

MgNi 非晶合金的制备及电极性能的研究

成 钢, 顾正飞, 周怀营, 王仲民, 成 均

(桂林电子工业学院信息材料科学与工程系, 广西 桂林 541004)

摘 要: 用机械合金化的方法研究了 MgNi 非晶相的形成效率、合成物相组成和相结构的演变以及电极性能与机械球磨工艺的依赖关系。模拟电池法测量 Mg-Ni 合成物的电极性能, 发现放电容量的大小与非晶相的形成效率成正比, 球磨 50~60h 的 MgNi 非晶具有最大的放电容量, 继续延长球磨时间导致放电容量下降。基于 MgNi 非晶相形成过程的相组成和相结构, 探讨了合成物电极性能的变化规律。

关键词: MgNi 非晶储氢合金; 机械合金化; 球磨工艺; 放电容量

中图分类号: TG146.15; TG146.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-8192(2005)02-0016-05

The Effect of the Ball-milling Parameters on the Formation of Phase, Structure and Electrode Properties of MgNi Amorphous Alloys

CHENG Gang, GU Zhengfei, ZHOU Huaiying, WANG Zhongmin

(Center of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

ABSTRACT: The dependence of the formation of phase, structure and electrode properties of MgNi amorphous alloys on the ball milling parameters was investigated by mechanical alloying. XRD shows that revolution per minute has fairly important influence to formation rate of MgNi amorphous single phase, and also the mass ratio of the steel balls and elemental powders, as well as the ball selection in diameters has strong effect in the initial milling-process, but little effect on the formation of the end-product. Thermal analysis (DSC, DTA and TG) confirms that the two-step crystallization transition and weight-increased due to oxidation at about 800K occur in all MgNi amorphous alloys synthesized by various ball-milling parameters. The electrode properties of synthetic samples were measured by simulation battery test. It was found that the discharge capacity increases monotonically with the increase of MgNi amorphous phase in samples, the maximum of which reaching for the samples obtained by 50 to 60 hours of milling, but reducing again after prolonging ball-milling. Based on the phase component and phase structure of the samples, the change in electrode properties is discussed.

KEY WORDS: MgNi amorphous hydrogen-storage alloys, mechanical alloying, ball-milling parameters, discharge capacity

1 前 言

镁系储氢合金是近年来能源材料研究和开发的热点之一。由于 Mg 合金具有可逆的氢化反应特性, Mg₂Ni 合金电极的理论放电容量接近 1000mAh·g⁻¹, 约为 LaNi₅ 合金的 3 倍, 且成本低, 因此, 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。然而, 实验表明, 普通的 Mg₂Ni 合金在室温下放电容量很低 (<10 mAh·g⁻¹), 而具有纳米晶结构的 Mg-Ni 系储氢合金却具有良好的充放电特性^[1]。例如, 机械合金化制备的纳米级 Mg₂Ni 合金的初始放电容量约为 370 mAh·g⁻¹^[2], 纳米复

合的 Mg_2Ni 和 $MgNi_2$ 合金的初始放电容量可达 $355 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[3]。进一步研究发现,具有非晶结构的 $MgNi$ 合金,也具有很高的初始放电容量,达 $500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[3, 4, 5],这是普通 $MgNi$ 合金放电容量的 10 倍^[5]。这种独特的电化学特性来源于 $MgNi$ 非晶微结构的短程有序以及较低的放氢温度($\sim 373\text{K}$)^[6]。为了进一步提高 $MgNi$ 非晶储氢材料的放电容量,改善其循环寿命,国内外的材料工作者进行了大量的探索工作,通过表面改性^[7]、微合金化^[8, 9]、纳米晶多相复合^[3]等多种途径研究了 $MgNi$ 非晶的结构、热稳定性和吸放氢性能的变化规律。从而获取了许多 $MgNi$ 非晶在材料科学与工艺方面的精确信息。本文则从机械球磨工艺参数在 $MgNi$ 非晶相形成过程中的作用,重点探讨了转速、球料比、球径配比对 $MgNi$ 非晶相形成效率的影响以及球磨合成物的相组成与微结构演变引起的电极性能变化。

2 实验

$MgNi$ 非晶用机械球磨的方法制备。将 Mg 粉(99.8%, 200 目)与 Ni 粉(99.9%, 200 目)原材料按 1:1(质量比)混合后装入球磨罐,用 QM-1SP 行星式球磨机在纯氩气保护下进行机械合金化。转速为 100、150 和 400 rpm,球料比为 10:1、25:1 和 40:1,球径配比在直径为 6、10 和 18mm 的三种钢球中

选择。用 X-射线衍射检测合成样品的相结构和相组成,衍射仪型号为 Bruker 公司的 D8 Advance,采用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射;热分析采用德国耐驰公司的差示扫描量热仪(DSC204)和北京光学仪器厂的差热分析仪(WCT-2A),分析样品质量分别为 35mg 和 10mg,升温速率均为 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 。利用模拟电池法测试粉末样品的电极特性,电池负极用如下方法制备:按 1:2(质量比)将合成粉末与导电铜粉混合,在加入 0.5% 的聚四氟乳液后,将它们充分混合均匀,然后把混合粉填入泡沫镍片中,压制成测试用电极片,电极片规格为 $2.5\text{cm}\times 1.25\text{cm}$,每片填入 0.20g 贮氢粉末。电池正极为氢氧化镍片,电解液为 $6\text{M KOH}/\text{L}$ 碱性电解液。以 $150\text{mA}/\text{g}$ 恒流充电 3h 后,静置 2min,随后以 $100\text{mA}/\text{g}$ 恒流放电,终止电压为 0.9V ,充放电过程在室温下进行,电极性能的测试采用 PCBT-138-8D-A 型电池程控测试仪。

3 结果与讨论

3.1 $MgNi$ 非晶相形成

从图 1 可以清楚地看到 $MgNi$ 非晶相的形成效率不仅与球磨时间有关,还与球磨工艺有关。在相同的球料比和球径配比的条件下,球磨转速对 $MgNi$ 非晶相的形成效率具有十分重要的影响。在图 1(a)中,当转速为 400rpm,球磨至 20h 时,虽然镍的

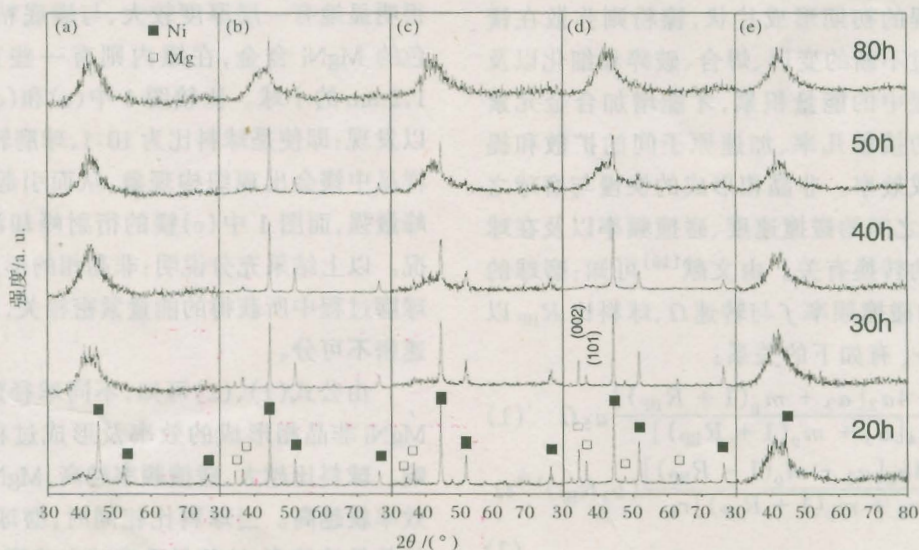


图 1 不同球磨参数 $MgNi$ 合金的 XRD 图

(a)球料比 25:1,球径为 18mm 的球 2 个,其余的球径 10mm,转速 400rpm; (b)球料比 25:1,球径为 18mm 的球 2 个,其余的球径 10mm,转速 250rpm; (c)球料比 25:1,球径 6mm,转速 250rpm; (d)球料比 10:1,球径 6mm,转速 400rpm; (e)球料比 40:1,球径 6mm,转速 400rpm

Fig.1 The XRD patterns of $MgNi$ alloy corresponding to different milling parameters

衍射峰还较强但镁的衍射峰已消失,在 2θ 大约为 40° 处形成一个较小的漫射峰,随着球磨时间的延长,镍的衍射峰不断地减弱和宽化,并且漫射峰向大角度的方向移动,当球磨至 40h 时,镍的衍射峰已完全消失,漫射峰的最高处对应的角度为 42.5° ,这是一个标准的 MgNi 非晶相^[5]。转速为 250rpm 时,从图 1(b) 可以看到,球磨时间为 50h 时,镁的衍射峰才消失且在 40° 附近处有一很小的漫射峰,但镍的衍射峰仍很强。不同球料比和不同球径对比对 Mg-Ni 非晶相形成的影响从图 1 的 (b)、(c)、(d)、(e) 中也可看出。在球径配比一样的条件下(图 1 中的 (d) (e)),球料比为 40:1 时 MgNi 非晶相的形成效率高,当球磨时间为 30 h 时,已初步形成了 MgNi 非晶相,而此时球料比为 10:1 的球磨产物中镍和镁的衍射峰仍然较强。相同的球料比而不同的球径对比对 MgNi 非晶相的形成效率也不一样,比较图 1 中的 (b) 和 (c) 可以看到:磨球直径越小非晶相形成效率越高。随着球磨时间的延长,应用以上几种球磨工艺参数,最终的球磨产物都能形成 MgNi 非晶相。但在球磨过程中我们始终没有观察到 Mg_2Ni 相和 $MgNi_2$ 相的出现,这一点与文献^[3]所报道的结果不同。

球磨过程是镁粉和镍粉不断发生变形、焊合和破碎的过程。由于镁的熔点较低和具有较好的韧性容易在球磨过程的初期形成片状,镍粉则弥散在镁片中。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。由文献^[10]可知:磨球的速度 v_b 、磨球的碰撞频率 f 与转速 Ω 、球料比 R_{BP} 以及磨球的半径 r_b 有如下的关系:

$$v_b = \frac{a_1 + 4a_2[a_3 + m_p(1 + R_{BP})]}{a_4[a_3 + m_p(1 + R_{BP})]} a_5 \Omega \quad (1)$$

$$f = \frac{a_1 + 4a_2[a_3 + m_p(1 + R_{BP})]}{b_1[a_3 + m_p(1 + R_{BP})]r_b} (b_2 R_{BP})^{1/3} \Omega \quad (2)$$

其中 $a_1 \sim a_5$ 、 $b_1 \sim b_2$ 为与球磨机有关的常数, m_p 为装料量。由以上的关系式可以看出,无论是磨球的运动速度还是碰撞频率都与球磨机的转速成正比。比较不同的球磨转速可以看到,在非晶相形成的过程中,转速起着至关重要的作用,因为提高转速,一方面可增加磨球的碰撞速度,另一方面又能加大磨球的碰

撞频率。碰撞速度大即粉末在球磨过程中获得的能量大,这使得在磨球与粉末的挤压过程中提高了两种不同原子之间相互扩散的驱动力,有效地降低了两种不同元素之间的接触势垒,有利于两种不同元素原子间固相反应的发生。我们知道变形分为弹性变形和塑性变形,当粉末在挤压的过程中所受的力较小时只能发生弹性变形,只有发生塑性变形时才能使粉末颗粒表面破裂,暴露部分新鲜原子面。当碰撞速度达到一定的数值后提高碰撞频率,即增加了塑性变形和破碎的次数,这在 MgNi 非晶相形成的初始阶段非常重要,因为在不断地塑性变形和破碎过程中不断地有新鲜的镁金属表面暴露在镍粉之中,并且这极大地增大了镁镍两相的界面、增加界面密度、比界面和使晶粒细化,有利于固相扩散反应地进行,大大缩短 MgNi 非晶相形成的时间,其结果正如图 1(a)、(b) 和 (e) 所示。在球磨的过程中我们也发现,转速为 400rpm,球料比大于或等于 25:1,当球磨时间约为 10h 时,球磨罐内有一些直径约为 1~3mm 白亮的 MgNi 合金薄片,在罐内壁四周及罐底均匀地粘满一层很薄、白亮的 MgNi 合金,在这一层很薄的 MgNi 合金随着球磨时间的延长,它的脆性渐渐变大并且很快就从罐壁及罐底脱落,这大大加速了 MgNi 合金向 MgNi 非晶转变的进程,随着球磨时间的进一步延长,它逐渐变为灰色的粉末。而当转速为 250rpm 时,在罐底的四周很明显地有一层厚度较大、与罐底粘结很紧、呈暗灰色的 MgNi 合金,在罐内则有一些直径约为 0.7~1.2mm 的小球。比较图 1 中 (c) 和 (d) 镁的衍射峰可以发现:即使是球料比为 10:1,球磨转速为 400rpm 的样品中镁会出现织构现象,从而引起 (002) 面的衍射峰最强,而图 1 中 (c) 镁的衍射峰却没有出现这种情况。以上结果充分说明:非晶相的形成效率与粉末在球磨过程中所获得的能量紧密相关,即与球磨机的转速密不可分。

由公式 (1)、(2) 可知,不同球径配比和球料比对 MgNi 非晶相形成的效率及形成过程也有一定的影响。球料比越大,碰撞频率越高, MgNi 非晶相形成的效率就越高。当球料比相同时,磨球直径越小,磨球的数量就越多,这将导致磨球在球磨过程中的碰撞频率增大,文献^[7]给出了磨球直径 d 与经过一段球磨时间后粉末颗粒尺寸大小 t 的关系为:

$$t = k \frac{d}{\sqrt{n}}$$

k 为常数, n 为球磨机的转速。碰撞频率越大、粉末颗粒越小意味着镁镍原子相互接触相互扩散的机

率越多,非晶相的形成效率越高。图1(b),(c),(d),(e)中就表现出球料比和球径配比对非晶相形成的影响。由Magini-Iasonna的模型理论^[11]知,要形成非晶相,粉末在球磨过程中获得能量的多少,即提高球磨的转速是十分重要的,只有当磨球的碰撞速度达到一定的数值后,碰撞频率对非晶相初期的形成效率才会有显著的影响。

3.2 MgNi 非晶相的热稳定性

图2为MgNi非晶的DSC曲线,无论球磨时间是50h还是70h,都有三个放热峰,在温度为180℃处有一较宽的峰它对应于MgNi非晶在加热过程中结构的松弛。第二个峰和第三个峰分别为非晶相的Mg₂Ni、MgNi₂晶化放热峰,晶化转变温度约:335℃、396℃(球磨50h),和348℃、413℃(球磨70h)与文献^[3,12]所报道的结果一致,由此也可看到晶化温度随着球磨时间的延长而提高。从DTA和TG曲线(图3)可以看到:MgNi非晶的热稳定性较好,对于Mg₂Ni和MgNi₂合金氧化增重反应的起始温度大约在530℃,这一结果与文献^[13]报道的Mg₈₇Ni₁₂Y₁氧化温度相同。从DTA曲线可看到两个放热峰,我们认为这两个放热峰分别为Mg₂Ni、MgNi₂相所发生的氧化反应所致。比较图3中的(a)和(b)两者的Mg₂Ni氧化温度几乎一致,而图3(b)中Mg₂Ni和MgNi₂合金的氧化温度比图3(c)中的温度要低些,这可能与两种不同球磨条件下制备的MgNi合金的微结构及活化能有关。

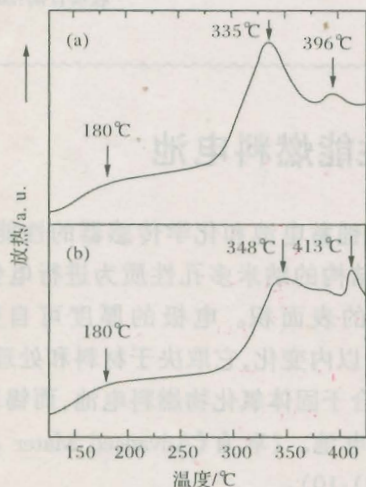


图2 DSC曲线

(a)球磨70h的MgNi合金;(b)球磨50h的MgNi合金
升温速率40K/min

Fig.2 DSC curves

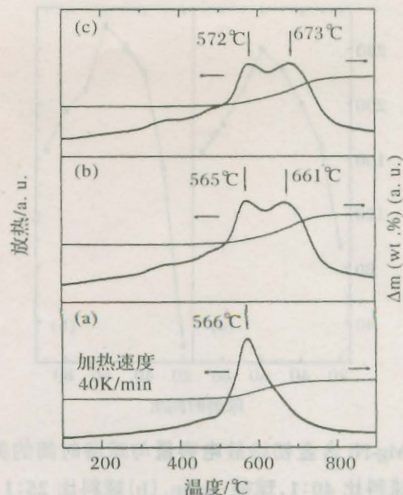


图3 DTA及TG曲线

(a)Mg₂Ni;(b)球磨60h,球料比40:1的MgNi;
(c)球磨60h,球料比25:1的Mg-Ni升温速率40K/min

Fig.3 The DTA and TG curves

3.2 MgNi 非晶形成过程电极性能的变化

图4示出MgNi非晶初始放电容量与球磨时间的关系,从图中可以发现:合金的放电容量随球磨时间的延长而增加,当球磨时间为60h时,放电容量达最大值约为240~260mAh/g,继续延长球磨时间放电容量反而降低,这种放电容量与球磨时间的函数关系与文献^[3,7]所报道的结果是一致的。我们知道MgNi非晶的放电容量一是与它的微结构有关,二是与MgNi非晶相的比例有关。从微观结构相成份的角度分析,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,并且提高了合金成份中MgNi非晶相的比例,这就使得放电容量随球磨时间的延长而增加。MgNi非晶合金微结构的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,MgNi合金的放电容量受上述两因素的影响,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的储氢活性物质损失的作用增强,使得合金的放电容量不断下降。从图4中我们发现不同的球料比和球径配比所制备的MgNi非晶在球磨的初始阶段的放电容量差别较大,这从另一个侧面也表明了球磨参数(转速、球料比、球径配比等)在球磨的初始阶段对MgNi非晶相的形成效率有着非常显著的影响。

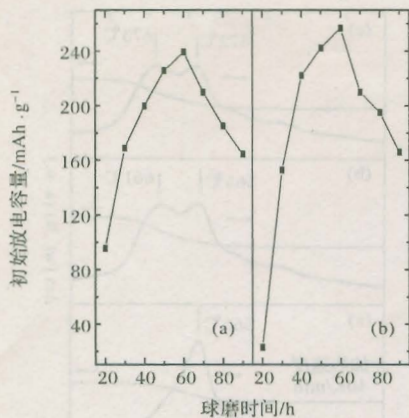


图 4 Mg-Ni 合金初始放电容量与球磨时间的关系
(a)球料比 40:1,球径:6mm。(b)球料比 25:1,
球径 18mm 的球两个,其余的 10mm。

Fig.6 Initial discharge capacity of MgNi material as a function of milling time for different the ball milling parameters

4 结论

(1)MgNi 非晶相的形成效率与球磨参数有关,提高球磨转速是粉末在球磨过程中获得能量的关键,对 MgNi 非晶相的形成效率有十分重要的影响。

(2)不同球磨工艺制备的非晶相都具有两步晶化转变特性,氧化增重均发生在约 800K。

(3)球磨参数对 MgNi 非晶的放电容量具有一定的影响,特别是对初始阶段形成的 MgNi 非晶的放电容量具有较大的影响,球磨时间为 60h 的 MgNi 非晶的放电容量达最大值。

参考文献:

- [1] Zaluska A, Zaiuski L. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage [J]. J Alloys Comp, 1999, 288:217~225.
- [2] 薛建设,等. Mg₂Ni 系储氢合金电化学性能的研究[J]. 稀有金属,2000,24(2):128~130.
- [3] Ruggeri S, Cyril Lenain, et al. Mechanically driven crystallization of amorphous MgNi alloy during prolonged milling: applications in Ni-MH batteries [J]. J Alloys Comp, 2002, 339:195~201.
- [4] 吴煜明,等. 机械合金化 Mg-Ni 基非晶态贮氢合金的电化学特性[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(3)26~29
- [5] 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, 183:1419.
- [6] Orimo S, Fujii H. Materials science of Mg-Ni-based new hydrides[J]. Appl Phys, A, 2001, 72:167~186.
- [7] Jiang Jian-Jun, Gasik Michael. An electrochemical investigation of mechanical alloying of MgNi-based hydrogen storage alloys[J], J Power Source, 2000, 89:117~124.
- [8] Yamaura Shin-Ichi, Kim Hyang-Yeon, et al. Thermal stabilities and discharge capacities of melt-spun Mg-Ni-based amorphous alloys[J]. J Alloys Comp, 2000(339):230~235.
- [9] 孙俊才,等. Mg₅₀Ni_{50-x}Ti_x 合金的吸放氢功能[J]. 中国有色金属学报, 2000, (10)增刊:205~208
- [10] 杨君友,等. 球磨过程中的碰撞行为分析[J]. 金属学报, 1997,33(4):381~385
- [11] Magini M, Iasonna A, Energy transfer in mechanical alloying (Overview)[J]. Materials Transactions, JIM, 1995, 36(2):123~133.
- [12] Yamamoto K, Orimo S, et al. Hydriding properties of the heat-treated MgNi alloys with nanostructural designed multiphase [J]. J Alloys Comp, 1999,546:293~295.
- [13] Tony Spassov, Hekena Alves, Uwe Koster. Oxidation of rapidly solidified Mg₈₇Ni₁₂Y₁ alloy[J], J Alloys Comp, 2002, 336:163~169.