

学校代号 10536

学 号 17103020422

分 类 号 TG139.7

密 级 公 开



长沙理工大学

硕士学位论文

功能化石墨烯对硼氢化钠(NaBH_4)放氢性能
的影响及机理研究

学位申请人姓名 方 艳

所 在 学 院 汽车与机械工程学院

指 导 教 师 张健 教授

学 科 专 业 材料学

研 究 方 向 金属储氢材料

论文提交日期 2020 年 4 月 30 日

学校代号: 10536

学 号: 17103020422

密 级: 公开

长沙理工大学硕士学位论文

功能化石墨烯对硼氢化钠(NaBH_4)放氢性能的影响及机理研究

学位申请人姓名_____方 艳_____

指 导 教 师 _____张健 教授_____

所 在 学 院 _____汽车与机械工程学院_____

专 业 名 称 _____材料学_____

论文提交日期 _____2020 年 4 月 30 日_____

论文答辩日期 _____2020 年 6 月 3 日_____

答辩委员会主席_____龙春光 教授_____

Effect and Mechanism of Functionalized Graphene on
Dehydrogenation Performance of Sodium Borohydride (NaBH_4)

by

FANG Yan

B.E.(Changsha University of Science & Technology) 2017

A thesis submitted in partial satisfaction of the

Requirements for the degree of

Master of Engineering

in

Materials Science

in

Changsha University of Science & Technology

Supervisor

Professor Zhang Jian

May, 2020

长沙理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：方艳

日期：2020年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权长沙理工大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

本学位论文属于

1、保密□，在_____年解密后适用本授权书。

2、不保密□。

（请在以上相应方框内打“√”）

作者签名：方艳

日期：2020年 月 日

导师签名：张健

日期：2020年 月 日

摘要

硼氢化钠(NaBH_4)具有理论储氢容量高(10.6 wt%)、成本低廉、环境稳定性高等特性,其应用前景广泛。然而, NaBH_4 较高的热稳定性以及缓慢的动力学性能致使其放氢温度偏高、吸放氢速率缓慢,从而限制了其应用。就 NaBH_4 热放氢而言,掺杂催化剂可以降低 NaBH_4 的放氢温度,加快氢气释放速率。因此,通过催化剂的优化筛选,可显著改善 NaBH_4 的储氢性能,从而有效推进其实用化进程。在众多的催化剂中,石墨烯(G)由于其特殊的单层碳原子结构对 NaBH_4 的储氢性能表现出显著的改善作用;同时,G 的物理、化学及电子等性质可以通过杂原子掺杂或金属原子负载来调控,从而实现其性能的进一步优化。基于此,本文采用理论计算与实验研究相结合的方法,系统研究了 G 以及功能化(掺杂/负载)G 对 NaBH_4 放氢性能的影响,并对其改性机理进行了探究,具体内容如下:

首先,将纯 G 与 NaBH_4 共球磨,研究了纯 G 对 NaBH_4 放氢性能的影响及机理,发现 G 的掺杂可以有效抑制球磨过程中 NaBH_4 颗粒的团聚,使其颗粒分布更加均匀;同时,由于 G 的催化作用,促使 NaBH_4 的放氢温度得到了显著降低(降低了近 114 $^{\circ}\text{C}$);G 对 NaBH_4 呈现出限域-催化协同效应,极大地改善了其放氢性能。第一性原理计算分析表明, NaBH_4 向基底 G 的电荷转移导致 NaBH_4 分子内部电荷的重新排布,这可能是 G 掺杂致使 NaBH_4 放氢性能改善的内在原因。

接着,通过采用水热法将非金属元素氮/硼(N/B)掺杂至 G,分别得到 N/B 掺杂的功能化石墨烯(NG 与 BG),并将其依次与 NaBH_4 共球磨,通过对比发现,较纯 G 和 BG 而言,NG 掺杂对 NaBH_4 的放氢反应表现出更好的催化活性:NG 掺杂的 NaBH_4 储氢体系不仅表现出起始放氢温度的降低(约 60 $^{\circ}\text{C}$ 左右),而且其 MS 曲线中的所有 H_2 信号均移至左边较低温度区域。理论计算结果表明 N 掺杂 G,相对于纯 G 而言,一方面进一步降低了 NaBH_4 的放氢焓,还同时增大了 G 与 NaBH_4 的界面结合能,从而进一步强化了 G 对 NaBH_4 的限域-催化协同效果。

再者,进一步系统地研究了过渡金属 Fe/Co/Ni 负载的 G(G-Fe/Co/Ni)对 $(\text{NaBH}_4)_n$ 放氢性能的影响及机理。研究发现,G-Fe/Co/Ni 对 NaBH_4 的放氢反应具有较好的催化作用以及限域效应,其中,G-Co 对降低 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇放氢焓的

效果最佳；基于理论计算结果，进一步采用机械球磨法将 G-Co 与 NaBH₄ 复合制备得到 NaBH₄+G-Co 储氢复合材料，其起始放氢温度较纯 NaBH₄ 而言降低了 78 °C 左右，同时放氢温度范围也总体上移动至低温区域(包含峰值)，从而很好地验证了理论计算中 G-Co 对 NaBH₄ 放氢性能的改性效果。

关键词：硼氢化钠；放氢性能；功能化石墨烯；催化；限域；机理

ABSTRACT

Sodium borohydride (NaBH_4) possesses several characteristics, including high theoretical hydrogen storage capacity (10.6 wt%), low cost, and high environmental stability ect, therefore its potential application prospects are broad. However, the extremely high thermal stability and slow kinetic properties of NaBH_4 cause problems such as high hydrogen release temperature, slow hydrogen release rate, and poor cycle performance, which limit its practical application. In terms of thermal decomposition of NaBH_4 , catalyst doping could reduce the temperature of NaBH_4 dehydrogenation and accelerate the hydrogen release rate. Thus, the optimized screening of the catalyst can effectively improve the hydrogen storage performance of NaBH_4 , which makes it a big step forward in practicality. Among many catalysts, graphene (G) shows a significant improvement on the hydrogen storage performance of NaBH_4 due to its special single-layer carbon atom structures. Simultaneously, the physicochemical and electronic properties of G can be regulated by heteroatom doping or loading to to furtherly optimize its performance. By using a combination of theoretical calculations and experimental research, the effects of G and functionalized (doped/loaded) G on the dehydrogenation performance of NaBH_4 are systematically investigated, and the intrinsic modification mechanisms of them are explored. The details are as follows:

Firstly, pure G and NaBH_4 were co-milled to study the effect and mechanism of pure G on the dehydrogenation performance of NaBH_4 . It was found that the addition of G can effectively inhibit the agglomeration of NaBH_4 particles during ball milling, making the particle distribution more uniform. At the same time, the dehydrogenation temperature of NaBH_4 was significantly reduced (Reduced by nearly 114 °C) due to the highly efficient catalytic action of G. The G exhibits a cooperative catalysis-confinement effect on NaBH_4 , which significantly improves its hydrogen release performance. First-principles calculation analysis showed that the charge transfer from NaBH_4 to substrate G may be the intrinsic reason for the excellent

dehydrogenation performance of the NaBH_4 +G composite hydrogen storage system, which causes the rearrangement of internal charges of the NaBH_4 molecule.

Secondly, hydrothermal method was used to dope the non-metal element nitrogen/boron (N/B) into G and the N/B-doped functionalized graphene (NG and BG) were obtained. Then, co-milling them with NaBH_4 in turn. By comparison, the NGX present a better catalytic effect on the dehydrogenation properties of NaBH_4 than G and BG: The NG-catalyzed NaBH_4 hydrogen storage system not only showed a decrease of initial dehydrogenation temperature (about 60 °C), all H_2 signals in its MS curves also moved to the lower temperature region on the left. The theoretical calculation results showed that, compared to G, NG furtherly reduced the dehydrogenation enthalpy of NaBH_4 on the one hand, and also increased the interfacial binding energy of G with NaBH_4 , which furtherly strengthening the cooperative catalysis-confinement effect of G on NaBH_4 .

Finally, the effects and mechanisms of transition metal Fe/Co/Ni-supported G (G-Fe/Co/Ni) on the hydrogen release behavior of $(\text{NaBH}_4)_n$ were systematically studied. It was found that G-Fe/Co/Ni show a great catalytic and confinement effect on the hydrogen evolution performance of NaBH_4 , and G-Co presents the best performance on reducing the dehydrogenation enthalpy of $(\text{NaBH}_4)_n$ cluster. Based on theoretical calculations, the mechanical ball milling method was used to prepare the NaBH_4 +G-Co hydrogen storage composite by milling G-Co with NaBH_4 . Compared with pure NaBH_4 , the dehydrogenation temperature was reduced by about 78 °C. Simultaneously, the dehydrogenation temperature area was also moved to the low temperature region (including the peak values), which verified the modifying effect of G-Co on the dehydrogenation performance of NaBH_4 in the theoretical calculation.

Key words: Sodium borohydride; Dehydrogenation performance; Functionalized graphene; Catalysis; Confinement; Mechanism

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 储氢技术的发展概况.....	2
1.3 固态储氢材料.....	3
1.3.1 吸附储氢材料.....	3
1.3.2 氢化物储氢材料.....	4
1.4 硼氢化钠储氢性能的研究现状.....	6
1.5 本文研究目的、内容以及方法.....	15
1.5.1 研究目的.....	15
1.5.2 研究内容.....	16
1.5.3 研究方法.....	16
第二章 实验研究与理论计算方法.....	19
2.1 引言.....	19
2.2 实验研究.....	19
2.2.1 实验材料及仪器.....	19
2.2.2 实验过程.....	22
2.3 理论计算.....	23
2.3.1 计算软件.....	23
2.3.2 计算模块.....	24
第三章 石墨烯对硼氢化钠放氢性能的影响及机理研究.....	25
3.1 引言.....	25
3.2 实验方法.....	26
3.3 实验结果讨论与分析.....	26
3.3.1 石墨烯对硼氢化钠物相组成与微观形貌的影响.....	26
3.3.2 石墨烯对硼氢化钠放氢性能的影响.....	30
3.4 机理研究.....	31
3.4.1 计算模型的构建.....	31
3.4.2 放氢焓与结合能.....	32
3.4.3 电荷密度分析.....	34
3.5 本章小结.....	36
第四章 氮/硼掺杂石墨烯对硼氢化钠放氢性能的影响及机理研究... 37	

4.1 引言.....37

4.2 实验方法.....37

 4.2.1 氮/硼掺杂的功能化石墨烯的制备.....37

 4.2.2 储氢复合材料的制备与表征.....38

4.3 实验结果讨论与分析.....38

 4.3.1 氮/硼掺杂石墨烯的微观形貌与组成成分分析.....38

 4.3.2 氮/硼掺杂石墨烯对硼氢化钠物相组成与放氢性能的影响.....42

4.4 机理研究.....45

 4.4.1 计算模型的构建.....45

 4.4.2 放氢焓与结合能.....46

 4.4.3 电荷密度分析.....48

4.5 本章小结.....50

第五章 铁/钴/镍负载石墨烯对硼氢化钠放氢性能的影响及机理研究.....51

5.1 引言.....51

5.2 理论计算.....52

5.3 计算结果的分析与讨论.....53

 5.3.1 放氢焓与结合能.....53

 5.3.2 电荷密度分析.....54

5.4 实验研究.....56

 5.4.1 储氢复合材料的制备与表征.....57

 5.4.2 钴负载石墨烯对硼氢化钠物相组成及晶粒尺寸的影响.....57

 5.4.3 钴负载石墨烯对硼氢化钠放氢性能的影响.....58

5.5 本章小结.....59

总结与展望.....61

参考文献.....64

致谢.....78

附录 攻读学位期间所发表的学术论文，其他研究成果及主要奖励和荣誉情况.....79

第一章 绪论

1.1 引言

由于经济发展,全球能源需求与日俱增,而传统化石能源(煤,石油和天然气等)的有限性与不可再生性导致能源危机日趋严重。同时,对传统化石能源无节制的开采与利用对地表乃至整个地球的生态环境都造成了严重的破坏。而且,尽管废气的排放标准日益提高,传统化石燃料燃烧释放的 SO_2 、 CO_2 以及氮氧化物等导致的大气污染和气候变化仍然给人类生活带来了极大的危害,如全球气温急剧上升、两极冰川融化、酸雨和雾霾的形成等。因此,能源枯竭和环境污染危机一直是人类社会无法逃避的两大问题^[1]。为了得到可持续发展,获得更美好的共同未来,人类对开发和利用安全和环保的可再生新能源的研究迫在眉睫。氢能作为一种新型清洁能源,其具有能量密度高,燃烧产物清洁无污染,资源丰富,以及生产和应用形式多样等特点^[2,3],被认为是化石燃料最理想的替代能源,因此国际社会对氢能开发利用的关注度也越来越高。

进入二十一世纪以来,世界各国都加快了氢能源市场化的步伐,以氢能作为动力来源的氢燃料电池汽车也得到了迅速发展^[4,5]。尽管在新能源汽车领域纯电动汽车与混合动力汽车的技术发展相对来说已经非常成熟,但是,无论是纯电池驱动还是混合动力驱动,汽车都得依靠搭载的锂电池或者其他铅酸电池才能实现汽车系统的正常运转,而电池的消耗仍然将会对环境造成比较严重的污染,并且能源消耗大,而氢燃料电池在将化学能转化成电能给汽车提供驱动力的过程中,其反应产物只有水,可以实现真正意义上的零排放。同时,氢是地球上含量来源最广泛、最丰富的潜在资源,无毒无污染,可循环再生^[6],因此氢能资源是目前最具有开发前景的新型可替代能源,能够为人类社会缓解当前面临的环境污染和能源枯竭两大危机点燃新的希望。

然而,氢能的开发利用却不像传统化石能源那样简单方便。氢能系统主要包括氢能的制取、储存、运输以及使用等几个方面的技术问题。在制氢技术方面,主要包含了电水解制氢、矿物燃料制氢以及催化甲烷的热分解制氢等,而氢能的利用也可以通过将直接燃烧、核聚变或者将燃料电池的化学能转换化成电能等来

实现,总之在实际应用中,制氢和氢能的使用两个方面的技术已经得到了比较成熟的发展,但是由于氢气易燃易爆且极易扩散的气态特性,氢气安全、高效的存储和运输技术问题给氢能的规模化、实用化带来了诸多困难,已成为制约氢能经济发展的瓶颈问题,是实现氢能大规模利用的关键技术^[7-9]。

1.2 储氢技术的发展概况

储氢技术是整个氢能开发和利用中一个至关重要的部分。储氢技术要求耗能低、安全可靠以及储氢密度高(质量和体积)等,尤其在车载储氢系统方面,国际能源署(IEA)已经提出了最新的储氢密度要求:体积储氢密度 $50\text{Kg H}_2/\text{m}^3$ 以上,质量储氢密度 5 wt% 以上。同时,放氢温度必须是 $149\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,可循环次数超过 1000 次。目前各国对于氢能的研究也投入了大量的时间与资金,日本的“新阳光计划”(1993 年到 2020 年)中有一项 30 亿美元的氢能发电投资计划,其中包含了安全廉价的储氢技术开发;美国能源部(DOE)的目标是到 2020 年,能实现体积储氢密度 $40\text{Kg H}_2/\text{m}^3$ 以上,质量储氢密度 5 wt% 以上^[10],同时其也付诸了行动,将氢能研究总经费的 50% 投入到了氢能储存方面;除此之外,一些欧洲国家比如英国、德国和瑞士等也积极投入到了储氢技术的开发研究中。作为世界上最大的能源消费市场,中国在氢能开发利用上也付出了努力并取得令人瞩目的成绩,但是与世界一些发达国家相比仍有较大差距。而且,我国一向重视高新技术的研发,国家的“973”和“863”计划已经把储氢材料的研究列为了重点项目之一,因此,我们必须牢牢把握这个发展机遇,争取在未来的氢能源发展领域掌握主动权。

目前,根据储存的氢的物理形态不同,储氢技术可被分为高压气态储氢、低温液态储氢和固态材料储氢三种。

高压气态储氢是目前应用最广泛和最传统的储氢方式,技术相对来说比较成熟。这种储氢技术与传统的压缩煤气、天然气的技术相类似,其主要是通过高压下,将氢气压缩并以高密度的气态形式储存在高压容器中。此种储氢方式的优势主要表现在以下三个方面:(1)动力效应好,能够在很短时间内给系统提供强大的动力以实现高速运转;(2)加氢速度快,一个储氢系统的储氢容器能在几分钟或者十多分钟充满;(3)在低温下也能正常工作等等^[11]。但是,该储氢技术也

有一定的弊端,其储氢容量极易受到压力的影响,因此对储氢容器材质的要求很高^[12]。同时,高压储氢容器与阀体的接口存在密封问题,氢以高压气态的形式储存也有爆炸的安全隐患,所以提高安全性和储存密度是发展高压气态储氢技术需要攻克的难点与重点。

低温液态储氢是一种储氢密度较高且具有运输效率的储氢技术。该储氢技术主要是利用氢在低温和高压条件下的液化,从而实现高效储氢,相比于高压气态储氢,其储氢量得到了大幅度提高^[13]。同时,其氢气运输效率也得到了改善,液态氢的纯度也较高。但是在实际应用中,低温液态储氢的液化过程耗能大,技术复杂,因此其储氢成本高^[14]。另外,为了避免氢气的蒸发,液态氢的存储需要具有良好绝热性能且耐低温的储存容器。因此,尽管液态储氢是一种具有明显优势的高效储氢方式,但是降低放氢和液化过程的成本、研发绝热和耐低温的储氢容器仍是待解决的关键问题。

固态材料储氢是一种基于固态储氢材料作为储氢介质的储氢技术,其主要是利用储氢材料对氢气的物理吸附或者化学反应等作用将氢储存于固态材料中。相比于前两种储氢方式,其操作安全方便,储氢密度高,氢纯度也较高,安全性能好,无爆炸危险^[15],而且该储氢方式的氢气吸收和释放过程是可逆的,可以实现较好的循环性能。因此,在现有的氢能储存方式中,固态材料储氢被认为是最安全高效的储氢技术。尽管如此,该储氢方式也有一些缺陷存在,比如吸放氢温度普遍偏高,抗杂质气体的能力较差等,这些缺陷造成的氢能储存问题均可以通过科研手段对固态储氢材料的性能进行缓解和改善^[16],因此固态材料储氢成为未来储氢领域的重要发展方向。

1.3 固态储氢材料

根据储氢原理,固态材料储氢主要分为吸附储氢和氢化物储氢两种方式。因此,固态储氢材料也主要分成吸附储氢材料和氢化物储氢材料两大类。

1.3.1 吸附储氢材料

典型的物理吸附储氢材料主要有碳基材料、金属骨架化合物以及多孔聚合物

等,其储氢原理主要是通过利用固态储氢材料与氢气分子之间的范德华力的相互作用来实现氢气的储存。在吸附的过程中仅存在物理的吸附作用,一般不会造成氢气分子的解离等化学反应。同时,由于储氢材料与氢气分子之间的范德华力是较为微弱的,所以该储氢材料需在较低的温度才能实现更好的氢能储存,在常温下储氢能力太弱,这也限制了吸附储氢材料的大规模应用^[17]。另外,由于吸附储氢材料与氢分子结合时,氢分子一般会被吸附在孔隙或者微通道的表面,因此,如果材料具有较大的比表面积和孔隙容量,其储氢量会更大^[18,19]。尽管在常温常压下吸附储氢材料的缺点很明显,但是仍有大量的国内外学者对其储氢性能进行改性研究,使其在保证储氢量的同时对环境的要求进一步降低。

1.3.2 氢化物储氢材料

氢化物储氢材料按成键关系的不同主要分为金属氢化物、有机氢化物和络合氢化物(轻质金属配位氢化物)等几大类^[20-23]。通常,氢化物储氢主要是在氢分子经过化学作用以后被解离成氢原子,氢原子则扩散进入材料内部并与材料结合形成新的化学键,从而实现氢的固态储存。与前面提到的储氢材料相比,氢化物储氢材料具有安全、稳定、高效以及储氢密度高(质量和体积)等优势,是目前最有希望和前景的储氢材料。但是其普遍存在吸放氢温度高,吸放氢动力性能差以及循环可逆性不理想等问题,因此,各国的科研工作者们将研究重心放在氢化物储氢材料的改性研究上,并且已经取得了不错的研究进展^[24-27]。

在氢化物储氢材料中,络合氢化物(轻质金属配位氢化物)凭借其极高的储氢容量和较好的安全性能受到科学研究者们的青睐,其中大部分均是车载氢氧燃料电池应用中极具发展前景的储氢材料,因此对其的研究具有很重要的意义。络合氢化物中以 $[BH_4]$ 基团为配体的金属硼氢化物储氢材料是目前研究较多的轻金属配位储氢体系,如 $LiBH_4$ ^[28,29]、 $NaBH_4$ ^[30,31]、 $Mg(BH_4)_2$ ^[32]和 $Ca(BH_4)_2$ ^[33]等的理论储氢容量均高达 10 wt%以上,它们的储氢机理和性能改善受到了广泛的研究和关注。Fang 等人^[34]利用化学浸渍法将 $LiBH_4$ 掺入活性炭(AC)支架中,并且发现与大体积的原始 $LiBH_4$ 相比,在碳纳米孔限域下的 $LiBH_4$ 吸放氢动力学和热力学性能均得到了明显改善。在此基础上,Zhou 等人^[35]通过在低转速下的球磨实验

将 CeF_3 作为催化剂加入到活性炭(AC)中, 然后通过熔融渗透将处理过的 AC 与 LiBH_4 复合, 研究了限域和 CeF_3 催化掺杂对 LiBH_4 储氢性能的综合影响。他们研究发现, 与原始 LiBH_4 相比, $\text{LiBH}_4\text{-AC}$ 和 $\text{LiBH}_4\text{-AC-CeF}_3$ 的起始放氢温度分别降低 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 。 $\text{LiBH}_4\text{-AC}$ 的放氢能力从 $8.2\text{ wt}\%$ 增加到 $13.1\text{ wt}\%$, $\text{LiBH}_4\text{-AC-CeF}_3$ 的相应的放氢能力则增加到 $12.8\text{ wt}\%$ 。在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{LiBH}_4\text{-AC}$ 和 $\text{LiBH}_4\text{-AC-CeF}_3$ 的最快放氢速度比原始 LiBH_4 高 80 倍和 288 倍, 并且两者都具有良好的可逆储氢性能。也有研究学者把两种硼氢化物复合并研究其复合体系的储氢性能, 比如 Javadian 等人^[36]发现纳米限域的 $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ 体系的放氢动力学性能和可逆储氢性能均得到很大的改善。随后他们还研究了纳米限域对 $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ ^[37]与 $\text{LiBH}_4\text{-NaBH}_4$ ^[38]复合体系储氢性能的影响, 分别得到趋势大体相同的结果。

常见的硼氢化物的理化性质可见表 1.1^[39]。从表格中可以看出, 与 Li, Mg 和 Ca 的硼氢化物相比, 硼氢化钠(NaBH_4)的放氢温度相对较高(超过 $500\text{ }^\circ\text{C}$), 所以很少研究关注 NaBH_4 在固态下的储氢, 而更多的是研究 NaBH_4 的水解制氢过程^[40,41]。但是, 利用 NaBH_4 进行固态储氢也有很多优点。例如, 与其他硼氢化物相比, NaBH_4 的成本更低廉且具有较好的环境稳定性, 其不属于易燃物质且对储存环境的要求低, 毒性也较低, 释放的氢气纯度也相对较高^[42]。并且, 与其他络合氢化物放氢的几个复杂的步骤相比, NaBH_4 在一定反应条件下可以仅通过一个步骤直接释放氢气, 其分解放氢总过程用如下方程式来表示:



其中 NaH 、 B_2H_6 和 $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 只是有可能会产生的的中间体^[43]。除此之外, NaBH_4 是质子交换膜燃料电池(PEMFC)和硼氢化物燃料电池(DBFC)系统的最有发展前

表 1.1 常见硼氢化物的理化性质

硼氢化物	储氢密度(wt%)	放氢温度($^\circ\text{C}$)	放氢反应
LiBH_4	18.5	380	$\text{LiBH}_4 \rightarrow \text{Li} + \text{B} + 2\text{H}_2$
NaBH_4	10.6	505	$\text{NaBH}_4 \rightarrow \text{Na} + \text{B} + 2\text{H}_2$
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	14.9	320	$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \rightarrow \text{MgB}_2 + 4\text{H}_2$
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	11.6	367	$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \rightarrow 2/3\text{CaH}_2 + 1/3\text{CaB}_6 + 10/3\text{H}_2$

景的潜在储氢材料^[44]。

1.4 硼氢化钠储氢性能的研究现状

NaBH_4 是白色结晶粉末，在干的空气中很稳定，受潮易分解。另外，由于 NaBH_4 中的氢带有部分负电荷(B 的电负性比 H 小)，而醇和胺类物质中的 $-\text{OH}$ ， $-\text{NH}-$ ， $-\text{NH}_2$ 中的氢都带有较多的正电荷，所以 NaBH_4 中的 $[\text{BH}_4]^-$ 能与构成这些物质的分子之间形成双氢键，因此其极易溶于水、液氨、醇类以及胺类物质，不溶于苯、乙醚和烃类等化合物。 NaBH_4 的理论储氢容量为 10.6 wt%，其属于正交晶系，具有明显的空间晶体结构，其中的 Na^+ 与 $[\text{BH}_4]^-$ 基团以离子键的形式相结合，每一个 $[\text{BH}_4]^-$ 基团周围都存在着四个 Na^+ ，同理，每一个 Na^+ 均被 4 个 $[\text{BH}_4]^-$ 基团包围着，因此其晶体空间构型是规则的四面体结构，内部结构稳定。另外，每个 $[\text{BH}_4]^-$ 基团都是由 B 原子和 4 个 H 原子以共价键的形式结合而形成的，这种典型的离子-共价键化合物具有相对较强的化学键合作用，因此 NaBH_4 具有良好的环境稳定性，同样也使得其存在着严重的吸放氢热、动力学性能缓慢等应用瓶颈问题。因此，为了使得 NaBH_4 适合于实际应用，研究学者们正不断地尝试各种改性方法来降低其放氢温度并且证明其可观的循环可逆性。

在过去的研究工作中，针对 NaBH_4 放氢温度高、吸放氢热动力学性能以及循环性能较差等问题，一些新的改性方法如纳米化及限域作用、催化剂掺杂和调整反应路径等已被用于改善 NaBH_4 固态储氢性能。

(1) 纳米化及限域作用

大量研究报道表明纳米材料的物理和化学性质与其对应的大颗粒材料是有很大的不同的。一般来说，纳米结构材料有以下优点：它们都具有较大的比表面积，同时表面存在很多的缺陷，因此，表面层尤其是缺陷处的原子活性很大，这对于储氢材料来说是有利的，可以有效改善材料的吸放氢动力学性能；另外，纳米结构材料可以通过减小 H 原子的扩散距离大大提高材料本身的热动力学性能从而使得其储氢性能得到改善。但是，纳米材料颗粒小，具有较高的反应活性，因此在实验过程中很容易重新团聚成大颗粒，从而导致材料的性能下降，这对储氢材料的吸放氢是有不利影响的，甚至可能会使得纳米材料的性能不如原材料，结果

适得其反。因此,为了改善纳米材料的颗粒团聚现象,保证其更好的发挥吸放氢性能,有科学研究者提出利用加入负载体的方法来缓解这种不利影响^[45,46]。负载体在反应中起到的是限域作用,主要是通过将储氢材料的纳米颗粒限制在负载体的表面有限微区域,防止其活性太高聚集在一起形成大颗粒^[47]。一些多孔材料,如金属有机骨架材料、聚合物材料、碳材料以及矿物多孔材料等常被当做负载体用来对 NaBH_4 颗粒进行纳米限域,防止纳米颗粒的聚集。

纳米颗粒或纳米复合材料通常可以通过高能球磨方法制备。Yang 等人^[48]通过球磨方法利用 LiBH_4 和 NaCl 之间的复分解反应制备了 NaBH_4 , 并且使其负载在三种碳载体材料石墨(G), 氧化石墨烯(GO)和碳纳米管(CNT)上。结果显示碳载 NaBH_4 纳米颗粒的放氢温度均得到了不同程度的降低, 最低放氢温度的开始于 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 如图 1.1 所示, 并且其动力学和热力学性能均优于纯 NaBH_4 ($500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上), 放氢量排序为 $\text{GO}(12.3\text{ wt}\%)>\text{CNT}(9.8\text{ wt}\%)>\text{G}(5.7\text{ wt}\%)$ 。而且, 吸放氢循环 5 次以后, NaBH_4/GO 和 NaBH_4/CNT 的可逆性优于纯的 NaBH_4 , 这是由于碳载 NaBH_4 纳米粒子的结构稳定性, 使其循环吸放氢能力增强。

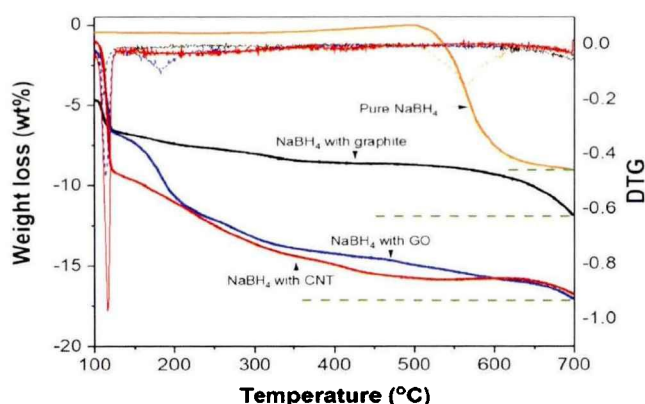


图 1.1 NaBH_4 /碳载体储氢材料的 TGA/DTG 图: 纯 NaBH_4 (橙), G(黑), GO(蓝)和 CNT(红) ^[48]

高能球磨法制备获得纳米材料的方法虽然较为简单方便,但是纳米颗粒粒度通常在数百纳米以上,并且粒度分布是及其不均匀的。在硼氢化物中真正实现纳米化的一种复杂方法是将材料渗透到介孔主体基质中,这种方法可以使得硼氢化物的储氢性能得到大大改善。Ampoumogli 等人^[49]通过多孔碳浸渍溶解在液氨中的 NaBH_4 合成了 $\text{NaBH}_4/\text{CMK}-3$ (有序介孔碳)纳米复合材料,并且研究发现这种纳米复合材料比大颗粒 NaBH_4 原材料能在更低的温度下释放氢气。F.Peru 等人^[50]则通过无氨湿化学浸渍法将 NaBH_4 纳米颗粒限域在高度有序的 Si 基介孔支架

(SBA-15)及其碳(CMK-3)复制品中, 程序升温脱附(TPD)也显示出其放氢温度明显降低。无氨湿化学浸渍法与在液氨中合成纳米复合物相比, 可以避免不需要的副产物形成。Ngene 等人^[51]通过用 NaBH_4 水溶液浸渍(SI)和在氢气压力下熔融渗透(MI)成功地将 NaBH_4 颗粒限制在纳米多孔碳材料中, 合成了 NaBH_4/C 纳米复合材料。他们发现与原始 NaBH_4 相比, 两种方法合成的复合材料的放氢温度都得到不同程度降低。如图 1.2 所示, SI 纳米复合材料开始释放氢气大约在 110°C , MI 复合材料则开始于 280°C 左右。而且他们还发现, 脱氢后的纳米复合材料可以实现部分再氢化, 在相对温和的条件下吸收约 43% 的初始氢, 研究证明该系统中的氢损失与脱氢过程中 Na 的部分蒸发直接相关, 如果向纳米复合材料中添加额外的 Na, 可以改善这种损失从而使得再氢化的容量增加。

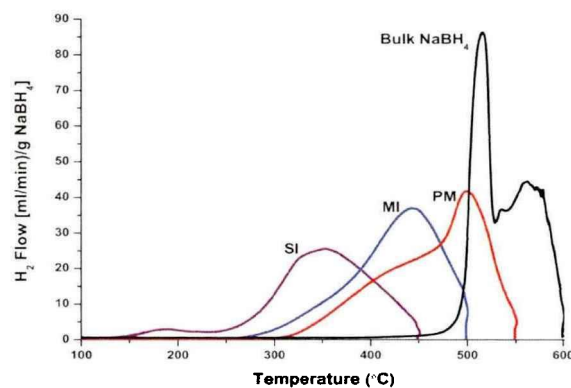


图 1.2 TPD 实验曲线图^[51]

还有另外一些合成纳米复合材料的方法也被研究者们常用。Christian 等人^[52]通过使用反溶剂沉淀方法合成了涂覆有各种金属的硼氢化钠(NaBH_4)的核-壳纳米颗粒($\text{NaBH}_4@\text{Co}$, Cu , Fe , Ni 和 Sn 的核-壳纳米粒子), 其合成过程如图 1.3 所示。该方法使得硼氢化物熔点降低, 并在 400°C 的温度下开始释放氢气, 大约比原材料降低 100°C 左右。在他们之后进一步的研究中, 将 NaBH_4 与氯化镍的反应合成核-壳纳米结构 $\text{NaBH}_4@\text{Ni}$, 该材料在 50°C 下开始释放氢气, 并在 350°C 下显著解吸, 而且该结构使 NaBH_4 吸放氢具有完全可逆性, 在 350°C 、 4 MPa 下发生吸放氢反应^[53]。虽然这些条件远远达不到实际应用的要求, 但这项工作表明 NaBH_4 的储氢性能可以通过纳米限域和催化的协同效应而得到显著改善。Chong 等人^[54]通过简单的方法将 NaBH_4 封装在轻质“石墨烯包裹物”中, 从而制备了 $\text{NaBH}_4@\text{石墨烯}$, 并且发现这种完全包封结构显著增强了 NaBH_4 纳米复

合物的储氢性能，使得 NaBH_4 纳米复合物具有最低起始放氢温度(40 °C左右)。与球磨混合物 NaBH_4 +石墨烯相比，其储氢容量和循环可逆性能均得到很大的改

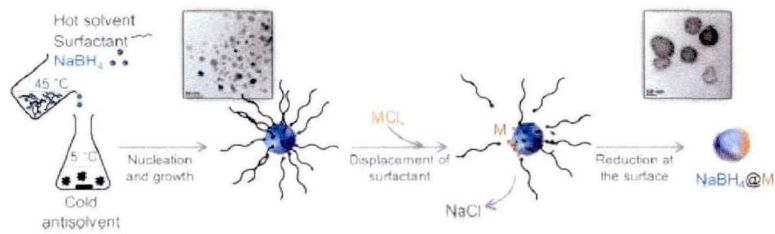


图 1.3 $\text{NaBH}_4@M$ 形成过程图^[52]

善，如图 1.4 所示。这是因为这种完全封装的结构限制了氢化物相的分离与团聚，使得石墨烯催化的氢化物脱氢和再氢化能力最大化，同时还能有效防止脱氢产物的逸出。

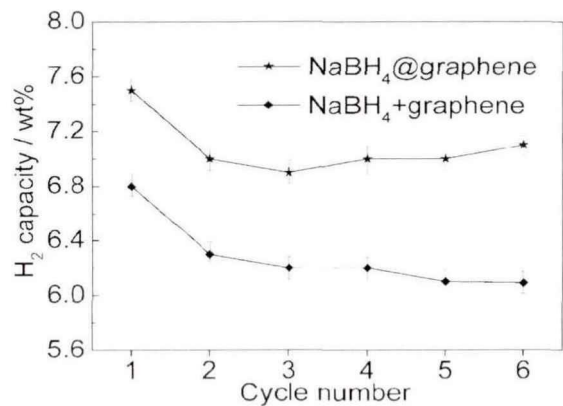


图 1.4 $\text{NaBH}_4@$ 石墨烯和 NaBH_4 +石墨烯的 H_2 容量随循环次数的变化^[54]

(2) 催化剂掺杂

利用少量的催化剂掺杂来改善 NaBH_4 的储氢性能也是目前研究的热点，同时也是最简单高效的重要改性方法之一。催化剂掺杂的方法主要是通过引入催化组元，增加储氢复合体系的活性位点和面积，从而降低氢气扩散的活化能垒并且促进氢气的快速释放，使得复合材料的储氢性能得到明显提升。因此，催化掺杂对改善 NaBH_4 储氢复合体系的吸放氢动力学性能有极大的作用。当然，其对于增强储氢材料的热力学性能也是有一定帮助的。

Mao 等人^[55]研究了不同钛基催化剂(包括 Ti , TiH_2 和 TiF_3)对 NaBH_4 的吸放氢性能的影响。结果表明，在不同的钛基添加剂中， TiF_3 对 NaBH_4 的放氢和吸氢反应均具有最高的催化活性，如图 1.5 所示。而且， TiF_3 掺杂的 NaBH_4 样品表

现出良好的吸放氢循环可逆性，在 500 °C，5.5 MPa 的条件下可以吸收约 4 wt% 的氢。通过进一步深入研究发现，TiF₃ 对 NaBH₄ 可逆吸放氢反应的促进作用是由于含 F 和 Ti 的两种活性物质(NaF 和 TiB₂)催化的综合效应，多种有利因素共

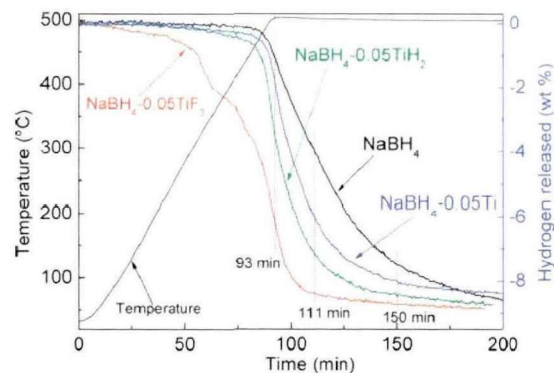


图 1.5 在不同的钛基催化剂作用下 NaBH₄ 样品的程序升温脱附(TPD)曲线^[55]

同作用使得 NaBH₄ 的吸放氢动力学性能得到了明显改善。Humphries 等人^[56]将各种含镍(Ni)添加剂(包括单质 Ni, Ni₃B, NiCl₂, NiF₂ 等)与 NaBH₄ 复合球磨，通过程序升温脱附(TPD)测量研究其对 H₂ 释放温度的影响，从图 1.6 可以看到各种含 Ni 添加剂都对 NaBH₄ 的放氢性能有明显的增强作用，放氢温度最多降低了 60 °C 左右。他们还利用粉末 X 射线衍射(PXRD)表征其反应产物，PXRD 分析结果表明 Ni 在热分解过程中与 B 发生反应形成 Ni_xB_y 物质，包括 Ni₃B, Ni₂B 和 Ni₃B₄ 等，这些物质的生成均有可能是促进 NaBH₄ 放氢反应并降低其放氢温度的重要原因。此次研究还对各种金属纳米颗粒，氯化物，硼化物和介孔材料进行了

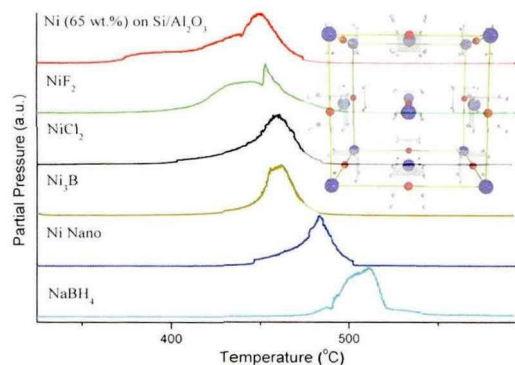


图 1.6 在不同含镍(Ni)添加剂作用下 NaBH₄ 样品的 TPD 分析^[56]

催化剂筛选，研究发现对 NaBH₄ 放氢催化作用最好的是 Pd 纳米粒子，其使得 NaBH₄ 放氢温度至少降低了 85 °C，此过程很可能也是通过形成 Pd_xB_y 中间产物来实现催化作用的。Chong 等人^[57]使用机械球磨方法制备了可逆储氢复合材料

$3\text{NaBH}_4/\text{NdF}_3$ ，并且研究了复合材料的放氢和再氢化特性及其机理。他们发现此复合材料在 0.1 MPa 氩气气氛中的起始放氢温度约为 413 °C 左右，并且在真空环境中可以降低至 80 °C，远低于在相同条件下纯 NaBH_4 的起始放氢温度。分析表明，复合材料受热分解后形成 NdB_6 、 Nd_2H_5 和 NaF ，这些物质可以通过再氢化重新形成 NaBH_4 和 NaNF_4 ，证明了其可逆性。随后，他们也通过机械球磨法制备了两种新型储氢复合材料 $\text{NaBH}_4+\text{LaF}_3$ 和 $\text{NaBH}_4+\text{LaH}_2$ ^[58]，对比研究了 LaF_3 与 LaH_2 对 NaBH_4 吸放氢行为的影响。实验研究表明， LaF_3 与 LaH_2 均可催化促进 NaBH_4 吸放氢反应，但是 LaF_3 比 LaH_2 具有更优异的催化作用。同时，他们还进行了放氢/吸氢循环测试研究，并且发现在两个系统中均可实现很好的吸放氢循环可逆性能。

对于掺杂催化剂改善 NaBH_4 及其复合材料的储氢性能，不仅需要寻找更加高效、轻质的催化剂，从而在保证储氢密度的情况下实现催化效率的最大化，而且也可以通过采用不同的制备工艺和方法，设计合适的催化剂体系以使得催化的效率大大提高。Zou 等人^[59]研究了 $3\text{NaBH}_4/\text{YF}_3$ 储氢复合材料的吸放氢性能。结果表明，球磨过程中 NaBH_4 不与 YF_3 反应，制备得到的复合材料的放氢反应开始于 423 °C 左右，较纯 NaBH_4 的放氢温度降低约 100 °C，其最大储氢容量可达 3.52 wt% 左右。同时，其放氢产物可在 400 °C 时 5 分钟内吸收 3.2 wt% 的氢气，具有较好的动力学性能。掺杂少量催化剂形成的 NaBH_4 复合材料实现实际应用的主要挑战是在中等温和条件下实现快速释放氢气。Zhang 等人^[60]通过机械球磨

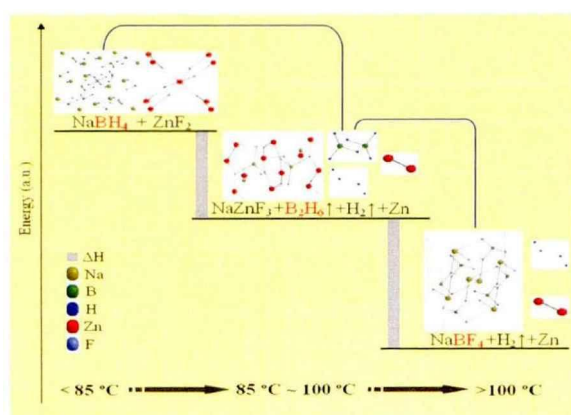


图 1.7 球磨 NaBH_4 和 ZnF_2 复合体系的热分解机理示意图^[60]

以 2: 1 摩尔比制备了 NaBH_4 和 ZnF_2 复合体系，该体系可以在低于 100 °C 的低温下产生氢气。其中 ZnF_2 不仅起到了催化剂的作用，其反应机理如图 1.7 所示。

(3) 调整反应路径

另一种可以降低 NaBH_4 放氢温度并进一步调节其热力学和动力学特性的方法是掺杂某些特定的添加剂。与使用催化剂不同的是, 这些添加剂不仅可以促进 NaBH_4 放氢反应动力学性能的改善, 还可以通过改变反应途径来调节其热力学性能。 Zhang 等人^[61]通过球磨 NaBH_4 与氟化石墨烯(FGi)来增强 NaBH_4 的放氢性能, 他们发现球磨的 55 NaBH_4 -45FGi 复合材料在 125 °C 温度下开始释放氢气并且没有任何杂质气体。另外, 此复合材料体系在低于 130 °C 的情况下能够快速释放出 4.8 wt% 氢气, 与球磨的原始 NaBH_4 相比其热力学和动力学性能均得到很大的提高。 NaBH_4 -FGi 复合材料储氢性能的改善可归因于 NaBH_4 和 FGi 之间的反应以及球磨过程中 NaBH_4 微颗粒的形成, 并且复合材料的放氢温度会随着球磨时间的增加而进一步降低。到目前为止, 科学研究已经发现很多种添加剂可有效地调整 NaBH_4 的放氢反应路径, 从而降低其稳定性, 并使其在比较温和的压力和温度下放氢甚至再氢化, 如氢化物 and 氟化物等。

Mao 等人^[62]使用 CaH_2 或 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 来调整 NaBH_4 放氢的反应路径, 使得其降低一定的稳定性, 进而促进其放氢反应的进行。XRD 结果证明了放氢后形成 CaB_6 , 这种物质的生成稳定了硼的脱氢状态, 从而使得 NaBH_4 不稳定, 因此 NaBH_4 的放氢温度明显降低且分解速率加快。与 CaH_2 相比, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 的掺杂会

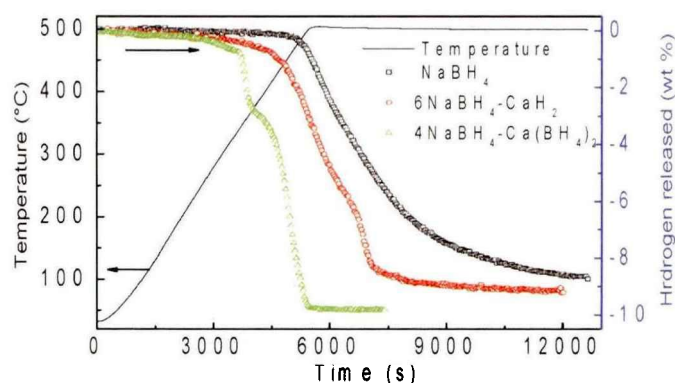


图 1.8 在氩气氛围中球磨 2 小时后, $6\text{NaBH}_4\text{-CaH}_2$ 和 $4\text{NaBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ 样品的程序升温脱附(TPD)曲线^[62]

让 NaBH_4 具有更加优异的吸放氢性能, 使得放氢反应在 500 °C 左右就基本结束, 如图 1.8 所示。在放氢的过程中, 首先是 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 分解为 CaB_mH_n 和 CaH_2 , 它们与 NaBH_4 产生反应从而调整 NaBH_4 的放氢路径。另外, 无论有没有 NbF_5 催化

剂, $\text{NaBH}_4/\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 复合材料在一般的温和条件下都可以实现部分可逆性。Kalantzopoulos 等人^[63]利用氟化物 TiF_3 , MnF_3 和 FeF_3 球磨 NaBH_4 研究了过渡金属氟化物对 NaBH_4 热分解放氢时的去稳定效应。通过对比研究发现, 纯 NaBH_4 释放氢气的起始温度为 $430\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NaBH}_4\text{-MnF}_3$ 复合体系中的氢气开始释放的温度低至 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 而 $\text{NaBH}_4\text{-FeF}_3$ 的降低至 $161\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, $\text{NaBH}_4\text{-TiF}_3$ 的降至约 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 并且 $\text{NaBH}_4\text{-TiF}_3$ 复合材料可以在 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 以下实现放氢完成。这些研究结果都表明了氟化物可以通过调整 NaBH_4 放氢反应路径从而降低其稳定性, 因此对 NaBH_4 放氢反应具有较好的促进作用, 从而使其表现出相对较好的热、动力学性能。

使用氢化物作为 NaBH_4 去稳定添加剂的主要优点在于氢化物除了可以调节吸放氢的热力学和动力学性能之外, 还可以使得 NaBH_4 保持较高的储氢容量。Mao 等人^[64]研究了 $\text{LiAlH}_4\text{-NaBH}_4$ 体系的储氢性能, 他们发现 LiAlH_4 和 NaBH_4 之间相互不稳定, 这使得两种氢化物的放氢温度都得到了降低, 而且催化剂 TiF_3 掺杂可以进一步降低复合体系的起始放氢温度, 并使得其可逆性能更优。 TiF_3 掺杂的 $\text{LiAlH}_4\text{-NaBH}_4$ 体系分解后可以实现部分再氢化, 可吸收 $4\text{ wt}\%$ 左右的氢, 比复合前的两种单独氢化物的可逆性能都要好很多。近两年, Ghellab 等人^[65]对储氢材料 NaBH_4 和 LiAlH_4 进行了第一性原理研究, 他们分别从相的结构, 键合, 电子结构和光学性质分析两者的特点, 以便在提高储氢性能方面有更大的突破。还有研究学者们发现, 氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)与 NaBH_4 组成的复合材料的吸放氢性能取决于反应物均匀化程度和颗粒大小^[66]。由于储氢容量高, 成本低, 合成简单, $\text{NaNH}_2\text{-NaBH}_4$ 复合材料也可能是一种有望应用于车载燃料电池系统的储氢材料。为了改善 $\text{NaNH}_2\text{-NaBH}_4$ 的热分解动力学性能, Co-B 和 Ni-Co-B 都被作为催化剂, 来提高它们的热分解性能^[67,68]。Bai 等人通过机械球磨法用 NaNH_2 , NaBH_4 和 Ni-Co-B 合成了储氢复合材料, 还研究了 Ni-Co-B 催化剂对 $2\text{NaNH}_2\text{-NaBH}_4$ 的放氢行为的影响。在 Ni-Co-B 的催化作用下, $2\text{NaNH}_2\text{-NaBH}_4$ 的放氢反应可以在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下开始, 并且其活化能也被大幅度地降低。Pei 等人^[69]研究了 $\text{NaNH}_2\text{-NaBH}_4$ 储氢复合材料(球磨实现复合)的热分解放氢反应和特点, 其中全谱测试(质荷比范围: 0-200)结果表明, 在从室温至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的加热过程中, 释放的气

由于 NaBH_4 具有相对较高的储氢容量(10.6 wt%)和较低的成本,加上其在空气中的相对稳定性,所以 NaBH_4 无疑是一种非常有应用前景的储氢材料。然而,实现 NaBH_4 及复合物储氢体系的放氢温度、放氢速率、储氢容量和循环性能改善的高效协同依然较为困难,其中的主要原因可能就在于催化改性材料的催化效率较低,且对其改性机理研究不足。因此,寻找更合适的催化剂和添加剂,开发制造纳米材料的新技术,发现合适的轻质介孔主体,防止熔融 Na 的蒸发损失以及更好地对其改性机理进行深入研究,仍将是今后 NaBH_4 储氢材料改性研究的重点。

1.5 本文研究目的、内容以及方法

1.5.1 研究目的

正如前面章节所述, NaBH_4 具有较高的质量储氢密度(10.6 wt%)以及体积储氢密度($115 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$),加上其在硼氢化物中以成本低、环境稳定性高以及毒性低等特点,已经成为了目前高容量固态储氢材料的研究热点之一。但是 NaBH_4 作为固态储氢材料存在热动力学稳定性高以及吸放氢循环性能差等一系列问题,极大地限制了其在储氢领域的实际应用。因此,为了提高 NaBH_4 的储氢性能,国内外科研工作者们付出了诸多的努力。通过采用纳米化及限域作用、催化剂掺杂以及调整反应路径等多种方法对 NaBH_4 基储氢材料进行改性研究,并且已经取得了不错的研究进展。大量科学研究表明,石墨烯具有独特的单层碳原子微纳结构,对储氢材料的吸放氢性能有着显著的调制效果,因为其不仅可以催化储氢材料的吸放氢反应,同时能够有效抑制储氢材料纳米颗粒的团聚从而起到限域作用。更重要的是,其本身作为一种物理吸附储氢材料,掺杂之后对整个储氢复合体系的储氢容量会起到很好的保障作用^[54]。因此,本论文采用机械球磨实验和第一性原理计算相结合的方法,分别通过添加石墨烯、非金属元素掺杂石墨烯以及金属元素负载石墨烯对 NaBH_4 放氢性能进行改善并深入阐述其改性机理。

本论文期望通过石墨烯以及功能化石墨烯的掺杂能够有效降低 NaBH_4 的热稳定性从而增强其放氢性能,并通过第一性原理计算揭示其优化改性机理,从而为设计性能优异的 NaBH_4 基储氢复合材料提供一定的思路。

1.5.2 研究内容

(1) 石墨烯(G)对 NaBH_4 放氢性能的影响以及改性机理研究。首先通过机械球磨法将 G 引入到 NaBH_4 体系中, 通过一系列检测和表征方法比如微观形貌、物相组成以及放氢性能等的分析, 来综合评估 G 在实际实验中对 NaBH_4 储氢性能的影响。在此基础上, 通过采用第一性原理计算的方法构建 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇以及 G 的模型, 并将两者复合构建出表面分子结构模型, 基于 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇的放氢反应焓、界面结合能以及电荷密度等的计算与模拟结果, 从理论角度分析 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇在 G 表面的放氢反应行为以及 G 对 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇的限域效应, 从而从本质上揭示 G 对 NaBH_4 储氢体系的改性机理。

(2) 非金属元素(N、B)掺杂的 G(N/B-doped G)对 NaBH_4 放氢性能的影响以及改性机理研究。基于 G 优异的催化性能, 通过采用水热处理将非金属元素 N 和 B 引入 G 的晶格中, 实现 G 性能的进一步优化。为了验证非金属元素 N 和 B 成功掺杂, 采用一系列表征手段进行掺杂形式以及元素含量分析。在此基础上, 同样通过机械球磨法将 N/B-doped G 掺杂到 NaBH_4 体系中, 通过与原始 NaBH_4 和 NaBH_4 +G 体系进行对比, 并结合第一性原理计算的方法综合考察 N/B-doped G 掺杂的 NaBH_4 储氢复合体系的物相组成、放氢热动力学的表现及其内在改性机理。

(3) 过渡金属元素(Fe、Co、Ni)负载的 G(G-Fe/Co/Ni)对 NaBH_4 放氢性能的影响以及改性机理研究。根据第一性原理计算分析得出对 NaBH_4 放氢性能具有最佳改性效果的金属元素(Fe、Co、Ni)负载 G, 并采用机械球磨法将其复合并一同引入 NaBH_4 体系中制备出 NaBH_4 储氢复合材料。随后通过多种测试方法研究其微观形貌、物相组成以及放氢性能等, 来综合评估该金属掺杂的功能化 G 在实验中对 NaBH_4 储氢性能的影响, 并对之前的理论计算结果进行验证。

1.5.3 研究方法

本文通过采用实验研究与理论计算相结合的方法, 研究 G、非金属元素掺杂 G(N/B-doped G)以及过渡金属元素负载的 G(G-Fe/Co/Ni)对 NaBH_4 放氢性能的影响以及机理。实验研究方面, 采用机械球磨法制备一系列 NaBH_4 基储氢复合材

料, 并通过 X 射线衍射(XRD)、X-射线光电子能谱分析(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)以及透射电子显微镜(TEM)等测试来表征材料的物相组成, 组织结构、微观形貌以及元素成分, 同时采用热重-质谱联用检测仪(TG-MS)等测试来评估复合材料的放氢性能。理论计算方面, 分别构建 NaBH_4 与 G、非金属元素掺杂 G(N/B-doped G)以及过渡金属元素负载的 G(G-Fe/Co/Ni)之间的复合结构模型, 基于其界面微观反应行为、放氢反应焓、界面结合能、电荷密度以及价键结构等的计算与模拟, 建立复合 NaBH_4 的界面组分、结构以及相关评估参数与储氢特性间的内在关联, 从而揭示 G 和两大类功能化 G 对 NaBH_4 放氢性能的改性机理。本论文具体的技术路线图如图 1.10 所示。

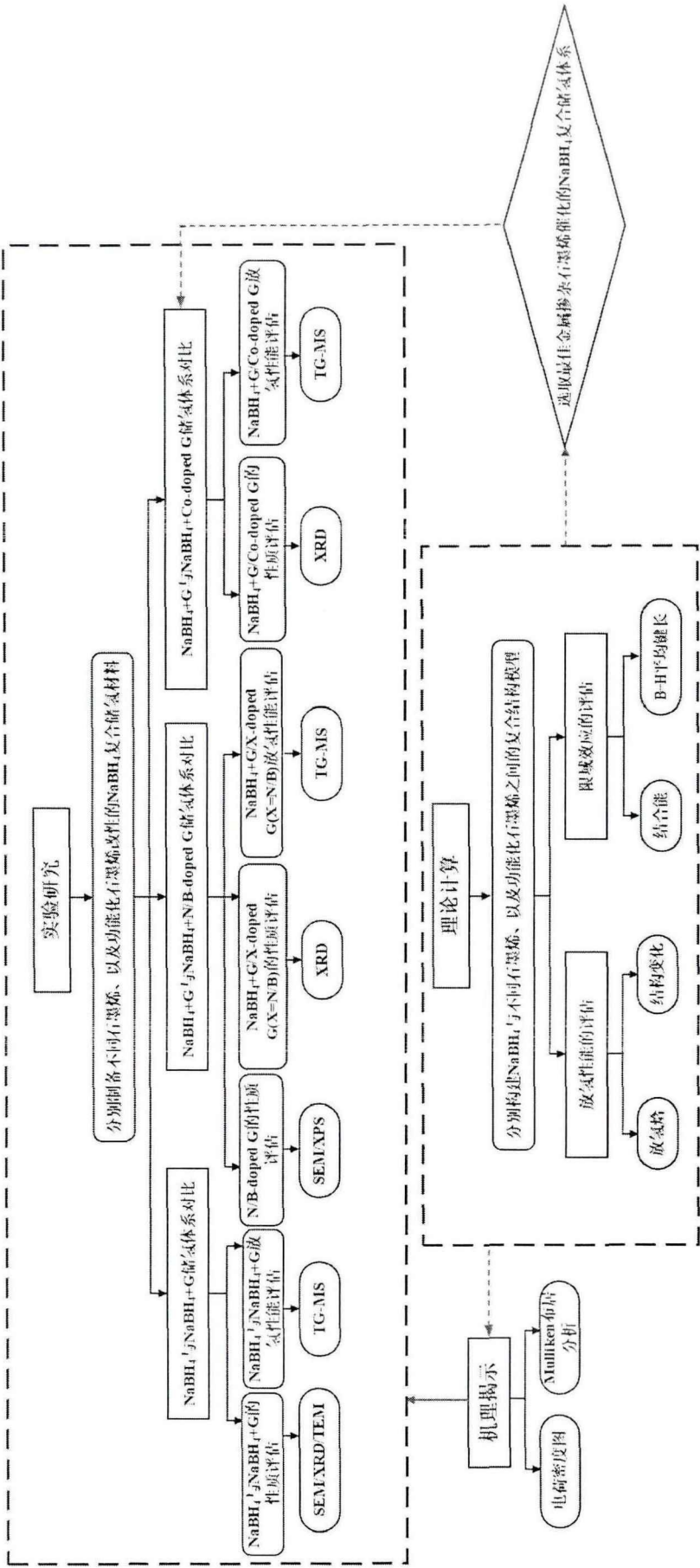


图 1.10 本文的技术路线图

第二章 实验研究与理论计算方法

2.1 引言

本论文采用实验研究与理论计算相结合的方法,来探究石墨烯以及功能化石墨烯对 NaBH_4 放氢性能的影响。实验方面,采用机械球磨法制备各种不同石墨烯与 NaBH_4 的储氢复合体系,在此基础上利用 SEM、XRD、XPS、TEM 等仪器设备对上述储氢复合样品进行材料组分与结构表征,并结合 TG-MS、PCT、TPD 等综合热分析仪对其体系的吸放氢热动力学性能以及循环性能进行测试。理论计算方面,将采用基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的第一性原理计算 (First-principle Calculation) 分析不同功能化石墨烯对 NaBH_4 储氢体系的吸放氢性能造成的影响以及其掺杂改性机理。本章将通过以下两个方面来着重介绍本论文的实验研究与理论计算过程:(i)介绍实验研究过程中所用到实验材料、仪器以及实验的具体步骤;(ii)介绍理论计算过程中所采用的软件以及模块以确保计算过程的准确性。

2.2 实验研究

本论文中石墨烯以及功能化石墨烯掺杂的 NaBH_4 储氢复合材料的制备方法均为机械球磨法。机械球磨是通过一种外部机械力的作用(电机的旋转带动球磨罐在侧向高速旋转),从而引发球磨小球、球磨颗粒以及球磨罐壁的频繁碰撞,因此实现样品颗粒的细化、均匀化或合成的方法。不仅如此,随着球磨过程时间的增加,样品内部会逐渐产生应力应变、缺陷与大量的纳米晶界和相界,从而使得球磨粉末的活性大大升高。通过机械球磨,使得 NaBH_4 与石墨烯或功能化石墨烯充分混合,从而制备得到高活性的储氢复合材料。在 NaBH_4+G 与 $\text{NaBH}_4+\text{X-doped G}$ 样品制备后,再采用各种不同的分析和检测设备对其进行微观结构、物相组成以及热动力学放氢性能的特征与分析。因此,在本节中,将对实验材料及仪器和实验过程进行详尽的说明与介绍。

2.2.1 实验材料及仪器

在本论文中,实验制备 NaBH_4 储氢复合材料所用的原材料都是通过商业购

买或者是自己制备所获得的，商业购买的原材料(如图 2.1 所示)包括硼氢化钠(NaBH_4)，石墨烯(G)，硼酸(H_3BO_3)，三聚氰胺($\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$)，吡咯($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$)和钴粉(Co)等，它们的具体参数和供应商来源如表 2.1 所示：

表 2.1 实验中原材料的参数明细及其供应商

名称	参数(wt%)	供应商
NaBH_4	99	阿法埃莎(Alfa Aesar)公司
G	99.5	南京先丰纳米材料科技有限公司
H_3BO_3	99.5	阿拉丁(aladdin)官方商城
$\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$	99	阿拉丁(aladdin)官方商城
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	99.7	阿拉丁(aladdin)官方商城
Co	99.8	阿法埃莎(Alfa Aesar)公司

实验操作过程(取样、称样和装样等)都在氩气(Ar)保护氛围下的超级净化手套箱内进行，其型号为 ICBS1200，保持手套箱体内仓的氧气与水分含量均低于均 0.10 Ppm，如图 2.1 所示。同时，洗涤过的实验器皿在高温干燥烘箱内进行干燥，称样、取样过程中所用的是电子分析天平，如图 2.2 所示。



图 2.1 ICBS1200 型超级净化手套箱、西门子控制系统以及其过渡仓



图 2.2 高温干燥烘箱和电子分析天平

球磨实验样品制备过程所采用的是国产 QM-3C 型高速振动球磨机，其配套的为不锈钢材质球磨罐，容量规格为 80 ml。实验中采用的不锈钢小球的直径为 10 mm，每个重量约为 0.125 g，如图 2.3 所示。实验制样、取样以及操作过程中所用到的仪器设备的机器型号及生产厂商如表 2.2 所示。



图 2.3 高温 QM-3C 型高速振动球磨机和球磨罐、钢球以及其说明书

表 2.2 实验所用到的仪器设备型号及其厂商

名称	型号	厂商
超级净化手套箱	ICBS1200	北京艾普瑞斯科技有限公司
高精度电子分析天平	FA2104	上海舜宇恒平科学仪器有限公司
高温干燥烘箱	101-3GW	苏州江东精密仪器有限公司
高速振动球磨机	QM-3C	南京南大实验仪器有限公司
球磨罐	—	南京南大实验仪器有限公司
钢球	Φ 10 mm	德科集团有限公司

样品制备完成以后，对储氢复合材料进行微观形貌表征、物相组成分析以及放氢性能分析的检测设备仪器如图 2.4 所示，其主要的实验条件参数、设备型号和其他详细信息如下：

- (1) X-射线衍射分析仪(XRD)：设备型号为 Rigaku D/Max 2500，生产商为日本理学株式会社，扫描衍射角(2θ)范围为 5 °~90 °，采用 Cu 靶(40 kV, 250 mA)，扫描速度为 0.02 °/0.15 s；
- (2) 扫描电子显微镜(SEM)：设备型号为 TESCAN MIRA3 LMU，生产商为泰思肯(中国)有限公司，加速电压为 20 kV，放大倍数分别为 2 k, 5 k, 1 w, 2 w 和 5 w 倍；
- (3) 透射电子显微镜(TEM)：设备型号为 JEM2100F，生产商为日本电子株式会社，同时配备德国 Bruker 公司 XFlash 5030T 型 X 射线能谱仪，加速电压为 200

kV，倾斜角为 25° ；

(4) X-射线光电子能谱分析(XPS)：设备型号为 Thermo EscaLab 250Xi，生产厂家为美国赛默飞世尔科技公司，辐射源采用的是 Al K α ($h\nu = 1486.6\text{ eV}$)，功率为 150 W，500 μm 束斑，高分辨率光谱的通过能量为 30 eV；

(5) 热重-质谱联用检测仪(TG-MS)：设备型号为 HIDEN QIC-20，氢气流量为 100 ml/min，加热速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，温度范围为室温加热到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

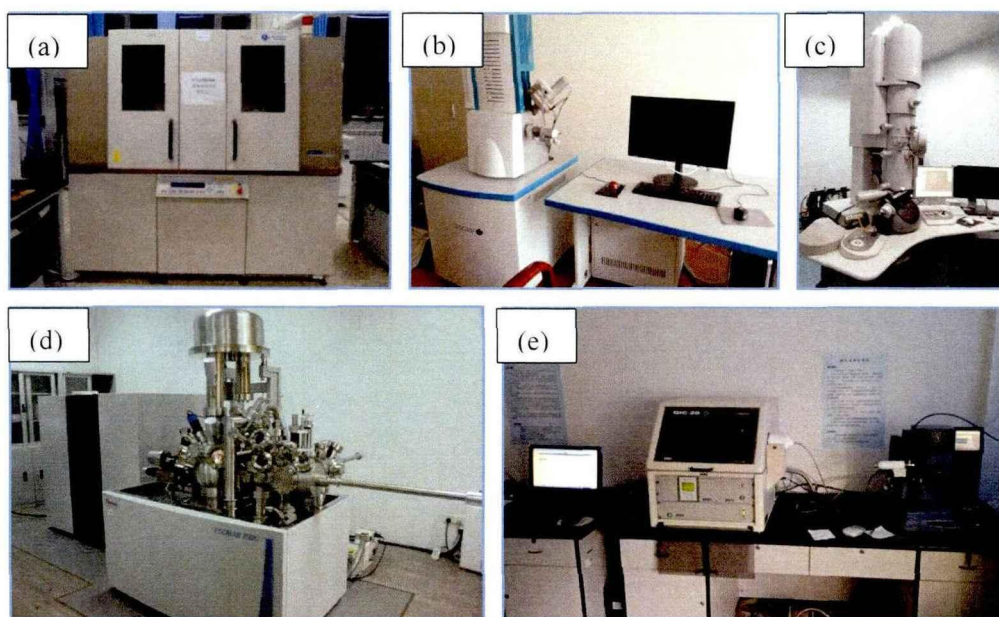


图 2.4 本论文主要用到的检测分析设备：(a)XRD；(b)SEM；(c)TEM；(d)XPS 和(e)TG-MS

2.2.2 实验过程

本论文的详细实验步骤过程如下：

首先，用清水彻底清洗与球磨机配套的不锈钢球磨罐和小钢球之后，加入适量酒精继续洗涤数次，随后将其放入高温干燥烘箱中烘干，烘干完成将其放入超级净化手套箱中备用。接着，在手套箱中按照一定的质量配比称取 NaBH_4 粉末和功能化石墨烯等添加物，按照比例取适量不锈钢小球，并将其混合共同置入球磨罐中，密封好之后将球磨管装入球磨机中，设置好球磨参数并开始球磨实验。在纯氩气(Ar)的保护氛围下进行球磨实验，球磨转速为 1000 rpm/min，根据球磨条件确定具体球磨时间。为了避免球磨罐内温度过高对实验带来不好的影响，采用间歇式运转方式，每运行 1 h，间歇休息 15 min。整个制样、取样以及装样的操作过程都在超级净化手套箱中进行，以防止样品受到水分和氧气的污染。同时，

为了防止空气的进入以及罐体内部保护气体的泄露，球磨期间避免打开球磨罐。球磨实验完成后，将球磨罐取下重新放入超级净化手套箱中，在手套箱内完成取样步骤，并将取出的样品装入离心管中，同时使用封口膜对其进行完全密封，以便下一步的检测工作。最后，将球磨罐清洗干净放回实验台并完成超级净化手套箱的整理等后续工作。

2.3 理论计算

在本论文中，所有的基于密度泛函理论的第一性原理计算均采用 Materials Studio(简称 MS)软件量子力学模块中的 DMol³ 程序包进行。为了精确的模拟微观模型的能量变化首先通过该软件构建相关的各种模型，对模型单独进行结构优化计算之后，该模型则到达了其能量最低的稳定状态^[75]。此后将 NaBH₄ 分子与石墨烯/功能化石墨烯进行复合构建形成不同的石墨烯/功能化石墨烯吸附 NaBH₄ 团簇的模型，同样通过优化并计算使得复合的整体模型达到其最稳定的状态，在此基础上对其进行微观状态和能量分析。因此，在本节中，将对 MS 软件以及其计算模块和方法进行详尽的介绍。

2.3.1 计算软件

本论文的所有密度泛函理论计算均采用 MS 软件进行，主要是对材料进行结构弛豫优化、能量、电荷密度以及价键结构分析等一系列的计算工作。MS 软件是由美国的 Accelrys 公司开发生产的新一代材料计算软件，其主要应用在新材料设计和分子模拟等领域，涉及催化剂、聚合物、固体及表面、晶体与衍射、化学反应等重要研究课题，因此，可以用来帮助解决当今材料、化学等行业中的一系列难题。同时，MS 支持 Windows 98、NT、2000、Linux 以及 Unix 等多种操作系统，并且可以方便地构建三维结构模型，从而实现对各种无定型、晶体以及高分子材料的性质及相关理化过程进行进一步的深入研究。MS 的计算模块包括如 Discover, Amorphous, Equilibria, DMol³, CASTEP 等，多种先进算法的综合应用使得 MS 能够处理各种复杂的模拟计算并进行结果分析。同时，MS 软件可以为研究学者们提供全面完善的工作环境，帮助构建、显示和分析相关分子、固体以及表面的结构模型，从而研究并预测材料的相关性质。MS 软件不仅融合多种

模拟方法，整合多达 23 个功能模块，可以实现从电子结构解析到宏观性能预测的全尺度科学研究，而且其采用了各种先进的模拟计算思想和方法，无论是构型优化、性质预测和 X 射线衍射分析，以及复杂的动力学模拟和量子力学计算，研究者们都可以通过一些简单易学的操作来得到切实可靠的数据，因此 MS 成为了一个强有力的模拟工具。

2.3.2 计算模块

由于 MS 软件的每一个模块对应的计算方法与计算功能是不同的，因此根据计算研究需要，本论文主要应用的是 MS 软件量子力学模块中的 Dmol³ 程序包进行材料仿真计算。Dmol³ 是一个独特的密度泛函 (DFT) 量子力学程序，是唯一可以模拟气相、溶液、表面及固体等过程及性质的商业化量子力学程序，用于研究多相催化、均相催化、分子结构、分子反应等，也可以用来预测配分函数、溶解度、熔解热、蒸气压、混合热等性质。此外，它还可以用于计算能带结构与态密度等。它采用原子轨道线性组合的方法描述体系的电子状态，因此也被称为原子轨道线性组合方法。除了预测材料的热力学、电子学以及光学性能外，它还能够用于研究气相、溶液、表面以及其它固态环境中的化学反应，因此适合解决生物、材料、物理以及化工等领域中的各类问题，尤其是催化剂设计和化学反应机理等问题。研究的对象涉及生物分子、纳米和多孔材料、晶体材料、有机分子、分子团簇等各种周期性以及非周期性体系。

本论文的计算部分工作利用第一性原理方法对石墨烯/功能化石墨烯与 NaBH₄ 之间的微观作用、放氢性能以及电荷密度等进行模拟和计算，Dmol³ 程序模块的具体参数设置如下：交换-关联函数则采用广义梯度近似 GGA(The generalized gradient approximation) 中的 PW91 形式^[76]，势函数采用全电子位势，电子波函数取的是 DND 基组，布里渊区积分采用的是 Monkhorst-Pack 形式的特殊 K 点方法。所有模型均在能量计算前先进行结构优化处理，其精度设置为：能量 $E \leq 2.0 \times 10^{-5} \text{ Ha}$ ，应力 $\sigma \leq 0.004 \text{ Pa}$ ，位移 $x \leq 0.005 \text{ \AA}$ 。

第三章 石墨烯对硼氢化钠放氢性能的影响及机理研究

3.1 引言

为了改善 NaBH_4 储氢材料的吸放氢热动力学性能,国内外研究者们已经采用调整反应路径^[38,77,78]、添加催化剂^[79-81]以及纳米化^[82]等改性方法进行了大量的研究实验,并且取得了一定的进展。就纳米化而言,纳米结构材料各方面的性质都与同种类的大颗粒材料有很大的差异^[83]。而在储氢方面,纳米材料则可以缩短氢分子的扩散路径并且降低材料的热稳定性^[84],从而很大程度上削弱了储存氢的热力学和动力学障碍。因此,纳米化对于改善 NaBH_4 储氢材料的储氢性能有重要的意义。

尽管如此,由于纳米材料具有高的表面能,致使其化学性质活跃,因此它们容易产生团聚从而形成大颗粒,这对储氢材料来说是不利的。针对纳米材料的团聚现象,大量的科学研究选择采用各种支撑材料作为载体来帮助减少这种负面影响^[45,46]。碳材料不仅具有来源广泛、易加工、价格低廉、环保以及高的环境稳定性等特点,而且它们对于大多数的氢化物来说都是化学惰性的,因此其通常被应用于载体支撑材料^[85]。目前,碳材料载体例如活性炭、石墨、碳纳米管和石墨烯等,作为能够改善 NaBH_4 储氢材料的储氢性能的合适支撑材料引起了研究者的广泛关注^[48,49,51,86,87]。大多数结果表明,碳载体不仅能够抑制了氢化物纳米颗粒的团聚,而且对氢还有物理吸附作用^[88]。因此,氢化物和碳材料的结合会保证储氢材料具有可观的储氢容量^[89]。

在碳材料中,石墨烯(G)由于其特殊的单原子层结构对 NaBH_4 的储氢性能表现出更显著的改善作用。 $\text{NaBH}_4@\text{G}$ 的“胶囊”(完全封装)结构能够明显增强 NaBH_4 纳米复合材料的热动力学性能以及循环稳定性能,这种特殊的纳米封装形态不仅可以抑制 NaBH_4 纳米颗粒的团聚,并且能够有效抑制脱氢产物的溢出,从而使得 G 催化的 NaBH_4 储氢能力最大化^[54]。此外,该纳米复合材料的起始放氢温度低至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 。然而,迄今为止, G 增强 NaBH_4 储氢性能的根本原因以及微观改性机理尚未引起过多关注。针对这一点,在本章中通过机械球磨的实验研究

了 G 对 NaBH_4 放氢性能的改善作用,并且试图利用第一性原理计算来解释 G 掺杂的 NaBH_4 复合材料的放氢反应行为以及其限域效应的影响,从而揭示其改性机理。在实验方面,主要通过 SEM、XRD、TEM 等材料表征的测试来分析 NaBH_4 +G 储氢复合材料的微观形貌与结构变化,同时采用 TG-MS、TPD 等热力学分析仪对其进行热力学、动力学等性能。在理论计算方面,首先构建不同大小的 NaBH_4 分子团簇以及 NaBH_4 分子团簇吸附在 G 上面的模型,从放氢能的角度研究了 G 对 NaBH_4 放氢反应行为的影响;其次,从键长、结合能等方面研究了 G 的掺杂对 NaBH_4 分子的限域作用;最后,计算了不同模型的电荷密度以及电荷差分密度,并从中分析了 NaBH_4 分子团簇储氢性能改善的内在原因。

3.2 实验方法

本章实验采用的是国产 QM-3C 型高速振动球磨机进行储氢复合材料制备。将 NaBH_4 粉末(Alfa Aesar, 99 wt%)和 G 粉末(南京先丰纳米材料科技有限公司, 99.5 wt%)作为实验原材料,按质量比 NaBH_4 : G=9: 1 的比例配成 NaBH_4 +G 复合样品(总质量为 1 g),将配好的样品进行球磨,球磨转速设置为 1000 rpm/min,球料质量比为 30: 1,球磨时间 2 h。为了避免球磨过程中的球磨罐温度过高对实验产生影响,球磨机每运行 1 h 停机休息 15 min。为了进行对比,取未掺杂的纯 NaBH_4 粉末 1 g 在相同情况下同样球磨 2 h。同时,取未球磨的纯 NaBH_4 粉末 1 g 作为对照实验。所有的制样、取样以及球磨实验均在 Ar 气的保护气氛下进行,以防止样品暴露于水和氧气。球磨实验所制得的两份样品以及对照实验的样品均采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/Max 2500)、扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA 3LMU)、透射电子显微镜(TEM, JEM2100F)以及热重质谱分析仪 TG-MS(HIDEN QIC-20)进行了物相分析、微观形貌表征及放氢性能等测试。

3.3 实验结果讨论与分析

3.3.1 石墨烯对硼氢化钠物相组成与微观形貌的影响

为了检测样品的物相组成与结构变化,我们对三组样品进行了 XRD 分析,结果如图 3.1 所示。由图可见,在三组样品中, NaBH_4 均表现出良好的面心立方结构^[90]。对于未球磨的纯 NaBH_4 与球磨 2 h 的纯 NaBH_4 来说,在 $2\theta=25.2^\circ$ 、 28.9° 、

41.8°、48.3°、52.0°、60.3°、67.5°和 75.6°处均可识别到 NaBH₄ 物相的衍射特征峰, 这表明在球磨过程中并未产生相变。从图 3.1(a)可以看出, 未球磨的纯 NaBH₄ 呈现出高而尖锐的特征峰, 说明其具有良好的结晶度。球磨 2 h 之后, NaBH₄ 相特征峰强度明显降低, 这表明球磨之后 NaBH₄ 结晶度降低(见图 3.1(b))。将 NaBH₄ 与 G 复合球磨 2 h 后, 在相同位置仍可以观测到 NaBH₄ 相的特征峰, 并在 26.3°处可以检测到少量的 C 相, 如图 3.1(c)所示。相比之下, NaBH₄+G 体系中 NaBH₄

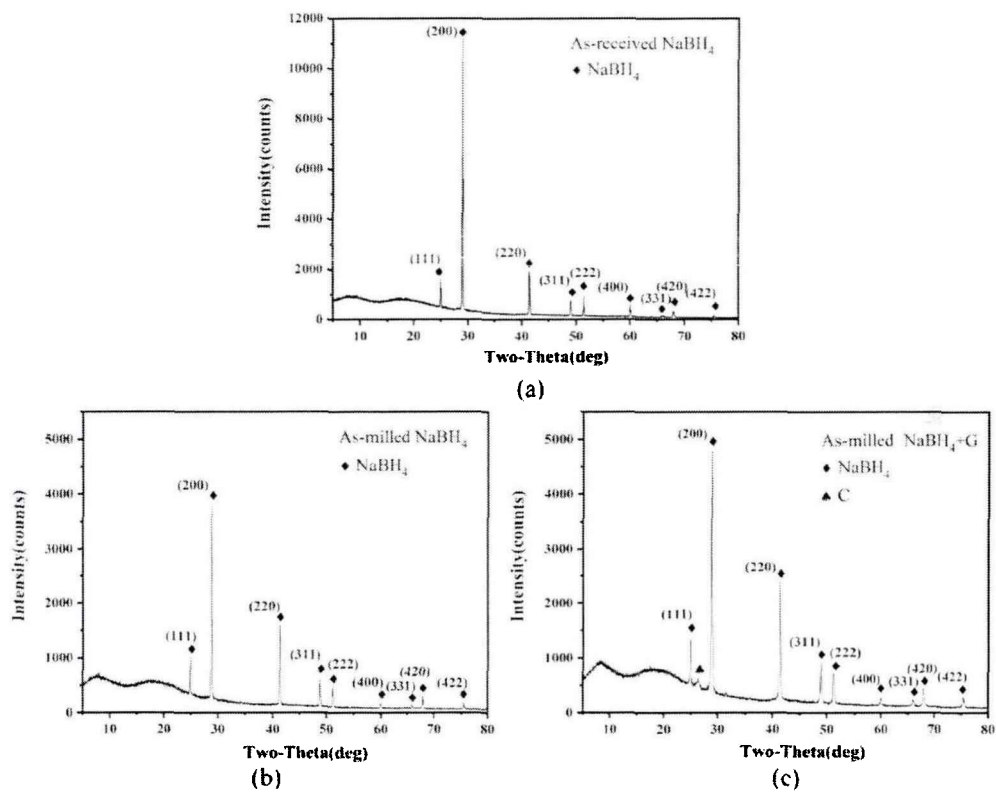


图 3.1 (a)未球磨的纯 NaBH₄ 样品的 XRD 图谱; (b)球磨 2 h 的纯 NaBH₄ 样品的 XRD 图谱;
(c)球磨 2 h 的 NaBH₄+G 样品的 XRD 图谱

相的特征峰强度比球磨 2 h 的纯 NaBH₄ 略高一些。为了进一步证实实验过程中 NaBH₄ 晶粒尺寸的变化, 利用基于衍射峰半峰宽(FWHM)的 Debye-Scherrer 公式 ($D = \frac{K\gamma}{B \cos \theta}$)^[91,92]估算了三组样品中 NaBH₄(200)的晶粒尺寸大小。NaBH₄+G 体系中 NaBH₄的晶粒尺寸约为 34 nm, 比未球磨的纯 NaBH₄小(38 nm), 但是稍微大于球磨 2 h 的纯 NaBH₄的晶粒尺寸(33 nm)。这种现象可以解释为在相同的球磨条件下, G 的掺杂对 NaBH₄起到了包覆保护的作用, 能够有效阻止在在球磨过程中 NaBH₄晶粒与颗粒的破碎和细化^[93]。此外, 在球磨产物中并未检测到新的含 NaBH₄-C 的中间相产生, 这表明球磨过程中 NaBH₄与 G 之间没有发生其他

化学反应。

图 3.2(a)-(c)分别为上述三组储氢样品的在不同放大倍数下的 SEM 图像。如图 3.2(a)，未球磨的纯 NaBH_4 呈现出大尺寸的不规则形状，且其具有片状结构的表面形态。机械球磨 2 h 后，原始的 NaBH_4 样品被球磨成细小的不均匀颗粒，并且团聚现象严重(见图 3.2(b))，而且许多小的 NaBH_4 颗粒团聚形成了棒状结构。

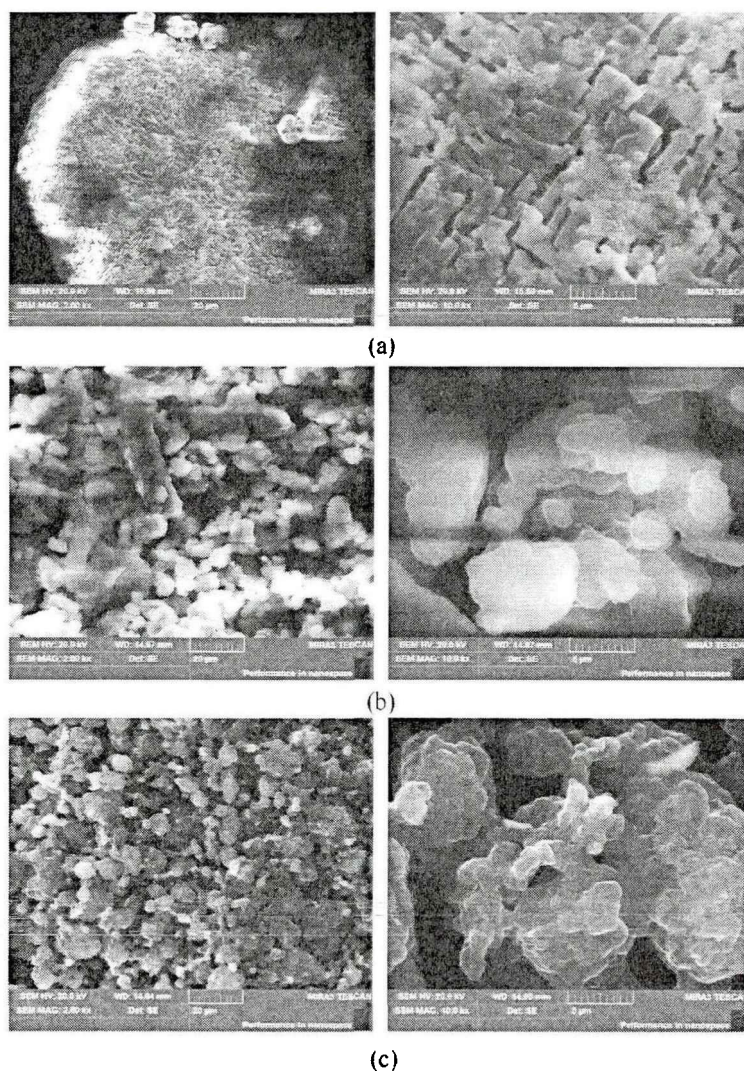


图 3.2 (a)未球磨的纯 NaBH_4 样品的 SEM 图；(b)球磨 2 h 的纯 NaBH_4 样品的 SEM 图；(c)球磨 2 h 的 $\text{NaBH}_4 + \text{G}$ 样品的 SEM 图

当添加 G 时， NaBH_4 的棒状结构已经全部消失，被球磨成一些细小的碎片(见图 3(c))。从这一现象可以推断出，G 的掺杂对于 NaBH_4 颗粒的细化是有利的。由于 G 掺杂进来之后被分散在 NaBH_4 颗粒之间，导致一定的间隙存在从而有效阻碍了 NaBH_4 小颗粒团聚形成大颗粒。

为了更加深入的进行微观形貌分析，我们还对球磨 2 h 的纯 NaBH_4 和

NaBH_4+G 体系两组样品进行了 TEM 观察测试, 结果如图 3.3 所示。图 3.3(a)-(f) 分别为球磨 2 h 的纯 NaBH_4 以及 NaBH_4+G 体系低倍 TEM 图像(见图 3.3(a),(b)), 选定区域衍射图斑(SADP)(见图 3.3(c),(d))以及高分辨 TEM(HRTEM) 图像(见图 3.3(e),(f))。通过对比发现, 与球磨 2 h 的纯 NaBH_4 相比, 球磨 2 h 的 NaBH_4+G

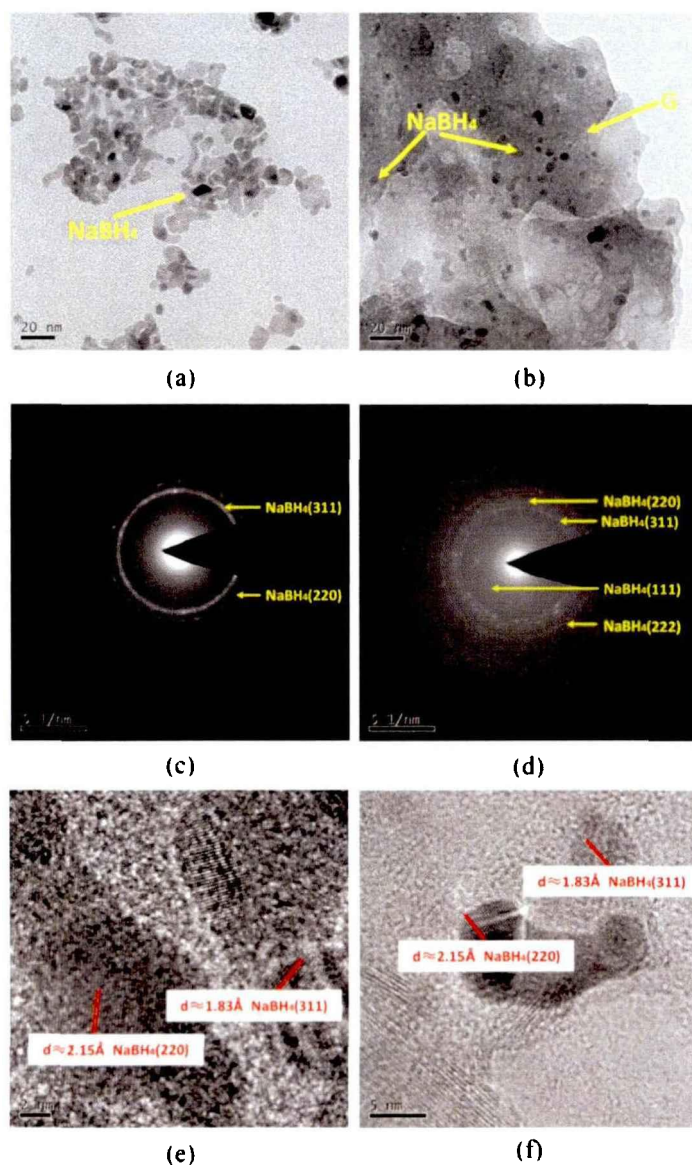


图 3.3 (a)-(b)球磨 2 h 的纯 NaBH_4 和 NaBH_4+G 体系的 TEM 图; (c)-(d)球磨 2 h 的纯 NaBH_4 和 NaBH_4+G 体系的选定区域衍射图斑(SADP);(e)-(f)球磨 2 h 的纯 NaBH_4 和 NaBH_4+G 体系的高分辨透射(HRTEM)图

体系中 NaBH_4 粒径尺寸更加均匀且颗粒分布更加分散, 表明 G 的存在对 NaBH_4 颗粒具有良好的抗团聚作用(见图 3.3(a),(b))。这种现象进一步支持了 SEM 图像的分析结果。图 3.3(c),(d)分别分析了球磨 2 h 的纯 NaBH_4 和 NaBH_4+G 体系两组

样品选定区域的衍射斑图案，并且 NaBH_4 的相关晶面已被校准在衍射图案中。同时，HRTEM 图像中还标定了相应晶面的晶面间距。总而言之，根据上述观察结果，可以认为 G 对 NaBH_4 颗粒具有约束或抗团聚作用，此种类似现象在掺杂了碳材料的其他储氢复合系统也可以观察到^[94,95]。

3.3.2 石墨烯对硼氢化钠放氢性能的影响

通过 TG-MS 热力学测试,我们进一步研究了三组储氢复合样品的放氢性能,并且 MS 的结果已经绘制在图 3.4 中。从图 3.4(a)可以明显看出，未球磨的纯 NaBH_4 具有较高的放氢温度，其起始温度和峰值温度分别高达 532.7°C 和 649.3°C 。而且在放氢过程中并未检测到 B_2H_6 的信号变化。纯 NaBH_4 经过球磨 2 h 之后，其起始放氢温度(484.3°C)和峰值温度(600.1°C)得到显著降低(见图 3.4(b))，这可以归因于在球磨过程中 NaBH_4 晶粒与颗粒的细化作用。当 G 掺杂

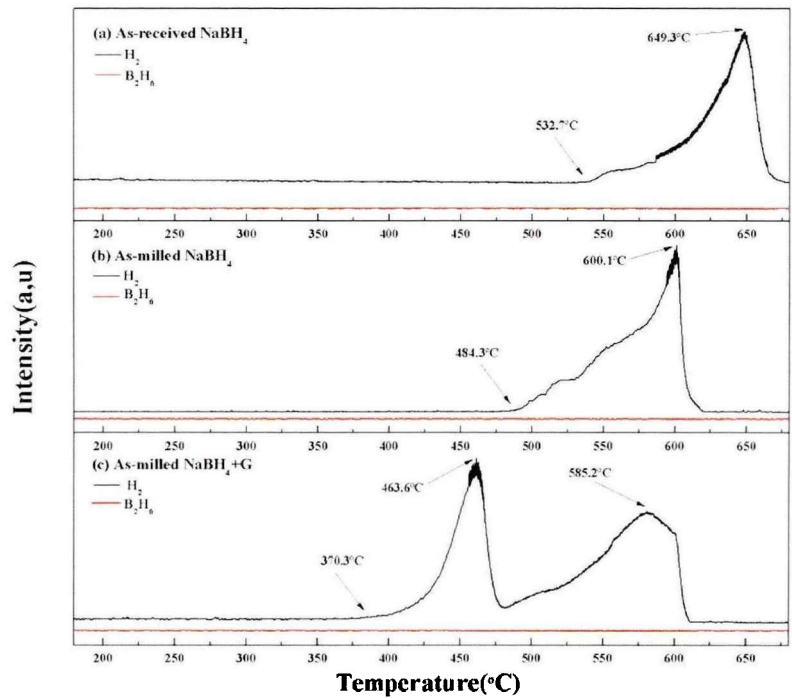


图 3.4 (a)未球磨的纯 NaBH_4 样品的 MS 曲线；(b)球磨 2 h 的纯 NaBH_4 样品的 MS 曲线；(c)球磨 2 h 的 $\text{NaBH}_4 + \text{G}$ 体系的 MS 曲线

之后，可以观察到两个明显的吸热峰，如图 3.4(c)所示，并且这两个峰的温度都得到了一定的程度的降低。同样，在后两组样品中均未检测到 B_2H_6 的信号变化。多个吸热峰的出现可能是由于球磨之后样品中存在有无 G 接触的两种 NaBH_4 颗

粒的放氢所导致的。在本次实验中，G 与 NaBH_4 的质量比为 1: 9。显然，由于 G 质量轻的特点且其具有薄片形态，一部分的 NaBH_4 可以在球磨后与 G 充分接触，由于 G 的催化作用，这部分 NaBH_4 会在较低的温度下放氢。但是，其余未接触 G 的 NaBH_4 将在较高温度下放氢。因此，球磨 2 h 后的 NaBH_4 +G 体系会有两个吸热峰的出现。同时，球磨 2 h 后的 NaBH_4 +G 体系的起始放氢温度低至 $370.3\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对于球磨 2 h 的纯 NaBH_4 降低了约 $114\text{ }^\circ\text{C}$ 。可以推断，放氢温度的明显降低应该归因于 G 的催化与限域作用的协同效应(见图 3.2(c)和图 3.3(b))，它有效抑制了 NaBH_4 颗粒的团聚现象，从而提供了更多的氢扩散通道并且缩短了氢的扩散距离。

3.4 机理研究

3.4.1 计算模型的构建

为了揭示 G 在 NaBH_4 上的协同催化限域作用机制，我们用 MS 软件构建了计算模型，并通过基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了 NaBH_4 与 G

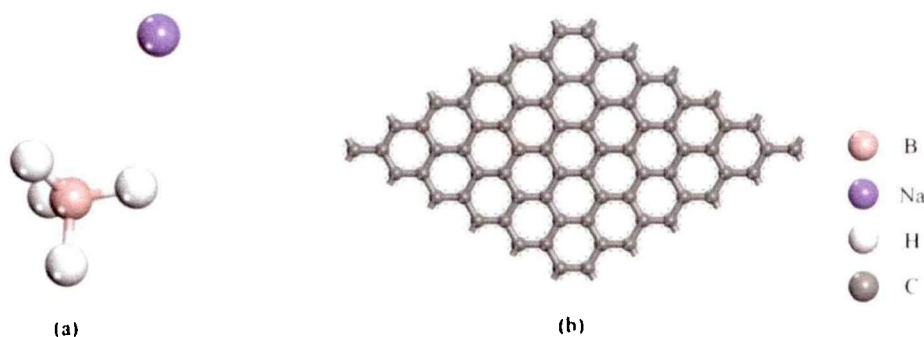


图 3.5 (a) NaBH_4 单体模型；(b)单层 G 的表面模型

之间的界面相互作用。图 3.5(a)和(b)分别代表 NaBH_4 单体和具有单层碳原子的 G 表面模型(72 个碳原子)，为了避免邻层之间的相互作用，将 G 表面的真空层厚度设定为 $20\text{ \AA}$ 。图 3.6(a)-(h)分别显示了原始 $(\text{NaBH}_4)_n$ ($n=1-4$)团簇和 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇吸附在 G 表面的几何优化构型。在本章中，采用不同大小的 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇模型分别进行研究是为了更好地模拟实验并防止由于单个 NaBH_4 分子引起的尺寸误差。

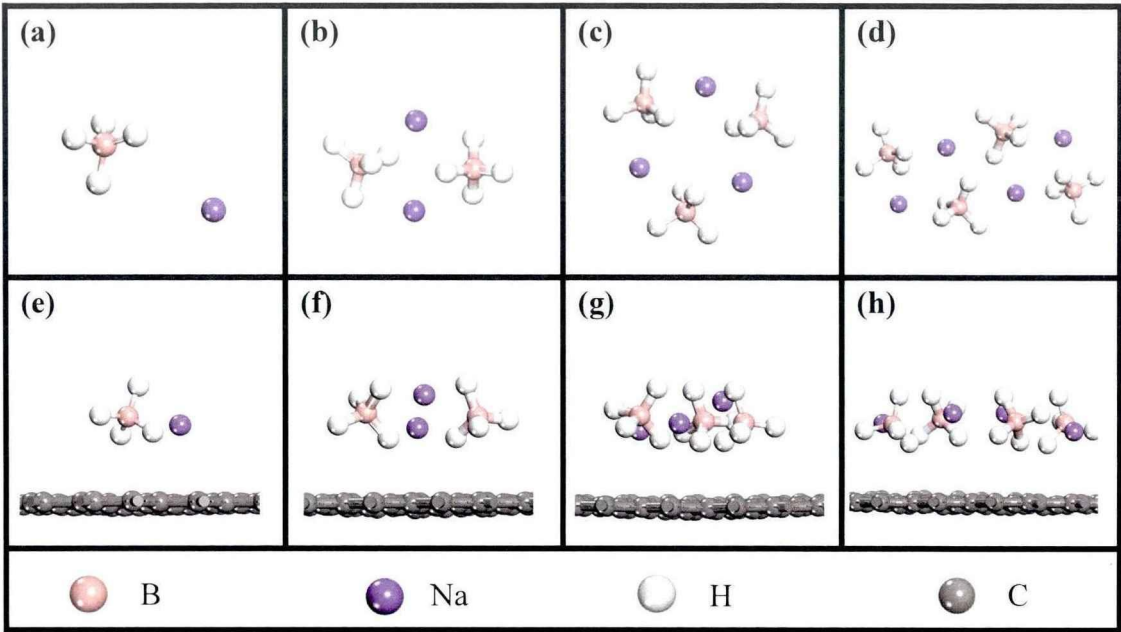
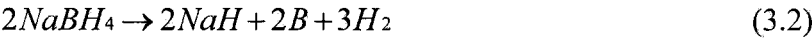


图 3.6 (a)-(d)(NaBH₄)_n 团簇的计算模型；(e)-(h)(NaBH₄)_n+G 体系的稳定吸附模型(n=1-4)

3.4.2 放氢焓与结合能

通常，尽管金属硼氢化物可以直接分解形成金属单质，但是大多数在完全分解之前会先形成金属氢化物。因此，NaBH₄ 的放氢反应可以写成以下两个化学方程式：



先前的研究有过报道^[51]，金属氢化物NaH相比于NaBH₄来说具有较低的稳定性，并且NaH会在达到NaBH₄分解所需的温度之前提前分解，尤其是在存在碳材料的情况下。因此，当温度足够高时，将NaBH₄的热分解反应根据方程式(1)进行。在本章中，为了更好的进行理论计算工作，我们仅根据方程式(1)来考虑NaBH₄掺杂和不掺杂G的两种体系的放氢反应。众所周知，国内外研究学者在研究储氢材料的放氢性能时提出了很多与氢化物放氢性能相关的评价指标，其中放氢焓 ΔH_d 是一个非常重要的放氢热力学指标参数。一般来说， ΔH_d 的值越小，放氢温度就会越低，从而放氢反应越容易进行。因此，使用放氢焓计算公式(3.3)和(3.4)计算了原始(NaBH₄)_n团簇和(NaBH₄)_n+G体系中(NaBH₄)_n团簇的 ΔH_d 值：

$$\Delta H_d = nE_{tot}(Na) + nE_{tot}(B) + 2nE_{tot}(H_2) - E_{tot}(NaBH_4)_n \quad (n=1,2,3,4) \tag{3.3}$$

$$\Delta H_d = nE_{tot}(Na) + nE_{tot}(B) + E_{tot}(G) + 2nE_{tot}(H_2) - E_{tot}((NaBH_4)_n + G) \quad (n=1,2,3,4) \quad (3.4)$$

其中， $E_{tot}(NaBH_4)_n$ 和 $E_{tot}((NaBH_4)_n + G)$ 分别代表原始 $(NaBH_4)_n$ 团簇和 $(NaBH_4)_n + G$ 体系的总能量， $E_{tot}(Na)$ ， $E_{tot}(B)$ 和 $E_{tot}(G)$ 则分别表示Na原子，B原子和G表面的总能量， $E_{tot}(H_2)$ 表示的是单个气态 H_2 分子的能量。放氢焓 ΔH_d 的计算结果如图3.7(a)所示。显而易见，由于尺寸效应，两种不同体系的 ΔH_d 值均随着 $(NaBH_4)_n$ 团簇的尺寸增加而逐渐增大。此外，G掺杂以后， $(NaBH_4)_n$ 团簇的 ΔH_d 都得到明显降低，由此可以推论G的添加有助于增强NaBH₄的放氢性能。值得一提的是，在我们实验研究的后两组样品中，其对应的放氢温度的变化趋势与此处放氢焓的趋势一致(见图3.4)，说明G对NaBH₄放氢反应起着显著的催化作用。

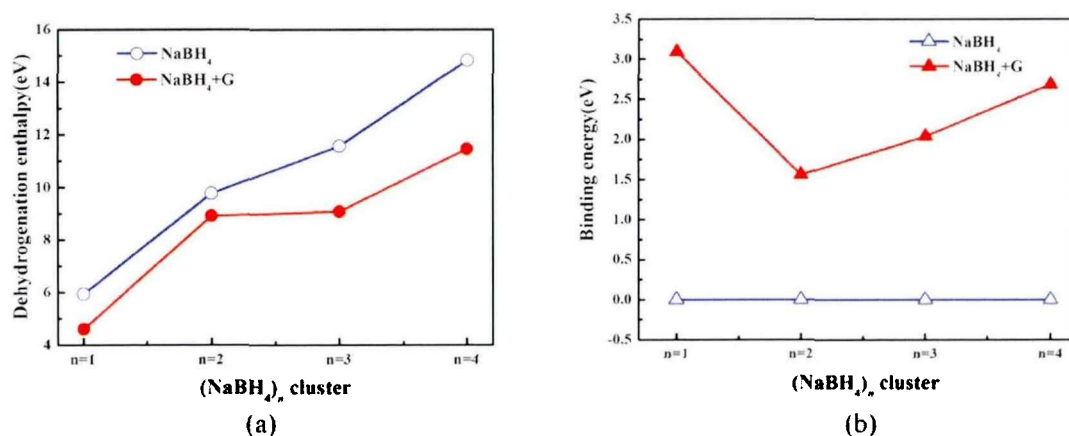


图3.7 (a) $(NaBH_4)_n$ 和 $(NaBH_4)_n + G$ 体系的放氢焓；(b) $(NaBH_4)_n$ 团簇与G表面之间的结合能

另外一个重要指标参数是通常用来评估基底在被吸附物质上的抗团聚能力的结合能 E_b [96]，因此，可以通过以下公式(3.5)来计算 $(NaBH_4)_n$ 团簇与G表面之间的 E_b 值：

$$E_b = E_{tot}(NaBH_4)_n + E_{tot}(G) - E_{tot}((NaBH_4)_n + G) \quad (n=1,2,3,4) \quad (3.5)$$

$NaBH_4 + G$, $(NaBH_4)_2 + G$, $(NaBH_4)_3 + G$ 和 $(NaBH_4)_4 + G$ 的 E_b 计算结果分别是：3.092 eV, 1.560 eV, 2.050 eV 和 2.686 eV，如图3.7(b)所示。从图中可以看出，纯 $(NaBH_4)_n$ 团簇的 E_b 值为0(蓝色，作为对比基线)，而 $(NaBH_4)_n$ 团簇与G表面之间的 E_b 值均为正值(红色)，这说明G作为吸附基底有利于抑制NaBH₄颗粒的团聚，此处结果与上述SEM(见图3.2)和TEM(见图3.3)的图像结果非常吻合。总而言之， ΔH_d 和 E_b 的计算结果进一步说明了G对NaBH₄放氢反应的协同催化限域作用。

3.4.3 电荷密度分析

为了深入研究 G 在 NaBH_4 放氢反应中的协同催化限域作用机理，我们还进行了 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇和 $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G}$ 体系的总电荷密度和差分电荷密度分析，结果如图 3.8 所示。对于 $(\text{NaBH}_4)_n$ 体系来说，从总的电荷密度图中可以看出， $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇都被电子云所包围着(见图 3.8(a1)-(d1))，并且 B 原子与 H 原子之间存在明显的电子云重叠现象；同时，从差分电荷密度图中可以看到，电子云的富集区在

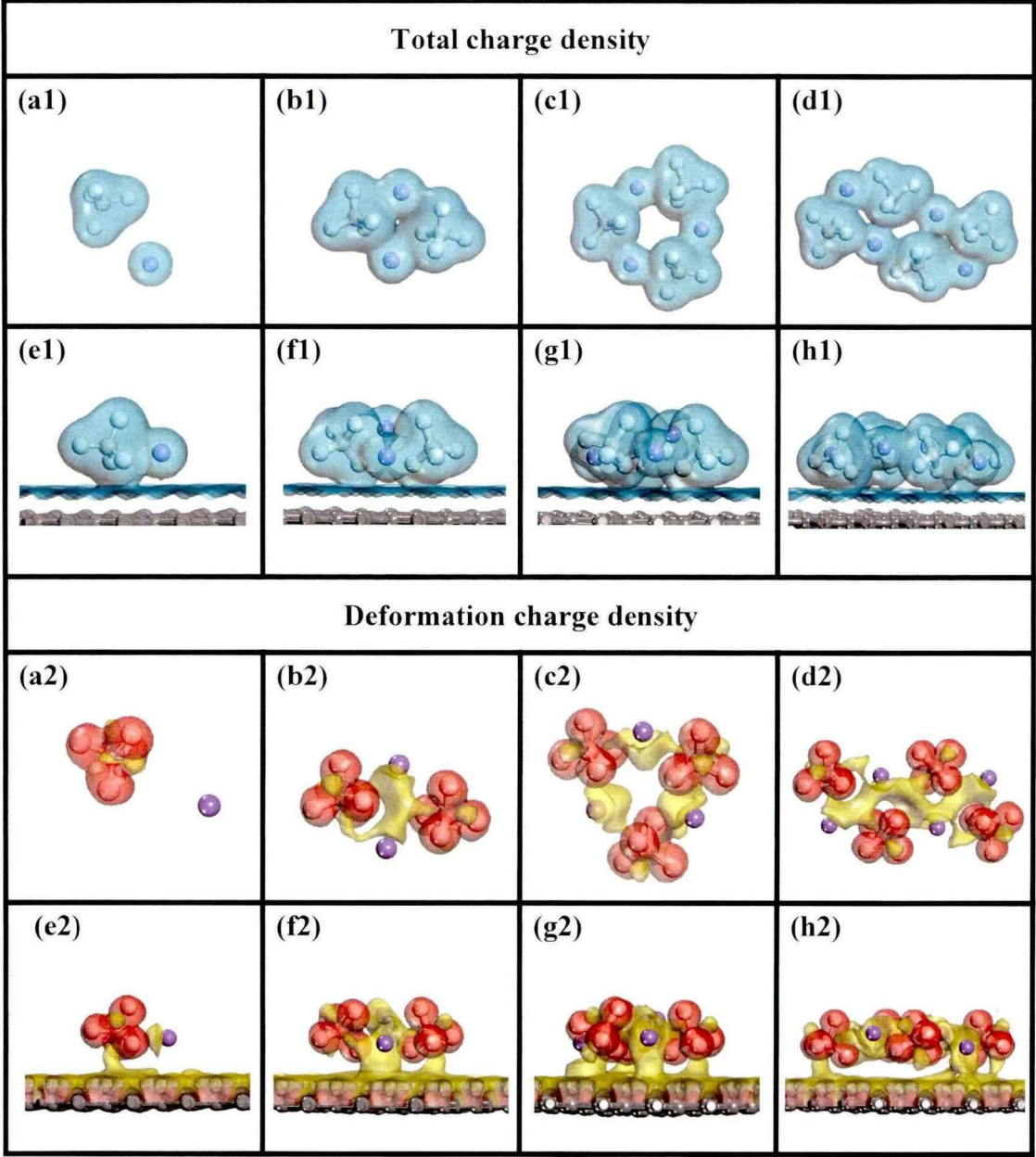


图 3.8 (a1)-(h1) $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇和 $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G}$ 体系的总电荷密度；(a2)-(h2) $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇和 $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G}$ 体系的差分电荷密度(蓝色区域代表总的电子云，红色和黄色区域分别代表电子富集区和贫瘠区)

H 原子附近，而贫瘠区在 B 原子与 Na 原子附近(见图 3.8(a2)-(d2))。这意味着原始的 NaBH₄ 团簇中存在混合的离子-共价键相互作用。对于(NaBH₄)_n+G 体系的稳定吸附结构来说，NaBH₄ 团簇与基底 G 之间存在明显的电子云重叠，并且电子云的重叠区域面积随着 NaBH₄ 团簇尺寸的增加而增大，如图 3.8(e1)-(h1)所示。一般来说，被吸附物和基底之间的电子云重叠通常会导致它们之间的电荷转移[97,98]。因此，NaBH₄ 团簇和 G 之间的电荷转移必定会影响 NaBH₄ 分子结构的稳定性，从而影响其放氢性能。

为了定量确定 NaBH₄ 团簇与基底 G 之间的电荷转移数，表 3.1 列出了原始(NaBH₄)_n 团簇和(NaBH₄)_n+G 体系中(NaBH₄)_n 和 G 的 Mulliken 电荷数。对于原表 3.1 (NaBH₄)_n 团簇和(NaBH₄)_n+G 体系中(NaBH₄)_n 和基底 G 的 Mulliken 电荷数(ΔQ) 和 B-H

键长 (d_{B-H})			
System	$\Delta Q_{(NaBH_4)_n} (e)$	$\Delta Q_{(graphene)} (e)$	$(d_{B-H}) (\text{\AA})$
NaBH ₄	0		1.2310
NaBH ₄ +G	0.0480	-0.0440	1.2238
2NaBH ₄	0		1.2220
2NaBH ₄ +G	0.0710	-0.0730	1.2205
3NaBH ₄	0		1.2205
3NaBH ₄ +G	0.1100	-0.1100	1.2196
4NaBH ₄	0		1.2200
4NaBH ₄ +G	0.1390	-0.1360	1.2190

始(NaBH₄)_n 团簇来说，Na⁺的绝对电荷大约等于 BH₄⁻的绝对电荷，因此所有原始(NaBH₄)_n 团簇的总电荷为零，这意味着其均是呈电中性的。而在(NaBH₄)_n+G 体系中，(NaBH₄)_n 不再是电中性的，而是带正电的，这表明电荷从吸附的(NaBH₄)_n 团簇中转移到基底 G 上面。因此，基底 G 是带负电的。相比之下，(NaBH₄)_n 团簇电荷的绝对值随 n 值的增大而增加，这表明从(NaBH₄)_n 转移到 G 的电荷数增加。这与上述(NaBH₄)_n 团簇与 G 之间的电子云重叠面积是有一定关系的。(NaBH₄)_n 团簇与 G 之间的电荷转移导致(NaBH₄)_n 内部的电荷重新排布，从而提高 NaBH₄ 分子的活性进而增强了其放氢性能。更重要的是，(NaBH₄)_n+G 体系中 B-H 平均键长(d_{B-H}) 比原始(NaBH₄)_n 团簇中的平均键长略短，这与 G 对(NaBH₄)_n

团簇的抗团聚能力是相关的。总之可以推断，G 对 NaBH_4 储氢材料放氢性能的改善作用主要归因于以下原因： NaBH_4 与 G 之间的电荷转移会导致 NaBH_4 的放氢焓降低，并增强 G 对 NaBH_4 颗粒的抗团聚能力。

3.5 本章小结

本章采用实验与第一性原理理论计算相结合的方法，系统地研究了 G 对 NaBH_4 储氢材料放氢性能的增强作用及其机理。得到的主要结论总结如下：

(1) 由于球磨过程中 NaBH_4 和 G 之间相互的化学惰性，没有新相形成。同时，在球磨过程中 G 片对 NaBH_4 颗粒具有包覆保护作用，从而有效抑制了 NaBH_4 晶粒的破碎和细化。

(2) 掺杂 G 以后， NaBH_4 颗粒被明显细化，其分布也变得均匀化，因此 G 的存在有效地抑制了 NaBH_4 颗粒的团聚。

(3) G 对 NaBH_4 的放氢反应表现出协同的催化限域效应，从而使得 NaBH_4 储氢材料的性能得到改善。与球磨 2 h 的纯 NaBH_4 相比，球磨 2 h 的 NaBH_4 +G 复合材料的起始放氢温度进一步降低了约 114 °C。

(4) 掺杂 G 以后的 NaBH_4 具有增强的放氢性能应归因于 NaBH_4 的放氢焓的降低、 NaBH_4 与 G 之间的强结合能以及 NaBH_4 与 G 之间的电荷转移等。

第四章 氮/硼掺杂石墨烯对硼氢化钠放氢性能的影响及机理研究

4.1 引言

催化剂的催化性能直接影响储氢材料的放氢温度。在上一部分研究工作中,已经通过实验和第一性原理计算相结合的方法系统地研究了 G 对 NaBH_4 放氢性能的增强作用及其改性机理。其中, NaBH_4 和 G 之间的电荷转移在增强 G+ NaBH_4 复合材料的放氢性能中起着重要作用。同时, G 不仅可以高效催化 NaBH_4 放氢反应的进行,而且能够在球磨过程中抑制 NaBH_4 颗粒团聚从而促进其均匀分散,进而使得 NaBH_4 颗粒平均尺寸减小以实现更好的放氢热、动力学性能。因此, G 在 NaBH_4 的放氢过程中起着协同催化-限域作用。

众所周知, G 的物理化学和电子性质可以通过元素掺杂来调控, 氧(O)^[99,100]、硼(B)^[101,102]、氮(N)^[103-105]、磷(P)^[106,107]以及硫(S)^[108,109]等非金属杂原子掺杂的 G 已经被国内外研究者们广泛关注并取得了一定的研究成效。这些原子主要以取代或与 G 中碳原子共价结合的方式掺杂到 G 晶格中实现改性,并且 N/B 掺杂的 G 在燃料电池以及储氢催化等领域都得到了大量的应用。在本章中,首先采用水热法将 N/B 原子掺杂到 G 中以合成 N/B-doped G,然后再利用机械球磨将其与 NaBH_4 复合,通过对照实验研究 N/B 掺杂的功能化 G(N/B-doped G)对 NaBH_4 放氢性能的影响。同时,还根据 SEM 微观形貌分析和 XPS 结果讨论了每一种不同的 N/B-doped G 中的氮硼含量以及不同氮源对合成的 N-doped G 结构和催化性能的影响。综合实验结果表明, N-doped G 在增强 NaBH_4 的放氢性能方面具有更显著的效果。因此随后采用第一性原理计算的方法揭示 N-doped G 对 NaBH_4 放氢性能的内在改性机理。

4.2 实验方法

4.2.1 氮/硼掺杂的功能化石墨烯的制备

在本章功能化石墨烯制备的实验中, NaBH_4 粉末(99 wt%, C44848)由阿法埃莎(Alfa Aesar)公司提供, G 分散液通过改进的 Hummers 氧化还原法制备, 硼酸

(H_3BO_3 , 99.5 wt%)、三聚氰胺($\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$, 99 wt%)和吡咯($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, 99.7 wt%)购自阿拉丁(aladdin)官方商城。所有的原始材料无需进一步纯化即直接使用。制备的方法步骤如下:在超声振动下,将 75.53 mL 石墨烯 G 分散液分别与三种氮源(0.05 mol 三聚氰胺 $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$ +0.05 mol 吡咯 $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$; 0.1 mol $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$; 0.1 mol $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$)或一种硼源(0.1 mol 硼酸 H_3BO_3)充分混合;随后,将四组不同的混合样品分别转移至水热高压反应釜,并在 180 °C 下煅烧 5 h;然后将所得混合物依次过滤,洗涤,并在 80 °C 下干燥;最后,将制得的四组粉末样品依次放置于管式炉中,在氩气(Ar)氛围、500 °C 条件下退火 8 h,即可得到三种不同氮掺杂石墨烯 NGX(X=1, 2, 3)和一种硼掺杂石墨烯 BG 样品。为了形成对照,将纯的 G 分散液经过以上相同的处理之后得到纯 G。

4.2.2 储氢复合材料的制备与表征

在本次实验中,按照 NaBH_4 : G/NGX/BG=9: 1 的质量比,通过机械球磨制备得到 G/NGX/BG 掺杂的 NaBH_4 储氢复合材料。实验采用的是国产 QM-3C 型高速振动球磨机,球磨时间为 2 h,球料比为 30: 1,转速为 1000 rpm/min,球磨机每运转 1 h 将其停止冷却 15 min,以避免在球磨过程中样品粉末温度过高对实验带来不好的影响。同样地,将原始的 NaBH_4 也在相同条件下进行球磨,从而形成对照实验。所有的制样、取样以及装样都在手套箱内操作,球磨实验则在 Ar 气的保护气氛下进行,以防止样品暴露于水和氧气。

水热处理实验制备的五组样品均通过扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA 3LMU/X-Max20/H1002)进行了微观形貌观察, X 射线光电子能谱仪(XPS, K-ALPHA, Thermo Fisher Scientific)进行了硼氮含量以及氮掺杂类型的分析。球磨实验制备的六组样品均采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/Max 2500)进行了物相组成以及晶粒尺寸分析,热重质谱分析仪 TG-MS(HIDEN QIC-20)进行了放氢性能分析。

4.3 实验结果讨论与分析

4.3.1 氮/硼掺杂石墨烯的微观形貌与组成成分分析

通过 SEM 对水热处理制备的五组样品的形貌进行了表征, G, NG1, NG2,

NG3 和 BG 样品的高倍 SEM 图像结果如图 4.1(a)-(e)所示。从图 4.1 (a)可以明显地观察到, G 呈现出具有少量薄层的片状结构, 而且表面相对光滑, 呈半透明状。而 NG1 表面则表现出明显的褶皱, 但是 G 原本的薄层形态仍然可从图 4.1 (b)中观察到。由图 4.1 (c)可知, NG2 在三维空间中产生了明显的交错并分布无序且不规则, 形成紧凑的堆叠状态。相比之下, 图 4.1 (d)中的 NG3 呈现了更平滑的层

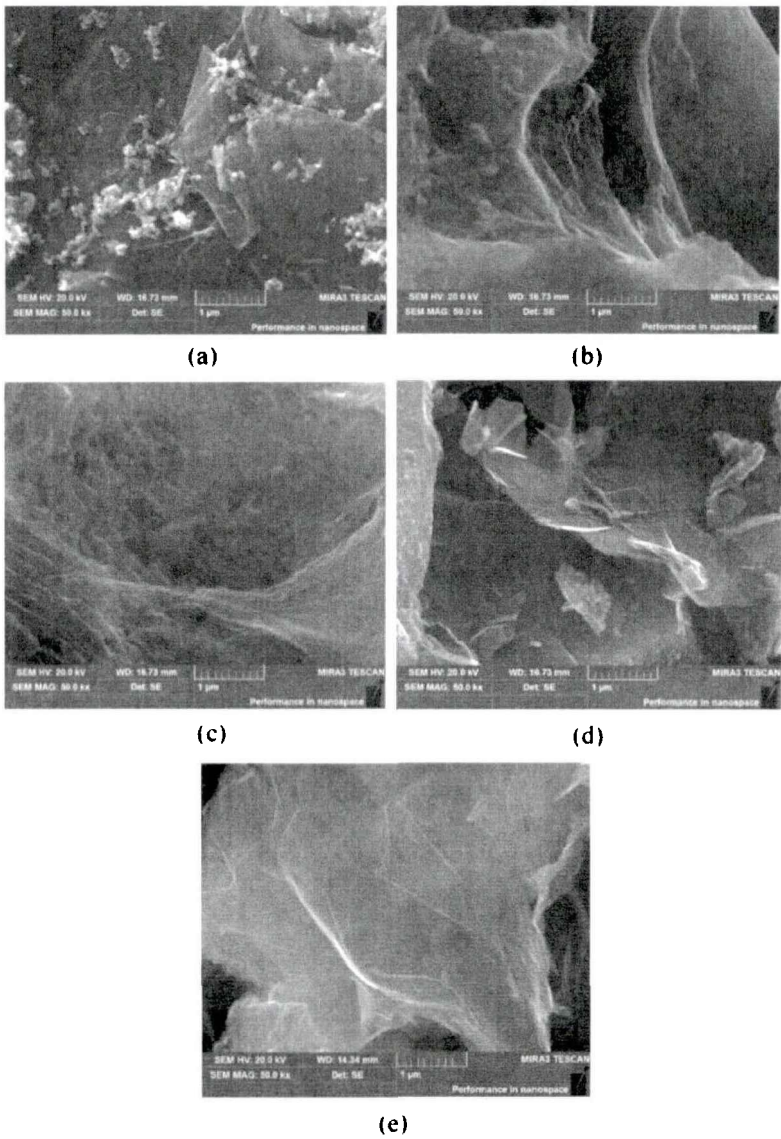


图 4.1 SEM 图: (a)G; (b)NG1; (c)NG2; (d)NG3; (e)BG

片形态, 但可以明显地看到薄片堆积现象。然而, BG 表现出来的是另外一种完全不同的形状, 从图中可以看到透明的轮廓, 边缘上有明显的褶皱(见图 4.1 (e))。尽管五组 SEM 图中均可以明显看到 G 原有的薄层状结构, 但不同的 G 材料的微观形态却存在着一定的差异, 这种形貌上的差异也可能对其催化活性有一定的影响。

为了对制备的 N/B 掺杂的 G(NGX, X=1, 2, 3, BG)实现元素含量的定量分析,进行了 XPS 检测,测试结果如图 4.2(a)-(f)所示。由 G 和 NGX(X=1, 2, 3)的全谱图 4.2(a)可知,在 286 eV, 399.5 eV 和 532.5eV 的结合能处有三个峰,它们分别表示了 C 1s, N 1s 和 O1s 的特征峰。其中, N 1s 峰代表的是掺杂的氮原子含量, O1s 峰则表示的是材料表面的含氧官能团。很明显, G 中只有 C 1s 和 O 1s 的峰的存在。同样, BG 的全谱分析如图 4.2(e)所示,其中 C 1s 和 O1s 的峰值位置基本不变,而 B 1s 的特征峰大约在 192 eV 左右。另外,利用 Advantage 软件分析计

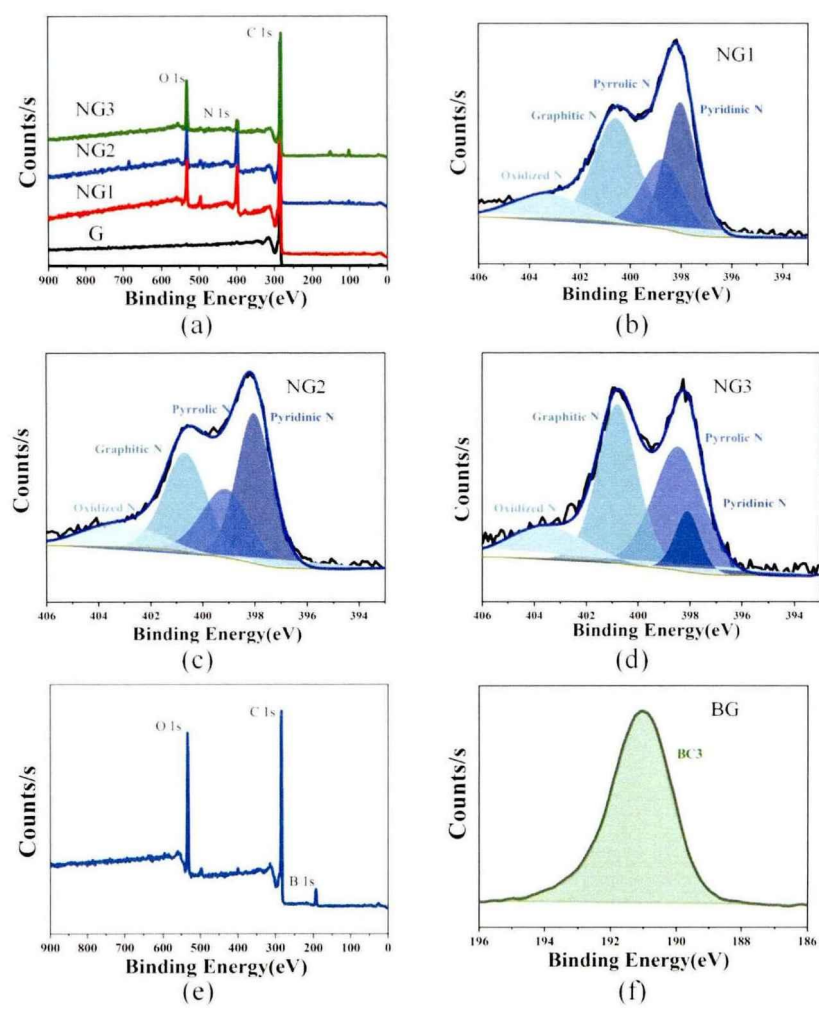


图 4.2 实验制备的 G/NGX(X=1, 2, 3)/BG 样品的 XPS 分析图谱

算了 G/NGX(X=1, 2, 3)/BG 中的 C、O、N 和 B 元素的原子相对含量百分比,结果如表 4.1 所示。除 G 外,每个 NGX 样品还含有大约 7-15 mol% 的 O 存在,这与先前文献报道的结果是一致的^[110,111]。BG 中 O 的含量较高,达到 16.54 mol% 左右,并有理由推断 O 的原子比例对其催化性能会有一定程度的影响。另外,

样品 G 中可以检测到高达 99.16 mol% 的 C。同时，在三个不同的 NGX 样品中，C 原子的比例均约为 78 mol% 左右，NG1，NG2 和 NG3 的掺氮量分别为 14.33

表 4.1 G/NGX(X=1, 2, 3)/BG 中的 C、O、N 和 B 元素的原子相对含量百分比

Element	G	NG1	NG2	NG3	BG
C (%)	99.16	78.26	77.62	77.31	70.02
O (%)	0.84	7.41	8.17	14.79	16.54
N (%)	-	14.33	14.21	7.90	-
B (%)	-	-	-	-	13.44

mol%，14.21 mol% 和 7.90 mol%。随后对样品 NGX(X=1, 2, 3)中的 N 1s 峰分别进行了分峰拟合，相关结果如图 4.2(b)-(d)所示。从图中可以明显看到 N 原子主要以石墨氮 Graphitic N(N1, 400.8 ± 0.2 eV)、吡啶氮 Pyridinic N(N2, 398.0 ± 0.2 eV)和吡咯氮 Pyrrolic N(N3, 399.1 ± 0.2 eV)三种形式取代 G 中的 C 原子，从而实现掺杂到石墨烯的晶格中，当然其中也存在少量的氧化氮 Oxidized N(403.5 ± 0.2 eV)，这是由于实验过程中的部分氧化现象所造成的结果^[103,112-114]。NGX(X=1, 2, 3)中的四种氮掺杂形式的相对含量都存在一定的差异，具体结果如表 4.2 所示。从表格中可以看到，所有的 NGX 样品中的氧化氮 Oxidized N 的相对含量均低于 15%。NG1 和 NG2 中的吡啶氮 Pyridinic N (N2)含量分别为 30.90 mol% 和 35.97 mol%

表 4.2 NGX(X=1, 2, 3)的 N1s 的不同氮掺杂形式的相对含量百分比

N type	NG1	NG2	NG3
Graphitic N (N1) (%)	34.72	29.14	38.46
Pyridinic N (N2) (%)	30.90	35.97	9.61
Pyrrolic N (N3) (%)	21.53	22.66	37.31
Oxidized N (%)	12.85	12.23	14.62

左右，而 NG3 中的 N2 的含量则低至 9.61 mol%，其他的氮掺杂的相对含量也有一些不同。NGX 中不同氮掺杂形式的相对含量由于氮源的不同而存在明显的差异，因此可以推测其会影响到合成的 NGX 的物理和化学性能。在另一方面，BG 中的 B 1s 的 XPS 分峰拟合结果图 4.2(f)所示，由于 B 1s 的位置在 191 ± 0.2 eV 左右，因此 B 主要以 BC₃ 的形式掺杂到 G 中^[115]。总而言之，N/B 原子引入到 G 中改变了碳原子的原有的电荷分布和电子密度，因此 G 的表面将会形成活性位

点, 从而进一步影响其对储氢材料的催化活性。

4.3.2 氮/硼掺杂石墨烯对硼氢化钠物相组成与放氢性能的影响

为了研究实验制备的 N/B 元素掺杂 G 对 NaBH₄ 储氢性能的影响, 我们在相同的条件通过机械球磨法制备了 NaBH₄ 和 NaBH₄+G/X-doped G (X=N, B) 的一系列复合材料并对其进行了物相组成和放氢性能的测试分析, 以确定杂原子掺杂对 G 物理和化学性能的影响以及掺杂之后对 NaBH₄ 储氢反应的催化活性。图 4.3 为 NaBH₄, NaBH₄+G, NaBH₄+NG1, NaBH₄+NG2, NaBH₄+NG3 和 NaBH₄+BG

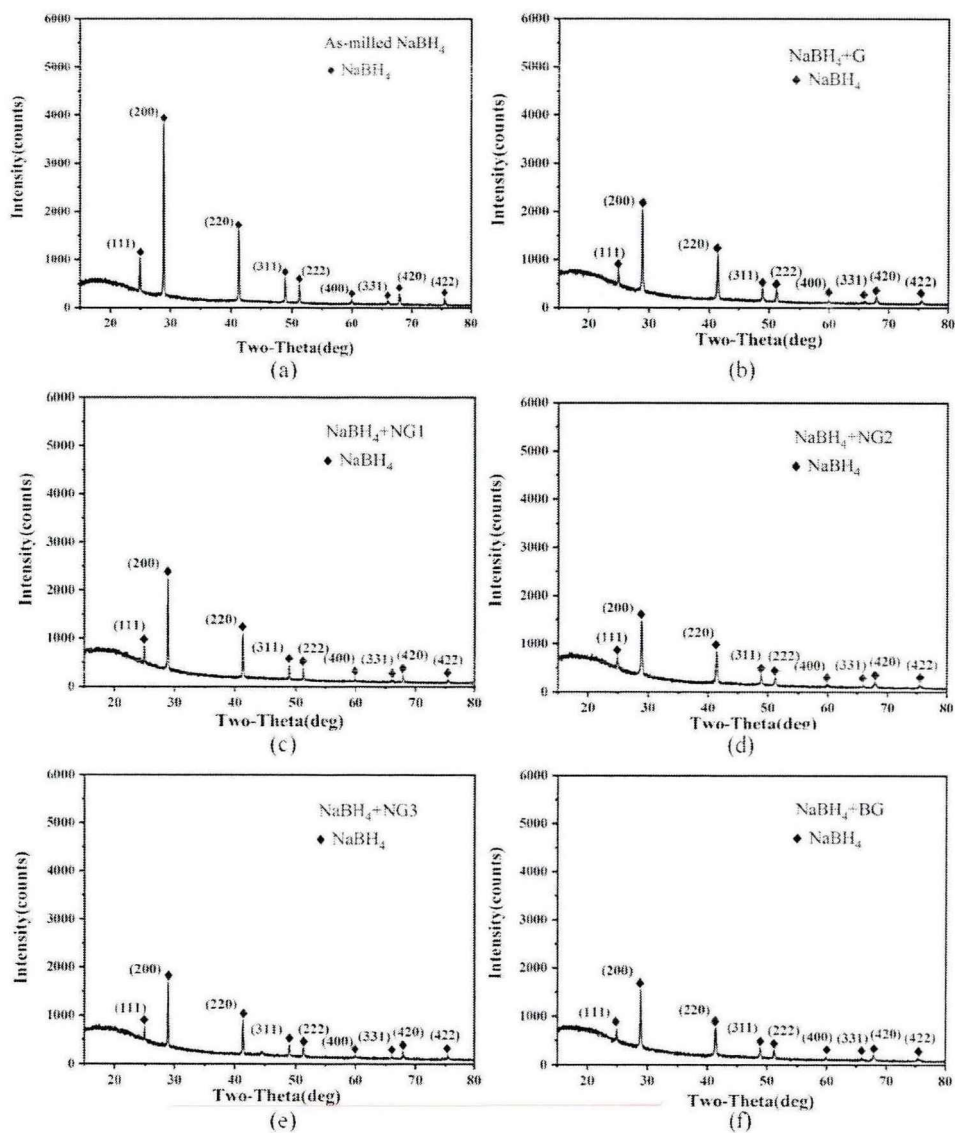


图 4.3 球磨实验制备样品的 XRD 图谱: (a)NaBH₄; (b)NaBH₄+G; (c)-(e)NaBH₄+NGX(X = 1, 2, 3); (f)NaBH₄+BG

样品的 XRD 图谱。从图中可以清楚看到，所有 NaBH₄+G/X-doped G (X=N, B) 复合材料的 XRD 图谱中均只显示 NaBH₄ 的衍射峰，这意味着在球磨过程中没有新的物相形成。另外，检测结果并未观察到 G 的衍射峰，这可能跟测试制备的样品量少和在机械球磨过程中 G/X-doped G (X=N, B) 与 NaBH₄ 的接触不均匀等因素直接相关。而且，NaBH₄ 相的相关特定晶面也标注在 XRD 图中，NaBH₄ 相主要分布在 2θ=25.2°, 28.9°, 41.8°, 48.3°, 52.0°, 60.3°, 67.5°, 67.6°和 76.5°左右，这些特征峰分别表示的是 NaBH₄ 相的(111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420)和(422)晶面。本章中 XRD 的相关结果与先前的研究报道也很好的保持一致^[116]。从图中还可以明显看出，在所有 NaBH₄ 和 NaBH₄+G/X-doped G (X=N, B)的复合材料中，NaBH₄ 的最强峰位置均为 2θ=28.9°的(200)晶面，因此，根据 Debye-Scherrer 公式($D = \frac{K\gamma}{B \cos \theta}$)估算了所有样品的 NaBH₄ 晶粒尺寸^[91,92,117]，该公式基于索引(200)平面衍射峰的半高全宽(FWHM)，相关结果如表 4.3 所示。通过比较发现，除了 NaBH₄+NG2 样品之外，其他 NaBH₄ 复合材料的

表 4.3 NaBH₄ 和 NaBH₄+G/X-doped G (X=N, B)样品中的 NaBH₄ 晶粒尺寸

Sample	Grain size (nm)
As-milled NaBH ₄	33
NaBH ₄ +G	37
NaBH ₄ +NG1	52
NaBH ₄ +NG2	30
NaBH ₄ +NG3	46
NaBH ₄ +BG	36

晶粒尺寸比球磨之后的纯 NaBH₄(33 nm)的要大。从这一现象可以推断 G/X-doped G (X=N, B)在机械球磨过程中对 NaBH₄ 晶粒起到了涂层保护的作用,可以有效缓解机械球磨力的撞击破碎作用，因此在大多数情况下能够抑制晶粒的进一步细化^[118]。NaBH₄+NG2 样品显示出不一样的结果，这可能是由于氮源不同而导致的 N-doped G 的微观形态和化学性质不同所造成的。此外，一些国内外的研究也报道过颗粒的晶粒尺寸对复合材料的放氢性能非常重要^[48,119,120]。

为了进一步研究 G/X-doped G (X=N, B)对 NaBH₄ 放氢行为的影响,对所有的样品进行了 TG-MS 综合检测，并且 MS 曲线如图 4.4 所示。从图中可以看出，

在整个放氢的过程中,所有复合材料产生的主要气体均为 H_2 ,并且未检测到 B_2H_6 的生成,这是由于 B_2H_6 信号曲线自始至终均为水平直线。图 4.4(a)显示球磨之后的纯 $NaBH_4$ 具有较高的放氢温度,起始温度和峰值温度分别高达 $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,而且放氢过程在约 $619.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才完全结束。值得一提的是,从图中仅可以观察到一个明显的强吸热峰。当 $NaBH_4$ 与 G 或 BG 复合球磨之后,起始放氢温度都得到了明显降低,如图 4.4(b)和(f)所示。这两组样品的放氢反应都在约 $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ 就已经开始,相比于球磨之后的纯 $NaBH_4$ 来说降低了 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。但是, $NaBH_4+G$ 和 $NaBH_4+BG$ 两组复合材料的放氢过程都比较长,在 $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时还没有完成。在

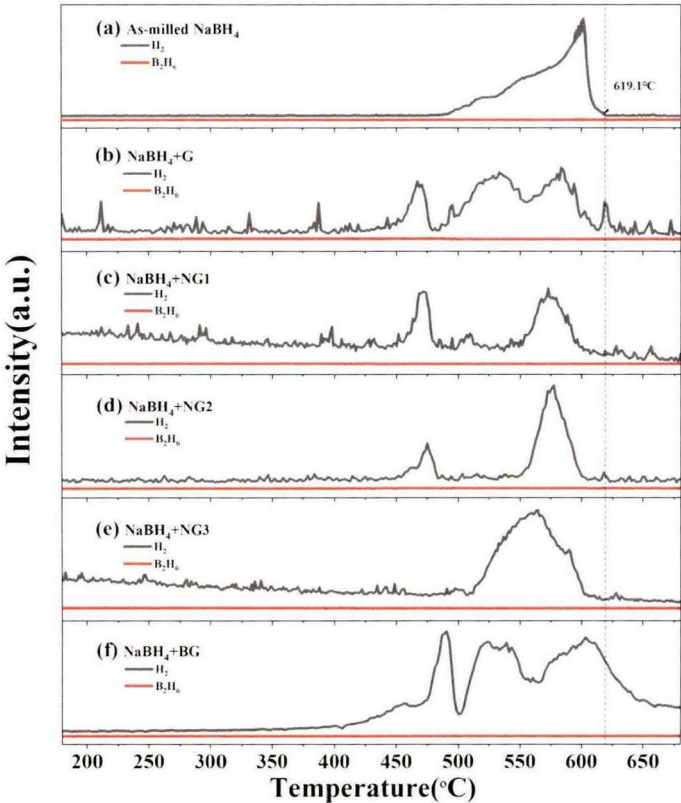


图 4.4 球磨实验制备样品的 MS 曲线: (a) $NaBH_4$; (b) $NaBH_4+G$; (c)-(e) $NaBH_4+NGX(X=1, 2, 3)$; (f) $NaBH_4+BG$

另一方面, $NaBH_4+NGX(X=1, 2)$ 两组样品不仅起始放氢温度低(相比于纯 $NaBH_4$),而且均能更快完成放氢反应的全过程(见图 4.4(c)和(d))。因此,所有 H_2 的信号曲线都总体上向左移动到较低温区域,这可以推断出 N-doped G 对 $NaBH_4$ 的放氢性能具有显著的改善效果。尽管图 4.4(e)显示 $NaBH_4+NG3$ 的起始放氢温度没有降低得很明显,但是其与球磨之后的纯 $NaBH_4$ 相比,放氢的峰值温度已移动至于低温区域范围。因此,这个结果也支持上述结论。除此之外,在

所有 $\text{NaBH}_4 + \text{G/X-doped G}$ ($\text{X}=\text{N}, \text{B}$) 复合材料的 MS 曲线的 H_2 信号均可以观察到多个吸热峰, 这可能跟 NaBH_4 的分步放氢、高温下 Na 的蒸发以及球磨之后的 NaBH_4 有或没有与 G 充分接触放氢等原因直接相关。

总体来说, 与 G 或 BG 相比, 本论文中实验制备的 NGX 在增强 NaBH_4 的放氢性能方面具有更加显著的效果。因此, 以下部分将采用第一性原理计算的方法着重分析 N-doped G 对 NaBH_4 放氢性能的改性机理。

4.4 机理研究

4.4.1 计算模型的构建

为了探究 N-doped G 掺杂对 NaBH_4 放氢反应的增强改性机理, 我们对 NaBH_4 与 N-doped G 表面之间的相互作用进行了研究。基于实验部分 $\text{N } 1\text{s}$ 的 XPS 分峰

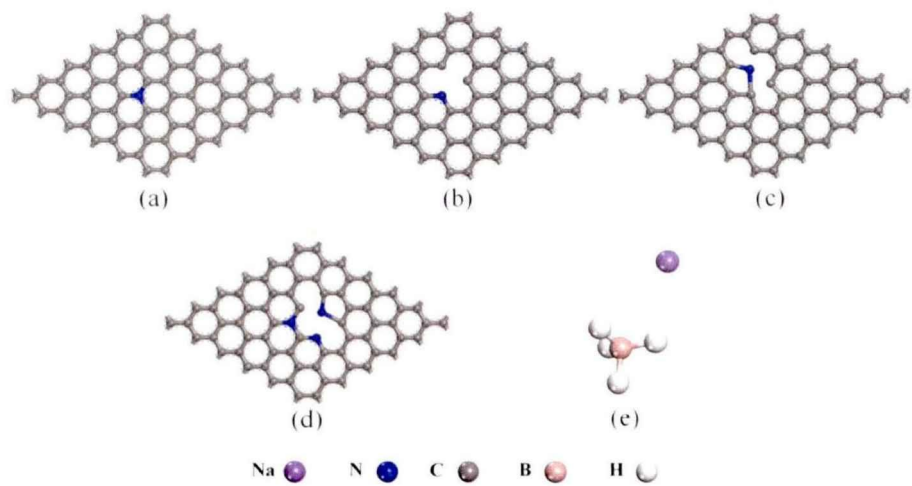


图 4.5 (a)-(d) N-doped G (G-N1 , G-N2 , G-N3 和 G-3N) 的理论模型; (e) NaBH_4 单体模型

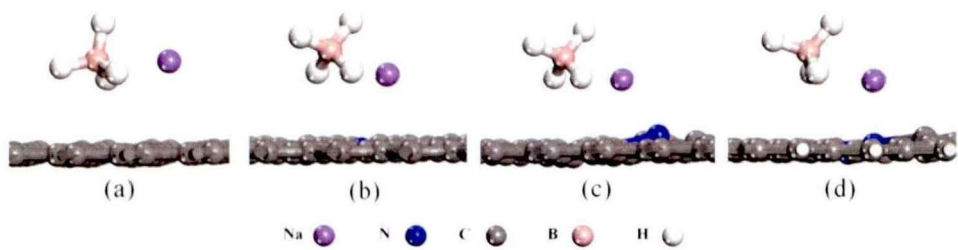


图 4.6 NaBH_4 单体在四种 N-doped G 上的稳定吸附模型: (a) $\text{NaBH}_4 + \text{G-N1}$; (b) $\text{NaBH}_4 + \text{G-N2}$; (c) $\text{NaBH}_4 + \text{G-N3}$; (d) $\text{NaBH}_4 + \text{G-3N}$

拟合结果可知, N 原子主要以三种不同的形式(石墨氮、吡啶氮和吡咯氮)掺杂到 G 的晶格中, 因此建立了三种 N 单独掺杂的 N-doped G (G-N1 , G-N2 和 G-N3)

((a),(b)和(c))三种 N 共掺杂的 N-doped G(G-3N)(d)的模型，同时也建立了 NaBH₄ 单体的模型(e)，如图 4.5 所示。与此同时，为了避免模型相邻层之间可能产生的相互干扰，所有 G 表面的真空层厚度都设置为 20 Å。然后选取 NaBH₄ 单体分别吸附于四种 N-doped G 之上建立四种理论计算模型，分别表示 NaBH₄+G-N1、NaBH₄+G-N2、NaBH₄+G-N3 和 NaBH₄+G-3N 四种储氢复合体系，如图 4.6 所示。为了评估不同类型的 N 掺杂到 G 中的难易程度，使用以下公式(4.1)计算了不同类型的 N 原子掺杂的嵌入能 E_{ins} [121]：

$$E_{ins} = (E_{tot}(G_{Natom}) + E_{tot}(C_{atom})) - (E_{tot}(G) + E_{tot}(N_{atom})) \quad (4.1)$$

式中； $E_{tot}(G_{Natom})$ 和 $E_{tot}(G)$ 分别表示 N-doped G 和原始 G 的总能量； $E_{tot}(C_{atom})$ 和 $E_{tot}(N_{atom})$ 则分别代表单个 C 原子核单个 N 原子的总能量。嵌入能 E_{ins} 的计算结果如表 4.4 所示。一般来说，嵌入能 E_{ins} 值越大，意味着将 N 原子掺杂到 G 的晶

表 4.4 不同类型的 N 原子掺杂的嵌入能 E_{ins}

Type of N atom doping	E_{ins} (eV)
G-N1	1.44
G-N2	-1.55
G-N3	-1.48

格中需要的能量就越大，因此掺杂就越困难。所以，如果嵌入能 E_{ins} 是负值表示 N 原子很容易以这种形式掺杂到 G 晶格中。从表格中不难发现 N2 和 N3 都比 N1 更容易掺杂，这可以推断出在 G 单原子层中存在结构缺陷的位置化学性质更活跃。

4.4.2 放氢焓与结合能

在大多数情况下，NaBH₄ 的热分解反应是分步进行的。但是考虑到在温度足够高的时候中间产物是不稳定的，因此在本章中 NaBH₄ 热分解放氢反应用总化学方程式(4.2)来表示[51,122]：



与此同时，为了更好地与理论计算部分相联系，本章中的 NaBH₄ 放氢反应也只考虑了公式(4.2)这种分解方式(同第三章)。此外，本章还计算了一系列的指标参

数从理论模型方面来评估 NaBH₄ 放氢性能, 包括 NaBH₄ 和 NaBH₄+G/N-doped G 不同复合体系的放氢反应焓 ΔH_d 与结合能 E_b 等。基于此, 以下利用公式(4.3)和 (4.4)进一步计算了 NaBH₄、NaBH₄+G 以及四种 NaBH₄+N-doped G 不同储氢复合体系的放氢反应焓 ΔH_d , 并以此探索其与本章实验结果之间的联系:

$$\Delta H_d = E_{tot}(Na) + E_{tot}(B) + 2E_{tot}(H_2) - E_{tot}(NaBH_4) \tag{4.3}$$

$$\Delta H_d = E_{tot}(Na) + E_{tot}(B) + 2E_{tot}(H_2) + E_{tot}(G / N - doped G) - E_{tot}(NaBH_4 + G / N - doped G) \tag{4.4}$$

此处的 $E_{tot}(NaBH_4)$ 和 $E_{tot}(NaBH_4 + G / N - doped G)$ 分别表示 NaBH₄ 单体和 NaBH₄+G/N-doped G 体系的总能量; $E_{tot}(Na)$ 、 $E_{tot}(B)$ 和 $E_{tot}(G / N - doped G)$ 则分别代表单个 Na 原子、B 原子以及 G/N-doped G 表面的总能量; $E_{tot}(H_2)$ 为单个

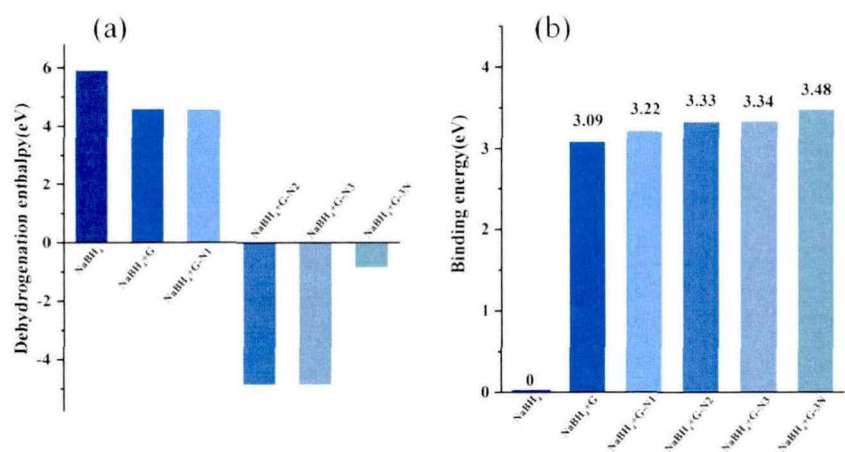


图 4.7 (a)NaBH₄ 和 NaBH₄+G/N-doped G 储氢体系的放氢焓; (b)NaBH₄ 与 G/N-doped G 之间的结合能

自由气态 H₂ 分子的总能量。放氢反应焓 ΔH_d 的计算结果如图 4.7(a)所示。相比之下, 当将 G 掺杂到 NaBH₄ 中时, 放氢反应焓 ΔH_d 的值已经降低到一定程度, 这应该归因于 G 对 NaBH₄ 的放氢反应的协同催化-限域作用^[117], 这里与上一章的结果是一致的。另外, 当 N-doped G 负载在 NaBH₄ 分子之上时, 放氢反应焓 ΔH_d 的值进一步降低, 有的甚至降低至负值。这种结果表明当 G 掺杂了 N 原子之后, 对 NaBH₄ 放氢反应的催化活性得到了进一步的提高。最重要的是, 放氢反应焓 ΔH_d 值的变化趋势与本章实验部分放氢温度区域的移动变化趋势保持一致, 这表

明储氢体系放氢温度的降低可能与其放氢焓的降低有关，也同时也证明了 N-doped G 更优异的催化效果。由此可见，G 催化性能的进一步改善跟 N 原子的掺杂一定相关。

之前的 3.4.2 章节中，已经从 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇与 G 表面之间的结合能 E_b 的角度研究了 G 对 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇的限域效应。一般来说，结合能 E_b 数值越大，基底抑制被负载物的颗粒团聚的能力越强。因此，为了进一步探究 N-doped G 对 NaBH_4 单体的限域效应，此处采用公式(4.5)计算了 NaBH_4 与 G 以及不同 N-doped G 基底之间的结合能 E_b ：

$$E_b = E_{\text{tot}}(\text{NaBH}_4) + E_{\text{tot}}(\text{G} / \text{N-doped G}) - E_{\text{tot}}(\text{NaBH}_4 + \text{G} / \text{N-doped G}) \quad (4.5)$$

计算结果同样与上一章的纯 NaBH_4 和 $\text{NaBH}_4 + \text{G}$ 的结合能 E_b 进行对比，如图 4.7(b) 所示。显然，所有储氢复合体系的结合能 E_b 均为正值，说明 G 和 N-doped G 均能有效抑制 NaBH_4 颗粒的团聚。但是相比之下， NaBH_4 与 N-doped G 之间的结合能 E_b 数值更大，表明 N-doped G 较 G 来说限域效应的作用会更强。

因此，总的来说 N-doped G 不仅在 NaBH_4 放氢过程中起到了催化作用，而且通过综合分析还发现其能够有效地缓解颗粒团聚现象，从而达到限域的效果。不仅如此，N-doped G 的协同限域-催化作用在 G 的基础上得到了进一步的优化，由此可以推断 N 原子掺杂到 G 之后可以在一定程度上改善 G 的性能。一般而言，N/B 原子引入到 G 的晶格中可能会改变碳原子的周围的电荷分布和电子密度，因此 G 的表面将形成活性位点，进一步影响其催化储氢的性能。

4.4.3 电荷密度分析

通过对基底与被吸附物进行电子结构与电荷密度分析，可以获得与分子内部键合性质以及两者之间的相互作用相关的关键信息。为了进一步揭示 N-doped G 对 NaBH_4 放氢性能的改善机理，对 $\text{NaBH}_4 + \text{G-N1}$ ， $\text{NaBH}_4 + \text{G-N2}$ ， $\text{NaBH}_4 + \text{G-N3}$ 以及 $\text{NaBH}_4 + \text{G-3N}$ 四种不同储氢复合体系分别进行了总电荷密度(a1)-(d1)和差分电荷密度(a2)-(d2)分析，分析结果如图 4.8 所示。从总电荷密度(见图 8(a1)-(d1))可知，在所有 $\text{NaBH}_4 + \text{N-doped G}$ 储氢复合体系中， NaBH_4 分子均被蓝色的电子云覆盖。同时，还可以清楚的看到 NaBH_4 分子单体和 N-doped G 基底之间的电子云存在明显的重叠现象。根据第一性原理计算，电子云的部分重叠表示它们两

者之间会存在一定程度的电荷转移,这意味着 N-doped G 的掺杂会影响到 NaBH₄ 的结构稳定性从而影响其放氢性能。另外, NaBH₄+N-doped G 储氢复合体系的差分电荷密度图如图 4.8(a2)-(d2)所示,红色和黄色的电子云分别代表电荷的富集区和贫瘠区。毫无疑问可以看出,每个 H 原子周围都存在一个明显的电荷累积区域,相反电荷的贫瘠区分布在 B 原子和 Na 原子的附近,也就是说 NaBH₄ 分子内部存在典型的离子-共价键的相互作用。总而言之,无论是总电荷密度分

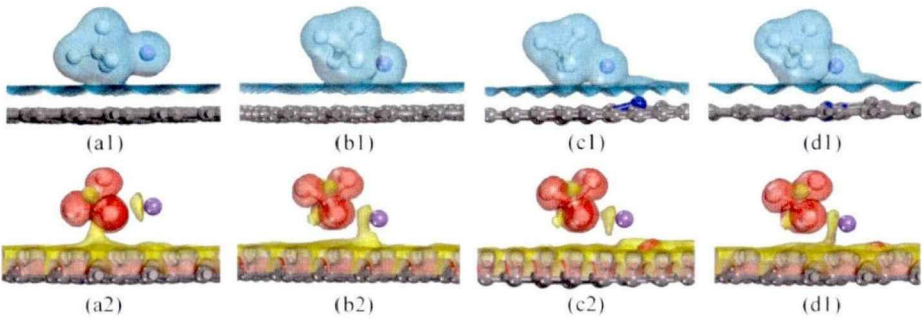


图 4.8 (a1)-(d1)NaBH₄+G-N1、NaBH₄+G-N2、NaBH₄+G-N3 以及 NaBH₄+G-3N 储氢体系的总电荷密度; (a2)-(d2) NaBH₄+G-N1、NaBH₄+G-N2、NaBH₄+G-N3 以及 NaBH₄+G-3N 储氢体系的差分电荷密度(蓝色代表总的电子云分布,红色和黄色分别代表电荷富集区和贫瘠区)

析还是差分电荷密度分析都可以体现出不同的 N-doped G 掺杂的 NaBH₄+N-doped G 储氢复合体系的电子云存在一些细微的差异。而且, NaBH₄+G-N3 和 NaBH₄+G-3N 的总电荷密度图都可以明显看到基底 N-doped G 的结构存在变形的现象(见图 4.8(c1)-(d1))。因此,有理由推断这些结果都是影响 NaBH₄ 分子与 N-doped G 之间电荷转移的重要因素,NaBH₄ 分子与基底 N-doped G 之间的电荷转移导致 NaBH₄ 内部的电荷重新排布,从而提高 NaBH₄ 分子的活性进而增强了其放氢性能。在另一方面,表 4.5 进一步总结了原始 NaBH₄ 分子单体和 NaBH₄+G/N-doped G 储氢复合体系中的 B-H 平均键长(d_{B-H})。通过比较可

表 4.5 原始 NaBH₄ 分子单体和 NaBH₄+G/N-doped G 储氢复合体系中的 B-H 平均键长 (d_{B-H})

System	NaBH ₄	G-NaBH ₄	G-N1-NaBH ₄	G-N2-NaBH ₄	G-N3-NaBH ₄	G-3N-NaBH ₄
d_{B-H} (Å)	1.231	1.224	1.224	1.225	1.225	1.224

以发现,当 G/N-doped G 掺杂之后, B-H 平均键长(d_{B-H}) 值均得到了略微降低,这与 N-doped G 对(NaBH₄)_n 团簇的抗团聚能力是直接相关的。总之, N-doped G 掺杂之后储氢复合体系表现出来的这些特征都是影响 NaBH₄ 放氢性能的关键性

因素，因此电子结构与电荷密度的分析对于揭示 N-doped G 改善 NaBH₄ 放氢性能的潜在机理是非常重要的。

4.5 本章小结

综上所述，本章通过采用实验和第一性原理计算的方法，系统地研究了 N/B-doped G 对 NaBH₄ 放氢性能的影响以及改性机理，主要结论如下：

(1) 通过水热法获得 N/B 掺杂的功能化石墨烯(N/B-doped G)。氮源不同导致 N-doped G 中不同的掺氮含量以及氮的掺杂类型。N/B-doped G 掺杂的 NaBH₄ 储氢复合材料是通过将球磨的 NaBH₄ 与 10 wt% 的 N/B-doped G 制备得到的。

(2) 与 G 和 BG 相比，NGX 对 NaBH₄ 的放氢反应表现出更好的催化活性。NGX(X=1, 2)催化的 NaBH₄ 的起始放氢温度降低了约 60 °C，NaBH₄+NGX(X=1, 2, 3)的 MS 曲线中的所有 H₂ 信号均移至左边较低温度区域。

(3) 根据第一性原理计算，G/N-doped G 的掺杂使得 NaBH₄ 分子单体的放氢焓显著降低，这是导致实验中 NaBH₄ 放氢温度降低的直接原因。同时，基底 G/N-doped G 与 NaBH₄ 分子单体之间的结合能均为正值，这表明 G/N-doped G 对 NaBH₄ 颗粒有明显的团聚抑制作用。相比之下，N-doped G 在放氢焓与结合能两个方面都表现出更优异的性能。

(4) N-doped G 的掺杂显著增强了 NaBH₄ 的放氢性能，这应该归因于 NaBH₄ 分子单体与 N-doped G 之间的电荷转移以及 NaBH₄ 分子内部 B-H 平均键长的变化等。

第五章 铁/钴/镍负载石墨烯对硼氢化钠放氢性能的影响及机理研究

5.1 引言

G 具有较高的表面积,其机械强度、化学稳定性以及各方面催化性能等都比较良好,是一种广泛应用在微电子、生物医学、电池能源以及储氢材料等领域的新材料。正是由于 G 各方面优异的性能,研究学者们在实验和理论方面都对其进行了深入的研究。G 的基本单元是有碳原子 sp^2 杂化组成的正六边形晶格结构,并且其可以在二维平面上无限延伸形成单层碳原子形态,因此其表现出良好的载体运输能力。不仅如此, G 本身作为一种较为理想的物理吸附储氢材料,将其添加至金属化合物中形成的储氢复合体系可以有一个可观的储氢容量,这些优点使得 G 在储氢领域作为负载材料方面具有巨大的发展潜力。

通过第四章的研究我们发现,在 G 的晶格中掺杂非金属元素(N、B)可以形成非金属元素掺杂的功能化 G,并采用机械球磨将其进一步添加到 $NaBH_4$ 中形成储氢复合体系,储氢测试结果表明 N/B-doped G 的掺杂能够在一定程度上增强 $NaBH_4$ 的放氢性能。机理研究揭示非金属元素的掺杂能够有效提高 G 与 $NaBH_4$ 分子的结合能,同时可以使得储氢复合体系的放氢焓得到明显降低,从而提高了 $NaBH_4$ 的放氢性能。此外,大量研究表明,对 G 进行性能优化的方法除了掺杂非金属元素之外,铁钴镍(Fe/Co/Ni)等过渡金属的掺杂负载也是一种常用的改性手段^[123,124]。并且在储氢研究工作中此类过渡金属也常常被用来当做高效催化剂^[125,126]。在另一方面,研究学者们也利用理论模拟来设计 G 掺杂的储氢复合材料,然后通过实验对理论计算结果进行验证,从而获得高性能的储氢复合材料。因此在本章中,我们首先通过理论计算分别将 Fe/Co/Ni 元素单独添加到 G 上形成金属元素负载的功能化 G(G-Fe/Co/Ni),以期实现两者催化性能的结合,然后将其分别与 $NaBH_4$ 组合形成储氢复合体系并进一步研究其放氢反应行为;其次还计算了 $NaBH_4$ 团簇与金属元素负载的 G 之间的结合能,从理论角度分析了 G-Fe/Co/Ni 对 $NaBH_4$ 团簇的限域作用;随后通过计算不同复合体系的电荷密度以及差分电荷密度等来揭示 G-Fe/Co/Ni 改性 $NaBH_4$ 放氢性能的内在机理;最后

结合以上步骤分析出对 NaBH_4 放氢改性性能最佳的金属元素负载 G 并通过实验进行催化效果的验证。

5.2 理论计算

为了模拟 $G\text{-Fe/Co/Ni}$ 改性的 NaBH_4 储氢体系，首先分别构建了如图 5.1 所示的具有单层碳原子的 G 表面(a)、 NaBH_4 单体(b)以及 $G\text{-Fe/Co/Ni}$ (c)-(e)的理论模型。同时，所有 G 表面的真空层厚度统一设定为 $20\text{ \AA}$ ，与前面两章保持一致。为进一步研究 $G\text{-Fe/Co/Ni}$ 掺杂对 NaBH_4 放氢反应的增强改性机理，随后将 NaBH_4 单体进行扩大形成团簇，并分别将其负载在 $G\text{-Fe/Co/Ni}$ 表面，重新优化

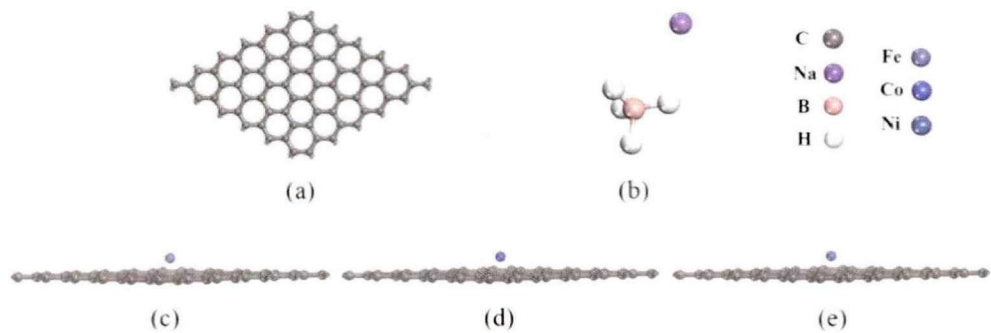


图 5.1 (a) G 表面模型；(b) NaBH_4 单体模型；(c)-(e) $G\text{-Fe/Co/Ni}$ 表面模型

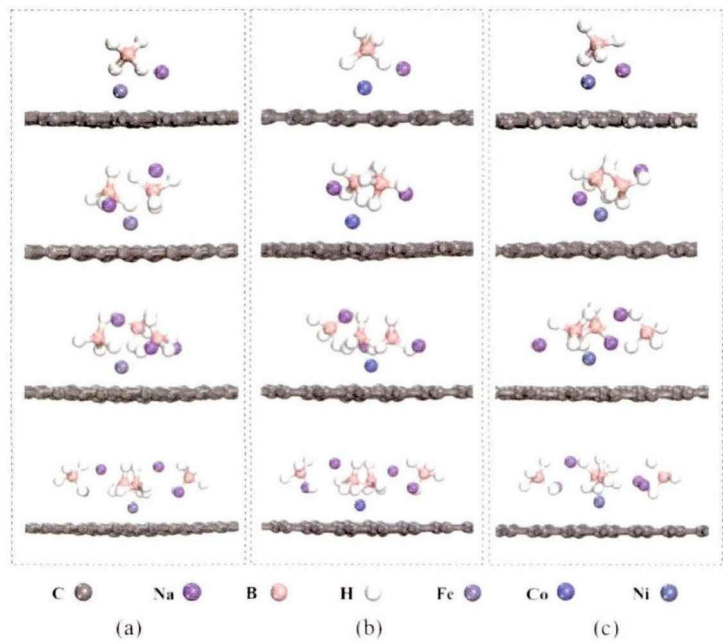


图 5.2 (a) $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇在 $G\text{-Fe}$ 表面的稳定吸附模型；(b) $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇在 $G\text{-Co}$ 表面的稳定吸附模型；(c) $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇在 $G\text{-Ni}$ 表面的稳定吸附模型($n=1\text{-}4$)

复合体系的几何结构，从而形成了 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇在 $G\text{-Fe/Co/Ni}$ 表面的稳定吸附

模型，如图 5.2 所示。在本章中，采用不同大小的 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇模型分别进行稳定吸附，也是为了避免由于单个 NaBH_4 分子的计算结果可能引起的尺寸误差，从而更好地与实际的实验结果相结合(同第三章)。

5.3 计算结果的分析与讨论

5.3.1 放氢焓与结合能

对于不同的稳定吸附模型，为了研究 G-Fe/Co/Ni 表面对 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇放氢性能的影响，并且在此基础上对比不同金属负载(Fe/Co/Ni)的 G 对 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇析氢的催化效果，本章采用以下公式(5.1)对不同 $(\text{NaBH}_4)_n+\text{G/G-X}(\text{X=Fe/Co/Ni})$ 储氢体系中， $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇完全放氢的放氢焓 ΔH_d 进行了计算(同第三四章，仅考虑放氢总反应式)：

$$\Delta H_d = nE_{tot}(\text{Na}) + nE_{tot}(\text{B}) + E_{tot}(\text{G-Fe/Co/Ni}) + 2nE_{tot}(\text{H}_2) - E_{tot}((\text{NaBH}_4)_n + \text{G-Fe/Co/Ni}) \quad (n=1,2,3,4) \quad (5.1)$$

其中， $E_{tot}((\text{NaBH}_4)_n + \text{G-Fe/Co/Ni})$ 代表 $(\text{NaBH}_4)_n+\text{G-Fe/Co/Ni}$ 体系的总能量， $E_{tot}(\text{Na})$ ， $E_{tot}(\text{B})$ 和 $E_{tot}(\text{G-Fe/Co/Ni})$ 则分别表示 Na 原子， B 原子和 G-Fe/Co/Ni 表面的总能量， $E_{tot}(\text{H}_2)$ 表示的是单个气态 H_2 分子的能量。同时，为了更好的进

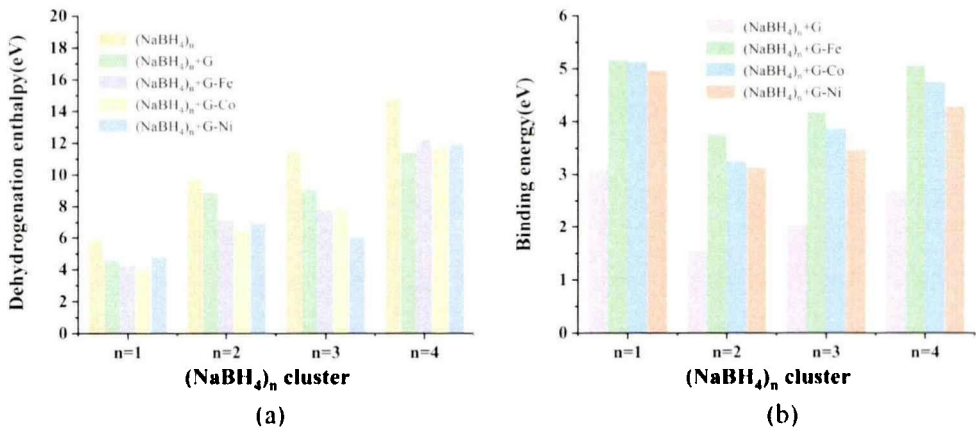


图 5.3 (a) $(\text{NaBH}_4)_n$ 和 $(\text{NaBH}_4)_n+\text{G/G-X}(\text{X=Fe/Co/Ni})$ 储氢体系的放氢焓；(b) $(\text{NaBH}_4)_n$ 与 $\text{G/G-X}(\text{X=Fe/Co/Ni})$ 之间的结合能

行对比进而说明 Fe/Co/Ni 元素负载的作用效果，此处还综合了第三章原始 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇和 $(\text{NaBH}_4)_n+\text{G}$ 体系的放氢焓 ΔH_d 计算结果，并且对照图绘制在

5.3(a)中。尺寸效应导致的图中放氢焓 ΔH_d 的变化趋势和第三章保持一致，在此处不再进行阐述。从图中还可以观察到，由于 G 的协同催化-限域作用， $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G}$ 体系的放氢焓 ΔH_d 值已经得到了明显的降低。当 Fe/Co/Ni 元素负载到 G 上形成的 G-Fe/Co/Ni 掺杂到 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇之后，放氢焓 ΔH_d 在 G 掺杂的基础上均显示出不同程度降低(未得到降低的放氢焓 ΔH_d 值均与 $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G}$ 体系 ΔH_d 值相差不大)，表明拥有过渡金属元素 Fe/Co/Ni 负载的 G-Fe/Co/Ni 可以进一步改善 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇的放氢性能。相对来说， $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G-Co}$ 储氢复合体系拥有更低的放氢焓，这意味着 G-Co 对于增强 NaBH_4 的放氢性能具有更显著的效果。

同样的，在本章的微观复合体系中，为了更加具体和完善的评估比较 G-Fe/Co/Ni 对 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇的限域效果，也需要进一步计算 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇与 G-Fe/Co/Ni 表面之间的结合能 E_b ，计算公式(5.2)如下：

$$E_b = E_{\text{tot}}(\text{NaBH}_4)_n + E_{\text{tot}}(\text{G-Fe/Co/Ni}) - E_{\text{tot}}((\text{NaBH}_4)_n + \text{G-Fe/Co/Ni}) \quad (n=1,2,3,4) \quad (5.2)$$

综合第三章 $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G}$ 复合体系的结合能 E_b 计算数据，最终的结果绘制在图 5.3(b)中。从图中可以明显的看出，G 和 G-Fe/Co/Ni 掺杂之后，所有储氢复合体系的结合能 E_b 的值均为正值，因此说明了 G 和 G-Fe/Co/Ni 的掺杂对 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇具有显著的限域效应。进一步来说，G-Fe/Co/Ni 三种过渡金属掺杂的功能化 G 比原始 G 的限域效果更明显，因为 $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G-Fe/Co/Ni}$ 的结合能 E_b 值更大，而且相对来说 $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G-Fe}$ 的是最大的， $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G-Co}$ 其次。由此可以推断，过渡金属 Fe/Co/Ni 的负载可以进一步增强 G 对 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇的限域效应，从而更加有利于其放氢反应的进行。

5.3.2 电荷密度分析

为了揭示 $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G-Fe/Co/Ni}$ 复合模型中负载体与被吸附 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇之间以及分子内部不同原子键合之间相互作用的本质，并且探究放氢性能进一步改善的机理，也分别对不同 $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G-Fe/Co/Ni}$ 复合模型进行了总电荷密度和差分电荷密度的计算和分析，其计算结果如图 5.4 所示。与此同时， $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G}$ 体系的总电荷密度和差分电荷密度图(第三章已作分析)也被列入图 5.4 中形成对照。从图 5.4(a)中可以直观的看到，过渡金属元素 Fe/Co/Ni 负载到 G 之后再与

(NaBH₄)_n 团簇复合, 会使得(NaBH₄)_n 团簇与 G 之间产生不同程度的电子云重叠, 意味着两者之间存在一定的电荷转移。此外, 通过与(NaBH₄)_n+G 复合体系的总电荷密度图进行对比可以发现, 过渡金属元素 Fe/Co/Ni 在 G 上面的负载会使得 (NaBH₄)_n 团簇与 G 之间产生一个电荷转移的过渡, 从而让两者之间的电子云重叠面积有明显的增加。同时, 从 5.4(b)中则可以看到整个(NaBH₄)_n+G-Fe/Co/Ni

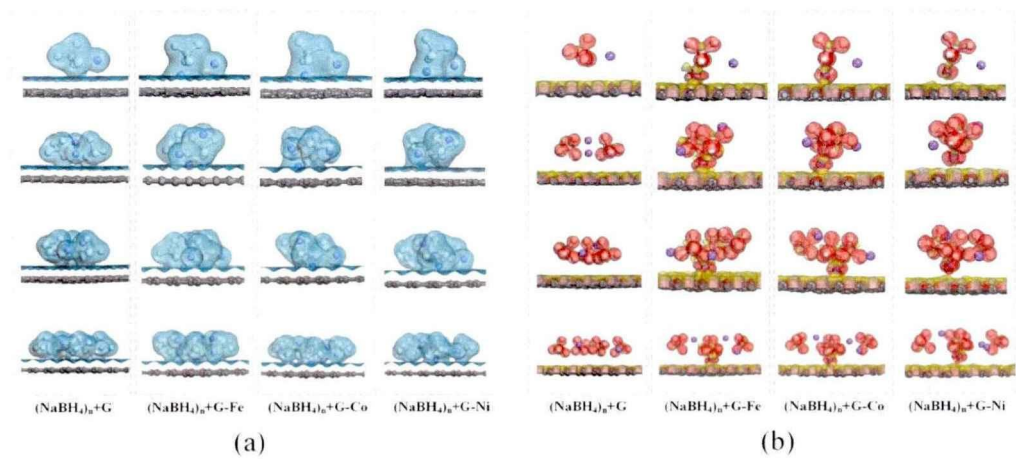


图 5.4 (a)(NaBH₄)_n+G/G-X(X=Fe/Co/Ni)储氢体系的总电荷密度;

(b)(NaBH₄)_n+G/G-X(X=Fe/Co/Ni)储氢体系的差分电荷密度(蓝色代表总的电子云分布, 红色和黄色分别代表电荷富集区和贫瘠区)

储氢复合体系内部的具体电荷得失情况(也与(NaBH₄)_n+G 复合体系进行对照), 可以推断出这种电荷之间的相互作用可能是进一步增强(NaBH₄)_n 团簇放氢性能的本质原因。为了定量确定(NaBH₄)_n 团簇与基底 G-Fe/Co/Ni 之间的电荷转移, 对所有复合体系进行了 Mulliken 电荷分析, 表 5.1 中列出了(NaBH₄)_n+G/G-X (X=Fe/Co/Ni)储氢体系中(NaBH₄)_n 团簇、基底 G/G-X(X=Fe/Co/Ni)以及 Fe/Co/Ni 原子的具体 Mulliken 电荷数(ΔQ)。从表格中可以看出, 在所有的(NaBH₄)_n+G/G-X (X=Fe/Co/Ni)储氢复合体系中, (NaBH₄)_n 团簇均带正电荷, G 带负电荷, 说明整体来看电荷都是从吸附的(NaBH₄)_n 团簇中转移到基底 G 上面的, 此处电荷转移规律与第三章保持一致。同时随着(NaBH₄)_n 团簇的增大, 其所带的电荷绝对值也增大, 表明电荷的转移数量增加, 这是由于尺寸效应导致的结果。此外, 储氢复合体系内部过渡金属原子 Fe/Co/Ni 所带的电荷呈现出不同的规律, Fe 原子和 Ni 原子带正电荷, 而 Co 原子带负电荷, 这表明 Co 原子的负载与 Fe、Ni 原子的负载对功能化 G 的影响在本质上是不同的。

总体看来, 在所有 $(\text{NaBH}_4)_n\text{-G-Fe/Co/Ni}$ 储氢复合体系中, $(\text{NaBH}_4)_n\text{-G-Co}$ 储氢复合体系相对来说均拥有更低的放氢焓, 因此有理由推断 G-Co 对 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇的放氢改性效果是最好的。

表 5.1 $(\text{NaBH}_4)_n\text{-G/G-X(X=Fe/Co/Ni)}$ 储氢体系中 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇、基底 G/G-X(X=Fe/Co/Ni)以及 Fe/Co/Ni 原子的 Mulliken 电荷数 (ΔQ)

System	$\Delta Q_{(\text{NaBH}_4)_n}(\text{e})$	$\Delta Q_{(\text{graphene})}(\text{e})$	$\Delta Q_{(\text{Fe/Co/Ni})}(\text{e})$
G+NaBH ₄	0.048	-0.044	
G-Fe+NaBH ₄	0.676	-0.817	0.138
G-Co+NaBH ₄	0.510	-0.460	-0.051
G-Ni+NaBH ₄	0.585	-0.764	0.182
G+2NaBH ₄	0.071	-0.073	
G-Fe+2NaBH ₄	0.819	-0.846	0.027
G-Co+2NaBH ₄	0.531	-0.501	-0.030
G-Ni+2NaBH ₄	0.594	-0.799	0.202
G+3NaBH ₄	0.109	-0.110	
G-Fe+3NaBH ₄	0.883	-0.924	0.044
G-Co+3NaBH ₄	0.745	-0.673	-0.074
G-Ni+3NaBH ₄	0.690	-0.823	0.134
G+4NaBH ₄	0.139	-0.136	
G-Fe+4NaBH ₄	0.877	-0.970	0.094
G-Co+4NaBH ₄	0.733	-0.688	-0.047
G-Ni+4NaBH ₄	0.706	-0.844	0.143

5.4 实验研究

上述 5.3 小节采用第一性原理计算的方法, 分别从放氢焓、结合能以及电荷密度等角度对不同过渡金属元素负载的 G(G-Fe/Co/Ni)掺杂的 $(\text{NaBH}_4)_n$ 基储氢复合体系进行了研究与分析, 研究证明 G-Fe/Co/Ni 对 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇放氢反应具有较好的催化作用以及限域效应。不仅如此, 理论计算结果分析还进一步表明 G-Co 对降低 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇放氢焓来说作用效果是最佳的, 同时结合能的分析也显示出

(NaBH_4)_n+G-Co 储氢复合体系的限域效应也是极好的。此外, Mulliken 电荷分析也表明了 Co 元素的电负性较 Fe 和 Ni 元素来说较强。因此在本节的实验研究中, 主要通过实验验证 G-Co 功能化 G 对 NaBH_4 放氢性能的影响。首先采用机械球磨方法制备金属元素 Co 负载的功能化石墨烯 G-Co, 并将其与 NaBH_4 球磨形成 NaBH_4 +G-Co 储氢复合材料, 进而对复合材料的放氢性能进行实验的验证与研究分析。

5.4.1 储氢复合材料的制备与表征

在本章 Co 元素负载的功能化石墨烯(G-Co)的制备中, 用到的原材料主要为: 由阿法埃莎(Alfa Aesar)公司提供的 NaBH_4 粉末(99 wt%, C44848), 采用改进的 Hummers 氧化还原法制备 G 分散液以及从阿法埃莎(Alfa Aesar)公司购买的 Co 粉(99.8 wt%)。所有的原始材料都没有进一步纯化即直接使用。跟第四章一样, 首先将纯的 G 分散液经过水热还原处理得到纯 G。接下来具体的实验步骤如下: 将 G: Co 按照质量比为 1: 1 的比例通过机械球磨 2 h 进行复合, 球磨参数同前两章; 然后采用质量比为 9: 1 的比例将 NaBH_4 粉末与 G-Co 样品在同样的条件下机械球磨 2 h, 从而形成 NaBH_4 +G-Co 储氢复合材料。本次实验所有的操作过程都在手套箱内进行, 球磨实验也在 Ar 气的保护气氛下执行, 并且球磨 1 h 完成之后, 球磨机暂停 15 min 以充分冷却球磨罐和样品粉末。

NaBH_4 +G-Co 储氢复合材料制备完成以后, 采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/Max 2500)对复合材料进行物相组成以及晶粒尺寸的表征与观察, 然后在此基础上再通过热重质谱分析仪 TG-MS(HIDEN QIC-20)进行放氢热力学性能的测试与分析。

5.4.2 钴负载石墨烯对硼氢化钠物相组成及晶粒尺寸的影响

为了深入研究 NaBH_4 +G-Co 储氢复合材料的放氢性能, 将 G-Co 与 NaBH_4 复合球磨后制备出 NaBH_4 +G-Co 储氢复合材料。此外, 在相同的条件下制备 NaBH_4 +G 与纯 NaBH_4 储氢材料作为对比。图 5.5(a)-(c)分别显示了球磨 2 h 后的纯 NaBH_4 、 NaBH_4 +G 以及 NaBH_4 +G-Co 储氢复合材料的 XRD 图谱。从图中可以明显的看到, 所有储氢材料的 XRD 衍射峰均为 NaBH_4 相, 其中并未检测到其

他物相的衍射峰,这说明在球磨过程中没有产生其他的新物质。同时,NaBH₄+G和NaBH₄+G-Co 储氢复合材料的XRD 图中均为检测到明显的G 与Co 的衍射峰,这可能是由于测试过程中制备的样品份量少以及在球磨过程中G/G-Co 与NaBH₄ 的接触不均匀等原因造成的,如图5.5(a)(b)所示。此外,NaBH₄ 相的相关特定晶面也标注在XRD 图中。对比看来,G-Co 的掺杂使得NaBH₄ 相的衍射峰都降低到了一定的程度。值得注意的是,G-Co 掺杂到NaBH₄ 中以后,NaBH₄ 相的衍射

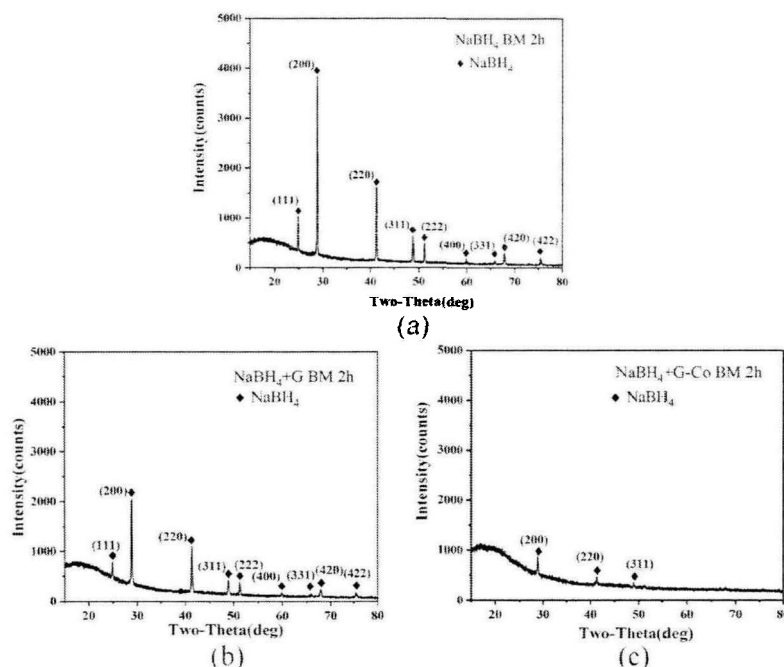


图 5.5 球磨实验制备样品的 XRD 图谱: (a)NaBH₄; (b)NaBH₄+G; (c)NaBH₄+G-Co
峰只剩下(200), (220)和(311)晶面,并且衍射峰的高度得到进一步降低。与前两章一样,利用 Debye-Scherrer 公式($D = \frac{K\gamma}{B \cos \theta}$)估算了 NaBH₄+G-Co 储氢复合材料中 NaBH₄ 的晶粒尺寸(此公式基于索引(200)平面衍射峰的半高全宽(FWHM)),得到结果为 32 nm,与纯 NaBH₄、NaBH₄+G 样品中的晶粒尺寸(分别为 33 nm, 37 nm) 相比明显变小。由此可以推断,Co 的负载会弱化 G 在机械球磨过程中对 NaBH₄ 晶粒的涂层保护作用,并且促进 NaBH₄ 晶粒的进一步细化。

5.4.3 钴负载石墨烯对硼氢化钠放氢性能的影响

同样地,为了研究 G-Co 对 NaBH₄ 放氢性能的影响,对 NaBH₄+G-Co 储氢复合材料进行了 TG-MS 综合检测,其 MS 结果与纯 NaBH₄、NaBH₄+G 样品的进行对比,如图 5.6(a)-(c)所示。从图中可以看出,整个放氢的过程均没有其他杂质

气体产生，并且在分别与 G 和 G-Co 复合球磨之后，NaBH₄ 的起始放氢温度都得到了显著的降低(分别约为 47 °C 和 78 °C)，如图 5.6(b)和(c)所示。此外，NaBH₄+G-Co 储氢复合材料相比于第四章中 N/B-doped G 掺杂的 NaBH₄ 来说，起始放氢温度降低得更明显，这体现了 G-Co 具有更优异的催化性能。同样，在 G-Co 的催化作用下，放氢反应也能更快地完成，即 NaBH₄+G-Co 体系的 MS 曲线中的 H₂ 的信号曲线也从总体上向左移动至低温区域(包含峰值)。除此之外，

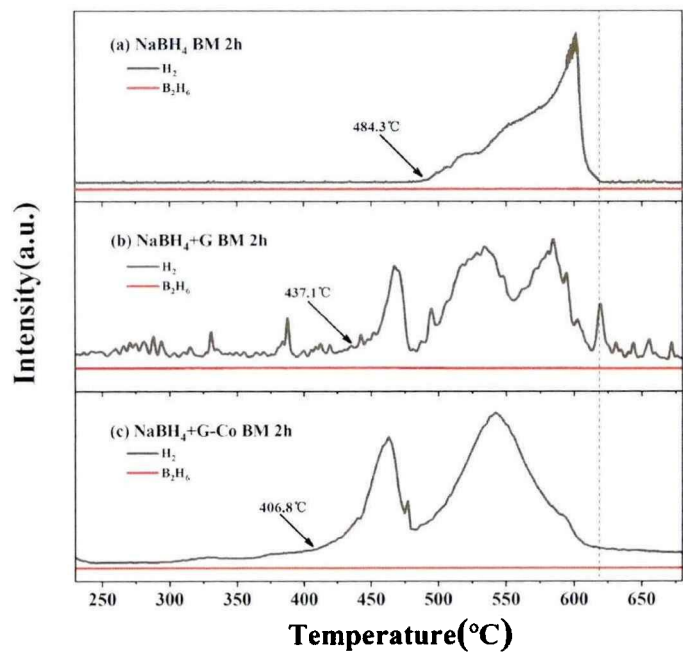


图 5.6 球磨实验制备样品的 MS 曲线：(a)NaBH₄；(b)NaBH₄+G；(c)NaBH₄+G-Co

由于球磨之后的 NaBH₄ 颗粒有或没有与 G-Co 充分接触放氢等因素的影响，NaBH₄+G-Co 复合材料的 MS 曲线中的 H₂ 信号仍然可以观察到多个吸热峰的存在。

5.5 本章小结

本章首先通过理论计算方法来选取最佳的过渡金属负载的功能化 G，并进一步采用实验方法验证其对 NaBH₄ 放氢性能的改善作用。在理论上，采用第一性原理计算分析三种金属元素负载的 G(G-Fe/Co/Ni)对(NaBH₄)_n 团簇放氢反应行为的影响，并研究其改性机理；在实验上，采用机械球磨方法制备出理论计算中预测的最佳过渡金属负载的 G 添加剂 G-Co，并进一步掺杂至 NaBH₄ 制备出 NaBH₄+G-Co 储氢复合材料，并对其物相组成以及放氢性能进行详尽的表征与分

析研究。其主要研究结果总结如下：

(1) 通过第一性原理研究发现，金属元素负载的功能化 G(G-Fe/Co/Ni)对 NaBH_4 的放氢反应具有较好的催化作用以及限域效应。不仅如此，理论计算结果分析还进一步表明 G-Co 对降低 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇放氢焓来说作用效果是最佳的，同时结合能的分析也显示出 $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G-Co}$ 储氢复合体系的限域效应也是极好的。

(2) 对 $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G-Fe/Co/Ni}$ 储氢复合体系的储氢机理进行了探讨分析，结果表明 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇与 G-Fe/Co/Ni 之间的电荷转移起到了关键作用。

(3) 基于理论计算结果，采用机械球磨法制备了对 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇放氢具有相对较好改性作用的金属元素 Co 负载的功能化石墨烯 G-Co，并将其与 NaBH_4 复合球磨形成了 $(\text{NaBH}_4)_n + \text{G-Co}$ 储氢复合材料。XRD 测试结果表明，Co 的负载会弱化 G 在机械球磨过程中对 NaBH_4 晶粒具有涂层保护作用，并且促进 NaBH_4 的晶粒进一步细化。TG-MS 测试结果显示，在经过 G-Co 的改性作用后， NaBH_4 的起始放氢温度相比纯 NaBH_4 降低了 $78\text{ }^\circ\text{C}$ 左右，同时 H_2 的信号曲线也从总体上向左移动至低温区域(包含峰值)，这也验证了理论计算中 G-Co 对 NaBH_4 放氢性能的改性效果。

总结与展望

本论文在国家自然科学基金(No. 51874049)以及湖南省研究生科研创新项目(No. CX20190675)等的资助下,通过采用实验研究与理论计算相结合的方法,探究了石墨烯(G)、氮/硼掺杂石墨烯(N/B-doped G)以及过渡金属负载石墨烯(G-Fe/Co/Ni)对硼氢化钠(NaBH_4)放氢性能的影响,并且对其改性机理进行了进一步的探索与研究。其主要研究结论总结如下:

(1) 当 NaBH_4 与 10 wt%G 复合球磨后, NaBH_4 颗粒被明显细化,其分布也变得均匀化,因此 G 的存在有效地抑制了 NaBH_4 颗粒的团聚;由于 G 片对 NaBH_4 颗粒具有包覆保护作用,缓解了球磨过程中 NaBH_4 晶粒的破碎和细化作用;同时, NaBH_4 和 G 之间具有相互的化学惰性,球磨没有导致新相形成;G 对 NaBH_4 的放氢反应表现出协同的催化限域效应,从而使得 NaBH_4 储氢材料的性能得到改善,与球磨 2 h 的纯 NaBH_4 相比,球磨 2 h 的 NaBH_4 +10wt%G 复合材料的起始放氢温度进一步降低了 114 °C 左右。机理研究表明, $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇在 G 的改性作用下,放氢焓得到了明显的降低,并且其两者之间的结合能均为正值,体现了 G 对 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇表现出一定的限域效果;电荷密度分析进一步表明 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇向基底 G 的电荷转移是导致 NaBH_4 放氢性能的提高的内在原因。因此可以推断, G 对 NaBH_4 储氢材料放氢性能的改善作用主要归结于以下原因: NaBH_4 与 G 之间的电荷转移会导致 NaBH_4 的放氢焓降低,并增强 G 对 NaBH_4 颗粒的抗团聚能力。

(2) 由于 G 的物理化学和电子性质可以通过元素掺杂来调控,将非金属元素 N/B 掺杂到 G 晶格中能够实现性能优化。通过水热法将 N/B 原子掺杂到 G 中合成 N/B-doped G,然后再利用机械球磨法将其与 NaBH_4 复合,形成的 NaBH_4 +10 wt%X-doped G (X=N, B)储氢复合材料表现出较好的放氢性能。XPS 结果显示氮源不同导致 N-doped G 中不同的掺氮含量以及氮的掺杂类型;与 G 和 B-doped G 相比, N-doped G 对 NaBH_4 的放氢反应表现出更好的催化活性,起始放氢温度降低了约 60 °C, MS 曲线中所有 H_2 信号均移至左边较低温度区域。理论研究表明 N-doped G 在放氢焓与结合能两个方面都表现出更优异的性能,较纯 G 而言,其

协同限域催化作用得到进一步优化。N-doped G 的掺杂进一步显著增强了 NaBH_4 的放氢性能，这应该归因于 NaBH_4 单分子与 N-doped G 之间的电荷转移以及 NaBH_4 分子内部 B-H 平均键长的变化等原因。

(3) 对 G 进行性能优化的方法除了掺杂非金属元素之外，铁钴镍(Fe/Co/Ni) 等过渡金属的掺杂负载也是一种常用的改性手段。通过理论计算分别将 Fe/Co/Ni 元素单独添加到 G 上形成金属元素负载的功能化 G(G-Fe/Co/Ni)，研究结果表明 G-Fe/Co/Ni 对 NaBH_4 的放氢反应具有较好的催化作用以及限域效应；机理探究结果显示， $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇与 G-Fe/Co/Ni 之间的电荷转移对改善 NaBH_4 放氢性能起到了关键作用；不仅如此，G-Co 对降低 $(\text{NaBH}_4)_n$ 团簇放氢焓来说作用效果是最佳的，同时结合能的分析也表明 $(\text{NaBH}_4)_n$ +G-Co 储氢复合体系的限域效应也是极好的。因此通过采用机械球磨法制备出金属元素 Co 负载的功能化石墨烯 G-Co，并将其作为添加剂与 NaBH_4 复合球磨后， NaBH_4 的起始放氢温度相比纯 NaBH_4 降低了 78°C 左右，同时 H_2 的信号曲线也从总体上向左移动至低温区域(包含峰值)，从而验证了 G-Co 对 NaBH_4 放氢性能较好的改性效果。

本论文的研究结果表明，功能化石墨烯的掺杂是改善 NaBH_4 放氢性能的有效方式。实验研究与理论计算相结合的研究表明，G 对 NaBH_4 放氢性能的协同限域催化作用可以通过非金属掺杂与过渡金属负载来进一步优化，其均能在一定程度上改善 NaBH_4 的储氢性能。本论文的研究结果证明了杂原子掺杂的功能化石墨烯在设计高性能 NaBH_4 储氢复合材料方面具有巨大的潜力，可为设计和开发基于 NaBH_4 的高性能储氢复合材料提供一定的理论依据和指导。但是仍存在以下几方面的工作不足，今后还需改善的地方如下：

(1) 实验方面，需要进一步研究功能化石墨烯对 NaBH_4 吸氢热动力学以及循环性能等的影响，以全面揭示功能化石墨烯对 NaBH_4 储氢性能的增强机制；

(2) 本文仅仅研究了 N/B-doped G 和 G-Fe/Co/Ni 对 NaBH_4 放氢性能的影响，可以尝试选取更多不同的非金属掺杂以及过渡金属负载石墨烯作为催化剂，设计和开发更为高效的功能化石墨烯来改善 NaBH_4 储氢材料的性能；

(3) 本文只进行了一种催化掺杂浓度的研究，不能确定在此种掺杂比例下复合储氢材料的储氢性能是最佳的，因此可以探究不同掺杂浓度功能化石墨烯对

NaBH_4 储氢性能的影响是十分必要的；

(4) 在催化组分方面，可以尝试选择其他碳材料作为催化剂基体，如碳纳米管，富勒烯等。

参考文献

- [1] Gao S, Li X, Li L, et al. A versatile biomass derived carbon material for oxygen reduction reaction, supercapacitors and oil/water separation[J]. Nano Energy, 2017, 33: 334-342
- [2] 曾凡刚, 王玮, 吴燕红, 等. 化石燃料燃烧产物对大气环境质量的影响及研究现状[J]. 中央民族大学学报(自然科学版), 2001, 10(2): 113-120
- [3] 朱来成. 发展氢能源的技术问题探讨[J]. 计算机与应用化学, 2011, 28(8): 1079-1081
- [4] Chan C C. The state of the art of electric, hybrid, and fuel cell vehicles[J]. Proceedings of the IEEE, 2007, 95(4): 704-718
- [5] De Stefano M C, Montes-Sancho M J, Busch T. A natural resource-based view of climate change: Innovation challenges in the automobile industry[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 139: 1436-1448
- [6] 刘春娜. 氢能—绿色能源的未来[J]. 电源技术, 2010, 34(6): 535-538
- [7] Sharma S, Ghoshal S K. Hydrogen the future transportation fuel: from production to applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 43: 1151-1158
- [8] Ball M, Wietschel M. The future of hydrogen—opportunities and challenges[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(2): 615-627
- [9] Schlapbach, L.; Züttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications[J]. Nature 2001, 414, 353–358
- [10] Miller E L, Papageorgopoulos D, Stetson N, et al. US Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program: Progress, Challenges and Future Directions[J]. MRS Advances, 2016, 1(42): 2839-2855
- [11] 孙大林. 车载储氢技术的发展与挑战[J]. 自然杂志, 2011, 33(1): 13-18
- [12] 陈长聘, 王新华, 陈立新. 燃料电池车车载储氢系统的技术发展与应用现状[J]. 太阳能学报, 2005, 26(3): 435-442

- [13] 盛雪莲. 氢能源的储存发展研究及液态储氢的容器技术[J]. 科技经济市场, 2010 (7): 21-22
- [14] 许炜, 陶占良, 陈军. 储氢研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(0203): 200-210
- [15] Reardon H, Hanlon J M, Hughes R W, et al. Emerging concepts in solid-state hydrogen storage: the role of nanomaterials design[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(3): 5951-5979
- [16] Dalebrook A F, Gan W, Grasemann M, et al. Hydrogen storage: beyond conventional methods[J]. Chemical Communications, 2013, 49(78): 8735-8751
- [17] Wong-Foy A G, Matzger A J, Yaghi O M. Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(11): 3494-3495
- [18] Liu Y Y, Zeng J L, Zhang J, et al. Improved hydrogen storage in the modified metal-organic frameworks by hydrogen spillover effect[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(16): 4005-4010
- [19] van den Berg A W C, Areán C O. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives[J]. Chemical Communications, 2008 (6): 668-681
- [20] Huot J, Liang G, Schulz R. Mechanically alloyed metal hydride systems[J]. Applied Physics A, 2001, 72(2): 187-195
- [21] Li Y, Li P, Tan Q, et al. Thermal properties and cycling performance of Ca(BH₄)₂/MgH₂ composite for energy storage[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 700: 44-49
- [22] Chater P A, Anderson P A, Prendergast J W, et al. Synthesis and characterization of amide-borohydrides: New complex light hydrides for potential hydrogen storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 446: 350-354
- [23] 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: 1-9

- [24] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 315(1-2): 237-242
- [25] Liu Y, Liang C, Zhou H, et al. A novel catalyst precursor K_2TiF_6 with remarkable synergetic effects of K, Ti and F together on reversible hydrogen storage of $NaAlH_4$ [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(6): 1740-1742
- [26] Kou H, Sang G, Zhou Y, et al. Enhanced hydrogen storage properties of $LiBH_4$ modified by NbF_5 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(22): 11675-11682
- [27] Shao J, Xiao X, Fan X, et al. Low-temperature reversible hydrogen storage properties of $LiBH_4$: a synergetic effect of nanoconfinement and nanocatalysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(21): 11252-11260
- [28] Liu H, Xu L, Sheng P, et al. Hydrogen desorption kinetics of the destabilized $LiBH_4$ - AlH_3 composites[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(35): 22358-22365
- [29] He Z, Liu H, Gao S, et al. Enhanced dehydrogenation kinetic properties and hydrogen storage reversibility of $LiBH_4$ confined in activated charcoal[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(8): 1618-1625
- [30] Urgnani J, Torres F J, Palumbo M, et al. Hydrogen release from solid state $NaBH_4$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(12): 3111-3115
- [31] Milanese C, Garroni S, Girella A, et al. Thermodynamic and kinetic investigations on pure and doped $NaBH_4$ - MgH_2 system[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(7): 3151-3162
- [32] Jiang Z, Yuan J, Han H, et al. Effect of carbon nanotubes on the microstructural evolution and hydrogen storage properties of $Mg(BH_4)_2$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 743: 11-16
- [33] Mao J, Guo Z, Poh C K, et al. Study on the dehydrogenation kinetics and thermodynamics of $Ca(BH_4)_2$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 500(2):

- [34] Fang Z Z, Wang P, Rufford T E, et al. Kinetic-and thermodynamic-based improvements of lithium borohydride incorporated into activated carbon[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(20): 6257-6263
- [35] Zhou H, Zhang L, Gao S, et al. Hydrogen storage properties of activated carbon confined LiBH_4 doped with CeF_3 as catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(36): 23010-23017
- [36] Javadian P, Jensen T R. Enhanced hydrogen reversibility of nanoconfined $\text{LiBH}_4\text{--Mg}(\text{BH}_4)_2$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(18): 9871-9876
- [37] Javadian P, Sheppard D A, Buckley C E, et al. Hydrogen storage properties of nanoconfined $\text{LiBH}_4\text{--Ca}(\text{BH}_4)_2$ [J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 96-103
- [38] Javadian P, Sheppard D A, Buckley C E, et al. Hydrogen storage properties of nanoconfined $\text{LiBH}_4\text{--NaBH}_4$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(43): 14916-14924
- [39] Li H W, Yan Y, Orimo S, et al. Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage[J]. *Energies*, 2011, 4(1): 185-214
- [40] Chen W, Ouyang L Z, Liu J W, et al. Hydrolysis and regeneration of sodium borohydride (NaBH_4)-A combination of hydrogen production and storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359: 400-407
- [41] Delmas J, Laversenne L, Rougeaux I, et al. Improved hydrogen storage capacity through hydrolysis of solid NaBH_4 catalyzed with cobalt boride[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(3): 2145-2153
- [42] Shen X, Wang Q, Guo S, et al. W-modified CoB supported on Ag-activated TiO_2 for hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(19): 6346-6357
- [43] Friedrichs O, Remhof A, Borgschulte A, et al. Breaking the passivation—the road to a solvent free borohydride synthesis[J]. *Physical Chemistry Chemical*

Physics, 2010, 12(36): 10919-10922

- [44] Santos D M F, Sequeira C A C. Sodium borohydride as a fuel for the future[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(8): 3980-4001.
- [45] House S D, Liu X, Rockett A A, et al. Characterization of the dehydrogenation process of LiBH_4 confined in nanoporous carbon[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(17): 8843-8851
- [46] Carr C L, Majzoub E H. Surface-Functionalized Nanoporous carbons for kinetically stabilized complex hydrides through Lewis acid–Lewis base chemistry[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(21): 11426-11432
- [47] 邹勇进, 向翠丽, 邱树君, 等. 纳米限域的储氢材料[J]. 化学进展, 2013, 25(01): 115-121
- [48] Yang H, Lombardo L, Luo W, et al. Hydrogen storage properties of various carbon supported NaBH_4 prepared via metathesis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(14): 7108-7116
- [49] Ampoumogli A, Steriotis T, Trikalitis P, et al. Nanostructured composites of mesoporous carbons and boranates as hydrogen storage materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: S705-S708
- [50] Peru F, Garroni S, Campesi R, et al. Ammonia-free infiltration of NaBH_4 into highly-ordered mesoporous silica and carbon matrices for hydrogen storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 580: S309-S312
- [51] Ngene P, van den Berg R, Verkuijlen M H W, et al. Reversibility of the hydrogen desorption from NaBH_4 by confinement in nanoporous carbon[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(10): 4108-4115
- [52] Christian M, Aguey-Zinsou K F. Synthesis of core–shell $\text{NaBH}_4@\text{M}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Sn}$) nanoparticles leading to various morphologies and hydrogen storage properties[J]. Chemical Communications, 2013, 49(60): 6794-6796
- [53] Christian M L, Aguey-Zinsou K F. Core–shell strategy leading to high reversible hydrogen storage capacity for NaBH_4 [J]. ACS nano, 2012, 6(9): 7739-7751

- [54] Chong L, Zeng X, Ding W, et al. NaBH₄ in “graphene wrapper:” significantly enhanced hydrogen storage capacity and regenerability through nanoencapsulation[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(34): 5070-5074
- [55] Mao J, Guo Z, Nevirkovets I P, et al. Hydrogen de-/absorption improvement of NaBH₄ catalyzed by titanium-based additives[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 116(1): 1596-1604
- [56] Humphries T D, Kalantzopoulos G N, Llamas-Jansa I, et al. Reversible hydrogenation studies of NaBH₄ milled with Ni-containing additives[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(12): 6060-6065
- [57] Chong L, Zou J, Zeng X, et al. Mechanisms of reversible hydrogen storage in NaBH₄ through NdF₃ addition[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(12): 3983-3991
- [58] Chong L, Zou J, Zeng X, et al. Effects of La fluoride and La hydride on the reversible hydrogen sorption behaviors of NaBH₄: a comparative study[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(22): 8557-8570
- [59] Zou J, Li L, Zeng X, et al. Reversible hydrogen storage in a 3NaBH₄/YF₃ composite[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(22): 17118-17125
- [60] Zhang Z G, Wang H, Zhu M. Hydrogen release from sodium borohydrides at low temperature by the addition of zinc fluoride[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(14): 8203-8208
- [61] Zhang L, Xiao X, Fan X, et al. Fast hydrogen release under moderate conditions from NaBH₄ destabilized by fluorographite[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(5): 2550-2556
- [62] Mao J, Guo Z, Yu X, et al. Improved hydrogen storage properties of NaBH₄ destabilized by CaH₂ and Ca(BH₄)₂[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(18): 9283-9290
- [63] Kalantzopoulos G N, Guzik M N, Deledda S, et al. Destabilization effect of

- transition metal fluorides on sodium borohydride[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(38): 20483-20491
- [64] Mao J F, Yu X B, Guo Z P, et al. Improvement of the $\text{LiAlH}_4\text{--NaBH}_4$ system for reversible hydrogen storage[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(24): 10813-10818
- [65] Ghellab T, Charifi Z, Baaziz H, et al. First principles study of hydrogen storage material NaBH_4 and LiAlH_4 compounds: electronic structure and optical properties[J]. *Physica Scripta*, 2016, 91(4): 045804
- [66] Drozd V, Saxena S, Garimella S V, et al. Hydrogen release from a mixture of NaBH_4 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(15): 3370-3375
- [67] Bai Y, Wu C, Wu F, et al. Thermal decomposition kinetics of light-weight composite $\text{NaNH}_2\text{--NaBH}_4$ hydrogen storage materials for fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 12973-12979
- [68] Bai Y, Wu F, Yang J, et al. Influences of Ni-Co-B catalyst on the thermal decomposition of light-weight $\text{NaNH}_2\text{--NaBH}_4$ hydrogen storage material[J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2014, 6(2): 023108
- [69] Pei Z, Bai Y, Wang Y, et al. Insight to the thermal decomposition and hydrogen desorption behaviors of $\text{NaNH}_2\text{--NaBH}_4$ hydrogen storage composite[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(37): 31977-31984
- [70] Mao J F, Yu X B, Guo Z P, et al. Enhanced hydrogen storage performances of $\text{NaBH}_4\text{--MgH}_2$ system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479(1-2): 619-623
- [71] Garroni S, Pistidda C, Brunelli M, et al. Hydrogen desorption mechanism of $2\text{NaBH}_4\text{+MgH}_2$ composite prepared by high-energy ball milling[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60(12): 1129-1132
- [72] Mulas G, Campesi R, Garroni S, et al. Hydrogen storage in $2\text{NaBH}_4\text{+MgH}_2$ mixtures: Destabilization by additives and nanoconfinement[J]. *Journal of Alloys*

and Compounds, 2012, 536: S236-S240

- [73] Czujko T, Varin R A, Wronski Z, et al. Synthesis and hydrogen desorption properties of nanocomposite magnesium hydride with sodium borohydride ($\text{MgH}_2 + \text{NaBH}_4$)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 427(1-2): 291-299
- [74] Pistidda C, Barkhordarian G, Rzeszutek A, et al. Activation of the reactive hydride composite $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$ [J]. Scripta Materialia, 2011, 64(11): 1035-1038
- [75] Marlo M, Milman V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals[J]. Physical Review B, 2000, 62(4): 2899
- [76] Qin C, Gu Y, Sun X, et al. Structural dependence of piezoelectric size effects and macroscopic polarization in ZnO nanowires: A first-principles study[J]. Nano Research, 2015, 8(6): 2073-2081
- [77] Wu C, Bai Y, Yang J, et al. Characterizations of composite $\text{NaNH}_2\text{-NaBH}_4$ hydrogen storage materials synthesized via ball milling[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 889-893
- [78] Pei Z, Wu C, Bai Y, et al. $\text{NaNH}_2\text{-NaBH}_4$ hydrogen storage composite materials synthesized via liquid phase ball-milling: Influence of Co-Ni-B catalyst on the dehydrogenation performances[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(21): 14725-14733
- [79] Lee J, Shin H, Choi K S, et al. Carbon layer supported nickel catalyst for sodium borohydride (NaBH_4) dehydrogenation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(5): 2943-2950
- [80] Kao H Y, Lin C C, Hung C J, et al. Kinetics of hydrogen generation on NaBH_4 powders using cobalt catalysts[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 87: 123-130
- [81] Ali N A, Yahya M S, Mustafa N S, et al. Modifying the hydrogen storage performances of NaBH_4 by catalyzing with MgFe_2O_4 synthesized via

hydrothermal method[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(13): 6720-6727

[82] Zheng X P, Zheng J J, Liu S L, et al. A new solid material for hydrogen storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(33):10502-10507

[83] De Jongh P E, Adelhelm P. Nanosizing and nanoconfinement: new strategies towards meeting hydrogen storage goals[J]. ChemSusChem, 2010, 3(12): 1332-1348

[84] Pang Y, Liu Y, Gao M, et al. A mechanical-force-driven physical vapour deposition approach to fabricating complex hydride nanostructures[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3519

[85] Rueda M, Sanz-Moral L M, Martín Á. Innovative methods to enhance the properties of solid hydrogen storage materials based on hydrides through nanoconfinement: A review[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2018, 141: 198-217

[86] Wang F, Zhang Y, Wang Y, et al. Co-P nanoparticles supported on dandelion-like CNTs-Ni foam composite carrier as a novel catalyst for hydrogen generation from NaBH_4 methanolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(18): 8805-8814

[87] Chen B, Chen S, Bandal H A, et al. Cobalt nanoparticles supported on magnetic core-shell structured carbon as a highly efficient catalyst for hydrogen generation from NaBH_4 hydrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(19): 9296-9306

[88] Barghi S H, Tsotsis T T, Sahimi M. Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotubes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(3): 1390-1397

[89] Ariharan A, Viswanathan B, Nandhakumar V. Hydrogen storage on boron substituted carbon materials[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(5): 3527-3536

- [90] Kumar S, Jain A, Miyaoka H, et al. Study on the thermal decomposition of NaBH_4 catalyzed by ZrCl_4 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(35): 22432-22437
- [91] Gong L, Lu J, Ye Z. Study on the structural, electrical, optical, adhesive properties and stability of Ga-doped ZnO transparent conductive films deposited on polymer substrates at room temperature[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(1): 148-152
- [92] Gong L, Liu Y Z, Liu F Y, et al. Room-temperature deposition of flexible transparent conductive Ga-doped ZnO thin films by magnetron sputtering on polymer substrates[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(8): 6093-6098
- [93] Zhang J, Qu H, Wu G, et al. Remarkably enhanced dehydrogenation properties and mechanisms of MgH_2 by sequential-doping of nickel and graphene[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(39): 17433-17441
- [94] Du Q, Li S, Huang G, et al. Enhanced electrochemical kinetics of magnesium-based hydrogen storage alloy by mechanical milling with graphite[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(34): 21871-21879
- [95] Gao S, Liu H, Xu L, et al. Hydrogen storage properties of nano-CoB/CNTs catalyzed MgH_2 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 635-642
- [96] Zhang J, Qu H, Yan S, et al. Catalytic effect of nickel phthalocyanine on hydrogen storage properties of magnesium hydride: Experimental and first-principles studies[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(47): 28485-28497
- [97] Chen X, Wang L, Zhang W, et al. Ca-decorated borophene as potential candidates for hydrogen storage: A first-principle study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(31): 20036-20045
- [98] Wang L, Chen X, Du H, et al. First-principles investigation on hydrogen storage performance of Li, Na and K decorated borophene[J]. Applied Surface Science,

2018, 427: 1030-1037

- [99] Silva R, Voiry D, Chhowalla M, et al. Efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction: polyaniline-derived N-and O-doped mesoporous carbons[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(21): 7823-7826
- [100] Wu M, Cao C, Jiang J Z. Light non-metallic atom (B, N, O and F)-doped graphene: a first-principles study[J]. Nanotechnology, 2010, 21(50): 505202
- [101] Yu X, Han P, Wei Z, et al. Boron-doped graphene for electrocatalytic N₂ reduction[J]. Joule, 2018, 2(8): 1610-1622
- [102] Jiang Z, Jiang Z J, Maiyalagan T, et al. Cobalt oxide-coated N-and B-doped graphene hollow spheres as bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(16): 5877-5889
- [103] Gasnier A, Luguet M, Pereira A G, et al. Entanglement of N-doped graphene in resorcinol-formaldehyde: Effect over nanoconfined LiBH₄ for hydrogen storage[J]. Carbon, 2019, 147: 284-294
- [104] Yang H B, Miao J, Hung S F, et al. Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst[J]. Science Advances, 2016, 2(4): e1501122
- [105] Chen I N, Wu S Y, Chen H T. Hydrogen storage in N-and B-doped graphene decorated by small platinum clusters: A computational study[J]. Applied Surface Science, 2018, 441: 607-612
- [106] Zhuang M, Ou X, Dou Y, et al. Polymer-embedded fabrication of Co₂P nanoparticles encapsulated in N, P-doped graphene for hydrogen generation[J]. Nano letters, 2016, 16(7): 4691-4698
- [107] Chai G L, Qiu K, Qiao M, et al. Active sites engineering leads to exceptional ORR and OER bifunctionality in P, N Co-doped graphene frameworks[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(5): 1186-1195.

- [108] Zhao L, Yu B, Xue F, et al. Facile hydrothermal preparation of recyclable S-doped graphene sponge for Cu^{2+} adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 286: 449-456
- [109] Wang X, Li G, Seo M H, et al. Sulfur Atoms Bridging Few-Layered MoS_2 with S-Doped Graphene Enable Highly Robust Anode for Lithium-Ion Batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(23): 1501106
- [110] Zhang X, Sui Z, Xu B, et al. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(18): 6494-6497
- [111] Liu Y, Wang X, Wan W, et al. Multifunctional nitrogen-doped graphene nanoribbon aerogels for superior lithium storage and cell culture[J]. Nanoscale, 2016, 8(4): 2159-2167
- [112] Li Y, Yang J, Zhao N, et al. Facile fabrication of N-doped three-dimensional reduced graphene oxide as a superior electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 534: 30-39
- [113] Xu H, Ma L, Jin Z. Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications[J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, 27(1): 146-160
- [114] Maouche C, Zhou Y, Li B, et al. Thermal treated three-dimensional N-doped graphene as efficient metal free-catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 853: 113536
- [115] Chhetri M, Maitra S, Chakraborty H, et al. Superior performance of borocarbonitrides, $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$, as stable, low-cost metal-free electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(1): 95-101
- [116] Zhong H, Ouyang L Z, Ye J S, et al. An one-step approach towards hydrogen production and storage through regeneration of NaBH_4 [J]. Energy Storage Materials, 2017, 7: 222-228
- [117] Fang Y, Zhang J, Hua M Y, et al. Modifying effects and mechanisms of

- graphene on dehydrogenation properties of sodium borohydride[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(5): 1959-1972
- [118] Zhang J, Qu H, Wu G, et al. Remarkably enhanced dehydrogenation properties and mechanisms of MgH_2 by sequential-doping of nickel and graphene[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(39): 17433-17441
- [119] Liang H P, Lawrence N S, Jones T G J, et al. Nanoscale tunable proton/hydrogen sensing: evidence for surface-adsorbed hydrogen atom on architected palladium nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(19): 6068-6069
- [120] Liu H, Tan L, Guo Y, et al. Fabrication and electrochemical hydrogen storage performance of $\text{Ti}_{49}\text{Zr}_{26}\text{Ni}_{25}$ alloy covered with Cd/Pd core/shell particles[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(45): 24800-24809
- [121] Wang L G, Wang C. First-principles calculations of energies of impurities and doping effects at grain boundaries in nickel[J]. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 1997: 521-524.
- [122] Ke X, Tanaka I. Decomposition reactions for NaAlH_4 , Na_3AlH_6 , and NaH : First-principles study[J]. *Physical Review B*, 2005, 71(2): 024117
- [123] Motamedi E, Atouei M T, Kassaei M Z. Comparison of nitrate removal from water via graphene oxide coated Fe, Ni and Co nanoparticles[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 54: 34-40.
- [124] Sharma G, Kumar A, Naushad M, et al. Graphene oxide supported La/Co/Ni trimetallic nano-scale systems for photocatalytic remediation of 2-chlorophenol[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 294: 111605.
- [125] Liu P, Zhang H, Cheng X, et al. Transition metal atom Fe, Co, Ni decorated B38 fullerene: Potential material for hydrogen storage[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(22): 15256-15261.

- [126] Zhang L, Ji L, Yao Z, et al. Facile synthesized Fe nanosheets as superior active catalyst for hydrogen storage in MgH_2 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(39): 21955-21964.

致谢

时光荏苒，转眼间三年的研究生学习生涯即将结束。在这三年的学习生活中，我有幸能遇到在科研、学问以及人生追求方面给予我指导的导师，也很庆幸认识了一群优秀的同学和朋友，他们做事认真仔细，计划周到，待人谦和诚恳。正是因为这些人的关心和帮助，促使我在成长中不断完善和提高自己的。因此，在这里，我要感谢所有关心和陪伴过我的老师和同学们，感谢你们的指导和帮助。

首先，本论文是在我的导师张健教授的悉心指导下完成的，从论文的选题、课题的研究到论文的撰写过程中都凝聚着张老师细致入微的指导和帮助。是张老师把我引进了多姿多彩、无比深奥的科研世界，并无私的教会了我如何在里面快乐的翱翔。我能取得今天的进步，离不开张老师的悉心指导，让我在这三年中，不仅收获了科研知识，而且懂得了更多为人处世的人生道理。在此，我要向张老师表示我最真挚的感谢：谢谢您，张老师！

其次，我要感谢汽机学院所有的老师，谢谢你们在课堂以及生活上对我的关怀与帮助；同时，我还要感谢中南大学材料检测中心的老师们以及复旦大学的夏老师和黄师姐，谢谢你们在实验样品检测分析上对我的帮助与指导。

再者，感谢瞿辉师兄、阎帅师兄和张帅师兄，谢谢你们在科研学习中对我的帮助；感谢同门好姐妹徐琦，何柳和姚远小师弟，何建华和李鑫小师弟以及陈佳楠小师妹，和你们一起搞科研和开心玩耍的日子让我终生难忘！同时，还要感谢胡阳春师姐、陈婷师姐、方梦鸽和曾慧婕三年来在宿舍生活中的陪伴与关怀；感谢研究生班级同窗好友的支持和鼓励，我们一起走过了许多开心的日子。

最后，感谢我的爸爸妈妈，是你们一直默默支持着我所有的一切，在此，我想由衷地跟你们道一声：“爸爸妈妈，你们辛苦了！谢谢你们。”

本论文在国家自然科学基金(No. 51874049) 以及湖南省研究生科研创新项目(No. CX20190675)等的资助下完成，在此表达最诚挚的谢意。

方艳

2020年5月

附录 攻读学位期间所发表的学术论文, 其他研究成果 及主要奖励和荣誉情况

攻读学位期间发表的论文

- [1] **Y. Fang**, J. Zhang, M.Y. Hua, D.W. Zhou. Modifying effects and mechanisms of graphene on dehydrogenation properties of sodium borohydride. **Journal of Materials science**, 2020, 55(5): 1959-1972. (SCI 收录)
- [2] **Y. Fang**, J. Zhang, D.W. Zhou. Dehydrogenation properties of sodium borohydride modified by N/B-doped graphenes. **Journal of Materials Engineering and Performance**. (Under Review)

攻读学位期间申请的专利

- [1] 张健, **方艳**。一种硼氢化钠/氮掺杂石墨烯储氢复合材料及其制备方法。 中国发明专利, 专利申请号: 202010046644X, 申请时间: 2020.01.16

攻读学位期间主持的项目

- [1] 湖南省研究生科研创新项目(CX20190675): 基于石墨烯协同催化限域的硼氢化钠储氢性能改性研究(主持, 结题, 2019.05-2020.05)

攻读学位期间主要奖励和荣誉情况

1. 荣获长沙理工大学研究生“一等学业奖学金”(三次)
2. 荣获长沙理工大学 2017~2018 年学年度研究生“管理人才单项奖学金”
3. 荣获长沙理工大学 2017~2018 年学年度“优秀研究生”
4. 荣获长沙理工大学 2017~2018 年学年度“优秀研究生干部”
5. 荣获长沙理工大学 2018~2019 年学年度“优秀院研究生会干部”
6. 荣获长沙理工大学 2019 年“优秀学生党员”