

知识介绍

大容量镁基储氢材料及其储氢性能

卢国俭^{1,2}, 周仕学¹, ZHOU Zhuang-fei³, 雷桂芹¹, 吴峻青¹

(1. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510;

2. 连云港师范专科学校, 江苏 连云港 222006; 3. Material Research Lab,

The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA)

摘要:结合 Mg-C 纳米晶复合储氢材料的研究, 对目前大容量镁基储氢材料研究结果进行了分析, 指出用机械合金化法制备 Mg 纳米晶可提高其储氢密度、改善其动力学性能, 但材料放氢温度一般较高。作者课题组将碳微粒与 Mg 复合, 并引入金属催化剂, 以降低 MgH₂ 分解温度。差热扫描量热分析(DSC)表明 Mg-C 纳米晶复合储氢材料的初始放氢温度为 201 ~ 240 °C, 降低了 60 ~ 90 °C, 其热力学性能得到了较大的改善。

关键词:储氢; 复合材料; 镁; 纳米晶

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2007)04 - 0065 - 03

Research on high capacity Mg-based hydrogen storage material and its hydrogen storage performance

LU Guo-jian^{1,2}, ZHOU Shi-xue¹, ZHOU Zhuang-fei³, LEI Gui-qin¹, WU Jun-qing¹

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology,

Qingdao 266510, China; 2. Lianyungang Normal College, Lianyungang 222006 China;

3. Material Research Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA)

Abstract: The research advance of high capacity Mg-based hydrogen-storage materials was reviewed. The mechanical alloying can improve the hydrogen-storage capacity and dynamic performance of Mg nano-crystal materials, but the dehydrating temperature was rather high generally. In order to decrease the dehydrating temperature of MgH₂, carbon and metallic catalyzer were introduce into Mg metal. According to DSC analysis, the initial dehydrating temperature of the Mg-C nano-crystal composites is only 201 ~ 240 °C, which is reduced by 60 ~ 90 °C, and therefore the thermodynamic performance is improved distinctly.

Key words: hydrogen storage; composite; magnesium; nano-crystal

氢能的利用包括氢气的生产、储运和使用。氢气生产从原料出发可分为非再生氢和再生氢, 前者以化石矿物为原料, 后者以水或再生生物质为原料, 其制取方法均较成熟; 氢气的燃烧既可在内燃机中燃烧, 也可在燃料电池中进行, 均不存在技术上的障碍, 而氢燃料电池汽车的技术关键是开发易于大规模生产的高性能储氢材料。美国能源部(DOE)从商业角度指出, 一辆汽车行驶 500 km 需要 3.1 kg 氢气, 若汽油箱体积为 50 L, 储氢密度应达到 6.5% (质量分数, 下同) 或 62 kg/m³ 才能满足要求^[1]。因此寻找安全、经济的储氢材料是氢能工程应用的关键。

在众多的储氢材料中, 镁基储氢合金由于密度小(仅为 1.74 g/cm³)、储氢密度大(镁的理论储氢密

度为质量分数 7.6%) 和资源丰富、价格低廉, 最有可能首先用于氢燃料电池汽车上^[2]。大容量镁基储氢材料主要指镁含量大于或等于 90% 以上, 储氢密度在 5% 以上, 通过机械合金化的方法, 使少量金属固溶于镁基材料中或使金属单质、非金属单质、化合物等镶嵌在镁颗粒表面起催化作用, 从而提高镁的吸放氢性能。

1 大容量镁基储氢材料吸放氢机理

纯镁可与氢气反应, 需要在 300 ~ 400 °C、2.4 ~ 40 MPa 下才能生成 MgH₂, 常压下解离温度在 300 °C 以上, 并且十分缓慢, 其反应式为 Mg + H₂ → MgH₂, 反应焓为 -74.6 kJ/mol。MgH₂ 属离子型化合

收稿日期: 2006 - 12 - 18

基金项目: 国家自然科学基金项目(50574054); 教育部留学回国人员科研基金项目(2005 - 383)

作者简介: 卢国俭(1966 -), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要从事化学材料研究, luguojian813@163.com; 周仕学(1966 -), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事碳材料研究, 0532 - 86057103, zhoushixue66@163.com。

物,具有四方晶金红石结构,晶胞里有 2 个镁原子,一个位于角顶,另一个位于中心,晶胞中的 4 个 H 原子中,2 个位于晶胞面上,另 2 个位于晶胞内,热力学性能稳定。纯镁吸氢过程分为 4 步:①氢分子在金属镁表面分解、吸附;②吸附的氢越过固相界面在镁中扩散;③在金属镁内部形成含氢固溶体;④氢浓度达到一定值时发生相变生成 MgH_2 。

至于 MgH_2 分解机制,Song 等^[3]对含少量 Ni 的镁基储氢材料的放氢机理进行了研究,认为 MgH_2 放氢分为 3 步:① MgH_2 发生相变转化为固溶体;②氢原子由化学吸附状态转变成物理吸附状态;③氢原子结合成氢分子从镁颗粒表面释放。

纯镁吸放氢速度都很慢,且吸放氢温度高,放氢温度要在 330℃ 以上才能快速释放氢,同时由于金属镁的蒸汽压较高(0.13 MPa/773 K)、熔点低(923 K),镁颗粒容易在较高温度下发生重结晶,影响 MgH_2 的循环稳定性,在高镁材料中添加了金属单质、金属间化合物、过渡金属氧化物和非金属单质等材料可降低纯镁的吸放氢温度和改善其动力学性能。

2 纯镁复合物储氢

2.1 纯镁与金属、过渡金属化合物复合储氢

Mg 复合储氢的金属、金属间化合物主要有 Pd、Ni、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 Nb_2O_5 等。Zaluski 等^[4]采用球磨方法制备的含 Pd 的 Mg 基储氢材料,由于 Pd 具有将氢分子分解成氢原子的能力,在 100℃ 就具有明显的吸氢行为,当温度上升到 190℃ 时,8 min 其储氢密度就达到 6.3%,280℃ 下 16 min 放氢就完成。西宫仲幸^[5]在 Mg 中添加 3%~5% 质量分数的 Ni,由于 Ni 的加入,使 Mg 更加活化,改变了吸氢速度与温度的相关关系,从而改变了储氢材料的特性,复合材料储氢密度高达 6.94%。R. A. Varin 等^[6]在 Mg 中添加 0.5%~2.0% 的纳米 Ni 粉进行了球磨储氢,结果表明球磨 70 h 后, MgH_2 的粒径只有 11~12 nm,当 Ni 的添加质量分数增加到 2%,储氢速率明显加快,球磨时间 15 h,储氢密度就可达到 6.0% 以上;与 MgH_2 比较放氢温度降低了 50℃,放氢速度也有所加快,275℃ 恒温放氢,60 min 放氢量为 3.0%,300℃ 下 17 min 放氢量为 5.0%,60 min 放氢量可达 6.0% 以上,和纯 Mg 的放氢相比,其动力学性能得到了较大的改善。Liang 等^[7]将商用 MgH_2 粉与质量分数 5.0% 的过渡金属 Ti、V、Mn、Fe、Ni 在氩气保护下球磨,Ni 对 MgH_2 的吸放氢性能改善效果良好,300℃ 时放氢量为 5.0%,放氢时间 9 min,250℃ 放氢量为 5.0%,

放氢时间 50 min。

Yu 等^[8]利用球磨机的高分散作用,在机械球磨的过程中用氢气作保护气体,研磨 Mg 粉和少量过渡金属化合物氯化铬,Mg 在球磨的过程中就可以快速地吸氢,用该方法合成的储氢材料,在做充放氢循环中发现,吸氢速度快,温度低。如 $Mg-3Ni-1CrCl_3$,在 200℃、2.0 MPa 氢气的条件下,50 s 内储氢密度为 6.3%;在 160℃、2.0 MPa 的条件下,吸氢量达到 5.8%,在 320℃、0.1 MPa 的条件下放氢,700 s 内放氢量达到 6.0%,800 s 为 6.2%。Vijay 等^[9]用机械球磨法制备了一系列 $Mg-Cr_2O_3$ 纳米储氢材料, Cr_2O_3 的添加质量分数分别为 5%、10%、15%、20%,结果显示 300℃、3 MPa、 Cr_2O_3 的加量为 15% 时,复合材料储氢密度达到最大值 5.55%,放氢实验在 100、200、300℃ 和 0.1 MPa 下进行,随着催化剂加量的增大,不同温度的放氢量均呈增加的趋势,当 Cr_2O_3 的加量增加到 15% 时,其放氢量达到最大值 4.01%;当 Cr_2O_3 的加量继续增加,放氢量呈减少趋势,因此可以认为 Cr_2O_3 的加量小于 15% 时, Cr_2O_3 对 Mg 的吸放氢性能具有较大的催化作用。Bhat 等^[10]在镁粉中分别加入等量的 $NbCl_5$ 、 CaF_2 、 Nb_2O_5 利用机械合金化法制备储氢材料,在 300℃、1.5 MPa 压力下储氢,结果含 Nb_2O_5 的镁基复合材料储氢密度和动力学性能均优于 $NbCl_5$ 、 CaF_2 ,其储氢密度可达 5.5%,在 200℃ 恒温放氢量为 4.5%,放氢时间 80 min,这主要由于 Nb_2O_5 高比表面积(200 m^2/g)和高催化性共同作用的结果。

2.2 纯镁与金属间化合物复合储氢

Mg 复合储氢材料中的金属间化合物主要有 $LaNi_5$ 、 Mg_2Ni 、 $MmNi_5$ 、 $TiMn_{1.5}$ 等。Liang^[11]研究了 $Mg-x\%LaNi_5$ ($x=10,20,30$)、 $Mg-50\%LaNi_5$ 复合材料。结果表明 $LaNi_5$ 的加入优化了 Mg 的吸放氢性能,将 $Mg-30\%LaNi_5$ 球磨 30 min 后,在 1 MPa、300℃ 条件下储氢,储氢密度为 4.25%;而 $Mg-50\%LaNi_5$ 在长时间球磨后可转化成 $Mg+LaH_x+Mg_2Ni$ 复合物,在较低温度下具有更好的吸氢动力学性能,250℃、500 s 储氢密度可达到 2.5%,300℃ 最大储氢密度为 4.1%。动力学性能得以改善的原因是复合物相界面增加以及多孔结构加快了其吸氢速度。Zaluska 等^[12]将 MgH_2 和 Mg_2NiH_4 两种氢化物机械球磨制备的储氢材料,在 220℃、60 min 放氢量为 5.1%;240℃ 时,10 min 放氢量 4.8%;280℃ 时,6 min 放氢量达到 5.5%,其储氢密度和吸放氢性能均得到了较大的改善。Raman 等^[13]用机械合金化法制备的 $Mg-30\%$

CFMnNi₅ 储氢材料,复合材料在 373 ~ 673 K 时高温活化,然后再在 673 K、3.43 ~ 3.92 MPa 氢压力下退火处理,30% CFMnNi₅ 储氢密度为 5.4%,放氢速度也很快,达 90 cm³/min。Zhang 等^[14] 制备的 Mg-30% TiMn_{1.5} 纳米复合储氢材料,在 250 ~ 300℃ 时储氢密度为 4.4%,即在 100℃ 下储氢密度也可达到 2.7%,且吸放氢动力学性能较好,这主要由于 TiMn_{1.5} 颗粒均匀地分散在 Mg、MgH₂ 表面,TiMn_{1.5} 对 MgH₂ 的形成和分解均起到了良好的催化作用。

2.3 纯镁与碳材料复合储氢

Mg 复合储氢的碳材料主要有多壁纳米碳管(MWNT)和石墨等。于振兴等^[15] 在镁系材料中添加 MWNT,以氢气作为保护气体,进行机械球磨,制备出了含有 MWNT 的镁系储氢材料,储氢性能优良,储氢密度达到了 7.0%,动力学性能也得到了提高,吸氢在 100 s 内完成,放氢在 0.1 MPa 下 600 s 内完成,放氢平台温度为 280℃ 左右,他们认为 MWNT 提高了 Mg 在机械球磨过程中的球磨效率,使颗粒更加细化均匀,改善了传质与传热性能。Shang 等^[16] 利用 MgH₂ 和石墨混合进行储氢实验,结果表明石墨对 MgH₂ 放氢温度和动力学影响不大,但对 MgH₂ 放氢后再次储氢影响显著,30 min 储氢密度可达 5.0%,而不加石墨的 MgH₂ 放氢后,球磨 8 h 储氢密度仅 0.8%,其原因是 MgH₂ 或 Mg 的表面被石墨碳层所包覆,从而防止了纳米 Mg 颗粒的氧化。Wu 等^[17] 在 Mg 中添加多种 5% 碳(MWNT、活性炭、炭黑和石墨等)储氢,当温度 300℃ 时,储氢密度均大于 6.0%,其中添加 MWNT 的复合材料储氢密度高达 6.7%,其动力学性能也得到了极大的改善,吸氢时间仅 2 min,相对纯 Mg 提高了 13 倍。他们认为碳的纳米结构在球磨储氢过程中起到了催化作用。

3 纳米晶 Mg 储氢

Mg 纳米晶主要指储氢体 Mg 或 MgH₂ 以纳米晶体形式存在,其颗粒尺寸在 10 ~ 30 nm 的高 Mg 储氢材料,储氢密度大于 5.0%,其制备方法均采用机械合金化方法完成。

3.1 纳米晶 Mg 储氢机理

Mg 纳米晶制备主要采用机械合金化法。Mg 纳米晶具有很好的储氢特性,主要是以下几方面的原因:①Mg 颗粒粒度减小,粉体表面能增大,活性增强,球磨过程产生的缺陷能够提供更多的活性中心,有利于 MgH₂ 的形成;②Mg 的晶体晶格发生变形,晶粒变小,氢的扩散历程短、有利于氢的扩散;③Mg 纳

米晶、微晶之间的界面、晶界是氢扩散的良好通道;④催化材料原子嵌入 Mg 纳米晶表面,引起电子转移和表面催化反应。

Mg 纳米晶结构非常稳定,笔者研究的 Mg-C 复合纳米储氢材料,放氢温度升高到 450℃,多次循环吸放氢后,其动力学性能良好,储氢密度在 5.5% ~ 6.3%,并未降低。Mg 纳米晶通过添加活性金属、过渡金属化合物、金属间化合物和非金属碳等可以显著地改善其吸放氢动力学性能,也可使 Mg 纳米晶的储氢温度降到 200℃ 左右,但对于放氢温度的降低不够理想,远远高于实用温度。

3.2 Mg 纳米晶放氢温度降低实验研究

为了有效降低 MgH₂ 的分解温度,依据表面催化原理,笔者也曾运用反应球磨法,选择了表面积大、分散性和润滑性好的碳微晶(脱灰、炭化、预石墨化处理的无烟煤)为载体,分别添加了质量分数 10% 的 Al、Co、Fe、Mo 等金属来降低镁的放氢温度,球磨充氢压力为 2 MPa,球磨时间为 2 h。结果显示,4 种金属均可使纳米 Mg 的放氢温度降低 90 ~ 130℃,特别是 Mg-C-Co 的初始放氢温度只有 201℃,与 MgH₂ 比较,动力学性能也非常好,260℃、60 min 放氢量为 2.8%。Mg 纳米晶放氢温度得以降低,主要由于镁碳协同催化和动态纳米 Mg 的氢化可适当降低 MgH₂ 的活化能共同作用的结果,其静态放氢温度能否降低还有待于进一步研究。

4 结语

高 Mg 储氢材料因其储氢密度大于 5.0%,已接近或超过国际能源协会(IEA)规定未来新型储氢材料标准,通过添加少量的催化剂和球磨改性,其吸放氢动力学性能得到了较大的改善,吸氢温度有所降低,但其初始放氢温度仍在 300℃ 左右,高峰放氢温度在 330 ~ 350℃,添加元素表面改性催化,对其热力学性能改善很有限,原因有两方面,一方面起催化作用的只是与 Mg 粒子接触的表层原子,仅仅镶嵌部分催化剂是不够的,这就需要大量催化剂包覆,大大降低镁的储氢密度,而即使这样,在较低的温度下要释放出所有的氢也是非常困难的,因为 MgH₂ 的形成是形核扩散过程;另一方面,MgH₂ 热力学性能只与反应物和生成物有关,而与过程和途径无关,要改变 MgH₂ 的结构很困难。因此对高 Mg 储氢材料而言,如何减少吸放氢过程的热效应,降低放氢温度将是今后研究的重点。

(下转第 74 页)

通过电解熔融 $ZnCl_2$ 的方法加以回收,回收率为 80% ~ 90%。

SOG Si 产物中的 Zn 含量低于 $1 \mu g/g$,检测不到其他杂质,当将其用于太阳能电池时,具有令人满意的性能。对于一个 2 000 t/a 的生产规模而言,CSS 工艺的生产成本竞争力非常强。

Chemical Engineering, 2007, 114(1): 11

细胞吸收功能化碳纳米管

新的研究表明,活细胞吸收功能化碳纳米管的能力不是由细胞类型以及碳纳米管上所接枝化学基团的性质决定的,研究还提供了证据,证明当碳纳米管刺入细胞膜时其行为同纳米针相似。这项工作由英国伦敦大学(University of London)药理学系药物控释研究中心的 Kostas Kostarelos、位于斯特拉斯堡(Strasbourg)法国国家科研中心(CNRS)免疫及治疗化学实验室的 Alberto Bianco、意大利雅斯特大学(University of Trieste)的 Maurizio Prato 及其同事共同开展的。

该研究小组采用甲亚胺叶立德进行 1,3-偶极环加成反应,用亲水性氨基基团对单壁和多壁碳纳米管进行功能化处理,并首次实现了单壁和多壁碳纳米管的可溶性;然后用共价键将碳纳米管连接到荧光探针、抗癌剂或抗菌剂上,探针

能使研究者对细胞内部的碳纳米管进行追踪和影像。

研究证实,各种类型功能化碳纳米管都能像单个或小束纳米管那样在细胞内运动,即使在抑制内吞作用的条件下也一样;功能化碳纳米管具有用作纳米针刺穿的可能性,而且可直接移入细胞质内而不引起细胞损伤或死亡,这对生物医用领域和生物技术应用方面具有重要意义。

美国纽约州立大学(The State University of New York)化学副教授 Stanislaus S. Wong 指出,细胞吸收功能性纳米管的明确机理可能由一些因素如碳纳米管的长度和直径、聚集程度以及表面官能团的密度等因素决定。

美国密西根大学(University of Michigan)毒理学教授 Martin A. Philbert 的研究结果发现,这些结果无疑会影响环境健康科学、接触评估(exposure assessment)、危险源辨(Hazard identification)和危险因素分析(analysis of risk)领域。他评论说:“能够在分子水平上熟练操作纳米材料赋予细胞控释的特征,且降低对邻近细胞的损伤,就环境卫生状况而言,科学界将密切关注那些工程纳米材料的物理化学性质,并且将其不加选择地刺入生物障碍、组织和细胞体系。” C&EN, 2007, 85(5): 10

纳米粒子水凝胶混合物

对环境的敏感特性使捕蝇草(venus flytraps)能够诱捕昆虫。在诱捕昆虫时,食虫植物瓣口触动触毛极其敏感,待昆虫进入瓣口触动触毛后,下巴状叶瓣迅速闭合。材料科学家正设法在纳米尺度上复制其敏锐的环境敏感度。

位于美国新泽西 Murray Hill 地区贝尔实验室的 Joanna Aizenberg 及其同事用一层柔软的水凝胶将一束长而细的晶体硅纳米柱部分覆盖获得一种自适应材料。这些细小的柱子随环境湿度的变化而变化:在潮湿的空气中水凝胶溶胀,纳米柱可以垂直站立;但是,干燥的环境会使水凝胶水分流失,使水凝胶紧绷进而使纳米柱翘起。

Aizenberg 研究小组通过向纳米阵上蚀刻图案可以设计纳米柱的运动行为,并可以提示纳米柱在 4 个延长的陷阱中咬合在一起,或者绽放成微型的花朵。

Aizenberg 指出,这种复杂的图案运动对于其他已报道的人工体系是不可能实现的,因为这些聚合物受电场和磁场作用的影响。该纳米粒子水凝胶混合物具有前景的应用还包括在湿润的环境中具有憎水性而在干燥的环境中具有亲水性的涂料。 C&EN, 2007, 85(5): 10

(上接第 67 页)

参考文献

- [1] 陈长聘. 氢能未来与储氢金属材料技术[J]. 氯碱工业, 2003(5): 1-3.
- [2] 许炜, 陶占良, 陈军. 储氢研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(2-3): 200-201.
- [3] Song Y, Manaud J P. Dehydrogenation kinetics of a mechanically alloyed mixture Mg-10 wt. % Ni[J]. Alloys Compd, 1999, 282: 243-247.
- [4] Zaluski L, Zaluska A, Tessier P. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mn_2Ni , $LaNi_5$ and $TiFe$ [J]. Alloys and Compds, 1995, 217: 295-300.
- [5] 西宫仲幸. 镁基材料性能改善[J]. 电气化学, 1977, 45: 682-689.
- [6] Varin R A, Tom C, et al. Catalytic effects of various forms of nickel on the synthesis rate and hydrogen desorption properties of nanocrystalline magnesium hydride (MgH_2) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM)[J]. Alloys Compd, 2007: 217-231.
- [7] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 -Tm (Tm = Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems[J]. Alloys Compd, 1999, 292: 247-252.
- [8] Yu Zhenxing, Liu Zuyan, Wang Erde. Hydrogen storage properties of the Mg-Ni- $CrCl_3$ nanocomposite[J]. Alloys Compd, 2002, 333: 207-214.
- [9] Vijay R, Sundaresan R. Hydrogen storage properties of Mg- Cr_2O_3 nanocomposites: The role of catalyst distribution and grain size[J]. Alloys Compd, 2006, 424: 289-293.
- [10] Bhat V V, Rougier A, Aymard L, et al. Catalytic activity of oxides and halides on hydrogen storage of MgH_2 [J]. Power Sources, 2006, 159: 107-110.
- [11] Liang G, Hout J. Hydrogen absorption properties of mechanically milled composite[J]. Alloy Comp, 1998, 268: 302-307.
- [12] Zaluska A, Zaluski L. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mn and Mn_2Ni [J]. Alloys Compd, 1999, 289: 197-206.
- [13] Raman S S, Davidson D T, Srivastava O N. Characterization and hydrogenation behavior of Mn-based composite materials Mg-CFMnNi5% prepared through mechanical alloying [J]. Alloy Comp, 1999, 292: 201-211.
- [14] Zhang H F, Wang A M, et al. Preparation and hydriding dehydrogenation properties of mechanically milled Mg-30% $TiMn_{1.5}$ composite[J]. Alloy Comp, 2003, 354: 296.
- [15] 于振兴, 孙宏飞, 王尔德, 等. 添加碳纳米管镁基材料的储氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(6): 876-880.
- [16] Shang C X, Guo Z X. Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of mechanically milled MgH_2 [J]. Power Sources, 2004, 129: 73-80.
- [17] Wu C Z, Wang P, Yao X, et al. Hydrogen storage properties of MgH_2 /SWNT composite prepared by ball milling [J]. Alloys Compd, 2006, 414: 259. ■