

学校编码: 10384
学 号: 20620141151469

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

面向氨硼烷释氢的磁性纳米颗粒的制备与
催化性能研究

Synthesis and catalytic performance of magnetic
nanoparticles for hydrogen generation from ammonia
borane

国家自然科学基金项目 (21206140) 资助

杨 斌

指导教师姓名: 孙道华 副教授
企业导师姓名: 张中良 工程师
企业导师单位: 厦门市闽粤涂料工业有限公司
专 业 名 称: 化 学 工 程
论文提交日期: 2017 年 5 月
论文答辩时间: 2017 年 5 月
学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（李清彪）课题（组）的研究成果，获得（李清彪）课题（组）经费或实验室的资助，在（卢嘉锡楼 370 室）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

2017 年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2017 年 月 日

摘 要

随着化石燃料的巨大消耗和环境的严重污染，氢气作为高效的清洁能源成为世界各国关注的焦点，储氢材料也不可避免地成为各国研究机构大力开发的对象。氨硼烷(NH_3BH_3 , AB)因为其高质量储氢密度、良好水溶性、无毒性被认为是最有应用前景的固体储氢材料之一，在合适的催化剂条件下，氨硼烷可以通过水解在室温甚至零度条件下完全释氢。近年来，磁性催化剂因易于回收、可循环利用等优点引起研究者的关注。本研究以合成用于 AB 水解释氢的兼具高活性和较低成本的磁性催化剂为目标，利用原位还原法分别制备出双金属和三金属磁性纳米催化剂，在借助于各种实验技术手段对纳米颗粒和催化剂充分表征的基础上，探索催化剂结构、表面性质和催化性能以及磁性能的关系。

在室温条件下，利用原位还原法以 NaBH_4 和 AB 的混合物还原得到一系列 Fe 基双金属纳米颗粒，其中 CoFe 纳米颗粒在 AB 水解释氢活性和磁性能方面均明显优于其它 Fe 基双金属磁性纳米颗粒。TEM、XRD、EDS 的表征结果显示 CoFe 纳米颗粒为粒径是 6.7 nm 的球状颗粒，呈无定型。进而将此双金属纳米颗粒负载于活性炭上用于催化 AB 水解释氢，结果表明 CoFe 纳米颗粒的组成与其 AB 水解释氢性能密切相关，在所合成的不同比例组成的 CoFe/C 催化剂中， $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}/\text{C}$ 表现出最高的催化活性，室温下水解释氢的 TOF 值达到 42.5 min^{-1} 。 $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}/\text{C}$ 催化 AB 水解释氢反应的动力学研究表明，释氢反应速率相对于催化剂浓度是一级反应，该反应的活化能为 35.5 kJ/mol 。磁性能测试得到 $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ 纳米颗粒和 $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}/\text{C}$ 的磁饱和强度分别为 36.8 emu/g 和 14.5 emu/g ，放置一周后仍然保持较好的磁性能，利于催化剂的回收。

利用金属之间的氧化还原电势的差异性，以 AB 作为还原剂还原 PdCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液得到 $\text{Pd}@(\text{CoNi})$ 纳米颗粒，相同条件下以强还原剂 NaBH_4 还原时则得到 PdCoNi 合金纳米颗粒，前者的 AB 水解释氢活性明显优于后者。进而，将三金属纳米颗粒 $\text{Pd}@(\text{CoNi})$ 负载于活性炭上，并应用到催化 AB 水解释氢上，结果表明 $\text{Pd}@(\text{CoNi})$ 催化性能优于相应的各单金属和双金属催化剂。其催化性能与纳米颗粒中各金属之间的组成有关，在测试的催化剂中 $\text{Pd}_{0.1}@(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.9}/\text{C}$ 的表现出最优的催化活性，室温下水解释氢的 TOF 值为 34.2 min^{-1} ，催化 AB 释氢反应活化能为 35.4 kJ/mol 。催化 AB 释氢重复使用 5 次后，

$\text{Pd}_{0.1}@\text{(Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.9}/\text{C}$ 仍能保持最初催化活性的 70%。磁性能检测结果表明 $\text{Pd}_{0.1}@\text{(Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.9}$ 和 $\text{Pd}_{0.1}@\text{(Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.9}/\text{C}$ 的磁饱和强度分别为 12.1 emu/g 和 4.2 emu/g, 静置一周后磁性能未发现明显下降。为了进一步提升催化剂的磁性能, 本文以水热法分别合成磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C-1}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C-2}$, 并代替 Ketjon C 负载 $\text{Pd}_{0.1}@\text{(Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.9}$ 用于催化 AB 水解释氢, 结果表明该尝试使催化剂的磁性能明显提高, 磁饱和强度分别达到 30.2 emu/g 和 41.3 emu/g, 室温下水解释氢也能保持较好的催化活性, TOF 值分别为 27.2 min^{-1} 和 20.5 min^{-1} 。

关键词: 氨硼烷; 水解; 磁性纳米颗粒; 氢能

Abstract

With the large consumption of fossil fuels and environment pollution, hydrogen as an efficient clean energy gradually become the focus of world attention, hydrogen storage materials are also inevitable become the object of widely research. Ammonia borane (NH_3BH_3 , AB) is considered as one of the most promising solid hydrogen storage materials because of high quality hydrogen storage density, good water solubility and no toxicity. Under the suitable metal catalyst, ammonia borane can release hydrogen completely through hydrolysis at room temperature or even zero degree. In recent years, the magnetic catalysts have attracted attention of researchers because of its advantages of easy recycling. This study aims to synthesis magnetic catalyst for hydrolysis of AB with high activity and low cost, the bimetallic and trimetallic nanoparticles were synthesized by using in situ reduction method, respectively. The relationship between catalyst structure and catalytic performance, magnetism property was explored by the means of multiple characterization techniques on nanoparticles and catalyst.

At room temperature, some Fe-based bimetallic nanoparticles were obtained by using NaBH_4 and AB as reductants simultaneously, the synthesized CoFe nanoparticles showed the best activity for hydrolysis of AB and indicated the synergistic effect, which exhibited better catalytic activity than monometallic Co and Fe nanoparticles. The as-synthesized CoFe nanoparticles was characterized by TEM, XRD, EDS, showing that the particles are spherical and amorphous. Furthermore, the CoFe nanoparticles were supported on ketjon carbon to catalysis the hydrolysis of AB. catalysis the hydrogen generation from hydrolysis of AB by loading on the active carbon. The results prove that the composition of the CoFe nanoparticles is closely related to the activity performance. Among the tested compositions of CoFe/C, the $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}/\text{C}$ has the highest catalytic activity with a total turnover frequency value of 42.5 min^{-1} . Kinetic study indicated that the hydrolysis of AB catalyzed by $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}/\text{C}$ is first order with respect to the catalyst concentration and the activation energy is determined to be 35.5 kJ/mol . Besides, the synthesized $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ nanoparticles and

$\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}/\text{C}$ catalyst has good magnetic performance with magnetic saturation intensities of 36.8 emu/g and 14.5 emu/g, respectively.

According to the different redox potentials between metals, magnetic nanoparticles $\text{Pd}@/\text{CoNi}/\text{C}$ catalyst was successfully synthesized via in situ reduction by using PdCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ as the metal precursors and AB as mild reducing agent. In the same condition, PdCoNi/C was synthesized by using NaBH_4 as strong reducing agent, and catalytic result showed the $\text{Pd}@/\text{CoNi}/\text{C}$ was better than PdCoNi/C towards hydrolysis of AB. The synthesized $\text{Pd}@/\text{CoNi}/\text{C}$ catalyst was applied to the hydrolysis of AB after loading on active carbon, and the catalytic activity of the $\text{Pd}@/\text{CoNi}/\text{C}$ catalyst is better than that of corresponding monometallic and bimetallic catalyst. The catalytic activity of $\text{Pd}@/\text{CoNi}$ are related to the composition of various metals, and $\text{Pd}_{0.1}@(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.9}/\text{C}$ is the most active among the tested catalysts with the TOF value of 34.2 min^{-1} . The kinetics has been investigated, which indicate that the hydrolysis of AB catalyzed by $\text{Pd}_{0.1}@(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.9}/\text{C}$ is first order with respect to the catalyst concentration and the activation energy is determined to be 35.5 kJ/mol. In addition, $\text{Pd}_{0.1}@(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.9}/\text{C}$ catalyst can still maintain 70% of initial catalytic activity after 5 runs. $\text{Pd}_{0.1}@(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.9}$ and $\text{Pd}_{0.1}@(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.9}/\text{C}$ display a magnetic saturation intensity of 12.1 emu/g and 4.2 emu/g, respectively. In order to further improve magnetic property of catalyst, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-1$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-2$ were synthesized by using classic hydrothermal method as magnetic carrier instead of Ketjon C and were applied for hydrolysis of AB. The results indicated that the method can improve the magnetic performance of the catalyst with the magnetic saturation intensity of 30.2 emu/g and 41.3 emu/g. Besides, the as-synthesized two catalysts can also maintain desirable catalytic activity in hydrolysis of AB with the TOF of 27.2 min^{-1} and 20.45 min^{-1} , respectively.

Key words: ammonia borane; hydrolysis; magnetic nanoparticles; hydrogen

目录

第一章 绪论	1
1.1 氢能源的现状和发展前景	1
1.2 氢能源的储存方式	1
1.2.1 气态储氢	1
1.2.2 液态储氢	2
1.2.3 固体储氢	3
1.3 固体储氢材料	3
1.4 氨硼烷释氢	6
1.4.1 热解制氢	6
1.4.2 醇解释氢	7
1.4.3 水解释氢	7
1.5 AB 水解释氢的催化剂	9
1.6 原位还原法制备磁性纳米颗粒及在 AB 水解释氢的催化应用	14
1.7 本论文的研究目标与研究内容	16
第二章 实验部分	18
2.1 实验试剂和仪器	18
2.1.1 实验试剂	18
2.1.2 实验仪器	18
2.2 磁性纳米催化剂的制备	19
2.2.1 CoFe/C 催化剂的制备	19
2.2.2 Pd@CoNi/C 和 PdCoNi/C 催化剂的制备	20
2.2.3 Pd@CoNi/Fe ₃ O ₄ @C 催化剂的制	21
2.3 AB 水解释氢性能评价	22
2.4 AB 释氢动力学研究	23
2.5 催化剂的重复使用性能	23
2.6 催化剂的表征	23
第三章 CoFe 双金属磁性纳米颗粒的制备与氨硼烷水解释氢催化性能	

.....	26
3.1 前言	26
3.2 不同 Fe 基双金属磁性纳米颗粒的制备	26
3.3 CoFe/C 双金属磁性纳米催化剂的制备和表征	28
3.4 CoFe/C 用于 AB 水解释氢的催化性能	31
3.4.1 金属前驱体比例对催化性能的影响	31
3.4.2 CoFe/C 催化 AB 水解释氢的动力学研究	33
3.5 CoFe/C 催化 AB 水解释氢的重复使用性能	36
3.6 CoFe 纳米颗粒和 CoFe/C 催化剂的磁性	37
3.7 本章小结	38
第四章 Pd@CoNi 三金属磁性纳米颗粒的制备与氨硼烷水解释氢催化性能	40
4.1 前言	40
4.2 Pd@CoNi/C 催化剂组成对催化性能的影响	40
4.3 Pd _{0.1} @(Co _{0.5} Ni _{0.5}) _{0.9} /C 磁性纳米催化剂的表征	44
4.4 Pd _{0.1} @(Co _{0.5} Ni _{0.5}) _{0.9} /C 催化 AB 水解释氢动力学研究	48
4.5 Pd@CoNi/C 催化 AB 水解释氢的重复使用性能	49
4.6 Pd _{0.1} @(Co _{0.5} Ni _{0.5}) _{0.9} /C 的磁性	50
4.7 磁性载体 Fe ₃ O ₄ @C 的合成与应用	51
4.7.1 磁性载体 Fe ₃ O ₄ @C 的合成	51
4.7.2 磁性载体 Fe ₃ O ₄ @C 的表征及应用	52
4.8 本章小结	56
第五章 结论与建议	57
5.1 结论	57
5.2 建议	58
参考文献	59
在学期间的科研成果	79
致谢	80

Contents

Chapter 1 Literature Review	1
1.1 Present situation and development prospect of hydrogen energy	1
1.2 Hydrogen storage methods	1
1.2.1 Gaseous hydrogen storage	1
1.2.2 liquid hydrogen storage	2
1.2.3 solid hydrogen storage.....	3
1.3 Solid materials for hydrogen storage	3
1.4 Hydrogen generation from AB	6
1.4.1 Hydrogen generation from pyrolysis of AB	6
1.4.2 Hydrogen generation from methanolysis of AB	7
1.4.3 Hydrogen generation from hydrolysis of AB	7
1.5 Catalyst for hydrolysis of AB	9
1.6 Preparation of magnetic nanoparticles by in situ reduction and their application in hydrolysis of AB	14
1.7 Objectives and scope of this work	16
Chapter 2 Materials and Experiments	18
2.1 Materials and apparatuses	18
2.1.1 Materials and chemical agents.....	18
2.1.2 Apparatuses.....	18
2.2 Preparation of magnetic nanoparticles	19
2.2.1 Preparation of CoFe/C catalyst.....	19
2.2.2 Preparation of Pd @ CoNi/C and PdCoNi/C catalysts	20
2.2.3 Preparation of Pd @ CoNi/Fe ₃ O ₄ @C catalyst.....	21
2.3 Evaluation of hydrogenation from hydrolysis of AB	22
2.4 Hydrolysis kinetic study	23
2.5 Catalysts reusability	23
2.6 Characterization of magnetic catalyst	23

Chapter 3 Preparation and catalytic application of CoFe bimetallic magnetic nanoparticles	26
3.1 Introduction.....	26
3.2 Preparation of different iron-based bimetallic magnetic nanoparticles.....	26
3.3 Preparation and characterization of CoFe nanoparticles.....	28
3.4 Catalytic performance of CoFe/C toward hydrolysis of AB.....	31
3.4.1 Effect of composition on catalytic performance.....	31
3.4.2 Kinetics study of CoFe/C in hydrolysis of AB	33
3.5 Reusability of CoFe/C applied in hydrolysis of AB	36
3.6 Magnetic properties of CoFe and CoFe/C.....	37
3.7 Summary	38
Chapter 4 Preparation and catalytic application of Pd@CoNi trimetallic magnetic nanoparticles	40
4.1 Introduction.....	40
4.2 Catalytic performance of Pd@CoNi nanocatalysts with different compositions	40
4.3 Characterization of magnetic Pd@CoNi nanoparticles.....	44
4.4 Kinetics study of Pd@CoNi/C in hydrolysis of AB.....	48
4.5 Catalytic reusability of Pd@CoNi/C	49
4.6 Magnetic properties of Pd@CoNi/C	50
4.7 Synthesis and application of magnetic Fe₃O₄@C	51
4.3.1 Synthesis of magnetic carrier Fe ₃ O ₄ @ C	51
4.3.1 Characterization and application of Fe ₃ O ₄ @ C	52
4.8 Summary	56
Chapter 5 Conclusions and Suggestions.....	57
5.1 Conclusions.....	57
5.2 Suggestions	58
References.....	59

Selected publications 79

Acknowledgment..... 80

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 氢能源的现状和发展前景

随着社会经济和工业化的不断发展,世界各国对能源的需求量日益增大,化石能源的消耗速度也不断加快,但是,作为传统能源,煤炭、石油、天然气在地球上的储备量非常有限,此外,传统化石能源的使用比较低效,直接应用会释放出大量的二氧化碳、二氧化硫等气体,进而加速生态环境的恶化,因此,探索清洁、高效、可循环再生的能源有重大战略意义^[1]。目前,氢能源是世界公认的最理想的能源之一^[2-4],作为能源,氢能具备以下优势:(1)放热效率高,燃烧 1g 的氢能释放 1.4×10^5 J 热量,其效率是传统石油的三倍;(2)氢气的燃烧产物是水,对生态环境不会产生影响。氢在地球上的储量丰富,来源广泛,主要以化合物形式存在于水中,地球上的海水总量是 1.3×10^{18} t,其中含氢量为 1.51×10^{17} t,如果把海水中所有的氢都提取出来,它所产生的热量比地球上所有的化石燃料所产生的的热量大 9000 倍。

氢能源因其自身具备的高效性、环保性和可再生性等特点,符合可持续战略发展要求,在未来的能源中将扮演越来越重要的角色,氢能的开发和应用引起包括美国、中国、日本、德国等越来越多国家的高度重视,世界各国都在加紧研制和开发制氢技术和储氢技术,在我国,在氢能源体系的开发和应用上取得长足的进步和成就,氢能源必然具有广阔的应用前景和良好的清洁环保效应。

1.2 氢能源的储存方式

综合 1.1 所述,氢能源具备重大的战略意义和广泛的应用前景。而氢能的开发和利用,要解决氢的生产、储存、运输和应用这四个环节问题,其中,氢的储存是最需要解决和攻克的瓶颈,在常温常压条件下,氢以气体形式存在,密度小、易燃易爆、易扩散给其储存带来巨大的困难和挑战。根据氢的特性,气态储氢、液态储氢和固态储氢是氢的三种存储方式。

1.2.1 气态储氢

氢的储存是以氢的相图为基础的。图 1-1 为氢的简单相图,在低温区,氢以固体形式存在,氢气在 -253 °C 下是密度为 70.8 Kg/m^3 的液体,由相图可以看出,

绝大部分为氢的气态区，液态氢仅只出现在固态线和 14 K 三相点以及 33 K 的临界点直线之间。

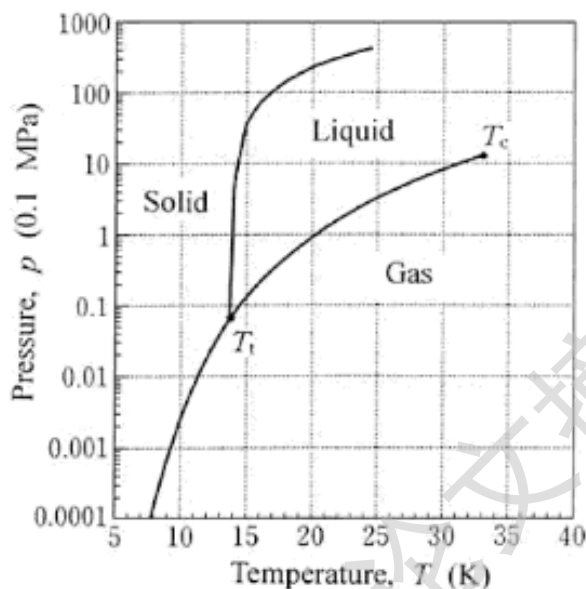


图 1-1 氢气的气液固相图^[4]

Figure 1-1 Gas-liquid-solid phase diagram of hydrogen

氢在常温常压下是气体状态，密度只有 0.090 g/L，体积能量密度也非常低，目前氢气较常见的储存方法是将氢进行高压压缩到钢瓶中，瓶内的最高气压可以到几百个大气压，根据 PVT 方程，对气体进行压缩，气体体积减小，其储存的气体密度会增加，高压钢瓶储氢就是基于这一原理的一种常用气体储存方式，其储存的压力在 12~15 MPa 之间，有的甚至可以达到 20 MPa。

因为成本低，充放气体速度快，并且在常温下就可以进行操作，高压气态储氢是一种简便易行和应用广泛的储存方式，但是高压气态储氢存在严重的缺陷：需要比较厚重的耐压性容器，要消耗较大的氢气压缩功，氢气易爆易泄露和容器爆破增加不安全性和不稳定性因素等。

1.2.2 液态储氢

由图 1-1 可知，氢气在超低温下会形成液体，因此，科研工作者采用了一种新型储氢技术—低温液态储氢，即对氢气进行高压压缩，然后经过迅速冷却，通过焦耳-汤姆逊等焓膨胀过程中产生液态氢。相比于高压气体储氢，低温液态储氢技术在体积能量密度存储上具有较明显的优势，并且在存储和应用十分受限的空

间位置，例如火箭发动机、汽车发动机和洲际运载工具等，单从质量和体积的因素出发，低温液态储氢是一种极为理想的储存方式。

然而，低温液态储氢也存在着自身的瓶颈：对氢气进行高压压缩和低温冷却过程中，伴随着大量的能耗，此外，存储液态氢的装置必须是适用于超低温下使用的特殊容器，使得液态储氢技术在经济成本表现出较大的弊端，在实际应用中受到较大限制。

1.2.3 固体储氢

随着不断的探索，越来越多的以固体形式存在的储氢材料不断被发现和合成，相比于高压气体储氢和低温液态储氢，固态储氢具备体积储氢容量高、无需高压及隔热容器、安全性好、便于携带、无爆炸危险等突出优点，而固体储氢材料也成为氢能源领域里越来越受关注的焦点。

1.3 固体储氢材料

目前，在众多的已发现和合成的固体储氢材料中，常见的主要有合金储氢材料、可吸附微孔储氢材料和配位氢化物储氢材料等。

1.3.1 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。合金作为储氢材料要满足一定的要求，其中主要包括生成热和平衡压强都需要在适当的范围之内，如果生成热太高，则表明其储氢合金过于稳定，不利于氢气的释放，若生成热太低，则不易吸收氢。其次形成氢化物的平衡压要适当，平衡压过高或过低则不利于其氢化物的生成或释氢，根据实际应用的条件要求，其最佳的平衡压是在大气压的 3~5 倍左右，以致达到方便氢气的吸收和释放的目的。

现在已研究且符合上述要求的有镁系、稀土系、钛系和锆系等。以镁系为例，早在 1968 年，美国布鲁克海文国家实验室发现了镁基金属化合物 Mg_2Ni 并探索了其储氢特性， $Mg_2Ni^{[5]}$ 合金是由镁和镍熔炼制成，在一定的条件下与氢反应生成得到 Mg_2NiH_4 。反应生成的氢化物中含氢量为 3.6%，在 280 °C、6 min 内放氢 5.5%，其吸收和释放氢的性能远远优于单质镁。

稀土储氢材料也是公认最具潜力储氢材料之一，在 20 世纪 60 年代后期，荷

兰飞利浦公司发现了 LaNi_5 ^[6], 该合金属于 CaCu_5 六方结构, 其最大的特点就是活化容易, 在吸氢和放氢的过程中平衡压差小, 动力学性能优良并具有一定的抵抗杂质气体毒性的能力, 据文献报道, LaNi_5 在 25 °C 和 0.2 MPa 压力下, 储氢量约为 1.4 wt.%, 分解热为 30 kJ/mol, 因此, 非常适合在常温条件下进行操作。 LaNi_5 合金能够吸收较高纯度的氢气, 而放出的氢气纯度则可以超过 99.9%, 因此, 可以将其应用到制备高纯氢气。

同时, 钛锆系的储氢材料也是其中典型的一类, 钛锆系的储氢合金一般是指具有拉夫斯 (Laves) 相结构的金属化合物, 一般是以 AB_2 形式存在, 具备储氢容量高、循环寿命长等优点, 是当前世界各国研究机构着重开发和研究的热点领域, 锆基 AB_2 型 Laves 相合金主要有 Zr-V 系^[7]、Zr-Cr 系^[8]和 Zr-Mn 系^[9], 其中 ZrMn_2 的吸氢的容量可以达到 480 Ah/g, 是一种吸氢量较大的合金, 应用前景广泛。钛基 AB_2 型储氢合金主要有 TiMn ^[10-13]和 TiCr ^[14,15]两大类, 日本松下公司对 TiMn 进行成分优化, 发现 $\text{Mn/Ti}=1.5$ 时, 其在室温条件下的储氢容量能力达到最大化, 可以达到 $\text{TiMn}_{1.5}\text{H}_{2.5}$, 氢含量约为 1.8 wt.%, 并且在此基础上合成了一系列的电极材料。但是 AB_2 型的储氢材料的储氢稳定性相对较差, 目前改善方法较多的就是通过添加 Cr、V、Ni 等元素改善其性能。

金属合金氢化物中的氢以氢原子储存于合金中, 重新释放出来需要扩散、相变和化合的过程, 这些过程都明显的受到热效应和速度的限制, 所以, 尽管金属氢化物材料储氢要比液态储氢和气态储氢安全性高, 并且有很高的储存容量, 但是仍有许多的技术问题需要解决。

1.3.2 可吸附微孔储氢材料

微孔材料是利用其高比表面积的特性在一定条件下通过范德华力吸附氢分子。常见的微孔材料有碳纳米管、活性碳纤维和金属有机框架(MOF)等^[16-25]。碳纳米管是一种储氢量较大的吸氢材料, 从微观结构上来看, 碳纳米管主要包括单壁层^[26](SWNT)和多壁层^[27](MWNT)两种。Liu 等研究发现, 在室温、约 10 MPa 的条件下, SWNT 的储氢质量分数可达 4.2%。Ye^[25]等通过实验验证得出, 在 80 K、12 MPa 的条件下, 纯度为 98%的 SWNT 的储氢质量分数可以达到 8.25%, 具备良好的储氢性能。活性碳纤维是 20 世纪 70 年代开发出来的新型功能性吸附材料, 它是将有机纤维经碳化和活化后制成, 主要由小于 0.2 nm 的微孔组成。金属有机框架(MOF)是近近年来发展迅速的一种配位聚合物, 具有超分子微孔网络结构。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库