

基于 $X(X = \text{Sc}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm})$ 单质原位球磨合成的 NaAlH_4 储氢性能^{*}

丁志强, 李俊峰, 黄存可^{**}, 郭进

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西相对论天体物理重点实验室, 广西高校新能源材料及相关技术重点实验室, 广西新型电池材料工程技术研究中心, 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西南宁 530004)

摘要:为改善铝氢化钠(NaAlH_4)的储氢性能,以过渡元素和稀土元素 $X(X = \text{Sc}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm})$ 、 NaH 和 Al 为反应物,基于预球磨和加氢球磨两步制备方法,原位合成被掺杂的 NaAlH_4 。XRD 分析结果显示 NaAlH_4 合成效果很好,放氢也很彻底。吸放氢性能测试显示,添加 Sc 情况下首次放氢量最高(达 5.2 wt%, 达到理论容量的 99%),并且有最好的吸氢动力学。添加稀土单质时的容量保持率都明显高于添加 Sc 的情况,其中添加 Sm 情况最好;添加 Ce 情况下起始放氢温度(90°C)最低,吸氢动力学是 3 种稀土元素中最好的,但其最大放氢量最低。这 4 种单质没有一种能在所有性能都位居最优。基于本文所采用低剂量单质掺杂剂原位合成的 NaAlH_4 表现出良好的储氢性能,主要是因为球磨过程中单质添加剂能与基体产生反应,原位产物能与基体形成紧密耦合,甚至从体内激活基体,从而获得良好的催化效果。

关键词:铝氢化钠 储氢材料 配位氢化物 原位合成 催化效果 稀土元素

中图分类号: TG139 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2019)04-0385-06

0 引言

铝氢化钠(NaAlH_4)是一种典型的配位氢化物储氢材料,具有较高的质量储氢密度和体积储氢密度,理论氢含量高达 7.4 wt%,能够满足移动车载对储氢材料的能量密度要求^[1]。但是纯 NaAlH_4 放氢温度高($>220^\circ\text{C}$),放氢产物很难再吸氢,达不到实际应用的要求^[2]。掺杂催化是改善 NaAlH_4 储氢性能

的重要途径, Bogdanovic 等^[3]发现掺杂 $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ 后的 NaAlH_4 的起始放氢温度为 160°C , 两步反应的放氢量为 3.5~4.0 wt%, 在 170°C , 15 MPa 氢压下可以实现逆向吸氢。但是在循环过程中 $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ 会分解产生杂质气体,降低氢气的纯度。为了避免上述问题,研究人员提出添加稳定性更高的 TiCl_3 ^[4]、 TiF_3 ^[5] 等,进一步的实验证实 TiF_3 掺杂的 NaAlH_4 的起始放氢温度降低至 150°C , 可逆储氢容量达 4.2

^{*} 国家自然科学基金项目(51461003)和广西相对论天体物理重点实验室开放基金项目资助。

【作者简介】

丁志强(1990—),男,硕士研究生,主要从事储氢材料研究。

【**通信作者】

黄存可(1975—),男,副教授,主要从事功能材料研究, E-mail: hckcn@gxu.edu.cn。

【引用本文】

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20190808.002

丁志强,李俊峰,黄存可,等. 基于 $X(X = \text{Sc}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm})$ 单质原位球磨合成的 NaAlH_4 储氢性能[J]. 广西科学, 2019, 26(4): 385-390.

DING Z Q, LI J F, HUANG C K, et al. Hydrogen storage properties of NaAlH_4 prepared via in-situ ball-milling method based on $X(X = \text{Sc}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm})$ additive [J]. Guangxi Sciences, 2019, 26(4): 385-390.

wt%。随后研究发现 ScCl_3 、 CeCl_3 、 PrCl_3 等^[6] 都可以降低 NaAlH_4 的放氢温度,改善循环性能和吸放氢动力学。但是上述卤化物催化剂与 NaAlH_4 反应生成没有吸放氢能力的 NaF 、 NaCl 等^[7],导致可逆储氢容量下降。为此有人提出添加 Ti 单质以避免产生无储氢能力的副产物,实验表明 Ti 单质掺杂的 NaAlH_4 没有明显的性能改善^[8],原因是一般的球磨工艺无法实现 Ti 在基体中以细小颗粒弥散分布的效果。为了实现催化剂的弥散均匀地引入且不产生副产物,Wang 等^[9] 提出了一种球磨制备 Ti 掺杂的 NaAlH_4 的方法,即将 NaH 、催化剂、Al 等按一定比例混合,然后在一定氢压下球磨合成 NaAlH_4 。这样的原位制备过程既能促进催化剂在基体中的分散和提高两者间的耦合度,也不会产生惰性副产物,有利于提高有效储氢容量和提升动力学性能,因为相比于 TiCl_3 、 TiF_3 等,同样添加量的单质 Ti 等有更小的质量,不会因为较大的添加量导致容量明显下降。另外,也有以合金为催化剂的研究,如 CeAl_4 ^[10]、 SmAl_3 ^[11] 等,这些合金在一般的球磨工艺下较难细化,难以达到均匀弥散分布。另外,目前以稀土单质为催化剂直接原位合成的研究很少。本文拟选择某些稀土元素单质为添加物,研究它们对合成 NaAlH_4 的影响和对体系吸放氢性能的影响。我们选择前稀土元素 Ce,Pr 和中稀土元素 Sm;考虑到稀土元素的质量数较高,这对体系储氢量提升不利,我们还选择质量数最小的类稀土元素 Sc。中稀土元素中选择 Sm 的主要原因,是因为它在自然界中的含量较高而容易获取,价格也相对较低。相对而言这些单质比氢化物和铝合金更容易与基体反应,有可能加强催化剂与基体的作用,使得催化效果提升。本文以添加量低至 2% 摩尔百分含量的 Sc,Ce,Pr,Sm 单质为添加物,以两步原位球磨法合成催化剂- NaAlH_4 储氢体系,比较它们对 NaAlH_4 合成与体系储氢行为的影响情况。

1 材料与方法

1.1 原位合成 NaAlH_4

在实验过程中用到的原料有 Al 粉($\geq 99.5\%$, 325 目, Alfa Aesar), Ce 粉($\geq 99.5\%$, 325 目, Alfa Aesar), Sc 粉($\geq 99.5\%$, 325 目, Alfa Aesar), Sm 粉($\geq 99.5\%$, 325 目, Alfa Aesar), Pr 粉($\geq 99.5\%$, 325 目, Alfa Aesar), NaH ($\geq 95\%$, Sigma)。所有样品的称量都是在充有 Ar 气体的手套箱中进行,水及

氧含量低于 0.000 01%,样品的预磨和加氢球磨都采用自制高能球磨机进行,球磨罐为自制特种陶瓷罐,这可以大大降低球磨时 Al 的粘连,使球磨效果和效率显著提高。

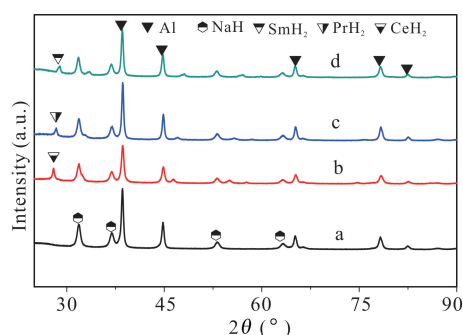
1.2 材料性能表征

样品的结构表征使用的是 Rigaku MinFlex 600 型 X-射线衍射仪,衍射线为 Cu 的 K_α 线。管电压为 40 kV,管电流为 15 mA,扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描步长为 0.02° ,扫描速度为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品在测试过程中被隔膜保护,避免直接与空气接触而发生变质。样品的吸放氢测试在 Sievert's 型设备上进行。变温放氢测试是在升温速率 $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,恒温吸氢则是在 140°C , 8 MPa 条件下测量。

2 结果与分析

2.1 材料结构分析

样品的摩尔比为 $\text{Al} : \text{NaH} : X (X = \text{Sc}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Pr}) = 1 : 1 : 0.02$, 4 个样品经过预球磨后的 XRD 测试结果如图 1 所示。从图 1 中可以发现在预球磨后,添加类稀土 Sc 单质样品的 XRD 图谱中只有 Al 和 NaH 的衍射峰,未发现 Sc 的衍射峰;而另外添加稀土单质的 3 个样品都出现了相应的稀土氢化物的衍射峰。由于样品中只有 NaH 含氢,这说明稀土氢化物的形成是这些稀土元素单质夺取了 NaH 中的部分 H,因为稀土单质添加量比 NaH 少很多。对 NaH 而言,失去部分 H 后,会有 H 空位形成,这会使得 NaH 自由能升高并有更好的扩散性能,即 NaH 从体内被活化。



a: 添加 Sc 情况, b: 添加 Ce 情况, c: 添加 Pr 情况, d: 添加 Sm 情况

a: Sc-doped situation, b: Ce-doped situation, c: Pr-doped situation, d: Sm-doped situation

图 1 预磨所得样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of pre-milled samples

从元素亲和性看,稀土元素与 H 及 Al 都有较好

的亲性和, 在贫氢的预球磨阶段有稀土氢化物形成; 同时也可能有稀土与 Al 作用的产物, 如稀土的铝合金, 或铝的相应固溶体。有研究表明, Ce 与 H 反应形成 CeH_x 后, 形成的 CeH_x 会再与 Al 反应形成 Ce-Al 合金; 这可能是放氢的贫氢环境下稀土与 Al 的亲性和更好^[12]。因此, 我们认为稀土单质在预球磨阶段在富 Al 环境下也有可能生成富 Al 的稀土-Al 合金, 或 Al(X) (X = Ce, Pr, Sm) 固溶体, 或两者都有, 两者都有可能应该更大一些; 通过 XRD 无法观察到只是由于它们的量太少。

在添加 Sc 单质情况下, 未发现 ScH_x 存在, 可能是 ScAl_x 形成的竞争力比 ScH_x 高, 形成 ScAl_x 后还可能有一部分 Sc 继续固溶到 Al 中形成 Al(Sc) 固溶体。推测该情况下 Sc 对 Al 的作用比其他 3 种情况更好, 因为没有 Sc 与 H 作用而消耗掉, 相对而言与 Al 作用的 Sc 量比其他 3 种添加物的量多。添加物与 Al 原位形成铝合金时, 这些铝合金与 Al 有很好的耦合关系, 它们通过界面接触使得 Al 表面被激活; 如果形成的是能量更高的 Al 基固溶体, 则添加物进入 Al 体内, Al 体内区域也受到激活。因此, Ce、Pr、Sm 能与 NaH 及 Al 同时反应, 可以使 Al、NaH 同时被激活; 而 Sc 主要激活 Al, 它对 Al 的激活程度相对更高。

从图 2 可以发现添加 Sc 的样品在 8 MPa 氢压球磨 20 h 后就有物相 Na₃AlH₆ 出现。当球磨时间达到 40 h 时, NaAlH₄ 衍射峰出现, Al 和 Na₃AlH₆ 衍射峰下降。当球磨时间达到 60 h, 基本只看到 NaAlH₄ 衍射峰。此过程发生反应如下:

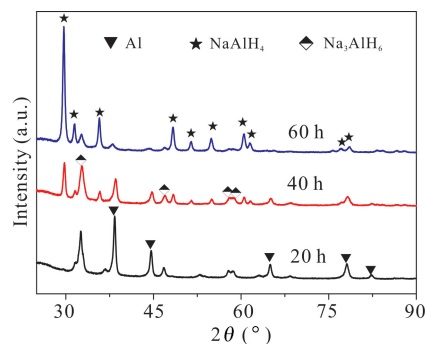
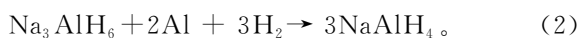
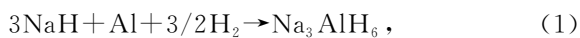
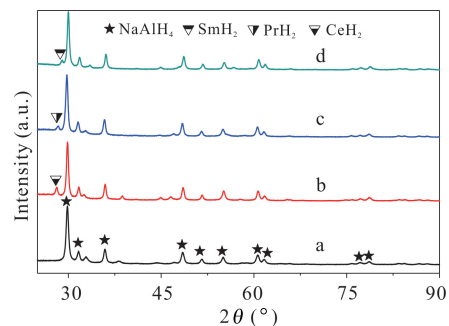


图 2 添加 Sc 样品在 8 MPa 氢压下球磨不同时间的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ball-milled samples under Sc-doped situation at different time under 8 MPa hydrogen pressure

实验表明, 如果不添加催化剂, 在相同条件下球磨相同时间, 反应(1)进行程度很低, 反而(2)就基本无法进行。有研究表明, CeAl₃ 对合成 NaAlH₄ 有很好的催化效果^[10,12]; 加 Sc 情况下 NaAlH₄ 合成程度很高, 可能也是类似的催化效果^[13]。

从图 3 可以看出在加氢球磨 60 h 后, 4 个样品的主相都为 NaAlH₄, 说明这 3 种情况下合成 NaAlH₄ 的程度都很高, 而添加稀土单质的 3 个样品中仍然存在相应的稀土氢化物。Hu 等^[12]发现 CeH₂ 对 NaAlH₄ 吸放氢动力学有明显改善; Wu 等^[14]发现 LaH_x 也对 NaAlH₄ 吸放氢有很好催化效果。因此, 添加稀土元素的 3 种情况下, NaAlH₄ 的合成应该有相应稀土氢化物催化作用的贡献。原位形成的稀土氢化物, 与基体应该具有更好的耦合关系, 比直接添加稀土氢化物情况有更好的催化效果。除此之外, 稀土元素对 Al 的激活, 也很可能是另外一个重要原因。因为从前面可知, 在添加 Sc 情况下, 没有 ScH_x 合成, 但也对 NaAlH₄ 的合成有很好催化效果, 这很可能是 Sc 对 Al 激活的结果。



a: 添加 Sc 情况, b: 添加 Ce 情况, c: 添加 Pr 情况, d: 添加 Sm 情况

a: Sc-doped situation, b: Ce-doped situation, c: Pr-doped situation, d: Sm-doped situation

图 3 4 个样品在 8 MPa 加氢球磨 60 h 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of ball-milled samples under 8 MPa hydrogen gas for 60 h

2.2 材料的吸放氢性能

图 4 为 4 个样品的首次变温放氢曲线, 从图 4 中可以看出在添加 Ce 的情况下, 样品的起始放氢温度最低, 约为 90°C, 其次是添加 Sc 的情况, 约为 125°C, 而添加 Pr 和 Sm 的两个样品的起始放氢温度接近, 约为 150°C, 比另外两个明显低。首次放氢容量最高的是添加 Sc 情况, 为 5.20 wt%, 约为该配比下扣除杂质后理论容量(简称: 理论容量)的 99%; 最低的是添加 Ce 情况, 为 4.75 wt%, 是理论容量的 97%; 添

加 Pr 和添加 Sm 的分别为 4.84 wt% 和 4.86 wt%，放氢量很接近，都约为理论容量的 99%。添加 Sc 情况容量明显高于其他 3 种情况，与 Sc 的质量数明显小于其他 3 种稀土元素有很大的关系。从图 4 中还可以发现添加 Ce 情况下，样品的两步放氢之间过渡期比其他 3 个大。添加 Sc 情况下，样品的放氢有 2 个过渡区，这与其他 3 个样品不同。从放氢动力学看，添加 Ce 情况效果最好，添加 Sc 情况其次，添加 Pr 情况第三，最后是添加 Sm 情况；对动力学的改善主要体现在起始放氢温度上。从放氢容量看，添加 Sc 情况最高，添加 Pr 和 Sm 情况其次，它们容量很接近；添加 Ce 情况最低。

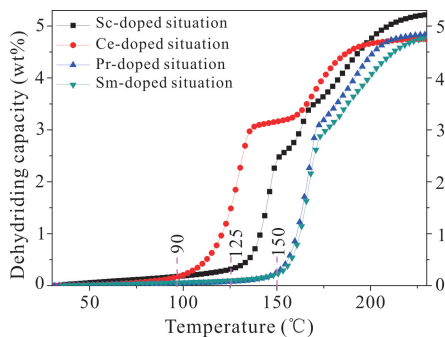


图 4 4 个样品的首次变温放氢曲线

Fig. 4 The first variable temperature dehydrogenation curves of 4 samples

图 5 表示 4 个样品在 140°C, 8 MPa 氢压下的恒温吸氢曲线。在前 8 min 内 4 个样品的吸氢速率相差很小，但是随后添加 Pr 和 Sm 的两个样品的吸氢速率逐渐变慢。这 4 个样品的吸氢容量达到 4 wt% 所用时间分别为 50 min, 83 min, 176 min, 228 min，可以看出添加 Sc 情况下有更好的吸氢动力学，在 80 min 左右就能完成吸氢，而添加 Pr 的吸氢动力学最慢，前者平均吸氢速率是后者的 4 倍以上。另外，这 4 个样品的第 1 次吸氢容量，都比第 1 次放氢量低，

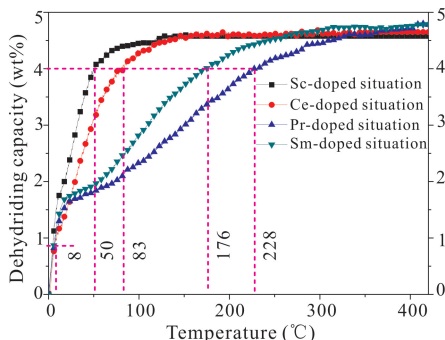


图 5 4 个样品在 140°C, 8 MPa 氢压下的恒温吸氢曲线

Fig. 5 The four isothermal hydrogenation curves at 140°C, under 8 MPa H₂

其中添加 Sc 的样品降低最大。

从 4 个样品的 5 次放氢容量对比情况(图 6)可以看出，添加 Sc 情况的前 3 次容量衰减明显高于其他 3 个添加稀土单质的情况。仅从放氢容量保持率看，添加 Sm 情况是最高的，且从第 2 次开始，该样品的放氢容量就高于其他 3 种情况。添加 Ce 和添加 Pr 情况保持率很接近，但添加 Pr 的容量更高。

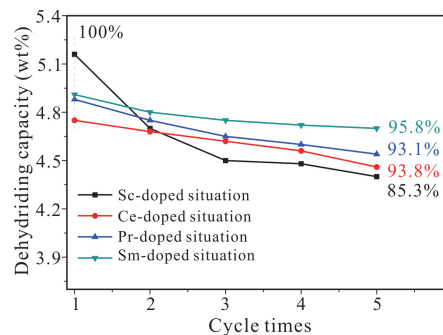
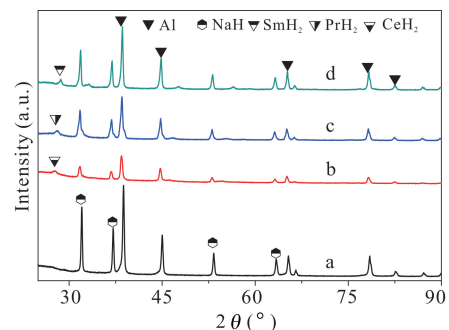


图 6 4 个样品 5 次循环放氢容量曲线

Fig. 6 The dehydrogenation capacity curves of the four samples during 5 cycle times

从 4 个样品在经过 5 次放氢后的 XRD 图谱(图 7)可以发现，主相依然是 NaH 和 Al，在多次吸放氢后 XH₂ (X=Ce, Pr, Sm) 依然存在，放氢产物都没有发现相应的铝合金存在，和预球磨后的情况(图 1)很接近。4 个样品都没发现有 NaAlH₄ 和 Na₃AlH₆ 残留，说明放氢比较彻底。结合图 1 和图 7 的 XRD 数据，利用 Scherrer's 公式^[15]计算预球磨和 5 次放氢后 Al 和 NaH 的平均晶粒尺寸，结果如表 1 和表 2 所示，从两个表中可以发现相比预球磨，第 5 次放氢所得样品的 Al 和 NaH 的平均晶粒尺寸都变大了。其中含 Sc 样品的变化最明显，Al 和 NaH 的平均晶粒



a: 添加 Sc 情况, b: 添加 Ce 情况, c: 添加 Pr 情况, d: 添加 Sm 情况

a: Sc-doped situation, b: Ce-doped situation, c: Pr-doped situation, d: Sm-doped situation

图 7 经 5 次放氢后 4 个样品的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of the four samples after 5 times of dehydrogenation

尺寸分别从 17.9 nm、17.7 nm 增加到 48.1 nm、48.7 nm, 约增大到原来的 2.7 倍; 其他 3 种稀土元素的样品变化幅度远小于添加 Sc 情况, 后来晶粒约是原来的 1.2 倍。添加 Sc 情况下, 放氢后 Al 和 NaH 尺寸的大幅增加会使其自由能明显下降, 反应活性也会随之下降, 这是其容量保持率明显低于其他 3 种添加稀土元素情况(图 6)的一个重要原因。相比之下, 3 种添加稀土单质情况下, 放氢产物中 Al 和 NaH 平均晶粒尺寸增幅较小, 与容量保持率较高的结果(图 6)一致。

表 1 Al 在不同阶段的平均晶粒尺寸 (nm)

Table 1 Average grain size of Al at different stages (nm)

样品 Samples	预球磨 Pre-milling	第 5 次放氢后 After the 5th dehydrogenation
Sc-doped situation	17.9	48.1
Ce-doped situation	22.1	24.5
Pr-doped situation	23.8	25.8
Sm-doped situation	20.6	27.9

表 2 NaH 在不同阶段的平均晶粒尺寸 (nm)

Table 2 Average grain size of NaH at different stages (nm)

样品 Samples	预球磨 Pre-milling	第 5 次放氢后 After the 5th dehydrogenation
Sc-doped situation	17.7	48.7
Ce-doped situation	22.7	24.7
Pr-doped situation	25.3	27.0
Sm-doped situation	20.0	28.1

从前面首次放氢动力学行为、吸氢动力学行为和 5 次循环放氢情况看, 添加 Sc 情况下的首次放氢量最大, 首次放氢起始温度排名第二, 吸氢动力学性能最好, 但容量保持率最低; 最大优势是提升首次放氢量, 其次是提升动力学, 但对循环寿命改善能力较差。添加 Ce 情况样品的首次放氢起始温度最低, 首次放氢量最小, 容量保持率排名第二, 吸氢动力学也排名第二; 添加 Ce 最有利于降低放氢温度, 其次有利于提升吸氢动力学, 对提升容量保持率也不错, 但不利于提升最大可逆氢量。添加 Sm 的情况首次放氢量排名第二, 吸氢动力学排名第三, 容量保持率和第五次容量最高, 放氢动力学排名第三; 添加 Sm 对提高循环容量和容量保持率最好。添加 Pr 和添加 Sm 的性能相对比较接近, 添加 Sm 的综合性能更好。Sc, Ce 和 Sm 这 3 种单质添加物没有一种是所有性能都居于最优的, 这意味着需要将他们进行组合来进一步改善, 比如可以考虑用 Sc 和 Sm 组成二元催化剂, 通

过调整他们的比例可能可以实现储氢量、吸放氢动力学和循环寿命的综合优化。

3 结论

本文以 X (X = Sc, Ce, Pr, Sm) 为添加剂, 基于预球磨和加氢球磨两步制备工艺, 原位合成得到催化剂-NaAlH₄ 储氢体系, 得到以下主要结论:

1) NaAlH₄ 的合成度很高, 没 Na₃AlH₆ 中间相明显残留, 说明球磨时 NaAlH₄ 的合成受催化效果很好, 基体受激活情况有所不同。添加稀土单质时, NaH 和 Al 都受到激活; 而添加 Sc 单质时, 主要激活 Al, 但此时 Al 受激活程度相对更高。

2) 放氢时, 没有 NaAlH₄ 残留, 也没有 Na₃AlH₆ 中间相残留, 说明这些情况下催化剂对基体放氢的催化效果也很好。他们都使 NaAlH₄ 的起始放氢温度大大降低, 其中添加 Ce 情况改善作用最明显, 起始放氢温度为 90℃, 比纯 NaAlH₄ 降低了大约 130℃, 即使改善作用较弱的 Pr 和 Sm, 温度也降低至 70℃ 左右。

3) 初始放氢量最高的是添加 Sc 单质情况, 首次放氢量达到 5.2 wt%, 高达理论容量的 99%; 起始放氢温度最低的是添加 Ce 情况, 起始放氢温度为 90℃; 吸氢动力学最好的是添加 Sc 情况; 添加稀土单质情况下容量保持率明显高于添加 Sc 单质的情况, 容量保持率和循环容量最高的是添加 Sm 情况。

参考文献

- [1] SCHLAPBACH L, ZÜTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications [J]. Nature, 2001, 414 (6861): 353-358.
- [2] ORIMO S, NAKAMORI Y, ELISEO J R, et al. Complex hydrides for hydrogen storage [J]. Chemical Reviews, 2007, 107(10): 4111-4132.
- [3] BOGDANOVIĆ B, SCHWICKARDI M. Ti doped alkali metal Aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 253/254: 1-9.
- [4] ANTON D L. Hydrogen desorption kinetics in transition metal modified NaAlH₄ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 356/357: 400-404.
- [5] WANG P, KANG X D, CHENG H M. Dependence of H-storage performance on preparation conditions in TiF₃ doped NaAlH₄ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 421(1/2): 217-222.
- [6] BOGDANOVIĆ B, FELDERHOFF M, POMMERIN A, et al. Advanced hydrogen-storage materials based on Sc-, Ce-, and Pr-doped NaAlH₄ [J]. Advanced Materials,

- 2006, 18(9):1198-1201.
- [7] 朱敏. 先进储氢材料导论[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [8] KANG X D, WANG P, CHENG H M. Electron microscopy study of Ti-doped sodium aluminum hydride prepared by mechanical milling NaH/Al with Ti powder [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(3):034914.
- [9] WANG P, JENSEN C M. Preparation of Ti-Doped sodium aluminum hydride from mechanical milling of NaH/Al with off-the-shelf Ti powder [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(40):15827-15829.
- [10] FAN X, XIAO X, CHEN L, et al. Thermodynamics, kinetics, and modeling investigation on the dehydrogenation of CeAl₄-doped NaAlH₄ hydrogen storage material [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 22680-22687.
- [11] FAN X, XIAO X, CHEN L, et al. Hydriding-dehydriding kinetics and the microstructure of La- and Sm-doped NaAlH₄ prepared via direct synthesis method [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(17):10861-10869.
- [12] HU J, REN S, WITTER R, et al. Catalytic influence of various cerium precursors on the hydrogen sorption properties of NaAlH₄ [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(5):506-568.
- [13] SAMOLIA M, KUMAR T J D. A first-principles study of hydrogen interaction and saturation on ScAl₃ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 552:457-462.
- [14] WU Z, CHEN L X, XIAO X Z, et al. Influence of lanthanum hydride catalysts on hydrogen storage properties of sodium alanates [J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(5):502-506.
- [15] KIM J M, PARK J E, KIM Y H, et al. Decomposition of hydrogen iodide on Pt/C-based catalysts for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(19):4974-4980.

Hydrogen Storage Properties of NaAlH₄ Prepared Via in-situ Ball-milling Method Based on X (X=Sc, Ce, Pr, Sm) Additive

DING Zhiqiang, LI Junfeng, HUANG Cunke, GUO Jin

(Guangxi Key Laboratory for Relativistic Astrophysics, Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Novel Energy Materials and Related Technology, Guangxi Novel Battery Materials Research Center of Engineering Technology, Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-Ferrous Metallic and Featured Materials, School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

Abstract: To improve the hydrogen storage properties of sodium aluminohydride (NaAlH₄), a transitional and rare earth element X element (X=Sc, Ce, Pr, Sm), NaH and Al were used as reactants. The doped NaAlH₄ was synthesized in situ based on a two-step preparation method of pre-ball milling and hydrogenation ball milling. The results of XRD analysis showed that the synthesis effect of NaAlH₄ was very good, and dehydrogenation was also carried out thoroughly. Under Sc-doped situation, the hydrogen absorption and desorption performance test showed that the first hydrogen release amount was the highest (up to 5.2 wt%, reaching 99% of the theoretical capacity), and there was the best hydrogen absorption kinetics. The capacity retention rate when adding rare earth element was significantly higher than that of adding Sc. When Sm was added, the capacity retention rate was the best. Under Ce-doped situation, the initial dehydrogenation temperature (90°C) was the lowest, and the kinetics of hydrogen absorption was the best among the three rare earth elements, but the maximum dehydrogenation capacity was the lowest. None of the four elements could rank the best in all performance. In this paper, doped low-dose element, NaAlH₄ synthesized with in-situ method exhibits good hydrogen storage performance. The main reason is that the elemental additive can react with the matrix during the ball milling process, the in situ product can form a tight coupling with the matrix and even activate the matrix from the body to obtain a good catalytic effect.

Key words: sodium aluminium hydride, hydrogen storage materials, complex hydrides, in-situ synthesis, catalytic effects, rare earth elements

责任编辑: 符支宏