轻金属硼氢化物可逆储氢材料研究进展

康向东, 王平*

中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

* E-mail: pingwang@imr.ac.cn

收稿日期: 2014-08-16; 接受日期: 2014-09-25

国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(批准号: 2010CB631305)、国家杰出青年科学基金(批准号: 51125003)和广西信息材料重点实验室开放基金(批准号: 1110908-01-K)资助项目

摘要 发展高效、安全的储氢材料/技术被公认为是推进氢能规模化商业应用的关键环节。相比于高压气态和低温液态储存方式, 材料基固态储氢因能量密度高且安全性好, 被认为最有发展前景。在诸多储氢材料中, 轻金属配位硼氢化物氢含量多 $>10\text{ wt}\%$, 在储氢密度方面具有用作车载氢源的潜力, 业已成为近年来储氢材料领域的研究热点。在简述轻金属配位硼氢化物储/放氢反应机理研究的基础上, 着重从阴/阳离子替代、构建反应复合体系、纳米相结构调制等方面概述了改善硼氢化物综合储/放氢性能的最新研究进展, 旨在明确轻金属硼氢化物储氢材料研究中的关键问题及未来研究方向。

关键词

储氢
硼氢化物
热力学
动力学
可逆性
替代
反应复合体系
纳米限域

1 引言

氢能是一种高效、洁净、可再生利用的二次能源, 为解决当前大量使用化石燃料可能导致的气候、环境恶化及资源枯竭等问题提供了理想的解决方案, 因而受到世界各国的普遍关注。但氢能的规模化商业应用面临着氢的制取、储运和应用等环节一系列的技术挑战。由于氢气存在易燃、易爆、易扩散以及常温常压条件下体积能量密度低(只有汽油的三千五分之一)等问题, 发展高效、安全的氢储运技术面临的挑战最为突出, 是制约氢能利用的“瓶颈”环节。储氢方式主要有三种: 高压气瓶、低温液氢和材料基固态储氢。高压气态储存虽拥有成熟的商业应用技术, 但储氢密度低、安全性差, 而低温液氢面临液化能耗高、绝热技术复杂且自挥发难以避免等问题, 所以这两

种传统氢储存方式难以满足对储氢条件最为苛刻的车载储氢应用要求。材料基固态储氢是通过化学反应或物理吸附将氢储存于固态材料中, 在储氢密度、能源效率及操作安全性等方面具有显著优势, 被公认为是最有发展前景的一种储氢方式^[1,2]。

储氢材料研究始于 20 世纪 60 年代末, 由美国 Brookhaven 国家实验室和荷兰 Philips 公司分别报道储氢合金 Mg_2Ni 和 LaNi_5 能够大量吸氢开始^[3], 历经多年发展, 体系不断扩展, 目前已形成包括储氢合金/氢化物、配位金属氢化物(AlH_4^- , NH_2^- , BH_4^-)、低维纳米结构材料、新型多孔吸附材料、氨硼烷化学氢化物等多个材料分支, 并呈现出可逆储氢与非可逆储氢并行发展的新局面^[4~10]。尽管到目前为止没有一种储氢材料可完全满足车载氢源的诸多苛刻应用要求, 但由轻元素组成的轻质高容量储氢材料, 在成分调

引用格式: 康向东, 王平. 轻金属硼氢化物可逆储氢材料研究进展. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 1271–1279

Kang X D, Wang P. Progress on light metal borohydrides for reversible hydrogen storage (in Chinese). Sci Sin Tech, 2014, 44: 1271–1279, doi: 10.1360/N092014-00294

变、结构调控方面拥有较大的探索空间, 为固态储氢材料与技术的突破带来了希望, 业已成为近年来储氢领域的主要研究对象。

轻金属配位硼氢化物($M^{n+}[\text{BH}_4]_n$, n 为金属阳离子价态)是颇具代表性的新型高容量储氢材料^[11,12]。如表 1 所示, 多数碱金属或碱土金属硼氢化物的重量储氢密度多超过 10 wt%。在 $M^{n+}[\text{BH}_4]_n$ 中, H 原子主要以共价键与 B 结合, 所形成 $[\text{BH}_4]^-$ 进而与金属阳离子 M^{n+} 以离子键结合。由于组成元素原子间的强键合作用及高取向性, 轻金属硼氢化物储/放氢反应通常面临着严重的热力学和动力学问题。如何通过调整材料成分、结构来改善硼氢化物在温和温度条件下的可逆储/放氢性能成为该领域研究的共性关键课题。各国学者围绕这一关键问题已开展了大量实验/理论研究, 取得了多项积极进展。本文首先以轻金属高容量硼氢化物的典型代表 LiBH_4 和 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 为对象, 简述了在储/放氢反应机理方面的进展, 其次着重对改善储/放氢性能方面的重要进展(包括阴/阳离子替代、反应复合、纳米限域等方面)进行了综述, 旨在明确该领域的研究重点和未来发展趋势。

2 轻金属硼氢化物储/放氢机理

硼氢化物作为可逆储氢材料研究始于 LiBH_4 , 近十年来各国学者对其吸/放氢反应机理开展了深入研究^[13-15]。在加热过程中, LiBH_4 在约 112℃ 经历由正交结构到六方结构的吸热型相转变, 在 275℃ 发生熔化吸热反应并伴有少量放氢, 在 380℃ 后开始分解放氢, 但放氢主要在 400℃ 以上进行。 LiBH_4 放氢反应常用(1)式表示, 因 LiH 分解温度过高不作储氢考虑, 其理论储容量实为 13.8 wt%, 分解焓变和熵变分别约为 67 kJ/mol H_2 和 94 J/K mol, 计算的平衡压为 1 bar

时的分解温度约为 400℃^[11]。但实际上, LiBH_4 的放氢过程远比(1)式所示复杂, 可能涉及多步反应过程。据热分析结果表明, LiBH_4 分解至少经历两步吸热分解过程^[13]。Orimo 研究组^[16,17]和 Hwang 等人^[18]基于理论计算和实验研究发现, LiBH_4 在分解过程中生成了具有单斜晶体结构的中间相 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, 据此认为 LiBH_4 分解过程如(2)式表示。由于 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 具有更高的热稳定性, LiBH_4 分解过程中生成 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 被认为是造成 LiBH_4 可逆性能差的可能原因之一。Züttel 研究组^[19-21]认为 B_2H_6 在 LiBH_4 吸/放氢过程中扮演关键作用, 提出了以 B_2H_6 为中间相的分解过程, 依(3)式所示。此外, 他们发现 B_2H_6 与 LiBH_4 可于 150~200℃ 发生固气反应生成 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, 并认为 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 是分解反应副产物而非中间相^[20]。从储氢材料角度考虑, 不管生成更稳定的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 还是易挥发的 B_2H_6 杂质气体, 都将导致体系有效循环容量损失, 须尽可能避免。据最新文献报道, LiBH_4 的分解反应路径及产物与放氢温度和氢背压相关, 但能否通过改变放氢条件来调变材料的放氢性能有待进一步研究^[21,22]。

虽然(1)式的逆反应理论上具有较高热力学驱动力, 但受限于反应动力学, LiBH_4 分解产物(LiH 和 B)即使在 600℃ 和 35 MPa 氢压的苛刻条件下长时间氢化, 只能实现 LiBH_4 的部分可逆充氢^[23]。目前, 对造成这一现象的机制尚不清楚, 一种普遍的认识是: B 的高化学惰性导致反应动力学过缓。依据此认识, 改变 B 的化学状态有可能改善 LiBH_4 的吸氢反应动力学。Friedrichs 等人^[24]的研究结果证实了此推断。研究表明, 相对于 Li/B 混合物, 采用原子级别混合的 Li-B 化合物(如 LiB_3 , Li_7B_6 , LiB)提供 B 源, 可在降低操作温度的同时, 显著提高 LiBH_4 再生速率。另外, 在 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ 气氛下直接球磨 LiH 可大量制备 LiBH_4 , 产率高达 94%^[19]。这些发现为探索改善及理解 LiBH_4 可逆吸氢机理奠定了坚实基础。

NaBH_4 和 KBH_4 的分解行为与 LiBH_4 相似, 但由于分解温度更高, 目前作为可逆储氢材料研究较少^[11,12]。值得一提的是, NaBH_4 作为化学氢化物的典型代表而受到最深入、最广泛地研究^[25]。

表 1 典型轻金属硼氢化物的基本物理性能

hydrides	density (g/mol)	density (g/cm ³)	hydrogen density (mass%)	hydrogen density (kg/cm ³)
LiBH_4	21.78	0.66	18.36	122.5
NaBH_4	37.83	1.07	10.57	113.1
KBH_4	53.94	1.17	7.42	87.1
$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	38.70	0.702	20.67	145.1
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	53.99	0.989	14.82	146.5
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	69.76		11.47	

与 LiBH_4 相比, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 氢含量(14.9 wt%)虽略有降低, 但由于推测 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 具有更低的热稳定性, 特别是近期在制备高纯结晶样品方面取得的突破, 促使 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 成为近期备受关注的高容量硼氢化物储氢材料^[26-28]. 在加热过程中, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 在约 180℃ 经历由六方结构到正交结构, 即 $\alpha \rightarrow \beta$ 相的不可逆相变, 在 250℃ 后开始分解放氢, 放氢主要在 300~400℃ 完成^[29-33]. 研究表明, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 分解放氢过程十分复杂, 可能涉及多种中间产物, 其中 $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ 中间相被多个研究组报道^[18,31-34], 因而 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 分解过程可用式(4)所示. Matsunaga 等人^[30] 通过 PCT 方法测定 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 分解成 MgH_2 的反应焓变为 39.3 kJ/mol H_2 , 此值非常接近理想可逆储氢材料的焓变范围. 但采用相同方法, Orimo 研究组^[31]测定的焓变值为 57 kJ/mol H_2 . 目前对导致这一差别的原因尚不清楚.

尽管理论上预测 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 具有较好的可逆储氢性能, 但初步的实验研究表明并非如此. Orimo 研究组^[31,32]将 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 放氢产物(MgH_2/B)在 270℃ 和 40 MPa 高压条件下长时间充氢, 只能完成部分充氢(6.1 wt%). 依据充氢量推断氢化生成 $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ 中间相而非 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, 其原因在于 B 与 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 具有相似的二十面体团簇结构, 从而降低了氢化反应活化能垒, 见图 1. 虽然该结果有待进一步验证, 但该解释可能为调控硼氢化物分解反应路径提供了一种“结构预形核”新途径. 而 Severa 等人^[34]研究表明 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 可实现完全可逆充氢. 他们在 400℃ 和 95 MPa 高压条件下长时间充氢, 可直接将 MgB_2 氢化成 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, 产率达 75%, 可逆吸氢量约 11 wt%.

3 轻金属硼氢化物储/放氢性能改善

3.1 阴/阳离子替代

在 $\text{M}^{n+}[\text{BH}_4]_n$ 中, 三电子的 B 原子以 sp^3 杂化与周围 4 个 H 原子通过共价键构成阴离子配位体, 其所缺电子由金属阳离子提供. 所以, $\text{M}^{n+} \rightarrow [\text{BH}_4]^-$ 电荷转移是 $\text{M}^{n+}[\text{BH}_4]_n$ 稳定的一个关键因素^[35]. Orimo 研究组^[36,37]进而发现配位金属硼氢化物的稳定性与金属阳离子的电负性存在一定的依赖关系, 即金属阳离

图1 (网络版彩图) $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 可逆吸氢反应焓变 ΔH 及活化能 E_A 变化示意图^[32]

图中所示为 B, $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 晶体结构及 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, $[\text{BH}_4]^-$ 团簇示意图

子电负性越小, 氢化物越稳定, 放氢温度越高. 另外预测, 金属阳离子电负性 $\chi_p \geq 1.5$ 的硼氢化物热力学不稳定^[37], 分解主要释放 B_2H_6 气体而非期望的氢气, 这为设计制备新型金属硼氢化物储氢材料提供了一个初步的判据. 由此推断, 采用电负性较大的阳离子部分替代可降低硼氢化物的放氢温度, 这与传统的“合金化”方法改善储氢合金储氢性能异曲同工. 基于这一思想, 目前已合成了多个双金属硼氢化物, 在 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{BH}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Cu}, \text{Sc}, \text{Zr}, \text{Al}, \text{Zn}$ 等) 体系所开展的实验/理论研究已初步证实了这一方法的可行性^[12,36-39]. 但替代离子能否在循环储/放氢过程中保持晶格替代特征仍有待进一步实验证实.

在普遍关注金属阳离子替代的同时, 最新研究结果表明: 阴离子替代有望成为改善配位金属氢化物热力学性质的又一新颖方法. F^- 与 H^- 具有相近的离子半径, 并且存在与氢化物对应的氟化物, 加之两者具有相同的晶体结构, 这表明 F^- 与 H^- 具有相互替代的可能性. 本研究组基于实验和理论计算发现, F^- 阴离子可部分替代 $[\text{AlH}_6]^{3-}$ 阴离子中 H^- , 有效改善 Na_3AlH_6 的热力学性能^[40-43]. 该方法具有普适性, 同样适用于金属硼氢化物体系. 第一性原理计算表明, F^- 部分替代生成 $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$ 晶格, 在分解过程中生成 $\text{LiH}_{1-x}\text{F}_x$ 晶格, 显著改善了 LiBH_4 的热力学性能^[44]. 例如, 当 F 离子替代比例达到约 7% ($\text{LiBH}_{3.75}\text{F}_{0.25}$), 氢化物分解焓变将由纯 LiBH_4 的 60.9 kJ/mol H_2 降低至

约 36.5 kJ/mol H₂. 实验结果已初步证实了理论预测结果. 采用少量 TiF₃ 催化剂掺杂 LiBH₄, 在储/放氢过程中, 采用同步辐射 X 射线衍射, X 射线光电子能谱、红外和拉曼光谱确认生成了 F 晶格部分替代的 LiBH_{4-x}F_x 和 LiH_{1-y}F_y 相^[45,46]; 与此相一致, 同步热分析测得放氢反应焓变较纯 LiBH₄ 降低了 9 kJ/mol H₂, 表明 F⁻ 替代降低了 LiBH₄ 的热力学稳定性^[45~47].

与 F⁻ 替代[BH₄]⁻中 H⁻ 明显不同的是, 同族其他较重的卤阴离子 Cl⁻, Br⁻ 及 I⁻ 易整体替代硼氢化物中的 [BH₄]⁻. 例如, 在 LiBH₄-LiCl 体系中, Cl⁻ 替代 [BH₄]⁻ 的量可高达 42%, 即形成 *h*-Li[BH₄]_{0.58}Cl_{0.42}^[48]. 根据 Jensen 等人^[48,49] 的研究结果, 这种阴离子替代有稳定 LiBH₄ 高温相及提高 Li 离子导体作用, 但对硼氢化物储/放氢性能不仅无改善作用, 甚至有负作用. 这进一步印证了氟掺杂对硼氢化物的性能改善作用.

3.2 构建反应复合体系

基于在传统储氢合金上广泛应用改善热力学的“逆向稳定性”思路, Vajo 等人^[50] 提出了一种改善 LiBH₄ 储/放氢性能的反应复合新方法. 通过加入适当反应物参与放氢过程, 生成更加稳定的放氢产物来稳定放氢态, 从而有效降低 LiBH₄ 的热力学稳定性. 在过去 10 年, 应用该策略构建了众多硼氢化物基反应复合储氢材料体系, 其中 2LiBH₄-MgH₂ 反应复合体系作为综合储氢性能最优的典型代表备受关注.

2LiBH₄-MgH₂ 复合体系的可逆储/放氢反应可简单如式(5)所示, 理论储氢容量达 11.4 wt%. 由于生成较单质 B 或 Mg 更稳定的 MgB₂ 放氢态产物, 导致 Li-Mg-B-H 体系的放氢焓变较 LiBH₄ (67 kJ/mol H₂) 和 MgH₂ (76 kJ/mol H₂) 显著降低, 约为 46 kJ/mol H₂, 计算平衡压为 1 bar 时的分解温度约为 225℃. 显然, 生成 MgB₂ 是 Li-Mg-B-H 体系性能得以显著改善的重要前提. 但研究结果发现, Li-Mg-B-H 体系的放氢性能与测试温度和氢背压条件, 尤其是与氢背压密切相关^[50,51]. 在一定的氢背压条件下 (>3 bar) 实施放氢, Li-Mg-B-H 体系实际历经(6)式所示的两步放氢反应, 体系可获得良好的循环容量稳定性; 反之, 在真空或者低氢背压条件下实施放氢, LiBH₄ 和 MgH₂ 各自进

行单独分解, 因此, 体系在循环吸/放氢过程中出现与纯 LiBH₄ 相似的容量衰减现象. 由此看出, 在放氢过程中施加适度的氢背压抑制 LiBH₄ 在熔化状态下单独分解是促进 MgB₂ 生成的关键因素. 除此之外, 氢背压是否有其他促进作用有待进一步研究. 与分步放氢不同的是, 在充氢过程中, MgB₂ 在分解过程中一步同时生成 LiBH₄ 和 MgH₂^[52]. Barkhordarian 等人^[53] 研究发现, 采用 MgB₂ 替代单质 B 显著降低了氢化反应动力学能垒, 因而可在较温和充氢条件下实现 LiBH₄, NaBH₄ 和 Ca(BH₄)₂ 再生, 造成这一差别的主要原因在于 MgB₂ 和 B 间晶体结构和 B 原子键合数的不同.

在 Li-Mg-B-H 体系放氢过程中, 虽然 Mg/LiBH₄(l) 固液反应生成 MgB₂ 具有较高的热力学驱动力, 但受限于反应动力学, MgB₂ 形成(即(6)式第二步)开始之前须历经一个长时间的孕育期, 甚至长达十余小时, 这极大地影响了体系放氢动力学性能. 最近研究结果发现, 添加少量过渡金属化合物可大幅缩减甚至消除反应孕育期. 添加物主要包括过渡金属 Ti, Zr, Ni, Sc, Nb 等的氟化物、氯化物及氧化物等. 根据 Bösenberg 研究组^[54,55] 的研究结果, 过渡金属添加物作为前驱体与基体相 LiBH₄ 反应生成过渡金属硼化物, 而过渡金属硼化物因与 MgB₂ 具有相似的晶格结构起异质形核剂作用促进 MgB₂ 生成. 该促进机制揭示了一种改善体系性能的“预置形核剂”方法. 如何高效、弥散的将过渡金属硼化物纳米粒子引入复合体系是当前的研究重点. 本研究组采用三步制备新方法, 显著提高了过渡金属硼化物的生成效率及其在两基体相界面处的分散度, 从而大幅提高了体系的循环放氢动力学及容量稳定性^[56,57], 见图 2. 浙大 Chen 研究组^[58] 将预先制备的无定形过渡金属硼化物纳米颗粒球磨引入基体相, 所制备样品也具有优异的放氢动力学和循环稳定性, 放氢反应活化能降低约 40 kJ/mol.

探索构建反应复合体系成为近年来新兴的研究热点. 实验证实, 金属氢化物、配位金属氢化物及单质金属等反应物都可与金属硼氢化物构成反应复合体系. 根据目前的研究结果, 在有效降低硼氢化物热力学稳定性的同时, 如何提高体系的可逆性能仍需进一步探索. 华南理工大学 Zhu 研究组^[59] 最近发现, 可通过控制 NdH_{2+x} 反应物的纳米相尺寸改变 LiBH₄-NdH_{2+x} 反应复合体系的可逆性, 为此方向的

图2 采用一步法和三步法所制 $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-0.08TiF}_3$ 样品的循环放氢性能曲线^[56]

图中数字所示为循环放氢次数

研究提供了借鉴。

3.3 纳米限域

纳米结构材料通常表现出与体相材料不同的物理行为。减小氢化物的颗粒尺寸至纳米量级, 将显著增大比表面能、缩短扩散/传质距离、提高形核激活能及相界面接触, 从而显著改善材料体系的储/放氢动力学和热力学性能^[60-63]。但是, 除了个别单质/合金薄膜材料外, 多数化合物材料难以实现颗粒纳米化。常用的机械球磨制备方法, 难以控制颗粒尺寸大小, 尺寸范围宽, 而且所能获得的最小颗粒约 100 nm。采用其他物理或湿化学方法合成的颗粒尺寸约为几十纳米^[64,65]。最重要的是, 即使能够制取纯纳米相材料, 由于纳米结构的高度不稳定性, 在吸/放氢循环过程中, 纳米颗粒会烧结团聚变大, 从而失去性能优势。因此, 如何制备并有效保持材料的纳米结构稳定性是保持其优异储氢性能的关键所在。

近年来, “纳米限域”发展为一种调制材料纳米结构的新方法。Gutowska 等人^[66]发现, 将化学氢化物氨硼烷 AB 装填入介孔硅 SBA-15 中, 显著提高了 AB 的放氢速率及改变了放氢放热量。随即该思想迅速拓展应用到其他储氢材料体系, 已成为改善材料储氢性能的一种有效途径^[61-63]。本文仅介绍纳米限域 LiBH_4 及 $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ 复合体系的研究进展。纳米多孔碳材料, 如碳凝胶、介孔碳、活性炭等, 具有低重量、低成本、高孔率及良好的化学惰性等优势, 成为首选的纳米结构指示剂。熔融浸渍和湿化学浸渍是

制备纳米限域氢化物材料的两种主要方法。

与体相 LiBH_4 相比, 纳米限域 LiBH_4 的放氢动力学、热力学及可逆性得到显著改善。Gross 等人^[67]采用熔融浸渍法将 LiBH_4 装填入碳气凝胶纳米孔中(孔径约为 25 nm, 装载量为 45 wt%)。与体相 LiBH_4 相比, 限域的 LiBH_4 纳米颗粒的放氢温度降低了约 75℃, 同时循环氢容量衰减也得到显著改善。本研究组^[68]采用采用化学浸渍方法将 LiBH_4 装填入活性炭纳米孔中(AC 孔径为 2 nm, 装载量为 30 wt%), 获取了更加优异的储/放氢性能, 见图 3。相比于体相材料, 所制得 LiBH_4 纳米颗粒的放氢温度降低约 150℃, 放氢动力学提高了约一个数量级。与此同时, 可逆性能也得到显著改善, 在 300℃, 5 MPa 氢压条件下即可实现氢化物部分再生, 相同条件下的第二次循环氢容量保持率从体相的 23% 提高到 59%。除了改善动力学, 实验发现纳米限域可显著改善 LiBH_4 的热力学性能。例如, 装填入 AC 中的 LiBH_4 纳米颗粒在 350℃ 时的分解平衡压约为 3 MPa, 较体相 LiBH_4 (0.3 MPa) 提高了一个数量级。纳米限域对 LiBH_4 的性能改善效果与多孔材料的孔径大小相关, 孔径越小性能改善幅度越大^[69]。但与此相矛盾的是, 孔径越小一般孔容也越小, 导致 LiBH_4 装载量越少, 体系的氢密度越低。另外, 最新实验结果表明, 通过在纳米多孔材料上预载催化/掺杂剂, 实现纳米限域与其他改进策略(如催化和 F 掺杂)的协同促进作用, 可进一步提高体系的综合储/放氢性能^[70]。目前, 对于通过纳米限域提高 LiBH_4 性能的作用机制尚不清楚, 但根据固态核磁研究结果, 初步推测性能改善可能与孔材料表面和硼

图3 LiBH_4/AC 纳米复合材料及体相 LiBH_4 的热重/质谱曲线^[68]

氢化物相互作用大幅提高 $[\text{BH}_4]^-$ 的移动相关^[62].

相比于对单个氢化物的广泛研究, 对 $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ 纳米复合体系的研究较少, 可能原因在于缺乏简便高效的纳米装填技术. Nielsen 等人^[71]采用分步装填方法, 即先用化学法装入 MgH_2 , 再用熔融浸渍法装入 LiBH_4 , 将 Li-Mg-B-H 复合体系装入碳气凝胶中(孔径约为 22 nm, 装载量为 37 wt%). 与体相复合体系相比, Li-Mg-B-H 纳米复合体系的放氢动力学显著提高, 但存在明显的循环氢容量衰减现象. Vajo^[62]采用同步蒸发含 LiBH_4 和 MgBu_2 的乙醚溶液制备纳米复合体系, 以便提高两相的均匀混合. 放氢性能研究发现, 纳米复合体系从 225℃ 开始放氢, 且貌似通过一步反应放氢. 本研究组^[72]同样采用分步装填方法将 Li-Mg-B-H 体系装入介孔碳 CMK-3 中(孔径约为 5 nm, 装载量约为 27 wt%). 纳米复合体系的放氢动力学较体相复合体系显著提高, 在 400℃, 2 h 内可放出 10 wt% H_2 , 而体相复合体系放出等量的氢需要 18 h^[73]. 遗憾的是, 循环氢容量存在明显的衰减, 见图 4. 根据性能/物相结果分析, 与体相复合体系不同, 纳米复合体系中 LiBH_4 和 MgH_2 主要进行单独分解, 并且这种分解行为与放氢条件无关, 从而失去通过复合反应放氢改变热力学的巨大优势, 其原因在于纳米限域对 LiBH_4 分解压的改善作用远大于 MgH_2 . 该发现为认识纳米限域对多相复合体系的性能改善作用提供了新视角.

从以上综述看出, 采用纳米多孔材料为结构指示剂对氢化物限域可显著改善材料的储/放氢动力学及热力学性能, 但大量使用结构指示剂导致材料的氢容量损失严重, 损失量多超过 60%^[14,62]. 探索综合优化孔材料的重量、孔容、孔径等制备技术, 以便在实现纳米限域作用的同时减小材料氢容量损失, 将为研发实用型纳米储氢材料奠定关键技术基础.

除以上三种改性方法外, 催化剂添加也可改善

图 4 $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2/\text{CMK-3}$ 纳米复合体系及对照样品 $\text{LiBH}_4/\text{CMK-3}$ 和 $\text{MgH}_2/\text{CMK-3}$ 的循环放氢性能曲线^[72]

为便于比较, 图中所有样品中 LiBH_4 和 MgH_2 的装载量相同, 且放氢量都基于 $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ 计算

LiBH_4 的吸/放氢动力学, 但至今尚未发现高效催化剂, 所以催化 LiBH_4 可逆吸/放氢反应的总体效果并不显著, 远低于在 Ti-NaAlH_4 “模型”催化体系中取得的效果^[1,2,6]. 这说明配位金属氢化物对于催化剂具有较强选择性, 而其原因显然应归结于配位单元中心原子 B 与 Al 间差别导致的不同化学键合本质.

4 结论与展望

本文主要对近年来关于轻金属硼氢化物的储/放氢机理及性能改善方面的研究进展, 包括阴/阳离子替代、构建反应复合体系及纳米限域等方面进行了简要总结. 由于组成元素原子间的强键合作用本质, 尽管已在性能改进方面取得巨大进展, 但目前硼氢化物的储氢性能仍远低于实用要求. 在深入理解这些改性技术作用机制的基础上, 如何综合运用这些手段及借鉴其他领域的研究思想改进材料性能仍是今后的重要研究方向.

参考文献

- Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 2001, 414: 353–358
- Eberle U, Felderhoff M, Schüth F. Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 6608–6630
- Reilly J J, Wiswall R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 . *Inorg Chem*, 1968, 7: 2254–2256
- 陈军, 朱敏. 高容量储氢材料的研究进展. *中国材料研究进展*, 2009, 28: 2–10
- 李志宝, 孙立贤, 张莹洁, 等. MgH_2 储氢热力学研究进展. *中国科学: 化学*, 2014, 28: 1–9
- Orimo S I, Nakamori Y, Eliseo J R, et al. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chem Rev*, 2007, 107: 4111–4132
- Wang P, Kang X D. Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage. *Dalton Trans*, 2008, 48: 5400–5413

- 8 Reardon H, Hanlon J M, Hughes R W, et al. Emerging concepts in solid-state hydrogen storage: The role of nanomaterials design. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 5951–5979
- 9 Wang P. Solid-state thermolysis of ammonia borane and related materials for high-capacity hydrogen storage. *Dalton Trans*, 2012, 41: 4296–4302
- 10 Chua Y S, Chen P, Wu G T, et al. Development of amidoboranes for hydrogen storage. *Chem Commun*, 2011, 47: 5116–5129
- 11 Li H W, Yan Y G, Orimo S, et al. Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage. *Energies*, 2011, 4: 185–214
- 12 Rude L H, Nielsen T K, Ravnsbak D B, et al. Tailoring properties of borohydrides for hydrogen storage: A review. *Phys Status Solidi A*, 2011, 208: 1754–1773
- 13 Züttel A, Wenger P, Rentsch S, et al. LiBH_4 a new hydrogen storage material. *J Power Sources*, 2003, 118: 1–7
- 14 方占召, 康向东, 王平. 硼氢化锂储氢材料研究. *化学进展*, 2009, 21: 2212–2218
- 15 Mauron P, Buchter F, Friedrichs O, et al. Stability and reversibility of LiBH_4 . *J Phys Chem B*, 2008, 112: 906–910
- 16 Ohba N, Miwa K, Aoki M, et al. First-principles study on the stability of intermediate compounds of LiBH_4 . *Phys Rev B*, 2006, 74: 075110–7
- 17 Orimo S, Nakamori Y, Ohba N, et al. Experimental studies on intermediate compound of LiBH_4 . *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 0920–3
- 18 Hwang S, Bowman R C Jr, Reiter J W, et al. NMR confirmation for formation of $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ complexes during hydrogen desorption from metal borohydrides. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 3164–3169
- 19 Friedrichs O, Remhof A, Borgschulte A, et al. Breaking the passivation-the road to solvent free borohydride synthesis. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 10919–10922
- 20 Friedrichs O, Remhof A, Hwang S, et al. Role of $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ for the formation and decomposition of LiBH_4 . *Chem Mater*, 2010, 22: 3265–3268
- 21 Borgschulte A, Callini E, Probst B, et al. Impurity gas analysis of the decomposition of complex hydrides. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 17220–17226
- 22 Yan Y, Remhof A, Hwang S, et al. Pressure and temperature dependence of the decomposition pathways of LiBH_4 . *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 6514–6519
- 23 Orimo S, Nakamori Y, Kitahara G, et al. Dehydriding and rehydriding reactions of LiBH_4 . *J Alloys Compd*, 2005, 404–406: 427–430
- 24 Friedrichs O, Buchter F, Borgschulte A, et al. Direct synthesis of LiBH_4 and LiBD_4 from elements. *Acta Mater*, 2008, 56: 949–954
- 25 梁艳, 王平, 戴洪斌. 硼氢化钠催化水解制氢. *化学进展*, 2009, 21: 2220–2229
- 26 Ronnebro E. Development of group II borohydrides as hydrogen storage materials. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2011, 15: 44–51
- 27 陈君儿, 熊涛涛, 吴国涛, 等. 配位氢化物 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 的研究进展. *材料科学与工程学报*, 2011, 29: 639–646
- 28 Hagemann H, Cerny R. Synthetic approaches to inorganic borohydrides. *Dalton Trans*, 2010, 39: 6006–6012
- 29 Chlopek K, Frommen C, Léon A, et al. Synthesis and properties of magnesium tetrahydroborate, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. *J Mater Chem*, 2007, 17: 3496–3503
- 30 Matsunaga T, Buchter F, Mauron P, et al. Hydrogen storage properties of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. *J Alloys Compd*, 2008, 459: 583–588
- 31 Li H W, Kikuchi K, Nakamori Y, Ohba N, Miwa K, Towata S, Orimo S. Dehydriding and rehydriding processes of well-crystallized $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ accompanying with formation of intermediate compounds. *Acta Mater*, 2008, 56: 1342–1347
- 32 Li H W, Miwa K, Ohba N, et al. Formation of an intermediate compound with a $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ cluster: Experimental and theoretical studies on magnesium borohydride $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. *Nanotechnol*, 2009, 20: 204013–7
- 33 Soloveichik G L, Gao Y, Rijssenbeek J, et al. Magnesium borohydride as a hydrogen storage material: Properties and dehydrogenation pathway of unsolvated $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34: 916–928
- 34 Severa G, Rönnebro E, Jensen C M. Direct hydrogenation of magnesium boride to magnesium borohydride: decomposition of >11 weight percent reversible hydrogen storage. *Chem Commun*, 2010, 46: 421–423
- 35 Miwa K, Ohba N, Towata S, et al. First-principles study on lithium borohydride LiBH_4 . *Phys Rev B*, 2004, 69: 245120–8
- 36 Nakamori Y, Miwa K, Ninomiya A, et al. Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: First-principles calculations and experiments. *Phys Rev B*, 2006, 74: 045126–9
- 37 Nakamori Y, Li H W, Kikuchi K, et al. Thermodynamical stabilities of metal-borohydrides. *J Alloys Compd*, 2007, 446–447: 296–300
- 38 Li H W, Orimo S, Nakamori Y, et al. Materials designing of metal borohydrides: Viewpoints from thermodynamical stabilities. *J Alloys Compd*, 2007, 446–447: 315–318
- 39 Nickels E A, Jones M O, David W I F, et al. Tuning the decomposition temperature in complex hydrides: synthesis of a mixed alkali metal borohydride. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2817–2819

- 40 Wang P, Kang X D, Cheng H M. Improved hydrogen storage of TiF_3 -doped NaAlH_4 . *Chemphyschem*, 2005, 6: 2488–2491
- 41 Yin L C, Wang P, Kang X D, et al. Functional anion concept: effect of fluorine anion on hydrogen storage of sodium alanate. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 1499–1502
- 42 Kang X D, Wang P, Cheng H M. Advantage of TiF_3 over TiCl_3 as a dopant precursor to improve the thermodynamic property of Na_3AlH_6 . *Scripta Mater*, 2007, 56: 361–364
- 43 Brinks H W, Fossdal A, Hauback B C. Adjustment of the stability of complex hydrides by anion substitution. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 5658–5661
- 44 Yin L C, Wang P, Fang Z Z, et al. Thermodynamically tuning LiBH_4 by fluorine anion doping for hydrogen storage: A density functional study. *Chem Phys Lett*, 2008, 450: 318–321
- 45 Fang Z Z, Kang X D, Yang Z X, et al. Combined effects of functional cation and anion on the reversible dehydrogenation of LiBH_4 . *J Phys Chem C*, 2011, 115: 11839–11845
- 46 Utke G R, Colbe J M B, Dornheim M, et al. LiF-MgB_2 system for reversible hydrogen storage. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 10291–10296
- 47 Fang F, Li Y T, Song Y, et al. Superior destabilization effects of MnF_2 over MnCl_2 in the decomposition of LiBH_4 . *J Phys Chem C*, 2011, 115: 13528–13533
- 48 Arnbjerg L M, Ravnsbæk D B, Filinchuk Y, et al. Structure and dynamics for LiBH_4 - LiCl solid solutions. *Chem Mater*, 2009, 21: 5772–5782
- 49 Matsuo M, Orimo S I. Lithium fast-ionic conduction in complex hydrides: Review and prospects. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 161–172
- 50 Vajo J J, Skeith S L, Mertens F. Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH_4 . *J Phys Chem C*, 2005, 109: 3719–3722
- 51 Piinkerton F E, Meyer M S, Meisner G P, et al. Phase boundaries and reversibility of $\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ hydrogen storage material. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 12881–12885
- 52 Bösenberg U, Doppiu S, Mosegaard L, et al. Hydrogen sorption properties of MgH_2 - LiBH_4 composites. *Acta Mater*, 2007, 55: 3951–3958
- 53 Barkhordarian G, Klassen T, Dornheim M, et al. Unexpected kinetic effect of MgB_2 in reactive hydride composites containing complex borohydrides. *J Alloys Compd*, 2007, 440: L18–L21
- 54 Bösenberg U, Kim J W, Gossler D, et al. Role of additives in LiBH_4 - MgH_2 reactive hydride composites for sorption kinetics. *Acta Mater*, 2010, 58: 3381–3389
- 55 Deprez E, Justo A, Rojas T C, et al. Microstructural study of the LiBH_4 - MgH_2 reactive hydride composite with and without Ti-isopropoxide additive. *Acta Mater*, 2010, 58: 5683–5694
- 56 Kang X D, Wang K K, Zhong Y J, et al. A novel three-step method for preparation of a TiB_2 -promoted LiBH_4 - MgH_2 composite for reversible hydrogen storage. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 2153–2158
- 57 Wang K K, Kang X D, Kang Q, et al. Improved reversible dehydrogenation of 2LiBH_4 - MgH_2 composite by the controlled formation of transition metal boride. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2146–2151
- 58 Fan X L, Xiao X Z, Chen L X, et al. High catalytic efficiency of amorphous TiB_2 and NbB_2 nanoparticles for hydrogen storage using the 2LiBH_4 - MgH_2 system. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11368–11375
- 59 Cai W T, Wang H, Sun D L, et al. Nanosize-controlled reversibility for a destabilizing reaction in the LiBH_4 - NdH_{2+x} system. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 9566–9572
- 60 Zaluska A, Zaluski L Z, Strom-Olsen J O. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: A systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage. *Appl Phys A*, 2001, 72: 157–165
- 61 de Jongh P E, Allendorf M, Vajo J J, et al. Nanoconfined light metal hydrides for reversible hydrogen storage. *MRS Bull*, 2013, 38: 488–494
- 62 Vajo J J. Influence of nano-confinement on the thermodynamics and dehydrogenation kinetics of metal hydrides. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2011, 15: 52–61
- 63 Nielsen T K, Besenbacher F, Jensen T R. Nanoconfined hydrides for energy storage. *Nanoscale*, 2011, 3: 2086–2098
- 64 Pang Y, Liu Y, Gao M, et al. A mechanical-force-driven physical vapour deposition approach to fabricating complex hydride nanostructures. *Nat Commun*, 2014, 5: 3519–3527
- 65 Norberg N S, Arthur T S, Fredrick S J, et al. Size-dependent hydrogen storage properties of Mg nanocrystals prepared from solution. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 10679–10681
- 66 Gutowska A, Li L, Shin Y, et al. Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3578–3582
- 67 Gross A F, Vajo J J, van Atta S L, et al. Enhanced hydrogen storage kinetics of LiBH_4 in nanoporous carbon scaffolds. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 5651–5657

- 68 Fang Z Z, Wang P, Rufford T E, et al. Kinetic- and thermodynamic-based improvements of lithium borohydride incorporated into activated carbon. *Acta Mater*, 2008, 56: 6257–6263
- 69 Liu X F, Peaslee D, Jost C Z, et al. Systematic pore-size effects of nanoconfinement of LiBH_4 : Elimination of diborane release and tunable behavior for hydrogen storage applications. *Chem Mater*, 2011, 23: 1331–1336
- 70 Shao J, Xiao X Z, Fan X L, et al. Low-temperature reversible hydrogen storage properties of LiBH_4 : A synergetic effect of nanoconfinement and nanocatalysis. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 11252–11260
- 71 Nielsen T K, Bösenberg U, Gosalawit R, et al. A reversible nanoconfined chemical reaction. *ACS Nano*, 2010, 4: 3903–3908
- 72 Wang K K, Kang X D, Zhong Y J, et al. Unexpected dehydrogenation behaviors of the $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composite confined in mesoporous carbon scaffold. *J Phys Chem C*, submitted
- 73 Wang K K, Kang X D, Luo J H, et al. Improved reversible dehydrogenation properties of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composite by tailoring nanophase structure using activated carbon. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 3710–3716

Progress on light metal borohydrides for reversible hydrogen storage

KANG XiangDong & WANG Ping

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Developing a safe and efficient hydrogen storage system/technology is widely recognized as the bottleneck in promoting the commercial application of hydrogen energy. Compared to compressed gas and liquid hydrogen storage, solid-state hydrogen storage based on materials is considered as the most promising way due to its high energy density and safety. Among many studied hydrogen storage materials, light metal borohydrides with high hydrogen capacity of over 10 wt%, have attracted intensive attention as potential onboard hydrogen storage media. The paper reviews the latest progresses made in understanding the hydrogen storage mechanism of light metal borohydrides and improving its reversible dehydrogenation properties by using various methods, including cation/anion substitution, constituting reactive hydride composite and nanoconfinement. Our aim is to provide an outline of the key scientific issue and the future research direction of light metal borohydrides in developing borohydride-based hydrogen storage system.

hydrogen storage, borohydride, thermodynamics, dynamics, reversibility, substitution, reactive hydride composite, nanoconfinement

doi: 10.1360/N092014-00294