

镁基储氢合金制备技术的研究进展

孙 欣 阚洪敏* 魏晓冬 张 宁 王晓阳 龙海波

(沈阳大学,辽宁省先进材料制备技术重点实验室,沈阳 110044)

摘 要 镁基储氢合金以其储氢容量高、质量轻、资源丰富等一系列优点,成为目前很有发展前景的储氢合金材料之一。综述了镁基储氢合金制备工艺的研究进展,对高温熔炼法、机械合金化法、扩散法和电沉积法这 4 种镁基储氢合金的制备方法进行了概述,并对镁基储氢合金性能的改善方法进行了简要总结。通过对比各制备方法之间的区别及特点,对镁基储氢合金制备方法的发展方向进行了分析与展望。

关键词 储氢,镁基合金,制备方法

Research progress in preparation of magnesium-based hydrogen storage alloy

Sun Xin Kan Hongmin Wei Xiaodong Zhang Ning Wang Xiaoyang Long Haibo

(Key Laboratory of Advanced Materials Technology of Liaoning Province, Shenyang University, Shenyang 110044)

Abstract Mg-based hydrogen storage alloy is one of the most promising hydrogen storage alloys for its high hydrogen storage capacity, light weight and abundant resources. The hydrogen storage principle and the preparation process of Mg-based hydrogen storage alloy were introduced, the preparation methods such as high temperature smelting method, mechanical alloying method, diffusion method and electrodeposition method were summarized. The methods of improving the properties of the alloys were briefly summarized. The development direction of the preparation method of Mg-based hydrogen storage alloy was analyzed and prospected by comparing the differences and characteristics of the preparation methods.

Key words hydrogen storage, magnesium base alloy, preparation method

在人类社会不断追求可持续发展的今天,氢能作为理想的二次清洁能源,受到来自世界各地越来越多的关注。在对氢能的应用过程中,氢能的存储是最为关键的环节之一。因此,储氢材料的研发是应用氢能的重要技术之一^[1-2]。在当今众多储氢材料的海洋中,镁基储氢合金具有储氢容量高、质量轻、原料资源丰富且成本低、氢化物较稳定等一系列优点,成为最具广阔前景的储氢材料。但是,镁基储氢合金仍存在吸放氢条件苛刻、循环稳定性差、反应动力学和反应热力学性能较差等缺点,使镁基储氢合金在实际生活的应用中受到了限制^[3-6]。所以,镁基储氢合金的制备方法成为了当今世界研究的重点。目前,人们仍在其制备方式及改性方法上不断钻研努力着。笔者主要综述了近年来镁基储氢合金

的制备方法。

1 镁基储氢合金的制备方法

1.1 高温熔炼法

高温熔炼法是目前制备镁基储氢合金较为传统的方法。1968 年,Reilly 和 Wiswall 在美国 Brookhaven 国家实验室首次采用高温熔炼法制备出 Mg_2Ni 储氢合金。Nogita 等^[7]采用高温熔炼法制备镁镍合金时,向合金中加入第 3 种元素 Na 或 Ca,使共晶显微结构细化,缩短了活化时间,从而提高了合金的循环稳定性;Na 或 Ca 元素的添加还会提高共晶结构的多面相孪生密度,改善了合金吸放氢的性能。

王可等^[8]采用高温熔炼法制备出 La-Mg-Ni 系 A_2B_7 型合金。在制备过程中对镁元素的添加含量

基金项目:辽宁省科技厅项目(20180550242);沈阳市科技计划项目(17-231-1-15)

作者简介:孙欣(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米材料与技术。

联系人:阚洪敏(1978-),女,博士,副教授。

进行改变,对不同添加含量的镁元素制备出的镁基储氢合金进行了研究。该实验在高温熔炼工艺的基础上,通过利用镁含量的增加改变合金的膨胀行为,使合金由各向异性向各向同性转化,有效提升了合金储氢量和吸氢后结构的稳定性,对合金中镁元素过量值 x 进行不同百分比的添加,以改善所制合金的综合性能。

吴珍等^[9]在用高温熔炼法制备镁基储氢合金的过程中,通入 4 种氯盐制备出 Mg 覆盖剂,进一步制出 La-Mg-Ni 系贮氢合金,该实验通过加入覆盖剂来抑制 Mg 在制备过程的挥发,可以更准确地控制合金的组分,使合金成分更稳定,减小实验误差对实验结果的影响,提高合金的综合储氢性能。杨阳等^[10]通过用混合稀土对部分 La 元素进行替代,采用高温熔炼法制备出 A_2B_7 型储氢合金。

经合金相结构分析表明,合金的 Ce_2Ni_7 型相丰度最高。经电化学检测表明,合金具有较高的电化学放电容量和容量保持率。混合稀土的少量替代对合金的相组成和晶胞体积有明显改变,这是因为混合稀土中钆的原子半径较小,既可以使合金单位质量的放电容量增加,又可以使氢的非晶化倾向得到抑制,从而提高镁基储氢合金的综合储氢性能。与王可等^[8-9]制备出的合金相比,杨阳等^[10]制备出的镁基储氢合金的综合储氢性能明显提高。Ouyang 等^[11]采用高温熔炼法制备 La-Mg-Ni 系合金,并在制备过程中使镁轻微过量。其中 Sm 部分取代 La 可以诱导组织细化,产生大量的新晶粒和晶粒边界,可以作为快速吸放氢路径,从而增强合金的储氢能力。此外,用 Sm 代替 La 可提高 $LaNi_5$ 相丰度,从而提高合金的电催化活性。另外,由于加入过量镁,也有利于形成 $LaNi_5$ 相,使合金具有优越的电化学放电容量,还表现出优异的低温性能。高温熔炼法制备的合金能耗较大,工艺加工过程较为复杂,制备过程中镁元素的挥发对合金成分的均匀性存在一定影响。但相较其他制备方法,高温熔炼法具有放电容量较大、循环稳定性较好、合金综合储氢性能较好的优点。目前,镁元素的挥发可以考虑加入覆盖剂抑制镁元素挥发,而如何降低工艺加工温度或提高合金的综合性能等问题仍有待研究。

1.2 机械合金化法

机械合金化法是目前制备镁基储氢合金比较流行的方法,该方法有助于改善合金储氢动力学性能。机械合金化法又称机械球磨法,是由 20 世纪 60 年代末美国国际镍公司 Paul D. Merica 实验室的

Benjamin 和他的同事提出。机械合金化法的最大特点是合金化过程中不需要加热,可在远低于熔点的温度下制备合金^[12],但对设备有较高要求。夏瑞花^[13]在传统球磨法的基础上,加入了可编程逻辑控制器(PLC)控制技术,通过是否使用 PLC 控制技术,发现采用 PLC 控制技术制备出的 Mg_2Ni 合金中仅有物相 Mg_2Ni ,有效提高了合金的纯度,且最大放电容量和容量保持率均有明显提高。PLC 控制技术与球磨法的有效结合,使实验工艺更精确,降低了实验误差对结果的影响,有效提高了所制镁基储氢合金的综合性能。因此,笔者认为实现跨学科知识的巧妙结合,也是改善制备工艺的一种好思路。Imamura 等^[14-16]在采用球磨法制备镁基储氢合金时,加入了有机添加剂,当 Mg 金属蒸汽分散到有机添加剂时,氢会变得活跃,另外有机添加剂可提高镁金属微粒的分散性,因此改善了球磨过程中合金的催化活性,提高了镁基储氢合金的综合储氢性能。张国芳等^[17]在采用球磨法制备镁基储氢合金时添加了 CeO_2 作为催化剂,制备出了 $Mg_2Ni-Ni-xCeO_2$ ($x=0,1\%,2\%,3\%,5\%$) 复合材料。电化学性能测试表明,材料的最大放电容量和容量保持率均有所提高。该实验由于 CeO_2 硬度较大,在球磨过程中对研磨效果有一定改善,并且在 Mg_2Ni 合金与 Ni 粉之间具有隔离作用,有利于防止合金重新焊接,促进合金非晶化,提高了合金的表面活性。此外, CeO_2 的敞开型结构会使离子或原子的进出更容易,当合金表面嵌入 CeO_2 时,氢原子将优先通过 CeO_2 进入合金内部,使氢的扩散速率加快,提高了合金的储氢动力学性能。黄显吞等^[18]在采用机械合金化法制备镁基合金时,向 Mg-Al-Li 合金中加入了 Ti 元素,而 Ti 在制备过程中起到了催化作用,提高了合金最快反应速率的温度,增大了晶粒尺寸,使合金的比表面积增大;另外实验过程中生成的 TiH_2 也具有吸氢效果,从而改善了合金的综合储氢性能。

在机械合金化法中,可以在工艺过程中加入 PLC 控制技术对球磨过程进行控制,使球磨工艺参数更精准,也可以在球磨过程中加入起催化作用的添加剂,使球磨过程中的反应更充分。机械合金化法制备过程不需要高温加热,对设备要求较低,易于操作;如果能缩短球磨时间,不但能降低能耗,也为投入实际生产增加可能性。

1.3 扩散法

扩散法包括置换扩散法、固相扩散法和共沉淀

还原法。20 世纪 80 年代初,申泮文等^[19]采用置换扩散法得到 Mg_2Cu 。此方法相对高温熔炼法有效提高了吸放氢速度、实验设备简单易操作、避免了镁的挥发,使合金的表面性质有所提高,但目前仍处于研究阶段。

袁华堂等^[20]采用扩散法成功合成了 $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.5-x}\text{NiV}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 系列合金。结果表明,合金的最大放电容量与球磨法制备出的合金放电容量相近,但循环稳定性并不理想。该实验制备出的合金中含有 Mg_3AlNi_2 新相,这个新相为 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群,属于立方晶系,这种晶系具有良好的电化学性能,而用少量钒替代镁,使微晶结构趋于非晶化,使晶粒度变小,增加了活性点,增大了氢的吸收。李小雷等^[21]采用固相扩散法制备出 $\text{Mg}_2\text{MnNi}_{2-x}\text{Co}_x$ ($x=0\sim 0.2$) 系列合金。结果表明,该系列合金具有较高的最大放电容量和容量保持率,因为 Co 的原子半径大于 Ni 的原子半径,而 Co 部分取代 Ni 后合金体积变大,使氢的存储间隙增大,提高了合金的放电容量;且 Co 抑制了氢化物转换之间晶胞的体积变化,增强了抗粉化性能,提升了合金的循环稳定性。相比袁华堂等^[20]制备出的合金,此合金的最大放电容量稍有降低,但合金的循环稳定性有很大进步。扩散法操作简单,对设备的要求较低,制备出的合金成分相对均匀,而目前进行研究的实验项目不多,可以对扩散法进行更多深入的研究,为镁基储氢合金的制备方法开辟新途径。

1.4 电沉积法

电沉积是指金属或合金从其化合物水溶液、非水溶液或熔盐中电化学沉积的过程。单秀萍等^[22]沉积出的 Mg-Ni 合金最大放电容量为 75.457mAh/g ,循环稳定性较差。实验中当电流密度为一定值时,镁镍合金沉积层中镁与镍的原子比达到最大,更有利于镁、镍一起共沉积出来,形成能储氢的 Mg 或 Mg_2Ni 相,以提高合金的电化学储氢容量。但是,此次实验结果的最大放电容量相对其他制备方法要小很多。

Sankara 等^[23]在有机电解液中先对二烷基镁进行预电沉积得到镁,再用电沉积法制备出了 Mg-Al 合金。预电沉积的时间越久,沉积物的枝晶形貌粗糙程度越大,同时伴随着电解液中镁离子增加,枝晶形成的倾向降低。采用预电沉积法可以提高合金的表面粗糙度,增大合金的比表面积;提高了合金中镁元素的百分含量,从而提高合金的储氢性能。李晓峰等^[24]在水溶液中添加次磷酸钠沉积出的 Ni-

Mg 合金,最大放电容量可达到 186mAh/g 。在镀液中添加一定含量的次磷酸钠,由于磷元素的电负性较大,会使镁元素的析出电位正移,提高了合金中镁的百分含量,从而提高了合金的放电比容量。该实验通过向镀液中加入次磷酸钠,对合金的制备起到了良好的催化效果。这与单秀萍等^[22]制得的合金相比,在对电解液成分进行改进后,使合金的最大放电容量有了明显提高,但循环稳定性问题并未改善。夏同驰等^[25]在水溶液中沉积出了 La-Mg-Ni 合金薄膜。结果表明,沉积层中含有晶态的 LaMgNi_4 相,合金的最大放电容量达 398mAh/g 。该实验在较小的电流密度下便可获得表面平整的沉积层,但如果通入电流密度较大,便可加大沉积层表面粗糙度,增大了合金表面的比表面积,有利于氢在合金中的扩散,提高了合金的放电容量和电化学活性。这与单秀萍等^[22,24]制备出的合金相比,合金的最大放电容量有显著提高,但循环稳定性差的问题并未改善。

在电沉积过程中,可以在电解液中添加催化剂,改善沉积合金的成分,以提高合金的综合储氢性能,也可以调整沉积过程中的电流密度,改善沉积层中元素的百分含量亦或改变沉积层表面粗糙程度,以提高沉积出的合金的性能。电沉积法具有制取成本低、对设备要求低、能耗小、操作简单且工艺过程稳定等优点,但制备出的镁基储氢合金的综合储氢性能还有待进一步提高。

2 改性方法

目前较为主流的改性方法有两种:元素替代法和表面改性法,如表 1 所示。

表 1 中的第一种方法是通过用一种元素部分取代合金中的一个元素的方法,来改善合金的综合储氢性能。彭雯琦等^[26]用 Fe 部分取代合金中的 Co,由于 Fe 可以促进 A_2B_7 型主相的形成,而 A_2B_7 型相丰度越大,合金的储氢性能越好,虽然最大放电容量改善并不明显,但放电容量保持率得到了一定提升,改善了合金的循环稳定性。王北平等^[27]用 Nd 部分替代合金中的 La,由于 Nd 的加入对合金的主相有所影响,使合金最大放电容量和循环稳定性都有所提高。改善了综合储氢性能。林振等^[28]用 Gd 部分替代合金中的 La, Gd 能促进 CeNi_7 型相的形成,而 A_2B_7 型相丰度越大,合金的储氢性能越好,使合金的最大放电容量和循环稳定性均有明显提高。合金的主相为 A_2B_7 型相时,合金的综合储氢

表 1 镁基储氢合金的改性方法

改性方法	合金	电化学性能/储氢性能			备注	参考文献
		最大放电容量/ 气态储氢量/ (mAh·g ⁻¹)	容量保持率 Sn/%	性能改善		
元素替代法	La _{0.7} Zr _{0.1} Mg _{0.2} Ni _{2.75} Co _{0.75-x} Fe _x	360.0	S ₁₀₀ =55.4	改善了循环稳定性	熔炼法	[26]
	(La _{1-x} Nd _x) _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{3.4} Al _{0.1}	365.0	—	提高了最大放电容量	熔炼法	[27]
	La _{0.83-x} Gd _x Mg _{0.17} Ni _{3.05} Co _{0.3} Al _{0.15}	392.9	S ₁₀₀ =91.2	提高了最大放电容量和循环稳定性	熔炼法	[28]
表面改性法	La _{0.73} Ce _{0.18} Mg _{0.09} Ni _{3.20} Al _{0.21} Mn _{0.10} Co _{0.60}	363.0	S ₅₀ =75.0	改善了最大放电容量和循环稳定性	表面改性剂:酞菁钴	[29]
	La _{0.73} Ce _{0.18} Mg _{0.09} Ni _{3.20} Al _{0.21} Mn _{0.10} Co _{0.60}	—	S ₅₀ =75.3	最大放电容量不变,循环稳定性提高	表面改性剂:酞菁铁	[30]

性能最好。元素替代法主要是加入一种新元素对其中一种元素进行部分替代后,以提高制备的合金中 A₂B₇ 型相丰度,来达到改善合金储氢性能的目的。目前,元素替代方法仍处于实验阶段,尚无明确或系统的结论来应用到实际生产中去。

表 1 中王新颖等^[29-30]通过使用酞菁钴和酞菁铁两种不同的表面改性剂,分别对 La-Mg-Ni 合金进行表面改性。结果表明,酞菁钴对最大放电容量有一定改善,而酞菁铁无改善;在循环稳定性方面,两种改性剂均对合金的循环稳定性有明显改善,改善程度也相当。可见表面改性法是提高材料循环稳定性的一种较为有效的方法,而在提高最大放电容量方面,还有待进一步研究与改善。

3 结语

镁基储氢合金在电池,固体推进剂,炸药等多个领域都有着不可或缺的应用。镁基储氢合金以其储氢容量高等一系列优点,拥有广阔的发展前景。今天,人类仍然尝试着通过不同的制备方法来提高镁基储氢合金的综合性能。目前,镁基储氢合金制备的研究重点及待解决的问题主要集中在以下几个方面:①在合金制备时,通过用其他元素来替代部分合金成分,以改善其反应动力学和热力学性能差等缺点;②在制备过程中通过加入其他材料作为催化剂,使制备过程中原料之间的反应更充分,来改善合金中各成分的百分含量,以提高合金的综合储氢性能;③跨学科间技术的结合,为制备工艺的改进提供了新思路,不但可以改进制备出的合金的性能,也为其投入实际生产增加了可能性。

参考文献

[1] Orimo S, Nakamori Y, Eliseo J R, et al. Complex hydrides for hydrogen storage[J]. Chem Rev, 2007, 107(10): 4111-4112.

[2] Chow J, Kopp R J, Portney P R. Energy resources and global development[J]. Science, 2003, 302(5650): 1528-1531.

[3] 王敬丰, 高珊, 胡耀波, 等. 镁基储氢合金循环寿命研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(1): 102-105.

[4] 陈曦, 邹建新, 曾小勤, 等. 镁基储氢材料在含能材料中的应用[J]. 火炸药学报, 2016, 39(3): 1-8.

[5] Jai I P, Lal C, Jain A. Hydrogen storage in Mg: almost promising material[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(10): 5133-5134.

[6] 杨庆宇, 熊茫茫, 杨峰, 等. 镁基合金吸放氢动力学研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(29): 178-183.

[7] Nogita K, Ocker S, Pierce J, et al. Engineering the Mg-Mg₂Ni eutectic transformation to produce improved hydrogen storage alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(18): 7686-7687.

[8] 王可, 罗永春, 梅兴志, 等. A₂B₇ 型 La_{0.64}Gd_{0.2}Mg_{0.16(1+x)}Ni_{3.1}Co_{0.3}Al_{0.1} 储氢合金微观组织和电化学性能[J]. 稀有金属, 2015, 39(10): 882-890.

[9] 吴珍, 张弦, 易汉平, 等. 高容量长寿命 La-Mg-Ni 系储氢合金的制备与电化学性能[J]. 产业与科技论坛, 2016(24): 34-35.

[10] 杨阳, 罗永春, 梅兴志, 等. A₂B₇ 型 La_{0.63}(Pr, Nd, Y, Sm, Gd)_{0.2}Mg_{0.17}Ni_{3.1}Co_{0.3}Al_{0.1} 储氢合金微观组织和电化学性能研究[J]. 功能材料, 2017, 48(8): 08135-08141.

[11] Ouyang Liuzhang, Yang Tonghan, Zhu Min, et al. Hydrogen storage and electrochemical properties of Pr, Nd and Co-free La_{13.9}Sm_{24.7}Mg_{1.5}Ni₅₈Al_{1.7}Zr_{0.14}Ag_{0.07} alloy as a nickel-metal hydride battery electrode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 98-103.

[12] 段如霞, 田晓, 赵凤岐, 等. 镁基 Mg₂Ni 储氢合金的制备及其性能改善研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(6): 20-27.

[13] 夏瑞花. PLC 控制的球磨法制备镁基储氢合金性能研究[J]. 铸造技术, 2014, 35(12): 2791-2793.

[14] Imamura H, Sakasai N, Kajii Y. Hydrogen absorption of Mg-based composites prepared by mechanical milling factors affecting its characteristics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 232: 218-223.