

2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系储氢性能的研究

王春阳,于金柱,杨 柳,顾 润,柳东明

(安徽工业大学材料科学与工程学院,安徽 马鞍山 243032)

摘要:为改善LiBH₄的储氢性能,采用球磨法制备2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系,利用X射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和压力-组成-温度测试仪(PCT),研究复合体系的放/吸氢性能及反应机制。结果表明:2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系在440℃前结束放氢,总放氢量约为6.2%(质量分数);放氢过程中CaC₂直接参与反应,使体系反应失稳而改善放氢性能;复合体系在450℃、9MPa条件下再吸氢12h的吸氢量为5.4%(质量分数),与纯LiBH₄相比,可逆再吸氢性能得到明显改善。

关键词:硼氢化锂;碳化钙;复合体系;储氢性能

中图分类号:TK 91 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-7872.2017.03.004

Hydrogen Storage Properties of 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂ Composite

WANG Chunyang, YU Jinzhu, YANG Liu, GU Run, LIU Dongming

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

Abstract: In order to improve the hydrogen storage property of LiBH₄, 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂ composite was prepared with ball-milling method. The de-rehydrogenation properties and reaction mechanism were investigated with X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and pressure-composite-temperature testing apparatus(PCT). The results show that dehydrogenation of the 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂ composite accomplishes at approximately 440℃, with about 6.2% (mass fraction) of hydrogen totally desorbed. In the process of hydrogen desorption, CaC₂ is directly involved in the reaction to cause the destabilization of the reaction, thus improving the dehydrogenation property. After rehydrogenation at 450℃ and 9 MPa for 12 h, 5.4% (mass fraction) of hydrogen can be absorbed. The reversible hydrogen storage property is improved obviously with respect to pristine LiBH₄.

Key words: LiBH₄; calcium carbide; composite; hydrogen storage property

氢能具有燃烧热值高、来源丰富、燃烧产物无污染等特点,被认为是人类未来可靠的二次能源^[1-2]。储氢技术是氢能实现规模化应用的关键,在众多已开发的储氢材料中,LiBH₄的理论储氢容量高达18.5%(质量分数),从而受到广泛关注^[3-4]。但其存在放氢温度高,放/吸氢动力学性能差和再吸氢条件苛刻等缺点。为了改善LiBH₄的储氢性能,近年来,人们探索出复合体系构建^[5-6]、阳离子多元化^[7-8]、催化改性^[9]和纳米限域^[10]等有效方法。其中,复合体系构建可以通过改变LiBH₄的放氢反应路径而调变其放氢热力学特性,同时还可改善其再吸氢可逆性。如:Vajo等^[11]通过球磨构建了2LiBH₄/MgH₂复合体系,其放氢会生成MgB₂和LiH。对于该体系而言,稳定性高的MgB₂的生成会降低LiBH₄的热稳定性。由Van't Hoff曲线计算出的该体系放氢焓变比纯LiBH₄降低了25 kJ/mol H₂。在此基础上,学者们^[12-15]进一步研究了CaH₂, CeH₂, YH₃, SrH₂等与LiBH₄复合体系的储氢性能及机制。除了二元金属氢化物, LiBH₄还可与金属铝氢化物进行复合^[16-18]。例如,

收稿日期:2017-04-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51371008);安徽工业大学研究生创新研究基金(2014080)

作者简介:王春阳(1991—),男,安徽庐江人,硕士生,研究方向为新能源材料。

通信作者:柳东明(1975—),男,江苏姜堰人,博士,教授,研究方向为新能源材料。

2LiBH₄/LiAlH₄复合体系加热到500℃时,放氢量达到9.7%(质量分数),在450℃,8 MPa条件下最大吸氢量为6.8%(质量分数)^[17]。然而,上述复合体系尚不能完全满足实际储氢应用的要求,其性能仍需进一步改善。

CaC₂是一种重要基础化工原料,主要应用于乙炔气及乙炔基化工产品生产,在其他领域也得到拓展应用,如,Zheng等^[19]将CaC₂骨架碳应用于超级电容器领域,获得了电容高达713.4 F/g的复合电极;庞林林^[20]利用CaC₂,C₂C₁₄和CCl₄之间的化学反应,在较低的温度下合成出实心碳纳米球,室温下储氢量达3.8%(质量分数)。目前,关于利用CaC₂改善LiBH₄储氢性能的研究尚未见报道,鉴于此,笔者将CaC₂添加入2LiBH₄/LiAlH₄,研究2LiBH₄体系/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系的放/吸氢性能与机制。

1 样品制备与表征

1.1 样品制备

2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系样品的制备:在高纯氩气气氛的手套箱中将块状CaC₂(纯度97%(质量分数),Thermo Fisher公司)砸成粉末,然后按照2:1:1,2:1:0.5,2:1:0,2:0:0.5,2:0:1,0:1:0.5的摩尔比称取LiBH₄(纯度95%(质量分数),Alfa Aeser公司)、LiAlH₄(纯度95%(质量分数),Alfa Aeser公司)以及CaC₂,分别放入250 mL的球磨罐中,采用行星式球磨机球磨10 h,球磨机每30 min正反转交替1次,研磨钢球与物料质量之比为20:1,转速为400 r/min。

1.2 样品表征

采用X射线衍射仪(XRD)(Rigaku D/Max 2500VL/PC型,日本理学)测试样品的相组成;采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(Nicolet 6700型,美国尼高力)表征样品放/吸氢过程中B—H以及Al—H键的变化;采用基于恒容法的压力-组成-温度测试仪(PCT)(日本铃木商社)测试样品的储氢性能。

2 结果与讨论

2.1 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系的升温放氢性能及反应机制

图1为2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系的升温放氢曲线。为了比较,图1中给出了2LiBH₄/LiAlH₄/CaC₂,2LiBH₄/LiAlH₄,2LiBH₄/0.5CaC₂,2LiBH₄/CaC₂和LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系的升温放氢曲线。由图1可知:2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂和2LiBH₄/LiAlH₄/CaC₂两个复合体系的起始放氢温度均在100℃左右,不同之处在于前者约440℃时结束放氢,放氢量为6.2%(质量分数);后者约425℃结束放氢,放氢量为5.3%(质量分数);2LiBH₄/LiAlH₄和2LiBH₄/0.5CaC₂两个体系到460℃时仍没有结束放氢,而2LiBH₄/CaC₂体系在400℃左右结束放氢,但放氢量仅有3.0%(质量分数);LiAlH₄/0.5CaC₂体系在300℃左右结束放氢,但仅有2.3%(质量分数)的放氢量。综上所述,2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系具有较低的放氢温度和较高的放氢量。

为了进一步研究2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系的放氢过程,图2给出了体系球磨以及不同温度放氢产物的XRD图谱。由图2可知:球磨产物中只有LiBH₄,LiAlH₄和CaC₂的衍射峰,表明复合体系在球磨过程没有发生反应;当加热到300℃时,LiAlH₄的衍射峰消失,并伴随着Al相的生成,同时CaC₂衍射峰的强度有所降低,表明在此升温过程中CaC₂与LiAlH₄之间发生作用并促进LiAlH₄放氢;当放氢温度达到450℃时,LiBH₄的衍射峰消失,CaC₂的衍射峰进一步降低,同时有新相CaB₆生成,表明CaC₂与体系中的LiBH₄发生了反应,根据“稳定性逆转法则”^[21-22],高稳定性放氢产物CaB₆的生成促进了体系的失稳,从而降低了放氢温度。

图3给出了2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系球磨以及加热到不同温度的FTIR谱。由图3(a)可得,球磨10 h的产物在2 366,2 295,2 227和1 129 cm⁻¹处有明显的B—H键的特征峰,在1 806 cm⁻¹处有Al—H键的特征峰。与图3(a)相比,图3(b),(c)中B—H键的特征峰没有明显变化,但是Al—H键的特征峰强度有所降低,

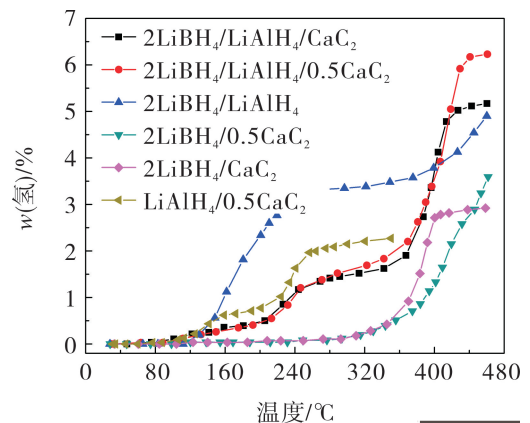


图1 不同复合体系的放氢曲线

Fig. 1 Hydrogen desorption curves of different composites

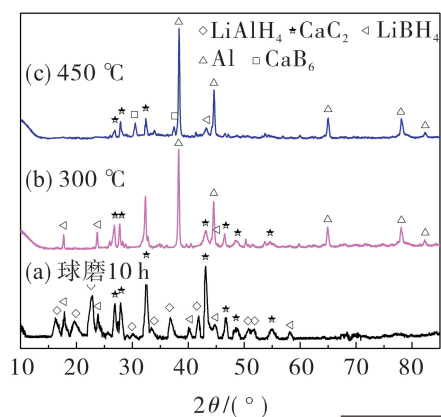


图2 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系球磨及300,450 °C放氢产物的XRD图谱

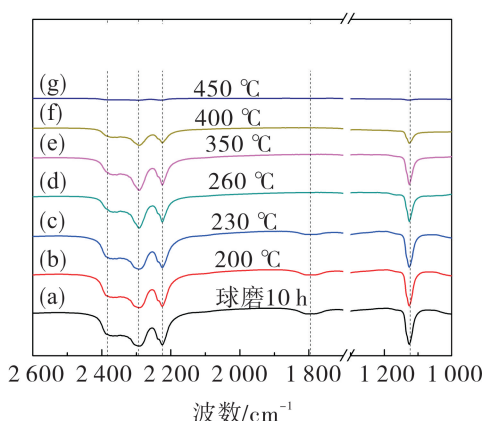


图3 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系球磨及不同温度下的FTIR图谱

Fig. 2 XRD patterns of the 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂ composite after ball milling and dehydrogenation at 300, 450 °C Fig. 3 FTIR spectra of the 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂ composite after ball milling and at different temperatures

表明此阶段LiAlH₄发生了分解。当温度升至260 °C时,如图3(d)所示,Al—H键的特征峰完全消失,表明LiAlH₄已反应完全。当温度继续升高,由图3(e)~(g)可见,复合体系中B—H键的特征峰强度逐渐降低,当温度达到450 °C时,B—H键的特征峰完全消失,表明此阶段LiBH₄已反应完全。

2.2 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系的恒温放氢性能

图4为2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系不同温度的放氢动力学曲线。由图4可以看出:300 s内,300,350,400,450 °C对应的放氢量(质量分数)分别为1.2%,1.7%,3.5%和6.3%,表明复合体系具有较优良的放氢动力学性能,同时随着温度的升高,体系的放氢速度逐渐增大;350 °C时,复合体系在前200 s快速放氢,然后逐渐放缓,至1 800 s放氢量(质量分数)为2.6%;400 °C时,复合体系前600 s快速放氢且明显高于300,350 °C时的放氢速率,之后速率变小,至1 800 s放出5.6%(质量分数);当温度达450 °C时,复合体系的放氢速率达到最大,在300 s内快速放氢至结束,总放氢量约为6.3%(质量分数)。

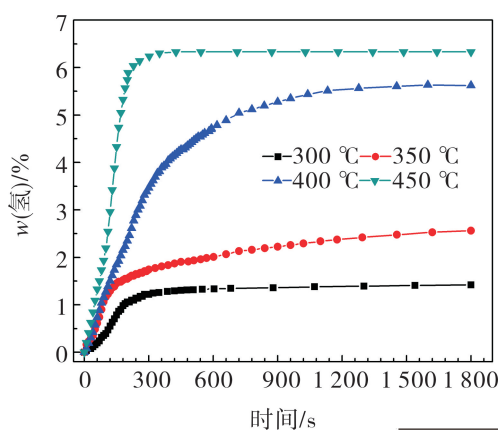


图4 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系不同温度的放氢动力学曲线

Fig. 4 Isothermal dehydrogenation curves of the 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂ composite at different temperatures

2.3 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系的再吸氢性能

图5给出了2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系的再吸氢曲线。由图5可知,2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系的放氢产物在450 °C,9 MPa条件下吸氢,前4 000 s内吸氢速率较快,之后吸氢趋于平稳,至43 200 s(即12 h)的总吸氢量约为5.4%(质量分数),占体系首次放氢量的81.8%(质量分数),表现出较好的再吸氢性能。图5中插图为2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系的二次放氢曲线。从图5插图可以看出,再吸氢后,体系从350 °C左右开始放氢,450 °C

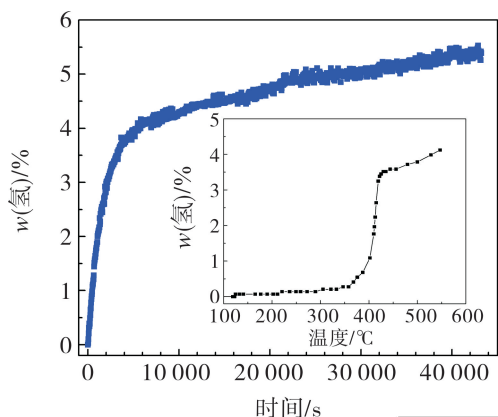


图5 2LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂复合体系的再吸氢曲线(插图为体系的二次放氢曲线)

Fig. 5 Isothermal rehydrogenation curve of the LiBH₄/LiAlH₄/0.5CaC₂ composite (Inset shows its second hydrogen desorption curve)

放氢基本结束,二次放氢量达4.1%(质量分数)。

图6为 $2\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4/0.5\text{CaC}_2$ 复合体系再吸氢产物的XRD谱。由图6可以发现,体系再吸氢后除了生成 LiBH_4 ,还生成了氢化物 CaH_2 。图7给出了 $2\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4/0.5\text{CaC}_2$ 复合体系再吸氢产物的FTIR谱。从图7可看出,在 $2\ 367, 2\ 290, 2\ 230\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1\ 128\ \text{cm}^{-1}$ 处存在B—H键的特征峰,表明再吸氢产物中有 LiBH_4 生成。Orimo等^[23]研究发现,纯 LiBH_4 的放氢产物 LiH 和 B 在 $600\ ^\circ\text{C}$, $35\ \text{MPa}$ 条件下才能实现再吸氢生成 LiBH_4 ,而 $2\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4/0.5\text{CaC}_2$ 复合体系在 $450\ ^\circ\text{C}$, $9\ \text{MPa}$ 条件下即能实现 LiBH_4 再生,由此表明,与纯 LiBH_4 相比, $2\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4/0.5\text{CaC}_2$ 复合体系的再吸氢性能得到明显改善。

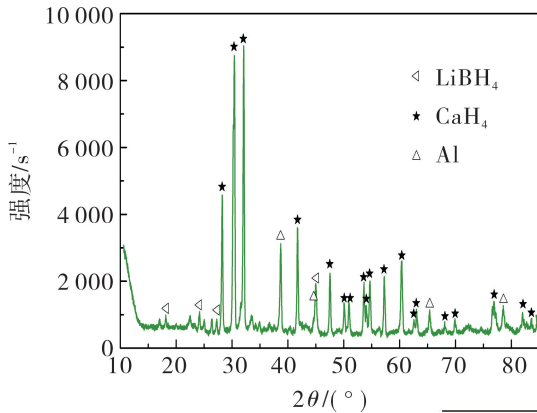


图6 $2\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4/0.5\text{CaC}_2$ 复合体系在 $450\ ^\circ\text{C}$, $9\ \text{MPa}$ 条件下再吸氢产物的XRD图谱

Fig. 6 XRD pattern of the $2\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4/0.5\text{CaC}_2$ composite rehydrogenated at $450\ ^\circ\text{C}$ and $9\ \text{MPa}$

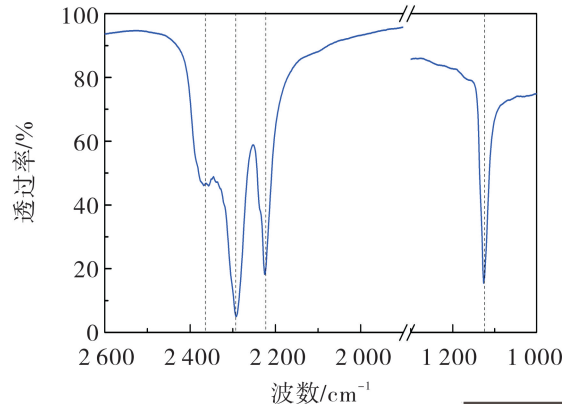


图7 $2\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4/0.5\text{CaC}_2$ 复合体系在 $450\ ^\circ\text{C}$, $9\ \text{MPa}$ 条件下再吸氢产物的FTIR图谱

Fig. 7 FTIR spectrum of the $2\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4/0.5\text{CaC}_2$ composite rehydrogenated at $450\ ^\circ\text{C}$ and $9\ \text{MPa}$

3 结 论

- 1) $2\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4/0.5\text{CaC}_2$ 复合体系从 $100\ ^\circ\text{C}$ 左右开始放氢, $440\ ^\circ\text{C}$ 前放氢结束,总放氢量约为6.2%(质量分数)。
- 2) $2\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4/0.5\text{CaC}_2$ 复合体系放氢过程中 CaC_2 参与反应,促进体系失稳而改善体系放氢性能。
- 3) $2\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4/0.5\text{CaC}_2$ 复合体系在 $450\ ^\circ\text{C}$, $9\ \text{MPa}$ 条件下再吸氢12 h后, LiBH_4 可以再生,体系二次放氢量为4.1%(质量分数),具有优良的可逆再吸氢性能。

参考文献:

- [1] 陈军,朱敏. 大容量储氢材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(5):2-10.
- [2] HOSSEINI S E, WAHID M A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 57:850-866.
- [3] MAURON P, BUCHTER F, FRIEDRICH S, et al. Stability and reversibility of LiBH_4 [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(3):906-910.
- [4] ZÜTTEL A, RENTSCH S, FISCHER P, et al. Hydrogen storage properties of LiBH_4 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 356:515-520.
- [5] GU R, WANG C Y, LIU D M, et al. De-rehydrogenation properties and reaction mechanisms of $4\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4\text{-MgF}_2$ system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(33):10536-10541.
- [6] LIU D M, TAN Q J, GAO C, et al. Reversible hydrogen storage properties of LiBH_4 combined with hydrogenated $\text{Mg}_{11}\text{CeNi}$ alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(20):6600-6605.
- [7] YANG Y, LIU Y, WU H, et al. An ammonia-stabilized mixed-cation borohydride: synthesis, structure and thermal decomposition behavior[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(1):135-143.
- [8] SUN W, CHEN X, GU Q, et al. A new ammine dual-cation (Li , Mg) borohydride: synthesis, structure, and dehydrogenation enhancement[J]. Chemistry—A European Journal, 2012, 18(22):6825-6834.

- [9] CAI W, WANG H, LIU J, et al. Towards easy reversible dehydrogenation of LiBH₄ by catalyzing hierarchic nanostructured CoB[J]. *Nano Energy*, 2014, 10:235–244.
- [10] GOSALAWIT-UTKE R, MEETHOM S, PISTIDDA C, et al. Destabilization of LiBH₄ by nanoconfinement in PMMA-co-BM polymer matrix for reversible hydrogen storage[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(10):5019–5029.
- [11] VAJO J J, SKEITH S L, MERTENS F. Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH₄[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(9):3719–3122.
- [12] LIM J H, SHIM J H, LEE Y S, et al. Dehydrogenation behavior of LiBH₄/CaH₂ composite with NbF₅[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(12):1251–1254.
- [13] MAURON P, BIELMANN M, REMHOF A, et al. Stability of the LiBH₄/CeH₂ composite system determined by dynamic PCT measurements[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(39):16801–16805.
- [14] KIM K B, SHIM J H, OH K H, et al. Role of early-stage atmosphere in the dehydrogenation reaction of the LiBH₄-YH₃ composite[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(16):8028–8031.
- [15] LIU D M, HUANG W J, SI T Z, et al. Hydrogen storage properties of LiBH₄ destabilized by SrH₂[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 551:8–11.
- [16] WU X, WANG X, CAO G, et al. Hydrogen storage properties of LiBH₄-Li₃AlH₆ composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 517:127–131.
- [17] 陈如柑,王新华,徐楼,等. Li-Al-B-H 复合体系的储氢性能研究[J]. *太阳能学报*, 2011, 32(7):1111–1115.
- [18] 庞刚,冯阳,丁晓丽. 纳米限域 LiBH₄/Mg(AlH₄)₂ 复合体系的脱氢特性[J]. *安徽工业大学学报(自然科学版)*, 2014, 31(1): 43–46.
- [19] ZHENG L P, WANG Y, WANG X Y, et al. The preparation and performance of calcium carbide-derived carbon/polyaniline composite electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(6):1747–1752.
- [20] 庞林林. 碳纳米材料的制备及其相关性能研究[D]. 济南:山东大学, 2009:26–27.
- [21] VAJO J J, SALGUERO T T, GROSS A F, et al. Thermodynamic destabilization and reaction kinetics in light metal hydride systems[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 446:409–414.
- [22] 丁晓丽,庞刚. “反应失稳”复合储氢材料的研究进展[J]. *安徽工业大学学报(自然科学版)*, 2011, 28(2):166–170.
- [23] ORIMO S I, NAKAMORI Y, KITAHARA G, et al. Dehydrogenating and rehydrogenating reactions of LiBH₄[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 404:427–430.

责任编辑:何莉