

(23) 893-896
Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) 复合材料的氢化性能*

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)

TB331.01

摘要 采用球磨方法制备了 Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) (质量分数) 复合材料, 并对其热力学、动力学、抗氧化能力及循环性能进行了研究. 该复合材料在保持高储氢容量 (达 3.4%, 质量分数) 的同时, 具备优异的氢化动力学性能, 即使在较低温度仍具有一定的吸氢速率. 采用 SEM, TEM, EDS 和 X 射线衍射对吸、放氢前后的物相变化及微观形貌进行了分析和研究. 均匀分布于 Mg 颗粒表面和内部的 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 微粒及颗粒内部大量的相界、微观缺陷的存在是材料具备优异氢化性能的主要原因

TG139.7

关键词 Mg 基复合材料, Zr(Fe_{1.4}Cr_{0.6}), 球磨, 氢化性能
中图分类号 TB330.1, TG139.7 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2000)08-0893-04

HYDRIDING PROPERTY OF A MECHANICALLY GROUND Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) COMPOSITE

WANG Ping, ZHANG Haifeng, DING Bingzhe, HU Zhuangqi
State Key Laboratory of RSA, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015
Correspondent: WANG Ping, Tel: (024)23843531-55352, Fax: (024)23691320
Manuscript received 2000-01-20, in revised form 2000-05-25

ABSTRACT The ball-milling method was used to produce Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) (mass fraction) composite. The thermodynamic, kinetic, and cycling properties as well as the resistance to oxidation were examined. This composite possesses high hydrogen storage capacity (3.4%, mass fraction) and excellent kinetic properties, even at moderate temperature. Scanning electron microscopy, energy-dispersive spectrum, transmission electron microscopy and X-ray diffraction were used to characterize the composite before and after hydriding. The fine ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} particles, distributing uniformly on the surface and in the bulk of Mg particles, and a significant amount of phase boundary, imperfections introduced by ball-milling all contribute to the enhanced hydrogen absorption/desorption rate.
KEY WORDS Mg based composite, ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}, ball-milling, hydriding

Mg 和 Mg 基合金因具有高储氢容量, 被公认为最具发展前景的储氢材料, 但氢化动力学性能较差, 严重制约了它的实际应用开发. 在目前采用的各种改善方法中^[1-6], 一个重要的途径是将 Mg 与其它储氢合金制成复合材料, 主要的复合体系包括: Mg-Mg₂Ni^[7], (Mg+La₂Mg₁₇)-LaNi₅^[7-9], Mg-FeTi^[2,3]. 上述复合体系中 Mg 的动力学性能均得到改善, 但仍不同程度地存在着工作温度过高、循环稳定性差或难于活化等缺点. 本这选用新型复合相 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}, 采用球磨技术制备了 Mg 基复合材料, 研究了其氢化特性, 并从材料的微观结构上进行了分析和探讨.

1 实验方法

将 Fe 粉 (99.9%)、Zr 粉 (99%)、Cr 粉 (99.99%) 按化学计量比称取、混合均匀后压制成片 (6 mm×8 mm), 然后置于真空非自耗电弧炉中在高纯氩气氛下熔炼. 为保证成分均匀, 合金样品被翻转并重熔数次. 制得样品经 X 射线衍射测定相组成. 将 Mg (100 目)+50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) (质量分数, 下同) 混合物在高纯氩气保护下于高能球磨机 (Spex 8000) 中研磨, 球料比为 30:1.

采用体积法在不同温度、氢压下测量了复合材料的吸、放氢性能. 采用扫描电镜 (JEOL JSM6301F)、透射电镜 (Philips EM420) 观察颗粒的微观形貌; 能谱、能量色散 X 射线分析用于选定微区的元素分析; X 射线衍射 (RIGAKU D/max-rA X 射线衍射仪, CuK_α) 用于相分析.

* 国家自然科学基金资助项目 59671027

收到初稿日期: 2000-01-20, 收到修改稿日期: 2000-05-25
作者简介: 王平, 男, 1970 年生, 博士生

2 储氢性能

2.1 活化及热力学性能

经加热、抽真空约 1 h 后, 系统温度升至 623 K, 充入氢至氢压 4.0 MPa 时, 样品 Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) 开始缓慢吸氢. 经 10 次吸、放氢循环完成样品活化.

根据二元相图, ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 合金的三种构成元素均不与 Mg 发生作用, 因此该复合材料经过氢化循环后应保持相稳定性, 这一点被 X 射线衍射结果所证实 (见图 1), 复合样品中的两相在不同条件下发生氢化^[11]. 在本实验动力学测定条件下, 433—623 K 和 ≤2.0 MPa H₂ 压下, 只有少量氢固溶进入 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 中, 主要氢化相为 MgH₂. 为考察合金相的加入是否改变 Mg 的氢化特性, 在不同温度下测定了复合材料的氢化平台压力, 并与纯镁作比较, 发现 Mg 的吸氢平衡特性并未改变.

2.2 动力学性能

在不同温度下测量复合材料 Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) 的吸、放氢动力学性能. 由图 2 和 3 可见, 复合材料中 Mg 的动力学性能得到明显改善. 在 523—623 K 温度区间, 2.0 MPa 氢压条件下, 可在 1 min 内完成饱和吸氢量的 80%; 在 573—623 K 温度区间, 0.1 MPa 氢压条件下, 可在 5 min 内完成最大放氢量的 80%, 甚至在较低的温度范围 433—473 K, 仍具有较高的吸氢速率. 该复合材料的氢化动力学性能优于其它 Mg 基材料^[2,3,9,10]. 储氢材料的低温氢化性能对于实际应用尤其重要. 因此在 433 K 和 0.5—2.0 MPa 氢压条件下, 对其吸氢动力学进行了测量, 结果示于图 4. 发现该复合材料在较低温度和氢压下, 仍保持一定的吸氢速率, 且吸氢速率随氢压力的增加而增加.

该复合材料的储氢容量 (质量分数, 下同) 达到 3.4%, 表明绝大部分 Mg 发生氢化, 这一点被 X 射线衍射的结

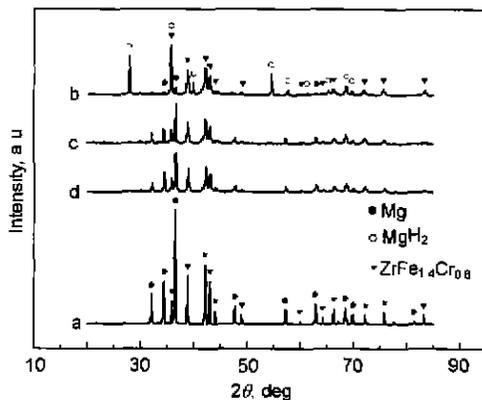


图 1 Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) 的 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6})

- a. Original mixture
- b. Ball-milled for 3 h under an argon atmosphere
- c. Desorbed at 623 K under vacuum
- d. Hydrided at 623 K under 2.0 MPa H₂

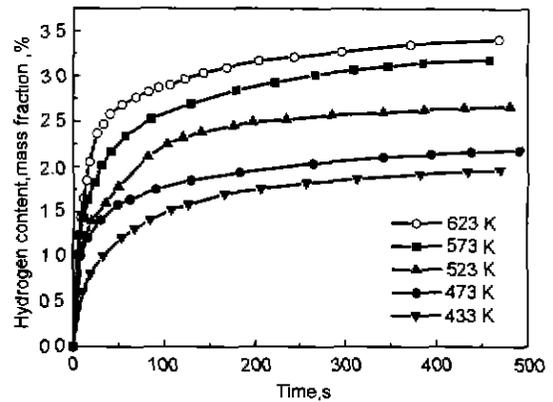


图 2 Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) 在 2.0 MPa 氢压, 不同温度下的吸氢动力学曲线

Fig.2 Absorption curves of the composite Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) at various temperatures under 2.0 MPa hydrogen pressure

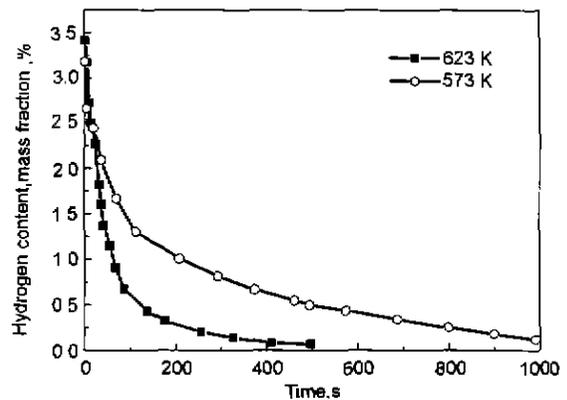


图 3 Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) 在 0.1 MPa 氢压, 不同温度下的放氢动力学曲线

Fig.3 Desorption curves of the composite Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) at various temperatures under 0.1 MPa hydrogen pressure

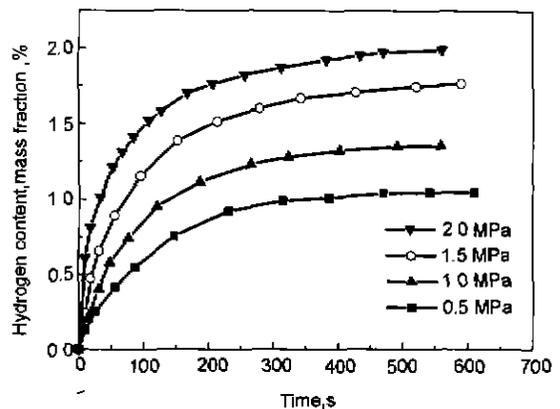


图 4 Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) 在 433 K, 不同氢压下的吸氢动力学曲线

Fig.4 Absorption curves of the composite at 433 K under different hydrogen pressures

果所证实 (见图 1)。

2.3 循环性能和抗氧化能力

由图 5 可见, 复合材料的动力学性能经多次吸、放氢循环后没有明显衰减。经暴露空气一周后, 材料部分失活。但经 623 K, 4.0—0.1 MPa 氢压条件下两次吸、放氢循环后, 即可完全恢复活性。

暴露空气较长时间后, 复合材料表面将形成一层致密的氧化膜。但 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 颗粒表面的氧化膜不稳定很容易碎裂, 于是促进氢分子离解及氢原子运输的“窗口”和“通道”被重新建立。

3 微观分析

3.1 相分析

图 1 给出了原始粉末混合物、复合材料 Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) 氢化循环前后的 X 射线衍射图谱。球磨 3 h 后, Mg 和 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 的衍射峰强度显著降低、宽化明显。其原因在于球磨过程造成 Mg 和 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 的晶粒显著细化, 同时在材料体、表引入大量缺陷、应力和无序。根据 Scherrer 方程, 球磨后 Mg 和 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} 的晶粒尺寸分别约为 35 和 20 nm。X 射线衍射图谱 b 和 c 证实了复合材料的相稳定性; 图谱 d 显示绝大多数 Mg 已氢化生成 MgH₂。

3.2 形貌观察

图 6 给出了材料氢化前、后的微观形貌。从 6a 和 b 的比较结果中可以发现, 氢化后复合颗粒的表面变得更加

不规则、孔隙增多。图 6c 中白色颗粒经能谱分析证实为 ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}; 较暗部分为 Mg, 最大粒径为 2—3 μm 的合金颗粒均匀地分布于 Mg 基体的表面。而氢化循环后, 利用能谱色散 X 射线分析成分分布, 表明合金颗粒已明显细化, 如同“催化膜”覆盖于 Mg 基体的表面。图 6d 则给出了氢化循环后合金颗粒的表面形貌。

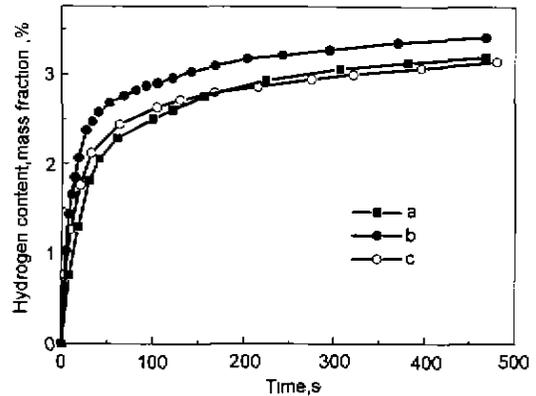


图 5 Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) 在 623 K, 2.0 MPa 氢压下的吸氢动力学曲线
Fig.5 Absorption kinetics for the composite at 623 K under 2.0 MPa hydrogen pressure
Curve a—after activation first absorption
Curve b—after 30 absorption/desorption cycles
Curve c—after exposure to air for one week and two absorption/desorption cycles

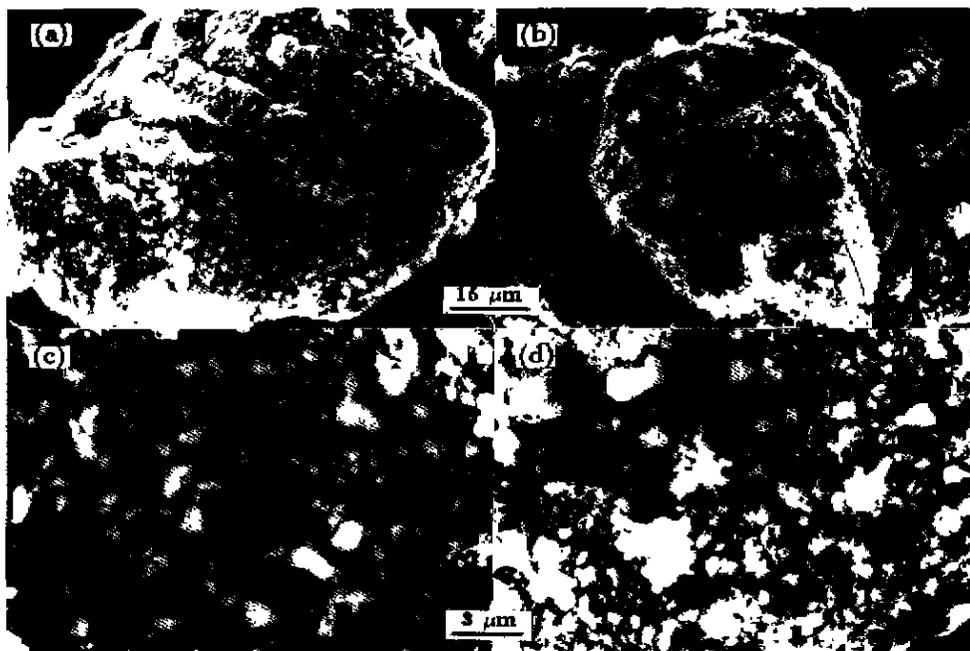


图 6 Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) 颗粒的扫描电镜形貌
Fig.6 SEM morphologies of Mg-50% (ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}) composite
(a) and (c) before hydriding cycling (b) and (d) after hydriding cycling

样品的复合情形进一步被颗粒的 TEM 像和能谱分析所证实(见图 7). 循环氢化后, $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 的平均颗粒尺寸在 100 nm 左右.

3.3 机理分析

储氢材料的吸氢速率由以下因素控制^[12]:

- (a) 氢分子在表面的离解速率;
- (b) 氢原子渗透穿过表面的能力;
- (c) 氢原子扩散通过已形成氢化物层并进入金属内部的速率.

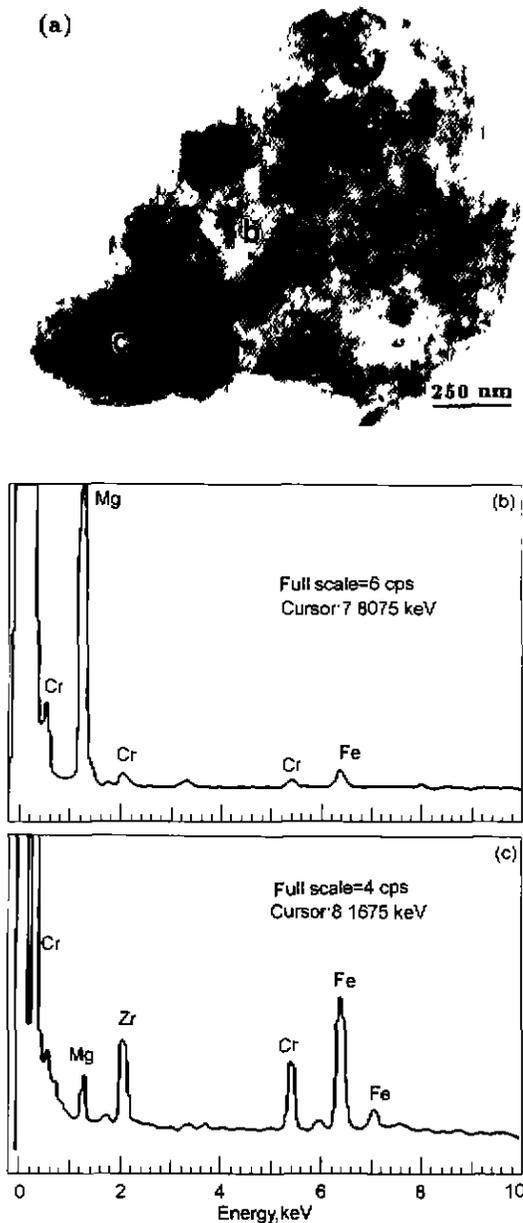


图 7 Mg-50%($ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$) 颗粒的透射电镜形貌以及对应 b, c 点的能谱图

Fig.7 TEM image of typical hydriding composite particle (a) and EDS spectra of points b and c in Fig.7a (b, c)

高覆盖程度和高离解效率保证了 $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 在促进 Mg 氢化中所具有的催化效能. 因离解自由能降低, 氢分子能够较容易地在 $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 表面离解, 并通过其进入 Mg 基体. 相界处的新鲜 Mg 表面首先氢化. 随着氢化物层增厚, 氢原子的扩散速率将显著降低. 氢原子能否快速通过氢化物层对于宏观动力学性能至关重要. 在采用球磨方法制备的 Mg- $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 复合材料中, C-14 型六方结构的 $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 很脆; 而 Mg 韧性好. 两相混合物在连续冷焊、破碎、再冷焊的过程中将不可避免地造成一些合金粉末包裹在 Mg 颗粒中. 氢化反应时, 一些合金颗粒也将存在于氢化物层中. 它们将为氢原子提供快速扩散通道. 另一种可能的机制为氢化循环造成 Mg 晶格膨胀与收缩, 并最终导致沿相界产生开裂. 通过沿着网状裂纹扩散, 氢原子的扩散激活能大幅度降低, 扩散速率显著提高. 另外, 球磨过程在材料内部和表面引入大量缺陷, 为氢原子扩散提供低激活能位置, 从而使氢在材料中的渗透输送能力得到提高. 放氢过程的动力学影响因素与吸氢过程类似, 分析同上.

4 结论

高能球磨可用于制备 Mg- $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 纳米复合材料. 复合材料具备优异的、稳定的动力学性能, 甚至在较低温度下仍能以一定速率吸氢. 材料具有较高的储氢容量, 达到 3.4%. 均匀分布于 Mg 表面和内部的 $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ 颗粒及 Mg 基体中的大量缺陷使其氢化动力学性能得以明显改善.

参考文献

- [1] Holtz R L, Imam M A. *J Mater Sci*, 1997; 32: 2267
- [2] Mandal P, Dutta K, Ramakrishna K. *J Alloys Comp*, 1992; 184: 1
- [3] Mandal P, Srivastava O N. *J Alloys Comp*, 1994; 205: 111
- [4] Tessier P, Enoki H, Bououdina M, Akiba E. *J Alloys Comp*, 1998; 268: 285
- [5] Huot J, Bouaricha S, Boily S, Dodelet J P, Guay D, Schulz R. *J Alloys Comp*, 1998; 266: 307
- [6] Ivanov E, Konstanchuk I, Stepanov A, Boldyrev V. *J Alloys Comp*, 1987; 131: 25
- [7] Liang G, Boily S, Huot J, Neste A V, Schulz R. *J Alloys Comp*, 1998; 268: 302
- [8] Gross K J, Spatz P, Züttel A, Schlapbach L. *J Alloys Comp*, 1997; 267: 276
- [9] Gross K J, Spatz P, Züttel A, Schlapbach L. *J Alloys Comp*, 1996; 240: 206
- [10] Zhou Y, Erickson L C, Hjärvarsson B. *J Alloys Comp*, 1994; 209: 117
- [11] Fujii H, Orimo S, Yamamoto K, Yoshimoto K, Ogasawara T. *J Less-Common Met*, 1991; 175: 243
- [12] Zaluski L, Zaluska A, Strom-Olsen J O. *J Alloys Comp*, 1997; 253: 70