

TiF₃ 对氢化燃烧合成 Mg₉₅Ni₅ 放氢性能的影响

蔡 浩, 顾 昊, 朱云峰, 李李泉

(南京工业大学, 江苏 南京 210009)

摘 要: 研究了 TiF₃ 的添加对氢化燃烧合成 Mg₉₅Ni₅ 放氢性能的影响。添加 1% (摩尔分数, 下同) TiF₃ 机械球磨 10 h 可使 Mg₉₅Ni₅ 的放氢性能达到最佳, 在 523 K 时, 1800 s 内的放氢量可达到 5.20% (质量分数, 下同), 并使放氢反应的表现活化能从 Mg₉₅Ni₅ 的 124 kJ/mol 降低到 86 kJ/mol。研究表明, TiF₃ 的催化作用可归因于生成的 MgF₂ 和 Ti⁺ 的氢化物减弱了 Mg-H 键。

关键词: 放氢性能; TiF₃; 催化作用

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0050-05

镁基储氢合金因其具有高储氢容量(MgH₂ 的储氢量为 7.6%)、资源丰富、质量轻和对环境污染小等优点, 而被认为是最具有应用前景的储氢介质之一。但因其属于中温型储氢合金, 有效吸放氢温度高(>573 K), 而且吸放氢的动力学也较差, 所以严重影响了此类储氢材料的应用。目前, 为改善镁基储氢合金的热力学和动力学性能, 加快其应用化进程, 研究的重点主要包括以下几个方面: 元素取代、制备复合储氢材料、催化处理以及采用新的合成方法及制备工艺。目前研究已发现, 机械球磨添加过渡族金属以及他们的氧化物、卤化物, 甚至一些非金属材料都加速了镁基储氢材料的吸放氢动力学^[1-5]。Liang 等^[1]通过研究 MgH₂ + 5% (摩尔分数) Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe, Ni) 纳米复合物的放氢性能发现, V 和 Ti 的添加使 MgH₂ 放氢速率提高最多。Oelerich 等^[6]研究发现具有可变化价价的过渡金属氧化物(TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, Mn₂O₃ 和 Fe₃O₄)比单一化合价金属氧化物(Sc₂O₃, Al₂O₃, SiO₂) 具有更好的催化作用。另外, 过渡族金属氟化物与 MgH₂ 在机械球磨和吸放氢过程中发生反应生成的氟化镁产物能有效地活化 MgH₂, 使其更加容易的放氢^[7-9]。综合考虑, 过渡族金属氟化物 TiF₃ 是改善镁基储氢合金性能的理想催化剂。

氢化燃烧合成法(Hydriding Combustion Synthesis, HCS)是由日本东北大学八木研究小组于 1997 年为制备镁基储氢合金而首次提出的^[10]。该法制备镁基储氢

合金具有省时省能、工艺简单和产物高活性等优点。采用本实验室系统研究了 HCS 制备的 Mg₂NiH₄ 高活性机制, 发现其高活性主要归因于 HCS 产物具有疏松多孔的颗粒特性, 大量的表面和体微裂纹以及晶格缺陷^[11,12]。另外, 机械球磨法(Mechanical Milling, MM) 可以有效地制备出纳米化、非晶化、多元合金化的镁基储氢材料。因此, 结合这两种方法复合制备镁基储氢材料有效地改善了其储氢性能。基于这种新的制备方法(HCS + MM)^[13], 镁基储氢合金的吸氢性能得到极大提高^[14-17]。对于 HCS+MM 制备出的 Mg₉₅Ni_x (x=5, 11.3, 20, 25), 发现在 373 K, 100 s 内 Mg₉₅Ni₅ 的吸氢量可达 4.88%, 在 473 K 时可达 5.41%, 但是放氢性能还不理想^[17]。

本研究在 HCS 制备 Mg₉₅Ni₅ 的基础上, 通过添加 TiF₃ 机械球磨来改善其放氢性能。

1 实 验

将所用镁粉(纯度为 99.99%, 粒度小于 74 μm)和镍粉(纯度为 99.99%, 粒度为 2~3 μm)按摩尔比 95:5 称量, 超声混合均匀后, 在空气中烘干, 不经任何压制处理直接氢化燃烧合成。为避免氧化, 先用真空泵将合成炉内的气体压力抽到 25 Pa, 然后通入 0.1 MPa 的 Ar 气再次抽真空, 如此重复 3 次。然后, 在初始氢压为 2.0 MPa, 以平均 10 K/min 升温到 853 K, 然后在此温度保温 60 min 确保金属粉末完全反应。在降温

收稿日期: 2009-01-15

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划-2007AA05Z110); 江苏省科技厅高技术研究 (工业) 重大项目 (BG2007052); 国家自然科学基金项目 (50871052)

作者简介: 蔡 浩, 男, 1984 年生, 硕士, 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009, 电话: 025-83587255, E-mail: caihao825@163.com; 通讯作者: 李李泉, lilq@njut.edu.cn

阶段, 将合成炉在 613 K 保温 2 h 以保证大量氢化物的生成。

将 HCS 制备出的 Mg₉₅Ni₅ 添加 0.5%、1%、1.5% 和 2% 的 TiF₃ (Alfa Aesar 公司) 分别机械球磨 1、5、10、15 和 20 h。球磨转速和球料比分别为 200 r/min 和 30:1。因为球磨后的样品具有很高的活性, 所以取料在 Ar 气氛下的手套箱中进行。

Mg₉₅Ni₅-TiF₃ 复合物的放氢性能测试采用美国先进材料公司生产的自动 Sieverts' 装置, 样品放氢条件为真空, 温度为 473, 493 和 523 K。物相组成分析采用 ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 步长为 0.02°)。

2 结果与讨论

2.1 TiF₃ 添加量的优化

图 1 为 Mg₉₅Ni₅+x% TiF₃ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) 球磨 10 h 后在真空, 473 K 的放氢动力学曲线。从图中曲线斜率可以看出, TiF₃ 的添加提高了 Mg₉₅Ni₅ 的放氢动力学性能, 不添加催化剂的 Mg₉₅Ni₅ 在 1800 s 内只能放出 0.15% 的氢, TiF₃ 添加后在相同时间内放氢量都得到提高。然而, 当催化剂的添加量达到 1% 时, 放氢动力学的提高达到极限, 1800 s 内放氢量达到 0.76%。如果再增加催化剂, 动力学性能不再提高, 反而会下降, 当添加量增加到 2% 时, 放氢量为 0.54%。因此, 对于放氢动力学而言, 1% 的 TiF₃ 为最佳添加量。

2.2 最佳球磨时间的选择

图 2 为 Mg₉₅Ni₅+1% TiF₃ 球磨不同时间后在真空, 523 K 下的放氢曲线。从图 2 可以看出, 球磨 1 h 样品在 1800 s 时的放氢量为 4.20%, 球磨 10 h 放氢量达到最高, 为 5.20%; 当时间达到 20 h 时, 放氢量又降为

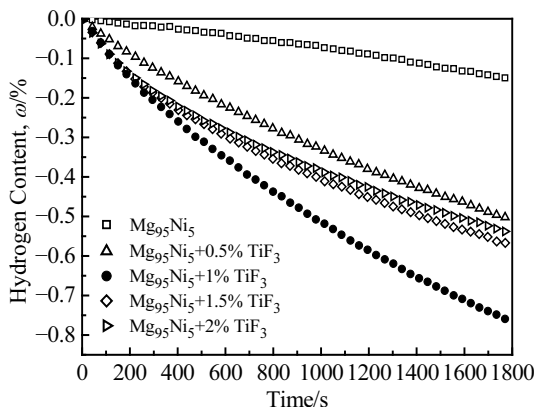


图 1 Mg₉₅Ni₅+x% TiF₃ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) 球磨 10 h 后在真空, 473 K 条件下的放氢曲线

Fig.1 Hydrogen desorption profiles at 473 K in vacuum of Mg₉₅Ni₅+x%TiF₃ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) mechanically milled for 10 h

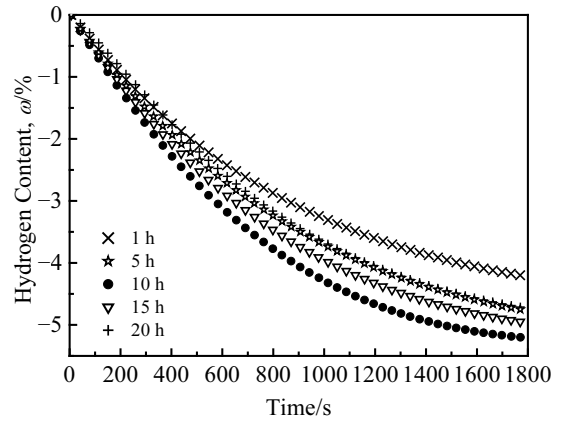


图 2 Mg₉₅Ni₅+1%TiF₃ 球磨不同时间后在真空, 523 K 下的放氢曲线

Fig.2 Hydrogen desorption profiles at 523 K in vacuum of Mg₉₅Ni₅+1%TiF₃ mechanically milled for 1, 5, 10, 15, 20 h

4.71%。因此, 对于放氢, 机械球磨 10 h 可获得最佳性能。因为合适的球磨时间可以减小颗粒尺寸, 增加比表面积, 缩短氢扩散距离, 另外也可以使催化相分布更加均匀, 提高催化效率, 但过长时间又可能导致颗粒团聚和增加氧化物杂质的生成, 影响其性能。

2.3 TiF₃ 对 Mg₉₅Ni₅ 放氢动力学的影响

图 3 为不同放氢温度时 Mg₉₅Ni₅ 与 Mg₉₅Ni₅+1% TiF₃ 球磨 10 h 后在真空条件下的放氢曲线, 表 1 列出了上述复合物在 1800 s 内的放氢量。可以看出, 随着放氢温度的升高, 两者的放氢速率和放氢量都得到提高。另外还可以看出, 在相同的放氢温度下, 添加 TiF₃ 后的放氢速率和放氢容量都比没有添加的高。对于 Mg₉₅Ni₅+1%TiF₃, 在放氢温度为 473、493 和 523 K 时, 1800 s 后放氢量分别为 0.76%, 1.97% 和 5.20%, 而 Mg₉₅Ni₅ 为 0.15%, 1.07% 和 4.45%。

根据图 3 对不同温度时 Mg₉₅Ni₅ 与 Mg₉₅Ni₅+1% TiF₃ 球磨 10 h 后的放氢曲线进行拟合计算, 得到不同温度下放氢反应的表观速率常数 k (列于表 2)。结果表明, 在实验测试的温度范围内, 两者的表观反应速率随着反应温度的升高明显提高, 而在同一温度下, Mg₉₅Ni₅+1%TiF₃ 的表观反应速率大于 Mg₉₅Ni₅, 尤其在相对较低的温度下 (473 K), TiF₃ 的添加使表观反应速率提高的最显著。进一步通过反应的表观速率常数 k 与对应的放氢温度 T , 做 $\ln k$ 与 $1/T$ 之间的关系图, 如图 4 所示。根据 $\ln k - 1/T$ 直线图之间的斜率结合 Arrhenius 方程 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ 可计算出 Mg₉₅Ni₅+1% TiF₃ 的放氢反应的表观活化能为 86 kJ/mol, 比 Mg₉₅Ni₅

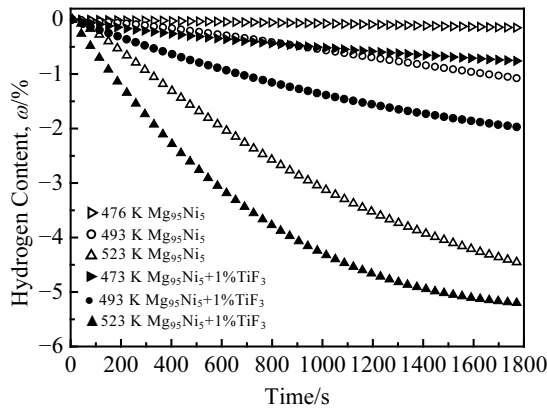


图 3 $Mg_{95}Ni_5$ 与 $Mg_{95}Ni_5 + 1\%TiF_3$ 球磨 10 h 后在真空, 不同温度下的放氢曲线

Fig.3 Hydrogen desorption profiles in vacuum at different temperatures of $Mg_{95}Ni_5$ and $Mg_{95}Ni_5 + 1\% TiF_3$ milled for 10 h

表 1 $Mg_{95}Ni_5$ 与 $Mg_{95}Ni_5 + 1\%TiF_3$ 球磨 10 h 后在不同温度下 1800 s 内的放氢容量

Table 1 The hydrogen desorption capacities at 473, 493 and 523 K in 1800 s for $Mg_{95}Ni_5$ and $Mg_{95}Ni_5 + 1\% TiF_3$ milled for 10 h

Temperature/K	Dehydrating capacity, wt%	
	$Mg_{95}Ni_5$	$Mg_{95}Ni_5 + 1\%TiF_3$
473	0.15	0.76
493	1.07	1.97
523	4.45	5.20

表 2 $Mg_{95}Ni_5$ 与 $Mg_{95}Ni_5 + 1\%TiF_3$ 球磨 10 h 后在不同温度下的放氢反应表现速率常数 k

Table 2 The apparent rate constant k of desorption hydrogen at different temperatures for $Mg_{95}Ni_5$ and $Mg_{95}Ni_5 + 1\%TiF_3$ milled for 10 h

Temperature/K	Rate constant, $k/\times 10^4 s^{-1}$	
	$Mg_{95}Ni_5$	$Mg_{95}Ni_5 + 1\%TiF_3$
473	0.36	2.1
493	1.6	3.0
523	7.8	15.2

的 124 kJ/mol 降低了约 38 kJ/mol。Xie 等^[3]利用 Kissinger 方程求出纳米 MgH_2 添加 TiF_3 后放氢活化能为 86 kJ/mol, 本研究的结果与其基本接近。

2.4 TiF_3 对 $Mg_{95}Ni_5$ 起始放氢温度的影响

图 5 为 $Mg_{95}Ni_5$ 与 $Mg_{95}Ni_5 + 1\%TiF_3$ 球磨 10 h 后放氢量与温度的关系。 $Mg_{95}Ni_5 + 1\%TiF_3$ 与 $Mg_{95}Ni_5$ 的放氢量是与温度相关的函数。将两者在真空样品室中加热, 通过记录升高的压力来考察其放氢性能。从图中可以看出, $Mg_{95}Ni_5 + 1\% TiF_3$ 的起始脱氢温度(样品中氢开始释放的温度)和 $Mg_{95}Ni_5$ 相比较低。对于

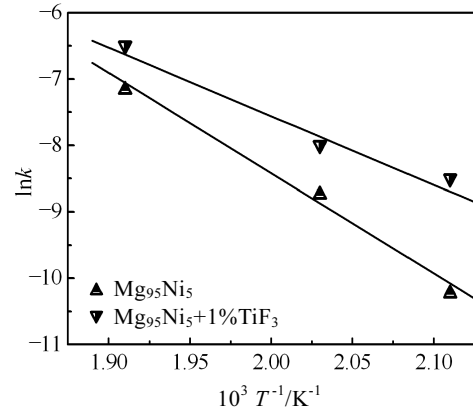


图 4 $Mg_{95}Ni_5$ 与 $Mg_{95}Ni_5 + 1\%TiF_3$ 球磨 10 h 后放氢反应中 $\ln k$ 与 $1/T$ 之间的关系

Fig.4 Relationship between rate constant and inverse temperature of desorption hydrogen for $Mg_{95}Ni_5$ and $Mg_{95}Ni_5 + 1\% TiF_3$ milled for 10 h

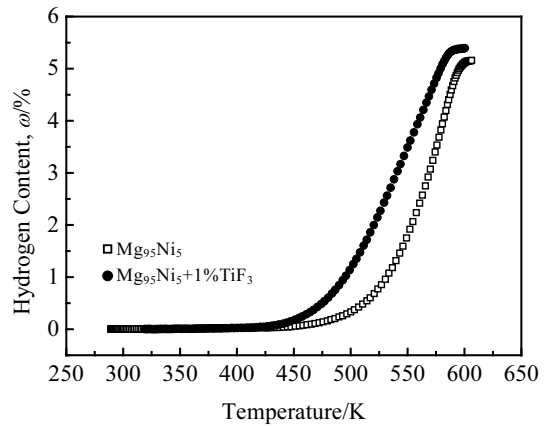


图 5 $Mg_{95}Ni_5$ 与 $Mg_{95}Ni_5 + 1\%TiF_3$ 球磨 10 h 后, 温度对放氢量的影响

Fig.5 Effect of temperature on the desorbed hydrogen amount of $Mg_{95}Ni_5$ and $Mg_{95}Ni_5 + 1\% TiF_3$. milled for 10 h (the average heating rate was 20 K/min)

$Mg_{95}Ni_5 + 1\%TiF_3$, 其起始放氢温度为 425 K, 比 $Mg_{95}Ni_5$ 的 460 K 降低了 35 K。Xie 等^[3]研究发现纳米 MgH_2 与 5% TiF_3 球磨 2 h 后样品的起始放氢温度为 567 K, 本研究测出的 425 K 与其相比有一定的改善。

2.5 物相组成分析

图 6 为 $Mg_{95}Ni_5$ 与 $Mg_{95}Ni_5 + 1\% TiF_3$ 球磨 10 h 后以及在真空, 523 K 条件下放氢后的 XRD 图谱。从图 6 中 a, b 的 XRD 图谱可以看出, $Mg_{95}Ni_5$ 与 $Mg_{95}Ni_5 + 1\%TiF_3$ 球磨 10 h 后的图谱相似, 主要包括 MgH_2 、 Mg_2NiH_4 、 $Mg_2NiH_{0.3}$ 和在氢化未完全的 Mg, 以及生成的 MgO 杂质。通过比较图 6 中 a, b 与 c, d 可以发现, 脱氢后 MgH_2 转变为 Mg, Mg_2NiH_4 和 $Mg_2NiH_{0.3}$

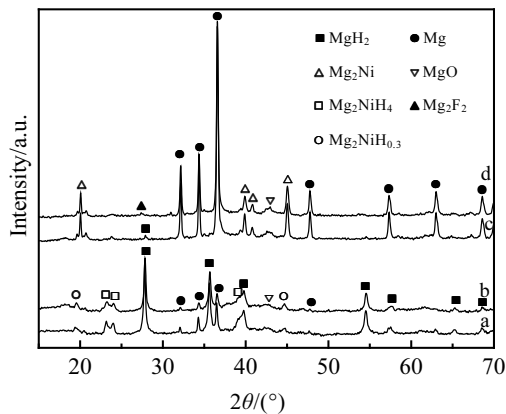


图 6 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ 与 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5 + 1\% \text{TiF}_3$ 分别球磨 10 h 后在 523 K 脱氢的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$: (a) $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$, milled for 10 h; (b) $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5 + 1\% \text{TiF}_3$, milled for 10 h; (c) $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$, dehydrogenation at 523 K; (d) $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5 + 1\% \text{TiF}_3$, dehydrogenation at 523 K

则转变成 Mg_2Ni , 杂质氧化镁仍然存在。另外比较图 6 中 c 和 d 图谱发现, $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5 + 1\% \text{TiF}_3$ 球磨 10 h 在真空, 523 K 条件下的 1800 s 放氢后没有 MgH_2 存在, 但是 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ 中仍可检测到未完全脱氢的 MgH_2 , 这证实了添加的 TiF_3 催化剂对其放氢的催化效果。在机械球磨的过程中, 球磨带来的能量可使 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ 与 TiF_3 发生反应生成 MgF_2 和 Ti 系列产物^[4]。但是从 XRD 图谱中并没有检测到 MgF_2 以及 Ti 系列产物的存在 (图 6 中 b)。然而, 在 523 K 脱氢后的图谱中 (图 6 中 d), 看到了少量 MgF_2 生成。这可能是在机械球磨过程中生成的无定形态 MgF_2 在高温脱氢过程中结晶。 MgF_2 的生成能提高镁基储氢合金的放氢动力学性能^[18]。这种动力学的提高可归因于氟离子具有高的电负性, 其吸引电子的能力很强, 这导致样品中的 Mg-H 减弱, 从而加速放氢速度。

具有可变化价态的过渡族金属卤化物 NbF_5 在与 MgH_2 球磨过程中, NbF_5 没有完全转变为 Nb, 其中一部分转变成 Nb^{x+} 氢化物^[19]。因此, 对于本研究中所采用的 TiF_3 也有相似的现象, TiF_3 没有完全转变为 Ti, 其中一部分转变为包含 Ti^{x+} 的氢化物。当开始放氢时, Mg-H 被催化剂所活化。在活化的过程中, MgH_2 成键轨道的电子捐赠给催化剂离子外层电子空着的轨道。然后, 催化剂轨道上的电子又捐赠给 MgH_2 的反键轨道^[20]。和 Ti 的价电子结构相比, Ti^{x+} 的最外层为 $3d^{2-x}4s^{2-x}$ 结构, 具有不同的电子轨道, 提高了其与 MgH_2 的电子交换反应, 这导致 Mg-H 更加容易断裂, 从而达到催化的效果。

3 结 论

1) TiF_3 的添加提高了氢化燃烧合成 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ 的放氢性能。对于 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5 + 1\% \text{TiF}_3$ 球磨 10 h 后, 在 523 K 时, 1800 s 内的放氢量可达到 5.20%。 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5 + 1\% \text{TiF}_3$ 的放氢反应的表现活化能为 86 kJ/mol, 比 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ 的 124 kJ/mol 降低了约 38 kJ/mol。

2) TiF_3 的添加使 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ 的起始放氢温度降低到 425 K, 比不添加催化剂降低了 35 K。

3) TiF_3 的催化作用可归因于生成的 MgF_2 和 Ti^{x+} 的氢化物减弱了 Mg-H 化学键。

参考文献 References

- [1] Liang G, Huot J, Boily S *et al.* *J Alloys Compd*[J], 1999, 292: 247
- [2] Wang P, Wang A M, Zhang H F *et al.* *J Alloys Compd*[J], 2000, 313: 218
- [3] Xie L, Liu Y, Wang Y T *et al.* *Acta Mater*[J], 2007, 55: 4585
- [4] Ma Laipeng, Wang Ping, Cheng Huiming. *J Alloy Compd*[J], 2007, 432: L1
- [5] Wu C Z, Wang P, Yao X *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2006, 414: 259
- [6] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. *J Alloys Compd*[J], 2001, 315: 237
- [7] Deledda S, Borissova A, Poinignon C *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2005(404-406): 409
- [8] De Castro J F R, Yavari A R, LeMoulec A *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2005, 389: 270
- [9] Yavari A R, LeMoulec A, De Castro J F R *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2005, 52: 719
- [10] Akiyama T, Isogai H, Yagi J. *J Alloy Compd*[J], 1997, 252: L1
- [11] Liu D M, Zhu Y F, Li L Q. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 2455
- [12] Liu D M, Zhu Y F, Li L Q. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 2417
- [13] Li Liquan(李季泉) *et al.* *Chinese Patent*, No. CN1598018[P], 2004
- [14] Liu X F, Zhu Y F, Li L Q. *J Alloy Compd*[J], 2006, 425: 235
- [15] Liu X F, Zhu Y F, Li L Q. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 2450
- [16] Liu X F, Zhu Y F, Li L Q. *J Alloys Compd* [J], 2008, 455: 197
- [17] Liu X F, Zhu Y F, Li L Q. *Intermetallics*[J], 2007, 15: 1582
- [18] Ivanov E, Konstanchuk I, Bokhonov B *et al.* *J Alloy Compd*

- [J], 2003, 359: 320
- [19] Luo Y, Wang P, Ma L P *et al. J Alloy Compd*[J], 2008, 453: 138
- [20] Muneyuki T, Wilson A D, Hideaki K *et al. Thin Solid Films* [J], 2006, 509: 157

Effect of TiF_3 on the Hydrogen Desorption Property of $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ by Hydriding Combustion Synthesis

Cai Hao, Gu Hao, Zhu Yunfeng, Li Liquan
(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Effect of TiF_3 addition as the catalyst on the hydrogen desorption property of $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ composites by hydriding combustion synthesis (HCS) was investigated. Addition of 1% TiF_3 (molar fraction) can get the best hydrogen desorption property for $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ mechanically milled for 10 h, which could desorb 5.20% (mass fraction) of H_2 in 1800 s at 523 K. The apparent activation energy of hydrogen desorption for $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5+1\%\text{TiF}_3$ milled for 10 h was decreased to 86 kJ/mol from 124 kJ/mol of $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$. Results show that catalytic effect of TiF_3 could be attributed to the formation of MgF_2 and Ti^{x+} hydrides which destabilize the bonding of Mg-H.

Key words: hydrogen desorption property; TiF_3 ; catalytic effect

Corresponding author: Cai Hao, Master, College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, P. R. China, Tel: 0086-25-83587255, E-mail: caihao825@163.com; Li Liquan, lilq@njut.edu.cn