

高能球磨在 $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x/Mg$ 体系中诱发的 固态反应及纳米相复合储氢合金的形成*

朱文辉 朱敏 罗堪昌 车晓舟 李祖鑫

(华南理工大学机电系, 广州 610641)

摘要 借助 X 射线衍射及透射电镜研究了 $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x/Mg$ 混合粉末在高能球磨过程中的相变及其结构变化, 证实高能球磨过程中 $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x$ 与 Mg 之间发生了固态反应, 并最终形成了纳米相复合结构. 通过精确测定点阵常数和用 Miedema 方法估算反应的生成热, 给出了可能的固态反应的反应式. 吸氢特性测定表明球磨制备的纳米相复合储氢合金有较好的性能. 通过对球磨后再退火的样品进行分析, 进一步研究了所获得纳米相复合结构稳定性及其相变.

关键词 储氢合金, 机械合金化, 纳米晶材料

中图分类号 TB331, TF123.7

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)05-0541-05

MECHANICAL ALLOYING INDUCED SOLID STATE REACTION AND FORMATION OF NANO-PHASE COMPOSITE HYDROGEN STORAGE ALLOYS IN $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x/Mg$ SYSTEM

ZHU Wenhui, ZHU Min, LUO Kanchang, CHE Xiaozhou, LI Zuxin

Department of Elec-Mechanics, South China University of Technology, Guangzhou 610641

Correspondent: ZHU Min, Tel: (020)87114501, Fax: (020)87114484, E-mail: memzhu@scut.edu.cn

Manuscript received 1998-10-26, in revised form 1999-02-05

ABSTRACT X-ray diffraction and TEM analysis were used to study the phase transition and microstructure variation of $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x/Mg$ powder mixture in the process of high energy milling. The experiment results proved that the solid state reaction took place between $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x$ and Mg during milling and nano-phase composite structure was formed. By accurate lattice constant measurement and estimation of the formation heat, a mechanism of solid state reaction was proposed. Furthermore, structure variation of the nano-phase composite obtained by milling in the annealing process was also investigated. The measurement of hydrogen absorption properties proved that the properties of nano-phase composite hydrogen storage alloy prepared by ball milling are better than the conventional MmM_5 alloy.

KEY WORDS hydrogen storage alloys, mechanical alloying, nanocrystalline material

机械合金化 (MA) 方法制备的贮氢合金常表现出一些独特的性能特点: (1) 良好的活化性能与动力学特性, 例如, Chu 等人^[1]发现用 MA 法合成的 Fe-Ti 合金只需进行一次活化即可在 30 °C 迅速吸氢; MA 可使 Mg_2Ni 合金吸氢的温度大大降低^[2,3]; (2) 合金的平台压力、斜率及吸氢量也因球磨条件的变化而改变, 例如, Zaluski 等人^[4]

发现用 MA 法制备的 Fe-Ti 储氢合金与退火处理后的合金相比, 前者的氢溶解度有所下降, PCI 曲线的平台的倾斜度加大. MA 制备的储氢合金表现出的新的特点主要是与 MA 在合金中引入的纳米晶结构有关. 近年来用 MA 法将不同体系的贮氢合金制备成纳米复合贮氢合金的研究受到高度重视, 由于 MA 制备的纳米复合储氢合金中极高的界面密度, 它可能会表现出与简单的机械混合物不同的、更好的特性, 例如, Gross 等人^[5]用 MA 法把质量分数为 66% 的 La_2Mg_{17} 及 33% 的 $LaNi_5$ 进行球磨, 发现能够大大提高 La_2Mg_{17} 的吸 / 放氢动力学. $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x$ 系合金具有吸 / 放氢动力学特性较好、活性高的特点, Mg 系合金则有贮氢量大的优点. 曾有研究者采用烧结法^[6]和

* 国家自然科学基金 59671028、广东省自然科学基金和国家教委优秀青年教师基金资助项目

收到初稿日期: 1998-10-26, 收到修改稿日期: 1999-02-05

作者简介: 朱文辉, 男, 1967 年生, 博士生

熔炼法^[7]将二者制备成复合储氢合金,并在一定程度上改善了性能.但关于 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_x/\text{Mg}$ 纳米晶复合贮氢合金的制备、结构与性能尚有待进一步研究.文献[8]报道了高能球磨参数、材料组分对 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_x/\text{Mg}$ 纳米相复合贮氢合金的形成过程的影响.本文进一步研究了球磨在 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_x/\text{Mg}$ 中诱发的固态反应及制备的纳米相复合贮氢合金的性能.

1 实验方法

将熔炼的 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_x$ 合金(以下简称为 MmM_5)粉碎至 1—2 mm 与纯度为 99.7%、粒度为 100 目的 Mg 粉按一定的重量比混合,装入密封的不锈钢罐中进行高能球磨,球粉比按 10:1,所用球磨机为 Fritsch P-5 型.退火处理采用真空退火,真空度为 5×10^{-3} — 7×10^{-3} Pa,保温 0.5 h 后随炉冷却. X 射线衍射在 Rikaku D/MAX-RC 衍射仪上进行,采用 $\text{Cu } K_\alpha$ 辐射,点阵常数的精确测定采用内标法,标样为 Si.透射电镜分析在 JEOL-100CX 上进行,电镜样品制备方法是先通过电镀将球磨得到的粉末与 Cu 共沉积,然后用离子减薄,将沉积的薄膜制成可供电镜观察的样品.储氢合金的 PCI 曲线及动力学性能由 D08 型气体质量流量计(精度 2%F.S.)进行计量,配合 0.4 级压力表及自制的配套装置来测定.

2 实验结果

2.1 组元相在球磨过程中的变化

图 1 为 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_x-30\text{Mg}$ (质量分数,下同)混合粉末不同球磨时间的 X 射线衍射图.可见,

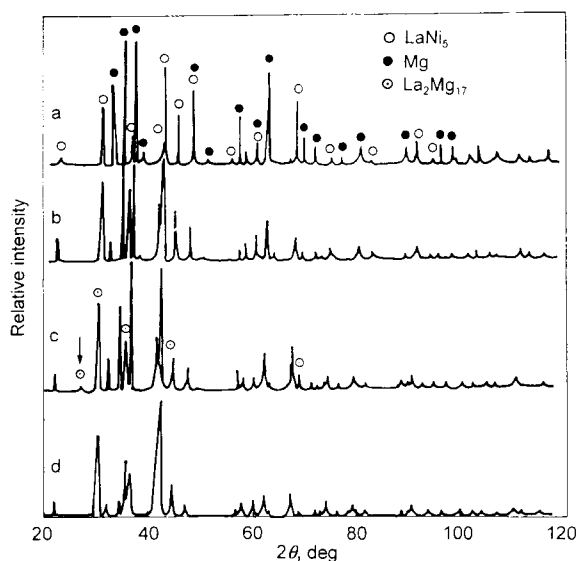


图 1 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_x-30\text{Mg}$ 混合粉末球磨不同时间后的 X 射线衍射图

Fig.1 The X-ray diffractograms of $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_x-30\text{Mg}$ powder mixture milled for different times
(a) 0.5 h (b) 2 h (c) 8 h (d) 20 h

LaNi_5 相(考虑到合金的成分,该相应为 MmM_5 ,以下简称为 LaNi_5)及 Mg 的衍射峰宽度也随着球磨的进行而变宽,说明它们晶粒尺寸减小,内应变增加.应用 Hall-Willisonson 方法,根据衍射峰的宽化估算出 LaNi_5 及 Mg 相的晶粒尺寸和微观应力随着球磨时间的变化规律如图 2 所示,可见随着球磨时间的增加,晶粒尺寸在球磨的初始阶段迅速减小,球磨几个小时后晶粒尺寸变化趋于平缓,在球磨 20 h 时, LaNi_5 和 Mg 的晶粒尺寸分别为 23 和 16 nm.平均内应变的变化则较为平缓,球磨 20 h 时 LaNi_5 和 Mg 的平均内应变约为 0.3%.

2.2 球磨过程中诱发的固态反应

由图 1 还可以看到随球磨的进行 Mg 的衍射峰强度相对于 LaNi_5 相的衍射峰强度明显降低,球磨 8 h 后,有一个新的衍射峰出现(见图 1 中谱线 c 箭头所指处),并且,有一些峰的高度也有比较大的增加,经标定确定新出现的峰及强度回升的峰均对应于 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ (鉴于合金中用的是混合稀土,该相应为 $\text{Mm}_2\text{Mg}_{17}$,以下简称为 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 相), $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 相的出现表明在球磨过程中发生了固态反应.虽然 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 相的衍射峰强度比 LaNi_5 及 Mg 的低,但其相对衍射强度为 15 的峰(见图 1 中箭头所指处)已明显可见,说明已有一定量的 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 形成,新出现的衍射峰随球磨的进一步进行又趋于降低,这可能是由于随球磨的进行,晶粒细化及缺陷的增加导致漫散射的增加而引起的.出于同样的原因, LaNi_5 和 Mg 的衍射峰强度也有一定程度的降低.透射电镜分析进一步证实了 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 相的存在.图 3a, b 是球磨 20 h 的 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_x-10\text{Mg}$ 混合粉末在透射电镜下的形貌及对应的电子衍射图,由对图 3b 进行标定可知样品中的组成相有 LaNi_5 , Mg, $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$.图 3c, d 分别是用 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 相及 LaNi_5 相的衍射成的暗场像,可见 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 相及 LaNi_5 相的晶粒尺寸约为 10 nm,

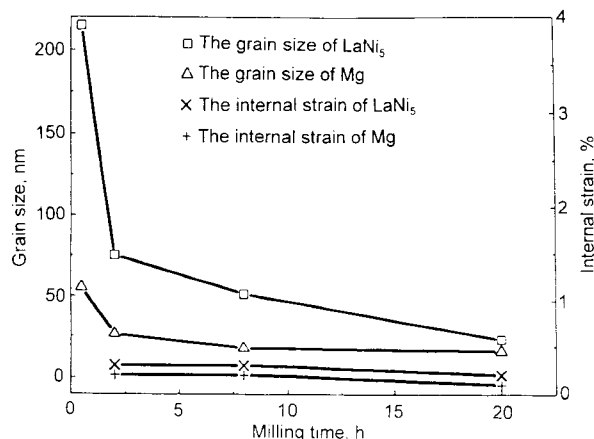


图 2 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_x-30\text{Mg}$ 中的 LaNi_5 , Mg 相的平均晶粒尺寸及微观内应变随球磨时间的变化

Fig.2 The dependence of average grain size and atomic level strain of LaNi_5 and Mg phase on milling time in $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_x-30\text{Mg}$ powder

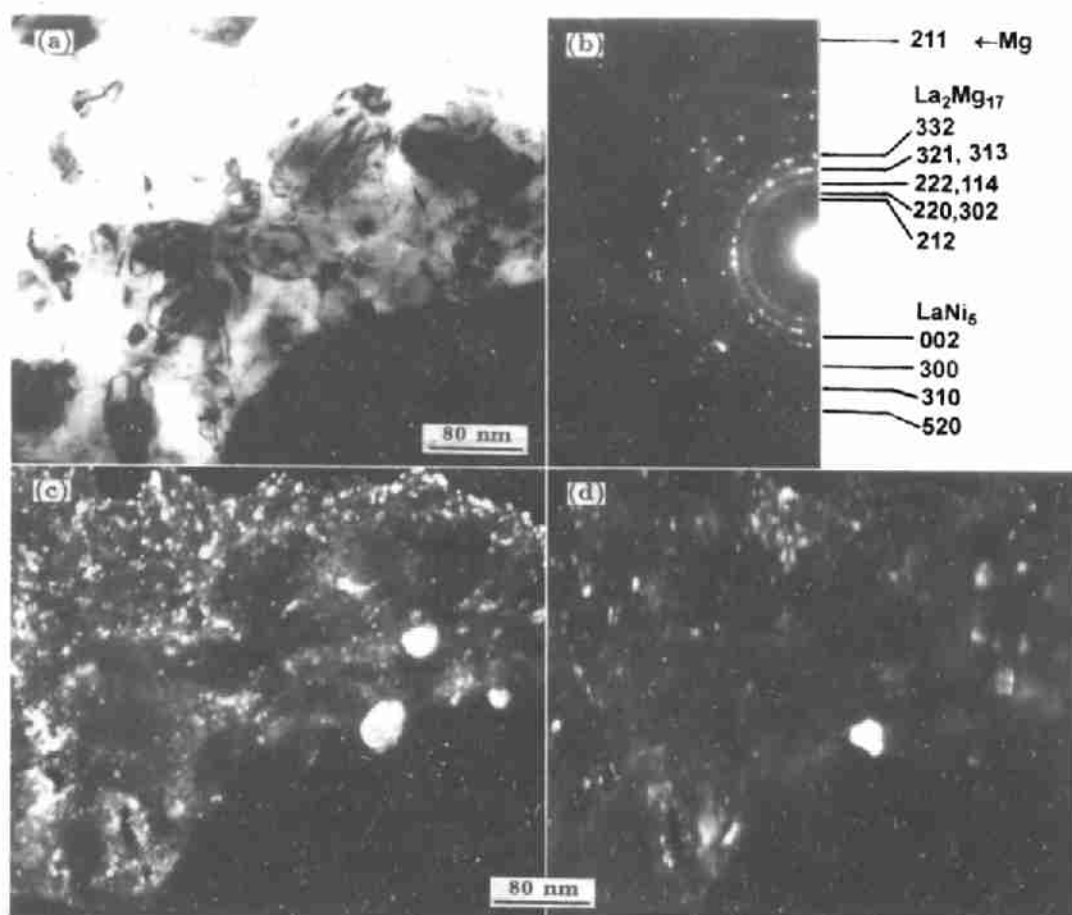


图3 球磨 20 h 的 $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x-10Mg$ 复合粉的 TEM 形貌及电子衍射图

Fig.3 Morphology and electron diffraction pattern of $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x-10Mg$ specimen obtained by milling for 20 h

- (a) bright field image (b) electron diffraction pattern
 (c) dark field image formed by 222,114 reflection of La_2Mg_{17} phase
 (d) dark field image formed by 300 reflection of $LaNi_5$ phase

这与 X 射线衍射的结果基本一致。此外，暗场分析还表明上述组成相的分布均匀弥散，形成了纳米相复合结构。

2.3 球磨得到的纳米复合结构在退火过程中的转变

为了解高能球磨对 $LaNi_5-Mg$ 体系中发生的固态反应的作用以及球磨得到的纳米复合结构在退火过程中的转变，分别对球磨 0.5 h (代表一般的机械混合) 和球磨 20 h 后的 $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x-30Mg$ 的粉末在相同条件下退火 (400 °C, 保温 0.5 h 后随炉冷却)，图 4a, b 分别是球磨 0.5 h 和球磨 20 h 后退火的样品的 X 射线衍射图。比较图 4a, b 可见，球磨 0.5 h 的样品退火后仍只有 $LaNi_5$ 和 Mg 两相存在，而球磨 20 h 的样品退火后则有较多的 La_2Mg_{17} , Mg_2Ni 相出现，这说明充分的高能球磨是 $LaNi_5$ 与 Mg 发生固态反应的先决条件。究其原因就是充分的球磨后，Mg 与 $LaNi_5$ 相都细化到纳米尺度，两相之间有高密度的界面与相界面，这为 Mg 与 $LaNi_5$ 相之间发生固态反应创造了

必要的热力学与动力学条件。

2.4 MmM_5/Mg 纳米相复合贮氢合金的吸氢性能

选取熔炼的 MmM_5 合金与球磨制备的 MmM_5/Mg 纳米复合贮氢合金进行吸氢对比实验，结果表明球磨制备的 MmM_5/Mg 纳米相复合贮氢合金的储氢性能较好。首先球磨制备的 MmM_5/Mg 纳米相复合贮氢合金不需活化处理，在第一次加氢时就能马上吸氢。而熔炼的 MmM_5 合金需要进行适当的活化处理。这显然是由于球磨制备的纳米复合贮氢合金中存在大量的界面，极大的提高了合金的活性。此外， MmM_5/Mg 纳米相复合贮氢合金与熔炼的 MmM_5 合金的吸氢 PCI 曲线也明显不同。图 5 给出了球磨 20 h 制备的 MmM_5-30Mg 纳米相复合贮氢合金和熔炼的 MmM_5 合金在室温下的吸氢 PCI 曲线。比较二者的 PCI 曲线可以看出两个明显的差异：第一， MmM_5/Mg 纳米相复合贮氢合金的 PCI 曲线上出现两个平台，其中压力较低的平台与熔炼

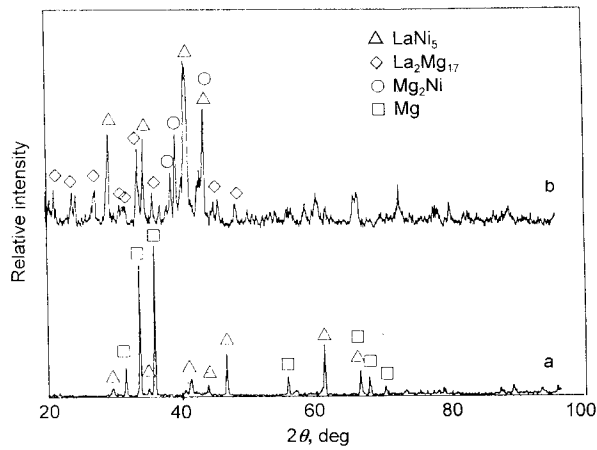


图4 球磨 0.5 和 20 h 的 $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x-30Mg$ 粉末在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 0.5 h 后的 X 射线衍射图

Fig.4 The X-ray diffractograms of $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x-30Mg$ powders annealed at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 0.5 h after milled for 0.5 h (a) and 20 h (b)

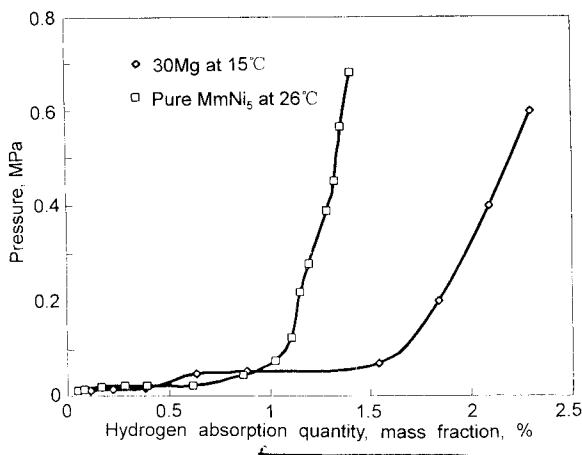


图5 球磨 20 h MmM_5-30Mg 复合储氢合金及熔炼的 MmM_5 合金在室温下的吸氢 PCI 曲线

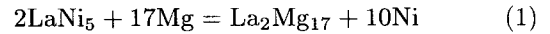
Fig.5 Hydrogen absorption PCI curves for the MmM_5-30Mg composite hydrogen storage alloy prepared by milling for 20 h and MmM_5 prepared by melting

的 MmM_5 合金的平台基本一致；第二，储氢量显著增加， MmM_5-30Mg 储氢合金的最大吸氢量约是熔炼合金的 1.5 倍。以上两点结果表明，高压平台的出现与吸氢量的增加是与 Mg 的加入相对应的，这说明在球磨制备的 MmM_5/Mg 纳米复合储氢合金中 Mg 参与了吸氢。但是 Mg 并不一定是以纯 Mg 的状态参与吸氢，因为前面曾经提到球磨后生成了一定量的 La_2Mg_{17} 相，而该相也是具有良好吸氢能力的相。因此，Mg 究竟以何种方式参与吸氢反应尚有待深入研究。无论如何，上述的结果已表明球磨制备的 MmM_5/Mg 纳米复合储氢合金具有单一的储氢合金所不具备的一些新性能。与烧结法制备的储氢合金^[6]相比，球磨制备的纳米复合储氢合金的动力学特性有明显的改善。这一方面是因为纳

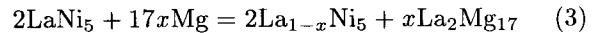
米相复合结构中极高密度的界面（包括晶界与相界），从而使材料的活性显著提高，另一方面是因为在纳米复合相结构中不同特性的吸氢相之间有高密度的界面，使得不同相之间发生相互作用，从而使各自的吸氢特性发生变化并表现出新的性能。

3 讨论

实验结果证实了在球磨过程中发生了固态反应并导致 La_2Mg_{17} 相生成，在 $LaNi_5-Mg$ 体系中至少有如下二种情形：一种可能是部分 $LaNi_5$ 分解后与 Mg 发生反应，即



另一种可能是 $LaNi_5$ 相中的少量 La 原子脱离出来与 Mg 反应生成 La_2Mg_{17} 相，同时使 $LaNi_5$ 相变成偏离平衡成分的 $La_{(1-x)}Ni_5$ 相，即



现对上述三种可能的反应进行的可能性作一判断，首先求出反应的生成热，由文献 [9] 得知实验测得的 $LaNi_5$ 和 Mg_2Ni 的生成热分别为 -126 和 -39 kJ/mol ， $La_{(1-x)}Ni_5$ 和 La_2Mg_{17} 的生成热未查到实验值，按 Miedema^[9] 的理论估算

$$\Delta H = c_A f_B^A \cdot \frac{V_A^{2/3}}{(n_{ws}^{-1/3})_A} [P(\Delta\varphi^*)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - R^*] \quad (4)$$

其中 c_A 为组元 A 的原子浓度， f_B^A 为与 A, B 组元的浓度有关的值， V_A 为组元 A 的摩尔原子体积， $(n_{ws}^{-1/3})_A$ 为 A, B 组元的 Wigner-Seitz 晶格电子浓度的 $-1/3$ 次方的平均值， P 及 Q 为常数， $\Delta\varphi^*$ 为两种组元的电负性之差， Δn_{ws} 为两种金属的 Wigner-Seitz 晶格电子浓度在边界处的差， R^* 是与非过渡族金属有关的值。

由式 (4) 可求得 La_2Mg_{17} 、 $La_{(1-x)}Ni_5$ 的标准状态下的生成热分别为 -79.46 、 -133.3 kJ/mol (取 $x=0.05$)。据此可求出反应式 (1) - (3) 的生成热分别是 172.5 、 -217.5 和 -18.6 kJ/mol ($x=0.05$)。显然，反应 (1) 不能向右进行，这与实验中没有观察到 Ni 的存在相吻合。反应 (2) 和 (3) 均可向右进行，如果 La_2Mg_{17} 相的形成是按反应 (3) 进行，则球磨过程中 $LaNi_5$ 相的点阵常数应该减小，因为 La 的原子半径 (0.187 nm) 大于 Ni 的原子半径 (0.125 nm)^[10]，当 $LaNi_5$ 相中的部分 La 原子在球磨过程脱离原来的晶格与 Mg 形成 La_2Mg_{17} 相时， $LaNi_5$ 中的 La 原子的分数减少，就会导致晶格收缩。为证实这点用硅内标法精确测定含 30%Mg 的复合粉中 $LaNi_5$ 的点阵常数随球磨时间的变化，结果如图 6 所示。可见，随着球磨时间的增加， a, c 值

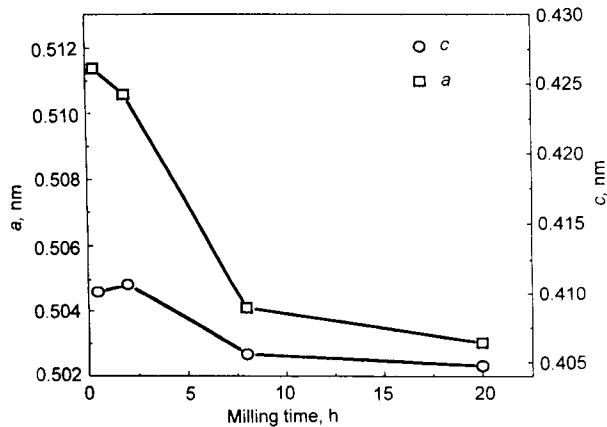


图 6 $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x-30Mg$ 中 $LaNi_5$ 相的点阵常数 a 和 c 值随球磨时间的变化

Fig.6 The dependence of lattice constant of $LaNi_5$ phase in the $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x-30Mg$ powder on time of milling

逐渐下降。虽然在球磨的样品中没有观察到 Mg_2Ni 相，但并不排除反应 (2) 在球磨过程中也发生，因为反应生成的 Mg_2Ni 相很可能在球磨过程中转变为非晶，而其数量又有限，在 X 射线衍射图和电子衍射图上未能显示。然而，经实验证明，球磨 20 h 的样品退火后有一定量的 Mg_2Ni 相生成，这可看作在球磨过程中发生反应 (2) 的一个旁证。

4 结论

实验结果表明，在球磨过程中 Mg 部分地与 MmM_5 发生了固态相变生成了 La_2Mg_{17} 。点阵常数的精确测定表明，随着球磨时间的增加， $LaNi_5$ 相的晶格发生收缩，这是由于球磨过程中 $LaNi_5$ 相中的部分 $La(Mm)$ 原子脱

离出来与 Mg 发生反应生成 La_2Mg_{17} 相。球磨 20 h 的 $MmNi_{5-x}(Co, Al, Mn)_x-30Mg$ 粉末在 400 °C 退火时生成 La_2Mg_{17} 及 Mg_2Ni 相。球磨制备的 MmM_5/Mg 纳米复合储氢合金的吸氢动力学特性明显优于熔炼的 MmM_5 合金和烧结制备的 MmM_5/Mg 复合储氢合金。此外， MmM_5/Mg 纳米复合储氢合金的吸氢量与熔炼的 MmM_5 合金相比也有显著提高。

感谢郁鸽教授为本工作提供了有关的实验设备。

参考文献

- [1] Chu B L, Lee S M, Perng T P. *Int J Hydrogen Energy*, 1991; 16(6): 413
- [2] Zaluski L, Zaluska A, Strom-Olsen J O. *J Alloys Compo*, 1995; 217: 245
- [3] Orimo S, Fujii H, Ikeda K. *Acta Mater*, 1997; 45: 331
- [4] Zaluski L, Zaluska A, Tessier P, Strom-Olsen J O, Schulz R. *J Alloys Compo*, 1995; 227: 53
- [5] Gross K J, Spatz P, Zuttel A, Schlapbach L. *J Alloys Compo*, 1996; 240: 206
- [6] Nagai H, Tomizawa H, Ogawara T, Shoji K. *J Less-Common Met*, 1990; 157: 15
- [7] Sai Raman S S, Srivastava O N. *J Alloys Compo*, 1996; 241: 167
- [8] Zhu W H, Zhu M, Che X Z, Li L, Li Z X. *J Chin Rare Earth Soc*, 1999; (3)(in press)
(朱文辉, 朱敏, 车晓舟, 李隆, 李祖鑫. 中国稀土学报, 1999; (3))
- [9] de Boer F R, Boom R, Mattens W C M, Miedema A R, Niessen A K. *Cohesion in Metals Transition Metal Alloys*. North-Holland: Elsevier Science Publishers B V, 1989: 26
- [10] Brandes E A. *Smithells Metals Reference Book*. 6th ed, London and Boston: Butterworths & Co (Publishers) Ltd., 1983: 4