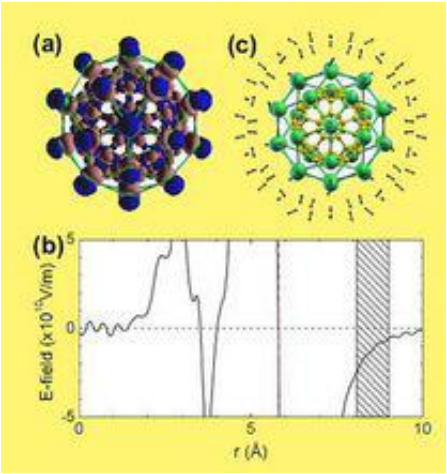
储氢材料



简介

20世纪70年代以后，由于对氢能源的研究和开发日趋重要，首先要解决氢气的安全贮存和运输问题，储氢材料范围日益扩展至过渡金属的合金。如镧镍金属间化合物就具有可逆吸收和释放氢气的性质：

每克镧镍合金能贮存0.157升氢气，略为加热，就可以使氢气重新释放出来。LaNi5是镍基合金，铁基合金可用作储氢材料的有TiFe，每克TiFe能吸收贮存0.18升氢气。其他还有镁基合金，如Mg2Cu、Mg2Ni等，都较便宜。

常见材料

目前储氢材料有金属氢化物、碳纤维碳纳米管、非碳纳米管、玻璃储氢微球、络合物储氢材料以及有机液体氢化物。下面仅就合金、有机液体以及纳米储氢材料三个方面对储氢材料加以介绍。

一,合金储氢材料

储氢合金是指在一定温度和氢气压力下,能可逆的大量吸收、储存和释放氢气的金属间化合物,其原理是金属与氢形成诸如离子型化合物、共价型金属氢化物、金属相氢化物-金属间化合物等结合物,并在一定条件下能将氢释放出来。合金作为储氢材料要满足一定的要求,首先其氢化物的生成热要适当,如果生成热太高,生成的氢化物过于稳定,释放氢时就需要较高的温度.而如果生成热太低,则不易吸收氢。其次形成氢化物的平衡压要适当,最好在室温附近只有几个大气压,便于吸放氢,而且要吸放速度快，这样才能够满足实际应用的需求。另外合金及其氢化物对水、氧和二氧化碳等杂质敏感性小，反复吸放氢时，材料性能不至于恶化。而且，储氢材料的氢化物还要满足在存储与运输过程中性能可靠、安全、无害、化学性质稳定等条件。现在已研究的并且符合上述要求的有镁系、稀土系、钛系和锆系等。

在上述储氢材料中，镁系储氢合金具有较高的储氢容量，而且吸放氢平台好、资源丰富、价格低廉，应用前景十分诱人。镁可直接与氢反应,在300—400°C和较高的压力下, 反应生成Mg和H2反应生成MgH2: Mg + H2= MgH2?△H=-74.6kJ/mol。MgH2理论氢含量可达7.6% , 具有金红石结构, 性能较稳定, 在287 °C时分解压为101.3kPa。由于纯镁的吸放氢反应动力学性能差, 吸放氢温度高,
所以纯镁很少被直接用来储存氢气，为此人们又开始研究镁基储氢合金材料。到目前为止,
人们已对300多种重要的镁基储氢合金材料进行了研究。

二，液态有机物储氢材料

有机液体氢化物贮氢是借助不饱和液体有机物与氢的一对可逆反应,
即加氢和脱氢反应来实现的。加氢反应时贮氢,脱氢反应时放氢,
有机液体作为氢载体达到贮存和输送氢的目的。烯烃、炔烃、芳烃等不饱和有机液体均可作贮氢材料,
但从贮氢过程的能耗、贮氢量、贮氢剂、物理等方面考虑, 以芳烃特别是单环芳烃作贮氢剂为佳,
常用的有机物氢载体有苯、甲苯、甲基环己烷、萘等。用这些有机液体氢化物作为贮氢剂的贮氢技术, 是20 世纪80

年代开发的一种新型贮氢技术。

1980年, Taube 等分析、论证了利用甲基环己烷作氢载体贮氢为汽车提供燃料的可能性。随后许多学者对为汽车提供燃料的技术开展了很多卓有成效的研究和开发工作,
对催化加氢脱氢的贮存输送进行了广泛的开发。有机液体氢化物贮氢作为一种新型贮氢材料, 其贮氢特点是:
有机液的贮存、运输安全方便, 可利用现有的贮存和运输设备,有利于长距离大量运输，贮氢量大,
苯和甲苯的理论贮氢量分别为7.19(wt)% 和6.18(wt)% ,比现有的金属贮氢量高得多，贮氢剂成本低且可多次循环使用,
加氢反应要放出大量的热,可供利用,脱氢反应可利用废热。

目前存在的主要问题是有机物氢载体的脱氢温度偏高, 实际释氢效率偏低。因此,
开发低温高效的有机物氢载体脱氢催化剂、采用膜催化脱氢技术对提高过程效能有重要意义。

三，纳米储氢材料

纳米储氢材料分为两种方式，一种是将原有的储氢材料纳米化，还有一种就是开发新的纳米材料作为储氢材料。

储氢合金纳米化提高储氢特性主要表现在以下几个方面原因。

（1）对于纳米尺寸的金属颗粒，连续的能带分裂为分立的能级，并且能级间的平均间距增大，使得氢原子容易获得解离所需的能量，表现为贮氢合金活化能降低和活化温度降低。

（2）纳米颗粒具有巨大的比表面积，电子的输送将受到微粒表面的散射，颗粒之间的界面形成电子散射的高势垒，界面电荷的积累产生界面极化，而元素的电负性差越大，合金的生成焓越负,合金氢化物越稳定。金属氢化物能够大量生成，单位体积吸纳的氢的质量明显大于宏观颗粒。

（3）纳米贮氢合金比表面积大，表面能高，氢原子有效吸附面积显著增多，氢扩散阻力下降，而且氢解反应在合金纳米晶的催化作用下反应速率增加，纳米晶具有高比例的表面活性原子，有利于反应物在其表面吸附，有效降低了电极表面氢原子的吸附活化能,因而具有高的电催化性能。另外，由于纳米晶粒相当细小,导致晶界和晶格缺陷增加,而晶体缺陷和位错处的原子具有较高的能量可视为反应的活性中心,从而降低析氢过电位。

（4）晶粒的细化使其硬度增加，贮氢合金的整体强度随晶粒尺寸的增加而增强，这对于抗酸碱及抗循环充放粉化，以及抵抗充放电形成的氧压对贮氢基体的冲击大有裨益，并且显著提高了贮氢合金耐腐蚀性。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/baike/3266.html