

Mg/C/Al 储氢材料制备 及其吸放氢性能研究

卢国俭¹, 周仕学^{2*}

(1. 连云港师范高等专科学校, 江苏 连云港 222006;
2. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510)

摘要:将镁粉、微晶碳、铝粉反应球磨制备 70Mg₃₀C_xAl 系列储氢材料, XRD 测试表明, 复合材料主相为 MgH₂、Mg 和 Al, 纳米晶粒在 16.5 ~ 73.4 nm 之间。随着 Al 质量分数的增加, 材料的活化能降低显著, 放氢速率增加明显, 但储氢密度有所降低。在低温区放氢, Al 质量分数越高, 放氢量越大, 放氢时间越短。

关键词:镁; 铝; 吸放氢; 活化能

中图分类号: TG139

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0105-03

Preparation and hydrogen absorption/desorption property of Mg/C/Al hydrogen storage material

LU Guo-jian¹, ZHOU Shi-xue^{2*}

(1. Lianyungang Teachers College, Lianyungang 222006, China; 2. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: 70Mg₃₀C_xAl-based hydrogen storage materials are prepared by reactive milling of magnesium, crystalline carbon and aluminum. XRD analysis shows that the diffraction peaks of MgH₂, Mg and Al are apparent, and the crystallite size is 16.5 ~ 73.4 nm. Increasing the amount of aluminum, the activation energy of the material decreases and hydrogen desorption rate increases obviously, but the hydrogen capacity decreases. The material would release more hydrogen at a lower temperature in a shorter time when adding more Al.

Key words: magnesium; aluminum; hydrogen absorption desorption; activation energy

金属镁与氢气反应能够生成稳定的氢化镁, 其含氢量为 7.6%, 能够满足氢动力燃料电池汽车的需要^[1], 但是氢化镁过于稳定, 其放氢温度高, 动力学性能差, 从而阻碍了镁基材料在氢能汽车领域的应用^[2], 近年来, 通过在金属镁中掺杂轻金属元素^[3]、过渡金属催化^[4]、非金属元素^[5]等来改性或催化改善镁的动力学性能, 已取得很大进展, 特别是碳材料对金属镁的改性, 通过机械合金化^[6]、反应球磨法^[7-10]等方法, 能够使金属镁在短时间实现纳米化^[11-12], 镁粉的纳米化使镁基储氢材料的储氢温度接近实际使用温度^[13-14], 但其放氢性能并未达到大的改善^[15-18]。

笔者在镁碳材料制备基础上添加金属铝, 通过反应球磨来改善镁碳储氢材料的动力学性能。

1 实验部分

1.1 试验仪器及设备

储氢设备: 行星式球磨机 (ND7-2); 真空手套箱 (NDZKS-1); 高压反应釜 (FYX-1); 碳氢元素分

析仪; 自行设计的放氢测试设备。

结构表征设备: 透射电镜 (HITACHI H-800 型); D/MAX-rB 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定晶体组成, Cu K α 射线, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 150 mA, 扫描速度为 6°/min。

1.2 制备工艺流程

将镁粉 (纯度 > 99.5%, 粒度 < 74 μ m)、微晶碳、铝粉 (纯度 > 99.8%, 粒度 < 74 μ m) 按一定比例装入球磨罐, 磨球与物料的质量比为 50:1, 抽真空, 然后二次充入 2 MPa 氢气 (纯度 \geq 99.7%) 置换空气, 再充入 1 MPa 氢气在 ND7-2 型行星式球磨机中球磨 3 h, 球磨机主轴转速为 280 r/min, 制得储氢材料。将制备的复合储氢材料在常压氩气气氛手套箱中放入放氢管中封闭, 用自行设计的吸放氢设备测试吸放氢量。

2 结果与讨论

2.1 Mg/C/Al 储氢材料结构表征

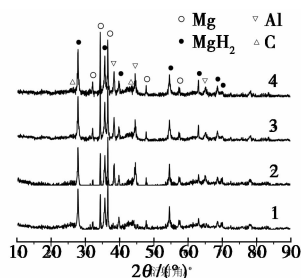
70Mg₃₀C_xAl 材料反应球磨 3 h 后的 XRD 图谱

收稿日期: 2013-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21176145)

作者简介: 卢国俭 (1966-), 男, 博士, 从事化学材料研究, luguojian813@163.com; 周仕学 (1966-), 博士, 教授, 博士生导师, 通讯联系人, 0532-86057101, zhoushixue66@163.com。

如图 1 所示。X 射线衍射分析表明,物料主相为 MgH_2 、Mg 和 Al, Mg 在球磨中未全部氢化生成 MgH_2 , Al 以纳米晶的形式存在于复合材料中,图谱中并未发现 Mg_2Al_3 和 $Mg_{17}Al_{12}$ 生成,这主要是由于微晶碳分散作用致使部分 Mg 和 Al 以纳米单晶形式存在于复合材料中。随着 Al 质量分数的增加,衍射强度增强,说明复合材料中纳米晶粒度有所增大。



1—1% Al; 2—4% Al; 3—7% Al; 4—10% Al

图 1 球磨 3 h 材料 70Mg30CxAl 的 XRD 图

根据 Scherrer 方程,复合材料的纳米晶计算结果见表 1。由表 1 可以看出,球磨 3 h 后复合材料的纳米晶平均粒度为 39.1 ~ 52.2 nm,且随着 Al 质量分数的增加, Mg、 MgH_2 、Al 纳米晶粒度有所增大。当 Al 质量分数为 10% 时,材料中 Mg 纳米晶的平均粒度达 52.2 nm,这主要是因为 Al 为软金属,其硬度较小。添加过多的 Al 不利于球磨。但含 1% ~ 10% Al 的复合材料的平均纳米晶仍然小于 100 nm。

表 1 反应球磨 3 h 复合材料 70Mg30CxAl 的

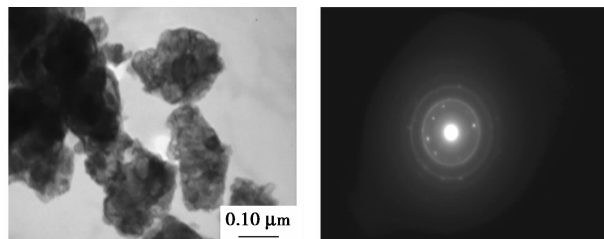
主相平均晶粒尺寸

nm

材料组成	Mg	MgH_2	Al	平均粒度
(70Mg30C)1Al	48.4	35.4	16.5	39.1
(70Mg30C)4Al	56.0	32.0	20.7	41.6
(70Mg30C)7Al	68.3	29.4	30.8	43.3
(70Mg30C)10Al	73.4	34.6	32.1	52.2

反应球磨 3 h 复合材料 70Mg30CxAl 的 TEM 和 SAED 照片如图 2 所示,根据比例尺可以计算出各复合材料的粒度。Al 质量分数为 4% 和 10% 时,复合材料粒度在 100 ~ 120 nm 之间,分布不均匀,且发生了团聚。其选区电子衍射显示,以多晶衍射斑为主,表明复合材料以多晶占主导地位。

TEM 观测粒度与表 1 计算的 70Mg30C10Al 复合材料的纳米晶大小有一定偏差,这是由于利用谢乐公式计算的数值为纳米晶的平均大小,只有物料中单晶占主导地位时,才代表物料颗粒的大小,当单晶、多晶混杂时,谢乐公式计算出的纳米晶大小要小于 TEM 观测材料的粒度。由图 2 还可以看出,颗粒外部形貌变得更加不规则,孔隙增多,这是由于 Al 的添加使 Mg/C 复合材料原子之间的距离增大,不利于球磨。



(a) TEM 图

(b) SAED 图

图 2 反应球磨 3 h 复合材料 70Mg30C10Al 的 TEM 和 SAED 照片

2.2 Mg/C/Al 储氢材料吸放氢性能

不同质量分数的 Al 对 Mg/C 材料反应球磨的储氢密度的影响如表 2 所示。由表 2 可以看出,随着 Al 质量分数的增加,复合材料储氢密度有所减少。这是 Al 与氢气基本不发生反应,Al 的添加增大了复合材料的质量,以及 Al 对氢气分子分解成氢原子的能力相对较弱的缘故。

(上接第 104 页)

- [3] 于森,郭蓉,王刚. 国外柴油加氢脱硫催化剂的研究进展[J]. 当代化工,2008,37(6):624-626.
- [4] 程晓明,王治红,诸林. 汽柴油深度脱硫方法及发展现状[J]. 炼油与化工,2009,20(1):1-4.
- [5] 刘淑芝,孙兰兰,张晓丽,等. 柴油脱硫技术研究进展[J]. 化工进展,2007,29(2):212-215.
- [6] 张志军,杨成香,付群,等. 用氧化脱硫剂除去柴油中硫的方法[J]. 辽宁化工,2011,40(6):574-577.
- [7] 孙明珠,赵德智,孙微微. 超声波在柴油氧化脱硫中的应用

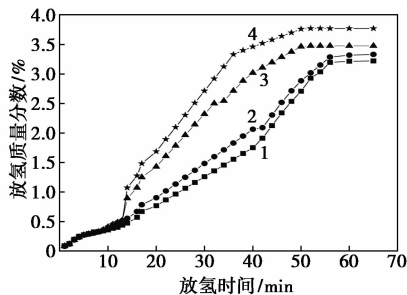
[J]. 精细石油化工进展,2008,(1):45-47.

- [8] 戴永川,元玉台,赵德智. 柴油超声波-Fenton 试剂氧化脱硫反映研究[J]. 石油炼制与化工,2007,138(1):34-38.
- [9] 刘先军,王宝辉,刘淑芝,等. 超声波技术在柴油氧化脱硫中的应用[J]. 应用化工,2011,40(1):146-149.
- [10] 张华军,石文权,闫峰,等. 磷钼杂多酸盐催化剂的制备及脱硫应用[J]. 化学与粘合,2011,33(3):68-70.
- [11] 张存,马春艳,刘晓勤. 超声强化过氧化氢/三氯乙酸催化氧化柴油深度脱硫研究[J]. 燃料化学学报,2009,37(3):324-329. ■

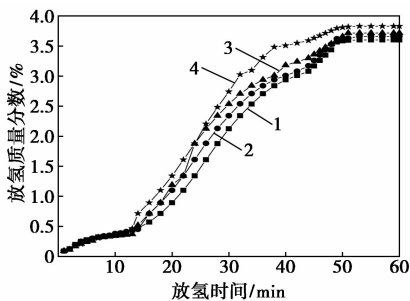
表2 不同质量分数的 Al 对 Mg/C 复合材料
储氢密度的影响

材料组成	70Mg30C1Al	70Mg30C4Al	70Mg30C7Al	70Mg30C10Al
储氢密度	4.53	4.58	4.48	4.35

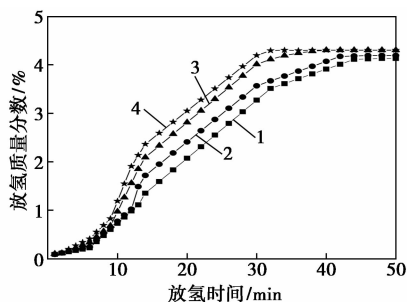
复合材料的放氢曲线如图3所示,从图3可以看出,Al在300~350℃范围内均对Mg/C复合材料的放氢性能具有一定的催化作用,且随着Al质量分数的增加,放氢量增加,放氢时间缩短。与含Ni物料相比,储氢密度和放氢量均有不同程度的降低。



(a) 320℃



(b) 340℃



(c) 370℃

1—Al-1.0%; 2—Al-4.0%; 3—Al-7.0%; 4—Al-10.0%

图3 不同质量分数 Al 催化 Mg/C 复合材料的
放氢曲线

随着放氢温度的升高,70Mg30CxAl 复合材料放氢速度加快。当温度在320~370℃时,其放氢量大于80%。当Al的质量分数为4%时,其370℃放氢量在90%左右。不同温度的放氢实验说明,Al质量分数越高,放氢性能越好。

尽管Al的添加使Mg/C复合材料的储氢密度有所下降,但从多次吸放氢实验结果看,材料的吸放氢性能、抗毒化、粉化及稳定性等都得到了较大的改善。

2.3 Mg/C/Al 储氢材料活化能测定

在Mg/C/Al材料反应球磨过程中对氢的作用主要有吸附、固溶和键合。所以在常温下,Mg/C/Al材料放氢反应是一级反应。利用复合材料在不同温度下放氢量与温度的关系可以求出其速率常数,依据阿累尼乌斯方程式活化能计算公式 $E_a = RT_1T_2 \ln(k_2/k_1)/(T_2 - T_1)$ 计算Mg/C/Al储氢材料的活化能。Al的质量分数对Mg/C复合材料活化能的影响见表3。由表3可知,随着Al质量分数的增加,其活化能有不同程度的降低。Al质量分数越高,复合材料的活化能降低越多,所以Al的添加有效地改善Mg/C材料的吸放氢性能。

表3 Al 质量分数对 Mg/C 复合材料活化能的影响

材料组成	活化能/(kJ·mol ⁻¹)
(70Mg30C)1Al	93.50
(70Mg30C)4Al	85.3
(70Mg30C)7Al	76.95
(70Mg30C)10Al	69.19

3 结论

(1) Al质量分数的增加,不利于复合材料储氢密度的增加,随着Al质量分数的增加,Mg/C/Al材料的储氢密度呈降低的趋势,但降低量很小。

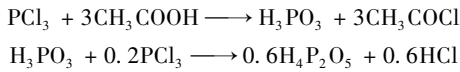
(2) 铝的质量分数不宜过大,过大会导致复合材料纳米晶颗粒增大并发生团聚。

(3) 适量添加Al元素,可有效地降低Mg/C复合材料活化能,Al质量分数越高,活化能降低越多,放氢时间越短。(70Mg30C)10Al材料的活化能只有69.19 kJ/mol,其放氢量为3.7%。

参考文献

- [1] Li J L, Hu Z S, Yang G W. High-capacity hydrogen storage of magnesium-decorated boron fullerene [J]. Chemical Physics, 2012, 392:16-20.
- [2] Lei C M, Su C J, Liao J A. Solve thermal synthesis of Mg-Ni/C nanocomposite for hydrogen storage using vitamin C as carbon source [J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37:13849-13854.
- [3] 卢国俭,周仕学. 镁/碳复合纳米材料储氢性能及储氢机理研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(4):746-750.
- [4] Jain P, Lang J, Skryabina N Y, et al. MgH₂ as dopant for improved activation of commercial Mg ingot [J]. Journal Alloys Compounds, 2013, 575:364-369.

中,由恒压滴液漏斗缓慢滴加 108.2 mL PCl_3 ,滴加完毕后保温反应 60 min,保温温度分别在 20 ~ 25、25 ~ 30、30 ~ 35、35 ~ 40、40 ~ 45 $^\circ\text{C}$,对乙酰氯的收率进行分析,并对收集的废酸进行计量。主要的化学反应式为:



1.2.2 二乙酰亚磷酸的制备

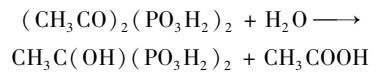
将冰乙酸和三氯化磷反应生成焦亚磷酸,升温至 100 $^\circ\text{C}$,用恒压滴液漏斗以一次性滴加、分批次滴加 2 种方式向反应体系中滴加 63.30 mL 乙酸酐。一次性滴加 63.30 mL 乙酸酐完毕后,升温至 120 $^\circ\text{C}$,设置保温时间分别为 1、2、3、4、5 h,分析各项指标以及 $(\text{CH}_3\text{CO})_2(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ 产率。分批次滴加时,先于 100 $^\circ\text{C}$ 下缓慢滴加 31.65 mL 乙酸酐,升温至 120 $^\circ\text{C}$ 后继续缓慢滴加 31.65 mL,并在此温度下保温反应,设置保温时间分别为 1、2、3、4、5 h,分析各项指标以及计算 $(\text{CH}_3\text{CO})_2(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ 产率;并在最佳保温反应时间下,设置不同的 R (R 为乙酸酐与三氯化磷物质的量之比),计算产率以及分析各项指标。一次性滴加与分批次滴加的滴加时间均保持一致。反应过程化学反应式为:



1.2.3 水解阶段

反应结束后,冷却至 110 $^\circ\text{C}$,从恒压滴液漏斗滴加 268.18 mL 蒸馏水,水解 3 h,将多余的水分蒸出反应体系,得到 HEDP 溶液(HEDP 质量分数以 50%

计)。反应过程化学反应式为:



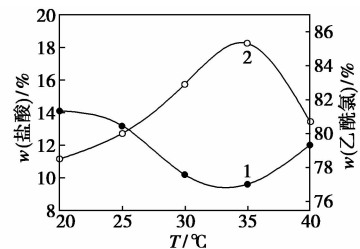
1.2.4 分析方法

采用哈德逊标准(HG/T 3537—1999)对合成产品的活性组分、正磷、亚磷、钙螯合值等各项指标进行分析。合成的产品采用傅里叶红外光谱进行定性分析。

2 结果与讨论

2.1 乙酰氯的制备

在搅拌速度为 60 r/min,滴加时间为 1 h 的条件下,用 200 mL 蒸馏水作为尾气吸收液,设定不同的保温反应温度,反应时间为 60 min,对乙酰氯的收率以及产生的废酸进行分析,结果见图 1。



1—盐酸;2—乙酰氯

图 1 乙酰氯、盐酸收率与温度的关系

通过对乙酰氯及废盐酸收集的情况分析得出:温度过低时,反应的活性较低,得到的亚磷酸与焦亚磷酸较少;温度过高,容易致使乙酰氯随着 HCl 离

(上接第 107 页)

- [5] Vijay R, Sundaresan R, Maiya M P. Application of Mg. x wt% MmNi_5 ($x=10.70$) nanostructured composites in a hydrogen storage device[J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32: 2390-2399.
- [6] 杨阳,朱云峰,卫灵君,等.多壁碳纳米管载镍对镁基合金储氢性能影响[J].稀有金属材料与工程, 2013, 42(7): 1459-1463.
- [7] Zhou S H, Zhang Q Q, Ran W X. Evolution of magnesium during reactive milling under hydrogen atmosphere with crystallitic carbon as milling aid[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581: 472-47.
- [8] Zhou S X, Chen H P, Ding C, et al. Effectiveness of crystallitic carbon from coal as milling aid and for hydrogen storage during milling with magnesium[J]. Fuel, 2013, 109: 68-75.
- [9] Lototsky M, Sibanyon J M, Denys R V, et al. Magnesium-carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen[J]. Carbon, 2013, 57: 146-160.
- [10] Abdellatif M, Campostrini R, Leoni M, et al. Effects of SnO_2 on hydrogen desorption of MgH_2 [J]. Hydrogen Energy, 2013, 38:

4664-4669.

- [11] Cermak J, Kral L. Ageing of Mg-Ni-H hydrogen storage alloys[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37: 14257-14254.
- [12] 曹鑫鑫,杨福胜,吴震,等.机械合金化 Mg_2Ni 储氢材料的吸氢动力学实验研究[J].西安交通大学学报, 2013, 47(5): 1-7.
- [13] Jurczyk M, Nowak M, Szajek A. Hydrogen storage by Mg-based nanocomposites[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37: 3652-3658.
- [14] 周仕学,谭琦,马怀营.储氢材料 $67\text{Mg}29\text{C}3\text{Ni}1\text{Al}$ 的放氢动力学研究[J].功能材料, 2009, 40(3): 410-412.
- [15] Ham B, Jankaew A, Arroyave R. Hydrogen sorption in orthorhombic Mg hydride at ultra-low temperature[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, 38: 8328-8341.
- [16] 薛丽,易林,等. Al 掺杂对合金 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_x$ 及其氢化物稳定性的影响[J].物理学报, 2013, 62(13): 1138801-1138804.
- [17] 卢国俭,周仕学. TiO_2 对镁碳复合纳米材料吸放氢性能的影响研究[J].化工新型材料, 2013, 41(5): 82-84.
- [18] 张同环,周仕学.烟煤粘结纳米镁基储氢材料的制备及吸放氢性能[J].功能材料, 2013, 44(20): 1-4. ■