

文章编号: 1004-0609(2006)08-1429-05

钛催化氢化铝钠的贮氢性能^①

王同涛, 王树茂, 黄 卓, 蒋利军, 刘晓鹏

(北京有色金属研究总院 能源材料与技术研究中心, 北京 100088)

摘 要: 通过加入钛系、锆系催化剂以及碳等添加剂可以显著改善配位氢化物的吸放氢动力学性能, 加入催化剂可以使配位氢化物的可逆贮氢量达 3.1%~4.2% (质量分数)。采用机械合金化法在 NaAlH₄ 中加入钛的化合物作为催化剂, 在很大程度上改进了其热力学和动力学性能, 可逆吸氢量可达 4.0% 以上, 可逆放氢量也能达 3.0% 以上。并对试样进行了 X 射线衍射、扫描电镜以及 X 射线光电子能谱分析, 证明了可逆反应的发生, 探讨反应的机理。

关键词: 氢化铝钠; 贮氢材料; 机械合金化

中图分类号: TG 139

文献标识码: A

Hydrogen storage properties of catalyzed sodium alanates

WANG Tong-tao, WANG Shu-mao, HUANG Zhuo, JIANG Li-jun, LIU Xiao-peng

(Research Center of Energy Material and Technology,

General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The discovery that hydrogen can be reversibly absorbed and desorbed from complex hydrides (alanates) by the addition of catalysts has created an entirely new prospect for lightweight hydrogen storage. Unlike the inter-metallic hydrides, these compounds release hydrogen through a series of decomposition/recombination reactions. The reversible capacity of these materials can reach 3.1%~4.2% (mass fraction) by addition of catalysts. The kinetics of dehydrogenation and rehydrogenation of the alanates was greatly improved by doping catalysts including Ti, Zr, Fe and additives such as C. The study on sodium aluminium hydride doping with Ti compound by mechanical milling was shown. The thermodynamics and kinetics are enhanced greatly and its reversible capacity of hydrogen reaches 3.0%. The phase structure and valence change were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Key words: sodium aluminium hydride; hydrogen storage material; mechanical milling

在不远的将来, 汽车工业将引入氢能驱动的燃料电池车^[1]。而这种燃料电池车产业化和实用化的条件之一就是需要安全、轻质和高密度的车载氢源。众所周知, 液氢、压缩氢气等方法都有其本身难以克服的缺点^[2]。现今研究开发比较成熟的固态贮氢方法—金属氢化物贮氢^[2~4], 目前虽已广泛用于氢的贮存和运输、氢同位素分离、温度和压力传感器、有机化合物氢化反应的催化剂和镍氢电池等领域, 然而, 传统的贮氢合金 AB₅、AB₂ 和 AB 型

贮氢合金的贮氢量均不超过 2% (质量分数)。这对于应用于某些领域(如燃料电池)是远远不够的。因此, 贮氢材料的研究和开发转向高容量材料的研究。配位氢化物就是一种高贮氢量、轻质量的氢化物, 且能在较温和的条件下放氢。配位氢化物 NaAlH₄ 放氢的主要反应机理为以下两步反应:



其中 NaH 分解条件比较苛刻, 分解温度高达

① 收稿日期: 2005-11-15; 修订日期: 2006-03-21

通讯作者: 王树茂, 教授; 电话: 010-82241238; E-mail: hydrogen@mail.grinm.com.cn

400~ 500 °C, 不宜作为可逆的氢气源。从化学计量数计算, 上述反应中的第一步有 3.7% 的氢气放出, 第二步则有 1.9%, 该反应理论上 有 5.6% 的可逆氢贮量。

这种材料对于可逆氢化物来说, 其热力学性能相当的出众。但问题是该材料在 150 °C 以下吸放氢的动力学性能极其缓慢。长期以来人们都认为该反应是不可逆的, 从而无法应用于氢的贮存^[5, 6]。1997 年, Bogdanovic 等^[7] 通过加入含钛的催化剂后使反应(1)和(2)的动力学大为改观, 从而激发了人们对配位氢化物的研究兴趣。研究发现, 通过加入钛系、锆系催化剂以及碳等添加剂可以显著改善配位氢化物的吸放氢动力学性能, 可以使配位氢化物的可逆贮氢量达 3.1%~ 4.2%^[8~11]。

本文作者采用机械合金化法在络合氢化物氢化铝钠(NaAlH_4) 中加入钛基催化剂, 改进了其热力学和动力学性能, 使其接近燃料电池的使用要求。

1 实验

采用市售氢化铝钠(95%), 为了避免和氧气以及水气接触而发生反应, 所有的操作都在氩气保护的手套箱中进行。制取试样方法是: 在 NaAlH_4 中添加 2% (摩尔分数) 的 Ti 化合物, 以 SPEX8000 球磨机高能球磨 4 h, 球料质量比为 10:1。

制备的试样用 PCT (Pressure-Composition-Temperature) 实验台测试其吸放氢性能。试样的结构和相分析采用 XD-2 型 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射(XRD) 测试。XRD 测试的扫描范围是 15° 到 90°, 扫描速率为 2(°)/min, 铜靶 $\text{K}\alpha$ 辐射。应用 HITACHI S4800 场发射扫描电子显微镜和能谱分析系统对粉末样品的形貌和成分分布进行分析。所用扫描电镜空间分辨率 3.5 nm, 加速电压 30 kV。应用英国 VG 公司的 MK II-X 射线光电子能谱仪对粉末样品中催化剂的价态进行分析。X 射线光源: $\text{Mg K}\alpha$ 1253.6 eV, 通过能: 50 eV。

2 结果与分析

2.1 物相与形貌分析

图 1 所示为 NaAlH_4 通过高能球磨加入 2% 钛化合物作为催化剂后放氢以及吸氢后的 X 射线衍射谱。图 1(a) 所示为该试样放氢后的 X 射线衍射谱。可以看出, NaAlH_4 完全分解为 Na_3AlH_6 和

Al, 并有 NaH 生成, 但不是主相, 量相对较少, 同时发现了少量的 TiAl_3 , 说明在本实验所设条件下氢化铝钠分解反应(1)完全发生而反应(2)部分进行; 图 1(b) 所示为该试样吸氢后的 X 射线衍射谱, 发现除了少量残余的 Al 和 TiAl_3 , NaH 和 Na_3AlH_6 基本完全消失, 转化为 NaAlH_4 , 这就证明了反应的可逆性。

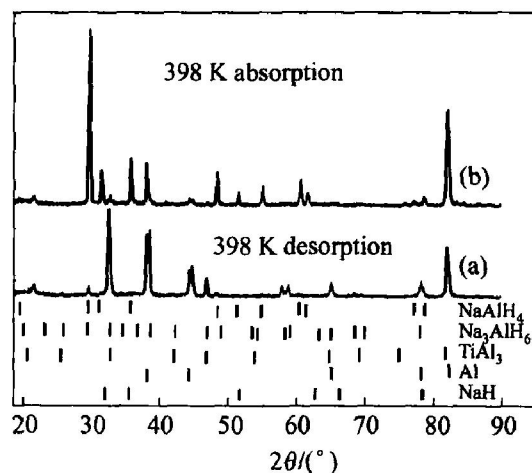


图 1 NaAlH_4 + 2% Ti 化合物机械球磨放氢后和吸氢后的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of 2% Ti compound + NaAlH_4 mixture after ball-milling
(a) —Dehydriding; (b) —Rehydriding

图 2 所示为氢化铝钠原料和通过高能球磨法加入 2% 钛化合物催化后氢化铝钠的微观形貌。图 2(a) 所示为低倍时氢化铝钠原料的形貌。颗粒较均匀, 大小在几十个微米以上, 经过机械合金化法加入钛化合物催化剂后, 试样变成均匀细小的微米级颗粒。选取大小适中的颗粒进行进一步的观察, 如图 2(b) 所示该颗粒在高倍下的微观形貌。可见表面很粗糙, 布满了更细小的纳米级微球, 较为整齐的排列在微粒表面。这种微观结构比表面积大, 有利于扩大材料与氢气的接触面积, 从而提高了吸放氢反应的动力学。能谱分析表明, 催化剂钛分布也比较均匀, 这说明通过高能球磨法将钛基催化剂均匀地分散到了材料中。

2.2 吸放氢性能测试

图 3 所示为 150 °C 下通过高能球磨加入 2% 钛化合物催化后的氢化铝钠试样吸放氢动力学曲线。所有曲线为同一试样不同循环次数下的吸放氢动力学性能, 由于放氢动力学在反应(2)中动力学极差,

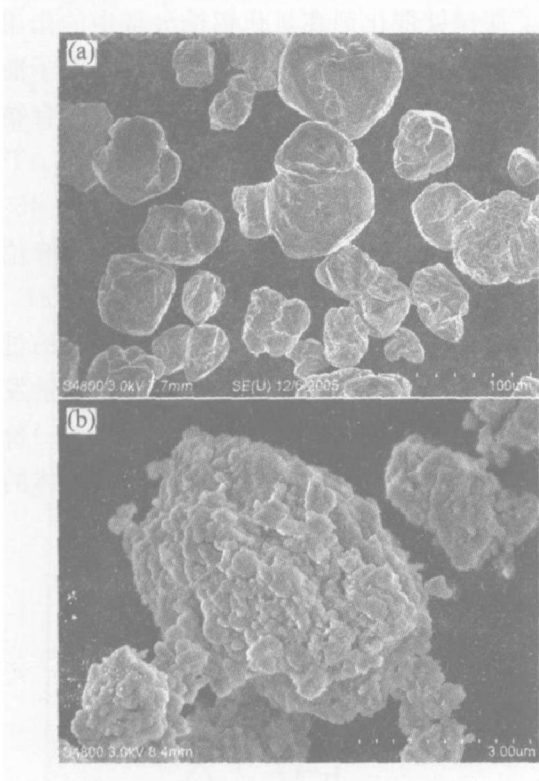


图 2 NaAlH₄ 原料和
2% 钛化合物球磨后的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of NaAlH₄ (a) and
2% Ti compound after ball-milling (b)

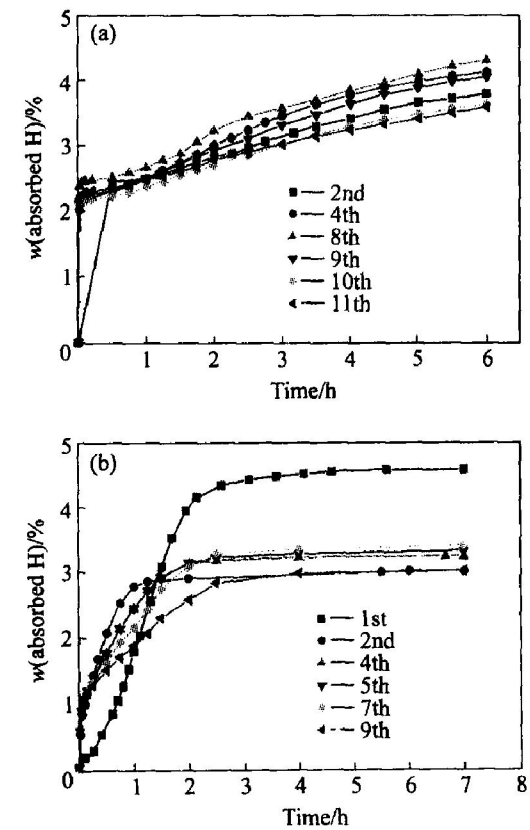
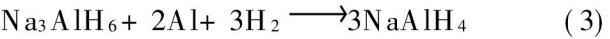


图 3 NaAlH₄+ 2% 钛化合物机械球磨后
150 °C下吸放氢动力学曲线

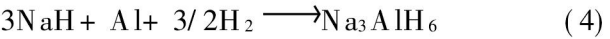
Fig. 3 Rehydriding (a) and dehydriding (b)
kinetic curves of 2% Ti compound+ NaAlH₄
after ball-milling at 150 °C

因此开始下一次吸放氢循环以前抽真空以确保上一循环所吸的氢完全放出。吸氢条件为 150 °C、8 MPa, 放氢条件为 150 °C、0.1 MPa。从图 3(a) 可以看出, 在刚开始的十几分钟内, 该材料吸氢非常迅速, 吸氢量达到 2% 以上, 但是接着出现一个近似平台的阶段, 然后又开始缓慢吸氢, 最大吸氢量大于 4%。通过该图所示曲线可以看出, 通过机械合金化掺杂的氢化铝钠吸氢动力学良好。在图 3 (b) 所示的放氢动力学曲线中, 在 2 h 内基本上放氢完毕, 这说明该材料在 150 °C、0.1 MPa 下的放氢动力学有了很大提高。第一次放氢的放氢量为 4.59%, 与理论值 5.6% 的放氢量尚有差距, 这是因为氢化铝钠本身含有杂质, 而且催化剂在样品中占去了一部分比例。从第二次开始, 放氢量基本上达到 3% 以上, 最大放氢量为 3.39%, 放氢动力学随着循环次数的增加略有衰减。这可能与催化剂活性的降低有关, 需要作进一步的研究。

图 3(a) 所示的吸氢动力学曲线中, 开始阶段吸氢特别迅速, 主要发生的反应为



接着出现极缓慢的增长阶段, 此时发生的反应为



反应(4)的动力学很差, 但经过一段时间后, 由于生成了 Na₃AlH₆, 反应(3)和(4)同时进行, 故吸氢速度又加快。图 3(b) 所示的放氢曲线主要是发生反应(1)的结果, 而经过开始的 2 h 后放氢趋于缓慢则是由于反应(2)动力学极差的缘故。实验证明, 在足够长的时间后, 试样的放氢量几乎与吸氢量相当。这就是说该催化剂对反应(1)动力学改进明显, 而对反应(2)动力学改进不明显。这与 Zidan 等^[12]的有关报道一致

图 4 所示为该试样在 150 °C 下的吸放氢循环性能。以球磨完的试样直接放氢为第一次放氢。总体来看, 吸氢量稳定在 4% 左右, 而放氢量则稳定在 3%, 这一差别的主要原因与吸放氢的条件有关。吸氢条件是高压达 8 MPa, 使反应(3)向右进行, 对提高吸氢量有利; 放氢条件是对一个大气压放氢, 不利于反应(1)和(2)正向进行。实验证明, 该试样在真空下放氢速度更快, 放氢量与吸氢量基本吻合。

图 5 所示为 NaAlH₄+ 2% 钛化合物球磨后的试样在不同温度下吸氢速率的对比。可以看出, 该试样在较低的温度下吸氢速率较小, 在 373 K 以下的吸氢动力学性能很差。随着吸氢温度的提高, 吸

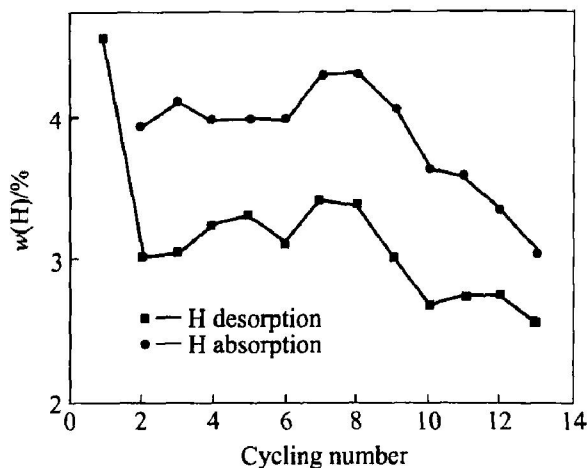


图 4 NaAlH₄ + 2% 钛化合物机械球磨后
150 °C 下的吸放氢循环性能

Fig. 4 Cyclic capacities of 2% Ti compound +
NaAlH₄ mixture after ball-milling at 150 °C

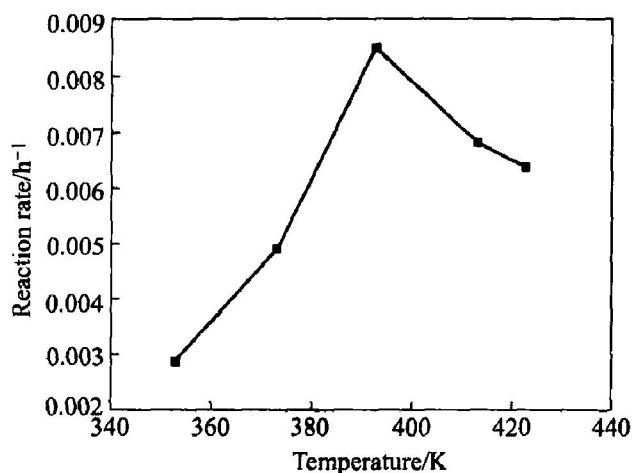


图 5 NaAlH₄ + 2% 钛化合物机械球磨后
不同温度的吸氢速率

Fig. 5 Rehydriding rate of NaAlH₄ + 2% Ti
compound at different temperatures

氢速率迅速提高, 在 393 K 时达到最大, 但在更高温度下试样的吸氢速率又开始下降。这一规律可以通过氢化铝钠的吸氢反应速率方程得到解释。氢化铝钠的吸氢反应速率方程可表示为

$$v = k[(p - p_e)/C]^a$$

式中 速率常数 $k = A \exp(-E/RT)$, 和平衡压 p_e 及温度有关^[13]。随着吸氢温度的升高, 开始阶段 k 的增加处于主导地位, 因此吸氢速率 v 增加; 超过 393 K 时 p_e 的增大处于主导地位, 导致 v 开始减小。这说明, 吸氢温度不宜过高和过低, 最佳的吸氢温度应在 393 K。

2.3 催化机理探讨

为了探讨钛催化剂在氢化铝钠分解中的作用机理, 对催化球磨后的试样进行了 X 射线光电子能谱分析(XPS)。图 6 所示为 NaAlH₄ + 2% 钛化合物球磨后的试样进行 XPS 分析钛元素价态结果。Ti⁴⁺ 的 2p_{3/2} 峰应出现在 458.8 eV, 而在图中位于 453.9 eV 的峰为零价态的钛 2p_{3/2}, 另一个 2p_{3/2} 的峰位于 456.8 eV, 因此钛元素的另一种价态为 (4-x)。因此, 高能球磨法在氢化铝钠中加入钛化合物的过程中, 氧化态的四价钛离子与强还原剂氢化铝钠发生了氧化还原反应, 生成的零价钛离子和 (4-x) 价钛离子在吸放氢循环过程中起催化作用。但具体的反应机理还不明确。

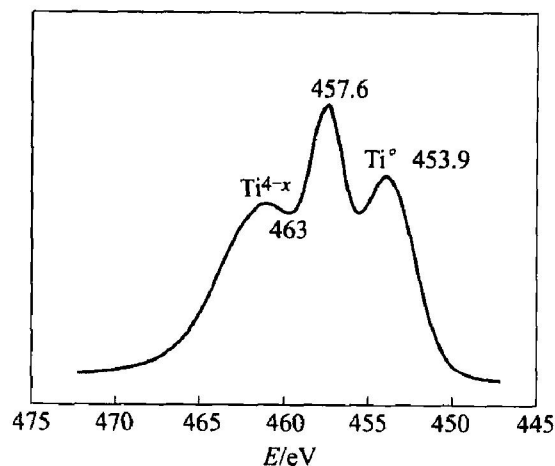


图 6 NaAlH₄ + 2% Ti(OBu)₄ 试样钛元素的
X 射线光电子谱

Fig. 6 XPS pattern of Ti in
NaAlH₄ + 2% Ti compound

3 结论

1) NaAlH₄ 通过机械合金化法加入 2% 钛化合物为催化剂, 大大改进了其热力学性能及吸放氢动力学性能。

2) 机械合金化法掺杂催化改性后的 NaAlH₄, 可逆吸氢量可达 4%, 放氢量大于 3%。

3) 钛催化剂对反应(1) 动力学改进显著, 而对反应(2) 动力学改进帮助不大。

REFERENCES

- [1] Koppel T. Powering the Future[M]. Canada: Wiley, Etobicoke, 1999.
- [2] Schlapbach L. Topics in Applied Physics (Vol 76) [M]. Springer-Verlag, 1992. 197.
- [3] Sandrock G, Thomas G. Hydride Databases [EB/

- OL]. <http://hydropark.ca.sandia.gov>.
- [4] Yurum Y. Hydrogen Energy Systems: Production and Utilization of Hydrogen and Future Aspects[M]. Kluwer Academic Press, 1994. 253.
- [5] Jensen C M, Gross K J. Development of catalytically enhanced sodium aluminum hydride as hydrogen storage material[J]. Appl Phys A, 2001, 72: 213.
- [6] Meisner G P, Tibbetts G G, Pinkerton F E, et al. Enhancing low pressure hydrogen storage in sodium alanates[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 337: 254 - 263.
- [7] 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: 1 - 9.
- [8] 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.
- [9] Bogdanovic B, Brand R A, Marjanovic A, et al. Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 302: 36 - 58.
- [10] Zaluska A, Zaluski L, Strom-Olsen J O. Sodium alanates for reversible hydrogen storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 298, 125 - 134.
- [11] LUO Weifang, Kal J Gross. A Kinetics model of hydrogen absorption and desorption in Ti-doped NaAlH₄ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 385: 224 - 231.
- [12] Zidan R A, Takara S, Hee A G, et al. Hydrogen cycling behavior of zirconium and titanium-zirconium-doped sodium aluminum hydride[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 285: 119 - 122.
- [13] SUN Dailin, Srinivasan S S, CHEN Guorong, et al. Rehydrogenation and cycling studies of dehydrogenated NaAlH₄[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 373: 265 - 269.

(编辑 陈爱华)