

机械球磨法添加 Fe、Co 及 Al 制备镁基储氢材料

张燕莉¹ 张旭阳²

(1.宁夏工商职业技术学院化工工程系,银川 750021;2.四川大学材料科学与工程学院,成都 610064)

摘 要 采用等通道转角挤压(ECAP)方式细化 ZK60 合金晶粒,再利用机械球磨法分别添加 Fe、Co 及 Al 制备了 3 种储氢材料。采用 X 射线衍射仪、储氢特性测试仪和扫描电镜研究了储氢材料的高周期吸/放氢性能及其显微组织变化。结果表明:ZK60-Fe、ZK60-Co 和 ZK60-Al 的吸氢速率均随着吸/放氢循环次数增加而增大,其中 ZK60-Al 的吸氢速率增大最快,第 200 次吸/放氢循环的 5min 内吸氢量接近 60min 内总的吸氢量;随着吸/放氢循环次数增加,储氢材料中会生成 MgH_2 而导致储氢量递减,其中 ZK60-Fe 吸氢量递减速率减缓最快,仅吸/放氢循环了 50 次就开始减缓;这 3 种储氢材料经多次吸/放氢循环后均会出现微粉化,微粉化增多和吸氢量减少主要发生在循环吸/放氢初期。

关键词 镁基储氢材料,等通道转角挤压,机械球磨法,循环吸/放氢

Synthesis of Mg-based hydrogen storage material by mechanical ball milling with addition of Fe, Co and Al

Zhang Yanli¹ Zhang Xuyang²

(1.Department of Chemical Engineering, Ningxia Vocational College of Industry and Commerce, Yinchuan 750021; 2.Department of New Energy Materials, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract The equal channel angular pressing (ECAP) was used to refining grain size of ZK60 alloy. Three kinds of Mg-based hydrogen storage materials were prepared by mechanical ball milling with addition of Fe, Co and Al. High cycling hydriding/dehydriding performance and microstructural evolution before and after cycling hydriding/dehydriding were studied by hydrogen storage characteristic tester, XRD diffractometer and SEM. The study showed that the hydrogen absorption rate of ZK60-Fe, ZK60-Co and ZK60-Al increased with the increase of the numbers of hydriding/dehydriding cycles, and the increase of hydrogen absorption rate of ZK60-Al was the fastest. The amount of hydrogen absorbed in the 5min during the 200th hydriding/dehydriding cycle was close to the total hydrogen uptake in 60min. With the increase of the number of hydriding/dehydriding cycles, the hydrogen storage decreased with the formation of MgH_2 in the hydrogen storage material, and the decrease of ZK60-Fe hydrogen absorption decreased most rapidly, which begins to slow down after 50 cycles. The three kinds of hydrogen storage materials will be micronized after repeated hydriding/dehydriding cycles. Micronization and hydrogen absorption decreased mainly in the initial stage of circulating absorption/hydrogen release and later stable. The increase of micronization and the decrease of hydrogen uptake mainly occurred during the initial stage of cyclic hydriding/dehydriding.

Key words Mg-based hydrogen storage material, ECAP, mechanical ball milling, cyclic hydriding/dehydriding

传统的石油和煤炭等能源燃烧产物污染环境,氢作为一种清洁能源得到了人们的认可, H_2 的储运方式有气态、液态和固态,其中固态储运方式安全可靠^[1]。目前世界上研究的金属储氢材料大体分为稀土系、钛系、锆系和镁系^[2]。

金属氢化物储氢密度高,是储氢密度低物质(高

压气体或低温液体)的可行替代方案。金属氢化物体积小且不需要低温技术维护,其危险系数低、效率高。理想情况下,用于商业化应用的金属氢化物应保证在相对低的温度下释放 H_2 ,应具有高体积密度及低的质量密度、高的吸/氢速率、高抗爆性,最重要的是制造和原料获取成本低^[3-4]。现有的常规或复

基金项目:国家自然科学基金(21632013)

作者简介:张燕莉(1977-),女,硕士,副教授,主要研究方向为新材料合成、化工机械过程控制。

合金属氢化物很难满足这些要求。 MgH_2 理论上的储氢容量为 7.6% (wt, 质量分数, 下同), 是除 LiH (12.7%) 之外的二元氢化物中最高的。然而, 由于 MgH_2 放氢温度高并且对大量微粒化和氧化的耐受性差, 因此镁作为储氢介质的实际应用受到限制^[5]。将镁与另一种金属合金化形成金属间化合物, 来改变晶体结构, 可提高其储氢量, 提高了镁基合金在储氢领域的推广速度^[6-7]。

机械球磨制备的镁纳米晶粒尺寸对吸氢动力学和吸氢量有显著影响, 粒径小于 $1\mu\text{m}$ 时, 镁粉显示出较快的吸氢速率和较高的吸氢量, 而且晶粒越小吸氢速率越快吸氢量越高^[2,8]。本研究采用等通道转角挤压细化了 ZK60 合金的晶粒, 并利用机械球磨法分别添加 Fe、Co 及 Al 制备储氢材料, 研究了材料多周期循环吸/放氢性能。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

ZK60 镁合金, 洛阳升特镁合金公司。

球磨机 (Spex8000-D 型), 北京博德恒悦科贸有限公司; X 射线衍射仪 (XRD, MAC-MXP3 型), 日本 MAC 公司; 扫描电镜 (SEM, S3000 型), 日本日立公司。

1.2 实验方法

1.2.1 储氢材料的制备

以 ZK60 镁合金为实验材料, Zn、Zr、Mn 和 Fe 的质量分数分别为 5.51%、0.46%、0.01% 和 0.003%, 其余为 Mg, 利用等通道转角挤压 (ECAP) 方式以 B_A 路径挤压 12 道次, 通道转角角度为 120° , 挤压温度和挤压速率分别为 300°C 和 25mm/min , 每次挤压完后水浴冷却。挤压完后进行机械取屑, 并利用球磨方式添加 5% C+0.5% Fe、5% C+0.3% Co 和 5% C+0.3% Al, 制备出 ZK60-Fe、ZK60-Co 和 ZK60-Al 这 3 种储氢材料。

1.2.2 测试与表征

采用内径及高度分别为 40mm 和 50mm 的淬火工具钢作为球磨罐和尺寸为 5/16 inch 高铬钢球, 钢球与混合物质量比为 5:1, 在充满氩气的手套箱中对 ZK60-Fe、ZK60-Co 和 ZK60-Al 进行球磨实验, 震动转速为 1725r/min , 每进行 30min 中断 15min 进行冷却, 累积球磨时间为 2h。

在 400°C 和真空度为 0.4Pa 环境下利用氢气活化约 10h, 然后在同样真空度下将温度降为 300°C , 通入 H_2 加压至 40 个大气压, 观察压力变化, 并由

压力变化及理想气体方程计算含氢量的变化, 得到吸氢速率、最大吸氢量和吸氢动力曲线。

采用 XRD 和铜靶对储氢合金进行分析, 操作电压和电流分别为 40kV 和 30mA, 角度范围为 $20\sim 80^\circ$, 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。采用扫描电镜对所制备储氢材料进行分析。

2 结果与讨论

表 1 列出了 ZK60-Fe、ZK60-Co 和 ZK60-Al 这 3 种材料循环吸/放氢前 5min 和 60min 内的吸氢量。由表 1 可见, 三者的吸氢速率均随着吸/放氢循环次数的增加而增大。ZK60-Fe 合金首次循环吸氢的前 5min 内吸氢量占 60min 内吸氢总量的 88.2%, 第 300 次循环的前 5min 内吸氢量接近 60min 内总吸氢量; ZK60-Co 第一次吸氢的前 5min 内吸氢量为 60min 内吸氢量的 91.1%, 第 250 次吸氢的前 5min 内吸氢量为 60min 内的 98.4%; ZK60-Al 首次吸氢的前 5min 内吸氢量为 60min 内吸氢量的 89.4%, 第 200 次循环的前 5min 内吸氢量接近 60min 内的总吸氢量。因此, 添加 Fe、Co 和 Al 均可提升高周期循环后期的吸氢速率, 添加 Al 对于后期吸氢速率提升幅度最大。

表 1 ZK60-Fe、ZK60-Co 和 ZK60-Al 吸/放氢循环前 5min 内及 60min 内的吸氢量

循环 次数	ZK60-Fe/%		ZK60-Co/%		ZK60-Al/%	
	前	前	前	前	前	前
	60min 内	5min 内	60min 内	5min 内	60min 内	5min 内
1	6.8	6.00	6.8	6.20	6.6	5.90
50	5.0	4.80	5.6	5.30	4.6	4.62
100	4.7	4.63	5.2	4.94	4.5	4.36
150	4.8	4.73	4.5	4.3	3.9	3.85
200	4.6	4.62	4.3	4.22	—	—
250	4.2	4.11	4.1	4.04	—	—
300	4.1	4.05	—	—	—	—

ZK60-Fe、ZK60-Co 和 ZK60-Al 高周期循环吸/放氢吸氢动力曲线见图 1。由图可知, ZK60-Fe 首次吸氢量约为 6.8%, 第 50 次左右的吸氢量降低了 32.4%, 之后递减速率开始减缓, 第 300 次吸氢量降低了 39.7%, 第 50 至第 300 次之间吸氢量仅降低了约 7.3%; ZK60-Co 第一次吸氢量约为 6.8%, 第 150 次循环的吸氢量降低了 35.3%, 之后递减速率开始减缓, 第 250 次循环的吸氢量降低了 39.7%, 第 150 至 250 次间吸氢量仅减少 4.4%; ZK60-Al

第一次循环的吸氢量约为 5.5%，第 50 次循环的吸氢量降低了约 15.5%，后续吸氢量持续降低。综上，ZK60-Fe 吸氢量最大，其次为 ZK60-Co，而 ZK60-Al 吸氢量最小。

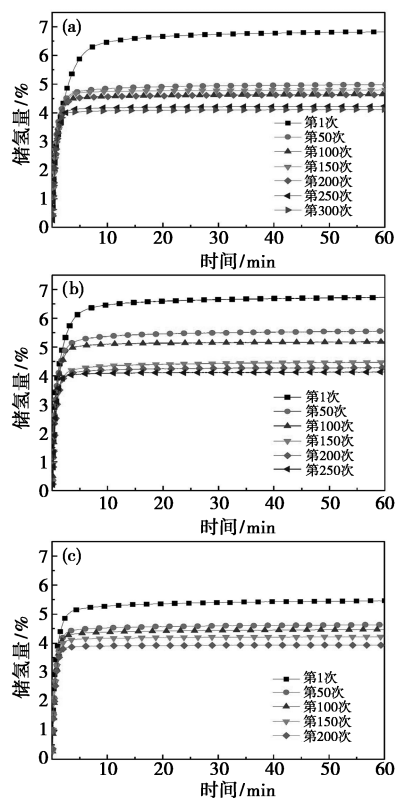


图 1 ZK60-Fe(a)、ZK60-Co(b)和 ZK60-Al(c)的高周期循环吸氢动力学曲线图

图 2 为 ZK60-Fe、ZK60-Co 和 ZK60-Al 分别经 300 次、250 次和 200 次循环吸/放氢后的 XRD 谱图。由图可知，三者都有明显的 MgH_2 衍射峰，表明都存在稳定的氢化物残存，无法解离成 Mg 和 H_2 ，或是放氢太慢，1h 内未能把 MgH_2 完全解离成 Mg 和 H_2 ，从而导致这 3 种储氢材料的高周期循环吸氢量随着循环次数增加而下降。其中 ZK60-Al 的 MgH_2 衍射峰强度比其他两种储氢材料都高，也表明添加 Al 的循环吸/放氢性能最差。

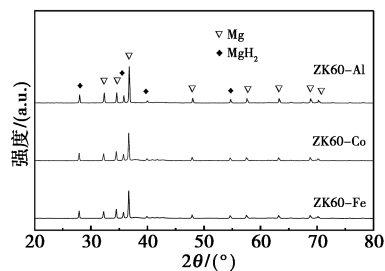


图 2 ZK60-Fe、ZK60-Co 和 ZK60-Al 分别经 300 次、250 次和 200 次循环吸/放氢后的 XRD 谱图

图 3、图 4 和图 5 分别为 ZK60-Fe、ZK60-Co 和 ZK60-Al 这 3 种材料经高周期吸/放氢循环前后的 SEM 图。由图可见，吸/放氢循环前各材料显微组织差异不大，均呈现大小不均的颗粒状，粒径尺寸范围为 $21\sim 71\mu\text{m}$ ，分别经过 250、200 及 300 次吸/放氢循环后，粉末呈现微粉化且都出现不同程度的黏连，其中 ZK60-Al 黏连现象最严重，与文献[9]结论相似。

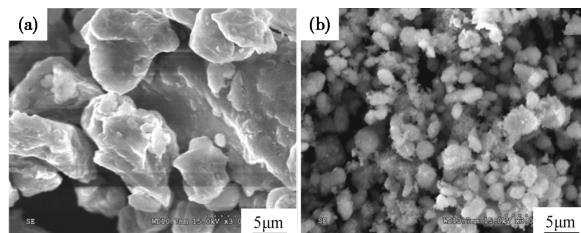


图 3 ZK60-Fe 循环吸/放氢前后的 SEM 图
[(a)循环吸/放氢前；(b)循环吸/放氢后]

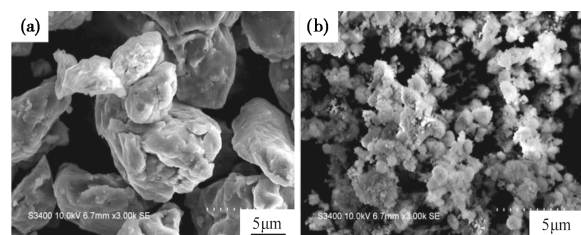


图 4 ZK60-Co 循环吸/放氢前后的 SEM 图
[(a)循环吸/放氢前；(b)循环吸/放氢后]

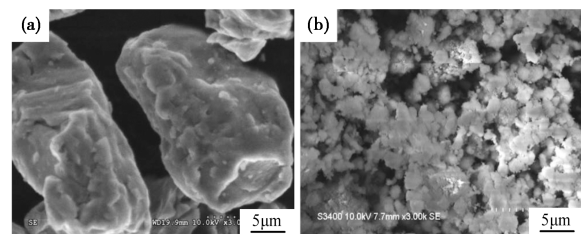


图 5 ZK60-Al 循环吸/放氢前后的 SEM 图
[(a)循环吸/放氢前；(b)循环吸/放氢后]

粉末粒径大小约为吸/放氢循环前的 $1/7$ ，3 种混合物虽循环次数不同但微粉化程度相近，可知在高周期循环的中、后期，持续微粉化已不明显，表明严重的微粉化发生在吸氢循环初期，而吸氢量大幅下降也是出现在吸氢循环初期。应是吸氢循环过程中氢原子进入晶格内部，形成氢化物时使晶格发生畸变，引起内应力增大导致晶粒破碎，出现微粉化从而使基体粒径减小，随着吸/放氢循环次数增加，氢化物形成速率减缓，基体微粉化程度减缓，因此在高周期吸/放氢循环中、后期吸氢量和基体微粉化程度趋于稳定。

(下转第 65 页)