

CNIC-01943

CAEP-0217

# Mg<sub>2</sub>Ni 纳米贮氢合金的电化学性能研究

张 玲 周晓松 彭述明

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳, 621900)

## 摘 要

采用机械合金化方法制备了 Mg<sub>2</sub>Ni 纳米材料。不同扫描速度/温度下的循环伏安测试结果表明:样品的氧化峰电位随扫描速度的加快而正移;室温下的吸氢性能显著增强,吸放氢速度随温度的升高而加快。X 射线小角散射结果表明:该材料具有 1~5 nm 以及 5~10 nm 的粒度分布,较小的粒度使得吸放氢反应的活性位置增多和放氢的扩散路径减少,这可能是导致材料贮氢性能显著提高的原因。循环寿命的快速检测结果表明:Mg<sub>2</sub>Ni 纳米贮氢合金电极的活性很好;经过 200 次循环后,其容量保持率为 66%。在电极一侧涂覆环氧树脂后其电化学活性未受到明显影响,容量保持率优于未涂覆的电极;但阴极峰和阳极峰电流值显著下降,说明吸放氢反应的速率以及充放电程度有所降低。

关键词: Mg<sub>2</sub>Ni 机械合金化 循环伏安法 X 射线小角散射

# The Electrochemical Characteristics of $Mg_2Ni$ Nanocrystalline Hydrogen Storage Alloy (*In Chinese*)

ZHANG Ling ZHOU Xiaosong PENG Shuming

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang, 621900)

## ABSTRACT

The nanocrystalline  $Mg_2Ni$  materials were prepared by mechanical alloying. The cyclic voltammetry results indicated that the potential of oxidation peak was shift as the scan rate increased and the absorption property of  $Mg_2Ni$  prepared by mechanical alloying was increased even at ambient temperature. The absorption and desorption of hydrogen in  $Mg_2Ni$  alloy were remarkably accelerated with the rising temperature. Small angle X-ray scattering results indicated that the  $Mg_2Ni$  powder have 1~5 nm and 5~10 nm particle size distribution, which increased the acting sites of hydrogen absorption/desorption reaction and decreased the diffusion path of hydrogen desorption. It was induced to the enhanced performance of  $Mg_2Ni$  nanocrystalline powder. The cycle life investigated results indicated that the activation property of  $Mg_2Ni$  nanocrystalline hydrogen storage alloy electrode was excellent, the capacitance maintenance ration was 66% after 200 cycles. The coating of epoxy resin on one side of the electrode had no effect on the activation property and the capacitance maintenance ration was better than the uncoating one. But the anode peak current value and the cathodic peak current value were decreased remarkably which indicated that the hydrogen absorption/desorption rate and the charge/discharge degree had decreased.

**Key words:**  $Mg_2Ni$ , Mechanical Alloying, Cyclic Voltammetry, Small Angle X-ray Scattering

## 引言

能源是人类社会活动的源泉,随着人类文明的发展,化石能源将不能满足当前经济高速发展的需要,开发一种能替代化石能源的清洁的新能源,对全人类,特别是一些石油资源贫乏的国家,是一个十分紧迫的课题。为摆脱对石油的依赖及防止地球变暖,氢能源变得引人注目,贮氢材料的发展及应用对新能源的开发和环境的保护有着重要的意义。

自1969年Zijstra等人<sup>[1]</sup>发现了具有可逆贮氢性能的金属间化合物后,贮氢材料逐渐发展成为一类新的功能材料。其中镁系合金是很有发展前途的一类。因为金属镁作为一种贮氢材料具有如下显著优点:(1)密度很小,仅为 $1.74\text{ g/cm}^3$ ;(2)贮氢容量很高, $\text{MgH}_2$ 的含氢量达到7.6%(质量比),而 $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ 的含氢量也达到3.6%(质量比);(3)价格低廉,资源丰富,镁是地壳中含量为第6位的金属;(4)吸放氢平台好;(5)无污染等。但是镁吸放氢条件比较苛刻,吸放氢速度较慢,反应动力学性能差;氢化物较稳定,释氢需要较高温度;在碱液中也极易被腐蚀,因此目前还难以实用化。国际能源机构(IEA)确定的未来新型贮氢材料的标准为贮氢容量大于5%(质量比),并且能在温和条件下吸放氢。镁基合金被认为是最有希望的燃料电池、燃氢汽车等用的贮氢合金材料,并且在二次碱性电池也大有应用前景,因而已吸引了众多的科学家致力于开发新型镁基合金,其中最受瞩目的是Mg-Ni系贮氢合金。

循环伏安法具有实验比较简单,可以得到的信息数据较多,并且可以进行理论方面的研讨等特点,可用于研究电极反应的性质、机理和电极过程动力学参数等。它是电化学测量中经常使用的一种重要方法。在研讨电化学反应特性时,最初所使用的方法往往是循环伏安法<sup>[2~3]</sup>。

本研究所近年来开展了对 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 纳米材料的机械合金化制备工艺及贮氢性能研究<sup>[4~5]</sup>。获得了目前采用SIMOLOYER高能球磨机制备 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 纳米材料的最佳工艺条件,获得的材料与采用行星式球磨机制备的纳米材料以及普通晶态材料相比, $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 在低温下的贮氢性能得到显著提高,特别是在室温下的贮氢性能更为突出。近来进一步开展了纳米 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 合金电极材料的电化学性能研究,对 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 纳米材料的贮氢机理进行了初步的探讨。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 纳米贮氢合金的机械合金化制备

将镁粉(纯度99.7%,粒度100目)和镍粉(纯度99.9%,粒度200目)按摩尔比2:1混合均匀,装入Simoloyer高能球磨机(ZOZ GmbH,CM01-21型)的球磨舱中,按比例放入直径为5 mm的不锈钢研磨球,设置转速为800~1200 r/min,舱内温度通过循环冷却水控制在30℃左右,球磨全过程在氩气保护下进行。经过40 h的球磨获得 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 纳米合金材料。

### 1.2 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 纳米贮氢合金电极的制备

将泡沫镍[顺德凯纳方实业有限公司,孔径(PPI)为70,面密度为 $(400\pm 30)\text{ g/m}^2$ ,厚度为 $(2.5\pm 0.1)\text{ mm}$ ]剪成 $50\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的长条状(如图1a所示)。将 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 纳米粉末与镍粉按质量比1:3的比例混合均匀,逐滴加入适量[约7%(质量比)]聚四氟乙烯(60%)调制浆状,将混合物均匀涂覆在泡沫镍条的两面形成面积为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的区域,利用

模具(如图 1b 所示)在压片机(SHIMADZU,ssp-10A)上以 20~60 MPa 压力压制成夹层电极(如图 1c 所示)。

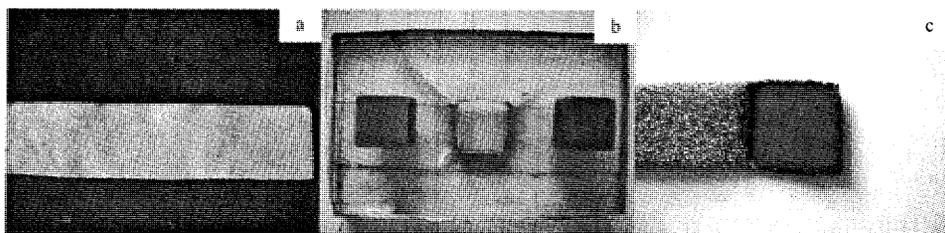


图 1  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的制备  
a—泡沫镍;b—压制模具;c— $Mg_2Ni$  夹层电极

### 1.3 X 射线小角散射法测定粉末粒度分布

利用 X 射线小角散射效应可以测定颗粒尺寸在 1~300 nm 范围内粉末的粒度分布。根据《纳米粉末粒度分布测定 X 射线小角散射法》<sup>[6]</sup>,称取一定量的待测粉末样品,量取一定体积的火棉胶丙酮溶液,倒入小烧杯中,将盛有上述悬浊液的烧杯置入超声波分散器中,通过超声振荡使团聚的颗粒尽可能分散。将烧杯放入烘箱内的平板上,在温度为 20~50 °C、相对湿度小于 50% 的条件下,使粉末混浊液缓慢干燥成片,备用。X 射线小角散射实验在 Philip X'pro 衍射仪上进行,采用铜靶  $K_\alpha$  辐射, $\lambda=0.154\ 184\ \text{nm}$ 。

### 1.4 $Mg_2Ni$ 纳米贮氢合金电极的电化学性能测试

$Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的电化学性能在 CHI660B 电化学工作站和 CHI600B 电化学分析仪(上海辰华仪器有限公司)上进行。参比电极为饱和甘汞电极(江苏江分电分析仪器有限公司,802 型),辅助电极为  $Ni(OH)_2/NiOOH$ (北京有色金属研究总院,容量  $>550\ \text{mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^3$ ),工作电极为采用上述方法制备的  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极。测试时将参比电极、辅助电极和工作电极浸没在  $6\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 KOH 溶液中组成三电极系统。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同扫描速度下 $Mg_2Ni$ 纳米贮氢合金电极的循环伏安曲线

图 2 所示为  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线。图中曲线 a,b,c 分别表示扫描速率分别为 5 mV/s,10 mV/s,20 mV/s 的循环伏安曲线。随着扫描速度的增加,峰电流强度增加,阳极峰电位正移,而阴极峰电位负移,峰电位差增大,电化学反应的可逆程度降低。这可能是由于接触电阻和浓差极化的影响,随扫描速度的增加,合金过电位上升而引起的。

### 2.2 不同温度下 $Mg_2Ni$ 纳米贮氢合金电极的循环伏安曲线

测定了  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极在室温(26 °C)和 70 °C 的循环伏安曲线,扫描速率为 5 mV/s,如图 3 所示。

从图中可以看出:在 70 °C 时,还原电流在 -1.04 V(vs. 甘汞电极)比室温有明显的增大,氧化电流在 -0.64 V(vs. 甘汞电极)比室温有显著的增强,这表明  $Mg_2Ni$  合金中氢的吸收和释放随温度的升高而加快。此外,从图 3 中还可以看出  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极在

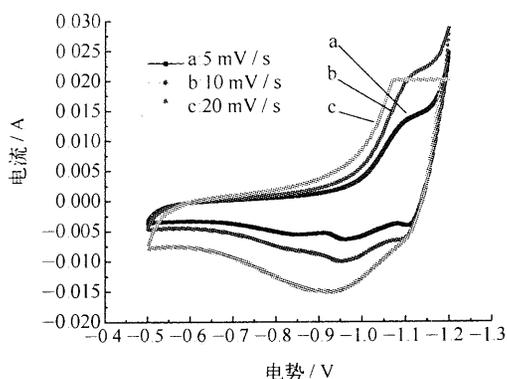


图2 不同扫描速率下  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的循环伏安曲线

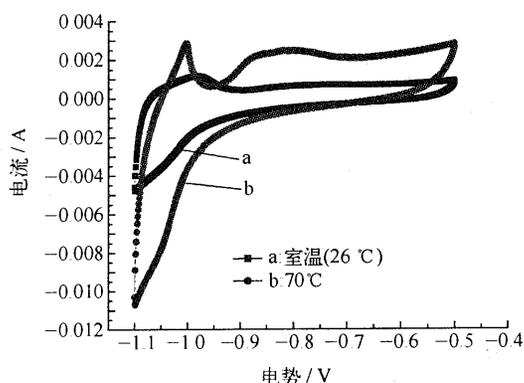


图3 不同温度下  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的循环伏安曲线

室温时的循环伏安曲线存在阴极峰,但没有阳极峰,说明在室温下的反应是一个不可逆的过程。

图4所示为  $Mg_2Ni$  纳米晶粉末材料在不同温度下的初始吸氢速率曲线。从图中可以看出初始氢压为 1.1 MPa 时,未经活化处理的  $Mg_2Ni$  纳米晶粉末在不同温度下的初始吸

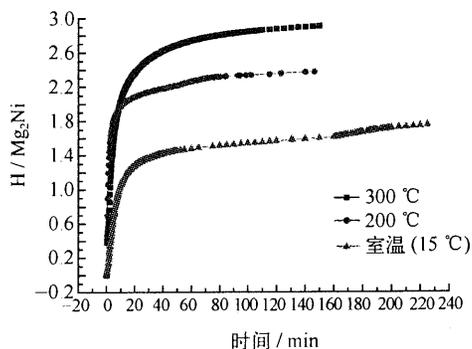


图4 不同温度下  $Mg_2Ni$  纳米晶粉末的初始吸氢速率

氢速率都很快,且吸氢速率随温度的升高而加快。在室温下(15 °C)通入氢气反应 20 min H/Mg<sub>2</sub>Ni(摩尔比)值即可达到 1.29,吸氢 4 h 反应接近平衡时 H/Mg<sub>2</sub>Ni(摩尔比)值为 1.75;在 200 °C 和 300 °C 初始氢压相当的情况下,通入氢气后 20 min H/Mg<sub>2</sub>Ni(摩尔比)值分别为 2.08 和 2.37,吸氢 2.5 h 反应达到平衡时 H/Mg<sub>2</sub>Ni(摩尔比)值分别达到 2.37 和 2.90。

据文献报道,Mg<sub>2</sub>Ni 晶态材料在温度低于 250 °C 时不产生任何吸氢现象,在 250 °C 以上也需要经历一个前期活化过程才能吸氢<sup>[1]</sup>。显然,机械合金化制备的 Mg<sub>2</sub>Ni 纳米晶粉末材料不需活化,在室温下即可吸氢,其吸氢性能较之传统方法制备的晶态材料有了极大的改善,吸氢活性和吸氢速率都得到显著提高,与其他球磨方法制备的材料相比,初始吸氢速率和容量也得到进一步改善。

从以上分析可以看出循环伏安测试结果与贮氢性能测试的结果是非常一致的,二者可以互为补充,用于表征材料的贮氢性能。

图 5 是 Chiaki Iwakura 等人<sup>[7]</sup>测定的 Mg<sub>2</sub>Ni 在 30 °C 和 70 °C 时的循环伏安曲线。将感应熔化制备的 Mg<sub>2</sub>Ni 合金锭机械粉碎成直径为 106~125 μm 的颗粒进行电化学性能测试。70 °C 时 Mg<sub>2</sub>Ni 电极在阴极扫描过程中,在 -0.85 V(vs. Hg/HgO)时还原电流增强,阳极扫描时,在 -0.90 V(vs. Hg/HgO)时氧化电流增强,而在 30 °C 时则没有观察到上述现象,这表明,温度升高到 70 °C, Mg<sub>2</sub>Ni 合金中的吸放氢加快,而室温时,吸放氢速度很慢。

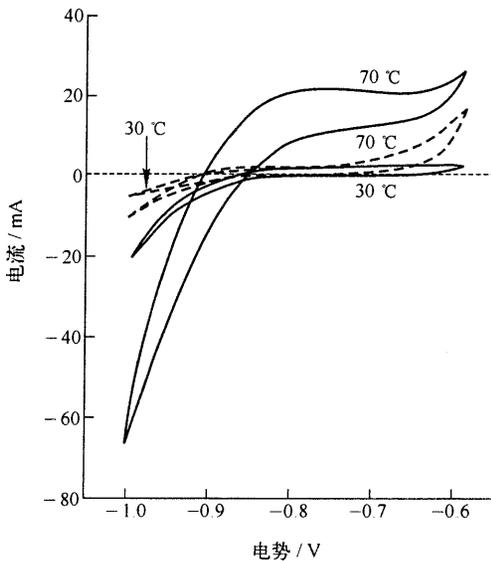


图 5 Mg<sub>2</sub>Ni 电极和 Ni 电极的循环伏安曲线<sup>[7]</sup>

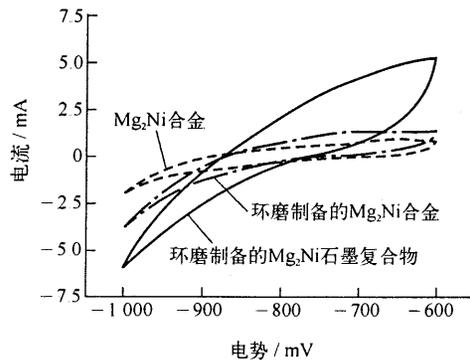


图 6 Mg<sub>2</sub>Ni 合金,球磨制备的 Mg<sub>2</sub>Ni 合金以及球磨制备的 Mg<sub>2</sub>Ni-石墨合金在 30 °C 时的循环伏安曲线<sup>[8]</sup>

通过比较,我们可以得知,本工作采用机械合金化方法制备的 Mg<sub>2</sub>Ni 纳米材料在室温下表现出比熔炼法制备的材料更好的吸氢性能。这与 Hiroshi Inoue 等人获得的结论是一致的(如图 6 所示)<sup>[8]</sup>。

### 2.3 Mg<sub>2</sub>Ni 纳米贮氢合金的 X 射线小角散射分析结果

本研究小组以前的研究结果表明,采用 Simoloyer 高能球磨机制备的 Mg<sub>2</sub>Ni 纳米晶粉末其颗粒度为 10 μm 左右<sup>[4~5]</sup>。从小角衍射分析结果(如图 7 所示)可以看出:高能球磨获得的 Mg<sub>2</sub>Ni 粉末具有 1~300 nm 的粒度分布。其中,约有 55%(质量分数)的颗粒其粒度分布在小于 100 nm 范围内,粒度分布在 1~5 nm 与 200~300 nm 的颗粒,其质量分数相当,均为 21% 左右,约有 6% 的颗粒其粒度分布在 5~10 nm,也就是说球磨制备的 Mg<sub>2</sub>Ni 粉末中约有 27% 的颗粒具有 1~5 nm 和 5~10 nm 的纳米粒度分布,这有可能是球磨过程中具有较高速度的研磨球和粉末反复多次互相撞击导致材料的细化并产生大量的缺陷和活化位置,使得反应的活性位置增多和放氢的扩散路径降低,表现在循环伏安曲线上,还原电流和氧化电流比未球磨的均有显著增加,这表明吸、放氢能力得到增强。

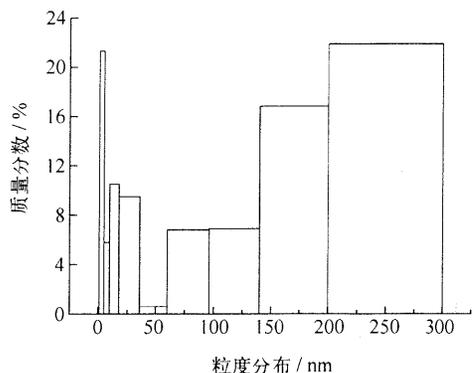


图 7 Mg<sub>2</sub>Ni 纳米晶粉末的小角散射结果

### 2.4 Mg<sub>2</sub>Ni 纳米贮氢合金电极的循环寿命

传统充放电测试手段耗时长,干扰因素多,不利于电极活性材料自身特性的研究,同时也不利于 MH-Ni 电池研究中,对电极活性材料性能的快速评判。因此,使用一种快速测定正、负极活性材料循环寿命的新方法是很有必要的。有研究者<sup>[9]</sup>利用粉末微电极法研究了掺杂球形 Ni(OH)<sub>2</sub> 的循环寿命,结果表明这是一种快速且简便的实验手段。可以有效地缩短试验周期,减少人为因素干扰。虽然与传统的电池测定循环寿命有所差别,但在定性结论上是一致的。

本工作借鉴了粉末微电极法的研究手段,在三电极体系中,利用循环伏安法,通过测量 Mg<sub>2</sub>Ni 合金电极的放电峰电流值随循环次数的变化,得到其循环寿命。

图 8 所示为 Mg<sub>2</sub>Ni 纳米贮氢合金电极的循环伏安曲线。测试分两次进行,先测试 100 个循环后,将电极在溶液中浸泡 18 h,再进行 101~200 次循环伏安测试。图中外层曲线为循环 1~100 次的测试结果,内层曲线为循环 101~200 次的测试结果。经过多次的扫描后,测量了不同循环次数  $n$  时的阳极峰电流值  $i_{p_i}$ ,将  $i_{p_i}$  对  $n$  作图得到图 9。由图 9 中的某次阳极峰电流值  $i_{p_i}$  除以最大阴极峰电流值  $i_{p_{max}}$  得到电极放电的容量保持率  $R$ :

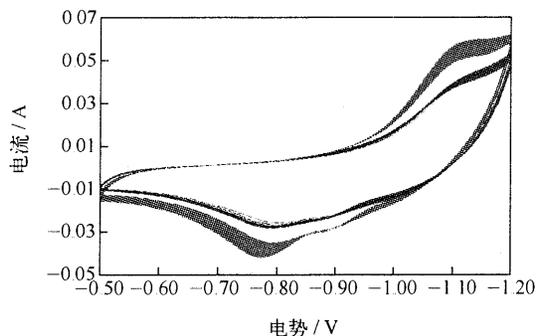


图 8 未涂覆的 Mg<sub>2</sub>Ni 纳米贮氢合金电极的循环伏安曲线

$$R = i_{p_i} / i_{p_{max}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $i_{p_i}$ ——某次阳极峰电流值, A;

$i_{p_{max}}$ ——最大阳极峰电流值, A。

从图 9 可以看出,经过 5 次循环,阳极峰电流值即达到最大,表明  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的活化性能较好。之后,随着扫描次数的增加,阳极峰电流值逐渐降低;进行 101~200 次循环伏安测试时,阳极峰电流值经过 20 次循环后,才从最小值恢复到该段循环的最大值,这可能是长时间浸泡在强碱溶液中,在电极表面形成了钝化层,需要经过一段活化时间才能恢复材料的吸放氢特性。从总体来讲,随着扫描次数的增加,阳极峰电流值呈下降的趋势。

按式(1)计算,循环 50 次后, $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的容量保持率在 90%;经过 200 次循环后, $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的容量保持率为 66%。

为了考察环氧树脂涂层对电化学测试性能的影响。另取一片压制好的  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极,将其中一侧涂覆上一层环氧树脂。测试时,将未涂覆的一侧靠近参比电极。

图 10 所示为涂覆了环氧树脂的  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的循环伏安曲线。图片中由外及里是 1~740 次的循环伏安曲线,随扫描次数的增加,氧化电流和还原电流均不断降低。

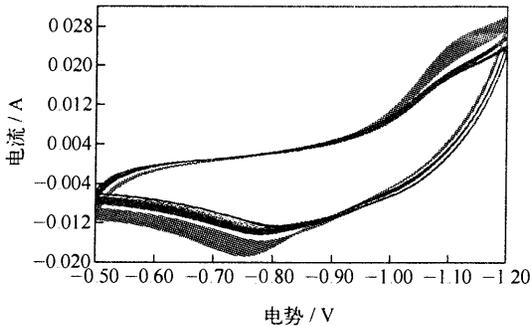


图 10 涂覆环氧树脂的  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的循环伏安曲线

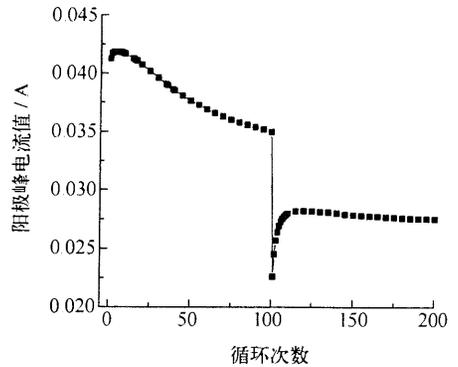


图 9 未涂覆的  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的阳极峰电流值与循环次数关系图

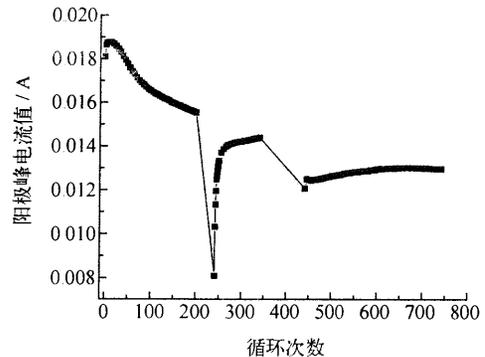


图 11 涂覆环氧树脂的  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的阳极峰电流值与循环次数关系图

从图 11 中可以看出,经过 10 次循环,阳极峰电流值即达到最大值,说明  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的活化性能较好。同样的,由于循环寿命的测试分为三段进行,在每次测试的间隔电极均浸泡在强碱溶液中,因此,在第二段和第三段循环伏安测试时,阳极峰电流值均需要经过一段活化时间才能恢复到该段的最佳状态。从总体上看,阳极峰电流值也随扫描次数的增加不断降低。

按式(1)计算,循环 80 次后,容量保持率在 90%;经过 200 次循环后,容量保持率为 83%;经过 740 次循环后, $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的容量保持率为 69%。

通过比较可以发现,涂覆了环氧树脂的电极,其活性未受到明显的影响;阴极峰电流和阳极峰电流值显著下降,说明吸放氢反应的速率以及充放电程度有所降低;但是,涂覆了环

氧树脂的电极,从容量保持率(即循环寿命)来看,性能要优于未涂覆的电极,这有可能是电极一侧涂覆了环氧树脂,降低了活性材料与强碱性溶液的接触面积,降低了电极被溶液腐蚀的概率,从而能够保持较好的循环寿命。

### 3 结 论

循环伏安测试结果表明: $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极可以在室温下吸氢,吸放氢速率随温度的升高而加快,这与吸放氢反应的测试结果一致。

X 射线小角散射的结果表明:机械合金化制备的  $Mg_2Ni$  纳米材料具有 1~5 nm 以及 5~10 nm 的粒度分布,较小的粒度使得吸放氢反应的活性位置增多和放氢的扩散路径降低。这可能是机械合金化制备的  $Mg_2Ni$  材料具有较好的吸放氢性能的原因。

对  $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极进行了循环寿命的快速检测。结果表明: $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的活性很好,经过 5 个循环阳极峰电流值即可达到最大值,循环 50 次后,容量保持率在 90%;经过 200 次循环后, $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的容量保持率为 66%。

考察了涂覆环氧树脂对循环寿命测试的影响。结果表明:经过 10 次循环,阳极峰电流值即达到最大值,电化学活性未受到明显的影响;循环 80 次后,容量保持率在 90%;经过 200 次循环后,容量保持率为 83%;经过 740 次循环后, $Mg_2Ni$  纳米贮氢合金电极的容量保持率为 69%,容量保持率优于未涂覆的电极。但是,阴极峰电流和阳极峰电流值显著下降,说明吸放氢反应的速率以及充放电程度有所降低,这可能是由于电极一侧涂覆了环氧树脂,虽然减少了电极被强碱溶液腐蚀的接触面积,但同时也降低了吸放氢反应的接触面积。

### 参 考 文 献

- 1 胡子龙. 贮氢材料(第一版). 北京:化学工业出版社,2002. 150
- 2 藤岛昭,相泽益男,井上彻. 电化学测定方法(第一版). 北京:北京大学出版社,1995. 45
- 3 赵藻潘,周性尧,张悟明,等. 仪器分析(第一版). 北京:高等教育出版社,1997. 331~334
- 4 张玲,彭述明,晏洪波,等.  $Mg_2Ni$  纳米晶储氢材料的机械合金化制备工艺研究. 材料科学与工程学报, 2004,22(4):534~538
- 5 彭述明,张玲,晏洪波,等. 中国,ZL 200410040290.9. 2006 年 10 月 18 日
- 6 中华人民共和国国家标准. 纳米粉末粒度分布的测定——X 射线小角散射法[S](GB/T 13221-2004). 北京:中国标准出版社,2005 年 1 月(第一版)
- 7 Chiaki Iwakura, Shinya Hazui, Hiroshi Inoue. Effect of temperature on electrochemical characteristics of  $Mg_2Ni$  alloy. *Electrochimica Acta*, 1996, 41(3):471-472
- 8 Hiroshi Inoue, Tomomichi Ueda, Shinji Nohara, et al. Effect of ball-milling on electrochemical and physicochemical characteristics of crystalline  $Mg_2Ni$  alloy. *Electrochimica Acta*, 1998, 42(14-15):2215~2219
- 9 刘建华,唐致远,杨敬武,等. 掺杂球形  $Ni(OH)_2$  粉末微电极循环寿命的研究. 化学通报网络版,2000: 00080