

Effect of Molybdenum on Magnesium-Based Hydrogen-Storage Materials from Reactive Ball-Milling

Ming-lin Zhang, Min-jian Yang, Tong-huan Zhang, Guang-wei Zhang, Hai-peng Chen

Coal Chemical Company, Shongdong Yankuang Group, Zoucheng 273500, China

Email: honglinymj@163.com

Abstract: Magnesium-based hydrogen-storage materials were prepared by reactive ball-milling under hydrogen atmosphere with molybdenum as catalyst and coal-based carbon as dispersant. The microstructure, crystalline phase structure and hydrogen-storage properties were analyzed using TEM, XRD, DSC, etc. The results showed that the crystal structure of the materials was enhanced by adding molybdenum. MgH_2 was crystalline body for hydrogen storage in the materials, and the crystalline structure of molybdenum in the materials didn't change before and after dehydrogenation. It was also found that the dehydrogenation temperature of the material with molybdenum additive decreased, and the hydrogen-storage capacity and dehydrogenation rate increased, compared to the material without molybdenum additive.

Keywords: reactive ball-milling; hydrogen-storage material; molybdenum; magnesium; carbon

钼在反应球磨制备镁基储氢材料中的作用

张鸣林, 杨敏建, 张同环, 张光伟, 陈海鹏

山东兖矿集团煤化公司, 邹城, 中国, 273500

Email: honglinymj@163.com

摘要: 以钼为催化剂、以煤基碳为分散剂在氢气气氛下用反应球磨法制备了镁基储氢材料。利用 TEM、XRD、DSC 等测试手段分析了储氢材料的微观结构、晶相结构和储氢性能。结果表明, 添加钼增强了储氢材料的晶体结构; 储氢材料中, MgH_2 为其晶相储氢体, 钼在放氢反应前后晶体结构未发生变化; 钼的添加有利于降低材料的放氢温度, 并可提高材料的储氢密度和放氢速率。

关键词: 反应球磨; 储氢材料; 钼; 镁; 碳

1 引言

氢是一种洁净高效的绿色能源, 储氢是其应用的关键, 新型高性能规模储氢材料的开发依然是今后储氢研究的重点^[1-3]。在所开发的储氢材料中, 镁基储氢材料具有资源丰富、储氢量大、成本低的优点, 是一种很有潜力的储氢材料, 但镁仍存在吸放氢温度高、动力学性能差的缺点^[4-6]。在镁粉中添加非金属、金属氧化物或过渡金属, 是改善其吸放氢动力学性能的有效途径。Imamura 等^[7-12]在镁中添加石墨、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、Ni 等, 以改善材料的吸放氢性能。本文研究钼在反应球磨制备镁基储氢材料中的作用, 包括储氢材料的结构变化和储氢性能改善。

2 实验部分

基金项目: 国家自然科学基金项目(50574054)

2.1 实验原料

氢气(纯度>99.9%), 镁(纯度>99.5%, 粒度<0.074mm), 钼(纯度>99.0%, 粒度<0.074mm), 太西无烟煤(粒度<0.074mm)。

2.2 储氢材料的制备

先将无烟煤于 1500℃ 碳化 1h, 制得煤基碳(以下用 C 表示), 然后将 Mg、C 和 Mo 按质量比 60:35:5 共称取 10g 装入真空球磨罐, 再将球磨罐内置换为氢气气氛, 并充氢气至压强 1MPa, 之后在 ND7-2L 型行星式球磨机上球磨, 每隔 0.5h 充氢气至 1MPa 以维持罐内氢气压强, 共球磨 3h, 制得储氢材料 60Mg35C5Mo。球磨机主轴转速为 270r/min, 球磨介质为直径分别为 20mm、10mm、6mm、3mm 四种不锈钢磨球, 其个数配比为 2:40:100:1000。球磨结束后在 Ar 气氛的 NDZKS-1 型真空手套箱中进行取料

操作。

2.3 储氢材料的结构表征与性能测试

用 Hitachi H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 观测储氢材料的粒度, 选区电子衍射 (SEAD) 分析其晶体结构。用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 观测储氢材料放氢前后物相结构的变化。

用 Netzsch STA 449C 型差示扫描量热分析仪 (DSC) 测定储氢材料的放氢温度。保护气为流速 60mL/min 的高纯 Ar 气, 加热温度为 500°C, 加热速率为 10°C/min。用排水法放氢测试装置测定储氢材料在常压 400°C 下的放氢量, 即为材料的储氢密度。

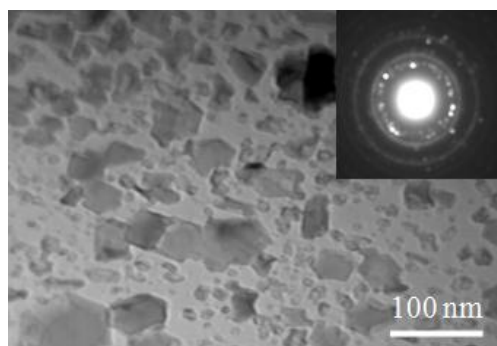
3 结果与讨论

3.1 储氢材料的 TEM 分析

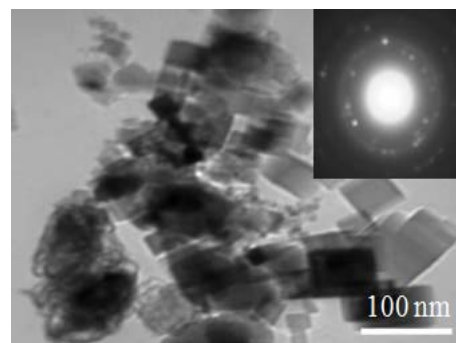
图 1 所示为储氢材料 60Mg35C5Mo 放氢前后及 65Mg35C 的 TEM 照片。由图 1 可见, 煤基碳对镁粉有良好的分散和助磨作用, 35% 煤基碳能防止球磨过程中镁颗粒之间发生“冷焊”, 在氢气中反应球磨 3h 后得到分散的纳米级粉体^[13], 远低于常规球磨镁粉制备纳米粉体的时间^[14]。添加 5% 钼再球磨后镁的粒度变得不均匀, 出现了呈规则六边形的较大颗粒; 放氢后材料的平均粒度增大, 有轻微团聚的现象发生, 这主要是因为材料中氢具有防团聚作用, 放氢前储氢材料中足量的氢原子可使镁颗粒表面的断键得以饱和, 阻止颗粒因范德华力和静电力而团聚, 放氢后此种作用消失, 粉体又发生轻微团聚^[15]。从其 SAED 照片上可以看出, 添加钼的储氢材料其晶体结构较强, 放氢后晶体结构受到一定程度的破坏, 但均比不添加钼的储氢材料强, 说明钼的添加增强了材料的晶体结构。

3.2 储氢材料的 XRD 分析

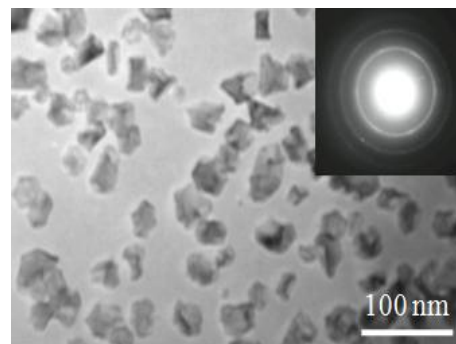
图 2 为储氢材料 60Mg35C5Mo 放氢前后的 XRD



(a) 60Mg35C5Mo 放氢前



(b) 60Mg35C5Mo 放氢后



(c) 65Mg35C 放氢前

Figure 1. TEM and SAED images of the hydrogen-storage materials

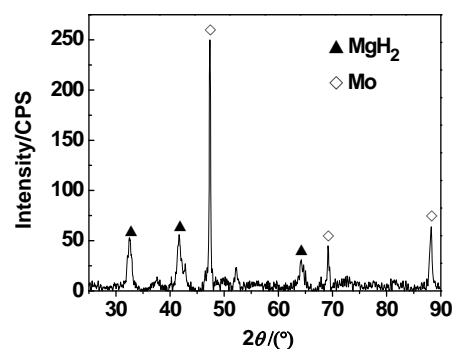
图 1. 储氢材料的 TEM 及 SAED 照片

谱图。由图可见, 放氢前, 储氢材料有较强的 MgH_2 衍射峰, 表明在球磨过程中绝大部分镁与氢气反应生成了 MgH_2 ; 放氢后, MgH_2 衍射峰消失, 出现了明显的镁衍射峰, 表明 MgH_2 发生解离, 生成镁。放氢前后钼衍射峰均较强, 表明钼没有与氢气发生氢化反应, 在放氢反应前后始终保持着其晶体结构。

3.3 钼对储氢材料储氢性能的影响

3.3.1 对储氢密度的影响

排水法测得储氢材料 60Mg35C5Mo 和 65Mg35C



(a) 60Mg35C5Mo 放氢前

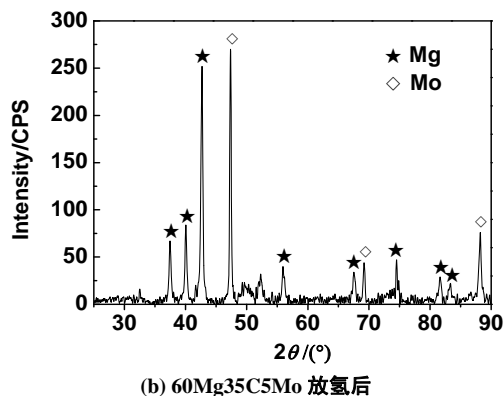


Figure 2. XRD patterns of the hydrogen-storage materials
图 2. 储氢材料的 XRD 谱图

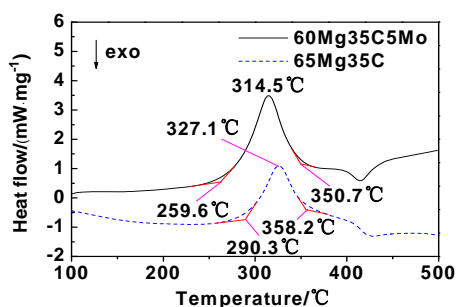


Figure 3. DSC curves of the hydrogen-storage materials
图 3. 储氢材料的 DSC 曲线

于 400°C 加热的放氢量分别为 4.01% 和 3.78%，二者镁的添加量分别为 60% 和 65%，前者镁的添加量更低，但储氢密度更高，可见，钼的添加有利于提高储氢材料的储氢密度。Yeh 等^[16]的研究也表明钼的添加对材料储氢密度的提高有正向作用。

3.3.2 对放氢温度的影响

储氢材料 60Mg35C5Mo 和 65Mg35C 的 DSC 曲线如图 3 所示。由图 3 可见，添加 5% 钼的储氢材料的初始放氢温度为 259.6°C，高峰放氢温度为 314.5°C，比不添加钼的储氢材料分别降低了 30.7°C 和 12.6°C。由此可见，钼的添加可降低储氢材料的放氢温度。

3.3.3 对放氢速率的影响

储氢材料 60Mg35C5Mo 和 65Mg35C 于常压 300°C 下的放氢速率曲线如图 4 所示。由图可见，添加 5% 钼的储氢材料放氢较快，在第 35min 时即达到放氢平衡，放氢量为 2.90%，为其储氢密度的 72.3%，而不添加钼的材料在第 45min 才达到放氢平衡，放氢量仅为 2.28%，为其储氢密度的 60.3%。可见，添加钼的材料放氢速率明显高于不添加钼的材料，表明钼的添加有利于提高材料的放氢速率。

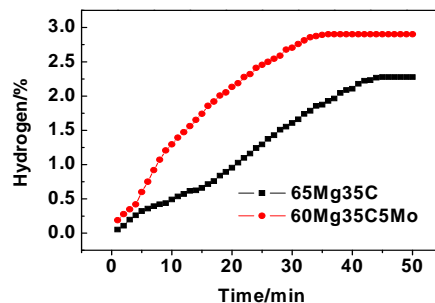


Figure 4. Dehydrogenation curves of the hydrogen-storage materials at 300°C under atmospheric pressure
图 4. 储氢材料于常压 300°C 下的放氢速率曲线

钼对镁吸放氢的催化作用可归纳为：①球磨过程中在煤基碳的助磨作用下，钼、镁颗粒变小，钼催化氢气分子解离为氢原子的能力增强，加之氢原子在镁颗粒内的扩散路程变短，从而使吸氢活化能降低，有利于材料储氢密度的提高；②在加热放氢时，钼同样催化了氢原子的分子化，使氢气分子在较低的温度下解吸，降低了材料的放氢温度。

4 结论

- (1) 在反应球磨制备镁基储氢材料过程中添加钼可增强储氢材料的晶体结构。
- (2) 储氢材料中， MgH_2 为其晶相储氢体，钼在放氢反应前后晶体结构未发生变化。
- (3) 钼的添加降低了材料的放氢温度，并可提高材料的储氢密度和放氢速率。

References (参考文献)

- [1] Caishun Lin, Haojie Wei. An Overview on the Technologies of Utilization of Hydrogen Energy and Hydrogen Production and Storage[J]. *Energy Conservation and Environmental Protection*, 2010, 28(2): 42-43 (Ch).
林才顺, 魏浩杰. 氢能利用与制氢储氢技术研究现状[J]. *节能与环保*, 2010, 28(2): 42-43.
- [2] Hongxia Huang, Kelong Huang, Suqin Liu. Progress in Hydrogen Storage Technologies and Materials[J]. *New Chemical Materials*, 2008, 36(11): 27-29 (Ch).
黄红霞, 黄可龙, 刘素琴. 储氢技术及其关键材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2008, 36(11): 27-29.
- [3] Jianwei Ren, Shijun Liao, Junmin Liu. Progress in Large-scale Hydrogen Storage Technology[J]. *Modern Chemical Industry*, 2006, 26(3): 15-18 (Ch).
任建伟, 廖世军, 刘军民. 规模储氢技术及其研究进展[J]. *现代化工*, 2006, 26(3): 15-18.
- [4] C X Shang, Z X Guo. Effect of Carbon on Hydrogen Desorption and Absorption of Mechanically Milled MgH_2 [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 129(1): 73-80.
- [5] A D Rud, A M Lakhnik, V G Ivanchenko, et al. Hydrogen Storage of the Mg-C Composites[J]. *Hydrogen Energy*, 2008, 33(4): 1310-1316.
- [6] C Z Wu, P Wang, X Yao, et al. Hydrogen Storage Properties of

- MgH₂/SWNT Composite Prepared by Ball Milling [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 420(1-2): 278-282.
- [7] Hayao Imamura, Ichiro Kitazawa, Yusuke Tanabe, et al. Hydrogen Storage in Carbon/Mg Nanocomposites Synthesized by Ball Milling[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(13): 2408-2411.
- [8] Shixue Zhou, Minglin Zhang. Introduction to Powder Technology [M]. Beijing: Science Press, 2010.
周仕学, 张鸣林. 粉体工程导论[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [9] Z G Huang, Z P Guo, A Calka. Effects of Iron Oxide (Fe₂O₃, Fe₃O₄) on Hydrogen Storage Properties of Mg-based Composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 422(1-2): 299-304.
- [10] Guojian Lu, Shixue Zhou, Huaiying Ma, et al. Preparation of Magnesium/Carbon Nanocomposites for Hydrogen Storage by Reaction Milling[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(7): 1128-1130 (Ch).
卢国俭, 周仕学, 马怀营, 等. 反应球磨法制备镁/碳纳米复合储氢材料[J]. *功能材料*, 2007, 38(7): 1128-1130.
- [11] N Hanada, T Ichikawa, H Fujii. Catalytic Effect of Ni Nano-particle and Nb Oxide on H-desorption Properties in MgH₂ Prepared by Ball Milling[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 404-406: 716-719.
- [12] Shixue Zhou, Huaiying Ma, Minjian Yang, et al. Effect of Aluminum on Properties of Mg/C Hydrogen Storage Materials[J]. *Materials Review*, 2009, 23(6): 59-61 (Ch).
周仕学, 马怀营, 杨敏建, 等. 铝对镁碳储氢材料性能的影响[J]. *材料导报*, 2009, 23(6): 59-61.
- [13] S X Zhou, M J Yang, Q Tan, et al. Mechanically Milled Magnesium and Carbon Powders for Hydrogen Storage [J]. *Journal of Scientific Conference Proceedings*, 2009, 1(2/3): 181-185.
- [14] Fabiana C, Gennari, Castro F J, et al. [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 396(1-2): 182-192.
- [15] Shixue Zhou, Minjian Yang, Tonghuan Zhang, et al. Characteristics of hydrogenation of carbon disulfide by magnesium-based hydrogen-storage material[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(5): 889-891 (Ch).
周仕学, 杨敏建, 张同环, 等. 镁基储氢材料对二硫化碳的加氢反应特性[J]. *功能材料*, 2010, 41(5): 889-891.
- [16] M T Yeh, V M Beibutian, S E Hsu. Effect of Mo Additive on Hydrogen Absorption of Rare-earth Based Hydrogen Storage Alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 293-295: 721-723.