

文章编号: 1004-0609(2004)01-0047-04

纳米 TiO_2 对 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ 合金储氢动力学性能的改善^①

涂江平, 王秀丽, 高嵘岗, 张孝彬, 陈长聘

(浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘 要: 采用扩散烧结法制备了 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ 合金, 然后与纳米 TiO_2 颗粒混合球磨得到纳米复合材料。X 射线衍射分析结果表明, 纳米复合材料由 Mg_2Ni 复相合金和纳米 TiO_2 组成, 平均晶粒度为 24~35nm。纳米 TiO_2 颗粒对 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ 合金储氢动力学性能的提高具有催化作用, 降低了 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ 合金的吸、放氢温度, 使纳米复合材料氢化生成焓明显降低。对纳米复合材料的储氢性能测试结果表明: 添加 1.5% (质量分数) TiO_2 的纳米复合材料在 373K、4MPa 下 5min 内完成吸氢, 并在 463K、0.1MPa 下 20min 内完成放氢, 最大放氢量为 2.57%。

关键词: 储氢性能; 纳米复合材料; Mg_2Ni 合金; 纳米 TiO_2

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

Improvement in hydrogen absorption and desorption kinetics of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ alloy by addition of TiO_2 nanoparticles

TU Jiang-ping, WANG Xiu-li, GAO Rong-gang, ZHANG Xiao-bin, CHEN Chang-pin

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The nanocomposites were prepared by ball-milling $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ alloy fabricated with different mass fractions (0.5%, 1.5%, 2.5%) of TiO_2 nanoparticles. The XRD patterns indicate that the nanocomposites contain Mg_2Ni alloys and TiO_2 nanoparticles, and the average crystalline sizes are 24~35nm. The TiO_2 nanoparticles can act as catalyst and the nanocomposites show rapid absorption and desorption kinetics, and the absorption and desorption temperatures are greatly decreased. The value of absorption enthalpy for hydride formation of the nanocomposite is decreased as compared with nanocrystalline $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ alloy. The absorption of the nanocomposite containing 1.5% TiO_2 nanoparticles is almost finished within 5min at 373K under the hydrogen pressure of 4MPa, and desorption is almost finished within 20min at 463K under the hydrogen pressure of 0.1MPa. The nanocomposite gives the hydrogen content of 2.57% under the condition.

Key words: hydrogen storage properties; nanocomposites; Mg_2Ni alloy; TiO_2 nanoparticle

氢能应用中氢气的储存是一个关键, 例如固体聚合物(PEM)燃料电池, 而用金属氢化物储存氢气作为氢源是一种安全且有很高的比体积储存容量的方法。各种金属-氢体系都被用来尝试作为储氢材料, 其中 Mg_2Ni 基合金由于其储氢量大、质量轻、价格低廉而受到广泛的关注, 但它吸、放氢温度

(~523K) 较高, 使其至今没有得到广泛的应用^[1, 2]。因此如何降低 Mg_2Ni 基合金的氢化温度一直是国内外研究的课题^[3, 4]。

Mg_2Ni 合金的吸氢过程首先是氢分子在合金表面吸附并分解成氢原子, 氢原子透过表面, 进入 Mg_2Ni 晶格正四面体间隙位置, 形成 Mg_2Ni 的氢

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G20000246-06); 教育部优秀青年教师计划资助项目(2002-350)

收稿日期: 2003-02-08; 修订日期: 2003-05-12

作者简介: 涂江平(1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师。

通讯作者: 涂江平, 教授; 电话: 0571-87952573; E-mail: tujp@cmsce.zju.edu.cn

化物^[5]。如何提高 Mg_2Ni 基合金储氢能力, 研究者提出: 1) 添加第三相元素取代 Mg_2Ni 中的 Ni 原子, 改变合金晶体结构, 增加四面体空隙位置^[6~9]; 2) 用球磨的方法细化合金晶粒, 达到提高 Mg_2Ni 合金动力学和热力学性能的目的^[10, 11]; 3) 通过球磨在合金表面包覆其它活性物质或金属氧化物来增加氢气从表面向内部的扩散通道^[12], 来提高合金的储氢能力等方法。为此, 本文作者采用扩散烧结法制备了 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ 合金, 再与纳米 TiO_2 颗粒机械球磨, 制成不同纳米 TiO_2 含量的复合材料, 在 4MPa、不同温度下对纳米复合材料的储氢性能进行了研究。

1 实验

将平均粒度为 $75\mu\text{m}$ 、纯度 $\geq 99.9\%$ 的 Mg 粉与 Ni 粉($\geq 99\%$ 、 $125\mu\text{m}$) 和 Cr 粉($\geq 99\%$ 、 $75\mu\text{m}$) 按摩尔比为 2.00: 0.75: 0.25 的配比在行星式球磨机中进行机械混合, 球磨 60min。将混合粉末在室温下于冷压模中压制, 压制压力为 100MPa, 压制时间 1min, 冷压块状试样在 743K、氩气保护气氛下烧结 4.5 h 制成化学计量比为 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ 的合金。合金经机械粉碎后, 再分别加入 0, 0.5%, 1.5%, 2.5% 尖晶石结构的纳米 TiO_2 颗粒(平均粒度 40nm), 在行星式高能球磨机中球磨 40 h 后制得纳米复合储氢材料。磨球与粉末质量比为 10: 1, 转速 500 r/min。用 X 射线衍射法(XRD) 分析纳米复合材料的晶体结构和晶粒尺寸。

纳米复合材料的储氢性能测试在氢化反应系统中进行, 其放氢量用排气法测定^[11]。纳米复合储氢材料放在样品室中, 样品室在抽成真空后, 开始升温, 到达预定温度后通入 4MPa 氢气。储氢材料在 473K 经 1~2 次活化后, 分别测试纳米复合材料在 373、413 和 433K, 4MPa 下的吸氢性能和在 463、473 和 498K, 0.1MPa 下的放氢性能, 并比较了纳米复合储氢材料在不同温度下的 P-C-T 曲线。

2 结果与讨论

2.1 纳米复合储氢材料的微观结构

图 1 所示为 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ 合金及与不同含量纳米 TiO_2 球磨前后试样的 X 射线衍射谱。由图 1 可以看出, 烧结后得到的 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ 合金在球磨前主要呈现 Mg_2Ni 峰。说明烧结后得到了 Mg_2Ni

金属间化合物, Cr 固溶于 Mg_2Ni 合金中。而经过与 TiO_2 球磨后所获得的纳米复合材料的 XRD 分析发现球磨导致 Mg_2Ni 晶体结构发生畸变, 使得少量单质 Ni 原子从 Mg_2Ni 相中析出, 形成了 Mg_2Ni 复相合金。由图 1 还可看出球磨制成的纳米复合材料的衍射峰出现了宽化的现象, 这是由于试样经球磨后晶体结构发生畸变, 以及晶粒细化所造成。而 TiO_2 含量增加使得 X 射线衍射峰宽化现象更加明显, 纳米复合储氢材料的平均晶粒尺寸如表 1 所列。

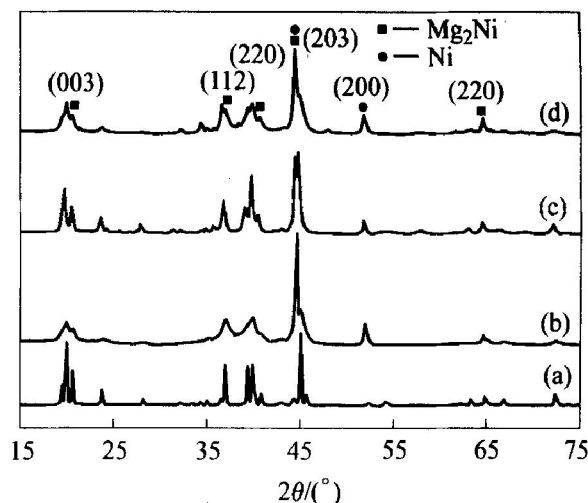


图 1 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ 合金与
纳米 TiO_2 颗粒球磨前后 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ alloy with
 TiO_2 nanoparticles before and after ball milling

(a) —Before ball milling; (b) — $w(\text{TiO}_2) = 0.5\%$;
(c) — $w(\text{TiO}_2) = 1.5\%$; (d) — $w(\text{TiO}_2) = 2.5\%$

表 1 球磨后不同纳米 TiO_2 含量的纳米
复合材料的平均晶粒尺寸

Table 1 Average crystalline size of
nanocomposites containing different
contents of TiO_2

Sample	Average crystalline size/nm
Nano $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ alloy	40
Alloy+ 0.5% TiO_2	35
Alloy+ 1.5% TiO_2	33
Alloy+ 2.5% TiO_2	24

2.2 纳米 TiO_2 对 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ 合金动力学储氢性能的影响

表 2 列出了不同纳米 TiO_2 含量的纳米复合材料的储氢性能。由表 2 可以看到, 与未添加纳米 TiO_2 颗粒球磨后得到的纳米 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ 合金储氢性能相比, 纳米 TiO_2 颗粒的添加使复合材料的

储氢温度有较大幅度的降低, 但储氢量也有所下降。其中添加 1.5% TiO₂ 的纳米复合材料的吸、放氢温度最低, 可以在 373K、4MPa 下完成吸氢, 并在 463K、0.1MPa 下完成放氢, 最大放氢量为 2.57%。储氢反应中的催化剂本身具有的特征电子结构对催化效应起着非常重要的作用, 因为氢分子被催化剂分解成氢原子之前, 必须被催化剂所吸附。已有研究表明氢气不会与完整的 TiO₂ 单晶反应, 但是却可以被表面有着大量缺陷的 TiO₂ 所吸附^[12]。高能球磨可以使纳米 TiO₂ 表面产生大量缺陷, 使纳米 TiO₂ 具有了吸附氢气和进行催化作用的能力。正是纳米 TiO₂ 的这种作用提高了 Mg₂Ni_{0.75}Cr_{0.25} 合金的储氢活性, 降低了纳米 Mg₂Ni_{0.75}Cr_{0.25} 的储氢温度。但由于纳米 TiO₂ 本身并没有储氢性能, 添加纳米 TiO₂ 颗粒导致复合材料放氢量有所下降。由表 2 还可看出样品在完全储氢之前需要一个活化过程, 且复合材料晶粒度越小, 所需活化次数越多。

表 2 不同 TiO₂ 含量的纳米复合材料的储氢性能

Table 2 Hydriding and dehydriding properties of nanocomposites containing different contents of TiO ₂ nanoparticles				
Sample	Activation cycle number	Max capacity of dehydriding/%	Temperature of hydriding/K	Temperature of dehydriding/K
Nano Mg ₂ Ni _{0.75} Cr _{0.25}	1	3.00	483	523
Alloy+ 0.5% TiO ₂	3	2.67	433	498
Alloy+ 1.5% TiO ₂	3	2.57	373	463
Alloy+ 2.5% TiO ₂	5	2.55	413	473

图 2 所示为活化后不同纳米 TiO₂ 含量对复合材料吸氢速度的影响曲线。由图 2 可见, 活化后不同纳米 TiO₂ 含量的复合材料储氢速度变化不大, 3 种纳米复合材料都可以在 5min 内完成吸氢, 显示了很好的动力学性能。图 3 所示为纳米复合材料在第 10 次吸、放氢循环后在 373K 时的吸氢动力学曲线。与其它纳米复合材料相比, 添加 1.5% TiO₂ 的纳米复合材料在第 10 次循环之后仍保持较高的吸氢量和吸氢速度, 表现出良好的循环稳定性。由表 2 还可看出, 添加 1.5% 纳米 TiO₂ 的纳米复合材

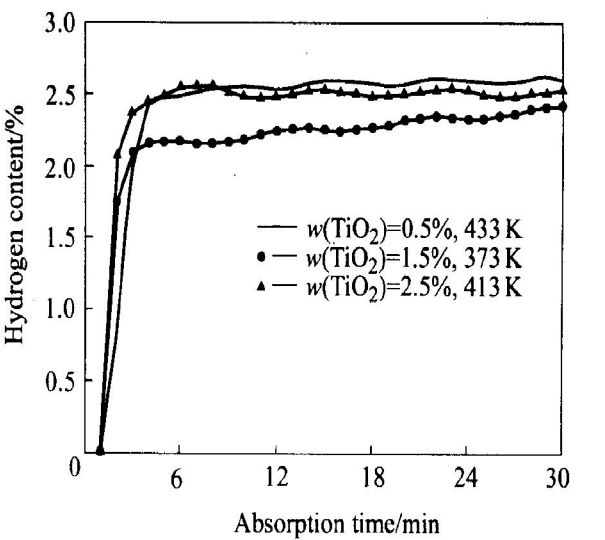


图 2 活化后不同纳米 TiO₂ 含量的复合材料的吸氢动力学曲线

Fig. 2 Hydrogen absorption kinetics of nanocomposites containing different contents of TiO₂ nanoparticles after activation

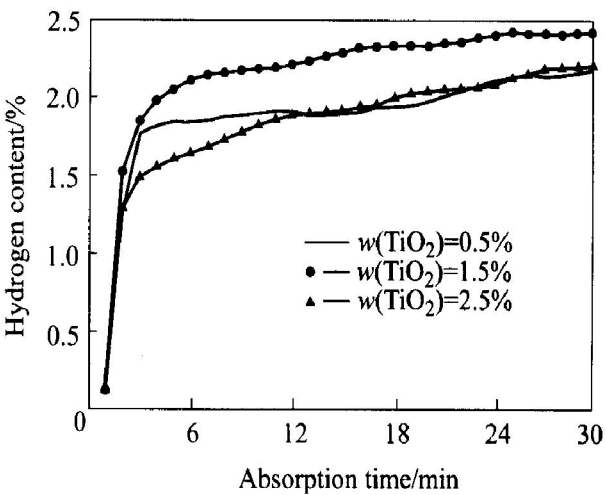


图 3 10 次循环后纳米复合材料在 373K 时的吸氢动力学曲线

Fig. 3 Hydrogen absorption kinetics of nanocomposites after 10 hydriding and dehydriding cycles at 373K

料的储氢和放氢温度最低。

图 4 所示为添加 1.5% TiO₂ 的纳米复合材料在不同温度时的 P-C-T 曲线。根据 van't Hoff 公式, 纳米复合材料氢化物生成焓为 -58kJ/mol。相对于 Mg₂Ni 合金的标准氢化物生成焓 -64.5kJ/mol, 添加纳米 TiO₂ 的纳米复合材料生成焓明显下降。因此, 选择纳米 TiO₂ 含量在 1.5% 左右对纳米复合材料具有良好的催化性能, 可以使 Mg₂Ni 基合金在储氢动力学及合金循环稳定性方面获得较佳的综合性能。

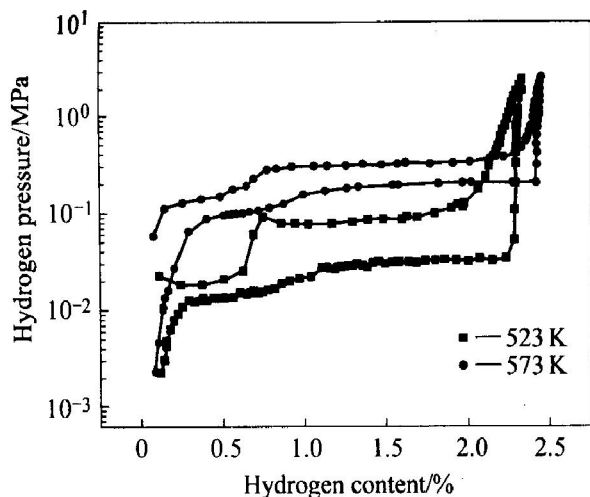


图4 添加1.5% TiO₂的纳米复合材料
在不同温度时的P-C-T曲线

Fig. 4 P-C-T curves of nanocomposites
containing 1.5% TiO₂ at different temperatures

3 结论

1) 纳米TiO₂颗粒与Mg₂Ni_{0.75}Cr_{0.25}合金球磨后获得了纳米复合储氢材料。纳米TiO₂颗粒作为催化剂可以提高复合材料的吸、放氢动力学性能,使纳米复合材料的氢化生成焓明显降低。

2) 添加1.5% TiO₂的纳米复合储氢材料在373K、4MPa下完成吸氢,并在463K、0.1MPa下完成放氢,最大放氢量达到2.57%,且具有良好的循环稳定性。

REFERENCES

- [1] Zhang S G, Hara Y, Morikawa T, et al. Electrochemical and structural characteristics of amorphous MgNi_x ($x \geq 1$) alloys prepared by mechanical alloying[J]. J Alloys Comp, 1999, 293 - 295: 552 - 555.
- [2] Bogdanović B, Böhmhammel K, Christ B, et al. Thermodynamic investigation of the magnesium-hydrogen system[J]. J Alloys Comp, 1999, 282: 84 - 92.
- [3] 房文斌, 张文丛, 于振兴, 等. 镁基储氢材料的进展[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 853 - 862.
FANG Wen-bin, ZHANG Wen-cong, YU Zheng-xin, et al. Recent development of Mg-based hydrogen storage material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 853 - 862.
- [4] 王秀丽, 涂江平, 张孝彬, 等. 掺Cr纳米晶Mg₂Ni合金的气态储氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 907 - 911.
WANG Xiu-li, TU Jiang-ping, ZHANG Xiao-bin, et al. Hydrogen storage properties of nanocrystalline Mg₂Ni alloys with Cr additions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 907 - 911.
- [5] Song M Y, Manayd J P, Dsrriet B. Dehydrogenating kinetics of a mechanically alloyed mixture Mg-10% Ni[J]. J Alloys Comp, 1999, 282: 243 - 247.
- [6] Terashita N, Takahashi M, Kobayashi K, et al. Synthesis and hydriding/dehydriding properties of amorphous Mg₂Ni_{1.9}M_{0.1} alloys mechanically alloyed from Mg₂Ni_{0.9}M_{0.1} (M = none, Ni, Ca, La, Y, Al, Si, Cu and Mn) and Ni powder[J]. J Alloys Comp, 1999, 293 - 295: 541 - 545.
- [7] Yuan H T, Cao R, Wang L B, et al. Characteristic of a new Mg-Ni hydrogen storage system: Mg_{2-x}Ni_{1-y}Ti_xMn_y ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$) alloys[J]. J Alloys Comp, 2001, 322: 246 - 248.
- [8] Tsushio Y, Enoki H, Akiba E. Hydrogenation properties of MgNi_{0.86}M_{0.03} (M = Cr, Fe, Co, Mn) alloys[J]. J Alloys Comp, 1998, 281: 301 - 305.
- [9] Yukawa H, Matsumura T, Morinaga M. Chemical bond state and hydride stability of hydrogen storage alloys[J]. J Alloys Comp, 1999, 293 - 295: 227 - 233.
- [10] Zaluska A, Zaluski L, Strom-Olsen J O. Structure, catalysis and atomic reactions on the nanoscale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage[J]. App Phys A, 2001, 72: 157 - 165.
- [11] Huot J, Liang G, Boily S. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride[J]. J Alloys Comp, 1999, 293 - 295: 495 - 500.
- [12] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. Metal oxide as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials[J]. J Alloys Comp, 2001, 315: 237 - 243.

(编辑 杨幼平)