

镁-镍/石墨烯复合物的储氢性能

宦清清, 朱云峰, 卫灵君, 李李泉

(南京工业大学, 江苏 南京 210009)

摘要: 分别通过物理法和化学法制备石墨烯载镍催化剂 (Ni/Graphene), 并采用球磨预处理或超声分散的方式与镁粉混匀, 结合氢化燃烧合成和机械球磨复合技术制备镁-镍/石墨烯 (Mg-Ni/Graphene) 复合物储氢材料。采用 X 射线衍射仪、扫描电镜及气体反应控制器研究了材料的相组成、微观形貌和吸放氢性能。比较发现, 添加化学法制备的 Ni/Graphene 并采用球磨预处理的 Mg-Ni/Graphene 复合物具有最佳的吸放氢性能, 复合物的起始放氢温度降低, 放氢速率加快。其在 373 K 温度下, 100 s 内就基本能达到饱和吸氢量 6.21% (质量分数); 553 K, 1800 s 内完全放氢, 且放氢量达到 6.05%。球磨预处理使得 Ni/Graphene 更均匀的与 Mg 接触, 利于发挥 Ni 的催化作用和石墨烯优异的导电导热性。化学法制备的 Ni/Graphene 原位还原出纳米晶 Ni, 有利于形成纳米级 Mg₂NiH₄ 晶粒, 促进复合物储氢性能的改善。

关键词: 石墨烯载镍; 镁基合金; 氢化燃烧合成; 机械球磨; 储氢性能

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0356-05

作为可再生的清洁能源, 氢能的应用将减少人们对化石能源的依赖, 缓解环境污染及气候变暖等问题。氢能的商业化应用面临着一个关键的技术, 即氢的储存^[1], 而利用固态材料储氢可望解决这一难题。镁及镁基储氢合金具有储氢容量高、成本低、密度小及对环境污染小等优点备受人们关注。但是镁基储氢合金吸放氢温度过高、动力学性能差等缺点抑制了它的实际应用^[2-4]。

适当的制备工艺可以产生有利的材料组成和结构, 从而改善镁基储氢合金的储氢性能。机械球磨 (mechanical milling, MM) 在常温下可直接制备微晶、纳米晶和非晶态镁基储氢合金, 使合金产生大量晶格缺陷及新鲜表面, 有利于吸放氢反应的进行^[5-7]。氢化燃烧合成法 (hydriding combustion synthesis, HCS) 是专门针对镁基储氢合金制备而提出来的, 具有省时节能、工艺简单及产物活性高等优点, 可以有效改善镁基储氢合金的储氢性能^[8,9]。此外, 一些添加剂也能明显改善镁基合金的吸放氢性能, 如过渡金属^[10,11], 金属卤化物^[12,13], 碳材料等^[14-16]。其中, 添加碳系材料可起到助磨剂、表面还原剂的作用, 且碳材料本身具有一定的储氢性能, 利于提高镁基储氢合金的吸放氢性能。石墨烯作为一种新近发现的纳米碳材料, 具有比表面积大, 导热系数高达 5300 W/m K, 常温下电子迁移率超

过 15000 cm²/V s 等一系列优点, 被证实复合在复合材料、储氢材料和催化化学等领域极具应用潜力^[17-19]。

石墨烯具有优异的导电导热性能, 且对 H₂ 具有较强的吸附活化能力, 过渡金属 Ni 对其进行修饰, 可望进一步提高其对 H₂ 的吸附活化性能。在镁基合金中同时添加石墨烯和 Ni 来改善储氢性能的相关报道较少。本实验分别通过物理法和化学法制备出石墨烯载镍 (Ni/Graphene), 然后采用球磨预处理或超声分散的方式与镁粉混匀, 再结合 HCS+MM 工艺制备 Mg-Ni/Graphene 复合物。系统研究材料的微观结构和储氢性能, 讨论石墨烯载镍以及混匀方式对复合物吸放氢性能的影响。

1 实验

物理法制备 Ni/Graphene: 将 Ni 粉 (纯度 99%, 粒度 50 nm) 和石墨烯 (纯度 >99.5%, 厚度 5~25 nm) 按照质量比 6:4 装入不锈钢球磨罐内进行机械球磨。采用球料比 20:1、转速为 400 r/min 的条件球磨 1 h 得到 Ni/Graphene。

化学法制备 Ni/Graphene: 将石墨烯放入 140 °C 的浓 HNO₃ 中回流 6 h 后冷却, 用去离子水洗涤至中性, 烘干后得到功能化石墨烯。称取适量的功能化石墨烯加入到硝酸镍 (化学纯) 的乙醇溶液中, 使得样品中 Ni

收稿日期: 2013-01-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51071085, 51171079); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 宦清清, 女, 1987 年生, 硕士生, 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009, 电话: 025-83587242, E-mail: huanqingqing@163.com

和石墨烯的质量比为 6:4；溶液经超声分散 1 h 后在 60 °C 下烘 8 h，将烘干后得到的粉末放入管式炉中，在 400 °C 氩气气氛中煅烧 4 h，然后在 450 °C 氢气气氛中还原 4 h，自然冷却至室温即制备得到 Ni/Graphene。

Mg-Ni/Graphene 复合物的制备：分别称取 10% 物理法和化学法制备的 Ni/Graphene 和 90% 的 Mg 粉(纯度 99.7%、粒度 37 μm)混匀装入不锈钢球磨罐中，在氢气氛下、球料比为 20:1、转速为 400 r/min 的条件下球磨预处理 5 h。为了进一步比较，将 10% 化学法制备的 Ni/Graphene 和 90% 的 Mg 粉加入到丙酮中，采用超声分散的方法使其充分混匀，然后在 53 °C 下、鼓风干燥箱中烘干备用。将上述 3 组混匀粉末不经压制直接放入氢化燃烧合成反应炉中，混合粉末在 1.8 MPa 氢气气氛下，加热到 850 K 保温 1 h，然后自然降温至 613 K 保温 6 h，最后冷却至室温得到 HCS 产物。随后将 HCS 产物装入球磨罐内进行机械球磨，罐内充入 0.12 MPa 的 H₂，在球料比为 30:1、转速为 400 r/min 的条件下球磨 10 h 后得到 HCS+MM 产物。样品编号及制备条件列于表 1。

利用 ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶 K α 射线) 分析材料的晶体结构和物相组成。材料的平均晶粒尺寸通过谢乐公式估算，即 $D\beta\cos\theta=0.89\lambda$ ，其中 D 、 β 、 θ 和 λ 分别代表平均晶粒尺寸，衍射峰半高宽、衍射角和 X 射线的波长。通用 JSM-6360LV 型扫描电镜 (SEM) 分析材料的表面形貌和颗粒大小。采用 AMC 公司生产的气体反应控制器测试材料的吸放氢性能。

2 结果与讨论

2.1 Ni/Graphene 的结构分析

图 1 为物理法和化学法制备的 Ni/Graphene 的 XRD 图谱。由图可知，不同的 Ni/Graphene 样品中都只有 Ni 和 C 两相。由谢乐公式估算出物理法和化学法制备的 Ni/Graphene 中 Ni 的平均晶粒尺寸分别为 43.5 和 24.2 nm。两种方法均制备出了纯度高、晶粒尺寸小的 Ni/Graphene 材料。化学法制备的 Ni/Graphene 中 Ni 的平均晶粒尺寸更小，说明化学法原位还原出更为细小的纳米晶 Ni，这对镁基复合物的结构和储氢性能将起到重要影响。

表 1 样品制备条件

Table 1 Synthesis conditions of the samples

No.	Preparation of Ni/Graphene	Pretreatment method of Mg-Ni/Graphene
S1	Physical method	Ball milling
S2	Chemical method	Ball milling
S3	Chemical method	Ultrasonic dispersion

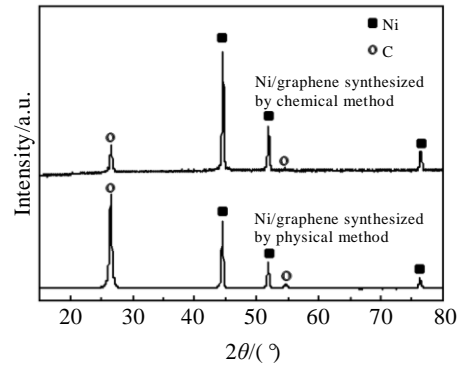


图 1 不同方法制备的 Ni/Graphene 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of graphene supported nickel synthesized by different methods

2.2 Mg-Ni/Graphene 复合物的相结构和微观形貌分析

Mg-Ni/Graphene 复合物经过 HCS 及 HCS+MM 后的 XRD 图谱如图 2 所示。从图中看出，经过 HCS 后的产物，均含有 MgH₂，Mg₂NiH₄，Mg 以及少量的 MgO 相。在 HCS 过程中，Mg 与 Ni 反应先形成了 Mg₂Ni，再与氢反应生成 Mg₂NiH₄；部分 Mg 氢化生成

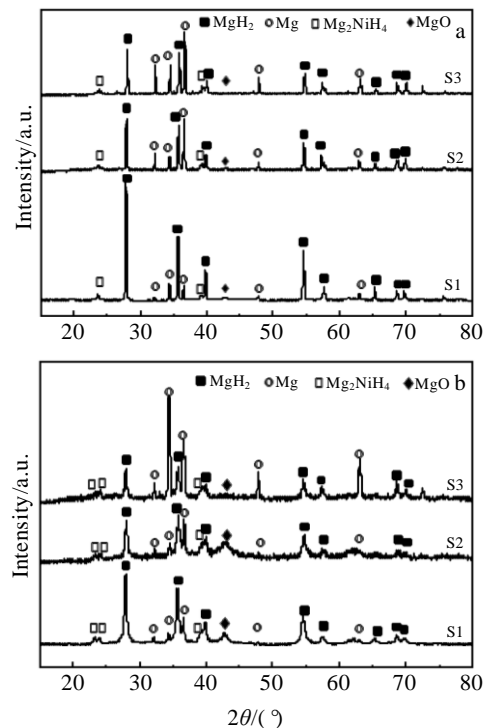


图 2 Mg-Ni/Graphene 复合物经过 HCS 及 HCS+MM 后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Mg-Ni/Graphene composites prepared by HCS (a) and HCS+MM (b)

MgH₂；同时还有未氢化的 Mg 存在；MgO 相可能是样品在取样以及测样过程中与空气接触被氧化所致。HCS 产物经过 10 h 球磨后得到的 HCS+MM 产物中并没有新相出现，但图谱中的衍射峰发生明显宽化，且强度减弱，说明在球磨过程中合金颗粒不断细化，晶粒尺寸变小。由谢乐公式估算出 3 组样品的 HCS+MM 产物中 MgH₂ 的平均晶粒尺寸分别为 38.1, 32.7 和 41.7 nm。可见，HCS+MM 产物中含有纳米晶结构，添加化学法制备的 Ni/Graphene 结合球磨预处理最有利于 MgH₂ 晶粒的纳米化，这对产物的吸放氢性能将起到改善作用。

图 3 为 HCS+MM 法制备的 Mg-Ni/Graphene 复合物的 SEM 照片。可以看出，HCS+MM 产物的颗粒尺寸较小，大部分颗粒的粒径小于 2 μm，这归因于 HCS 产物的脆性和球磨的作用。采用球磨预处理的样品 S1、S2 的平均颗粒尺寸要比采用超声分散的样品 S3 的小，说明球磨预处理比超声分散更利于颗粒细化。而样品 S2 颗粒尺寸又比 S1 更为细小，表明添加化学法制备的 Ni/Grapheme 更能促进复合物颗粒的细化。

2.3 Mg-Ni/Graphene 复合物的储氢性能

2.3.1 吸氢性能

将 HCS+MM 制备的 Mg-Ni/Graphene 复合物在 603 K 下脱氢完全后，无需活化直接进行吸放氢动力学性能测试。不同样品在 3 MPa 氢压，373 和 473 K 条件下的吸氢动力学曲线如图 4 所示。在 373 K 下，样品 S1 和 S2 有较好的吸氢动力学性能，100 s 内就能基本达到饱和和吸氢量。其中样品 S2 的吸氢量最大，达

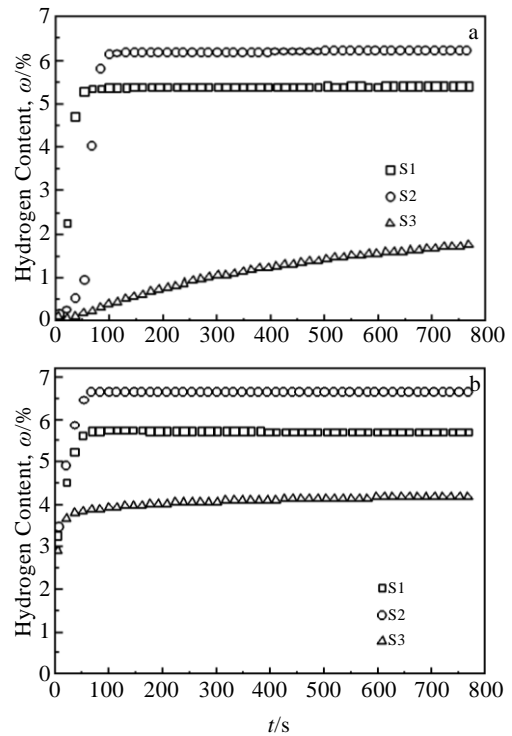


图 4 Mg-Ni/Graphene 复合物在 373 和 473 K 温度下的吸氢动力学曲线

Fig.4 Hydriding curves of Mg-Ni/Graphene composites measured at 373 K (a) and 473 K (b)

到 6.21%。而样品 S3 在相同条件下 800 s 内吸氢量只有 1.74%。当温度升高至 473 K 时，3 组样品都能很快达到饱和和吸氢量，吸氢性能提高。其中吸氢性能最好的还是样品 S2，最大吸氢量可达 6.64 %。

上述结果表明，采用球磨预处理的样品吸氢性能明显优于超声分散的样品。这是因为球磨预处理能产生更多的晶格缺陷并细化晶粒，有利于提高氢在材料表面的吸附分解能力、合金内部的扩散速率以及氢化物的形核能力。球磨预处理利于 HCS 过程中镁的氢化，这与图 2 中样品的 XRD 图谱中 Mg 氢化程度的结果是一致的。球磨预处理还能使片层状石墨烯断裂，利于 Mg、Ni、石墨烯之间的接触，充分发挥 Ni 和石墨烯的催化作用。Ni 对氢气分子的解离有着较好的促进作用，有助于氢气分子解离为氢原子，利于氢快速渗入颗粒表面，促进 MgH₂ 的形成^[20]。石墨烯本身就具有一定的吸放氢性能，且储氢过程是个需要传热及电子交互的过程，石墨烯优异的导电导热性能对镁基合金的吸放氢性能起到很好的促进作用。此外，石墨烯独特的纳米片层结构和高比表面积也对吸放氢有利。这跟文献报道的碳材料与氢原子合适的交互作用以及碳材料的形貌特征对镁基合金储氢性能有很大影

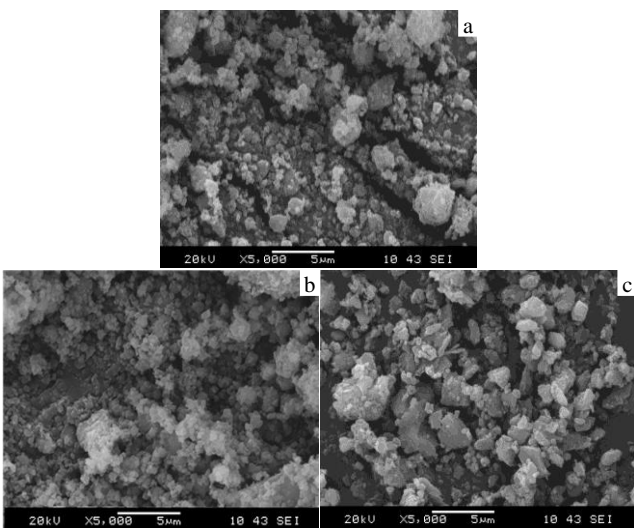


图 3 HCS+MM 制备的 Mg-Ni/Graphene 复合物的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of Mg-Ni/Graphene composites prepared by HCS+MM: (a) S1, (b) S2, and (c) S3

响的结论一致^[21]。

样品 S2 的性能明显优于另外两组样品, 一是因为样品 S2 的平均颗粒尺寸和 MgH_2 平均晶粒尺寸较小, 比表面积大, 氢的扩散通道多和扩散路径短, 利于吸氢性能的改善; 二是因为 Ni/Graphene 与 Mg 球磨预处理后进行 HCS+MM 合成更好的发挥了镍和石墨烯的协同催化作用。

2.3.2 放氢性能

将 HCS+MM 制备的样品进行脱氢处理, 根据记录的氢压值和温度测出样品放氢量与温度的关系, 如图 5 所示。从图中可以看出, 样品 S2 的起始放氢温度最低, 约 470 K, 而样品 S1 和 S3 的起始放氢温度为 485 K。可见, 添加化学法制备的 Ni/Graphene 并采用球磨预处理混料利于降低复合物的起始放氢温度, 加快放氢速率。

Mg-Ni/Graphene 复合物在 523 和 553 K 温度、0.005 MPa 初始氢压、1800 s 内的放氢动力学曲线如图 6 所示。不同样品在 523 K 温度下放氢都较缓慢, 样品的放氢性能随温度的升高而提高。当温度升高至 553 K 时, 样品的脱氢量明显增加, 样品 S1、S2 在 1800 s 内能完全放氢, 放氢量分别达到 4.76% 和 6.05%。

在各温度下, 样品 S2 的放氢性能最优。这是由于样品 S2 中 Ni 的晶粒尺寸较小, 从根本上限制了 HCS 过程中形成的 Mg_2NiH_4 晶粒的长大, 形成纳米级 Mg_2NiH_4 晶粒, 利于其放氢。而 Mg_2NiH_4 具有较高的放氢平台压力和较好的放氢动力学性能, 其率先放氢产生收缩应变, 对与之相邻的 MgH_2 产生拉应力, 有助于 MgH_2 的放氢反应^[22]; 另一方面, 球磨预处理使得 Ni/Graphene 更好的与 Mg 接触, 石墨烯均匀的分布更利于发挥其优异的导热作用, 改善样品的放氢性能。

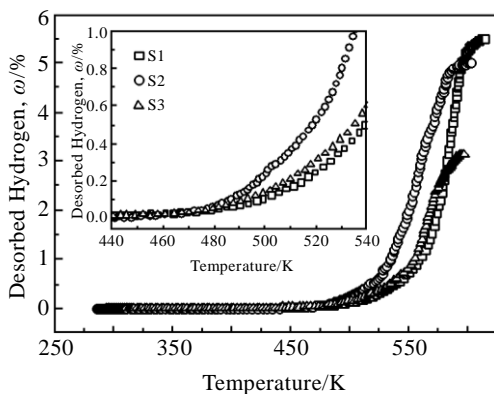


图 5 Mg-Ni/Graphene 复合物放氢量与温度的关系

Fig.5 Amount of hydrogen desorbed as a function of temperature for Mg-Ni/Graphene composites

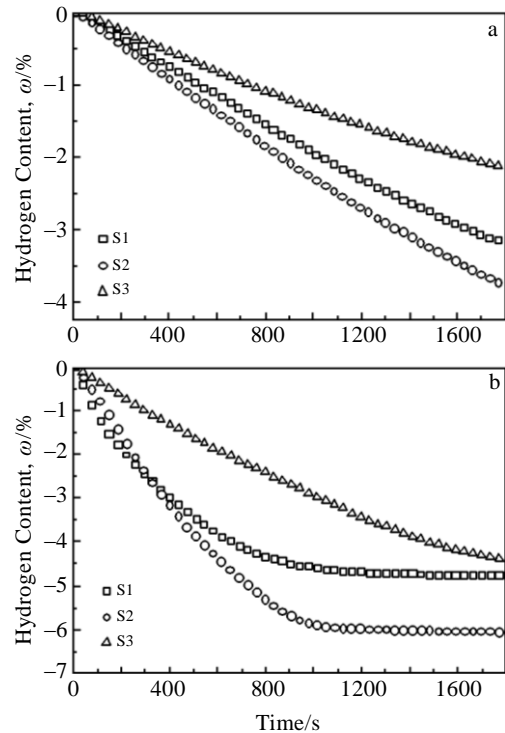


图 6 Mg-Ni/Graphene 复合物在 523 和 553 K 的放氢动力学曲线

Fig.6 Dehydrodring curves of Mg-Ni/Graphene composites measured at 523 K (a) and 553 K (b)

3 结 论

1) 采用物理法和化学法制备的 Ni/Graphene 样品中 Ni 的平均晶粒尺寸分别为 43.5 和 24.2 nm。化学法制备的 Ni/Graphene 中 Ni 的晶粒尺寸小, 说明化学法原位还原出更小的纳米晶 Ni。

2) 添加化学法制备的 Ni/Graphene 并采用球磨预处理的 Mg-Ni/Graphene 复合物具有最佳的吸放氢性能: 复合物的起始放氢温度降低, 放氢速率加快; 在 373 K, 100 s 内基本达到饱和吸氢量 6.21%。在 553 K, 1800 s 内能完全放氢, 放氢量达到 6.05%。

3) 球磨预处理使得 Ni/Graphene 更均匀的与 Mg 接触, 充分发挥 Ni 的催化作用和石墨烯优异的导电导热性, 有助于氢快速渗入/渗出颗粒表面。化学法制备的 Ni/Graphene 原位还原出了纳米晶 Ni, 利于形成纳米级 Mg_2NiH_4 晶粒, 晶粒细化使复合物内部晶界增多, 有利于氢的扩散, 改善复合物的储氢性能。

参考文献 References

- [1] Schlapbach L, Züttel A. *Nature*[J], 2001, 414: 353
- [2] Pighin S A, Capurso G, LoRusso S *et al.* *J Alloy Compd*[J],

- 2012, 530: 111
- [3] Ranjbar A, Aminorroaya S, Guo Z P *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 127: 405
- [4] Liu Zhibing(刘志兵), Zhu Yunfeng(朱云峰), Li Liquan(李李泉). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1653
- [5] Gennari F C, Esquivel M R. *J Alloy Compd*[J], 2008, 459: 425
- [6] Fermin C, Dmytro K, Michel L. *Phys Chem Chem Phys*[J], 2012, 14, 1200
- [7] Huang Hongxia(黄红霞), Huang Kelong(黄可龙), Liu Suqin(刘素琴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2010, 39(4): 702
- [8] Li L Q, Akiyama T, Yagi J. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2001, 26: 1035
- [9] Liu D M, Zhu Y F, Li L Q. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 2417
- [10] Hanada N, Ichikawa T, Fujii H. *J Phys Chem B*[J], 2005, 109(15): 7188
- [11] Gasan H, Celik O N, Aydinbeyli N *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2012, 37: 1912
- [12] Ma L P, Kang X D, Dai H B *et al. Acta Mater*[J], 2009, 57: 2250
- [13] Cai Hao(蔡浩), Gu Hao(顾昊), Zhu Yunfeng(朱云峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(1): 50
- [14] Lillo-Rodenas M A, Guo Z X, Aguey-Zinsou K F *et al. Carbon*[J], 2008, 46(1): 126
- [15] Aminorroaya S, Liu H K, Cho Y. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2010, 35: 4144
- [16] Adelhelm P, Jongh P. *J Mater Chem*[J], 2011, 21: 2417
- [17] Sun Y Q, Wu Q, Shi G Q. *Energy Environ Sci*[J], 2011, 4: 1113
- [18] Kamat P V. *J Phys Chem Lett*[J], 2011, 2: 242
- [19] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al. Nature*[J], 2004, 306: 666
- [20] Kandavel M, Ramaprabhu S. *J Alloy Compd*[J], 2007, 438: 285
- [21] Wu C Z, Wang P, Yao X *et al. J Alloy Compd*[J], 2006, 420: 278
- [22] Yao X D, Wu C Z, Du A J. *J Am Chem Soc*[J], 2007, 129(50): 15 650

Hydrogen Storage Properties of Mg-Ni/Graphene Composites

Huan Qingqing, Zhu Yunfeng, Wei Lingjun, Li Liquan
(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Graphene supported nickel catalysts (Ni/Graphene) were synthesized by physical method and chemical method, respectively. The as prepared Ni/Graphene was further mixed with Mg by ball milling pretreatment or ultrasonic dispersion. Then the well mixed powders were used to prepare Mg-Ni/Graphene composites by the combined process of hydriding combustion synthesis and mechanical milling (HCS+MM). The phase compositions, surface morphologies and hydriding/dehydriding properties of the samples were examined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and gas reaction controller (GRC). Results show that the Mg-Ni/Graphene composite which mixed Ni/Graphene synthesized by chemical method and Mg through ball milling pretreatment exhibits the best hydriding/dehydriding properties. It has the lowest onset hydrogen desorption temperature and faster dehydrogenation rate. About 6.21 % hydrogen can be absorbed within 100 s at 373 K, and 6.05 % hydrogen can be desorbed within 1800 s at 553 K. Ball milling pretreatment makes Ni/Graphene and Mg contact homogeneous, thus the excellent thermal and electrical conductivity of Graphene and the catalytic effect of Ni are enhanced. In addition, nano-crystalline Ni with smaller grain size synthesized by chemical method is helpful to the formation of nanosized Mg₂NiH₄ grains, leading to the improvement in hydrogen storage properties of the composite.

Key words: Graphene supported nickel; Mg-based alloy; hydriding combustion synthesis; mechanical milling; hydrogen storage properties

Correspondent author: Zhu Yunfeng, Professor, College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, P. R. China, E-mail: yfzhu@njut.edu.cn