

[文章编号] 1004- 0609(2002) 04- 0743- 06

纳米晶复合物 $\text{Mg-Ni-Cr}_2\text{O}_3$ 的吸放氢性能^①

于振兴, 王尔德, 刘祖岩, 线恒泽

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 在氢气作为保护气氛条件下, 用机械合金化方法制备成 $\text{Mg-Ni-Cr}_2\text{O}_3$ 纳米晶复合物。该复合物具有很好的吸放氢性能, 在球磨过程中能发生吸氢反应, 经过较长时间球磨之后, 基本能完成吸氢, 其放氢温度也有所降低。该复合材料充氢量在 200 °C 可以于 50 s 内达到 6.0% 以上; 在 305 °C, 0.1 MPa 下, 放氢量在 500 s 内可达到 6.0% 以上。对该复合物的热力学性能进行了研究, 测出了 PCT 曲线及吸放氢的生成热 ΔH 等数据, 并分析了其吸放氢的机理。

[关键词] 储氢材料; $\text{Mg-Ni-Cr}_2\text{O}_3$ 纳米复合物; 吸放氢动力学

[中图分类号] TG 139

[文献标识码] A

储氢材料是一种极其重要的功能材料, 特别是在燃料电池、可充电电池研究中, 具有举足轻重的地位。如何获得储氢容量大、吸放氢速度快、放氢温度低的储氢材料一直是研究工作者所追求的目标。在诸多储氢材料研究领域中, 镁基储氢材料被公认为是最有发展前途和应用前景的储氢材料之一。

随着人们对镁基储氢材料研究的不断深化, 镁基合金 (Mg_2Ni)^[1~5] 充放氢性能研究已经比较成熟, 该合金在电化学领域, 作为电极材料的研究也取得了一定的进展, 初步克服了充放电容量衰减快、材料易腐蚀的问题^[6~10], 但离实际应用还有较大距离。

具有较大储氢容量, 为氢氧燃料电池服务的镁基储氢材料的研究也一直是人们关注的重点。如何获得 6% (质量分数) 以上的储氢容量、具有较低的放氢温度, 并且具有良好的吸放氢的动力学性能的储氢材料是研究的重点和难点。目前这一研究已有了重要进展, 如将镁与一些在较低温下具有良好吸放氢性能的化合物制成纳米级复合物, 如 Mg-LaNi_5 , $\text{Mg-Mg}_2\text{Ni}$, Mg-FeTi ^[11~15]。这些复合物一般都具有良好的吸放氢性能, 放氢温度也在 300 °C 左右, 吸放氢的容量一般在 4%~6%。另一类复合物是镁与其他元素的复合, 如 Mg-V , Mg-Pd ^[16, 17] 也具有很好的储氢性能。近期很多研究工作者研究了 $\text{MgH}_2 + \text{V}$, $\text{MgH}_2 + \text{LaNi}_5$ ^[13, 18] 等形式的复合物, 即将镁首先制成 MgH_2 , 然后再通过机械球磨

过程与其他元素或化合物复合到一起。这在很大程度上避免了镁的氧化, 提高了材料的吸放氢的动力学性能。

作者研究了在氢气作为保护气氛的情况下, Mg 粉与 Cr_2O_3 通过机械球磨的方法制成纳米级复合物, 并研究了该复合物的储氢性能。在较高的储氢容量下, 获得了较好的吸放氢的动力学性能。

1 实验

实验原材料为: 分析纯 Mg 粉 ($\geq 99.0\%$, 75 μm), 分析纯 Ni 粉 ($\geq 99.5\%$, 75 μm), 分析纯 Cr_2O_3 粉 ($\geq 99.5\%$, 150 μm)。

机械球磨过程所用的球磨机为 QM-1SP 型行星式球磨机。吸放氢实验是在自行设计的吸放氢装置上进行的。其原理是: 在吸氢过程中, 通过恒容条件下压力的变化来求得吸氢量, 而在放氢过程中则通过恒压条件下体积的变化来计算放氢量。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。

实验过程为: 首先将各种粉末按一定的比例混合好, 样品成分为 $95\text{Mg-}3\text{Ni-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$ (质量分数, %), 样品质量为 20 g。将混合好的样品分别放入球磨罐中, 然后将各球磨罐抽真空并充入氢气, 氢气的压力为 0.5 MPa。球磨罐和球的材质均为不锈钢, 球与样品质量比为 20:1, 球的直径为 10 mm,

① [收稿日期] 2001- 08- 31; [修订日期] 2001- 11- 11

[作者简介] 于振兴(1962-), 男, 博士。

球磨罐的自转速度为 350 r/min。

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 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。

将经不同时间球磨后得到的样品作 X 射线衍射(日本理学电机株式会社 Rigaku/max-r β 旋转阳极 X 射线衍射仪)分析、扫描电镜(日立 S-570) SEM 分析及透射电镜 TEM(JE-OL200EX)分析。

2 实验结果

2.1 球磨过程

图 1 所示为 4 种不同球磨时间样品的 X 射线衍射图。可以看出,随着球磨时间的增加,镁的衍射峰强度逐渐减小,当球磨时间为 102 h 后,镁峰基本上消失。与此同时, MgH_2 的衍射峰强度逐渐增强,当球磨超过 102 h 之后,样品的主要成分为 MgH_2 。球磨过程实际上也是一种机械合金化过程,但该过程并没产生 Mg_2Ni 合金,这一方面是由于镍的含量较小,另一方面是由于在冲击载荷下产生的新鲜原子面与氢气发生反应生成 MgH_2 ,减少了与镍原子接触的机会。在图 1 中并没有出现 Cr_2O_3 的衍射峰,这是由于 Cr_2O_3 含量少。图 2 所示为试样经不同球磨时间后的扫描电镜照片。当球磨时间超过 55 h 之后,样品的粒度已经很小,一般为 0.1~2.0 μm ,各相的晶粒尺寸在 10~30 nm,已为纳米级。图 3 所示为球磨 57 h 试样的 TEM 照片,可以看

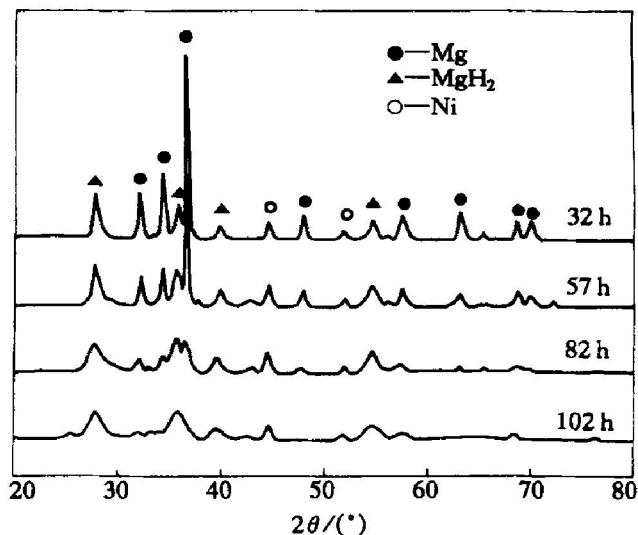


图 1 不同球磨时间复合物 $\text{Mg-Ni-Cr}_2\text{O}_3$ 的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of nanocomposite 95Mg-3Ni-2Cr $_2$ O $_3$ milled for various time

出晶粒的大小。

2.2 吸放氢性能

图 4 和图 5 所示是试样 $\text{Mg-3Ni-2Cr}_2\text{O}_3$ 的吸氢情况。可以看出,该试样的吸氢速度非常快,在 60 s 内基本完成吸氢过程,但球磨时间和吸氢的起始温度对吸氢过程影响较大。在 200 $^{\circ}\text{C}$, 2.0 MPa 氢压下,球磨时间为 102 h 的试样吸氢量可以达到 6.3%,而球磨时间为 57 h 的试样吸氢量只能达到 5.6%。吸氢的起始温度同样具有很大影响,如当起始温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 时,球磨时间同样为 57 h 的试样,吸氢量可以达到 6.3%。在吸氢过程中,由

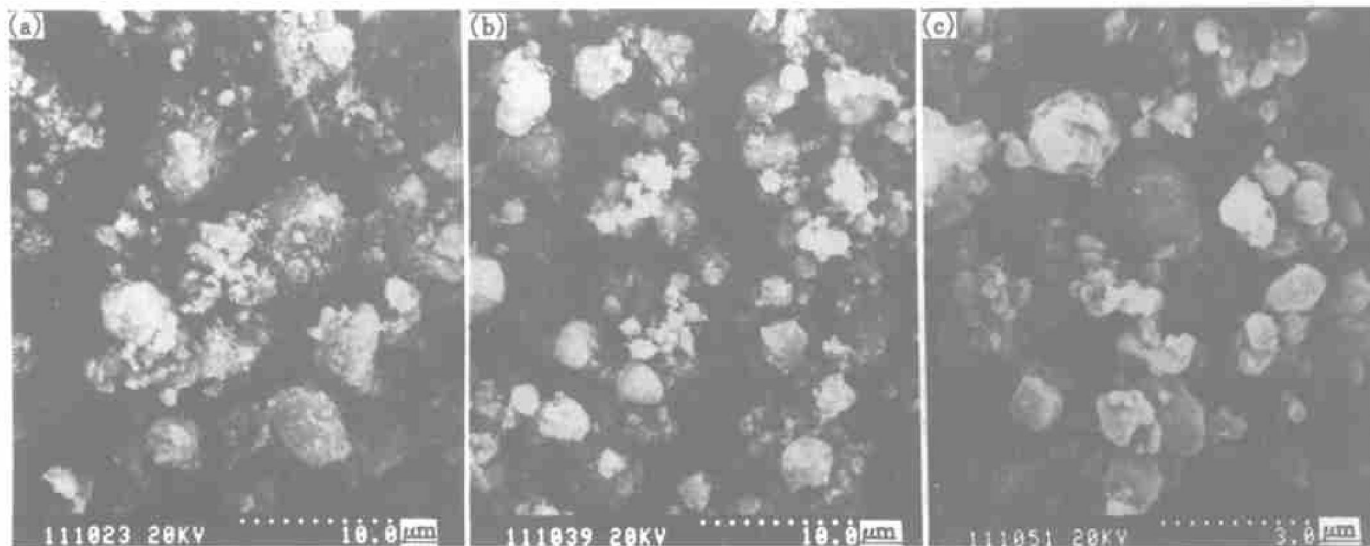


图 2 试样的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photos of samples

(a) —Milled for 32 h; (b) —Milled for 57 h; (c) —Milled for 102 h

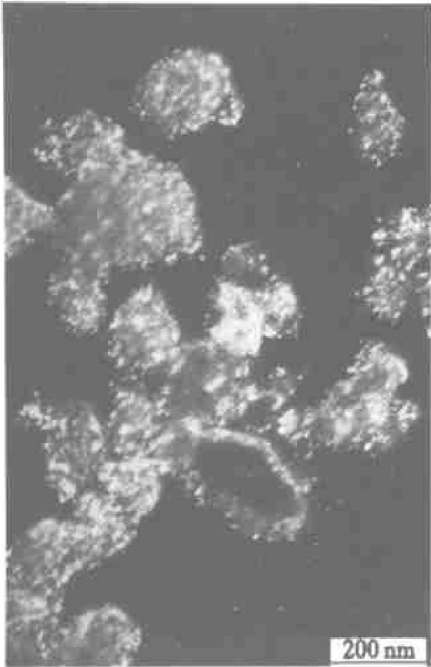


图 3 球磨 57 h 试样 $95\text{Mg-3Ni-2Cr}_2\text{O}_3$ 的透射电镜照片
Fig.3 TEM photo of sample $95\text{Mg-3Ni-2Cr}_2\text{O}_3$ milled for 57 h

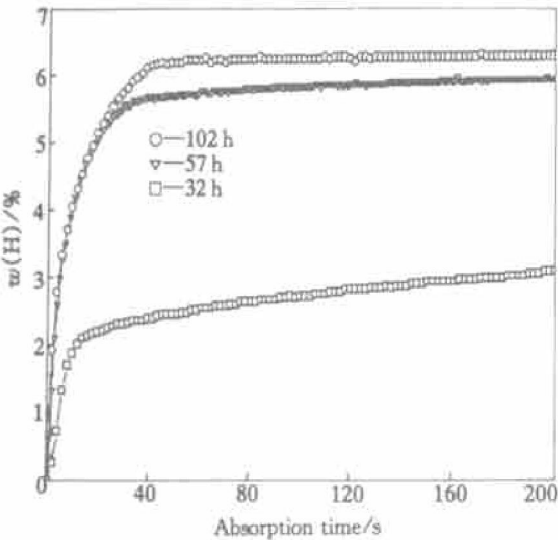


图 4 不同球磨时间试样的吸氢曲线
Fig.4 Absorption curves of samples for various ball milling time at 200 °C under 2.0 MPa hydrogen pressure

于是放热反应, 所以吸氢过程中伴随有急剧的升温现象, 这也是吸氢过程得以迅速完成的根本原因, 这种急剧升温过程称之为“引燃过程”, 这一过程对吸氢过程具有非常重要的意义。事实上引燃现象不但发生在具有较高起始温度的吸氢过程中, 也同样发生在从低温开始加热的吸氢过程中, 如图 6 所示。如果球磨的时间更长一些, 完成吸氢过程的速

度就更快一些。该复合物不但具有良好的吸氢性能, 而且放氢性能也非常好。图 7 和图 8 所示为该复合物的放氢曲线。在图 7 中, 可以看到该试样(球磨时间为 57 h)在 0.1 MPa 氢压和不同温度下的放氢曲线。如在 320 °C, 450 s 内放氢量已超过 6.0%, 在 305 °C 下, 900 s 内放氢量已超过了 6.0%。随着球磨时间的增加, 材料的吸放氢的动力学性能更好, 例如当球磨时间达到 102 h 后, 在 320 °C 温度下, 400 s 就可以使放氢量达到 6.0% (见图 8)。图 9 所示为该纳米复合物的 PCT 曲线, 从该曲线可以

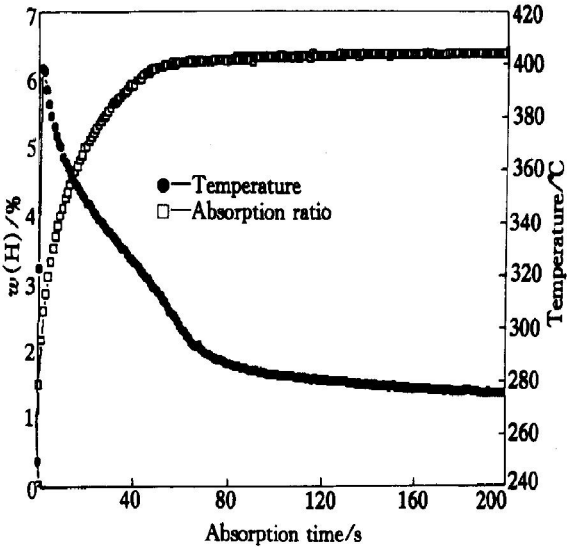


图 5 球磨 57 h 试样的吸氢及温度变化曲线
Fig.5 Absorption and temperature curves of nanocomposite at 250 °C under 2.0 MPa hydrogen pressure

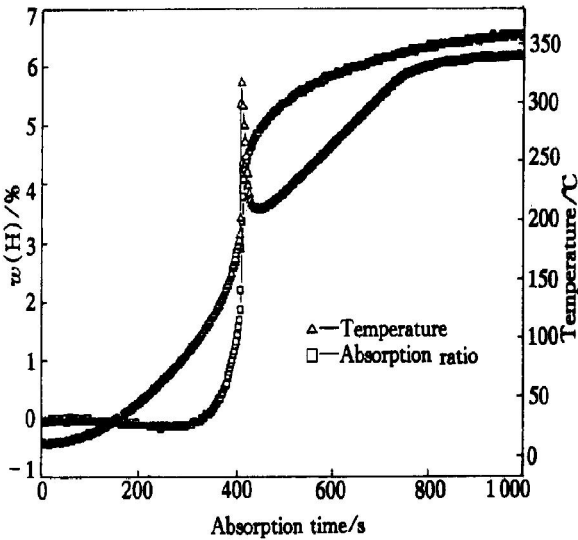


图 6 在升温速率 20 °C/min, 球磨 57 h 试样的吸氢及温度曲线
Fig.6 Temperature and absorption curves of sample milled for 57 h under 2.0 MPa hydrogen pressure at increasing temperature rate 20 °C/min

看出该复合物在 300 °C 具有较高的吸放氢平台压, 平台的斜度很小, 接近水平。吸氢平台压为 0.19 MPa, 放氢为 0.18 MPa, 吸放氢的平台压很接近, 与其他的镁镍复合物和 Mg_2Ni 合金相比, 滞后很小, 但在初始放氢时, 滞后稍大。图 10 所示为该复合物的吸放氢平台压与温度关系。通过图 10 所示曲线的斜率和截距可以分别算出吸放氢平衡关系式 $\text{Mg} + \text{H}_2 = \text{MgH}_2$ 的平均焓变 ΔH 和熵变 ΔS , 其数值分别为 $\Delta H = -74.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = -128.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 这些数值与文献[11]所报道的数值基本一致。

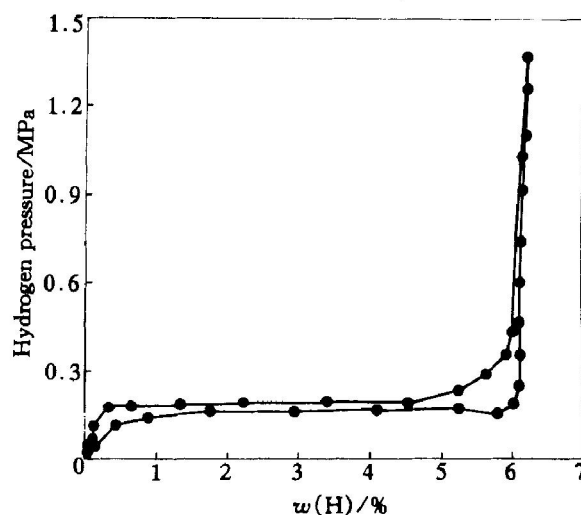


图 9 纳米复合物 $\text{Mg-Ni-Cr}_2\text{O}_3$ 的 PCT 曲线

Fig. 9 Pressure-concentration-isotherm curve of $\text{Mg-Ni-Cr}_2\text{O}_3$ at 300 °C

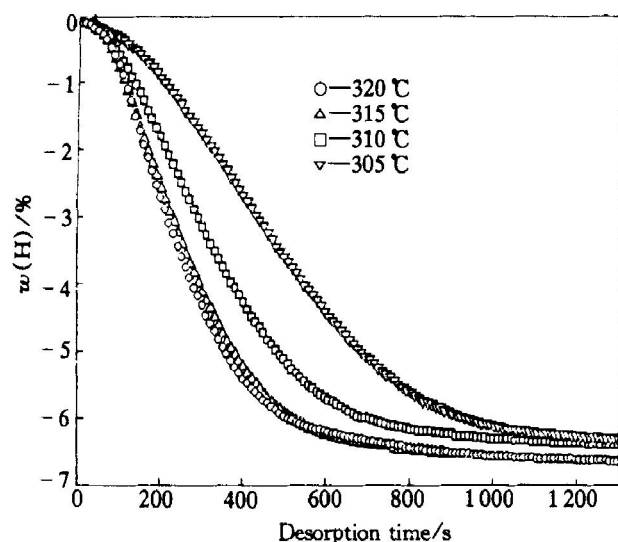


图 7 试样在不同温度下的放氢曲线

Fig. 7 Desorption curves of composite under 0.1 MPa hydrogen pressure for various temperatures

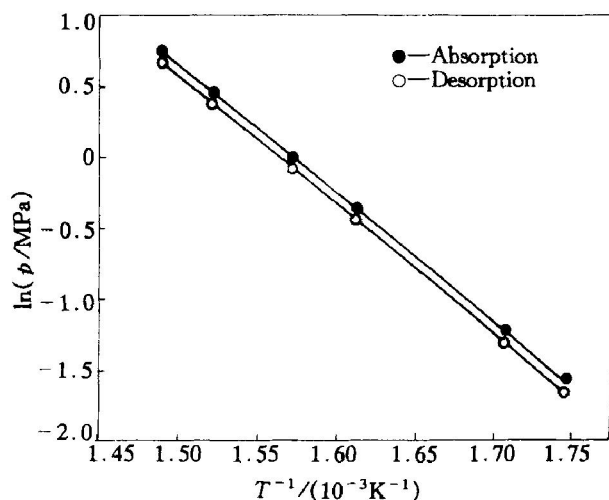


图 10 $\text{Mg-Ni-Cr}_2\text{O}_3$ 吸收氢平台压与温度的关系

Fig. 10 Relation between plateau pressure and temperature of composite $\text{Mg-Ni-Cr}_2\text{O}_3$

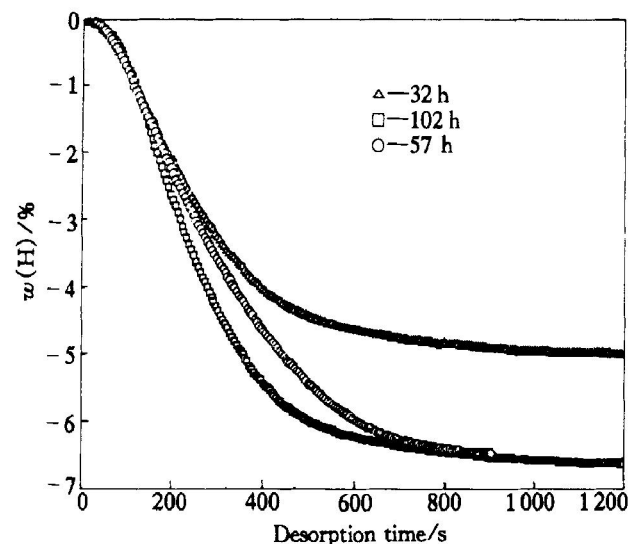


图 8 不同球磨时间试样的放氢曲线

Fig. 8 Desorption curves of nanocomposite for various ball milling time at 320 °C under 0.1 MPa

3 分析与讨论

3.1 机械球磨过程对吸放氢性能的影响

通过对各球磨时间复合物吸放氢数据的分析可以看出, 不同的球磨时间对材料的动力学性能影响是很大的。球磨过程越长, 所得到材料的动力学性能越好。球磨对材料的作用可以概括为这样几个方面: 1) 球磨使材料中各相得以充分混合, 经过长时间的球磨作用, 各相得以充分分散和混合。球磨过程中由于不断撞击而产生的各相间的焊合作用, 可以使各相充分接触和融合, 这是其他分散与混合过

程所不能代替的。本试样通过球磨最后形成了复合物, 实验发现这种复合物是很稳定的。2) 球磨过程另一个重要作用是使各相的颗粒不断减小, 晶粒尺寸同样逐渐减小, 最终达到和接近非晶状态, 并在材料的晶相中引入大量的缺陷, 使材料表面能量升高, 有利于吸放氢热力学和动力学性能的提高。

观察该试样的吸放氢曲线就会发现, 球磨时间比较短的试样, 其吸放氢时间很长, 以至于无法形成一个最终的平台, 这是由于材料的粒径差异较大, 有些颗粒直径较大造成的。

图 11 所示为球磨 102 h 的试样的在吸放氢循环前和吸放氢 10 次之后的 X 射线衍射图谱。说明球磨之后的试样在吸放氢后其组织结构有较大的变化, 颗粒内部晶型趋于完整, 晶粒尺寸也有较大的增长。但组织结构的变化, 并没有引起相应的吸放氢性能的改变。

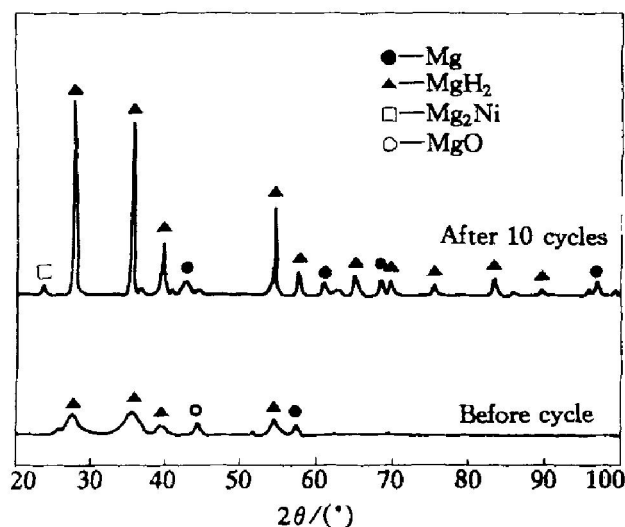


图 11 球磨 102 h 试样吸放氢前后的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns for 95Mg-3Ni-2Cr₂O₃ before cycle of hydrogen absorption and desorption and after 10 cycles

3.2 Cr_2O_3 的催化作用

在金属镁中添加少量的过渡金属氧化物 Cr_2O_3 改善了镁的吸放氢性能, 起到了加快反应速度, 降低反应温度的作用。虽然 Cr_2O_3 是有机化学中典型的烃类脱氢催化剂, 但对于纳米复合物 $\text{Mg-Ni-Cr}_2\text{O}_3$ 中 Cr_2O_3 的催化作用机理尚不十分清楚, 作者认为其催化机理可能是以 2 个 Cr^{3+} 为吸放氢活性中心的双位机理。根据晶体场理论, Cr_2O_3 中 Cr^{3+} 的 d^3 组态为高自旋正八面体构型, 在氢分子或在氢原子的作用下, Cr_2O_3 中 Cr^{3+} 可以得到氢原子提供的一个电子被还原成 Cr^{2+} , 由于 Cr^{2+} 的 d^4

组态在高自旋的正八面体场中的稳定化能小于 Cr^{3+} d^3 组态的, 所以构成了一种不稳定状态, 使 Cr^{2+} 可以失去电子重新成为 Cr^{3+} , 构成了一种动态平衡, 既可使氢原子结合构成氢分子, 从而起到催化脱氢作用, 也同样可以使氢分子分解成为氢原子, 然后氢原子与镁原子结合成 MgH_2 , 起到了吸氢催化作用。事实上在实验过程中, 确实发现了 Cr_2O_3 在不同的外界条件下, 具有充氢和放氢的双重催化作用。

4 结论

通过在充氢条件下的机械球磨过程, 可以制成纳米级的 $\text{Mg-Ni-Cr}_2\text{O}_3$ 复合物, 该复合物具有良好的吸放氢性能, 吸放氢容量大, 速度快并且放氢温度有所降低, 吸放氢的性能稳定。该复合物的吸放氢的性能与机械球磨的强度和时间, 即复合物的颗粒度具有较强的关系, 颗粒度越小, 其吸放氢的性能越好。 Cr_2O_3 和金属 Ni 一样具有良好的吸放氢的催化性能, 特别是 Cr_2O_3 , 对于降低放氢温度起到了关键的作用。

[REFERENCES]

- [1] Song M Y, Pezat M, Darriet B, et al. A kinetic study on the reaction of hydrogen with Mg_2Ni [J]. J Solid State Chemk, 1985, 56: 1991- 202.
- [2] 张允仕, 陈声昌, 袁华堂, 等. $\text{Mg}_2\text{Ni}0.75\text{Cu}0.25\text{-Mg}1.76$ 体系的合成及氢化过程的初步研究 [J]. 高等学校化学学报, 1988, 9(11): 1173- 1175.
- [3] Zaluski L, Zaluska A, Tessier P, et al. Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg_2Ni formed by mechanical alloying [J]. J Alloys Comp, 1995, 217: 245- 249.
- [4] Liu F J, Suda S. Hydriding behavior of F-treated Mg_2Ni at moderate conditions [J]. J Alloys Comp, 1996, 232: 212- 217.
- [5] Aymard L, Ichitsubo M, Uchida K, et al. Preparation of Mg_2Ni base alloy by the combination of mechanical alloying and heat treatment at low temperature [J]. J Alloys Comp, 1997, 259: 5- 8.
- [6] Cui N, Luan B, Zhao H J, et al. Synthesis and electrode characteristics of the new composite alloys $\text{Mg}_2\text{Ni} \text{ wt} \% \text{ Ti}_2\text{Ni}$ [J]. J Alloys Comp, 1996, 240: 229- 234.
- [7] Chen J, Bradhurst D H, Dou S X, et al. The effect of chemical coating with Ni on the electrode properties of Mg_2Ni alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds,

- 1998, 280: 290– 293.
- [8] Cui N, Luo J L. Effect of oxide additions on electrochemical hydriding and dehydriding behavior of Mg_2Ni type hydrogen storage alloy electrode in 6 M KOH solution [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 44: 711– 720.
- [9] Cui N, Luo J L. Electrochemical study of hydrogen diffusion behavior in Mg_2Ni type hydrogen storage alloy electrodes [J]. *Int J of Hydrogen Energy*, 1999, 24: 37 – 42.
- [10] 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.
- [11] Liang G, Boily 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.
- [12] Sun D, Enoki H, Bououdina M, et al. Phase components and hydriding properties of the sintered Mg- $x\%$ LaNi₅ ($x = 20-50$) composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 282: 252– 257.
- [13] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi₅ and MgH₂-LaNi₅ composite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 297: 261– 265.
- [14] Zaluska A, Zaluski L, Tessier P, et al. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg_2Ni , LaNi₅ and FeTi [J]. *J Alloys Comp*, 1995, 217: 295– 300.
- [15] Guo X L, Wang E D, Fang S S. Hydrogen absorption and desorption characteristics of mechanically milled Mg-35% FeTi-1.2 powders [J]. *J Alloys Comp*, 1995, 223: 111– 114.
- [16] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen J O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 288: 217– 225.
- [17] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen J O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg_2Ni [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 289: 197 – 206.
- [18] Liang G, Huot J, Boily S. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH_2 -V nanocomposite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 291: 295 – 299.

Properties of hydriding and dehydriding of nanocrystalline composite of Mg-Ni-Cr₂O₃

YU Zhen-xing, WANG Er-de, LIU Zhi-yan, XIAN Heng-ze

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

[Abstract] The properties of hydriding and dehydriding of nanocrystalline composite of Mg-Ni-Cr₂O₃ milled in hydrogen were studied. This composite can absorb hydrogen in milling process; if the milling time is enough long, the composite will absorb completely hydrogen. This composite has remarkable performance of hydriding and dehydriding, and the dehydriding temperature is low. The composite can absorb hydrogen above 6.0% within 50 s at 200 °C, and release 6.0% hydrogen within 500 s at 305 °C under 0.1 MPa. The thermodynamics and PCT curve of the composite were investigated, and mechanism was also analyzed.

[Key words] hydrogen storage materials; Mg-Ni-Cr₂O₃ nanocrystalline composite; kinetics of hydriding and dehydriding

(编辑 陈爱华)