

La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 合金在甲苯溶液中 球磨改性后的储氢性能

汪 伦^a, 郭绍义^a, 高林辉^b, 裴有斌^a

(浙江理工大学, a. 机械与自动控制学院; b. 材料工程中心, 杭州 310018)

摘 要: 采用在甲苯介质中球磨以改善 La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 的储氢性能。随着球磨时间的增加, 合金的吸放氢性能得到显著地提高, 在 20 h 达到最高。其在 513 K, 4.0 MPa 氢压下初次活化时, 吸氢质量分数达到了 3.95%, 在 3 次活化后, 300 K 时的吸氢质量分数达到 3.85%, 在 613 K, 一个大气压的放氢质量分数在 900 s 内达到了 4.92%。通过 XRD 和 SEM 分析, 球磨后合金颗粒粒径明显减小且有非晶化趋势。在球磨过程中形成了电子络合物 (electron donor-acceptor, EDA) 体系。合金颗粒粒径、非晶化程度和 EDA 共同作用使球磨 20 h 的合金表现出最优异的吸放氢性能。

关键词: 镁基合金; 球磨; 储氢合金; 甲苯; 动力学

中图分类号: TG139.7 **文献标识码:** A

0 引 言

氢作为燃料具有较高的质量热值 (其热值 1.25×10^6 kJ/kg), 是理想的高能清洁燃料之一^[1-2]。储氢合金作为一种很好的氢能储存介质得到了世界各国的重视, 因为其相对于气态和液态储氢有较高的储氢密度, 而且相对安全、经济^[3]。镁基储氢合金具有比其它系列储氢合金更高的储氢容量 (单位质量的储氢量相对高), MgH₂ 中氢的质量分数高达 7.6%。地壳中含有大量的镁元素, 金属镁的价格相对比较低廉, 能大规模使用镁基储氢合金作为储氢材料, 因此镁基储氢合金被认为是未来车载供氢装置的首选之一。但是镁基储氢合金在应用中也面临许多难点, 如镁基储氢合金较难活化、需要多次活化、活化的条件比较苛刻。解决的方法有元素取代、表面处理等^[4-5]。近年来, 有机液体中球磨改性镁基储氢材料引起了广泛关注, 有机液体一般为苯、四氢呋喃、乙醚等。本文对在甲苯溶液中球磨 La₂Mg₁₇型^[6]镁基储氢合金 La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 以改善其吸放氢动力学性能。研究表明, 球磨过程中形成的 EDA 体系使得氢在合金表面容易分解为氢原子, 有利于改善合金的吸放氢动力学性能。

1 实验部分

La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 储氢合金是按照原子百分比采取在氩气保护下感应熔炼而成, 试样重熔多次使合金均匀化。合金粉末在空气中粉碎研磨至粒径 $< 74 \mu\text{m}$ 。取合金粉末 2.5 g 在实验设计的球磨条件下进行球磨。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, 球磨罐容积为 100 mL, 磨球的直径为 10 mm。合金粉末与甲苯溶剂的质量比为 1 : 5, 磨球与合金的质量比为 20 : 1。球磨机的旋转速度设定为 300 r/min, 为防止球磨罐内温度过高而引起有机溶剂燃烧或碳化, 球磨周期设定为 50 min, 运转 10 min

停止。使用的有机溶剂为未经提纯处理的分析纯溶剂。合金的储氢性能测试在 Sieverts 型实验装置中进行,采用体积法在不同温度、氢压下测试改性处理后合金的吸放氢性能。不同时间球磨后合金样品的 XRD 分析是在 Philips 公司制造的 XPert-MPD 型 X 射线扫描仪上进行的,测试使用 Cu 靶(波长 $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)、Ni 滤波片。样品的 SEM 分析在 Philips XL30 ESEM 型扫描电镜仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 微结构分析

图 1 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在甲苯中球磨不同时间后的 X 射线衍射图。图 1 可以看出,球磨没有使合金中出现新合金相。在甲苯中球磨对合金的微结构影响很明显。10 h 的球磨便使合金的衍射峰值迅速降低,并且衍射峰明显宽化。与铸态合金相比,随着球磨时间的继续增加,合金的衍射峰更明显地呈现出宽化,与此同时衍射强度进一步降低。球磨 15~40 h 以后的合金衍射峰强度尽管降低更明显,峰宽化更厉害,但是彼此之间的差距并不是很大。球磨 20 h 的合金除了 Mg_2Ni 相的峰值比较明显外(特征峰在 2θ 为 20° 和 45° 左右),合金非晶化的趋势特别明显,在 2θ 约为 35° 位置呈现更加明显的非晶馒头状衍射峰。说明合金在此过程中已开始局部的非晶化。

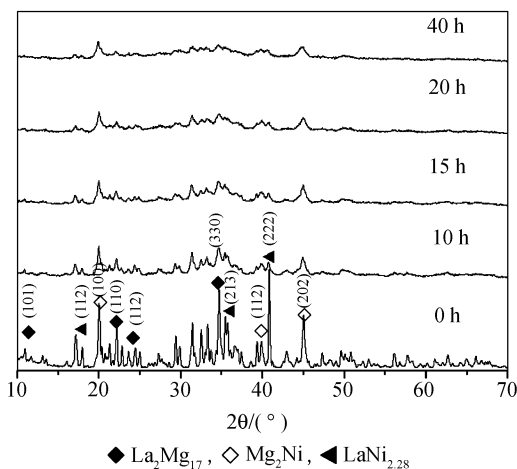


图 1 合金在甲苯中球磨不同时间的 X 射线衍射图

图 2 是合金在甲苯中不同时间球磨后的扫描电镜照片。

图 2 可以看出,随着球磨时间的增加,相对于铸态的合金,球磨 10、15 h 合金的颗粒明显地发生细化:球磨 10 h 的样品大部分还是带有尖角的不规则形状,球磨 15 h 的样品比球磨 10 h 的样品颗粒更加细小,形状仍然不规则并具有尖角。继续增加球磨时间至 20 h 时,合金的形貌相对于前两个发生了稍微的变化,除了个别颗粒仍然是不规则的较硬实外,其余大多数颗粒呈现出比较疏松的粘连。然而在球磨 40 h 后合金又出现了局部的团聚,呈现出比较疏松的片状分布。一般来说,球磨过程不仅是球料之间相互碰撞、金属粉末颗粒间相互折叠冷焊、原子间相互扩散的过程,也是使粉末的颗粒尺寸细化、晶格缺陷和界面增加的过程。从图 2 看出,在有机液体中的球磨没有使合金出现相互比较独立的颗粒分布,这主要是因为有机液体中的湿磨能使有机液体不断地冲刷合金,避免了合金之间在短时间内发生粘连,这样有助于提高合金颗粒的有效比表面积,对合金的吸氢比较有利。

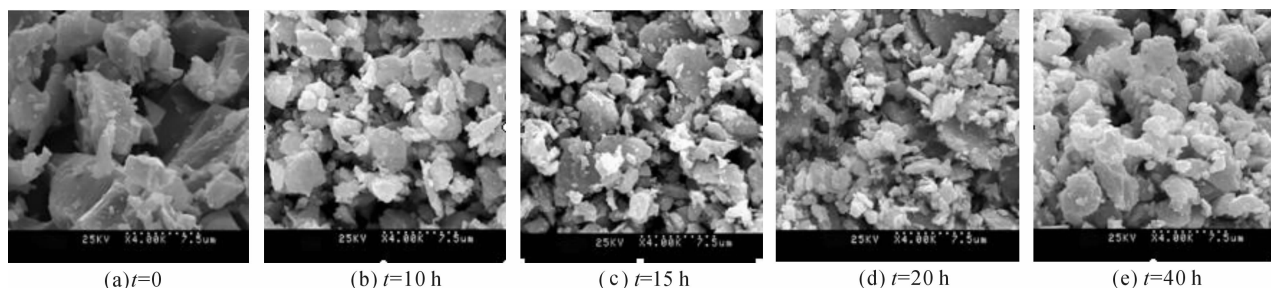


图 2 合金在甲苯中球磨不同时间的 SEM 照片

2.2 储氢性能

合金在 513 K, 4.0 MPa(试验中所有吸氢压力都相同)条件下首次活化的吸氢曲线见图 3。从图 3 可以看出,铸态的合金在初次活化时候吸氢速度比较缓慢,在 3 600 s 时间内吸氢的质量分数为 1.5%,然而合金通过在甲苯中球磨改性后,活化时,初次吸氢速率和最终的吸氢量都得到了明显的提高。球磨 10 h 和 15 h 的合金相对来说提高得不是很大,但是各自在 3 600 s 内的吸氢质量分数也分别达到了 2%、2.52%。球磨 20 h 的合金表现出非常优异的吸氢动力学性能,基本上在 1 000 s 就达到了饱和,其饱和吸氢量质量分数高达 3.95%,高于最常见的 Mg_2Ni 合金的饱和吸氢量,显示了较好的储氢性能。但是球磨 40 h 的合金的吸氢动

力学性能却比 20 h 的降低了很多,而且其饱和吸氢量也降低了。说明在甲苯中球磨 20 h 的合金最容易活化。

合金在经过 3 次吸放氢活化后测试了不同温度下的吸氢性能。图 4 是所有合金在 300 K(室温), 4.0 MPa 下的吸氢曲线。图 4 可以看出,随着球磨时间的增加,合金的吸氢动力学和吸氢量先快速地改善,球磨 10 h 和 15 h 的比没有球磨的铸态合金有很显著的提高,球磨 20 h 的合金表现得最为优异,其吸氢速率最快,且饱和吸氢量也最大,氢的质量分数达到了 3.85%,比铸态合金的吸氢量高 1.6%。但是继续增加球磨时间至 40 h 时合金的吸氢动力学性能和吸氢量却有所下降。

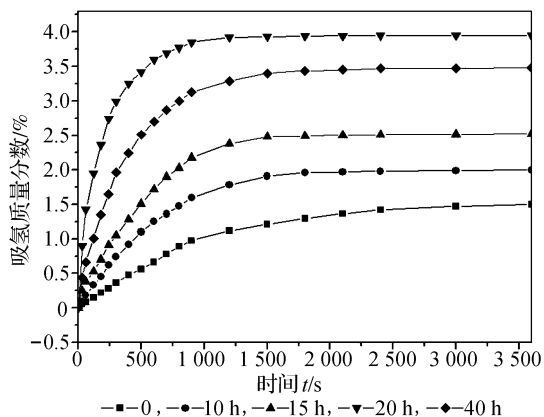


图 3 合金球磨改性后在 513 K, 4.0 MPa 的初次吸氢曲线

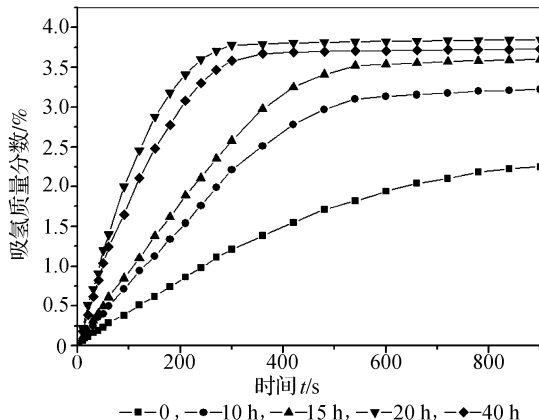


图 4 合金球磨改性后在 300 K, 4.0 MPa 的吸氢曲线

在 600 K, 4.0 MPa 测试了所有合金的吸氢曲线,结果如图 5 所示。整体来说合金在高温时表现出比较好的吸氢动力学性能,球磨后的合金基本上在 300 s 都已经趋于饱和,但是吸氢速率和饱和吸氢量还是有很大的差别。球磨 40 h 的合金在开始 60 s 内表现出最好的吸氢速率性能,但是随后却被球磨 20 h 的合金超过,后者在 200 s 的时候接近其吸氢饱和,最后吸氢质量分数达到 4.95%。球磨 15、10 h 的合金的吸氢动力学性能虽不及球磨 20 h 和 40 h,但是都比铸态合金有了较为明显的改善。

铸态合金在同样条件下虽然达到吸氢饱和需要的时间和球磨后的合金差别不是很大,但是吸氢量的差异非常明显,其饱和吸氢质量分数只有 4.19%。可见在甲苯中球磨能明显改善合金的吸氢性能,尤其是相同条件下的吸氢量得到明显的提高。从图 3~图 5 的比较还可以看出,球磨时间对合金的吸氢性能的改善明显趋势,随着球磨时间的增加,相同条件下合金的吸氢量有一个明显的提高,在 20 h 时其影响达到最大,也就是整体的吸氢速率最快和饱和吸氢量最大,继续增加球磨时间其改善作用反而开始略微下降。这可以从合金的微观结构和形貌的改变以及在球磨过程中甲苯和 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金发生的一系列的变化来理解。从图 1 可以知道,随着球磨时间的增加合金的 XRD 衍射峰值随时间的延长明显地降低而且衍射峰有逐渐宽化,同时合金有一定程度非晶化的趋势,而且非晶化的程度越来越强。非晶相对镁基储氢合金的吸氢性能改善比较有利。在球磨过程中球与合金之间不断的相互碰撞、金属粉末颗粒间相互折叠冷焊、原子间相互扩散,同时合金的粉末颗粒尺寸会发生不断的变化,晶格缺陷、界面增加。这些缺陷的增加对氢气在合金表面的吸附以及解离为氢原子、后续的氢原子进一步进入合金中提供了更多的通道^[7],使球磨后合金吸氢相对容易。

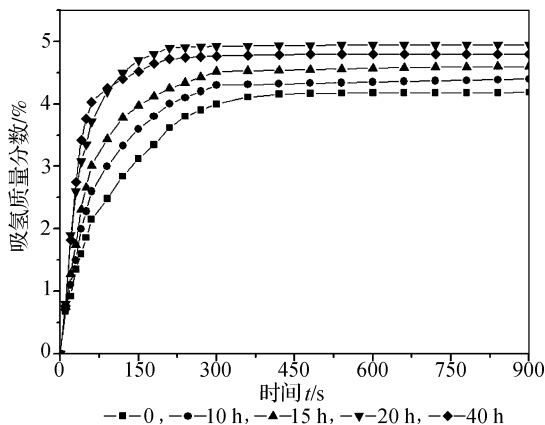


图 5 合金球磨改性后在 600 K, 4.0 MPa 的吸氢曲线

从图 2 球磨不同时间合金的扫描电镜照片可以看出:合金在甲苯中球磨的时候,合金的颗粒在 10 h 和 15 h 时变化很大,球磨 20 h 的合金的颗粒平均尺寸最小,继续增加球磨时间至 40 h 的时候部分合金开始出现明显的团聚。这可能是导致合金在球磨 20 h 的时候整体吸氢性能最好的原因之一,加上合金中形成的非晶相的增多使得合金易于在比较温和的条件下吸氢。此外很多研究已经报道了碱土金属和芳香族化合物可

以形成电子的施主与受主体系,这种电子络合体的存在使得氢在合金表面分解为氢原子变得容易,经过对有机芳香族化合物浸泡处理的一系列金属及合金的研究已经证明了这种 EDA 的广泛存在,同时也证明了该体系对材料表面性能的显著影响^[8-9]。甲苯中球磨后合金的吸氢性能得以改善也与这种电子络合体的作用密切相关,迟洪忠等^[10]究了 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 在苯中的球磨改性,发现球磨后合金的吸氢性能也得到了很好的改善。可以认为:球磨 20 h 后合金的有效比表面积最大,表面活性最大,吸氢量增加。同时颗粒尺寸的减小使得氢在合金中的扩散距离大大减小,避免了氢在已经形成的氢化物中的长程扩散,从而使吸氢动力学性能得到改善。晶界的增加使得单位时间内合金和氢气的接触机会多,同样对提高吸氢速率有益。

图 6 是球磨 20 h 的合金在不同温度下的吸氢曲线,可见其吸氢动力学性能得到了很好的改善,其在 323 K 和 373 K 下也表现出很优异的吸氢性能。而且其吸氢动力学也和大多数合金的相似。合金在 423 K 有最快的吸氢速率,这主要是热力学对合金的吸氢有密切的关系。但是温度的逐渐升高有助于合金吸氢量的增加。

图 7 是在甲苯中不同时间球磨后合金在 613 K 对 0.1 MPa 的放氢曲线。图 7 可以看出,球磨对合金的放氢性能的改善亦很明显,改善的趋势和合金在甲苯中球磨后吸氢表现出来的一样,都是随着球磨时间的增加改善性能都在增加,到 20 h 时达到最大,随后稍微下降。放氢是吸氢的逆反应,因此合金有效比表面积和表面能增加对放氢同样有利,此外合金非晶化的程度以及有机液体甲苯和合金之间形成的 EDA 体系对合金的放氢改善亦有很大的促进作用,这些因素的共同作用使得 20 h 球磨合金的放氢性能最为优异。在 900 s 的时间内合金总的放氢质量分数达到了 4.92%,显示了较好的吸放氢的可逆性,为合金的实际应用奠定了基础。

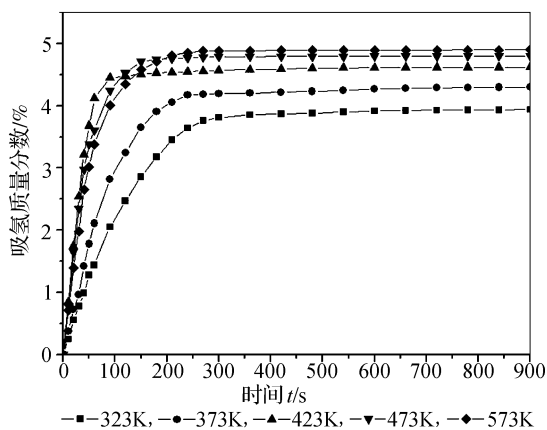


图 6 合金在甲苯中球磨 20 h 后吸氢速率曲线

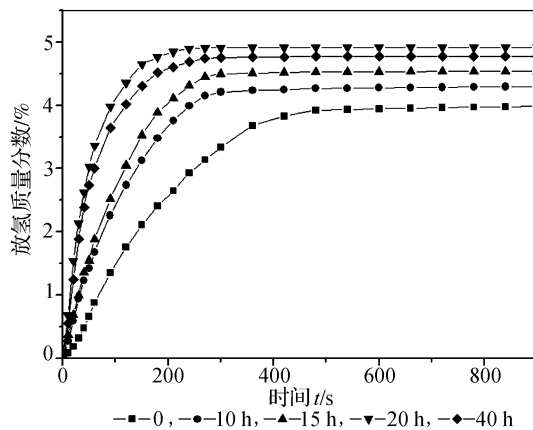


图 7 合金球磨改性后在 613 K, 0.1 MPa 的放氢曲线

3 结 语

在甲苯溶液中球磨 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金时,由于芳香族有机液体和 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金长时间的反复接触形成 EDA 体系,使得合金易于活化,同时由于在球磨过程中合金和钢球之间的不断碰撞,合金的颗粒粒径有效地减小,相应产生大量的变形和缺陷,使得合金的有效比表面积增加,增加了氢原子进入合金的通道。此外,随着球磨时间增加而增加的非晶相使球磨后合金的表面能增加,利于氢气在合金表面的解离,促进了吸氢速率,改善了吸氢动力学性能。这些因素的共同作用使得 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金的吸放氢性能随着球磨时间的增加发生显著的改变,合金的吸氢性能大大提高,放氢也相对容易。球磨 20 h 的合金表现出最为优异的吸氢性能,是其颗粒粒径、EDA 体系以及非晶相的数量等综合因素共同作用的直观表现。

参考文献:

- [1] Luo W, Ronnebro E. Towards a viable hydrogen storage system for transportation application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 404: 392-395.
- [2] Thallapally P K, Lloyd G O, Wirsig T B, et al. Organic crystals absorb hydrogen gas under mild conditions[J]. Chemical

- Communications, 2005, 42: 5272-5274.
- [3] Wang W, Chen C P, Chen L X, 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]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 339: 175-179.
- [4] Liu X. Thermal stabilization and hydrogen storage properties of $\text{Mg-40wt. \%Ti}_{0.28}\text{Cr}_{0.50}\text{V}_{0.22}$ composite prepared by mechanical milling[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 965-968.
- [5] Imamura H, Kawahigash M, Tsuchiya S. Exceptionally active magnesium for hydrogen storage: Solvated magnesium clusters formed in low temperature matrices[J]. Journal of the Less Common Metals, 1983, 95: 157-160.
- [6] Selvam P, Viswanathan B, Swamy C S, et al. Magnesium and magnesium alloy hydrides[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1986, 11: 169-192.
- [7] 肖学章, 陈长聘, 王新华, 等. 非晶 Mg-Fe 复合物的机械球磨制备及其电化学储氢特性[J]. 物理化学学报, 2005, 21(5): 567-568.
- [8] Bogdanovic B, Spliethoff B. Active $\text{MgH}_2\text{-Mg}$ -systems for hydrogen storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1987, 12: 863-873.
- [9] Imamura H, Sakasai Y, Kajii Y J. Hydrogen absorption of Mg-Based composites prepared by mechanical milling: factors affecting its characteristics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 232: 218-223.
- [10] 迟洪忠, 陈长聘, 陈立新. 苯溶液中球磨 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 合金的储氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1374-1375.

Hydrogen Storage Properties of $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ Alloy Modified by Ball Milling in Toluene

WANG Lun^a, GUO Shao-yi^a, GAO Lin-hui^b, PEI You-bin^a

(Zhejiang Sci-Tech University, a. School of Machinery & Automation;
b. Materials Engineering Center, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The hydrogen storage alloy of $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ is modified by ball-milling in the toluene to enhance its hydriding/dehydriding properties. The results show that increasing the milling time the hydriding/dehydriding properties of the alloy is enhanced dramatically, and 20 h-milled alloy show the best properties. In the initial cycle, it can absorb 3.95 wt. % hydrogen at 513 K. Even at room temperature (about 300 K) it can absorb 3.85 wt. % hydrogen after being activated for three times. And at 613 K it can desorb 4.92 wt. % hydrogen within 900 seconds to 0.1 MPa. The XRD and SEM analysis indicates that after milling the particle size of the alloy becomes smaller, and parts of the alloy are amorphized to some extent, which makes the alloys easier to be activated. Furthermore, toluene can modify magnesium-based $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ alloy by formation of the EDA(electro donor-acceptor) complexes when milling. These factors altogether make the alloy show much better hydrogen storage properties after being modified by ball milling in toluene for 20 h.

Key words: magnesium based alloy; ball milling; hydrogen storage alloy; toluene; kinetics

(责任编辑: 杨元兆)