

青年园地

# 基于热力学和动力学计算的 Mg-Ni-RE (La, Nd, Ce, Y)-H 多元系设计及应用

罗 群<sup>1</sup>, 周国治<sup>1</sup>, 陈双林<sup>1</sup>, 李 谦<sup>1,2</sup>, 张捷宇<sup>1</sup>

(1. 上海大学, 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200072)

(2. 上海大学, 材料基因组工程研究院, 上海 200444)

**摘 要:** 稀土因性质活泼被以单质或者中间合金的方式添加到镁基储氢合金中形成稀土-镁基体系储氢合金, 该合金由于具有优良的储氢性能而备受关注。但是目前缺少多元系稀土-镁基合金相图的指导, 难免在设计材料配方时出现盲区, 继而陷入“炒菜”式的摸索之中, 缺乏针对性。储氢材料的吸放氢反应动力学研究, 目前绝大多数的实验反复测定恒温条件下的反应分数与时间的关系上, 很少研究各种因数, 诸如温度、气相分压、颗粒大小等对反应速率的影响, 更谈不上颗粒分布、变温变速等对反应速率的影响。基于热力学和动力学计算, 研究了 Mg-Ni-RE (La, Nd, Ce, Y)-H 多元系, 通过引入氢组元对比说明清楚相关储氢合金与金属氢化物的热力学稳定性的差别, 利用 CALPHAD 技术预报多元系的压力-组成-温度 (PCT) 曲线, 结合原位高温 XRD 和高分辨透射电镜 (HR-TEM) 结果, 阐释了储氢合金吸放氢的热力学机制。同时, 通过研究恒温和变温条件下氢化还原反应动力学模型, 将吸放氢反应分数表达为温度、压力、颗粒大小、颗粒形貌等因素的函数, 不但简化了计算, 而且还便于从理论上对各种物理量进行讨论。引进了一个“特征时间”的新概念, 它将在储氢材料的研究中发挥重要的作用。

**关键词:** 稀土-镁基合金; Mg-Ni-RE (La, Nd, Ce, Y)-H; 热力学; 动力学; 材料设计

**中图分类号:** TG142.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)01-0049-09

## Material Design of Mg-Ni-RE (La, Nd, Ce, Y)-H System Based on Thermodynamics and Kinetics Calculation

LUO Qun<sup>1</sup>, CHOU Kuochih<sup>1</sup>, CHEN Shuanglin<sup>1</sup>, LI Qian<sup>1,2</sup>, ZHANG Jieyue<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Special Steels, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Institute of Genomic Material, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Rare earth (RE) elements have been added into Mg-based hydrogen storage alloys to form Mg-based RE-Mg hydrogen storage alloys due to their active properties. These alloys have attracted extensive attention owing to their good hydrogen storage performance. However, because of the lack of the guidance by phase diagrams in the RE-Mg system, the material design is aimlessly and would fall into a “cooking” exploration. For the study of hydriding and dehydriding kinetics, the current experimental measurement mainly repeated on determining the relationship between reaction fraction and time at isothermal condition. Few research focused on the effect of temperature, pressure, particle size... on the reaction rate, much less the particle size distribution, heating rate and other factors. This work investigates the Mg-Ni-RE (La, Nd, Ce, Y)-H quaternary system based on the thermodynamic and kinetic calculations. The calculation based on thermodynamic database reveals the thermodynamic stability of hydrogen storage alloys and hydrides. The Pressure-Composition-Temperature (PCT) curves are predicted through CALPHAD method. The thermodynamic calculation and experimental results of in situ X-ray diffraction (XRD) and high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) indicate the thermodynamic mechanism of hydriding and dehydriding. Meanwhile, the isothermal and non-isothermal hydriding/dehydriding kinetics

are investigated and the reacted fraction is expressed as a function of temperature, pressure, particle size, particle morphology etc. This method not only simplifies the calculation, but also makes the physical quantities easy to discuss theoretically. A new concept “characteristic time” is introduced, which will act an important role in the research of hydrogen storage materials.

**Key words:** rare-earth magnesium alloys; Mg-Ni-RE (La, Nd, Ce, Y)-H; thermodynamics; kinetics; material design

收稿日期: 2015-07-15

基金项目: 国家优秀青年科学基金项目(51222402); 上海市教育委员会和上海市教育发展基金会“曙光计划”资助(13SG39)

第一作者: 罗群, 女, 1987年生, 博士

通讯作者: 李谦, 男, 1975年生, 教授, 博士生导师, Email: shulqian@shu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.01.07

## 1 前言

Mg 元素是地球上储量最丰富的元素之一,在地壳表层金属矿资源含量为 2.3%,位居常用金属的第 4 位。我国镁资源总储量占世界的 22.5%,居世界第一。镁合金具有重量轻、密度小、强度高、刚性好、压铸性能好、降低噪音、电磁屏蔽性和减震性好、可循环利用等特性,是迄今在工业中应用的最轻的金属结构材料<sup>[1]</sup>。另一方面, Mg 原子的特殊原子结构决定了其更多的功能特性,  $\text{MgH}_2$  的储氢量可达 7.6% (质量分数,下同),为储氢合金中吸放氢容量最大的; Mg 具有较低的电极电位,意味着 Mg 具有较大的比容量,这些与能源相关的特质,在新能源技术与应用日益重要的今天,预示着 Mg 将在能源材料领域有着十分重要的现实意义和战略意义<sup>[2]</sup>。

尽管纯 Mg 作为储氢材料具有显著优点(密度小,储氢容量高,价格低廉,储量丰富),但是 Mg 基储氢合金也存在一些问题:生成的氢化物过于稳定,吸放氢温度高,速度慢,吸放氢循环稳定性差,合金电极在碱液中的耐腐蚀性差,循环寿命低,这些缺点限制了它的实际应用,国内外研究者们采用一系列的方法来克服上述缺点,采用新方法或者特种工艺,掺杂催化元素、组元替代、复合化、纳米化、非晶化、多元化、添加催化剂、热处理、表面处理及制备储氢合金薄膜<sup>[3-7]</sup>。

元素取代法一直为众多学者所采用,并且往往同时添加多种组元达到储氢合金的改性效果。稀土因性质活泼被以单质或者中间合金的方式添加到镁基储氢合金中形成稀土-镁基体系储氢合金,该合金由于具有优良的储氢性能而备受关注<sup>[8-10]</sup>。但是目前缺少多元系稀土-镁基合金相图的指导,难免在设计材料配方时出现盲区,继而陷入“炒菜”式的摸索之中,缺乏针对性。事实上,相图研究在储氢合金开发中同样占有极为重要的地位,从一个简单的估算就可以看出其中的问题:75 个元素可以构成 2 775 个二元系,6 万多个三元系,近 100 万个四元系。而生产实际所遇到的恰恰都是多元体系,这样庞大的天文数字,是根本不可能完全用实验解决的,有效的办法就是在有限的实验基础上从理论上去估算。

“热力学”和“动力学”是冶金和材料研究领域两个重要的研究课题。“热力学”研究冶金和材料过程的可行性,“动力学”则是研究这个过程的速度。过程的可行性当然是首先需要考虑的,也只有在明确是可行的前提下,谈论速度才有意义。而一旦“可行性”的问题解决以后,大量的工作就在控制过程的速度上。

遗憾的是,储氢材料吸放氢反应动力学这样一个重要课题的研究,在国际上长期以来一直处于停滞状态,具体表现在:“实验新意不多,理论进展缓慢”<sup>[11]</sup>。目前绝大多数的实验反复重复着测定恒温条件下的反应分数与时间的关系上。很少研究各种因数,诸如温度、气相分压、颗粒大小等对反应速率的影响,更谈不上颗粒分布、变温变速等对速率的影响。实验是理论发展的基础和动力,实验的匮乏,必然影响到理论的发展。长期以来没有研究出一个有效的理论公式来描述上述提到的诸因数对反应速率的影响,即使一个简单的恒温下的反应分数与时间的关系,绝大部分论文还是引用着“Parabolic Law”、“Jander Equation”、“Ginstling-Brounshtein Model”和“Sharp Method”这些半个世纪前就提出的方法。

本文基于热力学和动力学计算,利用 CALPHAD 技术预报 Mg-Ni-RE (La, Nd, Ce, Y)-H 多元系的压力-组成-温度 (PCT) 曲线,结合原位高温 XRD 和高分辨透射电镜 (HR-TEM) 手段,研究储氢合金吸放氢的热力学机制。同时,通过研究恒温 and 变温条件下氢化还原反应动力学模型,拟将吸放氢反应分数表达为温度、压力、颗粒大小、颗粒形貌等因素的函数,并从理论上对各种物理量进行讨论。

## 2 Mg-Ni-RE (La, Nd, Ce, Y)-H 的热力学

### 2.1 Mg-Ni-RE (La, Nd, Ce, Y) 的热力学优化及验证

Mg-Ni-RE 体系含有 Mg-Ni、Ni-RE、Mg-RE 3 个子二元系。对于 Mg-Ni 体系,已有多位学者对其进行热力学优化<sup>[12-13]</sup>,其中 Jacobs 等<sup>[12]</sup>计算的相边界、 $\text{Mg}_2\text{Ni}$  和  $\text{MgNi}_2$  的热容值与实验值吻合较好。因此,被本课题组的数据库中引用。对于 RE-Ni 体系存在一些结构相似的金属间化合物相,如  $\text{CaCu}_5$  型的  $\text{RENi}_5$ 、 $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型的  $\text{RE}_2\text{Ni}_7$ 、 $\text{MgCu}_2$  型的  $\text{RENi}_2$ 、 $\text{PuNi}_3$  型的  $\text{RENi}_3$  等等。RE-Ni 金属间化合物的溶解度范围小,通常被看做定化学计量比的化合物。Du 等<sup>[14-15]</sup>对 Ce-Ni、Y-Ni 体系的热力学描述被本工作引用。Xiong 等<sup>[16]</sup>基于第一性原理的计算结果更新了 Ce-Ni 体系的热力学描述,但由于 Du 等<sup>[14]</sup>的描述中将  $\text{CeNi}_5$  和  $\text{CeNi}_2$  处理为定化学计量比化合物,更为简便,所以本文仍采用 Du 等<sup>[14]</sup>的数据。由于 Huang 等<sup>[17]</sup>计算的  $\text{NdNi}_5$  在 298 K 的生成焐值高于 Guo 和 Kleppa<sup>[18]</sup>的测定值,所以,本工作着重优化了  $\text{NdNi}_5$  的生成焐值并修正 Nd-Ni 体系的热力学数据库。对于 La-Ni 体系,目前的热力学优化工作<sup>[19-21]</sup>都没有考虑  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  这一重要的储氢相。因此,作者课题组实验测定  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  的稳定存在温度范围,考虑  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  的溶解度有限,采用定化学计量比模型描述该相的吉布斯自由

能, 重新优化了 La-Ni 体系相图<sup>[22]</sup>。

Mg-Ni-RE 三元系存在一些相似结构的三元化合物,  $\text{REMg}_2\text{Ni}_9$ <sup>[23]</sup>、 $\text{REMgNi}_4$ <sup>[24-25]</sup>、 $\text{REMg}_2\text{Ni}_9$ <sup>[9]</sup>、 $\text{RE}_2\text{MgNi}_2$ <sup>[26]</sup>, 但具体体系中也存在区别。 $\text{LaNi}_3$ 、 $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$  和  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  均为  $\text{PuNi}_3$  结构,  $R\bar{3}m$  空间群。De Negri 等<sup>[27]</sup>证明  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$  和  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  实际上是 Mg 在  $\text{LaNi}_3$  中的固溶, 为  $(\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Ni}_3$  相。 $\text{LaNi}_2$  被证实为二元亚稳相, 但固溶 Mg 之后可以稳定存在。 $(\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Ni}_2$  中 Mg 的固溶范围是  $0 < x < 0.67$ <sup>[27]</sup>。 $\text{REMg}_2\text{Ni}$  为  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  型结构<sup>[28]</sup>, 但在作者课题组实验测定的 Mg-Ni-Ce 和 Mg-Ni-Y 体系时却没有发现

该相能够稳定存在。

De Negri 等<sup>[27, 29]</sup>测定 Mg-Ni-La 体系 773 K 全浓度范围的相图。Zhang 等<sup>[30]</sup>优化了 Mg-Ni-La 体系的热力学数据库, 并通过热力学分析 Mg-Ni-La 合金非晶形成能力。在引入  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  相后, 课题组重新优化了该体系的富 Mg-Ni 侧的热力学相图<sup>[31-32]</sup>, 并通过实验验证了计算相图的准确性。计算的 773、973 和 1 173 K 下 Mg-Ni-La 体系等温截面相图与实验数据的对比如图 1。在相图的指导下, 通过微波合成工艺成功制备  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 、 $\text{LaMg}_{12}$  和  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  合金<sup>[33]</sup>。

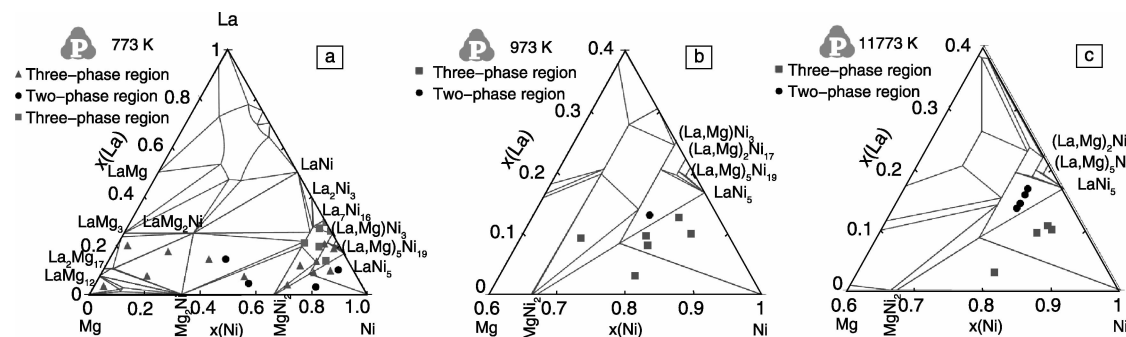


图 1 Mg-Ni-La 体系计算相图: (a) 773 K 富 Mg-Ni 侧, (b) 973 K 富 Ni 角, (c) 1 173 K 富 Ni 角

Fig. 1 The calculated phase diagram of Mg-Ni-La system: (a) the Mg-Ni rich side at 773 K, (b) the Ni rich corner at 973 K and (c) the Ni rich corner at 1 173 K

Zhou 等实验测定了 Mg-Ni-Nd<sup>[34]</sup> 和 Mg-Ni-Ce<sup>[35]</sup> 体系富 Ni 角在 673 和 1 173 K 下的等温截面相图, 但是富 Mg 角的相关系却尚不清楚。作者课题组在计算相图的基础上结合实验测定的方法, 建立了 Mg-Ni-Nd 体系热力学数据库, 发现在富 Mg 角存在一种新的三元化合物  $\text{Nd}_4\text{Mg}_{80}\text{Ni}_8$ , 并通过同步辐射的方法解析其晶体结构。计算的 Mg-Ni-Nd 体系 673 K 等温截面相图和实验数据的对比如图 2。

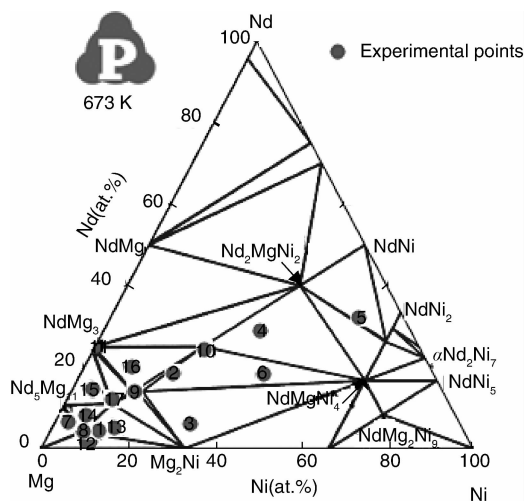


图 2 计算的 Nd-Mg-Ni 体系 673 K 等温截面相图

Fig. 2 The isothermal section of Nd-Mg-Ni system at 673 K

Yao 等<sup>[36]</sup>实验测定 Mg-Ni-Y 体系 Ni > 50% (原子百分数) 范围 673 K 等温截面相图。Mezbahul-Islam 和 Medraj<sup>[37]</sup>评估该体系全浓度范围的热力学相图, 但是却没有考虑 LPSO 和  $\text{Y}_2\text{MgNi}_2$  相。作者课题组实验测定了 Mg-Ni-Y 体系富 Mg-Ni 侧的相平衡, 确定 3 种结构的 LPSO 相 (18 R、14 H 和 10 H) 之间的相转变关系, 并优化得到该体系自洽的热力学数据库。在评估 Ce-Mg-Ni 体系时, 本课题组通过实验观察到  $\text{Ce}_{23}\text{Mg}_4\text{Ni}_7$  在富 Mg 角稳定存在, 然后根据实验测定的相平衡优化该体系的热力学相图数据库。

## 2.2 Mg-Ni-RE (La, Nd, Ce, Y)-H 的热力学优化及验证

Mg-Ni-RE-H 四元系包括 3 种重要的含氢体系: Mg-Ni-H、RE-Ni-H 和 RE-Mg-H。Zeng 等<sup>[38]</sup>曾报道 Mg-Ni-H 体系的热力学数据库。但由于 Mg-H 体系 Liquid 相的热力学参数与 Palumbo 等<sup>[39]</sup>的数据不统一, 且  $\text{Mg}_2\text{Ni} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{NiH}_4$  的平衡分压与实验值存在误差, 所以作者课题组修正了 Mg-Ni-H 体系的热力学数据库, 计算得到 0.328 MPa 下  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ -H 的垂直截面相图如图 3, 预测的  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  在不同温度下的 PCT 曲线与实验的对比如图 4。RE-Ni-H 体系中含有一个重要的储氢合金  $\text{RENi}_5$ , 除了 Ce 只检测到  $\text{RENi}_5\text{H}_6$  外, 都存在两种氢化物相  $\text{RENi}_5\text{H}_3$  和  $\text{RENi}_5\text{H}_6$ <sup>[40]</sup>。作者课题组通过 HP-DSC 测定  $\text{LaNi}_5$  和  $\text{NdNi}_5$  在不同氢压下的吸放氢温度, 结合文献报道的实验数据, 优化 RE-Ni-H 体系的热力学参数<sup>[22]</sup>。计算的不

同氢压下  $\text{LaNi}_5\text{-H}$  的垂直截面相图如图 5。 $\text{RE-Mg-H}$  体系

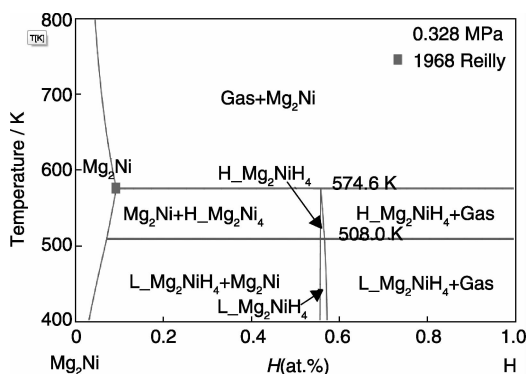


图 3 计算的 0.328 MPa 时  $\text{Mg}_2\text{Ni-H}$  的垂直截面相图

Fig. 3 The calculated isopleth section of  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  to  $\text{H}$  under 0.328 MPa

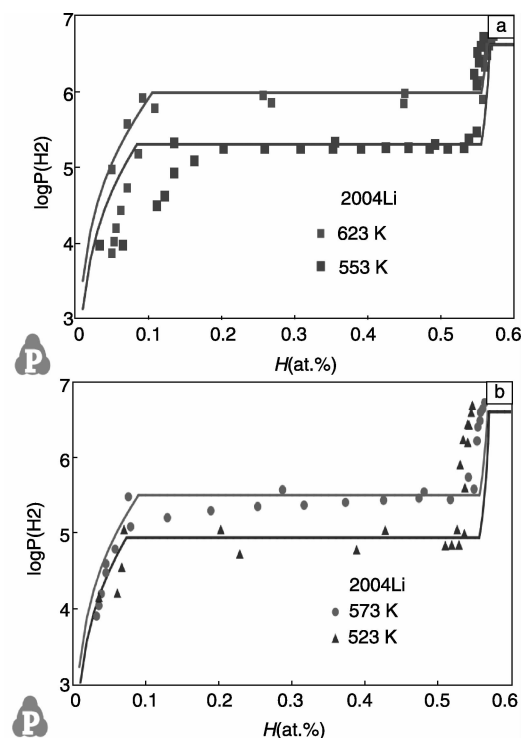


图 4 预测的  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  在 523 ~ 623 K 时的 PCT 曲线

Fig. 4 The predicted PCT curves of  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  at 523 ~ 623 K

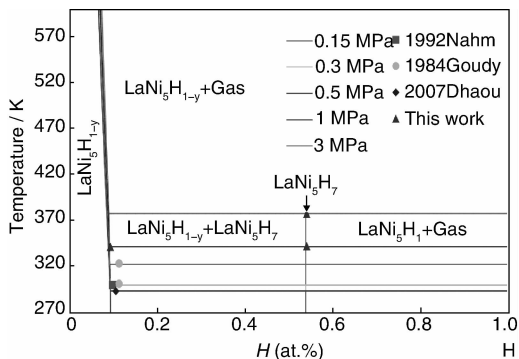


图 5 计算的不同氢压下  $\text{LaNi}_5\text{-H}$  的垂直截面相图

Fig. 5 The calculated isopleth section of  $\text{LaNi}_5$  to  $\text{H}$

不存在三元氢化物, 所以直接采用  $\text{RE-H}$ 、 $\text{Mg-H}$  和  $\text{RE-Mg}$  二元的数据外推得到。

在获得  $\text{Mg-Ni-RE}$ 、 $\text{Mg-Ni-H}$ 、 $\text{RE-Ni-H}$  和  $\text{Mg-RE-H}$  体系热力学数据的基础上, 考虑  $\text{REMg}_2\text{Ni}_4$  和  $\text{REMg}_2\text{Ni}_9$  的氢化物  $\text{REMg}_2\text{Ni}_4\text{H}_4$  [41] 和  $\text{REMg}_2\text{Ni}_9\text{H}_{12}$  [42] 后, 就得到  $\text{Mg-Ni-RE-H}$  体系的热力学数据库。图 6 给出了  $\text{Mg-Ni-La-H}$  体系的构架图和氢化物的分布位置。根据热力学数据, 就可以预测四元系富  $\text{Mg-Ni}$  侧任何一个合金成分的最高储氢容量和 PCT 曲线。图 7 为预测的  $\text{Nd}_4\text{Mg}_{88}\text{Ni}_8$  合金在 573 K 下的 PCT 曲线和实验数据的对比, 计算储氢容量为 5.22% (质量分数), 实际储氢容量为 4.94% (质量分数)。

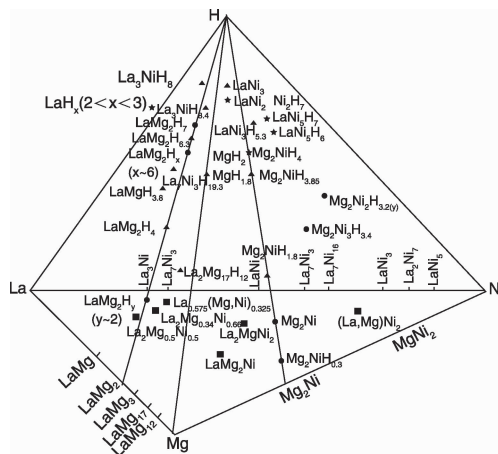


图 6  $\text{Mg-Ni-La-H}$  体系中氢化物分布图

Fig. 6 The distribution of hydrides in the  $\text{Mg-Ni-La-H}$  system

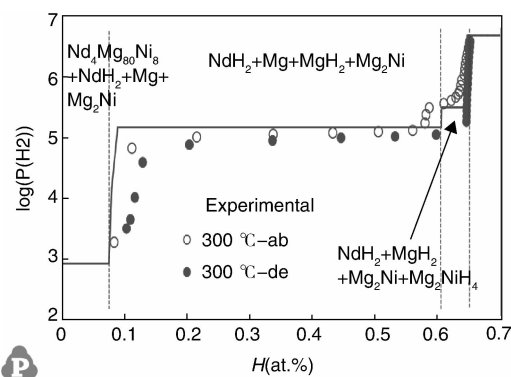


图 7  $\text{Nd}_4\text{Mg}_{88}\text{Ni}_8$  合金在 573 K 下计算的 PCT 曲线与实验值的对比

Fig. 7 The calculated PCT curves of  $\text{Nd}_4\text{Mg}_{88}\text{Ni}_8$  at 573 K compared with experimental data

### 3 $\text{Mg-Ni-RE}$ ( $\text{La}$ , $\text{Nd}$ , $\text{Ce}$ , $\text{Y}$ )- $\text{H}$ 的动力学

#### 3.1 动力学理论模型

根据  $\text{Mg-Ni-RE-H}$  体系的热力学相图可以得到储氢合金的热力学性质, 如储氢容量和氢分压等信息。但是储氢合金是否可以应用, 还需要考虑其吸氢速率和温度

等因素。简单来说, 动力学主要研究的是反应分数和时间之间的关系, 而这个关系通常收多种因素的影响如温度、压力、反应物形貌、尺寸等等。实验研究这些因素的影响不仅耗时而且成本昂贵。为了缩短时间和减少实验成本, 早期的研究者们提出不同的动力学模型, 如 Jander 模型<sup>[43]</sup>、Ginstling-Brounshtein 方程<sup>[44]</sup>和 Jost-Host-Price 模型<sup>[45]</sup>等。然而这些方法的主要精力在确定反应的控速环节上, 忽略各种不同因素对反应速率的影响, 并且其中包含的未知常数项不能表达为各种物理量的显函数, 也不具有物理意义。

针对上述问题, 本课题组提出基于真实物理图景的新模型——Chou 模型<sup>[46]</sup>。该模型自 2005 年首次提出至今, 经历不断补充和完善, 形成一系列可以描述各种不同控速环节、温度、压力、颗粒尺寸、形状等因素对气固相反应动力学影响的理论。模型的发展历程大致可以分为以下几个阶段:

### 3.1.1 模型原型的提出<sup>[47]</sup>

以合金粉末的吸放氢为研究对象, 以氢气气氛下的球形颗粒为原型, 当 H 原子在氢化物中的扩散为控速步骤时, 推导出反应分数和时间关系的表达式, 可以精确反应温度  $T$  和压力  $P$  对反应分数的影响。当表示温度对反应分数的影响时, 方程为式(1):

$$\xi = 1 - \left( 1 - (1 - \phi)^{1/3} \right) \sqrt{\frac{t}{t_{\xi=\phi}}} \exp\left( -\frac{\Delta E}{2R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right) \quad (1)$$

当表示压力对反应分数的影响时, 方程为式(2):

$$\xi = 1 - \left( 1 - (1 - \phi)^{1/3} \right) \sqrt{\frac{t}{t_{\xi=\phi}}} \left( \frac{\frac{K}{C_H^\beta} \sqrt{P_{H_2}} - 1}{\frac{K}{C_H^\beta} \sqrt{P_{H_2}} - 1} \right) \quad (2)$$

其中,  $\phi$  为反应过程中的某一程度,  $\Delta E$  为活化能,  $t_{\xi=\phi}$  为  $\xi = \phi$  时的反应时间。

### 3.1.2 考虑不同控速环节<sup>[46]</sup>

将吸氢或放氢过程细化为 7 个连续的环节: 氢气从气相转移到金属颗粒表面; 氢气扩散通过气/固边界层; 氢气分子表面渗透到固相表面; 氢气分子分解为氢原子并化学吸附在固相表面; 氢原子的表面渗透; 氢原子扩散通过氢化物层至氢化物/金属界面; 金属与氢原子化学反应生成氢化物。由于第一和第二个步骤通常迅速完成, 针对后 5 个控速步骤分别推导出反应分数和时间的函数。明确的表示出温度  $T$ 、压力  $P$  和颗粒尺寸  $R_0$  的影响, 并提出一个新的概念——特征时间, 可以衡量反应速率的快慢。模型的一种简单表现形式, 当扩散为控速环节时为式(3):

$$\xi = 1 - \left( 1 - \sqrt{\frac{t}{t_{c(d)}}} \right)^3 \quad (3)$$

当表面渗透为控速环节时为式(4):

$$\xi = 1 - \left( 1 - \frac{t}{t_{c(sp)}} \right)^3 \quad (4)$$

其中, 特征时间  $t_c$  又可以显化为温度  $T$ 、压力  $P$  和颗粒尺寸  $R_0$  的函数如式(5) 和(6):

$$t_{c(d)} = \frac{R_0^2 v_m}{2D_H^0 K_{pa}^{0.5} K_{ca}^{0.5} K_{sp}^0 (\sqrt{P_{H_2}} - \sqrt{P_{H_2}^{eq}}) \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)} \quad (5)$$

$$t_{c(sp)} = \frac{R_0^2 v_m}{K_{pa}^{0.5} K_{ca}^{0.5} K_{sp}^0 (\sqrt{P_{H_2}} - \sqrt{P_{H_2}^{eq}}) \exp\left(-\frac{\Delta E}{2RT}\right)} \quad (6)$$

### 3.1.3 非等温动力学<sup>[48-49]</sup>

实际应用中温度通常并不是恒定不变的, 当体系的温度从  $T_0$  升至另一温度  $T$  时, 推导出反应分数与温度之间的关系, 对于球形样品见式(7):

$$\xi = 1 - \left[ 1 - \sqrt{\frac{2D_0 k_0 (\sqrt{P} - \sqrt{P_{eq}}) \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) (T - T_0)}{v_m R_0^2 \eta}} \right]^3 \quad (7)$$

对于平板型样品见式(8):

$$\xi = \sqrt{\frac{D_0^0 k_0 (\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^{eq}}) (T - T_0)}{v_m h_0^2 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \eta}} \quad (8)$$

### 3.1.4 不同样品形状<sup>[50]</sup>

样品往往具有不同的形状, 而都用球形模型处理的话将导致较大的误差。因此, 作者团队针对这一问题, 抽象出不同的物理模型, 推导出更为精确的方程来描述如棒状、长方体和球形样品的气固相动力学规律。当形状为棒状时, 反应分数与时间的关系见式(9):

$$\xi = 1 - \frac{(R_0 - x_2)^2 (h_0 - 2x_1)}{R_0^2 h_0} \quad (9)$$

其中长度方向形成的氢化物厚度  $x_1$  和径向形成的氢化物厚度  $x_2$  满足式(10) 和式(11):

$$x_1 = \sqrt{\frac{2D_H^0 k_0 (\sqrt{P_{H_2}} - \sqrt{P_{H_2}^{eq}}) t}{v_m \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)}} \quad (10)$$

$$\left( 1 - \frac{x_2}{R_0} \right)^2 \ln \left( 1 - \frac{x_2}{R_0} \right)^2 + \left( 1 - \left( 1 - \frac{x_2}{R_0} \right)^2 \right) = \frac{4D_H^0 k_0 (\sqrt{P_{H_2}} - \sqrt{P_{H_2}^{eq}}) t}{v_m R_0^2 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)} \quad (11)$$

当形状为长方体时见式(12):

$$\xi = 1 - \frac{(L_0 - 2x)^2 (H_0 - 2x)}{L_0^2 H_0} \quad (12)$$

其中形成的氢化厚度  $x$  满足见式 (13):

$$\frac{1}{216(H_0 - L_0)} [27(L_0 - 2x)^2 (H_0 - 2x) \ln\left(\frac{L_0 - 2x}{L_0}\right) - (4L_0 - 6x - H_0)(L_0 + 2H_0 - 6x)^2 \ln\left(\frac{L_0 + 2H_0 - 6x}{L_0 + 2H_0}\right) - 12x(H_0 - L_0)(2L_0 + H_0 - 3x)] = \frac{D_H^0 k_0 (\sqrt{P_{H_2}} - \sqrt{P_{H_2}^{eq}})}{v_m \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)} t \quad (13)$$

当形状为球形时, 见式 (14):

$$\frac{1}{3}\xi + \frac{1}{2}(1 - \xi)^{2/3} - \frac{1}{2} = \frac{D_H^0 k_0 (\sqrt{P_{H_2}} - \sqrt{P_{H_2}^{eq}})}{v_m R_0^2 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)} t \quad (14)$$

### 3.1.5 生成物的体积变化<sup>[51]</sup>

早在 1923 年, Pilling 和 Bedworth 就注意到金属氧化时氧化物体积与金属体积的差异, 提出 Pilling-Bedworth Ratio (PBR) 的概念, 表示金属氧化物与金属体积之比<sup>[52]</sup>。实际上, 在其它气固相反应中都存在产物与反应物体积差异的现象。如果不考虑这个因素, 对某些体积差异明显的体系, 将导致不可忽略的误差。因此, 作者课题组引入 PBR 参数, 推导出可以精确表示温度  $T$ 、压力  $P$ 、颗粒尺寸  $R_0$ 、形状和 PBR 参数  $\beta$  对反应动力学影响的动力学方程。

对于球形样品, 见式 (15):

$$\int_0^\xi \frac{[\beta - (\beta - 1)(1 - \xi)]^{\frac{1}{3}} - (1 - \xi)^{\frac{1}{3}}}{3(1 - \xi)^{\frac{1}{3}}} d\xi = \frac{D_O^0 M k_0 (\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^{eq}})}{\rho r_0^2 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)} t \quad (15)$$

对于平板型样品, 见式 (16):

$$\xi = \sqrt{\frac{D_O^0 M k_0 (\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^{eq}})}{\beta \rho h_0^2 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)} t} \quad (16)$$

对于纤维状样品, 见式 (17):

$$\int_0^\xi \left[ \frac{\beta}{1 - \xi} - (\beta - 1) \right]^{\frac{1}{3}} d\xi - \xi = \frac{2D_O^0 M k_0 (\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^{eq}})}{\rho r_0^2 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)} t \quad (17)$$

本课题组提出的动力学模型已被应用于各种储氢合金体系的动力学机理分析中, 如 Mg-Ni 合金<sup>[53-56]</sup>、LaNi<sub>5</sub><sup>[9]</sup>、Mg-LaNi<sub>5</sub><sup>[57]</sup> 等体系。随着理论的不完善, 该模型还被应用于各种金属氧化<sup>[49, 51]</sup>、陶瓷材料氧化<sup>[50]</sup> 等气固相反应

机理的分析和理论预测中, 并取得了较好的结果。

### 3.2 Mg-Ni-RE (La, Nd, Ce, Y) 吸放氢反应动力学机理

课题组在研究 Mg-Ni-RE 储氢合金的吸放氢动力学时, 一方面从实验测定这些合金在不同温度、压力、颗粒尺寸、催化剂、制备方式、物理场、气体流动、热量传递等条件下吸放氢性能, 另一方面利用建立的动力学模型定量地分析这些因素对合金吸放氢动力学的影响。

图 8 为微波烧结方法制备的 Mg-30% LaNi<sub>5</sub> (质量分数) 合金在不同温度下的吸氢动力学曲线与模型预报结果的对比<sup>[57]</sup>。模型预报结果与实验值完全吻合, 反应特征时间从 473 K 时的 4 914 s 逐渐降低至 573 K 时的 1 566 s, 说明反应速率随着温度的升高而加快。计算得到的活化能为 24.2 kJ/mol, 远远低于纯 Mg 的活化能值, 说明添加 LaNi<sub>5</sub> 使 Mg 的吸氢更容易。远远低于纯 Mg 的活化能值, 说明添加 LaNi<sub>5</sub> 使 Mg 的吸氢更容易。其它温度下的吸氢动力学曲线可以通过式 (18) 来预测。

$$\xi = 1 - \left[ 1 - \sqrt{\frac{\exp\left(\frac{24200}{RT}\right)}{10.71} t} \right]^3 \quad (18)$$

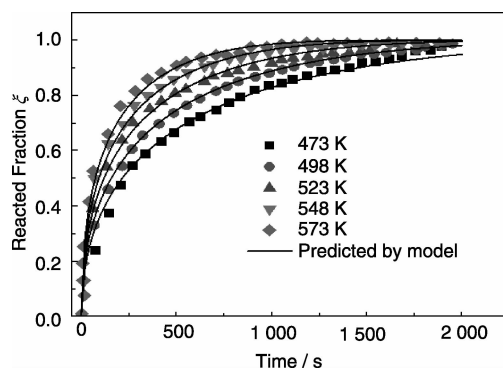


图 8 微波烧结方法制备的 Mg-30% LaNi<sub>5</sub> 合金在不同温度下吸氢动力学实验数据和模型预测结果的对比

Fig. 8 Experimental data of hydriding MS Mg-30wt. % LaNi<sub>5</sub> composite at different temperatures compared with the predicted curves

为了研究初始氢压对储氢合金吸氢速率的影响, 作者课题组实验测定了 Mg<sub>2</sub>Ni<sup>[53]</sup>、Mg<sub>17</sub>LaNi<sup>[58]</sup>、LaNi<sub>5</sub><sup>[9]</sup>、Mg + xLaNi<sub>5</sub><sup>[57]</sup>、La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> + x% LaNi<sub>5</sub><sup>[59]</sup>、Mg<sub>88</sub>Ni<sub>8</sub>Nd<sub>4</sub>、Mg<sub>91.84</sub>Ni<sub>5.24</sub>Ce<sub>2.92</sub> 等合金在不同氢压下的吸氢动力学曲线。图 9 为 Mg<sub>17</sub>LaNi 合金在不同氢压下的吸氢曲线与模型计算结果的对比。计算结果显示, 吸氢过程为扩散控速, 特征时间从 0.992 MPa 下的 1 004 s 增加到 0.156 MPa 下的 5 021 s, 说明氢化速率随着初始氢压的减小而减小, 拟合得到  $P_H^0$  为 0.042 MPa, 那么其它氢压下的动力学曲线就可以通过式 (19) 来预测。预测结果与实验结果的对比如图 9。

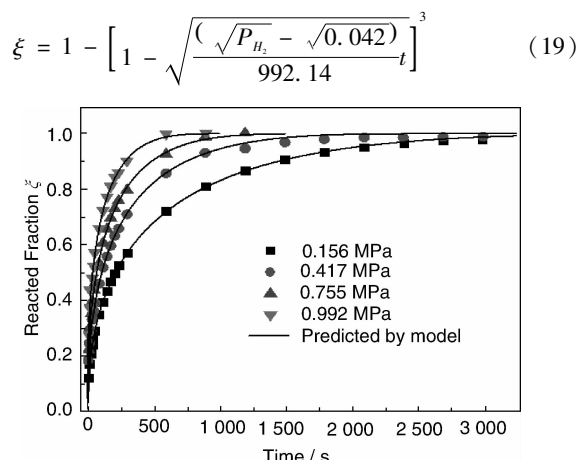


图9 Mg<sub>17</sub>NiLa 合金在不同初始氢压下吸氢反应动力学实验数据和模型预测结果的对比

Fig. 9 Experimental data of hydriding Mg<sub>17</sub>NiLa alloy at different initial pressures compared with the predicted curves

LaNi<sub>5</sub> 既可以作为催化剂来提高 Mg 的吸放氢动力学性能, 同时 LaNi<sub>5</sub> 本身也是储氢组元<sup>[60]</sup>。本课题组实验研究 La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub><sup>[59]</sup> 和 Mg<sup>[57]</sup> 中添加不同成分的 LaNi<sub>5</sub> 后吸放氢性能。利用课题组提出的模型计算不同成分配比合金的吸放氢动力学, 可以精确地找出何种配比时具有最佳的动力学性能。图 10 为 La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> 合金添加 5、20 和 40% LaNi<sub>5</sub> 时的吸氢动力学曲线。模型计算结果显示, 该氢化反应为表面渗透环节控速, 反应特征时间从 La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> + 5% LaNi<sub>5</sub> 合金的 5 137 s 降低至 La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> + 40% LaNi<sub>5</sub> 合金的 1 493 s, 说明随着 LaNi<sub>5</sub> 的添加吸氢速率加快, 在 40 % LaNi<sub>5</sub> 添加时具有最优的吸氢动力学。

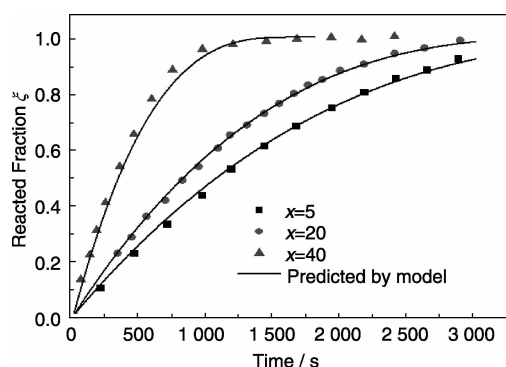


图10 La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> + x% LaNi<sub>5</sub> (x = 5, 20, 40) 合金在 623 K 下 4.0 MPa 吸氢动力学曲线与模型计算结果的对比

Fig. 10 The hydriding kinetic curves of La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> + xwt. % LaNi<sub>5</sub> (x = 5, 20, 40) alloy at 623 K under 4.0 MPa compared with the calculated results

为了对比原始模型和考虑 PBR 参数之后的模型在计算氢化反应动力学时的精度, 本课题组分别用这两种模

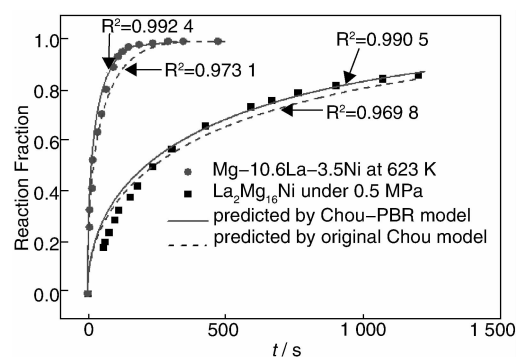


图11 对比原始 Chou 模型和 Chou-PBR 模型处理 La<sub>2</sub>Mg<sub>16</sub>Ni 合金吸氢和 Mg-10.6La-3.5Ni 合金放氢动力学的结果

Fig. 11 The comparison of original Chou model and Chou-PBR model in calculation the hydriding kinetics of La<sub>2</sub>Mg<sub>16</sub>Ni alloy and dehydriding kinetics of Mg-10.6La-3.5Ni alloy

型拟合了 La<sub>2</sub>Mg<sub>16</sub>Ni 合金吸氢和 Mg-10.6La-3.5Ni 合金放氢动力学曲线。相关系数  $R^2$  用于衡量拟合曲线与实验值的吻合程度,  $R^2$  约接近 1 说明拟合地越好。Chou 模型拟合 La<sub>2</sub>Mg<sub>16</sub>Ni 合金吸氢动力学的  $R^2$  为 0.969 8, 而 Chou-PBR 模型的  $R^2$  为 0.990 5。计算 Mg-10.6La-3.5Ni 合金放氢动力学结果显示,  $R^2$  (Chou) = 0.973 1, 而  $R^2$  (Chou-PBR) = 0.992 4。吸氢和放氢的计算结果都显示出 Chou-PBR 模型在处理实验数据时更为精确。

## 4 结 语

本文结合实验研究和相图计算的 CALPHAD 技术建立和优化了 Mg-Ni-RE(La, Nd, Ce, Y)-H 多元系热力学相图数据库, 结合原位高温 XRD 和高分辨透射电镜 (HR-TEM) 手段, 研究储氢合金吸放氢的热力学机制, 从而预测 Mg-Ni-RE 合金的 PCT 曲线和理论储氢容量, 为该体系储氢合金的开发提供了依据。另一方面, 针对传统动力学模型的缺陷, 提出一种基于真实物理图景的新模型 (Chou 模型)。Chou 模型首次提出特征时间的概念, 并定量地描述各个因素, 如温度  $T$ 、压力  $P$ 、颗粒尺寸  $R_0$ 、样品形状、升温速率  $\eta$  和生成物与反应物体积比 PBR 等, 对反应速率的影响。利用 Chou 模型分析 Mg-Ni-RE 体系吸放氢动力学机理, 精确地给出提高动力学性能的措施。

## 参考文献 References

- [1] He S M, Zeng X Q, Peng L M, et al. *J Alloys Compd* [J], 2007, 427: 316–323.
- [2] Schlapbach L, Züttel A. *Nature* [J], 2001, 414 (S 1–2): 353–358.
- [3] House S D, Vajo J J, Ren C, et al. *Acta Mater* [J], 2015, 86: 55–68.

- [4] Cheng F Y, Tao Z L, Liang J, *et al.* *Chem Commun* [J], 2012, 48: 7 334 – 7 343.
- [5] Jin S A, Shim J H, Ahn J P, *et al.* *Acta Mater* [J], 2007, 55: 5 073 – 5 079.
- [6] Xie L, Liu Y, Wang Y T, *et al.* *Acta Mater* [J], 2007, 55: 4 585 – 4 591.
- [7] Denys R V, Poletaev A A, Solberg J K, *et al.* *Acta Mater* [J], 2010, 58: 2 510 – 2 519.
- [8] Lin H J, Ouyang L Z, Wang H, *et al.* *Int J Hydrogen Energy* [J], 2012, 37: 14 329 – 14 335.
- [9] Pei L C, Han S M, Wang J S, *et al.* *Mater Sci Eng B* [J], 2012, 177: 1 589 – 1 595.
- [10] Huang L J, Liang G Y, Sun Z B. *J Alloys Compd* [J], 2006, 421: 279 – 282.
- [11] Chou Kuochih(周国治), Li Qian(李 谦). *Chinese Journal of Nature*(自然杂志) [J], 2011, 33: 6 – 12.
- [12] Jacobs M H G, Spencer P J. *Calphad* [J], 1998, 22: 513 – 525.
- [13] Mezbahul-Islam M, Medraj M. *Calphad* [J], 2009, 33: 478 – 486.
- [14] Du Z M, Zhang W Z. *J Alloys Compd* [J], 1996, 245: 164 – 167.
- [15] Du Z M, Yang L S, Ling G. *J Alloys Compd* [J], 2004, 375: 186 – 190.
- [16] Xiong W, Du Y, Lu X G, *et al.* *Intermetallics* [J], 2007, 15 (11): 1 401 – 1 408.
- [17] Huang M L, McCallum R W, Lograsso T A. *J Alloys Compd* [J], 2005, 398: 127 – 132.
- [18] Guo Q, Kleppa O J. *Metall Mater Trans B* [J], 1995, 26: 275 – 279.
- [19] Du Z, Wang D, Zhang W. *J Alloys Compd* [J], 1998, 264: 209 – 213.
- [20] Dischinger J, Schaller H J. *J Alloys Compd* [J], 2000, 312: 201 – 210.
- [21] Liu L B, Jin Z P. *Z Metallkd* [J], 2000, 91: 739 – 743.
- [22] An X H, Gu Q F, Zhang J Y, *et al.* *Calphad* [J], 2013, 40: 48 – 55.
- [23] Kadir K, Sakai T, Uehara I. *J Alloys Compd* [J], 1997, 257: 115 – 121.
- [24] Kadir K, Noréus D, Yamashita I. *J Alloys Compd* [J], 2002, 345: 140 – 143.
- [25] Guénée L, Favre-Nicolin V, Yvon K. *J Alloys Compd* [J], 2003, 348: 129 – 137.
- [26] Hoffmann R D, Fugmann A, Rodewald U C, *et al.* *Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie* [J], 2000, 626: 1 733 – 1 738.
- [27] De Negri S, Giovannini M, Saccone A. *J Alloys Compd* [J], 2007, 439: 109 – 113.
- [28] Renaudin G, Guénée L, Yvon K. *J Alloys Compd* [J], 2003, 350: 145 – 150.
- [29] De Negri S, Giovannini M, Saccone A. *J Alloys Compd* [J], 2005, 397: 126 – 134.
- [30] Zhang L G, Dong H Q, Nie J F, *et al.* *J Alloys Compd* [J], 2010, 491: 123 – 130.
- [31] Li Q, Zhang X, An X H, *et al.* *J Alloys Compd* [J], 2011, 509: 2 478 – 2 486.
- [32] An Xuehui(安学会). *Thesis for Doctorate* [D], Shanghai: Shanghai University, 2012.
- [33] Zhang Xu(张 旭). *Dissertation for Master* [D], Shanghai: Shanghai University, 2010.
- [34] Zhou H Y, Zhang S L, Yao Q R, *et al.* *J Alloys Compd* [J], 2007, 429: 116 – 118.
- [35] Zhou H Y, Wang Y C, Yao Q R. *J Alloys Compd* [J], 2006, 407: 129 – 131.
- [36] Yao Q R, Zhou H Y, Wang Z M. *J Alloys Compd* [J], 2006, 421: 117 – 119.
- [37] Mezbahul-Islam M, Medraj M. *Calphad* [J], 2009, 33: 478 – 486.
- [38] Zeng K, Klassen T, Oelerich W, *et al.* *J Alloys Compd* [J], 1999, 283: 213 – 224.
- [39] Palumbo M, Torres F J, Ares J R, *et al.* *Calphad* [J], 2007, 31: 457 – 467.
- [40] Senoh H, Takeichi N, Takeshita H T, *et al.* *Mater Trans* [J], 2003, 44: 1 663 – 1 666.
- [41] Tang B Y, Xiao X B, Zeng X Q, *et al.* *Scripta Mater* [J], 2008, 59: 147 – 150.
- [42] Yartys V, Denys R. *Chemf Met Alloys* [J], 2014, 7: 1 – 8.
- [43] Jander W. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* [J], 1927, 163: 1 – 30.
- [44] Ginstling A M, Brounshtein B I O. *Zh Prikl Khim* [J], 1950, 23: 1 249 – 1 259.
- [15] Vadim Drozin. *Journal of Colloid Science* [J], 1952, 7(5): 553.
- [46] Chou K C, Xu K D. *Intermetallics* [J], 2007, 15: 767 – 777.
- [47] Chou K C, Li Q, Lin Q, *et al.* *Int J Hydrogen Energy* [J], 2005, 30: 301 – 309.
- [48] Hou X M, Chou K C, Chong Z X, *et al.* *J Alloys Compd* [J], 2008, 465: 90 – 96.
- [49] Luo Q, Li Q, Zhang J Y, *et al.* *J Alloys Compd* [J], 2015, 646: 843 – 851.
- [50] Chou K C, Hou X M. *J Am Ceram Soc* [J], 2009, 92: 585 – 594.
- [51] Chou K C, Luo Q, Li Q, *et al.* *Intermetallics* [J], 2014, 47: 17 – 22.
- [52] Pilling N B, Member M S, Bedworth R E. *J Inst Met* [J], 1923, 29: 529 – 591.
- [53] Luo Q, An X H, Pan Y B, *et al.* *Int J Hydrogen Energy* [J], 2010, 35: 7 842 – 7 849.
- [54] Li Q, Chou K C, Lin Q, *et al.* *Int J Hydrogen Energy* [J], 2004, 29: 1 383 – 1 388.
- [55] Li Q, Jiang L J, Chou K C, *et al.* *J Alloys Compd* [J], 2005, 399: 101 – 105.
- [56] Li Qian(李 谦). *Thesis for Doctorate* [D], Beijing: University of Science & Technology Beijing, 2004.
- [57] Pan Y B, Wu Y F, Li Q. *Int J Hydrogen Energy* [J], 2011, 36: 12 892 – 12 901.
- [58] Li Q, Chou K C, Lin Q, *et al.* *J Alloys Compd* [J], 2004, 373: 122 – 126.
- [59] Liu J, Zhang X, Li Q, *et al.* *Int J Hydrogen Energy* [J], 2009, 34: 1 951 – 1 957.
- [60] Sun D, Gingl H, Enoki H, *et al.* *Acta Mater* [J], 2000, 48: 2 363 – 2 372.