

特约专栏

外场在轻金属氢化物储氢体系中的应用

程咨博, 邹 韧, 曹湖军

(中国科学院大连化学物理研究所 氢能与先进材料研究部, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 清洁能源的开发是缓解日益严峻的能源危机的关键, 以氢能为代表的绿色二次能源正受到越来越多的关注。然而, 安全、高效的氢气储运技术的缺失严重阻碍了氢能的规模化、实用化发展。在已报道的多种储运氢技术中, 固态储氢因具有安全性高、储氢密度高、操作压力低等特点而成为研究的热点和重点, 尤其是轻金属固态氢化物储氢材料。但是, 轻金属氢化物较高的吸/放氢操作温度与缓慢的吸/放氢速率阻碍了其实用化发展。尽管近年来有关优化金属氢化物储氢性能的报道层出不穷, 但距离实用化仍有一定差距。微波、光、超声、等离子体与电场等外场自提出以来, 已经在化工、物理、材料等多个领域被广泛研究。近年来, 外场在储氢领域的应用也逐渐获得研究人员的关注并取得了重要进展, 如对外场辅助制备储氢材料、改善吸/放氢性能等方面已有广泛研究。在储氢系统中引入外场有望进一步提升材料储氢的综合性能, 助力金属氢化物储氢技术迈向实用化。虽然外场在储氢领域展现出一定的发展潜力和研究价值, 但其反应机理和实际应用还有待进一步深入探索和研究。主要介绍近期有关外场应用在金属氢化物储氢体系中的作用机理和研究进展。

关键词: 轻金属氢化物; 储氢材料; 外场; 微波; 光; 超声; 等离子体; 电场

中图分类号: TK912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)01-0010-10

引用格式: 程咨博, 邹韧, 曹湖军. 外场在轻金属氢化物储氢体系中的应用[J]. 中国材料进展, 2023, 42(1): 10-19.

CHENG Z B, ZOU R, CAO H J. External-Field Effects on the Hydrogen Storage Properties of Light Metal Hydrides[J]. Materials China, 2023, 42(1): 10-19.

External-Field Effects on the Hydrogen Storage Properties of Light Metal Hydrides

CHENG Zibo, ZOU Ren, CAO Hujun

(Division of Hydrogen Energy and Advanced Materials, Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: The development of novel clean energy is crucial to mitigating the increasingly severe energy crisis, and hydrogen energy, a secondary energy source, is drawing attention. However, safe and efficient means of storing and transporting hydrogen play important roles in the scale-up of hydrogen energy. Among the reported storage and transportation technologies, solid-state hydrogen storage is the safest and it possesses high volumetric hydrogen capacity with low operating pressure. Light metal hydrides, in particular, are highly competitive in the field of hydrogen storages except for high operating temperature and slow reaction kinetics that has hindered their potential for wide application. Recently, external-fields such as microwave, light, ultrasound, plasma and electricity have gained attention in the field of hydrogen storage and made significant progress, for instance, in the fabrication of hydrogen storage materials and the improvement of their hydrogen absorption/desorption behaviors. The external field interaction with metal hydrides is promising and has attracted enormous research interest. In this paper, we will introduce some findings and development prospects of various external field applications in metal hydride hydrogen storage systems.

Key words: light metal hydride; hydrogen storage material; external-field; microwave; light; ultrasonic; plasma; electric field

收稿日期: 2022-09-07 修回日期: 2022-10-21

基金项目: 科技部重点研发计划项目(2021YFB4000602);

山东省重点研发计划项目(2020CXGC010402);

中国科学院青年创新促进会项目(2019189)

第一作者: 程咨博, 男, 2000 年生, 硕士研究生

通讯作者: 曹湖军, 男, 1984 年生, 副研究员, 硕士生导师,

Email: caohujun@dicp.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202209010

1 前 言

生产力的进步与能源技术的发展息息相关, 人类社会的进步往往伴随着能源技术的变革和更新迭代。

优化方法。Chen 等^[30]发现氨基化合物中的 $\text{H}^{\delta+}$ 与氢化物中的 $\text{H}^{\delta-}$ 之间存在相互作用,并可作为氨基化合物-氢化物之间协同放氢的一个主要驱动力,基于此开发了正氢负氢互促优化吸/放氢性能的方法。Fan 等^[53]通过纳米限域的方法将 NaAlH_4 限制在孔径最低为 4 nm 的多孔碳材料中,该体系中 NaAlH_4 可以在 100 °C 开始放氢,并在 172 °C 处完全分解(NaAlH_4 分解为 NaH 、 Al 与 H_2),同时 NaAlH_4 放氢过程中原位产生的 NaH 可以在 250 °C 左右分解放氢,使 NaAlH_4 可以在相对温和环境中完全放氢。虽然各种修饰改性使轻金属氢化物储氢材料的储氢性能取得了诸多进展,但传统的热化学方式驱动储氢材料吸/放氢的过程通常不具备选择性,放氢温度和气体产物纯度有待进一步优化。基于此,引入外场作用到储氢材料也逐渐进入了研究者的视野。外场在辅助合成储氢材料、调节储氢材料吸/放氢行为等方面取得了部分成果,将外场作用于储氢材料有望助推储氢材料先进化和实用化发展。本文将按外场类别汇总近期外场改性材料储氢性能的相关研究进展。

2 微波对轻金属氢化物储氢性能的影响

作为一种非常规能源形式,微波在气体吸附、药物合成、无机材料制备、储氢材料合成和等离子体化学反应等领域都有广泛应用^[54-57]。与利用热梯度的传统电炉加热不同,微波加热是利用微波的电磁能与分子/原子直接作用,并将微波的电磁能直接转化为热能,可以在整个材料体积内产生热量^[58-60]。根据微波能量损耗机理,微波加热机理通常分为介电加热与磁损耗加热。介电加热是指极性分子中的电偶极子与高频电磁辐射的电场分量相互作用进行加热^[59, 61]。除了电场分量之外,微波还有一个磁场分量,它可以与一些材料耦合以诱导加热,因此微波加热机理中还存在磁损耗加热、导电损耗引起的焦耳加热等^[59]。

相比于传统电炉的外部加热,微波能使材料内部的极性物质快速升温,从而大大缩短反应时间,具有比传统热反应更清洁、更高效的特点,在部分情况下还能带来更高的转化率和产率^[62]。同时,微波还可以提高催化剂或微波吸收剂的表面温度,有助于反应的解吸步骤^[63]。特别是将微波用于纳米颗粒和纳米结构的合成时,受益于微波辐射提供的高效、可控、选择性的加热,物质内部将产生微区超高温,不仅可以大幅缩短反应时间,而且可以抑制副反应,提高特定合成方案的产率和重复性^[57, 64, 65]。

然而在轻金属氢化物储氢领域中,利用微波加热驱动储氢材料吸/放氢的报道却相对较少,这是因为微波加

热并不适用于所有类型的金属氢化物,并且使用传统的微波加热方法很难实现氢化物中氢的完全释放^[66-68]。日本东北大学材料研究所 Nakamori 等系统研究了微波对氢化物吸/放氢性能的影响^[66],在对一系列金属氢化物(LiH 、 NaH 、 MgH_2 、 CaH_2 和 TiH_2)和轻金属配位氢化物(LiBH_4 、 NaBH_4 和 KBH_4)进行微波辐射后发现,在这些氢化物中, LiBH_4 快速升温并伴随大量放氢, TiH_2 、 $\text{VH}_{0.81}$ 、 ZrH_2 和 $\text{LaH}_{2.48}$ 虽然在微波辐射下也表现出快速升温效应,却仅有微量放氢。他们认为, TiH_2 、 $\text{VH}_{0.81}$ 、 ZrH_2 和 $\text{LaH}_{2.48}$ 等金属氢化物在微波辐射下发生的快速加热归因于它们的高导电损耗,然而微波对金属的穿透力较差,同时系统饱和温度与样品放氢温度存在差异,导致放氢困难;而 LiBH_4 的微波加热是基于结构转变引起的导电损耗,同时微波对绝缘体的穿透力强,可以使 LiBH_4 完全放氢。Nakamori 等进一步深入研究了微波对金属硼氢化物的作用效果, LiBH_4 会经微波作用快速升温到 107 °C 以上同时释放 13.7% 的氢,并可以观察到结构转变,添加 TiH_2 、 B 和 C 的 LiBH_4 的升温速度比纯 LiBH_4 更快,含 C 的 LiBH_4 的升温速度比含 B 、 TiH_2 的 LiBH_4 更快,这可能是因为 C 的导热性更强^[67, 68]。对微波吸收能力差的储氢材料,添加 B 、 C 等微波响应能力强的材料作微波吸收剂,亦可提升体系对微波的响应能力。

微波吸收剂通常以掺杂剂的形式添加到储氢材料体系中,在提升微波响应能力的同时也发挥一定催化作用。Leng 等^[69]利用 LiBH_4 在微波下的快速加热特性和 MgH_2 良好的循环性能,将 LiBH_4 添加到 MgH_2 中,研究了微波辐射对 $\text{MgH}_2/\text{LiBH}_4$ 复合材料储氢性能的影响。通过微波加热, LiBH_4 可以快速加热复合材料,从而使 MgH_2 快速放氢,进一步研究发现,样品的加热速率取决于 LiBH_4 的含量和微波功率。随后,他们又构建了 Li-N-H ($\text{LiH}+\text{LiNH}_2$)+7.6% LiBH_4 复合材料,证明了微波辐照可以有效改善 $\text{Li-N-H}+7.6\%$ LiBH_4 复合材料的放氢动力学性能,同时极大降低放氢能耗^[70]。Krishnan 等^[71]研究了微波辐射对掺有 2% TiCl_2 (物质的量分数)的 NaAlH_4 储氢性能的影响,发现球磨后老化 2 周的掺杂 NaAlH_4 (老化 2 周以产生 Al 相)可以在微波辐照下快速放氢,同时 Al 相的加热效应可以抑制 NaAlH_4 在微波辐射下的非晶化。Awad 等^[72]研究了微波辅助下 MgH_2/C 的超快速放氢,碳添加剂将吸收的微波辐射产生的热量传递到 MgH_2 基体,从而诱导氢的释放。结果表明,随着碳含量、微波功率和球磨混合时间的增加,放氢速率显著提升。该方法对 MgH_2 第一个吸/放氢循环期间的氢脱附动力学性能有显著改善。之后,该团队进一步研究发现

微波可以显著提升 MgH_2/C 复合材料体系储氢容量与吸/放氢性能^[73]。

此外,也有其他微波响应装置可以将微波的电磁能转化为热能,同时可以结合其他储氢材料改性方法进一步提升储氢系统在微波辅助下的吸/放氢性能。Zhang 等^[74]研究了 MgH_2 和其他氢化物(NaBH_4 、 NaAlH_4 和 LiH) 在涂敷有 $0.2\ \mu\text{m}$ 的 Ni (Ni 以亚微米尺度存在) 涂层的蜂窝陶瓷反应装置中的微波辐照放氢性能,超薄 Ni 涂层可以将微波高效转化为热能,促进氢化物快速分解并在 2 min 内完全放氢。Dupim 等^[75]研究了冷轧对 TiH_2 、 ZrH_2 、 MgH_2 在微波辐射下的放氢性能的影响,在经历了冷轧后,放氢性能较差的 TiH_2 也可以在微波下完全放氢。

轻金属氢化物储氢材料往往受限于其动力学性能,使吸/放氢温度升高而难以实际应用,而引入微波将有效改善其动力学性能。Zou 等^[76]研究了 $\text{MgH}_2+25\%$ TiO_2 样品在 1200 W 微波辐照下的吸/放氢行为,发现在微波辅助下样品在 220 °C 即可完成放氢(图 3),而传统热驱动方式放氢要在 300 °C 附近才完成。Awad 等^[72]研究了 $\text{MgH}_2+10\%$ 石墨烯复合材料在功率为 1500 W 的微波辅助下的放氢行为,掺杂 10% 石墨烯的 MgH_2 可在 20 s 内放

出几乎全部的氢。引入微波可以大幅提升储氢材料动力学性能,这可能与微波吸收剂在材料内部与微波的相互作用有关:通过一种局部共振耦合作用将微波的电磁能转化为热能,形成温度远高于宏观的“热点(hot spot)”^[77]。“热点”的存在可能是观察到的储氢材料宏观低温放氢的主要原因^[76, 77]。

将微波应用于轻金属氢化物储氢领域时,受限于轻金属氢化物的介电性质,微波往往无法直接发挥作用,需要引入微波吸收剂以实现微波与储氢材料的相互作用。而微波加热较传统加热方式具有极大优势,微波辐照能使储氢材料内部的微波吸收剂迅速升温,从而大大缩短反应时间。在储氢材料的制备阶段使用微波辅助,可以加快反应、降低能耗并得到更高的产率;在储氢材料的吸/放氢阶段使用微波,则可以极大地改善储氢材料动力学性能。在部分情况下,微波吸收剂与储氢材料相互作用改变吸/放氢路线,还可能会改善储氢材料的热力学性能。

3 光对轻金属氢化物储氢性能的影响

早在 1980 年, Dougherty 等^[78]就使用高压汞灯照射多种金属氢化物(包括 MgH_2 、 CaH_2 、 AlH_3 和 NaAlH_4) ,初步研究了它们在紫外光(ultraviolet, UV)下的放氢行为。随后, McCaffrey 等发现 Mg 可以在紫外光照下的 10% H_2 + 稀有气体(体积分数)环境下吸氢产生 MgH_2 ,虽然在紫外光环境下观察到吸/放氢行为,但这些氢化物的氢释放量极低(例如 MgH_2 的氢释放量小于 0.008%)^[78, 79]。Gabis 等^[80-82]通过实验与密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算研究了 $\alpha\text{-AlH}_3$ 在紫外线照射下的激活原理,认为经过室温下的紫外线辐照, $\alpha\text{-AlH}_3$ 粉末内部形成了氢空位并且表面形成了具有金属特性的 Al 簇,使 $\alpha\text{-AlH}_3$ 粉末放氢过程大大加速。与未经紫外光活化的样品相比,经过紫外光活化的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 在同等温度下放氢速度较快,激活时间较短,表明紫外光对 $\alpha\text{-AlH}_3$ 放氢动力学性能有提升作用。

为实现光辅助放氢技术在储氢系统中的实际应用,需要扩大光驱动放氢系统的光吸收波长范围,理想状态是光吸收系统可以吸收太阳的全光谱或至少部分紫外线光区和可见光区以提高系统的光吸收效率。 Au 具有独特的光学特性,在可见光区具有较宽的吸收范围并可以通过表面等离子体共振产生热量^[83]。Sun 等^[84]将 Au 纳米颗粒沉积在轻金属氢化物(MgH_2 、 LiH 、 NaAlH_4) 表面,从而增强了轻金属氢化物的光吸收能力,在不添加催化剂的情况下,即可在氙灯光照下观察到轻金属氢化物的部分相变。受益于 Au 纳米粒子在光照下的表面等离子体

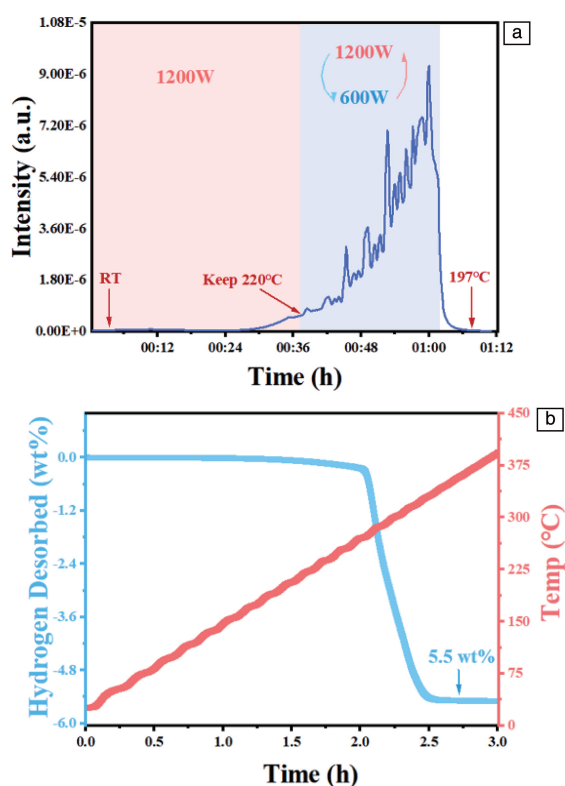


图3 $\text{MgH}_2+25\%$ TiO_2 样品在 220 °C 下的微波辅助等温放氢质谱曲线(a)和程序升温体积放氢曲线(b)^[76]

Fig. 3 Mass spectra of microwave-assisted isothermal dehydrogenation at 220 °C (a) and temperature-programmed thermal volume dehydrogenation curve (b) of $\text{MgH}_2+25\text{wt}\%$ TiO_2 composite^[76]

共振, 氙灯下储氢体系温度可达 100 °C, 然而光辅助储氢体系储氢容量尚低于同温度下的电炉加热体系, 需要进一步研究优化。最近, Sun 等^[85]制备了均匀分布有 TiO₂ 纳米颗粒的花状碳纳米片催化剂, 并用以催化 NaAlH₄ 在光照条件下的吸/放氢行为, 该材料体系可以在 7 min 内完全放氢, 且在 10 次循环后仍保持 85% 的储氢容量。

光作为最容易获取的能源形式之一, 在轻金属氢化物储氢材料领域不断获得越来越多的关注。然而, 因存在自然光照对轻金属氢化物穿透力弱等缺陷, 还有待进一步深入探究。

随着有关光对储氢材料系统影响的研究不断深入, 激光逐渐进入研究者的视野。激光具有高的单一性和穿透性, 应用在材料合成上具有快速升温、非接触、高能量效率、高指向性、环境友好、成本低廉等优点^[86-90]。特别是在纳微材料合成领域, 激光的集中照射将产生具有高度可控性的封闭电磁场, 能够激发光热效应、光化学反应或光-热-化学反应以实现纳米材料的定点生长^[88]。

激光在辅助轻金属氢化物储氢材料的合成领域的应用已有深入的研究。Liu 等^[91]认为激光烧结技术具有快速升降温的特性, 在合成过程中可以使材料产生大量微小晶粒、晶体缺陷与微裂纹等, 有利于提升储氢材料的吸/放氢性能。基于此, 他们通过激光烧结技术制备了 Mg+20% LaNi₅ 复合材料, 激光烧结大幅降低了复合材料中 Mg 的颗粒尺寸, 并在微粒内部产生了网状结构, 显著提升了复合材料的储氢性能。Si 等^[92]使用激光烧结技术制备了 Mg-Ni 储氢合金, 改善了其储氢活化性能。Makridis 等^[93]利用激光烧蚀技术在聚甲基丙烯酸甲酯基底上合成了粒径小于 7 nm 的 Mg 纳米颗粒, 该材料具有良好储氢容量与循环稳定性能。Serkov 等^[94]使用脉冲激光烧蚀技术在异丙醇溶剂中制备了核壳结构的 Al@Ti 纳米颗粒, 产物平均粒径在 40 nm 左右, 可以在 100~130 °C 放氢。

然而, 激光在轻金属氢化物储氢材料吸/放氢阶段的应用还未得到广泛关注。激光的快速升温、高定向性、高能量效率与微区光-热化学反应条件使它在优化轻金属氢化物储氢材料吸/放氢性能方面具有独特优势。

4 超声对轻金属氢化物储氢性能的影响

引入机械波是提升轻金属氢化物储氢性能的另一有效途径^[95-97]。基于超声波辐射产生的气泡空化作用(微气泡产生并快速破裂)带来微区瞬时超高温(~5000 °C)、高压(数千倍大气压)与巨大剪切力, 研究者们认为引入超声波可以促进化学反应进程或激活新的反应路径^[95, 97]。

超声已经在轻金属氢化物储氢材料制备阶段展现出特有优势, 包括制造特殊结构^[98], 促进相转变^[99], 生产超细纳米颗粒^[96]等。Baidukova 等^[98]在超声辅助下使用反应性硬模板法制备了 MgH₂ 海绵, 获得了高活性失稳储氢材料。Ares 等^[99]研究了超声辐照对悬浮在癸烷中的 MgH₂ 的影响, 发现超声处理后 MgH₂ 的粒径大幅缩小(低至~20 μm)并产生 γ-MgH₂ 相。浙江大学刘永峰课题组^[96]近期利用金属氢化物和氯化物在四氢呋喃中溶解度的巨大差异, 提出了一种新型的超声驱动液固相复分解反应, 成功获得了尺寸主要为 4~5 nm 的超细 MgH₂ 纳米颗粒, 并测得该材料在近室温环境下具有 6.7% 的可逆储氢量(图 4)。

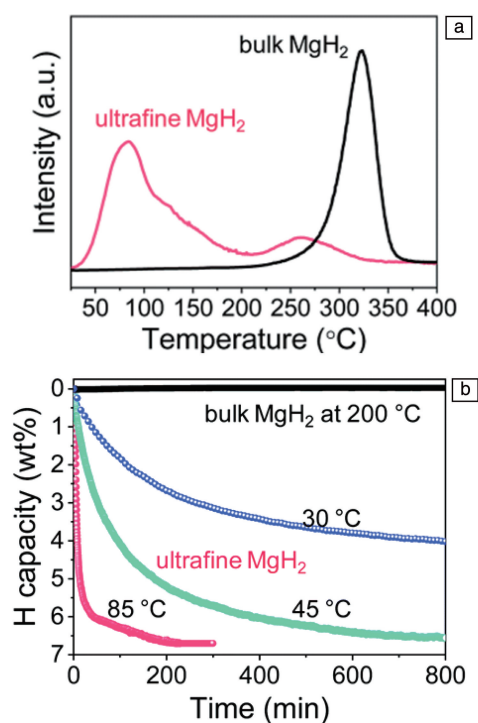


图 4 块体 MgH₂ 与超细 MgH₂ 纳米颗粒放氢温度对比(a), 不同条件下的等温热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)放氢曲线(b)^[96]

Fig. 4 Comparison of the dehydrogenation temperature (a) and isothermal TGA dehydrogenation under different conditions (b) of bulk MgH₂ and the ultrafine MgH₂ nanoparticles^[96]

由于液体介质在轻金属氢化物储氢材料吸/放氢阶段使用较少, 超声场在此领域的研究尚未深入。Hiroi 等^[100]研究了超声对 MgH₂ 水解放氢性能的影响, 超声波促使粒子振动, 提升了粒子碰撞机率导致表面反应的加快, 与未处于超声场的 MgH₂ 粉末相比, 其水解放氢速率提高了 15 倍。寻找稳定溶剂或进一步研究液态储氢材料在超声场中的吸/放氢行为或具有一定实用前景。

5 等离子体对轻金属氢化物储氢性能的影响

等离子体是一种特殊的物相,用于材料合成时具有高效、操作温度较低等优点^[101-103]。通过低温等离子体处理代替热处理,可以避免合成材料因高温煅烧、还原或热解引起的聚集、晶粒长大和升华、结构坍塌和晶体转变等问题^[104, 105]。近年来,等离子体技术也逐渐应用到氢化物储氢材料领域,其独特性质在催化剂制备、储氢材料合成与辅助轻金属氢化物吸/放氢过程等多个方面都有应用。

等离子体具有在温和条件下合成纳米颗粒的独特潜力,所制备的掺杂剂能显著提升轻金属氢化物的储氢性能^[102, 106-108]。与高温氢还原法相比,氢等离子体还原法制备的金属纳米粒子尺寸更为精细,Shao 等^[109]在磁控溅射装置上用氢等离子体辅助制备了一系列金属纳米粒子,如 Mg, Fe, Co, Ni, Cu, V 等,大多数粒子的直径为 20~50 nm。Liu 等^[110]通过等离子体处理一步获得表面均匀分布有粒径 10 nm 球形 VH_2 的纳米 Mg 颗粒,此 Mg-V 复合储氢材料具有 5% 的可逆储氢量,并且在 300 °C 下可以快速放氢。Wang 等^[111]使用辉光等离子体在室温下还原金属化合物获得粒径为 2.6 nm 的 Pt-Pd 合金纳米粒子。Dan 等^[106]利用氢等离子体合成 2~6 nm 的超细镍纳米粒子,可以催化 MgH_2 在 225 °C 下快速放出 6.5% 的氢。

等离子体是合成大量纳米/超细金属粒子的有效途径,由于现阶段轻金属氢化物储氢材料一般都需要纳米化改性以改善储氢性能,通过等离子体法代替球磨等传统方法将储氢材料纳米化,可以得到储氢性能更优异的复合材料。Xie 等^[112]基于柯肯达尔效应使用等离子体金属反应制备了 Li_2NH 空心纳米球,显著提升了 Li_2NH 储氢动力学性能,并为后续储氢材料的制备提供了新思路。Zhang 等^[113]改进氢等离子体金属反应,使用乙炔等离子体与金属反应制备了粒度 40 nm 左右的超细 Mg 纳米粒子,显著提升了 Mg 材料吸/放氢反应动力学性能。上海交通大学镁材料及应用工程技术研究中心 Zou 等^[114]对等离子体法制备 Mg 基储氢材料进行了深入的探究,使用电弧等离子体蒸发法制备了核壳结构的 Mg-La-O 复合材料,材料内部的 La_2O_3 可以作为 Mg 颗粒的吸氢通道,显著改善复合材料的吸氢动力学性能。之后,该课题组进一步研究了电弧等离子体蒸发法制备 Mg-RE (镁基-稀土金属复合材料),发现 Mg 基体吸氢动力学得到改善,并指出过渡金属氧化物的引入提升了 Mg 基体抗氧化能力^[115]。Zou 等^[116]进一步研究了 Mg-TM-La 复合材料,获得了比二元氢化物储氢能力更佳的三元氢化物储氢材料,其吸/放氢动力学性能显著提高,吸/放氢温度也大幅降

低。之后,他们还研究了通过电弧等离子体蒸发向 Mg 基体中分别添加 Ce_2O_3 、 Y_2O_3 等,并与原位钝化法获得的同种样品对比,复合材料均获得了比原位钝化法更优异的储氢性能^[117, 118]。Fukuoka 等^[119]研究了表面等离子体效应对氢脱附过程的影响,并提出等离子体效应可能会提升金属-氢体系的放氢速度。

受益于等离子体在纳米合成中的独特能力,可以获得比传统合成方法尺寸更小的纳米颗粒,在储氢材料催化剂、储氢材料和储氢复合材料制备方面都有应用。更小的尺寸可以有效缩短氢的扩散路径,提高储氢材料动力学性能;同时小颗粒尺寸增大了储氢材料比表面积,引入了额外的表/界面自由能,从热力学角度改善了氢气在表面的化学吸附/脱附,亦可改善体系的热力学性能,提高体系的储氢性能。同时通过等离子体处理制备特殊纳微结构复合储氢材料也会带来多样的优化方式。等离子体处理现阶段还未在轻金属氢化物的吸/放氢阶段表现过多的应用,但有望在其吸/放氢阶段大放异彩。

6 电场对轻金属氢化物储氢性能的影响

外电场在储氢材料中的应用研究历史尚短,现阶段还未在轻金属氢化物储氢方面取得较大进展。Reguera^[120]认为氢分子是一种具有永久四极矩的分子,它能够与电场相互作用,在存在正电荷中心的情况下, H_2 电子云可以极化。随后,Zhou 等^[121]利用 DFT 计算,在计算层面证明了外加电场可以显著改善极化基底的储氢性能,氢分子在外电场作用下极化,将易与极性吸附基底发生偶极相互作用,提升极性吸附储氢材料吸附氢分子的性能(图 5),外部电场可以像金属阳离子一样使 H_2 分子拓扑化,并可以通过改变基底的极化率和电场强度来调整储氢热力学性能。Zhang 等^[122]通过 DFT 计算探索了硼氮共掺石墨的储氢性能,在外加电场作用下, H_2 分子与 B/C/N 片之间的相互作用为 Kubas 作用(介于物理吸附与化学吸附之间的中间状态)。经过理论计算与实验探究,研究者们发现外电场可以使氢分子极化^[120],可以通过外电场来调节氢分子键长、氢分子吸附能,促进氢气解离和吸附并可以阻止掺杂金属团簇化^[122-125]。然而,这些效能尚未在轻金属氢化物储氢实验上得到验证,外电场对轻金属氢化物储氢材料和系统的影响尚需进一步探究。

7 结 语

本文总结了微波、光、超声、等离子体、电场 5 种外场在轻金属氢化物储氢体系中的应用和近期的研究进展。作为附加辅助手段,外场可以在原有储氢系统的基

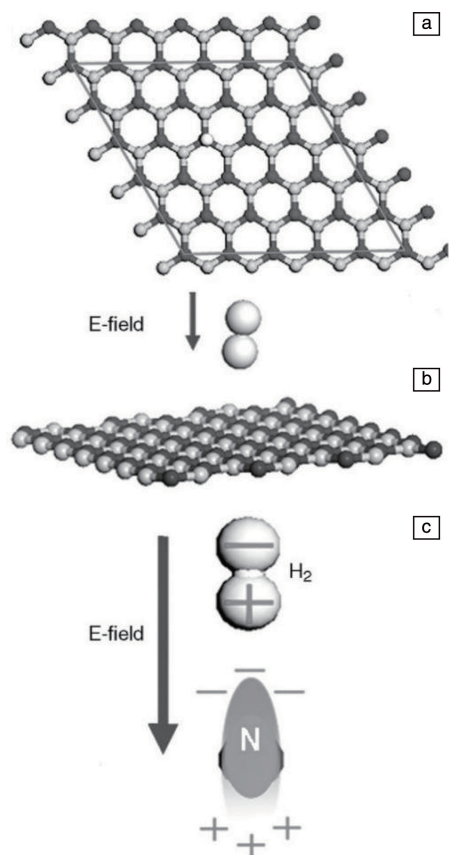


图 5 吸附在氮化硼(BN)片上的单个氢分子^[121]: (a)俯视图, 线条显示了模拟中使用的超单元, (b)侧视图, 垂直电场应用于 $-z$ 方向, (c)极化的 H_2 分子和BN片上N位的极化电子模型

Fig. 5 Individual hydrogen molecules adsorbed on a boron nitride sheet^[121]: (a) top view, lines show the supercell used in the simulation, (b) side view, the vertical electric field is applied in the $-z$ direction, (c) polarised H_2 molecule and model of polarised electrons in the N position on the BN sheet

础上进一步优化材料的动/热力学性能, 助力储氢材料和系统的实用化。

微波驱动储氢系统吸/脱氢可以实现定向微区加热, 显著提升储氢系统能量效率, 微波下“热点(hot spot)”的存在可以大幅提升储氢系统吸/放氢反应动力学性能, 并维持较低的宏观温度。进一步探究储氢系统对微波吸收频率的选择性响应, 有望实现利用微波精细控制储氢系统吸/放氢过程。

光驱动是最容易获得的外场驱动方式, 可以在反应光吸收端进行更深入的研究, 同时考虑如何利用光进行化学键的选择性断裂与生成。此外, 利用激光定向产生微区超高温也可以作为储氢材料高效放氢的辅助手段。

超声场所产生的空化效应在局部产生的高温高压高剪切力环境, 将成为合成储氢材料微粒与驱动吸/放氢反

应的潜在手段。

等离子体技术则在大量轻金属氢化物储氢材料制备方面极具吸引力。

外电场、外磁场等在轻金属氢化物储氢体系中的应用还未见详细报道, 然而, 理论计算的结果已经展现出这一方向的巨大潜力。

目前, 受限于仪器、监测手段、评估标准等的不匹配和不成系统性, 外场在轻金属氢化物储氢应用中还未得到广泛推广, 但外场与轻金属氢化物体系的结合仍不失为一条深入探索吸/放氢反应机理和助推储氢材料实用化的新技术, 有望在可见的未来为氢能的发展添砖加瓦。

参考文献 References

- [1] MOMIRLAN M, VEZIROGLU T N. Renewable & Sustainable Energy Reviews[J], 2002, 6(1-2): 141-179.
- [2] BALL M, WIETSCHER M. International Journal of Hydrogen Energy [J], 2009, 34(2): 615-627.
- [3] SOVACOL B K, GRIFFITHS S, KIM J, *et al.* Renewable & Sustainable Energy Reviews[J], 2021, 141: 110759.
- [4] HAJILARY N, SHAHI A, REZAKAZEMI M. Journal of Cleaner Production[J], 2018, 189: 108-115.
- [5] VEZIROĞLU T N, ŞAHİN S. Energy Conversion and Management [J], 2008, 49(7): 1820-1831.
- [6] ZAREZADEH MEHRIZI M, ABDI J, REZAKAZEMI M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy [J], 2020, 45(35): 17583-17604.
- [7] ROSEN M A. IEEE Technology and Society Magazine[J], 1996, 15(4): 21-26.
- [8] DURBIN D J, MALARDIER-JUGROOT C. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(34): 14595-14617.
- [9] LUO X, WANG J, DOONER M, *et al.* Applied Energy[J], 2015, 137: 511-536.
- [10] VEZIROGLU T N. Energy Procedia[J], 2012, 29: 654-656.
- [11] MUELLERLANGER F, TZIMAS E, KALTSCHMITT M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2007, 32(16): 3797-3810.
- [12] SAHAYM U, NORTON M G. Journal of Materials Science[J], 2008, 43(16): 5395-5429.
- [13] RADCLIFFE J C. Water-Energy Nexus[J], 2018, 1(1): 66-85.
- [14] NETO S A, de ANDRADE A R. Journal of the Brazilian Chemical Society[J], 2013, 24(12): 1891-1912.
- [15] DINCER I. Renewable & Sustainable Energy Reviews[J], 2000, 4(2): 157-175.
- [16] CHEN J, YANG P, PENG J, *et al.* Energies [J], 2018, 11(8): 2150.
- [17] BESHRI E H, ABDELGHANY H, ETEIBA M. PLoS One[J], 2018, 13(2): 17.
- [18] DAWOOD F, ANDA M, SHAFIULLAH G M. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(7): 3847-3869.

- [19] SATYAPAL S, PETROVIC J, READ C, *et al.* Catalysis Today[J], 2007, 120(3-4): 246-256.
- [20] ALI N A, SAZELEE N A, ISMAIL M. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(62): 31674-31698.
- [21] ABE J O, POPOOLA A P I, AJENIFUJA E, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(29): 15072-15086.
- [22] HUA T Q, ROH H S, AHLUWALIA R K. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(40): 25121-25129.
- [23] SELVAM P K, MUTHUKUMAR P, LINDER M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(13): 5288-5301.
- [24] BOLARIN J A, ZOU R, LI Z, *et al.* Applied Materials Today[J], 2022: 101570.
- [25] EBERLE U, FELDERHOFF M, SCHUETH F. Angewandte Chemie International Edition[J], 2009, 48(36): 6608-6630.
- [26] AARDAHL C L, RASSAT S D. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2009, 34(16): 6676-6683.
- [27] ISMAIL M, SAZELEE N A, ALI N A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 855: 157475.
- [28] IDRIS N H, ANUAR A S K, ALI N A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 851: 156686.
- [29] IBIKUNLE A A, SABITU S T, GOUDY A J. Journal of Alloys and Compounds[J], 2013, 556: 45-50.
- [30] CHEN P, XIONG Z T, LUO J Z, *et al.* Journal of Physical Chemistry B[J], 2003, 107(39): 10967-10970.
- [31] CAI W, WANG H, SUN D, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2013, 117(19): 9566-9572.
- [32] SCHUTH F, BOGDANOVIC B, FELDERHOFF M. Chemical Communication[J], 2004(20): 2249-2258.
- [33] QIU S, CHU H, ZOU Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(48): 25112-25130.
- [34] ADELHELM P, DE-JONGH P E. Journal of Materials Chemistry[J], 2011, 21(8): 2417-2427.
- [35] BHAT V V, ROUGIER A, AYMARD L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2008, 460(1-2): 507-512.
- [36] POLANSKI M, BYSTRZYCKI J, PLOCINSKI T. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2008, 33(7): 1859-1867.
- [37] FRIEDRICHS O, SANCHEZ-LOPEZ J C, LOPEZ-CARTES C, *et al.* Journal of Physical Chemistry B[J], 2006, 110(15): 7845-7850.
- [38] RATTAN PAUL D, SHARMA A, PANCHAL P, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2021, 42: 1673-1677.
- [39] ZHOU C, PENG Y, ZHANG Q. Journal of Materials Science & Technology[J], 2020, 50: 178-183.
- [40] BERUBE V, CHEN G, DRESSSELHAUS M S. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2008, 33(15): 4122-4131.
- [41] WAGEMANS R W P, van LENTHE J H, de JONGH P E, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2005, 127(47): 16675-16680.
- [42] VAJO J J, SALGUERO T T, GROSS A E, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 446: 409-414.
- [43] SAZELEE N, MUSTAFA N S, YAHYA M S, *et al.* International Journal of Energy Research[J], 2021, 45(6): 8648-8658.
- [44] SAZELEE N A, ISMAIL M. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(13): 9123-9141.
- [45] ORIMO S, FUJII H, IKEDA K. Acta Materialia[J], 1997, 45: 331-341.
- [46] ZHU M, ZHU W H, GAO Y, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2000, 286: 130-134.
- [47] WEBB C J. Journal of Physics and Chemistry of Solids[J], 2015, 84: 96-106.
- [48] GROSS K J, CHARTOUNI D, LEROY E, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 1998, 269(1-2): 259-270.
- [49] SUAREZ-ALCANTARA K, SRBY M H, PISTIDDA C, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2015, 119(21): 11430-11437.
- [50] SULAIMAN N N, ISMAIL M, RASHID A H A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 870: 159469.
- [51] THIANGVIRIYA S, SITTHIWET C, PLERDSRANOY P, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(29): 15218-15227.
- [52] YAHYA M S, LEW W B, HALIM YAP F A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(45): 20801-20810.
- [53] FAN X, XIAO X, SHAO J, *et al.* Nano Energy[J], 2013, 2(5): 995-1003.
- [54] LANGA F, DELACRUZ P, DELAHOZ A, *et al.* Contemporary Organic Synthesis[J], 1997, 4(5): 373-386.
- [55] KAPPE C O. Current Opinion in Chemical Biology[J], 2002, 6(3): 314-320.
- [56] MEHDIZADEH P, MASJEDI-ARANI M, AMIRI O, *et al.* Fuel[J], 2021, 304: 121412.
- [57] KUMAR A, KUANG Y, LIANG Z, *et al.* Materials Today Nano[J], 2020, 11: 100076.
- [58] SONG Z, JING C, YAO L, *et al.* Fuel Processing Technology[J], 2016, 143: 69-78.
- [59] SUN J, WANG W, YUE Q. Materials (Basel)[J], 2016, 9(4): 231.
- [60] VENKATESH M S, RAGHAVAN G S V. Biosystems Engineering[J], 2004, 88(1): 1-18.
- [61] KAPPE C O. Chemical Society Reviews[J], 2008, 37(6): 1127-1139.
- [62] NÜCHTER M, ONDRUSCHKA B, BONRATH W, *et al.* Green Chemistry[J], 2004, 6(3): 128-141.
- [63] JI T, TU R, MU L, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2018, 220: 581-588.
- [64] BILECKA I, NIEDERBERGER M. Nanoscale[J], 2010, 2(8): 1358-1374.
- [65] GUO H, LI H, JARVIS K, *et al.* ACS Catalysis[J], 2018, 8(12): 11386-11397.
- [66] NAKAMORI Y, MATSUO M, YAMADA K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 446-447: 698-702.

- [67] MATSUO M, NAKAMORI Y, YAMADA K, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2007, 90(23): 232907.
- [68] NAKAMORI Y, LI H W, MATSUO M, *et al.* Journal of Physics and Chemistry of Solids[J], 2008, 69(9): 2292–2296.
- [69] LENG H Y, WEI J, LI Q, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 597: 136–141.
- [70] LENG H, ZHOU X, SHI Y, *et al.* Catalysis Today[J], 2018, 318: 91–96.
- [71] KRISHNAN R, AGRAWAL D, DOBBINS T. Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 470(1–2): 250–255.
- [72] AWAD A S, TAYEH T, NAKHL M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 607: 223–229.
- [73] AWAD A S, NAKHL M, ZAKHOUR M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 676: 1–8.
- [74] ZHANG H, GEERLINGS H, LIN J, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(13): 7580–7586.
- [75] DUPIM I S, SANTOS S F, HUOT J. Metals[J], 2015, 5(4): 2021–2033.
- [76] ZOU R, BOLARIN J A, LEI G, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 450: 138072.
- [77] ZHAO Z, SHEN X, LI H, *et al.* Angewandte Chemie[J], 2022, 134(6): e202114340.
- [78] DOUGHERTY D, HERLEY P J. Journal of the Less-Common Metals[J], 1980, 73(1): 97–104.
- [79] MCCAFFREY J G, PARNIS J M, OZIN G A, *et al.* Journal of Physical Chemistry[J], 1985, 89(23): 4945–4950.
- [80] GABIS I E, BARABAN A P, KUZNETSOV V G, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(28): 15844–15850.
- [81] GABIS I E, ELET S D I, KUZNETSOV V G, *et al.* Russian Journal of Physical Chemistry A[J], 2012, 86(11): 1736–1741.
- [82] GABIS I E, VOYT A P, CHERNOV I A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(19): 14405–14412.
- [83] HUANG X, EL-SAYED M A. Journal of Advanced Research[J], 2010, 1(1): 13–28.
- [84] SUN Y, AGUEY-ZINSOU K F. Chempluschem[J], 2018, 83(10): 904–908.
- [85] SUN Y, ZHANG X, CHEN W, *et al.* Small[J], 2022, 18(35): e2202978.
- [86] AMENDOLA V, AMANS D, ISHIKAWA Y, *et al.* Chemistry[J], 2020, 26(42): 9206–9242.
- [87] LUKE A M, MATHEW S, ALTAWASH M M, *et al.* Journal of Lasers in Medical Sciences[J], 2019, 10(4): 324–329.
- [88] ZHAO L, LIU Z, CHEN D, *et al.* Nanomicro Letter[J], 2021, 13(1): 49.
- [89] YANG G W. Progress in Materials Science[J], 2007, 52(4): 648–698.
- [90] AHMED S A, MOHSIN M, ALI S M Z. Defence Technology[J], 2021, 17(2): 583–592.
- [91] LIU D, SI T, WANG C, *et al.* Scripta Materialia[J], 2007, 57(5): 389–392.
- [92] SI T, LI Y, LIU D, *et al.* Rare Metals[J], 2008, 27(4): 400–404.
- [93] MAKRIDIS S S, GKANAS E I, PANAGAKOS G, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(26): 11530–11535.
- [94] SERKOV A A, BARMINA E V, SIMAKIN A V, *et al.* Applied Surface Science[J], 2015, 348: 71–74.
- [95] ARES J R, NEVSHUPA R, MUNOZ-CORTES E, *et al.* Chemphyschem[J], 2019, 20(10): 1248–1260.
- [96] ZHANG X, LIU Y, REN Z, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2021, 14(4): 2302–2313.
- [97] STOREY B D, SZERI A J. Proceedings of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences[J], 2001, 457(2011): 1685–1700.
- [98] BAIDUKOVA O, MOHWALD H, MAZHEIKA A S, *et al.* Chemical Communications[J], 2015, 51(36): 7606–7609.
- [99] ARES J R, LEARDINI F, DIAZ-CHAO P, *et al.* Ultrason Sonochem[J], 2009, 16(6): 810–816.
- [100] HIROI S, HOSOKAI S, AKIYAMA T. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(2): 1442–1447.
- [101] VOLLATH D. Journal of Nanoparticle Research[J], 2008, 10(S1): 39–57.
- [102] TAGHVAEI H, HERAVI M, RAHIMPOUR M R. Plasma Processes and Polymers[J], 2017, 14(6): 1600204.
- [103] SEO J H, HONG B G. Nuclear Engineering and Technology[J], 2012, 44(1): 9–20.
- [104] CHEN M H, CHU W, ZHU J J, *et al.* Journal of Sol-Gel Science and Technology[J], 2008, 47(3): 354–359.
- [105] SAVASTENKO N A, BRÜSER V, BRÜSER M, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2007, 165(1): 24–33.
- [106] DAN L, WANG H, LIU J, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2022, 5(4): 4976–4984.
- [107] DI L, LI Z, ZHANG X, *et al.* Catalysis Today[J], 2019, 337: 55–62.
- [108] DI L, ZHANG J, ZHANG X. Plasma Processes and Polymers[J], 2018, 15(5): 1700234.
- [109] SHAO H, LIU T, WANG Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2008, 465(1–2): 527–533.
- [110] LIU T, ZHANG T, QIN C, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2011, 196(22): 9599–9604.
- [111] WANG W, WANG Z, WANG J, *et al.* Advanced Science[J], 2017, 4(4): 1600486.
- [112] XIE L, ZHENG J, LIU Y, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2008, 20(1): 282–286.
- [113] ZHANG X, YANG R, YANG J, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(8): 4967–4975.
- [114] ZOU J, ZENG X, YING Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(17): 13067–13073.
- [115] ZOU J, ZENG X, YING Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(5): 2337–2346.

- [116] ZOU J, GUO H, ZENG X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(21): 8852–8862.
- [117] LONG S, ZOU J, LIU Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2013, 580: S167–S170.
- [118] LONG S, ZOU J, CHEN X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2014, 615: S684–S688.
- [119] FUKUOKA N, TANABE K. Journal of Applied Physics[J], 2019, 126(2): 023102.
- [120] REGUERA E. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2009, 34(22): 9163–9167.
- [121] ZHOU J, WANG Q, SUN Q, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2010, 107(7): 2801–2806.
- [122] ZHANG L, WANG N, ZHANG S, *et al.* RSC Advances[J], 2014, 4(97): 54879–54884.
- [123] VIVEK, SHARMA M, SHARMA R. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(66): 33197–33205.
- [124] LIU P P, ZHANG H, CHENG X L, *et al.* Applied Surface Science [J], 2016, 371: 44–49.
- [125] AKILAN R, VINNARASI S, MOHANAPRIYA S, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(1): 744–763.

(编辑 张雨明)