

TiZr 氢化物掺杂 NaAlH₄ 的储氢性能

庄鹏辉, 刘晓鹏, 李志念, 王树茂, 蒋利军, 李华玲

(北京有色金属研究总院 能源材料与技术研究所, 北京 100088)

摘要: 采用机械球磨方法在 NaAlH₄ 络合氢化物中添加 3%(摩尔分数)TiZr 合金氢化物, 合成复合储氢材料。采用 XRD、SEM 和等容法储放氢性能测试等技术对该复合储氢材料的形态、物相和可逆储放氢性能进行研究。结果表明: 加入 TiZr 合金氢化物的 NaAlH₄ 可以实现可逆吸放氢, 同时具有良好的储放氢动力学性能, 在 160 °C、0.1 MPa 放氢条件下, 其总放氢量达 4.5%(质量分数), 40 min 可逆放氢量超过 3.0%, 且具有良好的循环稳定性; NaAlH₄ 基体中均匀弥散分布的 TiZr 合金氢化物, 在复合储氢材料吸放氢前后保持物相和结构不变, 对 NaAlH₄ 络合氢化物的可逆储放氢反应起到催化改善作用。

关键词: NaAlH₄; 储氢材料; 络合氢化物; TiZr 合金氢化物

中图分类号: TG 139

文献标识码: A

Hydrogen storage properties of NaAlH₄ doped by Ti-Zr alloy hydride

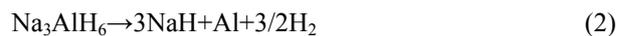
ZHUANG Peng-hui, LIU Xiao-peng, LI Zhi-nian, WANG Shu-mao, JIANG Li-jun, LI Hua-ling

(Research Center of Energy Material and Technology, General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The hydrogen storage properties of NaAlH₄ doped by 3%(mole fraction) TiZr alloy hydride with ball-milling method was investigated by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and sievert's technology test. The results show that the TiZr alloy hydride/NaAlH₄ composite has good reversible hydrogen storage properties. The hydrogenation and dehydrogenation kinetics of NaAlH₄ can be greatly improved by doping TiZr alloy hydride. The reversible dehydrogenation capacity of this composite reaches to 3.0%(mass fraction) in 40 min and 4.5% in 11 h. The TiZr alloy hydride uniformly distributing in the NaAlH₄ substrate has stable phase structure during the hydrogenation/dehydrogenation cycle, indicating that the catalytic effect of TiZr alloy hydride is the main mechanism for improving the reversible hydrogen storage properties of NaAlH₄.

Key words: NaAlH₄; hydrogen storage material; complex hydrides; TiZr alloy hydride

氢能是未来最具发展潜力的清洁能源之一, 高储放氢容量、温和储放氢条件的储氢材料是氢能研究的重要方向之一^[1]。NaAlH₄ 络合氢化物作为一种最有发展前途的储氢材料, 具有以下两步放氢反应过程^[2]:



反应(1)和(2)分别在 210 °C 和 250 °C 下进行, 放氢量分别为 3.7% 和 1.9%(质量分数), 总放氢量为 5.6%, 但反应动力学较慢且不可逆。1996 年, BOGDANOVIC 等^[2]首次研究发现, 在 NaAlH₄ 中掺入

适量 $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$ 后, 反应(1)和(2)的温度降低, 动力学性能也得到有效改善, 而更为重要的是实现了 NaAlH_4 的可逆储氢, 从而掀起 NaAlH_4 可逆储放氢的研究热潮。随后的研究发现, 在 NaAlH_4 中添加其它含 Ti^{3+} 的物质如 TiCl_3 和 TiF_3 等, 对提高反应(1)的动力学性能有利^[3-5]。添加含锆离子的物质如 $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ 和 ZrCl_3 等, 则对提高反应(2)的动力学性能作用显著, 两者混合添加可使 NaAlH_4 获得 4.5% 的可逆储放氢容量^[6]。然而由于添加 Ti 和 Zr, 同时使体系中反应生成大量稳定、非吸氢 NaCl 、 NaF 等, 在一定程度上影响 NaAlH_4 的储氢性能^[7]。为此, WANG 等^[8-9]通过在 NaAlH_4 中机械球磨添加少量纳米 Ti 或 TiH_2 来改善 NaAlH_4 的储放氢性能, 避免体系副反应产物的生成, 同时获得 3.3% 可逆储氢容量, 且有较好的循环稳定性。

由于 Ti 和 Zr 分别对提高反应(1)和(2)的动力学性能作用显著, 同时考虑到不生成副反应产物而影响 NaAlH_4 储氢性能。本文作者采用机械球磨在 NaAlH_4 中添加 TiZr 合金, 达到提高 NaAlH_4 可逆储放氢性能的目的。为使 TiZr 合金与 NaAlH_4 均匀混合, 本文作者对 TiZr 合金先进行氢化和高能球磨处理, 获得细小的 TiZr 合金氢化物颗粒, 之后通过机械球磨方法将其添加到 NaAlH_4 中, 并就 TiZr 合金氢化物/ NaAlH_4 复合材料可逆储放氢性能进行研究, 探讨添加 Ti-Zr 对 NaAlH_4 储氢性能的影响机理。

1 实验

1.1 TiZr 合金氢化物制备

采用磁悬浮熔炼方法制备 TiZr 合金, 原料纯度大于 99.9%。将 TiZr 合金机械破碎至 246 μm 以下, 装入反应器中, 在 550 $^\circ\text{C}$ 抽真空 2 h, 冷却至室温充氢 3.5 MPa 氢化, 获得 TiZr 合金氢化物。之后在手套箱中将其装入球磨罐中, 球料质量比为 10:1, 在 SPEX8000 高能球磨机上球磨 5 h, 获得粒度小于 0.5 μm 的 TiZr 合金氢化物, 简称 TZH。

1.2 TZH/ NaAlH_4 复合储氢材料合成

直接采用美国 Acros organics 公司生产的 NaAlH_4 粉末为原料, 纯度为 93%, 颗粒大小约为 47 μm 。在氧和水含量小于 1×10^{-6} 的手套箱中, 将 3% TZH 与 97% (摩尔分数) NaAlH_4 机械研磨混合均匀后, 与不锈钢球一起密封入球磨罐中, 球料质量比为 4:1, 室温抽真空 30 min 后充入 0.5 MPa Ar 保护, 之后在 SPEX8000 高能球磨机上球磨 10 h。

1.3 储氢性能测试

采用自制的等容法测试装置进行复合材料储放氢性能的测试, 样品吸氢条件为 120 $^\circ\text{C}$ 、9.0 MPa、10 h, 放氢条件为 140~160 $^\circ\text{C}$ 、0.1 MPa、11 h。储放氢容量按复合材料样品总质量计算。采用 X-Pert Pro 型 X 射线衍射仪对样品物相进行分析; 采用带 EDX 附件的 HITACHI S4800 场发射扫描电镜, 对样品形貌和成分进行分析。

2 结果与讨论

2.1 复合材料物相和微观形貌

为研究 TZH/ NaAlH_4 复合储氢材料是否具有可逆储放氢性能, 对其球磨态、放氢态以及重新吸氢态的 3 个样品进行 X 射线衍射分析, 结果如图 1 所示。为了便于分析, 图 1(d) 给出球磨态的 TiZr 合金氢化物 XRD 谱。图 1(a) 所示为球磨态样品的 XRD 谱, 可以看到除了 TiZr 合金氢化物和少量 Al 衍射峰外, 其余基本为 NaAlH_4 衍射峰, 表明机械球磨过程中 NaAlH_4 绝大部分保持原态, 只有少量发生热分解。由图 1(b) 可见, 样品放氢态的 XRD 谱由 Na_3AlH_6 、Al、NaH 以及 TiZr 合金氢化物等衍射峰组成, NaAlH_4 衍射峰消失, 说明 NaAlH_4 在此放氢条件下反应(1)完全发生, 而反应(2)部分进行。图 1(c) 所示为样品经过放氢后又重新吸氢的 XRD 谱, 可以看到除含少量残余的 Al 外, 主相为 NaAlH_4 , 这充分说明在 TiZr 合金氢化物作用下放氢后形成的 Al、NaH 及 Na_3AlH_6 又重新吸氢转化

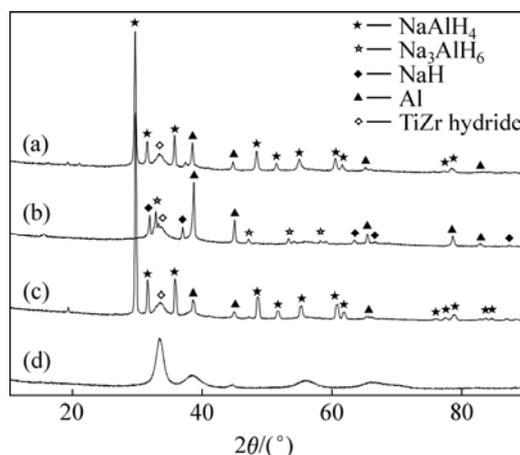


图 1 TiZr 合金氢化物/ NaAlH_4 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{NaAlH}_4/\text{Ti-Zr}$ hydride composite: (a) As-milled for 10 h; (b) Dehydrogenated at 160 $^\circ\text{C}$ and pressure of 0.1 MPa, after 11 h; (c) Hydrogenated at 120 $^\circ\text{C}$ and pressure of 9.0 MPa, after 10 h; (d) Ti-Zr hydride

为 NaAlH₄, 即 NaAlH₄ 能够完全可逆储放氢。同时由图 1(a)~(c)可见, 在球磨态、吸氢态和放氢态 3 种状况下样品中的 TiZr 合金氢化物相基本保持不变。

图 2 所示为 TZH/NaAlH₄ 复合储氢材料的显微形貌。可见经过机械球磨后, 复合储氢材料为众多几微米大小的颗粒堆积而成, 且每个颗粒表面都较粗糙, 布满更小的颗粒。这种高比表面特性增大复合储氢材料与 H₂ 接触面积, 提高 H 在材料中的扩散速率, 从而有利于改善材料储放氢反应动力学性能。

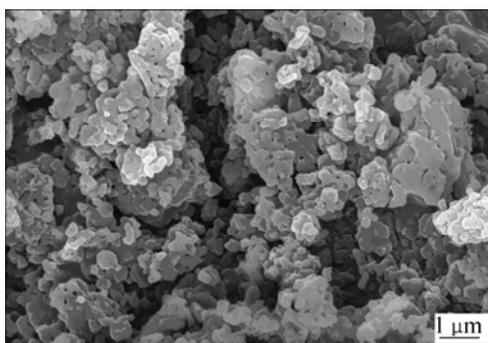


图 2 TiZr 合金氢化物/NaAlH₄ 复合材料的 SEM 像
Fig.2 SEM morphology of TiZr alloy hydride/NaAlH₄ composite

2.2 放氢动力学性能

图 3 所示为该复合储氢材料在 160 °C、0.1 MPa 放氢条件下 1~4 次的放氢动力学曲线, 该复合储氢材料具有 NaAlH₄ 分解曲线的传统特征, 即由斜率不同的两段曲线 I 和 II 组成。曲线斜率的不同是由 NaAlH₄ 两步反应的动力学差异造成的。其中 I 区对应 NaAlH₄ 反应(1), 40 min 内放氢量约为 3.0%(质量分数)。II 区对应 NaAlH₄ 反应(2), 10 h 内放氢量约为 1.2%。与添加金属 Ti^[8]、TiCl₃ 或 TiH₂^[10]、Al₃Ti^[11] 的 NaAlH₄ 放氢动力学曲线(曲线 I 斜率较大而曲线 II 段近乎于水平)相比, TZH/NaAlH₄ 复合材料在保持良好放氢反应(1)动力学性能基础上, 反应(2)的动力学性能也得到一定提高, 表明 TiZr 合金氢化物中的 Zr 元素对促进 NaAlH₄ 放氢性能也发挥重要作用。在前 4 次储放氢循环中该复合材料的放氢容量有所增大, 表明材料有一独特的活化过程。4 次循环以后基本保持稳定不变, 表现出良好的可逆储放氢稳定性。

图 4 所示为该复合材料在不同放氢温度、0.1 MPa 条件下的放氢动力学曲线。随着温度升高, 动力学曲线 I 区显著缩短, 表明放氢反应(1)速度显著提高。温度由 140 °C 升至 160 °C, NaAlH₄ 第一步分解反应的完成时间由 210 min 减少至 40 min, 但放氢量基本保持

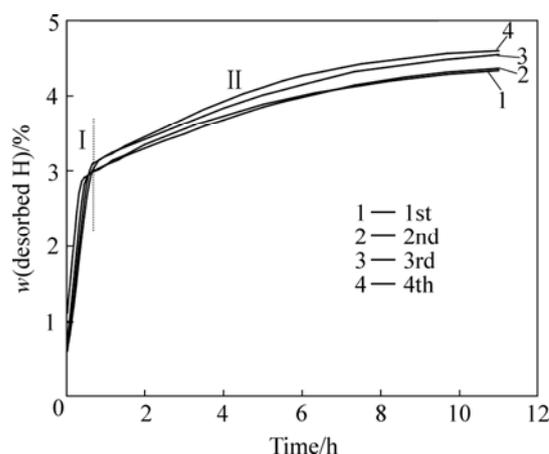


图 3 160 °C, 0.1 MPa 下 TiZr 合金氢化物/NaAlH₄ 复合材料的放氢动力学曲线

Fig.3 Dehydrogenation kinetic curves of TiZr alloy hydride/NaAlH₄ composite at 160 °C and 0.1 MPa after different cycles

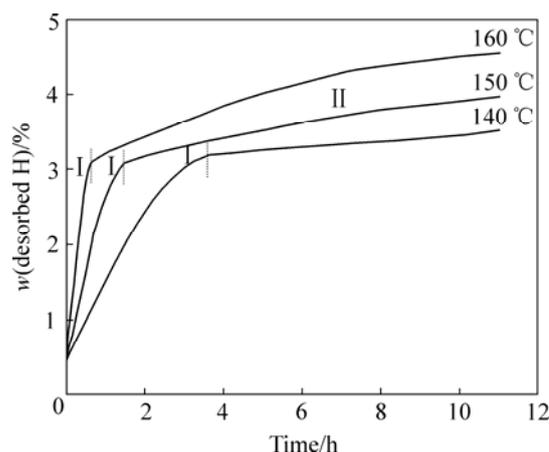


图 4 不同温度及 0.1 MPa 下 TiZr 合金氢化物/NaAlH₄ 复合材料的放氢动力学曲线

Fig.4 Dehydrogenation kinetic curves of TiZr alloy hydride/NaAlH₄ composite at different temperatures and 0.1 MPa

在 3.0%。虽然温度的升高对放氢反应(2)即曲线 II 的影响不如反应(1)显著, 但复合材料放氢量增加明显, 温度由 140 °C 升至 160 °C, 复合材料的总放氢量从 3.2% 提高至 4.5%。

2.3 复合材料可逆储放氢反应机理

目前, 在 NaAlH₄ 中添加 Ti³⁺ 或 Ti⁴⁺ 改善其可逆储放氢的机理, 主要有取代^[12-13]和氧化还原^[14-15]两种。前者认为添加的 Ti 离子取代了 NaAlH₄ 中部分 Na⁺ 离子形成了 Ti_xNa_{1-3x}AlH₄ 间隙体, 改变了 NaAlH₄ 的晶格常数, 降低了其八面体结构稳定性, 进而实现了 NaAlH₄ 可逆储放氢。后者则认为, 添加的 Ti³⁺ 或 Ti⁴⁺

离子在 NaAlH_4 放氢反应过程被还原为零价 Ti, 并与 Al 反应生成 TiAl_3 非晶合金均匀分布于 NaAlH_4 基体中, 进而催化 NaAlH_4 实现可逆储放氢反应。但由于 Ti^{3+} 或 Ti^{4+} 物质添加量很少, 而且加入的物相在吸放氢反应循环中分解, 较难通过分析以及表征方法检测到, 因此上述两种机理解释目前还都缺乏直接的实验证据支持。

为研究所添加的 TiZr 合金氢化物在 NaAlH_4 中的分布状态, 实验中对球磨样品进行了元素面扫描分析, 结果如图 5 所示。由图可见, Ti、Zr 元素均匀地分布在 NaAlH_4 基体中。结合图 1 中复合材料样品在球磨态、放氢态、重新吸氢态以及单独 TiZr 合金氢化物的 XRD 谱分析来看, TiZr 合金氢化物在复合材料 3 种状

态中的 XRD 谱保持不变, 但 NaAlH_4 又能实现可逆储放氢反应, 由此本文作者认为添加的 TiZr 合金氢化物仅仅以一种表面催化剂的形态来参与催化 NaAlH_4 进行可逆储放氢反应, 而不像传统的掺杂剂那样与 NaAlH_4 形成各种活性物质^[12-16]来起催化的作用。TiZr 合金氢化物细小颗粒均匀地分布于 NaAlH_4 基体中, 为 NaAlH_4 材料分解放氢和可逆吸氢提供大量的扩散通道及反应界面, 加快 NaAlH_4 的储放氢反应速度, 提高其动力学性能, 但详细的催化机理还需要进一步分析和实验验证。

3 结论

1) 通过机械球磨合成的 3%(摩尔分数)TiZr 合金氢化物/97% NaAlH_4 复合材料, 具有良好的可逆储放氢性能, 其在 160 °C、0.1 MPa 放氢条件下 40 min 放氢量大于 3.0%(质量分数), 总放氢量达到 4.5%, 且具有良好的循环稳定性。

2) TiZr 合金氢化物均匀地分布于 NaAlH_4 基体中, 在 NaAlH_4 可逆储放氢反应循环中保持物相和结构不变, 对 NaAlH_4 可逆储放氢性能的改进机理为表面催化反应。

REFERENCES

- [1] BRUMFIEL G. Hydrogen car's fuel debate on basic research[J]. *Nature*, 2003, 422(13): 104-108.
- [2] BOGDANOVIC B, SCHWICKARDI M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage material[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 253/254: 1-9.
- [3] GROSS K J, THOMAS G J, JENSEN C M. Catalyzed alanates for hydrogen storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 330/332: 683-690.
- [4] ANTON D L. Hydrogen desorption kinetics in transition metal modified NaAlH_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 356/357: 400-404.
- [5] BOGDANOVIC B, FELDERHOFF M, KASKEL S, POMMERIM A, SCHLICH T E K, SCHUTH F. Improved hydrogen storage properties of Ti-doped sodium alanate using titanium nanoparticles as doping agents[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(12): 1012-1015.
- [6] ZIDAN R A, TAKARA S, HEE A G, JENSEN C M. Hydrogen cycling behavior of zirconium and titanium-zirconium-doped sodium aluminum hydride[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 285: 119-122.

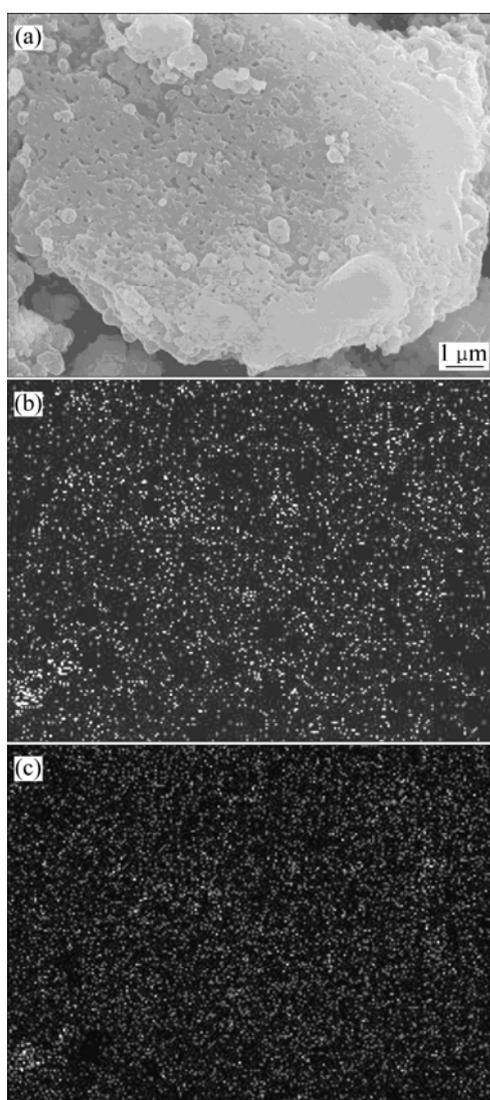


图 5 TiZr 合金氢化物/ NaAlH_4 复合材料样品的形貌及 Ti 和 Zr 元素面分布

Fig.5 SEM images(a) and EDS elemental distribution of Ti(b), Zr(c) in TiZr alloy hydride/ NaAlH_4 composite

- [7] GROSS K J, MAJZOUB E H, SPANGLER S W. The effects of titanium precursors on hydriding properties of alanates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 356/357: 423–428.
- [8] WANG PING, JENSEN C M. Method for preparing Ti-doped NaAlH₄ using Ti powder: observation of an unusual reversible dehydrogenation behavior[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 379: 99–102.
- [9] WANG Ping, KANG Xiang-dong, CHENG H M. Exploration of the nature of active Ti Species in metallic Ti-doped NaAlH₄[J]. *Physical Chemistry B*, 2005, 109: 20131–20136.
- [10] SRINIVASAN S S, BRINKS H W, HAUBACK B C, SUN D, JENSEN C M. Long term cycling behavior of titanium doped NaAlH₄ prepared through solvent mediated milling of NaH and Al with titanium dopant precursors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 377: 283–289.
- [11] KANG Xiang-dong, WANG Ping, SONG Xiao-ping, et al. Catalytic effect of Al₃Ti on the reversible dehydrogenation of NaAlH₄[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 424: 365–369.
- [12] SUN D, KIYOBAYASHI T, TAKESHITA H T, KURIYAMA N, JENSEN C M. X-ray diffraction studies of titanium and zirconium doped NaAlH₄: elucidation of doping induced structural changes and their relationship to enhanced hydrogen storage properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 337: L8–L11.
- [13] SANDROCK G, GROSS K, THOMAS G. Effect of Ti-catalyst content on the reversible hydrogen storage properties of the sodium alanates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 339: 299–308.
- [14] THOMAS G J, GROSS K J, YANG N C Y, JENSEN C M. Microstructural characterization of catalyzed NaAlH₄[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 330/332: 702–707.
- [15] GROSS K J, GUTHRIE S, TAKARA S, LI Sou-quan, CHEN Chang-pin. In-situ X-ray diffraction study of the decomposition of NaAlH₄[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 297: 270–281.
- [16] WANG Xing-hua, XIAO Xue-zhang, CHEN Li-xing, et al. Microstructure and hydrogen storage properties Ti-doped NaH/Al composites prepared by ball-milling[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27: 1360–1362.

(编辑 龙怀中)