铋系含氧酸盐改性镁水解制氢的动/热力学研究

林杰[†], 刘佳溪[†], 孙立贤^{*}, 徐芬^{*}, 罗玉梅, 夏永鹏, 张晨晨, 程日光, 魏胜, 黄鹏儒, 李彬, 张可翔, 蔡丹

广西电子信息材料构效关系重点实验室, 广西新能源材料结构与性能协同创新中心, 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 桂林 541004
[†]同等贡献

^{*}通讯作者, E-mail: sunlx@guet.edu.cn; xufen@guet.edu.cn

收稿日期: 2021-12-16; 接受日期: 2022-02-09; 网络版发表日期: 2022-04-12

国家重点基础研究发展计划(编号: 2018YFB1502103, 2018YFB1502105)、国家自然科学基金(编号: U20A20237, 51863005, 51462006, 51102230, 52101245, 51871065, 51971068)、广西八桂学者基金、中德国际合作项目(编号: GZ1528)、广西创新驱动发展专项(编号: AA19182014, AD17195073, AA17202030-1)和广西信息材料重点实验室(编号: 201009-Z, 211017-K, 211014-K, 211016-K, 211022-K, 211023-K, 201016K)资助项目

摘要 Mg基制氢材料具有来源广泛、反应温和、工艺简单、安全可控、理论产氢量高等优势, 是当今的研究热点. 本文提出采用高能球磨方法制备Mg-Bi系含氧酸盐 $\text{Bi}_x\text{M}_y\text{O}_z$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)复合材料以改善Mg水解制氢性能. 本工作研究发现, 掺杂 Bi_2MoO_6 的Mg基复合制氢材料具有较好的性能, Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 在298.15 K的最大产氢速率为 $756.1 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. 通过引入多壁碳纳米管(CNTs)可以进一步改善Mg- Bi_2MoO_6 的产氢性能, Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 的最大产氢速率达 $2172.4 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, 产氢活化能下降至 23.6 kJ mol^{-1} . X光电子能谱(XPS)分析表明 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 与Mg在球磨过程中发生固相反应生成Bi单质. 密度泛函理论(DFT)计算揭示Bi原子掺杂可改变Mg的局域电荷分布, 增强Mg对 H_2O 的吸附能, 并降低 H_2O 解离后H原子的吸附能, 促进水解反应进行.

关键词 水解制氢, Mg, 铋系含氧酸盐, 动力学, 热力学

1 引言

随着社会不断发展, 人们对能源的需求日益增加. 目前世界上的能源主要来自于化石能源, 如煤炭、石油和天然气等不可再生资源. 化石能源的使用导致大气中的二氧化碳含量急剧上升, 造成了严峻的环境问题^[1,2].

相比于化石能源, 氢气作为一种高效、绿色、可再生的二次能源具有来源广泛、环境友好、燃烧热值高(完全燃烧的热值达 141.8 MJ Kg^{-1})、易于和其他能源转换等优点^[3~5]. 因此, 氢气可作为传统化石能源过

渡到大规模应用可再生能源之间的理想中间媒介, 有着良好的发展前景.

目前, 氢气的制取途径主要为化石燃料裂解^[6]、电解水^[7]和生物制氢^[8,9]等, 这些方法存在转换效率低、能耗大、成本高等缺点. 因此, 传统的制-储氢技术不能满足绿色“氢经济”的要求. 金属氢化物的固态储氢技术具有安全性高、储氢密度大和可逆性好等优势^[10,11], 但其热解放氢所需的温度与压强等条件仍较为苛刻. 利用活泼金属与水快速反应制备氢气的方法, 具有携带方便、存储容易等优点, 成为近年来制氢领

引用格式: Lin J, Liu J, Sun L, Xu F, Luo Y, Xia Y, Zhang C, Cheng R, Wei S, Huang P, Li B, Zhang K, Cai D. Kinetic/thermodynamic study on improved hydrolysis hydrogen generation of Mg-doped bismuth series oxy salt. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 689–700, doi: 10.1360/SSC-2021-0251

域的研究热点^[12].

Li、Na、K等碱金属还原性强, 与水反应可快速析出氢气, 但其反应过于剧烈而难以控制, 并具有安全隐患. Al、Mg的水解放氢反应条件温和, 产氢量高, 备受研究者的青睐^[12~15]. Mg与水反应的理论产氢量可达 933 mL g^{-1} . 但在其水解反应过程中, 生成难溶的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会迅速覆盖在Mg的表面, 阻碍Mg与水持续反应, 从而影响氢气生成的速度和转换率^[16].

改善Mg的水解制氢性能, 有以下方法: 通过球磨加入过渡金属类掺杂剂^[17,18]、将Mg与低熔点金属或其他金属形成合金^[19~21]、改变反应溶液^[22~24]等. 其中, 通过球磨掺杂添加剂的方法工艺简便, 可以增加Mg的缺陷和新的表面^[17], 从而提高水解反应的动力学. 此外, 引入掺杂剂可以改变Mg在溶液中的反应环境, 增加水解反应的化学活性位点等^[25]. 文献报道的Mg水解制氢材料的球磨掺杂剂主要有 AlCl_3 、 CoCl_2 、 CuCl ^[26~28]等卤化物, 此类掺杂剂可以有效减小材料尺寸并且改变反应溶液环境, Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 MoO_3 ^[17,29]等氧化物可使材料在球磨后表面产生更多缺陷与新的表面, 石墨、膨胀石墨、碳纤维等碳材料^[17,30]则具有较高的化学稳定性与优良的电催化活性可以促进Mg水解反应, 以及 NaBH_4 和 MoS_2 等^[25,29]. 但是, 上述催化剂不能同时兼顾水解反应动力学和体系转化率, 仍需进一步探究. 根据报道, Bi系化合物能够有效改善Al基材料水解反应性能^[31], 而对Mg基材料水解反应的研究未见报道.

本文采用球磨制备Mg-Bi系含氧酸盐 $\text{Bi}_x\text{M}_y\text{O}_z$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)复合材料以改善Mg水解制氢性能. 通过水热法制备了 Bi_2MoO_6 /多壁碳纳米管(CNTs)复合掺杂剂, 并采用机械球磨将其添加到Mg中, 以进一步改善Mg水解反应制氢性能, 降低Mg制氢材料水解反应的活化能. 本工作研究了复合材料水解制氢的热力学和动力学性能, 通过X光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)等分析仪器表征了复合材料的化学组成和微观结构, 并结合密度泛函理论(DFT)计算揭示了 Bi_2MoO_6 对Mg的催化水解制氢机理.

2 实验部分

2.1 试剂与材料

钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$)为化学纯, 柠檬酸铋铵

($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BiNO}_8$)为分析纯, 氢氧化钠(NaOH)为分析纯, 铬酸钠(Na_2CrO_4)为化学纯, 钨酸钠二水合物(Na_2WO_4)为分析纯, 购自阿拉丁试剂(上海)有限公司(中国); 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为化学纯, 偏钒酸铵(NH_4VO_3)为分析纯, 硝酸(HNO_3)质量分数为65.0%~68.0%, 购自西陇化工股份有限公司(中国); 无水乙醇、钼酸钠二水合物(Na_2MoO_4)为分析纯, 购自广东光华科技股份有限公司(中国); 五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)为分析纯, 氯化钠(NaCl)为分析纯, 多壁碳纳米管(CNTs), 购自北京伊诺凯科技有限公司(中国).

2.2 实验方法

(1) Bi系含氧酸盐的制备. 将 $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ 加入到30 mL的 3 mol L^{-1} NaOH 溶液中超声搅拌, 然后加入摩尔比为Bi:Ti=4:3的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 连续超声搅拌30 min后转移到高温反应釜的聚四氟乙烯衬里密封, 在 180°C 下保持20 h, 最后经过洗涤过滤获得 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; 将1 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol NH_4VO_3 和0.1 g的SDBS分别溶解在6 mL, 6 mL和5 mL的 2 mol L^{-1} HNO_3 溶液中, 然后将三溶液混合剧烈搅拌得到混合溶液, 再将混合溶液转移至高温反应釜的聚四氟乙烯衬里密封, 在 150°C 下保持12 h, 最后经过洗涤过滤获得 BiVO_4 ; 将4 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和2 mmol Na_2MoO_4 ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$ 或 Cr)溶解在80 mL去离子水中搅拌30 min后转移到高温反应釜的聚四氟乙烯衬里密封, 在 180°C 下保持20 h, 最后经过洗涤过滤获得 Bi_2CrO_6 、 Bi_2MoO_6 和 Bi_2WO_6 ; 在水热法制备 Bi_2MoO_6 过程中加入超声分散30 min的CNTs, 其中 Bi_2MoO_6 与CNTs质量比为6:1, 制备催化剂 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 复合催化剂.

(2) Mg基粉体制氢材料的制备. 在氩气环境保护下, 将Mg粉和Bi系含氧酸盐按照9:1质量比投入到球磨罐中, 其中球料比为20:1, 转速为 250 r min^{-1} , 球磨时间为30~120 min, 得到均匀混合的Mg基制氢材料.

(3) X射线衍射(XRD)分析. 利用X射线衍射仪对Bi系含氧酸盐的结构分析. 仪器型号为德国布鲁克公司的D8-Advance. 实验参数为: Cu靶, 工作电压为40 kV, 工作电流为40 mA, 扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ \text{ min}^{-1}$, 步长为 $0.01^\circ\sim 0.02^\circ$.

(4) SEM表征. 采用场发射扫描电子显微镜来对材料的微观形貌进行分析. 实验所用的仪器为美国FEI公司的Quanta FEG 450; 实验是在真空环境下, 高速交流

电压为5~10 kV进行。

(5) TEM表征. 采用TEM对Bi系含氧酸盐的显微结构进行观测及微区元素进行分析. 所用仪器为美国FEI公司的Talos F200X透射电子显微镜, 操作电压为200 kV, 点分辨率为0.25 nm, 信息分辨率为0.12 nm。

(6) XPS表征. 采用美国赛默飞Escalab 250Xi型X射线光电子能谱对样品进行定性和半定量分析, 通过XPS图谱分析得到材料表面元素的种类、价态和含量。

(7) 反应热测量. 采用法国塞塔拉姆公司的C80量热仪对材料水解反应热进行测量, 选用的样品池为破膜混合池, 实验温度为298.15 K, 在混合池内装入约0.01 g制氢材料, 通过对热流曲线基线积分求出水解反应热。

(8) 制氢材料产氢性能测试. 测量氢气产生的装置与本课题组之前工作^[31]相同, 原理为排水集气法. 根据测量排出水的质量, 可得产生的气体的体积, 即为材料与水反应放出氢气的体积. 具体操作为每次在手套箱中称取约0.1 g的待测样品装入反应池中, 将装好样品的反应池置于恒温水浴锅中, 温度恒定后向反应池中注入10 mL具有同等温度的溶液; 产生的气体经过冷凝, 干燥后进入集气瓶中; 采用电子天平记录水的质量变化量, 设定电子天平1 s读取一个数据, 并通过电脑自动记录排出的水的质量. 为了避免实验误差, 在测试之前进行空白实验, 测出的放氢量均扣除了空白值. 此外, 每个样品重复测试至少3次以上, 确保误差值在±5%之内。

(9) DFT计算. 基于DFT框架下的维也纳从头算软件包VASP进行模拟计算. 采用投影缀加波(PAW)来考

虑电子-离子相互作用, 广义梯度近似(GGA)中的PBE泛函描述电子的交换关联势。

3 结果与讨论

3.1 Mg-Bi系含氧酸盐 $\text{Bi}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 的结构与产氢性能分析

对水热法制备的铋系含氧酸盐进行XRD表征, 如图1a所示, 水热法合成出相应的铋系含氧酸盐具有与标准材料相同的特征峰, 且峰较为尖锐, 表明材料成功制备, 具有较高的结晶性. Mg-铋系含氧酸盐的XRD表征如图1b所示, 各制氢材料不仅显示出Mg的特征峰, 还存在着各铋系含氧酸盐的特征峰且各特征峰没有发生明显的变化, 表明在球磨过程中大部分铋系含氧酸盐与Mg没有发生反应, 从Mg-10 wt% Bi_2MoO_6 与Mg-10 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 的XRD图对比可以发现加入CNTs样品的 Bi_2MoO_6 特征峰更明显, 说明加入CNTs可使样品中的 Bi_2MoO_6 保持较高的结晶度. 使用自制的产氢性能评价装置, 在298.15 K反应温度下对制氢材料进行产氢性能评价, 各Bi系含氧酸盐与Mg材料产氢性能如表1所示. 向反应容器注入10 mL 3.5 wt% NaCl溶液后, 氢气开始释放并进行计数. 其中氢气产生的诱导阶段时间受环境温度、添加剂类型和粉末尺寸的强烈影响. 产氢曲线如图2所示, 结合表1, 可以看出各Bi系含氧酸盐与Mg材料均有较好的产氢性能, 其中10% Bi_2MoO_6 的催化效果最好, 最大产氢速率可达到 $564 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, 产氢量为 830.5 mL g^{-1} , 产氢率为98.9%, 这表明Mg粉末通过加入Bi系含氧酸盐都有较高的氢气转化率, 其中加入 Bi_2MoO_6 球磨可以更有效

图1 XRD图谱. (a) Bi系含氧酸盐; (b) Mg-Bi系含氧酸盐(网络版彩图)

Figure 1 XRD pattern of (a) bismuth series oxysalt and (b) Mg-bismuth series oxysalt (color online).

表 1 各种10 wt% Bi系含氧酸盐球磨Mg产氢性能

Table 1 The hydrogen generation performances of ball milled Mg-10 wt% Bi_xM_yO_z at 298.15 K

样品	最大产氢速率 (mL g ⁻¹ min ⁻¹)	产氢量 (mL g ⁻¹)	产氢率 (%)
Mg	62	252.9	27.1
Mg-10 wt% Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	396.2	812.1	96.7
Mg-10 wt% BiVO ₄	300.7	779.5	92.8
Mg-10 wt% Bi ₂ CrO ₆	162.5	759.2	90.4
Mg-10 wt% Bi ₂ MoO ₆	564	830.5	98.9
Mg-10 wt% Bi ₂ WO ₆	112.1	751.7	89.5

图 2 Mg-Bi_xM_yO_z的产氢性能(网络版彩图)

Figure 2 The amount of hydrogen generation for bismuth series oxysalt (color online).

地活化制氢材料进行水解反应。

3.2 Mg-Bi系含氧酸盐Bi_xM_yO_z的产氢动力学分析

温度对Mg的水解反应具有较大影响, 为了进一步研究反应温度对水解的影响, 将球磨60 min的Mg-10

表 2 不同水解温度下10 wt% Bi系含氧酸盐球磨Mg转化率

Table 2 Conversion yield of hydrogen generation of Mg doped with bismuth series oxysalt by ball milling at different temperatures

Mg-10 wt% Bi _x M _y O _z	转化率 (%)				
	288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K	328.15 K
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	91.5	96.7	97.8	98.5	99.5
BiVO ₄	83.5	92.8	97.3	97.7	98.9
Bi ₂ CrO ₆	80.3	90.4	95.8	97.5	98.8
Bi ₂ MoO ₆	95.1	99.2	99.4	100	100
Bi ₂ WO ₆	80.8	89.5	96.9	97.8	98.2

wt% Bi₄Ti₃O₁₂、Mg-10 wt% BiVO₄、Mg-10 wt% Bi₂CrO₆、Mg-10 wt% Bi₂MoO₆和Mg-10 wt% Bi₂WO₆分别在288.15、298.15、308.15、318.15和328.15 K的3.5 wt% NaCl溶液进行水解反应. 如表2所示, Mg制氢材料在1200 s内进行水解反应, 随着水解反应温度升高所有添加Bi系含氧酸盐的Mg基制氢材料的转化率都相应增加. 值得注意的是, Mg-10 wt% Bi₂MoO₆在反应温度318.15 K以上时氢气转化率可达到100%, 表3为制氢材料在288.15~318.15 K的最大产氢速率. 同样地, 随着水解反应温度升高所有添加Bi系含氧酸盐的Mg基制氢材料的最大产氢速率也都相应增加, 说明提高水解反应温度可以有效提高Mg水解产氢动力学性能.

Mg基材料水解的产氢动力学性能可以通过阿伦尼乌斯公式(Arrhenius equation)推算出来的活化能进行评估. 公式如下:

$$k=A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

其中 k 是水解反应的最大产氢速率(mL g⁻¹ min⁻¹), A 为指数因子, E_a 是反应的活化能(kJ mol⁻¹), R 是8.314 J mol⁻¹ K⁻¹, T 是绝对温度(K). 根据阿伦尼乌斯公式, 我们绘制了不同的Bi系含氧酸盐的Mg制氢材料的反应速率和对应的反应温度 $\ln k-1000/T$ 曲线, 如图3所示. 由图中直线的斜率可计算出各Mg-10 wt% Bi系含氧酸盐与水反应的表现活化能, 其中Mg-10 wt% Bi₂MoO₆在3.5 wt% NaCl溶液的表现活化能(36.8 kJ mol⁻¹)远低于Mg在3.5 wt% NaCl溶液的表现活化能(65.3 kJ mol⁻¹)与Mg在海水中进行水解反应的表现活化能(63.9 kJ mol⁻¹)^[29], 表明Mg-10 wt% Bi₂MoO₆制氢材料具有较好的反应活性.

3.3 Bi₂MoO₆含量对Mg基材料的产氢性能影响

我们对Mg- x wt% Bi₂MoO₆ ($x=3, 5, 7, 10, 13$)在

表 3 不同温度下掺杂Bi系含氧酸盐的Mg最大产氢速率

Table 3 Hydrogen generation rate of Mg doped with bismuth series oxy salt by ball milling at different temperatures

Mg-10 wt% Bi _x M _y O _z	最大产氢速率 (mL g ⁻¹ min ⁻¹)				
	288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K	328.15 K
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	102.5	396.2	714.9	1362	2136.3
BiVO ₄	61.4	300.7	360.2	962.5	1512.4
Bi ₂ CrO ₆	48.2	162.5	384.1	816.2	1320
Bi ₂ MoO ₆	362.2	564	993.2	1449.8	2364.2
Bi ₂ WO ₆	48.5	112.1	276.2	624.2	1272.5

图 3 Mg-10 wt% Bi_xM_yO_z的lnk对1000/T拟合曲线(网络版彩图)Figure 3 The fitted curve of lnk vs. 1000/T for Mg-10 wt% Bi_xM_yO_z (color online).

298.15 K下的产氢性能进行测试(图4)。从图4中可以看出, Bi₂MoO₆含量为7 wt%时具有最好的水解性能, 在100 s内可生成555.2 mL g⁻¹的氢气, 而Mg-x wt% Bi₂MoO₆ (x=3, 5, 10, 13)制氢材料在相同条件下可分别生成298.1、358.4、474.1、443.1 mL g⁻¹的氢气。反应100 s后, Mg-3 wt% Bi₂MoO₆的氢气转化率为33.2%, 进一步将Bi₂MoO₆的含量提高到7 wt%, 氢气转化率为63.9%, 当再进一步增加Bi₂MoO₆含量时, 氢气转化率反而稍有下降。显然, Bi₂MoO₆可以显著提高制氢材料的初始产氢速率, 合理添加催化剂可以达到最佳水解性能。值得注意的是, Mg-7 wt% Bi₂MoO₆制氢材料在初始100 s内的初始产氢性能和转化率均高于10 wt%和13 wt%含量的制氢材料, 结果表明, 过多的Bi₂MoO₆将覆盖制氢材料, 在一定程度上阻止了水解反应的连续进行。

图 4 Mg-x wt% Bi₂MoO₆的产氢曲线(网络版彩图)Figure 4 The amount of hydrogen generation for Mg-x wt% Bi₂MoO₆ (color online).

3.4 Bi₂MoO₆/CNTs的形貌及其复合Mg的水解产氢性能分析

为了进一步增加Mg-Bi₂MoO₆产氢性能, 通过水热合成了Bi₂MoO₆/CNTs复合催化剂, 对其进行SEM与TEM形貌分析, 微观结构如图5所示, 可以明显看出, Bi₂MoO₆负载在CNTs上, 证明成功制备了Bi₂MoO₆/CNTs。从Mg-7 wt% Bi₂MoO₆与Mg-7 wt% Bi₂MoO₆/CNTs在298.15 K下的产氢曲线对比可以看出, 向Mg-Bi₂MoO₆体系引入CNTs可以有效增加Mg制氢材料的初始产氢速率, 产氢曲线如图6所示, 在100 s内氢气转化率从63.9%提高至85.5%, 最大产氢速率从756.1提升至2172.4 mL g⁻¹ min⁻¹。

3.5 Mg-Bi₂MoO₆/CNTs复合材料的产氢动/热力学分析

进一步研究CNTs对Mg-Bi₂MoO₆水解反应活化能

图5 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 的SEM (a), TEM (b), EDS (c)图(网络版彩图)

Figure 5 (a) SEM, (b) TEM and (c) EDS images of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ (color online).

的影响, 将球磨60 min后的Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 与Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 分别在288.15、298.15、308.15、318.15和328.15 K的3.5 wt% NaCl溶液进行水解反应. 根据阿伦尼乌斯公式, 通过对两种制氢材料的反应速率和对应的反应温度绘制 $\ln k-1000/T$ 曲线, 如图7所示, 通过向Mg- Bi_2MoO_6 引入CNTs, 活化能从34.9下降至23.6 kJ mol^{-1} . 加入CNTs可有效地增加制氢材料的反应活性.

为了分析加入CNTs对Mg- Bi_2MoO_6 制氢材料水解反应过程产生的影响, 使用C80量热仪测量了Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 和Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 在298.15 K下水解反应的反应热, 结果如图8所示. 由图可知两种制氢材料的反应热分别为12.1和12.4 kJ g^{-1} , 从两种材料的热流曲线对比可知, 引入CNTs后制氢材料的水解反应更加剧烈, 初始水解反应速率增加, 根据文献^[32], Mg与水反应的反应热约为14.2 kJ g^{-1} , 结合测试数据可以得出Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 的理论反应热应为13.1 kJ g^{-1} . 可见, 两种材料的测量值低于其理论值, 这是由于样品在球磨过程中Mg与 Bi_2MoO_6 发生固相

图6 Mg- Bi_2MoO_6 与Mg- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 的产氢曲线(网络版彩图)

Figure 6 Hydrogen generation curve of Mg- Bi_2MoO_6 and Mg- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ (color online).

反应, 消耗了部分Mg.

3.6 Mg- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 的产氢机理分析

为了进一步研究 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 对Mg水解产氢性

图 7 Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 与Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 的 $\ln k$ 对 $1000/T$ 拟合曲线(网络版彩图)

Figure 7 The curves of $\ln k$ vs. $1000/T$ for Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 and Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ (color online).

能的影响机制,分别对不同球磨时间制备的Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 与Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 进行SEM表面形貌分析,图9a~c分别为球磨30、60和120 min的Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 表面形貌,可以观察到随着球磨时间的增加,Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 尺寸有明显的增加,逐渐团聚形成金属薄片,这是由于金属Mg具有很好的延展性,当球磨时间增加到一定程度后再继续增加球磨时间,会使Mg发生团聚现象,而 Bi_2MoO_6 作为催化剂不能有效地起到增加材料球磨性能的作用,通过图9b, d的对比可以发现加入CNTs后球磨60 min的Mg制氢材料,制氢材料的尺寸明显减小.将Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 表面进行放大观察,从图9e可以发现CNTs在球

磨后会覆盖在Mg粉末的表面上,在球磨过程中可以起到润滑保护作用,使Mg减少团聚,从而使制氢材料的尺寸减小,增加制氢材料与水的接触面积,有利于水解性能的提升.

使用XPS表征分析球磨60 min的Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 与Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 制氢材料表面各个元素的化学价态.图10a为Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 的Mg 2p图谱,其中只存在49.8 eV的Mg单质峰^[33],图10b为Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 的Mg 2p图谱,分峰后发现Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 上存在着两种价态的Mg,其中不仅存在49.8 eV的Mg单质峰,还存在着属于MgO的50.9 eV的峰^[34],可以说明Mg粉末表面有部分Mg被氧化.由图10c可以看出Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 在Bi 4f有两个分别为159.3和164.7 eV的峰,属于+3价Bi的特征峰^[35].从图10d可以看出加入CNTs球磨后Bi 4f在157.5和162.7 eV处出现两个新的峰,为0价单质Bi的特征峰^[36],图10e为纯 Bi_2MoO_6 的+6价的Mo特征峰^[37],图10f为Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$,对比可知,两种制氢材料在球磨60 min后Mo元素没有出现新的价态.

结合上述测试可以推断球磨时发生以下机理:

Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 制氢材料水解制氢的机理可以解释如下.首先,通过水热法制备的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 在球磨过程中CNTs起到了良好的助磨剂的作用,CNTs覆盖在Mg粉末的表面阻止了Mg的团聚,促进了水解反应进行.其次在球磨中Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/$

图 8 (a) Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 和(b) Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ 水解的反应热(网络版彩图)

Figure 8 (a) Reaction heat of Mg-7 wt% Bi_2MoO_6 and (b) Mg-7 wt% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ (color online).

图9 不同球磨时间制得的Mg-7 wt% Bi₂MoO₆与Mg-7 wt% Bi₂MoO₆/CNTs的SEM图. (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 120 min; (d) CNTs 60 min; (e) CNTs 60 min表面

Figure 9 SEM images of Mg-7 wt% Bi₂MoO₆ and Mg-7 wt% Bi₂MoO₆/CNTs with different mill times. (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 120 min; (d) CNTs 60 min; (e) Surface of the CNTs 60 min.

CNTs的Mg与Bi₂MoO₆发生了固相反应,有部分Mg被氧化成MgO并原位生成了MoO₃与单质Bi,产生的MoO₃同时也是Mg水解反应优良的催化剂^[29],其中高活性单质Bi促进Mg催化水解反应不断进行,而不加入CNTs只单纯地增长球磨时间会使Mg粉末团聚导致Mg与Bi₂MoO₆发生固相反应的概率降低,上述所有因素共同作用使得Mg-7 wt% Bi₂MoO₆/CNTs具有良好的水解制氢性能.

3.7 DFT分析

通过DFT计算研究Mg与Bi₂MoO₆表面性质.为了修正材料总的偶极矩,在Z轴方向采用偶极矩修正.为了满足收敛条件,平面波基组扩展波函数截断能设置为450 eV,并且采用高斯展宽为0.05 eV.在晶格和原子弛豫过程中,计算的收敛判据是总能量差小于10⁻⁵ eV,且各原子施加作用力小于0.02 eV/Å.利用范德哈尔斯(DFT-D3)方法,以修正材料表面分子间作用力.为了避免材料本身层与层间原子相互作用力影响,在Z轴方向设置不少于15 Å的真空层.使用2×5×1的K格网点来计算Bi₂MoO₆(010)表面性质,采用3×3×1的K格网点来进行优化本征及Bi掺杂的Mg(001)晶面的基本性质,5×5×1的K格网点进行能量计算.小分子H、O、OH和H₂O的吸附能定义(E_a)如下:

$$E_a = E_{\text{total}} - E_{\text{molecular}} - E_{\text{substrate}} \quad (3)$$

其中 E_{total} 代表小分子吸附在衬底表面时的系统总能量, $E_{\text{molecular}}$ 表示吸附小分子H、O、OH和H₂O的能量, $E_{\text{substrate}}$ 表示本征及Bi掺杂Mg(001)的能量.

根据计算的平均电位图(图11a, b),Mg(001)显示出比Bi₂MoO₆(010)更大的功函数(ϕ)和更低的费米能级(E_f),表明Bi₂MoO₆(010)的电子更容易逃逸.当两种材料相互接触时,Bi₂MoO₆的电子倾向于通过界面转移到Mg表面,从而实现两种材料之间的费米能级平衡.此外,我们进一步研究了H、O、OH和H₂O小分子在本征及Bi掺杂的Mg(001)面的吸附性能(表4).计算结果显示由于Bi原子的掺杂,H₂O在Mg(001)面吸附能有一定的提升由-0.53提升至-0.55 eV,同时,H原子的吸附能由-3.37降低至-0.12 eV.如图11c所示,我们对Bi原子掺杂前后Mg(001)面的态密度,发现由于Bi

表4 H、O、OH和H₂O在本征及Bi掺杂的Mg(001)面的吸附能

Table 4 The absorption energy for H, O, OH and H₂O on the pure and Bi-doped Mg(001) surface

Adsorption energies (eV)	H	O	OH	H ₂ O
Mg(001)	-3.37	-4.69	-1.71	-0.53
Bi-doped Mg(001)	-0.12	-5.09	-1.80	-0.55

图 10 Mg-Bi₂MoO₆与Mg-Bi₂MoO₆/CNTs的XPS高分辨率谱图. (a) Mg-Bi₂MoO₆ Mg 2p; (b) Mg-Bi₂MoO₆/CNTs Mg 2p; (c) Mg-Bi₂MoO₆ Bi 4f; (d) Mg-Bi₂MoO₆/CNTs Bi 4f; (e) Mg-Bi₂MoO₆ Mo 3d; (f) Mg-Bi₂MoO₆/CNTs Mo 3d (网络版彩图)

Figure 10 The curves of XPS for Mg-Bi₂MoO₆ and Mg-Bi₂MoO₆/CNTs. High-resolution XPS spectra of (a) Mg-Bi₂MoO₆ Mg 2p, (b) Mg-Bi₂MoO₆/CNTs Mg 2p, (c) Mg-Bi₂MoO₆ Bi 4f, (d) Mg-Bi₂MoO₆/CNTs Bi 4f, (e) Mg-Bi₂MoO₆ Mo 3d, and (f) Mg-Bi₂MoO₆/CNTs Mo 3d (color online).

原子的掺杂可提升Mg在费米能级的电荷分布, 有利于H₂O的吸附. 上述研究表明, Bi原子掺杂可改变Mg的局域电荷分布, 可增强Mg(001)面对H₂O的吸附能并降低H₂O解离后H原子的吸附能, 促进水解放氢反应的发生.

4 结论

本文通过水热法制备了Bi系含氧酸盐Bi_xM_yO_z (M =

Ti, V, Cr, Mo, W), 进而采用高能球磨法制备出Mg-Bi_xM_yO_z复合制氢材料. 研究表明Mg-Bi₂MoO₆表现出较好的产氢性能, 其最佳掺杂量为7 wt%. 进一步研究了Bi₂MoO₆/CNTs对Mg水解放氢性能的改善, 其放氢活化能从36.8降低到23.6 kJ mol⁻¹, 最大制氢速率从756.1提升至2172.4 mL g⁻¹ min⁻¹. 通过SEM表面形貌分析可以得出增加球磨时间制氢材料发生明显的团聚, 加入CNTs后复合制氢材料表面覆盖着CNTs且尺寸明显减少. XPS分析表明Bi₂MoO₆/CNTs在与Mg的

图 11 Mg(001) (a)和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6(010)$ (b)的平均电位图. (c) 本征和Bi掺杂的Mg(001)的分波态密度图(网络版彩图)

Figure 11 Average potential profiles of (a) Mg(001) and (b) $\text{Bi}_2\text{MoO}_6(010)$. (c) Partial density of states for pure and Bi-doped Mg(001) (color online).

球磨过程中发生固相反应生成了Bi单质. 根据DFT分析计算得出Bi原子掺杂可改变Mg的局域电荷分布, 增

强Mg对 H_2O 的吸附能并降低 H_2O 解离后H原子的吸附能, 促进水解反应的发生.

参考文献

- 1 Sun Y, Shen C, Lai Q, Liu W, Wang DW, Aguey-Zinsou KF. *Energy Storage Mater*, 2018, 10: 168–198
- 2 Durbin DJ, Malardier-Jugroot C. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 14595–14617
- 3 Wang K, Pan Z, Yu X. *J Alloys Compd*, 2019, 794: 303–324
- 4 Zheng J, Yang DC, Li W, Fu H, Li X. *Chem Commun*, 2013, 49: 9437–9439
- 5 Abe JO, Popoola API, Ajenifuja E, Popoola OM. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44: 15072–15086
- 6 Wang Z, Naterer GF. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39: 14227–14233
- 7 Merki D, Fierro S, Vrubel H, Hu X. *Chem Sci*, 2011, 2: 1262–1267
- 8 Kannan MB. *Surf Coatings Tech*, 2016, 301: 36–41
- 9 Giang TT, Lunprom S, Liao Q, Reungsang A, Salakkam A. *PeerJ*, 2019, 7: e6637
- 10 Xie X, Li Y, Chen M, Hu M, Feng Y, Shang J, Liu T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 4920–4930
- 11 Shen C, Aguey-Zinsou KF. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 8644–8652
- 12 Yilmaz C, Kanoglu M, Abusoglu A. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 14021–14030
- 13 Kushch SD, Kuyunko NS, Nazarov RS, Tarasov BP. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36: 1321–1325
- 14 Meroueh L, Eagar TW, Hart DP. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 1860–1868

- 15 Al Bacha S, Awad AS, El Asmar E, Tayeh T, Bobet JL, Nakhl M, Zakhour M. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44: 17515–17524
- 16 Ouyang L, Ma M, Huang M, Duan R, Wang H, Sun L, Zhu M. *Energies*, 2015, 8: 4237–4252
- 17 Awad AS, El-Asmar E, Tayeh T, Mauvy F, Nakhl M, Zakhour M, Bobet JL. *Energy*, 2016, 95: 175–186
- 18 Huang M, Ouyang L, Chen Z, Peng C, Zhu X, Zhu M. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 22305–22311
- 19 He T, Chen W, Wang W, Du S, Deng S. *J Alloys Compd*, 2020, 827
- 20 Ouyang LZ, Huang JM, Wang H, Wen YJ, Zhang QA, Sun DL, Zhu M. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 2973–2978
- 21 Oh SK, Kim MJ, Eom KS, Kyung JS, Kim DH, Cho EA, Kwon HS. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 5296–5303
- 22 Hiraki T, Hiroi S, Akashi T, Okinaka N, Akiyama T. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 12114–12119
- 23 Grosjean M, Zidoune M, Huot J, Roue L. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, 31: 1159–1163
- 24 Kantürk AF, Coşkun B, Pişkin S. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 7483–7489
- 25 Liu Y, Wang X, Liu H, Dong Z, Cao G, Yan M. *Energy*, 2014, 68: 548–554
- 26 Liu Y, Wang X, Dong Z, Liu H, Li S, Ge H, Yan M. *Energy*, 2013, 53: 147–152
- 27 Sun Q, Zou M, Guo X, Yang R, Huang H, Huang P, He X. *Energy*, 2015, 79: 310–314
- 28 Wang S, Sun LX, Xu F, Jiao CL, Zhang J, Zhou HY, Huang FL. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 6771–6775
- 29 Huang M, Ouyang L, Ye J, Liu J, Yao X, Wang H, Shao H, Zhu M. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 8566–8575
- 30 Ma M, Yang L, Ouyang LZ, Shao H, Zhu M. *Energy*, 2019, 167: 1205–1211
- 31 Wang T, Xu F, Sun LX, Miao L, Liao L, Wei S, et al. *J Alloys Compd*, 2021, 860
- 32 Xu S, Liu J. *Front Energy*, 2018, 13: 27–53
- 33 Fournier V, Marcus P, Olefjord I. *Surf Interface Anal*, 2002, 34: 494–497
- 34 Yao HB, Li Y, Wee ATS, Pan JS, Chai JW. *Appl Surf Sci*, 2001, 173: 54–61
- 35 Li J, Yin Y, Liu E, Ma Y, Wan J, Fan J, Hu X. *J Hazard Mater*, 2017, 321: 183–192
- 36 Ding J, Wang H, Luo Y, Xu Y, Liu J, Lin Y. *Catalysts*, 2020, 10: 389
- 37 Kandi D, Behera A, Sahoo S, Parida K. *Sep Purif Tech*, 2020, 253: 117523

Kinetic/thermodynamic study on improved hydrolysis hydrogen generation of Mg-doped bismuth series oxysalt

Jie Lin[†], Jiayi Liu[†], Lixian Sun^{*}, Fen Xu^{*}, Yumei Luo, Yongpeng Xia, Chenchen Zhang, Riguang Cheng, Sheng Wei, Pengru Huang, Bin Li, Kexiang Zhang, Dan Cai

Guangxi Key Laboratory of Information Materials & Guangxi Collaborative Innovation Centre of Structure and Property for New Energy and Materials, School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China

[†]These authors contributed equally to this work.

^{*}Corresponding authors (email: sunlx@guet.edu.cn; xufen@guet.edu.cn)

Abstract: Study of high efficiency hydrogen production materials has attracted many researchers' attention. Mg-based hydrogen production material has the advantages of wide sources, mild reaction, simple process, safety control, and high hydrogen production capacity. In this article, Mg was doped with bismuth series oxysalt $\text{Bi}_x\text{M}_y\text{O}_z$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) by high energy ball milling method to improve the performance of hydrolytic hydrogen generation for the first time. It was found that $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{CNTs}$ enhanced the hydrogen generation performance of Mg and increased the initial hydrogen generation rate. The optimal hydrogen generation rate increased to $2172.4 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, and the related activation energy decreased to 23.6 kJ mol^{-1} . Density functional theory (DFT) calculation found that doped Bi atom enhanced the adsorption of H_2O on Mg and reduced the adsorption of H atom by changing the local charge distribution, thus promoting the hydrolysis reaction.

Keywords: hydrolytic hydrogen generation, Mg, bismuth series oxysalt, kinetics, thermodynamics

doi: [10.1360/SSC-2021-0251](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0251)