

含 Al-H 键络合物储氢材料研究进展

华 峰, 朱云峰, 李李泉

(南京工业大学, 江苏 南京 210009)

摘 要: 随着化石燃料等不可再生资源的日益紧缺和环境污染日益加重, 人们迫切需要寻找替代能源。氢能作为可持续、清洁的能源而被广泛研究, 其中氢的储运问题成为氢能应用的关键。含 Al-H 键络合物储氢材料由于具有较高的储氢量, 成为近年来国内外储氢材料研究的热点。本文主要介绍了碱金属、碱土金属以及其它一些金属-铝氢化物等含 Al-H 键络合物储氢材料的成分、制备、晶体结构以及储氢性能的最新研究进展。

关键词: 储氢材料; Al-H 键; 络合物

中图分类号: TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1501-04

随着化石燃料的日益耗尽和环境污染问题的突出, 寻找可再生、清洁的 21 世纪新能源显得越来越迫切。而氢作为理想的新能源, 具有储量丰富、来源广泛、无污染等特点, 使用氢能能够缓解对环境的污染, 减少人类对化石燃料的依赖^[1]。氢能的开发利用包括氢的制备、储运和应用, 其中氢的储运十分重要。

储氢方法分为以下 3 种: 1) 高压气态储氢; 2) 低温液态储氢; 3) 固态储氢。固态储氢又可分为以下几种: 金属氢化物储氢、配位氢化物储氢和吸附储氢等。

储氢方法很多, 但由于各自的特点, 需要克服很多技术问题: 气态储氢需要厚重的耐压容器, 并消耗较大的压缩功, 存在氢气易泄漏和容器爆破等不安全因素; 低温液态储氢由于氢气液化要消耗很大的冷却能量, 液化 1 kg 氢需耗电 4~10 kW·h, 储氢和用氢的成本较大, 不利于大规模的应用; 而固态储氢材料则安全可靠, 解决了以上问题, 发展高性能的固态储氢材料成为人们研究的热点。

目前研究较多的储氢材料包括金属氢化物、碳纳米管材料、活性炭结构材料、各种硅酸盐结构材料、络合氢化物、金属有机化合物等^[2~5], 其中金属氢化物最为传统, 如 LaNi₅, TiFe 等, 但是储氢容量偏低; 络合氢化物储氢材料以其较高的储氢能力成为近年来人们研究的热点。络合氢化物由氢与金属或合金在一定的温度、压力条件下氢化形成。其中含有 Al-H 键的络合氢化物储氢容量较高, 有的甚至达到了 10% (质量分数, 下同) 以上, 例如 LiAlH₄ 达到了 10.5%,

可逆储氢量达到了美国能源部的要求(≥6.5%), 发展前途良好。本文主要针对含 Al-H 键的络合物储氢材料及其最新研究进展进行综述。

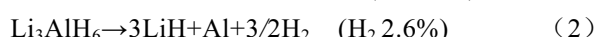
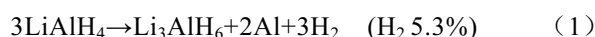
1 含 Al-H 键络合物储氢材料

根据金属种类的不同, 含 Al-H 键络合物储氢材料主要可以分为碱金属、碱土金属和其它金属铝氢化物。

1.1 碱金属铝氢化物

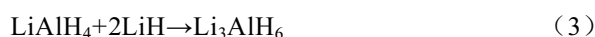
1.1.1 LiAlH₄/Li₃AlH₆

锂铝氢化物中主要的储氢材料是 LiAlH₄, 其理论储氢量达到了 10.5%。LiAlH₄ 的分解过程可以分为两步^[6]:



LiAlH₄ 的理论储氢量是 10.5%, 但它的实际放氢量仅为 7.9%。这主要是由于式(2)中 LiH 的分解温度过高引起的。由于 LiAlH₄ 较高的储氢量和较低的分解放氢温度^[7], 作为储氢材料具有很大的潜力。

除了 LiAlH₄ 之外, 含 Al-H 键的锂铝氢化物还有 Li₃AlH₆。Li₃AlH₆ 的理论储氢量为 11.2%。Balema^[8] 用 0.80 g LiH 和 1.90 g LiAlH₄, 在氦气氛下机械球磨 5 h, 制得 Li₃AlH₆。制备过程中用强制冷却技术防止球磨过程过热。可以总结为:



Chen^[9]对 LiAlH₄/Li₃AlH₆ 中添加催化剂进行了研究。在 LiAlH₄ 和 Li₃AlH₆ 中分别添加 TiCl₃·1/3AlCl₃

收到初稿日期: 2008-07-28; 收到修改稿日期: 2008-10-31

基金项目: 国家自然科学基金(50601014)

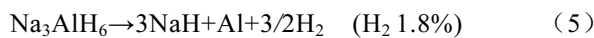
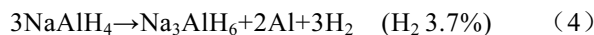
作者简介: 华 峰, 男, 1984 年生, 硕士生, 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009, 电话: 025-83587242, E-mail: fenghua_teddy@hotmail.com; 通讯作者: 朱云峰, 副教授, E-mail: yfzhu@njut.edu.cn

(2 mol%)。添加 Ti 催化剂的 LiAlH_4 和 Li_3AlH_6 放氢过程符合 Arrhenius 方程。通过测试分析, 得到其表观活化能分别为 42.6 和 54.8 kJ/mol。

1.1.2 $\text{NaAlH}_4/\text{Na}_3\text{AlH}_6$

钠铝氢化物中可以作为储氢材料的主要有 NaAlH_4 和 Na_3AlH_6 。 NaAlH_4 在储氢方面是非常有吸引力的, 它的理论储氢量为 7.4%, 实际储氢量为 5.5%。1997 年 Bogdanovic 和 Schwickardi^[10]首次报道了 NaAlH_4 的可逆储氢性能, 之后对这一材料进行了较多的研究。 NaAlH_4 和 Na_3AlH_6 可以在固态下通过 NaH/AlH_3 和 $\text{NaH}/\text{NaAlH}_4$ 分别球磨制得^[11]。

NaAlH_4 的放氢分解反应分两步进行^[10]:



NaAlH_4 属于四方晶系, 空间群为 $I41/a$, 晶胞参数: $a, b=0.502 \text{ nm}$, $c=1.131 \text{ nm}$ ^[12]。为改善其吸放氢性能, Bogdanovic^[13]发现添加 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 到 NaH 和 Al 的混合物中能够降低吸氢反应的温度。掺杂 Ti 比较合适的条件是在氩气氛下球磨 10 min; 与添加 Ti 前的材料相比, 脱氢动力学提高了近 3 倍, 经过 15 次循环后, 其储氢量逐渐减少到 2.93%^[14]。Sun^[15]通过实验证实添加 Ti 的 NaAlH_4 在低温低压下(25~120 °C, 2~12 MPa)不仅能够提高其放氢的动力学性能, 还能提高 NaAlH_4 放氢后再吸氢的能力。

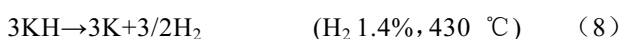
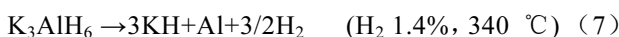
除了添加 Ti 之外, Zr 同样也能有效地提高 NaAlH_4 储氢性能。Zidan^[16]经过实验证实: 在 NaAlH_4 分解为 Na_3AlH_6 和 Al 的过程中, Ti 的催化效果要好于 Zr, 但在 Na_3AlH_6 分解为 NaH 和 Al 的过程中 Zr 却要优于 Ti。

Na_3AlH_6 的理论储氢量为 5.9%, Na_3AlH_6 可以通过 NaH 和 NaAlH_4 在庚烷中的反应合成; 或者在甲苯中 Na 和 Al 直接反应生成(438 K, 35 MPa H_2)^[17]。 Na_3AlH_6 也可以通过 Na/Al (或者 NaH/Al)混合物在有机溶剂中的氢化作用合成。

1.1.3 KAlH_4

KAlH_4 的理论储氢量为 5.75%, 分解为 KH 时放氢量 4.3%, 温度条件为 250~330 °C, 压力低于 1 MPa, 不添加其它催化剂。

KAlH_4 的制备可以通过 Dymova 提出的方法进行, 在高压(>17.5 MPa)和高温下(270 °C), KH 和 Al 进行反应生成 KAlH_4 。 KAlH_4 的放氢分解过程如下^[18]:



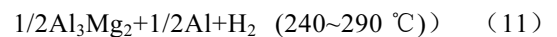
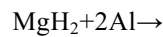
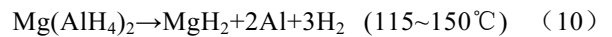
1.2 碱土金属铝氢化物

1.2.1 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$

$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 的理论储氢量为 9.34%。Kim^[19]使用球磨方法制备出了 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 。将摩尔比为 2:1 的 NaAlH_4 和 MgCl_2 在室温下进行球磨, 球料质量比为 35:1, 时间为 1 h。反应式为:



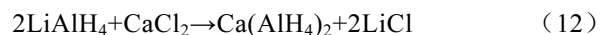
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 的分解反应共分为两步^[20]:



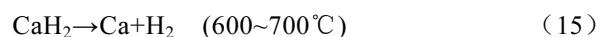
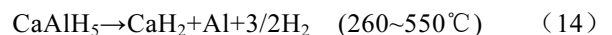
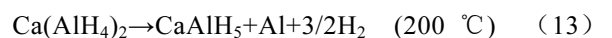
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 的空间群为 $P-3m1$, 不同温度下其晶胞参数各不相同。此外, $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 中 $\text{Al}-\text{H}$ 键键长在不同温度下也不相同: 温度为 8, 111, 295 K 时分别为 0.1606(10)~0.1634(4) nm, 0.1602(10)~0.1682(3) nm, 0.1561(12)~0.1672(4) nm。

1.2.2 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$

$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 的理论储氢量为 7.8%。Kabbour^[21]用球磨方法制得 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, 使用原料 LiAlH_4 和 CaCl_2 在行星球磨机中连续球磨 3 h 或者球磨 3 h, 其中每隔 15 min 冷却 5 min, 转速为 500 r/min。这两种制备方法没有明显的区别。制备过程可以归为:



$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 的放氢过程分为 3 步:



其中只有前面两个放氢步骤可以实际运用, 这两步的放氢量为 5.9%。

1.2.3 $\text{SrAl}_2\text{H}_2/\text{Sr}_2\text{AlH}_7$

锶铝氢化物是一类新型的金属储氢材料。含 $\text{Al}-\text{H}$ 键的锶铝氢化物主要有 SrAl_2H_2 和 Sr_2AlH_7 , 其中 SrAl_2H_2 可由属于 Zintl 相的 SrAl_2 合金制得。德国科学家 Eduard Zintl 对这类合金进行了系统而深入的研究。这是一种介于金属间化合物和离子化合物之间的相, 它具有以下特点: 具有比其中每个组分都要高的熔点; 较高的生成热; 虽然具有金属光泽, 但是传导率较差; 比普通金属有较高的脆性^[22]。

2000 年, Akiba^[23]等第一次发现了含 $\text{Al}-\text{H}$ 键的锶铝氢化物。首先制备 SrAl_2 , 用一定化学计量的单质 Sr 和 Al , 经过电弧熔化, 再经过几次重熔以保证其均匀性。随后碾碎至粒度 <100 μm , 将 1~2 g 样品放入不锈钢容器中, 进行氢化合成。在氢化过程中使用 Rigaku-RINT-TTR X 射线衍射仪对其结构进行原位 XRD 分析, 氢压保持在 5 MPa, 温度从 40 °C 上升到 350 °C, 每一步上升 5 °C; 在每一步经过 5 min 的加热之后, 让样品与氢充分反应 3 h, 使其达到平衡态, 然

后记录其 X 射线衍射图谱。

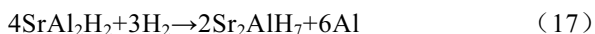
SrAl₂ 的氢化过程可以分为 3 步: 190 °C 开始第 1 步反应, 形成 SrAl₂H₂, 到 270 °C 时结束; 第 2 步反应始于 240 °C, SrAl₂H₂ 被氢化成为第二氢化物相 “SrAl₂H_{3.5-4}” [24], 具有与 SrAl₂H₂ 不同的晶体结构并且具有更高的氢含量, 该反应于 340 °C 时结束; 最后一步反应开始温度为 290 °C, 第二氢化物相分解, 最后只观察到 SrH₂ 相。

为了得到 SrAl₂H₂ 的晶体结构 (尤其是 H 原子的位置), 对 SrAl₂ 进行氘化处理, 并对氘化物进行中子衍射实验, 研究结果如图 1 所示:

图中大球表示 Sr, 中等球表示 Al, 小球表示 D。从图 1 中可以看到, Al 原子位于六方网络中, 周围相邻的原子数为 4, 但是与二元化合物相比, 每个 Al 原子周围相邻的 Al 原子数只有 3 个, 在层与层之间的 Al-Al 键已经不存在, 取而代之的是每个 Al 原子都与一个 H 原子相连, 上下相间。Sr 原子位于层与层之间, 周围有 6 个 H 原子与之相邻, 总的化学式可表达为 Sr_n²⁺ [AlH₆]_{2n}⁻。

Sr₂AlH₇ 的制备有两种方法: Zhang 等人 [25] 通过氢化方法合成了 Sr₂AlH₇。首先使用电弧熔炼法制得 SrAl₂, 然后将其碾碎, 使其粒度小于 45 μm。最后将粉末样品放入不锈钢容器中进行氢化, 氢化条件为: 7 MPa 氢压, 温度 543 K, 保温 10 d。为了测定氢原子的位置, 进行了氘化反应, 氘化条件为: 温度 533 K, 氘气压 7 MPa, 保温 15 d, 最后产物为暗灰色, 对空气很敏感。

氢化过程可以总结为如下过程:



后来, Zhang 等人 [26] 使用感应熔炼法熔炼金属单质 Sr 和 Al, 得到 Sr₂Al 合金。然后在氢气气氛中球磨 Sr₂Al, 球磨条件为: 150 r/m, 10 h; 或者在温度 533 K, 氢气气氛下烧结 2 d 都可以得到 Sr₂AlH₇。

Sr₂AlH₇ 由单独的 [AlH₆]⁻ 单元和四面体结构 [HSr₄]⁺

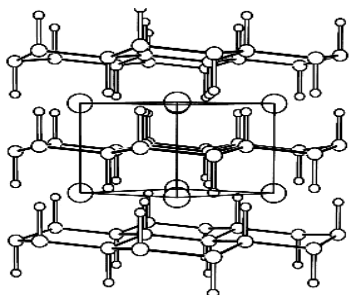


图 1 SrAl₂D₂ 的晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of SrAl₂D₂ [23]

组成, 不同于 NaAlH₄。Sr₂AlH₇ 不仅有 Al-H 键形成八面体 [AlH₆]⁻ 阴离子结构, 同时 Sr-H 键形成了四面体 [HSr₄]⁺, 这表示不同的晶体结构和金属氢化物键可以在含铝-氢键氢化物中存在 [25]。Sr₂AlH₇ 的 H/M 比 (氢原子和金属原子个数比) 要比 NaAlH₄ 高, 达到了 2.33; 另外, [HSr₄]⁺ 的存在很容易导致在分解过程中 SrH₂ 结构的重建, 这对于提高吸放氢动力学性能具有很重要的意义。因为较低的动力学性能阻碍了它的实际应用。

1.2.4 BaAlH₅/Ba₂AlH₇

BaAlH₅ 可以通过 Ba₇Al₁₃ 在 373 K 温度下氢化合成, 同时生成 Al [27]。BaAlH₅ 属于正交晶系, 空间群为 Pna2₁, 晶胞参数为: a=0.918 7(1) nm, b=0.704 7(1) nm, c=0.5123 8(4) nm。

Ba₂AlH₇ 的形成过程可以分为两步: 第 1 步, 开始温度为 373 K, Ba₇Al₁₃ 与氢气反应形成 BaAlH₅ 和 Al; 第 2 步, 温度提高到 553K 时 BaAlH₅ 热力学不稳定, 开始分解为 Ba₂AlH₇、Al 和 H₂。Ba₂AlH₇ 的晶体结构与 Sr₂AlH₇ 相似, 由 [AlH₆]⁻ 八面体和 [HBa₄]⁺ 四面体组成, 单斜晶系, 空间群为 I2/a。晶胞参数为: a=0.131 97(3) nm, b=0.102 37(2) nm, c=0.850 9(2) nm, β=101.290° [28]。

1.3 其它金属铝氢化物

除了前面介绍的含 Al-H 键络合氢化物以外, 还有一些铝氢化物具有较高的储氢能力, 例如: Be(AlH₄)₂、Na₂LiAlH₆、CuAlH₄ [29]、Mn(AlH₄)₂ [30]、Fe(AlH₄)₂ [31]、AgAlH₄ [32]、CsAlH₄ [33]、Ga(AlH₄)₃ [34]、In(AlH₄)₃、Ce(AlH₄)₃ 和 Sn(AlH₄)₄ 等, 这些材料的理论含氢量如图 2 所示。

从图 2 可以看出, Be(AlH₄)₂ 理论含氢量达到了 11.2%, 但是金属铍有毒, 所以在实际的使用过程中受到了限制, 不能得到广泛的发展; 对 Na₂LiAlH₆ 的储氢性能研究较少, 吸氢时通常需要添加催化剂; Mn(AlH₄)₂, Fe(AlH₄)₂, AgAlH₄, CsAlH₄, Ga(AlH₄)₃, In(AlH₄)₃, Ce(AlH₄)₃ 和 Sn(AlH₄)₄ 中除了 AgAlH₄ 和

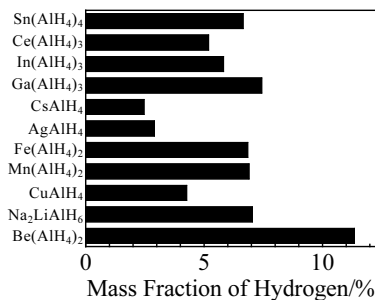


图 2 一些含 Al-H 键络合氢化物的理论储氢量

Fig.2 Theoretical hydrogen storage capacity of some alanes

CsAlH₄ 外, 其它材料的储氢量均比较高, Ga(AlH₄)₃ 甚至达到了 7.37%, 但作为储氢材料研究的较少, 其具体的储氢性能还不清楚。总而言之, 这些含 Al-H 键的金属络合氢化物具有一定的研究潜力, 值得我们去深入探索。

2 结 语

作为储氢材料, 络合氢化物具有很大的潜力和市場, 尤其是含 Al-H 键的氢化物, 其较高的理论含氢量, 吸引了许多科学研究者。这一类氢化物的吸放氢过程大多都是分步进行的, 而且每一步的温度、压力和吸放氢量各不相同, 因此控制其中条件比较合适的步骤, 对于发展高性能储氢材料具有很重要的现实意义。

参考文献 References

- [1] Mao Zongqiang(毛宗强). *Hydrogen Energy -The 21st Century's Green Energy*(氢能: 21 世纪的绿色能源)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 148
- [2] Yan Yigang(严义刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 686
- [3] Yi Shuangping(易双萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(4): 609
- [4] Tang Zhaohui(唐朝辉) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2005, 19: 113
- [5] Hirscher M *et al. Adv Mater*[J], 2005, 17(5): 538
- [6] Brinks H W *et al. J Alloy Compd*[J], 2003, 351: 222
- [7] Fernandez J R *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 1033
- [8] Balema V P *et al. J Alloy Compd*[J], 2000, 313: 69
- [9] Chen Jun *et al. J Phys Chem B*[J], 2001, 105: 11 214
- [10] Bogdanovic B *et al. J Alloy Compd*[J], 1997, 253-254: 1
- [11] Huot J *et al. J Alloy Compd*[J], 1999, 383: 304
- [12] Eung Kyu Lee *et al. J Alloy Compd*[J], 2006, 416: 245
- [13] Bogdanovic B *et al. Appl Phys A*[J], 2001, 72: 221
- [14] Wang P *et al. J Alloy Compd*[J], 2004, 379: 99
- [15] Sun D L *et al. J Phys Chem B*[J], 2003, 107: 10 176
- [16] Zidan R A *et al. J Alloy Compd*[J], 1999, 285: 119
- [17] Huot J *et al. J Alloy Compd*[J], 1999, 383: 304
- [18] Hiroyuki Morioka *et al. J Alloy Compd*[J], 2003, 353: 310
- [19] Yoonyoung Kim *et al. J Alloy Compd*[J], 2006, 422: 283
- [20] Mamatha M *et al. J Alloy Compd*[J], 2006, 407: 78
- [21] Houria Kabbour *et al. J Alloy Compd*[J], 2007, 446-447: 264
- [22] Susan M Kauzlarich. *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions*[M]. New York: VCH, 1996: 1
- [23] Gingl F *et al. J Alloy Compd*[J], 2000, 306: 127
- [24] Zhang Q A *et al. J Alloy Compd*[J], 2001, 322: 257
- [25] Zhang Q A *et al. Inorg Chem*[J]. 2002, 41: 6547
- [26] Zhang Q A *et al. J Alloy Compd*[J], 2005, 394: 308
- [27] Zhang Q A *et al. Inorg Chem*[J], 2002, 41: 6941
- [28] Zhang Q A *et al. J Alloys Compd*[J], 2003, 361: 180
- [29] Hua Liu *et al. Metall Mater Trans B*[J], 1997, 28B: 625
- [30] Gregory S *et al. J Am Chem Soc*[J], 1983, 105: 6752
- [31] Kost M E *et al. Inorg Chem*[J], 1975, 5: 905
- [32] Albert Albinati *et al. Inorg Chem*[J], 1987, 26(23): 3933
- [33] Jerzy Moc *et al. J Mol Model*[J], 2005, 12: 93
- [34] Jerzy Leszczyński *et al. J Phys Chem*[J], 1991, 95: 3941

Research Progress of Complex Hydrogen Storage Materials with Al-H Bond

Hua Feng, Zhu Yunfeng, Li Liquan

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Owing to the exhaustion of non-renewable resources such as fossil fuels and the increasing seriousness of environmental pollution, it is urgent to find alternative energy. Hydrogen energy has been extensively studied for its cleanness and sustainability. An important issue for the utilization of hydrogen energy is the hydrogen storage and transportation. The complex hydrogen storage materials with Al-H bond have been regarded as promising materials for hydrogen storage due to its large hydrogen storage capacity. This paper mainly introduced the new research progress of the composition, preparation, crystal structure and hydrogen storage properties of several kinds of complex hydrogen storage materials with Al-H bond, such as alkali metal, alkaline-earth metal and some other metal-aluminum hydrides.

Key words: hydrogen storage materials; Al-H bond; complex

Biography: Hua Feng, Candidate for Master, College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, P. R. China, Tel: 0086-25-83587242, E-mail: fenghua_teddy@hotmail.com; Corresponding Author: Zhu Yunfeng, Associate Professor, E-mail: yfzhu@njut.edu.cn