



评述

大容量储氢材料 LiBH_4 的研究现状与发展趋势

蔡伟通, 杨元政*

广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006

*通讯作者, E-mail: yangyz@gdut.edu.cn

收稿日期: 2016-04-08; 接受日期: 2016-07-25; 网络版发表日期: 2017-02-28

高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 20124420110007)和广东省联合培养研究生示范基地人才培养(编号: 2013JDXM27)资助项目

摘要 储氢技术是推动氢能大规模应用的关键技术, 特别是在车载氢燃料电池应用领域. 以轻质元素构成的新型大容量储氢材料 LiBH_4 是固态储氢材料领域的研究热点. 然而, 热力学稳定性高、动力学差和可逆条件苛刻限制了 LiBH_4 储氢材料的广泛应用. 本文综述了 LiBH_4 的吸放氢行为及其去稳定化、催化、纳米限域和元素替代等改性方法的最新研究现状, 明确了 LiBH_4 储氢材料所面临的关键性问题, 同时展望了可能的发展趋势.

关键词 氢能, 储氢材料, LiBH_4 , 硼氢化锂

1 引言

氢作为一种清洁高效的能源载体, 已催生商业化的丰田 Mirai 和本田 Clarity 等氢燃料电池汽车, 并刺激和引领氢能相关领域的快速发展. 氢能的应用必须解决氢的制取、储存和应用 3 大技术. 由于氢气的易燃、易爆、易扩散和常温常压下体积能量密度低等缺点, 储氢技术已成为制约氢能应用的瓶颈. 目前, 储氢主要有 3 种方式: 气态储氢、液态储氢和固态储氢. 高压气态储氢已实现 70 MPa 压力的目标, 在技术上相对成熟, 但存在压缩过程能耗大和氢气易泄漏的安全隐患. 低温液态储氢具有较高的体积储氢密度, 但能耗大、自挥发和成本高等问题制约着它的大规模使用. 相比上述两者, 固态储氢是通过物理吸附或化学吸附将氢气储存于固体材料之中, 其储氢密度高且安全性好, 被视为最有发展前景的储

氢方式^[1].

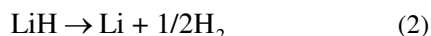
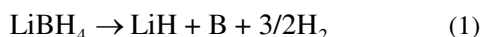
目前, 新型固态储氢材料的研究重点集中在储氢密度高、近室温操作、可控吸/放氢、寿命长的轻金属基氢化物材料与体系. 由轻元素组成的轻质大容量储氢材料, 如硼氢化物、铝氢化物、氨基氢化物等, 理论储氢容量达到 5 wt%~19 wt%^[2], 为固态储氢材料与技术的突破带来了希望, 受到了科研工作者的极大关注. 硼氢化锂(LiBH_4)是轻金属硼氢化物中颇具代表性的新型大容量储氢材料, 其储氢质量密度和体积密度分别高达 18.4 wt%和 121 kg/m³^[3]. 近年来, 研究者围绕 LiBH_4 的吸放氢过程、储氢性能的改善展开了大量的理论和实验研究工作, 构建了多种 LiBH_4 储氢材料和体系并逐步厘清了 LiBH_4 的吸放氢反应机理. 本文着重论述了 LiBH_4 储氢材料的前沿研究现状, 旨在明确 LiBH_4 研究过程存在的关键问题及可能的解决途径.

引用格式: 蔡伟通, 杨元政. 大容量储氢材料 LiBH_4 的研究现状与发展趋势. 中国科学: 化学, 2017, 47: 767-777

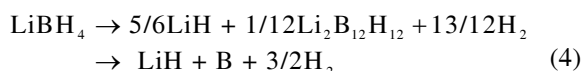
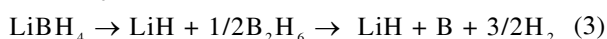
Cai W, Yang Y. Recent progress on LiBH_4 as promising high hydrogen storage material. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 767-777, doi: 10.1360/N032016-00077

2 LiBH₄ 的吸放氢行为

对于放氢过程^[3], LiBH₄ 加热至 108~112℃ 下会发生可逆相变反应, 由正交晶系(*Pnma*, $a=7.17858\text{ Å}$, $b=4.43686\text{ Å}$, $c=6.80321\text{ Å}$)转变为六方晶系(*P6₃mc*, $a=4.27631\text{ Å}$, $c=6.94844\text{ Å}$). 当温度升至 268~286℃ 时, LiBH₄ 开始熔化变成液态. 相变和熔化过程伴随着少量氢气的释放. 进一步加热至 380℃, LiBH₄ 开始释放大量的氢气. 当温度达到 600℃ 时, LiBH₄ 共释放 9 wt% 的氢气. LiBH₄ 的分步放氢反应如式(1), (2)所示. 由于 LiH 的放氢温度高达 720℃ 以上, 通常只考虑 LiBH₄ 的第一步放氢过程(式(1)), 其理论放氢量为 13.8 wt%, 反应焓变 ΔH 为 74 kJ/mol H₂, 熵变 ΔS 为 115 J/(K mol) H₂. 即在 1 bar 的平衡氢压下, LiBH₄ 的放氢温度为 370℃^[4]. Züttel 等^[5]通过热脱附质谱测试发现, LiBH₄ 在 100℃ 时的放氢反应活化能 E_A 高达 156±20 kJ/mol.



Züttel 等^[6,7]发现 LiBH₄ 放氢过程中伴随着少量有害气体硼烷(B₂H₆)的释放. 由此, 本课题组提出了 LiBH₄ 的另一放氢反应路径, 如式(3)所示. Callini 等^[8]通过超高真空质谱检测法研究了 LiBH₄ 释放 B₂H₆ 的机制, 指出在 LiBH₄ 加热放氢过程中, [BH₄]⁻ 基团失稳形成 BH₂^{δ+} 和 BH₄^{δ-} 基团, 这两个新基团重新结合产生 B₂H₆.



此外, Ohba 等^[9]通过第一性原理计算研究了 LiBH₄ 不同中间相 Li₂B_nH_n ($n=5\sim12$) 的稳定性, 指出 Li₂B₁₂H₁₂ 是最稳定的中间相, 并提出了 LiBH₄ 的另一放氢路径, 如式(4)所示. 此后, 研究人员通过不同的检测手段陆续从实验上证实了 Li₂B₁₂H₁₂ 中间相的存在^[10~12]. 另外, Friedrichs 等^[11]采用固态核磁共振(NMR)推测 LiBH₄ 放氢反应过程中还可能产生 Li₂B₁₀H₁₀ 中间相. Mosegaard 等^[13]通过原位 XRD 发现 LiBH₄ 放氢过程中有其他未知相的形成并测定了其晶胞参数, 但没有说明未知相是何种物质.

对于吸氢过程, 虽然式(1)的逆反应具有较高的热力学驱动力(室温下, $\Delta G < 0$), 但受限于反应动力学, LiBH₄ 放氢产物 LiH 和 B 的可逆吸氢反应难以在温和

的温度和氢压下进行. Orimo 等^[14]发现再氢化需在 600℃、35 MPa 氢压和 12 h 的苛刻条件下才能实现. 目前, 对于造成 LiBH₄ 再氢化困难的机制尚不明确. 但研究人员发现, LiH 和 B 之间的接触界面, 以及单质 B 的化学惰性对 LiBH₄ 的再氢化有重要影响^[15,16]. 因此, 改变制备工艺(如球磨时间)和 B 源(Li-B 化合物/MgB₂/B₂H₆ 等)可在降低 LiBH₄ 再氢化所需条件的同时, 显著改善 LiBH₄ 再氢化的速率^[15~19]. 这些研究为探索改善 LiBH₄ 的再氢化技术提供了借鉴.

综上所述, LiBH₄ 虽然是高储氢量储氢材料, 但仍存在以下 3 个必须解决的问题: (1) LiBH₄ 的热力学稳定性高和动力学差, 导致放氢温度过高, 通常需要在 400℃ 以上才能够释放大量的氢气^[5]; (2) LiBH₄ 的放氢行为复杂, 放氢过程中会产生有害气体 B₂H₆ 和中间相 Li₂B₁₂H₁₂ 等副产物^[7,11]; (3) LiBH₄ 的可逆性差, 放氢产物的再氢化条件过于苛刻^[14]. 研究人员提出了多种有效方法解决这些问题, 如去稳定化、催化、纳米限域和元素替代等. 去稳定化和元素替代属于 LiBH₄ 的热力学改性途径, 催化和纳米限域属于动力学改善途径. 下文将对这些改性方法逐一展开论述.

3 去稳定化

去稳定化(destabilization)是指添加合适的去稳定化剂参与氢化物的放氢过程, 从而有效地降低氢化物的热力学稳定性^[20]. 图 1 是氢化物去稳定化的焓变示意图. 相对于纯氢化物的放氢反应焓变 ΔH , 去稳定化体系的氢化物和去稳定化剂之间的反应产物更加稳定, 降低了氢化物吸放氢态的焓变. Vajo 等^[21]报道了 2LiBH₄-MgH₂ 去稳定化体系, 该体系在 1 bar 平衡氢压下的放氢温度为 225℃, 其放氢反应焓变降低至 46 kJ/mol H₂, 可逆吸放氢量为 8 wt%, 由此提出了去稳定化的研究思路. 此后, 研究人员围绕 LiBH₄ 的去稳定化开展了大量的工作, 尝试了各种去稳定化剂以改善 LiBH₄ 的放氢性能及其可逆性, 包括金属单质、金属氢化物、金属氯化物和金属氧化物等.

为了探索不同去稳定化剂对 LiBH₄ 的去稳定化效果, Siegel 等^[22]采用第一性原理计算考察了 10 余种 LiBH₄-去稳定化剂反应体系, 如表 1 所示. 结果表明, 相对纯 LiBH₄ 而言, 去稳定化体系不仅放氢温度低, 而且还具有较高的储氢量. Au 等^[23]通过球磨方法将 Mg/Al/Ca/In 引入 LiBH₄, 发现只有 Mg 和 Al 能够有

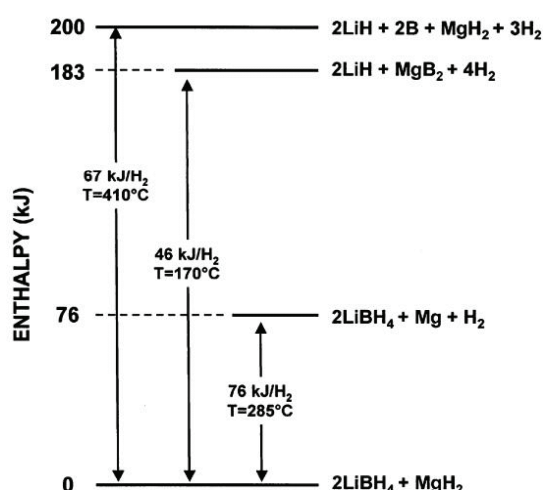


图1 $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ 去稳定化的焓变示意图^[20]

效改善 LiBH_4 的储氢性能. Mg 能使 LiBH_4 的起始脱氢温度降低至 60°C , 而 Al 则促进 LiBH_4 在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 下的放氢过程. Yang 等^[24]发现 Mg 和 Al 是与 LiBH_4 发生反应分别生成 MgB_2 和 AlB_2 而实现去稳定化作用的, 而 Ti/V/Cr/Sc 则不与 LiBH_4 发生去稳定化反应. 本课题组认为造成这种现象的原因是 Ti/V/Cr/Sc 与 LiBH_4 之间存在反应动力学障碍. Remhof 等^[25]发现 $\text{LiBH}_4\text{-Al}$ 体系具有可逆性, 但可逆容量随着循环次数的增加而衰减. 究其原因是, LiBH_4 与 Al 的反应产物 AlB_2 在循环吸放氢过程中逐渐分解成 Al 和 B , 导致去稳定化反应消失^[26].

$\text{LiBH}_4\text{-金属氢化物}$ 体系是极具代表性的去稳定化体系, 其化学反应方程式一般为 $\text{LiBH}_4 + \text{MH}_x \rightarrow$

$\text{LiH} + \text{MB}_x + 2\text{H}_2$. 表 2 总结了近年来所研究的 $\text{LiBH}_4\text{-金属氢化物}$ 可逆体系的储氢性能. 由表 2 可以发现, 不同金属氢化物的去稳定化作用不尽相同, 但都能有效降低 LiBH_4 的放氢反应焓变. 此外, $\text{LiBH}_4\text{-金属氢化物}$ 体系普遍具有很高的理论储氢量和良好的可逆储氢量. 虽然金属氢化物是有效的去稳定化剂, 但 $\text{LiBH}_4\text{-金属氢化物}$ 体系也存在若干问题. 归纳起来如下.

(1) 背压影响去稳定化的反应路径. Bösenberg 等^[35]发现 $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ 体系在不同的氢背压和温度下具有不同的放氢反应路径. 只有在合适的条件下 (如 350°C 、 5.5 bar), LiBH_4 才会与 MgH_2 发生去稳定化反应生成 MgB_2 并释放氢气; 否则, 体系的放氢过程就是 LiBH_4 和 MgH_2 各自的分解反应. 然而, 氢背压的高低对反应路径影响有不同的报道^[17,36,37], 高至 5.5 bar ^[35], 低至 0.01 bar ^[17]. Shim 等^[38]通过调控氢背压和氩背压 ($1\sim 10\text{ bar}$) 发现两种背压都能促进 LiBH_4 与 $\text{CaH}_2/\text{CeH}_2/\text{YH}_3$ 的反应过程并生成相应的 $\text{CaB}_6/\text{CeB}_6/\text{YB}_4$ 化合物. 本课题组还指出背压促进去稳定化反应的原因是背压能够抑制 LiBH_4 分解产生 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 和 B , 从而保证 LiBH_4 与 YH_3 保持良好的界面接触^[30].

(2) 金属氢化物的高稳定性所造成的动力学障碍. 从热力学角度来说, ScH_2 和 TiH_2 是有效的去稳定化剂 (表 1). 但实验发现, $\text{LiBH}_4\text{-ScH}_2/\text{TiH}_2$ 体系的放氢过程并不发生去稳定化反应生成 $\text{ScB}_2/\text{TiB}_2$, 而是 LiBH_4 的自分解. Purewal 等^[39]和 Yang 等^[24]认为 ScH_2 和 TiH_2 的高稳定性导致活化能过高, 从而阻碍了去

表1 第一性原理计算的 $\text{LiBH}_4\text{-去稳定剂}$ 体系的储氢量及其热力学参数^[22]

序号	反应体系	理论储氢量 (wt%)	焓变 $\Delta_r H$ (kJ/mol H_2)	温度 ($^\circ\text{C}$) $P_{\text{H}_2}=1\text{ bar}$
1	$2\text{LiBH}_4 \rightarrow 2\text{LiH} + 2\text{B} + 3\text{H}_2$	13.8	67	322
2	$2\text{LiBH}_4 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgB}_2 + 2\text{LiH} + 3\text{H}_2$	8.9	46.4	170
3	$2\text{LiBH}_4 + 2\text{Fe} \rightarrow \text{FeB}_2 + 2\text{LiH} + 3\text{H}_2$	3.9	12.8	-163
4	$2\text{LiBH}_4 + 4\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B} + 2\text{LiH} + 3\text{H}_2$	2.3	1.2	-
5	$2\text{LiBH}_4 + \text{Cr} \rightarrow \text{CrB}_2 + 2\text{LiH} + 3\text{H}_2$	6.3	31.7	25
6	$2\text{LiBH}_4 + \text{Al} \rightarrow \text{AlB}_2 + 2\text{LiH} + 3\text{H}_2$	8.6	57.9	277
7	$4\text{LiBH}_4 + 2\text{AlH}_3 \rightarrow 2\text{AlB}_2 + 4\text{LiH} + 9\text{H}_2$	12.4	39.6	83
8	$4\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 \rightarrow \text{MgB}_4 + 4\text{LiH} + 7\text{H}_2$	12.4	51.8	206
9	$2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 \rightarrow \text{MgB}_2 + 2\text{LiH} + 4\text{H}_2$	11.6	50.4	186
10	$2\text{LiBH}_4 + \text{TiH}_2 \rightarrow \text{TiB}_2 + 2\text{LiH} + 4\text{H}_2$	8.6	4.5	-
11	$2\text{LiBH}_4 + \text{VH}_2 \rightarrow \text{VB}_2 + 2\text{LiH} + 4\text{H}_2$	8.4	7.2	-238
12	$2\text{LiBH}_4 + \text{ScH}_2 \rightarrow \text{ScB}_2 + 2\text{LiH} + 4\text{H}_2$	8.9	32.6	26
13	$2\text{LiBH}_4 + \text{CrH}_2 \rightarrow \text{CrB}_2 + 2\text{LiH} + 4\text{H}_2$	8.3	16.4	-135
14	$6\text{LiBH}_4 + \text{CaH}_2 \rightarrow \text{CaB}_6 + 6\text{LiH} + 10\text{H}_2$	11.7	45.4	146

表 2 LiBH_4 -金属氢化物可逆体系的储氢性能

序号	反应体系	放氢量(wt%)			温度(°C) [压力(MPa)]		焓变 $\Delta_r H$ (kJ/mol H_2)	文献
		理论	首次	二次	放氢	吸氢		
1	$2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 \leftrightarrow 2\text{LiH} + \text{MgB}_2 + 4\text{H}_2$	11.6	8 ^{a)}	9	280~450	230~350 [10]	42 ^{c)}	[21]
2	$6\text{LiBH}_4 + \text{CaH}_2 \leftrightarrow 6\text{LiH} + \text{CaB}_6 + 10\text{H}_2$	11.7	9.3 ^{a)} 7.7 ^{b)}	8.9 ^{a)}	227~427	400 [10]	65.5 ^{d)}	[27, 28]
3	$6\text{LiBH}_4 + \text{SrH}_2 \leftrightarrow \text{SrB}_2 + 6\text{LiH} + 10\text{H}_2$	9.1	8.7 ^{b)}	6.0 ^{b)}	480	450 [8]	48 ^{d)}	[29]
4	$4\text{LiBH}_4 + \text{YH}_3 \leftrightarrow 4\text{LiH} + \text{YB}_4 + 7.5\text{H}_2$	8.5	2 ^{a)} 7.2 ^{b)}	5	350	350 [9]	51 ^{c)}	[30, 31]
5	$6\text{LiBH}_4 + \text{LaH}_2 \leftrightarrow 6\text{LiH} + \text{LaB}_6 + 10\text{H}_2$	7.4	5.1 ^{b)}	4.6 ^{b)}	260~400	400 [6]	70 ^{d)}	[32]
6	$6\text{LiBH}_4 + \text{CeH}_2 \leftrightarrow 6\text{LiH} + \text{CeB}_6 + 10\text{H}_2$	7.4	6.1 ^{a)} 4.6 ^{b)}	6.0 ^{a)}	260~400	350 [10]	58 ^{c)} 44.1 ^{d)}	[27, 32, 33]
7	$4\text{LiBH}_4 + \text{NdH}_2 \leftrightarrow 4\text{LiH} + \text{NdB}_4 + 7\text{H}_2$	6.0	6.0 ^{a)}	6.0 ^{a)}	300~400	400 [10]	74 ^{d)}	[34]

a) 在真空下; b) 在氢气压下; c) 实验数据; d) 理论数据

稳定化反应的进行.

(3) LiBH_4 -金属氢化物体系的纳米尺寸效应. Gennari^[40]在研究 $\text{LiBH}_4\text{-YH}_3$ 体系的循环吸放氢性能时发现, 纳米化的 LiBH_4 在循环过程中会长大, 致使 LiBH_4 与 YH_3 去稳定化反应需要在更高的温度下才能进行. 此外, Gennari^[32]还发现相对于晶粒尺寸为 16 nm 的 CeH_2 , 原位生成尺寸小于 1 nm 的 CeH_2 能够促进 LiBH_4 的放氢过程. Cai 等^[34]发现 $\text{LiBH}_4\text{-NdH}_{2+x}$ 体系去稳定化反应是由 NdH_{2+x} 纳米尺寸效应控制的.

当 NdH_{2+x} 的颗粒尺寸小于 10 nm 时, $\text{LiBH}_4\text{-NdH}_{2+x}$ 体系去稳定化反应能够发生, 当经过循环吸放氢后 NdH_{2+x} 的颗粒尺寸长大至几十到几百纳米时, 去稳定化反应消失. 这就导致了体系的循环放氢峰值温度反而升高, 且放氢动力学会变差.

表 3 是 LiBH_4 -金属氧化物和卤化物体系的储氢性能. 金属氧化物和卤化物也是有效的去稳定化剂, 主要表现在两方面, 可以使 LiBH_4 的放氢初始温度从 280°C 左右降低至 100°C 左右, 提高了 LiBH_4 的放氢

表 3 LiBH_4 -金属氧化物/卤化物的储氢性能

去稳定化剂	添加量 (wt%)	储氢量(wt%)		温度(°C) [压力(MPa)]		副产物	文献
		放氢	吸氢	放氢	吸氢		
SiO_2	75	9 ^{a)}	—	200~600	—	—	[3]
$\text{MgCl}_2\text{-TiCl}_3$	61	5 ^{a)}	4.5 ^{a)}	100~600	600 [7]	—	[23]
TiO_2	20~80	4~10 ^{a)}	4.5~8.5 ^{a)}	150~500	600 [7]	—	[41~43]
Nb_2O_5	50~80	5~9 ^{a)}	—	100~600	—	—	[41]
Fe_2O_3	50~66.7	5.7~9 ^{a)}	—	100~600	—	—	[41]
V_2O_5	50~66.7	5.7~9 ^{a)}	—	100~600	—	—	[41]
ZrO_2	25	8~9 ^{a)}	—	175~600	—	—	[44]
V_2O_3	25	8~9 ^{a)}	8 ^{a)}	175~600	600 [10]	—	[44]
SnO_2	25	8~9 ^{a)}	—	175~600	—	—	[44]
TiCl_3	10~88	2.8~5 ^{a)}	3.4 ^{a)}	100~500	500 [7]	B_2H_6	[43, 45]
ZnF_2	8~70	3.5~9 ^{a)}	1~4 ^{a)}	100~600	500 [7]	B_2H_6	[43, 45]
FeCl_2	5~77	11~18 ^{b)}	—	100~600	—	B_2H_6	[46]
CoCl_2	23~86	10.5~18.3 ^{b)}	—	100~600	—	B_2H_6	[46]
NiCl_2	37~75	10~18 ^{b)}	—	100~600	—	B_2H_6	[46]
LaCl_3	79	15 ^{b)}	—	170~400	—	B_2H_6	[47]
CeCl_3	79	17 ^{b)}	—	150~500	—	B_2H_6	[47]
LaF_3	74	15.5 ^{b)}	—	280~350	—	—	[47]
CeF_3	74	15.5 ^{b)}	—	280~350	—	—	[47]
TiF_3	22~71	5~11 ^{a)}	0.7~6 ^{a)}	100~600	500 [7]	B_2H_6	[43, 48]

a) 不扣除去稳定化剂添加量; b) 扣除去稳定化剂添加量

速率.

Yu 等^[41]报道了金属氧化物的去稳定化效果是 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$, 与 LiBH_4 的反应方程式是 $\text{LiBH}_4 + \text{MO}_x \rightarrow \text{LiMO}_x + \text{B} + 2\text{H}_2$. 由于 LiMO_x 的热力学稳定性极高, 该反应是不可逆的. 为解决该问题, Zhang 等^[49]在 $\text{LiBH}_4\text{-SiO}_2$ 体系中添加 TiF_3 改变体系的放氢反应路径, 改善了体系的可逆性. 在 500°C 和 4.5 MPa 下, 体系的吸氢量约为 $4.5\text{ wt}\%$. Yu 等^[42]和 Au 等^[43]发现调整 LiBH_4 和 TiO_2 的摩尔比可以改变去稳定化反应路径, 达到改善 $\text{LiBH}_4\text{-TiO}_2$ 体系可逆性的目的. $\text{LiBH}_4\text{-}3\text{TiO}_2$ 体系在 600°C 和 7 MPa 下的吸氢量为 $8.5\text{ wt}\%$.

Au 等^[45]发现 TiCl_3 、 TiF_3 和 ZnF_2 能够与 LiBH_4 发生阳离子交换反应并生成过渡金属硼化物, 使得 LiBH_4 放氢温度降低至 100°C 左右, 而 MgF_2 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 SrCl_2 和 FeCl_3 并不能有效地降低 LiBH_4 的放氢温度. 与 LiBH_4 -金属氧化物体系相似, 摩尔比也会影响体系的放氢反应路径及其可逆性. $\text{LiBH}_4\text{-}0.1\text{TiF}_3$ 体系的放氢反应产生含 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 基团的中间相和 B_2H_6 气体, 导致可逆放氢量由 $8.5\text{ wt}\%$ 降至 $6\text{ wt}\%$ ^[43]. $3\text{LiBH}_4\text{-TiF}_3$ 体系的放氢反应则生成 LiF 、 TiB_2 和 B 等物相并释放 $5.9\text{ wt}\%$ 的氢气, 其吸氢反应形成新的金属硼化物, 可逆放氢量仅有 $4\text{ wt}\%$ ^[48]. 由此可见, LiBH_4 -金属氯化物体系的吸放氢表现出复杂的反应过程. 如何在降低吸放氢温度的同时, 获得良好的可逆性是该体系的研究重点.

4 催化

1997 年, Bogdanović 等^[50]发现 Ti 催化的 NaAlH_4 体系可在温和条件下 ($100\sim 200^\circ\text{C}$) 实现可逆吸放氢后, 研究者对配位氢化物的催化改性进行了大量研究, 发现了 CeAl_4 对 NaAlH_4 吸放氢性能的高效催化作用, NiCl_2 对 LiAlH_4 放氢过程的催化等^[51,52]. 对于 LiBH_4 , 研究者也尝试掺杂各种金属单质、金属氧化物和卤化物, 但它们是和 LiBH_4 发生去稳定化反应而非催化. 然而, 研究者在一些去稳定化体系中发现某些反应产物对 LiBH_4 吸放氢过程具有催化作用. Fang 等^[53]认为单壁碳纳米管负载 Ni/Co/Fe 对 LiBH_4 可逆放氢性能的改善作用来自于金属单质与 LiBH_4 的反应产物 (Ni/Co/Fe 硼化物) 对 LiBH_4 的催化作用. Zhang 等^[46]推测 LiBH_4 与 $\text{FeCl}_2/\text{CoCl}_2/\text{NiCl}_2$ 的去稳定化反应产物

(Fe/Co/Ni 硼化物) 对 LiBH_4 的放氢过程具有催化作用. Zhang 等^[47]还研究了 $(\text{La/Ce})(\text{Cl/F})_3$ 对 LiBH_4 的去稳定化作用, 但并没发现反应产物 LaB_6 和 CeB_6 对 LiBH_4 的作用. Wang 等^[54,55]采用三步法制备了 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiF}_3$ 掺杂的 $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ 体系, 发现 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiF}_3$ 和 LiBH_4 的反应产物 NbB_2 和 TiB_2 能够显著改善 $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ 的可逆放氢性能. 本课题组认为 NbB_2 和 TiB_2 是形核剂, 诱导了 LiBH_4 和 MgH_2 反应产物 MgB_2 的形成, 从而促进体系的放氢过程. Zhao 等^[56]报道了碳气凝胶 (CA) 负载 CoNiB 对 LiBH_4 放氢性能的改善来自于 CA 纳米限域和 CoNiB 催化的协同作用, 但并没有深入研究催化机制.

Cai 等^[57]探索了纳米 CoB 及其形态对 LiBH_4 吸放氢性能的影响和催化机理. 不同形貌 CoB 的催化效果由高到低的顺序为桑椹状 > 杨梅状 > 链状 > 片状 > 棒状, 这与其比表面积的大小正相关. LiBH_4 在纳米 CoB 的催化作用下都从约 175°C 开始放氢, 并于约 350°C 达到放氢峰值. 但 LiBH_4 的具体放氢行为会受到 CoB 的形貌影响, LiBH_4 的起始放氢温度和峰值温度有所不同, 在 $175\sim 350^\circ\text{C}$ 的放氢温度区间内 LiBH_4 的放氢过程也迥然不同. 当再氢化条件为 400°C 、 10 MPa 时, 掺杂桑椹状 CoB 的 LiBH_4 的 4 次循环放氢量稳定在 $9.6\text{ wt}\%$, 表现出优异的可逆性. CoB 对 LiBH_4 的催化作用应该是来自于其自身的非补偿电子结构, 即 Co 是富电子位, B 是缺电子位. CoB 通过 Co 活性位提供电子实现对 LiBH_4 吸放氢过程的催化作用.

综上所述, 金属单质、金属氧化物和卤化物对于 LiBH_4 是一种去稳定化剂, 并非催化剂. 虽然已发现了一些对 LiBH_4 储氢性能有改善作用的催化剂, 但仍需进一步探索催化剂, 并对催化机制进行深入研究.

5 纳米限域

Gutowska 等^[58]报道了采用溶液浸渍法将 NH_3BH_3 装载在有序多孔 SiO_2 (SBA-15) 的研究结果. 这种被称之为纳米限域 (nanoconfinement) 的方法能够有效地降低 NH_3BH_3 的放氢温度, 并抑制环氮硼烷的释放. 纳米限域之所以能够有效改善氢化物的储氢性能, 与物理约束、载体效应、扩散距离和颗粒尺寸效应等因素有关^[28]. 作为限域的负载材料, 必须具有高比表面积和高孔隙率, 以获得有最大的负载率; 具

备良好的化学惰性和结构稳定性,才能在循环吸放氢过程中避免多孔材料和储氢材料发生化学反应,以及出现孔道坍塌。目前,适用于纳米限域的多孔材料包括碳基材料(碳气凝胶/活性炭/有序介孔碳)、金属有机框架(MOFs)和介孔二氧化硅(SBA-15)等。表4是不同多孔材料纳米限域 LiBH_4 的储氢性能。

为实现氢化物的纳米限域,研究者提出了熔融渗入(melt infiltration, MI)和溶剂浸渍(solvent mediated infiltration, SMI)等装载方法^[68]。在这两种方法中,熔融渗入法要求多孔材料的化学稳定性必须高于氢化物的熔点温度,而且氢化物在熔融状态时可能会发生放氢的问题也值得注意。溶剂浸渍则需要选择合适的氢化物有机溶剂(如四氢呋喃(THF)/甲基叔丁基醚(MTBE)),并且有机溶剂不能与氢化物或多孔材料发生反应或仅是弱配位作用,否则不利于除去有机溶剂。图2是典型的溶剂浸渍法示意图。将多孔材料浸没于配位氢化物溶液中,待溶液渗入孔道后,再通过有机溶剂清洗和蒸发获得非晶态或纳米晶态的配位氢化物固体颗粒。再经过多次“浸渍-清洗-蒸发”过程提高配位氢化物的负载率。

Gross 等^[60]采用平均孔径为 13 nm、孔体积为 0.8 cm^3/g 的碳气凝胶,在氩气氛下通过熔融渗入法实现 25 wt%~30 wt% 的 LiBH_4 负载率, LiBH_4 的起始放氢温度降低至 75℃,放氢速率提高了 50 倍。3 次循环吸放氢量仍可保持 60%,而纯 LiBH_4 仅有 28%。Liu 等^[64]通过熔融渗入将 LiBH_4 装载于平均孔径为 2 nm 的有序多孔碳中,发现 LiBH_4 的相转变和熔化现象消失,放氢温度从 460℃降至 220℃,而且副产物 B_2H_6 气体也得到了抑制。为了弄清孔径大小对 LiBH_4 放氢行为的影响, Liu 等^[65]制备了具有不同孔径(2~15 nm)的碳纳米多孔材料,发现随着孔径的递减, LiBH_4 的相转变和熔化温度也逐步降低,当孔径为 4 nm 时,则完全消失。与此同时,放氢主峰温度也随之降至 340℃左右, B_2H_6 的释放量也随之减少。 LiBH_4 @NPC-4 nm 体系可在 250℃、6 MPa 氢压下获得较好的可逆性。Zhao-Karger 等^[70]发现介孔碳会改变 LiBH_4 - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 的反应路径,抑制硼烷的产生。

Fang 等^[59]采用溶液浸渍法将 LiBH_4 装载于孔径为 1.8~3.2 nm 的活性炭(AC)中,有效地改善了 LiBH_4 的吸放氢性能。 LiBH_4 @AC 的放氢温度介于 220~

表4 不同多孔材料纳米限域 LiBH_4 的储氢性能

序号	多孔材料	装载方式	负载率 (wt%)	放氢量 ^{a)} (wt%)		温度(℃) [压力(MPa)]		文献
				首次	二次	放氢	吸氢	
1	活性炭	SMI	28.4	11.3	6.6	300	300 [5]	[59]
2	碳气凝胶	MI	25~50	5.0	3.5	380	400 [10]	[60]
3	介孔碳	SMI	33	3.4	—	300	—	[61]
4	微/大孔碳	SMI	30	4.0	0	300	300 [10]	[62]
5	纳米多孔碳	MI	30	14	5.8	350	320 [4]	[63]
6	有序纳米孔碳/活性炭	MI	10~20	11	4	250	350 [6]	[64,65]
7	有序介孔 SiO_2	SMI	30	8.5	0	105	450 [7]	[66]
8	有序介孔 SiO_2	MI	10~65	—	0	300	—	[67]

a) 扣除多孔材料质量

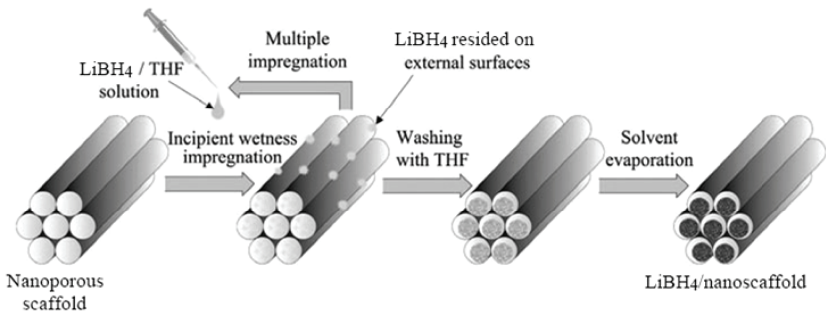


图2 配位氢化物装载于纳米多孔材料的溶剂浸渍法^[69]

375℃, 放氢动力学相对于纯 LiBH_4 提高 1 倍. 经过 300℃、5 MPa 再氢化后, LiBH_4 在 5 h 内可放出 6.5 wt% 的氢气. Christian 等^[71]将平均孔径为 2 nm 的碳纳米管(CNTs)浸入 LiBH_4/THF 溶液中, 获得负载率约为 6 wt% 的 $\text{LiBH}_4/\text{CNTs}$ 材料. 由于 CNTs 的限域作用, LiBH_4 放氢起始温度降至 100℃并于 140℃达到峰值, 放氢激活能由纯 LiBH_4 的 146 kJ/mol 减少到 88 kJ/mol. Sun 等^[66]采用相同方法将 33 wt% LiBH_4 装载于 SBA-15 中, 促使 LiBH_4 在 105℃、10 min 内放氢 8.5 wt%. 但在放氢过程中, LiBH_4 会与 SBA-15 发生反应产生 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 , 造成 SBA-15 有序孔结构的破坏以及再氢化的不可逆性.

由上述结果可见, 纳米限域是一种改善 LiBH_4 热力学和储氢性能的有效方法, 但 LiBH_4 的负载率很低(一般介于 20 wt%~30 wt%之间), 负载体系的实际放氢量很少. 如何提高 LiBH_4 负载率和装载效率、如何减少有机溶剂的使用、多孔材料对 LiBH_4 的作用机制等问题都有待解决.

6 元素替代

Miwa 等^[72]最早通过第一原理性计算指出 LiBH_4 的热力学稳定性是由 Li^+ 对 $[\text{BH}_4]^-$ 基团的电子补偿所决定的, 并提出采用电负性更高的金属阳离子部分替代 Li^+ , 抑制电子向 $[\text{BH}_4]^-$ 基团的转移, 降低 LiBH_4 的稳定性的设想. 随后, Miwa 等^[73]从理论计算上指出采用电负性较高的 Cu^+ 对 Li^+ 进行部分替代 ($\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BH}_4$) 的可能性. Nakamori 等^[74]采用反应球磨方法制备了一系列金属硼氢化物 $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca-Mn}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Hf}; n=2\sim4$), 并系统地研究了它们的热力学稳定性, 发现 $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ 的分解温度随着 M 的电负性增加而降低, 如图 3 所示, 并指出 M 的最适宜电负性应小于 1.5. 当 M 的电负性大于 1.5 时, $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ 分解后的气体成分含有 B_2H_6 , 电负性小于 1.5 时, $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ 仅释放氢气. Hummelshøj 等^[75]采用密度泛函理论研究了超过 700 种多元金属阳离子硼氢化物的结构及其热力学稳定性, 指出约有 20 种多元金属阳离子硼氢化物能够稳定存在并具有合适的分解焓, 包括 $\text{Li}(\text{Al/Mn/Fe})(\text{BH}_4)_4$ 、 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 、 $\text{Li}(\text{Nb/Rh})(\text{BH}_4)_4$ 等.

Nickles 等^[77]成功制备了第一个 LiBH_4 离子替代化合物—— $\text{LiK}(\text{BH}_4)_2$, 其分解温度为 380℃, 介于

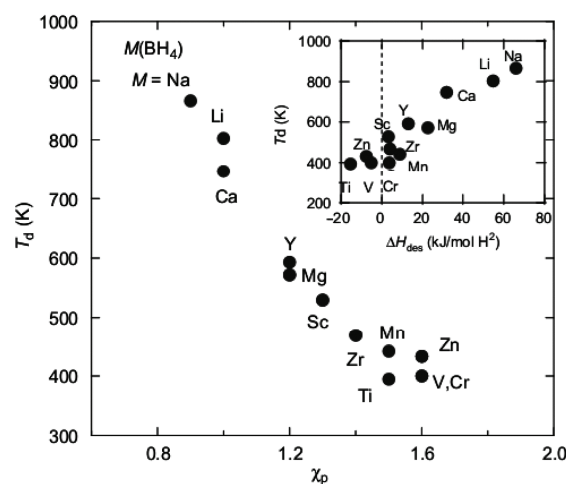


图3 硼氢化物的分解温度(T_d)与金属阳离子电负性(χ_p)的关系. 插图是分解温度(T_d)与反应焓变(ΔH_{des})的关系^[76]

LiBH_4 和 KBH_4 的分解温度之间. 随后, 研究人员采用反应球磨的方法制备了一系列的双金属 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x(\text{BH}_4)_n$ 化合物. 如表 5 所示, 双金属 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x(\text{BH}_4)_n$ 化合物不仅具有很高的理论储氢容量, 而且放氢温度普遍低于纯 LiBH_4 , 如 $\text{Li}_4\text{Al}_3(\text{BH}_4)_{13}$ ^[83]. 在研究双金属 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x(\text{BH}_4)_n$ 化合物时, 研究者还发现了一些有趣的现象. Li 等^[78]发现随着 Li/Zr 的原子比增加, $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{BH}_4)_n$ 的放氢温度会提高. 由此给出了平均电负性 χ_p 和 Li/M 原子比 $(1-x)/x$ 的经验公式, 并提出通过选择合适的原子比调控 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x(\text{BH}_4)_n$ 分解温度的思想. 之后, Ravnsbæk 等^[81]从实验上证实了这一想法. Li 等^[78]还报道了 $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$ 和 $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ 的放氢过程会发生歧化反应, 生成 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ (或 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$) 以及 LiBH_4 , 分别对应 120℃ (或 61℃) 和 >400℃ 两个放氢主峰. 然而, $\text{LiZr}(\text{BH}_4)_5$ 和 $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_6$ 只有一个放氢主峰. $\text{Li}_4\text{Al}_3(\text{BH}_4)_{13}$ 在 70℃ 放氢时分解产生 LiBH_4 , 形成多步放氢过程^[83]. Nickles 等^[77]在合成 $\text{LiK}(\text{BH}_4)_2$ 时发现前驱体 LiBH_4 和 KBH_4 的最佳 Li/K 原子比为 2:1, 而非理想的 1:1, 但原因尚不清楚. 最近, Rude 等^[84]发现除了电负性, 金属阳离子的电子结构也会影响硼氢化物的热力学稳定性.

阴离子替代是调控配位氢化物储氢性能的另一方法. 采用具有不同体积大小的阴离子对 H^- 或 $[\text{BH}_4]^-$ 基团进行替代可以形成阴离子替代硼氢化合物. F^- 具有和 H^- 相似的体积大小和价态, 因此 F^- 有可能替代 LiBH_4 的 H^- 形成氢氟化物(Hydrido-fluoride), 改变 B-H 键能, 调控热力学性能^[85]. 通过密度泛函

表 5 双金属阳离子 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x(\text{BH}_4)_n$ ($\text{M}=\text{metal}$) 的储氢性能

$\text{Li}_{1-x}\text{M}_x(\text{BH}_4)_n$	晶体结构	理论储氢量(wt%)	放氢温度 ($^{\circ}\text{C}$)	放氢量 ^{a)} (wt%)	副产物	文献
$\text{LiK}(\text{BH}_4)_2$	$Pnma$	10.6	380	—	—	[77]
$\text{LiZr}(\text{BH}_4)_5$	—	11.7	167~557	—	—	[78]
$\text{Li}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_6$	—	12.5	277~427	—	—	[78]
$\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$	—	17.2	27~77	4.5 ^{b)}	—	[74,78]
$\text{LiSc}(\text{BH}_4)_4$	$P4_2c$	14.5	177~400	4.3 ^{b)}	B_2H_6	[74,79,80]
$\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$	$Cmca$	9.5	-35~150	35.0 ^{c)}	B_2H_6	[81,82]
$\text{Li}_4\text{Al}_3(\text{BH}_4)_{13}$	$P4_3n$	17.2	40~80	21.6 ^{c)}	B_2H_6	[83]

a) 含 B_2H_6 ; b) 实验数据; c) 计算数据

理论研究表明, 随着 F^- 离子的替代程度提高, $\text{Li}_8\text{B}_8\text{H}_{32-x}\text{F}_x$ 的分解反应焓逐步降低^[85]. 当 $x=0.25$ 时, $\text{LiBH}_{3.75}\text{F}_{0.25}$ 的分解反应焓由纯 LiBH_4 的 60.9 kJ/mol H_2 降至 36.5 kJ/mol H_2 , 理论储氢量为 11.3 wt%. 这意味着体系在 1 bar 平衡压下的放氢温度约为 100°C . 研究人员还发现, Cl^- 能够替代 $[\text{BH}_4]^-$ 基团形成 $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{Cl}_x$ 化合物. Mosegaard 等^[86]报道了 LiCl 能够固溶于 LiBH_4 中. 随后, Arnbjerg 等^[87]系统研究了 LiBH_4 - LiCl 的固溶型化合物 $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x=0.09\sim 0.42$) 的结构和物化性能, 并指出 Cl^- 离子替代 $[\text{BH}_4]^-$ 基团会使 LiBH_4 的相转变温度降低 ($o\text{-LiBH}_4 \rightarrow h\text{-LiBH}_4$), 熔点升高. 这说明, Cl^- 离子可使 $h\text{-Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{Cl}_x$ 变得更稳定; 却让 $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{Cl}_x$ 的放氢过程变得更缓慢. 此外, 研究人员还报道了 Br^- 和 I^- 离子替代化合物 $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}(\text{Br/I})_x$ ^[88,89].

离子替代虽然能有效地改善 LiBH_4 的放氢性能, 但也存在诸多不足. 例如, 采用反应球磨方法制备阳离子替代型 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x(\text{BH}_4)_n$ 化合物时会发生多个化学反应, 产生各种副产物^[90], 会释放有害气体 B_2H_6 , 有些 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x(\text{BH}_4)_n$ 在室温下不能稳定存在, 如 LiZn_2

$(\text{BH}_4)_5$ ^[80]; 此外, LiBH_4 离子替代型化合物在循环吸放氢过程的可逆性也有待解决.

7 总结与展望

新型高容量储氢材料及体系的开发在实现氢能规模化应用中具有重大技术需求. 目前, 研究人员围绕改善 LiBH_4 热力学和动力学的问题已取得一定的进展, 提出了去稳定化、催化、纳米限域和离子替代等有效的改性方法. 但是, 这些体系仍不能满足储氢密度高、近室温操作、动力学快、可逆性好和循环寿命长的综合性能要求. 在新型高容量储氢材料 LiBH_4 的研究中, 应致力于以下 4 个方向: (1) 从制备方法、结构、性能等方面对 LiBH_4 及其衍生物的储氢物化性质进行细致研究; (2) 开发高效的去稳定化剂和催化剂, 并采用合适的掺杂方式添加单一或多元组份, 构建新的多相复合体系并探索其储氢机理; (3) 探索低维纳米材料的制备方法, 采用结构调控改善 LiBH_4 的储氢性能; (4) 以理论计算作为指导并结合实验手段开发新型高容量材料和体系.

参考文献

- Schlapbach L, Züttel A. *Nature*, 2001, 414: 353–358
- Jena P. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 206–211
- Züttel A, Wenger P, Rentsch S, Sudan P, Mauron P, Emmenegger C. *J Power Sources*, 2003, 118: 1–7
- Mauron P, Buchter F, Friedrichs O, Remhof A, Biemann M, Zwicky CN, Züttel A. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 906–910
- Züttel A, Rentsch S, Fischer P, Wenger P, Sudan P, Mauron P, Emmenegger C. *J Alloy Compd*, 2003, 356: 515–520
- Züttel A, Borgschulte A, Orimo S. *Scripta Mater*, 2007, 56: 823–828
- Kato S, Biemann M, Borgschulte A, Zakaznova-Herzog V, Remhof A, Orimo S, Züttel A. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 10950–10955
- Callini E, Borgschulte A, Ramirez-Cuesta AJ, Züttel A. *Dalton Trans*, 2013, 42: 719–725
- Ohba N, Miwa K, Aoki M, Noritake T, Towata S, Nakamori Y, Orimo S, Züttel A. *Phys Rev B*, 2006, 74: 075110
- Orimo S, Nakamori Y, Ohba N, Miwa K, Aoki M, Towata S, Züttel A. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 021920

- 11 Friedrichs O, Remhof A, Hwang SJ, Züttel A. *Chem Mater*, 2010, 22: 3265–3268
- 12 Pitt MP, Paskevicius M, Brown DH, Sheppard DA, Buckley CE. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 6930–6941
- 13 Mosegaard L, Møller B, Jørgensen J-E, Bosenberg U, Dornheim M, Hanson JC, Cerenius Y, Walker G, Jakobsen HJ, Besenbacher F, Jensen TR. *J Alloy Compd*, 2007, 446–447: 301–305
- 14 Orimo S, Nakamori Y, Kitahara G, Miwa K, Ohba N, Towata S, Züttel A. *J Alloy Compd*, 2005, 404–406: 427–430
- 15 Friedrichs O, Buchter F, Borgschulte A, Remhof A, Zwicky CN, Mauron P, Biemann M, Züttel A. *Acta Mater*, 2008, 56: 949–954
- 16 Barkhordarian G, Klassen T, Dornheim M, Bormann R. *J Alloy Compd*, 2007, 440: L18–L21
- 17 Shaw LL, Wan XF, Hu JZ, Kwak JH, Yang ZG. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 8089–8098
- 18 Gosalawit-Utke R, von Colbe J M B, Dornheim M, Jensen TR, Cerenius Y, Minella CB, Peschke M, Bormann R. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 10291–10296
- 19 Friedrichs O, Kim JW, Remhof A, Wallacher D, Hoser A, Cho YW, Oh KH, Züttel A. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 4600–4603
- 20 Vajo JJ, Salguero TT, Gross AF, Skeith SL, Olson GL. *J Alloy Compd*, 2007, 446–447: 409–414
- 21 Vajo JJ, Skeith SL, Mertens F. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 3719–3722
- 22 Siegel DJ, Wolverton C, Ozolins V. *Phys Rev B*, 2007, 76: 561–565
- 23 Au M, Jurgensen A, Zeigler K. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 26482–26487
- 24 Yang J, Sudik A, Wolverton C. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 19134–19140
- 25 Friedrichs O, Kim JW, Remhof A, Buchter F, Borgschulte A, Wallacher D, Cho YW, Fichtner M, Oh KH, Züttel A. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 1515–1520
- 26 Kim JW, Friedrichs O, Ahn JP, Kim DH, Kim SC, Remhof A, Chung HS, Lee J, Shim JH, Cho YW, Züttel A, Oh KH. *Scripta Mater*, 2009, 60: 1089–1092
- 27 Jin SA, Lee YS, Shim JH, Cho YW. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 9520–9524
- 28 Lim JH, Shim JH, Lee YS, Suh JY, Cho YW, Lee J. *Inter J Hydrogen Energ*, 2010, 35: 6578–6582
- 29 Liu DM, Huang WJ, Si TZ, Zhang QA. *J Alloy Compd*, 2013, 551: 8–11
- 30 Shim JH, Lim JH, Rather SU, Lee YS, Reed D, Kim Y, Book D, Cho YW. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 59–63
- 31 Shim JH, Lee YS, Suh JY, Cho W, Han SS, Cho YW. *J Alloy Compd*, 2012, 510: L9–L12
- 32 Gennari FC. *Inter J Hydrogen Energ*, 2011, 36: 15231–15238
- 33 Mauron P, Biemann M, Remhof A, Züttel A, Shim JH, Cho YW. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 16801–16805
- 34 Cai WT, Wang H, Sun DL, Zhu M. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 9566–9572
- 35 Bosenberg U, Ravnsbaek D B, Hagemann H, D’Anna V, Minella CB, Pistidda C, van Beek W, Jensen TR, Bormann R, Dornheim M. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 15212–15217
- 36 Gosalawit-Utke R, Nielsen TK, Saldan I, Laipple D, Cerenius Y, Jensen TR, Klassen T, Dornheim M. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 10903–10910
- 37 Zhou YF, Liu YF, Wu W, Zhang Y, Gao MX, Pan HG. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 1588–1595
- 38 Kim KB, Shim JH, Cho YW, Oh KH. *Chem Commun*, 2011, 47: 9831–9833
- 39 Purewal J, Hwang SJ, Bowman JRC, Rönnebro E, Fultz B, Ahn C. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 8481–8485
- 40 Gennari FC. *Int J Hydrogen Energ*, 2012, 37: 18895–18903
- 41 Yu XB, Grant DM, Walker GS. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 17945–17949
- 42 Yu XB, Grant DA, Walker GS. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 11059–11062
- 43 Au M, Walters RT. *Inter J Hydrogen Energ*, 2010, 35: 10311–10316
- 44 Au M, Jurgensen A. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7062–7067
- 45 Au M, Jurgensen AR, Spencer WA, Anton DL, Pinkerton FE, Hwang SJ, Kim C, Bowman Jr RC. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 18661–18671
- 46 Zhang BJ, Liu BH. *Inter J Hydrogen Energ*, 2010, 35: 7288–7294
- 47 Zhang BJ, Liu BH, Li ZP. *J Alloy Compd*, 2011, 509: 751–757
- 48 Guo YH, Yu XB, Gao L, Xia GL, Guo ZP, Liu HK. *Energ Environ Sci*, 2010, 3: 465–470
- 49 Zhang Y, Zhang WS, Fan MQ, Liu SS, Chu HL, Zhang YH, Gao XY, Sun LX. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 4005–4010
- 50 Bogdanović B, Schwickardi M. *J Alloy Compd*, 1997, 253–254: 1–9
- 51 Fan XL, Xiao XZ, Chen LX, Yu KR, Wu Z, Li SQ, Wang QD. *Chem Commun*, 2009: 6857–6859
- 52 Sun T, Huang CK, Wang H, Sun LX, Zhu M. *Inter J Hydrogen Energ*, 2008, 33: 6216–6221
- 53 Fang ZZ, Kang XD, Dai HB, Zhang MJ, Wang P, Cheng HM. *Scripta Mater*, 2008, 58: 922–925

- 54 Wang KK, Kang XD, Kang Q, Zhong YJ, Hu CH, Wang P. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2146–2151
- 55 Kang XD, Wang KK, Zhong YJ, Yang B, Wang P. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 2153–2158
- 56 Zhao YP, Jiao LF, Liu YC, Guo LJ, Li L, Liu HQ, Wang YJ, Yuan HT. *Inter J Hydrogen Energ*, 2014, 39: 917–926
- 57 Cai WT, Wang H, Liu JW, Jiao LF, Wang YJ, Ouyang LZ, Sun T, Sun DL, Wang HH, Yao XD, Zhu M. *Nano Energy*, 2014, 10: 235–244
- 58 Gutowska A, Li LY, Shin YS, Wang CM, Li XH, Linehan JC, Smith RS, Kay BD, Wendy Shaw BS, Gutowski M, Autrey T. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3578–3582
- 59 Fang ZZ, Wang P, Rufford TE, Kang XD, Lu GQ, Cheng HM. *Acta Materialia*, 2008, 56: 6257–6263
- 60 Gross AF, Vajo JJ, Van Atta SL, Olson GL. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 5651–5657
- 61 Cahen S, Eymery JB, Janot R, Tarascon JM. *J Power Sources*, 2009, 189: 902–908
- 62 Brun N, Janot R, Sanchez C, Deleuze H, Gervais C, Morcrette M, Backov R. *Energ Environ Sci*, 2010, 3: 824–830
- 63 Ngene P, van Zwienen M, de Jongh PE. *Chem Commun*, 2010, 46: 8201–8203
- 64 Liu XF, Peaslee D, Jost CZ, Majzoub EH. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 14036–14041
- 65 Liu XF, Peaslee D, Jost CZ, Baumann TF, Majzoub EH. *Chem Mater*, 2011, 23: 1331–1336
- 66 Sun T, Liu J, Jia Y, Wang H, Sun DL, Zhu M, Yao XD. *Inter J Hydrogen Energ*, 2012, 37: 18920–18926
- 67 Ngene P, Adelhelm P, Beale AM, de Jong KP, de Jongh PE. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 6163–6168
- 68 Nielsen TK, Besenbacher F, Jensen TR. *Nanoscale*, 2011, 3: 2086–2098
- 69 Zheng SY, Fang F, Zhou GY, Chen GR, Ouyang LZ, Zhu M. *Chem Mater*, 2008, 20: 3954–3958
- 70 Zhao-Karger ZR, Witter R, Bardaji, Wang D, Cossement D, Fichtner M. *Energy Procedia*, 2012, 29: 731–737
- 71 Christian M, Aguey-Zinsou KF. *Nanoscale*, 2010, 2: 2587–2590
- 72 Miwa K, Ohba N, Towata S, Nakamori Y, Orimo S. *Phys Rev B*, 2004, 69: 245120
- 73 Miwa K, Ohba N, Towata S, Nakamori Y, Orimo S. *J Alloy Compd*, 2005, 404: 140–143
- 74 Nakamori Y, Li HW, Kikuchi K, Aoki M, Miwa K, Towata S, Orimo S. *J Alloy Compd*, 2007, 446: 296–300
- 75 Hummelshøj JS, Landis DD, Voss J, Jiang T, Tekin A, Bork N, Dulak M, Mortensen JJ, Adamska L, Andersin J, Baran JD, Barmparis GD, Bell F, Bezaniilla AL, Bjork J, Björketun ME, Bleken F, Buchter F, Bürkle M, Burton PD, Buus BB, Calborean A, Calle-Vallejo F, Casolo S, Chandler BD, Chi DH, Czekaj I, Datta S, Datye A, DeLaRiva A, Despoja V, Dobrin S, Engelund M, Ferrighi L, Frondelius P, Fu Q, Fuentes A, Fürst J, García-Fuente A, Gavnholt J, Goeke R, Gudmundsdottir S, Hammond KD, Hansen HA, Hibbitts D, Hobi E Jr, Howalt JG, Hruby SL, Huth A, Isaeva L, Jelic J, Jensen IJ, Kacprzak KA, Kelkkanen A, Kelsey D, Kesnakurthi DS, Kleis J, Klüpfel PJ, Konstantinov I, Korytar R, Koskinen P, Krishna C, Kunkes E, Larsen AH, Lastra JM, Lin H, Lopez-Acevedo O, Mantega M, Martínez JJ, Mesa IN, Mowbray DJ, Mýrdal JS, Natanzon Y, Nistor A, Olsen T, Park H, Pedroza LS, Petzold V, Plaisance C, Rasmussen JA, Ren H, Rizzi M, Ronco AS, Rostgaard C, Saadi S, Salguero LA, Santos EJ, Schoenhalz AL, Shen J, Smedemand M, Stausholm-Møller OJ, Stibius M, Strange M, Su HB, Temel B, Toftelund A, Tripkovic V, Vanin M, Viswanathan V, Vojvodic A, Wang S, Wellendorff J, Thygesen KS, Rossmeisl J, Bligaard T, Jacobsen KW, Nørskov JK, Vegge T. *J Chem Phys*, 2009, 131: 014101
- 76 Nakamori Y, Li HW, Matsuo M, Miwa K, Towata S, Orimo S. *J Phys Chem Solids*, 2008, 69: 2292–2296
- 77 Nickels EA, Jones MO, David WIF, Johnson SR, Marco Sommariva RLL, Edwards PP. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2817–2819
- 78 Li HW, Orimo S, Nakamori Y, Miwa K, Ohba N, Towata S, Züttel A. *J Alloy Compd*, 2007, 446: 315–318
- 79 Hagemann H, Longhini M, Kaminski JW, Wesolowski TA, Cerny R, Penin N, Sørby MH, Hauback BC, Severa G, Jensen CM. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 7551–7555
- 80 Kim C, Hwang SJ, Bowman RC, Reiter JW, Zan JA, Kabbour JH, Majzoub EH, Ozolins V. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 9956–9968
- 81 Ravnsbæk D, Filinchuk Y, Cerenius Y, Cerenius Y, Jakobsen HJ, Besenbacher F, Skibsted J, Jensen TR. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 6659–6663
- 82 Ravnsbæk DB, Frommen C, Reed D, Filinchuk Y, Sørby M, Hauback BC, Jakobsen HJ, Book D, Besenbacher F, Skibsted J, Jensen TR. *J Alloy Compd*, 2011, 509: S698–S704
- 83 Lindemann I, Domènech-Ferrer R, Dunsch L, Filinchuk Y, Cerny R, Hagemann H, D’Anna V, Daku LML, Schultz L, Gutfleisch O. *Chemistry*, 2010, 16: 8707–8712
- 84 Rude LH, Nielsen TK, Ravnsbæk DB, Bösenberg U, Ley MB, Richter B, Arnbjerg LM, Dornheim M, Filinchuk Y, Besenbacher F, Jensen TR. *Phys Status Solidi A-Appl Mat*, 2011, 208: 1754–1773
- 85 Yin LC, Wang P, Fang ZZ, Cheng HM. *Chem Phys Lett*, 2008, 450: 318–321
- 86 Mosegaard L, Moller B, Jorgensen JE, Filinchuk Y, Cerenius Y, Hauson JC, Dimasi E, Besenbacher F, Jensen TR. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1299–1303

- 87 Arnbjerg LM, Ravnsbæk DB, Filinchuk Y, Vang RT, Cerenius Y, Besenbacher F, Jorgensen J-E, Jakobsen HJ, Jensen TR. *Chem Mater*, 2009, 21: 5772–5782
- 88 Maekawa H, Matsuo M, Takamura H, Ando M, Noba Y, Karahashi T, Orimo S. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 894–895
- 89 Rude LH, Zavorotynska O, Arnbjerg LM, Ravnsbæk DB, Malmkjær RA, Grove H, Hauback BC, Baricco M, Filinchuk Y, Besenbacher F, Jensen TR. *Inter J Hydrogen Energ*, 2011, 36: 15664–15672
- 90 Ravnsbæk DB, Sørensen LH, Filinchuk Y, Besenbacher F, Jensen TR. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3582–3586

Recent progress on LiBH_4 as promising high hydrogen storage material

Weitong Cai, Yuanzheng Yang*

School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

*Corresponding author (email: yangyz@gdut.edu.cn)

Abstract: Hydrogen storage is the key technology enabling the commercial application of hydrogen energy. Extensive attention has been paid to the high hydrogen storage material of LiBH_4 . However, this promising candidate suffers from the high thermodynamic stability, poor kinetics and rigorous reversible conditions which hinder its application as hydrogen storage. This article reviews the state-of-the-art on dehydrogenation/rehydrogenation behavior of LiBH_4 , and the improvement methods of destabilization, catalysis, nanoconfinement, element substitution. We aim at revealing the key problems and providing an outline of possible solutions for developing LiBH_4 hydrogen storage.

Keywords: hydrogen energy, hydrogen storage material, LiBH_4 , lithium borohydride

doi: 10.1360/N032016-00077