

添加叔丁醇钾对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系储氢性能的影响

冯文钦¹ 李超^{*,1,2} 刘凯元¹ 蔡明源¹ 范美强^{*,1}

(¹中国计量大学材料与化学学院,杭州 310018)

(²硅材料国家重点实验室,浙江大学材料科学与工程学院,杭州 310027)

摘要: 叔丁醇钾($\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$)的添加显著改善了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系的储氢性能。添加 0.08 mol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 样品表现出最佳储氢性能。该样品的起始放氢温度仅为 70 °C,较 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 原始样品降低了 60 °C;130 °C 完全放氢后,该样品可在 50 °C 开始吸氢,较原始样品降低了 50 °C。 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 样品可在 150 °C 的等温条件下 50 min 内迅速放出质量分数 3.82% 的氢气,完全放氢后可在 120 °C 的等温条件下 50 min 内快速吸收质量分数 4.11% 的氢气,表现出良好的吸放氢动力学性能。 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 的添加降低了样品放氢反应的表现活化能和反应焓变,改善了放氢反应的动力学和热力学性能,从而降低了放氢反应温度。进一步的放氢反应机理研究发现,在 180 °C 之前, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系的放氢起催化改性作用;温度继续升高后, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 将会分解并参与放氢反应最终生成 $\text{Li}_3\text{K}(\text{NH}_2)_4$ 。

关键词: 储氢材料;氨基物;叔丁醇钾;动力学;催化改性;反应机理

中图分类号:TK91 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2021)06-1097-09

DOI:10.11862/CJIC.2021.142

Effect of Potassium *tert*-Butoxide on Hydrogen Storage Properties of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ System

FENG Wen-Qin¹ LI Chao^{*,1,2} LIU Kai-Yuan¹ CAI Ming-Yuan¹ FAN Mei-Qiang^{*,1}

(¹School of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(²State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering,

Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The hydrogen storage properties of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ system were significantly enhanced by adding a small amount of potassium *tert*-butoxide ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$). The 0.08 mol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ -added sample ($\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$) showed optimum hydrogen storage performances. The on-set dehydrogenation temperature of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ sample was only 70 °C, which was 60 °C lower than that of pristine $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ sample. After fully dehydrogenated at 130 °C, the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ sample began to absorb hydrogen at 50 °C, which was 50 °C lower than the pristine sample. At 150 °C, mass ratio of 3.82% of hydrogen can be rapidly released from the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ sample within 50 min. The fully dehydrogenated $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ sample could absorb mass ratio of 4.11% hydrogen at 120 °C within 50 min. Adding $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ decreases the dehydrogenation activation energy and reaction enthalpy of the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ system, and enhances the hydrogen desorption kinetic and thermodynamic properties. Mechanistic investigations indicate that $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ acts catalytically to enhance the dehydrogenation properties before 180 °C, then it participates in the reaction to generate $\text{Li}_3\text{K}(\text{NH}_2)_4$ by further increasing the operating temperature.

Keywords: hydrogen storage materials; amide; potassium *tert*-butoxide; kinetics; catalytic modification; reaction mechanisms

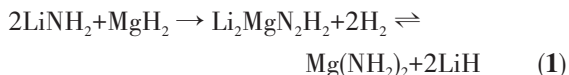
收稿日期:2021-02-25。收修改稿日期:2021-04-26。

国家自然科学基金(No.51501175)和浙江省杰出青年基金(No.LQ16E010001)资助。

*通信联系人。E-mail:lichao@cjlu.edu.cn, fanmeiqiang@126.com

0 引言

氢能以其清洁高效、来源广泛、能量密度高等诸多优点被认为是理想的二次能源。制约氢能实现大规模应用的关键技术壁垒是如何实现安全、高效、低成本的储氢。与高压气态储氢和液态储氢技术相比,固态储氢技术具备安全性好和储氢密度高2大优势,因此得到国内外专家的广泛关注^[1-2]。目前已开发出的高容量固态储氢材料包括 MgH_2 、 NaAlH_4 、 LiBH_4 、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 、 Li_3N 、 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 、 NH_3BH_3 等^[3-12]。2002年,Chen等^[12]发现 Li_3N 可以可逆储存质量分数11.4%的 H_2 。后续诸多学者对金属氮氢体系储氢材料做了大量研究工作。Xiong和Luo等^[13-14]通过调整 Li-N-H 体系中的金属原子发现, $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 可以吸收并可逆储存质量分数5.6%的 H_2 ,其吸放氢反应如方程式(1)所示:



通过热力学计算发现 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH 体系储氢材料获得 10^5 Pa 平衡氢压时所对应的反应温度为 90 °C,该温度已基本满足车载储氢材料的应用要求^[15]。但在实际操作中,由于存在较高的动力学壁垒, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH 样品需要在 130 °C 以上才开始放氢,200 °C 左右才有较高的放氢速率^[16]。

为了改善该体系的吸放氢动力学性能,诸多学者在降低颗粒尺寸、纳米限域、催化改性等方面做了大量的研究工作^[17-35]。从该体系的放氢产物 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 出发,通过球磨方法调整样品的颗粒尺寸,发现样品颗粒尺寸的下降将显著降低该体系吸放氢反应的动力学壁垒^[17]。Xia等^[19]通过模板法制备获得了纳米限域的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$,碳骨架约束下的纳米 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 在 105 °C 的低温条件下即可完成可逆吸放氢。在催化改性方面,目前研究发现对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH 体系有催化改性效果的添加剂包括过渡金属及其化合物、碳基材料、金属硼氢化物、碱金属基化合物及以上几类物质的复合物等^[20-35]。其中,碱金属基化合物中的 K 基化合物对该体系的催化改性尤为明显。Wang等^[28]发现将 KH 部分替代 LiH 得到的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -1.9LiH-0.1KH 可在 80 °C 开始放氢,其放氢峰值温度也仅为 132 °C,较原始样品降低了 50 °C。后续研究发现, KF 、 KOH 、 K_2ZnH_4 等 K 基化合物也对该体系有较好的催化改性作用^[32-34]。值得注意的是,前期关于 K 基催化改性剂对该体系的催化改性研究集中在含钾的无机化合物,而有机

钾盐对该体系的催化改性研究未见报道。另外,在金属硼氢储氢体系中,Gu等^[36]将含 Ti 有机化合物四乙醇钛($\text{Ti}(\text{OEt})_4$)添加至 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 中,实现在吸放氢过程中原位引入纳米 TiO_2 催化剂和多孔结构,从而使 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 的吸放氢热力学和动力学性能得到显著改善。考虑到 K 基添加剂对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH 体系的催化改性作用,我们也希望通过添加有机钾盐,实现类似 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 添加四乙醇钛后的效果。叔丁醇钾($\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$)是最常见的有机钾盐之一。叔丁醇根上 3 个甲基的诱导效应,会使其比其他醇钾具有更强的碱性和活性,因此其作为催化剂也在化工医药等方面具有广泛应用。

基于以上的文献报道和分析,我们以含钾有机化合物 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 为添加剂,系统研究了其对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH 体系储氢性能的影响。研究发现, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 的添加显著改善了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH 体系的吸放氢性能。通过球磨制备的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH-0.08 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 样品在 70 °C 左右开始放氢,较原始样品降低了 60 °C。 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 的添加降低了样品放氢反应的表现活化能和反应焓变,改善了放氢反应的动力学和热力学性能。130 °C 完全放氢后的样品可在 50 °C 开始吸氢,150 °C 时已基本氢化完全。 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 在 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH 体系吸放氢过程中起到了良好的催化改性作用。

1 实验部分

1.1 实验原材料及样品制备

所用原材料氢化锂(LiH, 98%, Alfa Aesar)、镁粉(Mg, 99%, Sinopharm)、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ (98%, Macklin)均为商业购买并直接使用。氨基镁($\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$)为实验室自主合成,具体合成步骤:首先在氩气气氛手套箱中将 4 g 镁粉装入带阀门的球磨罐中,接着向球磨罐中充入 NH_3 并球磨 72 h,然后再将球磨后的样品置于 7×10^5 Pa 氨压条件下 300 °C 煅烧,最终合成氨基镁。 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH- $x\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ ($x=0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1$, 代表 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 的物质的量对应数值,即 0、0.03、0.05、0.08、0.1 mol)样品通过机械球磨法制备而得,具体为将相应物质的量的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 、LiH、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 置于球磨罐中并以 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 球磨 24 h,为防止球磨过程中的放氢,球磨在 5×10^6 Pa 氢压条件下进行。由于实验所需试剂会与空气中的 O_2 和 H_2O 发生反应,因此实验操作过程中的装样和处理等均在充满氩气的手套箱(MBRAUM)中进行,手套箱内部氧和水的

含量(体积分数)均在 10^{-6} 以下。

1.2 储氢性能测试

采用自制的程序控温脱附装置(TPD)进行放氢定性测试,其中载气为高纯氦气,气流量为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,每次测试所用的样品量为 30 mg ,升温速率为 $1\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。另外还有一台质谱仪(MS, Hiden-QIC-20)与 TPD 相连接,可检测脱附气体中的组成成分。吸放氢定量测试在实验室自制的 Sieverts 型气-固反应装置上进行,放氢测试前要对装置进行抽真空处理,吸氢测试则在 $8\times 10^6\text{ Pa}$ 氢压下进行。随温放氢和随温吸氢测试的升温速率分别为 2 和 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,等温吸放氢测试则是以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率快速升温至预定温度并保温处理,吸放氢测试的样品质量为 $100\sim 120\text{ mg}$ 。采用 Netzsch DSC200F3 热分析仪对样品进行差示扫描量热(DSC)测试,每次测试的样品用量约为 5 mg ,所用的载流气为高纯氦气,升温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3 成分结构表征

材料的物相结构在 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku MiniFlex 600)上进行测试分析,辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线,X 射线波长为 0.154 nm ,功率为 $40\text{ kV}\times 40\text{ mA}$,扫描的角度范围 $2\theta=10^{\circ}\sim 90^{\circ}$,步长为 0.05° 。为防止测试样品与空气接触,测试过程中采用了自制透明密闭罩隔离空气。FTIR 测试所用仪器为 Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪,测试模式采用透射模式。将样品粉末与 KBr 粉末以 $1:30$ 的质量比混合研磨均匀,称取约 100 mg 混合粉末,用压片机压制直径为 13 mm 的小圆片进行测试。测试时扫描波数设置为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,数据取 16 次扫描的平均值。

2 结果与讨论

2.1 $Mg(NH_2)_2-2LiH-xC_4H_9OK$ 的放氢性能

为了探究不同 C_4H_9OK 添加量对 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 体系放氢性能的影响,对球磨后的 $Mg(NH_2)_2-2LiH-xC_4H_9OK$ ($x=0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1$) 样品做了 TPD-MS 测试,结果如图 1 所示,其中图 1a 为 H_2 信号,图 1b 为 NH_3 信号。 H_2 信号显示,原始样品 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 的放氢曲线仅有一个单峰,起始放氢温度、放氢峰值温度、放氢结束温度分别为 $130, 187, 235\text{ }^{\circ}\text{C}$,这与之前的报道一致^[32]。当添加 C_4H_9OK 之后,样品的放氢曲线明显向低温方向偏移且变为一条包含 3 个放氢峰的复杂曲线。当 C_4H_9OK 的添加量由 0.03 mol 逐

渐增加到 0.08 mol 时,样品的起始放氢温度和最强放氢峰的峰值温度逐渐降低到了 70 和 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$,较原始样品分别降低了 60 和 $42\text{ }^{\circ}\text{C}$;进一步增大 C_4H_9OK 的添加量到 0.1 mol ,样品的起始放氢温度不再继续降低,最强放氢峰值温度仍略有降低到 $143\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。对于放氢结束温度,添加 C_4H_9OK 后的样品也有明显的降低,当添加量到 0.08 mol 时,放氢结束温度降至 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$,较原始样品降低 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。样品在加热过程中的 NH_3 释放情况如图 1b 所示, $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 原始样品加热到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后可检测出较为明显的 NH_3 信号, NH_3 释放与 H_2 释放的温度区间基本吻合。当样品添加 C_4H_9OK 后,在整个加热过程中已基本检测不到 NH_3 的信号,说明添加 C_4H_9OK 可以有效地抑制副产物 NH_3 的释放,这有利于提高材料在吸放氢循环过程中的稳定性。

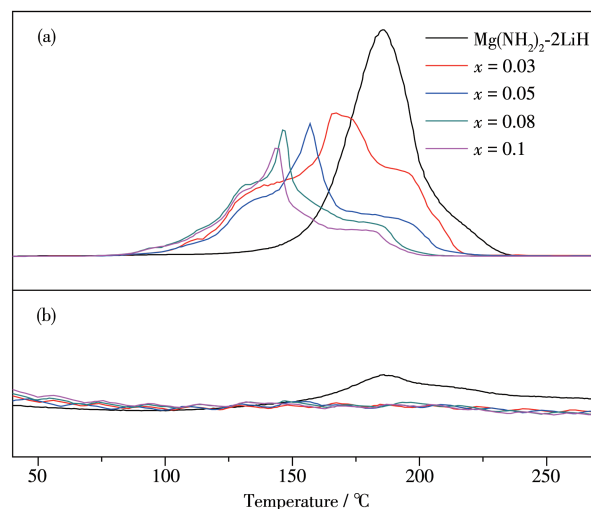


图1 $Mg(NH_2)_2-2LiH-xC_4H_9OK$ 样品的 TPD-MS 曲线:
(a) H_2 信号; (b) NH_3 信号

Fig.1 TPD-MS curves of $Mg(NH_2)_2-2LiH-xC_4H_9OK$ samples: (a) H_2 signal; (b) NH_3 signal

图 2 为 $Mg(NH_2)_2-2LiH-xC_4H_9OK$ ($x=0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1$) 样品的体积放氢曲线。 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 原始样品的起始放氢温度为 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$,加热至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的放氢容量(质量分数,下同)为 5.43% 。随着 C_4H_9OK 的添加量由 0.03 mol 增加到 0.08 mol ,样品的放氢温度较原始样品逐渐降低,放氢容量也逐渐降低至 4.84% 。 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品的起始放氢温度仅为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时即可释放 2% 的 H_2 ,而原始样品释放相同氢气体量所需温度达 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。继续增加 C_4H_9OK 的添加量至 0.1 mol ,样品的放氢温度较添加 $0.08\text{ mol } C_4H_9OK$ 的样品无明显降低,但放氢容

量进一步降低至4.67%,较原始样品降低约14%。5个样品的放氢温度规律与图1曲线中表现出的放氢温度规律相吻合,放氢容量随 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 添加量的增大而逐渐降低。综合考虑样品的放氢温度、放氢量和抑制放氢情况可知,0.08 mol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 的添加量为最佳的添加比例。 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 样品的起始放氢温度和放氢结束温度分别低至70和210 $^{\circ}\text{C}$,放氢容量可达到4.84%。因此,后续集中对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 样品进行了放氢动力学、热力学和可逆性的研究。

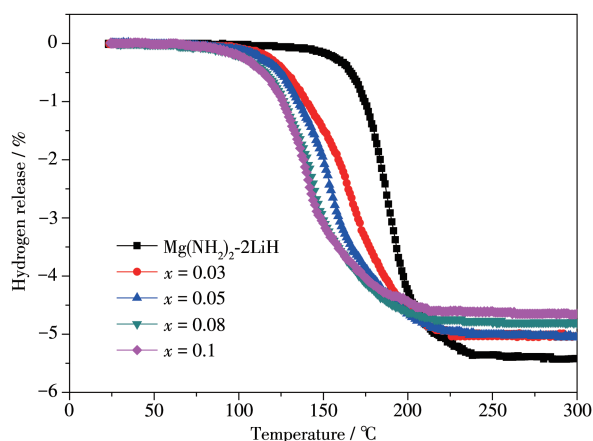


图2 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-}x\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 样品的体积放氢曲线

Fig.2 Volumetric release curves of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-}x\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ samples

2.2 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 的放氢动力学和热力学

为考察添加0.08 mol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 后样品的放氢动力学性能,我们对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 和 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 样品做了110~150 $^{\circ}\text{C}$ 的等温放氢测试,结果如图3所示。显然,添加 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 后, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}$

2LiH体系的放氢动力学性能得到显著提高。 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 样品在较低温度110 $^{\circ}\text{C}$ 下360 min内可以放出约2.4%的 H_2 ,而相同条件下, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 原始样品基本无 H_2 放出。当温度上升至130 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 样品的放氢速率进一步提高,该样品可在100 min内释放出3.31%的 H_2 ,而原始样品相同条件下仅释放出0.23%的 H_2 。当放氢温度进一步升高至150 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 样品在50 min内迅速放出3.82%的 H_2 ,而原始样品在该温度下即使保温360 min,放氢量也只达到3.73%。对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 和 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 两个样品在150 $^{\circ}\text{C}$ 的放氢曲线进行放氢速率分析,即计算2条曲线初始阶段的斜率发现,二者的放氢速率分别为 $0.134\% \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $0.013\% \cdot \text{min}^{-1}$,添加0.08 mol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 样品的放氢速率达到了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 原始样品的10倍。

一般情况下,储氢材料操作温度取决于其反应动力学和热力学,二者分别可由表观活化能(E_a)和反应焓变描述。在对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系的研究中,普遍采用Kissinger法计算样品在放氢过程中的 E_a ^[15-16,26],具体如方程式(2)所示:

$$\frac{d\ln(\beta/T_m^2)/d(1/T_m)}{d(1/T_m)} = -E_a/R \quad (2)$$

其中, β 代表升温的速率, T_m 代表反应峰值温度, R 是理想气体常数。对样品在不同升温速率下(1~5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)做TPD测试,可获得不同升温速率下的放氢反应峰值温度,通过数据拟合即可求得 E_a 的数值。图4为 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 和 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 样品在不同升温速率下的TPD曲线及其相应的Kissinger曲线。由图可知,原始样品的TPD曲线上显示一个峰值温度,经数据拟合计算得到 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}$

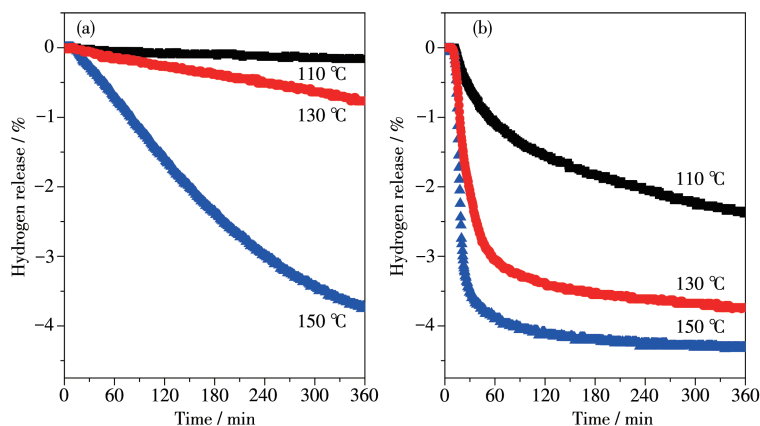


图3 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ (a)和 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ (b)样品的等温放氢曲线

Fig.3 Isothermal dehydrogenation curves of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ (a) and $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08C}_4\text{H}_9\text{OK}$ (b) samples

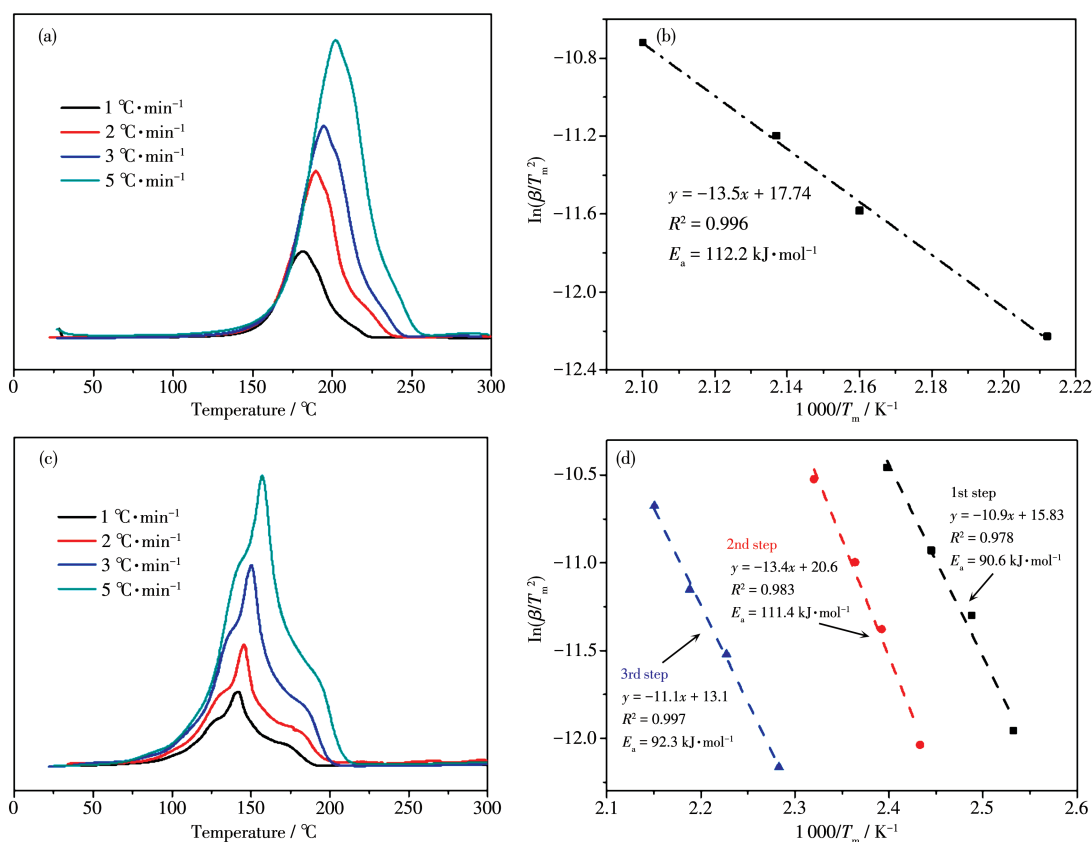


图4 Mg(NH₂)₂-2LiH (a、b)和Mg(NH₂)₂-2LiH-0.08C₄H₉OK (c、d)样品在不同升温速率下的TPD曲线及其Kissinger曲线

Fig.4 TPD curves and Kissinger plots of Mg(NH₂)₂-2LiH (a, b) and Mg(NH₂)₂-2LiH-0.08C₄H₉OK samples

2LiH样品的 E_a 为112.2 kJ·mol⁻¹。这之前报道的结果相吻合^[33]。Mg(NH₂)₂-2LiH-0.08C₄H₉OK样品的TPD曲线与图1所示的MS曲线相似,放氢过程包含3个放氢峰。经拟合计算,3个放氢峰对应的 E_a 分别为90.6、111.4和92.3 kJ·mol⁻¹。第一步和第三步反应的 E_a 较原始样品分别降低了19.25%和17.74%,第二步反应的 E_a 较原始样品略有降低。整体而言, E_a 的降低是Mg(NH₂)₂-2LiH-0.08C₄H₉OK样品放氢温度得以降低、反应动力学性能提高的主要原因之一。

图5为Mg(NH₂)₂-2LiH和Mg(NH₂)₂-2LiH-0.08C₄H₉OK样品的DSC曲线。与原始样品相比,添加C₄H₉OK样品的放氢过程中的吸热曲线变为包含3个吸热峰的较复杂曲线,说明放氢反应历程发生了一定的变化。另外,Mg(NH₂)₂-2LiH-0.08C₄H₉OK样品的放氢吸热峰明显向低温方向偏移,进一步印证了添加C₄H₉OK后样品放氢温度的降低。Mg(NH₂)₂-2LiH-0.08C₄H₉OK样品在190~230 °C之间出现了一个较为明显的放热峰,该放热峰可能是源于放氢产物Li₂MgH₂H₂由立方相到正交相的晶型转变,其他K基

添加剂体系中也发现了相似的情况^[29],该结果也会在后面的结构分析中得到进一步验证。对Mg(NH₂)₂-2LiH和Mg(NH₂)₂-2LiH-0.08C₄H₉OK两个样品的放热峰做积分处理,得到二者放氢过程中的热效应分别为(1 060±10.6)和(919±9.2) J·g⁻¹,其对应的放氢反应焓变分别为(39.3±0.4)和(38.3±0.4) kJ·mol_{H₂}⁻¹(生

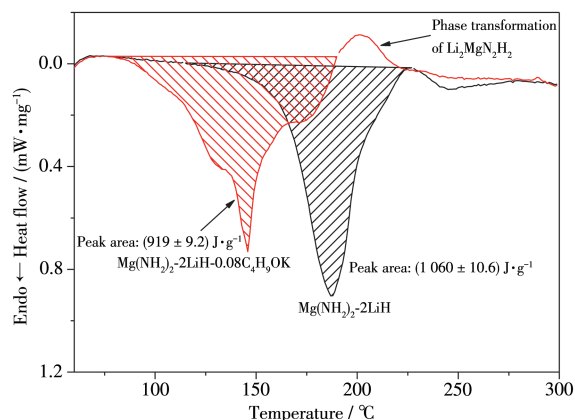


图5 Mg(NH₂)₂-2LiH和Mg(NH₂)₂-2LiH-0.08C₄H₉OK样品的DSC曲线

Fig.5 DSC curves of Mg(NH₂)₂-2LiH and Mg(NH₂)₂-2LiH-0.08C₄H₉OK samples

成 1 mol H_2 对应的焓变)。添加 0.08 mol C_4H_9OK 样品的放氢反应焓变较原始样品有一定的降低,这也是 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品放氢反应温度降低的原因之一。综上所述, $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品的放氢反应活化能和反应焓变均有不同程度的降低,说明该体系的放氢反应动力学和热力学性能均有一定的提高和改善,从而使该体系放氢反应温度降低、储氢性能得以改善。

2.3 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 的可逆及循环储氢性能

为了进一步研究 C_4H_9OK 的添加对该体系吸氢性能的影响,首先将 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品在 130 °C 条件下完全放氢,然后对放氢样品在 8×10^6 Pa 氢压下做吸氢测试。作为吸氢参比样, $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 样品先在 180 °C 条件下做完全放氢处理;为了避免因放氢温度不同引起颗粒尺寸大小不同的影响,又对放氢后的 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 样品进行了 24 h 的高能球磨处理。图 6 为 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 和 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品的 200 °C 下的随温吸氢曲线和 120 °C 下的等温吸氢曲线。

由图 6a 可知, $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 原始样品的起始吸氢温度约为 100 °C,而 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品的起始吸氢温度仅为 50 °C,较原始样大幅降低了 50 °C。随着温度逐渐升高,添加 0.08 mol C_4H_9OK 的样品在 150 °C 时的吸氢量(质量分数,下同)即达到接近饱和氢化的 4.65%,而相同温度条件下原始样品的吸氢量仅为 1.36%。进一步将操作温度升高至 200 °C 并保温 2 h, $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品

的吸氢量略微增加至 4.75%, $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 逐渐升高至 4.80%。对比图 2 所示的首次放氢容量,在此条件下, $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 已基本实现完全可逆化吸氢,而原始样品的可逆吸氢量约为 88%。由此可见, C_4H_9OK 的添加显著降低了样品的氢化操作温度,极大改善了 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 体系的吸氢性能。

为了进一步探究添加 C_4H_9OK 对 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 体系吸氢动力学的影响,对完全放氢后的 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 和 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 两个样品又分别做了 120 °C 的等温吸氢测试,实验结果如图 6b 所示。在 8×10^6 Pa 氢压和 120 °C 的条件下,原始 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 样品的吸氢较为缓慢,在 360 min 内的吸氢量为 1.95%;然而在相同的氢压和温度下, $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品在 50 min 内就可以快速吸收 4.11% 的 H_2 , 360 min 的吸氢量为 4.32%。通过分析计算 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 和 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 两条吸氢曲线线性部分的斜率,可得 2 个样品的吸氢速率分别为 $0.042\% \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $0.46\% \cdot \text{min}^{-1}$,即 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品的吸氢速率约为原始样品的 11 倍。 C_4H_9OK 的添加显著提高了 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 体系的吸氢动力学性能。

图 7 为 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品 10 次吸放氢循环过程中的体积放氢曲线和循环容量图。循环条件为 170 °C 保温 2 h 下进行放氢测试, 150 °C 保温 2 h 下进行吸氢测试。如图所示,样品在第一次循环时效果最好,在加热阶段即有 3.83% 的放氢量,保温 2 h 后的最终放氢量为 4.38%。第二次循环

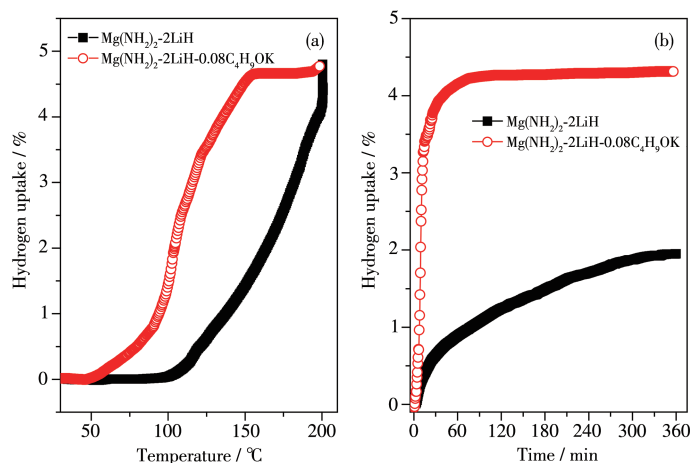


图6 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 和 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品的随温吸氢曲线 (a) 和 120 °C 下的等温吸氢曲线 (b)

Fig.6 Variable temperature hydrogenation (a) and isothermal hydrogenation (b) curves of $Mg(NH_2)_2-2LiH$ and $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ samples at 120 °C

时,样品的放氢曲线向高温方向偏移,升温阶段的放氢量降低至 1.72%,保温后的最终放氢量为 4.14%。第三次循环时放氢曲线又向高温方向略有偏移,最终的放氢量为 3.60%。后面的第四至第十个循环,样品的放氢曲线基本重合,最终放氢容量也基本保持在质量分数 3.55% 左右。由此可见, $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品在该循环条件下,前 3 次循环过程中样品的放氢反应温度逐渐向高温偏移,放氢容量也逐渐由 4.38% 降低至 3.60%,后 7 个循环中样品表现出良好的循环稳定性,储氢容量保持在 3.55% 左右。前 3 个循环放氢性能变差的原因主要为球磨的样品颗粒尺寸较小,样品中的缺陷

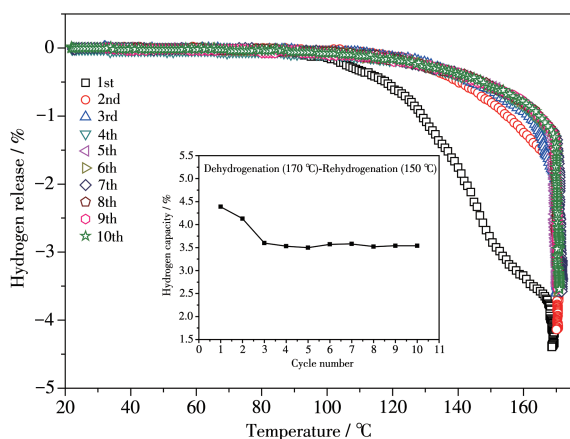


图7 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品可逆循环过程中的体积放氢曲线和循环容量图

Fig.7 Volumetric release curves and cycling capacities for the reversible hydrogen storage of $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ sample

较多,在吸放氢循环反应过程中样品颗粒尺寸会略有增大,缺陷也会逐渐减少,从而使反应动力学性能略有变差。当颗粒尺寸达到一个稳定状态后,样品表现出良好的循环稳定性。

2.4 C_4H_9OK 在放氢过程中的作用机制

图 8 为 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品在不同放氢阶段的 XRD 图和 FTIR 谱图。对于球磨后的样品,在 XRD 图上 2θ 为 38.2° 、 44.4° 、 64.6° 处检测到了 LiH 的衍射特征峰,FTIR 谱图上在 $3\ 272$ 、 $3\ 328\ cm^{-1}$ 处检测到 $Mg(NH_2)_2$ 的 N—H 键吸收特征峰。此外,FTIR 谱图中 $2\ 854$ 、 $2\ 890$ 、 $2\ 920$ 、 $2\ 955\ cm^{-1}$ 处也有 4 个明显的 FTIR 吸收峰,该吸收位置属于 C—H 键伸缩振动的吸收范围,因此认为此处的 4 个 FTIR 吸收峰与 C_4H_9OK 相关。对 C_4H_9OK 本身做 FTIR 测试(图 9)发现,其在 $2\ 854$ 、 $2\ 890$ 、 $2\ 920$ 、 $2\ 955\ cm^{-1}$ 处的 FTIR 吸收峰与球磨后的 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品完全一致,而 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 原始样品在这 4 个波数处没有 FTIR 吸收。由此可知,球磨后 C_4H_9OK 本身并未发生变化。XRD 图中未检测到 $Mg(NH_2)_2$ 和 C_4H_9OK 的衍射特征峰,原因是 $Mg(NH_2)_2$ 球磨后会变为无定形态, C_4H_9OK 的添加量太少且高能球磨也会导致其非晶化。综上可知,球磨后的 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品仍然为 $Mg(NH_2)_2$ 、LiH 和 C_4H_9OK 三相。

当温度上升至 $100\ ^\circ C$ 时, $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品的 FTIR 和 XRD 图上的吸收峰和衍射峰位置与球磨后的样品基本一致,无明显变化。当样品加热至 $130\ ^\circ C$ 时,XRD 图在 30.3° 和 51.0° 处出

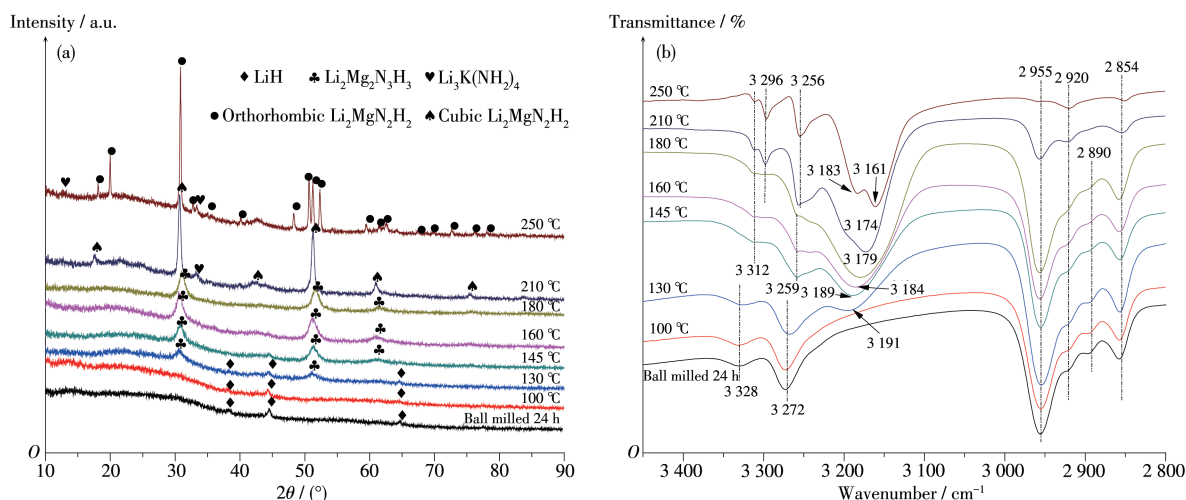


图8 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品在不同放氢阶段的 XRD 图 (a) 和 FTIR 谱图 (b)

Fig.8 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of dehydrogenated $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ samples at different stages

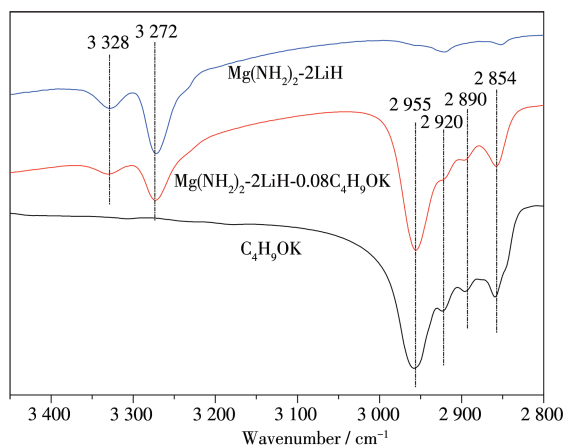
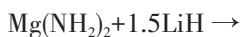


图9 C_4H_9OK 粉末、球磨后的 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 和 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品的 FTIR 谱图

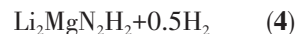
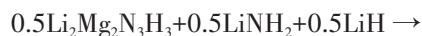
Fig.9 FTIR spectra of the C_4H_9OK , as-milled $Mg(NH_2)_2-2LiH$ and $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ samples

现了 $Li_2Mg_2N_3H_3$ 的衍射特征峰, FTIR 谱图同样在 3191 cm^{-1} 处检测到了 $Li_2Mg_2N_3H_3$ 的 FTIR 吸收特征峰。当升温至 $145\text{ }^\circ\text{C}$ 时, XRD 图中 30.3° 和 51.0° 处的 $Li_2Mg_2N_3H_3$ 的特征峰明显增强, 同时在 60.7° 处出现了 $Li_2Mg_2N_3H_3$ 的另一个衍射特征峰, 而 LiH 的衍射峰消失了; FTIR 谱图上 $Mg(NH_2)_2$ 吸收特征峰消失了, 取而代之的是在 3259 、 3312 cm^{-1} 处检测到了 $LiNH_2$ 的 FTIR 特征峰, $Li_2Mg_2N_3H_3$ 的吸收特征峰偏移至 3189 cm^{-1} 。在该过程中, 2854 、 2890 、 2920 、 2955 cm^{-1} 处 C_4H_9OK 的 FTIR 特征峰并无明显变化。因此, 该阶段的放氢反应如方程式(3)所示, C_4H_9OK 起催化改性的作用。



当温度处于 $145\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 之间时, XRD 图上没有新的衍射特征峰出现, FTIR 结果显示, $LiNH_2$ 在 3259 、 3312 cm^{-1} 处的吸收特征峰随温度升高有所减弱, $Li_2Mg_2N_3H_3$ 的吸收特征峰继续红移至 3179 cm^{-1} 处, 该 FTIR 吸收峰与立方相 $Li_2MgN_2H_2$ 相接近。这说明 $Li_2Mg_2N_3H_3$ 与 $LiNH_2$ 和剩余的 LiH 已经开始发生反应生成 $Li_2MgN_2H_2$, 如反应式(4)所示。值得注意的是, 该阶段 C_4H_9OK 对应的 4 个 FTIR 吸收峰仍无明显变化, 说明在该反应的初始阶段 C_4H_9OK 仍起到催化改性作用。在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 前的放氢阶段, C_4H_9OK 中 K 元素的存在可弱化氨基物/亚氨基物内部的 N—H 键和 Li—N 键, 这将有利于放氢反应过程中原子/离子的重排、迁移和传递等, 从而加快放氢反应

的进行, 改善材料的放氢反应动力学性能。



当样品继续升温至 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 时, XRD 图和 FTIR 谱图较 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时的有较大区别。XRD 图上主要有 17.5° 、 30.7° 、 42.6° 、 50.9° 、 61.0° 、 75.5° 六个特征衍射峰, 均属于立方相 $Li_2MgN_2H_2$ 。此时 FTIR 谱图上 N—H 键的最强峰在 3174 cm^{-1} 处, 该峰为立方相的 $Li_2MgN_2H_2$ 的吸收特征峰, 此结果也与 XRD 数据相吻合。另外, XRD 图中 21.4° 处有一个较为明显的衍射特征峰, 该峰为 $Li_3K(NH_2)_4$ 的最强衍射峰。FTIR 谱图上 3256 、 3296 、 3312 cm^{-1} 处出现了新的 FTIR 吸收峰, 这些峰也属于 $Li_3K(NH_2)_4$ ^[32]; 同时, C_4H_9OK 在 2854 、 2890 、 2920 、 2955 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱。以上情况说明, 该阶段 C_4H_9OK 已经开始分解, 其中 K 元素最终以 $Li_3K(NH_2)_4$ 的形式存在。

当温度继续升高至 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时, XRD 图上占主导地位的是正交相 $Li_2MgN_2H_2$, 同时在 12.3° 和 21.4° 处检测到了 $Li_3K(NH_2)_4$ 的衍射峰。FTIR 谱图显示, 3174 cm^{-1} 处立方相的 $Li_2MgN_2H_2$ 的 FTIR 吸收峰消失, 在 3161 、 3183 cm^{-1} 处检测到正交相 $Li_2MgN_2H_2$ 的 FTIR 吸收峰, 结果与 XRD 相符合, 而 C_4H_9OK 的 FTIR 吸收峰已基本消失。这说明在这一阶段放氢主产物 $Li_2MgN_2H_2$ 发生了由立方相向正交相的晶型转变, 该结果也与图 5 中的 DSC 测试结果相吻合。同时, C_4H_9OK 已基本完全分解并参与反应最终生成 $Li_3K(NH_2)_4$ 。

综合可知, 整个放氢过程的主反应为 $Mg(NH_2)_2$ 与 LiH 首先反应生成 $Li_2Mg_2N_3H_3$ 和 $LiNH_2$, $Li_2Mg_2N_3H_3$ 、 $LiNH_2$ 继续与剩余的 LiH 反应生成 $Li_2MgN_2H_2$ 。在此过程中, $180\text{ }^\circ\text{C}$ 前较低温度阶段 C_4H_9OK 并未发生明显变化, 其起到了催化改性的作用, 当温度进一步升高时, C_4H_9OK 将会分解并参与放氢反应最终生成 $Li_3K(NH_2)_4$ 。

3 结 论

详细研究了添加不同量 C_4H_9OK 对 $Mg(NH_2)_2-2LiH$ 体系吸放氢性能的影响, 其中添加量为 0.08 mol 时表现出最佳催化改性效果。 $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品的放氢容量为 4.84% , 其起始放氢温度和放氢峰值温度分别为 70 和 $145\text{ }^\circ\text{C}$, 较原始样品分别降低了 60 和 $42\text{ }^\circ\text{C}$ 。 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, $Mg(NH_2)_2-2LiH-0.08C_4H_9OK$ 样品在 50 min 内即可迅速放出质

量分数3.82%的H₂,表现出极好的放氢动力学性能。该体系的表观活化能和反应焐变降低、放氢反应动力学和热力学性能的改善是样品放氢温度降低的原因。对于130℃放氢后的Mg(NH₂)₂-2LiH-0.08C₄H₉OK样品,随温条件下可在50℃开始吸氢,150℃时接近完全氢化;120℃等温条件下可在50 min内快速吸收4.11%的H₂,表现出良好的可逆吸氢性能。机理分析发现,180℃之前,C₄H₉OK对Mg(NH₂)₂-2LiH体系的放氢起催化改性作用,进一步升高温度后,C₄H₉OK将会分解并参与放氢反应最终生成Li₃K(NH₂)₄。

参考文献:

- [1] Schlappbach L, Züttel A. *Nature*, **2001**,**414**(6861):353-358
- [2] Yu X B, Tang Z W, Sun D L, Ouyang L Z, Zhu M. *Prog. Mater. Sci.*, **2017**,**88**:1-48
- [3] Lin W P, Xiao X Z, Wang X C, Wong J W, Yao Z D, Chen M, Zheng J G, Hu Z C, Chen L X. *J. Energy Chem.*, **2020**,**50**(11):296-306
- [4] Li S J, Zhu Y F, Liu Y N, Zhang Y, Lin H J, Zhang J G, Qiu W J, Li L Q. *J. Alloys Compd.*, **2020**,**819**:153020
- [5] Gizer G, Puszkiel J, Cao H J, Pistidda C, Le T T, Dornheim M, Klassen Z. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**,**44**(23):11920-11929
- [6] Lin H J, Li H W, Murakami H, Akiba E. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**735**:1017-1022
- [7] Garroni S, Santoru A, Cao H J, Dornheim M, Klassen T, Milanese C, Gennari F, Pistidda C. *Energies*, **2018**,**11**(5):1027
- [8] 饶崇顺, 张欣, 杨敬豪, 刘倩, 周铁凡. 无机化学学报, **2019**,**35**(12):2233-2242
- RAO C S, ZHANG X, YANG J H, LIU Q, ZHOU Y F. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**,**35**(12):2233-2242
- [9] Zhang X, Ren Z H, Lu Y H, Yao J H, Gao M X, Liu Y F, Pan H G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**:15767-15777
- [10] Tang Z W, Chen X W, Chen H, Wu L M, Yu X B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**:5832-5835
- [11] 李超, 范美强, 陈海潮, 陈达, 田光磊, 舒康颖. 化学进展, **2018**,**28**:1788-1797
- LI C, FAN M Q, CHEN H C, CHEN D, TIAN G L, SHU K Y. *Prog. Chem.*, **2018**,**28**:1788-1797
- [12] Chen P, Xiong Z T, Luo J Z, Lin J Y, Tan K L. *Nature*, **2002**,**420**(6913):302-304
- [13] Xiong Z T, Wu G T, Hu J J, Chen P. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**(17):522-1525
- [14] Luo W F. *J. Alloys Compd.*, **2004**,**381**:284-287
- [15] Xiong Z T, Hu J J, Wu G T, Chen P, Luo W F, Gross K, Wang J. *J. Alloys Compd.*, **2005**,**398**:235-239
- [16] Sudik A, Yang J, Halliday D, Wolverton C. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(17):6568-6573
- [17] Liu Y F, Zhong K, Luo K, Gao M X, Pan H G, Wang Q D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(5):1862-1870
- [18] Xie L, Liu Y, Li G Q, Li X G. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(32):14523-14527
- [19] Xia G L, Chen X W, Zhao Y, Li X G, Guo Z P, Jensen C M, Gu Q F, Yu X B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:15502-15509
- [20] Ma L P, Dai H B, Liang Y, Kang X D, Fang Z Z, Wang P J, Wang P, Cheng H M. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(46):18280-18285
- [21] Wang J C, Li Z N, Li H L, Mi J, Lu F, Wang S M, Liu X P, Jiang L J. *Rare Met.*, **2010**,**29**(6):621-624
- [22] Senes N, Albanesi L F, Garroni S, Santoru A, Pistidda C, Mulas G, Enzo S, Gennari F. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**765**:635-643
- [23] Chen Y, Wang P, Liu C, Cheng H M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**,**32**(9):1262-1268
- [24] Hu J J, Liu Y F, Wu G T, Xiong Z T, Chua Y S, Chen P. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**(13):4398-4402
- [25] Zhang Y, Xiong Z T, Cao H J, Wu G T, Chen P. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**,**39**:1710-1718
- [26] Shukla V, Bhatnagar A, Singh S, Soni P K, Verma S K, Yadav T P, Shaz M A, Srivastava O N. *Dalton Trans.*, **2019**,**48**:11391-11403
- [27] Qiu S J, Ma X Y, Wang E, Chu H L, Huot J, Zou Y J, Xiang C L, Xu F, Sun L X. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**704**:44-50
- [28] Wang J H, Liu T, Wu G T, Li W, Liu Y F, Araujo C M, Scheicher R H, Blomqvist A, Ahuja R, Xiong Z T, Yang P, Gao M X, Pan H G, Chen P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**48**(32):5828-5832
- [29] Li C, Liu Y F, Ma R J, Zhang X, Li Y, Gao M X, Pan H G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(19):17024-17033
- [30] Zhang J X, Wang Y Q, Zhang M, Leng Z H, Gao M X, Hu J J, Liu Y F, Pan H G. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(48):30357-30364
- [31] Durojaiye T, Hayes J, Goudy A. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**,**40**(5):2266-2273
- [32] Liu Y F, Li C, Li B, Gao M X, Pan H G. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117**(2):866-875
- [33] Liang C, Liu Y F, Gao M X, Pan H G. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(16):5031-5036
- [34] Cui J R, Zhang W J, Cao H J, Chen P. *J. Energy Chem.*, **2020**,**50**:358-364
- [35] Li C, Li C L, Fan M Q, Chen H C, Shu K Y, Zhang Y, Gao M X, Liu Y F, Pan H G. *J. Energy Chem.*, **2019**,**35**:37-43
- [36] Gu J, Gao M X, Pan H G, Liu Y F, Li B, Yang Y J, Liang C, Fu H L, Guo Z X. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**6**(3):847-858