

电场增强镍薄膜的氢气吸附性能研究

李 轩^{1, 2)}✉ 倪 文¹⁾ 黄建阳²⁾ 孙 翔²⁾ 张 箐²⁾

1) 北京科技大学金属矿山高效开采教育部重点实验室, 北京 100083

2) 密西根工业大学材料科学与工程系, 密西根 49931, 美国

✉ 通信作者, E-mail: foreverlix@126.com

摘 要 用自制的气体吸附测试装置进行了在电场作用下镍薄膜吸附氮气和氢气的实验. 氮气吸附实验结果表明, 充电吸附和放电解吸过程中的电信号可准确表征气体的吸附情况. 氢气吸附实验结果表明, 电场可以有效提高镍电极对氢气分子的吸附作用, 电场强度越大, 氢气吸附量越大. 在电场强度不变时, 提高氢气压力会对氢气吸附量带来较弱的提高. 在电场作用下, 氢气分子会被极化, 从而使氢气分子更容易被吸附, 并且有助于形成氢团簇.

关键词 镍电极; 吸附作用; 氢气; 氮气; 电场

分类号 TQ 424

Qualitative examination of electric field enhanced hydrogen adsorption on nickel screens

LI Xuan^{1, 2)}✉, NI Wen¹⁾, HUANG Jian-yang²⁾, SUN Xiang²⁾, ZHANG Zheng²⁾

1) Key Laboratory of the Ministry of Education of China for High Efficient Mining and Safety of Metal Mines University of Science and Technology Beijing Beijing 100083, China

2) Department of Materials Science and Engineering Michigan Technological University Michigan 49931, USA

✉ Corresponding author E-mail: foreverlix@126.com

ABSTRACT The adsorption behaviors of nitrogen and hydrogen towards nickel screens under various electric fields were studied. A selfmade instrument with high voltage supply was used for gas adsorption tests. Signals detected from gas adsorption tests indicate the adsorb behavior during adsorption and desorption processes. Distinctive hydrogen soption enhancement is obtained by applying an electric field on the samples. The higher the applied electric field strength is, the higher the hydrogen adsorption capacity is achieved in the tests. The amounts of adsorption capacity increased with increasing gas pressure are not obviously when the applied electric field is consistent. This enhancement is ascribed to stronger interactions between hydrogen and the sorbent under electric fields. A stronger adsorption force is generated by the polarization of hydrogen molecules, furthermore the charged species have capabilities to cluster hydrogen molecules.

KEY WORDS nickel electrodes; sorption; hydrogen; nitrogen; electric fields

氢能源以储量大、热值高、效率高和清洁无污染等优点被认为是可替代石油的最理想的下一代清洁能源, 但氢气所具有的独特物理化学性质使储存氢气技术成为氢能开发和利用的难题和关键技术. 目前氢气储存技术主要有高压氢气储存、液态氢气存储、固体吸附储存和氢化物储存等^[1-3]. 在这些储氢技术基础上科学家又提出了众多新的储氢材料和储氢方法, 其中包括金属间氢化物储氢^[4]、金属有机框架储氢^[5]、氮化硼纳米管储氢^[6]和氢溢流作用储

氢^[7]等.

Hwang等^[8]首先提出将外加电场用于氢气吸附研究, 指出电场可以使氢分子发生极化作用, 从而形成氢团簇. Liu等^[9]进行了外加电场对氢气吸附作用的密度泛函理论计算机模拟研究, 结果表明, 在氢气吸附时, 叠加电场可以有效控制石墨对氢气分子的吸附过程. 本文自行设计制作了可用于在电场下测试氢气吸附的设备, 使用镍薄膜作为电极和吸附材料进行了在电场下的氢气吸附性能研究.

1 实验部分

1.1 实验设备

本实验中使用的设备是自制的高电压气体吸附实验装置,如图 1 所示. 实验所用样品是用两层尺寸为 $850\text{mm} \times 3.5\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 的镍膜和一层同样尺寸孔径为 $37\ \mu\text{m}$ 的介电薄膜制成. 制作方法是将介电薄膜夹在两层镍膜中间后卷在铜管上,使铜管和内层的镍膜连通导电和外层的镍膜绝缘,这样便可形成正负电极. 之后将制作好的样品与高压直流电源连接并装入反应器内. 反应器由不锈钢制成,装有 20MPa 的减压阀以保证反应器处在允许工作压力内. 为保证安全,将反应器置于 6.5mm 不锈钢板制成的保护罩内进行实验. 在实验中由于介电薄膜的孔径较大,这样就可保证气体分子进入两层镍膜所制成的电极中间,以便研究电场对气体的吸附作用的影响.

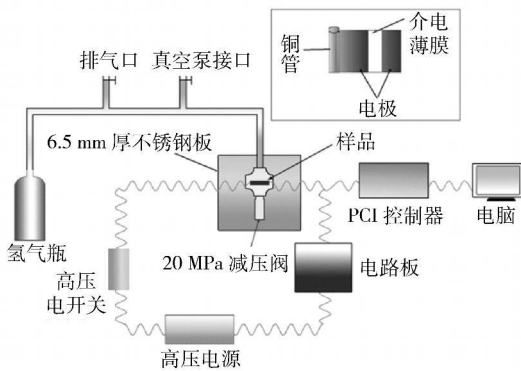


图 1 在电场条件下气体吸附测试装置

Fig. 1 Gas adsorption testing system under electrical fields

1.2 实验方法

整个实验过程分为以下几个步骤: (1) 用真空泵将反应器内的空气抽尽,真空度为 -50 kPa 打开高压直流电源、PCI 控制器和计算机; (2) 充电吸附过程. 将气体通入反应器后关闭氢气阀,待气体压力稳定后打开高压电开关,在两层镍膜上加上电压,进行气体吸附过程; (3) 放电解吸过程. 完成充电吸附后关闭高压电开关,撤销两层镍膜上所施加的高压电场,进行气体的放电解吸过程.

在充电吸附和放电解吸过程中的电信号均通过 PCI 控制器整理收集,由计算机记录. 在气体吸附实验之间还需要进行空白实验,即在反应器处于真空状态时,进行充电和放电过程并记录电信号. 所有吸附实验均在室温 (21°C) 下进行.

1.3 实验原理

由于实验装置不适合直观地测试出气体吸附

量,因此在实验中采用在充电和放电过程中的电信号来表征气体吸附情况. 电路板内的高压电信号电路示意图如图 2 所示. 2 号电阻直接与反应器中的样品串联在一起,用于监测在充电过程中有无漏电信号,1 号电阻与反应器并联,用于监测在实验中的充电和放电信号. 在样品充电过程中,加载在样品上的电压的变化趋势与 1 号电阻上的变化趋势一致,因而监测 1 号电阻上的电压则可表示出样品的充电状态. 在充电过程结束并关闭高压电开关后,便可从 1 号电阻上读出放电信号. 1 号电阻和 2 号电阻都接在 PCI 控制器上,由控制器将电信号转化为数据传给计算机.

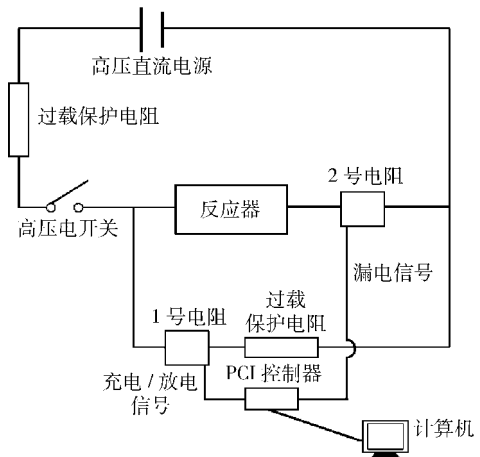


图 2 高压电信号电路示意图

Fig. 2 High voltage signal circuit diagram

在充电过程中,处在电场下的气体分子会被极化从而吸附在镍电极表面,这样便会储存一定的电能. 如果在实验中发生了气体吸附,那么从 1 号电阻上检测到的电信号可以表征吸附过程. 在放电过程中被极化的气体分子由于失去外加能量会变回初始状态,因此得到的放电信号即可表征解吸过程.

2 结果及讨论

2.1 氮气吸附实验

由于氮气比氢气更容易产生吸附作用,因此先选用氮气来进行在电场下的吸附实验,以确定实验中自制的装置能否准确地表示出气体吸附过程. 在进行氮气吸附实验之前,先在真空条件下加载电场,进行空白实验. 在温度为 21°C 、氮气压力为 1MPa 和不同电场强度的条件下发生充电吸附作用,所产生的充电信号如图 3 所示.

从充电信号变化可以发现,在氮气压力为 1MPa 电场强度小于 $2\text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ 时,充电信号较为稳定,当电场强度为 $2\text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ 时,充电信号的电压出

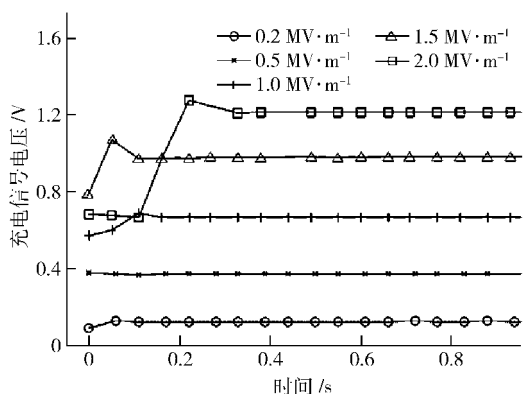


图 3 氮气压力为 1 MPa 时在不同电场强度下的充电信号

Fig 3 Charging signals at a nitrogen pressure of 1 MPa under various electric field strengths

现了短时间的波动,之后趋于稳定.这说明在此过程中,氮气在高电场的作用下形成了等离子体,而等离子体可以自由地从正极到达负极形成短暂的电流,使镍电极之间出现了暂时性的短路.在充电吸附过程中,从 2 号电阻上所监测到的漏电信号更是说明了这一点,如图 4 所示.

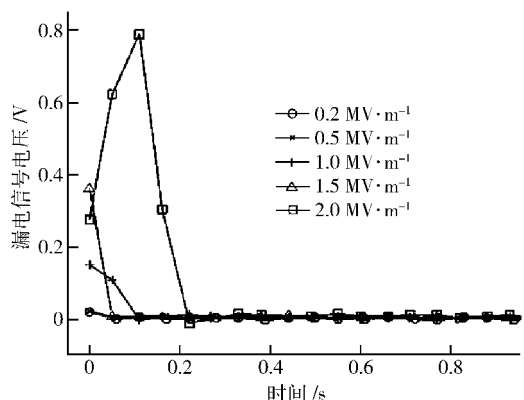


图 4 氮气压力为 1 MPa 时在不同电场强度下的漏电信号

Fig 4 Leakage signals at a nitrogen pressure of 1 MPa under various electric field strengths

当电场强度小于 $2 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 时,几乎没有任何漏电信号;而电场强度达到 $2 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 后,则在短时间内出现明显的漏电现象,很快漏电现象便消失.值得注意的是,在空白实验中,在同样电场强度下没有监测到明显的漏电信号.这就证明了漏电的原因正是由于在电场下氮气分子产生了等离子体.当等离子体和被极化的氮气分子附着在镍电极表面完成吸附过程后,短路现象消失,电场趋于稳定,故不再有明显漏电信号出现.

在相同条件下,将加载在镍电极上的电场撤销时便发生了放电解吸过程,从 1 号电阻上监测出的放电解吸过程中的电压变化可显示出充电过程中的

氮气吸附量,如图 5 所示.从图 5 中显示的放电信号变化表明,一部分电荷储存到了镍电极上.同样值得注意的是,在空白实验中并没有监测到如此变化明显的放电信号.这说明在充电过程中,一部分氮气分子被极化吸附在了镍电极表面,从而储存了电能.此外还可看出,放电信号的电压随着充电过程中加载在镍电极上的电场强度升高而升高.这表明充电过程中的电场强度越高,镍电极储存的电量也就越多,氮气的吸附量也就越大.

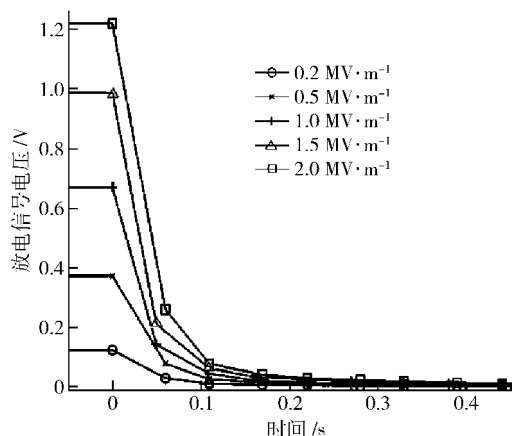


图 5 氮气压力为 1 MPa 时在不同电场强度下的放电信号

Fig 5 Discharge signals at a nitrogen pressure of 1 MPa under various electric field strengths

虽然实验结果并没有得到气体吸附量的直接数据,但是在氮气吸附实验结果中所得到的电信号可以有效地表征出在电场下气体分子吸附在镍电极表面的过程.由此可以证明,本研究中自行设计制作的吸附设备可用于在电场下的氢气吸附研究,可定性地表征出电场对氢气吸附的增强作用.

2.2 氢气吸附实验

在氢气吸附实验中采用和氮气吸附实验同样的方法进行.在温度为 21°C 、氢气压力为 1.5 MPa 和不同电场强度的条件下进行了充电吸附实验,在该过程中从 1 号电阻监测到的充电信号如图 6 所示.当电场强度小于 $1.5 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 时,充电信号的电压非常稳定;当电场强度高于 $1.5 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 时,充电信号电压在短时间内出现剧烈波动,之后逐渐趋于稳定.电场强度越高,充电信号的电压波动越明显.这表明在充电吸附中氢气分子在高电场下产生了等离子体,使镍电极出现暂时性的短路.同时,产生的这些等离子体随着电场强度的升高而增多,因此造成的短路更为明显.

在相同条件下,撤去电场产生的放电解吸过程中的放电信号如图 7 所示.从图中同样可以看出,

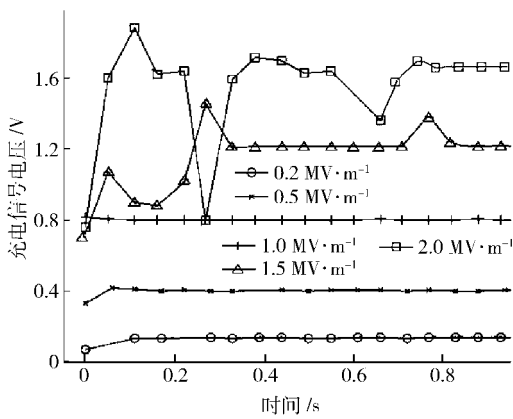


图 6 氢气压力为 1.5 MPa 时在不同电场强度下的充电信号
 Fig 6 Charging signals at a hydrogen pressure of 1.5 MPa under various electric field strengths

在充电过程中电场强度越高,所吸附的氢气越多.这是因为场强越高,氢气分子和镍电极之间的吸引作用也就越强,氢分子就越容易吸附在镍电极上.同时,高电场对氢分子的极化作用也就越强,从而形成更多的氢分子团簇^[10],氢气吸附量也就越大.

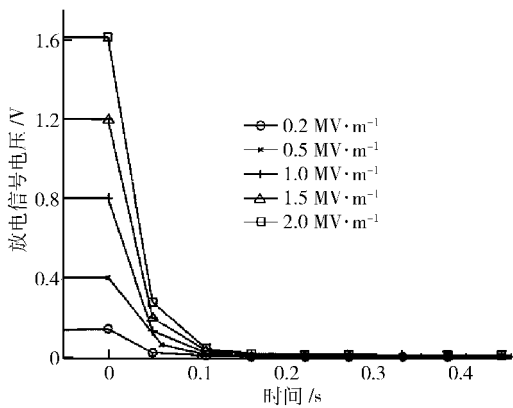


图 7 氢气压力为 1.5 MPa 时在不同电场强度下的放电信号
 Fig 7 Discharge signals at a hydrogen pressure of 1.5 MPa under various electric field strengths

在室温、氢气压力为 3 MPa 的条件下进行了在不同电场强度下的充电吸附实验,充电信号如图 8 所示,放电信号如图 9 所示.从图 8 中可以看出,在氢气压力为 3 MPa 的条件下,充电过程中的电场强度较为稳定,充电信号波动并不明显.研究表明,稀薄气体在外加电场下非常容易产生等离子体,而在高压气体条件下产生等离子体则需要较高的能量^[11].因此样品在高氢气压力下产生的等离子体数量比在低氢气压力下产生的等离子体数量要少,漏电现象不是很明显.在高压氢气条件下出现暂时性短路的原因还可能是由于更多的氢气分子在镍电极的催化作用下被解离成氢离子^[12].被解离出的氢离子同样可以造成暂时性的短路,但氢离子极易

被吸附在镍电极表面,所以出现的漏电现象也就不明显.

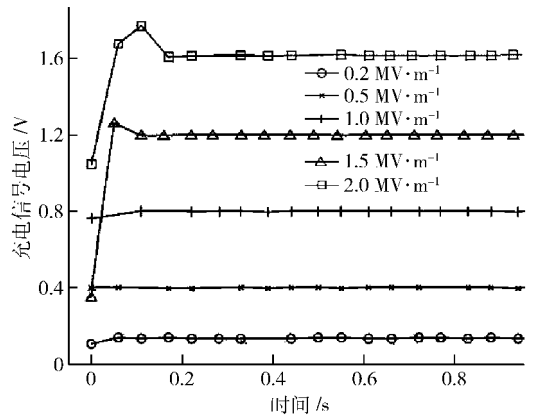


图 8 氢气压力为 3 MPa 时在不同电场强度下的充电信号
 Fig 8 Charging signals at a hydrogen pressure of 3 MPa under various electric field strengths

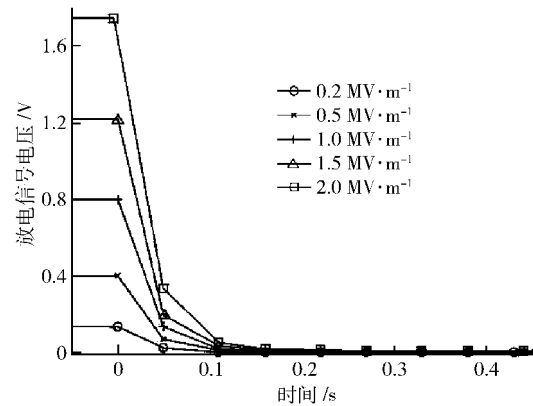


图 9 氢气压力为 3 MPa 时在不同电场强度下的放电信号
 Fig 9 Discharge signals at a hydrogen pressure of 3 MPa under various electric field strengths

从图 9 中的放电信号变化可以明显地看出,随着电场强度的升高,镍电极上吸附的氢气分子增多.但是,从图 7 的结果对比便可发现,当氢气压力从 1.5 MPa 升高到 3 MPa 时,放电解吸过程中放电信号的初始电压略有升高,即在相同电场强度下,放电解吸过程中的放电量随着氢气压力的升高而增加.这说明在电场强度不变的情况下,升高氢气压力会使氢气吸附量得到一定的提高.

在电场下,氢气吸附在镍电极上的整个过程示意图如图 10 所示.在充电吸附过程中,两层镍电极之间会有高电场存在,接有高压直流电源的镍电极带有正电荷 ($Ni \rightarrow Ni^{2+}$).当氢气分子进入两层镍电极之间时就会被极化,这时极化的氢分子就会吸附在镍电极表面.被吸附在镍电极表面的极化氢分子可以与其他氢气分子结合并产生团聚,形成氢分子团簇^[13-14].此外,在镍电极上的氢分子会在镍电极

的催化作用下被解离成氢离子^[12-15], 这些氢离子可进入镍原子的空隙间与镍共同形成电极. 这样就完成了整个充电吸附过程, 在这一过程中就有一部分的电通过极化氢分子和氢离子而被储存在样品中. 当氢气压力升高时, 更多的氢气分子进入镍电极之间, 导致较多的氢气分子被极化, 从而得到较高氢气吸附量, 因此储存的电随之增加.

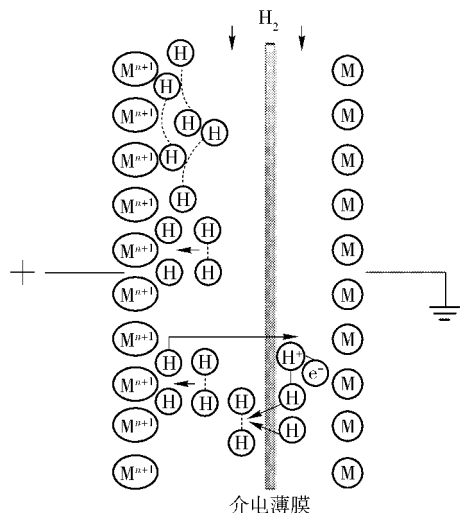


图 10 在电场作用下氢气的吸附作用

Fig 10 Hydrogen adsorption mechanisms under electric fields

在充电吸附完成撤去外加电场后, 处在高能级状态下被极化的氢分子失去能量, 回到普通状态下的氢分子; 被解离的氢离子会重新结合形成氢气分子. 这样在充电吸附过程中, 储存的能量就会被释放出来, 因此在放电解吸过程中就监测到了明显的放电信号. 这时吸附在镍电极表面上的氢就会解吸, 同样在电场下形成的氢分子团簇也会分解成氢气分子, 从而完成放电解吸过程.

3 结论

在气体充电吸附和放电解吸过程中所得到的电信号可以有效地表征出镍电极表面吸附气体分子的过程. 氢气充电吸附实验中所得出的电信号表明, 电场可以有效地使氢气分子吸附在金属镍电极表面上, 并且镍电极之间的电场强度越高, 所带来的氢气吸附量也就越高. 在电场强度不变的情况下, 提高氢气压力会使氢气吸附量有一定的提高. 当电场强度足够高时, 可以使氢气分子产生等离子体, 甚至将氢气分子解离成为氢离子. 研究结果表明, 利用外

加电场来增强吸附材料对氢气的吸附能力是切实可行的.

参 考 文 献

- [1] Thomas K M. Hydrogen adsorption and storage on porous materials. *Catal Today* 2007, 120(3/4): 389
- [2] Yang Z, Xia Y, Mokaya R. Enhanced hydrogen storage capacity of high surface area zeolite-like carbon materials. *J Am Chem Soc* 2007, 129(6): 1673
- [3] Panella B, Hirscher M, Ludescher B. Low-temperature thermal-desorption mass spectroscopy applied to investigate the hydrogen adsorption on porous materials. *Microporous Mesoporous Mater* 2007, 103(1-3): 230
- [4] Reilly J J, Wiswall R H. Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorganic Chem* 1974, 13(1): 218
- [5] Yildirim T, Hartman M R. Direct observation of hydrogen adsorption sites and nanocage formation in metal-organic frameworks. *Phys Rev Lett* 2005, 95: article No 215504-1
- [6] Ma R, Bando Y, Zhu H, et al. Hydrogen uptake in boron nitride nanotubes at room temperature. *J Am Chem Soc* 2002, 124(26): 7672
- [7] Yang R T, Wang Y. Catalyzed hydrogen spillover for hydrogen storage. *J Am Chem Soc* 2009, 131(12): 4224
- [8] Hwang J Y, Shi S Z, Li B W, et al. Storing hydrogen with perhydrides. *Advanced Materials for Energy Conversion III*. San Antonio 2006: 101
- [9] Liu W, Zhao Y H, Nguyen J, et al. Electric field induced reversible switch in hydrogen storage based on single-layer and bilayer graphenes. *Carbon* 2009, 47(15): 3452
- [10] Gagliardi L, Pyykkö P. How many hydrogen atoms can be bound to a metal? Predicted MH₁₂ species. *J Am Chem Soc* 2004, 126(46): 15014
- [11] Thomas E Jr, Amatore W E, Compton C, et al. Periodic long-range transport in a large volume dc glow discharge dusty plasma. *Phys Plasmas* 2003, 10: 1159
- [12] Zielinski M, Wojcieszak R, Montevendi S, et al. Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon. *Catal Commun* 2005, 6(12): 777
- [13] Kemper P R, Weis P, Bowers M T, et al. Origin of bonding interactions in Cu⁺(H₂)_n clusters: an experimental and theoretical investigation. *J Am Chem Soc* 1998, 120(51): 13494
- [14] Bushnell J E, Maitre P, Kemper P R, et al. Binding energies of Ti⁺(H₂)₁₋₆ clusters: theory and experiment. *J Chem Phys* 1997, 106(24): 10153
- [15] Kim H S, Lee H, Han K S, et al. Hydrogen storage in Ni nanoparticle-dispersed multiwalled carbon nanotubes. *J Phys Chem B* 2005, 109(18): 8983