

镧对镁吸氢和放氢动力学及热力学性能的影响

刘晓静, 李辛元, 蒋瑞乾, 周仕学

(山东科技大学, 山东 青岛 266590)

摘要: 研究纳米 La_2O_3 对 Mg 颗粒的助磨作用以及吸氢和放氢的催化作用, 对克服 Mg 吸氢和放氢动力学差的问题有重要意义。Mg 粉中添加 1.0%(摩尔分数)的 La_2O_3 于球磨后, XRD 分析表明 Mg 晶粒尺寸为 49.7 nm, 而纯 Mg 球磨后的晶粒尺寸为 51.6 nm, La_2O_3 使球磨后 Mg 晶粒变得更小, 这有利于提高 Mg 的吸氢和放氢速率。SEM 结果表明, 球磨后 La_2O_3 纳米晶粒与 Mg 晶粒紧密接触, 呈镶嵌结构, 这有利于 La_2O_3 对 Mg 吸氢和放氢发挥催化作用。吸氢和放氢动力学测试表明, 添加 La_2O_3 使 Mg 吸氢和放氢速率加快, 吸氢反应活化能降低 49.8 kJ/mol, 放氢反应活化能降低 23.1 kJ/mol, 即显著地改善了 Mg 吸氢和放氢的动力学性能。*P-C-T* 等温吸附平衡测试表明, 添加 La_2O_3 球磨后 Mg 的吸氢活性更高, 平衡氢压较低。DSC 放氢分析表明, 添加 La_2O_3 后 MgH_2 放氢温度有所降低。硬度比 Mg 大的 La_2O_3 纳米颗粒在球磨过程中起助磨作用, 不与 Mg 反应; 在加氢和放氢过程中 La_2O_3 起催化作用, 不与 H_2 反应。

关键词: 储氢材料; 动力学; 镁; 三氧化二镧; 球磨; 活化能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2239-05

金属镁因储氢密度大(7.6%)、资源丰富、成本低而被认为是一种很有应用前景的储氢材料^[1-3]。然而, 镁存在吸氢和放氢温度高、动力学性能差等问题, 阻碍了其实际应用。采用纳米化^[4,5]、合金化^[6, 7]、引入表面缺陷^[8]、元素掺杂^[9,10]等, 可使镁的储氢性能得到不同程度的改善。研究表明, 镁的吸氢动力学性能之所以差, 主要是因为不含可以促进 H_2 分子解离的 d 空轨道^[11]。因此, 通过添加过渡金属^[12-14]、过渡金属氧化物^[15,16]以及稀土金属氧化物^[17,18]可以有效改善镁的吸氢和放氢动力学性能。Pozzo 等^[12]采用 DFT/TBE 法系统地研究了不同过渡金属在 Mg (0001)表面掺杂时氢解离和氢扩散的过程, 计算结果表明 Ni、Fe、Rh、Co 等过渡金属能降低 H_2 分子的解离能垒, 有利于氢原子的扩散, 催化活性较高。Wolfgang 等^[16]采用高能球磨法制备了 $\text{MgH}_2/\text{Me}_x\text{O}_y$ 复合材料(Me 为过渡金属), 发现过渡金属氧化物(TiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CuO)有显著催化作用, 仅加入 0.2%(摩尔分数, 下同)即可使材料的吸氢和放氢动力学得以显著改善。

La_2O_3 是典型的稀土金属氧化物, 在催化储氢领域有很多重要应用。Zou^[19]等采用电弧等离子法制备了由纳米结构 La_2O_3 和 MgO 包覆超细 Mg 颗粒构成的 Mg-La-O 纳米复合储氢材料, 发现 La_2O_3 能促进 H_2

分子的解离和扩散, 为 Mg 吸氢提供通道, 降低了材料的吸氢活化能和放氢温度。Song 等^[20]研究了 La_2O_3 -CaO 对 Mg_2Ni 合金储氢性能的影响。发现 La_2O_3 -CaO 可降低 Mg_2NiH_4 的热稳定性, 改善材料的储氢性能。Gupta^[21]等将 MgH_2 与 La_2O_3 混合球磨, 发现 La_2O_3 的加入降低了球磨过程中 γ - MgH_2 的生成, 改善了 MgH_2 的放氢动力学性能, 1.0% La_2O_3 的添加量为最佳。

对于 La_2O_3 在 Mg 粉球磨过程的助磨作用及其对 Mg 储氢性能的影响, 仍需深入研究。本工作研究了添加纳米 La_2O_3 对 Mg 球磨后晶粒大小的影响, La_2O_3 晶粒与 Mg 晶粒的接触方式对 Mg 吸氢活化能、放氢活化能的影响, 对 Mg 吸氢焓变和熵变的影响, 对 MgH_2 放氢温度的影响, 从而对 La_2O_3 在 Mg 储氢中的作用有了较深入的认识, 特别是, 研究发现纳米 La_2O_3 能显著降低 Mg 吸氢活化能和 MgH_2 放氢活化能。

1 实验

Mg 粉纯度>99.5%、粒度<74 μm (北京有色金属研究总院提供); La_2O_3 粉纯度>99.99%、粒度<52 nm (购自上海麦克林生化科技有限公司); 氢气纯度>99.999%、氮气纯度>99.99%、氩气纯度>99.999%、氦气纯度>99.999% (购自青岛鸣欣悦气体有限公司)。

收稿日期: 2018-07-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (U1610103); 山东省自然科学基金 (ZR2018BB069); 中国博士后科学基金 (2018M632692); 山东科技大学研究基金 (2014TDJH105, SDKDYC180366)

作者简介: 刘晓静, 女, 1992 年生, 硕士生, 山东科技大学, 山东 青岛 266590, 电话: 0532-86057857, E-mail: skdhgkj2012@163.com

Mg 粉与 1.0% La₂O₃(摩尔分数, 下同)粉装入球磨罐于行星式球磨机(ND7-2L 型, 南京南大天尊电子有限公司)中球磨 1 h, 制得 La₂O₃/Mg 材料, 然后于高压气体吸附仪(PCTPro-2000 型, 法国 Setaram 公司)上进行吸氢和放氢测试(氦气标定)。取料和装料在氩气手套箱(Etelux Lab2000 型, 北京伊特克斯公司)中进行。

用 X 射线衍射 (XRD) 仪 (Utima IV 型, 日本 Rigaku 公司) 测定材料晶相, 铜靶 K α 辐射 ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ =0.15406 nm), 电流为 40 mA, 电压为 40 kV, 扫描步长为 0.02°, 扫描速度为 8°/min。采用扫描电子显微镜(SEM) (JSM-7800F 型, 日本 JEOL 公司) 观察材料形貌, 加速电压为 10 kV。采用高分辨透射电镜 (HRTEM) (JEM-2100 型, 日本 JEOL 公司) 观察晶格条纹, 加速电压为 200 kV, 束流为 20 μ A。用差示扫描量热 (DSC) 仪 (Sensys Evo DSC 型, 法国 Setaram 公司) 测定放氢温度, 升温速率为 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 材料结构

Mg 添加 La₂O₃ 球磨后以及 350 °C 吸氢和放氢 1 h 后的 XRD 图谱与纯 Mg 的对比如图 1 所示。XRD 图谱用 MDI Jade 软件进行寻峰确定晶相, 曲线拟合后根据三强峰用 Scherrer 公式^[22]计算晶粒平均尺寸。经计算, Mg 添加 La₂O₃ 球磨后的晶粒尺寸为 49.7 nm, 纯 Mg 球磨后的晶粒尺寸为 51.6 nm, 表明 La₂O₃ 在球磨过程中对 Mg 粉有助磨作用, 使 Mg 晶粒变得更小, 从而将有利于提高后续的 Mg 吸氢速率。

Mg 吸氢后生成 MgH₂, 但 XRD 图谱中仍有较弱的单质 Mg 的衍射峰, 表明在 350 °C 和 1 h 条件下 Mg 吸氢不完全。计算得出添加 La₂O₃ 时 Mg 吸氢后所得 MgH₂ 的晶粒尺寸为 60.8 nm, 而不添加 La₂O₃ 时 MgH₂ 的晶粒尺寸为 66.6 nm, 即添加 La₂O₃ 使 MgH₂ 晶粒更小, 从而将有利于提高后续的 MgH₂ 放氢速率。Mg 吸氢成为 MgH₂ 后晶粒膨胀, 为理论值 1.4 倍, 但实际上 MgH₂ 晶粒大小受多种因素的影响, 如氢化不完全、存在内包 Mg 核会使 MgH₂ 晶粒较小, 高温下晶粒融并会使晶粒增大, La₂O₃ 的限域阻隔作用会限制晶粒长大。综合作用的结果是, 添加 La₂O₃ 时 MgH₂ 晶粒尺寸为原 Mg 晶粒的 1.2 倍, 不添加 La₂O₃ 时为 1.3 倍, 前者略小。放氢后, 添加 La₂O₃ 及不添加时材料的 XRD 图谱中均没有明显的单质 Mg 衍射峰, 表明放氢比吸氢更易进行完全, 后续 2.2 节中将作进一步分析。

由 XRD 数据计算出的球磨后 La₂O₃ 的晶粒尺寸为 40.9 nm, 而原料 La₂O₃ 晶粒尺寸为 52.1 nm, 表明球

磨后纳米 La₂O₃ 的晶粒进一步减小, 但相对于原料 Mg 由数十微米(<74 μ m)减小至约 50 nm 而言, La₂O₃ 晶粒减小的幅度要小得多, 这是因为 La₂O₃ 的硬度(莫氏硬度 8)远大于金属 Mg 的硬度(莫氏硬度 2.5), 并且 La₂O₃ 已经是难以进一步破碎的纳米级。对比 XRD 谱图中球磨前后以及加氢和放氢前后 La₂O₃ 的晶相可见, La₂O₃ 在球磨过程中不与 Mg 反应, 加氢前后也不与 H₂ 反应, 即晶相无变化, 只起助磨作用和催化作用。

Mg 添加 La₂O₃ 球磨后的 SEM 形貌图如图 2 所示。由图可见, La₂O₃ 晶粒(白色亮点)镶嵌在易于发生冷焊的 Mg 基质(灰色连续体)中, 这种紧密接触有利于 La₂O₃ 对 Mg 吸氢和放氢发挥催化作用。图 3 为 La₂O₃ 晶粒的 HRTEM 照片。由图可见, 晶格条纹间距 0.34 nm, 对应于 La₂O₃ (100)晶面; La₂O₃ 晶粒大小约 50 nm, 这与 XRD 计算得出的晶粒尺寸基本一致, 纳米级 La₂O₃ 与 Mg 有巨大的接触面积, 这对其发挥催化作用是有利的。

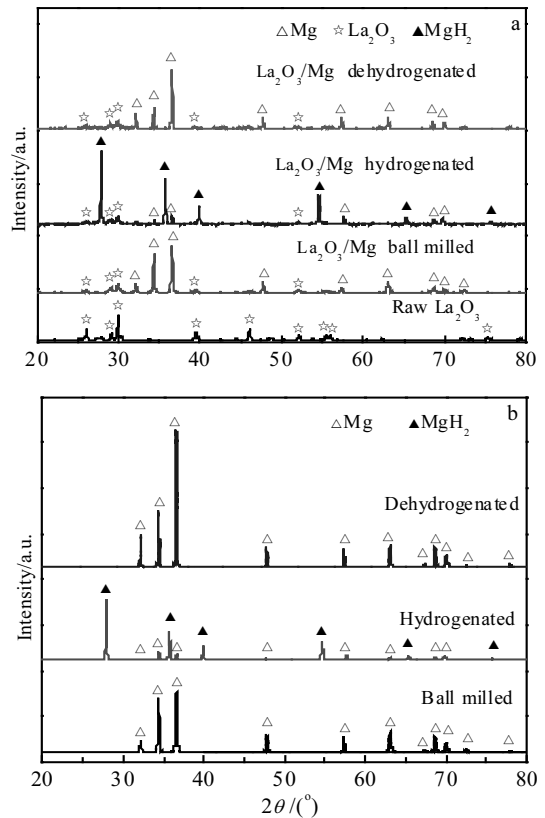


图 1 La₂O₃/Mg 和纯 Mg 球磨 1 h 后及 350 °C 吸氢及放氢后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of La₂O₃/Mg (a) and pure Mg (b) after ball-milling for 1 h, hydrogenating and dehydrogenating at 350 °C

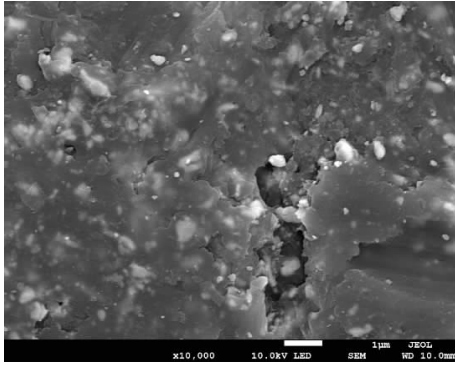


图 2 球磨后 La₂O₃/Mg 的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of La₂O₃/Mg after milling

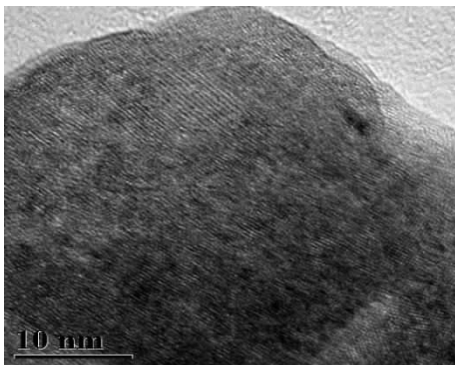


图 3 La₂O₃ 晶粒 HRTEM 照片
Fig.3 HRTEM image of La₂O₃ crystallite

2.2 吸氢和放氢动力学

La₂O₃/Mg 及纯 Mg 于 330~350 °C 的吸氢和放氢动力学曲线如图 4 所示。由图 4a 可见，随着温度的升高，La₂O₃/Mg 和纯 Mg 的吸氢速率都会加快，随着吸氢时间的延长，氢含量的增加趋势变缓；添加 La₂O₃ 后吸氢量要低于纯 Mg 的，这是因为 La₂O₃ 不吸氢，对提高储氢容量是不利的；但由 4a 的内插图可见，添加 La₂O₃ 后，初期吸氢速率明显加快，350 °C 下吸氢 2 min 时的吸氢量达 4.19%(质量分数)，而不添加 La₂O₃ 时，吸氢量仅为 3.82%，快速大量吸氢对储氢材料性能而言是非常重要的。

由图 4b 可见，随着温度的升高，放氢速率加快；在相同的温度下，添加 La₂O₃ 时放氢速率更快，即添加 La₂O₃ 作催化剂也会改善 MgH₂ 放氢动力学性能。对比吸氢和放氢速率曲线可见，相同温度下放氢比吸氢更易进行，350 °C 下放氢 20 min 即已基本完成。

根据吸氢和放氢动力学曲线可用 JMA (Johnson-Mehl-Avrami)方程^[23]和 Arrhenius 方程^[24]计算吸氢反应活化能和放氢反应活化能：

$$\ln[-\ln(1-\alpha)]=n\ln t+n\ln k \tag{1}$$

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \tag{2}$$

式中，*t* 为反应时间，*n* 为反应级数，*α* 为反应时间 *t* 时的转化率，*k* 为反应速率常数，*T* 为绝对温度，*R* 为气体常数，*A* 为与温度无关的常数，*E_a* 为反应活化能。吸氢和放氢反应的 ln[-ln(1-α)]-ln*t* 线如图 5 所示，其线性相关系数均>0.99，表明反应动力学符合 JMA 模型。进而用 Arrhenius 方程计算得出，添加 La₂O₃ 后 Mg 的吸氢反应活化能为 52.3 kJ/mol，放氢反应活化能为 162.7 kJ/mol；而纯 Mg 的吸氢活化能为 102.1 kJ/mol，放氢活化能为 185.8 kJ/mol。添加 La₂O₃ 使吸氢活化能降低了 49.8 kJ/mol，放氢活化能降低了 23.1 kJ/mol。可见，La₂O₃ 对 Mg 吸氢过程中 H₂ 分子的解离和 MgH₂ 放氢过程中 H 原子结合为 H₂ 分子有催化作用^[19]，从而显著降低 Mg 的吸氢反应活化能和 MgH₂ 的放氢反应活化能。

2.3 吸氢和放氢热力学

La₂O₃/Mg 及纯 Mg 于 330~350 °C 吸氢的 *P-C-T* 曲线如图 6 所示。由图可见，随着温度的升高，吸氢平台压升高，平台变长。吸氢反应焓变和熵变可用 Van't Hoff 方程^[25]进行计算：

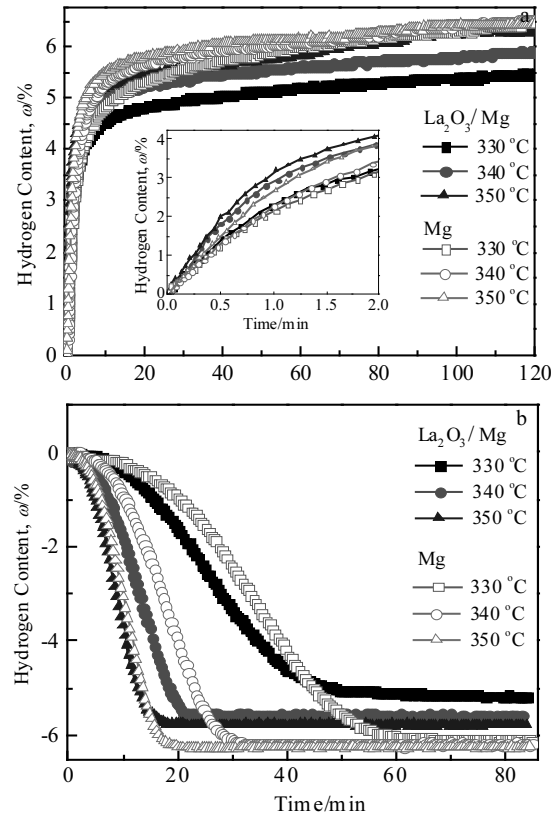


图 4 La₂O₃/Mg 及纯 Mg 的吸氢和放氢动力学曲线
Fig.4 Hydrogen absorption (a) and desorption (b) curves of La₂O₃/Mg and pure Mg

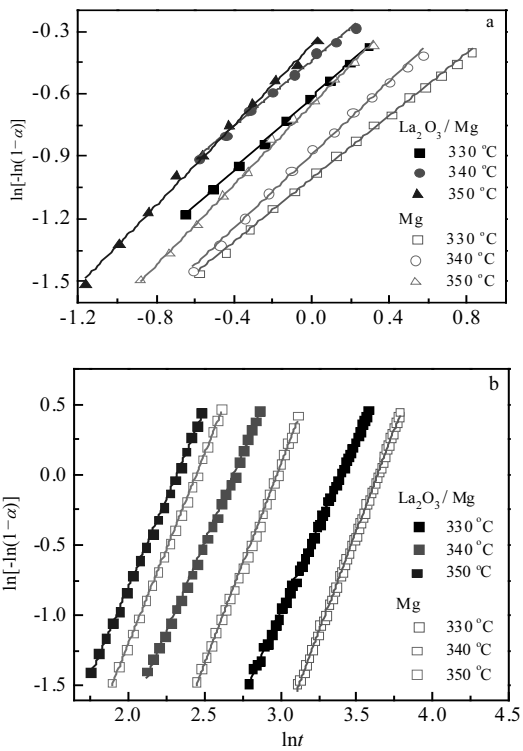


图 5 La₂O₃/Mg 及纯 Mg 吸氢和放氢的 ln[-ln(1-α)]~ln t 关系
Fig.5 Plots of ln[-ln(1-α)] vs ln t for hydrogen absorption (a) and desorption (b) of La₂O₃/Mg and pure Mg

$$\ln(p_{H_2}/p_0) = \Delta_r H^0 / RT - \Delta_r S^0 / R \quad (3)$$

式中, $\Delta_r H^0$ 为吸氢反应焓变; $\Delta_r S^0$ 吸氢反应熵变; p_{H_2} 为吸氢平衡压; p_0 为标准大气压; T 为吸氢温度; R 为气体常数。代入 330、340、350 °C 的吸氢平台压, 可计算出吸氢反应的焓变和熵变。计算得出, La₂O₃/Mg 的吸氢反应焓变为 -74.42 kJ/mol, 熵变为 -138.44 J/mol; 纯 Mg 的吸氢反应焓变为 -75.06 kJ/mol, 熵变为 -138.95 J/mol。由此可见, 添加 La₂O₃ 会使 Mg 吸氢反应的焓变和熵变绝对值增大。Mg 吸氢是放热、熵减小的过程, 焓变和熵变都是负数, 球磨过程中 La₂O₃ 的助磨作用使 Mg 晶粒更小、晶格缺陷增多, 吸氢过程中缺陷减少, 而缺陷减少是放热、熵减小的过程。所以, Mg 晶格缺陷越多则吸氢反应焓变和熵变绝对值越大。焓变和熵变综合作用的结果, 表现在 *P-C-T* 曲线上是添加 La₂O₃ 后, 吸氢平台压低于不添加 La₂O₃ 的, 即所需的平衡氢压较低, 更易于吸氢。

La₂O₃/Mg 及纯 Mg 吸氢后的放氢 DSC 曲线如图 7 所示。图中只有 MgH₂ 分解放氢吸热峰, 添加 La₂O₃ 时放氢峰温为 446.7 °C, 不添加时放氢峰温为 451.3 °C。

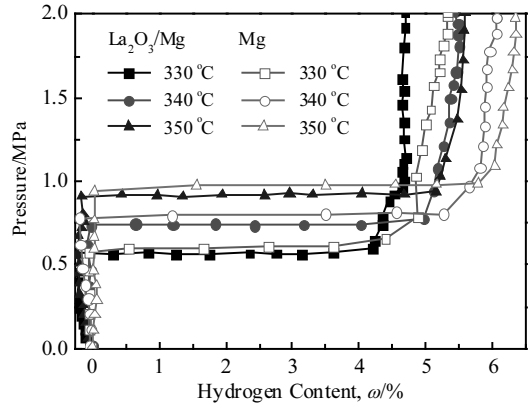


图 6 La₂O₃/Mg 及纯 Mg 的吸氢 *P-C-T* 曲线
Fig.6 Hydrogen absorption *P-C-T* curves of La₂O₃/Mg and pure Mg

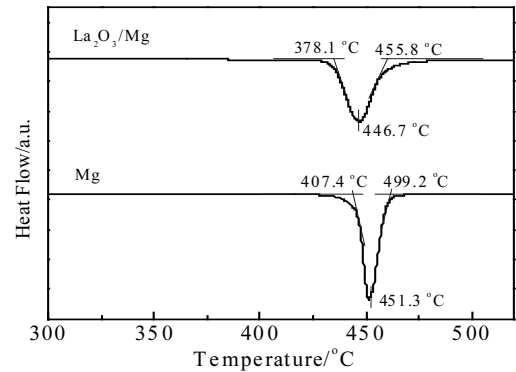


图 7 La₂O₃/Mg 及纯 Mg 吸氢后的放氢 DSC 曲线
Fig.7 Hydrogen desorption DSC curves of La₂O₃/Mg and pure Mg

由此可见, 添加 La₂O₃ 会使 MgH₂ 的放氢温度有所降低, 这归因于 La₂O₃ 催化作用; 添加 La₂O₃ 后, 吸热峰比不添加 La₂O₃ 时更为宽化漫散, 这是由于在 MgH₂ 与 La₂O₃ 的界面上, La₂O₃ 的催化作用在近程更有效^[19]。

3 结论

1) 球磨过程中硬度大的 La₂O₃ 颗粒对硬度小的 Mg 颗粒有助磨作用, 使 Mg 晶粒快速减小至纳米级, 这有利于提高后续 Mg 的吸氢速率。球磨后 La₂O₃ 纳米晶粒与 Mg 晶粒紧密接触, 形成镶嵌结构, 这有利于 La₂O₃ 发挥对 Mg 吸氢和放氢的催化作用。球磨过程中 La₂O₃ 不与 Mg 发生反应, 只起助磨作用; 加氢和放氢过程中 La₂O₃ 不与 H₂ 反应, 只对 Mg 吸氢和放氢起催化作用。

2) Mg 吸氢和放氢反应均符合 JMA 反应动力学模型, 进而可用于计算反应活化能, La₂O₃ 的催化作用使 Mg 吸氢反应活化能和 MgH₂ 放氢反应活化能显著降低。

添加 La_2O_3 球磨后使 Mg 吸氢活性增大, 在较低氢压下即可吸氢, La_2O_3 的催化作用使 MgH_2 放氢温度降低。

参考文献 References

- [1] Schlapbach L, Züttel A. *Nature*[J], 2001, 414: 353
- [2] Sun Yahui, Shen Chaoqi, Lai Qiwen *et al.* *Energy Storage Materials*[J], 2018, 10: 168
- [3] El-Eskandarany M S, Shaban E, Ali N *et al.* *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 37 335
- [4] Zhou Shixue, Zhang Xiaoli, Li Tao *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39: 13 628
- [5] Konarova M, Tanksale A, Beltramini J N *et al.* *Nano Energy*[J], 2013, 2(1): 98
- [6] Li Yongzhi, Hu Feng, Luo Long *et al.* *Catalysis Today*[J], 2017, 318: 103
- [7] Xie Lishuai, Li Jinshan, Zhang Tiebang *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2017, 338: 91
- [8] Han Zongyin, Chen Haipeng, Zhou Shixue. *Applied Surface Science*[J], 2017, 394: 371
- [9] Chen Haipeng, Yu Hao, Zhang Qianqian *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2016, 322: 179
- [10] Zhang Liuting, Xiao Xuezhong, Xu Chenchen *et al.* *Journal of Physical Chemistry*[J], 2015, 119(16): 8554
- [11] Aguey Zinsou K F, Ares Fernández J R. *Energy Environmental Science*[J], 2010, 3(5): 526
- [12] Pozzo M, Alfe` D. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(4): 1922
- [13] Vítězslav K, Ondřej E, Alena M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 726: 787
- [14] Lu Guojian(卢国俭), Zhou Shixue(周仕学). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(4): 746
- [15] Karim W, Spreafico C, Kleibert A *et al.* *Nature*[J], 2017, 541(7635): 68
- [16] Wolfgang O, Thomas K, Bormann R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 315: 237
- [17] Wu Huajian, Du Jiaqi, Cai Fangfang *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43: 14 578
- [18] Mustafa N S, Ismail M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 2532
- [19] Zou Jianxin, Zeng Xiaoqin, Ying Yanjun *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37: 13 067
- [20] Song Jianzheng, Han Shumin, Fu Ruidong. *Materials Science and Engineering B*[J], 2014, 188: 114
- [21] Gupta R S, Agresti F, Sergio L R *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 450(1-2): 310
- [22] Zhang Tonghuan(张同环), Zhou Shixue(周仕学), Niu Haili(牛海丽) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2015, 43(3): 48
- [23] Liu Tong, Cao Yurong, Qin Chenggong *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 246: 277
- [24] Fu Hui, Wu Wenshi, Dou Yang *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2016, 320: 212
- [25] Zhang Xiaoli(张晓丽), Wang Naifei(王乃飞), Li Tao(李涛) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2015, 9(46): 09 041

Effect of Lanthanum on Kinetic and Thermodynamic Properties of Magnesium for Hydrogen Absorption and Desorption

Liu Xiaojing, Li Xinyuan, Jiang Ruiqian, Zhou Shixue
(Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: It is significant to investigate the effect of La_2O_3 as milling aid and hydrogen sorption catalyst for magnesium in order to overcome its low kinetic performance of magnesium. XRD analysis shows that after milling with 1.0 mol% of La_2O_3 , the crystallite size of Mg decreases to 49.7 nm, while it is 51.6 nm without La_2O_3 . The decrease in crystallite size caused by the addition of La_2O_3 is in favor of the improvement of hydrogen sorption rate of Mg. SEM observation indicates that La_2O_3 nanocrystallites contact with the crystalline Mg closely and form mosaic structure, which is in favor of La_2O_3 playing the role of catalysis for hydrogen sorption of Mg. The kinetics test shows that with the addition of La_2O_3 , the hydrogen sorption rate of Mg increases obviously. With the addition of La_2O_3 , the activation energy of hydrogen absorption decreases by 49.8 kJ/mol, and that of hydrogen desorption decreases by 23.1 kJ/mol. So, the kinetic performance of hydrogen sorption of Mg is substantially improved with the addition of La_2O_3 . The *P-C-T* isothermal absorption analysis reveals that the hydrogen absorption activity of Mg increases and results in lower equilibrium hydrogen pressure. DSC analysis illustrates that the hydrogen desorption rate of MgH_2 decreases with the addition of La_2O_3 . In the process of milling, nanoscale La_2O_3 plays the role of milling aid with its higher hardness than that of Mg, and it does not react with Mg; in the process of hydrogenation and dehydrogenation, La_2O_3 plays the role of catalyst, and it does not react with H_2 .

Key words: hydrogen storage material; kinetics; magnesium; lanthanum oxide; ball milling; activation energy

Corresponding author: Zhou Shixue, Ph. D., Professor, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, P. R. China, Tel: 0086-532-86057857, E-mail: skd992438@sdu.edu.cn