

特约专栏

镁基储氢材料改性研究进展

胡建江¹, 姬晓隆¹, 刘明硕¹, 徐 涛²

(1. 烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264005)

(2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘 要: 氢气的高效安全储运是发展氢能经济迫切需要解决的问题。金属镁在地壳中含量丰富, 其氢化物(MgH_2)分子含氢量达 7.6%, 是含氢量最高的、可循环吸放氢的简单金属氢化物, 体积储氢密度(110 kg/m^3)高于液态氢, 作为固体储氢介质一直备受关注。然而, MgH_2 的热力学性质稳定, 氢化反应焓变为 -75 kJ/mol H_2 , 0.1 MPa 平衡分压温度在 300 °C 左右, 远高于质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)实际工作温度。近几十年来, 为了改善 MgH_2 的吸放氢性能, 各国研究人员进行了大量研究工作, 在提高镁基材料储氢性能上取得了巨大进步, 特别是材料的纳米结构化产生的尺寸效应使镁基材料储氢性能已趋于实用化要求。首先介绍镁基固体储氢材料特性, 然后分类介绍提高储氢性能的原理、效果和存在的问题以及发展趋势。

关键词: 镁基储氢材料; 添加剂掺杂; 纳米限域; 纳米结构化; 独立分散纳米颗粒

中图分类号: TG139+.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)02-0089-09

引用格式: 胡建江, 姬晓隆, 刘明硕, 等. 镁基储氢材料改性研究进展[J], 中国材料进展, 2023, 42(2): 89-97.

HU J J, JI X L, LIU M S, *et al.* Advances in the Enhancement of Hydrogen Sorption Performance of Magnesium-Based Materials[J], Materials China, 2023, 42(2): 89-97.

Advances in the Enhancement of Hydrogen Sorption Performance of Magnesium-Based Materials

HU Jianjiang¹, JI Xiaolong¹, LIU Mingshuo¹, XU Tao²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

(2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: The efficient and safe storage and transport of hydrogen are bottleneck issues that necessitate a solution for the implementation of hydrogen as a sustainable clean energy resource. Magnesium is abundant in the earth's crust, and its hydride (MgH_2) has a hydrogen content of 7.6%, which is the highest among the binary metal hydrides that can reversibly store hydrogen. With a volumetric hydrogen capacity (110 kg/m^3) higher than liquid hydrogen, MgH_2 is regarded as a promising solid hydrogen storage medium. However, the high operation temperature due to its stable thermodynamics (enthalpy of formation is -75 kJ/mol) limits its practical application for PEM fuel cell. In order to improve the hydrogen sorption performance of MgH_2 , intensive research activities have been undertaken worldwide in the past decades and significant improvements have been achieved. In particular, hydrogen storage properties of MgH_2 close to the practical requirement have been attained by the size-effect through nanostructuring. This paper introduces the physical characteristics of magnesium-based hydrogen storage materials, principles and achievements for the improvement of hydrogen sorption kinetics and thermodynamics, as well as remaining issues. Prospects for further improvement of sorption performance have been discussed.

Key words: Mg-based hydrogen storage materials; catalytical additives; nanoconfinement; nanostructuring; free standing nanoparticle

1 前 言

氢气具有比其他燃料高的热值($33.3 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$), 与质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)耦合发电效率可达 65%。采用热-功耦合系统

收稿日期: 2022-08-17 修回日期: 2022-11-16

第一作者: 胡建江, 男, 1963 年生, 教授,

Email: jij_hu@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202208023

(combined heat and power system, CHP)将燃料电池工作产生的热再利用,总效率甚至可达 85%^[1]。氢气化学能转化后的副产物是水,无碳排放,不产生环境问题。同时,氢的来源丰富,被认为是一种比较理想的能源载体。然而,氢能源是二次能源,需要消耗其他能源来制备氢气。氢的相对原子质量是 1,氢分子是最小的分子,常温常压下体积很大,不利于贮存和运输,严重制约了氢能源的开发利用。

目前氢气的储存方法主要是高压气体压缩,对车载氢气国际上使用全合成材料高压容器(IV 类),耐压可达 100 MPa。但该方法存在储罐成本高和高压操作危险的问题。此外,将氢气冷却到-253 °C 使之液化,也可以大幅度降低氢气的体积,但能耗很大,且使用和存放过程中因氢气挥发损失很大。

化学固态储氢的概念起源于 20 世纪 60 年代,是将氢气与过渡金属、金属合金或金属互化物反应,生成金属氢化物或复合金属氢化物,从而使氢气“固化”,在一定温度和压力条件下,氢再从固体材料中释放出来。化学储氢具有体积小、安全性高、材料可循环使用等优点。

美国能源部(DOE)对标汽油车的续航里程和加油时间,提出了车载储氢的要求^[2],到 2025 年,系统储氢容量需达到 5.5%(质量分数,下同)。氢化镁(MgH₂)是目前唯一储氢容量达标的可逆吸放氢简单氢化物,MgH₂ 分子中含氢量为 7.6%。金属镁具有六方晶体结构(空间群为 P63/mmc),其氢化物则具有四方晶胞晶型(空间群为 P42/mnm)。常规 MgH₂ 通常被称为 β -MgH₂,密度为 1.45 g/cm³。研究发现 MgH₂ 中 H 同时具有离子键和共价键的性质^[3,4]。 β -MgH₂ 相在 8000 MPa 压力下部分转变为 γ -MgH₂ 相。

β -MgH₂ 的热力学性质稳定,生成焓为-75 kJ/mol,通常需要在 350 °C 以上才释放氢气,远高于 PEMFC 的 80 °C 工作温度。而且,放氢动力学缓慢。因此,只有大幅度降低 MgH₂ 的放氢温度,才具有实际应用价值。

镁及镁合金作为储氢材料在过去几十年受到广泛的关注,Yartys 等^[5]最近的综述比较全面地介绍了镁基储氢材料的研究情况。Zhang 等^[6]对镁基材料的纳米结构化和纳米催化工作进行了综述。多篇文献讨论了纳米化的尺寸效应和界面效应的影响^[7-9],关于纳米限域的作用也有多篇综述文章进行了总结^[10-12]。另外,固态储氢材料的多本专著完整详细地论述了各类储氢材料^[13-15]。

本文重点讨论镁基材料纳米结构化和尺寸效应对其热力学和吸放氢动力学性能的影响,同时探讨碳基材料分散的纳米催化剂对镁基材料储氢性能的影响。

2 掺杂(催化)改性

在 MgH₂ 改性研究中,大量工作是通过添加剂或催化剂改善 MgH₂ 的吸放氢性能。添加剂或催化剂的类型包括金属单质类催化剂^[16,17](如 V, Ni, Ti 等)和以过渡金属氧化物为主的催化剂(如 Nb₂O₅、TiO₂、V₂O₅、Cr₂O₃ 等)以及一些金属合金。最近的几项研究尝试采用这些过渡金属氧化物的混合物为添加剂对 MgH₂ 进行改性^[18-21]。Webb^[22]介绍了这类具有催化活性的添加剂对 MgH₂ 吸放氢性能的影响,特别是 Ti 的催化活性一直受到关注^[23-26]。一般认为,过渡金属的 d 轨道电子与 H 的反键轨道相互作用,促进分子氢的解离。而过渡金属或过渡金属氧化物的催化作用是通过形成中间体改变反应路径,有效降低氢化及脱氢反应的能垒^[27]。近年来,研究人员进一步尝试用过渡金属的氟化物、碳化物、硫化物及磷化物作为催化剂对 MgH₂ 储氢性能改性,也收到一定效果^[28-32]。

MgH₂ 吸放氢反应是一个多相气-固反应,催化剂的表面起到关键作用。因此,减小催化剂的粒径不仅增加了催化剂的比表面积,同时使催化剂在材料中的分布更加均匀,使扩散距离缩短,催化效率更高。除了将催化剂与 MgH₂ 直接机械球磨减小尺寸并增加两者的接触外,以金属盐类或金属有机化合物为起始物,用水热法或溶剂热法还原制备零价态的纳米金属颗粒,再球磨引入 MgH₂,也是改善吸放氢动力学的有效途径。

Liu 等^[33]通过共沉淀法制备出镁-钛纳米复合材料。他们分别将 MgCl₂ 和 TiCl₄ 溶解在四氢呋喃(THF)中,按 $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ti}}=9:1$ 比例混合滴加到 C₁₀H₈Li 的 THF 溶液中,室温下搅拌,MgCl₂ 和 TiCl₄ 同时被还原成纳米金属颗粒,离心分离后得到含 Ti 复合材料,Mg 纳米颗粒粒径为 23.1 nm。该材料室温吸氢可达饱和容量,75 °C 下 2 h 内吸氢 6.6%(质量分数,图 1)。超高压反应球磨法合成的 Mg-0.1TiH₂ 在室温下吸氢为 4%^[34],而通过机械球磨法制备的样品,40 °C 下 20 h 吸氢仅 2%。

Zhang 等^[35]合成了一系列含镍的纳米颗粒,包括 Ni₃C、Ni₃N、NiO、Ni₂P,粒径在 1~50 nm 范围。其中,Ni₃C 的催化效果最佳,起始放氢温度低至 160 °C,在 300 °C 下 20 min 放氢 6.2%。

新型碳材料,如单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNB)、石墨(graphite)、富勒烯(C₆₀)、活性碳(active carbon, AC)等,由于质轻,引入到 MgH₂ 后对有效氢容量影响不大。在这类碳材料存在下,具有催化性质的金属化合物被分解或还原成零价态的金属,碳材料的作用是使生成的金属纳米颗粒得到分散隔离,避免团聚,又不影响氢气的扩散。2012 年,南开大学 Liu 等^[36]在超声

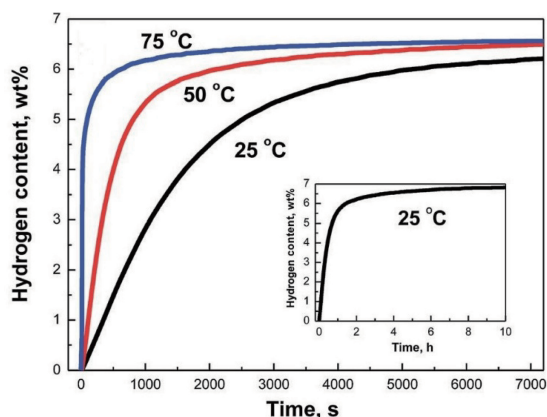


图1 溶液中还原 MgCl_2 和 TiCl_4 后共沉淀得到的含有 Ti 催化剂的金属 Mg (粒径 23.1 nm) 吸氢等温曲线, 在室温下可饱和吸氢, 75 °C 2 h 吸氢量达 6.6%^[33]

Fig. 1 Absorption isotherms of Mg nanocrystals of 23.1 nm in diameter prepared by reduction of MgCl_2 and TiCl_4 in solution, which fully absorbs hydrogen at room temperature and takes up 6.6wt% H_2 within 2 h at 75 °C^[33]

条件下, 将氧化石墨烯(graphene oxide, GO)与氯化镍在乙二醇中用水合肼还原, 经离心分离、干燥、加热到 400 °C, 得到多孔纳米复合物 Ni@rGO 。分别掺杂 5% (质量分数) 的纳米 Ni、rGO 和 Ni@rGO 到 MgH_2 , 发现 Ni@rGO 多孔复合物对 MgH_2 吸放氢动力学改进比单独使用纳米 Ni 或 rGO 效果更好。未掺杂的 MgH_2 放氢峰对应温度最高, 其次是 rGO 和 Ni 掺杂的, 而 Ni@rGO 改性后放氢峰对应温度最低, 且在 9 次循环后性能仍未下降, 表明多孔 Ni@rGO 掺杂到 MgH_2 后具有一定的协调效果, 既保持了 Ni 纳米颗粒的催化性质, 又避免 Ni 或 MgH_2 团聚, 多孔特性还保证了传质过程的效率。Wang 等^[37] 在 rGO 的无水乙醇悬浮液中加入 TiCl_4 , 再加入脲还原后, 经 800 °C 高温处理制备出 TiN@rGO , 该产物比表面积达 $177 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径 3.8 nm。对 MgH_2 的改性效果是: $\text{TiN@rGO} > \text{TiN} > \text{rGO}$, 同样观察到“催化+分散”的协同效果。

3 镁基储氢材料的热力学和动力学调控

MgH_2 具有很高的生成焓 (-75 kJ/mol), 稳定的热力学性质导致其放氢温度高。因此, 降低 MgH_2 本身的热力学稳定性是改善镁基储氢材料储氢性能的根本途径。研究人员曾尝试使 MgH_2 在放氢过程中与其他金属生成合金来降低其热力学稳定性^[38], 如生成 Mg_2Ni 、 MgB_2 , 因篇幅所限, 本文对此类研究不作介绍。本文重点介绍 MgH_2 的小尺寸化对其热力学和动力学性质的影响。

固体材料从本体尺寸减小到纳米尺度, 由于表面积/体积比提高, 多相反应的传质路径缩短, 晶粒界面的原

子数量占比提高, 使反应物之间的接触更加密切, 可能导致意想不到的结果^[39]。有人根据 100 °C 时 H 在 MgH_2 中的扩散系数^[40]计算出直径 1 μm 的 MgH_2 粒子中 H 的典型扩散时间大约为 5 d, 而在直径 50 nm 的粒子中只有 20 min^[11]。同时, 比表面积的增加使材料表面能增大, 导致热力学稳定性下降^[41, 42]。因此, 储氢材料结构纳米化被认为是可能突破现有材料性能限制的技术。

然而, 对于尺寸化效应对 MgH_2 吸放氢性能影响的理论研究, 不同研究人员的预测有一定出入。根据 Cheung 等^[43]的计算, MgH_2 的稳定性在粒径小于 1 nm 时急剧降低, 而当粒径在 2 nm 以上时稳定性与本体材料接近。对于 Wulff 结构的纳米晶粒, 有研究认为, 只有当 MgH_2 晶粒尺寸小于 10 nm 才可能产生明显的焓变 (约 1 kJ/mol H_2), 即 MgH_2 的热力学性质发生改变^[44]。Wagemans 等^[45]依据密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算表明, 只有当 MgH_2 团簇小于 1.3 nm 时, 即 $(\text{MgH}_2)_{25}$, 其脱氢焓变才有明显变化, 热稳定性下降。尺寸为 0.9 nm 的团簇 Mg_9H_{18} 放氢反应热降低到 $63 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$, 脱氢温度可降至 200 °C。Chen 等^[46]用 DFT 第一性原理计算研究了 MgH_2 纳米线的直径与分解热力学关系, 发现纳米线直径为 0.85 nm 时的放氢焓变为 34.54 kJ/mol H_2 , 可在 -9 °C 下放氢。

机械球磨是制备 MgH_2 纳米颗粒的常用手段。由于球磨时的局部过热导致颗粒再次团聚以及冷焊效应, 球磨法 Mg/MgH_2 的极限晶粒尺寸一般在 10~50 nm, 很难得到颗粒直径小于 100 nm 的 MgH_2 ^[47], 这个尺寸已经远高于理论预测产生尺寸效应需要的粒度。因此, 纳米限域和从分子层面的自下而上 (bottom-up) 法是制备更小 Mg/MgH_2 颗粒的典型途径。

3.1 纳米限域

以纳米多孔材料为模板, 将储氢材料通过熔融渗透或溶剂辅助渗透加入多孔材料孔隙内, 或在孔隙内直接合成并以纳米颗粒的形式固定多孔材料孔隙内, 可以得到比机械球磨更小的颗粒。同时, 处于孔隙内的颗粒不易团聚变大, 且分解产物被限制在孔隙范围内, 保证了材料化学计量比不变, 而孔隙内各组分紧密接触, 又有利于可逆吸放氢, 这种方法可以同时改善储氢材料的热力学和动力学性能^[10, 11]。

制备纳米限域的 MgH_2 一般是将二丁基镁 (MgBu_2) 或其辛烷溶液灌注到多孔材料里, 在氢气气氛下加热分解得到 MgH_2 ; 或者将金属镁粉与多孔支架材料混合后加热使镁熔融渗透到孔隙里。Nielsen 等^[12]总结了储氢材料的纳米限域制备方法和所用多孔支架材料, 包括活性炭、碳气凝胶、有序介孔碳、碳纤维、碳纳米管、石墨烯以

及有序介孔二氧化硅(SBA-15)、多孔金属有机骨架化合物(metal organic frameworks, MOFs)等。

最早报道的纳米限域制备是 Schüth 等将熔融的 NaAlH_4 浸渍到气凝胶多孔支架中^[48]。 NaAlH_4 结晶在其熔点 180°C 以上才有较快的放氢速率,但在熔融状态脱氢后,不能可逆吸氢。但将气凝胶多孔支架材料(孔径 $8\sim 22\text{ nm}$)浸泡到含有 NaAlH_4 的溶液中,或者使 NaAlH_4 在熔融状态下注入到多孔支架,所得材料初始脱氢性能和储氢容量稳定性较本体材料而言均有改善。

de Jongh 等^[49]2007 年首次将镁熔融渗透到纳米多孔碳支架材料中得到限域镁纳米微晶。通过选择不同孔径碳材料,获得了粒径在 $2\sim 5\text{ nm}$ 范围和 2 nm 以下的镁纳米晶体,这是迄今获得的最小尺寸镁晶体。Zhao-Karger 等^[50]用 MgBu_2 溶液浸泡孔径 $<3\text{ nm}$ 的活性炭纤维(activated carbon fiber, ACF),直接氢化后得到尺寸在 3 nm 以下的限域 MgH_2 。高分辨率 TEM 下只观察到 MgO ,估计 MgH_2 的粒径在 $2\sim 3\text{ nm}$ 。通过压力-组成等温线(pressure-composition isotherm, PCI)方法测得脱氢焓变和熵变分别是 63.8 kJ/mol 和 $117.2\text{ J/(K}\cdot\text{mol H}_2)$,二者均低于本体材料相应值,表明限域的 MgH_2 热力学性质发生变化。

Gross 等^[51]合成了孔径范围在 $3\sim 20\text{ nm}$,孔径分布曲线峰值对应孔径为 13 nm 的碳气凝胶,分别用 Ni 和 Cu

修饰孔隙表面,并通过熔融渗透法将镁注入到孔隙中。经 Ni 和 Cu 修饰的孔隙内的 MgH_2 在 250°C 放氢速率分别为 $25\%/h$ 和 $5.5\%/h$,未经催化剂修饰的气凝胶中的 MgH_2 放氢速率为 $2.2\%/h$,而 MgH_2 与石墨球磨后放氢速率仅 $0.12\%/h$,显示出多孔主体材料中限域的纳米粒子的放氢优势。Shinde 等^[52]使用 Ni 修饰的活性炭制备限域 MgH_2 ,观察到大量独立分散的、粒径约为 5.5 nm 的 MgH_2 颗粒, Ni 颗粒均匀地锚定在 3D 碳结构上。由于 Ni 催化作用加上尺寸效应,该复合材料具有优异的循环可逆性。

尽管石墨烯没有多孔结构,但近年来石墨烯作为支撑材料表现出优于多孔支架材料的效果。2015 年, Liu 等^[53]通过理论研究提出了基于石墨烯纳米片的 MgH_2 小团簇可能比其他碳材料限域获得更好的储氢性能。Xia 等^[54]在含石墨烯的环己烷中使 MgBu_2 氢解,观察到大量单分散、粒径为几个纳米的 MgH_2 颗粒均匀分布在石墨烯上(MHGH)(图 2)。此外, MgH_2 的负载量可达 75% (质量分数),远高于用多孔碳主体制备的 MgH_2 复合物,而且 MgH_2 纳米颗粒独立分散,保留的氢容量达 5.7% 。Ni 催化含有 $75\%\text{ MgH}_2$ 的 MHGH 可分别在 50 和 200°C 下完全氢化和脱氢(峰温为 201°C),有效氢容量 5.4% ,连续 100 次循环后没有明显容量损失和动力学减退。此外,

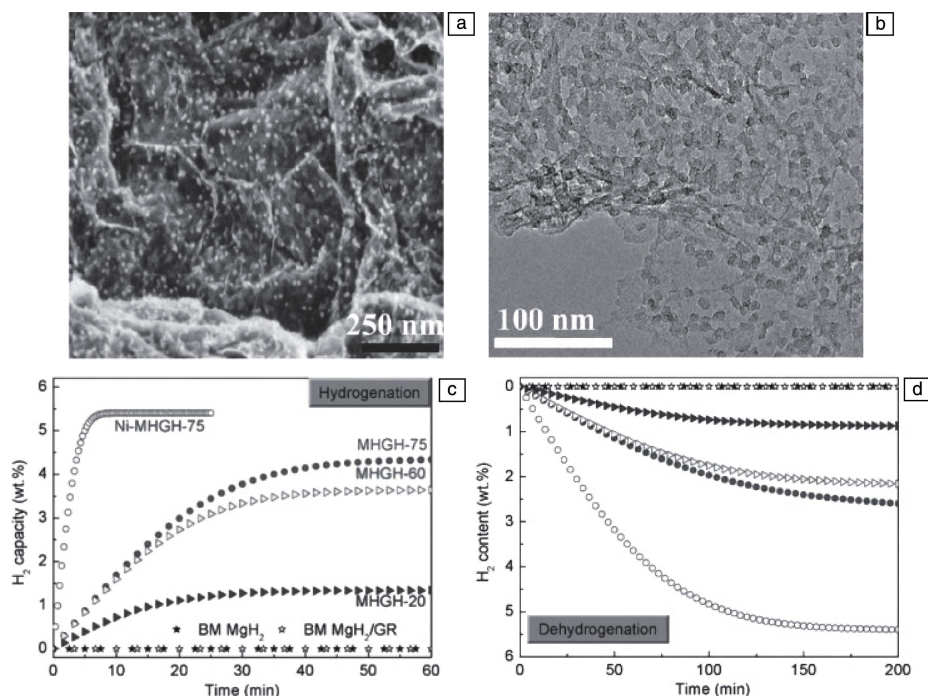


图 2 MgBu_2 在悬浮有石墨烯的环己烷中氢解合成的石墨烯负载纳米 MgH_2 的 SEM(a) 和 TEM(b) 照片; 石墨烯负载 MgH_2 显示出比普通球磨制备的 MgH_2 高的吸放氢速率, Ni 催化的石墨烯负载的 MgH_2 吸放氢动力学最快(c, d)^[54]

Fig. 2 SEM (a) and TEM (b) images of MgH_2 /graphene hybrids (MHGH) synthesized *in-situ* in the cyclohexane suspension of graphene from MgBu_2 ; hydrogenation (c) and dehydrogenation (d) of the as-prepared MHGHs at 200°C , Ni-catalysed MHGH shows the fastest kinetics^[54]

Cho 等^[55]报道了一种原子级 rGO 片包裹的新型镁纳米晶体(粒径 3.26 nm), 该材料即使暴露在空气中 3 个月也不被氧化。后来, 在这种复合材料中引入少量 Ni 催化剂, 设计了一种分级控制、内外掺杂的镁纳米复合材料^[56]。内掺杂过程是指, 在 rGO 存在下还原镁和过渡金属的环戊二烯配位络合物, 得到尺寸在 3~4 nm 的镁颗粒。Ni 掺杂的复合物活化后在 1.5 MPa 和 200 °C 条件下 2.5 min 内吸氢量>6%, 循环 30 次容量保持不变。相较于本体 MgH_2 的脱氢焓变为 76.3 kJ/mol, rGO 包裹的 MgH_2 的脱氢焓变为 69.4 kJ/mol, 而再有 Ni 掺杂后降到 66.9 kJ/mol, 体现了纳米化-包裹-催化三者的协调效应。

2011 年 Jeon^[57]将二茂镁(MgCp_2) 在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 的 THF 溶液中用萘基锂还原, 得到了平均粒径在 5 nm 左右的镁微晶(nanocrystals, NCs)。除去 THF 后, Mg NCs 被 PMMA 包裹。由于 PMMA 对氢气的选择渗透性, 氢气分子可以透过 PMMA 层与镁发生氢化反应。同时, PMMA 又是镁的保护层, 阻止镁纳米微晶团聚。高分辨率 TEM 观测表明, 该材料暴露在空气中 2 周后不被氧化。在 200 °C、3.5 MPa 氢压下 80 min 内以镁计等温吸氢约 6%, 按复合材料计约 4%。相比之下, 粒径为 44 μm 的镁颗粒在相同氢化反应条件下没有任何吸氢。该纳米复合物的吸放氢活化能分别是 25 和 79 kJ/mol, 与结合重金属催化剂的 MgH_2 活化能相当或略低, 尺寸效应不明显。

3.2 独立分散的 MgH_2 纳米颗粒

限域纳米化技术虽然有助于改善 MgH_2 吸放氢热力学和动力学, 但储氢材料在多孔支架材料中的负载量有限, 甚至低于 20%, 使总储氢容量大打折扣。因此, 需要尽量提高有效储氢材料含量。

使用气相沉积技术等物理方法^[58-60]可以制备纳米结构的 Mg/MgH_2 , 特别是镁的一维纳米线和二维薄膜。Li 等^[58]报道了用物理气相沉积法(physical vapor deposition, PVD)制备出直径在 30~170 nm 的镁纳米线, 该纳米线表现出的吸放氢性能与纳米线尺寸有一定的相关性。直径在 30~50, 80~100 和 150~170 nm 范围的纳米线吸/放氢活化能分别是 33.5/38.8, 38.7/46.5 和 70.3/81.1 kJ/mol H_2 , 比球磨后的 MgH_2 、 $\text{MgH}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 Mg_2NiH_4 低(分别为 120~142, 63~65, ~50 kJ/mol H_2), 且脱氢焓变分别是 65.3, 65.9, 67.2 kJ/mol H_2 , 明显低于普通 MgH_2 的 ~75 kJ/mol H_2 。直径在 30~50 nm 的纳米线在 100 °C 下可吸氢 2.9%, 200 °C 下放氢 3.3%。虽然循环 10 次后, 纳米线坍塌, 但储氢容量在 50 个循环内不变。这里的热力学改变似乎和动力学结果不太对应, 与理论计算也相去甚远。该研究组随后建立了更小直径

纳米线理论模型^[46], 预估直径为 0.85 nm 的纳米线脱氢焓变为 34.5 kJ/mol H_2 , 可在接近室温下储氢, 这一推论由于材料制备困难尚未得到验证。

使用强还原性的碱金属或碱土金属还原镁萘、镁菲等芳香烃化合物可以合成 Mg 纳米粒子^[61]。因所得镁纳米颗粒具有很高的反应活性, 通常需要引入额外载体、保护剂或其它稳定剂, 以避免金属镁继续与介质反应或团聚。Bogdanovic 课题组^[62-64]用金属镁和萘在含有 Ti 或 Cr 催化剂的 THF 中, 均相催化合成粒径为 50 nm 的 MgH_2 , 开创了 MgH_2 纳米合成和储能应用方面的先导性工作。随后, 廖世建等^[65]在真空下热分解含 Ti 催化剂的 MgH_2 , 生成超高活性金属镁, 比表面积为 130~140 m^2/g , 常压 185 °C 即可与氢气反应^[65]。

Aguey-Zinsou 等^[66]于 2008 年用电化学法以四丁基溴化铵为稳定剂制备了粒径 5 nm 的镁胶体颗粒。镁纳米粒子在 60 °C、2 MPa 氢气压力下加氢可以完全转化为 MgH_2 , 100 °C 时开始放氢, 峰温为 165 °C, 可逆储存 7.6% 的氢气(因材料中含有较多表面活性剂, 将表面活性剂计算在内则储氢容量为 1.34%)。在 85 °C 时的平衡氢压高于块状 MgH_2 的。作者认为, 热力学性质的显著改变可能是由 MgH_2 的尺寸变化所致, 在一定程度上验证了理论预测。该研究组^[67]还在叠氮基聚苯乙烯溶液中分解 $\text{Mg}(\text{t-Bu})_2$ 合成纳米 MgH_2 , 高分辨率 TEM 观察到有镁晶体自组装在管径约 3 nm 的纤维体内。然而, 主要放氢温度为 370 °C。令人费解的是, 在这样高的温度下, 聚苯乙烯已经降解, 叠氮基更不稳定。该研究组^[68]还在含有锂和萘的 THF 溶液中还原 $\text{Mg}(\text{t-Bu})_2$, 得到了尺寸在 8~350 nm 的镁纳米颗粒, 随着锂/萘含量比例的增加, 粒径减小。独立分散的 MgH_2 纳米颗粒脱氢焓变和熵变为 (63.5 \pm 1.8) kJ/mol H_2 和 (118.4 \pm 3.1) J/(K·mol H_2), 对高于理论预测的 3 nm 阈值的较大颗粒也测定到较大的焓变与熵变。然而, 由于残留锂含量高, 合成材料中的镁质量分数低于 60%。这些镁纳米颗粒可以在低温(<150 °C)下吸收氢, 并且观察到颗粒越小氢化动力学越快。但是, 释放氢需要在更高的温度下(>300 °C)实现。一旦材料被加热到 300 °C 以上的温度, 就不能再次在低温(<150 °C)吸氢。

Kalidindi 等^[69]采用化解熟化工艺(digestive ripening process)合成十六胺-镁胶体颗粒, 粒径只有约 3 nm, 起始放氢温度为 115 °C。但由于颗粒在高温下结块, 主要放氢温度仍高达 350 °C。

Paskevicius 等^[70]为了从实验上验证纳米尺寸效应, 用过量的 LiCl 作为惰性介质, 通过球磨 MgCl_2 和 LiH 得到粒径为 7 nm 的 MgH_2 颗粒。结果表明, 脱氢焓变由本

体的 74.06 降到 71.22 kJ/mol H_2 (约为 12%), 0.1 MPa 平衡氢压温度从 282 降到 276 $^{\circ}C$, 同时脱氢熵变也减小了 3.8 J/(K \cdot mol H_2)。因此, 比较明确的是, 要使焓变明显降低(>1 kJ/mol H_2), 粒径需小于 10 nm^[44]。但 MgH_2 纳米微粒的混合物在 0.1 MPa 平衡氢压下的脱氢温度仍高于 270 $^{\circ}C$, 且动力学缓慢。作者认为这是由于 LiCl 包裹作用所致的, 由于没有将合成反应副产物和过量的 LiCl 从 MgH_2 材料中分离, 导致材料的储氢容量大为降低。

2011 年, Norberg 等^[71]用金属钾还原 $MgCp_2$ 合成了 3 种不同尺寸的镁纳米晶体, 它们的氢吸附动力学随着粒径的减小而显著加快, 如图 3 所示。最小的镁纳米颗粒(25 nm)300 $^{\circ}C$ 下在 60 s 内即吸收氢总容量的 95%, 是粒径 38 nm 的镁纳米颗粒的 7 倍。但吸放氢活化能与本体材料相当, 并未发生变化, 脱氢仍需在高温下完成。

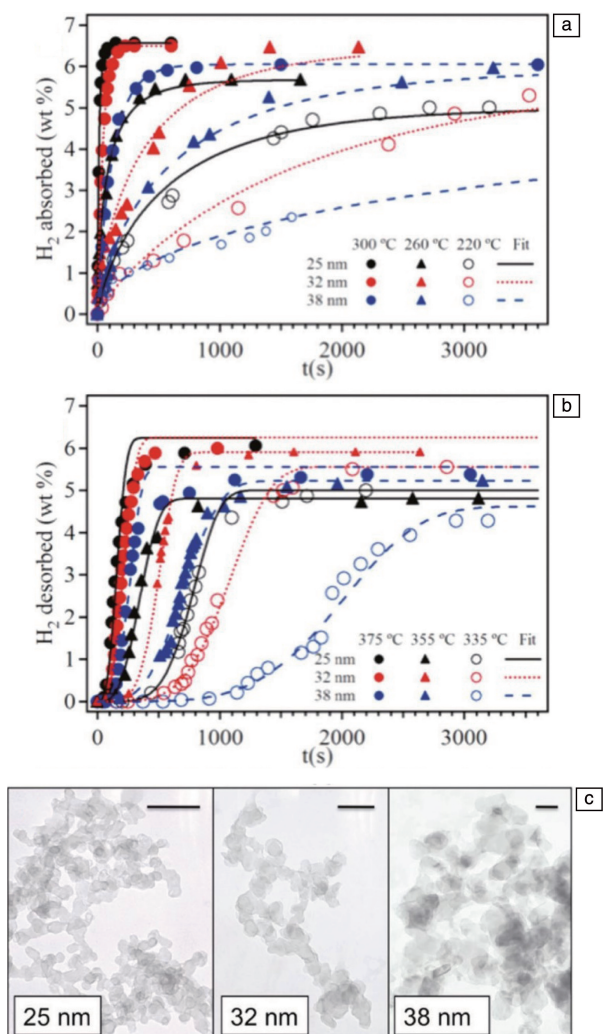


图 3 不同尺寸的镁纳米晶体吸放氢动力学曲线(a, b)和 TEM 照片(c)^[71]

Fig. 3 Curves of hydrogenation and desorption (a, b) and TEM images (c) of Mg nanocrystals with different sizes^[71]

纳米 MgH_2 颗粒经过吸收/解吸循环, 粒径从 25 增加到 98 nm, 循环稳定性差。他们认为, 初始状态氢吸附动力学的加快可能与这些镁纳米晶体中的缺陷位点有关, 并非热力学发生改变。

2014 年, Oumellal 等^[72]发现可以通过 MgH_2 与 Li 离子的电化学转化原位形成 Mg/MgH_2 颗粒(10~40 nm)。这些 Mg/MgH_2 纳米颗粒在 100 $^{\circ}C$ 时吸氢并在 200 $^{\circ}C$ 时放氢。与微米级的 MgH_2 颗粒相比, 其生成焓降低了 20%。2017 年, Shen 等^[73]以镍作为牺牲电极和对电极还原 $Mg(BH_4)_2$, 合成的镁纳米粒子(60~100 nm)中含有高分散的粒径在 5 nm 的镍颗粒。有趣的是, 得到的镁纳米颗粒在 100 $^{\circ}C$ 氢化后转化为含有 70.4%的 β - MgH_2 和 29.6%的 γ - MgH_2 的混合物。相对于本体 MgH_2 , 脱氢活化能降低到(69.1 \pm 2.9) kJ/mol H_2 , 脱氢焓变为(57.5 \pm 5.3) kJ/mol H_2 , 明显低于 75 kJ/mol H_2 。这可能与稳定性较低的 γ - MgH_2 的存在有关。

浙江大学 Zhang 等^[74]2021 年报道了在超声辅助条件下, 通过 LiH 和 $MgCl_2$ 的复分解反应, 以 THF 为介质, 在不使用任何载体和保护剂的条件下, 室温下获得了高纯度的粒径在 5 nm 的 MgH_2 颗粒(图 4)。该材料能在 30 $^{\circ}C$ 可逆吸放 6.7% H_2 , 首次实验上用高纯度的 MgH_2 演绎了纳米化带来的性能变化效果。用 PCI 测试方法测定了纳米 MgH_2 的热力学性质, 得到脱氢焓变为 59.5 kJ/mol H_2 , 比普通 MgH_2 焓变下降了 22%。这个变化比 Cheung 等^[43]和 Wagemans 等^[45]预测的结果还要大。与其他纳米颗粒易团聚导致性能下降不同, 该纳米 MgH_2 颗粒在 150 $^{\circ}C$ 可逆循环 50 次容量保持基本稳定(图 5)。200 MPa 压片后的纳米 MgH_2 的吸放氢试验测定表明, 单位体积氢容量为 65.6 g H_2 /L, 接近普通 MgH_2 的体积氢容量(67.5 g H_2 /L), 超过美国能源部的移动储氢体积容量标准(50 g H_2 /L)。可以说, 这项工作是近年 MgH_2 研究的重大突破, 为金属氢化物储氢实用化开辟了广阔前景。

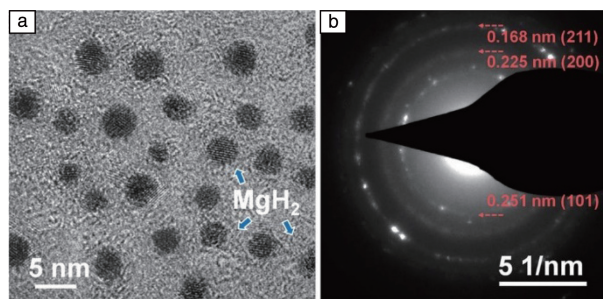


图 4 超声辅助合成的超细 MgH_2 的 HRTEM 照片和选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)图谱^[74]

Fig. 4 HRTEM image and SAED pattern of ultrafine MgH_2 prepared by ultrasound assisted metathesis^[74]

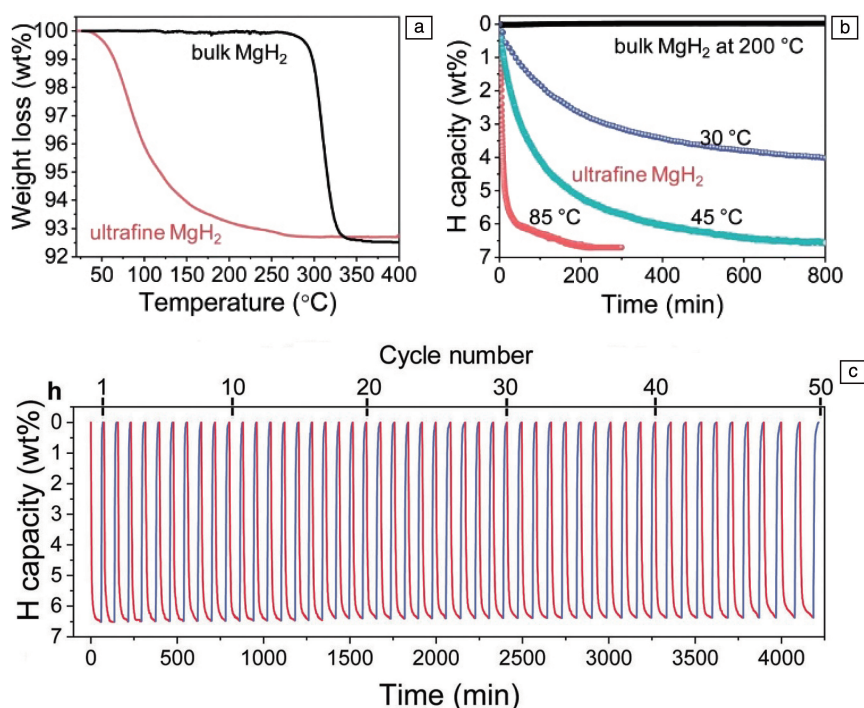


图5 普通 MgH₂ 和纳米 MgH₂ 的程序升温脱附 (temperature-programmed desorption, TPD) 曲线 (a) 和在不同温度下的等温放氢曲线 (b); 纳米 MgH₂ 在 150 °C 下 50 次的可逆循环试验结果 (c), 起始是在真空状态脱氢, 吸氢压力 3 MPa^[74]

Fig. 5 TPD curves (a) and desorption isotherms (b) of bulk and nanosized MgH₂; 50 cycles hydrogen storage test result of nanosized MgH₂ at 150 °C (c), desorption from a primary vacuum, hydrogenation at 3 MPa H₂ HRTEM image and SAED pattern of ultrafine MgH₂ prepared by ultrasound assisted metathesis^[74]

4 结 语

过去 50 多年对储氢材料 MgH₂ 的改性研究, 从早期的使用各种催化剂和添加剂, 然后采用纳米模板限域和分散剂合成纳米结构化的 MgH₂, 到目前利用碳材料特别是石墨烯及衍生物分散催化剂, MgH₂ 的储氢性能也由之前的只有动力学性质得到改善到目前的热力学和动力学性质同步改善, 并正在向实用化靠近。

虽然理论预测的是金属氢化物的去稳定化需要颗粒尺寸减小到亚纳米 (<1 nm), 但目前得到的数纳米至数百纳米的 Mg/MgH₂ 颗粒的储氢热力学性能和动力学性能相对于本体材料也有明显的改进。导致理论和实验结果差异的原因有两方面: 一方面可能是纳米颗粒粒径的分散性; 另一方面, Mg 或 MgH₂ 纳米颗粒的化学环境如保护剂或者与限域模板孔隙表面的相互作用偏离了理论计算的框架条件, 高纯度纳米级的 Mg 或 MgH₂ 并不多见, 而要验证引起热力学性质改变的纳米尺寸效应需要高纯度纳米粒子, 并采用高精密度和高准确度的压力和温度测试手段表征热力学性质^[70, 75]; 同时需要建立更精确的理论模型来预测性能。

从应用的角度看, 储氢材料除了要满足在适中的温度下快速可逆释放和吸收氢气的要求外, 还必须保持高的重量和体积储氢密度, 所以在改善性能的同时应尽量减少助剂的介绍。由于支架材料有“临界负载量”限制, 即存在最高负载值, 超过该负载值, 则多余的 MgH₂ 保留在孔隙外。“临界负载量”通常取决于孔体积和孔径分布。Vajo^[11]用重量储氢容量保留率和体积储氢容量保留率来评估纳米限域的实用性, 如式(1)和式(2):

$$\frac{C_{G, \text{scaffold}}}{C_{G, \text{bulk}}} = 100\% \times \rho_{\text{hydride}} \times PV / (\rho_{\text{hydride}} \times PV + 1) \quad (1)$$

$$\frac{C_{V, \text{scaffold}}}{C_{V, \text{bulk}}} = 100\% \times \rho_{\text{scaffold}} \times PV / (\rho_{\text{scaffold}} \times PV + 1) \quad (2)$$

其中 ρ_{hydride} 和 ρ_{scaffold} 分别为氢化物和支架材料密度, PV 为比孔隙体积, C_G 和 C_V 分别是重量储氢容量和体积储氢容量, bulk 和 scaffold 代表本体和支架材料。

对于密度高的储氢材料如 LaNi₅H₆, 按式(1)计算的重量氢容量保持率受支架孔体积影响较小, 在单位重量孔体积为 2 cm³/g 时可达 90% 以上容量保持率; 而对于密度低材料如 LiBH₄ 影响很大, 即使 5 cm³/g 的单位重量孔体积也不能达到 90% 保留率。一般使用的多孔支架

材料的单位重量孔体积只有 $0.5 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。尽管合成出单位重量孔体积高于 $4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的多孔材料是可行的,但要得到同时具有理想孔径、稳定结构并具有高单位重量孔体积的多孔材料并非易事。体积氢容量保留率也是同样的情况。使用单位重量孔体积为 $1.5 \sim 2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的多孔支架材料,根据式(2)计算,只能得到 80% 的体积氢容量保留率。综合起来,纳米限域的氢化物只能达到 80% 的容量保留率。由于纳米限域可以改变材料吸放氢的路径,可以尝试对含氢量高但热力学稳定的金属氢化物,如 LiBH_4 和 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 等材料,通过限域纳米化牺牲部分容量换取温和吸放氢性能。

高纯度独立分散的 MgH_2 纳米颗粒表现出超预期的吸放氢性能,制备过程中使用超声波剥离、粉碎及溶剂原位分散等手段,有效控制了颗粒尺寸,避免团聚,具有方法学意义。探究 MgH_2 纳米颗粒不使用助剂保护却不发生团聚的机理,将有助于其他储氢材料的纳米结构化。高效低成本储氢材料纳米化技术的开发将为未来材料实际应用提供保障。

参考文献 References

- [1] EDWARDS P P, KUZNETSOV V L, DAVID W I F. Philosophical Transactions of the Royal Society[J], 2007, 365(1853): 1043–1056.
- [2] Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office of the U. S. Department of Energy (DOE). DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles [EB/OL]. [2022-08-17]. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>
- [3] NORITAKE T, TOWATA S, AOKI M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2003, 356–357: 84–86.
- [4] LIDE D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics (87th on line edition)[M]. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis Group, 2006.
- [5] YARTYS V A, LOTOTSKYY M V, AKIBA E, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(15): 7809–7859.
- [6] ZHANG X L, LIU Y F, ZHANG X, *et al.* Materials Today Nano[J], 2020, 9: 100064.
- [7] JIA Y, SUN C H, SHEN S H, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2015, 44: 289–303.
- [8] AGUEY-ZINSOU K F, ARES-FERNANDEZ J R. Energy Environmental Science[J], 2010, 3(5): 526–543.
- [9] ZHANG J, YAN S, QU H. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(3): 1545–1565.
- [10] de JONGH P E, ALLENDORF M, VAJO J J, *et al.* MRS Bulletin[J], 2013, 38(6): 488–494.
- [11] VAJO J J. Current Opinion in Solid State and Materials Science[J], 2011, 15(2): 52–61.
- [12] NIELSEN T K, BESENBACHER F, JENSEN T R. Nanoscale[J], 2011, 3(5): 2086–2098.
- [13] KLEBANOFF L. Hydrogen Storage Technology: Materials and Application[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013: 455.
- [14] WALKER G. Solid-State Hydrogen Storage: Materials and Chemistry[M]. Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [15] VARIN R T A, CZUJKO T, WRONSKI Z S. Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage[M]. New York: Springer, 2009.
- [16] YANG X L, ZHANG J Q, HOU Q H, *et al.* ChemistrySelect[J], 2021, 6(33): 8809–8829.
- [17] RIZO-ACOSTA P, CUEVAS F, LATROCHE M. Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7(40): 23064–23075.
- [18] ALI N A, YAHYA M S, SAZELEE N, *et al.* Nanomaterials[J], 2022, 12: 3043.
- [19] MENG Y, JU S, CHEN W, *et al.* Small Structures[J], 2022, 3: 2200119.
- [20] HOU Q, ZHANG J, GUO X, *et al.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers[J], 2022, 134: 104311.
- [21] ZHANG J, HOU Q, GUO X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 911: 165153.
- [22] WEBB C J. Physics and Chemistry of Solids[J], 2015, 84: 96–106.
- [23] KITABAYASHI K, EDALATI K, LI H W, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2020, 22(1): 1900027.
- [24] RIZO-ACOSTA P, CUEVAS F, LATROCHE M. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(34): 16774–16781.
- [25] JANGIR M, JAIN A, AGARWAL S, *et al.* International Journal Energy Research[J], 2018, 42(3): 1139–1147.
- [26] ZHOU C S, ZHANG J X, BOWMAN R C, *et al.* Inorganics[J], 2021, 9(5): 36.
- [27] LIANG G, HUOT J, BOILY S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 1999, 292: 247–252.
- [28] LIU X S, LIU H Z, QIU N, *et al.* Rare Metals[J], 2020, 40(4): 1003–1007.
- [29] ZHU L, LIAO Y X, ZHONG Y J, *et al.* Journal of Energy Storage[J], 2020, 29: 101418.
- [30] TIAN Z H, WANG Z X, YAO P F, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(80): 40203–40216.
- [31] WANG P, TIAN Z H, WANG Z X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(53): 27107–27118.
- [32] WANG Z X, TIAN Z H, YAO P F, *et al.* Renewable Energy[J], 2022, 189: 559–569.
- [33] LIU Y N, ZOU J X, ZENG X Q, *et al.* RSC Advances[J], 2014, 4(81): 42764–42771.
- [34] MA T, ISOBE S, WANG Y, *et al.* Journal of Physical Chemistry[J], 2013, 117(20): 10302–10307.
- [35] ZHANG Q Y, ZANG L, HUANG Y K, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(38): 24247–24255.
- [36] LIU G, WANG Y J, QIU F Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2012, 22(42): 22542–22549.
- [37] WANG Y, LI L, AN C H, *et al.* Nanoscale[J], 2014, 6(12): 6684–

- 6691.
- [38] VAJO J J, SALGUERO T T, GROSS A F, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 446-447: 409-414.
- [39] RODUNER E. Chemical Society Reviews[J], 2006, 35(7): 583-592.
- [40] BOWMAN JR R C, FULTZ B. MRS Bulletin[J], 2002, 27(9): 688-693.
- [41] BERUBE V, RADTKE G, DRESSELHAUS M, *et al.* International Journal of Energy Research[J], 2007, 31(6-7): 637-663.
- [42] BERUBE V, CHEN G, DRESSELHAUS M S. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2008, 33(15): 4122-4131.
- [43] CHEUNG S, DENG W Q, van DUIN ACT, *et al.* Journal of Physical Chemistry A[J], 2005, 109(5): 851-859.
- [44] KIM K C, DAI B, JOHNSON J K, *et al.* Nanotechnology[J], 2009, 20(20): 204001.
- [45] WAGEMANS R W P, van LENTHE J H, de JONGH P E, *et al.* Journal of American Chemical Society[J], 2005, 127(47): 16675-16680.
- [46] LI L, PENG B, JI W, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2009, 113: 3007-3013.
- [47] HUOT J. Enhancing Hydrogen Storage Properties of Metal Hydrides [M]. Springer Briefs in Applied Sciences and Technology, 2016.
- [48] SCHÜTH F, BOGDANOVIĆ B, TAGUCHI A. Materials Encapsulated in Porous Matrices for the Reversible Storage of Hydrogen: WO2005/014469[P]. 2005-2-17.
- [49] de JONGH P E, WAGEMANS R W P, EGGENHUISEN T M, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2007, 19(24): 6052-6057.
- [50] ZHAO-KARGER Z, HU J, ROTH A, *et al.* Chemical Communications [J], 2010, 86: 8353-8355.
- [51] GROSS A F, AHN C C, van ATTA S L, *et al.* Nanotechnology[J], 2009, 20(20): 204005.
- [52] SHINDE S S, KIM D H, YU J Y, *et al.* Nanoscale[J], 2017, 9(21): 7094-7103.
- [53] LIU R, ZHAO Y, CHU T. Chemical Communications[J], 2015, 51(12): 2429-2432.
- [54] XIA G, TAN Y, CHEN X, *et al.* Advanced Materials[J], 2015, 27(39): 5981-5988.
- [55] CHO E S, RUMINSKI A M, ALONI S, *et al.* Nature Communications [J], 2016, 7: 10804.
- [56] CHO E S, RUMINSKI A M, LIU Y S, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2017, 27(47): 1704316.
- [57] JEON K J, MOON H R, RUMINSKI A M, *et al.* Nature Materials [J], 2011, 10(4): 286-290.
- [58] LI W, LI C, MA H, *et al.* Journal of American Chemical Society[J], 2007, 129(21): 6710-6711.
- [59] SHAO H, WANG Y, XU H, *et al.* Materials Science and Engineering: B[J], 2004, 110(2): 221-226.
- [60] SAITA I, TOSHIMA T, TANDA S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 446: 80-83.
- [61] FÜRSTNER A. Active Metals: Preparation, Characterization, Applications[M]. VCH Verlagsgesellschaft MbH, 1996.
- [62] BOGDANOVIĆ B. International Journal of Hydrogen Energy [J], 1984, 9(11): 937-941.
- [63] BOGDANOVIĆ B, SPLIETHOFF B. International Journal of Hydrogen Energy[J], 1987, 12(12): 863-873.
- [64] BOGDANOVIĆ B, SPLIETHOFF B, RITTER A. Zeitschrift Für Physikalische Chemie[J], 1989, 164(Part 2): 1497-1508.
- [65] LIAO S J, ZHANG S Q, YU S W. Acta Chimica Sinica[J], 1988, 46(6): 612-614.
- [66] AGUEY-ZINSOU K F, ARES-FERNÁNDEZ J R. Chemistry of Materials[J], 2008, 20(2): 376-378.
- [67] AGUEY-ZINSOU K, BOYER C. ChemplusChem[J], 2012, 77: 423-426.
- [68] LIU W, AGUEY-ZINSOU K F. Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(25): 9718-9726.
- [69] KALIDINDI S B, JAGIRDAR B R. Inorganic Chemistry[J], 2009, 48(10): 4524-4529.
- [70] PASKEVICIUS M, SHEPPARD D A, BUCKLEY C E. Journal of American Chemical Society[J], 2010, 132(14): 5077-5083.
- [71] NORBERG N S, ARTHUR T S, FREDRICK S J, *et al.* Journal of American Chemical Society[J], 2011, 133(28): 10679.
- [72] OUMELLAL Y, COURTY M, ROUGIER A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(11): 5852-5857.
- [73] SHEN C, AGUEY-ZINSOU K F. Journal of Materials Chemistry A [J], 2017, 5(18): 8644-8652.
- [74] ZHANG X, LIU Y F, REN Z H, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2021, 14(4): 2302-2313.

(编辑 惠琼)