

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C22C 23/02 (2006.01)  
C22C 1/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810164115.9

[43] 公开日 2009年6月17日

[11] 公开号 CN 101457321A

[22] 申请日 2008.12.25

[21] 申请号 200810164115.9

[71] 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市浙大路 38 号

[72] 发明人 王秀丽 涂江平

[74] 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司  
代理人 韩介梅

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种镁基复合储氢材料及制备方法

[57] 摘要

本发明公开的镁基复合储氢材料，按重量百分比含有 1.0 ~ 10.0% Al，1.0 ~ 5.0% Ni，余量为 Mg。其制备步骤：先将块状金属 Mg 和 Al 通过中频感应熔炼制备  $Mg_{17}Al_{12}$  合金，粉碎至 300 目；在 340℃ 氢气气氛 4.0MPa 下将 Mg 粉氢化制得  $MgH_2$ ；然后将  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $MgH_2$ 、Ni 粉末按重量百分比含量混合，在氩气气氛下球磨 60 ~ 100 小时。本发明的镁基复合储氢材料可以在低温可逆吸放氢，具有较高的储氢量、良好的活化性能和优良的吸放氢动力学性能。可用于制造氢源，便于氢气的提纯和储运，也可用于燃料电池用储氢材料。

1、一种镁基复合储氢材料，其特征是按重量百分比含有 1.0~10.0 % Al, 1.0~5.0%Ni, 余量为 Mg 。

2、根据权利要求 1 所述的镁基复合储氢材料，其特征是所说的 Al 以纳米晶  $Mg_{17}Al_{12}$  相存在，晶粒尺寸 40~80 nm。

3、根据权利要求 1 所述的镁基复合储氢材料的制备方法，其步骤如下：

(1) 将块状金属 Mg 和 Al 通过中频感应熔炼制备  $Mg_{17}Al_{12}$  合金，粉碎至 300 目；

(2) 在 340℃氢气气氛 4.0MPa 下将 Mg 粉氢化制得  $MgH_2$ ；

(3) 将粉末状  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $MgH_2$ 、Ni 按照重量百分比 1.0~10.0 % Al, 1.0~5.0%Ni, 余 Mg 混合，在氩气气氛下球磨 60~100 小时，球料比为 20: 1, 得 Mg-Al-Ni 复合储氢材料。

## 一种镁基复合储氢材料及制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种轻质低温可逆型储氢材料，特别是涉及一种镁基复合储氢材料及其制备方法。

### 背景技术

随着石油资源的日益减少，环境污染问题日趋严峻，氢能由于其资源丰富、无环境污染等优点成为理想的二次能源。构成氢能体系的主要技术环节包括氢的生产、供给、储存、转换和使用等，其中能量的储存和转换一直是能量有效利用的关键。用金属氢化物储存氢气是一种安全且有很高的比容积储存容量的方法，在二次能源领域内具有不可替代的作用，特别是在燃料电池、可充电电池研究中，具有举足轻重的地位。美国能源部对作为燃料电池汽车用氢源的储氢容量规定为 6-7wt.%。在各种储氢材料中，镁基储氢材料由于其储氢量大、质量轻、价格低廉而受到广泛的关注。Mg 的理论储氢量达到 7.6wt.%，是所有储氢合金中最高的。然而纯镁作为储氢材料充放氢的动力学性能差，且放氢温度比较高，如若达到可以接受的放氢速度，放氢温度必须在 350℃ 以上，限制了 Mg 氢化物的实际应用。生成 Mg 的金属间化合物有效的降低了吸放氢的温度，然而储氢量也明显下降，如性能较好的 Mg<sub>2</sub>Ni 合金理论储氢量只有 3.6wt.%。因而镁基储氢复合材料是近年来研究的重点。与 Mg 复合的化合物近年来研究较多的是可在室温吸放氢的 AB<sub>5</sub> 型稀土系合金，然而 LaNi<sub>5</sub> 在第一次储氢循环后发生分解，生成不可逆的 LaH<sub>3</sub> 和 Mg<sub>2</sub>Ni 的氢化物。Al 本身为轻金属，为了提高单位质量储氢量，Al 与 Mg 的复合也已有报道。镁铝系合金有 Mg<sub>3</sub>Al<sub>12</sub>、Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>、Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 等类型。以研究过的 Mg<sub>3</sub>Al<sub>12</sub>、Mg<sub>5</sub>Al<sub>6</sub>、Mg-14Al 均可以实现可逆吸放氢，但吸放氢反应动力学性能差，且放氢温度均在 300℃ 以上。目前没有报道纳米晶 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 与 Mg 复合的储氢材料体系。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种可逆吸放氢，具有较高的储氢量、良好的活化性能和优良的吸放氢动力学性能的镁基复合储氢材料及制备方法。

本发明的镁基复合储氢材料，按重量百分比含有 1.0~10.0 % Al, 1.0~5.0%Ni, 余量为 Mg。

上述的 Al 以纳米晶 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相存在，晶粒尺寸 40~80 nm。

镁基复合储氢材料的制备方法，其步骤如下：

(1) 将块状金属 Mg 和 Al 通过中频感应熔炼制备  $Mg_{17}Al_{12}$  合金，粉碎至 300 目；

(2) 在  $340^{\circ}C$  氢气气氛 4.0MPa 下将 Mg 粉氢化制得  $MgH_2$ ；

(3) 将粉末状  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $MgH_2$ 、Ni 按照重量百分比 1.0~10.0 % Al, 1.0~5.0%Ni, 余 Mg 混合，在氩气气氛下球磨 60~100 小时，球料比为 20: 1，得 Mg-Al-Ni 复合储氢材料。

本发明的镁基复合储氢材料由于 Al 以金属间化合物  $Mg_{17}Al_{12}$  相存在，在复合材料中单质金属 Mg 具有良好的塑性， $Mg_{17}Al_{12}$  合金具有良好的脆性，在球磨过程中不断的颗粒焊接、重熔过程会导致  $Mg_{17}Al_{12}$  合金颗粒镶嵌在 Mg 颗粒表面，当这些颗粒被氢化成氢化物时， $Mg_{17}Al_{12}$  合金颗粒将会被 Mg 氢化物层包围，从而起到氢原子扩散的快速通道作用，促进氢化反应的进行。同时球磨后的  $Mg_{17}Al_{12}$  合金具有一定的可逆吸放氢性能，具有吸放氢活性，也利于促进镁基复合材料吸放氢反应的进行。

在本发明的镁基复合储氢材料中 Ni 单质的加入对于氢的吸附和脱附具有良好的催化作用。另外，晶粒细化以及球磨过程中引入的大量晶界和晶格缺陷的存在，也促进了合金储氢性能的提高。本发明镁基复合材料具有吸放氢温度低、可逆吸放氢量高和良好的吸放氢动力学性能及活化性能，可用于制造氢源，便于氢气的提纯和储运，也可用于燃料电池用储氢材料。

与现有技术相比，本发明具有以下优点：(1) Al 本身为轻质金属，与 Mg 合金化后的  $Mg_{17}Al_{12}$  本身可以可逆吸放氢，具有一定的储氢量；(2) Mg 和 Al 都具有良好的塑性，难以实现晶粒细化，本发明中先将 Mg 与 Al 通过感应熔炼合金化，生成脆性金属间化合物  $Mg_{17}Al_{12}$ ，剩余 Mg 粉通过氢化生成  $MgH_2$  以提高其脆性，使得球磨细化效率大大提高；(3) Ni 的加入对 Mg 的吸放氢反应起到了良好的催化作用；(4) 与金属 Mg 粉相比，该复合材料在  $120^{\circ}C$  下可以吸氢，并且在  $260^{\circ}C$  便可以吸放氢，且吸放氢动力学性能良好，活化容易。

## 附图说明

图 1 是纳米晶  $Mg_{17}Al_{12}$  合金的吸氢曲线（初始氢压 4.0MPa）。

图 2 是纳米晶  $Mg_{17}Al_{12}$  合金在  $280^{\circ}C$ 、0.1MPa 氢压下的放氢曲线。

## 具体实施方式

### 实施例 1：

将块状金属 Mg、Al 按照原子比 17: 12 配比，在真空条件下通过中频感应熔炼制备  $Mg_{17}Al_{12}$  合金，经机械粉碎至 300 目。在氩气保护气氛下球磨 80 小时

获得纳米晶  $Mg_{17}Al_{12}$  合金粉。在  $200^{\circ}C$ 、 $4.0MPa$  氢压下该合金不经过任何活化处理便可吸氢，且吸氢速度随温度的升高而提高。纳米晶  $Mg_{17}Al_{12}$  合金的吸氢曲线如图 1 所示，纳米晶  $Mg_{17}Al_{12}$  合金的放氢曲线如图 2 所示。由图可见，球磨后的纳米晶  $Mg_{17}Al_{12}$  合金具有一定的可逆吸放氢性能，具有吸放氢活性，有利于促进镁基复合材料吸放氢反应的进行。

#### 实施例 2:

将块状金属 Mg、Al 在真空条件下中频感应熔炼法制备  $Mg_{17}Al_{12}$  合金，经机械粉碎至 300 目。Mg 粉（200 目）在  $340^{\circ}C$  氢气气氛下（氢压  $4.0MPa$ ）氢化制得  $MgH_2$ 。将  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $MgH_2$ 、Ni（300 目）按照重量百分比含量 3.54%Al、5.0%Ni，余 Mg 混合。在氩气气氛下球磨 80 小时，获得 Mg-Al-Ni 复合储氢材料。该储氢材料在  $120^{\circ}C$  下便可发生吸氢反应， $160^{\circ}C$ 、30 分钟内吸氢量可达到 5.6wt.%， $180^{\circ}C$ 、吸氢量达到 6.0%以上。 $260^{\circ}C$ 、1 个大气压条件下 80 分钟放氢量达到 5.0 wt.%。

#### 实施例 3:

将块状金属 Mg、Al 在真空条件下中频感应熔炼法制备  $Mg_{17}Al_{12}$  合金，经机械粉碎至 300 目。Mg 粉（200 目）在  $340^{\circ}C$  氢气气氛下（氢压  $4.0MPa$ ）氢化制得  $MgH_2$ 。将  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $MgH_2$ 、Ni（300 目）按照重量百分比含量 9.5%Al、1.0%Ni，余 Mg 混合。在氩气气氛下球磨 80 小时，获得 Mg-Al-Ni 复合储氢材料。该储氢材料在  $120^{\circ}C$  下便可发生吸氢反应， $160^{\circ}C$ 、30 分钟内吸氢量可达到 5.05wt.%， $180^{\circ}C$ 、吸氢量达到 5.82%。 $260^{\circ}C$ 、1 个大气压条件下 80 分钟放氢量达到 4.85 wt.%。

#### 实施例 4:

将块状金属 Mg、Al 在真空条件下中频感应熔炼法制备  $Mg_{17}Al_{12}$  合金，经机械粉碎至 300 目。Mg 粉（200 目）在  $340^{\circ}C$  氢气气氛下（氢压  $4.0MPa$ ）氢化制得  $MgH_2$ 。将  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $MgH_2$ 、Ni（300 目）按照重量百分比含量 1.5%Al、4.0%Ni，余 Mg 混合。在氩气气氛下球磨 80 小时，获得 Mg-Al-Ni 复合储氢材料。该储氢材料在  $120^{\circ}C$  下便可发生吸氢反应， $160^{\circ}C$ 、30 分钟内吸氢量可达到 5.75wt.%， $180^{\circ}C$ 、吸氢量达到 6.0%以上。 $260^{\circ}C$ 、1 个大气压条件下 80 分钟放氢量达到 5.1wt.%。

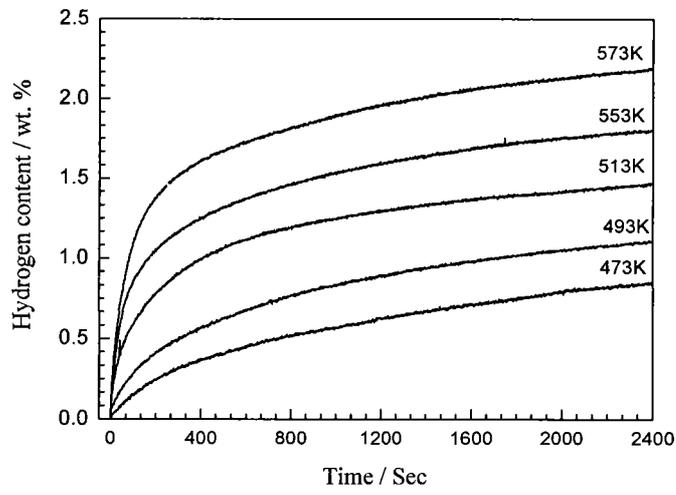


图 1

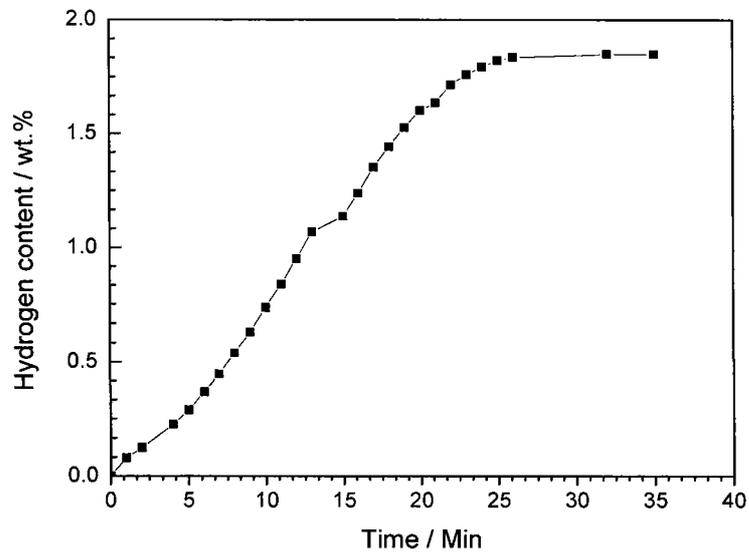


图 2