

贮氢材料及其纳米化

严少平

(淮南职工大学基础部 安徽 232007)

70年代席卷全球的石油危机促使各国开始寻求新型的、来源充足的能源;随着环境意识的加强,人类迫切需要一种清洁能源。氢能作为一种来源丰富、清洁、高能量密度的能源(见表1),早就引起了人们的关注。不过由于氢是一种密度很低的气体,传统氢气贮运以气体、液体状态为主。气态贮运贮存量小,液态贮运需消耗大量液化热,而且需要杜瓦瓶等附属设备;它们的安全性能均很差。1970年荷兰菲利普实验室发现LaNi₅材料具有可逆吸放氢的特性,贮氢体积密度高于液氢(见表2),安全性能很高;他们还指出贮氢材料具有广阔的开发前景,从而引起全球贮氢材料研究的浪潮。目前,除MH/Ni电池已大规模产业化,其他方面还仅处于小规模生产与研制阶段。不过由于贮氢材料存在着一定的缺陷,纳米化可能才是全面实现贮氢材料大规模产业化的有效途径。

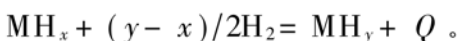
表1 几种高能燃料的能量密度

燃料名称	能量密度(MJ/kg)
氢气	141.90
甲烷	55.55
乙烷	51.92
丙烷	50.39
汽油	47.27
煤油	46.00
天然气	47.21
乙醇	29.7
煤	31.38
木材	17.12

1. 贮氢材料的研究状况

(1) 贮氢材料吸氢原理:

贮氢材料吸氢原理可用下列公式表示为:



其中, MH_x 为贮氢材料中吸氢形成的固溶体,

MH_y 为金属氢化物, Q 为氢化过程的生成热。贮氢材料吸氢基本过程可由它的 P-C-T 状态图(图1)表明。图中3条曲线分别表示 T₁、T₂、T₃ 温度下氢气分压与吸氢量之间的关系。每条曲线可分成3段,以 T₁ 温度下的曲线为例, OA 段为固溶体(α相)阶段,随着吸氢量上升,氢分压上升; AB 段为固溶体与金属氢化物共存(α+β相)阶段,由吉布斯相律可知,此阶段应为恒压过程,此压力称为 T₁ 温度下的氢化物平衡氢压; BC 阶段为金属氢化物阶段(β相),随着吸氢量上升,氢分压继续上升,图中 T₃ > T₂ > T₁。

表2 不同介质中氢的体积、质量密度

介质名称	含氢量(wt%)	氢体积密度(H atom/l) (× 10 ¹⁹)
氢气(150atm)	100.00	0.5
液氢(-253℃)	100.00	4.2
MgH ₂	7.65	6.7
VH ₂	2.10	11.4
Mg ₂ NiH ₄	3.60	5.9
TiFeH _{1.95}	1.95	5.5
LaNi ₅ H _{6.7}	1.50	7.6
ZrMn ₂ H _{3.6}	1.75	6.0
ZrMn ₂ Fe _{0.8} H _{3.4}	1.38	4.8

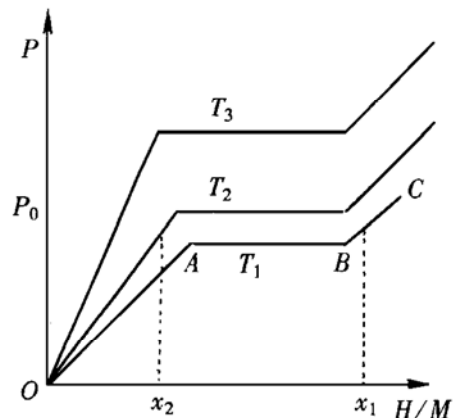


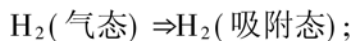
图1 金属氢化物 P-C-T 曲线

我们来分析在恒压(容器内压力一定)条件下,温度变化引起氢化物变化的过程。设压力为 P_0 ,则在 T_1 温度下,氢化物吸氢量为 $X_1(\text{H/M})$,而温度上升至 T_2 ,贮氢材料含氢量仅为 $X_2(\text{H/M})$,这样通过调节合金的温度可调节贮氢材料吸放氢过程。室温下(或材料工作温度下)金属氢化物的平衡压力是决定材料实用化的重要标志,此时其值应为 1~5 大气压。

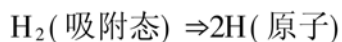
(2) 贮氢材料吸放氢动力学机制:

贮氢材料吸氢过程可分成以下几步:

1) 气体吸附于材料表面,它的速度取决于材料的表面积及材料的表面性质。可以用公式表示为:



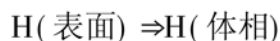
2) 氢气由吸附态分解成氢原子,这个过程取决于材料的表面状态,可用公式表示为:



3) 氢与金属元素形成金属氢化物,可用以下公式表示:



4) 氢原子由表面向材料内部扩散,这个过程取决于氢在材料中的扩散系数以及氢的浓度梯度。这个过程可用公式表示为:



上面所说的过程是表示吸氢的过程,而放氢过程为上述过程的逆过程。由以上过程可以看出,增加材料比表面积,减小颗粒尺寸,提高氢在材料内部的扩散性能,可改善材料吸放氢的动力学性能。

(3) 贮氢材料实用性标准及应用领域

贮氢材料实用性标准有: 1) 能可逆吸放大量的氢; 2) 安全性不低于其他能量贮运介质; 3) 具有系统需求的动力学性能; 4) 在不同温度、不同压力下材料循环稳定性要高; 5) 在其他气体存在时抗毒化性能要高; 6) 成本要低。

目前,贮氢材料应用领域包括以下几个方面:

1) 氢气的储存和运输: 金属氢化物储运氢气具有安全性高、成本低、体积密度高等优点,一钢瓶高压氢气可储存在体积仅为其 1/15 的小瓶金属氢化物中,而且安全性很高,使用也很方便。仅仅需要往氢化物周围循环水管中注入温水,即可释放出氢气;使用完毕,放出温水,保持室温,氢气又恢复成金属氢化物。氢气的这种储运方式有力地推进了 H_2 - O_2 燃料电池的发展。

2) 利用金属氢化物生成时释放(吸收)热量这一特性进行热量的储存与运输;

3) 利用金属氢化物压力、温度、吸氢量的关系实现无运动部件的动力转换机械;

4) 利用贮氢材料对氢气的选择性吸附可进行氢气的分离与净化。目前,已能成功地从化肥厂废气中分离出氢气,并使之净化得到纯度达 99.99% 的高纯氢;

5) 利用贮氢材料对氢的 3 种同位素吸附的不同 $P-C-T$ 曲线可进行氢同位素分离。目前美国有关军事部门在进行这方面研究,不过从未公布过研究结果,我国在这方面的研究工作已达到世界的领先水平。

6) 利用贮氢材料高比表面积和选择性吸附等特性,作为合成化学中的谷物催化剂。

7) 作为 MH/Ni 电池的负极材料。这是目前研究和开发工作的重点,也是贮氢材料走向市场最成功的领域。

(4) 贮氢材料分类及研究进展

根据贮氢材料的组成可分为以下几类:

1) AB_5 型(CaCu_5 型)贮氢材料,主要以 LaNi_5 为代表。1970 年菲利普实验室报道了这种材料的研究结果,并预见可能的应用范围,从而开创了贮氢材料研究的新篇章。这种材料具有反应动力学性能好,无需活化,室温下平衡氢压为 2.2atm,抗毒化性能高等优点。由于其循环稳定性存在问题,在 MH/Ni 电池应用领域受到阻碍。1984 年菲利普实验室 Willems 发表了一篇关于采用多元合金化的方法合成了 $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$ 合金的报道,改善了材料的循环稳定性,使 MH/Ni 电池由实验室走向市场成为可能。我国独创性地利用富镧稀土替代 La 开创了一个全新的贮氢材料研究,并一直处于世界领先水平。目前,由于 LaNi_5 系合金最大吸氢量为 6.7($\text{LaNi}_5\text{H}_{6.7}$),理论电化学容量为 415mAh/g,目前实际容量已达 360mAh/g,发展潜力有限。

2) AB 型贮氢材料,以 TiFe 为代表。这种材料最大优点是成本低,不过需活化过程,易受 CO 气体毒化,氢化物不稳定(室温平衡氢压太低)。

3) AB_2 型系列材料。这种材料由于其存在丰富的相结构,引起广泛的关注,其中包括 C14、C15 和 C36 型 Laves 相和多种 B.C.C 相(固溶体),目前各相的作用机理及其协同作用效应还不清楚,是研

究热点之一。美国 Ovonic 公司已有用其为负极的 MH/Ni 电池出现。由于这种材料的理论电化学容量高达 800mAh/g, 目前已研究出的电池容量为 420mAh/g, 还有很大的发展余地, 被称为第二代 MH/Ni 电池电极材料。

4) Mg/Mg₂Ni 系列材料, 这种材料其成本低, 吸氢量比其他系列材料都大, MgH₂ 吸氢量高达 7.6wt%; 不过其室温平衡氢压太低, 300℃平衡氢压为 1atm, 其使用温度应在 300℃以上, 其吸氢动力学性能较差(氢气化学吸附与氢原子向体内扩散的速度都很低), 还不能达到实用化程度。若能解决其热力学与动力学缺陷, 完全可以大规模推广、应用贮氢材料。

2. 纳米化对材料性能的影响

自 80 年代以来, 纳米粉体材料成为世界各国材料科学研究的热点, 同时也成为物理、化学、生物、医药多学科交叉的生长点。纳米粉体是指颗粒尺寸介于原子、分子与宏观物体之间的金属、无机非金属、半导体、生物有机体的微粉。由于物质的超微化, 出现了一系列优异的性能。下面列举纳米材料的几种性能。

1) 力学性能(超塑性)

80 年代纳米陶瓷材料超塑性的研究在材料学界引起了极大的震动, 有人称之为陶瓷科学的第二次飞跃。目前陶瓷材料超塑性的机理还不清楚, 有待深入研究。

2) 热学性能

纳米材料的热学性能与常规材料明显不同。如 J. Rupp 等测量了晶粒尺度分别为 8nm 和 6nm, 密度分别为 90% ρ₀ 和 80% ρ₀ 的纳米晶态铜与钨的定压比热, 结果表明随粒子尺度的减小, 比热有较大增加。

3) 扩散系数与扩散激活能

J. Horvath 等研究了纳米微晶铜样品的自扩散。通过研究, 他们得出纳米微晶铜具有高的自扩散系数与低的扩散激活能的结论。例如, 室温下, 纳米微晶铜的自扩散系数是多晶铜的 10¹³ 倍, 是单晶铜的 10²⁰ 倍; 纳米微晶铜的自扩散激活能为 0.64eV, 接近于其表面自扩散激活能 0.69eV, 而多晶与单晶铜的自扩散表面激活能分别为 1.06eV 与 1.98eV。

纳米粒子具有这些优异性能的微观机制一般认为有如下几种:

1) 量子尺寸效应: 当粒子尺寸下降到一定值时, 金属费米能级附近的电子能级有连续能级变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道与最低未被占据分子轨道能级, 能隙变宽的现象。2) 小尺寸效应: 当纳米粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波长等特征物理尺寸相当时, 粒子的声、电磁、热力学等特性发生变化, 这种现象称为纳米粒子的小尺寸效应。3) 表面效应: 随着微粒尺寸的减小, 表面原子占全部原子数的比例上升, 微粒的特性表现为表面粒子的特性。4) 宏观量子隧道效应: 某些宏观物理量(如微颗粒的磁化强度)也具有隧道效应。

纳米材料的制备方法众多, 按物料状态可分成固相法、液相法和气相法 3 大类; 按制备途径可分成两种: 粉碎法与造粉法。在所有制备方法中, 激光诱导化学气相合成法由于容易控制, 颗粒纯度高, 粒径分布窄, 能连续稳定生产, 而且能量消耗少, 已有部分材料形成工业化生产。

3. 纳米化可改善贮氢材料的性能

纳米储氢合金颗粒与复合材料的制备是纳米储氢合金研究的基础。理想的纳米颗粒应满足以下要求: 1) 颗粒尺寸小; 2) 无团聚; 3) 粒径分布窄; 4) 外形接近球型; 5) 材料成分可控制。凡是能满足上述要求的制备方法都可在纳米制备学中得到应用。纳米颗粒由于其巨大的比表面积和高的表面能, 再加上纳米粉体中的团聚现象, 直接由纳米颗粒制备出块状材料使用, 块体的压实密度低, 颗粒间接触性能不好, 无法充分发挥纳米材料的优势。而将纳米颗粒与微米级、亚微米级粉体混合, 得到的纳米复合材料的性能可以充分发挥纳米材料性能的优越性, 又可以降低材料的成本。

贮氢材料的热力学与动力学性能亟待改善, 纳米化无疑是解决这一问题的关键所在。首先, 纳米化使材料的自扩散系数急剧上升, 扩散激活能明显下降, 扩散路径缩短, 可改善材料的动力学性能。其次, 纳米化后材料的比表面积急剧增加, 丰富的比表面积可能改善材料的热力学性能(如纳米材料的比热、传热系数明显增加, 其原理尚不清楚)。可惜, 这种纳米复合材料的制备思想, 还未在纳米复合储氢合金中开展应用。

目前纳米化贮氢材料制备方法的研究还没有完全展开。加强纳米储氢合金材料的制备方法的研究, 完全可以开拓储氢合金研究的新领域, 并不断拓

血液的粘度及其临床意义

李 辉

(北京大学医学部医学物理教研室 北京 100083)

血液粘度是血液流动时所表现出的内摩擦或粘性阻力,血液粘度过高时,血管内的血液流动不畅,使循环作用发生障碍。血液粘度取决于红细胞的浓度、可变形性、聚集、血浆粘度等,有关血液粘度的知识可为疾病的早期诊断、预防和治疗提供有用的依据。

一、血液的成分

血液由有形成分和血浆组成。有形成分包括红细胞、白细胞和血小板,占血液总体积的45%强些,血浆是蛋白质、盐类等的水溶液,占血液总体积的55%弱。

二、血液的非牛顿性

流体流动时,相邻流层间的切应力阻碍它们的相对运动。切应力表现流体的一种性质即粘滞性。量度粘滞性的物理量称为粘滞系数或粘度。液体中的切应力 τ 、粘度 η 和速度梯度 du/dz 之间的关系式称为牛顿粘滞定律,即

$$\tau = \eta(du/dz)$$

该定律又可表示为

$$\tau = \eta\dot{\gamma}$$

其中 $\dot{\gamma}$ 为切变率。

满足牛顿粘滞定律的流体称为牛顿流体。对于牛顿流体,粘度与切变率无关,即 $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ 为一恒量。大量实验证明:血浆是牛顿流体。



血液是一种非牛顿流体,其粘度随切应力和切变率而变化,该比值称为流体在切变率为 $\dot{\gamma}$ 时的表观粘度,即

$$\eta_a = \tau/\dot{\gamma}$$

η_a 与 τ 和 $\dot{\gamma}$ 都有关系,它不再是一个常数。低切变率时血液粘度较高;当切变率逐渐升高时,血液粘度逐渐降低;当切变率达到 $200 \sim 400 \text{ s}^{-1}$ 以上时,血液粘度接

近一恒定值并表现为牛顿流体。

三、影响血液粘度的主要因素

1. 红细胞压积:一定体积的血液中红细胞总体积与血液总体积的比值称为红细胞压积。红细胞压积是影响血液粘度最重要的因素。全血的粘度随红细胞压积的增加而增加。

2. 红细胞的变形能力:红细胞在外力作用下其形状变化的能力称为红细胞的变形性。红细胞的变形性决定于红细胞膜的弹性、红细胞内粘度、红细胞形状的大小、ATP(三磷酸腺苷)含量、血液的渗透压、氧压力等因素。红细胞在流场中发生变形和定向是影响高切变率时血液粘度的重要因素之一。红细胞的变形性减弱,则血液粘度增加。

3. 红细胞聚集:当静止时,血液中的红细胞成串聚集,并形成网络。红细胞聚集主要影响低切变率下血液粘度。红细胞聚集增多,低切变率下血液表观粘度增高。

展其应用领域。研究工作需要从研究的目的性、产品的经济性、实用性等诸多角度考虑。其中,化学与电化学制备纳米储氢合金的方法由于具有成本低、操作简单、易于大规模生产、成分容易控制等特点而值得加强研究。

纳米贮氢材料的研究已经得到重视,性能已大幅度提高;随着研究工作的进一步深入,实用化的、低温下能贮存更多氢的贮氢材料将会问世。便捷地利用氢能的设想将很快变为现实。