

溶剂热法合成 Ce-Mg-Ni/C 纳米复合储氢材料

刘卓承^{*1} 郭瑞华^{*1,2} 阮 飞² 胡 锋² 张捷宇¹ 安胜利²

(¹ 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

(² 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

摘要: 首先以葡萄糖为 C 源, 水热法制备了均匀 C 球, 再以乙二醇为溶剂, 先后加入醋酸镍、醋酸镁和氯化铈, 最终制得 Ce-Mg-Ni/C 纳米复合储氢材料。采用 X 射线衍射仪(XRD)分析了溶剂热后复合材料的微观结构, 用扫描电镜(SEM)观察了其形貌。通过自动控制的 Sieverts 设备测试了材料的吸放氢动力学性能。研究表明以均匀 C 球为载体, 预制的 Ce、Mg、Ni 原子比为 2:1:2 及 23:4:7 的复合材料呈现纳米结构。XRD 结果表明, 复合材料中出现明显的 Ce_2MgNi_2 和 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7$ 的峰值, 并伴随有第二相 CeMg_3 和 CeNi_3 出现。通过 P - C - T (pressure-composition-temperature) 测试实验结果显示, $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 和 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 复合材料在 50 °C 下的吸附氢量分别可达到 1.54% 和 1.05%(w/w)。

关键词: Ce-Mg-Ni/C 复合材料; 溶剂热合成; 纳米复合结构; 储氢

中图分类号: TM911.4; TG139.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)12-2284-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.259

Synthesis of Ce-Mg-Ni/C Nano-Composite Hydrogen Storage Materials by Solvent-Thermal Method

LIU Zhuo-Cheng^{*1} GUO Rui-Hua^{*1,2} RUAN Fei² HU Feng² ZHANG Jie-Yu¹ AN Sheng-Li²

(¹ College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(² Institute of materials and metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010, China)

Abstract: The hydrothermal method was taken to preparing uniform C-sphere from glucose as the C source, then using ethylene glycol as the solvent, and nickel acetate, magnesium acetate and cerium chloride were added successively. Finally, the Ce-Mg-Ni/C nano-composite for hydrogen storage was producing. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were employed to analyze the phase composition and morphology of the solvent-thermal synthesis the nano-composites. Hydrogen adsorption-desorption measurements were performed by an automatic controlled Sieverts. SEM analysis indicated that the pre-fabricated composites with atom ratios of 2:1:2 and 23:4:7 presented a nano-scale structure in uniform C-sphere templates. The XRD analysis showed that Ce_2MgNi_2 and $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7$ have been formed as nano-composite with carbon, and the peaks of the second phase CeMg_3 and CeNi_3 were presented in XRD patterns. P - C - T (pressure-composition-temperature) test data revealed that the hydrogen adsorption capacity of $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ and $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ composites reached 1.54% and 1.05%(w/w) at 50 °C, respectively.

Keywords: Ce-Mg-Ni/C composites; solvent-thermal synthesis; nano-composite structure; hydrogen storage

收稿日期: 2019-07-04。收修改稿日期: 2019-10-13。

国家自然科学基金(No.51864040)和内蒙古科技大学创新基金(No.2017QDL-S02)资助项目。

*通信联系人。E-mail: liuzhuo567@126.com, grh7810@163.com

0 引 言

Re-Mg-Ni 合金是目前最接近产业化的金属储氢材料之一^[1],而 Ce 在稀土元素中含量最大,其丰度甚至高于常见的铅元素,且由于其具有特殊的物理与化学性能,可作为诸多功能材料重要的组分^[2-4]。通常制备 Ce-Mg-Ni 合金的方法有真空熔炼或机械合金化,特别是 Mg 基储氢合金。Zhu 等^[5]先以 C 与 Ni 球磨,后与 Mg 氢化燃烧形成复合材料,使得合金的放氢温度降低了 45 K。Yang 等^[6]将石墨 (C) 和 $Mg_{24}Y_3$ 合金与不同质量比的 Ni 粉机械球磨制备复合材料,得到的 $Mg_{24}Y_3-3\%(w/w)C-5\%(w/w)Ni$ 复合材料在 100 °C 条件下,1 min 内可得到 5.47%(w/w) 的吸氢量。但在实际生产过程中难免有稀土或镁超细粉末的挥发富集,甚至形成爆炸。为解决稀土或镁超细粉末挥发的安全瓶颈,化学法制备合金显的尤为重要。另外,对比传统熔炼或球磨法制备的储氢合金,化学法制备储氢材料的成品率高,且工艺条件可控。Lei 等^[7]尝试以溶剂热法制备 Mg_2Ni/C 纳米级复合材料,最终制得了明显的 Mg_2Ni 相。金属/C 复合材料在储氢^[8]和锂电池电催化中^[9]有着重要的应用。金属/C 复合材料主要包括碳纳米管^[10]、碳-气凝胶^[5]、碳冷冻凝胶^[11]、炭黑^[12],而在复合材料中使用的金属主要有 Pt、Pd、Au、Sn、Mg、Co、Ni、Cu 等。为了将金属纳米颗粒沉积在碳基质上,通常使用多元醇还原法^[13-14]。在多元醇的还原过程中,金属离子通过多元醇,如乙二醇(EG)、甘油和聚乙二醇(PEG)还原成金属纳米颗粒。由于 C 在电催化和储氢过程中经常与金属发生反应,因此将这 2 种过程合二为一(即多元醇的辅助溶剂热合成法)制备金属/C 复合材料具有新的应用前景。

本论文研究了溶剂热法制备 Ce-Mg-Ni/C 复合材料的新工艺。为了更好的制备出纳米金属/C 复合材料,先用葡萄糖为 C 源,水热法制备出纳米 C 球,再以乙二醇(EG)为溶剂,加入醋酸镍,调整并得到 Ni/C 装载模板;继续以乙二醇(EG)为溶剂,加入醋酸镁、三氯化铈混合,得到 Ce-Mg-Ni/C 模板;最后在自动控制的 Sieverts 设备烧结,制得所要的复合材料,并对其进行储氢性能测试。形貌观察(SEM)及 X 射线衍射分析(XRD)表面,制备得到了明显的纳米级 $CeMg_3$ 、 $CeNi_3$ 相,并可见目标相 Ce_2MgNi_2 和 $Ce_{23}Mg_4Ni_7$,这对制备合金/碳复合材料新工艺提供可行性依据。

1 实验部分

1.1 样品的制备

1.1.1 C 球制备

称取 8.00 g 葡萄糖置于烧杯中,加入 80 mL 去离子水,玻璃棒搅拌使其全部溶解,再将配制好的葡萄糖溶液在 25 °C 恒温条件下磁力搅拌 40 min,然后将搅拌后的葡萄糖溶液转移至 100 mL 水热反应釜中,最后将真空反应釜在真空干燥箱内 180 °C 下恒温反应 16 h,待其冷却至室温后抽滤。将滤饼清洗后在 50 °C 条件下干燥 6 h,即可得到 C 球模板。

1.1.2 Ni/C 纳米复合材料的制备

先分别称取 3 份 1.0 g 干燥后的 C 球模板分散在 60 mL 纯度为 99.0% 的乙二醇溶剂中,然后分别加入 0.5、1.0、1.5 g 的醋酸镍($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$),在 25 °C 下恒温磁力搅拌 15 h 后移至 100 mL 反应釜内,然后将反应釜放入到真空干燥箱中,180 °C 条件下恒温反应 4 h,反应结束后冷却至室温。经抽滤清洗后,将固体样品置于干燥箱内,50 °C 条件下干燥 5 h,得到 3 组 Ni/C 纳米复合样品,观察每组 Ni/C 复合效果,为下一步制备提供工艺条件。

1.1.3 Ce-Mg-Ni/C 纳米复合材料的制备

在 3 组 Ni/C 样品形貌观察的基础上,选取 2 份 $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 与 C 质量比值为 1 的 Ni/C 纳米复合样品 1.0 g,再次分散至 60 mL 纯度为 99.0% 的乙二醇中。分别在 2 份溶液中加入醋酸镁($C_4H_6O_4Mg \cdot 4H_2O$) 0.215 3 g、氯化铈($CeCl_3$) 0.495 0 g,目的得到 Ce_2MgNi_2/C 纳米复合材料。同样加入醋酸镁 0.246 1 g、氯化铈 1.626 5 g,目的是得到 $Ce_{23}Mg_4Ni_7/C$ 纳米复合材料。接着将两者置于 25 °C 恒温磁力搅拌 24 h 后移至 100 mL 反应釜中,于真空干燥箱中 120 °C 的条件下反应 3 h,之后随炉冷却至室温。抽滤清洗后,样品在干燥箱内 50 °C 条件下干燥 5 h。将干燥后的固体粉末装入自动控制的 Sieverts 设备样品室中烧结。抽真空至 1~2 Pa,充入氦气,升温至 400 °C 保温 1 h 后冷却,得到的纳米级 Ce_2MgNi_2/C 和 $Ce_{23}Mg_4Ni_7/C$ 复合材料。

1.2 性能表征与测试

使用日本 D/max-r B X 射线衍射仪分析了复合材料的相结构,衍射仪功率为 40 kV×150 mA,采用 $Cu K\alpha$ 辐射,波长为 0.154 6 nm,扫描范围为 10°~90°,扫描步长为 0.02°,扫描速度为 10°·min⁻¹。用 Jade6.0 和 Findit2011 软件对材料成分进行相组成

判断。用 JEOL 公司生产的扫描电镜(SEM,JSM-6400) 观察所制备的 C 球、Ni/C 以及 Ce-Mg-Ni/C 的复合材料形貌,加速电压为 20 kV。

采用法国 Setaram-PCTPRO 系统测试了溶剂热法制备的复合材料的氢化性能,氢吸附的 $P-C-T$ 性能。每次测试前,样品经充分活化,等温氢吸附氢压为 3.0 MPa, $P-C-T$ 测试氢压为 0~5.0 MPa,吸附氢温度为 50、200 和 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌表征

2.1.1 C 球的形貌

图 1 为水热法制备的 C 球模板形貌。由图 1(a)可见,所制备的样品呈圆球状,粒径分布均匀,局部可见零散 C 球存在。图 1(b)为局部放大 C 球模板分布图,发现部分 C 球形成局部粘合,表明在加热过程中,局部温度过高,导致 C 球形核和长大过程不完全。然而,C 球具有较好的亲水性,并呈现较强的吸附力,为金属纳米粒子的装载提供有利条件。

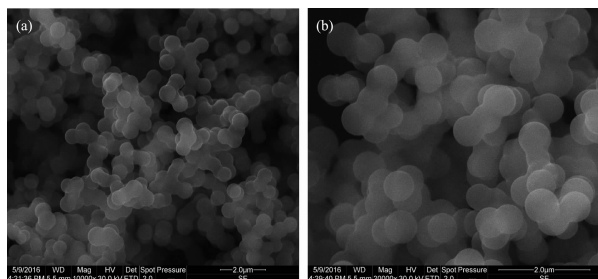


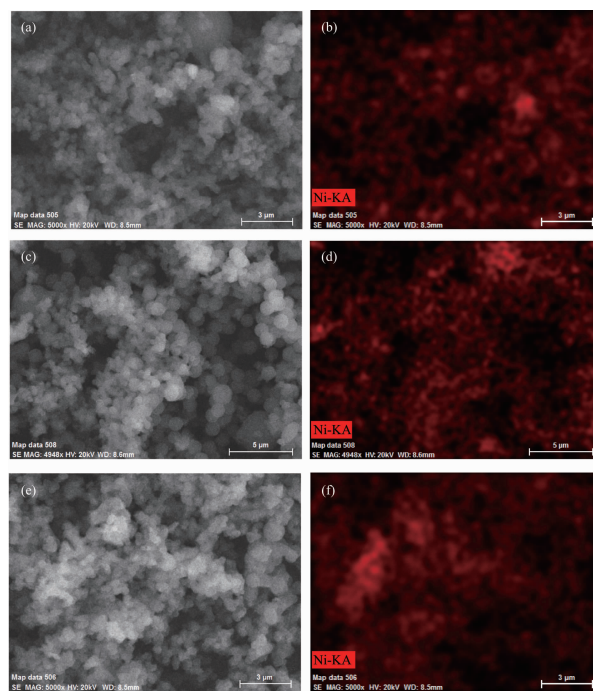
图 1 水热法制备 C 球模板的 SEM 图

Fig.1 SEM images of C sphere prepared by hydrothermal method

2.1.2 Ni/C 复合材料的 SEM 及 XRD 分析

溶剂热强化吸附被认为是制备 C 复合装载纳米材料的重要途径,Zhai 等^[15] 共组装树脂、柠檬酸铁以及聚丙二醇与环氧乙烷的加聚物(F-127)作为 C 源,加入 0.10 g 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为复合 Ni 盐,制备出介孔 Ni/C 复合材料。参照 Ni 盐的添加量,本文探索加入 0.5、1.0、1.5 g 的醋酸镍作为 Ni/C 复合装载量,以观察不同 Ni 添加量的复合效果。图 2 所示为溶剂热法制备的 Ni/C SEM 图以及经面扫描后 Ni 的分布情况。对比图 2(a,c,e)可见,在原均匀 C 球模板的基础上兼有 Ni 的吸附。图 2(a)所示吸附的 Ni 未能使得 C 球粘连情况减弱,且局部可见 C 球长大或减小。图 2(c)复合效果明显较好,分散的 C 球表面有均匀的 Ni 分布,且在图 2(d)的元素分布图中观察到清

晰的颗粒状 Ni 元素吸附。图 2(e)同样也能观察到 C 球的严重粘连,Ni 元素伴随 C 球的粘连团聚而富集在局部,没能达到理想的复合效果。由此可知,1.0 g 的醋酸镍为最佳复合量,故选用 1.0 g 的醋酸镍作为 Ni/C 复合装载量制备 Ce-Mg-Ni/C 复合材料。



(a, b) 0.5 g; (c, d) 1.0 g; (e, f) 1.5 g

图 2 Ni/C 复合材料的 SEM 照片及面扫描图

Fig.2 SEM and surface scan images of Ni/C composite

为更清楚的观察 Ni/C 复合装载效果,将图 2(c)局部放大后观察形貌,如图 3(a)所示,样品可大致分为两类复合类型:第一类 Ni/C 复合为接近 1 μm 的较分散的 C 球;第二类 Ni/C 复合为 50~500 nm 粘连的 C 球。Xu 等^[16]认为金属离子沿 C 球模板径向插入的深度与径向的温度梯度对该过程有着重要的作用。同时,当以乙二醇为溶剂,在 180 $^{\circ}\text{C}$ 溶剂热处理 4 h 的条件下,Ni 离子的径向深入可导致部分 C 球收缩,形成多壳结构。故可以推断第一类 C 球极有可能为均匀的单壳结构,第二类 C 球为多壳结构。这与图 2(b,d,f)中多壳结构的 C 球中 Ni 离子分布强度要明显优于单壳结构相一致。

通过 XRD 分析,可确定复合材料中的基本物相。图 3(b)表明为 Ni/C 复合材料在 10 $^{\circ}$ ~30 $^{\circ}$ 之间较宽的弥散峰为非晶相纳米 C,同时 Ni 标准 CIF 文件(ICSD No.43397)的前 3 强衍射线对应于样品出现的 3 个尖峰。从而可判断样品中存在 C 和 Ni,证明成功制得纳米级 Ni/C 复合保持一致。

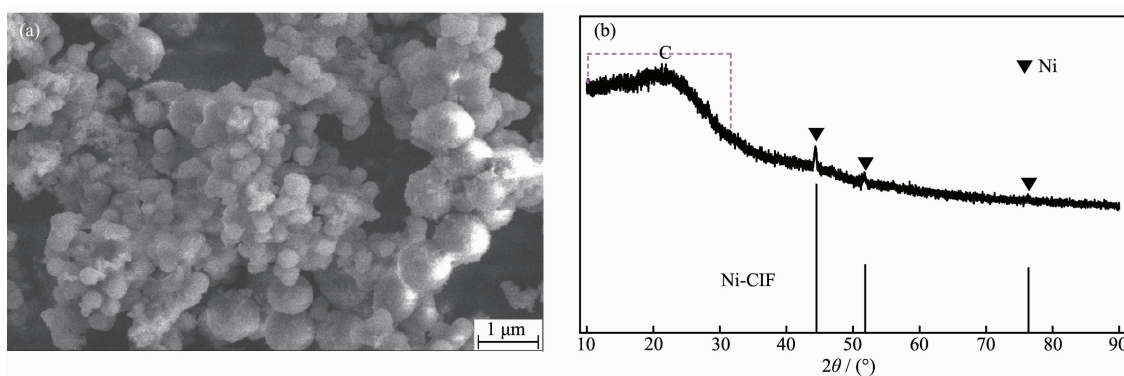


图 3 加入 1.0 g 醋酸镍制备的 Ni/C 复合装载的 SEM 图 (a) 及 XRD 图 (b)

Fig.3 SEM image (a) and XRD pattern (b) of Ni/C composite by adding 1.0 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

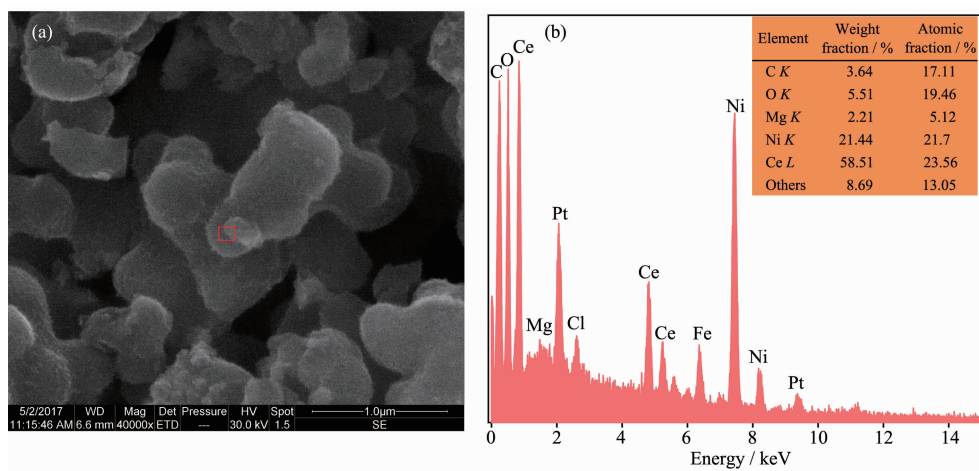
2.1.3 Ce-Mg-Ni/C 复合材料的 SEM 及 XRD 分析

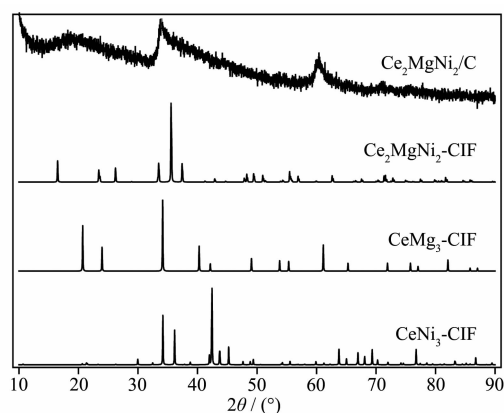
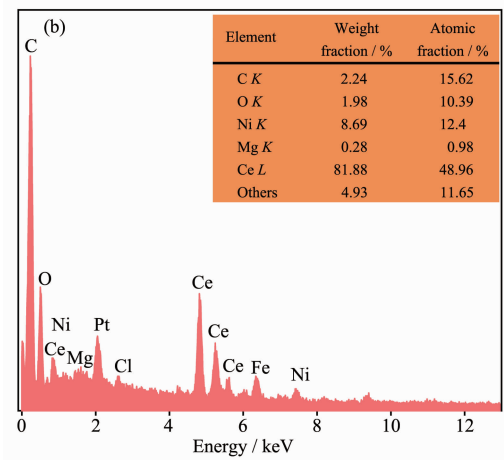
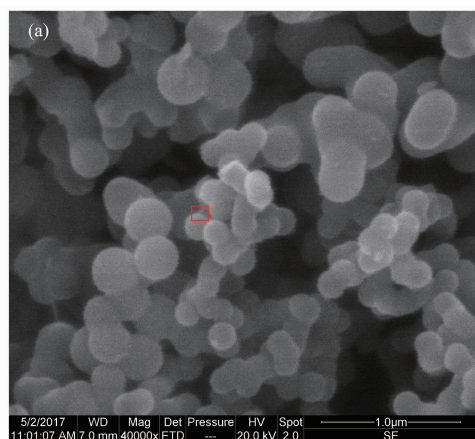
以金属/C 复合材料的制备为基础, Lei 等^[7]以维生素(vitamin C)作为 C 源合成了纳米级的 Mg-Ni/C, 证明了二元合金/C 复合材料制备的可行性。本文得到的 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 复合材料的 SEM 图及点扫描图谱如图 4 所示。图 4(a)表明 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 复合材料仍呈现不规则粘连的 C 球形貌, 局部可见片层状形貌, 初步判断是烧结后 C 球模板发生分解, 留下所要载入的金属离子, 形成类似纳米级的复合材料。由各元素含量分析可知, Ce、Mg 和 Ni 原子均匀分布在形状点表层, 且原子比接近 2:1:2。EDS 图谱中仍可见 C 和 O 的分布(图 4(b)), 表明 C 球分解不充分。忽略材料的氧化过程, 可证实形成了 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 复合材料。

为进一步判断物相, 对得到的 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 复合材料进行 XRD 分析, 图 5 显示在 $32.7^\circ \sim 40.8^\circ$ 范围内的 33.9° 和 $59.2^\circ \sim 62.3^\circ$ 范围内的 60.4° 位置分别出现较宽的特征峰, 对应于 Ce_2MgNi_2 标准 CIF 文件 (ICSD 411012) 在 33.5° 、 35.5° 及 37.4° 的特征峰,

CeMg_3 标准 CIF 文件 (ICSD No.102217) 在 34.1° 和 61.1° 的特征峰, 以及 CeNi_3 标准 CIF 文件 (ICSD No. 152839) 在 34.2° 、 36.1° 及 61.2° 的特征峰。依照制备材料时各元素的成分配比, 可证明在复合材料中出现了 Ce_2MgNi_2 、 CeMg_3 以及 CeNi_3 的特征峰, 而 CeMg_3 和 CeNi_3 合金正是伴随 Ce_2MgNi_2 合金出现的主要第二相, 这也反应了溶剂热法制备三元 Ce_2MgNi_2 合金的可行性。

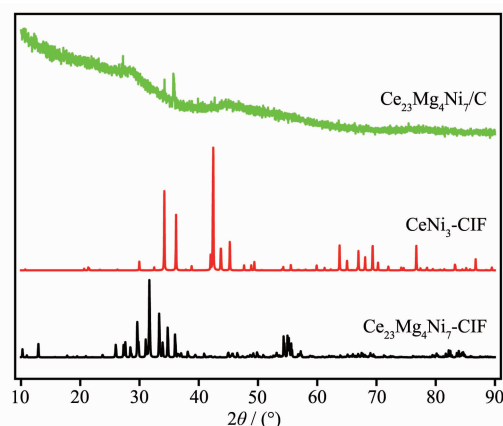
图 6(a)为 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 复合材料的 SEM 图及点扫描图谱。由图可知, 该复合材料仍呈现不规则粘连的 C 球装载形貌, 局部可见均匀分散的第二类球状形貌, 表明 C 球分解不充分, 合金装载效果有限。对图中相似点区域做点扫描分析(图 6(b))可知 Ce、Mg 和 Ni 原子均匀分布在形状点表层, 且原子比偏离 23:4:7, 仍可见 C 和 O 的分布, 这表明 Mg 元素在制备过程中大量损失, 不宜在复合材料中存在, 但存留下来的 Mg 和 Ce 与 Ni 形成合金装载附着在 C 球表面, 形成有限的 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 复合材料。

图 4 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 复合材料的 SEM 图 (a) 及点扫描 EDS 图谱 (b)Fig.4 SEM image (a) and dot scan mapping EDS (b) of $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ composite

图 5 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 复合材料的 XRD 图Fig.5 XRD patterns of $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ composite图 6 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 复合材料的 SEM 图 (a)及点扫描 EDS 图谱 (b)Fig.6 SEM image (a) and dot scan EDS (b) of $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ composite

为进一步判断物相,对得到的 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 复合材料进行 XRD 分析,图 7 显示在 27.2° 出现微小的峰,对应于 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7$ 标准 CIF(ICSD No,1717342) 文件在 27.3° 的特征峰。分别在 34.2° 和 35.7° 出现的

明显峰位则对应于 CeNi_3 标准 CIF 文件 (ICSD No, 152839) 在 34.2° 和 36.1° 处的特征峰,同时 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7$ 在 36° 也出现峰位,所以 35.7° 的峰位可能是 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7$ 并伴随 CeNi_3 相而产生的,在 $40^\circ\sim 50^\circ$ 间的非晶峰也包含 CeNi_3 主强峰。结合本实验预制备复合材料各元素的配比,可间接判断出有 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7$ 相存在。

图 7 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 复合材料的 XRD 图Fig.7 XRD pattern of $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ composite

2.2 吸放氢性能

图 8(a)为经溶剂热法制备的 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 和 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 复合材料在 50°C 下的等温氢化动力学。由 3.0 MPa 氢气压力下的吸附曲线可以看出, 50°C 时 2 种复合材料在 10 s 内吸附氢量已高于 $1.0\%(w/w)\text{ H}_2$,并在 3 h 时间内吸附氢量无较大的改变,且 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 吸附氢量先达到 $1.69\%(w/w)\text{ H}_2$,后又降低至 $1.54\%(w/w)\text{ H}_2$,而 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 吸附能力也可达到 $1.05\%(w/w)\text{ H}_2$ 。显然,这 2 种复合材料具有较好的低温吸附氢能力,且两者的吸附氢活化性能极好。这主要是由于复合材料具有纳米级结构,同时过剩的 C 球可提供有利于氢的吸附的足够空间。为研究复合材料在吸放氢循环过程中的结构稳定性,对复合材料在 300°C 下进行吸放氢循环稳定性测试(图 8(b))。该图表明 2 种复合材料都具有较好的氢化循环稳定性,经 10 次循环后,吸附氢量没有明显下降,且吸附氢量与 50°C 下的相当,这对于熔炼法制备的合金来说是难以实现的。同时复合材料的放氢性能较差,即使在 300°C 下, $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 放氢量约为 $0.24\%(w/w)$,而 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 仅为 $0.13\%(w/w)$,充分反映了复合材料较弱的放氢性能。这一结果很可能是由于 Ce 或 Mg 与氢的结合能力强有关^[7],再者富含 Ce 的合金具有极低的放氢平台,氢的放

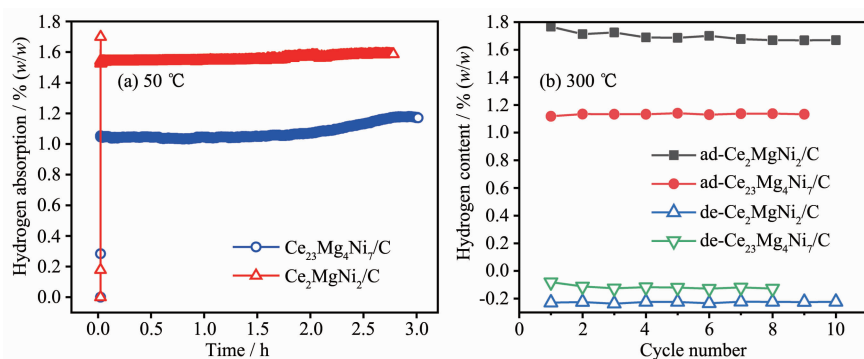


图 8 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 和 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 复合材料(a) 在 50 °C 下的等温氢化动力学; (b) 在 300 °C 下的吸放氢循环稳定性测试

Fig.8 (a) Isothermal hydrogenation kinetic curves of $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ and $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ composite at 50 °C;

(b) Hydrogen adsorption-desorption cycle stability test for $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ and $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ at 300 °C

出需要较为苛刻的低压条件。

为进一步讨论复合材料中有效相的吸附氢作用,图 9 给出了 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 和 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 材料吸附氢后的 XRD 结果。由图可见,复合材料整体呈现较宽的峰,吸附氢后主要生成 $\text{CeH}_{2.73}$ (ICSD No. 44359),并伴随 MgH_2 (ICSD No.26624)的生成,其中 $10^\circ\sim 30^\circ$ 间为纳米 C。由此可认为复合材料在吸附氢循环过程中发生部分可逆分解。上文提到溶剂热法制备的复合材料 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 和 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 中含有的 Ce_2MgNi_2 、 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7$ 、 CeMg_3 及 CeNi_3 相吸附氢,进而吸附氢分解为 $\text{CeH}_{2.73}$ 和 MgH_2 ,这也正是复合材料具有较好的低温吸附氢和较弱的放氢性能的原因。

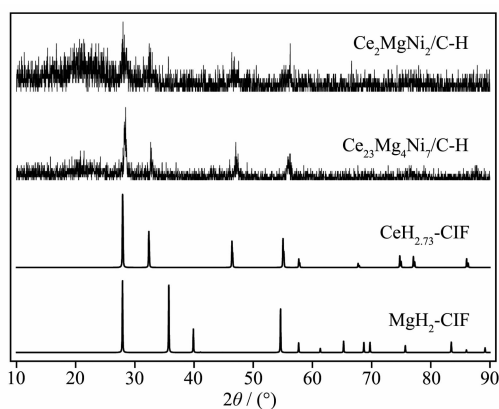


图 9 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 和 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 复合材料吸附 H 后的 XRD 图

Fig.9 XRD patterns of the $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ and $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ after hydrogen adsorption

图 10 为 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 和 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 复合材料在 50 及 200 °C 时的 P - C - T 吸放氢曲线。由图可见,2 种复合材料的 P - C - T 曲线平台不明显,这表明材料

存在多相结构, $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 的氢吸附平台低于 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 。由放氢曲线可知,复合材料在 50 °C 时几乎少有氢气放出。即使温度提高至 200 °C 也无明显放氢,这一结果和熔炼制备的合金吸放氢性能较为吻合^[17],这也进一步显示了 C 复合装载制备合金的有效性。此外,随温度升高,吸附氢平台明显延长,这也表明,温度升高会增加部分氢在复合材料内部扩散的动力,更能达到材料的最大吸附量。

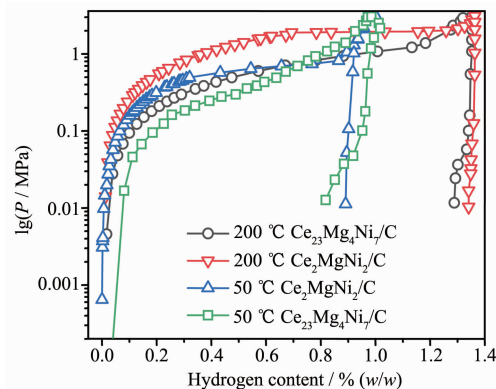


图 10 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 和 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 复合材料在 50 及 200 °C 下的 P - C - T 吸附氢曲线

Fig.10 P - C - T adsorption curves of $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ and $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ composite at 50 and 200 °C

3 结 论

(1) 使用溶剂热法制备了具有 C 复合材料的 Ni/C 复合材料,其中 1.0 g 的均匀 C 球与 1.0 g 的醋酸镍为 Ni/C 复合最佳装载量。

(2) 使用溶剂热强化法制备了具有 C 复合装载的 $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 和 $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7/\text{C}$ 复合材料。微结构表征结果显示, $\text{Ce}_2\text{MgNi}_2/\text{C}$ 形成了具有类似纳米结构的 C 装载 Ce_2MgNi_2 的复合材料,并伴随 CeNi_3 和

CeMg₃ 第二相; 而 Ce₂₃Mg₄Ni₇/C 形成有限的 C 装载 Ce₂₃Mg₄Ni₇ 复合材料。

(3) 通过对 2 组复合材料吸放氢性能测试发现: Ce₂MgNi₂/C 和 Ce₂₃Mg₄Ni₇/C 复合材料均具有极好的吸附氢动力学性能, 且两者在 50 °C 下的吸附氢量可分别达到 1.54%(w/w) H₂ 和 1.05%(w/w) H₂; *P-C-T* 结果显示, 复合材料具有较高的吸附氢平台, 遗憾的是两者放氢性能不明显, 侧面反映出溶剂热法制备 Ce-Mg-Ni 三元合金的有限性。。

参考文献:

- [1] Zhang H W, Zheng X Y, Tian X, et al. *Prog. Mater Sci.*, **2017**,**27**(1):50-57
- [2] TANG Zheng-Yao(汤争耀), ZHOU Wan-Hai(周万海), ZHU Ding(朱丁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(10):1881-1888
- [3] JIANG Wan-Ting(姜婉婷), LUO Yong-Chun(罗永春), ZHAO Lei(赵磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(10):1817-1825
- [4] Yong H, Guo S H, Yuan Z M, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**,**44**(31):16765-16776
- [5] Zhu Y F, Liu Z B, Yang Y, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**,**35**(12):6350-6355
- [6] Yang T, Wang P, Li Q, et al. *Energy*, **2018**,**165**:709-719
- [7] Lei C M, Su C J, Liao J A, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**(18):13849-13854
- [8] Pandey S K, Singh R K, Srivastava O N. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**(23):9379-9384
- [9] Yang T, Liu Y A, Yang D X, et al. *Energy Storage Mater.*, **2019**,**17**:374-384
- [10] Hou X J, Hu R, Zhang T B, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**(36):16168-16176
- [11] Elezovi N R, Babi B M, Krstaji N V, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**,**32**(12):1991-1998
- [12] Jiang L, Hsu A, Chu D, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, **35**(1):365-372
- [13] Hegde M S, Larcher D, Dupont L, et al. *Solid State Ionics*, **1996**,**93**(1):33-50
- [14] Sasikala R, Sudarsan V, Sudakar C, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**,**33**(19):4966-4973
- [15] Zhai Y P, Dou Y Q, Liu X X, et al. *Carbon*, **2011**,**49**(2):545-555
- [16] Xu P F, Yu R B, Ren H, et al. *Chem. Sci.*, **2014**,**5**(11):4221-4226
- [17] Liu Z C, Ruan F, Li Y M, et al. *Intermetallics*, **2019**,**105**:79-91