



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111137858 A

(43)申请公布日 2020.05.12

(21)申请号 202010119607.7

(22)申请日 2020.02.26

(71)申请人 江苏集萃分子工程研究院有限公司

地址 215500 江苏省苏州市常熟高新技术  
开发区贤士路88号5栋

(72)发明人 谢镭 时雨 郑捷 李星国

(74)专利代理机构 苏州瞪羚知识产权代理事务  
所(普通合伙) 32438

代理人 张宇

(51) Int. Cl.

C01B 3/06(2006.01)

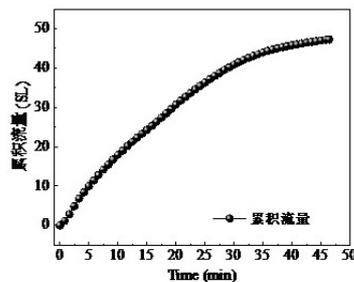
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种利用氯化镁水解制氢用复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明属于储氢技术领域,具体涉及一种利用氯化镁水解制氢用复合材料及其制备方法。该复合材料由氯化镁与氯化物混合制得,所述的氯化镁与无水氯化物的质量比为1:0.05~0.5。本发明所制得的水解制氢复合材料,携带方便,制氢操作简单可控。水的加入流速根据所需氢气的流量要求而调节,放氢速度可调节、平稳,使用时无高压氢气,安全便捷。本发明利用添加的催化剂无水氯化物如无水氯化镁等在添加水的时候溶解放热引发氯化镁水解反应,使反应体系快速加热,促进氯化镁的水解;同时,氯化物溶解于水产生的氯离子可以有效刻蚀水解产生的Mg(OH)<sub>2</sub>,促进氯化镁与水的接触,保障水解的顺利进行。



1. 一种利用氢化镁水解制氢用复合材料,其特征在于:该复合材料由氢化镁与氯化物混合制得,所述的氢化镁与无水氯化物的质量比为1:0.05~0.5。

2. 根据权利要求1所述的利用氢化镁水解制氢用复合材料,其特征在于:所述的无水氯化物选自无水MgCl<sub>2</sub>、无水CaCl<sub>2</sub>、无水AlCl<sub>3</sub>、无水NiCl<sub>2</sub>中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的利用氢化镁水解制氢用复合材料,其特征在于:所述的氢化镁与无水氯化物通过高速搅拌、研磨或球磨方式进行混合。

4. 根据权利要求1所述的利用氢化镁水解制氢用复合材料,其特征在于:将该利用氢化镁水解制氢复合材料应用于常压水解制氢装置中,所述的常压水解制氢装置包括储水罐(1)、输送泵(2)和反应器(3),所述反应器为密封容器,用于装填利用氢化镁水解制氢复合材料(5);所述输送泵一端连接储水罐,另一端连接反应器的进水口;还包括干燥器(4),所述反应器(3)的出气口通过第一氢气通路(6)连接干燥器的进气口;所述反应器(3)的进气口和出气口均位于反应器最顶端,利用氢化镁水解制氢用复合材料位于反应器内底部。

5. 根据权利要求4所述的利用氢化镁水解制氢用复合材料,其特征在于:所述干燥器(4)为密封容器,内部装填有干燥剂,底部设有排气口,排气口上设有第二氢气通路(7);所述第二氢气通路(7)连接氢燃料电池。

6. 根据权利要求4所述的利用氢化镁水解制氢用复合材料,其特征在于:所述储水罐(1)用于储存水解所需的液体,所述液体为自来水、去离子水、河水、湖水、海水中一种或几种。

7. 根据权利要求4所述的利用氢化镁水解制氢用复合材料,其特征在于:所述反应器(3)为直立放置或倾斜放置。

8. 根据权利要求4所述的利用氢化镁水解制氢用复合材料,其特征在于:所述输送泵(2)为蠕动泵或注射泵。

9. 根据权利要求4所述的利用氢化镁水解制氢用复合材料,其特征在于:所述反应器(3)的进水口处设有流量计。

10. 一种制备如权利要求1利用氢化镁水解制氢用复合材料的方法,其特征在于:制备步骤为:按比例将氢化镁与无水氯化物混合溶于水进行反应,所述的无水氯化物选自无水MgCl<sub>2</sub>、无水CaCl<sub>2</sub>、无水AlCl<sub>3</sub>、无水NiCl<sub>2</sub>中的一种或几种。

## 一种利用氢化镁水解制氢用复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于储氢技术领域,具体涉及一种利用氢化镁水解制氢用复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 在能源危机和环境污染问题日益严重的今天,由可再生能源代替化石能源的能源转型迫在眉睫。氢能源作为一种清洁可再生的二次能源,被认为是能源转型中的核心支柱。然而,足够高效安全的储氢方式的缺乏限制着氢能源的发展。

[0003] 为满足便携式燃料电池的应用需求,相应的原位供氢技术要求原料有较高的产氢容量,同时供氢需要方便快捷。利用氢化镁( $MgH_2$ )的水解反应可以方便快捷的制备出氢气: $MgH_2+2H_2O\rightarrow Mg(OH)_2+2H_2$ ,释放的氢气质量为固体储氢物的15.4%,且不含有害气体杂质,可直接供氢燃料电池使用,是非常理想的供氢材料。因此针对氢化镁的水解反应各界做了大量的研究。

[0004] 但是利用氢化镁水解制氢面临的最大问题是氢化镁与水反应速度慢,水解产生的氢氧化镁覆盖在氢化镁表面,阻碍水解反应的后续进行。研究表明加入一定量氯化盐并对反应体系加热有助于氢化镁的水解反应,因此在利用氢化镁水解制氢反应时通常利用外部加热使反应装置维持在70℃及以上。但是添加外部加热一是增加了供氢装置的部件,加重了整个体系的重量,降低了氢化镁水解供氢体系的储氢质量密度,不利于移动氢燃料电池使用;二是增加了整个体系的成本,且降低了便携性。

[0005] 中国专利申请CN104555916A报道了利用氯化镁溶液催化氢化镁水解的方法及装置,为了加速水解反应的进行,首先是对氢化镁进行了球磨处理进行预活化,其次是优选将氯化镁溶液加热到60℃再加入至氢化镁中。上述预处理额外增加了成本,降低了其作为移动氢燃料电池供氢源的便捷性。

### 发明内容

[0006] 为了解决上述现有技术中存在的问题,本发明提出一种利用氢化镁水解制氢用复合材料及其制备方法。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种利用氢化镁水解制氢用复合材料,该复合材料由氢化镁与氯化物混合制得,所述的氢化镁与无水氯化物的质量比为1:0.05~0.5。

[0008] 优选的,本发明所述的无水氯化物选自无水 $MgCl_2$ 、无水 $CaCl_2$ 、无水 $AlCl_3$ 、无水 $NiCl_2$ 中的一种或几种。

[0009] 优选的,本发明所述的氢化镁与无水氯化物通过高速搅拌、研磨或球磨方式进行混合。

[0010] 更优选的,本发明将该利用氢化镁水解制氢复合材料应用于常压水解制氢装置中,所述的常压水解制氢装置包括储水罐、输送泵和反应器,所述反应器为密封容器,用于

装填利用氢化镁水解制氢复合材料；所述输送泵一端连接储水罐，另一端连接反应器的进水口；还包括干燥器，所述反应器的出气口通过第一氢气通路连接干燥器的进气口；所述反应器的进气口和出气口均位于反应器最顶端，利用氢化镁水解制氢用复合材料位于反应器内底部。

[0011] 更优选的，本发明所述干燥器为密封容器，内部装填有干燥剂，底部设有排气口，排气口上设有第二氢气通路；所述第二氢气通路连接氢燃料电池。

[0012] 更优选的，本发明所述储水罐用于储存水解所需的液体，所述液体为自来水、去离子水、河水、湖水、海水中一种或几种。

[0013] 更优选的，本发明所述反应器为直立放置或倾斜放置。

[0014] 更优选的，本发明所述输送泵为蠕动泵或注射泵。

[0015] 更优选的，本发明所述反应器的进水口处设有流量计。

[0016] 本发明一种利用氢化镁水解制氢用复合材料的制备方法，其制备步骤为：按比例将氢化镁与无水氯化物混合溶于水进行反应，所述的无水氯化物选自无水 $MgCl_2$ 、无水 $CaCl_2$ 、无水 $AlCl_3$ 、无水 $NiCl_2$ 中的一种或几种。

[0017] 和现有技术相比，本发明具有如下优点：

(1) 氢化镁水解为高放热反应，放氢焓变值为 $-138.80 \text{ kJ/mol H}_2$ ，我们发现氢化镁开始水解反应后，其自身放出的热量足以维持反应体系在 $70^\circ\text{C}$ 及以上，因此我们利用添加的催化剂无水氯化物如无水氯化镁等在添加水的时候溶解放热引发氢化镁水解反应，使反应体系快速加热，促进氢化镁的水解。同时，氯化物溶解于水产生的氯离子可以有效刻蚀水解产生的 $Mg(OH)_2$ ，促进氢化镁与水的接触，保障水解的顺利进行。

[0018] (2) 本发明的复合材料制备工艺简单，易于操作和放大，很容易应用。

[0019] (3) 本发明所制得的水解制氢复合材料，携带方便，制氢操作简单可控，加入的水可以是去离子水，也可以含有无机盐，如河水、湖水、海水等。水的加入流速根据所需氢气的流量要求而调节。放氢速度可调节、平稳。使用时无高压氢气，安全便捷。

## 附图说明

[0020] 图1 为实施例1固体水解制氢材料加水制氢过程中的放氢曲线（加水速度为 $6.8\text{mL/min}$ ）。

[0021] 图2 为实施例2固体水解制氢材料加水制氢过程中的放氢曲线图（加水速度为 $4\text{mL/min}$ ）。

[0022] 图3 为实施例3固体水解制氢材料加水制氢过程中放氢速度与加水速度的关系曲线图。

[0023] 图4为对比例1固体水解制氢材料加水制氢过程中的放氢曲线图（加水速度为 $6.8\text{mL/min}$ ）。

[0024] 图5为对比例2固体水解制氢材料加水制氢过程中的放氢曲线图（加水速度为 $6.8\text{mL/min}$ ）。

[0025] 图6为本发明常压水解制氢所用的装置结构图。

## 具体实施方式

[0026] 下面用具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0027] 本发明一种利用氢化镁水解制氢用复合材料,该复合材料为氢化镁与氯化物的混合物,该复合材料由氢化镁与无水氯化物混合溶于水进行反应而制得,其中,所述的氢化镁与无水氯化物的质量比为1:0.05~0.5。

[0028] 无水氯化物作为催化剂,该催化剂可以是无水氯化物的一种或多种混合,所述的无水氯化物优选无水MgCl<sub>2</sub>、无水CaCl<sub>2</sub>、无水AlCl<sub>3</sub>、无水NiCl<sub>2</sub>中的一种或几种。

[0029] 本发明氢化镁与无水氯化物的混合方法可以是高速搅拌、研磨或球磨等。为提高便利性和降低成本,高速搅拌1分钟使氢化镁与催化剂无水氯化物充分混合即可。混合后的复合材料保存在干燥密封的容器中。

### [0030] 实施例1

称取30克氢化镁,加入1.5克无水氯化镁,放置于高速搅拌器中于手套箱中混合1min,得到水解制氢复合材料。

[0031] 对上述复合材料进行水解放氢测试,利用蠕动泵控制加水速度加入自来水,加水速度为6.8mL/min,放氢速度平稳,平均速度为1.2L/min,放氢量为47.3L,放氢转化率为92.7%(按照30g氢化镁计算),质量储氢密度为13.4wt%(放氢质量/样品总质量),加水制氢过程中的放氢曲线图见图1。

### [0032] 实施例2

称取30克氢化镁,加入6克无水氯化镍,放置于高速搅拌器中于手套箱中混合1min,得到水解制氢复合材料。

[0033] 对上述复合材料进行水解放氢测试,利用蠕动泵控制加水速度加入自来水,加水速度为4mL/min,放氢速度平稳,平均速度为0.8L/min,放氢量为43.9L,放氢转化率为86%(按照30g氢化镁计算),质量储氢密度为10.9wt%(放氢质量/样品总质量)。加水制氢过程中的放氢曲线图见图2。

### [0034] 实施例3

称取30克氢化镁,加入15克无水氯化钙,放置于高速搅拌器中于手套箱中混合1min,得到水解制氢复合材料。

[0035] 对上述复合材料进行水解放氢测试,利用蠕动泵控制加水速度加入自来水,加水速度分别为0.85mL/min、1.8mL//min、4mL//min,放氢速度分别为0.3L/min、0.44L/min、0.8L/min。加水制氢过程中放氢速度与加水速度的关系曲线图见图3。

### [0036] 对比例1

称取30克氢化镁,加入0.15克无水氯化镁,放置于高速搅拌器中于手套箱中混合1min,得到水解制氢复合材料。

[0037] 对上述复合材料进行水解放氢测试,利用蠕动泵控制加水速度加入自来水,加水速度为6.8mL/min,质量储氢密度为14.0wt%(放氢质量/样品总质量),放氢速度不均匀,放氢动力学性质不好。加水制氢过程中的放氢曲线图见图4。

### [0038] 对比例2

称取30克氢化镁,加入18克无水氯化镁,放置于高速搅拌器中于手套箱中混合1min,得到水解制氢复合材料,对上述复合材料进行水解放氢测试,利用蠕动泵控制加水速度加入

自来水,加水速度为6.8mL/min,然而,该复合材料的质量储氢密度下降到8.9wt%(放氢质量/样品总质量)。加水制氢过程中的放氢曲线图见图5。

[0039] 将实施例1-3以及对比例1-2所制得的水解制氢用复合材料应用于常压水解制氢,常压水解制氢所用的装置结构,参见示意图图6,该装置包括储水罐1、输送泵2、反应器3和干燥器4。

[0040] 所述储水罐1用于储存水解所需的水,加入的水可以是自来水,去离子水,也可以是含有无机盐的河水、湖水、海水等无机盐溶液。

[0041] 所述输送泵2一端连接水源,另一端连接反应器3的进水口,作用是将储水罐的水流入反应器,输送水的流速通过输送泵2控制。通过输送泵2控制向反应器3中的加水量和速率,通过在反应器3进水口设置流量节来监控流量,二者协同,可使输水速率恒定且可以在一定范围内调节,便于根据实际氢燃料电池或其他需氢设备要求。为保证恒定以及可调控的进水速率,输送泵2可以选择蠕动泵,也可以选择注射泵等装置。输送泵2由外部移动电池供电。由于输水速度较低,对输送泵2的功率要求较小,所需外部移动电池的电压和容量均较小,不会过多增加整个供氢装置的重量。

[0042] 所述反应器3为密封容器,用于装填水解制氢用复合材料5,该反应器设有进水口和出气口,进水口连接输送泵2的出水口;出气口通过第一氢气通路6连接干燥器4的进气口。反应器3的进水口和出气口均位于反应器3的最顶端,水解制氢用复合材料5放置于反应器3内底部,输入的水从上往下进,水解产生的氢气从出气口排出。

[0043] 所述干燥器4为密封容器,设有进气口和排气口,内部装填有干燥剂,用于吸收水解反应产生的氢气带出的少量水蒸气,进气口通过第一氢气通路6与反应器3的出气口相连,出气口则设置在干燥器侧面下方,并连接第二氢气通路7,第二氢气通路7可直接与氢燃料电池。如此,整个产氢过程中无没有氢气积累,无需高压装置,因此对材质无特殊抗压要求。

[0044] 其中,反应器3设置为内径6cm、高20cm的圆柱体,材质为金属铝。反应器竖直放置,反应用水从反应器顶部通入。蠕动泵由一节3.7V锂电池供电。储水罐为内径3cm,高20cm的圆柱体塑料容器。干燥管为内径3cm,高20cm的圆柱体塑料容器,里面填充干燥剂无水CaCl<sub>2</sub>。

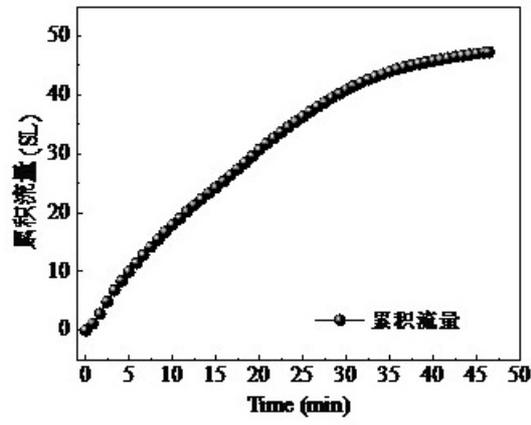


图1

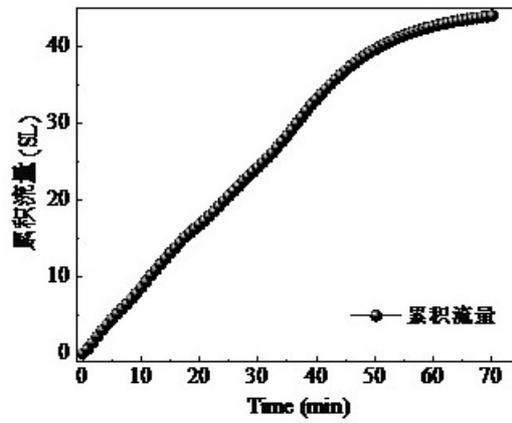


图2

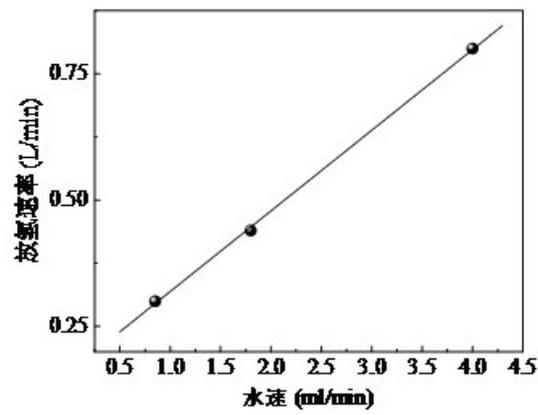


图3

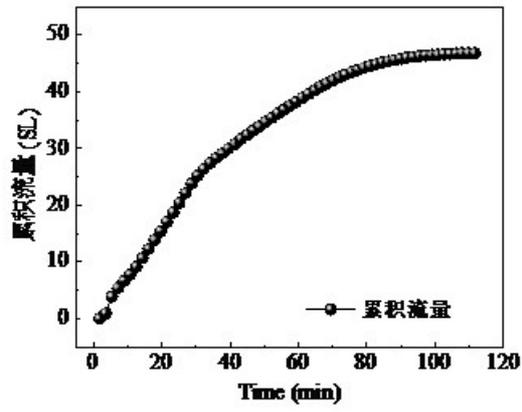


图4

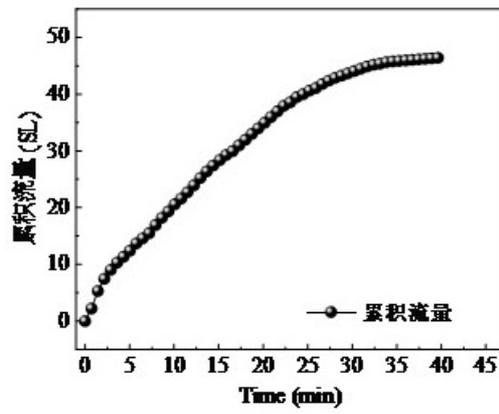


图5

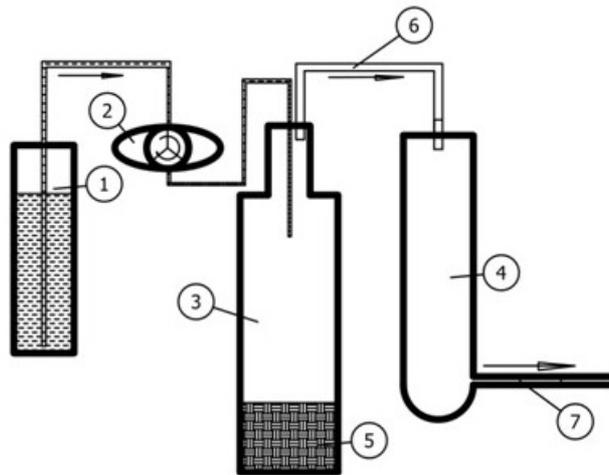


图6