

# Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合添加剂对 Mg<sub>2</sub>Ni 电化学储氢性能的影响

Effects of Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Composite Additives  
on Electrochemical Hydrogen Storage  
Performances of Mg<sub>2</sub>Ni

张国芳<sup>1,2</sup>, 张羊换<sup>2</sup>, 许剑轶<sup>1</sup>, 侯忠辉<sup>1</sup>

(1 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010;

2 内蒙古科技大学 工业技术研究院, 内蒙古 包头 014010)

ZHANG Guo-fang<sup>1,2</sup>, ZHANG Yang-huan<sup>2</sup>, XU Jian-yi<sup>1</sup>, HOU Zhong-hui<sup>1</sup>

(1 School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 2 Industrial Technology Research Institute, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

**摘要:** 以 Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 为复合添加剂, 研究添加剂对球磨 Mg<sub>2</sub>Ni 合金的微观结构及电化学储氢性能的影响。结果表明: 添加剂能够改变材料非晶与纳米晶结构的比例, 复合材料的粒度分布均匀, 但添加 Ni-5%CeO<sub>2</sub> 的样品存在少量团聚现象。含有添加剂的样品具有更高的最大放电容量及更好的循环稳定性; 添加剂均可有效提高复合材料的充放氢动力学性能, 改善材料表面电荷转移能力及电化学反应的可逆性, 提高合金内部 H 原子的扩散速率。其中 Ni-5%CeO<sub>2</sub> 添加剂对提高复合材料动力学性能的催化效果最好。

**关键词:** 稀土氧化物; Mg<sub>2</sub>Ni; 电化学性能; 动力学性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.000345

**中图分类号:** TG139.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2017)11-0072-06

**Abstract:** The Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as composite additives, Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> composites were prepared by the ball milling method. The effects of different additives on the structure, morphology, electrochemistry and kinetic properties of Mg<sub>2</sub>Ni alloy were studied systematically. The results show that composite additives can improve the proportion of amorphous and nanocrystalline structure of Mg<sub>2</sub>Ni alloy. The particle size is homogeneous but the agglomeration is observed in the sample with Ni-5%CeO<sub>2</sub> additives. The composites with additives show higher maximum discharge capacity and better cycle stabilities. All of these three kinds of composite additives can improve the kinetic properties of the composites effectively, including optimizing the charge-transfer ability, the reversibility of the electrochemical reaction on the alloy surface, and enhancing the diffusion coefficients of H atoms in the bulk of alloy. Among these three kinds of additives, Ni-5%CeO<sub>2</sub> additive shows the best catalysis effect on promoting the kinetic properties of the composites.

**Key words:** rare earth oxide; Mg<sub>2</sub>Ni; electrochemical performance; kinetic property

目前所知众多储氢合金体系中, Mg 基合金具有相对较高的储氢容量, 可以作为制作高容量镍氢电池的负极材料。但 Mg 基合金在作为镍氢电池负极时仍存在一些缺点, 如形成的氢化物稳定性过高而导致放电困难, 合金在碱性电解质溶液中易被腐蚀而使其循环稳定性差等。为此, 人们对 Mg 基合金采取了多种改性措施, 包括将 Mg 基合金进行纳米化处理<sup>[1-3]</sup>, 向

合金中加入添加剂而形成复合材料等。研究表明, 添加剂可明显优化 Mg 基合金的吸放氢动力学, 提高合金的综合储氢性能。至今, Mg 基合金中加入的添加剂种类繁多, 包括金属<sup>[4]</sup>、金属氧化物<sup>[5,6]</sup>、卤化物<sup>[7,8]</sup>及金属间化合物<sup>[9]</sup>等。添加方式包括球磨包覆或化学法添加等。对添加剂的作用机理研究提出了多种解释<sup>[10,11]</sup>, 例如, 加快合金表面的 H<sub>2</sub> 分子解

离为 H 原子的速率;提高 H 原子进入合金内部或溢出的效率,添加剂为 H 在合金中的扩散创造更多的途径,减小 H 的扩散阻力;通过活化合金表面,加快 H<sub>2</sub> 的吸附及解离速率;添加剂中的电子与 Mg—H 键发生电子交互作用,进而改变合金吸放氢的原有反应路径等。

通过对铸态 Mg 基合金进行球磨处理,能够有效降低 Mg 基合金的颗粒尺寸,明显增大合金的比表面积,缩短 H 原子的扩散路径,进而显著提高合金表面的催化活性和动力学性能。研究表明:一方面,适量 Ni 粉的添加对提高合金的放电容量、初始活化性能和循环稳定性等有良好的促进作用<sup>[12,13]</sup>;另一方面,稀土元素具有特殊的 4f 电子结构,表现出优良的催化性能。近年来关于稀土化合物作为储氢合金催化剂的相关研究已经逐渐引起人们的关注。陶明大等<sup>[14]</sup>研究表明,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可提高 AB<sub>5</sub> 型储氢合金电极的电化学性能。田瑞珍等<sup>[15]</sup>发现,Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可抑制 A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> 型 La-Mg-Ni 系储氢合金电极表面的腐蚀,提高合金的循环稳定性及高倍率放电性能。Tanaka 等<sup>[16]</sup>研究表明,Er、Tm、Yb 及 Lu 等稀土元素的氧化物也能够增强合金电极的耐腐蚀性及高温下的循环寿命。Singh 等<sup>[17]</sup>研究了纳米 CeO<sub>2</sub> 催化剂 MgH<sub>2</sub> 的催化机理,提出 CeO<sub>2</sub> 晶格中存在的空位可在放氢过程起到催化作用。张国芳等<sup>[18,19]</sup>的研究表明,纳米 CeO<sub>2</sub> 基固溶体可提高 Mg<sub>2</sub>Ni 的电化学储氢性能及动力学性能。目前关于 Mg 基储氢合金的研究大多是针对合金的气态吸放氢性能,但由于 Mg 基合金具有较高的储氢容量,将其作为大容量镍氢电池的负极材料开发同样具有重要意义。

球磨过程中,Ni 粉的添加有助于提高 Mg 基合金的非晶纳米晶程度及电催化活性;在此基础上,进一步添加少量氧化物催化剂可以更加有效提高合金的储氢性能。因此,将 Ni 粉与氧化物催化剂相结合形成复合型添加剂,是一种优化储氢合金性能的有效方式。为了系统研究轻稀土氧化物催化剂及 Ni 粉对 Mg 基合金性能的综合影响,本工作以金属单质 Ni 及稀土氧化物(CeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)按一定比例相结合作为复合型添加剂,将其与 Mg<sub>2</sub>Ni 合金混合进行球磨,研究添加剂对 Mg<sub>2</sub>Ni 合金电化学储氢性能及电化学动力学特征的影响及其作用机理。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 样品的合成

铸态 Mg<sub>2</sub>Ni 合金通过中频感应炉进行熔炼制备。

将铸态 Mg<sub>2</sub>Ni 合金粉、Ni 粉、稀土氧化物(CeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,均为分析纯)按质量比 1:1:0.05 充分混合后放入球磨罐,与球磨钢球按照球料质量比为 40:1 的比例球磨 40h,球磨转速为 350r/min。

### 1.2 结构及性能表征

样品的结构通过 D/max2400 进行 X 射线衍射(XRD)分析,CuK<sub>α</sub>,扫描速率为 4(°)/min;球磨样品的形貌采用扫描电镜(SEM,QUANTA 400)进行观察。合金电极制备过程:首先,将球磨所得复合材料与羰基镍粉按照 1:4 的比例混合均匀,将总质量为 1g 的混合粉体放入直径为 15mm 的圆柱模具中,于 20MPa 下进行压片,保压 5min 后取出圆片,将其用泡沫镍包裹,以 Ni 带为连接线制成负极进行测试,测试过程中的有效质量为 Mg<sub>2</sub>Ni 合金的实际质量,环境测试温度保持在 30℃。样品的电化学储氢性能采用蓝电电池测试系统进行测试,以 40mA·g<sup>-1</sup> 的恒定电流密度进行充放电循环测试。高倍率性能的测试是在满充电状态下放电,电流密度分别为 40,80,120,160,200mA·g<sup>-1</sup>。材料的动力学性能在 PARSTAT2273 电化学工作站上进行测定,电极活化后在放电深度为 50%条件下分别测试交流阻抗、线性极化及动电位极化曲线。其中电化学交流阻抗谱是在频率扫描范围为 10kHz~5.0mHz、电位扰动幅度为 5mV 的条件下进行;线性极化的测试条件是电压扫描范围为 -5~5mV(相对于开路电位),扫描速率为 0.1mV/s;动电位极化曲线的扫描速率为 5mV/s。测试可同时得到阴极和阳极的极化曲线,其中阳极极化曲线的峰值电流密度即为极限电流密度  $I_L$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 组织结构

图 1 为球磨 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(CeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合材料的 XRD 谱图。可知,与铸态 Mg<sub>2</sub>Ni 合金相比,Mg<sub>2</sub>Ni 与 Ni 粉混合球磨 40h 后,XRD 衍射峰发生明显宽化,归属于 Mg<sub>2</sub>Ni 合金的衍射峰已经宽化成为“馒头峰”,表明 Ni 粉在球磨中可以有效降低 Mg<sub>2</sub>Ni 合金粉末颗粒尺寸,促使合金形成非晶纳米晶结构,但此时对应于 Ni 粉的衍射峰较尖锐,说明 Ni 粉仍呈晶态。当添加剂为 Ni-5%CeO<sub>2</sub> 时,球磨复合材料中观察不到 Ni 的尖峰,证明合金样品的非晶纳米晶比例得到提高,Ni 粉的粒度明显减小而形成非晶纳米晶;当添加剂为 Ni-5%Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时,对应于 Ni 的 XRD 衍射峰微弱,几乎被隐藏于宽峰中,说明 Ni-5%Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够起到促进 Mg<sub>2</sub>Ni 合金及 Ni 粉发生非晶纳米化;

而以 Ni-5%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为添加剂的样品中依然可以观察到明显的 Ni 的尖峰。以上结果表明,与单一 Ni 粉作为添加剂相比,Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合添加剂会进一步提高合金的非晶化程度,其原因在于稀土氧化物具有较大硬度,在球磨过程中能有助于合金颗粒的细化;同时,稀土氧化物包覆在合金表面,还可防止高能球磨过程中合金的重新焊接。其中Ni-5%CeO<sub>2</sub> 复合型添

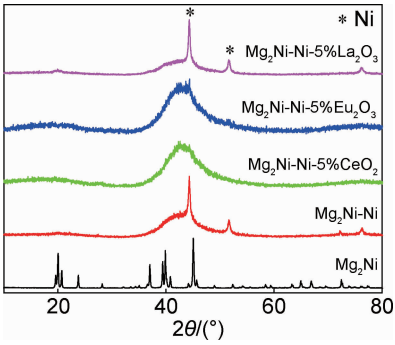


图 1 球磨 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合材料 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of ball milled Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> composites

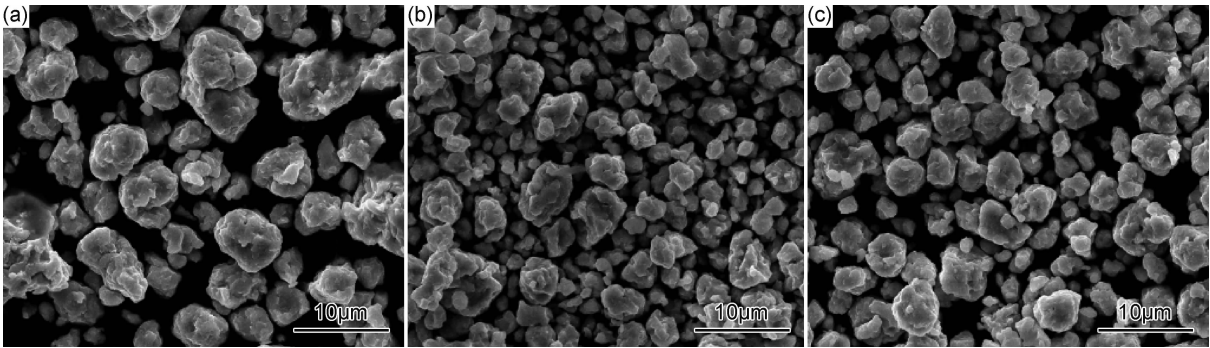


图 2 球磨 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合材料的 SEM 像 (a)CeO<sub>2</sub>;(b)Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;(c)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 2 SEM images of ball milled Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> composites (a)CeO<sub>2</sub>;(b)Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;(c)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2.3 电化学储氢性能

2.3.1 电化学循环稳定性

球磨复合材料样品的最大放电容量及循环稳定性通过恒流充放电测试进行表征。图 3 为球磨 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合材料电化学循环稳定性和最大放电容量及 20 次循环后的容量保持率。可知,样品最大放电容量由大到小的顺序为 CeO<sub>2</sub>(779mAh·g<sup>-1</sup>)>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(757mAh·g<sup>-1</sup>)>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(736mAh·g<sup>-1</sup>)>Ni(676mAh·g<sup>-1</sup>),样品经过 20 次循环后容量保持率 S<sub>20</sub>(S<sub>20</sub>=C<sub>20</sub>/C<sub>max</sub>×100%,其中,C<sub>20</sub>和 C<sub>max</sub> 分别为第 20 次循环的放电容量及最大放电容量)由大到小顺序为 CeO<sub>2</sub>(25.5%)>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(24.5%)>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(23.8%)>Ni(10.6%)。与纯 Ni 粉添加剂相比,复合型添加剂均可使样品的电化学容量及循环稳定性得到明显提升,其中 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%CeO<sub>2</sub> 样品的电化学储氢性能最

佳。以上结果与 XRD 表征结果一致,样品的非晶纳米晶含量越高,其最大放电容量也越高,在添加剂的作用下,球磨所形成的纳米晶或非晶态合金具有无序化结构,存在大量界面和缺陷,有助于加快 H 原子的进出速率,因此具有更高的放电容量。Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合型添加剂对 Mg<sub>2</sub>Ni 电化学性能的催化效果要优于单独添加 Ni 粉的样品,说明稀土氧化物对 Mg 基合金储氢电化学性能具有良好的促进作用。

2.2 形貌分析

图 2 为球磨 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 复合材料样品的 SEM 像。可知,样品的颗粒尺寸都较小,粒度大小分布均匀。结合 XRD 表征结果可知,Ni-5%CeO<sub>2</sub> 复合型添加剂可促使 Mg<sub>2</sub>Ni 合金形成更高比例的非晶纳米晶结构,合金的表面活性高,导致样品颗粒有明显的团聚现象发生,SEM 像为团聚后的样品形貌。含 CeO<sub>2</sub> 样品的团聚颗粒尺寸为 5μm 左右,含 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的粒度为 2μm,含 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品颗粒尺寸为 3μm,说明后 2 种复合材料的团聚现象不明显。

佳。以上结果与 XRD 表征结果一致,样品的非晶纳米晶含量越高,其最大放电容量也越高,在添加剂的作用下,球磨所形成的纳米晶或非晶态合金具有无序化结构,存在大量界面和缺陷,有助于加快 H 原子的进出速率,因此具有更高的放电容量。Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合型添加剂对 Mg<sub>2</sub>Ni 电化学性能的催化效果要优于单独添加 Ni 粉的样品,说明稀土氧化物对 Mg 基合金储氢电化学性能具有良好的促进作用。

2.3.2 高倍率放电性能

材料的电化学储氢动力学性能可通过高倍率放电(High Rate Discharge,HRD)性能进行考察,HRD=C<sub>i</sub>/C<sub>40</sub>×100%,其中,C<sub>i</sub>及 C<sub>40</sub> 分别表示放电电流密度为 i 及 40mA·g<sup>-1</sup>时的放电容量。放电电流密度的变大将引起合金容量的降低,因此 HRD 还可反映出合金对放电电流密度变化的敏感性。

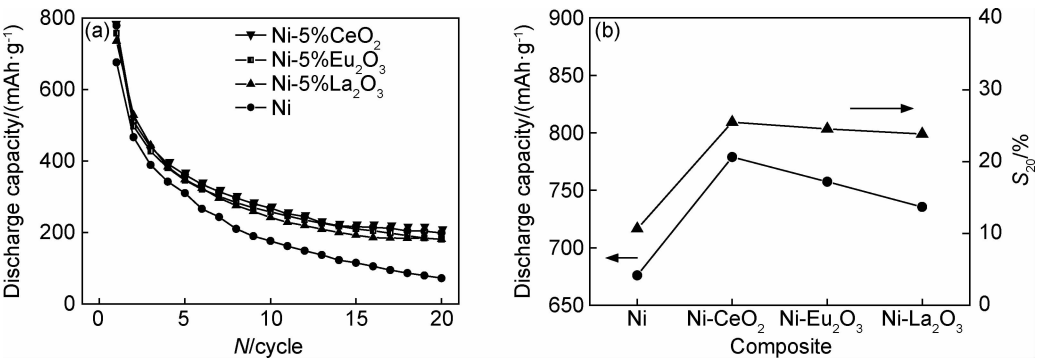


图 3 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合材料电化学循环稳定性(a)和最大放电容量及 20 次充放电循环后的容量保持率(b)  
Fig. 3 Electrochemical cycle stability of Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> composites (a) and the maximum discharge capacity, the capacity retention rate after cycled for 20 times(b)

图 4 为 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合材料的高倍率放电性能。可知,随着放电电流密度的增大,电极的放电容量逐渐减小,含不同添加剂材料的 HRD 降低程度有所不同。含有 Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合型添加剂样品的高倍率性能均优于单独添加 Ni 粉的样品。其中添加剂为 Ni-5%CeO<sub>2</sub> 的样品具有最优的大电流放电容量保持率,添加剂为 Ni-5%Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的高倍率性能则稍高于 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。影响高倍率放电性能的主要因素包括两方面:即合金表面的电荷转移能力和合金内部的氢原子扩散情况。

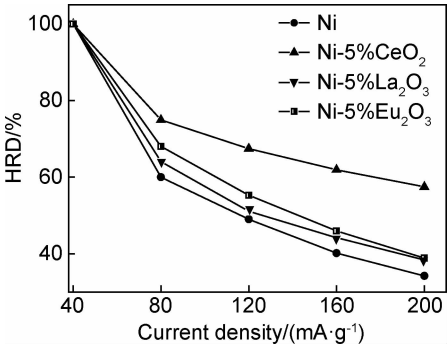


图 4 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合材料的高倍率放电性能  
Fig. 4 HRD properties of Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> composites

2.3.3 电化学交流阻抗

电化学交流阻抗谱通常包括 3 部分,即高频区和中频区的两个半圆弧和低频区的斜线。高频区的小容抗弧对应于合金粉与集流体间的接触电阻,中频区的大圆弧反映了合金表面的电荷转移电阻,而低频区的直线表示合金内氢原子的扩散情况。中频区的圆弧半径越大,表示合金电极的电荷转移电阻越高<sup>[20]</sup>。本工作主要考察表征合金电极表面电荷迁移过程的中频区容抗弧的变化情况,即材料表面电荷转移电阻  $R_{ct}$  的大小。

图 5 为球磨 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 复合材料的电化学阻抗谱。与添加剂为纯 Ni 粉的样品相比,含有 Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合型添加剂样品的中频区半圆弧均明显减小,说明复合型添加剂可有效提高合金表面的电荷转移能力。通过对比不同添加剂对合金  $R_{ct}$  的影响趋势可知,将 Ni-5%CeO<sub>2</sub> 作为添加剂时,复合材料显示出较高的表面电荷转移能力,含 Ni-5%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Ni-5%Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的交流阻抗中频区半圆弧相似。添加剂能够提高材料表面活性,其原因,一方面是由于含有添加剂样品的非晶纳米晶所占比例高,因此合金的比表面积大,表面的电催化活性提高;同时,合金内部缺陷浓度的增大,H 原子进入合金内的通道多,阻力变小,动力学性能得到优化,另一方面,材料表面的稀土氧化物具有催化活性,在合金与氢的吸附及解离反应中起到活化的作用,从而提高了合金的表面电荷转移能力。

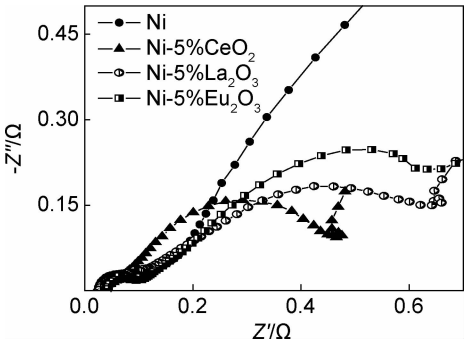


图 5 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合材料的电化学交流阻抗谱  
Fig. 5 Electrochemical impedance spectroscopy of Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> composites

2.3.4 交换电流密度表征

交换电流密度( $I_0$ )的大小是衡量材料表面活性大小的一个重要指标, $I_0$  的值可通过测试样品的线性极化曲线得到。图 6 为球磨 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合材料的线性极化曲线。可知,样品交换电流密度  $I_0$  的

变化趋势随添加剂的不同而有所区别。含 Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合型添加剂样品的  $I_0$  值均高于添加剂为单一 Ni 粉的样品,而含 Ni-5%CeO<sub>2</sub> 添加剂样品的  $I_0$  值最高,即材料表面电化学反应的可逆程度高<sup>[21]</sup>。该结果与交流阻抗结论一致,说明稀土氧化物添加剂可以催化提高合金材料表面活性,催化活性顺序为 CeO<sub>2</sub> > Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni。

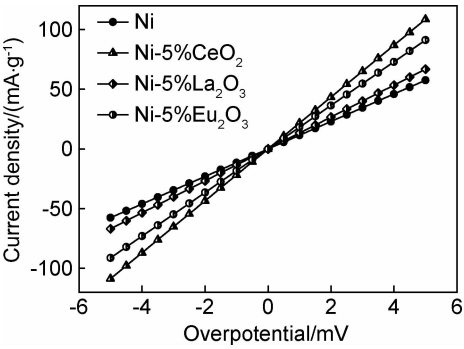


图 6 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合材料的线性极化曲线  
Fig. 6 Linear polarization curves of Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> composites

2.3.5 极限电流密度

通过比较极限电流密度  $I_L$  的大小可以考察材料内部 H 扩散的难易程度。 $I_L$  越大,表示电荷在材料内部的迁移速率越快。图 7 为 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合材料的动电位极化曲线。可知,与添加单一 Ni 粉的样品相比,含复合型添加剂样品的极限电流密度均得到明显提高,极限电流密度  $I_L$  的大小关系为 CeO<sub>2</sub> > Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。即 CeO<sub>2</sub> 在提高氢原子在 Mg<sub>2</sub>Ni 合金体相内的扩散速率方面显示出最佳的催化作用。

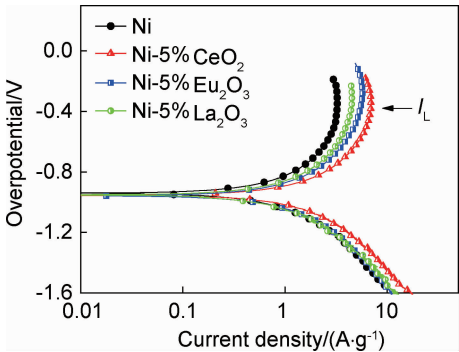


图 7 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合材料的动电位极化曲线  
Fig. 7 Potential dynamic polarization curves of Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> composites

综合以上动力学性能表征结果可知,样品的高倍率放电性能由合金的表面活性及 H 原子在合金晶格内的传递速率共同决定。

2.3.6 添加剂作用机理

Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 复合型添加剂对合金电化学及动力学性能的影响作用可归因于以下原因:首先,复合型添加剂可以有效提高合金的非晶纳米晶含量,增大合金的比表面积及晶格缺陷浓度,从而提高合金的表面活性;其次,稀土氧化物具有较好的催化活性,能提高复合材料的吸氢速率及氢化物的解离速率,对合金的表面活性及合金内部电荷传输起到催化作用;最后,在 3 种添加剂中,催化活性由大到小的顺序为 CeO<sub>2</sub> > Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,催化剂的催化活性大小主要与其自身的化学性质及微观结构等因素有关。Oelerich 等<sup>[22]</sup>的研究提出,具有可变价态的金属氧化物可表现出更好的催化作用,其原因在于多价态金属氧化物可提高催化剂与氢之间的电子交换反应,从而加速吸放氢反应速率。本工作所研究的 3 种催化剂中,CeO<sub>2</sub> 中的 Ce 离子易发生 Ce<sup>3+</sup> 与 Ce<sup>4+</sup> 转换,因此可起到优化电荷转移速率的作用以及与 H 发生电子交互作用<sup>[14,22]</sup>,CeO<sub>2</sub> 为萤石立方型敞型结构,其晶格中存在许多八面体空位,能够允许离子快速扩散,在充放电过程中,H 原子可优先选择通过 CeO<sub>2</sub> 作为通道,提高 H 在合金的表面及体相内的传输速率,同时,添加 CeO<sub>2</sub> 添加剂的复合材料的非晶纳米晶比例最高,因此,CeO<sub>2</sub> 具有最佳催化活性。Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化性能居中,一方面是由于 Eu<sup>3+</sup> 中的 4f 电子数为 6,在氢的吸附及解离过程中,活性较高的 4f 电子可与 H 发生电子交互作用<sup>[22]</sup>,反应过程中的 Eu 离子还有可能从 Eu<sup>3+</sup> 还原为 Eu<sup>2+</sup>,从而起到较好的催化效果,同时,如 SEM 结果所示,含 CeO<sub>2</sub> 的复合材料的颗粒尺寸最小,复合材料的活性也得到了提高;而 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的 La<sup>3+</sup> 的 4f 电子数为 0,因此反应过程中的电子交互作用较弱,且复合材料的颗粒尺寸较大,导致其催化活性偏低。

3 结论

- (1) 复合型添加剂 Ni-5%RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 均可有效促进合金形成非晶纳米晶结构,其中 Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-5%CeO<sub>2</sub> 复合材料的非晶纳米晶比例最高。
- (2) 在高能球磨下,添加剂包覆复合材料催化性能的大小由多种因素决定,包括材料粒度大小,表面缺陷含量,添加剂的微观晶体结构以及稀土离子的微观电子结构等,其中催化剂的易变价特性及复合材料的非晶纳米晶比例起决定作用。3 种稀土氧化物的催化活性由大到小的顺序为 CeO<sub>2</sub> > Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

参考文献

[1] IMAMURA H, MASANARI K, KUSUHARA M, et al. High hy-



- drogen storage capacity of nanosized magnesium synthesized by high energy ball-milling[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2005, 386(1/2): 211—216.
- [2] WAGEMANS R W, LENTHE J H, JONGH P E, et al. Hydrogen storage in magnesium clusters: quantum chemical study[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 16675—16680.
- [3] 张同环, 周仕学, 牛海丽, 等. 碳助磨制备纳米镁铝储氢合金的结构及储氢性能研究[J]. *材料工程*, 2015, 43(3): 48—53.  
ZHANG T H, ZHOU S X, NIU H L, et al. Microstructure and hydrogen storage properties of nanostructured Mg-Al alloy from reactive milling with carbon as milling aid[J]. *Journal of Materials and Engineering*, 2015, 43(3): 48—53.
- [4] ZHONG H C, WANG H, OUYANG L Z, et al. Microstructure and hydrogen storage properties of Mg<sub>2</sub>Sn nanocomposite by mechanical milling[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, 509(11): 4268—4272.
- [5] JUNG K S, LEE E Y, LEE K S. Catalytic effects of metal oxide on hydrogen absorption of magnesium metal hydride[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2006, 421(1/2): 179—184.
- [6] SONG M Y, BOBET J L, DARRIET B. Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2002, 340(1/2): 256—262.
- [7] MALKA I E, BYSTRZYCKI J, PŁOCINSKI T, et al. Microstructure and hydrogen storage capacity of magnesium hydride with zirconium and niobium fluoride additives after cyclic loading [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, 509(Suppl 2): 616—620.
- [8] MALKA I E, CZUJKO T, BYSTRZYCKI J. Catalytic effect of halide additives ball milled with magnesium hydride[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(4): 1706—1712.
- [9] LIANG G, BOILY S, HUOT J, et al. Hydrogen absorption properties of a mechanically milled Mg-50 wt. % LaNi<sub>5</sub> composite[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 1998, 268(1/2): 302—307.
- [10] OELERICH W, KLASSEN T, BORMANN R. Comparison of the catalytic effects of V, V O, VN, and VC on the hydrogen sorption of nanocrystalline Mg [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2001, 322(1/2): 5—9.
- [11] 蔡浩, 顾昊, 朱云峰, 等. 催化剂对镁基储氢材料储氢性能影响的研究进展[J]. *材料导报*, 2008, 22(11): 115—119.  
CAI H, GU H, ZHU Y F, et al. Research progress in the influence of catalysts on hydrogen storage property of magnesium-based hydrogen storage materials[J]. *Mater Rev*, 2008, 12(11): 115—119.
- [12] KOHNO T, YAMAMOTO M, KANDA M. Electrochemical properties of mechanically ground Mg<sub>2</sub>Ni alloy [J]. *J Alloys Comp*, 1999, 293/295: 643—647.
- [13] 张国芳, 许剑轶, 张胤, 等. 球磨参数及 Ni 比例对 Mg<sub>2</sub>Ni 合金储氢性能影响研究[J]. *内蒙古科技大学学报*, 2014, 33(4): 323—327.  
ZHANG G F, XU J Y, ZHANG Y, et al. Research on the effect of Ni addition and ball milling time on the hydrogen storage properties of Mg<sub>2</sub>Ni alloy[J]. *J Inner Mongolia Univ Sci Tech*, 2014, 33(4): 323—327.
- [14] 陶明大, 陈云贵, 闫康平, 等. 稀土氧化物对贮氢合金电极电化学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(4): 552—556.  
TAO M D, CHEN Y G, YAN K P, et al. Effect of rare earth oxides on the electrochemical performance of hydrogen storage electrode[J]. *Rare Metal Mat Eng*, 2005, 34(4): 552—556.
- [15] 田瑞珍, 罗永春, 高志杰, 等. 稀土氧化铈对 La-Mg-Ni 系 A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> 型储氢合金电极性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2012, 30(4): 442—450.  
TIAN R Z, LUO Y C, GAO Z J, et al. Effect of ytterbium oxide on electrode properties of La-Mg-Ni based A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> type hydrogen storage alloy[J]. *J Chin Soc Rare Earths*, 2012, 30(4): 442—450.
- [16] TANAKA T, KUZUHARA M, WATADA M, et al. Effect of rare earth oxide additives on the performance of NiMH batteries [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2006, 408/412: 323—326.
- [17] SINGH R K, SADHASIVAM T, SHEEJA G I, et al. Effect of different sized CeO<sub>2</sub> nano particles on decomposition and hydrogen absorption kinetics of magnesium hydride[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38(14): 6221—6225.
- [18] 张国芳, 张羊换, 许剑轶, 等. Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-xCeO<sub>2</sub> 复合材料储氢性能研究[J]. *稀有金属*, 2014, 38(6): 1035—1042.  
ZHANG G F, ZHANG Y H, XU J Y, et al. Hydrogen storage properties of Mg<sub>2</sub>Ni-Ni-xCeO<sub>2</sub> composites[J]. *Chin J Rare Met*, 2014, 38(6): 1035—1042.
- [19] 张国芳, 张羊换, 刘卓承, 等. CeO<sub>2</sub> 基固溶体对 Mg<sub>2</sub>Ni 合金储氢动力学性能的影响研究[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(12): 1241—1245.  
ZHANG G F, ZHANG Y H, LIU Z C, et al. Effect of CeO<sub>2</sub>-based solid solutions on hydrogen storage kinetic properties of Mg<sub>2</sub>Ni alloy[J]. *J Inorg Mater*, 2014, 29(12): 1241—1245.
- [20] KURIYAMA N, SAKAI T, MIYAMURA H, et al. Electrochemical impedance and deterioration behavior of metal hydride electrodes[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 1993, 202(1/2): 183—197.
- [21] NOTTEN P, HOKKELING P. Double-phase hydride forming compounds: a new class of highly electrocatalytic materials[J]. *J Electrochem Soc*, 1991, 138(7): 1877—1885.
- [22] OELERICH W, KLASSEN T, BORMANN R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2001, 315(1): 237—242.

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51501095); 内蒙古自然科学基金资助项目(2017MS(LH)0516); 内蒙古科技大学材料与冶金学院青年人才孵化器平台资助项目(2014CY012)

**收稿日期:**2016-03-24; **修订日期:**2017-04-14

**通讯作者:**张国芳(1981—), 女, 副教授, 博士, 研究方向: 储氢材料, 联系地址: 内蒙古包头市昆区阿尔丁大街 7 号内蒙古科技大学材料与冶金学院(014010), E-mail: afang1001@126.com

(本文责编: 王 晶)