

固溶体 MAX 相 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 的制备及其对 MgH_2 储氢性能的催化影响

张 欣^{1,2} 沈正阳² 简 旒² 姚建华¹ 高明霞² 潘洪革² 刘永锋^{*2}

(¹ 浙江工业大学激光先进制造研究院, 浙江省高端激光制造装备协同创新中心, 杭州 310014)

(² 硅材料国家重点实验室, 浙江省电池新材料及应用技术重点实验室,
浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘要: 通过无压烧结法制备了固溶体 MAX 相 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$, 研究了其添加对 MgH_2 储氢性能的影响。结果发现, 固溶体 MAX 相 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 中的 Ti 和 V 元素通过协同作用, 呈现出更高的催化活性。添加质量分数 10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 的 MgH_2 样品的起始放氢温度为 230 °C, 较原始 MgH_2 降低了 60 °C。在 275 °C 下等温放氢, $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 添加样品的放氢速率可达 $0.35\% \cdot \text{min}^{-1}$, 是原始 MgH_2 样品的 4 倍左右。此外, 完全放氢后的 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品在 150 °C, 5 MPa 氢压下, 可在 60 s 内吸收 4.7% 的氢。计算显示, MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的表观活化能为 $79.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 较原始 MgH_2 ($153.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 降低了 48%, 这是 MgH_2 放氢性能得到改善的主要原因。

关键词: 储氢材料; 金属氢化物; MgH_2 ; 催化剂添加; 固溶体 MAX 相

中图分类号: TB333; O614.22; O614.41+1; O614.51+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2019)01-0101-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.025

Synthesis and Catalytic Effects of Solid-Solution MAX-phase $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ on Hydrogen Storage Performance of MgH_2

ZHANG Xin^{1,2} SHEN Zheng-Yang² JIAN Ni² YAO Jian-Hua¹

GAO Ming-Xia² PAN Hong-Ge² LIU Yong-Feng^{*2}

(¹Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Collaborative Innovation
Center of High-end Laser Manufacturing Equipment, Hangzhou 310014, China)

(²State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A solid-solution MAX phase $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ was successfully synthesized with a pressureless sintering method, and its catalytic effect on hydrogen storage reaction of MgH_2 was systematically investigated. The solid solution MAX phase $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ exhibited superior catalytic activity, thanks to the synergistic catalysis effect of Ti and V. The on-set dehydrogenation temperature of MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ samples was only 230 °C (mass fraction of $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ was 10%), which was 60 °C lower than that of pristine MgH_2 . The desorption rate of MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ sample at 217 °C was calculated to be $0.35\% \cdot \text{min}^{-1}$, which was 4 times faster than that of the pristine sample. At 150 °C, the dehydrogenated MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ sample absorbs 4.7% of H_2 within 60 s under 5 MPa H_2 . The apparent activation energy of the MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ sample was determined to be $79.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, representing a 48% reduction in the reaction barrier, compared with pristine MgH_2 ($153.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). This reasonably explains the significant improvement in dehydrogenation performance.

Keywords: hydrogen storage materials; metal hydride; MgH_2 ; catalyst doping; solid-solution MAX phase

收稿日期: 2018-10-11。收修稿日期: 2018-11-25。

国家自然科学基金(No.51671172, U1601212)和浙江省杰出青年科学基金(No.LR16E010002)资助项目。

*通信联系人。E-mail: mselyf@zju.edu.cn, Tel: +86-0571-87952615

0 引言

能源危机和环境恶化促使人们加速开发和利用清洁可再生能源^[1]。氢能由于具有清洁无污染、燃料热值高、储量丰富等优点,得到了研究人员的广泛关注。但是,安全、高效和经济的氢储存一直是制约氢能产业化应用的瓶颈。氢通过与材料反应生成氢化物,具有独特的安全性和高的能量密度。因此,开发材料基固态储氢技术至关重要,包括:储氢合金、金属氢化物储氢材料和配位氢化物储氢材料等^[2-33]。

MgH₂ 作为一种典型的金属氢化物储氢材料,理论储氢容量高达 7.6%,且具有良好的吸-放氢可逆性,是目前最受关注的高容量储氢材料之一^[9-12]。但 MgH₂ 的热力学稳定性较高,放氢温度在 300 °C 以上,放氢速率缓慢,距实用化要求尚有较大差距。目前,如何降低 MgH₂ 的吸-放氢温度,提高其吸-放氢动力学性能,是储氢材料研究领域的一个重点^[11]。研究表明^[13-32],通过成分调变^[13-15]、形成纳米结构^[16-18]和添加催化剂^[19-32]等,可有效改善 MgH₂ 的储氢性能。特别是通过优化催化剂,可以在尽量减小储氢容量损失的基础上,显著改善 MgH₂ 的吸-放氢动力学性能。针对 MgH₂ 基储氢材料,研究人员已经合成了大量的催化剂,包括:碳材料催化剂^[19-20]、稀土金属基催化剂^[21-23]和过渡金属基催化剂^[24-32]。其中,过渡金属化合物被发现是最有效的催化剂^[24-32]。

Hanada 等^[24]报道了 Nb₂O₅ 掺杂 MgH₂ 样品的放氢产物在室温、1 MPa 氢压下,15 s 内可吸收约 4.5% 的氢气。Liang 等^[25]对比研究了 Ti、V、Mn、Ni 和 Fe 等过渡金属对 MgH₂ 的影响,发现这些金属的催化活性顺序为:Ti>V>Fe>Ni>Mn。Cui^[26]等利用多价态 Ti 基催化剂将 MgH₂ 的起始放氢温度降低至 175 °C;样品在 250 °C 条件下,15 min 内可放出 5% 的氢气。Wang 等^[27]研究指出,在金属 Ti、TiF₃、TiO₂ 和 TiN 中,TiF₃ 改性的 MgH₂ 样品具有较为优异的吸-放氢性能,样品的起始放氢温度约为 173 °C,较原始 MgH₂ 降低了近 100 °C。最近,我们课题组将 Ti 基层状 MAX 相 Ti₃AlC₂ 引入 MgH₂。结果显示,Ti 基 MAX 相的出现显著降低了 MgH₂ 的吸-放氢温度,其中添加 7% Ti₃AlC₂ 的 MgH₂ 材料在 300 °C 下,3 min 内即可放出 5.6% 的氢气;放氢后的材料在 150 °C、60 s 内即可重新吸氢 5.8%^[29]。此外,V 基化合物也呈现出较高的催化活性。Malka 等^[30]通过添加 VCl₂ 将 MgH₂ 的起始放氢温度从 418 °C 降低至 237 °C。

Oelerich 等^[31]的研究结果表明,MgH₂-V₂O₅ 在 300 °C 下保温 7 min,可以放出 6.7% 的氢气。Wang 等^[32]以 MIL-74(V) 为模板,制备了无定形碳负载的纳米 V₂O₅ 复合催化剂,将其与 MgH₂ 混合球磨后发现,MgH₂-9%V₂O₅@C 的起始放氢温度为 215 °C,较原始 MgH₂ 降低了 60 °C,在 275 °C 时保温 20 min,可放出约 6.4% 的氢气。更重要的是,Jia 等^[33]的研究显示,Ni-VO_x 共催化的 MgH₂ 在 300 °C、10 min 可以放出 6.5% 的氢。放氢样品在 150 °C、2.03 MPa 的条件下,吸氢量可达 6.2%,预示着多元催化剂具有更为优异的催化活性,特别是含有 Ti、V 等过渡金属元素的化合物。

固溶体 MAX 相是一类三元金属碳化物或氮化物材料,能够同时包含多种过渡金属元素,且化学稳定性高,具有独特的纳米层状结构,易于球磨分散^[29,34],因此有希望在催化 MgH₂ 储氢材料吸-放氢方面提供更高的活性。基于上述思路,我们利用无压烧结法制备了 Ti 和 V 二元固溶体 MAX 相 (Ti_{0.5}V_{0.5})₃AlC₂, 系统研究了其添加对 MgH₂ 吸-放氢反应性能的影响。结果显示,添加质量分数 10% (Ti_{0.5}V_{0.5})₃AlC₂ 的 MgH₂ 样品可逆储氢容量为 6.9%,起始放氢温度为 230 °C,较原始 MgH₂ 降低了 60 °C;放氢样品在室温即可开始吸氢,在 150 °C、5 MPa 氢压条件下,60 s 内可吸收 4.7% 的氢气,吸氢速率较原始 MgH₂ 显著提升。结构表征和热力学、动力学性能分析发现,固溶体 MAX 相在 MgH₂ 放氢过程中保持稳定,其主要通过降低反应动力学能垒降低吸-放氢反应温度。

1 实验部分

1.1 样品制备

Ti 粉和 V 粉(纯度 99%)购于阿拉丁,Al 粉(纯度 99%)和 C 粉(纯度 99.8%)购于 Alfa Aesar。固溶体 MAX 相催化剂的合成采用无压烧结法,具体过程为:按照物质的量之比 $n_{Ti}:n_V:n_{Al}:n_C=1.5:1.5:1.7:2$ 的配比,称取 10 g 的 Ti 粉、V 粉、Al 粉和 C 粉,装入球磨罐,以 300 r·min⁻¹ 转速球磨混合 12 h,球料比为 10:1。原料混合均匀后,称取一定量的混合粉末装入氧化铝坩埚中,将装有样品的坩埚在井式气密石墨炉中(Ar 气氛),以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率加热至 1450 °C,保温 2 h 烧结。然后随炉冷却,得到致密块体样品,将其机械研磨成粉末,即得固溶体 MAX 相催化剂。

实验用 MgH_2 由 Mg 粉(Macklin, 纯度 99%) 在 340°C 、 2 MPa 氢压下经 20 h 保温氢化制得。将制备得到的 MAX 相 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 与 MgH_2 按照一定配比, 在 5 MPa 氢压下, 以 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速混合球磨 24 h, 获得 $\text{MgH}_{2-x}\%(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ ($x\%$ 为质量分数, $x=0, 5, 7, 10, 15$) 样品, 球料比为 100:1。实验中, 为防止空气中水分和氧气对样品的污染, 涉及 MgH_2 样品的保存、取样和装样等操作均在氩气氛手套箱(德国 MBRAUN) 中进行, 其 H_2O 和 O_2 浓度保持在 $1.0\times 10^{-6}(\text{V/V})$ 以下。

1.2 成分、结构和形貌表征

材料的物相组成和晶型结构分析在 X 射线粉末衍射仪(XRD, MiniFlex 600 Rigaku, Rigaku) 上进行, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV , 40 mA) 为辐射源($\lambda=0.154\text{ nm}$), 数据采集在室温进行, 扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ(2\theta)$ 。

材料的微观形貌和粒径尺寸观察在扫描电子显微镜(SEM, S4800, Hitachi) 上进行, 仪器加速电压为 30 kV , 样品室真空度为 $7\times 10^{-4}\text{ Pa}$; Mg 、 Ti 、 V 和 Al 元素分布采用能量色散 X 射线谱仪(EDS) 进行分析。测试前, 在充有氩气的手套箱中将粉末样品分散在导电碳胶上, 然后在高纯氩气氛保护下快速转移至测试仪器内。

1.3 吸-放氢性能测试

样品的吸-放氢性能测试在实验室自行搭建的 Sieverts 测试系统上进行, 测试样品量约为 60 mg 。放氢测试时, 先将测试系统抽至真空(约 1.33 Pa), 然后进行测试。其中, 随温放氢试验的升温速率为 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 等温放氢测试时, 以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率将样品快速加热至目标温度, 然后进行保温。吸氢测试时, 先将测试系统抽至真空后, 充入 5

MPa 高纯氢气。随温吸氢测试的升温速率为 $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 在等温吸氢测试时, 为避免 MgH_2 在升至目标温度前就开始吸氢, 首先将样品在真空下快速升温至目标温度后, 再充入 5 MPa 高纯氢气进行测试。采用程序升温脱附系统(temperature-programmed-desorption, TPD) 对样品的放氢行为进行定性测试, 测试样品量约为 40 mg 。测试温度范围是室温至 400°C , 升温速率 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 测试载气为高纯氩气。样品放氢过程的热效应在 Netzsch DSC 200 F3 仪器上进行表征, 该仪器放置在氩气氛手套箱内, 测试样品量为 $1\sim 2\text{ mg}$, 装样坩埚为氧化铝坩埚, 测试温度范围为室温至 400°C , 升温速率 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 MAX 相 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 的成分、结构和形貌表征

首先对烧结制备得到的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品进行 XRD 分析。图 1a 所示为 1450°C 下烧结样品的 XRD 图。明显地, 烧结样品的 XRD 衍射峰与文献报道的固溶 MAX 相 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 基本一致^[34], 相较于 Ti_3AlC_2 , 衍射峰位置明显向高角度偏移, 说明通过烧结物质的量之比为 $1.5:1.5:1.7:2$ 的 Ti - V - Al - C 混合物, 可以制备得到 MAX 相 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 。样品的 XRD 衍射峰强度较高, 说明其结晶性较好。此外, 在 $2\theta=25.4^\circ$ 和 52.6° 处, 也可以分别观察到 TiVAIC 和 Ti_3AlC_2 的衍射峰, 但衍射峰的强度非常微弱, 说明其含量较少。图 1b 是 1450°C 下制备得到的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品研磨后的 SEM 照片。由图可见, 研磨后 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的颗粒尺寸约为 $20\text{ }\mu\text{m}$, 呈现出明显的层状结构。已有的研究表明,

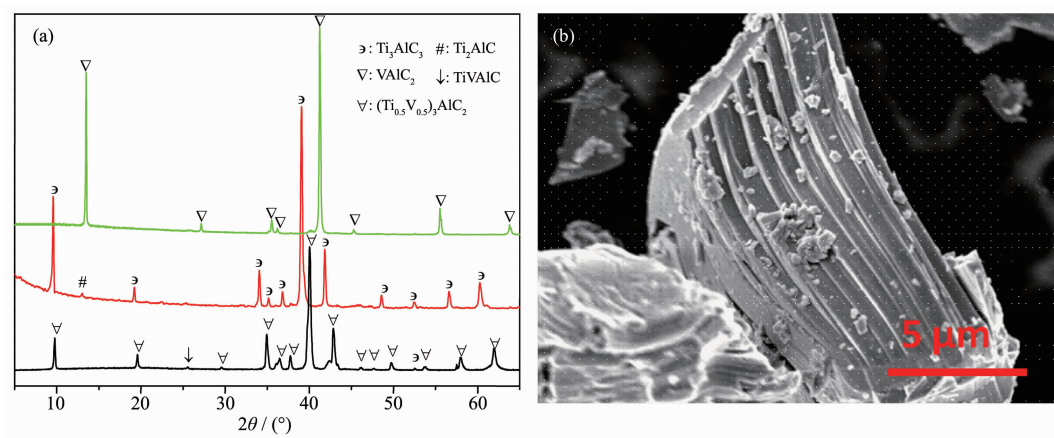


图1 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 的 XRD 图 (a) 及 SEM 照片 (b)

Fig.1 XRD pattern (a) and SEM image (b) of $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$

($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 具有六方层状结构。该结构中金属 Ti 原子、V 原子与 C 原子之间以强的共价键结合,与 Al 原子层之间以类似范德华力的弱键结合。这种特殊的结构不仅赋予了 MAX 相材料较高的弹性模量、耐磨性与自润滑性,也使其在很多催化反应中表现出较高的活性^[28-29,34]。

2.2 MgH_2 - $x\%$ ($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 体系吸-放氢性能

将所制备 MAX 相($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 与 MgH_2 按一定比例进行混合球磨,制备得到($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 催化剂掺杂的 MgH_2 体系,用以表征 MAX 相($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 的催化活性。这里,为了解 MAX 相($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 是否具有储氢活性,我们也将其在 5 MPa 氢压下球磨 24 h。图 2a 为自制的 MgH_2 的 XRD 图和 SEM 照片。由图可知,实验室制备的 MgH_2 的衍射图与 β 相 MgH_2 吻合较好,且峰型尖锐,说明制得了结晶性较好的 β 相 MgH_2 。SEM 照片显示,所用 MgH_2 的颗粒尺寸在 0.5~2 μm 。图 2b 为制备的 ($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 和 MgH_2 - $x\%$ ($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ ($x=0, 5, 7, 10$ 和 15)样品的体积放氢曲线。由图可知,氢压条件下球磨 MAX 相($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 没有氢气放出,但($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 的添加可以明显改善 MgH_2 的放氢性能。为了便于比较,表

1 列出了测试样品的起始放氢温度、结束放氢温度和放氢量。可以看出,原始 MgH_2 球磨后的起始放氢温度为 290 $^{\circ}\text{C}$,完全放氢需加热至 400 $^{\circ}\text{C}$,总放氢量约为 7.5%,接近理论容量(7.6%)。当添加 5%的 ($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 时,样品的起始放氢温度降低到 255 $^{\circ}\text{C}$,较原始 MgH_2 降低了 45 $^{\circ}\text{C}$ 。随着催化剂添加量的增加,样品的放氢温度也逐渐降低,但由于 ($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 催化剂没有储氢活性,因此导致样品的有效放氢量逐渐减少。当($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 的添加量增加至 10%时,样品的起始放氢温度约为 230 $^{\circ}\text{C}$,较添加 5% ($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 相的样品进一步降低了 15 $^{\circ}\text{C}$ 。随温加热至 350 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品可实现完全放氢,总放氢量在 6.9%左右。进一步增加($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 的添加量至 15%时,样品的放氢起始温度仅有 5 $^{\circ}\text{C}$ 降低,放氢结束温度基本保持不变,但放氢量较添加 10%($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 的样品进一步减少了 0.5%,总放氢量下降至 6.4%。综合考虑体系的有效储氢容量和放氢温度,添加 10%($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 样品具有较好的综合性能。

图 3 比较了原始 MgH_2 和 MgH_2 -10%($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 样品的等温放氢曲线。从图中可以看出,添加

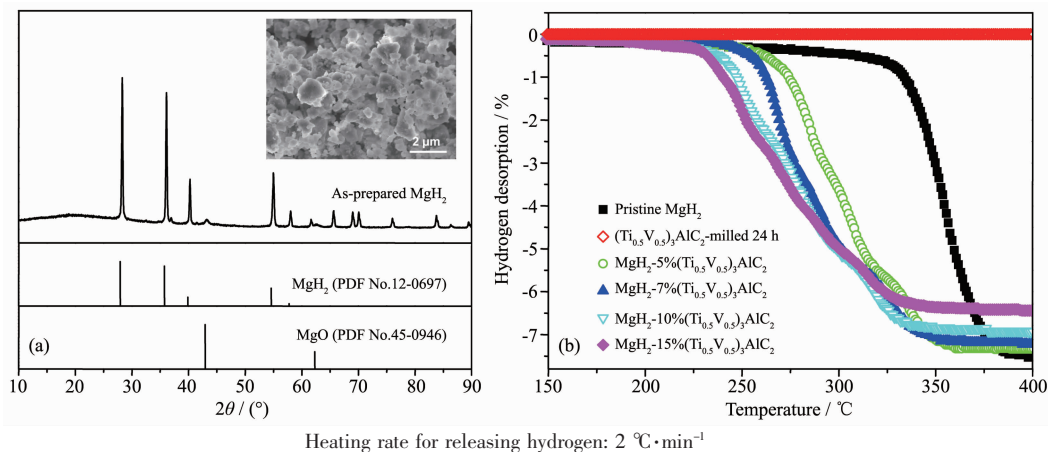
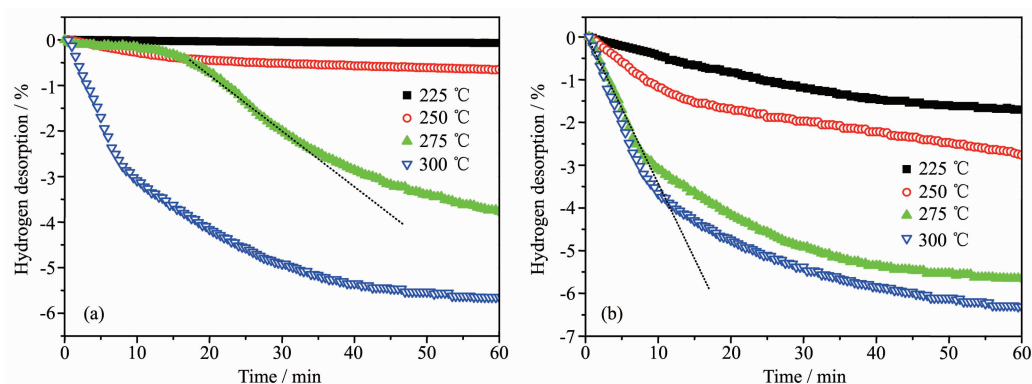


图 2 (a) 原始 MgH_2 的 XRD 图和 SEM 照片(插图); (b) MgH_2 - $x\%$ ($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 样品的体积放氢曲线
Fig.2 (a) XRD pattern and SEM image (Inset) of pristine MgH_2 ; (b) Volumetric release curves of MgH_2 - $x\%$ ($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$

表 1 MgH_2 - $x\%$ ($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$ 样品的体积放氢性能数据

Table 1 Volumetric release properties of MgH_2 - $x\%$ ($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$

Sample	Starting dehydrogenation temperature / $^{\circ}\text{C}$	Ending dehydrogenation temperature / $^{\circ}\text{C}$	Dehydrogenation amount / %
Pristine MgH_2	290	400	7.5
MgH_2 -5%($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$	255	360	7.3
MgH_2 -7%($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$	244	357	7.2
MgH_2 -10%($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$	230	350	6.9
MgH_2 -15%($\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$) $_3\text{AlC}_2$	225	346	6.4

图 3 原始 MgH_2 (a) 和 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品 (b) 的等温放氢曲线Fig.3 Isothermal dehydrogenation curves of pristine MgH_2 (a) and MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ (b)

$(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 后, MgH_2 的放氢速率显著加快。在 275 °C 时, 添加 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品在 10 min 内的放氢量即可达到 3.1%, 而在相同条件下, 原始 MgH_2 样品的放氢量不足 1%。通过分析等温放氢曲线的斜率可知, 添加 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 的样品在 275 °C 下的放氢速率约为 $0.35\% \cdot \text{min}^{-1}$, 接近原始 MgH_2 的 4 倍 ($0.09\% \cdot \text{min}^{-1}$)。即使温度下降至 225 °C, 添加 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品在 60 min 内也可放出 1.7% 的氢, 而原始 MgH_2 样品在相同的条件下基本不放氢。

为了研究添加 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 对 MgH_2 样品吸氢性能的影响, 将原始 MgH_2 和 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ 样品的放氢产物在 5 MPa 氢压下进行随温吸氢性能测试, 测试结果如图 4a 所示。由图可知, 原始

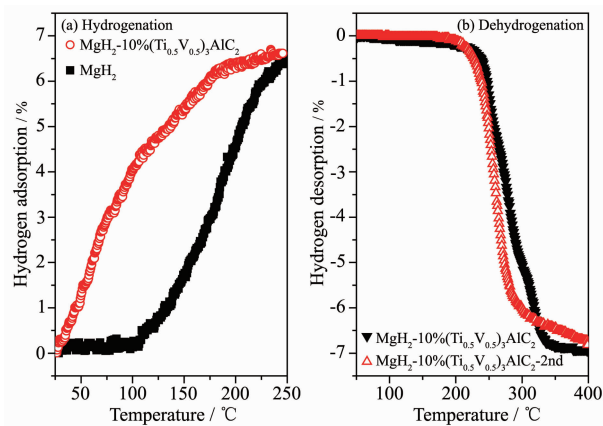
MgH_2 样品的起始吸氢温度为 110 °C, 加热至 250 °C 时, 吸氢量可达 6%。而添加 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 后, 体系的吸氢温度大幅度降低, 在室温下即可开始吸氢。加热至 100 °C 时, 添加 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 的样品的吸氢量可以达到 3.4%。进一步升高温度至 250 °C 时, 样品的吸氢量增至 6.5%。图 4b 比较了 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ 样品的首次放氢和二次放氢曲线。可以发现, 经过一个循环后, 样品的放氢温度略微降低, 放氢行为基本不变, 说明 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 具有较为稳定的催化活性。

图 5 所示为原始 MgH_2 和添加 10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ 样品的等温吸氢曲线 (50、100、150 和 200 °C)。结果显示, 添加 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ 的样品在 150 °C 和 5 MPa 氢压的条件下即可快速吸氢, 其在 60 s 内的吸氢量约为 4.7%; 而在相同的温度和氢压下, 原始 MgH_2 放氢产物经过 1 000 s 的吸氢量仅为 2.4%。即使在较低温度时, MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ 样品也呈现出良好的吸氢反应动力学性能。例如: 在 100 °C 条件下, 添加 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 的样品在 300 s 内可以吸收 2.4% 的氢气; 特别是在 50 °C 时, 也能观察到吸氢, 而原始 MgH_2 在 100 °C 以下基本不吸氢。由此可见, 添加 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ 催化剂也可以降低 MgH_2 吸氢反应的温度, 显著改善其吸氢性能。

2.3 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 催化剂在吸-放氢过程的变化

为了表征固溶 MAX 相在 MgH_2 基体上的分布情况, 对添加 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 的样品进行了 EDS 面扫描分析, 结果如图 6a 所示。可以发现, 样品经过球磨后, Ti、V、Al 元素均匀地分布在 MgH_2 基体中, 没有出现明显地偏聚现象, 表明 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 在与 MgH_2 球磨过程中可以充分混合, 均匀分散在 MgH_2 基体中。

随后, 对比分析了 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{C}_2$ 样品球

图 4 原始 MgH_2 和 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的随温吸氢曲线 (a) 和 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的前两个循环的放氢曲线 (b)Fig.4 Non-isothermal hydrogenation curves of dehydrogenated pristine MgH_2 and MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ (a) and dehydrogenation curves of the MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ sample at first two cycles (b)

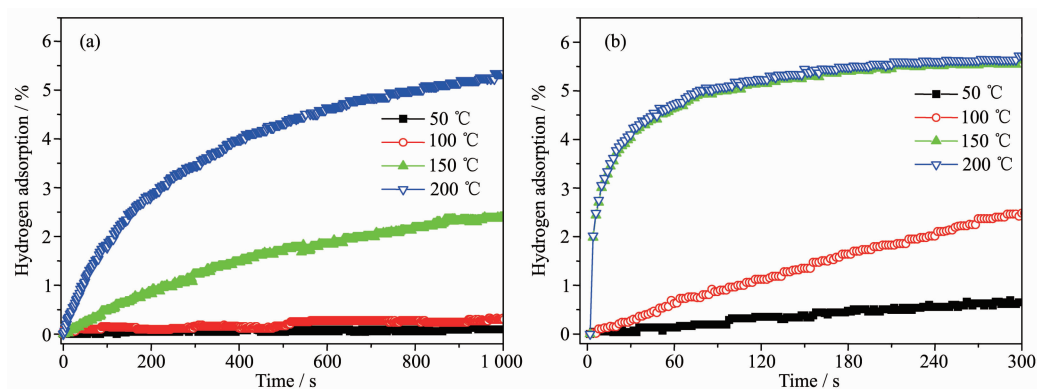


图 5 原始 MgH_2 (a) 和 $\text{MgH}_2\text{-}10\%(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ (b) 材料的等温吸氢曲线

Fig.5 Isothermal hydrogenation curves of the dehydrogenated pristine MgH_2 (a) and $\text{MgH}_2\text{-}10\%(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ sample (b)

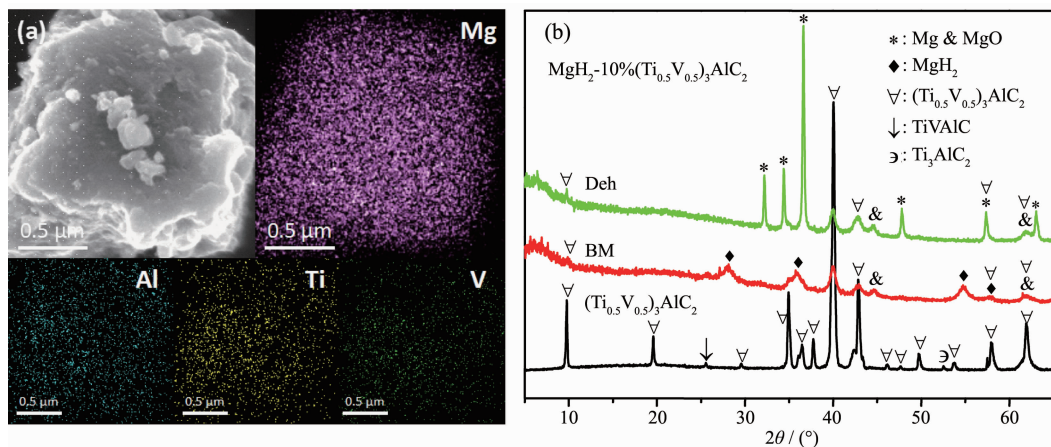


图 6 (a) $\text{MgH}_2\text{-}10\%(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的 SEM 照片和相应的 Mg、Ti、V、Al 元素分布图; (b) $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 催化剂及 $\text{MgH}_2\text{-}10\%(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品放氢前后的 XRD 图

Fig.6 (a) SEM images and EDS mappings of Mg, Ti, V and Al elements of the $\text{MgH}_2\text{-}10\%(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$;

(b) XRD patterns of $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$, as-milled and dehydrogenated $\text{MgH}_2\text{-}10\%(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ samples

磨和放氢产物的 XRD 结果。如图 6b 所示,球磨样品的 XRD 中能够明显观察到 $\beta\text{-MgH}_2$ 的特征峰,峰型较宽,这可能与球磨造成 MgH_2 晶体缺陷较多密切相关。此外,球磨样品的 XRD 图中可以明显观察到 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 的特征峰。当样品加热至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 完全放氢后,样品中的 MgH_2 完全分解为 Mg。有趣的是, $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 的特征峰位置及强度保持不变,说明放氢前后其没有发生明显变化。由此可知, $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 在 MgH_2 放氢过程中能够稳定存在,主要发挥催化剂的作用。

为了阐明添加固溶 MAX 相对 MgH_2 放氢动力学性能的影响,采用 Kissinger 法^[35]计算了 $\text{MgH}_2\text{-}10\%(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的放氢反应表观活化能(E_a),结果如图 7a 所示。结果表明,球磨后原始 MgH_2 的放氢活化能约为 $153.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与文献中报道的结果相近^[36-37]。添加固溶体 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 后, MgH_2 的放

氢活化能 E_a 降低至 $79.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,较原始 MgH_2 样品降低了约 48%。表明添加 Ti、V 基固溶 MAX 相能够显著降低 MgH_2 的放氢反应能垒,这是其放氢温度显著降低的关键原因。

图 7b 是原始 MgH_2 和 $\text{MgH}_2\text{-}10\%(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的放氢 DSC 曲线。由图可知,样品的放氢过程伴随着吸热现象,暗示着样品的放氢过程是热力学可逆。此外,通过积分样品吸热峰的面积,可以计算得到样品的放氢反应焓变(H)。计算得到的 $\text{MgH}_2\text{-}10\%(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的放氢反应焓变为 $72.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与原始 MgH_2 球磨后样品的放氢反应焓变非常接近($71.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),表明添加 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 不会影响 MgH_2 的吸-放氢反应热力学性能,只起到催化剂的作用。

众所周知,过渡金属 Ti 和 V 的电负性介于 Mg 与 H 之间,其同时存在可以降低 Mg-H 键强度,有

利于 MgH_2 的吸-放氢反应^[36]。为了进一步理解 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 的催化活性, 我们设计和制备了 Ti_3AlC_2 和 V_2AlC 及其单独添加的 MgH_2 -10% Ti_3AlC_2 和 MgH_2 -10% V_2AlC 样品, 将它们与 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的放氢性能进行对比。XRD 表征显示, 所制备 Ti_3AlC_2 和 V_2AlC (图 1) 与文献中报道的数据基本一致^[29,34]。由图 8 对比发现, $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 、 Ti_3AlC_2 和 V_2AlC 添加均可降低 MgH_2 的放氢温度。其中, 添加 V_2AlC 后 MgH_2 的起始放氢温度降低至 260 °C, 峰值温度降低至 290 °C, 而添加 Ti_3AlC_2 的样品起始放氢温度为 230 °C, 峰值温度

为 265 °C。这一结果表明 Ti 元素对 MgH_2 的催化活性要优于 V 元素, 这主要是因为 Ti 的电负性(1.54)较 V 的(1.63)更低, 对 H 的吸附作用更强, 有利于 MgH_2 中 Mg-H 键的解离^[26]。而 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的放氢峰值温度为 252 °C, 均低于 Ti_3AlC_2 和 V_2AlC 添加的体系。因此, 我们认为二元固溶体 MAX 相 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 对 MgH_2 放氢反应的催化活性要高于单一过渡金属 MAX 相(Ti_3AlC_2 、 V_2AlC), 这主要是因为固溶体 MAX 相 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 中 Ti 和 V 元素的共存可能发挥协同催化效应, 有利于 MgH_2 的吸-放氢反应的进行。

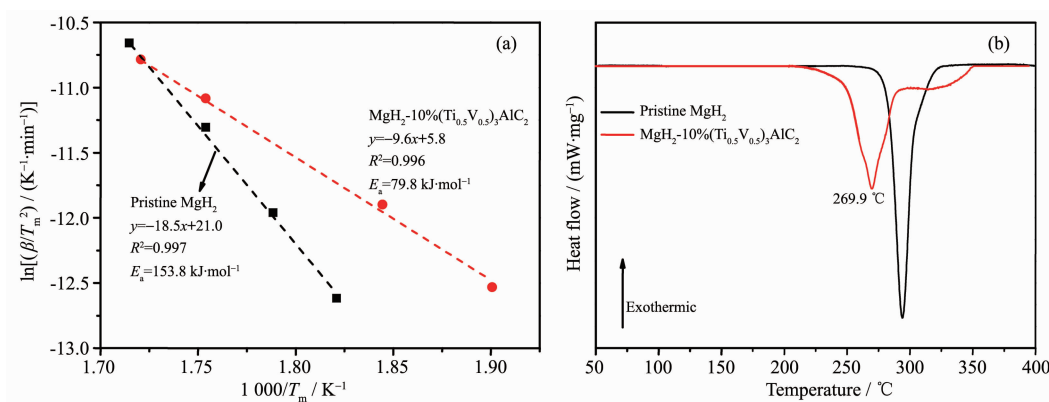


图 7 原始 MgH_2 和 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的 Kissinger 拟合直线 (a) 和 DSC 曲线 (b)

Fig.7 Kissinger's plots (a) and DSC curves (b) of the pristine MgH_2 and MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ samples

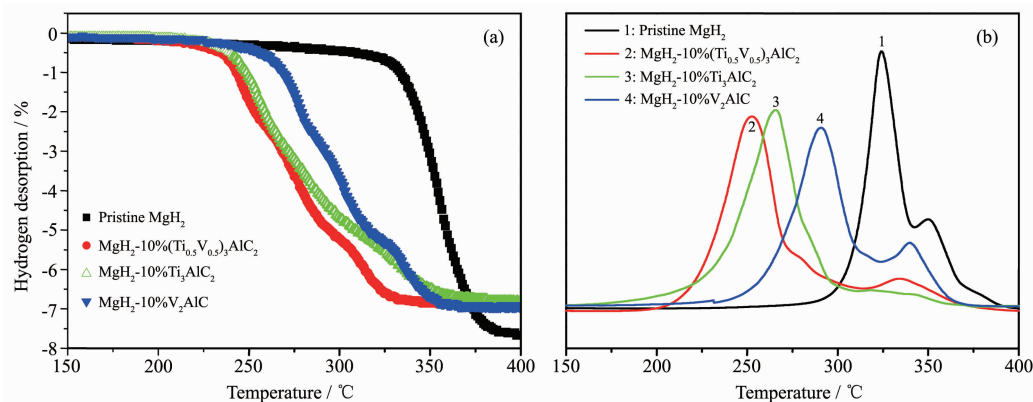


图 8 MAX 相掺杂 MgH_2 的体积放氢曲线 (a) 和 TPD (b)

Fig.8 Volumetric release curves (a) and TPD (b) of the MAX-phase-doped MgH_2 samples

3 结 论

利用无压烧结法成功制备了二元固溶体 MAX 相 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$, 发现其可显著改善 MgH_2 的储氢性能。 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的可逆储氢容量为 6.9%, 起始放氢温度为 230 °C, 较原始 MgH_2 降低了 60 °C。完全放氢后的 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品在室温下即可开始吸氢, 在 150 °C、5 MPa 氢压条件

下, 60 s 内吸氢量可达 4.7%, 吸氢速率较原始 MgH_2 显著提升。采用 Kissinger 法计算得到 MgH_2 -10% $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 样品的表观活化能为 79.6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 较原始 MgH_2 降低了 48%。由 EDS 和 XRD 分析可知, 球磨后 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 均匀分布在 MgH_2 基体上, 其在 MgH_2 放氢过程中保持基本稳定, 只起到催化剂的作用。相比单一过渡金属 MAX 相 (Ti_3AlC_2 或 V_2AlC), 固溶体 MAX 相 $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ 中 Ti 和 V 元

素的同时存在可能具有协同催化效应,使其表现出更好的催化效果。

参考文献:

- [1] Chu S, Majumdar A. *Nature*, **2012**,**488**(17):294-303
- [2] SHANGGUAN Wen-Feng(上官文峰). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2001**,**17**(9):619-626
- [3] Zhang X B, Chai Y J, Yin W Y, et al. *J. Rare Earths*, **2003**,**21**(S1):162-164
- [4] ZHANG Xin-Bo(张新波), ZHAO Min-Shou(赵敏寿). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2003**,**24**(9):1680-1682
- [5] Zhang X B, Sun Z D, Yin W Y, et al. *ChemPhysChem*, **2005**,**6**(3):520-525
- [6] Zhang X B, Sun Z D, Yin W Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2005**,**50**(9):1957-1964
- [7] Zhang X B, Sun Z D, Yin W Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2005**,**50**(14):2911-2918
- [8] QIAO Yu-Qing(乔玉卿), ZHAO Min-Shou(赵敏寿), ZHU Xin-Jian(朱新坚), et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料), **2005**,**36**(12):1875-1878
- [9] LIU Yang(刘洋), LI Yuan-Yuan(李媛媛), PENG Dan-Dan(彭丹丹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(12):1875-1878
- [10] Liu Y F, Yang Y X, Gao M X, et al. *Chem. Rec.*, **2016**,**16**(1):189-204
- [11] Crivello J C, Dam B, Denys R V, et al. *Appl. Phys. A*, **2016**,**122**(2):97-117
- [12] Jain I P, Lal C. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**,**35**(10):5133-5144
- [13] Puzskiel J A, Riglos M V C, Ramallo-López J M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**(25):12922-12933
- [14] Puzskiel J A, Larochette P A, Gennari F C. *J. Power Sources*, **2009**,**186**(1):185-193
- [15] Vajo J J. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(37):13977-13983
- [16] Xia G L, Tan Y, Chen X, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**(39):5981-5988
- [17] Peng D D, Ding Z M, Zhang L, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**,**43**(7):3731-3740
- [18] Au Y S, Obbink M K, Srinivasan S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**,**24**(23):3604-3611
- [19] Rather S, Taimoor A A, Muhammad A, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2016**,**77**:23-28
- [20] Xie X B, Chen M, Liu P, et al. *J. Power Sources*, **2017**,**371**(15):112-118
- [21] Mustafa N S, Ismail M. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**695**(25):2532-2538
- [22] Chakrabarti S, Biswas K. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**,**42**(2):1012-1017
- [23] Soni P K, Bhatnagar A, Shaz M A, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**,**42**(31):20026-20035
- [24] Hanada N, Ichikawa T, Hino S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2006**,**420**(1/2):46-49
- [25] Liang G, Huot J, Boily S, et al. *J. Alloys Compd.*, **1999**,**292**(1/2):247-252
- [26] Cui J, Wang H, Liu J W, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(18):5603-5611
- [27] Wang Y, Zhang Q, Wang Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**,**645**(1):S509-S512
- [28] Liu Y F, Du H F, Zhang X, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52**(4):705-708
- [29] Wang K, Du H, Wang Z, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**,**42**(7):4244-4251
- [30] Malka I E, Czujko T, Bystrzycki J. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**,**35**(4):1706-1712
- [31] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. *J. Alloys Compd.*, **2001**,**315**(1/2):237-242
- [32] Wang Z Y, Ren Z H, Jian N, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**(33):16177-16185
- [33] Jia Y, Cheng L N, Pan N, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2011**,**1**(3):387-393
- [34] Naguib M, Bentzel G W, Shah J, et al. *Mater. Res. Lett.*, **2014**,**2**(3):233-240
- [35] Kissinger H E. *Anal. Chem.*, **1957**,**29**(11):1702-1706
- [36] Huot J, Liang G, Boily S, et al. *J. Alloys Compd.*, **1999**,**293-295**:495-500
- [37] Chen G, Zhang Y, Chen J, et al. *Nanotechnology*, **2018**,**29**(26):265705