization of amorphous MgNi alloy during prolonged milling; applications in Ni-MH batteries [J]. J Alloys Comp, 2002, 339: 195
- 5 Jiang Jian-Jun, Gasik Michael. An electrochemical investigation of mechanical alloying of MgNi-based hydrogen storage alloys [J]. J Power Source, 2000, 89: 117
- 6 刘天佐,王巍,等. 球磨参数对 MgNi 储氢合金电化学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(1): 112
- 7 成钢,顾正飞,等. 球磨工艺对 MgNi 非晶相形成效率的影响[J]. 电工材料,2005,2: 29
- 8 叶辉,陈立新,雷永泉. 含 Ni 量对机械合金化 Mg-Ni 系二元贮氢合金结构和电化学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2000,29(3): 193
- 9 蒙冕武,刘心宇,等. 高能球磨 Mg-Ni 非晶的电性能及容量衰减机理研究[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(4): 661
- 10 袁华堂,宋赫男,等. $Mg_{1-x}Ti_xNi$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 系列合金的合成及性能研究[J]. 高等学校化学学报,2003,4: 584
- 11 Zhang Yao, Liao Bin, et al. The effect of Ni content on the electrochemical and surface characteristics of $Mg_{90-x}Ti_{10}Ni_x$ ($x=50,55,60$) ternary hydrogen storage electrode alloys [J]. J Alloys Comp, 2001, 327: 195
- 12 Chiaki Iwakura, Ryuji Shin-ya, et al. Effects of Ti-V substitution on electrochemical and structural characteristics of MgNi alloy prepared by mechanical alloying [J]. J Electrochim Acta, 2001, 46: 2781

(下转第 127 页)