

## 非晶态 Mg-Ni-La 贮氢合金 电化学吸释氢过程中的贮氢机制

黄林军<sup>1</sup>, 王彦欣<sup>1</sup>, 唐建国<sup>1</sup>, 吴东昌<sup>2</sup>, 王 瑶<sup>1</sup>, 刘继宪<sup>1</sup>, 黄 震<sup>1</sup>, 焦吉庆<sup>1</sup>, 刘敬权<sup>1</sup>

(1. 青岛大学 化学化工与环境学院, 青岛 266071;

2. 西安交通大学 理学院, 西安 710049)

**摘 要:** 采用溶体快淬法制备(Mg<sub>60</sub>Ni<sub>25</sub>)<sub>100-x</sub>La<sub>x</sub>( $x=4, 6, 8, 10$ )的非晶贮氢合金带, 分别采用 X 射线衍射仪和高分辨透射电镜对该合金在充放氢循环过程中的组织结构进行表征。结果表明: Mg<sub>65</sub>Ni<sub>27</sub>La<sub>8</sub> 合金具有最高的放电容量(582 mA·h/g), 充放电(吸释氢)过程可分为以下 4 个阶段: 1) 氢原子被非晶相吸收, 氢原子的分布是无序的; 2) 随着吸氢过程的继续, 合金中逐渐出现直径小于 4 nm 的 HT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 和 LT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 两种氢化物, 且数量逐渐增加; 3) 随着氢化物开始分解释氢, 分解后局部结构恢复到无序态, 仅留下一些尺寸较大且较为稳定的 LT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 纳米晶; 4) 剩余的氢原子从非晶相中释放, 表现为非晶相的释氢, 在此过程中合金的结构无显著变化。

**关键词:** Mg-Ni-La 系贮氢合金; 显微结构; 电化学性能; 溶体快淬

**中图分类号:** TG139.7

**文献标志码:** A

## Hydrogen-storage mechanism of amorphous Mg-Ni-La hydrogen-storage alloys in electrochemical absorption/desorption process

HUANG Lin-jun<sup>1</sup>, WANG Yan-xin<sup>1</sup>, TANG Jian-guo<sup>1</sup>, WU Dong-chang<sup>2</sup>, WANG Yao<sup>1</sup>, LIU Ji-xian<sup>1</sup>,  
HUANG Zhen<sup>1</sup>, JIAO Ji-qing<sup>1</sup>, LIU Jing-quan<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical and Environmental Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

2. School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** (Mg<sub>60</sub>Ni<sub>25</sub>)<sub>100-x</sub>La<sub>x</sub>( $x=4, 6, 8, 10$ ) amorphous alloys were prepared by melt-spinning. The phase structures of the ribbons before and after charge/discharge cycling were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), respectively. The results show that Mg<sub>65</sub>Ni<sub>27</sub>La<sub>8</sub> has the maximum discharge capacity of 582 mA·h/g, and its absorption/desorption process can be divided into the following four stages: 1) the hydrogen atoms are absorbed by the amorphous phase, and the distribution of the hydrogen atoms is disordered; 2) with further hydrogen-absorbing, two hydrides of HT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> and LT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> with a diameter of less than 4 nm form gradually and their numbers increase; 3) beginning with the release of hydrogen, the local structure the decomposition after returns to the disorderly state, leaving only some of the large size and relatively stable LT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> nanocrystals; and 4) the remaining hydrogen atoms release from the amorphous phase, and the structure of the alloy in the process has no significant change.

**Key words:** Mg-Ni-La hydrogen-storage alloy; microstructure; electrochemical property; melt-spinning

镁基储氢合金理论储氢容量高达 7.6%，电化学容量达 1000 mA·h/g，拥有储氢量大、密度低、含量丰富和价格低廉等优点。近 10 年来，尽管镁基贮氢合金作为电极材料的研究得到了极其迅速的发展，但其苛刻的吸放氢条件(吸放氢温度高、动力学性能差)和电极寿命短(耐腐蚀性能低等)等缺点阻碍了它的实际应用<sup>[1-4]</sup>。为此，人们将镁基合金通过球磨或急冷的方法制成纳米晶或非晶，以便提高其耐腐蚀性能，降低其吸放氢温度，取得了许多阶段性成果<sup>[5-6]</sup>。非晶化目前已被证实是改善贮氢合金电化学性能的最有效方法之一<sup>[7-8]</sup>。

目前，国际上镁基非晶储氢合金的研究重点主要集中在以下两方面：1) 如何进一步提高其放电容量；2) 改善其循环稳定性，提高电极循环寿命，而后者尤为重要。2008 年，LUO 等<sup>[9]</sup>通过球磨方法制备了  $\text{Mg}_{61}\text{Ni}_{30}\text{Y}_9$  非晶电极合金，其放电容量高达 570 mA·h/g；XIAO 等<sup>[10]</sup>也采用球磨的方法制备了 2Mg-Fe+150%Ni(质量分数)非晶合金电极，其放电容量达到 565.2 mA·h/g。这两种镁基电极合金具有很高的放电容量(已高于 AB5 型电极合金放电容量的 2 倍)，但其循环寿命很短，放电容量在几个循环后急剧下降，而放电容量下降的直接原因就是非晶合金的晶化降低了其在碱液中的耐腐蚀性能。新加坡南洋理工大学的 WANG 等<sup>[11]</sup>制备的  $\text{LaMg}_{10}\text{NiMn}$  非晶电极合金初次放电容量高达 900 mA·h/g，但经过 5 个循环以后便急剧下降至 388.04 mA·h/g；XIAO 等<sup>[12]</sup>在 2009 年通过高能球磨法制备的 Mg-Al-Ni 非晶电极合金的首次放电容量也达到 658.2 mA·h/g，但是 15 个循环以后就降至 300 mA·h/g。可见，目前国际上在研究镁基非晶电极合金的实际应用上所遇到的“瓶颈”是非晶态合金的晶化导致其耐腐蚀性能降低，进而缩短了电极合金的循环寿命。

对于镁基电极合金来说，其非晶化程度越高，耐腐蚀性能越强。在文献[13-15]中集中讨论了不同的元素替代及其含量对镁基贮氢合金微观结构和性能的影响；在文献[16-17]中分别采用热处理和固溶处理的制备方法研究了镁基贮氢合金微观结构和性能的影响。但到目前为止，非晶结构在充放电循环过程中的晶化机理及其相变机制对电极合金循环寿命的影响规律还不清楚，这一方面的研究也成为国际研究的热点<sup>[18-19]</sup>。本文作者采用溶体快淬法制备了  $(\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25})_{100-x}\text{La}_x(x=4, 6, 8, 10)$  非晶态贮氢合金，在前期的研究基础上<sup>[20]</sup>，通过研究非晶态  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  合金电极的电化学吸释氢过程，讨论此过程中发生的组织结构转变，进而阐明非晶态 Mg-Ni-La 合金独特的

电化学贮氢机制。

## 1 实验

### 1.1 合金的制备

合金的设计成分为  $(\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25})_{100-x}\text{La}_x(x=4, 6, 8, 10)$ ，单元素纯度均高于 99.8%。实验合金用 1 kg 真空高频感应电炉熔炼，用氩气加正压(0.1 MPa)保护。熔炼后的合金经铜模浇铸获得 Mg-Ni 母合金锭，用真空快淬炉将母合金和 La 重熔后，进行单辊快淬处理(淬速为 21.8 m/s)，获得非晶电极合金。

### 1.2 显微结构分析

采用 Rjgaku D 型 X 射线衍射仪(Cu  $K_\alpha$  辐射， $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ，石墨单色器)对 Mg-Ni-La 快淬合金带进行物相分析，扫描范围  $20^\circ\sim 80^\circ$ ，扫描速度  $10\ (^{\circ})/\text{min}$ 。采用 Hitachi H-800 型透射电子显微镜(Transition electron microscope)观察熔体快淬合金带的微观组织形貌，样品制备在 Gatan691 型离子减薄仪(Precision ion polishing system)上进行。

### 1.3 实验电极制备及电化学性能测试

将合金带用研钵处理成贮氢合金粉，与导电剂镍粉按质量比 1:4 混粉，粘合剂由 2.5%(质量分数)的羧甲基纤维素(CMC)水溶液和 60%的聚四氟乙烯乳液按 1:2 的体积比调制而成。然后，将粉末与粘合剂按照约 0.6 mL/g 的比例进行混浆。将浆均匀地涂抹在泡沫镍圆面的两面，在  $60\ ^{\circ}\text{C}$  下干燥 8 h 之后，将圆片在 20 MPa 的压力压制成型。电化学测试采用 Arbin BTW-2000 电池测试仪。贮氢合金电极片作为试验电池的负极，正极为  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ ，电解液采用 6 mol/L 的 KOH 水溶液和 17.5 g/L LiOH 水溶液的混合液。测试时的充放电制度为：100 mA/g 恒电流密度充电 6 h，间隔 10 min 后，以 100 mA/g 恒电流密度放电至 0.800 V。测试环境温度保持在  $25\ ^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

图 1 所示为 4 种合金的 XRD 谱。从图 1 中可以看出，各条曲线中均只有一个漫衍射峰，这是非晶态合金的典型特征。La 含量升高时，漫衍射峰的强度逐渐降低，峰形进一步宽化，且整体往低角度移动，说明合金的无序度逐渐升高。较高的无序度一般有利于

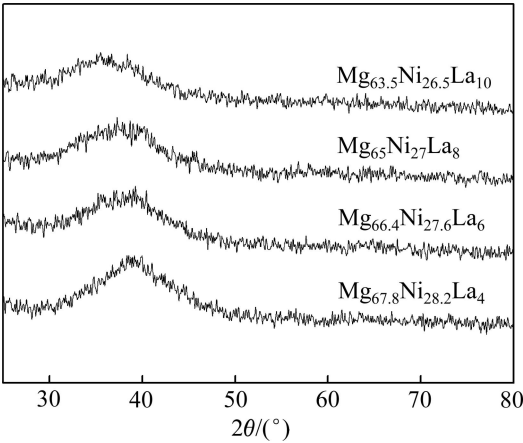


图 1 非晶态 $(\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25})_{100-x}\text{La}_x$  ( $x=4, 6, 8, 10$ )合金的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of amorphous  $(\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25})_{100-x}\text{La}_x$  ( $x=4, 6, 8, 10$ ) alloys

提高合金的电化学贮氢性能。

图 2 所示为 4 种非晶态合金电极的循环放电容量曲线。从图 2 中可知, 所有电极在经过几个循环的活化以后达到其最大放电比容量, 随后容量开始逐渐衰减。各电极的最大放电比容量列于表 1。可见, 电极活化后  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  电极的放电比容量是最高的, 达到了  $582\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 该容量是  $\text{LaNi}_5$  理论容量的 1.8 倍。虽然在随后的循环中其容量开始衰减, 但是其容量始终要高于其他合金电极的。

从表 1 可看出, 合金的理论容量利用率随 La 含量的升高而升高, 放电比容量最高的  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  电极的理论容量利用率并不是最高的。 $\text{Mg}_{63.5}\text{Ni}_{26.5}\text{La}_{10}$  非晶态合金电极具有最高的理论容量利用率, 其放电比

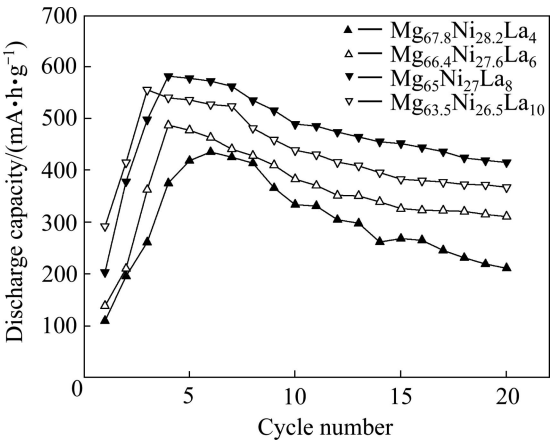


图 2 非晶态 $(\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25})_{100-x}\text{La}_x$  ( $x=4, 6, 8, 10$ )合金电极的循环放电比容量

Fig. 2 Variation of discharge capacity versus cycle number for amorphous alloy  $(\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25})_{100-x}\text{La}_x$  ( $x=4, 6, 8, 10$ ) electrodes

表 1 4 种非晶态 Mg-Ni-La 合金电极的活化时间、最大放电比容量( $C_{\text{max}}$ )、20 次循环后的容量保持率( $C_{\text{r20}}$ )和理论容量利用率( $C_{\text{ur}}$ )

Table 1 Activation period, maximum discharge capacity ( $C_{\text{max}}$ ), and capacity retention after 20 cycles ( $C_{\text{r20}}$ ) and theoretical capacity utilization rate ( $C_{\text{ur}}$ ) for Mg-Ni-La samples

| Sample                                           | Activation period/cycle | $C_{\text{max}}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$ | $C_{\text{r20}}/\%$ | $C_{\text{ur}}/\%$ |
|--------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------|
| $\text{Mg}_{67.8}\text{Ni}_{28.2}\text{La}_4$    | 6                       | 436                                                         | 48.6                | 46.3               |
| $\text{Mg}_{66.4}\text{Ni}_{27.6}\text{La}_6$    | 4                       | 488                                                         | 63.9                | 55.8               |
| $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$        | 4                       | 582                                                         | 71.4                | 71.5               |
| $\text{Mg}_{63.5}\text{Ni}_{26.5}\text{La}_{10}$ | 3                       | 556                                                         | 66.1                | 73.2               |

容量比  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  电极的低, 主要是因为其理论容量偏低。此外, 从表 1 中可知, La 含量的提高也有利于加快合金电极的活化过程,  $\text{Mg}_{63.5}\text{Ni}_{26.5}\text{La}_{10}$  电极仅需 3 个循环即可达到最大放电比容量, 所需时间是  $\text{Mg}_{67.8}\text{Ni}_{28.2}\text{La}_4$  电极的一半。 $\text{Mg}_{63.5}\text{Ni}_{26.5}\text{La}_{10}$  电极的高理论容量利用率和活化性能可归因于: 1) 较高的 La 含量使其具有较强的非晶形成能力, 从 XRD 谱来看其相应的非晶态合金的无序度更高, 有利于氢原子在合金内部的扩散; 2) La 对合金的吸释氢过程通常具有催化作用<sup>[21]</sup>, 因此, 较高的 La 含量有利于改善合金吸释氢的动力学性能。

图 3 所示为 4 种合金电极的交流阻抗谱(Nyquist 图)和等效电路。使用 ZsimpWin 软件拟合实验数据就

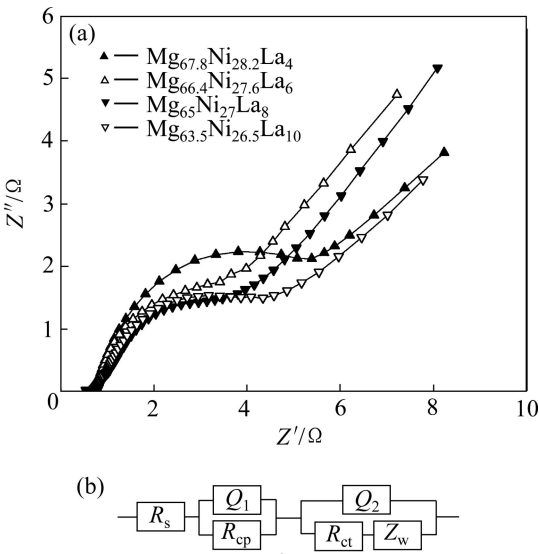


图 3 非晶态 Mg-Ni-La 合金电极的交流阻抗谱(50% DOD, 27℃)及其等效电路图

Fig. 3 Electrochemical impedance spectra of amorphous Mg-Ni-La alloy electrodes (50% depth of discharge) at 27 °C(a) and their equivalent circuit(b)

可以得到等效电路中各参数的值。由图 3 可知, 阻抗谱的前半部分由两个半圆组成, 其中小半圆的半径与电极内部接触阻抗  $R_{cp}$  有关, 大半圆的半径与电荷传输反应阻抗  $R_{ct}$  有关, 均为正比关系。 $R_s$ 、 $Z_w$  和  $Q$  分别为电解液阻抗、Warburg 阻抗和漏电容。

各参数拟合结果列于表 2。各电极的接触阻抗在  $1\ \Omega$  左右, 差别不大。 $Mg_{65}Ni_{27}La_8$  电极的电荷传输阻抗最小, 为  $3.36\ \Omega$ , 说明其表面的电催化反应最易进行, 使其具有较好的反应动力学性能和最高的放电比容量。 $Mg_{66.4}Ni_{27.6}La_6$  和  $Mg_{63.5}Ni_{26.5}La_{10}$  电极的电荷传输阻抗相近。 $Mg_{67.8}Ni_{28.2}La_4$  电极的阻抗最大, 达到了  $5.38\ \Omega$ , 说明其表面的电催化反应最难进行, 反应动力学性能较差, 这也是其放电比容量较低的一个原因。

表 2 27 °C 时非晶态 Mg-Ni-La 合金电极的接触阻抗  $R_{cp}$  与电荷传输反应阻抗  $R_{ct}$

Table 2 Contact resistance  $R_{cp}$  and charge-transfer resistance  $R_{ct}$  of amorphous Mg-Ni-La alloy electrodes at 27 °C

| Sample                      | $R_{cp}/\Omega$ | $R_{ct}/\Omega$ |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|
| $Mg_{67.8}Ni_{28.2}La_4$    | 1.02            | 5.38            |
| $Mg_{66.4}Ni_{27.6}La_6$    | 0.98            | 3.96            |
| $Mg_{65}Ni_{27}La_8$        | 0.99            | 3.36            |
| $Mg_{63.5}Ni_{26.5}La_{10}$ | 1.10            | 3.79            |

图 4(a)所示为  $Mg_{65}Ni_{27}La_8$  合金电极第 4 个循环的充电电压曲线, 充电时间为 10 h。由图 4(a)可见曲线由两个电压平台组成, 对应着组成充电过程的 A 阶段和 B 阶段。为了研究各阶段发生的电极反应, 在充电进行到如图 4(a)中  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  和  $e$  点处时取出电极进行 XRD 分析, 所得曲线如图 4(b)所示。

由于电极合金粉末中含有 80%(质量分数)的镍粉且电极集流体是泡沫镍, 因此各曲线中都有 Ni 相的三强峰。其中曲线  $a$  和  $b$  对应着 A 阶段, 曲线中除了 Ni 峰外只有非晶相的漫衍射峰, 说明合金的结构仍为非晶态。在这一阶段, 吸收的氢原子贮存在非晶相中。曲线  $c$ 、 $d$  和  $e$  对应于 B 阶段。在 B 阶段, 随着充电的进行, 电极的 XRD 谱中出现一些  $Mg_2NiH_4$  相的衍射峰, 且其峰强逐渐增强。说明合金中出现了一些氢化物晶粒, 考虑到衍射峰并不尖锐, 这些晶粒的尺寸可能较小。此时, 合金已经不再仅由非晶相组成, 而是由非晶相和  $Mg_2NiH_4$  相组成。事实上, 合金中有两种  $Mg_2NiH_4$  相: 一种在结构上属于立方晶系, 通常称为高温  $Mg_2NiH_4$  相(HT- $Mg_2NiH_4$ ); 另一种属于单斜晶系, 通常称为低温  $Mg_2NiH_4$  相(LT- $Mg_2NiH_4$ )。高温相

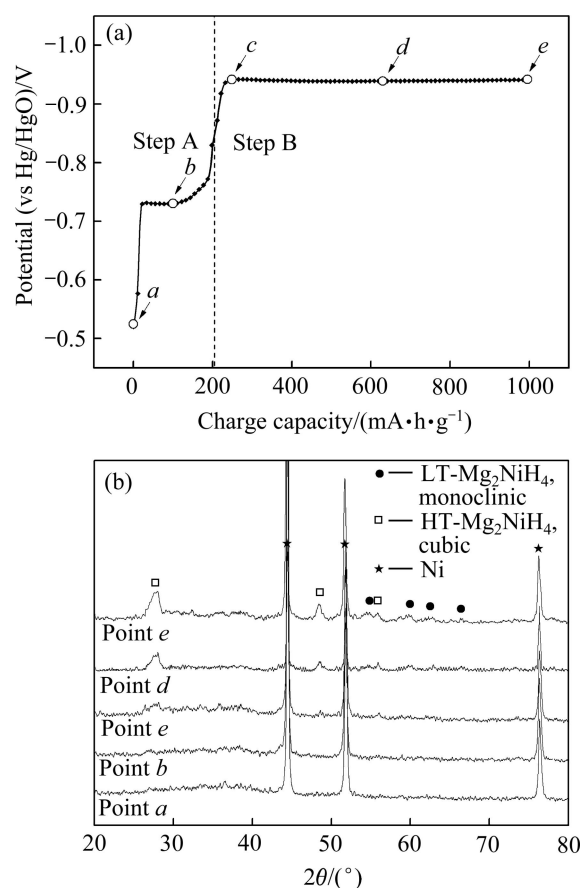


图 4 非晶态  $Mg_{65}Ni_{27}La_8$  合金电极第 4 个循环的充电电压曲线及其在不同充电点的 XRD 谱

Fig. 4 Charge potential curve of quenched amorphous  $Mg_{65}Ni_{27}La_8$  alloy electrode at fourth charge/discharge cycle(a) and XRD patterns obtained at different time points (from point  $a$  to point  $e$ ) of charging process(b)

通常在 518 K 降温至 483 K 时会逐渐转变成低温相<sup>[22-23]</sup>。所以, 吸氢后合金中的 HT- $Mg_2NiH_4$  相应处于较高能量的亚稳定状态, 而这些亚稳定的氢化物更易于在放电过程中分解而释氢。B 阶段吸收的氢原子贮存在非晶相和  $Mg_2NiH_4$  相中。

通过对图 4(b)中曲线  $e$  进行拟合, 可以得到合金的结晶度, 从而得到氢化物相的含量。图 5 所示为其拟合曲线和误差线。去除 Ni 峰的影响后, 计算得到的结晶度为 32.3%, 说明合金中的氢化物含量占 1/3 左右, 非晶相的含量依然较高。

图 6 所示为  $Mg_{65}Ni_{27}La_8$  合金电极第 4 个循环的放电电压曲线及其对应放电点的 XRD 谱。同样, 曲线中有两个电压平台, 对应着放电过程的两个阶段(C 阶段和 D 阶段)。在图 6 中  $f$ 、 $g$ 、 $h$  和  $i$  点处对电极进行了 XRD 测试, 结果如图 6(b)所示。此外, 该电极的放电比容量为 558 mA·h/g。在 XRD 测试时需要将电极

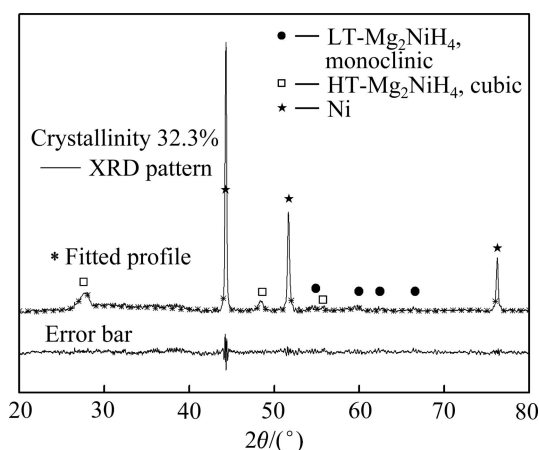


图 5  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  合金电极第 4 个循环放电后的 XRD 谱及其拟合曲线

Fig. 5 XRD pattern of  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  alloy electrode at fourth charge cycle and its fitted curve

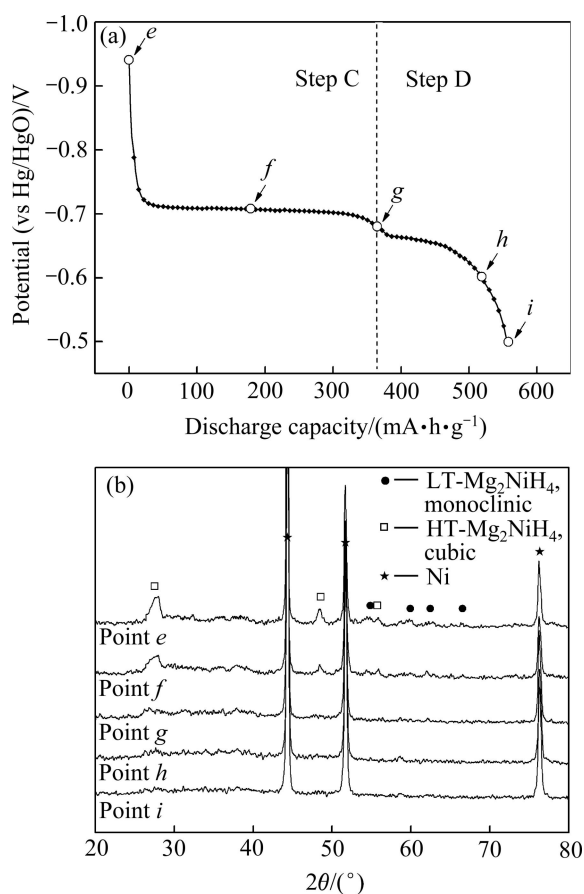


图 6  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  合金电极第 4 个循环的放电电压曲线及其对应放电点的 XRD 谱

Fig. 6 Discharge potential curve of  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  alloy electrode at fourth charge/discharge cycle(a) and XRD patterns obtained at different time points (from point *e* to point *i*) of discharging process(b)

取出并清洗干燥后进行, 该过程可能会降低其放电容量。图中点 *f* 的衍射峰与点 *e* 的衍射峰一致, 但是强度明显降低, 说明合金中的氢化物开始分解释氢, 含量逐渐降低。当 C 阶段的释氢过程结束时, 点 *g* 的 XRD 谱中除了 Ni 相峰和非晶漫衍射峰外已无明显可见的衍射峰, 合金的结构似乎恢复到了非晶态。从结构分析的结果看, C 阶段对应着氢化物  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  的分解释氢过程。

最后, 从图 6 中点 *h* 和 *i* 的 XRD 谱来看, 两者区别不大, 除了非晶漫衍射峰和 Ni 相峰外, 并没有其他可分辨的峰。因此, D 阶段主要对应于非晶相的释氢过程。一般情况下,  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  分解释氢后的产物是  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , 但是 XRD 谱并没有显示  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  相的存在。一种可能是产生的  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  较少, 低于检出限; 另一种情况是  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  释氢后并没有形成稳定的  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  晶粒, 而是直接分解, 呈无序的非晶态。总之, XRD 谱结果表明, 合金在充放电过程中发生了非晶(非晶态)和氢化物  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ (晶态)之间的可逆结构转变。

通过图 7 所示的充放电循环中该合金的结晶度变化曲线, 可以更直观地说明该过程。在充电过程中, 合金的结晶度在 B 阶段明显升高并达到最大值 32.3%; 而后再在 C 阶段明显降低, 最后恢复到非晶态的水平。

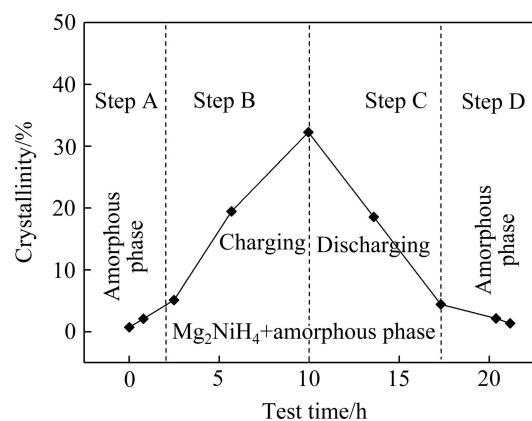


图 7  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  合金电极在第 4 个电化学循环过程中的结晶度变化曲线

Fig. 7 Crystalline Change curve for  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  alloy electrode at fourth charge/discharge cycle

考虑到可能有少量  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  或  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  晶粒残留在合金中, 并没有被 XRD 检测到, 为了确认该可逆结构转变过程, 进一步对充电后和放电后的样品进行了 TEM 显微分析。鉴于制样需要, 测试样品为非晶  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  合金带, 在相同的电化学测试条件下获得。图 8 所示为充电和放电后合金的 TEM 像及相应的电子衍射照片。

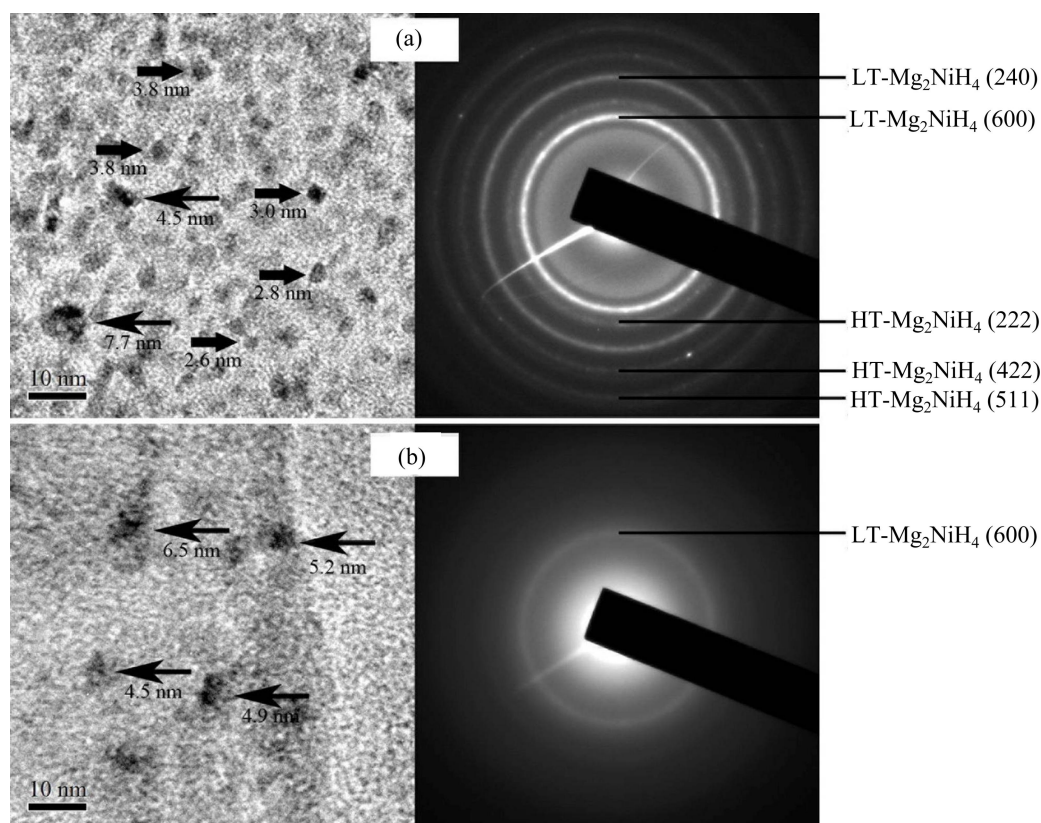


图 8 非晶  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  合金电极第 4 循环充电及放电后的 TEM 像及其电子衍射像

Fig. 8 TEM images and electron diffraction patterns of charged (a) and discharged (b)  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  ribbons at fourth cycle

首先,从充电后样品的电子衍射照片来看,中心部分明显的光晕说明合金中存在非晶相,此外 5 个衍射环经标定分别属于 HT- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  相或 LT- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  相,与 XRD 的结果一致。从放电后的衍射照片来看,仅有一条属于 LT- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  相的衍射环可以清楚地分辨出来,其余的衍射环逐渐宽化并形成光晕已无法分辨,说明合金结构在放电后确实恢复到了非晶态,只留下少量 LT- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  的晶粒。其中,HT- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  已完全消失,说明其稳定性要弱于 LT- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  的。事实上,之前的分析表明 HT- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  应该处于较高能量的亚稳定状态,因此更易分解而释氢。电子衍射分析的结果与 XRD 分析结果基本一致,说明  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  合金在充放电过程中确实发生了可逆结构转变。

其次从充电后样品的 TEM 像来看,合金中氢化物晶粒的直径小于 10 nm,是以纳米晶形式存在的。这些纳米晶均匀地分布在非晶基体中,四周由结构无序的基体包围。以大小区分,这些纳米晶可分为两类:一类的直径小于 4 nm,且占大多数;另一类的直径大于 4 nm,占少数。从放电后样品的 TEM 像来看,合金中只剩下尺寸较大的纳米晶,难以找到直径小于 4

nm 的纳米晶。说明这些小纳米晶在放电过程中发生了分解。结合 XRD 和电子衍射的结果可知,HT- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  主要以这些小纳米晶的形式存在,其较高的自由能使得其稳定性较差,较易分解释氢。而合金中剩余的纳米晶主要为 LT- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ,其相对较为稳定,由于其数量较少,XRD 测试并没有探测到它们。

### 3 结论

1) 非晶态  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  合金电极的充电(吸氢)过程可分为以下 2 个阶段: A 阶段,氢原子被非晶相吸收,并贮存在非晶大量的原子间隙中,氢原子的分布是无序的; B 阶段,随着吸氢进一步进行,合金中逐渐出现直径小于 4 nm 的 HT- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  和 LT- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  两种氢化物,且数量逐渐增加。

2) 非晶态  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{27}\text{La}_8$  合金电极的放电(释氢)过程可分为以下 2 个阶段: C 阶段,随着释氢的开始,氢原子通过非晶相中扩散到达合金表面参与反应,仅留下一些尺寸较大且较为稳定的 LT- $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  纳米晶。D 阶段,剩余的氢原子从非晶相中释出,表现为

非晶相的释氢, 在此过程中合金的结构没有显著变化。

## REFERENCES

- [1] JAIN I P, LAL C, JAIN A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 5133–5144.
- [2] LIU Y, CAO Y, HUANG L, GAO M, PAN H. Rare earth-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 671–686.
- [3] QU J, WANG Y, XIE L, ZHENG J, LIU Y, LI X. Superior hydrogen absorption and desorption behavior of Mg thin films[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 186: 515–520.
- [4] LEI Z L, LIU Z Y, CHEN Y B. Cyclic hydrogen storage properties of Mg milled with nickel nano-powders and NiO[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470: 470–472.
- [5] ČERMÁK J, KRÁL L. Hydrogen diffusion in Mg-H and Mg-Ni-H alloys[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56: 2677–2686.
- [6] MOLINAS B, GHILARDUCCI A A, MELNICHUK M. Scaled-up production of a promising Mg-based hydride for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*[J]. 2009, 34: 4597–4601.
- [7] ZHAO X, MA L. Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 4788–4796.
- [8] WU Y, HAN W, ZHOU S X, LOTOTSKY M V, SOLBERG J K. Microstructure and hydrogenation behavior of ball-milled and melt-spun Mg-10Ni-2Mn alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 466: 176–181.
- [9] LUO J L, CUI N. Improving the performance of hydrogen storage electrodes based on mechanically alloyed Mg<sub>61</sub>Ni<sub>30</sub>Y<sub>9</sub>[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 458: 479–486.
- [10] XIAO X, WANG X, GAO L, WANG L, CHEN C. Electrochemical properties of amorphous Mg-Fe alloys mixed with Ni prepared by ball-milling[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 413: 312–318.
- [11] WANG Y, WANG X, GAO X, SHEN P. Electrochemical properties of the ball-milled LaMg<sub>10</sub>NiMn alloy with Ni powders[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 110: 234–238.
- [12] XIAO X, CHEN L, HANG Z, WANG X, LI S, CHEN C. Microstructures and electrochemical hydrogen storage properties of novel Mg-Al-Ni amorphous composites[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11: 515–518.
- [13] ZHANG Yang-huan, YANG Tai, BU Wen-gang, CAI Ying, ZHANG Guo-fang, HAO Dong-liang. Effect of Nd content on electrochemical performances of nanocrystalline and amorphous (Mg<sub>24</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub>Nd<sub>x</sub>(x=0–20) alloys prepared by melt spinning[J]. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23: 3668–3676.
- [14] 张羊换, 马志鸿, 赵栋梁, 张 胤, 郭世海, 王新林. Co 替代 Ni 对快淬 Mg<sub>2</sub>Ni 型合金结构及电化学贮氢性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(1): 118–124.
- [15] 唐成颖, 潘文超, 覃钺迪, 周怀营. La<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>2.8</sub>Co<sub>0.5-x</sub>Fe<sub>x</sub> 系列合金的制备及其储氢性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(6): 1373–1379.
- [16] 王乃光, 王日初, 彭超群, 冯 艳, 张翔宇. 热处理对 Mg-Al-Pb 阳极电化学性能及腐蚀行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(6): 1315–1319.
- [17] 金和喜, 王日初, 彭超群, 石 凯, 陈雅谨, 许泽辉. 固溶处理对 Mg-6Al-5Pb-1.5In 阳极腐蚀电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(2): 404–409.
- [18] HONG S H, BAE J S, KWON S N, SONG M Y. Hydrogen storage properties of Mg-23.5Ni-xCu prepared by rapid solidification process and crystallization heat treatment[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 2170–2176.
- [19] KALINICHENKA S, RÖNTZSCH L, KIEBACK B. Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Ni-Y alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 7749–7755.
- [20] 黄林军, 唐建国, 周铁凡, 王 瑶, 刘继宪, 王 蕊, 黄 震. 快淬速率对(Mg<sub>70.6</sub>Ni<sub>29.4</sub>)<sub>92</sub>La<sub>8</sub> 贮氢合金的微结构及电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(3): 516–521.
- [21] LIANG G, HUOT J, BOILY S. Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi<sub>5</sub> and MgH<sub>2</sub>-LaNi<sub>5</sub> composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 297(1/2): 261–265.
- [22] YVON K, SCHEFER J, STUCKI F. Structural studies of the hydrogen storage material Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. 1: Cubic high-temperature structure[J]. *Inorganic Chemistry*, 1981, 20(9): 2776–2778.
- [23] ZOLLIKER P, YVON K, JORGENSEN J D. Structural studies of the hydrogen storage material magnesium nickel hydride (Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>). 2: Monoclinic low-temperature structure[J]. *Inorganic Chemistry*, 1986, 25(20): 3590–3593.

(编辑 陈卫萍)