

茂钛配合物掺杂的高活性纳米镁粉的加氢性能

范荫恒² 张双青¹ 廖世健^{*,1} 徐杰¹ 王复东¹

(¹ 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

(² 辽宁师范大学化学系, 大连 116029)

关键词: 纳米镁粉 茂钛配合物掺杂 蒽镁热解 加氢
分类号: O614

镁粉可作为储氢材料和某些化学反应试剂,但普通的工业镁粉不够活泼。文献中陆续出现一些制备活性镁的方法,例如用碱金属还原卤化镁^[1,2],用催化法合成氢化镁后脱氢^[3,4],以及在不同条件下使蒽镁分解^[5]。我们曾报道过用蒽镁真空热解制备高活性纳米镁粉的结果^[6-7],由此得到的镁对氢具有很高的反应活性。将这种镁用于制备双格氏化合物^[8,9]和制备纳米氮化镁^[10],表明这种镁粉比著名的 Rieke 镁活性高。Bogdanovic 等曾报道过合成氢化镁后用环辛二烯基镍掺杂对 MgH₂ 的放/吸氢行为有显著的改善^[11]。本文报道用茂钛配合物(CpTiCl₃)掺杂的蒽镁真空热解制备的纳米镁粉加氢性能的实验结果,掺杂的比未掺杂的纳米镁粉显示出对氢更高的反应活性。

1 实验部分

1.1 气体及试剂的纯化

由于蒽镁、纳米镁粉和纳米氢化镁对空气和水分极为敏感,所有的实验均采用 Schlenk 技术在氩气气氛下进行。氩气、氢气、四氢呋喃(A. R.)均需经无水无氧处理,金属镁粉(99%), CpTiCl₃均为商品试剂,使用前未作处理。

1.2 掺杂纳米镁粉的制备和加氢脱氢实验

蒽镁是按照文献方法^[12]由镁与蒽在 THF 中反应制得。称取 1.8 g 左右蒽镁和指定量欲掺杂的茂钛配合物,置于已干燥、抽空、且充氩气的瓶中,在 1 Pa 下进行真空热分解。蒽镁在 90℃ 开始分解,150℃ 分解反应结束。得到的高活性纳米镁粉在预定的反应温度下通入氢气加氢。得到的纳米氢化镁在 330℃ 脱氢。实验用自动恒压气体量管测定不同时间的吸氢量或脱氢量。

2 结果与讨论

收稿日期:1999-09-27。收修改稿日期:2000-01-04。

中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学开放实验室和辽宁省教委自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者:范荫恒,男,54岁,教授,研究方向:纳米材料的合成和应用。

2.1 茂钛配合物掺杂对高活性纳米镁粉加氢性能的影响

我们在真空 90 ~ 150℃ 下使蒽镁分解,生成的纳米镁粉具有很高的反应活性,经电镜测试其平均颗粒度为 30 nm^[7],比 Rieke 镁更为活泼。在常压 230℃ 下,此镁粉能与氢反应生成高活性纳米氢化镁。

茂钛配合物掺杂可进一步改进蒽镁真空热解制备的纳米镁粉的加氢性能。我们掺杂少量茂钛配合物使该体系的加氢速率得到大幅度提高。例如掺杂 2.5% (mol%) 的 $CpTiCl_3$ 可以使镁的加氢反应 (185℃) 速率显著加快,反应时间 15 min,转化率已达 80%;而不掺杂的镁的加氢反应,230℃ 时 15 min 转化率仅 17%,185℃ 时加氢反应速率则更慢,结果如图 1 所示。工业镁粉在此条件下与 H_2 则完全不反应。工业镁粉的加氢需要在 300 ~ 400℃、10 ~ 15 MPa 氢气压力下才能进行,即使在此苛刻的条件下,反应也进行得很缓慢而且反应不完全^[13]。

BET 法比表面积的测定结果表明,这两种纳米镁粉的比表面积接近。不掺杂的镁比表面积为 130 ~ 140 m² · g⁻¹,掺杂后的镁比表面积为 135 ~ 150 m² · g⁻¹。茂钛配合物掺杂后的镁的加氢反应速率大幅度提高,可能是茂钛配合物在其中起了某种催化作用的结果。

实验结果表明掺杂茂钛配合物的量对纳米镁粉加氢反应动力学行为的影响很大。我们试验了 $CpTiCl_3$ 的不同掺杂量,当掺杂量为 1%, 2.5%, 5% 时镁与氢气的反应以掺杂量为 2.5% 时加氢速率最大,如图 2 所示。当掺杂量为 1% 时,体系中钛的含量低,即活性物种减少,和掺杂 2.5% 相比加氢反应速率低;当掺杂量为 5% 时,和掺杂 2.5% 相比加氢速率和转化率反而下降。实验结果表明,只有当茂钛配合物的掺杂量适当时,镁的加氢速率才最快。

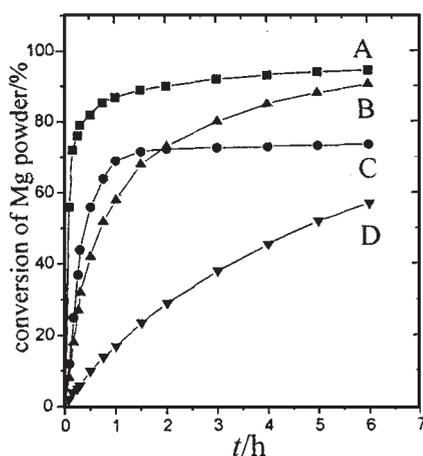
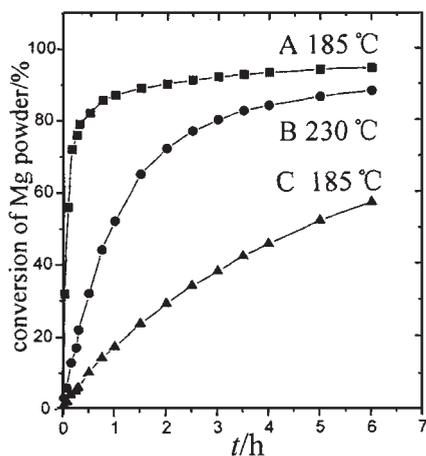


图 1 掺杂 $CpTiCl_3$ 对纳米镁粉加氢反应动力学行为的影响

Fig. 1 Effect of doping with $CpTiCl_3$ on the hydrogenation behavior of nanometric magnesium powder

Reaction conditions: 0.1 MPa H_2 .

A: doped with 2.5% $CpTiCl_3$;

B and C: without doping

图 2 掺杂不同量的 $CpTiCl_3$ 对纳米镁粉加氢反应动力学行为的影响

Fig. 2 Effect of amount of doping with $CpTiCl_3$ on the hydrogenation behavior of nanometric magnesium powder

Reaction conditions: 185 °C, 0.1 MPa H_2 .

A: doped with 2.5% $CpTiCl_3$;

B: doped with 1% $CpTiCl_3$;

C: doped with 5% $CpTiCl_3$;

D: without doping.

2.2 掺杂的纳米镁粉的加氢反应动力学反应级数的估算

从掺杂茂钛配合物的纳米镁粉的加氢动力学曲线可知, 镁的加氢速率 (r) 随着时间的延长而逐渐减少。根据电镜结果^[7]可知, 镁粉的颗粒呈球状, 由于表面积与颗粒半径呈两次方关系, 而体积 (或重量) 与颗粒半径呈三次方关系, 因此可以认为加氢过程中剩余镁粉的表面积与体积 (或重量, 即剩余的镁量 $1 - X$) 呈 $2/3$ 次方关系, 由此求出不同转化率时镁粉的相对表面积 (S_{Mg}) 并得到单位表面积镁粉的相对加氢反应速率 ($r \cdot S_{Mg}^{-1}$)。根据我们以往的实验结果^[7], 镁的加氢反应速率对其表面积来说为一级反应。表 1 中列出掺杂 1% $CpTiCl_3$ 镁的相对加氢速率与转化率的关系, 表中最后一行的数据表明 $r \cdot S_{Mg}^{-1} \approx$ 常数, 即掺杂茂钛配合物的镁的加氢反应速率对其表面积来说也是一级反应。从表 1 还可看出, 即使掺杂的镁比未掺杂的镁加氢反应温度低 $45^\circ C$, 掺杂的镁的单位面积的加氢反应速率 ($r \cdot S_{Mg}^{-1}$) 比未掺杂的镁仍快得多。

表 1 单位镁表面上的相对加氢速率与镁转化率的关系

Table 1 Relationship between Relative Hydrogenation Rate and Conversion of Magnesium

conversion of Mg $X / \%$	10	20	30	40	50	60	70	80	
relative magnesium surface area $S_{Mg} = (1 - X)^{2/3}$	0.93	0.86	0.79	0.71	0.63	0.54	0.45	0.34	
1	reaction rate $r / (\text{mmol } H_2 \cdot h^{-1})$	2.5	2.4	2.3	2.1	1.9	1.7	1.4	1.0
	$r \cdot S_{Mg}^{-1}$	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.1	3.0	3.0
2	reaction rate $r / (\text{mmol } H_2 \cdot h^{-1})$	5.1	4.0	3.4	3.0	2.7	2.3	1.8	1.3
	$r \cdot S_{Mg}^{-1}$	5.4	4.6	4.3	4.2	4.2	4.2	4.0	3.8

Reaction conditions: 0.1 MPa H_2 ; 1. without doping (at $230^\circ C$)^[7]; 2. doped with 1% $CpTiCl_3$ (at $185^\circ C$)

2.3 纳米氢化镁的脱氢性能

纳米镁粉加氢后得到纳米氢化镁在 $330^\circ C$ 脱氢。掺杂少量茂钛配合物比未掺杂氢化镁脱氢速率快, 结果如图 3 所示。

3 结论

茂钛配合物掺杂可加速纳米镁粉加氢反应, 同时对生成的纳米氢化镁加速脱氢。这些实验结果表明, 用茂钛配合物掺杂对镁粉作为储氢材料性能的进一步改善和作为化学反应试剂活性的提高提供了新的途径。

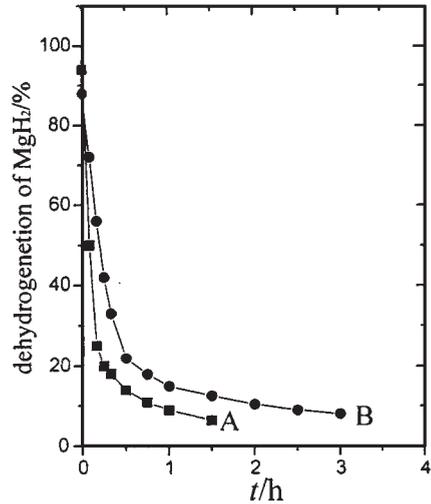


图 3 掺杂 $CpTiCl_3$ 对纳米氢化镁脱氢反应动力学行为的影响

Fig. 3 Effect of doping with $CpTiCl_3$ on the dehydrogenation behavior of nanometric magnesium hydride Reaction conditions: $330^\circ C$, 0.1 MPa H_2 .

A: doped with 2.5% $CpTiCl_3$; B: without doping

参 考 文 献

- [1] Rieke R. D., Burn T. P., Wehmeyer R. M. et al *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **1987**, **333**, 223.
- [2] Rieke R. D., Xiong H. *J. Org. Chem.*, **1992**, **57**(24), 6560.
- [3] Bogdanovic B., Liao Shi-Jian., Schwickardi M. et al *Angew. Chem.*, **1980**, **92**, 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, **19**(10), 818.
- [4] Bogdanovic B. *Angew. Chem.*, **1985**, **97**, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, **24**(4), 262.
- [5] Bartmann B., Bogdanovic B., Janke N. et al *Chem. Ber.*, **1990**, **123**(7), 1517.
- [6] LIAO Shi-Jian (廖世健), ZHANG Shuang-Qing (张双青), YU Shu-Wen (余淑文) *Huaxue Xuebao (Acta. Chimica. Sinica)*, **1988**, **46**(6), 612; *ibid (Engl. ed)*, **1988**, (4), 380.
- [7] LIAO Shi-Jian (廖世健), ZHANG Shuang-Qing (张双青), YU Shu-Wen (余淑文) *Huaxue Xuebao (Acta. Chimica. Sinica)*, **1992**, **50**(7), 767.
- [8] ZHANG Shuang-Qing (张双青), LIAO Shi-Jian (廖世健), YU Shu-Wen (余淑文) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1988**, (1), 34.
- [9] ZHANG Li, LIAO Shi-Jian, XU Yun *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, **1996**, **26**(5), 809.
- [10] ZHANG Yuan-Kui, LIAO Shi-Jian, XU Yun *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, **1999**, **29**(2), 289.
- [11] Bogdanovic B., *Can CA 1*, **1988**, **233**, 157(CA, 109 (1988) 233656C); *Acc. Chem. Res.*, **1988**, **21** (7), 261.
- [12] Bogdanovic B., Liao Shi-Jian, Schlichte K. et al *Chem. Ber.*, **1984**, **117**, 1378 and in *Organometallic Syntheses*, Vol. 4, King R. B., Eisch J. J., Eds. Elsevier Publishing Company: Amsterdam, **1988**, p410.
- [13] Sullivan E. A., Wade R. C. *In Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 12, 3rd Ed., John Wiley & Sons: New York, **1980**, p772.

Hydrogenation Behavior of Highly Active Nanometric Magnesium Powders Doped with Titanocene

FAN Yin-Heng² ZHANG Shuang-Qing¹ LIAO Shi-Jian^{1,*} XU Jie¹ WANG Fu-Dong¹

(¹ Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

(² Department of Chemistry, Liaoning Normal University, Dalian 116029)

Titanocene (CpTiCl_3) has been found to be an efficient dopant for the hydrogenation of nanometric magnesium powders. These magnesium powders are generated by the thermal decomposition of magnesium anthracene $\cdot 3\text{THF}$ at $90 \sim 150^\circ\text{C}$ under vacuum. They can uptake hydrogen to form magnesium hydride even at 185°C with a hydrogenation rate much higher than those of the undoped ones under normal pressure. The order of the hydrogenation reaction with respect to the nanometric magnesium surface area is one.

Keywords: nanometric magnesium powders doped with titanocene
thermal decomposition of magnesium anthracene hydrogenation