

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 1020 - 05

纳米晶 $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ 四元合金的气态储氢性能^①

王秀丽, 涂江平, 张孝彬, 荣 伟, 陈长聘
(浙江大学 材料科学与工程学系, 杭州 310027)

摘 要: 纳米晶 $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 四元合金由纯 Mg, Ti, Ni, Cr 粉在 773 K 经 4 h 烧结后机械球磨而成。该合金具有良好的活化性能和吸氢动力学性能。合金在 393 K, 4.0 MPa 氢压条件下, 2 min 内便可以完成总吸氢量的 75% (质量分数) 以上, $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ 最大吸氢量可达到 3.35%。在 493 K, 0.1 MPa 条件下可快速放氢, $Mg_{1.80}Ti_{0.20}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ 在 18 min 内便可完成放氢过程, 总放氢量为 2.17%。所有合金具有良好的低温吸氢性能, 353 K 时 $Mg_{1.85}Ti_{0.15}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ 合金最大吸氢量可达到 2.08%。XRD 分析结果显示, Ti 替代 Mg 后, 合金中主要存在 Mg_2Ni 与 Ni 两相, 另外, 还有微量的 Mg 与 TiNi 相, TiNi 相弥散分布在合金中, 对合金的吸放氢性能有一定的催化作用。

关键词: 烧结; 球磨; 储氢; Mg_2Ni 合金; 纳米晶

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Hydrogen storage properties of tetragonal nanocrystalline $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ alloy

WANG Xiur-li, TU Jiang-ping, ZHANG Xiao-bin, RONG Wei, CHEN Chang-pin
(Department of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Nanocrystalline $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) alloys were prepared by solid-sintering at 773 K for 4 h and subsequent ball milling. The as-milled alloys show good activation properties and hydrogen absorption kinetics. The nanocrystalline alloys finish more than 75% (mass fraction) of full hydrogen storage capacity in 2 min at 393 K under hydrogen pressure of 4.0 MPa, and the maximum absorbed hydrogen content of nanocrystalline $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ alloy reaches 3.35%. The nanocrystalline alloys desorb H_2 at 493 K and under pressure of 0.1 MPa rapidly. $Mg_{1.80}Ti_{0.20}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ alloy desorbs 2.17% H_2 in 18 min at 493 K. In addition, the absorption kinetic of the nanocrystalline alloys is good at low temperatures. The full hydrogen storage of nanocrystalline $Mg_{1.85}Ti_{0.15}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ alloy reaches 2.08% at 353 K. XRD analysis shows that the partial substitution of Ti for Mg results in the formation of Mg_2Ni complex phase and precipitation single Mg and TiNi phase after milling, which improve mainly the absorption/desorption kinetics properties.

Key words: sintering; ball milling; hydrogen storage; Mg_2Ni alloy; nanocrystalline

在众多储氢合金中, Mg 及其合金由于其储氢量高、地壳中含量丰富和轻质化等优点而备受瞩目。然而由于其吸放氢温度较高且充放氢速度慢而限制了它的应用^[1, 2]。为了降低 Mg 基合金的吸放

氢温度, 国内外学者作了大量的研究。众多研究表明, 加入第 3 元素以及机械球磨可以有效地降低 Mg_2Ni 合金的稳定性, 从而降低吸放氢温度。已经研究过的比较典型的添加元素有 Cu, Cr, Pd, Co,

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(TG20000264 - 06)

收稿日期: 2003 - 09 - 16; 修订日期: 2004 - 02 - 17

作者简介: 王秀丽(1978 -), 女, 博士研究生。

通讯作者: 涂江平, 电话: 0571 - 87952573; E-mail: tujp@zju.edu.cn

Zr 和很多 La 系元素^[3-7]。Selvam^[8] 等研究了用 3d 过渡金属元素替代 Mg_2Ni 合金中的 Ni 形成 $Mg_2Ni_{1-x}M_x$ ($M = Fe, Co, Cu, Zn, 0 < x < 1$) 三元合金的储氢性能。用第 3 组元替代 Mg 元素的研究也有许多报道。Wang 等^[9] 用 Ag 部分替代 Mg 制备了 $Mg_{1.8}Ag_{0.2}Ni$ 合金, 该合金结构与 Mg_2Ni 相同, 表面存在一层 MgO 膜。Ag 的加入降低了氢化物的生成焓, 研究表明, 该合金在 423 K 时不经过任何活化即可吸氢。Liang 等^[10] 研究了 Ti 部分替代 Mg 后对 Mg_2Ni 合金储氢性能的影响, 发现 Ti 替代后提高了合金的吸放氢动力学性能, 并且降低了纳米 $Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni$ 合金放氢时的活化能。第 3 元素添加的主要目的是: 降低了反应的热效应, 提高合金的充放氢性能, 放氢温度有所降低^[11-13]。本实验在 Cr 替代 Ni 的基础上, 研究了 Ti 替代 Mg 对合金储氢性能的影响。

1 实验

1.1 试样制备

将粉末粒度为 75~150 μm 的纯 Mg, Ti, Ni 和 Cr 粉按摩尔比 $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 配料, 低速球磨 0.5 h 混合均匀、在 500 MPa 压力下冷压成直径 25 mm、厚度 15 mm 的块状, 然后在 Ar 气保护气氛下于 773 K 烧结 4 h 后随炉冷却至室温。将烧结后的样品去除表面氧化层, 机械粉碎至粒度 150 μm , 以球料质量比 10:1 的比例装入球磨罐, 在 Ar 气保护气氛下球磨制得储氢合金粉末。本实验采用 QM-4F 型行星式球磨机, 不锈钢质球罐及磨球, 球罐容积为 100 mL, 球磨机转速为 280 r/min。取不同球磨时间样品采用 XRD 对其进行结构分析。

1.2 储氢性能测试

称量球磨 80 h 后的样品 3.0 g 装入样品室, 密封, 抽真空至小于 10^{-3} Pa, 加热至所需温度, 充入 4.0 MPa 高纯氢气, 保温 0.5 h, 令其完全吸氢。然后将样品室内氢压降至 0.1 MPa, 加热放氢, 用排水法收集释放的氢气, 并测量其体积, 计算放氢量。吸氢过程数据由计算机自动采集。本实验中所用氢源是稀土系氢化物加热所释放的超高纯氢, 纯度可达 99.999 99%, 可以排除氢气中杂质的影响。

2 结果与讨论

2.1 合金粉末微结构分析

图 1~3 所示分别为烧结态和不同球磨时间合金样品的 X 射线衍射谱。从图 1 所示烧结后样品的 X 射线衍射谱中可以看出, 除了最强的 Mg_2Ni 衍射峰外, 还存在少量单质 Mg、Ni 的衍射峰, 这与以前的研究结果^[3] 不同, 并且随着 Ti 替代量的增加, Mg、Ni 衍射峰的强度增加, Mg_2Ni 衍射峰强度减小。另外, 图 1 中存在 Ti 的微弱衍射峰。这说明 Ti 只是部分固溶到 Mg_2Ni 基合金中, 烧结后合金中存在少量游离的 Ti。从图 2, 3 可以看出, 随着球磨时间的增加, 合金衍射峰不断宽化, 这是由于高能球磨导致晶粒细化和点阵畸变而引起的。另外, 随着 Ti 替代量的增加, 衍射峰宽化现象更加明显, 这说明 Ti 的加入导致了晶格结构的不稳定。球磨后, Mg_2Ni 合金的衍射峰减弱, Ni 的衍射峰增强。这说明在球磨过程中, 部分 Mg_2Ni 发生分离, Ni 原子向外层分凝, 包覆在合金表面, 从而使 Ni 的衍射峰强度增加^[3]。球磨后 X 射线衍射谱中 Ti 衍射峰消失, 而出现了微量 TiNi 合金的衍射峰, 该衍射峰强度小而宽化明显, 这说明 TiNi 相在合金中以非常弥散的形式存在, 这对合金的吸氢性能起到一定的催化作用。不同球磨时间合金的平均晶粒尺寸见表 1。可以看出, 随球磨时间的增加, 合金平均晶粒尺寸不断减小, 并且 Ti 的加入有利于晶粒的细化。球磨 40 h 后, 所有合金平均晶粒尺寸已达到纳米级。

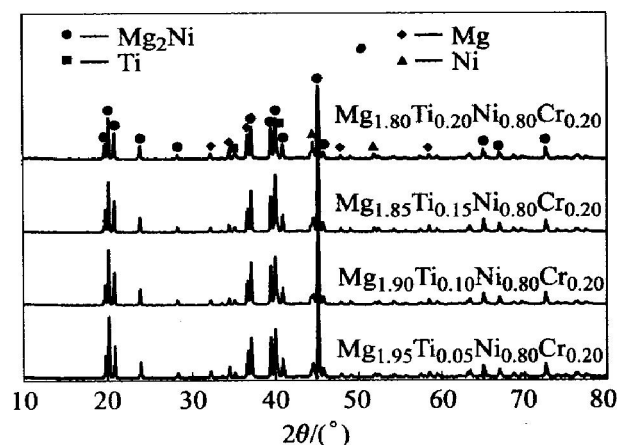


图 1 球磨前 $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ alloys before ball milling

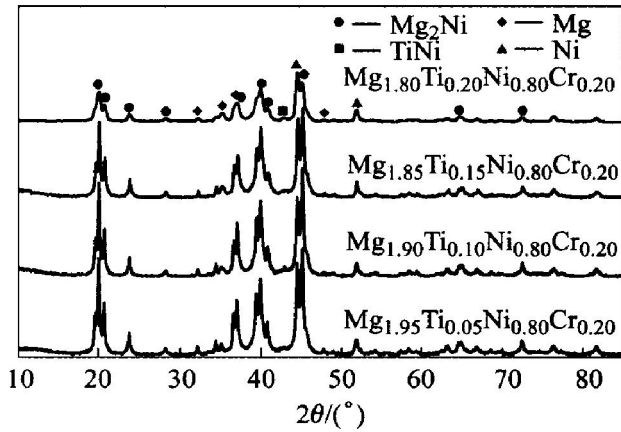


图2 球磨 40 h 后 $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ alloys after ball milling for 40 h

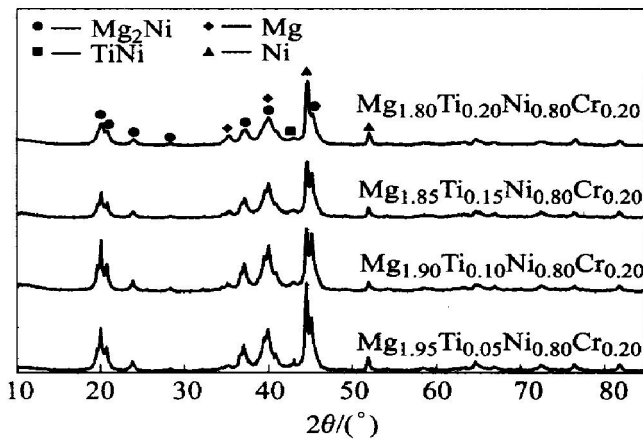


图3 球磨 80 h 后 $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ alloys after ball milling for 80 h

表1 球磨不同时间后 $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ 合金的平均晶粒尺寸

Table 1 Average crystalline size of $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ alloys after

mechanical milling for different time		(nm)			
Milling time/h	$Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$	$Mg_{1.90}Ti_{0.10}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$	$Mg_{1.85}Ti_{0.15}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$	$Mg_{1.80}Ti_{0.20}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$	
40	38.8	36.4	37.8	21.6	
80	20.8	18.4	8.9	13.3	

2.2 储氢性能分析

图4所示为合金经1次吸放氢循环后在393 K时的吸氢动力学曲线。从图中可以看出，所有合金都具有良好的活化性能，并且吸氢动力学性能良好，在2 min内能够完成总吸氢量的75%以上，样

品 $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ 的最大吸氢量可以达到3.35%，并且在2 min时吸氢量已经达到3.12%。合金良好的吸氢动力学性能与球磨过程中晶粒的细化有关，球磨过程中晶粒细化引入了大量的晶界，提供了H原子在晶粒内部扩散的通道，避免了H原子穿过氢化物的长程扩散。另外，球磨很可能引起晶粒表面大量缺陷的存在，提高吸放氢性能^[14, 15]。然而随着Ti含量的增加，合金总吸氢量有所降低。从图5所示的合金在353 K时的吸氢动力学曲线可以看出，合金 $Mg_{1.85}Ti_{0.15}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ 具有最大吸氢量(2.08%)。从以上的讨论可以看出，合金 $Mg_{1.85}Ti_{0.15}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ 更利于低温下的吸氢，这可能与弥散分布的TiNi含量及分散度有关。另外，Ni包覆在合金表面，可以提供氢原子进出金属基体的通道，也进一步提高了合金的动力学性能。

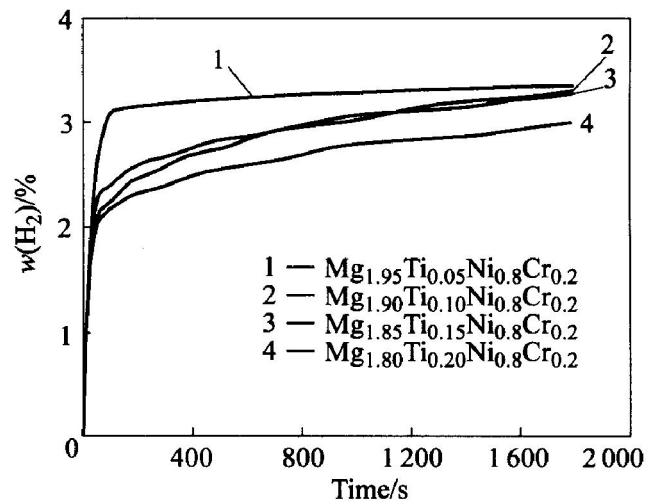


图4 $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ 合金在 393 K, 4.0 MPa(初始氢压)下的吸氢动力学曲线

Fig. 4 Hydrogen absorption kinetics curves of $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ alloys at 393 K and initial hydrogen pressure of 4.0 MPa

合金加热到493 K便可快速放氢，493 K时的放氢动力学曲线如图6所示。从图中可以看出，合金中Ti含量越多，合金的放氢速度越快，然而放氢量有所降低。 $Mg_{1.80}Ti_{0.20}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ 在18 min内便可完成放氢过程，总放氢量为2.17%。合金 $Mg_{1.80}Ti_{0.20}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ 需要30 min完成放氢过程，具有最大放氢量2.56%。这说明Ti的加入有利于氢化物中氢原子的分解与溢出，Ti加入后球磨过程中与Ni形成弥散分布的TiNi相，在金属基体中对吸放氢过程起到一定的催化作用。

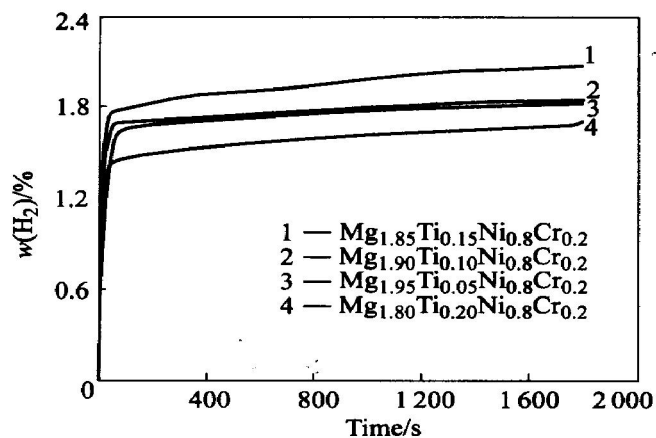


图 5 $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ 合金在 353 K, 4.0 MPa(初始氢压)下的吸氢动力学曲线

Fig. 5 Hydrogen absorption kinetics curves of $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ alloys at 353 K and initial hydrogen pressure of 4.0 MPa

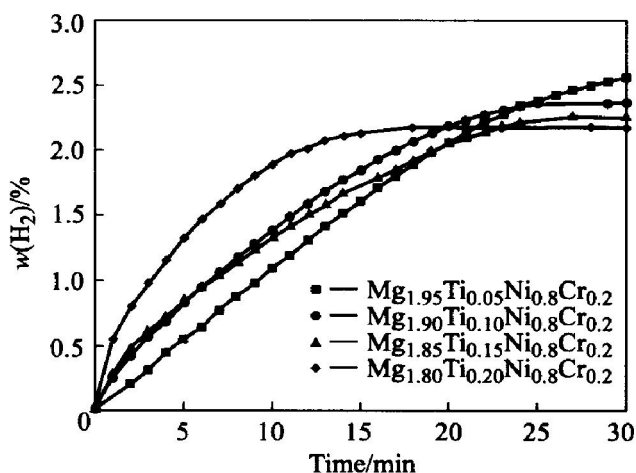


图 6 $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ 合金在 493 K 的放氢动力学曲线

Fig. 6 Hydrogen desorption kinetics curves of $Mg_{2-x}Ti_xNi_{0.8}Cr_{0.2}$ alloy at 493 K

3 结论

1) 吸放氢实验发现, 所有合金在 393 K, 4.0 MPa 条件下具有良好的活化性能和吸氢动力学性能, 2 min 内便可以完成总吸氢量的 75% 以上, $Mg_{1.95}Ti_{0.05}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ 最大吸氢量可达到 3.35%, 吸氢量随 Ti 含量的增加而减少。此外, 合金具有良好的低温吸氢性能, 353 K 时 $Mg_{1.85}Ti_{0.15}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ 最大吸氢量可达到 2.08%。Ti 的加入有利于合金放氢动力学性能的提高, 在 493 K, 0.1 MPa 条件下, 合金便可快速放氢, $Mg_{1.80}Ti_{0.20}Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ 在 18 min 内就可完成放氢过程, 总放氢量可达到 2.17%。

2) $MgTiNiCr$ 四元合金球磨后, 合金平均晶粒尺

寸达到纳米级, 主要存在 Mg_2Ni 与 Ni 两相, 此外还存在微量的 Mg 与 TiNi, TiNi 相弥散分布在合金中, 对合金的吸放氢性能有一定的催化作用。另外, 晶粒细化以及球磨过程中引入的大量晶界和晶格缺陷的存在, 对储氢性能的提高也起到了一定的促进作用。

REFERENCES

- [1] Reilly J J, Wiswall R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 [J]. *Inorg Chem*, 1968, 7: 2254 - 2256.
- [2] Pedersen A S, Larsen B. The storage of industrially pure hydrogen in magnesium [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1993, 18: 297 - 300.
- [3] 王秀丽, 涂江平, 张孝彬, 等. 掺 Cr 纳米晶 Mg_2Ni 合金的气态储氢性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12 (5): 907 - 911.
WANG Xi-li, TU Jiang-ping, ZHANG Xiao-bin, et al. Hydrogen storage properties of nanocrystalline $Mg_2Ni_{1-x}Cr_x$ alloys [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12 (5): 907 - 911.
- [4] Zaluski L, Zaluska A, Tessier P, et al. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg_2Ni , $LaNi_5$ and $FeTi$ [J]. *J Alloys Comp*, 1995, 217: 295 - 300.
- [5] Tsushio Y, Enoki H, Akiba E. Hydrogenation properties of $MgNi_{0.86}M_{0.03}$ ($M = Cr, Fe, Co, Mn$) alloys [J]. *J Alloys Comp*, 1998, 281: 301 - 305.
- [6] ZHANG Yur-shi, YANG Hua-bin, YUAN Hua-tang, et al. Dehydrogenation properties of ternary $Mg_2Ni_{1-x}Zr_x$ hydrides synthesized by ball milling and annealing [J]. *J Alloys Comp*, 1998, 269: 278 - 283.
- [7] Terashita N, Takahashi M, Kobayashi K, et al. Synthesis and hydriding/dehydrogenation properties of amorphous $Mg_2Ni_{1.9}M_{0.1}$ alloys mechanically alloyed from $Mg_2Ni_{1.9}M_{0.1}$ ($M = \text{none, Ca, La, Y, Al, Si, Cu and Mn}$) and Ni powder [J]. *J Alloys Comp*, 1999, 293 - 295: 541 - 545.
- [8] Selvam P, Viswanathan B, Swamy C S, et al. Studies on the thermal characteristics on hydrides of Mg, Mg_2Ni , Mg_2Cu and $Mg_2Ni_{1-x}M_x$ ($M = Fe, Co, Cu$ or $Zn; 0 < x < 1$) [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1988, 13: 87 - 94.
- [9] WANG Liang-bang, TANG Yuan-hua, WANG Yi-jing, et al. The hydrogenation properties of $Mg_{0.8}Ag_{0.2}Ni$ alloy [J]. *J Alloys Comp*, 2002, 336: 297 - 300.
- [10] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Hydrogen storage properties of nanocrystalline $Mg_{1.9}Ti_{0.1}Ni$ made by mechanical alloying [J]. *J Alloys Comp*, 1999, 282: 286 - 290.
- [11] Dehouche Z, Goyette J, Bose K T, et al. Moisture effect on

- hydrogen storage properties of nanostructured $\text{MgH}_2\text{-V-Ti}$ composite[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2003, 28: 983 - 988.
- [12] ZHANG Yao, ZHANG Shu-kai, CHEN Li-xin, et al. The study on the electrochemical performance of mechanically alloyed Mg-Ti-Ni-based ternary and quaternary hydrogen storage electrode alloys[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2001, 26: 801 - 806.
- [13] ZHANG Yao, LEI Yong-quan, CHEN Li-xin, et al. The effect of partial substitution of Zr for Ti on the electrochemical properties and surface passivation film of $\text{Mg}_{35}\text{Ti}_{10-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_{55}$ ($x = 1, 3, 5, 7, 9$) electrode alloys[J]. *J Alloys Comp*, 2002, 337: 296 - 302.
- [14] Aoyagi H, Aoki K, Masumoto T. Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of FeTi, Mg_2Ni and LaNi_5 [J]. *J Alloys Comp*, 1995, 231: 804 - 809.
- [15] Lu M Q, Zhang H F, Wang Y L, et al. Surface modification of V and its H absorption properties [J]. *J Alloys Comp*, 1993, 191: 319 - 324.

(编辑 陈爱华)