

叶小球, 桑 革

(中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

摘要 采用机械合金化方法合成了 Mg-54.7%Ni-x%Pd(x=0,3,10,质量百分比)贮氢材料。通过 X 射线衍射分析(XRD)和贮氢性能测试,研究了 Pd 含量对 Mg-Ni 合金相形成及贮氢性能的影响。XRD 分析表明,在 0.30MPa 的氩气气氛下球磨 30h 后,粉末没有形成合金相;但在 523K 吸氢时,Mg-54.7%Ni-x%Pd(x=0,3)与氢气反应均生成了大量的 Mg_2NiH_4 ,而 Mg-54.7%Ni-10%Pd 的氢化物中大部分为 MgH_2 ,只形成了少量的 Mg_2NiH_4 。贮氢性能测试结果表明,所制备的材料在 473K 无需活化即可吸氢;同 Mg-54.7%Ni-x%Pd(x=0,10)相比,Mg-54.7%Ni-3%Pd 吸放氢速度最快,可逆贮氢容量最大(2.82%,质量百分比)。

关键词 机械合金化 Mg-Ni 合金 Pd

Effect of Pd Content on the Phase Formation and Hydrogen Storage Properties of Mg-Ni Based Hydrogen Storage Alloy

YE Xiaoqiu, SANG Ge

(China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621900)

Abstract Hydrogen storage materials Mg-54.7%Ni-x%Pd(x=0,3,10,mass ratio) mixture are synthesized by mechanical alloying. The effect of Pd content on the phase formation and hydrogen storage properties of Mg-Ni based hydrogen storage alloy is investigated by XRD and measuring apparatus for hydrogen storage properties. XRD analysis indicates that after ball milling for 30hours under 0.30MPa argon pressure, the powders didn't transform to alloys, but when reacting with hydrogen at 523K, Mg-54.7%Ni-x%Pd(x=0,3) transforms to a lot of Mg_2NiH_4 while the hydrides of Mg-54.7%Ni-10%Pd are composed of MgH_2 and a small quantity of Mg_2NiH_4 . The results of hydrogen storage properties measured show that the obtained materials can absorb hydrogen at 473K without activation. Comparing with Mg-54.7%Ni-x%Pd(x=0,10), Mg-54.7%Ni-3%Pd has the fastest speed of hydriding and dehydriding and the most reversible storage capacity (2.82%, mass ratio).

Key words mechanical alloying, Mg-Ni alloys, Pd

Mg-Ni 基贮氢合金因具有贮氢容量大、解吸等温线平坦、资源丰富、价格便宜等优点,近年来成为贮氢材料研究的热点。但活化困难、吸放氢温度高、速率慢等缺点严重阻碍了该类贮氢合金走向实用化。为改善 Mg-Ni 基贮氢合金的吸放氢性能,当前的研究工作主要集中在 Mg-Ni 基合金的纳米化、多元化、复合化及掺杂改性方面^[1~4]。其中贵金属掺杂对改善 Mg-Ni 基贮氢合金的吸放氢动力学性能具有显著的作用^[3,4]。因此,本实验通过在 0.30MPa 氩气保护下的玛瑙罐中球磨,制备了不同 Pd 含量的 Mg-Ni 基贮氢材料,并研究了 Pd 含量对 Mg-Ni 合金相形成及贮氢性能的影响。

1 实验

实验所用原材料为:纯度为 99.5%,粒度为 300 目的 Mg 粉、Ni 粉和 Pd 粉。机械球磨采用的球磨机型号为 QM-1SP2 型。

实验过程为:将原材料 Mg 粉和 Ni 粉以 2:1 的摩尔比(质量比为 45.3:54.7)混合后分别加入不同质量百分比的 Pd 粉(x%Pd, x=0,3,10),每次实验试样总重为 2.5000g;以 10:1 的球料比将球磨和试样装入 100ml 的球磨罐中,球磨机转速设

为 450r/min,球磨时间设为 30h。为考察不同材质磨罐和磨球对球磨过程的影响,首先采用不锈钢磨罐和磨球进行球磨。实验发现,在 0.30MPa 的氩气气氛下球磨 30h 后粉末全部粘附在罐壁和磨球表面,后续的性能测试实验无法进行。因此采用玛瑙罐代替不锈钢罐进行球磨,粉末粘附现象基本得到控制,所制备的材料在 473K 无需活化即可快速吸氢。

应用 X 射线衍射仪(X'pert Pro)对材料进行相结构分析。在自行设计的充放氢装置上进行贮氢性能测试。该装置可同时收集压力、温度、真空度等数据。

2 结果和讨论

2.1 相结构分析

图 1 给出了试样在 0.30MPa 氩气气氛下不同时间球磨后的 XRD 谱图。同球磨前相比,Mg-54.7%Ni 球磨 30h 后,Mg 峰强度显著减弱,Ni 峰强度增强,峰形发生宽化,但没有形成合金相,如图 1(a)、(b)所示。随 Pd 含量的增加,Pd 的衍射峰增强,Mg 的衍射峰进一步减弱,当 Pd 含量增加到 10%时,XRD 谱图中只能观察到 Mg 的最强峰,如图 1(c)、(d)所示。图 2 为球磨 30h 后粉末在 523K 饱和吸氢后的 XRD 谱图。分析表明,

在 523K 饱和吸氢时, Mg-54.7%Ni-x%Pd (x=0, 3) 与氢反应形成了大量单斜结构的 Mg_2NiH_4 (monoclinic); 而 Mg-54.7%Ni-10%Pd 的氢化物中大部分为 MgH_2 , 只形成了少量的 Mg_2NiH_4 (monoclinic)。

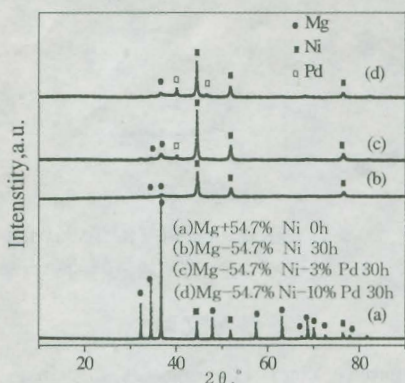


图 1 球磨前后粉末样品的 XRD 谱图

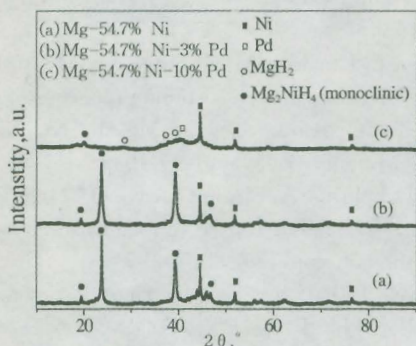


图 2 球磨 30h 后粉末氢化物的 (523K) XRD 谱图

以上实验结果表明, 在氩气气氛下的玛瑙罐中球磨 30h 后, Mg、Ni 和 Pd 混合粉末没有形成合金相; 但球磨后的粉末在 523K 吸氢时, 有 Mg_2NiH_4 (monoclinic) 相生成。由此可以推断, 在升温吸氢过程中 Mg 粉和 Ni 粉之间发生固相反应生成了 Mg_2Ni 相, Mg_2Ni 与 H_2 反应形成 Mg_2NiH_4 ; Pd 含量为 3% 时, 不影响 Mg_2Ni 相的形成, 但当 Pd 含量增加到 10% 时, 由于大量 Pd 弥散分布在粉末中, 严重阻碍了 Mg 粉与 Ni 粉之间的固相扩散反应, 因此只形成了少量的 Mg_2Ni 相。

2.2 热力学性能

氢化物生成热力学特征常用压力-组成等温线 (pressure-composition isotherms, 即 p-c-T 曲线) 描述。从图 3 可以看出, Mg-54.7%Ni-x%Pd (x=0, 3, 10) 贮氢材料的 p-c-T 曲线有明显的 α 相 (固溶体) 区、坪台 (α 相、 β 相共存) 区、 β 相 (氢化物相) 区, 这与典型金属氢化物的 p-c-T 曲线特征相符。

其中, p-c-T 曲线 α 相区的吸氢容量与平衡氢压的平方根之间满足线性关系, 即符合 Sieverts 固溶规律, 如图 4 所示 (压强单位 kPa); p-c-T 曲线坪宽较长, 且较为平坦, 在坪台区合金的吸氢容量随平衡压力的缓慢增大而显著增加; 而在 β 相区域, 随平衡压力的显著增大, 合金的吸氢容量增加缓慢。

此外, Mg-54.7%Ni-x%Pd (x=0, 3, 10) 的 p-c-T 曲线随 Pd 含量的不同还呈现出以下特点: 吸氢坪台压随 Pd 含量增加而增加, 而放氢坪台压随 Pd 含量增加先增加后降低, 具体数据如表 1 所示; 从 p-c-T 曲线上看, Mg-54.7%Ni-3%Pd 的贮氢容量明显高于 Mg-54.7%Ni-x%Pd (x=0, 10) 的贮氢容量。

纯 Mg_2NiH_4 和 MgH_2 在 573K 的放氢平衡压分别为 0.32MPa 和 0.18MPa^[5], 与本实验值相差较大。在排除系统漏气及其它误差的前提下, 可以认为造成这种差距的原因与球磨过程和 Pd 催化相的添加有关。

表 1 573K 吸放氢坪台压 (P_{eq})

Mg-54.7%Ni-x%Pd	吸氢	P_{eq} , MPa	放氢
x=0	0.34		0.21
x=3	0.43		0.28
x=10	0.49		0.26

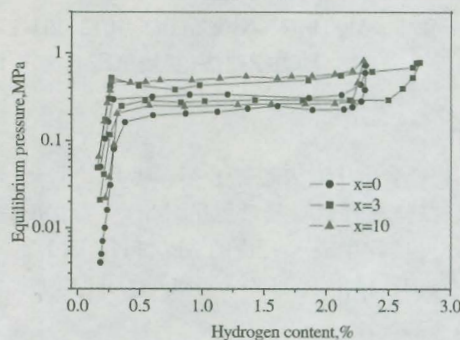


图 3 Mg-54.7%Ni-x%Pd (x=0, 3, 10) 的 p-c-T 曲线

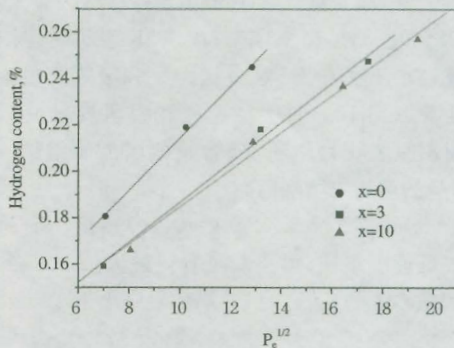


图 4 Mg-54.7%Ni-x%Pd (x=0, 3, 10) 的 α 相区吸氢容量与平衡氢压的关系

2.3 动力学性能

图 5(a) 为 Mg-54.7%Ni-x%Pd (x=0, 3, 10) 贮氢材料在 1.17MPa、473K 第一次吸氢时的动力学曲线。实验表明: 在 473K 材料无需活化即可吸氢; Mg-54.7%Ni-3%Pd 吸氢速率最快, 其次为 Mg-54.7%Ni-10%Pd, Mg-54.7%Ni 吸氢速率最慢, 因为通入氢气后 10min, Mg-54.7%Ni-x%Pd (x=0, 3, 10) 吸氢质量分数分别为 1.78%、2.33% 和 2.05%。而在 573K 时, 吸氢速率随 Pd 含量的变化呈现出另外一种趋势, 即 Mg-54.7%Ni-3%Pd 吸氢速率最快, 其次为 Mg-54.7%Ni, Mg-54.7%Ni-10%Pd 吸氢速率最慢, 这从图 5(b) 中曲线的斜率变化可以看出。对比图 5(a) 和 (b) 还可以发现, 相同材料随温度升高, 吸氢速率和吸氢容量均增加。图 6 为 3 种材料在 573K 向固定容器放氢时的动力学曲线。从图 6 可以看出, 添加 Pd 后材料的放氢速率加快, 材料中氢的滞留量更少。吸放氢动力学性能的改善归因于机械合金化过程中多相纳米晶复合材料的合成。已有研究表明, Pd 对 Mg-Ni 基贮氢材料具有良好的吸放氢催化效果^[3,4]。本实验进一步表明, 同未添加 Pd 的材料相比, 当 Pd 含量增加到 10% 时, 材料在 573K 时的吸氢速率和吸氢容量反而下降, 因此适宜的 Pd 添加量应控制在 10% 以内。

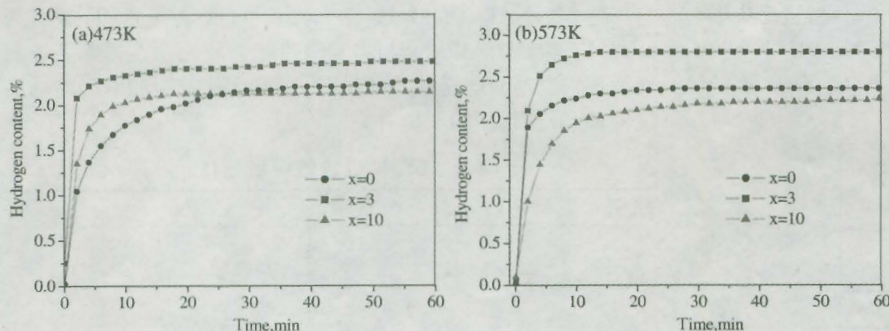


图5 Mg-54.7%Ni-x%Pd(x=0、3、10)在不同温度下的吸氢动力学曲线(初始氢压 $P_0 = 1.17\text{MPa}$)

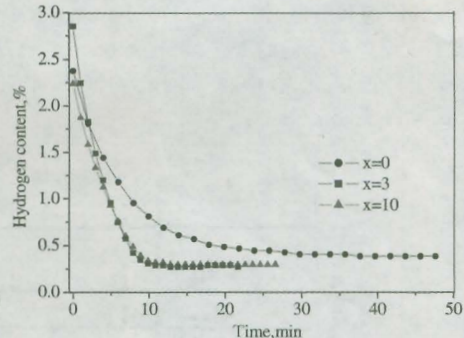


图6 Mg-54.7%Ni-x%Pd(x=0、3、10)在573K放氢时的动力学曲线

3 结论

(1)用机械合金化方法制备了Mg-54.7%Ni-x%Pd(x=0、3、10)贮氢材料;在升温吸氢过程中,Mg-54.7%Ni-x%Pd(x=0、3)与氢气反应均生成了大量的 Mg_2NiH_4 ,而Mg-54.7%Ni-10%Pd的氢化物中大部分为 MgH_2 ,只形成了少量的 Mg_2NiH_4 。

(2)Mg-54.7%Ni-x%Pd(x=0、3、10)贮氢材料在473 K无需活化即可吸氢,通入氢气后10min,3种材料的吸氢质量分数分别为1.78%、2.33%和2.05%;在573K吸氢时,同未添加Pd的材料相比,Pd含量为3%时吸氢速率和吸氢容量均增加,但当Pd含量增加到10%时吸氢速率和吸氢容量反而下降;在573K时,材料吸氢平台压随Pd含量的增加而增加,放氢平台压随Pd含量的增加先增加后减小。

(3)与Mg-54.7%Ni-x%Pd(x=0、10)相比,Mg-54.7%Ni-3%Pd吸放氢速度最快,可逆贮氢容量最大(2.82%),因此,从储氢效率和成本考虑,适宜的Pd添加量应小于10 wt%。

参考文献

- 1 Yang Huabin, Yuan Huatang, et al. Characteristics of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}$ (M= Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) alloys after surface treatment [J]. J Alloys Comp, 2002, 330-332: 640
- 2 Grigorova E, Khristov M, Khruassanova M, et al. Effect of additives on the hydrogen sorption properties of mechanically alloyed composites based on Mg and Mg_2Ni [J]. Int J Hydrogen Energy, 2005, 30(10): 1099
- 3 Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen J O. Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg_2Ni formed by mechanical alloying [J]. J Alloys Comp, 1997, 217: 295
- 4 Janot R, et al. Fast hydrogen sorption kinetics for ball-milled Mg_2Ni alloys [J]. J Phys Chem Solids, 2004, 65: 529
- 5 Reilly J J, Wiswall R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 [J]. Inorganic Chem, 1968, 7(11): 2254

(责任编辑 张明)