

一种新的三元金属氢化物 Mg_2CoH_5 的制备及性质研究

阎杰

(南开大学 天津)

由金属镁粉和钴粉, 在350—500°C, 15—50巴氢压下, 制备了新的三元金属氢化物 Mg_2CoH_5 。

X粉末衍射证实, 在400°C以下得到的氢化物为四方结构, 其晶胞参数为 $a = 4.1862 \text{ \AA}$, $c = 6.6151 \text{ \AA}$ 。在高于425°C时得到的氢化物为六方结构, 其 $a = 4.6751 \text{ \AA}$, $c = 10.0907 \text{ \AA}$ 。同时还测得了它的吸放氢速度, 根据压力组成等温线的测定, 求得了分解热焓, 比表面、导电、催化性能也进行了测定。

关键词: 平台压力 压力组成等温线 比表面 电导

引言

至今, 人们已对Mg和第VIII族金属元素Ni、Fe的氢化物, 进行了详细的研究, 如对 Mg_2NiH_4 〔1, 2, 3〕和 Mg_2FeH_6 〔4〕的研究。

由单质Mg和Co粉, 采用冶炼方法, 只能得 $MgCo_2$ 合金, 而不能生成 Mg_2Co 合金。这与 Mg_2Ni 合金的制备是不同的。根据我们的实验, $MgCo_2$ 这一合金是不与氢氯作用生成氧化物。

利用金属镁和钴粉, 在一定的温度及氢压下, 得到了 Mg_2CoH_5 。这一新的三元金属氢化物。它是黑灰色的多晶粉末, 同样有贮氢性能。

实验部分

所用镁与钴粉(小于50目)的纯度均为99.99%。按 $Mg:Co = 2:1$ 的原子比配制成一定量的样品, 放入带有不锈钢球的小型旋转式球磨机中, 在氩气下进行充分混和、磨细。取出后, 在小型油压机上真空压片, 去除空气。立即将压片放入氢化反应器中, 抽真空, 并用高纯氢冲洗反应器数次, 随后升温使氢压维持在一定范围, 约100—170小

时后, 将反应器冷却至室温, 然后称重吸氢后的试样, 从吸氢前后的重量差得知样品的吸氢量。

所得的产物是黑炭色的多晶粉末, 一般情况下, 在样品中还含有少量的 MgH_2 , 以及未反应完的少量Mg和Co。

为了得到比较纯的 Mg_2CoH_5 , 利用1,2-二溴乙烷来分离产物。

把氢化后的样品倒入1,2-二溴乙烷中($d = 2.15g/cm^3$), 搅拌后静止, Mg($d = 1.74g/cm^3$)和 MgH_2 ($d = 1.42g/cm^3$)立即浮出液面, 而 Mg_2CoH_5 密度实验值: $d_{六方} = 2.732g/cm^3$, $d_{四方} = 2.80g/cm^3$)及未反应完的Co($d = 8.9g/m^3$)便沉在底部。用过滤法将Mg和 MgH_2 分离出来; 底部产物及有机试剂再经过滤使得到 Mg_2CoH_5 这一新的氢化物, 产物附着的有机试剂可自然蒸发掉。

该黑灰色的多晶粉末, 与水作用, 可缓慢地放出氢气, 与稀盐酸作用, 立即放出大量氢气。但将其置于干燥器中, 长达二个月也未见明显分解。

结果和讨论

所得的产物用自动X光衍射仪测定(PW 1710 Cu靶, 用Si作标准)。

当氢化反应器的温度保持在 $400^\circ C$, 氢压恒定在40巴时, 170小时后取出样品。用上述有机试剂处理样品, 对产物进行X光物相分析, 没有发现Co峰, 只有几条极弱的 MgH_2 峰, 将其余的峰值指标化后, 证实这是一个新的物相。它是四方结构, $a = 4.4862 \text{ \AA}$, $c = 6.6154 \text{ \AA}$ 。

其结果见表1。

表1 四方 Mg_2CoH_5 的X光粉末衍射数据(室温)

Table 1 X-Ray Powder Diffraction Data for Tetragonal Mg_2CoH_5 at Room Temperature

H	K	L	$D_{calc.}$	$D_{obs.}$	$I_{obs.}$
1	0	1	3.7139	3.7034	100
1	1	2	2.2895	2.2868	73
2	0	0	2.2431	2.2386	24
1	0	3	1.9790	1.9769	12
2	1	1	1.9199	1.9186	29
0	0	4	1.6538	1.6543	59
2	2	0	1.5861	1.5834	12
2	1	3	1.4840	1.4830	7
3	0	1	1.4586	1.4556	5
2	2	2	1.4302	1.4296	2
2	0	4	1.3311	1.3303	20
3	1	2	1.3038	1.3018	31

当温度高于 $425^{\circ}C$ ，则得到另一新的物相。例如氢化反应器的温度为 $475^{\circ}C$ ，40巴氢压下进行氢化，170小时后取出的样品，用上述方法处理样品后进行X光分析，对衍射数据指标化后，证实新的物相为六方结构，其 $a = 4.6754 \text{ \AA}$ ， $c = 10.0907 \text{ \AA}$ 。

所得衍射数据见表2：

表2 六方 Mg_2CoH_5 的X光粉末衍射数据

Table 2 X-Ray Powder Diffraction Data for Hexagonal Mg_2CoH_5 at Room Temperature

H	K	L	$D_{calc.}$	$D_{obs.}$	$I_{obs.}$
0	0	2	5.0459	5.0469	100
1	0	0	4.0490	4.0409	91
1	0	1	3.7578	3.7509	18
1	0	2	3.1578	3.1557	20
1	0	3	2.5873	2.5891	26
0	0	4	2.5227	2.5258	22
1	1	0	2.3377	2.3371	62
0	1	4	2.1411	2.1417	43
1	1	2	2.1211	2.1222	61
2	0	1	1.9849	1.9832	15
2	0	2	1.8789	1.8774	8
0	1	5	1.8062	1.8054	14
1	1	4	1.7147	1.7159	16
2	0	4	1.5789	1.5794	14
0	1	6	1.5531	1.5536	14

组成的确定：

根据氢化后样品重量的增加，知所吸的氢量与初始Mg、Co混合物重量的百分比一般 $> 4\%$ 。由于样品不能完全定量地生成 Mg_2CoH_5 ，故吸氢量均用重量百分比来表示。本实验中的吸氢量表示均用此法。

对用有机试剂处理后的样品，用原子吸收法测定，Mg与Co的原子比接近于2。例如对不同反应条件下的三个样品进行测定，Mg、Co的原子比为： $Mg:Co = 2.23:1$ ， $Mg:Co = 1.9:1$ ， $Mg:Co = 2.32:1$ ，由于在样品中含有少量的 MgH_2 或Co，结果与2有些偏差。

在真空下进行热重分析，事先用磁化率测定得知样品中所含的游离Co后，可以确定此化合物的组成为 $Mg_2CoH_{5.17}$ ，这是接近于 Mg_2CoH_5 的。

进行真空失重实验所用的样品是在 $475^{\circ}C$ 下制得的，该样品中没有 MgH_2 存在。

实验条件如下：

将38.99mg的样品放入金属容器中，加热速度为 $200^{\circ}C/时$ ，走纸速度为 $100mm/时$ ，真空度为 $10^{-3}mmHg$ ，温度从室温升到 $412^{\circ}C$ 时，不再失重，此时样品重为37.15mg。可知放氢量为1.84mg。

将55.11mg此样品进行磁化率测定，在室温下逐渐变化磁场，测其磁化率，当磁化率

不再变化时,即可求知样品中的游离Co含量。已知在20°C时,Co的磁化率为 $161\mu\text{em/g}$ 。当样品的磁化率不再变化,约为0.150时,表示应含有0.9317mg的Co,故可知样品中含游离Co为1.63%。真空失重样品中除去游离Co后,按所放出的氢量进行计算,即实验确定此组合物的组成为 $\text{Mg}_2\text{CoH}_{5.17}$,考虑到实验误差,可认为此化合物的组成确为 Mg_2CoH_5 。

磁化率的测定结果见表3:

表3 磁化率与磁场的关系

Table 3 Magnetic Susceptibility Versus Magnetic-field

H kG	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
σ $\mu\text{em/g}$	0.095	0.047	0.067	0.100	0.119	0.130	0.137	0.142	0.144	0.147	0.149	0.150

将氢化较好的样品用电镜进行半定量分析,对其较宽的区域测定, Mg、Co 的原子比为 $\text{Mg}:\text{Co}=2.17:1$;小颗粒的测定, $\text{Mg}:\text{Co}=2.12:1$ 。

未经压制成片而直接采用Mg粉和Co粉,即使反应条件不变,也没有发现生成 Mg_2CoH_5 ,只是生成部分 MgH_2 。因此,Mg和Co粉混和均匀,压制成片,在一定温度和氢压下氢化是制取 Mg_2CoH_5 的关键。其反应式可写为:



压力组成等温线:

如同其他贮氢材料, Mg_2CoH_5 同样存在压力组成的平台。通常情况下,存在两个平台。如图1所示。当放氢时,一个平台的值与 MgH_2 的平台压力值相符⁽⁶⁾,另一个平台值则对应于 Mg_2CoH_5 。图2给出放氢时平台压力与温度的关系。

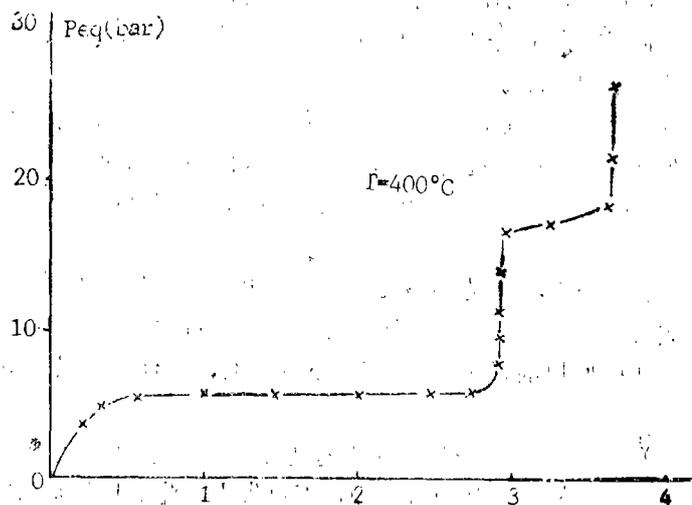


图1 Mg_2CoH_5 和 MgH_2 的压力—组成

Fig. 1 Pressure-composition isotherms for Mg_2CoH_5 and MgH_2 at 400°C

Mg_2CoH_5 的平台是比较平的。

平台压力的宽度决定于反应的条件, 以及氢化的程度。反应温度越高, MgH_2 的平台宽度就越小。

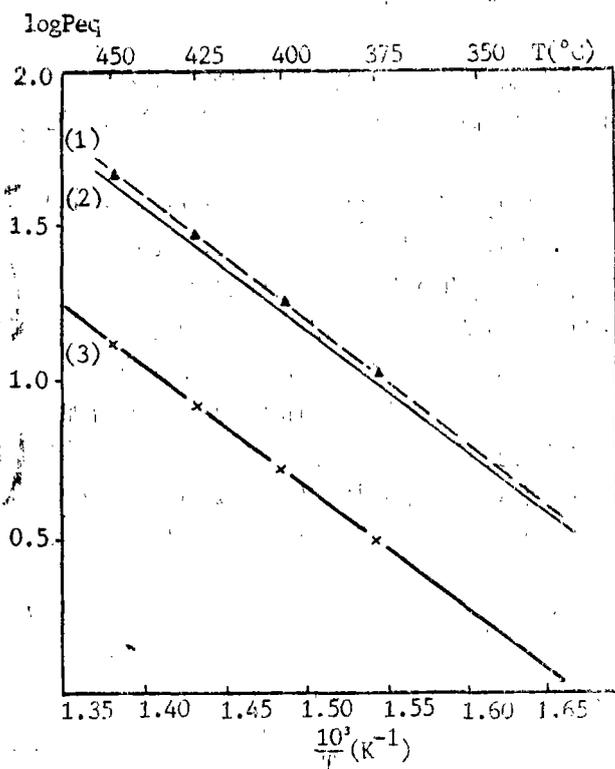


图2 分解平台压力与温度的关系

Fig. 2 Relationship between dissociation plateau pressure and temperature

- 1) values of MgH_2 in this experiment
- 2) values of MgH_2 in the reference
- 3) values of Mg_2CoH_5 in this experiment

我们测定了在不同温度下, Mg_2CoH_5 的分解平衡压力, 在375°C时为3.2巴, 在400°C时为5.6巴, 在425°C时为8.7巴, 在450°C时为13.6巴。

根据Van't Hoff方程:

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

$$2.303 \log P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

以 $\log P_{H_2}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 从所得直线斜率求出;

$$\Delta H_{298^{\circ}\text{K}} = +19.64 \text{ kcal/mol H}_2$$

$$\text{从截距可求出 } \Delta S_{298^{\circ}\text{K}} = +29.4 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

在400℃, 从吸氢的等温线测定中, 已知吸氢的平台压力为7.2巴, 可以看出, 对于 Mg_2CoH_5 来讲, 在吸放氢过程中, 同样存在着一般贮氢材料所见的滞后效应。

吸放氢的动力学:

进行吸放氢动力学实验时, 为了制得充分活化的样品, 要事先不断地改变氢压与温度。下面所测得的动力学数据, 并非是某一单相的值, 而是在一定温度、压力范围内, 吸氢重量对 Mg 、 Co 混合物重量的百分比, 是随时间的变化关系。

吸放氢的动力学测定, 均是在半自动化吸放氢仪中进行的。该仪器可使吸氢、放氢压力选择在恒定的值, 可自动画出吸放氢量随时间的变化曲线。

图3指出: 在同样的温度下, 当氢压增加时, 吸氢速度增加。

我们知道, 在一定的温度下, 平台压力是个定值, 当氢压增加时, $P_{\text{氢压}}$ 与 $P_{\text{平衡压}}$ 差值越大, 形成氢化物的推动力也就越大, 因而形成氢化物 Mg_2CoH_5 也就越容易。

图4指出: 在同一氢压下, 当温度降低时, 吸氢速度增加, 这与吸氢过程是放热的有关。

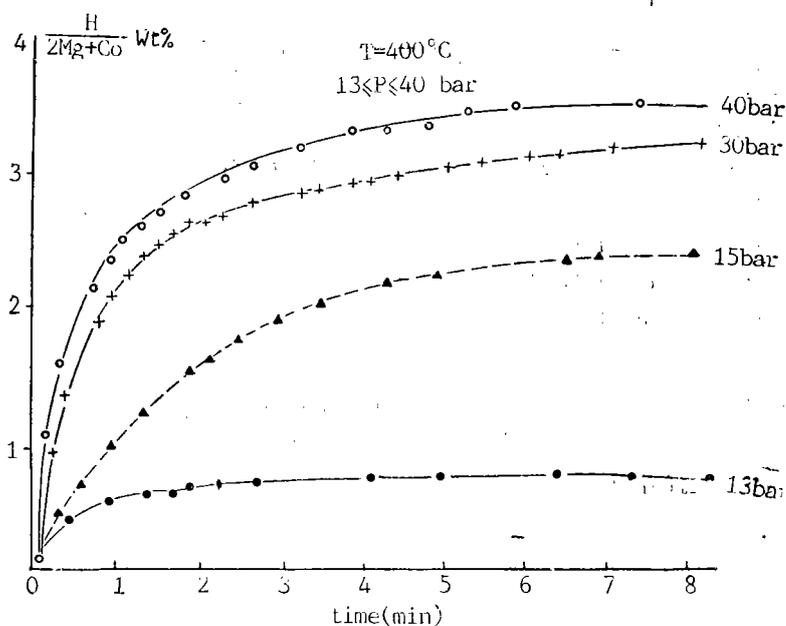


图3 不同氢压力、吸氢量与时间的曲线

Fig. 3 $\frac{H}{2\text{Mg}+\text{Co}}$ wt% (amount of hydrogen absorption) — t curves under different hydrogen pressure

例如在40巴氢压下,

$$\frac{\Delta P_{425^\circ C}}{\Delta P_{375^\circ C}} \approx 0.85 \quad \Delta P = P_{\text{实验值}} - P_{\text{平衡值}},$$

$$\text{在相同时间内, } \frac{\text{所吸氢的百分数}(425^\circ C)}{\text{所吸氢的百分数}(375^\circ C)} \approx 0.86$$

这两个数值是很接近的, 从中看出, 样品所吸氢的百分含量是正比于 ΔP 的。

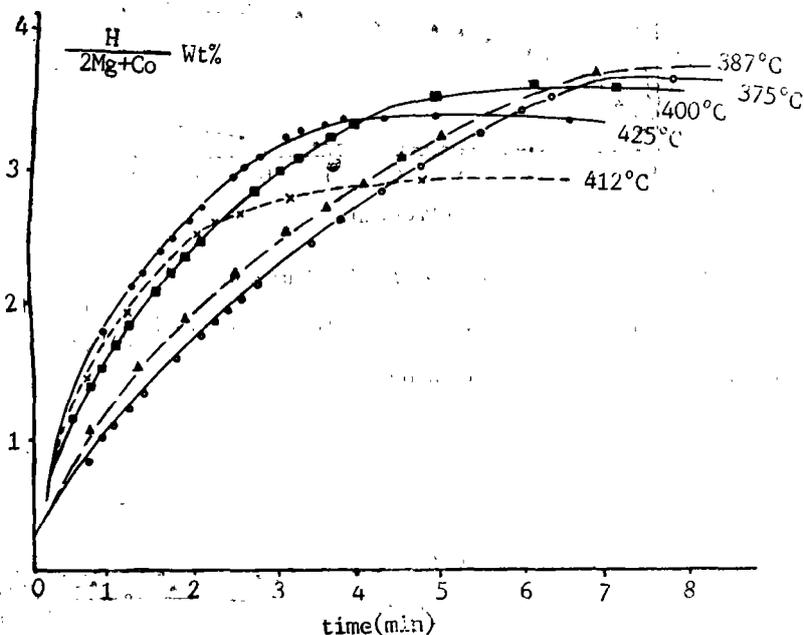


图4 40巴氢压下, 不同温度的吸氢量与时间的曲线

Fig. 4 $\frac{H}{2Mg+Co}$ wt%(amount of hydrogen absorption)—t curves at pressure 40 bar, unedr 375—425°C

图5指出, 在同温同压下, 吸氢速度与吸氢量是随吸放氢的循环次数而增加。

从而要想使吸氢速度加快, 必须要使样品事先进行多次的吸放氢实验, 以使样品达到充分的活化。

图6指出了样品在不同温度下、40巴氢压下吸氢饱和, 然后在外压为1巴时放氢量随时间变化的曲线。从而温度升高时, 放氢速度增加, 但在温度为350°C时, 放氢速度则变得很小。在4分钟后, 放氢曲线的变化规律发生变化, 这是由于在40巴氢压下吸氢饱和, 是低温吸氢量较高温吸氢量较大的缘故。

与 Mg_2FeH_6 的结果不同, Mg_2CoH_5 在吸放氢50次后, 贮氢能力没有明显降低, 因此不必象 Mg_2FeH_6 那样在吸放氢四次后, 便要重新压制。

在吸放氢达50次后, 所得样品的体积是未吸氢前压制样品体积的4—5倍。

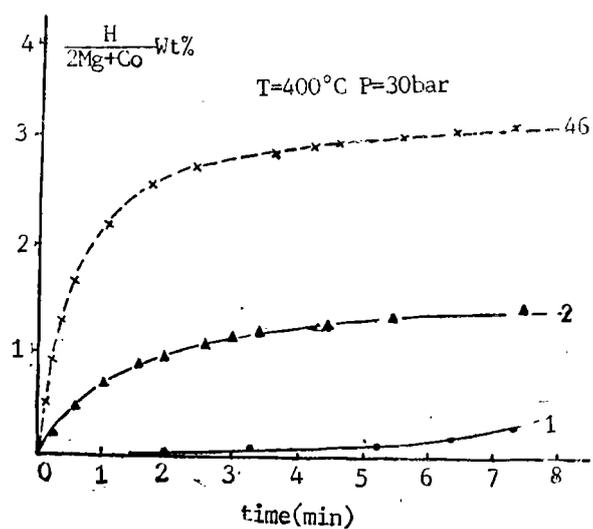


图5 吸氢量与氢化次数的关系

Fig. 5 Relationship between number of hydrogenation and $\frac{H}{2Mg+Co}$ wt% (amount of hydrogen absorption)

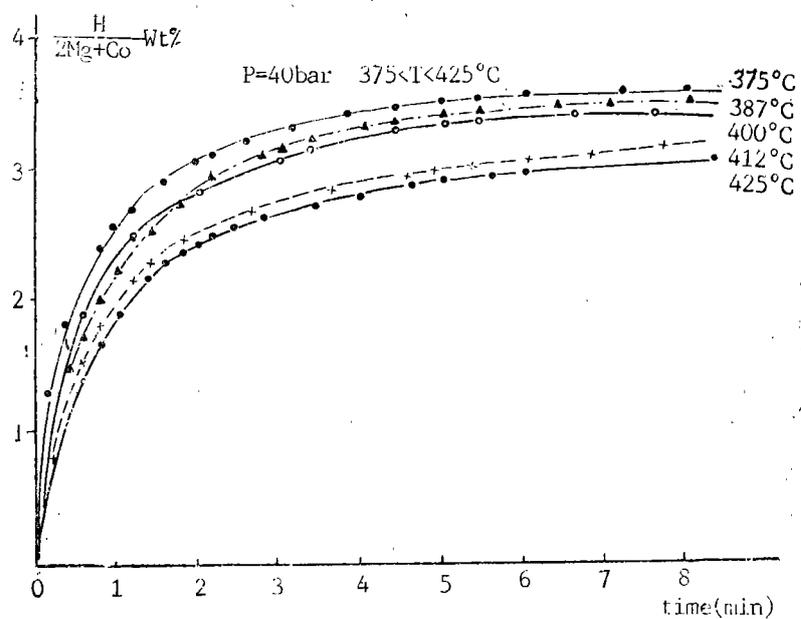


图6 在10巴氢压下吸氢饱和、在1巴下放氢量与温度的关系

Fig. 6 Relationship between amount of hydrogen desorption and temperature, under 1 bar(H_2) after it saturation at 40 bar(H_2)

比表面的测定:

在氢化以前, Mg和Co的混和物(原子比为2:1), 表面积实验值为 $2.57m^2/g$, 随着吸放氢次数的增加, 比表面积增大。在30次吸放氢后, 样品的比表面积达 $4.20m^2/g$, 在50次吸放氢循环后的比表面积为 $4.41m^2/g$, 这可近似地认为是 Mg_2CoH_5 的比表面积。

电导率的测定:

图7给出了六方 Mg_2CoH_5 的电导率与温度的关系。在 $20^\circ C$ 时, 电导率为 $1.86 \times 10^{-2} \Omega^{-1}cm^{-1}$, 当温度升高到 $143^\circ C$, 电导率增加到 $3.70 \times 10^{-2} \Omega^{-1}cm^{-1}$ 。对另一六方样品的测定即曲线b, 在 $20^\circ C$ 时为 $2.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}cm^{-1}$, 在 $132^\circ C$ 时为 $4.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}cm^{-1}$ 。这两个测定结果有所不同的原因是由于样品中所含游离Co有所不同而致。

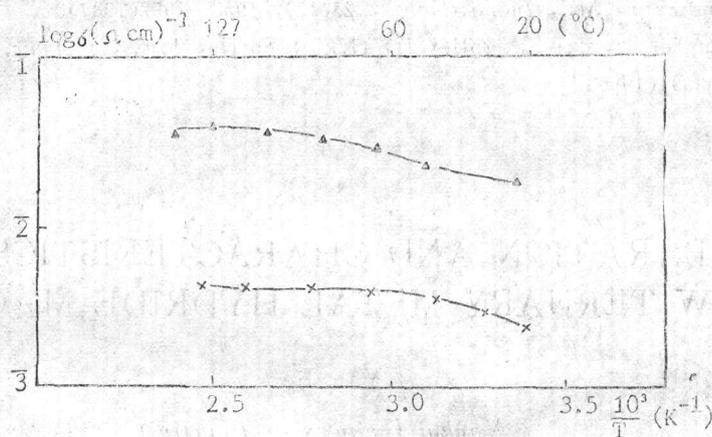


图7 电导率与温度的曲线

Fig. 7 Curves of conductivity versus temperature

从图中看出其活化能是很小的, 这是游离Co在起作用。从电导率的测定结果看出, Mg_2CoH_5 具有非金属的特性。

在氨合成反应中的催化作用:

我们将六方的 Mg_2CoH_5 应用于氨合成中, 发现它具有催化性能。

当空速为 $15000h^{-1}$, 样品量为 $0.9098g$, 堆体积约为 $0.8cm^3$, 总压为 $50kgf/cm^2$, $N_2:H_2$ 体积比为1:1.5时, 在 $414^\circ C$, 出口氨浓度为 0.78% , 反应速度为 $1.80 \times 10^{-3} molNH_3/s \cdot g$ (s代表秒, g表示1克样品); 而当温度为 $430^\circ C$, 出口氨浓度为 1.29% , 反应速率为 $2.0 \times 10^{-3} molNH_3/s \cdot g$ 。由此看出 Mg_2CoH_5 在氨合成反应中具有催化活性, 与 $LaCo_5$ 、 $LaNi_4Co$ 、单质Co相比, 它在合成氨中的催化活性都比前三者大。

结 论

本文所采用的是直接用Mg和Co粉, 加压成型后氢化得到的 M_2CoH_5 这一新的氢化物。它不同于冶金法, 化学合成法制取的贮氢化合物。

从实验结果看出, Mg_2CoH_5 存在有两种晶型, 即四方和六方。从对它的热力学和动力学的研究看出, 在一定的条件下, 也可以做为一种新的贮氢材料使用。

参 考 文 献

- [1] Reilly et, J.J., Wiswall Jr, R.H., *Inorg.Chem.*, 7, 2254(1986).
- [2] Nnmura, K., Akiba, E., Ono, S., *Int.J.Hydrogen Energy*, 6(3), 259—303(1981).
- [3] Akiba, E., Nomurn, K., Ono, S., Suda, S., *Int.J.Hydrogen Energy*, 7(10), 787—791(1982).
- [4] Didsheim, J.J., Zolliker, P., Yvon, K., Fischer, P., Schefer, J., Gubelmann, M., *Inorg.Chem.*, 23(13), 1953—1957(1984).
- [5] Stampfer Jr, J.F., Holley Jr, C.E., Suttle, J.F., *J.Amer.Chem.Soc.*, 82, 3504(1960).

PREPARATION AND CHARACTERISTICS OF A NEW TERNARY METAL HYDRIDE Mg_2CoH_5

Yan Jie

(*Nankai University Tianjin*)

A new ternary metal hydride Mg_2CoH_5 has been synthesised using Mg and Co powder under the conditions of 350–500°C and 15–50 bar hydrogen pressure.

The X-ray powder diffraction shows two kinds of lattice; below 400°C it is tetragonal, $a=4.4862 \text{ \AA}$ $c=6.6154 \text{ \AA}$ and above 425°C, it is hexagonal $a=4.6754 \text{ \AA}$ $c=10.0907 \text{ \AA}$. The rate of hydrogen absorption and desorption of Mg_2CoH_5 has been studied. The dissociation enthalpy of this hydride has been obtained from the isotherm of pressure-composition-temperature.

The characteristics of specific surface, conductivity and catalysis were also determined.

Keywords plateau pressure pressure-composition-temperature isotherms
specific surface conductivity