

[文章编号] 1004- 0609(2001)06- 1031- 06

# CrCl<sub>3</sub> 对球磨 Mg-Ni 合金储氢性能的影响<sup>①</sup>

于振兴, 刘祖岩, 王尔德

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**[摘要]** 以氢气作为保护气, 用机械合金化的方法, 将镁粉、镍粉和氯化铬制备成纳米复合物, 实验证明它具有很好的储氢性能。氯化铬起到了提高吸放氢速度和降低放氢温度的作用。在添加 CrCl<sub>3</sub> 的样品中, 镁粉末在球磨过程中能完全吸氢, 而没有添加 CrCl<sub>3</sub> 的试样则很难完全吸氢。用机械合金化制备的 Mg<sub>96</sub>Ni<sub>3</sub>(CrCl<sub>3</sub>)<sub>1</sub> 纳米复合物在 160 °C 和 2 MPa 氢压条件下, 在 65 s 内储氢容量达到 6.0%, 并能使放氢温度降低到 315 °C, 与不加 CrCl<sub>3</sub> 的样品相比, 放氢温度降低 15~ 20 °C。

**[关键词]** 机械球磨; 储氢材料; Mg-Ni-Cr-Cl<sub>3</sub> 纳米复合物

**[中图分类号]** TG139<sup>+</sup>. 7

**[文献标识码]** A

近十年来, 由于氢氧燃料电池技术日臻成熟和完善, 氢气的存储问题变得十分突出。氢以气态存储于钢瓶中压力高, 体积大, 安全性差。储氢材料将有力地推动燃料电池大规模应用。

镁基储氢材料的研究一直特别受到重视<sup>[1~ 4]</sup>。因为金属镁储量丰富, 储氢容量大, 便于大规模应用。但镁基储氢材料的应用受到两个主要因素的制约: 1) 镁基材料的放氢温度高, 如 MgH<sub>2</sub> 的放氢温度一般在 350 °C 以上, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 一般都在 300 °C 以上; 2) 充放氢过程的动力学性能差。如何克服这两个主要障碍一直是人们研究的焦点。现在常见的做法是将镁与其它元素如镍、铝、铜、锌、镧等制成二元或三元合金<sup>[5~ 9]</sup>; 或者是在镁中掺杂有一定催化活性的第八副族元素, 如钌、铑、钐、铁、钴、镍等, 在一定程度上提高了镁基材料的储氢性能。但其它元素的加入相应地降低了材料的存储容量。Liang 等人<sup>[10~ 12]</sup> 研究了直接以 MgH<sub>2</sub> 为原料制备的合金储氢性能, 在一定程度上避免了样品的氧化, 因而获得了较高储氢容量。但是以 MgH<sub>2</sub> 为原料, 增加了一道工序, 提高了成本。

作者近期研究了在镁镍粉末的球磨过程中添加过渡金属氯化物(CrCl<sub>3</sub>), 它能改善镁基材料的吸放氢的动力学性能, 使镁基材料在球磨过程中完全吸氢。与没有加入氯化铬的样品相比, 镁基储氢材料的放氢温度有所降低。

## 1 实验过程

实验所用原材料为: Mg 粉纯度为 99%, < 74

μm; Ni 粉纯度 ≥99.5%, < 74 μm; CrCl<sub>3</sub> 为分析纯粉末(不含结晶水)。机械球磨过程所用的球磨机为 QM-1SP 型行星式球磨机(南京大学仪器厂)。

吸放氢实验在自己设计的充放氢装置上进行, 其原理如图 1 所示。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(包括反应器内样品温度及器壁温度)。吸氢过程通过恒容变压来计算吸氢量; 放氢过程则通过恒压下氢气

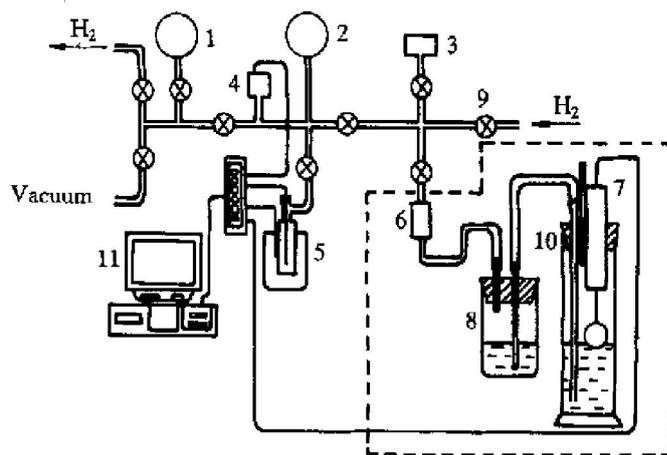


图 1 吸放氢装置图

Fig. 1 Schematic diagram of hydriding and dehydriding apparatus

- 1—Vacuum meter; 2—Pressure meter; 3—Hydrogen storage container; 4—Pressure sensor; 5—Reactor and heater;
- 6—Bellows sealed valve; 7—Displacement sensor;
- 8—Equilibrium container; 9—Stop valve; 10—Liquid level cylinder; 11—Computer digital record system

① [收稿日期] 2001- 01- 02; [修订日期] 2001- 03- 27

[作者简介] 于振兴(1960- ), 男, 博士研究生。

的体积变化来求得,即以虚线框内的装置来实现。容器8的位置可调节,以保持与容器9的液位处在同一水平线上(如果不调节容器8的位置,以水为媒介,其误差也只有1.5%)。高于外界大气压(0.1 MPa)的放氢量,也可以在该装置上进行。通过调节溢流阀6,本装置可以测定0.1~0.68 MPa范围内任意指定压力下的放氢量。

实验过程为:首先将不同的成分按不同比例混合成4份样品,每份都是20 g。其组成如表1所示。将混合好的4份样品分别放入球磨机的4个球磨罐中,然后将各球磨罐抽真空并充入氢气,氢气的压力为0.6 MPa。球磨罐和球的材质均为不锈钢,球磨与料的质量比为20:1,球的直径为10 mm,球磨罐的自转速度为350 r/min。

表1 样品组成表(质量分数,%)

Table 1 Proportion of component in various samples (mass fraction, %)

Sample No.	Mg	Ni	CrCl <sub>3</sub>
S1	97	3	0
S2	96	3	1
S3	95	5	0
S4	94	5	1

在机械球磨过程中,氢气的消耗比较快,需要及时往球磨罐中补充氢气。另外大约每隔20 h要进行取样,用以分析和比较。所有的操作过程都是在充氩气的手套箱中进行的,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-rβ 旋转阳极X射线衍射仪)和扫描电镜分析(SEM)(日立 S-570)。

## 2 实验结果

### 2.1 球磨过程

图2~5所示分别为4个样品(S1, S2, S3, S4)经不同球磨时间后取样的X射线衍射图。比较4个样品的XRD分析图谱,发现加CrCl<sub>3</sub>的试样S2和S4(图3,图5)的Mg衍射峰消失较快,在球磨102 h后已检测不到Mg的衍射峰。而没有加入CrCl<sub>3</sub>的试样,S1(图1)直到130 h时仍然可以观察到Mg的衍射峰;S3则有所不同(图4),在102 h仍可以观察到Mg的衍射峰,但在130 h就观察不到了。分析4个样品的系列XRD谱图,可以看出CrCl<sub>3</sub>的加入,促进了Mg与H<sub>2</sub>生成MgH<sub>2</sub>的反应。

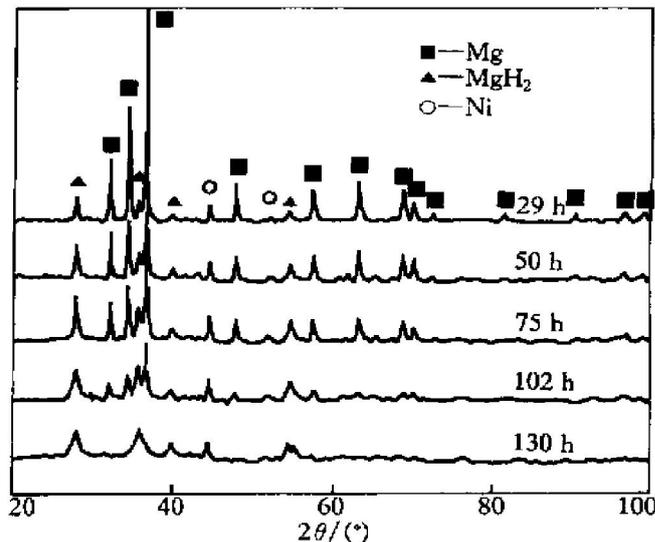


图2 Mg-3% Ni的X射线衍射图

Fig. 2 XRD spectrum of Mg-3% Ni

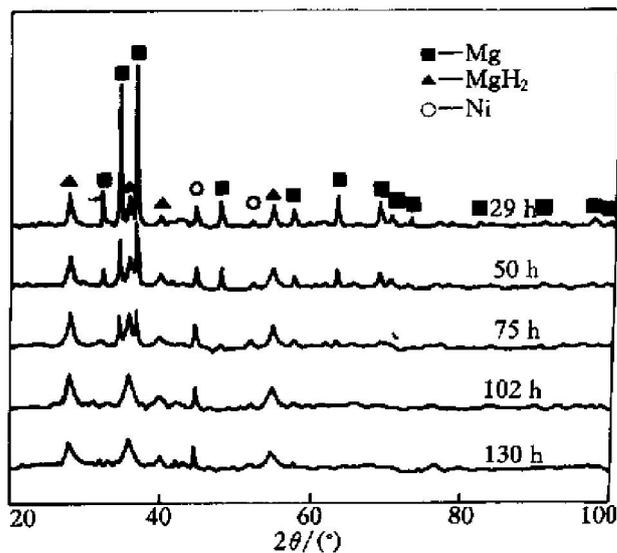


图3 Mg-3% Ni + 1% CrCl<sub>3</sub>的X射线衍射图

Fig. 3 XRD spectrum of Mg-3% Ni + 1% CrCl<sub>3</sub>

在球磨过程中,由于不断的撞击作用,每一相的晶粒尺寸也都随之减小。可以用Scherrer表达式<sup>[13]</sup>来大致计算出各项的晶粒尺寸。表2为各样品在球磨75 h之后,各项粒径的计算结果。

$$\phi = \frac{0.9\lambda}{L \cos \theta}$$

式中  $\phi$ ,  $L$ ,  $\theta$  分别为粒径、校正后的半高宽(弧度)和衍射角。使用CuK $\alpha$ 射线时  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 。

从表2可以看出,加入CrCl<sub>3</sub>之后,MgH<sub>2</sub>的晶粒直径明显小于没有加入CrCl<sub>3</sub>的样品的粒径。

从图6可以看出,添加CrCl<sub>3</sub>的样品颗粒直径也同样小于没有添加的试样。随着球磨过程的进行,MgH<sub>2</sub>成为了各样品的主体,对材料的动力学性能起到了决定性的作用。

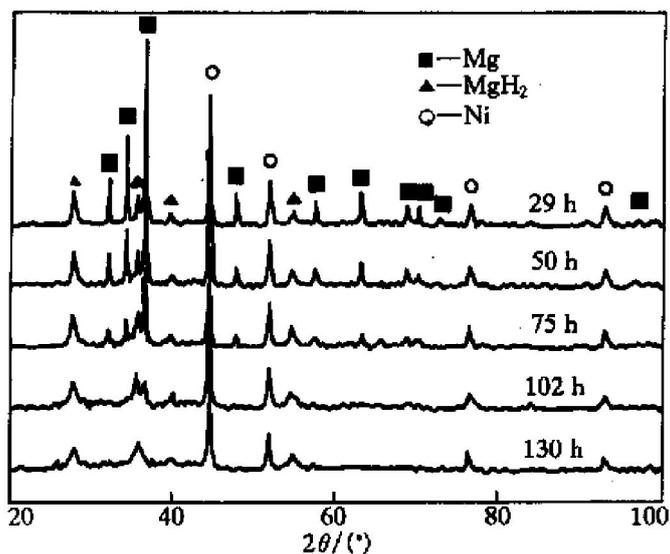


图 4 Mg-5% Ni 的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD spectrum of Mg-5% Ni

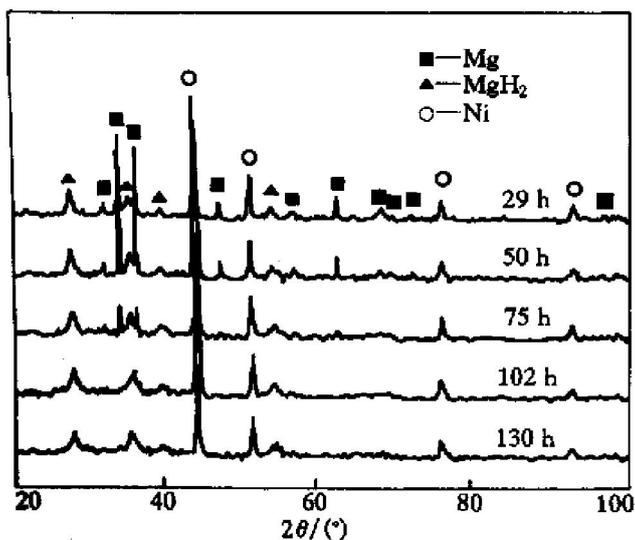


图 5 Mg-5% Ni + 1%  $\text{CrCl}_3$  的 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD spectrum of Mg-5% Ni + 1%  $\text{CrCl}_3$

表 2 球磨 75 h 后各样品中每一相的粒径 (nm)

Table 2 Grain size of phases of various samples ball-milled for 75 h (nm)

Sample No.	Mg	MgH <sub>2</sub>	Ni
S1	31.8	27.8	29.2
S2	26.8	17.4	23.2
S3	30.7	22.1	29.2
S4	30.4	15.3	31.9

表 3 为不同球磨时间样品的吸氢量。可以看出, 加入  $\text{CrCl}_3$  之后, 样品的吸氢量明显提高。

## 2.2 镁基材料的充放氢情况

作者重点实验研究了球磨时间为 75 h 的各试



图 6 球磨 75 h 后样品 S1 和 S2 的 SEM 照片

Fig. 6 XEM photos of samples milled for 75 h (a) —Sample S1; (b) —Sample S2

表 3 不同球磨时间样品的吸氢量 (质量分数, %)

Table 3 Absorption hydrogen capacity of samples for various ball-milling time (mass fraction, %)

Time/h	S1	S2	S3	S4
50	2.63	4.12	2.65	3.15
75	3.12	6.37	3.02	4.49
102	5.87	6.40	4.60	5.15
130	6.08	6.37	5.09	5.60

样的充放氢情况。在实验中发现, 加入  $\text{CrCl}_3$  的试样, 在充放氢动力学性能和储氢容量上具有明显的优势。图 7 中的吸氢曲线显示了在 200 °C 和 2.0 MPa 氢压的条件下, S1 和 S2 两试样在充放氢方面的巨大差异, 加入  $\text{CrCl}_3$  的试样 S2, 可以在 65 s 内

使吸氢量达到 6.2%；而不加 CrCl<sub>3</sub> 的试样 S1，在同样的条件下只能达到 3.5% 的吸氢量。同样在放氢方面，试样 S2 也表现出了明显的优势。图 8 为 S1 和 S2 两个试样在 0.1 MPa 和 320 °C 时的放氢情况。可见试样 S2 放氢速度快，而且放氢容量大，而试样 S1 则相差较大。

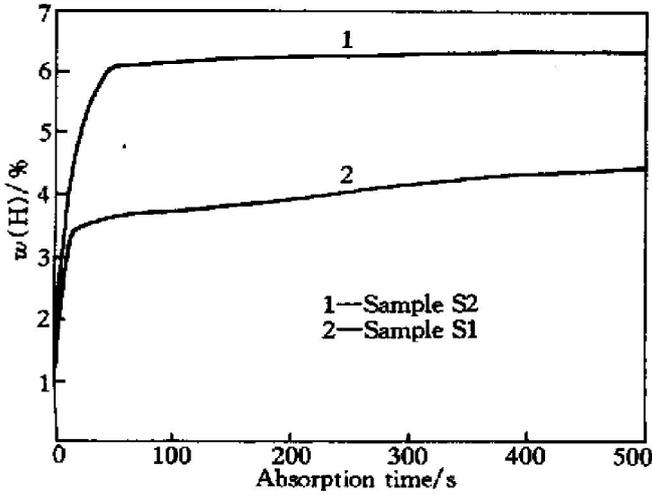


图 7 试样 S1 和 S2(球磨 75 h) 的吸氢曲线

Fig. 7 Absorption curves of samples S1 and S2(MA75 h) at 200 °C under 2.0 MPa of H<sub>2</sub>

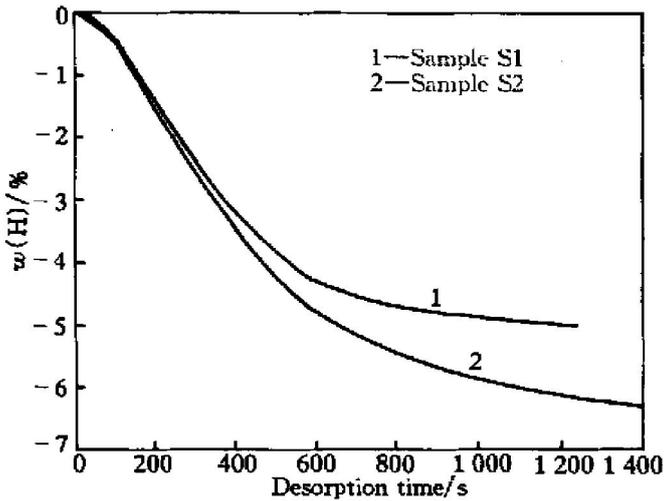


图 8 试样 S1 和 S2(球磨 75 h) 的放氢曲线

Fig. 8 Desorption curves of samples S1 and S2(MA75 h) at 320 °C under 0.1 MPa

试样 S3 和 S4 在充放氢性能上的差异与试样 S1 和 S2 相类似，加入 CrCl<sub>3</sub> 的试样 S4 在吸放氢动力学和容量上更好一些，只是这种差异不如试样 S1 和 S2 明显。图 9 所示的两试样的吸氢条件也同为 200 °C 和 2.0 MPa 的氢压，试样 S4 的储氢量要大一些。图 10 显示的两个试样的放氢条件为 300 °C 和 0.1 MPa，试样 S4 的放氢速度和储氢容量也要好一些。储氢容量比图 8 中有明显的降低，这是

由于镍的含量增加，理论储氢量有所下降所致；放氢速度放慢是由于采用了较低的放氢温度，较图 8 降低 20 °C。

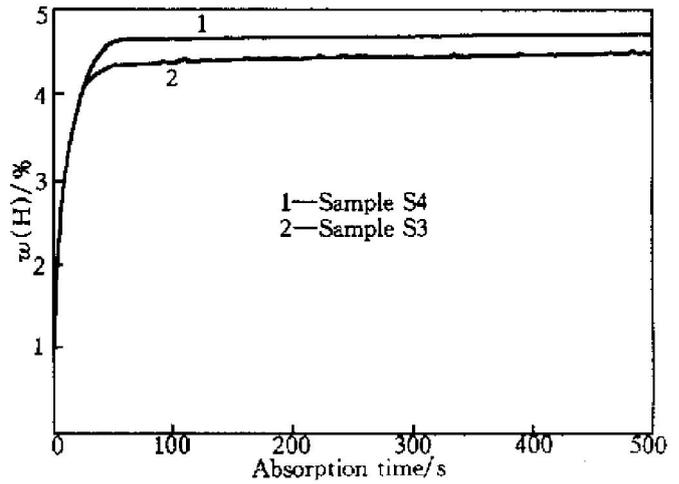


图 9 球磨 75 h 的试样 S3 和 S4 的吸氢曲线

Fig. 9 Absorption curves of samples S3 and S4(MA75 h) at 200 °C under 2.0 MPa of H<sub>2</sub>

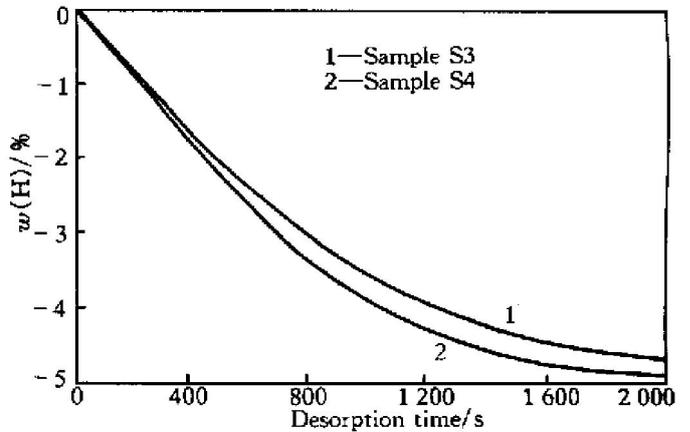


图 10 球磨 75 h 的试样 S3 和 S4 的放氢曲线

Fig. 10 Desorption curves of samples S3 and S4(MA75 h) at 300 °C under 0.1 MPa

### 3 分析与讨论

一般来说，作为原料的镁粉都有一定程度的氧化，在镁粉的表面形成致密的 MgO 层，所以未经球磨处理的镁粉的吸氢速度非常慢。它必须经过一个活化过程，一般需要在 400 °C 的真空条件下活化 2~3 h，用以破坏 MgO 层，然后材料才能用于吸氢。吸氢的温度一般也在 350~400 °C。粉末在机械球磨过程中，在冲击载荷下产生塑性变形、断裂，从而产生新鲜的原子面。这些原子面能量比较高，比较活泼，能直接与氢气反应生成 MgH<sub>2</sub>。与此同时，粉末也不断地细化，产生更多的新原子面，因

而产生更多的 MgH<sub>2</sub>。这也是从充氢机械球磨过程得到的储氢材料一般无需活化的原因。但这一球磨过程需时较长, 最终还有少量的镁不能与氢反应。

在球磨过程中, 加入 CrCl<sub>3</sub> 能加快吸氢速度的确切机理并不十分清楚。作者认为可能有两个原因, 一是由于过渡金属铬离子存在, 有利于氢分子在材料颗粒表面的化学吸附, 对氢分子的离解起到了催化作用, 从而加速了吸氢过程; 另一个原因可能是 CrCl<sub>3</sub> 可以破坏镁基材料表面的 MgO 膜, 能使 MgO 膜更快地脱落, 从而加快吸氢过程。

加入 CrCl<sub>3</sub> 的试样与没有加入 CrCl<sub>3</sub> 的试样相比较, 还有一个明显的优点, 就是在球磨过程中, 样品不易结成坚实的厚层附着在球磨罐的底部, 以致影响了球磨效果。加入 CrCl<sub>3</sub> 之后, 由于吸氢速度加快, 试样中的 MgH<sub>2</sub> 比例增高, 使得样品不易结块。

另一个值得注意的现象是, 作者分别作了添加带有结晶水的 CrCl<sub>3</sub> 和不含结晶水的 CrCl<sub>3</sub> 的实验, 发现带有结晶水的 CrCl<sub>3</sub> 也几乎具有同样的催化作用。这一结果和 Hampton 等人<sup>[14, 15]</sup> 的研究是一致的。Hampton 等人用水或水蒸汽处理 Mg<sub>2</sub>Ni, 以使其活化。其活化的机理是 MgO 膜经特定过程的水处理之后转变成 Mg(OH)<sub>2</sub>, 而 Mg(OH)<sub>2</sub> 膜要比 MgO 膜更疏松一些, 它的破裂温度在 350 °C 以下, 而 MgO 膜的破裂要在 400 °C 左右。所以加入极少量的水, 并经过特定的处理过程, 将起到一定的活化作用。

## 4 结论

1) 在镁镍粉末机械球磨制备镁基储氢材料的过程中, 以氢气作为保护气, 可以在球磨过程的同时进行吸氢反应, 形成 MgH<sub>2</sub>, 从而防止材料的氧化, 该材料可以直接用于充放氢循环, 而不必活化。

2) 在球磨过程中加入少量的过渡金属氯化物如 CrCl<sub>3</sub>, 可以使吸氢过程大大加快, 并使金属镁几乎全部发生吸氢反应。特别是球磨时间短, 球磨强度低时, 添加 CrCl<sub>3</sub> 的镁镍合金粉末的充放氢性能要明显高于没有添加 CrCl<sub>3</sub> 的镁镍粉末。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Reilly J J, Wiswall R H. On the hydriding and dehydriding kinetics of magnesium with nickel admixture [ J ]. *J Inorg Chem*, 1968, 7: 2254- 2255.
- [ 2 ] Cummings D L, Powers G J. Hydriding properties of mechanical alloying Mg-Ni [ J ]. *Ind Eng Chem Process Des Develop*, 1974, 13: 182- 187.
- [ 3 ] LoSchlaphbach, Shalitiel D, Oelhafen P. The hydrogen storage characteristic of Mg-10% Ni [ J ]. *Mat Res Bull*, 1979, 14: 1235.
- [ 4 ] Song M Y, Pezat M, Darriet B, et al. A kinetic study on the reaction of hydrogen with Mg<sub>2</sub>Ni [ J ]. *J Solid State Chem*, 1985, 56: 191- 202.
- [ 5 ] Ivanov E, Konstanchuk I, Stepanov A, et al. Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage [ J ]. *J Less-common Met*, 1987, 131: 25- 29.
- [ 6 ] ZHANG Yur-shi, CHEN Sheng-cang, BAO Feng-xian, et al. Synthesis of Mg<sub>2</sub>Ni<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>Mg<sub>1.76</sub> and study primarily on hydriding process of the compound [ J ]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 1988, 9(11): 1173 - 1175.
- [ 7 ] Orimo S, Fujiji H. Hydriding properties of the Mg<sub>2</sub>Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding [ J ]. *J Alloys Comp*, 1996, 232: 16- 19.
- [ 8 ] Calla A. Amorphization of Mg-Zn alloys by mechanical alloying [ J ]. *Materials Science and Engineering*, 1989, 118: 131- 135.
- [ 9 ] Bouaricha S, Dodelet J P, Guay D, et al. Hydriding behavior of Mg-Al and leached Mg-Al compounds prepared by high-energy ball-milling [ J ]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 297: 282- 293.
- [ 10 ] Liang G, Huat J, Boily S, et al. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH<sub>2</sub>-V nanocomposite [ J ]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 291: 295- 299.
- [ 11 ] Liang G, Huot J, Baily S, et al. Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi<sub>5</sub> and MgH<sub>2</sub>-LaNi<sub>5</sub> composite [ J ]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 297: 261- 265.
- [ 12 ] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled MgH<sub>2</sub> + 5at.% V nanocomposite [ J ]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 305: 239- 245.
- [ 13 ] Abdellaoui M, Cracco D, Percheron-Guegan A. Structural characterization and reversible hydrogen absorption properties of Mg<sub>2</sub>Ni rich nanocomposite materials synthesized by mechanical alloying [ J ]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 268: 233- 240.
- [ 14 ] Hampton M D, Lomness J K. Water activation of Mg<sub>2</sub>Ni for hydrogen uptake [ J ]. *Int J of Hydrogen Energy*, 1999, 24: 175- 187.
- [ 15 ] Hampton M D, Juturn R, Lomness J. The activation of

Mg<sub>2</sub>Ni for initial hydrogen uptake by treatment with

water vapor [J]. Int J of Hydrogen Energy, 1999, 24: 981- 988.

## Influence of CrCl<sub>3</sub> on hydrogen storage properties of Mg-Ni systems

YU Zhen-xing, LIU Zu-yan, WANG Er-de

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology,  
Harbin 150001, P. R. China)

**[ Abstract ]** Effects of CrCl<sub>3</sub> on hydrogen storage properties of Mg-Ni system were investigated. The nanocomposite of Mg-Ni-CrCl<sub>3</sub> was produced by mechanical milling under hydrogen pressure of 0.6 MPa. The nanocomposite has a remarkable kinetics of hydrogenation and dehydrogenation, in which CrCl<sub>3</sub> plays a key role. It can promote kinetics behavior and decrease temperature of dehydrogenation. The sample containing CrCl<sub>3</sub> can completely absorb hydrogen in ball milling process. For example, the nanocomposite of Mg<sub>96</sub>Ni<sub>3</sub>(CrCl<sub>3</sub>)<sub>1</sub> can absorb 6.0% hydrogen in 65 s at 160 °C under 2.0 MPa hydrogen pressure and decrease temperature of dehydrogenation about 15~20 °C compared with that without CrCl<sub>3</sub>.

**[ Key words ]** mechanical milling; hydrogen storage materials; nanocomposite Mg-Ni-CrCl<sub>3</sub>

(编辑 袁赛前)