

doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2014.01.019

Zn(BH₄)₂ - LiNH₂ 复合储氢材料的制备及储氢性能

何轶伦, 杨宝刚, 李松林, 姜圆圆, 王行

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要:以 NaBH₄, ZnCl₂ 和 LiNH₂ 为原料, 机械球磨法制备 Zn(BH₄)₂ - LiNH₂ 复合储氢材料. 采用 X - 射线衍射 (XRD)、红外光谱 (FTIR)、差示扫描量热 - 热重分析 (DSC - TGA) 和扫描电镜 (SEM) 和吸放氢测试装置等方法表征 Zn(BH₄)₂ - LiNH₂ 复合储氢材料的物相、键合特征、热稳定性、储氢性能和形貌. 结果表明: Zn(BH₄)₂ - LiNH₂ 复合体系在 116 °C 和 193 °C 时分别发生熔化和热分解. 随着放氢温度的升高, 体系在 150 °C 时放氢气量为 0.015 mol/g. 而在 200 °C 时, 材料的放氢量增加至 0.018 mol/g, 提高放氢温度对该体系的放氢动力学影响有限. 循环吸氢实验发现 (BH₄)₂ - LiNH₂ 复合体系在 150 °C, 0.1 MPa H₂ 条件下不能可逆吸氢.

关键词: 储氢材料; 机械球磨; 放氢性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2014)01-0093-04

Preparation and dehydrogenation properties of Zn(BH₄)₂ - LiNH₂ hydrogen storage material

HE Yi-lun, YANG Bao-gang, LI Song-lin, JIANG Yuan-yuan, WANG Hang

(State Key Lab of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Zn(BH₄)₂ - LiNH₂ hydrogen storage materials was prepared by mechanical ball - milling using NaBH₄, ZnCl₂ and LiNH₂ as raw materials. The Zn(BH₄)₂ - LiNH₂ hydrogen storage materials were characterized by means of X - ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimeter & DSC - TGA and hydrogen storage device. The results showed that Zn(BH₄)₂ - LiNH₂ composite system melt at 116 °C and decompose at 193 °C respectively. The composite release 0.015 mol/g gas at 150 °C. At 200 °C, the amount of gas capacity in Zn(BH₄)₂ - LiNH₂ composite system increase to 0.018 mol/g. It is found that enhancing the dehydrogenation temperature of Zn(BH₄)₂ - LiNH₂ has limited impact on its dehydrogenation dynamics. Zn(BH₄)₂ - LiNH₂ composite system is irreversible under the condition of 150 °C and 0.1 MPa H₂.

Key words: hydrogen storage material; mechanical ball - milling; hydrogenation properties

人类对于化石燃料的过分依赖引发了全球性能源危机, 并引出诸多环境问题. 新能源的开发和利用得到了全世界的高度关注. 氢能被誉为 21 世纪最有希望的绿色能源, 具有无可替代的优越性: 储量丰富、燃烧值高、可持续循环^[1]. 开发中、低温吸放氢、

高储氢密度材料是氢能大规模应用的前提. 固态金属氢化物 (LiBH₄, NaBH₄, Zn(BH₄)₂ 等) 储氢具有安全性好、成本低、体积和质量储氢密度高等显著特点, 被认为是未来氢燃料电池重要的储氢方式^[2]. Yu^[3-5] 等系统研究了 M(BH₄)₂ - LiNH₂ 体系储氢

收稿日期: 2013-09-22

基金项目: 湖南省自然科学基金重点资助项目 (10JJ2037)

通信作者: 李松林 (1969-), 男, 湖南耒阳人, 教授, 博导, 主要从事陶瓷涂层材料、纳米材料、储氢材料的研究. E-mail: lisl@mail.csu.edu.cn

材料($M = \text{Ca}, \text{Mg}$ 等),发现加入 LiNH_2 可以改变 $\text{M}(\text{BH}_4)_2$ 放氢反应历程,实现该复合储氢材料在较低温度下放氢.因此,本文采用高能球磨法^[6-7]制备 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 - \text{LiNH}_2$ 复合储氢材料,研究 LiNH_2 添加对 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 储氢性能的影响.

1 实验方法

1.1 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 - \text{LiNH}_2$ 样品制备

分别按摩尔比为 1: 2: 1 将 $\text{ZnCl}_2, \text{NaBH}_4$ 和 LiNH_2 粉末装入球磨罐中,在室温下采用行星球磨机,球磨转速为 300 rpm. 采用不锈钢球磨罐磨球,球料比 35: 1. 采用每球磨 10 min 停机 10 min 空冷的间歇球磨方式,防止球磨罐内局部温度过高. 为防止原料及样品受到 O_2 和 H_2O 的影响,球磨罐装料及制样的操作在充有高纯 Ar 气的 Universal 手套箱($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ mg/m}^3, \text{O}_2 < 10 \text{ mg/m}^3$)中进行.

1.2 性能表征

采用日本理学 D/max 2550VB + 18KW 转靶 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)分析球磨所得样品的物相组成. 采用 NICOLET 700 红外光谱仪分析掺杂的球磨产物的键合状态. 应用 NETZSCH STA 409 PC/PG 综合热分析仪分析样品的放氢温度和放氢量,气流量 20 mL/min ,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. 利用 Sievert 型吸、放氢仪测试装置测定球磨产物的储氢性能.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 - \text{LiNH}_2$ 物相分析

图 1 是 $\text{ZnCl}_2 - 2\text{NaBH}_4 - \text{LiNH}_2$ 粉末不同球磨时间的 XRD 图谱. 为了便于比较,原料粉末 LiNH_2 的衍射峰谱如图 2 所示. 从图 1 中可以看出:球磨 1 h 后出现了 NaCl 的衍射峰,说明 ZnCl_2 和 NaBH_4 已经开始发生了交换反应,生成 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$,球磨 2 h 后, LiNH_2 的衍射峰变弱,但球磨产物中还有 NaBH_4 的物相的存在. 随着球磨时间进一步延长到 4 h,原料粉末 $\text{ZnCl}_2, \text{NaBH}_4$ 和 LiNH_2 的衍射峰全部消失,说明反应物消耗完全,主要反应产物是 NaCl . 需要指出的是,XRD 图谱中没有发现 LiBH_4 和 LiCl 的物相,说明 LiNH_2 在球磨中没有与 ZnCl_2 和 NaBH_4 发生反应. 球磨 2 h 后原料粉末 LiNH_2 的衍射峰就变弱,继续延长球磨时间至 4 h 时其衍射峰完全消失,很有可能在球磨中与制备得到的 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 相结合,形成复合储氢体系. 由于没有 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 - \text{LiNH}_2$ 复合物的 XRD 标准谱,采用红外光谱图(图 3)研究球磨产物的键合特征,最终确定 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 - \text{LiNH}_2$ 复合物的生成,由图 3 可知,在 $2\ 200 \sim 2\ 400 \text{ cm}^{-1}$ 出现 B-H 键的吸收峰, $1\ 630 \text{ cm}^{-1}$ 处是 $\text{B}-\text{H}_i$ 的特征吸收峰, $1\ 420 \text{ cm}^{-1}$ 处是 Zn-H 键的吸收峰, BH_2 基团的特征吸收峰在 $1\ 120 \text{ cm}^{-1}$,结果与 Jeon E^[8-10] 基

本相同. 原始粉末 LiNH_2 吸收峰比较微弱,球磨 4 h 后产物中其红外吸收谱基本消失. 这可能与 N-H 键强度弱,球磨后被较强 B-H 所覆盖有关. 由于 LiNH_2 的分解温度超过 $350 \text{ }^\circ\text{C}$,其在球磨中不可发生分解且前述 XRD 检测结果也未发现 LiNH_2 的分解产物,因此 LiNH_2 可能与 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 结合,形成了复杂化合物.

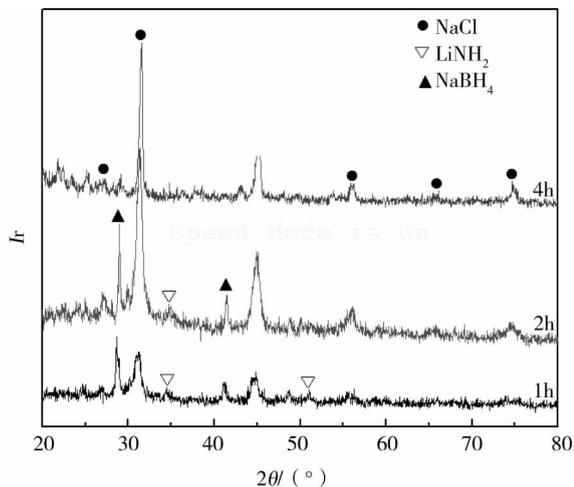


图 1 $\text{ZnCl}_2 - 2\text{NaBH}_4 - \text{LiNH}_2$ 粉末不同球磨时间的 XRD 图谱

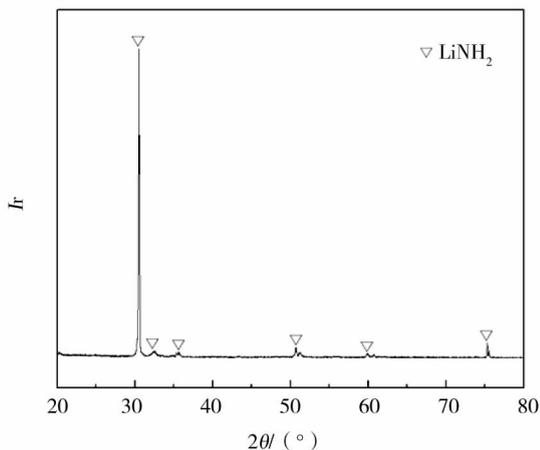


图 2 LiNH_2 的 XRD 图谱

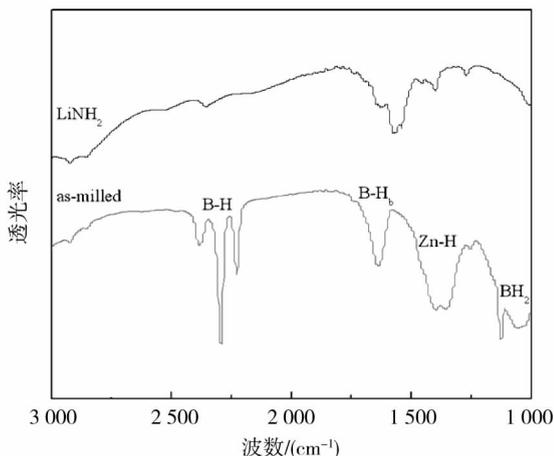


图 3 LiNH_2 和球磨 4 h 后 $\text{ZnCl}_2 - 2\text{NaBH}_4 - \text{LiNH}_2$ 粉末的红外光谱图

2.2 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 体系的储氢性能

图 4 是 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系的 DSC-TG 图. 由 DSC 曲线可以看出,球磨 4 h 的 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系在 116 °C 和 193 °C 出现了 2 个显著的吸热峰,继续升温至 400 ~ 500 °C 时,该体系有 2 个较弱的吸热峰,这可能是少量未参与反应的 LiNH₂ 发生热分解. TG 曲线显示, Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 储氢材料自 100 °C 即开始发生失重,加热至 500 °C 时累计质量损失为 9wt. %. 其中 100 ~ 200 °C 时该材料失重速率最快. 考虑到制备 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 储氢材料时生成的副产物 NaCl 的质量,该复合体系的质量储氢分数为 4.26wt. %.

图 5 是 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系在不同温度下保温 3 h 后分解产物的 XRD 图谱. 由图 5 可知,在 100 °C 条件下,该体系就已经开始分解: 2θ = 36° 发现较弱的单质 Zn 的衍射峰. 在 150 °C 条件下 Zn 的衍射峰强度进一步增强,说明该储氢材料的放氢反应仍在继续. 需要指出的是,在 2θ = 37° 出现一个未知物相的衍射峰,这可能是 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系在分解过程中 [BH₄]⁻¹ 和 [NH₂]⁻¹ 发生反应,生成了某种 B-N-H 中间产物. 进一步提高放氢温度至 200 °C 时,脱氢产物 Zn 的衍射峰分布更加广泛,且 B-N-H 化合物的物相消失. 需要指出的是,直至加热至 200 °C 保温 3 h 后, Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 体系脱氢产物中 Zn 的衍射峰强度仍然比较弱,且没有发现其他放氢产物的物相,这可能是在放氢中生成了某种非晶产物. 可知该材料加热至 500 °C 时不仅有的 H₂ 释放,同时还伴随有硼烷和少量氨气的逸出^[10-12]. 其中生成 NH₃ 的反应式如下所示:
2LiNH₂ → Li₂NH + NH₃.

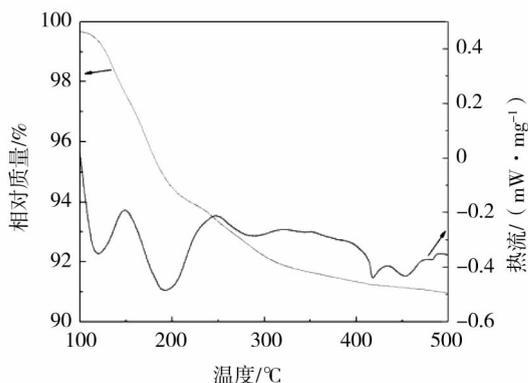


图 4 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系的 DSC-TG 图

2.3 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 体系形貌

图 6 是 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系球磨产物与不同温度放氢产物的 SEM 图. 图 6(a) 是 ZnCl₂-2NaBH₄-LiNH₂ 粉末球磨 4 h 后的形貌. 由图 6(a) 可以看出,球磨产物的粒度分布很宽泛,从十几微米到几微米不等,部分颗粒发生明显团聚. Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系 100 °C 条件下放氢后

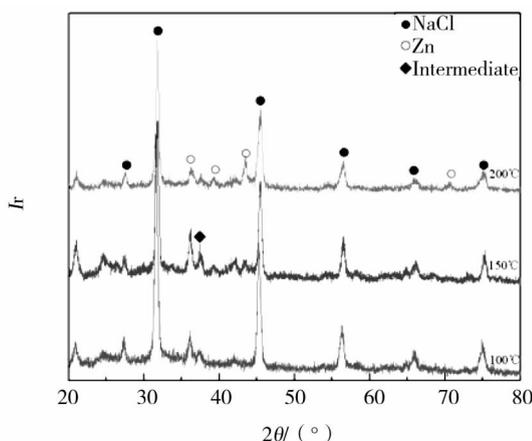
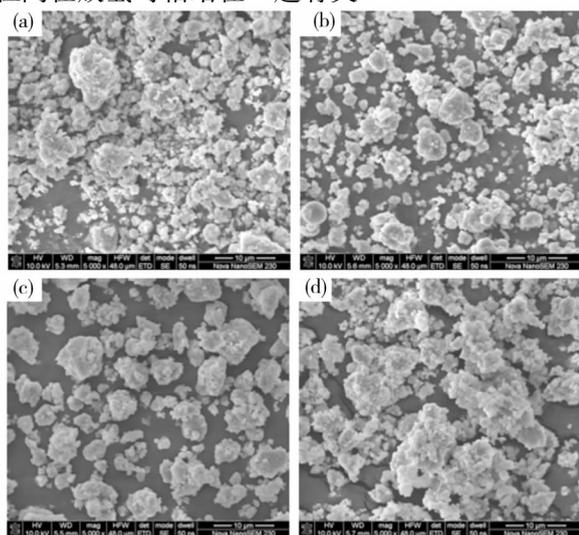


图 5 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系不同温度下分解产物的 XRD 图

的微观形貌如图 6(b) 所示. 由图 6(b) 可知,该温度下放氢前后球磨产物的形貌没有发生明显的变化. 这与前述讨论一致, Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系在 100 °C 时仅开始发生缓慢分解. 图 6(c) 是 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系 150 °C 放氢产物的扫描电镜形貌图. 从图 6(c) 中可以看出,150 °C 条件下粉末状放氢产物间发生了团聚,大颗粒数目明显增加. 结合 DSC-TG 结果,这可能是 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系在 116 °C 时发生了熔化,这与 Zn(BH₄)₂ 单相体系脱氢时在 100 °C 附近发生熔融类似. 进一步提高放氢温度至 200 °C, Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系脱氢产物的微观形貌如图 6(d) 所示. 由图 6(d) 可知,200 °C 放氢后的产物团聚显著加剧,相当多的颗粒粒径超过了 10 μm. 这与该体系在放氢过程中发生熔融有液相流动,造成相邻颗粒间在放氢时粘结在一起有关.



(a) as - milled; (b) heated to 100 °C; (c) heated to 150 °C; (d) heated to 200 °C

图 6 Zn(BH₄)₂-LiNH₂ 复合体系及不同温度放氢产物的 SEM 图

2.4 $Zn(BH_4)_2 - LiNH_2$ 体系的不可逆吸氢性能

图7是 $Zn(BH_4)_2 - LiNH_2$ 体系在 150 °C 和 200 °C 时的放氢曲线. 由图7可知, 在 150 °C 和 200 °C 时 $Zn(BH_4)_2 - LiNH_2$ 体系均可以在 500 s 内完成脱氢, 放氢量分别为 0.015 mol/g 和 0.018 mol/g. 由此可见, 适当提高放氢温度可以增加该体系的放氢量, 但对该材料放氢速率影响不大. 需要说明的是, 该储氢材料的放氢产物中不仅有 H_2 , 还伴有少量 NH_3 和硼烷的逸出, 因此真实的放氢量小于实验的测量值.

图8是 $Zn(BH_4)_2 - LiNH_2$ 复合体系的放氢产物在 150 °C, 1 MPa H_2 条件下吸氢后的 XRD 图. 由图8可知, 循环吸氢后产物的主要物相仍然是 Zn 单质(不考虑球磨反应副产物 NaCl), 表明在该条件下 $Zn(BH_4)_2 - LiNH_2$ 储氢材料不能可逆吸氢气. 说明添加 $LiNH_2$ 和 $Zn(BH_4)_2$ 复合, 仅可以改变体系的放氢温度, 但未对该储氢材料的放氢历程产生影响.

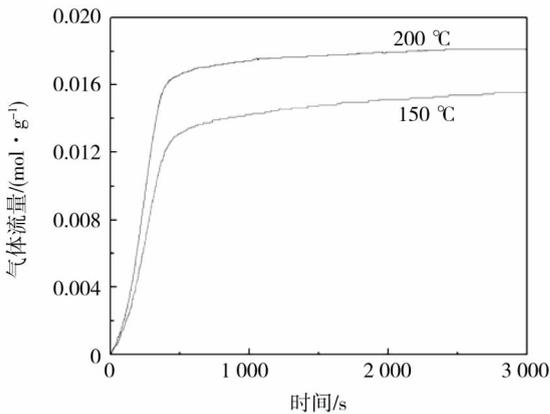


图7 $Zn(BH_4)_2 - LiNH_2$ 复合体系的等温放氢曲线

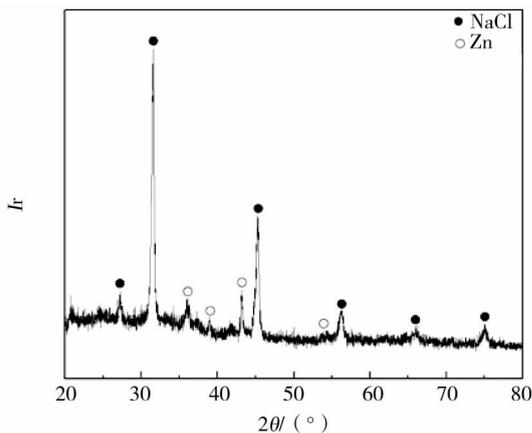


图8 $Zn(BH_4)_2 - LiNH_2$ 复合体系样品循环吸氢后的 XRD 图

体系的储氢材料, 系统研究其微观结构、储氢性能和不可逆吸氢的性能. $Zn(BH_4)_2 - LiNH_2$ 复合体系在 116 °C 和 193 °C 时分别发生熔化和热分解. 体系在 150 °C 时放氢气量为 0.015 mol/g. 在 200 °C 时, 材料的放氢量增加至 0.018 mol/g, 提高放氢温度对该体系的放氢动力学影响有限. $Zn(BH_4)_2 - LiNH_2$ 复合体系在 150 °C, 0.1 MPa H_2 条件下不能可逆吸氢.

参考文献:

- [1] 胡子龙. 储氢材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 陈军, 陶占良. 能源化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 杨明, 王圣平, 张运丰, 等. 储氢材料的研究现状与发展趋势[J]. 硅酸盐学报, 2011, 7 (39): 1053 - 1060.
- [4] Chen X Y, Guo Y H, Yu X B. Enhanced dehydrogenation properties of modified $Mg(NH_2)_2 - LiBH_4$ composites[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(41): 17947 - 17953.
- [5] Yu X B, Guo Y H, Sun D L, et al. A Combined hydrogen storage system of $Mg(BH_4)_2 - LiNH_2$ with favorable dehydrogenation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(10): 4733 - 4737.
- [6] 罗永春, 李宗厚, 阎汝煦, 等. 机械球磨合成 $LiNH_2$ 及 $LiNH_2 + LiH$ 的放氢性能[J]. 兰州理工大学学报, 2007, 5(33): 1 - 5.
- [7] 杨宝刚, 李松林, 向锦涛, 等. 机械合金化制备 $Zn(BH_4)_2$ 及其表征[J]. 材料导报, 2012, 5(26): 205 - 207.
- [8] Jeon E, Cho Y W. Mechanochemical synthesis and thermal decomposition of zinc borohydride[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 422(1): 273 - 275.
- [9] Srinivasan S, Escobar D, Jurczyk M, et al. Nanocatalyst doping of $Zn(BH_4)_2$ for on-board hydrogen storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 462(1): 294 - 302.
- [10] Yu X B, Yang Z X, Guo Y H, et al. Thermal decomposition performance of $Ca(BH_4)_2/LiNH_2$ mixtures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 5(9): 724 - 727.
- [11] 徐楼, 杨敬葵, 李寿权, 等. $LiAlH_4/2LiNH_2$ 复合体系的储氢性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 5(41): 910 - 913.
- [12] Yang J, Sudik A, Wolverton C. Destabilizing $LiBH_4$ with a metal ($M = Mg, Al, Ti, V, Cr, \text{ or } Sc$) or metal hydride ($MH_2 = MgH_2, TiH_2, \text{ or } CaH_2$) [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(51): 19134 - 19140.

3 结论

采用机械球磨法制备 $Zn(BH_4)_2 - LiNH_2$ 复合