

镁基储氢材料吸放氢 性能的理论研究

张 健 著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

·长沙·

内 容 提 要

开发安全、高效、经济的氢储存技术对促进氢能清洁能源的规模化应用具有重要的意义。以金属镁为介质的固态储氢材料,因其质轻、价廉、资源丰富,且质量储氢密度与体积储氢密度(质量储氢密度为 7.6%, 体积储氢密度为 $110 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)均满足车载储氢系统的目标要求(质量储氢密度为 5.5%, 体积储氢密度为 $40 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$),被认为是极具发展前景的轻质储氢材料之一。本书致力于将金属镁发展为实际应用的储氢材料,选取金属镁(Mg)及其氢化物(MgH_2)为研究对象,采用理论计算并结合实验研究的方法,对 Mg/ MgH_2 吸放氢反应机理、吸放氢性能的合金化效应、应变效应、催化效应等进行了系统研究,取得了一些有意义的研究成果与数据,有望为高性能镁基储氢材料的设计开发提供理论依据与指导。

本书可供从事镁基储氢材料研究的科研人员及工程技术人员使用,也可作为高校和科研院所相关专业学生的参考书。

作者简介

张健男，1980年8月生，博士，长沙理工大学汽车与机械工程学院副教授，硕士生导师。主要致力于轻金属储氢材料方面的研究，尤其在镁基储氢材料的理论计算、设计及制备等方面积累了一定的工作经验与基础。主持国家自然科学基金、中国博士后基金、湖南省自然科学基金、湖南省教育厅优秀青年基金等科研项目10余项；授权国家发明专利2项；获湖南省科技进步二等奖、三等奖各1次；以第一或通讯作者在国内外权威期刊上发表学术论文50余篇，其中，SCI收录30余篇，SCI他引200余次。

前 言

能源是国民经济的基础,是人类社会赖以生产、生活及生存的重要源泉。它经历了从原始的化石燃料(煤、石油和天然气等),到工业革命时期的蒸汽能和电能,再到近期的太阳能、风能和水能等时期。然而,传统化石燃料作为能源材料造成的全球生态环境污染问题日益严重。由于能源危机引发的政治、经济问题,也将威胁人类社会的和平与稳定,因此,开发新型无污染的清洁能源刻不容缓。

氢能由于具有储量丰富、无污染和能量密度高等特点而被誉为 21 世纪绿色新能源,其众多优异的特性基本上能满足人类当前的需求。氢能的开发与运用由四部分组成:氢的制取、氢的储存、氢的输运以及氢的应用。而氢的储存是氢能研究的热门方向之一,也是制约氢能规模化应用与发展的关键。

镁基储氢材料由于具有储氢量大、质轻、价廉、资源丰富等优点而被认为是极具发展潜力的一类金属储氢材料,然而,该体系较高的放氢温度和缓慢的吸放氢速率成为限制其走向实际应用的主要障碍。近年来,虽然研究者就镁基储氢材料的吸放氢热力学及动力学性能开展了大量的研究,且取得了显著进展,然而在吸放氢理论机制方面的研究却相对较少。本书致力于将金属镁发展为实际应用的储氢材料,对镁基储氢材料的吸放氢反应机理及其改性机制进行了研究探索。本书选取金属镁(Mg)及其氢化物(MgH_2)作为研究对象,采用理论计算并结合实验研究,对 Mg/ MgH_2 吸放氢机理以及吸放氢性能的合金化效应、应变效应、催化效应等进行了系统研究,其研究结果有望为设计高性能镁基储氢材料提供理论依据与指导。

本书力求内容新颖,适应时代的发展,其内容主要为作者近年来的研究成果

与探索心得。由于镁基储氢材料的研究发展日新月异，内容广泛，相关资料与文献浩如烟海。同时，研究镁基储氢材料的理论方法和计算条件也在不断更新发展。再则由于作者水平及能力所及，书中难免存在一些疏漏与不妥之处，恳请相关专家和读者批评指正。

本书的研究工作得到了长沙理工大学的出版资助。同时，还得到了国家自然科学基金项目(51401036)、湖南省自然科学基金项目(17JJ2263)和湖南省教育厅创新平台开放基金项目(16K001)的资助，在此表示衷心的感谢！另外，还对书中引用文献资料的国内外作者表示诚挚的谢意！



2017年12月

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 氢能概述	1
1.2.1 氢能的特点	1
1.2.2 氢能开发利用所面临的问题	2
1.3 金属储氢材料概述及开发现状	3
1.4 镁基储氢材料吸放氢机理及特性	4
1.4.1 镁基储氢材料吸放氢机理	4
1.4.2 镁基储氢材料吸放氢的热力学与动力学特性	5
1.5 镁基储氢材料的研究现状及存在的问题	7
第 2 章 理论基础与研究方法	11
2.1 第一性原理计算	11
2.2 密度泛函理论	12
2.3 交换 - 关联泛函近似	13
2.4 赝势	14
2.5 计算软件	14
2.5.1 Material Visualizer 模块	15
2.5.2 DMol ³ 模块	15
2.5.3 CASTEP 模块	15
2.6 本章小结	16
第 3 章 镁基储氢材料表面吸氢行为研究	17
3.1 引言	17

3.2	计算模型的构建与计算方法	18
3.2.1	计算模型的构建	18
3.2.2	计算方法	18
3.3	体与表面模型测试	19
3.4	结果分析与讨论	21
3.4.1	Mg(0001)表面弛豫及电子结构	21
3.4.2	H/H ₂ 在 Mg(0001)表面的吸附	22
3.4.3	H ₂ 在 Mg(0001)表面的解离	28
3.4.4	H 原子在 Mg(0001)表面的扩散	29
3.5	本章小结	31
第4章	表面缺陷/修饰对镁基储氢材料表面吸氢行为的影响	32
4.1	引言	32
4.2	计算模型的构建与计算方法	33
4.2.1	计算模型的构建	33
4.2.2	计算方法	35
4.3	表面模型测试	35
4.4	结果分析与讨论	36
4.4.1	H ₂ 在空位缺陷及 Pd 原子修饰 Mg(0001)表面的吸附构型	36
4.4.2	H ₂ 在空位缺陷及 Pd 原子修饰 Mg(0001)表面的解离	39
4.4.3	H 原子在空位缺陷 Mg(0001)表面的扩散	42
4.4.4	空位缺陷及 Pd 原子对 H ₂ 吸附与解离催化的微观机制	44
4.5	本章小结	46
第5章	镁基储氢材料表面放氢行为及表面改性研究	47
5.1	引言	47
5.2	计算模型的构建与计算方法	48
5.2.1	计算模型的构建	48
5.2.2	计算方法	48
5.3	体与表面模型测试	49
5.4	结果分析与讨论	51
5.4.1	MgH ₂ 表面弛豫及电子结构	51
5.4.2	H ₂ 在 MgH ₂ 表面的脱附性能	55
5.4.3	H 原子在 MgH ₂ 表面的扩散性能	59
5.4.4	H ₂ 在具有 Mg 空位及 Pd 修饰 MgH ₂ 表面的脱附性能	62

5.4.5	空位缺陷与 Pd 对 MgH_2 表面脱氢性能的改性机制	65
5.5	本章小结	67
第 6 章	镁基储氢材料合金化效应研究	69
6.1	引言	69
6.2	计算模型的构建与计算方法	70
6.2.1	计算模型的构建	70
6.2.2	计算方法	70
6.3	计算结果与讨论	71
6.3.1	晶体几何结构	71
6.3.2	形成热	74
6.3.3	H 原子解离能	76
6.3.4	置换固溶热与空位形成能	79
6.3.5	电子机制分析	81
6.3.6	第二相对 MgH_2 放氢能力的影响	84
6.4	本章小结	92
第 7 章	镁基储氢材料应变效应研究	95
7.1	双轴应变对 MgH_2 放氢性能的影响及机理	95
7.1.1	引言	95
7.1.2	计算模型的构建与计算方法	96
7.1.3	结果分析与讨论	96
7.2	单/双/三轴应变对 MgH_2 放氢热力学的影响及机理	104
7.2.1	引言	104
7.2.2	计算模型的构建与计算方法	105
7.2.3	计算结果与讨论	105
7.3	单/双/三轴应变对 MgH_2 放氢动力学的影响及机理	108
7.3.1	引言	108
7.3.2	计算模型的构建与计算方法	110
7.3.3	结果分析与讨论	110
7.4	本章小结	116
第 8 章	镁基储氢材料催化效应研究	117
8.1	石墨烯掺杂对 MgH_2 放氢性能的影响及机理	117
8.1.1	引言	117

8.1.2	实验方法与计算方法	118
8.1.3	结果分析与讨论	119
8.1.4	机理分析	123
8.2	石墨烯和镍分序掺杂对 MgH_2 放氢性能的影响及机理	125
8.2.1	引言	125
8.2.2	实验方法与计算方法	126
8.2.3	结果分析与讨论	127
8.2.4	机理分析	130
8.3	本章小结	134
	参考文献	135

第1章 绪论

1.1 引言

随着社会的发展与进步,人类赖以生存的能源结构发生了翻天覆地的变化:从原始的化石燃料(煤、石油和天然气等),到工业革命时期的蒸汽能和电能,再到近期的太阳能、风能和水能等。当今社会主要依赖的能源依然是化石燃料,在广泛利用化石燃料的同时,人们发现能够供人类使用的化石燃料日益枯竭,并且化石燃料的燃烧使得环境污染问题日益严重,因此,开发并利用清洁无污染的可再生能源成为世界各国关注的焦点。

氢能作为一种清洁无污染、能量密度高、来源广泛的可再生能源,已受到广大科研工作者的广泛关注,其作为21世纪重要的二次能源已受到科学界的广泛认同。

1.2 氢能概述

1.2.1 氢能的特点

氢能作为未来能源结构中理想的高能量密度绿色新能源之一,具有以下几个特点:

(1)来源广泛。氢主要存在于水和空气中,大约占宇宙总质量的75%。氢气可由水电解制取,且产量高,每1 kg水可制得1860 L的氢氧合成燃气。

(2)循环再生。氢能可以通过太阳能等自然能源分解水生成,氢能燃烧之后又生成水,是一种可再生能源。

(3)安全环保。氢气的相对分子质量小,比空气轻,一旦泄露则会自动远离地面而不会聚集。另外,氢气无色、无味、无毒,且燃烧产物只有水,不会给环境造成污染。

(4) 高能且热量集中。单位质量的氢气燃烧产生的热量是单位质量汽油燃烧产生热量的 3 倍, 且氢氧燃烧火焰温度高达 2800°C , 其热能集中, 热损失小, 利用效率高。

(5) 催化特性。氢气是一种活性气体催化剂, 可以与空气混合作为所有气体、液体、固体燃料的催化燃烧气, 在加速反应过程的同时, 还能促进燃料完全燃烧, 从而达到提高火焰温度、节能减排的效果。

1.2.2 氢能开发利用所面临的问题

氢能的开发利用主要包括四个环节(图 1-1): 氢的制取、氢的储存、氢的运输和氢的应用。其中, 氢的制取和储存是氢能实现规模化应用的重要前提。

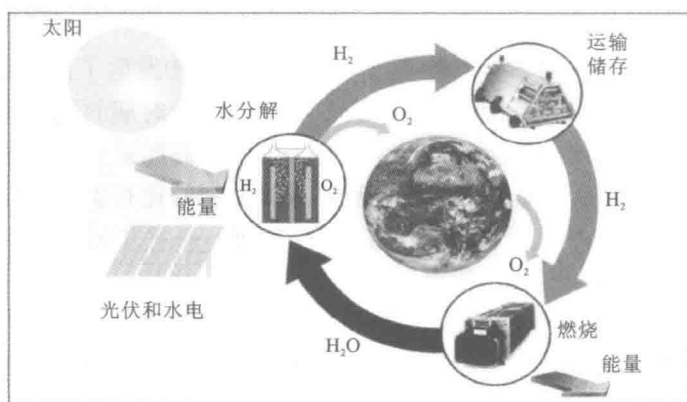


图 1-1 氢能循环利用示意图

(1) 氢的制取。虽然氢元素是自然界中含量最丰富的元素之一, 但是自然界中直接可用作燃料的氢却很少, 因此氢能的开发与利用首先要解决的就是制氢问题。目前国内外较为普遍的制氢方法有水电解制氢法、煤的焦化气化制氢法和生物制氢法等。目前, 氢气的制取技术已基本成熟, 可以比较容易地获得大量所需要的氢气。

(2) 氢的储存。由于氢气是一种易燃、易爆、易扩散的气体, 因此开发一种安全高效、便于运输且储氢量高的储氢技术是氢能走向实际应用化、规模化的关键。目前, 在氢气的实际应用中所用的储存方式主要有四种: ①高压容器气态储氢, 即将气体在室温下压缩至一定体积, 从而存储在高压罐中; ②液态储氢, 指在常压、 -526 K 时, 氢气经过冷却液化转变成低温液体, 然后使用绝热容器进行存储。③固态储氢, 指以金属氢化物储氢为主, 即金属或合金与氢发生反应生成金属氢化物(吸氢), 而金属氢化物在加热的条件下又会分解释放出氢气(放

氢)。④吸附储氢,指在高压或者低温下,将氢气通过吸附的方式存储在碳纳米管、活性炭等多孔材料中。

在这四种储氢方式中,高压容器气态储氢方式在能量密度与单位体积储氢密度方面都是最低的,且安全性能差。液态储氢虽然具有较高的单位体积储氢密度,但由于液态储氢的装置绝热性能差,从而造成储存过程中蒸发损失严重,且液化过程中需要消耗大量动力能源,因此液态储氢的方式仅适合快装快用的场合。吸附储氢方式主要包括高压吸附储氢方式和低温吸附储氢方式,其中,高压吸附储氢方式(如碳纳米材料储氢)是利用碳纳米材料特有的晶格排列结构来实现常温下快速吸放氢的过程,然而,因高压吸附储氢技术目前尚不成熟且成本相对较高,所以限制了其发展与实际应用;而采用低温吸附储氢方式的储氢材料(如活性炭),由于存在在常温下吸放氢困难的问题,因此也很难实现应用化。相比之下,从安全性、储氢性能以及储氢密度等角度综合考虑,以金属氢化物为代表的固态储氢方式是一种较理想的选择。

1.3 金属储氢材料概述及开发现状

金属储氢材料通常指的是金属合金及其氢化物材料,其储氢密度是标准状态下氢气的1000倍以上,且不低于液态氢的密度。目前,按照作为基体的金属种类来分,人们研发的金属储氢材料大致可分为稀土基、锆基、钛基及镁基四种(表1-1)。

表1-1 不同类型的金属储氢材料

类型	金属	氢化物	结构	质量分数/%	平衡压力/MPa, 温度/K
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	六方结构	1.37	0.2, 298
AB ₃	CaNi ₃	CaNi ₃ H _{4.4}	六方结构	1.8	0.05, 298
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{3.5}	六方结构	3.0	10 ⁻⁹ , 323
AB	TiFe	TiFeH _{1.8}	立方结构	1.85	0.5, 303
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	立方结构	3.6	0.1, 555
固溶体	Ti-V-based	Ti-V-H ₄	立方结构	2.6	0.1, 298
单质	Mg	MgH ₂	六方结构	7.6	0.1, 573

(1)稀土基储氢合金以LaNi₅为主要代表,这类储氢材料以AB₅为通式,且具有CaCu₅型结构。该类储氢合金因具有良好的吸、放氢性能,且在室温条件下即

可实现吸、放氢过程,故被广泛应用于 Ni-MH 储氢电池的阴极材料和发展混合动力汽车中镍氢动力电池的关键材料。然而,其不足之处在于它的储氢量相对较低(质量分数为 1.37%),且原料成本较高。

(2) 锆基储氢合金以 ZrV_2 、 $ZrMn_2$ 为主要代表,这类储氢材料以 AB_2 为通式,且属于 Laves 相结构,它的储氢容量可达 3.0% (质量分数)。除此之外,锆基储氢合金材料具有氢化反应快、容易活化、没有滞后效应等优点。然而,因锆基储氢合金材料具有生成焓大,吸、放氢平台压低且价格昂贵等缺点,限制了其实际应用。

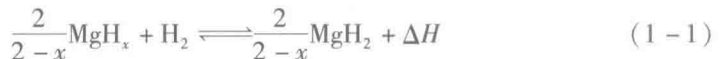
(3) 钛基储氢合金包括钛铁、钛铜、钛镍、钛锰等多种储氢合金类型,其中,除 TiFe 以 AB 为通式之外,其余均为 AB_2 型系列合金。TiFe 是一种应用广泛的储氢材料,它的储氢量比 $LaNi_5$ 的储氢量大,为 1.85% (质量分数),且吸、放氢速率较快。然而,该类材料的不足之处在于其活化比较困难,在吸、放氢过程中滞后比较严重,且容易使材料产生“中毒”现象。

(4) 镁基储氢合金以 Mg_2Ni 为主要代表,该类材料以 A_2B 为通式,且具有密排六方晶系结构。它的储氢容量相对较大(质量分数为 3.6%),除此之外,镁基储氢合金具有质量轻、价格低廉等优点。然而该类储氢材料放氢温度偏高,活化困难,吸放氢热力学及动力学性能差等缺点限制了其实际应用。另外,从表 1-1 中可看出,金属 Mg 可直接与氢反应生成 MgH_2 ,理论上, MgH_2 的储氢容量高达 7.6% (质量分数),且具有金红石结构,性能相对稳定。然而, MgH_2 储氢材料同样存在放氢温度偏高,吸、放氢速率缓慢等缺点,但由于 Mg 元素本身具有储氢量大、质量轻、价格低廉以及储氢量丰富等优点,因此,该类储氢材料具有广阔的发展前景。

1.4 镁基储氢材料吸放氢机理及特性

1.4.1 镁基储氢材料吸放氢机理

许多金属或合金可初步固溶 H_2 生成含 H 的固溶体 MH_x , 同样地,金属 Mg 也可固溶 H_2 生成固溶体 MgH_x 。在一定温度和压力条件下,固溶体 MgH_x 进一步与 H_2 反应生成 MgH_2 , 反应式如下:



式中: ΔH 为生成焓。若反应向右进行,则为氢化(吸氢)反应,此时为放热反应;反之,若反应向左进行,则为放氢反应,此时为吸热反应。改变反应的温度和压强可以使反应循环进行,从而实现镁基储氢材料的吸、放氢功能。

图 1-2 为金属 Mg 的吸、放氢过程示意图。以吸氢为例,金属 Mg 的吸氢过程大致分为以下几个阶段:

(1) H_2 与金属 Mg 表面接触时, H_2 被吸附在金属 Mg 表面;

(2) 随着氢压的增大, H_2 分子之间的间隔减小, 分子密度逐渐增大, H_2 开始被化学吸附在 Mg 金属层中, 并在 Mg 原子的作用下 H—H 键发生解离, H 原子从 Mg 金属表面向内部扩散;

(3) H 原子进入 Mg 原子的间隙位置形成固溶体, 随着 Mg 表面氢压的增大, 使得更多的 H 原子进入 Mg 原子间隙;

(4) 随着 H 原子的进入, 固溶体逐步被 H 原子饱和, 而剩下的 H 原子将与固溶体继续反应生成 MgH_2 , 与此同时产生熔解热。

放氢过程则与吸氢过程相反。

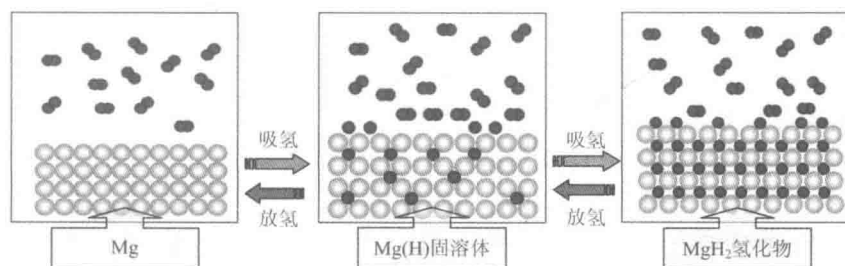


图 1-2 金属 Mg 的吸、放氢过程示意图

在上述吸氢过程中, H_2 在 Mg 金属表面的吸附速率和解离速率取决于 Mg 金属表面的催化活性。而 H 原子在 Mg 原子间隙的扩散速率则取决于 Mg 金属表面氧化层的厚度与致密性、体系的颗粒尺寸和在 MgH_2 中 H 原子的扩散系数等因素。

1.4.2 镁基储氢材料吸放氢的热力学与动力学特性

同其他储氢材料一样, 镁基储氢材料的吸放氢热力学性能可用 $P-C-T$ (压力-浓度-温度) 曲线来描述。

等温过程中, 氢压与储氢合金中氢含量之间的变化关系如图 1-3 所示。由图 1-3 可知, 金属 Mg 与 H_2 的反应是一个可逆反应, 该反应存在一定的吸、放氢热效应, 而吸、放氢热效应则与镁基储氢体系的 P (氢压)、 C (浓度) 以及 T (温度) 密切相关, 从图 1-3 中可得出镁基储氢材料的各种吸放氢热力学数据。

从图 1-3 中的 $P-C-T$ 曲线可看出, Mg 与 H_2 反应首先生成亚稳态的 α 相固溶体, 并且随着氢浓度的增加, α 相固溶体含量会逐渐达到饱和, 即为图 3-1 中平台以前的部分, 当氢达到饱和之后, $P-C-T$ 曲线开始进入平台区, 同时多余的氢继续与 α 相反应生成 β 相, 而在这个过程中金属 Mg 中的氢浓度会显著增

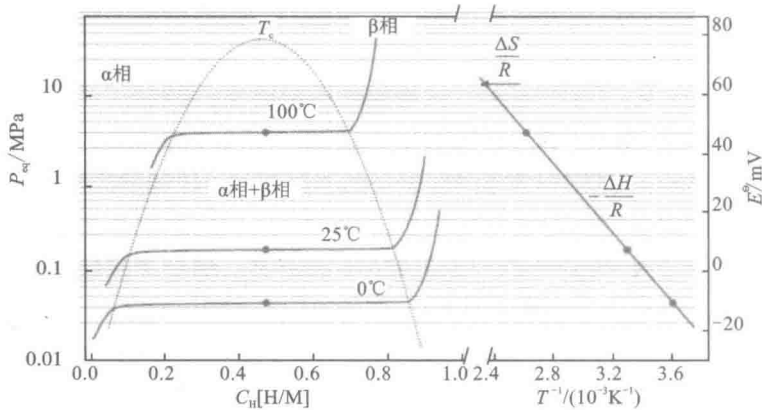


图 1-3 储氢合金 $P-C-T$ 曲线以及范特霍夫方程拟合曲线

加,但是氢压却保持不变。由此可以判断出,图 1-3 中平台区是 H_2 、固溶体 $\alpha - MgH_2$ 相以及氢化物 $\beta - MgH_2$ 相的共存区域,而此时平台区所对应的氢压则为氢的平衡压。当平台结束时,体系对应的氢化反应也基本结束。 $P-C-T$ 曲线是衡量储氢合金热力学性能的重要依据,从 $P-C-T$ 曲线上可得到在一定温度下储氢合金的吸放氢平台压及其最大储氢容量;而曲线的平台宽度、平台起始浓度以及倾斜度等,则是探索高性能储氢材料的重要依据,也是衡量储氢材料吸放氢性能的重要指标。

此外,镁基储氢材料发生相变的阶段,也就是 $P-C-T$ 曲线中的平台区域,通常可用范特霍夫方程(Van't Hoff 方程)来表示:

$$\ln \frac{P_{H_2}}{P_0} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1-2)$$

式中: P_{H_2} 为氢平台压; P_0 为标准大气压; ΔH 、 ΔS 分别为氢化反应的反应焓和反应熵。

由式(1-2)可知,在一定温度范围内, $\ln P_{H_2}$ 与 $1/T$ 呈线性关系。因此,可以通过实验数据作出不同温度条件下 $\ln P_{H_2}$ 与 $1/T$ 的关系曲线,曲线的斜率则为反应焓 ΔH ,而截距为反应熵 ΔS 。

镁基储氢材料的吸放氢动力学性能也是衡量其储氢性能的重要指标之一。镁基储氢材料吸放氢动力学性能受材料的结构、成分、表面特性、颗粒大小以及是否添加催化剂等诸多因素的影响。研究材料吸放氢动力学性能的关键在于寻找控制体系吸放氢动力学的速率限制性步骤,这样才可以有针对性地采取相应的改性措施,以此提高体系的吸放氢动力学性能。目前,用来描述镁基储氢材料氢化动力学的模型主要包括化学反应模型法、平衡压力法、表层剥离法等。

1.5 镁基储氢材料的研究现状及存在的问题

在众多储氢材料中,镁基储氢材料因具有储氢量大、资源丰富、价格低廉等优点,被誉为最具发展前景的金属储氢材料之一。早在1968年,美国 Reilly 等采用熔炼方法将 Mg 和 Ni 制成的 Mg_2Ni 合金,在 2 MPa、300℃ 条件下可与 H_2 反应生成 Mg_2NiH_4 ,且其放氢温度为 253℃ (明显低于纯 MgH_2 的放氢温度),并且 Ni 对 MgH_2 的生成具有催化作用,能够加快 Mg 的氢化反应速率。此后,为进一步改善镁基储氢材料的性能,人们开展了大量的改性研究工作,其改性方式主要归结为纳米结构调制、催化剂掺杂、合金化等。

通过机械球磨等方法制备纳米储氢材料,在一定程度上可改善材料的吸、放氢性能。El-Eskandarany 等在 5 MPa 氢压下球磨 Mg 颗粒,发现随着球磨时间的不同,纳米晶发生 $\beta-MgH_2 \rightarrow \gamma-MgH_2 \rightarrow \beta-MgH_2$ 的循环转变。球磨 200 h 所得的体系,在 1 MPa 氢压、250℃ 条件下,经 3 140 s 即可吸氢 7% (质量分数);零氢压、250℃ 条件下,经 35 207 s 即可放氢 7% (质量分数),且在 300℃ 下完成吸放氢循环 600 次,储氢容量高达 7.54% (质量分数)。

另外,在镁基储氢材料中添加一些物质,如过渡金属及其氧化物、卤化物以及一些非金属元素等,也可以改善镁基储氢材料的吸、放氢性能。如借助机械合金化法将添加剂掺入镁基储氢材料中,可以发现,这些添加剂镶嵌在镁基储氢颗粒表面,可以破坏镁基金属材料的表面氧化层,从而使镁基储氢材料得到活化,加快体系的吸、放氢速率;同时,如果添加对 H_2 有很强吸附作用的储氢合金,可以使 H 原子之间的结合力减弱,使 H_2 分子比较容易在 Mg 表面解离,从而加快镁基储氢材料的吸、放氢速率,起到催化剂的作用。如 Da Conceição 等先将 MgH_2 粉末球磨 24 h,然后再分别添加质量分数为 5% 的 V、 VCl_3 和 VC 于 95% 的 MgH_2 中再混合球磨 20 min,发现 VCl_3 能显著提高 MgH_2 的吸氢动力学性能,即 350℃ 时经 7.5 min 即可再吸氢 6% (质量分数)。Chen 等采用球磨法在 MgH_2 中掺杂 Fe,发现 Mg—H 离子键被削弱, MgH_2 的放氢活化能由 120 kJ/mol 降低为 110.3 kJ/mol。Ismail 等在 MgH_2 中掺杂 $FeCl_3$ 、 $LaCl_3$ 、 $CeCl_3$ 、 $PdCl_2$ 等过渡金属卤化物,发现 MgH_2 的放氢动力学性能都有不同程度的改善。Jin 与 Zhou 等分别从实验与理论计算角度考查了过渡金属氟化物(如 NiF_2)对 MgH_2 放氢性能的影响,发现两种物质混合后会发生反应生成稳定性较低的 Mg_2NiH_4 氢化物,进而提高了体系的放氢性能。Yu 等将 Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等几种金属纳米颗粒以 10% (质量分数)的比例添加到 MgH_2 粉末中球磨 4h 后发现,几种金属颗粒很好地分散在 MgH_2 晶格中而未形成新的物相,添加 Ni、Fe、Co 的 MgH_2 样品呈现出稳定性强且催化性能增强的特性,其中, $MgH_2-10\%Ni$ 的放氢活化能和放氢温度最低,而 Zn 和 Cu 纳米

颗粒则在吸氢过程中起阻碍的作用。Liu 等则通过 HCS + MM 法来制备 Mg - Ni - V 三元合金,发现 Mg - Ni - V 三元合金的吸氢性能要优于二元合金 Mg - Ni,并且当合金中 V 和 Mg_2Ni 的含量达到一定比例时,其对合金的吸氢性能具有协同催化作用。近年来,将非金属元素掺入到镁基储氢材料的方式日益受到研究者的关注,因为这类催化剂不仅可以使体系储氢性能改善,还能保持相对较高的储氢容量。

然而,提高镁基储氢材料的储氢性能,不仅要从小热力学性能和动力学性能两方面进行改善,镁基储氢材料的循环性能也需要重点关注。尽管纳米结构调制、催化剂掺杂、合金化等方法对改善 MgH_2 吸放氢热力学、动力学性能具有显著效果,但其在改善镁基储氢材料循环性能方面却不尽人意。主要原因是纳米化的 MgH_2 和催化剂颗粒在多次的吸、放氢循环过程中发生了团聚,这种团聚不仅不利于氢的扩散,而且抑制了催化剂与 MgH_2 的充分接触,影响了催化效果。为此,近年来研究者们又提出一种新的方法——纳米限域,即将储氢材料填充到纳米孔道里,利用材料和纳米孔道的相互作用促进反应的进行,为化学反应提供一个独特的微环境。一些碳纳米材料、金属有机骨架(MOF)材料以及聚合物材料由于具有多孔特性或二维层状结构,常被用来对 MgH_2 颗粒进行纳米限域。大量研究表明,纳米限域后的储氢材料具有较大的比表面积,有利于氢的吸附和扩散,能显著提高材料吸放氢动力学性能,而较高的表面能降低材料的热力学稳定性,在一定程度上提高材料吸放氢热力学性能。更重要的是,对储氢材料进行纳米限域还可以使材料在多次吸放氢循环后保持颗粒细小均匀,以抑制颗粒的团聚、烧结等现象,从而提高材料的循环稳定性。纳米限域对实现镁基储氢材料的热力学、动力学性能和循环性能的协同改善具有显著效果。

近年来,随着人们对纳米限域与催化掺杂研究的不断深入,研究者们发现负载催化剂的限域材料对改善镁基储氢材料的储氢性能具有更加理想的效果。纳米限域材料能改善催化剂颗粒聚集以及分散不均匀等问题,使得催化效果大大提高。添加纳米限域材料和催化剂,使镁基储氢材料的热力学性能和动力学性能都得到增强,起到了催化和限域的协同作用。同时,某些纳米限域材料使得储氢体系的循环性能和环境稳定性也有了很大提高。因此,通过复合添加纳米限域材料和催化剂的方式来改善材料的储氢性能已成为近年来储氢领域的研究热点。目前,石墨烯负载催化剂应用于镁基储氢材料的改性研究较为广泛。如 Zhang 等在将负载 Ni_2P 的石墨烯纳米片 GNS 作为掺杂剂与 MgH_2 共球磨 5 h 后发现, Ni_2P/GNS 对 MgH_2 的放氢热力学、动力学性能均具有很好的改善效果,这种掺杂不仅使 MgH_2 初始放氢温度降低了 $98^\circ C$,而且其放氢活化能也由 MgH_2 的 157 kJ/mol 降为 122 kJ/mol ,反应焓变由 2625 J/g H_2 降为 1400 J/g H_2 。Wang 等采用球磨法制备出 $10\% TiN@rGO$ 掺杂的 MgH_2 复合体系,发现其在 $167^\circ C$ 温度下