

特约专栏

过渡金属配位铝氢化物的研究进展

苏高琴, 马 宁, 石 哲, 曹志杰

(宁夏大学物理与电子电气工程学院, 宁夏 银川 750021)

摘 要: 固态储氢具有体积密度高、储运方便、安全性好等优势, 是目前最具发展前景的储氢方式之一。开发在低温 ($<80\text{ }^{\circ}\text{C}$) 条件下具备可逆储氢能力的氢化物对拓展固态储氢技术的应用具有重要意义。过渡金属配位铝氢化物的热力学稳定性较低, 有可能满足固态储氢系统的低温应用要求, 具有潜在的基础研究和应用价值。系统性介绍了过渡金属配位铝氢化物的研究进展, 包括氢化物的制备方法、结构和性能表征以及储氢机理等方面的研究动态, 并讨论了其发展面临的主要问题和发展趋势, 为过渡金属配位铝氢化物的深入研究提供参考。

关键词: 固态储氢; 过渡金属配位铝氢化物; 制备方法; 性能; 机理

中图分类号: TK912; O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)01-0020-10

引用格式: 苏高琴, 马宁, 石哲, 等. 过渡金属配位铝氢化物的研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(1): 20-29.

SU G Q, MA N, SHI Z, *et al.* Research Progress of Transition Metal Alanates[J]. Materials China, 2023, 42(1): 20-29.

Research Progress of Transition Metal Alanates

SU Gaoqin, MA Ning, SHI Zhe, CAO Zhijie

(School of Physics and Electronic-Electrical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Solid-state hydrogen storage materials have been considered as one of the most promising hydrogen storage methods due to the advantages of high volumetric density, flexible transportation, good safety, *etc.* The development of hydrides with reversible hydrogen capability at low temperature ($<80\text{ }^{\circ}\text{C}$) is of great significance for expanding the application of solid-state hydrogen storage technology. The low thermodynamic stability of transition metal alanates may meet the low-temperature requirements of hydrogen storage systems, which has the potential values of fundamental research and applications. This paper not only systematically reviews the research progress of transition metal alanates, including the preparation methods, structural and property characterizations, underlying mechanisms, *etc.*, but also discusses the main problems and development trend, which aims to provide reference for the further study of transition metal alanates.

Key words: solid-state hydrogen storage; transition metal alanates; preparation method; property; mechanism

1 前 言

随着全球人口的快速增长和工业化程度的不断提高, 能源需求量与日俱增, 而传统的化石能源存量剧减、环境污染加剧等问题凸显, 发展可再生清洁能源成为了人类社会可持续发展的必然要求^[1, 2]。氢能作为高效可再生的绿色能源, 其大规模发展和应用有望解决当前化石

能源过度消耗和环境污染的双重危机, 因而备受关注。氢能的规模化应用包括氢的制取、储运和高效利用三大技术环节, 其中安全高效的存储技术是关键^[3]。对于轻载燃料电池而言, 美国能源部(DOE)提出了储氢系统的最大工作温度区间为 $-40\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2025 年的目标质量和体积储氢密度分别达到 5.5%(质量分数, 下同)和 40 g/L, 最终目标为 6.5%和 50 g/L^[4]。氢气的储运方式主要包括气态储氢、液态储氢、固态储氢和有机液体储氢等。高压气态储氢是目前最常用的存储方式, 如丰田燃料电池汽车 Mirai 采用 70 MPa 高压气态储氢罐^[5], 质量密度较高, 但成本高且安全隐患大。低温液态储氢的质量和体积密度均非常高, 但液氢需要冷却至 $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, 制冷过程能耗大, 且液氢极易挥发, 不利于长期使用。有机液体储氢的储氢密度较高, 可用现有管道设施进行储

收稿日期: 2022-08-21 修回日期: 2022-11-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52271221); 国家自然科学基金青年基金项目(51801107)

第一作者: 苏高琴, 女, 1999 年生, 硕士研究生

通讯作者: 曹志杰, 男, 1989 年生, 教授, 博士生导师,

Email: caozhijie@nxu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202208024

运, 安全方便, 但操作技术条件较为苛刻, 且易发生副反应, 难以实现“零碳排放”目标^[6]。固态储氢是指通过固态储氢材料进行可逆吸放氢, 具有体积密度高、储运方便、安全性好等优点, 是目前最具发展前景的储氢方式之一^[7-10]。

在众多储氢材料中, 金属配位铝氢化物具有储氢量高、热力学稳定性适中、成本低等优点, 是固态储氢装置的候选材料之一^[11-13]。此类氢化物由金属阳离子(如 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等)与配位官能团($[\text{AlH}_4]^-$)组成。自 1997 年 Bogdanović 等^[14]首次报道 NaAlH_4 在 Ti 基化合物催化条件下可以实现可逆储氢以来, 大量的研究集中在轻金属配位铝氢化物, 包括 LiAlH_4 (10.5% H_2)、 NaAlH_4 (7.4% H_2)、 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ (9.3% H_2) 等^[15-17]。但受限于较高的动力学能垒, 这些氢化物存在吸放氢温度偏高、动力学速率慢、循环性能差等缺点。相对于这些轻金属配位铝氢化物, 过渡金属配位铝氢化物 $\text{TM}(\text{AlH}_4)_n$ (TM 为过渡金属元素)的热力学稳定性较低^[18]。由表 1 可知, 大多数过渡金属配位铝氢化物在常温甚至更低的温度下就能够发生分解, 如 $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ (9.3% H_2) 和 $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ (5.8% H_2) 在 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 时就缓慢分解并释放氢气^[19]。由于热力学稳定性极低, 这些氢化物的制备过程极为复杂。因此, 除了 20 世纪 50~80 年代的初步研究结果, 此后研究人员对过渡金属配位铝氢化物的关注较少。

表 1 过渡金属配位铝氢化物的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of transition metal alanes

Transition metal alanes	Theoretical capacity/%	Decomposition temperature/ $^\circ\text{C}$	Ref.
$\text{Sc}(\text{AlH}_4)_3$	8.7	-110	[20]
$\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$	11.1	-85	[19]
$\text{V}(\text{AlH}_4)_3$	8.3	<20	[21]
$\text{Cr}(\text{AlH}_4)_4$	9.1	<20	[22]
$\text{Mn}(\text{AlH}_4)_2$	6.8	25	[23]
$\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$	6.8	-80	[19]
$\text{Zn}(\text{AlH}_4)_2$	6.3	<20	[24]
$\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$	6.6	50	[25]
AgAlH_4	2.9	-50	[26]
$\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$	4.11	130	[27]
$\text{Yb}(\text{AlH}_4)_2$	3.4	70	[25]
$\text{Yb}(\text{AlH}_4)_3$	4.5	100	[28]

目前, 常温甚至低温下的高容量固态储氢成为当前国内外储氢材料研究的难点之一。过渡金属配位铝氢化物具有储氢量高、热力学稳定性低、放氢温度低等特点, 且热力学稳定性随着金属阳离子的变化可调节范围较大, 有可能满足低温固态储氢系统的应用要求。但当前, 关

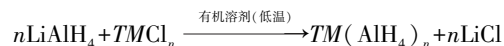
于过渡金属配位铝氢化物的研究较为零散, 多数设计与制备过程主要依靠经验规律, 尚未得到完善的理论和技术, 同时其储氢性能、分解特性及机理研究尚处于探索阶段。本文综述过渡金属配位铝氢化物的研究进展, 主要包括制备方法、研究近况、未来的发展方向和挑战等, 以期对过渡金属配位铝氢化物的深入系统研究提供参考。

2 过渡金属配位铝氢化物的制备方法

过渡金属配位铝氢化物的合成主要包括液相法和固相法 2 大类^[29]。由于氢化物的热稳定性较低, 为防止氢化物分解, 其液相合成过程通常在低温下进行, 而固相合成过程则在高压下进行。同时由于这些氢化物遇到氧或水时易燃, 所有处理过程均需在保护气氛下进行。

2.1 液相法

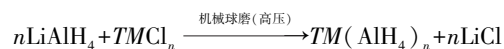
液相法通常是通过金属卤化物与 LiAlH_4 或 NaAlH_4 在有机溶剂(如四氢呋喃、乙醚等)中发生复分解反应合成 $\text{TM}(\text{AlH}_4)_n$ ^[30]。以过渡金属氯化物 TMCl_n 和 LiAlH_4 为例, 其反应方程如下:



为了抑制过渡金属铝氢化物的分解, 液相法通常在 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 甚至更低的温度下进行, 如 $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ 和 $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ 的合成温度低至 $-110\text{ }^\circ\text{C}$ ^[19]。合理调控反应过程中的温度、搅拌速度、反应时间等参数对于氢化物的合成至关重要。液相法能够灵活调整反应温度, 对制备装置要求低, 但反应时间较长, 且有机溶剂会和氢化物形成较为稳定的络合物, 导致释放的氢气不纯^[20]。

2.2 固相法

固相法通常是通过机械球磨促进金属卤化物与 LiAlH_4 或 NaAlH_4 的复分解反应合成 $\text{TM}(\text{AlH}_4)_n$, 反应原理与液相法相同。



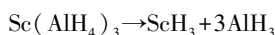
为防止氢化物在制备过程中发生分解, 球磨过程通常在高压下进行, 如 $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$ ^[31] 和 $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_3$ ^[28] 的制备过程分别在 8 和 10 MPa 的氢压下进行。合理调控球磨过程中的球料比、压力、球磨转速等参数对过渡金属配位铝氢化物的合成至关重要。与液相法相比, 固相法具有操作简便、反应时间短、不含有机溶剂等优点^[32], 但目标产物中存在卤化物, 会降低体系的储氢量。同时, 反应在高压下进行, 需要耐压球磨装置和特殊的实验环境。

3 过渡金属配位铝氢化物的研究

3.1 $\text{Sc}(\text{AlH}_4)_3$

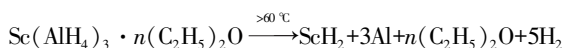
$\text{Sc}(\text{AlH}_4)_3$ 的理论储氢量为 8.7%, 到目前为止还未见实验上成功合成此种氢化物的报道。2008 年, Char-

kin^[21]从理论上提出了 $\text{Sc}(\text{AlH}_4)_3$ 热分解的 3 种假设路径:



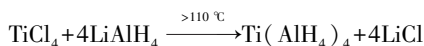
通过理论计算, 3 种分解路径的解离能分别为 39.2, 76.1 和 115.6 kcal/mol。

2017 年, 作者课题组^[20]首次尝试采用固相和液相 2 种方法制备 $\text{Sc}(\text{AlH}_4)_3$ 。在固相法制备过程中, 即使在 16.5 MPa 的氢压下, $\text{Sc}(\text{AlH}_4)_3$ 在球磨过程中已经完全分解, 说明 $\text{Sc}(\text{AlH}_4)_3$ 在常温下非常不稳定。在液相法制备过程中, 将 LiAlH_4 和 ScCl_3 的乙醚溶液冷却至 -110°C 进行反应, 得到的产物是由 $\text{Sc}(\text{AlH}_4)_3$ 和乙醚形成的络合物 $\text{Sc}(\text{AlH}_4)_3 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 。该络合物能够在室温下保持稳定, 说明有机基团能够增强 $\text{Sc}(\text{AlH}_4)_3$ 的稳定性。然而, 络合物在加热除去有机基团的过程中, 氢化物同样会发生分解, 反应如下:

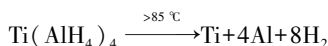


3.2 $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$

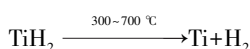
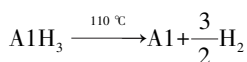
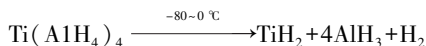
$\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ 的理论储氢量为 9.3%。1951 年, Wiberg 等^[33]在 -110°C 下通过 TiCl_4 和 LiAlH_4 在醚溶液中反应, 首次合成出淡黄绿色的 $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$, 反应如下:



加热时, $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ 在 -85°C 以上开始分解放氢, 颜色逐渐变深。达到室温时, 放氢更剧烈, 1~3 d 后完全分解, 放氢反应如下:



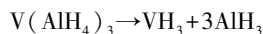
1975 年, Kost 等^[19]采用同样的方法制备出 $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$, 发现该化合物非常不稳定, 且对空气和水极其敏感。与 Wiberg 等^[33]认定的一步分解路径相比, Kost 等^[19]认为, $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ 在加热过程中的放氢反应分 3 步进行:



他们发现, 用乙醚清洗并干燥后, $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ 在 20°C 下放置 3~5 d 会缓慢分解并释放 60%~70% 的氢。XRD 结果表明, $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ 在 20°C 下处于非晶态, 且热分解产物中存在金属 Ti 和 Al。

3.3 $\text{V}(\text{AlH}_4)_3$ 和 $\text{Cr}(\text{AlH}_4)_4$

$\text{V}(\text{AlH}_4)_3$ 和 $\text{Cr}(\text{AlH}_4)_4$ 的理论储氢量分别为 8.3% 和 9.1%, 到目前为止还未见实验上成功合成这 2 种氢化物的报道。2008 年, Charkin^[21]从理论上提出 $\text{V}(\text{AlH}_4)_3$ 热分解的 3 种假设路径:



通过计算可知, 3 种分解路径的解离能分别为 43.9, 85.0 和 120.1 kcal/mol。

2009 年, Charkin^[22]从理论上提出, $\text{Cr}(\text{AlH}_4)_4$ 热分解的假设路径, 解离能为 ~ 0 kcal/mol, 反应如下:

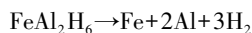
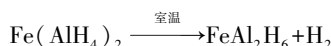
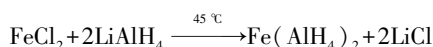
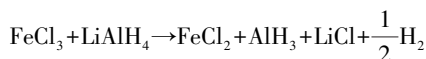


3.4 $\text{Mn}(\text{AlH}_4)_2$

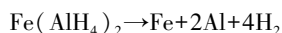
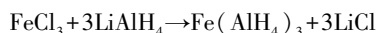
$\text{Mn}(\text{AlH}_4)_2$ 的理论储氢量为 6.8%。1967 年, Mackay 等^[23]通过 MnCl_2 和 LiAlH_4 在乙醚溶液中反应制备出 $\text{Mn}(\text{AlH}_4)_2$, 此氢化物在 25°C 下便开始分解放氢。到目前为止, 未见关于 $\text{Mn}(\text{AlH}_4)_2$ 结构和储氢性能的进一步报道。

3.5 $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$

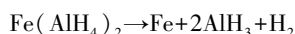
$\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ 的理论储氢量为 6.8%。1956 年, Schaeffer 等^[34]首次研究发现, FeCl_3 和过量 LiAlH_4 在乙醚溶液中 -45°C 下可发生反应生成 $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ 。 $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ 在室温下不稳定, 能够分解形成较为稳定的中间氢化物 FeAl_2H_6 , 并进一步分解放氢形成 Fe 和 Al, 具体反应如下:



与 Schaeffer 等^[34]的结论不同, Neumaier 等^[35]认为 FeCl_3 和 LiAlH_4 在 -116°C 下乙醚溶液中反应会先形成不稳定氢化物 $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_3$, 随后分解放氢生成 $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ 。 $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ 在室温下能够稳定存在, 但在加热至 200°C 的过程中缓慢分解, 具体反应过程如下:



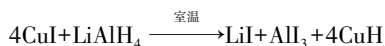
Kost 等^[19]则认为, $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ 在 -80°C 时会缓慢分解, 达到 20°C 时放氢明显加快, 反应如下:



但是, 关于 $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ 的形成过程和稳定性尚存在一定争议。

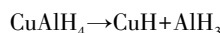
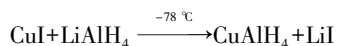
3.6 CuAlH_4

CuAlH_4 的理论储氢量为 4.2%。1952 年, Wiberg 等^[36]研究发现, 采用 CuI 和 LiAlH_4 在室温下反应不会产生 CuAlH_4 , 而是直接生成 LiI 、 AlI_3 和 CuH , 反应如下:



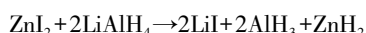
1977 年, Ashby 等^[37]发现 CuI 和 LiAlH_4 在四氢呋喃

中-78 ℃下反应能够生成 CuAlH_4 ，但此氢化物非常不稳定，能够迅速发生分解，并与产物 CuH 反应生成 Cu_3AlH_6 ，具体如下：

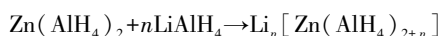
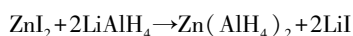


3.7 $\text{Zn}(\text{AlH}_4)_2$

$\text{Zn}(\text{AlH}_4)_2$ 的理论储氢量为 6.3%。1951 年，Wiberg 等^[38] 和 Barbaras 等^[39] 几乎同时提出，采用 ZnI_2 和 LiAlH_4 在室温下反应不会产生 $\text{Zn}(\text{AlH}_4)_2$ ，而是直接生成 LiI 、 AlH_3 和 ZnH_2 ，反应如下：



Zhizhin 等^[24] 认为， ZnI_2 和 LiAlH_4 反应首先会形成 $\text{Zn}(\text{AlH}_4)_2$ ，随后与 LiAlH_4 反应进一步生成 $\text{Li}_n[\text{Zn}(\text{AlH}_4)_{2+n}]$ ，产物的成分和参与反应的 LiAlH_4 的量有关，具体如下：

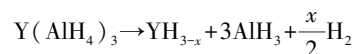


到目前为止，未见关于 $\text{Zn}(\text{AlH}_4)_2$ 的形成过程以及分解放氢特性的进一步报道。

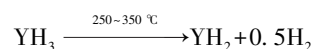
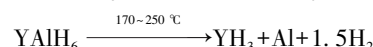
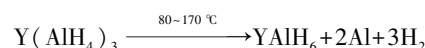
3.8 $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$

$\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$ 的理论储氢量为 6.6%。1978 年，Kost

等^[25] 通过 LiAlH_4 和 Y 的卤化物在乙醚溶液中-110 ℃下发生置换反应首次制备出白色的 $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$ 。热力学研究表明， $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$ 的起始放氢温度为 50 ℃，结合-110~25 ℃的放氢量，他们提出 $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$ 的放氢反应如下：



2017 年，作者研究组^[31] 首次采用高压球磨法成功制备出 $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$ ，并系统研究了其放氢反应机制、放氢性能 and 可逆性。研究表明， $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$ 在产物中以非晶的形式存在(图 1a)，放氢过程分为 4 步进行(图 1b)。根据放氢过程的物相变化(图 1c)， $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$ 的 4 步放氢反应如下：



其中，第一步放氢过程的起始放氢温度低至 80 ℃，140 ℃时 30 min 内的放氢量高达 3.4%，且放氢激活能低至 91.7 kJ/mol。在 145 ℃和 10 MPa H_2 条件下， $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$ 第一步放氢过程的可逆储氢量达到了 2.6% (图 1d)，为氢化物理论储氢量的 75%。

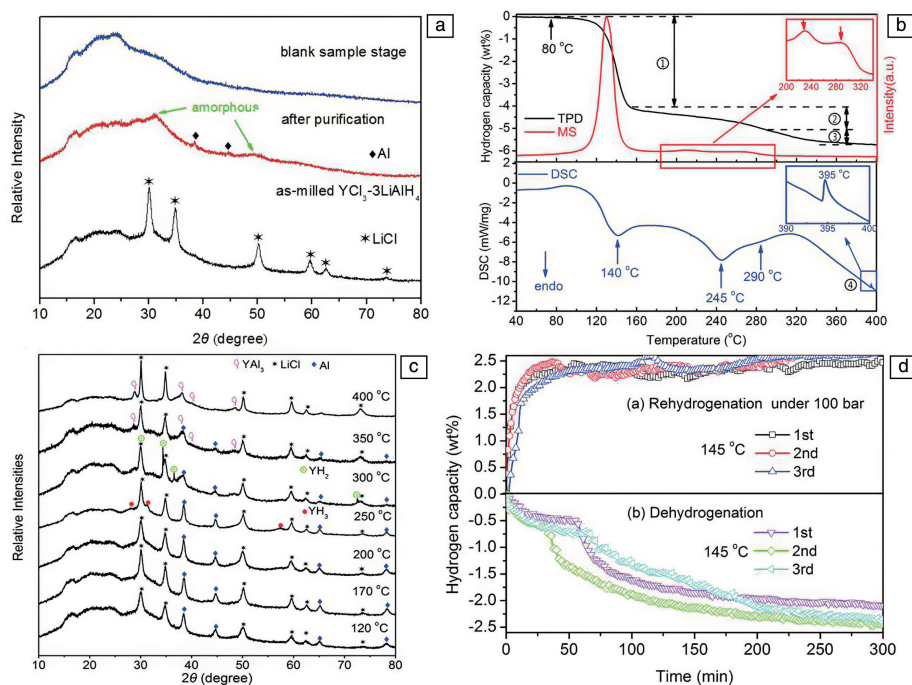
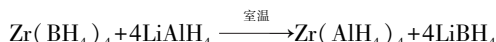


图 1 $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$ -3LiCl 放氢过程的物相分析及吸放氢曲线^[31]：(a) 提纯前后的 XRD 图谱，(b) 升温放氢脱附 (TPD)、质谱 (MS) 和差热分析 (DSC) 曲线，(c) 在不同温度下放氢产物的 XRD 图谱，(d) 在 145 ℃、10 MPa H_2 条件下的吸放氢曲线

Fig. 1 The dehydrogenation phase analysis and isothermal ab/desorption curves of $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$ -3LiCl^[31]：(a) XRD patterns before and after purification, (b) TPD, MS and DSC curves, (c) XRD patterns of dehydrogenated samples at different stages, (d) isothermal absorption and desorption curves at 145 ℃ and 10 MPa H_2

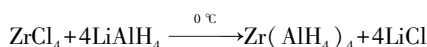
3.9 $\text{Zr}(\text{AlH}_4)_4$

$\text{Zr}(\text{AlH}_4)_4$ 的理论储氢量为 7.5%。1957 年, Reid 等^[40]在室温、氦气气氛保护下通过 $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ 和 LiAlH_4 在醚溶液中反应首次制备出 $\text{Zr}(\text{AlH}_4)_4$, 反应如下:



白色的 $\text{Zr}(\text{AlH}_4)_4$ 在室温下非常不稳定, 在几个小时内便发生分解形成黑色固体。

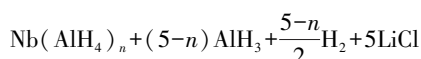
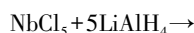
2007 年, Epshteyn 等^[41]在 0 °C 下通过 LiAlH_4 和 ZrCl_4 在乙醚溶液中反应合成 $\text{Zr}(\text{AlH}_4)_4$, 反应路径如下:



此工作没有关于 $\text{Zr}(\text{AlH}_4)_4$ 放氢特性及结构表征相关的报道。

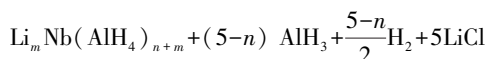
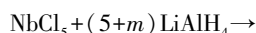
3.10 $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_n$ 及相关铝氢化物

1965 年, Wiberg 等^[42]研究发现, NbCl_5 和过量 LiAlH_4 在醚溶液中反应, 能够生成 $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_n$ 和 $\text{Li}_m\text{Nb}(\text{AlH}_4)_{n+m}$ 这 2 种铝氢化物。生成 $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_n$ 的反应如下:



产物 $\text{Nb}(\text{AlH}_4)_n$ 的成分与反应温度和参与反应 LiAlH_4 的含量密切相关。在 -70 °C 下 $n=3.5$ 时, 产物为 $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_7$; 在 -40 °C 下 $n=3.0$ 时, 产物为 $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_6$; 在 20 °C 下 $n=2.5$ 时, 产物为 $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$ 。

生成另一种氢化物 $\text{Li}_m\text{Nb}(\text{AlH}_4)_{n+m}$ 的反应如下:

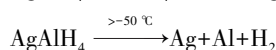
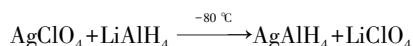


在 -70 °C 下, 产物为 $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7$; 在 25 °C 下, 产物为 $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_5$ 和 $\text{LiNb}(\text{AlH}_4)_3$ 。

作者研究组曾尝试采用高压球磨法, 在 10 MPa 的氢压下制备 $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$ (5.9% H_2)。如图 2 所示, 球磨产物中除了副产物 LiCl 之外, 还出现了 NbAl_3 和 Al 的衍射峰, 说明 $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$ 非常不稳定, 在球磨过程中已经发生分解。到目前为止, $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$ 的分解放氢路径还未知, 需要进一步研究。

3.11 AgAlH_4

AgAlH_4 的理论储氢量为 2.9%。1952 年, Wiberg 等^[26]通过 AgClO_4 和 LiAlH_4 在 -80 °C 下乙醚溶液中反应首次制备出 AgAlH_4 。当温度超过 -50 °C 时, AgAlH_4 分解成 Ag 和 Al , 并释放出氢气, 反应如下:



到目前为止, AgAlH_4 的结构特征尚未知, 需要进一步研究。

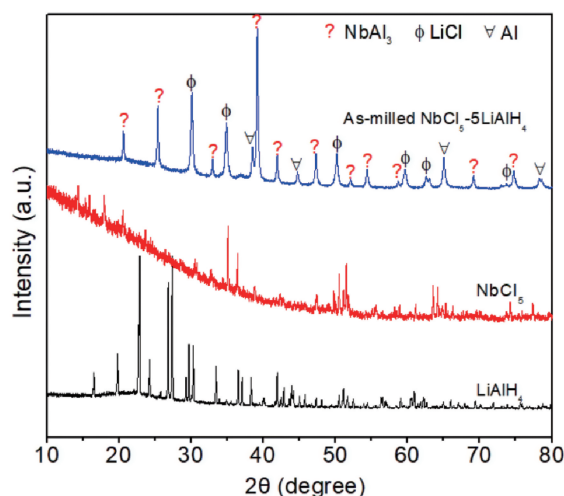


图 2 LiAlH_4 、 NbCl_5 以及球磨 NbCl_5 -5 LiAlH_4 的 XRD 图谱

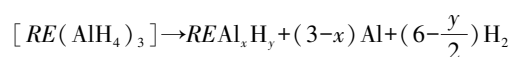
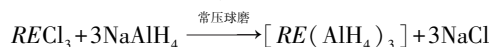
Fig. 2 XRD patterns of LiAlH_4 , NbCl_5 and as-milled NbCl_5 -5 LiAlH_4 samples

3.12 $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$

$\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ 的理论储氢量为 4.1%。1978 年, Kost 等^[27]通过 LiH 、 Al 与 TaCl_5 在乙醚溶液中反应生成 $\text{Ta}(\text{AlH}_4)_n$ 。 $\text{Ta}(\text{AlH}_4)_n$ 非常不稳定, 会进一步分解形成 $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ 和 AlH_3 。 $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ 是一种红色粉末, 在温度超过 130 °C 时发生分解。到目前为止, 未见关于 $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ 形成过程以及分解放氢特性的进一步报道。

3.13 $\text{RE}(\text{AlH}_4)_3$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

$\text{RE}(\text{AlH}_4)_3$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 的理论储氢量超过了 5.1%。2009 年, Weidenthaler 等^[43]尝试通过 RECl_3 和 NaAlH_4 采用机械球磨法制备 $\text{RE}(\text{AlH}_4)_3$ 。在合成过程中, 球磨罐内的压力升高 (图 3a), 表明目标产物 $\text{RE}(\text{AlH}_4)_3$ 已经发生分解。XRD 结果表明, $\text{RE}(\text{AlH}_4)_3$ 在球磨过程中进一步分解为 REAl_xH_y (图 3b), 合成及分解反应如下:



REAl_xH_y 的成分与 REAlH_6 非常接近, 其晶体结构由孤立的 $[\text{AlH}_6]^{3-}$ 八面体构成。以 NdAlH_6 为例, REAlH_6 晶体结构沿不同晶面的投影如图 3c 和 3d 所示。 Nd 原子的氢原子配位数为 12, 其中 6 个氢原子在 ab 面, 6 个氢原子沿着 c 轴方向。 REAlH_6 在加热过程中会进一步分解放氢。

除了 LaAlH_4 , REAlH_6 ($\text{RE}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 的分解放氢过程均分 2 步进行 (图 3e)。对于 Nd , Pr 和 Ce 而言, 100 °C 开始放氢, 第一步放氢的峰值温度在 170~180 °C, 第二步放氢过程则发生在 180~270 °C 之间。 LaAlH_6 的放

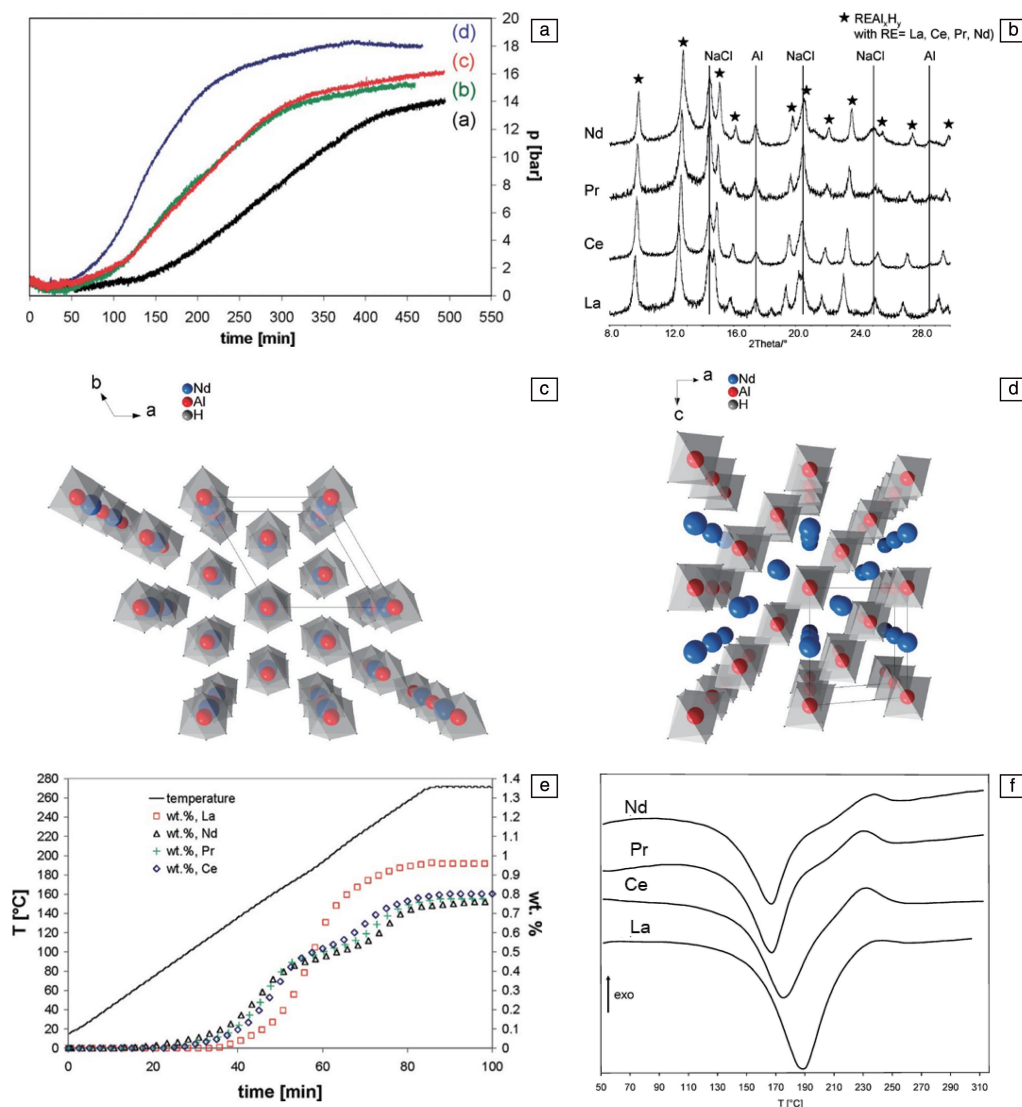
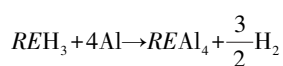


图 3 $REAlH_6$ 放氢过程的物相分析、结构示意图及分解过程曲线^[43]: (a) 球磨过程的压力变化, (b) 球磨产物的 XRD 图谱, (c, d) $NdAlH_6$ 晶体结构沿不同晶面的投影: [001] (c) 和 [010] 晶面 (d), (e) 放氢 TPD 曲线, (f) DSC 曲线

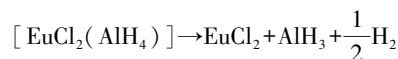
Fig. 3 The dehydrogenation phase analysis, structural diagram and decomposition curves of $REAlH_6$ ^[43]: (a) hydrogen evolution during ball milling, (b) XRD patterns of as-milled products, (c, d) crystal structure of $NdAlH_6$ in a projection along [001] (c) and along [010] (d), (e) TPD curves, (f) DSC curves

氢过程发生在 130~230 °C 之间, 分解温度更高, 放氢速度更快。DSC 结果表明(图 3f), Ce, Pr 和 Nd 样品的第一步放氢过程是吸热反应, 第二步放氢过程则是放热反应。放氢过程的原位 XRD 结果如图 4 所示^[43], $LaAlH_6$ 直接分解放氢形成 $LaAl_4$ 和 Al, 而 Nd, Pr 和 Ce 的中间氢化物 $REAlH_6$ 在分解过程会先形成 REH_3 和 Al, 这 2 种产物在进一步加热过程中会反应生成 $REAl_4$, 具体如下:

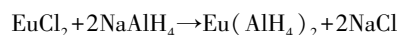


3.14 $Eu(AlH_4)_2$

$Eu(AlH_4)_2$ 的理论储氢量为 3.7%。2012 年, Pommerin 等^[32]采用 $EuCl_2$ 或 $EuCl_3$ 和 $NaAlH_4$ 通过机械球磨法制备了 $Eu(AlH_4)_2$ 。如图 5a 所示, 采用 $EuCl_3$ 时, 球磨过程中发生如下反应:



采用 $EuCl_2$ 时, 球磨过程生成 $Eu(AlH_4)_2$, 反应如下:



在加热过程中, $Eu(AlH_4)_2$ 的分解放氢分 2 步进行: 第一步

发生在 100~125 °C, 形成中间氢化物 EuAlH_5 , 第二步发生在 200~225 °C, 进一步放氢形成 EuAl_4 , 这 2 步总的放氢量约为 1.8%(图 5b 和 5d)。随后在 5, 20, 30 和 100 MPa 的氢压下进行加氢反应, 无法实现产物的再吸氢。

3.15 $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_2$ 和 $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_3$

$\text{Yb}(\text{AlH}_4)_2$ 和 $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_3$ 的理论储氢量分别为 3.4%

和 4.5%。1978 年, Kost 等^[25]通过 Yb 的卤化物和 LiAlH_4 在 -110 °C 下乙醚溶液中反应首次合成出 $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_2$ 。研究表明, $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_2$ 为非晶态, 起始放氢温度为 70 °C。结合氢化物在 -110~25 °C 之间的放氢量, 他们提出 $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_2$ 的放氢路径如下:

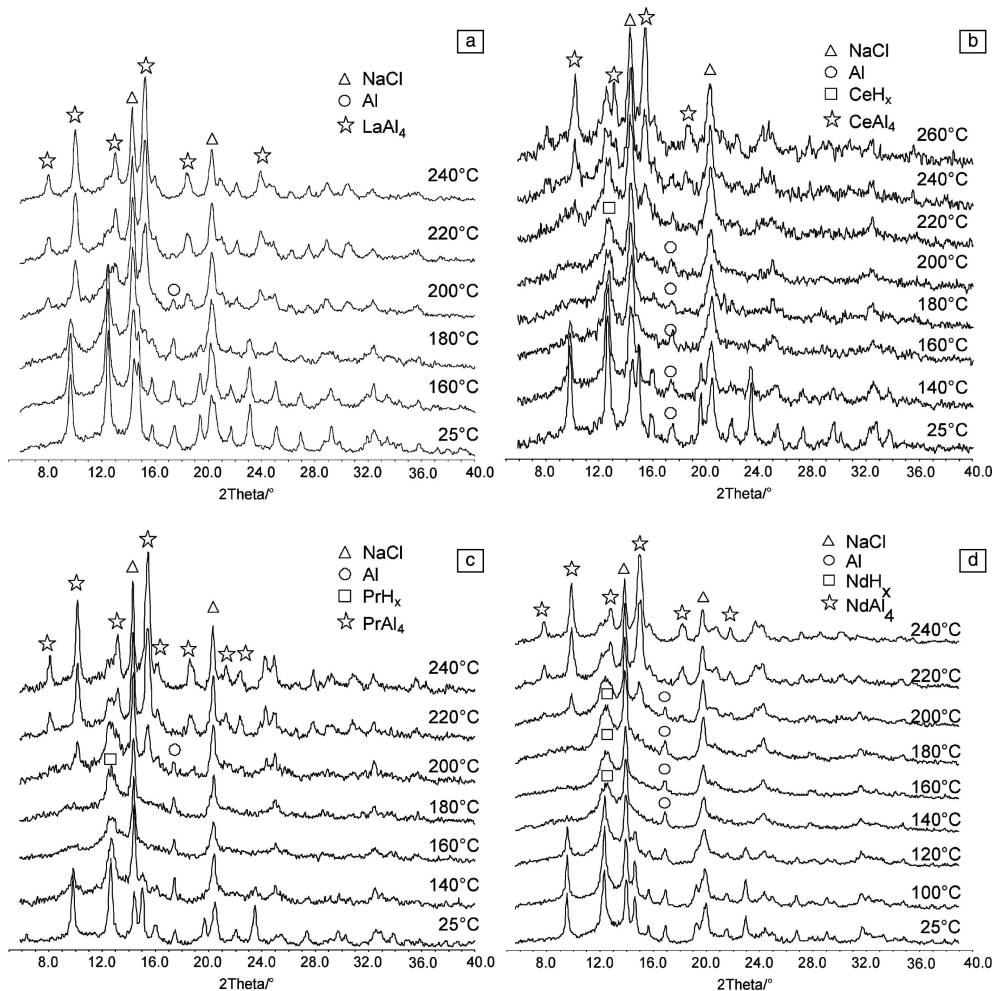
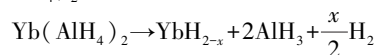
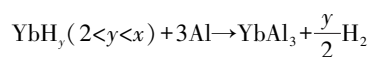
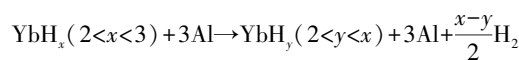
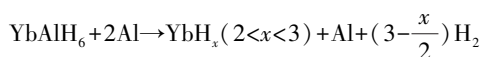


图 4 REAlH_6 分解过程的原位 XRD 图谱^[43]: (a) LaAlH_6 , (b) CeAlH_6 , (c) PrAlH_6 , (d) NdAlH_6

Fig. 4 Selection of X-ray powder patterns collected *in-situ* during the decomposition^[43]: (a) LaAlH_6 , (b) CeAlH_6 , (c) PrAlH_6 , (d) NdAlH_6

最近, 作者研究组首次采用高压球磨法在 10 MPa 氢压下成功制备出 $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_3$, 并系统研究了其放氢反应机制、放氢性能和可逆性^[28]。研究表明, 产物中 $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_3$ 呈现非晶态(图 6a)。TGA-DSC-MS 联合表征的结果显示, $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_3$ 的放氢过程分 4 步进行, 起始放氢温度为 100 °C, 在 100~400 °C 之间的放氢量为 4.44%(图 6b)。不同温度下放氢产物的 XRD 分析结果表明, $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_3$ 的放氢过程反应路径如下(图 6c):



第一步放氢过程的等温放氢结果表明(图 6d), $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_3$ 在 160 °C 下的放氢量为 2.3%, 约 20 min 即可完成 90% 放氢量, 且第一步放氢反应的表现活化能为 99.6 kJ/mol。在 160 °C、14 MPa 的条件下进行再吸氢实验, 产物为 YbHCl , 无法实现 $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_3$ 可逆吸氢。

3.16 Th_2AlH_4

到目前为止, 尚未发现金属 Th 与官能团 $[\text{AlH}_4]^-$ 形

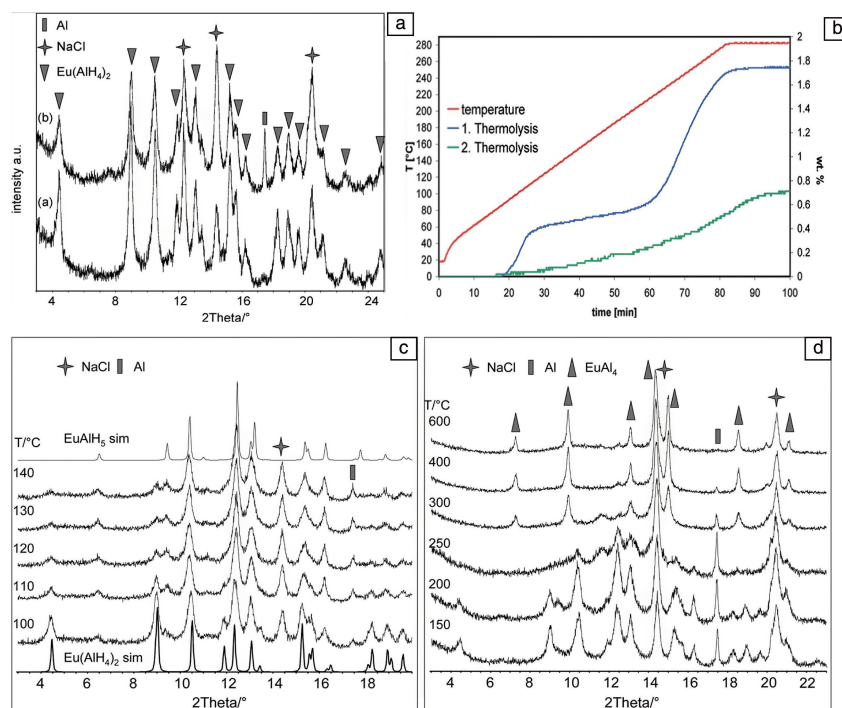


图 5 $\text{Eu}(\text{AlH}_4)_2$ 球磨及放氢过程的物相分析及放氢曲线图^[32]: (a) 球磨产物的 XRD 图谱; (b) 放氢过程的 TPD 曲线; (c, d) 不同温度下放氢产物的 XRD 图谱

Fig. 5 The dehydrogenation phase analysis and dehydrogenation curves of $\text{Eu}(\text{AlH}_4)_2$ ^[32]: (a) XRD patterns obtained after ball-milling; (b) TPD curves of dehydrogenation process; (c, d) XRD patterns collected after dehydrogenation at different temperatures

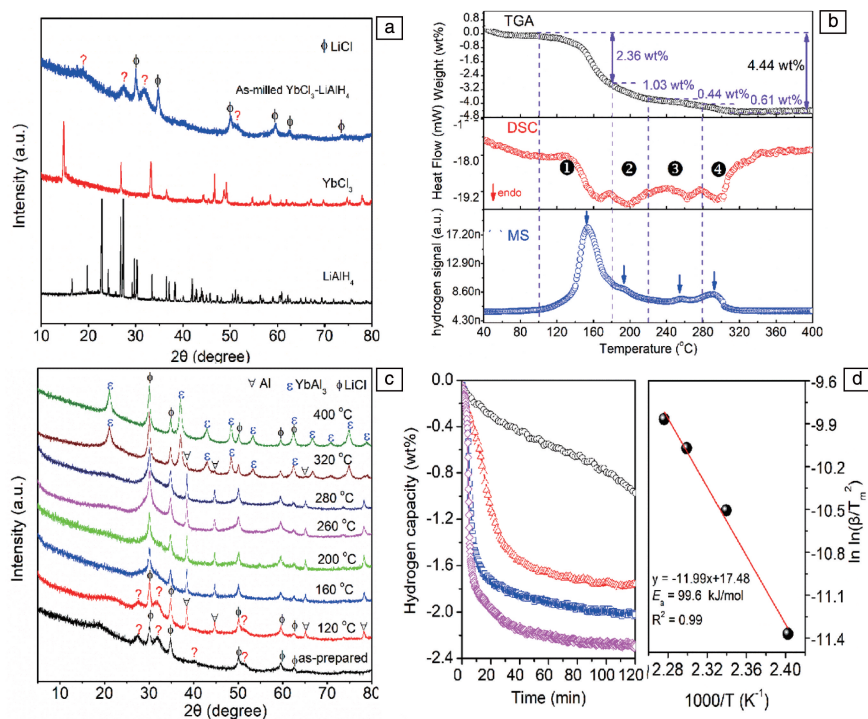


图 6 $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_3-3\text{LiCl}$ 放氢过程的物相分析及放氢曲线^[28]: (a) 球磨产物的 XRD 图谱, (b) 放氢 TGA-DSC-MS 曲线, (c) 不同温度下放氢产物的 XRD 图谱, (d) 等温放氢及动力学拟合曲线

Fig. 6 The dehydrogenation phase analysis and dehydrogenation curves of $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_3-3\text{LiCl}$ ^[28]: (a) XRD patterns obtained after ball-milling, (b) TGA-DSC-MS curves, (c) XRD patterns of dehydrogenated samples at different temperatures, (d) isothermal dehydrogenation curves and Kissinger plot fitting curve

成配位氢化物的报道, 但 Th_2Al 合金能够与氢反应能够生成金属间氢化物 Th_2AlH_4 [44]。Sørby 等 [45] 将 Th_2Al 合金在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 真空下活化, 然后在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下起始压力为 0.015 MPa 时进行吸氢, 能够形成 Th_2AlD_x ($x=2.3, 2.7, 3.9$)。

Vajeeston 等 [46] 通过理论研究, 发现 Th_2AlH_4 的晶体结构属 $I4/mcm$ 空间群。如图 7 所示, Th_2Al 的晶体结构中包含 4 种不同的间隙位置, 分别为 $16\text{ }l$ 、 $4\text{ }b$ 、 $32\text{ }m$ 和 $16\text{ }k$, 均可以作为储氢位点。吸氢时, 结构中的 $16\text{ }l$ 位点被完全占据, 5 个 Th 原子形成的 2 个四面体间隙中包含 2 个氢原子, 且 Th_2AlD_4 的结构完全有序。到目前为止, 未见关于 Th_2AlH_4 分解特性和储氢性能的进一步报道。

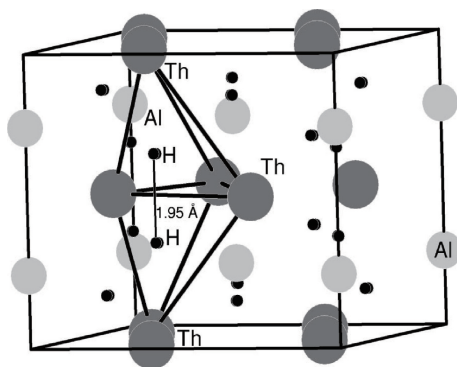


图 7 Th_2AlH_4 的晶体结构 [46]

Fig. 7 The crystal structure of Th_2AlH_4 [46]

4 结 语

过渡金属配位铝氢化物的研究起步很早, 但目前多数此类氢化物的结构特征及储氢性能仍然未知。本文首先介绍了过渡金属配位铝氢化物的 2 种制备方法。采用低温液相法制备过程中, 有机溶剂会和氢化物形成较为稳定的络合物, 结构极其复杂, 难以解析, 同时氢化物在加热放氢过程中混有大量的有机物。高压球磨法能够制备一些室温下相对稳定的氢化物, 但产物中混有盐类副产物, 降低了体系的有效储氢量。其次, 简要介绍了过渡金属配位铝氢化物的制备条件及形成机理, 重点总结了在室温下相对稳定的氢化物 $\text{TM}(\text{AlH}_4)_n$ ($\text{TM} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Eu}, \text{RE}$) 的结构、性能表征和储氢机理等, 但这些氢化物普遍存在着吸放氢速率缓慢、可逆程度低、可逆条件苛刻等问题。多数氢化物的热力学稳定性非常低, 目前的相关研究工作尚少, 其储氢特性及机理研究仍处于初步探索阶段。鉴于上述问题, 结合作者长期的研究体会, 建议在以下 3 方面进行系统性的基础研究, 为探索高容量储氢材料提供重要参考:

(1) 通过理论研究 [46], 建立过渡金属阳离子与过渡

金属配位铝氢化物热力学稳定性之间的关系, 为判断氢化物的稳定性提供理论指导。

(2) 开发新的合成和表征技术, 在低温下实现氢化物合成和吸放氢表征, 为表征氢化物和解决储氢问题提供新方法。

(3) 开发新的热力学调控策略, 提高过渡金属配位铝氢化物的热力学稳定性, 开发室温下具备可逆储氢能力的氢化物, 拓展过渡金属配位铝氢化物的应用。

参考文献 References

- [1] 大角泰章. 金属氢化物的性质与应用[M]. 吴永宽, 苗艳秋译. 北京: 化学工业出版社, 1990.
OOSUMI Y. Properties and Application of Metal Hydrides[M]. Translated by WU Y K, MIAO Y Q. Beijing: Chemical Industry Press, 1990.
- [2] 申洋文. 氢与氢能 21 世纪的动力[M]. 天津: 南开大学出版社, 2000.
SHEN P W. Hydrogen and Hydrogen Energy[M]. Tianjin: Nankai University Press, 2000.
- [3] 许炜, 陶占良, 陈军. 化学进展[J], 2006, 18: 200-210.
XU W, TAO Z L, CHEN J. Progress in Chemistry[J], 2006, 18: 200-210.
- [4] Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office. DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles[R/OL]. Website of the Energy Efficiency & Renewable Energy (2018-05-20) [2022-08-20]. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>.
- [5] MARK K. Toyota Mirai Fuel Cell Sedan Priced at \$57, 500-Specs. Videos[R/OL]. The United States: Inside Evs, (2014-11-18) [2022-08-20]. <https://insideevs.com/news/323973/toyota-mirai-fuel-cell-sedan-priced-at-57500-specs-videos/>.
- [6] KIM T W, JEONG H, BAIK J H, et al. Chemistry Letters[J], 2022, 51(3): 239-255.
- [7] NAZIR G, REHMAN A, HUSSAIN S, et al. Advanced Sustainable Systems[J], 2022, 6(11): 2200276.
- [8] LEE S Y, LEE J H, KIM Y H, et al. Processes[J], 2022, 10(2): 304.
- [9] YANG F, WANG J, ZHANG Y, et al. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2022, 47(21): 11236-11249.
- [10] KUMAR A, MUTHUKUMAR P, SHARMA P, et al. Sustainable Energy Technologies and Assessments[J], 2022, 52: 102204.
- [11] ORIMO S, NAKAMORI Y, ELISEO J R, et al. Chemical Reviews[J], 2007, 107(10): 4111-4132.
- [12] NASTASI B, MAZZONI S, GROPPI D, et al. Renewable Energy[J], 2021, 174: 850-864.
- [13] PANG Y, LIU Y, YANG J, et al. Materials Today Nano[J], 2022, 18: 100194.
- [14] BOGDANOVIĆ B, SCHWICKARDI M. Journal of Alloys and Com-

- pounds[J], 1997, 253: 1–9.
- [15] SAZELEE N A, ISMAIL M. International Journal of Hydrogen Energy [J], 2021, 46(13): 9123–9141.
- [16] ALI N A, ISMAIL M. International Journal of Hydrogen Energy [J], 2021, 46(1): 766–782.
- [17] LIU Y, REN Z, ZHANG X, *et al.* Energy Technology [J], 2018, 6(3): 487–500.
- [18] SOLOVEICHIK G L, BULYCHEV B M. Russian Chemical Reviews [J], 1983, 52(1): 43–60.
- [19] KOST M E, GOLOVANOVA A L. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR [J], 1975, 24(5): 905–907.
- [20] 曹志杰. 金属氢化物和配位氢化物热力学及动力学调控[D]. 广东: 华南理工大学, 2017.
- CAO Z J. Tuning the Thermodynamic and Kinetic Properties of Metal Hydrides and Complex Hydrides[D]. Guangdong: South China University of Technology, 2017.
- [21] CHARKIN O P. Russian Journal of Inorganic Chemistry [J], 2008, 53: 1910–1919.
- [22] CHARKIN O P. Russian Journal of Inorganic Chemistry [J], 2009, 54: 951–960.
- [23] MACKAY K M. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry [J], 1967, 29: 1823
- [24] ZHIZHIN K Y, MALTSEVA N N, BUZANOV G A, *et al.* Russian Journal of Inorganic Chemistry [J], 2014, 59(14): 1665–1678.
- [25] KOST M E, GOLVANOVA A I. Inorganic Materials [J], 1978, 14(9): 1348–1350.
- [26] WIBERG E, HENLE W. Zeitschrift für Naturforschung B [J], 1952, 7(4): 250–251.
- [27] KOST M E, GOLOVANOVA A I. Izvestiia Akademii Nauk SSSR [J], 1978, 14(9): 1732–1734.
- [28] CAO Z J, FELDERHOFF M. International Journal of Hydrogen Energy [J], 2021, 46(52): 26437–26444.
- [29] SUÁREZ-ALCÁNTARA K, TENA-GARCIA J R, GUERRERO-ORTIZ R. Materials (Basel) [J], 2019, 12(7): 2724.
- [30] FICHTNER M, FUHR O. Journal of Alloys and Compounds [J], 2002, 345(1–2): 286–296.
- [31] CAO Z J, OUYANG L Z, WANG H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2017, 5(13): 6042–6046.
- [32] POMMERIN A, WOSYLUS A, FELDERHOFF M, *et al.* Inorganic Chemistry [J], 2012, 51(7): 4143–4150.
- [33] WIBERG E, USÓN R. Zeitschrift für Naturforschung B [J], 1951, 6(7): 392–393.
- [34] SCHAEFFER G W, ROSCOE J S, STEWART A C. Journal of The American Chemical Society [J], 1956, 78: 729–733.
- [35] NEUMAIER H, BÜCHEL D, ZIEGELMAIER G. Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie [J], 1966, 345: 46–52.
- [36] WIBERG E, HENLE W. Zeitschrift für Naturforschung B [J], 1952, 74: 250.
- [37] ASHBY E C, KOVAR R A. Inorganic Chemistry [J], 1977, 16(6): 1437–1440.
- [38] WIBERG E, HENLE W, BAUER R. Zeitschrift für Naturforschung B [J], 1951, 6(7): 393.
- [39] BARBARAS G D, DILLARD C, FINHOLT A E, *et al.* Journal of The American Chemical Society [J], 1951, 73: 4585–4590.
- [40] REID W E, BISH J M, BRENNER A. Journal of The Electrochemical Society [J], 1957, 104(1): 21.
- [41] EPSHTEYN A, MILLER J B, PETTIGREW K A, *et al.* MRS Online Proceedings Library [J], 2007, 1056: 1056–HH1003–1016.
- [42] WIBERG E, NEUMAIER H. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie [J], 1965, 340: 189–200.
- [43] WEIDENTHALER C, POMMERIN A, FELDERHOFF M, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2009, 131(46): 16735–16743.
- [44] BERGSMA J, GOEDKOOP J A, VAN-VUCHT J H N. Acta Crystallographica [J], 1961, 14(3): 223–228.
- [45] SØRBY M H, FJELLVÅG H, HAUBACK B C, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2000, 309: 154–164.
- [46] VAJEESTON P, VIDYA R, RAVINDRAN P, *et al.* Physical Review B [J], 2002, 65(7): 075101.

(编辑 张雨明)