



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101475142 B

(45) 授权公告日 2010.09.29

(21) 申请号 200910028453.4

(22) 申请日 2009.02.02

(73) 专利权人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市中山北路 200 号

(72) 发明人 朱云峰 李李泉 华峰

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任  
公司 32218

代理人 徐冬涛 袁正英

(51) Int. Cl.

C01B 3/02(2006.01)

(56) 对比文件

US 6992321 B2, 2006.01.31, 权利要求  
1-20.

CN 1752252 A, 2006.03.29, 实施例 1-5.

Yunfeng Zhu et al..Structural and  
hydrogenation properties of SrAl<sub>2</sub>-xNi<sub>x</sub>  
alloys. 《INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN

ENERGY》. 2008, 第 33 卷第 7499 页实验部分及 3.1  
结构性质.

S.Bouaricha et al..Activation  
characteristics of graphite modified  
hydrogen absorbing materials. 《Journal of  
Alloys and Compounds》. 2001, 第 325 卷第 246  
页实验部分, 250 页结论部分.

审查员 董凤强

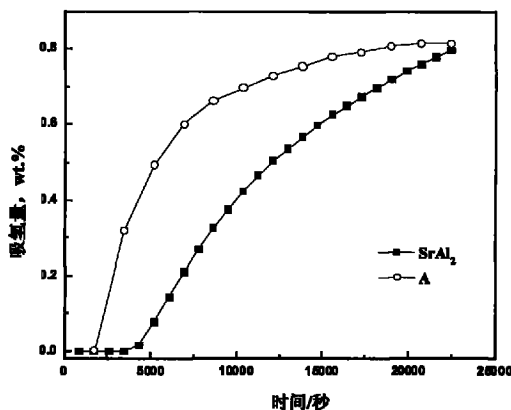
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种 Zintl 相储氢材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 Zintl 相储氢材料及其制备方法,具体提供了一种催化剂掺杂的 Zintl 相储氢材料及其制备方法。本发明提供的储氢材料体系由基体材料和催化剂构成。其中基体材料为 Zintl 相合金 SrAl<sub>2</sub>, 催化剂为石墨、过渡族金属或金属卤化物中的一种。其制备方法为:首先采用感应熔炼法制备 Zintl 相合金 SrAl<sub>2</sub>;然后将该合金与催化剂混合,并在惰性气氛保护下通过强力机械球磨获得。本发明所提供的制备方法工艺简单、易于操作、价格低廉;所提供的储氢材料体系具有优异的吸氢动力学性能,与未掺杂催化剂的 Zintl 相合金 SrAl<sub>2</sub>相比,吸氢效率得到了明显提高。



1. 一种 Zintl 相储氢材料,其特征在于由基体材料和催化剂组成,各相所占储氢材料总量的摩尔百分含量分别为:基体材料为 92% -99%,催化剂为 1% -8%;其中基体材料为 Zintl 相合金  $\text{SrAl}_2$ ,催化剂为单质或化合物,所述的单质为石墨,化合物为  $\text{FeF}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{TiF}_3$ 、 $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{VCl}_3$ 、 $\text{ZrCl}_4$  或  $\text{CeCl}_3$  中的任意一种。

2. 根据权利要求 1 所述的储氢材料,其特征在于各相所占储氢材料总量的摩尔百分含量分别为:基体材料为 94% -98%,催化剂为 2% -6%。

3. 根据权利要求 1 所述的储氢材料,其特征在于所述的单质为石墨,化合物为  $\text{FeF}_3$  或  $\text{TiF}_3$ 。

4. 一种制备如权利要求 1 所述的 Zintl 相储氢材料的方法,其具体步骤为:A. 将金属 Sr 和金属 Al 先以摩尔配比为 1 : 2 混合,再加入以占所称量的金属 Sr 重量百分比为 1-3% 的金属 Sr,采用感应熔炼法制备得到块状 Zintl 相合金  $\text{SrAl}_2$ ;

B. 将步骤 A 中的得到的  $\text{SrAl}_2$  合金机械破碎并研磨至 100-300 目大小粉末;再将占储氢材料总摩尔量的百分比为 92% -99% 的 Zintl 相合金  $\text{SrAl}_2$  粉末与占储氢材料总摩尔量的百分比为 1% -8% 的催化剂混合;

C. 通过机械球磨上述混合物,得到 Zintl 相储氢材料。

5. 根据权利要求 4 的所述方法,其特征在于步骤 C 中机械球磨使用行星式高能球磨机;混合物处于惰性气氛氩气保护下,球磨时间为 15-120 分钟;球料比为 5 : 1 ~ 30 : 1;球磨转速为 100 ~ 400 转 / 分钟。

## 一种 Zintl 相储氢材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种 Zintl 相储氢材料及其制备方法,具体为一种催化剂掺杂的 Zintl 相储氢材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着化石燃料的日益耗尽和环境污染问题的突出,寻找可再生、清洁的 21 世纪新能源显得越来越迫切。氢能作为理想的新能源,具有储量丰富、来源广泛、无污染等特点;使用氢能能够缓解对环境的污染,减少人类对化石燃料的依赖。氢能的开发利用包括氢的制备、氢的储运和氢的应用,其中储氢材料在氢的储运方面起到了至关重要的作用。

[0003] 储氢材料多种多样,其中金属储氢材料由于具有来源广泛、经济实用、安全稳定等优点得到了大量的研究,主要包括  $AB_5$  型稀土系合金、非  $AB_5$  型稀土系合金、 $AB_2$  型 Ti (Zr) 系 Laves 相合金、AB 型 TiFe (TiNi) 系合金、 $A_2B$  型  $Mg_2Ni$  系合金以及 V 基固溶体型合金几类。近年来,以  $NaAlH_4$  为代表的含 Al-H 键络合物储氢材料和以  $Li_3N$  为代表的金属氮化物储氢材料成为人们研究的热点,它们具有较高的有效储氢量,显示出了良好的应用前景。

[0004] 本发明提出的锶铝基 Zintl 相储氢合金有别于其它类别的金属储氢材料,属于一种新型金属储氢材料。锶和铝可以形成  $SrAl_4$ ,  $SrAl_2$  以及  $Sr_8Al_7$  等化合物,一般认为,  $SrAl_4$  和  $Sr_8Al_7$  不具备吸放氢能力,而  $SrAl_2$  则能够在一定条件下吸氢。 $SrAl_2$  虽然是由金属元素所组成,但是它不属于典型的金属间化合物,而属于 Zintl 相合金,Zintl 相合金是一类介于金属间化合物和离子化合物两者之间的化合物。在一定的温度压力条件下,Zintl 相合金  $SrAl_2$  可以吸氢生成  $SrAl_2H_2$ ,这是一种 Zintl 相氢化物 (Ref :F. Gingl et al, Journal of Alloys and Compounds 306 (2000) 127-132)。但是纯 Zintl 相合金  $SrAl_2$  的吸氢动力学性能较差制约了它的应用。

### 发明内容:

[0005] 本发明的目的是为了改进现有纯 Zintl 相合金  $SrAl_2$  的吸氢动力学性能较差等不足而提供一种催化剂掺杂的 Zintl 相储氢材料;本发明的另一目的是提供该材料的制备方法。

[0006] 本发明的技术方案为:一种 Zintl 相储氢材料,其特征在于由基体材料和催化剂组成,各相所占储氢材料总量的摩尔百分含量分别为:基体材料为 92% -99%,催化剂为 1% -8%;其中基体材料为 Zintl 相合金  $SrAl_2$ ,催化剂为单质或化合物,所述的单质为石墨或过渡族金属中的任意一种,化合物为  $FeF_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $TiF_3$ 、 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $VCl_3$ 、 $ZrCl_4$  或  $CeCl_3$  中的任意一种。

[0007] 优选各相所占储氢材料总量的摩尔百分含量分别为:基体材料为 94% -98%,催化剂为 2% -6%。优选所述的单质为石墨,化合物为  $FeF_3$  或  $TiF_3$ 。

[0008] 本发明还提供了上述的 Zintl 相储氢材料的方法,其具体步骤为:

[0009] A. 将金属 Sr 和金属 Al 先以摩尔配比为 1 : 2 混合,再加入以占所称量的金属 Sr

重量百分比为 1-3% 的金属 Sr, 采用感应熔炼法制备得到块状 Zintl 相合金  $\text{SrAl}_2$ ;

[0010] B. 将步骤 A 中得到的  $\text{SrAl}_2$  合金机械破碎并研磨至 100-300 目大小粉末; 再将占储氢材料总摩尔量的百分比为 92% -99% 的 Zintl 相合金  $\text{SrAl}_2$  粉末与占储氢材料总摩尔量的百分比为 1% -8% 的催化剂混合;

[0011] C. 通过机械球磨上述混合物, 得到 Zintl 相储氢材料。

[0012] 以上原料市场上均有售。

[0013] 优选上述步骤 C 中机械球磨使用行星式高能球磨机, 混合物处于惰性气氛氩气保护下, 球磨时间为 15-120 分钟, 球料比为 5 : 1 ~ 30 : 1, 球磨转速为 100 ~ 400 转 / 分钟。

[0014] 优选 Zintl 相合金  $\text{SrAl}_2$  是通过感应熔炼法制备得到的; 也可以用其他方法制得。

[0015] 优选步骤 A 中 Sr 过量 1-2wt% 设计, 以弥补在熔炼过程中的挥发损失。

[0016] 有益效果:

[0017] 1、本发明在掺杂过程中采用单质或化合物为催化剂, 并在惰性气氛氩气保护下对混合物实施球磨, 该制备方法工艺简单、易于操作、价格低廉。

[0018] 2、本发明提供的 Zintl 相储氢材料体系具有较高的活性, 无需活化即可吸氢, 并且具有优异的吸氢动力学性能, 与未掺杂催化剂的 Zintl 相合金  $\text{SrAl}_2$  相比, 吸氢效率得到了明显提高。

#### 附图说明

[0019] 图 1 : 掺杂石墨催化剂的  $\text{SrAl}_2$  合金与未掺杂催化剂的纯  $\text{SrAl}_2$  合金的吸氢动力学曲线对比, 图中 A 为实施例 1 中所制备的 Zintl 相储氢材料。

[0020] 图 2 : 掺杂  $\text{TiF}_3$  催化剂的  $\text{SrAl}_2$  合金与未掺杂催化剂的纯  $\text{SrAl}_2$  合金的吸氢动力学曲线对比, 图中 B 为实施例 2 中所制备的 Zintl 相储氢材料。

[0021] 图 3 : 掺杂  $\text{TiF}_3$  催化剂的  $\text{SrAl}_2$  合金与未掺杂催化剂的纯  $\text{SrAl}_2$  合金的吸氢动力学曲线对比, 图中 C 为实施例 3 中所制备的 Zintl 相储氢材料。

[0022] 图 4 : 掺杂  $\text{TiF}_3$  催化剂的  $\text{SrAl}_2$  合金与未掺杂催化剂的纯  $\text{SrAl}_2$  合金的吸氢动力学曲线对比, 图中 D 为实施例 4 中所制备的 Zintl 相储氢材料。

[0023] 图 5 : 掺杂  $\text{FeF}_3$  催化剂的  $\text{SrAl}_2$  合金与未掺杂催化剂的纯  $\text{SrAl}_2$  合金的吸氢动力学曲线对比, 图中 E 为实施例 5 中所制备的 Zintl 相储氢材料。

#### 具体实施方式

[0024] 以下通过实施例对本发明作详细说明。

[0025] 实施例 1

[0026] 称取摩尔比为 1 : 2 的金属 Sr 块 (纯度 99.9%) 与金属 Al 丝 (纯度 99.999%), 为了弥补 Sr 在熔炼过程中的挥发损失, 在上述 Sr 的重量基础上又额外添加了 1wt. % 的 Sr; 将称取好的金属 Sr 和 Al 放入坩锅中, 在氩气气氛保护下, 采用感应熔炼法制备得到块状 Zintl 相合金  $\text{SrAl}_2$ ; 将上述  $\text{SrAl}_2$  合金机械破碎并研磨至 100 目大小粉末, 按摩尔百分含量分别为 99% 和 1% 分别称取  $\text{SrAl}_2$  合金粉末和石墨共计 2g; 使用行星式高能球磨机将上述  $\text{SrAl}_2$  合金粉末和石墨的混合物在 0.1MPa 氩气气氛保护下进行强力机械球磨, 球磨时

间 15 分钟,球料比 30 : 1,球磨转速 100 转 / 分钟。

[0027] 对制备得到的 Zintl 相储氢材料进行吸氢测试,测试温度 473K,测试氢压 3MPa,并与未掺杂催化剂的  $\text{SrAl}_2$  合金的吸氢性能对比,实验结果如图 1 所示。

[0028] 实施例 2

[0029] Zintl 相合金  $\text{SrAl}_2$  的制备方法同实施例 1。称取 2g 的  $\text{SrAl}_2$  合金粉末与  $\text{TiF}_3$  粉末,它们的摩尔百分含量分别为 98% 和 2%;使用行星式高能球磨机将上述  $\text{SrAl}_2$  合金粉末和  $\text{TiF}_3$  的混合物在 0.1MPa 氩气气氛保护下进行强力机械球磨,球磨时间 15 分钟,球料比 5 : 1,球磨转速 200 转 / 分钟。

[0030] 对制备得到的 Zintl 相储氢材料进行吸氢测试,测试温度 473K,测试氢压 3MPa,并与未掺杂催化剂的  $\text{SrAl}_2$  合金的吸氢性能对比,实验结果如图 2 所示。

[0031] 实施例 3

[0032] Zintl 相合金  $\text{SrAl}_2$  的制备方法同实施例 1。称取 2g 的  $\text{SrAl}_2$  合金粉末与  $\text{TiF}_3$  粉末,它们的摩尔百分含量分别为 98% 和 2%;使用行星式高能球磨机将上述  $\text{SrAl}_2$  合金粉末和  $\text{TiF}_3$  的混合物在 0.1MPa 氩气气氛保护下进行强力机械球磨,球磨时间 120 分钟,球料比 5 : 1,球磨转速 200 转 / 分钟。

[0033] 对制备得到的 Zintl 相储氢材料进行吸氢测试,测试温度 473K,测试氢压 3MPa,并与未掺杂催化剂的  $\text{SrAl}_2$  合金的吸氢性能对比,实验结果如图 3 所示。

[0034] 实施例 4

[0035] Zintl 相合金  $\text{SrAl}_2$  的制备方法同实施例 1。称取 2g 的  $\text{SrAl}_2$  合金粉末与  $\text{TiF}_3$  粉末,它们的摩尔百分含量分别为 94% 和 6%;使用行星式高能球磨机将上述  $\text{SrAl}_2$  合金粉末和  $\text{TiF}_3$  的混合物在 0.1MPa 氩气气氛保护下进行强力机械球磨,球磨时间 15 分钟,球料比 5 : 1,球磨转速 200 转 / 分钟。

[0036] 对制备得到的 Zintl 相储氢材料进行吸氢测试,测试温度 473K,测试氢压 3MPa,并与未掺杂催化剂的  $\text{SrAl}_2$  合金的吸氢性能对比,实验结果如图 4 所示。

[0037] 实施例 5

[0038] Zintl 相合金  $\text{SrAl}_2$  的制备方法同实施例 1,改变了 Sr 的加入量和  $\text{SrAl}_2$  合金机械破碎的参数(在 Sr 的重量基础上又额外添加了 3wt. % 的 Sr;将  $\text{SrAl}_2$  合金机械破碎并研磨至 300 目大小粉末)。称取 2g 的  $\text{SrAl}_2$  合金粉末与  $\text{FeF}_3$  粉末,它们的摩尔百分含量分别为 94% 和 6%;使用行星式高能球磨机将上述  $\text{SrAl}_2$  合金粉末和  $\text{FeF}_3$  的混合物在 0.1MPa 氩气气氛保护下进行强力机械球磨,球磨时间 15 分钟,球料比 10 : 1,球磨转速 200 转 / 分钟。

[0039] 对制备得到的 Zintl 相储氢材料进行吸氢测试,测试温度 473K,测试氢压 3MPa,并与未掺杂催化剂的  $\text{SrAl}_2$  合金的吸氢性能对比,实验结果如图 5 所示。

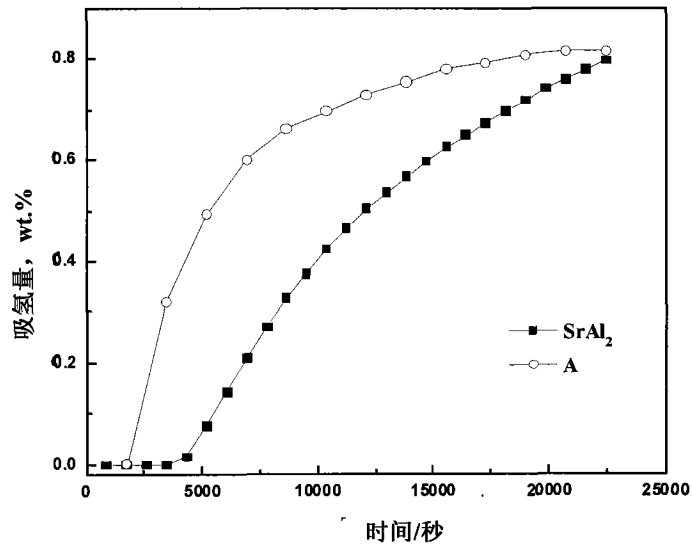


图 1

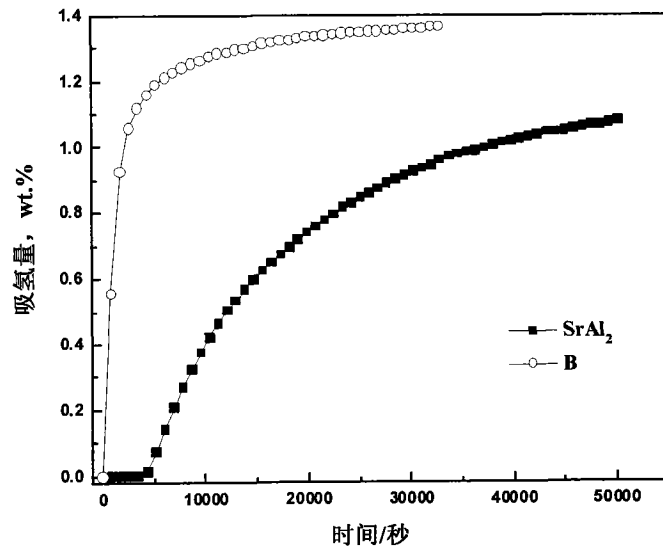


图 2

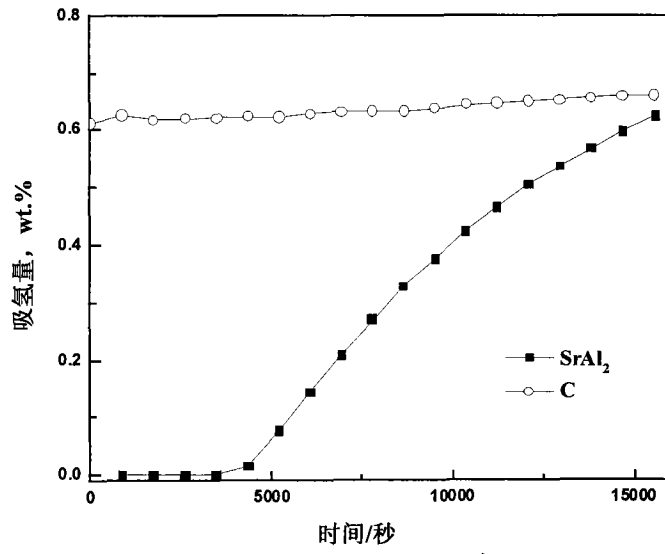


图 3

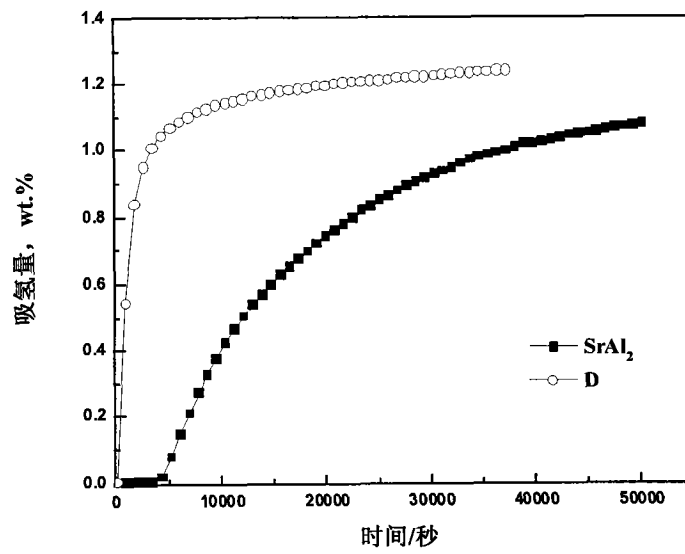


图 4

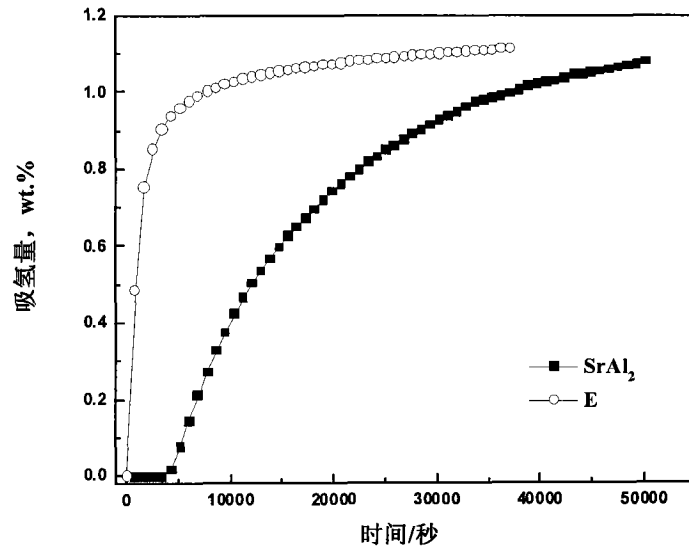


图 5