

特约专栏

复合添加剂 $\text{MgF}_2@C$ 对 LiBH_4 放氢性能的影响

彭丹丹, 郭亮亮, 王家盛, 韩树民

(燕山大学环境与化学工程学院 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: LiBH_4 作为一种最具潜力的高容量储氢材料, 存在着放氢温度高、放氢速率慢和可逆性差等问题。采用高温碳化法得到复合添加剂 $\text{MgF}_2@C$, 同时对比研究了该添加剂和 MgF_2 对 LiBH_4 储氢性能的影响。研究表明, 含 F 添加剂 MgF_2 能促使 LiBH_4 热力学失稳, 从而大幅改善体系的储氢性能。碳骨架的存在保证了储氢基体在高温条件下不团聚且不与添加剂分离, 高度分散的 MgF_2 能够极大增大体系反应活性位点, 促进氢在其表面的解离与重组, 提高催化效率。结果表明, $\text{MgF}_2@C$ 可使 LiBH_4 的初始放氢温度和放氢峰值温度分别降低 100 °C 和 86 °C, 且最终放氢量能够达到 6.58 wt%。并且, 在等温放氢过程中, $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 复合储氢材料的放氢速率是 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 复合体系的 3 倍。

关键词: 储氢材料; $\text{MgF}_2@C$; LiBH_4 ; 储氢性能; 催化掺杂

中图分类号: TG139.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)11-0827-06

Excellent Effects of Composite Additives $\text{MgF}_2@C$

on Hydrogen Release Properties of LiBH_4

PENG Dandan, GUO Liangliang, WANG Jiasheng, HAN Shumin

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Lithium borohydride (LiBH_4) has gained extensive attention as potential hydrogen storage media, however, high thermodynamic stability, slow kinetics, and limited reversibility are still major hurdles. In this paper, high-dispersed $\text{MgF}_2@C$ was successfully synthesized via carbonization process at high temperature, and a series of work have been taken for the influences of MgF_2 and $\text{MgF}_2@C$ on LiBH_4 . Microstructure analyses reveal that the MgF_2 could cause F, and accelerate the thermodynamic instability for LiBH_4 , therefore, improve the hydrogen storage property. This fundamental understanding provides us with that the existence of carbon skeleton could prevent the aggregation of the composite or separation for the additive in the de/hydrogenation process at high temperature, and the high-dispersed MgF_2 could provide more reactive sites, which greatly increase the dissociation and restructuring for H_2 , thus improve the catalytic efficiency. Temperature programmed desorption (TPD) analyses show that $\text{MgF}_2@C$ could reduce the onset temperature and the peak temperature for 100 °C and 86 °C, respectively, and the final hydrogen desorption capacity reaches 6.58 wt%, indicating that the addition of $\text{MgF}_2@C$ does not significantly reduce the hydrogen capacity. In the process of isothermal hydrogen desorption, the rate of $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ composite is three times of $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$.

Key words: hydrogen storage material; $\text{MgF}_2@C$; LiBH_4 ; hydrogen storage property; catalytic doping

1 前 言

氢能由于体积和质量能量密度高, 对环境无害等优

势使其成为一种非常具有潜力的可以替代传统化石能源的新能源。对于氢能的发展, 近些年一些研究人员已经做过很多尝试, 但是如何开发一种安全、廉价和轻质的储氢技术仍旧是一个不小的难题^[1]。近年来, 轻质金属配位氢化物这一新型的储氢体系得到了广泛的关注, 在这一系列的配位金属氢化物中, 硼氢化锂 (LiBH_4) 由于其所具有的优异的储氢特性—高的质量储氢密度 (18.5 wt%) 和体积储氢密度 ($121 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$), 成为近期的研究热点^[2]。但是, 由于纯 LiBH_4 储氢材料热力学稳定性高, 其只有在 600 °C 左右才能放出大约一半的氢^[3], 而在实际应用

收稿日期: 2017-06-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51571173); 中国博士后科学基金 (2016M601281)

第一作者: 彭丹丹, 女, 1991 年生, 硕士研究生

通讯作者: 韩树民, 男, 1962 年生, 教授, 博士生导师, Email: hanshm@ysu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.11.03

由于受到条件的限制,不可能为 LiBH_4 提供这样放氢环境。不仅如此,纯 LiBH_4 储氢材料在放氢后的产物很难再吸氢,这导致它的循环稳定性非常差。这些缺陷极大地限制了 LiBH_4 在车载储氢体系方面的应用。

为了改善 LiBH_4 储氢材料的这一系列缺陷,提高材料的吸放氢速率和可逆性,人们做了大量的研究。现阶段,研究发现改善 LiBH_4 的吸放氢性能最为有效的方法是添加催化剂。目前所用催化剂主要是金属^[4, 5]、金属氧化物^[6]、金属氢化物^[7, 8]和金属卤化物^[9, 10]等,众多研究表明该系列催化剂对改善 LiBH_4 的储氢性能有实质性的效果。据报道 LiBH_4 的初始放氢温度能够通过掺杂 SiO_2 被大大的降低,在 $280 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度条件下释放出大部分的氢,但是有关它的可逆性的改善没有在这篇报道中提到^[11]。余学斌教授等^[12]通过向 LiBH_4 储氢基体掺杂了金属氧化物,在 LiBH_4 的放氢反应中生成了 Li-MO_x ($\text{M}=\text{Fe}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si}$) 产物,大大降低了 LiBH_4 的初始放氢温度。研究表明, $\text{LiBH}_4 + \text{CaF}_2$ 复合储氢体系在测试中生成了 CaB_6 、 LiH 和 LiF ,显著改善了 LiBH_4 的吸放氢性能^[13],另外报道中还有一种 $\text{LiBH}_4\text{-NbF}_5$ 复合储氢材料拥有一定的可逆吸放氢性能,在经过 5 周吸放氢循环后,这一储氢体系能够保留约为 4.4 wt% 的氢气可以被放出。但是它的吸氢反应是在极为苛刻的条件下 ($600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 10 MPa 氢压) 完成的,也就是说明这一体系对 LiBH_4 的可逆性只有较小的改善^[14]。在本课题组前期研究中,试验中发现 $\text{LiBH}_4\text{-}20\text{ wt}\% \text{ MoS}_2$ 复合储氢体系能够在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、 5.0 MPa 氢压下保持有 8 wt% 左右的可逆吸氢量^[15],与上述 $\text{LiBH}_4\text{-NbF}_5$ 复合体系相比,无论是可逆吸氢量还是在吸氢反应条件方面都有了较为显著地改善。综上所述,虽然在改性 LiBH_4 基复合材料方面有了一定的突破,但是远不能达到实际应用的要求^[16]。因此,降低 LiBH_4 吸氢温度和氢化压强仍然是具有意义的研究工作。

本文依据国内外现有储氢材料的研究概况,从反应物失稳和添加催化剂的角度出发,致力于改善 LiBH_4 储氢材料的储氢性能的不足。以柠檬酸镁碳水化合物作为前驱体,对其进行高温碳化,然后经过强酸刻蚀获得高分散性的 $\text{MgF}_2@C$,利用高能球磨的方法将其与 LiBH_4 球磨制备复合储氢材料。通过对 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 复合储氢材料各方面的表征及测试,深入研究高分散的 MgF_2 对 LiBH_4 的储氢性能的改善作用,并系统的探讨了其作用机理和反应机制。

2 实验

2.1 复合添加剂 $\text{MgF}_2@C$ 的制备

高分散添加剂 $\text{MgF}_2@C$ 的制备过程主要分为两步:

首先以柠檬酸镁 (AR, 阿拉丁) 作为前驱体,和镁粉以质量比 5:1 球磨混合后装入坩埚中,放入真空管式炉中氩气环境下 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 碳化 4 h,自然冷却至室温,初步得到具有阵列结构的多孔碳包覆氧化镁材料 ($\text{MgO}@C$); 接下来经 $1000\text{ mL } 1\text{ M}$ 的氢氟酸 ($\geq 40\%$, 阿拉丁) 浸泡腐蚀,干燥得到包覆氟化镁的多孔碳材料 ($\text{MgF}_2@C$)。

2.2 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 储氢复合材料的制备

将制备的 $\text{MgF}_2@C$ 与硼氢化锂 (LiBH_4 , 95%, 阿拉丁) 以质量比 1:1 均匀混合,利用高能球磨机 (Planetary Fritsch-Pulverisette 6) 进行纳米化处理,得到 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 复合储氢材料。为了进一步研究 $\text{MgF}_2@C$ 对 LiBH_4 储氢性能的影响,本文制备了纯的 LiBH_4 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ (质量比 1:1) 参比样品,两种样品的球磨时间均为 10 h,球料比为 40:1,转速为 450 r/min ,球磨方式为正/反转间歇球磨,每球磨 15 min 间歇 15 min。待球磨结束后自然冷却至室温,在氩气保护下取出球磨混合物压片封存。样品的转移以及保存时都需要在手套箱 (STX-3) 中进行,避免样品被氧化。

2.3 材料结构及性能测试

X 射线衍射分析 (XRD) 在 Rigaku Smartrlab 衍射仪上进行,主要分析球磨以及吸放氢过程中的相转变; 样品表面形貌和微观结构分别采用扫描电镜 (SEM, Nicolet iS10) 与透射电镜 (TEM, JEM-2010) 进行表征,二者均配备了 X 射线能谱仪 (EDX); 吸放氢动力学测试以及程序升温放氢 (TPD) 在压力-组成-温度测试仪 (PCT 测试仪,北京有色金属研究院) 中进行, $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 多孔碳复合储氢材料在进行温控程序放氢测试之前需要在仪器中 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下进行 2 h 的脱气预处理。

3 结果与讨论

3.1 复合添加剂 $\text{MgF}_2@C$ 的结构表征

图 1 为制备的高分散添加剂 $\text{MgF}_2@C$ 以及中间过程生成的 $\text{MgO}@C$ 的 XRD 图谱,由图中所示晶型峰可以看出, $\text{MgO}@C$ 的晶型峰强度远大于 $\text{MgF}_2@C$,可能是由于在酸蚀过程中所形成的 MgF_2 结晶度不是特别的高。而且在经过氢氟酸的刻蚀之后,碳材料包覆的 MgO 完全除去,得到纯度较高的 $\text{MgF}_2@C$ 材料。

为了进一步分析 $\text{MgF}_2@C$ 的微观形貌、结构及其特性,对其进行了 TEM 和 SEM 分析。图 2a 的 TEM 照片中表明了 $\text{MgF}_2@C$ 是具有众多表面缺陷的薄层结构,表面缺陷是一种类菊花状,而且在薄片状的碳骨架上氟化镁小颗粒均匀分散开,凸显了良好的嵌入结构。图 2b 的 SEM 照片进一步认证了该复合材料为具有较大比表面积的分层结构,从与之对应的元素面分布谱图可以看出氟

化镁嵌入了该片层结构, 且分布非常均匀, 从而有助于与 LiBH_4 充分接触, 更好的与其反应, 提高反应效率。

通过 XRD、TEM 和 SEM 等手段对 $\text{MgF}_2@C$ 进行了一系列表征, 发现 $\text{MgF}_2@C$ 外观上是有着较大比表面的片层结构, 且 MgF_2 小颗粒都嵌入到该片层结构中, 更有利于 MgF_2 小颗粒的分散及对储氢基体 LiBH_4 的接触。

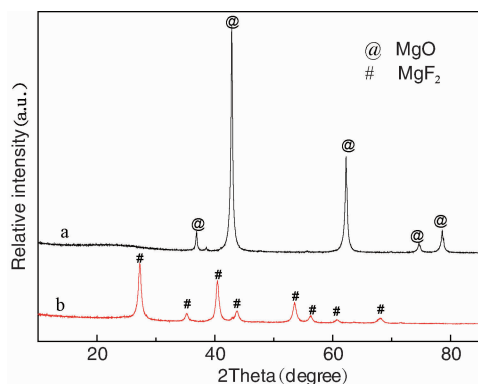


图 1 $\text{MgO}@C$ (a) 和 $\text{MgF}_2@C$ (b) 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the $\text{MgO}@C$ (a) and $\text{MgF}_2@C$ (b)

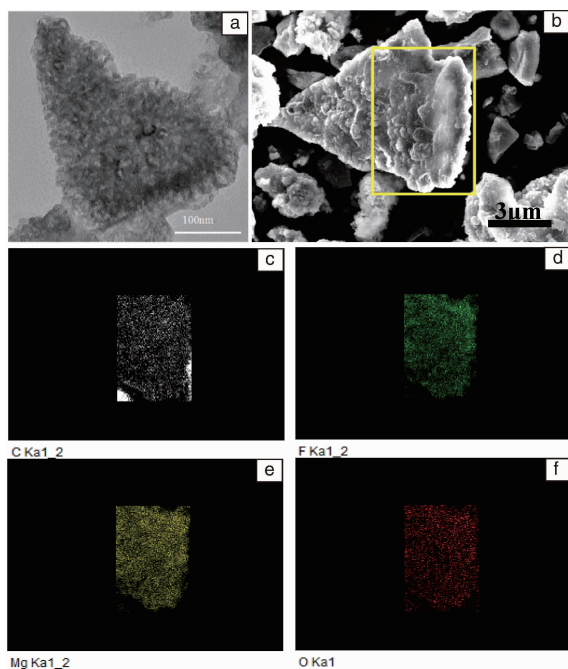


图 2 $\text{MgF}_2@C$ TEM 照片(a)和 SEM 照片(b), 及其对应的元素面分布谱图(C (c), F (d), Mg (e)和 O (f))

Fig. 2 TEM (a), SEM (b) images of as-prepared $\text{MgF}_2@C$, and the corresponding EDX maps C (c), F (d), Mg (e), and O (f) of the selected area

图 3 为储氢复合材料的 SEM 及 TEM 照片, 从图中可以看出制备 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 储氢复合材料在经过球磨处理后, LiBH_4 均匀的分散在 $\text{MgF}_2@C$ 上, 而且由图 2b 中

也可以看到片层结构 $\text{MgF}_2@C$ 上仍然存在很多的缺陷, 可以与 LiBH_4 反应过程中为氢气的扩散提供通道, 有利于放氢反应的发生, 提高反应效率。

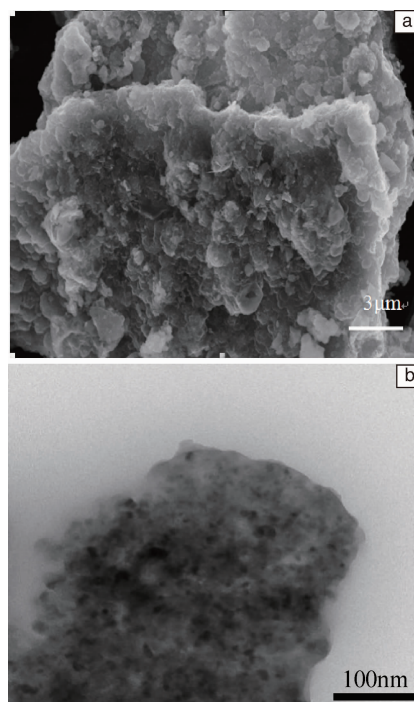


图 3 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ SEM 照片(a)和 TEM 照片(b)

Fig. 3 SEM (a) and TEM (b) images of as-prepared $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ composite

3.2 储氢性能

实验还采用了体积法(温控程序放氢)来研究样品在真空下的放氢动力学性能。首先通过 TPD 测试研究纯 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 的放氢热力学性能, 结果如图 4 所示。从图中可以看出, 纯 LiBH_4 只有在 350°C 左右才开始放氢, 而添加的 $\text{MgF}_2@C$ 复合储氢体系在 75°C 左右就有少量的氢气放出, 开始大量放氢的温度大约为 250°C , 比 LiBH_4 纯降低了 100°C , 且 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 复合材料的初始放氢温度在 300°C 左右, 仍比复合储氢材料高了 50°C , 可以说明碳在该体系中对于初始放氢温度改善起到了一定的作用, 推测为碳的存在使得 LiBH_4 和 MgF_2 的接触更加容易且不易团聚。

从结果上来看, 无论是纯 MgF_2 还是 $\text{MgF}_2@C$ 都明显地降低了放氢反应温度。在 500°C 时 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 复合储氢材料已经放出大部分氢气(89%), 而纯 LiBH_4 和纯 MgF_2 添加的体系分别只放出 39% 左右和大约 78% 的氢气, 对比说明该体系的低温放氢速率很高, 碳骨架的存在为 MgF_2 发挥更大的催化活性提供了良好的载体。另外, 从图可以看出最终放氢量, LiBH_4 的放氢量为 8.17%, 而 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 复合储氢材料的放氢量也达到了 6.58%。

也就是说, $\text{MgF}_2 @ \text{C}$ 的加入不仅改善了 LiBH_4 放氢反应条件, 降低了初始放氢温度和放氢峰值温度, 提高了其放氢热力学性能; 同时也保持了 LiBH_4 系储氢基体具有较高的放氢量的优点。此外, 相较于添加纯 MgF_2 的复合储氢体系, $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 复合储氢材料在放氢性能的各个方面都有所改善, 在后续研究中会详细说明其在动力学方面的优异性能。

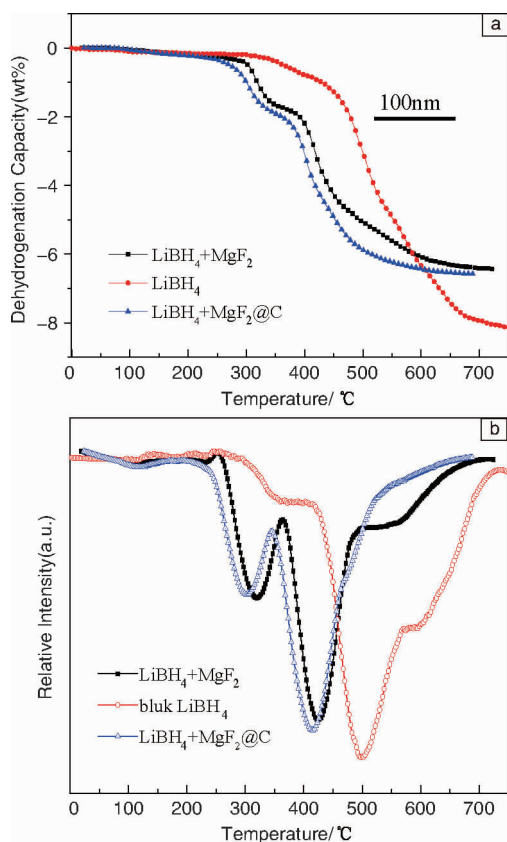


图4 纯 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 的 TPD 对比曲线

Fig. 4 TPD hydrogen release curves of LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ and $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$

从 TPD 测试中可以读出 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 复合储氢材料在 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 的温度段内有比较明显的放氢过程, 因此, 主要考察这个温度段内该复合材料的放氢速率性能。图 5 给出了纯 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 在 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 的等温放氢曲线的对比。

图 5a 给出了 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 复合储氢材料与纯 LiBH_4 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 在 450°C 的等温放氢曲线的对比。在该温度下只经过 1000 s 后复合储氢材料就已经达到反应终点, 且放氢速率极快, 分别为纯 LiBH_4 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 放氢反应速率的 3.8 倍和 2.6 倍。图 5b 给出了 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 复合储氢材料与纯 LiBH_4 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 在

400°C 的等温放氢曲线的对比。根据图中数据分析可知, 在 400°C 的温度条件下, 经过约为 1500 s 后复合储氢材料就已经达到反应终点, 而后两者在 4000 s 左右仍旧没能完全反应。反应速率方面, 在 1500 s 时, $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 复合储氢材料分别是纯 LiBH_4 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 反应速率的 4.4 倍和 2.7 倍。添加剂 $\text{MgF}_2 @ \text{C}$ 在这种较高温度下的对 LiBH_4 放氢反应速率影响仍旧能够表现出良好的优势。图 5c 给出了 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 复合储氢材料与纯 LiBH_4 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 在 350°C 的等温放氢曲线的对比。从图中可以看出, 该复合储氢材料在 2500 s 左右放氢量就趋于平衡, 最终在 3500 s 的放氢量能够达到 4.4 wt%, 分别为纯 LiBH_4 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 放氢量的 4.0 倍和 2.5 倍。而且对于 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 复合储氢材料放氢速率, 在 2500 s 之前每分钟放出 0.1 wt% 氢气, 是纯 LiBH_4 放氢速率(每分钟放出 0.0228 wt% 氢气)的 4.5 倍和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 放氢速率(每分钟放出 0.041 wt% 氢气)的 2.5 倍, 且该温度条件下, $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 复合储氢材料的放氢孕育期缩短至 500 s, 而其他两种样品的放氢孕育期仍然有接近 1000 s 之多。可以得知, 添加剂 $\text{MgF}_2 @ \text{C}$ 的加入不仅在放氢速率方面作用明显, 对放氢孕育期的减少也提供很多的帮助。图 5d 中 300°C 该复合储氢材料在 5000 s 左右放氢反应达到平衡, 约有 1.95 wt% 的氢气被放出, 该放氢量分别是同时段纯 LiBH_4 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 放氢量的 3.8 倍和 1.7 倍。对比前 3000 s 的快速放氢速率, 可以发现 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 复合储氢材料的放氢速率约为纯 LiBH_4 的 4.8 倍, 是 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 复合材料放氢速率的 3 倍。无论是在放氢初期对于放氢孕育期的缩短, 还是在一定时间后对放氢速率的改善方面, $\text{MgF}_2 @ \text{C}$ 复合添加剂都要强于纯 MgF_2 , 由此可以看出碳骨架对催化剂的改性效应作用于对储氢基体的效果改善明显。

表 1 给出了 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 在不同温度下的放氢量对比, 很清晰地表现出添加剂 $\text{MgF}_2 @ \text{C}$ 对储氢基体放氢量的改善作用, 从 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 的各个温度下都有很好的提高, 并且都要好于纯 MgF_2 的催化效果, 这就进一步证明了碳骨架对催化剂的分散起到了重要的作用。

表 1 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ 不同温度下的放氢量对比

Table 1 Isothermal hydrogen capacity of LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ and $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$ at different temperatures

Samples	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	600 °C
LiBH_4	0.515%	1.032%	2.816%	4.33%	6.061%
$\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$	1.139%	1.743%	4.544%	4.77%	6.329%
$\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2 @ \text{C}$	1.965%	4.338%	5.810%	5.92%	6.453%

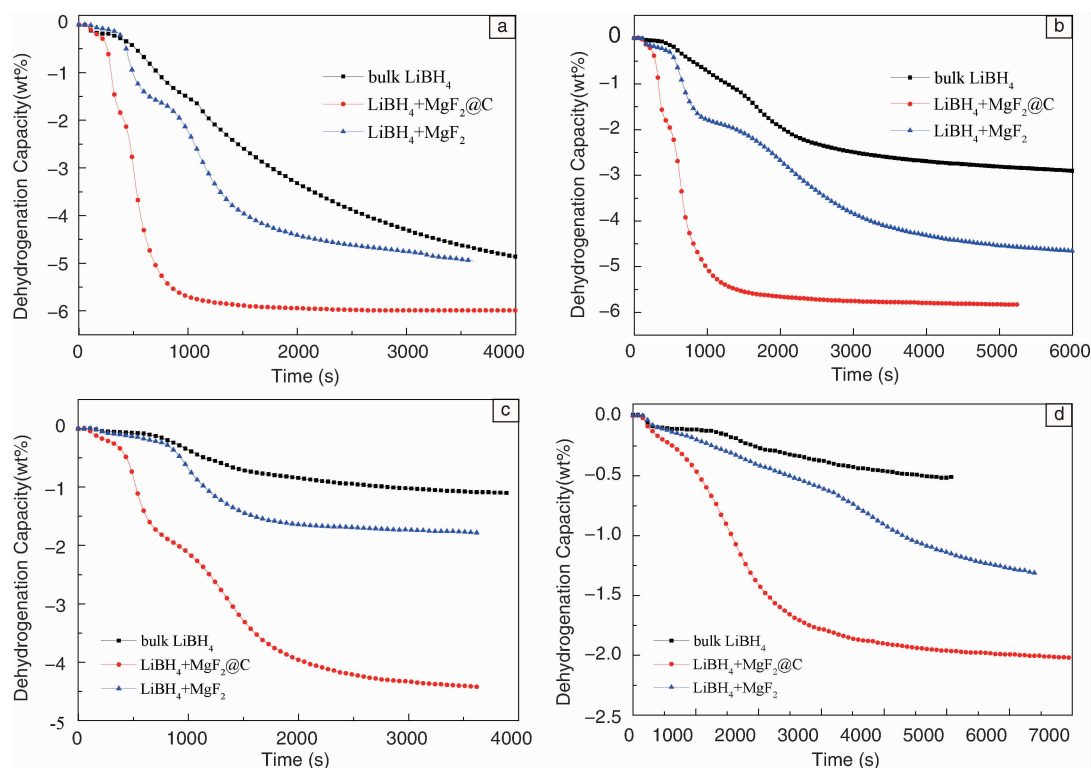


图 5 纯 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ 和 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 在 450 °C (a)、400 °C (b)、350 °C (c) 和 300 °C (d) 的等温放氢曲线对比

Fig. 5 Isothermal hydrogen desorption profiles of LiBH_4 , $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2$ and $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ at 450 °C (a), 400 °C (b), 350 °C (c) and 300 °C (d)

3.3 机理

为了深入地探讨 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 复合储氢材料的放氢反应机制, 图 6 首先给出了球磨后的 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 复合储氢材料 XRD 图谱, 从图中看到主相为 LiBH_4 和 MgF_2 的晶型峰, 且 MgF_2 的晶型峰较弱, 且没有其他的相的生成。该谱图证明了球磨过程中两种物质没有发生反应, 且碳材料没有对 LiBH_4 的晶型产生影响。

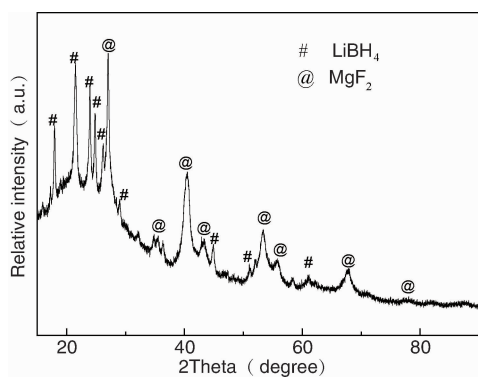


图 6 球磨后的 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 复合储氢材料 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of the as-milled $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ composite

图 7 分别给出了 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 复合储氢材料在 TPD 测试放氢后 XRD 谱图和该样品在 400 °C 时再吸氢的

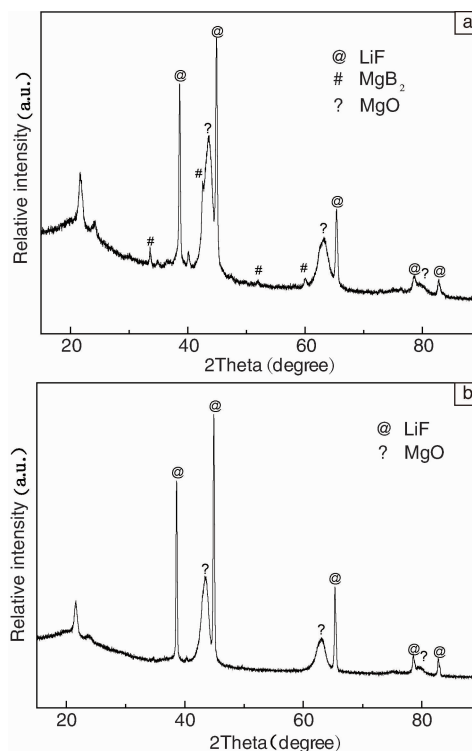
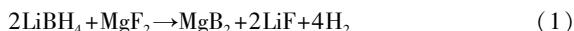


图 7 $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ 复合储氢材料在 TPD 测试放氢后 (a) 和 400 °C 再吸氢 (b) 的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns after dehydrogenation (a) and after hydrogenation at 400 °C (b) for the $\text{LiBH}_4\text{-MgF}_2@C$ composite

XRD 谱图。在放氢图谱中,发现除了 MgO 和 LiF 的晶型峰外,还存在有微弱的 MgB₂ 的晶型峰,而在吸氢图谱中,只存在有 MgO 和 LiF 的晶型峰。在放氢过程中,推测其反应过程如式(1):



综上, MgF₂ 能够高度分散的附着在碳骨架表面,其 在与 LiBH₄ 球磨混合后也是高度分散均匀的,这能极大增加体系反应的活性位点,促进氢在其表面的解离与重组,提高催化效率。此外,改性体系放氢过程中,会有一部分具有很高活性的 MgB₂ 产生,其能作为异质形核中心促进吸氢反应的进行,从而提高体系循环稳定性^[17]。更为重要的是,由添加 MgF₂ 导致产生的含 F 活性相 LiBH_{4-x}F_x 能促使 LiBH₄ 热力学失稳,提高其的放氢热力学平台压,进而大幅改善体系的低温储氢性能。但是图谱中发现有大量的 MgO 出现,可能是由于碳骨架中的含氧量过高,导致生成的部分 MgB₂ 被氧化。在吸氢后并没有 LiBH₄ 这一储氢基体生成,且在吸氢后的 XRD 图谱中也没有能够检测到 MgH₂ 的生成,这就导致该复合储氢材料的吸放氢可逆性较差,不能实现循环吸放氢。

4 结 论

本文利用合成的 MgF₂@C 作为添加剂,采用高能球磨法制备了 LiBH₄-MgF₂@C 储氢复合材料。SEM 和 TEM 微观形貌分析发现,该添加剂呈一种类菊花状的结构,且碳骨架使 MgF₂ 得到高度分散。LiBH₄-MgF₂@C 复合储氢材料表现出了优异的放氢性能。该复合材料能够在 75 °C 开始放出少量的氢气,并在 250 °C 温度下能够放出其储氢量的 89%,比纯 LiBH₄ 降低了约 100 °C。等温放氢速率对比发现,该复合储氢材料的放氢速率也有非常明显提升。复合材料储氢性能的改善,可能是由于片层结构的碳骨架使 MgF₂ 小颗粒获得了良好分散,极大扩大了其与 LiBH₄ 的接触面积,同时也为与 LiBH₄ 反应过程中的氢扩散提供了更多通道,有利于放氢反应的发生。碳骨架的存在为 MgF₂ 发挥更大的催化活性提供了良好的分散作用,因此, MgF₂@C 的添加对于 LiBH₄ 的放氢性能表现出良好的催化作用。

参考文献 References

- [1] Xiao Mingzhu (肖明珠), Zhang Hui (张 辉), Zhang Guoying (张国英). *et al. Journal of Shenyang Normal University (Science and Technology)* [沈阳师范大学学报(自然科学版)] [J], 2010, 28 (2): 1-7.
- [2] Zhou Hai (周 海). *Thesis for Doctorate(博士论文)* [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2012.
- [3] Züttel A, Wenger P, Rentsch S, *et al. Journal of Power Sources* [J], 2003, 118(1): 1-7.
- [4] Mao Jianfeng (毛建锋), Wu Zhu (吴 铸), Yu Xuebin (余学斌), *et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)* [J], 2008, 36(12): 2248-2250.
- [5] Zhao Hui (朝 晖), Wu Xiaocheng (吴晓诚), Li Shouquan (李寿权), *et al. Journal of Xuzhou Institute of Technology (Natural Sciences Edition)* [徐州工程学院学报(自然科学版)] [J], 2014, 29(3): 68-74.
- [6] Guo L, Jiao L, Li L, *et al. International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2013, 38(1): 162-168.
- [7] Zhou Y, Liu Y, Wu W, *et al. Journal of Physical Chemistry C* [J], 2011, 116(1): 1588-1595.
- [8] Liu D M, Huang W J, Si T Z, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2013, 551(8): 8-11.
- [9] Fang F, Li Y, Song Y, *et al. The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2011, 115(27): 13528-13533.
- [10] Liu D, Yang J, Ni J, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2012, 514(10): 103-108.
- [11] Opalka S M, Tang X, Laube B L, *et al. Nanotechnology* [J], 2009, 20(20): 204024.
- [12] Yu X B, Grant D M, Walker G S. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2009, 113(41): 17945-17949.
- [13] Yuan P P, Liu B H, Zhang B J, *et al. The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2011, 115(14): 7067-7075.
- [14] Ma Y F, Li Y, Liu T, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016, 689(14): 187-191.
- [15] Liang D, Han S, Wang J, *et al. Journal of Solid State Chemistry* [J], 2014, 211(15): 21-24.
- [16] Osborn W, Markmaitree T, Shaw L L, *et al. Journal of Metals* [J], 2009, 61(4): 45-51.
- [17] Fan X L, Xiao X Z, Chen L X, *et al. Particle&Particle Systems Characterization* [J], 2014, 31(17): 195-200.

(编辑 吴 琛)