

2007-05-28

Hydriding and Dehydriding Properties of Mg/Mg_(1.8)La_(0.2)Ni Nanocomposites

Hong-liang SUN

Yan-yan ZHANG

Hai-chang ZHANG

Hua-bin YANG

Zuo-xiang ZHOU

Recommended Citation

Hong-liang SUN, Yan-yan ZHANG, Hai-chang ZHANG, Hua-bin YANG, Zuo-xiang ZHOU. Hydriding and Dehydriding Properties of Mg/Mg_(1.8)La_(0.2)Ni Nanocomposites[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(2): 132-135.

DOI: 10.61558/2993-074X.1794

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss2/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Mg/Mg_{1.8}La_{0.2}Ni 纳米复合材料的吸放氢性能研究

孙洪亮,张燕燕,张海昌,杨化滨*,周作祥

(南开大学新能源材料化学研究所,天津 300071)

摘要: 应用高能球磨法制备 Mg-x% Mg_{1.8}La_{0.2}Ni (x = 10, 20 和 30) 纳米复合储氢材料. X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 和选区电子衍射 (SAED) 测试表明,该复合材料具有纳米晶和非晶态混合结构的性质,吸氢温度降低,较好的吸放氢动力学性能,在 423K, 2.5MPa 氢压的条件下,50s 内即可达到最大吸氢量.

关键词: 燃料电池; 镁基合金; 复合储氢材料; 高能球磨

中图分类号: TG 139

文献标识码: A

氢氧燃料电池氢能利用率高达 50% ~ 60%, 无污染,已成为电动汽车能源的有力竞争者之一. 从安全和实际情况考虑,金属氢化物是目前理想的氢源,镁因其储氢量高、资源丰富、价格低廉,被认为是一种最有前途的储氢材料. 然而由于其较差的吸放氢热力学和动力学性能而限制了它的应用. 近十多年来人们对此做了大量的研究工作,并取得长足进步^[1].

Mg 与其它储氢合金的复合是改善 Mg 基储氢合金吸放氢性能的有效途径,也是当今的研究热点之一. 例如, MgH₂ 与 Mg₂NiH₄ 混合球磨之后其吸放氢量为两者之和,放氢温度有所降低,动力学性能也有一定程度的改善^[2]. 据文献 [3-4] 报道,于 Mg 中同时加入 La、Ni 可以产生协同效应,对镁的吸氢性能有很好的催化作用. 本课题组先前的工作^[5-7] 也表明元素取代对于改善 Mg 或 Mg₂Ni 储氢合金的吸放氢性能是有效的.

本文应用固相扩散法^[6] 制备 Mg_{1.8}La_{0.2}Ni, 再将它与镁粉混合,用高能球磨法制备含不同质量比的 Mg_{1.8}La_{0.2}Ni 复合材料: Mg-x% Mg_{1.8}La_{0.2}Ni (x = 10, 20 和 30). 实验表明,该复合材料为纳米晶和非晶的混合物,在 423K 和 2.5MPa 氢压下,50s 内即可达到最大吸氢量,与同等条件下制备的纯 Mg 相比,表现出良好的动力学性能.

1 实验

将 100 ~ 200 目的镁粉 (纯度: 99.0%), Ni 粉 (255 羰基镍粉) 和 La 粉 (分析纯) 按 Mg_{1.8}La_{0.2}Ni 化学计量比混合后,由固相扩散法制备 Mg_{1.8}La_{0.2}Ni 合金. 然后使用机械合金化法制备 Mg-x% Mg_{1.8}La_{0.2}Ni (x = 10, 20 和 30) 复合材料,过程如下: 称取一定量的镁粉,按给定的 x 值取相应量的合金粉末,放在行星式球磨机 (南京大学仪器厂, QM-1SP2-CL) 的不锈钢罐中,另加球料比为 20:1 的不锈钢球,在高纯氩气的保护下,以 500r/min 转速球磨 70h, 即得该复合材料. 制备过程中所有的操作均在手套箱中进行.

复合材料的物相表征使用 Rigaku D/max-2500 型 X-射线衍射仪 (日本理学). 材料的微观形貌用 FEI Tecnai20 型透射电子显微镜观察. 复合材料的活化性能和吸氢性能均由气体反应控制器 (美国 AMC 公司) 测试. 氢化物的放氢性能用热重 (TGA) 法分析, 仪器为 NETZSCH TG 209 (德国).

2 结果与讨论

图 1 为经机械球磨 70h 后的 Mg-x% Mg_{1.8}La_{0.2}Ni 系列合金的 XRD 图谱. 如图可见,每一复合材料均含有 Mg、MgO、LaNi₃ 和 La₂O₃ 相. 当 x = 30 时,开始出现 Mg₂Ni 相,衍射峰也逐渐宽化. 表 1 列出

应用谢勒公式计算的 3 种物相的晶粒尺寸. 此处, 由于 MgO 的衍射峰宽化程度大, 其晶粒尺寸难以准确给定, 故表 1 中未予列出. 如表 1 可见, 随着复合材料 Mg_{1.8}La_{0.2}Ni 含量 x 的增加, 合金的晶粒逐渐变小, 且均已达到纳米级.

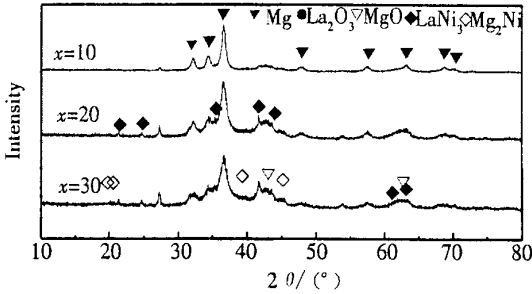


图 1 Mg- $x\%$ Mg_{1.8}La_{0.2}Ni 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the Mg- $x\%$ Mg_{1.8}La_{0.2}Ni composites

表 1 Mg- $x\%$ Mg_{1.8}La_{0.2}Ni 复合材料中各相的晶粒尺寸

Tab. 1 Grain sizes of various phases in the Mg- $x\%$ Mg_{1.8}La_{0.2}Ni composites calculated by Scherrer formula

$x/\%$	10	20	30
Grain sizes/nm			
Mg	10.4	7.4	6.7
LaNi ₃	—	63.5	15.9
La ₂ O ₃	26.7	23.0	16.1

图 2 为 Mg- $x\%$ Mg_{1.8}La_{0.2}Ni ($x=20$ 和 30) 复合材料的高分辨透射电镜 (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 和选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 照片. 可以看出, $x=20$ 时, SAED 有衍射晕环出现, 而当 $x=30$ 时则晕环消失, 说明随着 x 的增大 (即 Mg_{1.8}La_{0.2}Ni 含量增加), 复合材料更趋于非晶化.

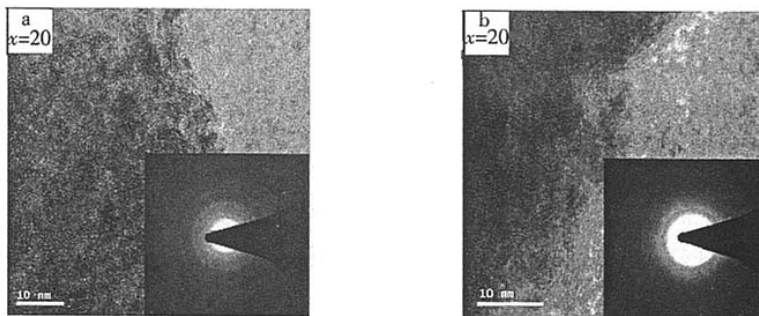


图 2 Mg- $x\%$ Mg_{1.8}La_{0.2}Ni ($x=20$ 和 30) 复合材料的 HRTEM (a) 和 SAED (b) 照片

Fig. 2 HRTEM (a) and SAED (b) images of the Mg- $x\%$ Mg_{1.8}La_{0.2}Ni ($x=20$ and 30) composites

图 3 为 Mg- $x\%$ Mg_{1.8}La_{0.2}Ni 复合材料在 423K、2.5MPa 氢压下的吸氢动力学曲线. 在本实验条件下, 所有样品都表现出良好的吸氢动力学性能, 50s 内即可完成吸氢过程. 其最大吸氢量依 $x=10, 20, 30$ 顺序分别为 4.5%、3.9%、2.9% (质量百分数), 即吸氢量随复合材料 Mg_{1.8}La_{0.2}Ni 含量的增加而降低. 主要是因为: 1) 样品中 LaNi₃ 的含量随 x 的增加而增加, Mg 的相对含量同时减少, 前者的吸氢量比后者低, 且在室温下吸氢不生成 β 相^[8]; 2) 复合材料的非晶化程度随 x 的增加而加深 (参见图 2), 活性也因此而提高, 在样品转移过程中 (主要是样品后续测试的转移) 更容易被氧化. 作者曾于文献 [1] 中论述了一些主族元素氧化物 (如 Al₂O₃ 和 SiO₂) 和过渡金属氧化物 (如 V₂O₅ 等) 对 Mg 吸、放氢性能的影响, 发现具有纳米尺度或非晶态的氧

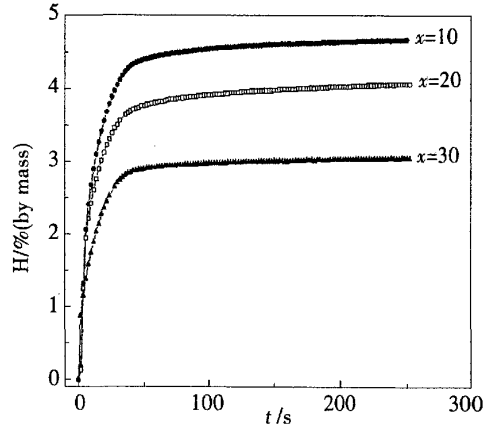


图 3 Mg- $x\%$ Mg_{1.8}La_{0.2}Ni ($x=10, 20$ 和 30) 复合储氢材料在 423 K、2.5 MPa 下的吸氢动力学曲线

Fig. 3 Hydrogen absorption kinetic curves of the Mg- $x\%$ Mg_{1.8}La_{0.2}Ni ($x=10, 20,$ and 30) composites at 423 K and 2.5 MPa

化物对 Mg 都有催化作用^[9]. 而如图 1 所见, 生成的 MgO 物相甚接近于非晶态. 它是否也有催化作用, 将在后续的工作中加以验证.

为了验证该复合材料能够明显改善 Mg 的动力学性能, 本文不使用通常的 MgH_2 , 而以纯 Mg 粉作初始原料制备纯 Mg 纳米材料. 图 4 示明, 纯 Mg (纳米级样品) 在 473 K 时的吸氢动力学性能仍然比较差, 300 s 内吸氢量也只有 0.5%, 而由本文制备的复合储氢材料在 423 K, 50 s 内即可达到最大吸氢量, 这可能是与该材料中生成的 $LaNi_3$ 相有关.

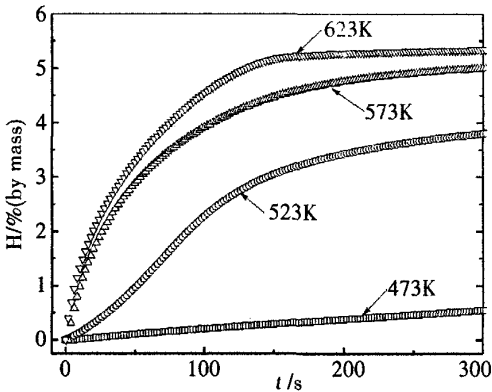


图 4 纯 Mg 球磨 70h 后在 2.5 MPa、不同温度下的吸氢动力学曲线

Fig. 4 Hydrogen absorption kinetic curves of the pure Mg at 2.5 MPa and different temperature after ball milling of 70 h

2.4 复合材料的放氢性能

图 5 为 $Mg-x\% Mg_{1.8}La_{0.2}Ni$ 复合材料氢化物放氢过程的 TG 曲线. 图中显示, 其放氢过程由两部分组成: 低温放氢区和高温放氢区. 低温区主要反映该样品吸附的氢及其低温型氢化物的放氢过程. 从图 1 XRD 分析可知, 该系列复合材料均包括 Mg、MgO、 $LaNi_3$ 和 La_2O_3 相. 据此推断, 图 5 中在 300 ~ 375 K 的温度区间, 可能对应于 $LaNi_3$ 的氢化物和部分吸附氢的放氢过程, 从 350K 至 TG 曲线出现拐点处, 可能是 $LaNi_3$ 的氢化物和部分 Mg 的氢化物 (特别是当 $x = 30$ 时) 的放氢过程. Zaluska 等^[2]认为, 复合储氢材料因其协同效应而降低它的吸放氢温度, 即如 MgH_2 , 其放氢温度可低于 573K. 所以, 图 5 中的高温放氢区, 当对应于 Mg 和 Mg_2Ni 氢化物的放氢过程. 从图中还可以看出, 低温放氢区的放氢量仍随 x 的增加而增加, 依次为:

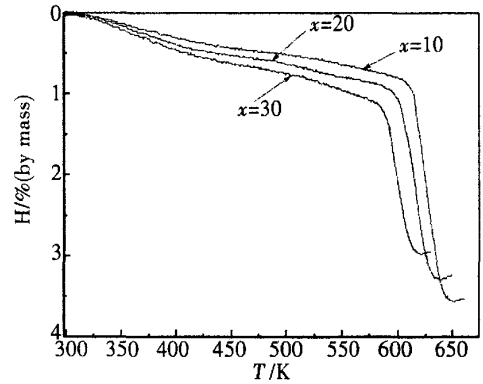


图 5 $Mg-x\% Mg_{1.8}La_{0.2}Ni$ 纳米复合储氢材料氢化物的 TG 曲线 ($x = 10, 20$ 和 30)

Fig. 5 TG patterns of the hydrides of $Mg-x\% Mg_{1.8}La_{0.2}Ni$ composites ($x = 10, 20$ and 30)

0.6% ($x = 10$)、0.7% ($x = 20$) 和 0.8% ($x = 30$). 但高低温区的总放氢量则随着 x 的增加依次为: 3.6% ($x = 10$)、3.3% ($x = 20$)、3.0% ($x = 30$). 据图 3 的吸氢动力学曲线可知, 该复合材料的吸氢量随 $Mg_{1.8}La_{0.2}Ni$ 含量的增加而减小, 这可能是由于吸氢后形成的 MgH_2 , 有一部分氢会滞留在氢化物中而无法溢出^[10], 从而使样品的放氢量相对降低. 此外随着 $Mg_{1.8}La_{0.2}Ni$ 含量的增加, 镁氢化物在高温放氢区的放氢温度逐渐降低, 依次为: 605 K ($x = 10$)、595 K ($x = 20$) 和 581 K ($x = 30$).

3 结 论

用高能球磨法制备的纳米复合材料 $Mg-x\% Mg_{1.8}La_{0.2}Ni$ ($x = 10, 20$ 和 30), 经机械球磨后有 $LaNi_3$ 及 Mg_2Ni 相生成, 该系列复合材料在 423K 表现出良好的吸氢动力学性能, 50 s 内即能达到最大吸氢量, 依 $x = 10, 20, 30$ 顺序, 分别为 4.5%, 3.9% 和 2.9% (质量百分数).

致谢: 本工作得到了中国科学院上海微系统与信息技术研究所的大力支持, 特此致谢.

参考文献 (References):

- [1] Mo Wei (墨伟), Sun Hong-liang (孙洪亮), Yang Huabin (杨化滨), et al. Development of hydriding/dehydriding kinetics of Mg nano-materials [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2006, 12(1):9.
- [2] Zaluska A, Zaluski L, Strom-Olsen J O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni [J]. J Alloys Comp, 1999, 289:197.
- [3] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi₅ and MgH₂-LaNi₅ composites [J]. J Alloys Comp, 2000, 297: 261.
- [4] Li Qian (李谦), Jiang Li-jun (蒋利军), Lin Qin (林勤), et al. Hydriding properties of a mechanically alloying Mg-La-Ni ternary hydrogen storage [J]. Rare Metal Materials and Engineering (in Chinese). 2004, 33 : 941.
- [5] Yuan Huatang, Yang Huabin, Zhou Zuoxiang, et al. Pressure-composition isotherms of the Mg₂Ni_{0.75}Fe_{0.25}-Mg system synthesized by replacement-diffusion method [J]. J Alloys Comp, 1997, 260:256.
- [6] Zhang Yunshi, Yang Huabin, Yuan Huatang, et al. Dehydriding properties of ternary Mg Ni_{1-x}Zr_x hydrides synthesized by ball milling and annealing [J]. J Alloys Comp, 1998, 269:278.
- [7] Yang Huabin, Huatang Yuan, Jingtao Ji, et al. Characteristics of Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25} (M = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) alloys after surface treatment [J]. J Alloys Comp, 2002, 330-332:640.
- [8] Chen J, Takeshita H T, Tanaka H, et al. Hydriding properties of LaNi₃ and CaNi₃ and their substitutes with PuNi₃-type structure [J]. J Alloys Comp, 2000, 302 : 304.
- [9] Gagik Barkhordarian, Thomas Klassen, Ruldiger Bormann. Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction [J]. J Phys Chem B, 2006, 110:11020.
- [10] Rudy W P, Wangemans, Joop H van Lenthe, et al. Hydrogen storage in magnesium clusters: quantum chemical study [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127:16675.

Hydriding and Dehydriding Properties of Mg/ Mg_{1.8} La_{0.2} Ni Nanocomposites

SUN Hong-liang, ZHANG Yan-yan, ZHANG Hai-chang, YANG Hua-bin*, ZHOU Zuo-xiang
(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Mg-*x* % Mg_{1.8}La_{0.2}Ni (*x* = 10, 20 and 30) nanocomposites have been synthesized by high-energy ball milling method. Results of the X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction (SAED) tests were showed that each composite had a nanocrystalline/amorphous structure, which was beneficial for the improvement of the hydriding and dehydriding properties of Mg. The hydrogen absorption temperature decreased and the hydrogen sorption kinetics were improved. Under the conditions of 423 K and the hydrogen pressure of 2.5MPa, each composite could reach the maximum hydriding capacity within 50 s.

Key words: fuel cell; magnesium-based alloy; hydrogen storage composite material; high-energy ball milling