

水合物储氢的微观结构研究进展

汤 涛, 谢应明, 刘道平

(上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘 要:水合物储氢法以其特有的优点被认为是一种比较理想的新型储氢方法。不同研究者对于各种水合物中氢气的占据情况以及储氢量进行了大量研究, 观点各不相同。主要从 I 型、II 型、H 型、半笼型等不同的储氢水合物结构的微观测量方面展开论述, 介绍了氢气水合物及其微观研究现状。

关键词:储氢; 氢气; 水合物

中图分类号:TE 642

文献标识码:A

氢气作为一种清洁、高效、安全、可持续的新能源, 被视为 21 世纪最具发展潜力的能源, 是人类战略能源的发展方向。氢能体系主要包括氢的生产、储运、应用 3 个环节, 而氢能的储存是关键, 也是目前氢能应用的主要技术障碍^[1]。

目前采用或正在研究的主要储氢材料与技术, 包括高压气态储氢、低温液态储氢、金属氢化物储氢、碳基材料储氢、有机液体氢化物储氢等。工业对储氢材料的需求为: 理想的储氢材料应该能存储占材料本身质量 4%~6% 的氢气, 并且氢气的充装和释放都能在室温下完成。而美国能源部将储氢系统的目标定为: 质量密度为 6.5%, 体积密度为 62 kg H₂/m³。这些技术大多都存在各自的优缺点, 暂时还达不到实用的标准。

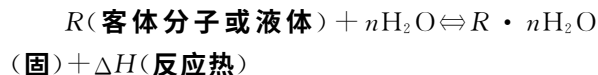
水合物储氢作为一种新型的储氢方法, 被认为具有成为最理想储氢方法的潜能。和以上方法相比, 采用水合物的方式储存氢气具有很多的优点: 首先, 储氢和放氢过程完全互逆, 储氢材料为水, 放氢后的剩余产物也只有水, 对环境没有污染, 而且水在自然界中大量存在并且价格低廉; 其

次, 形成和分解的温度压力条件相对较低、速度快、能耗少。水合物生成时, 从粉末冰形成氢水合物只需要几分钟, 从块状冰形成氢水合物只需要几小时。水合物分解时, 因为氢气以分子的形态包含在水合物孔穴中, 所以只需要在常温常压下氢气就可以从水合物中释放出来, 分解过程非常安全且能耗少^[2]。因此, 研究采用水合物的方式来储存氢气是很有意义的, 美国、日本、加拿大、韩国和欧洲已经开始了初步的实验研究和理论分析工作。

1 氢气水合物及其测定方法

1.1 氢气水合物

1810 年, 英国化学家 Humphry Dary 在实验室中首先发现气体水合现象, 并提出“气体水合物”(Gas hydrates) 的概念。气体水合物是笼形水合物的一种, 因此也称作笼形水合物(Clatrhydrate hydrate)。氢气水合物(Hydrogen clathrate hydrate)是 H₂ 在一定的温度和压力下与水作用生成的一种非固定计量的笼形晶体化合物。水合物的一般反应式为:



收稿日期: 2011-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(50806050); 上海市重点学科建设项目(S30503)

作者简介: 汤 涛(1987—), 男, 在读硕士, 主要从事水合物储氢方面的研究工作。E-mail: xymbox@163.com

不同尺寸的客体分子与水生成的水合物通常有 3 种结构,即结构 I 型、结构 II 型、结构 H 型水合物。很多气体或易挥发性液体都能在一定的温度和压力条件下和水生成气体水合物,例如 CH_4 、 CO_2 以及多种氟里昂制冷剂。

1.2 水合物结构测定技术

比较常用的研究水合物结构的方法有 Raman 光谱法、NMR 波谱法、X 射线多晶衍射法、中子衍射、红外光谱等。应用这些方法不仅可以识别水合物的晶体结构类型,还可以识别客体分子所占据的空穴结构及水合数(晶格中水分子数和气体分子数的比值)、占有率等^[3]。

2 水合物储氢的微观结构测量

2.1 I 型水合物储氢的微观结构研究

2005 年, Kim 和 Lee^[4]证实了 H_2 和 CO_2 能在 12 MPa、270 K 的条件下生成 I 型二元水合物,他们利用 NMR 波谱法,得到了 H_2 确实存在于二元水合物中的事实。同样在 2005 年, Sugahara^[5]通过对 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 水合物体系相平衡的测量发现 H_2 并不存在于水合物中,只是充当稀释剂而已。

另外, Park 和 Lee^[6]合成了 $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ 二元水合物,研究结果显示 H_2 局部填充在小笼当中。

2.2 II 型水合物储氢的微观结构研究

2002 年, Mao^[7]等使用拉曼光谱法对氢气水合物进行研究,发现在 200~300 MPa、240~249 K 的条件下, H_2 和水生成 II 型水合物,并且在氢气水合物的小笼中填充了 2 个氢分子,大笼中填充了 4 个氢分子,氢分子与水的摩尔比值为 1:2。

2004 年, Florusse^[8]等发现 H_2 和 THF 在 5 MPa、280 K 时能够生成二元水合物。这大大减少了水合物的形成压力,为水合物储氢迈出了关键的一步。2005 年, Lee^[9]等利用 Raman 光谱对 THF- H_2 的二元水合物进行了细致的研究,研究表明,在摩尔分数为 0.56 mol% 的 THF 溶液形成的 THF- H_2 二元水合物中,每个小空穴含有 2 个氢分子。他们首次提出了“调整”这一概念,认为随着 THF 浓度的减少而空出的大空穴也可以

被氢分子占据,且大空穴最多填充 4 个氢分子。依据这一观点,测得在 15 MPa、270 K 的条件下,摩尔浓度为 0.15 mol% 的 THF 溶液形成的二元水合物中,氢气的质量分数为 4 wt%。

随后,很多研究者对 THF- H_2 二元水合物进行了研究。THF- H_2 二元水合物能在较低的压力形成的事实得到了广泛的证实,但对于 H_2 的储存量却有着很大的争议。2006 年, Hester^[10]利用高分辨率中子衍射法对 THF- D_2 二元水合物进行了测量。同时, Stobel 运用气体释放法和 NMR 波谱法对 THF- H_2 水合物进行了测定,在化学计量的水合物(1THF:17 H_2O)中,每个小晶穴只填充一个氢分子。在相同温度和压力下,减少 THF 的浓度对 H_2 在水合物中的占据情况不受影响。

2007 年, Talyzin^[11]用磁悬浮天平称重法对 THF- H_2 二元水合物的储氢量进行了测量。结果表明,即使在 15 MPa 的压力下,大量冰块中的储氢量仅为 0.1 wt%,但好的扩散材料可以改进氢的动力学特性。使用泡沫聚亚胺酯作支撑媒体,含 THF 氢气水合物中的储氢量可以增加至 0.2 wt%。此外, Hester 等用高分辨率衍射确定了 70 MPa 时 THF- H_2 水合物中氢含量; Anderson^[12]等用液态混合物和分解后的去气体的水合物形成 THF- H_2 水合物,然后确定 H_2 的含量; Ulivi^[13]等用气体释放法测定在 80 MPa 形成的水合物中氢的含量。所有的这些研究均表明 THF- H_2 水合物中氢的含量最大为 1 wt%。图 1 为不同方法研究的 THF- H_2 二元水合物的储氢量。

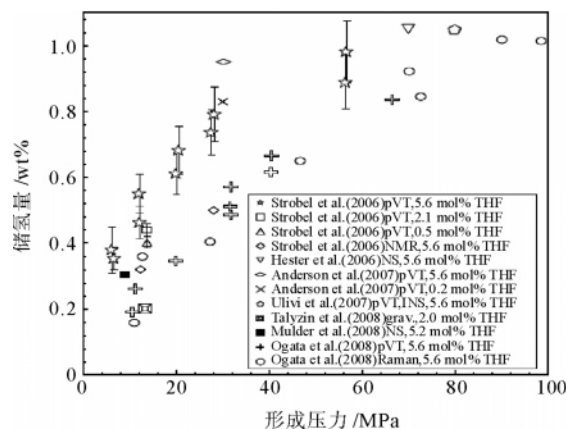


图 1 不同的测试技术对 H_2 -THF 水合物储氢量的测试结果(据文献[14])

Fig. 1 The hydrogen storage capacity measured with different methods(after reference[14])

2008 年, Yong^[15] 利用中子衍射法观察了 THF 水合物诱捕 H_2 的动力学现象, 结果显示, H_2 在诱捕过程中经历了 2 个明显的转变。

2009 年, Tsuda^[16] 测试了氢气在 THF 和呋喃水合物中的存储量, 他们通过对温度、压力、体积的测量发现 H_2 在这种水合物中的吸收速率比在其他 II 型水合物中的吸收速率都要快。同时测出了在 271.5 K 时, 水合物的储氢量为 0.6 wt%。

2010 年, Amano^[17] 采用 Raman 光谱法对 H_2 在 H_2 和 Ar(氩气) 的混合气体水合物中三相平衡点状态下的占据情况进行了研究。结果显示, 水合物的相平衡压力最高大约为 25 MPa, 4 个 H_2 分子簇和 Ar(氩气) 共同填充在 II 型水合物的大笼中, 他们还发现, 在液氮温度下, 水合物的大笼中可能填充 2 个、3 个、4 个 H_2 分子簇。

2.3 H 型水合物储氢的微观结构研究

2008 年, Duarte 和 Strobel^[14] 首次发现 H_2 也可以形成 H 型水合物。他们采用 X 射线多晶衍射法、Raman 光谱法、相平衡法对 H_2 和大分子能形成 H 型水合物进行了证实。可以与 H_2 形成 H 型水合物的大分子有甲基环己烷、甲基叔丁基醚、1,1 二甲基环己烷。H 型 H_2 水合物的形成条件介于单纯 $H_2 \cdot$ II 型水合物和 THF- $H_2 \cdot$ II 型水合物的形成条件之间, H 型水合物存在 2 种小笼类型, 即 5^{12} 和 $4^35^66^3$ 。当这 2 种小笼被完全占据满时为最大储氢量为 1.4 wt%。

2.4 半笼型水合物储氢的微观结构研究

H_2 除了可以储存在笼型水合物中, 也可以储存在由水分子构成的笼型结构中。和传统的笼型水合物一样, 半笼型水合物包含一个由氢键连接在一起的水分子构成的主体晶格。季铵盐包含在较大的空穴中, 阳离子则填充在主体晶格中。这种结构还包含一些十二面体小空穴, 这些小空穴因此可以被一些小分子填充。

2007 年, Chapoy^[18] 等在研究中发现 H_2 和 TBAB 或 TBAF 能形成半笼型水合物, 并且这种结构比 THF- H_2 二元水合物更加稳定。

2009 年, Ogata^[19] 利用 Raman 光谱法对 TMA 与 H_2 形成的二元水合物进行了研究。研究发现, 从水合物形成压力直至 170 MPa, 水合物

的结构类型和 H_2 的填充情况与 TMA 的浓度无关, H_2 只存在于小笼中, 并且在 80 MPa 时, 小笼几乎完全被 H_2 填充。

为了进一步研究半笼型水合物, Strobel^[20] 等重点对 TBAB 水合物进行了研究。由于半笼型水合物结构的水合数是与 TBAB 的浓度密切相关, 他们研究了该成分对储氢半笼型结构的影响。图 2 显示了 TBAB 浓度不同时的二元 H_2 -TBAB 半笼型水合物中 H_2 的质量含量。所有这些样品均是在 13.8 MPa 的恒压、279.5 K 的温度下。由图 2 可知, 对于半笼型水合物储氢, 组分是一个重要的影响因素, 因为组分浓度与半笼型相的类型直接相关。理想的计量浓度很可能是 2.56 mol% 的 TBAB 溶液。它的每个晶包含有 6 个十二面体孔穴, TBAB 阳离子包含在大孔穴中, 大孔穴由 2 个十四面体和 2 个十面体。在 1.0%~5.9 mol% 范围内, 实验发现, 溶液 TBAB 的摩尔分数为 2.71 mol% 时, 储氢量最大为 0.214 wt%, 这与理想计量浓度 2.56 mol% TBAB 一致。

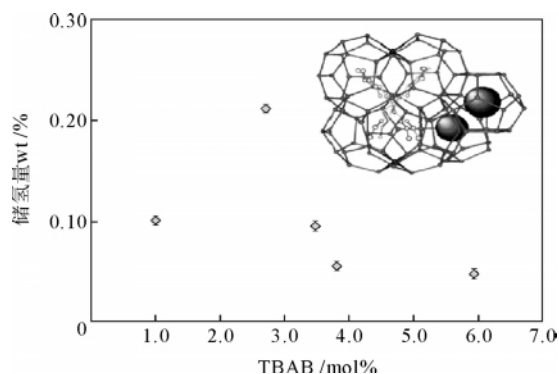


图 2 TBAB 溶液的摩尔浓度与氢储存量的关系(据文献[20])

Fig. 2 The relationship between TBAB mole concentration and hydrogen storage capacity (after reference[20])

3 结论

水合物储氢技术目前还处于初步研究阶段, 水合物作为储氢材料的实际应用还需要很长一段时期。综上所述, 不同结构类型的氢气水合物中, H_2 分子对孔穴的占据情况不同, 孔穴中占据的 H_2 分子个数也不相同。不同研究者对水合物的结构意见统一, 但所测到的水合物储氢量差别较

大。现存的主要问题是生成氢气水合物的条件与周围环境差别较大,而且测量水合物储氢量的技术不成熟,其储氢量并不明确。

参考文献:

- [1] 毛宗强. 氢能—21 世纪的绿色能源[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 谢应明,龚金明,刘道平. 一种新型储氢方法—水合物储氢的研究概况与发展方向[J]. 化工进展,2010,29(5):101-105.
- [3] 陈光进,孙长宇. 气体水合物科学与技术[M]. 北京:化学工业出版社 2007.
- [4] Kim D Y, Lee J. Spectroscopic identification of the mixed hydrogen and carbon dioxide clathrate hydrate[J]. J. Am. Chem. Soc.,2005,127:9 996-9 997.
- [5] Sugahara T, Murayama S, Hashimoto S. Molecular hydrogen storage in binary CO₂-H₂ clathrate hydrates [J]. Fluid Phase Equilib,2005,190: 233-236.
- [6] Park J, Lee H, Korean J. Gas hydrate formation from-hydrogen/carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixtures [J]. Chem. Eng.,2007, 62: 6 268-6 276.
- [7] Mao W L, Mao H K, Goncharov A F. Hydrogen clusters in clathrate[J]. Science,2002,297:2 247-2 249.
- [8] Florusse L J, Peters C J, Schoonman J. Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate [J]. Science,2004,306:469-471.
- [9] Lee H, Lee J, Kim D Y. Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage [J]. Nature,2005,434:743-746.
- [10] Hester K C, Strobel T A, Sloan E D. Molecular hydrogen occupancy in binary THF-H₂ clathrate hydrates by high resolution neutron diffraction [J]. J. Phys. Chem. B, 2006,110:14 024.
- [11] Talyzin A. Feasibility of H₂-THF-H₂O clathrate hydrates for hydrogen storage applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2008,33:111-115.
- [12] Anderson R, Chapoy A, Tohidi B. Phase relations and binary clathrate hydrate formation in the system H₂-THF-H₂O [J]. Langmuir,2007,23:3 440 .
- [13] Ulivi L, Celli M, Giannasi A. Quantum rattling of molecular hydrogen in clathrate hydrate nanocavities [J]. Phys. Rev. B,2007,76:161 401.
- [14] Strobel T A, Hester K C, Koh C A. Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage[J]. Chemical Physics Letters, 2009,478:97-109.
- [15] Yoon J H, Han J, Park J, et al. Dynamics of hydrogen molecules in the channels of binary THF-H₂ clathrate hydrate and its physicochemical significance on hydrogen storage[J]. Phys. Chem.,2008,69: 1 432.
- [16] Tsuda T, Ogata K, Hashimoto S. Storage capacity of hydrogen in tetrahydrothiophene and furan clathrate hydrates [J]. Chemical Engineering Science,2009,64:4 150-4 154 .
- [17] Amano S, Tsuda T, Hashimoto S. Competitive cage occupancy of hydrogen and argon in structure-II hydrates [J]. Fluid Phase Equilibria , 2010,298: 113 - 116.
- [18] Chapoy A, Anderson R, Tohidi B. Low-pressure molecular hydrogen storage in semi-clathrate hydrates of quaternary ammonium compounds[J]. J. Am. Chem. Soc.,2007,129: 746-747.
- [19] Ogata K, Tsuda T, Amano S. Hydrogen storage in trimethylamine hydrate: Thermodynamic stability and hydrogen storage capacity of hydrogen+trimethylamine mixed semi-clathrate hydrate [J]. Chemical Engineering Science, 2010,65:1 616-1 620.
- [20] Strobel T A, Koh C A, Sloan E D. Hydrogen storage properties of clathrate hydrate materials[J]. Fluid Phase Equilibria,2006,261:382-389.

A REVIEW ON THE STUDY OF MICROSTRUCTURE FOR HYDROGEN STORAGE IN HYDRATE

TANG Tao, XIE Yingming, LIU Daoping

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: To store hydrogen in hydrate is suggested as a most effective method because of its advantages. Based on previous researches, methods for measuring the microstructure of type I, type II, type H, and semi-clathrate hydrate are introduced in this paper. The results indicate that hydrogen hydrates were formed under different conditions. The question concerning the microstructure for hydrogen storage in hydrate remains unsolved.

Key words: hydrogen storage; hydrogen; hydrate