

文章编号:1673-9981(2010)04-0305-04

# 快淬制备 $Mg_3LaNi_{0.1}$ 合金的相结构转变与储氢性能研究

林怀俊, 欧阳柳章, 王 辉, 张治国, 朱 敏

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

**摘 要:**首先采用感应熔炼方法制备  $Mg_3LaNi_{0.1}$  合金,合金由  $Mg_3La$  和  $LaMg_2Ni$  两相组成,利用单辊旋转的方法将熔融合金快速冷却,快冷后合金中的  $LaMg_2Ni$  相消失,而由单一的  $Mg_3La$  相组成.将快冷后合金置于氩气保护气氛中自然时效,随着时间增长,Ni 逐渐析出而  $LaMg_2Ni$  相重新形成.经过快淬和时效处理的  $Mg_3LaNi_{0.1}$  合金储氢特性较常规熔炼制备的合金有所改善,储氢量约 3.1%,室温下 3 min 内能吸氢 2.7%,最低放氢温度为 224 °C.

**关键词:**镁基储氢合金;  $Mg_3La$ ; 快淬

**中图分类号:** TG 139.7 **文献标识码:** A

为了满足即将来临的氢经济时代对氢存储的要求,研究人员亟需寻求一种经济、安全、环保并且具有高存储体积和质量密度的储氢方法<sup>[1-2]</sup>.镁基合金由于具有较高的储氢容量、资源丰富、廉价等优点而有着良好的应用前景,但其吸放氢动力学缓慢和过高的放氢温度阻碍了其实际应用.近年来研究人员采用了多种办法来弥补这些不足,包括添加过度金属元素<sup>[3-5]</sup>,掺杂催化剂<sup>[6-9]</sup>,形成包括非晶和纳米晶在内的非平衡相<sup>[10-15]</sup>.

在众多镁基合金中, $Mg_3La$  合金具有较高的可逆质量储氢密度,能够在较适宜的温度下吸放氢,同时又具有良好的吸放氢循环寿命.通过添加少量的 Ni,尽管合金的储氢量有所降低,但放氢温度降低了约 20 °C,而且吸放氢动力学性能有所提升<sup>[16]</sup>.与传统的合金熔炼相比,快速冷却被广泛应用于制备亚稳材料领域,这是一种新型的制备具有优良储氢性能的合金的方法. Tanaka 等人<sup>[11]</sup>研究表明,通过单辊旋转方法制备具有纳米晶结构的富镁 Mg-Ni-La 合金,可逆储氢含量高达 4.6%,放氢温度低至 240 °C.类似的, Wu 等人<sup>[12]</sup>采用快淬和球磨两种方法分别制备了 Mg-10Ni-2Mm 合金(Mm 为混合稀土),发现快淬制备的材料在 141 min 内吸氢达到 4.2%

的最大值,优于球磨制备的材料在 210 min 内 3.2% 的最大值.

本文尝试利用单辊旋转的方法来制备  $Mg_3LaNi_{0.1}$  合金,进而研究其储氢性能,并对材料的放氢过程进行深入研究.

## 1 实验部分

铸态的  $Mg_3LaNi_{0.1}$  采用氧化镁坩埚,通过感应熔炼方法进行制备(Mg 99.9%, La 99.9%, Ni 99.9%),熔炼设备为 ZG-0.025 型高真空感应电炉.对熔炼后的  $Mg_3LaNi_{0.1}$  合金用单辊旋转的方法快速冷却,设备为高真空甩带机及电弧熔炼大块非晶制备设备(中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司生产),转速为 1500 r/min(23.55 m/s).快冷后所得到的合金带厚度约 0.05 mm,宽度约 4 mm.

X 射线衍射仪(XRD)分析不同制备阶段及吸放氢后合金的结构变化.衍射仪为 Philips X'Pert Pro, Cu 靶  $K\alpha(\lambda=1.5406\text{Å})$ .利用透射电子显微镜分析合金放氢后的微观组织,所用仪器为日本电子株式会社产的 Jeol JEM-2100 型投射电子显微镜,加速电压 200 kV.采用差式扫描量热法(DSC)和气

收稿日期:2010-10-28

作者简介:林怀俊(1987—)男,广东揭阳人,博士研究生.

相色谱仪对合金的放氢过程进行分析,DSC 测试采用 NETZSCH STA409 PC/PG 综合热分析测试仪,升温速率为 10 K/min,升温范围为 50~400 °C,色谱采用浙江大学制造的气相色谱分析仪。由于实验用的储氢材料活性较高,因此对样品的处理皆在无水无氧的手套箱中操作。

在进行储氢性能测试前,先将快淬合金置于有氩气保护的气氛中自然时效 14 d,采用美国 Advanced Materials Corporation 生产的气体反应装置测试储氢材料在吸放氢过程中压力-组成等温曲线 (PCI) 和吸氢动力学性能。PCI 和动力学测试原理分别基于 Sievert 体积法和等容差压法,储氢性能测试所用的合金质量为 0.594 g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相结构转变

图 1(a) 为熔炼后  $Mg_3LaNi_{0.1}$  合金的 XRD 图谱,添加了 Ni 元素之后, $Mg_3La$  基体生成了第二相  $LaMg_2Ni$ ,其中  $Mg_3La$  相的衍射峰与  $DO_3$  结构衍射图谱很好吻合,其晶格常数  $a=0.7437$  nm。图 1b 为合金快淬后的 XRD 图谱,合金在快淬后  $LaMg_2Ni$  相消失,只剩下单一的  $Mg_3La$  相,其晶格常数为 0.7495 nm,可见 Ni 固溶到  $Mg_3La$  晶格中,使得晶格发生膨胀。图 1(c) 和 (d) 显示了快淬后合金自然时效 4 天和 14 天后的 XRD 图谱,随着时效时间加长,Ni 逐渐析出, $LaMg_2Ni$  相再次形成,经过时效 14 天之后, $Mg_3La$  相的晶格常数缩小为 0.7478 nm。

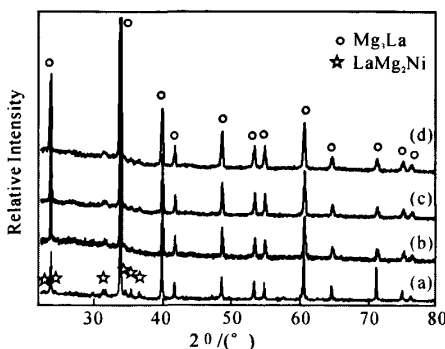


图 1 经过不同处理的  $Mg_3LaNi_{0.1}$  合金的 XRD 图谱  
(a) 熔炼后; (b) 快淬后自然时效; (c) 4 d; (d) 14 d

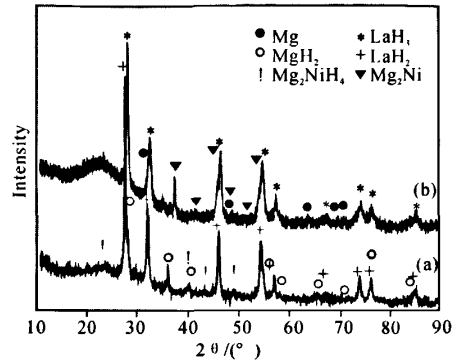


图 2  $Mg_3LaNi_{0.1}$  合金吸氢和放氢后的 XRD 图谱  
(a) 吸氢; (b) 放氢

图 2 为合金在吸、放氢后的 XRD 图谱,图 2(a) 为合金吸氢后的 XRD 图谱。由图可见,合金吸氢后由  $MgH_2$ ,  $Mg_2NiH_4$  和  $LaH_3$  组成。图 2(b) 为合金经过 PCI(300 °C) 放氢后的 XRD,合金在 300 °C 放氢后由  $Mg$ ,  $Mg_2Ni$  和  $LaH_2$  三相组成。

### 2.2 储氢性能分析

#### 2.2.1 PCI 测试

图 3 为合金在不同温度下的 PCI(压力-组成-等温)曲线。PCI 结果表明,合金在 300 °C 的最大吸氢量可达 3.1%。在温度为 224, 241, 250, 270 和 300 °C 时,吸氢量分别为 2.8%, 3.0%, 3.0%, 3.1% 和 3.0%。在先前的工作中,感应熔炼所制备的  $Mg_3LaNi_{0.1}$  合金吸氢量约 2.7%<sup>[16]</sup>。由此可见,与常规熔炼的合金相比,快淬制备的合金吸氢量有所的增加。PCI 曲线有两个平台,结合相结构转变可知,对应了  $MgH_2$ - $Mg$  和  $Mg_2NiH_4$ - $Mg_2Ni$  两个阶段,

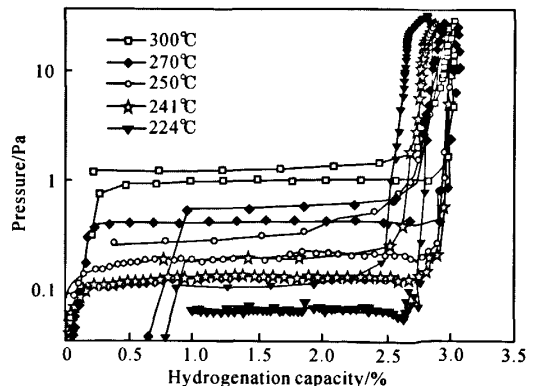


图 3 合金在不同温度下的 PCI 测试曲线

储氢量分别约 0.2% 和 2.5%, 剩下约 0.4% 的储氢量在于  $LaH_3-LaH_2$  的可逆吸放氢。

2.2.2 吸放氢过程

合金在室温和 300 °C 下合金的吸氢动力学曲线如图 4 所示, 从图中可以看出, 合金有着优良的吸氢性能, 在室温下, 3 min 内能吸氢量为 2.7%, 而在 300 °C 时, 100 s 内能吸氢可达 2.9%。对饱和和吸氢的样品进行放氢 DSC 和色谱同步测试, 结果如图 5 所示, 由图中可以看出, 合金的放氢过程的两个阶段分别于 227 °C 和 260 °C 到达峰值, 这就进一步确定了  $MgH_2-Mg$  和  $Mg_2NiH_4-Mg_2Ni$  两个阶段的温度特征。

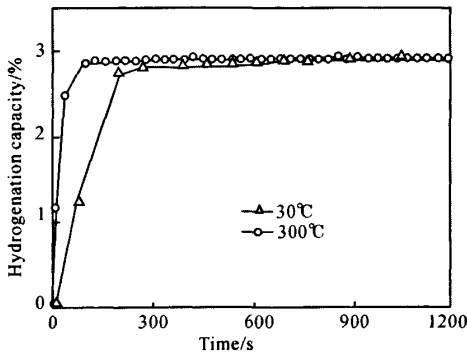


图 4 合金在 30 °C 和 300 °C 下的吸氢动力学性能

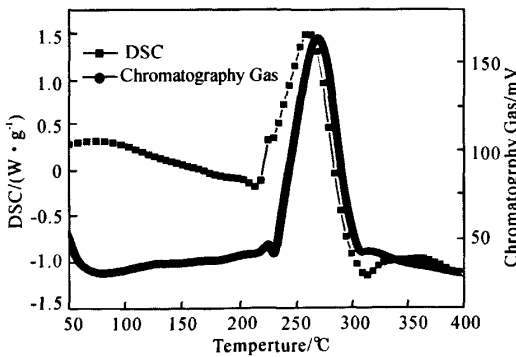


图 5 合金氢化物放氢的 DSC 和气相色谱曲线

对放氢后的样品进行 TEM 测试如图 6 所示, 图 6(a) 显示  $LaH_2$  相的形貌, 图 6(b) 为  $LaH_2$  相的高分辨图像, 由图可见,  $LaH_2$  是由尺寸大小为 10~20 nm 的晶粒被非晶态结构所包围。图 6(c) 和图 6(d) 分别为合金的明场像和暗场像, 大小约 50 nm 的 Mg 晶粒均匀地镶嵌在  $LaH_2$  基体之中。尽管

EDS 结果证明了约 3% 的 Ni 均匀分布在合金中, 但在 TEM 测试中, 没有发现明显的  $Mg_2Ni$  晶粒, 这可能是由于  $Mg_2Ni$  相的含量非常少而且细小。正是由于细小且弥散分布的  $Mg_2Ni$  的催化作用以及  $LaH_2$  扮演的载体作用, 使得  $MgH_2$  的放氢温度有了大幅的降低。

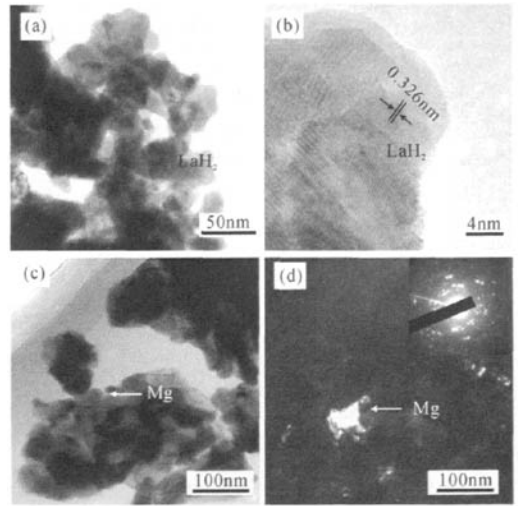


图 6 合金放氢后的 TEM 图像  
(a)  $LaH_2$  基体的形貌; (b)  $LaH_2$  相的高分辨图像;  
(c) 明场像; (d) 暗场像

3 结 论

(1) 采用感应熔炼方法制备  $Mg_3LaNi_{0.1}$  合金, 合金由  $Mg_3La$  和  $LaMg_2Ni$  两相组成。利用单辊旋转淬的方法将熔融合金快冷, Ni 固溶到  $Mg_3La$  相中,  $LaMg_2Ni$  相消失。

(2) 将快冷后的  $Mg_3LaNi_{0.1}$  合金置于氩气保护气氛中自然时效, 随着时间增长, Ni 逐渐析出而形成  $LaMg_2Ni$ 。

(3)  $Mg_3LaNi_{0.1}$  合金吸氢之后生成  $MgH_2$ ,  $LaH_3$  和  $Mg_2NiH_4$ , 放氢产物是  $Mg$ ,  $LaH_2$  和  $Mg_2Ni$ 。可见在合金的吸放氢由  $Mg-MgH_2$ ,  $Mg_2Ni-Mg_2NiH_4$  以及  $LaH_2-LaH_3$  组成。

(4) 快淬制备的  $Mg_3LaNi_{0.1}$  合金储氢量约 3.1%, 放氢温度降低至 224 °C。这是由于原位生成的  $Mg_2Ni$  和  $LaH_2$  对  $MgH_2$  的放氢行为有良好的

催化作用,从而使合金的放氢温度显著降低。

#### 参考文献:

- [1] ZÜTTEL A. Materials for hydrogen storage[J]. Mater Today,2003(6):24.
- [2] SCHLAPBACH L, ZUTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications [J]. Nature, 2001, 414:353.
- [3] ZALUSKI L, ZALUSKA A, STROM-OLSEN J O. Hydrogen absorption in nanocrystalline  $Mg_2Ni$  formed by mechanical alloying[J]. J Alloys Compd,1995,217:245.
- [4] ORIMO S, FUJII H, IKEDA K. Notable hydriding properties of a nanostructured composite material of the  $Mg_2Ni-H$  system synthesized by reactive mechanical grinding[J]. Acta Mater,1997,45:331.
- [5] ORIMO S, FUJII H. Materials science of Mg-Ni-based new hydrides[J]. Appl Phys A, 2001,72:167.
- [6] ZALUSKI L, ZALUSKA A, TESSIER P, et al. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed  $Mg_2Ni$ ,  $LaNi_5$ , and  $Fe, Ti$ [J]. J Alloys Compd, 1995,217:295.
- [7] YU X B, YANG Z X, LIU H K, et al. The effect of a Ti-V-based BCC alloy as a catalyst on the hydrogen storage properties of  $MgH_2$  [J]. Int J Hydrogen Energy, 2010,35:6338.
- [8] XIE L, LIU Y, WANG Y T, et al. Superior hydrogen storage kinetics of  $MgH_2$  nanoparticles doped with  $TiF_3$  [J]. Acta Mater,2007,55:4585.
- [9] WU C Z, YAO X D, ZHANG H. Hydriding/dehydriding properties of  $MgH_2/5wt. \% Ni$  coated CNFs composite[J]. Int J Hydrogen Energy,2010,35:247.
- [10] WU Y, LOTOTSKY M V, SOLBERG J K, et al. Microstructure and novel hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Ni-Mm alloys [J]. J Alloys Compd, 2009,477:262.
- [11] TANAKA K. Hydride stability and hydrogen desorption characteristics in melt-spun and nanocrystallized Mg-Ni-La alloy[J]. J Alloys Compd,2008,450:432.
- [12] SONG M, KWON S, BAE J S, et al. Hydrogen-storage properties of melt spun Mg-23.5 wt% Ni milled with nano  $Nb_2O_5$ [J]. J Alloys Compd,2009,478:501.
- [13] PALADE P, SARTORI S, MADDALENA A, et al. Hydrogen storage in Mg-Ni-Fe compounds prepared by melt spinning and ball milling [J]. J Alloys Compd, 2006,415:170.
- [14] KALINICHENKA S, RONTZSCH L, KIEBACK B. Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Ni-Y alloys [J]. Int J Hydrogen Energy, 2009, 34:7749.
- [15] KALINICHENKA S, RONTZSCH L, BAEHTZ C, et al. Hydrogen desorption kinetics of melt-spun and hydrogenated  $Mg_{90}Ni_{10}$  and  $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$  using in situ synchrotron, X-ray diffraction and thermogravimetry[J]. J Alloys Compd,2010,496:608.
- [16] OUYANG L Z, QIN F X, ZHU M. The hydrogen storage behavior of  $Mg_3La$  and  $Mg_3LaNi_{0.1}$  [J]. Scr Mater,2006,55:1075.
- [17] WU Y, HAN W, ZHOU S X, et al. Microstructure and hydrogenation behavior of ball-milled and melt-spun Mg-10Ni-2Mm alloys[J]. J Alloys Compd,2008, 466:176.

## Phase transition and hydrogen storage properties of melt-spun $Mg_3LaNi_{0.1}$ alloy

LIN Huai-jun, OUYANG Liou-zhang, WANG Hui, ZHANG Zhi-guo, ZHU Min

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Nominal  $Mg_3LaNi_{0.1}$  bulk was prepared by a single roller melt-spun method. The melt-spun  $Mg_3LaNi_{0.1}$  alloy was composed of  $Mg_3La$  phase, while fine  $LaMg_2Ni$  grains were precipitated after aging treatment at room temperature. The melt-spun alloy exhibited enhanced hydrogen absorption kinetics and lowered desorption temperature comparing with the induction melted alloy. A maximum reversible hydrogen storage capacity of 3.1 wt. % and a minimum hydrogen desorption temperature of 224 °C were achieved. This improvement on the hydrogen storage properties was attributed to the catalytic role of in-situ formed nanocrystalline  $Mg_2Ni$  and  $LaH_2$ .

**Key words:** magnesium-based hydrogen storage alloy;  $Mg_3La$ ; melt-spinning