

# Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 的合成以及 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-LiH 的储氢性能研究

赵晓宇, 张 轲, 曹中秋, 鲁 杰, 张洪波, 辛士刚, 张 辉

(沈阳师范大学, 辽宁 沈阳 110034)

**摘 要:** 通过机械球磨的方法, 将 MgH<sub>2</sub> 粉末与高纯 NH<sub>3</sub> 球磨反应后在 300 °C 下热处理晶化, 制备出了高纯度的 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。在 150~240 °C 的温度范围内, 对 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+2.2LiH (摩尔比) 储氢体系的储氢性能进行了研究, 结果发现, 在系统脱氢后的产物为 Li<sub>2</sub>Mg(NH)<sub>2</sub>。放氢动力学揭示了该系统在 200~240 °C 时可逆储氢量可达 4.5% (质量分数) 左右。该系统在 150 °C 开始脱氢, 在动力学数据的基础上可以计算出其活化能为 51.7 kJ/mol。此外, 脱氢反应的焓变和熵变可由 P-C-T 曲线得到, 其值分别为 42.8 kJ/mol H<sub>2</sub> 和 149.2 J K<sup>-1</sup>/mol H<sub>2</sub>。

**关键词:** Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Mg-Li-N-H 储氢材料, P-C-T 曲线, 吸放氢动力学

中图分类号: TK91

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0395-04

能源是人类赖以生存和发展的关键, 而氢能是一种人们所期待的理想绿色可再生能源。氢的来源广泛、清洁、可再生、发热量高, 被人们认为将是主宰未来世界的绿色能源<sup>[1]</sup>。储氢技术按氢的聚集状态可分为高压压缩储氢、低温液态储氢以及固体储氢材料储氢等 3 种方式<sup>[2]</sup>。高压气态储氢, 其缺点是储氢量小、耐压容器厚重、罐体复合材料的碳纤维的价格太高、氢气压缩功消耗较大、容器易爆破易泄漏; 液化氢气的不足在于能耗大, 成本较高。与传统的高压压缩储氢和低温液体储氢相比, 固态储氢技术具有如下优点:

(1) 设备紧凑, 便于储运; (2) 不需要绝热或高压措施, 易操作; (3) 可释放高纯度氢; (4) 能进行长期保存; (5) 储氢条件容易实施, 安全; (6) 储存设备占地面积小<sup>[3]</sup>。固体储氢材料又可分为单一的金属氢化物<sup>[4]</sup>、复合的金属氢化物<sup>[5]</sup>和能够对氢原子或氢离子进行物理吸附的物质, 例如沸石<sup>[6]</sup>、以碳为基础结构的物质<sup>[7]</sup>等。在 2002 年 Chen 等人提出, 用锂的氨基化合物来作为储氢材料, 其储氢量高达 11.5% (质量分数, 下同)<sup>[8]</sup>。之后, 多数储氢材料性质和机理的研究都是关于 LiNH<sub>2</sub>-LiH<sup>[9]</sup>和 LiNH<sub>2</sub>-MgH<sub>2</sub><sup>[10]</sup>体系的。本实验采用球磨-加热法合成高纯度的 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 并对 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-LiH 体系的储氢性能进行研究。通过 P-C-T 曲线、吸放氢动力学和储氢容量的测试, 分析该体系的动力学与热力学性能, 并揭示其吸放氢机理。

## 1 实 验

实验中使用的原材料是纯度为 95% 的 LiH 和纯度为 95% 的 MgH<sub>2</sub>, 所有的操作过程都是在充满了 99.999% 氩气的手套箱中进行的。Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 的合成过程如下: 将大约 1 g 的 MgH<sub>2</sub> 粉末放入带有抽真空系统的干净球磨罐中, 然后对其抽真空至低于 5 Pa, 再充入纯度为 99.995% 的 NH<sub>3</sub>, 压力为 0.5 MPa。如此重复 3 次。将球磨罐放入球磨机中进行球磨, 设置为 400 r/min, 球与粉末的质量比为 20:1。球磨时, 每一小时变换一次转动的方向并暂停 10 min, 以避免球磨罐内的温度过高。球磨 8 h 后, 将罐内的粉末在 0.3 MPa 的 NH<sub>3</sub> 中加热到 300 °C, 加热 4 h。最终, 通过 X-ray 的检测, MgH<sub>2</sub> 粉末已转变为 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。

将合成的 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 粉末与 LiH 粉末按照摩尔比 1:2.2 的关系取 1 g 在高纯氩气中进行球磨, 时间为 24 h。取 360 mg 球磨后样品放入法国 Setaram 公司的 PCT Pro2000 储氢性能测试仪的样品池中, 在 10 MPa 氢压下 240 °C 活化 15 h, 而后对其进行吸放氢动力学和 P-C-T 曲线的测量。实验中合成的高纯度 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 粉末以及吸放氢反应产物均采用 XRD 分析其物质结构, 为了避免 XRD 实验中样品的氧化, XRD 样品的制备过程如下: 在充满高纯氩气的手套箱中, 先将一小滴分析纯的液体石蜡滴在玻璃皿中的凹槽中, 取少量粉

收稿日期: 2013-01-15

基金项目: 国家高技术研究发展计划专题课题 (“863”) (2009AA05Z105); 沈阳师范大学实验中心主任基金 (sy2x1002)

作者简介: 赵晓宇, 女, 1984 年生, 硕士, 沈阳师范大学化学与生命科学学院, 辽宁 沈阳 110034, E-mail: htxzhaoxiaoyu@sina.com

末样品置于凹槽并用玻璃板压平，使得样品被液体石蜡所包裹从而避免 XRD 衍射实验室样品与空气接触发生氧化。之所以采用液体石蜡是因为其 XRD 衍射仅在 20°左右产生馒头状衍射峰，本研究中将不标出。

## 2 结果与讨论

图 1 是球磨-加热法合成产物  $Mg(NH_2)_2$  的 XRD 图谱，作为对比，反应的前驱物  $MgH_2$  的 XRD 图谱也在图 1 中给出。从图中可以看出合成产物  $Mg(NH_2)_2$  中无任何的氢化物、氧化物和氢氧化物，所以可以判定采用球磨-加热法可以合成高纯度的  $Mg(NH_2)_2$ 。图 2 是球磨后产物的 XRD 图谱。从图中可分析出产物中只有  $Mg(NH_2)_2$  和  $LiH$ ，也没有任何氧化物、氢氧化物以及新的物质形成，说明这两种粉末物质以机械的方式互相混合，未发生化学反应。同时 XRD 衍射峰有些宽化，因此两种物质的颗粒度球磨后变小。

$Mg(NH_2)_2+2.2LiH$  样品在 10 MPa 氢压下 240 °C 活化 15 h 后，对其在  $9 \times 10^6$  Pa 氢压下，储气室的压力为 0 时不同温度下的放氢速率曲线进行测量见图 3。如图

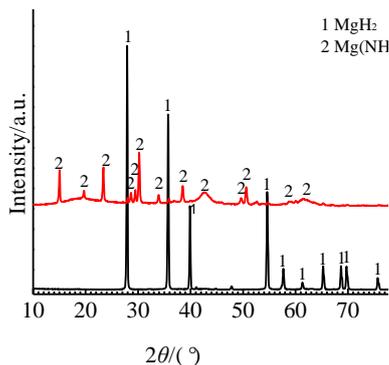


图 1  $MgH_2$  原粉和球磨-加热法合成的  $Mg(NH_2)_2$  的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of  $MgH_2$  and synthesized of  $Mg(NH_2)_2$

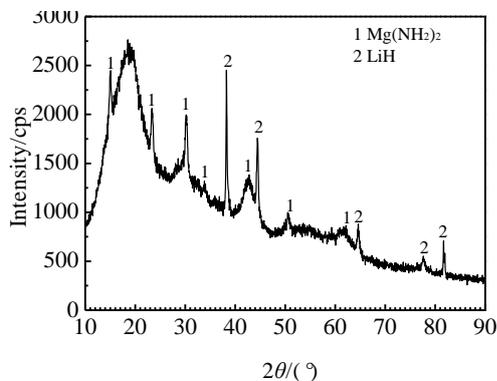


图 2 摩尔比为 1:2.2 的  $Mg(NH_2)_2$  和  $LiH$  在高纯氩气中球磨 24 h 后的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of mixture of synthesized  $Mg(NH_2)_2$  and  $LiH$  (molar ratio 1:2.2) after milling 24 h in pure Ar

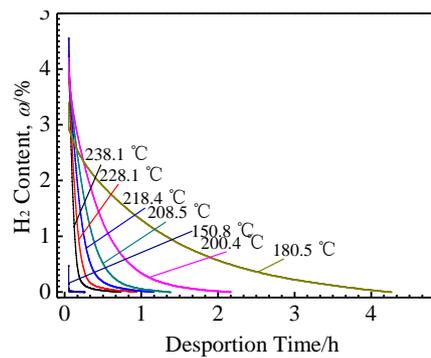


图 3  $Mg(NH_2)_2-2.2LiH$  系统在不同温度下的放氢动力学曲线  
Fig.3 Desorption kinetics of the  $Mg(NH_2)_2-2.2LiH$  sample at different temperatures

可以看出，随着温度的升高放氢的反应速率也加快：样品的脱氢反应在 240 °C 时，只需要 15 min 即可放出总储氢量的 95%，40 min 后放氢反应结束；当放氢温度由 240 °C 依次降低至 230, 220, 210 °C 时，上述时间均向后依次推迟了 10 min；当温度进一步降低至 200 °C 时，上述时间较 210 °C 时延迟了 30 min；且该体系在 200~240 °C 的放氢量至少能够达到 4.5%，在 208.5 °C 时系统的放氢量最大，可以达到 4.6%，200 °C 以上储氢量的值与文献[11]一致。而当温度降至 180 °C 时，放氢的反应速率下降，并且储氢量也下降至 3%，当温度降至 150 °C 时储氢量仅仅只有 0.5%，这可以说明其初始放氢温度约为 150 °C。

由化学反应动力学基本理论可知温度对脱氢反应速率的影响满足阿伦尼乌斯经验式。为了得到该储氢系统脱氢反应的活化能，对于同一个反应，在保持其它条件（反应机理和反应级数）不变时，当初始浓度（本实验所取反应物的状态均为吸饱氢后）和反应程度（比如所取的反应进度为剩余的储氢量为 2%）都相同时，不同温度时的速率常数  $k$  与反应进度相同时所用时间  $t$  成反比。再由阿伦尼乌斯经验式可知  $\ln kt$  与  $1/T$  成线性关系，其斜率为  $-E_a/R$ ，因此  $\ln t$  将与  $1/T$  也成线性关系，其斜率将为  $E_a/R$ ，从而可求该系统放氢反应的实验活化能。从图 3 脱氢反应动力学曲线中可得到脱氢反应在不同温度从开始均为吸饱氢后进行到系统剩余的储氢量为 2% 时所需的时间  $t$ ，以  $\ln t$  对  $1/T$  进行作图可得到图 4。从图中可以看到， $\ln t$  确实与  $1/T$  成线性关系，从直线斜率可得到该脱氢反应的活化能约为  $E_a=51.7$  kJ/mol。

对系统放氢后产物也进行了物相分析。图 5 为脱氢产物的 XRD 分析结果，从图中可以看出，脱氢产物主要为  $Li_2Mg(NH)_2$ ，因此可以推断该脱氢反应为：

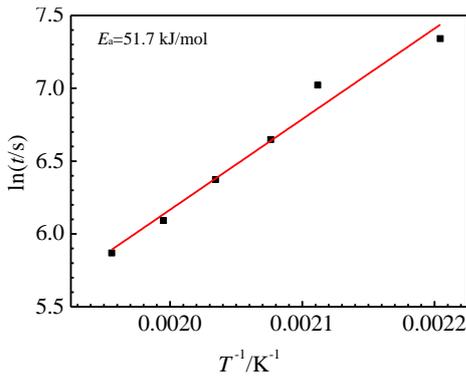


图 4 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2.2LiH 系统不同温度下反应进度均为剩余 2% 储氢量时反应时间与温度的关系

Fig.4 Desorption processes of Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2.2LiH system left 2% hydrogen storage capacity at different temperatures

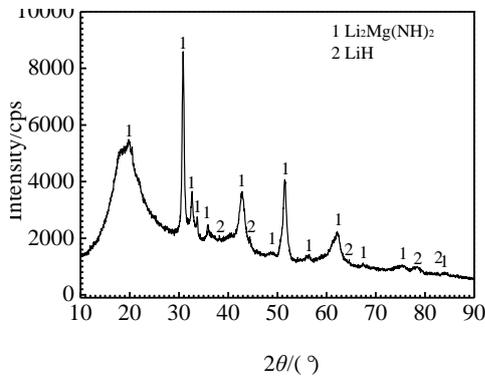
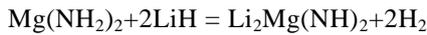


图 5 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2.2LiH 系统脱氢后产物的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of dehydrogenated of Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2.2LiH system



其理论储氢量约为 5.53%。该系统实验储氢量未达到理论储氢量的原因是：上述反应为固固表面反应，其反应受反应物粒子在固相中的扩散控制，尽管球磨后两者反应物粒子的颗粒度变得很小，但固相颗粒的中心之间很难接触发生反应，从而导致其反应不能完全进行，因此储氢量有所降低。

为了验证该系统的可逆性以及得到系统吸放氢反应的热力学参数，对反映等温下的氢分压 (P) -系统组成 (C) -放氢反应温度 (T) 之间关系的 P-C-T 实验曲线也进行了测量。图 6 为 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+2.2LiH 储氢体系在不同温度下放氢反应的 P-C-T 曲线，从图 6 中可以看出，不同温度下系统的 P-C-T 曲线均出现了可逆平台，随温度的升高系统的平衡氢分压增大，且系统的可逆储氢量在 200~240 °C 之间均为 4.5% 以上，在 208 °C 时最大且可达到 4.6%，与放氢反应动力学结

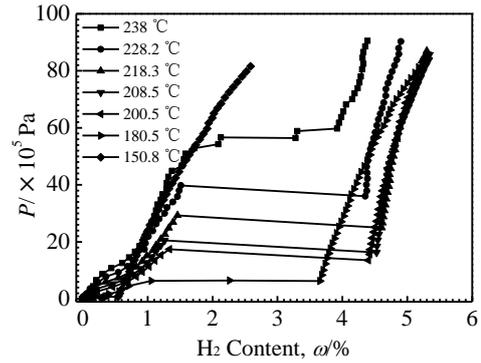


图 6 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2.2LiH 系统脱氢 P-C-T 曲线

Fig.6 Desorption pressure composition isotherms (P-C-T) curves of Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2.2LiH system

果一致。由化学反应热力学基本理论可知，该系统的放氢反应是一个多相的只有一种气体氢气放出的化学反应，假定参与反应的固相的活度均为 1 时，气相的压力即氢分压 P 与反应温度 T 之间满足 Van' t Hoff 方程，也就是 lnP 与 1/T 呈线性关系。从图 6 的不同温度下 P-C-T 曲线的平台氢分压即为氢分压可得到该温度 T 下放氢反应平衡时的氢分压 P。图 7 绘出了 lnP 与 1/T 之间的关系图，由图中可以看到 lnP 与 1/T 确实呈线性关系，从而可以计算该储氢系统的脱氢反应的焓变和熵变分别为 ΔH=42.8 kJ/mol H<sub>2</sub> 和 ΔS=149.2 J K<sup>-1</sup>/mol H<sub>2</sub>。

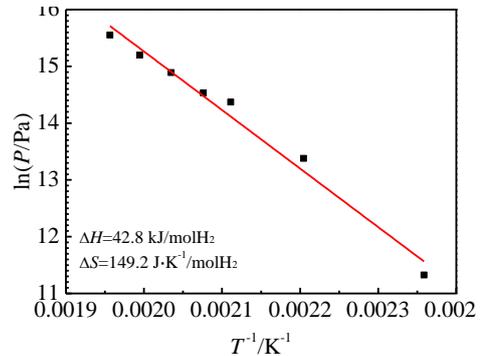


图 7 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2.2LiH 系统的 Van't hof 曲线

Fig.7 Van't hof plot for the Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2.2LiH system

### 3 结 论

1) P-C-T 曲线测试和放氢反应动力学结果表明 Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+2.2LiH 储氢系统的初始脱氢温度约为 150 °C，200~240 °C 系统的可逆储氢量为 4.5% 左右。随着温度的升高，该系统的脱氢平衡压增大，平衡压与系统组成满足范特霍夫公式，并计算其脱氢焓变和

熵变分别为  $\Delta H=42.8$  kJ/mol  $H_2$  和  $\Delta S=149.2$  J  $K^{-1}$ /mol  $H_2$ 。

2) 不同温度下的放氢动力学研究表明该储氢系统具有较快的放氢反应速率, 特别是脱氢反应在 200 °C 以上时可在 1 h 内结束, 脱氢产物为  $Li_2Mg(NH)_2$ , 从脱氢反应动力学可计算得到其活化能约为  $E_a=51.7$  kJ/mol。

#### 参考文献 References

- [1] Guan Jianyi(关荐伊), Wang Shizhen(王世震). *Chemical World* (化学世界)[J], 2001, 56(8): 447
- [2] Zhang Ke(张 轲), Liu Shuli(刘述丽), Liu Mingming(刘明明) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2011, 25(5): 116
- [3] Zhu Xinghua(朱兴华), Wang Rongming(王荣明). *New Technology and New Process*(新技术新工艺)[J], 2000, 22(1): 30
- [4] Laurencelle F, Dehouche Z, Morin F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 475: 810
- [5] Hion S, Ichikawa T, Kojima Y. *J Chem Thermodynamics*[J], 2010, 42: 810
- [6] Garrone E, Bonelli B, Otero Aerán C. *Chemical Physics Letters*[J], 2008, 456: 68
- [7] Liu C, Chen Y, Wu C Z *et al. Carbon*[J], 2010, 48: 452
- [8] Chen P, Xiong Z, Luo J *et al. Nature*[J], 2002, 240: 302
- [9] Chen P, Xiong Z, Luo J *et al. Scripta Materialia*[J], 2007, 56: 817
- [10] Luo W F, Wang J, Stewart K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 446-447: 336
- [11] Barison S, Agresti F, Lo Russo S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 459: 343

## Synthesis of $Mg(NH_2)_2$ and Hydrogen Storage Properties of $Mg(NH_2)_2-LiH$ System

Zhao Xiaoyu, Zhang Ke, Cao Zhongqiu, Lu Jie, Zhang Hongbo, Xin Shigang, Zhang Hui  
(Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

**Abstract:**  $Mg(NH_2)_2$  was synthesized first by high energy milling  $MgH_2$  powder in a 99.995%  $NH_3$  atmosphere and then via crystallization heat treating at 300 °C, and the hydrogen storage properties of  $Mg(NH_2)_2+2.2LiH$  (molar ratio) were investigated in the temperature range of 150~240 °C. It is found that mechanical milling of  $Mg(NH_2)_2$  and  $LiH$  with molar ratio 1:2.2 followed by heat treatment under static hydrogen pressure and dehydrogenating at 208.5 °C yields the desired reversible hydrogen storage phase:  $Li_2Mg(NH)_2$ . Desorption kinetics reveal that the reversible hydrogen capacity for the system can reach 4.5wt% in the temperature range of 200~240 °C. The system starts to dehydrogenate at 150 °C and the Arrhenius activation energy  $E_a$  of desorption reaction can be determined to be 51.7 kJ/mol  $H_2$  based on the data of kinetics. Additionally, the dehydrogenating reaction enthalpy ( $\Delta H$ ) and entropy ( $\Delta S$ ) are calculated to be 42.8 kJ/mol  $H_2$  and 149.2 J  $K^{-1}$ /mol  $H_2$ , respectively, by P-C-T measurements.

**Key words:**  $Mg(NH_2)_2$ ; Li-Mg-N-H hydrogen storage materials; P-C-T curve; desorption/absorption kinetics

Corresponding author: Zhao Xiaoyu, Master, Life and Chemistry College, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, P. R. China, Tel: 0086-24-86573321, E-mail: htxzhaoxiaoyu@sina.com