

镁及镁合金储氢材料的研究进展

武晓娟¹, 薛华庆², 彭涌², 邓霖峰¹, 郑捷¹, 李星国¹

(1. 北京分子科学国家研究中心, 北京大学 化学与分子工程学院 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

(2. 中国石油勘探开发研究院 新能源研究中心, 北京 100083)

摘要: 镁基储氢材料由于价格低廉、储氢量高和安全性好等优点, 受到人们的广泛关注。然而较高的吸放氢温度和较慢的动力学性能在一定程度上限制了其在储氢方面的进一步研究和应用。目前, 该体系的研究热点主要集中在优化不同的改性方法, 目的是得到低成本、大批量、小颗粒和稳定性高的纳米 MgH_2 , 并已取得了一定的进展; 但要获得能够在环境温度下具有理想热力学性能和实际应用价值的镁基储氢材料, 仍面临巨大挑战。本文中, 总结了镁基合金储氢材料的研究进展, 并进一步梳理了文献中关于优化和改变热力学和动力学性能的方法, 为获得具有高容量、低成本、吸放氢动力学和热力学性能优异的镁基储氢材料提供更好的实验经验和理论支持。

关键词: Mg 基储氢材料; 动力学性能; 热力学性能; 研究进展

中图分类号: TG139^{+.7}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0727-08

当今社会, 全球化石能源日益减少与人类对能源的无限需求之间的矛盾, 是制约社会可持续发展的主要因素。氢能由于分布广泛、储量丰富、能量密度高、无污染等优点, 被认为是未来可替代化石能源最具潜力的能源载体^[1-3]。然而, 氢的存储仍然是氢能发展的瓶颈^[4,5]。

在众多的储氢材料中, 镁具有地球上储量丰富、成本相对较低且质量轻、可以达到质量分数 7.6% 的高质量储氢密度等特点, 被认为是最有前途的储氢材料之一, 并已成功吸引了研究者的广泛关注。目前, 镁基储氢材料也面临着放氢温度过高和吸放氢动力学较差等缺点, 这与美国能源部 (DOE) 技术路线图给出的车辆储氢技术目标依然存在一定的差距, 对镁基储氢材料商业化的发展造成了一些阻碍^[6-10]。

近年来, 为了探索和解决 Mg 基储氢材料产业化应用的限制, 研究人员聚焦于通过 Mg 或 MgH_2 与其他材料复合和与过渡金属形成合金等手段, 对 Mg 基储氢材料进行吸放氢过程的热力学和动力学性质的调控。本文将介绍近年来在该领域相关工作中常见的调控方法及效果, 并进行简要的比较和汇总。

1 纯氢化镁

对于纯氢化镁 (MgH_2) 材料而言, 减小颗粒尺寸是提高其储氢性能最主要的一种方法。

本课题组 Shao 等^[11] 采用氢等离子体法 (HPMR) 制备了 50~500 nm 的超精细 Mg 粉。在 300 °C, 30 min 内, 纳米 Mg 粉吸氢质量分数可达到 7.55%。Li 等^[12] 采用蒸气输运法制备不同直径的 Mg 纳米线。同样在 300 °C, 30 min 内, 直径为 30~50 nm 的 Mg 纳米线的吸氢质量分数为 7.6%。温度为 200 °C 时, 放氢质量分数为 3.28%。放氢时的焓变值分别为 65.3、65.9 和 67.2 kJ/mol H_2 , 也均小于块体的焓变值 (74 kJ/mol H_2)。Mg 纳米线的直径越小, 吸放氢性能越优异。

机械球磨也是降低镁基材料颗粒尺寸的有效手段。Zaluska 等^[13] 发现, 由于机械球磨后颗粒尺寸减小, MgH_2 的放氢动力学性质有显著改善, 其放氢温度也发生了降低。进一步, Hanada 等^[14] 采用机械球磨制得纳米结构的 MgH_2 。结果显示, 随着球磨时间的增加, MgH_2 放氢温度随之降低, 但是当颗粒尺寸晶格应变达到饱和后, 储氢性能则会降低。

通过添加碳载体或有机物模板也是制备 MgH_2 纳米颗粒的有效方法。Liu 等^[15] 采用浸渍法将 $MgBu_2$ 浸渍在一维竹状碳纳米管上, 然后用氢化法最终得到在一维竹状碳纳米管上均匀负载着 15~20 nm 的 MgH_2 , 开始放氢温度为 220 °C。Zhang 等^[16] 将 LiH、 $MgCl_2$ 和石墨烯片 (GNSs) 在球磨条件下采用固相原位合成法, 反应方程式如下:



收稿日期: 2021-04-09

基金项目: 国家自然科学基金(51971004, 51771002); 中国石油勘探开发研究院《氢能关键技术研究》(2018YQCQ05)

作者简介: 武晓娟, 女, 1985 年生, 博士, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871, 电话: 010-62753691, E-mail: xiaojuanwu@pku.edu.cn

得到 3 nm 的 MgH_2 。虽然颗粒尺寸在 3 nm 左右，但是 $MgH_2+10\%GNSs$ 的样品，可能是由于 $LiCl$ 的存在，在 255 °C 下才开始放氢。Liang 等^[17, 18] 采用 PMMA 模板并利用萘锂将甲基氯化镁中的 Mg^{2+} 还原为 Mg ，制备了一种在空气中稳定的 $Mg-MWCNTs-PMMA$ 和 $Mg-PMMA$ 纳米颗粒，颗粒尺寸分别约为 3.6 和 5 nm。所制备的 $Mg-MWCNTs-PMMA$ 纳米颗粒在 0 MPa 氢压和 150 °C 时，20 min 内可以释放质量分数 3.7% 的氢气； $Mg-PMMA$ 纳米颗粒在 200 °C 时，25 min 内可以释放质量分数 2.44% 的氢气。模板的限制效应可以减小 MgH_2 的颗粒尺寸，从而提高其储氢性能。另一方面，也会降低其质量储氢密度。最近，潘洪革和刘永锋课题组^[19] 采用一种超声驱动的液-固相复分解方法和利用金属氢化物在四氢呋喃（THF）里溶解度的差异，反应式为方程（1）。在没有支架和保护层的情况下获得 4~5 nm 的超细 MgH_2 纳米颗粒，并且在超声的作用下，颗粒分散性良好，使得 MgH_2 在 30 °C 温度下的可逆储氢质量分数为 6.7%。这个结果对于 Mg 基储氢材料来说是个很大的突破。

除了颗粒尺寸因素， Mg 还需要考虑的另一个重要的影响因素就是氧化。在空气中， Mg 易自发氧化并在表面形成致密的 MgO 薄膜，从而对 Mg 的储氢性能产生不利影响，因此 Mg 材料吸氢前需要活化处理。之前大多数的活化机理是表面氧化膜的开裂。随后，Han 等^[20] 提出了热退火混合活化机理，即热处理后 Mg 表面出现钝化膜开裂和热致表面缺陷的形成。

由以上结果可以看出， MgH_2 纳米颗粒的尺寸效应和良好的分散性，有利于提高其储氢性能。因此，选择合适的制备如超声法，更有利于得到更小尺寸、分散性良好且纯度高的 MgH_2 纳米颗粒。为了更进一步提高 MgH_2 的储氢性能，科研工作者也做了其他努力，将在下面做详细介绍。

2 Mg/MgH_2 复合储氢材料

将过渡金属及其金属化合物作为催化剂并与 MgH_2 复合，是一种被广泛用于改善 Mg 基材料储氢性能的技术手段。催化剂和 Mg 的纳米尺寸效应对 Mg 基材料的吸放氢性能一样重要，科研工作者也是采用各种技术路线（等离子体法、球磨法等）调控催化剂的颗粒尺寸，这在综述文献[21]中已经详细介绍。除此之外，“氢溢流”效应在 Mg/MgH_2 复合储氢材料中为提高储氢性能发挥着重要作用。Liu 等^[22] 采用氢等离子体法制备了 $Mg-7.5\%Nb$ 复合材料。由于 Nb 的电负性（1.6）高于 Mg 的电负性（1.3）， $Nb-H$ 键相对于 $Mg-H$ 键易断裂。因此， NbH 优先于 MgH_2 放氢，通过 Nb

的“氢溢流”效应，将 MgH_2 中的 H 释放出去。同样，邹建新课题组^[23] 采用等离子体法和一般固相法制备了核壳结构的纳米 $Mg@Pt$ 复合材料。 Pt 在 Mg 的放氢过程表现出“氢溢流”效应，充当“氢泵”。机理图如图 1^[23] 所示。与纯 Mg 相比，在相同条件下 $Mg@Pt$ 在 300 °C 时的放氢容量提高约 2.5 倍。

另外，研究者们也通过阴离子与过渡金属之间的电子传递，改变过渡金属离子表面的电子状态，提高催化活性位点。如 Zhang 等^[24] 将 Ni 基化合物（ Ni_3C 、 Ni_3N 、 NiO 和 Ni_2P ）与 MgH_2 复合，发现 Ni 与低电负性元素结合的 Ni_3C 更有利于 MgH_2 放氢。

研究者也将高价态的氧化物作为催化剂与 MgH_2 复合。Kumar 等^[25] 比较了非晶介孔与晶体态介孔的 Nb_2O_5 对 MgH_2 吸放氢催化作用。由于非晶介孔的 Nb_2O_5 的比表面积大，在球磨过程中可以被 MgH_2 完全还原为起催化作用的纳米 Nb 和 NbO ，而晶体态的 Nb_2O_5 则部分还原，负载在 MgH_2 的表面。因此，非晶态与晶体态的 Nb_2O_5 相比， MgH_2 的吸氢质量分数提升了约 2.4%，但是 2 种催化剂对 $Mg-MgH_2$ 的热力学性能影响不大。与之催化机理相似的，近期，刘永锋课题组^[26] 报道了一种空心球状、球壁厚度为 50 nm 的 Nb_2O_5 催化剂。将其与 MgH_2 在球磨条件下混合。研究表明，其比商业的 Nb_2O_5 具有更高的催化活性。进一步探讨表明，该课题组^[27] 还将 N 掺杂 Nb_2O_5 作为催化剂，可使样品在 70 °C、5 MPa 下完全吸氢。原因是样品在吸放氢过程中原位生成 $NbN_{0.9}O_{0.1}$ ，由于 N 和 Nb 共同作用，起到了重要的催化作用，这在图 2^[27] 中也可以看出。 $Nb-N-O$ 复合的样品相比于 $Nb-O$ 复合和无催化剂的样品，在费米面附近具有高的态密度，有利于镁-氢键的解离和重组。更进一步总结得出，该课题组^[28] 将石墨烯与 $N-Nb_2O_5$ 混合后作为催化剂，可使样品在 25 °C、5 MPa

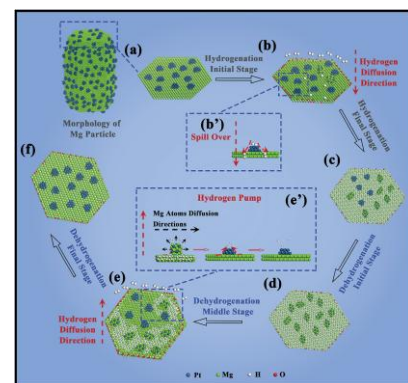


图 1 $Mg@Pt$ 储氢体系中的催化机理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the catalytic mechanism of $Mg@Pt$ hydrogen storage system^[23]

下完全吸氢。结合 DFT 计算结果可得, NbN_{0.9}O_{0.1} 和 NbN_{0.9}O_{0.1}@C 都有利于 H₂分子解离为 H 原子, 但是 NbN_{0.9}O_{0.1}@C效果更明显, 表明NbN_{0.9}O_{0.1} 与石墨烯之间具有协同作用。

同时, 研究者们也关注复杂金属氧化物催化剂的研究, Huang 等^[29]报道了多孔棒状的 TMTiO₃ (TM=Ni, Co) 的协同催化作用。图 3 给出的是 Ti 和 Ni 在 MgH₂中催化的机理图^[29]。TMTiO₃中多价态的 Ti 离子可以作为电子转移的载体, 将 H⁺变为 H; 然后过渡金属 Ni 在体系中与 Mg 生成 Mg₂Ni, 并作为“氢泵”将氢原子再变为 H₂。Zhang 等^[30]报道了多孔 TiNb₂O₇的催化剂使 MgH₂的开始放氢温度由 300 °C 降为 177 °C。DFT 结果表明, Nb 和 Ti 的氧化物具有较强的协同作用, 有助于削弱 Mg-H 键, 而且其吸放氢循环 10 次后, 吸氢容量保持率为 99.5%。这与催化剂在 MgH₂ 中的良好的分散性和吸放氢循环后活性物种具有良好的稳定性有关。

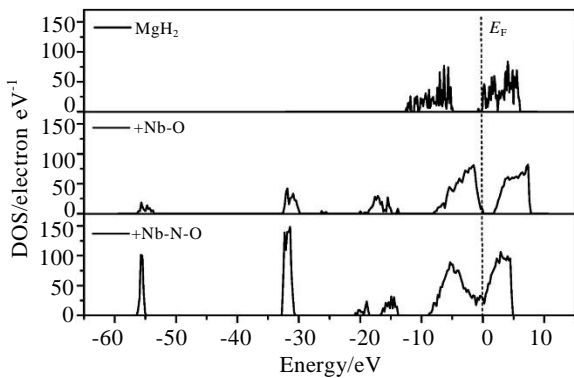


图 2 MgH₂、Nb-O和Nb-N-O分别掺杂MgH₂(110)晶面的态密度
Fig.2 DOS of (110) crystal face of the MgH₂, Nb-O and Nb-N-O doped MgH₂^[27]

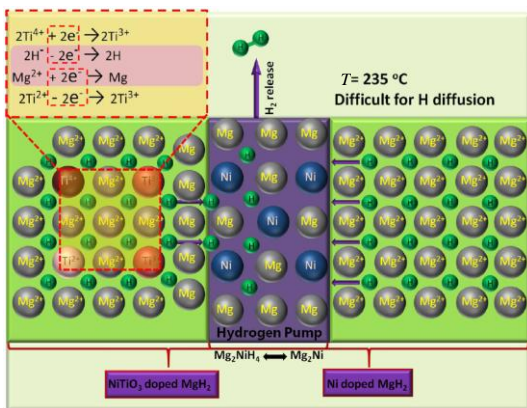


图 3 Ti 和 Ni 在 MgH₂ 储氢体系中的催化机理示意图
Fig.3 Schematic diagram of the catalytic mechanism of Ti and Ni in a MgH₂ hydrogen storage system^[29]

研究人员企图通过金属间的协同作用来改善 MgH₂ 的吸放氢动力学性能和热力学性能。因此, 将过渡金属间化合物, 如: ZrMn₂ 纳米颗粒^[31]、FeCo 纳米片^[32]、FeNi^[33]、ZrCo 纳米片^[34]、CoNi 纳米片^[35]、NiCu^[36] 作为催化剂。结果表明, 这类纳米催化剂具有积极的催化效果。如: 催化剂 ZrMn₂ 纳米颗粒可使 MgH₂ 在 100 °C 时 10 min 内的吸氢质量分数达 4.3% 和 300 °C 下 5 min 内放氢质量分数达 6.7%。

由前面的结论可知, 为了使催化剂均匀地分散在 MgH₂ 的表面, 催化剂良好的分散性和纳米尺寸效应是极为重要的。研究人员也利用碳材料的约束效应, 得到分散性良好的纳米催化剂, 并且通过碳材料和催化剂之间的协同效应共同改善 Mg 基材料的吸放氢性能^[33, 37-40]。

虽然碳材料与催化剂的协同作用极大地改善了 Mg/MgH₂ 储氢性能, 但是其放氢温度还是过高。近期, 研究者将 MXene 衍生物应用于催化剂的制备中, 目的是得到分散性良好纳米催化剂, 如: Ni@Ti-MXene^[41]、Ni/FL-Ti₃C₂T_x^[42]、K₂Ti₆O₁₃^[43], 然后将得到的催化剂与 MgH₂ 在机械球磨下混合。图 4^[41] 是 Ni@Ti-MXene 催化下, MgH₂ 的吸放氢动力学曲线。由图 4 可以看出, MgH₂ + Ni@Ti-MXene 的放氢动力学比 MgH₂、MgH₂ + Ti-MX、MgH₂ + Ni 的放氢动力学提高了不少, 可见 Ni 与 Ti-MXene 之间的多相协同作用有助于提高 MgH₂ 的放氢动力学性能。我们认为如果利用 MXene 衍生物的模板原位生长同时具有纳米级的 MgH₂ 和催化剂的储氢材料, 可能会进一步提高 Mg 基材料的储氢性能。邹建新课题组^[44] 利用 ZIF 模板制备了 CoS-NBs 催化剂, 然后注入在 CoS-NBs 支架的介孔网格中的 MgBu₂ 氢化后得到 5~10 nm 的 MgH₂ 和原位生成的 MgS。因此, 通过 Mg/MgH₂ 晶体的“纳米尺寸效应”、MgS 的催化作用和支架网格多功能作用的协同作用, 不仅降低了 MgH₂ 的吸放氢焓变值和表面活化能, 还提高了吸放氢循环稳定性。不过最大储氢质量分数只有 3.23%。

另外, 也有研究人员试图用质量密度高的配位氢化物来改善 MgH₂ 的吸放氢性能^[45-49], 如 Lin 等^[48] 将 LiBH₄ 和 Li₃AlH₆ 与 MgH₂ 三者结合。结果表明, 可以在 360 °C 时获得 8% 的可逆吸放氢容量, 同时表现活化能由 MgH₂ 的 279.7 kJ/mol 降为 139.3 kJ/mol, 放氢焓也由 75.1 kJ/mol H₂ 降为 62.8 kJ/mol H₂。

由以上分析可得, 催化剂的“纳米尺寸效应”、良好的稳定性、高价态和元素的多元化对 MgH₂ 的催化作用尤为重要。在催化剂的制备中, 采用化学法和模板法更容易得到纳米结构稳定和性能优异的催化剂。但是催化剂的引入会加大 Mg 基材料的无效质量, 降低有效储氢容量。

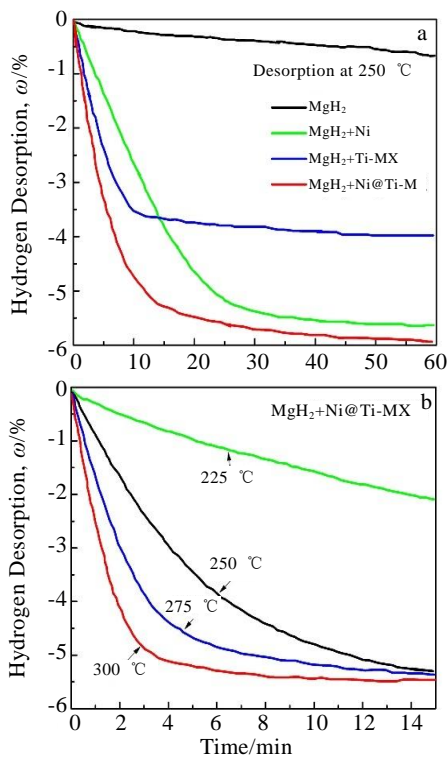


图 4 MgH₂, MgH₂+Ni, MgH₂+Ti-MX和MgH₂+Ni@Ti-MX复合物的等温放氢曲线 (0.002 MPa, 250 °C) 和MgH₂+Ni@Ti-MX在不同温度下的放氢曲线

Fig.4 Isothermal dehydrogenation curves for MgH₂, MgH₂+Ni, MgH₂+Ti-MX, and MgH₂+Ni@Ti-MX composites (250 °C, below 0.002 MPa hydrogen pressure) (a) and dehydrogenation profiles of MgH₂+Ni@Ti-MX at different temperatures (b)^[41]

3 镁基金属间化合物

Mg 为吸氢元素, 吸氢时放热, 而过渡金属与 Mg 相反。通过合金化后, 过渡金属可以起到调节生成热与分解压的作用。

本课题组系统研究了纳米 Mg-Ni 和 Mg-Co 合金的储氢性能, 实验结果显示这 2 种材料在吸氢动力学方面表现出优于纯 Mg 的储氢性能^[50,51]。对于 Mg-Al 合金而言, Mg 与 Al 有很大的相似固溶度, 从而比较容易生成金属间化合物。更进一步, 这种 Mg-Al 合金可以与 H₂ 发生可逆的吸放氢反应。因此有助于降低吸放氢焓变和表观活化能^[52]。其化学反应方程式为:



对于Mg-Fe体系, Zheng^[53]等报道了Mg_{1-x}Fe_x薄膜合金材料的储氢性能, 在Fe浓度x=0.05~0.15之间时, 在0.1 MPa氢压下, 2 min内吸氢质量分数达3.5%, 15 min内放氢质量分数达3%以上。但是, 当x>0.15时, 由于稳

定的Mg₂FeH₆相形成, 阻止了氢原子在Mg基体中的传输, 导致储氢容量显著下降。文献[54]也称Mg₂FeH₆的存在对Mg的吸放氢动力学影响不大, 但是会降低体系的储氢容量。所以, Mg-Fe纳米合金达到最佳的储氢性能, 合适的Mg与Fe的元素比例是十分必要的。

在 Mg-Ni 体系中, Ni 的存在有助于改善 Mg 的吸氢性能, 但 Mg-Ni 合金的放氢温度依然不是很理想, 因此许多研究人员在该体系中进一步引入其他元素试图改善其吸放氢性能。

从前期的研究成果可以知道, Mg₂Ni 合金中存在着高温相(立方结构)和低温相(单斜结构)2种结构, 并且高温相具有更好的放氢动力学性能。通过在 Mg₂Ni 合金中掺入 Ti 元素, 发现 Ti 的掺入有利于在 Mg₂Ni 合金中形成高温相且抑制低温相, 从而提高合金的放氢动力学性能^[55]。Edalati 等^[56]企图通过与氢结合能为负和与氢结合能为正的 2 种二元合金结合, 设计出一种与氢结合能可以趋近零的三元合金储氢材料。实验中, 选择 Mg₂Ni 与 Mg₂Pd 二元合金, 并将 2 种合金混合, 采用高压扭转法制备出 Mg₄NiPd 合金材料。该材料可在室温下可逆吸放氢, 但其储氢质量分数并不尽人意, 只有 0.7%。

稀土元素是另一种常被选择引入合金体系的元素。作为一种比较安全有效且储量丰富的吸氢物质, 富 Mg 基稀土储氢合金被广泛研究。Ouyang 等^[57]研究了 Mg₈₀Ce₁₈Ni₂ 合金的储氢性能。通过原位生成的纳米 CeH₂/CeH_{2.73} 和 Ni 的协同作用使合金具有了在室温下吸氢的能力, 并且在 2.5 min 内达到最大吸氢容量的 90%。对于放氢性能, 在 227 °C 时, 放氢质量分数约为 4%。由于 CeH₂/CeH_{2.73} 和 Ni 有效抑制 Mg/MgH₂ 生长, 如图 5 所示^[57], 在吸放氢循环 500 次后仍保持 80% 的吸氢容量。Li 等^[58]报道了 Mg_{86.1}Ni_{7.2}Y_{6.8} 合金。

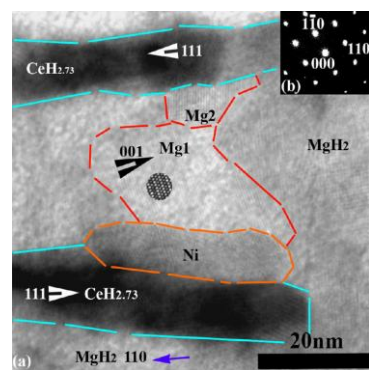


图 5 CeH_{2.73}-MgH₂-Ni 纳米复合材料部分微观组织的 TEM 像
Fig.5 TEM image of the microstructure of the partially CeH_{2.73}-MgH₂-Ni nanocomposites^[57]

由于原位生成的纳米 YH_2 具有的催化作用以及对合金分离作用, 使合金在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 吸放氢循环 620 次后仍具有质量分数 4.3% 的吸氢容量。本课题组 Jiang 等^[59, 60] 报道了 YMgCu_4 和 LaMgCu_4 新型金属间化合物。对于这种富镁基储氢合金, 一方面吸氢过程中的氢致相

分离作用可以使颗粒细化并形成纳米结构, 另一方面吸氢过程中原位产生了具有催化作用的相, 这些因素都可以有效提高循环稳定性和吸放氢性能。近几年 Mg 基储氢材料在实验上获得的储氢性能数据由表 1 列出。

表 1 Mg 基储氢材料的吸放氢性能

Table 1 Hydrogen absorption/desorption properties of Mg-based hydrogen storage materials

Material (mass fraction)	Size/nm	Kinetic		Thermodynamic		$T_{\text{des}}/^\circ\text{C}$	Cycling stability/cycle	Refs.
		Abs H_2 ($\omega/\%$) rate($^\circ\text{C}$, min)	Des H_2 ($\omega/\%$) rate($^\circ\text{C}$, min)	$E_a(\text{abs})/E_a(\text{des})$ (kJ mol^{-1})	$\Delta H(\text{abs})/\Delta H(\text{des})$ (kJ mol^{-1})			
Mg-BCNTs	MgH ₂ 15~20 BCNTs 80	3.56(100, 60)	3.84(300, 60)	-97.97	-68.92	220	10	[15]
MgH ₂ -10% graphene nanosheet	3	5.2(250, 10, 2 MPa)	5.1(325, 20)	-118.9	-	-	-	[16]
MgH ₂	4~5	6.7(30, 400)	6.7(30, 2500)	28/80	-59.5	30	50	[19]
Mg@Pt	Pt 3	6(225, 2×60) 6.5(300, 2×60)	6.5 (350, 20)	118.2/152.8	-	-	-	[23]
Mg-6%Nb ₂ O ₅	cNb ₂ O ₅ mNb ₂ O ₅	-	-	-64	-75/82	-	-	[25]
MgH ₂ -10% nano-ZrMn ₂	500	5.3(100, 10)	6.7(300, 5)	22.1±2.7/82.2±2.7	-	190.7	-	[31]
MgH ₂ -10% nano-FeCo	FeCo 50	6.7(300, 1)	6 (300, 9.5)	53.4±1.0/65.3±4.7	-	200	-	[32]
MgH ₂ -5% FeNi/rGO	FeNi 20	5.5 (250, 20) ; 5.4(125, 20)	6.5(300, 10)	42.3±3.3/93.6±7.3,	-	230	50	[33]
MgH ₂ -10% nano-ZrCo	ZrCo 5	4.4(120, 10)	6.3(300, 5)	57.6±1.0 /90.4±1.6	-	200	-	[34]
MgH ₂ -10% NiMoO ₄	-	5.5(150, 10, 3.2 MPa)	6 (300, 10)	/85.88	-	243.3	10	[63]
MgH ₂ -10% NiTiO ₃	NiTiO ₃ 500	-	-	/74	-	235	10	[29]
MgH ₂ +10% N-Nb ₂ O ₅	-	6(70, 120, 5 MPa)	5(250, 3)	-	-76	170	10	[27]
MgH ₂ -10% N-Nb ₂ O ₅ @C	N-Nb ₂ O ₅ @C 10~20	6.0(25, 42×60)	5.5(175, 840)	-81±3	-74.4±0.3	175	50	[28]
Mg-TiC _x @C	50	5.5(250, 25)	4.5(300, 60)	54.7/56.5	-	-	10	[37]
MgH ₂ -%ZrO ₂ /C	ZrO ₂ 5~10	4.01(100, 10)	5.38(235, 70)	-100.7	-	200	-	[38]
MgH ₂ -fTiO ₂ @C	fTiO ₂ 2 μm	6.3 (150, 40)	4.86(225, 60)	-67.10	-	180.3	-	[39]
MgH ₂ -Ni@Ti-MX	MgH ₂ 200~300 Ni <50	5.4(125, 0.42) 4(25, 5×60)	5.2(250, 15)	56±4/73±3.5	-	175	10	[41]
MgH ₂ -5% Ni30/FL Ti ₃ C ₂ T _x	Ni 8~16	5.83(100, 28.3)	5.83(250, 30)	41.36/96.36	-	-	10	[42]
MgH ₂ -5% K ₂ Ti ₆ O ₁₃	-	6.5(200, 0.5)	6.7(280, 3) 2.7(200, 3)	/105.67	-	175	10	[43]
MgH ₂ @CoS-NBs	MgH ₂ 5~10	1.26(175, 2×60)	300(1.67, 16.7)	-65.6±1.1/ 68.1±1.4	-65.6±1.1/ 68.1±1.4	-	-	[44]
MgH ₂ +LiBH ₄ - Li ₃ AlH ₆	200	8(360, 30)	8(360, 30)	/139.3	-62.8	276	20	[48]
4MgH ₂ -LiAlH ₄ -Ti ₃ C ₂	100~200	3.5(310, 16.7)	5.3(300, 10.8)	65.7/128.4	-65.9, -70.6, 74.3	60	-	[49]
Mg ₄ NiPd	10±4	0.7(PCT, 32 °C)	0.7(PCT, 32 °C)	-	-	-	-	[56]
Mg ₈₀ Ce ₁₈ Ni ₂	-	3.5(25, 2.5)	3.5(275, 25)	-63±3	-76.9±0.3/-	-	500	[57]
LaMg ₄ Cu	-	3.3(300)	2.6(250)	-117.7	-72.35	-	-	[59]
YMg ₄ Cu	-	2.6(100)	3.0(277)	-122.1	-72.3	-	-	[60]
Mg ₂₅ Ni ₉ Cu	-	-	-	/71.38	-64.40/68.24	240	-	[61]
Mg ₂₅ Y _x Ni ₉ Cu (as-spun alloys)	-	-	-	-66.13	-60.90/64.29	218	-	[61]
Mg-Ce-Y+6% Fe@C	-	4.73(300, 2)	4.5(280, 40)	-84.9	-80.6	-	-	[62]

最近, Zhang 等^[61]研究了采用稀土元素 Y 替代 Mg 对 $Mg_{25-x}Y_xNi_9Cu$ 吸放氢性能的影响。结果表明, Y 替代 Mg 后, $Mg_{25-x}Y_xNi_9Cu(x=0, 3)$ 合金的放氢活化能由 $71.38 \text{ kJ/mol}^{-1}H_2$ 降为 $66.13 \text{ kJ/mol}^{-1}H_2$, 提高了其动力学性能, 但是, 其储氢容量有所降低。进一步讲, Yong 等^[62]将 Fe@C 复合催化剂与 Mg-Ce-Y 结合, 当 Fe@C 掺杂质量分数为 6% 时获得最佳吸放氢动力学性能, 即 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 2 min 内就可达到最大吸氢容量的 90%, 并在 300 和 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 分别用 20 和 10 min 放氢完全。

综合以上分析可以得到, Mg 基合金中的过渡金属作为催化剂, 可细化 Mg 基合金, 在合金内部引入晶界等, 从而为氢气扩散提供通道。此外, 原位生成的过渡金属氢化物还具有分离 Mg/MgH₂ 的作用, 可以提高合金的吸放氢循环稳定性。La、Y 和 Ce 等稀土元素储量丰富、价格低廉, 并且在 Mg 基合金中易生成氢化物。通过氢致相分离可细化合金, 为氢气扩散提供通道, 并且可提高循环稳定性。选择合适的稀土元素与 Mg 合金化, 无论在成本方面还是在提高储氢性能方面都是不错的选择。遗憾的是, Mg 与其他金属合金化后, 储氢容量会降低。

下面我们可以对 Mg 基储氢材料做一下简要总结。采用化学法制备 MgH₂, 更容易获得比其他方法更小的颗粒尺寸和良好的分散性, 但在实验条件上更为复杂, 产量方面可能也不如其他方法。另一方面, 通过添加模板的方法限制 MgH₂ 和催化剂的颗粒尺寸与镁基金属间化合物中原位引入稀土元素氢化物可以提高吸放氢循环稳定性。除此之外, 由文献报道的结果来看, 采用催化剂复合的方式比合成镁基金属间化合物的方式普遍具有较高的储氢容量, 但是二者都会使储氢容量降低。

4 结 语

展望 Mg 基储氢材料未来的研究, 其重点将集中于如下 4 个领域:

1) 设计新的制备纳米 Mg 基储氢材料的方法, 使控制材料颗粒尺寸的同时也使实验操作简单化, 并进一步降低 Mg 基储氢材料的生产成本;

2) 更加深入地探究镁基储氢材料的吸放氢反应机理, 并结合理论计算等方法从原子尺度了解和构建 Mg-H 键的断裂机制;

3) 基于理论研究和仿真模拟来设计新的 Mg 基储氢材料的元素组成, 使其储氢性能具有可控性, 并可以进一步节约实验资源和节省实验成本;

4) 根据镁基储氢材料的特点和进展, 寻找新的

应用领域和模式。

随着相关研究的进一步推进, 有理由相信 Mg 基材料必然会在未来的工业、科技和生活等领域的储氢系统中得到广泛的应用。

参考文献 References

- [1] Sadhasivam T, Kim Hee-tak, Jung Seunghun *et al.* *Renewable & Sustainable Energy Reviews*[J], 2017, 72: 523
- [2] He Teng, Pradip Pachfule, Wu Hui *et al.* *Nature Reviews Materials*[J], 2016, 1(12): 1
- [3] Li Guoling, WuXiuqi, Guo Heng *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(5): 5951
- [4] Sreedhara I, Kamania Krutarth M, Kamani Bansi M *et al.* *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2018, 91: 838
- [5] Chanchetti L F, Leiva D R, Lopes de Faria Li *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J] 2020, 45(8): 5356
- [6] Louis Schlapbach, Andreas Züttel. *Nature*[J], 2001, 414 (6861): 353
- [7] Sun Yong, Zhang Hao, Wang Jinming *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2020, 174: 77
- [8] Jinzhe Lyu, Lider Andrey M, Kudiiarov Viktor N. *Chinese Physics B*[J], 2019, 28(9): 098 801
- [9] Zhao-Karger Zhirong, Hu Jianjiang, Roth Arne *et al.* *Chemical Communications*[J], 2010, 46 (44): 8353
- [10] Sun Haiquan(孙海全), Zou Jianxin(邹建新), Zeng Xiaoqin (曾小勤) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1819
- [11] Shao Huaiyu, Wang Yuntao, Xu Hairuo *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2004, 110(2): 221
- [12] Li Weiyang, Li Chunsheng, Ma Hua *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2007, 129 (21): 6710
- [13] Zaluska A, Zaluski L. Strom-Olsen J O. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 289: 197
- [14] Hanada Nobuko, Ichikawa Takayuki, Orimo Shin-Ichi *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 366(1-2): 269
- [15] Liu Meijia, Shuchun Zhao, Xiao Xuezhang *et al.* *Nano Energy*[J], 2019, 61, 540
- [16] Zhang Qiuyu, Huang Yike, Xu Li *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J].2019, 2(6): 3828
- [17] Liang Hui, Chen Dandan, Thiry Damien *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(31): 16 824
- [18] Liang Hui, Chen Dandan, Chen Minfang *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(7): 4743

- [19] Zhang Xin, Liu Yongfeng, Ren Zhuanghe *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2021, 14: 2302
- [20] Han Zongying, Yeboah Martin Luther, Jiang Ruiqian *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2020, 504: 144 491
- [21] Li Jianding, Li Bo, Shao Huaiyu *et al.* *Catalysts*[J], 2018, 8(2): 1
- [22] Liu Tong, Ma Xiujuan, Chen Chunguang *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2015, 119: 14 029
- [23] Lu Chong, Ma Yanling, Li Fan *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(24): 14 629
- [24] Zhang Qiuyu, Zang Lei, Huang Yike *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(38): 24 247
- [25] Kumar Sanjay, Kojima Yoshitsugu, Dey Gautam Kumar. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(2): 809
- [26] Zhang Xuelian, Wang Ke, Zhang Xin *et al.* *International Journal of Energy Research*[J], 2021, 45(2): 3129
- [27] Wang Ke, Zhang Xin, Ren Zhuanghe *et al.* *Energy Storage Materials*[J], 2019, 23: 79
- [28] Wang Ke, Zhang Xin, Liu Yongfeng *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 406: 126 831
- [29] Huang Xu, Xiao Xuezhang, Wang Xuancheng *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2018, 122(49): 27 973
- [30] Zhang Lingchao, Wang Ke, Liu Yongfeng *et al.* *Nano Research*[J], 2020, 14(1): 148
- [31] Zhang Liuting, Cai Zeliang, Yao Zhendong *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(10): 5626
- [32] Yang Xinglin, Ji Liang, Yan Nianhua *et al.* *Dalton Trans*[J], 2019, 48(33): 12 699
- [33] Liang Ji, Zhang Liuting, Yang Xinglin *et al.* *Dalton Trans*[J], 2020, 49(13): 4146
- [34] Zhang Liuting, Cai Zeliang, Zhu Xinqiao *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 805: 295
- [35] Ding Xiaoli, Ding Hongfei, Song Yun *et al.* *Frontiers in Chemistry*[J], 2019, 7: 937
- [36] Zhang J, He L, Yao Y *et al.* *Renewable Energy*[J], 2020, 154: 1229
- [37] Hu Miaomiao, Xie Xiubo, Chen Ming *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 817: 152 813
- [38] Chen Man, Zhang Xiaoxue, Wang Xinwei *et al.* *Carbon*[J], 2020, 166: 46
- [39] Zhang Meng, Xiao Xuezhang, Luo Bosang *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2020, 46: 191
- [40] Singh Sweta, Bhatnagar Ashish, Shukla Vivek *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(1): 774
- [41] Zhu Wen, Panda Subrata, Luet Chong *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2020, 12(45): 50 333
- [42] Gao Haiguang, Shao Yuting, Shi Rui *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(42): 47 684
- [43] Kong Qianqian, Zhang Huanhuan, Yuan Zhenluo *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2020, 8(12): 4755
- [44] Ma Zhewen, Panda Subrata, Zhang Qiuyu *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 406: 126 790
- [45] Chen Rugan, Wang Xinhua, Xu Lou *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2010, 124 (1): 83
- [46] Wan Qi, Li Ping, Li Ziliang *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(51): 26 940
- [47] Ding Zhao, Li Hao, Shaw Leon. *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 385: 10
- [48] Lin Wenping, Xiao Xuezhang, Wang Xuancheng *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2020, 50: 296
- [49] Chen Gang, Zhang Yao, Cheng Honghui *et al.* *Chemical Physics*[J], 2019, 522: 178
- [50] Shao Huaiyu, Xu Hairuo, Wang Yuntao *et al.* *Nanotechnology*[J], 2004, 15(3): 269
- [51] Shao Huaiyu, Xu Hairuo, Wang Yuntao *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2004, 177(10): 3626
- [52] Zhong Haichang, Wang Hui, Ouyang Liuzhang. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(7): 3320
- [53] Zheng Shiyu, Wang Ke, Oleshko Vladimir P *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(40): 21 277
- [54] Antqueira Fláviojosé Daniel Rodrigo Leiva, Liu Dongming *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(22): 12 408
- [55] Zhang Yue, Zhang Hairi, Ding Xiaoli *et al.* *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2018, 28(4): 464
- [56] Edalati Kaveh, Uehiro Ryoko, Ikeda Yuji *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 149: 88
- [57] Ouyang Liuzhang, Yang Xusheng, Zhu Min *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 118 (15): 7808
- [58] Li Qian, Li Yang, Liu Bin *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(33): 17 532
- [59] Jiang Xiaojing, Wu Yong, Fu Kai *et al.* *Intermetallics*[J], 2018, 95: 73
- [60] Jiang Xiaojing, Fu kai, Xiao Rui *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 751: 176
- [61] Zhang Yanghuan, Wei Xin, Yuan Zeming *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2020, 138: 109 252
- [62] Yong Hui, Wei Xin, Hu Jifan *et al.* *Renewable Energy*[J], 2020, 162: 2153

Research Progress of Mg and Mg-Based Alloy Hydrogen Storage Materials

Wu Xiaojuan¹, Xue Huaqing², Peng Yong², Deng Jifeng¹, Zheng Jie¹, Li Xingguo¹

(1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory of Rare Earth Materials

Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

(2. Research Center of New Energy, Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China)

Abstract: Mg-based hydrogen storage materials have attracted much attention because of their low price, high hydrogen storage capacity and fine safety. However, its higher temperature of hydrogen absorption and desorption and slow kinetic properties limit its further research and application in hydrogen storage. Recent research mainly focuses on exploring different modification methods to obtain low cost, large quantities, small particles and high stability of nano MgH₂, and some progress has been made; however, it is still a great challenge to obtain magnesium-based alloy hydrogen storage materials which have ideal thermodynamic properties and practical application value at ambient temperature. In this review, we summarized recent progress in the research on magnesium-based alloy hydrogen storage materials, and further categorized reported methods on changing thermodynamic and kinetic properties of magnesium-based alloy, to provide better empirical and theoretical support for obtaining magnesium-based hydrogen storage materials with high capacity and excellent kinetic & thermodynamic properties in hydrogen adsorption & desorption.

Key words: magnesium-based hydrogen storage materials; kinetic property; thermodynamic property; research progress

Corresponding author: Li Xingguo, Professor, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China, Tel: 0086-10-62765930, E-mail: xgli@pku.edu.cn