

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0285-06

球磨和催化反应球磨制备的镁基复合贮氢材料及其性能^①

胡壮麟, 张海峰, 王爱民, 丁炳哲

(中国科学院 金属研究所, 沈阳材料科学国家实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 以 $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 或 TiO_2 作为催化相, 利用球磨和催化反应球磨的方法制备了 Mg 基复合贮氢材料, 研究了其吸放氢动力学特征、循环性能和抗氧化性能。即使在较低的温度下, 该复合材料也具有优良的动力学性能。利用扫描电镜、能谱分析和 X 射线衍射分析对该复合材料吸放氢前后的变化进行了表征。研究表明, 覆盖在 Mg 颗粒表面的细小的 $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 或 TiO_2 粒子起到快速通过的作用, 球磨引入了大量缺陷, 并使部分合金粉末进入 Mg 基体内部, 这都提高了复合材料的吸放氢速率。

关键词: 镁基贮氢材料; 反应球磨; 吸放氢性能

Mg base hydrogen storage material prepared by ball milling and reactive ball milling and its properties

HU Zhuang-qi, ZHANG Hai-feng, WANG Ai-min, DIN Bin-zhe

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute Metal Research,
Chinese Academy of Science, Shenyang, 110016, China)

Abstract: Using $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ or TiO_2 (rutile) as catalytic phase, the Mg base composites for hydrogen storage were successfully produced by ball milling and reactive ball milling methods. The absorption/desorption kinetics, cycling properties, as well as the resistance to oxidation of the composite were examined. These composites possess excellent kinetic properties, even at moderate temperature. Scanning electron microscopy, energy-dispersive spectrum, and X-ray diffraction were used to characterize the composite before and after hydriding. The fine $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ or TiO_2 particles covering Mg particles act as a "path", a significant amount of imperfections and some alloy powder in the Mg matrix introduced by ball milling are all contributed to the enhanced absorption/desorption rate.

Key words: Mg base hydrogen storage material; reactive ball milling; absorption/desorption property

贮氢合金是一种高能量密度的新型能源材料, 可在一定的温度、压力条件下可逆地吸收或释放氢, 已被广泛应用于电子、电气、汽车、航空等多个领域。目前常用的贮氢材料主要有 LaNi_5 系列二元和多元合金、TiFe 系列合金、 AB_2 型 Laves 相合金以及镁基合金贮氢材料。其中镁和镁基合金由于具有高贮氢容量和低成本等优点, 被公认为是最具开发前景的贮氢材料。但由于其吸、放氢温度过高, 动力学性能不佳且易氧化, 目前尚未投入实际应用。

近年来, 为了改善镁系材料的动力学性能, 降

低其工作温度, 各国学者在选择材料成分, 采用新型制备工艺等方面进行了深入的探讨。在制备工艺上, 机械合金化不仅解决了镁合金蒸气压大、难于常规熔炼的缺点, 而且能够保证良好氢化性能所需的显微结构, 因此已成为镁基贮氢材料制备的重要手段。在材料成分的选择上, 主要是将镁与过渡族金属(如 Ni、Cu、La 等)复合制备镁基复合材料, 以及使用化学药剂(如 HCl、含 F 的溶液等)进行表面处理等, 其中以将镁与吸放氢性能较好的活性相制备成复合材料效果最佳。目前主要的复合体系包括: $\text{Mg} + \text{Mg}_2\text{Ni}^{[1]}$, $\text{Mg}(\text{La}_2\text{Mg}_{17}) + \text{LaNi}_5^{[2]}$, Mg

① 作者简介: 胡壮麟(1930-), 男, 研究员, 中国工程院院士。

通讯作者: 胡壮麟, 院士; 电话: 024-23971827; E-mail: zqhu@imr.ac.cn

+ $\text{FeTi}^{[3]}$ 。上述体系中镁的动力学性能均得到不同程度的改善,但均仍存在缺点。 Mg_2Ni 和 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 具有较高储氢量,但工作温度较高($> 300\text{ }^\circ\text{C}$)。 LaNi_5 具有优异的室温氢化性能,但复合体系经数次吸、放氢循环发生相变生成 $\text{Mg} + \text{Mg}_2\text{Ni} + \text{LaH}_x$ 。 FeTi 则会将其难于活化的问题带入复合体系中。近年来, $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 合金已被应用于 Mg 基复合材料^[4],但传统粉末冶金方法无法提供所需的微观结构,导致复合体系中 Mg 的动力学性能未得到显著改善。本文作者利用球磨和活化反应球磨的方法制备了 Mg 基复合贮氢材料,并研究了其吸放氢动力学性能及微观结构。

1 实验

将 Fe (99.9%)、 Zr (99.9%)、 Cr (99.99%) 按化学计量比称取后置于真空非自耗电弧炉中,在高纯氩气氛下熔炼成为合金。为保证成分均匀,合金样品被翻转并重熔数次。制得的样品经 X 射线衍射测定其相组成。将 Mg 粉 (100 目, $147\text{ }\mu\text{m}$) 与破碎的 $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 按不同比例混合在高纯氩气保护下于高能球磨机 (Spex8000) 中球磨形成复合材料,球料比为 30:1;或者将混合物在高纯氩气氛下球磨,充氢压力为 0.8 MPa ,球料比为 50:1,使复合材料在形成过程中直接进行氢化,这种方法称为反应球磨。为定性、定量监测球磨过程中的氢化相生成情况,间隔一定时间从球磨罐中取少量样品进行分析。每次开罐后,均充入 0.8 MPa 高纯氢气。在球磨过程中,钢球间及钢球与罐壁间的高能碰撞会导致球磨罐中温度升高,为防止罐中温升过高,每隔 30 min 间歇 10 min。

采用体积法在不同温度、氢压下测量了复合材料的吸、放氢性能。采用扫描电镜 (JEOL JSM6301F)、透射电镜 (Philips EM420) 观察颗粒的微观形貌;用能谱、能量色散 X 射线分析进行选定微区的元素分析;用 X 射线衍射 (RIGAKU D/max-rA X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$) 进行相分析。部分样品的脱氢性能由热分析仪 (Perkin-Elmer TGA/DSC-7) 分析表征,热分析检测在高纯氩气氛下进行。

2 实验结果

2.1 $\text{Mg-xZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 的吸放氢动力学性能

球磨样品具有极高的比表面,为防止在从球磨

罐中取出及置入样品室的过程中样品表面吸附过多的气体,造成实验过程中样品氧化,系统需经抽真空、充氢数次后,再加热至一定温度进行真空脱气约 1 h。然后,系统温度升至 623 K ,充入 4.0 MPa 高纯氢气。发现测试样品 $\text{Mg-xZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ ($x = 20\%、30\%、40\%、50\%$,质量分数,下同) 经 2~3 h 后开始缓慢吸氢。吸氢速率随吸放氢循环次数增加而提高,经 10 次吸、放氢循环后可完成样品活化。而纯 Mg 则因表面氧化膜的存在,要求更高的活化条件。

图 1 所示为 $\text{Mg-xZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ ($x = 20\%、30\%、40\%、50\%$) 纳米复合材料在 623 K 的吸、放氢动力学性能测试结果。 $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 的加入使 Mg 氢化动力学性能明显改善。该复合材料体系在 2.0 MPa 起始氢压条件下,可在数分钟内完成饱和吸氢量的 80%;在 0.1 MPa 氢压条件下,也可在数分钟内完成最大放氢量的 80%。而在近乎相同的条件下,纯 Mg 吸氢至饱和值的 60% 需 15 h,放氢至饱和值的 90% 需约 1 h^[5,6]。

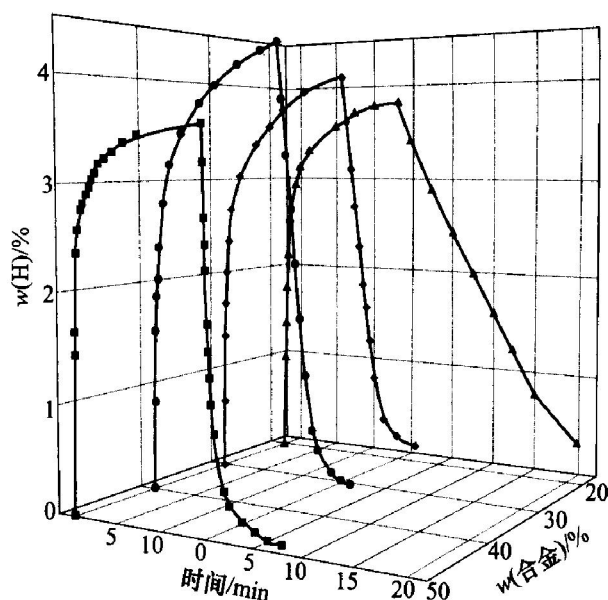


图 1 $\text{Mg-xZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 在 623 K 温度下的吸放氢动力学曲线

从图 1 可以发现, Mg 合金的氢化速率随催化相 $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 含量的增加而增加。但是,因为 $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 主要起催化作用,过多的添加量会导致复合材料贮氢容量降低。在复合体系中, $\text{Mg-50% ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 具有最高的吸放氢速率。在 623 K , 2.0 MPa 氢压条件下,可在 1 min 内完成饱和吸氢量的 80%;在 $573\sim 623\text{ K}$ 温度区间, 0.1 MPa 氢压条件下,可在 5 min 内完成最大放氢量的 80% (如图 2 所示)。当 $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 的添加量达到 40% 时,复合材料的综合贮氢性能达到最佳。 Mg-

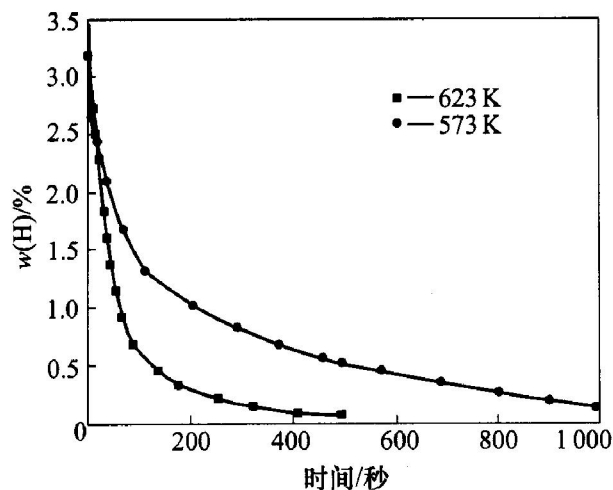


图 2 Mg-50% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}在 0.1 MPa 氢压、不同温度下的放氢动力学曲线

40% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}具有良好动力学性能, 且贮氢容量高达 4.25%。

Mg 基贮氢材料的低温氢化性能对于实际应用尤其具有重要意义。在改善 Mg 的吸放氢动力学性能的同时, 催化相 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}的加入也使 Mg 的工作温度大幅度降低。在 433 K、0.5~2.0 MPa 不同氢压条件下起始氢压对于吸氢速率的影响如图 3 所示。Mg-40% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}纳米复合材料即使在 433 K 这样较低温度和较低氢压下, 仍保持一定的吸氢容量和较高的吸氢速率, 且吸氢速率随起始氢化压力的增加而增加, 吸氢容量达 2.33%, 并可在 10 min 内完成饱和吸氢量的 90%。与通常情况下纯 Mg 的工作温度(>623 K)相比, 降低幅度达 170 K。

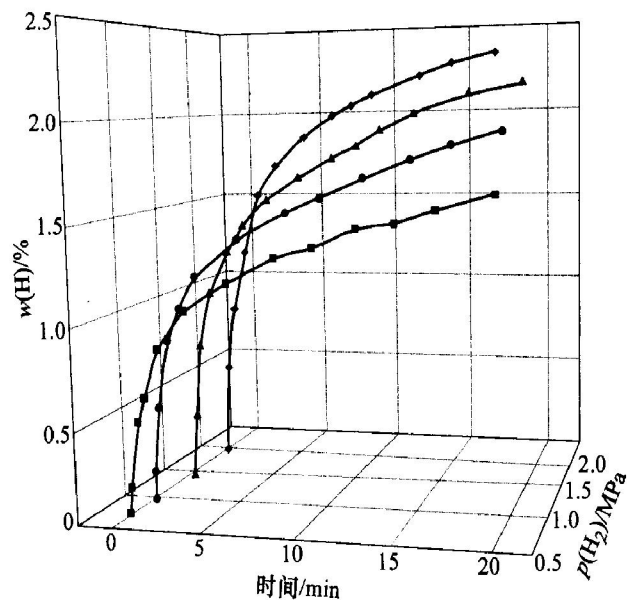


图 3 Mg-40% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}在 433 K 温度、不同氢压下的吸氢动力学曲线

2.2 循环性能和抗氧化能力

循环性能和抗氧化能力也是贮氢材料的两个重要性能指标, 它们直接关系到材料的应用性能和应用条件。研究表明, 该复合材料体系在这两个方面同样具有较为优异的性能。

如图 4 所示, 以 Mg-40% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}为例, 在经过 40 次升、降温吸放氢循环后, 材料的氢化动力学性能无明显衰减的迹象。在经过暴露空气一周后, 材料部分失活。但经 623 K, 2.0 MPa (0.1 MPa) 氢压条件下两次吸、放氢循环后, 即可完全恢复活性。而对于纯 Mg 粉末, 即使在空气中暴露较短时间, 也会完全失去活性, 而且极难再次激活。且该复合材料具备一定的抗氧化能力, 其原因在于: 暴露空气较长时间后, 复合材料表面将形成一层氧化膜, 但 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}颗粒表面的氧化膜不稳定, 很容易碎裂, 于是促进氢分子离解及氢原子输运的“窗口”和“通道”被重新建立。

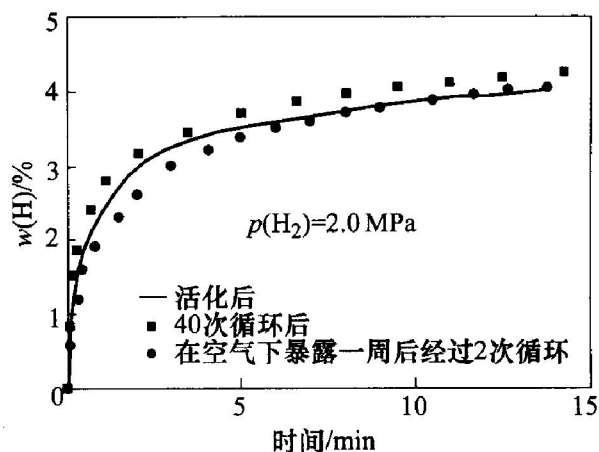


图 4 Mg-40% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}在 623 K 的吸氢动力学曲线

综合上述测试结果, Mg-40% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}纳米复合材料具有高贮氢容量、快速吸放氢动力学、低工作温度、稳定的循环性能和一定的抗氧化能力, 是一种整体氢化性能较为优异的贮氢材料。

2.3 反应球磨合成氢化相的分解行为

将 Mg(99%, 147 μm) + 40% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}混合物(共约 3 g)置于球磨罐中, 充入 0.8 MPa 高纯氢气进行反应球磨。球磨 3 h 后形成氢化物, 其中氢含量为 3.4%。

利用恒速升温热重分析的方法测得该样品的放氢开始温度约在 550 K 左右。为进一步研究氢化物的放氢动力学性能, 在 513~543 K 对该样品进行了恒温 DSC 分析, 分析结果换算为氢化物分解体

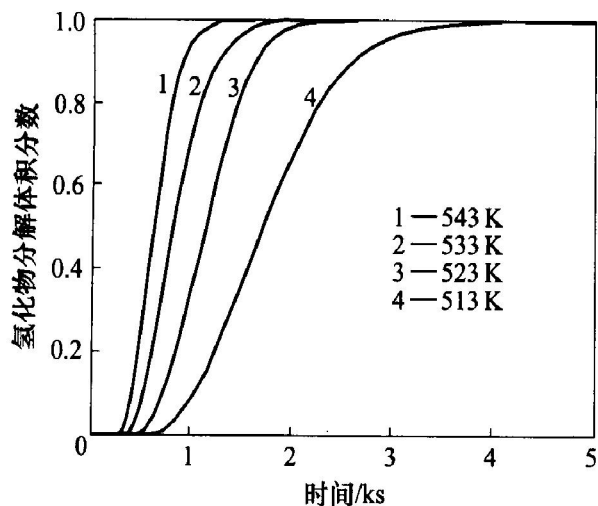


图 5 氢化物分解体积分数与反应时间的关系曲线

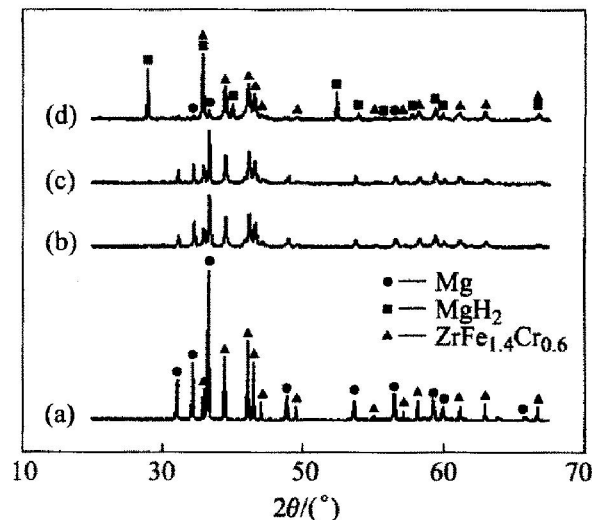
积分分数与保温时间的关系后示于图 5 中。结果表明: 氢化物在 513 K 即发生分解, 在 543 K 具有优异的脱氢动力学性能, 脱氢至饱和值的 80% 可在 15 min 之内完成。而对于经球磨 20 h 的纯 MgH_2 , 需要在更高的温度(573 K)下经约 35 min 才能完成 2% 的放氢量^[7]。ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 的添加对于降低 Mg 氢化相的分解温度和改善其脱氢动力学所起到的催化作用, 可以从上述对比中得到充分的证实。

根据 DSC 分析结果, 计算出该氢化物分解的激活能为 $94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相对于 Schulz 等^[7]在对经球磨后 MgH_2 的研究中所得到的激活能数值(120 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 明显降低。其原因可能在于: ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 对 Mg 氢化相的分解具有催化作用; 在实验操作中, 不同的气氛压力所造成的分解反应驱动力的差别。

2.4 微观结构研究

图 6 所示为经球磨制得的 Mg-40% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 复合样品以及在经过多次吸放氢循环后, 氢化样品和脱氢样品的 X 射线衍射谱。根据 Scherrer 方程可以计算出球磨形成的复合材料中 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 的晶粒尺寸约为 20 nm。球磨态的复合材料和经过多次吸放氢循环后的复合材料的衍射谱线(见图 6 (b) 和 (c)) 基本相同, 这说明 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 在氢化循环中具有良好的相稳定性, 这一点是稳定发挥其催化效能的基础。谱线 (d) 证实了氢化样品中纯 Mg 的存在, 为实测贮氢容量与理论值之间的差异提供了解释。另外, 经过多次吸放氢循环后, 根据 X 射线衍射结果未发现 Mg 和 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 的纳米晶粒出现明显的晶粒长大现象。

图 7 所示为在扫描电镜下观察到的 Mg-

图 6 Mg-40% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 的 X 射线衍射谱

(a) 原始物料; (b) 一球磨态;
(c) 一吸放氢循环后; (d) 一吸氢后

50% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 纳米复合材料颗粒在氢化循环前后的表面形貌。从图 7(a)、(b) 的比较结果中可以发现, 氢化循环后复合颗粒的表面变得更加不规则, 孔隙增多。在氢化循环前, 能谱分析显示图 7(c) 中白色颗粒为 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}, 较暗部分为 Mg。平均粒径为 2~3 μm 的 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 颗粒均匀地分布于 Mg 基体表面。而氢化循环后, ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 的分布形态发生了改变。在图 7(d) 中, 能谱分析已无法检测出 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 的富集区域。利用能量色散 X 射线分析所作的成分分布图显示合金颗粒已明显细化, 如同“催化膜”覆盖于 Mg 基体的表面。材料表面形貌及复合相分布形态的改变主要是由于构成样品的两个相分别在高温和低温条件下吸放氢所造成的晶格膨胀与收缩所致(Mg 吸氢后晶格尺寸膨胀约 30.4%; ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 吸氢后晶格尺寸膨胀约 20%)。对于其它成分的复合材料 Mg-x ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} ($x = 20\%、30\%、40\%$), 上述现象普遍存在。

在球磨时间相同时, 不同 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 添加量对复合材料的颗粒尺寸有所影响, 但并不明显, 尤其是在材料经过吸放氢循环后, 颗粒表面的扫描电镜形貌基本相同。

2.5 氢化机制分析

通常认为, Mg 无法高效离解氢分子或表面致密氧化膜的存在是其氢化动力学缓慢的一个重要原因。而在复合材料中, 大量均匀分布于 Mg 颗粒表面的 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 微粒对于 Mg 的初始氢化将起到显著的催化作用。由于离解自由能降低, 氢分子能够比较容易地在 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 表面离解为氢原子, 进而

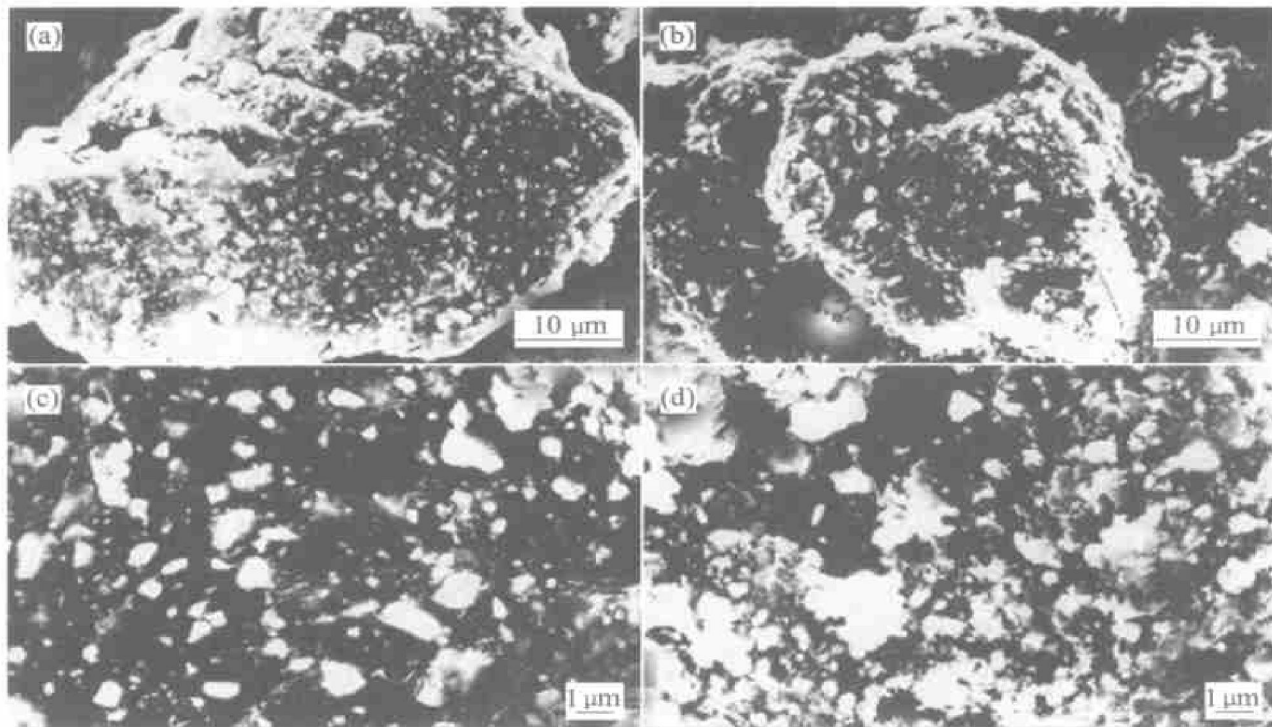


图 7 Mg-50% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}颗粒表面的 SEM 像
(a), (c) —吸放氢循环前; (b), (d) —吸放氢循环后

氢原子通过其进入 Mg 基体。惰性气体保护下进行的球磨过程中物料被处于连续的暴露新鲜界面和冷焊的行为过程中,从而可保证 Mg 和 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}复合相界面无杂质存在,即确保氢原子输运通道的畅通。但随着表面氢化的迅速完成,持续氢化要求氢原子扩散通过已形成的氢化层才能到达 Mg 基体的内部。而这一阶段由于氢原子扩散速率极低,通常被认为是制约 Mg 氢化的限速步骤^[8]。因此,单纯的表面催化不足从根本上改善 Mg 的氢化动力学性能,这也正是传统制备方法的局限性所在。

本实验采用球磨方法制备复合材料。C14 型六方结构的 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}是脆性相,但 Mg 的韧性较好。两相混合物在钢球累积高能碰撞下,处于连续冷焊、破碎、再冷焊的过程中。这将导致球磨过程中, Mg 颗粒的表面和内部无法界定,即在一瞬间处于表面的原子在另一瞬间有可能处于内部。因此,球磨样品中必定会有大量脆性相 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}微粒包裹在 Mg 颗粒中,并形成均匀分布。另外,球磨过程中钢球的累积高能碰撞通过引入大量位错、层错,将导致 Mg 的塑性显著降低,因而在随后的氢化循环过程中, Mg 晶格的连续膨胀与收缩有可能导致沿相界或在 Mg 基体中产生开裂。ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}颗粒本身和大量的相界将为氢原子扩散通过氢化层提供“快速通道”,显微裂纹的大量存在则相当于增加材料的活性比表面,从而大大缩短氢

原子的扩散距离。

另外,非平衡制备过程在材料体、表引入的大量位错、无序等显微缺陷及材料的高比表面积也在很大程度上降低了激活能,提高了氢的渗透输送能力。

放氢过程的动力学影响因素与吸氢过程类似。

2.6 Mg-TiO₂ 纳米复合材料的氢化性能

首先将金红石型 TiO₂ 在 673 K、4.0 MPa 氢压条件下处理 1 h,得到 n 型 TiO₂^[9, 10],然后将经处理的 TiO₂ 与 Mg 按 1:4(质量比)混合,利用催化反应球磨方法制得 Mg-20%TiO₂ 复合粉末。将该复合粉末置入样品室中,首先加热至 383 K 进行脱气处理,然后加热至 623 K 完成样品脱氢。经过上述处理后的样品无需活化即可快速吸氢。而 Khrussanova 等^[10]发现:采用行星式球磨经过短时间研磨所制备的 Mg-10%TiO₂ 复合样品需经 35 次吸放氢循环方可实现完全活化。

研究表明,该复合材料具有优异的吸氢动力学性能。在 623 K、2.0 MPa 氢压条件下,复合材料贮氢容量高达 4.7%,并且可于 2 min 内完成饱和吸氢量的 80%。即使在较低温度区间 413~473 K,仍具有较高吸氢容量和吸氢速率,结果如图 8 所示。

在放氢动力学方面,复合材料同样表现出优异的性能,603~623 K 可于 10 min 内完成最大放氢量的 90%(见图 9)。

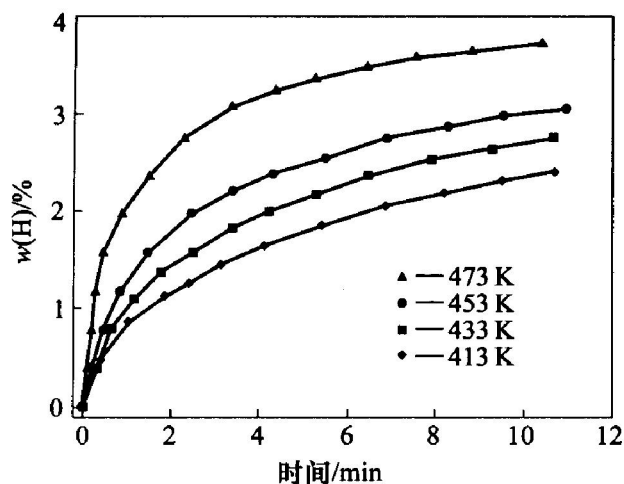


图8 Mg-TiO₂ 在 413~473 K、2.0 MPa 氢压下的吸氢动力学曲线

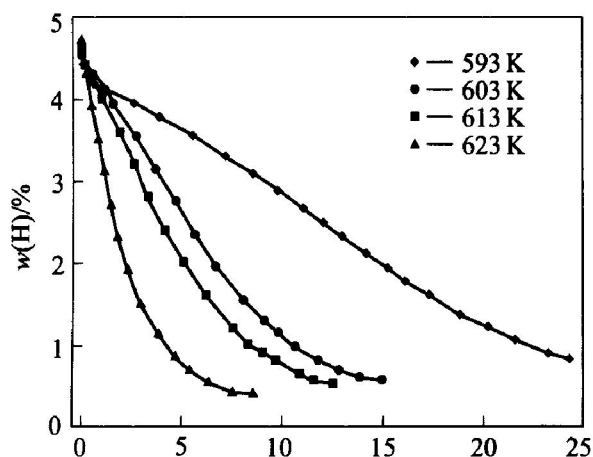


图9 Mg-TiO₂ 在 593~623 K、0.1 MPa 氢压下的放氢动力学

金红石是一种化学计量比为 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n \rightarrow \infty$) 型氧化物。文献[9, 10]显示, 金红石(TiO_2) 经过在真空、氢气氛或惰性气氛下加热处理可转变成 n 型半导体, 而氢原子, 即使氢分子都可沿 n 型 TiO_2 的 c 轴快速扩散, 前者的扩散系数高达 $D = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。 $n\text{-TiO}_2$ 的存在, 具体讲是 $n\text{-TiO}_2$ 所具有的高效离解氢分子的能力以及氢原子可沿其 c 轴快速扩散的特性, 是该纳米复合材料具有优异氢化性能的一个重要原因。大量分布于 Mg 基体表面的 TiO_2 纳米颗粒可加速 Mg 的初始氢化, 分布于 Mg 基体内部的 TiO_2 纳米颗粒则为氢原子扩散到达 Mg 的内部提供快速“通道”。

材料性能之所以得到大幅度改善, 催化反应球磨方法的采用同样是一个不可忽视的重要原因。Mg 的高韧性所带来的种种弊端, 可以通过催化反应球磨过程中氢化相的生成得到有效克服, 即在保

证 Mg 具有细小晶粒度的同时, 实现 TiO_2 的高度弥散均匀分布, 从而得到理想的复合结构。另一个重要原因在于 Mg 的纳米结构。在无序纳米晶界区所存在的大量氢原子可以占据的位置、广泛的能态分布以及氢原子在纳米结构中所具有的较高固溶度, 都便于氢原子在 Mg 基体中快速扩散, 从而加速 Mg 的氢化反应。

另外, 非平衡制备过程在材料体、表引入的大量微观缺陷及材料的高比表面积也在很大程度上提高了氢的渗透输送能力。

3 结论

1) 催化反应球磨是制备镁基复合贮氢材料的一种比较理想的方法。制备的 Mg-40% $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 的贮氢容量可达 4.25%。

2) 该复合材料能够快速吸放氢的原因是纳米 $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 粉末分布于 Mg 基体的表面和内部, 以及球磨造成的大量晶格缺陷等。

3) 利用 $n\text{-TiO}_2$ 与 Mg 复合, 可以明显地提高 Mg 的吸放氢速率, 降低吸氢温度。

参考文献

- [1] Ivanov E, Konstanchuk I, Stepanov A, et al. J Less Common Met, 1987, 131.
- [2] Liang G, Boily S, Huot J, et al. J Alloys Comp, 1998, 268: 302.
- [3] Mandal P, Srivastava O N. J Alloys Comp, 1994, 205: 111.
- [4] ZHOU Ye, Erickson L C, Rvarsson Hj B. J Alloys Comp, 1994, 209: 117.
- [5] Isler J. Thesis. France: University of Dijon, 1979.
- [6] Belkhir L, Joly E, Gerard N. World Hydrogen Energy Conf. Tokyo, 1980.
- [7] Schulz R, Huot J, Liang G, et al. Mater Sci Eng, 1999, A267: 240.
- [8] Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen J O. J Alloys Comp, 1997, 253-254: 70.
- [9] Harris L A, Schumacher R. J Electrochem Soc, 1980, 127: 1186.
- [10] Khrussanova M, Terzieva M, Peshev P, et al. Mater Res Bull, 1987, 22: 405.

(编辑 龙怀中)