

# Mg<sub>22</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>2</sub> 储氢合金的放氢性能

Dehydrogenation properties of Mg<sub>22</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>2</sub>  
hydrogen storage alloy

孙 昊,贾凯波,赵凤光,张羊换,任慧平

(内蒙古科技大学 材料与冶金学院,内蒙古 包头 014010)

SUN Hao,JIA Kai-bo,ZHAO Feng-guang,

ZHANG Yang-huan,REN Hui-ping

(School of Materials and Metallurgy,Inner Mongolia University of  
Science and Technology,Baotou 014010,Inner Mongolia,China)

**摘要:** 采用中频感应炉冶炼了添加少量 Y 和 Cu 的 Mg<sub>2</sub>Ni 型储氢合金,利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱分析仪、透射电子显微镜对合金不同状态下的物相结构与显微组织进行测试,借助基于 Sieverts 法的吸放氢设备和差示扫描量热仪测试合金的放氢性能,研究合金在等温与连续加热条件下的放氢过程和放氢活化能,并讨论相应的放氢机制。结果表明:铸态合金呈片层状组织,其主相为 Mg<sub>2</sub>Ni,YMgNi<sub>4</sub>,并含有少量 Mg;在前 6 次放氢中,每次达到 90% 最大放氢量所用时间分别为 446,418,360,354,342 s 和 336 s;对等温放氢曲线拟合的结果表明:合金脱氢过程是以随机成核和随后生长的机制完成;等温放氢时的活化能  $E_a=67.6$  kJ/mol,而连续升温时的放氢活化能  $E_a=69.5$  kJ/mol;同时发现,505 K 和 512 K 为 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相的晶型转变点,且 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 比 MgH<sub>2</sub> 先行放氢。

**关键词:** Mg<sub>22</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>2</sub> 储氢合金;放氢性能;活化能;随机成核;随后生长

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000684

**中图分类号:** TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)09-0100-07

**Abstract:** The Mg<sub>2</sub>Ni-type hydrogen storage alloy with the addition of a little Y and Cu was prepared by medium frequency induction melting. The phase composition and microstructure were characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope, energy dispersive spectrum analyzer and transmission electron microscope. Hydrogen desorption performances of the alloy were measured by hydrogen absorption/desorption equipment based on the Sieverts method and high pressure differential scanning calorimeter. The activation energy and corresponding mechanism of dehydrogenation under isothermal and continuous heating conditions were investigated. The results show that the as-cast alloy presents lamellar-shaped structures which are composed of Mg<sub>2</sub>Ni and YMgNi<sub>4</sub> as the main phase and small amount of Mg. The alloy exhibits good activation properties in which the time taken to reach 90% of the maximum dehydrogenation content is 446, 418, 360, 354, 342 s and 336 s in the first six isothermal hydrogen desorption cycles respectively. The fitting results of the hydrogen desorption kinetics indicate that the dehydrogenation is governed by random nucleation and subsequent growth mechanism. The activation energy of the isothermal hydrogen desorption of the alloy is  $E_a=67.6$  kJ/mol. Comparatively, the activation energy of hydrogen evolution at continuous heating is  $E_a=69.5$  kJ/mol. At the same time, it is found that crystal transitions of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> are identified to be triggered at 505 K and 512 K. Furthermore, dehydrogenation of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> starts more easily than that of MgH<sub>2</sub>.

**Key words:** Mg<sub>22</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>2</sub> hydrogen storage alloy;hydrogen desorption performance;activation energy;random nucleation;subsequent growth

Mg<sub>2</sub>Ni 合金是一种具有广阔的应用前景的储氢合金,它不但具有高的储氢密度(气态储氢为 3.6%,质量分数,下同),同时还具有丰富的资源和低廉的价

格<sup>[1-2]</sup>,然而其吸放氢性能虽然与纯 Mg 相比有所提升,但是距离实际应用尚有一定差距,特别是在放氢性能方面,如所需温度仍然较高,动力学性能依然较差

等<sup>[3]</sup>。为了能够进一步提高 Mg<sub>2</sub>Ni 合金的储氢性能, 研究者们采用机械合金化<sup>[4]</sup>、快淬<sup>[5]</sup>、氢燃烧<sup>[6]</sup>等制备方法, 或者是采用改变化学成分的方法, 如元素替代<sup>[7]</sup>、增加过渡族元素<sup>[8]</sup>、添加催化剂<sup>[9]</sup>等来提高合金的吸放氢性能。上述方法的应用都起到了良好的改善性能的作用。如 Song 等<sup>[10]</sup>用少量的稀土钇替代 Mg<sub>2</sub>Ni 合金中部分 Mg 元素后, 快淬态的新合金的动力学性能得到明显改善, 同时还提高了吸氢量。Si<sup>[11]</sup>和 Hsu 等<sup>[12]</sup>的研究结果表明, 铜对镍的取代促进了 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 的脱氢。其中 Si 等<sup>[11]</sup>的研究结果还表明, 铜替代部分镍后, 合金的脱氢的焓变由 64.4 kJ/mol 降低到 59.8 kJ/mol, 脱氢起始温度由 525 K 降低到 504 K。基于以上研究可以发现, Y 对 Mg 的替代或者是 Cu 对 Ni 的替代成为改善 Mg<sub>2</sub>Ni 型储氢合金放氢性能最为有效的方法之一, 但在加入 Y 和 Cu 后, 关于 Mg<sub>2</sub>Ni 型储氢合金的放氢过程和放氢机制尚需进一步研究。

鉴于此, 本工作通过在冶炼过程中向 Mg<sub>2</sub>Ni 合金中加入少量 Y 和 Cu 元素, 制备了元素组成为 Mg<sub>22</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>2</sub> 的合金铸锭, 研究了元素替代后 Mg<sub>2</sub>Ni 型储氢合金相组成及吸氢相的放氢次序和放氢机制。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

在 0.04 MPa 的氢气保护下, 采用中频感应炉制备了 Mg<sub>22</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>2</sub> 合金铸锭, 其化学成分(质量分数/%)为 Mg 39.9, Ni 40.2, Cu 8.6, Y 11.3。之后, 在真空手套箱中将铸锭破碎成 200 目的粉末备用。

### 1.2 样品的结构表征

粉末样品的相结构采用 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical X'pert ProPowder)进行表征, Cu 靶, 扫描速率为 1 (°)/min。形貌特征则通过场发射扫描电镜(SEM, Sigma500)进行观察, 并借助透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F)对放氢后的样品进行了高分辨观察及其选区衍射分析。

### 1.3 合金的吸放氢性能测试

合金在 3 MPa 氢压, 573 K 温度下, 在自动的 Sieverts 设备上完成吸氢。放氢测试采用两种办法: 一是将吸氢后合金借助高压型差扫描量热仪(DSC 204 HP)以 3, 5, 10, 20 K/min 速率升温到 673 K, 其中对 5 K/min 速率下的样品分别加热到 453, 483, 558, 578 K。另一种是借助 Sieverts 设备, 在 1×10<sup>-4</sup> MPa 氢压力条件下, 分别在 553, 573, 593, 613 K 4 个温度下等温放氢。

## 2 结果与分析

### 2.1 铸态合金的相组成与组织形貌

图 1 为铸态合金的 X 射线衍射图谱。可以看出, 合金是由 3 种相组成, 分别为主相 Mg<sub>2</sub>Ni, YMgNi<sub>4</sub> 和少量的 Mg。需要注意的是, Cu 未出现在 XRD 的结果中, 结合文献<sup>[11]</sup>, 认为铜元素被全部用来替代了镍元素, 使 Mg<sub>2</sub>Ni 相成为含铜的 Mg<sub>2</sub>(Ni, Cu)相。

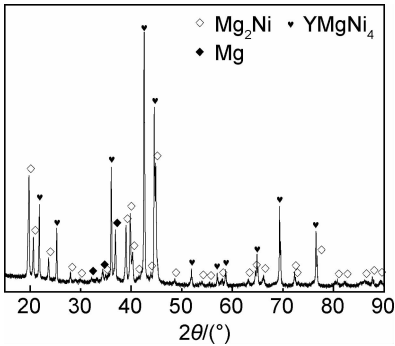


图 1 铸态合金的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of as-cast alloy

图 2 为铸态合金的扫描电镜形貌及其粉态的背散射照片, 同时对背散射照片中具有不同背底的区域做了能谱分析(见图 3)。图 2 中合金的基体具有清晰的片层状结构特征, 且具有相同位向的片层区大小不一, 片层区交界处参差不齐, 同时在基体上还分布着具有尖锐棱角的白色组织。借助图 2 中的插图能够发现, 在背散射的情况下, 合金具有灰色、白色和深灰色 3 种组织, 结合能谱结果及 Mg-Ni-Y 的三元相图<sup>[13]</sup>可知, 合金结晶时首先形成的是亮白色的 YMgNi<sub>4</sub> 相, 之后以先共析的方式形成灰色的组织 Mg<sub>2</sub>(Ni, Cu), 同时, 此相中 Cu/Ni 为 8/26=0.31 远大于合金的成分配比(0.20), 这主要是因为先生成 YMgNi<sub>4</sub> 相消耗了过多的 Ni, 影响了 Mg<sub>2</sub>Ni 相结晶时的成分起伏, 此时只能用更多的 Cu 原子来替代 Ni 原子完成结晶, 而过多的

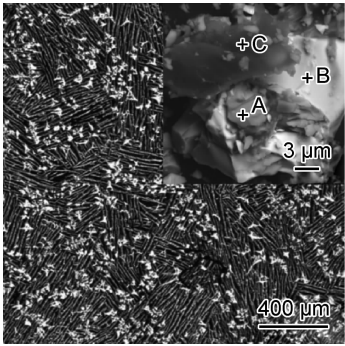


图 2 铸态合金的 SEM 形貌及其背散射照片  
Fig. 2 SEM morphology and backscatter photo of as-cast alloy

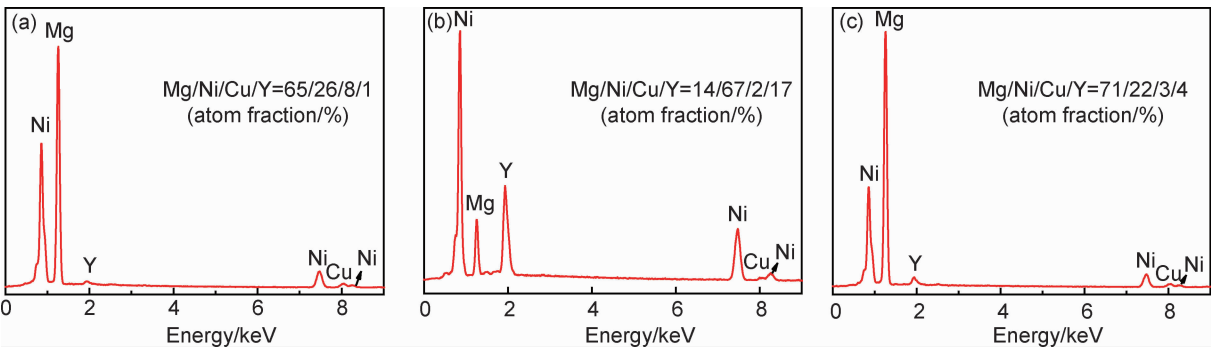


图 3 图 2 中 A(a),B(b),C(c)3 点对应的能谱图  
Fig. 3 EDS corresponding to points A(a),B(b) and C(c) in fig. 2

Cu 替代了 Ni 必然会对合金吸放氢性能产生影响。除了这两种组织之外,还有部分深灰色的  $Mg_2Ni+Mg$  的共晶组织。形貌分析的结果与 XRD 的结果是一致的。

2.2 活化时的放氢过程分析

为了使合金具备较好的吸放氢性能,合金在正常吸放氢前,需要通过反复吸放氢的方法破坏合金表面的氧化膜,并在合金内部建立氢原子的扩散通道,使合金活化。图 4(a)为合金活化时的放氢曲线,随着放氢次数的增加,放氢量和速率增加,在前 6 次放氢时,每次达到最大放氢量 90% 时所用的时间分别为 446, 418,360,354,342 s 和 336 s。放氢速率较大的原因主要包括两方面:首先与合金中部分 Ni 被 Cu 取代有关, Si 等<sup>[11]</sup>认为 Cu 的取代量低于 Cu/Ni=0.1 时,合金吸氢后形成稳定性较低的  $Mg_2(Ni,Cu)H_4$  相,故其

放氢更加容易,动力学性能较好。其次是 Y 的添加,细化了晶粒,增加了晶界数量,同时形成了新相  $YMgNi_4$ <sup>[14]</sup>,造成了组织疏松,这些缺陷的增加为氢扩散提供了良好的通道,使合金具有较大的放氢速率。

为了分析合金在放氢过程中相的转变,对不同放氢阶段的样品进行了 XRD 测试,如图 4(b)所示。可以看出,此时  $Mg_2Ni$  吸氢后全部转变为两种结构的  $Mg_2NiH_4$  相, $Mg$  转变为  $MgH_2$  相,但  $YMgNi_4$  相没有发生变化。放氢时,随着放氢量的逐渐增加,  $Mg_2NiH_4$  衍射峰强度逐渐弱化,而与此同时  $Mg_2Ni$  峰在显著增加。但  $MgH_2$  相在放氢达到 2.169% 之前保持稳定,直到放氢结束后才消失,出现了 Mg 单质。上述分析表明,合金在放氢过程中,首先放氢的是  $Mg_2NiH_4$  相,而  $MgH_2$  相放氢较晚。

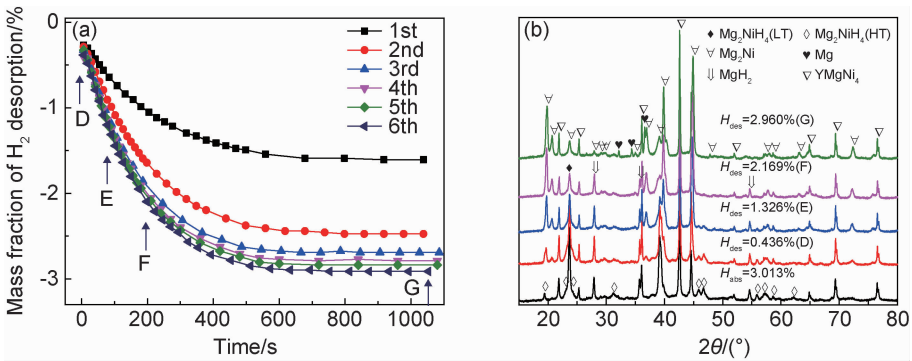


图 4 合金活化时的 6 次放氢曲线(a)及第 6 次放氢时不同阶段的 XRD 图谱(b)  
Fig. 4 Six dehydrogenation curves (a) during alloy activation and XRD patterns (b) of different stages during the sixth dehydrogenation

2.3 等温放氢的机制与放氢动力学

为了分析氢化物脱氢时的机理变化,将不同温度下的放氢动力学曲线,借助成核和生长过程的速率方程(1)(Avrami-Erofeev equation)<sup>[15]</sup>进行了拟合,结果如图 5(a)及表 1 所示。

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^m) \tag{1}$$

式中: $\alpha$  为反应速率,即反应物与总物质的比率; $k$  和  $m$  为常数; $t$  为反应时间。

表 1 中的拟合结果显示,拟合的参数  $R^2$  值均大于 0.98,表明 4 个温度下放氢曲线均符合 Avrami-Erofeev 公式,也说明氢化物的放氢过程是以随机成核和随后生长的机理完成,与 Ouyang 等<sup>[16]</sup>描述的其

他金属氢化物类似。另外,4 个温度的  $m$  值随着温度的升高呈现出略微下降的趋势,但均在 1 附近,说明在 553~613 K 之间,温度变化对氢化物的脱氢机理影响较小,但随温度升高,能量的增加有利于晶核形成和随后的长大速率,使  $m$  值有所减小。

当  $m=1$  时,Avrami-Erofeev 方程经过推导可以变化为

$$kt = -\ln(1-\alpha) \tag{2}$$

依据此公式,绘制了氢化物在 553, 573, 593, 613 K 4 个温度下,放氢时的  $-\ln(1-\alpha)$  与时间  $t$  的对应曲线,发现每条曲线都具有较好的线性化,如图 5(b)所示,其线性化时对应的斜率即为该温度下的  $k$  值,根据 4 个温度各自对应的  $k$  值,利用 Arrhenius 定律<sup>[17]</sup> 确定活化能,如式(3)所示:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln k_0 \tag{3}$$

因此,合金放氢的活化能可通过  $\ln k$  和  $1/T$  对比图(见图 5(c))而获得  $E_a=67.6$  kJ/mol,该值低于文献[18]中  $Mg_2NiH_4$  的放氢活化能。性能的改善得益于合金特殊的组织结构与相组成,首先通过图 2 可见合金基体为片层状组织,而且不同位向的片层区间交错生长,这种结构中的晶体缺陷易于氢原子的快速扩散。同时  $YMgNi_4$  相多具有不规则的外形,且含有大

量的尖锐棱角,这也可以在晶体内部形成缺陷,为氢原子扩散提供通道。另外,Y 的加入可以细化晶粒,而 Cu 对 Ni 的替代造成  $Mg_2(Ni,Cu)H_4$  相稳定性降低。为了进一步分析合金性能改善的原因,对放氢后的样品进行了扫描电镜及透射电镜观察,如图 6 所示。通过放氢后的背散射照片(图 6(a))可以看出,合金放氢后的组织是由多个颜色深浅不一的颗粒团聚在一起组成,这种松散的团聚体能够为氢扩散提供通道。在这些团聚体中,白色的小颗粒是一种属于 Laves 相的金属间化合物( $YMgNi_4$  相),具有较高的硬度,该相在经历反复吸放氢时,虽未直接参与吸放氢,但却限制了主相吸放氢时的晶体膨胀和收缩,合金中形成了内应力,造成材料开裂,晶粒逐渐细化,乃至产生大量的纳米晶,进而提高了合金的动力学性能。图 6(b)~(d)也证实了放氢后的合金中存在大量的具有纳米晶结构的物相。从图 6(b)可明显看出合金中存在大量深浅不一、长度或者直径不超过 20 nm 的颗粒物,表明有不同的纳米级物相分散分布。而从图 6(c),(d)中则发现了  $Mg_2Ni$  相以及  $YMgNi_4$  相的纳米晶,特别是从图 6(d)中还发现了  $YH_3$  和  $YH_2$  相,推测这是微量 Y 溶入基体后,经过吸氢形成的,文献报道<sup>[19]</sup> 称这类氢化物对合金的吸放氢具有催化作用。上述原因使合金

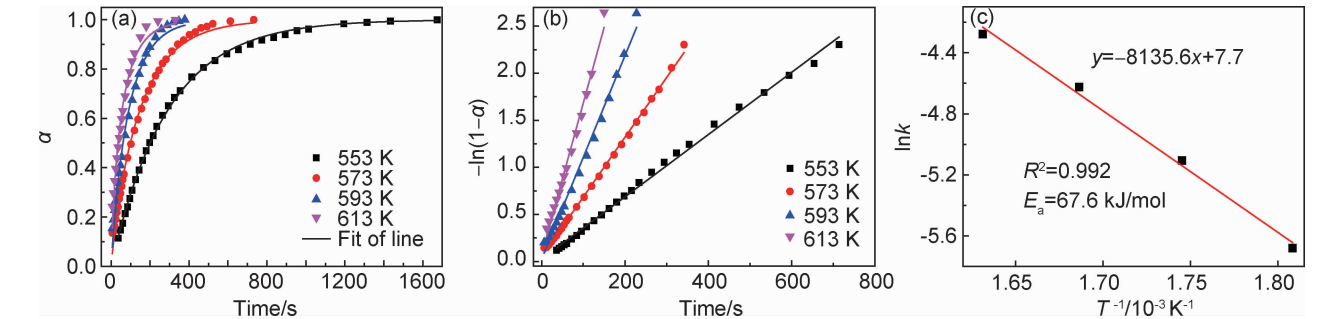


图 5 合金在不同温度下放氢曲线拟合及活化能计算

(a)放氢曲线的拟合;(b) $-\ln(1-\alpha)$ 与时间关系的线性拟合;(c)活化能计算

Fig. 5 Fitting of hydrogen desorption curves and calculation of activation energy of alloy at different temperatures

(a)fitting of dehydrogenation curves;(b)linear fitting of the relationship between  $-\ln(1-\alpha)$  and time;(c)calculation of activation energy

表 1 图 5 中的拟合结果

Table 1 Fitting results in fig. 5

Temperature/K	$R^2$	$k$	$m$
553	0.999	0.0037	0.9941
573	0.995	0.0104	0.9148
593	0.991	0.0152	0.9297
613	0.981	0.0399	0.8006

的放氢性能得到提高。

2.4 变温放氢的机制与放氢动力学

图 7(a)为吸氢合金以 5 K/min 的速率升温到不

同温度的 DSC 曲线。图中升温到 673 K 的曲线显示出有两个明显的吸热峰,其峰位分别为 512 K 和 605.3 K。加热目标为 483 K 和 558 K 的两条曲线,在升温段都只有一个吸热峰,其中 558 K 的峰位也在 512 K 的位置上。由于设备的热惰性,加热目标的 483 K 会继续升温到 522.2 K,并在 513.7 K 时出现了一个小的吸热峰,这可能是升温速率降低导致此吸热峰位比 512 K 约高 1.7 K。结合文献报道<sup>[20]</sup>,认为升温时每条曲线的第一个峰都是 LT- $Mg_2NiH_4$  相向 HT- $Mg_2NiH_4$  相的晶型转变点。在降温过程中,升温

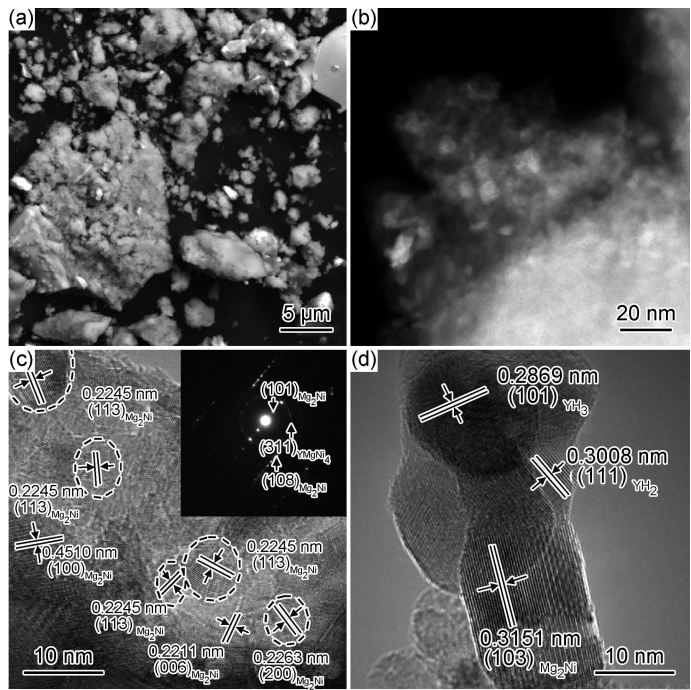


图 6 放氢后样品的 SEM 和 TEM 图

(a)SEM 背散射图;(b)TEM 形貌;(c)高分辨图谱及选区衍射;(d)高分辨图谱

Fig. 6 SEM and TEM images of samples after dehydrogenation

(a)SEM backscattering image;(b)TEM morphology;(c)HRTEM image and SAED;(d)HRTEM image

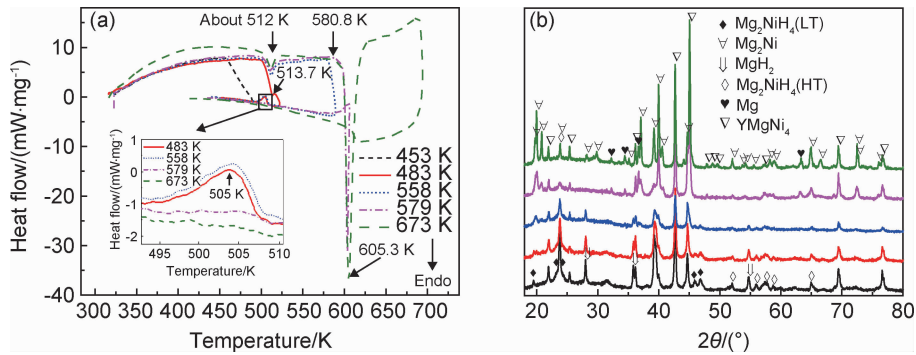


图 7 5 K/min 升温速率下样品的 DSC(a)及对应的 XRD 图谱(b)

Fig. 7 DSC (a) and corresponding XRD patterns (b) of samples at 5 K/min heating rate

目标不同的 DSC 曲线,降温段处表现也不同。加热目标分别为 483 K 和 558 K 的两条降温曲线在约 505 K 时,均出现了一个小的放热峰(图 7(a)中插图),该峰则是由 HT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相向 LT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相的晶型改变而造成的,升温时的 512 K 与降温时的 505 K 是相互对应的转变点,两者之所以出现 7 K 的差值,则是由相转变发生时必须有过热或者过冷度而造成的。加热目标为 579 K 和 673 K,所对应的曲线经历了第 2 个放热峰,在降温过程中,曲线较为平滑,没有明显的峰出现,说明峰位为 605.3 K 的放热峰是由 HT-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相的放氢造成的。在 5 K/min 加热速率下,氢化物在 580.8 K 时开始放氢,放氢峰对应最高点为

605.3 K。

为了研究上述 DSC 测试过程中合金的放氢与相转变,将不同加热目标的样品均进行了 XRD 测试,结果见图 7(b)。加热到 453 K 的合金没有发现任何吸放热峰,表明材料没有相变发生,所以此时的 XRD 结果与吸氢后的样品一致,衍射峰中包括高低温的 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相、MgH<sub>2</sub> 相和 YMgNi<sub>4</sub> 相。当加热目标为 483 K(实际达到 522.2 K)时,升温曲线虽出现了第 1 个吸热峰,但此时样品的 XRD 图谱与 453 K 时的大致相同,这也证明第 1 个吸热峰就是 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相的晶型转变。当加热到 558 K 时,XRD 图谱发生了改变,有一定量的 Mg<sub>2</sub>Ni 相出现,这主要是因为实际加



热温度达到了 589.2 K,超过了合金氢化物开始放氢的 580.8 K,使部分 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相放氢,导致合金中有一定量的 Mg<sub>2</sub>Ni 生成,此时未发现 Mg 相,说明 MgH<sub>2</sub> 相还没有放氢。当加热目标为 579 K 时,DSC 曲线的放氢峰很不完整,但在降温曲线中,也没有发现放热峰,说明到此温度下绝大部分 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相已参与了放氢,同时有 Mg 相峰,说明 MgH<sub>2</sub> 相也已放氢。当加热目标为 673 K 时,合金完成了全部的放氢过程,衍射峰也表明合金中 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相已经全部转变为 Mg<sub>2</sub>Ni 相。同时可以看出与 579 K 的样品存在明显不同,Mg 相峰明显增加,说明在放氢后期,两种氢化物一起放氢,这与动力学测试时等温放氢的情况类似,Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相首先开始放氢是得益于 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相的动力学性能优于 MgH<sub>2</sub> 相,同时 MgH<sub>2</sub> 相的存在起到了一定的催化作用<sup>[21]</sup>,加快了 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相的放氢,当 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相放氢到后期时,合金中建立了较多的氢扩

散通道,为 MgH<sub>2</sub> 相放氢创造了条件,同时 MgH<sub>2</sub> 相放氢前也已生成,MgH<sub>2</sub> 相开始与 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相一起放氢。

将合金分别以 3,5,10,20 K/min 的加热速率对饱和吸氢材料进行 DSC 测试,结果如图 8(a)所示。同样可以发现无论升温速率如何,合金也会在约 512 K 时出现放热峰,如前所述,该峰为低温晶型向高温晶型转变的相变点。同时利用 Kissinger 方程<sup>[22]</sup>计算此时的活化能,如式(4)所示:

$$d[\ln(\beta/T_p^2)]/d(1/T_p) = -E_a/R$$

(4)

式中: $\beta$  为加热速率; $T_p$  为峰值温度; $E_a$  为放氢活化能; $R$  为标准气体常数。 $\beta$  与  $T_p$  的对应关系如图 8(b)所示。可见  $\ln(\beta/T_p^2)$  与  $1/T_p$  具有良好的线性关系,其中斜率为  $E_a/R$ 。通过 Kissinger 方程计算得到合金的放氢活化能为 69.5 kJ/mol,与上述 Arrhenius 方法获得的值非常接近。

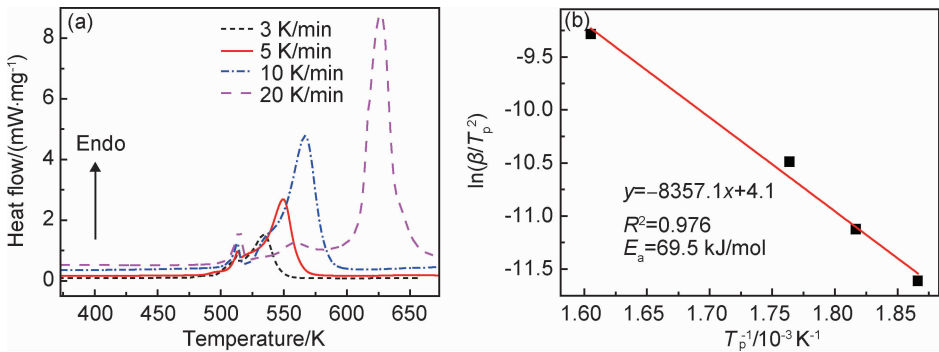


图 8 不同升温速率下合金的 DSC(a)及对应的活化能(b)  
Fig. 8 DSC (a) and corresponding activation energy (b) of alloy at different heating rates

3 结论

(1)铸态合金基体为片层状组织,其相组成为主相 Mg<sub>2</sub>(Ni,Cu),YMgNi<sub>4</sub> 以及少量 Mg,其中 Mg<sub>2</sub>(Ni,Cu) 中 Cu/Ni 为 0.31,高于合金中的成分配比。

(2)553,573,593,613 K 4 个温度下放氢曲线均符合 Avrami-Erofeev 公式,说明氢化物的放氢过程是以随机成核和随后生长的机理完成,通过拟合参数  $m$  值的变化,发现温度变化对氢化物的脱氢机制影响较小,但随温度升高,晶核形成和随后的长大速率都加快,使  $m$  值有所减小。

(3)无论是等温加热还是变温加热,氢化物都是 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 相先放氢,MgH<sub>2</sub> 相后放氢,且在两种情况下的活化能非常接近,分别为 67.6 kJ/mol 和 69.5 kJ/mol。

参考文献

[1] FU H, WU W S, DOU Y, et al. Hydrogen diffusion kinetics and structural integrity of superhigh pressure Mg-5wt%Ni alloys with dendrite interface[J]. Journal of Power Sources, 2016, 320: 212-221.

[2] OH S, KIM M, EOM K, et al. Design of Mg-Ni alloys for fast hydrogen generation from seawater and their application in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(10): 5296-5303.

[3] 孙昊,冯佃臣,任慧平,等. 球磨 Mg<sub>22</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>2</sub>+x%Ni 复合材料储氢性能研究[J]. 稀有金属, 2018, 42(1): 14-20.

SUN H, FENG D C, REN H P, et al. Hydrogen storage properties of Mg<sub>22</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>2</sub>+x% Ni composite prepared by ball milling[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2018, 42(1): 14-20.

[4] 伟伟,田晓,特古斯,等. 机械合金化 MIn<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>/Mg 复合储氢合金的相结构和电化学性能[J]. 稀土, 2015, 36(1): 69-73.

WEI W, TIAN X, TE G S, et al. Phase structure and electrochemical properties of MIn<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>/Mg composite alloys prepared by mechanical alloying[J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(1): 69-73.

[5] 张云龙,李金山,张铁邦,等. 熔体快淬 Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>V<sub>2.2</sub>合金的微结

- 构与储氢性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(6): 1465-1468.
- ZHANG Y L, LI J S, ZHANG T B, et al. Microstructure and hydrogen storage properties of melt-spun  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{2.2}$ [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(6): 1465-1468.
- [6] GU H, ZHU Y F, LI L Q. Hydrogen storage properties of Mg-Ni-Cu prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling (HCS + MM)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(6): 2654-2660.
- [7] 张羊换, 杨泰, 吴征洋, 等. RE (RE = Nd, Sm, Pr) 部分替代  $A_2B_7$  型合金电化学贮氢性能的影响[J]. 稀有金属, 2015, 39(1): 1-10.
- ZHANG Y H, YANG T, WU Z Y, et al. Electrochemical hydrogen storage performance of  $A_2B_7$ -type electrode alloys with partial substitution of RE (RE = Nd, Sm, Pr) for La[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(1): 1-10.
- [8] LV Y J, ZHANG B, WU Y. Effect of Ni content on microstructural evolution and hydrogen storage properties of  $Mg_{-x}Ni_{-3}La$  ( $x=5, 10, 15, 20$  at. %) alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 641: 176-180.
- [9] HOU X J, HU R, ZHANG T B, et al. Hydrogenation thermodynamics of melt-spun magnesium rich Mg-Ni nanocrystalline alloys with the addition of multiwalled carbon nanotubes and  $TiF_3$  [J]. Journal of Power Sources, 2016, 306: 437-447.
- [10] SONG W J, LI J S, ZHANG T B, et al. Microstructure and tailoring hydrogenation performance of Y-doped  $Mg_2Ni$  alloys[J]. Journal of Power Sources, 2014, 245: 808-815.
- [11] SI T Z, MA Y, LI Y T, et al. Solid solution of Cu in  $Mg_2NiH_4$  and its destabilized effect on hydrogen desorption[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 193: 1-6.
- [12] HSU F K, HSU C W, CHANG J K, et al. Structure and hydrogen storage properties of  $Mg_2Cu_{1-x}Ni_x$  ( $x=0-1$ ) alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(24): 13247-13254.
- [13] MEZBAHUL-ISLAM M, MAMOUN M. A critical thermodynamic assessment of the Mg-Ni, Ni-Y binary and Mg-Ni-Y ternary systems[J]. Calphad, 2009, 33: 478-486.
- [14] SUN H, FENG D C, ZHANG Y H, et al. Gas hydrogen absorption and electrochemical properties of  $Mg_{24}Ni_{10}Cu_2$  alloys improved by Y substitution, ball milling and Ni addition[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44: 5382-5388.
- [15] ZHU M, GAO Y, CHE X Z, et al. Hydriding kinetics of nano-phase composite hydrogen storage alloys prepared by mechanical alloying of Mg and  $MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330: 708-713.
- [16] OUYANG L Z, DONG H W, ZHU M.  $Mg_3Mm$  compound based hydrogen storage materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 446/447: 124-128.
- [17] YUAN Z M, YANG T, BU W G, et al. Structure, hydrogen storage kinetics and thermodynamics of Mg-base  $Sm_5Mg_{41}$  alloy [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(14): 5994-6003.
- [18] 张国芳, 翟亭亭, 胡锋, 等. 纳米  $CuO$  催化剂晶粒尺寸对  $Mg_2Ni$  基复合材料储氢性能的影响[J]. 材料工程, 2018, 46(7): 151-156.
- ZHANG G F, ZHAI T T, HU F, et al. Effect of different sizes of nano  $CuO$  catalysts on hydrogen storage properties of  $Mg_2Ni$  based composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(7): 151-156.
- [19] WU Z W, LI Y T, ZHANG Q A. Catalytic effect of nanostructured  $Mg_2Ni$  and  $YH_2/YH_3$  on hydrogen absorption-desorption kinetics of the Mg-Cu-H system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685: 639-646.
- [20] ZHANG J, ZHOU D W, HE L P, et al. First-principles investigation of  $Mg_2Ni$  phase and high/low temperature  $Mg_2NiH_4$  complex hydrides[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009, 70: 32-39.
- [21] CHITSAZKHOYI L, RAYGAN S, POURABDOLI M. Mechanical milling of Mg, Ni and Y powder mixture and investigating the effects of produced nanostructured  $MgNi_4Y$  on hydrogen desorption properties of  $MgH_2$ [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(16): 6687-6693.
- [22] ZHANG Y H, LI Y Q, SHANG H W, et al. Hydrogen storage performance of the as-milled Y-Mg-Ni alloy catalyzed by  $CeO_2$  [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(3): 1643-1650.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51471054); 内蒙古自治区高校研究项目(NJZZ18142); 内蒙古自治区自然科学基金项目(2018LH05003)

收稿日期: 2019-07-22; 修订日期: 2020-05-13

通讯作者: 任慧平(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为材料的组织与性能控制, 联系地址: 内蒙古包头市阿尔丁大街7号内蒙古科技大学材料与冶金学院(014010), E-mail: renhuiping@sina.com

(本文责编: 寇凤梅)