

文章编号:1673-9981(2013)03-0143-04

镁基储氢材料的改性研究^{*}

刘 敏,张敏刚,霍燕清,闫时建,张海杰,孙 钢

太原科技大学材料科学与工程学院,山西 太原 030024

摘 要:镁基储氢材料因其储氢量大、成本低廉等而被认为是最有前途的固态储氢材料之一。然而其过慢的吸放氢速率和过高的吸放氢温度限制了它的应用。元素取代和纳米复合是改善镁基储氢材料性能的重要方法。本文对镁基储氢材料的改性方法进行了综述,并对其发展趋势进行了展望。

关键词:镁基储氢材料;储氢性能;改性方法

中图分类号:TG139.7

文献标识码:A

氢能作为一种高能量密度、清洁、无污染的能源日益受到人们的关注。氢能的开发利用涉及氢气的制备、存储、运输和应用四个环节,而氢能的存储是氢能利用走向规模化的关键。镁基储氢材料因储氢量大、成本低廉等而被认为是最有前途的固态储氢材料之一。但由于其吸放氢速率慢,吸放氢温度高,在空气中易被氧化,在强碱介质中易生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,而严重影响了其应用。为了克服镁基储氢材料的这些缺点,人们研究了多种改性方法,其中纳米复合被认为是改善镁基储氢材料吸放氢动力学性能的最佳方法。朱文辉等人^[1]通过实验证实, $\text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x/\text{Mg}$ 纳米晶复合储氢材料室温最大吸氢量是铸态 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{CoAlMn})_x/\text{Mg}$ 合金的1.5倍,且无需活化。这说明纳米复合能显著改善储氢材料的储氢性能。

此外,人们还研究发现,元素取代也是改善镁基储氢材料的有效方法。 Ni 、 Cu 、 RE 等元素对 Mg 的氢化反应有良好的催化作用, Mg-Ni-Cu 系、 Mg-RE 系、 Mg-Ni-Cu-M ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ti}$) 系、 La-M-Mg-Ni ($\text{M}=\text{La}, \text{Ca}, \text{Zr}$) 系及 Ce-Ca-Mg-Ni 系等多元镁基储氢合金的研究和开发也正在进行之中^[2]。基于国内外的有关研究,本文主要介绍了近年来镁基储氢材料的研发及改性状况,并指出了其发展方向和趋势。

1 镁基储氢材料的改性研究

镁基储氢材料是最早研究的储氢材料。 MgH_2 吸氢量大,但其放氢温度高; Mg_2NiH_4 放氢温度低,但其吸氢量小。目前,常用的镁基储氢材料的改性方法有组元替代改性、添加剂改性和表面处理改性等。

1.1 组元替代改性

组元替代(元素取代)是对镁基材料进行改性的重要方法。镁基合金材料是由主族或过渡族强氢化物形成元素,如 Al 、 Ti 、 Zr 等部分取代 Mg ,或弱氢化物形成元素,如 V 、 Fe 、 Cr 等部分取代 Ni 组成。以 Mg_2Ni 合金的元素取代改性为例,可以总结出如下规律^[3]:①用不同的元素替代 Mg ,表达式为 $\text{Mg}_a\text{X}_b\text{Y}_c\text{Ni}$ ($\text{X}\neq\text{Y}$, $a+b+c\leq 2$);②用不同的元素替代 Ni ,表达式为 $\text{Mg}_2\text{Ni}_a\text{X}_b$ ($\text{X}\neq\text{Y}$, $a+b\leq 1$);③用同一种元素替代 Mg 和 Ni ,表达式为 $\text{Mg}_{2-a}\text{X}_a\text{Ni}_{1-b}\text{Y}_b$ ($\text{X}=\text{Y}$);④用不同的元素替代 Mg 和 Ni ,表达式为 $\text{Mg}_{2-a}\text{X}_a\text{Ni}_{1-b}\text{Y}_b$ ($\text{X}\neq\text{Y}$)。

日本研制了两种以 Mg_2Ni 为基础的储氢合金^[2]。一种是用 Al 或 Ca 置换 Mg_2Ni 中的部分 Mg ,形成 $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{Ni}$ 合金(M 代表 Al 或 Ca),其中 $0.01\leq x\leq 1.0$ 。这种合金吸放氢反应速率比 Mg_2Ni 大

收稿日期:2013-03-27

^{*} 基金项目:太原市科技计划项目(110153);山西省高校科技研究开发项目(2010118)

作者简介:刘敏(1986-),女,山西长治人,硕士研究生。

40%以上,且可通过控制 x 值来调节平衡压.另一种是用 V, Cr, Mn, Fe, Co 中的任一种元素置换 Mg_2Ni 中的部分 Ni, 形成 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ 合金, 氢化速率和分解速率均比 Mg_2Ni 高.

李谦^[4]研究发现用 Ag, Al 部分替代 Mg 后, $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{Ni}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Al}$) 合金的吸放氢平台压增加, 吸放氢温度降低, 吸氢量减少, 吸放氢速率增大. 适量 ($x < 0.2$) 替代可获得良好的吸放氢综合性能, 过量取代则会出现非储氢相增加, 导致合金储放氢性能衰减. 添加等量 Ag 和 Al 时, Mg-Ag-Ni 吸放氢量大、放氢率高, Mg-Al-Ni 吸放氢平台压更高、吸放氢速率更快. 陈玉安等^[5]做了 Zr 的添加对感应熔炼法制备的 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zr}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) 储氢合金储氢性能影响的试验后发现, Zr 元素的添加能有效降低 Mg_2Ni 的吸放氢温度, 并能有效提高合金的吸氢量, 最大吸氢量达到 4.91%. 另外, 对合金的微观组织研究后发现, Zr 能使 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zr}_x$ 合金晶粒得到细化.

元素替代导致储氢合金性能变化的根本原因在于电子结构的变化^[6]. 邓永和^[7]运用密度泛函理论从原子水平上证明, Al, Ti 分别取代 Mg_2Ni 合金中的部分 Mg 原子后, Ni 的 4s, 3d, 4p 轨道会发生较大的变化, 同时 Mg 和 Al, Ti 之间形成的共价键会使 Mg—Ni 键变弱. 因此, 作者认为与 Mg_2Ni 相比, 新型 Mg_2MNi_2 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}$) 合金具有更低的吸放氢温度. 黄彬彬^[8]采用基于 DFT 的平面波赝势方法计算了 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) 的电子结构的变化. 结果表明, 元素替代可以有效改变 Mg_2NiH_4 结构的稳定性, 其中 Ti 元素的部分替代很好地降低了 Mg_2NiH_4 结构的稳定性, 提高了氢化物的释氢性能. 分析各个氢化物被替代后的稳定性的变化和电子结构的变化之间的关系发现, 元素替代正是通过减弱 M—H 的相互作用来提高氢化物的释氢性能.

1.2 添加剂改性

在纳米 Mg, MgH_2 或镁基储氢合金中加入某些单质金属元素、过渡族金属氧化物、过渡族金属氯化物、金属间化合物和碳材料等添加剂, 利用机械合金化使这些化合物或单质镶嵌在镁基合金颗粒表面, 从而破坏镁基金属表面的氧化层, 合成纳米镁基复合储氢材料, 是目前改善 Mg 基储氢合金吸放氢性能的最好方法.

1.2.1 单质金属

目前, 和镁复合较多的单质元素有 Pd, Ni, Fe, V, Ti, Mn, B 等. 其中 Liang 等^[9]通过机械合金化制备的 MgH_2 -V 复合材料, 在 423 K、1.0 MPa 氢压下 100 s 内吸氢量达 5.5%, 在 523 K、0.015 MPa 压力下 900 s 内放氢量达 5.3%, 具有很好的吸放氢动力学特性. 陈玉安等^[10]通过机械球磨制备出 $\text{Mg}_2\text{Ni}-x\text{B}$ ($x = 0, 1\%, 5\%, 10\%, 15\%$) 系列合金, 研究添加硼对 Mg_2Ni 合金吸放氢性能的影响. 结果表明, 温度低于 300 °C 时添加 B 对合金吸放氢性能的改善作用不大, 但在 400 °C 时含 B 试样的吸氢性能明显优于 Mg_2Ni , 所有含 B 试样的吸氢量均比 Mg_2Ni 高, 且吸氢速率不比 Mg_2Ni 差. 其中 $\text{Mg}_2\text{Ni}-5\%\text{B}$ 的吸氢速率最高, 180 s 便能完成吸氢.

1.2.2 金属间化合物

常见的与镁基合金颗粒表面复合的金属间化合物有 LaNi_5 , FeTi, Mg_2Ni 等. 李法兵等人^[11]采用反应球磨法制备的 Mg-60% LaNi_5 镁基复合储氢材料物相组成为 Mg_2NiH_4 , $\beta\text{-MgH}_2$ 和 LaH_3 . 该复合材料具有较高的活性, 在室温、5.0 MPa 氢压下 15 min 内的吸氢量达到 2.37%; 在 5.0 MPa 氢气压力和 373~473 K 的条件下, 1 min 内可完成饱和吸氢量的 80% 以上; 在 5.0 MPa 氢气压力和 523~553 K 的条件下, 1 min 内可完成饱和吸氢量的 90% 以上; 553 K 时最大吸氢量为 4.23%. 王仲民等人^[12]以 Mg_2Ni 合金和 Mg 粉为原料通过混合、球磨制得 $\text{Mg}_x/\text{Mg}_2\text{Ni}$ ($x = 10\%, 30\%, 50\%$) 复合合金. 与单独球磨时 Mg_2Ni 分解为 Mg 和 Ni 不同, 该混合粉末球磨时并无新相生成, Mg 粉的添加有效抑制了 Mg_2Ni 相的分解. Liang 等^[13]用机械合金化法制备的 Mg-50% LaNi_5 复合材料, 在 30 °C、1.5 MPa 氢压下 500 s 内储氢量达到 2.5%, 低温吸氢动力学性能优良.

1.2.3 氧化物

迟洪忠等人^[14]研究发现, 镁基储氢材料表面的氧化物薄层可增强氢分子的吸附能力, 促进 H—H 键解离, 从而提高氢化速率. 常见的金属氧化物有 V_2O_5 , TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 等. 赵强等^[15]用机械合金化法合成了 $(\text{Mg} + \text{Mg}_2\text{Ni}) + \text{TiO}_2$ 储氢合金, 并研究了不同含量的 TiO_2 对储氢性能的影响. 结果表明, TiO_2 的加入并没有改变合金的相结构, TiO_2 含量为 3% 时放氢量较低, 含量为 10% 时放氢效果达到最

佳,含量为25%时放氢量又有所下降.赵国亮等^[16]用机械合金化方法在充氢球磨条件下制备的Mg-Ni-MnO₂复合储氢材料,在300℃、0.1MPa压力条件下其放氢动力学性能良好;与Ni或MnO₂单独催化的镁基复合储氢材料相比,Ni和MnO₂同时催化更有利于提高镁基储氢材料的放氢速率.

1.2.4 碳材料

碳材料比表面积大,成本低,且能在低温下储氢,因此镁碳纳米复合材料吸引了许多学者的注意.目前,研究较多的与镁复合的碳材料有石墨、碳纳米管和煤等.于振兴等^[17]利用机械合金化方法,在0.5MPa氢气气氛下通过添加碳纳米管制备出Mg-3Ni-2MnO₂-0.25CNTs镁基复合储氢材料.碳纳米管的独特晶格排列结构使该材料具有优异的储氢性能,储氢容量高达7.0%,吸氢反应可在100s内快速完成,在0.1MPa下放氢反应可在600s内完成,放氢平台温度为553K.林乐腾等^[18]以炭化无烟煤作为添加成分,采用充氢球磨制备不同碳含量的镁碳复合材料,5h内颗粒粒径即达50~100nm.炭化无烟煤的添加促进了金属组分的分散,较好地改善了金属镁的吸放氢性能.其中复合材料Mg_{3.0}C_{2.0}在295℃即开始放氢,放氢量为2.61%;Mg_{3.0}C_{3.0}在350℃开始放氢,放氢量为1.70%.说明随着炭化无烟煤添加量的增加,镁碳储氢材料的储氢量下降,放氢温度升高.卢国俭等人^[19]将微晶碳(经脱灰、炭化、预石墨化处理的无烟煤)与镁复合制得纳米复合材料,复合材料70Mg30C的储氢密度最大4.56%,分散性适中;60Mg40C的分散性最好;复合材料80Mg20C和90Mg10C的分散性较差,且90Mg10C的储氢密度只有3.04%.加入适量的碳有利于镁碳复合材料储氢密度的提高,原因:①微晶碳长程无序、短程有序的结构决定其可磨性好、脆性大、分散性和润滑性好,易于球磨粉碎和镁颗粒分散,可快速实现纳米化;②镁碳原子间相互包晶,一方面为催化剂提供了载体,使催化剂能够较均匀地分布在储氢材料中,另一方面为氢原子的扩散提供了良好的通道.

1.3 表面处理改性

镁基储氢材料在充放电循环过程中合金表面易被氧化成Mg(OH)₂,导致循环稳定性变差.近年来,人们对镁基储氢材料的表面处理进行了大量的研究,其共同特点是:在不改变镁基储氢材料整体性

质的条件下,通过改变其表面状态(化学镀和氟化处理)来延缓Mg(OH)₂层的形成^[20].

储氢材料表面化学镀处理是在材料表面化学镀铜、镍和钯等金属膜,使其成为一种微膜合金颗粒.其主要作用有以下三种^[21]:①作为阻挡层防止合金粉化、氧化;②作为微电流的集流体,促进合金表面的电化学反应,改善电极的导电、导热性;③改善电性能,如提高放电电压,改善大电流的放电特性等.

氟化处理就是用氢氟酸或含氟的溶液处理储氢材料,使材料表面的氧化物逐渐溶解.张继文等人^[22]用NH₄F溶液处理的La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃镁基合金,室温下无需活化即可部分吸氢,且吸氢速率较快.比较上述两种表面处理方法,化学镀因工艺复杂而难以实现产业化,氟化处理则是未来Mg基储氢材料研究的重点方向.

2 发展趋势

关于镁基储氢材料的改性研究,除上述方法外,还有反应球磨改性、添加有机溶剂改性、热处理改性等多种方法.通过组织结构优化及新合金的开发,材料的储氢性能得到改善.但目前所有方法都只是从某一方面改善了其性能,而综合性能并没有明显地改善,除此之外,大部分反应机理也不清楚.针对目前的研究现状和发展趋势,笔者认为未来应重点研究各类镁基储氢材料的储氢机制,特别是镁基合金材料、镁基复合材料.通过基于原子尺度的材料计算,选择合适的合金成分与制备工艺将是镁基储氢材料实现大规模实用化的有效途径.

参考文献:

- [1] 朱文辉,高岩,罗堪昌,等.镁含量对MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x/Mg复合储氢合金吸氢性能的影响[J].材料工程,2000,5:9-11.
- [2] 殷景华,王雅珍,鞠刚.功能材料概论[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004.
- [3] 史洪存,孟令鹏,李晓艳,等.Mg-Ni型储氢材料取代改性研究概述[J].邯郸学院学报,2010,20(3):51-57.
- [4] 李谦.镁基合金氢化反应的物理化学[D].北京:北京科技大学,2004.
- [5] 陈玉安,郭庆,黄华,等.Zr在Mg₂Ni储氢合金中的作用[J].材料热处理学报,2009,30(5):10-13.
- [6] 张鲁山,王智敏,郭永权.La-Mg-Ni-Co储氢合金中的相结构[J].中国科学,2012,42(7):746-753.

- [7] 邓永和. Mg_3MNi_2 ($M = Al, Ti$) 的晶体结构与电子性能原子模拟研究[J]. 原子与分子物理学报, 2011, 28(4): 737-742.
- [8] 黄彬彬. 元素替代对 Mg_2Ni 合金储氢性能影响的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2011.
- [9] LIANG G, HUOT J, BOILY S, et al. Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled $MgH_2 + 5wt\% V$ nanocomposite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 305: 239-245.
- [10] 陈玉安, 林嘉靖, 唐霞, 等. 硼的添加对 Mg_2Ni 储氢合金吸放氢性能的影响[J]. 稀有金属, 2012, 36(2): 242-247.
- [11] 李法兵, 蒋利军, 詹峰, 等. 氢气气氛下球磨 $Mg-60\% LaNi_5$ 合金的储氢特性研究[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(6): 806-808.
- [12] 王仲民, 周怀营, 顾正飞, 等. Mg_x/Mg_2Ni 复合储氢合金的机械合金化制备及电极性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(2): 316-321.
- [13] LIANG G, BOILY S, HUOT J, et al. Mechanical alloying and hydrogen absorption properties of the $Mg-Ni$ system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 268(122): 302-307.
- [14] 迟洪忠, 陈长聘, 李弘波, 等. 镁基储氢材料研究进展[J]. 材料工程, 2002(8): 44-48.
- [15] 赵强, 王建军, 程绍娟, 等. 机械合金化 ($Mg + Mg_2Ni$) + TiO_2 合金的储氢性能[J]. 功能材料与器件学报, 2007, 13(4): 375-378.
- [16] 赵国亮, 张文丛, 房文斌, 等. 镁基储氢复合材料放氢过程相转变速率研究[J]. 粉末冶金技术, 2005, 23(1): 32-35.
- [17] 于振兴, 孙宏飞, 王尔德, 等. 添加碳纳米管镁基材料的储氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(6): 876-880.
- [18] 林乐腾, 周仕学, 胡秀颖, 等. 镁碳纳米储氢材料的制备及其性能的研究[J]. 有色矿冶, 2005, 21: 86-88.
- [19] 卢国俭, 汤德祥. 镁/碳复合纳米材料制备及放氢相转化率研究[J]. 材料导报, 2009, 23(1): 28-30.
- [20] 张健, 周恬武, 黄雅妮, 等. 镁基储氢材料的研究进展与发展趋势[J]. 材料导报, 2007, 21(6): 70-74.
- [21] 王敬丰, 高珊, 胡耀波, 等. 镁基储氢合金循环寿命研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(11): 102-105.
- [22] 张继文, 陈长聘, 高林辉, 等. 氟处理对 $La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_5$ 合金吸放氢性能的影响[J]. 化工学报, 2004, 55(增刊): 159-162.

Study on modification of Mg-based hydrogen storage materials

LIU Min, ZHANG Mingang, HUO Yanqing, YAN Shijian, ZHANG Haijie, SUN Gang

College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China

Abstract: Mg-based hydrogen storage materials are considered to be one of the most promising solid hydrogen storage materials because of its advantage such as large hydrogen storage capacity, low cost and so on. However, the slow absorption/desorption kinetics and the high absorption/desorption temperature hindered the application of the Mg-based hydrogen storage alloys. Element partial substitution and nanocomposite are the preferred methods to improve the performance of magnesium-based hydrogen storage materials. In this paper modification of Mg-based hydrogen storage materials are reviewed and the development trend of the materials is also suggested.

Key words: Mg-based hydrogen storage materials; hydriding property; modified method