

文章编号: 1004-0609(2003)04-0850-04

新型复合材料 Mg/MWNTs 的储放氢性能^①

陈 东^{1, 2}, 陈 廉¹, 刘 实¹, 陈德敏¹, 成会明¹, 马常祥², 王隆保¹

(1. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016; 2. 东北大学 理学院, 沈阳 110006)

摘 要: 通过在加氢气氛下高能球磨, 制成了新型复合材料 Mg/MWNTs。利用 XRD, TEM-SAED 等手段对该材料进行了微结构分析。采用储放氢实验装置测试了 Mg/MWNTs-H₂ 体系的 PCT 放氢曲线和放氢动力学性能。研究发现: 复合材料 Mg/MWNTs 在 2.0 MPa 氢压时, 373, 473, 553 和 598 K 温度下, 最大储氢量(质量分数)分别为 0.41%, 3.37%, 5.70% 和 6.25%; 复合材料 Mg/MWNTs 氢化物的焓变和熵变的绝对值均低于纯 Mg, 分别降低了 10.51% 和 3.50%; 与纳米晶 Mg 氢化物相比, 复合材料 Mg/MWNTs 不仅最大储氢量显著增加, 而且放氢动力学性能也明显改善。

关键词: 复合材料; Mg/MWNTs; 最大储氢量; 氢化物; 放氢动力学

中图分类号: TG 139

文献标识码: A

镁因具有储氢容量高、成本低、储量丰富且适合规模生产, 被公认为最具发展前景的储氢材料。然而, 镁由于易于被氧化, 氢化动力学性能差, 储、放氢温度高, 因而制约了它的实际应用开发。在目前采用的各种改善方法中, 一个重要的途径是将镁与其他金属或非金属制成复合材料。Imamura 等^[1]通过星型球磨机, 将镁和石墨并添加有机添加剂(四氢呋喃、环己烷、苯等)进行机械研磨得到了新型纳米复合储氢材料。研究认为, 添加剂是很重要的, 它影响并决定了复合材料的储放氢特性。Bouaricha 等^[2]采用高能球磨将碳类物质(C₆₀、石墨等)与 Mg₂Ni 合金复合, 并研究了碳类物质对复合材料的结构和氢化特性的影响。

新型碳材料(碳纳米管和纳米碳纤维等)具有高度一致的孔径、大的比表面积和良好的吸氢表面作用势^[3, 4]。近年来, 人们已开始对它在储能领域中的应用进行研究^[5, 6]。作者将镁与多壁纳米碳管(MWNTs)、添加剂 Y₂O₃(改善吸氢动力学性能^[7])、粘结剂 Ni 进行混合球磨复合, 并研究了该复合材料 Mg/MWNTs 的微结构及储放氢性能, 以期获得质子交换膜燃料电池(PEMFC)用氢源。

1 实验

将 Mg 粉(98%)、MWNTs(直径 100 nm 左右)、

Y₂O₃ 粉、Ni 粉(99.6%)按质量比组成为(2.85Mg+0.15MWNTs)+3Y₂O₃+6Ni 配料, 在玛瑙研钵中充分研磨混合后, 进行球磨。球料质量比为 20:1。经过多次抽真空、充氢操作后, 充入 0.1 MPa 高纯氢气(99.99%), 然后置于 GN-2 型高能球磨机中球磨。在球磨过程中, 钢球间以及钢球与罐壁间的高能碰撞会导致球磨罐中温度升高, 为防止罐中温升过高, 每隔 20 min 停转 10 min。为定性、定量监测球磨过程中氢化相的生成情况, 隔一定时间从球磨罐中取少量样品进行 XRD 分析, 每次开罐后, 均充入 0.1 MPa 高纯氢气。

图 1 所示为储放氢实验装置示意图。氢气源为纯度 99.99% 的高纯氢。储氢实验前, 通过反复进行空载保压实验确保装置的气密性。储放氢量根据在一定容积下压力的变化量来计算, 即等容压差法测定。

XRD 相分析在 Rigaku D/max Y_A 型衍射仪上进行, CuK_α 辐射, Al 滤波, 50 kV, 100 mA。借助 Philip TEM-420 电镜观察分析材料的结构和形态。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

各种状态复合材料 Mg/MWNTs 的 XRD 图谱见图 2。图 2(a)所示为是未球磨材料的 XRD 图谱。可

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G2000026403); 国家自然科学基金重点资助项目(50131050)

收稿日期: 2002-08-26; 修订日期: 2002-10-22 作者简介: 陈 东(1965-), 男, 博士。

通讯联系人: 陈 东, 博士; 电话: 024-23971970; Fax: 024-23971215; E-mail: dongbeichen@kali.com.cn

以看到 Mg, Y₂O₃, Ni 各自的衍射峰; 由于复合材料中 MWNTs 的含量相对很少, 这样在 26.5° 处 MWNTs 的 (002) 衍射峰强度很小, 图中几乎看不出。在图 2 (b) 中, 复合材料经球磨一段时间 (0.5 h) 后, Mg 的衍射峰强度减少而衍射峰宽度增加, 但是球磨前后 Mg 的衍射峰位置是一致的, 其结构没有发生变化, 与关于镁中没有固溶碳的报道一致^[9]。然而, Mg (002) 衍射峰的强度 (34.5° 处) 与相邻的 (100) 和 (101) (32.1° 处和 36.8° 处) 相比明显增加, 说明材料颗粒沿六方结构 *c* 轴存在择优趋向^[8]。由图 2 (c) 可见, 当复合材料球磨 3 h 后, Mg 的衍射峰强度已减少了很多, 图中几乎难以看到, 而氢化相 MgH₂ 衍射峰开始出现。图 2 (d) 所示为经 20 次吸放氢循环后储氢样品的 XRD 图谱。由图可见, Mg 的衍

射峰已经基本消失, 氢化相 MgH₂ 大量生成, 衍射峰特征明显。

2.2 TEM 和 SAED 分析

图 3 所示为球磨 3 h 后复合材料 Mg/MWNTs 的 TEM 图像和 SAED 花样。图 3 (a) 为复合材料的明场像。图 3 (b) 是与图 3 (a) 相关的衍射花样, 其中, Mg, MgH₂ 的衍射环十分明显, 最为明亮是 Mg 衍射环, 其次是 MgH₂ 的衍射环, 表明 Mg,

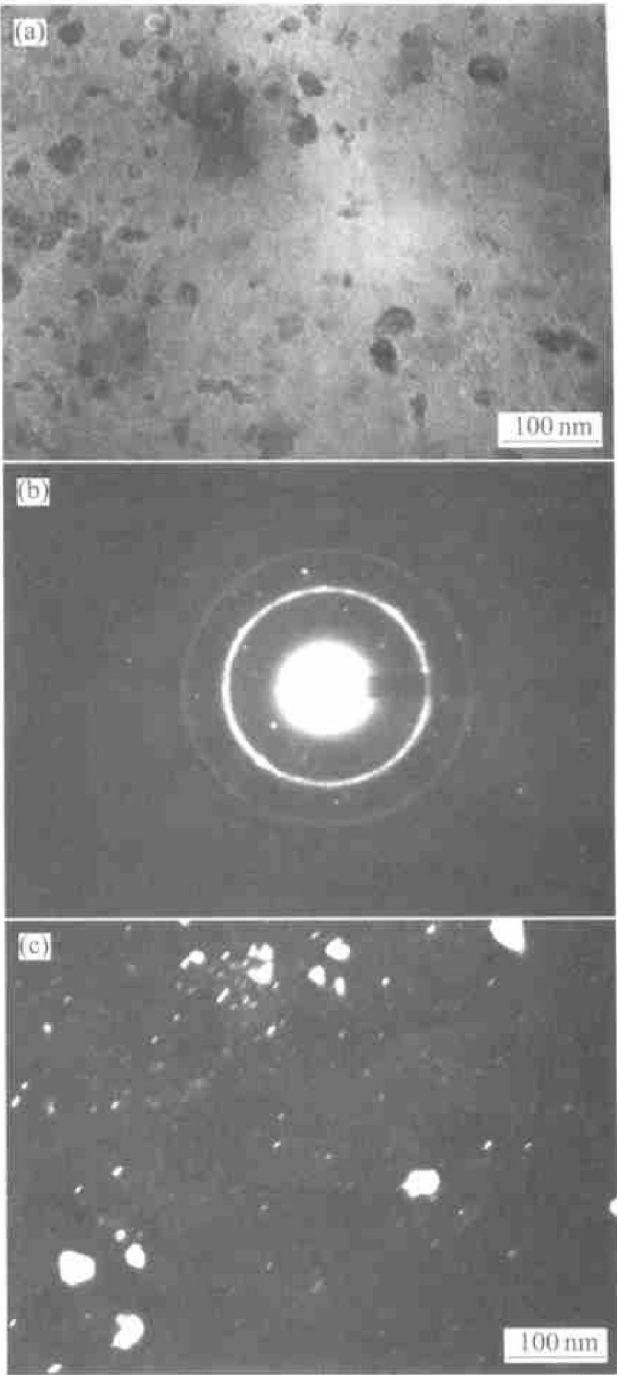


图 3 氢化后复合材料 Mg/MWNTs 的 TEM 图像和 SAED 花样
Fig. 3 TEM micrographs and SEAD pattern of composite Mg/MWNTs after hydriding
(a) —Bright field; (b) —SEAD pattern; (c) —Dark field

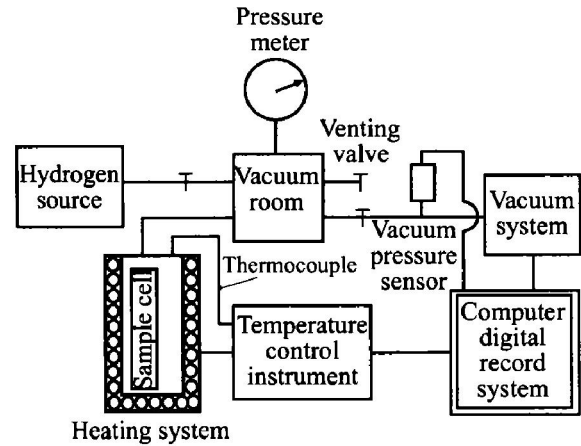


图 1 储放氢实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus used for hydrogen adsorption/ desorption experiment

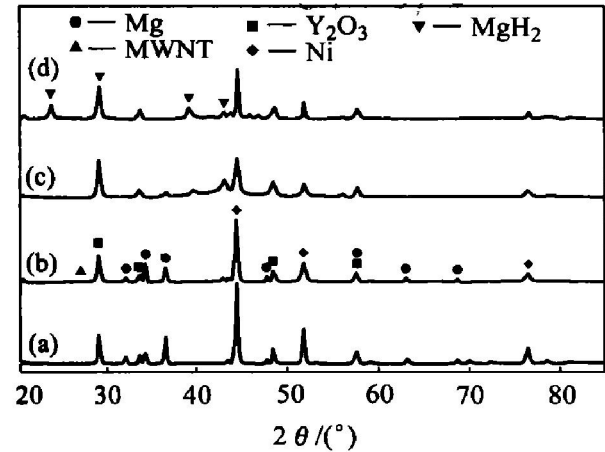


图 2 复合材料 Mg/MWNTs 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of hydrogen storage composite Mg/MWNTs

- (a) —Without ball milling; (b) —Ball milling for 0.5 h;
(c) —Ball milling for 3 h;
(d) —After hydriding and dehydriding cycles

MgH₂ 晶体均已纳米化。图 3 (c) 是图 3 (b) 中 MgH₂ 环相应的暗场像, 图中有许多几个纳米至几十纳米尺度的亮的衬度粒子, 此为纳米结构氢化相 MgH₂。从而说明, 材料在氢气气氛中催化球磨后, 部分 Mg 被氢化并有一定的 MgH₂ 产生。这与 XRD 的分析结果相一致。

2.3 最大储氢量及热力学参数

图 4 所示为复合材料 Mg/MWNTs-H₂ 体系分别在 373, 473, 553 和 598 K 温度下的放氢 PCT 曲线。由图可见: 在上述各温度和 2.0 MPa 氢压下, 最大储氢量(质量分数)分别为 0.41%, 3.37%, 5.70%, 6.25%; 在 553 和 598 K 温度下, 压力平台区宽而平, 而在 473 K 温度下, 压力平台却窄而陡, 在 373 K 温度下则没有压力平台。由于复合材料 Mg/MWNTs 中 Mg 和 MWNTs 是主要的氢化组分, 而且 Mg 在其中占主体, 所以 Mg 的放氢平衡特性基本上没有改变。根据 Van't Hoff 方程: $\ln P = -\Delta H/RT - \Delta S/R$, 取图 4 中各温度下平台区的压力中值, 可以计算出复合材料 Mg/MWNTs 氢化物的热力学参数 ΔH , ΔS , 其结果列于表 1。从表中可见, 复合材料 Mg/MWNTs 氢化物的焓变 ΔH 和熵变 ΔS 的绝对值均低于纯 Mg, 分别降低了 10.51% 和 3.50%。

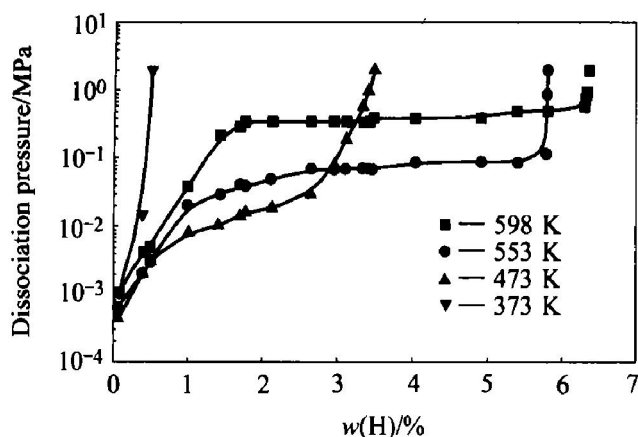


图 4 复合材料 Mg/MWNTs-H₂ 体系
在不同温度下的 PCT 曲线

Fig. 4 PCT curves for composite Mg/MWNTs-H₂ system at different temperatures

2.4 放氢动力学性能

复合材料 Mg/MWNTs 在 373, 473, 553 和 598 K 温度, 0.010 MPa 氢压条件下, 分别在 35, 27, 12, 10 min 完成最大放氢量的 80%, 其放氢速率递减顺序为: $v(598\text{ K}) > v(553\text{ K}) > v(473\text{ K}) > v(373\text{ K})$ 。其中, 复合材料在 553 K 和 0.010 MPa 氢压条件

表 1 复合材料 Mg/MWNTs 和
纯 Mg 氢化物的热力学参数

Table 1 Thermodynamics parameters of
hydrides for composite
Mg/MWNTs and pure Mg

Material	$\Delta H /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S /$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Mg/MWNTs	- 67.32	- 130.53
Pure Mg ^[10]	- 74.40	- 135.10

下, 在 25 min 完成最大放氢量 5.7%; 而纳米晶 Mg 氢化物在 573 K 和 0.015 MPa 氢压条件下, 在 33 min 完成最大放氢量 2.2%^[11]; 与之相比, 复合材料 Mg/MWNTs 不仅最大放氢量显著增加而且放氢动力学性能明显改善, 这可能是材料中 C 元素的作用^[2]。高能球磨不仅能够减小晶体尺寸, 并且使球磨材料产生大量缺陷(形成新鲜界面)。然而, 由于球磨罐真空度的限制, 在材料表面可能会重新形成新的氧化物和氢氧化物, 阻碍氢的扩散, 所以纳米 Mg 的活性只是比一般 Mg 的活性略好一些, 而不是相差很大^[8]。复合材料 Mg/MWNTs 的活性之所以改善, 一方面是由于在加氢氛围下进行高能球磨, 另一方面是由于在新鲜的 Mg 表面会附有 C 层、以及球磨过程中 MWNTs 的 C—C 键的破坏造成高活性的 C 原子团与氧相互作用, 从而不再在材料表面形成氧化物和氢氧化物, 这样氢原子就可以容易地进出复合材料。然而, 如果球磨后材料中仍有较为完整的 MWNTs, 这时, MWNTs 的自由表面会大大减少, 但是由于 C 和金属相互作用引起的吸附势的增加弥补了自由表面的损失, 这样 MWNTs 的吸氢量会有明显增加^[12]; 在较高温度下, C 与氢易于共价结合形成诸如 CH₄, C₂H₄, C₃H₈ 等碳氢化合物, 其分解释放氢的温度在 300~800 K 之间^[13]。

3 结论

1) 经加氢高能球磨制成的复合材料 Mg/MWNTs, 其中氢化相 MgH₂ 已纳米化。

2) 复合储氢材料 Mg/MWNTs 在 2.0 MPa 氢压及 373, 473, 553 和 598 K 温度下, 最大储氢量分别为 0.41%, 3.37%, 5.70% 和 6.25%。

3) 材料 Mg/MWNTs 氢化物的热力学参数: ΔH 为 -67.32 kJ/mol(H₂), ΔS 为 -130.53 J/(mol·K) (H₂), 其绝对值比纯 Mg 的分别降低 10.51% 和 3.50%。

4) 复合储氢材料 Mg/MWNTs 放氢速率递减顺序为: 598 K > 553 K > 473 K > 373 K。与纳米晶 Mg 氢化物相比, 复合材料 Mg/MWNTs 不仅最大储氢量显著增加, 而且放氢动力学性能明显改善。

REFERENCES

- [1] Imamura H, Tabata S, Shigetomi N, et al. Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium[J]. J Alloys Compd, 2002, 330 - 332: 579 - 583.
- [2] Bouaricha S, Dodelet J P, Guay D, et al. Effect of carbonyl-containing compounds on the hydriding behavior of nanocrystalline Mg₂Ni[J]. J Alloys Compd, 2000, 307(1 - 2): 226 - 233.
- [3] Orimo S, Majer G, Fukunaga T, et al. Hydrogen in the mechanically prepared nanostructured graphite[J]. Appl Phys Lett, 1999, 20(75): 3093 - 3095.
- [4] YANG Quan-hong, LIU Min, CHENG Hu-ming, et al. Nanometer-sized porous texture of carbon nanotubes, related properties and potential applications[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2001, 4(15): 375 - 385.
- [5] Liu C, Fan Y Y, Liu M, et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature[J]. Science, 1999, 286(5442): 1127 - 1129.
- [6] Hirscher M, Becher M, Haluska M, et al. Hydrogen storage in carbon nanostructures[J]. J Alloys Compd, 2002, 330 - 332: 654 - 658.
- [7] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials[J]. J Alloys Compd, 2001, 315(1 - 2): 237 - 242.
- [8] Bouaricha S, Dodelet J P, Guay D, et al. Activation characteristics of graphite modified hydrogen absorbing materials[J]. J Alloys Compd, 2001, 325(1 - 2): 245 - 251.
- [9] Nayeb-Hashemi A A, Clark J B. Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys[M]. ASM International, Metals Park OH, 1988. 2520 - 2573.
- [10] Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed[M]. ASM International: Metals Park OH, 1996. T13 - T15.
- [11] Huot J, Liang G, Boily S, et al. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride[J]. J Alloys Compd, 1999, 293 - 295: 495 - 500.
- [12] Simonyan V V, Johnson J K. Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers[J]. J Alloys Compd, 2002, 330 - 332: 659 - 665.
- [13] Zuttel A, Nutzenadel C, Sudan P, et al. Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures[J]. J Alloys Compd, 2002, 330 - 332: 676 - 682.

Hydrogen adsorption/ desorption property of advanced composite Mg/ MWNTs

CHEN Dong^{1, 2}, CHEN Lian¹, LIU Shi¹, CHEN De-min¹
CHENG Hu-ming¹, MA Chang-xiang², WANG Long-bao¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
2. College of Science, Northeastern University, Shenyang 110006, China)

Abstract: The advanced composite Mg/MWNTs was made by high energy ball-milling under the hydrogen atmosphere. The microstructure was characterized by using XRD, TEM and SAED techniques. The hydrogen desorption PCT curves and the hydriding/ dehydriding kinetics for the composite Mg/MWNTs-H system were examined by taking the apparatus for hydrogen adsorption/ desorption. It is found that the maximum hydrogen storage capacities are 0.41%, 3.37%, 5.70% and 6.25% at temperature of 373, 473, 553 and 598 K under 2.0 MPa hydrogen pressure respectively. The absolute values of enthalpy variable and entropy variable for the composite Mg/MWNTs hydride are lower about 10.51% and 3.50% than that of pure Mg. Compared with the nanocrystalline Mg hydride, not only the maximum hydrogen storage capacity of the composite is greatly increased, but also the desorption kinetics property of the composite is significantly improved.

Key words: composite; Mg/MWNTs; maximum hydrogen storage capacity; hydrides; hydrogen desorption kinetics

(编辑 陈爱华)