

摘要

镁基储氢合金具有比传统储氢方法（高压储氢、液态储氢、固态储氢等）更高的储氢密度、价格低廉、无污染等特有的优点，而成为储氢材料的研究热门。然而，大多数镁基储氢合金吸氢后形成的氢化物化学性能稳定，这种性能稳定的氢化物的吸氢动力学性能一般很差，特别是其放氢温度高，限制了其大规模应用。如纯镁需要在很高的温度下才能发生氢化反应，反应时间很长^[1]。为此，人们采取了诸如元素取代、复合、催化等方法，在一定程度上改善了储氢材料的吸放氢动力学性能和循环寿命。

本文在前人研究基础上，主要通过添加稀土氟化物催化剂对镁基储氢合金性能进行改性。其研究结果如下：

在 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 储氢合金在铸态情况下和在甲苯溶液中机械球磨后的储氢性能。研究表明，铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金的初始吸氢活化速率较 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金快，前者在4.0MPa、473 K初次吸氢时吸氢量只有1.5wt.%，经过4次吸氢后，其在473K的吸氢量达到了4.3 wt.%左右，并且整个过程在250s内基本完成。后者在4.0MPa、473 K下，经过4次吸氢后的吸氢量达到4.35 wt.%，比前者稍大。但是它的吸氢过程较前者缓慢，需要500s才能基本完成。对于在613 K、0.1MPa(大气压力)下的放氢过程，两者在前2次的放氢过程基本一致。从第3次开始，前者在前100s的初始放氢速度较后者快。

$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在甲苯中球磨20h后，其吸放氢性能最好。在473 K的吸氢量达到了4.8 wt.%，比铸态合金在相同温度下的最大吸氢量提高了0.3 wt.%，在613K达到最大放氢量，为4.98 wt.%；在600 K的吸氢量达到了4.95 wt.% 通过XRD和SEM分析，球磨后合金颗粒粒径明显减小且有非晶化趋势。在球磨过程中形成了EDA (electron donor-acceptor) 体系。合金颗粒粒径、非晶化程度和EDA共同作用使球磨20h的合金表现出最优异的吸放氢性能。

通过水热法制备了一些高效的稀土氟化物催化剂，如 LaF_3 、 YF_3 、 CeF_3 、 TbF_3 、 YbF_3 、 SmF_3 、 GdF_3 、 NdF_3 、 DyF_3 等。分别按照3wt.%的质量比添加到 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金中，对镁基储氢合金进行改性。把改性后的合金在不同条件下进行吸放氢性能测试，实验结果得到： GdF_3 的催化性能最佳，能在同等条件下可以最大提高储氢合金的吸放氢的动力学性能，降低反应温度，使储氢合金在温和的条件下能达到最大的储氢性能。

把 GdF_3 按照不同的质量百分比（3wt.%、5wt.%、6wt.%、8wt.%）添加到

$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金中。当添加量为5wt.%时，复合物的储氢性能最佳。研究发现，之所以 GdF_3 的催化性能最好是因为它的纳米丝细而且短，分散性很好，球磨的过程中容易进入合金颗粒间隙，很好的促进合金颗粒的细化，使其比表面积相对较大，增加了吸氢的通道，而且还能催化 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金分解吸氢。

关键词：镁基储氢合金；球磨；甲苯；动力学；稀土氟化物

Rare earth fluoride prepared and to modify the properties of Mg-based hydrogen storage alloy

Abstract:

Recently, Mg-based hydrogen storage alloy have been widely studied around the world because they have merits of higher gravimetric and volumetric hydrogen storage density, lower price, no pollute to the environment compared to traditional methods of storage the hydrogen in a bottle with a high press, or make the hydrogen become into liquid and solid. However, most of hydrides of Mg-based hydrogen storage alloy are very stable, and have a bad hydrogenation-dehydrogenation kinetics, especially the high dehydrogenation temperature, which limit the application in public. For example, the reaction of hydride about Mg need a high temperature, and last a long time. Then, people made some methods to improve its hydriding/dehydriding kinetics and circle life by some extent. Such as element substitute, compound and catalyze.

Based on the previous studies, I have mixed the Rare earth fluoride with Mg-based hydrogen storage alloy to modify its hydriding/dehydriding properties. The results are as follows:

In this article, the hydriding/dehydriding capacities of $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ have been investigate in different conditions, which as-cast and after ball-milling in toluene. The results showed that, the absorbed activate speed of $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ is quicker than $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$. The former's first absorbed hydrogen only have 1.5wt.% at 473K under 4MPa H_2 . After four times cycle, it can absorbed 4.3wt.% of hydrogen at 473K, and the whole progress completed in 250s; the latter can absorbed 4.35wt.% of hydrogen respectively in 500s. For the desorbed progress at 613K under 1atm H_2 , both of the two alloy's first two times desorbed progress are basically the same. From the third times, the former's initial desorbed speed is more quickly than the latter.

The $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ exhibited highest hydriding-dehydriding capacities after milled in toluene for 20 hours. After milled in toluene for 20 hours, It absorbed 4.8 wt% of hydrogen at 473K under 4MPa H_2 . Compared with the as-cast alloy at the same condition, its hydriding

capacities have improved 0.3 wt.%. And, the highest desorbed of hydrogen is 4.98 wt.%, at 613K under 0.1MPa H₂. the alloy absorbed 4.95 wt% of hydrogen at 600K under 4MPa H₂. The XRD and SEM analysis indicated that after milling the particle size of the alloy becomes smaller, and parts of the alloy is amorphized to some extent, which made the alloys more easily to be activated. Furthermore, toluene can modified magnesium-based La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ alloy by formation of the EDA (electro donor-acceptor) complexes when milling. These factors altogether made the alloy show much better hydrogen storage properties after being modified by ball milling in toluene for 20h.

First, made some high-effective rare earth fluoride as catalyst by hydrothermal process. Such as LaF₃、YF₃、CeF₃、TbF₃、YbF₃、SmF₃、GdF₃、NdF₃、DyF₃ and so on. In order to modify hydrogen storage alloy's hydriding/dehydriding properties, we mixed this catalyst with hydrogen storage alloy according to the percentage of 3wt.%. The results showed that GdF₃ had the best catalytic properties, which can improve the hydrogenation-dehydrogenation kinetics to the best, drop the react-temperature.

Then mixed GdF₃ to hydrogen storage alloy with different percentage by ball-milling. When the percentage is 5wt.%, we found the composite have the best hydrogenation-dehydrogenation kinetics. According to the study, the GdF₃ have the best catalyze properties because of its thin and short nanowire, and dispersed very good. Then make the alloy particle very small, improve its surface area, increased the hydrogen absorbing channel and catalyze the decomposition of La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃.

Keywords: Mg-based hydrogen storage alloy; Ball milling; toluene; kinetics;
Rare earth fluoride

第一章 绪论

1.1 能源危机与新能源——氢能

能源是人类生存和发展的物质基础，包括经济的发展，社会的进步，科技的发展，都离不开能源的消耗。从工业革命至今，石油、天然气、煤炭等非再生能源被大规模的应用与生产造成了过度的消耗和污染。有关新闻报道了传统的化石能源将在 21 世纪迅速地接近枯竭，石油储量大约能维持到 21 世纪下半叶，天然气还可以为人类供应 60 年左右。煤炭可以供应 160 多年。随着能源消耗量显著增加，在不久的将来将不能满足社会经济可持续发展^[2]。同时，由传统能源消耗引起的水污染、大气污染（温室效应）等对人类社会和自然环境产生了巨大危害，不仅使人类生活环境变差，而且造成了大量的动植物灭绝。

随着人类环保意识的加强以及逐渐认识到过度的消耗与污染反而会制约经济的发展。人们开始致力于新能源的研究与开发，包括太阳能、风能、地热能、核能、水能和潮汐能等可再生能源以及由他们衍生出来的生物能和氢能已经被应用于实际的生产生活当中。它们都具有污染少、储量大、可再生的特点，但是利用率目前都非常低。

因为氢能具有储量大、安全环保、单位质量能量高的特点^[3-4]，而被广泛应用于各个领域，例如汽车、飞机等。

氢能所体现优越性主要包括：

- (1) 安全环保：氢气密度小，逃逸性能好，泄漏后不会聚集而构成易燃易爆危险。氢气燃烧后的产物是水，无污染；
- (2) 高温高能：氢气燃烧火焰温度比一般液态燃料高，而且单位质量的氢气热值比汽油还高出 2 倍；
- (3) 自动再生：氢能可以有水来制取，在燃烧后又能生成水，构成一个循环过程；
- (4) 催化特性：氢气的活性比较高，可以促进在空气难燃烧物体充分燃烧；
- (5) 来源广泛：氢气可由水电解制取，水取之不尽，而且 1kg 水可制备 1860 升氢氧燃气；

但是，在实际应用中，氢能也存在一些缺点，主要表现在：

- (1) 制取成本高，需要耗费大量的电力，不够经济；
- (2) 生产、存储难：传统方式存储既不安全也不经济；

基于以上氢能的缺点，可知氢能开发的关键问题就在于如何使氢能的制取更加简单、储存和运输方便安全。

1.2 储氢技术和储氢材料的历史发展与研究现状

氢气储存方法主要分为物理方法和化学方法。表 1.1 为几种常见储氢方式的性能指标。

表 1.1 几种常见储氢方式的性能指标

状态	体积储氢密度 (以氢原子个数计)/(个·cm ⁻³)	质量储氢密度/%
气态	5.4×10^{19}	100
液态	4.2×10^{22}	100
固态	5.8×10^{22}	100
金属储氢 (金属氢化物)	MgH ₂	7.66
	TiH ₂	4.04
	LaNi ₅ H _{6.7}	1.58

常见的物理储氢方法有：活性炭吸附储存、高压钢瓶储存、液体储存等。其中，高压钢瓶储存是最常用的一种储氢方法。其缺点是对耐压容器的要求很高，而且要消耗很多的能量，氢气的质量只占容器质量的 1%~2%，这种方法既不安全也不经济^[5-6]。

常见的化学储氢方法有：氢与金属反应储氢、氢与无机物反应储氢等，它们都是利用储氢材料与氢气反应生成固溶体或氢化物的原理。这种方法安全性高、储氢密度大、既安全又经济节能的特点。

在上述储氢手段中，金属氢化物由于其储氢安全、储氢密度高^[7]的特点，目前被广泛应用与研究^[8-9]。在金属合金氢化物 ZrNiH₃ 被报道^[10]后，美国布鲁克海文国家实验室以及荷兰的飞利浦公司又相继开发出了 LaNi₅-H, TiFe-H, ZrMn₂-H 等合金体系。从此，储氢合金进入了新的发展局面，各种类型的储氢合金相继问世，表 1.2 列出了四种贮氢合金。

表 1.2 贮氢合金理论容量^[11]

类型	合金例子	吸氢量/(质量)	理论电容量 mAh/g.
AB ₅	LaNi ₅	1.3	348
AB ₂	TiMn _{1.5}	1.8	482
A ₂ B	Mg ₂ Ni	3.6	965
AB	TiFe	2.0	526

其中：①AB₅型储氢合金的典型代表是 LaNi₅ 储氢合金^[12]，其晶体结构属于六方型结

构。② AB_2 型的具体代表有 $MgCu_2$ 、 $MgZn_2$ 、 $MgNi_2$ [13]等。③ A_2B 型主要为镁基储氢合金，其典型代表为 Mg_2Ni ， Mg_2Ni 吸氢后可生成 Mg_2NiH_4 。

镁的储量十分丰富，价格较低廉，因而能大规模使用镁基储氢合金作为储氢材料。此外，镁基储氢合金具有比其它系列储氢合金更高的储氢容量（单位质量的储氢量相对高）。但镁基储氢合金吸氢温度高，动力学性能差，制约了其应用。为了解决这些问题，提高合金的吸氢动力学性能，研究重点正逐步向第三代镁基贮氢材料的研究转移 [14-16]。为此人们采取了一些比较可行有效的方法来改善储氢合金的性能，如元素取代、表面处理等 [17-18]。

1.3 金属氢化物储氢

1.3.1 储氢原理

储氢合金发展历史上，随着 Libowitz [19]、Reilly [20]、R.L. Beck [21]等人关于储氢合金的研究，也制备了各种类型的储氢合金体系。通过大量的实验研究，人们发现合金在存储和释放氢气的过程中伴随着一系列的热效应、电化学效应、机械效应和催化作用，这些机理正在逐渐被人类掌握。

贮氢合金一般都是金属间化合物 [22]。合金吸氢过程如图 1.1 所示，主要分为三个步骤：①氢在高温条件分解成氢原子；②氢原子进入合金里面开始吸氢，形成固溶体；③生成氢化物相，反应式如式 1- (1)。

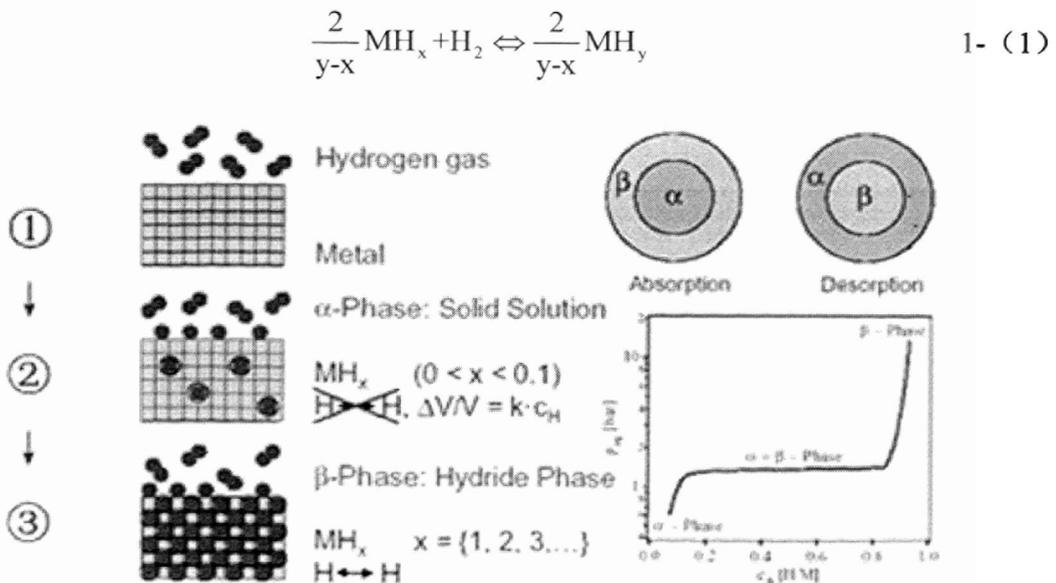
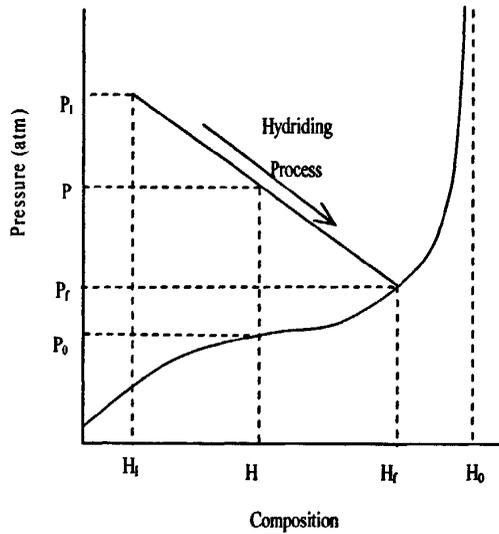


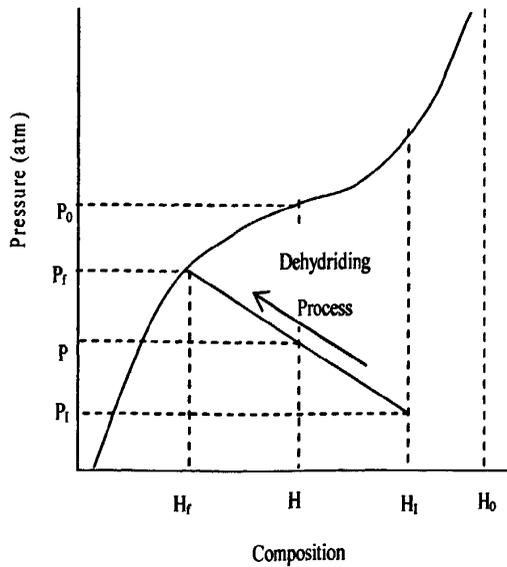
图 1.1 储氢合金的吸放氢过程示意图 [22]

1.3.2 储氢合金吸放氢动力学性能测试曲线

吸放氢动力学性能测试常用的方法有定容法、定压法、扫描差热法 (DSC) 以及重量法。图 1.2 所示为采用定容法测试的储氢合金吸放氢示意图。从图 1.2 (a) 中可以看出, 在初始吸氢阶段, 随着氢压的增加, 吸氢量增长较慢, 此后吸氢量有一个快速增长的过程, 接近吸氢饱和时, 吸氢量基本上不再增加了。从图 1.2 (b) 中可以看出, 在放氢过程中, 随着氢压的减少, 放氢量有所增加, 接近放氢完毕时, 放氢量不再增加。



(a)



(b)

图 1.2 储氢合金吸放氢示意图 (a) 吸氢, (b) 放氢

第二章 文献综述

镁基储氢合金储氢量虽然大、价格低廉，但是其吸氢后形成的氢化物稳定，需要在较高的温度下才能充分吸放氢。为了解决这些问题，近年来人们已经深入研究了合金元素替代、机械合金化、纳米与非晶化、及表面处理等有效改性方法，很大程度上改善了镁基储氢合金吸放氢动力学性能。本文旨在结合机械球磨和表面处理（主要是添加稀土氟化物作为反应催化剂）的方法，来寻求一种促使合金更好吸放氢的方法。

2.1 单质镁的储氢性能

镁与氢在较高的温度下反应生成 MgH_2 ，如式 2-（1）所示：



MgH_2 的氢含量理论值高达 7.6wt%，具有四方体金刚石结构，但是它的性能较稳定，吸放氢的温度高，反应速度也慢，在高温下才能分解，因此很少把单质 Mg 用来作为储氢材料。

A. Zaluska^[23]等在氩气保护下球磨单质镁。研究发现，球磨后的颗粒粒径明显细化，表现出了比较好的活化性能。其原因是在球磨过程中，镁的表面氧化膜破裂，而且在氩气环境下抑制新的氧化膜生成，有助于颗粒进一步细化，增加氢的扩散通道，减少扩散距离。

W.Oelerich^[24]等把几种氧化物(如： Al_2O_3 、 Fe_3O_4 、 TiO_2 、 V_2O_5 等)添加到 MgH_2 中，通过机械球磨法制备合金复合物。研究发现，当添加 0.2mol% Cr_2O_3 时，合金的吸氢速度很快，但是放氢温度变化不大。

J. Huot^[25]等将 5mol% V 与 MgH_2 球磨后，发现放氢速度变快了，放氢温度降低了。说明 V 具有很好的催化作用。

根据上诉可知，单质镁的吸放氢动力学性能比较差，只要表现为：

- （1）镁在空气中容易被氧化，生成致密的氧化膜，阻碍氢与金属的接触及氢的扩散；
- （2）吸氢过程中，生成物的 MgH_2 进一步阻碍了氢的扩散，使其吸氢速度缓慢。放氢时，氢在 MgH_2 和 Mg 中解离的速度较慢而致使放氢速度同样缓慢；
- （3）镁的韧性好，吸氢后不会产生大量的缺陷裂纹，不利于吸放氢。

基于以上可知，单质镁的吸放氢温度高，动力学性能差，限制了它的实用价值，但是经过一些改性处理后又明显能提高其储氢性能。

2.2 镁基储氢合金

合金吸放氢的动力学性能好坏主要取决于合金表面的结构和状态。因此,为了使合金表面特征具有高效的吸放氢性能,对合金表面进行有效的地处理是很有必要的。常见的表面处理改性方法主要有:表面化学镀、表面氟处理、表面酸处理等。

(1) 表面化学镀

表面化学镀是在合金表面镀一层金属膜,这样可以以提高合金表面的化学性能^[26]。国内一些人也做了相关方面的研究,例如:王仲民^[27]等研究了碱性化学镀 Ni-P 前后的 Mg₂Ni 合金放电性能测试,发现 Ni-P 镀层有着显著的催化作用,大大提高了合金放电量。

此外,柳东明^[28]等在 Mg₂NiH₄ 合金表面镀上了一层铜后发现,表面包覆的一层铜有利于提高合金的导热性、抗氧化、抗粉化能力。

(2) 表面氟处理

氟处理是指将合金颗粒放入含氟的溶液中进行反应,F⁻能与合金表面的氧化膜 MgO 反应,形成 MgF。氟处理后,镁基储氢合金表面具有很强的活性,合金颗粒在经过反复的吸放氢过程后不易发生细化,动力学性能较好。

F.J. Liu^[29]等人实验证明,合金经过氟处理后,其初始吸氢性能明显得到提高,在合金表面形成了一直类似网状的结构,这种网状结构可能有利于氢的扩散。合金在低温和低压下就能部分吸氢,合金变得更加容易活化,初始吸氢量比较大,但是合金总的吸氢量在处理前后没有太大的差别。

(3) 表面酸处理

酸处理是指把储氢合金放入酸溶液中进行改性。S.Suda^[30]等发现经过酸处理后 Mg₂Ni 合金在低温条件下的吸氢性能比较好,但是合金表面容易被氧化。

此外,常用的方法还有用一些活性稀有金属元素来部分替代Mg。通过添加这些元素或者改变其添加量可达到抑制Mg在合金表面的氧化,提高合金活性。Kazuki^[31]等用V部分替代Mg的方法,制取了Mg_{0.9}V_{0.1}Ni合金,与Mg₂Ni Mg₂Ni 合金相比较, Mg_{0.9}V_{0.1}Ni合金循环寿命提高了很多。

2.3 镁基储氢复合材料

镁基储氢复合材料是指把镁基储氢合金与其他材料经过球磨后复合而成的一种储氢材料。主要指镁基储氢合金与单质元素或者化合物的机械球磨制复合。该类材料的镁含量

较高, 储氢容量较高, 吸放氢动力学性能较好。在球磨过程中, 合金的粉末颗粒尺寸变小、晶格缺陷增加, 缩短了氢原子在合金内部的扩散距离以及增加了氢原子的扩散通道^[32]。

2.3.1 单质元素与镁基材料复合

S.Nohara^[33]等将MgNi合金粉末与石墨进行混合, 研究表明, 这种方法可以提高合金表面的活化性能, 有助于提高合金的吸氢速率。

Sungnam kwon^[34]等制备了Mg-10wt.%Ni-5wt.%Fe-5wt.%Ni合金粉末。研究发现, 这种合金粉末在第2次吸放氢循环后就能充分活化。其原因主要是粉末颗粒的尺寸在球磨过程中变小了, 在吸放氢过程中形成的Mg₂Ni、TiH_{1.924}和MgO有利于形成形核中心和产生更多的晶体缺陷, 从而减小了氢气扩散的距离, 提供了更多的扩散通道, 促进了合金的储氢性能提高。

2.3.2 化合物与镁基材料复合

镁与合金化合物能复合形成一些高性能的储氢材料。例如: Mg-LaNi₅、Mg-FeTi、Mg-Mg₂Ni等, 通常还需在气体氛围中或有机溶液中对其进行球磨改性。

(1) 气体氛围中的球磨改性

G.M. Cai^[35]等研究了在氩气中球磨La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₆Ni合金。研究发现La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₆Ni合金在氩气中球磨后的吸氢量有明显的增加, 随后他们在La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₆Ni合金中添加质量百分数为10wt.%的Mg₂Ni进行混合球磨, 球磨过程中形成的非晶态合金活化性较之前未添加Mg₂Ni合金时提高了很多。通过扫描电镜照片可以看出球磨太长时间后, 合金的颗粒尺寸反而增大了, 这种现象说明合金粉末出现了明显的团聚, 影响吸放氢动力学性能提高。

胡壮麒^[36]等利用球磨和催化反应球磨制备的Mg-40wt.%ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}合金在实验中的最大储氢容量超过了4.2wt.%, 究其原因是ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}粉末经过球磨后, 它的颗粒粒径达到了纳米级, 并且均匀分布于Mg的表面, 使合金表面很粗糙, 有利于氢的扩散。

Zhu Yunfeng^[37]等利用机械球磨制备了90Mg-xNi-yC系列复合物储氢材料, 他们发现90Mg-xNi-yC复合材料的吸放氢性能最好, 在比较低的温度下, 短时间内的吸氢量就有明显的提高。90Mg-xNi-yC复合材料的放氢温度(430K)是也得到了明显的降低。

Li Zhinian^[38]等制备的Mg-20wt.%Y复合物表现出很高的吸放氢动力学性能。在

3.0MPa 气压下, 在 293K 和 473K 的吸氢量分别到达了 4.16wt%和 5.59wt%; 在 0.1MPa、573K 的条件下, 能在 15 分钟内放氢 4.75wt%。研究发现, 在球磨过程中, 众多晶体缺陷的形成是促进其吸放氢性能改善的主要原因。

(2) 有机物氛围中的球磨改性

金属和有机物反应能形成电子的施主与受主体系(electron donor-acceptor, EDA), EDA 的存在能促进氢的分解^[39]。Imamura^[40]通过研究用有机化合物催化 Mg-H₂ 的反应也发现了 EDA, 它可对氢分子的解离有很强的催化作用, 有利于产生氢原子。

H.Z. Chi^[41]等发现在甲苯中球磨 20h 的合金有比较好的改性效果, 主要是因为镁基储氢合金在有机溶液中球磨后能形成 EDA 体系。

2.4 稀土元素作为催化材料的应用

稀土元素虽然在我国储量很丰富, 产量很高, 但稀土在催化材料中的应用只占了很少的比例(8.5%左右)^[42], 但其应用前景非常广泛。稀土能在催化剂中应用得益于它的一些独到的特点: (1) 稀土元素活性高, 能提高催化剂的活性; (2) 改变合金的分散度及表面活性; (3) 替代一些贵金属, 起到节约经济的目的^[43,44]。

镁基储氢合金的吸放氢动力学性能较差, 人们发现加入稀土元素后能显著提高镁基储氢合金的耐热性, 细化晶粒, 减少显微疏松, 改善室温抗拉及蠕变性能, 还可改善腐蚀性^[45]。

寇化秦^[46]选取了 NbF₃、LaF₃、CeF₃ 等一些氟化物作为镁基储氢 LiBH₄-MgH₂ 合金的添加剂, 研究了添加剂种类和不同添加量对合金体系储氢性能的影响, 实验结论得出 NbF₃ 的添加量为 5mol%时表现出的催化效果最佳, 不仅能大大提高合金的放氢动力学性能, 还能降低反应的温度。

日本名古屋大学的研究人员^[47]添加少量Nd的Mg-Ni合金的储氢性能, 研究结果表明, 添加催化剂后, 合金在氢气中更容易活化, 在453K的吸氢量超过了4.5wt%。

可见, 稀土元素作为催化剂已经得到了很好的应用, 而且表现出了非常好的催化性能。

2.5 本文研究的主要内容

如何在比较温和的条件下提高镁基储氢合金的吸放氢动力学性能以及循环稳定性, 实现储氢合金的大规模应用及产业化一直是人们致力研究的问题, 基于相关文献的报道, 本

文探索了一些有效的储氢合金改性方法。具体实验方案是通过水热法制备稀土氟化物(如: LaF_3 、 YF_3 、 CeF_3 、 TbF_3 、 YbF_3 、 SmF_3 、 GdF_3 、 NdF_3 、 DyF_3 等)作为添加剂与储氢合金混合,然后在甲苯溶液中球磨来改善其吸放氢动力学性能。

本文所做的主要工作内容为:

- (1) 铸态镁基储氢材料(如 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$)做的测试: ①在 4.0 MPa 氢压下,分别在 373 K 和 473 K,对铸态合金进行吸氢活化测试。②在 613 K、0.1MPa(大气压力)进行放氢活化测试;
- (2) 吸放氢活化后(活化 3 次)铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金的吸放氢测试: ①在 4.0 MPa 氢压下,分别在 373K、423K、473K、573K、600K 做吸氢性能测试。②在 0.1MPa(大气压力),473K、573K、593K、613K 进行放氢性能测试;
- (3) $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在甲苯溶液中球磨 10h、15h、20h、40h 后的吸放氢测试: ①在 513K、4.0 MPa 条件下首次吸氢活化。②在 300K(室温)和 600K,4.0MPa 的吸氢测试。③球磨 20h 的合金在 323K、373K、423K、473K、573K 的吸氢性能测试。④球磨 10h、15h、20h 的合金分别在 473K、573K、593K、613K 的放氢测试;
- (4) 采用水热法制备 GdF_3 、 NdF_3 、 DyF_3 、 CeF_3 、 YF_3 、 LaF_3 、 TbF_3 、 SmF_3 、 YbF_3 等氟化物作为催化添加剂(通过 XRD 进行成分鉴定)。利用机械球磨法制备掺杂 3wt.% 氟化物添加剂的 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金样品,然后在甲苯溶液中球磨 20h 后测试其吸放氢动力学性能,选出其中催化性能最佳的添加剂。然后再改变该添加剂的掺杂量(4wt.%、5wt.%、6wt.%),研究不同掺杂量对合金体系吸放氢性能影响的规律,选出最佳体系;
- (5) 在上述研究基础上,把选出的吸放氢的性能最优的合金体系进行研究。依据吸放氢量、球磨后的 SEM 照片、吸氢后的 XRD 图谱,总结合金体系吸放氢性能和微观形貌的相关性,探索其储氢改性机理。

第三章 实验方法

3.1 样品的制备

3.1.1 实验设备

本实验所必须的设备名称如表 3.1。

表 3.1 本实验涉及的设备

名称	型号	产地
XRD	D8-discover	德国
超声波清洗器	KQ3200	昆山
电子天平	AG285	南京
干燥箱	DZG-6020	上海
球磨机	QM-1SP04	南京
离心机	LD4-2A	北京
工业电阻炉	SK-4-9	浙江
温度控制柜	GL-10D	浙江
扫描电镜	JSM-5610LV	日本
真空泵	2ZX-1	上海
磁力搅拌器	78HW-1	杭州

3.1.2 实验原料

本实验所需的化学试剂及其他原料见表 3.2。

表 3.2 本实验涉及的原料

原料	纯度 (%)	状态
氢气	>99.999	气体
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99	晶体颗粒
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99	晶体颗粒
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99	晶体颗粒

(续)

原料	纯度 (%)	状态
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.99	晶体颗粒
$Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.99	晶体颗粒
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.99	晶体颗粒
$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.99	晶体颗粒
$Zr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.99	晶体颗粒
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.99	晶体颗粒
$Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.99	晶体颗粒
$NH_4F \cdot 6H_2O$	99.99	晶体颗粒
La 粉	99.99	粉末
Ca 粉	99.99	粉末
Mg 粉	99.99	粉末
Ni 粉	99.99	粉末
Co 粉	99.99	粉末
去离子水	—	液体

3.1.3 氟化物的制备过程

所有氟化物制备方法相似，选取 YbF_3 为例，制备 1g YbF_3 的过程如下：

第一步，配制 0.2mol/L 的 NH_4F 溶液 1000mL，需要 $NH_4F \cdot 6H_2O$ 的质量为 $M_{NH_4F \cdot 6H_2O} = 1 \times 0.2 \times 145.1287 = 29.026g$ ，用电子天平量取 29.026g 的 $NH_4F \cdot 6H_2O$ ，添加到 1.5L 的烧杯中，在加入无离子水，到 1000 mL，放到搅拌器中搅拌直至颗粒全部溶化。把制备好的溶液放入溶液瓶中保存；

第二步，配制 0.15mol/L 的 $Yb(NO_3)_3$ 溶液 500mL，需要 $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 的质量为 $M_{Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} = 0.5 \times 0.15 \times 467.1465 = 35.036g$ ，用电子天平量取 35.036g 的 $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ，添加到 500mL 的烧杯中，在加入无离子水，到 500 mL，放到搅拌器中搅拌直至颗粒全部溶化。把制备好的溶液放入溶液瓶中保存。其余各种溶液的配制方法如上；

第三步，制备氟化物溶液。使上述第一步配制的 NH_4F 溶液和第二步配制的每种稀土元素的硝酸溶液进行反应来制备氟化物，以制备 YbF_3 为例。反应方程式如下：



由于制备的 YbF_3 质量为1g, 就可以求出摩尔数为 $N_{\text{YbF}_3} = 1/230.0352 = 0.004347\text{mol}$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 的摩尔数 $N_{\text{Yb}(\text{NO}_3)_3} = N_{\text{YbF}_3} = 0.004347\text{mol}$, NH_4F 的摩尔数 $N_{\text{NH}_4\text{F}} = 3N_{\text{Yb}(\text{NO}_3)_3} = 3 \times 0.004347\text{mol} = 0.0130415\text{mol}$, 故需添加 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的体积 $V_{\text{Yb}(\text{NO}_3)_3} = 0.004347 \div 0.15 = 0.02998\text{L}$, 需添加 NH_4F 溶液的体积为 $V_{\text{NH}_4\text{F}} = 0.0130415 \div 0.2 = 0.0652075\text{L}$ 。故要制备出1g的 YbF_3 需要添加0.02998L的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和0.0652075L的 NH_4F 溶液进行反应。反应过程在烧杯中进行, 并由磁力搅拌器搅拌到充分反应完全。同理制备其他的反应物;

第四步, 离心过程和水热反应。将反应完全后的溶液进行沉淀, 把沉淀物倒入离心管内, 进行编号后用离心机对其进行离心操作2-3次。最后将反应物导入反应釜中, 添加适量的去离子水, 进行编号后。放入电炉中, 设定温度为 200°C , 反应时间是10h;

第五步, 干燥过程, 取出反应釜中的沉淀物, 倒入离心管内加入适量的去离子水, 在进行离心操作2-3次, 最后将沉淀物放入干燥箱中干燥10h。

通过以上步骤分别制备出所需的各种稀土元素的氟化物。

3.1.4 合金的制备

在本实验中, 采用了镁基储氢合金 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 和 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 。他们都是按照原子组成(各金属成分的纯度高达 99%) 在的感应炉(氩气环境保护下)中冶炼而成的。

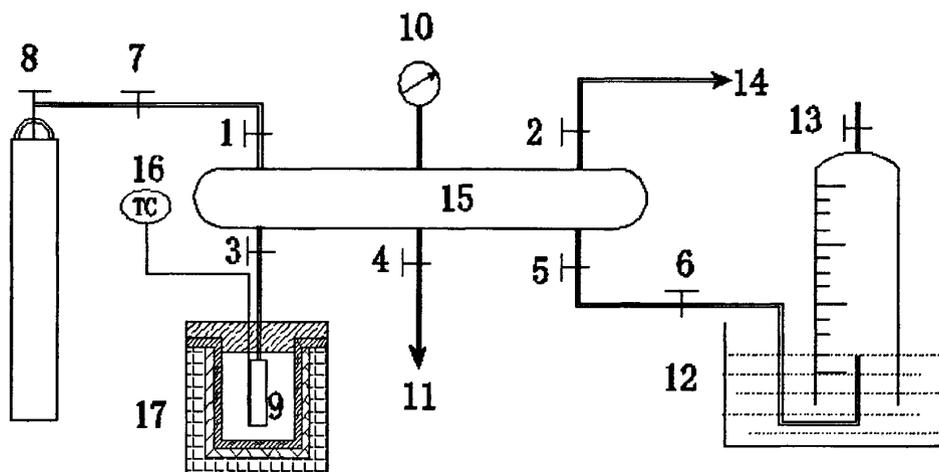
3.1.5 合金的球磨改性

本实验研究了在甲苯中球磨 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金后的储氢性能。 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在空气中粉碎研磨至其粒径小于 $74\mu\text{m}$ (200 目过筛)。本实验中用到的球磨机为 QM-1SP04 型行星式球磨机, 球磨过程中, 设定球磨机的旋转速度设定为 300r.p.m, 球磨周期为 50min, 运转 10min 停止可防止球磨罐内温度过高而引起有机溶剂燃烧或碳化球磨。实验中, 设定钢球与合金的质量比为 20:1。合金与甲苯的质量比为 1:6。

3.2 储氢性能测试

3.2.1 测试系统

本测试系统采用 Sievert 式恒容-压差法, 测试系统的结构简图如图 3.5 所示。测试系统采用不锈钢管式反应器, 试验中采用电阻炉加热, 热电偶放置于电阻炉内(靠近反应器)。反应温度由 DZ47-60 型的温度控制仪来控制, 控温范围 0~1000℃。压力值从型号为 Y-150 的精密压力表直接读取。整个测试系统采用 2XZ-1 型真空泵来抽真空, 真空度达到 6×10^{-2} Pa。测试装置采用型号为 JJY1-160P 的针阀。实验中用到的氢气源自高压钢瓶, 氢气纯度高达 99.999%, 氢气压力最高可达 15MPa。

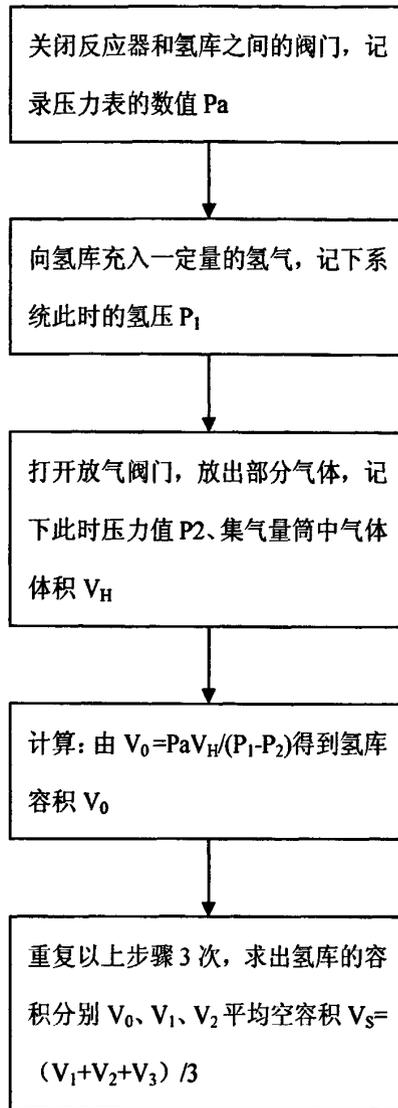


1-5 气体阀门; 6,7 微调阀; 8 氢瓶; 9 反应器; 10 压力表; 11 抽真空;
12 水槽; 13 集气量筒; 14 放空; 15 氢库; 16 温控仪; 17 电炉

图 3.5 测试系统结构简图

3.2.2 系统空容的测定

实验前, 需要对系统的空容 V 、氢库的空容 V_S 和反应器的空容 V_a 进行测定。其中, $V=V_S+V_a$ 。测定过程共分为 2 步, 第一步算出氢库的空容 V_S , 第二步算出反应系统的空容 V 。氢库的空容 V_S 的计算流程图如图 3.5 所示。同理, 可求出反应系统的空容 V 。

图 3.5 氢库的空容 V_s 的计算流程图

3.2.3 吸放氢量的测试

吸放氢量的测试准备阶段：

第一步：从球磨过的粉末样品中，每次称取 1g 的样品装入反应器中，然后关闭反应器阀门；

第二步：把反应器连接到测试装置上，然后打开反应器的阀门，用真空泵对测试系统进行抽真空几分钟（一般设 3~5 分钟）抽完真空后再往系统中充入微量的氢气，然后再抽真空，如此反复操作 2~3 次，就可以基本清除系统内的空气杂质，关闭抽真空阀门，

并且把集气量筒内充满水。

吸氢测试过程：

第一步，关闭反应器的阀门，断开反应器和测试装置的联通，避免冲入氢气时，合金粉末扩散出反应器，同时关闭连接水槽的阀门和放空的阀门，然后向系统冲入一定量的氢气后关闭，记下此时压力表的数值 P ，设置温控仪以固定升温速率 ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 加热到指定的温度 T ；

第二步，打开反应器的阀门，使反应器和测试装置连通，记下此时压力表的压力值 P_0 ，合金样品开始吸氢，记下整个吸氢过程中压力表随时间变化的数值。根据理想气体状态方程 $PV=nRT$ ，可求出吸氢量的质量百分比：

$$\text{wt.}\% = \frac{2(P-P_0)V/RT}{m} \times 100\% \quad 3- (2)$$

其中， V 为测试系统的体积； P_0 为开始吸氢时的氢压； P 为吸氢过程中某时刻的氢压； m 为样品的质量； T 为设定的温度值； R 为摩尔气体常量。

根据以上，可绘制出吸氢量随时间 t 变化的吸氢动力学曲线。同理，可绘制出不同温度下，吸氢量随时间 t 变化的吸氢动力学曲线。

样品吸氢结束时，进行放氢动力学测试。

放氢测试过程：

第一步，关闭反应器的阀门，向测试装置内冲入一定量的氢气，打开反应器的阀门，使反应器内氢压达到 P'_0 （一般为 5MPa 左右），这样可以避免样品在达到预定温度前的升温过程中发生放氢。关闭反应器的阀门，保持上述的氢压。接着打开放空阀门，放出系统内的氢气，然后关闭。

第二步，设置温控仪以固定升温速率 ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 加热到指定的温度 T' ，打开连接水槽的阀门，准备收集氢气，接着打开反应器的阀门，此时开始记下集气量筒内氢气的体积 V' 。记下放氢过程中集气量筒内气体的体积 V' 随时间变化的数值。根据理想气体状态方程 $PV=nRT$ ，可求出吸氢量的质量百分比：

$$\text{wt.}\% = \frac{2(P'V'-P'_0V_a)/RT'}{m} \times 100\% \quad 3- (3)$$

其中， P'_0 为开始放氢时反应器内的氢压； V_a 为反应器的空容； P' 为标准大气压； V' 为某时刻集气量筒内的氢气体积 m 为样品的质量， T' 为设定的温度值； R 为摩尔气体常量。

根据以上，可绘制出放吸氢量随时间 t 变化的放氢动力学曲线。同理，可绘制出不

同温度下，放氢量随时间 t 变化的放氢动力学曲线。

3.3 微观结构分析

3.3.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

本实验采用德国布鲁克公司 AXS D8-discover 型 X 射线衍射仪对样品的相和结构进行 X 射线衍射分析，其主要技术指标有：

扫描方式： $\theta/2\theta$ 测角仪；

2θ 测量范围： $-10^{\circ}\sim 155^{\circ}$ ；

可读最小步长： 0.0001° ；

角度重现性： 0.0001° ；

微区最小测量范围：直径 $50\mu\text{m}$ 。

在本次试验中，设定样品的扫描范围 2θ 为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ ，扫描速度为 $4^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。实验中使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源，波长为 1.54060\AA ，管流为 80mA ，管压为 40KV 。

3.3.2 扫描电镜/能谱 (SEM/EDS) 分析

本实验用型号为 JSM-5610LV 的扫描电镜对样品的微观组织和表面形貌进行观察分析，主要技术指标有：

放大倍率： $18\sim 300,000$ (136 步)；

分辨率： 3.0nm 高真空， 4.5nm 低真空；

加速电压： $0.5\sim 30\text{kV}$ (53 步)；

低真空压力范围： $1\sim 270\text{Pa}$ ；

样品台样品移动范围： $X-80\text{mm}$ ， $Y-40\text{mm}$ ， $Z-5\sim 48\text{mm}$ ；

倾斜： $-10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ；

旋转： 360° ；

3.4 软件介绍

3.4.1 Origin 简介

Origin 是 Microcal Software 公司推出的一款集数据分析与科学绘图于一体的高性能软件，现流行有多种版本，本实验用到的是 Origin7.0，主要特色有：

1)用户界面多功能化,可对选择的窗口批处理;

2)具有 2D、3D 图形模式,具有多种式样图形,可独立设置页、轴、标记、符号、线等的颜色;

3)数据范围可自由选择,可进行线性、多项式和多重拟合,并可对拟合过程进行控制,同时还可进行统计、数学以及微积分计算。

4)工作表可支持多种数据格式输入,支持各种数据类型,并可进行数据转换等工作。

3.4.2 Jade 简介

Jade 是一个用于处理 X 射线衍射数据的应用程序。本实验用到的是 Jade5,主要功能除基本的显示图谱、打印图谱、数据平滑等功能外,还有:

物相检索功能:通过建立 PDF 文件索引,Jade 具有优秀的物相检索界面和强大的检索功能;

图谱拟合功能:可以按照不同的峰形函数对单峰或全谱拟合,从而可进行结构精修、晶粒大小、微观应变、残余应力计算等。

第四章 储氢合金的在甲苯中球磨改性

第二章文献综述中讲到金属和有机物反应能形成电子的施主与受主体系(EDA)的存在能促进氢的分解。Imamura^[40]通过研究用有机化合物催化 Mg-H₂ 的反应也发现了 EDA, 它能对氢分子的解离有很强的催化作用, 有利于氢在合金表面的解离, 促进了吸氢速率, 改善了吸氢动力学性能。

4.1 合金样品的制备与表征

La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃、La₂Mg₁₆Ni_{0.5}Co_{0.5} 储氢合金按照原子百分比采取在氩气保护下感应熔炼而成, 试样重熔多次使合金均匀化, 合金粉末在空气中粉碎研磨至粒径<74 μ m (200 目过筛)。合金样品的 XRD 分析在 D8-discover 型 X 射线扫描仪上进行, 实验采用 Cu 靶 (波长 $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)、Ni 滤波片。图 4.1 所示为铸态 La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 样品的 XRD 图谱。从图中可以看出, 主要物相为 La₂Mg₁₇、Mg₂Ni、LaNi_{2.28}。图 4.2 为铸态 La₂Mg₁₆Ni_{0.5}Co_{0.5} 样品的 XRD 图谱。主要物相为 La₂Mg₁₇, 还存在少量的 Mg₂Ni、LaNi_{2.28} 以及 Mg 单质。

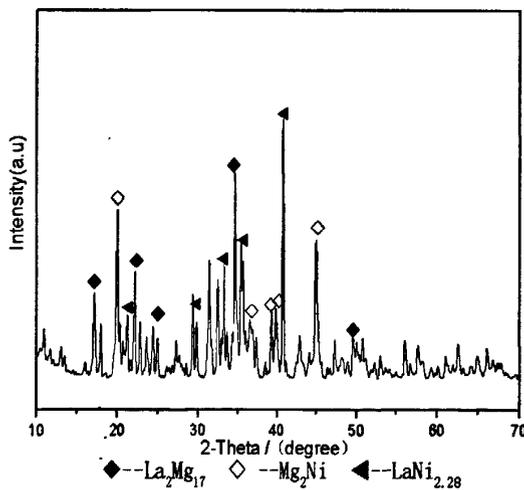


图 4.1 铸态 La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 的 XRD 图谱

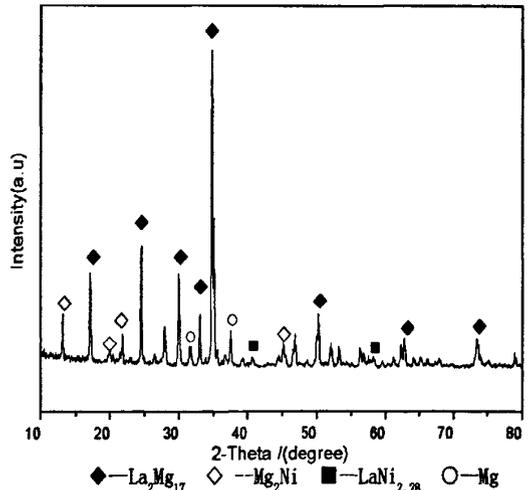


图 4.2 铸态 La₂Mg₁₆Ni_{0.5}Co_{0.5} 的 XRD 图谱

4.2 铸态合金的活化性能

4.2.1 铸态合金的吸氢活化测试分析

在 4.0 MPa 氢压下(实验中所有吸氢压力都相同), 分别在温度为 373 K 和 473 K 时, 对铸态 La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃、La₂Mg₁₆Ni_{0.5}Co_{0.5} 合金进行吸氢活化测试, 测试曲线如图 4.3(a)、4.3 (b)、4.4 (a)、4.4 (b) 所示。通过比较可以发现, 在低温的时候, 两种合金需要多

次活化, 当温度比较高 (473K) 时, 合金活化速度较快, 经过三次循环吸放氢就基本活化完成。第四次循环以后, $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 的吸氢量达到最大, 为 4.3wt.% (质量百分数, 下同), $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 的最大吸氢量为 4.35wt.%, 从图 4.3 (b)、4.4 (b) 比较可知 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 的初始吸氢速率较前者小, 前者在 473K、150s 内就吸氢完毕。

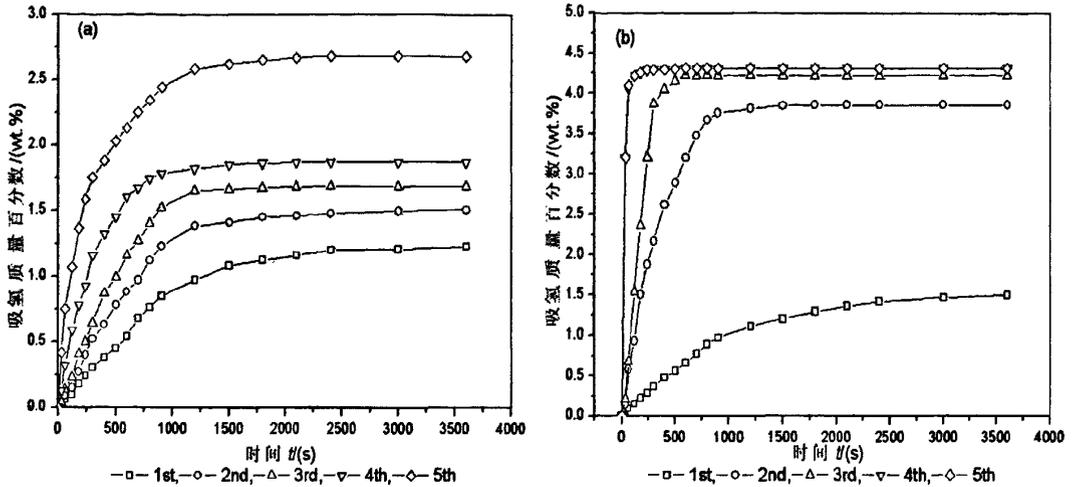


图 4.3 铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在 4.0 MPa, (a) 373K, (b) 473K 的吸氢活化曲线

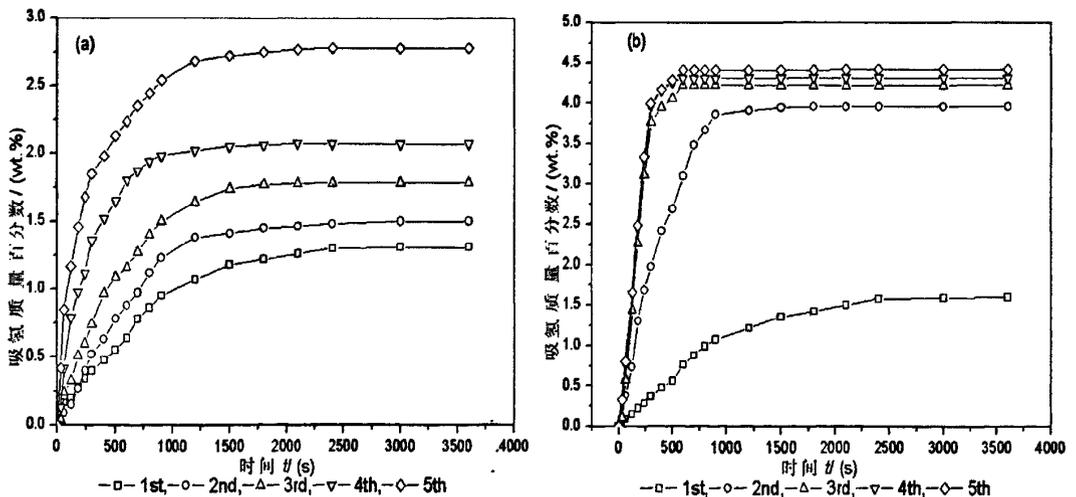


图 4.4 铸态 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金在 4.0 MPa, (a) 373K, (b) 473K 的吸氢活化曲线图

4.2.2 铸态合金的放氢活化测试分析

在温度为 613 K、0.1MPa(大气压力) (实验中所有放氢压力都相同) 下, 对两种样品进行放氢活化测试。图 4.5 所示为铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在 613 K 下的循环放氢曲线。随着循环次数的增加, 合金的放氢速率也相应的增加。合金初次放氢时, 在 600s 内的放氢量只有 2.1 wt.%, 从第 3 次放氢开始, 其放氢速率较前者增加很快, 第 6 次的放氢量达到了 4.4wt.% 左右。

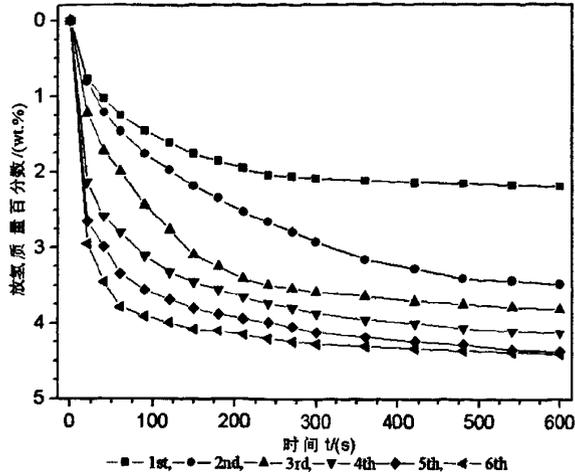


图 4.5 铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在 613 K 下活化放氢速率曲线

图 4.6 所示为铸态 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金在 613 K 下的循环放氢曲线。从图中能看出，与上图类似的情况，合金的放氢速率同样是随着循环次数而增加的。前 2 次的放氢过程和上图相似，但是从第 3 次开始，合金放氢速率增加比上图的慢，而合金最后的放氢量在多次循环后和图 4.5 所示的无明显差别，第 6 次的放氢量达到了 4.42wt.% 左右。

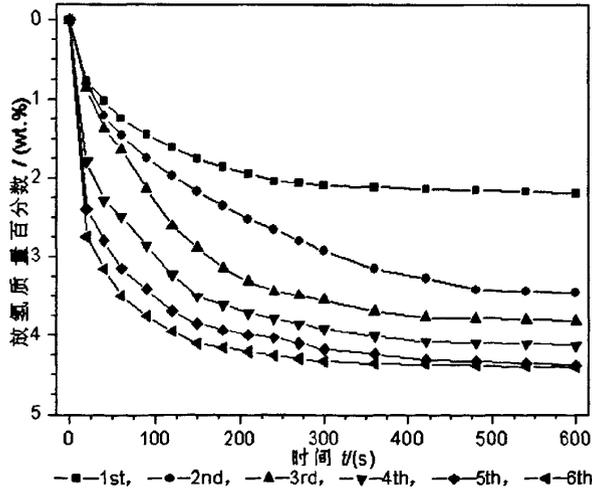


图 4.6 铸态 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金在 613 K 下活化放氢速率曲线

从以上实验结果可知，铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金的初始吸放氢速率较 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金快，但后者的吸氢量稍大。可能是因为后者的 Mg 含量较高，能形成更多的 Mg-H 化合物，但是 Mg 的分散性没有前者好，所以其初始吸氢速度慢。此外，从图 4.1 与图 4.2 的比较可知，铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金球磨后主要存在 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 、 Mg_2Ni 、 $\text{LaNi}_{2.28}$ ，每种物相的峰值都比较强，而 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金主要 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 的峰值很强，其他几种峰值很弱，成分过于单一，不利于氢的扩散。这可能是 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金吸放氢速率较慢的原因。

从上面的实验内容可以预判 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金的吸放氢动力学性能更加优越,于是下面以它为对象进行一系列的球磨改性,试图达到更好的储氢性能,并探索其相关改性机理。

4.3 合金活化后的吸放氢性能

4.3.1 活化后合金的吸氢性能测试分析

铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金充分活化后在 4.0 MPa 氢压、不同温度下的吸氢曲线如图 4.7 所示。在 4.0 MPa 氢压下,其最大吸氢量所对应的温度为 600 K,此时吸氢量可达到 4.61wt.%,但是在 600 K 下合金的吸氢速率并不是最快的(吸氢饱和时间为 200s),温度为 473 K 时,合金的吸氢速率最大(吸氢饱和时间大约为 100s),此时吸氢量可达到 4.4wt.% 左右。这是因为在吸氢过程中,低温有利于成核,高温有利于氢的扩散,促进氢化物的长大。所以存在某一个温度使得合金的吸氢速率最快。所以在一定温度范围内,合金的吸氢速度会随着温度的升高而升高,验证了实验结果的科学性。

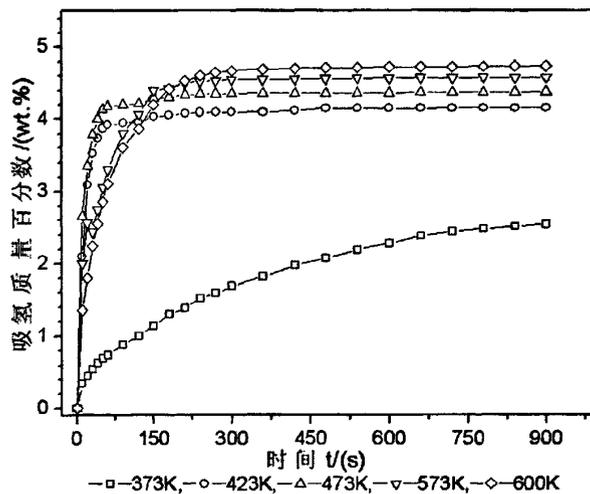


图 4.7 铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在不同温度下的吸氢速率曲线

4.3.1 活化后合金的放氢性能测试分析

合金在 573 K 吸氢饱和,再进行放氢实验。图 4.8 为铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金活化后在不同温度下的放氢曲线。可以看出,温度为 473 K 时, $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在 600s 内的放氢量只有 1.65wt.%,在 613 K 的时候放氢量达到了 4.12wt.%.说明高温有利于合金放氢。

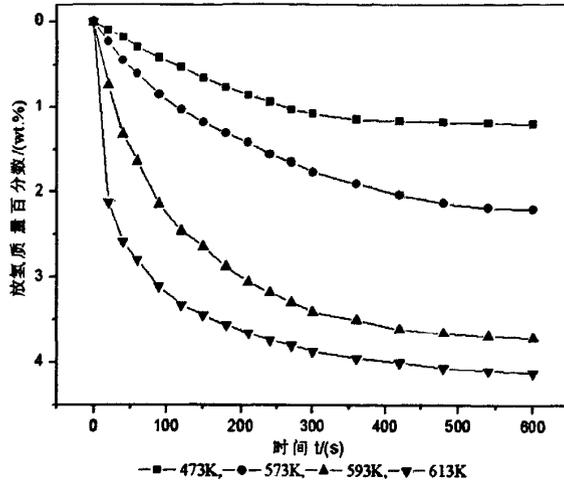


图 4.8 铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在不同温度下的放氢速率曲线

4.4 在甲苯溶液中球磨 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金

4.4.1 球磨时间对合金相结构与微观形貌的影响

图 4.9 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在甲苯中球磨不同时间后的 XRD 图，可以看出，合金球磨后没有出现新合金相。在甲苯中球磨 10h 后合金的衍射峰值迅速降低，并且衍射峰明显的宽化。和铸态合金相比，随着球磨时间的增加，合金的衍射峰更明显的宽化，同时峰值强度进一步的降低。球磨 15 到 40h 以后的合金衍射峰强度尽管降低更明显，峰宽化更厉害，但是彼此之间的差距并不是很大。球磨 20h 的合金除了 Mg_2Ni 相的峰值比较明显外（特征峰在 2θ 为 20° 和 45° 左右），合金非晶化的趋势特别明显，在 2θ 约为 35° 位置呈现更加明显的非晶衍射峰，说明合金在此过程中已开始局部的非晶化。

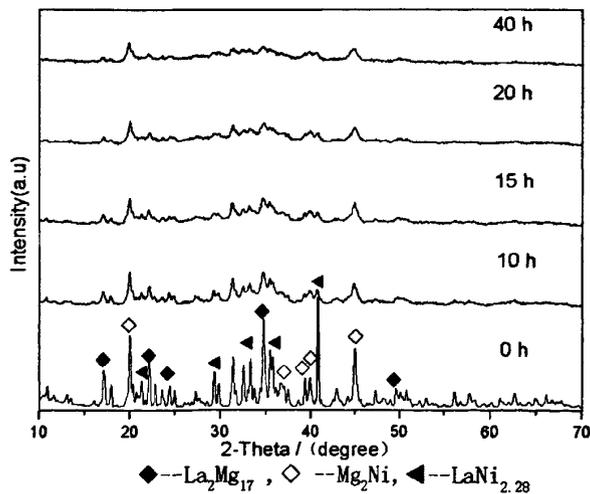


图 4.9 合金在甲苯中球磨不同时间的 XRD 图谱

图 4.10 (a) ~ 图 4.10 (e) 是合金在甲苯中球磨不同时间后的扫描电镜照片, 可以看出随着球磨时间的增加, 相对于铸态的合金, 球磨 10 h、15h 合金的颗粒明显的发生细化, 球磨 10h 的样品大部分还是带有尖角的不规则形状。球磨 15h 的样品比球磨 10h 的样品颗粒更加细小, 形状仍然是不规则的具有尖角的。继续增加球磨时间至 20h 时, 合金的形貌相对于前两个发生了稍微的变化, 除了个别颗粒仍然是不规则的较硬实外, 其余大多数颗粒呈现出比较疏松的粘连。然而在球磨 40h 后合金又出现了局部的团聚, 呈现出比较疏松的片状的分布。一般来说, 球磨过程会导致合金粉末的颗粒尺寸细化、晶格缺陷和界面增加。从图中看出, 在有机液体中的球磨没有使合金出现相互比较独立的颗粒分布, 这主要是在有机液体中的湿磨能使有机液体不断的冲刷合金避免了合金之间在短时间内发生粘连, 这样有助于提高合金颗粒的有效比表面积, 对合金的吸氢比较有利。

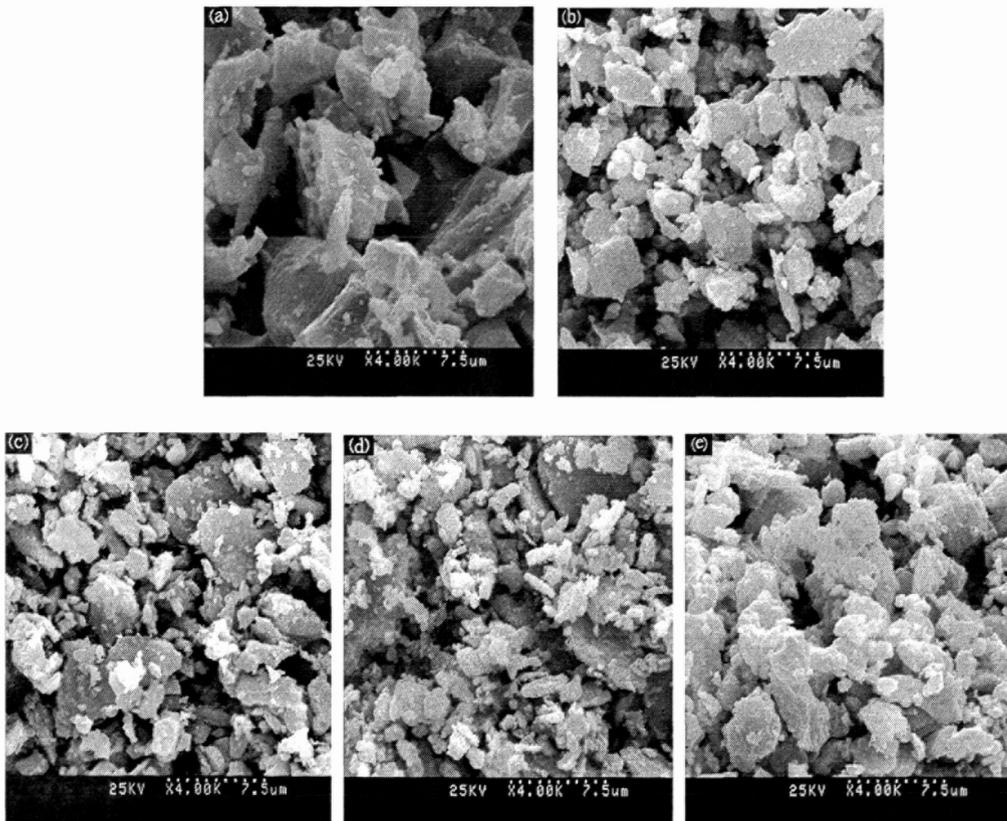


图 4.10 甲苯中球磨不同时间的 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金 SEM 照片

(a) $t=0$; (b) $t=10$ h; (c) $t=15$ h; (d) $t=20$ h; (e) $t=40$ h

4.4.2 在甲苯中球磨后合金的活化性能

合金在 513K, 4.0MPa 条件下首次活化吸氢曲线见图 4.11。从图中可看出, 铸态合金

在初次活化时吸氢速度比较缓慢, 在 3600s 内的吸氢量为 1.5 wt.%, 然而合金在甲苯中球磨改性后, 活化时, 初次吸氢速率和最终的吸氢量都得到了明显得提高。球磨 10h 和 15h 的合金相对来说提高的不是很大, 但是各自在 3600s 内的吸氢量分别达 2wt.% 和 2.52wt.%. 球磨 20h 的合金表现出非常优异的吸氢动力学性能, 基本上在 1000s 就达到了饱和, 其饱和吸氢量高达 3.95wt.%, 高于最常见的 Mg_2Ni 合金的饱和吸氢量, 显示了较好的储氢性能。但是球磨 40h 的合金的吸氢动力学却比 20h 的降低了很多, 而且其饱和吸氢量也降低了。说明在甲苯中球磨 20h 的合金最容易活化。

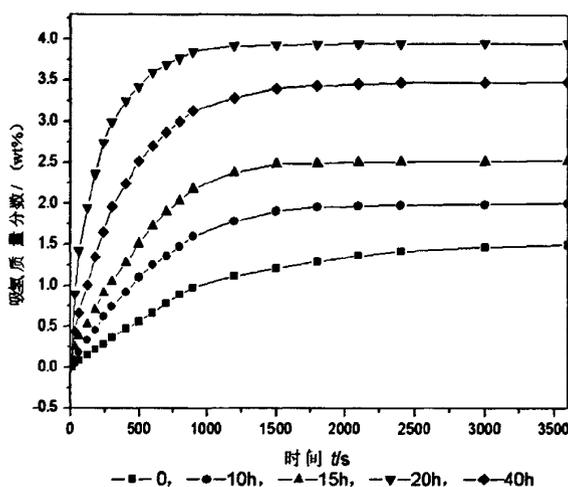


图 4.11 合金在甲苯溶液中球磨不同时间后, 在 513 K、4.0 MPa 下的初次吸氢曲线

4.4.3 合金在甲苯中球磨后的吸氢性能测试分析

图 4.12 是合金在甲苯中球磨不同时间后, 在 300K (室温)、4.0MPa 下的吸氢曲线。

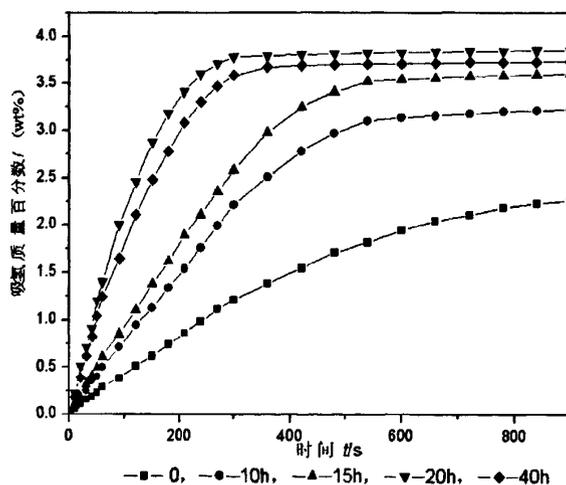


图 4.12 合金在甲苯中球磨不同时间后在 300K, 4.0MPa 的吸氢曲线

由上图可知,合金的吸氢速度和吸氢量随着球磨时间的增加先增加后减小,球磨 20h 的合金表现的最为优异,其吸氢速率最快,饱和吸氢量也最大,达到了 3.85wt%,比铸态合金的吸氢量 (1.6wt%) 高。继续增加球磨时间至 40h 时,合金的吸氢动力学和吸氢量却有所下降。

合金球磨不同时间后在 600K 的吸氢曲线如图 4.13 所示。合金在高温表现出比较好的吸氢动力学性能,球磨后合金的吸氢量都比铸态合金的有了明显的改善,基本上在 300s 都已趋于吸氢饱和。球磨 40h 的合金在前 60s 内的吸氢速率比球磨 20h 的快,但是后者的吸氢量是最大的,达到 4.95wt%,与图 4.7 相比增加了 0.31wt%。

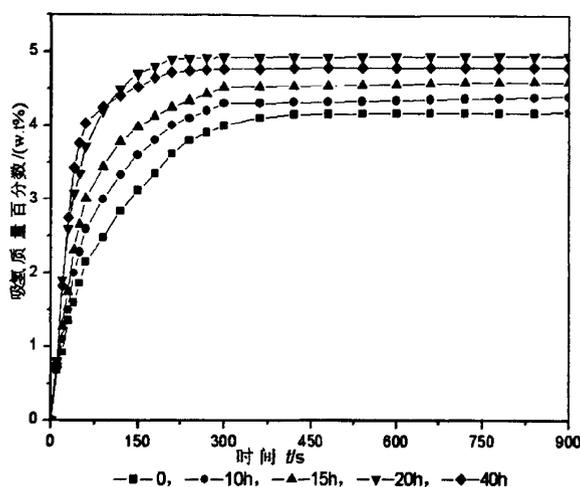


图 4.13 合金在甲苯中球磨不同时间后在 600K, 4.0MPa 的吸氢曲线

铸态合金在同样条件下虽然达到吸氢饱和需要的时间和球磨后的合金差别不是很大,但是吸氢量的差异非常明显,其饱和吸氢质量分数只有 4.19wt.%.可见在甲苯中球磨能明显改善合金的吸氢性能,尤其是相同条件下的吸氢量得到明显的提高。从图 4.11~图 4.13 的比较还可以看出球磨时间和温度对合金的吸氢性能的改善有一个明显的趋势,在同等温度下随着球磨时间的增加,合金的吸氢量有一个明显的提高,在 20h 时其影响达到最大,也就是整体的吸氢速率最快和饱和吸氢量最大,继续增加球磨时间改善作用反而开始略微下降。这主要可以从合金的微观结构和形貌的改变以及在球磨过程中甲苯和 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金发生的一系列的变化来加以理解。在同等球磨时间下合金的吸氢量随着温度的增加有一个明显的提高,这主要是因为高温有利于吸氢的原因。从图 4.9 可知合金的 XRD 衍射峰值随球磨时间的增加而明显的降低,衍射峰逐渐宽化,同时合金有某些程度非晶化的趋势,而且非晶化的程度越来越强,非晶相对镁基储氢合金的吸氢性能改

善比较有利。在球磨过程中合金的粉末颗粒尺寸变小，缺陷增加，为氢的扩散提供了更多的通道^[48]，使球磨后合金吸氢相对容易。

从图 4.10 (a) ~ 图 4.10 (e) 的合金扫描电镜照片可以看出合金在甲苯中球磨的时候，合金的颗粒在 10h 和 15h 的时候变化很大，球磨 20h 的合金的颗粒平均尺寸最小，继续增加球磨时间至 40h 的时候部分合金开始出现明显的团聚。这可能是导致合金在球磨 20h 的时候整体吸氢性能最好的原因之一，加上合金中形成的非晶相的增多使得合金易于在比较温和的条件下吸氢。之前本文中提到的 EDA 体系很可能存在，使得氢在合金表面分解为氢原子变得容易^[4950]，经过有机芳香族化合物浸泡处理的一系列金属及合金的研究已经证明了这种 EDA 的广泛存在。甲苯中球磨后合金的吸氢性能得以改善也和这种电子络和体的作用密切相关，迟洪忠^[51]等究了 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}$ 在苯中的球磨改性，发现球磨后合金的吸氢性能也得到了很好的改善。

鉴于以上，可认为 20h 球磨后合金的有效比表面积最大，表面活性最大，使得吸氢量增加。同时颗粒尺寸的减小使得氢在合金中的扩散距离大大减小，避免了氢在已经形成的氢化物中的长程扩散，从而使吸氢动力学性能得到改善，晶界的增加使得单位时间内合金和氢气的接触机会多同样对提高吸氢速率有益。故测试球磨 20h 后合金在不同温度下的吸氢曲线，如图 4.14 所示。可见其吸氢动力学性能得到了很好的改善，其在 323K 和 373K 下也表现出很优异的吸氢性能，而且其吸氢动力学性能也和大多数合金的相似。合金在 423K 有最快的吸氢速率，这主要是热力学对合金的吸氢有密切的关系，但是温度的逐渐升高有助于合金的吸氢量增加。

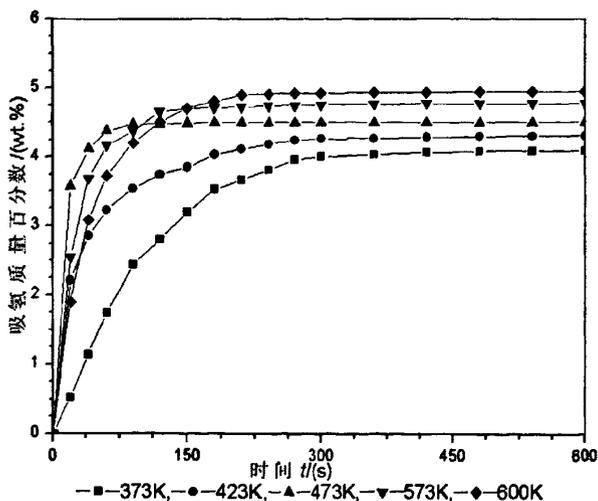


图 4.14 合金在甲苯中球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

4.4.4 合金在甲苯中球磨后的放氢性能测试分析

合金在甲苯中球磨不同时间在不同温度下的放氢曲线如图 4.15 (a) ~4.15 (c) 所示。

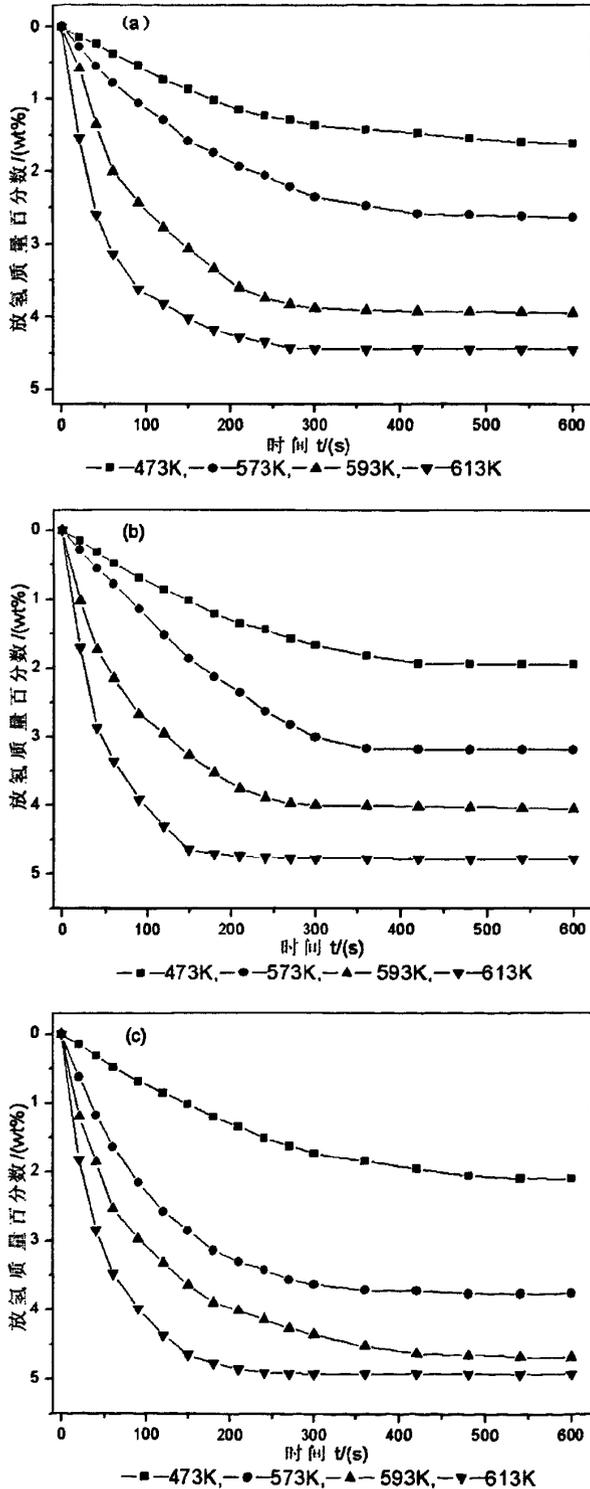


图 4.15 合金在甲苯中球磨不同时间后在不同温度下的放氢速率曲线
(a)10 h; (b)15 h; (c)20 h

由上图可知,球磨 20h 的合金放氢性能最好。在 613K 时,球磨 10h 后合金的最大放氢量达到了 4.45wt.%,球磨 15h 和 20h 后,合金的最大放氢量分别达到了 4.78wt.%和 4.92wt.%.球磨 20h 后,合金在 600s 的时间内合金总的放氢质量分数达到了 4.92wt.%,显示了较好的吸放氢的可逆性。与比较图 4.8 增加了 0.8wt.%。

4.5 本章小结

本章测试了 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金在 4.0 MPa 氢压下,对 373 K 和 473 K 进行吸放氢活化测试。最后选择活化性能较好的 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金体系经过充分活化,在甲苯中球磨不同时间后进行吸放氢性能测试。

研究结果表明:

- (1) 对铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金进行吸放氢活化性能测试,两种铸态合金的活化性能均比较差,前者在 4.0MPa、473 K 初次吸氢时吸氢量只有 1.5wt.%,经过 4 次吸氢后,其在 473K 的吸氢量达到了 4.3 wt.%左右,并且整个过程在 250s 内基本完成。后者在 4.0MPa、473 K 下,经过 4 次吸氢后的吸氢量达到 4.35 wt.%,比前者稍大。但是它的吸氢过程较前者缓慢,需要 500s 才能基本完成。对于在 613 K、0.1MPa(大气压力)下的放氢过程,两者在前 2 次的放氢过程基本一致。从第 3 次开始,前者在前 100s 的初始放氢速度较后者快,但是总的放氢量较后者小 0.02 wt.%.从而可知 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金活化性能优越;
- (2) 铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金充分活化以后,在 4.0 MPa 氢压、不同温度下做吸氢性能测试。在 600K 的吸氢量达到了 4.6wt.%左右,此时的吸氢速率并不是最快的(吸氢饱和时间为 200s),温度为 473 K,合金的吸氢速率最大(吸氢饱和时间大约为 100s)。在 0.1MPa(大气压力),473 K 时, $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在 600s 内的放氢量只有 1.65wt.%.合金的放氢量随着温度的上升而增加。在 613 K 的放氢量达到了 4.12wt.%.说明温度对吸放氢动力学影响很大,需要在较高的温度下才能放氢;
- (3) 铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在甲苯中球磨不同时间后进行吸放氢性能测试。球磨 20h 的合金活化性能最为优异,吸氢速率最快,饱和吸氢量也最大,在 513K,4.0MPa 条件下首次活化的吸氢在 1000s 就达到了饱和,其饱和吸氢质量分数高达 3.95wt.%.经过活化后在 373K,4.0MPa 下的吸氢量也达到了 3.85wt.%,在 600K 时,经过 200s 就达到吸氢饱和,饱和吸氢质量分数为 4.95wt.%.比铸态合金的吸氢量高 0.35wt.%.球磨 20h 的合金在不同温度下的吸氢测试表明,合金在 423K 有最快的

吸氢速率，在 600K 有最大的吸氢量，其原因是低温有利于成核，高温有利于核的长大及氢的扩散；

- (4) 在甲苯溶液中球磨 20h 的 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金之所以能表现出比较优异的储氢性能，主要是由于芳香族有机液体和 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金长时间的反复接触形成 EDA 体系，使得合金易于活化，同时由于在球磨过程中合金和钢球之间的不断碰撞，合金的颗粒粒径有效的减小（无团聚现象），相应的产生大量的变形和缺陷，使得合金的有效比表面积增加，增加了氢原子进入合金的通道。此外在球磨过程中，随球磨时间增加而增加的非晶相使球磨后合金的表面能增加，利于氢气在合金表面的解离，促进了吸氢速率，改善了吸氢动力学。这些因素的共同作用使得合金的吸放氢性能随着球磨时间的增加发生显著的改变，合金的吸氢性能大大提高，放氢相对容易。球磨 20h 的合金表现出最为优异的吸氢性能，可能是因为其颗粒粒径，EDA 体系以及非晶相的数量综合因素共同作用的直观表现。

第五章 氟化物对 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金吸放氢性能影响

X L Wang^[52] 等人提出在合金吸氢前用 F 来进行表面修饰, 可以提高合金的吸氢动力学性能。这种方法在人们的实际应用与验证中得到了很好的应用与发展。

J Y Lee^[53] 等人利用 CaX_2 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) 作为添加剂, 加入到 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 中。研究发现, 在氢化过程中 CaCl_2 会溶解在 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 中, 而 CaF_2 不会发生溶解。放氢过程中, 存在 $\text{CaH}_2\text{-CaF}_2$ 的混合物固溶体, 且这种固溶体在 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 分解放氢过程中的初始阶段起主要的作用。

Liu Yongning^[54] 等在 Mg-Ni 合金中添加稀土元素 La, 当添加量大约为 1wt.% 时, 在 Mg_2Ni 合金表面与 Ni 形成 Ni_5La 化合物。 Ni_5La 具有活化作用, 可以提高 Mg_2Ni 的放电量, 而且放电时间更长。

从上述文献可以看出, 这种添加氟化物的方法能够改变氢化物的表面结构和放氢路径。从而能使氢化物降低放氢温度和提高吸放氢的动力学性能。

在本章中, 选用之前制备好的几种稀土氟化物 (GdF_3 、 NdF_3 、 DyF_3 、 CeF_3 、 YF_3 、 LaF_3 、 TbF_3 、 SmF_3 、 YbF_3) 按照 3wt.% 的质量百分比添加到 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金体系中进行吸放氢动力学实验。测试何种添加剂作用效果最好, 并探索其机理。

5.1 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% GdF_3 复合体系储氢性能

图 5.1 是 GdF_3 (JCPDS 12-0788) 的 XRD 图谱。由 Jade5 软件分析可确认其成分。

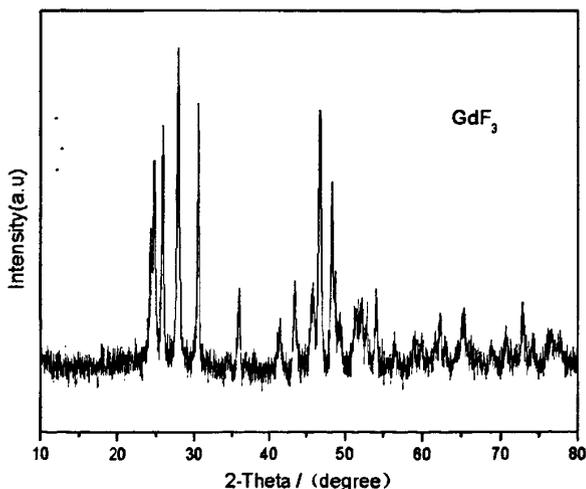


图 5.1 GdF_3 的 XRD 图谱

图 5.2 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨不同时间后在

513K、4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线。与图 4.11 比较可以看出，通过添加 GdF_3 球磨改性后，初次吸氢速率和最终的吸氢量都得到了明显的提高。同样的，球磨 20h 的合金表现出非常优异的吸氢动力学性能，在 1000s 的时间就基本达到了饱和，其饱和吸氢量高达 4.15wt.%，提高了 0.2wt.%。

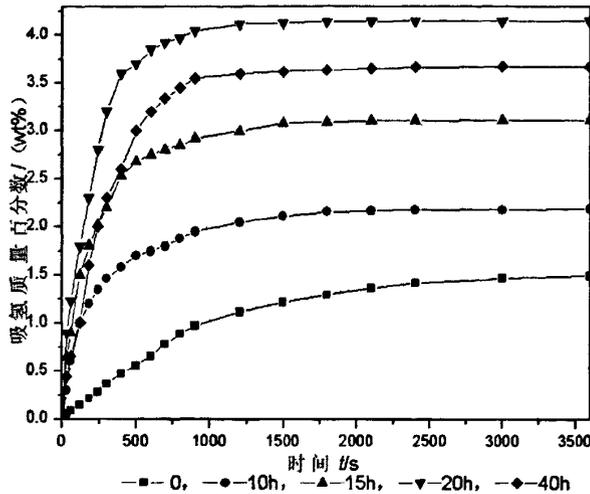


图 5.2 复合体系球磨后在 513K, 4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线

图 5.3 是 $La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3$ 合金+3wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa、不同温度下的吸氢速率曲线。合金体系在 600K 下的最大吸氢量达到了 5.15wt.%，与图 4.14 相比较，其最大吸氢量增加了 0.2wt.%，并且能在较短时间达到饱和吸氢的状态。

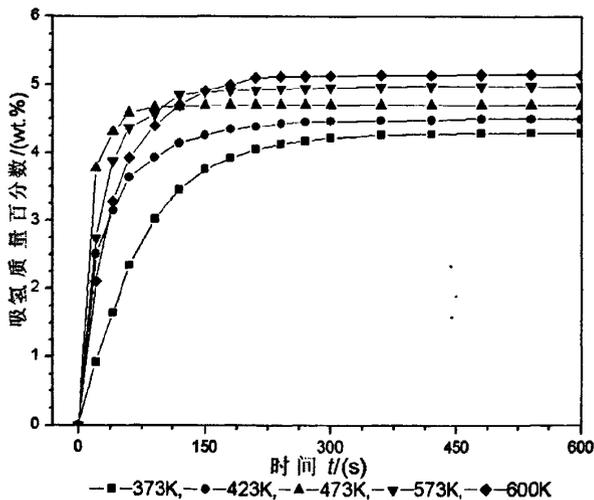


图 5.3 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

图 5.4 是 $La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3$ 合金+3wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 0.1MPa、不同温度下的放氢速率曲线。合金体系在 613K 的最大放氢量达到了 5.118 wt.%，与图 4.15 (c) 相比较，增加了 0.198wt.%。在 593K 的最大放氢量基本接近 613K 的最大放氢量，特别是在 613K 时，在 200s 内就基本完成了放氢过程。

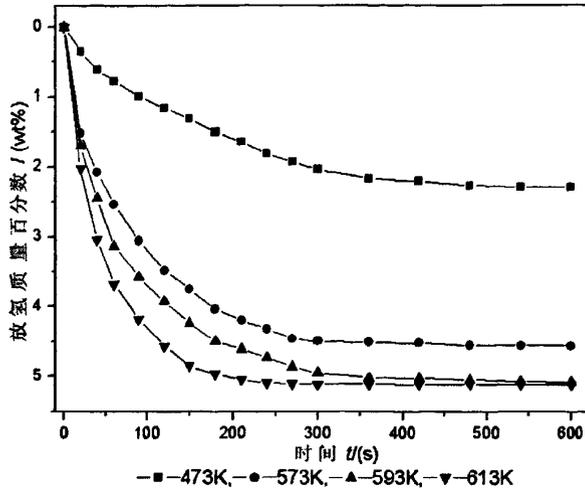


图 5.4 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的放氢速率曲线

基于以上添加 GdF_3 后合金体系的吸放氢动力学性能测试，可以看到合金复合体系活化更加容易，在较低温度下也能放出大部分的氢气，吸放氢量及吸放氢速率都有明显的增加。

5.2 $La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3$ 合金+3wt.% NdF_3 复合体系储氢性能

图 5.5 是 NdF_3 (JCPDS 09-0416) 的 XRD 图谱，经过 Jade5 软件分析可确认其成分。在 $La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3$ 合金中添加质量百分比为 3wt.% 的 NdF_3 后，在甲苯中球磨改性。

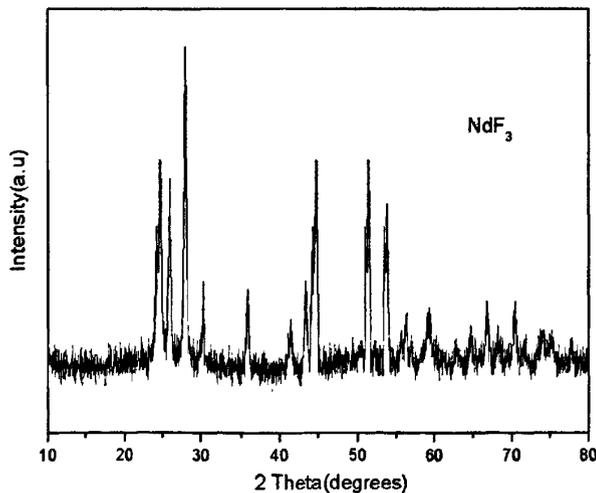


图 5.5 NdF_3 的 XRD 图谱

图 5.6 是 $La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3$ 合金+3wt.% NdF_3 复合体系在甲苯中球磨不同时间后在 513K、4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线。与图 4.11、图 5.2 比较可以看出，添加 NdF_3 球磨改性与添加 GdF_3 变化不大。后者的初次吸氢速率和最终的吸氢量稍微比前者小。球磨 20h 的合金吸氢动力学性能最佳，后者在 1000s 的时间就基本达到了饱和，其饱

和吸氢量高达 4.15wt.%。

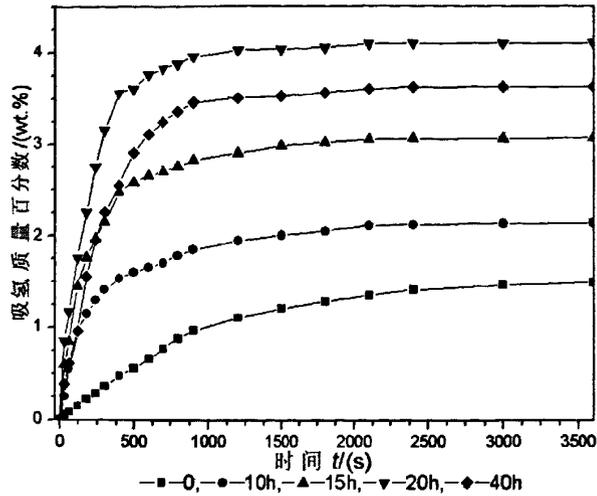


图 5.6 复合体系球磨后在 513K, 4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线

图 5.7 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% NdF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa、不同温度下的吸氢速率曲线。在 600K 的最大吸氢量达到了 5.1wt.%, 与图 4.14 相比较, 其最大吸氢量增加了 0.15wt.%, 与图 5.3 比较, 其最大吸氢量减小了 0.05wt.%。同样地, 其在较短时间能达到饱和吸氢的状态, 在 573K 和 600K 的吸氢量相差不大, 说明 NdF_3 在较低温度下具有良好的催化活性。

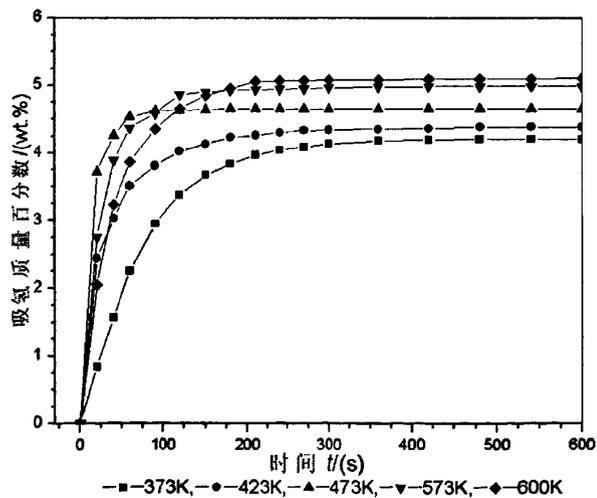


图 5.7 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

图 5.8 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% NdF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 0.1MPa、不同温度下的放氢速率曲线。在 613K 的最大放氢量达到了 5.08wt.%, 与图 4.15 (c) 相比较, 其最大放氢量增加了 0.16wt.%。与图 5.4 相比较, 其放氢速度变大, 但是最大放氢量变化不大, 只减小了 0.038wt.%。

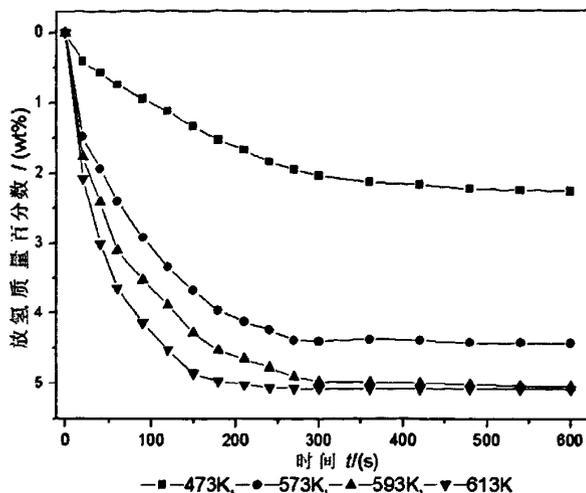


图 5.8 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的放氢速率曲线

基于以上添加 NdF_3 后合金体系的吸放氢动力学性能测试，可以得出， NdF_3 的催化性能比 GdF_3 小一些，在较低温度下也能放出大部分的氢气，吸放氢量及吸放氢速率都有明显的增加。

5.3 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% DyF_3 复合体系储氢性能

图 5.9 是 NdF_3 (JCPDS 32-0352) 的 XRD 图谱，经过 Jade5 软件分析可确认其成分。在 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金中添加质量百分比为 3wt.% 的 DyF_3 后，在甲苯中球磨改性。

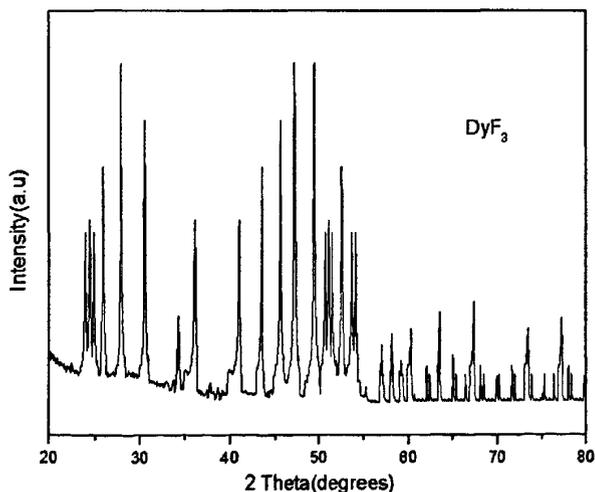


图 5.9 DyF_3 的 XRD 图谱

图 5.10 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% DyF_3 复合体系在甲苯中球磨不同时间后在 513K、4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线。球磨 20h 后的最大初次吸氢量为 4.1wt.%。与图 4.11、图 5.2、图 5.5 比较可以看出，在没有充分活化的情况下，第一种添加剂催化性能最好，但是相互变化不大。

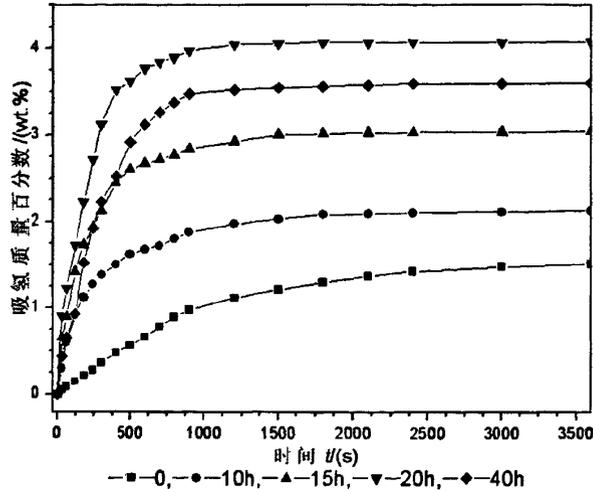


图 5.10 复合体系球磨后在 513K, 4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线

图 5.11 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% DyF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa、不同温度下的吸氢速率曲线。其在 600K 的最大吸氢量达到了 5.05wt.%, 与图 4.14 相比较, 其最大吸氢量增加了 0.15wt.%, 与图 5.3 比较, 其最大吸氢量减小了 0.1wt.%. 与 NdF_3 的催化性能相似, DyF_3 的催化反应也不需要高温下进行, 在较短时间达到饱和吸氢的状态。

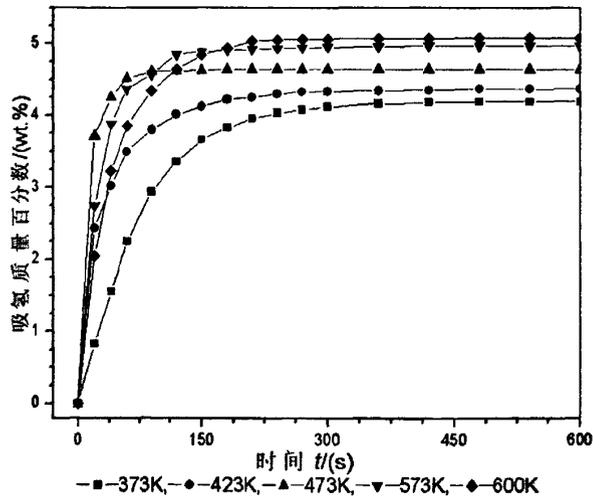


图 5.11 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

图 5.12 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% DyF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 0.1MPa、不同温度下的放氢速率曲线。其在 613K 的最大放氢量为 5.08wt.%, 与图 4.15 (c)相比较, 其最大放氢量增加了 0.14wt.%. 与图 5.4 比较, 其最大放氢量减少了 0.07wt.%. 与图 5.8 相比较, 其最大放氢量减小了 0.032wt.%, 基本上没有变化。说明经过活化后, DyF_3 的催化性能和 NdF_3 差不多, 较 GdF_3 的催化性能差。

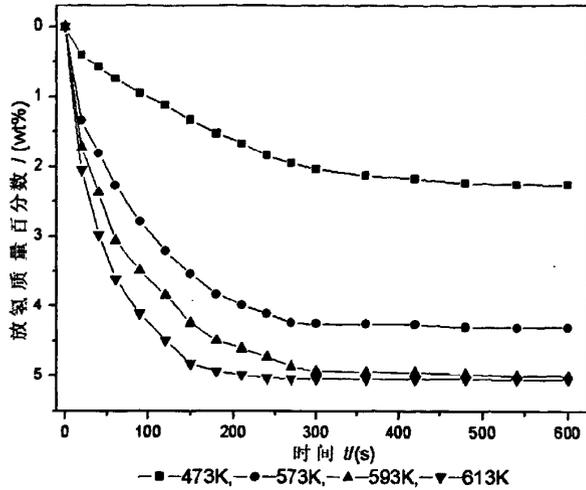


图 5.12 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的放氢速率曲线

基于以上添加 DyF_3 后合金体系的吸放氢动力学性能测试, 可得出, DyF_3 的催化性能和 NdF_3 的催化性能差不多, 较 GdF_3 的催化性能差。

5.4 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% CeF_3 复合体系储氢性能

图 5.13 是 CeF_3 (JCPDS 08-0045) 的 XRD 图谱, 经过 Jade5 软件分析可确认其成分。在 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金中添加质量百分比为 3wt.% 的 CeF_3 后, 在甲苯中球磨改性。

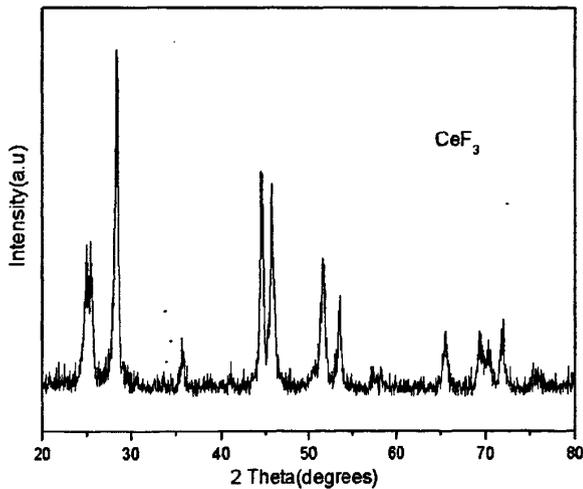


图 5.13 CeF_3 的 XRD 图谱

图 5.14 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% CeF_3 复合体系在甲苯中球磨不同时间后在 513K、4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线。球磨 20h 后的首次吸氢量有 4.1wt.%, 与图 5.10 所示相同。

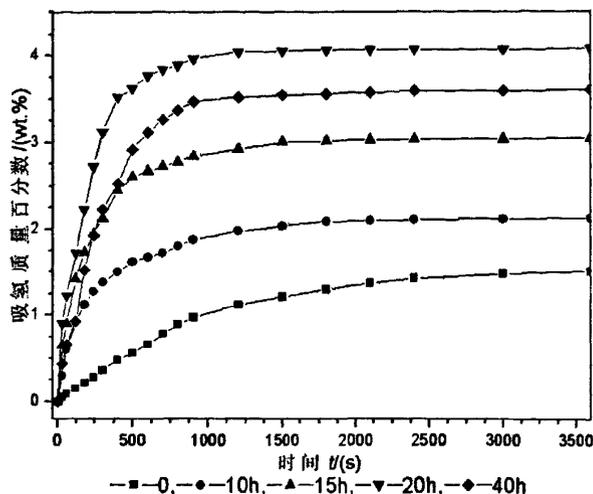


图 5.14 复合体系球磨后在 513K, 4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线

图 5.15 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% CeF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa、不同温度下的吸氢速率曲线。其在 600K 的最大吸氢量为 5.05wt.%。比较图 5.11 与图 5.15 可知，两种合金体系的在 600K 的最大吸氢量一样，都为 5.05wt.%。

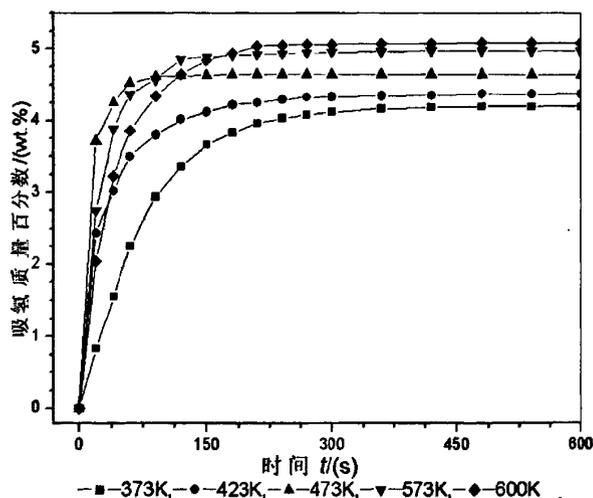


图 5.15 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

图 5.16 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% CeF_3 复合体系的放氢速率曲线。其在 613K 的最大放氢量为 5.047wt.%。与图 5.12 比较可知，其最大放氢量减少了 0.033wt.%，基本上变化不大。考虑实验误差因素，根据两者的吸放氢速率曲线可得出两者添加剂催化性能一样。

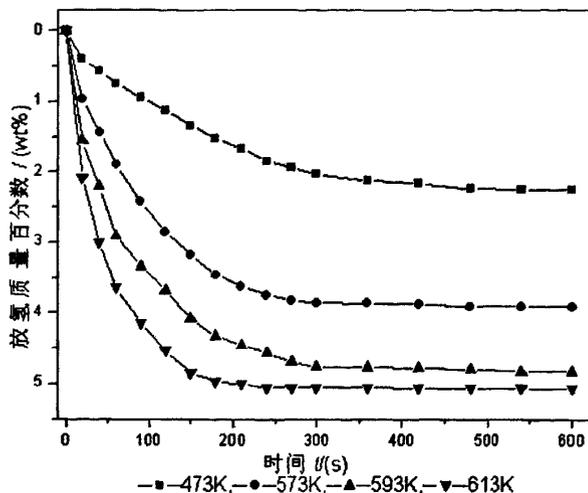


图 5.16 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的放氢速率曲线

基于以上添加 CeF_3 后合金体系的吸放氢动力学性能测试, 可得出, CeF_3 的催化性能和 DyF_3 的催化性能基本一样, 较 NdF_3 、 GdF_3 的催化性能差。

5.5 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% YF_3 复合体系储氢性能

图 5.17 是 YF_3 (JCPDS 32-1431) 的 XRD 图谱, 经过 Jade5 软件分析可确认其成分。在 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金中添加质量百分比为 3wt.% 的 YF_3 后, 在甲苯中球磨改性。

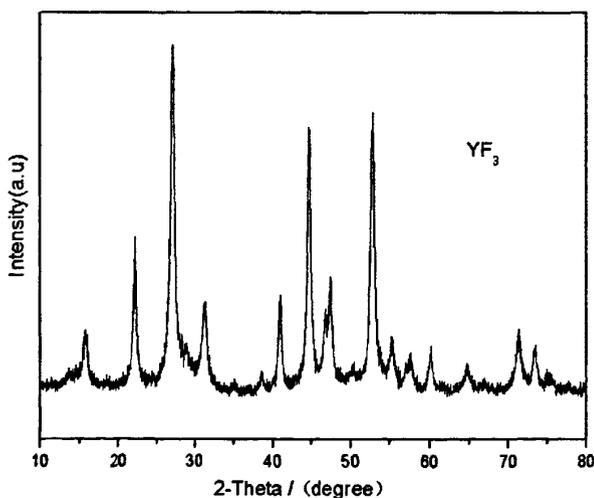


图 5.17 YF_3 的 XRD 图谱

图 5.18 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% YF_3 复合体系在甲苯中球磨不同时间后在 513K、4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线。与图 4.11、图 5.2 比较可以看出, YF_3 的催化性能比前者都差, 其球磨 20h 后的首次吸氢量只有 4.01 wt.%。

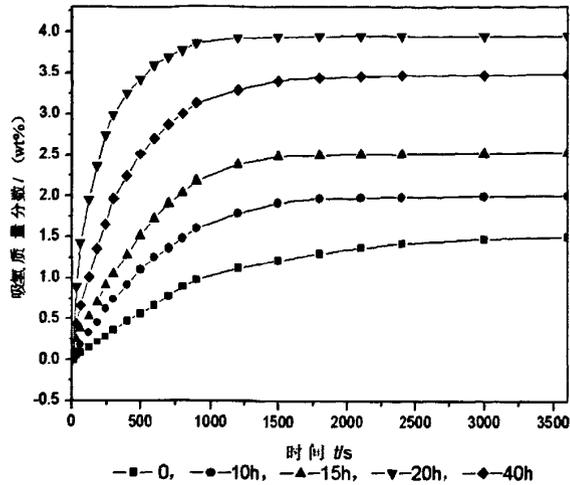


图 5.18 复合体系球磨后在 513K, 4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线

图 5.19 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+5wt.% YF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa、不同温度下的吸氢速率曲线。图 5.20 是其放氢速率曲线。

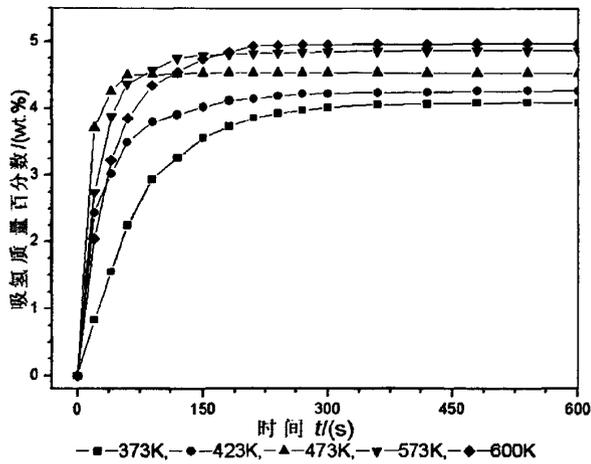


图 5.19 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

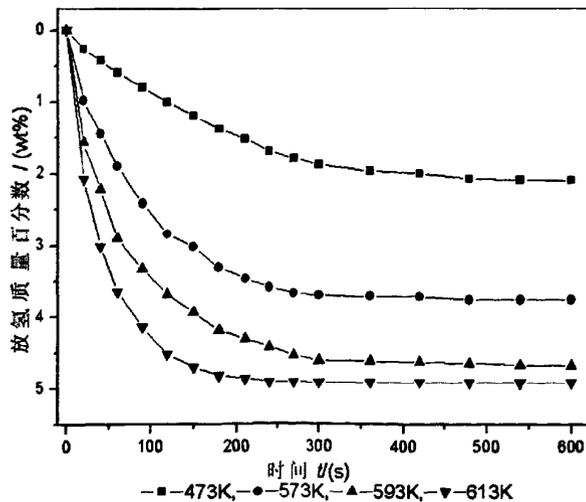


图 5.20 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的放氢速率曲线

图 5.19 所示在 600K 的最大吸氢量达到了 4.99wt.%, 图 5.20 所示在 613K 的最大放氢量达到了 4.957wt.%. 分别与图 5.15、图 5.16 比较可知, 其最大吸氢量减小了 0.16wt.%, 其最大放氢量减小了 0.15wt.%. 基于以上可得出, YF_3 的催化性能较 CeF_3 、 DyF_3 、 NdF_3 、 GdF_3 的催化性能差。

5.6 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% LaF_3 复合体系储氢性能

图 5.21 是 LaF_3 (JCPDS 32-0483) 的 XRD 图谱, 经过 Jade5 软件分析可确认其成分。在 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金中添加质量百分比为 3wt.% 的 LaF_3 后, 在甲苯中球磨改性。

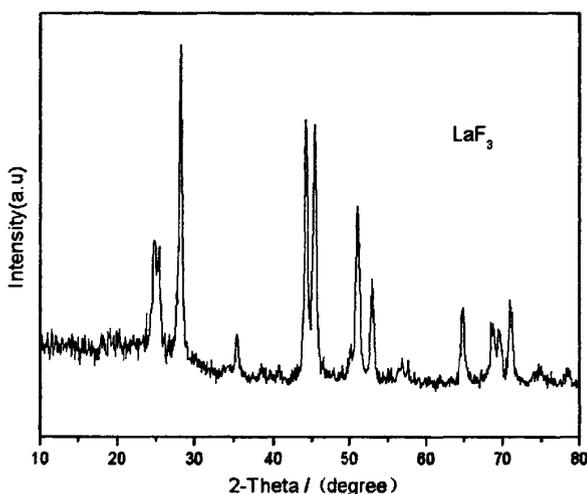


图 5.21 LaF_3 的 XRD 图谱

图 5.22 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% LaF_3 复合体系在甲苯中球磨不同时间后在 513K、4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线。

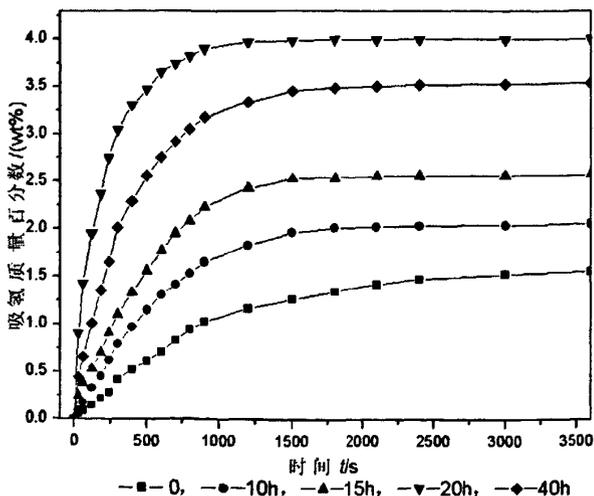


图 5.22 复合体系球磨后在 513K, 4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线

从图 5.22 可知, 其球磨 20h 的初次吸氢量达到了 4wt.%, 与图 5.18 相比, 两者的初

次吸氢速率和最终的吸氢量差不多。

图 5.23 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% LaF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa、不同温度下的吸氢速率曲线。其在 600K 的最大吸氢量为 4.99wt.%, 与图 4.14 相比较, 其最大吸氢量一样, 没有变化。

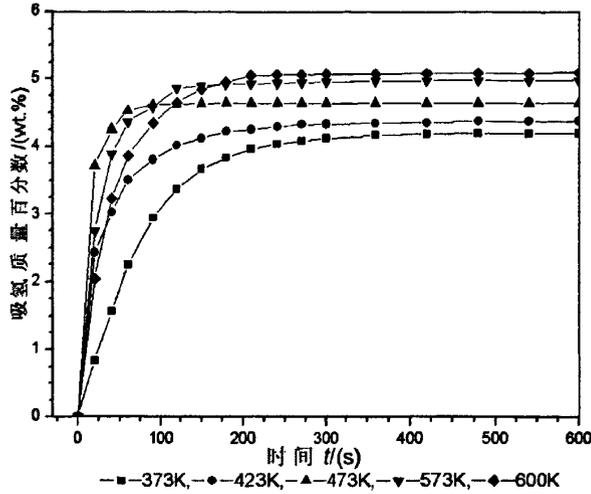


图 5.23 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

图 5.24 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% LaF_3 复合体系的放氢速率曲线。在 613K 的最大放氢量为 4.958wt.%, 与图 5.20 相比较, 变化不大, 只减少了 0.001 wt.%. 分别与图 5.3、图 5.4 相比较, 最大吸氢量减小了 0.16wt.%. 最大放氢量减小了 0.16wt.%. 。

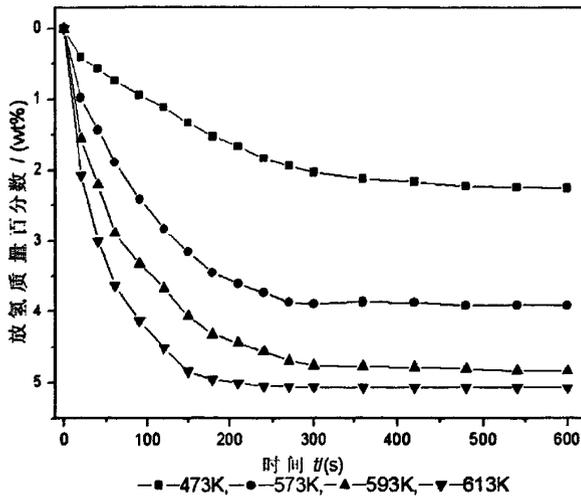


图 5.24 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的放氢速率曲线

基于以上添加 LaF_3 后合金体系的吸放氢动力学性能测试, 可得出, LaF_3 的催化性能和 YF_3 的催化性能差不多, 较 CeF_3 、 DyF_3 、 NdF_3 、 GdF_3 的催化性能差。

5.7 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% TbF_3 复合体系储氢性能

图 5.25 是 TbF_3 (JCPDS 32-1290) 的 XRD 图谱, 经过 Jade5 软件分析可确认其成分。在 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金中添加质量百分比为 3wt.% 的 TbF_3 后, 在甲苯中球磨改性。

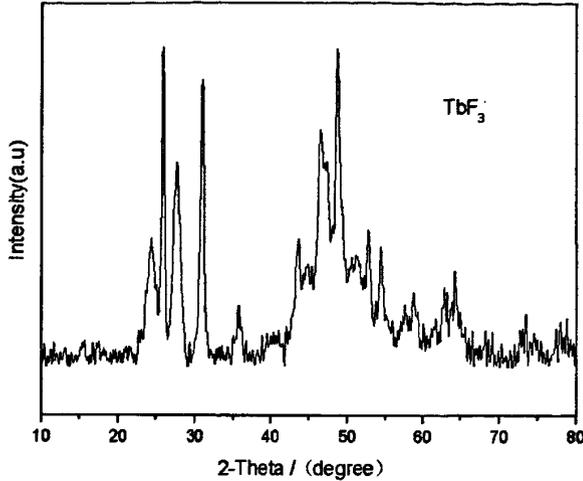
图 5.25 TbF_3 的 XRD 图谱

图 5.26 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% TbF_3 复合体系在甲苯中球磨不同时间后在 513K、4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线。球磨 20h 的初次吸氢量为 3.99wt%, 与图 5.16 相比较, 两者的初次吸氢速率差不多一样, 但前者的吸氢量稍小。与图 5.1 相比较, 其吸氢量小了 0.16wt%。

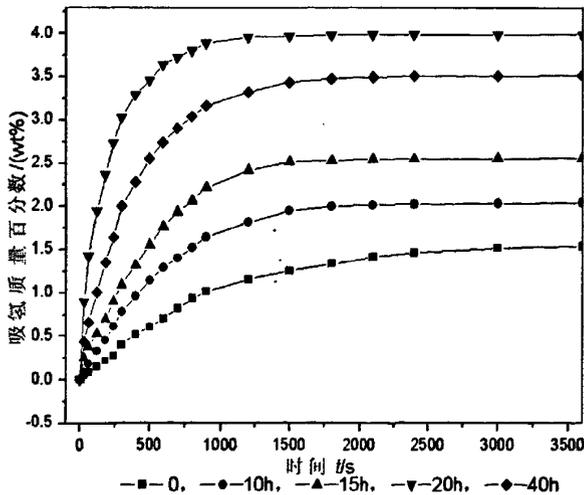


图 5.26 复合体系球磨后在 513K, 4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线

图 5.27 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% TbF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa、不同温度下的吸氢速率曲线。其在 600K 的最大吸氢量为 4.96wt%, 与图 5.23 相比较, 其最大吸氢量减少了 0.03 wt%。

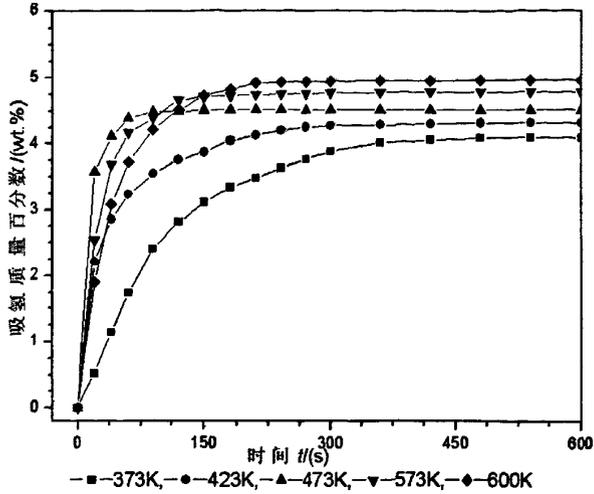


图 5.27 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

图 5.28 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% TbF_3 复合体系的放氢速率曲线。在 613K 的最大放氢量为 4.94wt.%, 与图 5.24 相比较, 其最大放氢量减少了 0.018 wt.%. 与图 5.3、图 5.4 相比较, 其最大吸氢量减小了 0.19wt.%, 最大放氢量减小了 0.178 wt.%

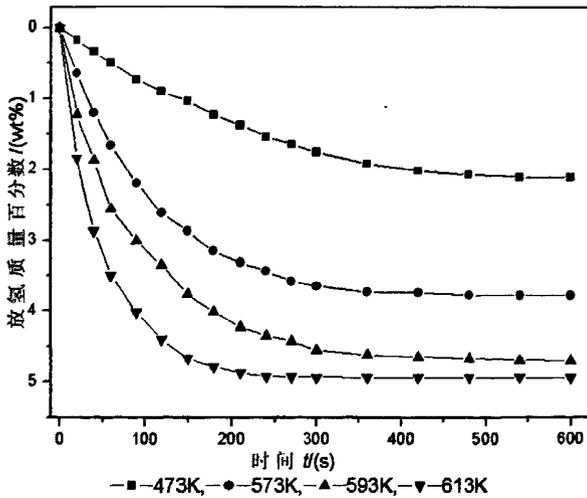


图 5.28 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的放氢速率曲线

基于以上添加 TbF_3 后合金体系的吸放氢动力学性能测试, 可得出, TbF_3 的催化性能较 CeF_3 、 YF_3 、 LaF_3 、 DyF_3 、 NdF_3 、 GdF_3 的催化性能差。在较低温度下也能放出部分的氢气, 吸放氢量及吸放氢速率都有一定的增加。

5.8 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% SmF_3 复合体系储氢性能

图 5.29 是 SmF_3 (JCPDS 12-0792) 的 XRD 图谱, 经过 Jade5 软件分析可确认其成分。在 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金中添加质量百分比为 3wt.% 的 SmF_3 后, 在甲苯中球磨改性。

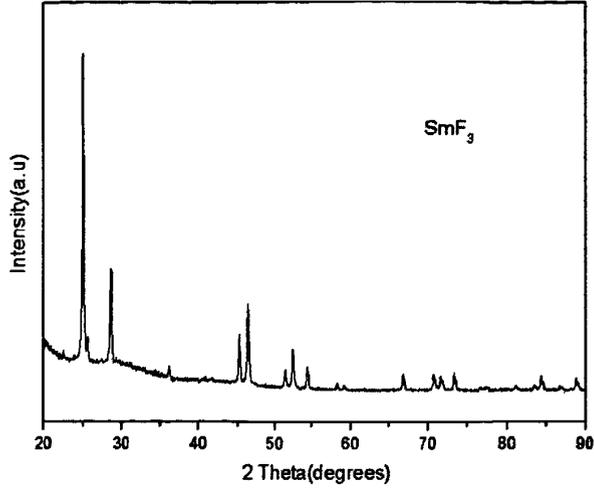
图 5.29 SmF_3 的 XRD 图谱

图 5.30 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% SmF_3 复合体系在甲苯中球磨不同时间后在 513K、4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线。球磨 20h 的初次吸氢量也是 3.99wt.%, 与图 5.26 相比较, 其初次吸氢量变化不大。

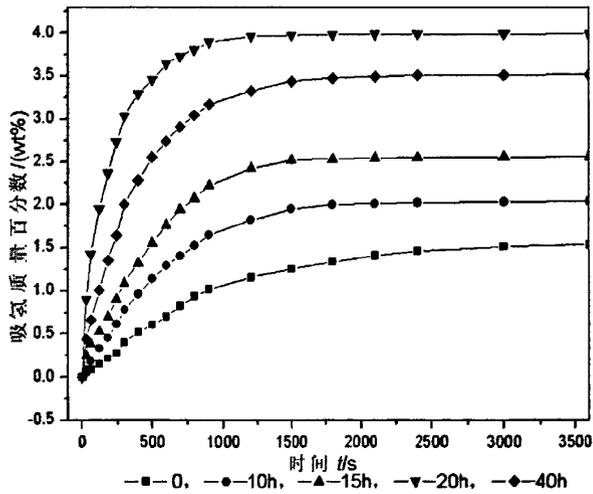


图 5.30 复合体系球磨后在 513K, 4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线

图 5.31 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% SmF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa、不同温度下的吸氢速率曲线。在 600K 的最大吸氢量为 4.96wt.%, 与图 5.27 相比较, 其最大吸氢量没有变化。

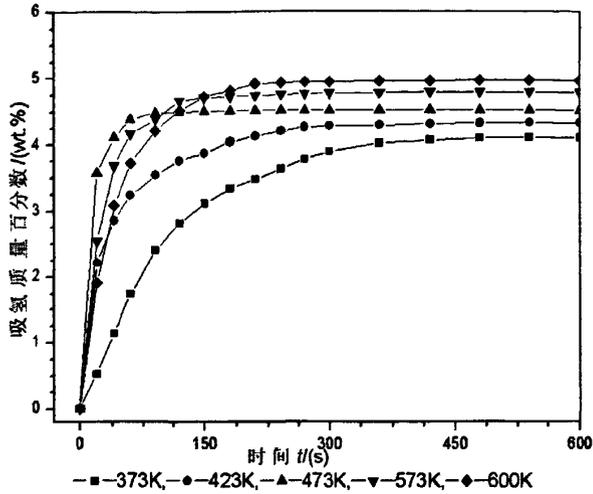


图 5.31 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

图 5.32 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% SmF_3 复合体系的放氢速率曲线。其在 613K 的最大放氢量为 4.93wt.%，与图 5.28 相比较，其最大放氢量略微减少了 0.01 wt.%。

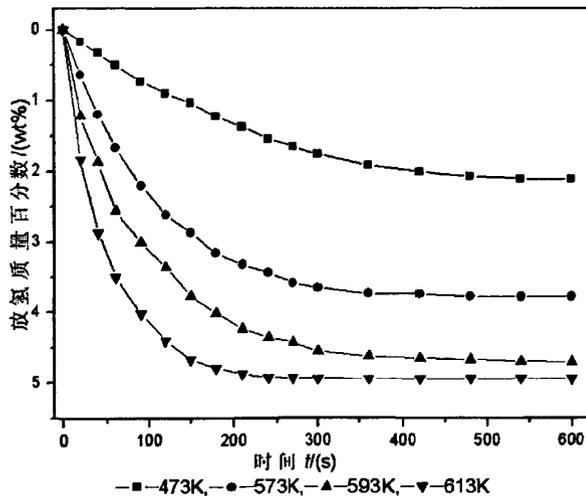


图 5.32 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的放氢速率曲线

基于以上添加 SmF_3 后合金体系的吸放氢动力学性能测试，可得出， SmF_3 的催化性能和 TbF_3 的催化性能基本一致，较 CeF_3 、 YF_3 、 LaF_3 、 DyF_3 、 NdF_3 、 GdF_3 的催化性能差。

5.9 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+3wt.% YbF_3 复合体系储氢性能

图 5.33 是 YbF_3 (JCPDS 49-1805) 的 XRD 图谱，由 Jade5 软件对比，可确认其成分。在 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金中添加质量百分比为 3wt.% 的 YbF_3 后，在甲苯中球磨改性。

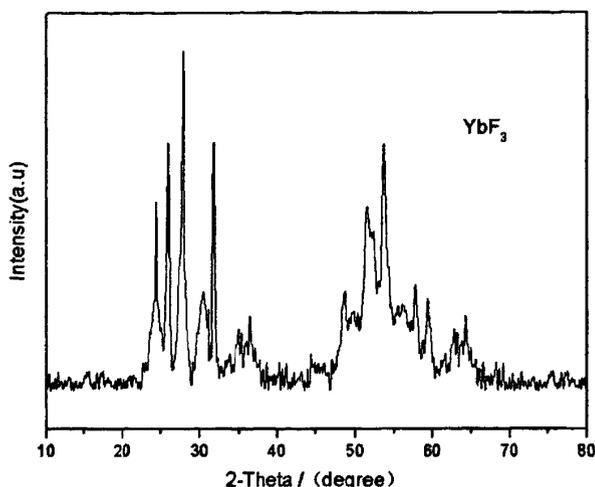
图 5.33 YbF₃ 的 XRD 图谱

图 5.34 是 La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 合金+3wt.%YbF₃ 复合体系在甲苯中球磨不同时间在 513K、4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线。球磨 20h 后的初次吸氢量为 3.96wt.%, 与图 5.26、图 5.30 相比较, 其吸氢量变化不大。

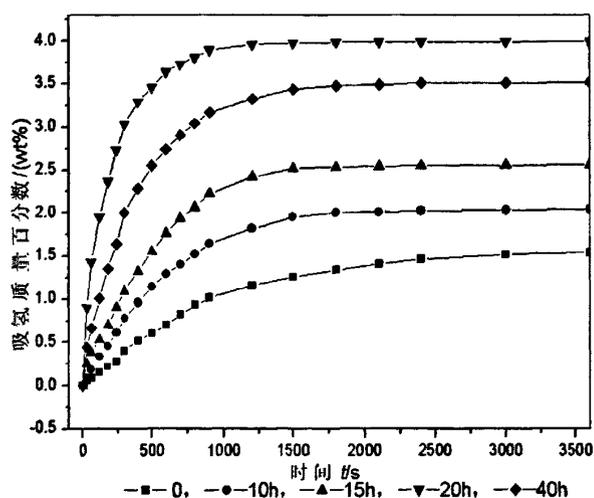


图 5.34 复合体系球磨后在 513K, 4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线

图 5.35 是 La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 合金+3wt.%YbF₃ 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa、不同温度下的吸氢速率曲线。其在 600K 的最大放氢量为 4.96wt.%, 与图 5.27、图 5.31 相比较, 三者的最大吸氢量相同。

图 5.36 是 La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 合金+3wt.%YbF₃ 复合体系的放氢速率曲线。其在 613K 的最大放氢量是 4.93wt.%. 与图 5.32 相比较, 其最大放氢量相同, 与图 5.28 相比较, 其最大放氢量减少了 0.01 wt.%. 。

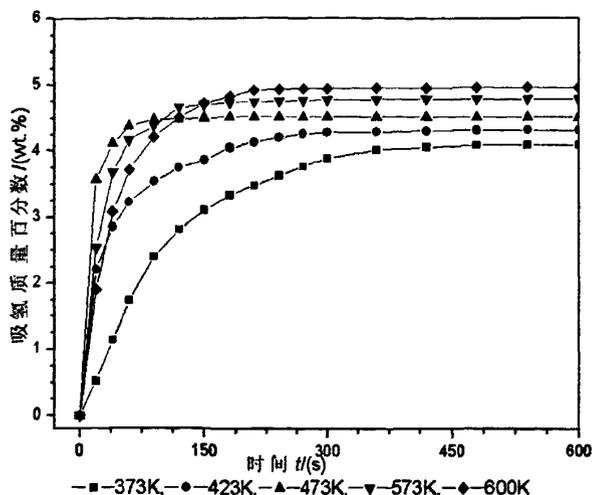


图 5.35 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

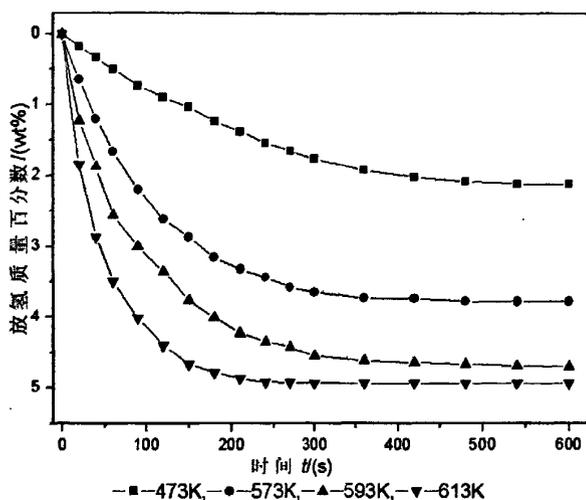


图 5.36 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的放氢速率曲线

基于以上添加 YbF_3 后合金体系的吸放氢动力学性能测试, 可得出, YbF_3 的催化性能和 SmF_3 、 TbF_3 的催化性能相差不大, 较 CeF_3 、 YF_3 、 LaF_3 、 DyF_3 、 NdF_3 、 GdF_3 的催化性能差。

5.10 本章小结

本章中分别添加 3wt.% 的各种氟化物 (GdF_3 、 NdF_3 、 DyF_3 、 CeF_3 、 YF_3 、 LaF_3 、 TbF_3 、 SmF_3 、 YbF_3) 与 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金组成复合体系, 实验测试了各种复合体系的吸放氢动力学性能。主要内容包括:

- (1) 在 513K、4.0 MPa 条件下测试复合体系在甲苯溶液中球磨不同时间后的首次吸氢活化。实验结果表明, 各种复合体系均在甲苯中球磨 20h 后表现出最佳的吸氢性能。
- (2) 分别测试每种复合体系在甲苯中球磨 20h 后, 在 4.0MPa、不同温度 (373K、423 K、

473 K、573 K、600 K) 下的吸氢性能; 在 0.1MPa、不同温度 (473 K、573 K、593K、613 K) 下的放氢性能。

本章实验的主要数据如表 5.1 所示。

表 5.1 本章实验数据汇总

样品	球磨 20h 后在 4.0 MPa, 513K 条件下首次活化吸氢量 (wt.%)	球磨 20h 后在 4.0 MPa, 600k 下的最大吸氢量(wt.%)	球磨 20h 后在 0.1 MPa, 613k 下的最大放氢量(wt.%)
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$	3.95	4.95	4.92
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3+3\text{wt.}\% \text{GdF}_3$	4.15	5.15	5.118
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3+3\text{wt.}\% \text{NdF}_3$	4.15	5.1	5.08
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3+3\text{wt.}\% \text{DyF}_3$	4.1	5.05	5.047
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3+3\text{wt.}\% \text{CeF}_3$	4.1	5.05	5.038
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3+3\text{wt.}\% \text{YF}_3$	4.01	4.99	4.957
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3+3\text{wt.}\% \text{LaF}_3$	4	4.99	4.958
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3+3\text{wt.}\% \text{TbF}_3$	3.99	4.96	4.94
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3+3\text{wt.}\% \text{SmF}_3$	3.99	4.96	4.93
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3+3\text{wt.}\% \text{YbF}_3$	3.96	4.96	4.93

由以上实验数据可知, 每种添加剂都能起到不同程度的催化作用, 主要表现在: ①缩短了达到饱和吸放氢的时间; ②在较低温度下也有比较高的吸放氢量; ③最大吸放氢量都有不同程度的提高。经过实验数据对比可以得出本实验所用到的各种氟化物催化性能由强到弱排序: $\text{GdF}_3 > \text{NdF}_3 > \text{DyF}_3 \cong \text{CeF}_3 > \text{YF}_3 \cong \text{LaF}_3 > \text{TbF}_3 \cong \text{SmF}_3 \cong \text{YbF}_3$ (“>”表示前者的催化性能明显优于后者, “ \cong ”表示前者的催化性能略微优于后者或两者催化性能一样), 下同。

此外, 还探索了氟化物微观形貌对其催化性能的影响规律。分别对 9 种氟化物也进行了扫描电镜拍照, 如图 5.37 (a) ~图 5.37 (i) 所示。

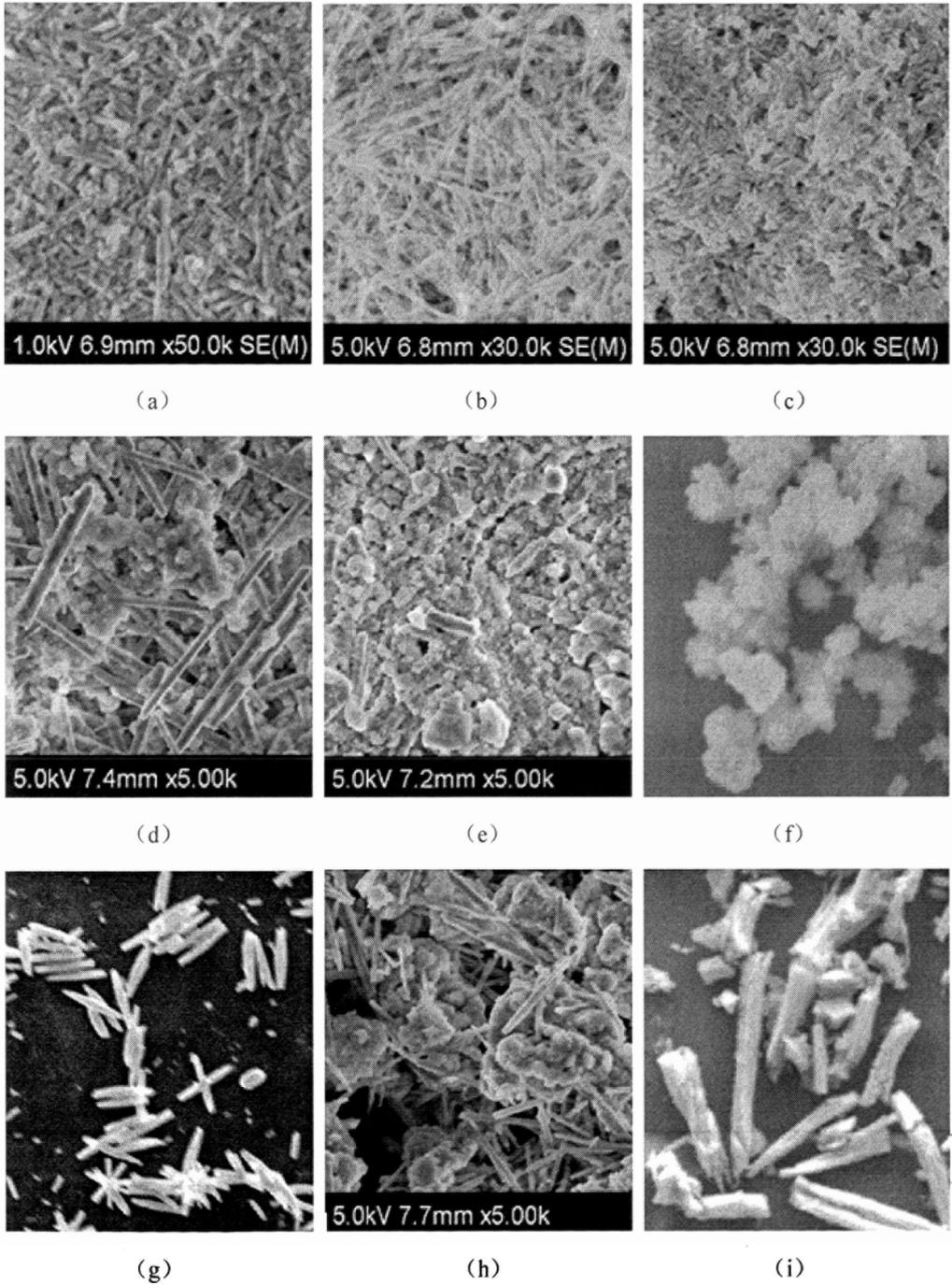


图 5.37 氟化物的 SEM 照片

(a) GdF_3 ; (b) NdF_3 ; (c) DyF_3 ; (d) CeF_3 ; (e) YF_3 ; (f) LaF_3 ; (g) TbF_3 ; (h) SmF_3 ; (i) YbF_3

根据上图所示，系统分析对比各种氟化物的微观形貌。总结各种氟化物添加剂的不同形貌对催化性影响的规律，如下：

- (1) 图 5.37 (a) 所示的 GdF_3 ，纳米丝细而且短，分散性很好，球磨的过程中容易进入合金颗粒间隙，所以能很好的促进合金颗粒的细化，使其比表面积相对较大，增加

吸氢的通道;

- (2) 图 5.37 (b) 所示的 NdF_3 , 纳米丝细而且比较长, 分散性也很好, 球磨的过程中比较容易进入合金颗粒间隙, 所以较 GdF_3 的催化性能稍差;
- (3) 图 5.37 (c) 所示的 DyF_3 , 纳米丝细而且短, 但是分散性不好, 出现团聚粘合。不利于促进合金颗粒的细化, 因此其吸氢性能较前 2 种氟化物差;
- (4) 图 5.37 (d) ~图 5.37 (e) 所示, 两者的纳米丝没有前面的细小, 分散性也一般, 造成其催化性能稍差;
- (5) 图 5.37 (f) ~图 5.37 (i) 所示, 后面四种氟化物的纳米丝比较大, 分布过于分散, 在球磨的过程中不容易进入颗粒间隙, 所以不能很好的促进合金颗粒的细化, 比表面积相对较大。

根据以上分析并结合 SEM 图片可验证由前面的实验数据得到的结论: 各种氟化物催化性能由强到弱排序 ($\text{GdF}_3 > \text{NdF}_3 > \text{DyF}_3 \cong \text{CeF}_3 > \text{YF}_3 \cong \text{LaF}_3 > \text{TbF}_3 \cong \text{SmF}_3 \cong \text{YbF}_3$) 是基本合理的。

第六章 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+ GdF_3 复合体系储氢性能研究

根据第五章中得到的结论—实验所用到的各种氟化物催化性能由强到弱排序为 $\text{GdF}_3 > \text{NdF}_3 > \text{DyF}_3 \cong \text{CeF}_3 > \text{YF}_3 \cong \text{LaF}_3 > \text{TbF}_3 \cong \text{SmF}_3 \cong \text{YbF}_3$ 。选择其中催化性能最好的 GdF_3 进行进一步的性能测试,通过改变 GdF_3 添加剂的掺杂量 (4wt.%、5wt.%、6wt.%),球磨合成不同的合金体系并测试其吸放氢性能,研究不同掺杂量对合金体系吸放氢性能影响的规律,选出储氢性能最佳的复合体系并探索其储氢机理。

6.1 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+5wt.% GdF_3 复合体系储氢性能

图 6.1 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+5wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨不同时间后在 513K、4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线。与图 5.1 比较可以看出,通过添加 5wt.% GdF_3 球磨改性后,其初次吸氢速率和饱和吸氢量都得到了明显得提高,球磨 20h 后的初次饱和吸氢量高达 5wt.%, 提高了 0.85wt.%。

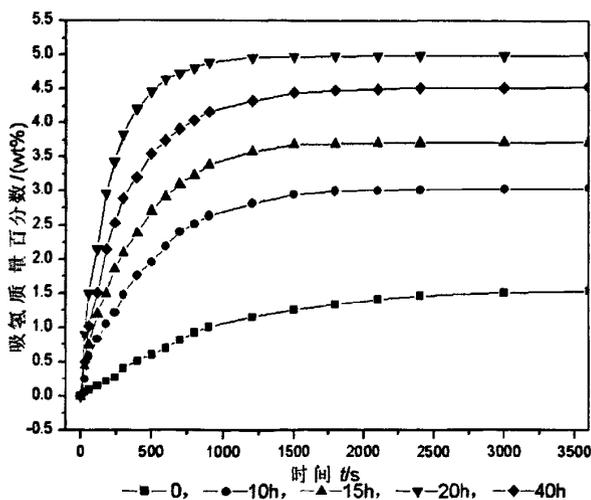


图 6.1 复合体系球磨在 513K, 4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线

图 6.2 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+5wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa、不同温度下的吸氢速率曲线。其在 600K 的最大吸氢量达到了 6.23wt.%, 与图 5.2 相比较,其最大吸氢量增加了 1.08wt.%, 在 150s 内基本达到吸氢饱和。

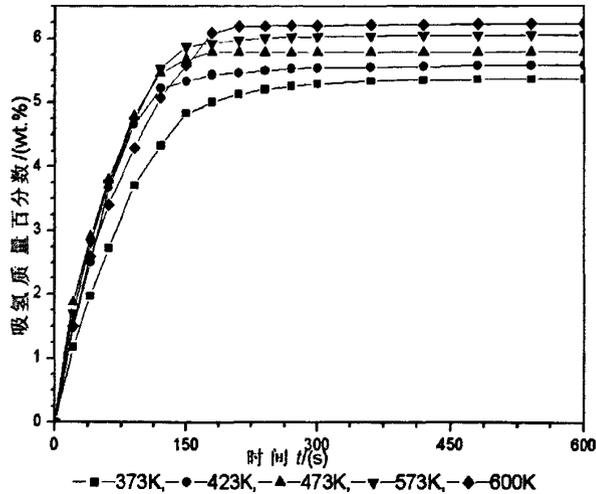


图 6.2 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

图 6.3 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+5wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 0.1 MPa、不同温度下的放氢速率曲线。其在 613K 的最大放氢量为 6.19wt.%, 与图 5.3 相比较, 其最大放氢量增加了 1.072wt.%, 在 300s 内基本放氢完毕。其在 573K 的放氢量已经达到了 5.32wt.%, 在 593K 的放氢量已经基本接近在 613K 的放氢量。

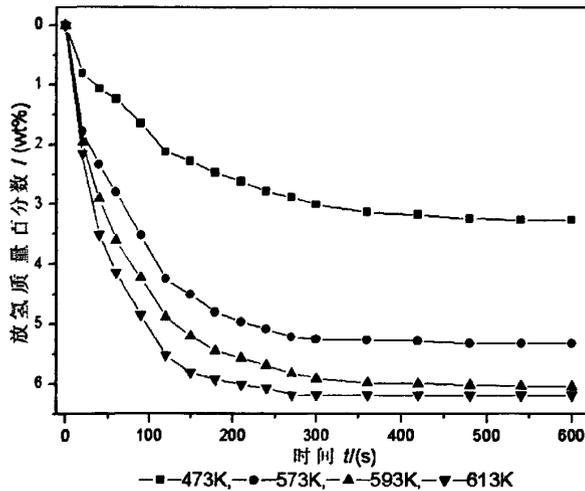


图 6.3 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的放氢速率曲线

6.2 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+6wt.% GdF_3 复合体系储氢性能

图 6.4 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+6wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨不同时间后在 513K、4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线。球磨 20h 后, 其初次最大吸氢量有 4.7wt.%, 与图 5.1 比较可以看出, 通过添加 6wt.% GdF_3 球磨改性后, 初次吸氢速率和最终的吸氢量都得到了明显的提高, 但是与图 6.1 相比较, 其吸氢量反而减小了 0.3wt.%

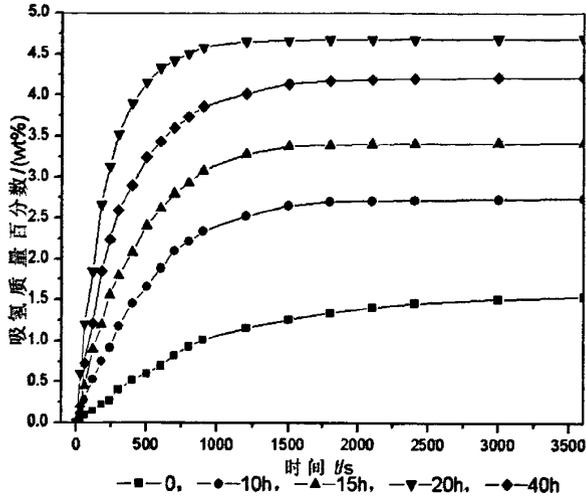


图 6.4 复合体系球磨后在 513K, 4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线

图 6.5 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+6wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa、不同温度下的吸氢速率曲线。其在 600K 的最大吸氢量为 5.87wt.%, 与图 5.2 相比较, 其最大吸氢量增加了 0.2wt.%, 与图 6.2 相比较, 其最大吸氢量减小了 0.36wt.%。

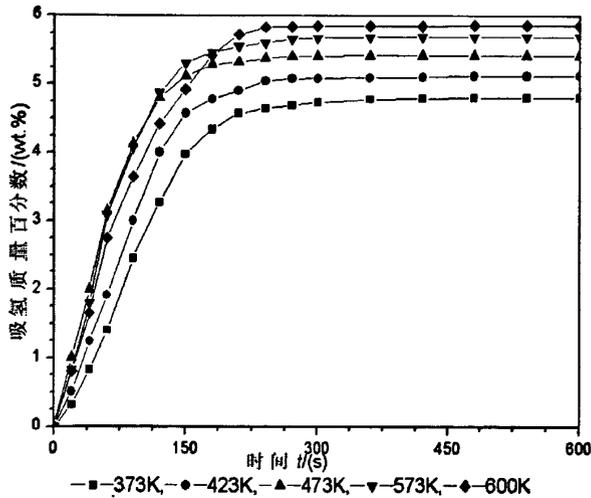


图 6.5 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

图 6.6 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+6wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 0.1MPa、不同温度下的放氢速率曲线。其在 613K 的最大放氢量为 5.8wt.%, 与图 6.3 相比较, 其最大放氢量减小了 0.39wt.%。但是其初期的放氢速度较后者稍大, 在 250s 就基本放氢完毕。

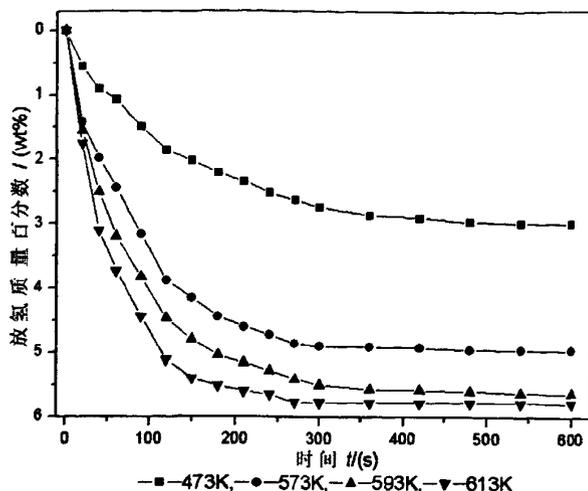


图 6.6 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的放氢速率曲线

6.3 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+4wt.% GdF_3 复合体系储氢性能

图 6.7 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+4wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨不同时间后在 513K、4.0 MPa 条件下的首次活化吸氢速率曲线。与图 5.1 比较可以知道，通过添加 4wt.% GdF_3 球磨 20h 改性后，其初次吸氢速率和最终的吸氢量都得到了明显的提高，其初次饱和吸氢量高达 4.6wt.%，提高了 0.45wt.%。

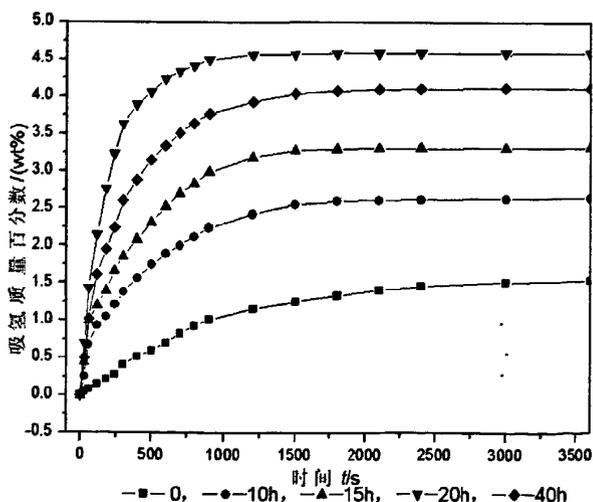


图 6.7 复合体系球磨后在 513K, 4.0 MPa 条件下首次活化吸氢速率曲线

图 6.8 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+4wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa、不同温度下的吸氢速率曲线。其在 600K 的最大吸氢量为 5.8 wt.%，与图 5.2 相比较，其最大吸氢量增加了 0.65wt.%。而与图 6.2 相比较，其最大吸氢量减小了 0.43wt.%，与图 6.5 相比较，其最大吸氢量减小了 0.07wt.%。

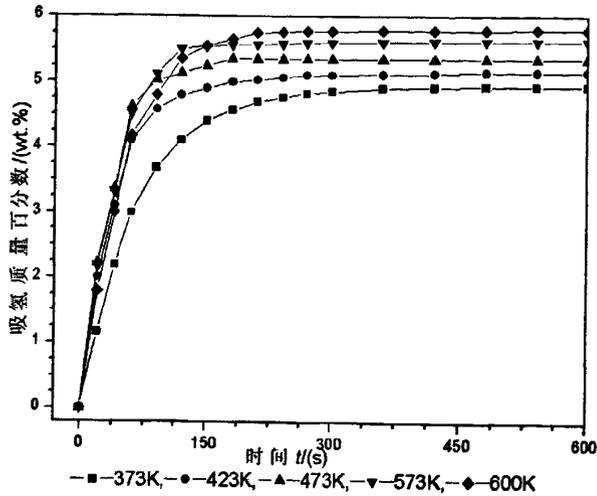


图 6.8 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的吸氢速率曲线

图 6.9 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+4wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 0.1 MPa、不同温度下的放氢速率曲线。其在 613K 的最大放氢量达到了 5.7wt.%，与图 5.3 相比较，其最大放氢量增加了 0.582wt.%，与图 6.3 相比较，其最大放氢量减小了 0.49wt.%，与图 6.6 相比较，其最大放氢量减小了 0.1wt.%。与前两种情况不同的是，其在 473K 的放氢量较前面几种情况都提高了很多，达到了 3.43 wt.%，在 573K、593K、613K 的放氢量都相差不大。

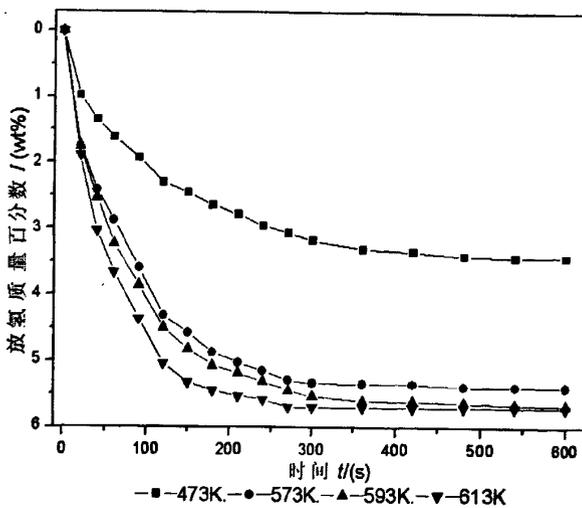


图 6.9 复合体系球磨 20h 后在不同温度下的放氢速率曲线

基于以上添加不同含量的 GdF_3 后合金体系的吸放氢动力学性能测试，可以看到 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+5wt.% GdF_3 复合体系的储氢性能最佳，主要表现为其吸放氢量最大。

6.4 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+5wt.% GdF_3 复合体系储氢机理

6.4.1 微观结构分析

图 6.10 中曲线 a 代表铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金的 XRD 图谱, 曲线 b 代表 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在甲苯中球磨 20h 后的 XRD 图谱, 曲线 c 代表 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+5wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后的 XRD 图谱。

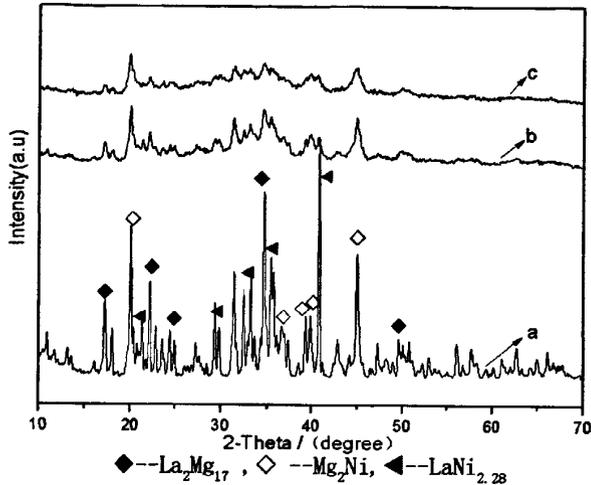


图 6.10 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金改性处理后的 XRD 图谱对比

从上图可知, 曲线 b 与曲线 c 所示的合金体系的 XRD 衍射峰值比曲线 a 所示峰值明显的减弱, 说明合金在添加 GdF_3 前, 在甲苯中球磨 20h 都能有效的使合金粉末在球磨过程中有效的细化。进一步比较曲线 b 与曲线 c 可发现, 曲线 c 所示的峰值较曲线 b 的更加的弱, 衍射峰更加宽化, 说明添加 GdF_3 后, 合金的非晶化程度越来越强, GdF_3 有助于合金的粉末颗粒在球磨过程中进一步变小, 缺陷增加, 使合金吸氢更容易。

图 6.11 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa, 600K 下的吸氢后产物的 XRD 图谱。从图中可看出, $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在甲苯中球磨 20h 后的吸氢产物主要有 MgH_2 、 $\text{La}_4\text{H}_{12.19}$ 、 Mg_2NiH_4 。

图 6.12 是 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+5wt.% GdF_3 复合体系在甲苯中球磨 20h 后在 4.0 MPa, 600K 下的吸氢后产物的 XRD 图谱。图中可看出, $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+5wt.% GdF_3 复合体系吸氢后生成的主要物相除了 $\text{La}_4\text{H}_{12.19}$ 、 MgH_2 、 Mg_2NiH_4 之外, 还存在微量的 MgF_2 和一些无法确定成分的物质。说明添加的 GdF_3 和储氢合金发生了某些反应。 MgH_2 、 $\text{La}_4\text{H}_{12.19}$ 、 Mg_2NiH_4 的理论最大吸氢量分别为 7.6wt.%、2.16wt.%、3.62wt.%。由于不清楚 $\text{La}_4\text{H}_{12.19}$ 、 MgH_2 、 Mg_2NiH_4 各自所占的比例, 无法得知 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金

+5wt.%GdF₃ 复合体系的理论吸氢量。由图 6.2 可知其在 600K 的最大吸氢量将近达到了 6.23wt.%，接近 MgH₂ 的理论最大吸氢量 7.6wt.%，说明 MgH₂ 的含量比较大。

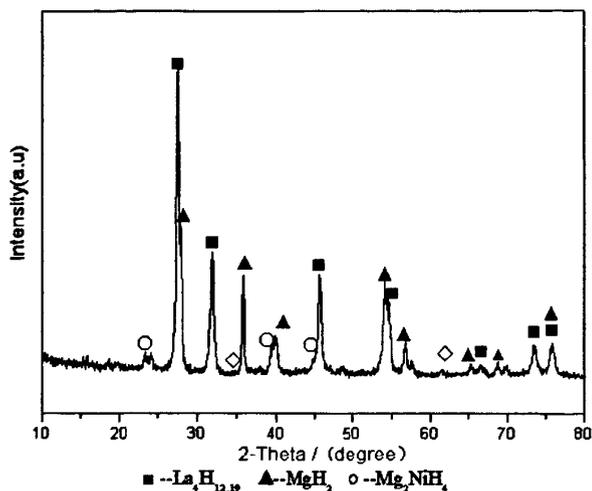


图 6.11 La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 合金吸氢后的 XRD 图谱

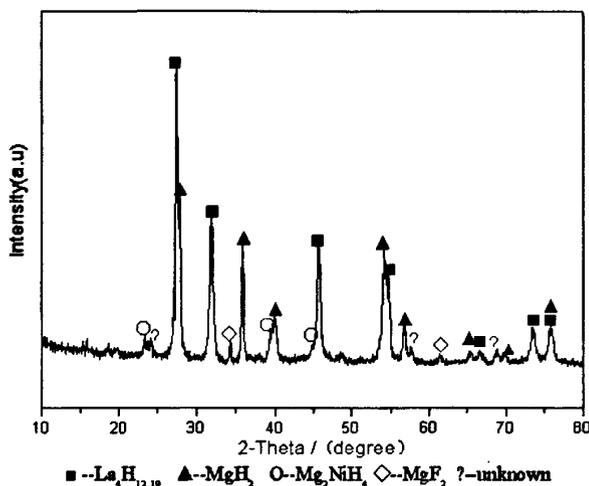


图 6.12 复合体系球磨 20h 后在 600K 下吸氢后的 XRD 图谱

6.4.2 GdF₃ 的催化储氢机理探索

对于铸态 La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 合金，我们假设它的吸氢过程是一个形核长大过程，则根据形核生长理论的 Avrami 公式 4.1^[55]：

$$F = 1 - \exp(-Kt^n) \quad 4- (1)$$

其中 t 为时间，F 为转变分数，K 为速度常数，n 为反应指数（n 值决定了反应控制因素^[56]）。

对式 4- (1) 取对数，有

$$\ln(-\ln(1-F)) = n \ln t + \ln K \quad 4- (2)$$

$\ln(-\ln(1-F))$ 与 $\ln t$ 为线性关系，斜率为 n ，截距为 $\ln K$ 。

图 6.13 所示为不同温度下铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金的 $\ln(-\ln(1-F))$ 与 $\ln t$ 线性关系图。

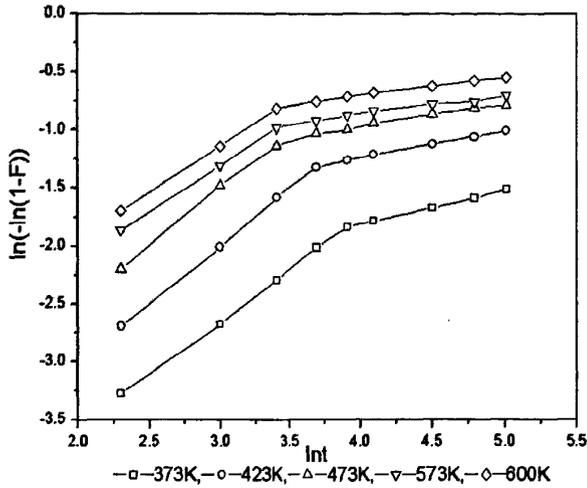


图 6.13 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 在不同温度下的 $\ln(-\ln(1-F))$ - $\ln t$ 图

从图可见，在 373K 时，当 $0.15 < F < 1$ 时， $n=0.477$ ；当 $0 < F < 0.15$ 时， $n=0.86$ 。在其它温度下，当转变分数 F 较小时， n 接近 0.746，当转变分数 F 较大时， n 值都接近 0.48。

由 $n < 1$ ，可知道氢化物形成速度不是由 α / β 界面控制的。从图 6.12 可看出， $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 吸氢后主要由 MgH_2 、 $\text{La}_4\text{H}_{12.19}$ 、 Mg_2NiH_4 相组成， $\text{La}_4\text{H}_{12.19}$ 能够促进 MgH_2 形核与扩散。氢可以通过 $\text{La}_4\text{H}_{12.19}$ 、 Mg_2NiH_4 、 MgH_2 间的界面进行扩散，所以氢化物生成时是沿着 $\text{La}_4\text{H}_{12.19}$ 、 Mg_2NiH_4 、 MgH_2 之间的界面进行的。

从图 6.10 可以看出 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+5wt.% GdF_3 复合体系在甲本中球磨后主要物相有没有变化，主要还是 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 、 Mg_2Ni 、 $\text{LaNi}_{2.28}$ 。从图 6.12 中可看出， $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金+5wt.% GdF_3 复合体系吸氢后生成的主要物相有 $\text{La}_4\text{H}_{12.19}$ 、 MgH_2 、 Mg_2NiH_4 。可以知道，吸氢过程的反应主要有：



从式 6- (3) 可看出，每个 Mg_2Ni 可以吸收四个氢原子形成 Mg_2NiH_4 ， Mg_2Ni 具有比较高的理论吸氢量，使得 Mg_2Ni 的储氢性能优于其他氢化物^[57]。 Mg_2NiH_4 需要在比较高的温度（523K~573K）下放氢^[58-59]，放氢过程主要是式 6- (3) 的逆反应。这也是促成在高温条件下的放氢量比低温下大的原因。

R.Gosalawit等^[60]用LiF和MgB₂为原料,研究其可逆吸放氢性能和作用机理。他们认为在吸氢过程中形成的LiBH_{4-x}F_x改变了放氢动力学性能,并同时形成了LiH_{1-x}F_x,这种物质能够在可逆吸放氢循环过程中保持稳定,并且有利于体系放氢。

比较图6.11与图6.12可知,添加了GdF₃后,La₄H_{12.19}的XRD峰值有所减弱,而MgH₂和Mg₂NiH₄的峰值得到相应的加强,说明氢化物的含量较高,GdF₃能促进合金吸氢。此外还可知,在吸氢过程中GdF₃会和合金粉末发生反应,生成MgF₂和一些未知物质。MgF₂属于离子型晶体,它能够在Mg₂NiH₄、MgH₂中解离成Mg²⁺、和F⁻,F⁻能和NiH₄⁴⁺自由接触,在高温下F⁻能向NiH₄⁴⁺晶格间隙扩散,形成固溶体。

因此,我们可认为在本实验中的吸放氢过程中形成了中间固溶体Mg(H_{1-x}F_x)₂,由于这种中间固溶体化合物的存在,使得La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃合金+5wt.%GdF₃复合体系的储氢性能优越。

为了进一步探讨 GdF₃ 对 La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 合金的作用机理,我们对球磨后的样品进行 SEM 观察,如图 6.13 所示。

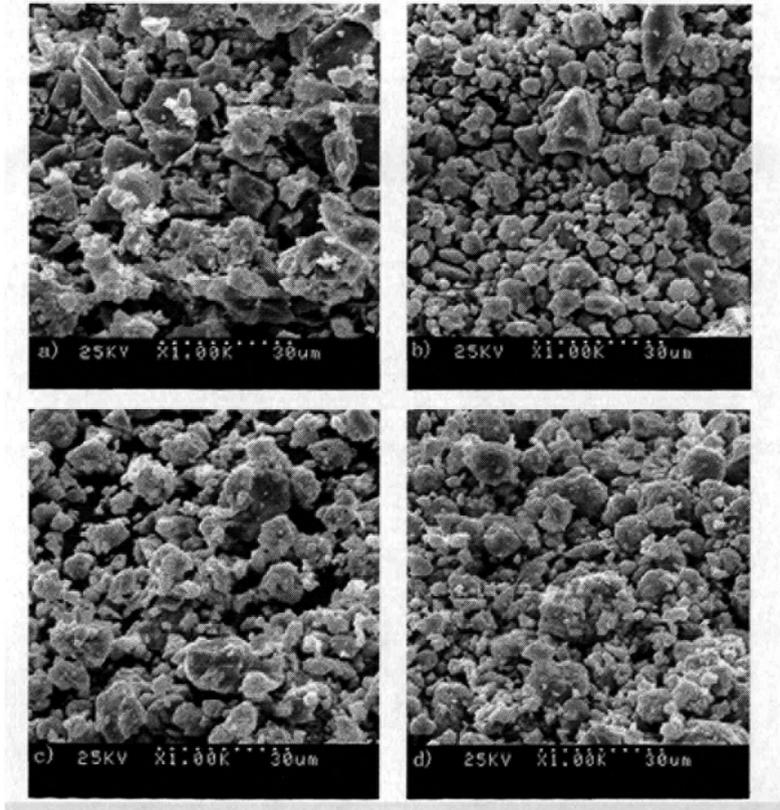


图 6.13 球磨不同时间 La_{1.8}Ca_{0.2}Mg₁₄Ni₃ 合金+5wt.%GdF₃ 复合体系的 SEM 形貌

(a) t=10h, (b) t=15h, (c) t=20h, (d) t=40h

从图中可以看出,添加 5wt.%GdF₃ 能够有效改变样品的表面结构,使金属颗粒更加

细化。与没有添加 GdF_3 的 SEM 相 (图 4.10) 比较, 图 6.13 中的样品颗粒更加细小, 分布更改均匀。图 6.13 (b)、图 6.13 (c) 中颗粒的很小, 并且分布分散, 平均尺寸大约为 $6\mu m$ 。球磨时间继续增加时, 出现明显地团聚, 如图 6.13 (d) 所示。合金吸放氢性能的提高是因为在球磨的过程中合金颗粒细化, 比表面增加, 提供了氢气扩散的快速通道, 缩短了氢气扩散的距离, 因此大大增加了该体系的吸放氢动力学性能。

6.5 本章小结

本章中分别添加 4wt.%、5wt.%、6wt.% 的 GdF_3 与 $La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3$ 合金组成复合体系, 实验测试了各种复合体系的吸放氢动力学性能, 并与第五章相关测试结果进行了比较。主要内容包括:

- (1) 在 513K, 4.0 MPa 条件下测试了复合体系在甲苯溶液中球磨不同时间后的首次吸氢活化。实验结果表明, 各种复合体系均在甲苯中球磨 20h 后表现出最佳的吸氢性能;
- (2) 分别测试了每种复合体系在甲苯中球磨 20h 后, 在 4.0MPa, 不同温度 (373K、423 K、473 K、573 K、600 K) 下的吸氢性能; 在 0.1MPa, 不同温度 (473 K、573 K、593K、613 K) 下的放氢性能。

本章实验的主要数据如表 6.1 所示。

表 6.1 实验数据汇总

样品	球磨 20h 后在 4.0 MPa, 513K 条件下首次活化吸氢量 (wt.%)	球磨 20h 后在 4.0 MPa, 600k 下的最大吸氢量 (wt.%)	球磨 20h 后在 0.1 MPa, 613k 下的最大放氢量 (wt.%)
$La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3$	3.95	4.95	4.92
$La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3+3wt.\%GdF_3$	4.15	5.15	5.118
$La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3+4wt.\%GdF_3$	4.6	5.8	5.7
$La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3+5wt.\%GdF_3$	5	6.23	6.19
$La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3+6wt.\%GdF_3$	4.7	5.87	5.8

基于以上实验, 我们可以得出以下结论:

- (1) 添加了 GdF_3 后与合金体系反应生成了 MgF_2 , 它属于离子型晶体, 它能够在 Mg_2NiH_4 、 MgH_2 中解离成 Mg^{2+} 、和 F^- , F^- 能和 NiH_4^{4+} 自由接触, 在高温下 F^- 能向 NiH_4^{4+} 晶格间隙扩散, 形成 $Mg(H_{1-x}F_x)_2$ 固溶体, 这种物质能够在可逆吸放氢循环过程中保持稳定,

并且有利于体系吸放氢；

- (2) 添加了 GdF_3 后球磨后，合金样品颗粒有效细化，颗粒的分散性较好，比表面增加，提供了氢气扩散的快速通道，缩短了氢气扩散的距离，因此大大增加了该体系的吸放氢动力学性能；
- (3) GdF_3 添加的量不同所显示出催化性能也不同，当 GdF_3 添加的量小于5wt.%时，随着氟化物的添加量增加，复合体系的吸放氢性能越好，当氟化物的添加量达到6wt.%时，复合体系的吸放氢性能反而降低了。其原因一方面是因为 GdF_3 本身过多会导致整个合金体系有效吸放氢容量减少，另一方面可能是 GdF_3 本身和 $La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{14}Ni_3$ 合金在甲苯中发生反应，消耗了部分储氢合金的缘故（和Mg反应）；
- (4) 复合体系的初始吸放氢速度随着 GdF_3 添加的量增加而增加，其可能原因之一是随着 GdF_3 量的增加，生成 MgF_2 的量也增加，间接导致 $Mg(H_{1-x}F_x)_2$ 固溶体含量增加，从而加快了放氢速率。另外还有可能是因为随着 GdF_3 量的增加，在相同球磨时间下，合金粉末更小细化，加快了吸放氢速率。综合上诉可知道当氟化物的添加量为5wt.%时，复合体系的吸放氢性能最佳；

第七章 论文总结与展望

本文在总结了国内外对储氢材料和储氢技术研究的基础上, 选择 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金作为研究对象。首先研究这两种合金经过粉碎研磨至粒径 $<74\mu\text{m}$ (200 目过筛) 后, 测试了它们的吸放氢活化性能。然后选取易活化的 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在甲苯溶液中球磨, 研究其吸放氢性能, 发现球磨 20h 的合金表现出最好的储氢性能。在此基础上, 研究了不同氟化物对 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 体系吸放氢性能的影响, 得出 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3+5\text{wt.}\% \text{GdF}_3$ 符合体系的储氢性能最好, 探索了其催化储氢机理。

7.1 铸态合金球磨改性效果及原因分析

对铸态 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Mg}_{16}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金吸放氢性能进行了测试, 两种铸态合金的活化性能均比较差, 前者在 4.0MPa、473 K 初次吸氢时吸氢量只有 1.5wt.%, 合金活化较快, 在第 4 个循环以后合金的吸氢速率基本上不再增加, 吸氢量达到了 4.3wt.% 左右, 并且吸氢过程在前 250s 内就基本完成。后者的吸氢量比前者稍大 (因为镁的含量较高), 到达了 4.35wt.% 左右, 但是其吸氢过程缓慢, 在 300s 内的吸氢量只有 3wt.% 左右, 需要 500s 才能基本达到吸氢饱和。对于在 613 K、0.1MPa (大气压力) 下的放氢过程, 两者在前 2 次的放氢过程基本一致。从第 3 次开始, 前者在前 100s 的初始放氢速度较后者快, 但是总的放氢量较后者小 0.02 wt.%. 综上所述可知 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金活化性能较优越。

$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在甲苯中球磨 20h 的活化性能最为优异, 吸氢速率最快, 饱和吸氢量也最大, 在 513K、4.0MPa 条件下首次活化的吸氢在 1000s 就达到了饱和, 其饱和吸氢量高达 3.95wt.%. 经过活化后在 300K (室温), 4.0MPa 下的吸氢量也达到了 3.85wt.%, 在 600K 时, 经过 200s 就达到吸氢饱和, 饱和吸氢量为 4.95wt.%, 比铸态合金的吸氢量高 0.35%wt., 613K 放氢量达到 4.92wt.%. 球磨 20h 的合金在不同温度下的吸氢测试表明, 合金在 423K 有最快的吸氢速率, 在 600K 有最大的吸氢量, 其原因是低温有利于成核, 高温有利于核的长大及氢的扩散。合金储氢性能改善原因是由于芳香族有机液体和 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金长时间的反复接触形成 EDA 体系, 使得合金易于活化, 同时由于在球磨过程中合金和钢球之间的不断碰撞, 合金的颗粒粒径有效的减小, 无明显团聚现象, 产生大量的变形和缺陷, 使得合金的有效比表面积增加, 增加了氢原子进入合金的通道。此外在球磨过程中, 随球磨时间增加而增加的非晶相使球磨后合金的表面能增加, 利于氢气在合金表面的解离, 促进了吸氢速率, 改善了吸氢动力学。

上述因素的共同作用使得合金的吸放氢性能随着球磨时间的增加发生显著的改变,合金的吸氢性能大大提高,放氢相对容易。球磨 20h 的合金表现出最为优异的吸氢性能,是因为其颗粒粒径,EDA 体系以及非晶相的数量综合因素共同作用的直观表现。

7.2 氟化物对储氢合金的吸放氢性能影响

添加 5wt.% 的各种氟化物 (GdF_3 、 NdF_3 、 DyF_3 、 CeF_3 、 YF_3 、 LaF_3 、 TbF_3 、 SmF_3 、 YbF_3) 与 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金组成复合体系分别在甲苯中球磨 20h 以后,测试了其复合体系的吸放氢动力学性能。研究发现添加氟化物以后,合金体系的储氢性能都得到了不同程度的改善,添加 GdF_3 的合金体系表现出的储氢性能最好。主要体现为降低了放氢反应的温度以及提高了吸放氢的速率。这种原因可以解释为:(1) 在球磨过程中金属颗粒细化,形成了大量的孔状结构和缺陷,促进了氢气的扩散;(2) 形成了有利于吸放氢的 $\text{Mg}(\text{H}_{1-x}\text{F}_x)_2$ 固溶体,从而提高了合金的动力学性能。

综合比较不同氟化物对合金吸放氢反应的催化效果,可以得到按照催化能力由强到弱排序有: $\text{GdF}_3 > \text{NdF}_3 > \text{DyF}_3 \cong \text{CeF}_3 > \text{YF}_3 \cong \text{LaF}_3 > \text{TbF}_3 \cong \text{SmF}_3 \cong \text{YbF}_3$ 。

分别测试添加了 3wt.%、4wt.%、5wt.%、6wt.% 的 GdF_3 的 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金复合体系在甲苯中球磨 20h 后的吸放氢动力学性能。实验结果表明,随着 GdF_3 的添加量增加,复合体系的吸放氢速率增加,但是其吸氢量先增加后减少。当 GdF_3 的添加量为 5wt.% 时,复合体系的储氢性能最佳。因为适量的 GdF_3 既不会导致整个合金体系有效吸放氢容量减少太大,又不会大量和合金发生反应,过多的消耗了储氢合金。

7.3 对今后工作的展望及建议

本文研究了 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在甲苯溶液中球磨后的储氢性能研究,取得了很好的效果,改性后的合金比铸态合金更容易活化,吸放氢速率得到了明显的提高,放氢温度也得到相应的降低。但是其放氢温度比室温还是高很多,可逆吸氢条件比较苛刻。此外,对氟化物的催化作用机理细节还没有深层次的研究探索,对此提出以后工作中需要改进的几点建议:

- (1) 研究氟化物参与到晶体分布状况,明确 GdF_3 的催化作用机理细节。此外还需进行多次的实验,在 4wt.% 和 5wt.% 之间找到最佳的添加比例;
- (2) 明确 $\text{La}_4\text{H}_{12.19}$ 、 MgH_2 、 Mg_2NiH_4 各自所占的比例,计算出 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金 +5wt.% GdF_3 复合体系的理论吸氢量,与实际吸氢量进行比较,进一步明确氟化物

的催化性能；

- (3) 有关文献报道，在氩气中球磨储氢合金也能明显提高合金的储氢性能。故可把添加氟化物后的储氢合金在不同环境下（例如：氩气等）进行球磨，研究其是否比在甲苯溶液中球磨更有利于改善合金体系的性能；
- (4) 在条件允许的情况下，最好能借助傅里叶转换红外光谱（FTIR）对样品进行物相的辅助分析，检查出 XRD 不能检查到的非晶物质或者不能确定的新物相。此外，储氢材料发生吸放氢反应及相变时一般都会伴随热效应。最好还需要用差式扫描热量计（DSC）来对材料进行热分析，明确其反应热焓、熵、比热等热力学参数；
- (5) 本文中第六章中关于储氢机理的探索研究还仅限于吸氢过程，对于放氢过程的改性机理还没用仔细研究，有关文章中提到氟化物不仅能在吸氢过程发挥催化作用，还能在放氢过程中催化储氢合金的分解放氢，有待在后续工作中进一步进行验证。

参考文献

- [1] Zaluska, L.Zaluski, et al. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni[J].Journal of alloys and compounds, 1999, 289 (1) : 197-202.
- [2] 伊斯雷尔.贝科维奇.世界能源——展望2020年[M].上海: 上海译文出版社.1983: 3-10.
- [3] Luo W, Ronnebro E. Towards a viable hydrogen storage system for transportation application[J].Journal of Alloys and Compounds, 2005, 404/405/406: 392-395.
- [4] Thallapally P K, Lloyd G O, Wirsig T B, et al. Organic crystals absorb hydrogen gas under mild conditions [J]. Chemical Communications, 2005, 42: 5272-5274.
- [5] 胡子龙, 贮氢材料[M].第一版.化学工业出版社, 2002.
- [6] 贺春晖, 刘应亮. 稀土发光和贮氢材料的研究进展[J].化学研究与应用, 2001, 13 (3) : 229 - 232.
- [7] 大角泰章, 金属氢化物的性质与应用[M].北京: 化学工业出版社, 1990.
- [8] Johnston B, Mayo M C, K hare A, et al. Hydrogen: The energy source for the 21st century [J]. Technovation, 2005, 25 (6) : 569-585.
- [9] 大角泰章. 金属氢化物的性质与应用[M].北京:化学工业出版社, 1999.
- [10] Libowitz G G, Hayes H F, Gibb R R P J. The system zirconium-nickel and hydrogen [J]. Journal of Physies Chemistry.1958: 62-76.
- [11] 唐玲生, 汪继强.MH-Ni电池的发展现状与展望.电源技术[M]1997, 21 (1): 31.
- [12] 天津大学物理化学教研室编, 物理化学(上册)[M].第二版.北京:高等教育出版社, 1986, 248-252.
- [13] 文凡.高效镍氢电池用贮氢合金的进步[J].金属功能材料, 2000, 7 (1): 37.
- [14] Zaluska A, Zaluski L, Strom-Olsen J O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage [J]. Journal of Alloys and Compounds.1999, 288 (1-2): 217-225.
- [15] Dehouche Z, Djaozandry R, Goyette J, Bose T K. Evaluation techniques of cycling affection thermodynamic and crystal structure properties of Mg₂Ni alloy[J].Journal of Alloys and Compounds.1999, 288 (1-2): 269 -276.
- [16] Hu Y Q, Zhang H F, Wang A M, et al. Preparation and hydriding/dehydriding properties of mechanically milled Mg-30wt%TiMn_{1.5} composite[J].Journal of Alloys and Compounds. 2003, 354 (1-2): 296-302.

- [17]Liu X. Thermal stabilization and hydrogen storage properties of Mg-40wt.%Ti_{0.28}Cr_{0.50}V_{0.22} composite prepared by mechanical milling[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 965-968.
- [18]Imamura H, Kawahigash M, Tsuchiya S.Exceptionally active magnesium for hydrogen storage: Solvated magnesium clusters formed in low temperature matrices[J].Journal of the Less Common Metals, 1983, 95: 157-160.
- [19]Libowitz G G, Hayes H F, Gibb R R. The system zirconium-nickel and hydrogen[J].Journal of Physics Chemistry, 1958: 62-76.
- [20]J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Formation and properties of iron titanium hydrided [J].Inorganic Chemistry, 1974, 13: 218-222.
- [21]R.L. Beck, Investigation of hydriding characteristics of intermetallic compounds[J]. DRI 2059, 1962.
- [22]张永俊, 孙俊才, 于志伟等.贮氢电极合金的发展(一) [J].金属功能材料, 2001, 8 (1): 9-13.
- [23]Zaluska A, Zaluski L, Strom J O. Nanocrystalline Magnesium for Hydrogen Storage [J].Journal of Alloys and Compounds, 1999, 288 (1-2): 217-225.
- [24]W. Oelerich, Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materia[J].Journal of Alloys and Compounds, 2001, 315: 237-242.
- [25]J. Huot, G. Liang, Mechanically alloyed metal hydrides systems[J].Journal of Applied Physics, 2001, 72: 187-195.
- [26]J.Chen, D.H. Bradhurst, The effect of chemical coating with Ni on the electrode properties of Mg₂Ni alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 280: 290-293.
- [27]王仲民, 朱敏.Mg₂Ni型合金与AB₅型稀土储氢合金纳米复合对电极性能的影响[J].中国有色金属学报, 2002, 12 (2): 300-303.
- [28]柳东明, 巴志新, 李李泉.镁基储氢合金的表面处理和表面催化[J].化学研究与应用2004, 16 (1): 15-18.
- [29]F.J. Liu, S. Suda, Properties and Characteristics of Fluorinated Hydriding Alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 231: 742-750.
- [30]F.J. Liu, S. Suda, Surface Effect on the Low Temperature Hydriding Behavior of Mg₂Ni [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 230: 58-62.

- [31] Kazuki Hamasaki, Zhang S G. Electrochemical Characteristics of an Amorphous $Mg_{0.9}V_{0.1}Ni$ Alloys Prepared by Mechanical Alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 280 (1-2): 104-106.
- [32] L. Zaluski, A. Zaluska. Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg_2Ni formed by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 217: 245.
- [33] S. Nohara, H. Inoue. $MgNi$ alloy prepared by mechanical alloying for use as negative electrodes in nickel-metal hydride batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 259: 183-185.
- [34] Sunghwan Baek, Daniel R. Mumm, et al. Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33: 4586-4592.
- [35] G. M. Cai, C. P. Chen, Y. Chen et al. Hydriding-dehydriding properties of crystalline and amorphous $La_{1.8}Ca_{0.2}Mg_{16}Ni$ alloy [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28: 509-513.
- [36] 胡壮麒, 张海峰等. 球磨和催化反应球磨制备的美基复合贮氢材料及其性能 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14: 285-290.
- [37] Yunfeng Zhu, Zhibing Liu, Yang Yang, et al. Hydrogen storage properties of Mg-Ni-C system hydrogen storage materials prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling [J]. International journal of hydrogen energy, 2010, 35: 6350-6355.
- [38] Zhinian Li, Xiaopeng Liu, Lijun Jiang, et al. Characterization of Mg-20wt%Ni-Y hydrogen storage composite prepared by reactive mechanical alloying [J]. International journal of hydrogen energy, 2007, 32: 1869-1874.
- [39] K. Tamaru, Heterogeneous catalysis by electron donor-acceptor complexes of alkali metals [J]. Catalysis Reviews, 1970, 4 (1) : 161-178.
- [40] H. Imamura, S. Tsuchiya, Hydrogen uptake and dehydrogenation activity of the rare earth intermetallic compounds $SmMg_3$ treated with anthracene [J]. Chemical Communications, 1981, 11: 567-570.
- [41] H. Z. Chi, C. P. Chen, Y. An, et al. Hydriding/dehydriding properties of $La_2Mg_{16}Ni$ alloy prepared by ball milling in different milling environments [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 373: 260-264.

- [42]Roskill Information Services Ltd. The Economics of Rare Earth and Yttrium (12th Edition) [M].2004.
- [43]Kapar J, Fornasiero P, Graziani M. Use of CeO₂-based oxides in the three way catalysis[J]. Catalysis Today, 1999, 50: 285.
- [44]Trovarelli A.Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials [J]. Catalysis Reviews Science and Engineering, 1996, 38: 439.
- [45]曾荣昌, 柯伟等.Mg合金的最新发展及应用研究[J].金属学报, 2001, 37 (7): 673-675.
- [46]寇化秦.2LiBH₄-MgH₂体系储氢性能研究[D].杭州: 浙江大学, 2011.
- [47]长征. 熔体快淬和退火的Mg-Ni-Nd 合金的贮氢性能[J].环球信息, 2002, 5: 43-45.
- [48]H Z Chi, C P Chen, Y An, et al. Hydriding/dehydriding properties of La₂Mg₁₆Ni alloy prepared by mechanical ball milling in benzene and under argon [J]. International journal of hydrogen energy, 2004, 29: 737-738.
- [49]Bogdanovic B, Spliethoff B, et al. Active MgH₂-Mg-systems for hydrogen storage [J]. International journal of hydrogen energy, 1987, 12: 863-873.
- [50]Imamura H, Sakasai Y, Kanji Y J. Hydrogen absorption of Mg-Based composites prepared by mechanical milling: Factors affecting its characteristics [J].Journal of Alloys and Compounds, 1996, 232: 218-223.
- [51]迟洪忠, 陈长聘, 陈立新.苯溶液中球磨La₂Mg₁₆Ni合金的储氢性能[J].中国有色金属学报, 2003, 13 (6) : 1374-1375.
- [52]X L Wang, S Suda. Surface characteristics of fluorinated hydriding alloys[J].Journal of Alloys and Compounds, 1995, 231:380-386.
- [53]J Y Lee, Y S Lee, J Y Suh, et al. Metal halide doped metal borohydrides for hydrogen storage: The case of Ca(BH₄)₂-CaX₂(X=F,Cl) mixture[J].Journal of Alloys and Compounds, 2010, 506: 721-727.
- [54]Liu Yongning, Zhang Xianji. Effect of lanthanum additions on electrode properties of Mg₂Ni [J].Journal of Alloys and Compounds, 1998, 267: 231-234.
- [55]J.W. Christian.The theory of transformations in metals and alloys[M].Oxford: Pergamon Press Ltd, 1965.
- [56]C.N.R.Rao, Phase transition in solids[M].McGraw-Hill Inc, 1978.
- [57]Zaluska, L.Zaluski, et al.Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically

- alloyed Mg_2Ni , $LaNi_5$ and $FeTi$ [J].*Journal of alloys and compounds*, 1995, 217: 295-300.
- [58]Zhu M, Wang H, Ouyang LZ, et al.Composite structure and hydrogen storage properties in Mg-based alloys [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2006, 31 (2) : 251-257.
- [59]Zaluska, L.Zaluski, et al. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg_2Ni [J].*Journal of alloys and compounds*, 1999, 289: 197-202.
- [60]R.Gosalawit, J M Bellosta. LiF-MgB₂ system for reversible hydrogen storage [J]. *Journal of physics and chemistry*, 2010, 114: 10291-10296.

致谢

本论文是在导师郭绍义教授和高林辉副教授的悉心指导、亲切关怀下，在同学们的帮助下顺利完成的。在这里我真诚的感谢两位导师在我攻读硕士研究生期间对我在学习和生活上给予的莫大帮助，特别是从论文选题到实验操作和实验中问题的分析与解决，再到最后论文的撰写与修改。导师勇攀高峰的科学热情、严谨求实的治学态度、精益求精的科学精神和博大精深的学术造诣令我终身受益。

此外，还要感谢浙江理工大学材料分析测试中心的张国庆博士、汪丽娜老师。在样品的测试过程中，他们都给予了我大力支持和帮助，在此衷心感谢。同时感谢在同一办公室的杨金林老师、陈元斌老师、袁永峰老师以及师兄弟门在学习上给予我的热情帮助和指导！

最后，谨以此文献给一直陪伴我支持我的亲人朋友以及王吉同学！

汪伦

二零一一年冬于浙江理工大学

作者简介

汪伦：男，硕士研究生，1986年出生，湖北咸宁人

2009年——2012年 就读于浙江理工大学机械与自动控制学院，毕业于机械设计及理论摩擦学与表面工程专业，从事储氢材料研究。

2005年——2009年 就读于黄石理工学院机械工程学院，毕业于机械设计制造及其自动化专业。

攻读硕士学位期间发表的学术论文及取得的其他研究成果

- [1] 汪伦, 郭绍义, 高林辉, 裴有斌. $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{14}\text{Ni}_3$ 合金在甲苯溶液中球磨改性后的储氢性能[J].浙江理工大学学报, 2011, 28 (5): 744-748.
- [2] 叶逢春, 郭绍义, 汪伦. 恒流阳极氧化 OCr25Al5 的组织及抗氧化机理[J].浙江理工大学学报, 2011, 28 (5): 767-771.
- [3] Gao Linhui, Zhu Hongliang, Wang Lun, et.al. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: \text{Tb}^{3+}$ phosphors[J]. Materials Letters, 2011, 65 (5): 1360-1362.
- [4] 一种提高掺铈氧化钇红色荧光粉发光亮度的方法、201110001614, 中华人民共和国发明专利、2011年01月06日(已受理)、高林辉, 汪伦, 祝洪良等。