

铝氢化钠储氢性能及其改进方法研究进展

仝小刚, 李志鹏, 程军锋

陇南师范高等专科学校, 陇南 742500

摘要 配位氢化物 NaAlH_4 具有较高的储氢密度且生产成本低廉, 是一种典型的储氢材料; 然而, 较高的脱氢温度、较慢的氢吸放速率及较差的可逆性限制了其实际应用。作为一种很有前途的车载储氢介质, 其储氢性能的改性研究长期备受关注。论述了 NaAlH_4 储氢性能及其改进方法, 阐明了添加催化剂和结构纳米化 2 种基本改进方法的原理, 也阐述了理论模拟在研究 NaAlH_4 储氢性能中的重要促进作用。

关键词 NaAlH_4 ; 化学储氢; 储氢性能; 催化剂; 结构纳米化

人类生活与能源息息相关, 以传统能源为基础的经济生活给人类社会带来了许多挑战, 例如, 由于过度开发资源, 钻井以及温室气体排放所造成的污染和不可逆转的气候变化等。氢被认为是一种颇具吸引力的可替代能源载体^[1-2], 特别是用于氢聚合物电解质膜 (PEM) 燃料电池^[3]。如今, 氢动力汽车和燃料电池汽车 (HFCV) 已经在市场上热销, 但不太理想的储氢性能限制了氢能的大规模广泛应用。氢的基本储存方式分为高压气态储氢、低温液化储氢及固体材料储氢, 固体材料储氢因为具有良好的存储容量、能源效率、可逆性和安全性, 被认为是解决氢能经济规模化应用瓶颈的潜在途径^[4-5]。固体材料的储氢性能包括储氢的质量密度、体积密度、储放氢温度、储氢可逆性、操作压强、

氢储存及释放速率、氢储放的循环次数、储存成本、氢加注时间及安全性等。为实现氢能经济的商业化应用, 固体储氢材料应符合美国能源部 (DoE) 设定的一系列车载储氢技术标准^[6]。氢气的质量百分比应达到或超过 7.5%, 可逆循环次数至少为 1500, 氢气要在 85°C 以下释放, 释放速率要达 2 g/s, 吸氢速率也要足够快 (约 15 g/s)。过去已经对许多材料进行了储氢应用方面的研究, 并采取了许多策略来改善其储氢性能, 然而, 目前没有一种材料完全满足实际储氢应用标准。

固体储氢材料中, 金属氢化物是长期研究的一类重要储氢材料, 例如, MgH_2 及轻金属配位氢化物等, 它们都具有较高的储氢密度。镁基储氢材料是当今固体储氢领域的研究热点^[7], 表现出许多储氢

收稿日期: 2023-07-19; 修回日期: 2023-11-01

基金项目: 甘肃省高校教师创新基金项目 (2023B-417); 陇南师专博士基金项目 (2023-01)

作者简介: 仝小刚, 副教授, 研究方向为纳米材料的储氢性能, 电子信箱: tongxgx@163.com

引用格式: 仝小刚, 李志鹏, 程军锋. 铝氢化钠储氢性能及其改进方法研究进展[J]. 科技导报, 2024, 42(4): 84-90; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2024.04.008

性能方面的优势,然而它属于化学储氢材料,氢原子以化学键的方式与宿主材料结合,因此一般具有较高的脱氢温度且储氢不可逆等特性,其性能改进研究中主要设法降低氢的结合强度或化学反应能垒等,这与其他金属氢化物储氢性能类似^[8]。金属配位氢化物中,铝氢化钠 NaAlH_4 具有较高的理论储氢量、适中的热力学性能,在目前已知的各种配位氢化物中表现出最好的吸氢性能^[9],明显优于传统的金属氢化物; NaAlH_4 生产成本低廉,很容易实现商业化应用,如今一些基于 NaAlH_4 的标准储氢罐已经被设计并测试^[10];此外,近年来开发的高温质子交换膜燃料电池 (HT-PEMFCs) 可在高达 200°C 的温度下工作^[3,6],这更增加了使用 NaAlH_4 作为储氢介质的可行性。 NaAlH_4 是一种很有前途的车载储氢介质,作为一种典型的储氢材料,仍然值得深入研究。

1 储氢性能

NaAlH_4 晶体在常温常压下是体心四方结构,属于 88 号空间群 $I4_1/a$,晶格常数 $a=b=5.012 \text{ \AA}$, $c=1.131 \text{ \AA}$ 。氢原子与铝原子构成 $[\text{AlH}_4]^-$ 正四面体结构的配位阴离子,每个 Na^+ 作为平衡阳离子,其周围有 8 个 $[\text{AlH}_4]^-$ 单元^[11]。 NaAlH_4 晶体结构能够在材料数据库 (material project) 获得^[12],为了对其晶体结构和电子结构有一个直观化的认识,图 1 给出利用软件 VASP 计算的 NaAlH_4 晶体结构及其电子局域函数 (ELF) (取 001 面) 示意图,计算的参数结果与数据库十分接近。可以看出, Na^+ 周围几乎没有自由电子, Na^+ 与配位阴离子 $[\text{AlH}_4]^-$ 以离子键的方式结合。

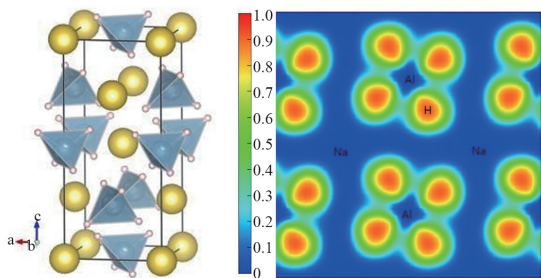
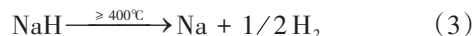
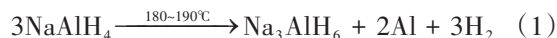


图1 NaAlH_4 晶体结构(左)和 ELF(右)

NaAlH_4 属于化学储氢材料,它能在较低的温度下开始解吸放氢。与金属氢化物不同, NaAlH_4 的放氢通过化学分解反应分 3 步完成,它首先熔解,然后形成中间产物 Na_3AlH_6 ,最后释放剩余的氢^[13]。3 个阶段的分解产物为



第 1 步反应发生在 $180\sim 190^\circ\text{C}$, 释放 3.7% 的氢;第 2 步反应发生在 $190\sim 225^\circ\text{C}$, 释放 1.9% 的氢;第 3 步反应发生在 400°C 的高温, 释放剩余的 1.9% 的氢。第 3 步反应放氢温度太高, 不适合实际应用, 氢的有效释放主要由前 2 个反应决定, 实际脱氢量大约为 5.6%。Bogdanović 等^[14]首次测算了 Ti 掺杂 NaAlH_4 放氢反应的焓变, 得出的第 1 和第 2 步反应焓变分别是 37 kJ/mol 和 47 kJ/mol 。分解反应的焓变指 NaAlH_4 放氢过程中吸收的热量, 数值越大, 表明氢化物越稳定。从能源效率角度讲, 焓变值要求要低。实际上, 焓变位于 $35\sim 45 \text{ kJ/mol}$ 较好。在研究 NaAlH_4 放氢反应动力学性能方面, 计算的前 2 步放氢反应的活化能数值, 它们分别位于 $118\sim 128$ 与 $120\sim 159 \text{ kJ/mol}$ 。因此, 复杂的反应路径和涉及到的许多中间产物、脱附氢所需的较高温、较高的活化能导致的不良可逆性以及缓慢的脱氢和加氢动力学性能长期阻碍着 NaAlH_4 的实际储氢应用。

2 改进方法

为了改进 NaAlH_4 储氢动力学性能, 提高氢吸收和释放速率, 降低其吸放氢温度, 目前主要采用添加催化剂、颗粒纳米化、合金化、多相复合、元素取代等方法来改进 NaAlH_4 储氢性能, 其中添加催化剂和颗粒纳米化是 2 种最基本的策略, 研究最为深入且广泛, NaAlH_4 储氢性能改性的定量结果在相应研究文献中均进行了报道^[15-17]。

2.1 添加催化剂

引入适量的催化剂, 可以大大降低脱氢和再加

氢过程中的能垒,使固体材料在中等条件下实现可逆储氢,这种可能性引发了人们研究催化剂增强的配位氢化物储氢材料的浓厚兴趣。2018年,Liu等^[18]详细报道了添加各种催化剂后增强的NaAlH₄的储氢性能。如今许多碳基材料、过渡金属基化合物,包括有机钛类、钛卤化物、金属间化合物、氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、金属钛和钛基金属有机骨架化合物都被研究用于提高NaAlH₄的储氢性能,钛基化合物被认为是NaAlH₄脱氢或再加氢反应中性能最好且最有效的催化剂,研究最为广泛和成熟。除了钛基催化剂类,其他过渡金属化合物也被研究证明是很好的催化剂前驱体,其中一些催化剂已被证明能有效改善NaAlH₄的储氢性能,包括Sc-、Nb-、Hf-、V-和Zr-基化合物^[19],但是它们的效果没有钛基催化剂那样明显。Pitt等^[20]总结了大多数过渡金属氯化物,证实ZrCl₄的掺杂表现出所有样品中最快的加氢动力学和更高的储氢量。另外一系列含有稀土的氯化物也被研究是NaAlH₄等温脱氢的良好催化剂,SmCl₃和CeCl₃掺杂的NaAlH₄样品均具有很好的氢解吸动力学^[21]。

识别催化活性类物质以及认识催化剂的本质特征,对理解掺杂的NaAlH₄的催化储氢机理有着非常重要的作用。Frankcombe^[22]详细综述了Ti在NaAlH₄储氢体系中的催化机理,包括催化剂为H-H键的解离和重组提供了活性位点、在大块铝表面或附近形成合金、产物迁移机理、空位扩散机制、改变费米能级、破坏Al-H键的稳定性、成核或相生长、促进AlH₃空位调节、拉链模型及混合效应模型等。这些研究结果表明,探索和合成具有优良催化性能的活性掺杂剂,对于提高NaAlH₄储氢性能至关重要。例如,在钛掺杂的NaAlH₄储氢性能研究中,其中一个重要观点就是体系中很容易形成Ti-Al金属间相,Ti-Al相的存在促进了H-H键的解离和重组,从而降低了工作温度,提高了NaAlH₄储氢的可逆性。然而,通过直接添加金属Ti或Ti-Al合金来改善动力学的尝试并不成功。因此,对Ti基活性物种的性质和作用的准确分类和认识仍然需要深入研究。

与未掺杂情形相比,催化剂的加入降低了Na-

AlH₄的活化能垒,导致了放氢温度的降低,提高了NaAlH₄的脱氢及再储氢动力学和循环性能。表1给出了石墨烯纳米片(GNs)、介孔炭(MC)及富勒烯(C₆₀)3种碳纳米材料添加的NaAlH₄中脱氢反应的能垒数值^[23]。可以看出,添加剂的引入显著降低了NaAlH₄的活化能,因此有利于氢的解吸及可逆加氢。储氢性能改善的效果取决于添加剂种类、添加方式、添加剂物理及化学性质、添加剂电子结构、颗粒大小及其间距等许多因素,研究不同催化剂下性能改进的定量结果可参阅相应研究文献^[18, 24-25]。虽然各类催化剂被深入研究来揭示其在改进纳米结构的NaAlH₄储氢性能方面的催化机制,但对于催化机理的理解至今没有形成普遍共识。

表1 未掺杂和碳纳米材料掺杂的NaAlH₄样品的3步脱氢反应的能垒

样品	$E_{a1}/(\text{kJ/mol})$	$E_{a2}/(\text{kJ/mol})$	$E_{a3}/(\text{kJ/mol})$
NaAlH ₄	128±7	247±23	269±13
NaAlH ₄ /GNs	115±10	170±21	208±15
NaAlH ₄ /C ₆₀	109±3	122±2	145±3
NaAlH ₄ /MC	88±10	99±11	136±8

2.2 结构纳米化

金属氢化物的纳米结构化改性是改进其储氢性能的一种重要方法,纳米级的氢化物具有较大的表面积和较高的表面能,可显著促进氢吸附的热力学或动力学性质。纳米化会影响不同材料相的界面,并产生某些形式的晶格变形或扭曲,这对循环有利。此外,纳米约束可以通过与约束介质的化学或电子相互作用或通过机械约束应力从根本上改变材料的性能。纳米级复合氢化物NaAlH₄已被证明是很有前途的储氢应用候选者,在过去几十年研究中受到广泛关注^[26-27]。由于块体铝氢化钠具有较高的晶格焓以及较强的离子键和共价键,因此实用操作温度过高,其脱氢温度具体数值如上文中心NaAlH₄的(1)~(3)步分解反应所示。纳米结构化的主要目的是降低氢化物的稳定性,从而降低反应焓,使操作温度在实际应用的合理范围之内。纳米化可以显著缩短扩散路径长度,促进化学动力学和成核作用以及改变反应途径,人们注意到NaAlH₄

中 H_2 的解吸能垒很大程度上取决于团簇或颗粒的大小^[28-29]。

纳米材料具有比表面积大、颗粒尺寸小的特点,大量表面原子的存在很大程度上减小了内部原子向表面的扩散距离,体现出纳米材料与块体材料的热力学特性显著不同,纳米材料的储氢性能明显增强。图2表示纯净的 $NaAlH_4$ 与纳米介孔炭(MC)

限域的 $NaAlH_4$ 的多次循环脱氢曲线比较示意^[23]。可以看出,纳米限域的 $NaAlH_4$ 体系的循环性能和储氢可逆性能得到很大改进,循环中储氢容量稳定性及储氢速率均显著提高。 $NaAlH_4$ 的纳米化改性主要通过球磨法、气相沉积及纳米限域等方法实现^[30],纳米限域的框架材料包括碳材料、介孔硅、金属有机框架等。

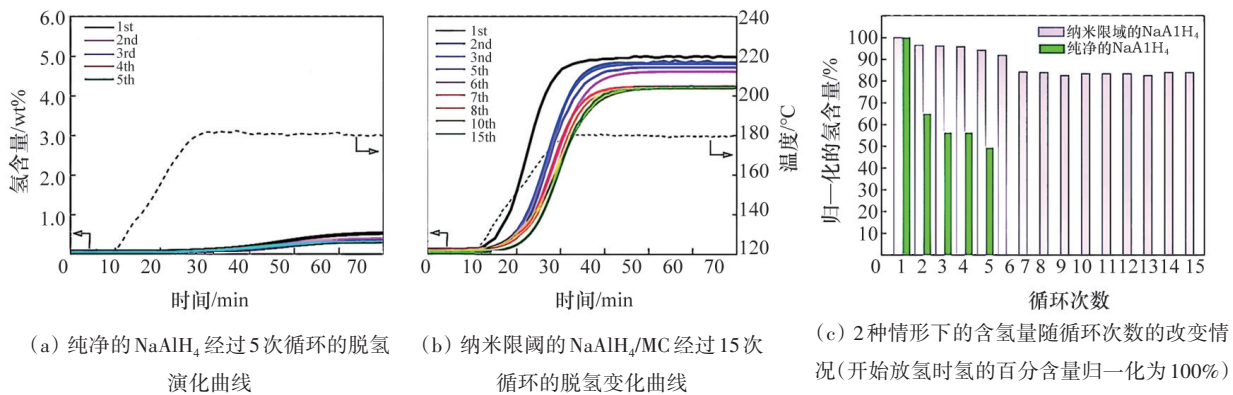


图2 纳米限域增强 $NaAlH_4$ 脱氢性能示意

2018年, Schneemann 等^[26]对纳米结构的金属氢化物储氢性能进行了综述报道,其中,在结构对储氢性能的影响及纳米尺寸的力学效应等方面做了详尽阐述。许多其他策略也已经被考虑来改善氢化物的储氢特性,并各自获得一定程度的成功,这些包括改变氢化物颗粒的形态、力学应变、熵效应及协同作用等。实验上需要研究实现各种形式的纳米化改性或者协同效应等,以便改善其较高的脱氢温度、较慢的吸放氢速率,以及较差的可逆性特点^[31]。

3 性能改进的理论模拟

基于第一性原理的理论计算在模拟理解储氢材料的结构和热力学性质方面发挥着重要作用,能够预测配位氢化物的晶体结构和氢位置,模拟掺杂 $NaAlH_4$ 氢化物反应动力学等。以电子结构理论为基础,提出了多种模拟储氢材料热力学的方法,对于固体材料的热力学性能,密度泛函理论(DFT)模拟方法被发现最精确^[32]。 $NaAlH_4$ 放氢过程是模拟中最重要的部分,其放氢可逆性的发现促使研究人

员通过使用 DFT 计算总能量来预测配位氢化物的分解焓,并评估它们的可逆储氢性能。过渡态和动力学性能是准确预测系统储氢性能的重要因素,只有通过理论计算才能得到理想结果^[33]。

氢的吸收和释放性能由热力学和动力学因素共同控制。 H_2 的解吸温度由著名的范特霍夫方程决定

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

式中, ΔH 和 ΔS 分别为脱氢反应的焓和熵。

根据式(4), $\ln p$ 和 $1/T$ 之间存在线性关系,斜率由反应焓 ΔH 给出,截距由反应熵 ΔS 决定。 ΔH 依赖于 H 和存储材料之间的结合强度,而 ΔS 由 H_2 分子气相熵 ($T=20^\circ C$ 和 $P=10^5$ Pa 时, $\Delta S^0=30.68$ kJ/mol) 决定^[34],通常位于 100~160 kJ/mol,它取决于反应物到生成物的声子频率的变化^[35]。对于 $NaAlH_4$,采用静态 DFT,在广义梯度近似(GGA)下计算的反应焓变与实际值更接近^[36]。从头计算(ab initio)方法的结果能否准确预测 ΔH 的值非常重要,与实验值比较时考虑零点能和有限温度效应很有实际意义。利用从头计算方法,能对储氢材料的各种热力学和

动力学性质进行模拟,例如,失稳反应、反应路径、有限尺寸效应、本征缺陷、掺杂剂对固有缺陷的影响、氢的吸附和解离等^[37-39]。借助于相应软件(如 Gaussian、Vasp 等)便可实现对某一材料储氢性能方面的模拟研究。

NaAlH₄ 中十分稳定的 [AlH₄]⁻ 基团是决定脱氢反应的主要因素,例如,在揭示掺杂剂 Ti 对 AlH₄ 单元的去稳定性作用方面,就已经有大量理论模拟研究。通过从头算分子动力学模拟,Iniguez 等^[40]推测 Ti 倾向于保留在表面上,并被 Na 替代,Ti 被大量的 H 原子包围,这些 H 原子可以在 Ti 和 Al 原子之间自由并且连续地迁移,这导致 Al-H 键的减弱,并有助于氢的释放和 H₂ 分子的形成,NaAlH₄ 的反应动力学因此得到增强。Dathara 等^[41]预测,Ti 可以从附近的 AlH₄ 或 AlH₃ 基团中获取氢原子,与 AlH₄ 或 AlH₃ 基团中的 Ti-H 键相比,新形成的 Ti-H 键容易断裂。Du 等^[42]指出,表面缺陷的存在抑制了向 AlH₄⁻ 阴离子的电荷转移,这可以有效地促进 NaAlH₄ 中 H₂ 的循环性能。Wang 等^[43]的研究表明,当两相足够接近时,在 Tiⁿ⁺ (n<2) 和 [AlH₄]⁻ 中特定 H 之间会产生局部静电吸引,这是改善掺杂的 NaAlH₄ 脱氢反应机制的原因。添加钛基催化剂也有利于促进脱氢产物的成核机制,Kang 等^[44]注意到 TiH₂ 颗粒在 H₂ 的循环中总是保持在富含 Al 颗粒的中心附近,氢化物 TiH₂ 被预测为 Al 的成核中心,这是因为 Al 和 TiH₂ 之间良好的晶格匹配,从能量角度讲,脱氢过程中会诱导产生颗粒的局部生长。

如今在预测新型储氢材料的能力及计算工具方面已取得许多进展,其中一些领域已经取得了令人满意的定量结果,如金属传输机制,金属的取代和氢的解离过程等,这些都能够支持实验合成及表征。当前基于总能量和声子熵的 DFT 理论计算工具以及许多结构预测技术,为设计储氢反应提供了稳健的理论框架。热力学领域已经发展到一个高级阶段,人们不断从理论上预测出全新的、良好的储氢化合物及反应,并被随后的实验证实。相反,动力学领域的进展则比较困难,如解离动力学、金属及含氢类物质扩散等问题仍需理论结合实验深入研究,显然需要充分发挥理论模拟在研究这些问题中的重要作用。

4 结论

能源是人类赖以生存的物质基础,氢能是一种新型绿色可持续能源,氢的安全、高效储运技术是实现氢能经济广泛商业化应用的关键因素,固体材料储氢为解决氢能实用化带来了美好前景。金属氢化物是很重要的一类固体储氢材料,其中金属配位氢化物 NaAlH₄ 是被深入研究的典型储氢材料,它具有较高的储氢密度;改性的铝氢化钠 NaAlH₄ 由于具有较好的储氢热力学性能以及储放氢可逆性,将能够被用于高温质子交换膜燃料电池。作为一种重要的很有前景的储氢材料,NaAlH₄ 将来有可能代替储氢罐,广泛用于车载储氢系统。NaAlH₄ 中强的 Al-H 键使其脱氢温度较高、吸放速率较慢且可逆性较差。添加催化剂和结构纳米化是最基本的 2 种改进方法,可降低 Al-H 键的稳定性,显著改善热力学和动力学性能,应该实验结合理论继续深入研究,同时将这 2 种方法及其他改进策略协同进行。对于 NaAlH₄ 储氢材料,目前理论上需要深入研究解决的领域很多,例如重视 [AlH₄]⁻ 配位阴离子中共价键的断裂和形成的动力学能垒以及产物相形成的成核速率模拟,因为这已被证明能加速反应动力学;定量研究该纳米氢化物的动力学过程,注重解释纳米粒子中观察到的动力学增强和活化能降低,以便为这一领域的实验工作制定合理的方案;热力学领域的工作应试图更好地对氢化物的结构和热力学性质进行无序性描述,因为组态和非谐振熵具有关键性作用等。这些领域的研究将能够更加全面了解配位金属氢化物 NaAlH₄ 的储氢性质,有助于设计出基于 NaAlH₄ 的新型储氢材料。

参考文献 (References)

- [1] Singh G, Ramadass K, DasiReddy V D B C, et al. Material-based generation, storage, and utilisation of hydrogen [J]. *Progress in Materials Science*, 2023: 101104.
- [2] Meduri S, Nandanavanam J. Materials for hydrogen storage at room temperature: An overview [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023, 72: 1-8.
- [3] Haider R, Wen Y, Ma Z F, et al. High temperature proton exchange membrane fuel cells: Progress in advanced

- materials and key technologies[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(2): 1138–1187.
- [4] Allendorf M D, Stavila V, Snider J L, et al. Challenges to developing materials for the transport and storage of hydrogen[J]. *Nature Chemistry*, 2022, 14(11): 1214–1223.
- [5] Usman M R. Hydrogen storage methods: Review and current status[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 167: 112743.
- [6] DoE U S. Target explanation document: Onboard hydrogen storage for light-duty fuel cell vehicles[J]. US Drive, 2017, 1: 1–29.
- [7] Yang Y, Zhang X, Zhang L, et al. Recent advances in catalyst-modified Mg-based hydrogen storage materials[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 163(10): 182–211.
- [8] Liu Y, Zhang W, Zhang X, et al. Nanostructured light metal hydride: Fabrication strategies and hydrogen storage performance[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 184: 113560.
- [9] Liu Y, Zhang X, Wang K, et al. Achieving ambient temperature hydrogen storage in ultrafine nanocrystalline $\text{TiO}_2@ \text{C}$ -doped NaAlH_4 [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(3): 1087–1095.
- [10] Ley M B, Meggouh M, Moury R, et al. Development of hydrogen storage tank systems based on complex metal hydrides[J]. *Materials*, 2015, 8(9): 5891–5921.
- [11] Hauback B C, Brinks H W, Jensen C M, et al. Neutron diffraction structure determination of NaAlD_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 358(1–2): 142–145.
- [12] The Materials project[EB/OL]. [2023–10–20]. <https://next-gen.materialsproject.org>.
- [13] Gross K J, Guthrie S, Takara S, et al. In-situ X-ray diffraction study of the decomposition of NaAlH_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 297(1–2): 270–281.
- [14] Bogdanović B, Brand R A, Marjanović A, et al. Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, 302(1–2): 36–58.
- [15] Sreedhar I, Kamani K M, Kamani B M, et al. A bird's eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 91: 838–860.
- [16] Milanese C, Garroni S, Gennari F, et al. Solid state hydrogen storage in alanates and alanate-based compounds: A review[J]. *Metals*, 2018, 8: 567.
- [17] Ouyang L, Chen K, Jiang J, et al. Hydrogen storage in light-metal based systems: A review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 829: 154597.
- [18] Liu Y F, Ren Z H, Zhang X, et al. Development of catalyst-enhanced sodium alanate as an advanced hydrogen-storage material for mobile applications[J]. *Energy Technology*, 2018, 6: 487–500.
- [19] Khan J, Jain I P. Catalytic effect of Nb_2O_5 on dehydrogenation kinetics of NaAlH_4 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(19): 8264–8270.
- [20] Pitt M P, Vullum P E, Sørby M, et al. Hydrogen absorption kinetics of the transition-metal-chloride-enhanced NaAlH_4 system[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(27): 14205–14217.
- [21] Sun T, Zhou B, Wang H, et al. The effect of doping rare-earth chloride dopant on the dehydrogenation properties of NaAlH_4 and its catalytic mechanism[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(9): 2260–2267.
- [22] Frankcombe T J. Proposed mechanisms for the catalytic activity of Ti in NaAlH_4 [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112: 2164–2178.
- [23] Ali N A, Ismail M. Modification of NaAlH_4 properties using catalysts for solid-state hydrogen storage: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(1): 766–782.
- [24] Jain A, Agarwal S, Ichikawa T. Catalytic tuning of sorption kinetics of lightweight hydrides: A review of the materials and mechanism[J]. *Catalysts*, 2018, 8: 651.
- [25] Ali N A, Ismail M, Nasef M M, et al. Enhanced hydrogen storage properties of NaAlH_4 with the addition of CoTiO_3 synthesised via a solid-state method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 934: 167932.
- [26] Schneemann A, White J L, Kang S, et al. Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(22): 10775–10839.
- [27] 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.
- [28] Nielsen T K, Javadian P, Polanski M, et al. Nanoconfined NaAlH_4 : Prolific effects from increased surface area and pore volume[J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 599–607.
- [29] Bhakta R K, Maharrey S, Stavila V, et al. Thermodynamics and kinetics of NaAlH_4 nanocluster decomposition[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14: 8160–8169.
- [30] Yue M, Lambert H, Pahon E, et al. Hydrogen energy sys-

- tems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 146: 111180.
- [31] Epelle E I, Desongu K S, Obande W, et al. A comprehensive review of hydrogen production and storage: A focus on the role of nanomaterials[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(47): 20398–20431.
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77: 3865.
- [33] Sotoodeh F, Huber B J, Smith K J. Dehydrogenation kinetics and catalysis of organic heteroaromatics for hydrogen storage[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 2715–2722.
- [34] Sunandana C S. Nanomaterials for hydrogen storage: The van't Hoff connection[J]. *Resonance*, 2007, 12: 31–36.
- [35] Grimvall G. *Thermophysical properties of materials*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1999.
- [36] Ozolins V, Majzoub E H, Udovic T J. Electronic structure and rietveld refinement parameters of Ti-doped sodium alanates[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2004, 375(1–2): 1–10.
- [37] Pluengphon P, Tsuppayakornak P, Sukmas W, et al. TM dopant-induced H-vacancy diffusion kinetics of sodium-lithium alanates: Ab initio study for hydrogen storage improvement[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(43): 18763–18771.
- [38] Kawaguchi M. Kinetic and fourier transform infrared studies on the thermal decomposition of sodium hydride [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(22): 11813–11819.
- [39] Cho Y J, Cho H, Cho E S. Nanointerface engineering of metal hydrides for advanced hydrogen storage[J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(2): 366–385.
- [40] Iniguez J, Yildirim T. First-principles study of Ti-doped sodium alanate surfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86: 103109.
- [41] Dathara G K P, Mainardi D S. Structure and dynamics of Ti-Al-H compounds in Ti-doped NaAlH₄[J]. *Molecular Simulation*, 2008, 34: 201–210.
- [42] Du A J, Smith S C, Lu G Q. Role of charge in destabilizing AlH₄ and BH₄ complex anions for hydrogen storage applications: Ab initio density functional calculations[J]. *Physical Review B*, 2006, 74: 193405.
- [43] Wang P, Kang X D, Cheng H M. Exploration of the nature of active Ti species in metallic Ti-doped NaAlH₄ [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(43): 20131–20136.
- [44] Kang X D, Wang P, Cheng H M. Electron microscopy study of Ti-doped sodium aluminum hydride prepared by mechanical milling NaH/AlNaH/Al with Ti powder[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100: 034914.

Review on hydrogen storage properties and improvement methods of the sodium aluminum hydride

TONG Xiaogang, LI Zhipeng, CHENG Junfeng

Department of Mechanical Engineering, Longnan Teachers College, Longnan 742500, China

Abstract The complex hydride NaAlH₄ is a typical hydrogen-storage material with high hydrogen-storage density and low production cost. However, its practical application is limited due to the high dehydrogenation temperature, slow adsorption and release rate of hydrogen and poor reversibility. As a promising hydrogen-storage medium for automobiles, the improvement of its hydrogen-storage properties has attracted much attention for a long time. In this paper, the hydrogen storage properties of NaAlH₄ and its improvement methods are discussed. The principles of two basic improvement methods, namely adding catalyst and structure nanoscaling, are expounded. The important role of theoretical simulation in the study of hydrogen-storage properties of NaAlH₄ is also commented. The purpose of this paper is to provide some guidance for further research on hydrogen-storage properties of NaAlH₄ and to realize its extensive commercial application in the field of hydrogen-energy economy.

Keywords NaAlH₄; chemical hydrogen storage; hydrogen storage property; catalyst; structure nanoscaling ●



(责任编辑 王丽娜)