



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114380275 A

(43) 申请公布日 2022.04.22

(21) 申请号 202210101411.4

(22) 申请日 2022.01.27

(71) 申请人 安泰科技股份有限公司

地址 100081 北京市海淀区学院南路76号

申请人 江苏集萃安泰创明先进能源材料研究院有限公司

(72) 发明人 武英 刘博古 周少雄

(74) 专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理
事务所(普通合伙) 11387

代理人 荣红颖 刘春成

(51) Int. Cl.

C01B 3/00 (2006.01)

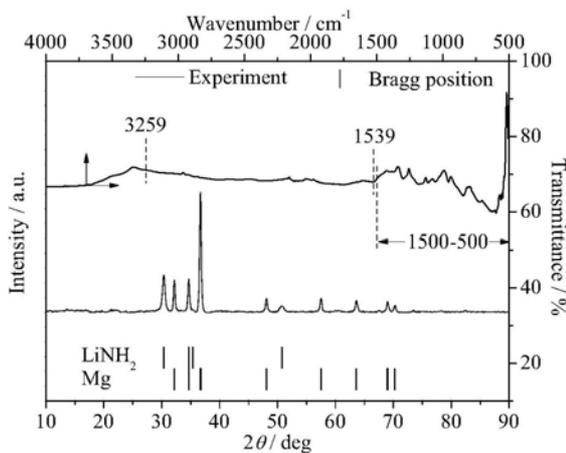
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种含LiNH₂和Mg复合储氢材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于储氢材料制备领域,特别涉及一种含LiNH₂和Mg复合储氢材料及其制备方法和应用。该方法包括如下步骤:a.将LiNH₂粉末和Mg粉末以1:1摩尔比混合均匀,放入球磨罐内;b.采用机械合金化方法,用机械球磨法,在球磨机上球磨,磨球和混合原料的重量比29:1,球磨时间6h,球磨转速400rpm,得到所述含LiNH₂和Mg的复合储氢材料。该方法得到的复合物为颗粒状,粒径尺寸<1微米,放氢容量为3.98~4.2wt%。本发明使用的原材料容易得到,制备过程简单,操作方便。反应不需要加入表面活性剂、催化剂等,容易得到高纯度的氢气。



1. 一种含 LiNH_2 和Mg的复合储氢材料,其特征在于,所述复合储氢材料包括 LiNH_2 相和Mg相。

2. 如权利要求1所述的复合储氢材料,其特征在于,所述复合储氢材料的放氢容量不低于3.9wt%,优选为3.98~4.2wt%。

3. 如权利要求1或2所述复合储氢材料,其特征在于,所述复合储氢材料释放氢气的纯度为65.6%-100%,优选为86.1%-100%,进一步优选为96.7-100%。

4. 如权利要求1-3任一项所述复合储氢材料,其特征在于,所述复合储氢材料的放氢起始温度为90~148.9℃。

5. 如权利要求1-4任一项所述复合储氢材料,其特征在于,所述复合储氢材料中 LiNH_2 相含量为47-66wt%;Mg相含量为34-53wt%,所述 LiNH_2 相和Mg相的质量百分数之和为100%;优选地, LiNH_2 相含量为48.9wt%,Mg相含量为51.1wt%。

6. 如权利要求1-5任一项所述复合储氢材料,其特征在于,所述复合储氢材料粒径小于1微米。

7. 制备权利要求1-6任一项所述复合储氢材料的方法,包括如下步骤:

a. 将 LiNH_2 和Mg混合均匀,放入球磨罐内;

b. 采用机械合金化方法,在球磨机上进行球磨,得到含 LiNH_2 和Mg的复合储氢材料。

8. 如权利要求7所述的制备方法,其特征在于, LiNH_2 和Mg的摩尔比为(1~2):1;优选为(0.92-1.05):1;更优选地, LiNH_2 和Mg的摩尔比为1:1。

9. 如权利要求7或8所述的制备方法,其特征在于,所述球磨中, LiNH_2 和Mg的总重量与磨球的重量比值为1:25-32;优选地,所述球磨转速为300-500rpm;优选地,所述球磨总时间为5-7h;优选地,所述球磨中,以球磨9-12min,静止3-4min为一个周期,循环进行球磨;更优选地,所述球磨中, LiNH_2 和Mg的总重量与磨球的重量比值为1:29;优选地,所述球磨转速为400rpm;优选地,所述球磨总时间为6h;优选地,所述球磨中,以球磨10min,静止3min为一个周期,循环进行球磨。

10. 如权利要求7-9任一项所述的制备方法,其特征在于,所述球磨为干法球磨;优选地,所述球磨在惰性气氛下进行,更优选为氩气气氛,进一步优选地,球磨罐内的氩气压力为1atm;优选地,所述球磨机是行星式球磨机或振动式球磨机。

一种含LiNH₂和Mg复合储氢材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于储氢材料制备领域,特别涉及一种高容量含LiNH₂和Mg的复合储氢材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着能源的危机和环境恶化,氢能被认为是未来一种理想的清洁能源。与氢能技术相关的储氢材料也备受国内外的广泛关注。储氢材料发展的目标是探索储氢容量高,综合性能好的新一代储氢材料。金属-N-H储氢材料是最近几年发展起来的新型高容量储氢材料,具有较优的可逆吸放氢性能与较为合适的吸放氢热力学性能,也是目前较具有发展前景的几个储氢体系之一。纯LiNH₂受热可以发生分解反应: $2\text{LiNH}_2 = \text{Li}_2\text{NH} + \text{NH}_3$,气态产物为NH₃,无法有效放氢。

[0003] 文献《LiNH₂-X(X=Mg,Al,Ti,Nb)体系解氢性能的第一原理计算》[J].化学学报,2011,69(14):6.以及《Mg,Nb掺杂LiNH₂体系解氢性能的机理研究》[J].材料导报,2011,25(6):4.均从第一性原理计算方面解释了Mg元素掺杂可以减弱N-H键,使得材料更容易放氢,但都需要改变LiNH₂的晶体结构。文献Ping C,Xiong Z,Luo J,et al.Interaction between lithium amide and lithium hydride[J].Journal of Physical Chemistry B,2003,107(39).是研究LiNH₂-Li₃N材料吸放氢的最具代表性文献之一,其使用的方法是向LiNH₂中添加金属氢化物(LiH)来抑制放NH₃和N₂。上述现有研究中,使用Mg部分取代LiNH₂晶体中的Li原子,可以有效的降低H解离所需的能量,从而改善LiNH₂的放氢性能,但是,向晶体中引入原子取代结构需要大量的能量和及其苛刻的条件,实验状态下很难控制晶体发生取代的位置和取代元素的相对含量,不利于实际的生产和应用。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提出了一种含LiNH₂和Mg的复合储氢材料及其制备方法,所制成的储氢材料形貌规则,储氢容量高达3.98-4.2wt%,可释放高纯度的氢气。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种含LiNH₂和Mg的复合储氢材料,所述复合储氢材料包括LiNH₂相和Mg相。

[0007] 上述的复合储氢材料中,作为一种优选实施方式,所述复合储氢材料的放氢容量不低于3.9wt%,优选为3.98~4.2wt%。

[0008] 本发明所述的储氢材料的放氢条件:程序升温5°C/min,从30°C升温至500°C的总放氢量,初始压力为真空(<0.001bar)。

[0009] 上述的复合储氢材料中,作为一种优选实施方式,所述复合储氢材料释放氢气的纯度为65.6%-100%,优选为86.1%-100%,进一步优选为96.7-100%。

[0010] 上述的复合储氢材料中,作为一种优选实施方式,所述复合储氢材料的放氢起始温度为90~148.9°C。

[0011] 上述的复合储氢材料中,作为一种优选实施方式,所述复合储氢材料中LiNH₂相含

量为47-66wt%；Mg相含量为34-53wt%，所述LiNH₂相和Mg相的质量百分数之和为100%；优选地，LiNH₂相含量为48.9wt%，Mg相含量为51.1wt%。

[0012] 上述的复合储氢材料中，作为一种优选实施方式，所述复合储氢材料粒径小于1微米。

[0013] 一种制备上述复合储氢材料的方法，包括如下步骤：

[0014] a. 将LiNH₂和Mg混合均匀，放入球磨罐内；

[0015] b. 采用机械合金化方法，在球磨机上进行球磨，得到含LiNH₂和Mg的复合储氢材料。

[0016] 上述制备方法中，作为一种优选实施方式，LiNH₂和Mg的摩尔比为(1~2):1；优选为(0.92-1.05):1；更优选地，LiNH₂和Mg的摩尔比为1:1。

[0017] 上述制备方法中，作为一种优选实施方式，所述球磨中，LiNH₂和Mg的总重量与磨球的重量比值为1:25-32；优选地，所述球磨转速为300-500rpm；优选地，所述球磨总时间为5-7h；优选地，所述球磨中，以球磨9-12min，静止3-4min为一个周期，循环进行球磨；更优选地，所述球磨中，LiNH₂和Mg的总重量与磨球的重量比值为1:29；优选地，所述球磨转速为400rpm；优选地，所述球磨总时间为6h；优选地，所述球磨中，以球磨10min，静止3min为一个周期，循环进行球磨。

[0018] 球磨条件对得到的复合储氢材料的性能有一定影响，发明人经大量试验确定本发明在优选球磨条件下得到的复合储氢材料的性能更加理想。

[0019] 上述制备方法中，作为一种优选实施方式，所述球磨为干法球磨。

[0020] 上述制备方法中，作为一种优选实施方式，所述球磨在惰性气氛下进行，更优选为氩气气氛，进一步优选，球磨罐内的氩气压力为1atm。

[0021] 上述制备方法中，作为一种优选实施方式，所述球磨机是行星式球磨机或振动式球磨机。

[0022] 本发明方法中原料用量比例是以纯LiNH₂和Mg计算的。

[0023] 本发明的有益效果在于：

[0024] 1. 本发明使用的原材料氨基锂(LiNH₂)和镁(Mg)属于商业化产品，原料容易得到。

[0025] 2. 本发明所采用的制备方法简单，操作方便，采用LiNH₂和Mg为原料，通过球磨法制备了两者的复合材料，在不改变LiNH₂和Mg晶体结构的前提下，有效降低了材料的放氢温度和提高了放氢纯度。

[0026] 3. 本发明所采用的制备方法反应过程不需要加入表面活性剂、催化剂等，容易得到高纯度的氢气。

[0027] 4. 本发明的高容量含LiNH₂和Mg的复合储氢材料形貌规则、尺寸比较均一。

[0028] 5. 本发明的高容量含LiNH₂和Mg的复合储氢材料具有较高的氢气释放量，为3.98-4.2wt%。

附图说明

[0029] 图1为本发明所使用的氨基锂(LiNH₂)的XRD与FTIR图；

[0030] 图2为本发明实施例1中氨基锂(LiNH₂)和镁(Mg)以1:1摩尔比混合球磨6h后所得到的复合储氢材料的形貌图(SEM照片)；

[0031] 图3为本发明实施例1中氨基锂 (LiNH_2) 和镁 (Mg) 以1:1摩尔比混合球磨6h后所得到的复合储氢材料的XRD和FTIR图谱;

[0032] 图4为本发明实施例1中氨基锂 (LiNH_2) 和镁 (Mg) 以1:1摩尔比混合球磨6h后所得到的复合储氢材料的放氢曲线图;

[0033] 图5为本发明实施例1中氨基锂 (LiNH_2) 和镁 (Mg) 以1:1摩尔比混合球磨6h后所得到的复合储氢材料在不同温度下放氢后的XRD图谱;

[0034] 图6为本发明实施例1中氨基锂 (LiNH_2) 和镁 (Mg) 以1:1摩尔比混合球磨6h后所得到的复合储氢材料在不同温度下放氢后的FTIR图谱;

[0035] 图7中 (a) 为对比例1中用纯 LiNH_2 制备的储氢材料的TPD-MS曲线;

[0036] (b) 为对比例2中用摩尔比为4:1的 LiNH_2 和Mg所制备的复合储氢材料的TPD-MS曲线;

[0037] (c) 为实施例2中用摩尔比为2:1的 LiNH_2 和Mg所制备的复合储氢材料的TPD-MS曲线;

[0038] (d) 为实施例1中用摩尔比为1:1的 LiNH_2 和Mg所制备的复合储氢材料的TPD-MS曲线;

[0039] (e) 为图1 (LiNH_2) 和图3 (LiNH_2 -Mg) 中FTIR图的两处局部放大图,放大的波数范围分别为 $3100-3400\text{cm}^{-1}$ 和 $1400-1700\text{cm}^{-1}$ 。

具体实施方式

[0040] 下面结合附图和实施例,对本发明制备的高容量、放氢纯度高、放氢起始温度低的含 LiNH_2 和Mg的复合储氢材料的具体制备方法和产品性能的检测作进一步详细描述。以下实施例仅用于解释本发明,并不意欲限制本发明的技术方案。下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0041] 本发明提供一种含 LiNH_2 和Mg的复合储氢材料制备方法,在一种优选方案中,主要按照下述步骤实现:

[0042] (1) 将氨基锂 (LiNH_2) 和镁 (Mg) 粉末以1:1摩尔比混合均匀,放入球磨罐内;

[0043] (2) 采用机械合金化方法,用机械球磨法,在球磨机上球磨,磨球和混合原料的重量比29:1,球磨时间6h,球磨转速400rpm,得到含 LiNH_2 和Mg的复合储氢材料。

[0044] 上述球磨机是行星式球磨机或振动式球磨机。

[0045] 在本发明一种优选方案中,该方法得到的主相为 LiNH_2 和Mg,其中 LiNH_2 和Mg的摩尔比为1:1,粒径尺寸 $<1\mu\text{m}$,放氢容量达到4.1wt%。

[0046] 本发明实施例用于结构表征的仪器有:D8 Discover型X射线衍射 (XRD)、Nicolet 6700型傅里叶红外光谱仪 (FTIR)、Nova NanoSEM 450型扫描电镜 (SEM);

[0047] 用于性能测试的仪器有:使用Sieverts型气-固型反应测试仪测试程序升温脱附 (TPD) 放氢曲线,使用HPR-20EGA型质谱仪测试TPD-MS曲线。

[0048] 实施例1:

[0049] 原料为市售氨基锂粉末 (LiNH_2 ,纯度95%) 和镁粉末 (Mg,纯度99%),两者按照纯 LiNH_2 与纯Mg以1:1摩尔比例均匀混合后进行干法球磨,取3g混合原料,放入250ml的球磨罐内(罐内气氛为1atm的氩气),磨球和混合原料比29:1,球磨转速400rpm,球磨时间6h,并且

在球磨过程中每球磨10min休息3min,以防止球磨过程中球磨罐过热样品 LiNH_2 发生分解,球磨结束后,制得含 LiNH_2 和Mg的复合储氢材料。

[0050] 图1为实施例1中购买的氨基锂(LiNH_2)的XRD和FTIR检测图谱。

[0051] 图2为实施例1中氨基锂(LiNH_2)和镁(Mg)以1:1摩尔比混合球磨6h后所得到的复合储氢材料扫描电子显微镜照片。从图2可以看出,所得材料团聚在一起,团聚后颗粒粒径尺寸 <1 微米。

[0052] 图3为实施例1中氨基锂(LiNH_2)和镁(Mg)以1:1摩尔比混合球磨6h后所得到的复合储氢材料的XRD和FTIR检测图谱,XRD中的检测图中可以发现,材料为 LiNH_2 和Mg的混合物,FTIR中在 1539cm^{-1} 处存在 LiNH_2 的吸收峰(测试温度为室温),XRD和FTIR检测结果说明了材料中的有效成分没有发生变化,与添加时相同,复合储氢材料中的有效成分仍然为 LiNH_2 和Mg,也就是说本研究没有改变 LiNH_2 的基本晶体结构,没有在晶体中发生原子取代。

[0053] 图4为本发明氨基锂(LiNH_2)和镁(Mg)以1:1摩尔比混合球磨6h后所得到的复合储氢材料的放氢曲线图,从图中可以看出,100℃、200℃、300℃和400℃时,材料的放氢量分别为0wt%、0.8wt%、2.5wt%和3.4wt%。在温度为500℃时,本发明制备的复合储氢材料最终的放氢量为4.1wt%;

[0054] 本发明实施例中所用的放氢测试的方法为程序升温脱附法,初始压力为0Pa(真空状态),温度范围为30~500度,升温速度为5℃/min。由图4可以看出,本发明实施例1所制备的复合材料的起始放氢温度为148.9℃,远低于纯Mg氢化后的放氢温度($>300^\circ\text{C}$)和纯 LiNH_2 热解时的放氢温度($>350^\circ\text{C}$)。

[0055] 图5为本发明氨基锂(LiNH_2)和镁(Mg)以1:1摩尔比混合球磨6h后所得到的复合储氢材料在不同温度下放氢后的XRD图谱,从图5中可以看出,材料放氢后的产物为 Li_2NH , Mg_3N_2 , LiMgN 等。本发明实施例1所制备的复合材料以释放 H_2 为主,几乎不释放 N_2 和 NH_3 (LiNH_2 热解的气态产物包括 NH_3 、 N_2 和 H_2 ,如图7(a)中的TPD-MS曲线所示),而Mg在其中起到了固N的作用,吸收了 N_2 ,并且与 NH_3 反应,使得 NH_3 中的H以 H_2 的形式释放,而N被固定,从而形成了 Mg_3N_2 和 LiMgN 。

[0056] 图6为本发明氨基锂(LiNH_2)和镁(Mg)以1:1摩尔比混合球磨6h后所得到的复合储氢材料在不同温度下放氢后的FTIR图谱。图中 3162cm^{-1} 处 Li_2NH 的吸收峰随着温度的升高先出现后消失,说明材料放氢过程中先形成 Li_2NH ,继续升温后, Li_2NH 随之分解。

[0057] 图7(d)本实施中制得含 LiNH_2 和Mg的复合储氢材料的TPD-MS曲线(TPD-MS曲线是程序升温脱附-质谱联用所得到的曲线,即随温度变化所得到的不同气态产物所对应的曲线,其中程序升温脱附的检测条件与图4相同)。由图7(d)可以看到,本实施例制得的复合储氢材料,在148.9℃开始放氢,在温度升至200℃之前,所释放氢气的纯度 $>99\%$,在450℃基本结束放氢,最终整体释放氢气的纯度为96.7%。

[0058] 实施例2:

[0059] 原料为市售氨基锂粉末(LiNH_2 ,纯度95%)和镁粉末(Mg,纯度99%),两者按照纯 LiNH_2 与纯Mg以2:1摩尔比例均匀混合后进行干法球磨,取3g混合原料,放入250ml的球磨罐内(罐内气氛为1atm的氩气),磨球和混合原料比29:1,球磨转速400rpm,球磨时间6h,并且在球磨过程中每球磨10min休息3min,以防止球磨过程中球磨罐过热样品 LiNH_2 发生分解,球磨结束后,制得含 LiNH_2 和Mg的复合储氢材料。

[0060] 本实施中制得含 LiNH_2 和 Mg 的复合储氢材料的TPD-MS曲线如图7(c)所示。由图7(c)可以看到,本实施例制得的复合储氢材料,在 90°C 开始放氢,在 250°C 基本结束放氢,放氢主要集中在 254°C 之前。通过质谱峰面积计算,主体放氢在 254°C 结束,在温度升至 254°C 之前,放氢纯度为 86.1% ;在温度升至 400°C 后还有少量放氢,温度升至 500°C 时,最终整体释放氢气的纯度为 65.6% 。

[0061] 对比例1:

[0062] 对市售氨基锂粉末(LiNH_2 ,纯度 95%)进行干法球磨,取 3g 原料,放入 250ml 的球磨罐内(罐内气氛为 1atm 的氩气),磨球和混合原料比 $29:1$,球磨转速 400rpm ,球磨时间 6h ,并且在球磨过程中每球磨 10min 休息 3min ,以防止球磨过程中球磨罐过热样品 LiNH_2 发生分解,球磨结束后,制得含 LiNH_2 储氢材料。

[0063] 本实施中制得含 LiNH_2 和 Mg 的复合储氢材料的TPD-MS曲线如图7(a)所示。由图7(a)可以看到,本实施例制得的储氢材料,在 334.2°C 开始放氢,在 500°C 仍未结束放氢,在其放氢过程中,产生了大量的 N_2 ,基于质谱计算其整体释放氢气的纯度为 7.7% 。

[0064] 对比例2:

[0065] 原料为市售氨基锂粉末(LiNH_2 ,纯度 95%)和镁粉末(Mg ,纯度 99%),两者以 $4:1$ 摩尔比例均匀混合后进行干法球磨,取 3g 混合原料,放入 250ml 的球磨罐内(罐内气氛为 1atm 的氩气),磨球和混合原料比 $29:1$,球磨转速 400rpm ,球磨时间 6h ,并且在球磨过程中每球磨 10min 休息 3min ,以防止球磨过程中球磨罐过热样品 LiNH_2 发生分解,球磨结束后,制得含 LiNH_2 和 Mg 的复合储氢材料。

[0066] 本实施中制得含 LiNH_2 和 Mg 的复合储氢材料的TPD-MS曲线如图7(b)所示。由图7(b)可以看到,本实施例制得的储氢材料,在 110°C 开始放氢,在 200°C 基本结束放氢,在放氢过程中产生了大量的 NH_3 ;经质谱计算,在温度升至 230°C 之前,放氢纯度为 40.4% ,当温度升至 500°C 时,最终整体释放氢气的纯度为 16.6% 。

[0067] 根据实施例1和2以及对比例1和2可以看出,本研究中在原材料中添加 Mg 之后降低了 LiNH_2 的放氢温度,随着 Mg 的摩尔比例提高,材料热解时的气态产物逐渐变得纯净,如图7(d)所示,当 LiNH_2 和 Mg 的摩尔比为 $1:1$ 时,材料的气态产物只剩下 H_2 。纯 LiNH_2 热解时,释放 H_2 的温度较高,且同时伴随有大量 NH_3 和 N_2 的释放,随着 Mg 含量的增加,释放 H_2 的温度有所降低,且 NH_3 和 N_2 的形成逐渐得到抑制,当 LiNH_2 和 Mg 的摩尔比为 $2:1$ 时,可以观察到在温度升至 254°C ,氢气的纯度已经达到了 86.1% ,最终升温至 500°C 时,整体放氢纯度为 65.6% 。当 LiNH_2 和 Mg 的摩尔比为 $1:1$ 时,所得复合储氢材料所释放的氢气纯度在 200°C 之前都大于 99% 。从图3的FTIR和XRD图中可以看到, LiNH_2 与 Mg 的摩尔比为 $1:1$ 所制备的复合储氢材料中的有效成分仍然为 LiNH_2 和 Mg ,也就是说本研究没有改变 LiNH_2 的基本晶体结构,没有在晶体中发生原子取代。本研究则通过在 LiNH_2 中添加 Mg 并球磨的方式,在降低 LiNH_2 热解放氢温度的同时,显著提高了释放 H_2 的纯度。

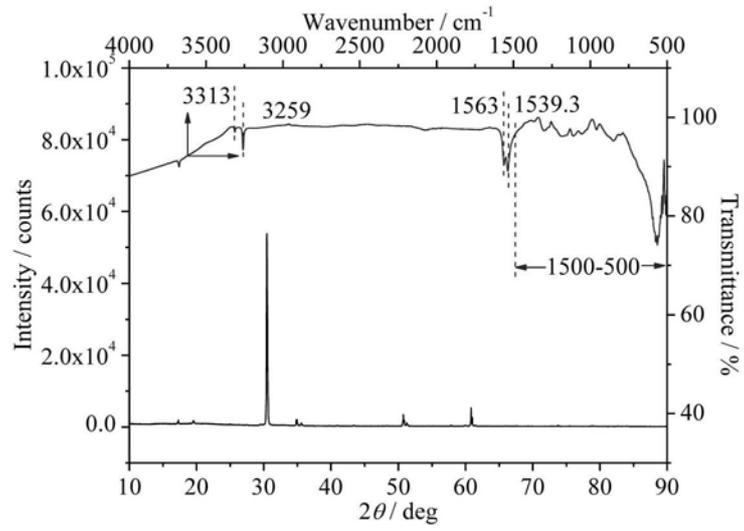


图1

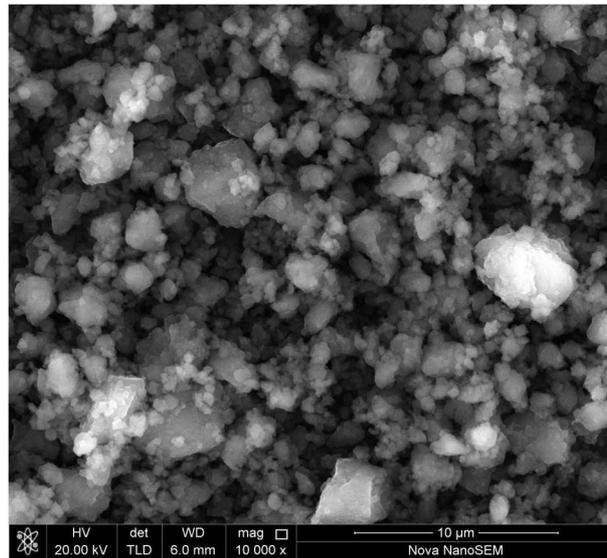


图2

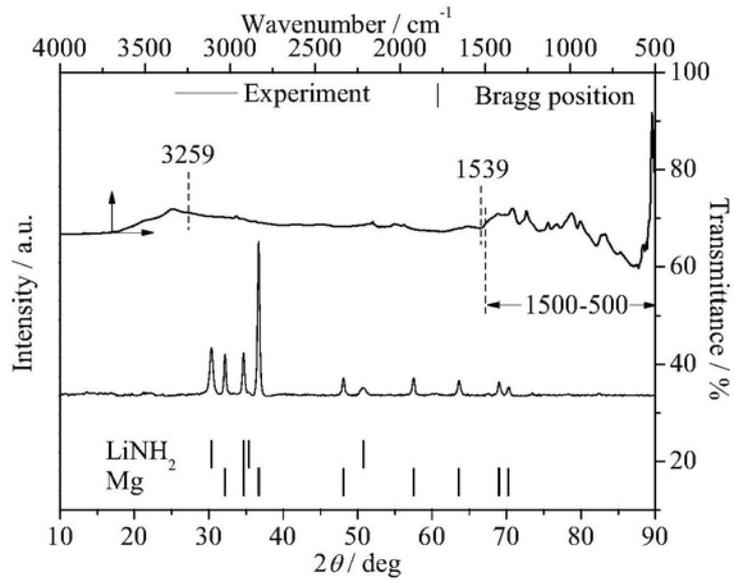


图3

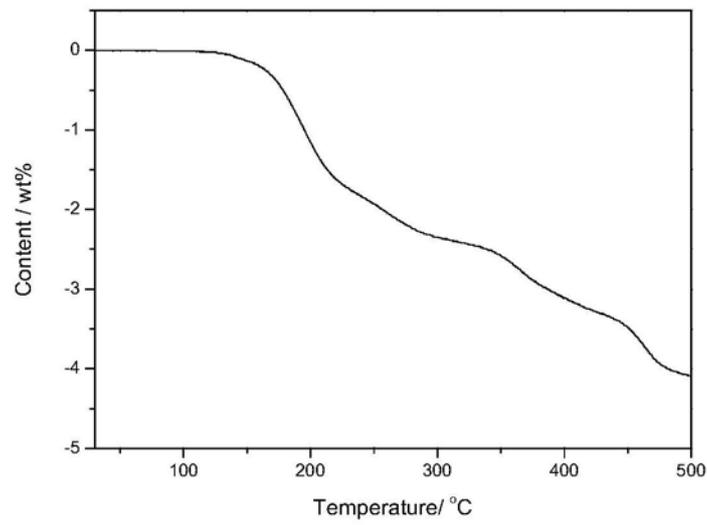


图4

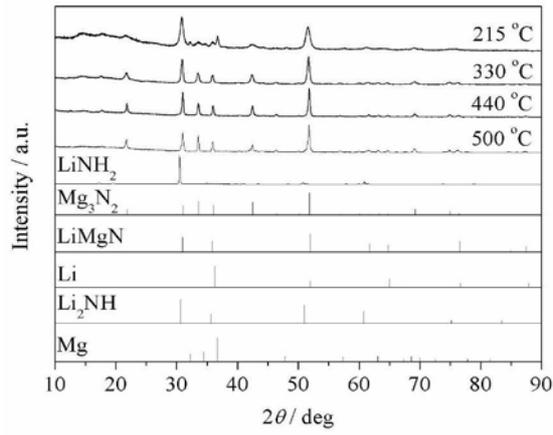


图5

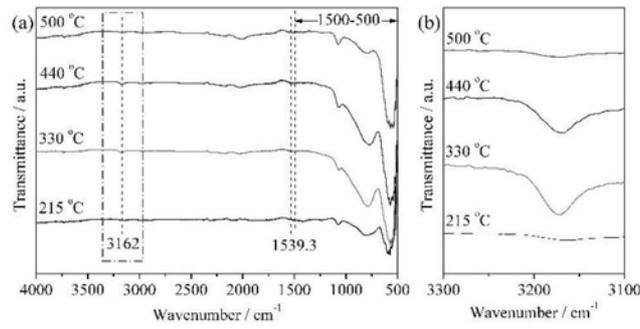


图6

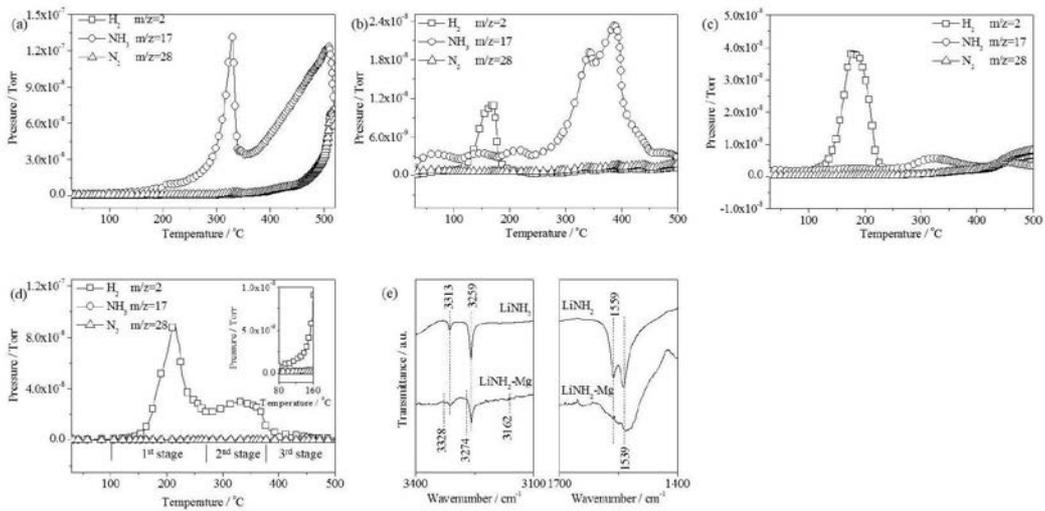


图7