

具有 18 电子结构的 Mg_2CoH_5 纳米晶制备及其储氢性能研究

马建丽 王艳 陶占良* 陈军

(南开大学先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 本文研究了 Mg_2CoH_5 纳米晶的制备及其储氢性能。在室温和氩气气氛下, 以 MgH_2 和纳米 Co 为原料, 采用球磨法制备了 Mg_2CoH_5 纳米晶。对所制备 Mg_2CoH_5 的组成、结构和形貌进行了表征, 并且对 Mg_2CoH_5 的储氢性能进行了研究。实验结果表明, 通过该方法制备了纯度较高(产物纯度为 79%)的四方结构 Mg_2CoH_5 纳米晶, 其形貌呈球形且分布较均匀, 最颗粒径为 80 nm。制备的 Mg_2CoH_5 纳米晶具有较低的活化能和较好的吸放氢动力学性能, 其放氢的脱附焓和脱附熵分别为 $-115.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ 和 $-193.6.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ H}_2$ 。再氢化时, 在 543 K 时仅 7 min 内其吸氢量就达到 1.5wt%。

关键词: Mg_2CoH_5 纳米晶; 储氢性能; 制备; 球磨法

中图分类号: O614.2; TK91

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)04-0657-05

Preparation and Hydrogen Storage Properties of Mg_2CoH_5 Nanocrystals with 18-Electrons Structure

MA Jian-Li WANG Yan TAO Zhan-Liang* CHEN Jun

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry of Ministry of Education,
College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: This paper reports on the preparation of Mg_2CoH_5 nanocrystals and their hydrogen storage properties. Mg_2CoH_5 nanocrystals have been synthesized by mechanical ball-milling the mixture of MgH_2 and Co nanoparticles at room temperature under an argon atmosphere. The crystal structure, morphologies, and hydrogen storage properties of the as-prepared Mg_2CoH_5 nanocrystals are investigated. The results show that the tetragonal Mg_2CoH_5 nanocrystals (79%) are obtained by a ball-milling method at room temperature. The as-prepared Mg_2CoH_5 nanocrystals present a spherical shape with a well-proportioned particle size distribution around 80nm. Mg_2CoH_5 nanocrystals show fast absorption/desorption kinetics. The desorption enthalpy and entropy for Mg_2CoH_5 are $-115.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ and $-193.6.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ H}_2$, respectively. At 543 K, the hydrogen-desorbed sample can absorb about 1.5wt% hydrogen in 7 min only.

Key words: Mg_2CoH_5 nanocrystals; hydrogen storage property; preparation; mechanical ball-milling method

在目前研究的众多储氢材料中, 基于 Mg 的储氢材料由于具有资源量丰富、密度轻和高储氢容量等特点而备受关注^[1], 其中的复合氢化物 Mg_2TH_x (T=Fe, Co, Ni) 体系由于 Mg、T、H 的电子结构分别为 $3s^2, 3d^6-8s^2$ 和 $1s^1$, 形成了具有 18 电子结构的 Mg 基

过渡金属氢化物^[2,3]。该体系含有独特的阴离子团 $[TH_x]^{4-}$, 这些阴离子团具有以共价键为主的离子-共价键的混合键型, 吸附的 H 原子主要镶嵌在 Mg^{2+} 晶格内, 正是由于这种结构的特殊性促进了吸/放氢反应的进行^[4]。 Mg_2CoH_5 作为 Mg_2TH_x 体系中的一员, 其

收稿日期: 2011-08-26。收修改稿日期: 2011-12-23。

973 计划(No.2010CB631301)、863 计划(No.2009AA03Z224)、国家自然科学基金(No.21076108)、天津科技计划(No.10JCYBJC08400 和 10ZCGHHZ01200)项目和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: taozhl@nankai.edu.cn

质量储氢容量(4.5wt%)和体积储氢密度(约为 $100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)高于 Mg_2NiH_4 , 而且具有比 MgH_2 好的吸/放氢动力学性能, 因此有希望成为一种较有潜力的固态储氢材料。

Mg_2CoH_5 没有相应的金属间化合物 Mg_2Co , 其前驱体金属间化合物 Mg-Co 体系中只生成一个属于 Laves 相的热力学稳定的化合物 MgCo_2 。此外, Mg 和 Co 晶格常数测定结果还表明, 固态中其组间不存在明显的溶解度。并且, 制备 Mg_2CoH_5 一般需要在高温高压下长时间烧结或是在较高氢压下机械球磨, 且难以得到纯相, 以上缺点使得制备 Mg_2CoH_5 十分困难。近年来, 不同的研究小组为合成 Mg_2CoH_5 开展了一些工作^[5-12]。初步结果表明, 一般的高温高压烧结法制备 Mg_2CoH_5 的产率在 63% 以下^[5]。在机械球磨法中, 以 Mg 粉和 Co 粉为初始原料, 制备 Mg_2CoH_5 的最大产率可达到约 50wt%^[8]; 以 MgH_2 和 Co 粉为初始原料, 氢压下制备 Mg_2CoH_5 的产率较高^[9]。除了高温烧结和机械球磨法外, 氢金属等离子法(HPMR)也用于 Mg_2CoH_5 的合成。以纳米 Mg 和 Co 为原料, 在氢压为 4.0 MPa, 温度为 623 K, 经 48 h 烧结, 成功制备了 Mg_2CoH_5 纳米晶, 其产率高达 97wt%^[10]。这是一项制备 Mg_2CoH_5 的新方法, 但是由于其制备所需仪器昂贵及苛刻的实验条件, 并未被广泛应用。此外, 上述材料的放氢反应需要较高温度, 吸放氢反应的热力学和动力学性能亦较差, 从而制约了其进一步的应用。

针对 Mg_2CoH_5 储氢材料在制备及性能上存在的问题, 本文在 Ar 气氛下, 以 MgH_2 和纳米 Co 为原料, 开展了以下两个方面的工作: (1) 用机械球磨法制备 Mg_2CoH_5 纳米晶; (2) Mg_2CoH_5 的放氢热力学和动力学性能研究。

1 实验部分

1.1 Mg_2CoH_5 纳米晶的制备及表征

参考上述制备 Mg_2CoH_5 的文献, 考虑到球磨气氛, 通过优化, 最终将 MgH_2 (纯度为 98%) 和纳米 Co 粉 (纯度为 99.96%) 物质的量的比确定为 5:2, 将上述反应物按比例称量、混合, 放入装好磨球的球磨罐中, 其中球料比为 44:1。在室温、氩气气氛 (纯度为 99.999% 的高纯氩) 下, 使用 Fritsch P7 型行星式球磨机上进行球磨, 转速为 $520 \text{ rad}\cdot\text{min}^{-1}$ 。球磨罐在充 Ar 之前, 先将球磨罐抽真空 3~4 次, 以尽量排除杂质气体的干扰。整个实验操作无论是称量、混合,

还是取粉均是在充满高纯氩气的手套箱中 (Mikrouna 公司, 中国) 进行的, 以尽可能减少由于空气中的水分和氧气对球磨样品造成的污染。

采用日本 Rigaku-Dmax 2500 X 射线粉末衍射仪进行材料的相组成以及结构分析。测试条件为: 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154178 \text{ nm}$), 扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$, 扫描方式为连续扫描, 扫描速率为 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。当需要对所测 XRD 数据进行 Rietveld 精修时, 其扫描方式采用步进扫描, 扫描速率为 $0.02^\circ\cdot\text{step}^{-1}$ 。采用 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (SEM) 进行材料的表面形貌分析。采用 Philips Tecnai F20 型场发射透射电镜 (TEM) 对物质的微观形貌和结构进行观察和分析, 其加速电压为 200 kV。

1.2 Mg_2CoH_5 纳米晶储氢性能测试

采用中科院上海微系统与信息技术研究所 SYJ 型 p - c - T (压力-组成-温度) 测试仪进行储氢材料的吸放氢性能测定。为了确定实验测量的准确性, 在对所研究材料进行 p - c - T 测试前, 先用 LaNi_5 作为标样, 对系统进行标定。

2 结果与讨论

2.1 Mg_2CoH_5 纳米晶的结构和形貌表征

以 MgH_2 和纳米 Co 为原料进行球磨, 随着球磨时间的延长, 逐渐向产物 Mg_2CoH_5 转化, 当球磨至 10 h, 原料 MgH_2 和 Co 的衍射峰均明显消失, 出现了新的衍射峰, 经分析这些新的衍射峰可以归属为 Mg_2CoH_5 (PDF No.78-0215) 和少量的 MgO (PDF No.45-0946)。图 1 为球磨 10 h 后制备的样品 S1 ($5\text{MgH}_2+2\text{Co}$) 的 XRD 图。

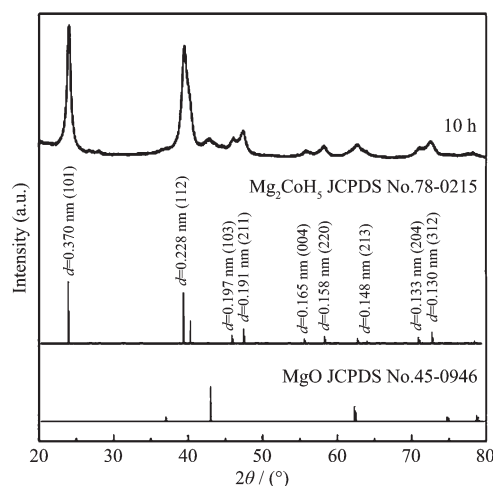


图 1 样品 S1 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of S1 sample

制备 Mg₂CoH₅ 纳米晶的过程为固相反应过程。以 MgH₂ 和 Co 为原料, 球磨 10 h 后便制备了 Mg₂CoH₅ 纳米晶, 其制备过程可表示为:



在 XRD 图中没有出现反应产物中生成的 Mg 的特征峰, 仅显示产物中含有 MgO, 这可能是由于

取粉过程或是进行 XRD 测试时活性较高的 Mg 被杂质气体氧化所致。

可以看出, 制备的 Mg₂CoH₅ 晶体结构为四方晶系, 对应的空间群为 *P4/nmm*(No.129)^[13], 晶胞参数 $a=0.44630\text{ nm}$, $c=0.65930\text{ nm}$ 。利用 Jade5.0 对其质量百分含量进行分析, 其相应数据见表 1。

表 1 样品 S1 球磨 10 h 后的物相组成

Table 1 Phase composition of S1 sample during ball milling 10 h

Phase	Chemical reaction	XRD peak intensity	RIR	<i>K</i> (A phase as internal standard)
A	Mg ₂ CoH ₅	2 1165	4.06	$K_A^A=1$
B	MgO	1 402	1.0	$K_A^B=0.2463$

根据表 1 中数据, 将 Mg₂CoH₅ 标记为 A 相, 相应的质量百分含量为:

$$W_A = \frac{I_A}{K_A \left(\frac{I_A}{K_A} + \frac{I_B}{K_B} \right)} = 79\% \quad (2)$$

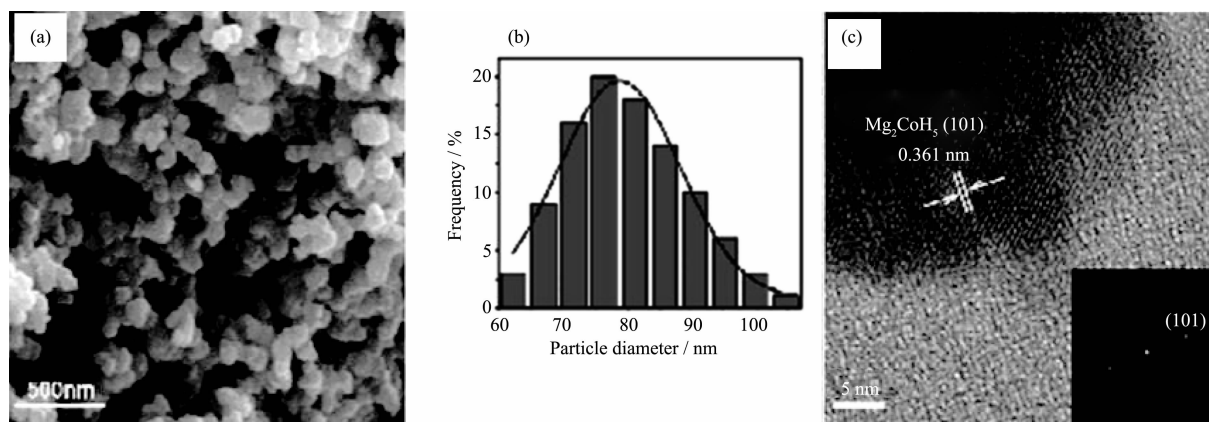
将 MgO 标记为 B 相, 相应的质量百分含量为:

$$W_B = 1 - W_A = 21\% \quad (3)$$

MgH₂ 和纳米 Co 粉的球磨过程为制备 Mg₂CoH₅ 纳米晶提供了 3 个主要条件:(1) 在球磨的撞击力作用下, 氢化物颗粒变小并且产生许多新鲜表面, 表面能增大, 反应物活性增大, 扩散行程缩短^[14];(2) 球磨过程造成的缺陷和空穴为反应提供了大量良好的扩散通道, 增加了活性中心^[15];(3) 摩擦产生的

热量有利于 Mg₂CoH₅ 晶核的形成及长大。

图 2 为球磨 10 h 后, 制备的样品 S1 的扫描 (SEM) 及高分辨透射电镜 (HRTEM) 图。从图 2a 可以清晰的看出, 制备的 Mg₂CoH₅ 样品的微观形貌呈球形, 且分布较为均匀。为了进一步确定其颗粒分布情况, 本实验选取标尺为 500 nm 的 SEM 图进行粒径分布计算, 其结果见图 2b, 其最频颗粒大小约为 80 nm。为了获得更详细的结构信息, 我们选取分散性较好的球形 Mg₂CoH₅ 颗粒进行 HRTEM 观察 (图 2c), 可以发现一些清晰可见的、方向一致的晶格条纹, 通过 DigitalMicrograph 软件并对比 XRD 数据, 可以确定该晶格条纹的间距为 0.361 nm, 对应的晶面应为 Mg₂CoH₅ 的 (101) 面。



(a) SEM image; (b) Grain size distribution; (c) HRTEM image, Insets in (c) shows the corresponding FFT patterns of the image

图 2 球磨 10 h 后样品 S1 的 SEM、粒径分析和 HRTEM 图

Fig.2 SEM, grain size distribution and HRTEM images of S1 sample during ball milling 10 h

2.2 Mg₂CoH₅ 纳米晶的储氢性能

为了测定球磨 10 h 后, 制备的 Mg₂CoH₅ 纳米晶的热力学性能, 采用 SYJ 型 PCT 测试仪对其进行了 523 K、543 K 和 563 K 时的吸放氢性能测试。图 3 为 Mg₂CoH₅ 纳米晶样品在 3 个温度下的放氢 *p-c-T*

曲线。从图中可以看出, 在这 3 个温度条件下, 制备的 Mg₂CoH₅ 纳米晶样品的放氢平台均只有一个。本实验制备的 Mg₂CoH₅ 纳米晶具有较低的放氢温度, 在较低温度 523 K 时, 其放氢量约为 2.6wt%。在 543 K 和 563 K 时, Mg₂CoH₅ 对应的放氢量分别为

2.7wt%和2.2wt%。

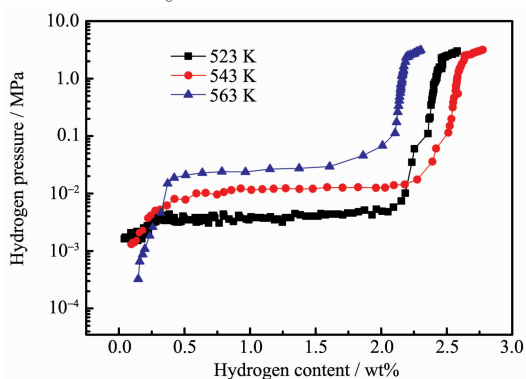


图3 Mg_2CoH_5 纳米晶在不同温度下的 p - c - T 曲线

Fig.3 p - c - T curves of the obtained Mg_2CoH_5 nanocrystalline at different temperatures

由此可以看出,523 K 和 543 K 时的放氢量高于 563 K,即并不是温度越高,其放氢量越多。此现象在 Mg_2FeH_6 的热力学性能测试中也曾出现^[3]。这可能是由于在 488 K 时, Mg_2CoH_5 会发生由低温形式的四方相向高温形式的立方相的晶型转变^[5,12],改变了 Mg_2CoH_5 纳米晶的放氢行为。

在图 3 的 p - c - T 曲线中,我们选定储氢量为 1.2wt% 对应的氢气压力为放氢平台压,在 523 K、543 K 和 563 K 时对应的放氢平台压 p 依次为 4.0, 12 和 26 kPa。根据 Van't Hoff 方程^[16]:

$$\ln p = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图(见图 4),经过曲线拟合,求得该直线的斜率和截距,便可求得 Mg_2CoH_5 纳米晶放氢反应的焓变和熵变。计算得出其放氢热力学参数 ΔH 和 ΔS 值分别为 $-115.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ 和 $-193.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ H}_2$, 放氢的焓变和熵变均低于以前文献^[5,10,17]。

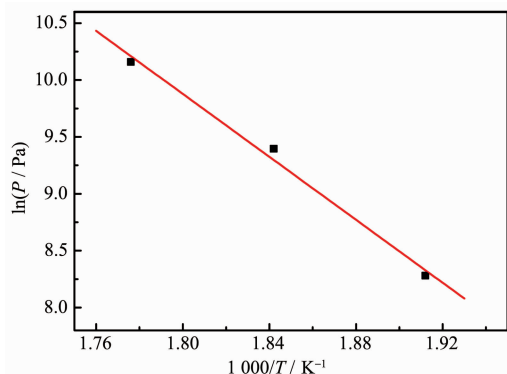


图4 Mg_2CoH_5 纳米晶的 Van't Hoff 曲线

Fig.4 Van't Hoff plot for the Mg_2CoH_5 nanocrystalline

图 5 为 543 K 温度时,制备的 Mg_2CoH_5 纳米晶

在 6.0 kPa 氢气压力下的放氢曲线和 2.0 MPa 氢气压力下的吸氢曲线。可以看出,制备的 Mg_2CoH_5 样品的放氢速率比较缓慢,在 100 min 的时间内,放氢量仅达到 1.5wt%,这与相关文献报道是一致的(在 673 K 时,经过 5 h 的时间才放出 1.7wt% 的氢气)^[18]。与其相比,本实验制备的 Mg_2CoH_5 样品具有较好的放氢动力学性能。与放氢曲线相比,其再氢化过程(吸氢)存在两个明显区域:在吸氢初始阶段动力学较快,在仅仅 7 min 的时间内吸氢量便达到 1.5wt%。快速的吸氢行为归结于 Mg_2CoH_5 纳米晶脱氢后形成了具有催化作用的 Co 纳米颗粒和更均匀的 Mg-Co 中间相。随着时间的增加,吸氢速率逐渐变缓,经过近 40 min,吸氢量仅增加 0.3wt%。吸放氢曲线显示出 Mg_2CoH_5 纳米晶具有较好的吸放氢行为。

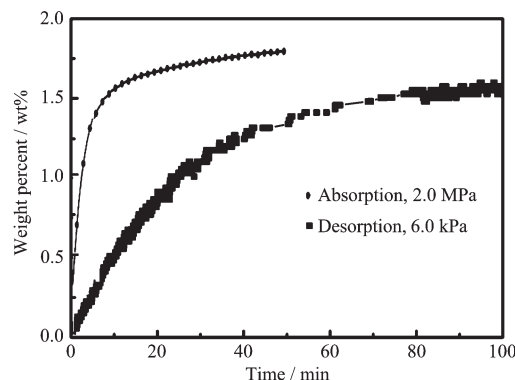


图5 543 K 时 Mg_2CoH_5 的吸/放氢曲线

Fig.5 Hydrogen adsorption/desorption isotherms of the as-prepared Mg_2CoH_5 sample at 543 K

3 结论

在室温、氩气气氛下,采用球磨法,以 MgH_2 和纳米 Co(物质的量的比为 5:2)为原料,球料比为 44:1,520 $\text{rad} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下,球磨 10 h 制备了纯度较高的 Mg_2CoH_5 纳米晶 (Mg_2CoH_5 所占质量百分比为 79wt%),为 Mg_2CoH_5 的制备提供了一条新的思路。制备的 Mg_2CoH_5 纳米晶为球形,分布较均匀,其最频粒径约为 80 nm。制备的纳米晶 Mg_2CoH_5 具有较低的放氢温度,在 523 K 时,便能放出约 2.6wt% 的氢气。计算得出其放氢热力学参数 ΔH 和 ΔS 的值分别为 $-115.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ 和 $-193.61 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ H}_2$ 。在 543 K,6.0 kPa 的氢气压力下,样品在 100 min 的时间内,放氢量达到 1.5wt%;随后的吸氢初始阶段,在 2.0 MPa 氢气压力下,7 min 内吸氢量便达到 1.5wt%, Mg_2CoH_5 样品的放氢动力学得到了一定程度上的改善。制备的 Mg_2CoH_5 纳米晶具有较低

的活化能和较好的吸放氢动力学性能。上述结果显示,通过进一步深入研究,Mg₂CoH₅有望成为移动应用领域用氢源的储氢材料。

参考文献:

- [1] Schlapbach L, Züttel A. *Nature*, **2001**,**414**:353-358
- [2] WANG Yan(王艳), TAO Zhan-Liang(陶占良), CHEN Jun(陈军). *Chinese J. Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2010**,**22**:234-240
- [3] Zhang X Z, Yang R, Qu J L, et al. *Nanotechnology*, **2010**, **21**:095706
- [4] Wang Y, Cheng F Y, Li C S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**, **508**:554-558
- [5] Zolliker P, Yvon K, Fischer P, et al. *Inorg. Chem.*, **1985**,**24**: 4177-4180
- [6] Selvam P, Yvon K. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1991**,**16**:615-617
- [7] Huot J, Hayakawa H, Akiba E. *J. Alloys Compd.*, **1997**,**248**: 164-167
- [8] Fernandez I, Meyer G, Gennari F. *J. Alloys Compd.*, **2008**, **464**:111-117
- [9] Chen J, Takeshita H T, Chattouni D, et al. *J. Mater. Sci.*, **2001**,**36**:5829-5834
- [10] Shao H. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**:3626-3632
- [11] Fernandez I, Meyer G, Gennari F. *J. Alloys Compd.*, **2007**, **446**:106-109
- [12] Norek M, Nielsen T K, Polanski M, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**:10760-10770
- [13] Zhang J, Zhou D W, Liu J S. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2009**,**19**:205-209
- [14] SUN Li-Xan(孙立贤), SONG Li-Fang(宋莉芳), JIANG Chun-Hong(姜春红), et al. *Sci. Sin. Chim.(Zhongguo Kexue: Huaxue)*, **2010**,**40**:1243-1252
- [15] HAN Shu-Min(韩树民), ZHAO Min-Shou(赵敏寿), WU Yao-Ming(吴耀明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**:262-266
- [16] ZHOU Guo-Zhi(周国治), LI Qian(李谦). *Chin. J. Nature (Ziran)*, **2011**,**33**:6-12
- [17] Ivanov E Y, Konstanchuk I G, Stepanov A A, et al. *Inorg. Chem.*, **1989**,**28**:613-615
- [18] Gennari F, Castro F. *J. Alloys Compd.*, **2005**,**396**:182-192