

文章编号: 1004-0609(2003)06-1554-05

含锆镁基储氢合金的合成及其电化学性能^①

袁华堂^{1, 2}, 冯 艳^{1, 2}, 宋赫男¹, 乔林军¹, 王一菁¹

(1. 南开大学 新能源材料化学研究所, 天津 300071; 2. 南开大学-天津大学联合研究院, 天津 300071)

摘 要: 用固相扩散法合成了 $Mg_{2-x}Zr_xNi$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 系列合金。XRD 结构分析表明: 主相仍为 Mg_2Ni ; Zr 替代 Mg 使合金的微晶结构发生了改变, 趋于非晶化; 添加 Zr 的合金的容量比由扩散法合成的合金的容量有所提高; 合金中添加 Zr, 提高了电极的放电容量, 增大了放电平台; 特别是 Zr 对六方晶系 Mg_2Ni 合金结构中 Mg 的部分取代大幅度提高了电极的循环寿命, 未经任何处理的 $Mg_{1.4}Zr_{0.6}Ni$ 合金电极经 25 个循环后, 放电容量仅衰减 4.11%, 表明添加 Zr 对提高合金的循环寿命具有重要的作用。

关键词: 镁基储氢合金; 固相扩散法; 机械球磨; 电化学性能

中图分类号: TG 139

文献标识码: A

随着人类社会的进步和发展, 传统的能源已日渐枯竭, 且石油、煤的使用带来了严重的环境污染, 使人类面临着能源、资源和环境危机的严峻挑战。氢能作为一种高能量密度、清洁的绿色新能源, 已日益受到人们的重视^[1]。但要利用氢作为能源, 必须解决氢的贮存和运输问题, 用高压气瓶贮氢或以液态、固态方式贮存氢既不经济也不安全。近些年来, 在众多的储氢合金中, 由于 Mg 密度小 (1.74 g/cm^3)、储氢能力高 (7.6%)、价格低、储量丰富而成为一种很有前途的储氢合金。然而, 镁基合金的主要缺点是吸放氢温度高 ($> 200^\circ\text{C}$), 吸放氢速度较慢, 反应动力学性能较差, 热焓增量大。此外, 镁及其合金的性质活泼, 表层在空气中易生成氧化膜, 在水溶液中易被氧化成 $Mg(OH)_2$, 所以抗腐蚀性能较差。由于过渡金属 Ni、Cu、Re、La 等具有良好的催化反应作用, 可明显降低氢化反应的活化性能, 因此, 对 $Mg-Re$ 、 $Mg-Ni$ ^[2]、 $Mg-Al-Ni$ ^[3]、 $Mg-Ni-Cu$ ^[4]、 $La-M-Mg-Ni$ ($M = Ca, Zr$ 等)^[5]、 $Mg-Ti-Ni$ ^[6]、 $Mg-Ti-Zr-Ni$ 和^[7] $Mg-Ti-Ni-M$ ($M = Zr, Cr, V$)^[8] 等系列多元镁基储氢合金的研制正在进行, 其中 Ni 被用来与 Mg 形成 Mg_2Ni 合金, 以提高合金的吸、放氢性能。该类合金储氢量高达 3.6%, 理论容量为 $999 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 密度低, 解吸等温线平坦, 滞后小, 是移动装置上理想的储氢合金。张耀等也研究了球磨表面包覆对镁基贮氢

合金的电化学性能^[9]。

Nam 等^[10, 11] 用机械球磨法合成了 $(Mg_{1-x}Zr_x)_2Ni$ 、 $Mg-Zr-Ni$ 系合金, 且其 XRD 分析表明, Zr 的加入使合金非晶化, 电化学容量达到 $530 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $580 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。本文作者在前人的基础上, 尝试用固相扩散法合成 $Mg_{2-x}Zr_xNi$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$) 系列合金, 虽然此法合成的合金的电化学容量无法与用机械球磨法合成的系列合金的相比, 但是与同样用扩散法合成的 Mg_2Ni 合金相比, Zr 的加入使放电容量由 $76.52 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 提高到 $161.10 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 且未经任何处理的 $Mg_{1.4}Zr_{0.6}Ni$ 合金电极经 25 个循环后, 放电容量只是衰减 4.11%, 这说明 Zr 的添加确实提高了合金的电化学容量和循环寿命, 用 Zr 取代的镁基合金具有很好的发展前景。

1 实验

1.1 样品的制备

按照设定合金组成的摩尔比称取适量的 Mg 屑 (自制, 从新鲜镁锭上削下), Zr 粉 (AR 级), Ni 粉 (AR 级) 装入玛瑙罐, 在充 Ar 气的手套箱中抽真空后用真空脂密封, 在球磨机上以 350 r/min 的自转速度充分球磨 3 h。将球磨后的混合物在 30 MPa 的压力下压成直径为 1.0 cm 的圆形小片, 装入 10

① 基金项目: 国家重点研究开发规划项目 (G2000026405); 国家高技术研究发展计划 (863) 资助项目 (2001AA5150222); 天津市自然科学基金资助项目 (013603211)

收稿日期: 2002-12-26; 修订日期: 2003-03-24 作者简介: 袁华堂 (1946-) 男, 教授, 博士生导师。

通讯联系人: 冯 艳, 硕士研究生; 电话: 022-23504527; E-mail: fengyan2002@eyou.com

mL 带盖的坩埚中, 放入退火炉。为防止样品在高温下氧化以及 Mg 在高温下扩散, 炉中抽真空后充入 0.4 MPa 的 Ar 气, 于 560 °C 恒温 3.5 h 后自然冷却至室温。制得的样品打磨掉表面的氧化物, 粉碎并在球磨机中球磨 3 h 后过筛, 得到粒径 < 74 μm 合金粉末, 用于以后的电化学测试。

1.2 仪器与测试

QM-1SP 行星式球磨机(南京大学仪器厂); 手套箱(南京大学仪器厂); 769YP-24B 粉末压片机(天津科器高新技术公司); Rigaku D/max-2 500 多晶衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射; Solartron 1 287 恒电位仪。

合金容量测试电极的制备方法: 将所得的合金粉与 Ni 粉按质量比 1:3 混合均匀, 在 30 MPa 的压力下压成直径为 1.0 cm 的小片; 称量小片的质量, 再用两片直径为 2.5 cm 的泡沫镍将小片夹在中间, 用 20 MPa 的压力压紧; 沿泡沫镍的边缘点焊, 以防止电极小片在充放电过程中脱落, 然后点焊上极耳; 电化学容量通过由测试电极、烧结式 $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 辅助电极和 Hg/HgO 参比电极组成的三电极体系来测量, 电解液为 5 mol/L KOH 水溶液。

放电容量测试过程: 电解液静置 20 min 后, 以 100 mA/g 恒流充电 300 min, 再静置 10 min, 以 25 mA/g 恒流放电, 截止电压为 -0.5 V (vs. Hg/HgO 电极), 然后静置 10 min。如此循环 30 次, 整个过程每 300 min 由计算机记录一次数据, 平行测试 3 个合金试样。计算合金容量时, 扣除电极中 Ni 粉的质量, 只以合金的实际含量计算。整个过程用武汉兰电电子有限公司 LAND 电池测试系统通过计算机进行联机控制。

电化学循环伏安电极的制备方法: 称取 0.5 g 合金粉样品, 在 30 MPa 的压力下压成 1.0 cm 的小片。电极小片的一面用电烙铁锡焊上一根经过打磨的极耳, 并在此面和极耳都涂上一层环氧树脂以免影响测试结果。等环氧树脂干燥硬化后, 即可用于电化学测试。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 所示为 $\text{Mg}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ 系列合金粉末的 X 射线衍射图。经分析发现: 合金 $\text{Mg}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ 中存在 Mg_2Ni , MgNi_2 和少量的 MgO , ZrO , ZrNi , Zr 物相, 主相为六方结构的 Mg_2Ni 结构。可以看到, 随着 Zr 含量的升高, 衍射峰的强度变弱。所以 Zr 的

替代使合金的微晶结构趋于非晶化, 晶粒度变小, 比表面积增大, 活性点增加, 因而有利于氢的吸收。同时, 也可以看到, 当 $x = 0.5$ 和 $x = 0.6$ 时, 由于 Zr 的含量很高, 所以 Mg_2Ni 的衍射峰已变得很弱, 单质 Zr 的衍射峰变强。

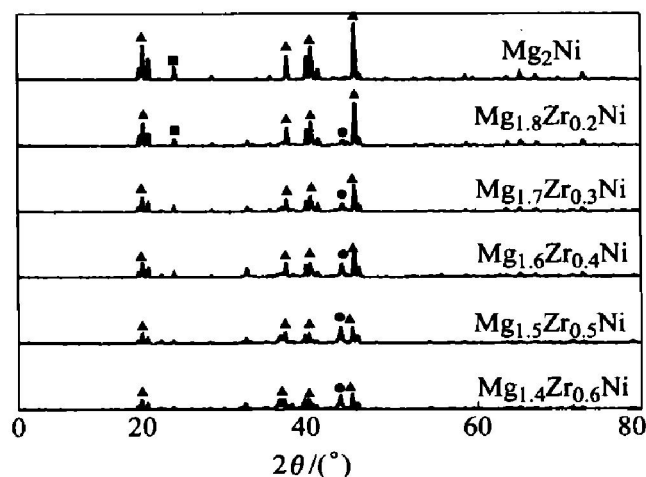


图 1 $\text{Mg}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ 合金的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns for $\text{Mg}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ alloys
▲— Mg_2Ni ; ■—Ni; ●—Zr

添加 Zr 使合金形成非晶相的原因如下:

1) Orimo 等报道: 在 Mg-Ni 体系中处于平衡状态时, 合金很容易转变为非晶结构。在实验中, 用 Zr 取代 Mg, 且随着 Zr 含量的增加, Mg 的含量逐渐减少, Ni 的含量也逐渐增加使合金相中形成 Mg_2Ni 的可能性减少, 而形成 MgNi 的可能性增加, 从而, 合金组成由 Mg_2Ni 向 MgNi 转变^[12], 促进了合金的非晶化。

2) Woo 等报道: 替代的原子可以钻入到主相晶格中并破坏主相的晶格顺序^[13]。Zr 的原子半径比 Mg 和 Ni 的原子半径大, 在 $\text{Mg}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ 扩散过程中, Zr 原子插入到 Mg_2Ni 的晶格中, 在 Mg_2Ni 的晶格中形成取代或间隙, 使 Mg_2Ni 的晶格发生非常大的膨胀。

2.2 放电容量及循环寿命

图 2 所示为 $\text{Mg}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$ 合金电极的放电容量曲线。可以看出, 合金电极的初始容量最高, $x = 0, 0.2$ 的合金在刚开始时循环容量下降很快, 后来逐渐转为平缓。说明合金电极的循环寿命很好, 特别是 $x = 0.6$ 合金电极经 25 个循环后, 放电容量仍保持在 138 mA·h/g 左右, 与其最高放电容量 161.10 mA·h/g 相比, 只是衰减 4.11%。 $x = 0.3, 0.4, 0.5$ 时, 合金电极的循环寿命也很好, 经 25

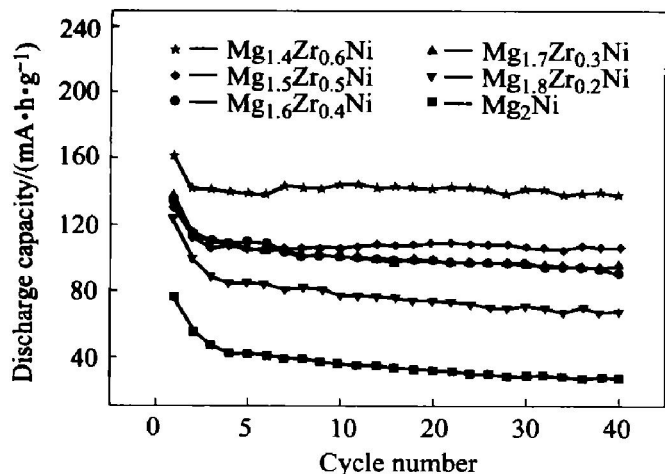


图 2 $Mg_{2-x}Zr_xNi$ 合金电极在 25 °C 下的放电曲线

Fig. 2 Discharge capacity of $Mg_{2-x}Zr_xNi$ alloy electrodes at 25 °C

次循环后, 放电容量仍保持在 100 mA·h/g 左右。如此稳定的循环寿命比以往文献报道的用机械合金化法做的合金的循环寿命好得多, 这进一步说明固相扩散法还有很大的发展前景。

在图 2 中也可以看到, 曲线中有几个起伏的容量峰值, 可以认为在充电过程中, 合金晶格因吸放氢膨胀或收缩引起合金颗粒粉碎并生成新鲜表面, 而导致电极容量的暂时升高, 而形成容量峰值。

Zr 的含量从 $x = 0$ 变化到 $x = 0.6$ 时, 最高放电容量逐渐升高, 由 76.52 mA·h/g 提高到 161.10 mA·h/g, 而且其循环寿命也大幅度提高, 这说明 Zr 的替代有明显增加容量的作用。原因可能是 Zr 的原子半径比较大, 它插入到 Mg_2Ni 的晶格中, 形成一些晶格缺陷, 提供了吸放氢的通道, 起到了很好的电催化性能, 从而提高了放电容量。

图 3 所示为 $Mg_{2-x}Zr_xNi$ 系列合金电极的循环寿命。从图中可以清楚地看出, Zr 的取代使合金电极的循环寿命得到明显地改善。且随着 Zr 添加量的增加, $Mg_{2-x}Zr_xNi$ 系列合金趋于非晶化, 所以在合金的表面, Zr 的含量高于 Mg 的含量, 从而形成了一种 Zr 的保护层, 阻止了 MgO 的形成, 防止了 Mg 在碱液中的腐蚀, 提高了 $Mg_{2-x}Zr_xNi$ 系列合金的电化学循环寿命。

2.3 充放电行为

图 4 所示为 $Mg_{1.4}Zr_{0.6}Ni$ 合金电极和 Mg_2Ni 合金电极的放电曲线。从图中可以看出, $Mg_{1.4}Zr_{0.6}Ni$ 合金电极的放电平台明显高于 Mg_2Ni 合金电极, 即放电平台更负、更长。这表明 Zr 的替代使合金的放电性增强, 放电容量增大。

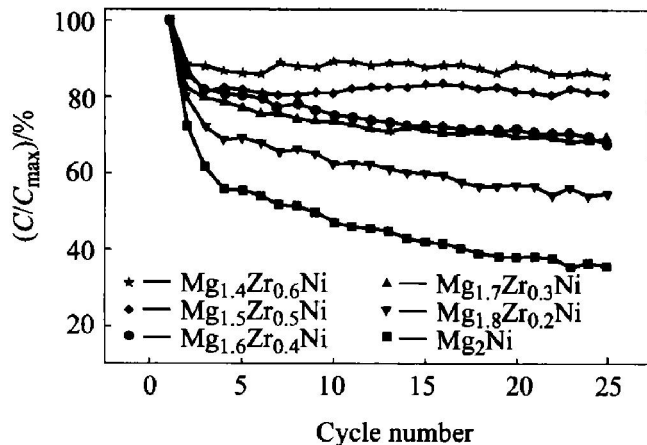


图 3 $Mg_{2-x}Zr_xNi$ 合金电极的循环寿命曲线

Fig. 3 Cycle life of $Mg_{2-x}Zr_xNi$ alloy electrodes

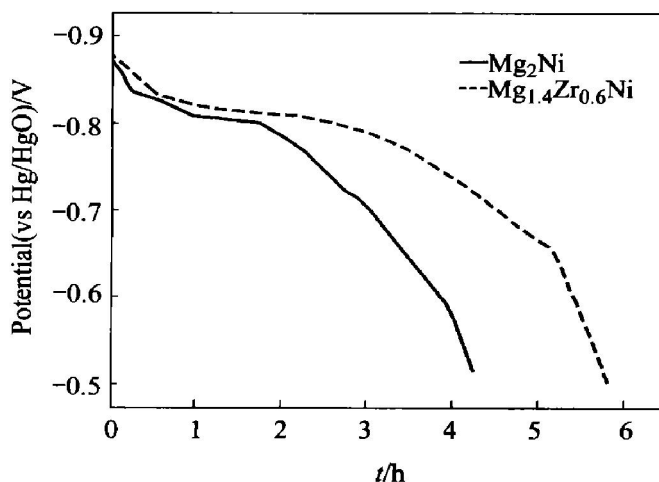


图 4 $Mg_{1.4}Zr_{0.6}Ni$ 和 Mg_2Ni 合金电极第 1 次循环的放电曲线

Fig. 4 The first discharge curves of $Mg_{1.4}Zr_{0.6}Ni$ alloy and Mg_2Ni alloy electrodes

2.4 循环伏安测试

图 5 所示是 $Mg_{2-x}Zr_xNi$ 合金电极在 10 mV/s 扫描速度下的循环伏安曲线。从图中可以看出, Mg_2Ni 合金电极在曲线阳极分支上, 在 -0.65 V (vs. HgO/Hg) 附近出现氧化峰。用少量 Zr 取代后 ($x = 0.3$) 的合金电极的氢的氧化峰电流密度比 Mg_2Ni 合金电极的峰电流密度小, 而且阳极电位正移。Zr 含量进一步加大 ($x = 0.6$) 时, 氢的氧化峰电流密度变小, 阳极电位负移。

一般认为, 储氢合金的储氢量越大, 电极循环伏安曲线上阳极峰面就越大, 而电极表面电催化活性越大, 氢的氧化峰电流密度就越大。在 10 mV/s 扫描速度下, $Mg_{2-x}Zr_xNi$ ($x = 0, 0.3, 0.6$) 合金电极的氧化峰面积从大到小的顺序为: $x = 0, x = 0.3, x = 0.6$ 。这与 $Mg_{2-x}Zr_xNi$ ($x = 0, 0.3, 0.6$) 合

金电极的放电容量测试结果正好相反。这就表明, Zr 的替代, 虽然可以提高储氢合金的初始容量, 但是不能提高电极表面对氢的氧化能力。

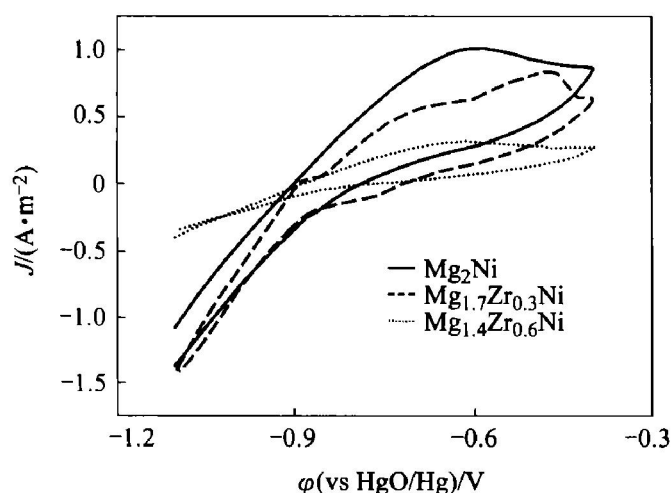


图 5 $Mg_{2-x}Zr_xNi$ 合金电极循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of $Mg_{2-x}Zr_xNi$ alloy electrodes

3 结论

1) 用固相扩散法合成的 $Mg_{2-x}Zr_xNi$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 系列合金电极经 XRD 分析: 主相仍为 Mg_2Ni , Zr 的替代使合金的微晶结构发生了改变, 趋于非晶化, 晶粒度变小, 比表面积增大, 活性点增加, 从而有利于合金对氢的吸收。

2) Zr 的替代提高了合金电极的放电容量, 增大了合金电极的放电平台, 特别是大幅度提高了合金电极的循环寿命。尤其是未经任何处理的 $Mg_{1.4}Zr_{0.6}Ni$ 合金电极经 25 次循环后, 放电容量仍保持在 $138 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 左右, 与其最高放电容量 $143.97 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 相比, 只是衰减 4.11%。而在合金的表面, 由于 Zr 的含量高于 Mg 的含量, 形成了一种 Zr 的保护层, 阻止了 MgO 的形成, 防止了 Mg 在碱液中的腐蚀, 从而延长了合金的循环寿命。

3) 循环伏安测试结果表明: Zr 的替代不能提高电极表面对氢的氧化能力, 其具体原因还需进一步研究。

REFERENCES

[1] 申继文. 21 世纪的动力—氢与氢能[M]. 天津: 南开大学出版社, 2000.
SHEN Panwen. The Power in the 21th Century[M]. Tianjin: Nankai University Press, 2000. 20-21.
[2] 吴煜明, 雷永泉, 吴京, 等. 机械合金 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.

WU Yuming, LEI Yong-guan, WU Jing, et al. Electrochemical behaviour of Mechanically alloyed Mg-Ni based amorphous Hydrogen storage alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1997, 26(3): 26-29.

[3] 袁华堂, 李秋荻, 王一菁, 等. 新型镁基储氢合金的合成及电化学性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(4): 517-520.

YUAN Huatang, LI Qiudi, WANG Yijing, et al. Preparation and electrochemical characteristics of a new type Mg-based hydrogen storage alloys[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2002, 23(4): 517-520.

[4] LI Liruan, Itoko S, Katsushi S, et al. Hydriding combustion synthesis of hydrogen storage alloys of Mg-Ni-Cu system[J]. Intermetallics, 2002, 10(10): 927-932.

[5] Shin I Y, Hyang Y K. Thermal stabilities and discharge capacities of melt-spun Mg-Ni based amorphous alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 339(1-2): 230-235.

[6] ZHANG Yao, ZHANG Shukai, CHEN Lixin, et al. The study on the electrochemical performance of mechanically alloyed Mg-Ti-Ni based ternary and quaternary hydrogen storage electrode alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26(8): 801-806.

[7] ZHANG Yao, LEI Yong-guan, Chen Lixin, et al. The effect of partial substitution of Zr for Ti on the electrochemical properties and surface passivation film of $Mg_{35}Ti_{10-x}Zr_xNi_{55}$ ($x = 1, 3, 5, 7, 9$) electrode alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 337(1-2): 296-302.

[8] ZHANG Yao, CHEN Lixin, Lei Yong-guan, et al. The effect of partial substitution of Ti with Zr, Cr or V in the $Mg_{35}Ti_{10}Ni_{55}$ electrode alloy on its electrochemical performance[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(11): 1739-1746.

[9] 张耀, 李寿权, 应窈, 等. 球磨表面包覆对镁基贮氢合金电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 582-586.

ZHANG Yao, LI Shouquan, YING Tiao, et al. Effect of surface coating by ball milling on cycle stability of Mg-based hydrogen storage electrodes[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 582-586.

[10] Nam H G, Kyung S L. The electrochemical hydriding properties of Mg-Ni-Zr amorphous alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(4): 433-438.

[11] Nam H G, Woon T J, Kyung S L, et al. Effect of Zr addition on discharge properties of mechanically alloyed

- Mg₂Ni hydrogen-storage alloy electrode[J]. Journal of Power Sources, 2000, 87(1-2): 118-124.
- [12] Orimo S, Ikeda K, Fujii H, et al. Notable hydriding properties of a nanostructured composite material of the Mg₂Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding[J]. Acta Materialia, 1997, 45(6): 2271-2278.
- [13] Woo J H, Lee K S. Electrochemical characteristics of nanocrystalline ZrCr₂ and Mg₂Ni type metal hydrides prepared by mechanical alloying[J]. Journal of Electrochemical Society, 1999, 146(3): 819-823.

Preparation and electrochemical characteristics of Mg-based hydrogen storage alloys with Zr

YUAN Huatang^{1, 2}, FENG Yan^{1, 2}, SONG Hengan¹, QIAO Lirjun¹, WANG Yijiang¹

(1. Institute of New Energy Materials Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. The Union Institute of Nankai-Tianjin University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The Mg-based hydrogen storage alloys Mg_{2-x}Zr_xNi ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) were successfully synthesized by means of a diffusion method (MD). The structure of these alloys was examined by X-ray diffraction. The results show that nanocrystalline and Mg₂Ni phases exist in the alloys. With Zr adding in these alloys, the alloys show excellent electrochemical properties. The discharge capacity and cycle life of the alloys increase owing to Zr addition. The cycle life of Mg_{1.4}Zr_{0.6}Ni alloy only decays by 4.11% after 25 cycles. Consequently, the improvement of cycle life is described as the partial substitution of Zr for Mg in the alloy.

Key words: magnesium hydrogen alloys; diffusion method; ball mill; electrochemical performance

(编辑 李艳红)