

储氢材料 85Mg10C4Ni1Al 的 制备及性能研究

卢国俭^{1,2}, 周仕学¹, 马怀营¹, 谭琦¹, 于小翠¹

(1. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510;

2. 连云港师范高等专科学校, 江苏 连云港 222006)

摘要:在 Mg 粉中添加微晶碳及少量 Ni 和 Al, 用机械力化学法氢气反应球磨制备储氢材料。球磨 2~3 h 即可使 Mg 完成氢化, Ni 和 Al 的添加可提高储氢密度, 降低初始放氢温度和放氢高峰温度, 加快放氢速度。储氢材料 85Mg10C4Ni1Al 的粒度约为 100~300 nm, 其储氢密度达 6.0%, 初始放氢温度仅 220℃, 与传统 Mg 基储氢材料相比其储氢性能有较大改善。

关键词:储氢材料; 镁; 微晶碳; 催化

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)09-0042-02

Preparation of 85Mg10C4Ni1Al hydrogen-storage material and its hydrogenation properties

LU Guo-jian^{1,2}, ZHOU Shi-xue¹, MA Huai-ying¹, TAN Qi¹, YU Xiao-cui¹

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

Qingdao 266510, China; 2. Lianyungang Teachers College, Lianyungang 222006, China)

Abstract: A hydrogen-storage material is prepared from magnesium and crystallite carbon and a small amount of Ni and Al by reaction ball milling under hydrogen atmosphere. The hydriding can be completed within 2 to 3 hours of ball milling. The hydrogen capacity can be increased, the initial dehydriding temperature and maximum dehydriding temperature be decreased, and the dehydriding rate can be increased by the addition of Ni and Al. For hydrogen-storage material 85Mg10C4Ni1Al, the particle size is about 100 to 300 nm, its hydrogen-storage capacity is up to 6.0 wt.%, and its initial dehydriding temperature is only 220℃. Its hydrogen-storage properties are much more excellent than traditional Mg-based materials.

Key words: hydrogen storage material; magnesium; crystallite carbon; catalysis

氢能是清洁和可再生的能源, 研究其开发利用, 使化石燃料向可再生能源转变, 对于国家的能源安全和环境保护具有重要的现实意义^[1-2]。金属 Mg 的密度小(仅 1.74 g/cm³)、资源丰富、储氢密度大(纯 Mg 的理论储氢密度为 7.6%, Mg₂Ni 的储氢密度可达 3.6%)、价格低廉, 是最有发展前途的储氢材料之一^[3]。然而 Mg 与 H₂ 直接反应需要在 300~400℃和较高氢压下才能生成 MgH₂, 并且放氢温度高, 放氢速度慢^[4-5]。笔者研究在 Mg 粉中添加微晶碳(具有类似石墨结构的煤基碳), 利用机械力化学法使 Mg 快速细化, 并加入 Ni 和 Al 作催化剂, 以进一步降低 Mg 的初始放氢温度, 加快其放氢速度。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

Mg 粉, 纯度 > 99.5%; Ni 粉, 纯度 > 99.0%; Al 粉, 纯度 > 99.0%; 微晶碳, 灰分 < 0.5%, 粒度 < 0.074 mm; H₂, 纯度 > 99.9%。行星式球磨机 (ND7-2L); 高压釜 (FYX); 真空手套箱 (NDZKS-1)。

差示扫描量热分析仪 (DSC, 德国 Netzch 公司 DSC-404 型), 氩气作保护气; 透射电子显微镜 (TEM, 日本日立公司 Hitachi H-800 型) 及配套的选区电子衍射仪 (SAED); X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学公司 D/MAX-rB 型), 扫描速度 10(°)/min, Cu 靶辐射; 储氢量的测定用自行设计的排水法放氢测试仪。

收稿日期: 2007-05-13; 修回日期: 2007-07-17

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, 通讯联系人, 0532-86057103, zhoushixue66@163.com。

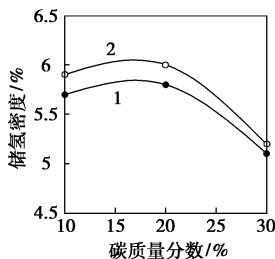
1.2 材料制备方法

将可磨性指数 > 98%、脆性大、分散性和润滑性好的越南无烟煤进行碱熔酸洗脱灰,至灰分质量分数 < 0.5%,再经 950℃ 和 1500℃ 两步碳化,制得微晶碳(简称 C)。Mg、C、Ni 和 Al 粉按一定比例放入球磨罐,磨球与物料质量比为 45:1,以 1 MPa 氢气置换球磨罐内气体 4 次,用高压釜缓冲和控制球磨罐内气压,然后进行反应球磨。球磨结束后,取料操作在真空手套箱(氩气气氛)中进行。

2 结果与讨论

2.1 碳含量及添加镍和铝对材料储氢密度的影响

球磨 3 h 的材料,其 C 含量对储氢密度的影响如图 1 所示,C 质量分数为 10% 时,材料的储氢密度达 5.7% (质量分数,下同);当 C 质量分数增至 30% 时,储氢密度降为 5.1%。即随着碳含量的增加,材料的储氢密度有所降低,这是因为 C 的吸氢量小于 Mg 的。添加少量 Ni 和 Al 催化剂可使材料的储氢密度增加 0.3% ~ 0.5%,材料 85Mg10C4Ni1Al 的储氢密度达 6.0%。



1—(100-X)MgXC; 2—(95-X)MgXC4Ni1Al

图 1 球磨 3 h 时 C 含量对材料储氢密度的影响

2.2 球磨时间对储氢密度的影响

组成为 85Mg10C4Ni1Al 的物料,球磨时间对储氢密度的影响如图 2 所示,球磨时间从 1 h 增至 2 h,储氢密度迅速增大。球磨 2 ~ 3 h 即可使 Mg 完成氢化。

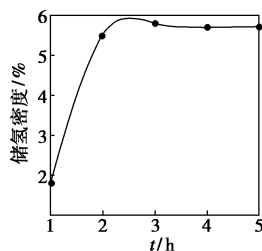


图 2 球磨时间对 85Mg10C4Ni1Al 储氢密度的影响

2.3 材料结构分析

图 3 为球磨 3 h 所制得储氢材料 85Mg10C4Ni1Al

的 XRD 图。X 射线衍射分析表明有大量 MgH_2 生成,即 Mg 在快速细化的过程中伴随着氢化。所添加的 Ni 并未与 Mg 生成金属间化合物,而是以纳米晶的形式存在,催化 Mg 的氢化;Al 含量低,未检出。但出现了 Fe 的衍射峰,表明材料中含有一定的 Fe,其来源为球磨过程中钢球之间、钢球与罐壁之间撞击和摩擦产生的 Fe 污染。碳的 002 峰较弱,说明碳以非晶或多晶态存在。

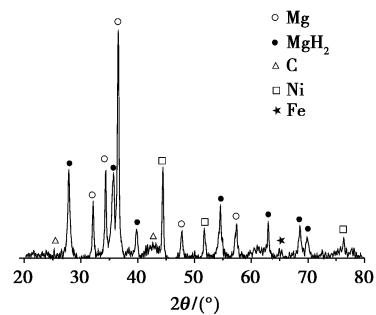


图 3 球磨 3 h 材料 85Mg10C4Ni1Al 的 XRD 图谱

图 4 为球磨 3 h 所制得储氢材料 85Mg10C4Ni1Al 的 TEM 照片和 SAED 图(右上小图)。经过 3 h 球磨,颗粒已非常小,粒度为 100 ~ 300 nm;颗粒 SAED 的多晶衍射环和衍射斑点表明,材料为纳米晶和多晶。即在球磨过程中,Mg 颗粒细化的同时,发生了非晶化。

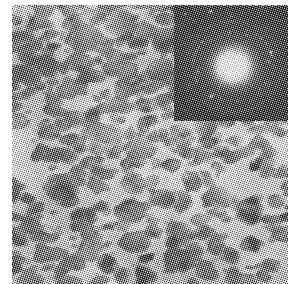


图 4 球磨 3 h 材料 85Mg10C4Ni1Al 的 TEM 照片和 SAED 图

2.4 催化剂镍和铝对材料放氢性能的影响

球磨 3 h 所制得储氢材料 85Mg15C 和 85Mg10C4Ni1Al 的 DSC 曲线显示,材料初始放氢温度为 320℃,放氢高峰温度为 357.5℃;相同球磨条件下,加入 Ni 和 Al 催化剂后,材料初始放氢温度降到了 220℃,放氢高峰温度降为 265℃,其初始放氢温度比 MgH_2 降低了 130℃。

球磨 3 h 所制得材料 85Mg10C4Ni1Al 和 85Mg15C 在 320℃ 加热时,其放氢量与加热时间的

(下转第 45 页)

法(FPF法,见图2)来制备二氧化氯。

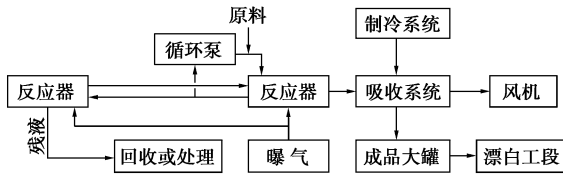


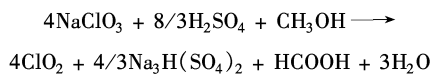
图2 FPF法二氧化氯制备工艺流程示意图

通过应用母液强制返混技术,微负压工艺的各项指标都有了明显的好转,对提高该工艺的技术水平起到了关键作用。

2 强制返混技术

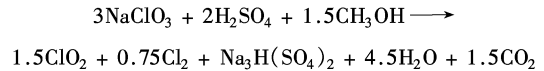
从反应工程的理论来看,反应器型式不同和操作条件的改变,都会影响反应实际进行场所内反应物的浓度。但是应该看到反应器的型式、操作方式和条件实际上是通过有关工程因素来实现对物料浓度的影响^[2]。

主反应时,酸浓度为 8.0~8.2 mol/L 条件下,容易发生以下反应:

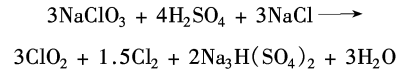


副反应时,当酸浓度较低时,容易发生以下

反应:



当反应器液体中 NaCl 含量过高时(NaClO₃ 原料中夹带所致),容易发生以下反应:

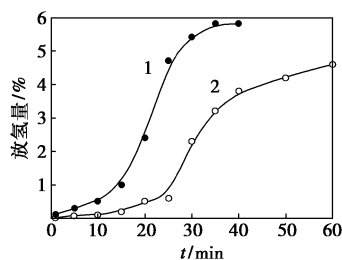


当酸浓度大于 9.5 mol/L 时,无 ClO₂ 生成,产生“出白”现象。

因此,甲醇法二氧化氯制备是在一定的酸浓度条件下进行反应的,这里所控制的酸浓度,实质上是指硫酸的用量。为确保反应过程所需要的酸浓度,笔者选择返混技术来实现。返混结果是:反应器各处的反应物浓度普遍下降,反应产物的浓度将普遍上升,并且都向反应器出口浓度趋近^[2]。在制备反应中要控制并保持适宜的酸浓度,才能促使反应达到最佳的反应速率和转化率。所以,预期通过母液强制返混技术,以实现适宜的高酸浓度。改进后的 FPF 法就是利用母液外循环形式强制返混到反应器中,在循环过程中,将原料分别加入,在此过程中使原料达到充分混合,避免由于物料运动的随机性、流动的不均匀性和人为的搅拌等因素,使初始反应物

(上接第 43 页)

关系如图 5 所示,85Mg15C 加热 60 min 的放氢量只有 4.5%,添加 Ni 和 Al 后,85Mg10C4Ni1Al 加热 35 min 的放氢量达 5.8%。Ni 和 Al 对放氢有催化作用,可显著改善材料的放氢性能。



1—85Mg10C4Ni1Al; 2—85Mg15C

图5 材料放氢量与加热时间的关系

2.5 机理探讨

微晶碳的作用包括 3 个方面,一是有利于 Mg 颗粒的分散,实现颗粒快速细化;二是微晶碳对镁的吸放氢性能具有一定的催化作用;三是微晶碳存在大量的晶格缺陷,如碳网层面堆积缺陷、碳六角网格的内部空洞、边缘钳形缺陷等,这些微观结构有利于

氢的吸附^[6]。

Ni 和 Al 对材料储氢性能改善的机理是表面催化反应,Ni 和 Al 分散在 Mg 和 C 颗粒表面上,吸氢时使氢气分子解离为氢原子,加快氢的吸附和固溶,放氢时可降低 MgH₂ 分解的活化能,从而改善了材料的吸放氢性能。

参考文献

- [1] 郭烈锦,赵亮.可再生能源制氢与氢能动力系统研究[J].中国科学基金,2002(4):210-202.
- [2] Ross D K. Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars[J]. Vacuum, 2006, 80: 1084-1089.
- [3] 许炜,陶占良,陈军.储氢研究进展[J].化学进展,2006, 18(2/3): 200-201.
- [4] Wu C Z, Wang P, Yao X, et al. Hydrogen storage properties of MgH₂/SWNT composite prepared by ball milling[J]. Alloys Compd, 2006, 414(1-2): 259-261.
- [5] 卢国俭,周仕学, Zhou Z F, 等.大容量镁基储氢材料及其储氢性能[J].现代化工, 2007, 27(4): 65-67.
- [6] Montonea A, Grbovic J, Bassetti A, et al. Microstructure, surface properties and hydrating behaviour of Mg-C composites prepared by ball milling with benzene[J]. Hydrogen Energ, 2006, 31: 2088-2096. ■