

# B 对 $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$ ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金 储氢性能的影响

刘奕新, 卿培林, 武桐, 杨坤, 蒋卫卿, 黎光旭, 郭进

(广西大学, 广西 南宁 530004)

**摘要:** 利用机械合金化方法制备了  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金并对其储氢性能进行了系统的研究。在  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金中,  $Mg_2Ni$  和  $NiTi$  是主要的合金相。B 的加入使合金的非晶化程度提高, 也降低了合金的吸放氢温度和滞后效应, 但吸放氢平台有所上升, 合金的吸氢量以及吸放氢速率均有下降。

**关键词:** 储氢合金; 储氢容量; PCT 曲线

中图分类号: TG139<sup>+</sup>.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0413-03

储氢合金是一种非常重要的功能材料, 尤其在可充放电池中应用十分广泛。Mg 能以 7.6% (质量分数, 下同) 的大容量储氢且质量轻, 资源也十分丰富, 但动力学性能差、吸放氢温度高等因素给其实用化带来很大的困难。为了提高 Mg 系合金的热力学和电化学性能, 已开展了许多工作<sup>[1-7]</sup>。钛系储氢合金的优点在于放氢温度低, 但不易活化、易中毒、滞后现象比较严重。镁系储氢合金与其它类别的储氢合金复合化已成为镁基储氢合金开发的重要方向。考虑到 Mg-Ti-Ni 合金良好的储氢性能, 本实验利用机械合金化方法制备了  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金并系统研究其储氢性能。

## 1 实验

将 Mg (粒度 < 74  $\mu m$ 、纯度  $\geq 99.9\%$ )、B (粒度 < 48  $\mu m$ 、纯度  $\geq 99.999\%$ )、Ni (粒度 < 60  $\mu m$ 、纯度  $\geq 99.9\%$ )、Fe (粒度 < 48  $\mu m$ 、纯度  $\geq 99.9\%$ ) 和 Ti (粒度 < 48  $\mu m$ 、纯度  $\geq 99.9\%$ ) 以  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 的配比混合, 用 QM-BP 型行星式球磨机以 300 r/min 的转速在氩气氛保护下进行机械合金化。球磨中使用的是 Ni-Cr 不锈钢球罐和不锈钢球, 磨球为直径 2, 4, 8 mm, 球料比为 20:1。

采用 X 射线粉末衍射 (XRD) 对合金的相结构进行分析。实验设备为日本理学 Rinku-3015 型衍射仪, 测试采用 Cu 靶  $K\alpha$  辐射, 扫描步长为每分钟  $10^\circ$ , 扫

描角度为  $20^\circ \sim 70^\circ$ 。使用软件 Jade 5.0 和 2002 年公布的粉末衍射数据库来确定合金的相组成。 $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 4, 8, 12$ ) 合金的 PCT 测试在气体反应控制器上自动完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合金相结构分析

图 1 为  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  合金经球磨 40 h 后的 XRD 图谱。除 Mg、Ti、Fe、Ni 单质相外,  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  合金中的二元合金相主要为  $Mg_2Ni$ 、 $NiTi$  和  $Fe_2Ti$ ; 而在  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ ) 合金中, 主要的二

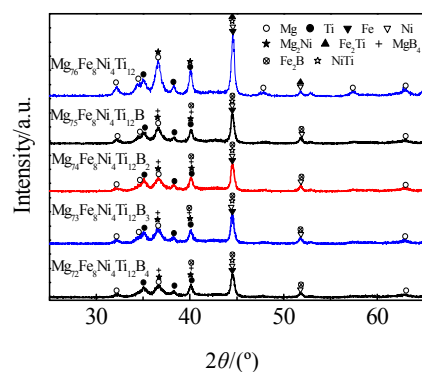


图 1  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 系列合金球磨 40 h 后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  alloys after 40 h milling

收稿日期: 2008-02-01

基金项目: 国家自然科学基金 (50561002); 广西科学基金 (桂科自 0728028); 广西大学科研重点 (2004ZD04) 和广西教育厅科研(桂教科研[2006]26-8) 资助项目

作者简介: 刘奕新, 男, 1962 年生, 副教授, 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西 南宁 530004, 电话: 0771-3232666; 通讯作者: 郭进, 教授, 电话: 0771-3232666, E-mail: guojin@gxu.edu.cn

元合金相为  $Mg_2Ni$ 、 $NiTi$  和  $MgB_4$ 。从图 1 可以看出随着 B 加入量的增加,合金的衍射峰强度也逐渐减弱,衍射峰逐渐变宽,表明 B 的加入使合金的非晶程度提高。

2.2 储氢性能

在初始活化过程中纪录了合金  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ )的开始吸放氢温度,当  $x=0$  时为  $212\text{ }^\circ\text{C}$ ,当  $x=1, 2, 3, 4$  时为  $173\text{ }^\circ\text{C}$ ,说明 B 的加入降低了合金的吸放氢温度。经过 5 次活化循环后,测试了在  $180, 250, 300\text{ }^\circ\text{C}$  恒温下  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 系列合金吸放氢的压强-组成等温线 ( $PCT$ ), 如图 2。

从图 2a 看出,在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  下  $Mg_{76}Ti_{12}Fe_8Ni_4$  合金虽有 2.6% 的吸氢量,但不能放氢,而  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=1, 2, 3, 4$ ) 合金已具有较好的可逆吸放氢性能,吸氢量分别达 2.8%, 2.4%, 2.5%, 2.2%。比较图 2b 和图 2c 中还可以看出, B 的加入使合金的吸放氢平台有所上升,也降低了合金的吸氢量。以  $300\text{ }^\circ\text{C}$  恒温下的  $PCT$  曲线为例,将  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 系列合金的平台压和储氢容量列于表 1。从表中看出,随 B 含量的增加,合金的吸放氢平台压也增大。

为反应在一定的温度下合金的吸氢平台压力与放氢平台压力不相等的现象,以  $\log \frac{P_a}{P_d}$  表征合金的吸放氢平台的滞后效应<sup>[8]</sup>,从表 1 可见, B 的加入虽然提高了合金的平台氢压,但降低了合金吸放氢的滞后效应。储氢合金吸放氢过程中的滞后主要是合金被氢化后金属晶格膨胀使晶格间产生的应力来不及释放造成的<sup>[9]</sup>。

图 3 给出了经 40 h 球磨后的  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金在  $250\text{ }^\circ\text{C}$  恒温下的吸放氢动力学曲线。可以从图 3 中曲线的斜率看出,合金  $Mg_{76}Ti_{12}Fe_8Ni_4$  的吸放氢速率高于其他掺 B 的合金,且随着 B 的加入合金的吸放氢速率逐渐降低。X 射线衍射分析表明(图 1), B 加入量的增加,合金的衍射峰

强度也逐渐减弱,合金的非晶化程度提高。可见,合金非晶化程度的提高是其吸放氢速率下降的一个主要原因。

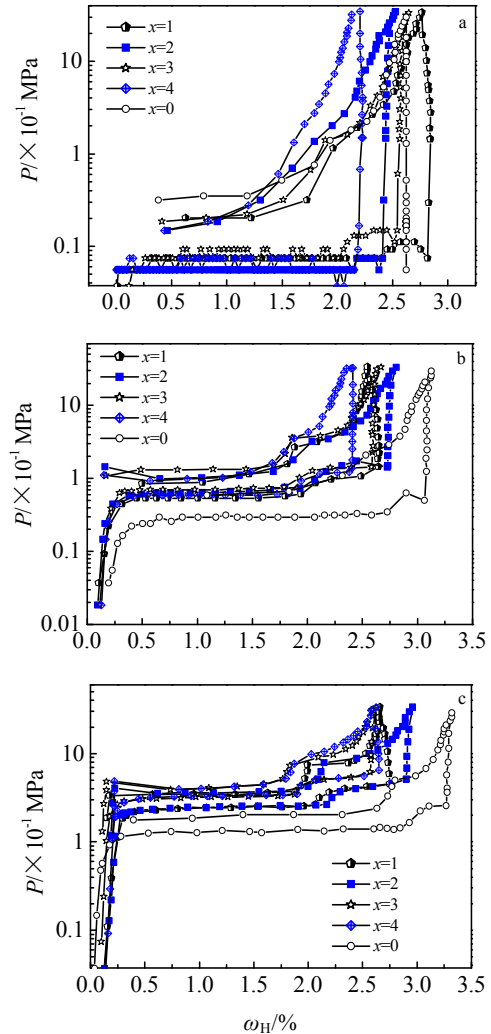


图 2 球磨 40 h 后  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金在不同温度下的  $PCT$  曲线

Fig.2 The  $PCT$  curves of  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) alloys after 40 h milling: (a)  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , and (c)  $300\text{ }^\circ\text{C}$

表 1  $300\text{ }^\circ\text{C}$  恒温下  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金  $PCT$  测试的平台压和最大吸氢量

Table 1 Plateau pressures and maximum hydrogen storage capacities of  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) alloys at  $300\text{ }^\circ\text{C}$

Alloy composition	H-absorption plateau pressure, $P_a/\text{MPa}$	H-desorption plateau pressure, $P_d/\text{MPa}$	Hydrogen content, $\omega/\%$	Hysteresis $\log \frac{P_a}{P_d}$
$x=0$	0.187	0.127	3.31	0.168
$x=1$	0.328	0.271	2.74	0.082
$x=2$	0.342	0.292	2.94	0.068
$x=3$	0.384	0.312	2.61	0.090
$x=4$	0.395	0.338	2.65	0.067

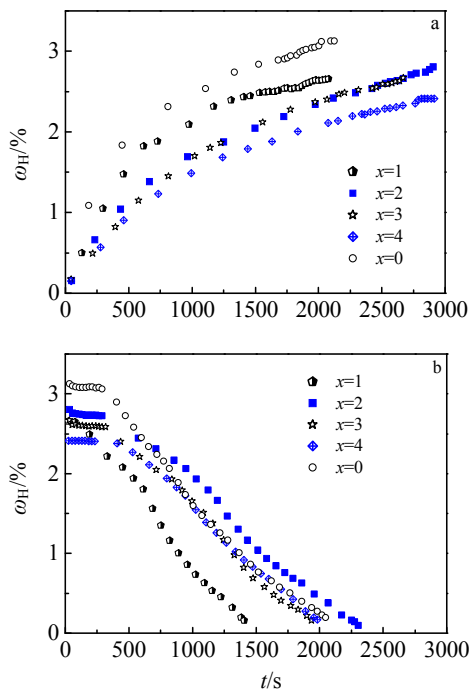


图3 40 h球磨后的 $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ )系列合金在250 °C恒温下的吸放氢动力学曲线

Fig.3 Kinetic curves of hydrogen storage of  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) alloys after 40 h milling at 250 °C: (a) H-absorption and (b) H-desorption

### 3 结论

就 $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ )合金而言, B量的加入, 使合金的非晶化程度提高, 降低了合金的吸放氢温度和滞后效应, 但吸放氢平台有所上升, 合金的吸氢量下降, 降低了合金的吸放氢速率。

#### 参考文献 References

- [1] Orimo S, Fujii H. *Appl Phys A*[J], 2001, 72: 167
- [2] Orimo S, Züttel A, Ikeda K *et al. J Alloys Comp*[J], 1999, 293~295: 437
- [3] Gasiorowski A, Iwasieczko W, Skoryna D *et al. J Alloys Comp*[J], 2004, 364: 283
- [4] Spassov T, Rangelova V, Solsona P *et al. J Alloys Comp*[J], 2005, 398: 139
- [5] Doppiu S, Solsona P, Spassov T *et al. J Alloys Comp*[J], 2005, 404~406: 27
- [6] Delchev P, Solsona P, Drenchev B *et al. J Alloys Comp*[J], 2005, 388: 98
- [7] Spassov T, Lyubenova L, Koster U *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2004, 375~377: 794
- [8] Liu Yongfeng (刘永锋), Ying Tiao (应 窈), Pan Hongge (潘洪革). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2003, 4: 380
- [9] Balasubramaniam R. *J Alloys Comp*[J], 1997, 253: 203

## Effects of B Element on Hydrogen Storage Performances of $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$ ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) Alloys

Liu Yixin, Qing Peilin, Wu Tong, Yang Kun, Jiang Weiqing, Li Guangxu, Guo Jin  
(Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:**  $Mg_{76-x}Ti_{12}Fe_8Ni_4B_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) alloys were prepared and the effects of substitution of B for Mg on hydrogen storage performances of the alloys were investigated. In the alloys,  $Mg_2Ni$  and  $NiTi$  are main phases and the amorphous degree increases gradually with amount of B content increasing. Partial substitution of B for Mg can decrease the temperature of hydrogen absorption reaction and hysteresis effectively. On the other hand, substitution of B for Mg increases the hydrogen absorption/desorption plateau pressure and decreases hydrogen absorption capacity and absorption/desorption rate.

**Key words:** hydrogen storage alloy; hydrogen storage capacity; *PCT* curve

Biography: Liu Yixin, Associate Professor, College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China, Tel: 0086-771-3232666