

文章编号: 1004-0609(2003)06-1374-04

苯溶液中球磨 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金的储氢性能^①

迟洪忠, 陈长聘, 陈立新

(浙江大学 材料与化工学院, 杭州 310027)

摘 要: 对苯溶液中球磨的 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金的储氢性能进行了研究。XRD 和 SEM 分析表明: 球磨后合金颗粒粒径减小, 且有明显的非晶化趋势; 由合金和有机苯溶剂在球磨过程中形成的 EDA (electron donor-acceptor) 体系极大地提高了合金的活化性能; 球磨后的合金即使在低温下也具有良好的吸氢速率; 延长球磨时间, 可改善合金的吸氢性能。

关键词: $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金; 苯; 球磨

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

为减少石化产品在汽车领域的应用, 现在世界知名汽车制造厂商都在加紧研制燃料电池汽车^[1]。以氢气、氧气为反应物, 水为生成物的燃料电池显然是低污染甚至零污染的, 符合今后能源使用的要求。但燃料电池反应物氢气的储存是其应用的一个难点; 氢气的储存方式可分为液态、气态和固态 3 种形式。尽管目前国外燃料电池汽车大多采用高压气体钢瓶作为供氢装置, 但从安全角度考虑, 固态储氢应该是车载供氢装置的首选。用于车载供氢的固态储氢介质应该具有较大的吸氢量(体积密度和质量密度)和较好的吸放氢动力学性能。镁基材料由于密度小、价格低、原料丰富、储氢能力强, 被认为是最有发展前途的固态储氢介质^[2]。本文作者对镁基材料中储氢性能较好的 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金^[3, 4]进行了研究, 通过对合金在苯溶液中进行球磨, 试图改善其储氢性能。

1 实验

$\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金由纯度为 99% 的成分金属在氩气保护下、电弧炉中反复熔炼 3~4 次制备而成。制得的合金在空气中破碎至粒径小于 100 μm 。球磨溶剂采用分析纯苯溶液。

球磨使用 QM-1SP 型行星式球磨机, 球磨罐和磨球的材质均为不锈钢。将待处理的 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 粉末和溶剂苯放入容积为 100 mL 的球磨罐中, 合金粉末与苯溶液的质量比为 1:4, 磨球与合金的质量

比为 10:1, 球磨罐的旋转速度为 500 r/min。

采用 Philips X 射线衍射仪对不同时间球磨的试样进行相结构分析。试样的表面形貌及颗粒特征用扫描电子显微镜 (SEM) 进行分析。使用 Sieverts 型装置测试合金的储氢性能。

2 结果与讨论

图 1 所示为 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金在有机苯溶剂中不同时间球磨后的 X 射线衍射谱。由图 1 可以看出, 随着球磨时间的延长 (5~10 h), 合金衍射峰不

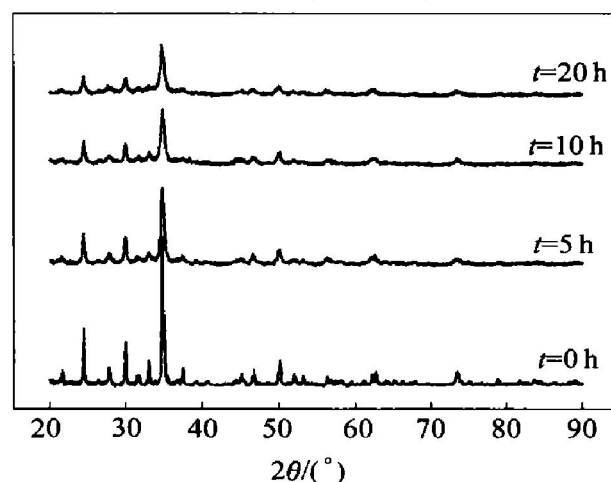


图 1 苯溶液中球磨不同时间的 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ alloys milled for different time in benzene

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50071005); 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G2000026406)

收稿日期: 2002-12-02; 修订日期: 2003-03-14

作者简介: 迟洪忠 (1975-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 迟洪忠, 博士研究生; 电话: 0571-87951406; E-mail: chihz@sina.com

断宽化, 峰强度迅速降低。合金的相结构也发生了显著的变化, 一些高角度的衍射峰消失。但随着球磨时间的继续延长(10~20 h), 合金的衍射谱不再发生显著变化, 尽管峰强度及峰宽仍有所改变, 但变化的趋势已经延缓。

合金扫描电镜照片如图 2 所示, 可以看出, 球磨 5 h 的试样颗粒大小不一, 形状不规则。球磨 10 h 和 20 h 的试样颗粒特征基本一致, 颗粒为椭圆形, 长轴直径约为 10 μm 。这表明 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金粉末的尺寸并不随球磨时间的延长而不断减小。这一结果与文献[5]所观测的结果相反。图 1 所表现出的衍射峰强度和峰宽变化的原因可能是由于衍射试样的晶粒尺寸或晶体相结构发生了改变。而图 2 的结果则表明 X 射线衍射谱的变化并不完全来自合金颗粒大小的改变, 合金微观结构的变化可能是另外的原因。而且有机物的存在会导致镁基合金的快速非晶化^[6]。

由于金属 La 氧化物的存在, $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金即使不经过球磨也可以在 200 $^{\circ}\text{C}$, 3.0 MPa 条件下不经活化而吸氢^[7], 但是速度很慢, 1 h 内的吸氢量仅为 0.8% (质量分数)。图 3 所示为苯溶液中球磨后的合金在 200 $^{\circ}\text{C}$ 时第 1 次吸氢的速率曲线。可以看出, 合金试样的吸氢速率随着球磨时间的延长而提高。球磨 20 h 的试样 10 min 就可以达到 4.1% 吸氢量。初次吸氢速率的显著提高说明, 在苯溶剂中球磨的 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金, 其活化性能有显著改善。

镁基材料活化性能较差的主要原因是金属镁表面容易形成一层致密的氧化层, 这使得氢分子在合

金表面解离为氢原子的过程变得异常困难, 而且氧化层也阻碍了氢原子向合金内部的扩散。在 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金中, 尽管钨的疏松氧化物可使氢有机会向合金内部扩散, 并在合金与氧化物的界面发生反应, 生成金属氢化物, 成核并长大^[7]。但受成核中心较少的限制, 反应速率较低。由于液相苯溶剂的存在, 使得 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 粉料不直接和空气接触, 避免了氧化反应的直接发生。在高能磨球撞击下产生的新表面可以不被迅速氧化, 活性中心得以保存。而这种活性中心得以保存的另一个重要原因可能是: 球磨过程中, 合金和苯溶液之间形成了一种络合体系。碱土金属可以和芳香族化合物形成电子的施主与受主体系(EDA), 使得氢的分解变得容易^[8]。经有机芳香族化合物浸泡处理的一系列金属及合金的研究证明了电子络合体系(EDA)的存在, 同时也证明了该体系对材料表面性能的显著影响^[9, 10]。在苯溶液球磨的 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金活化性能的改善可能也是由于 EDA 体系的存在。

经过 5 次吸放氢循环后, 对苯溶液中球磨的 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金低温吸氢性能进行了研究。合金在 100 $^{\circ}\text{C}$, 3.0 MPa 条件下的吸氢曲线如图 4 所示。可以看出, 吸氢速率和吸氢量都随着球磨时间的延长而增加。1 h 内, 合金吸氢量可分别达到 3.37%, 3.41% 和 3.62%。这主要是因为球磨后, 由于合金粉末尺寸的减小, 氢在相对阻力较大的金属氢化物中扩散的距离缩短, 使得合金的完全氢化变得容易^[11, 12]。而且合金粉末在高能磨球的撞击下, 产生较多塑性形变, 晶界比例增加。这些畸变的产生, 一方面形成大量的活性中心, 使得金属氢化物

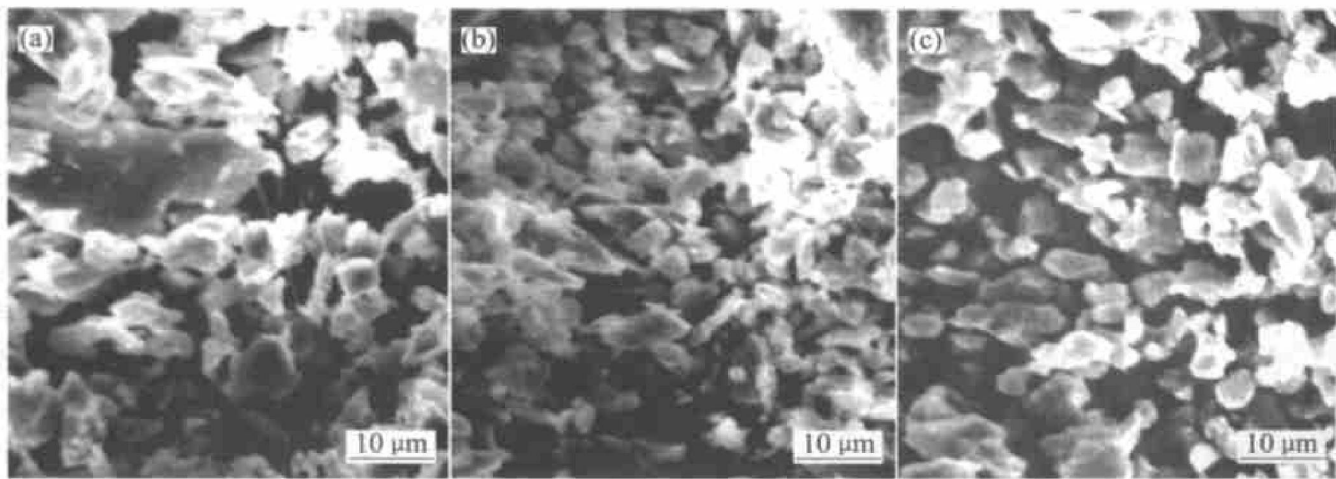


图 2 苯溶液中球磨不同时间的 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ alloy milled for different time in benzene
(a) $t=5$ h; (b) $t=10$ h; (c) $t=20$ h

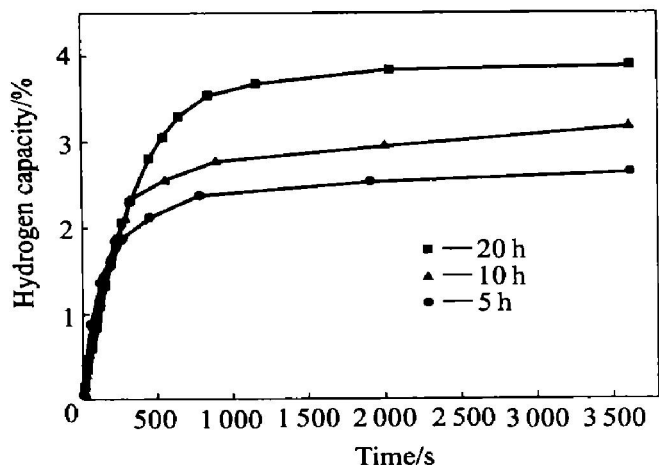


图3 苯溶液中球磨不同时间后
 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金在 473 K, 3.0 MPa 条件下
的初次吸氢曲线

Fig. 3 Initial hydriding curves at 473 K and
3.0 MPa for $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ alloy milled
for different time in benzene

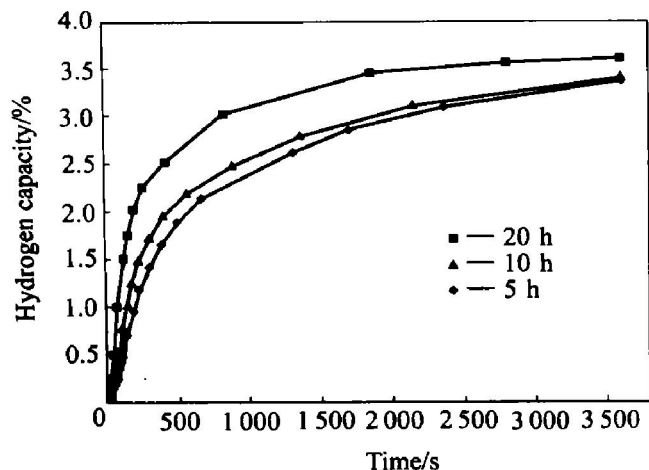


图4 苯溶液中球磨不同时间后
 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金在 373 K, 3.0 MPa 条件下的吸氢曲线

Fig. 4 Hydriding curves at 373 K and
3.0 MPa for $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ alloys milled
for different time in benzene

可以有更多的几率成核, 另一方面也使得沿着晶界扩散的氢原子的扩散变得更加容易。最终使得经过球磨的 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金即使在低温时也表现出良好的吸氢性能。

温度对苯溶液中球磨 20 h 的 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金吸氢性能的影响如图 5 所示。结果表明: 合金吸氢量随着温度的升高而不断提高, 而合金的吸氢速率却在 200 °C 时有一个最大值, 随后又稍有下降。这可能和金属氢化物的成核和生长速度的变化有关。由于合金的吸氢量和金属氢化物的生长有关, 而氢化物的生长主要受氢原子的扩散限制。对经一定时

间球磨的试样, 温度升高后, 氢的扩散系数增大, 扩散能力增强。所以温度的升高有利于金属氢化物成核和长大, 最终使得合金吸氢量不断升高。而对于吸氢速率而言, 温度较低时, 由于体系提供的能量不足以使足够的氢原子克服金属氢化物的成核势垒, 使得成核相对困难, 吸氢速率较小。但是随着温度的升高, 平衡压力平台也在不断升高, 这使得系统剩余压力差(某温度时, 系统总压力与平衡压力的差)减小, 金属氢化物的成核驱动力减小。当温度超过一定值, 如 200 °C, 由压力控制的成核步骤成为速率瓶颈, 成核速度的衰减最终导致合金吸氢速率的降低。

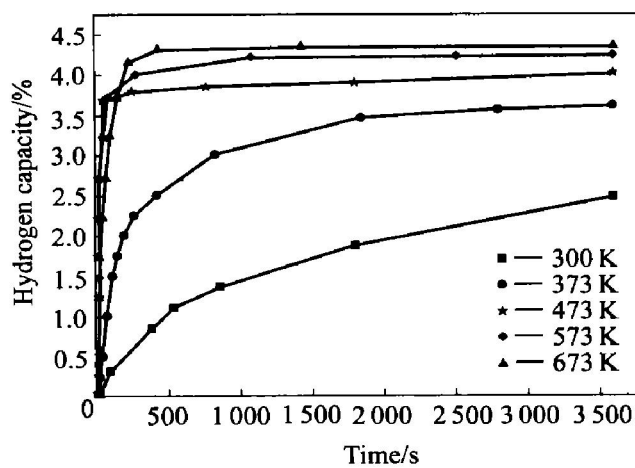


图5 苯溶液中球磨 20 h 的 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金
在 3.0 MPa, 不同温度下的吸氢曲线

Fig. 5 Hydriding curves at 3.0 MPa and
different temperature for $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$
alloys milled for 20 h in benzene

3 结论

苯溶液中球磨合金时, 由于球磨产物和气相不直接接触, 可有效地避免球磨过程中产生的新表面被空气中的氧迅速氧化, 使得晶格畸变得以积累, 以致可以快速形成非晶相。有机苯溶剂在球磨过程中与 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金形成的 EDA 体系, 可极大地提高 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金的活化性能。随着球磨时间的延长, 晶粒减小, 单位体积中的晶界比例增加, 使 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金在低温时也具有优良的吸氢性能。

REFERENCES

- [1] Homma T. In present status of fuel cells R & D in Japan [A]. Proceedings of International Symposium on Fuel Cells for Vehicles [C]. Nagoya: Committee of the Int

- Sym on Fuel Cells for Vehicles, 2000. 1 - 7.
- [2] Selvanm P, Viswanathan B, Swamy C S, et al. Magnesium and magnesium alloy hydrides[J]. Int J Hydrogen Energy, 1986, 11(3): 169 - 192.
- [3] Yajima S, Kayano H. Hydrogen absorption in $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ [J]. J Less Common Met, 1977, 55(1): 139 - 141.
- [4] Khrussanova M, Peshev P. Calcium- and nickel substituted lanthanum-magnesium alloys for hydrogen storage [J]. J Less-Common Met, 1987, 131(1 - 2): 397 - 383.
- [5] Imamura H, Sakasai N, Fujinaga T. Characterization and hydriding properties of Mg-graphite composites prepared by mechanical grinding as new hydrogen storage materials[J]. J Alloys Comp, 1997, 253 - 254(1 - 2): 34 - 37.
- [6] WANG Wei, CHEN Chang-pin, CHEN Li-xin, et al. Change in structure and hydrogen storage properties of $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ alloy after modification by mechanical grinding in tetrahydrofuran[J]. J Alloys Comp, 2002, 339(1 - 2): 175 - 179.
- [7] CHEN Chang-pin, LIU Bing-hong, LI Zhou-peng, et al. The activation mechanism of Mg-based hydrogen storage alloys[J]. Z Phys Chem Bd, 1993, 181(1 - 2): 251 - 258.
- [8] Tamaru K. Heterogeneous catalysis by electron donor-acceptor complexes of alkali metals[J]. Catal Rev, 1970, 4(1): 161 - 178.
- [9] Imamura H, Tabata S, Takesue Y, et al. Hydriding-dehydriding behavior of magnesium composites obtained by mechanical grinding with graphite carbon[J]. Int J Hydrogen Energy, 2000, 25(9): 837 - 843.
- [10] Bogdanovic B, Spliethoff B. Active MgH_2 -Mg-system for hydrogen storage [J]. Int J Hydrogen Energy, 1987, 12(12): 863 - 873.
- [11] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen J O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage[J]. J Alloys Comp, 1999, 288(1 - 2): 217 - 225.
- [12] Zeppelin F, Reule H, Hirscher M. Hydrogen desorption kinetics of nanostructured Mg_2H composite materials [J]. J Alloys Comp, 2002, 330 - 332(1 - 2): 723 - 726.

Hydrogen storage properties of $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ alloy modified by ball milling in benzene

CHI Hong-zhong, CHEN Chang-pin, CHEN Li-xin

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

Abstract: The $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ hydrogen storage alloy was modified by ball milling in benzene. XRD and SEM analysis indicate that the modified alloy is amorphized to some extent besides of the reduction of particle size. The use of benzene is very important in improving the activation properties by the EDA (electron donor-acceptor) complexes formation. These as-milled alloys have relatively fast absorption kinetics even at low temperature. With the milling time increased, the hydriding properties are improved.

Key words: $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ alloy; benzene; ball milling

(编辑 陈爱华)