

# Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> (x=0, 0.2, 0.4)合金熔炼法 加球磨处理后的储氢性能

陈玉安<sup>1,2,3</sup>, 黄 华<sup>1</sup>, 傅 洁<sup>1</sup>, 郭 庆<sup>1</sup>, 潘复生<sup>1,2</sup>, 邓世平<sup>3</sup>, 李家鸣<sup>3</sup>, 赵光明<sup>3</sup>

(1. 重庆大学, 重庆 400044)

(2. 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044)

(3. 重庆仪表材料研究所, 重庆 400700)

**摘 要:** 采用熔炼法加球磨处理制备 Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> (x=0, 0.2, 0.4)合金。通过 XRD 和 SEM/EDX 对合金的相成分和微观组织进行分析。研究表明, 3 种合金中都有 Mg<sub>2</sub>Ni 相形成。随着 Cu 含量的增加, 合金分别形成 Mg<sub>2</sub>Cu 相和 Cu<sub>11</sub>Mg<sub>10</sub>Ni<sub>9</sub> 相。PCT 测量结果表明, Cu 的添加可以改善合金的吸放氢性能。

**关键词:** 镁基储氢合金; 感应熔炼; 球磨; 吸放氢性能

中图分类号: TG146.2<sup>+2</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0149-04

镁基储氢合金作为前景光明的储氢材料, 有着储氢量高、质量轻、成本低的优点。然而, 镁基合金较慢的吸氢动力学和较高的吸放氢温度, 严重制约其实际应用。采用新型制备方法、元素取代、表面处理等方法, 可以有效改善储氢合金的上述不足。例如, 在 Mg-Ni 合金中加入 Al、V 或者 Mn 后, 其吸放氢温度显著降低<sup>[1]</sup>; 球磨后的纳米 Mg<sub>2</sub>Ni 合金在 200 °C 下无需活化, 吸氢 1 h 后吸氢量达到 3.4%, 而未球磨的 Mg<sub>2</sub>Ni 合金在此条件下无吸氢迹象<sup>[2]</sup>; Mg 被 Ti、Al、Co、Ce、Cr 取代后, 合金经电化学测试时的循环寿命得到提升<sup>[3-5]</sup>。本研究首先采用感应熔炼法制备出块状合金, 然后采用机械球磨获得 Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> (x=0, 0.2, 0.4)合金粉末, 并分析了该系列合金的相组成和吸放氢性能。

## 1 实 验

将按照化学式为 Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> (x=0,0.2,0.4)配比计量的合金, 在高频感应炉中熔炼, 添加覆盖剂防止氧化, 经石墨坩埚浇注后制得合金锭。金属原材料的纯度大于 99.5%。将制备好的合金破碎为粉末态。采用德国 FRITSCH 公司生产的 Pulverisett-5 四罐行星式高能球磨机对部分合金粉末进行球磨处理, 玛瑙罐球磨, 通入氩气作保护气氛, 球磨参数为: 球料比 20:1, 转速 400 r/min, 时间 6 h。

通过 XRD (CoK $\alpha$ , Rigaku D-MAX 3C)、SEM (Tescan.VEGA II LMU) 和 EDX(INCA Energy 350) 对合金锭的相组成、形貌及元素进行分析。采用四川大学生产的 PCT 测试仪, 对球磨前后的合金粉末进行吸放氢性能测试, 测试温度分别为 200、300、400 °C。氢气纯度为 99.999%, 充氢压力为 3 MPa。

## 2 结果与分析

### 2.1 合金的 XRD 分析

图 1 和图 2 分别是感应熔炼法制备出的 Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> (x=0,0.2,0.4)合金球磨前后的 XRD 图谱。分析可知, 熔炼法制备的合金均有 Mg<sub>2</sub>Ni 相形成, 其中添加 Cu 的合金随着 Cu 含量的增加, 分别形成了 Mg<sub>2</sub>Cu 相和 Cu<sub>11</sub>Mg<sub>10</sub>Ni<sub>9</sub> 相, 而 CuO 的出现可能是熔炼过程中 Cu 氧化形成。熔炼法制备的合金球磨后, X 射线衍射峰宽化, 说明粉末有非晶趋势。

### 2.2 合金显微组织的 SEM 观察

图 3 为各合金锭的 SEM 照片。从图中可以看出, 每种合金均存在 3 种组织。通过能谱分析并结合前述的 XRD 分析结果可知, Mg<sub>2</sub>Ni 合金锭中的灰色条状组织为 MgNi<sub>2</sub>, 较暗的基体为 Mg<sub>2</sub>Ni, 亮白色部分为 Mg<sub>2</sub>Ni+Mg 的混合物。在 Mg<sub>2</sub>Ni<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub> 合金锭的组织中, MgNi<sub>2</sub> 相也呈灰色条状, 较暗的基体则为 Mg<sub>2</sub>Cu, 而亮白色组织为 CuO。Mg<sub>2</sub>Ni<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub> 合金锭组织中出

收稿日期: 2009-01-07

基金项目: 重庆市自然科学基金计划资助项目 (CSTC,2006BB4197); 重庆大学研究生科技创新基金项目 (200701Y1A0040190)

作者简介: 陈玉安, 男, 1962 年生, 博士, 副教授, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044, 电话: 023-65102466, E-mail: chenyan@cqu.edu.cn

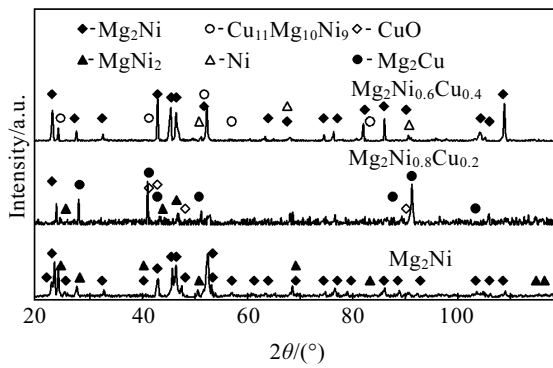


图 1 感应熔炼法制备合金在球磨前的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of alloys synthesized by induction melting before ball milling

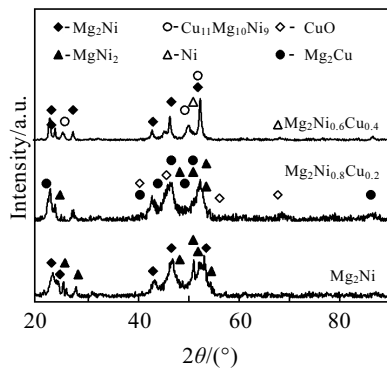


图 2 感应熔炼法制备合金在球磨后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of alloys synthesized by induction melting after ball milling

现少量的灰色粒状相  $\text{Cu}_{11}\text{Mg}_{10}\text{Ni}_9$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  基体呈较暗色, 亮白色部分为未参与合金化的 Ni 单质。

### 2.3 合金粉末吸放氢性能

#### 2.3.1 球磨前的合金粉末吸放氢性能测试

对球磨前的合金粉末进行吸放氢性能测试发现, 合金在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  时未见吸氢迹象, 当温度升至  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时, 除  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$  不吸氢外, 其它合金在 3~6 次活

化后开始吸氢。图 4 给出了球磨前的合金粉末在不同温度下的吸氢动力学曲线和放氢 PCT 曲线。通过对比, 发现  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  的吸氢速度最慢, 吸氢量也最低, 仅 1.52% (质量分数, 下同)。各合金粉末在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  只放出极少量的氢气。  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时, 合金在 2~4 次活化后开始吸氢。添加 Cu 的两个合金的吸氢速度较  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  慢, 吸氢量也较  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金小。对比各合金的  $400\text{ }^\circ\text{C}$  放氢 PCT 曲线可知,  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  和  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$  的吸氢量虽然不及  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金, 但它们的放氢平台比后者高。

#### 2.3.2 球磨后的合金粉末吸放氢性能测试

球磨后的合金粉末在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  即与氢气反应, 并且无需活化。图 5 为各合金粉末经球磨后在不同温度下的吸氢动力学曲线和放氢 PCT 曲线。可见,  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时吸氢量最大的为  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , 达到 2.38%, 放氢率最高的是  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , 放出 25.34% 的氢气。  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下球磨后的合金粉末开始出现放氢平台, 但是集中在低压区。其中  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  的吸氢量和放氢率最高, 分别为 2.97% 和 65.65%。温度为  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时, 球磨后的合金粉末放氢 PCT 曲线上出现较明显的平台, 并且放出的氢含量较大, 其中  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  的吸氢量和放氢率最大, 分别达到 3.07% 和 75.53%。

## 3 讨论

Cu 是  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  基合金中重要的改性元素。结果表明, 以 Cu 部分替代  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金中的 Ni, 对  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金的显微组织和相结构有较大影响。随着 Cu 含量的增加, 合金组织中分别形成  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  相和  $\text{Cu}_{11}\text{Mg}_{10}\text{Ni}_9$  相。根据试验可知, 在  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  合金中, 吸氢相  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  占主体, 而在  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$  合金中,  $\text{Cu}_{11}\text{Mg}_{10}\text{Ni}_9$  相只占很小的一部分, 主相为  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 。比较  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  和  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$  合金吸放氢性能的测试结果可知, 前者的吸氢速率、吸氢量等储氢性能均比后者好, 这说明 Cu 的添加量应该存在一个最佳范围, 在本研究中,

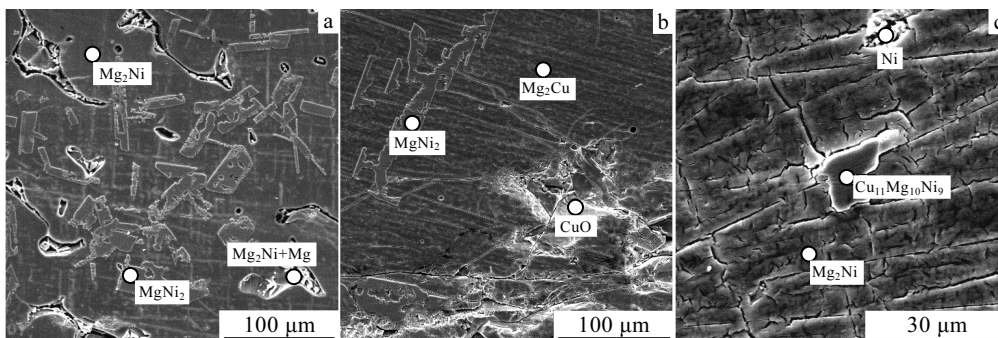


图 3 合金锭的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of alloy ingots synthesized by induction melting: (a)  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , (b)  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ , and (c)  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$

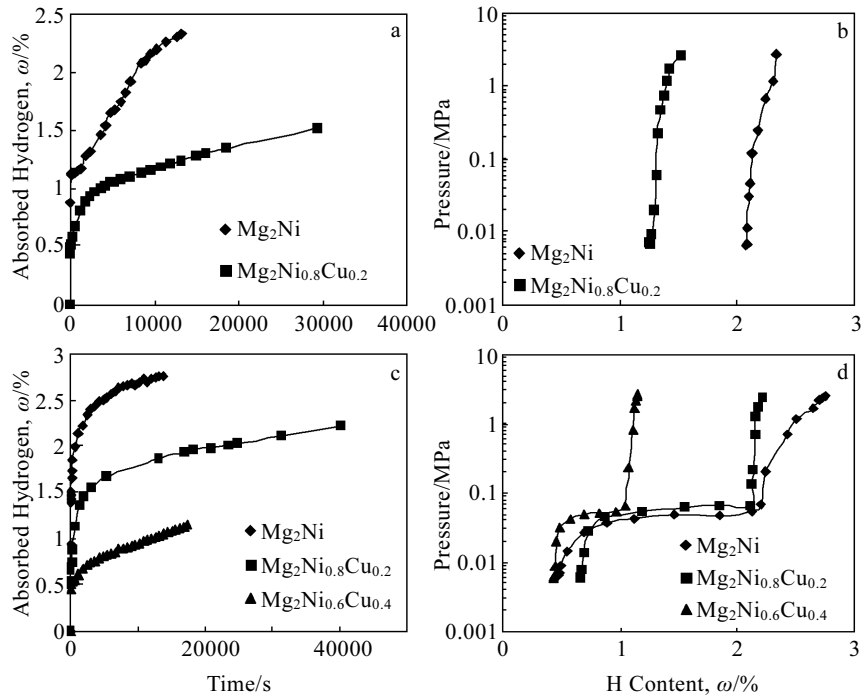


图 4 球磨前合金在 300 和 400 °C 时的吸氢动力学曲线和放氢 PCT 曲线

Fig.4 Hydrogen absorption kinetic curves (a, c) and desorption P-C-isotherms (b, d) of the alloys before ball milling: (a, b) 300 °C and (c, d) 400 °C

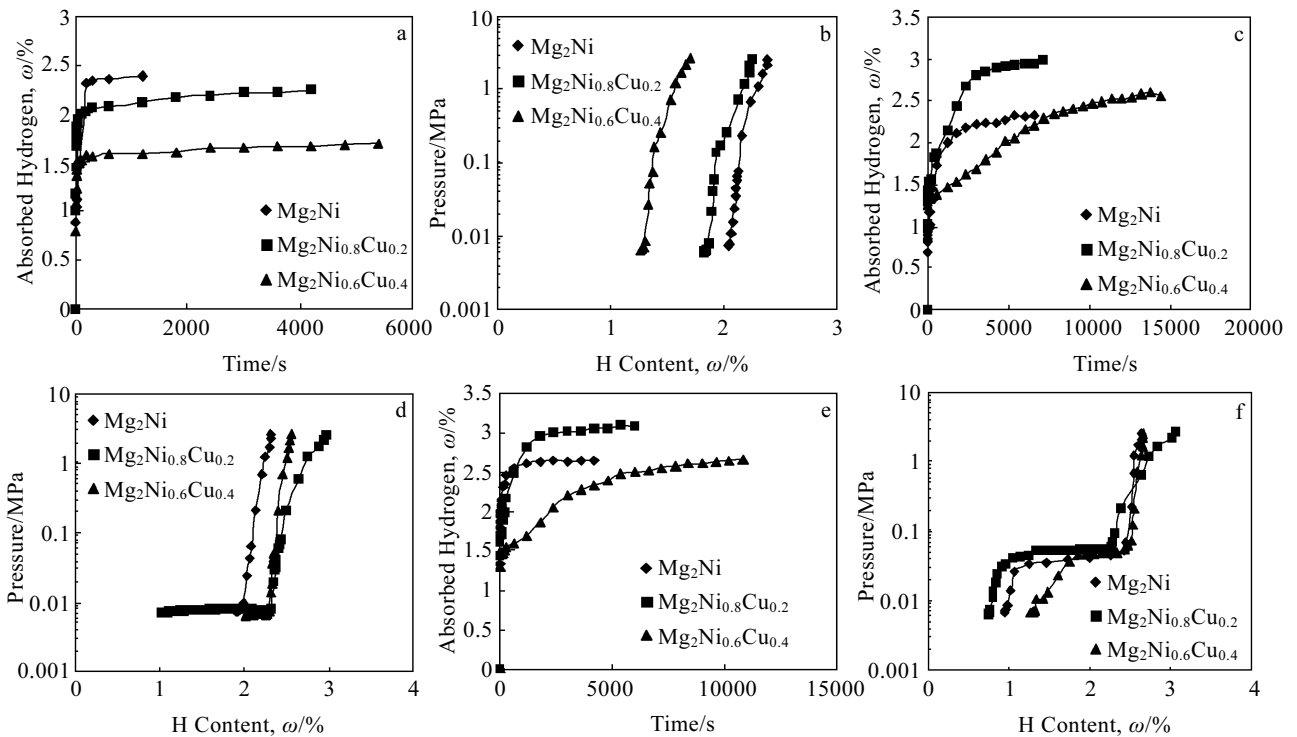


图 5 球磨后合金在 200、300 和 400 °C 的吸氢动力学曲线和放氢 PCT 曲线

Fig.5 Hydrogen absorption kinetic curves (a, c, e) and desorption P-C-isotherms (b, d, f) of the alloys after ball milling: (a, b) 200 °C, (c, d) 300 °C, and (e, f) 400 °C

添加 Cu 配比计量为 0.2 时所获得的  $Mg_2Ni_{0.8}Cu_{0.2}$  合金, 其综合储氢性能就优于添加 Cu 配比计量为 0.4 所

获得的  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$  合金。

Cu 的添加和机械球磨对  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  基合金的储氢性能的改善有明显的作用。通过对试验数据的分析可以看出,采用感应熔炼法制备的各种合金,在球磨前后,其吸放氢性能有较明显的改善,表现为吸氢速率增大,放氢温度降低,放氢平台升高。其原因,是 Cu 的添加,对合金与氢的反应有催化作用<sup>[6]</sup>,能够降低合金氢化物的生成热,使放氢温度有所降低,放氢平台略有升高,从而提高合金的吸放氢性能;球磨过程增加了合金的比表面积和晶格缺陷,提高了合金粉末的活性,使其吸放氢动力学性能得到改善<sup>[7]</sup>;球磨有利于获得非晶结构,也在一定程度上提升了合金的储氢性能<sup>[8]</sup>。

## 4 结 论

- 1) 感应熔炼法制备的  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金组织中的主相为  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  合金中的主相为  $\text{Mg}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$  合金中的主相为  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 。
- 2) 感应熔炼法制备的  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  和  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$  合金的放氢平台比  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  略高。
- 3) 感应熔炼法制备的  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  基储氢合金经过球

磨,其吸放氢温度降低,反应时间相应缩短,其中  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  合金的综合性能较  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金和  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$  合金好。

## 参考文献 References

- [1] Nohara S, Hamasaki K, Zhang S G *et al.* *J Alloy Compd*[J], 1998, 280: 104
- [2] Terzieva M, Ling G. *J Alloy Compd*[J], 1998, 267: 235
- [3] Zhang Yao(张耀), Chen Linxin(陈立新) *et al.* *Electrochimica Acta*(电化学学报)[J], 2002, 47: 1739
- [4] Orimo S, Züttel A, Ikeda K *et al.* *J Alloy Compd*[J], 1999, 295: 437
- [5] Ruggeri S, Ruoe L, Huot J *et al.* *J Power Sources*[J], 2002, 112: 547
- [6] Li L, Saita I, Saito K *et al.* *Intermetallics*[J], 2002, 10: 927
- [7] Wang Erde(王尔德), Fang Shoushi(方守狮) *et al.* *Materials Science and Technology*(材料科学与技术)[J], 1994, 3: 24
- [8] Terashita N, Takahashi M *et al.* *J Alloy Compd*[J], 1999(293-295): 556

## Hydrogen Storage Properties of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ ( $x=0, 0.2, 0.4$ ) Synthesized by Induction Melting Followed by Ball Milling

Chen Yu'an<sup>1,2,3</sup>, Huang Hua<sup>1</sup>, Fu Jie<sup>1</sup>, Guo Qing<sup>1</sup>, Pan Fusheng<sup>1,2</sup>, Deng Shiping<sup>3</sup>, Li Jiaming<sup>3</sup>, Zhao Guangming<sup>3</sup>

(1. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing 400044, China)

(3. Chongqing Instrument Materials Research Institute, Chongqing 400700, China)

**Abstract:**  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$  alloys ( $x=0, 0.2, 0.4$ ) were synthesized by two steps: induction melting and then ball milling. The composition and microstructure of the alloys were analyzed by XRD and SEM/EDX, respectively.  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  phase was observed in all of the 3 alloys. The increase of Cu amount led to the formation of  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  phase and  $\text{Cu}_{11}\text{Mg}_{10}\text{Ni}_9$  phase. The hydrogen absorption/desorption properties were tested on PCT measurement apparatus, and the results show that the hydrogen absorption/desorption properties of the alloys can be improved by the addition of Cu.

**Key words:** Mg-based hydrogen storage alloy; induction melting; ball milling; hydrogen absorption/desorption properties

Corresponding author: Chen Yu'an, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65102466, E-mail: chenyan@cqu.edu.cn