

NaAlH₄ 贮氢材料中掺杂 Ti 的催化特性及机理综述

王强, 陈云贵*, 吴朝玲, 陶明大

四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064

* 联系人, E-mail: ygchen60@yahoo.com.cn, wyscu@sohu.com

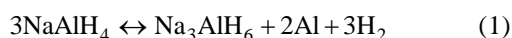
2007-10-28 收稿, 2007-12-12 接受

摘要 阐述了NaAlH₄贮氢材料中掺杂Ti的催化特性及反应机理, 对比分析了目前关于催化反应过程中的中间活性物质的不同学术观点, 并探讨了催化反应过程中可能的反应过程和机理. 分析总结认为, 对于NaAlH₄贮氢材料中掺杂Ti催化反应机理的相关理论均有待于进一步的完善, 而该系列贮氢材料的掺杂Ti的催化特性及反应机理的研究将为其他金属络合物贮氢材料的催化剂设计提供有益的参考和借鉴.

关键词

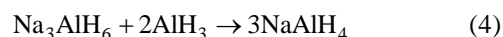
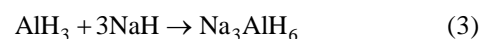
NaAlH₄ 贮氢材料
催化特性
活性中间体
反应机理

1997年德国学者研究发现^[1], Ti掺杂后NaAlH₄贮氢材料可在150℃以下实现两步可逆吸放氢反应, 反应如(1)和(2)式所示, 理论贮氢容量达到5.6% (质量百分数). 与金属氢化物贮氢材料相比, 其综合性能较佳. 金属络合物系列贮氢材料由此成为新的研究方向, 而NaAlH₄贮氢材料新催化剂的研究开发及其相关催化特性、机理的研究则成为贮氢材料的研究前沿. 在此之后, 国际科技工作者广泛研究开发了纳米Ti, TiCl(F)₃, Ti的氧化物和稀土氯化物、氧化物等催化剂, 使得NaAlH₄体系贮氢材料的实际贮氢容量、吸放氢动力学和循环稳定性大为改善^[2-13]. 然而, 局限于材料分析检测手段, 催化剂催化特性和反应机理的研究进展缓慢, 严重制约了该体系贮氢材料的发展与应用.



Santanu等人^[14]报道了AlH₃与NaH球磨制备NaAlH₄的实验结果, 反应过程如(3), (4)式所示, 其分析认为: 在没有Ti催化的情况下, 由AlH₃与NaH球磨可制备NaAlH₄, 实现该体系吸放氢反应过程的可逆; 由此可得催化剂Ti的作用是形成了AlH₃, 而后AlH₃扩散进入NaH的晶格形成NaAlH₄. 目前, 学术界普遍认为: 催化反应过程中的活性中间物质为可变价态的Ti阳离子. 而该含Ti活性中间物质通常为非晶态, 传统的XRD分析检测手段具有一定的局限性,

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), XANES(X-ray absorption near-edge structure), EXAFS(Extended X-ray absorption fine structure), NMR(nuclear magnetic resonance)等检测分析方法的引入有望使该问题得到突破. 尽管如此, 学术界在含Ti活性中间物质和反应机理的认识上仍存在差异.



本文将阐述NaAlH₄贮氢材料中掺杂Ti的催化特性的研究进展, 重点介绍和比较分析学术界对含Ti活性中间物质和催化反应机理的不同观点, 并结合催化基本原理进行一定的讨论. 通过该工作的整理分析, 为其他金属络合物类贮氢材料反应过程的催化设计提供一定的思路和参考.

1 掺杂 Ti 在 NaAlH₄ 中的催化作用

1.1 Ti 催化 NaAlH₄ 的可逆反应过程

Ti掺杂NaAlH₄贮氢材料的制备通常采用NaH, Al和Ti在氢气氛或氩气氛球磨. 文献^[15]采用两步逐级球磨制备Ti掺杂NaAlH₄贮氢材料, 即NaH和Ti先在氩气氛下球磨, 然后加入Al再次球磨, 其结果表明, 分步球磨制备的Ti掺杂NaAlH₄贮氢材料实际吸放氢量增加, 吸放氢反应速度提高, 在一定范围内循环稳定性增加, 其分析认为: Al为延性金属, 采用一次球磨制备Ti掺杂NaAlH₄时, Ti在一定程度上被Al所包覆, 降低了Ti的催化活性; 而分步逐级球磨方法则能避免

该缺陷, 并提高Ti在Al表面的分散度, Ti的催化活性升高.

分步逐级球磨制备过程中Ti与NaH一级球磨时发生了如(5)式所示的取代反应, XRD和XPS分析表明其产物含有TiH₂, 如图 1(a)所示为TiH₂的XPS图谱. 随后, 该试样中加入Al并在氩气氛下球磨, 在其产物中也发现了TiH₂; 进一步将该分步逐级球磨后所得的试样循环吸放氢 4 次后的放氢产物中也得到了TiH₂, NaH和Ti一级球磨后的TiH₂, 加入Al后两步球磨后的TiH₂和吸放氢循环 4 次后放氢产物中的TiH₂的XPS对比图谱如图 1(b)所示. 可以看到, TiH₂作为一种产物, 在制备后和循环过程中反复出现, 在反应过程中的作用值得关注. 由此, 文献 [15]分析认为: TiH₂可能为Ti掺杂NaAlH₄ 贮氢材料中的含Ti活性中间产物.

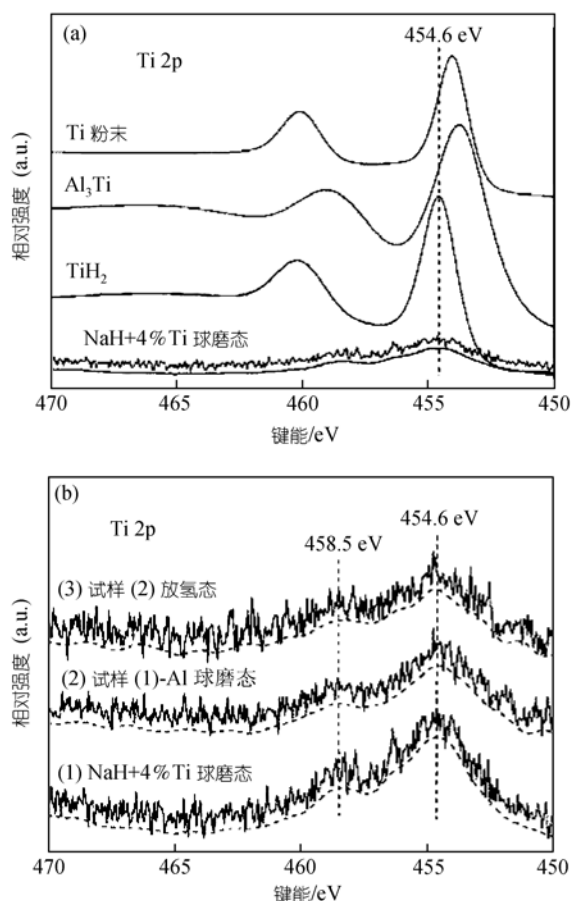
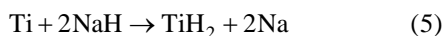


图1 NaAlH₄吸放氢态中TiH₂的XPS图谱 [15]

(a) NaH+4%Ti 球磨后的 TiH₂ XPS 图谱; (b) 两步球磨状态(1), (2)和放氢态(3)中 TiH₂ XPS 图谱

1.2 Ti 催化 NaAlH₄可逆反应的活性中间体

NaAlH₄ 可逆反应中的含Ti活性中间体, 学术界一直存在争议. Graetz等人 [16]采用X射线吸收近边结构分析方法(XANES)检测分析后认为, TiAl₃ 存在于NaAlH₄的吸放氢态; 并且经 4 次吸放氢循环之后仍然存在, 如图 2(a), (b)所示. 由此, 该文献认为TiAl₃为含Ti中间活性物质. 然而, 文献 [17]的研究却认为: NaAlH₄ 中掺杂的TiCl₃ 球磨后由Ti(3+)转变为Ti(0), 在吸放氢循环过程中一直保持该状态, 并没有TiH₂和TiAl₃的形成; 但是, 其试验结果并没有直接的证据证实该观点. 与此相反, 第一性原理等理论计算结果表明 [18,19], Ti在能量上有利于取代Na原子, 最终形成富含氢的TiAl_n(n>1)相, 这与文献 [14, 20]等试验结果较为一致.

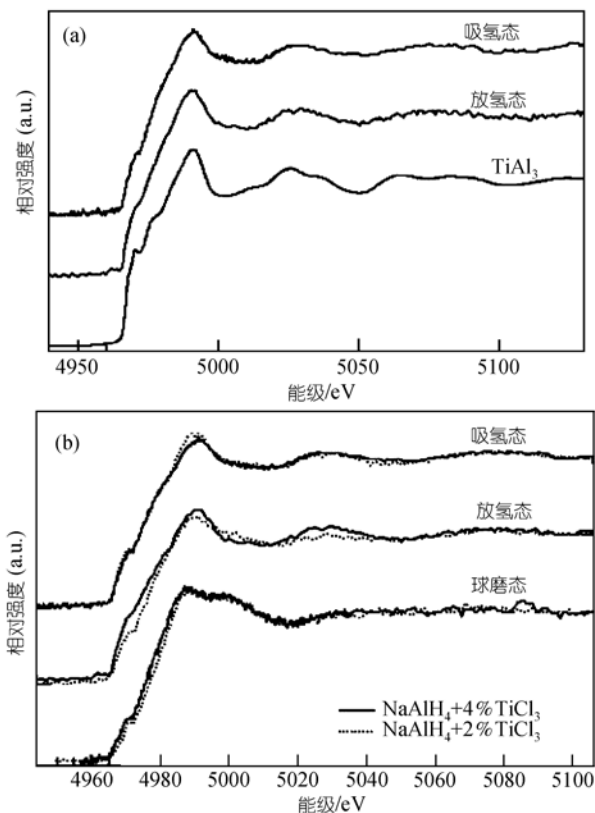


图2 NaAlH₄吸放氢态中TiAl₃的X射线吸收近边结构图谱 [16]

(a) 吸放氢态条件下的 TiAl₃ X 射线吸收近边结构图谱; (b) 循环后吸放氢态条件下 TiAl₃ X 射线吸收近边结构图谱

文献 [15]直接采用TiH₂和Al在氩气氛下球磨 3 h, XRD分析表明并无TiAl₃形成. 作者由此认为, 在其试验过程中TiAl₃不可能成为含Ti的活性中间体, 进

而提出了Ti-H-Al类化合物为活性中间体的假设. 其假设认为, 在球磨过程中形成的 TiH_2 与Al在能量作用下形成了Ti-H-Al类化合物, 该化合物即为 NaAlH_4 中掺杂Ti的中间活性体; 而与此假设相关的理论计算正在进行. 以 TiAl_3 为中间活性体的理论则认为^[14]: Al形成氢化物非常困难, 而 TiAl_3 中的Ti能够有效降低氢分子解离为氢原子的活化能, 并形成Ti-Al-H类活性中间体. 然后, Ti-Al-H进一步形成铝的氢化物, 在能量作用下NaH产生晶格畸变, 最后铝的氢化物扩散进入NaH晶胞形成 NaAlH_4 , 反应过程如(3)和(4)式所示. 两者均认为含Ti的中间活性体为Ti-Al-H型化合物, 只是在反应过程和机理上有所不同, 而各自理论的完善均有待于进一步的研究.

2 Ti 掺杂 NaAlH_4 的催化反应机理

2.1 吸放氢反应过程中 Ti 的催化特性

文献^[21]基于Ti-Al-H化合物为活性中间体理论, 采用第一性原理计算对 NaAlH_4 放氢后的加氢过程做出了如下解释. NaAlH_4 放氢状态为NaH和Al, 加入的Ti离子易在Al(001)形成偏析^[22], 即形成 TiAl_n ($n>1$)相. 由于氢分子同样易吸附于Al(001)^[23], 且在Ti离子对氢原子的亲和力作用下发生解离, 形成在结构上氢原子偏向于Ti的Ti-Al-H或Ti-H-Al化合物, 其过程如图3. 在此过程中, Ti离子的催化作用表现在降低了氢分子解离为氢原子的活化能, 改善了该反应的动力学反应速度, 实现了宏观上的可逆. 而复旦大学采用XANES, EXAFS技术分析含Ti中间物质化学价态却有不同观点: 在NaH, Al的加氢过程中, $\text{Ti}(3+)$ 转化为 $\text{Ti}(0)$ 的原子簇, 并与Al形成Ti-Al原子簇, 该原子簇则表现了对氢分子的催化解离作用^[24]; 然而在此情况下无Ti-Al合金形成, 经过20次循环后出现 TiAl_3 相^[25].

NaAlH_4 放氢过程如(1)和(2)式所示. 文献^[18, 19]采用第一性原理计算表明, Ti在热力学上有利于取代Na, Al原子, 造成晶格常数增大, 从而降低了 $[\text{AlH}_4]^-$ 稳定性, 放氢动力学性能得到改善. 但是与实验中材料晶格常数无变化的事实不一致, 文献^[26]采用从头算(*ab-initio*)的理论计算表明, 加入的Ti与Al形成 TiAl_3 在热力学上是有利的. 这与实验中Ti分散于材

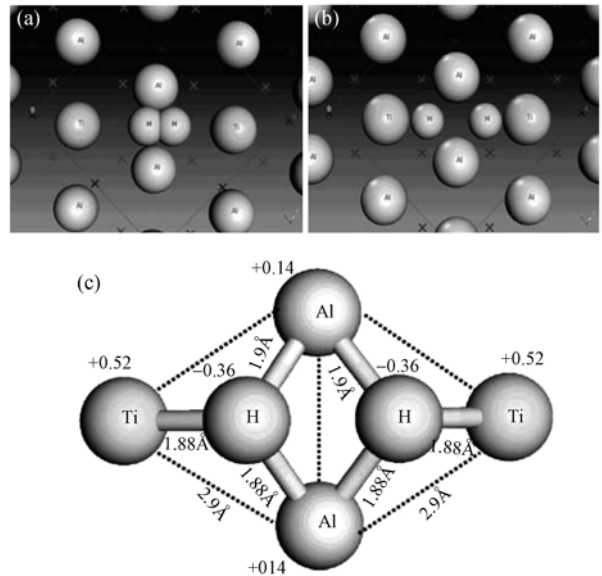


图3 Ti-Al-H中间活性体物质的形成过程^[21]

(a) 氢分子扩散; (b) 氢分子解离; (c) 中间活性物质 Ti-Al-H

料表面后吸附于Al某一晶面, 经过一定的吸放氢循环后形成 TiAl_3 相¹⁾^[27,28]的实验结果较为一致. Cantelli等人²⁾进一步研究分析认为, NaAlH_4 在分解过程中形成含有H空位的 AlH_x 物质, 而添加Ti催化后形成该 AlH_x 物质的温度降低, 并降低了 AlH_x 物质进一步分解的活化能, 使 NaAlH_4 放氢动力学性能得到改善.

2.2 含 Ti 催化剂中阴离子的功能性

文献^[29]通过研究分析了 TiCl_3 和 TiF_3 催化剂对 NaAlH_4 贮氢材料动力学和热力学的影响. 其结果表明, NaAlH_4 放氢动力学性能在添加 TiF_3 催化剂时明显优于添加 TiCl_3 催化剂, 同时P-C-I测试表明前者由于F⁻的加入使得 NaAlH_4 材料的平台压升高, 热力学性能也得到改善. 采用密度泛函理论(density function theory)的进一步计算表明^[30], 氟阴离子的加入使得 NaAlH_4 材料的热力学参数更适合贮氢材料的热力学要求, 其计算结果如图4.

根据该计算与实验结果, 文献^[31]更进一步提出了“功能性阴离子”的概念, 即催化剂前驱体中阴离子同样具有一定的功能作用, 并认为该观点对传统的催化剂前驱体中只有阳离子产生作用的观点提出了挑战, 应继续深入研究.

1) Graham D D, Culnane L F, Sulic M, et al. Ti EELS standards for identification of catalytic species in NaAlH_4 hydrogen storage materials. *J Alloys Compd*, In press

2) Cantelli R, Palumbo O, Paolone A, et al. Dynamics of defects in alanates. *J Alloys Compd*, In press

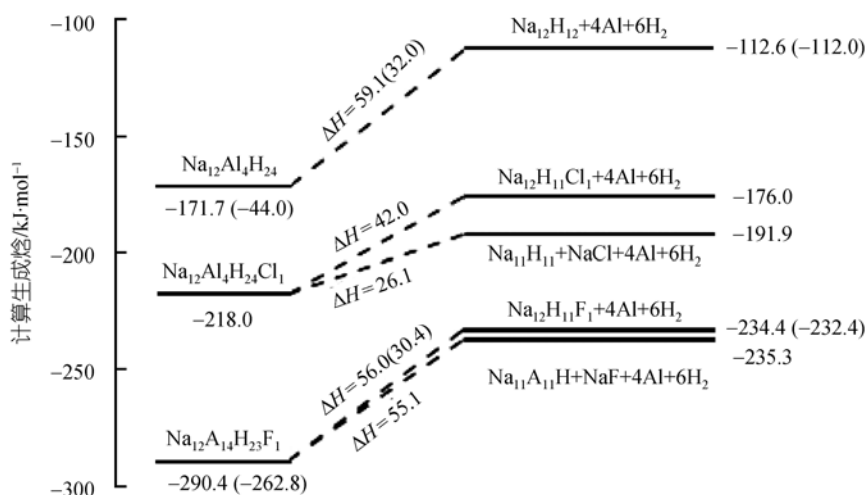


图4 催化剂前驱体中阴离子对NaAlH₄材料热力学性能的影响^[30]

3 结论

NaAlH₄ 贮氢材料加入含 Ti 物质的催化作用下实现了吸放氢的可逆, 并且其动力学性能得到大幅改善. 但尚未达到实际应用的工程要求, 因此, 揭示 NaAlH₄ 贮氢材料催化动力学及其机理并进一步改善其吸放氢速度和循环稳定性仍然是一个重要而前沿的课题. 本文通过对目前掺杂 Ti 对 NaAlH₄ 贮氢材料的催化特性及其机理的研究结果的对比分析, 探讨其催化反应中间活性物质及其反应过程. 尽管目前学术界仍然存在一定的分歧, 但对金属络合物系列贮氢材料的催化剂及试验方案设计具有较大的参考价值. 为此, 将本文的讨论分析结论总结如下.

(1) Ti 在 NaAlH₄ 贮氢材料中的分散度对其催化效果影响较大. 因此, 添加催化剂的方式或者掺杂 Ti 的 NaAlH₄ 贮氢材料的制备方法仍然值得关注, 而研究结果也表明, 两步分级球磨的制备方法能够有效

改善 Ti 在材料表面的分散度, 进而改善 NaAlH₄ 贮氢材料的动力学性能.

(2) 对于掺杂 Ti 的 NaAlH₄ 贮氢材料反应过程中的活性物质, 学术界均倾向于 Ti-Al-H 物质的观点, 但在反应过程和反应机理的认识存在一定的分歧. 与此同时, 各自的理论计算工作仍在进一步的完善之中, 而相应的试验论证工作则仍需要进一步的研究改进.

(3) 在掺杂 Ti 的 NaAlH₄ 贮氢材料反应过程和机理的研究中, 存在着相对于现有的分析检测技术所不能及之处, 而相应的理论分析计算则能够弥补一定的缺陷. 通过对反应过程的热力学与动力学理论计算, 结合相应的试验论证, 则能够建立较为合适的理论.

(4) 功能性阴离子的理论概念对传统阳离子催化起决定作用的观点提出了挑战, 但其相应的理论和实验验证工作仍需进一步完善.

参考文献

- Bogdanovic B, Schwickardi M. Ti-doped alkali metal aluminum hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *J Alloys Compd*, 1997, 253-254: 1—9[doi]
- Jensen C M, Zidan R, Mariels N, et al. Advanced titanium doping of sodium aluminum hydride - segue to a practical hydrogen storage material. *Int J Hydrogen Energy*, 1999, 24: 461—465[doi]
- Bogdanovic B, Brand R, Marjanvic A, et al. Metal-doped sodium aluminum hydrides as potential new hydrogen storage materials. *J Alloys Compd*, 2000, 302: 36—58[doi]
- Sandrock G, Gross K, Thomas G. Effect of Ti-catalyst content on the reversible hydrogen storage properties of the sodium alanates. *J Alloys Compd*, 2002, 339: 299—308[doi]
- Sandrock G, Gross K, Thomas G, et al. Catalyzed alanates for hydrogen storage. *J Alloys Compd*, 2002, 330-332: 683—690

- 6 Anton D L. Hydrogen desorption kinetics in transition metal modified NaAlH₄. *J Alloys Compd*, 2003, 356-357: 400—404[[doi](#)]
- 7 Stefan K, Klaus S, Tobias K. Catalytic properties of high surface area titanium nitride materials. *J Mole Catal A*, 2004, 208: 291—296[[doi](#)]
- 8 Bogdanovic B, Felderhoff M, Stefan K, et al. Improved hydrogen storage properties of Ti-doped sodium alanate using titanium nanoparticles as doping agents. *Adv Mater*, 2003, 15: 1012—1015[[doi](#)]
- 9 Zaluska A, Zaluski L. New catalytic complexes for metal hydride systems. *J Alloys Compd*, 2005, 404-406: 706—711[[doi](#)]
- 10 Bogdanovic B, Felderhoff M, Pommerin A, et al. Advanced hydrogen-storage materials based on Sc-, Ce-, and Pr-doped NaAlH₄. *Adv Mater*, 2006, 18: 1198—1201[[doi](#)]
- 11 Wang P, Kang X D, Cheng H M. KH⁺Ti co-doped NaAlH₄ for high-capacity hydrogen storage. *J Appl Phys*, 2005, 98: 074905[[doi](#)]
- 12 Pukazhselvan D, Sterlin M, Leo H, et al. Investigations on the desorption kinetics of Mm-doped NaAlH₄. *J Alloys Compd*, 2007, 439: 243—248[[doi](#)]
- 13 Lee Gil-Jae, Shim Jae-Hyeok, Young Whan Cho, et al. Reversible hydrogen storage in NaAlH₄ catalyzed with lanthanide oxides. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32: 1911—1915[[doi](#)]
- 14 Santanu C, Jason G, Alex I, et al. Understanding the role of Ti in reversible hydrogen storage as sodium alanate: a combined experimental and density functional theoretical approach. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 11404—11415[[doi](#)]
- 15 Kang X D, Wang P, Cheng H M. Improving hydrogen storage performance of NaAlH₄ by novel two-step milling method. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 4879—4884[[doi](#)]
- 16 Graetz J, Reilly J J, Johnson J, et al. X-ray absorption study of Ti-activated sodium aluminum hydride. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 500—502[[doi](#)]
- 17 Aline Le'on, Oliver K, Jörg R, et al. Chemical state and local structure around Titanium atoms in NaAlH₄ doped with TiCl₃ using X-ray absorption spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 16372—16376[[doi](#)]
- 18 Jorge Íñiguez, Taner Y. First-principles study of Ti-doped sodium alanate surfaces. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 103109[[doi](#)]
- 19 Jorge Íñiguez, Yildirim T, Udovic T J, et al. Structure and hydrogen dynamics of pure and Ti-doped sodium alanate. *Phys Rev B*, 2004, 70: 060101[[doi](#)]
- 20 Bogdanovic B, Felderhoff M, Germann M, et al. Investigation of hydrogen discharging and recharging processes of Ti-doped NaAlH₄ by X-ray diffraction analysis (XRD) and solid-state NMR spectroscopy. *J Alloys Compd*, 2003, 350: 246—253[[doi](#)]
- 21 Santanu C, James T M. First-principles study of ti-catalyzed hydrogen chemisorption on an Al surface: a critical first step for reversible hydrogen storage in NaAlH₄. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6952—6957[[doi](#)]
- 22 Adli A S, Shutthanandan V, Shivaparan N R, et al. Epitaxial growth of fcc Ti films on Al (001) surfaces. *Phys Rev B*, 1997, 56: 9841—9847[[doi](#)]
- 23 Roland S. H-induced reconstruction and faceting of Al surfaces. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4454—4457
- 24 Fang F, Zhang J, Zhu J, et al. Nature and role of ti species in the hydrogenation of a NaH/Al mixture. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 3476—3480[[doi](#)]
- 25 方方, 张晶, 朱健, 等. NaAlH₄ 分解后的加氢过程. *金属学报*, 2007, 43(1): 96—98
- 26 Lee Eung-Kyu, Young Whan Cho, Jong Kyu Yoon. *Ab-initio* calculations of titanium solubility in NaAlH₄ and Na₃AlH₆. *J Alloys Compd*, 2006, 416: 245—249[[doi](#)]
- 27 Julie L H, Robert S M, Eric H M. ²⁷Al and ¹H MAS NMR and ²⁷Al multiple quantum studies of Ti-doped NaAlH₄. *J Alloys Compd*, 2006, 417: 39—46[[doi](#)]
- 28 Cornelis P Bald'e, Ad M J Van, van der Eerdena, et al. On the local structure of Ti during in situ desorption of Ti(OBu)₄ and TiCl₃ doped NaAlH₄. *J Alloys Compd*, 2005, 393: 252—263[[doi](#)]
- 29 Kang X D, Wang P, Cheng H M. Advantage of TiF₃ over TiCl₃ as a dopant precursor to improve the thermodynamic property of Na₃AlH₆. *J Alloys Compd*, 2007, 56: 361—364
- 30 Yin L C, Wang P, Kang X D, et al. Functional anion concept: effect of fluorine anion on hydrogen storage of sodium alanate. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 1499—1502[[doi](#)]
- 31 Wang P, Kang X D, Cheng H M. Improved hydrogen storage of TiF₃-doped NaAlH₄. *Chem Phys Chem*, 2005, 6: 2488—2491