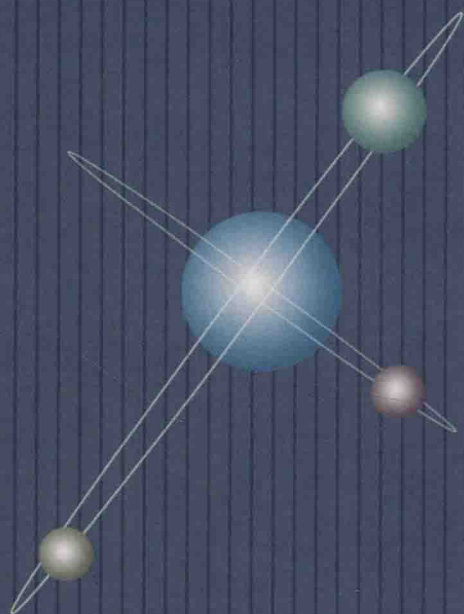


储氢材料： 纳米储氢材料的理论研究

王玉生 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

储氢材料： 纳米储氢材料的理论研究

王玉生 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

传统化石能源日益枯竭,其使用过程带来的环境污染越来越严重,人们试图寻找一种新的洁净能源来取代化石燃料。其中氢能由于其来源广、高效、清洁、安全等特点备受关注。开发高性能的储氢材料是当今世界研究的热点之一。氢能有望在民用、交通、军事等领域得到广泛的应用,特别是在车载动力电池方面,引起人们的极大关注。本书为寻找最富有应用前景的储氢材料提供了极具可行的方案。

本书共9章,内容包括储氢材料的研究现状和研究方法,具体介绍了几种金属修饰的纳米材料和 Li_2O 团簇的储氢性能以及多孔石墨烯储锂作为锂离子电池阳极材料的性能。结果表明,这些纳米材料与氢分子的结合适中,满足常温下可逆储氢的需求。储氢的质量比达到了美国能源部设定的目标,表明这些材料是极具潜力的储氢材料。多孔石墨烯能大容量储锂,作为锂离子电池的阳极材料极有开发潜力。

图书在版编目(CIP)数据

储氢材料:纳米储氢材料的理论研究 / 王玉生著

— 北京:中国水利水电出版社,2015.11

ISBN 978-7-5170-3879-5

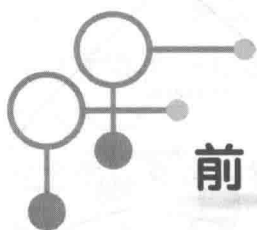
I. ①储… II. ①王… III. ①纳米材料—应用—储氢合金—研究 IV. ①TG139

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第295465号

书 名	储氢材料:纳米储氢材料的理论研究
作 者	王玉生 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn
经 售	电话: (010) 68367658 (发行部) 北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京中献拓方科技发展有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 9.75印张 219千字
版 次	2015年11月第1版 2015年11月第1次印刷
定 价	35.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究



前言

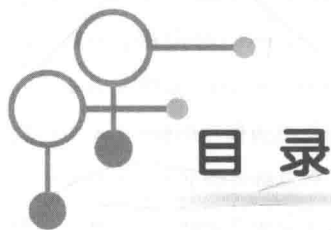
能源与环境的问题随着世界经济的发展而日益突出。在未来的新能源中，以氢能为代表的新能源备受关注。它具有无可比拟的优势：①氢在自然界中分布广，水是氢的“仓库”——水中含 11% 的氢，泥土中约有 1.5% 的氢，在整个自然界中，如果按原子百分数来计算，氢是最多的元素，占 17%；②氢能量转化率高。0.33kg 的氢燃烧后释放出来的能量相当于 1kg 石油燃烧的能量；③氢能燃烧，产物清洁，实现碳的零排放，对环境无污染，而且可循环利用，属于可再生能源。

氢能的开发和利用受到世界各国的高度重视，以期在 21 世纪中叶建构一个“氢能经济”的未来。然而，实现氢能经济的一个主要障碍是缺少高效、安全的储氢方式。氢有 3 种储存方式：气态、液态、固态。气态储氢不仅安全性比较差，而且体积密度较小。液态储氢虽然体积密度较大，但要冷却到 20K 的超低温下氢气液化才能实现，此类储氢方式成本高，能耗也很大。固态储氢方式是利用氢与固态基底材料反应生成固溶体和氢化物，可以克服上述气态和液态储氢所遇到的问题。因此固态储氢材料被研究界普遍看好。最近的研究表明，碳基纳米材料可以储存分子形式的氢。但是，这些纳米材料与氢分子结合较弱，在温度很低的条件下就把氢气释放了。在本书中，利用第一性原理方法，主要通过实例介绍了纳米材料储氢方法，主要涉及的有碱金属、碱土金属和部分过渡金属修饰的单层纳米材料、纳米管、石墨炔、硼氮原子链、过渡金属硫化物、 Li_2O 团簇的储氢性能以及多孔石墨烯储锂作为锂电池阳极材料，从而为实验中设计和制备新型的储氢材料提供了物质基础和理论支持。

在本书的撰写和研究过程中，曾得到郑州大学贾瑜教授的悉心指导和帮

助，是他把我引入了储氢研究的领域。研究过程中，郑州大学孙强教授还热情地提供科研资料和理论指导，从他那里我学到许多宝贵的经验和写作技巧。其间华北水利水电大学的同事也给予了不少帮助，在此向他们一并表示深深的感谢。

本书的内容多为作者近几年来发表的一些研究成果和学习心得，并介绍了国内外同行的研究成果。由于国内储氢方面的书非常少，编著一本储氢研究方面的书是作者多年的梦想，由于水平及能力所及，书中存在的不足殷切希望读者批评指正。



目录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 储氢材料的研究现状	1
1.2.1 碳基纳米材料储氢	2
1.2.2 BN 纳米材料储氢	7
1.2.3 硼基纳米材料	9
1.3 本书主要内容	11
第 2 章 研究方法	13
2.1 密度泛函理论	13
2.1.1 Hohenberg - Kohn 定理	14
2.1.2 Kohn-Sham 方程	15
2.2 交换关联能泛函的近似表达形式	15
2.2.1 LDA	15
2.2.2 GGA	16
2.2.3 其他的密度泛函方法	16
2.3 计算软件介绍	17
2.3.1 VASP	17
2.3.2 Materials Studio	17
第 3 章 金属修饰的单层纳米材料的储氢性能	19
3.1 Li 和 Ca 共修饰的碳氮单层纳米材料的储氢性能	19
3.1.1 研究背景	19

3.1.2	计算方法	20
3.1.3	结果与讨论	21
3.2	Li 和 Ca 修饰的单层类石墨烯 SiC 储氢的性能理论研究	29
3.2.1	背景简介	29
3.2.2	计算方法	30
3.2.3	结果与讨论	30
3.2.4	结论	37
3.3	Li 修饰的硼单层纳米材料储氢性能的理论研究	37
3.3.1	背景简介	37
3.3.2	计算方法	39
3.3.3	结果与讨论	39
3.4	金属修饰的 BC ₂ N 单层纳米材料的储氢性能	45
3.4.1	背景介绍	46
3.4.2	计算方法	46
3.4.3	碱金属、碱土金属和铝修饰的 BC ₂ N 储氢	47
3.4.4	过渡金属 Ti 和 Sc 修饰的 BC ₂ N 储氢	52
3.5	金属修饰的硅烯储氢性能的研究	56
3.5.1	背景介绍	57
3.5.2	计算方法	58
3.5.3	结果与讨论	58
3.5.4	结论	63
3.6	本章小结	63
第 4 章 纳米管的储氢性能的理论研究		65
4.1	Ca 修饰的石墨炔纳米管的储氢性能的理论研究	65
4.1.1	背景介绍	65
4.1.2	计算方法	66
4.1.3	结果与讨论	66
4.1.4	本节小结	73
4.2	Li 和 Na 共同修饰的碳氮纳米管的储氢性能研究	73
4.2.1	研究背景	74
4.2.2	计算方法	75
4.2.3	结果与讨论	76
4.2.4	本节小结	83

第 5 章 Li 修饰的硼氮原子链的储氢性能	84
5.1 背景介绍	84
5.2 计算方法	85
5.3 结果与讨论	85
5.3.1 纯净的硼氮原子链的储氢性能	85
5.3.2 Li 修饰的硼氮原子链的几何结构与电子结构	85
5.3.3 Li 修饰的硼氮原子链的储氢性能	88
5.4 本章小结	91
第 6 章 Li₂O 团簇的几何结构、电子结构及储氢性能的研究	93
6.1 背景介绍	93
6.2 计算方法和参数设置	94
6.3 结果与讨论	94
6.3.1 团簇的结构和结合能	94
6.3.2 团簇的电子结构	97
6.3.3 (Li ₂ O) _n 团簇的储氢性质	98
6.4 本章小结	101
第 7 章 金属修饰的过渡金属硫化物的储氢能力研究	102
7.1 电场调制的 Ca 修饰的单层 MoS ₂ 的储氢性能研究	102
7.1.1 背景介绍	102
7.1.2 计算方法	103
7.1.3 结果与讨论	104
7.1.4 本节小结	110
7.2 Li 修饰的单层 WS ₂ 的储氢特性研究	110
7.2.1 研究背景	110
7.2.2 研究方法	111
7.2.3 结果与讨论	112
7.2.4 本节小结	117
第 8 章 B₂₄ 团簇储锂和储氢性能的研究	118
8.1 研究背景	118
8.2 研究方法	119
8.3 结果与讨论	119

8.4 本章总结	124
第9章 多孔石墨烯高容量储锂作为锂电池阳极材料的研究	125
9.1 研究背景	125
9.2 研究方法	126
9.3 结果与讨论	126
9.4 结论	131
参考文献	132

绪论

1.1 引言

能源是人类生存、经济发展、社会进步必不可少的重要物质资源，是关系国家经济命脉和国防安全的重要战略物资。随着人类的发展和社会的进步，对能源的需求不断增长。目前地球上消耗的能源 82% 来自化石能源，其使用过程会产生大量的有害气体和 CO_2 ，不可避免地对环境造成污染。而且 CO_2 已经成为温室效应的最大贡献者。传统能源煤、石油和天然气等化石燃料是不可再生的，其储量是有限的，这些高碳能源正日渐枯竭。核能虽然目前是清洁能源，但是 2011 年日本发生的 9 级地震造成的核泄漏事件，再次证明人类抵御自然灾害的能力是有限的，这提醒我们如果核能的安全问题不能找到完美的解决方法，那么这种能源可能会在某种特定的情况下演变成核灾难。所以，人类正面临能源和环境危机的双重挑战，寻找可再生的绿色能源已成为科学研究的当务之急。

在研究和开发的新能源中，零排放的氢能源已经引起了研究人员的广泛关注。因为氢能源具有清洁、高效、安全、可持续的优势，必将成为未来能源的主体^[1-7]。然而，氢气具有易气化、易燃烧、易爆炸等特点，并且常温常压条件下的体积能量密度非常低，到目前为止氢能源并没有得到大规模的应用。虽然氢气的储备总量完全可以满足全球车用能源的需求^[8]，然而，相应的储氢技术已经成为氢能利用走向实用化和规模化的瓶颈^[9-11]。因此，寻求高效、安全、稳定的储氢材料已经成为近年来氢能研究的热点和难点。

1.2 储氢材料的研究现状

氢能被看做是最具潜力的车用燃料能源^[1]，要想在常温下大规模应用，必须找到合适的储氢材料，使氢气的质量密度比较大，储、放氢能够可逆进行。美国能源部制定的储氢材料的目标见表 1.1 所列^[12]。

氢的储存分为物理储氢和化学储氢两种方式，物理储氢主要包括液化储氢、压缩储氢等。而化学储氢主要包括金属氢化物、有机液体氢化物储氢等^[13-22]。20 世纪 70 年代，世

界各国的储氢技术研究主要集中在物理储氢方面，在高压或低温的条件下，压缩氢气并使其以分子形式储存在密闭的容器中。但是这种方式需要厚重的耐压容器，而且压缩氢的过程会损耗大约 30% 的能量。

表 1.1 美国能源部制定的储氢目标 (2010 年和 2015 年)

储氢参数	单位	2010 年	2015 年
体系储氢质量比	kg H ₂ /kg	6	9
体系储氢的体积比	kg H ₂ /L	0.045	0.081
每千克氢气费用	\$/kg H ₂	133	67
最低/最高使用温度	°C	-30/50	-40/60
最低/最高运输温度	°C	-40/85	-40/85

液态氢的密度大约为气态氢的 845 倍，在低温条件下将氢气液化可以大大提高储氢的质量密度，如在火箭发动机、洲际导弹等中使用的就是液态氢燃料。但是液态氢的储存对容器的要求很高，需要有很好的绝热性，而且对安全方面要求严格，不能满足工业需求。在合金储氢体系中，氢以原子形式存储，安全可靠，具有较高的储氢体积密度，但其储氢重量密度不高。此外，储氢合金循环吸氢过程中易出现分化，放氢的温度较高 (250~300°C)，也无法满足实际应用的要求。

目前，科研工作者普遍将目光集中于开发新的储氢材料。其中吸附储氢是近几年研究比较系统的储氢方式^[1,23-46]。可以吸附氢的材料有很多种，按照氢在介质中的存在形式可以分为两种。一种是以氢原子的形式吸附在介质中的原子周围，其主要作用力是共价键作用力，如 Mg、LiBH₄、Mg(BH₄)₂·2NH₃ 等^[17,47-55]。另一种是以氢分子的形式吸附在介质的原子周围^[56-61]，其主要作用力是范德华力、静电场力和 Kubas 作用力等^[62]，如多孔纳米材料、金属有机框架物 (MOFs) 等^[63-74]。衡量吸附存储氢分子材料的优劣有两个基本因素，即储氢的质量比 (wt%) 和氢分子的吸附能 (eV/H₂)。对于质量比来说越大越好，对于吸附能却要求不能过大也不能过小。如果吸附能太大，放氢需要很高的温度；如果太小，储氢需要低温或者高压^[75,76]。美国能源局已经制定了储氢的目标，到 2015 年储氢的质量比应达到 9wt%。而且要想在常温常压下达到储、放氢的可逆使用，吸附能必须在 0.2~0.7eV/H₂ 之间。目前所研究的储氢材料可以满足作为储氢材料某一方面的要求，但是也存在一些缺陷而没有得到实际应用，因此可以通过研究这些已有的储氢材料，设计出更加合理的储氢材料，为储氢材料的实际应用提供理论依据和材料基础。下面是对几种储氢材料的简单介绍。

1.2.1 碳基纳米材料储氢

近年来，碳基纳米吸附材料由于其独有的电子特性引起了研究者极大兴趣。由于碳纳

米管、富勒烯、石墨烯等材料的发现，使纳米结构材料的研究得到了迅猛发展。然而纯的碳纳米材料对氢的吸附比较弱，储氢量也比较低^[77]，远远未能达到实际应用的需求。后来，研究者利用金属来修饰碳基纳米材料，然后吸附储氢，可以达到较高的储氢量。所涉及的材料主要有以下几种。

1. 富勒烯 C_{60}

2005年，美国再生能源国家实验室的 Yufeng Zhao 等研究者利用过渡金属修饰 C_{60} 和 $C_{48}B_{12}$ ，然后研究它们的储氢特点^[44]。并预言过渡金属的掺入可以使储氢材料的储氢量大大提高，可循环利用性得到明显改善。每个 5 元环上吸附一个过渡金属原子，所以一共可以用 12 个原子来修饰。对于 Sc 修饰的 C_{60} ，每个 Sc 原子可以吸附两个氢原子和 4 个氢分子，结构式可表示成 $C_{60}[ScH_2(H_2)_4]_{12}$ ，如图 1.1 (a) 所示。而 Sc 修饰的 $C_{48}B_{12}$ 每个 Sc 原子可以吸附 1 个氢原子和 5 个氢分子，结构式可以表示成 $C_{48}B_{12}[ScH(H_2)_5]_{12}$ ，如图 1.1 (b) 所示。储氢的质量比分别为 7.0wt% 和 8.77wt%。但是同一年，Sun Qiang 等^[78]利用第一性原理计算发现过渡金属分散地吸附在 C_{60} 表面并不稳定，其能量要比过渡金属聚合以后吸附在 C_{60} 表面高 24.8eV (图 1.2)，所以过渡金属在 C_{60} 表面易于形成团簇，会大幅度降低材料的储氢量，无法实现理想的可逆储氢。

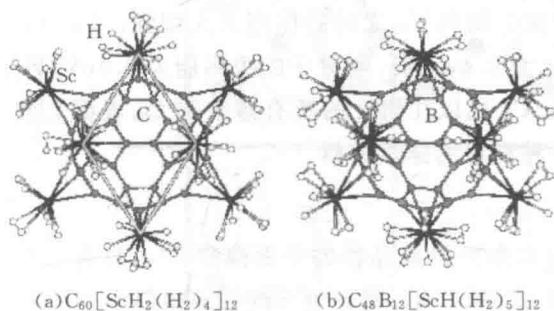


图 1.1 $C_{60}[ScH_2(H_2)_4]_{12}$ 和 $C_{48}B_{12}[ScH(H_2)_5]_{12}$ 结构示意图^[44]

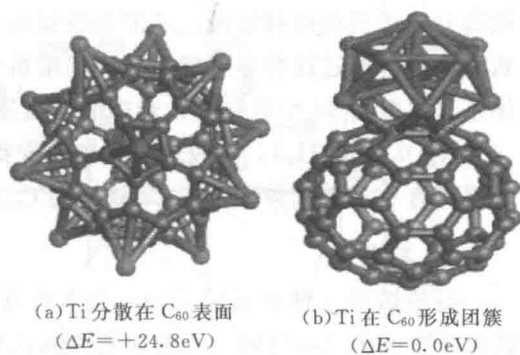


图 1.2 Ti 在 C_{60} 上吸附以后的能量^[44]

为了避免金属掺杂时团簇的形成，要求金属吸附的结合能要大于金属晶体的内聚能。由于碱金属的内聚能比过渡金属的小，所以用锂修饰上述体系可以避免金属原子的聚合问题。如图 1.3 (a)、(b) 所示，12 个锂原子分散地吸附在 C_{60} 表面上比锂原子聚合地吸附在 C_{60} 表面能量低 2.2eV，所以锂原子更可能稳定地分散吸附，这对储氢是非常有利的。由于锂原子向 C_{60} 转移了 $0.75e$ 的电荷，所以锂原子带正电，锂和 C_{60} 之间呈现出离子键的特点。当氢分子靠近带正电的锂原子时，氢分子被极化，通过极化原理吸附在锂原子周围。锂修饰的 C_{60} 体系中每个锂原子可以吸附 5 个氢分子，可以表示成 $Li_{12}C_{60}(H_2)_{60}$ ，如图 1.3 (c) 所示。但是氢分子的吸附能只有 $0.075\text{eV}/H_2$ ^[79]。在锂修饰的 $C_{48}B_{12}$ 体系中，每个锂可以吸附 3 个氢分子 [图 1.3 (d)]^[80]，吸附能为 $0.135\text{eV}/H_2$ 。

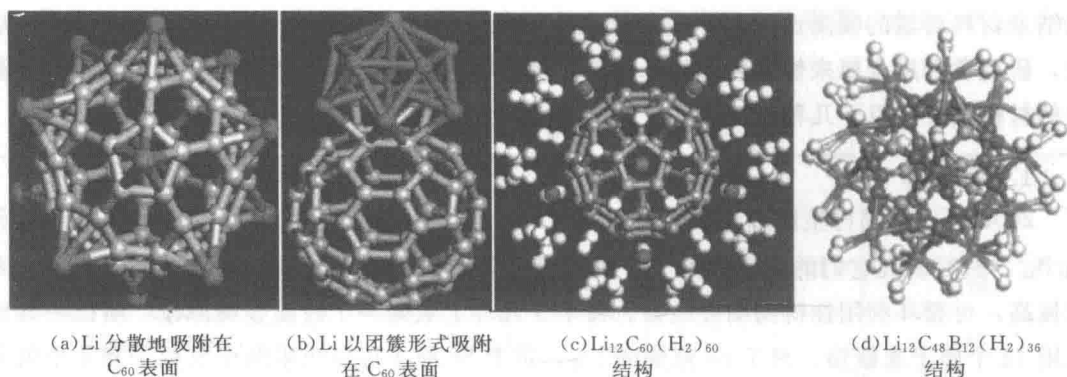


图 1.3 Li 在 C_{60} 上吸附后的结构图以及 Li 吸附在 C_{60} 和 $C_{48}B_{12}$ 储氢后的结构

除了过渡金属和碱金属外，碱土金属也可以用来修饰富勒烯进行储氢。Yoon 等^[81]利用第一性原理研究计算了 Ca 和 Sr 修饰的 C_{60} 的储氢性能。由于 Ca 和 Sr 的离子势比较低，所以它们的 s 电子很容易转移到 C_{60} 上。转移的电子填充在 C_{60} 的 π^* 轨道上。当把 Ca 和 Sr 原子靠近 C_{60} 时，它们空的 d 轨道在富勒烯产生的电场作用下发生了劈裂。同时， C_{60} 把部分电子反向转移给碱金属能量较低的 d 轨道，导致碱金属和 C_{60} 之间有很强的 π 和 d 轨道耦合。通过这种电子捐赠和反捐赠机制，碱金属和 C_{60} 之间的作用大大增强。 $Ca_{32}C_{60}$ 体系可以吸附 92 个氢分子，对应的储氢质量比为 8.4wt%。氢分子的吸附能为 0.4eV/ H_2 (GGA: 0.2eV/ H_2)，比较理想。该研究得出，Ca 比以往研究的所有掺杂在 C_{60} 表面上的金属具有一定的优势，所以 Ca 修饰的 C_{60} 是一种潜在的储氢材料。

2. 石墨烯

石墨烯是一种由碳原子 sp^2 杂化轨道组成六角形蜂巢晶格的平面薄膜^[82]，只有一个碳原子厚度的二维材料，其比表面积高达 $2.63 \times 10^3 m^2/g$ ，而且表面碳原子比例为 100%。2004 年，英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆 (Andre Geim) 和康斯坦丁·诺沃肖洛夫 (Konstantin Novoselov) 成功地在试验中从石墨中分离出石墨烯，并因此而获得了 2010 年诺贝尔物理学奖。石墨烯目前是最薄、最坚硬的纳米材料，透光性比较好，它几乎是完全透明的。石墨烯比金刚石还要坚硬，其强度超出目前世界最好的钢铁数十倍。石墨烯的大规模制备使得其用于氢存储成为可能，但是纯的石墨烯与氢分子的结合很弱^[83]，储氢量很低，因此不是理想的储氢材料。Ataca 小组利用锂修饰的石墨烯来储氢，发现其储氢量可达 12.8wt%，吸附能为 0.2eV 左右，比较理想^[84]。但是锂原子与石墨烯的吸附能只有 0.86eV，比锂晶体的结合能 1.63eV 要小很多，所以锂有可能在石墨烯上扩散，然后聚合形成二聚物，从而使实际的储氢量远远小于理论值，而且金属的聚合也不利于储、放氢的可逆利用。此外，用 Ca 来修饰石墨烯也可以用来储氢。如图 1.4 所示，由于 Ca 向石墨烯转移了电子，使得每个 Ca 原子带 0.96e 的电荷。每个 Ca 原子可以吸附 4~5 个氢分子，储氢量可达 8.4wt%^[85]。



n # of H ₂ per Li	1				2				3				4			
	H1				H1+H2				H1+H3				H1+H2			
	$d_1 = 1.77\text{\AA}$ $E_L = 0.86\text{eV}$				$d_1 = 1.78\text{\AA}$ $E_L = 0.80\text{\AA}$ $\bar{E}_L = 0.82\text{eV}$				$d_1 = 1.77\text{\AA}$ $E_L = 0.81\text{eV}$ $\bar{E}_L = 0.84\text{eV}$				$d_1 = 1.71\text{\AA}$ $d_2 = 1.86\text{\AA}$ $E_2 = 0.07\text{eV}$			
	$d_1 = 1.71\text{\AA}$ $d_2 = 1.86\text{\AA}$ $E_L = 0.09\text{eV}$				$d_1 = 1.71\text{\AA}$ $d_2 = 1.86\text{\AA}$ $E_L = 0.05\text{eV}$				$d_1 = 1.71\text{\AA}$ $d_2 = 1.90\text{\AA}$ $E_2 = 0.41\text{eV}$ $\bar{E}_2 = 0.24\text{eV}$				$d_1 = 1.80\text{\AA}$ $d_2 = 1.93\text{\AA}$ $E_2 = 0.36\text{eV}$ $\bar{E}_2 = 0.22\text{eV}$			
	$d_1 = 1.72\text{\AA}$ $d_2 = 1.94\text{\AA}$ $E_3 = 0.17\text{eV}$ $\bar{E}_3 = 0.21\text{eV}$				$d_1 = 1.74\text{\AA}$ $d_2 = 1.98\text{\AA}$ $E_3 = 0.18\text{eV}$ $\bar{E}_3 = 0.21\text{eV}$				$d_1 = 1.71\text{\AA}$ $d_2 = 2.15\text{\AA}$ $E_3 = 0.27\text{eV}$ $\bar{E}_3 = 0.25\text{eV}$				$d_1 = 1.72\text{\AA}$ $d_2 = 2.12\text{\AA}$ $E_4 = 0.18\text{eV}$ $\bar{E}_4 = 0.20\text{eV}$			
	$d_1 = 1.82\text{\AA}$ $d_2 = 2.11\text{\AA}$ $E_4 = 0.19\text{eV}$ $\bar{E}_4 = 0.21\text{eV}$				$d_1 = 1.77\text{\AA}$ $d_2 = 2.13\text{\AA}$ $E_4 = 0.05\text{eV}$ $\bar{E}_4 = 0.20\text{eV}$				$d_1 = 1.77\text{\AA}$ $d_2 = 2.13\text{\AA}$ $E_4 = 0.05\text{eV}$ $\bar{E}_4 = 0.20\text{eV}$				$d_1 = 1.72\text{\AA}$ $d_2 = 2.12\text{\AA}$ $E_4 = 0.18\text{eV}$ $\bar{E}_4 = 0.20\text{eV}$			

图 1.4 Ca 修饰的石墨烯储氢的几何结构以及吸附能和储氢的质量比^[85]

氧化石墨烯也具有单层结构, Wang Lu 等研究了 Ti 修饰的氧化石墨烯的储氢性能^[31]。Ti 原子与氧原子具有很强的作用, 结合能可达 450kJ/mol, 从而避免了 Ti 原子形成团簇的趋势。每个 Ti 原子可以吸附多个氢分子, 但是储氢的质量比只有 4.9wt%, 远低于美国能源局制定的储氢量的目标。

3. 石墨炔

石墨炔是一种新奇的碳单层结构, R. H. Baughman 等^[86]在 1987 年首次预言了石墨炔的存在, 之后的大量研究表明, 石墨炔、石墨双炔是比较稳定的二维结构^[87-91]。Guoxing Li 等^[92]在 2000 年首次从试验中成功制备出了石墨双炔, 石墨炔和石墨双炔又成为了科研工作者的研究热点^[93-98]。在储氢方面, Ca^[99,100]和 Li^[101,102]修饰的石墨炔都有良好的储氢性质, 每个金属原子可以吸附多个氢分子, 吸附能和储氢量都比较理想。图 1.5 是 Li 修饰的石墨炔储氢的结构示意图和差分电荷密度图, 可以看到 Li 原子向石墨炔转移了电荷, 通过极化作用来吸附氢分子。

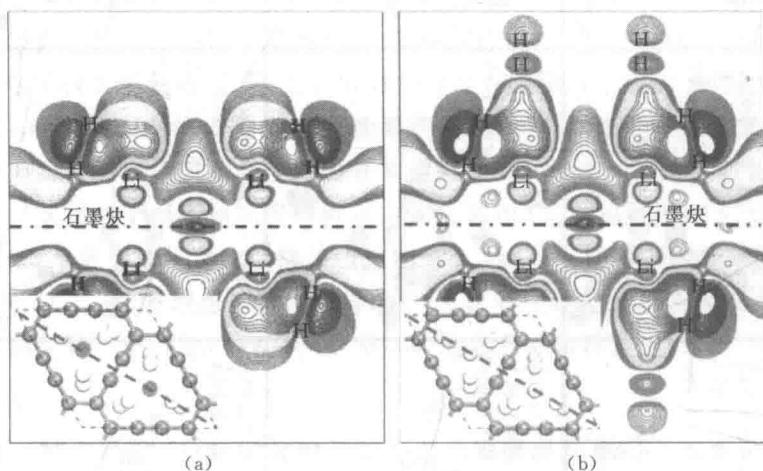


图 1.5 Li 修饰的石墨炔储氢的结构示意图和差分电荷密度图^[101]

4. 碳纳米管

1991 年, 日本的 Sumio Iijima^[103]在用电子显微镜检查产生富勒烯的碳电极放电物质时, 意外地发现了碳纳米管的存在。1993 年, Sumio Iijima^[104]又成功地制备出了单壁碳纳米管。碳纳米管作为一种新型材料, 可以看做由单层或多层石墨烯片卷成的一维中空罐体, 具有独特结构和许多奇特性质, 现在已经成为新的准一维纳米材料研究的热点, 特别是作为储氢材料方面的研究。虽然碳纳米管因比表面积大以及微孔的结构可以大大提高储氢的含量, 但是由于其物理吸附作用力较弱, 使得这些材料需要在低温或高压的条件下才能达到很高的储氢量, 这使得它们距实际应用仍有一定的差距。随后人们发现对碳纳米管进行改性, 特别是用金属修饰能够有效地改善储氢条件并提高储氢的质量比。P. Chen 等用 Li 和 K 原子修饰的直径为 25~35nm、比表面积为 130m²/g 的多壁碳纳米管, 发现在适当的温度和压力下储氢量分别为 20wt% 和 14wt%^[2]。但是后来 R. T. Yang 对这一数据

表示怀疑，他按照 Chen 的方法并使用超纯氢重做了上述试验。结果表明，在干燥的条件下，Li 和 K 修饰的纳米管的储氢能力只有 2.5wt% 和 1.8wt%^[105]。P. Chen 等的实验可能是容器中的气体混入了水蒸气的缘故。在理论方面，金属修饰的碳纳米管作为储氢材料也有许多报道。W. Liu 等利用第一性原理研究了 Li 分散在碳纳米管上的储氢特点，Li 和 C 的比例为 1:8，这样就保证了 Li—Li 之间的距离足够远，避免了 Li 原子之间的聚合作用^[106]。饱和吸附氢分子后的结构可以表示成 $(H_2)_{64}/Li_8/C_{64}$ ，如图 1.6 所示。在 Li 修饰的碳纳米管体系中，不仅 Li 原子可以吸附氢分子，纳米管的其他位置也可以吸附氢分子。由于 Li 原子向纳米管转移了电荷，使得 Li 原子本身带正电，纳米管中的 C 原子带负电。计算结果表明，每个 C 原子都带负电，最终平均每个 C 原子可以存储 1 个氢分子。储氢的质量比达到了 13.45wt%。用 LDA 计算出来氢分子的吸附能是 0.20eV/H₂（电子伏特/氢分子），与美国能源局设定的吸附能的标准非常接近。Hoonkyung Lee 等利用第一性原理研究发现，Ca 原子在纯的碳纳米管上吸附较弱，容易聚合。可以通过掺杂 B 来提高 Ca 与纳米管的作用。通过 Ca 的 3d 和 H 的 σ 轨道耦合，每个 Ca 原子可以吸附 6 个氢分子。吸附能约为 0.2eV/H₂。但是储氢的质量比只有 5wt%^[37]。

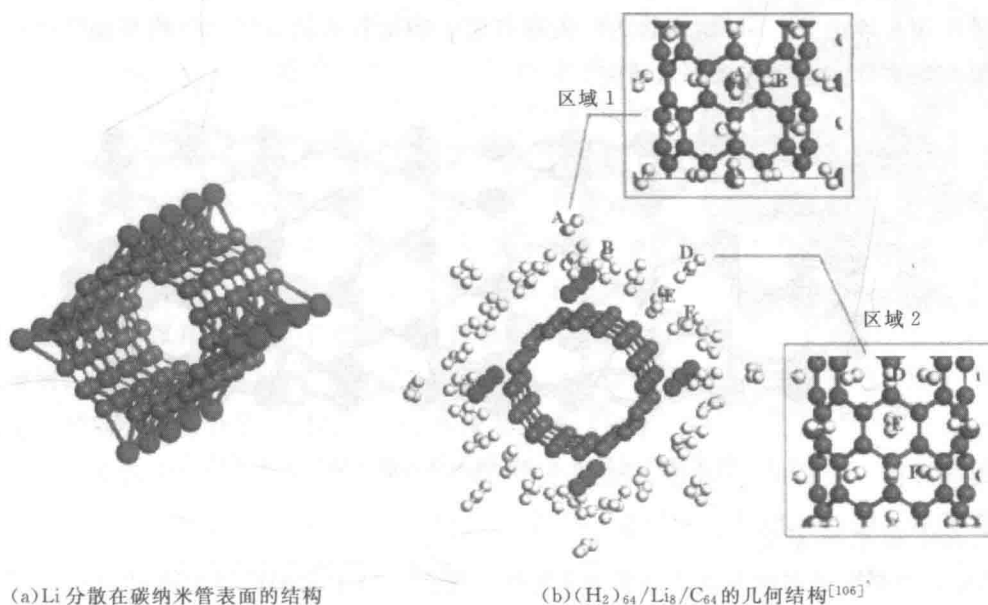


图 1.6 Li 修饰的碳纳米管及其饱和吸附氢分子后的结构^[106]

1.2.2 BN 纳米材料储氢

碳基纳米材料的深入研究，很大程度上激励了科研工作者寻找类似结构的其他纳米材料。BN 纳米材料是最具有代表性的类碳基纳米材料，与碳基纳米材料具有类似的结构，如纳米管、纳米单层结构、富勒烯结构等。BN 纳米材料和碳基纳米材料具有相近的性

质,在理论和实验上都有大量研究^[107,108]。由于BN键本身具有极性,可以产生静电场,对周围的介质产生影响,通过极化作用可以吸附氢分子。因此,近些年BN纳米材料的储氢性能得到了一系列研究。

1. BN 纳米管

Seung-Hoon Jhi 等^[60,109]通过第一性原理从理论上研究了BN纳米管的储氢性能。由于BN键的极性,BN纳米管对氢分子的吸附能比碳纳米管对氢气的吸附增强40%。Takeo Oku 等^[110]在实验上用LaB₆、Pd和B粉末通过电弧熔炼法合成了BN纳米管,并研究了纳米管的储氢性质。发现氢分子可以通过BN六元环进入纳米管内部(图1.7),其储氢质量比为1~3wt%。X. Chen 等^[111]通过化学气相沉积法合成了BN纳米管,利用电化学方法来储氢,但是储氢质量比较低。此外,BN纳米管表面用金属或者合金来修饰可以提高储氢能力。Z. X. Guo^[112]等从理论上研究了3d过渡金属修饰的B₃N₃H₆的储氢性能,得出每个过渡金属原子(Sc、Ti和V)可以吸附4个氢分子,吸附能在0.3~0.7eV/H₂之间。Zhiwei Zhang 等^[61]发现Ce修饰的BN纳米管也可以用来储氢,储氢量可达5.68wt%。对氢分子的吸附主要来自Ce的5d轨道与H的1s轨道耦合、氢分子的极化两种作用。理论上,BN纳米管的储氢能力比碳纳米管的储氢能力有明显提高^[57,113,114],但是要达到实际应用还需要深入研究。

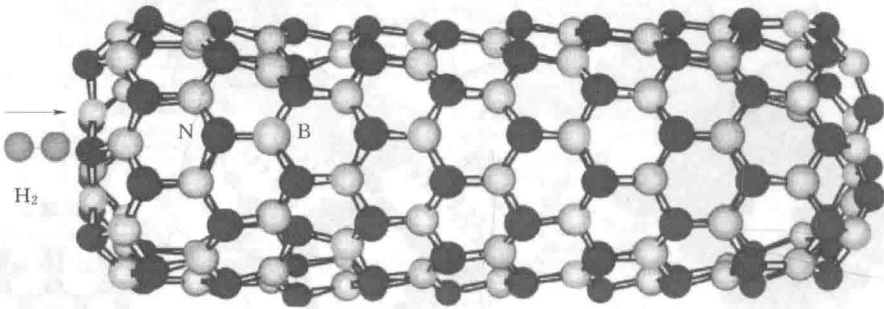


图 1.7 氢通过六元环进入BN纳米管内部(摘自文献[110])

2. BN 纳米单层结构

BN纳米单层结构由于其新奇的电子特性,得到了科学家的广泛关注^[115,116]。Gaofeng Zhao 等^[117]研究了BN双层结构、石墨烯双层结构以及石墨烯和BN组成的双层结构的储氢性质。发现由于B—N键的极性,BN双层结构和石墨烯BN双层结构与氢分子的结合较强。通过分子动力学方法研究发现,后者的储氢能力较好,储氢量可达7.69wt%,吸附能为0.2eV/H₂。N. S. Venkataraman^[32]等利用第一性原理研究了Ni和Rh修饰的BN单层结构的储氢性质,得出Ni原子吸附在N原子上面较稳定,而Rh吸附在BN环的中心比较稳定。通过轨道耦合作用,每个金属原子可以吸附3个氢分子。但是,由于金属原子本身的内聚能较大,容易形成团簇,储氢量比较低。S. Bhattacharya 等^[118]研究了Li修饰的氢钝化的BN单层结构(BHNH)的储氢性能。Li原子和BHNH的结合能只有