

Al 添加对 LiBH₄ 可逆吸放氢性能影响的研究

夏广林^{1,2}, 余学斌^{1,2}, 吴 铸¹

(1. 中科院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

(2. 复旦大学, 上海 200433)

摘 要: 研究了 Al 对 LiBH₄ 吸放氢性能的影响。结果表明, Al 的添加可使 LiBH₄ 起始放氢温度降低至 300 °C 左右, 且主要放氢过程的温度范围随着 Al 含量的增加而逐渐降低; 可逆性研究表明, 放氢后的 LiBH₄/Al 混合体系在 600 °C、10 MPa 条件下实现可逆吸氢, 这明显低于单一 LiBH₄ 的可逆吸氢条件。LiBH₄/Al 吸放氢性能改善的原因是由于化合物 LiAl 和 AlB₂ 的生成。

关键词: 金属氢化物; Al; LiBH₄; 储氢材料

中图分类号: TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1618-04

氢能由于其资源丰富、高效、无污染的特点, 是将来代替化石能源的最理想的洁净能源之一。氢的储存是氢能利用中一个迫切需要解决的难题。储氢材料未来的主要应用是作为氢燃料电池汽车的供氢载体。根据美国能源部提出的要求, 作为电动汽车用的储氢材料的储氢容量应为 6%~7%^[1], 传统的储氢材料很难达到这一目标。因此, 开发高容量的储氢材料是目前氢燃料电池汽车走向实际应用的关键。

LiBH₄ 的储氢容量为 18.5%(质量分数, 下同), 在目前可利用的储氢材料中具有最大的氢容量, 因此吸引了很多研究者的关注^[1-6]。目前, LiBH₄ 作为储氢材料存在两个主要问题: 一是放氢条件苛刻, 其起始放氢温度高于 400 °C, 到 600 °C 时只能释放约一半的氢^[7]; 二是难于可逆, 其可逆条件高至 600 °C 和 35 MPa 氢压^[8]。1999 年, Zuttel 等^[7]人首先发现 SiO₂ 作为催化剂, 可以将 LiBH₄ 的放氢温度降低至 300 °C。随后, Pinkerton 等^[9]人发现 LiBH₄ 可以和 LiNH₂ 反应生成 Li₃BN₂H₈, 在 250 °C 左右可以放出 10% 的氢, 但是上述反应都不能可逆。另外, Vajo 等^[10]人发现 LiBH₄/MgH₂ 体系可以实现可逆吸放氢, 他们认为 MgB₂ 的形成使可逆反应得以实现。最近, Seon-Ah Jin 等^[11]人通过理论计算, 报道了 LiBH₄ 和 Al 的混合物可以使两者反应实现可逆的可能, Young Whan Cho 等^[12]人通过试验证明 LiBH₄/Al 体系反应可得到 AlB₂, 但没有给出 LiBH₄/Al 体系的反应机制。本工作通过不同含量 Al 的添加, 系统研究 Al 对 LiBH₄ 放氢性能的

影响, 讨论 LiBH₄/Al 体系的可逆吸放氢机制。

1 实 验

所用的原料 Al(99.5%, J&K Chemical Ltd, China) 和 LiBH₄(95%, Alfa Aesar) 直接购买, 未做进一步处理。为防止样品的氧化, 材料的处理过程均是在充满氩气的手套箱中进行(O₂<1 μg/g, H₂O<1 μg/g)。首先在手套箱中将摩尔比为 2:1, 1:1, 2:3, 1:3 的 LiBH₄/Al 混合物装入球磨罐中, 并分别命名为 S2、S3、S4、S5, 为了进行比较说明, 一并将纯 LiBH₄(S1)装入球磨罐进行球磨, 球磨是在 QM-1SP2 行星球磨机上进行的, 时间为 2 h, 转速为 500 r/min, 球料比为 30:1。球磨过程在氩气保护下进行。

混合材料的放氢性能是在美国气体反应控制装置 (P-C-T 测试仪) 上进行, 该装置可同时收集压力、温度、瞬时流量和累积流量等数据。首先在手套箱中称取 0.2 g 左右的样品置于不锈钢制的反应器中, 在 P-C-T 测试仪上分别升温至 350, 400, 450 °C 恒温后, 打开阀门抽真空 15 min, 使其放氢, 待冷却后, 将样品在手套箱中取出进行 XRD 分析。材料的可逆性试验在自行设计的高温反应器上进行, 在手套箱中称取样品 0.2 g 左右置于不锈钢制的反应器中, 升温至 600 °C 后打开阀门抽真空 10 min, 然后加氢压至 10 MPa, 保持 24 h 后, 将样品在手套箱中取出进行 XRD 测试和质谱-热重(MS-TG)测试。

升温冷却及吸氢后材料的 XRD 分析以 CuKα 为射线源, 石墨单色器。为防止氧化, 在做 XRD 分析之

收稿日期: 2008-09-28

基金项目: 上海市重点学科建设项目 (B113); 国家“863”项目(2007AA05Z107); 上海市启明星项目(05QMX1463)资助

作者简介: 夏广林, 男, 1985 年生, 硕士, 中科院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050, 电话: 021-62511070, E-mail: guanglinxia@hotmail.com

前, 将样品在手套箱中用非晶态塑料薄膜覆盖。试验条件: 扫描速度为 4°/min, 阳极电压为 40 kV, 阳极电流为 40 mA。

材料的 MS-TG 测试是在 Netzsch 生产的 STA449C 上进行的, 分析储氢材料的放氢和失重过程。为避免污染, 样品用可密封的瓶子从手套箱中取出, 测试过程是在氩气气氛下进行的。测试样品量 8 mg 左右, 温度从室温升至 600 °C, 升温速率为 10 K/min。

2 结果与讨论

图 1 为样品 S1~S5 球磨后的 XRD 图谱。可以看到, 图谱中只有 LiBH₄ 相与 Al 相, 样品经过球磨后并未有新相产生, 说明球磨过程中并没有化学反应的发生。另外, 从 S1 到 S5, LiBH₄ 的衍射峰逐渐变弱, 这是由于其含量在各个样品中依次减少的原因。

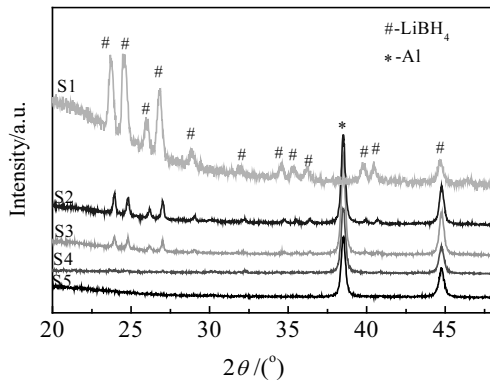


图 1 LiBH₄ 及 LiBH₄/Al 混合物球磨 2 h 后的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns for LiBH₄(S1) and LiBH₄/Al mixtures with molar ratios of 2:1(S2), 1:1(S3), 2:3(S4) and 1:3(S5) after milled for 2 h

图 2 为 S1~S5 的 MS 测试结果。可见, 测试过程中只检测到样品中有氢气放出, 纯 LiBH₄ 放氢是在 400 °C 左右开始的, 主放氢峰温度为 440 °C, 这与其他文献报道的结果基本相同^[9,13]。然而, Al 含量的增加明显降低了 LiBH₄ 的放氢温度, 并且随着 Al 含量的增加, LiBH₄ 主放氢峰的温度逐渐降低, 说明 Al 的添加明显改善 LiBH₄ 的放氢条件。从图 2 中还可以看到, 添加 Al 之后, 放氢反应均是分步进行的。

图 3 给出了单一 S4 样品的 MS-TG 图谱。由于加热过程中只有氢气产生, 因此样品的失重是由放氢所致。从图中可以看到, 样品失重过程明显的分为两个不同阶段: 第 1 阶段在 280~450 °C; 第 2 阶段在 450~500 °C 左右。为了更好的理解这一过程, 对 S4 样品升温至 350, 400, 450 和 500 °C 放氢, 冷却至室温后进行 XRD 分析, 其 XRD 图谱如图 4 所示。可见, 当样品升温

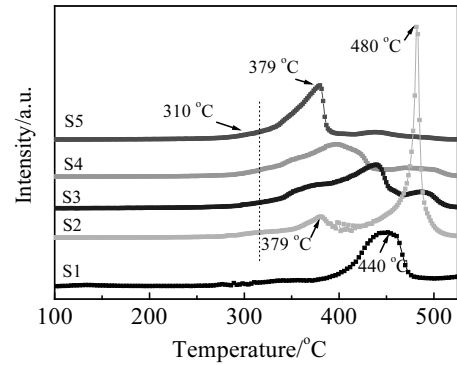


图 2 样品 S1~S5 球磨后的 MS 图谱
Fig.2 MS results for LiBH₄(S1) and LiBH₄-Al mixtures

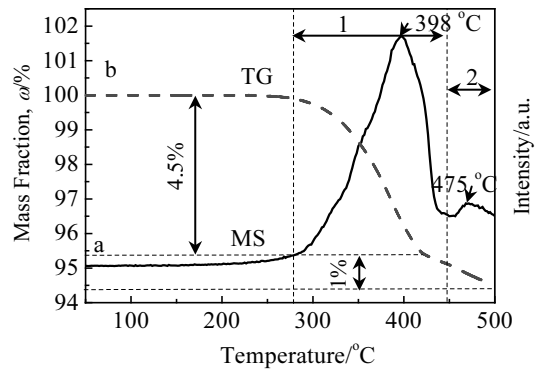


图 3 样品 S4 的 MS-TG 曲线
Fig.3 MS(a) and TG (b) results for the evolution of H₂ from S4

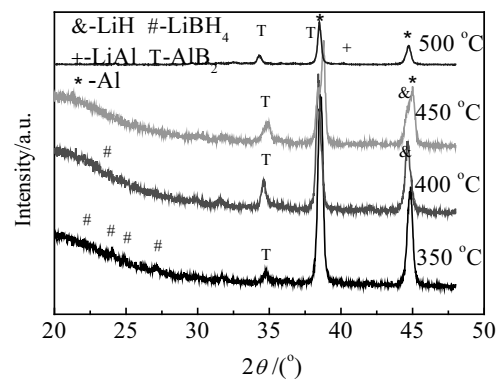
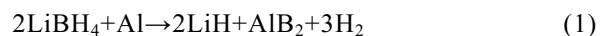


图 4 样品 S4 分别升温至不同温度放氢冷却后的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns for the S4 after dehydrogenated at different temperatures

至 350 和 400 °C 时, XRD 图中除了 LiBH₄ 和 Al 的相, 同时出现了新的 LiH、AlB₂ 相, 这表明第 1 阶段的放氢反应可能是:



从反应式(1)计算的理论放氢量是 4.8%，实验得到的实际放氢量为 4.5%，两者基本相同。当温度升高至 450 °C 后，依然可见 LiH、Al 和 AlB₂，但 LiBH₄ 的相消失，表明 LiBH₄ 在高温已分解。当加热到 500 °C 后，图谱中出现了新相 LiAl，而 LiH 相消失。因此，第 2 阶段的放氢反应应该为：



从反应式(2)计算的理论放氢量为 1.6%，而实际的放氢量只有 1%，这可能是由于第二步放氢反应在 500 °C 时并未完全结束。这也是为什么实验所得的放氢量(5.5%)小于(1)，(2)两步反应理论容量(6.4%)的原因。

由上述两步反应，可得到总反应式为：



本工作还对 LiBH₄/Al 的可逆性进行了初步的研究，首先将样品 S4 在 600 °C 下抽真空 10 min 使其完全放氢，然后在 600 °C、10 MPa 的氢压下保持 24 h，冷却后将充氢样品做 XRD 分析，其结果如图 5 所示。从图 5 中可以看到，可逆充氢后，样品中的 AlB₂ 和 LiAl 相消失，同时 LiBH₄ 和 Al 生成，证明反应(3)是可逆的。

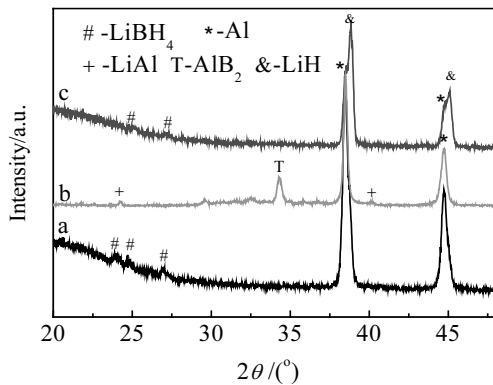


图 5 不同条件下样品 S4 的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of S4: (a) as-milled, (b) dehydrogenated at 600 °C and (c) rehydrogenated samples under 10 MPa and 600 °C

图 6 为样品 S4 及其可逆吸氢后的 MS-TG 曲线。可以看到，该样品可逆吸氢后加热到 500 °C 时的放氢量为 4.5%左右(图 6b)，比其初始样品的放氢量降低了约 1%。说明 600 °C、10 MPa 氢压的条件并没有使反应达到完全的可逆。从 MS 图中可以看到(图 6a)，可逆充氢后样品的初始放氢温度由初始样品的 280 °C 增加到 380 °C，主放氢峰的温度由 398 °C 增大到 453 °C。这说明经过可逆吸放氢后材料的动力学条件明显变差，同时可逆吸氢后材料的起始放氢温度与纯 LiBH₄

几乎相同，这可能是由于可逆反应在 600 °C 的条件下进行的，铝熔化因而使其在可逆反应后结块，导致与 LiBH₄ 的混合不均匀，降低了反应活性，详细的原因需要进一步试验。

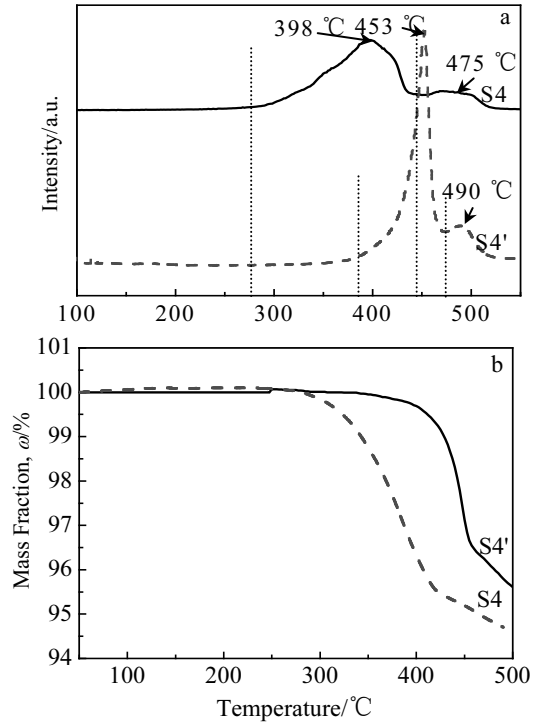


图 6 样品 S4 及其可逆吸氢后(S4')的 MS 放氢曲线及 TG 曲线
Fig.6 (a) MS results for the samples of S4 and rehydrogenated S4 (S4') and (b)TG results for the samples S4 and rehydrogenated S4 (S4')

3 结 论

- 1) 随着 LiBH₄/Al 中 Al 含量的增加，LiBH₄ 的起始放氢温度逐渐降低，最大可降低约 100 °C 左右。
- 2) 放氢反应是由两步分解过程组成的，首先 LiBH₄ 和 Al 反应生成 AlB₂ 和 LiH，随后 LiH 与 Al 反应生成 LiAl，并释放氢气。总反应为 $2\text{LiBH}_4 + 3\text{Al} \leftrightarrow 2\text{LiAl} + \text{AlB}_2 + 4\text{H}_2$ 。
- 3) 该体系在 600 °C、10 MPa 氢压下实现部分可逆吸放氢，但是放氢温度明显提高。

参考文献 References

[1] Rentsch S, Wenger P, Sudan P. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003(356-357): 515
 [2] Au M, Jurgensen A. *J Phys Chem B*[J], 2006, 110: 7062
 [3] Yu X B, Wu Z, Chen Q R *et al. Applied Physics Letters*[J],

- 2007, 90, 034106
- [4] Vajo J, Sky Skeith L. *J Phys Chem B*[J], 2005, 109: 3719
- [5] Yu X B, Grant D M, Walker G S. *Chem Commun*[J], 2006, 37: 3906
- [6] Fan M Q, Sun L X, Zhang Y *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2008, 33: 74
- [7] Zuttel A, Wenger P, Rentsch S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2003, 11: 1
- [8] Orimo S, Nakamori Y, Kitahara G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005(404~406): 427
- [9] Pinkerton F E, Meisner G P, Meyer M S *et al. J Phys Chem B*[J], 2005, 109: 2719
- [10] Vajo J J, Skeith S L, Mertens F. *J Phys Chem B*[J], 2005, 109: 3719
- [11] Jin Seon-Ah, Shim Jae-Hyeok. *Scripta Materialia*[J], 2008, 58: 963
- [12] Cho Young Whan, Shim Jae-Hyeok. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*[J], 2006, 30: 65
- [13] Zuttel A, Rentsch S, Fischer P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003(356~357): 515

Effects of Al Adding on the Reversible Hydrogen Properties in LiBH₄/Al System

Xia Guanglin^{1,2}, Yu Xuebin^{1,2}, Wu Zhu¹

(1. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(2. Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The effect of Al addition on the hydrogen storage performance of LiBH₄ was investigated. It is indicated that the onset dehydrogenation temperature of LiBH₄/Al mixture is decreased to about 300 °C. The main hydrogen release shifts to low temperature with the increase of Al content. Furthermore, the dehydrogenated LiBH₄/Al sample can be rehydrogenated at 600 °C and 10 MPa, significantly lower than that of the plan LiBH₄. The improvement of hydrogen storage properties in LiBH₄/Al system is due to the formation of LiAl and AlB₂ compounds during the dehydrogenation.

Key words: metal hydride; Al; LiBH₄; hydrogen storage materials

Biography: Xia Guanglin, Master, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, P. R. China, Tel: 0086-21-62511070, E-mail: guanglinxia@hotmail.com