

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0907-05

掺 Cr 纳米晶 Mg_2Ni 合金的气态储氢性能^①

王秀丽, 涂江平, 张孝彬, 高嵘岗, 陈长聘

(浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

[摘 要] 纳米晶 $Mg_2Ni_{1-x}Cr_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 合金由纯 Mg、Ni、Cr 粉在 500 °C 经 3 h 烧结后机械球磨而成。在 210 °C 吸氢、250 °C 放氢的条件下, 添加 Cr 后合金的最大吸放氢量明显提高; 纳米 $Mg_2Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ 合金的气态储氢量和吸氢动力学性能较好, 第一次放氢量就达到 3.0 %, 并且循环稳定性良好, 吸氢后生成 Mg_2NiH_4 、 $Mg_2NiH_{0.24}$ 相。纳米 $Mg_2Ni_{0.7}Cr_{0.3}$ 合金的放氢量在不经活化的条件下便达到最大值, 然而循环稳定性差, 这是由于循环过程中有 MgH_2 生成而造成的。

[关键词] 烧结; 机械球磨; 储氢; Mg_2Ni 合金; 纳米晶

[中图分类号] TG 139.7

[文献标识码] A

Mg 及其合金具有储氢量高、低成本和轻质化等优点, 然而由于 MgH_2 生成反应慢, 分离温度高, 限制了 Mg 氢化物的实际应用^[1, 2]。镍的加入改善了相关性能, 使 Mg-Ni 系合金成为优先研究的对象。王仲民等研究了机械合金化对 Mg_2Ni 相形成的影响^[3]。Orimo 等人对在氢气氛下进行球磨制备的 Mg_2Ni 合金的储氢性能进行了研究^[4]。无序纳米结构的 Mg_2Ni 组成的纳米级复合材料的吸氢量达到 1.6 %, 并且能够在 400 K 以下的温度放氢。Orimo 等人通过球磨 1:1 的 Mg_2Ni 和 Ni 混合物而制备出非晶态的 MgNi 合金, 其吸氢量能够达到 2 %^[5]。Zaluska^[6] 指出纳米级储氢材料通过影响氢的吸附和扩散, 可以显著提高吸放氢的动力学性能, 因而最佳的纳米结构是高的比表面积(利于氢的吸附)和大量晶界、晶体缺陷(利于氢的扩散)的有机组合。在两相合金中加入第三元素是目前普遍流行的控制氢化物稳定性的一种方法^[7~10]。本文作者研究了 Cr 的不同替代量对纳米态烧结 Mg_2Ni 储氢性能的影响。

1 实验

1.1 试样制备

将粉末粒度为 0.075~0.150 mm(100~200 目)的纯 Mg、Ni 和 Cr 粉按 $Mg_2Ni_{1-x}Cr_x$ ($x = 0, 0.1,$

0.2, 0.3) 式的化学计量配制并混合均匀, 在 500 MPa 压力下压成直径 2.5 cm、厚度 1.0 cm 的块状, 在 Ar 气保护气氛下 550 °C 保温 3 h 烧结后, 随炉冷却至室温。将烧结后的样品去除表面氧化层, 经机械方法粉碎至 100 目(0.150 mm)并以球料比 8:1 的比例装入球磨罐, 在高纯 Ar 气环境中球磨 30 h 获得纳米晶合金粉末。本实验采用 QM-4F 型行星式球磨机, 不锈钢质球罐及磨球, 球罐容积为 50 mL。用 XRD 对烧结、球磨以及气态储氢后的样品进行分析。

1.2 储氢性能测试

将球磨后的纳米合金粉末在如图 1 所示的装置上进行气态储氢实验。每次准确称量 5 g 样品装入样品室, 密封后, 先加热至 300 °C, 用机械泵抽真空, 再用分子泵抽真空至 $< 10^{-3}$ MPa, 加热至 210 °C, 打开进气阀充入 8 MPa 高纯氢气, 保温 1~2 h, 令其吸氢完全。然后将样品室内氢压降至 0.1 MPa, 加热至 250 °C, 用排水法在室温下收集释放的氢气, 并测量其体积。吸氢过程数据由计算机自动采集。吸氢量的计算采用等容压差法, 用样品室的空容体积减去样品所占的体积, 根据样品室内压强的降低量, 采用修正后的理想气体方程, 计算出样品所吸收的氢气体积。在 5 次吸放氢循环后, 在相同的条件下令其充分吸氢, 然后在充满高压氢气的样品室中自然冷却至室温, 将样品进行 XRD 分析。实验中所用氢源是稀土系氢化物加热所释放的超高纯氢, 氢气纯度可达 99.9999%, 可以排除氢气中水分的影响。

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G20000264-06)

[作者简介] 王秀丽(1978-), 女, 博士研究生。

[收稿日期] 2001-11-05; [修订日期] 2002-04-15

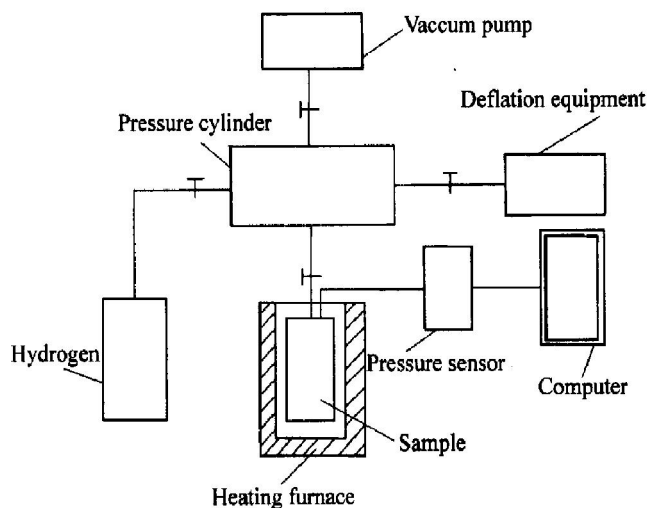


图 1 气态储氢装置示意图

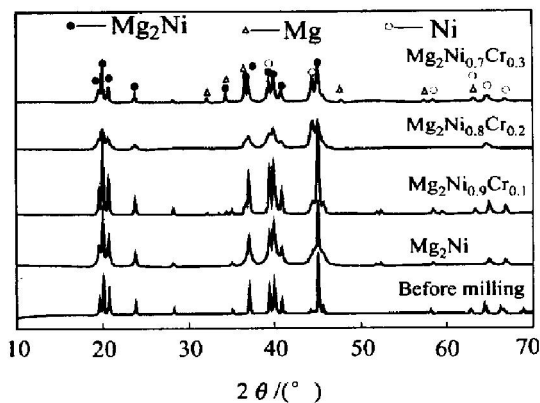
Fig. 1 Schematic of hydrogen gas storage equipment

2 结果及讨论

2.1 合金粉末微结构分析

图 2 和 3 所示分别为气态储氢实验前后合金样品的 XRD 谱。烧结后 4 个样品的 XRD 各个衍射峰相同, 都具有很强的 Mg_2Ni 的衍射峰, 并且没有发现其他相的衍射峰, 说明烧结过程中 Mg 、 Ni 完全转化成金属间化合物, Cr 固溶到 Mg_2Ni 合金中。从球磨后样品的 XRD 谱可以看出, 衍射峰明显宽化, 这是由于高能球磨导致晶粒细化和点阵畸变而造成的。 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ 合金的平均晶粒尺寸如表 1 所示。图 4 所示为 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 气态储氢前的 TEM 照片。从颗粒(箭头所指)选区电子衍射花样可以看出, 样品为 Mg_2Ni 型单晶。单晶晶粒尺寸为 20~30 nm, 与 XRD 分析结果相符。随着 Cr 含量的增加, 衍射峰向高角度稍有偏移, 这是因为 Cr 的原子半径比 Ni 的原子半径大, 在其替代 Ni 原子的位置附近引起晶格畸变, 使单个晶胞的晶格参数变大。另外, $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ 样品中出现了 Mg 、 Ni 的衍射峰, 表明在球磨过程中部分 Mg_2Ni 发生相分离, 并形成了复相合金($\text{Mg}_2\text{Ni} + \text{Ni}$)。从图 3 中可以看出, 吸氢后所有样品中都存在很强的 Mg_2NiH_4 的衍射峰, 并有相对弱的 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.24}$ 的衍射峰, 另外在 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ 的衍射谱中出现了较强的 MgH_2 的衍射峰, 这说明纳米 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ 合金吸氢后主要生成 Mg_2NiH_4 相, 并有少量 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.24}$ 存在, 其中生成的 Mg_2NiH_4 相有单斜晶和立方晶两种晶体结构。 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ 在氢化过程中单相 Mg 生成 MgH_2 。 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.24}$ 的存在可

能是由于部分晶粒吸氢不充分而造成的。吸氢后样品各相的相对含量如表 2 所示。

图 2 气态储氢前 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ 合金的 XRD 分析Fig. 2 XRD patterns of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ before hydrogen storage表 1 球磨 30 h 后 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ 合金的平均晶粒尺寸Table 1 Average crystalline size of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ alloys after mechanical milling for 30 h

Sample	Average size/ nm
Mg_2Ni	47.17
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}$	92.10
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$	23.81
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$	61.07

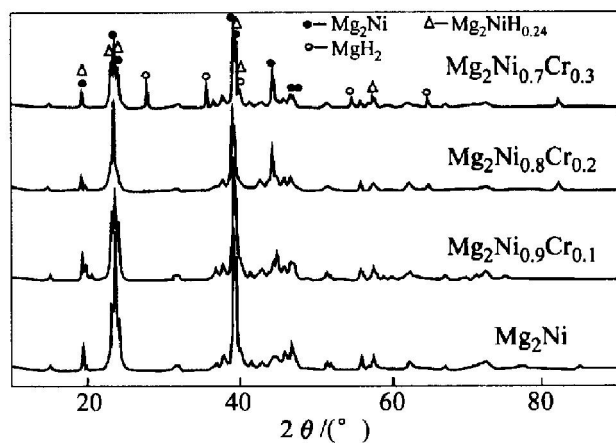


图 3 210 °C、8 MPa 状态下吸氢后储氢样品的 XRD 分析

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ after hydrogen absorption at 210 °C under hydrogen pressure of 8 MPa

2.2 储氢结果分析

图 5 所示为 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 合金在 210 °C 温度下 5 次循环过程中的吸氢量随时间变化的关系曲线。从图中可以看出, 在 5 min 之内吸氢过程基本结

表 2 吸氢后 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ 合金氢化物相的相对含量

Table 2 Relative content of hydride phases of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ alloys after hydrogen absorption (%)

Sample	Monoclinic	Cubic		
	Mg_2NiH_4	Mg_2NiH_4	$\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.24}$	MgH_2
Mg_2Ni	73.17	24.35	2.48	0
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}$	95.17	1.90	2.93	0
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$	100	0	0	0
$\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$	61.20	23.87	1.24	13.70

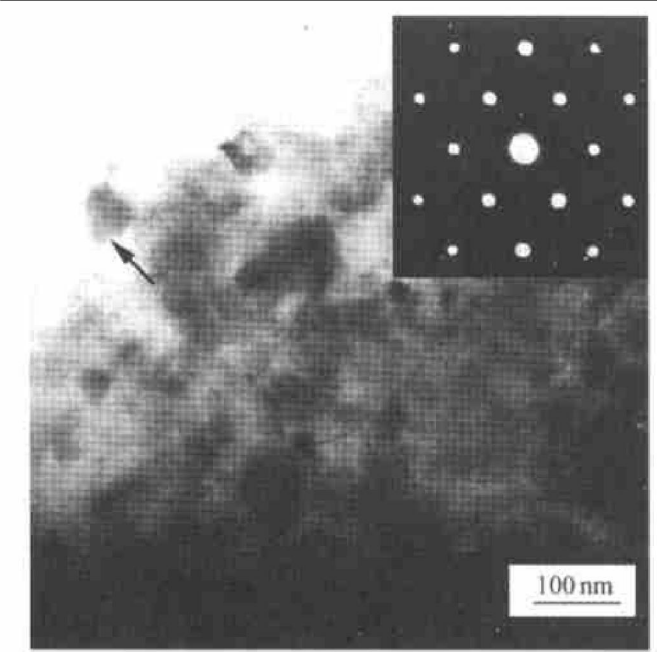


图 4 球磨后 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 合金的 TEM 像和选区电子衍射

Fig. 4 TEM image and electron diffraction of ball-milled $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ alloy

束。这说明 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 的吸氢动力学性能良好。另外,第 1、2 个循环吸氢量相对较高,而接下来的 4 个循环的吸氢量基本一致。说明在前 2 个循环过程中部分氢原子稳定存在于合金氢化物中,在 250 °C 放氢时不能完全被释放。

从表 1 所列数据可以看出,经过 30 h 球磨后,样品晶粒达到纳米级,然而晶粒尺寸差异较大,其中 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 的平均晶粒尺寸最小,只有 23.81 nm,表明添加适量的 Cr 有助于晶粒的细化。Zaluska 指出纳米态 Mg_2Ni 比多晶 Mg_2Ni 具有更好的活化性能和更大的储氢量,并且在纳米级范围内,颗粒越小,储氢性能越显著^[6]。球磨过程中晶粒的细化引入大量的晶界,提供了 H 原子晶粒内部扩散的通道,避免了 H 原子穿过氢化物相的长程扩散。另外,球磨很可能引起晶粒表面大量缺陷的存在,提

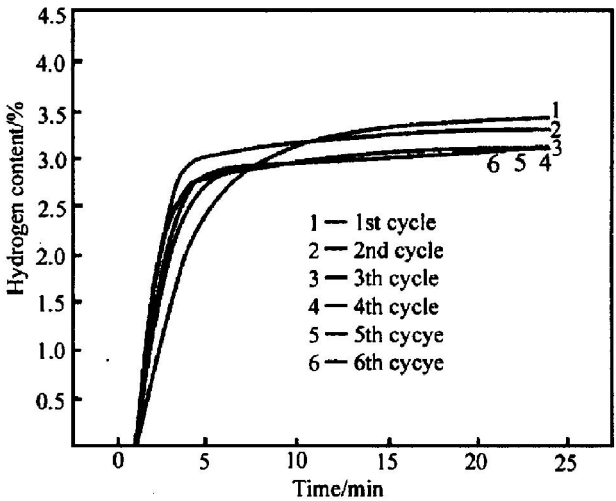


图 5 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 合金在 210 °C、8 MPa 下的吸氢动力学曲线

Fig. 5 Hydrogen absorption kinetics of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ alloy at 210 °C and at hydrogen pressure of 8 MPa

高了吸放氢性能^[11~13]。在球磨后 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 的衍射谱中可以看到单相 Ni 的衍射峰,说明存在游离的 Ni 原子, $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 储氢性能的显著提高很可能与 Ni 在晶粒表面的催化活性有关,因为 Ni 包覆在合金周围,可以提供氢原子进出金属基体的通道。催化剂的催化效率很大程度上取决于其在合金体系中的分散度^[9],这也是 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 的储氢性能比其他样品优良的原因。

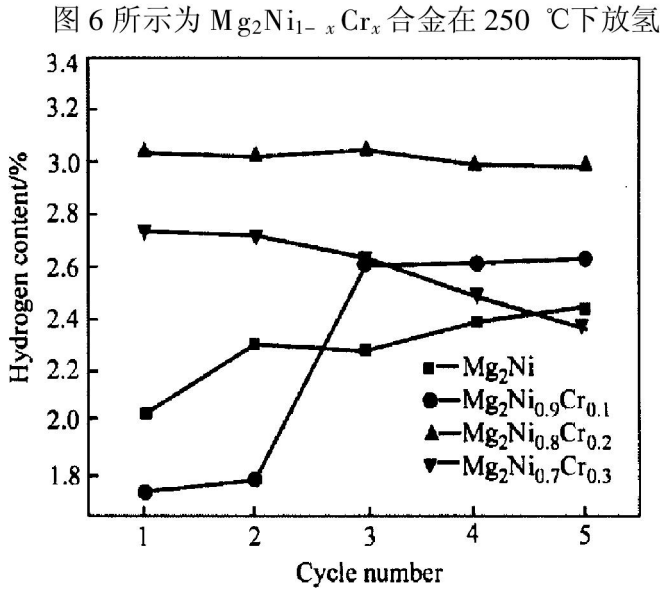


图 6 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ 合金放氢量与循环次数关系曲线

Fig. 6 Cyclic stability of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ alloys for hydrogen desorption

量与循环次数的关系图。从图中可以看出, Mg_2Ni 合金活化性能较差,随循环次数增加,吸氢量逐渐增加。合金添加 Cr 后的最大放氢量都有所提高,

Tsushio 等指出 Cr 部分替代 Mg_2Ni 合金中的 Ni 可以引起明显的氢位能分布的宽化^[14], 从而使氢原子在更高的能量位置也可被吸收。 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}$ 需要两次活化放氢量达到最大值, 循环稳定性良好。 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ 的活化性能非常好, 在第一个吸放氢循环, 放氢量就达到最大值, 其中 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 的最大放氢量达到 3.05% (Mg_2Ni 生成 Mg_2NiH_4 的理论储氢量为 3.6%), 已经达到氢媒介质中的储氢材料对储氢能力的要求 (3.0%)^[15]。然而, $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ 循环稳定性差, 5 次循环后放氢量衰减到初始放氢量的 86%, 这是由于在吸放氢过程中生成了稳定的 MgH_2 而造成的。

3 结论

添加合金元素 Cr 可以使纳米 Mg_2Ni 合金的活化性能和最大放氢量都有所提高。在 210 °C 吸氢、250 °C 放氢的条件下, 纳米 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ 的气态储氢性能最显著, 吸氢后生成 Mg_2NiH_4 、 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.24}$ 相。第一次放氢就达到 3.0%, 并且循环稳定性良好。纳米 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ 不需要活化放氢量便达到最大值, 然而循环稳定性差, 这是由于循环过程中有 MgH_2 生成而造成的。

[REFERENCES]

- [1] Reilly J J, Wiswall R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 [J]. *Inorg Chem*, 1968, 7: 2254– 2256.
- [2] Pedersen A S, Larsen B. The storage of industrially pure hydrogen in magnesium[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1993, 18: 297– 300.
- [3] 王仲民, 曾美琴, 杨永强, 等. 机械合金化对 Mg_2Ni 相形成的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(2): 236– 239.
WANG Zhong-min, ZENG Mei-qin, YANG Yong-qiang, et al. Effect of mechanical alloying on formation of Mg_2Ni [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*, 2001, 11(2): 236– 239.
- [4] Orimo S, Fujii H, Ikeda K. Notable hydriding properties of a nanostructured composite material of the Mg_2NiH system synthesized by reactive mechanical grinding[J]. *Acta Mater*, 1997, 45: 331– 334.
- [5] Orimo S, Ikeda K, Fujii H, et al. Structural and hydriding properties of the Mg-NiH system with nano and/or amorphous structures[J]. *Acta Mater*, 1997, 45: 2271 – 2278.
- [6] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen J O. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage [J]. *Appl Phys*, 2000, A72: 157– 165.
- [7] Yang H B, Yuan H T, Zhou Z X, et al. Characteristics of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ alloy after surface treatment[J]. *J Alloys Comp*, 2000, 305: 282– 289.
- [8] Bouaricha S, Dodelet J P, Guay D, et al. Effect of carbon-containing compounds on the hydriding behavior of nanocrystalline Mg_2Ni [J]. *J Alloys Comp*, 2000, 307: 226– 233.
- [9] Han S C, Lee P S, Lee J Y, et al. Effects of Ti on the cycle life of amorphous MgNi -based alloy prepared by ball milling [J]. *J Alloys Comp*, 2000, 306: 219– 226.
- [10] Cui N, Luo J L. Effects 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.
- [11] Aoyagi H, Aoki K, Masumoto T. Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of FeTi, Mg_2Ni and LaNi_5 [J]. *J Alloys Comp*, 1995, 231: 804– 809.
- [12] Lu M Q, Zhang H F, Wang Y L, et al. Surface modification of V and its H absorption properties [J]. *J Alloys Comp*, 1993, 191: 319– 324.
- [13] Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen J O. Nanocrystalline metal hydrides[J]. *J Alloys Comp*, 1997, 253– 254: 70– 79.
- [14] Tsushio Y, Enoki H, Akiba E. Hydrogenation properties of $\text{MgNi}_{0.86}\text{M}_{0.03}$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe, Co, Mn}$) alloys [J]. *J Alloys Comp*, 1998, 281: 301– 305.
- [15] Orimo S, Fujii H. Materials science of Mg-Ni -based new hydrides[J]. *Appl Phys*, 2000, A72: 167– 186.

Hydrogen storage properties of nanocrystalline Mg_2Ni alloys with Cr additions

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

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

[Abstract] Nanocrystalline $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) alloys were prepared by sintering with a mixture of Mg, Ni and Cr powder at 550 °C for 3 h and subsequent high energy mechanical milling for 30 h. Under hydriding at 210 °C and dehydriding at 250 °C, addition of Cr to Mg_2Ni alloy improves the hydrogen capacity. The nanocrystalline $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ alloy exhibits the better hydrogen storage properties and hydriding / dehydriding kinetics, with the first maximum desorption hydrogen content reaching to 3.0% and with the good cyclic stability. Mg_2NiH_4 and $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.24}$ phases form during hydrogen absorption. The nanocrystalline $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ could obtain the maximum hydrogen desorption without any activation but its cyclic stability is reduced due to MgH_2 phase formed during hydriding-dehydriding cycles.

[Key words] sintering; mechanical milling; hydrogen storage; Mg_2Ni alloy; nanocrystalline

(编辑 何学锋)