



添加 Si 对 Mg-Li 合金储氢性能的影响

黄显吞¹, 覃昌生¹, 卿培林¹, 谢政专², 李柳杰²

(1. 百色学院 材料科学与工程学院, 百色 533000;

2. 广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

摘要: 在氩气保护下, 采用热处理并结合机械球磨合金化制备 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8(\text{质量分数}))$ 合金储氢材料, 研究 Si 的添加对 Mg-Li 合金储氢性能的影响。结果表明: $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=2, 5, 8)$ 合金材料经过热处理和机械合金化后, Li 容易扩散进入 Mg 晶格体内形成 Mg(Li)固溶体, Si 与 Mg 结合生成 Mg_2Si , 而 Mg_2Si 不仅能改善 Mg-Li 合金的吸/放氢动力学性能, 而且还能提高 Mg-Li 合金的热力学性能。 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8)$ 合金的初始脱氢温度从 632 K($x=0$)分别下降到了 610 K($x=2$)、598 K($x=5$)和 598 K($x=8$); Mg-Li 合金的脱氢表观活化能为 396.5 kJ/mol, 而添加 Si 后, 其分别下降了 13.3 kJ/mol($x=2$)、21.1 kJ/mol($x=5$)和 67.4 kJ/mol($x=8$)。

关键词: Mg-Li 合金; 淬火处理; 催化作用; 储氢性能

文章编号: 1004-0609(2017)-10-2072-07

中图分类号: TG139

文献标志码: A

氢能因其清洁和高效而被认为是未来的理想能源, 目前已经成为全世界研究和开发的热点^[1-3]。在众多的固态储氢材料中, Mg 和 Li 分别拥有高达 7.6%和 11.5%(质量分数)的理论储氢容量, 一直是科学家们关注的焦点^[4-6], 但 Mg 氢化后热力学稳定性较高、吸/放氢动力学性能较差、Li 化学活性很给、不容易储氢, 这些特性极大地限制了 Mg-Li 合金储氢材料的推广应用^[7-9]。为充分利用 Mg 基储氢材料和金属锂氢化物 LiH 的各自优点, 人们通过改进制备工艺手段和添加过渡族金属作为催化剂的方法都取得了较好的效果^[10-13]。LU 等^[14]通过加氢活化机械球磨工艺制备 Mg 和 Mg-10Ti, 经测试发现 Ti 的添加提高了储氢容量和改善了 Mg 储氢性能; AMIRKHIZ 等^[15]研究 Fe 和 Ti 的协同作用发现 Mg 的吸/放氢温度降至 523 K, 与纯 Mg 相比, 放氢温度降低 170 K; HONG 等^[16]利用快速凝固法制备 Mg-33Al 合金, 在 623 K 下 30 min 内就能放出 3.17%(质量分数)的 H; GOTO 等^[17]在 2~5 GPa 高压及 973 K 温度下处理 Mg+LiH, 成功合成储氢量高达 5.65%的 Mg_2LiH_5 。

为改善 Mg-Li 体系的综合储氢性能, 研究者们又对 MgH_2 和 LiH 这两种高容量储氢材料进行复合研究。LENG 等^[18]制备出吸氢量最高可达 8.8%(质量分数)的

富锂三元合金 $\text{Li}_{70}\text{Mg}_{10}\text{Si}_{20}$; VAJO 等^[19]分别对比 LiH+Si 体系与 MgH_2 +Si 体系的储氢性能, 结果显示 LiH+Si 体系在放氢过程中形成 $\text{Li}_{2.35}\text{Si}$, 且可逆性好, 但 MgH_2 +Si 体系在放氢过程中形成的 Mg_2Si 可逆性差。为此, 本文作者中利用 Mg-Li 体系具有较高的储氢容量以及二元相图中 Li 和 Mg 之间具有较高的固溶度等特点, 以 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 体系为研究对象, 适当添加 Si 元素, 采用烧结液氮快冷热处理技术并结合机械合金化方法制备 Mg-Li 以及 Mg-Li-Si 合金储氢材料, 研究 Si 的添加对 Mg-Li 固溶体材料综合储氢性能的影响。

1 实验

在氩气保护下, 用高纯度的 Mg 粉(99.5% Alfa Aesar)和 LiH 粉(99.7% Alfa Aesar)按 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 的摩尔比均匀混合, 然后利用压片机在 $2.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的压力下把混合粉末冷压成片状样品。随后把片状样品放入充有氩气保护的电阻烧结炉中, 在温度为 773 K 下烧结 2 h 后立即将烧结过的样品在液氮中作快冷淬火处理。然后将淬火处理后的样品放入充满氩气的 Etelux Lab2000 手套箱(箱中水和氧的含量均小于 0.1×10^{-6})

基金项目: 广西自然科学基金资助项目(2014GXNSFAA118346); 广西高校重点学科基金资助项目[KS16ZD06]; 广西高校科学研究基金资助项目(KY2015LX385)

收稿日期: 2016-12-08; **修订日期:** 2017-06-01

通信作者: 黄显吞, 副教授; 电话: 13977619898; E-mail: gxbshj008@163.com

中进行碾磨破碎, 将破碎所得样品分别加入 $x\%$ ($x=0, 2, 5, 8$ (质量分数)) 的 Si 粉(99.9% Alfa Aesar), 并将样品分别放入球磨罐中, 采用行星式球磨机进行机械球磨, 球磨时球料质量比为 40:1, 转速为 300 r/min。其中, 为使样品球磨均匀, 每间隔 5 h 打开球磨罐一次进行敲罐处理, 总的球磨时间为 50 h。这样将制备所得的 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}$ ($x=0, 2, 5, 8$) 样品利用 Rinku Miniflex-3015 型 X 射线衍射仪对合金的相结构进行测试, 测试时采用 Cu 靶 K_α 辐射, 采用步进式进行扫描, 扫描步长为 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$ 。利用自制吸放氢测试仪对合金的吸放氢动力学性能进行测试, 吸氢时最高氢压为 7.0 MPa, 放氢时最低氢压为 1.1 kPa。使用 Linseis STA PT-1000 型同步热分析仪对合金进行 DSC 热分析测试, 测试过程用纯度为 99.999% 的氩气加以保护, 氩气流量为 30 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 合金的相结构分析

图 1 所示为 Mg-Li 合金材料烧结后以及 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}$ ($x=0, 2, 5, 8$) 机械球磨 50 h 后的 XRD 谱。从图 1 可知, $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 样品经过烧结和液氮快冷淬火热处理后, 只出现 Mg 相, 没有发现 Li 相, 这说明通过烧结和液氮快冷淬火的热处理后, Li 原子扩散进入了 Mg 晶格基体中, 形成 Mg(Li) 固溶体。根据 Mg-Li 二元合金相图可知, 在 Li 的含量小于 17%(摩尔分数) 时, 其主要存在 Mg 的 α 相, 其中 α 相是以 Mg 为基的固溶体, 即 Mg(Li) 固溶体相, 因此 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 中的 Li 应该是扩散固溶到 Mg 的基体中, 形成 Mg(Li) 固溶体。同时, 实验样品是按 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 的摩尔比制备所得, 所以 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 为非化学计量比, 是 Mg-Li 合金。而且, 经过热处理再结合机械球磨 50 h 后, 合金的相成分并未发生变化, 样品主相仍然为 Mg 相, 但添加 Si 混合球磨后, 合金的衍射峰强度变宽, 强度减弱, 这意味着添加 Si 混合球磨有利于提高合金的非晶化程度。利用 Scherrer 公式, 即 $D = \frac{K\gamma}{B \cos \theta}$, 其中, D

为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度; B 为衍射峰半高宽度; θ 为衍射角; γ 为 X 射线波长(0.154 nm), 常数 $K=0.89$ 。根据 XRD 谱中的 $2\theta=37.1^\circ$ 、 $2\theta=35.0^\circ$ 以及 $2\theta=32.7^\circ$ 对应的衍射峰计算出 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}$ ($x=0, 2, 5, 8$) 合金球磨前后的平均晶粒尺寸, 结果列于表 1。由表 1 可知, 烧结后 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 固溶体的晶粒尺寸为 30.0

nm。而把烧结所得样品球磨 50 h 时后, $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 固溶体的晶粒尺寸下降到 21.8 nm; 如在 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 固溶体中添加质量分数为 $x\%$ ($x=2, 5, 8$) 的 Si 混合球磨后, 合金的晶粒尺寸依次为 22.7、18.8 和 15.7 nm, 显然, 在 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 固溶体中添加适当的 Si 有利于减小合金颗粒尺寸, 提高球磨效率, 且当添加量为 $x=8$ 时合金颗粒尺寸最小, 球磨效率最高。

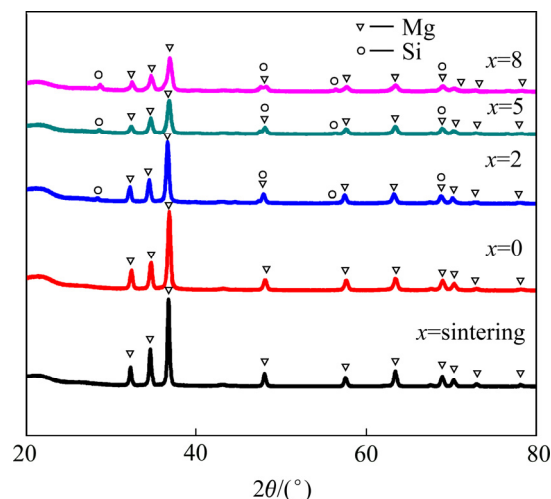


图 1 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}$ ($x=0, 2, 5, 8$) 合金的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns for $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}$ ($x=0, 2, 5, 8$) alloys

表 1 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}$ ($x=0, 2, 5, 8$) 合金的晶粒尺寸

Table 1 Grain size of $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}$ ($x=0, 2, 5, 8$) alloys

x	Grain size/nm	
	After sintering	Sintering+ball milling
0	30.0	21.8
2	—	22.7
5	—	18.8
8	—	15.7

为进一步研究 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}$ ($x=0, 2, 5, 8$) 合金氢化过程的相结构变化情况, 图 2 给出了合金吸/放氢后的 XRD 谱。如图 2(a) 所示, 合金吸氢后, 其主要的吸氢相均为 MgH_2 相; 而在图 2(b) 的放氢 XRD 谱中, $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}$ ($x=0, 2, 5, 8$) 合金放氢后又出现了 Mg 相。综合图 1 和图 2 发现, Mg-Li-Si 合金中的 Mg_2Si 在脱氢前后并未发生变化, 且在 Mg-Li 合金以及 Mg-Li-Si 合金氢化前后, 并未发现 Li 或者 LiH, 这表明 Mg(Li) 固溶体的吸放氢过程是可逆的, 且在脱氢前后 Li 并未从 Mg(Li) 固溶体脱溶分解。以上 Mg-Li 合金以及 Mg-Li-Si 合金氢化物的氢化反应过程可通过如下未添加 Si 的方程(1)以及添加 Si 后的方程(2)分别进

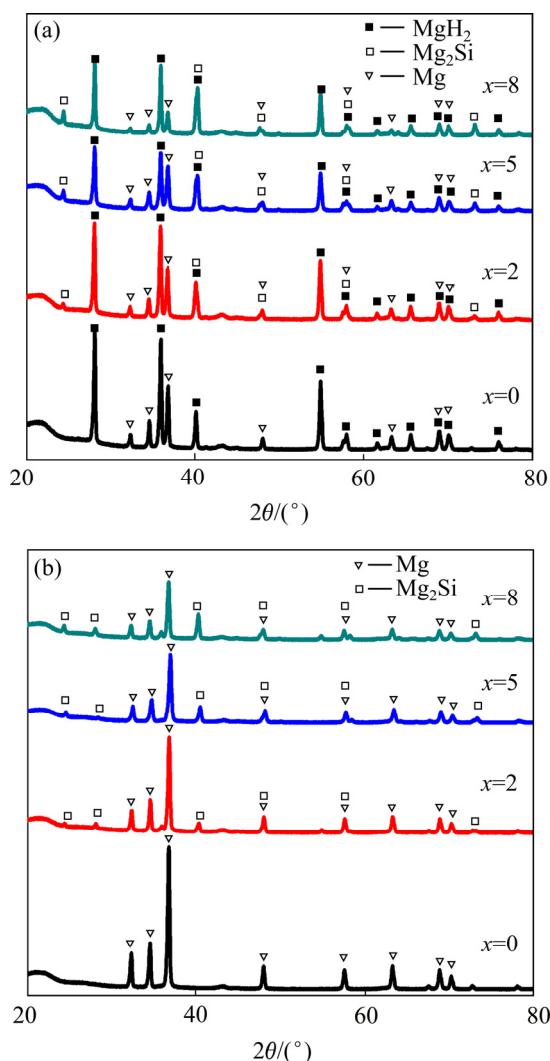
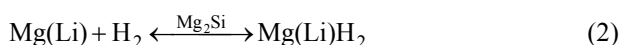
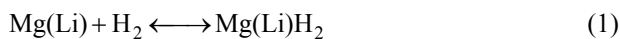


图2 Mg₉₀Li_{10+x}%Si(x=0, 2, 5, 8)合金吸/放氢后的XRD谱
Fig. 2 XRD patterns for Mg₉₀Li_{10+x}%Si(x=0, 2, 5, 8) alloys after undergoing hydrogenation(a) and dehydrogenation(b)

行描述:



2.2 储氢性能

为了研究添加 Si 对 Mg-Li 合金储氢性能的影响, 图 3 给出了 Mg₉₀Li_{10+x}%Si(x=0, 2, 5, 8)合金的变温吸-放氢动力学曲线。如图 3(a)所示的经过充分活化后合金的变温吸氢动力学曲线中, 添加 Si 后的 Mg₉₀Li_{10+x}%Si(x=2, 5, 8)合金吸氢曲线斜率都比 Mg₉₀Li₁₀的吸氢曲线斜率要大, 说明 Si 的添加能提高 Mg-Li 合金的吸氢速率。图 3(b)给出了经过充分氢化

后合金的变温放氢动力学曲线, 从图中可知, 添加 Si 后合金的初始放氢温度都降低, 如 Mg₉₀Li₁₀合金的初始放氢温度约为 632 K, 而 Mg₉₀Li_{10+x}%Si(x=2, 5, 8)合金的初始放氢温度分别下降到 610、598 和 598 K, 即添加 Si 后合金的初始放氢温度分别降低 22、34 和 34 K。特别是在加热时间为 170 min 的时候, Mg₉₀Li₁₀合金才刚开始释放出氢气, 而添加 Si 后 Mg₉₀Li_{10+x}%Si(x=2, 5, 8)的放氢量(质量分数)则已分别高达 1.33%、2.63%和 2.63%。且当加热时间为 180 min 时, Mg₉₀Li_{10+x}%Si(x=2, 5, 8)合金样品已经放氢完毕, 而 Mg₉₀Li₁₀合金的放氢量仅为 0.82%。Mg₉₀Li_{10+x}%Si(x=0, 2, 5, 8)合金的放氢量分别为 4.35%、3.67%、3.33%和 3.92%, 这也跟图 3(a)的吸氢量基本一致。

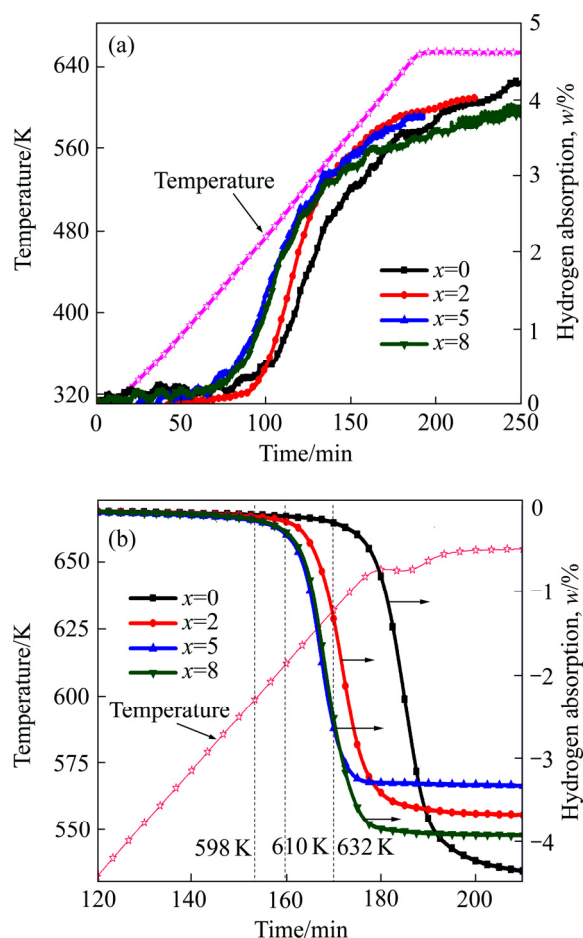


图3 Mg₉₀Li_{10+x}%Si(x=0, 2, 5, 8)合金变温吸/放氢动力学曲线

Fig. 3 Kinetic curves obtained during hydrogenation(a) and dehydrogenation(b) of Mg₉₀Li_{10+x}%Si(x=0, 2, 5, 8) alloys

上述实验结果说明 Si 的添加不仅可以提高合金的热力学性能和动力学性能, 而且还能提高 Mg-Li 合金的可逆吸/放氢性能。这不仅与图 1 计算得到添加

Si 后合金颗粒尺寸减小有关, 而且可能是在 Mg-Li 合金中添加 Si 后, 由于 Si 与 Mg 结合生成 Mg_2Si , 并在 Mg_2Si 的催化作用下, Mg-Li 合金氢化物中的 Mg—H 键减弱, 导致在外部作用条件相同的情况下 Mg—H 键更容易断裂, 从而降低 Mg-Li-Si 合金的释放氢温度。这也与 CHAUDHARY 等^[20]研究在 MgH_2 中添加 Si 混合球磨后能降低 MgH_2 的脱氢温度相吻合。

图 4 所示为 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8)$ 合金在 623 K 温度下的放氢动力学曲线。从图 4 可知, 在相同温度下, $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8)$ 合金的放氢总量不同, 这是因为在实验中所加入的 Si 为不吸氢元素, 那么在样品中加入 Si 后就会使合金中的有效放氢元素含量降低, 所以图 4 中合金中加入 Si 后的样品都比没加 Si 的样品放氢总量减小。同时, 随着 Si 含量的增加, 合金的放氢动力学性能逐渐提高, 当 $x=5$ 和 $x=8$ 时, 放氢动力学曲线的斜率基本一致。经过 30 min 的放氢后, $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 合金的放氢量仅为 0.45%, 而 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=2, 5, 8)$ 合金的放氢量(质量分数)已分别达到 1.29%、2.03%和 2.19%, 这进一步说明在 Mg_2Si 的催化作用下, Mg-Li 合金的放氢动力学性能得到了明显的提高。这应该得益于如下两方面的因素: 1) 在 Mg-Li 合金中添加 Si 混合球磨后, 由于 Si 质地较硬, 在球磨过程, Si 颗粒与 Mg-Li 颗粒经过反复的碰撞, 不仅使合金颗粒尺寸减小, 更利于 Mg-Li 合金颗粒断裂, 从而导致 Mg-Li 合金颗粒的新鲜表面不断出现, 这些新鲜表面活性较高, 更利于与 H 原子结合; 2) 在 Mg-Li 合金中添加 Si 混合球磨后, 由于 Si 易于与 Mg 结合生成 Mg_2Si , 在 Mg_2Si 的催化作用下, H 原子在 Mg-Li 合金中的扩散势垒降低, 因此更有利于提高 Mg-Li 合金的吸/放氢动力学性能。

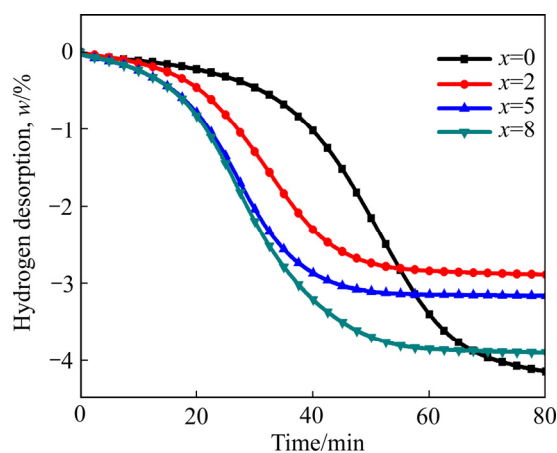


图 4 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8)$ 合金恒温放氢动力学曲线
Fig. 4 Hydrogen desorption kinetics curves of $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8)$ alloys at 623 K

图 5 所示为 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8)$ 合金氢化物以 10 K/min 为升温速率的 DSC 曲线。从图中可知, $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8)$ 合金氢化物吸热峰的峰值温度分别为 695、689、683 和 682 K, 即添加 Si 后合金吸热峰的峰值温度分别下降 6、12 和 13 K, 即当添加量为 $x=8$ 时合金吸热峰的峰值温度降幅最大。通常情况下, 峰值温度值表示合金反应速率最快的位置, 这说明 Si 的添加降低了 Mg-Li 合金氢化物的最快反应速率温度和脱氢温度, 这也与图 3 观测到的合金吸/放氢动力学性能结果相吻合。而且, 由图 5 可知, $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 合金峰值温度所对应的面积较大, 添加 Si 后 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=2, 5, 8)$ 合金峰值温度峰值所对应的面积都减小。这说明 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 合金氢化物较为稳定, 而在 Mg_2Si 的催化作用下, 合金氢化物的稳定性降低。这可能是加入 Si 后, 在球磨过程中有利于减小合金的颗粒尺寸, 在相同的条件下, H 原子在小颗粒体内向外扩散路径缩短, 扩散过程所需克服的扩散势垒降低, 因此, 添加 Si 后 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 合金氢化物的稳定性下降。

同时, 在通常情况下, 金属 Li 在加热到 453.73 K 时就开始吸热溶解, 但在图 5 中 400~650 K 的温度区间范围内, 并未发现有任何吸热峰或者放热峰。这说明采用烧结后液氮快冷淬火热处理并结合机械合金化制备得到的 Mg-Li 或者 Mg-Li-Si 固溶体合金, Li 已经完全固溶进入 Mg 晶格体内, 形成 $\text{Mg}(\text{Li})$ 二元系固溶体。且 $\text{Mg}(\text{Li})$ 二元系固溶体在吸/放氢过程中, Li 原子并未从 Mg 基体中脱溶分解出来, 这也能说明了在图 1 和图 2 的 XRD 谱分析中并未发现游离 Li 原子存在的原因。

为进一步研究 Si 的添加对 Mg-Li 固溶体合金储氢性能的影响, 在氩气保护下, 分别以 5、10、15 和

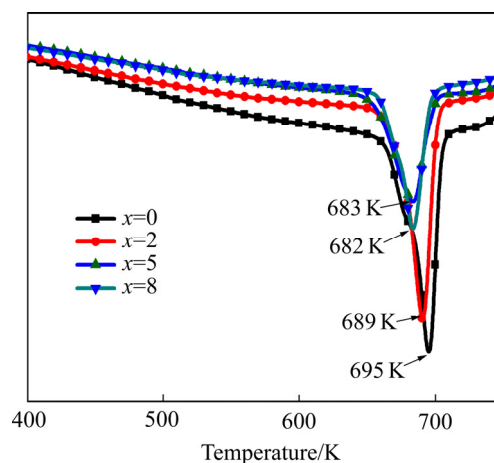


图 5 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8)$ 合金氢化物的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8)$ alloys hydride

20 K/min 的升温速率对合金氢化物进行加热, 根据升温曲线中的吸热峰峰值温度并结合 Kissinger 方程绘制出 Kissinger 曲线。那么, 合金氢化物的脱氢表观活化能就可根据 Kissinger 方程曲线的斜率进行计算^[21]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_i^2}\right) = \ln \frac{A_k R}{E_k} - \frac{E_k}{R} \frac{1}{T_i} \quad (3)$$

式中: β_i 为恒定加热速率; T_i 为在恒定加热速率为 β_i 条件下的最大放氢速率, 即 DTA(差热)或者 DSC(差式扫描热量)曲线所对应的峰值温度; $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; E_k 为表观活化能。 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8)$ 合金氢化物的 Kissinger 曲线如图 6 所示, $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 合金氢化物的脱氢活化能为 396.5 kJ/mol , 如在 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}$ 合金中添加 Si 后, 合金的脱氢活化能快速降低, 当 $x=2, 5, 8$ 时对应的活化能分别降低了 13.3 、 21.1 和 67.4 kJ/mol , 即当 $x=8$ 时合金的脱氢活化能降幅最大。这也更进一步说明由于 Mg_2Si 的催化作用, Mg-Li 合金中 H 原子扩散势垒降低, 从而有效提高了合金的储氢动力学性能。

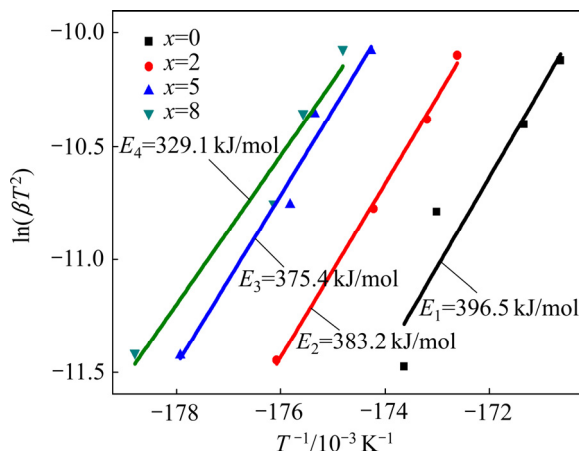


图 6 $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8)$ 复合材料的 Kissinger 曲线
Fig. 6 Kissinger plots for $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=0, 2, 5, 8)$ composites

3 结论

1) 经过烧结和液氮快冷淬火的热处理后, Li 原子扩散进入了 Mg 晶格基体中, 形成 $\text{Mg}(\text{Li})$ 固溶体。而热处理结合机械球磨合金化后, Mg-Li 固溶体以及 Mg-Li-Si 合金的氢化物均为 MgH_2 , $\text{Mg}(\text{Li})$ 固溶体的吸放氢过程是可逆的。

2) 在 Mg-Li 体系中添加 Si 元素混合烧结容易形

成 Mg_2Si , 在 Mg_2Si 的催化作用下能有效降低 $\text{Mg}(\text{Li})$ 固溶体合金的脱氢温度, $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=2, 5, 8)$ 合金对应的脱氢温度分别降低 22 、 34 和 34 K 。

3) 添加 Si 后形成的 Mg_2Si 能提高 $\text{Mg}(\text{Li})$ 固溶体氢化物的热力学性能, 如在 Mg-Li 合金中添加 Si 后, 降低了 Mg-Li 合金氢化物的最快反应速率温度和脱氢活化能, $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10}+x\%\text{Si}(x=2, 5, 8)$ 合金对应的脱氢活化能分别降低 13.3 、 21.1 和 67.4 kJ/mol 。

REFERENCES

- [1] KOU Hua-qin, XIAO Xue-zhang, CHEN Li-xin, LI Shou-quan, WANG Qi-dong. Formation mechanism of MgB_2 in $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ system for reversible hydrogen storage[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(5): 1040–1046.
- [2] WAN Qi, LI Ping, SHAN Jia-wei, ZHAI Fu-qiang, LI Zi-liang, QU Xuan-hui. Superior catalytic effect of nickel ferrite nanoparticles in improving hydrogen storage properties of MgH_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(6): 2925–2934.
- [3] KOU Hua-qin, SANG Ge, CHEN Li-xin, XIAO Xue-zhang, DENG Shuai-shuai, HUANG Zhi-yong. Grain size effect of MgH_2 on dehydrogenation kinetics of $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ system[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(10): 2347–2352.
- [4] 张 健, 朱 璞, 毛 聪, 周恬武. 碳材料掺杂对镁基氢化物释氢性能的影响及其微观机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2464–2470.
ZHANG Jian, ZHU Pu, MAO Cong, ZHOU Dian-wu. Influence and micro-mechanism of carbon materials doping on dehydrogenation properties of magnesium based hydride[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(9): 2464–2470.
- [5] KATAOKA Riki, GOTO Yasuyuki, KAMEGAWA Atsunon, TAKAMURA Hitoshi, OKADA Masuo. High-pressure synthesis of novel hydride in $\text{Mg-Ni}(\text{H})$ system[J]. Materials Transactions, 2006, 47(8): 1957–1960.
- [6] 李志宝, 孙立贤, 张莹洁, 徐 芬, 褚海亮, 邹勇进, 张焕芝, 周怀营, 张 箭. MgH_2 储氢热力学研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(6): 964–972.
LI Zhi-bao, SUN Li-xian, ZHANG Ying-jie, XU Fen, CHU Hai-liang, ZOU Yong-jin, ZHANG Huan-zhi, ZHOU Huai-ying, ZHANG Jian. Progress on hydrogen storage thermodynamic of MgH_2 [J]. Scientia Sinica Chimica, 2014, 44(6): 964–972.
- [7] GOTO Y, HAYASHI T, KATAOKA R, KAKUTA H, KAMEQAWA A, TAKAMURA H, OKADA M. High-pressure synthesis of novel hydrides in Mg-TM systems ($\text{TM}=\text{Zr}, \text{Nb}$ and

- Mo)[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(8):1798–1801.
- [8] 丁向前, 朱云峰, 卫灵君, 宦清清, 李李泉. 催化剂对 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 体系放氢性能的影响及催化机理[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 25(5): 1356–1361.
- DING Xiang-qian, ZHU Yun-feng, WEI Ling-jun, HUAN Qing-qing, LI Li-quan. Effect of catalysts on dehydrogenation of $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ composite and catalytic mechanism[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 25(5): 1356–1361.
- [9] 张琦, 李双寿, 董占民, 汤彬, 李睿, 林万明. $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{RE}_{25}$ (RE=La,Ce,Pr,Nd,Mm) 非晶储氢合金电极的性能[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(6): 1538–1545.
- ZHANG Qi, LI Shuang-shou, DONG Zhan-min, TANG Bin, LI Rui, LIN Wan-ming. Properties of amorphous $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{10}\text{RE}_{25}$ (RE=La,Ce,Pr,Nd,Mm) hydrogen storage alloys electrode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(6): 1538–1545.
- [10] COVA F, ARNEODO L P, GENNARI F. Hydrogen sorption in MgH_2 -based composites: The role of Ni and LiBH_4 additives[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(20): 15210–15219.
- [11] KOU Hua-qin, XIAO Xue-zhang, LI Jin-xiu, LI Shou-quan, GE Hong-wei, WANG Qi-dong, CHEN Li-xin. Effects of fluoride additives on dehydrogenation behaviors of $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ system[J]. *Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 1021–1026.
- [12] CUI Jie, WANG Hui, LIU Jiang-wen, OUYANG Liu-zhang, ZHANG Qing-an, SUN Da-lin, YAO Xiang-dong, ZHU Min. Remarkable enhancement in dehydrogenation of MgH_2 by a nano-coating of multi-valence Ti-based catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(18): 5603–5611.
- [13] 丁向前, 朱云峰, 卫灵君, 宦清清, 李李泉. 催化剂对 $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ 体系放氢性能的影响及催化机理[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 25(5): 1356–1361.
- DING Xiang-qian, ZHU Yun-feng, WEI Ling-jun, HUAN Qing-qing, LI Li-quan. Effect of catalysts on dehydrogenation of $\text{LiAlH}_4+\text{MgH}_2$ composite and catalytic mechanism[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 25(5): 1356–1361.
- [14] LU Wen-chun, OU Shih-Fu, LIN Ming-Hong, WONG Man-Fang. Hydriding characteristics of Mg-Ti alloys prepared by reactive mechanical grinding and hydrogen pulverization[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 66(4): 193–198.
- [15] AMIRKHIZ B S, ZAHIRI B, KALISVAART P, MITLIN D. Synergy of elemental Fe and Ti promoting low temperature hydrogen sorption cycling of magnesium[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(11): 6711–6722.
- [16] HONG S H, SONG M Y. Preparation of Mg-33Al alloy by rapid solidification process and evaluation of its hydrogen-storage properties[J]. *Metals and Materials International*, 2013, 19(5): 1145–1149.
- [17] GOTO Y, KAKUTA H, KAMEGAWA A, TAKAMURA H, OKADA M. High-pressure synthesis of novel hydride in Mg-M systems (M=Li, Pd)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 404(5): 448–452.
- [18] LENG Hai-yan, PAN Yan-biao, LI Qian, CHOU K C. Effect of LiH on hydrogen storage property of MgH_2 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(25): 13622–13627.
- [19] VAJO J J, MERTENS F, AHN C C, BOWMAN R C, FULTZ B. Altering hydrogen storage properties by hydride destabilization through alloy formation-LiH and MgH_2 destabilized with Si[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(37): 13977–13983.
- [20] CHAUDHARY A L, PASKEVIUS M, SHEPPARD D A, BUCKLEY C E. Thermodynamic destabilization of MgH_2 and NaMgH_3 using Group IV elements Si, Ge or Sn[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 623: 109–116.
- [21] KISSINGE H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.

Effect of Si addition on hydrogen storage performance of Mg-Li alloy

HUANG Xian-tun¹, QIN Chang-sheng¹, QING Pei-lin¹, XIE Zheng-zhuan², LI Liu-jie²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Baise College, Baise 533000, China;

2. College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10+x}\text{Si}$ ($x=2, 5, 8$ (mass fraction)) alloys hydrogen storage material were synthesized by heat treatment in combination with mechanical milling, and the Si effect on the hydrogen storage properties of Mg-Li alloys were studied. The results show that the Li atom diffuses easily into Mg matrix to Mg(Li) solid solution, and the Si element reacts with Mg element to form Mg_2Si . It is clearly that the existence of Mg_2Si can improve the hydrogen absorption/desorption kinetic properties and thermodynamic performance for Mg-Li alloys. For example, with the addition of Si, the initial hydrogen desorption temperature for the $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10+x}\text{Si}$ alloys decreases from 632 K ($x=0$) to 610 K ($x=2$), 598 K ($x=5$) and 598 K ($x=8$), respectively. The apparent activation energies for the $\text{Mg}_{90}\text{Li}_{10+x}\text{Si}$ ($x=2, 5, 8$) alloys are 13.3 kJ/mol ($x=2$), 21.1 kJ/mol ($x=5$) and 67.4 kJ/mol ($x=8$) lower than that of Mg-Li alloy.

Key words: Mg-Li alloy; heat treatment; catalysis; hydrogen storage performance

Foundation item: Project(2014GXNSFAA118346) supported by the Natural Science Foundation of Guangxi, China; Project (KS16ZD06) supported by the Higher Education Disciplines: Material Physics and Chemistry (Baise College) in Guangxi, China; Project(KY2015LX385) supported by the Higher Education Scientific Research Projects in Guangxi, China

Received date: 2016-12-08; **Accepted date:** 2017-06-01

Corresponding author: HUANG Xian-tun, Tel: +86-13977619898; E-mail: gxbshj008@163.com

(编辑 龙怀中)