

Graphene 与 Ni 单独/复合掺杂对 MgH₂ 释氢性能的影响及机理

孙立芹¹, 张 健^{1,2,3}, 周益春¹

(1. 湘潭大学 低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411105)

(2. 长沙理工大学 能源高效清洁利用湖南省高校重点实验室, 湖南 长沙 410114)

(3. 长沙理工大学 工程车辆轻量化与可靠性湖南省高校重点实验室, 湖南 长沙 410114)

摘 要: 采用高能球磨技术制备了 MgH₂、MgH₂-Graphene、MgH₂-Ni、MgH₂-Graphene-Ni 几种不同储氢体系, 采用 XRD、SEM、DSC 等检测手段表征了不同体系的物相组成、微观形貌及释氢性能, 系统研究了 Graphene 与 Ni 单独、复合掺杂对 MgH₂ 释氢性能的影响及机理。结果表明: Graphene 单独掺杂致使 MgH₂ 体系初始释氢温度降低了近 33 °C, 其原因在于球磨过程中 Graphene 对 MgH₂ 颗粒起到结构限域作用, 使其颗粒细化且尺寸均匀。Ni 单独掺杂致使 MgH₂ 体系初始释氢温度大幅度降低, 降低了 136 °C, 其原因在于部分 Ni 原子固溶进 MgH₂ 基体, 导致其晶格变形、结构稳定性降低。而 Graphene 与 Ni 复合掺杂时, 其掺杂顺序对 MgH₂ 体系释氢性能具有显著影响: 当 Graphene 与 Ni 同时掺杂时, 由于 Graphene 对 MgH₂ 颗粒的包覆缓冲作用, 致使 Ni 原子难以固溶进 MgH₂ 基体, 体系初始释氢温度并未降低; 而先掺杂 Ni、后掺杂 Graphene 时, 则很好地实现了 Ni 原子固溶与 Graphene 结构限域的双重效应, 使得 MgH₂ 体系的初始释氢温度进一步降低, 降低了 175 °C。

关键词: MgH₂; Graphene; Ni; 掺杂; 释氢性能

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3207-06

对于车载储氢系统而言, 开发安全、高效、经济的氢储存技术至关重要。然而遗憾的是, 至今所开发的储氢体系尚未满足其在储氢量、操作温度、安全性以及成本等综合方面的要求^[1]。以金属镁为介质的储氢材料因其具有储氢量大(7.6%, 质量分数)、质量轻、成本低等优点, 而备受国内外研究者的广泛关注。然而, 镁基氢化物(MgH₂)本身较高的热力学稳定性以及缓慢的吸、释氢速率成为其实际应用的主要瓶颈^[2-5]。

为改善 MgH₂ 氢化物的释氢性能, 人们开展了大量的实验与理论研究工作, 其中采用纳米结构调制^[6,7]、催化剂掺杂^[8-10]、合金化^[11,12]等方法可不同程度地改善 MgH₂ 的释氢热、动力学。El-Eskandarany^[6]等在 5×10⁶ Pa 氢压下球磨 Mg 颗粒发现随着球磨时间的不同纳米晶 β-γ-β-MgH₂ 循环转变; 球磨 200 h 所得的体系, 在 1×10⁶ 氢压下, 250 °C 时 3140 s 内即可再吸氢 7%, 0 MPa 氢压下, 250 °C 时 35207 s 内即可再吸氢 7%, 且在 300 °C 下完成吸释氢循环 600 次, 储氢容量高达 7.54%。Da Concei ção^[8]等先球磨 MgH₂ 粉末 24 h 后再分别添加 5%

的 V、VCl₃ 和 VC 作为催化剂混合球磨 20 min 后发现, VCl₃ 能显著提高 MgH₂ 的吸氢动力学, 即 350 °C 时 7.5 min 内即可再吸氢 6%。Jin^[9]与 Zhou^[10]等分别从实验与理论计算角度考查了过渡金属氟化物 NiF₂ 对 MgH₂ 释氢性能的影响, 发现 2 种物质混合反应生成稳定性较低的 Mg₂NiH₄ 氢化物, 进而提高了体系的释氢性能。Yu^[11]等将 Fe、Co、Ni、Cu、Zn 几种金属纳米颗粒以 10% 的比例添加到 MgH₂ 粉末中球磨 4 h 后发现, 几种金属颗粒很好的分散到 MgH₂ 晶格中去而未形成新的物相, 添加 Ni、Fe、Co 的 MgH₂ 样品呈现出稳定且催化性能增强的特性, 其中, MgH₂-10% Ni 的释氢活化能和释氢温度最低, 而 Zn 和 Cu 纳米颗粒则是在吸氢过程中起到阻碍的作用。

近年来, 纳米碳材料因具有较大的比表面积、成本低、热稳定性好等优点而被用作添加剂, 对 MgH₂ 体系改性取得一定效果。如 Shang^[13]等将 MgH₂-10% Graphite 混合物球磨 8 h 后发现, 其在 250 °C、30 min 内即可再吸氢 5%, 究其原因是 Graphite 晶体和解离

收稿日期: 2015-12-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51401036); 中国博士后基金资助项目 (2013M531790); 湖南省自然科学基金资助项目 (14JJ3086); 湖南省教育厅优秀青年基金资助项目 (12B001); 能源高效清洁利用湖南省高校重点实验室开放基金项目 (2013NG006)

作者简介: 孙立芹, 女, 1989 年生, 硕士, 湘潭大学材料科学与工程学院, 低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411105, 电话: 0732-8293586, E-mail: 18390219009@163.com

的 H_2 分子在 MgH_2 或 Mg 表面的相互作用。另外, Graphite 也可抑制 Mg 颗粒表面氧化层的形成。Bhatnagar^[14]等发现,向 MgH_2 - $NaAlH_4$ 体系中添加 2% GNS/SWCNT,可减少该体系在吸、释氢循环过程中储氢容量的损失。

虽然研究者已采用催化掺杂来提高镁基储氢体系吸、释氢性能,但是,关于碳材料与过渡金属复合掺杂对镁基储氢材料释氢性能的影响及机理研究却鲜有报道。基于此,本研究选取石墨烯(Graphene)这一碳材料和过渡金属 Ni 作为掺杂剂,系统研究了两者单独与复合掺杂对 MgH_2 释氢性能的影响及机理,期望为镁基储氢材料释氢性能的有效改善提供依据。

1 实验

采用高能球磨技术对储氢材料进行制备。将 MgH_2 粉末(纯度 98%, 粒度约 $74 \mu m$)、石墨烯粉末(纯度 99%, 粒度约 $74 \mu m$)以及 Ni 粉末(纯度 99%, 粒度约 $74 \mu m$)作为实验原材料,分别按 MgH_2 、 MgH_2 -10% Ni、 MgH_2 -10% Graphene、 MgH_2 -10% Graphene-10% Ni 的比例配成几组不同样品,将配好的样品依次在 XM-4 型行星式球磨机中球磨,球磨罐和磨球均为不锈钢材质,球料比为 30:1,球磨转速为 300 r/min,每组样品均球磨 6 h。为避免球磨过程中样品及球磨罐温升过高,每组样品每球磨 55 min 后便停机 5 min。所得样品分别采用 X 射线衍射仪(Rigaku D/Max 2500)、扫描电子显微镜(MIRA3 LMU MI2501373CN)以及 DSC-TG 综合热分析仪(NETZSCH STA 449C)进行物相分析、形貌观察及释氢性能测试。

2 结果与分析

2.1 Graphene 单独掺杂

图 1 为纯 MgH_2 与 MgH_2 -Graphene 2 种样品球磨后的 SEM 照片。从图 1a、1b 可见,球磨后纯 MgH_2

体系的颗粒尺寸为 $0.5\sim 3 \mu m$,相对未球磨样品而言,其颗粒明显细化,但其团聚现象较为严重;而掺杂 Graphene 后(见图 1c、1d), MgH_2 颗粒尺寸相对均匀,主要集中在 $0.5\sim 2 \mu m$ 之间,且在其球磨产物中可观察到呈片状的 Graphene 混合于 MgH_2 颗粒之间,抑制了 MgH_2 颗粒的团聚,起到了结构限域作用。

图 2a、2b 分别为纯 MgH_2 与 MgH_2 -Graphene 球磨产物的 XRD 图谱。由图 2a 可见,纯 MgH_2 体系主要由 β - MgH_2 相与少量的 Mg 相组成,且在球磨过程中,其晶粒得到细化,2 种相的衍射峰显著降低且宽化。而掺杂 Graphene 后(见图 2b), MgH_2 与 Graphene 间未发生反应而形成新相,Graphene、 β - MgH_2 以及少量 Mg 三者间呈现简单的物理混合;此外,相对于纯 MgH_2 体系而言,Graphene 的掺杂使得 β - MgH_2 与 Mg 相的衍射峰强度明显增加,且衍射峰变得窄而尖锐,这表明 Graphene 掺杂并未起到细化 MgH_2 晶粒的效果,其原因在于球磨过程中 Graphene 附着于 MgH_2 基体,减少了钢球对 MgH_2 晶粒的冲击,进而导致其晶粒相对粗大。

图 3 给出了上述 2 种体系的 DSC 曲线。可发现纯 MgH_2 体系存在 2 个吸热峰,其对应温度分别为 429.56 和 $450.44 \text{ } ^\circ\text{C}$,这 2 个吸热峰可能源于其球磨产物颗粒尺寸不均匀所致^[15]。而掺杂 Graphene 后,体系则仅有 1 个吸热峰,这可能源于 Graphene 对 MgH_2 颗粒的结构限域而使其尺寸均匀细化所致^[16]。此外,对比这种体系的初始释氢温度可发现,由于 Graphene 对 MgH_2 颗粒的结构限域,使得 MgH_2 释氢温度较未掺杂 Graphene 体系降低了近 $33 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

2.2 Ni 单独掺杂

图 4 为 Ni 单独掺杂 MgH_2 体系球磨后的 SEM 照片。相对于纯 MgH_2 体系而言(见图 1a、1b),Ni 掺杂同样使 MgH_2 颗粒细化且尺寸均匀,并且颗粒团聚现象也明显减弱。

进一步观察该体系的 XRD 图谱(见图 5),可发现

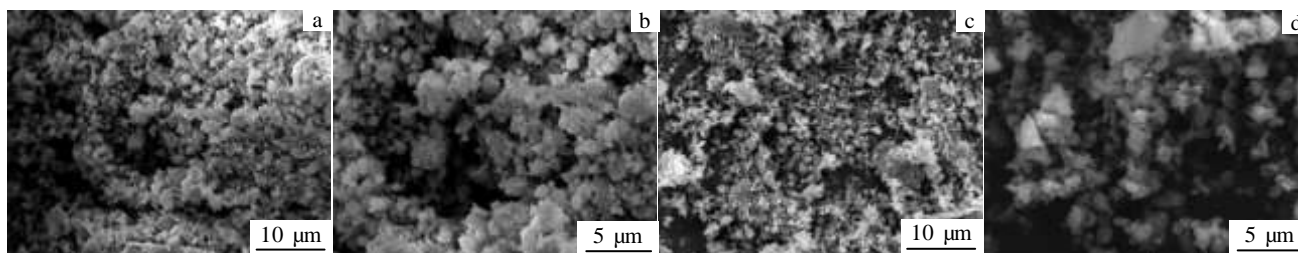


图 1 纯 MgH_2 和 MgH_2 -Graphene 的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of pure MgH_2 (a, b) and MgH_2 -Graphene (c, d)

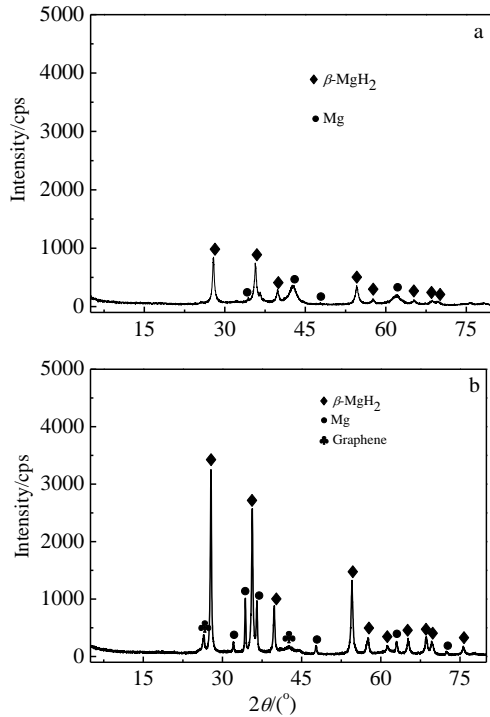


图 2 纯 MgH₂ 与 MgH₂-Graphene 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of pure MgH₂ (a) and MgH₂-Graphene (b)

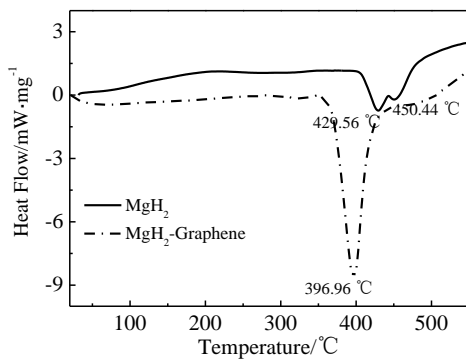


图 3 纯 MgH₂, MgH₂-Graphene 的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of pure MgH₂ and MgH₂-Graphene

Ni 掺杂使得 β -MgH₂ 与 Mg 相的衍射峰相对于纯 MgH₂ 体系进一步降低且宽化。由此表明, Ni 元素掺杂不仅有助于细化 MgH₂ 颗粒, 且对其晶粒细化也具有一定效果。值得注意的是, 在 Ni 掺杂 MgH₂ 球磨产物中并未发现新相(如 Mg₂NiH₄)的形成。为探索球磨过程中是否有 Ni 原子固溶进 MgH₂ 晶格, 进一步采用 Rietveld 精修法对纯 MgH₂ 与 MgH₂-Ni 掺杂体系中 β -MgH₂ 相的晶格常数进行计算, 其结果列于表 1。可见, MgH₂-Ni 掺杂体系中 β -MgH₂ 相的晶格常数(a , c) 相对于纯 MgH₂ 体系均增大。对于掺杂体系而言, 其

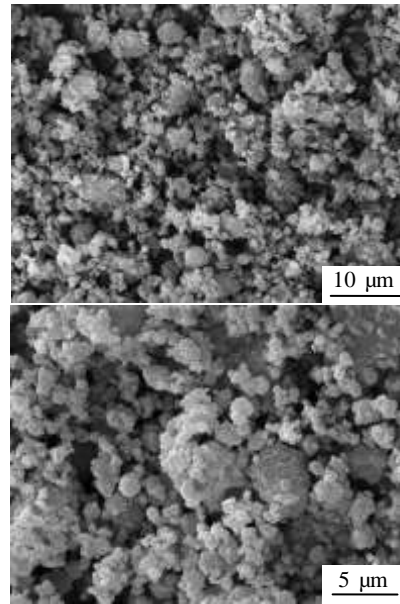


图 4 MgH₂-Ni 体系的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of MgH₂-Ni system

主体相晶格常数的变化通常意味着外来原子实现了固溶掺杂^[17,18]。如 Zou^[17]等曾采用电弧等离子法制备了 Mg-RE(RE=Nd, Gd, Er)纳米复合体系, 他们通过比较稀土元素 RE 掺杂前后 Mg 基体晶格常数的变化, 进而推断部分稀土元素实现了固溶掺杂。基于本实验结果, 可推断部分 Ni 原子固溶进 MgH₂ 基体进而导致其晶格变形, 由于 Ni 与 Mg 离子半径较为相近, Ni 主要以取代 Mg 的方式固溶掺杂, 且 Ni 的离子半径大于 Mg, 掺杂后的 MgH₂ 晶胞发生膨胀。

图 6 给出了纯 MgH₂ 与 Ni 掺杂 MgH₂ 2 种体系的 DSC 曲线。可以看出, 较纯 MgH₂ 体系而言, 掺杂 Ni 体系仍存在 2 个吸热峰, 其对应温度分别为 293.72 和 446.34 °C, 但 2 个温度均明显降低, 尤其是初始释氢

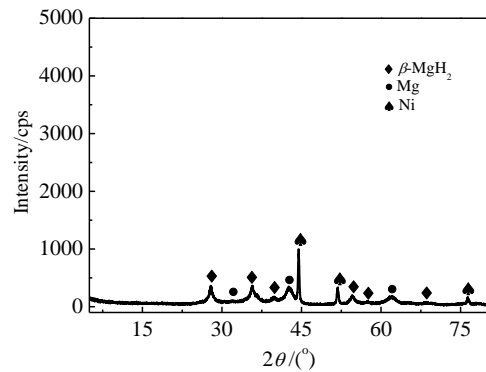


图 5 MgH₂-Ni 的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of MgH₂-Ni

表 1 利用 Rietveld 精修法计算所得 MgH₂ 与 MgH₂-Ni 球磨体系中 β-MgH₂ 相的晶格常数

Table 1 Lattice constants of β-MgH₂ phase of MgH₂ and MgH₂-Ni systems calculated by Rietveld refinement method

Systems	a/nm	c/nm
MgH ₂	0.45081	0.30153
MgH ₂ -Ni	0.45174	0.30217

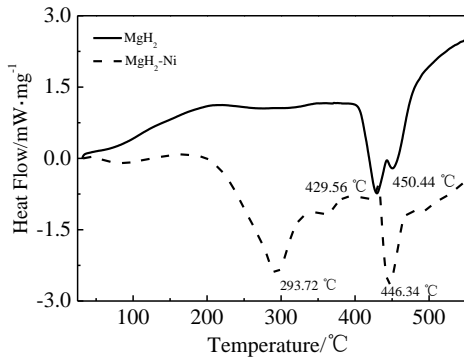


图 6 纯 MgH₂, MgH₂-Ni 的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of pure MgH₂ and MgH₂-Ni

温度降低了近 136 °C, 这可能是上述 Ni 原子固溶进 MgH₂ 晶格进而导致其结构稳定性降低的结果^[11]。

2.3 Graphene 与 Ni 复合掺杂

上述研究发现, Graphene 与 Ni 单独掺杂均对 MgH₂ 释氢性能表现出一定的改善效果, Graphene 掺杂对 MgH₂ 颗粒起到结构限域作用, 而 Ni 则起到固溶掺杂导致 MgH₂ 晶格变形、结构稳定性降低的作用。基于此, 进一步考查 Graphene 与 Ni 复合掺杂对 MgH₂ 释氢性能的影响。

将 Graphene 与 Ni 同时掺杂于 MgH₂, 其球磨后的 SEM 照片如图 7 所示, Graphene 与 Ni 同时掺杂与两者单独掺杂相比较, 其球磨产物的颗粒并未进一步细化; 而从图 8 的 XRD 图谱可见, Graphene 与 Ni 同时掺杂, 虽 β-MgH₂ 相衍射峰强度较单独掺杂 Graphene 时有所降低, 但相对于单独掺杂 Ni 时, 则仍表现出较强的衍射峰。这可能源于 Graphene 的包覆缓冲作用^[19]抑制了 Ni 粉在球磨过程中对 MgH₂ 颗粒及晶粒的细化效果。

图 9 给出了纯 MgH₂ 与 Graphene、Ni 同时掺杂 MgH₂ 2 种体系的 DSC 曲线。发现 Graphene 与 Ni 同时掺杂较纯 MgH₂ 体系而言, 其初始释氢温度并未降低, 反而增高了 15 °C, 这很有可能源于上述提到的 Graphene 的包覆缓冲作用不仅抑制了 MgH₂ 在球磨过程中免受破坏, 还阻止了 Ni 元素固溶于 MgH₂ 晶格中, 达不到降低其结构稳定性的效果。

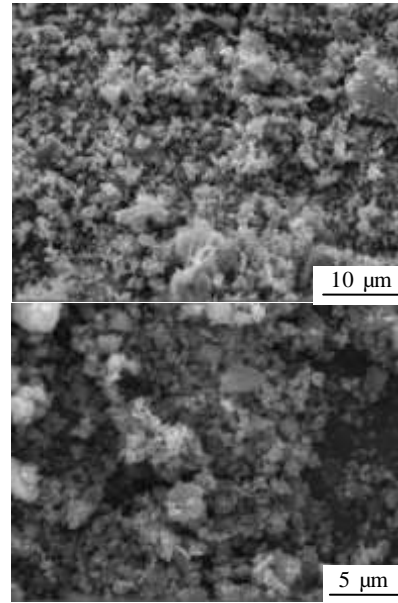


图 7 Graphene 与 Ni 同时掺杂的 MgH₂ SEM 照片

Fig.7 SEM images of Graphene and Ni multi-doped MgH₂

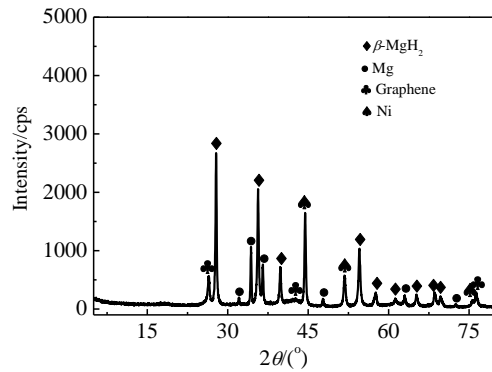


图 8 Graphene 与 Ni 同时掺杂的 MgH₂ XRD 图谱

Fig.8 XRD pattern of Graphene and Ni multi-doped MgH₂

基于上述结果, 试图通过调整 Graphene 与 Ni 的掺杂顺序来改善效果, 即先掺杂 Ni 粉球磨 4 h, 然后在此基础上添加 Graphene 再球磨 2 h。结果表明, 该方案下球磨产物的颗粒尺寸较 Graphene 与 Ni 同时掺杂时有所细化(见图 10), 并且从其 XRD 图谱可见(见图 11), 其产物中 β-MgH₂ 相的衍射峰强度较同时掺杂也明显减弱, 这表明 Ni 的先行掺杂首先实现了对 MgH₂ 颗粒、晶粒的细化以及固溶掺杂, 后续 Graphene 的掺杂则进一步实现了对球磨颗粒的结构限域, 使其尺寸更为均匀。

由该体系的 DSC 曲线(见图 12)可见, 球磨产物出现了几个温度较低的吸热峰, 其温度分别为 254.34、296.06 与 396.06 °C, 这表明有更多的 MgH₂ 可以在较低温度下实现氢的释放, 并且该体系的初始释氢温度

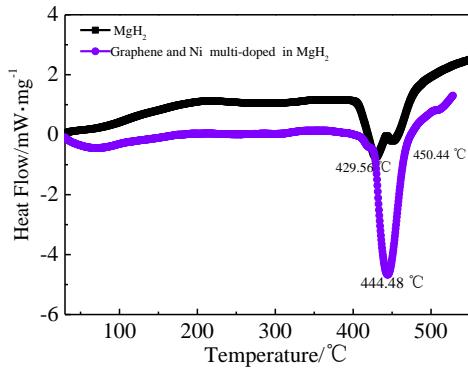


图 9 纯 MgH₂, Graphene 与 Ni 同时掺杂的 MgH₂ DSC 曲线
Fig.9 DSC curves of pure MgH₂, Graphene and Ni multi-doped MgH₂

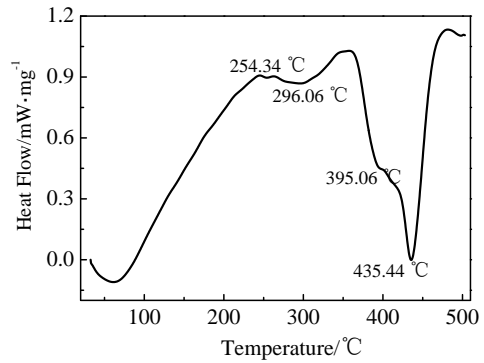


图 12 先掺杂 Ni 后掺杂 Graphene 的 MgH₂ DSC 曲线
Fig.12 DSC curve of MgH₂ with Ni-doping followed by Graphene-doping

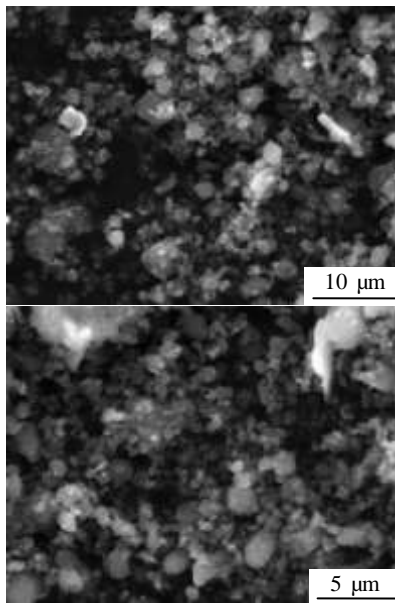


图 10 先掺杂 Ni 后掺杂 Graphene 的 MgH₂ SEM 照片
Fig.10 SEM images of MgH₂ with Ni doping followed by Graphene-doping

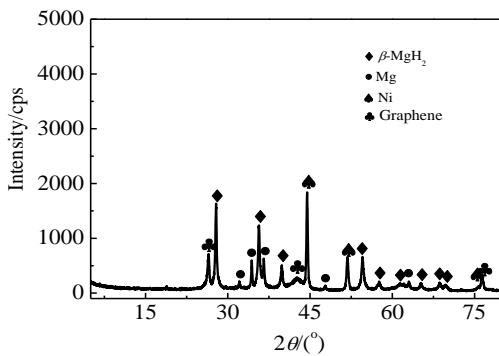


图 11 先掺杂 Ni 后掺杂 Graphene 的 MgH₂ XRD 图谱
Fig.11 XRD pattern of MgH₂ with Ni doping followed by Graphene-doping

较 MgH₂-Ni 体系降低了近 43 °C, 而相对于纯 MgH₂ 体系则降低了近 175 °C, 很好地实现了石墨烯结构限域与 Ni 固溶掺杂的双重效应。

3 结 论

- 1) Graphene 的单独掺杂, 对 MgH₂ 颗粒起到结构限域作用, 使其颗粒细化且尺寸均匀, 进而使 MgH₂ 体系初始释氢温度相对于纯 MgH₂ 降低了 33 °C。
- 2) Ni 单独掺杂, 通过固溶的方式致使 MgH₂ 的晶格变形、结构稳定性降低, 进而使体系初始释氢温度大幅度降低, 相对于纯 MgH₂ 降低了 136 °C。
- 3) Graphene 与 Ni 的复合掺杂, 由于 Graphene 对 MgH₂ 颗粒的包覆缓冲作用, 其掺杂顺序对 MgH₂ 体系释氢性能具有显著影响: 当 Graphene 与 Ni 同时掺杂时, 体系初始释氢温度并未降低; 而先掺杂 Ni、后掺杂 Graphene 时, 则使得 MgH₂ 体系的初始释氢温度较单独掺杂体系进一步降低, 相对于纯 MgH₂ 体系而言, 其初始释氢温度降低了 175 °C。

参考文献 References

[1] Schlapbach L, Zuttel A. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 353
 [2] Cheng F Y, Tao Z L, Liang J et al. *Chemistry Communication* [J], 2012, 48(59): 7334
 [3] Liu G, Wang Y, Qiu F et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(42): 22 542
 [4] Aguey-Zinsou K F, Ares-Fernandez J R. *Energy Environment Science*[J], 2010, 3(5): 526
 [5] An C, Liu G, Li L et al. *Nanoscale*[J], 2014, 6: 3223
 [6] El-Eskandarany M S, Shaban E, Al-Halaili B. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(24): 12 727

- [7] Sun Haiquan(孙海权), Zou Jianxin(邹建新), Zeng Xiaoqin(曾小勤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1819
- [8] Da Conceição M O T, Brum M C, Dos Santos D S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 586(S1): 101
- [9] Jin S A, Shim J H, Cho Y W *et al. Journal of Power Sources*[J], 2007, 172(2): 859
- [10] Zhou Dianwu(周惦武), Liu Jinshui(刘金水), Xu Shaohua(徐少华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(6): 969
- [11] Yu H, Bennici S, Auroux A. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(22): 11 633
- [12] Li Qian(李 谦), Jiang Lijun(蒋利军), Lu Xionggang(鲁雄刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(12): 1859
- [13] Shang C X, Guo Z X. *Journal of Power Sources*[J], 2004, 129(1): 73
- [14] Bhatnagar A, Pandey S K, Dixit V *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(26): 14 240
- [15] Liu G, Wang Y J, Jiao L F *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(8): 3822
- [16] Zou Yongjin(邹勇进), Xiang Cuili(向翠丽), Qiu Shujun(邱树君) *et al. Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2013, 25(1): 115
- [17] Zou J X, Zeng X Q, Ying Y J *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(5): 2337
- [18] Peng Q M, Dong H W, Wu Y M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 456(1-2): 395
- [19] Li Jian(李 健), Guan Yibiao(官亦标), Fu Kai(傅 凯) *et al. Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2014, 26(7): 1235

Effect and Mechanism of Separate Doping of Graphene and Ni and Their Co-doping on Dehydrogenation Properties of MgH₂

Sun Liqin¹, Zhang Jian^{1,2,3}, Zhou Yichun¹

(1. Key Laboratory of Low Dimensional Materials and Application Technology of Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(2. Key Laboratory of Efficient and Clean Energy Utilization, Education Department of Hunan Province, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

(3. Key Laboratory of Lightweight and Reliability Technology for Engineering Vehicle, Education Department of Hunan Province, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: Several different hydrogen storage systems including MgH₂, MgH₂-Graphene, MgH₂-Ni and MgH₂-Graphene-Ni were synthesized by a high energy ball milling technique. The phase compositions, microstructures and dehydrogenation properties of different systems were characterized by the testing methods such as X-ray diffraction, scanning electron microscope and differential scanning calorimeter. The effect of separate doping and co-doping of Graphene and Ni on dehydrogenation properties of MgH₂ and the mechanism were also studied. Results show that the initial dehydrogenation temperature of Graphene-doped MgH₂ decreases by about 33 °C; it is attributed to the effect of grain refinement and uniform size of MgH₂ particles caused by the structure confinement effect by Graphene in the ball-milling process. For the MgH₂-Ni system, the initial dehydrogenation temperature of MgH₂ significantly decreases by almost 136 °C due to the lattice deformation and the reduction of structural stability of MgH₂ matrix where some Mg atoms are replaced by Ni atoms. However, the doping order plays an important role in the Graphene and Ni co-doped MgH₂ system. When Graphene and Ni are doped in the MgH₂ system at the same time, the initial dehydrogenation temperature of MgH₂ system does not drop because the buffer function of MgH₂ particle coated by Graphene makes it difficult for the Ni atoms to solid-solution into the MgH₂ matrix. While when Graphene is doped in the MgH₂ system after Ni atom, the initial dehydrogenation temperature further decreases by nearly 175 °C with respect to pure MgH₂ system owing to both the effect of the realization of solid solution by Ni atom and the structure confinement effect by Graphene.

Key words: MgH₂; doping; Graphene; Ni; dehydrogenation properties

Corresponding author: Sun Liqin, Master, Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, P. R. China, Tel: 0086-732-8293586, E-mail: 18390219009@163.com