

孔道 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 对 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系储氢性能的影响

马 俊¹, 李 洁¹, 唐仁英², 李文章¹, 陈启元¹

- (1. 中南大学 化学化工学院 有色金属资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083;
2. 湖南稀土金属材料研究院, 长沙 410014)

摘 要: 以机械球磨法制备具有可逆吸放氢性能的 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 储氢材料体系。利用相同制备方法进一步研究两种不同孔道材料(大孔 Al_2O_3 与介孔 SiO_2)对 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系储氢性能的影响, 测试样品的循环吸放氢性能, 并对样品吸放氢前后的结构进行表征。结果表明: 大孔 Al_2O_3 材料的添加并不能明显改善 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系的放氢速率和放氢量, 而介孔 SiO_2 的加入使 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系在 150 °C 条件下 5 h 内的首次放氢量(质量分数)达到 4.61%, 高于 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系的 4.27%, 增加了约 8.0%。此外, 添加介孔 SiO_2 的 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系放氢速率也有所提高。

关键词: NaAlH_4 ; Tm_2O_3 ; 大孔 Al_2O_3 ; 介孔 SiO_2

中图分类号: TG 139; TK 91

文献标志码: A

Effects of porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ on hydrogen storage capacities of $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ system

MA Jun¹, LI Jie¹, TANG Ren-ying², LI Wen-zhang¹, CHEN Qi-yuan¹

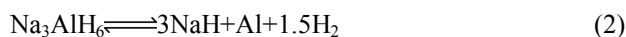
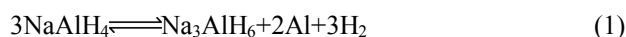
- (1. Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education,
Central South University, Changsha 410083, China;
2. Hunan Rare Earth Metal & Material Institute, Changsha 410014, China)

Abstract: $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ hydrogen storage system with reversible capacity was prepared by the ball milling method. The mixtures of two different porous materials (macroporous Al_2O_3 and mesoporous SiO_2) and $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ were prepared using the same method, and the influence of the two porous materials on $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ was investigated. The hydrogen storage capacity and the structure of the samples before and after hydrogen desorption were characterized. The results show that the addition of macroporous Al_2O_3 can not improve the hydrogen release rate and capacity, but with the addition of mesoporous SiO_2 , $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system has the maximum hydrogen release amount of 4.61% (mass fraction), about 8.0% higher than that of $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$. Furthermore, the hydrogen desorption rate of $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ with mesoporous SiO_2 is also improved.

Key words: NaAlH_4 ; Tm_2O_3 ; macroporous Al_2O_3 ; mesoporous SiO_2

氢能推广应用的关键在于氢的储存, 开发一种性能优越的储氢材料是氢能研究的重要方向。目前针对储氢材料的研究主要集中于碳质储氢材料^[1-2]、合金^[3-4]、金属氢化物^[5-7]。以 NaAlH_4 为代表的 MAIH_4 型金属配位氢化物, 因其质量储氢密度较高的优点,

一直是储氢材料的研究热点。 NaAlH_4 具有以下两步放氢反应过程^[8]:



基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20833009-3)

收稿日期: 2011-01-21; **修订日期:** 2012-03-08

通信作者: 李 洁, 教授, 博士; 电话: 0731-88877364; E-mail: lijie@csu.edu.cn

式(1)和(2)中所放出 H_2 的量分别为 3.75% 和 1.85% (质量分数)。

在没有对材料进行改性或添加催化剂的情况下, 以上两个反应分别发生在 210 和 250 $^{\circ}C$, 先后放出氢气的质量分数为 3.75% 和 1.85%, 放氢总量为 5.6%。自 1997 年, BOGDANOVIĆ 和 SCHWICKARDI^[8]发现掺杂 Ti 基催化剂后 $NaAlH_4$ 具有可逆吸放氢性能以来, 如何对 $NaAlH_4$ 进行改性, 使其能够在温和的条件下可逆地吸放氢, 立即成为储氢材料的研究热点, 很多学者对此进行大量研究^[9-12]。

为了使 $NaAlH_4$ 能够在较低的温度下更快地放出氢气, 并且在一定条件下使可逆吸氢反应能够发生, 加入合适的添加剂是主要手段之一。目前研究主要集中在 Ti 基催化剂, 如 TiF_3 ^[13]、钛粉和 TiO_2 等^[12, 14-15], 还有 Zr 基、Hf 基^[16]催化剂以及镧系氯化物, 如 $LaCl_3$ 、 $SmCl_3$ 和 $ErCl_3$ 等^[17]。添加镧系氯化物能够有效地改善体系的热力学性能和放氢速率, 研究发现, 添加 $SmCl_3$ 后 $NaAlH_4$ 能够在 120 $^{\circ}C$ 条件下 2 h 内放出 3.25% 的氢气^[18]。然而, 镧系氯化物在放氢反应过程中会和 $NaAlH_4$ 反应生成副产物 $NaCl$ 以致减小材料的总放氢量。同时, 有报道镧系氧化物, 如 La_2O_3 、 CeO_2 、 Sm_2O_3 和 Gd_2O_3 同样能够提高 $NaAlH_4$ 的放氢速率, 使 $NaAlH_4$ 能够在 150 $^{\circ}C$ 条件下可逆吸放氢, 并且这些镧系氧化物在吸放氢过程中保持稳定, 不会和 $NaAlH_4$ 发生反应生成其它物质^[19]。对于其它镧系氧化物, 如 Tm_2O_3 、 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 是否能够改善 $NaAlH_4$ 的吸放氢性能, 尚未见报道。有学者研究发现, Tm_2O_3 是一种具有催化活性的半导体材料^[20-21], 但其是否能降低 $NaAlH_4$ 的放氢温度, 提高放氢速率, 还未见有相关研究工作开展。

除了考虑加入添加剂对储氢材料进行改性外, 有学者研究发现通过加入孔道材料, 制备孔道材料与储氢材料的混合物也能改善储氢材料的吸放氢性能。主要原理是当储氢材料被限制在孔道材料中时, 储氢材料的尺度会减小甚至纳米化, 而纳米化可降低材料的形核激活能并缩短吸放氢过程的传质距离, 从而改善吸放氢过程的动力学和循环性能。YU 等^[22]通过球磨法, 制备了不同比例碳纳米管与 $LiBH_4$ 的混合物, 使储氢材料分散更加均匀, 降低了样品放氢温度, 同时放氢量增加。ZHENG 等^[23]发现通过加入介孔氧化硅, 可以将储氢材料限制在较小范围内, 从而通过减小传质距离, 提高了放氢速率, 降低了放氢温度。制备孔道材料和金属氢化物的混合物目前主要有 3 种方法: 熔融浸入法^[24-25]、溶液浸渍法^[23]和球磨法^[22]。熔融浸入法需要高温环境, 使金属氢化物熔融后通过毛细管

作用进入孔道材料中, 同时需要高压以防止氢化物高温分解。而溶液浸渍法需要提前制备干燥的有机溶剂, 过程复杂, 操作困难。球磨法的优点在于操作简单, 省时, 利于工业化。本文作者采用机械球磨为制备方法, 在制备 $NaAlH_4$ - Tm_2O_3 储氢材料体系的基础上, 进一步研究孔道材料 SiO_2/Al_2O_3 对 $NaAlH_4$ - Tm_2O_3 体系储氢性能的影响。研究表明, $NaAlH_4$ - Tm_2O_3 体系吸放氢可逆, 介孔 SiO_2 的加入改善 $NaAlH_4$ - Tm_2O_3 体系的吸放氢性能。

1 实验

1.1 实验试剂

介孔 SiO_2 的制备根据文献^[26]完成的。先将 2 g P123 溶解于 15 g 去离子水, 然后缓慢加入 60 g 浓度为 2 mol/L 的盐酸溶液并搅拌, 溶液于 40 $^{\circ}C$ 恒温搅拌 1 h。之后, 缓慢滴加 4.25 g 正硅酸乙酯(TEOS), 并于 40 $^{\circ}C$ 条件下搅拌 20 h, 然后将溶液置于水热反应釜 100 $^{\circ}C$ 条件下晶化 24 h。得到的产物经过滤、洗涤和干燥后, 空气气氛中 550 $^{\circ}C$ 煅烧 4 h, 即得白色粉末状的介孔 SiO_2 材料。水热法制备的介孔 SiO_2 表面会含有硅羟基, 该硅羟基易与 $NaAlH_4$ 发生反应降低材料的储氢量, 根据文献去除了介孔 SiO_2 表面含有的硅羟基($Si-OH$)^[27]。

另外, 大孔 Al_2O_3 (平均孔径 200 nm, 厚度 60 μm , Whatman 公司), $NaAlH_4$ (纯度为 93%, Sigma-Aldrich 公司) 和 Tm_2O_3 (纯度 > 99%, 湖南稀土金属材料研究院生产) 为直接购买。所有操作在高纯氮气气氛的真空手套箱内完成。制样时, 以 $NaAlH_4$ 粉末、 Tm_2O_3 粉末、孔道 Al_2O_3 /或 SiO_2 按一定配比配制后, 在高纯 N_2 保护下进行球磨制备。球磨均在南京大学仪器厂生产的 QM-1SP2 行星式球磨机上进行, 球磨罐为 50 mL 的不锈钢真空密封钢罐, 磨球材质为不锈钢。磨球与粉末的质量比为 25:1, 球磨运作为单向间断运转, 为防止球磨时罐内温度升高, 每球磨 30 min 间歇 6 min, 主轴转速为 300 r/min。

1.2 样品的放氢性能测试和结构性质表征

样品的吸放氢测试在湖南稀土研究院研制的 PCT 装置上进行。为了便于比较, 在计算样品的放氢量时扣除了添加剂的质量。放氢温度为 150 $^{\circ}C$, 吸氢过程在 150 $^{\circ}C$ 、9 MPa 氢压条件下进行。XRD 检测采用日本理学公司 Rigaku-TTRIII 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, K_{α} 线($\lambda=0.154\ 056\ nm$), 石墨单色器, 管电压 40 kV,

管电流 250 mA, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。样品检测前在高纯 N_2 气氛的真空手套箱中用液体石蜡进行密封。采用 JEOL JSM6700F 型场发射扫描电子显微镜和 TECNAI G2 20ST 型透射电镜观察样品的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 材料吸放氢性能

图1所示为 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ (10%)、 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ (10%)- SiO_2 (10%)和 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ (10%)- Al_2O_3 (10%) (均为质量分数)体系在 150°C 条件下的放氢动力学曲线。加入 Tm_2O_3 能够使 NaAlH_4 材料在 150°C 条件下放氢, 5 h 内 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系的放氢量为 4.27%, 高于已报道的添加稀土氧化物 Sm_2O_3 改性 NaAlH_4 的最大放氢量 3.7%^[19]。放氢进行 1 h 时, 添加介孔 SiO_2 的 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系放氢量达到 4.12%, 表明此时 NaAlH_4 的第一步分解已反应完全并且已经开始第二步分解反应。而添加大孔 Al_2O_3 的 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系和未添加任何孔道材料的 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系 1 h 时放氢量分别为 3.71% 和 3.77%, 表明此时样品的第一步分解反应接近完全, 但第二步分解反应尚未发生。添加大孔 Al_2O_3 并没有使体系的放氢性能得到明显提高, 而添加介孔 SiO_2 的 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系, 放氢速率提高, 第一步分解反应提前完成。5 h 内, $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系放氢量为 4.61%, 高于 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的 4.25%。

样品在放氢后, 于 9 MPa 氢气压力 150°C 条件下吸氢 4 h, 之后对样品进行了 5 次循环的放氢测试, 结果如图2所示。对于 3 种不同体系, 第 1 次放氢和 2 至 5 次循环放氢之间的放氢量均有明显减小, 但是, 添加介孔 SiO_2 的体系总体放氢量仍然最大, 其 5 次循环放氢量分别为: 4.61%、1.87%、1.81%、1.77% 和 1.56%。对于添加大孔 Al_2O_3 和未添加孔道材料的体系, 第 2~5 次循环放氢量均小于 1.8%, 推测是由反应 1 (如式 1 所示) 的逆反应进行不完全所致。另外, 添加大孔 Al_2O_3 的体系第 2~5 次的放氢量均小于 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系的, 说明添加孔道材料并不一定有利于提高材料的放氢性能。

2.2 材料物相和微观形貌

为研究不同体系样品球磨后组成, 对 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 和 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系进行 X 射线衍射分析, 检测结果如图3所示。其

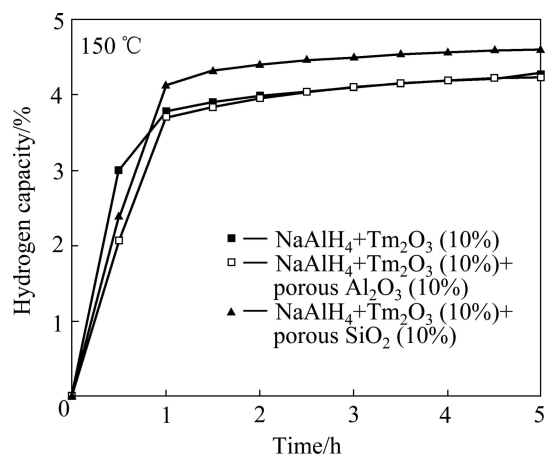


图1 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 和 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系 150°C 时的放氢曲线

Fig. 1 Desorption capacities of $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$, $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 150°C

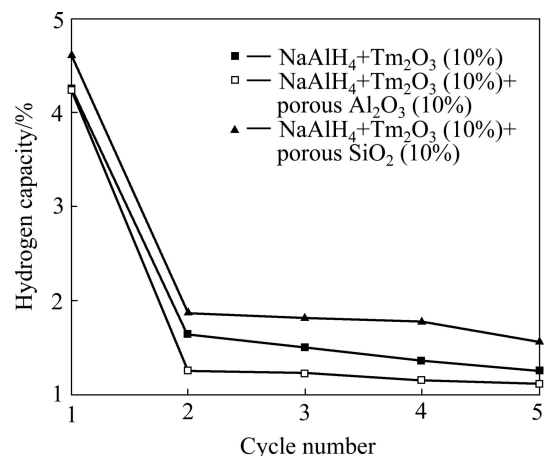


图2 3种体系样品5次循环放氢曲线

Fig. 2 Hydrogen desorption capacities of three systems in five cycles

中, $15^\circ\sim 25^\circ$ 的馒头峰为液体石蜡的衍射峰。由于介孔 SiO_2 与大孔 Al_2O_3 为非晶态, 因此, 图谱中没有相应的衍射峰。 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 和 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系经 1 h 球磨后, 图谱中的衍射峰均与 NaAlH_4 和 Tm_2O_3 相对应, 没有测到 NaAlH_4 分解的中间产物如 Na_3AlH_6 和 Al 等的衍射峰, 说明 3 种体系中的 NaAlH_4 与添加剂 Tm_2O_3 在球磨过程中均保持稳定, 未发生分解。同时可以看出, 添加大孔 Al_2O_3 的体系相对于添加介孔 SiO_2 和仅添加 Tm_2O_3 的体系, 衍射峰强度减弱, 说明添加大孔 Al_2O_3 在一定程度上增加球磨过程中对晶粒的破坏, 使晶粒完整性减小, 而添加介孔 SiO_2 材料, 在球磨过程中对样品晶粒完整性的影响较小。同时, $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系样品

衍射峰的强度弱于 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系样品的衍射峰,也可能是由于大孔 Al_2O_3 的孔道比介孔 SiO_2 的大,因此,更多的 NaAlH_4 和 Tm_2O_3 进入了大孔 Al_2O_3 孔道中,有学者认为被限制在孔道内的 NaAlH_4 是不定形态而 X 射线无法测出^[23],因此, $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系样品衍射峰的强度比 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系弱。另一方面,由于 Al_2O_3 孔径较大(约 200 nm),即便更多 NaAlH_4 进到了 Al_2O_3 孔内,相对于介孔 SiO_2 ,也不能够更好地将 NaAlH_4 限制在一个较小的范围内从而减小材料间的传质距离,提高材料的吸放氢速度,因此,添加大孔 Al_2O_3 并没有提高材料的放氢性能。

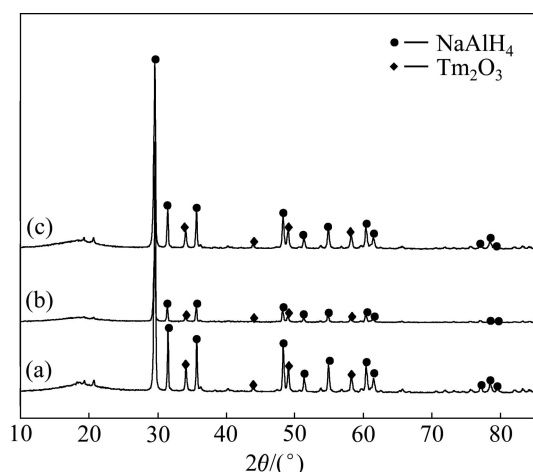


图3 球磨 1 h 后样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of samples milled for 1 h: (a) $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3(10\%)$; (b) $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3(10\%)\text{-macroporous Al}_2\text{O}_3(10\%)$; (c) $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3(10\%)\text{-mesoporous SiO}_2(10\%)$

图 4(a)所示为 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系球磨 1 h 后的微观形貌。图中样品呈不规则团状分布,有团聚产生,团聚会使材料的表面积减小,阻碍放出的氢气从材料内部向表面扩散,从而降低材料的放氢速率和循环放氢量。图 4(b)所示为球磨前实验所采用的 Al_2O_3 孔道材料的微观形貌,可看出球磨前材料孔道分布均匀,孔径约 200 nm。图 4(c)所示为 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系经 1 h 球磨后的微观形貌,可看出球磨后 Al_2O_3 孔道材料的完整性和均匀性都受到较大程度破坏, NaAlH_4 呈片状和块状分布,和图 4(a)相比材料分布更加不均匀,残余的孔道表面被 NaAlH_4 覆盖,与图 4(b)相比,孔道口都已被覆盖和填满,无图 4(b)中观察到的空孔道,说明部分 NaAlH_4 进到了孔道中。总体上看, NaAlH_4 和 Tm_2O_3 分散在完整和被破坏的 Al_2O_3 孔道材料的表面和内部,且有团聚现象,团聚会导致样品的循环放氢性能减弱。图 4(d)所示为

$\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系经 1 h 球磨后的形貌,可观察到样品表面总体相对更加均匀和光滑。对于添加大孔 Al_2O_3 体系,为了确定 Tm_2O_3 和 NaAlH_4 在孔道材料中的分布,对样品进行元素面扫描分析,图 4(e)~(h)分别为 Tm、O、Na 和 Al 的元素面扫描分析,可观察到 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系中 Tm_2O_3 和 NaAlH_4 的分散局部不均匀。

因制备得到的 SiO_2 为介孔材料,孔径较小,为进一步研究 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系球磨后的微观形貌,对其进行 HRTEM 检测,结果列于图 5。图 5(a)所示为制备得到的介孔氧化硅材料,其中插图为孔道材料的横截面,可看出 SiO_2 孔道分布均匀有序,呈近似六方形结构,孔径约 10 nm。图 5(b)所示为 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系经 1 h 球磨后的形貌,图中仍可看到完整的孔道,没有条纹状的模糊部分是受损的孔道(如图 5(b)中黑色箭头所示)。ZHENG 等^[23]认为制备介孔 SiO_2 约束的 NaAlH_4 时,介孔 SiO_2 中部分区域颜色变深,表示该区域孔道内负载了 NaAlH_4 。本文作者观察到了一些颜色较深的区域(如图 5(b)中白色箭头所示),推测这些区域中部分 NaAlH_4 进到了孔道中,但具体含量未知。为了确定 Tm_2O_3 和 NaAlH_4 在 SiO_2 中的分布,对样品进行元素面扫描分析,图 5(c)~(f)所示分别对应元素 Tm、O、Na 和 Al,可观察到 Tm、O、Na 和 Al 元素在 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系中的分布比 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的更加均匀,说明 Tm_2O_3 和 NaAlH_4 的分散总体更均匀。 NaAlH_4 均匀地分散在介孔 SiO_2 的表面和内部,没有观察到团聚现象,这也使得 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系的循环放氢性能优于 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的,后者皆有较大团聚产生。另外,大孔 Al_2O_3 和介孔 SiO_2 相比,虽然二者皆有孔道,但由于 Al_2O_3 孔径较大(约 200 nm),即便更多 NaAlH_4 进到了孔内,相对于介孔 SiO_2 ,也不能够更好地将 NaAlH_4 限制在一个较小的范围内从而减小材料间的传质距离,因此,添加介孔 SiO_2 的体系表现出更好的循环放氢性能。同时,由于加入大孔 Al_2O_3 未能使 NaAlH_4 分散更加均匀,且产生了团聚,增大了材料的传质距离,因此,第 2~5 次的循环放氢性能 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 甚至还弱于 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系。

为研究样品放氢后的物相组成和循环放氢量减小的原因,对 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系放氢后的样品和再次吸氢后的样品进行了 XRD 检测,其结果如图 6 所示。图谱 6(a)中样品的衍射峰属于 NaH 、Al 和 Tm_2O_3 ,没有检测到其他物质如 NaAlH_4 或中间产物 Na_3AlH_6 的衍射峰,说明反应式(1)和(2)中的分解反应

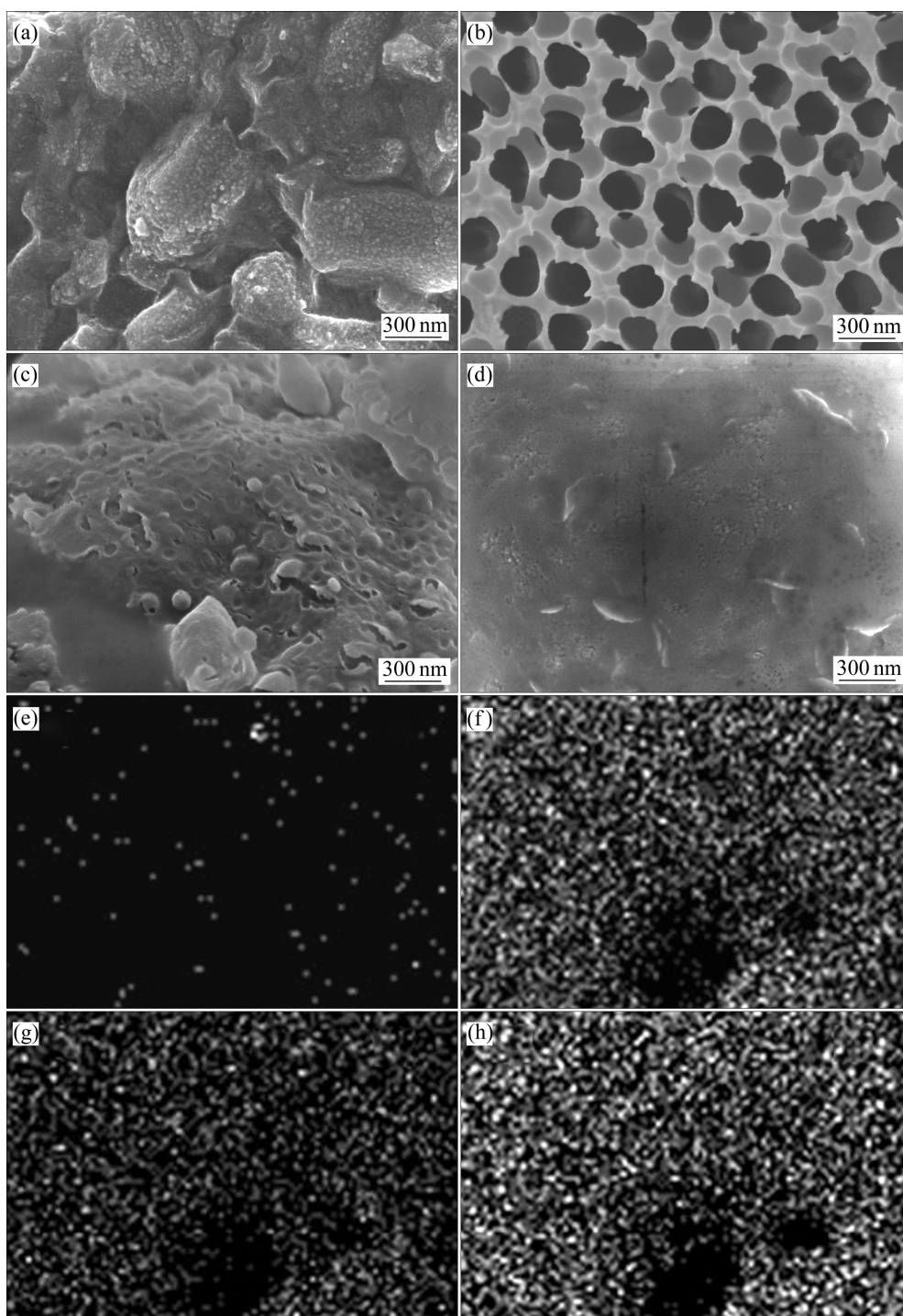


图 4 样品的微观形貌及相应的元素面扫描分布

Fig. 4 Microphotologies of samples ((a)–(d)) and corresponding element plane scanning distribution ((e)–(h)): (a) $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$, milled for 1 h; (b) Macroporous Al_2O_3 , without milling; (c) $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; (d) $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; (e) Tm; (f) O; (g) Na; (h) Al

完全进行。再次吸氢的样品 XRD 谱如图 6(b)所示, 图中衍射峰属于 NaAlH_4 、 Na_3AlH_6 、Al 和 Tm_2O_3 , 没有观察到 NaH 的衍射峰, 说明反应第二步的逆反应完全进行, 而 Na_3AlH_6 和 Al 衍射峰的出现说明了第一步分

解反应的逆反应没有完全进行, 这也导致了首次放氢和后续次数放氢之间放氢量的较大差异。需要注意的是, 2θ 角 30° 附近 NaAlH_4 的衍射峰与此区域 NaH 和 Tm_2O_3 的衍射峰较难区分, $\text{NaAlH}_4(112)$ 和 (004) 晶面对

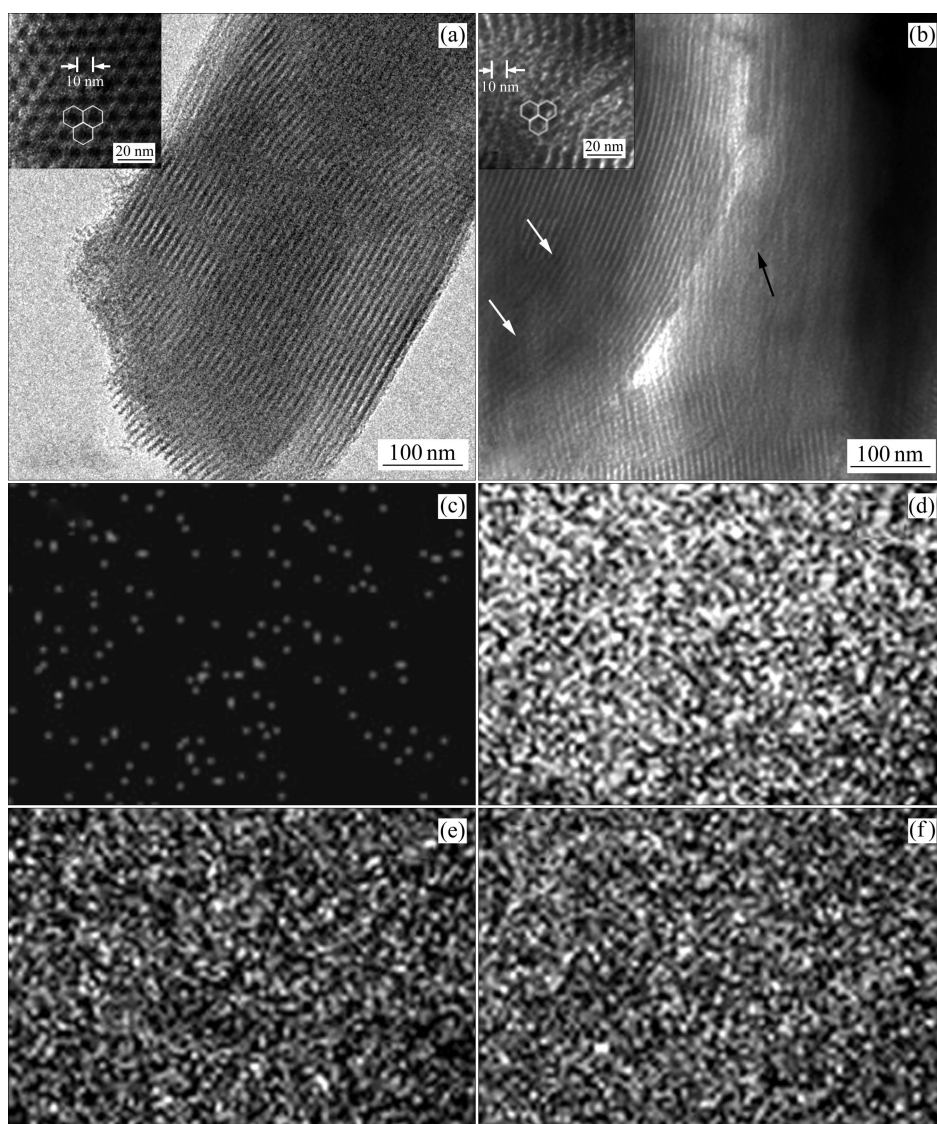


图 5 样品的 HRTEM 像

Fig. 5 HRTEM images of samples ((a)–(b)) and corresponding element plane scanning distribution ((c)–(f)): (a) Mesoporous SiO_2 before milling; (b) $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ milled for 1 h; (c) Tm; (d) O; (e) Na; (f) Al

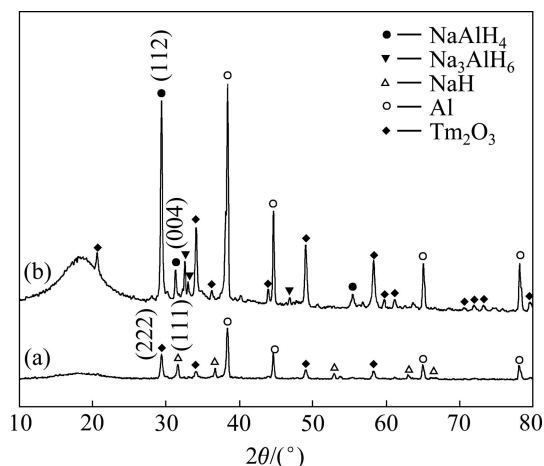


图 6 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系放氢后样品的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: (a) After desorption; (b) After hydrogen reabsorption

应的衍射峰 2θ 角的位置分别为 29.659° 和 31.514° ，而 $\text{Tm}_2\text{O}_3(222)$ 晶面衍射峰 2θ 角的位置为 29.474° ， $\text{NaH}(111)$ 晶面衍射峰 2θ 角的位置为 31.589° 。如何使第一步分解反应的逆过程进行更加完全，减小首次放氢与后续放氢之间放氢量的差异，还需要进一步研究。

2.3 添加 Tm_2O_3 的可逆储氢反应机理

关于改性后 NaAlH_4 的可逆储氢反应机理，目前人们的探讨主要以 Ti 基催化剂为背景，其中较有代表性的是 BRINK 等^[28]以及 WAN 和 JENSEN^[29]提出的取代机理和 THOMAS 等^[30]提出的氧化还原机理^[30]。JENSEN 推断掺杂量低于 2%(摩尔分数)时 Ti 是以 Ti^{4+} 的形式取代 Na 原子；而掺杂量高于 2%(摩尔分数)时 Ti 以 Ti^{2+} 的形式取代 Na，他的这一推断经过结合实验

结果和低价离子比高价离子半径大的事实得到了证实。而 THOMAS 等^[30]结合材料的微观形貌和能谱分析,认为真正起催化作用的是生成的中间体 TiAl_3 。

对于添加 Tm_2O_3 的 NaAlH_4 可逆储氢反应机理,结合 Tm 和 O 的元素面扫描分析和样品球磨后、放氢后和重新吸氢后的 XRD 谱(如图 3 和 6 所示), Tm_2O_3 的状态未发生变化,没有观察到其它 Tm 化合物的出现,但添加 Tm_2O_3 又能实现可逆吸放氢反应,因此,本文作者认为 Tm_2O_3 是以一种表面催化剂的形态来催化 NaAlH_4 的可逆吸放氢反应,而非 Ti 基催化剂那样以其它价态取代 Na 原子或生成中间体来起催化作用。 Tm_2O_3 颗粒的均匀分布,可以为 NaAlH_4 的放氢和吸氢提供更多的反应界面和扩散通道,从而提高 NaAlH_4 的放氢速度。关于添加稀土氧化物改善 NaAlH_4 的可逆吸放氢性能,详细的催化机理还需要更多的实验验证和分析支持。

3 结论

1) 稀土氧化物 Tm_2O_3 的添加使 NaAlH_4 吸放氢可逆, $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下5 h 内的首次放氢量为 4.27%,高于已报道的添加稀土氧化物 Sm_2O_3 改性 NaAlH_4 的最大放氢量 3.7%。

2) 添加大孔 Al_2O_3 不能明显改善 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系的放氢速率和放氢量,同时该体系在球磨过程中产生了团聚;而添加介孔 SiO_2 使 Tm_2O_3 和 NaAlH_4 在体系中分散更加均匀,无团聚产生,一定程度上减小传质距离,改善循环放氢量。5 h 内的首次放氢量达到 4.61%,高于 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3$ 体系的 4.27%和 $\text{NaAlH}_4\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的 4.25%,分别增加了约 8.0%和 8.5%。同时,体系的放氢速率也有所提高。

REFERENCES

- [1] SIMONYAN V V, JOHNSON J K. Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 330/332: 659–665.
- [2] CHEN Chien-hung, HUANG Chen-chia. Hydrogen adsorption in defective carbon nanotubes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 65(3): 305–310.
- [3] WILLIAMS M, LOTOTSKY M V, LINKOV V M, NECHAEV A N, SOLBERG J K, YARTYS V A. Nanostructured surface coatings for the improvement of AB_5 -type hydrogen storage intermetallics[J]. *International Journal of Energy Research*, 2009, 33(13): 1171–1179.
- [4] VERMEULEN P, THIEL E F M J, NOTTEN P H L. Ternary MgTiX -alloys: A promising route towards low-temperature, high-capacity, hydrogen-storage materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13(35): 9892–9898.
- [5] GRAETZ J, REILLY J J. Kinetically stabilized hydrogen storage materials[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(10): 835–839.
- [6] GROSS A F, VAJO J J, ATTA S, OLSON G L. Enhanced hydrogen storage kinetics of LiBH_4 in nanoporous carbon scaffolds[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(14): 5651–5657.
- [7] VALIENTE B L E, MAJER G, MÜLLER K. Proton NMR studies of the NaAlH_4 structure[J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2009, 200(1): 280–284.
- [8] BOGDANOVIĆ B, SCHWICKARDI M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 253/254: 1–9.
- [9] HERBERG J L, MAXWELL R S, MAJZOUB E H. ^{27}Al and ^1H MAS NMR and multiple quantum studies of Ti-doped NaAlH_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 417(1/2): 39–44.
- [10] KANG X D, WANG P, SONG X P, YAO X D, LU G Q, CHENG H M. Catalytic effect of Al_3Ti on the reversible dehydrogenation of NaAlH_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 424(1/2): 365–369.
- [11] 庄鹏辉, 刘晓鹏, 李志念, 王树茂, 蒋利军, 李华玲. TiZr 氢化物掺杂 NaAlH_4 的储氢性能[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(4): 671–675.
ZHUANG Peng-hui, LIU Xiao-peng, LI Zhi-nian, WANG Shu-mai, JIANG Li-jun, LI Hua-ling. Hydrogen storage properties of NaAlH_4 doped by Ti-Zr alloy hydride[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(4): 671–675.
- [12] 王同涛, 王树茂, 黄卓, 蒋利军, 刘晓鹏. 钛催化氢化铝钠的贮氢性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(8): 1429–1433.
WANG Tong-tao, WANG Shu-mao, HUANG Zhu, JIANG Li-jun, LIU Xiao-peng. Hydrogen storage properties of catalyzed sodium alanates[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(8): 1429–1433.
- [13] KANG Xiang-dong, WANG Ping, CHENG Hui-ming. Advantage of TiF_3 over TiCl_3 as a dopant precursor to improve the thermodynamic property of Na_3AlH_6 [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(5): 361–364.
- [14] SUTTISAWAT Y, RANGSUNVIGIT P, KITIYANAN B, KULPRATHIPANJA S. Effect of co-dopants on hydrogen desorption/absorption of HfCl_4 - and TiO_2 -doped NaAlH_4 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(21): 6195–6200.
- [15] 肖学章, 陈立新, 王新华, 李寿权, 陈长聘. 络合氢化物 Ti- NaAlH_4 的制备与储氢特性[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(12): 1511–1515.

- XIAO Xue-zhang, CHEN Li-xin, WANG Xin-hua, LI Shou-quan, CHEN Chang-pin. Preparation and hydrogen storage characteristics of Ti-NaAlH₄ complex hydride[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, 22(12): 1511–1515.
- [16] SUTTISAWAT Y, RANGSUNVIGIT P, KITIYANAN B, MUANGSIN N, KULPRATHIPANJA S. Catalytic effect of Zr and Hf on hydrogen desorption/absorption of NaAlH₄ and LiAlH₄[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(9): 1277–1285.
- [17] SUN T, ZHOU B, WANG H, ZHU M. Dehydrogenation properties of LaCl₃ catalyzed NaAlH₄ complex hydrides[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 467(1/2): 413–416.
- [18] SUN T, ZHOU B, WANG H, ZHU M. The effect of doping rare-earth chloride dopant on the dehydrogenation properties of NaAlH₄ and its catalytic mechanism[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(9): 2260–2267.
- [19] LEE G J, SHIM J H, CHO Y W, LEE K S. Reversible hydrogen storage in NaAlH₄ catalyzed with lanthanide oxides[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(12): 1911–1915.
- [20] MUÑOZ E L, DARRIBA G N, BIBILONI A G, ERRICO L A, RENTERÍA M. Ionic exchange of Hf donor impurities in the wide-gap semiconductor Tm₂O₃[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 495(2): 532–536.
- [21] SATO S, TAKAHASHI R, KOBUNE M, GOTOH H. Basic properties of rare earth oxides[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 356(1): 57–63.
- [22] YU X B, WU Z, CHEN Q R, LI L Z, WENG B C, HUANG T S. Improved hydrogen storage properties of LiBH₄ destabilized by carbon[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(3): 4106–4108.
- [23] ZHENG Shi-you, FANG Fang, ZHOU Guang-you, CHEN Guo-rong, QUYANG Liu-zhang, ZHU Ming, SUN Da-lin. Hydrogen storage properties of space-confined NaAlH₄ nanoparticles in ordered mesoporous silica[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(12): 3954–3958.
- [24] LI Y, ZHOU G, FANG F, YU X, ZHANG Q, OUYANG L, ZHU M, SUN D. De-/re-hydrogenation features of NaAlH₄ confined exclusively in nanopores[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(4): 1829–1838.
- [25] GAO J, ADELHELM P, VERKUIJLEN M H W, RONGEAT C, HERRICH M, RONGEAT C, BENTUM P J, GUTFLEISCH O, KENTGENS A, JONG K, JONGH P. Confinement of NaAlH₄ in nanoporous carbon: impact on H₂ release, reversibility, and thermodynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(10): 4675–4682.
- [26] SCHÜTH F. Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(10): 3184–3195.
- [27] HSUEH H, YANG C, ZINK J, HUANG M H. Formation of titanium nitride nanoparticles within mesoporous silica SBA-15[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(10): 4404–4409.
- [28] BRINKS H, JENSEN C, SRINIVASAN S, HAUBACK B. Synchrotron X-ray and neutron diffraction studies of NaAlH₄ containing Ti additives[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 376(1/2): 215–21.
- [29] WANG P, JENSEN C. Method for preparing Ti-doped NaAlH₄ using Ti powder: observation of an unusual reversible dehydrogenation behavior [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 379(1/2): 99–102.
- [30] THOMAS G J, GROSS K J, YANG N Y C, JENSEN C. Microstructural characterization of catalyzed NaAlH₄[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 330/332: 702–707.

(编辑 李艳红)