

[文章编号] 1004- 0609(2002) 05- 0912- 03

氢化燃烧法合成 Mg_2Ni 的贮氢性能^①

李 谦¹, 蒋利军², 林 勤¹, 周国治¹, 詹 锋², 郑 强², 尉秀英²

(1. 北京科技大学 物理化学系, 北京 100083; 2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

[摘 要] 用氢化燃烧法合成了 Mg_2Ni , PCT 实验结果说明了合成的镁基贮氢合金具有很高的活性和高贮氢量, 553 K 时达到 3.40%。对 Mg-Ni 系的 PCT 结果作了处理, 得出温度和氢平衡压的关系式: 吸氢时 $\lg(p/0.1 \text{ MPa}) = -3469/T + 6.639$; 放氢时 $\lg(p/0.1 \text{ MPa}) = -3558/T + 6.612$ 。用 XRD 方法进行了物相分析, 表明存在 Mg_2Ni 的氢化物。

[关键词] 氢化燃烧; 贮氢合金; Mg_2Ni

[中图分类号] TG 139+.7

[文献标识码] A

镁基贮氢合金具有重量轻, 贮氢量高, 成本低, 原材料丰富, 对环境污染小等优点, 作为燃料电池氢源合金有一定优势, 引起了世界范围内贮氢材料研究者的关注^[1~5]。采用传统的高温熔炼法制备镁基贮氢合金比较困难, 因为镁容易挥发, 需要加入过量镁, 才能保证合金的化学计量。同时, 采用此法制得的合金活化困难, 至少需要 7 次吸放氢循环后方可活化^[6]。

氢化燃烧作为一种新的合成镁基合金的方法, 得到研究人员们的认可, 并用该方向合成了 Mg_2NiH_4 ^[7, 8]。合成过程涉及的是固-气反应, 不需要熔炼过程即可直接合成产物; 而且所制得的产物不需任何活化。以前的工作者主要探求如何用氢化燃烧合成镁基合金^[9], 而较少注意到产物的性质。本文作者用氢化燃烧合成 Mg_2Ni , 研究合成产物吸放氢的活性, 分析 PCT 实验结果, 用 XRD 进行物相分析。

1 实验

将金属粉末镁(> 99.9%, < 74 μm) 和镍粉(> 99.9%, 2~ 3 μm) 按摩尔比 $\text{Mg:Ni} = 2:1$ 混合后置于乙醇中, 用超声波振荡分散使之充分混匀, 将上述样品制成直径为 20 mm, 高为 2 mm 的圆柱体形试样, 再采用机械法将试样破碎成小于 3 mm 的碎块。

将试样置于自制的高压釜中, 用分子泵真空除气后($6.00 \times 10^{-3} \text{ Pa}$), 通入氢气(99.999%), 用温

度控制仪(KSY-4) 设定所需温度, 缓慢加热, 保持氢压 4 MPa。然后将所制得产物不经活化直接进行 PCT 实验, 反复循环 7 次。在 D/MaX-RB 型 X 射线衍射仪上进行材料相结构分析, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶, 波长 $\lambda = 1.56 \text{ nm}$, 管压为 40 kV, 管电流为 300 mA, 狭缝宽度为 1° , 接受缝隙为 0.15 mm, 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

表 1 列出了各次吸放氢情况, 图 1 所示为该体系在不同温度时第 7 次吸放氢的 PCT 曲线。

从表 1 可知: 该体系经过 7 次循环后, 其吸放氢量几乎不衰减, 合成的 Mg_2Ni 贮氢量较理想, 达到 3.4%。需要指出的是, 该值是不经活化而直接

表 1 553 K 时 Mg-Ni 循环吸放氢量对比

Table 1 Comparison of cycling capacities of hydrogen absorption/desorption of Mg-Ni system at 553 K

Cycles	Hydrogen absorption capacity/ %	Hydrogen desorption capacity/ %
1	3.48	3.16
2	3.48	3.15
3	3.47	3.14
4	3.47	3.13
5	3.45	3.12
6	3.44	3.12
7	3.40	3.12

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G2000026405)

[作者简介] 李 谦(1975-), 男, 博士研究生。

[收稿日期] 2001- 12- 21; [修订日期] 2002- 03- 27

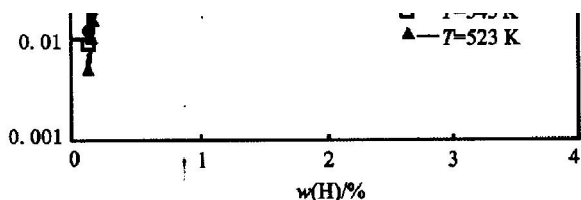


图 1 氢化燃烧合成 Mg_2Ni 不同温度下的 PCT 曲线
Fig. 1 Pressure-composition isotherms (7th cycle) at different temperatures of Mg_2NiH_4 prepared by hydriding combustion synthesis

达到的, 接近理论值 3.6%, 通常 Mg_2Ni 合金需要 7 次循环活化后才达到其最大吸氢量^[10]。从图 1 中可知, 在不同温度时, 吸氢 PCT 曲线都出现一个平台(A)和一个斜坡(B), 放氢 PCT 曲线也有同样现象。对于出现的平台, 从物理化学角度分析可知其是两相共存区域, 即 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ 、 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{2.55}$ 共存, 此时自由度为零。出现两个平台的原因还有待进一步的研究。循环吸放氢后, 发现吸放氢量衰减减小, 而且放氢较为彻底, 但是吸放氢速度慢, 第 1 次吸放氢循环需要 1 h。

根据图 1 中的数据, 由范特霍夫公式可计算吸放氢时的 ΔH 和 ΔS , 并绘制了 $\lg(p/0.1 \text{ MPa}) - 1/T$ 直线, 如图 2 所示。

根据图 2 中直线的斜率和截距, 可求出: 吸氢时, $\Delta H = -67.70 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = -129.49 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; 放氢时, $\Delta H = 66.52 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 123.61 \text{ J/(mol}$

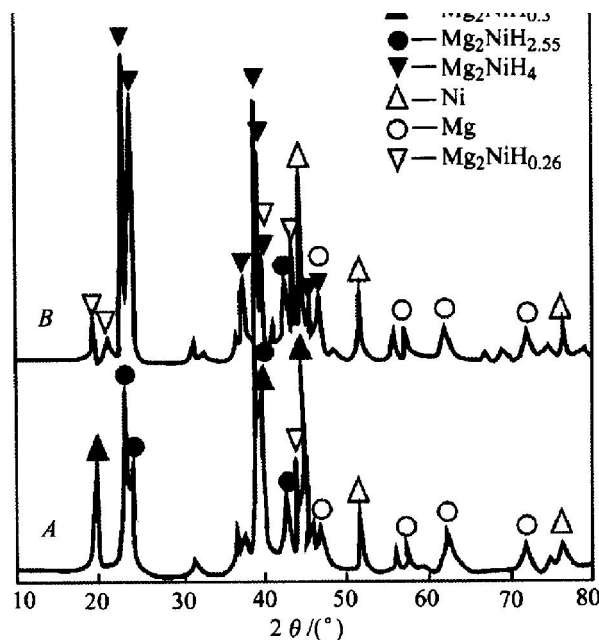


图 3 氢化燃烧合成 Mg_2Ni 吸氢时
 A、B 段的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of stages A and B of Mg_2Ni (A/B) during absorption from hydriding combustion synthesis

K)。并推导出吸放氢时平衡压与温度的关系: 吸氢时, $\lg(p/0.1 \text{ MPa}) = -3469/T + 6.639$; 放氢时, $\lg(p/0.1 \text{ MPa}) = -3558/T + 6.612$ 。由此可知, 温度升高, 平衡压升高。对 PCT 曲线上的平台(A)和斜坡(B)物料分别作 XRD 物相分析, 结果如图 3

所示。

由 PDF 分析可知, 低平台 (A) 的物相主要是 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$ 、 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{2.55}$, 而斜坡 (B) 的物相主要是 Mg_2NiH_4 。XRD 谱中还出现少量的 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.26}$ 、Ni 和 Mg。对衍射图谱进行指标化, 再用软件 (Treor) 处理, 得出如下结论: Mg_2Ni 为六方晶系, $a = 0.512\ 3\ \text{nm}$, $c = 1.330\ \text{nm}$, $v = 0.303\ 4\ \text{nm}^3$; Mg_3NiH_4 为单斜晶相结构, $a = 1.151\ 5\ \text{nm}$; $b = 0.640\ 1\ \text{nm}$, $c = 0.648\ 5\ \text{nm}$, $v = 0.419\ 0\ \text{nm}^3$; 以上结果接近于 Tessier 等人^[11]作出的研究结果。

[REFERENCES]

- [1] Ohtsui T, Akiyama T, Yagi J. Hydriding combustion synthesis of Mg_2FeH_6 and Mg_2CoH_5 [J]. Japan Inst Metals, (in Japanese), 2000, 64(8): 656– 661.
- [2] Ohtsui T, Akiyama T, Yagi J. Hydriding combustion synthesis mechanism of Mg-X (X = Fe, Co) hydrogen storage alloy [J]. Japan Inst Metals, (in Japanese), 2000, 64(8): 651– 655.
- [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 Metals, 2001, 11(2): 236– 239.
- [4] Dehouche Z, Djaozandry R, Goyette J, et al. Thermal cyclic charge and discharge stability of nanocrystalline Mg_2Ni alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999 (288): 312– 318.
- [5] Zaluska A, Zaluski L, Strom-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.
- [6] Han J S, Lee Y J. A study of the hydriding kinetics of Mg_2Ni [J]. J Less-common Met, 1987, 131: 109– 114.
- [7] Akiyama T, Isogai H, Yagi J. Hydriding combustion synthesis for the production of hydrogen storage alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997(252): 1– 4.
- [8] Kohno H, Akiyama T, Kobayashi S, et al. Morphology of combustion-synthesized Mg_2Ni [J]. Japan Inst Metals, (in Japanese), 1997, 61(2): 166– 170.
- [9] Isogai H, Akiyama T, Yagi J. Combustion synthesis of Mg_2Ni and Mg_2NiH_4 [J]. Japan Inst Metals, (in Japanese), 1996, 60(3): 338– 344.
- [10] Yuan H, Yang H, Zhou Z. Pressure-composition isotherms of the $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}$ system synthesized by replacement-diffusion method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997(260): 256– 259.
- [11] Tessier P, Enoki H, Bououdina M, et al. Ball-milling Mg_2Ni under hydrogen [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998(268): 285– 289.

Properties of hydrogen storage alloy Mg_2Ni produced by hydriding combustion synthesis

LI Qian¹, JIANG Lirun², LIN Qin¹, ZHOU Guozhi¹,
ZHAN Feng², ZHENG Qiang², WEI Xiuying²

(1. Department of Physic Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. General Research Institute for Nonferrous Metal, Beijing 100088, China)

[Abstract] A high activity and large capacity of hydrogen storage alloy Mg_2Ni produced by hydriding combustion synthesis were investigated by means of pressure-composition isotherms (PCT). The amount of hydrogen absorbed by Mg_2NiH_4 reached the maximum value of 3.40% at 553 K, which is near the theoretical value just after synthesis without any activation process. The relationships between the equilibrium plateau pressure and the temperature were discussed for hydriding and dehydriding. Phases of hydrogen storage alloy Mg_2Ni were analyzed by X-ray diffraction (XRD).

[Key words] hydriding combustion; hydrogen storage alloys; Mg_2Ni

(编辑 何学锋)