

文章编号: 1004-0609(2005)06-0876-06

添加碳纳米管镁基材料的储氢性能^①

于振兴¹, 孙宏飞², 王尔德², 梁吉¹, 房文斌²

(1. 清华大学 机械工程系, 北京 100084; 2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 用机械合金化方法, 以氢气作为保护气氛(0.5 MPa), 通过添加碳纳米管, 制备出含有碳纳米管的镁基储氢材料(Mg-3Ni-2MnO₂-0.25CNTs)。结果表明: 该材料具有优异的储氢性能, 储氢容量达到 7.0%; 动力学性能也得到提高, 吸氢过程基本在 100 s 以内完成, 在 0.1 MPa 下放氢过程可在 600 s 完成, 放氢平台温度在 280 ℃ 左右。添加碳纳米管, 镁基储氢材料在机械球磨过程中, 可以提高其球磨效率, 颗粒更加细化均匀, 传质与传热性能得到改善, 该材料具有良好的应用前景。

关键词: 镁基纳米复合材料; 储氢材料; 碳纳米管(CNTs)

中图分类号: TG 139

文献标识码: A

Hydrogen storage properties of Mg based materials with CNTs

YU Zhen-xing¹, SUN Hong-fei², WANG Er-de², LIANG Ji¹, FANG Wen-bin²

(1. Department of Mechanical Engineering,

Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Nanocomposite Mg-3Ni-2MnO₂-0.25CNTs was made by mechanical ball milling method under hydrogen pressure of 0.5 MPa. The nanocomposite has very high absorption hydrogen capacity and remarkable kinetic properties in hydriding / dehydriding process, for example the nanocomposite can absorb 7.0% hydrogen in 100 s at 200 ℃ under of hydrogen pressure of 2.0 MPa. The grain of Mg-based hydrogen storage materials with CNTs is much smaller in ball milling process than that of the materials without CNTs. The composites has potential application in the future.

Key words: Mg-based nanocomposite; hydrogen storage materials; carbon nanotube(CNTs)

氢气作为一种重要的能源载体, 具有非常广阔的应用前景。制约氢能应用的重要因素之一就是氢气的存储问题, 传统用钢瓶存储氢气, 压力高、存储量小, 无法满足大规模应用的需求, 因此研究开发方便、安全储氢容量大, 吸放氢速度快, 充放氢温度低的储氢材料, 已成为一项十分紧迫的任务。镁基储氢材料被认为是一种非常有前途的储氢材料, 它储氢容量大, 成本低并且储氢量丰富, 适合

大规模应用。

镁基复合物作为一种重要的镁基储氢材料, 近年来受到了广泛的重视。它保持了镁基储氢材料的优点, 储氢容量大, 充放氢的速度快, 而且放氢的温度也有所降低。如镁与金属间化合物的复合物, 就是一类很有前途的复合物, 如 Mg-LaNi₅^[1-3] Mg-FeTi^[4, 5]。另一类非常重要的镁基复合物是镁与过渡金属氧化物的复合物 Mg-MO, 通过机械球磨的

① 收稿日期: 2004-08-31; 修订日期: 2005-03-28

作者简介: 于振兴(1959-), 男, 高级工程师, 博士。

通讯作者: 于振兴, 高级工程师; 电话: 0459-4494766; 传真: 0459-4498336; E-mail: yuzxing@sohu.com

方法制备的纳米级的镁-过渡金属氧化物复合物, 具有非常好的充放氢的动力学性能和较低的放氢温度, 比较有代表性的氧化物有 TiO_2 , Cr_2O_3 ^[6-8], V_2O_5 , MnO_2 , Fe_3O_4 , CuO , Al_2O_3 , MnO ^[9-11]。

纳米碳管(CNTS)作为一种新型材料, 由于其特殊的分子结构, 引起了许多领域专家的关注, 特别是开展了大量的有关储氢方面的研究^[12-14]。纳米碳管具有良好的导热性和热稳定性, 也具有一定的吸氢性能, 是一种很好的镁基储氢材料的添加剂, 事实上, 有些研究工作者也曾在镁基材料中添加石墨粉, 以改善镁基材料的传质及传热性能^[15-17]。本文作者从众多的镁基储氢材料中, 筛选出具有良好吸放氢性能的镁基纳米复合物 Mg-Ni-MnO ^[10] 作为添加碳纳米管实验样品, 研究添加碳纳米管后, 其储氢性能及其温度的变化情况。

1 实验

实验原材料(质量分数)为: 分析纯 Mg 粉, 纯度大于 99.0%, 粒径 75 μm ; 分析纯 Ni 粉, 粒径 75 μm , 纯度大于 99.5%; 分析纯 V_2O_5 粉纯度 99.5%。碳纳米管为清华大学机械系制备, 直径约为 10~30 nm。将镁粉, 镍粉, 氧化锰粉按质量比 95:3:2 配制成 20 g 的混合粉末, 再加入 0.05, 0.2 g 的纳米碳管、充分混合。配制成 $\text{Mg-Ni-MnO}_2 + 0.05 \text{ g CNTS}$ 和 $\text{Mg-Ni-MnO}_2 + 0.2 \text{ g CNTS}$ 两种原料。整个配制过程是在专门的充氩气保护的手套箱中进行。

机械球磨过程所用的球磨机为, QM-1SP 型行星式球磨机。充放氢实验是在自己设计的充放氢装置上进行的, 该装置配有多通道的数据采集功能, 可以在 0.2~600 s 的时间内, 任意设定采样时间, 能同时显示并存储系统的压力、温度(包括釜内样品温度及釜壁温度)、以及定压放氢过程的体积变化等数据, 实验装置及反应釜的示意图与文献[11]相同。

在机械球磨过程中, 氢气的消耗比较快, 需要往球磨罐中补充氢气。另外大约每隔 20 h 进行取样, 用以分析和比较。所有的操作过程都在充氩气的手套箱中进行, 以防止样品氧化。

不同球磨时间取得的样品分别做 X 射线衍射分析(日本理学电机株式会社 Rigaku/max-r(旋转阳极 X 射线衍射仪)和扫描电镜 SEM(日立 S-4700)。

2 结果与讨论

2.1 球磨过程

从图 1 可以看出, 在充氢气情况下球磨, 样品在球磨的过程中不断地发生吸氢反应生成 MgH_2 , 随着球磨时间的增加, MgH_2 相所占的比例也相应增加。而金属镁则随着球磨时间的增加而减少。在整个机械球磨过程中, 没有出现 Mg_2Ni 的衍射峰, 并没有形成 Mg_2Ni 相。这是因为镍的总含量较小, 另一个原因是由于在氢气的保护下球磨, 在球磨过程中产生的新鲜原子面直接与氢气反应生成 MgH_2 , 而没有机会与镍结合生成 Mg_2Ni 。在球磨过程中, 也同样没有出现碳纳米管的和 MnO_2 的衍射峰, 这也是由于 MnO_2 和 CNTs 的添加量较小的缘故。

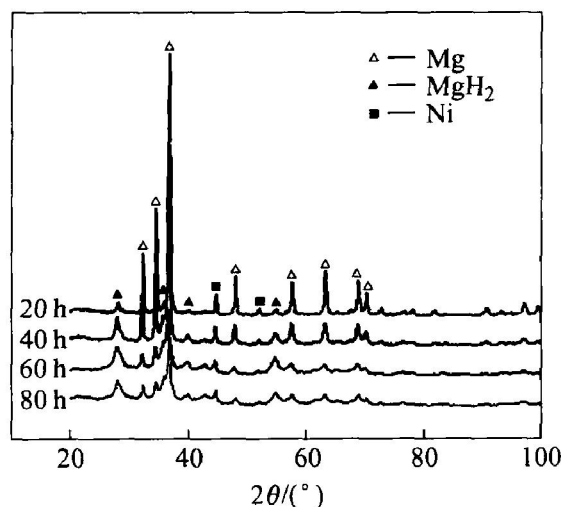


图 1 不同时间球磨后样品的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of sample milled for different time

从图 2 可以看出, 当球磨 20 h 后, 出现了直径小于 1 μm 的颗粒, 但大部分颗粒的直径仍然较大; 球磨时间在 40 h 后, 材料颗粒直径继续减小, 但仍较大的颗粒; 但当球磨时间增加到 60 h 后, 材料的颗粒分布出现了明显的变化, 大颗粒已经很少, 大部分颗粒的直径都在 2 μm 以下, 有些颗粒则达到 0.1 μm 以下; 球磨时间达到 80 h 后, 整体上颗粒的直径都比较小, 但由于小颗粒的表面能较高, 因而颗粒团聚现象明显。

2.2 充放氢实验

添加碳纳米管的镁基储氢材料, 改善了镁基复

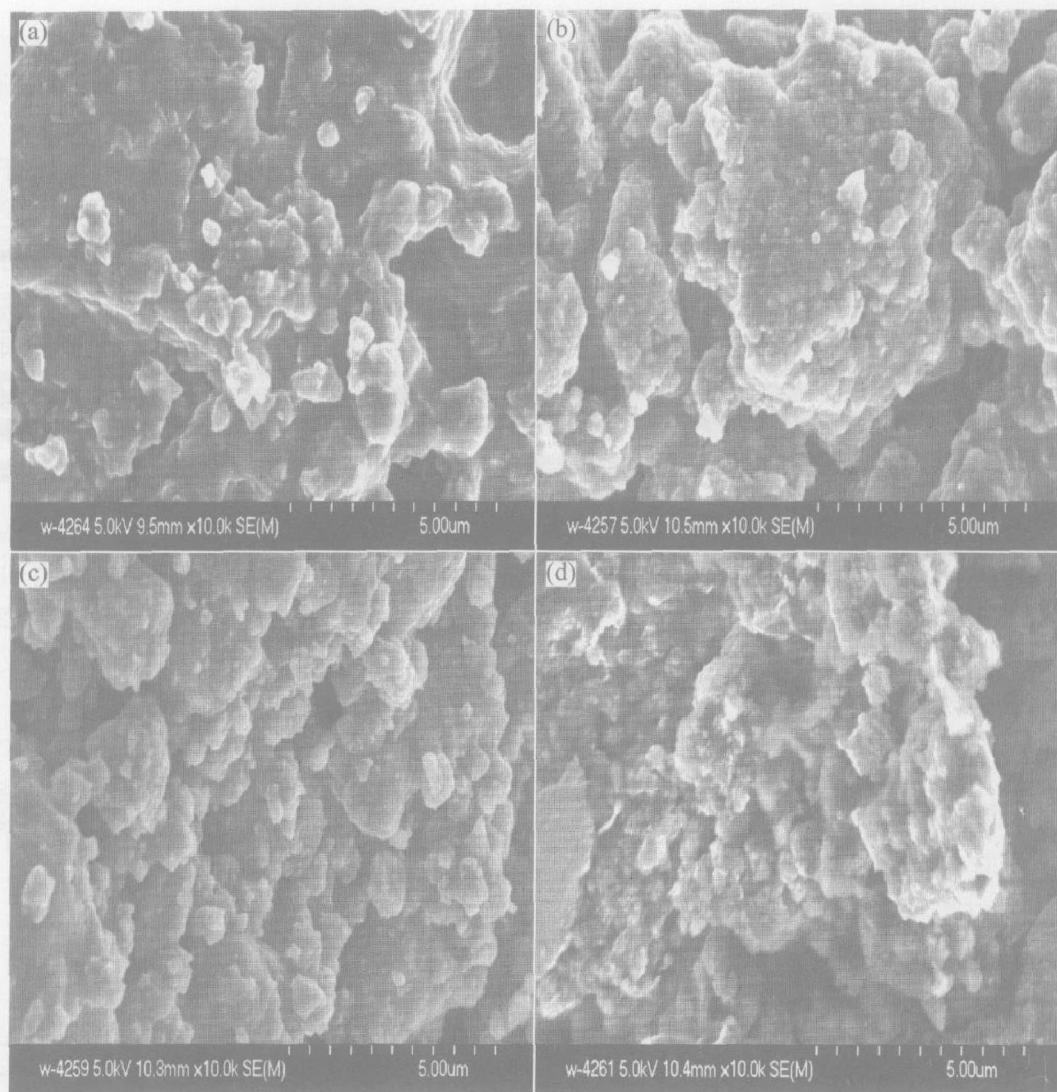


图 2 不同时间球磨后 $\text{Mg-3Ni-2MnO}_2 + 0.25 \text{ g CNTs}$ 试样的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of sample Mg-3Ni-1CrCl_3 milled for different times

(a) -20 h; (b) -40 h; (c) -60 h; (d) -80 h

合材料的储氢性能,特别是储氢容量大,吸放氢速度快。图 3 所示为球磨 60 h 的试样 ($\text{Mg-3Ni-2MnO}_2 + 0.25 \text{ g CNTs}$) 吸氢过程的吸氢曲线和温度变化曲线,从图中可以看出,该样品的吸氢过程可以在 100 s 左右的时间内完成,在吸氢过程中,由于吸氢比较快,放出大量的热,产生了一个所谓的“引燃”过程,温度达到 410 °C 左右,这一现象对设计大型及蓄热式储氢器非常有意义。试样的放氢过程及温度变化过程可以从图 4 看出,试样的初始放氢温度在 300 °C 左右,与镁基储氢材料是基本相同的,因为放氢的主体材料还是 MgH_2 ,但在放氢过程中,放氢速度还是比较快的。在 0.1 MPa 的情况下,600 s 的放氢时间,放氢量达到 6.5%。

2.3 球磨过程对试样储氢性能的影响

试样的制备是在氢气氛下制备的,在球磨的过

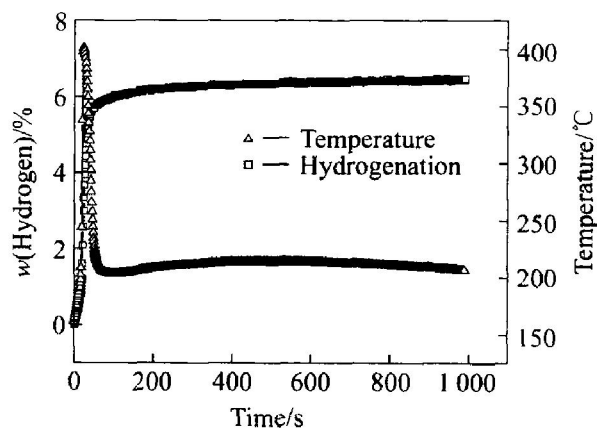


图 3 样品 $\text{Mg-3Ni-2MnO}_2 + 0.2 \text{ g CNTs}$ 的吸氢及温度变化曲线

Fig. 3 Absorption and temperature curves of sample $\text{Mg-3Ni-2MnO}_2 + 0.2 \text{ g CNTs}$ milled for 60 h at 200 °C under hydrogen pressure of 2.0 MPa

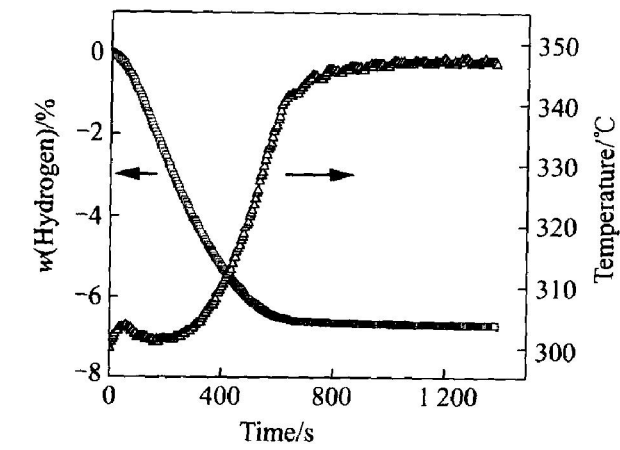


图 4 样品 $\text{Mg-3Ni-2MnO}_2 + 0.2 \text{ g CNTs}$ 的放氢及温度变化曲线

Fig. 4 Desorption and temperature curves of sample $\text{Mg-3Ni-2MnO}_2 + 0.2 \text{ g CNTs}$ milled for 60 h under hydrogen pressure of 0.1 MPa

程中,碳纳米管与镁、镍、二氧化锰等其他材料得以均有混合,在机械球磨过程中,镁发生吸氢作用,镍、二氧化锰、碳纳米管都起到一种催化作用,镁在球磨过程产生 MgH_2 ,从而可以避免镁基储氢材料在制备过程中氧化成 MgO ,而一旦在储氢材料的制备过程中生成 MgO ,将会大幅度降低镁基材料的储氢性能,并且 MgO 不会在正常的吸放氢循环中发生可逆反应从新生成 Mg ,所以如何控制镁基储氢材料在制备过程中 MgO 也成为一项非常重要的关键因素。在球磨过程中,镁与其他成分得以充分混合和细化,最终成为具有纳米晶粒的复合物,所以球磨过程对材料的储氢性能影响十分显著,不同的球磨强度和时间的对镁基材料储氢性能

会带来不同影响,球磨时间短球磨强度低,将使镁基材料的储氢性能降低。

从图中可以看出,当试样球磨时间在 40 h 时,材料的储氢能力受到了较大的限制,储氢量基本在 5%;当球磨时间超过 60 h 后,储氢材料的储氢容量一般可以接近 7%。因为在球磨时间比较短时,镁基复合材料的各种成分尚没有充分混合,添加剂的催化作用无法发挥,另外球磨时间短造成材料的颗粒都较大,储氢过程的传热及传质阻力也较大;还有一个原因,就是球磨时间短,镁基储氢材料在球磨过程中没有充分吸氢,造成在操作过程中金属镁的氧化,也是导致镁基材料储氢能力下降的一个原因。

2.4 碳纳米管含量对镁基储氢材料的影响

碳纳米管添加到镁基储氢材料中以后,由于碳纳米管本身对氢分子具有较强的吸附能力,同时碳纳米管又是传热性能极佳的材料,在储氢材料中添加碳纳米管对改善镁基储氢材料的传质与传热性能应该有较大改善,实验数据证实了这一点。图 5 和 6 所示分别为添加不同量的碳纳米管和没有添加碳纳米管试样在相同的球磨时间内的吸放氢曲线和温度变化曲线。可以看出添加碳纳米管的试样在同样条件下,比没有添加 CNTs 的试样吸放氢性能要好一些,主要表现在吸放氢的容量大,没有 CNTs 试样的吸氢容量小于 4%,而含有 CNTs 的试样的吸氢容量超过 5%,当添加的 CNTs 较多时,如图 5(b) 所示,则吸氢容量接近 7%,当然没有添加 CNTs 的试样经过较长时间的球磨之后,其吸氢过程也会显著提高^[10],但在短时间球磨后,则试样的吸氢性能较差,可见添加碳纳米管,对镁基储氢材

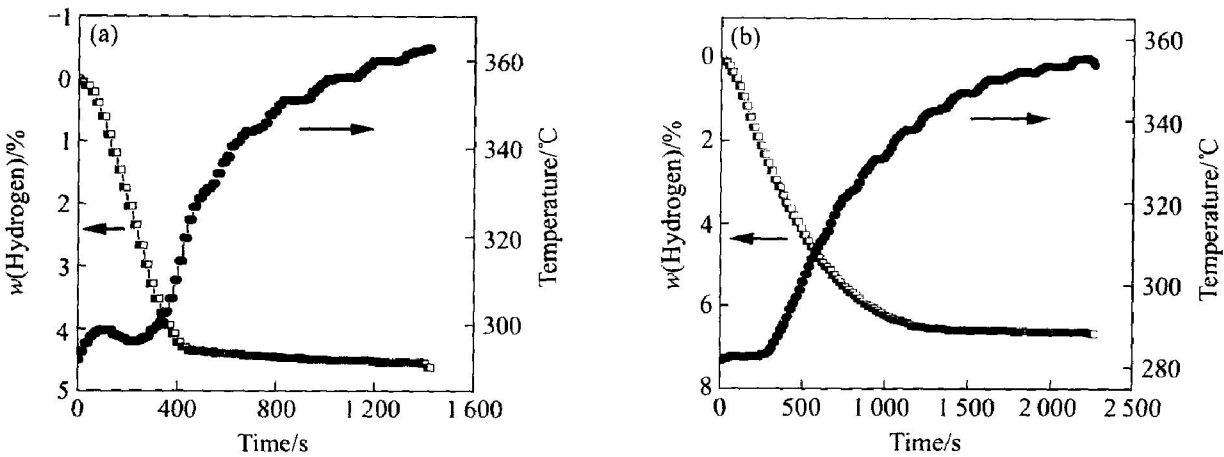


图 5 不同球磨时间试样放氢曲线及温度曲线

Fig. 5 Desorption and temperature curves of sample milled for different time (a) —40 h; (b) —60 h

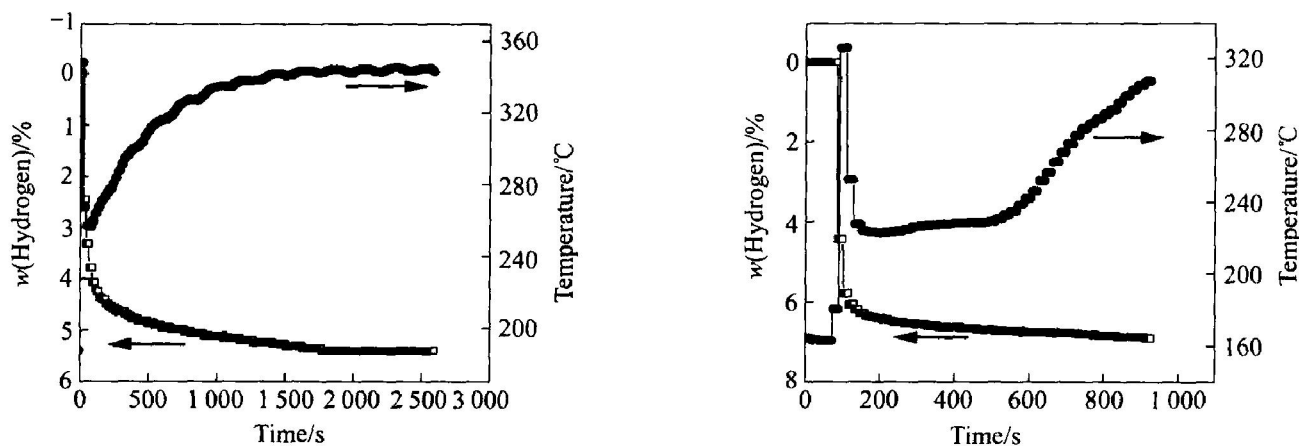


图 6 添加不同量 CNTs 球磨 40 h 后试样于 190 °C 的吸氢曲线

Fig. 6 Absorption and temperature curves of sample with different content of CNTs milled for 40 h at 190 °C
(a) -0.2% CNTs; (b) -1% CNTs

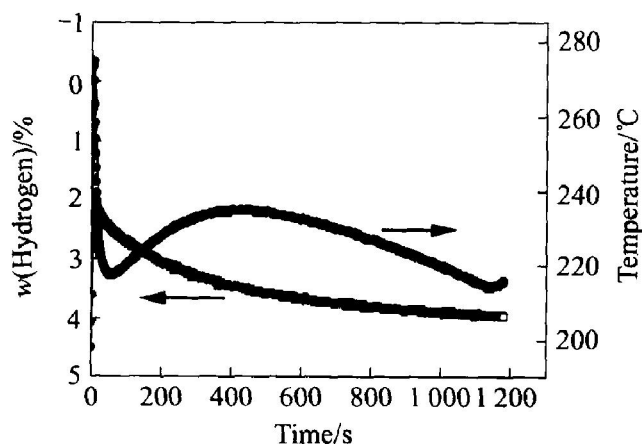


图 7 未添加 CNTs 的镁基储氢材料的吸氢曲线

Fig. 7 Absorption and temperature curves of Mg-Ni-MnO milled 40 h at 190 °C

料的储氢性能的改善有显著的促进作用,也使得制备镁基储氢材料的工艺过程难度降低,所以在镁基材料中添加碳纳米管是一很有效的方法。

3 结论

1) 加碳纳米管的镁基储氢材料(95Mg-3Ni-2MnO-1CNTs)具有良好的吸放氢性能,储氢容量大,吸放氢速度快,在比较低的温度下,可以进行吸氢与放氢过程。

2) 碳纳米管由于其本身的良好导热性能,对氢分子敏感,具有一定的吸附氢气能力,是一种很有效的镁基储氢材料添加剂,可以改善镁基储氢材料的吸放性能,并且还可以降低制备镁基储氢材料

过程中的球磨强度。

REFERENCES

- [1] Liang G, Huot J, Bailly S, et al. Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi₅ and MgH₂-LaNi₅ composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 297: 261 - 265.
- [2] Liang G, Bailly S, Huot J, et al. Hydrogen absorption properties of a mechanically milled Mg-50% LaNi₅ composite[J]. Journal of Alloys and compounds, 1998, 268: 302 - 307.
- [3] Terzieva M, Khrussanova M, Peshev P. Hydriding and dehydriding characteristics of Mg-LaNi₅ composite materials prepared by mechanical alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 267: 235 - 239.
- [4] Dutta P, Ramakrishna M K, Srivastava O N. The synthesis and hydrogenation behavior of some new composite storage materials: Mg-x% FeTi(Mn) and La₂Mg_{17-x}% LaNi₅ [J]. Int J of Hydrogen Energy, 1994, 19: 253 - 257.
- [5] Sai Raman S S, Srivastava O N. Hydrogenation behaviour of the new composite storage materials Mg-x% CFMnNi₅[J]. J Alloys Comp, 1996, 241: 167 - 174.
- [6] Peshev P, Khrussanova M, Chakarov D, et al. Surface composition of Mg-TiO₂ mixture for hydrogen storage, prepared by different method[J]. Mat Res Bull, 1989, 24: 207 - 212.
- [7] Dehouche Z, Klassen T, Oelerich W, et al. Cycling and thermal stability of nanostructured MgH₂-Cr₂O₃ composite for hydrogen storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 347: 319 - 323.
- [8] 于振兴, 王尔德, 刘祖岩, 等. 纳米复合物 Mg-Ni

- Cr₂O₃ 的吸放氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 743 - 748.
- YU Zhen-xing, WANG Er-de, LIU Zuryan, et al. Properties of hydriding and dehydriding of nanocrystalline composite of Mg-Ni-Cr₂O₃[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 743 - 748.
- [9] YU Zhen-xing, LIU Zuryan, WANG Er-de. Hydrogen storage properties of the Mg-Ni-CrCl₃ nanocomposite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 333: 207 - 214.
- [10] WANG Er-de, YU Zhen-xing, LIU Zuryan. Hydrogen storage properties of nanocomposite Mg-3Ni-2MnO₂(%) made by mechanical milling[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(2): 227 - 232.
- [11] YU Zhen-xing, LIU Zuryan, WANG Er-de. Hydrogen storage properties of nanocomposite Mg-Ni-Cr-CrCl₃ prepared by mechanical alloying[J]. Mater Sci Eng A, 2002, A335: 43 - 48.
- [12] Seifert G. Hydrogen on and in carbon nanostructures [J]. Solid State Ionics, 2004, 168: 265 - 269.
- [13] Haluska M, Hirscher M, Becher M, et al. Interaction of hydrogen isotopes with carbon nanostructures [J]. Mater Sci Eng, 2004, 108: 130 - 133.
- [14] ZHU Hong-wei, LI Xue-song, CI Lir-jie, et al. Hydrogen storage in heat-treated carbon nanofibers prepared by the vertical floating catalyst method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78: 670 - 675.
- [15] YUAN Hua-jun, AN Yue, XU Guo-hua, et al. Hydriding behavior of magnesium-based hydrogen storage alloy modified by mechanical ball-milling[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 83: 340 - 344.
- [16] Jacobson N, Tegner B, Schreoder E, et al. Hydrogen dynamics in magnesium and graphite[J]. Computational Materials Science, 2002, 24: 273 - 277.
- [17] Imamura H, Tabata S, Shigetomi N, et al. Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330 - 332: 579 - 583.

(编辑 陈爱华)