

## B 和 C 对 Li-N-H 络合氢化物储氢性能的影响

刘奕新, 杨书全, 张丹丹, 黎光旭, 韦文楼, 郭进

(广西大学 物理科学与工程技术学院, 教育部有色金属材料及其加工新技术重点实验室, 南宁 530004)

**摘要:** 利用机械合金化方法制备了 Li-N-H 络合氢化物, 并研究 B、C 作为催化剂对其储氢性能的影响。结果表明:  $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NH}$  为 Li-N-H 络合氢化物的主要储氢相, 随 B 的加入, 储氢相的非晶化程度提高。虽然 B、C 的添加均使储氢量下降, 但  $n(\text{B}):n(\text{C})=1:2$  的混合添加提高了有效储氢量, 同时也提高吸放氢动力学性能; B 的添加可有效降低可逆吸放氢温度, 适当增加球磨时间, 有利于提高可逆吸放氢量。

**关键词:** Li-N-H 络合氢化物; 储氢性能; 机械合金化

中图分类号: TK91

文献标识码: A

## Effects of B and C on Hydrogen Storage Properties of Li-N-H Complex Hydrides

LIU Yi-Xin, YANG Shu-Quan, ZHANG Dan-Dan, LI Guang-Xu, WEI Wen-Lou, GUO Jin

(College of Physical Science and Technology, Key Laboratory of National Education Ministry for Nonferrous Metals and Materials Processing Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Li-N-H complex hydrides were prepared by mechanical alloying and the effects of B and C as catalyst on hydrogen storage properties were investigated. The results show that  $\text{LiNH}_2$  and  $\text{Li}_2\text{NH}$  are the main phases in Li-N-H complex hydrides and the amorphous degree of the main phases increase with B element added. Although the hydrogen storage capacity decrease with B and C element added, the effective hydrogen storage capacity increase and the kinetic properties of hydrogen absorption/desorption can be improved when the adding  $n(\text{B}):n(\text{C})=1:2$ . The hydrogen absorption/desorption temperature can be decreased effectively with adding B. The reversible hydrogen absorption/desorption capacity can also be improved with milling time prolonging.

**Key words:** Li-N-H complex hydride; hydrogen storage property; mechanical alloying

储氢材料当前的研究热点是开发储氢量高且动力学性能优良的材料, 固态储氢是最有应用前景的储氢方式之一。近年来, 轻质金属-氮化物等络合物储氢材料已引起人们的普遍关注。2002 年, Chen 等<sup>[1]</sup>首先报道了  $\text{Li}_2\text{NH}/\text{LiNH}_2$  体系具有很高的储氢容量且能可逆储氢。

通过添加催化剂改善储氢性能是目前的一个研究热点<sup>[2-7]</sup>。Yao 等<sup>[2]</sup>研究发现添加 Mn、V 及其氧化物能促使  $\text{LiNH}_2$  释放出  $\text{NH}_3$ 。Isobe 等<sup>[3]</sup>研究发现 Ti 纳米微粒、 $\text{TiCl}_3$  对提高 Li-N-H 系材料的反应动力学性能起到催化作用。本工作以 LiH 和  $\text{NH}_3$  为原料, B、C 为添加剂, 通过机械球磨法制备 Li-N-H 络合氢化物, 研究不同添加剂对 Li-N-H 络合氢化物储氢性能

的影响。

## 1 实验方法

将 LiH (纯度 98%)、B (纯度 99.999%)、C (粒度  $60 \sim 70 \mu\text{m}$ , 纯度  $\geq 99.9\%$ ) 按设计配比混合, 充分混合的原料装入 Ni-Cr 不锈钢球磨罐并充  $\text{NH}_3$  (纯度 99.999%,  $6 \times 10^5 \text{Pa}$ ), 利用 QM-BP 型行星式球磨机进行球磨, 球料比为 40:1, 球磨机转速 400r/min, 磨球为  $\phi 2\text{mm}$ 、 $\phi 4\text{mm}$  和  $\phi 8\text{mm}$  的 Ni-Cr 不锈钢球。在球磨过程中每 2~3h 对球磨罐进行充气以使试样充分反应。为防止试样氧化, 取样过程在充氩气的手套箱中进行。

收稿日期: 2008-10-06, 收到修改稿日期: 2008-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(50861003); 广西自然科学基金(桂科自 0728028); 广西大学科研重点(2004ZD04); 广西教育厅科研项目(桂教科研[2006]26-8)

作者简介: 刘奕新(1962-), 男, 副教授。通讯联系人: 郭进, 教授。E-mail: guojin@gxu.edu.cn

采用 X 射线粉末衍射方法 (XRD) 对所制备试样的相结构进行分析,实验设备为日本理学 Rinku-3015 型衍射仪,测试采用 Cu 靶  $K\alpha$  辐射,扫描步长为  $10^\circ/\text{min}$ ,扫描角度为  $20^\circ \sim 60^\circ$ . 使用软件 Jade 5.0<sup>[8]</sup> 和 2002 年公布的粉末衍射数据库来确定合金的相组成. 材料的  $P$ - $C$ - $T$  (压强、组成和温度的关系曲线) 测试在 YJ-1 气体反应控制器上自动完成.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 1 为碳 (4mol% C)、硼 (4mol% B) 以及碳硼 (4mol% (C + B)) 混合添加经 10h 球磨后的 Li-N-H 络合氢化物的 XRD 图谱. 从图中看出, Li-N-H 络合氢化物的主相为  $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NH}$ . 随 B 的加入, 储氢相的非晶化程度提高. 图中的 LiOH 是在 XRD 测试过程中产物被空气中的水分水化所致.

2.2 储氢性能

图 2 为 Li-N-H 络合氢化物在  $250^\circ\text{C}$  下吸放氢的压强-组成等温线 (PCT 曲线), 相应的储氢性能列于表 1. 从图 2 及表 1 看出, 没有添加剂试样的吸氢量达 4.47wt%, 但其有效吸氢量只有 3.22wt%, 释氢率

72%, 虽然添加剂为 B + C ( $n(\text{B}):n(\text{C}) = 1:2$ ) 的试样的最大吸氢量稍有降低 (3.90wt%), 有效吸氢量达 3.86wt%, 释氢率 98.9%, 表明 B 和 C 的复合添加可提高 Li-N-H 络合物有效吸放氢量, 但 C 的添加提高了吸放氢的平台氢压. 由于试样的相组成主要是  $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NH}$ , 可以认为吸放氢反应为  $\text{LiNH}_2 + \text{LiH} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2$ <sup>[9]</sup>.

图 3 为在 250 和  $300^\circ\text{C}$  下, 不同 B、C 添加比例 ( $n(\text{B}):n(\text{C}) = 1:1, 2:3, 1:2$ ) 试样的 PCT 曲线. 从图中看出, 除  $n(\text{B}):n(\text{C}) = 1:2$  的试样外, 温度对不同 B:C 添加比例试样的储氢量影响较大, 对于添加剂为  $n(\text{B}):n(\text{C}) = 1:2$  的试样, 在测试温度下 (250 和  $300^\circ\text{C}$ ) 储氢量均为 3.90wt%. 可见, 适当的 B、C 混合添加比例有利于提高 Li-N-H 络合物储氢量的稳定性.

图 4 为不同温度下, B 添加对可逆吸放氢 PCT 曲线的影响. 因除了添加剂为 B 的试样外, 其他试样在  $200^\circ\text{C}$  下已不能可逆吸放氢, 图中只列出添加 B 的试样的 PCT 曲线. 虽然  $200^\circ\text{C}$  下试样的吸氢量明显减少, 仍有 1.9wt% 的吸氢量, 可见, B 的加入可有效降低可逆吸放氢温度.

根据 XRD (图 1) 分析, 以 LiH、 $\text{NH}_3$  为原料球磨, 其反应过程如下<sup>[1,5,9]</sup>.

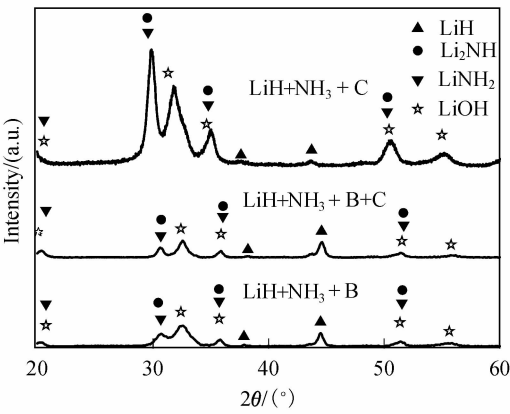


图 1 Li-N-H 络合氢化物的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of Li-N-H complex hydrides

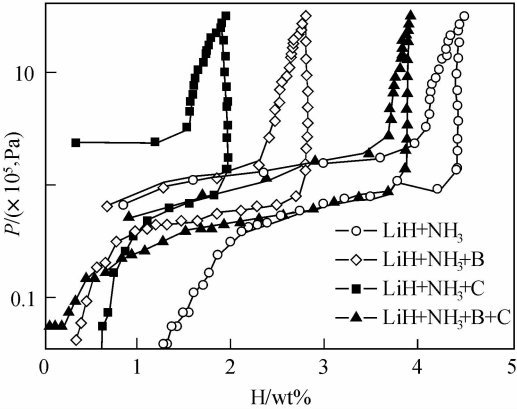


图 2 不同添加剂 Li-N-H 络合氢化物的 PCT 曲线  
Fig. 2 PCT curves of Li-N-H complex hydrides with different additives

表 1 不同添加剂 Li-N-H 络合氢化物的储氢性能  
Table 1 The hydrogen storage performances of Li-N-H complex hydrides with different additives

Composition	H-absorption plateau $P_a/(\times 10^5, \text{Pa})$	H-desorption plateau $P_d/(\times 10^5, \text{Pa})$	Maximum hydrogen content/wt%	Effective hydrogen content/wt%
$\text{LiH} + \text{NH}_3 + 4\text{mol\% C}$	2.39	0.65	1.95	1.38
$\text{LiH} + \text{NH}_3 + 4\text{mol\% B}$	1.12	0.55	2.80	2.49
$\text{LiH} + \text{NH}_3 + 4\text{mol\% (B + C)}$ ( $n(\text{B}):n(\text{C}) = 1:2$ )	1.05	0.55	3.90	3.86
$\text{LiH} + \text{NH}_3$	1.12	0.59	4.47	3.22

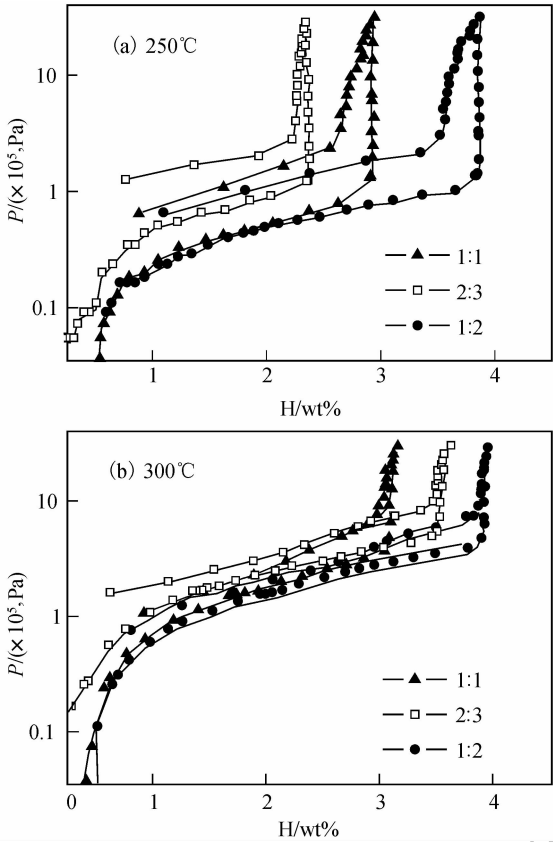


图 3 不同 B、C 添加比例的 Li-N-H 络合氢化物在不同温度下的 PCT 曲线  
Fig. 3 PCT curves of Li-N-H complex hydrides with different additive ratios of B to C at different temperatures  
(a) 250°C; (b) 300°C

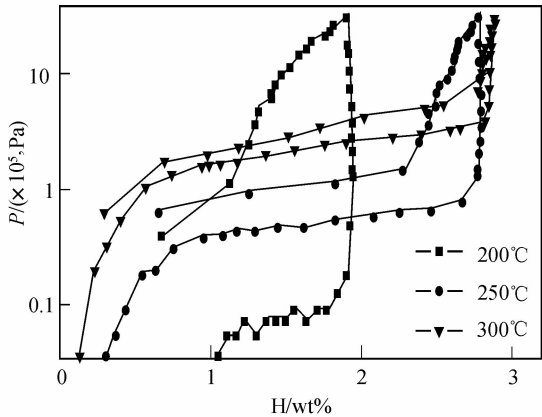
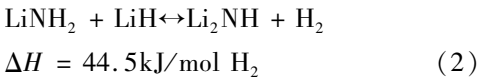
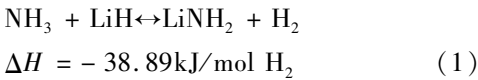


图 4 不同温度下 B 添加 Li-N-H 络合氢化物的 PCT 曲线  
Fig. 4 PCT curves of Li-N-H complex hydrides with B additive at different temperatures



比较(1)、(2)反应,显然反应(2)较难于进行,B 的添加能有效降低反应(2)的生成焓,降低其可逆吸

放氢温度。  
图 5 为  $n(\text{B}):n(\text{C}) = 1:2$  试样经 5、10h 不同球磨时间的 PCT 曲线,可以看出经球磨 10h 的试样吸氢量为 3.90wt%,而球磨时间为 5h 的试样的吸氢量为 3.05wt%,表明 Li-N-H 络合物吸氢量随球磨时间的增加而增大。球磨 10h 的试样能很好地吸放氢,并且在 250 和 300°C 下能保持可逆吸放氢量不变;这可能是由于球磨时间增加,试样的颗粒进一步细化,比表面积增大,增加了反应的接触面积,使反应更加完全。

图 6 为不同添加剂试样经过 10h 球磨在 300°C 下的吸放氢速率曲线。从图中可以看出:添加剂为  $n(\text{B}):n(\text{C}) = 1:2$  的试样的吸放氢速率大于其他试样,说明 B 和 C 的混合添加能有效地提高吸放氢动力学性能。

3 结论

通过机械合金化方法制备了含 B、C 添加剂的 Li-N-H 络合物储氢材料,并研究了 B、C 对 Li-N-H 络

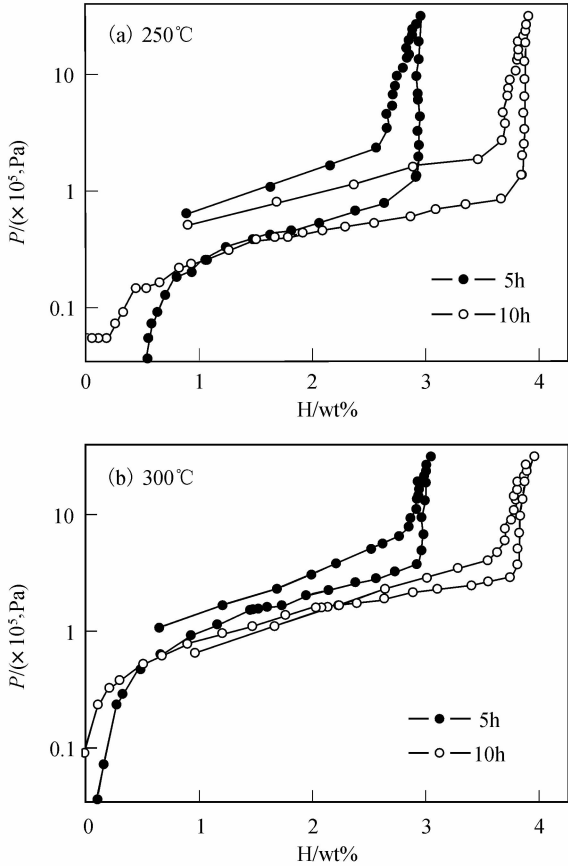


图 5 经不同球磨时间的 Li-N-H ( $n(\text{B}):n(\text{C}) = 1:2$ ) 络合氢化物在不同温度下的 PCT 曲线  
Fig. 5 PCT curves of Li-N-H ( $n(\text{B}):n(\text{C}) = 1:2$ ) complex hydrides milled at different times for different temperatures  
(a) 250°C; (b) 300°C

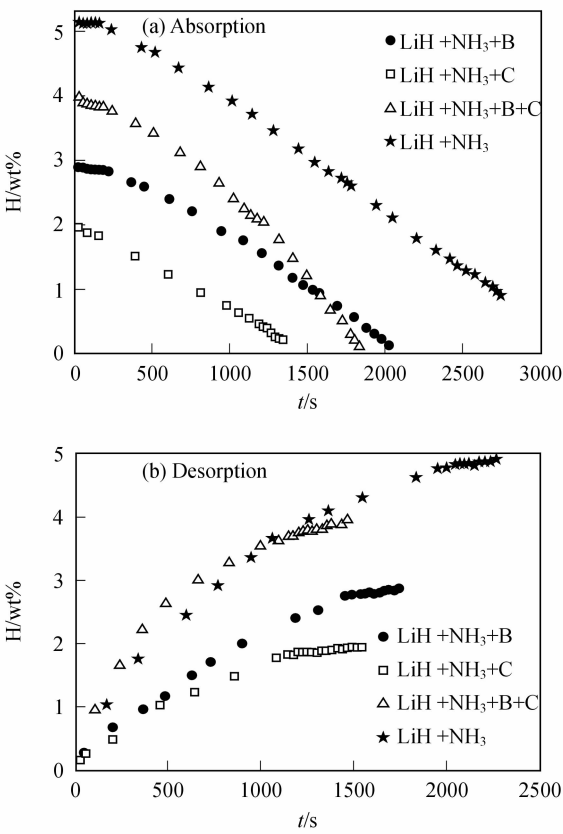


图 6 不同添加剂 Li-N-H 络合氢化物在 300℃ 下经过 10h 球磨后的吸放氢速率曲线

Fig. 6 Hydrogen absorption/desorption rate curves of Li-N-H complex hydrides with different milled additives milled at 300℃ for 10h

合物储氢性能的影响. 催化剂的加入使储氢量有所降低,复合添加  $n(\text{B}):n(\text{C}) = 1:2$  能有效地提高吸放氢动力学性能和吸放氢性能的稳定性,添加 B 可有效降低可逆吸放氢温度,添加 C 使吸放氢平台压有所提高;适当增加球磨时间,试样的颗粒进一步细化,比表面积增大,有利于提高反应的接触面积,使反应更加完全和提高反应速度.

参考文献:

[1] Chen P, Xiong Z T, Luo J Z, *et al.* *Nature*, 2002, **420**: 302-304.

[2] Yao J H, Shang C, Aguey-Zinsou K F, *et al.* *J. Alloys Compd.*, 2007, **432**(1/2): 277-282.

[3] Isobe S, Ichikawa T, Hanada N, *et al.* *J. Alloys Compd.*, 2005, **404-406**(1/2): 439-442.

[4] Ichikawa T, Hanada N, Isobe S, *et al.* *J. Alloys Compd.*, 2005, **404-406**(1/2): 435-438.

[5] Hu Yun Hang, Ruckenstein Eli. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**(46): 9737-9739.

[6] Ichikawa T, Isobe S, Hanada N, *et al.* *J. Alloys Compd.*, 2004, **365**(1/2): 271-276.

[7] Ichikawa T, Hanada N, Isobe S, *et al.* *Mater. Trans.*, 2005, **46**(1): 1-14.

[8] Materials Data JADE Release 5, XRD pattern processing, Materials Data Inc., Livermore, CA, 1999.

[9] Pinkerton F E. *J. Alloys Compd.*, 2005, **400**(1/2): 76-82.