



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101642703 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200910101843. X

(22) 申请日 2009. 09. 03

(73) 专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市玉古路 20 号

(72) 发明人 陈立新 范修林 肖学章 吴哲

陈长聘 王启东

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公

司 33200

代理人 忻明年

(51) Int. Cl.

B01J 23/10 (2006. 01)

B01J 21/02 (2006. 01)

C22C 1/02 (2006. 01)

B22D 23/00 (2006. 01)

B22F 9/04 (2006. 01)

C01B 3/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101264863 A, 2008. 09. 17, 说明书第 3-5

实施例 1-5.

CN 1688505 A, 2005. 10. 26, 说明书第 24-25 页实施例 7.

Zheng Xueping, et al. The effect of additives on the hydrogen storage properties of NaAlH₄. 《International Journal of Hydrogen Energy》. 2009, 第 34 卷 (第 6 期), 2701-2704.

王国清等. 掺杂催化剂对 NaAlH₄ 吸放氢性能和微观结构的影响. 《功能材料》. 2008, 第 39 卷 (第 2 期), 231-233.

审查员 马博静

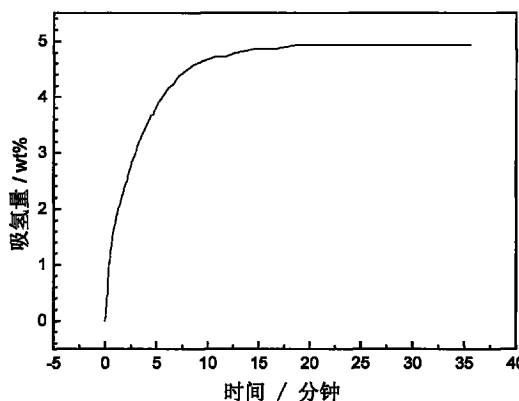
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

铝氢化钠配位氢化物的催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种铝氢化钠配位氢化物的催化剂及其制备方法, 催化剂的化学通式为 RE_xAl_y (1 ≤ x < 10, 1 ≤ y < 20), 式中 RE 为 Sc、Y、La、Ce、Pr、Sm、Nd、Ml (富镧混合稀土) 或 Mm (富铈混合稀土)。其制备方法是: 按照 RE_xAl_y 化学计量比, 将 RE 和 Al 块状金属原材料进行称量配比, 在氩气保护气氛下熔炼成 RE_xAl_y 合金铸锭, 然后粉碎后放入高能球磨机中球磨, 获得颗粒尺寸为微纳米级的 RE_xAl_y 催化剂。催化剂制备工艺简单、易于操作、成本低廉, 本发明的催化剂用于铝氢化钠的可逆催化储氢, 极大地提高铝氢化钠的吸放氢动力学性能, 并且不会与基体储氢材料组元反应生成惰性副产物而损耗体系的可逆储氢量。



1. 一种铝氢化钠配位氢化物的催化剂,其特征在于:该催化剂的化学式为 RE_xAl_y , 式中 $1 \leq x < 10, 1 \leq y < 20$, RE 为 Sc、Y、La、Ce、Pr、Sm、Nd、富镧混合稀土 M1 或富铈混合稀土 Mm 的一种,颗粒尺寸为微纳米级的合金 RE_xAl_y 催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的铝氢化钠配位氢化物的催化剂的制备方法,其特征在于:按照催化剂化学式 RE_xAl_y 其中 $1 \leq x < 10, 1 \leq y < 20$ 的化学计量比,将 RE 和 Al 块状金属原材料进行称量配比,在氩气保护气氛下熔铸成 RE_xAl_y 合金铸锭,然后将合金铸锭粉碎后放入高能球磨机中球磨,获得 RE_xAl_y 催化剂,步骤如下:

1) 按照催化剂化学式 RE_xAl_y 式中 $1 \leq x < 10, 1 \leq y < 20$ 的化学计量比,取 Sc、Y、La、Ce、Pr、Sm、Nd、富镧混合稀土 M1 或富铈混合稀土 Mm 的相应金属原材料,金属原材料纯度在 98% 以上,在氩气保护气氛下熔铸成合金铸锭;

2) 将熔铸成的合金铸锭机械粉碎至 100 目以下;

3) 将粉碎后的合金粉末放入球磨罐中,在氩气或氢气气氛下采用高能球磨机进一步球磨粉碎,球磨气氛压力为 0.2 ~ 4MPa,球磨时间为 2 ~ 60h,即可得到颗粒尺寸为微纳米级的超细合金粉末 RE_xAl_y 催化剂。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂用于铝氢化钠储氢材料的制备,其特征在于将基体储氢材料 $NaAlH_4$ 与催化剂 RE_xAl_y , 式中 $1 \leq x < 10, 1 \leq y < 20$, 按照 1 : 0.001 ~ 0.10 的摩尔比进行均匀混合后放入球磨罐中球磨,球磨气氛为氩气或氢气气氛,球磨气氛压力为 0.5 ~ 8.0MPa,球磨时间为 5 ~ 160h,获得用于铝氢化钠的可逆催化储氢材料。

4. 根据权利要求 3 所述的催化剂用于铝氢化钠储氢材料的制备,其特征在于:基体储氢材料铝氢化钠是吸氢态的 $NaAlH_4$ 粉末。

铝氢化钠配位氢化物的催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铝氢化钠配位氢化物的催化剂及其制备方法和在铝氢化钠可逆储氢中的应用,属于储氢材料领域。

背景技术

[0002] 能源是人类发展的源泉。面临石油资源的日益匮乏和生态环境恶化的双重压力,利用氢能这一清洁能源取代以化石燃料为基础的现有能源已成为全球的共识。以氢为燃料的质子交换膜燃料电池及电动汽车的技术进步和市场化进一步推动了氢能系统技术的研究与发展,在氢能系统技术链中,储氢技术被认为是关键的一环。最近,Bogdanovic B 等人发现在 NaAlH_4 中掺入 Ti、Ce 等过渡金属化合物(如 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 、 TiCl_3 、 CeCl_3 等)作为添加剂可使其在较温和条件下实现可逆吸放氢。这一技术使得金属配位铝氢化物有望发展成为一种新的高容量的储氢材料,故而引起了广泛的关注。但深入研究后发现:加入过渡金属化合物添加剂后 NaAlH_4 体系的实际储氢容量远低于其理论值(5.6wt. %),仅达到 3~4wt. %,严重制约了其实际应用。这是由于在吸放氢过程中,相当数量的阴离子被引入到体系中并与基体储氢材料组元发生反应生成惰性副产物,显著降低了储氢材料的有效储氢成分。有些学者用单质金属粉末或金属氢化物作为催化剂添加到 NaAlH_4 体系中,避免了惰性副产物的生成,但是单质金属粉末或其它金属化合物与 Ti、Ce 等过渡金属化合物相比催化活性显著降低,严重影响了该体系的吸放氢动力学,制约了其实际应用。因而发展新型催化剂,在保持体系高的吸放氢容量下,同时又具有快速的吸放氢动力学成为了亟待解决的问题。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种具有优异催化活性,能有效提高铝氢化钠可逆储氢容量的催化剂及其制备方法与应用。

[0004] 本发明的铝氢化钠配位氢化物的催化剂,其化学式为 RE_xAl_y ($1 < x < 10, 1 \leq y < 20$),式中 RE 为 Sc、Y、La、Ce、Pr、Sm、Nd、M1(富镧混合稀土)或 Mm(富铈混合稀土),颗粒尺寸为微纳米级。

[0005] 本发明的铝氢化钠配位氢化物的催化剂 RE_xAl_y ($1 \leq x < 10, 1 \leq y < 20$)的制备方法,按照催化剂化学式 RE_xAl_y ,其中 $1 \leq x < 10, 1 \leq y < 20$ 的化学计量比,将 RE 和 Al 块状金属原材料进行称量配比,在氩气保护气氛下熔铸成 RE_xAl_y 合金铸锭,然后将合金铸锭粉碎后放入高能球磨机中球磨,获得 RE_xAl_y 催化剂,步骤如下:

[0006] 1) 按照催化剂化学式 RE_xAl_y ($1 \leq x < 10, 1 \leq y < 20$) 的化学计量比,取 Sc、Y、La、Ce、Pr、Sm、Nd、M1(富镧混合稀土)或 Mm(富铈混合稀土)相应金属原材料,金属原材料纯度在 98% 以上,在氩气保护气氛下熔铸成合金铸锭。

[0007] 2) 将熔铸成的合金铸锭机械粉碎至 100 目以下;

[0008] 3) 将粉碎后的合金粉末放入球磨罐中,在氩气或氢气气氛下采用高能球磨机进一步球磨粉碎,球磨气氛压力为 0.2~4MPa,球磨时间为 2~60h,即可得到颗粒尺寸为微纳

米级的超细合金粉末 RE_xAl_y 催化剂。

[0009] 本发明的超细粉末催化剂用于催化铝氢化钠配位氢化物的方法是：将铝氢化钠与催化剂 RE_xAl_y ($1 \leq x < 10, 1 \leq y < 20$)，按照 1 : 0.001 ~ 0.10 的摩尔比进行均匀混合后放入球磨罐中球磨 5 ~ 160h，球磨气氛氩气或氢气气氛，压力为 0.5 ~ 8.0MPa。上述的铝氢化钠可为吸氢态的 $NaAlH_4$ 粉末，也可为放氢态的 NaH 和 Al 按摩尔比为 1 : 1 的混合粉末。

[0010] 本发明所提供的超细粉末催化剂具有以下优点：

[0011] 1) 区别于传统掺杂方法中采用造成基体储氢材料实质性减少的化合态催化剂（如 $Ti(OBu^n)_4$ 、 $TiCl_3$ 、 $CeCl_3$ 等），本发明提供方法中采用的催化剂不会与基体储氢材料组元反应生成惰性副产物，不会损耗体系的有效储氢组元，因此体系极大地提高铝氢化钠的吸放氢动力学性能，可逆储氢量得到很大提高，在某些材料体系实际可逆储氢容量可达 5.0wt% 以上；

[0012] 2) 与直接添加单质金属粉末或金属氢化物作为催化剂相比，本发明提供方法中采用的催化剂其催化活性更高，因此体系的吸放氢动力学有了极大的改善；

[0013] 3) 本发明所提供的材料体系具有制备方法简单、循环稳定性高、操作温度适中等优点。

附图说明

[0014] 图 1 是以 $CeAl_4$ 合金粉末为催化剂、NaH/Al 为基体储氢材料，在 3.5MPa 氢气气氛下球磨 100h，所制备材料在第 2 次循环时的吸氢动力学曲线。吸氢温度 120℃，初始吸氢压力 11MPa。

[0015] 图 2 是以 $SmAl_3$ 合金粉末为催化剂、 $NaAlH_4$ 为基体储氢材料，在氩气气氛下球磨 60h 所制备材料的第 3 次循环时的放氢动力学曲线。由于 $NaAlH_4$ 分两步放氢，每步的放氢温度有所差别，分步放氢。放氢温度分别为 120℃ 和 170℃，放氢压力为 0.1MPa。图中虚线表示样品温度，实线表示放氢动力学曲线。

[0016] 图 3 是以 La_3Al_{11} 合金粉末为催化剂、NaH/Al 为基体储氢材料，在 4MPa 氢气气氛下球磨 80h 所制备材料的循环吸氢动力学曲线。吸氢温度 120℃，吸氢压力为 12MPa。

[0017] 图 4 是以 $M1Al_2$ 合金粉末为催化剂、 $NaAlH_4$ 为基体储氢材料，在氩气气氛下球磨 48h 所制备材料的前 3 次循环的放氢动力学曲线。放氢温度为 160℃，放氢压力为 0.1MPa。

具体实施方式

[0018] 实施例 1

[0019] 以 $CeAl_4$ 合金粉末为催化剂、NaH 和 Al 粉末为基体材料，制备 $CeAl_4$ 掺杂的 $NaAlH_4$ 储氢材料。

[0020] 采用原料为：NaH（纯度 95%，~ 200 目），Al 粉（纯度大于 99.9%，~ 200 目），金属 Ce 块（纯度大于 99.9%），金属 Al 块（纯度大于 99.9%）。原料均未经处理直接采用。

[0021] 1) $CeAl_4$ 合金粉末催化剂的制备

[0022] 按摩尔配比 1 : 4 取金属 Ce 块和 Al 块，在氩气保护下感应熔炼成 $CeAl_4$ 合金铸锭；然后机械粉碎至 100 目以下；再将机械粉碎后的合金颗粒置于不锈钢球磨罐中，球磨罐

中充入 0.6MPa 氢气,在 高能球磨机 上球磨 10h,制得颗粒尺寸为微纳米级的 $CeAl_4$ 粉末催化剂。

[0023] 2) $CeAl_4$ 粉末催化剂用于 $NaAlH_4$ 储氢材料的制备

[0024] 以 $CeAl_4$ 粉末催化剂, NaH 和 Al 粉末为基体材料,在氩气氛手套箱内按摩尔比 $NaH+Al+0.02CeAl_4$ 配比的原料混合均匀后置入不锈钢球磨罐中,在 高能球磨机 上进行球磨,球磨气氛为氩气氛,球磨氢压 3.5MPa,球料比 35 : 1,球磨时间 100h。

[0025] 采用体积法测试材料的吸放氢性能。循环条件为 :160℃放氢 ;120℃吸氢,起始吸氢压力约 11MPa。

[0026] 图 1 给出了典型的吸氢动力学曲线。所制备的材料在 120℃、11MPa 氢压下,在 20min 内即可吸氢饱和,吸氢量达到 4.9wt% 以上。

[0027] 实施例 2

[0028] 以 $SmAl_3$ 合金粉末为催化剂, $NaAlH_4$ 粉末为基体材料,制备 $SmAl_3$ 掺杂的 $NaAlH_4$ 储氢材料。

[0029] 采用原料为 : $NaAlH_4$ (纯度 95%, ~ 200 目),金属 Sm 块(纯度大于 99.9%),金属 Al 块(纯度大于 99.9%)。原料均未经处理直接采用。

[0030] 1) $SmAl_3$ 合金粉末催化剂的制备

[0031] 按摩尔配比 1 : 3 取金属 Sm 块和 Al 块,在氩气保护下感应熔炼成 $SmAl_3$ 合金铸锭;然后机械粉碎至 100 目以下;再将机械粉碎后的颗粒置于不锈钢球磨罐中,球磨罐中充入 0.3MPa 氩气,在 高能球磨机 上球磨 20h,制得颗粒尺寸为微纳米级的 $SmAl_3$ 粉末催化剂。

[0032] 2) $SmAl_3$ 合金粉末催化剂用于 $NaAlH_4$ 储氢材料的制备

[0033] 以 $SmAl_3$ 合金粉末为催化剂, $NaAlH_4$ 粉末为基体材料,在氩气氛手套箱内按摩尔比 $NaAlH_4+0.04SmAl_3$ 配比的原料混合均匀后置入不锈钢球磨罐中,在行星式球磨机上球磨,球磨气氛为氩气氛,球料比 35 : 1,球磨时间 60h。

[0034] 采用体积法测试材料的吸放氢性能。循环条件为 :120℃ /170℃放氢,放氢截止压力 0.1MPa ;120℃吸氢,起始吸氢压力约 11MPa。

[0035] 图 2 给出了典型的放氢动力学曲线。所制备材料在 120℃、0.1MPa 下,在 60min 内可放出 3.13wt% 的氢气;之后将温度升到 170℃,50min 内又放出 1.62wt% 的氢气,两步反应共放出 4.75wt% 的氢气。

[0036] 实施例 3

[0037] 以 La_3Al_{11} 合金粉末为催化剂, NaH 和 Al 粉末为基体材料,制备 La_3Al_{11} 掺杂的 $NaAlH_4$ 储氢材料。

[0038] 采用原料为 : NaH (纯度 95%, ~ 200 目), Al 粉(纯度大于 99.9%, ~ 200 目),金属 La 块(纯度大于 99.9%),金属 Al 块(纯度大于 99.9%)。原料均未经处理直接采用。

[0039] 1) La_3Al_{11} 合金粉末催化剂的制备

[0040] 按摩尔配比 3 : 11 取金属 La 块和 Al 块,在氩气保护下感应熔炼成 La_3Al_{11} 合金铸锭。之后,机械粉碎至 100 目以下,将机械粉碎后的颗粒置于不锈钢球磨罐中,球磨罐中充入 1.5MPa H_2 ,在行星式球磨机上球磨 30h,制得颗粒尺寸为微纳米级的 La_3Al_{11} 催化剂。

[0041] 2) La_3Al_{11} 合金粉末催化剂用于 $NaAlH_4$ 储氢材料的制备

[0042] 以 La_3Al_{11} 合金粉末为催化剂, NaH 和 Al 粉末为基体材料,在氩气氛手套箱内按摩

尔比 $\text{NaH}+\text{Al}+0.01\text{La}_3\text{Al}_{11}$ 配比的原料混合均匀后置入不锈钢球磨罐中,在行星式球磨机上球磨,球磨气氛为氢气,球磨氢压 4MPa,球料比 40 : 1,球磨时间 80h。

[0043] 采用体积法测试材料的吸放氢性能。循环条件为 :160℃放氢 ;120℃吸氢,起始吸氢压力 12MPa。

[0044] 图 3 给出了不同循环时的吸氢动力学曲线,所制备材料在 120℃、12MPa 下,具有良好的吸放氢动力学性能,50min 内吸氢量维持在 4.8wt% 左右。材料在吸放氢循环中,氢容量和动力学性能也非常稳定。

[0045] 实施例 4

[0046] 以 M1Al_2 合金粉末为催化剂, NaAlH_4 粉末为基体材料,制备 M1Al_2 掺杂的 NaAlH_4 储氢材料。

[0047] 采用原料为 : NaAlH_4 (纯度 95%, ~ 200 目),金属 M1 块 (其中,各稀土含量 La 78 ~ 86%, Pr 4 ~ 12%, Ce 5 ~ 15%, Nd < 1%),金属 Al 块 (纯度大于 99.9%)。原料均未经处理直接采用。

[0048] 1) M1Al_2 合金粉末催化剂的制备

[0049] 按摩尔配比 1 : 2 取金属 M1 块和 Al 块,由于富镧稀土中各元素原子量差别不大,计算时以 La 的原子量代替 M1 原子量。在氩气保护下感应熔炼成 M1Al_2 合金铸锭 ;然后机械粉碎至 100 目以下 ;再将机械粉碎后的颗粒置于不锈钢球磨罐中,球磨罐中充入 0.6MPa 氩气,在高能球磨机上球磨 30h,制得颗粒尺寸为微纳米级的 M1Al_2 粉末催化剂。

[0050] 2) M1Al_2 合金粉末催化剂用于 NaAlH_4 储氢材料的制备

[0051] 以 M1Al_2 合金粉末为催化剂, NaAlH_4 粉末为基体材料,在氩气氛手套箱内按摩尔比 $\text{NaAlH}_4+0.03\text{M1Al}_2$ 配比的原料混合均匀后置入不锈钢球磨罐中,在行星式球磨机上球磨,球磨气氛为氩气,球料比 30 : 1,球磨时间 48h。

[0052] 采用体积法测试材料的吸放氢性能。循环条件为 :160℃放氢,放氢截止压力 0.1MPa ;120℃吸氢,起始吸氢压力约 11MPa。

[0053] 图 4 给出了所制备材料的前三次放氢动力学曲线。所制备材料在 160℃、0.1MPa 下,在 90min 内可放出质量百分数大于 4.85wt% 的氢气。

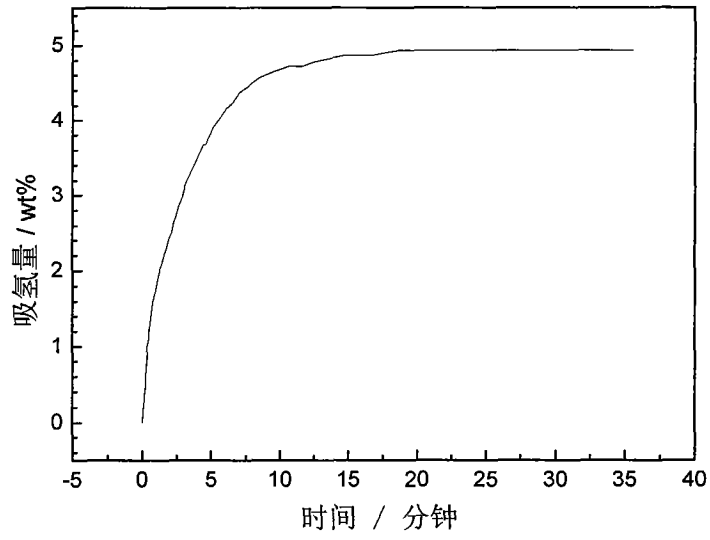


图 1

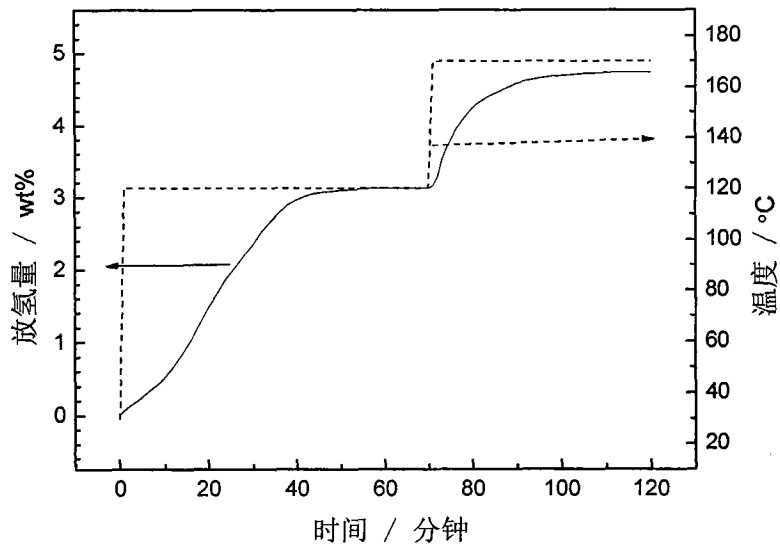


图 2

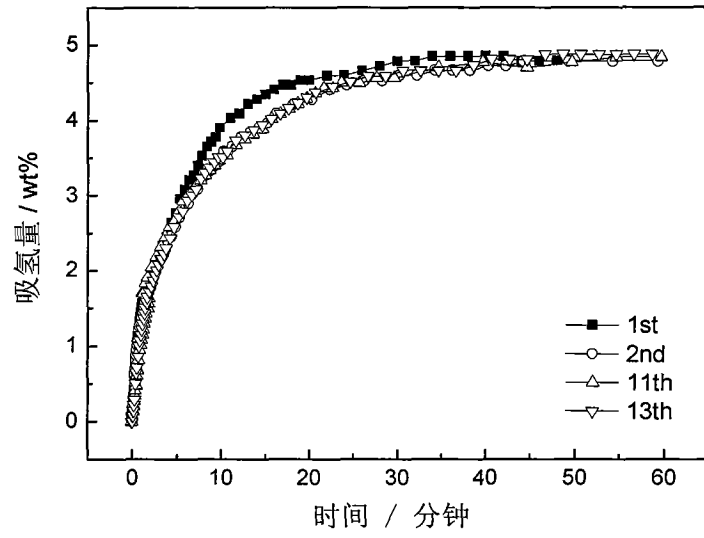


图 3

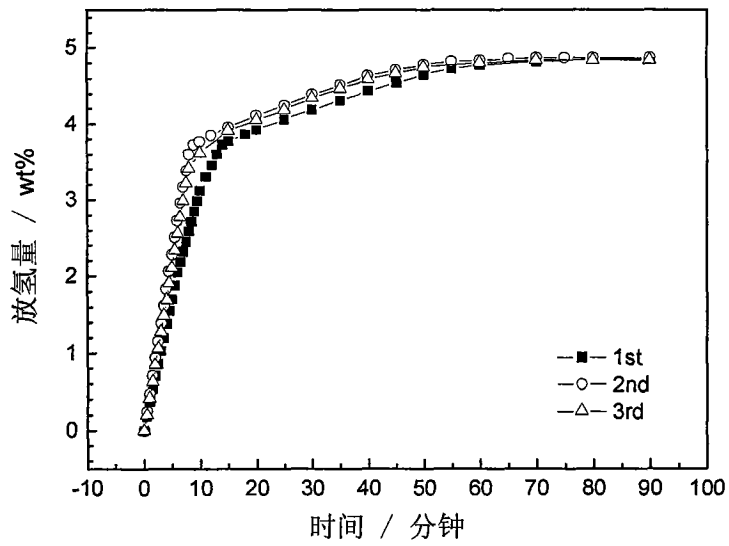


图 4