

固-气反应球磨制备纳米晶 MgH_2 的研究

王 珩, 王 辛, 胡连喜

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用固-气反应球磨制备纳米晶 MgH_2 粉末, 测定纯镁粉在球磨过程中的吸氢动力学曲线。借助 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 等分析手段, 研究 $Mg-H_2$ 反应球磨过程中的相结构与粉末形貌演变规律。结果表明, 在机械球磨驱动作用下, Mg 的吸氢过程可分为“缓慢-快速-饱和”3 个阶段, 其相组成分别对应“ $Mg(H)-Mg(H)+MgH_2-MgH_2$ ”。在 0.5 MPa 氢气压力条件下, 球磨 21 h 可使 Mg 完全氢化, 获得粉末粒度 1~3 μm 、晶粒尺寸 10 nm 左右的纳米晶 MgH_2 粉末, 其实际氢含量高达 7.03% (质量分数, 下同)。

关键词: 固-气反应球磨; 纳米晶材料; MgH_2 ; 储氢材料; 化学氢化物

中图分类号: TG146.2⁺2; TG139.⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0696-04

MgH_2 的含氢量高达 7.65%, 具有广泛的潜在用途。作为储氢材料, 从理论储氢容量而言, 它是金属储氢材料中的首选^[1]; 用于制氢, 它可以在常温下发生水解反应释放出氢气, 适合于作为即时制氢的便携式氢源^[2]; 另外, MgH_2 还可以用作催化剂、还原剂和制取高纯金属粉末^[3~5]等。目前, 市售多晶 MgH_2 粉末(如: Th Goldschmidt 公司的产品)不仅价格昂贵, 而且晶粒尺寸粗大, 无法直接用于储氢或水解制氢。因为, 工业粗晶 MgH_2 粉末用作储氢材料时, 吸放氢动力学极其缓慢^[6]; 水解制氢时也由于生成 $Mg(OH)_2$ 钝化膜包覆在未反应的 MgH_2 表面, 导致水解反应速度显著下降或反应无法继续进行^[2]。解决上述问题的一个有效方法, 是材料组织纳米晶化。许多研究表明, 与一般粗晶 MgH_2 相比, 纳米晶 MgH_2 的吸放氢动力学以及水解制氢的反应速度均可得到显著改善^[2,6,7]。

目前, 纳米晶 MgH_2 的制备主要有两种途径: 一是直接将工业粗晶 MgH_2 粉末进行机械球磨^[2,8]; 二是利用机械球磨先制得纳米晶镁粉, 再通过氢化反应来制备纳米晶 MgH_2 ^[9]。两种方法都存在一定的不足: 第 1 种方法, 原材料价格昂贵; 第 2 种方法, 不仅金属镁粉球磨过程对惰性气体保护要求严格, 制备好的纳米晶镁粉活性极大, 在氢化处理前必须妥善保存, 而且氢化过程需要较高的温度和氢压等条件^[10]。针对目前的现状, 本研究采用固-气反应球磨制备纳米晶 MgH_2 , 即以成本低廉的工业纯镁粉为原料, 在氢气氛

条件下进行常温机械球磨, 利用机械力驱动作用使镁发生氢化反应 ($Mg + H_2 \rightarrow MgH_2$), 由此制备出纳米晶 MgH_2 粉末材料。

1 实 验

实验材料为工业纯镁粉 (纯度 99.5%), 粒度 <150 μm , 其杂质元素总含量 $\leq 0.5\%$ 。固-气反应球磨实验在室温下进行, 所用设备为 QM-DY4 型行星式球磨机, 每次装粉量为 10 g, 磨球为 $\phi 5$ mm 和 $\phi 10$ mm 的不锈钢球, 装入球磨罐中的球、料质量比为 120:1, 球磨机的转速设定为 375 r/min。

球磨实验操作过程: 用天平定量称取镁粉, 按照球、料质量比要求配备一定数量的磨球, 放入球磨罐中。密封后将球磨罐抽真空, 然后充入高纯氢气, 使压力达到 0.5 MPa, 并重复操作 1~2 次, 确保球磨罐内氢气氛的纯度。然后, 设定球磨机转速, 进行固-气反应球磨实验, 每隔一定时间测定球磨罐中的氢气压力变化, 由此计算球磨过程镁粉的吸氢量与球磨时间的关系。根据球磨过程中材料的吸氢情况, 随时向球磨罐中补充氢气, 使罐中氢压维持在 0.4~0.5 MPa, 同时取出粉末样品, 进行组织结构分析。为了防止粉末样品氧化, 粉末取样操作过程均在氩气手套箱中进行。

经不同时间球磨粉末样品的物相组成通过 X 射线衍射 (XRD) 测定。粉末形貌采用扫描电镜 (SEM)

收到初稿日期: 2008-04-08; 收到修改稿日期: 2009-02-13

基金项目: 国家自然科学基金 (50574034) 与教育部博士点基金 (20060213016)

作者简介: 王 珩, 男, 1979 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86418743, E-mail: hitwangheng@163.com; 通讯作者: 胡连喜, 教授, 博士生导师, 电话: 0451-86418613, E-mail: hulx@hit.edu.cn

观察。反应球磨制备的 MgH_2 粉末的晶粒尺寸分别根据 XRD 结果进行计算和通过透射电镜 (TEM) 观察确定。上述实验所使用设备的型号分别为: 日本 RIGAKU 公司生产的 D/MAX-RB 型 X-射线衍射仪, 日立公司生产的 S-570 型扫描电镜, Philips EM420 型透射电镜。

2 结果与讨论

2.1 球磨过程的吸氢动力学曲线

图 1 为氢气氛下固-气反应球磨过程中镁粉的吸氢动力学曲线。可以看出, 机械球磨驱动下 $Mg-H_2$ 反应过程可分为 3 个阶段, 如图 1 中的 I、II、III 区所示。反应第 1 阶段 (I 区), 可认为主要是 $Mg-H_2$ 反应生成 $Mg(H)$ 固溶体即 α 相为主。在此阶段, 一方面机械球磨使镁粉变形, 形成大量新生表面, 内部产生晶体缺陷; 另一方面, H_2 吸附于粉末表面离解成 H 原子后向晶内扩散, 形成 $Mg(H)$ 间隙固溶体即 α 相, 其数量随球磨的进行而增加。由于在此球磨阶段材料中晶体缺陷数量以及 α 相中的氢浓度相对较低, MgH_2 即 β 相一般尚难以形成。因此, 随着球磨时间的增加, 材料中的氢含量逐渐增加, 但变化趋势比较缓慢。随着球磨的继续进行, 反应进入第 2 阶段 (图 1 中 II 区)。此前, 部分 α 相中的氢浓度已达到饱和, 且镁粉的晶粒尺寸已大大细化, 粉末内部晶界与晶体缺陷数量显著增加, 为 H 原子扩散提供了众多快捷通道。因此, 第 2 阶段的反应主要为 α 相向 MgH_2 即 β 相的转变, 且 H_2 分子离解成 H 原子及其向晶内扩散的速率均比第 1 阶段显著提高, 即进入 $Mg-H_2$ 快速反应生成 MgH_2 的阶段。但是, 在此阶段后期, 由于大部分 α 相已转变为 MgH_2 , 即材料中剩余的 α 相越来越少, 球磨过程中单位时间内新生成的 MgH_2 数量相应减少, 因而反应速度逐渐减慢, 直到球磨 15 h 时, α 相向 MgH_2

的转变基本完成, 此时材料的吸氢量达到 6.85%。当 α 相向 MgH_2 的转变基本完成时, 反应进入第 3 阶段 (图 1 中 III 区)。由于此时材料中绝大部分为 MgH_2 , 剩余的 $Mg(H)$ 固溶体即 α 相越来越少, 而球磨过程中单位时间内产生的能够激活 α 相向 MgH_2 转变的碰撞次数即有效碰撞频率是不变的, 这就意味着残余的数量极少的 α 相材料在单位时间内被能够产生有效碰撞的磨球所捕获的几率越来越小, 因此反应速率显著减慢。球磨 21 h 后, 材料的吸氢量增加到 7.03%, 继续增加球磨时间, 材料不再吸氢, 表明球磨进行到 21 h 时, 材料已完全氢化。材料完全氢化的实际吸氢量 (7.03%) 略低于 MgH_2 的理论含氢量 7.65%, 是由于大量粉末颗粒表面及晶界与晶体缺陷的存在, 这些局部位置的吸氢量远低于 MgH_2 的理论含氢量。

2.2 XRD 分析

图 2 为工业纯镁粉在氢气氛中反应球磨不同时间后的 XRD 图谱。与原始粉末相比, 球磨 5 h 粉末的 Mg 衍射峰不仅强度下降、半峰宽增加, 且衍射峰位置向 2θ 减小的方向偏移。前者说明机械球磨使晶体缺陷增加、晶粒细化, 后者说明 H 原子进入镁晶格形成了 $Mg(H)$ 间隙固溶体即 α 相, 使镁晶格膨胀, 晶面间距 d 值变大, 根据衍射公式 $\sin\theta = n\lambda/2d$, d 值变大意味着 θ 值将变小。另外, 球磨 5 h 粉末的 XRD 图谱中, 出现了 MgH_2 相的微弱衍射峰, 说明材料中已有少量的 MgH_2 形成。当球磨时间增加到 10 h 时, 材料中 Mg 衍射峰强度显著下降, 且 Mg 衍射峰位置不再偏移, 同时 MgH_2 相的衍射峰强度明显增加, 说明球磨 5 h 的材料已形成了 $Mg(H)$ 饱和固溶体, 后续球磨过程中发生的固-气反应主要为 MgH_2 的形成, 且反应速率很快。因此, 此阶段随着球磨时间的增加, 材料中的 MgH_2 含量迅速增加, $Mg(H)$ 含量相应锐减, 直至球磨 15 h 时, $Mg(H)$ 衍射峰消失, “ $Mg+H_2 \rightarrow MgH_2$ ”

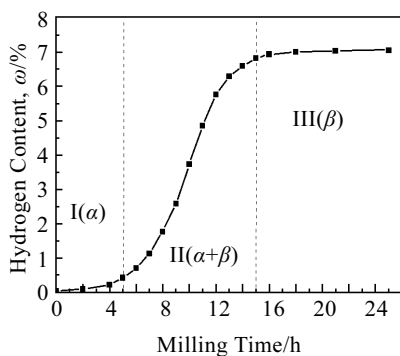


图 1 氢气氛下固-气反应球磨镁粉的吸氢动力学曲线

Fig.1 Hydrogenation kinetics of Mg powder during reaction milling in hydrogen

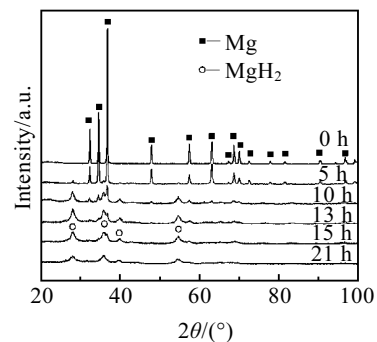


图 2 工业纯镁粉在氢气氛下球磨不同时间后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Mg powder milled in hydrogen for various time

反应完成，形成了全 MgH_2 组织。此后，继续增加球磨时间，材料的物相组成基本不再变化，如图 2 中球磨时间 21 h 的 XRD 图谱所示。显然，上述 XRD 分析结果，与图 1 所示球磨过程材料的吸氢动力学测试结果是相一致的。

根据 XRD 分析结果和谢乐公式，对经不同球磨时间固-气反应获得的 MgH_2 相的晶粒尺寸进行估算，结果发现，球磨 10~21 h 获得的 MgH_2 相均具有典型的纳米晶组织，晶粒尺寸为 10~12 nm。这说明机械力驱动作用下固-气反应生成了纳米晶 MgH_2 ，并在后续球磨过程中不发生组织长大现象，球磨的作用是提供固-气反应所需的驱动力，而对已形成的 MgH_2 相的晶粒细化作用并不明显。

2.3 粉末形貌观察

图 3 为氢气气氛下固-气反应球磨不同时间后的工业纯 Mg 粉末的扫描电镜 (SEM) 照片。比较图 3a 与 3b 可以看出，反应球磨 5 h 后，虽然绝大部分粉末颗粒被碾压成扁平状，但粉末颗粒尺寸大小与未球磨的原始粉末 (0 h) 相差不大，平均尺寸为 150 μm 左右，表明机械力驱动固-气反应生成 $Mg(H)$ 固溶体即 α 相的过程中，粉末颗粒的破碎并不明显。当球磨时间增加到 10 h 时，由于固-气反应球磨生成了大量的 MgH_2 相，一方面 MgH_2 的塑性很差、脆性大，另一方面当 Mg 转变为 MgH_2 时，晶格体积膨胀高达 30% 以上^[11]，内应力极大，因此形成的 MgH_2 相极易粉化成超细粒

子而脱离原始 $Mg(H)$ 粉末颗粒，此时粉末形貌特征为非常细小的 MgH_2 颗粒与尺寸相对粗大的 $Mg(H)$ 颗粒的混合形貌，其中大部分 $Mg(H)$ 颗粒被细小的 MgH_2 颗粒所覆盖 (图 3c)。当球磨时间为 21 h 时，由于“ $Mg + H_2 \rightarrow MgH_2$ ”反应已完成，因此材料中不再存在粗大的 $Mg(H)$ 颗粒，获得了颗粒细小、均匀的全 MgH_2 粉末，其平均粒度为 1~3 μm ，与原始粉末相比显著细化 (图 3d)。比较图 3c 与 3d 还可看出，反应球磨 10 h 生成的 MgH_2 颗粒尺寸与经过 21 h 球磨后获得的 MgH_2 粉末尺寸相差不大，这表明固-气反应球磨生成的 MgH_2 颗粒已属于超细粉末的范畴，因此 MgH_2 相生成后进一步球磨对其颗粒尺寸的细化作用并不明显。

2.4 TEM 观察

图 4 是在氢气气氛中固-气反应球磨 21 h 获得的 MgH_2 粉末的 TEM 照片 (暗场像) 及电子衍射花样。从图中可以清楚地看到， MgH_2 晶粒大小比较均匀，大部分晶粒尺寸在 10 nm 左右。TEM 的观察结果，与 XRD 分析结果是一致的。这些结果可以证明，本研究采用固-气反应球磨工艺制备的 MgH_2 是纳米晶材料。

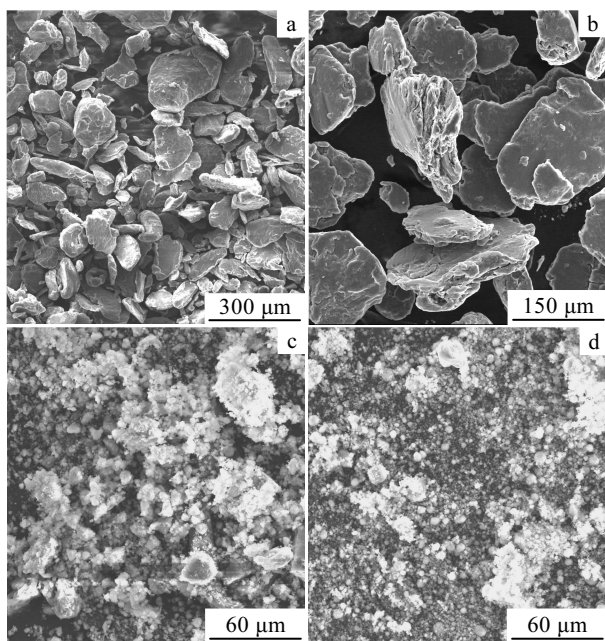


图 3 氢气气氛下反应球磨不同时间后的粉末形貌

Fig.3 Morphologies of Mg powder milled in hydrogen for various time: (a) 0 h, (b) 5 h, (c) 10 h, and (d) 21 h

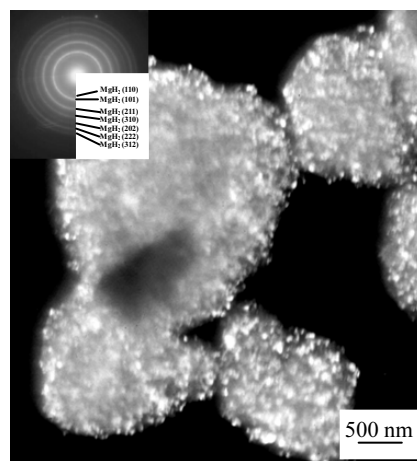


图 4 固-气反应球磨制备的 MgH_2 的 TEM 照片

Fig.4 TEM image of MgH_2 synthesized by reaction milling in hydrogen

3 结 论

1) 采用常温固-气反应球磨方法，利用机械力驱动可使 Mg 吸氢并发生“ $Mg+H_2 \rightarrow MgH_2$ ”的氢化反应，制备纳米晶 MgH_2 粉末材料。

2) 机械球磨过程，Mg 的吸氢可分为“缓慢-快速-饱和”3 个阶段，其相组成分别对应“ $Mg(H)-Mg(H) + MgH_2-MgH_2$ ”。

3) 在 0.5 MPa 氢气压力下，球磨 21 h 可使 Mg 完全

氢化, 获得粉末粒度 1~3 μm、晶粒尺寸 10 nm 左右的纳米晶 MgH₂ 粉末材料, 其实际含氢量高达 7.03%。

参考文献 References

- [1] Bowman R C, Fultz B. *MRS Bull*[J], 2002, 27(9): 688
- [2] Hu Lianxi, Wang Erde. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2005, 15(5): 965
- [3] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. *J Alloys Comps*[J], 2001, 315(1~2): 237
- [4] Revesz A, Fatay D, Zander D *et al. J Metast Nanocr Mater*[J], 2005, 24~25: 447
- [5] Chou K C, Li Q, lin Q *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2005, 30(3): 301
- [6] Zaluska A, Zaluski L, Strom-Olsen J O. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 288: 217
- [7] Liang Guoxian, Wang Erde, Fang Shoushi. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1995, 223: 111
- [8] Hout J, Liang G, Boily S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 293~295: 495
- [9] Zaluska A, Zaluski L, Strom-Olsen J O. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 289: 197
- [10] Fan Y H, Zhang S Q, Liao S J *et al. Chinese Journal of Catalysis*[J], 1999, 20(5): 490
- [11] Wang Zhengpin(王正品), Zhang Lu(张 路), Yao Yuhong(姚玉宏). *Materials of Metal Functions*(金属功能材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 9

Preparation of Nanocrystalline MgH₂ by Solid-Gas Reaction Milling in Hydrogen

Wang Heng, Wang Xin, Hu Lianxi

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The method of solid-gas reaction milling was used to prepare nanocrystalline MgH₂ powder. The hydrogen absorption kinetics of pure Mg during reaction milling was measured, and the powder morphology and phase structure evolution were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM), respectively. It was found, upon milling in hydrogen, the process of Mg absorbing hydrogen presented a three-stages, i.e., slow-fast-saturation, whose phase compositions corresponded to Mg(H), Mg(H)+MgH₂ and MgH₂, respectively. By milling for 21 h under H₂ atmosphere at 0.5 MPa, Mg could be fully hydrided into nanocrystalline MgH₂ powder with an average particle size of 1~3 μm and crystallite grain size of about 10 nm, respectively. Such nanocrystalline MgH₂ presented the hydrogen capacity as high as 7.03 wt%.

Key words: solid-gas reaction milling; nanocrystalline material; MgH₂; hydrogen storage material; chemical hydride

Biography: Wang Heng, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418743, E-mail: hitwangheng@163.com; Correspondent: Hu Lianxi, Professor, Tel: 0086-451-86418613, E-mail: hulx@hit.edu.cn