



Mg₆₅Ni₁₀RE₂₅(RE=La, Ce, Pr, Nd, Mm) 非晶储氢合金电极的性能

张琦^{1,2}, 李双寿², 董占民³, 汤彬², 李睿², 林万明¹

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024;

2. 清华大学 基础工业训练中心, 北京 100084;

3. 清华大学 物理系, 北京 100084)

摘要: 通过 XRD、动电位极化法和放电容量测试等手段对 Mg₆₅Ni₁₀RE₂₅ 的非晶合金电极结构、耐腐蚀性和放电容量等性能进行了分析, 并采用表征非晶合金形成能力的参数对其结构和化学稳定性进行了评价。结果表明: 设计的 Mg₆₅Ni₁₀La₂₅、Mg₆₅Ni₁₀Nd₂₅ 和 Mg₆₅Ni₁₀Mm₂₅ 具有典型的非晶结构特征。其中, Mg₆₅Ni₁₀Mm₂₅ 通过增加组元提高了非晶合金的形成能力, 同时, 较高的原子堆积密度和强烈的原子间相互作用抑制了晶化的进行, 使其具有良好的稳定性; 但多组元的添加则加速了合金在溶液中的腐蚀反应, 是导致 Mg₆₅Ni₁₀Mm₂₅ 非晶储氢合金电极放电容量降低的主要原因。

关键词: Mg-Ni-RE 非晶合金; 储氢材料; 电极; 放电容量

中图分类号: TG139

文献标志码: A

Properties of amorphous Mg₆₅Ni₁₀RE₂₅ (RE=La, Ce, Pr, Nd, Mm) hydrogen storage alloys electrode

ZHANG Qi^{1,2}, LI Shuang-shou², DONG Zhan-min³, TANG Bin², LI Rui², LIN Wan-ming¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Fundamental Industry Training Center, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3. Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The amorphous Mg₆₅Ni₁₀RE₂₅ alloys were prepared by copper-mold injection casting, and the structure, corrosion resistance property and discharge capacity of Mg₆₅Ni₁₀RE₂₅ alloys were investigated by using XRD, electrical chemical test and discharge capacity test. The structure and chemical stability of the amorphous Mg₆₅Ni₁₀RE₂₅ alloys were also evaluated by the parameters related to the glass-forming ability. The results show that the Mg₆₅Ni₁₀La₂₅, Mg₆₅Ni₁₀Nd₂₅ and Mg₆₅Ni₁₀Mm₂₅ alloys all have an amorphous structure. Moreover, due to the addition of rare earth elements, the glasses-forming ability of Mg₆₅Ni₁₀Mm₂₅ will be improved, and the crystallization will be inhibited. The addition of rare earth elements can accelerate the reaction rate, which becomes the main reason for the degradation of the discharge capacity.

Key words: amorphous Mg₆₅Ni₁₀RE₂₅ alloys; hydrogen storage material; electrode; discharge capacity

非晶合金(或金属玻璃)是近几十年来采用现代快速冷冶金技术获得的性能独特的新型材料。与相同成分的晶态材料相比, 非晶合金独特的无序结构显著增加了其表面能、比表面积以及无序界面相, 从而缩

短了氢在合金内部的扩散路径, 促进了氢的扩散和电荷转移反应^[1-2], 更成为储氢合金负极的优秀候选材料。然而, 储氢合金的电池容量与成本仍存在达不到美国能源部广泛推广标准的问题^[3], 继续开展储氢

材料的研究有着非常重大的理论意义和使用价值。

La和Ni对储氢合金的吸放氢性能具有协同作用,La的氢化物对Mg吸放氢具有催化作用,因而,Mg-Ni-La^[4-9]系储氢材料具有优良的吸放氢性能,成为最有发展潜力的镍氢电池负极材料。同时,也是目前报道中已知Mg-Ni-RE(RE为稀土元素)非晶合金成分范围最宽、应用最广的一类材料。其他稀土元素,如Ce^[10-13]、Pr^[14-15]、Nd^[16-17]等也广泛用于该类储氢材料的研究。但由于非晶合金是一种亚稳态结构,合金中存在的无热形核在特定方向的结构起伏和能量起伏的作用下会重新调节,以减小原子间的混乱程度和结晶相的晶面间距,由原来的短程有序逐渐向长程有序转化,这一晶化过程导致了非晶合金放电容量的下降,从而限制了这一类储氢材料的发展。通过元素的部分替换提高非晶的形成能力,成为储氢合金应用领域的一项重要课题^[18-23]。

本文作者制备 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ 的非晶合金,通过XRD、动电位极化法和放电容量测试等手段对 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ 非晶合金电极材料的结构、耐腐蚀性和放电容量等性能进行了分析,并采用表征非晶合金形成能力的参数对其结构和化学稳定性进行了评价。这对进一步研究该类材料作为储氢合金负极有一定的指导意义。

1 实验

采用纯度大于99.9%的金属Mg、Ni、La、Ce、Pr、Nd原料,制备成分为 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ 的合金(RE=La, Ce, Pr, Nd, Mm; 其中, Mm为按照一定比例配制的富La稀土合金),在氩气保护下,先用电弧熔炼制备Ni-RE中间合金,翻转熔炼不少于4次,以保证合金的均匀性。然后将中间合金和Mg放入坩埚中通过感应熔炼的方式制得母合金锭;最后,在保护气氛下,感应熔化母合金,采用实验室自行研制的差压压铸设备,利用高纯氩气把合金液压入圆柱形铜模铸型中,得到直径2mm的非晶合金试棒。考虑到镁在熔炼过程中挥发造成的损失,需预先添加3%(质量分数)的纯镁。

将制备出的合金棒材与电解镍粉以质量比1:4混合均匀,放入不锈钢球磨罐中,充入高纯氩气后球磨8h。采用间断运转方式,以300r/min的速度球磨,每运行20min歇3min,球磨满1h歇1h,以防止长时间运行罐内升温过高导致非晶颗粒晶化。称取粒径小于74 μ m的合金粉末1g,在20MPa压力下冷压成

直径为15mm、厚度约1mm的片状电极。

采用D8-advance X射线衍射仪(Cu K_{α} 辐射, $\lambda=1.5418$ nm)对电极结构进行分析,扫描范围 $20^{\circ}\sim 70^{\circ}$,扫描速度 $8(^{\circ})/\text{min}$ 。

通过动电位极化法来测量 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ 合金的腐蚀性能参数。采用三电极体系,工作电极为制备的 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ 非晶试样样品,辅助电极及其参比电极分别为铂电极和饱和甘汞电极(SHE),电解质为NaOH和蒸馏水配制的0.1 mol/L的NaOH溶液,样品的非工作面密封,工作面机械抛光。测试装置为上海辰华604E电化学分析仪,整个测试过程在室温下进行,对试样电位进行线性扫描,电位扫描范围为2.33~1.67V,扫描速度为5 mV/s。动电位测试之前,三电极系统保持5~10 min以保证开路电位达到基本稳定。

采用CT2001A型LAND电池测试系统对电极的充放电性能进行测试,采用三电极体系,负极为待测电极,正极为容量过剩的Ni(OH)₂/NiOOH电极,参比电极为Hg/HgO电极,电解液为6 mol/L KOH+20 g/L LiOH混合溶液,温度为303 K,以100 mA/g电流充电5 h,再以50 mA/g的电流放电,截止电位为0.9 V(相对于Hg/HgO参比电极),充放电间隔为10 min。

2 结果与讨论

2.1 成分设计

在Inoue A总结的成分设计原则的指导下,科研人员通过大量的实践工作获得了一系列Zr基、Mg基、Ca基非晶合金。然而,这一原则仅能定性确定非晶合金的种类和元素选取的标准,而不能精确地获得合金成分。此外,当元素特性相近时,仍存在非晶形成能力不同的情况,有必要进一步对其形成机理、性能进行研究。

INOUE等^[24-26]对Ln-Ni-Al、La-Al-Cu、Mg-Ni-Ln的研究也表明,具有良好非晶形成能力的合金成分在一定区域范围内。COWLEY^[27]则进一步指出,熔体在快速冷却过程中,缩短液相线温度 T_l 至非晶转变温度 T_g 的温度区间,就缩短了结晶的发生时间,过冷液体就会被均匀地冻结下来而形成非晶合金。因此,最容易形成非晶合金的体系往往位于深共晶的成分点附近。

以Mg-Ni-La三元体系为例,分别选取Mg-Ni、Ni-La相图中最深共晶点成分 $Mg_{11.3}Ni_{88.7}$ 和 $La_{67}Ni_{33}$,连接 $Mg_{11.3}Ni_{88.7}$ -La、 $La_{67}Ni_{33}$ -Mg 交于点C(合金成分为 $Mg_{74.7}Ni_{9.2}La_{16.1}$),并以此方式获得A点($Mg_{28.5}Ni_{2.2}$ -

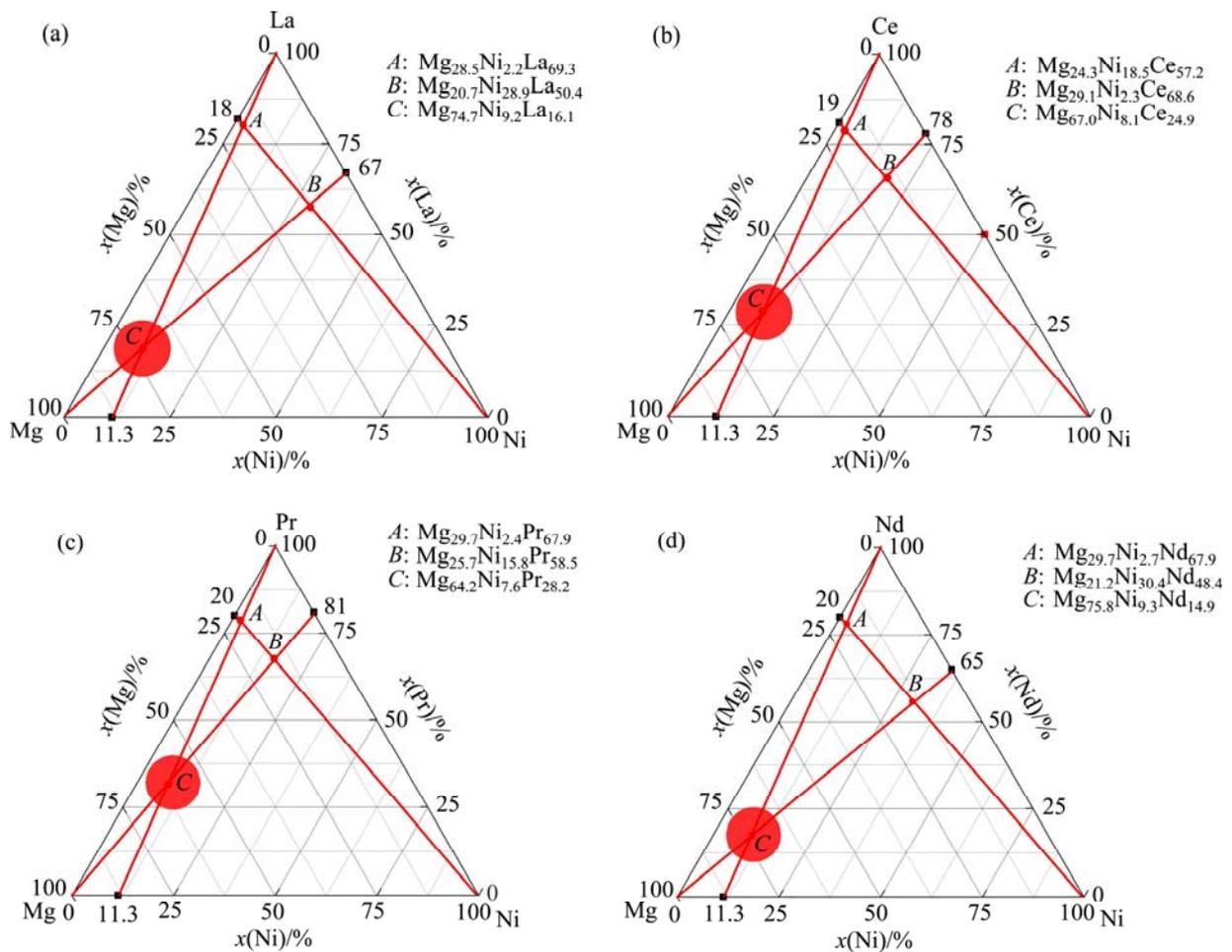


图1 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ 体系的交点成分相图

Fig. 1 Phase composition chart of $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ system: (a) $Mg_{65}Ni_{10}La_{25}$; (b) $Mg_{65}Ni_{10}Ce_{25}$; (c) $Mg_{65}Ni_{10}Pr_{25}$; (d) $Mg_{65}Ni_{10}Nd_{25}$

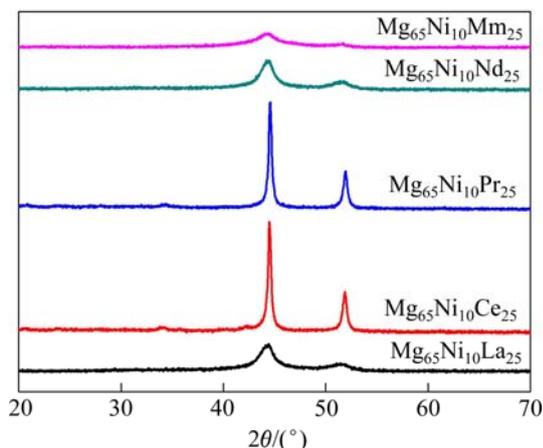
$La_{69.3}$)、 B 点($Mg_{20.7}Ni_{28.9}La_{50.4}$)成分及其余 $Mg-Ni-RE$ ($RE=Ce, Pr, Nd$)三元相图最深共晶点成分。在此基础上,考虑到由于 $Ni-La$ 之间的混合焓($\Delta H_{Ni-La}=-27$ kJ/mol)远高于 $Mg-Ni$ ($\Delta H_{Mg-Ni}=-4$ kJ/mol)和 $Mg-La$ ($\Delta H_{Mg-La}=-7$ kJ/mol)的,选择共晶点成分易造成金属间化合物的形成。同时,考虑团簇理论在非晶合金成分设计中的思路^[28],选取离共晶点较近的 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ ($RE=La, Ce, Pr, Nd$)的合金成分,并按照一定比例配制富 La 稀土合金 $Mg_{65}Ni_{10}Mm_{25}$,其结果如图1所示。需要说明的是,由于三元相图的数据还不完善,在合金成分设计的过程中,参考了三元相图的设计原理,而最深共晶点则是以线性方式确定。因此,在实际过程中必然存在一定的偏差。

由图1可以看出,以 A, B, C 3点所包围区域及其周边最有可能形成非晶合金,而 $Mg-Ni-La$ 和 $Mg-Ni-Nd$ 具有较为宽泛的冷却区域。从热力学角度考虑,深共晶成分的过冷液体比热容高,原子间的相互作用很强,相对于晶体更加稳定;同时,熔体高的

短程有序和熔化熵也促使合金的非晶化。另一方面,从相选择理论^[29-30]的角度出发,非晶合金在形成的过程中存在晶体相的竞争,而共晶点成分远离稳定的金属间化合物或端际固溶体相,加大了原子间的再分配难度,局域化学成分需经历强烈的原子重排才能析出两个共晶相,抑制了晶体的生长,从而容易获得非晶态合金。 $Mg_{65}Ni_{10}Ce_{25}$ 和 $Mg_{65}Ni_{10}Pr_{25}$ 的冷却区域较窄,在冷却过程中受到的影响较大,在冷却过程中易发生晶化。在本研究中合金成分设计,以 $Mg_{65}Ni_{10}La_{25}$ 为基础,在充分考虑 La, Ce, Pr, Nd 元素的形成区域及4种元素相近的电负性和互不相溶特性的情况下,通过元素部分替换 La 以提高非晶合金的形成能力,可以获得具有良好非晶形成能力的合金成分 $Mg_{65}Ni_{10}Mm_{25}$ 。

2.2 合金结构及稳定性

采用差压压铸法制备的直径为2 mm的 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ 非晶合金电极的XRD谱如图2所示。

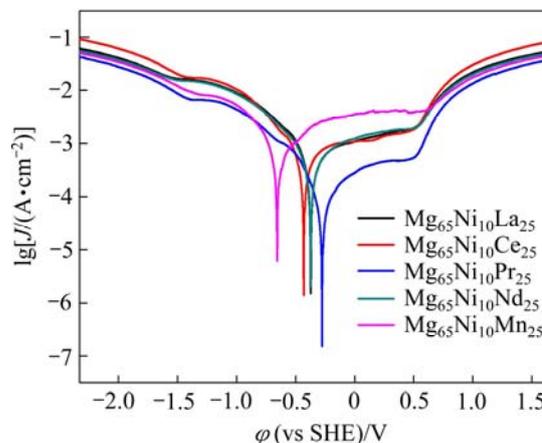
图2 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ 合金电极的 XRD 谱Fig. 2 XRD patterns of $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ alloy electrode

由图 2 可以看出, $Mg_{65}Ni_{10}La_{25}$ 和 $Mg_{65}Ni_{10}Nd_{25}$ 除了在 2θ 为 $40^\circ\sim 55^\circ$ 的范围内具有一强一弱的两个明显弥散峰外, 并未观察到任何对应于特定晶相的衍射峰, 证明制备的合金粉末具有典型的非晶结构。第二个不太显著“馒头峰”的出现是由于单相的非晶相通过分离为两个非晶相而降低其自由能以达到稳定状态。 $Mg_{65}Ni_{10}Ce_{25}$ 和 $Mg_{65}Ni_{10}Pr_{25}$ 则在 2θ 为 $40^\circ\sim 55^\circ$ 的范围内出现明显的峰强, 这是因为合金在凝固的过程中出现了稳定的无热形核, 在特定方向的结构起伏和能量起伏的作用下晶化, 因而, 不具有明显的非晶合金结构特征, 这也与 Mg-Ni-Ce 和 Mg-Ni-Pr 三元相图冷却区域窄有关。与其他合金相比, $Mg_{65}Ni_{10}Mm_{25}$ 仅在 2θ 为 45° 左右的范围存在一个很宽泛的散漫峰, 因而具有良好的非晶形成能力。

本文作者所在课题组^[31]曾对影响镁基非晶合金性能能力的因素进行研究, 结果表明: 原子尺寸差 σ 与电负性差 $\Delta\chi$ 的商(即 $\sigma/\Delta\chi$, 以下简称 φ)充分考虑了原子尺寸、电负性、元素含量等物理因素对非晶合金形成过程的影响, 能够准确地表征原子堆垛密度和原子间的键合强度, 并反映出两者之间存在的内在联系, 因而能更好的表征非晶的形成能力。 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ 的原子尺寸差 σ 、电负性差 $\Delta\chi$ 都与目前制备出的非晶成分的特征值相当, 且 $Mg_{65}Ni_{10}La_{25}$ 和 $Mg_{65}Ni_{10}Nd_{25}$ 的 φ 值(分别为 0.460 和 0.470)高于 $Mg_{65}Ni_{10}Ce_{25}$ 和 $Mg_{65}Ni_{10}Pr_{25}$ 的 φ 值(分别为 0.456 和 0.449), 但小于 $Mg_{65}Ni_{10}Mm_{25}$ 的 φ 值(为 0.497), 也说明通过部分替换制备的非晶合金具有较高的非晶形成能力, 这也与合金成分的设计和 XRD 的测试结果相一致。

2.3 耐腐蚀性

$Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ 非晶合金在 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中的阳极极化曲线如图 3 所示, 拟合结果如表 1 所示。

图3 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ (RE=La, Nd, Mm) 非晶合金的阳极极化曲线Fig. 3 Anode polarization curves of $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ bulk metallic glasses表 1 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ (RE=La, Nd, Mm) 非晶合金的阳极极化曲线拟合结果Table 1 Fitting results of anode polarization curves of $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ bulk metallic glasses

Sample	$J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	φ_{corr}/V
Pure Mg	15.1×10^{-6}	-1.380
$Mg_{65}Ni_{10}La_{25}$	1.51×10^{-6}	-0.372
$Mg_{65}Ni_{10}Ce_{25}$	6.05×10^{-6}	-0.432
$Mg_{65}Ni_{10}Pr_{25}$	0.15×10^{-6}	-0.276
$Mg_{65}Ni_{10}Nd_{25}$	2.03×10^{-6}	-0.374
$Mg_{65}Ni_{10}Mm_{25}$	6.17×10^{-6}	-0.657

动电位极化法所测得的极化电位表明, 自腐蚀电流越小, 自腐蚀电位越正则发生钝化越容易, 那么材料的耐腐蚀性能就越好^[32]。以 $Mg_{65}Ni_{10}La_{25}$ 为例, 从极化曲线和表 1 数据可以看出, 在腐蚀初期, 传质是影响非晶合金表面腐蚀的主要过程, 随着电位升高, 电流密度减小, 开始发生钝化。随着阳极极化电位的继续增加, 极化电流密度稳点在 $1 \times 10^{-2} A/cm^2$ 左右, 表明在这一阶段非晶合金表面处于稳定的钝化状态, 这是由于表面被足够大的外加阳极电流所氧化, 形成了一层电阻高、耐腐蚀性强的钝化膜。当电位继续增加至 $-0.372 V$ 附近时, 电流密度随电位增大而急剧减小, 并达到最小值 $1.51 \times 10^{-6} A/cm^2$, 这要比文献^[31]

报道的纯 Mg 的自腐蚀电流密度(为 $15.1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$)要低一个数量级,此时,钝化产物开始溶解。因而, $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{RE}_{25}$ (RE=La, Ce, Pr, Nd, Mm)都具有较好的耐腐蚀性。同时,对 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_{25}$ 的分析可以进一步发现,其自腐蚀电流为 $6.17 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,高于其他合金的,而自腐蚀电位为 -0.657 V ,则较其他合金的更负,这是由于多组元的添加加速了合金在溶液中的腐蚀,这也导致 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_{25}$ 非晶合金作为储氢合金时,使用过程中易于腐蚀,造成放电容量快速下降。

2.4 充放电性能

图4所示为 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{RE}_{25}$ (RE=La, Nd, Mm) 非晶合金电极在最大放电容量时的充放电曲线。 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_{25}$ 和 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Pr}_{25}$ 的最大放电容量(分别为 $35 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $20 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)远低于 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{La}_{25}$ 、 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_{25}$ 和 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_{25}$ 的最大放电容量,也未达到储氢合金应用标准,因而在图4中并未标出,这也表明非晶态合金的无序态缩短了氢在合金内部的扩散路径,促进了氢的扩散和电荷转移反应,可以更好地提高合金的储氢能力。

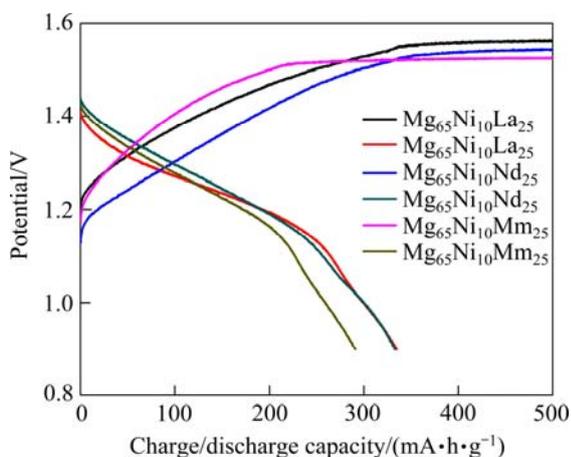


图4 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{RE}_{25}$ (RE=La, Nd, Mm)非晶合金电极在最大放电容量时的充/放电曲线

Fig. 4 Charge/discharge curves of amorphous $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{RE}_{25}$ alloy electrodes at maximum discharge capacity

从图4中可以看出, $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{La}_{25}$ 的最大放电容量最高,为 $334.75 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$;而 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_{25}$ 的最大放电容量最低,为 $291.0 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。这是因为虽然 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_{25}$ 合金电极的充电平台低于 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{La}_{25}$ 和 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_{25}$ 的,有助于减小 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_{25}$ 合金电极在充电过程中的阻力,提高合金的充电效率,增大电化学存储容量;然而, $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_{25}$ 合金电极的放电电位却明显高于 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{La}_{25}$ 和 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_{25}$ 的,

导致氢化物的稳定性增大,将阻碍氢的扩散,造成放电容量低于 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{La}_{25}$ 和 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_{25}$ 合金电极。

2.5 放电容量及循环稳定性

图5所示为 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{RE}_{25}$ 非晶合金电极的电化学循环稳定性曲线。

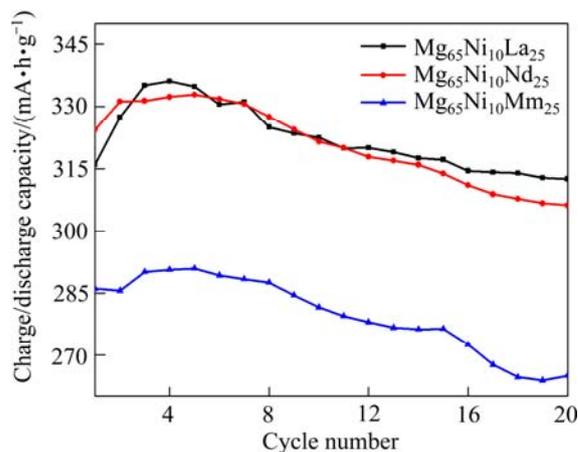


图5 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{RE}_{25}$ (RE=La, Nd, Mm)非晶合金电极电化学循环稳定性曲线

Fig. 5 Cyclic stability curves of amorphous $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{RE}_{25}$ alloy electrodes

本文作者所在课题组曾对 $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{23.6}\text{La}_{16.4}$ 非晶合金电极的放电容量变化过程和充放电情况进行研究^[33],结果表明该过程存在活化、快速降低、稳定和缓慢降低4个阶段。在经过20个循环周期后,放电容量下降了16.22%,而制备的 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{RE}_{25}$ (RE=La, Nd, Mm)非晶合金在经过20个循环周期后放电效率保持在93.37%、92.01%和91.07%,这都与设计的合金成分具有稳定的结构特点有关^[33]。张书凯等^[34]研究表明,由于快速凝固技术在一定程度上抑制了第二相的析出,导致合金的活化性能变差,延长了其活化过程。非晶合金在达到最大放电容量前需要经过几个循环过程,这也与我们的研究结果相一致。同时,在放电容量变化的最后阶段,储氢合金受到长时间累积的电致伸缩而造成电极的腐蚀、冲刷,导致放电容量的缓慢降低。因而,在本研究中并未对这两个阶段的变化进行详细研究。此外,虽然Ce、Pr元素的添加提高了 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_{25}$ 的非晶形成能力,但这两种元素的储氢能力较差,造成了 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_{25}$ 非晶合金比 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{La}_{25}$ 非晶合金的储氢能力要低。

$\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_{25}$ 在经过5次循环的活化后达到放电容量的最高值 $291 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,第5~13次是非晶合金电极放电容量明显下降的阶段,由最高的 $291 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 下

降至 276.67 mA·h/g, 降低了 4.92%。从第 13 次循环开始, 非晶合金电极放电容量保持稳定, 放电容量保持在 276~277 mA·h/g 之间, 经过 20 个循环周期放电后, 容量依然稳定在 265 mA·h/g。

本文作者所在课题组从 3 个方面对影响非晶合金放电容量的主要因素进行了考虑^[33]: 1) 合金的结构特征。非晶合金无序化的结构特点为储氢提供了更广阔的空间, 从非晶态的 $Mg_{65}Ni_{10}La_{25}$ 、 $Mg_{65}Ni_{10}Nd_{25}$ 和 $Mg_{65}Ni_{10}Mm_{25}$ 的最大放电容量远高于晶态的 $Mg_{65}Ni_{10}Ce_{25}$ 和 $Mg_{65}Ni_{10}Pr_{25}$ 的也可以看出; 2) 合金结构的稳定性。非晶合金的稳定性则主要从非晶态结构的稳定性^[35]及合金耐腐蚀性能^[36]两方面考虑。通过前述分析, 采用 Ce、Pr、Nd 等元素微合金化 $Mg_{65}Ni_{10}La_{25}$ 获得的 $Mg_{65}Ni_{10}Mm_{25}$ 非晶合金具有较高的原子堆积密度和原子间强烈的化学作用, 抑制了非晶合金的晶化, 避免了非晶晶化导致合金吸氢能力的下降; 而增加的组元则加速了合金在溶液中的腐蚀, 这成为导致 $Mg_{65}Ni_{10}Mm_{25}$ 非晶储氢合金电极放电容量降低的主要原因; 3) 电解质的窗口电压。受限于碱性水溶液的影响(水的窗口电压通常为 1.23 V), $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ (RE=La, Nd, Mm)合金的平衡电压较高, 加大了合金吸氢-脱氢过程的难度, 这也是导致 $Mg_{65}Ni_{10}RE_{25}$ 放电容量不高的主要原因。

3 结论

1) 采用最深共晶理论制备的 $Mg_{65}Ni_{10}La_{25}$ 、 $Mg_{65}Ni_{10}Nd_{25}$ 和 $Mg_{65}Ni_{10}Mm_{25}$ 非晶合金具有较宽的冷却区域及较高的原子尺寸差 σ 、电负性差 $\Delta\chi$ 和 ϕ , 因而具有良好的非晶形成能力。

2) $Mg_{65}Ni_{10}Mm_{25}$ 非晶合金通过 Ce、Pr、Nd 等元素部分替换 La, 提高了原子堆积密度和原子间键合强度, 抑制了晶化的进行, 使得非晶合金具有良好的稳定性。

3) $Mg_{65}Ni_{10}Mm_{25}$ 的自腐蚀电流高于其他合金的, 而自腐蚀电位低于其他合金的, 多组元成分的添加加速了合金在溶液中的腐蚀反应, 是导致非晶储氢合金电极放电容量降低的主要原因。

REFERENCES

[1] LEE L H, GOO N H, JEONG W T. The surface state of nanocrystalline and amorphous Mg_2Ni alloys prepared by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000,

313: 258-262.

- [2] NOHARA S, FUJITA N, ZHANG S G. Electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous alloy prepared by ball-milling Mg_2Ni with Ni[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 267: 76-78.
- [3] BERUBE V, RADTKE G, DRESSELHAUS M. Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review[J]. *International Journal of Energy Research*, 2007, 31: 637-663.
- [4] GONZALEZ S, PEREZ P, GARCES G, ADEVA P. Devitrification of rapidly solidified amorphous Mg-Ni-Y-LaMM ribbons[J]. *Intermetallics*, 2010, 18: 710-718.
- [5] HUANG Lin-Jun, WANG Yan-Xin, WU Dong-Chang, TANG Jian-Guo, WANG Yao, LIU Ji-xian, HUANG Zhen, JIAO Ji-qing, LIU Jing-quan. Electrode properties and the dehydrogenation process of amorphous Mg-Ni-La alloys[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 249: 35-41.
- [6] DU Yu-lei, XU Lei, SHEN Ying, ZHUANG Wei, ZHANG Shi-hua, CHEN Guang. Hydrogen absorption/desorption behavior of $Mg_{50}La_{20}Ni_{30}$ bulk metallic glass[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38: 4670-4674.
- [7] ERIC A. Hydrogen storage in rapidly solidified and crystallized Mg-Ni-(Y,La)-Pd alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 9716-9721.
- [8] JIANG Wei-qing, MO Xiao-hua, WEI Yin-yan, LAN Zhi-qiang, WEI Wen-lou, GUO Jin. Hydrogen storage properties of Co-free La-Mg-Ni-based alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(5): 0891-0896.
- [9] LÜ Peng, WANG Zhong-min, ZHANG Huai-gang, BALOGUN M S, JI Zi-jun, DENG Jian-qiu, ZHOU Huai-ying. Study on glass-forming ability and hydrogen storage properties of amorphous $Mg_{60}Ni_{30}La_{10-x}Co_x$ ($x=0,4$) alloys[J]. *Materials Characterization*, 2013, 86: 200-205.
- [10] LIN H J, OUYANG L Z, WANG H, ZHAO D Q, WANG W H, SUN D L, ZHU M. Hydrogen storage properties of Mg-Ce-Ni nanocomposite induced from amorphous precursor with the highest Mg content[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 14329-14335.
- [11] CARLOS E D, JAIME G, FANOR M, SONIA M, RAFAEL M. High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane[J]. *Fuel*, 2010, 89: 592-603.
- [12] LIU Yan-qing, HAN Shu-min, HU Lin. Phase structure and hydrogen storage properties of $REMg_{8.35}Ni_{2.18}Al_{0.21}$ (RE=La, Ce, Pr and Nd) hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31: 784-789.
- [13] LIN H J, WANG W H, ZHU M. Room temperature gaseous hydrogen storage properties of Mg-based metallic glasses with

- ultrahigh Mg contents[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358: 1387–1390.
- [14] PAN Hong-ge, MA Shuai, SHEN Jia, TAN Jun-jun, DENG Jilu, GAO Ming-xia. Effect of the substitution of Pr for La on the microstructure and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$ ($x=0.0-0.3$) hydrogen storage electrode alloys[J]. *International of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 2949–2956.
- [15] MA Shuai, GAO Ming-xia, PAN Hong-ge, LEI Yong-quan. A study on the structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$ ($x=0.0-0.3$) hydrogen storage alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 457: 457–464.
- [16] ZHANG Yang-huan, WANG Hai-tao, YANG Tai. Electrochemical hydrogen storage performances of the nanocrystalline and amorphous $(\text{Mg}_{24}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_2)_{100-x}\text{Nd}_x$ ($x=0-20$) alloys applied to Ni-MH battery[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31: 1175–1182.
- [17] ZHANG Yang-huan, WANG Hai-tao, ZHAI Ting-ting, YANG Tai, QI Yan, ZHAO Dong-liang. Hydrogen storage characteristics of the nanocrystalline and amorphous Mg-Nd-Ni-Cu based alloys prepared by melt spinning[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39: 3790–3798.
- [18] ZHANG Yang-huan, SONG Chun-hong, REN Hui-ping, LI Zhi-gang, HU Feng, ZHAO Dong-liang. Enhanced hydrogen storage kinetics of nanocrystalline and amorphous Mg_2Ni -type alloy by substituting Ni with Co[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(9): 2002–2009.
- [19] 宁向梅, 黄金亮, 贾淑果, 殷 鏢, 张兴渊. Al 对 Mg-Cu-Y 合金非晶形成能力及热稳定性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(7): 1805–1811.
- NING Xiang-mei, HUANG Jin-liang, JIA Shu-guo, YIN Biao, ZHANG Xing-yuan. Effect of Al on glass forming ability and thermal stability of Mg-Cu-Y alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 23(7): 1805–1811.
- [20] 邱克强, 杨君宝, 尤俊华, 任英磊. Mg-Zn-Ca 合金的非晶形成能力及力学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(8): 1828–1833.
- QIU Ke-qiang, YANG Jun-bao, YOU Jun-hua, REN Ying-lei. Glass-forming ability and mechanical properties for Mg-Zn-Ca alloys [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(8): 1828–1833.
- [21] LIU Guang-qiao, KOU Sheng-zhong, LI Chun-yan, ZHAO Yan-chun, SUO Hong-li. Effect of minor Fe addition on glass forming ability and mechanical properties of $\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ bulk metallic glass[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(3): 590–595.
- [22] ZHANG Yang-huan, YANG Tai, BU Wen-gang, CAI Ying, ZHANG Guo-fang, ZHAO Dong-liang. Effect of Nd content on electrochemical performances of nanocrystalline and amorphous $(\text{Mg}_{24}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_2)_{100-x}\text{Nd}_x$ ($x=0-20$) alloys prepared by melt spinning[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(12): 3668–3676.
- [23] 赵燕春, 寇生中, 刘广桥, 丁雨田, 李春燕, 袁子洲, 索红莉. Ag 和 Fe 元素添加对 Cu-Zr-Al 系非晶形成能力和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(5): 1066–1073.
- ZHAO Yan-chun, KOU Sheng-zhong, LIU Guang-qiao, DING Yu-tian, LI Chun-yan, YUAN-zhou, SUO ong-li. Effects of Ag and Fe elements on glass-forming ability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk amorphous system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(5): 1066–1073.
- [24] INOUE A, ZHANG T, MASUMOTO T. Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region[J]. *Materials Transactions JIM*, 1989, 30(12): 965–972.
- [25] INOUE A, YAMAGUCHI H, ZHANG T. Al-La-Cu amorphous alloys with a wide supercooled liquid region[J]. *Materials Transactions JIM*, 1990, 31(2): 104–109.
- [26] INOUE A, KOHINATA M, MASUMOTO T. Mg-Ni-La amorphous alloys with a wide supercooled liquid region[J]. *Materials Transactions JIM*, 1989, 30(5): 378–381.
- [27] COWLEY J M. Short-and long-range order parameters in disordered solid solutions[J]. *Physics Review*, 1960, 120(5): 1648–1657.
- [28] 陈伟荣, 王 清, 程 旭, 张庆瑜, 董 闯. 基于团簇线的 Fe-B-Y 基五元块体非晶合金[J]. *金属学报*, 2007, 43(8): 797–802.
- CHEN Wei-rong, WANG Qing, CHENG Xu, ZHANG Qing-yu, DONG Chuang. (Fe-B-Y)-based quinary bulk metallic glasses designed using cluster line criterion[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, 43(8): 797–802.
- [29] JIA P, GUO H, LI Y. A new Cu-Hf-Al ternary bulk metallic glass with high glass forming ability and ductility[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 2165–2168.
- [30] LI Y, POON S J, SHIFLET G J. Formation of bulk metallic glasses and their composites[J]. *MRS Bulletin*, 2007, 32: 624–628.
- [31] 李双寿, 张 琦, 林万明, 董占民. 表征镁基非晶合金形成能力参数的评价[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2014, 54(11): 1475–1480.
- LI Shuang-shou, ZHANG Qi, LIN Wan-min, DONG Zhan-min. Evaluation of the parameters related to glass-forming ability of Mg-based bulk metallic glasses[J]. *Journal of Tsinghua University (Science & Technology)*, 2014, 54(11): 1475–1480.
- [32] 李 翔, 严 彪, 董 鹏, 王宇鑫, 杜春风. Fe 基非晶合金的晶化及其在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(1): 156–162.
- LI Xiang, YAN Biao, DONG Peng, WANG Yu-xin, DU

- Chun-feng. Crystallization and electrochemical corrosion behaviors of amorphous Fe-based alloys in NaCl solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(1): 156-162.
- [33] 任雯羨, 林万明, 李双寿, 刘春莲, 高党寻. $Mg_{60}Ni_{23.6}La_{16.4}$ 非晶储氢合金电化学性能研究[J]. 铸造技术, 2013, 34(11): 1431-1434.
- REN Wen-xian, LIN Wan-ming, LI Shuang-shou, LIU Chun-lian, GAO Dang-xun. Electrochemical characteristic of amorphous hydrogen storage alloy $Mg_{60}Ni_{23.6}La_{16.4}$ [J]. Foundry Technology, 2013, 34(11): 1431-1434.
- [34] 张书凯, 雷永泉, 吕光烈, 陈立新, 舒康颖, 李世群, 王启东. 过化学计量比无钴合金 $Ml(Ni_{0.82}Mn_{0.07}Al_{0.06}Fe_{0.05})_{5.4}$ 的晶体结构和电化学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(1): 44-47.
- ZHANG Shukai, LEI Yong-quan, LÜ Guang-lie, CHEN Li-xin, SHU Kang-ying, LI Shi-qun, WANG Qi-dong. Microstructure and electrochemical properties of Co-free over-stoichiometric alloys $Ml(Ni_{0.82}Mn_{0.07}Al_{0.06}Fe_{0.05})_{5.4}$ [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31(1): 44-47.
- [35] HUANG Kang, CHEN Gang, ZHAO Yu-tao, WANG Guo-lu, SHAO Yang. Crystallization microstructure of $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ bulk amorphous alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(4): 831-836.
- [36] SUN Ying-di, LI Zi-quan, LIU Jin-song, YANG Ji-nian, CONG Meng-qi. Crystallization kinetics and corrosion behaviors of $Mg_{61}Cu_{28}Gd_{11}$ and $(Mg_{0.61}Cu_{0.28}Gd_{0.11})_{99.5}Sb_{0.5}$ amorphous alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(3): 558-565.

(编辑 李艳红)