

Zr 催化剂对 NaAlH_4 和 Na_3AlH_6 可逆 储氢性能的影响^{*}

叶佳宇 刘亚丽 王靖林 何 焱[†]

(云南大学物理系, 昆明 650091)

(2009 年 6 月 28 日收到; 2009 年 11 月 20 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 分别计算纯净的以及掺杂 Zr 的 NaAlH_4 和 Na_3AlH_6 的晶格结构常数、能量、电子局域函数和电子态密度. 结果表明: NaAlH_4 和 Na_3AlH_6 分别是带隙为 4.6 和 3.1 eV 的绝缘体; NaAlH_4 和 Na_3AlH_6 中 Al—H 键是共价键, Na—H 键是离子键; Zr 原子替代 Na 原子后, NaAlH_4 中 Zr—H 键比原 Na—H 键强, 同时 Al—H 键变弱; Zr 原子替代 Al 原子后, Zr—H 键比原 Al—H 键弱, 使 H 原子容易脱离. 从结合能看, NaAlH_4 和 Na_3AlH_6 掺杂 Zr 后, 结构比原来稳定, 脱氢需要的能量降低.

关键词: 储氢, NaAlH_4 , Na_3AlH_6 , Zr 掺杂

PACC: 7115M, 7125

1. 引 言

氢在 21 世纪作为一种重要的能源已经成为人们的共识, 但却没有能在工业能源中得到广泛应用, 根本的原因在于氢气存储的问题难以解决. 因此, 对性能优越、安全性高的储氢材料的研究已经成为物理学、化学、材料科学等学科共同关心的一个热点. 目前正在研究的储氢材料主要有金属氢化物、配位氢化物、纳米材料、多孔吸附储氢材料等. 例如: 戴伟等^[1]通过蒙特卡罗模拟得出孔结构是决定储氢吸附量大小的关键因素. 易双萍等^[2]实验发现碳纳米管的热处理温度对其电化学储氢性能有着较大的影响. 陈玉红等^[3]用密度泛函理论(DFT)的方法预测了 $[\text{Mg}(\text{NH}_2)_2]_n$ ($n = 1-5$) 各团簇的最稳定结构, 并对最稳定结构的振动特性、成键特性、电荷特性等进行了理论研究. 周晶晶等^[4]采用第一性原理研究了近几年涌现出的一批新型轻质储氢材料, 得出如下结论: 碳纳米管、金属有机框架多孔材料和 C_{60} 通过增大化学吸附成键的键能可改善吸放氢量, Al/B 系复杂氢化物和金属-氮-氢系通过降

低结合能也可改善放氢温度. 在各种储氢材料中, 由 $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{NH}_2]^-$ 和 $[\text{BH}_4]^-$ 生成的盐作为储氢材料被称为“配位氢化物”(complex hydrides), 它们都有很高的储氢质量密度, 这些储氢量高、成本低的储氢材料是当前的重要研究方向^[5].

近年来对于储氢材料 NaAlH_4 的研究越来越多, NaAlH_4 被认为是最有希望的车载燃料电池材料之一^[6], 其含氢量高达 7.4%. NaAlH_4 通过以下两步进行中低温下脱氢反应^[7,8]:



第一步分解反应在 185—230 °C 放出 3.7% 氢气, 第二步在大约 260 °C 放出 1.9% 氢气, 理论放氢量达 5.6%, 达到国际能源署对储氢材料提出的目标. 但纯净的 NaAlH_4 分解所需要的高温条件和分解反应的不可逆性, 一直制约着 NaAlH_4 作为储氢材料的发展.

1997 年, Bogdanovic 等^[9]研究发现, 在 NaAlH_4 中掺入摩尔分数为 2% 的 Ti 离子后, 体系的放氢反应在 160 °C 即可完成, 动力学性能也得到改善, 更重

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10804095, 10664006)、云南省应用基础研究基金(批准号:2008CD062, 2007A0017Z)、云南大学理工科重点科研基金(批准号:2007Z003B)和云南大学中青年骨干教师培养计划资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yhe@ynu.edu.cn

要的是实现了 NaAlH_4 的可逆储氢. 随后的研究发现添加 Zr 离子也有助于提高 NaAlH_4 循环的动力学性能, 并且 Ti 和 Zr 具有良好的兼容性, 可一起应用于优化吸/脱氢反应. 加入 Ti-Zr 合金氢化物的 NaAlH_4 具有良好的储放氢动力学性能, 在 $160\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 MPa 放氢条件下, 其总放氢量达 4.5% , 且具有良好的循环稳定性^[10]. Zidan 等^[11] 发现, 用 Ti 和 Zr 的醇盐共掺作为提高 NaAlH_4 体系活性的催化剂, Zr 离子对第一步分解反应的催化效果没有 Ti 离子好, 但对于第二步降低反应的分解温度比 Ti 离子明显. 研究发现, 过渡金属能提高配位氢化物储氢性能. Wang 等^[12] 通过实验计算了不同比例的 Sc 掺杂对 NaAlH_4 循环储氢量的影响, 并与掺杂 Ti 进行了对比, 发现掺杂 Sc 比掺杂 Ti 的动力学性能和储氢量高, 但所需温度也高很多. Naik 等^[13] 也对几种不同的过渡金属 (ScCl_3 , TiCl_3 , VCl_3 和 MnCl_2) 对 NaAlH_4 动力学性能的影响进行了实验研究. Marashdeh 等^[14] 研究指出, Ti 掺杂的最佳位置是替代晶体表面的 Na 原子. Araújo 等^[15] 用第一性原理计算 Ti 掺杂 NaAlH_4 前后能量和电荷分布的变化. Li 等^[16] 分析了在 Na_3AlH_6 中 Ti 分别替代 Na 或 Al 原子, 以及在 Na 或 Al 处产生空穴时能量的变化. 有关 Zr 掺杂的理论研究作者至今尚未见文献报道. 本文根据第一性原理优化 NaAlH_4 和 Na_3AlH_6 的晶格结构, 计算 Zr 原子替代 Al 原子或 Na 原子前后的能量、电子局域函数 (ELF)、态密度的变化, 并对计算结果进行了分析比较.

2. 计算方法

在 DFT^[17] 框架下交换关联项, 使用广义梯度近似 (GGA) 下由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof^[18] 提出的 PBE 泛函形式, 外层电子与内层原子芯核的相互作用用投影缀加波^[19], 平面波能量截断取 250 eV , k 点选取 $3 \times 3 \times 3$ 模式, 原子结构优化中的总能收敛性判据为 10^{-4} eV , 具体计算采用 VASP 软件包^[20,21]. 计算中, 采用 $2 \times 2 \times 1$ 的 96 和 80 个原子的超晶胞模型, 未掺杂及掺杂 Zr 的 NaAlH_4 超晶胞模型分别用 $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$, (Na_{15}Zr) $\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ 和 $\text{Na}_{16}(\text{ZrAl}_{15})\text{H}_{64}$ 表示, 未掺杂及掺杂 Zr 的 Na_3AlH_6 超晶胞模型分别用 $\text{Na}_{24}\text{Al}_8\text{H}_{48}$, (Na_{23}Zr) Al_8H_{48} 和 $\text{Na}_{24}(\text{ZrAl}_7)\text{H}_{48}$ 表示.

3. 计算结果与讨论

3.1. 结构优化

常温常压下, X 射线衍射测得 NaAlH_4 属于 $I4_1/a$ 空间群, 其中 Al 原子占据 $4b$ 位, Na 原子占据 $4a$ 位, H 原子占据 $16f$ 位^[22], 其结构如图 1(a) 所示. 首先对 NaAlH_4 和 Na_3AlH_6 晶体结构参数进行优化, 为了便于比较, 表 1 列出了本文的计算结果和文献^[23] 的计算结果, 同时也一并列出了文献^[22, 24] 的实验值. 优化后晶格常数 $a = 0.500\text{ nm}$, $c = 1.108\text{ nm}$, 与实验值^[22] $a = 0.498\text{ nm}$, $c = 1.115\text{ nm}$ 非常接近, 仅相差约 0.56% . Na_3AlH_6 属于 $P2_1/n$ 空间群, 其中 Al 原子占据 $2a$ 位, Na 原子占据 $2b$ 和 $4e$ 位^[24], 6 个 H 原子在 Al 原子周围形成八面体的 $[\text{AlH}_6]^{3-}$, 其结构如图 1(b) 所示. 优化后晶格常数

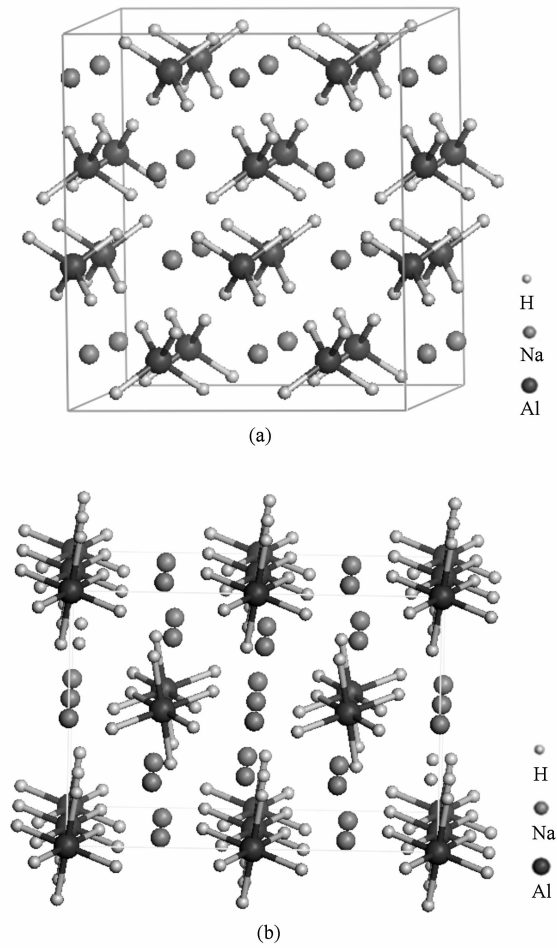


图1 NaAlH_4 和 Na_3AlH_6 的晶体模型 (a) NaAlH_4 , (b) Na_3AlH_6

$a = 0.533\text{ nm}$, $b = 0.554\text{ nm}$, $c = 0.770\text{ nm}$, 与实验值^[24] $a = 0.541\text{ nm}$, $b = 0.554\text{ nm}$, $c = 0.777\text{ nm}$ 相差约 0.83%.

表 1 NaAlH₄ 和 Na₃AlH₆ 的晶格常数及体积

	本文计算结果	文献[23]计算结果	实验值 ^[22,24]
NaAlH ₄			
a/nm	0.500	0.498	0.498
c/nm	1.108	1.105	1.115
体积/ nm^3	0.277	0.274	0.276
Na ₃ AlH ₆			
a/nm	0.533	0.533	0.541
b/nm	0.554	0.553	0.554
c/nm	0.770	0.768	0.777
体积/ nm^3	0.227	0.226	0.232

为了判断 Zr 原子替代 Na 原子或 Al 原子后结构稳定性的变化,找出 Zr 掺杂的最佳位置,我们通过下式^[16] 计算掺杂前后的形成焓:

$$\begin{aligned} \Delta H = & [E(\text{Zr}_x\text{Na}_y\text{Al}_z\text{H}_{48}) + (24 - y)E(\text{Na}_{\text{bcc}}) \\ & + (8 - z)E(\text{Al}_{\text{fcc}})] \\ & - [xE(\text{Zr}_{\text{hcp}}) + E(\text{Na}_{24}\text{Al}_8\text{H}_{48})]. \end{aligned} \quad (3)$$

这里 x, y, z 分别代表 Zr, Na, Al 原子数. 我们用 Zr, Na, Al 原子的结合能作为参数计算 ΔH , 得到六角密堆积结构的 Zr 原子、体心立方结构的 Na 原子和面心立方结构的 Al 原子的能量分别是 6.448, 1.091 和 3.475 eV, 相应的实验值为^[25] 6.25, 1.113 和 3.39 eV, H₂ 分子的结合能为 4.482 eV, 实验值为^[26] 4.75 eV, 计算结果与实验结果符合很好. 按照 (3) 式计算得出的能量列于表 2, 分别取 NaAlH₄ 和 Na₃AlH₆ 的形成焓为零作为参照, 计算得到的 ΔH 为负值, 表示 Zr 原子替代 Na 原子或 Al 原子比纯净的 NaAlH₄ 和 Na₃AlH₆ 更稳定. 从表 2 可以看出, 掺杂 Zr 比纯净的 NaAlH₄ 和 Na₃AlH₆ 更稳定, 而 Zr 替代 Na 比替代 Al 的结构稳定性更好.

从未掺杂和掺杂 Zr 的晶胞中移去一个 H 原子所需要的能量为^[17]

$$\begin{aligned} E^{\text{H}} = & E(\text{Zr}_x\text{Na}_y\text{Al}_z\text{H}_{48}) - [E(\text{Zr}_x\text{Na}_y\text{Al}_z\text{H}_{48-n}) \\ & + n/2E(\text{H}_2)]. \end{aligned} \quad (4)$$

在计算中重新优化 Na₁₆Al₁₆H₆₃, (Na₁₅Zr)Al₁₆H₆₃, Na₁₆(ZrAl₁₅)H₆₃, Na₂₄Al₈H₄₇, (ZrNa₂₃)Al₈H₄₇ 和 Na₂₄(ZrAl₇)H₄₇ 的结构并分别计算能量, 所得结果列于表 2. 从表 2 不难看出, NaAlH₄ 移去一个 H 原子需要 4.767 eV, 比 Na₃AlH₆ 移去一个 H 原子所需

能量大 0.678 eV, 说明 NaAlH₄ 中 Al—H 键比 Na₃AlH₆ 中 Al—H 键强. Zr 替代 Na 原子或 Al 原子后, NaAlH₄ 和 Na₃AlH₆ 脱氢所需的能量减小, 因此, 掺杂 Zr 使 NaAlH₄ 分解放氢的温度降低.

表 2 不同超晶胞结构的形成焓 ΔH 和 脱一个 H 原子需要的能量 E^{H}

晶 胞	$\Delta H/\text{eV}$	E^{H}/eV
Na ₁₆ Al ₁₆ H ₆₄	0	4.767
(ZrNa ₁₅)Al ₁₆ H ₆₄	-2.736	0.492
Na ₁₆ (ZrAl ₁₅)H ₆₄	-1.071	0.656
Na ₂₄ Al ₈ H ₄₈	0	4.089
(ZrNa ₂₃)Al ₈ H ₄₈	-2.335	2.155
Na ₂₄ (ZrAl ₇)H ₄₈	-1.251	1.512

3.2. ELF

为了分析原子之间相互作用的本质, 我们对各原子之间的电子局域性进行了计算. 图 2 给出了未掺杂的 NaAlH₄ 以及 Zr 原子替代 Na 原子和 Al 原子的 NaAlH₄ 在 (001) 面同一位置处的 ELF 图, 灰度条的左端 (0) 代表电子局域性最弱, 灰度条的右端 (1) 代表电子局域性最强, 0.5 对应于均匀电子气, 由黑到白电子局域性从 0 渐变到 1. 通过分析 ELF 图可以了解原子之间成键的本质. 从图 2(a) 不难看出, AlH₄ 络合物内部 Al 原子与 H 原子之间的电子局域性很强, 因此它们之间形成共价键, 而 Na 原子与邻近的 H 原子之间的电子局域性很弱, 形成离子键. 当用 Zr 原子替代 Na 原子之后, 各原子之间的电子局域性发生了显著的改变 (图 2(b)), Zr 与周围 [AlH₄]⁻ 空隙中 ELF 值升高 (0.3—0.6 之间), 这是典型的金属键. Zr—AlH₄ 键之间的变化是由于 Zr 的电离能 (640.1 kJ/mol) 比 Na 的电离能 (495.8 kJ/mol) 高, 所以 Na 比 Zr 容易失去电子, 同时 Zr 原子附近 AlH₄ 络合物内部的电子局域性比图 2(a) 中降低, 说明 Al 原子与 H 原子之间的共价键变弱. 图 2(c) 中电子局域性变化没有图 2(b) 中那样明显, 但还是可以看出 Zr 原子与 H 原子之间电子局域性比纯净的 NaAlH₄ 中 Al 原子与 H 原子之间的电子局域性降低. 同时我们还计算了键长的变化, NaAlH₄ 中 Al—H 键键长为 0.164 nm, Na—H 键键长为 0.240 nm, 用 Zr 原子替代 Na 原子后, Zr 原子周围 AlH₄ 络合物中 Al—H 键键长变为 0.172 nm, Zr—H 键键长为 0.211 nm, 说明 Zr 原子吸引近邻的 H 原子, 使 Al—H 键变长, 减弱了 Al—H 键的强度;

而 Zr 原子替代 Al 原子后的 NaAlH_4 中 Zr—H 键键长为 0.198 nm, 邻近 Na—H 键键长为 0.216 nm, Zr—H 键比替代前的 Al—H 键长. 因此, 当 Zr 原子替代 Na 原子后, Al—H 键的强度减弱, Zr 原子替代

Al 原子后, Zr—H 键比原 Al—H 键弱, 使得 H 原子更容易从 AlH_4 络合物中分解出来, 于是 NaAlH_4 的放氢反应完成所需的温度会降低, 动力学性能也得到了改善.

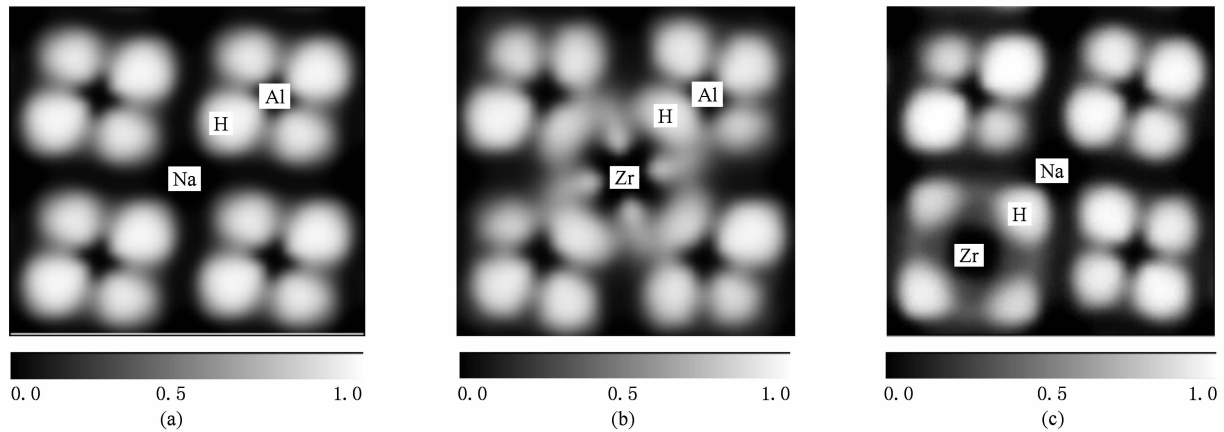


图2 未掺杂和掺杂后的 NaAlH_4 在 (001) 面的 ELF 图 (a) 纯净的 NaAlH_4 , (b) Zr 原子替代 Na 原子的 NaAlH_4 , (c) Zr 原子替代 Al 原子的 NaAlH_4

图 3 给出了纯净的 Na_3AlH_6 以及 Zr 原子替代 Na 原子和 Al 原子的 Na_3AlH_6 在 (001) 面同一位置处的 ELF 图. 从图 3 (a) 可以看出, Na_3AlH_6 与 NaAlH_4 相同, AlH_6 络合物内部 Al 原子与 H 原子之间形成共价键, 而 Na 原子与 H 原子之间是离子键. 图 3 (b) 中, Zr 原子替代 Na 原子, Zr 原子吸引周围 6 个 AlH_6 络合物中邻近的 H 原子, 使邻近的 Al—H 键键长由 0.176 nm 增加到 0.183 nm. Zr 与邻近 H 原子形成八面体结构, Zr—H 键键长为 0.209 nm, 小于原 Na_3AlH_6 中 Na—H 键的键长 (0.222 nm). Zr

原子替代 Al 原子后, 晶胞体积比纯净 Na_3AlH_6 更大, 这是由于 Zr—H 键的键长为 0.200 nm, 远远大于原 Al—H 键的键长 (0.176 nm). 应当注意的是, 只有 Zr 原子替代 Al 原子的离子团键长发生了变化, 其他 AlH_6 络合物结构几乎没有变化. 从图 3 也可以看出, Zr 掺杂 Na_3AlH_6 的 ELF 图变化没有 NaAlH_4 那么明显, 但是从键长的变化仍然可以得出, Zr 原子替代 Na 原子和 Al 原子后, Al—H 键的强度减弱, 使得 H 原子更容易从 AlH_6 络合物中分解出来.

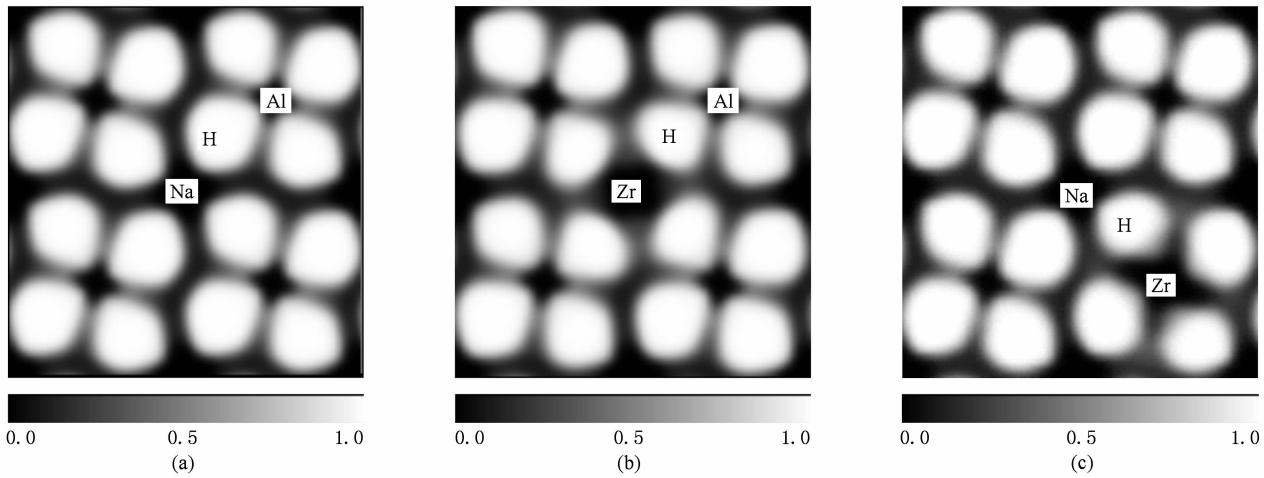


图3 未掺杂和掺杂后的 Na_3AlH_6 在 (001) 面的 ELF 图 (a) 纯净的 Na_3AlH_6 , (b) Zr 原子替代 Na 原子的 Na_3AlH_6 , (c) Zr 原子替代 Al 原子的 Na_3AlH_6

3.3. 电子态密度

图 4、图 5 和图 6 分别给出纯净的 NaAlH_4 、Zr 原子替代 Na 原子和 Al 原子的 NaAlH_4 超晶胞的总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS), 定义费米能级 $E_F = 0 \text{ eV}$. 图 5 给出了 $(\text{Na}_{15}\text{Zr})\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ 的 TDOS 以及距离 Zr 原子最近的 Al 原子和 H 原子的 PDOS, 图 6 给出了 $\text{Na}_{16}(\text{ZrAl}_{15})\text{H}_{64}$ 的 TDOS 以及距离 Zr 原子最近的 Na 原子和 H 原子的 PDOS, 图 4 与 Araújo 等^[15]得到的态密度图相同. 从图 4 不难看出 NaAlH_4 是绝缘体, 导带与价带之间的禁带宽度为 4.6 eV . NaAlH_4 的价带主要分布范围为 $-6\text{--}0 \text{ eV}$, 导带分布在 $4.6\text{--}8 \text{ eV}$ 之间. 价带顶部态密度主要是由 H 的 $1s$ 态和 Al 的 $3p$ 态轨道杂化形成, 费米能级以上导带底部的态密度主要由 Na 和 Al 的 s 和 p 态组成 (图 4). Zr 替代 Na 后, TDOS 发生了明显变化. 随着 Zr 的引入, 在带隙中产生两个峰并引起带隙减小 (图 5), 这两个峰主要是 Zr 的 d 轨道与 Al 和 H 的电子轨道杂化而成, 与上述 ELF 图 (图 2 (b)) Zr 与 AlH_4 之间不是离子键的结论相符. 从图 5 还可以看出, 掺杂 Zr 使 Al 和 H 的电子轨道杂化

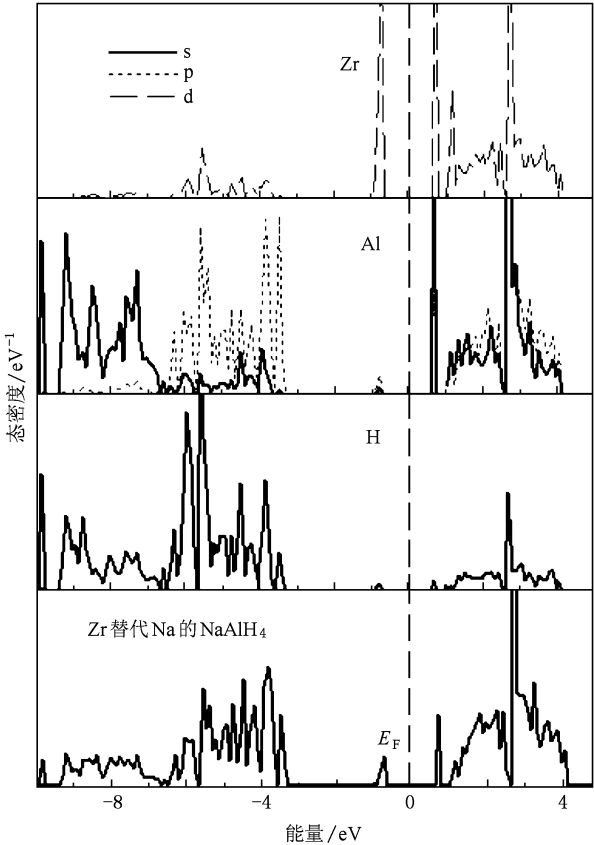


图 5 $(\text{Na}_{15}\text{Zr})\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ 的 TDOS 和 PDOS

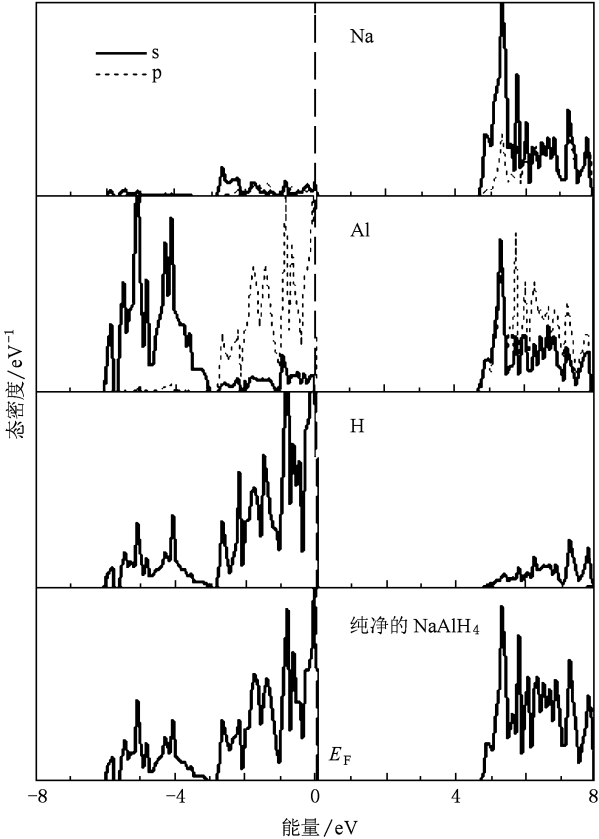


图 4 $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{H}_{64}$ 的 TDOS 和 PDOS

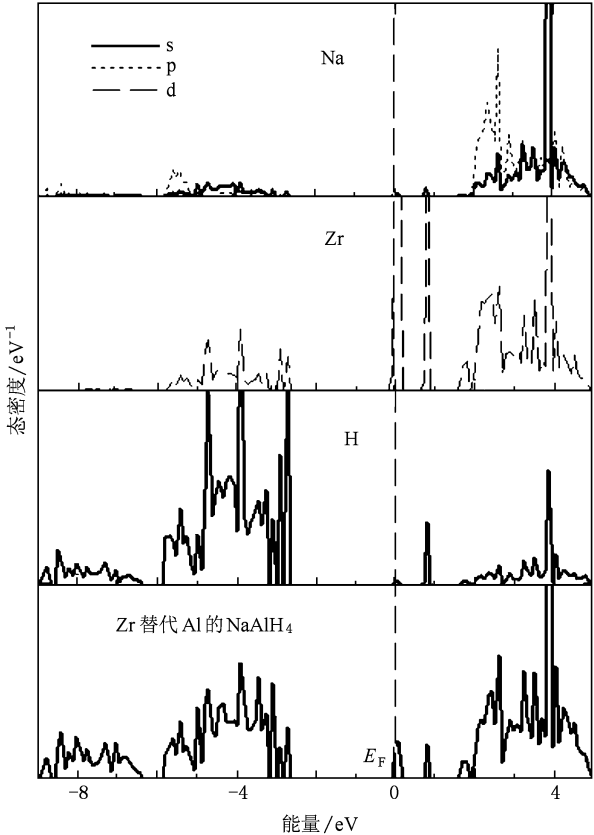


图 6 $\text{Na}_{16}(\text{ZrAl}_{15})\text{H}_{64}$ 的 TDOS 和 PDOS

程度降低, Al—H 键减弱, 但掺杂后 NaAlH_4 态密度的价带部分仍然是由 H 的 1s 态和 Al 的 3s3p 态组成, 因此 Al—H 键仍然是共价键. Zr 原子替代 Al 原子后, 在带隙中引入两个峰并使带隙减小, Zr 与 H 的电子轨道杂化程度比纯净 NaAlH_4 中 Al 与 H 的电子轨道杂化程度明显减少(图 6), 因此 Zr—H 键比 Al—H 键减弱很多.

图 7、图 8 和图 9 分别给出了未掺杂的 Na_3AlH_6 、掺杂 Zr 的 Na_3AlH_6 超晶胞的 TDOS 和 PDOS, 定义费米能级 $E_F = 0 \text{ eV}$. 图 8 给出了 $(\text{Na}_{23}\text{Zr})\text{Al}_8\text{H}_{48}$ 的 TDOS 以及距离 Zr 原子最近的 Al 和 H 原子的 PDOS, 图 9 给出了 $\text{Na}_{24}(\text{ZrAl}_7)\text{H}_{48}$ 的 TDOS 以及距离 Zr 原子最近的 Na 和 H 原子的 PDOS, 图 7 与文献[16]得到的态密度图相同. 从图 7 可得出 Na_3AlH_6 是带隙为 3.1 eV 的绝缘体, 比 NaAlH_4 的带隙窄 1.5 eV. 与 NaAlH_4 不同, Na_3AlH_6 的价带分为三部分. 最下面的价带由 Al 和 H 的 s 轨道杂化形成, 能量分布在 $-6.5 \sim -5.6 \text{ eV}$ 之间, 间隔大约为 2 eV, 是由 H 的 1s 态和 Al 的 3p 态组成的中间价带, 最上面的价带由 H 的 s 态单独形成. 费米能级以上导带底部的态密度主要是由 Na 的 s 和 p 轨道形成的反键态(图7). 当用 Zr 原子替代 Na

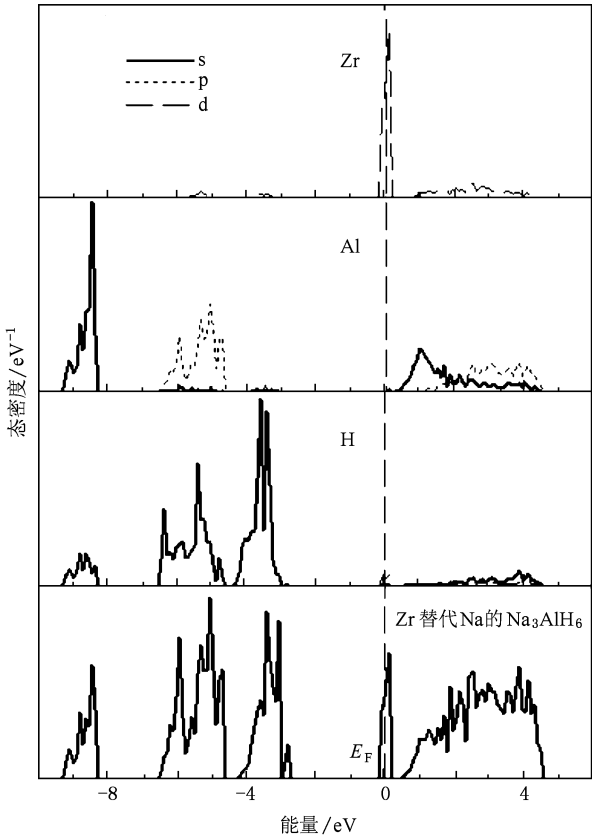


图 8 $(\text{Na}_{23}\text{Zr})\text{Al}_8\text{H}_{48}$ 的 TDOS 和 PDOS

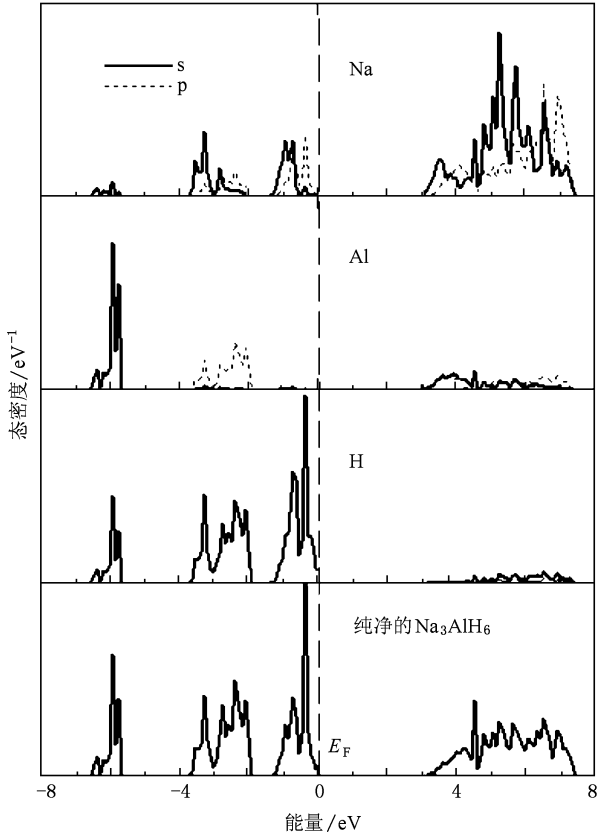


图 7 $\text{Na}_{24}\text{Al}_8\text{H}_{48}$ 的 TDOS 和 PDOS

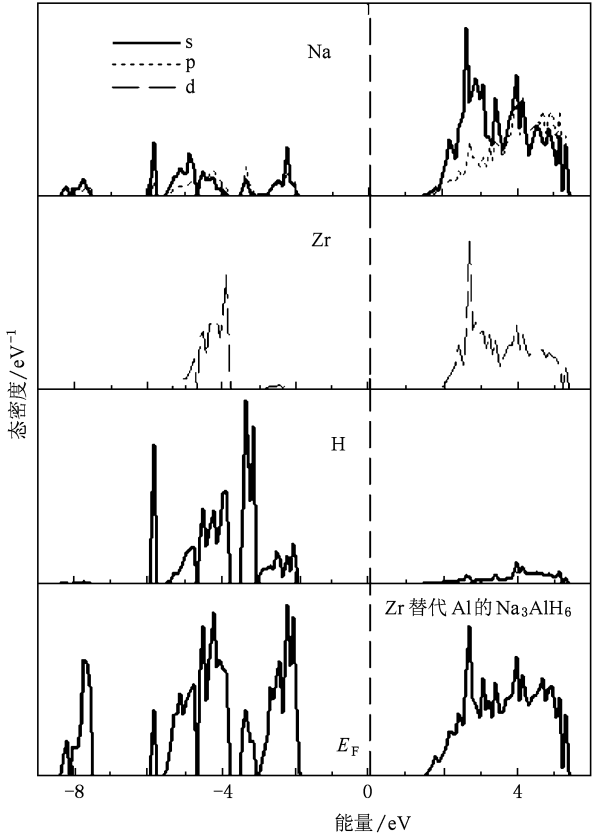


图 9 $\text{Na}_{24}(\text{ZrAl}_7)\text{H}_{48}$ 的 TDOS 和 PDOS

原子后,Zr 的 d 轨道在导带底部的费米能级处产生了一个尖峰,但 Zr 原子的 d 轨道与 H 原子的 s 轨道没有相互作用,它们之间不成键态,并且 Zr 的引入对 Al 和 H 态密度分布没有产生太大的影响(图 8). 当用 Zr 原子替代 Al 原子后,Zr 原子的 d 轨道分裂成了 e_g 和 t_{2g} 轨道,于是 Zr 原子的 e_g 轨道可以与 H 原子的 s 轨道杂化形成成键态,TDOS 在 -4 eV 附近产生了一个峰,并且 Zr 原子的 s, p, d 轨道在价带和导带都有明显的态分布,都与 H 的 s 轨道杂化. 同时 Zr 原子周围 H 原子的态密度发生很大变化, H 原子的 PDOS 主要分布在价带中部 -3—-6 eV 之间(图 9),而不是分成三个价带. 从上述的 Na_3AlH_6 的 ELF 图中(图 3(b))也不难看出, Zr 原子替代 Na 原子后虽然吸引周围 AlH_6 络合物中的 H 原子,但 Zr 原子与 H 原子之间并没有形成共价键,而 Zr 原子替代 Al 原

子后与周围 H 原子之间形成的是共价键.

4. 结 论

本文采用第一性原理计算系统地研究了 Zr 原子掺杂到 $NaAlH_4$ 和 Na_3AlH_6 两种体系后的能量、ELF 和电子态密度的变化,分析了掺杂 Zr 原子对提高 $NaAlH_4$ 动力学性能和降低分解温度的原因. Zr 原子替代 $NaAlH_4$ 和 Na_3AlH_6 中的 Na 原子后,会减弱原来的 Al—H 键的强度,使 H 原子更容易从 AlH_4 和 AlH_6 络合物中脱离;用 Zr 原子替代 Al 原子后形成的 Zr—H 键键长远大于原 Al—H 键键长, Zr—H 键的强度比 Al—H 键弱. 掺杂 Zr 使晶胞结构更稳定,脱氢所需能量也降低. 因此,掺杂 Zr 提高了 $NaAlH_4$ 循环储氢的动力学性能.

-
- [1] Dai W, Luo J S, Tang Y J, Wang C Y, Chen S J, Sun W G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1890 (in Chinese) [戴 伟、罗江山、唐永建、王朝阳、陈善俊、孙卫国 2009 物理学报 **58** 1890]
- [2] Yi S P, Zhang H Y, Ouyang Y, Wang Y H, Pang J S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2644 (in Chinese) [易双萍、张海燕、欧阳玉、王银海、庞晋山 2006 物理学报 **55** 2644]
- [3] Chen Y H, Kang L, Zhang C R, Luo Y C, Ma J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4866 (in Chinese) [陈玉红、康 龙、张材荣、罗永春、马 军 2008 物理学报 **57** 4866]
- [4] Zhou J J, Chen Y G, Wu C L, Zheng X, Fang Y C, Gao T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4853 (in Chinese) [周晶晶、陈云贵、吴朝玲、郑 欣、房玉超、高 涛 2009 物理学报 **58** 4853]
- [5] Orimo S I, Nakamori Y, Eliseo J R, Zuttel A, Jense C M 2007 *Chem. Rev.* **107** 4111
- [6] Schuth F, Bogdanovic B, Felderhoff M 2004 *Chem. Commun.* **20** 2249
- [7] Ashby E C, Kobetz P 1966 *Inorg. Chem.* **5** 1615
- [8] Dilts D A, Ashby E C 1972 *Inorg. Chem.* **11** 1230
- [9] Bogdanovic B, Schwickardi M 1997 *J. Alloys Compd.* **253** 1
- [10] Zhuang P H, Liu X P, Li Z N, Wang S M, Jiang L J, Li H L 2008 *Chin. J. Nonferr. Met.* **18** 671 (in Chinese) [庄鹏辉、刘晓鹏、李志念、王树茂、蒋利军、李华玲 2008 中国有色金属学报 **18** 671]
- [11] Zidan R A, Takara S, Hee A G, Jensen C M 1999 *J. Alloys Compd.* **285** 119
- [12] Wang T, Wang J, Ebner A D, Ritter J A 2008 *J. Alloys Compd.* **450** 293
- [13] Naik M, Rather S, Zacharia R, So C S, Hwang S, Kim A R, Nahm K S 2009 *J. Alloys Compd.* **471** 16
- [14] Marashdeh A, Olsen R A, Lovvik O M, Kroes G J 2006 *Chem. Phys. Lett.* **426** 180
- [15] Araújo C M, Ahuja R, Guillén J M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 251913
- [16] Li S, Jena P, Ahuja R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 214107
- [17] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** 1133
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Bloechl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [22] Lauher J W, Dougherty D, Herley P J 1979 *Acta Crystallogr. B* **35** 1454
- [23] Iñiguez J, Yildirim T, Udovic T J, Sulic M, Jensen C M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 060101
- [24] Brinks H W, Hauback B C 2006 *J. Alloys Compd.* **354** 143
- [25] Kittel C 1995 *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley) p7
- [26] Silvera F I 1980 *Rev. Mod. Phys.* **52** 393

Influence of Zr catalyst on reversible hydrogen storage characteristics of NaAlH_4 and Na_3AlH_6 *

Ye Jia-Yu Liu Ya-Li Wang Jing-Lin He Yao[†]

(*Department of Physics, Yunnan University, Kunming 650091, China*)

(Received 28 June 2009; revised manuscript received 20 November 2009)

Abstract

The cell parameters, electron localization function and density of states of pure and Zr-doped NaAlH_4 and Na_3AlH_6 are investigated using plane-wave pseudo-potential method based on density functional theory. The results show that NaAlH_4 and Na_3AlH_6 are insulators characterized by a band gap of 4.6 and 3.1 eV, respectively. The Al and H atoms form covalent bonds and the Na and H atoms form ionic bonds in NaAlH_4 and Na_3AlH_6 . When Zr replaces Na, the interaction between Zr and H is stronger than the primary Na—H bond, and the interaction between Al and H becomes weaker; when Zr replaces Al, the bond between Zr and H is weaker than the primary Al—H bond. Our calculations indicate that Zr-doped NaAlH_4 and Na_3AlH_6 are more stable than that of the pure alanates, and the energy to remove H atom is significantly decreased.

Keywords: hydrogen storage, NaAlH_4 , Na_3AlH_6 , Zr-doped

PACC: 7115M, 7125

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10804095, 10664006), the Basic Applied Research Foundation of Yunnan Province, China (Grant Nos. 2008CD062, 2007A0017Z), the Key Science and Engineering Foundation of Yunnan University, China (Grant No. 2007Z003B) and the Outstanding Youth Teachers Training Program of Yunnan University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: yhe@ynu.edu.cn