

低温球磨制备镁基储氢材料及其性能研究

熊 伟, 李 平, 谢东辉, 郑雪萍, 曾彩霞, 曲选辉

(北京科技大学 新能源材料与技术北京市重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 用液氮低温球磨技术制备 Mg-8 mol%LaNi_{0.5} 储氢材料。采用 XRD 和 SEM 研究材料的相结构和表面形貌, 采用激光法测定粒度分布, 采用 PCT 设备研究材料的储氢性能。结果表明: 经过 10 h 球磨后, 该材料有少量合金相生成; 材料平均粒度为 10 μm 左右; 材料具有平坦的吸放氢平台, 吸氢量在 573 K 时为 2.33% (质量分数); 在 4.0 MPa 氢压和 523~653 K 条件下, 3~5 min 内完成饱和吸氢量的 80% 以上。低温球磨制备的材料活化性能好, 不需活化, 平台性能好, 动力学性能得到改善。

关键词: 镁基储氢材料; 低温球磨; 储氢性能; 动力学性能

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0365-03

作为最有潜力的金属氢化物储氢材料, 镁基储氢材料近年来成为该领域研究的热点^[1~3]。因为镁及其合金作为储氢材料具有许多重要特性: 首先, 储氢容量很高, MgH₂ 的含氢量达到 7.6% (质量分数, 下同), 而 Mg₂NiH₄ 的含氢量也达到 3.6%; 其次, 镁是地壳中含量为第 6 位的金属元素, 密度小, 资源丰富, 价格低廉。但是镁基储氢材料吸放氢温度过高, 反应动力学性能差等缺点而制约了该材料的实际应用进程。

近年来, 国内外的学者做了大量的研究工作来改善镁基储氢材料的吸放氢性能。这些研究工作主要包括: 多元合金化^[4,5]、纳米镁基储氢材料^[6]、非晶态镁基储氢合金^[7]、复合镁基储氢材料^[8,9]、添加催化剂^[10]和表面处理^[11]等。其中镁基复合储氢材料, 尤其是具有催化特性的纳米晶/非晶镁基复合储氢材料被认为是镁基材料发展的方向。目前, 该类材料的制备方法主要采用机械合金化、熔体快淬法, 以及其它方法与之结合的综合方法, 比如扩散烧结与机械球磨相结合, 熔体快淬法与机械球磨法相结合等。这些制备方法都有各自的优点, 但也存在很多不足之处, 因而, 探索新工艺制备镁基复合储氢材料也是研究中的重点。

低温球磨也被称为是低温机械合金化, 是一种高能球磨过程。低温球磨技术在低温环境中球磨, 可以增加材料的脆性, 提高机械磨碎的效率, 同时在低温中将强化非平衡效应^[12,13]。本实验主要利用液氮低温球磨技术制备 Mg-8 mol%LaNi_{0.5} 储氢材料, 研究低温球磨工艺制备镁基储氢材料的结构、储氢性能和动

力学性能。

1 实 验

将纯度为 99.9%, 粒度 < 74 μm 的 La、Mg、Ni 3 种粉末按照 Mg-8 mol%LaNi_{0.5} 的化学计量混合后置于搅拌式球磨机中, 在液氮环境下进行球磨, 罐内的温度为 -160 °C。球磨罐和磨球材料均为不锈钢, 球料质量比 25:1, 球磨机转速 180 r/min, 球磨 10 h 后停止, 取出粉末。

将制得的产物在 X'pert-MPD 型 X 射线衍射仪上测试其相结构, 测试条件为 Cu Kα 射线, 40 kV, 150 mA, 步宽 0.02°; 采用扫描电镜观察材料的形貌; 采用激光粒度分布测定仪 LMS-30 测量材料的粒度分布。所制得产物不需活化直接用等容压差法在不同温度下测量材料的吸放氢性能。

2 结果与讨论

2.1 相结构和形貌

Mg-8 mol%LaNi_{0.5} 储氢材料的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 可以看出, 经过 10 h 的低温球磨后, 该材料中存在 Mg 相、Ni 相、La 相, 还有少量的合金相 Mg₁₇La₁₂、La₂Ni₃、Mg₂Ni。从 XRD 图谱可以看出, 低温球磨技术的合金化效果不明显。

图 2 是该储氢材料球磨 10 h 的微观形貌。可见, 经过 10 h 低温球磨后, 粉末颗粒得到明显细化, 颗粒直径最小可达 2 μm 左右, 大部分的颗粒的直径在 10

收到初稿日期: 2008-01-23; 收到修改稿日期: 2008-04-27

基金项目: 国家 863 计划(2006AA05Z132)和教育部长江学者和创新团队发展计划(I2P407)

作者简介: 熊 伟, 男, 1983 年生, 硕士研究生, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-62334311, Email: xiongwei586@163.com

μm 左右。材料的颗粒分布较为均匀，细化效果理想。

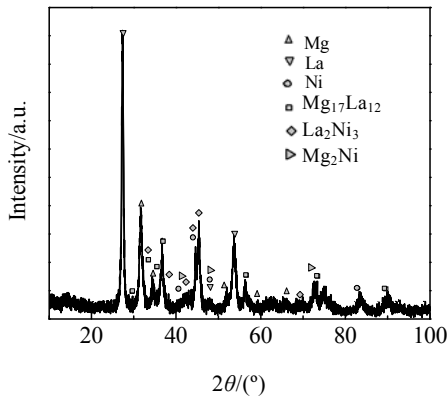


图 1 球磨 10 h 后 Mg-8 mol%LaNi_{0.5} 储氢材料的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Mg-8 mol%LaNi_{0.5} hydrogen storage materials milled for 10 h

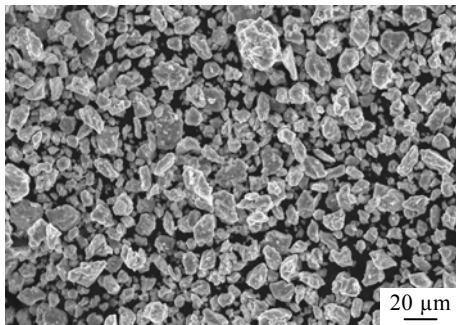


图 2 球磨 10 h 后 Mg-8 mol%LaNi_{0.5} 储氢材料的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of Mg-8 mol%LaNi_{0.5} hydrogen storage materials milled for 10 h

2.2 热力学性能

图 3 为球磨 10 h 后的 Mg-8 mol%LaNi_{0.5} 储氢材料在不同温度下的 *PCT* 曲线。表 1 为在不同温度下的吸放氢量。从图 3 和表 1 中可以看出：材料的储氢量在 300 °C 时为 2.33%，随着温度的升高，吸氢量升高。该材料的吸放氢平台平坦，而且宽阔，是较为理想的储氢材料。材料的放氢能力强，放氢率达到 90% 以上，有的已达到 97% 以上，放氢较彻底。特别指出的是，利用低温球磨技术制备的该材料不需要经过活化处理就可以直接进行 *PCT* 测试，材料的活化性能非常好。与其它制备方法相比，低温球磨技术在较短时间内就能制备出活化性能好的材料。

2.3 动力学性能

材料的动力学性能是影响镁基储氢材料实际应用的关键因素。图 4 为球磨 10 h 后 Mg-8 mol%LaNi_{0.5} 储氢材料在 4.0 MPa 和不同温度下的吸氢动力学曲线

线。结果表明，该材料的动力学性能得到改善。随着温度升高，材料的吸氢速率加快，吸氢量增加。在 4.0 MPa 氢压和 523~653 K 温度下，3~5 min 之内，可以完成饱和吸氢量的 80% 以上。然而常温球磨制备的 La-Mg-Ni 系储氢材料在相似条件下虽具有同样良好的动力学性能，但其球磨时间达到 80 h^[8]，此外，常温球磨制备的 La₂Mg₁₇ 需要 10 min 才能够达到其饱和值的 80%^[14]。所以低温球磨技术制备的材料具有较好的吸氢动力学性能。该材料动力学性能得到改善的原

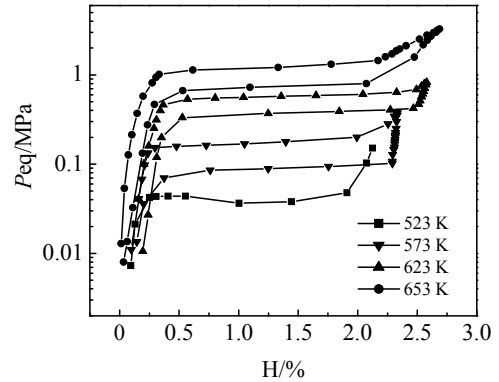


图 3 Mg-8 mol%LaNi_{0.5} 储氢材料在不同温度下的 *PCT* 曲线
Fig.3 *PCT* curves of the Mg-8 mol%LaNi_{0.5} hydrogen storage materials at different temperatures

表 1 试样在不同温度下的吸放氢量

Temperature/K	523	573	623	653
Hydrogen absorption/%	2.13	2.33	2.58	2.69
Hydrogen desorption/%	-	2.19	2.38	2.62

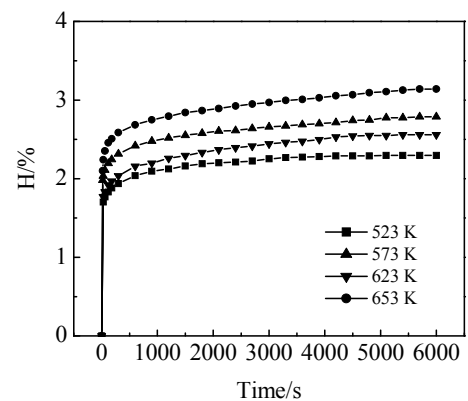


图 4 球磨 10 h 后 Mg-8 mol%LaNi_{0.5} 储氢材料在 4.0 MPa 和不同温度下的吸氢动力学曲线
Fig.4 Hydrogen absorption kinetics curves of Mg-8 mol%LaNi_{0.5} hydrogen storage materials milled for 10 h at different temperatures under the hydrogen pressure of 4.0 MPa

因是材料中具有多相结构, 在球磨中形成复合产物。La、Mg₁₇La₁₂、La₂Ni₃ 和 Mg₂Ni 等相对材料的吸氢起到催化作用。在低温球磨过程中, 低温状态提高球磨效率, 并强化非平衡效应, 在较短时间内细化晶粒, 产生大量的相界面, 制备出非晶态的镁基复合储氢材料, 从而提高材料的动力学性能。

3 结 论

1) 利用低温球磨技术球磨 10 h 制备的 Mg-8 mol%LaNi_{0.5} 储氢材料由多相组成, 为具有催化特性的镁基复合储氢材料。该材料的活化性能好, 不需要活化; 动力学性能好, 在 4.0 MPa 氢压和 523~653 K 温度下, 3~5 min 之内可以完成饱和吸氢量的 80%以上。

2) 低温球磨技术制备的镁基储氢材料活化性能、平台压特性和动力学性能良好, 且制备时间短。该工艺可用于研究制备具有催化特性的镁基复合储氢材料。

参考文献 References

- [1] Wang Zhongmin(王仲民), Zhou Huaiying(周怀营), Gu Zhengfei(顾正飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(2): 316
- [2] Jurczyk M, Okonska I, Iwasieczko W *et al. J Alloy Compd*[J], 2007, 429: 316
- [3] Myoung Youp Song *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2006, 31: 43
- [4] Yuan Huatang(袁华堂), Feng Yan(冯艳), Song Henan(宋赫男) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(6): 1554

- [5] Xu Guangliang(徐光亮), Liu Wenbin(刘文斌), Xiao Dingquan(肖定全). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 798
- [6] Xiong Yifu(熊义富), Jing Wenyong(敬文勇), Zhang Yitao(张义涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 138
- [7] Cheng Gang(成钢), Gu Zhengfei(顾正飞), Zhou Huaiying(周怀营) *et al. Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2005, 12(2): 16
- [8] Li Fabing(李法兵), Jiang Lijun(蒋利军), Zhan Feng(詹锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(5): 750
- [9] Hayao Imamura, Yoshirou Takesue, Takehiro Akimoto *et al. J Alloy Compd*[J], 1999, 293~295: 564
- [10] Yu Zhenxing(于振兴), Sun Hongfei(孙宏飞), Wang Erde(王尔德) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(6): 876
- [11] Wang C Y, Yao P, Bradhurst D H *et al. J Alloy Compd*[J], 1999, 285: 267
- [12] Ouyang Yifang(欧阳义芳), Zhong Xiaping(钟夏平), Xiao Hongling(肖红领) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(6): 407
- [13] Yang Bin(杨滨), Cheng Junsheng(程军胜), Fan Jianzhong(樊建中) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2005, 41(11): 1195
- [14] Karl J Gross, Peter Spatz, Andreas Zuttel *et al. J Alloy Compd*[J], 1996, 240: 206

Preparation and Performance of Mg-Based Hydrogen Storage Materials by Cryomilling

Xiong Wei, Li Ping, Xie Donghui, Zheng Xueping, Zeng Caixia, Qu Xuanhui

(Key Lab of New Energy Materials and Technologies, University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The Mg-8 mol% LaNi_{0.5} hydrogen storage materials were prepared by mechanically milling at cryogenic temperature (cryomilling). The phase structure and surface morphology of the materials were studied by XRD and SEM, the granularity distribution was determined by laser method, the hydrogen storage performance of the materials were studied by an equipment of PCT (pressure-composition-Temperature). The results showed that a small amount of the alloy phase appeared after ten hours. The average particle size of the materials is 10 μm. The materials had a flat platform of hydrogen absorption and desorption, the hydrogen storage capacity is 2.33 wt% at 573 K. Under 4.0 MPa hydrogen pressure, the materials can absorb more than 80% of their full hydrogen capacity in 3 min to 5 min at 523 K~653 K. The materials prepared by cryomilling had better activation performance, without activation, and fine platform performance, and the dynamic performance was improved.

Key words: Mg-based hydrogen storage materials; cryomilling; hydrogen storage performance; dynamic performance

Biography: Xiong Wei, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62334311, E-mail: xiongwei586@163.com