

·学科进展·

Mg 基储氢合金及其在 Ni-MH 电池中应用的研究进展

朱 敏*

(华南理工大学机电系,广州 510640)

[摘 要] 储氢合金是洁净的氢能源的应用领域中的重要材料,在已发展出的几类储氢合金中, Mg 基储氢合金的储氢量最大,但其动力学特性较差。近年来机械合金化、表面改性等先进方法广泛应用于 Mg 基储氢合金的研究,本文简要介绍了 Mg 基储氢合金及其在 Ni-MH 电池应用方面的研究进展。

[关键词] 储氢合金,镍氢电池,机械合金化

随着化石能源储量的日益减少和环保压力的加大,开发并使用洁净和可再生的能源具有十分重要的意义。20 世纪 70 年代发展起来的储氢合金就是在新能源领域里有重要应用价值的一类材料,它被尝试用于汽车的氢燃料箱、空调、氢的提纯和分离、二次电池等许多领域。尤其是 20 世纪 80 年代中期开发的在 Ni-MH 电池中的应用获得了巨大的成功,1999 年世界 Ni-MH 电池产量达约 9 亿支,产生了巨大的经济和环保效益。

储氢合金主要有 AB₅ 型稀土镍系、AB₂ 型锆系、AB 型钛铁系、钒基固溶体系、镁基合金系等,目前应用于 Ni-MH 电池的主要是稀土镍系合金。但在以上几种合金中 Mg 基合金的储氢量最大,若用 Mg₂Ni 作电极,其理论容量可达 999 mAh/g,而稀土系合金的理论容量是 369 mAh/g。此外, Mg 基合金价格低廉,资源丰富。但是迄今为止 Mg 基合金尚未真正实用,其中的主要障碍是其吸/放氢动力学性能差、吸/放氢的温度高。另一方面, Mg 基合金的化学性质活泼、与电池的电解液反应、用普通的镁基合金作电极,其寿命很低。由于 Mg 基储氢合金十分诱人的应用前景,研究人员一直致力于解决 Mg 基合金中存在的问题。特别是在最近几年将机械合金化技术应用于 Mg 基储氢合金的制备之后, Mg 基储氢合金及其在 Ni-MH 电池的电极材料方面应用的研究

取得了显著的进展。

1 改善 Mg 基储氢合金动力学特性的主要方法

Mg 与氢反应形成 MgH₂。该反应需要在约 400℃、几十个大气压的条件下发生,氢化物较为稳定,分解放氢较为困难。因此,人们转而寻求动力学特性更好的 Mg 基合金。其中 Mg₂Ni 基合金性能较好。Mg₂Ni 与氢反应形成 Mg₂NiH₄,储氢量为 3.5%,反应温度约 250℃。但 Mg 基合金的动力学性质仍然不令人满意。导致 Mg 基合金动力学性能差的原因主要有^[1]:(1)Mg 很容易发生氧化,在 Mg 表面形成的氧化层阻碍氢分子进入;(2)洁净的 Mg 对氢分子分解的活性不高;(3)氢原子在氢化物中扩散速度慢,先形成的氢化物包围了未反应的 Mg 后,氢化速度显著下降,当形成一定厚度(30—50 μm)的完整的氢化物层,被包围的 Mg 很难继续氢化。为此,人们采取了各种方法来改善 Mg 基合金的储氢动力学特性。

首先考虑对 Mg 进行机械破碎,获得表面不规则的、布满裂纹的颗粒状 Mg,这既为氢分子穿越表面氧化层创造了条件,也解决了过厚的氢化物层包覆带来的问题。表面改性是又一个重要方法。表面改性的方式很多,归纳起来可分为以下几种:(1)表

* 2000 年度国家杰出青年科学基金获得者。

本文于 2000 年 6 月 9 日收到。

面包覆处理,例如用化学或研磨的方法在 Mg 合金表面包覆一层 Ni 或 Cu^[2,3],镀层的存在一方面减缓了 Mg 的氧化,另一方面镀层里的 Ni 等对氢的分解有催化作用;(2)表面氟化处理^[3],去除 Mg 表面的氧化层;(3)用有机化合物,如 CCl₄、THF 以及各种多环芳香化合物作为催化剂^[4],例如:在 THF 溶剂中的 Mg 不需活化即可氢化。元素替代也是改善 Mg 基合金的储氢动力学特性的重要方法。常加入的合金元素主要有 Zr、Al、Co、Mn、Cu、Si、Ca、Ag、稀土元素等,加入合金元素主要有 3 方面的作用,其一,通过加入合金元素调节 Mg 基合金的氢化反应热、点阵参数等,从而改变合金储氢特性;其二,利用加入的合金元素催化氢分子的分解;其三,通过加入合金元素提高合金表面抗氧化的能力。采用上述的几种方法均在不同程度上改善了 Mg 基合金的动力学特性。近来机械合金化(简称 MA)被普遍用来制备 Mg 基储氢合金,在 MA 过程中,不仅可以完成合金元素的加入,也可以进行表面包覆和改性,制备出的材料是不规则的颗粒,较好的实现了对限制动力学的几个方面的改善。更为重要的是 MA 制备的储氢合金具有纳米晶和非晶的结构特征,这为储氢合金特性的根本性改善创造了条件。

2 Mg 基储氢合金的机械合金化制备及其微观结构特征

MA 是 70 年代发展起来的一种用途广泛的材料制备技术,它能够简便、高效在金属、无机非金属、高分子构成的各种体系中制备材料。用 MA 方法能较好的控制所制备材料的成分与微观结构,尤其是能方便的制备出具有非晶、纳米晶、过饱和固溶体等亚稳态结构的材料。因此,MA 成为制备纳米晶储氢合金的首选方法。Zaluski 等人较早开展了这方面的工作,他们用 MA 法制备了 Mg₂Ni 储氢合金^[5],吸氢动力学测定结果表明:合金的吸氢动力学显著改善,吸氢温度降低到约 200℃,若球磨时再加入微量的 Pd(少于 1%),效果更佳。自此,MA 的纳米储氢合金研究引起了广泛重视,大量的工作进一步证实 MA 是改善 Mg 基储氢合金动力学特性的有效方法。这主要是因为 MA 导致纳米晶结构形成,使得合金的活性和氢的扩散速度都显著提高。根据 Orimo 等人的研究结果,MA 制备的 Mg-Ni 储氢合金的微观结构主要由 3 部分构成^[6],即: Mg₂Ni 纳米晶、MgNi 非晶、晶间区(包括纳米晶 Mg₂Ni 晶间和纳米晶与非晶间)。这 3 个部分中,晶间区对于合金吸氢性能的改变

善起关键作用。

改善 Mg 基储氢合金性能的另一个有效途径是制备复合储氢合金。最初主要是用粉末冶金的方法将 Mg 与其他储氢动力学特性较好的合金混合,例如 Nagai 等人将 Mg 与一定量的 LaNi₅ 混合后烧结^[7],微观组织结构的研究发现, Mg 与 LaNi₅ 相在烧结过程中发生反应,生成 Mg₂Ni、La₂Mg₁₇ 等相,其中 Mg₂Ni 与 Mg 形成共晶组织,复合合金的吸氢动力学特性有一定的改善。Gross 等人^[8]探讨了复合储氢合金动力学特性得到改善的机制,指出复合储氢合金中的不同组元相通过相界面发生相互作用,使得吸氢动力学得到改善。显然,如能使不同的储氢相在更小的尺度上复合,引入大量的相界面将更有利于改善合金的储氢特性。因此,用机械合金化方法制备纳米复合储氢合金引起了研究人员的极大兴趣。我国学者较早用 MA 制备了 Mg-FeTi 复合储氢合金^[9],发现复合合金的吸/释氢特性随球磨时间的增加有显著改善。目前这方面的研究仍十分活跃,所研究的体系也很多,例如: TiVNi-MgNi^[10]、Mg-石墨^[11]、Mg-LaNi₅^[12]等。

机械合金化和纳米复合的方法导致 Mg 基储氢合金动力学性能改善的原因主要可归结为如下几点:(1)MA 导致的纳米晶微观结构显著提高了合金中的界面与缺陷密度,有利于氢化相在粉末表面附近的形核;(2)合金中高的界面与缺陷密度使得氢原子更容易扩散进入材料内部,使得氢化相的形成不是局限于材料的表面层;(3)合金的多相性和相应的形成氢化物的多相性导致高密度的相界面,为氢的扩散提供了快捷通道,有利于动力学特性的改善。下面以 MA 制备的 Mg-MmNi_{3.5}(CoAlMn)_{1.5} 体系为例说明纳米复合储氢合金及其结构与特性。

将真空感应熔炼制备的 MmNi_{3.5}(CoAlMn)_{1.5}(简称 MmNi₅)铸锭破碎后与纯度为 99.8% 的 Mg 粉进行高能球磨制备成纳米多相复合储氢合金^[12,13]。图 1(a)和(b)是 MmNi_{3.5}(CoAlMn)_{1.5}-10% Mg 球磨 20 h 的组织结构。由图可见其中白亮的小颗粒是 MmM₅,小颗粒周围的黑区是镁,可见球磨后形成了团粒结构,这主要是因为 MmM₅ 相很脆,而 Mg 是较为软韧的相,它们构成典型的韧/脆体系,按 Benjamin 等人的理论,在球磨过程中韧性组元主要是发生反复的变形、冷焊与断裂的过程,而脆性组元迅速的被破碎并嵌入韧性组元中,最终形成由镁与细小的 MmM₅ 颗粒构成的复合颗粒。实际上,复合颗粒内部具有十分精细的结构。X-ray 衍射和 TEM 结构

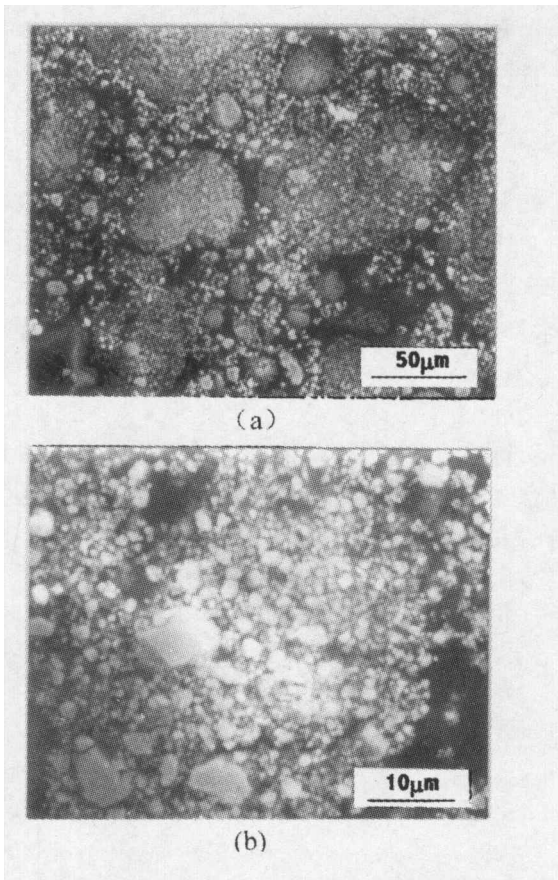
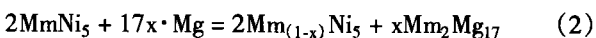
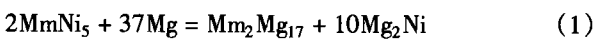


图 1 MmNi₅(CoAlMn)_{1.5}-10% Mg 混合粉末球磨 20h 后在扫描电镜下的形貌, (a) 低倍 (b) 高倍

分析表明, MA 后组成相不再只是原来的 Mg 和 LaNi₅, 还出现了 Mg₂Ni 和 La₂Mg₁₇ 等其他相, 这说明 Mg 和 MmNi₅(CoAlMn)_{1.5} 两个组元在球磨过程中不仅发生了细化和复合, 而且两组元间发生了固态反应。反应驱动力的理论计算和实验结果证明固态反应是按以下的反应式进行。



将熔炼的 MmNi₅ 合金与球磨制备的 MmNi₅/Mg 纳米复合储氢合金进行吸氢对比实验, 可以看出形成纳米相复合结构对合金储氢性能的改善。首先球磨制备的 MmNi₅/Mg 纳米复合储氢合金不需活化处理, 在第一次加氢时就能马上吸氢。而熔炼的 MmNi₅ 合金需要进行适当的活化处理。这显然是由于球磨制备的纳米复合储氢合金中存在大量的界面, 极大的提高了合金的活性。纳米复合对合金的吸氢 PCI 曲线和动力学特性的改善也十分明显。图 2 给出了球磨 20 h 制备的 MmNi₅-30% wt Mg 纳米相复合储氢合金和熔炼的 MmM₅ 合金在室温下的吸氢 PCI 曲线。比较二者的 PCI 曲线可以看出两个明显的差异, 其一, MmNi₅/Mg 纳米复合储氢合金的 PCI 曲线

上出现两个平台, 压力较低的平台与熔炼的 MmM₅ 合金的平台基本一致; 第二, 储氢量显著增加, MmNi₅-30% Mg 纳米复合储氢合金的最大吸氢量约是熔炼合金的 1.5 倍。以上两点结果表明高压平台的出现与吸氢量的增加是与 Mg 的加入相对应的, 这说明在球磨制备的 MmNi₅/Mg 纳米复合储氢合金中 Mg 参与了吸氢。但是 Mg 并不一定是以纯 Mg 的状态参与吸氢, 因为前面曾经提到球磨后生成了一定量的 La₂Mg₁₇ 和 Mg₂Ni 相。因此, Mg 究竟以何种方式参与吸氢反应尚有待深入研究。图 3 是 MmNi₅-30% Mg 纳米相复合储氢合金和熔炼的 MmM₅ 合金在 333 K 下的吸氢动力学曲线。比较二者可以看出形成纳米相复合结构对动力学的改善也是十分显著的。

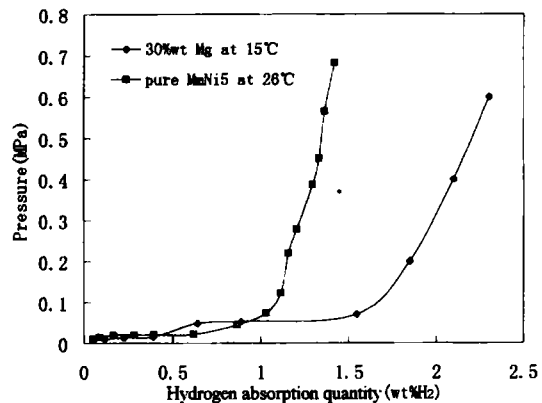


图 2 球磨 20 小时制备的 MmNi₅-30% Mg 纳米相复合储氢合金和熔炼的 MmM₅ 合金在室温下的吸氢 PCI 曲线

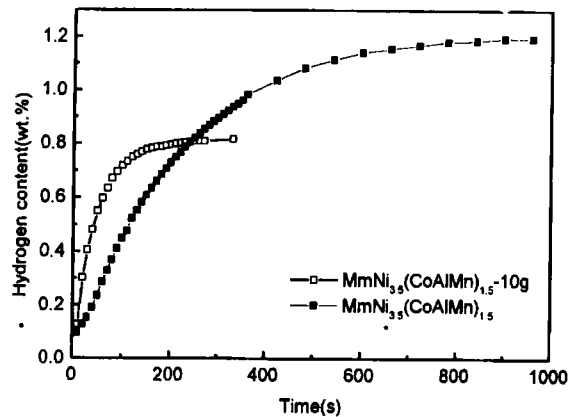


图 3 MmNi₅-30% Mg 纳米相复合储氢合金和熔炼的 MmM₅ 合金在 333 K, 0.7 MPa 下的吸氢动力学曲线

3 Mg 基储氢合金的电极特性

由于 Mg 基储氢合金电极的理论容量很高, 因此人们一直期望能用它来制备 Ni-MH 电池。浙江大学较早报道了 MA 制备的 Mg-Ni 非晶合金在室温

下就能够有较大的电化吸/放氢量,这些结果为用 Mg 基储氢合金作为 Ni-MH 电池的电极带来了希望。近年来在这方面开展了大量的研究。研究的主要问题有两个方面;其一是如何提高 Mg 基合金电极的容量。目前 Mg 基储氢合金电极的初始容量可达 700—800 mAh/g^[14],仍低于其理论值。其二是如何提高 Mg 基合金电极的循环寿命。目前能达到的稳定的放电容量约为 300—400 mAh/g(超过 20 次充/放电循环)^[15],远低于其理论值。这两个问题如不能很好的解决,就难以使 Mg 基储氢合金在 Ni-MH 电池中得到应用。

第一个问题实质上还是动力学的问题,因此,还需要进一步提高 Mg 基储氢合金的动力学特性,尤其是在室温附近吸/放氢的能力。例如:Liu 等人^[16]把 Mg₂Ni 和不同量 La 添加,发现添加 1.0% 的 La, Mg₂Ni 的充电量几乎没有变化,但放电容量却显著提高,表明微量 La 添加可改善 Mg₂Ni 的放电行为。Cui 等人^[17]以 V 部分取代 Mg, Al 部分取代 Ni 制得 Mg_{1.9}V_{0.1}Ni_{0.8}Fe_{0.2},发现氢的扩散有显著提高,有利于电极的吸氢和脱氢动力学,从而使放电容量增大。事实上前面所述的各种改善 Mg 基合金的动力学特性的方法对于改善电极的容量都是有帮助的,这里不再详述。

第二个问题主要是因为 Mg 的化学性质太活泼造成的。在电极的电化学反应过程中, Mg 基储氢合金电极放置在 KOH 电解液中,合金表面很快形成 Mg(OH)₂ 钝化层^[18],从而阻碍了吸/放氢过程。另外,合金元素在电解液中的溶解,电极在吸/放氢过程中的粉化也是导致电极性能衰减的原因。目前采用的提高 Mg 基合金电极抗衰减的方法主要是添加合金元素和复合、表面处理等。Nohara^[18]用 V 部分替代 Mg,机械合金化制得 Mg_{0.9}V_{0.1}Ni,与 MgNi 相比,第一次放电容量差不多,但循环寿命提高,这是因为添加 V 有效地防止 Mg(OH)₂ 在合金表面形成,在充放电循环过程中保护了合金的吸放氢性能。合金电极表面化学镀是常用的表面改性方法,将制成的负极材料浸入 Cu、Ni-B、Ni-P 等镀液里,镀一层金属膜,这层金属膜可增大导电性,改善合金颗粒与颗粒之间及电流集电体与合金颗粒之间的接触,起到合金颗粒与 Ni 粒之间微电流集电体的作用,提高电极循环稳定性,增强合金抗氧化能力。用表面化学镀改处理的 Mg_{1.9}Y_{0.1}Ni_{0.9}Al_{0.1},同未处理合金粉比较,含 Ni 合金涂层的合金电极表现出高的放电容量和快速充放电能力,电极容量提高顺序依次是 Ni-

Pd-P 涂层 > Ni-P 涂层 > Ni-B 涂层,但 Ni 合金涂层对防止合金电极的粉化作用不大。

4 结 语

就目前的研究进展看, Mg 基储氢合金电极在容量和循环寿命方面仍不令人满意,只有在这两方面有显著的提高,才有可能在 Ni-MH 电池中得到应用。影响 Mg 基储氢合金电极电极特性的因素较多,其中包括合金材料的性能、电极制备技术等。因此,一方面需要继续改进 Mg 基储氢合金的性能,另一方面也需改善电极乃至电池的制备技术。除采用机械合金化、合金组元调整等方法外,还需进一步寻求新的方法来改善 Mg 基储氢合金的结构与性能。我们相信在不远的将来能够实现 Mg 基储氢合金在 Ni-MH 电池中的应用。

参 考 文 献

- [1] Zaluska A, Zaluski L, Strom-Olsen J O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J. Alloys & Compounds*, 1999, **288**:217.
- [2] Goo N H, Woo J H, Lee K S. Mechanism of rapid degradation of nanostructured Mg₂Ni hydrogen storage electrode synthesized by mechanical alloying and the effect of mechanically coating with nickel. *J. Alloys & Compounds*, 1999, **288**:286.
- [3] Wang C Y, Yao P, Bradhurst D H et al. Surface modification of Mg₂Ni alloy in an acid solution of copper sulfate and sulfuric acid. *J. Alloys & Compounds*, 1999, **285**:267.
- [4] Liu F J, Suda S. Hydride behavior of F-treated Mg₂Ni at moderate conditions. *J. Alloys & Compounds*, 1996, **232**:212.
- [5] Zaluski L, Zaluska A, Strom-Olsen J O. Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg₂Ni formed by mechanical alloying. *J. Alloys & Compounds*, 1995, **217**:295.
- [6] Orimo S, Ikeda K, Fujii H et al. Structural and hydride properties of (Mg_{1-x}Al_x)Ni-H(D) with amorphous or CsCl type cubic structure (x = 0-0.5). *Acta Metall.* 1998, **46**:4519.
- [7] Nagai H, Tomizawa H, Ogasawara T et al. Hydriding characteristics of Mg-xwt% LaNi₅ sintered alloys. *J. Less-Common Metals*, 1990, **157**:15.
- [8] Gross K J, Chartouni D, Leroy E et al. Mechanically milled Mg composite for hydrogen storage: the relationship between morphology and kinetics. *J. Alloys & Compounds*, 1998, **269**:259.
- [9] Guoxian L, Erde W, Shoushi F. Hydrogen absorption and desorption characteristics of mechanically milled Mg-35wt% FeTi_{1.2} powders. *J. Alloys & Compounds*, 1995, **223**:114.
- [10] Choi W K, Tanaka T, Miyauchi R et al. Electrochemical and structural characteristics of TiV₂Ni_{0.3} surface modified by ball-milling with Mg-Ni. *J. Alloys & Compounds*, 2000, **299**:141.
- [11] Iwakura C, Inoue H, Zhang S G et al. A new electrode materials for nickel-metal hydride batteries: MgNi-graphite composite prepared by ball-milling. *J. Alloys & Compounds*, 1999, **293**:653

- [12] Zhu M, Zhu W H, Chung C Y et al. Microstructure and hydrogen absorption properties of nano-phase composite prepared by mechanical alloying of $Mm_{1.5}(CoAlMn)_2$ and Mg. *J. Alloys & Compounds*, 1999, **293**—295: 531.
- [13] Zhu M, Zhu W H, Y. Gao Y et al. The effect of Mg content on microstructure and hydrogen absorption properties of mechanical alloyed $Mm_{1.5}(CoAlMn)_{1.5}$ -Mg. *Mater. Sci. & Enger.*, 2000, **A286**: 130.
- [14] Chen J, Yao P, Bradhurst D H et al. Mg₂Ni based hydrogen storage alloys for metal hydride electrode. *J. Alloys & Compounds*, 1999, **293**—295: 675.
- [15] Han S C, Lee P S, Lee J Y et al. Effect of Ti on the cycle life of amorphous MgNi-based alloy prepared by ball milling. *J. Alloys & Compounds*, 2000, **306**: 219.
- [16] Yong N L. Effect of La additions on electrode properties of Mg₂Ni. *J. Alloys & Compounds*, 1998, **267**: 231.
- [17] Cui N, Luo J L. Electrochemical study of hydrogen diffusion behavior in Mg₂Ni-type hydrogen storage alloy electrodes. *Inter. J. Hydrogen Energy*, 1999, **24**: 37.
- [18] Nohara S, Hamasaki K, Zhang S G et al. Electrochemical characteristics of an amorphous Mg_{0.9}Co_{0.1}Ni alloy prepared by mechanical alloying. *J. Alloys & Compounds*, 1998, **280**: 104.

PROGRESS ON Mg BASE HYDROGEN STORAGE ALLOY AND ITS APPLICATION IN Ni-MH BATTERY

Zhu Min

(Department of Mechano-Electronic Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Hydrogen storage alloys are important fundamental materials in the field of using hydrogen as clean energy. Among the hydrogen storage alloys developed so far, Mg base alloys have largest hydrogen absorption capacity but poor kinetic properties. In recent years, advanced methods, such as mechanical alloying and surface modification, have been widely used to improve the properties of Mg base hydrogen storage alloys. In the present article, recent progress on Mg base hydrogen storage alloys and its application in Ni-MH battery are reviewed.

Key words Hydrogen storage alloys, Ni-MH battery, mechanical alloying

·资料·信息·

日本政府完成机构调整 科教布局重新配置

新世纪伊始,根据日本政府的改革方案,各行政部门进行了较大幅度的调整。共设置 10 省(部)3 厅 1 府加首相官邸。其中有外务省、环境省、经济产业省、厚生劳务省、国土交通省、财务省、总务省、农林水产省、法务省、文部科学省;3 厅为宫内厅、警察厅、防卫厅;1 府为内阁府。在这次调整中文教科技归为 1 个部门——文部科学省。

新设的文部科学省由原来的文部省、科技厅、文化厅整合而成,主管文教、科技、文化、体育等方面的工作。原来分别隶属各部门的研究部门统一到文部科学省麾下。其中包括宇宙科学研究所(ISAS)、高能加速器研究机构(KEK)、国立极地研究所、国立情报研究所、国立天文台、国立统计数理研究所和冈崎国立共同研究机构等。

首任文部科学省大臣(部长)町村信孝在就任演

说中提到人才培养和知识创新是立国之本。生命科学、信息科技等是日本发展的原动力。日本要把科研目标指向世界最高水平。从今年开始,日本将进入新的 5 年计划周期。其指导性的《新科学技术基本计划》正在综合科学技术上审议这项计划以期得到内阁的批准。该计划的主要部分涉及了推进各重点基础科学领域的研究、开发战略问题和改革科学技术体制的问题。同时提出了实现政府研究开发投资总额达占 GDP 的 1%,5 年共投入 24 兆日元的目标。其发展的重点领域为生命科学、信息通讯、环境和各类技术。科学技术体制的改革将包括大幅度增加科研经费,尤其是运用竞争机制分配的经费部分。

据悉,在完成机构重组后,日本文部科学技术省将在北京设置办事机构。

(国际合作局 王逸 白鸽 供稿)