

Theories and Simulation of Hydrogen  
Storage in Microporous Zeolites



# 微孔沸石储氢 理论与模拟

杜晓明 著



国防工业出版社  
National Defense Industry Press

# 微孔沸石储氢理论与模拟

Theories and Simulation of Hydrogen  
Storage in Microporous Zeolites

杜晓明 著

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

本书主要针对微孔沸石分子筛 A、X、ZMS-5 吸附储氢的基础理论研究进行了全面系统的介绍,进而指出微孔沸石作为氢吸附介质研究的必要性。内容涵盖了微孔沸石分子筛的孔结构表征技术、储氢实验方法、储氢容量影响因素、储氢热力学和动力学性能、储氢理论模型、氢吸附与扩散的分子模拟等相关方面的内容。重点研究了微孔沸石吸附储氢的理论模型,探索了低温高压下沸石储氢的模拟技术。

全书共 7 章。第 1 章介绍了氢的基本性质、制取、存储和氢能的应用途径;第 2 章介绍了吸附储氢中研究最为广泛的 A、X、Y、MOR、ZMS-5 等微孔分子筛的结构特点、表征技术、吸附基础理论和微孔沸石的物理吸附储氢研究进展;第 3 章介绍了吸附储氢装置及测试原理、吸附量影响因素和吸附热力学性能;第 4 章介绍了氢气的超临界吸附理论模型的研究,重点研究了格子密度函数理论(LDFT)模型和氢-氢、氢-沸石相互作用势模型;第 5 章介绍了氢分子在分子筛中的扩散实验和孔扩散模型,研究氢分子在沸石微孔中扩散行为;第 6 章介绍了 Monte Carlo 吸附模拟的基本理论、力场模型、模拟方法和氢在微孔沸石中的吸附模拟结果;第 7 章介绍了分子动力学模拟氢在微孔沸石中扩散的基本理论和方法。

本书可作为高等院校与科研院所新能源材料专业研究生的教材,也可用作从事储氢材料和储氢技术开发和使用的科研人员和工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

微孔沸石储氢理论与模拟 / 杜晓明著. —北京:国防工业出版社,2015. 1

ISBN 978-7-118-09836-5

I. ①微... II. ①杜... III. ①沸石—吸附—氢气—研究 IV. ①TQ424. 25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 305687 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

三河市腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

\*

开本 787×1092 1/16 印张 13 1/2 字数 350 千字

2015 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 58.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

# 前 言

环境污染和能源短缺是当前人类面临的重大挑战,也是我国实施可持续发展战略必须优先考虑的重大课题。现代工业和人类日常生活所依赖的化石燃料(如煤、石油、天然气等)储量有限、不可再生,且在使用中引起的环境问题已成为 21 世纪影响人类生存与健康的重大问题。氢能作为一种储量丰富、来源广泛、能量密度高的绿色能源及能源载体,正引起人们的广泛关注。世界各国都高度重视氢能的开发和利用,并成为洁净能源研究领域的国际前沿和热点。氢能的有效开发和利用需要解决氢的制取、储运和应用三个问题,而氢的储运则是氢能应用的关键。由于氢气极易燃烧和爆炸,使得解决氢能的储存和运输成为开发利用氢能的核心问题。

目前,储氢研究包括化学储氢和物理储氢两个领域。其中多孔材料物理吸附储氢由于具有安全可靠和储存效率高等特点,近年来得到迅速发展。其原理是通过吸附增大气体密度以降低储气压力,其中最具潜力的吸附剂是具有纳米尺度微观结构的多孔材料,如纳米结构的碳材料、微孔/介孔沸石分子筛以及金属有机骨架(MOFs)材料和沸石咪唑酯骨架结构(ZIFs)材料等。沸石分子筛是一种水合结晶硅铝酸盐,因其制备技术成熟、成本低廉、孔道结构规整、分子大小的孔道尺寸、可观的内表面积和微孔体积而在吸附储氢领域引起了众多国内外学者的高度关注。然而目前人们对这方面的研究还不够充分,缺乏大量实验数据和较为成熟基础理论的支持。对沸石分子筛吸附储氢的机理仍然不是很清楚,其结构与储氢性能之间的关系尚不明确,在常温常压下的储氢性能还不够理想。

本书以微孔沸石分子筛 A、X、ZMS-5 为研究对象,采用实验测量与理论模拟相结合的方法系统研究这些微孔沸石分子筛的孔结构表征技术、储氢实验方法、储氢容量、储氢热力学和动力学性能、分子筛结构特性与储氢性能间的内在联系、储氢理论模型、氢吸附与扩散的分子模拟等相关方面的内容。向读者全面介绍微孔沸石吸附储氢理论与技术领域的基础研究成果与目前存在的主要问题,同时也为广大读者提供开发新型储氢材料的设计思路。

作者期望本书能对高等院校新能源材料专业的学生和相关领域的科技工作者起到指导作用。

在本著作撰写过程中,沈阳理工大学的杨君宝老师做了许多具体的工作,中国科学院金属研究所的李静博士提供了部分实验数据和素材。在本著作修订和审阅过程中,中国科学院金属研究所的吴二冬研究员提供许多宝贵的意见和帮助,在此表示诚挚的感谢。

本著作的完成得到了辽宁省博士启动基金(20091066)和辽宁省高等学校优秀人才支持计划(LJQ2012016)的支持,在此也表示感谢。

由于著者水平有限,书中一定有不少缺点和不妥之处,敬请各位读者批评指正。

杜晓明  
辽宁沈阳  
2014. 12

# 符号表

## 物理常数

常数	符号	值
阿伏加德罗常数	$N_A$	$6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$
玻耳兹曼常数	$k_B$	$1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$
气体常数	$R$	$8.314472 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$
电荷量	$q$	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

## 单位换算

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-1} \text{ nm}$$

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg} = 133.3 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 0.987 \text{ atm} = 750 \text{ torr}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

# 目 录

第 1 章 氢与储氢	1
1.1 氢	1
1.2 氢的存储	2
1.2.1 压缩储氢技术	3
1.2.2 液化储氢技术	3
1.2.3 金属氢化物储氢技术	3
1.2.4 多孔材料吸附储氢技术	5
1.2.5 胶囊化储氢技术	6
参考文献	7
第 2 章 储氢材料——沸石分子筛	9
2.1 沸石分子筛	9
2.1.1 沸石的发展历史	9
2.1.2 沸石分子筛的分类	10
2.1.3 沸石的组成与结构	10
2.2 沸石分子筛储氢研究进展	17
2.2.1 实验研究进展	17
2.2.2 理论研究进展	22
2.3 微孔沸石分子筛孔结构的表征	24
2.3.1 气体吸附法	25
2.3.2 小角 X 射线散射(SAXS)法	41
2.4 本章小结	48
参考文献	48
第 3 章 微孔沸石储氢的实验研究	53
3.1 超临界吸附	53
3.1.1 绝对吸附量与过剩吸附量	53
3.1.2 超临界吸附的实验测量	54
3.2 吸附测试装置及原理	54
3.2.1 实验装置	54
3.2.2 实验测试步骤	54

3.2.3	误差分析	57
3.2.4	氢气压缩因子	60
3.3	氢吸附/脱附等温线	63
3.4	吸附热效应	66
3.4.1	等量吸附热	66
3.4.2	平均吸附热	68
3.4.3	吸附过程的升温	70
3.5	吸附量的影响因素	71
3.5.1	温度与压力	71
3.5.2	沸石的骨架类型	71
3.5.3	阳离子	73
3.5.4	比表面积和微孔孔容	75
3.6	对比吸附密度	78
3.7	本章小结	79
	参考文献	79
<b>第4章</b>	<b>微孔沸石吸附储氢模型研究</b>	<b>83</b>
4.1	经典吸附理论在超临界吸附领域的延伸	84
4.1.1	理论模型	84
4.1.2	超临界吸附中的应用	84
4.2	微孔填充理论在超临界吸附领域的探讨	86
4.2.1	吸附势理论在超临界吸附领域的延伸	87
4.2.2	吸附热与亲合势系数的关系	91
4.2.3	一般吸附函数的确定	91
4.3	格子密度函数理论模型	93
4.3.1	基本理论	95
4.3.2	模型分析解	100
4.3.3	超临界气体在单孔中的 Gibbs 吸附	103
4.3.4	气体在实际吸附剂上的过剩吸附等温线	109
4.4	吸附质-吸附剂作用势	110
4.4.1	理论模型	111
4.4.2	氢-沸石作用势确定	112
4.5	吸附质-吸附质作用势	115
4.5.1	理论模型	116
4.5.2	最近邻作用近似	116
4.5.3	氢分子间作用势确定	117
4.6	单层吸附容量	119
4.7	LDFT 模型模拟氢在 NaX、ZSM-5、CaA 及 NaA 沸石上吸附	122
4.8	本章小结	133

参考文献	133
<b>第 5 章 微孔沸石中的氢气扩散研究</b>	<b>137</b>
5.1 扩散模型	139
5.1.1 扩散的基本理论	139
5.1.2 气体的主要扩散机制	140
5.1.3 孔扩散模型	142
5.1.4 模型求解	143
5.2 扩散实验	145
5.3 扩散系数及其影响因素	146
5.3.1 扩散系数	146
5.3.2 扩散系数的影响因素	151
5.4 扩散机制分析	154
5.5 本章小结	156
参考文献	156
<b>第 6 章 氢在微孔沸石中的吸附模拟</b>	<b>158</b>
6.1 基本理论	158
6.1.1 蒙特卡洛模拟	158
6.1.2 巨正则系综蒙特卡洛模拟	160
6.2 力场模型	162
6.2.1 力场	162
6.2.2 力场作用项的一般式	163
6.2.3 常用力场模型	166
6.3 势能截断和周期性边界条件	168
6.3.1 非键截断距离	168
6.3.2 周期性边界条件	169
6.4 氢在 MFI、FAU 及 LTA 沸石中吸附模拟	169
6.4.1 氢在 MFI 沸石中吸附模拟	169
6.4.2 氢在 FAU 沸石中吸附模拟 <sup>[17,18]</sup>	174
6.4.3 氢在 LTA 沸石中吸附模拟	182
6.5 本章小结	185
参考文献	185
<b>第 7 章 氢在微孔沸石中扩散的分子动力学模拟</b>	<b>188</b>
7.1 基本理论	188
7.1.1 牛顿力学	188
7.1.2 分子动力学	188
7.1.3 牛顿运动方程求解	189



7.2	分子动力学模拟的基本步骤 .....	189
7.2.1	模型的建立 .....	189
7.2.2	初始速度的设置 .....	190
7.2.3	周期性边界条件和最近镜像 .....	190
7.2.4	恒温热浴 .....	191
7.2.5	时间步长与势函数 .....	191
7.3	分子动力学计算的常用物理量 .....	192
7.3.1	运动轨迹 .....	192
7.3.2	自扩散系数 .....	192
7.3.3	速度自相关函数 .....	193
7.3.4	径向分布函数 .....	194
7.4	氢在 MFI 沸石中扩散的分子动力学模拟 .....	195
7.4.1	模拟细节 .....	195
7.4.2	模拟结果 .....	195
7.5	氢在 FAU 沸石中扩散的分子动力学模拟 .....	198
7.5.1	模拟细节 .....	199
7.5.2	氢在 NaX 沸石中扩散的分子动力学模拟结果 .....	200
7.5.3	氢在离子交换的 X 沸石中扩散的分子动力学模拟结果 .....	203
7.6	本章小结 .....	207
<b>参考文献</b> .....		<b>207</b>

# 第1章 氢与储氢

## 1.1 氢

氢(Hydrogen)是一种化学元素,在元素周期表中位于第一位。氢在自然界中分布很广,水便是氢的“仓库”。氢在水中的质量分数为11%;泥土中约有1.5%的氢;石油、天然气、动植物体也含氢。氢还有一个特点,它有重的同位素氘(D)和氚(T),它们的原子量分别是2和3,同位素在原子质量上成倍地相差,是其他元素所没有的。因此,在同位素的化学和物理学中氢同位素占有独特的重要地位。表1.1给出了氢同位素的原子特性。

表 1.1 氢同位素的原子特性

特性	H	D	T
原子量	1.007258	2.0140	3.01605
自然界储量丰度/%	99.985	0.015	$10^{-18}$
电离能/eV	13.5989	13.6025	13.6038
热中子散射截面/ $10^{-24}$ cm <sup>2</sup>	0.322	$0.51 \times 10^{-3}$	$<6 \times 10^{-3}$
核自旋/( $h/2\pi$ )	+1/2	+1	+1/2
核磁矩/ $\mu$ N	2.79285	0.85714	2.94896

氢通常的单质形态是氢气(H<sub>2</sub>)。它是无色、无味、无臭,极易燃烧的由双原子分子组成的气体。氢气是最轻的气体,只有空气的1/13,即在标准大气压和0℃下,氢气的密度为0.0899 g/L。表1.2给出了氢气及其同位素气体的主要物理性质。另外,根据单质氢的相图<sup>[1]</sup>(图1.1),氢气在101kPa及-20.38 K下时,可转变成无色的液体;-13.92K时,变成固体。在零压条件下,H<sub>2</sub>(或D<sub>2</sub>)凝固成密排六方(hcp)结构,晶格参数为 $a = 0.375\text{nm}$ , $c/a = 1.633$ <sup>[2]</sup>。在超高压(大于200GPa)条件下,固态氢将会由双原子氢转变为单原子的金属氢,其固态密度超过 $1000\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,它可能会成为高温超导体。常温下,氢气的性质很稳定,不容易跟其他物质发生化学反应。

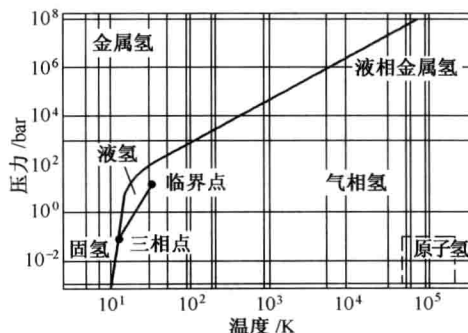


图 1.1 氢气的相图<sup>[1]</sup>

表 1.2 氢同位素气体的主要物理性质

氢同位素气体	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	HD	HT	DT
物理性质						
分子量	2.016	4.029	6.034	3.022	4.025	5.022
键长/pm	74.6	74.2	—	74.1	—	—
解离能/eV	4.473	4.552	—	4.510	—	—
三相点温度/K	13.96	18.73	20.62	16.60	17.63	19.71
三相点压力/kPa	7.3	17.1	21.6	12.8	17.7	19.4
临界温度/K	32.98	38.35	40.44	35.91	37.13	39.42
临界压力/kPa	1.31	1.67	1.85	1.48	1.57	1.77
沸点/K	20.39	23.67	25.04	22.13	22.92	24.38
液态密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	70.81	162.50	260.17	114.80	158.62	211.54
25K 下的汽化热/(J/mol)	825	1175	1400	1000	1100	1290

## 1.2 氢的存储

利用氢能必须解决以下三个问题:制氢、储氢和应用。氢的存储是实现氢能应用的关键环节。氢在常规条件下的存在形式是气态,且易燃、易爆、易泄露,这使得人们在实际应用中必须优先考虑如何安全、高效地储存和运输氢气。存储及运输氢气技术的基本要求是能量密度大、安全性高和成本低廉。国际能源署(IEA)对车用储氢系统提出的目标质是质量储氢密度大于 5%、体积储氢密度大于 50kg/m<sup>3</sup>,且在温度低于 423K 下放氢,超过 1000 次的循环寿命。美国能源部(DOE)提出的目标是质量储氢密度大于 6.5%,体积储氢密度不低于 62kg/m<sup>3</sup>。

图 1.2 为目前所采用和正在研究的储氢材料的质量储氢密度和体积储氢密度<sup>[3]</sup>。

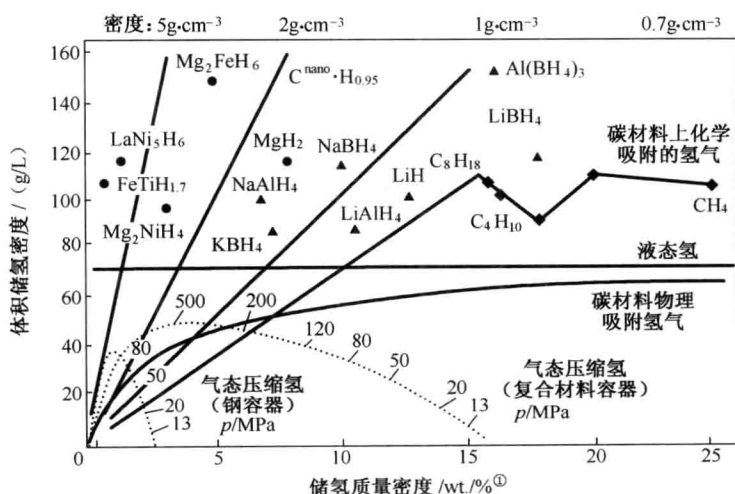


图 1.2 主要储氢材料与技术的储氢质量和体积密度<sup>[3]</sup>

① wt%为质量分数。

根据氢气的特性,其储存方式可分为物理法和化学法。物理储存方法主要有高压氢气储存、液氢储存、多孔材料吸附存储等;化学储存方法有金属氢化物、化学氢化物(包括无机物及有机物)储存等。当然,还有一些则是这两类方法的结合。

### 1.2.1 压缩储氢技术

压缩储氢是最传统的储存方式之一。这种技术与目前常用的天然气、煤气压缩技术类似,其差别在于氢的密度很小,消耗的能量比压缩天然气、煤气更多。以温度为 298K 时压缩储存 35MPa 压力的情况为例,消耗能量为 2.2kWh/kg。氢产生的热值为 12MJ/kg,由此计算可得效率为 93%,而蓄电池储存电能的效率是 73%。由此可见,氢储存效率高于蓄电池储存电的效率。然而在压缩储氢中一个明显的特点是存储效率随压力的增大而减小,这对高压储氢的发展是不利的。

### 1.2.2 液化储氢技术

由氢的相图可知,在一个标准大气压下将氢气冷却到 20K 时,可呈现液态,然后将其存储在高真空的绝热容器中。液氢存储具有较高的单位体积储氢容量。液氢存储工艺首先应用于航空航天中。由于液氢存储的装料和绝热不完善容易导致较高的蒸发损失,因而其存储成本较高,且安全技术也比较复杂。

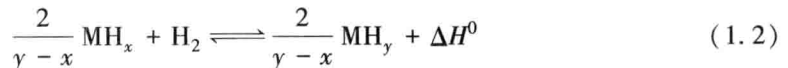
### 1.2.3 金属氢化物储氢技术

把氢以金属氢化物的形式储存在合金中,是近 30 年来发展的新技术,用储氢合金储存与输送氢,有以下特点:①体积储氢密度高;②不需要高压容器和隔热容器;③安全性好,没有爆炸危险;④可得到高纯度氢。

多数金属氢化物的特征是由一种吸氢元素或与氢有很强亲和力的元素(A)和另一种吸氢量小或根本不吸氢的元素(B)共同组成。储氢合金吸氢机理是:合金表面吸附氢分子,氢分子解离为氢原子,氢原子从合金表面进入比氢原子大得多的金属晶格间隙中,形成固溶体(MH<sub>x</sub>,即 α 氢化物,如图 1.3 所示)。氢原子的溶解度 [H]<sub>M</sub> 与固溶体平衡压 p<sub>H<sub>2</sub></sub> 的平方根成正比(Sieverts 定律),即

$$P_{H_2}^{1/2} \propto [H]_M \quad (1.1)$$

固溶于合金中的氢原子向合金内部扩散,固溶体吸氢饱和后,多余的氢原子与固溶体进一步反应生成 β 氢化物(图 1.3):



式中: $x$  为固溶体中的氢平衡浓度; $y$  为合金氢化物中氢的浓度; $\Delta H^0$  为氢化物 MH<sub>y</sub> 的形成焓。

根据 Gibbs 相律,如果温度一定,式(1.2)反应将在一定压力下进行,该压力即为反应平衡压力。式(1.2)反应是:可逆反应,正向反应吸氢,为放热反应;逆向反应放氢,为吸热反应。储氢合金的吸放氢反应与碱金属、碱土金属或稀土金属所进行的氢化反应的主要差别即在于其可逆性。金属-氢系的反应相平衡由压力组成的等温线( $P-C-T$  曲线)表示,如图 1.4 所示。 $P-C-T$  曲线上的平台(相变区)压力即为平衡压力。该段氢浓度

(H/M)代表了合金在温度为  $T$  时的有效储氢容量。提高反应温度,平衡压力升高而有效氢容量减少。平衡压力与温度的关系符合 Van't Hoff 方程,即

$$\ln p_{H_2} = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.3)$$

式中:  $\Delta H^0$ 、 $\Delta S^0$  分别为氢化反应的标准焓变量、标准熵变量,并假设  $\Delta H^0$ 、 $\Delta S^0$  与温度无关;  $R=8.3145\text{J/mol}\cdot\text{K}$  为气体常数;  $T$  为热力学温度。

由式(1.3)可见,平衡压力与温度呈指数关系 ( $\ln p_{H_2} \sim \frac{1}{T}$ ),这就是说当合金确定后,让其在低温下吸氢,而在高温下解吸,将可获得增压的氢气。

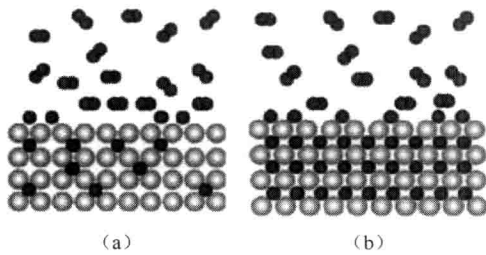


图 1.3  $\alpha$  氢化物和  $\beta$  氢化物示意图  
(a)  $\alpha$  氢化物; (b)  $\beta$  氢化物。  
(小球为氢原子, 大球为金属原子)

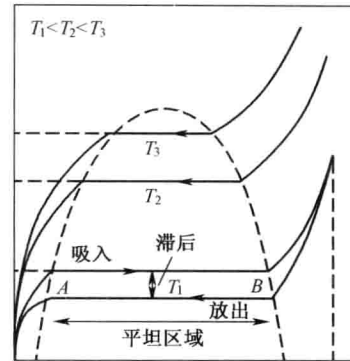


图 1.4  $P-C-T$  曲线图

最早问世的储氢合金有  $\text{Mg}_2\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 、 $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{TiFe}$  等,经过 40 多年的发展,储氢合金的种类发展为四大类,即稀土系 ( $\text{AB}_5$  型)、钛系 ( $\text{AB}$  型和  $\text{AB}_2$  型)、镁系 ( $\text{A}_2\text{B}$  型) 和锆系 ( $\text{AB}_2$  型)。图 1.5 给出了四种储氢合金的储氢量。为满足工业应用需要,金属氢化物需具有的特点是:①易活化;②可逆储氢量大;③有平坦和较宽的平衡平台区域,且平台压力适中;④吸放氢动力学性能好且滞后小;⑤良好的抗中毒特性和长的循环寿命;⑥原料丰富,价格低廉。

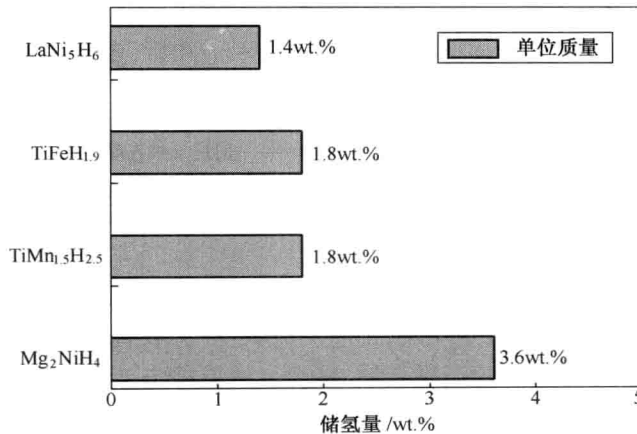


图 1.5 四类储氢合金的储氢量比较

## 1.2.4 多孔材料吸附储氢技术

吸附储氢是近年来出现的新型储氢方法,由于其具有安全可靠和储存效率高等特点而发展迅速。吸附储氢方式分为物理吸附和化学吸附两大类,其中最具潜力的吸附剂是具有纳米尺度微观结构的多孔材料,如纳米结构的碳材料、微孔/介孔沸石分子筛以及金属有机骨架(MOFs)材料和沸石咪唑酯骨架结构(ZIFs)材料等。由于该技术具有压力适中、储存容器自重轻、形状选择余地大等优点,已引起广泛关注。

### 1. 碳基多孔材料吸附储氢

在吸附储氢材料中,碳基材料是非常好的吸附剂,主要有高比表面积活性炭(AC)、石墨纳米纤维(GNF)、碳纳米管(CNT)等。

活性炭储氢是利用高比表面积的活性炭作吸附剂在一定温度(77~273K)及压力(1~10MPa)下吸附存储氢气。活性炭储氢具有成本低、储氢量高、动力学性能好、循环寿命长等优点。研究证实,能够吸附两层氢的孔的大小是最合适的吸附氢的孔尺寸(约0.6 nm)。同时,活性炭储氢性能与温度和压力也密切相关,温度越低,压力越高,储氢量越大。低温时,在4.5~6MPa的压力下就可储氢5.2%(质量分数),而相同压力下,室温时的储氢量却只有0.1%左右<sup>[4,5]</sup>。周理等人<sup>[6]</sup>用比表面积为3000m<sup>2</sup>/g,微孔容积为15mL/g(依据CO<sub>2</sub>吸附)的超级活性炭来储氢,在77 K、3MPa下就可储5%的氢气,但随温度升高,储氢量越来越低。

石墨纳米纤维是一种截面呈十字形的石墨材料,其面积为(30~500)m×(10~20)m之间,长度为10~100μm,它的储氢能力取决于其直径、结构和质量。开始时,石墨纳米纤维被认为是一种储氢量较高的材料。但后来,Strobel、Hirscher等人通过对GNF的研究发现,在室温、12MPa条件下,其最大储氢量只有1.5%,并认为GNF很难实现高密度储氢。

碳纳米管是目前人们研究最多的碳质储氢材料,具有储氢量大(5%~10%)、释氢速度快,常温下释氢等优点。因此,被认为是一种有广阔发展前景的吸附储氢材料。

但应当指出的是,虽然碳纳米管具有较高的储氢量,但将其用作商业储氢材料还有一段距离,主要原因在于批量生产碳纳米管的技术尚不成熟且价格昂贵,在储氢机理、结构控制和化学改性方面还需做更深入的研究。

### 2. 金属有机骨架(MOFs)材料吸附储氢

金属有机骨架(MOFs)多孔材料是由含氧、氮等的多齿有机配体(大多是芳香多酸或多碱)与过渡金属离子自组装,在空间上形成的一维、二维或三维具有不同孔道结构和化学特性。这种材料与传统无机多孔材料如沸石和活性炭等相比,具有种类多样性、结构可设计性与可控性强、低晶体密度以及高比表面积和高孔隙率等优点。在气体储存、分离、催化、磁性等方面有着潜在的实际应用价值。

MOFs材料作为一种很有研究和前途的理想储氢材料是最近15年才被报道的,受到全球范围内的极大关注。国内外研究者近年来对其进行了大量的实验改性和理论计算方面的研究工作。美国的Yaghi<sup>[7,8]</sup>、日本的Kitagawa<sup>[9]</sup>、法国的Férey<sup>[10]</sup>以及国内陈军<sup>[11]</sup>、李星国<sup>[12]</sup>、朱广山<sup>[13]</sup>、程鹏<sup>[14]</sup>、孙立贤<sup>[15]</sup>、仲崇云<sup>[16]</sup>、刘洪来<sup>[17]</sup>等多个研究组在MOFs化合物的储氢性能实验和理论研究方面获得了许多引人注目的成果。

目前普遍认为, MOFs 材料的储氢机理是以物理吸附为主, 因此大量研究围绕着如何改进 MOFs 材料结构以最大限度提高其储氢性能的思路开展了实验与理论研究工作。例如, 延长有机配体分子可显著提高孔容积和比表面积; 产生有机配体分子的连锁效应可使孔径减小, 产生更多的空隙, 从而提高孔体积; 使用混合羧酸配体可产生高比表面积和高孔隙率的新骨架拓扑结构; 引入开放的金属位、引入阳离子在孔中产生强的静电场、掺杂金属离子、组装金属纳米粒子和配位体的修饰可增加吸附焓等。其最终目的是, 获得适中的孔径(6Å)和高的孔容积(1.6~2.4cm<sup>3</sup>/g)、高比表面积(6000m<sup>2</sup>/g 以上), 且具有较高吸附焓(10~15kJ/mol)的 MOFs 储氢材料。

### 1.2.5 胶囊化储氢技术

胶囊化(Encapsulation), 有时也叫包藏, 是利用可形成胶囊壁或膜的材料, 将芯材包藏而形成一种具有半透性或密封囊膜的技术。其优点是胶囊形成时将芯材与外界环境隔离以保护芯材免受环境因素的影响, 而芯材的性质未发生任何变化。利用这一优点可将不可混合的化合物分离以实现组分的控制、释放等功能。胶囊既能包藏不稳定的化合物, 也能包封已固化的挥发性液体或气体, 所以, 胶囊化的研究应用领域与日俱增。

多孔材料胶囊化储氢技术的基本原理是利用多孔材料的孔道窗口原子受温度急剧变化时引发原子振动加剧, 进而导致孔道窗口收缩或膨胀, 当孔道窗口尺寸膨胀足以使氢分子进入到其中时, 氢分子会自由进入孔道。当温度急剧降低, 孔道窗口收缩, 氢分子未能及时响应, 就被包藏在孔道中。要想释放氢气, 必须重新将多孔材料加热到一定温度。在氢气的胶囊化存储中, 不存在氢气与实验环境间的平衡, 所以在孔穴中可以保持很高的压力。

胶囊化所用的多孔材料主要有沸石分子筛、金属配位化合物、玻璃微球、球碳及其衍生物等。

#### 1. 沸石分子筛

Fraenkel<sup>[18-20]</sup>用阳离子交换得到的 A 型沸石 KA、NaA、CaA、CsA 进行氢气包藏的实验, 证实了沸石作为储氢介质的可行性。Angelos<sup>[21,22]</sup>和 Weitkamp<sup>[23]</sup>等人进一步研究了用 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>和 Cs<sup>+</sup>离子交换的 A 型和 X 型、Y 型沸石对氢气的包藏量。

沸石对气体的包藏或胶囊化现象是一种特殊的分子筛效应, 如果气体分子的动力学直径小于沸石孔径, 通常气体分子可以扩散到沸石的孔道或笼中; 如果气体分子的动力学直径略大于沸石孔径, 气体分子无法穿过孔道, 只有在高温高压的情况下才有可能进入沸石笼中, 利用沸石的这一特性可用来分离或提纯气体。部分沸石胶囊化储氢结果列于表 1.3 中, 由表可见储氢量很小, 远低于低温下氢在沸石中吸附的实验结果。因此, 目前在沸石作为储氢介质的研究中, 重点关注低温下沸石物理吸附的储氢性能。

表 1.3 沸石对氢的胶囊化存储

沸石	骨架结构	实验条件	储氢量/wt. %	文献
NaA	LTA	573K, 90bar	0.032	[18] [19]
K <sub>8,6</sub> Na <sub>3,4</sub> A	LTA	573K, 90bar	0.141, 0.124, 0.120	
Rb <sub>5,5</sub> Na <sub>6,5</sub> A	LTA	573K, 90bar	0.118	
Cs <sub>5,4</sub> Na <sub>6,6</sub> A	LTA	573K, 90bar	0.086	
Cs <sub>5,4</sub> Na <sub>6,6</sub> A	LTA	573K, 91.7bar	0.581	

(续)

沸石	骨架结构	实验条件	储氢量/wt. %	文献
NaX	FAU	310K, 1bar	$3.305 \times 10^{-4}$	[21]
Cs/NaX	FAU	310K, 1bar	$1.230 \times 10^{-4}$	
Ni/NaX	FAU	310K, 1bar	$0.705 \times 10^{-4}$	
Eu/NaX	FAU	310K, 1bar	0	
NaA	FAU	310K, 1bar	$2.278 \times 10^{-4}$	[22]
Eu/NaA	FAU	310K, 1bar	$5.120 \times 10^{-4}$	
NaA	LTA	573K, 100bar	0.030	[23]
SAPO-42	LTA	573K, 100bar	0.014	
Sodalite	SOD	573K, 100bar	0.083	
NaX(NaY)	FUA	573K, 90bar	0.023	
RHO	RHO	573K, 90bar	0.004	
ZK-5	KFI	573K, 90bar	0.004	
Sigma-1	DDR	573K, 90bar	0.018	
Cd/Cs rho	RHO	473K, 1bar	0.125	[24]
H-rho	RHO	473K, 1bar	0	

## 2. 玻璃微球储氢

1981年 Teitel 首先提出利用中空的玻璃微球负载氢气。玻璃微球直径一般为几百微米量级,壁厚为亚微米或微米级,球壳的主要成分为  $\text{SiO}_2$ ,同时含有 K、Na 和 B 等元素。

通常,玻璃微球的气体填充有三种方法:热扩散法(或称渗透法)、炉内原位充气 and 注入法充气。对于原子半径较小的  $\text{H}_2$ 或其同位素,多采用热扩散法充气,填充温度发生在  $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 。张占文<sup>[25]</sup>等人利用液滴法制备出直径在  $150 \sim 250 \mu\text{m}$ 、壁厚在  $0.9 \sim 4.0 \mu\text{m}$  的空心玻璃微球,对于直径为  $200 \mu\text{m}$ 、壁厚为  $1 \mu\text{m}$  的玻璃微球,  $350^\circ\text{C}$  的高温、8MPa 的外压条件下吹入  $\text{H}_2$  10h,则球内压力达到 3.0MPa。卸去外压与高温,在室温条件下,微球的保气时间约 40~50 天。而相同直径、壁厚增加 1 倍的玻璃微球充气,球内氢气最高压力可达  $20 \sim 25 \text{MPa}$ ,且质量储氢效率可达到 13wt. % ~ 16wt. %。Kohli<sup>[26]</sup>等人根据保气时间的要求制备出不同直径和壁厚的玻璃微球。球体被放置在压力为  $150 \sim 600 \text{bar}$ 、温度为  $50 \sim 350^\circ\text{C}$  的氢气中填充,储氢效率最高可以达到 27wt. %,是极具潜力的储氢材料。

一般来说,玻璃微球释放氢气采取两种方式:①将微球压碎后放氢,方法简单方便,但是增加微球制备的成本;②升高系统温度使球内气体扩散出来,微球可以反复使用。

玻璃微球作为一种新型的储氢材料,对其研究还较少,储氢实验结果的重复率也较低,制备工艺对玻璃微球的储氢性能影响较大,因此对于玻璃微球储氢还需要更全面、深入的研究。

## 参考文献

- [1] Leung W B, March N H, Motz H. Primitive phase diagram for hydrogen[J]. Phys. Lett., 1976, 56A:425-426.
- [2] Wigner E, Huntington H B. On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen [J]. J. Chem. Phys., 1935, 3: 764-774.
- [3] Züttel A. Materials for hydrogen storage [J]. Materials Today, 2003, 6:24-33.
- [4] Sum G, Cote W M. Hydrogen adsorption in nanotube [J]. J. Low Temp. Phys., 1998, 110:539-544.



- [5] Caner T, Cornish L. Hydrogen in metals [J]. *Eng. Failure Anal.*, 2001, 8:113–121.
- [6] 周理. 氢能利用与高表面活性炭吸附储氢技术[J]. *科技导报*, 1999, 12:1–3.
- [7] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. Hydrogen storage in microporous metal – organic frameworks [J]. *Science*, 2003, 300:1127–1129.
- [8] Rowsell J L C, Spencer E C, Eckert J, et al. Gas adsorption sites in a large – pore metal – organic framework [J]. *Science*, 2005, 309:1350–1354.
- [9] Tanaka D, Henke A, Albrecht K, et al. Rapid preparation of flexible porous coordination polymer nanocrystals with accelerated guest adsorption kinetics [J]. *Nat. Chem.*, 2010, 2:410–416.
- [10] Zloteca C, Campesi R, Cuevas F, et al. Pd nanoparticles embedded into a metal – organic framework: Synthesis, structural characteristics, and hydrogen sorption properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132:2991–2997.
- [11] Li X X, Cheng F Y, Zhang S N, et al. Shape – controlled synthesis and lithium – storage study of metal – organic frameworks  $Zn_4O(1,3,5\text{-benzenetricarboxylate})_2$  [J]. *J. Power Sources*, 2006, 160:542–547.
- [12] Li Y Q, Xie L, Li Y, et al. Metal – organic – framework – based catalyst for highly efficient  $H_2$  generation from aqueous  $NH_3BH_3$  solution [J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15:8951–8954.
- [13] Qiu S L, Zhu G S. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal – organic frameworks with multifunctional properties [J]. *Coordination Chem. Rev.*, 2009, 253:2891–2911.
- [14] Wang Y, Cheng P, Yan S P. A Heterometallic Porous Material for Hydrogen Adsorption [J]. *Inorg. Chem.*, 2007, 46:4530–4534.
- [15] Liu, Y Y, Zhang J, Zeng J L, et al. Improved hydrogen storage in the modified metal – organic frameworks by hydrogen spillover effect [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32:4005–4010.
- [16] Yang Q Y, Zhong C L. Understanding Hydrogen Adsorption in Metal – Organic Frameworks with Open Metal Sites: A Computational Study [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110:655–658.
- [17] Liu Y, Liu H L, Hu Y, et al. Development of a Density Functional Theory in Three – Dimensional Nanoconfined Space:  $H_2$  Storage in Metal – Organic Frameworks [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113:12326–12331.
- [18] Fraenkel D, Shabtai J. Encapsulation of hydrogen in molecular sieve zeolites [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99:7074–7076.
- [19] Fraenkel D. Zeolitic encapsulation. Part 1. – Hydrogen diffusion in A – type zeolite encapsulates [J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1981, 77:2029–2039.
- [20] Fraenkel D, Levy A. Analysis of temperature – programmed diffusion chromatograms obtained with zeolite – gas systems [J]. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1988, 84:1817–1834.
- [21] Angelos M E, Steven L S, Carroll O B. Encapsulation of molecular hydrogen in zeolites at 1 atm [J]. *J. Catal.* 1990, 123:456–462.
- [22] Angelos M E, Eric V R B, Steven L S, et al. Encapsulation of molecular hydrogen in ion – exchanged a zeolites at 1 atm [J]. *J. Catal.* 1992, 135:135–146.
- [23] Weitkamp J, Fritz M, Ernst S. Zeolites as media for hydrogen storage [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1995, 20:967–970.
- [24] Krishnan V V, Suib S L, Corbin D R, et al. Encapsulation studies of hydrogen on cadmium exchanged zeolite rho at atmospheric pressure [J]. *Catalysis Today*, 1996, 31:199–205.
- [25] 张占文, 唐永建, 王朝阳, 等. 空心玻璃微球高压贮氢技术 [J]. *化工学报*, 2006, 57:1677–1681.
- [26] Kohli D K, Khardekar R K, Singh R, et al. Glass micro – container based hydrogen storage scheme [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33:417–422.