

反应球磨中 Mg 的直接氢化*

23
1118-1120

王平 张海峰 丁炳哲 胡壮麒

(中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘要 采用反应球磨法使 Mg 在 $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 的催化作用下直接氢化生成纳米结构的 MgH_2 和 γ - MgH_2 . 利用 X 射线衍射及热重分析对氢化相的生成进行分析和表征. 在反应球磨过程中存在动态的氢化平衡.

关键词 镁, 催化相, 氢化, 反应球磨

中图分类号 TG146.22, TG139.7

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)10-1118-03

直接氢化 储氢材料

DIRECT HYDROGENATION OF Mg IN REACTION BALL MILLING

TG139.7
TG146.22

WANG Ping, ZHANG Haifeng, DING Bingzhe, HU Zhuangqi

State Key Laboratory for Rapidly Solidified Nonequilibrium Alloys, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: WANG Ping, Tel: (024)23843531-55260. Fax: (024)23891320

Manuscript received 2000-04-13, in revised form 2000-06-27

ABSTRACT Magnesium could be directly hydrided into nanostructure MgH_2 and γ - MgH_2 under the action of catalyst $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ by reaction ball milling (RBM). During certain period, the hydrogen content in the sample increases along with the grinding time, and finally reaches up to 3.5%. A dynamic hydrogenation equilibrium exists in the course of RBM. The continuous and dynamic peeling off the Mg matrix for the hydride layer, and composite of the catalytic phase, associated with the providence of accumulated mechanical energy, are the main reasons for the hydrogenation of Mg at room temperature.

KEY WORDS Mg, catalytic phase, hydrogenation, reaction ball milling (RBM)

在储氢材料中, Mg 和 Mg 基合金因其高质-能比及低廉的价格成为目前的研究热点. 在改善 Mg 基储氢材料动力学性能的各种途径中, 大量研究表明采用球磨方法制备复合材料是一种有效途径^[1-7]. 通常情况下, 球磨过程需在惰性气体保护下进行以防止氧化, 然后在高温、高氢压的条件下完成样品的活化和氢化. 最近, 反应球磨 (RBM) 法被成功引入储氢材料的制备中^[8-10]. 物料直接在反应气氛 H_2 下球磨, 将材料制备、活化及氢化合并一次完成. 另外, 某些通常只能在高温、高压下生成的金属氢化物可通过反应球磨在室温、低压条件下制得^[11].

本工作以 $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 合金为催化相, 用反应球磨使 Mg 直接氢化, 并利用热分析等手段对氢化过程进行了研究.

1 实验方法

由元素粉末经真空非自耗电弧炉熔炼制备 $ZrFe_{1.4}$ -

$Cr_{0.6}$ 合金, 并经 X 射线衍射测定其相组成. 结果表明, 将 Mg 与室温下具有较好吸放氢性能的 $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 通过球磨制备成复合材料, 极大地改善了 Mg 的吸放氢动力学性能. $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 加入量越多, 动力学性能越好, 但总吸氢量下降, 当加入的 $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 的质量分数为 40% 时, 具有较好的综合性能. 将 Mg 粉 (150 μm)+40%(质量分数, 下同) $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 混合物在高纯氢气气氛下放入 Spex 8000 高能球磨机中研磨. 充氢压力为 0.8 MPa, 球料比为 50:1. 利用 Rigaku D/Max-rA X 射线衍射仪 ($CuK\alpha$) 及 Perkin-Elmer TGA-7 热重分析仪对氢化相的生成进行分析和表征. 热重分析在流动氢气气氛下进行, 升温速率为 10 K/min. 采用扫描电镜 (JEOL JSM 6301F) 及透射电镜 (Phillips EM 420) 观察样品的微观形貌. EDS 用于对选定微区的元素进行分析.

2 实验结果和讨论

2.1 RBM 过程中 Mg 的氢化行为

图 1 给出 Mg 和 $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 的粉末混合物在高纯氢气气氛下球磨 0—4 h 后样品的 X 射线衍射图谱. 反应球磨过程中 Mg 量的消耗、晶粒尺寸的减小及微应力的引

* 国家自然科学基金资助项目 59671027

收到初稿日期: 2000-04-13, 收到修改稿日期: 2000-06-27

作者简介: 王平, 男, 1970 年生, 博士生

入, 导致其衍射峰强度显著降低且宽化明显. 球磨 0.25 及 1 h 后, 纳米结构的氢化相 MgH_2 和 $\gamma\text{-MgH}_2$ 已分别开始生成. 根据 Scherrer 方程, 球磨 1 h 后其晶粒尺寸大约为 10 nm. 在本工作中, 高压相 $\gamma\text{-MgH}_2$ 的形成原因在于钢球瞬间高能碰撞所造成的高温、高压条件^[12]. 另外, 图 1 结果表明: $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 在反应球磨的初期即已形成纳米结构, 且在整个球磨过程中具有相稳定性.

为进一步考察 Mg 的氢化行为, 对不同球磨时间的样品进行了热重分析 (TGA). TGA 测得的失重量代表样品中的氢含量. RBM 过程中 Mg 的氢化进程示于图 2. 在

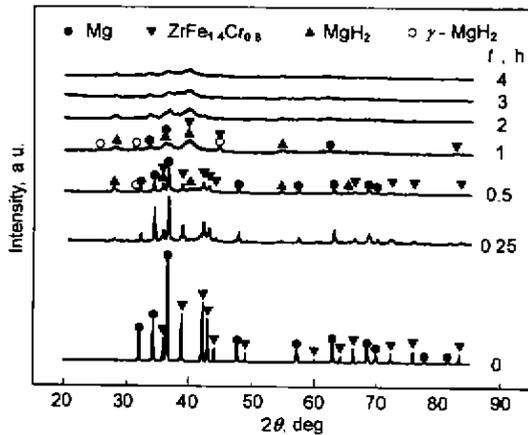


图 1 Mg-40% $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 在氢气氛下研磨不同时间样品的 X 射线衍射谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Mg-40% $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ ground under a hydrogen atmosphere for different time (t)

最初的 1 h 中, Mg 的氢化比例迅速增加; 3 h 后样品中的氢含量 (质量分数) 基本稳定并最终达到 3.5% (理论值大于 4.5%). 上述结果结合 X 射线衍射分析均证明了残余纯 Mg 的存在. 合理的解释为 RBM 中存在动态的氢化平衡. 钢球的瞬间高能碰撞会使局部温升过高, 导致已生成的部分氢化相发生分解. 当 Mg 的氢化比例达到一定程度, 氢化和分解将实现动态平衡.

2.2 形貌观察及氢化机制分析

图 3 给出了在 RBM 不同阶段复合颗粒表面的 SEM 形貌. 最初, $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 在 Mg 基体上的复合情形可以被直接观察到 (见图 3a 中的白色颗粒). 随反应球磨的

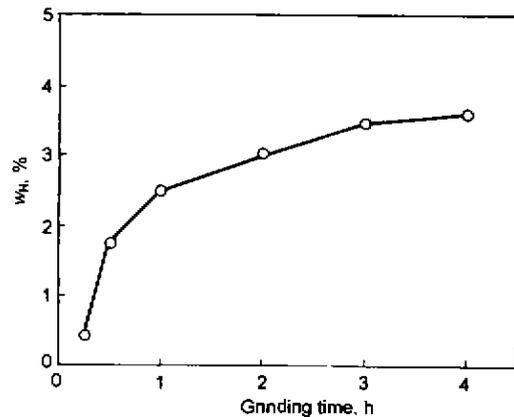


图 2 反应球磨过程中 Mg-40% $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 的氢容量与研磨时间的关系

Fig.2 Hydrogen content w_H (mass fraction) as a function of grinding time for Mg-40% $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ during RBM

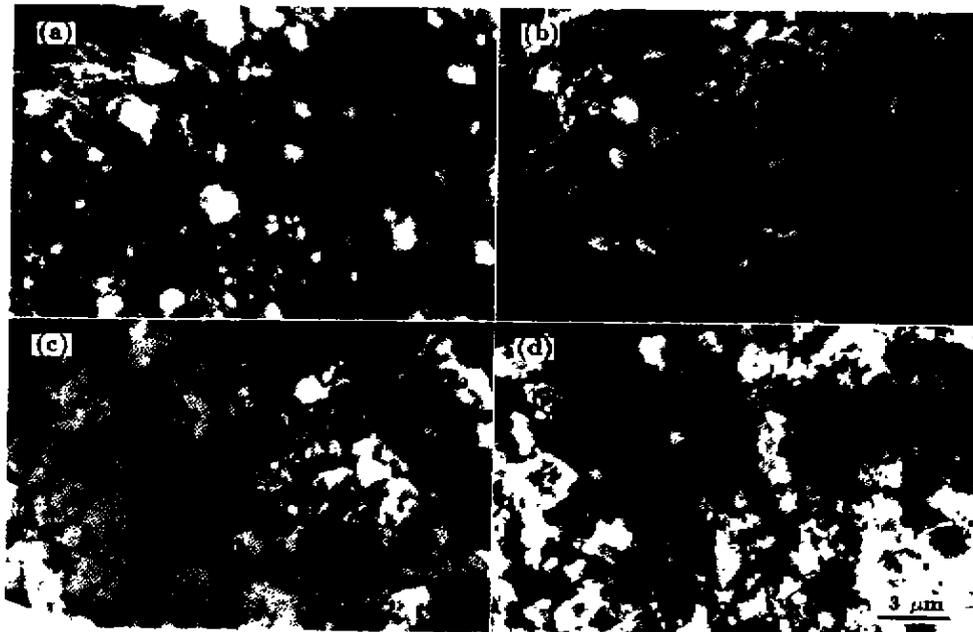


图 3 Mg-40% $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ 在氢气氛下研磨不同时间后的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of Mg-40% $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ ground under a hydrogen atmosphere for 0.5 h (a), 1 h (b), 2 h (c) and 3 h (d)

进行, EDS 分析表明: $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 颗粒显著碎化, 弥散分布程度提高. 在对复合颗粒进行 TEM 观察 (图 4a) 过程中, 电子束的照射导致了氢化相的分解. 生成的 Mg 为纳米晶, 晶粒尺寸为 5—15 nm (对应于图 4b 暗场像中细小的亮颗粒). 另外, $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 的纳米结构也为 SAD 谱 (图 4c) 所证实.

$ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 在 Mg 的氢化过程中具有催化作用. 这一点可从相关实验结果, 即将 Mg 在相同条件下球磨 4 h

后无氢化相生成中得到证实.

RBM 是一个动态的氢化过程. C14 型六方结构的 $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 在钢球的连续高能碰撞中被迅速破碎成细小颗粒并均匀分布于 Mg 颗粒的表面. 通过降低离解能, $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 促进氢分子在其表面离解为氢原子, 并为氢原子扩散进入 Mg 基体提供快速通道. 另外, 机械能的累积也为氢分子的离解和氢原子的扩散提供了必要的能量. 通常的“静态”氢化过程中, 表面氢化完成后氢原子扩散通过已形成的氢化层的速率将显著降低, 并成为限速环节^[13]. 而在 RBM 中, 动态连续情形下的氢化层剥离和催化相复合将保证氢化反应的持续、快速进行, 直至达到动态的氢化平衡.

3 结论

在 $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 的催化作用下, 可以利用 RBM 方法使 Mg 直接氢化生成纳米结构的 MgH_2 和 γ - MgH_2 . 在一定时间段内, 球磨时间的延长可导致 Mg 中氢含量提高, 并最终达到 3.5%. RBM 中存在动态的氢化平衡. 动态连续情形下的氢化层剥离和催化相复合以及累积机械能的提供是 Mg 在室温下完成氢化的主要原因, 同时也是 RBM 有别于“静态”氢化过程的主要特点.

参考文献

- [1] Song M Y, Ivanov E, Darriet B, Pezat M, Hagenmuller P. *J Less-Common Met*, 1987; 131: 71
- [2] Terzieva M, Khrussanova M, Peshev P. *J Alloys Compd*, 1998; 267: 235
- [3] Liang G, Boily S, Huot J, Van Neste A, Schulz R. *J Alloys Compd*, 1998; 268: 302
- [4] Gross K J, Spatz P, Züttel, Schlapbach L. *J Alloys Compd*, 1997; 267: 276
- [5] Dutta K, Srivastava O N. *J Mater Sci*, 1993; 28: 3457
- [6] Gross K J, Spatz P, Züttel A, Schlapbach L. *J Alloys Compd*, 1996; 240: 206
- [7] Schulz R, Huot J, Liang G, Boily S, Lalande G, Denis M C, Dodelet J P. *Mater Sci Eng*, 1999; A267: 240
- [8] Orimo S, Fujii H, Ikeda K. *Acta Mater*, 1997; 45: 331
- [9] Orimo S, Ikeda K, Fujii H, Fujikawa Y, Kitano K, Yamamoto K. *Acta Mater*, 1997; 45: 2271
- [10] Small D A, Mackay G R, Dunlap R A. *J Alloys Compd*, 1999; 284: 312
- [11] Bortz M, Bertheville B, Büttger G, Yvon K. *J Alloys Compd*, 1999; 287: L4
- [12] Wang P, Wang A M, Wang Y L, Zhang H F, Hu Z Q. *Scr Mater*. accepted
- [13] Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen J O. *J Alloys Compd*, 1997; 253: 70

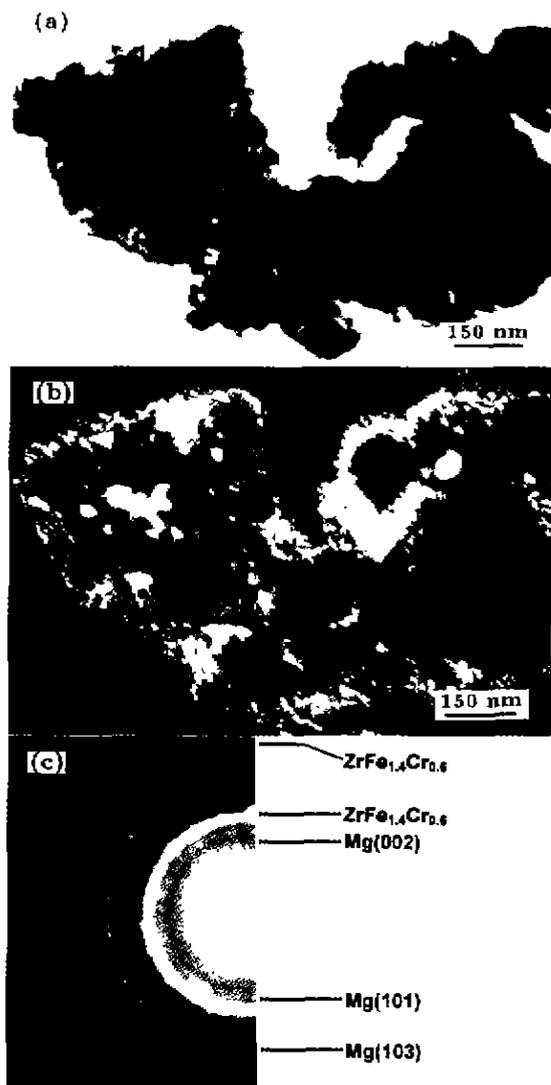


图 4 Mg- $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 颗粒的 TEM 形貌及选区电子衍射结果

Fig. 4 TEM morphologies and SAD pattern of Mg- $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ particles

(a) bright field (b) dark field
(c) SAD pattern