

[文章编号] 1004- 0609(2000)06- 0882- 05

# Mg-Ni 非晶合金吸氢形成焓随 Ni 含量的变化及其 对自放电的影响<sup>①</sup>

张 耀<sup>1</sup>, 孙俊才<sup>2</sup>, 季世军<sup>2</sup>, 雷永泉<sup>1</sup>, 王启东<sup>1</sup>

(1. 浙江大学 材料系, 杭州 310027; 2. 大连海事大学 金属材料工艺所, 大连 116026)

**[摘 要]** 通过电化学实验方法以及 Miedema 理论模型计算分别获得了 Mg-Ni 非晶合金的吸氢形成焓  $\Delta H$ , 两者对比较为接近, 说明该模型可被用于估算非晶合金的吸氢形成焓。对形成焓随 Ni 含量的变化趋势进行了研究, 结果表明, 当 Ni 含量(摩尔分数)高于 55% 时, 合金吸氢稳定性随 Ni 含量的增加而升高; 而当 Ni 含量低于 55% 时, 稳定性的改变恰好相反。此外还分析了这种变化趋势对 Mg-Ni 非晶合金电极的自放电特性的影响, 结果表明, 吸氢形成焓越负的合金, 其自放电效应越弱。

**[关键词]** Mg-Ni 非晶合金; 吸氢形成焓; 自放电特性

**[中图分类号]** TG 139

**[文献标识码]** A

Mg 基贮氢合金具有贮氢量大、价格低廉等优点, 因而成为贮氢合金研究的一个重要分支<sup>[1, 2]</sup>。近年来 Mg 基合金通过球磨使其非晶化, 显著改善了其室温电化学吸放氢性能, 从而使其成为镁基合金研究的重要方向。同时也有人研究了不同 Ni 含量的 Mg-Ni 非晶合金的电化学性能。研究表明, Ni 含量(摩尔分数)范围在 30% ~ 70% 时才能获得 Mg-Ni 非晶合金, 且随着 Ni 含量的增加, 非晶态 Mg-Ni 合金的放电容量降低, 而循环稳定性升高<sup>[3~5]</sup>。而对于该类合金的热力学性能, 特别是吸氢热力学稳定性随 Ni 含量的变化趋势, 目前未见报道。Mg-Ni 非晶合金吸氢的热力学稳定性标志是吸放氢形成焓  $\Delta H$ , 它的大小决定了热稳定性的高低和 Mg-Ni 非晶合金吸放氢的难易程度, 同时它对于一些热力学性能与电化学性能也产生影响。本文作者将选取 4 种成分的 Mg-Ni 非晶合金作为研究对象, 着重探索其吸放氢形成焓与化学自放电特征随成分的变化趋势。

## 1 实验方法

### 1.1 球磨合金化

将纯度为 99.3% 的 Mg 粉和 Ni 粉按摩尔比为 67: 33, 60: 40, 45: 55, 33: 67 的比例放入行星轮式球磨机中进行球磨。球磨方式为间隙正反转, 旋转

与间隙的时间各为 15 min, 转速为 225 r/min。研磨时间分别为 42, 60, 36 和 30 h。

### 1.2 X 射线衍射分析

所用仪器是日本产 Rigaku D/max- IIIA 型 X 射线衍射仪, 采用 Cu 靶  $K_{\alpha}$  射线连续扫描, 扫描速度为 16(°)/min, 功率为 35 kV  $\times$  30 mA。

### 1.3 电极片制作

电化学实验所用的负极的电极片, 是由球磨合金粉末 200 mg 与电解铜粉按 1: 2 的比例(质量比)进行混合, 然后以 400 MPa 压力冷压成型, 极片尺寸  $d$  10 mm。

### 1.4 电化学体系

本实验所采用的电化学体系为常规 H 型玻璃三电极电池系统。辅助电极为 Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH, 参比电极为 Hg/HgO, 电解液为 6 mol/L KOH。对 4 种成分的 Mg-Ni 非晶合金电极, 其充放电均是在恒电流条件下进行。充电电流为 100 mA/g, 放电电流为 20 mA/g, 放电截止电位为 - 0.6 V (vs Hg/HgO)。实验温度分别为  $T = 290, 301$  和 315 K。

### 1.5 自放电测试

自放电实验选用 Mg-33% Ni, Mg-40% Ni, Mg-55% Ni 三种合金。为消除由于电化学腐蚀而引起的容量衰退, 我们采用 Ni-P 沉积的办法对电极片进行微包覆处理。将处理后的电极片烘干, 放入三电极体系中进行测试, 记录放电容量为  $C_{\max 1}$ , 而

① [收稿日期] 1999- 11- 22; [修订日期] 2000- 04- 10

[作者简介] 张 耀(1974- ), 男, 博士生。

后用同样的电极片在三电极体系中充电至饱和后静置 5 天, 测试并记录放电容量  $C_{\max 2}$ 。将两者比较, 可得容量损失率。测试温度为  $T = 301 \text{ K}$ 。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Mg-Ni 非晶合金吸氢形成焓随 Ni 含量的变化

我们在电化学测试系统中采用逐点测试平衡电位法, 获得了 4 种成分的 Mg- $x\%$  Ni ( $x = 33, 40, 55, 67$ ) 合金的吸氢 P-C-T 曲线, 如图 1 所示。

由于非晶合金吸氢所形成的是非化学计量比的合金-氢系统, 而不是定比氢化物, 这就使得其 P-C-T 曲线变得倾斜。在选择平台氢压  $p_{\text{eq}}$  时, 我们以  $C_{\max}/2$  处所对应的氢压为平台氢压  $p_{\text{eq}}$ , 以便根据 Van't Hoff 方程来计算吸氢的  $\Delta H$  和  $\Delta S$  值, 即:

$$\ln p_{\text{eq}} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

根据 P-C-T 曲线以及式 (1) 可以得到 4 种合金吸氢的关系曲线, 如图 2 所示。

经过计算机拟合, 可得 4 条直线的斜率和截距 (分别对应  $\Delta H$  和  $\Delta S$  值), 结果如表 1 所示。

### 2.2 用 Miedema 模型与其逆稳定性规则计算吸氢形成焓

根据模型, 固溶体的形成焓可以用下式表示<sup>[6-8]</sup>:

$$\Delta H_S = \Delta H_{\text{chem}} + \Delta H_{\text{elast}} + \Delta H_{\text{struct}} \quad (2)$$

式中  $\Delta H_{\text{chem}}$ ,  $\Delta H_{\text{elast}}$  和  $\Delta H_{\text{struct}}$  分别表示化学焓变, 弹性焓变和结构焓变。与前两项相比,  $\Delta H_{\text{struct}}$  数量级较小可忽略不计。因此 Miedema 公式可表示为<sup>[6-8]</sup>:

$$\begin{aligned} \Delta H_S &= \Delta H_{\text{chem}} + \Delta H_{\text{elast}} \\ &= x_A x_B (f_B^A \Delta H_{\text{sol}}^{A \text{ in } B} + f_A^B \Delta H_{\text{sol}}^{B \text{ in } A}) + \\ &\quad x_A x_B (f_B^A \Delta H_{\text{elast}}^{A \text{ in } B} + f_A^B \Delta H_{\text{elast}}^{B \text{ in } A}) \end{aligned} \quad (3)$$

式中 A, B 分别代表 Mg 和 Ni 原子,  $\Delta H_{\text{sol}}^{A \text{ in } B}$  表示单位摩尔的 A 原子溶于 B 原子的溶解焓, 其表达式如下<sup>[8]</sup>:

$$\Delta H_{\text{sol}}^{A \text{ in } B} = \frac{P V_B^{2/3}}{(n_{\text{ws}}^{-1/3})_B} \left[ -(\Delta \phi^*)^2 + \frac{Q}{P} (\Delta n_{\text{ws}}^{1/3})^2 \right] \quad (4)$$

式中  $V_B$  代表 B 原子 (即 Ni 原子) 的摩尔体积,  $\phi^*$  表示某金属元素原子与另外一个不同的金属原

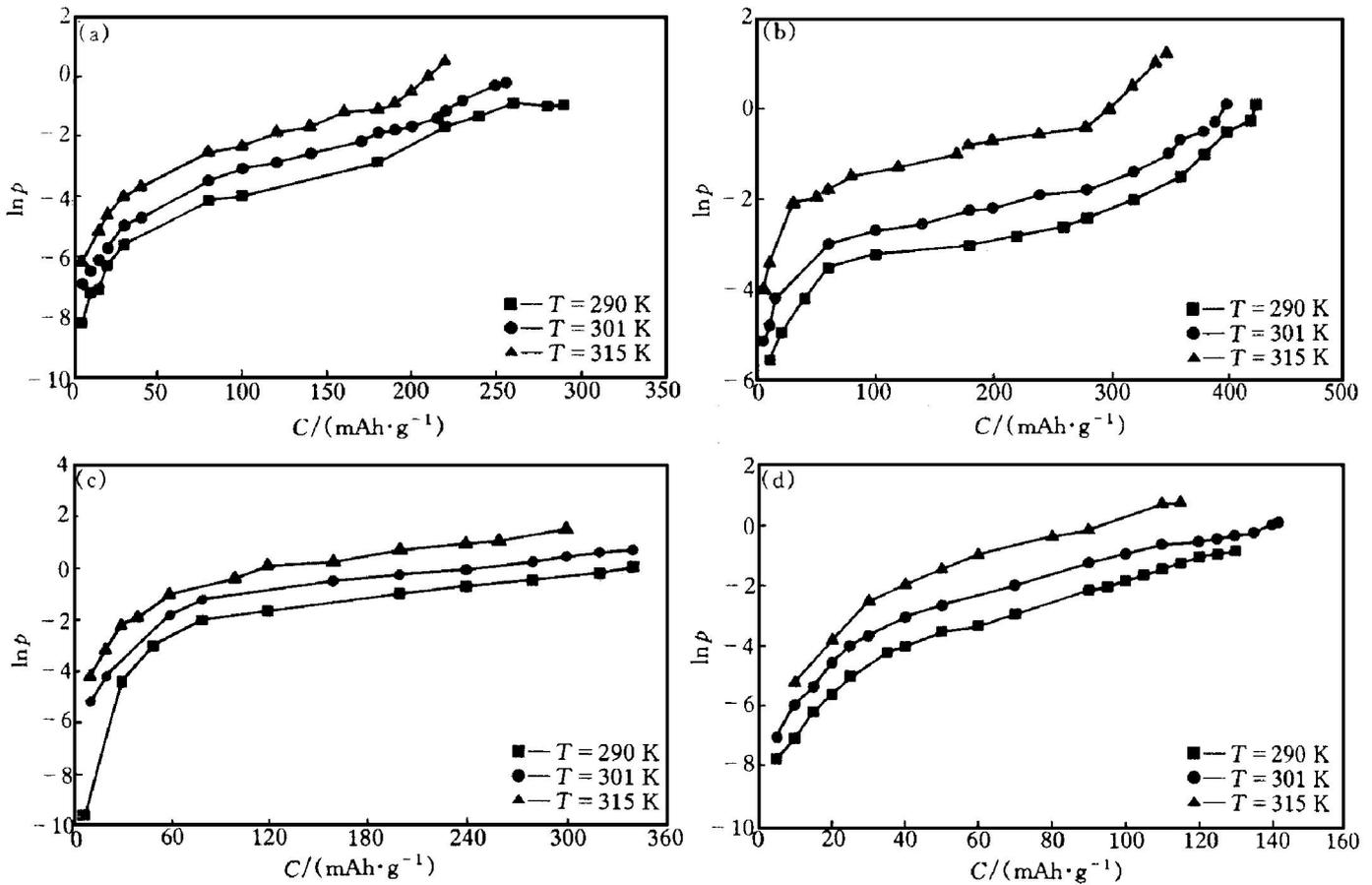


图 1 4 种 Mg-Ni 非晶合金吸氢时的 P-C-T 曲线

Fig. 1 P-C-T curves of hydrogen absorption of Mg-Ni amorphous alloys

(a) —Mg-33% Ni; (b) —Mg-40% Ni; (c) —Mg-55% Ni; (d) —Mg-67% Ni

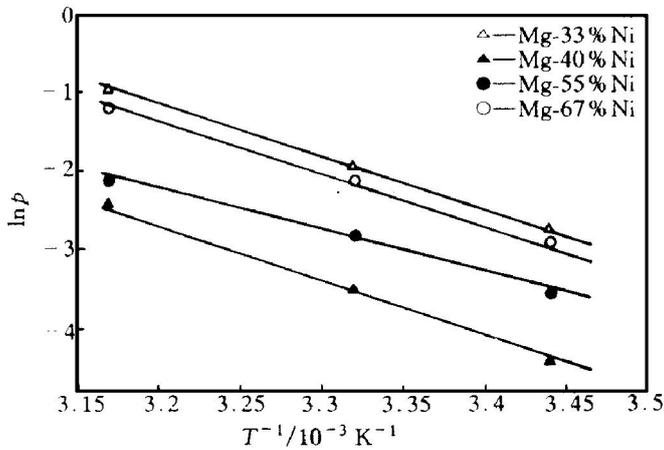


图2 4种Mg-Ni合金吸氢的Van't Hoff关系曲线

Fig. 2 Van't Hoff plots of hydrogen absorption by Mg-Ni alloys

表1 4种Mg-Ni非晶合金吸氢的实验与估算的ΔH值

Table 1 Hydrogen absorption ΔH of four kinds of Mg-Ni amorphous alloys, obtained by experiment and evaluation

Alloy-H system	ΔH / (kJ·mol <sup>-1</sup> )	
	Test value	Evaluation value
Mg-33% Ni-H	- 57.1	- 59.8
Mg-40% Ni-H	- 52.8	- 55.9
Mg-55% Ni-H	- 50.2	- 53.0
Mg-67% Ni-H	- 51.9	- 54.8

子形成原子对时的功函数，是一个描述金属原子电负性的参数，ΔΦ\* 是镁和镍原子的功函数的差值 Φ<sub>A</sub>\* - Φ<sub>B</sub>\*；n<sub>ws</sub>被定义为电子密度参数，Δn<sub>ws</sub>是两种不同金属的电子密度之间产生的差值。P, Q 是经验常数，P 定义为 12.3，而

$$\frac{Q}{P} = 9.4 \text{ eV}^2 / (\text{d. u.})^{2/3}.$$

E<sub>elast</sub><sup>A in B</sup>是指每摩尔的A溶于B中，由于原子间尺寸差异引起的弹性能的变化。根据模型可以表示为：

$$E_{\text{elast}}^{A \text{ in } B} = \frac{2K_A G_B (V_A - V_B)^2}{3K_B V_A + 4G_A V_B} \quad (5)$$

式中 K<sub>A</sub> 为A原子的体积模量，G<sub>A</sub> 为A原子的剪切模量，V<sub>A</sub> 为A原子的摩尔体积；K<sub>B</sub> 为B原子的体积模量，G<sub>B</sub> 为B原子的剪切模量，V<sub>B</sub> 为B原子的摩尔体积。对于具有短程有序的非晶合金而言，其有序参数可被表示为：

$$f_B^A = C_B^S \{1 + 5(C_A^S C_B^S)\} \quad (6)$$

式中

$$C_A^S = \frac{x_A V_A^{2/3}}{x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3}} \quad (7)$$

$$C_B^S = \frac{x_B V_B^{2/3}}{x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3}} \quad (8)$$

x 为摩尔分数，f<sub>B</sub><sup>A</sup> 是表示A原子周围被B原子包围的程度。

将计算得出的成分不同的Mg-Ni非晶合金形成焓列入表2中。

表2 几种成分不同的Mg-Ni非晶合金形成焓

Table 2 Formation enthalpies of different components of Mg-Ni amorphous alloys

x / %	ΔH (Mg-x% Ni) / (kJ·mol <sup>-1</sup> )	x / %	ΔH (Mg-x% Ni) / (kJ·mol <sup>-1</sup> )
33	- 15.5	55	- 19.7
40	- 17.6	60	- 18.9
45	- 18.6	67	- 17.5
50	- 19.5	70	- 16.4

根据Miedema提出的逆稳定性规则(the rule of reversible stability)<sup>[9]</sup>，可以获得Mg-Ni合金-氢系统的形成焓：

$$\Delta H (AB_n-H_{2m}) = \Delta H (A-H_m) + \Delta H (B_n-H_m) - \Delta H (AB_n) \quad (9)$$

式中 ΔH (A-H<sub>m</sub>), ΔH (B<sub>n</sub>-H<sub>m</sub>) 分别表示Mg-H形成焓和Ni-H形成焓，为-74.5和2kJ/mol<sup>[10]</sup>。ΔH (AB<sub>n</sub>) 则是Mg-Ni合金的形成焓，式(9)中氢原子的摩尔比为2m，是由该种合金的最大吸氢量Q经式(10)换算而得：

$$x \% = Q \times \frac{M}{F} \quad (10)$$

式中 M 是Mg-Ni非晶贮氢合金的摩尔质量，F 是法拉第常数，其值为(26800 mA·h/mol)，x% 是氢原子与合金原子的摩尔比。Q 是每种成分的Mg-Ni合金的最大吸氢量。通过以上计算，得到了几种Mg-x% Ni (x = 33, 40, 45, 50, 55, 60, 67, 70) 合金的吸氢形成焓值，分别为：-59.8, -55.9, -54, -53.5, -53, -54.0, -54.8和-55.5kJ/mol(部分数据见表1)，估算值与Ni含量的关系曲线如图3所示。与实验值相比，无论数量级还是变化趋势都是相近的。这说明Miedema模型可用来估算非晶态的Mg-Ni合金吸氢形成焓。

### 2.3 吸氢形成焓与自放电特性的关系

自放电测试结果表明，3种合金(Mg-33% Ni, Mg-40% Ni, Mg-55% Ni)的C<sub>max1</sub>和C<sub>max2</sub>值相比(如表3所示)，自放电容量损失分别为3.5%，4.4%，6%。由于采用了化学镀的办法对颗粒表面进行微包覆，阻止了合金颗粒在溶液中的腐蚀，基

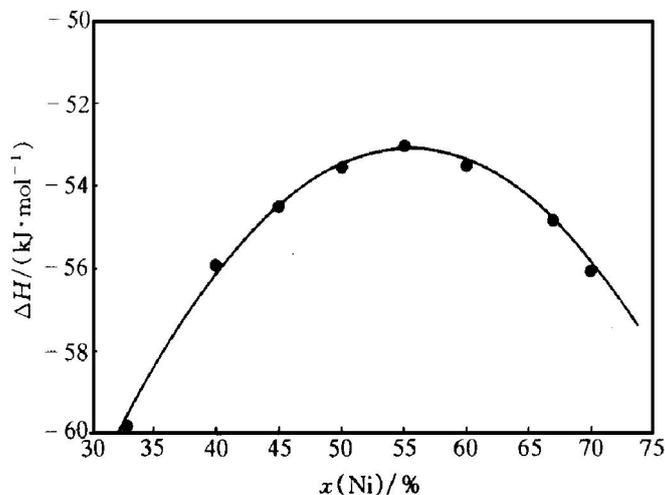


图 3 Mg-Ni 合金吸氢形成焓与镍含量的关系

Fig. 3 Relation between hydrogen absorption formation enthalpy of Mg-Ni alloys and Ni content

本抑制了因电化学原因引起的容量损失, 故可以近似地认为电极容量的消耗主要是由于氢-合金体系的热力学稳定性原因引起的自放电。实验结果表明: 自放电的容量损失随成分变化呈递增趋势。与 3 种合金的吸氢形成焓呈递增趋势相对比, 我们可以得出这样一条规律: 吸氢形成焓越负, 合金-氢系统稳定, 自放电效应越低。由此可见, 吸氢形成焓的高低决定了自放电特性的强弱。此前日本的 Sakai<sup>[11]</sup> 等人曾对电极自放电机理作过研究, 认为系统的平衡氢压与外界压力的差值大小是影响自放电特性的最直接的原因。平衡氢压  $p_{eq}$  越高, 差值越大, 自放电效应越显著; 反之则越不明显。通过研究进一步认为, 合金-氢体系的热稳定性高低决定了平衡氢压的高低。根据 Van't Hoff 方程, 体系越稳定 ( $\Delta H$  越负), 则  $p_{eq}$  越低, 自放电则越不明显; 反之则越显著。

表 3 3 种 Mg-Ni 合金的自放电容量损失率

Table 3 Self-discharge loss of three kinds of Mg-Ni amorphous alloys

Alloys	$C_{max1}$ /(mA·h·g <sup>-1</sup> )	$C_{max2}$ /(mA·h·g <sup>-1</sup> )	Self discharge loss/ %
Mg-33% Ni	285	275	3.5
Mg-40% Ni	410	390	4.4
Mg-55% Ni	340	320	6.0

## 4 结论

1) 经过实验和用 Miedema 理论模型推算, 得

到了 Mg-Ni 非晶合金形成焓  $\Delta H$  随 Ni 的变化趋势。用 Miedema 模型估算值与实验测试值较为接近, 这说明该模型可用于估算非晶态类型的合金吸氢形成焓。

2) Mg-Ni-H 体系的热稳定性高低决定了自放电特性的强弱。体系热稳定性越高 ( $\Delta H$  越负) 自放电越弱。

## [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Reilly J J and Wiswall R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> [ J ]. J Inorganic Chemistry, 1968(7): 2254.
- [ 2 ] Reilly J J and Wiswall R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and copper [ J ]. J Inorganic Chemistry, 1967(6): 2220.
- [ 3 ] Ji S J and Sun J C. On the preparation of amorphous Mg-Ni alloys by mechanical alloying [ J ]. Int J Hydrogen Energy, 1999(24): 59.
- [ 4 ] LIU Wei-hong, WU Hao-qing, LEI Yong-quan, et al. Amorphization and electrochemical hydrogen storage properties of mechanically alloyed Mg-Ni [ J ]. J Alloys and Compounds, 1997(252): 234.
- [ 5 ] LIU Wei-hong, WU Hao-qing, LEI Yong-quan, et al. Effects of substitution of other elements for nickel in mechanically alloyed Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> amorphous alloys used for nickel-metal hydride batteries [ J ]. J Alloys and Compounds, 1997(261): 289.
- [ 6 ] Miedema A R. On the heat of formation of solid alloys I [ J ]. J Less-com Met, 1975(41): 283.
- [ 7 ] Miedema A R. On the heat of formation of solid alloys II [ J ]. J Less-common Metal, 1976(46): 67.
- [ 8 ] Miedema A R. Cohesion in alloys fundamentals of a semi-empirical model [ J ]. Physica B, 1980(100): 1.
- [ 9 ] Van Mal, Buschow K H J and Miedema A R. Hydrogen absorption in LaNi<sub>5</sub> and related compounds: experimental observations and their explanation [ J ]. J Less-Common Metal, 1974(35): 65.
- [ 10 ] Selvam P, Viswanathan B, Swamy C S, et al. Magnesium and magnesium alloys hydrides [ J ]. Int J Hydrogen Energy, 1986(11): 169.
- [ 11 ] Sakai T, Ishikawa H and Oguro K. Effects of microencapsulation hydrogen storage alloy on the performances of sealed nickel/metal hydride batteries [ J ]. J Electrochem Soc, 1987(134): 558.

# Variation of hydrogen absorption enthalpy of Mg-Ni amorphous alloys with Ni content and its effect on self-discharge

ZHANG Yao<sup>1</sup>, SUN Jun-cai<sup>2</sup>, JI Shi-jun<sup>2</sup>, LEI Yong-quan<sup>1</sup>, WANG Qi-dong<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Science, Zhejiang University,  
Hangzhou 310027, P. R. China;

2. Institute of Materials Science and Technology, Dalian Maritime University,  
Dalian 116026, P. R. China)

**[Abstract]** The hydrogen absorption enthalpies of Mg-Ni amorphous alloys were determined by means of electrochemical test and compared with those obtained by mathematical evaluation according to Miedema's model. The values were found agreed well. The result demonstrates that the model can be used in the evaluation of the hydrogen absorption enthalpies of amorphous alloys. Through investigating the enthalpies varied with Ni content, it can be concluded that the alloys hydrogen absorption stability increases with the Ni content increasing when Ni content(mole fraction) is higher than 55%, and the change is on the contrary when Ni content(mole fraction) is less than 55%. The effect of Ni content on the self-discharge properties of amorphous Mg-Ni electrodes was also examined. The result shows that the more negative the  $\Delta H$  value is, the less the self-discharge.

**[Key words]** Mg-Ni amorphous alloys; hydrogen absorption enthalpy; self-discharge property

(编辑 何学锋)