

特约专栏

Li-Al-B-H 复合储氢材料的制备及储氢性能研究

罗 辉, 王新春, 陶小马, 黄存可, 蓝志强,
周文政, 郭 进, 刘海镇

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西 南宁 530004)

摘 要: 硼氢化锂(LiBH_4)的有效储氢密度可达 13.6% (质量分数, 下同), 是一种具有潜在应用前景的储氢材料。但是, LiBH_4 的热力学稳定性高, 导致其吸放氢温度高, 且其吸放氢动力学差, 可逆条件苛刻, 严重限制了其实际应用。针对这些问题, 以普通 Al 粉 (记为“Al”) 和纳米 Al 粉 (记为“nano-Al”) 作为改性添加剂, 采用机械球磨法制备了 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 和 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ (物质的量之比) 这 2 种 Li-Al-B-H 复合储氢材料, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、吸放氢测试、热分析等手段研究了 2 种 Al 粉制备的 Li-Al-B-H 复合储氢材料的微结构和放氢性能。放氢性能研究表明, 添加 Al 后, LiBH_4 的放氢温度得到降低, 且以纳米 Al 粉构建的 Li-Al-B-H 复合储氢材料具有比普通 Al 粉构建的 Li-Al-B-H 复合储氢材料更优异的放氢性能和循环性能。放氢产物微结构研究表明, 在放氢过程中, LiBH_4 会与 Al 发生反应生成 AlB_2 和 Li-Al-B 相, 这是 LiBH_4 吸放氢性能提高的关键。另外, 由于纳米 Al 的颗粒尺寸小, 比表面积大, 反应界面更多, 使得 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 放氢后生成的 AlB_2 和 Li-Al-B 相的量比 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 更多, 这是 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 放氢性能优于 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 的原因。研究结果将为进一步理解 Li-Al-B-H 复合储氢材料的储氢性能和储氢机理提供参考。

关键词: 储氢材料; 硼氢化锂; 纳米铝粉; AlB_2 ; Li-Al-B 相; 储氢性能

中图分类号: TK912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)01-0039-07

引用格式: 罗辉, 王新春, 陶小马, 等. Li-Al-B-H 复合储氢材料的制备及储氢性能研究[J]. 中国材料进展, 2023, 42(1): 39-45.

LUO H, WANG X C, TAO X M, *et al.* Preparation and Hydrogen Storage Properties of Li-Al-B-H Composites[J]. Materials China, 2023, 42(1): 39-45.

Preparation and Hydrogen Storage Properties of Li-Al-B-H Composites

LUO Hui, WANG Xinchun, TAO Xiaoma, HUANG Cunke, LAN Zhiqiang,
ZHOU Wenzheng, GUO Jin, LIU Haizhen

(School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Lithium borohydride (LiBH_4) is a promising hydrogen storage material due to its large effective hydrogen storage capacity of 13.6wt%. However, the high thermodynamic stability resulting in high hydrogen absorption and desorption temperature, poor hydrogen absorption and desorption kinetics, and harsh reversibility conditions seriously limit its practical application. In response to these problems, two kinds of Li-Al-B-H composites ($\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ and $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$) were prepared by mechanical ball milling method using ordinary Al powder (written as “Al”) and nanoscale Al powder

(written as “nano-Al”) as modification additives. The microstructures and hydrogen desorption properties of the Li-Al-B-H composites prepared with different Al powders were studied by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), hydrogen absorption and desorption tests, and thermal analysis. The hydrogen desorption performance study shows that the hydrogen desorption temperature of LiBH_4 is reduced after adding Al, and the Li-Al-B-H composite constructed with nano-Al has better hydrogen releasing performance and cycling performance than the Li-Al-B-H composite constructed with ordinary Al

收稿日期: 2022-09-03 修回日期: 2022-11-17

基金项目: 广西自然科学基金资助项目(2019GXNSFBA185004);
国家自然科学基金资助项目(52001079); 大学生创新创业训练计划项目(202110593309)

第一作者: 罗 辉, 男, 1995 年生, 博士研究生

通讯作者: 刘海镇, 男, 1988 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: liuhz@gxu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202209006

powder. The microstructure study of the hydrogen desorption product shows that during the hydrogen desorption process, LiBH_4 reacts with Al to form AlB_2 and Li-Al-B phases, which is the key to the improvement of the hydrogen absorption and desorption performance of LiBH_4 . In addition, due to the smaller particle size, the nano-Al has larger specific surface area and more reaction interfaces, which leads to that the amount of AlB_2 and Li-Al-B phases generated after $\text{LiBH}_4 + 0.5 \text{ nano-Al}$ dehydrogenation is more than that of $\text{LiBH}_4 + 0.5 \text{ Al}$. This is the reason why the hydrogen releasing performance of $\text{LiBH}_4 + 0.5 \text{ nano-Al}$ is better than that of $\text{LiBH}_4 + 0.5 \text{ Al}$. This work provides an important reference for further understanding the hydrogen storage performance and hydrogen storage mechanism of Li-Al-B-H hydrogen storage materials.

Key words: hydrogen storage materials; lithium borohydride; nano-Al powder; AlB_2 powder; Li-Al-B; hydrogen storage properties

1 前言

氢能不但具有高燃烧热值,而且来源广泛,燃烧产物无污染,且其来源和产物都是水,具有循环可再生的性质,是推动新能源革命的重要策略^[1]。然而,氢能大规模运用还存在着许多困难,特别是制氢和储氢领域中存在的技术缺口严重制约着氢能的安全性和经济性。在储氢方面,目前常用的储氢方式为高压气态储氢,这种方法操作简便,但体积储氢密度较低、高压安全性不高;以固态储氢材料存储氢气具有体积储氢密度高、储存压力低、安全性高等优点,是比较理想的储氢方式^[2,3]。固态储氢技术的关键在于高性能储氢材料的研究和开发。

硼氢化锂(LiBH_4)具有超高的储氢容量(18.5%,质量分数,下同),有效储氢容量亦可达13.6%,并且有一定的可逆性,具备一定的储氢应用前景^[4]。但 LiBH_4 的热力学稳定性高(生成焓为 $68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2$),放氢速率缓慢,循环稳定性差,严重阻碍其实际应用^[5]。多年来,研究人员发现采用阴阳离子替代法^[6,7]、反应物失稳法^[8-13]、催化剂改性法^[14-18]、纳米化^[19-24]等方式可以在一定程度上改善 LiBH_4 的吸放氢性能。其中反应物失稳法是目前改性 LiBH_4 储氢性能较为有效的技术手段之一,添加适当反应物构成复合储氢体系能有效降低 LiBH_4 的热力学稳定性,同时也能改善 LiBH_4 的吸放氢动力学和循环稳定性。Züttel等^[25]首次提出“反应物失稳”的概念,通过向 LiBH_4 中引入 SiO_2 ,使得 LiBH_4 在放氢过程中与 SiO_2 反应生成稳定的 LiSi ,降低了反应的焓变,从而提高了 LiBH_4 的放氢性能。许多金属单质或其氢化物与 LiBH_4 组成复合体系后会改变放氢路径,并且在一定程度上改善 LiBH_4 的吸放氢性能^[10,26-28]。

Vajo等^[13]研究发现,将 MgH_2 与 LiBH_4 复合,放氢时会发生反应生成 MgB_2 ,这降低了放氢反应的焓变,并提高了反应的可逆性。金属Al对 LiBH_4 有着类似的失稳效果。Kang等^[29]将金属Al与 LiBH_4 球磨制备得到 $2\text{LiBH}_4 + \text{Al}$ 复合储氢材料,在 450°C 等温放氢时,3 h内放氢量可达7.2%,接近理论容量的91%, LiBH_4 与Al的

反应式为:



关于 LiBH_4 与Al的反应机理说法不一,有人认为Al具有失稳作用,能与 LiBH_4 反应生成 AlB_2 ^[29];也有人提出Al几乎不参与 LiBH_4 的分解,而是与 LiBH_4 的分解产物B反应生成了 AlB_2 ^[30]。但无论如何,其反应产物 AlB_2 具有比单质B更高的活性,更容易与LiH发生逆反应得到 LiBH_4 ,从而提高 LiBH_4 的可逆吸氢性能。

然而,由于Al是一种具有较强延展性的金属,容易聚集,与 LiBH_4 的接触有限,使得反应不够彻底,除此之外,Al表面容易与氧气接触,形成氧化铝薄膜,也会影响Al与 LiBH_4 的反应。一些研究针对这些特点对Al源进行改性,提高了Li-Al-B-H的储氢性能。例如,Xia等^[31]制备了 LiBH_4 - LiAlH_4 复合体系,利用 LiAlH_4 在较低分解温度下产生的Al单质与具有较高分解温度的 LiBH_4 反应,从而降低了 LiBH_4 的分解温度。Liu等^[32]则利用 AlH_3 的低温分解特性和氢化物的脆性,制备了 LiBH_4 - AlH_3 复合体系,该体系中 AlH_3 的分解不但能提供更富余的 H_2 ,还为 LiBH_4 提供了活性更高、颗粒更小的Al单质,从而能够与 LiBH_4 进行更充分的接触,以此促进 LiBH_4 的分解。将 LiAlH_4 分解产生的中间相氢化物 Li_3AlH_6 与 LiBH_4 复合,得到的改善效果同样可观。在Li等^[33]的工作中,通过比较不同Al源(Al、 LiAlH_4 、 Li_3AlH_6)对 LiBH_4 脱氢性能的影响发现,无论是在脱氢容量还是降低脱氢温度的表现上, LiBH_4 - Li_3AlH_6 复合材料都发挥出较大的优势。

以上采用其他Al源(即利用含Al氢化物分解产生的金属单质Al)的策略主要都是为了得到颗粒更细、活性更高的Al单质,并参与 LiBH_4 的放氢反应。但是,利用含Al氢化物分解产生金属单质Al的同时,往往也会产生其他副产物,这会对研究Li-Al-B-H的储氢性能和机理带来影响。有鉴于此,本文将直接采用颗粒大小不同的金属单质Al粉与 LiBH_4 进行复合,研究分别采用普通Al粉(记为“Al”)和纳米Al粉(记为“nano-Al”)构建Li-Al-B-H复合储氢材料,研究其微观结构和吸放氢性能,并对储氢机理进行研究。

2 实验

2.1 材料制备

原材料 LiBH_4 (纯度 95%)、普通 Al 粉 (纯度 98%)、纳米 Al 粉 (纯度 98%) 均购于阿法埃莎公司, 在使用前无进一步的提纯处理。

通过机械球磨法制备 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 和 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 复合储氢材料 (物质的量之比)。制备过程在充满氩气气氛 (水氧含量低于万分之一) 的手套箱 (Etelux Lab 2000) 中进行。将 LiBH_4 分别与 Al 和 nano-Al 以物质的量之比 2:1 进行称重混合, 并装填进不锈钢球磨罐中, 同时放进直径为 3 mm 的不锈钢球, 球料比为 50:1 (质量比), 然后密封罐子使混合材料处于氩气气氛中, 再用行星式球磨机 (QM-3SP4, 南京南大仪器厂) 以 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速球磨 24 h。将球磨后的样品取出保存以备进行结构表征和储氢性能测试。

2.2 结构表征

采用日本理学的 X 射线衍射仪 (XRD, Miniflex 600) 研究样品的物相结构。辐射源是 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 测试样品时采用的工作电流和工作电压分别为 15 mA 和 40 kV, 扫描步长和速率分别为 0.02° 和 $2(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描角度为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。测试前, 样品均在手套箱中用聚酰亚胺膜密封, 避免样品在测试中与氧气接触而导致氧化变质。采用马尔文 3000 型激光粒度仪对普通 Al 粉与纳米 Al 粉进行湿法粒度分布的表征和比表面积分析。测试前, 取出 0.5 g 样品在空气中钝化 1 h, 再与溶剂 (水) 混合, 避免因直接与水发生剧烈反应导致颗粒结构破坏, 通过添加 Al 粉与水的混合溶液使激光透光度达到 12% 再进行测试。使用日本理学的隧道扫描显微分析系统 (JSM-6510) 观察样品的形貌。测试前, 为防止样品氧化, 先在手套箱里将样品粉末均匀涂撒在碳基导电双面胶上, 吹去多余粉末后将样品放入法兰盘球磨罐中并拧紧盖子, 取出转移到测试设备旁边后再迅速放入设备平台上抽真空, 以尽可能降低空气中的水和氧对样品的影响。

2.3 性能测试

在非等温放氢测试中, 取约 100 g 样品置于反应器中, 并连接至吸放氢性能测试仪 (自制), 再将样品在真空条件下从室温以 $2^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热到 500°C 并保持, 直至样品完全放氢, 整个吸热放氢过程总用时约 500 min。待样品放氢完成后进行等温吸氢反应, 吸氢条件是 400°C 和 7.5 MPa H_2 。用差示扫描量热仪 (DSC, Setaram Labsys Evo) 研究样品的热分解行为。测试前称取约 5 mg 样品, 为防止样品氧化, 应在手套箱中将样品置入含盖的铝制坩埚中, 并压合密封。分别以 5, 7.5, 10,

$12.5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温, 测试过程中持续将 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氩气流入装置。

3 结果与讨论

图 1a 和 1b 分别为普通 Al 粉和纳米 Al 粉的 SEM 照片, 从图中可以看出, 普通 Al 粉的颗粒尺寸为微米级, 而纳米 Al 粉则是由许多非常细小的纳米小颗粒组成的团聚物粉。图 1c 和 1d 分别为普通 Al 粉和纳米 Al 粉的粒径分布图, 从图中可以看出普通 Al 粉的颗粒尺寸的分布较窄, 主要集中在 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间; 而纳米团聚粉的粒径分布的范围比较宽, 小至 $0.1 \mu\text{m}$, 大到 $50 \mu\text{m}$ 。进一步计算得到纳米 Al 粉的比表面积为 $768.2 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 而普通 Al 粉的比表面积仅为 $230.5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。大的比表面积有利于 Al 与 LiBH_4 的充分接触, 从而促进反应的进行。图 1e 为普通 Al 粉和纳米 Al 粉的 XRD 图谱, 可以看出纳米 Al 粉的衍射峰半高宽 (0.3148°) 比普通 Al 粉 (0.2112°) 大, 这说明纳米 Al 粉的晶粒尺寸也比普通 Al 粉小。

利用机械球磨法将普通 Al 粉和纳米 Al 粉分别与 LiBH_4 进行复合, 制得 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 以及 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 复合储氢材料。为了对比, 将 LiBH_4 以相同的条件进行球磨。图 1f 为球磨后的 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 以及 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 的 XRD 图谱, 可以看出 LiBH_4 与 Al 为机械混合, 球磨后无新相生成。

图 2 为 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 和 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 这 3 个样品在 0.005 MPa 氢压下以 $2^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率从室温加热至 500°C 的非等温放氢曲线。从图中可以看出, 单纯 LiBH_4 在 290°C 左右开始放氢, 并主要分成两步放氢, 第一步放氢区间在 290 至 330°C 之间, 放出 1.2% (质量分数, 下同) 的氢气; 第二步放氢区间在 330 至 500°C 之间。两步放氢总共释放 11.1% 的氢气。可以看出从室温加热到 500°C 的过程中, 单纯 LiBH_4 所释放的氢气容量较高, 但是放氢温度较高。添加普通 Al 粉后, 放氢曲线变得较为复杂, 至少分成 3 步。当加热至 450°C 时, 总共释放 7.6% 的氢气。由于 Al 本身不含氢, 使得复合材料释放的氢容量减少。通过比较发现, Al 的添加使得放氢温度区间缩窄, 说明 Al 的添加能够降低 LiBH_4 的放氢温度, 在 450°C 后进入缓慢的放氢阶段, 这可能是未与 Al 反应的 LiBH_4 进行的单独放氢。

将 nano-Al 添加到 LiBH_4 后制得的 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 复合储氢材料总体上呈现一步放氢, 初始放氢温度为 270°C , 比前两者提前了 20°C , 随着温度的升高, 放氢呈现出加快的趋势, 在 415°C 时放氢曲线出现拐点, 之后放氢趋于平缓, 这表示放氢基本结束, 总放氢量为 7.9%。通过对比可以发现, $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 的放氢温

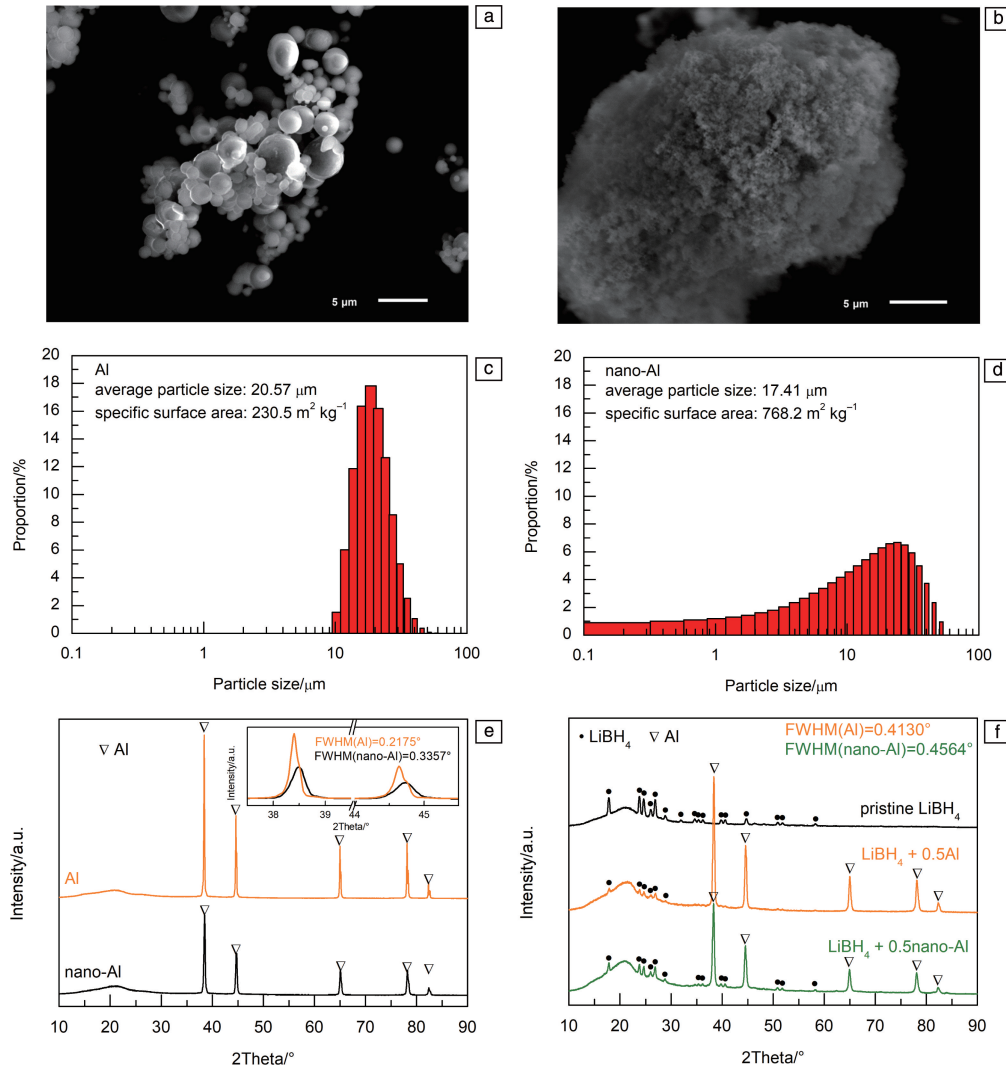


图1 普通 Al 粉的 SEM 照片 (a), 纳米 Al 粉的 SEM 照片 (b), 普通 Al 粉的粒径分布图 (c), 纳米 Al 粉的粒径分布图 (d), 普通 Al 粉和纳米 Al 粉的 XRD 图谱 (e), 球磨后的 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 以及 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 的 XRD 图谱 (f)

Fig. 1 SEM image of ordinary Al powder (a), SEM image of nano-Al powder (b), particle size distribution of ordinary Al powder (c), particle size distribution of nano-Al powder (d), XRD patterns of ordinary Al powder and nano-Al powder (e), XRD patterns of as-milled LiBH_4 , $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$, and $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ (f)

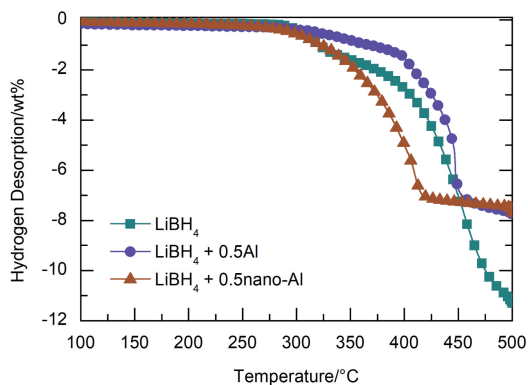


图2 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 和 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 的非等温放氢曲线
 Fig. 2 Hydrogen releasing curves of the as-milled LiBH_4 , $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$, and $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ composites

度区间比单纯的 LiBH_4 或 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 低, 这表明 nano-Al 与 LiBH_4 接触得更充分, 有更多的 LiBH_4 与 Al 发生反应, 使得 LiBH_4 的放氢温度在 nano-Al 的作用下得到降低, 并且放氢速率加快。因此, nano-Al 对 LiBH_4 的改善效果比普通 Al 更好。

图 3a 和 3b 分别为 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 与 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 样品的 3 次循环放氢曲线。测试时, 以 $2\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温加热到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温至用时 500 min , 然后将温度降到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温, 充入 7.5 MPa 的氢压使样品吸氢, 吸氢时长为 300 min , 吸氢完成后进入下一轮放氢。通过对比图 3a 和 3b 发现, 上述 2 个样品在第 2 次和第 3 次循环放氢的温度基本一致, 起始放氢温度均为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。当温度达到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 放氢并未结束, 在时间为 250 min

左右时,放氢趋缓。不同的是,添加 nano-Al 的样品的放氢容量明显比添加普通 Al 的高,特别是到 500 min 时,添加 nano-Al 的样品第 2、第 3 次的放氢容量分别为 6.0% 和 4.3%,而添加普通 Al 的样品第 2、第 3 次的放

氢容量只有 4.4% 和 2.5%。这表明,添加 nano-Al 的样品循环性能比添加普通 Al 的更好。不过 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 的循环放氢容量仍然衰减明显,这可能是在吸放氢的过程中,物相分离导致只有部分可逆。

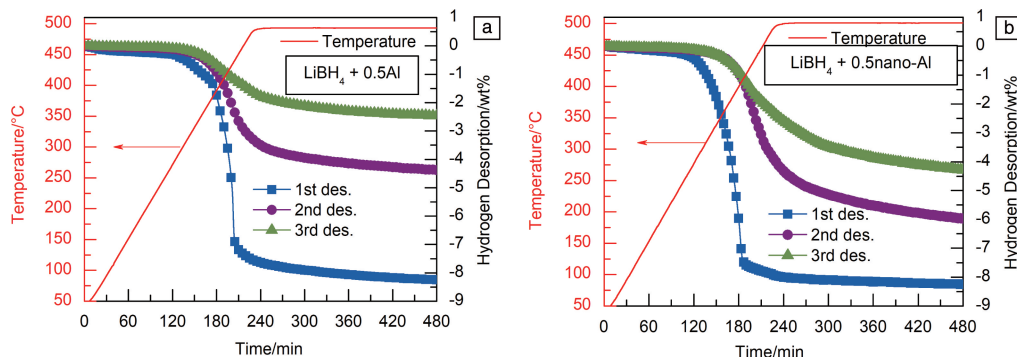


图3 循环放氢曲线: (a) $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$, (b) $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$

Fig. 3 Cycling hydrogen releasing curves: (a) $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$, (b) $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$

为了更深入地研究 Li-Al-B-H 的放氢动力学性能,采用 Kissinger 方程^[34]计算 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 与 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 的放氢活化能。Kissinger 方程可以写成如下形式:

$$\ln(\beta/T_p^2) = -E_a/RT_p + A \quad (1)$$

其中, β 指 DSC 测试时采用的升温速率, T_p 指 DSC 曲线上某一反应峰的峰值温度, E_a 指活化能, R 是气体常数, A 也是一个常数。图 4a 和 4c 分别为 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 和 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 这 2 个样品在不同升温速率下的 DSC 曲线。在 DSC 曲线中, 300 至 500 °C 的温度区间是样品的放氢反应, 至少有 3 个反应峰, 其中温度较低的峰对应于 LiBH_4 与 Al 的反应, 温度较高的峰对应于 LiBH_4 单独分解的峰。因此, 在计算活化能时, 选用温度较低的峰的峰值温度。图 4b 和 4d 展示了 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 和 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 这 2 个样品 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1000/T_p$ 的 Kissinger 关系曲线及其线性拟合曲线, 从线性拟合曲线的斜率可以计算出活化能。通过计算, $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 的放氢活化能为 $148 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 的放氢活化能仅为 $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这说明采用 nano-Al 可以进一步降低 LiBH_4 的放氢活化能。

为了研究 Li-Al-B-H 的吸放氢反应机理, 采用 XRD 对 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 与 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 这 2 个复合储氢材料在 500 °C 和 0.005 MPa 氢压下放氢后以及 400 °C 和 7.5 MPa 氢压下再吸氢后的样品进行物相分析。图 5a 为 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 与 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 放氢后的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 2 个样品放氢后的产物均含有 Al、 AlB_2 、Li-Al-B 相^[8, 32, 35, 36] 和 LiAlO_2 。Al 的存在说明 Al 并未完全与 LiBH_4 反应, 而 AlB_2 和 Li-Al-B 相是由 LiBH_4 与 Al 反应生成的。 LiAlO_2 的存在说明样品在测试过程中

发生了氧化。通过对比发现, $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 放氢产物中 AlB_2 和 Li-Al-B 相的量比 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 多, 这是由于 nano-Al 的颗粒细小, 比表面积大, 有更多的反应界面使得 LiBH_4 与 Al 的反应更充分。而 AlB_2 和 Li-Al-B 相是复合储氢材料可逆吸氢的关键, AlB_2 和 Li-Al-B 相的量越多, 复合储氢材料的可逆性越好。

图 5b 为 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 与 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 放氢完再吸氢后的 XRD 图谱, 可以看到 LiBH_4 重新出现、Al 含量变多, 说明复合材料发生了可逆吸氢反应。另外, 从 XRD 图谱中也可以看到仍有少量 AlB_2 存在, 这说明吸氢反应仍不够充分, 这也是图 3 中循环放氢容量衰减的原因之一。

采用谢乐公式对原材料普通 Al 粉、纳米 Al 粉以及球磨后、放氢后、再吸氢后的 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 和 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 复合材料中的 Al 相的晶粒尺寸进行分析, 谢乐公式可以写为:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (2)$$

其中, D 为晶粒尺寸, $K=0.89$ 为谢乐常数, λ 表示 X 射线波长, 本实验用到的 Cu K α 射线源的波长为 0.15406 nm, β 为衍射峰的半峰高宽 (FWHM), θ 为布拉格衍射角。通过测量 XRD 中 Al 衍射峰的半峰高宽可以求出球磨后 Al 的晶粒尺寸。图 6 展示了各个样品中的 Al 晶粒尺寸, 可以看出, 原材料普通 Al 粉的晶粒尺寸比纳米 Al 粉大。经过球磨后, $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 和 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 复合材料中的 Al 晶粒尺寸均变小, 且在放氢后进一步变小。当再吸氢后, 复合材料 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 和 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 中的 Al 晶粒尺寸重新变大。另外, $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 中的 Al 晶粒尺寸大多比 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 中的 Al 晶粒尺寸

小。因此,从图 1c、图 1d 和图 6 可以看出,纳米 Al 粉的颗粒尺寸和晶粒尺寸均比普通 Al 粉小,这是纳米 Al

粉对 LiBH_4 储氢性能的改善效果比普通 Al 粉更好的重要原因。

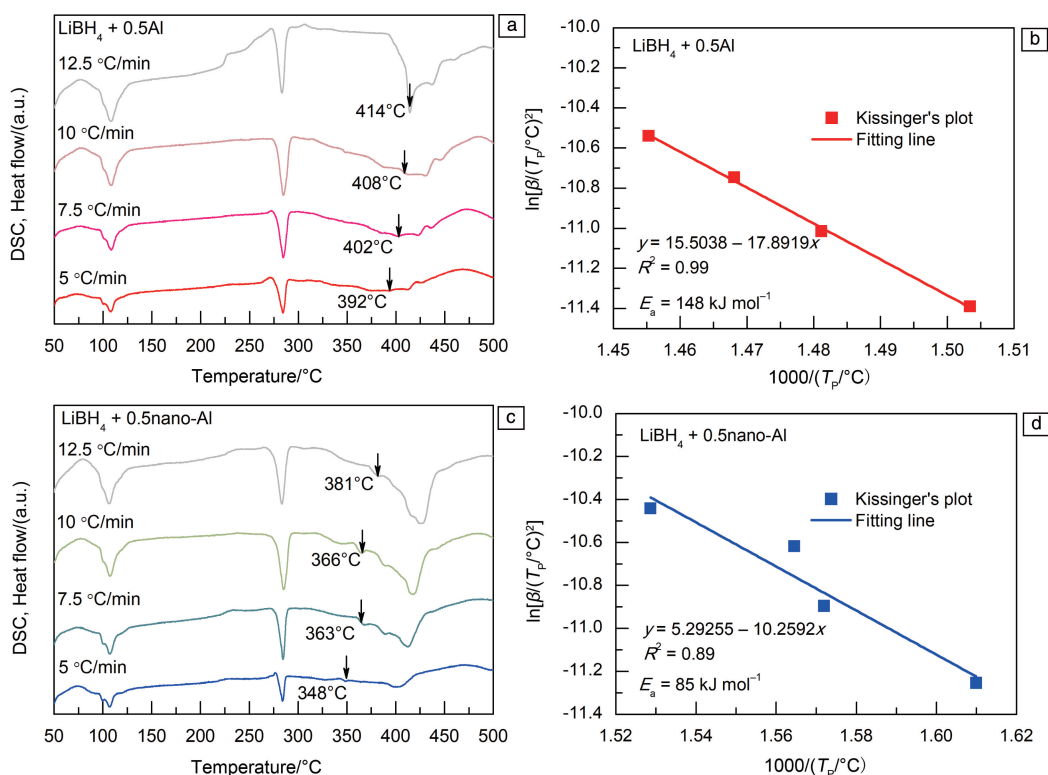


图 4 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 在不同升温速率下的 DSC 曲线(a), $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 的 Kissinger 关系曲线及其线性拟合曲线(b), $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 在不同升温速率下的 DSC 曲线(c), $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 的 Kissinger 关系曲线及其线性拟合曲线(d)

Fig. 4 DSC curves of $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ at various heating rates (a), Kissinger's plot and fitting line of $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ (b), DSC curves of $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ at various heating rates (c), Kissinger's plot and fitting line of $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ (d)

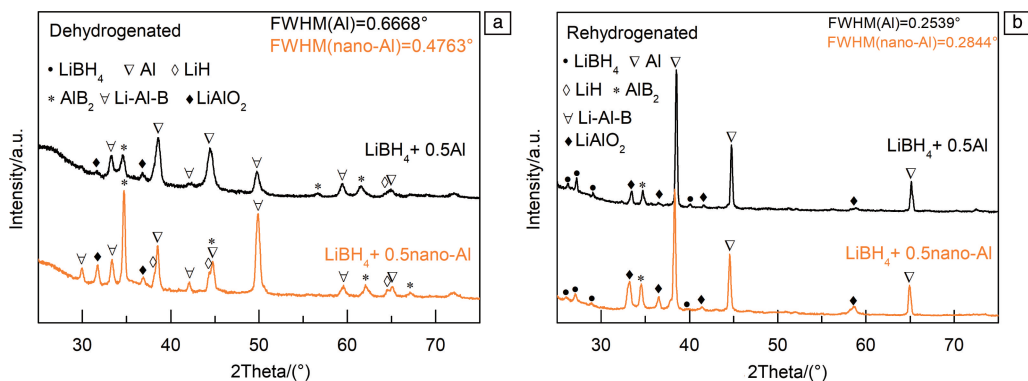


图 5 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 和 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 放氢后的 XRD 图谱(a), $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 和 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 再吸氢后的 XRD 图谱(b)

Fig. 5 XRD patterns of dehydrogenated $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ and $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ composites (a), XRD patterns of rehydrogenated $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ and $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ composites (b)

4 结 论

本文以普通 Al 粉和纳米 Al 粉构建了 2 种 Li-Al-B-H 复合储氢材料($\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 与 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$), 相对

于单纯 LiBH_4 , Li-Al-B-H 复合储氢材料表现出更优异的吸放氢性能, 而以纳米 Al 粉作为 Al 源所构建的 Li-Al-B-H 复合储氢材料的储氢性能比以普通 Al 粉所构建的 Li-Al-B-H 复合储氢材料的储氢性能更好, 这主要是因为

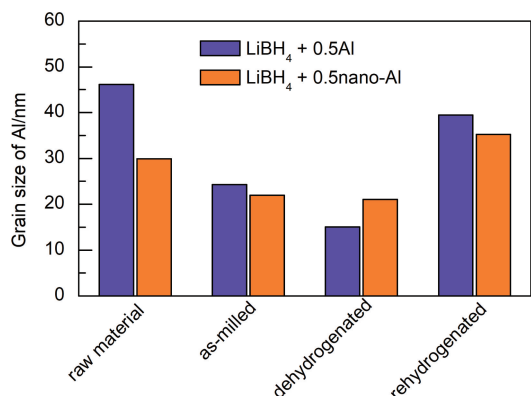


图 6 原材料普通 Al 粉和纳米 Al 粉以及复合材料 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ 和 $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ 分别在球磨后、放氢后、再吸氢后的样品中的 Al 晶粒大小

Fig. 6 Al grain size of raw Al, raw nano-Al, and the two composites of $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{Al}$ and $\text{LiBH}_4 + 0.5\text{nano-Al}$ composite after ball milling, after dehydrogenation, and after rehydrogenation, respectively

纳米 Al 粉的颗粒和晶粒更细小、比表面积更大, 与 LiBH_4 的接触界面更多, 从而使得 LiBH_4 与 Al 的反应更充分。因此, 以纳米 Al 粉作为 Al 源所构建的 Li-Al-B-H 复合储氢材料的可逆性更好。本研究将为深入理解 Li-Al-B-H 复合储氢材料的吸放氢反应机理提供参考。

参考文献 References

- [1] YANG Z X, LI X G, YAO Q L, *et al.* Rare Metals[J], 2022, 41 (10): 3251–3267.
- [2] SCHLAPBACH L, ZUTTEL A. Nature [J], 2001, 414 (6861): 353–358.
- [3] LIN H J, LU Y S, ZHANG L T, *et al.* Rare Metals[J], 2022, 41 (6): 1797–1817.
- [4] ZHANG W, ZHANG X, HUANG Z, *et al.* Advanced Energy and Sustainability Research[J], 2021, 2(10): 2100073.
- [5] ZUTTEL A, RENTSCH S, FISCHER P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2003, 356–357: 515–520.
- [6] NAKAMORI Y, MIWA K, NINOMIYA A, *et al.* Physical Review B [J], 2006, 74(4): 045126.
- [7] BARKHORDARIAN G, KLASSEN T, DORNHEIM M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 440(1–2): L18–L21.
- [8] LIU H Z, WANG X H, ZHOU H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(47): 22118–22127.
- [9] VAJO J J, LI W, LIU P. Chemical Communications[J], 2010, 46 (36): 6687–6689.
- [10] YANG J, SUDIK A, WOLVERTON C. The Journal of Physical Chemistry C[J], 2007, 111(51): 19134–19140.
- [11] BOSENBERG U, DOPPIU S, MOSEGAARD L, *et al.* Acta Materialia[J], 2007, 55(11): 3951–3958.
- [12] YU X B, GRANT D M, WALKER G S. Chemical Communications [J], 2006(37): 3906–3908.
- [13] VAJO J J, SKEITH S L, MERTENS F. Journal of Physical Chemistry B[J], 2005, 109(9): 3719–3722.
- [14] LI Z, WANG S, GAO M, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2022, 5(1): 1226–1234.
- [15] LI Z, GAO M, WANG S, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 433: 134485.
- [16] FAN Y, CHEN D, LIU X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(55): 29297–29303.
- [17] ZHU J Y, WANG H, LIU J W, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2018, 122(41): 23336–23344.
- [18] ZANG L, SUN W Y, LIU S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(23): 19598–19604.
- [19] ZHANG X, ZHANG W, ZHANG L, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 428: 132566.
- [20] WANG S, GAO M, YAO Z, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2022, 428: 131056.
- [21] ZHENG J, YAO Z, XIAO X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(1): 852–864.
- [22] ZHANG X, ZHANG L, ZHANG W, *et al.* Nano Energy[J], 2021, 83: 105839.
- [23] YE J, XIA G, YU X. Materials Today Energy [J], 2021, 22: 100885.
- [24] XIAN K, NIE B, LI Z, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 407: 127156.
- [25] ZÜTTEL A, WENGER P, RENTSCH S, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2003, 118(1–2): 1–7.
- [26] PINKERTON F E, MEYER M S. Journal of Alloys and Compounds [J], 2008, 464(1): L1–L4.
- [27] JIN S A, LEE Y S, SHIM J H, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2008, 112(25): 9520–9524.
- [28] LIU D M, HUANG W J, SI T Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2013, 551: 8–11.
- [29] KANG X D, WANG P, MA L P, *et al.* Applied Physics A-Materials Science & Processing[J], 2007, 89(4): 963–966.
- [30] FRIEDRICH O, KIM J W, REMHOF A, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2009, 11(10): 1515–1520.
- [31] XIA G, MENG Q, GUO Z, *et al.* Acta Materialia[J], 2013, 61 (18): 6882–6893.
- [32] LIU H Z, XU L, SHENG P, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(35): 22358–22365.
- [33] LI Y, WU S, ZHU D, *et al.* Frontiers in Chemistry[J], 2020, 8: 227.
- [34] KISSINGER H E. Analytical Chemistry[J], 1957, 29(11): 1702–1706.
- [35] HANSEN B R S, RAVNSBÆK D B, REED D, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2013, 117(15): 7423–7432.
- [36] RAVNSBÆK D B, JENSEN T R. Journal of Applied Physics[J], 2012, 111(11): 112621.

(编辑 张雨明)