

# 纳米添加物对镁基合金储氢性能的影响<sup>\*</sup>

叶素云 朱敏<sup>\*\*</sup>

华南理工大学机械工程学院, 广州 510640

**摘要** 综述了添加纳米的过渡族金属、金属氧化物, 及一些低温动力学性能良好的储氢合金等对 Mg 基合金储氢性能的影响. 这些影响主要表现在 3 个方面: 一是降低吸/放氢过程的活化能, 使反应更易进行; 二是为氢原子提供扩散通道, 增强输运氢的能力; 三是提高抗氧化能力, 减缓储氢材料在吸放氢循环过程中在表面形成能阻止氢分子的离解和向材料内部扩散的致密氧化物, 利于吸氢, 延长吸放氢循环周期. 纳米添加物的作用机制主要有通道效应、溢流效应、应力作用协同脱氢及界面催化等.

**关键词** 储氢合金 纳米添加物 多层膜 催化

随着资源与环境压力的日益增加, 发展可再生能源已成为全球的共识. 氢能作为洁净的能源载体而成为被关注的焦点<sup>[1]</sup>. 储氢材料是氢能利用技术所需的关键材料之一, 近年来国内外众多研究人员为发展高性能储氢材料开展了广泛的研究. 衡量储氢材料性能的两个最重要参数是储氢量和吸放氢动力学, 材料的吸放氢温度和压力也是其能否获得实际应用的重要指标. 目前已发展的储氢材料包括金属氢化物、络合氢化物(亦称配位氢化物)、碳纳米管、多孔材料<sup>[2]</sup>(包括金属有机物架构材料 MOF<sup>[3]</sup>)等. 其中碳纳米管、多孔材料等通常需要低温高压条件下才能有显著的储氢能力<sup>[4]</sup>. 轻金属络合物和轻金属氮氢化物是一类极具应用潜力的高容量储氢材料. 但其再充氢过程需要高温高压条件的问题依然有待解决<sup>[5]</sup>. Mg 和 Mg<sub>2</sub>Ni 合金储氢量大(理论储氢量分别为 7.6% 和 3.6%, 质量分数, 下同, 特别注明的除外), 且镁储量丰富, 价格便宜. 此外, 镁氢化物的形成焓高( $\Delta H = -75 \text{ kJ/mol}$ )使它可作为储能材料来使用, 所以镁是最有吸引力的储氢材料之一. 然而镁氢化物较高的形成焓也使之过于稳定, 导致吸放氢反应要在较高温度

(约 300 °C) 才能进行, 并且反应进行速度非常缓慢, 这些缺点是其走向应用的主要障碍. 近年来研究人员就提高 Mg 系储氢合金的性能开展了大量研究并取得了显著的进展, 例如: 发展新的 Mg 基合金<sup>[6-8]</sup>、形成多相结构<sup>[9-12]</sup>、添加催化相<sup>[13-24]</sup>等, 为 Mg 基储氢材料的发展揭示出光明的前景. 本文结合我们近年的工作, 就纳米添加物对 Mg 基合金性能影响方面的研究进展进行评述.

## 1 普通 Mg 基合金储氢动力学和吸/放氢条件

吸放氢动力学主要是指其吸/放氢(亦称为氢化反应)的控制步骤及速率. 在已知的储氢合金体系中一般认为, 储氢合金的氢化反应主要包括以下步骤<sup>[25, 26]</sup>: (i) 氢分子在合金表面的物理吸附; (ii) 氢分子的离解及化学吸附; (iii) 氢原子的表面渗透; (iv) 氢原子在氢化物层中的扩散; (v) 氢化物在金属/氢化物界面上的长大. 脱氢过程与此相反. 据此, 氢化反应也可以划分为 3 个阶段, 即表面活化、初始氢化物的形核与长大、大量氢化物的生成. 氢化反应的速率控制步骤与储氢合金种类、

2006 09 11 收稿, 2006 11 30 收修稿稿

<sup>\*</sup> 教育部“长江学者与创新团队计划”(IRT 0551)和广东省自然科学基金团队资助项目

<sup>\*\*</sup> 通信作者, E mail: memzhu@scut.edu.cn

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

反应条件有关. 对于普通组织结构的储氢合金, 其氢化动力学常用缩核模型表述. 当氢化反应的速率控制步骤是氢原子在氢化物层中的扩散时, 速率方程为<sup>[27]</sup>

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{4\pi r_0 D_e}{n[(1-\alpha)^{1/3} - 1](RT)^{1/2}} (P_0^{1/2} - P_{eq}^{1/2}) \quad (1)$$

式中  $\alpha$  指反应分数,  $t$  为反应时间,  $r_0$  指粒子半径,  $D_e$  指氢原子在氢化物中的扩散系数,  $n$  是两相区吸的氢的总摩尔数,  $P_0$ ,  $P_{eq}$  分别代表初始和平衡氢压,  $R$ ,  $T$  是气体常数和温度.

考虑 Mg 基储氢合金, Chou 等<sup>[28]</sup> 在假设氢在氢化物中的扩散是速率控制步骤的前提下, 建立了一新的动力学方程:

$$\alpha = 1 - \left[ 1 - (1 - (1 - \phi)^{1/3}) \sqrt{\frac{t}{t_{\alpha=\phi}(T_0)}} \exp\left[-\frac{E}{2R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \right]^3 \quad (2)$$

式中  $\phi$  代表一指定的反应分数,  $E$  表示活化能,  $t_{\alpha=\phi}(T_0)$  是特征反应时间. 应用此模型对 Mg<sub>1.9</sub>Al<sub>0.1</sub>Ni 合金的动力学性能进行预测<sup>[29]</sup>, 结果和实验所得的数据非常吻合. 说明 Mg 基储氢合金中吸氢反应的速率控制步骤为氢在氢化物相中的扩散, 并由此计算得到吸氢过程的活化能为 47.6 kJ/mol H<sub>2</sub>.

但普通的 Mg 基储氢合金的动力学性能较差. 其原因主要有 3 个: 一是由于镁非常活泼, 它的表面易氧化形成氧化层, 通常氧化层比较致密, 不利于氢向内部扩散; 二是氢分子在镁表面的离解速率很慢; 三是氢在已经形成的镁氢化物中的扩散速率很小.

改善 Mg 基合金的动力学性能就是要解决上述的问题. 研究者做出了很多的尝试以提高 Mg 基储氢合金的动力学. 例如: 为阻止氧化, Suda 等<sup>[30]</sup> 对镁粉进行氟化表面改性处理, 破碎了表面的氧化物, 还在样品表面形成一层特殊的具有催化作用的富 Ni 的氟化物; 为提高 H 分子的离解能力, 将 V, MmNi<sub>5</sub> 和氧化物等添加到镁基合金中<sup>[18, 31]</sup>. MgH<sub>2</sub>+5%(原子分数,  $f_a$ )V 纳米复合物的吸氢曲线表明<sup>[31]</sup>, 当反应温度在 150℃ 以上时, 吸氢量瞬间就达到 5%, 氢化物的形成焓和熵计算结果和纯 Mg

的相同, 约 -74.4 kJ/mol H<sub>2</sub> 和 -133.5 J/(K·mol) H<sub>2</sub>, 表明 V 的存在不改变 MgH<sub>2</sub> 的热力学性能, 只起到氢泵的作用; 形成纳米晶合金提高扩散能力等<sup>[11, 32, 33]</sup>. 已有的研究表明<sup>[34]</sup>, 通过适当的制备手段, 控制添加的第二组元或催化剂与镁或镁合金基体之间形成的微观组织结构, 包括相的组成、相的尺寸大小、相间边界密度、添加物的大小和分布状态等可以十分有效地提高镁的氢化性能.

普通 Mg 基储氢合金的吸、放氢温度和压力条件苛刻是其存在的另一个重要的问题. 吸、放氢的温度和压力可由氢化反应的热力学确定. 对纯 Mg 而言, 按 van't Hoff 方程, 当压力为 10 atm (1 atm = 101325 Pa), 放氢温度为约 295℃. 但实际上纯 Mg 一般需在 300—400℃、24—40 atm 下才与氢反应生成 MgH<sub>2</sub>, 放氢一般需在约 290℃、1 atm; 对 Mg<sub>2</sub>Ni 合金而言, 其一般需在室温 - 200℃、压力 14 atm 下才能与氢快速发生反应, 放氢一般在 200℃、1 atm 以上才能快速进行<sup>[25]</sup>. 这是因为 Mg 基合金的氢化和脱氢反应需要较高的活化能. 近来大量的研究报道指出, Mg 基储氢合金的吸、放氢的温度和压力条件能够被显著的改变. 例如: 将 Mg 和类 LaNi<sub>5</sub> 的合金一起球磨, 在室温下就可发生氢化反应<sup>[10]</sup>. 具有三明治结构的 Pd/Mg/Pd 三层膜在 373 K 就可发生氢化反应<sup>[17]</sup>. 经过球磨, 在不改变 Mg<sub>2</sub>Ni 相的纳米晶间结构的条件下, Mg<sub>2</sub>Ni 吸氢量达 1.6%(Mg<sub>2</sub>NiH<sub>1.8</sub>), 并且能在 413 K 的温度下完成协同放氢反应<sup>[35]</sup>. 一个显然的事实是, 在不考虑合金化(即不改变基体相的成分)的情况时, 吸、放氢的温度和压力条件通常是在合金的组织结构发生显著改变时发生变化, 特别是形成纳米组织结构(包括纳米相复合结构). 我们知道, 对于非平衡过程, 其相平衡条件与平衡态不同. 因此, 可能是非平衡结构的引入改变了氢化反应的条件. 深入研究非平衡结构特征参量(如界面能、内应变等)对氢化反应的影响并建立相应的理论是需要解决的新问题.

## 2 添加物对储氢性能的影响

在 Mg 基储氢合金中加入少量添加物, 可以显著改善其吸/放氢的条件. 目前常用的添加物主要有: 过渡族金属、金属氧化物、非金属及一些低温动力学性能良好的储氢合金. 以下主要介绍过渡金属、金属

氧化物和低温动力学性能良好的储氢合金这三类。

## 2.1 过渡族金属

基于添加过渡族金属元素的本质和数量, 它们对 Mg 吸/放氢过程的作用主要表现在以下几个方面: (i) 形成新的金属间化合物, 为氢的扩散提供通道; (ii) 生成不同化学计量比的二元金属氢化物, 能“泵”抽氢到 Mg 的表面; (iii) Mg 表面的过渡金属“簇”为氢的化学吸附、离解提供活性位置。

一系列的文献报道了用高能球磨法和物理气相沉积法将一些过渡族元素(V, Ti, Nb, Fe, Ni, Pd 等)<sup>[13, 14, 31-33, 35, 36]</sup>和 Mg 基金属及 Mg 氢化物进行复合。Liang 等<sup>[13, 31]</sup>报道了添加  $f_a=5\%$  3 d 过渡族金属元素 Tm (Tm = Ti, V, Mn, Fe 和 Ni) 于 MgH<sub>2</sub> 中, 通过高能球磨使之以纳米颗粒状态弥散分布在 Mg 基体中。球磨完毕经过放氢, 随后的氢化反应快速进行, 且材料能够在室温、1 MPa 氢压下进行吸氢, 在 573 K、0.015 MPa 完成放氢反应。其中, 促使放氢反应最有效的是 V, 其次是 Ti, Fe, Ni 和 Mn, 而使吸氢反应进行最快的是 Ti, 其次是 V, Fe, Mn 和 Ni。这些 3 d 过渡族金属是氢的化学吸附过程的优良催化剂, 加快氢的化学吸附过程。Mg 和添加物之间的相界面是氢化物相的形核活性中心。添加物降低了氢化物的形核能垒, 也能显著降低放氢过程的活化能, 如添加  $f_a=5\%$  V 的 MgH<sub>2</sub> 在 523 K 以上放氢过程的活化能为 62 kJ/mol H<sub>2</sub><sup>[31]</sup>。研究还发现, 纯 MgH<sub>2</sub> 的放氢速率控制步骤是形核和长大, 而 MgH<sub>2</sub> +  $f_a=5\%$  Tm 的放氢速率控制步骤是相界面的移动。本研究小组用直流磁控溅射技术将 MgNi 和 Pd 交替溅射到 Ni 基板上<sup>[14]</sup>, 制备了层数达 61 层总厚为 1.7  $\mu\text{m}$  (MgNi 单层厚 40 nm, Pd 层厚 16 nm) 的多层膜。经过两次吸/放氢循环后, 薄膜在室温下吸氢量可达 4.6%, 放氢量为 3.4%, 高于同等条件下 MgNi 块状材料的储氢性能。

Huot<sup>[32, 33]</sup>将 MgH<sub>2</sub> +  $f_a=5\%$  Nb 球磨 20h, 得到具有纳米结构的复合物, Nb 均匀分布于  $\beta$  MgH<sub>2</sub> 基体中。MgH<sub>2</sub> 在 275 °C、约 100 s 完成放氢。实验发现: 当  $\beta$  MgH<sub>2</sub> 开始放氢时, 一新的亚稳相 NbH<sub>0.6</sub> 出现。新相持续约 180 s, 然后重新转变为金属 Nb。他们认为这种亚稳的 Nb 氢化物在氢从纳米复合物释放过程中起到通道作用。Janot<sup>[36]</sup>将质量分数  $w=5.0\%$

的 Pd 与 MgNi 合金一起球磨, MgNi 在 150 °C 放氢, 且放氢量从 0.6% 提高到 1.5%。在放氢过程中, Pd 起到了“氢泵”的作用, 加速氢通过晶界迁移和扩散, 将氢从材料内部输送到材料的表面。

## 2.2 金属氧化物

一些作者报道了添加过渡金属氧化物对 Mg 吸放氢过程的影响<sup>[16, 18, 37-39]</sup>。Wang 等<sup>[38]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 和 Mg 在高纯氢气氛下进行高能球磨, 添加的 TiO<sub>2</sub> 促进了 Mg 的吸氢过程, 并且增强了 Mg 的抗氧化能力。Oelerich 等<sup>[16, 39]</sup>通过在 MgH<sub>2</sub> 中分别添加 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>, 从而比较它们对 Mg 的吸氢和放氢过程的催化效果, 发现多价态的过渡金属氧化物的催化作用优于单一价态的金属氧化物。由于多价态的金属氧化物提高了其与氢分子之间的电子交换反应, 加速了气固反应的进行, 因此, 具有多价态的金属氧化物具有更好的催化效果<sup>[18]</sup>。对 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的催化效果进行比较, 无论在吸氢或放氢过程中, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的催化效果都明显优于后两者<sup>[18]</sup>。基于 Nb 或 V 对于氧的高亲和力, 作者还认为以前报道的纯金属的催化作用实质是由于它们生成了相应的氧化物所致<sup>[18]</sup>。Bobet 等<sup>[40, 41]</sup>用高能反应球磨将 Mg 分别和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 复合, 也证明多价态的金属氧化物具有显著的催化效果。Oelerich 等进一步深入研究了 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的催化作用, 研究结果表明<sup>[37]</sup>: MgH<sub>2</sub> + 物质的量分数  $f=2\%$  Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在第一次的吸放氢循环过程中出现反应, 有纯 Nb, MgO, MgNb<sub>2</sub>O<sub>3.67</sub> 新相生成。由于 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在加热过程中分解, 所以 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在循环过程中起不到催化作用。催化作用应归功于生成的新相纯 Nb 和氧化物 MgNb<sub>2</sub>O<sub>3.67</sub>, 另外一个可能的解释是, 球磨时嵌入 MgH<sub>2</sub> 基体中的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在循环过程中渗透到外层的 Mg 氧化层中, 涌出的通道作为放氢过程中氢的扩散通道<sup>[20]</sup>。

Barkhordarian 细致研究了用球磨法在 MgH<sub>2</sub> 中添加 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对其放氢动力学性能的影响<sup>[19]</sup>, 他们发现不同添加量和不同温度下放氢反应的速率控制步骤不同。在 300 °C 温度下放氢, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的添加量在  $f=0.2\%$  以下时, 速率控制步骤为表面控制, 对应的动力学方程为:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt \quad (3)$$

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的添加量在  $f=0.2\%$  以上, 在 300 °C 进行放氢反应时, 速率控制步骤变为界面控制. 对应的动力学方程为:

$$\alpha = kt \quad (4)$$

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的添加量在  $f=0.2\%$  以下, 在 250 °C 温度下放氢时, 速率控制步骤为三维形核和长大; 动力学方程为:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = kt \quad (5)$$

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的添加量为  $f=0.2\%$  是速率控制步骤的转折点, 这是因为 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的添加量为  $f=0.2\%$  时, 对应的活化能达到一限值, 为 62 kJ/mol H<sub>2</sub><sup>[19]</sup>. 远远低于多晶  $\beta$  MgH<sub>2</sub> 放氢过程中的活化能 140 kJ/mol H<sub>2</sub><sup>[42]</sup>.

为了验证氧化物中的离子在放氢过程中的催化作用, Bhat 等<sup>[2]</sup> 将 MgH<sub>2</sub> 分别与 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbCl<sub>5</sub>, CaF<sub>2</sub> 混合球磨, 然后测试了其放氢动力学. 结果表明: 相对于纯 MgH<sub>2</sub> 来说, 添加添加物的 MgH<sub>2</sub> 的动力学性能均有很大程度提高. 其中, 添加 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 80 min 放氢量达 5.2%, 而添加 NbCl<sub>5</sub> 的放氢量达到这一结果只需要 50 min, 添加 CaF<sub>2</sub> 的 50 min 的放氢量为 5.8%. 由此可知, 过渡族和非过渡族金属卤化物和过渡族金属氧化物具有相似的催化作用, 同时这也说明, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中的 O<sup>2-</sup> 不是提高动力学的关键离子, 从 CaF<sub>2</sub> 表现的更好的催化效果看, Nb<sup>5+</sup> 也不是对催化作用起关键作用的离子. 起催化作用的应为添加物粒子的尺寸和形态效应. 可见氧化物的催化作用机理很复杂, 还需要进一步的研究.

添加氧化物做催化剂, 在吸放氢循环过程中, 部分氧化物会和 Mg 发生还原反应, 降低其催化能力. 在对加入 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Mg 进行长期的循环稳定性试验<sup>[39]</sup> 中发现, 经过 1000 次循环后, 材料的吸氢能力没有恶化, 但是随着循环进行放氢速率慢慢降低. XRD 的结果显示, 这是由于材料中的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Mg 反应, 生成了 MgO 和 Cr, 从而失去了催化作用. Bobet 等<sup>[40, 41]</sup> 对用高能反应球磨制备的 Mg 分别和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 复合物进行吸放氢循环, 也发现 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被还原成 Cr. 将 Mg 与 10%

WO<sub>3</sub> 球磨然后做吸放氢测试<sup>[43]</sup>, WO<sub>3</sub> 对 Mg 的吸放氢有重要催化作用, 添加 WO<sub>3</sub> 后其吸放氢速度是未添加前的两倍. 吸放氢循环测试中也发下有 MgO 出现, 即部分 WO<sub>3</sub> 被还原.

从以上研究结果可知, 将少量的过渡金属氧化物添加到 Mg 基合金中, 均能不同程度提高 Mg 的吸放氢速度; 其吸放氢温度也得到一定程度的降低, 有的甚至到室温. 然而不足之处在于经过不同次数的吸放氢循环后, Mg 会有部分被氧化, 使储氢量降低, 并且减慢放氢速度.

### 2.3 储氢合金

由于一些储氢合金具有较好的低温动力学性能, 如 MmM<sub>5</sub> (Mm 指纯稀土元素或混合稀土)<sup>[9-12, 15, 24]</sup>, YNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub><sup>[44]</sup>, FeTi<sub>2</sub><sup>[45]</sup>, ZrFe<sub>1.4</sub>Co<sub>0.6</sub><sup>[46]</sup> 合金, 其氢化反应较 Mg 容易进行, 将它们和 Mg 复合, 可改善 Mg 的吸放氢过程. 本研究组将 Mg 和 MmNi<sub>3.5</sub> (CoAlMn)<sub>1.5</sub> 高能球磨, 得到纳米复合物合金, 其组织结构如图 1 所示<sup>[10]</sup>. 从图中可以看出, 脆性相 MmM<sub>5</sub> 嵌入延性相 Mg 中, 形成均匀的复合物. 在球磨过程中, 部分 Mg 和 MmM<sub>5</sub> 发生固态反应, 生成 La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> 和 Mg<sub>2</sub>Ni. 球磨 20 h 得到的 Mg 和 MmM<sub>5</sub> 复合物在室温下就可进行氢化反应, 吸氢动力学分析证明: Mg 和 MmM<sub>5</sub> 复合物的氢化过程动力学与一般单相合金的不同, 氢化反应动力学遵循的不是形核长大速率方程, 而是自催化反应的动力学方程<sup>[5]</sup>, 即:

$$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] = k(t - t_c) \quad (6)$$

式中  $t_c$  为常数.

Liang 等<sup>[12]</sup> 将 LaNi<sub>5</sub> 分别和 Mg 及 MgH<sub>2</sub> 进行机械球磨, 在氢化反应后 LaNi<sub>5</sub> 发生分解, 得到多孔表面的粉末和 Mg+LaH<sub>3</sub>+Mg<sub>2</sub>Ni 多相结构, 这种多相结构在随后的吸放氢实验中是稳定的, 且有利于合金的吸放氢动力学. 他们还发现 La 的氢化物 LaH<sub>3</sub> 对 Mg 的吸氢过程具有很强的催化效应, 但是对 Mg 氢化物的脱氢过程的催化效果很弱, 温度在 373 K 以上时, Mg<sub>2</sub>Ni 的催化效果好于 LaH<sub>3</sub> 的催化效果. Khrussanova<sup>[44]</sup> 将 Mg 和 10% 重量的 YNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> 放在一起反应球磨, 在进行的吸放氢实验中发现, Mg 的氢化动力学大幅提升, 随着 YNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>

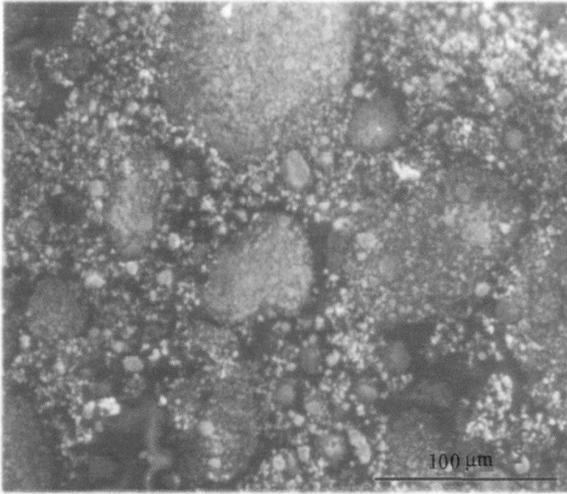


图 1 球磨 20 h MmM5 10 wt% Mg 后的形态<sup>[10]</sup>

添加量增加, 初始吸氢速度明显加快, 但是吸氢量却下降, 并且放氢时间更长, 这主要是因为 Mg 的表面形成了一层氢化物, 不利于氢的扩散. 非晶态的 FeTi<sub>1.2</sub> 也具有很强的催化能力, 将 FeTi<sub>1.2</sub> 和 Mg 在一起进行高能球磨<sup>[45]</sup>, Mg 的吸氢速度加快, 并且吸氢量高, 还具有抗氧化能力. Wang<sup>[46]</sup> 将 Mg 和 ZrFe<sub>1.4</sub>Cr<sub>0.6</sub> 进行机械球磨, 当催化剂 ZrFe<sub>1.4</sub>Cr<sub>0.6</sub> 的添加量为 40% 时, 其催化性能最好. 它均匀分散在 Mg 粉末表面, 能显著提高 Mg 的氢化过程. 作者认为它的催化过程分为“两步”, 一是降低 H<sub>2</sub> 的离解能, 二是为 H 原子向内部的 Mg 扩散提供扩散通道. 另外, 复合材料内存在的大量微观裂纹和缺陷也有利于氢化动力学的提高.

采用物理气相沉积方法可以得到结构可控的储氢薄膜, 这对于研究复杂的非平衡结构与储氢特性的关系十分有利. 我们曾用电子束蒸发和磁控溅射法分别制备了 Mg/MmNi<sub>3</sub><sup>[24]</sup>, MgNi/MmM<sub>5</sub><sup>[9]</sup> 和 Mg/MmM<sub>5</sub><sup>[11]</sup> 多层膜. 用热蒸发法和磁控溅射法制备的多层膜如图 2 所示. 不同的制备方法制备的多层膜具有不同的微观结构, 磁控溅射法<sup>[11]</sup> 制备的 Mg/MmM<sub>5</sub> 多层膜界面(如图 2(b)) 平直, 其中的 MmM<sub>5</sub> 层由非晶相和纳米晶相构成, Mg 层由近似平行于(001) 面生长的柱状晶 Mg 构成(图 2(c)). 热蒸发法<sup>[24]</sup> 制备的多层膜(如图 2(a)) 中每层 Mg 和 MmNi<sub>3</sub> 的厚度分别为 3 和 0.8 μm. 从图中可以看出 Mg 和 MmNi<sub>3</sub> 之间的界面并不像磁控溅射法制

备的膜那样平直致密. 多层膜复杂的非平衡结构对氢化过程是非常有利的. PCI 测定表明<sup>[9]</sup>: 磁控溅射制备的 MgNi/MmM<sub>5</sub> 多层膜在 523 K 能够吸氢、放氢, 可逆吸氢量达 5.0%(图 3), 与熔炼制备的靶材相比, 具有复合和非平衡结构薄膜的氢化性能有了很大提高<sup>[47]</sup>, 这是因为薄膜具有纳米晶结构, 且 Mg 与 MmM<sub>5</sub> 复合薄膜中的 MmM<sub>5</sub> 层对 Mg 的氢化反应具有催化作用. 热蒸发沉积得到的 Mg/MmNi<sub>3</sub> 多层膜同样具有较好的储氢性能. Mg 膜的吸放氢温度都有较大幅度下降, 在 373 K, 2 MPa 氢压条件下就可以部分吸氢, 在 423 K, 2 MPa 氢压条件下可以完全氢化<sup>[24]</sup>. 在真空条件下 (~10<sup>-1</sup> Pa), 氢化后的 Mg 层在 473 K 可以脱氢.

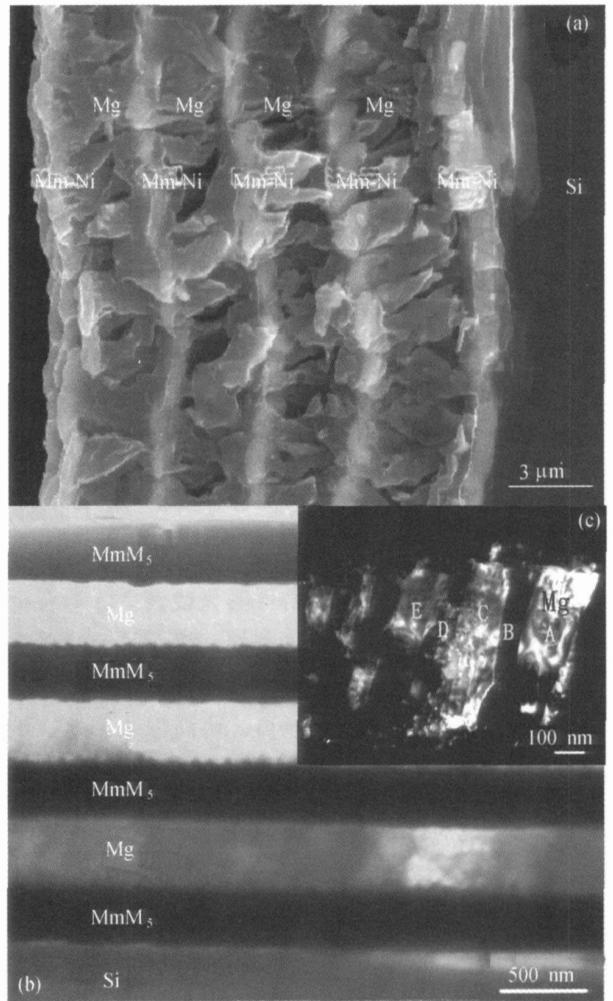


图 2 热蒸发法<sup>[24]</sup>和磁控溅射法<sup>[11]</sup>制备的 Mg/MmM<sub>5</sub> 薄膜横截面的 SEM 和 TEM 图

(a) 热蒸发法; (b) 磁控溅射法; (c) (b) 图中 Mg 层的柱状晶

Mg 吸氢性能的提高归功于多层膜中 Nd(La)Ni<sub>5</sub> 和 Mg<sub>2</sub>Ni 相对 Mg 氢化反应的催化作用。

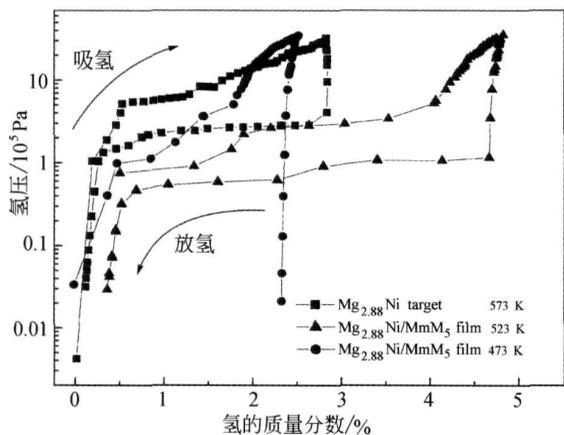


图 3<sup>[9]</sup> Mg<sub>2.88</sub>Ni 靶和溅射沉积的 Mg<sub>2.88</sub>Ni/MmM<sub>3</sub> 多层膜的 PCI 曲线

综合分析以上研究结果可知, 添加物对吸/放氢反应的作用主要有两方面: 一是改善吸、放氢动力学, 二是不同程度地降低 Mg 基合金的吸、放氢温度。导致这些效应的主要原因有: (i) 添加物能降低吸放氢过程的活化能, 使反应过程更易进行; (ii) 添加物与基体形成的纳米复合结构为氢原子提供扩散通道, 起到输运作用, (iii) 有的添加物具有抗氧化的作用, 利于阻止在 Mg 基体表面形成不利于吸氢过程进行的氧化物。

### 3 纳米添加物对氢化反应作用的机制

如前所述, 加入添加物可明显改善 Mg 基合金的吸放氢动力学和吸、放氢条件, 然而目前这些添加物的作用机制还有待澄清。目前提出的机制主要有溢流效应(Spillover effect)、协同催化脱氢、纳米及界面效应等。

#### 3.1 溢流效应(spillover effect)

溢流效应是吸附粒子在表面上移动的一种情况。即在一个相(给体相)表面上吸附或产生的活性物种(溢流子, 在氢化反应中就是氢原子)向另一个在同样条件下并不能吸附或产生该活性物种的相(受体相)表面上迁移的过程, 称为溢流。溢流可发生在金属氧化物、金属金属、氧化物氧化物和氧化物金属各体系中。

Uchida<sup>[48]</sup> 研究了 Ni, Fe 和 Pd 对 Ti 的氢化物和储氢材料的催化效应。即使储氢材料表面氧化, 只要将 Pd 催化剂与其以粉末状机械混合, 催化剂也能起到催化作用。据此, 认为发生了溢流效应。即离解后吸附到 Pd 催化剂表面原子态的 H 能在中毒的材料表面迁移或溢流, 这能显著提高反应速率。Zaluski<sup>[49, 50]</sup> 在研究中证实存在溢流效应。将 Pd 均匀分布在具有纳米晶结构的 Mg 表面<sup>[49]</sup>, 纳米晶 Mg 粉末的储氢性能得到显著提高: 无须活化, 就具有非常好的动力学性能, 与不添加催化剂的 Mg 粉末相比, 添加了 Pd 催化剂的 Mg 粉末能在更低的温度下进行氢化反应。将 Pd 分别和 Mg<sub>2</sub>Ni, LaNi<sub>5</sub> 和 FeTi 球磨然后进行储氢性能测试<sup>[50]</sup>, 添加 Pd 后, 发现 Mg<sub>2</sub>Ni 的吸放氢温度降低, LaNi<sub>5</sub> 的吸氢速度加快, FeTi 在常压下即可吸氢。用透射电镜观察指示出的催化机制是溢流效应。即 Pd 催化离解 H<sub>2</sub>, 附着到储氢材料表面上时, Pd 才能产生溢流效应, 形成 Pd 膜则没有这种效果。

#### 3.2 协同脱氢效应

Orimo<sup>[35]</sup> 研究了 Mg<sub>2</sub>Ni 机械球磨后氢化反应的特征, 发现其在放氢时存在协同效应。由于球磨时形成了纳米晶结构, 这种结构可看成由纳米晶粒和纳米晶间区域构成。放氢时纳米晶粒和晶界之间存在协同作用。Zaluska<sup>[51]</sup> 报道了纳米复合体系中存在的协同脱氢现象。在氩气气氛中将 MgH<sub>2</sub> 和 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> (分别为 65% 和 35%) 混合球磨 30 min。球磨过程细化了 MgH<sub>2</sub> 和 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 的晶粒, 且使两者在微观尺度上充分混合。当 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 在低温下首先脱氢时, 它的晶格发生收缩, 产生应力, 应力作用于相邻的 MgH<sub>2</sub>, 使之晶格发生变形, 诱使 MgH<sub>2</sub> 发生放氢反应。MgH<sub>2</sub> 的晶格因为脱氢也发生收缩, 产生应力, 作用于相邻的 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, 促使其进一步发生脱氢反应。这种收缩变形放氢的协同脱氢机制在 Higuchi<sup>[17]</sup> 的研究中也被证实。他们采用射频磁控溅射法制备了 Pd/Mg 两层和 Pd/Mg/Pd 三层膜, 对膜的横界面做 SEM 分析可知膜中各层界面结合良好, Mg 层均形成柱晶结构。脱氢过程中的协同机制实现如下: 当薄膜吸氢后进行加热脱氢时, 随着温度升高, (i) 上下两层 Pd 膜中的氢开始变得不稳定, 容易从 Pd 膜中脱附, 于是 Pd 膜

开始放氢；(ii) Pd 膜放氢收缩作用在中间的 Mg 膜上；收缩应力对 Mg 膜稳定性产生严重影响，于是，(iii) Mg 膜中的氢开始不稳定，最终导致低温脱氢。Ouyang 等<sup>[11]</sup>研究了图 4 所示的具有复杂结构的多层膜的吸/放氢动力学，提出了如下机制：当薄膜准备吸氢时，薄膜最外层的 MmM<sub>5</sub> 由于具有良好的低温动力学性能而容易吸氢，在“自催化”或“协同”的作用下，临近 MmM<sub>5</sub> 层的 Mg 膜的吸氢过程也变得容易。另一方面，由于镁膜具有柱状晶结构，这种结构为氢提供大量的快速扩散通道，使氢不必沿着 Mg 的密排面扩散，从而提高了 Mg 的吸氢动力学性能。放氢过程则与吸氢过程相反，同样有协同脱氢的效应。

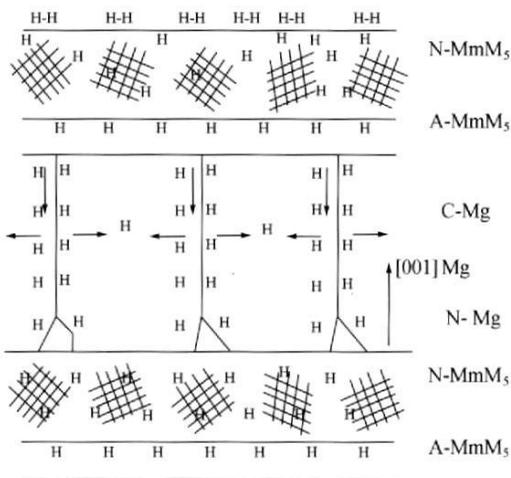


图 4 磁控溅射法制备的 MmM<sub>5</sub>/Mg 多层膜结构示意图<sup>[11]</sup>  
图中 A MmM<sub>5</sub>, N MmM<sub>5</sub>, C Mg 和 N Mg 分别表示非晶和纳米晶 MmM<sub>5</sub>, 柱状晶和纳米晶 Mg

### 3.3 界面效应

用机械合金化和物理气相沉积方法制备储氢合金，容易生成纳米晶和非晶等非平衡结构，这些非平衡结构的存在对储氢合金的吸放氢动力学和热力学均有明显影响。以纳米晶储氢合金为例，由于它具有很高的晶界密度，而晶界有较高的能量和过剩体积，因此，有利于反应的进行，有利于相的形核生长，有利于原子的传输。Mg/MmM<sub>5</sub> 经球磨 20 h 后在室温下不经活化即能快速吸氢<sup>[52]</sup>，这是由于复合物经过球磨具有了纳米相结构。Zaluska<sup>[49]</sup>报道了高密度的界面对纳米晶 Mg 的吸放氢动力学特性

的影响。在温度相同和不经活化的条件下，晶粒越细，吸氢动力学改善的效果越明显，其脱氢动力学性能也同样得到了改善。纳米晶结构中高的界面密度是吸放氢动力学改善的最主要因素。氢主要沿着 Mg 和 MgH<sub>2</sub> 之间的界面扩散，或沿着氢化物内部的晶界和缺陷扩散。纳米晶结构缩短了氢的扩散距离，大量的晶界也是氢的快速扩散通道，从而提高了氢化物的生长速率。

上述方法制备的复杂非平衡结构导致 Mg 基储氢合金吸、放氢温度下降，一方面可能是因为改变了反应的活化能，另一方面也可能是因为体系处于非平衡状态，其氢化反应的热力学条件与平衡态的 Mg 基储氢合金有所不同。添加了纳米添加物和形成纳米相复合结构使得吸、放氢过程中有额外的界面效应和应力效应。这里我们只简要分析界面效应对储氢合金的氢化反应的影响，考虑一个如图 5 所示的多层膜体系。假设在衬底上沉积 3 层膜 A/B/A，A、B 分别代表 Ni, Mg，A、B 单层膜的厚度分别为 15 和 100 nm，界面的厚度均为 1 nm。按文献[53] 计算多层膜界面自由能的方法，可以得出 A、B 膜总的界面自由能  $\Delta G$  为 1.35 kJ/mol。因此，当氢化反应在这种高界面密度的体系中进行时，因高密度界面提供的额外自由能可能会影响储氢合金的热力学特性，导致储氢合金吸放氢温度的降低<sup>[54]</sup>。储氢合金吸/放氢温度的降低与增加的界面能之间的这种关系在目前的研究中还没有给出定量的结论，还需要大量的实验结果和深入研究，以从非平衡态热力学的角度上给出合理的解释。

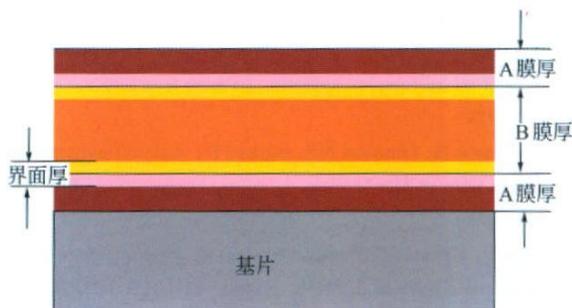


图 5 3 层薄膜示意图

## 4 总结

在 Mg 基储氢合金添加纯金属、金属氧化物及

低温动力学性能良好的储氢合金等添加物对其储氢性能产生显著影响。通过加入添加物, Mg 及其合金的储氢动力学性能得到了提高, 吸放氢温度有一定程度的降低。添加物的作用可分为两个方面: 一方面是作为催化剂对 Mg 基合金的氢化/脱氢反应起到催化作用; 另一方面是由于添加物加入后产生的界面效应和应力场效应起到改变 Mg 基储氢合金吸/放氢性能的作用。具体的机制包括: 降低吸放氢过程的活化能, 使反应更易进行; 为氢原子提供扩散通道, 起到输运作用; 添加物具有抗氧化的作用, 利于吸氢, 延长吸放氢循环周期; 溢流效应、应力场造成的协同催化脱氢、纳米复合催化及界面催化等。尽管加入添加物在一定程度上改善了 Mg 及其合金的氢化性能, 但是还不能使 Mg 基储氢合金的性能达到实际应用的要求。关于添加物作用的多种机制, 也还需要充分的实验证据和进一步的深入探讨。

### 参 考 文 献

- Elam A CC, Padró CEG, Sandrock G, et al. Realizing the hydrogen future: The International Energy Agency's efforts to advance hydrogen energy technologies. *Int J Hydrogen Energy*, 2003, 28: 601—607
- Züttel A. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 2004, 91: 157—172
- Rosi NL, Echert J, Eddaoudi M, et al. Hydrogen storage in microporous metal organic frameworks. *Science*, 2003, 300: 1127—1129
- Seayad AM, Antonelli DM. Recent advances in hydrogen storage in metal containing inorganic nanostructures and related materials. *Adv Mater*, 2004, 16: 765—777
- Nakamori Y, Ninomiya A, Kitahara G, et al. Dehydrogenation reactions of mixed complex hydrides. *J Power Sources* 2006, 155(2): 447—475
- Andreasen A, Sørensen MB, Burkarl R, et al. Interaction of hydrogen with an Mg-Al alloy. *J. Alloys Comp*, 2005, 404—406: 323—326
- Goto Y, Kakuta H, Kamegawa A, et al. High pressure synthesis of novel hydride in Mg-M systems (M = Li, Pd). *J Alloys Comp*, 2005, 404—406: 448—452
- Takamura H, Kakuta H, Goto Y, et al. High pressure synthesis and energetics of MgCu with a CsCl type structure. *J Alloys Comp*, 2005, 404—406: 372—376
- Wang H, Ouyang LZ, Zeng MQ, et al. Microstructure and hydrogen sorption properties of Mg-Ni/MmM<sub>5</sub> Multi layer film by magnetron sputtering. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, 29: 1389—1392
- Gao Y, Zeng MQ, Li BL, et al. Solid state reaction and formation of nano phase composite hydrogen storage alloy by mechanical alloying of MmNi<sub>3.5</sub>(CoMnAl)<sub>1.5</sub> and Mg. *J Mater Sci* 2003, 38: 2499—2504
- Ouyang LZ, Wang H, Zhu M, et al. Microstructure of MmM<sub>5</sub>/Mg multi layer films prepared by magnetron sputtering. *J Alloys Comp*, 2005, 404—406: 485—489
- Liang G, Huot J, Boily S, et al. Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi<sub>5</sub> and MgH<sub>2</sub>-LaNi<sub>5</sub>. *J Alloys Comp*, 2000, 297: 261—265
- Liang G, Huot J, Boily S, et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH<sub>2</sub>-Tm (Tm = Ti, V, Mn, Fe and Ni). *J Alloys Comp*, 1999, 292: 247—252
- Ouyang LZ, Wang H, Chung CY, et al. MgNi/Pd multilayer hydrogen storage thin films prepared by dc magnetron sputtering. *J Alloys Comp*, 2006, 422: 58—61
- Zhu M, Gao Y, Che XZ, et al. Hydriding kinetics of nano phase composite hydrogen storage alloys prepared by mechanical alloying of Mg and MmNi<sub>5x</sub>(CoAlMn)<sub>x</sub>. *J Alloys Comp*, 2002, 330—332: 708—713
- Oelerich W, Klassen T, Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg based materials. *J Alloys Comp*, 2001, 315: 237—242
- Higuchi K, Yamamoto K, Kajioaka H, et al. Remarkable hydrogen storage properties in three layered Pd/Mg/Pd thin films. *J Alloys Comp*, 2002, 330—332: 526—530
- Barkhordarian G, Klassen T, Bormann R. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using catalyst. *Scr Mater*, 2003, 49: 213—217
- Barkhordarian G, Klassen T, Bormann R. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content on hydrogen reaction kinetics of Mg. *J Alloys Comp*, 2004, 364: 242—246
- Friedrichs O, Klassen T, Sánchez López JC, et al. Hydrogen sorption improvement of nanocrystalline MgH<sub>2</sub> by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles. *Scr. Mater*, 2006, 54: 1293—1297
- Bhat VV, Rougier A, Aymard L, et al. Catalytic activity of oxides and halides on hydrogen storage of MgH<sub>2</sub>. *J Power Source*, 2006, 159: 107—110
- Wang XL, Tu JP, Wang CH, et al. Hydrogen storage properties of nanocrystalline Mg-Ce/Ni composite. *J Power Source*, 2006, 159: 163—166
- Hanada N, Ichikawa T, Fujii H. Catalytic effect of Ni nanoparticle and Nb oxide on H desorption properties in MgH<sub>2</sub> prepared by ball milling. *J Alloys Comp*, 2005, 404—406: 716—719
- Wang H, Ouyang LZ, Zeng MQ, et al. Hydrogen sorption

- properties of Mg/Mn Ni multi layer film prepared by thermal evaporation. *J Alloys Comp*, 2004, 375: 313—317
- 25 大角泰章著, 吴永宽, 苗艳秋译. 金属氢化物的性质与应用. 北京: 化学工业出版社, 1990, 21—33
- 26 Martin M, Gommel C, Borkhart C, et al. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys. *J Alloys Comp*, 1996, 238: 193—201
- 27 Oh JW, Kim CY, Nahm KS, et al. The hydriding kinetics of  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  with hydrogen. *J Alloys Comp*, 1998, 278: 270—276
- 28 Chou KC, Li Q, Lin Q, et al. Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder. *Int J. Hydrogen Energy*, 2005, 30: 301—309
- 29 Li Q, Chou KC, Xu KD, et al. The structural and kinetic characteristics of Mg<sub>1.9</sub>Al<sub>0.1</sub>Ni alloy synthesized by mechanical alloying. *Intermetallics*, 2006, 14: 1386—1390
- 30 Wang XL, Haraikawa N, Suda S. Study of the surface composition and structure of fluorinated Mg based alloys. *J Alloys Comp*, 1995, 231: 397—402
- 31 Liang G, Huot J, Boily S, et al. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH<sub>2</sub>-V nanocomposite. *J Alloys Comp*, 1999, 291: 295—299
- 32 Huot J, Pelletier JF, Liang G, et al. Structure of nanocomposite metal hydrides. *J Alloys Comp*, 2002, 330—332: 727—731
- 33 Pelletier JF, Huot J, Sutton M, et al. Hydrogen desorption mechanism in MgH<sub>2</sub>-Nb nanocomposites. *Phys Rev B*, 2001, 63: 052103
- 34 Zhu M, Wang H, Ouyang LZ, et al. Composite structure and hydrogen storage properties in Mg based alloys. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, 31: 251—1392
- 35 Orimo S, Fujii H, Ikeda K. Notable hydriding properties of a nanostructured composite material of the Mg<sub>2</sub>Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding. *Acta Mater*, 1997, 45: 331—341
- 36 Janot R, Rougier A, Aymard L, et al. Enhancement of hydrogen storage in MgNi by Pd coating. *J Alloys Comp*, 2003, 356—357: 438—441
- 37 Friedrichs O, Aguey Zinsou F, Bormann R, et al. MgH<sub>2</sub> with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as additive for hydrogen storage: Chemical structure and kinetic behavior with heating. *Acta Mater.*, 2006, 54: 105—110
- 38 Wang P, Wang AM, Zhang HF, et al. Hydrogenation characteristics of Mg-TiO<sub>2</sub>(rutile) composite. *J Alloys Comp*, 2000, 313: 218—223
- 39 Dehouche Z, Klassen T, Oelerich W, et al. Cycling and thermal stability of nanostructured MgH<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite for hydrogen storage. *J Alloys Comp*, 2002, 347: 319—323
- 40 Bobet JL, Chevalier B, Song MY, et al. Hydrogen sorption of Mg based mixtures elaborated by reactive mechanical grinding. *J Alloys Comp*, 2002, 336: 292—296
- 41 Song MY, Bobet JL, Darriet B, et al. 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 Alloys Comp*, 2002, 340: 256—262
- 42 Fàtay D, Révész Á, Spassov T. Particle size and catalytic effect on the dehydriding of MgH<sub>2</sub>. *J Alloys Comp*, 2005, 399: 237—241
- 43 Castro FJ, Bobet JL. Hydrogen sorption properties of an Mg+WO<sub>3</sub> mixture made by reactive mechanical alloying. *J Alloys Comp*, 2004, 366: 303—308
- 44 Khruassanova M, Bobet JL, Terzieva M, et al. Hydrogen storage characteristics of magnesium mechanically alloyed with YNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> (x = 0, 1 and 3) intermetallics. *J Alloys Comp*, 2000, 307: 283—289
- 45 Wang P, Wang AM, Ding BZ, et al. Mg-FeTi<sub>1.2</sub>(amorphous) composite for hydrogen storage. *J Alloys Comp*, 2002, 334: 243—248
- 46 Wang P, Zhang HF, Ding BZ, et al. Structural and hydriding properties of composite Mg-ZrFe<sub>1.4</sub>Cm<sub>0.6</sub>. *Acta mater*, 2001, 49: 921—926
- 47 Ouyang LZ, Chung CY, Zhu M, et al. Microstructure of Mg-Ni thin film prepared by direct current magnetron sputtering and its properties as a negative electrode. *J Vacuum Sci Tech A: Vacuum Surf. Films*, 21: 1905—1908
- 48 Uchida HH, Wulz HG, Fromm E. Catalytic effect of nickel, iron and palladium on hydriding titanium and storage materials. *J Less Common Met*, 1991, 172—174: 1076—1083
- 49 Zaluski L, Zaluska A, Tessier P, et al. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg<sub>2</sub>Ni, LaNi<sub>5</sub> and FeTi. *J Alloys Comp*, 1995, 217: 295—300
- 50 Zaluska A, Zaluski L. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J Alloys Comp*, 1999, 288: 217—225
- 51 Zaluska A, Zakuski L, Ström Olsen J O. Synergy of hydrogen sorption in ball milled hydrides of Mg and Mg<sub>2</sub>Ni. *J Alloys Comp*, 1999, 289: 197—206
- 52 Zhu M, Zhu WH, Gao Y, et al. The effect of Mg content on microstructure and hydrogen absorption properties of mechanical alloyed MmNi<sub>3.5</sub>(CoAlMn)<sub>1.5</sub>Mg. *Mater. Sci Eng A*, 2000, 286: 130—134
- 53 Zhang ZJ, Jin O, Liu BX. Anomalous alloying behavior induced by ion irradiation in a system with a large positive heat of mixing. *Phys Rev B*, 1995, 51: 8076—8085
- 54 Ouyang LZ, Ye SY, Dong HW, et al. The effect of interfacial free energy on hydriding reaction of Mg-Ni thin films prepared by direct current magnetron sputtering. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(2): No. 021917