

文章编号: 1004-0609(2003)03-0695-04

储氢材料性能测试装置设计及应用^①

张文丛¹, 房文斌¹, 罗念宁¹, 于振兴², 王尔德¹

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 清华大学 机械工程系, 北京 100084)

摘要: 通过对储氢材料储氢过程特点的分析, 自行设计安装了一套测量储氢材料储氢性能的装置。利用该装置在恒容条件测试具有不同初始氢气压力的吸氢动力学曲线, 以双排水法测试放氢动力学曲线, 并可通过合适的步骤, 测得储氢材料的 PCT 曲线。用该装置对机械球磨获得的镁基储氢材料($Mg-Ni-MnO_2$)进行储氢性能测试。结果表明: 该测试装置设计合理, 测试过程可靠; 由机械球磨获得的镁基储氢材料的吸放氢动力学性能优异, 其 PCT 曲线表明其吸放氢的滞后性小, 在吸放氢循环过程中能量损失小。

关键词: 储氢材料; 动力学; 测试; 滞后

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

利用储氢材料存储氢气是实现氢气安全高效存储的有效途径之一^[1, 2], 因此研究储氢材料的储氢性能成为研究储氢技术的重点, 其主要内容包括储氢材料的 PCT 曲线和吸放氢动力学性能。为测试储氢材料的上述性能, 必须具备能够对储氢材料储氢性能进行精确测量的测试装置。从目前现有的测试装置看, 其设计依据的基本原理可分成 4 大类: 1) 等容压力差法^[3-6]; 2) 等压流量计法^[7]; 3) 示差扫描量热法^[8, 9]; 4) 微天平测量法^[10, 11]。

本文作者基于对储氢材料吸放氢过程特点的分析, 设计安装测量储氢材料储氢性能的测试装置, 并用其对机械球磨制备的镁基储氢材料进行测试, 所得结果令人满意。

1 测试装置的工作原理和结构

设计的储氢性能测试装置如图 1 所示, 其工作原理为: 吸氢过程测量采用等容压力差法, 即通过测量恒定容器中氢气压的变化量, 获得储氢材料的吸氢量; 放氢过程测量采用双排水法(如图 1 中虚线所示), 当放氢时, 氢气首先进入容器 16, 把该容器内的水压入容器 17, 容器 17 内水位升高, 推动位移传感器运动, 通过数值换算, 获得储氢材料放氢变化量。各种零部件的名称如图中所示。实验所用反应器结构如图 2 所示, 其材质为不锈钢, 能够承受高温、高压, 加热装置外套可自由装卸, 冷却时采取自然空冷。

2 实验用镁基储氢材料的制备和吸放氢量的测试

2.1 材料制备

实验所用的金属储氢材料是 $Mg-Ni-MnO_2$ 复合粉, 其制备基本过程如下: 1) 按成分配比把镁粉、镍粉以及氧化锰的混合物放入球磨罐中; 2) 球磨罐抽真空后充入氢气, 再抽真空, 循环几次, 最大限度降低罐内的含氧量; 3) 充氢球磨: 抽真空结束以后, 充入 0.5 MPa 的氢气, 以 300 r/min 的速度旋转, 在球磨过程中使镁粉充分吸氢, 最终获得纳米晶的 Mg_2H 。

2.2 吸放氢量的测定

2.2.1 吸氢量的测定

在吸氢过程中, 有 2 种常用的测量材料吸氢量的方法: 一是在从低温到高温的吸氢过程中, 分别考察不同的温度下, 压力、吸氢速度关系; 另一种是以某一温度为起始温度, 在一定的压力下吸氢, 考察材料在该起点的吸氢能力。本研究中采用后一种方法, 利用理想气体状态方程, 并选用合适的压缩因子, 测得镁基储氢材料的吸氢动力学性能。

2.2.2 放氢量的测定

样品的放氢过程是在恒定压力(100 kPa)的情况下进行的。

① 收稿日期: 2002-07-20; 修订日期: 2003-04-22

作者简介: 张文丛(1971-)男, 博士生。

通讯联系人: 张文丛, 讲师, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院; 电话: +86-631-5687209; E-mail: zhangwencong@yahoo.com.cn

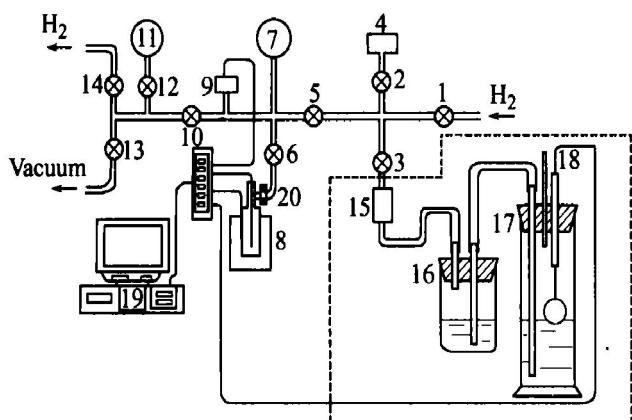


图1 吸放氢测试装置

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for hydriding and dehydriding measurement

- 1, 2, 3, 5, 6, 10, 12, 13, 14—Various valves;
- 4—Hydrogen storage container;
- 7—Pressure gauge; 8—Reactor and heater;
- 9—Pressure sensor; 11—Vacuum meter;
- 15—Bellows sealed valves; 16—Equilibrium container;
- 17—Measure cylinder; 18—Displacement sensor;
- 19—Computer digital record system; 20—Cooling pipe

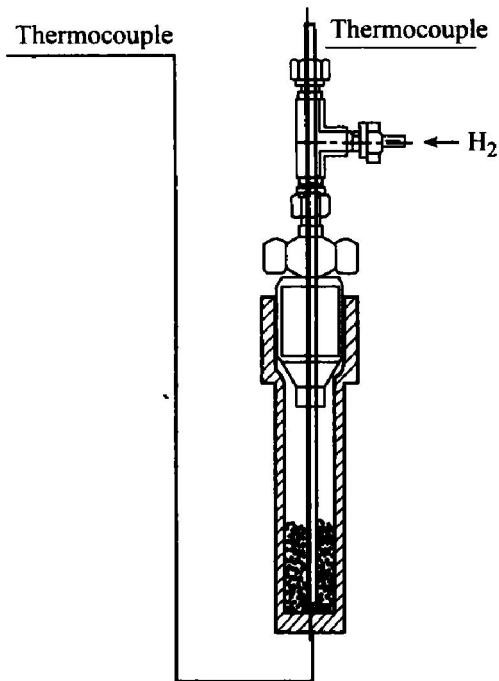


图2 反应器和热电偶

Fig. 2 Reactor and thermocouple

况下进行的，因而在计算样品的放氢时，只要获得位移传感器的位移量和排除水量的关系，即可获得储氢材料的放氢动力学性能。

图3所示是Mg-3Ni-2MnO₂储氢材料经机械球磨90 h后，用设计的测试装置测得的吸放氢动力学曲线和吸放氢过程中储氢材料的温度变化曲线。从图3(a)可以看出，Mg-3Ni-2MnO₂储氢材料在接近

60 s的时间内能够完成吸氢。由于吸氢反应是放热反应，通过温度曲线可以看出，在吸氢的初始阶段，系统温度升高很快，储氢材料的吸氢速率也在快速升高，而随系统内温度的降低，吸氢速率开始变慢，其最终吸氢量可达6.3% (质量分数)。从图3(b)的放氢动力学曲线可以看出在700 s的时间内能基本完成放氢，并且放氢比较充分。与传统的纯镁储氢材料性能比较，Mg-3Ni-2MnO₂储氢复合材料吸放氢动力学性能优异，储氢容量大。对Mg-3Ni-2MnO₂储氢材料的测试结果表明：所设计的储氢性能测试装置能够快速准确测量储氢材料吸放氢动力学曲线。

3 镁基储氢材料PCT曲线测试

3.1 实验方法

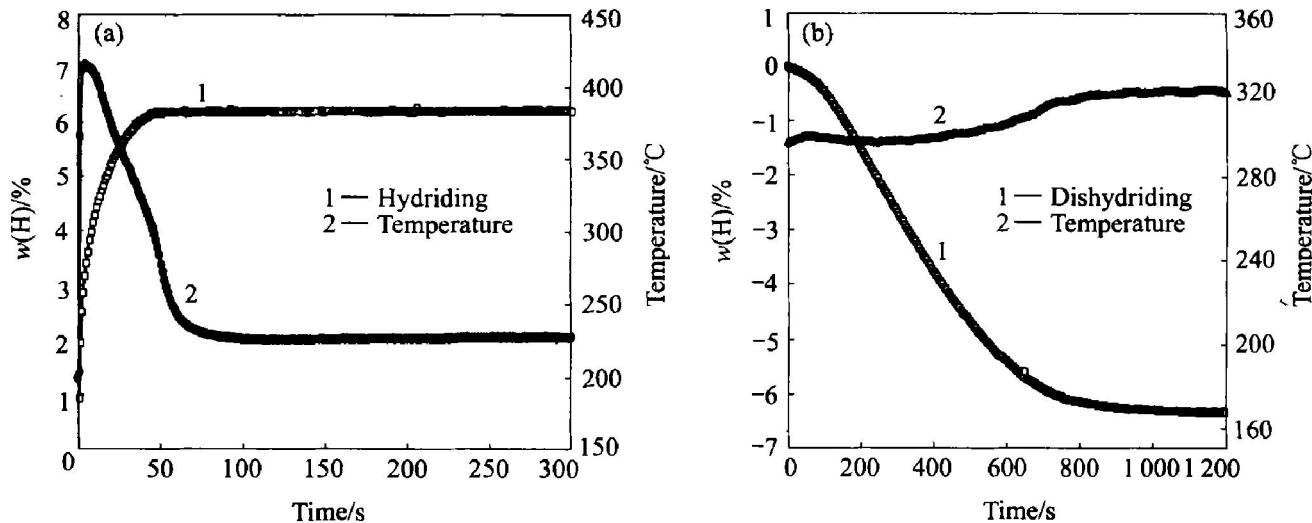
储氢材料的PCT曲线是指等温条件下吸放氢量与平衡压力的关系曲线，由于镁基储氢材料吸氢过程显著的热效应，因此必须按照严格的试验步骤进行PCT曲线测试。试验的基本步骤如下：1) 将试样反复进行几次吸放氢，使试样达到稳定的吸放氢状态；2) 充氢时样品的初始氢含量为零，并把储氢器的温度控制在指定温度下；3) 往储氢器内加入少量的氢气，并记录初始充氢压力 P_{start} ；4) 吸氢开始，记录达到平衡时的压力 P_e ；5) 重复步骤3) 和步骤4)，记录新的平衡压力，每一次的初始压力都是上一次测试的平衡压力。放氢试验过程步骤从略。

镁基储氢材料的PCT测试要注意两点：一是每次加入的氢气量要尽量少。以防止镁和氢气反应的较大热效应引起储氢器内温度的波动；二是在每个测试点停留的时间尽量长，使反应充分达到平衡。

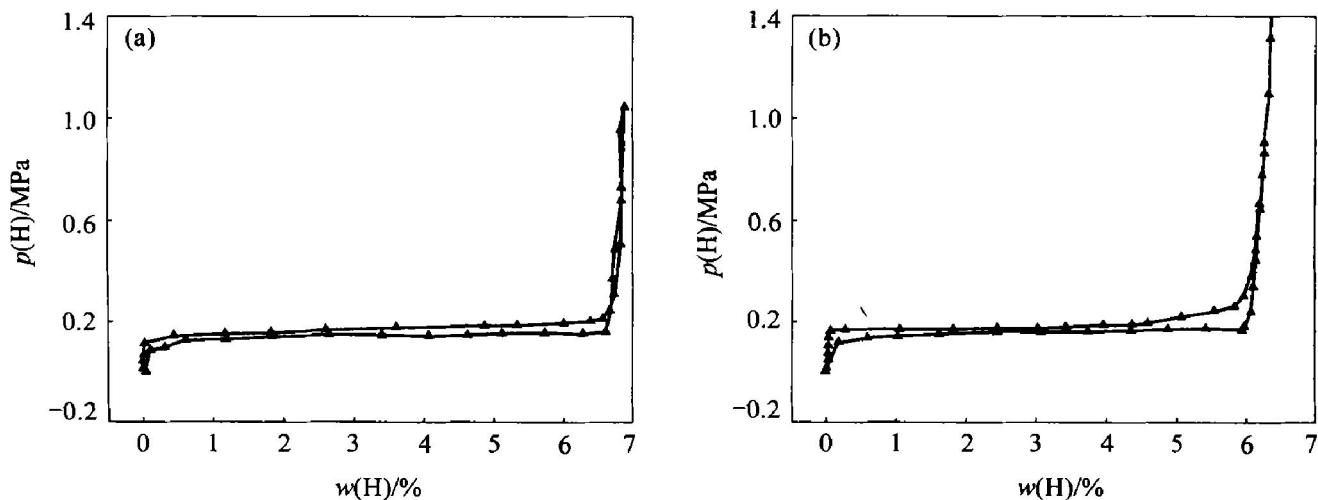
3.2 测试结果

根据上述试验步骤，获得Mg-Ni-MnO₂系列储氢材料在300 °C时的PCT曲线如图4所示。

从图4可以看出：这种系列的镁基储氢材料的平台压比较接近，在0.1~0.2 MPa的范围内变化，在放氢的初试阶段有一个明显的滞后，特别是在Mg-3Ni-2MnO₂材料中，放氢初始阶段的滞后性更明显。通常，滞后因子数值越大，表明该种储氢材料的吸放氢循环过程中能量损失越小。从本研究所制备的镁基储氢材料的PCT曲线，可以看出该储氢材料循环吸放氢过程损失的能量较小，因此在热泵系统中具有良好的应用前景，也可以作为300 °C温度蓄热的首选蓄热工质。对镁基储氢材料PCT

图3 球磨90 h的Mg-3Ni-2MnO₂吸放氢及温度曲线Fig. 3 Curves of hydriding, dehydriding and temperature of Mg-3Ni-2MnO₂ milled for 90 h

(a) —Hydriding; (b) —Dehydriding

图4 试样Mg-1Ni-4MnO₂(a)和试样Mg-2Ni-2MnO₂(b)的PCT曲线(300 °C)Fig. 4 PCT curves of Mg-1Ni-4MnO₂(a) and Mg-2Ni-2MnO₂(b) samples at 300 °C

曲线的测试结果表明, 利用本研究设计的测试装置, 可以获得储氢材料合理的PCT曲线。

4 结论

- 1) 利用等容压差法测试储氢材料吸氢动力学性能, 利用双排水法测定其放氢动力学性能, 所用原理合理。
- 2) 利用自行设计的装置, 可以测得Mg-3Ni-2MnO₂储氢复合材料的吸放氢动力学曲线。所得数据表明, 该材料具有良好的吸放氢动力学性能, 储氢容量大。
- 3) 通过合理的实验步骤, 利用本装置可以测得经过机械球磨获得的Mg-3Ni-2MnO₂储氢复合材

料的PCT曲线。

REFERENCES

- [1] 王荣明. 储氢材料及其载能系统[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1998.
WANG Rong-ming. Hydrogen Storage Material and Energy Storage System [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1998.
- [2] 房文斌, 张文丛, 于振兴, 等. 镁基储氢材料研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 853-862.
FANG Wen-bin, ZHANG Wen-cong, YU Zheng-xing, et al. Recent development of Mg-based hydrogen storage materials [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 853-862

- [3] Nomura K, Akida E, Ono S. Kinetics of the reaction between Mg₂Ni and hydrogen[J]. International Journal Hydrogen Engineer, 1981, 6(31): 295 - 299.
- [4] 康龙, 罗永春. 贮氢合金热力学测试装置及测试方法的研究[J]. 甘肃工业大学学报, 1995, 21(1): 1 - 5.
KANG Long, LUO Yong-chun. Investigation of measuring apparatus and method for hydrogen storage alloy[J]. Transaction of Gansu Institute of Technology, 1995, 21(1): 1 - 5.
- [5] Kapischke J, Hapke J. Measurement of the pressure composition isotherms of high temperature and low temperature metal hydrides [J]. Experimental Thermal and Fluid Science 1998, 18(2): 70 - 80.
- [6] McCarty R D. Hydrogen: Its Technology and Implications (Vol. III, Hydrogen Properties) [M]. CRC Press Inc. 1975.
- [7] Miyamoto M, Yamaji K, Nakata Y. Journal reaction kinetics of LaNi₅ less common metals[J]. 1983, 89: 111 - 114.
- [8] Bohmhammel K, Chris B, Wolf G. Isobaric and isothermal DSC measurements of metal-hydrogen system [J]. Thermochimica Acta 1996, 271: 67 - 73.
- [9] Wang P, Wang A M, Wang Y L, et al. Decomposition behavior of MgH₂ prepared by reaction ball-milling[J]. Scripta Materialia, 2000, 43(2): 83 - 87.
- [10] Benham M J, Ross P K. Experimental determination of absorption isotherms by computer-controlled gravimetric analysis [J]. Zeits Physic Chemical Neue Folge, 1989, 163: 25 - 28.
- [11] Strobel R, Jorissen L, Schliemann T, et al. Hydrogen adsorption on carbon materials[J]. Journal of Power Sources, 1999, 84(2): 221 - 224

Design of properties measuring apparatus and application for hydrogen storage material

ZHANG Wencong¹, FANG Wenbin¹, LUO Nianning¹, YU Zhengxing², WANG Erde¹

(1. School of Materials Science and Engineering,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. Department of Mechanical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: According to analysis of the main content (thermodynamics and dynamics) of the hydrogen storage properties for hydrogen storage material, an apparatus for measuring hydrogen storage properties was designed and assembled. The curve of the hydride dynamics under different original pressure of hydrogen was measured in the constant container, and the curve of dehydride dynamics was measured through the method of double-draining; the curve of PCT could be attained too. The properties of Mg-based (Mg-Ni-MnO₂) composite prepared by mechanical milling was measured. The result indicates that, this design principle of the apparatus is reasonable; the hydriding and dehydriding kinetics properties of Mg-based composite prepared by mechanical milling are excellent. The PCT curve indicates that the hysteresis is little in hydriding and dehydriding, and the loss of energy is little too.

Key words: hydrogen storage material; kinetics; measurement; hysteresis

(编辑 吴家泉)