

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2020.01.012

锌阳离子取代对硼氢化锂放氢热力学性能的影响

刘云鹤¹, 侯建明²

(1. 广东省安全生产技术中心有限公司, 广东 广州 510060; 2. 广东环境保护工程职业学院, 广东 佛山 528216)

摘要:氢能的高效安全利用是目前的研究热点之一。针对轻质高容量储氢材料硼氢化物的安全放氢,探索了一种金属阳离子替代的调控策略,通过对分子结构的调整,实现对 $[\text{BH}_4]^-$ 基团热力学稳定性的有效调控,达到可控安全放氢的目的。实验以 LiBH_4 为例,采用湿化学法制备 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 和 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$,并通过工艺优化,阐明了Zn阳离子对硼氢化物的室温热力学稳定性以及热分解行为的影响,为硼氢化物的进一步安全开发和利用提供了思路。

关键词:氢能;放氢;锌阳离子取代;硼氢化合物

中图分类号:TQ128⁺.2 文献标志码:A 文章编号:1673-0062(2020)01-0075-06

The Effect of Zn Anion Substitution on Dehydrogenation Properties of LiBH_4

LIU Yunhe¹, HOU Jianming²

(1. Guangdong Technology Center of Work Safety Co., Ltd, Guangzhou, Guangdong 510060, China;
2. Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan, Guangdong 528216, China)

Abstract: The high safety and efficiency for the spreading usage of borohydrides as solid-state hydrogen storage material are the important research aspect. Aiming at the safe hydrogen release of light and high-capacity hydrogen storage material borohydride, a regulation strategy of metal cation substitution was explored, and the effect of cation substitution on tuning the thermodynamics of $[\text{BH}_4]^-$ unit was investigated. LiBH_4 was chosen as a modified example to synthesize $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ and $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ via wet-chemical approach with optimized procedure. The effectiveness of cation substitution was testified to altering the dehydrogenation process with controlling safety, and it certainly offered a way for the safe application of borohydrides.

收稿日期:2019-09-10

基金项目:广东省安全生产科技协同创新中心项目(2018B020207010)

作者简介:刘云鹤(1986-),男,工程师,硕士,主要从事锂电池安全和粉尘防爆安全方面的研究。E-mail: yhe613@

126.com

key words: hydrogen energy; dehydrogenation; Zn anion substitution; borohydride

0 引言

氢能被视为未来氢经济社会的绿色二次能源。然而,氢能的大规模应用需要解决三个关键技术问题:氢气的制取,储存和利用,而储氢技术已成为制约氢能利用走向实用化、规模化的技术瓶颈^[1]。目前,氢气的存在主要采用三种方式:高压气态储氢、低温液态储氢和固态储氢^[2]。高压气态储氢方式简便,但储氢密度降低且存在高压危险性的缺点;低温液态储氢的储氢密度相对于气态高压气态储氢较高,但液态氢在存储过程中不可避免地发生氢挥发,存在氢气爆炸的安全隐患^[3]。固态储氢方式则被认为是一种极具应用前景的技术,它的优势在于安全性高且储氢容量大。

在众多储氢材料之中,轻质高容量储氢材料被认为是最具有开发价值的一类重要材料,比如镁基合金,硼氢化合物,氨硼烷等。这类材料的优势在于在室温下热力学稳定性较好,能够保证氢气在储运过程中的安全性。但是,由于过高的放氢温度,使得这类材料难以在近室温下能够有效地释放氢气,以满足在车载氢能的需求。在本文中,将以硼氢化合物(LiBH_4)作为研究对象,探讨一种有效改善其放氢性能的安全策略,为进一步开发轻质高容量硼氢化合物储氢材料提供可以借鉴的思路。

众所周知, LiBH_4 具有高的理论质量储氢密度(18.3%)和体积储氢密度(121 kg/m^3);但它的放氢峰值温度十分高,达到 400°C 以上,并且放氢动力学缓慢^[4]。这严重制约了 LiBH_4 作为储氢材料的应用前景。为进一步改善 LiBH_4 的放氢性能,研究人员提出了各种有效的方法,包括去稳定化、添加催化剂等^[5-8]。为深入揭示 LiBH_4 高热力学稳定性的内在原因,研究人员通过理论研究,发现 Li^+ 向 $[\text{BH}_4]^-$ 基团提供额外电子致使 $[\text{BH}_4]^-$ 的热力学稳定性大大提高,从而导致需要更高的加热温度迫使 B—H 键的断裂而放氢^[9-14]。这就提供了一个改善硼氢化合物热力学稳定性的研究思路,即通过选择合适的阳离子替代 Li^+ 可以实现 B—H 键断裂的加热温度。图 1 是以 LiBH_4 为例说明硼氢化合物放氢性能的改善机制和焓变。①是 LiBH_4 自分解过程的焓变大,放氢温度较高;

②是通过掺杂去稳定化剂或催化剂,构建新的放氢体系,从而降低焓变和放氢温度;③是通过离子替代制备新的储氢材料 $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{BH}_4)_n$, 该化合物具有放氢温度低且可实现安全调控放氢的优点。目前,国内外研究人员采用方法③制备了一系列 $\text{M}_y(\text{BH}_4)_m$ 或 $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{BH}_4)_n$ 等完全取代或部分取代 Li 离子的新型化合物,并对它们的晶体结构和放氢行为进行了相应的研究,诸如 $\text{AZn}_2(\text{BH}_4)_5$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$), $(\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{BH}_4$ 等^[15-17]。实验研究结果证明,采用离子替代方法确实可以有效改善纯 LiBH_4 的放氢行为。

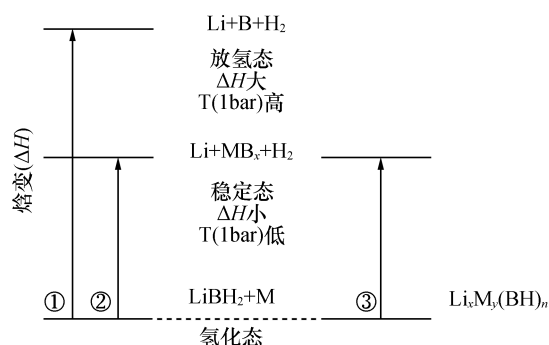


图 1 LiBH_4 放氢性能的改善策略

Fig. 1 The tuning strategy of dehydrogenation for LiBH_4

本文将通过方法③,采用 Zn 离子替代 Li 离子,探讨离子替代对调控 $[\text{BH}_4]^-$ 热力学稳定性的有效性和新的化合物的安全放氢特点。

1 实验方法

LiBH_4/THF 溶液(浓度为 2.0 mol/L)和 ZnCl_2 粉末(纯度 $>98\%$)均采购于 Sigma Aldrich 公司。如图 2 所示,将 LiBH_4/THF 溶液和 ZnCl_2 按一定比例先后放入烧瓶中,并在室温下进行磁力搅拌混合处理。在本实验中,制备 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 时, LiBH_4/THF 溶液为 1 mL , ZnCl_2 为 0.044 g ;在制备 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 时, LiBH_4/THF 溶液为 2.235 mL , ZnCl_2 为 0.203 g 。采用 Hiden Qic 20 在线气体分析质谱仪检测烧瓶中的气体成分。样品在充份搅拌 16 h 后,将烧瓶接入冷冻干燥仪进行干燥处理,直至 THF 溶剂充份去除为止。采用 Philips 的 XRD 衍射仪分析产物的物相结构。使用质谱仪检测产物在加热过程中所释放的气体成

分, 加热范围为室温至 600 $^{\circ}\text{C}$, 加热速率为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 采用高纯 Ar (99.999%) 作为载气并以 60 mL/min 的速率吹扫样品。采用所有 PCT-Pro 2000 测定样品的等温放氢动力学。样品的处理均在充满高纯 Ar 的手套箱中进行, 内部的水氧的质量分数保持在 3×10^{-6} 以下。

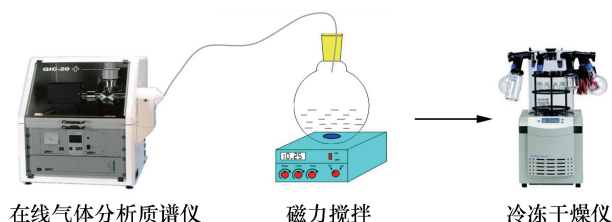


图2 样品制备与测试过程示意图

Fig. 2 Illustration of the synthesis process

2 结果与讨论

2.1 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 的热分解行为

为了准确探明在湿化学法制备 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 的过程中可能发生的化学反应, 本文采用在线气体分析质谱仪实时检测烧瓶中存在的气体成分, 实验结果如图3所示。由图3可见, 除了载气 Ar 和 THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) 以外, 还可检测到信号较弱的 H_2 、 B_2H_6 和 B_3H_9 等气体成分。这说明在制备过程中, LiBH_4 和 ZnCl_2 会发生轻微的去稳定化反应, 导致少量 LiBH_4 发生分解。

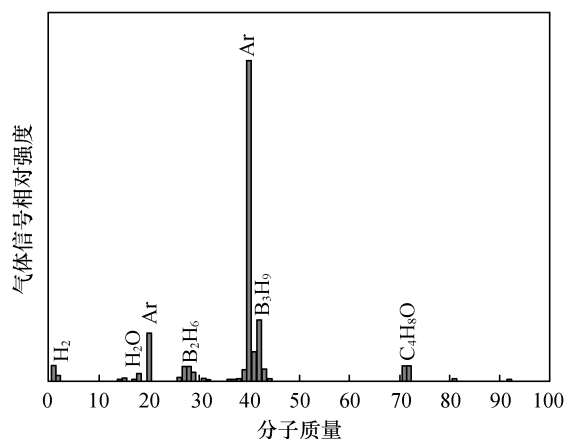


图3 磁力搅拌过程中气体成分分析

Fig. 3 Analysis of the gaseous components during the synthesis

为了弄清产物的主要成分, 本文采用 XRD 衍射仪检测产物的物相结构, 实验结果如图4所示。

相对于纯 LiBH_4 的衍射图谱, 产物的图谱有明显的不同。由图4可知, 产物中含有 LiCl 和 Zn 两种主要物相。结合图3的结果, 可知在合成 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 的过程中会发生一定的副反应, 其可能的反应方程式是 $\text{LiBH}_4 + \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{LiCl} + \text{Zn} + \text{H}_2 + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{B}_3\text{H}_9$ 。在 XRD 衍射图谱中未观测到目标产物 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$, 这有可能是因为 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 是非晶结构物相。因此, 本文将采用质谱仪检测产物在加热变温过程中的气体成分, 通过产物的放氢行为来判定产物是否含有 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 。

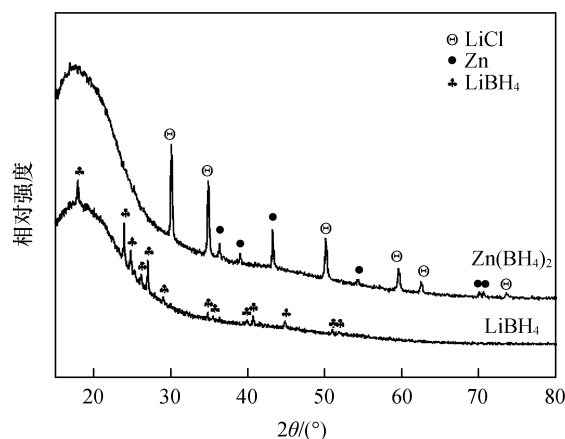


图4 产物的 XRD 物相分析

Fig. 4 XRD patterns of the as-synthesized products

由图5可知, 产物在加热过程中会释放多种气体成分, 包括残余 THF、硼烷 ($\text{BH}_3/\text{B}_2\text{H}_6/\text{B}_3\text{H}_9$) 和 H_2 。该实验结果表明三个方面的重要内容。第一, H_2 的信号是最强的, 说明产物是一种含氢化合物。第二, 放氢峰值温度是 98 $^{\circ}\text{C}$, 远低于 LiBH_4 超过 400 $^{\circ}\text{C}$ 的放氢峰值温度, 由此证明了采用电负性不同于 Li 离子 ($x_p = 0.98$) 的 Zn 离子 ($x_p = 1.65$) 是可以有效调控 $[\text{BH}_4]^-$ 基团的结构稳定性, 从而改变硼氢化合物的热力学稳定性, 实现在近室温下安全可控放氢的目的。第三, ($\text{BH}_3/\text{B}_2\text{H}_6/\text{B}_3\text{H}_9$) 硼烷副产物的出现说明 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 的放氢过程存在副反应, 虽然这势必会降低氢气纯度; 但硼烷又可以作为合成 LiBH_4 的原料。根据前人的报道, $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 的放氢温度约在 85 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 并且伴随有 B_2H_6 杂质气体的释放^[18-19]。结合上面的实验结果, 可以断定所制备的产物就是 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 。此外, 实验结果表明, 电负性更大的 Zn 离子还可以调控 $[\text{BH}_4]^-$ 基团的分解反应过程。这应是得益于金属阳离子向带负

电的 $[\text{BH}_4]^-$ 基团所传递的电子受到了一定程度上的抑制作用。

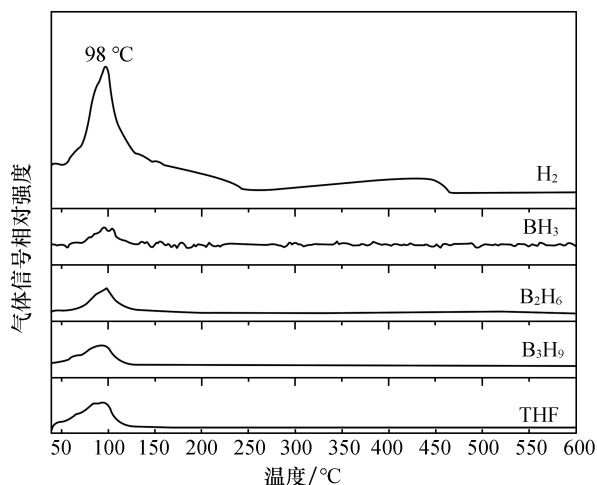


图5 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 在变温加热过程中的气体成分分析

Fig. 5 Analysis of the gaseous components of $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ during the heating process

如图6所示,作者在实验中还发现所制备的 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 在室温下存在易分解的现象,即当产物放置一段时间后,白色的 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 发生分解生成黑色物质。这必然会严重影响硼氢化合物作为固态储氢材料的使用安全性。为解决该问题,作者尝试在制备过程中不间断地通入高纯Ar,使得烧瓶中的其它副产物气体能够及时排除,从而调整瓶内Ar气分压,实现反应过程的调控。具体操作过程是:打开高纯Ar气瓶,先将气管中的空气排出干净,再将气管插进反应烧瓶中,且使气管出气口挨近液体面,保证副产物气体能够被充分地挤出烧瓶;副产物气体的排出则采用另一气体管路,一端紧挨烧瓶瓶塞,另一端则通入气体收集袋中。按照该方法所制得的 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 不易于发生分解,始终保持白色粉末状态。由此,本实验为硼氢化物的室温稳定性提供了可借鉴的制备工艺,这将进一步扩展 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 的应用前景。

2.2 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 的热分解行为

$\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 在受热分解过程中易产生 BH_3 , B_2H_6 和 B_3H_9 等硼烷杂质有毒气体(如图5所示)。为了获得高纯度的氢气,将利用阳离子替代对调控硼氢化物热稳定性的有效作用^[20],通过 Zn^{2+} 离子部分替代 Li^+ 离子尝试调控 $\text{LiZn}_{1-x}(\text{BH}_4)_n$ 的热分解行为,并采用湿化学法制备了 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 作为研究样品,其合成化学方

程式为: $\text{ZnCl}_2 + \text{LiBH}_4 \rightarrow \text{LiZn}(\text{BH}_4)_3 + 2\text{LiCl}$ 。如图7所示, $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 在102 °C存在放氢峰,仅释放纯净的氢气气体,并无 BH_3 , B_2H_6 和 B_3H_9 等气体成分。由此说明,当 Li^+ 离子和 Zn^{2+} 离子的原子比例为1:1时, $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 具有与 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 不同的放氢行为,可以有效地抑制杂质气体成分的产生。

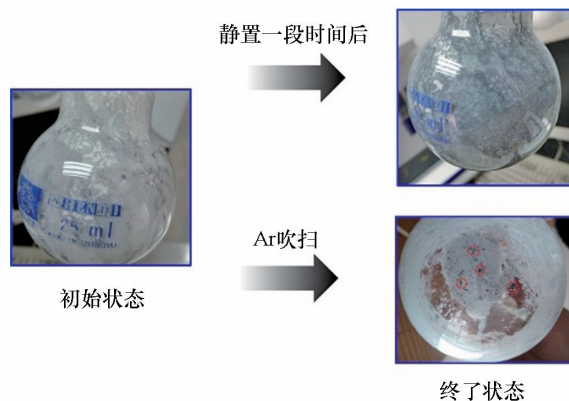


图6 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 的稳定性和调控方式

Fig. 6 The stability of $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ at room temperature and its controlling manner

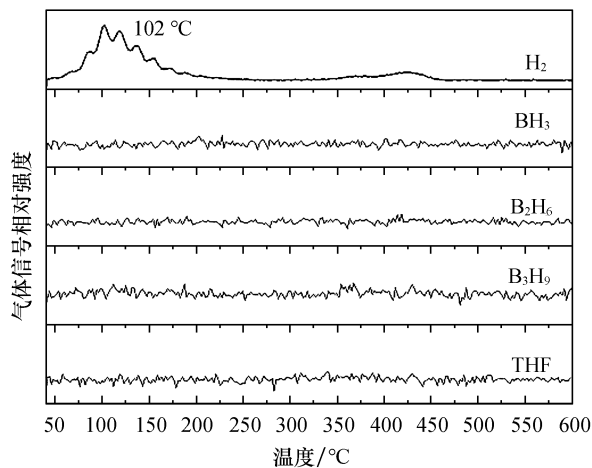


图7 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 在变温加热过程中的气体成分分析

Fig. 7 Analysis of the gaseous components of $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ during the heating process

图8是 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 在近100 °C下的等温放氢动力学曲线。由图可知,样品可以释放约1%的氢气,这远低于其理论含氢量(10.3%)。进一步分析得知, $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 在高真空度下的测量放氢量会在38 °C就发生分解并释放氢气,如图8插图所示。由此得知,在进行等温动力学测量时,PCT-Pro 2000仪器的抽真空和体积标定过程导致

了大量 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 发生了分解, 致使所测得的放氢量很低。这也说明了 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 具有高真空度下的热力学不稳定性。

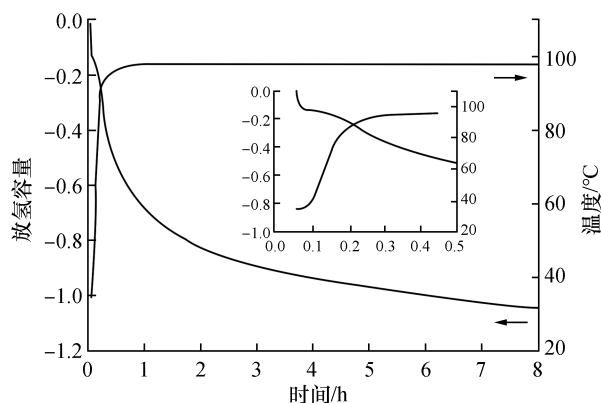


图8 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 的等温放氢动力学曲线

Fig. 8 Isothermal kinetics curve of $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ at around 100 °C

图9是 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 放氢前后的XRD物相分析结果。在受热放氢后, 样品出现单质Zn。这佐证了 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 的分解行为。插图是 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 在室温下的状态, 呈白色粉末; 表明 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 具有比 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 更好的室温热力学稳定性。因此, Zn^{2+} 的掺杂不仅仅能够调控硼氢化化合物的热分解行为过程, 而且还能调整硼氢化化合物的室温稳定性。

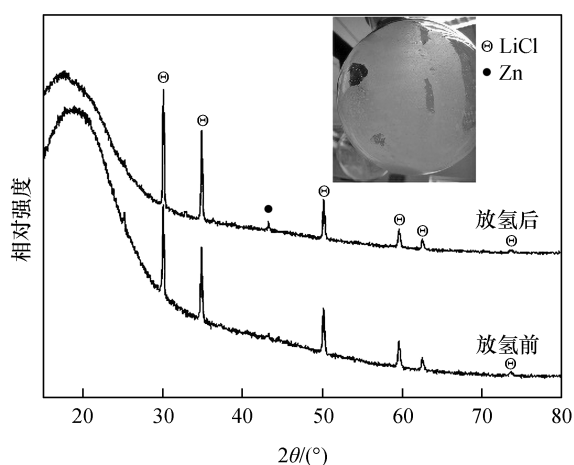


图9 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 放氢前后的XRD物相分析以及产物放氢前的室温状态

Fig. 9 XRD patterns of the as-synthesized and dehydrogenated $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$, and the state of the as-synthesized at room temperature

3 结论

本文以 LiBH_4 为例, 采用离子替代方法探索调控硼氢化合物作为储氢材料安全放氢的有效策略。实验表明, 当采用电负性为 1.65 的 Zn 离子作为替代元素时, 可以有效降低硼氢化化合物的放氢温度。 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 和 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 可在近 100 °C 下发生分解并释放氢气。此外, Zn 离子还能够调控硼氢化化合物的放氢行为, 抑制硼烷等杂质气体的生成, 从而获得高纯度氢气。通过采用 Ar 吹扫方法, 可以有效提高 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 的室温热力学稳定性。当 Li 离子和 Zn 离子的原子比为 1:1 时, 硼氢化合物则表现出更好的室温稳定性。总而言之, 本文为硼氢化合物作为高安全性储氢材料的开发和应用提供了有价值的思路。

参考文献:

- [1] HE T, PACHFULE P, WU H, et al. Hydrogen carriers [J]. Nature reviews materials, 2016(1): 16059.
- [2] LOUIS S, ANDREAS Z. Hydrogen-storage materials for mobile applications [J]. Nature, 2001, 414(6861): 353-358.
- [3] 李传贵. 纳米储氢材料贮存使用安全评估方法研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2003, 13(9): 24-26.
- [4] 夏罗生, 朱树红. 高容量储氢材料 LiBH_4 研究进展 [J]. 稀有金属, 2003, 38(3): 509-515.
- [5] 刘宾虹, 朱和鹏, 潘伟源, 等. 金属硼化物对 LiBH_4 的去稳定化作用 [J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(3): 313-328.
- [6] 彭丹丹, 郭亮亮, 王家盛, 等. 复合添加剂 $\text{MgF}_2 @ \text{C}$ 对 LiBH_4 放氢性能的影响 [J]. 中国材料进展, 2017, 36(11): 827-851.
- [7] 刘昊, 孙立贤, 徐芬, 等. 高活性 Al- LiBH_4 -Bi 铝基复合制氢材料 [J]. 电源技术, 2015, 39(11): 2409-2432.
- [8] 邹勇进, 向翠丽, 邱树君, 等. 纳米限域的储氢材料 [J]. 化学进展, 2013, 25(1): 115-121.
- [9] KAZUTOSHI M, NOBUKO O, TOWATA S. First-principles study on lithium borohydride LiBH_4 [J]. Physical review B, 2004, 69(24): 245120.
- [10] YAN Y G, WANG H, ZHU M, et al. Direct rehydrogenation of LiBH_4 from H-deficient $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12-x}$ [J]. Crystals, 2018, 8(3): 131-137.
- [11] HE Q, ZHU D D, WU X C, et al. Hydrogen desorption properties of $\text{LiBH}_4/x\text{LiAlH}_4$ ($x=0.5, 1, 2$) composites [J]. Molecules, 2019, 24(10): 1861-1872.
- [12] WU R Y, REN Z H, ZHANG X, et al. Nanosheet-like lithium borohydride hydrate with 10 wt% hydrogen release at 70 °C as a chemical hydrogen storage candidate

- [J]. Journal of physical chemistry letters, 2019, 10 (8):1872-1877.
- [13] JEPSEN J, CAPURSO G, PUSZKIEL J, et al. Effect of the process parameters on the energy transfer during the synthesis of the $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ reactive hydride composite for hydrogen storage[J]. Metals, 2019, 9(3):349-371.
- [14] ZHOU H, WANG X H, LIU H Z, et al. Improved hydrogen storage properties of LiBH_4 confined with activated charcoal by ball milling[J]. Rare metals, 2019, 38(4):321-326.
- [15] RADOVAN C, KI C K, NICOLAS P, et al. Sholl. $\text{AZn}_2(\text{BH}_4)_5$ ($A=\text{Li}, \text{Na}$) and $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3$: structural studies[J]. Journal of physical chemistry C, 2010, 114(44):19127-19133.
- [16] DORTHE R, YAROSLAV F, YNGVE C, et al. A series of mixed-metal borohydrides[J]. Angewandte chemie, 2009, 48(36):6659-6663.
- [17] KAZUTOSHI M, NOBUKO O, SHIN-ICHI T, et al. First-principles study on copper-substituted lithium borohydride, $(\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{BH}_4$ [J]. Journal of alloys and compounds, 2005, 404-406:140-143.
- [18] YUKO N, LI H W, KAZUTOSHI M, et al. Syntheses and hydrogen desorption properties of metal-borohydrides $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ ($M=\text{Mg}, \text{Sc}, \text{Zr}, \text{Ti}$, and Zn ; $n=2-4$) as advanced hydrogen storage materials[J]. Materials transactions, 2006, 47(8):1898-1901.
- [19] GROCHALA W, EDWARDS P P. Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen[J]. Chemical reviews, 2004, 104(3):1283-1315.
- [20] YUKO N, KAZUTOSHI M, AKIHITO N, et al. Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: First-principle calculations and experiments[J]. Physical review B, 2006, 74:045126-9.

(责任编辑:周泉)