

摘要

本文在全面综述国内外新型轻金属氮氢化物储氢材料研究进展的基础上, 确定以 Li-Mg-N-H 二元轻金属氮氢化物储氢材料作为研究对象, 采用 XRD、SEM、TPD、FTIR 以及气态吸放氢性能测试等多种分析测试方法, 分别对 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系的储氢性能及反应机理进行了系统的研究, 对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiNH}_2$ 固相反应合成的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 性能及结构进行了表征, 对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 高能机械球磨后的动力学性能变化进行了深入的研究分析, 对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料加入联苯胺后性能的改善进行了详细研究, 以期揭示 Li-Mg-N-H 二元轻金属氮氢化物储氢材料体系中的物质结构变化规律, 及其与颗粒度、添加剂等其他因素之间的相互关系, 从而开发出一种性能优良的新型储氢材料。

对 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系球磨及加热过程中的放氢性能及结构研究表明, 12h 球磨 LiNH_2 与 MgH_2 间发生 NH_2 基团的交换, 产生 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 LiH ; 12-36h 球磨过程中, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 与 MgH_2 相互作用, 生成 MgNH 的同时放出 1 摩尔的 H 原子。36h 球磨后 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 样品加热放氢过程为两步反应, 首先生成 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 同时放出 2 个 H 原子, 接着生成 Mg_3N_2 放出 1 个 H 原子。当混和体系球磨并加热至 390°C 放氢完全后, 共计 3 摩尔 H 原子 (6.1 wt.%) 放出, 最终得到 Mg_3N_2 、 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 及 LiH 。热力学分析表明, 放氢过程为吸热反应, 整体反应过程的热量变化为 45.9 kJ/mol-H_2 。在 100 atm、 210°C 条件下, 样品可以可逆吸放 1 个 H 原子, 吸氢反应主要由 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 引起, 高压下吸氢的最终产物包括 Mg_3N_2 、 LiH 及 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 。由 van't Hoff 方程计算得到可逆吸氢过程的焓变为 39.1 kJ/mol-H_2 。

随后, 我们通过 300°C 烧结 1:2 摩尔比的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 LiNH_2 合成了 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$, 并对其吸放氢性能进行了研究。结果表明, 在 210°C 条件下, 合成的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 能够吸收 5.0 wt.% 的氢, 生成 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 LiH , 在随后放氢过程中 5.0 wt.% 的氢气完全放出并生成正交晶型的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 。

对手工研磨、3h 和 36h 球磨后 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品的性能研究表明, 球磨明显改善了体系的吸氢性能, 吸氢起始温度由 180°C 降低至 80°C , 同时球磨显著改善了体系的放氢动力学性能, 160°C 放氢半反应时间由手磨的 210 分钟减少至

36h 球磨时的 50 分钟, 放氢过程活化能由手磨时的 116.5 kJ/mol 降低至 36h 球磨时的 58.7 kJ/mol, 活化能降低了将近 50%。SEM 观察发现 36h 球磨明显减小了样品的颗粒尺寸, 从而显著提高了材料的动力学性能。采用 Sharp 法分析表明, $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 放氢反应的速率控制步骤是扩散反应。

在此基础上, 我们在 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品中添加了 5 wt.% 联苯胺, 进一步研究了其对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 放氢性能的影响。结果发现, 联苯胺的加入并未明显改变体系的初始吸放氢温度, 在 150°C 吸氢、260°C 放氢条件下的可逆吸放氢量为 4.2 wt.%。SEM 观察发现, 联苯胺加入后分散于 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 之中, 有效地抑制了吸氢过程中的颗粒粘连及长大, 使颗粒尺寸基本维持在 400 nm 以下。较小的颗粒尺寸缩短了扩散路径, 改善了动力学性能, 155°C 恒温放氢过程半反应时间由 567 分钟减少到 203 分钟。通过 Jander 模型计算显示, 添加联苯胺后样品吸氢后的放氢过程活化能较未添加有所降低。

关键词: 储氢材料, 轻金属氮氢化物, 球磨处理, 结构, 吸放氢性能, 动力学机制

ABSTRACT

Based on the review of the research and development of the new Metal-N-H systems for the hydrogen storage materials, the Li-Mg-N-H system was selected as the study object of this work. By means of XRD, SEM, TPD, FTIR and hydrogen storage performance test, the reaction process during the hydrogen absorption/desorption of the Li-Mg-N-H system and the effect of the particle size on hydrogen storage performance were systematically studied for developing the new type Metal-N-H hydrogen storage materials with high storage capacity and excellent kinetic performance. The study includes the followings: the reaction process of the $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ mixture, the structure and hydrogen storage properties of $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ prepared by sintering the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiNH}_2$ mixture, the effect of ball milling on hydrogen absorption/desorption kinetics of $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$, and the improvement on the hydrogen desorption performance of $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ with benzidine additive.

For the $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) system, the exchange of the NH_2 group between LiNH_2 and MgH_2 occurred to produce $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ and LiH during first 12h ball milling, then MgNH was formed by the reaction between $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ and MgH_2 with 1 H atom released in the subsequent 12-36h ball milling. The hydrogen desorption in heating process was a two-step reaction, and the $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ and Mg_3N_2 were formed, respectively, associated with 1 H atom released for each step. A total of 6.1 wt.% of hydrogen was released from the mixture by first ball milling and subsequent heating. Thermodynamic analysis showed that the hydrogen desorption was an endothermic reaction and the overall heat of reaction calculated was ca. 45.9 kJ/mol- H_2 . However, only 1 equiv. of H atom can be recharged into the dehydrogenated sample to form a mixture of several compounds including Mg_3N_2 , LiH and $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ under a high hydrogen pressure. The hydrogen absorption species was identified to be $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$. The enthalpy change (ΔH) for hydrogen desorption calculated by van't Hoff curve was 39.1 kJ/mol- H_2 .

Then $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ was prepared by sintering the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiNH}_2$ mixture. Results showed that 5.0 wt.% of hydrogen was absorbed by the pristine sample at 210°C and was completely desorbed in subsequent hydrogen desorption test. Finally, an orthorhombic $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ was formed after one cycle.

The structure and hydrogen storage performances of $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ after hand milling and ball milling for 3h and 36h were investigated. After ball milling, the hydrogen absorption performances were dramatically improved as the starting temperature for hydrogen absorption decreased from 180°C to 80°C . However, the starting temperature for hydrogen desorption almost was not affected after full hydrogenation at 210°C . With increasing ball mill time, the hydrogen desorption kinetic properties of $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ were distinctly improved. The half reduced time ($t_{1/2}$) decreased from 210 min for hand milling sample to 50 min for 36 h of ball milling sample, and the activation energy (E_a) was reduced from 116.5 kJ/mol for hand milling sample to 58.7 kJ/mol for 36 h of ball milling sample. Sample milled for 36 h showed smaller particle size by SEM observation, which is responsible for its better kinetic performance. The rate-determining step for hydrogen desorption was identified to be diffusion of the ions of the reactants by Sharp method, and the isothermal hydrogen desorption kinetic curves were well fitted by the Jander equation.

Based on the above results, 5 wt.% of bezidine was introduced into the $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ system to further improve the hydrogen storage properties. The addition of benzidine had little effect on the starting absorption/desorption temperature, and 4.2 wt.% of hydrogen was reversibly stored in the present study. On the other hand, the bezidine disperses in the system during ball milling and retards the particle from conglomerating and growing, consequently inducing the smaller particle size (<400 nm) during hydrogenation/dehydrogenation cycling. Smaller particle can reduce the diffusion distance and enhance the hydrogen absorption/desorption kinetic performances. The $t_{1/2}$ of the samples with hydrogenation at 155°C was reduced from 567 min for the pristine sample to 203 min for the sample with benzidine addition. Moreover, the activation energy (E_a) calculated by Jander equation was also decreased for the sample with benzidine addition.

Keywords: Hydrogen storage materials, Metal-N-H, Ball mill treatment, Structure, Hydrogen absorption/desorption properties, Kinetic mechanism

第一章 绪论

1.1 引言

随着人类社会的发展,对能源的需求越来越大,而有限的化石燃料未来总会消耗殆尽,使得全球面临着巨大的能源危机。这就促进了科学技术界对未来可利用能源(太阳能、原子能以及各种新能源,其中包括氢能源)的广泛研究。氢能被誉为 21 世纪的绿色新能源,其众多优异的特性基本上可满足人类当前的需求。许多科学家认为,氢能在二十一世纪有可能在世界能源舞台上成为一种举足轻重的二次能源。首先氢能具有很高的热值,燃烧 1 kg 氢气可产生 1.25×10^6 kJ 的热量,相当于 3 kg 汽油或 4.5 kg 焦炭完全燃烧所产生的热量;其次,氢燃烧释能后的产物是 H_2O ,对环境友好,无污染,是绿色清洁能源;同时,氢能的利用形式多,氢能利用既可包括氢与氧燃烧所放出的热能,又可与氧发生电化学反应直接获得电能。最重要的是氢是宇宙中最丰富的元素,来源广泛,为可再生能源。当前,世界上许多国家都在加紧部署和实施氢能战略,迎接氢经济时代的到来,如美国针对规模制氢的“Future Gen”计划、日本的“New Sunshine”计划、欧洲的“Framework”计划等^[1]。

1.2 氢能系统

氢能系统是一个有机的系统工程,它包括氢源开发、制氢技术、储氢技术、输氢技术以及氢的利用技术等五大块,其中氢的制取、储存(含运输)及应用构成氢能开发利用的三要素。

1.2.1 氢能的制取

传统的制氢技术包括烃类水蒸气重整制氢法、重油(或渣油)部分氧化重整制氢法和电解水法。目前,以生物制氢为代表的新制备方法也日益受到各国的关注,

预计到 21 世纪中期将会实现工业化生产，利用工农业副产品制氢的技术也在发展。此外，利用其它方式分解水制备氢的技术也受到了广泛的重视，如热化学循环制氢、太阳能、地热能、核能等。图 1.1 概括了上述几种主要制氢方法。

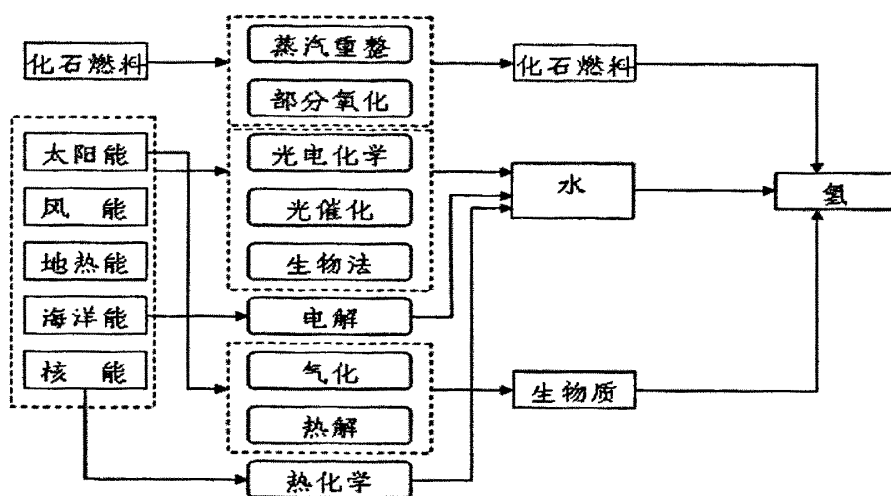


图 1.1 主要氢气制备方法技术

1.2.2 氢的储存

对于氢气的储存，首先应考虑氢储存的安全性；其次是氢储存的能量密度；之后是氢储存的经济性能。在氢储存能量密度方面，衡量储氢有两个指标：体积密度(kgH/m^3)和储氢质量百分比($\text{wt.}\%$)。体积密度为单位体积系统内储存氢气的质量；储氢质量百分比为系统储存氢气的质量与系统质量的比值。

许多研究机构和公司提出了储氢标准，如国际能源协会(International Energy Agency, IEA)，美国“能源部”(Department of Energy, DOE)等。对于车用氢气存储系统，IEA提出的目标^[2]是质量储氢密度大于5 %、体积储氢密度大于 $50\text{kgH}_2/\text{m}^3$ ，并且放氢温度低于423 K，循环寿命超过1000次；而美国DOE提出的目标是质量储氢密度不低于6.5 %，体积储氢密度不低于 $62\text{kgH}_2/\text{m}^3$ ，车用储氢系统的实际储氢能力大于3.1 kg(相当于小汽车行驶500 km所需的燃料)。目前能满足这一目标的氢能储存系统尚未建立。因此，要使氢能真正成为世界能源经济的一部分，解决氢的储存将是最关键的问题^[2]。

目前, 氢的存储主要有三种方法: 高压气态存储、低温液氢存储和储氢材料存储。

1. 高压气态储氢^[3]

高压气态储氢是一种应用广泛、简便易行的储氢方式, 而且成本低, 充放气速度快, 在常温下就可进行。但其缺点是需要厚重的耐压容器, 并要消耗较大的氢气压缩功^[2], 存在氢气易泄漏和容器爆破等不安全因素。而且储氢能量密度较低, 一个充气压力为15 MPa 的标准高压钢瓶储氢重量仅约为1.0 %。近年来开发的由碳纤维复合材料组成的新型轻质耐压储氢容器, 其储氢压力可达20-60 MPa。耐压容器是由碳纤维、玻璃、陶瓷等组成的薄壁容器, 其储氢方法简单, 成本低, 储氢量可达5~10 wt.%, 但这类高压钢瓶需要解决阀体与容器的接口及快速加氢等关键技术。

2. 低温液态储氢^[4]

液氢储存具有较高的体积能量密度。常温、常压下液氢的密度为气态氢的845倍, 体积能量密度比压缩储存要高好几倍, 与同一体积的储氢容器相比, 其储氢质量大幅度提高。若仅从质量和体积上考虑, 液氢储存是一种极为理想的储氢方式。但是由于氢气液化要消耗很大的冷却能量, 液化1 kg氢需耗电4~10 kW·h, 增加了储氢和用氢的成本。另外液氢储存容器必须使用超低温用的特殊容器, 由于液氢储存的装料和绝热不完善容易导致较高的蒸发损失, 因而其储存成本较高, 安全技术也比较复杂。高度绝热的储氢容器是目前研究的重点。

3. 固态储氢^[5-6]

固体氢储存是一种利用吸氢材料与氢气反应生成固溶体和氢化物的储氢方式^[1]。该储氢方式通常氢以原子状态储存于材料中, 重新释放出来时需经历扩散、相变、化合等过程, 这些过程受热效应与速度的控制, 不易爆炸, 安全性能与高压储氢相比极好; 同时与液态储氢相比, 其储存、使用成本要低得多。由此可见, 固态储氢可有效克服气、液两种储存方式的不足, 而且储氢体积密度大、安全度高、运输方便、操作容易, 特别适合于对体积要求较严格的场合, 如在燃料电池汽车上的使用。因此引起了各国研究工作者的广泛关注, 近几十年来得到了迅速发展。

1.2.3 氢能的利用

利用氢能的途径和方法很多,例如航天器燃料、氢能飞机、氢能汽车、氢能发电、氢介质储能与输送,以及氢能空调、氢能冰箱等等,有的已经实现,有的正在开发或尚在探索中。其中,最引人瞩目的是在镍氢电池、燃料电池和氢能汽车中的应用。

1. 在电池中的应用

金属氢化物镍(Ni/MH)电池是一种以储氢合金作为负极材料的新型二次电池,与传统的 Ni/Cd 二次电池相比, Ni/MH 电池有较高的比能量、无环境污染、无记忆效应、耐过充及过放电性能较好;与同期发展起来的锂离子电池相比, Ni/MH 电池在体积比能量、高倍率放电性能、性能价格比、使用寿命及安全性等方面均占有一定优势。因此, Ni/MH 电池自问世以来受到全球的高度重视,被视为一种理想的绿色化学电源,现已广泛用于移动通信、笔记本计算机等各种小型便携式电子设备^[7, 8]。

2. 氢燃料电池

采用氢作为通用燃料时,所带来的巨大利益之一是可以发展氢-空气燃料电池的应用。氢-氧或氢-空气燃料电池实际上是电解水制氢的逆过程,它也像水电解池一样是高效率的,并且在操作时它几乎是无声的。燃料电池有很高的热力学效率。氢燃料电池可以把氢的势能以 80%的效率转化为电能。一部电动机可将功率以 95%效率转化为轴输出功率。将这两种技术结合在一起组成推动机械来启动,这个体系的能量利用效率将达到约 75%。考虑到其它因素的影响,有可能设计出一种具有 70%热力学效率的机车。众所周知,在实际操作环境中,汽油机的平均效率为 20%,而柴油机也仅为 25%,可见燃料电池系统的热力学效率比汽油机大 3.5 倍,比柴油机大 2.8 倍^[9, 10]。燃料电池应用于运输,将可建立一套无噪音的、高效能的和基本无污染的可靠机动系统。

3. 燃氢汽车

氢是一种高效燃料,每公斤氢燃烧产生的能量为 33.6 kWh,是汽油的 2.8 倍,而且氢气燃烧具有着火界限宽,火焰传播速度快和点火能量低等特性,故氢汽车的总燃料效率比汽油车高 20%。另一方面,氢燃烧的产物主要是水和极少量氮氧化物,不会产生 CO、CO₂ 等含碳化物和硫化物。把氢气用于内燃机唯一要解决

的真正问题是盛装氢气的储槽。储槽的条件要求是有合理的体积和重量，再充填燃料所用的时间较短，和有一定的安全性^[11-13]。

1.3 固态储氢技术的研究现状

固态储氢材料中氢通常以原子状态存在，常见的几种形式包括金属氢化物储氢，金属有机骨架材料储氢，轻金属配位氢化物材料储氢以及最近在国际上引起新一轮研究热潮的轻金属氮氢化合物材料储氢。

1.3.1 金属氢化物储氢

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^[3]。这类材料在一定温度和压力下可吸收大量的氢气，生成金属氢化物。而在加热条件下，金属氢化物又释放出氢气，利用这一特性就可有效地储氢。最早问世的储氢合金是 Mg_2Cu 、 Mg_2Ni 、 $LaNi_5$ 和 $TiFe$ ，加上后来开发的 $ZrMn_2$ ，已发展成为今天的稀土系(AB_5 型)、钛系(AB 型及 AB_2 型)、镁系(A_2B 型)以及锆系(AB_2 型)四大系列材料。其中A是指能与氢形成稳定氢化物的放热型金属；B是指具有氢催化活性的吸热型金属。典型的稀土系镧镍合金是 $LaNi_5$ ，其重量储氢密度为1.4 wt.%。 $Fe-Ti$ 系是目前使用较多的储氢材料，其储氢量为1.8 wt.%。常见的几种储氢合金性能见列表1.1，尽管金属氢化物储氢材料原材料丰富、制备简单、吸放氢综合性能较好，但其可逆储氢量偏低(<3 wt.%)，远远不能满足燃料电池汽车对车载供氢系统储氢密度的要求。

1.3.2 金属有机骨架材料储氢

金属有机骨架(metal organic frameworks, MOF)材料是一类新型储氢材料。2003年美国密歇根大学的Yaghi^[14]等人首次报道了他们合成的 $Zn_4O(BDC)_3$ ($BDC=1,4$ -苯二羧酸酯, MOF-5)金属有机骨架材料的储氢性能，结果表明，此类材料吸氢过程中，氢分子可以通过与金属离子和有机配体之间的

结合,被大量吸附在体系空洞内,其78 K、70 atm的条件下的储氢量可达4.5 wt.%,但在室温时的储氢密度仅为1 wt.%左右,远远不能满足实用化的要求。目前,对此类材料的研究主要集中在合成制备具有高比表面积、可控孔径的新型金属有机骨架材料上,但在提高材料储氢密度方面尚无突破性进展。

表1.1 常见各类传统储氢合金

Intermetallics	Prototype	Hydrides	Structure
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	Hauke phase, hexagonal
AB ₂	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	Laves phase, hexagonal, cubic
AB ₃	CeNi ₃ , YFe ₃	CeNi ₃ H ₄	Hexagonal, PuNi ₃ -type
A ₂ B ₇	Y ₂ Ni ₇ , Th ₂ Fe ₇	Y ₂ Ni ₇ H ₃	Hexagonal, Ce ₂ Ni ₇ -type
A ₆ B ₂₃	Y ₆ Fe ₂₃	Ho ₆ Fe ₂₃ H ₁₂	Cubic, Th ₆ Mn ₂₃ -type
AB	TiFe	TiFeH ₂	Cubic, CsCl-or Ti ₂ Ni-type
A ₂ B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	Cubic, MoSi ₂ - or Ti ₂ Ni-type

1.3.3 配位氢化物储氢

配位氢化物是由碱金属或碱土金属与第三主族元素形成,其通式为A(MH₄)_n,其中A一般为碱金属(Li、Na、K等)或碱土金属(Mg、Ca等),M则为第三主族的B或Al, n视金属A的化合价而定(1或2)。它们由于主要有轻金属元素和氢组成,因此具有极高的储氢容量,可作为优良的储氢介质。

长期以来,此类配位化合物的分解放氢反应被认为是不可逆的,直到1997年 Bogdanovi^[15]等人研究发现在某些钛基添加剂的催化作用下,NaAlH₄可以在180°C左右放出5.5 wt.%的氢,因此被认为是一种非常有应用发展前景的质子交换膜燃料电池(PEMFC)汽车用车载氢源材料。研究显示,加入催化剂后系统的可逆吸放氢量可以达到4.2%质量比。进一步研究发现[16-24],许多轻金属配位氢化物有着较高的储氢容量,但是它们在反应的动力学以及实现可逆吸放氢方面仍然存在着很大的问题,有待人们的进一步研究解决。

1.3.4 金属氮氢基材料储氢

金属氮氢基储氢材料是最近发展起来的一种高容量储氢材料。2002 年新加坡国立大学的 Chen 等人^[24]首次报道了 Li_3N 在 10 atm 压力、 300°C 的条件下可逆的吸放氢容量高达 10.5 wt.%, 远高于目前广泛研究的储氢合金。但由于 Li_3N 放氢反应的焓变较高, 导致其放氢反应温度较高, 难以满足实用化的要求。

在二元金属氮氢基储氢材料的基础上, 人们又开发出了一批三元金属氮氢化物材料系统。Xiong 等^[25]研究了 Mg、Ca 部分替代 Li 元素后对储氢性能的影响, 他们将 Li_2NH 和 MgH_2 按 2:1 的比例混合球磨, 得到新的 Li-Mg-N-H 体系, 可逆吸放氢量超过 5 wt.%, 反应温度在 110°C - 200°C 之间, 同时还具有较好的循环稳定性能, 是目前最有希望实用化的新型储氢材料体系。Xiong 等^[26]对 1:1 比例混合的 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4$ 体系进行了球磨研究, 确定了其中 AlN 键的形成, 实现了 5.1% 的可逆吸放氢, 最后放氢产物为 Li_3AlN_2 。Pinkerton 等^[27]对 $\text{LiNH}_2/\text{LiBH}_4$ 材料体系进行了广泛的研究, 发展了一种放氢量在 10 wt.% 以上的 Li-B-N-H 储氢材料, 并通过添加 Pd、 PdCl_2 、Pt、 PtCl_2 、C 基负载的 Pt、Fe、Ni、Zn、 FeCl_2 、 NiCl_2 、 ZnCl_2 等多种催化剂, 显著改善了体系的放氢性能。但目前的研究都表明 $\text{LiNH}_2/\text{LiBH}_4$ 的放氢反应是个放热过程, 因而在热力学上很难实现氢气可逆吸放。

金属氮氢基储氢材料的发现开拓了一个全新的储氢材料研究领域, 引起了人们的广泛关注。现已被美国、日本、新加坡和我国政府以及世界各大汽车公司作为重点研究对象。

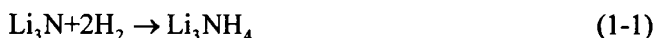
第二章 新型轻金属氮氢化物储氢材料的研究进展

氢，由于其高效、清洁无污染，被视为未来最理想的能源载体。氢能源系统包括氢的生产、储存和利用。储氢技术是氢能实用化的关键性技术之一，目前广泛研究的储氢方法可以按其原理分为五个大类：高压储氢、氢气液化、物理吸附、金属氢化物以及复合氢化物储氢。而复合氢化物材料中轻金属氮氢化物更是以其高容量吸引了人们的注意，在最近的五年内发展出了一批与此相关的新型储氢材料体系，这些新型储氢材料体系在保持较高储氢容量的同时，在初始吸放氢温度、平台压力以及吸放氢动力学性能方面都有了极大的提高，根据其含有 NH 基团和金属元素种类的不同可以将它们划分为二元、三元以及多元反应体系，已有报道的具体反应式见表 2.1。

2.1 二元轻金属氮氢化物材料体系

2.1.1 Li-N-H 储氢体系

早在 1910 年，Dafert 和 Miklauz 就报道过氮化锂(Li_3N)和氢(H_2)在 220-250°C 下可以发生下列反应生成 Li_3NH_4 ^[28]:



进一步研究发现， Li_3NH_4 产物实际是氨基锂(LiNH_2)和氢化锂(LiH)的混合物[24]。但由于反应物 Li_3N 和产物 LiNH_2 、 LiH 对空气和水非常敏感，难以在常规条件下保存，之后很少有人对其作深入研究。直到 2002 年，Chen 等人在 Nature 上首次提出了 Li_3N 可以可逆的吸放大量的氢，从而引起了储氢材料领域研究人员的广泛关注，开创了新型金属氮氢化物储氢材料的研究热潮。

表 2.1 各储氢材料体系反应方程式

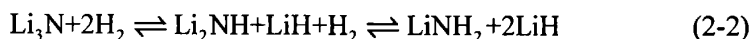
材料体系	反应方程式
二元体系	
B-1	$\text{LiNH}_2 + 2\text{LiH} \leftrightarrow \text{Li}_3\text{N} + 2\text{H}_2$
B-2	$\text{LiNH}_2 + \text{LiH} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{NH} + 2\text{H}_2$
B-3	$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + \text{MgH}_2 \leftrightarrow 2\text{MgNH} + \text{H}_2$
B-4	$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2 + 4\text{H}_2$
B-5	$2\text{CaNH} + \text{CaH}_2 \leftrightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2 + 2\text{H}_2$
B-6	$\text{CaNH} + \text{CaH}_2 \leftrightarrow \text{Ca}_2\text{NH} + \text{H}_2$
B-7	$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{CaNH} + \text{H}_2$
T-1	$2\text{LiNH}_2 + \text{CaH}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2 + 2\text{H}_2$
三元体系	
T-2	$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiH} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2 + 2\text{H}_2$
T-3	$3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 8\text{LiH} \leftrightarrow 4\text{Li}_2\text{NH} + \text{Mg}_3\text{N}_2 + 8\text{H}_2$
T-4	$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{MgCa}(\text{NH})_2 + 2\text{H}_2$
T-5	$2\text{LiNH}_2 + \text{LiBH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{BN}_2 + 4\text{H}_2$
T-6	$2\text{LiNH}_2 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlN}_2 + 4\text{H}_2$
T-7	$\text{LiNH}_2 + 2\text{LiH} + \text{AlN} \leftrightarrow \text{Li}_3\text{AlN}_2 + 2\text{H}_2$
T-8	$4\text{LiNH}_2 + \text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlN}_2 + \text{Al} + 2\text{Li}_2\text{NH} + 3\text{LiH} + 15/2\text{H}_2$
T-9	$\text{Li}_3\text{AlN}_2 + \text{Al} + 2\text{Li}_2\text{NH} + 3\text{LiH} + 4\text{H}_2 \leftrightarrow 3\text{LiNH}_2 + 7\text{LiH} + \text{Al} + \text{AlN}$
M-1	$\text{NaNH}_2 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{NaH} + \text{LiAlNH} + 2\text{H}_2$
多元体系	
M-2	$3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{Li}_3\text{AlN}_2 + 2\text{AlN} + 12\text{H}_2$
M-3	$6\text{LiNH}_2 + 2\text{LiBH}_4 + 3\text{MgH}_2 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{BN}_2 + \text{Mg}_3\text{N}_2 + 2\text{LiH} + 12\text{H}_2$

1. LiNH_2 储氢材料体系的结构与性能

Chen 等人的研究结果如图 2.1 所示^[24]。可以看出, Li_3N 吸氢大约在 100°C 左右开始, 在 $170\sim 210^\circ\text{C}$ 时吸氢速度明显增加, 吸氢量快速增加, 在 255°C 保温半小时后, 重量可增加到 9.3 wt.%. 完全氢化样品的放氢则由两部分组成: 在 200°C 以下和高真空条件下(10^{-5} mbar)可放氢 6.3 wt.%; 余下的 3 wt.%, 需要在 320°C 以上才能放出。进一步的质谱和氨敏感试剂检测分析结果表明在测试温度范围内只有氢气被放出。不同温度下 Li_3N 吸放氢 P-C-T 曲线测试显示(图 2.2),

Li_3N 在 195、200、255°C 首次吸氢时, 每摩尔 Li_3N 可吸 3.6 摩尔氢原子, 即大约为 10 wt.%. 出现两个吸氢平台。第一个平台低于 0.07 bar, 第二个平台曲线倾斜, 在 195°C 低于 0.2 bar、245°C 为 0.5 bar、255°C 为 1.5 bar, 放氢曲线与吸氢曲线之间存在明显的滞后现象。X 射线衍射分析发现, Li_3N 充分吸氢后转变为面心立方的 LiNH_2 和 LiH 相, 这一结果在许多其他文献中^[29-31]得到了证实。Yoshitsugu^[32]对 LiNH_2 体系的 XRD 及红外性质进行了系统研究, 如图 2.3 和 2.4 所示。XRD 结果发现, LiNH_2 及 Li_2NH 相的曲线极为相似, 但是在 2θ 为 17.2° 及 19.6° 时 LiNH_2 有两个由 (002) 及 (101) 晶面引起的特征衍射峰。FTIR 研究表明, LiNH_2 中 N-H 键的对称及非对称伸缩振动引了红外吸收图谱上 3260 cm^{-1} 及 3315 cm^{-1} 处的峰^[33], Li_2NH 在 3180 cm^{-1} 及 3250 cm^{-1} 的位置也存在两处吸收峰, 同时可以看到 Li_2NH 中 N-H 键的伸缩振动模式的能量较 LiNH_2 中 N-H 键的要低些, 从而导致了 FTIR 图谱中 Li_2NH 的峰位右移 65-80 cm^{-1} 。

由此可见, Li_3N 的吸放氢过程可以表述如下^[24]:



该反应总的吸放氢量高达 10.5 wt.%, 远远高于现有的储氢合金(Mg 基合金的最高储氢量为 7.6 wt.%)。但是, 进一步的热力学计算表明, 上述两步反应的焓变分别为 -165 kJ/mol 和 -44.5 kJ/mol^[30], 第一步反应由于其焓变较高, 导致其放氢温度较高, 难以达到实用化的要求, 因此人们将研究的重点放在了第二步反应上, 即:

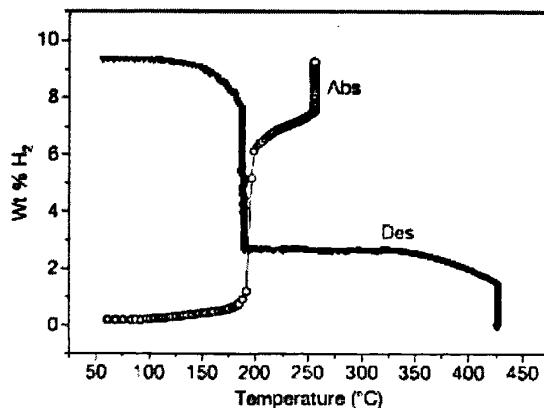


图 2.1 Li_3N 样品吸放氢过程中的重量变化 Abs: 吸氢; Des: 放氢

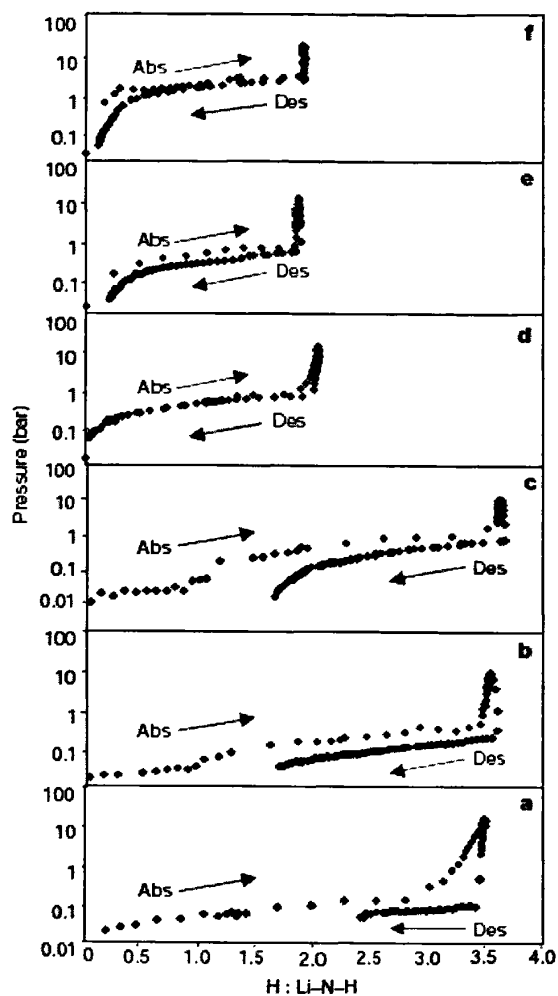


图 2.2 Li_3N 和 Li_2NH 的 PCT 曲线 (a) Li_3N 195°C; (b) (c) Li_3N 255°C; (d) Li_3N 第二个循环 255°C (e) Li_2NH 255°C; (f) Li_2NH 285°C

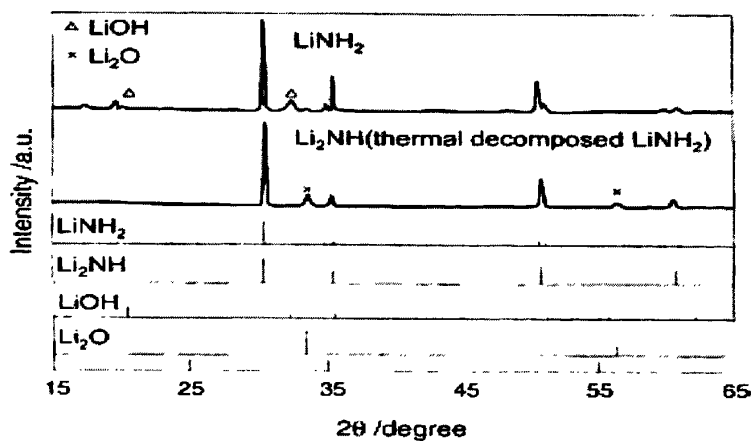
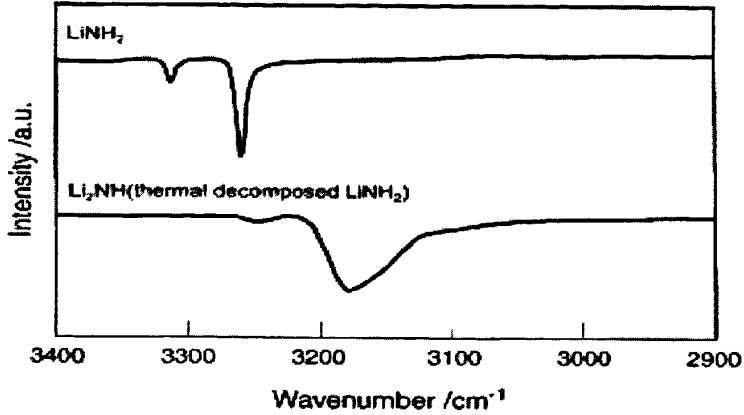
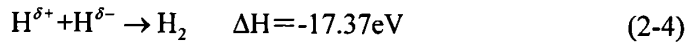


图 2.3 Li_2NH 和 LiNH_2 的 XRD 图谱


 图 2.4 Li_2NH 和 LiNH_2 的红外吸收谱

2. LiNH_2 储氢材料反应机理

Chen^[34]等对 LiNH_2 和 LiH 的反应机理进行了研究, 认为 LiNH_2 和 LiH 两种物质的反应很可能是由于 LiNH_2 中的 $\text{H}^{\delta+}$ 与 LiH 中 $\text{H}^{\delta-}$ 的很强的亲和力, 进行氧化还原反应:



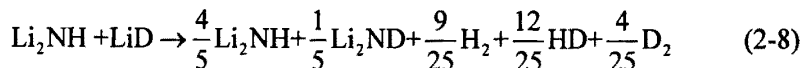
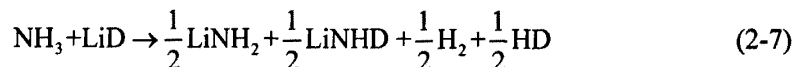
正负氢结合为氢分子时, 放出巨大的能量很可能是反应的驱动力。同时他们制备出 $\text{LiNH}_2 \cdot 2\text{LiD}$ 的样品, 进行了 TPD 和 FTIR 测试, 发现放出了 H_2 、 HD 、 D_2 的混和气体, 且有部分的 D 元素残留在 Li-N-H 体系中, FTIR 也检测出了 N-D 键的存在, 证实了体系反应过程中存在着 H 与 D 原子的交换。

Ichikawa^[35]和 Hu^[36]等人在 LiH 和 LiNH_2 反应放氢的过程中检测到了中间产物 NH_3 气的生成, 反应过程如下:

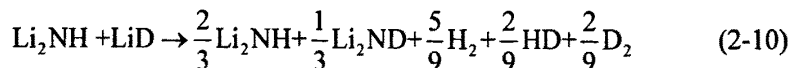


第一步为吸热反应, 第二步为放热反应, 于是认为 LiNH_2 的分解将成为速率控制步骤。这一机理简称为氨助机理。为了验证这一反应历程, Isobe 等^[37]人用同位素标记 LiH 和 Li_2NH 后进行放氢试验。他们用 LiD 代替反应中的 LiH , 并设定了不同的反应机理:

模型 1: NH_3 中的 H 与 LiD 中的 D 等价, 相同概率结合为氢气



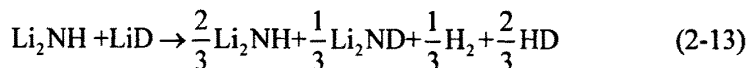
模型 2: Li 中的 D 原子保持与 Li 的结合, 而不参与氢气的形成



模型 3: Li 中的 D 原子必定与一个 H 原子结合为 HD 分子

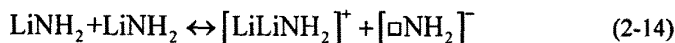


模型 4: Chen 等提出的无 NH_3 参与, 正负电荷相吸推动反应进行



实验测定结果与模型 1 最为接近, 因此作者认为放氢反应为氨助过程, 且氨气中的 H 原子与 LiNH_2 的 H 原子无任何差异, 具有相同的概率结合为氢气。但是这一模型很难用于吸氢过程, 目前吸氢过程的研究相关报道不多, 需要进一步的探索。

最近, David 等人采用同步辐射研究了 Li-N-H 体系中的物质结构^[38], 发现了一种反萤石类 Li-N-H 物质, 并发现体系中存在大量的偏化学计量比结构, 这些结构中含有大量的空位, 在此基础上 David 认为 Li-N-H 体系中反应的进行是由 Li^+ 及 H^+ 的迁移驱动的, 推测其中可能发生反应如下:



由此机理生成的氨气可能以 $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ 的形式存在于块体中, 也可能在表面与 LiH 反应结合放出氢气。

3. LiNH_2 储氢材料改性研究

为了改善 LiNH_2/LiH 材料体系的性能, 研究人员尝试了许多不同的方法。Ichikawa^[39]使用 Fe、Co、Ni 金属和 TiCl_3 作为催化剂, 1mol%的混合催化剂与 1:2 的 LiNH_2 , LiH 共同在 1MPa 氢压下球磨 2h, 通过热重分析得知在 150-250°C 间有 5.5 wt.%的氢气放出且反应速度较快。Isobe 等人^[40]通过在 Li-N-H 系统中分别添加微米级和纳米级的 TiO_2 作为催化剂, 发现纳米级催化剂对改善 Li-N-H 系统性能的效果更为明显。Yao 等人^[41]发现添加 V_2O_5 、V、 MnO_2 或 Mn 可以有效改善 LiNH_2 放氢的动力学, 同时也进一步证明了纳米级催化剂有较好的催化效果。

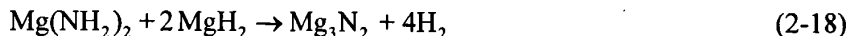
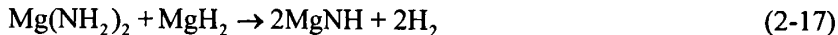
Hu 等人^[42]研究了热处理对 Li_3N 材料储氢性能的影响, 发现未经热处理的材料在 230°C 第一次氢化时 3min 后吸收 5.5%质量比的氢气, 在以后 3200 min 里还可以吸收 2.5%质量比氢气; 经真空 400-500°C 热处理几个小时后, 材料第一次吸氢, 初始 3 min 只吸收 3%, 但是随后的 300 min 里可以吸收 6.5%质量比的氢气。且经热处理的材料具有更好的循环稳定性, 作者认为这些特性都是由于热处理中晶粒长大所引起的。同时 Hu 等人^[43]想到将 Li_3N 先空气中预氧化一段时间, 部分生成 Li_2O 及 LiOH , 然后真空加热, 使 LiOH 分解为 Li_2O , 并均匀分散到晶体中。这些分散的 Li_2O 不仅适当减缓反应速度, 防止吸氢过程中材料的烧结, 起到稳定材料性能的作用, 同时 Li_2O 还可起一定催化作用, 促进除 $\text{Li}_3\text{N}+2\text{H}_2 \rightarrow \text{LiNH}_2+2\text{LiH}$ 之外的其他吸氢反应的进行, 从而提高吸放氢量。

通过微结构改善新体系的动力学性能是材料研究中常用的方法。Nakamori 和 Yamagishi 等^[44]在 Mo 的基板制备了 Li_3N 的薄膜, 发现这种材料的起始放氢温度比块材降低了将近 50°C。颗粒度和吸氢温度、吸氢效率的关系在 Kojima 等^[45]的报道中有所提及, 适当的球磨可以减小颗粒尺寸, 对提高吸氢量及降低吸氢温度都是有利的。

2.1.2 Mg-N-H 和 Ca-N-H 储氢体系

Nakamori 等人^[46]尝试了固相合成 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, 并与 MgH_2 按比例混合, 这一混合体系在加热放氢过程中同时放出了大量氢气。Hu 等人的研究指出

Mg(NH₂)₂/MgH₂ 体系随着混合球磨时间从 5h 增加到 24h, 没有氨气被检测到, 氢气逐渐被放出, 总的放氢量可达 7.4 wt.%. 与 LiNH₂ 相类似, Mg(NH₂)₂/MgH₂ 之间也可以按照 B-3, B-4 的方式进行反应^[47-48]:



热力学计算可知纯的 Mg(NH₂)₂/MgH₂ 发生反应的焓变为 3.8 kJ/molH₂^[48], 这表明 B-4 的逆反应将很难发生, Mg₃N₂ 需要苛刻的氢压和温度条件才有可能转化为 Mg(NH₂)₂ 和 MgH₂。

Ca(NH₂)₂/CaH₂ 体系的反应如下^[49](同表中 B5-B7), 1:3 的 Ca(NH₂)₂/CaH₂ 反应放氢分为两步, 初始放氢温度较低, 60°C 即可开始反应, 但主要反应温度仍在 300-400°C 之间, 同时 B7 反应为放热反应, 也存在着可逆吸放困难的问题。



2.2 三元轻金属氮氢化物材料体系

人们在对二元轻金属氮氢化物进行了相对全面的了解后逐渐意识到, 二元体系的问题在于其反应过程中热力学的本质, 单纯的结构或催化剂改性很难获得令人满意的效果。人们进而提出通过 Mg、Ca、B、Al 等元素的引入使成分多元化, 改变体系的反应历程及相关热力学参数, 从而根本上改善金属氮氢化物的储氢性能。在最近的几年中人们在这方面进行了大量工作, 开发出了一批三元金属氮氢化物材料系统, 如 Li-Mg-N-H, Li-Ca-N-H, Mg-Ca-N-H, Li-B-N-H, Li-Al-N-H 等。

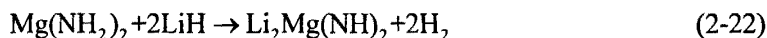
2.2.1 Li-Mg-N-H 储氢材料体系

尽管 Li-N-H 体系具有高达 10.5 wt.% 的储氢量, 但由于其热力学反应焓变较

大, 导致其放氢工作温度较高, 难以满足实用化的要求。运用第一原理计算发现, 在 Li-N-H 体系中, 氨基基团被锂离子稳定, 因此可以采用电负性更大的元素 Mg 取代部分 Li, 破坏氨基锂的稳定性, 从而降低反应温度。实验证明 Mg 元素替代可以明显降低体系的放氢工作温度。LiNH₂-MgH₂(2:1)或 Mg(NH₂)₂-LiH(1:2) 体系放氢初始温度降低到了 150°C。进一步热力学计算表明, 该体系在 1atm 平衡分压时的工作温度仅为 90°C, 已经非常接近美国能源部的要求。因此这种材料被美国 sandia 国家实验室以及通用汽车公司(GM)认为是最有希望实用化的车载氢源材料, 现已被美国、日本、新加坡、我国政府以及世界各大汽车公司作为重点研究对象。

1. 材料性能研究

Xiong等人^[25]研究了Mg部分替代Li元素后对储氢性能的影响, 他们将LiNH₂和MgH₂按2:1的比例混合球磨, 得到新的Li-Mg-N-H体系。TPA、TPD曲线上新体系较LiNH₂吸放氢起始温度均有大幅度降低。PCT测试表明, 新体系在180°C的放氢平台压可达10 bar, XRD研究发现Li-Mg-N-H体系放氢后生成了新的立方相的Li₂Mg(NH)₂。其化学反应过程可以表达为:



与此同时, Luo等^[50]报道了按2:1.1的比例的LiNH₂、MgH₂体系的吸放氢性能, 得到了相近的结果。此外, 进一步研究发现, 经过几次吸/放氢循环后, 再吸氢得到物质为Mg(NH)₂+2LiH, 与初始反应物相比, 相当于发生阴阳离子交换反应, 这说明Mg(NH)₂+2LiH比2LiNH₂+MgH₂要稳定。Chen等^[51]研究了以2LiNH₂+MgH₂作为起始反应物的结构和储氢性能。结果同Luo等人的研究结果一致, 即在第一次放氢/吸后发生离子交换反应。他们还用实验证明了在200°C首次放氢与第二、三四次放氢速度不同。

Janot等^[52]研究了球磨混合的摩尔比为1:2的Mg(NH)₂/LiH和摩尔比为1:2的MgH₂/LiNH₂两体系的吸放氢性能。结果表明, 在抽真空状态下加热放氢, 氨气的析出使1:2的Mg(NH)₂-2LiH体系储氢量出现快速衰减。进一步研究发现, 球磨混合的1:2的Mg(NH)₂-2LiH体系放氢动力学较快, 220°C放氢时, 大约有55 wt.%的氢可以在25 min放出。在200°C有很好的吸放氢可逆性, 可逆吸放氢量大约为4.5 wt.%。摩尔比为1:2的MgH₂-LiNH₂体系一次循环再吸氢时, 转变

为 $\text{Mg}(\text{NH})_2\cdot 2\text{LiH}_2$ 。放氢后得到的 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 在 200°C 的吸氢 PCT 曲线平台压力明显高于 Li_3N ，且在 200° 具有较好的循环稳定性。

Xiong 等人直接对 $\text{Mg}(\text{NH})_2+2\text{LiH}$ 样品的吸放氢反应热力学和动力学进行了深入研究^[53]。PCT 结果发现(图 2.6)，其分解反应有 2 个平台区，高压区释放 2/3 的氢，低压区释放 1/3。该体系 90°C 开始吸氢，到 200°C 时可以吸收将近 5.0 wt.% 的氢。放氢是在真空下开始行的， 200°C 时可以放出 4.5 wt.% 的氢气。由 PCT 曲线可知，氢气主要在 $110\text{--}200^\circ\text{C}$ 范围内实现可逆吸放。此外，他们还对反应的焓变和活化能进行了计算。利用 PCT 曲线高压部分算出脱氢反焓为 -38.9 kJ/mol H_2 。通过 Van't Hoff 公式计算表明，样品平衡压为 1.0 bar 时，反应温度为 90°C ，这在燃料电池要求的工作温度区间内。但实验结果显示，反应在 90°C 下根本没有放氢的迹象，这可能是由于动力学上的势垒较大。根据 Kissinger 公式

$$\frac{d \ln(\frac{\beta}{T_m^2})}{d \frac{1}{T_m}} = -\frac{E_a}{R} \quad (2-23)$$

计算得到的反应活化能为 102 kJ/mol ，这一数据比大部分氢化物的都高，说明其具有较差的动力学性能，从而导致反应温度较高。因此，通过筛选合适的催化剂可以有效提高动力学性能，降低反应温度。

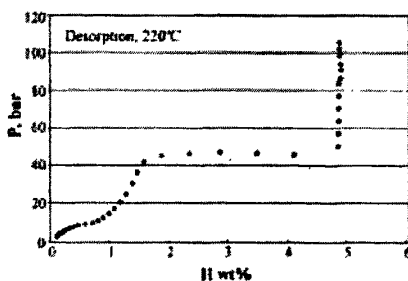


图 2.6 $\text{Mg}(\text{NH})_2\cdot 2\text{LiH}$ 体系 220°C 时的放氢 PCT 曲线

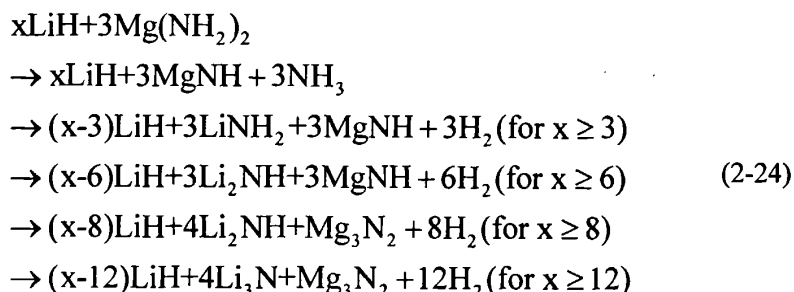
2. Li-Mg-N-H 储氢材料体系改性研究

Xiong 等人研究了 $\text{Mg}(\text{NH})_2$ 和 LiH_2 体系以 1:1、1:2、1:3 三种不同比例混合后的吸放氢性能^[54]。从 TPD 曲线上可以发现随着 LiH 含量的增加，产生氢气的量为减少，放氢量也随之增加，但是反应温度也随之增加。后两个比例的样品

在 120°C 可以放氢，高峰温度在 160-170°C 之间，但样品三在 220°C 时放氢量下降。样品二在 230°C 下放氢量为 5 wt.%，样品三在 330°C 下释氢量为 5.1 wt.%，而样品一因产生氨气的量过多，抑制了氢气的排出，所以没有对样品一进行释氢量的具体测定。放氢后对样品二、三进行的吸氢量测试发现，样品二吸氢温度要比样品三低 40°C，而且在 220°C 下样品二在 1h 内可以吸收 5.4 wt.% 的氢气，在同样条件下，样品三却需 4 个小时才能完成。样品三吸氢动力学特征的恶化可能来自其放氢时较高温度导致的样品烧结，较高的 Li 含量也有可能是导致较差动力学行为的原因之一。

Ichikawa 等^[55,56]将 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 与 LiH 按不同比例混合(分别为 1:2, 3:8, 1:4)，系统研究其吸放氢性能。结果表明随着 LiH 比例的增加，体系贮氢量也从 5.0 wt.% 增加到 9.1 wt.%，同时完全吸氢的温度也从 150°C 增加到 500°C，并且证明当以 8:3 混和时动力学最佳。Leng 等研究了 $3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+8\text{LiH}$ 这一体系^[57]。结果发现，样品在 140°C 时就开始发生反应放氢，放氢峰值温度为 190°C，在整个放氢过程中没有氨气产生，放氢量高达 7%，从储氢量和放氢温度看，这个体系都要比 LiNH_2+LiH 好。作者认为这是因为 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 比 LiNH_2 稳定性差，更容易分解成亚氨基物、氮化物所致。

针对不同比例的反应物放氢量不同，产物也不尽相同的情况，Leng 等^[58-61]利用氨气为中间反应物的理论对不同比例的混合物进行研究，从理论上进行推导不同比例范围内会产生不同的反应，并且与报道的几个反应正好吻合。

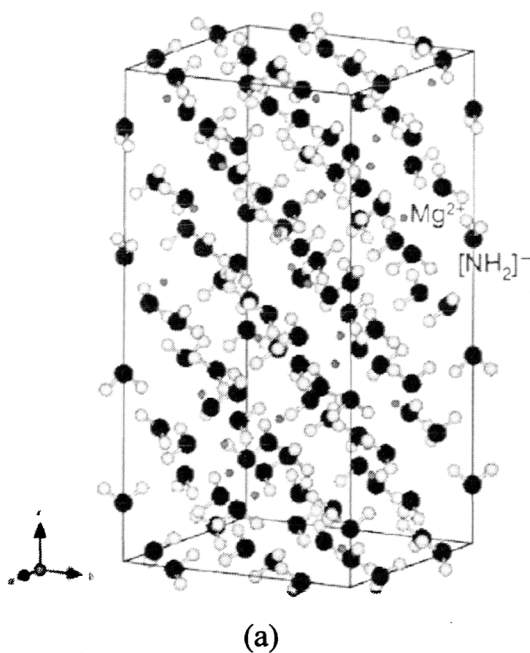


不同比例的反应物其反应的温度条件不同，脱氢的程度也不相同。随着 LiH 的增加会抑制氨气的产生，增加放氢量，但是反应温度也会相应增加。因此选择合适的反应物比例是优化该体系储氢性能的一个关键因素。

$\text{Mg}(\text{NH})_2+2\text{LiH}$ 体系样品活化能高达 $102 \text{ kJ/mol}^{[53]}$, 因此降低反应活化能是 Li-Mg-N-H 体系研究的重点。Nakamori 等人^[62]对 $3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+12\text{LiH}$ 的研究中尝试添加了 1 mol\% Ti 作为催化剂, 使得样品反应起始温度由 500 K 降低至 400 K , 放氢峰值温度也由 680 K 降至 540 K 。Sudik^[63]等人在 $\text{Mg}(\text{NH})_2+2\text{LiH}$ 体系中分别加入了 5% 、 10% 、 15% 质量比的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 种子, 也起到了良好的催化效果并抑制了体系的氨气分解, 其中添加 10% 的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 晶种使得峰值温度下降了 40°C , 放氢速度也有了极大提高。Kissinger 公式计算表明, 反应的活化能从 88 降低到 76.2 kJ/mol 。

3. 结构及反应机理研究

为了对 Li-Mg-N-H 体系有原子层次的了解, 人们结合 XRD、中子衍射等手段对 Li-Mg-N-H 体系中的物质结构进行了准确的测定^[64], 并对其相应的热力学参数进行了表征^[65], 结果见表 2.2, 图 2.7



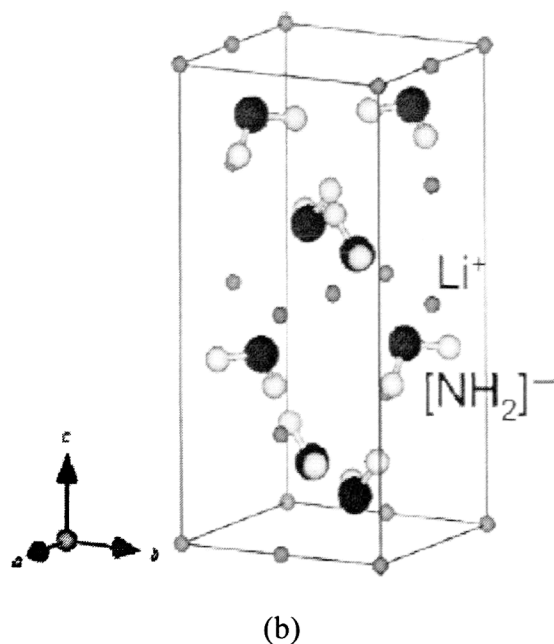
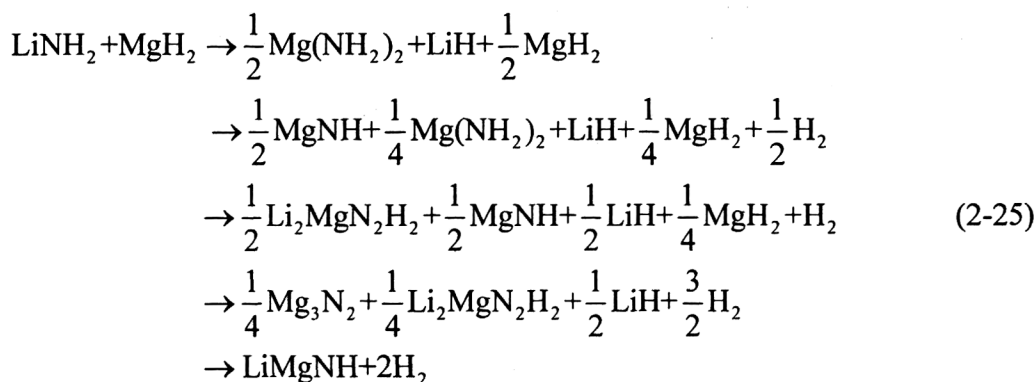
图 2.7 (a) $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 晶体结构示意图 (b) LiNH_2 晶体结构示意图

表 2.2 Li-Mg-N-H 体系中相关化合物结构及热力学参数

Compound	Space group	ΔH_f	ZPE	$H_{\text{vib}}^{T=300\text{k}}$	$S_{\text{vib}}^{T=300\text{k}}$
H_2		0	25.9	25.9	0
N_2		0	15.0	14.0	0
Li	Im-3m(229)	0	3.9	8.2	27.4
Mg	P63/mmc(194)	0	2.9	7.9	31.9
NH_3		-98.4	87.7	87.8	0.4
$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$	I4 ₁ /acd(142)	-363.7	134.8	149.4	91.1
Mg_3N_2	Ia-3(206)	-382.6	33.2	46.8	72.2
MgH_2	P42/mmm(136)	-62.7	39.1	44.5	31.3
LiH	Fm-3m(225)	-83.9	21.5	25.2	19.7
Li_3N	P6/mmm(164)	-152.4	27.4	37.0	52.5
LiNH_2	I-4(82)	-197.4	69.3	77.6	46.6
Li_2NH	Pnma(62)	-198.2	46.8	56.2	50.8
$\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$	Iba2(45)	-411.0	86.9	102.1	82.3
LiMgN	Pnma(62)	-194.9	19.9	27.1	38.2

在此工作的基础上 Akbarzadeh^[65]运用第一性原理计算了 Li-Mg-N-H 体系中几个常见反应的自由能，并对 $\text{LiNH}_2 + \text{MgH}_2$ 体系放氢过程中的反应历程反应温度进行了预测，为以后的研究工作提供了参考，结果如下：



虽然人们对于 Li-Mg-N-H 体系发生的反应可以从热力学角度给予一个可行性的判断，但是金属氨基物和氢化物之间具体的反应机理，目前还没有一个统一的认识，存在两种看法：

1) 一种是以 Ichikawa 等人为代表的分解合成机理^[57]，认为两种固体粉末在温和条件下直接反应是不容易进行的，因为它的反应速度要么通过参与反应的固相成分扩散来控制的，要么是通过形成亚氨基物核来控制，而这个反应在较低的温度就可以进行，这在理论上是行不通的，因而在实验的基础上提出假设，并用同位素实验进行了验证。首先金属氨基物受热分解生成金属亚氨基物和氨气，然后氨气与氢化物反应得到金属氨基物和氢气，氨基物再分解生成亚氨基物和氨气，如此循环直到氨基物全部变为亚氨基物为止，其过程与 Li-N-H 体系类似。

2) 另外是以 Chen 等人为代表^[66, 67]，认为固态反应一般至少由界面反应和质量传递两部分组成，初始时反应在氨基物和氢化物之间的界面发生的，随着反应的进行，产物层越来越厚，反应的离子通过产物层进行质量传递，如图 2.8 所示。

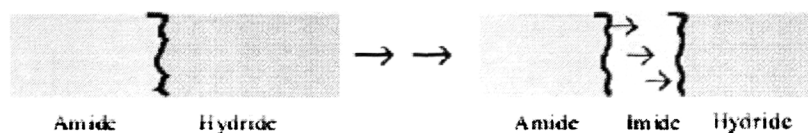


图 2.8 氨基化物与氢化物反应示意图

他们认为该反应体系的激活能来自于反应物化学键的断开和重排所需的能量。其反应的驱动力来自氨基物中 H^+ 和氢化物 H^- 的相互吸引，这种认识启发于最近发现的一种新型的氢键—双氢键^[68,69]，这种双氢键是指带正电的 H 原子与带负电的 H 原子之间的一种相互作用，其作用形式可以表示为 $\text{X-H}\cdots\text{H-M}$ ， $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 与 LiH 之间可能就是靠这种双氢键结合，首先生成一种不稳定的物质，在双氢键的作用下两个氢从不稳定物质里逃脱并结合为氢分子，如图 2.9 所示。但这种理论需要进一步实验证实。

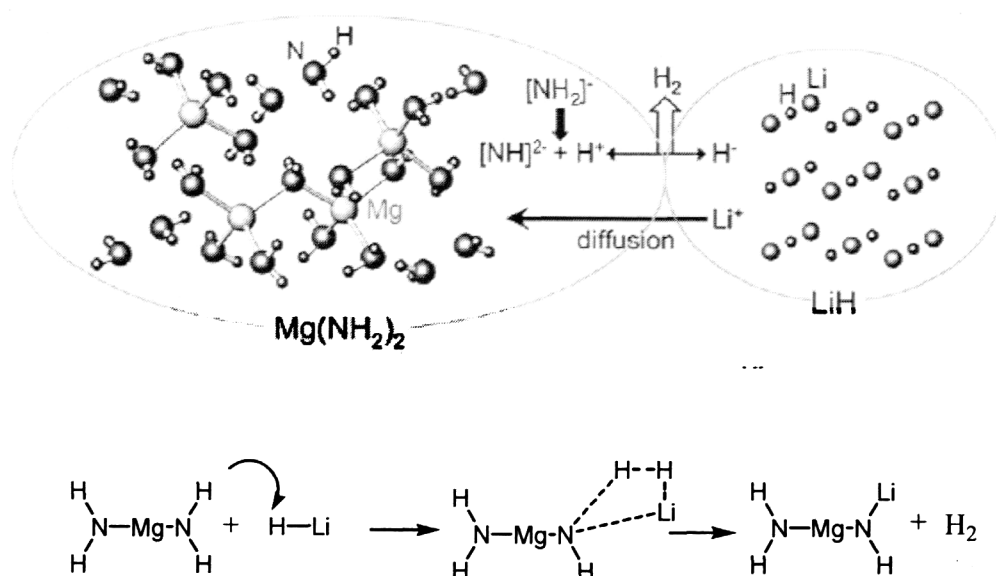
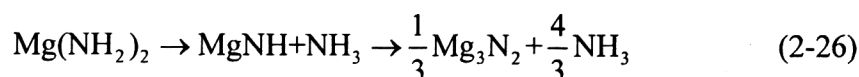


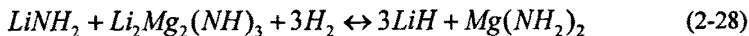
图 2.9 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 与 LiH 相互作用示意图

Xiong 等^[53]进一步研究了 Li-Mg-N-H 储氢体系的动力及热力学性能，认为按照氨机理将发生反应：



计算的反应活化能为 134 kJ/mol，这比 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 LiH 直接反应的活化能还要高很多，在实际反应中是不可行的，进而他们认为带正负电荷的 H 原子相吸才是真正的反应机理。

Hu 通过对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiH}$ 体系 PCT 曲线上不同阶段产物进行了结构分析，详细描述了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiH}$ 体系吸放氢过程中的物质结构变化^[70]，结果如下：



Hu 的结论同时也对正负电荷理论提供了很好的佐证。

目前, 由于 Li-Mg-N-H 体系具有良好的吸放氢性能, 且放氢温度较 LiNH_2 低, 因此在这方面进行了大量的研究工作。但是, 对于这类储氢材料的储氢机理到目前为止还没有一个统一的认识, 弄清储氢机理可以对其反应过程有一个更深入地认识, 可以从中选择合适的催化剂以降低其反应温度, 增加储氢量的大小。因此有待进一步的摸索这类储氢材料的反应机理, 以进一步改善其吸放氢性能, 开发出实用化的新型高容量储氢材料。

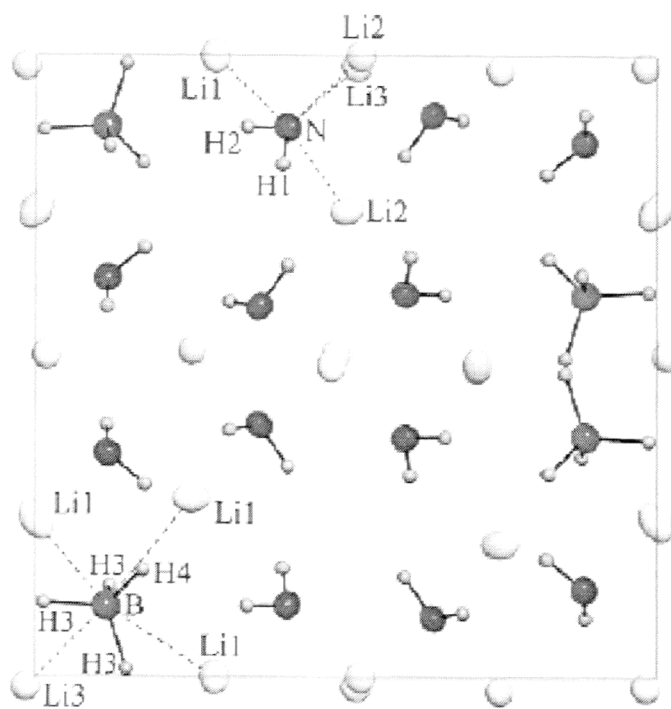
2.2.2 Li-B-N-H 储氢材料体系

设计 Li-B-N-H、Li-Al-N-H 体系的初衷本是希望通过 LiBH_4 、 LiAlH_4 分解产物中的富余的 LiH 与 LiNH_2 发生进一步的反应, 从而使得体系中的 $\text{H}^{\delta+}$, $\text{H}^{\delta-}$ 得到充分的利用, 提高体系的吸放氢容量。然而研究发现, 反应生成了许多新的物质, 体系的热力学从根本上发生了变化。

Pinkerton 等人对 Li-B-N-H 三元材料体系做了大量的研究工作^[27, 71-74], 他们将 1:2 的 LiBH_4 与 LiNH_2 进行球磨混合, 发现在 LiBH_4 与 LiNH_2 衍射峰渐渐消失的同时, 出现了一系列新的峰位, 两者经过 16h 球磨相互反应生成了一种新的物质, 1:2 的 LiBH_4 与 LiNH_2 混合加热到 95°C 也可以产生相同的物质, 怀疑这种新的相为 $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$, 反应式如下式所示^[27]:



随后精细 XRD 实验表明这是一种体心立方结构, 晶胞参数为 10.67 \AA , 其中 BH_4^- 和 NH_2^- 离子按 1:3 的比例有序排列, 化学式可以表达为 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ ^[71]。这种新的三元氢化物在 190°C 即会发生熔化, 250°C - 360°C 间会放出 10wt.% 左右的氢气, 并伴随有 2wt.% 左右的氨气, 同时整个过程为放热反应, 表明可逆吸氢是非常困难地。Aokai 制备了类似的 $\text{LiBH}_4/2\text{LiNH}_2$ 三元材料体系^[75], 在 PCT 测试中 250°C 下可放出 7.8wt.% 的氢气。

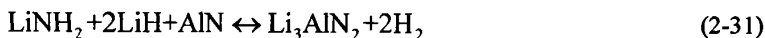
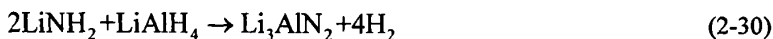
图 2.5 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 在 001 面上部分原子排列示意图

改变 Li-B-N-H 三元材料体系中 $(\text{LiNH}_2)_x(\text{LiBH}_4)_{1-x}$ 的 x 值, 在 XRD 中还可以发现其他三种不同的亚稳相, Meisner 以此建立了简单的相图^[72], 并测试了不同相含量样品的放氢性能, 发现他们大都在 250°C 左右开始放氢, 比较而言 $x=0.667$ 时体系有最大的放氢量且氨气放出最少。在此基础上, Pinkerton 等^[73, 74]继续尝试了 Pd、 PdCl_2 、Pt、 PtCl_2 、C 基负载的 Pt、Fe、Ni、Zn、 FeCl_2 、 NiCl_2 、 ZnCl_2 等催化剂对 $\text{LiB}_{0.33}\text{N}_{0.67}\text{H}_{2.67}$ 三元材料体的作用, 发现这些催化剂能够在不同程度上使 $\Delta T_{1/2}$ (放氢到一半时的温度) 降低 40°C - 110°C 不等, 其中 NiCl_2 在加热过程中先转变为纳米 Ni 颗粒, 起到了较好的催化作用, 使得 $\Delta T_{1/2}$ 降低了 112°C , 并减少了氨气的排放。同时实验发现, 催化的效果与催化剂的形态有很大关系, Ni 粉、碟片状 Ni、以及以 NiCl_2 为先驱产生的均分布的纳米 Ni 使得 $\Delta T_{1/2}$ 降低量分别为 11°C 、 36°C 、 112°C 。

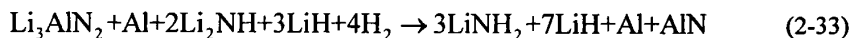
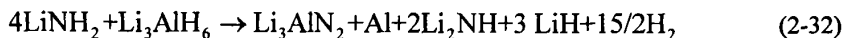
Li-B-N-H 三元材料体系具有较大的放氢量, 但目前的研究都表明它的放氢过程是放热的, 因而在热力学上很难实现氢气可逆吸放, 这也得到了实验的证实^[74], Li-B-N-H 三元材料体系在热力学及动力学方面的性能研究还在起步阶段, 其吸放氢的可逆性问题极大的制约着这一体系的发展。

2.2.3 Li-Al-N-H 储氢材料体系

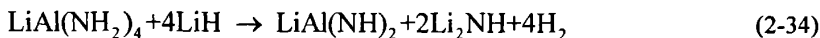
Xiong 等^[26]对 1:1 比例混合的 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4$ 体系的研究发现, 在 LiNH_2 的作用下, $[\text{AlH}_4]^-$ 离子低温下球磨即可转变为 $[\text{AlH}_6]^{3-}$ 离子, 并伴随有部分氢气的放出及金属 Al 的生成。作者随后通过核磁共振对球磨后样品进行了表征, 确定了其中 AlN 键的形成^[76], 这也说明了球磨过程中 LiNH_2 和 LiAlH_4 发生了直接的相互作用, 促进了 $[\text{AlH}_4]^-$ 离子中 H 的释放。放氢过程的 DSC 曲线显示 10h 球磨混合的样品在 50°C - 170°C 表现出小的放热后又在 210°C 、 240°C 时出现了两个吸热峰。球磨样品理论上可以放出 8.1wt.% 的氢气, 而实际上只能实现 5.1wt.% 的可逆吸放氢, 最后放氢产物为 Li_3AlNH_2 , 一个循环后吸氢产物为 Al、LiH、以及 LiNH_2 , 反应式如下:



Kojima 等人通过球磨混合 1:2 的 $\text{Li}_3\text{AlH}_6/\text{LiNH}_2$ 制备了 Li-Al-N-H 三元系统^[77], TPD 显示样品在 100°C - 500°C 之间放出了 6.9% 质量比的氢气, 用纳米 Ni 为催化剂在 200°C - 300°C 之间 10-0.004 MPa 氢分压下可以实现 3-4wt.% 的吸氢。1:2 的 $\text{Li}_3\text{AlH}_6/\text{LiNH}_2$ 放氢后生成 Li_3AlN_2 、Al、 Li_2NH 以及 LiH, 一个循环后, 吸氢则有 AlN 的生成。反应式如下:



Lu 等制备了 1:2 的 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4$ 的混合体系^[78], 并加入了 TiCl_3 - $1/3\text{AlCl}_3$ 作为催化剂, 并在氩气氛下进行了简单的热重测试, 结果在 85°C - 320°C 之间产生了 8.1% 质量比的失重。Janot 等^[79]则将 LiAlH_4 浸泡于氨气中制备出了 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$, 并通过球磨使之于 4 倍摩尔比的 LiH 混合均匀。这一新的 Li-Al-N-H 体系从室温到 300°C 放出氢气, 138°C 时 TPD 曲线上出现峰值, 300°C - 400°C 间有少量氨气的放出, 共有 5.6% 质量比的失重, 预计反应如下:



其中 $\text{LiAl}(\text{NH})_2$ 不稳定, 易分解为 LiNH_2 和 AlN 使得体系的可逆性较差。

Li-Al-N-H 三元材料体系有着较大的初始放氢量, 氢压适中, 反应温度偏高, 但是一次循环后易生成热力学稳定的 Al、AlN 等物质, 从而使得体系的可逆容量大大降低, 同时三元材料体系放氢后产物的结构表征也较为困难, 还存在一些争议。与 Li-B-N-H 材料体系类似, 除吸放氢动力学需要继续提高外, Li-Al-N-H 三元材料体系想要实现进一步的突破, 将面临防止稳定产物的生成, 提高可逆量这一巨大难题。

2.2.4 Li-Ca-N-H 储氢材料体系

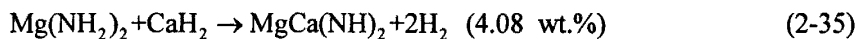
Xiong 在发现 Li-Mg-N-H 体系的同时也对 Li-Ca-N-H 储氢材料体系进行了尝试^[21], 结果表明 Li-Ca-N-H 有着较 Li-Mg-N-H 体系更低的吸氢温度, 随后放氢过程中 Li-Ca-N-H 体系在 100°C 开始反应, 在 140°C, 206°C 时分别达到峰值, 整个过程中几乎没有氢气的放出。Wu 继续了这方面的研究工作^[80], 并通过 300°C 对 $\text{LiNH}_2\text{-CaH}_2$ 混合物处理成功制备了 $\text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2$ 新相, 测试表明此物质在 200°C、80bar 气压条件下可以发生吸氢反应。

Tokoyoda 对 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiH}$ 和 $\text{CaH}_2 + 2\text{LiNH}_2$ 的球磨试样进行了吸放氢性能测试^[81], 两体系从 100°C 开始反应, 均有 4.5wt.% 的氢气放出, 分别在 220°C 及 200°C 时达到峰值, XRD 测试表明加热至 400°C 时有未知新相产生, 而在真空中 200°C 加热产生的则是 Li_2NH 和 CaNH 的混合物, 200°C 再吸氢后的产物最终都是 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 和 2LiH 。

2.2.5 Ca-Mg-N-H 储氢材料体系

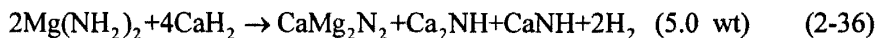
Liu 等^[82]对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{:CaH}_2$ 这一反应进行放氢机理的研究。将两者以 1:1 摩尔比混合球磨, 发现在球磨一段时间后有氢气产生, 并在球磨 12h、18h、36h、72h 后分别测试氢气压力, 随着球磨时间的延长产生的氢气也越来越多。72h 后释放的氢气相当于原混合物质量的 3.88%。对球磨 12h 后的样品进行控温分解 (TPD) 测试, 并与质谱仪与气相色谱仪联用, 来监测氨气和氢气的含量。从测试结果看, 该混合物在 50°C 下就可以发生反应产生氢气, 在 220°C 是释氢的高峰,

当高于 220°C 时, 才发现有少量氨气的产生, 这很有可能是因为氨基镁的分解导致氨气的产生。利用 DSC 测得反应热为 28.2kJ/molH₂。预测该体系的反应为:



尽管放氢量相对较低, 但该体系在较低温度下就可以发生反应, 说明 Mg-Ca-N-H 是一种具有较低分解温度的储氢材料。

Hu 等^[83]报道了 Mg(NH₂)₂-2CaH₂ 这一反应体系。混合物第一次循环在 60°C 即开始反应, 201°C 为高峰。而第二次循环在将近 100°C 左右才开始反应, 高峰是在 216°C, 且对比第一次, 强度减小很多。两次循环都没有发现氨气的生成。测得的放氢总量为 4.9%。该反应物可能发生的反应为:



2.3 多元轻金属氮氢化物材料体系

当体系含有除氢外的三种或三种以上的元素时我们称其为多元体系, 如 Na-Li-Al-N-H 系统^[84], Mg-Li-Al-N-H 系统^[85], Mg-Li-B-N-H 系统^[86, 87]等。

多元体系的反应过程较二元和三元体系更为复杂, Xiong 等^[84]将 NaNH₂ 与 LiAlH₄ 按 1:1 摩尔比球磨, 球磨过程中即可有 5 wt.% 左右气体的放出, 而对 NaNH₂ 与 LiAlH₄ 的手工混合产物进行的 TPD 及 DSC 测试发现混合物在 130°C 时放出 5.1 wt.% 的氢气同时形成一个明显的放热峰。通过 XRD 及 XPS 分析, 作者认为最终球磨产物为 Al, NaH 及一种新的 Li-Al-N-H 化合物。

美国福特公司、夏威夷大学与加州大学的研究小组对 Mg-Li-B-N 体系做了大量的工作, 样品由 2LiNH₂+LiBH₄+MgH₂ 球磨制备^[86], 发现样品 2h 内在 320°C, 1atm 条件下可分三步放出 8.2% 的氢气, TPD 曲线表明三步反应的温度大概为 180°C, 310°C, 560°C。体系在 1 atm 下可保持 2.8% 的可逆吸放氢量。该研究小组对 LiNH₂+LiBH₄+MgH₂ 体系的组分和性能间的关系进行了大量的实验^[68], 认为 6:3:1 的摩尔比可以使得体系拥有最好的性能, 三步反应的温度分别为 170°C-195°C、285°C 及 300°C, 循环过程中放氢温度较 Li-Mg-N-H 体系也

大幅降低,这可能是由于 $\text{Li}_4\text{BH}_4(\text{NH}_2)_3$ 的融化及 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 的自催化作用引起。

2.4 问题的提出

综上所述, Li-Mg-N-H 体系的可逆储氢容量高达 5.5 wt.%, 并具有良好的循环稳定性能。从热力学角度看, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/\text{LiH}$ 体系有着更为适中的反应焓变, PCT 曲线测试表明 Li-Mg-N-H 三元材料体系有一个倾斜的放氢平台, 总的反应焓变约为 38.9 kJ/molH₂, 范德霍夫方程计算表明, 体系达到 1atm 氢气压时所需要的工作温度为 90°C, 已经接近于质子交换膜燃料电池的工作温度, 因此是一种目前最有希望实用化的新型储氢材料, 但该体系在目前的研究工作中暴露出如下几个问题:

- (1) Li-Mg-N-H 体系的吸放氢温度仍然较高(放氢工作温度在 190°C 左右), 体系的吸放氢速度仍然较慢, 这使得 Li-Mg-N-H 体系目前难以满足车载质子交换膜燃料电池(PEMFC)对氢源材料的要求。
- (2) Li-Mg-N-H 体系在放氢过程中可能会伴随有部分氨气的放出以及颗粒的烧结长大, 造成循环过程中容量的衰退及吸放氢动力学性能的下降, 需要进一步优化材料初始组分及其制备工艺, 在保证一定可逆吸放氢容量的同时提高体系的储氢动力学性能。
- (3) Li-Mg-N-H 体系的吸放氢反应机理尚未十分明确, 无论氨气中间体机理还是正负氢机理都只是初步的设想, 而具体的界面反应及传质传热过程都需要加以深入研究, 以便为进一步改善体系的吸放氢热力学和动力学性能提供理论依据。

在前人的研究基础上, 为了揭示 Li-Mg-N-H 体系的吸放氢机理, 掌握其放氢反应的速率控制步骤, 为进一步提高其吸放氢反应动力学, 降低吸放氢反应温度, 改善体系的综合储氢性能, 本文拟从以下几个方面进行深入研究:

- (1) 以摩尔比 1:1 的 $\text{LiNH}_2/\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 为研究对象, 系统研究其反应过程中的物质结构变化, 掌握 Li-Mg-N-H 储氢材料体系吸放氢反应的具体过程, 揭示其可逆吸放氢反应机理, 获得 Li-Mg-N-H 储氢材料体系吸放氢热力学的相关参数, 为进一步优化新型高容量 Li-Mg-N-H 储氢材料的综合性

能提供指导。

- (2) 采用 $2\text{LiNH}_2 + \text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 固相烧结制备 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料, 深入考察材料颗粒度大小对其吸放氢反应动力学的影响规律和机制, 揭示 Li-Mg-N-H 体系放氢的速率控制步骤, 为进一步降低其放氢反应温度, 提高其放氢反应速度提供科学依据。
- (3) 在上述研究的基础上, 通过加入少量联苯胺抑制 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料在吸放氢过程中的颗粒烧结及长大。系统研究了其吸放氢反应性能, 尤其是动力学性能, 阐明了加入联苯胺的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料吸放氢动力学性能改善的机理。

第三章 实验方法及设备

3.1 样品的制备

本实验所用化学试剂来源见表 3.1，试验中所用氢气纯度大于 99.99999%。由于样品在空气中不稳定，易与空气中水和氧气反应，因此所有的操作均在充满氩气(Ar)的德国制真空手套箱(MBRAUN)中进行，手套箱中氧和水含量均小于 0.1ppm。

Mg(NH₂)₂ 无法直接购买，我们通过 Mg 在氨气氛下高能球磨 72h 制备，为了进一步提高 Mg(NH₂)₂ 的纯度，球磨后样品还需要在 7bar 氨气压以及 300°C 下保温一段时间，使反应进行完全，得到结晶性良好的 Mg(NH₂)₂。

实验中的球磨处理在南京产的 QM-1SP4 行星式球磨机上进行。球磨罐为装有开关阀门的不锈钢真空球磨罐，以便其与压力测试系统联接，测试球磨罐中的压力变化。球磨中使用直径分别为 7mm、10mm、13mm 的钢珠 30 颗，钢球与物料的质量比约为 60:1。球磨速率为 500rpm，球磨为正反转交替过程，每 0.2h 后暂停 0.1h，并在重启后反向运行。球磨样品取出后分别进行放氢性能和结构测试。

表 3.1 常用化学药品

品名	规格(纯度)	生产厂家
LiNH ₂	95%	Alfa Aesar
LiH	95%	Fluka
MgH ₂	98%	Alfa Aesar
Mg 粉	99%	国药集团化学试剂有限公司
联苯胺	99.5%	中国远航试剂厂
NH ₃	—	杭州萧山区龙山化工

3.2 气态吸/放氢性能测试

气态放氢性能测试在自制的气态吸放氢性能测试系统上进行。样品在真空手套箱中装入自制反应器中(图 3.1), 反应器为全密封结构, 可通过阀门连接到自制气态吸放氢性能测试系统上, 设备气路结构示意图如图 3.2 所示。系统中压力的变化通过高/低压力传感器进行检测。反应器及空容中的温度通过热电偶进行测量。信号经巡检仪转换后与计算机相连, 实现了数据的实时自动化计录。根据获得的压力及温度数据, 采用气态方程 $PV=nRT$ 即可计算出样品的吸放氢质量。

吸氢性能测试: 系统预抽真空后加入 100 atm 氢气压, 压力读数稳定后以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 匀速升温至一定温度下保温, 待压力在 5h 内不再发生变化, 则认为吸氢反应充分进行, 每 6 分钟纪录温度压力数据, 计算出相应吸氢量。

匀速升温放氢性能测试: 系统预抽为真空状态, 以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 匀速升温至一定温度后保温放氢, 每 1 分钟纪录温度压力数据, 计算出相应放氢量。为控制压力变化在一定范围内($<1\text{ atm}$), 放氢测试中采用一个标准空容增大系统体积。

恒温放氢动力学性能测试: 系统预抽为真空状态, 以较快速度升温至测试温度后保温放氢, 每 1 分钟纪录压力随时间的变化数据, 以此计算出相应放氢量。

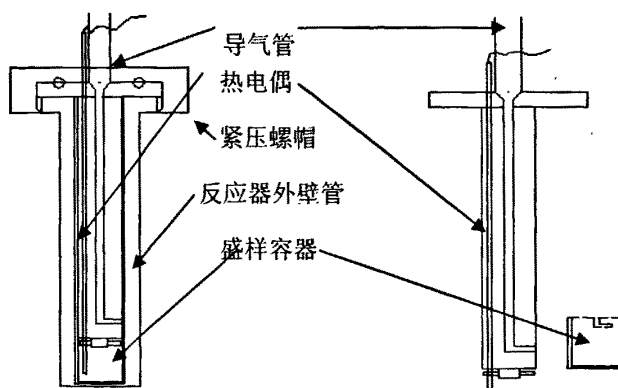


图 3.1 反应器示意图

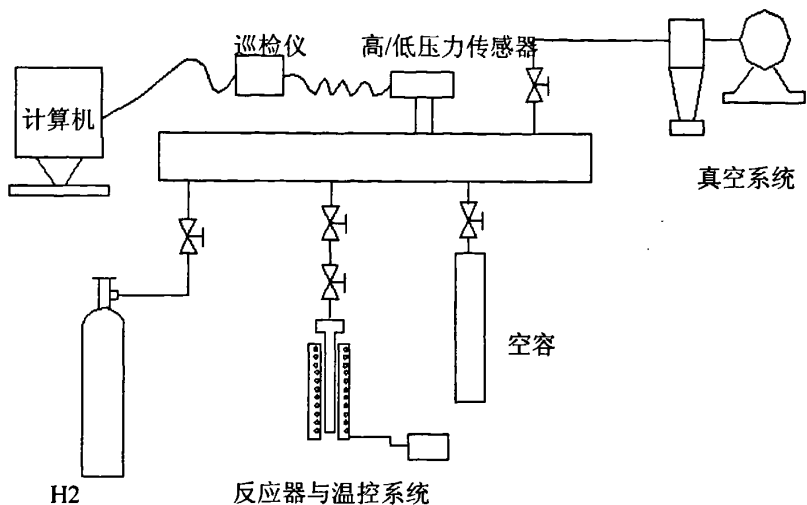


图 3.2 气态性能测试平台整体示意图

3.3 温控放氢性能测试(TPD)

TPD 又称作温度控制放氢性能测试(Temperature-Programmed-Desorption), 反应物随着温度的升高而发生反应, 放出气体, 从而引起色谱上相应信号的变化。TPD 性能从很大程度上反应了物质的动力学性质。采用不同的升温速率, 通过 Kissinger 方程可以计算出反应的表现活化能。我们的测试在自制的 TPD 测试系统上实现, 示意图如图 3.3 所示。每次测试采用 50 mg 样品, 高纯氩气作为载气流。

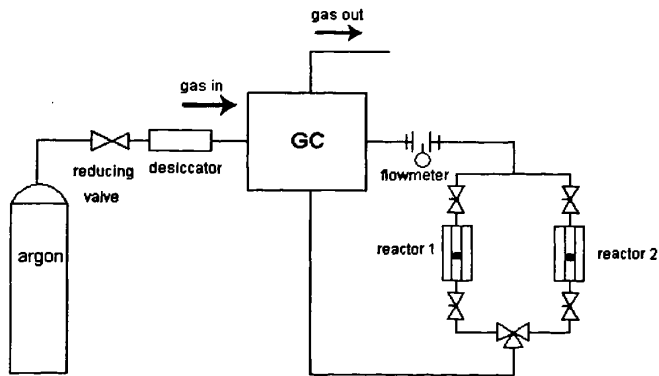


图 3.3 TPD 测试气路示意图

3.4 红外分析(FTIR)

傅立叶变换红外吸收光谱(FTIR)是在德国 BRUKER 公司 VECTOR 22 型红外分光光度计上测定,用以研究复合材料中的 N-H 振动变化。测试样品与 KBr 按 1:30 质量比研磨混合均匀后压片,然后进行测试。测试范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 扫描速率 $4\text{ cm}^{-1}/\text{s}$, 扫描次数为 25 次。

3.5 XRD 测试

XRD 测试采用日本理学公司的 D/MAX-RA 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相分析,使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源,波长为 1.5406 \AA ,使用 Ni 滤波片,采用的管流为 20 mA,管压为 40kV。扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$,测试过程中样品置于一个自制的保护装置内(见图 3.4),防止了样品和空气的接触污染。

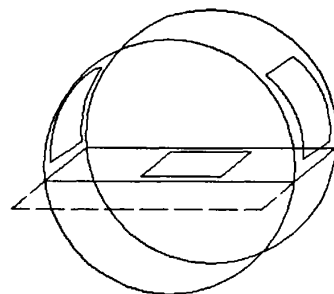


图 3.4 XRD 保护装置示意图

3.6 扫描电镜分析(SEM)

样品的表面形貌测试在 Hitachi-4700 型扫描电镜上进行。样品为粉末状,通过导电胶黏附在铜台上。由于样品易氧化,且易与空气中的水气反应,整个样品制备过程在真空手套箱中完成,样品制备完成后迅速转移到 SEM 样品台上进行抽真空,然后进行测试。

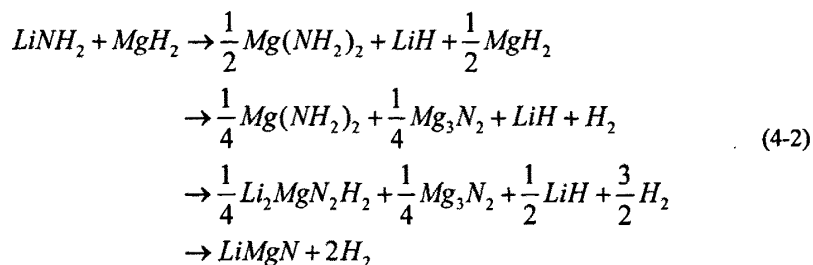
第四章 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1)体系的储氢性能及反应机理研究

Chen 等^[24]在 2002 年报道了 $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ 体系在 200°C 下能够可逆吸放 6.5 wt.% 的氢气, 这一性能超出了现有的传统金属氢化物储氢材料, 从而引起了广泛关注。但是由于此反应焓变相对较高($\Delta H \sim 60\text{kJ/mol-H}_2$), 使得放氢平台压在 250°C 时仅有 1.0 atm, 很难满足实际应用的需要。研究表明, Li-Mg-N-H 二元体系相对于 Li-N-H 体系在热力学上有了很的改善^[57], $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ (1:2) 及 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (2:1)体系在 180°C 下即能够可逆吸放 5.5 wt.% 的氢气, 同时放氢平台压可以达到 20 atm。热力学计算显示 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ (1:2) 在 1 atm 氢压下的工作温度为 90°C , 但较高的反应活化能限制了其放氢动力学性能。

进一步的研究发现, Li-Mg-N-H 体系中反应物摩尔比的变化可以影响整个反应过程, 改变其总的吸放氢量。近来, Alapati 等通过 DFT 方法计算发现 1:1 的 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系将发生如下反应:



此反应完全进行可以产生 8.19 wt.% 的氢气, 计算得出 0 K 时反应焓变为 29.7kJ/mol-H_2 。与此同时, Akbarzadeh 指出, 由于热力学的限制, 1:1 的 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 混合物受热放氢很有可能是一个分步反应过程^[73]:



由此可见, $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1)体系可能是一个储氢量较高的新型储氢体系, 但目前的研究仅停留在理论计算阶段, 实验工作尚未开展, 而体系的可逆吸放氢机理更是未能得到阐明。在前人研究的基础上, 为了深入了解 Li-Mg-N-H 体系的储氢机理, 本章我们选取 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1)体系为研究对象, 系统考察其在球磨及

加热过程的结构变化规律及其吸放氢反应性能揭示其吸放氢反应机理, 以期为进一步研究开发高性能 Li-Mg-N-H 储氢体系奠定基础。

4.1 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1)体系球磨过程

在手套箱中将摩尔比 1:1 的 LiNH_2 与 MgH_2 共 2.45 g (1.15 g LiNH_2 + 2.3 g MgH_2) 放入自制真空球磨罐中, 球磨在南京大学产的 QM-1SP4 行星式球磨机上进行, 转速 500 rpm。随着球磨的进行, 球磨罐内气压逐渐上升, 表明有气体放出, 进一步测试发现放出的气体为氢气。通过测定不同球磨时间后球磨罐中的压力变化, 利用理想气态方程可以计算得到球磨过程中的放氢量, 结果列于表 4.1 中。

表 4.1 氢气放出量随球磨时间的变化

Ball milling time (h)	Pressure in milling jar (atm)	Number of H atoms per $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$
2	0	0
6	0	0
12	0	0
18	0.9	0.27
24	1.4	0.4
36	3.0	0.9

测试结果表明, 在初始 12h 之内, 压力没有上升, 随着球磨过程的进行, 压力开始缓慢的增加。18h 时球磨罐内的压力为 0.9atm, 而 36h 之后, 压力上升至 3.0 atm, 相当于每个($\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$)分子放出 0.9 个 H 原子。研究显示, LiNH_2 、 MgH_2 在单独球磨过程中都是稳定的, 因此可以认为氢气的放出是由球磨过程中两种组分发生了相互作用而引起。

为了揭示球磨过程中的化学反应机理, 我们对不同时间球磨后的固态产物进行了 IR 及 XRD 测试, 图 4.1(a) 为球磨 2-36h 后样品的 IR 谱图。2h 球磨后, 样品在 $3258/3313\text{ cm}^{-1}$ 两处出现了明显的红外吸收峰, 它们是由 LiNH_2 的典型 N-H 振动所引起。经过 6h 球磨后样品在 3258 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐宽化, 同时对称性下降。当球磨时间进行至 12h, 此时尽管仍没有氢气放出, 但有趣的是 LiNH_2 在 $3258/3313\text{ cm}^{-1}$ 两处的 N-H 振动吸收峰在谱图上消失了, 而在 $3272/3326\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的双峰, 这和 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 中 N-H 键的对称及非对称振动吸收峰恰好吻合。

这一现象表明在高能球磨过程中 LiNH_2 与 MgH_2 之间发生了 (NH_2) 基团的相互交换, 最终形成了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 。当球磨进行到 24h, 除 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的两个吸收峰之外, 在 3290 cm^{-1} 处出现了属于亚氨基的 N-H 键振动吸收峰。经过 36h 的长时间球磨之后, $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系放出了 0.9 个 H 原子, 同时红外图谱上出现了一个巨大的宽化峰, 这表明一种新的键合已经形成, 我们猜想这种新的物质有可能是 MgNH 。同时可以注意到, $3272/3326\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰强度相对减弱, 这表明起始球磨阶段生成的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 在随后的球磨过程中有所消耗。

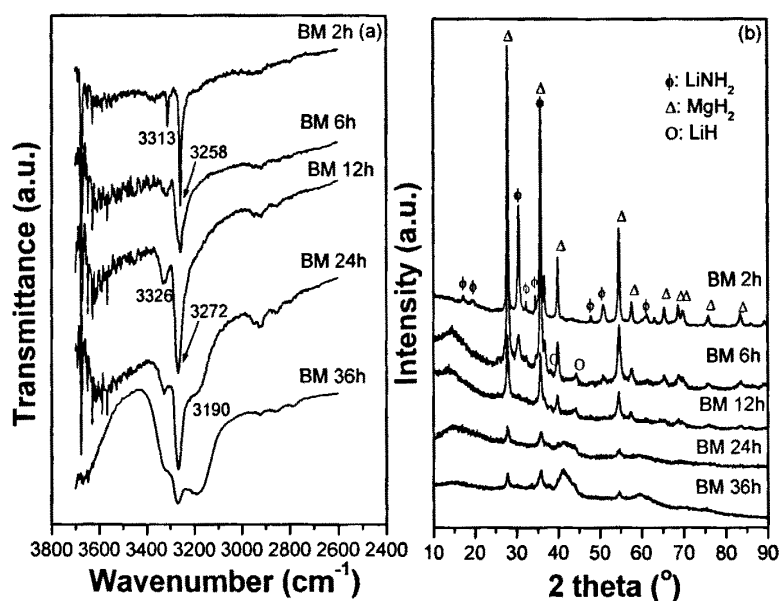
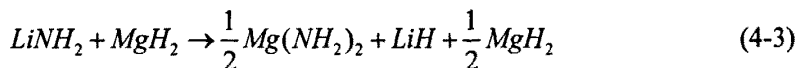


图 4.1. $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1)样品球磨不同时间时的 IR(a) 及 XRD (b)

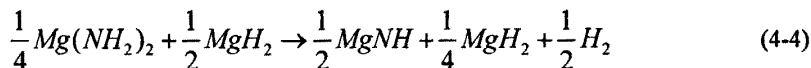
同时我们利用 XRD 对不同球磨时间后样品的结构进行了进一步分析, 结果如图 4.1(b)。对于球磨 2h 的样品, XRD 图主要包含 LiNH_2 及 MgH_2 相。6h 球磨后, LiNH_2 及 MgH_2 在衍射谱中仍占据主导地位, 但同时在 2θ 角的 38.1° 及 44.3° 位置出现了两个新的小衍射峰, 由 PDF 卡片查知它们是与 LiH 的晶体结构相对应的。样品经过 12h 球磨之后, LiNH_2 的衍射峰逐渐从谱图中消失, 说明球磨过程中 LiNH_2 及 MgH_2 之间发生了化学反应, 在图中并未观察到 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的衍射峰, 这可能是因为高能球磨过程中所形成的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 主要以无定形态形式存在。

经过 24h 球磨, MgH_2 被不断消耗, 其衍射峰强度下降, 同时红外测试中发现的新物质也在 41.4° 及 59.8° 位置表现出了两个宽化峰, 根据 Hu 等人的报道, 这两个峰应该属于 $\text{MgNH}^{[43,44]}$ 。随着球磨时间进一步延长至 36h, 这两个 MgNH 衍射峰强度有所增加。

基于以上的讨论, 我们可以将摩尔比 1:1 的 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 混合物在球磨过程中的反应变化归结如下。首先, 在球磨的前 12h, 这一阶段无氢气放出, $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 之间主要发生 NH_2 基团的交换:



类似的交换作用在 $1\text{LiNH}_2\text{-}2\text{MgH}_2$ 混合体系的球磨过程中也曾发现。随后, 新生成的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 与 MgH_2 发生反应生成 MgNH 并放出 H_2 。如图 4.1 所显示的结果, 经过 36h 的球磨之后每摩尔 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 材料体系将放出 0.9 摩尔的 H 原子, 最后生成 MgNH 及 LiH , 当然还包含有大量的未完全反应的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 MgH_2 。已有的研究表明, $1\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{MgH}_2$ 混合体系中的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 在球磨过程中将首先与 MgH_2 反应生成 MgNH 、 LiH 及 H_2 , 然后剩余的 MgH_2 将进一步与 MgNH 发生作用^[43, 44]。根据这一结果, 我们推测在 12-36h 球磨过程中, $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2(1:1)$ 混合体系可能发生了如下反应:



根据以上反应方程, 推测得到理论放氢量和剩余的固态产物结构与我们测定的气态放氢量以及 IR、XRD 结果完全吻合。

4.2 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2(1:1)$ 体系加热放氢过程

图 4.2(a)为 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2(1:1)$ 体系经 36h 球磨后的 TPD 曲线。图中我们可以明显的分辨出两个不同的放氢峰, 放氢起始于 50°C , 峰温分别为 195°C 和 260°C , 放氢结束温度为 390°C , 表明 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2(1:1)$ 36h 混合球磨体系的加热放氢过程是一个两步反应过程, 在 $20\text{-}390^\circ\text{C}$ 之间均可检测出持续的氢气放出。通过气态性能测试装置, 应用理想气态方程我们测定了不同阶段的氢气放出量, 结果如图 4.2(b)所示。可以看出, 气态测试曲线表明随着反应的进行, 氢气放出量不断

增加, 与 TPD 测试所呈现的反应过程一致。36h 球磨 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1)体系在 20-390°C 加热过程中共有 4.3 wt.%的氢气放出, 这相当于每摩尔 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 在反应过程中放出了 2.1 摩尔的 H 原子。加上球磨过程中体系放出的 0.9 摩尔的 H 原子, 整个反应中每摩尔 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 混合物可放出 3 摩尔的 H 原子, 相当于 6.1 wt.%的氢气。

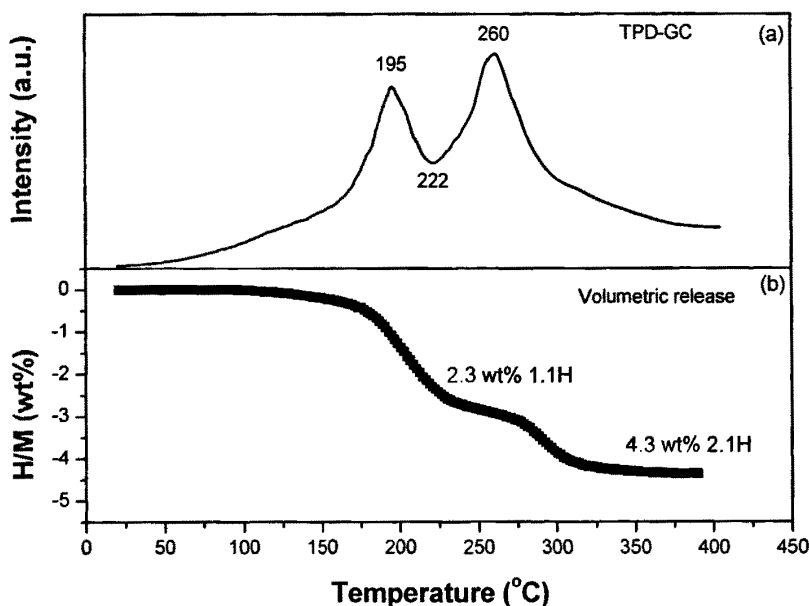


图 4.2 36h 球磨 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1)体系的 TPD 测试曲线(a) 和气态放氢曲线(b)

为了进一步阐述整个放氢过程中的化学反应变化, 我们将 36h 球磨后的样品以固定升温速率缓慢加热至给定温度放氢后, 对其产物进行 XRD 及 IR 测试。图 4.3 为 210、270 和 390°C 条件下放氢后产物的 IR 和 XRD 图。从 IR 谱中可以看到, 加热至 210°C 放氢后产物仅出现一个宽化吸收峰, 中心位于 3178 cm^{-1} , 这个位置对应着亚氨基中的 N-H 键振动, 表明随着氢气的放出, 此时体系中的 NH_2 基团已经消耗殆尽, 同时生成了 NH 基团。当样品加热至 270 及 390°C 时, 红外吸收的峰位仍然保持不变, 但是峰形更加尖锐, 这在 390°C 的样品中表现的尤为突出。对加热至 210°C 放氢后样品 XRD 结果分析表明, 此时产物中含有 MgH_2 及 LiH , 同时在 30.9° 及 51.5° 位置还出现了两个强度很高的宽化峰。结合

IR 试结果, 我们认为这两个强峰应属于一种类似亚氨基或氮化物的结构, 同时考虑到体系中所含的为 Li、Mg、N、H 四种元素, 这两个衍射峰应该归属于 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 。在图 4.3(b)中, 尽管 270°C 加热样品的部分峰形被宽化, 我们仍可以清楚的在 21.8° 、 30.9° 、 33.4° 、 35.8° 、 42.4° 及 51.8° 位置找到与 Mg_3N_2 对应的峰。随着加热温度增至 390°C , 物质结晶性加强, 衍射峰强度增加, Mg_3N_2 、 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 及 LiH 的对应峰在 XRD 衍射谱上可以清晰的分辨出来。

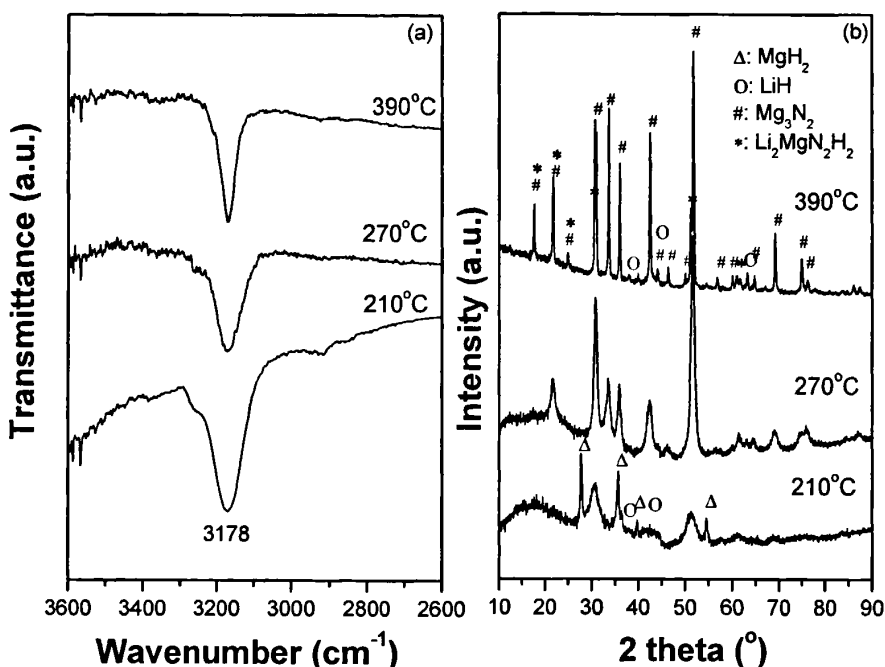
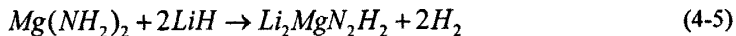
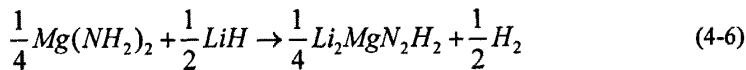


图 4.3 36h 球磨 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系在 210、270 和 390°C 条件下放氢后产物的 IR (a) 及 XRD (b) 图

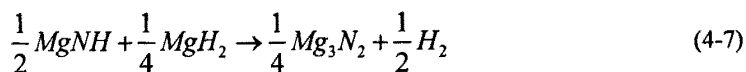
综合以上 IR 及 XRD 数据, 我们对 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系经 36h 球磨后样品在加热放氢反应过程中的变化有了一个总体的掌握。如前文所述, $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系经 36h 球磨后组分为 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 、 MgH_2 、LiH 以及 MgNH 。在加热至 210°C 后, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 消失同时生成了新的亚氨基化合物 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$, 这一过程与 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 混合体系中放氢生成 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 相类似, 反应方程如下:



在目前的研究体系中, 1/4 摩尔的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 与 1/2 摩尔的 LiH 反应生成 1/4 摩尔的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$, 同时放出 1 摩尔比的 H 原子:

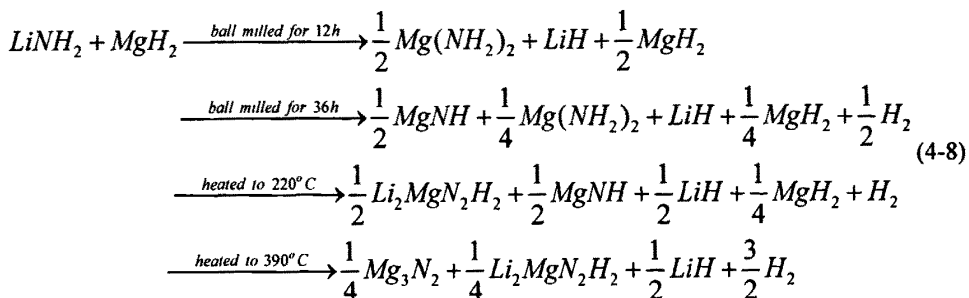


在图 4.2 中, 体系在 210°C 时放出了 1.1 摩尔比的 H 原子, 其中 1 个摩尔比的 H 原子来自于 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 与 LiH 反应, 而多出的 0.1 个 H 原子可能是源自于上文提及的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 与 MgH_2 的相互作用。当样品进一步加热至 390°C 时, MgH_2 相也从谱图中消失, 产物中除 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 外同时出现了 Mg_3N_2 及 LiH 。根据 Hu 等人[48]的研究, MgNH 与 MgH_2 相互作用放出氢气的同时生成 Mg_3N_2 。在上面的讨论中我们可知, 36h 球磨产物中含有 1/2 摩尔的 MgNH 及 1/4 摩尔的 MgH_2 。由此我们可认为 220-390°C 温度段发生的了如下化学反应:



此反应理论上放出 1 摩尔的 H 原子, 这与我们实际的测试结果相吻合。同时在此反应中 MgNH 被不断消耗, 这也可能是红外谱中 3178 cm^{-1} 吸收峰形尖锐化的原因所在。

综上所述, $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2(1:1)$ 体系在球磨和升温过程中可能发生了以下四步反应:



此过程理论上共可以放出 3 个 H 原子, 相当于 6.1 wt.% 的氢气放出, 这与实际测试结果完全吻合。

为了对体系放氢过程中的热力学有更清楚的了解, 我们采用 DSC 对放氢过

程产生的热效应进行了测定, 球磨 36h 后 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 样品 DSC 测试曲线如图 4.4 所示。结果表明此放氢过程为明显的吸热过程, 表现出两个主要吸热峰。对峰进行积分计算可以得到整个过程的吸热量为 1003 J/g, 转换为摩尔比为 48.2 kJ/mol- $(\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2)$ 或 45.9 kJ/mol- H_2 。由以上的热力学数据, 我们可以推断 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系可能具有良好的可逆吸放氢性能。

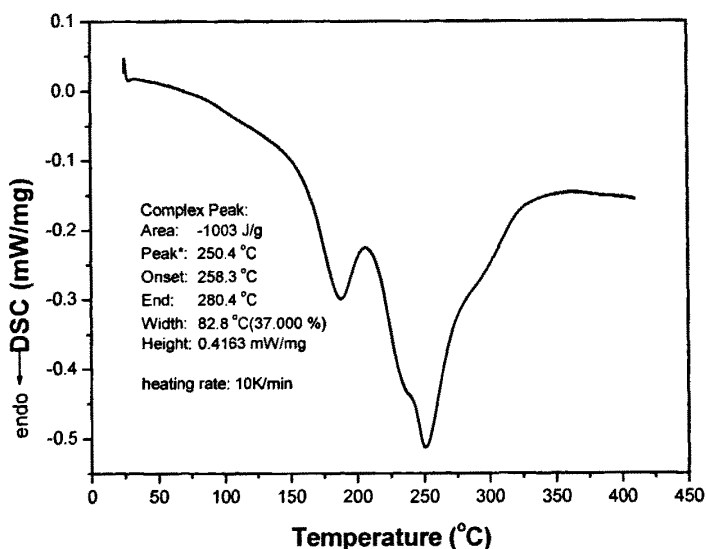


图 4.4 36h 球磨 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 样品的 DSC 曲线

4.3 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系可逆吸放氢性能

为了验证 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系可逆吸放氢能力, 我们对 4.2 节讨论的 36h 球磨 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 加热放氢后样品在一定氢压下的吸氢性能进行了测试, 结果如图 4.5 所示。可以看到, 当压力为 80 atm 时, 体系的起始吸氢温度为 150°C, 在 390°C 时共可以吸收 1.56 wt.% 的氢, 相当于 0.7 个摩尔比的 H 原子。吸氢量明显低于体系的首次放氢量, 表明在现有测试条件下吸氢后样品不能可逆地转化为初始反应物。进一步地 IR 及 XRD 测试结果如图 4.6 所示。XRD 测试表明吸氢后产物为多相混合物, 主要包括了立方的 Mg_3N_2 相, 立方的 LiH 相以及四方

的 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 相, 而 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的衍射峰并没有出现。在红外吸收谱上, 3198 及 3163 cm^{-1} 位置出现了两个强的吸收峰, 这对应着三元亚氨基化合物 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 中的 N-H 振动。同时在 3313 及 3240 cm^{-1} 位置还存在着两个相对较弱的吸收峰, 3313 cm^{-1} 处的吸收与 LiNH_2 中的 N-H 振动相吻合, LiNH_2 的另一个 3258 cm^{-1} 处的吸收峰可能由于测试中吸收峰的宽化而不能清晰地分辨出来。 3240 cm^{-1} 位置的吸收则可能源自一种新的亚氨基结构中的 N-H 振动。 3313 及 3240 cm^{-1} 两处的吸收都相对较弱, 说明它们在产物中的含量较低, XRD 不能探测出来。基于以上分析, 我们认为目前条件下的氢化产物是一种复杂的多相混合物, 而其中主要含有 Mg_3N_2 、 LiH 、 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 、 LiNH_2 以及新的亚氨基结构。明显地, 80 atm 氢压下吸氢后的产物未能回到初始反应物。

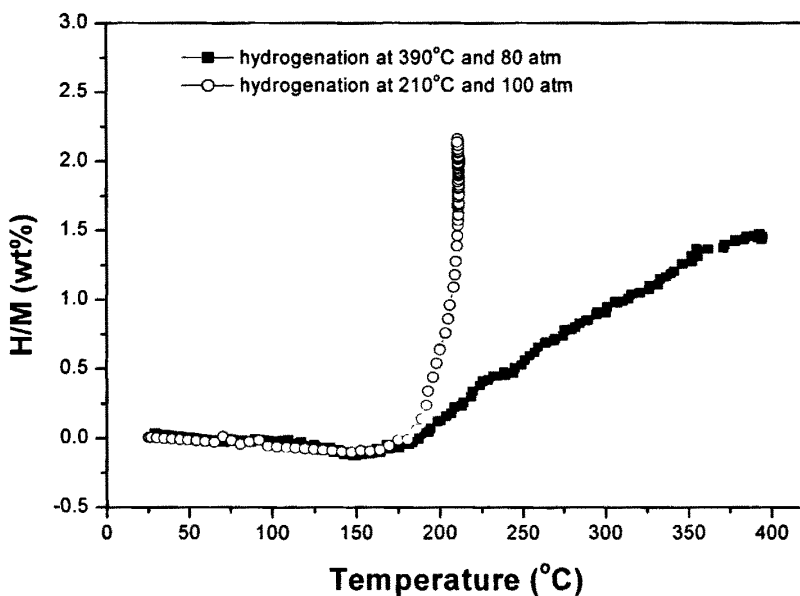


图 4.5 36h 球磨 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 加热放氢后样品的吸氢曲线

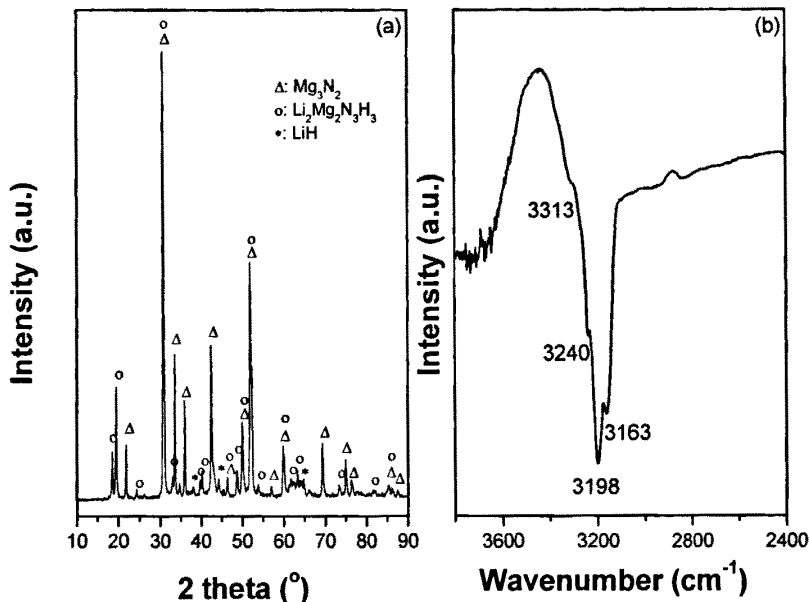
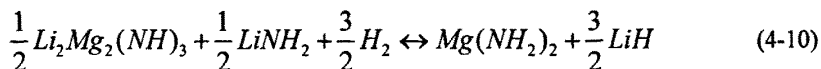
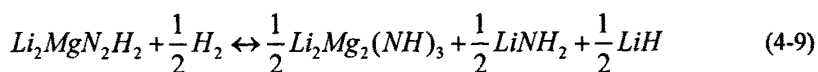
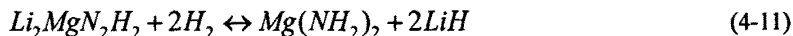


图 4.6 放氢后再吸氢产物(80 atm、390°C 条件下吸氢)的 IR (a)及 XRD (b) 图

在第二章中我们曾提及 Hu 等人对 Li-Mg-N-H 体系的研究[70], Hu 等认为 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 及 LiNH_2 作为中间体对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的吸氢将起到关键性的作用:



其总反应可以写为:



在图 4.6 中我们看到随着 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的消失, $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 及 LiNH_2 已经形成, 这表明在 80 atm 和 390°C 条件下反应 4-9 已经发生。如仅发生第一步吸氢反应, 那么对于 36h 球磨 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 样品而言(加热放氢后含有 1/4 摩尔的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$), 应该仅可以吸收 0.25 摩尔的 H 原子。但实际测试中我们却观察到了 0.7 摩尔 H 原子的吸收。由此我们可以肯定随后的过程中应该存在着第二步反应的进行。基于以上分析, 我们认为对于 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系, $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 吸

氢向 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 LiH 转变应该是体系的可逆吸氢反应，然而在图 4.6 中却未观察到 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的存在。

为了揭示其中的原因，我们对反应的热力学进行了考察，测定了 36h 球磨 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系在 165-195°C 之间的放氢平台压(P_{eq})。平台压的自然底对数($\ln P_{\text{eq}}$)与温度倒数($1/T$)关系列于图 4.7 中。可以发现， $\ln P_{\text{eq}}$ 与 $1/T$ 之间表现出良好的线性，与 van't Hoff 方程相匹配。通过拟合这条直线的斜率，可以得到体系在放氢过程中的 van't Hoff 方程，如下所示：

$$\ln(P) = \frac{-4698}{T} + 13.5 \quad (4-12)$$

该方程与 Xiong 等人在 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系中所作的报道极为相似^[53]，进一步表明在我们研究的 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系中 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 应该是可逆储氢的主要物质。

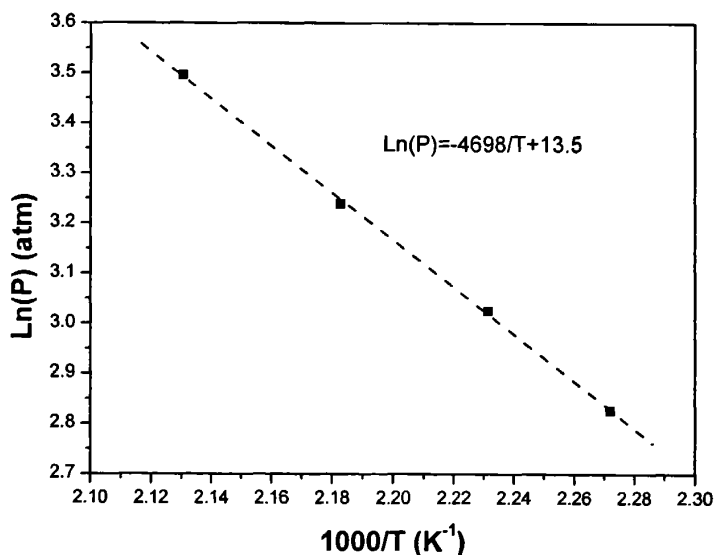


图 4.7 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系放氢平台压的自然底对数($\ln P_{\text{eq}}$)与温度倒数($1/T$)的关系

根据得到的 van't Hoff 方程，计算出的可逆吸氢过程的焓变为 39.1 kJ/mol- H_2 ，这比 DSC 的测试结果(45.9 kJ/mol- H_2)略低，这可能是由于 DSC 测试中包含了两步反应的总体热量变化而 van't Hoff 方程仅反映出了可逆吸放氢反应

部分的焓变。通过 van't Hoff 方程, 对 390°C 时体系的平衡氢压进行了计算, 发现其高达 611 atm, 远远高于我们所提供的 80 atm 的氢压, 说明在前述吸氢测试中材料的吸氢反应并未得到充分的进行。为了使体系中的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 得到充分转化, 我们在 210°C 和 100 atm 条件下进行了再次吸氢测试, 结果如图 4.5 所示。此次测试中样品的吸氢量增加到 2.3 wt.%, 相当与每摩尔放氢产物能吸收 1 摩尔的 H 原子。

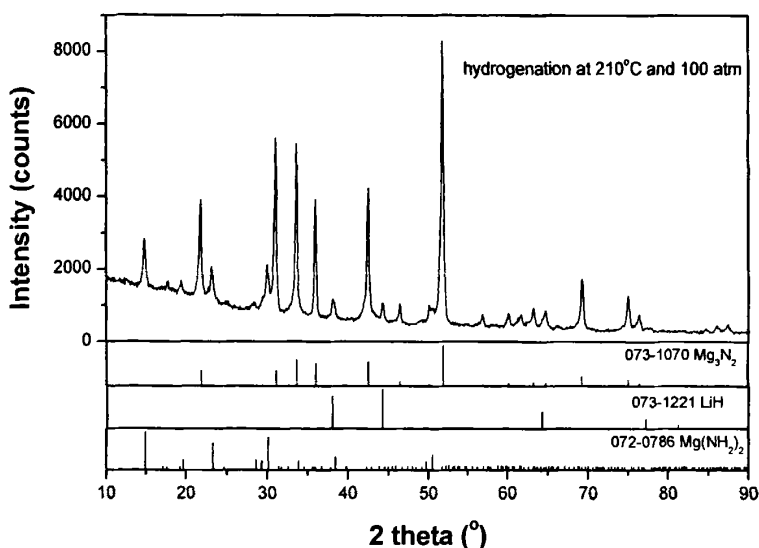
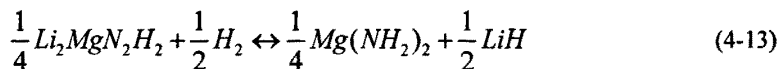


图 4.8 100 atm 和 210°C 条件下再吸氢后产物的 XRD

在 210°C、100 atm 条件下充分吸氢后样品的 XRD 衍射谱如图 4.8 所示, 在 XRD 结果中仍然能够清晰的看出 Mg_3N_2 及 LiH 相的存在, 同时图谱中出现了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的特征衍射峰, 而 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的衍射峰完全消失, 说明 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 随着吸氢的继续进行而被完全消耗。结合上述 P_{eq} 的测试, 我们认为 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系中的可逆储氢物质应为 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 。由于 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) 体系 390°C 放氢后仅有 1/4 摩尔的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 存在, 因此在本研究中, 体系的可逆吸放氢过程可由下式表示:

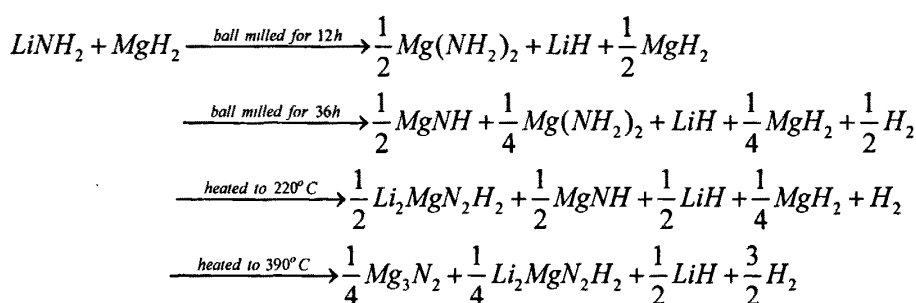


每摩尔 $LiNH_2$ - MgH_2 (1:1) 分子可以可逆地吸放 1 摩尔的 H 原子, 这与实验结果完全吻合。同时我们应该指出, $LiNH_2$ - MgH_2 (1:1) 体系在 36h 的球磨过程中即可放出 0.9 摩尔比的 H 原子, 表明这部分 H 原子在材料中的结合力是非常弱小的, 要实现这部分氢气的可逆吸收将非常困难, 必须在极高的氢气压力下才有可能, 在本章的研究中即使 100 atm 的压力可能也不足以实现体系的完全再氢化。

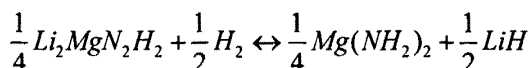
4.4 本章小结

本章对摩尔比 1:1 的 $LiNH_2$ - MgH_2 在机械球磨及加热过程中的放氢机制及其可逆吸放氢反应进行了详细研究, 结论如下:

1. 球磨初始的 12h, $LiNH_2$ 与 MgH_2 间首先发生 NH_2 基团的交换, 产生 $Mg(NH_2)_2$ 和 LiH ; 随后的 12-36h 球磨中, $Mg(NH_2)_2$ 与 MgH_2 相互作用, 放出 0.9 个 H 原子, 同时生成 $MgNH$ 。
2. 进一步研究表明, 36h 球磨 $LiNH_2$ - MgH_2 (1:1) 样品加热放氢过程为两步反应, 加热至 390°C 完全放氢后, 共计 3 摩尔(6.1 wt.%) 的 H 原子放出, 最终固态产物为 Mg_3N_2 、 LiH 和 $Li_2MgN_2H_2$ 。因此, $LiNH_2$ - MgH_2 (1:1) 体系在球磨和加热过程中的反应可以表述如下:

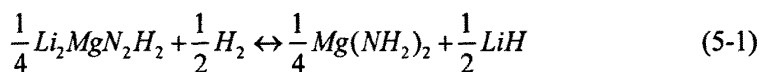


3. 热力学分析表明放氢过程为吸热反应, DSC 测试显示放氢反应焓变为 45.9 kJ/mol- H_2 。对放氢样品的氢化测试表明, 在 100 atm, 210°C 条件下, 放氢样品可以可逆吸收 1 个 H 原子, 吸氢后的产物包括 Mg_3N_2 , LiH 及 $Mg(NH_2)_2$ 。可逆放氢反应可以表述为:



第五章 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的制备及吸放氢性能研究

在上一章中, 我们系统地研究了摩尔比为 1:1 的 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系的吸放氢性能, 揭示了其球磨和加热过程的放氢反应机理。研究发现, 体系在 100 atm 氢压及 210°C 条件下能够实现一个 H 原子的可逆吸放, 实际可逆吸放氢物质为 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$, 吸放氢反应可以表述如下:



前人的研究表明^[57, 62-69], $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系是一个较好的可逆吸放氢体系, 其在 220°C 时能够可逆地吸放 5.5 wt.% 的氢, 进一步的热力学计算表明, 该体系在平衡压力为 1atm 时的工作温度仅为 90°C, 然而高的动力学壁垒导致其在 200°C 以上时才能表现出较好的可逆吸放氢性能。对于 Metal-N-H 体系的可逆吸放氢机理, 人们也做了相应的研究工作, 目前存在三个模型^[38, 57, 66-67]。Chen 等^[66]认为该反应的驱动力来自氨基物中 H^+ 和氢化物 H 的相互吸引。Ichikawa 等^[57]则认为两种固体粉末在温和条件下直接反应是不容易进行的, 金属氨基物应首先受热分解生成金属亚氨基物和氨气, 然后氨气作为反应中间体与氢化物反应得到金属氨基物和氢气。最近, David 等^[38]从原子层次提出了 Li_2NH 的可逆吸放氢模型, 认为 Li-N-H 体系中存在大量空位, 从而导致 Li^+ 的迁移及氨气的生成, 并以此推动反应的进行, 但这一理论在 Li-Mg-N-H 体系中是否适用还需进一步研究。从动力学角度来看, Chen 等^[67]认为 Li-Mg-N-H 体系固态反应由界面反应和质量传递两部分组成, 初始时反应在氨基物和氢化物之间的界面发生, 随着反应的进行, 产物层越来越厚, 反应的离子通过产物层进行物质传递。由此可见, 样品颗粒度的大小可能对该体系材料的吸放氢性能, 尤其是动力学性能产生重要的影响。

值得注意的是, 目前的研究工作的起始反应物均为 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 LiH 混合物, 为了实现其完全脱氢, 放氢操作不可避免的要加热到高温(>220°C), 这可能会导致其颗粒在放氢过程中长大, 影响其随后的吸放氢动力学性能。此外, 尽管对 Li-Mg-N-H 体系的放氢动力学机制已有研究, 但是其放氢的速率控制步骤尚未揭

示。为了进一步提高 Li-Mg-N-H 体系的放氢动力学，降低其放氢工作温度，本章以 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 为研究对象，首次在国际上采用固相烧结的方法制备 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ ，并系统考察颗粒度对其吸放氢性能，尤其是吸放氢动力学性能的影响，揭示其放氢反应的速率控制步骤。这一研究将为进一步改善 Li-Mg-N-H 体系的综合性能提供理论指导。

5.1 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的制备及其储氢特性

摩尔比 1:2 的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 LiNH_2 置于真空球磨罐中，以 500 rpm 球磨 36h，球磨过程罐中压力基本保持恒定，没有其他气体的放出。球磨产物的 TPD 测试结果如图 5.1。为了比较，也对纯 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 LiNH_2 样品进行了 TPD 测试，结果同列于图 5.1 中。

已有的报道显示[32、42]，单独 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 LiNH_2 在加热过程将会发生分解反应，放出氨气的同时生成相应亚胺基化合物：



由图 5.1 我们可以看到， $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 在 230°C 时即有少量气体放出，而在 300°C 以后 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 开始快速分解，380°C 时达到峰值，放出气体通入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中产生蓝色沉淀，表明 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的分解生成了大量氨气，这与前人的结果一致。TPD 测试中 LiNH_2 分解峰形更加的尖锐且不对称，同时整体反应温度后移 40°C 左右，这是由于 Li 相对较小的原子半径及电负性，生成的 LiNH_2 较 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 更为稳定。 LiNH_2 与 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的球磨混合物 TPD 曲线也呈现出一个较宽的放氨过程，反应起始于 150°C，结束于 300°C，较单独组分的分解温度大幅提前，一方面这可能是因为球磨过程中颗粒被细化，表面积增大，表面缺陷增多，另一方面也可能是由于 LiNH_2 与 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 相互作用生成新的物质而降低了反应温度。为此我们将球磨后混合物加热保温至 300°C，收集反应生成物对其进行 XRD 分析，结果如图 5.2 中曲线 a。

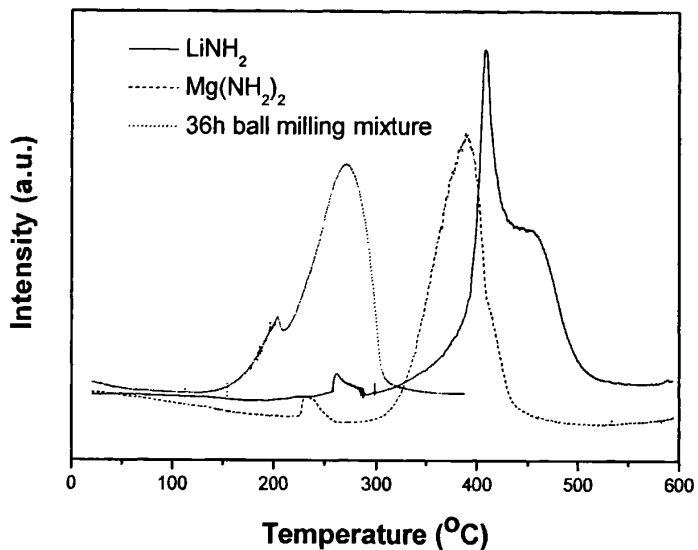


图 5.1 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 、 LiNH_2 及 36h 球磨 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiNH}_2$ 样品的 TPD 曲线

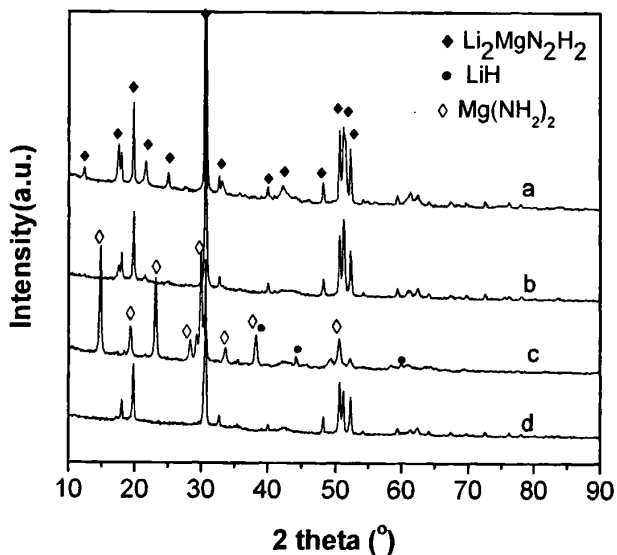


图 5.2 不同处理样品的 XRD 图

(a) $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiNH}_2$ 球磨后 300°C 固相烧结制得 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$

(b) $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiH}$ 放氢后产物

(c) $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiNH}_2$ 300°C 固相烧结制备 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 吸氢后产物

(d) $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiNH}_2$ 300°C 固相烧结制备 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 吸放氢后产物

研究表明, $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 由于制备条件的不同, 存在着立方及正交两种不同的晶体结构, 两者的衍射峰形大体类似, 但在 20° 及 50° 位置也存在着显著差异^[78]。在目前的研究中, 我们看到球磨后混合物加热保温至 300°C 充分反应后最终生成了 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$, 仔细对 20° 及 50° 位置衍射峰形加以分析可以发现我们合成的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 为立方及正交晶型的混合物。从 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiH}$ 出发, 放氢后得到的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 结构与我们制备得到的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 结构基本一致, 其结果也列于图 5.2 b 中。至此我们基本可以肯定摩尔比 1:2 的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 LiNH_2 混合物经球磨和 300°C 烧结可得到结晶性完整的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 。为了进一步确定产物结构, 我们对生成的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 进行了红外吸收测试, 结果如图 5.3。结果表明, 物质在 3174cm^{-1} 位置有一个较大的宽化吸收峰, 这与其他人报道的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 中 N-H 键振动吸收峰位是一致的。同时我们注意到在 3258 及 3312cm^{-1} 位置还有两个较小的吸收峰, 他们对应了 LiNH_2 中的 N-H 键振动吸收, 可能是由于烧结过程中未完全反应的 LiNH_2 所引起。这两个峰的强度相对十分弱小, 说明烧结后产物中所残留的未反应的 LiNH_2 较少, 以至于在 XRD 测试不能检测出来。综合以上结果我们可以确定, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiNH}_2$ 经球磨后 300°C 烧结放出氨气同时得到了结晶性完整的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$, 反应过程如下:

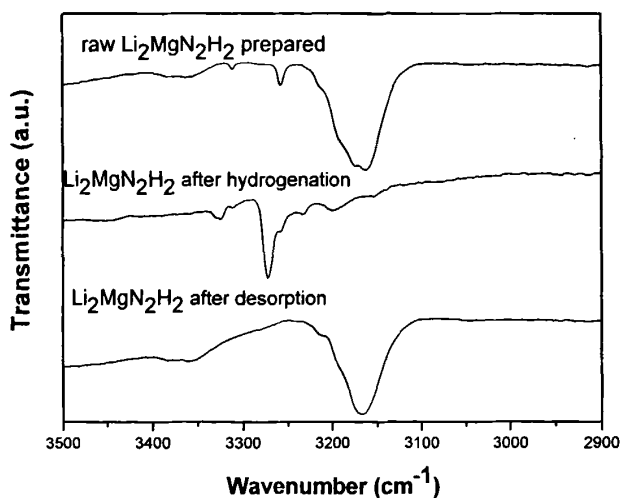
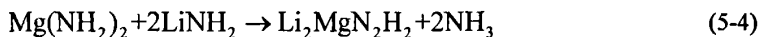


图 5.3 固相烧结制得的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 不同处理后的红外吸收光谱

为研究合成后 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的气态吸放氢性能，我们将 0.5g 的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品手工研磨后置于反应器中，在 100 atm 氢气压下，以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热至 210°C 保温吸氢，并随后对吸氢样品进行放氢测试，气态吸放氢性能曲线如图 5.4。从图中仍可看出初始吸氢发生在 180°C 左右，在 210°C 下总吸氢量可达 5 wt.%，非常接近其 5.5 wt.% 的理论吸氢量。吸氢后样品在 160°C 以前没有任何的氢气的放出，随着温度持续升高至 180°C ，氢气开始快速释放， 230°C 时放氢反应基本结束，总放氢量也可达 5 wt.%，说明烧结制备的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 具有良好的吸放氢可逆性。

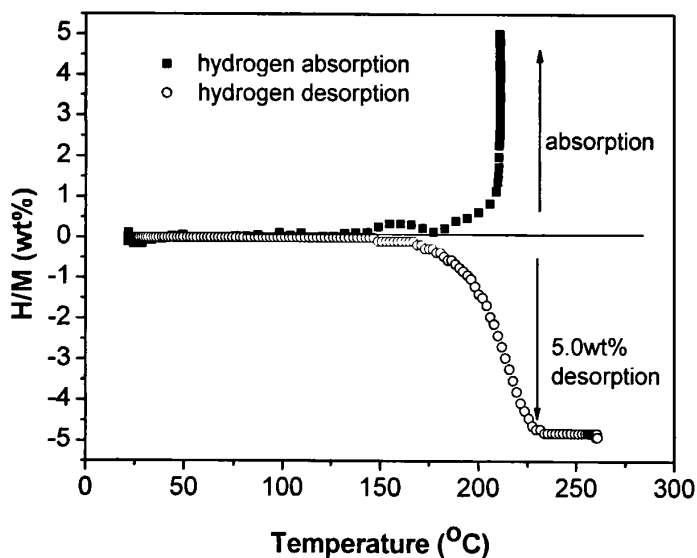
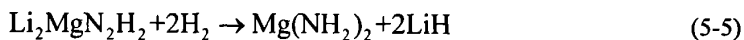


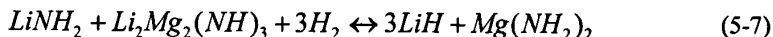
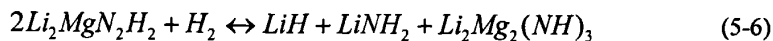
图 5.4 体积法测定固相烧结制备的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 气态吸放氢性能

图 5.2-5.3 也列出了样品吸/放氢前后的 XRD 及 IR 图谱。在吸氢产物的 XRD 中，我们能清楚的看到 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 LiH 的衍射峰，与之相对应的 IR 中， $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 中 N-H 键的振动吸收($3272, 3326 \text{ cm}^{-1}$ 位置)也表现的十分明显，说明下列反应已经发生：



对吸氢样品红外光谱仔细观察，我们还能在 $3258, 3312, 3195 \text{ cm}^{-1}$ 三个位置发现较弱峰，其中 $3258, 3312 \text{ cm}^{-1}$ 对应着 LiNH_2 中的振动吸收，而 3195 cm^{-1} 则和

$\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 中的一个 N-H 吸收相吻合。研究表明, $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的吸氢过程是一个分步过程^[70]:



当体系的吸氢反应未能充分进行, 第一步生成的 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 及 LiNH_2 将不能完全转化, 从而在红外吸收谱中留下 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 及 LiNH_2 的吸收峰, 且由于吸氢后产物中的 LiNH_2 及 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 含量太少, XRD 中无法检测到他们的存在。因此我们推测, 通过 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiNH}_2$ 反应制备的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 在吸氢过程中反应阻力较大, 因而未能充分反应, 吸氢后产物中残留了部分 LiNH_2 及 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$, 这可能导致其放氢量较理论量略低。样品第二次放氢后, 红外测试仅发现在 3174 cm^{-1} 位置存在一个宽化的吸收峰, 结合 XRD 测试表明, 原始样品最终转换为正交晶系的单相 $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{N}_2\text{H}_2$ 。

5.2 颗粒度对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 储氢性能的影响

为了揭示颗粒度对 Li-Mg-N-H 体系吸放氢动力学性能的影响, 以烧结法制备的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 为研究对象, 系统考察了 3 min 手工研磨以及 3h 和 36h 高能球磨对其结构和吸放氢性能的影响。图 5.5-5.6 所示为不同处理后 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的 XRD 和 IR 谱。

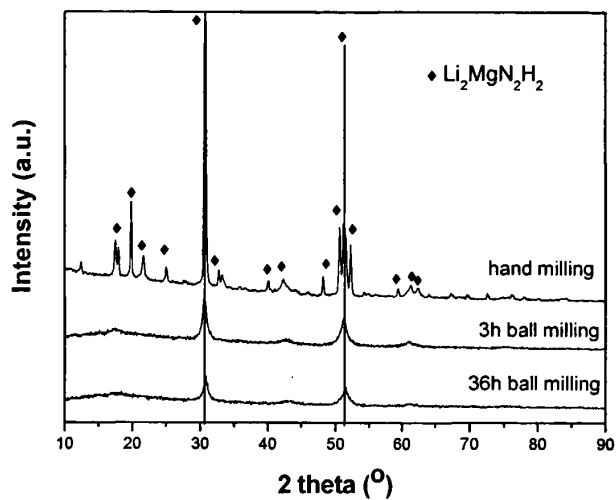


图 5.5 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 经手磨、3h 球磨和 36h 球磨后的 XRD

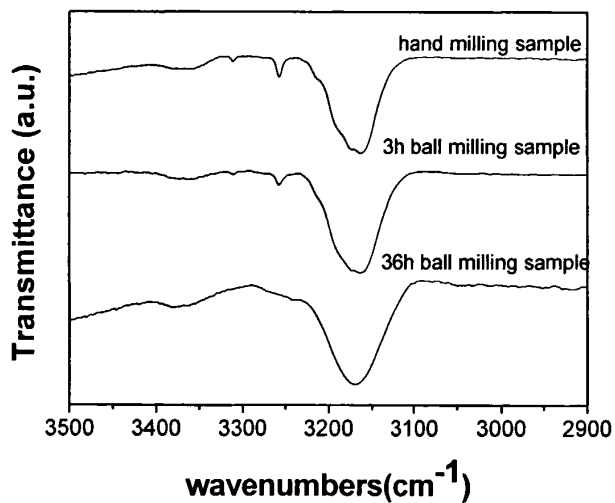
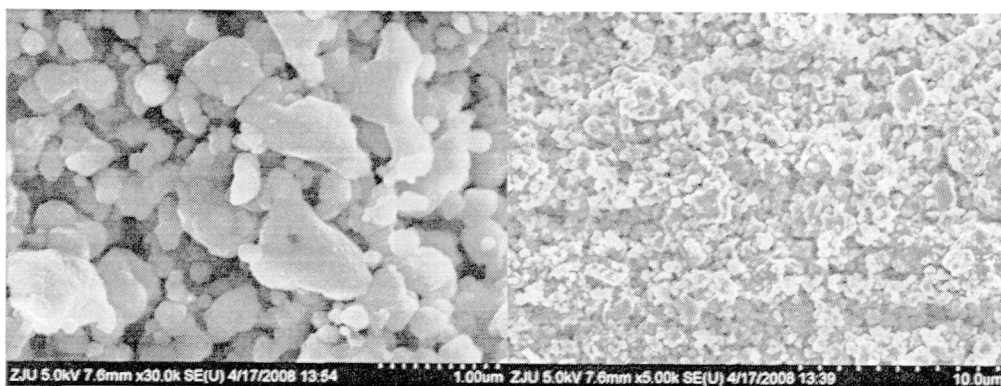


图 5.6 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 经手磨、3h 球磨和 36h 球磨后的红外吸收光谱

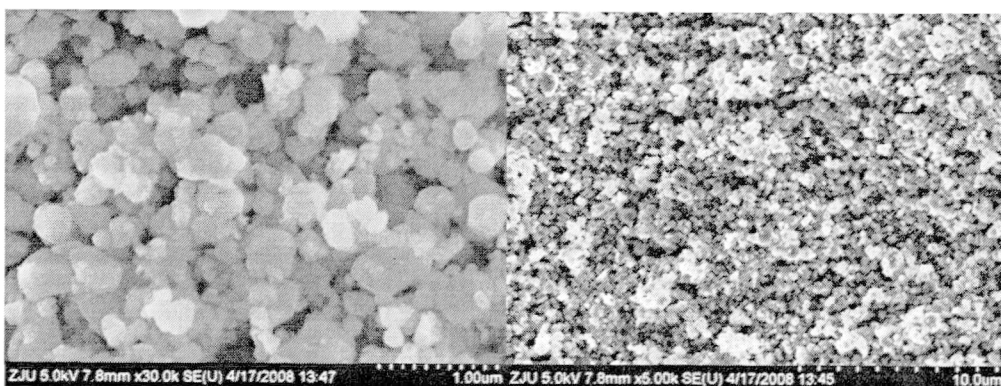
XRD 测试结果可以看到, 手工研磨 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 表现出立方相与正交相两种晶型, 同时衍射峰峰形尖锐, 强度较高, 说明初始 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 具有良好的结晶性能。球磨 3h 后, 衍射峰发生了宽化且强度明显降低, 许多小的衍射峰消失, 表现出非晶化趋势。随着球磨时间增加至 36h, 峰形进一步宽化且强度进一步降低, 衍

射图谱上只表现出两个大的宽化峰。由此可见，高能球磨过程不仅能减小颗粒尺寸，同时球磨过程中巨大的能量可使得材料表明缺陷增加，甚至于产生非晶化。在红外图谱中，随着球磨时间的增加， $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 中 N-H 键振动吸收峰位基本保持不变，说明球磨过程中 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的基本组成并未发生变化。

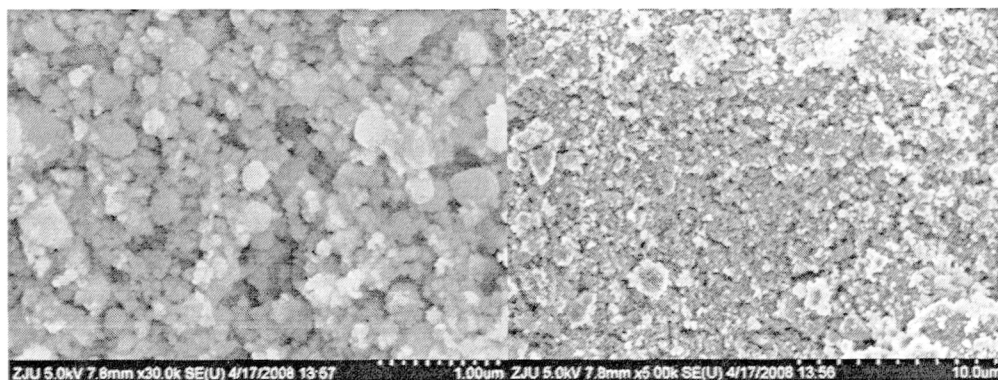
为了表征反应球磨过程中物质颗粒度的变化，我们对不同球磨时间样品进行了 SEM 测试，结果如图 5.7 所示。手磨样品的均匀程度相对较差，单颗粒形状也很不规则，多数颗粒的尺寸在 800 nm 以上，但同时也存在有 100 nm 左右的粒子。球磨 3h 后，材料颗粒均匀化程度明显提高，颗粒近似为球形，颗粒尺寸基本维持在 300-400 nm 范围内。经过 36h 球磨，颗粒尺度降至 100-200 nm 左右。显然，随着球磨时间的延长，样品颗粒逐渐减小。



(a)



(b)



(c)

图 5.7 不同球磨时间样品的 SEM 照片：(a) $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 手磨；(b) 3h 球磨；(c) 36h 球磨

图 5.8 所示为不同球磨时间样品升温过程中的吸氢曲线。从图中可以看出，随着球磨时间的增加，材料起始吸氢温度明显降低，手磨样品在 180°C 以后才开始吸氢反应，而 3h 球磨样品在 150°C 后即有明显的氢气吸收，36h 样品的起始吸氢温度甚至降低到 80°C 左右。但球磨时间的延长对体系最终的吸氢量没有影响。前文中我们已讨论球磨时间对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料颗粒及结构的影响，发现球磨减小颗粒尺寸的同时引入大量缺陷和畸变导致了材料的非晶化，这两个因素对吸氢反应的进行都是有利的。图 5.9 a 是 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料吸氢后产物的 XRD 测试结果，分析表明不同球磨时间处理后的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 充分吸氢后均得到了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 LiH ，且均具有较尖锐的衍射峰形，表明结晶性良好，最终产物无明显差异。

在随后的放氢测试中，球磨不同时间的样品表现出了近乎相同的放氢行为，初始放氢温度为 160°C ，在 $200\text{--}230^\circ\text{C}$ 范围内快速反应， 260°C 时放氢基本结束，可逆吸放量为 5 wt.%。放氢测试主要反映了放氢量随温度的依附关系，尤其当我们采用了 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的慢速升温时曲线更多的与反应体系的热力学性质相关，而球磨对体系热力学的影响(包括使体系非晶化而减小反应焓变)在吸氢过程中几乎被湮灭，分析表明不同球磨时间 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 在 210°C 下保温吸氢得到的最终产物结构几近相同，由此我们看到球磨不同时间样品在恒速升温放氢测试中表现基本相似。

经 XRD 测试表明放氢后产物仍表现出 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 结构，但手磨样品吸放氢

循环后得到的为正交晶系产物，3h 球磨循环后得到立方四方混合相产物，而 36h 球磨后产物吸放氢循环后得到对称性更好的立方晶系 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ ，结果见图 5.9 b。这可能是由于长时间球磨导致颗粒细化后，增大了反应的比表面积，使得放氢后产物的结晶更加容易，结晶过程的阻力较小，因而易于产生对称性更好的立方晶型。

为了揭示球磨对体系动力学性能的影响，我们对样品在 180°C 时的恒温放氢动力学性能进行了测试，结果如图 5.10。可以看出，随着球磨时间的增加，体系动力学性能有了明显的改善，对于手磨 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ ，放氢反应进行 50% 需要 210 分钟，而 3h 及 36h 球磨后样品分别只需 90 及 50 分钟即可放出 50% 的储氢容量。由此可见，球磨对动力学性能的改善应该与颗粒尺寸的减少有密切的关系，颗粒尺寸的减小首先将引起材料比表面积的增加，固体颗粒之间的接触也将更加紧密，这将使得颗粒之间的反应更易于进行，其次当固相反应进行到一定程度时，将形成一定厚度的产物层，进一步的反应则要求物质及能量在产物层中的传递，传质传热将成为反应的控制步骤，颗粒度的减小无疑将缩短物质的传递过程，促进反应的继续进行。球磨可以同时使反应控制因素及扩散控制因素得到改善，而引起反应活化能的降低，继而提高 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料的放氢动力学性能。为了验证我们的想法，我们采用 Kissinger 方法，结合 TPD 测试对不同球磨时间 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料吸氢后活化能进行了测定。

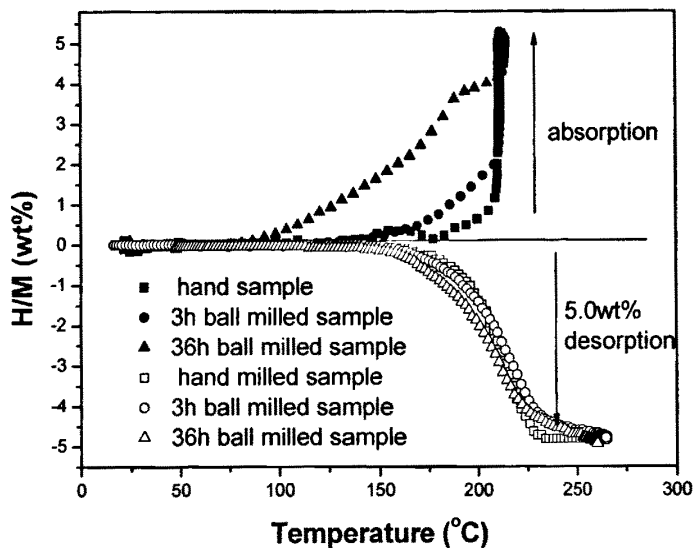


图 5.8 不同球磨时间 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的气态吸放氢性能

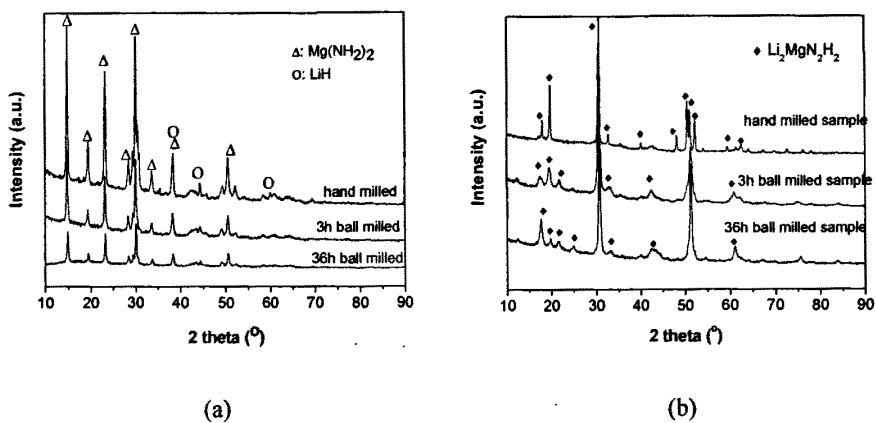
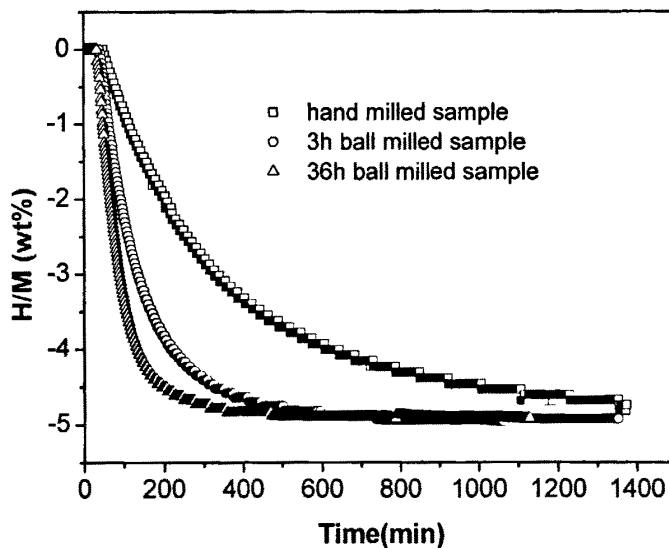


图 5.9 不同球磨时间 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料吸放氢后产物 XRD:
(a) 210°C 吸氢产物; (b) 吸氢再放氢后产物


 图 5.10 不同球磨时间 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料的 180°C 恒温气态放氢动力学性能

Kissinger 认为对于一个反应，如果其反应机理函数为 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ ，相应的动力学方程表示为：

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E/RT} (1 - \alpha)^n \quad (5-8)$$

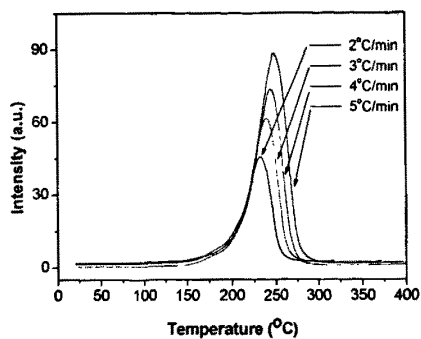
经变形处理后可得 Kissinger 方程：

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_p^2} \right) = \ln \frac{A_i R}{E_i} - \frac{E_i}{R} \frac{1}{T_p} \quad , i=1, 2, \dots, 4 \quad (5-9)$$

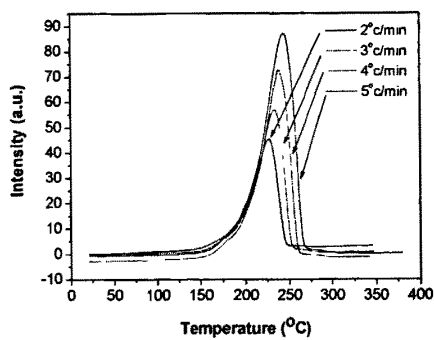
方程表明， $\ln \left(\frac{\beta_i}{T_p^2} \right)$ 与 $\frac{1}{T_p}$ 成线性关系，将二者作图可以得到一条直线，从直线斜

率 n 求 $E_k = R \cdot n$ ，其中 β_i 为升温速率， T_{pi} 为峰值温度。实际测试中，我们分别在 2、3、4 及 5 度/分钟加热速率下得到 TPD 曲线，由于峰形略有偏移，我们用高斯函数拟合 TPD 曲线后，取高斯函数中 X_c 值作为 T_{pi} 值。TPD 测试结果如图 5.11，相

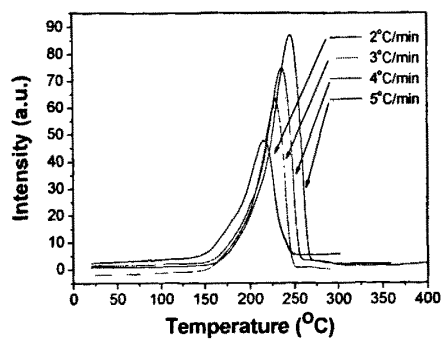
应 $\ln\left(\frac{\beta_p}{T_p^2}\right)$ 对 $\frac{1}{T_p}$ 曲线如图 5.12，相应活化能列于表 5.1。



(a)



(b)



(c)

图 5.11 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 在 210°C 吸氢后不同升温速率的 TPD 曲线：
(a)手磨；(b)3h 球磨；(c)36h 球磨

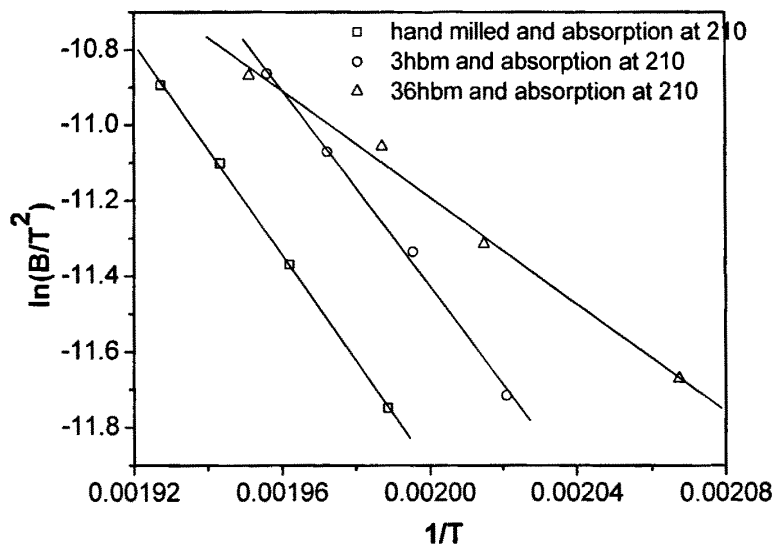

 图 5.12 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 210°C 保温吸氢后 Kissinger 曲线

 表 5.1 不同条件处理 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料吸氢后活化能

Ball milled time and absorption temperature(°C)	E_a (Slope*R) (kJ/mol)
Hand milled (210)	116.5
3h ball milled (210)	107.7
36h ball milled (210)	58.7
36h ball milled (180)	55.9
36h ball milled (160)	51.6

由表 5.1 可知, 同样在 210°C 条件下吸氢, 随着球磨时间的增加, 活化能由手磨时的 116.5 kJ/mol 降低至 36h 球磨时的 58.7 kJ/mol, 活化能降低了将近 50%, 这可能是其放氢动力学改善的主要原因。对于一般的固相反应动力学问题, 通常认为存在反应控制及扩散控制两种不同的机制, 对于确定的反应过程, 在某一反应阶段中, 常有一个因素作为整个反应的控制因素, 在我们目前的研究中发现颗粒度的减小降低了反应活化能, 但具体的作用机制还需进一步分析。

同样采用 Kissinger 方法, 我们测试了 36h 球磨 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 在 210°C, 180°C

及 160°C 下充分吸氢后材料体系的活化能, 结果见图 5.13 及表 5.1, 我们发现高的吸氢温度会引起活化能的轻微提高, 说明过高的吸氢温度对提高体系的性能是不利的, 这可能是由于高温下吸氢颗粒更易于长大。因此为了得到更好的放氢动力学性能, 吸氢应在尽可能低的温度下进行。

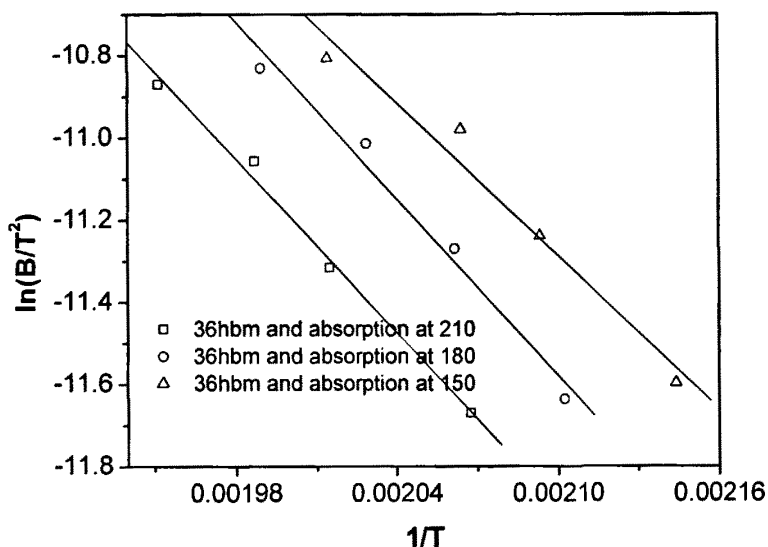


图 5.13 36h 球磨 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 不同温度吸氢后的 Kissinger 曲线

5.3 颗粒度对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 储氢性能的影响机制

为了降低吸氢过程中 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 颗粒的长大, 从而准确的分析颗粒度对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 动力学改善的作用机制, 我们对 36h 球磨样品, 3h 球磨样品, 手磨样品分别在 160, 210, 240°C 条件下保温吸氢处理。图 5.14 为样品随温度升高的吸放氢曲线。不同球磨时间 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 分别在 80、150、180°C 开始吸氢, 在 160、210、240°C 保温足够长时间后, 吸氢总量均可达到 5 wt.%。放氢测试表明, 尽管三个样品的起始放氢温度与 210°C 吸氢时的基本一样, 但 36h 球磨并在 160°C 吸氢样品的放氢速率明显加快, 放氢结束温度降低到了 210°C。XRD 测试表明(图 5.15), 吸氢后 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 完全转化为 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 LiH , 与样品同时在

210°C 条件下保温吸氢所得结果一致但我们注意到随着吸氢温度的降低,生成产物的衍射峰峰形明显宽化,衍射峰强度下降,表明产物的结晶性不好,甚至可能还有非晶的存在。这一结果暗示着低温条件下吸氢,尤其当吸氢温度低于 160°C 时,材料在吸氢过程中没有足够的能量进行原子位置的调整,使得球磨过程引入的缺陷及非晶结构得到了部分保留,这也许能在一定程度上提高体系的放氢动力学性能。

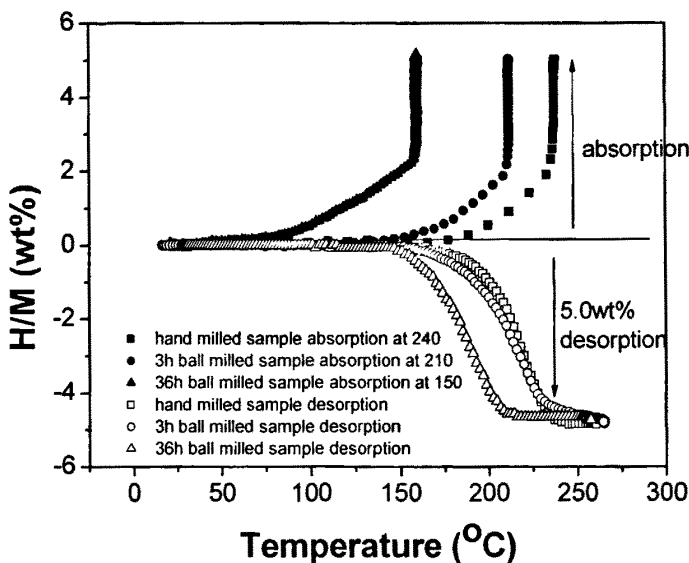


图 5.14 不同球磨时间 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料的气态吸放氢性能

图5.16为不同球磨时间 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料不同温度吸氢后产物160°C恒温放氢动力学曲线,与5.2节中的结论类似,随着球磨时间的延长,吸氢温度的降低,体系动力学性能得到了明显的改善。手磨240°C 吸氢, 3h球磨210°C吸氢, 36h球磨160°C吸氢后产物放氢反应的半反应时间 $t_{1/2}$ (反应进行一半所需时间,在我们目前的研究体系中特指放出2.5 wt.%氢的时间)分别为1132、494和160分钟。Zinsou 等认为对于典型的反应控制的固相反应,转换率将随时间线性变化,而当扩散为反应的控制步骤时转换率随时间将呈现抛物线形规律^[84],对比我们的动力学测试曲线发现,对于36h球磨160°C吸氢样品,虽然在反应初始段有部分线性,但持续时间极短,其他时间段中及手磨240°C 吸氢, 3h球磨210°C吸氢样品

动力学曲线均表现出与抛物线类似形状，由此我们推测在不同球磨时间 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料放氢过程中扩散速度可能是反应速度的主要控制因素，反应控制只在反应刚开始的很小范围内起作用。Sharp 在 1966 年提出了一种通过数据比对快速分析动力学机制的方法^[89-90]，Sharp 列举了九种常用的动力学模型，相关机理及动力学方程列于表 5.2，并根据不同模型的动力学方程计算了转化率 α 同 $t/t_{1/2}$ 间的关系，列于表 5.3，实际实验测定中也可得到 α 及 $t/t_{1/2}$ ，比对相同 α 值下理论的 $(t/t_{1/2})_m$ 同实验测定的 $(t/t_{1/2})_e$ 之间的关系，即可判断那种模型对于研究体系更为适用，具体操作可通过 $(t/t_{1/2})_m$ 对 $(t/t_{1/2})_e$ 作图， $(t/t_{1/2})_m$ 对 $(t/t_{1/2})_e$ 线性较好且斜率为 1 即表明理论与实际吻合较好。不同球磨时间 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料不同温度吸氢后产物 160°C 恒温放氢动力学 $(t/t_{1/2})_e$ 与 $(t/t_{1/2})_m$ 的对比如图 5.17，其中各条拟合直线的斜率 K 及线性相关系数 R 列于表 5.4。

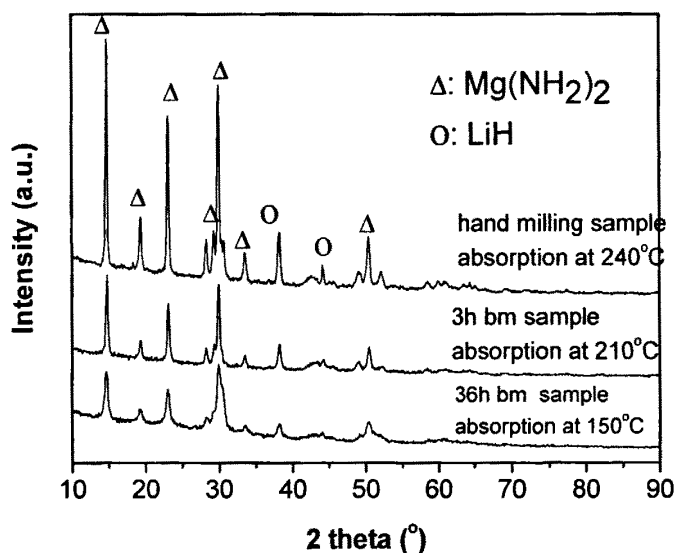


图 5.15 不同球磨时间 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料不同温度吸氢后产物 XRD

表 5.2 Sharp 方法中 9 种常用模型

名称	动力学方程	动力学机制
D1	$\alpha^2 = (k/r^2)t$	一维扩散控制
D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = (k/r^2)t$	二维扩散控制
D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = (k/r^2)t$	三维扩散控制
D4	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3} = (k/r^2)t$	考虑产物层变化的球形扩散
F1	$\ln(1-\alpha) = -kt$	一阶反应控制
R2	$[1-(1-\alpha)^{1/2}] = (u/r)t$	柱状界面迁移控制
R3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}] = (u/r)t$	球形界面迁移控制
A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = -kt$	成核生长控制
A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = -kt$	成核生长控制

表 5.3 Sharp 方法中 9 种常用模型 $(t/t_{1/2})_m$ 对应表

α	D1	D2	D3	D4	F1	R2	R3	A2	A3
0.1	0.04	0.033	0.028	0.032	0.152	0.174	0.165	0.39	0.533
0.2	0.16	0.14	0.121	0.135	0.322	0.362	0.349	0.567	0.685
0.3	0.36	0.328	0.295	0.324	0.515	0.556	0.544	0.717	0.801
0.4	0.64	0.609	0.576	0.595	0.737	0.768	0.762	0.858	0.903
0.5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0.6	1.44	1.521	1.628	1.541	1.322	1.253	1.277	1.15	1.097
0.7	1.96	2.207	2.568	2.297	1.737	1.543	1.607	1.318	1.198
0.8	2.56	3.115	4.051	3.378	2.322	1.887	2.014	1.524	1.322
0.9	0.04	0.033	0.028	0.032	0.152	0.174	0.165	0.39	0.533
1.0	0.16	0.14	0.121	0.135	0.322	0.362	0.349	0.567	0.685

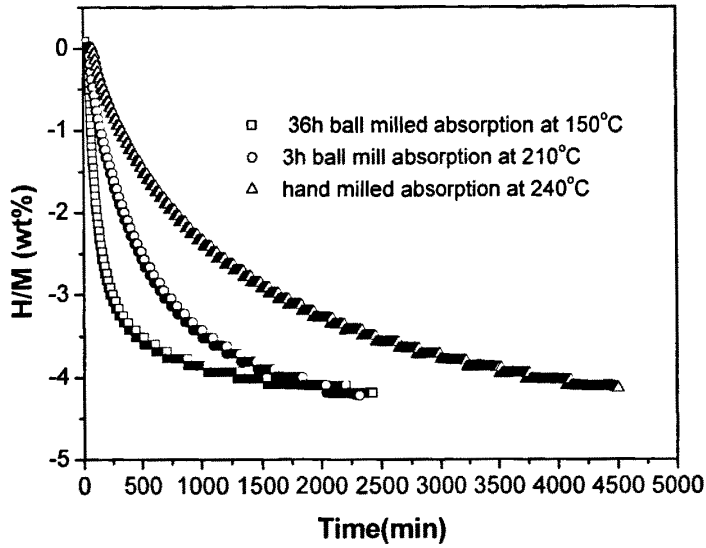


图 5.16 不同球磨时间 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 不同温度吸氢后产物 160°C 恒温放氢曲线

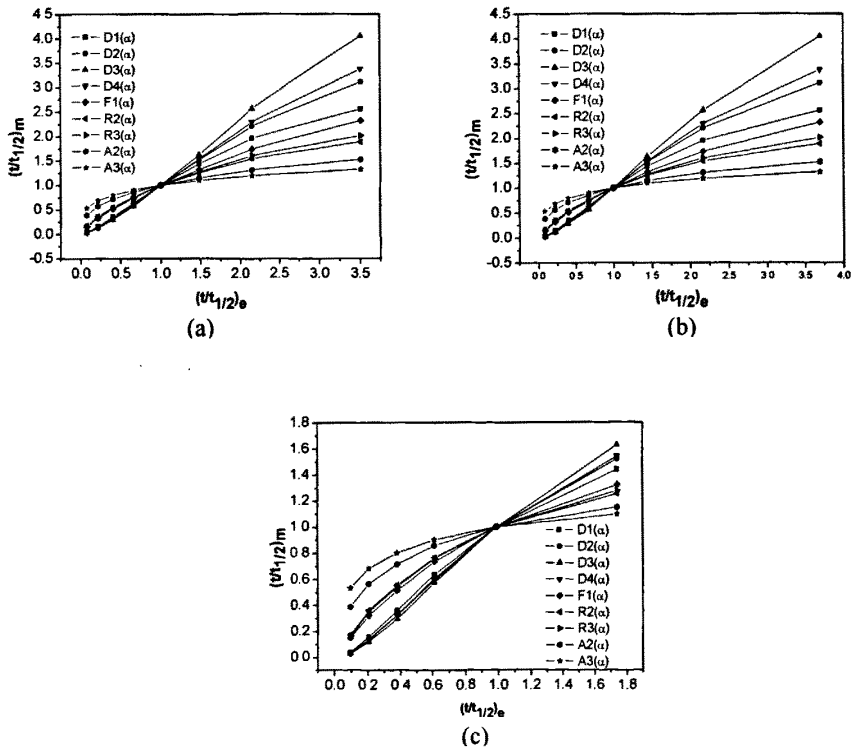


图 5.17 吸氢产物 160°C 恒温放氢动力学 $(t/t_{1/2})_m$ 对应 $(t/t_{1/2})_e$ 曲线图:

(a) 手磨 240°C 吸氢; (b) 3h 球磨 210°C 吸氢; (c) 36h 球磨 160°C 吸氢

表 5.4 Sharp 方法拟合直线的斜率及相关系数

	K 斜率 (hand)	R (hand)	K 斜率 (3hbm)	R (3hbm)	K 斜率 (36hbm)	R (36hbm)
D1	0.76186	0.98388	0.72455	0.97666	0.86069	0.98739
D2	0.93194	0.99439	0.8888	0.98988	0.91969	0.99334
D3	1.20712	0.99883	1.15524	0.99775	0.99283	0.99751
D4	1.00753	0.99722	0.96214	0.99399	0.93365	0.9946
F1	0.62978	0.98728	0.59965	0.98121	0.69249	0.97434
R2	0.49017	0.96462	0.46506	0.95527	0.6294	0.95948
R3	0.53207	0.97292	0.50537	0.96456	0.65103	0.96435
A2	0.31125	0.94671	0.29492	0.9363	0.42662	0.93436
A3	0.21004	0.92416	0.19868	0.91247	0.30931	0.91497

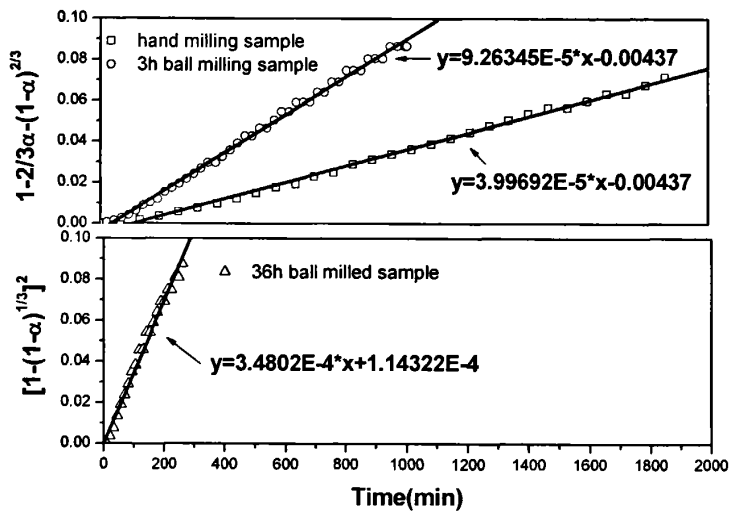


图 5.18 160℃ 吸氢产物 160℃ 恒温放氢动力学 Ginstling-Brounshtein 方程（手磨及 3h 球磨）、Jander 方程（36h 球磨）拟合曲线图

我们发现，对于手磨 240℃，3h 球磨 210℃ 吸氢后样品的恒温放氢过程，在 0.1-0.9 转化率范围内，实验得到的 $(t/t_{1/2})_e$ 与 D3、D4 模型给出的 $(t/t_{1/2})_m$ 表现出良好的线性规律，而 36h 球磨 160℃ 吸氢后样品当转化率在 0.1-0.6 范围内时测试值与 D3、D4 模型的 $(t/t_{1/2})_m$ 有良好的线性，当转化率高于 0.6 时，出现严重的偏差，所有模型都不再适用。查阅 D3、D4 动力学模型具体含义可知，D4 方程即 Jander 方程，它是 Jander 等人在假设初始反应物为等径圆球，浓度梯度呈线性且扩散截面积不变的基础上推导而来，D3 方程为著名的

Ginstling-Brounshtein 方程, 在 Jander 方程的基础上进行缺陷的修正, 放弃其中截面积不变的假设即可推导得到, 他们二者同反映了扩散控制的反应动力学机制, 因在初始条件假设上的不同而产生了差异, 但在本质上有着相似性, 因此也不难理解对于同一反应他们二者可以同时具有较好的线性。这一现象同时也表明在我们研究的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 放氢反应动力学中, 整个过程的反应速率很可能是由某种反应物质在产物或界面层中的扩散速率所控制。

综合比较图 5.17 中 D3、D4 模型所对应直线斜率发现, 对于手磨及 3h 球磨样品, D4 模型直线斜率与 1 更为接近, 说明 Ginstling-Brounshtein 方程所给出的 $(t/t_{1/2})_m$ 与实测值更为接近, 而对于 36h 球磨样品, Jander 方程的比对直线斜率更接近 1。Ginstling-Brounshtein 方程描述了球状反应物中扩散控制的动力学过程, 手磨及 3h 球磨样品放氢动力学数据带入方程拟合结果如图 5.18, 相对于 Ginstling-Brounshtein 方程, Jander 方程所作的均匀扩散且扩散面积不变的假设条件理想过于理想, 而对于 36h 球磨样品, 颗粒尺度较小, 使得扩散距离减小且初始反应物颗粒均匀, 良好混合, 更能符合 Jander 方程假设的理想条件, 36h 球磨样品动力学 Jander 方程拟合结果同列于图 5.18 中。由拟合结果可见, 在 $0.1 < \alpha < 0.8$ 范围内 Ginstling-Brounshtein 方程、Jander 方程函数值同时间成良好线性, 表明动力学数据与方程良好吻合, 证明了 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 放氢反应的确是一个扩散控制的反应过程, 反应物在颗粒之间和产物层中的扩散是这个反应的速率控制步骤。

Ginstling-Brounshtein 方程拟合得到的直斜率 K 由手磨样品 240°C 吸氢后的 4×10^{-5} , 增大到 3h 球磨 210°C 吸氢时的 9×10^{-5} , 直线斜率 K 可以表达为:

$$K = 3DK_p/R^2 = c \cdot \exp(-Q/RT) \quad (5-10)$$

Q 为反应活化能, 其的大小直接由扩散系数 D 和颗粒尺寸 R 决定。SEM 观察发现, 球磨可以显著减小颗粒尺寸 R , 缩短扩散距离。此外球磨还可能导致晶格的畸变及非晶化从而导致扩散系数 D 的增加, 从而导致体系的活化能减小, 改善其放氢动力学性能。

5.4 本章小结

本章采用固相烧结制备了 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品, 并系统研究了颗粒度对其吸放氢性能, 尤其是动力学性能的影响, 得到了如下结论:

1. 1:2 摩尔比的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 LiNH_2 经球磨 36h 后 300°C 烧结即可得到结晶完整的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$, 在 210°C 吸氢条件下, $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 能够吸收 5.0 wt.% 的氢气, 生成 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 及 LiH , 在随后放氢过程中 5.0 wt.% 的氢气完全放出并生成正交晶型的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 。
2. 测试了 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 分别经过手工研磨, 3h 及 36h 机械球磨后在 210°C 条件下的吸放氢性能。结果表明球磨明显改善了体系的吸氢性能, 吸氢初始温度由 200°C 提前至 130°C , 但对初始放氢温度无明显影响。同时球磨极大改善了体系的放氢动力学性能, 半反应时间由手磨的 210 分钟减少至 36h 球磨时的 50 分钟, 放氢过程活化能由手磨时的 116.5kJ/mol 降低至 36h 球磨时的 58.7kJ/mol , 活化能降低了将近 50%。
3. 采用 Sharp 分析方法对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 放氢过程进行了详细分析, 发现 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 放氢反应是一个以扩散为主要控制因素的反应过程, Ginstling-Brounshtein 方程及 Jander 方程能够较好的描述其放氢动力学行为。样品经球磨处理一方面减小了颗粒尺寸, 另一方面强化了物质的扩散, 最终引起了体系活化能的降低。

第六章 联苯胺添加对 Li-Mg-N-H 放氢动力学性能的影响规律和机制

我们上一章中系统研究了球磨对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 动力学性能的影响及其作用机制, 结果表明 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 动力学性能在 160°C 下的恒温放氢过程符合 Jander 方程, 反应放氢速率由反应物的扩散速度决定。固态反应的扩散速度主要受扩散距离的长短和扩散通道的多少影响, 减小反应物的颗粒度将可以有效缩短扩散距离, 因此可以有效地提高扩散速度, 改善反应的动力学性能。机械球磨是一种颗粒状纳米材料制备的常用方法, 球磨一方面减小了颗粒尺寸, 缩短了扩散路径, 另一方面增加了晶体结构内部及表面缺陷, 提高了扩散速率, 从而显著改善了体系的动力学性能。人们在研究中很早就认识到颗粒度对反应速度的巨大影响, 在 Li-N-H 体系的研究中, Kojima 就通过球磨减小颗粒尺寸改善了储氢性能^[41], 然而在吸放氢加热过程中颗粒将不可避免的长大增粗而导致性能的恶化, Hu 等人^[39]通过将 Li_3N 先空气中预氧化一段时间, 部分生成 Li_2O 及 LiOH , 然后真空加热, 使 LiOH 分解为 Li_2O , 并均匀分散到晶体中。通过这些分散的 Li_2O 防止吸氢过程中材料的烧结, 起到了稳定材料性能的作用。

为了进一步改善 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的吸放氢循环过程中的动力学性能, 本章引入低熔点化合物联苯胺作为分散剂, 以期通过其在升温过程中的熔化, 在样品颗粒表面形成一层液膜, 抑制 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 在吸放氢过程的颗粒长大。通过对其结构和吸放氢性能的系统研究, 本章揭示了联苯胺添加对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 吸放氢动力学性能的影响规律和机制, 为进一步改善金属氮氢化合物吸放氢动力学提供了一种有效途径。

6.1 联苯胺对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 储氢性能的影响

联苯胺(benzidine)又称对二氨基联苯, 常用于偶氮染料中间体, 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$, 结构如右图 6.1 所示, 熔点 128°C , 沸点 401.7°C , 理化性质稳定。将 5 wt.% 的联苯胺加入 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiNH}_2$ 混合烧结法制备的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 中, 共同球磨 36h 后, 对样品进行吸放氢性能测试, 结果如图 6.2 所示, 图中同时列出了未添加任何物质 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 球磨 36h 样品的气态性能以作比



图 6.1 联苯胺结构示意图

较。从图中可以看出, 联苯胺的加入对起始吸放氢温度并未产生明显的作用, 吸氢曲线在升温过程中基本重合, 150°C 保温 72h 后吸氢基本饱和, 压力维持恒定, 吸氢量为 4.2 wt.%. 放氢测试表明, 添加和未添加样品的起始放氢温度均在 160°C , 而在 180°C 时添加联苯胺的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品的放氢线较纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品的放氢线略有前移, 但表现的并不明显。对比两者样品的吸放氢曲线, 我们同时看到, 联苯胺的添加一定程度上降低了体系的可逆吸放氢容量, 这主要是因为其不吸氢所致。

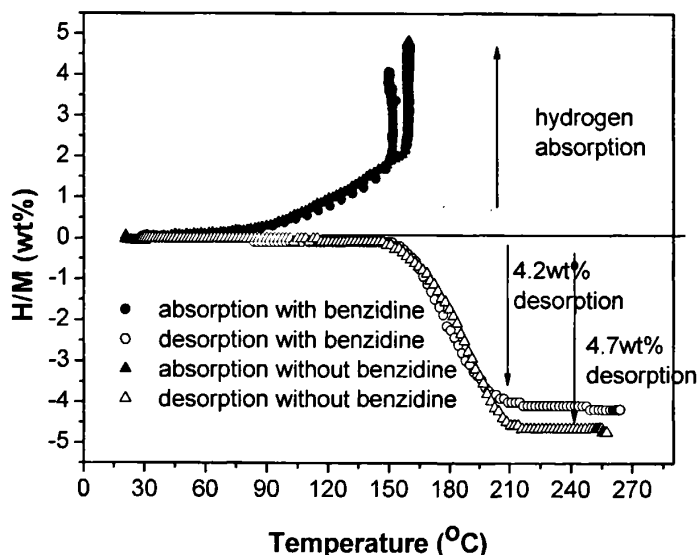


图 6.2 36h 球磨添加和未添加联苯胺的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品的吸放氢曲线

180°C 时, 添加联苯胺样品的放氢曲线较未添加样品有轻微的前移, 为了进一步确认这一现象, 我们对吸氢后的样品的 TPD 性能进行了测试, 如图 6.3 所示。可见, 添加联苯胺及不添加联苯胺样品的起始放氢温度及反应结束温度均相同, 这与气态曲线测试中的现象是一样的, 但 TPD 显示的初始温度为 150°C, 比气态曲线略低, 这可能是由于 TPD 测试过程采用了氩气作为载气气流, 放出的氢气被及时带走所致, 此外, TPD 测试时的测量的是反应器外部温度, 与气态曲线中直接测定的反应物温度也存在一定的温差。仔细观察发现, 两种样品的 TPD 曲线形状有明显的差异, 未添加联苯胺样品吸氢后 TPD 曲线呈现非对称峰形, 曲线上升过程相对平缓, 这表明反应速度在前半阶段可能较慢, 导致反应开始时气体放出较为缓慢; 添加联苯胺后, TPD 曲线几乎完全对称, 峰值温度较前者降低了 15°C 左右, 由此我们推测联苯胺对体系放氢反应前半段的速度有一定的改善作用, 增大了该阶段的放氢量, 从而导致峰形的对称化。

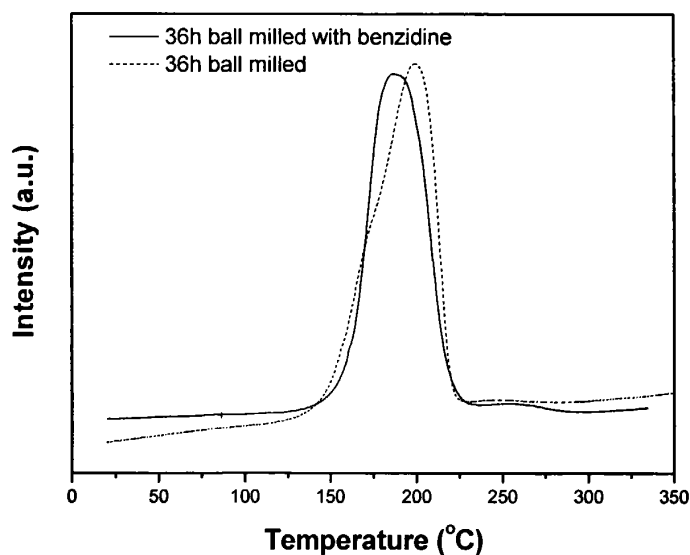


图 6.3 初始 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 36h 球磨样品及添加联苯胺球磨样品吸氢后的 TPD 曲线

球磨 36h 纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品及添加联苯胺的样品分别在 160°C、150°C 氢化后, 在 155°C 恒温放氢动力学性能如图 6.4 所示。结果表明, 联苯胺的加入对体系动力学性能有着明显的改善, 纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品 155°C 放氢半反应时间(2.5

wt.%氢气放出时间)为 567 分钟，而添加联苯胺后半反应时间仅为 203 分钟。

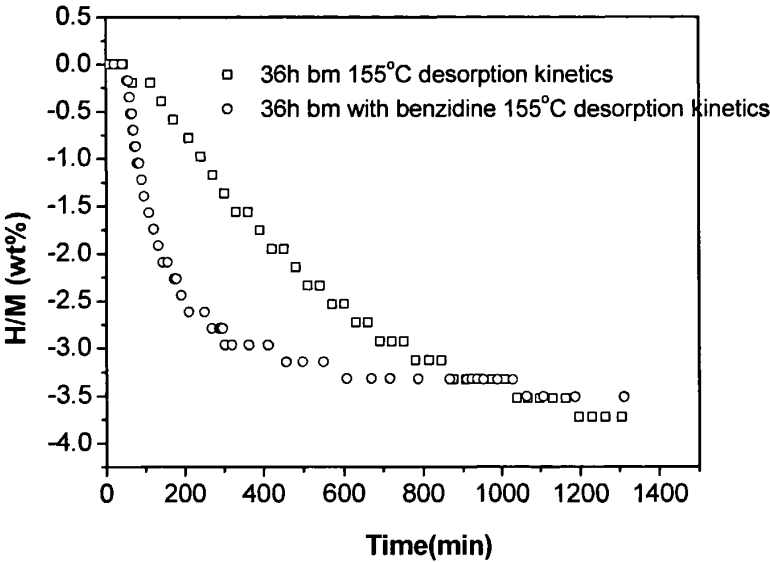


图 6.4 球磨 36h 添加及未添加联苯胺样品吸氢后的恒温放氢曲线(155°C)

6.2 联苯胺对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 放氢动力学的影响机制

图 6.5 所示为添加联苯胺样品吸放氢前后的 XRD 图。添加联苯胺球磨 36h 样品 XRD 图与未添加样品的类似，衍射强度相对较低且峰形宽化，表明球磨引起了颗粒和晶粒的细化，同时还可能引入了大量结构缺陷甚至使部分材料发生了非晶化。在 XRD 图中我们没有发现任何联苯胺的衍射峰，这可能是由于联苯胺的加入量(5 wt.%)低于 XRD 的检测下限。经过 150°C 吸氢后，XRD 图中只能勉强辨认出 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的几个主要衍射峰，可见材料整体上仍然维持了细化颗粒及部分非晶化的状态。与图 5.12 对比发现，添加联苯样品吸氢后的 XRD 表现出的结晶程度比未添加联苯胺的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 更低，这说明联苯胺的加入很可能在吸氢过程中抑制了颗粒的长大，同时也起到了抑制材料结晶化的作用。在 260°C 放氢后， $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 又重新生成，这也证明 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的吸放氢是完全的可逆过程，但衍射峰形也呈现出明显的宽化。

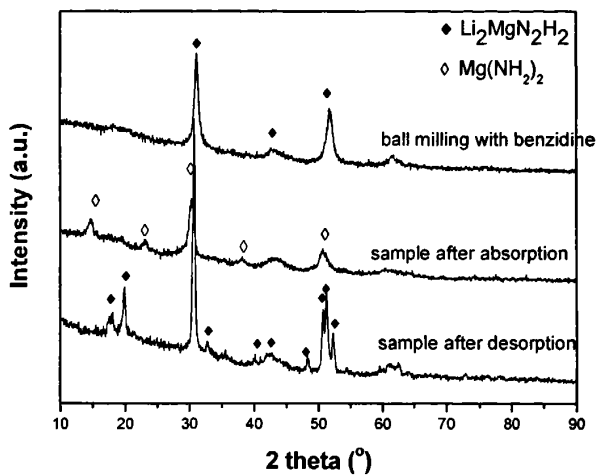
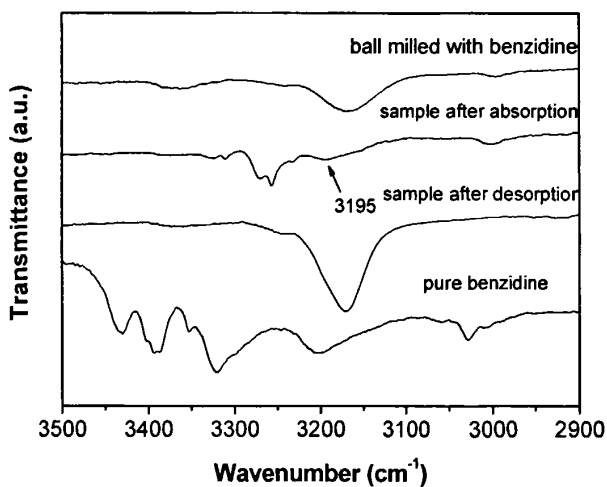
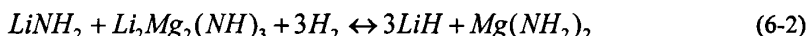
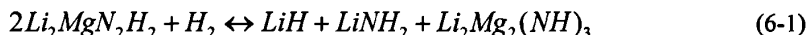

 图 6.5 添加联苯胺 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品球磨及吸放氢前后的 XRD 图谱

 图 6.6 添加及未添加联苯胺 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品球磨及其吸放氢前后 IR 图谱

图 6.6 所示为添加及未添加联苯胺样品吸放氢前后的 IR 图。添加联苯胺样品球磨后红外吸收光谱测试发现，在 3174 cm^{-1} 位置有一个较大的宽化吸收峰，对应于 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 中 N-H 键振动吸收峰位。同时可以发现，在 3370 和 2996 cm^{-1} 附近也有宽化的吸收峰，但强度较弱，这可能对应于联苯胺的 NH 振动吸收峰，但由于添加量仅为 5 wt.%，所以峰的强度较弱，此外，由于球磨导致了其峰形的宽化。吸氢后样品在 3258 cm^{-1} 、 3312 cm^{-1} 、 3272 cm^{-1} 、 3326 cm^{-1} 存在明显的四

个吸收峰，它们分别对应于 LiNH_2 和 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 中的特征 N-H 振动吸收。由此可知，吸氢产物中应该同时有 LiNH_2 及 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的存在。Hu 等人的研究表明， $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的吸氢过程被分为两步[70]:

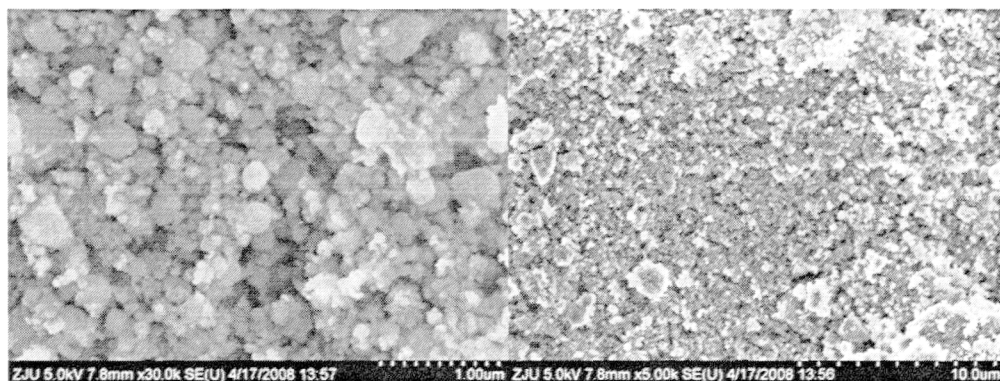


IR 图谱中明显的 LiNH_2 及 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的吸收峰，加之气态测试的吸氢量仅为 4.2 wt.%, 与理论容量 5.2 wt.% 还有一定的差距，由此我们推测，在本研究中添加联苯胺后样品的没有被完全氢化 LiNH_2 及 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 都存在一定的剩余。仔细观察红外测试结果发现，在 3195 cm^{-1} 有一个很小的宽化峰，正对应着 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 中 N-H 键两个振动吸收中的一个， $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ 的另一个 3164 cm^{-1} 吸收可能因为强度太低而淹没于背底中。

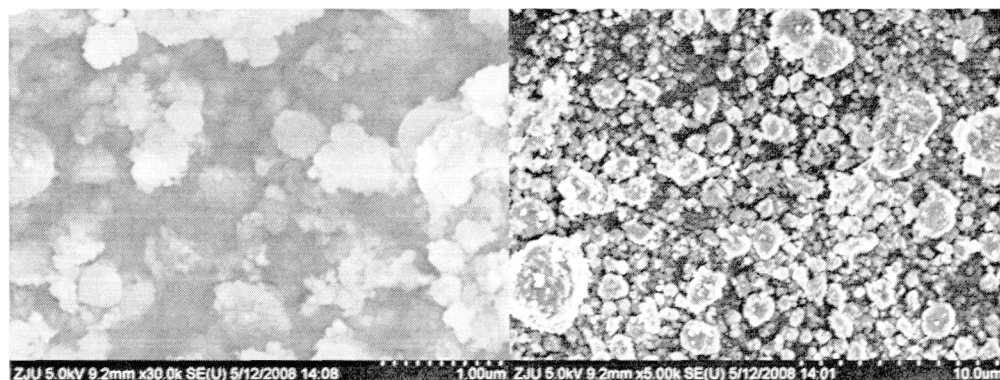
图 6.7 给出了球磨 36h 添加及未添加联苯胺的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品的 SEM 照片。图 6.8 所示为样品吸氢后的 SEM 照片。由图 6.7 可见，纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品经 36h 球磨后得到的材料颗粒相对均匀，颗粒尺寸维持在 100-200 nm 之间，添加联苯胺 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品球磨 36h 后颗粒的均匀性则有所降低，颗粒尺寸在 100-300 nm 之间，总体上比纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 球磨样品略为粗大。这可能是由于联苯胺的加入在球磨过程中起到了缓冲层的作用，缓解了颗粒之间的相互摩擦，使得球磨效率下降。经吸氢后，材料的 SEM 形貌发生了一定的变化，纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 吸氢后 5k 倍 SEM 照片中即可观察到颗粒的严重团聚现象，在高放大倍数下观察我们能明显看到颗粒之间的粘连，单个颗粒的尺寸较吸氢前也有所长大。而添加联苯胺后的样品在吸氢后仍然较大程度上保留了球磨后的原始形貌，颗粒分散较为均匀，虽然也有部分颗粒团聚及颗粒粗化的现象，但总体上颗粒尺寸控制在了 400 nm 以下，与纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品吸氢后颗粒尺寸相接近。可见联苯胺通过机械球磨有效的分散于 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 体系中，从而在吸氢过程中抑制了颗粒的团聚及长大，这与 XRD 得到的结果相一致。

综上所述，联苯在球磨过程中减缓了颗粒之间的碰撞，部分削弱了球磨效率，导致颗粒较未添加样品要粗大。然而，联苯胺的加入有效的抑制了吸氢过程中的颗粒粘连及长大，使颗粒尺寸维持在较低水平。根据我们在 5.3 节讨论得到的结论， $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 在 160°C 下放氢是一个扩散控制过程，符合 Jander 模型，联苯胺

的加入抑制了吸氢过程中颗粒的结块和长大，从而进一步降低了扩散反应活化能，提高了放氢反应速度。

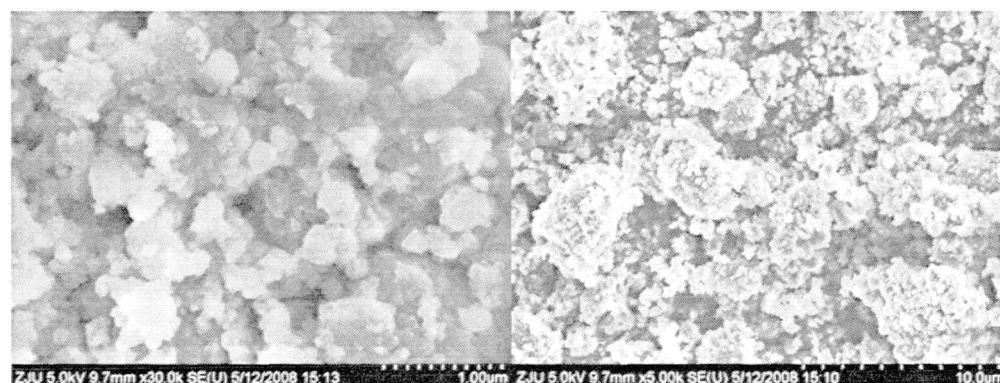


(a)

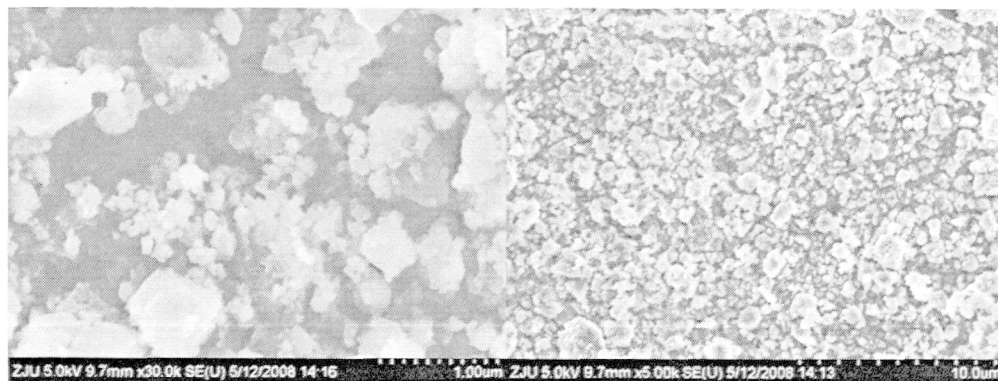


(b)

图 6.7 球磨 36h 后纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品(a)及添加联苯胺 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品(b)不同放大倍数的 SEM 照片



(a)



(b)

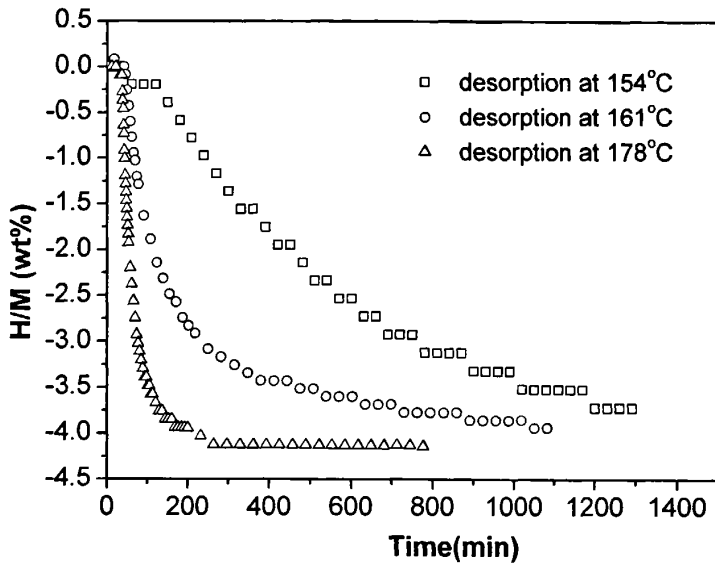
图 6.8 纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品(a)和添加联苯胺 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品(b)吸氢后不同放大倍数的 SEM 照片

根据 Jander 方程：

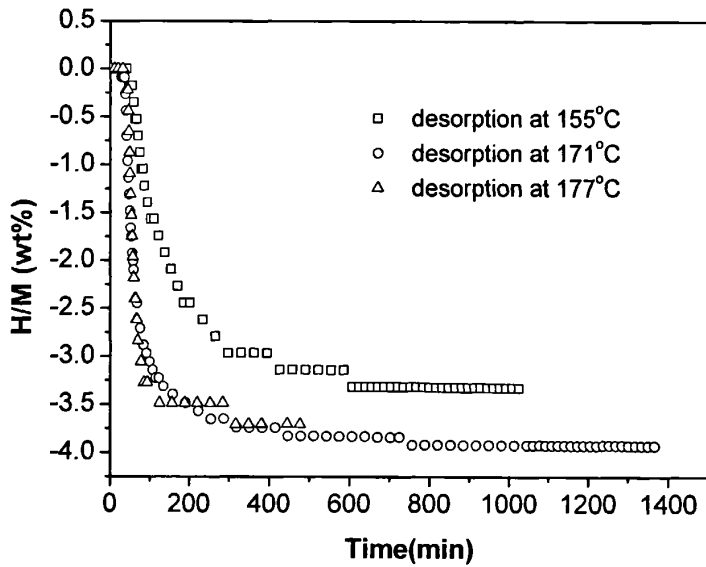
$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = (3DK_p/R^2)t = Kt \quad (6-3)$$

其中 α 为反应转换率， D 为扩散系数， R 为初始颗粒半径， t 为反应进行时间。 $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ 与时间 t 成线性关系，其斜率 K 可以表达为 $K=3DK_p/R^2=c\cdot\exp(-Q/RT)$ ，变形后得到 $\ln K = \ln c - Q/RT$ ，通过不同温度下放氢曲线得到 K 值，利用 $\ln K$ 与相应 $1/t$ 作图，得到直线斜率后即可求出活化能 Q 。

我们测定了 160°C 、 150°C 吸氢后纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品及添加联苯胺 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品不同温度时的恒温放氢动力学性能，结果如图 6.9。它们的 $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ 与时间 t 的关系如图 6.10，可以看到，在一定转化率范围内 $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ 与 t 表现出良好的线性。求出各斜线的 $\ln K$ 后与 $1/t$ 作图(图 6.11)，即得到相应的活化能，结果分别为 18.6 kJ/mol 及 15.9 kJ/mol ，说明联苯胺的加入使得体系活化能得到略微降低。

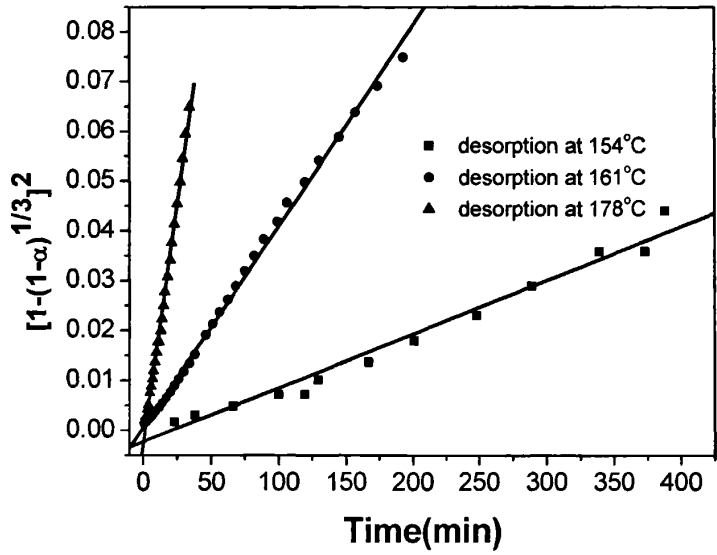


(a)

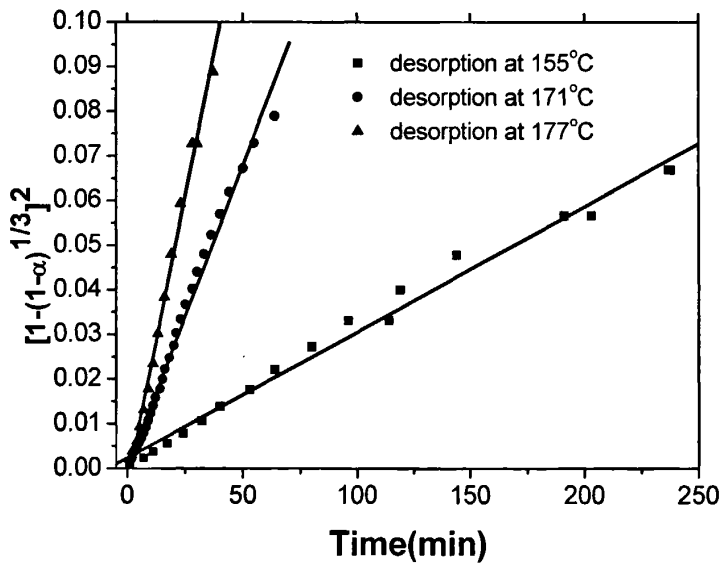


(b)

图 6.9 吸氢后纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品(a)和添加联苯胺 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品(b)不同温度下放氢动力学性能



(a)



(b)

图 6.10 吸氢后纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品(a)和添加联苯胺 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品(b)不同温度下放氢 Jander 方程拟合曲线

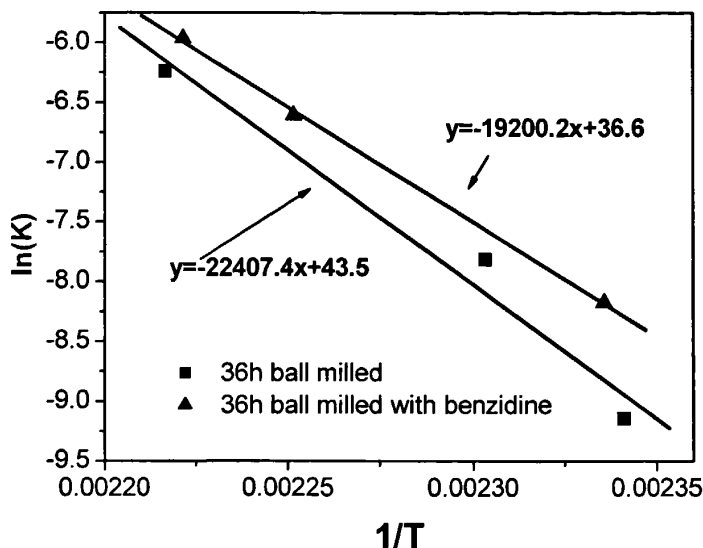


图 6.11 纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品(a)和添加联苯胺 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品(b)的 $\ln K$ 与 $1/T$ 关系图

比较发现，由 Jander 方程算出的活化能与 Kissinger 方法所得的活化能存在较大的差异，其原因可能主要是 Jander 方法计算活化能是建立在球状扩散模型基础之上的，而 Kissinger 方法则简单的假定了 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ 这一动力学模型，两者的建立基础不同，从而导致最后计算结果的差异。虽然结果绝对值不同，但如果相同的反应体系，采用相同的计算方法，得到结果之间应该是具有可比性的。

6.3 本章小结

为了抑制吸放氢循环过程中的颗粒结块及长大，本章引入联苯胺，系统研究了添加分散剂对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 吸放氢动力学性能的影响规律和机制，得到如下结论：

1. $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 中添加 5 wt.% 联苯胺并未明显改变体系的起始吸放氢温度。在 150°C 吸氢、260°C 放氢条件下可以可逆地吸放 4.2 wt.% 的氢，吸氢产物中除 LiH 及 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 外还存在部分 LiNH_2 及 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$

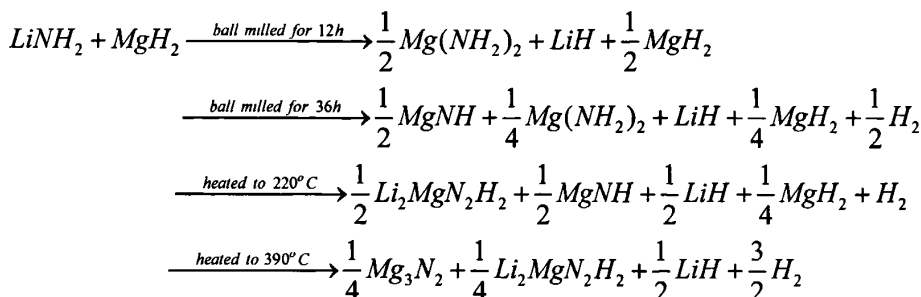
2. SEM 观察发现, 联苯胺的加入有效地抑制了吸氢过程中的颗粒粘连及长大, 使颗粒尺寸基本维持在 400 nm 以下, 从而降低了反应活化能, 改善了动力学性能, 使得 155°C 恒温放氢过程半反应时间由 567 分钟减少到 203 分钟。
3. 通过 Jander 模型计算显示, 纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品及添加联苯胺后 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品吸氢后放氢过程的活化能分别为 18.6 kJ/mol 及 15.9 kJ/mol, 添加联苯胺样品的反应活化能略微降低。

第七章 总结与展望

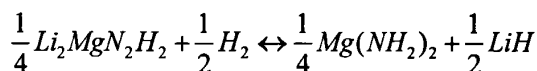
本文在全面综述国内外新型轻金属氮氢化物储氢材料研究进展的基础上,确定以 Li-Mg-N-H 二元轻金属氮氢化物储氢材料作为研究对象,采用 XRD、SEM、TPD、FTIR 以及气态吸放氢性能测试等多种分析测试方法,首先对 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1)体系的储氢性能及反应机理进行了系统的研究,发现其中能够实现可逆吸放氢的相主要为 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 。于是我们采用烧结 1:2 的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 LiNH_2 的混合物合成了 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$,并对其性能及结构进行了表征。在此基础上,系统研究了高能球磨对 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 储氢材料结构及吸放氢性能的影响,揭示了颗粒度与体系性能间的相互关系,并阐明了该体系材料放氢过程的速率控制步骤。在 36h 球磨改性的基础上,进一步研究了联苯胺的添加对体系动力学性能的影响规律及其机制,为进一步改善金属氮氢基储氢材料的吸放氢动力学性能提供了一个有效途径。主要结论如下:

7.1 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1)体系

本章对摩尔比 1:1 的 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 在机械球磨及加热过程中的放氢机制及其可逆吸放氢反应进行了详细研究,结果表明,初始的 12h 球磨过程中, LiNH_2 与 MgH_2 间首先发生 NH_2 基团的交换,产生 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 LiH ;随后的 12-36h 球磨过程中, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 与 MgH_2 相互作用,放出 0.9 个 H 原子,同时生成 MgNH 。样品随后的加热放氢过程中发生两步反应,加热至 390°C 完全放氢后,共计 3 摩尔(6.1 wt.%)的 H 原子放出,最终固态产物为 Mg_3N_2 、 LiH 和 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 。因此, $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1)体系在球磨和加热过程中的反应可以表述如下:



热力学分析表明放氢过程为吸热反应，DSC 测试显示放氢反应焓变为 45.9 kJ/mol-H₂。对放氢样品的氢化测试表明，在 100 atm、210°C 条件下，放氢样品可以可逆吸收 1 个 H 原子，吸氢后的产物包括 Mg₃N₂，LiH 及 Mg(NH₂)₂。可逆放氢反应可以表述为：



7.2 Li₂MgN₂H₂ 球磨改性研究

本章采用固相烧结制备了 Li₂MgN₂H₂ 样品，并系统研究了颗粒度对其吸放氢性能，尤其是动力学性能的影响。研究发现，1:2 摩尔比的 Mg(NH₂)₂ 及 LiNH₂ 经球磨 36h 后 300°C 烧结即可得到结晶完整的 Li₂MgN₂H₂，在 210°C 吸氢条件下，Li₂MgN₂H₂ 能够可逆吸放 5.0 wt.% 的氢气，生成正交晶型的 Li₂MgN₂H₂。对 Li₂MgN₂H₂ 分别采用手工研磨，3h 及 36h 机械球磨处理，在 210°C 条件下保温测试其吸氢性能，发现球磨明显改善了体系的吸氢性能，吸氢初始温度由 200°C 降低至 130°C；同时体系的放氢动力学性能也得到显著改善，半反应时间由手磨的 210 分钟减少至 36h 球磨时的 50 分钟，放氢过程活化能由手磨时的 116.5 kJ/mol 降低至 36h 球磨时的 58.7 kJ/mol。采用 Sharp 分析方法对 Li₂MgN₂H₂ 放氢过程进行分析发现，Li₂MgN₂H₂ 放氢反应是一个以扩散为主要控制因素的反应过程，其放氢动力学行为可用 Ginstling-Brounshtein 方程及 Jander 方程较好地描述。

7.3 联苯胺添加改性研究

系统研究了添加联苯胺分散剂对 Li₂MgN₂H₂ 体系吸放氢动力学性能的影响

规律和机制，得到如下结论： $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 材料中添加 5 wt.% 联苯胺不会明显改变体系的起始吸放氢温度，在 150°C 吸氢、260°C 放氢条件下可以可逆地吸放 4.2 wt.% 的氢气。SEM 观察发现，联苯胺的加入有效地抑制了吸氢过程中的颗粒粘连及长大，使颗粒尺寸基本维持在 400 nm 以下，从而降低了反应活化能，改善了动力学性能，使得 155°C 恒温放氢过程半反应时间由 567 分钟减少到 203 分钟。通过 Jander 模型计算显示，纯 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品及添加联苯胺后 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 样品吸氢后再放氢过程的活化能分别为 18.6 kJ/mol 及 15.9 kJ/mol，添加联苯胺使得体系反应活化能略微降低。

7.4 建议及展望

通过本文对 Li-Mg-N-H 体系储氢材料的研究表明，作为一种新型轻金属氮氢化合物储氢材料，Li-Mg-N-H 体系储氢材料由于其较高的可逆储氢容量及相对温和的吸放氢反应条件而显示出良好的应用发展前景。但从实用化的要求来看，现有 Li-Mg-N-H 体系材料的吸放氢温度仍然偏高，吸放氢速率需要继续提高，诸多影响材料性能的重要机理性研究尚有待进一步加强。因此，在总结本文研究工作的基础之上，作者对今后工作的建议如下：

1. 材料制备工艺的进一步优化。本文研究的 Li-Mg-N-H 体系材料颗粒在循环过程中出现了显著的聚集及长大现象，而颗粒度对体系动力学性能有着直接关系，因此寻找合适材料制备工艺，使材料颗粒细微化甚至纳米化，将使材料性能得到很大提升，同时通过包覆等手段抑制颗粒的聚集长大也是改善体系性能的有效途径。
2. 催化剂的优化筛选。Li-Mg-N-H 体系吸放氢温度较实用化要求仍然偏高，添加合适的催化以降低材料的吸放氢工作温度，提高其反应速率将是一种十分有效的解决途径。

参考文献:

- [1] 胡子龙,《贮氢材料》,化学工业出版社,(2002).
- [2] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile application, *nature*, 414(2001) 353-358.
- [3] K. Nath, D. Das, Production and storage of hydrogen: Present scenario and future perspective, *J. Sci. Ind. Res.* 66(2007)701-709.
- [4] R.S. Irani, Hydrogen storage: High-pressure gas containment, *MRS BULL.* 27(2002)680-682.
- [5] B. Rajesh, S. Rayalu, S. Devotta, M. Ichikawa, Carbon nanostructures: an efficient hydrogen storage medium for fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 33(2008)360-365.
- [6] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, Requirements for advanced mobile storage systems, *Int. J. Hydrogen Energy* 32(2007)1121-1140.
- [7] 张耀,以多元合金化改进球磨 Mg 基贮氢电极合金循环稳定性的研究,博士学位论文,浙江大学,(2002).
- [8] Brian C. H. Steele, A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, 414(2001)345-352.
- [9] K. Atkinson, S. Roth, M. Hirscher, W. Grünwald, *Fuel Cells Bulletin*, Carbon nanostructures: An efficient hydrogen storage medium for fuel cells, 4(38) (2001) 9-12.
- [10] R. Ewald, *Int. J. Hydrogen Energy*, Requirements for advanced mobile storage systems, 23(9)(1998)803-814.
- [11] M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. Helmolt, U. Eberle, Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges, *PCCP* 9(21)2643-2653.
- [12] 邹勇,韩布兴,低压吸附贮存氢气作汽车燃料的研究与开发, *太阳能学报*, 19(4) (1998) 449-452.
- [13] W.R. Schmidt, *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-30535.

- [14] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks, *Science* 300(5622)(2003)1127-1129.
- [15] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials, *J. Alloys Compd.* 253–254 (1997)1–9.
- [16] B. Bogdanovic, R.A. Brand, A. Marjanovic, M. Schwickardi, J. Tolle, Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials, *J. Alloys Compd.* 302 (1–2) (2000) 36–58.
- [17] T.N. Dymova, N.G. Eliseeva, S.I. Bakum, Y.M. Dergachev, *Dok. Akad. NaukUSSR* 215 (1974) 1369.
- [18] J. Lu, Z.Z. Fang, Dehydrogenation of a Combined $\text{LiAlH}_4/\text{LiNH}_2$ System, *J. Phys. Chem. B.* 109(2005)20830-20834.
- [19] Y. Kojima, M. Matsumoto, Y. Kawai, T. Haga, N. Ohba, K. Miwa, S. Towata, Y. Nakamori, S. Orimo, Hydrogen Absorption and Desorption by the Li-Al-N-H System, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006)9632-9636.
- [20] M.E. Dompablo, G. Ceder, First principles investigation of complex hydrides AMH_4 and A_3MH_6 as hydrogen storage systems, *J. Alloys Compd.* 364 (2004) 6–12.
- [21] M. Yoshino, K. Komiya, Y. Takahashi, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, Nature of the chemical bond in complex hydrides, NaAlH_4 , LiAlH_4 , LiBH_4 and LiNH_2 , *J. Alloys Compd.* 404-406 (2005) 185-190.
- [22] E. Fakioglu, Y. Yurum, T. Nejat, T.N. Veziroglu, A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds, *Int. J. Hydrogen Energy* 29(2004)1371-1376.
- [23] R. Mesmer, W. Jolly, The Exchange of Deuterium with Solid Potassium Hydroborate, *J. Am. Chem. Soc.* 84(11) (1962) 2039-2042.
- [24] P. Chen, Z.T. Xiong, J.Z. Luo, J.Y. Lin, K.L. Tan, Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides, *Nature* 420(2002)302-304.
- [25] Z.T. Xiong, G.T. Wu, J.J. Hu, P. Chen, Ternary Imides for Hydrogen Storage, *Adv.*

- Mater. 16(2004) 1522-1525.
- [26] Z.T. Xiong, G.T. Wu, J.J. Hu, P. Chen, Investigation on chemical reaction between LiAlH_4 and LiNH_2 , J. Power Sources. 159 (1) (2006) 167-170.
- [27] F.E. Pinkerton, G.P. Meisner, M.S. Meyer, M.P. Balogh, M.D. Kundrat, Hydrogen Desorption Exceeding Ten Weight Percent from the New Quaternary Hydride $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 6-8.
- [28] F.W. Dafert, R. Miklauz, Über einige neue verbindungen von stickstoff und wasserstoff mit lithium, Monatsch. Chem. 31(1910) 981-996.
- [29] Y. Nakamori, M. Matsuo, K. Yamada, T. Tsutaoka, S. Orimo, Effects of microwave irradiation on metalhydrides and complex hydrides, J. Alloys Compd. 446-447(2007) 698-702.
- [30] W. Luo, E.J. Ronnebro, Towards a viable hydrogen storage system for transportation application, J. Alloys Compd. 404-406(2005), 392-395.
- [31] T. Noritake, H. Nozaki, M. Aoki, S. Towata, G. Kitahara, Y. Nakamori, S. Orimo, Crystal structure and charge density analysis of Li_2NH by synchrotron X-ray diffraction, J. Alloys Compd. 393 (2005) 264-268.
- [32] K. Yoshitugu, K.R. Yasuaki, IR characterizations of lithium imide and amide, J. Alloys Compd. 395(2005) 236-239.
- [33] T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada, H. Fujii, Lithium nitride for reversible hydrogen storage, J. Alloys Compd. 365(1-2) (2004) 271-276.
- [34] P. Chen, Z.T. Xiong, J.Z. Luo, K.L. Tan, Interaction between Lithium Amide and Lithium Hydride, J. Phys. Chem. B 107(39) (2003) 10967-10970.
- [35] S. Hino, T. Ichikawa, K. Tokoyoda, Y. Kojima, H. Fujii, Quantity of NH_3 desorption from the Li-N-H hydrogen storage system examined by Fourier transform infrared spectroscopy, J. Alloys Compd. 446-447 (2007) 342-344.
- [36] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, Ultrafast Reaction between LiH and NH_3 during H_2 Storage in Li_3N , J. Phys. Chem. A 107 (46)(2003) 9737-9739.
- [37] S. Isobe, T. Ichikawa, S. Hino, H.J. Fujii, Hydrogen Desorption Mechanism in a Li-N-H System by Means of the Isotopic Exchange Technique, Phys. Chem. B 109 (31) (2005) 14855-14858.

- [38] W.I.F. David, M. O. Jones, D.H. Gregory, C.M. Jewell, S.R. Johnson, A. Walton, P.P. Edwards, A mechanism for non-stoichiometry in the lithium amide/lithium imide hydrogen storage reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 129(6)(2007)1592-1601.
- [39] T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada, H. Fujii, Lithium nitride for reversible hydrogen storage, *J. Alloys Compd.* 365(1-2)(2004)271-276.
- [40] S. Isobe, T. Ichikawa, N. Hanada, H.Y. Leng, M. Fichtner, O. Fuhr, H. Fujii, Effect of Ti catalyst with different chemical form on Li-N-H hydrogen storage properties, *J. Alloys Compd.* 404-406(2005)439-442.
- [41] J.H. Yao, C. Shang, K.F. Aguey-Zinsou, Z.X. Guo, Desorption characteristics of mechanically and chemically modified LiNH_2 and $(\text{LiNH}_2 + \text{LiH})$, *J. Alloys Compd.* 432(1-2)(2007)277-282.
- [42] Y.H. Hu, N.Y. Yu, E. Ruchenstein, Effect of the Heat Pretreatment of Li_3N on Its H_2 Storage Performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43(15)(2004)4174-4177
- [43] Y.H. Hu, E. Ruchenstein, Highly Effective $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{N}$ with Ultrafast Kinetics for H_2 Storage, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (10) (2004)2464-2467.
- [44] Y. Nakamori, T. Yamagishi, M. Yokoyama, S. Orimo, Synthesis of LiNH_2 films by vacuum evaporation, *J. Alloys Compd.* 377(1-2)(2004)L1-L3.
- [45] Y. Kojima, Y. Kawai, IR characterizations of lithium imide and amide, *J. Alloys Compd.* 395(1-2)(2005)236-239.
- [46] Y. Nakamori, G. Kitahara, S. Orima, Synthesis and dehydrogenating studies of Mg-N-H systems, *Power Sources* 138 (1-2)(2004) 309-312.
- [47] J.J. Hu, Z.T. Xiong, G.T. Wu, P. Chen, K. Murata, K. Sakata, Effects of ball-milling conditions on dehydrogenation of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-MgH}_2$, *J. Power Sources* 159(1) (2006) 120-125.
- [48] J.J. Hu, G.T. Wu, Y.F. Liu, Z.T. Xiong, P. Chen, K. Murata, K. Sakata, G. Wolf, Hydrogen Release from $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-MgH}_2$ through Mechanochemical Reaction, *J. Phys. Chem. B* 110(30) (2006) 14688-14692.
- [49] S. Hino, T. Ichikawa, H.Y. Leng, H. Fujii, Hydrogen desorption properties of the Ca-N-H system, *J. Alloy Compd.* 398 (1-2) (2005) 62-66.
- [50] W. Luo, E. Ronnebro, Towards a viable hydrogen storage system for

- p>transportation application,
- J. Alloys. Compd.*
- 404-406 (2005)392-395.
- [51] Y. Chen, C.Z. Wu, P. Wang, Structure and hydrogen storage property of ball-milled $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ mixture, *Int. J. Hydrogen Energy*. 31(9) (2006) 1236-1240.
- [52] R. Janot, E. Jean-Bruno, T. Jean-Marie, Investigation of the processes for reversible hydrogen storage in the Li-Mg-N-H system, *J. Power Sources*. 164(2) (2007) 496-502.
- [53] Z.T. Xiong, J.J. Hu, G.T. Wu, P. Chen, W.F. Luo, K. Cross, J. Wang, Thermodynamic and kinetic investigations of the hydrogen storage in the Li-Mg-N-H system, *J. Alloy Compd.* 398(1-2)(2005)235-239.
- [54] Z.T. Xiong, G.T. Wu, J.J. Hu, P. Chen, W.F. Luo, J. Wang, Investigations on hydrogen storage over Li-Mg-N-H complex-the effect of compositional changes, *J. Alloys Compd.* 417(2006) 190-194.
- [55] W. Luo, ($\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$): a viable hydrogen storage system, *J. Alloys Compd.* 381(1-2) (2004) 284-287.
- [56] T. Ichikawa, K. Tokoyoda, H. Leng, H. Fujii, Hydrogen absorption properties of Li-Mg-N-H system, *J. Alloys Compd.* 400(1-2)(2005) 245-248.
- [57] H.Y. Leng, T. Ichikawa, H. Fujii, Hydrogen Storage Properties of Li-Mg-N-H Systems with Different Ratios of $\text{LiH}/\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, *J. Phys. Chem. B* 110(26)(2006)12964-12968.
- [58] Y. Nakamori, G. Kitahara, S. Orimo, Synthesis and dehydriding studies of Mg-N-H systems, *J. Power Sources* 138(1-2) (2004) 309-312.
- [59] H.Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino, N. Hanada, S. Isobe, H. Fujii, New Metal-N-H System Composed of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ and LiH for Hydrogen Storage, *J. Phys. Chem. B* 108(26)(2004) 8763-8765.
- [60] S. Orimo, H. Fujii, Materials science of Mg-Ni-based new hydrides, *Appl Phys A* 72(2)(2001) 167-186.
- [61] H. Imamura, S. Tabata, N. Shigetomi, Y. Takesue, Y. Sakata, Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium, *J. Alloys Compd.* 330-332(2002) 579-583.

- [62] Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, T. Noritake, S. Towata, S. Orimo, Hydrogen storage properties of Li-Mg-N-H systems, *J. Alloys Compd.* 404-406(2005) 396-398.
- [63] A. Sudic, J. Yang, D. Halliday, C. Wolverton, Kinetic Improvement in the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ Storage System by Product Seeding, *J. Phys. Chem. C* 111(17)(2007)6568-6573.
- [64] S. Orimo, Y. Nakamori, J.R. Eliseo, A. Zuttel, C.M. Jensen, Complex Hydrides for Hydrogen Storage, *Chem. Rev.* 107(10)(2007)4111-4132
- [65] A.R. Akbarzadeh, V. Ozolins, C. Wolverton, First-principles determination of multicomponent hydride phase diagrams: application to the Li-Mg-N-H system, *Adv. Mater.* 19(20) (2007)3233-3238.
- [66] P. Chen, Z.T. Xiong, L. Yang, G.T. Wu, W. Luo, First-principles determination of multicomponent hydride phase diagrams: application to the Li-Mg-N-H system, *J. Phys. Chem. B* 110(29)(2006)14221-14225.
- [67] T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, Y. Nakamori, S. Orimo, *Proc.MRS Meet. (Symp.Z: Hydrogen Storage Technol.)* Nov.27-30 2006.
- [68] 王海燕, 曾艳丽, 孟令鹏, 有关氢键理论研究的现状及前景. *河北师范大学学报*, 2(2005)177-181.
- [69] 吴志坚, 吴季怀, 二氢键. *大学化学*, (21)2(2006)33-41.
- [70] J.J. Hu, Y.F. Liu, G.T. Wu, Z.T. Xiong, P. Chen, Structural and Compositional Changes during Hydrogenation/Dehydrogenation of the Li-Mg-N-H System, *J. Phys. Chem. C* 111(49)(2007) 18439-18443.
- [71] Y.E. Flinchuk, K. Yvon, G.P. Meisner, F.E. Pinkerton, M.P. Balogh, On the Composition and Crystal Structure of the New Quaternary Hydride Phase $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$, *Inorg. Chem.* 45(4)(2006)1433-1435.
- [72] G.P. Meisner, M.L. Scullin, M.P. Balogh, F.E. Pinkerton, M.S. Meyer, Hydrogen Release from Mixtures of Lithium Borohydride and Lithium Amide: A Phase Diagram Study, *J. Phys. Chem. B* 110(9) (2006) 4186-4192.
- [73] F.E. Pinkerton, M.S. Meyer, G.P. Meisner, M.P. Balogh, Improved Hydrogen Release from $\text{LiB}_{0.33}\text{N}_{0.67}\text{H}_{2.67}$ with Noble Metal Additions, *J. Phys.Chem. B* 110

- (15)(2006) 7967-7974.
- [74] F.E. Pinkerton, M.S. Meyer, G.P. Meisner, M.P. Balogh, Improved hydrogen release from $\text{LiB}_{0.33}\text{N}_{0.67}\text{H}_{2.67}$ with metal additives: Ni, Fe, and Zn, *J. Alloys Compd.* 433(1-2)(2007)282-291.
- [75] M. Aokai, K. Miwa, T. Noritake, G. Kitahara, Y. Nakamori, S. Orimo, S. Towata, Destabilization of LiBH_4 by mixing with LiNH_2 , *Appl. Phys. A* 80(7)(2005)1409-1412.
- [76] Z.T. Xiong, G.T. Wu, J.J. Hu, Y.F. Liu, Chen P, W.F. Luo, J. Wang, Reversible hydrogen storage by a Li-Al-N-H complex, *Adv. Funct. Mater.* 17(7)(2007)1137-1142.
- [77] Y. Kojima, M. Matsumoto, Y. Kawai, T. Haga, N. Ohba, K. Miwa, S. Towata, Y. Nakamori, S. Orimo, Hydrogen Absorption and Desorption by the Li-Al-N-H System, *J. Phys. Chem. B* 110(19) (2006) 9632-9636.
- [78] J. Lu, Z.Z. Fang, H.Y. Sohn, A New Li-Al-N-H System for Reversible Hydrogen Storage, *J. Phys. Chem. B* 110 (29)(2006)14236-14239.
- [79] R. Janot, J.B. Eymery, J.M. Tarascon, Decomposition of $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ and Reaction with LiH for a Possible Reversible Hydrogen Storage, *J. Phys. Chem. C* 111(5) (2007)2335-2340.
- [80] G.T. Wu, Z.T. Xiong, T. Liu, Y.F. Liu, J.J. Hu, P. Chen, Y.P. Feng, A.T.S. Wee, Synthesis and Characterization of a New Ternary Imide- $\text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2$, *Inorg. Chem.* 46(2)(2007)517-521.
- [81] K. Tokoyoda, S. Hino, T. Ichikawa, K. Okamoto, H. Fujii, Hydrogen desorption/absorption properties of Li-Ca-N-H system, *J. Alloys Compd.* 439(1-2) (2007)337-341.
- [82] Y.F. Liu, J.J. Hu, Z.T. Xiong, Guotao Wu, P. Chen, K. Murata, K. Sakata, Investigations on hydrogen desorption from the mixture of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ and CaH_2 , *J. Alloys Compd.* 432(2007)298-302.
- [83] J.J. Hu, Z.T. Xiong, G.T. Wu, P. Chen, K. Murata, K. Sakata, Hydrogen releasing reaction between $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ and CaH_2 , *Power Sources* 159(1)(2006)116-119.
- [84] Z.T. Xiong, J.J. Hu, G.T. Wu, Y.F. Liu, P. Chen, Large amount of hydrogen

- desorption and stepwise phase transition in the chemical reaction of NaNH_2 and LiAlH_4 , *Catal Today*, 120(3-4)(2007) 287-291.
- [85] Y.F. Liu, Z.T. Xiong, G.T. Wu, J.J. Hu, P. Chen, Large Amount of Hydrogen Desorption from the Mixture of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ and LiAlH_4 , *J. Phys. Chem. C*.111(51)(2007)19161-19164.
- [86] G.J. Lewis, J.W.A. Sachtler, J.J. Low, D.A. Lesch, S.A. Faheem, P.M. Dosek, L.M. Knight, L.Halloran, C.M. Jensen, J.Yang, A.Sudik, D.J. Siegel, C. Wolverton, V.Ozolins, S.Zhang, High throughput screening of the ternary $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2\text{-LiBH}_4$ phase diagram, *J. Alloy Compds.* 446-447 (2007) 355-359.
- [87] J. Yang, A. Sudik, D. J.Siegel, D. Halliday, A. Drews, R.O. Cater, C. Wolverton, G.J. Lewis, J.W.A. Sachtler, J.J. Low, S.A. Faheem, D.A. Lesch, V. Ozolins, Hydrogen storage properties of $2\text{LiNH}_2 + \text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$, *J. Alloys Compd.*446-447(2007) 345-349.
- [88] K.F. Aguey-Zinsou, J. Yao, Z. X. Guo, Reaction paths between LiNH_2 and LiH with effects of nitrides, *J. Phys. Chem. B*. 111(43)(2007)12531-12536.
- [89] J.H. Sharp, G.W. Brindley, B.N. NarahariAchar, Numerical Date for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations, *J. Am. Ceram. Soc.* 49(1966)379-382.
- [90] L.F. Jones, D. Dollimore, T. Nicklin, Comparison of experimental kinetic decomposition date with master date using a linear plot method, *Thermochim.Acta*. 13(1975)240-245.

附录 I 硕士期间完成的论文

- [1] Yongfeng Liu, **Kai Zhong**, Mingxia Gao, Jianhui Wang, Hongge Pan, and Qidong Wang, Hydrogen Storage in $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ (1:1) System, *Chem. Mater.* 20(10) (2008) 3521-3527.
- [2] **Kai Zhong**, Yongfeng Liu, Mingxia Gao, Jianhui Wang, He Miao and Hongge Pan, Electrochemical kinetic performance of V-Ti-based hydrogen storage alloy electrode with different particle sizes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(1)(2008)149-155.
- [3] Jianhui Wang, Hongge Pan, Rui Li, **Kai Zhong** and Mingxia Gao, The effect of particle size on the electrode performance of Ti-V-based hydrogen storage alloys, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(15)(2007)3381-3386.

附录 II 致谢

本文的工作是在高明霞副教授、刘永锋副研究员及潘洪革研究员的悉心指导下完成的，几年来导师们的言传身教使学生受益匪浅。导师们勇于创新的精神、严谨治学的态度值得学生终生学习。在此学生对导师们几年来在学业上的辛勤教诲、在工作和生活上的关心和支持表示由衷的感谢和深深的敬意。

在论文工作期间，作者还得到了陈立新教授、王新华教授、李寿权老师、葛红卫老师、应窕老师、邵晓鸣师傅、黄玉珍师傅等的大力支持与无私帮助，在此表示真挚的感谢。同时，作者还要感谢浙江大学西溪校区分析测试中心、玉泉校区分析测试中心的诸位老师，他们为论文中相关数据的分析测试提供了重要的帮助。

在实验过程中，还得到了苗鹤博士生、林燕博士生、肖学章博士生、蒋磊硕士生、樊杰硕士、刘继强硕士、尹彬锋硕士等学长的指导和帮助以及王建辉博士生、殷月辉博士生、周轶凡博士生、朱丹硕士生、林仁波硕士生、骆昆硕士生、王锋淮硕士生等同学的关心和支持，在此一并表示感谢。

最后，感谢父母的养育之恩及其他亲朋好友的支持和鼓励。

钟 凯

二〇〇八年五月

浙大求是园