

La₂Mg₁₇稀土镁基储氢合金制备工艺及储氢性能研究

卢其云¹,唐仁衡²,王 英²,肖方明²

1. 广晟有色金属股份有限公司, 广东 广州 510501;

2. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)稀有金属研究所, 广东 广州 510650

摘 要:采用熔剂覆盖熔炼的方法制备了La₂Mg₁₆Ni合金,并研究了该合金的吸放氢性能及吸放氢过程中合金的相结构变化.用Ni取代La₂Mg₁₇合金中的部分Mg,可提高储氢合金的吸放氢动力学性能,在温度高于553 K时,所制备的储氢合金具有良好的吸放氢平台性能,其储氢容量可达到4.16%.

关键词:La₂Mg₁₇;稀土镁基;储氢合金

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

氢能源是一种理想的高能量密度清洁能源,氢的贮存和利用已成为世界各国十分关注的问题.镁基储氢合金因其储氢容量高、资源丰富、价格低廉等优点而引起了广泛的关注,但由于吸放氢动力学性能差和较高的工作温度限制了镁基储氢合金的实际应用.稀土元素能改变氢分子的状态和促进氢原子扩散到镁晶胞中,通过形成稀土镁基合金,来提高镁基储氢合金的吸放氢动力学性能^[1-2].

近年来,La₂Mg₁₇储氢合金因具有良好的储氢性能而成为研究热点^[3-4].由于稀土元素的催化作用,使La₂Mg₁₇合金具有较高的储氢容量,同时放氢温度比金属镁明显降低,但其在较低温度下的吸放氢动力学性能仍然较差,从而限制了其应用^[5-8].

为了改善镁系材料的动力学性能,降低其工作温度,在选择材料成分及制备工艺等方面进行了探讨.在本研究中,用Ni取代La₂Mg₁₇合金中的部分镁,来提高其吸放氢动力学性能.

1 实验方法

1.1 合金制备

稀土和镁金属等原材料的纯度大于99.5%,采用熔剂覆盖的熔炼方法制备La₂Mg₁₆Ni合金.在覆盖剂保护的条件下,将镁熔化后加入金属镧,在700℃

保温30 min,然后快速淬火冷却至室温,得到La₂Mg₁₆Ni合金锭.在真空条件下,将合金锭在500℃热处理4 h,然后将其粉碎,过200目(-0.075 mm)标准筛,得到La₂Mg₁₆Ni储氢合金粉.

1.2 合金储氢性能测试

采用日本RINT-1100型X射线衍射仪(CuKα靶)分析储氢合金的相结构.采用中科院上海微系统研究所生产的YJ-1自动PCT测试仪测试储氢合金粉的吸放氢性能.

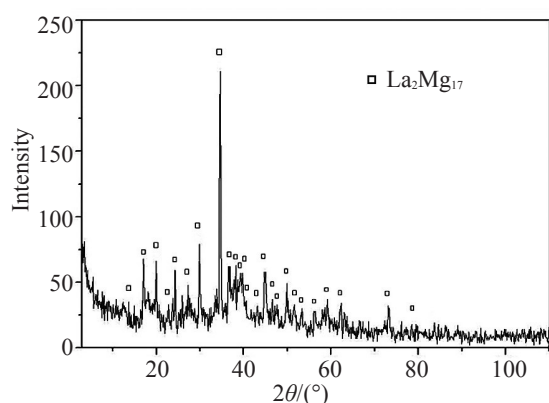
2 结果与讨论

2.1 储氢合金的XRD分析

图1为La₂Mg₁₆Ni合金的XRD衍射图.从图1可看出,合金主要由La₂Mg₁₇相组成.在La₂Mg₁₇合金中,部分镁被Ni取代后,合金的相结构保持不变,仍保持原来的相结构.

2.2 储氢合金PCT测试

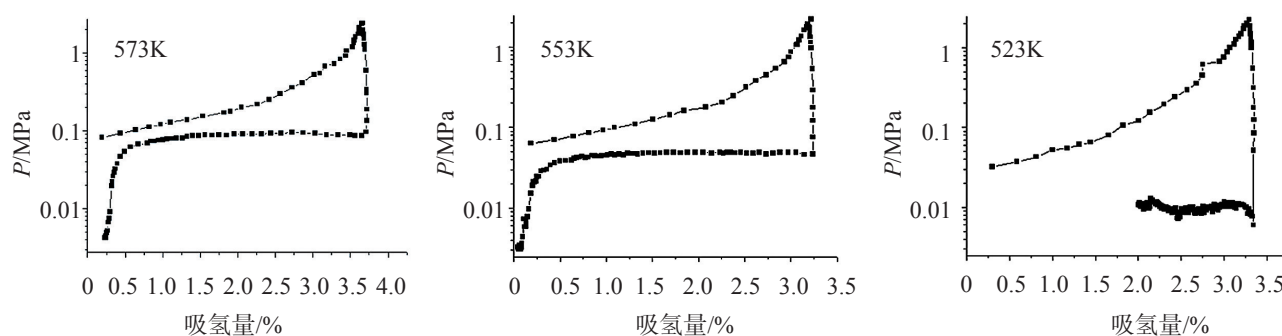
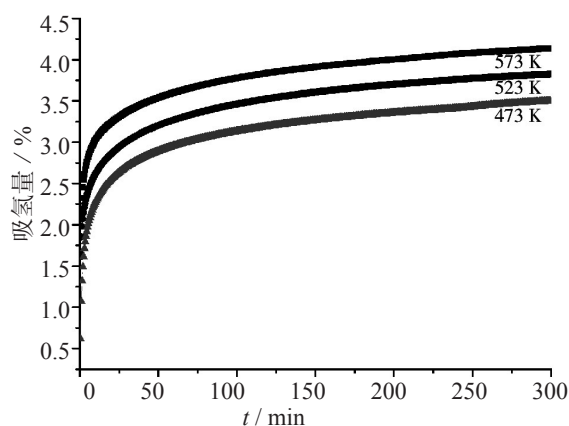
图2为La₂Mg₁₆Ni合金分别在523,553,573 K测得的PCT曲线.从图2可看出,随着温度降低,La₂Mg₁₆Ni合金的吸放氢平台降低;当温度为523 K时,La₂Mg₁₆Ni合金已难以放出氢气.在温度高于553 K时,合金具有良好的吸放氢热力学性能和平

图1 La₂Mg₁₆Ni合金的XRD衍射图Fig. 1 XRD pattern of La₂Mg₁₆Ni alloy

台性能.

2.3 储氢合金吸氢动力学性能

在初始压力为 2×10^6 Pa 的条件下,测试 La₂Mg₁₆Ni 合金在不同温度的吸氢动力学曲线,如图

图2 La₂Mg₁₆Ni合金在不同温度下的PCT曲线Fig.2 Pressure-composition isotherms of La₂Mg₁₆Ni alloy at different temperatures图3 初始压力为 2×10^6 Pa 条件下 La₂Mg₁₆Ni 合金吸氢动力学曲线Fig.3 Kinetic curves of hydriding of La₂Mg₁₆Ni alloy under an initial pressure of 2×10^6 Pa at 473, 523 and 573 K

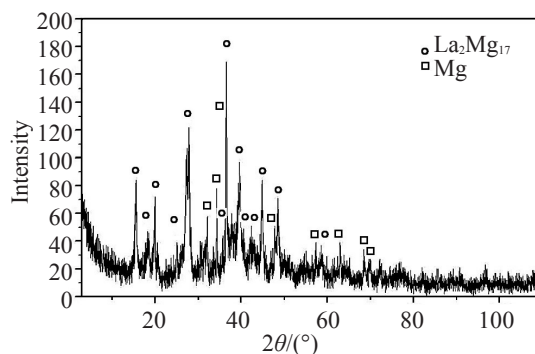
3所示.由图3可知,La₂Mg₁₆Ni 储氢合金能在 473 K 条件下吸氢.随着温度升高,储氢合金的吸氢速率和吸氢量明显提高.在 573 K 条件下的吸氢速率最大,其储氢容量可达到 4.16%.

2.4 储氢合金的吸放氢反应机理

图4为 La₂Mg₁₆Ni 储氢合金经 10 次吸放氢循环后的 XRD 图.从图4可看出,经 10 次吸放氢循环后,合金主要由 Mg 相和 La₂Mg₁₇相组成.在吸放氢反应过程中,形成 Mg 和 MgH₂相,会造成 La₂Mg₁₆Ni 合金吸放氢循环过程中不可逆的容量损失.

3 结论

用 Ni 取代 La₂Mg₁₇ 合金中的部分 Mg 可提高储氢合金的吸放氢动力学性能.在温度高于 553 K 时,所制备的 La₂Mg₁₆Ni 合金具有良好吸放氢性能和平

图4 La₂Mg₁₆Ni 合金经 10 次吸放氢循环后 XRD 衍射图
Fig.4 XRD patterns of La₂Mg₁₆Ni alloy after 10 hydrogenation and dehydrogenation cycles

台性能,能在 473 K 条件下吸氢. 随着温度升高,储氢合金的吸氢速率和吸氢量明显提高,其储氢容量可达到 4.16%.

参考文献:

- [1] SLATTERY D K. The hydriding-dehydriding characteristics of $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1995, 20: 971-973.
- [2] LIU Jing, ZHANG Xu, LI Qian, et al. Investigation on kinetics mechanism of hydrogen absorption in the $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -based composites[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34:1951-1957.
- [3] KHRUSSANOVA M, TERZIEVA M, PESHEV P. On the hydriding kinetics of the alloys $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ and $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mg}_{17}$ [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1986, 11:331-334.
- [4] DUTTA K, SRIVASTAVA O N. Investigation on synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of the $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ intermetallic[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1990, 15: 341-344.
- [5] DUTTA K, MANDAL P, RAMAKRISHNA K, et al. The synthesis and hydrogenation behaviour of some new composite storage materials: $\text{Mg-xwt}\%\text{FeTi}(\text{Mn})$ and $\text{La}_2\text{Mg}_{17-x}\text{wt}\%\text{LaNi}_5$ [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1994, 19:253-257.
- [6] CAI G M, CHEN C P, CHEN Y, et al. Hydriding dehydriding properties of crystalline and amorphous $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ alloy[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2003, 28: 509-513.
- [7] GROSS K J, SPATZ P, ZUTTEL A, et al. Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage: the transition to a steady state composition[J]. *J Alloys Compd*, 1996, 240:206-213.
- [8] PAL K. The composition material $\text{La}_2\text{Mg}_{17-x}\text{wt}\%\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$: synthesis characterization and hydriding behaviour[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1997, 22:903-913.

Preparation technology and hydrogen storage performance of hydrogen sorption of $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -based rare-earth hydrogen storage alloy

LU Qiyun¹, TANG Renheng², WANG Ying², XIAO Fangming²

1. *Rising Nonferrous Metals Share Co., Ltd, Guangzhou 510501, China*; 2. *Research Institute of Rare Metal, Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China*

Abstract: $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ hydrogen storage alloy was prepared by melting with covering flux, and its hydriding-dehydriding performance and phase structure transformation during the hydriding-dehydriding process were researched. It was shown that the partial substitution of nickel for magnesium in $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ alloy caused the improvement of hydriding-dehydriding kinetics performance of the hydrogen storage alloy. The so-prepared alloy possessed good hydriding-dehydriding properties at a temperature of more than 553K with a hydrogen storage capacity up to 4.16 wt%.

Key words: $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$; rare-earth magnesium; hydrogen storage alloy