

# Hydrogen Storage Properties of Nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Ni Based Alloys Prepared by Ball-Milling

Yifu Xiong, Jingwen Ba, Wenyong Jing

Institute of Material, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan  
Email: xiongyifu@yeah.net

Received: Mar. 19<sup>th</sup>, 2017; accepted: Mar. 28<sup>th</sup>, 2017; published: Mar. 31<sup>st</sup>, 2017

## Abstract

Nanocrystalline hydrides are new class of material in which outstanding hydrogen sorption may be obtained by proper engineering of the microstructure and surface. In present work, nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Ni (wt.%) alloy powders with grain size of about 10~20 nm were prepared by high-energy ball milling, and its phase, crystal structure and hydrogen storage properties were investigated via X-ray diffraction analysis (XRD), Transmission electron microscopy (TEM) and Pressure-composition isotherms. Results on the hydrogen storage characteristics of Mg<sub>2</sub>Ni are presented. Nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Ni can readily absorb hydrogen at 523 K. The reversible hydrogen capacity is up to 3.5 wt.%. The nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Ni alloy is a promising hydrogen storage material.

## Keywords

Mg<sub>2</sub>Ni, Nanocrystalline, Hydrogen Storage

# 纳米Mg-Ni合金吸/放氢过程的热力学性能研究

熊义富, 把静文, 敬文勇

中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳  
Email: xiongyifu@yeah.net

收稿日期: 2017年3月19日; 录用日期: 2017年3月28日; 发布日期: 2017年3月31日

## 摘要

通过合理改善贮氢材料的结构和表面性能而使新型纳米氢化物材料具有显著的吸氢特性。用机械合金化法制备了Mg-Ni合金粉末, 用XRD及TEM等分析表征了球磨过程中的相和微观结构变化, 测定了纳米

文章引用: 熊义富, 把静文, 敬文勇. 纳米 Mg-Ni 合金吸/放氢过程的热力学性能研究[J]. 材料科学, 2017, 7(2): 238-242. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2017.72031>

Mg-Ni合金的热力学性能。结果表明,机械合金化能较好地制备Mg-Ni合金粉末, Mg-Ni合金粉末的尺寸在10 nm~20 nm之间; P-C等温线存在明显的坪曲线, 坪宽较大。纳米Mg<sub>2</sub>Ni合金在523 K的温度下即能吸氢。可逆吸氢容量可达3.5 wt%。总之, 纳米Mg-Ni合金有较好的贮氢性能, 具有很好的工程应用价值。

## 关键词

Mg-Ni合金, 纳米, 贮氢

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来, 在人类熟知的分子微观世界与凝聚态物体的宏观世界之间, 又开辟了一个称之为“介观”的领域。该领域的粒子尺寸范围为1~100 nm, 即纳米材料。纳米材料由于晶粒直径小、界面原子数的比例极大(约占原子总数的50%左右), 使其具有小尺寸效应(蒸汽压力大, 熔点降低)、表面效应、界面效应、量子效应及宏观量子隧道效应等, 因此纳米材料具有许多与传统材料不同的物理化学性质。

Mg基贮氢合金具有吸氢量大(MgH<sub>2</sub>为7.6 Wt%, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>为3.6 Wt%), 253℃的离解压为0.1 MPa, 电化学贮氢容量高(理论值为965 mAh/g), 密度小(1.74 g/cm<sup>3</sup>), 资源丰富(地壳中储量第六位), 价格低廉和对环境负荷小等优点, 成为最具开发前途的贮氢材料之一[1] [2] [3] [4] [5]。但是由于Mg的活性强、难于活化、在200℃~300℃下才能吸放氢、吸放氢动力学特性差和使用温度及压力难控等缺点, 因此目前贮氢方面还未能得到广泛使用。八十年代中期, 国外科学家将纳米材料概念引入贮氢材料的研究, 将纳米概念用于现有贮氢材料的改良和新型贮氢材料的开发上, 取得了较好的效果。新型纳米贮氢材料(如Mg-Ni系列纳米贮氢合金)具有成本低、活化容易、贮氢容量大、吸放氢动力学性能优异等特点[6] [7] [8] [9], 有很大的应用前景。本文采用机械合金法制备了Mg-Ni合金粉末, 较好地改善了其贮氢性能并使其具备工程应用价值。

## 2. 实验

### 2.1. 实验系统

实验系统由氢气源、贮气罐、标准计量罐、反应器、真空泵、压力传感器、真空表、压力表、阀门及不锈钢管道等组成。用标准计量罐计量气体和标定管道及其它容器体积; 用压力传感器指示吸/放氢过程的压力变化; 数据采集系统对实验数据进行实时采集与记录。实验中准确称取纳米Mg-Ni合金约3.0 g装入反应器中, 用2XZ-4B真空泵冷抽至4 Pa后, 加热至450℃继续抽空至4 Pa, 然后进行热力学性能的测试。

### 2.2. 样品制备

按化学计量比2:1准确称取原料镁粉(纯度≥99.5%, 粒度150目)和镍粉(纯度≥99.9%, 粒度250目)混合均匀, 装入高能球磨机(型号: SpEX-8000)的球磨舱内, 舱内温度控制在40℃左右。球磨不同时间后, 用X射线衍射仪(XRD 型号: Y2000)进行试样的相结构分析; 用透射电镜(TEM 型号: BRUKER EQUINOX 55)观察试样的微观形貌。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 微观结构分析

图 1 给出了 Mg-Ni 二元混合物在氩气保护下, 经过不同球磨时间(2 h、50 h)机械合金化后的 X 射线衍射图谱(XRD)。可以看出, 球磨 2 h 后, 样品的衍射峰峰形尖锐, 主相为原始六方相合金金属 Mg, 其次为 fcc 相金属 Ni; 图谱中未发现有 Mg-Ni 的特征峰出现, 说明无 Mg-Ni 生成; 继续球磨到 60 h, 其 XRD 图谱有较大的改变, 图中几乎全为 Mg-Ni 的特征峰, 且峰形存在明显的展宽, 表明合金已微晶化。反应过程中由于 Mg 量的消耗, 晶粒尺寸的减小以及微应力的引入, 导致衍射峰强度降低且明显宽化。经过 60 h 的球磨后, 产物主要为 Mg-Ni, 其晶粒尺寸显著降低, 但内应力增加, 衍射峰形变宽。用 Scherrer 公式进行计算球磨 60 h 后晶体的晶粒尺寸为 10 nm~20 nm。

图 2 给出了不同球磨时间后 Mg-Ni 合金的 TEM 照片(透射电镜型号为: 日立 H-800 型)。从图 2 中可以看出, 球磨 50 h 后, 大部分颗粒的尺寸在 50 nm 左右, 粉末的形状不规则, 从选区电子衍射花样可看出, 衍射花样都以不连续衍射环的形式出现, 说明晶粒随球磨时间的延长而逐渐细化。由于粉末纳米化, 与用 Scherrer 公式计算的晶粒尺寸相比, TEM 照片显示的粉末颗粒的尺寸要大一些, 这主要是因为球磨过程中, 由于粉末与球的相互碰撞, 在粉末变细的过程中, 产生了大量的晶格缺陷和内应力, 而微观应力和晶格畸变能导致 X 射线的衍射峰宽化。

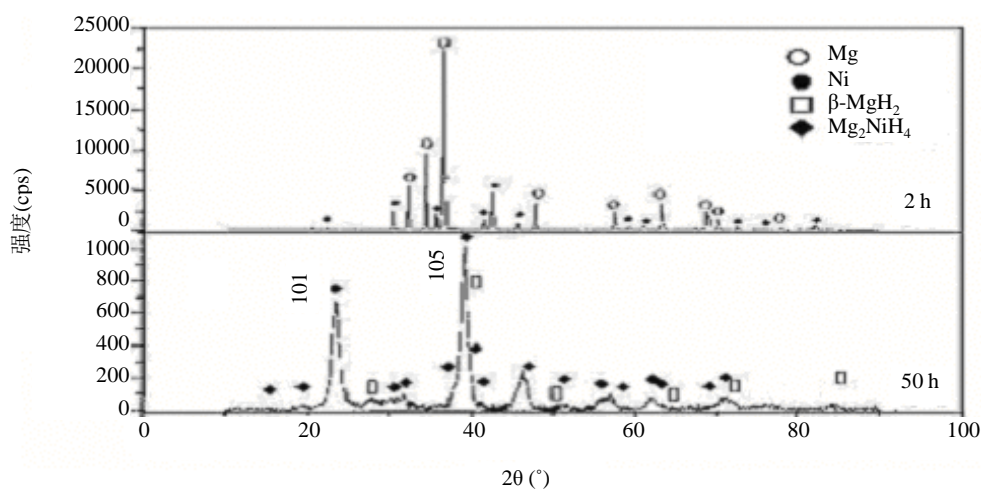


Figure 1. X-ray diffraction profiles of Mg-Ni alloys by mechanically grinding

图 1. Mg-Ni 合金的 XRD 图谱

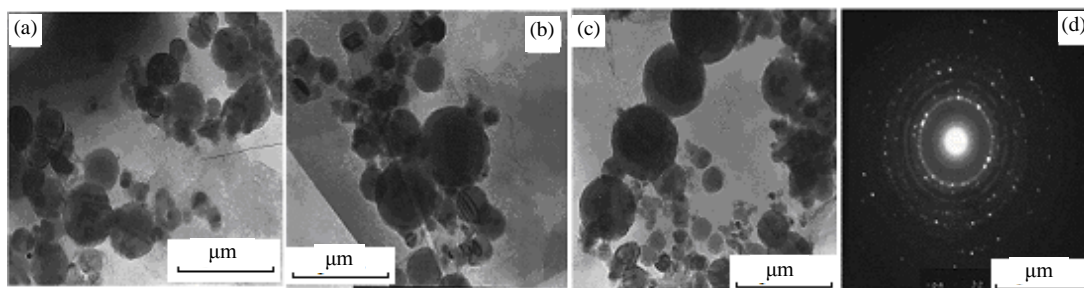


Figure 2. TEM images of Mg-Ni alloys by mechanically grinding. (a) 2 h, 120 k; (b) 10 h, 120 k; (c) 50 h, 150 k; (d) electron diffraction design (50 h)

图 2. Mg-Ni 合金的 XRD 图谱。(a) 2 h, 120 k; (b) 10 h, 120 k; (c) 50 h, 150 k; (d) 衍射环(50 h)

### 3.2. P-C 等温线的测定

图 3 给出了球磨 50 h 后纳米 Mg-Ni 合金吸/放过程的 P-C-T 曲线。从图 3 可以看出, 当吸/放氢温度在 473 K~623 K 之间时, 纳米 Mg-Ni 的 P-C-T 曲线有明显的坪曲线, 而且坪宽较长, 表明此材料有较大的吸氢容量, 从贮氢材料的贮氢性能来讲, 是较为理想的贮氢材料。随着温度的升高, 坪台压力明显增加, 且在同一温度下, 吸氢过程的坪台压力高于放氢过程的坪台压力, 表明纳米 Mg-Ni 合金在吸/放氢过程中存在滞后效应。

### 3.3. 热力学参数的计算

对于给定组成的氢化物, 温度与平衡坪台压力的依赖关系可用 Van't Hoff 方程描述为:

$$\ln(P_{H_2}) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

式中:  $P$  为某温度点的坪台压力(Pa);  $\Delta H$  为平衡体系的热力学焓变( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $\Delta S$  为平衡体系的热力学熵变( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ );  $R$  为摩尔气体常数。

由图 3 的实验结果, 可以得出  $\lg(P/0.1\text{MPa})-1/T$  的关系图(图 4)。根据直线的斜率和截距, 由式(2)可计算平衡体系的热力学焓  $\Delta H$  和熵  $\Delta S$ 。在温度为 423 K~623 K 的范围内, 吸氢时:  $\Delta H = 73.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 134.26 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 放氢时:  $\Delta H = 76.44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 137.34 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。由此可得出吸放氢时坪台压力与温度的 Van't Hoff 关系:

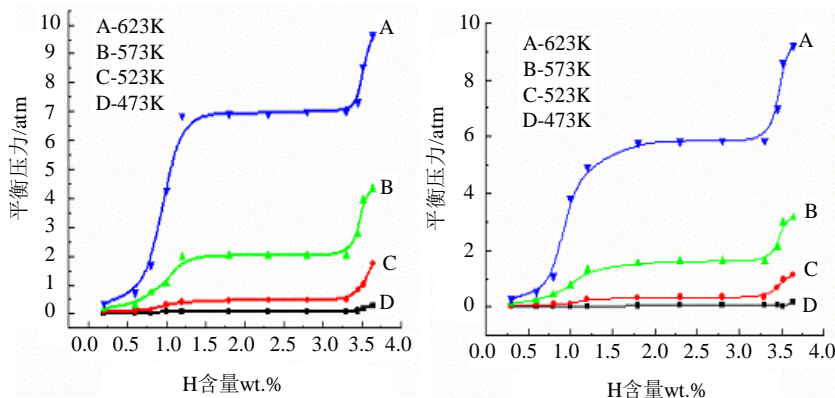


Figure 3. The pressure-content isotherm of hydrogen absorption and desorption for nanocrystalline Mg-Ni alloy

图 3. 纳米 Mg-Ni 合金的 P-C 等温线

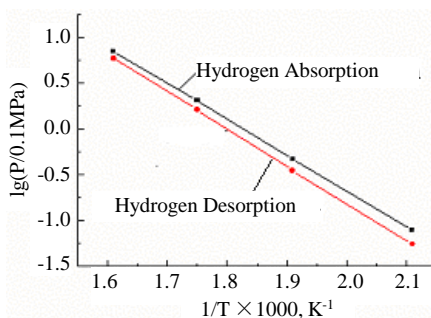


Figure 4. The Van't Hoff curve during hydrogen absorption and desorption

图 4. 纳米 Mg-Ni 合金吸/放氢的 Van't Hoff 曲线

吸氢时:

$$\lg(P/0.1\text{MPa}) = -3843/T + 7.012 \quad (3)$$

放氢时:

$$\lg(P/0.1\text{MPa}) = -3992/T + 7.173 \quad (4)$$

#### 4. 结论

通过实验, 得出以下结论:

1) 用机械合金化法制备了 Mg-Ni 合金粉末, 其晶粒尺寸 10 nm~20 nm 之间, XRD 和 TEM 分析结果显示, 随着球磨时间的增加, 衍射峰形变宽, 粉末的尺寸降低, 且粉末形状不规则, 衍射花样呈现不连续的衍射环。

2) 纳米 Mg-Ni 合金的 P-C 等温线存在明显的坪曲线, 坪宽较大。

3) 总体来看, 纳米 Mg-Ni 合金贮氢性能较好, 具有很好的工程应用价值。

#### 致 谢

本课题在实施过程中得到了北京有色金属研究院蒋利军、中国工程物理研究院陈长安、郎定木等的大力支持与帮助, 在此一并感谢!

#### 参考文献 (References)

- [1] Zaluski, L., Zaluska, A. and Strom-Olsen, J.O. (1995) Hydrogen Absorption in Nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Ni Form by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, **217**, 245-249. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01348-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01348-9)
- [2] Oeimo, S. and Fujii, H. (1996) Hydriding Properties of the Mg<sub>2</sub>Ni-H System Synthesized by Reactive Mechanical Grinding. *Journal of Alloys and Compounds*, **232**, L16-L19. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02079-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02079-9)
- [3] Berlouis, L.E.A., Cabrera, E., Hall-Barientos, E., et al. (2000) A Thermal Analysis Investigation of the Hydriding Properties of Nanocrystalline Mg-Ni Based Alloys Prepared by High Energy Ball Milling. *Journal of Alloys and Compounds*, **305**, 82-89. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00711-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00711-8)
- [4] Zaluski, L., Zaluska, A. and Strom-Olsen, J.O. (1997) Nanocrystalline Metal Hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, **253-254**, 70-79. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02985-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02985-4)
- [5] Oeimo, S., Fujii, H. and Yoshino, T. (1995) Reactive Mechanical Grinding of ZrNi under Various Partial Pressures of Hydrogen. *Journal of Alloys and Compounds*, **217**, 287-294. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01354-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01354-3)
- [6] Oeimo, S., Fujii, H., Ikeda, K., et al. (1997) Hydriding Properties of a Nano-/Amorphous-Structure Mg-Ni-H System. *Journal of Alloys and Compounds*, **253-254**, 94-97. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02995-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02995-7)
- [7] Holtz, R.L. and Imam, M.A. (1997) Hydrogen Storage Capacity of Submicron Magnesium-Nickel Alloys. *Journal of Materials Science*, **32**, 2267-2274. <https://doi.org/10.1023/A:1018572116447>
- [8] Wang, X.L. and Suda, S. (1992) Kinetics of the Hydriding-Dehydriding Reactions of the Hydrogen-Metal Hydride Systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, **17**, 139-147. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90204-A](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90204-A)
- [9] Balasubramaniam, R. (1997) Hysteresis in Metal-Hydrogen Systems. *Journal of Alloys and Compounds*, **253-254**, 203-206. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02894-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02894-0)

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)