

特约专栏

# 镁基储氢材料水解制氢研究进展

吴加鳌, 邹勇进, 孙立贤

(桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541000)

**摘要:** 化石能源的广泛使用使得地球上出现了严重的温室效应和空气污染, 且化石能源的储量也逐步下降, 造成的能源危机日益严重。为了应对这些挑战, 人们开始着力寻找清洁无污染的高效可再生能源。氢能因具有超高的燃烧热及零排放的特点而被认为是理想的清洁能源。镁基储氢材料因具有高的质量储氢密度, 且因镁的地壳含量高、成本低等优点而备受关注。镁基储氢材料水解可以产生高纯度的氢, 而且副产物对环境无污染, 因此被认为是最有应用前景的制氢方式之一。纯 Mg 和  $MgH_2$  水解可以分别产生 6.4% 和 3.4% (质量分数) 的  $H_2$ , 但镁基储氢材料水解反应产生难溶于水的  $Mg(OH)_2$ , 导致其反应动力学缓慢。近年来, 通过将金属、金属氢化物与镁基储氢材料进行复合或者在水解反应时添加酸和无机盐等手段有效提高了氢产率和反应动力学性能。综述了镁基储氢材料水解制氢的最新研究进展, 并对其未来的发展提出了展望。

**关键词:** 镁基储氢材料; 水解; 制氢;  $Mg(OH)_2$ ; 氢能

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)02-0105-09

**引用格式:** 吴加鳌, 邹勇进, 孙立贤. 镁基储氢材料水解制氢研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(2): 105-113.

WU J A, ZOU Y J, SUN L X. Progress in Hydrolysis of Magnesium-Based Hydrogen Storage Materials for Hydrogen Production[J]. Materials China, 2023, 42(2): 105-113.

## Progress in Hydrolysis of Magnesium-Based Hydrogen Storage Materials for Hydrogen Production

WU Jiaao, ZOU Yongjin, SUN Lixian

(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Science and Technology, Guilin 541000, China)

**Abstract:** The widespread use of fossil energy has caused serious greenhouse effect and air pollution on the earth. Moreover, the reserves of fossil energy have gradually declined, resulting in an increasingly serious energy crisis. In response to these crises, people have begun to look for the clean, pollution-free and efficient renewable energy. Hydrogen energy is considered to be the most ideal clean energy owing to its unique high combustion heat and zero emissions. Magnesium-based hydrogen storage materials have attracted much attention due to their high mass hydrogen storage density, and high crustal reserves and low cost of Mg, and the hydrolysis of magnesium-based hydrogen storage materials can produce hydrogen with a high theoretical capacity, and the produced by-products are environmental pollution-free. Therefore, it is considered as one of the most promising hydrogen production methods. In particular, the hydrolysis of pure Mg and  $MgH_2$  can yield 6.4wt% and 3.4wt%  $H_2$ , respectively. However, the hydrolysis reaction of magnesium-based hydrogen storage materials produces  $Mg(OH)_2$ , resulting in slow reaction kinetics. In recent years, the covering problem of  $Mg(OH)_2$  is investigated and solved by compounding metals, metal hydrides and magnesium-based hydrogen storage materials or adding acids and inorganic salts during the hydrolysis reaction. In this paper, the latest research progress of the hydrolysis of magnesium-based hydrogen storage materials is reviewed, and its future development is prospected.

**Key words:** magnesium-based hydrogen storage materials; hydrolysis; hydrogen production;  $Mg(OH)_2$ ; hydrogen energy

收稿日期: 2022-07-25 修回日期: 2023-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52071092); 广西自然科学基金创新团队项目(2020GXNSFGA297004)

第一作者: 吴加鳌, 男, 2000 年生, 硕士研究生

通讯作者: 邹勇进, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zouy@guet.edu.cn

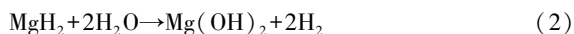
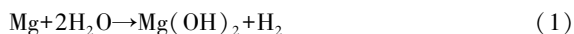
DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202207030

## 1 前言

目前, 世界各国使用的能源还是以煤炭、石油、天然气等化石能源为主, 然而化石能源的过度使用会导致

严重的温室效应和空气污染。而且随着对化石能源的不断开采和利用,化石能源的储量逐步降低,全球能源危机也日益显著<sup>[1-5]</sup>。在生态环境污染和化石能源逐渐枯竭的背景下,为了适应能源结构转型的需要,确保可持续发展,可再生能源体系受到了人们广泛的关注<sup>[6-9]</sup>。尤其在我国的“双碳”国家战略的背景下,寻找清洁可再生能源显得尤为重要。在目前已知的能源体系中,氢能作为 21 世纪最理想的清洁能源,因其地壳含量丰富、燃烧热值高(是汽油的 3 倍、酒精的 3.9 倍、焦炭的 4.5 倍)、环保等特点,成为新能源的首选<sup>[10-12]</sup>。因此,早在 1970 年,美国就提出了“氢经济”的概念。现今,我国提出了“双碳”目标和战略,为将绿色发展之路走得更远更好<sup>[13-16]</sup>,对氢能的利用显得尤为重要。

如今,越来越多的国家认识到使用氢能作为能源载体来实现能源供应和无碳能源的重要性<sup>[17, 18]</sup>。然而,尽管氢能具有巨大的应用潜力<sup>[19, 20]</sup>,其利用仍然存在巨大的挑战<sup>[21-23]</sup>。氢能的利用需要解决制备、储存、运输等方面的问题。其中,氢气的制备方法有多种,如:电解水制氢、硼氢化物水解制氢<sup>[24]</sup>、氨硼烷水解制氢<sup>[25]</sup>、金属及其氢化物水解制氢等。近些年来,金属及其氢化物水解制氢因具有合适的放氢温度和可控的氢气释放速率,并且水解制氢是一个自加湿过程,制备的湿氢可以直接输送到质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFCs)中<sup>[26]</sup>,引起了研究人员的广泛关注。金属镁作为一种廉价制氢材料,具有在地球上含量丰富、成本低、密度低等优点。镁基储氢材料理论水解产氢容量高,水解制氢的反应可以在室温和标准大气压下进行,且不需要昂贵的催化剂<sup>[27-31]</sup>。镁及其氢化物水解反应的方程式如式(1)和式(2)所示,在不考虑水质量的情况下,Mg 和 MgH<sub>2</sub> 储氢材料通过水解反应可以分别产生 6.4% 和 3.4% 的氢气(质量分数,下同)。因此,镁基储氢材料被大多数研究者认为是最有前途的水解制氢材料之一<sup>[32-34]</sup>。

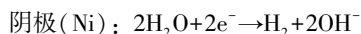


然而,反应生成的 Mg(OH)<sub>2</sub> 会快速沉积在 Mg 的表面,减缓氢解吸动力学,从而导致无法进一步水解,甚至导致水解反应终止<sup>[35, 36]</sup>。面对这种挑战,科研人员研究后给出了一些解决方法:① 通过机械铣削(例如球磨)来减小镁基储氢材料的粒径,达到增加比表面积、加快水解反应的效果,同时减少 Mg(OH)<sub>2</sub> 钝化层的厚度,弱化它们阻碍水解反应的效果<sup>[37, 38]</sup>。② 利用无机酸或者有机酸溶解 Mg(OH)<sub>2</sub> 钝化层达到使镁基储氢材料快速水解的目的<sup>[7, 39]</sup>,但是使用酸溶液会诱发水解反应器皿的腐

蚀<sup>[35, 40]</sup>,让这种方法的使用受到了一定的限制。③ 通过加入一系列的盐溶液来促进镁基储氢材料的水解,特别是氯化物,如:NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、ZnCl<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>、ZrCl<sub>4</sub> 等<sup>[41, 42]</sup>,一方面氯离子可以对 Mg(OH)<sub>2</sub> 起到一定的腐蚀作用<sup>[43, 44]</sup>,另一方面,阳离子对镁基储氢材料的水解有一定的促进作用<sup>[29]</sup>。但最近的相关文献<sup>[45-49]</sup>表明,无论是加入酸还是盐溶液,都会导致镁基储氢材料水解制氢的氢产量下降,这是镁基储氢材料水解制氢中的一个巨大挑战。

## 2 镁基储氢合金水解制氢

在 Mg 中添加少量的 La, Y, Ni, Ca, Al, Cu 等金属元素,形成的合金具有独特的结构和催化活性,可提高 Mg 的水解性能。如 Zhu 等<sup>[50]</sup>通过感应熔炼和球磨的方法制备出了 LaMg<sub>12</sub>,经过完全氢化后形成 LaMg<sub>12</sub>H<sub>27</sub>。制备的样品具有 9.73% 的储氢容量。通过调节 La<sub>3</sub>H<sub>3</sub> 和 MgH<sub>2</sub> 的比例,可以控制不同加氢程度的加氢样品 LaMg<sub>12</sub> 的水解速率和水解氢气产率。Tai 等<sup>[51]</sup>通过真空感应熔炼技术制备了 Mg<sub>88</sub>Y<sub>12</sub> 二元合金,发现合成的 Mg<sub>88</sub>Y<sub>12</sub> 是由共晶 Mg-Mg<sub>24</sub>Y<sub>5</sub> 混合物组成,并具有 5.6% 的可逆储氢容量。Liu 等<sup>[52]</sup>研究了 Mg-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 体系的水解性能,图 1b 显示, Mg 和 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 经过 1 h 研磨后,都没有表现出良好的水解性能,仅在 1 min 内分别水解产生 121.5 和 82.5 mL·g<sup>-1</sup> 的氢气。然而,在引入 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 或 Ni 球磨后, Mg 的水解性能显著提高,当掺杂 10% Ni (质量分数)时,在 1 min 内产出 783.5 mL·g<sup>-1</sup> 的氢气。未在 Mg 中引入 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 时,由于表面形成的致密 Mg(OH)<sub>2</sub> 钝化层的阻碍作用, Mg 和 H<sub>2</sub>O 之间的水解反应很容易被打断。当 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 被引入 Mg 时,系统的水解途径完全改变。第一步是诱导期,部分 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 和 Mg 在水中水解,随着球磨时间的增加, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 颗粒变得更细, Mg 板变得更薄,这有利于激活复合材料的表面,然后,更多的原位超细 Ni 颗粒可以从 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 的水解反应中生成,并作为基体的活性位点。第二步是快速反应期,在活性位点(Ni)和 Mg 之间形成了许多微原电池,伴随着水解反应的电偶联反应如下:



电偶效应极大地提高了 Mg 的氢气生成率和动力学,并在短时间内产生氢气泡。由于 Mg 的剧烈水解放热反应,溶液温度急剧上升,反过来, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 的水解被急剧推动,然后形成更多的活性位点(图 1a)。Kim 等<sup>[53]</sup>设计合成的 Mg-Ni 合金显示出较快的氢气生成速率(23.8 mL·min<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>),比纯镁(0.017 mL·min<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>)快

1300 倍。在构建二元共晶合金的基础上, 研究人员提出了三元富镁合金, 进一步调整合金的电化学活性, 从而显著提高水解性能, 其中  $\text{Mg-Ni-M}$  ( $M = \text{Nb}, \text{Y}, \text{Sn}, \text{La}$ ,

$\text{Ce}$  等) 三元合金的水解制氢被研究人员广泛关注。如表 1 所列, Xie 等<sup>[54]</sup> 制备的  $\text{Mg-Nd-Ni}$  合金, Alasmar 等<sup>[55]</sup> 制备的  $\text{Mg-NdNiMg}_{15}$  合金, Kwon 等<sup>[56]</sup> 制备的  $\text{Mg-Ni-Sn}$  合

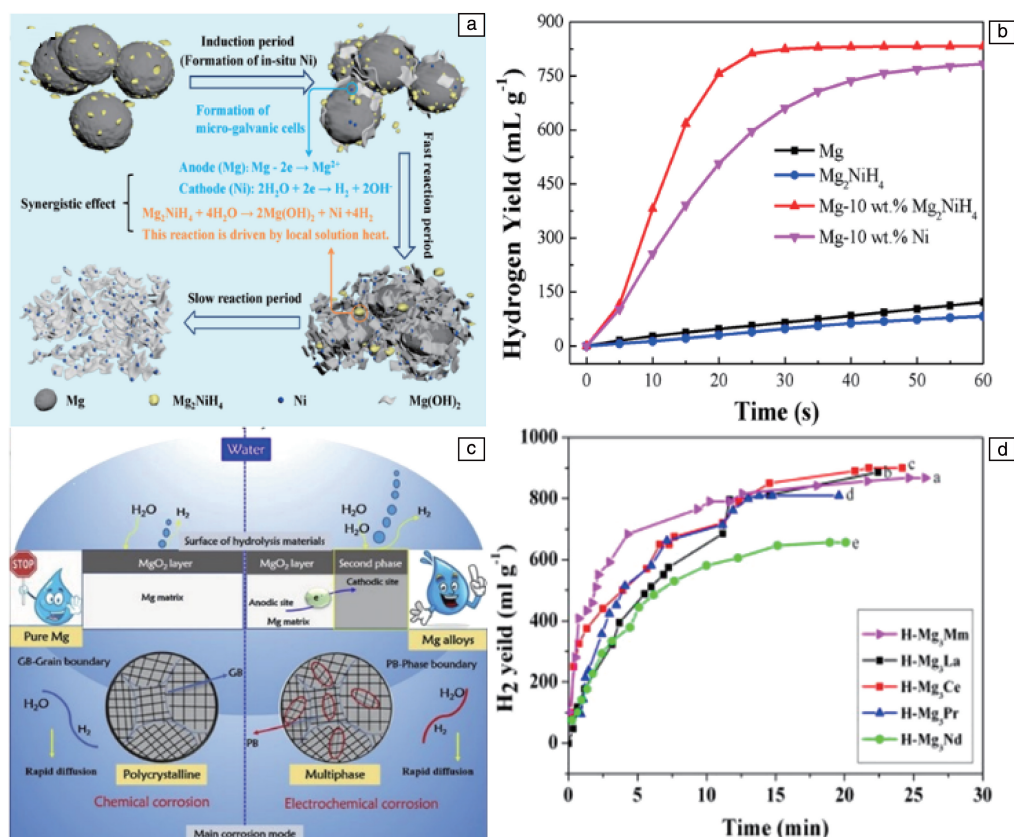


图 1  $\text{Mg-Mg}_2\text{NiH}_4$  系统在  $\text{NaCl}$  水溶液中的水解反应机制示意图(a) 和水解制氢动力学曲线(b)<sup>[52]</sup>;  $\text{Mg-Ni-Ce}$  三元合金产氢机理示意图(c)<sup>[58]</sup>;  $\text{H-Mg}_3\text{Mm}$ 、 $\text{H-Mg}_3\text{La}$ 、 $\text{H-Mg}_3\text{Ce}$ 、 $\text{H-Mg}_3\text{Pr}$  和  $\text{H-Mg}_3\text{Nd}$  合金在 298 K 下水解的析氢曲线(d)<sup>[65]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of the mechanism for hydrolysis reaction of the  $\text{Mg-Mg}_2\text{NiH}_4$  system in  $\text{NaCl}$  aqueous (a), kinetic curves of hydrogen generation via hydrolysis of  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  and  $\text{Mg-10wt\% X}$  ( $X = \text{Mg}_2\text{NiH}_4$  and  $\text{Ni}$ ) composites milled for 1 h in 3.5wt%  $\text{NaCl}$  solution at 30 °C (b)<sup>[52]</sup>; schematic diagram of hydrogen production mechanism of  $\text{Mg-Ni-Ce}$  ternary alloy (c)<sup>[58]</sup>; hydrogen evolution curves for the hydrolysis of  $\text{H-Mg}_3\text{Mm}$ ,  $\text{H-Mg}_3\text{La}$ ,  $\text{H-Mg}_3\text{Ce}$ ,  $\text{H-Mg}_3\text{Pr}$  and  $\text{H-Mg}_3\text{Nd}$  alloys at 298 K (d)<sup>[65]</sup>

表 1 镁基储氢合金的水解性能比较

Table 1 Comparison of hydrolysis properties of magnesium-based hydrogen storage alloys

Sample	Reaction solution	Reaction temperature/K	$\text{H}_2$ generation rate / ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Activation energy / ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	References
$\text{Mg-Nd-Ni}$	5% $\text{MgCl}_2$	293	2.08 (in 300 min)	—	[54]
$\text{Mg-NdNiMg}_{15}$	3.5wt% $\text{NaCl}$	313	60 (in 15 min)	—	[55]
$\text{Mg-Ni-Sn}$	3.5wt% $\text{NaCl}$	303~343	34~257.3 (in 5 min)	43.13	[56]
$\text{Mg-Ni-Ce}$	3.5wt% $\text{NaCl}$	291	0.83 (in 200 min)	21.26	[58]
$(\text{Mg}_{10}\text{Ni})_{90}\text{Ce}_{10}$	3.5wt% $\text{NaCl}$	298	24.2 (in 30 min)	37.4	[57]
$\text{Mg-Ni-La}$	$\text{H}_2\text{O}$	298	0.66 (in 135 min)	—	[59]
$\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}$	$\text{H}_2\text{O}$	298	6 (in 30 min)	94.80	[62]
$\text{Mg}_3\text{Cu}$	3.5wt% $\text{NaCl}$	298	5.23 (in 20 min)	—	[63]
$\text{Mg-Al}$	Seawater	—	397 (in 2 min)	—	[64]
$\text{Mg}_2\text{Ca}$	$\text{H}_2\text{O}$	298	5.98 (in 30 min)	97.34	[62]



金, Hou 等<sup>[57-61]</sup>制备的  $(\text{Mg}_{10}\text{Ni})_{90}\text{Ce}_{10}$ 、Mg-Ni-Ce 和 Mg-Ni-La 合金, Ma 等<sup>[62]</sup>制备的  $\text{CaMg}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}$  合金都具有较高解吸氢容量。研究表明<sup>[57, 59]</sup>, 添加 Ce 和 La 可以降低富镁合金的腐蚀电位。除了这些合金之外, Ma<sup>[62]</sup>、Kim<sup>[63]</sup>和 Zou<sup>[64]</sup>所在团队分别制备的  $\text{Mg}_2\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}_3\text{Cu}$  和 Mg-Al 合金也具有较高的解吸氢容量。

此外, Wang 等<sup>[65]</sup>制备了  $\text{Mg}_3M$  ( $M=\text{Mm}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) 系列合金, 并进行了氢化处理。H- $\text{Mg}_3\text{Mm}$  样品的水解速度最快, 在 5 min 内产生  $695 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  氢气, 在 15 min 内产生  $828 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  氢气, 总放氢容量为 9.79% (图 1d), 优异性能源于  $\text{MmH}_3$  产生导电离子, 形成了微电子系统, 从而加速了 H 离子的扩散。金属硫化物对 Mg 的水解有一定的促进作用。Huang 等<sup>[66]</sup>研究表明, 球磨 1 h 的 Mg- $\text{MoS}_2$  复合材料表现出优异的产氢性能, 室温下仅需 1 min 即可产出

$843 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  的氢气, 活化能为  $12.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 达到理论产氢量的 90.4%。在 Mg 颗粒上均匀分散的花状  $\text{MoS}_2$  阻碍了生成的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  粘附在 Mg 表面, 从而增加了 Mg 的电偶腐蚀, 且 4 次循环后仍保持较高的催化活性 (图 2)。

镁合金废料会对环境造成破坏, 为解决这一问题, Hou 等<sup>[57]</sup>引入  $(\text{Mg}_{10}\text{Ni})_{90}\text{Ce}_{10}$  (MNC) 对 AZ91D 和 ZK60 镁合金废料进行了改性, 结果表明, MNC 提高了材料整体的活性, 增强了初始水解动力学, 从而缩短了诱导期。改性材料 MNC 在模拟海水中水解生成  $\text{H}_2$ , 同时释放大热量, 使微局部温度升高, 这加速了工业镁合金废料 (industrial Mg alloy waste, IMAW) 的水解 (图 3)。这些优势表明, 镁基合金在未来可能作为一种新型的低成本水解产氢材料应用于商业氢气生产, 如便携式设备等。

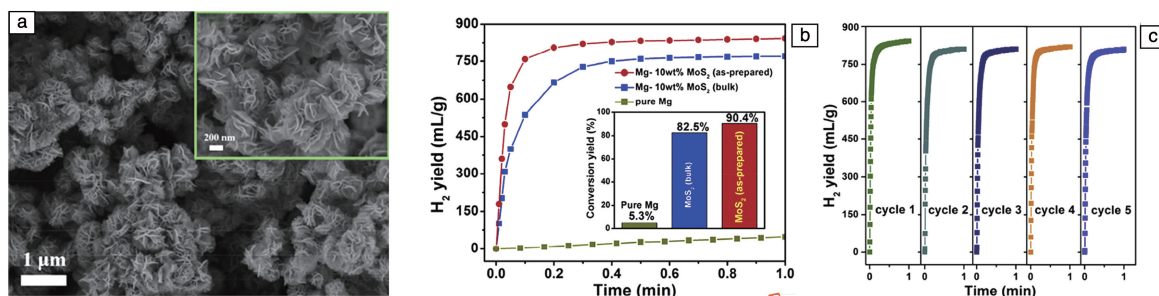


图 2 制备的  $\text{MoS}_2$  的 SEM 照片和高倍放大图像 (a), 纯 Mg 和经过 1 h 研磨的 Mg-10%  $\text{MoS}_2$  复合材料在 3.5% NaCl 溶液中的氢气生成曲线 (b) 和水解循环性能 (c)<sup>[66]</sup>

Fig. 2 SEM image and high magnified image of as-prepared  $\text{MoS}_2$  (a), hydrogen generation curves (b) and hydrolysis cycling performance (c) of pure Mg and 1 h-milled Mg-10wt%  $\text{MoS}_2$  composite in 3.5wt% NaCl solution<sup>[66]</sup>

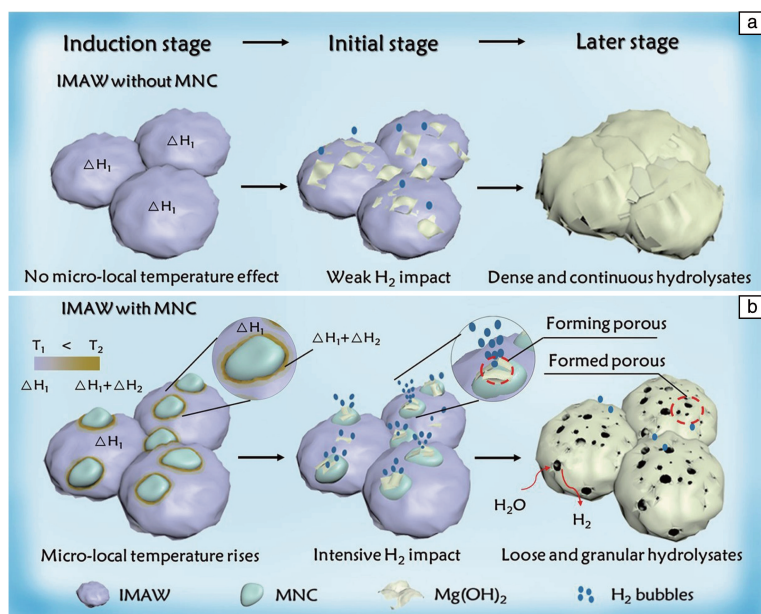


图 3  $(\text{Mg}_{10}\text{Ni})_{90}\text{Ce}_{10}$  (MNC) 改性的镁合金废料 (IMAW) 基于微局部温度升高的水解机理<sup>[57]</sup>

Fig. 3 Hydrolysis mechanism based on micro-local temperature acceleration of IMAW added with MNC<sup>[57]</sup>



### 3 镁的氢化物水解制氢

$\text{MgH}_2$  多用于储氢<sup>[5, 67, 68]</sup>, 在室温下可以与水发生反应, 并有高达 15.2% 的放氢量<sup>[69]</sup>。但是  $\text{MgH}_2$  在水解制氢方面的使用还面临诸多挑战, 研究人员对此进行了较为深入的研究。

Hu 等<sup>[69]</sup> 将纳米晶  $\text{MgH}_2$  与一定量的 Al、Ca 或  $\text{CaH}_2$  进行球磨, 制备出  $\text{MgH}_2$  基复合材料, 发现以  $\text{CaH}_2$  或 Ca 作为添加剂的复合材料的水解制氢反应动力学大大改善, 在 80 min 可分别完成约 76% 和 62% 的水解量; 然而, Al 的添加对  $\text{MgH}_2$  水解动力学并没有显示出任何积极影响。Tessier 等<sup>[70]</sup> 也得出了相同的结论。Ma 团队<sup>[71]</sup> 和 Wu 团队<sup>[72]</sup> 将  $\text{MgH}_2$  和  $\text{LiNH}_2$ 、LiH 分别进行球磨混合, Ma 等<sup>[71]</sup> 发现  $\text{LiNH}_2$  在研磨后均匀分布在  $\text{MgH}_2$  颗粒表面, 而  $\text{LiNH}_2$  的水解产物  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{OH}$  相可以防止表面形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  钝化层并提供足够的水解通道(图 4)。Wu 等<sup>[72]</sup> 通过对反应产物进行 XRD 衍射表征得出, LiH 与  $\text{H}_2\text{O}$  反应产生 LiOH, 然后  $\text{Mg}^{2+}$  优先与  $\text{OH}^-$  结合形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  分散在水中而不是包覆在  $\text{MgH}_2$  纳米颗粒的表面。Zhao 等<sup>[73]</sup> 通过在  $\text{MgH}_2$  中添加  $\text{NiCo@C}$  提高了其水解性能, 图 5 是  $\text{MgH}_2$ - $\text{NiCo@C}$  系统

的水解机制的示意图。Co 的存在可以激活  $\text{Mg-H}$  键, 使 Co 周围的 H 原子处于活化状态,  $\text{Mg-H}$  键处于易断裂状态。反应开始时大量  $\text{MgH}_2$  迅速消耗, 反应物浓度降低, 产物  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浓度升高, 导致反应速率受限。Ni 纳米粒子的存在可以将这一限速过程从  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在  $\text{MgH}_2$  表面的成核和生长转变为 Mg 和 H 之间的电荷转移。这使得  $\text{Mg-H}$  键的快速裂解得以维持, 从而有效地加速了 H 原子的解吸。通过 Ni 和 Co 之间的相互作用在  $\text{MgH}_2$  的表面形成了一个扩散通道, 促进了 H 原子的快速扩散, 加快了产氢速率, 而  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  只能以碎片的形式存在于溶液中, 不能遮挡反应表面。 $\text{MgCl}_2$  的引入也有助于  $\text{MgH}_2$  的水解<sup>[74, 75]</sup>, Hong 等<sup>[76]</sup> 将  $\text{MgH}_2$  与不同含量的  $\text{MgO}$ 、 $\text{MgCl}_2$  或  $\text{Ni+Nb}_2\text{O}_5$  进行研磨, 其中 90%  $\text{MgH}_2$ +10%  $\text{MgCl}_2$  在所有样品中产氢率最高。Chen 等<sup>[45]</sup> 对  $\text{MgH}_2$  在  $\text{MgCl}_2$  溶液中的水解制氢反应过程进行了详细研究, 水解反应如式(3)~(5)所示。在去离子水中,  $\text{MgH}_2$  的水解导致  $\text{MgH}_2$  表面附近的  $\text{OH}^-$  浓度增加, 当  $\text{OH}^-$  附着在  $\text{MgH}_2$  表面时, 会形成不溶性  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  层(图 6a)。另一方面, 溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$  会与  $\text{MgH}_2$  颗粒的表面竞争  $\text{OH}^-$ , 在这种情况下, 形成的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  将分散在溶液中, 而不是形成覆盖在  $\text{MgH}_2$  颗粒上的钝化层(图 6b)。

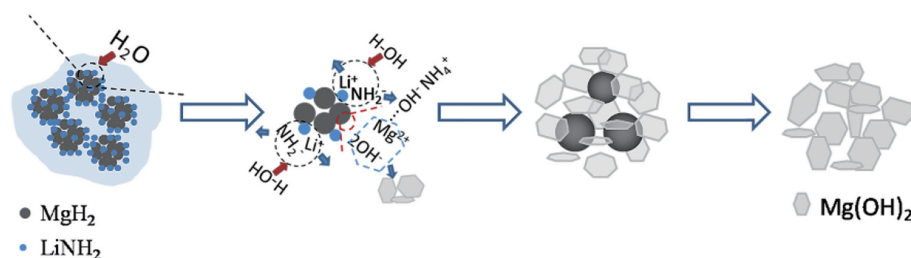


图 4  $\text{MgH}_2$ - $\text{LiNH}_2$  复合材料在水中的水解反应机理示意图<sup>[71]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of the mechanism for hydrolysis reaction of the  $\text{MgH}_2$ - $\text{LiNH}_2$  composites in water<sup>[71]</sup>

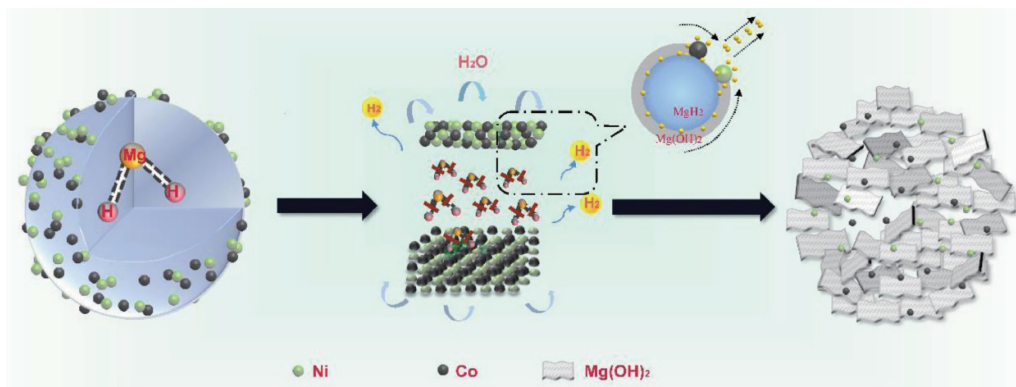
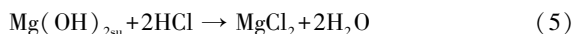
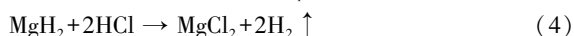
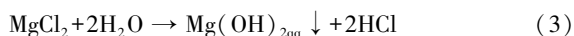


图 5  $\text{MgH}_2$ - $\text{NiCo@C}$  系统在  $\text{MgCl}_2$  水溶液中的水解反应机制示意图<sup>[73]</sup>

Fig. 5 Schematic illustration of the mechanism for hydrolysis reaction of the  $\text{MgH}_2$ - $\text{NiCo@C}$  system in  $\text{MgCl}_2$  aqueous<sup>[73]</sup>



Gan 等<sup>[77]</sup>将  $\text{MgH}_2$  在  $\text{AlCl}_3$  溶液中进行水解, 水解反应被  $\text{MgH}_2$  表面生成的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  钝化层迅速抑制, 而  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  层可被  $\text{Al}^{3+}$  水解产生的大量  $\text{H}^+$  和  $\text{Cl}^-$  腐蚀破坏, 使  $\text{MgH}_2$  可以与水完全反应(图 6c)。Li 等<sup>[78]</sup>和 Huang 等<sup>[79]</sup>将  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  与  $\text{MgH}_2$  一起进行球磨, 发现氯化物盐在研磨过程中不仅起到助磨剂的作用, 而且还为材料创造了新的活性表面, 有利于水解反应。这是因为阳离子会诱导氢氧化物向外生长, 从而抑制表面  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  钝化层的形成, 阴离子可以有效地影响水解产物的形态, 从而影响水的利用<sup>[35, 40, 80-82]</sup>。Korablov 等<sup>[83]</sup>也认为氯离子可以让水解产物( $\text{Mg}(\text{OH})_2$  钝化层)变得不稳定。Zhou 等<sup>[84]</sup>将  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{CoCl}_2$  与  $\text{MgH}_2$  一起进行球磨, 发现通过调整研磨时间、溶液浓度和引入溶质的方式, 可以很好地控制氢气的产生速率和容量。Adeniran 等<sup>[85]</sup>通过加入有机酸催化  $\text{MgH}_2$  水解制氢, 当 1.2 g 反应物在浓度为 50% (质量分数) 的乙酸中水解时

产生的氢气量最高。Hiraki 等<sup>[34]</sup>通过化学平衡法分析了 pH 值影响  $\text{MgH}_2$  水解的机理, 及  $\text{MgH}_2$  水解后溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  浓度与 pH 值的关系。 $[\text{Mg}^{2+}]_a$  (水解前  $\text{Mg}^{2+}$  溶度) 高时, 水解后溶液的 pH 值也高, 当  $[\text{Mg}^{2+}]_a$  达到  $7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $[\text{Mg}^{2+}]_a$  曲线与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的溶解度曲线相交, 并通过计算表明, 溶解后  $\text{Mg}^{2+}$  溶度超过  $7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $\text{MgH}_2$  的进一步溶解受到表面沉积  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的阻碍(图 7)<sup>[34]</sup>。图 7b 列出了几种促进  $\text{MgH}_2$  水解的方法,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  层可以被敲碎, 或者使用具有更大比表面积的细小  $\text{MgH}_2$  颗粒, 加热溶液将有望增加  $\text{MgH}_2$  水解的速率常数。图 7c 表明了柠檬酸和 EDTA 具有良好的 pH 缓冲能力, 加速了  $\text{MgH}_2$  的水解。除此之外, 光能对  $\text{MgH}_2$  的水解制氢反应也具有一定影响。Li 等<sup>[86]</sup>通过搭建光能辅助水解装置(图 8b)进行了研究, 由于  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的光催化活性, 光活化下的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  层可以作为催化剂促进  $\text{MgH}_2$  的分解, 提高镁基材料的水解氢气产率和动力学性能(图 8a)。因此, 可以通过调整聚光灯的颜色和功率来控制  $\text{MgH}_2$  的水解速率。

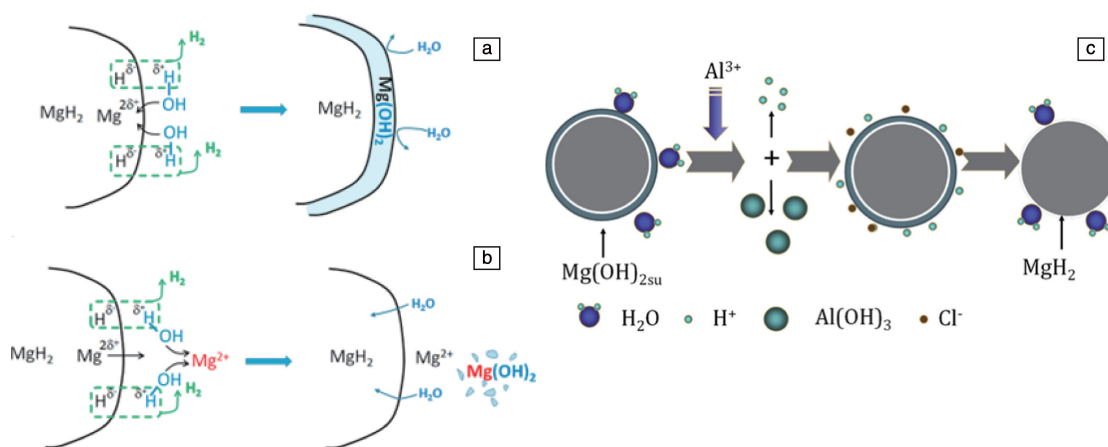


图 6 去离子水(a)和  $\text{MgCl}_2$  溶液(b)中  $\text{MgH}_2$  的水解机理示意图(b)<sup>[45]</sup>;  $\text{MgH}_2$  在  $\text{AlCl}_3$  溶液中的水解反应机理示意图(c)<sup>[77]</sup>

Fig. 6 Schematic illustration of hydrolysis mechanism of  $\text{MgH}_2$  in deionized water (a) and  $\text{MgCl}_2$  solution (b)<sup>[45]</sup>; schematic illustration of the mechanism for hydrolysis reaction of the  $\text{MgH}_2$  in  $\text{AlCl}_3$  solution (c)<sup>[77]</sup>

## 4 结 语

在引入其他金属元素、金属盐、金属氢化物、无机酸和有机酸后, 镁基储氢材料的水解产氢性能显著增强。 $\text{Mg}^{2+}$  与其他离子的相互作用可以抑制  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在镁基储氢材料表面的沉积, 无机酸和有机酸的加入能够调整溶液的 pH 值, 使镁基储氢材料水解途径发生改变, 沉积在表面的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  钝化层被打破或者反应活化能降低, 这是改善镁基储氢材料水解产氢性能的重要方法。但在

这些方法中, 仍有一些问题需要去解决, 例如酸或盐溶液都会导致镁基储氢材料水解产氢的氢容量下降<sup>[45-49]</sup>。

综上所述, 尽管近 10 年来通过引入多种金属或氢化物来提高镁基储氢材料的水解产氢性能, 使该材料在水解制氢领域中的应用研究取得了快速发展, 但在实际应用中仍存在诸多问题。除了要提高镁基储氢材料的水解性能外, 还应考虑在实际场景中的应用方面问题, 相信镁基储氢材料在我国未来“碳达峰”和“碳中和”战略中将发挥更重要作用。

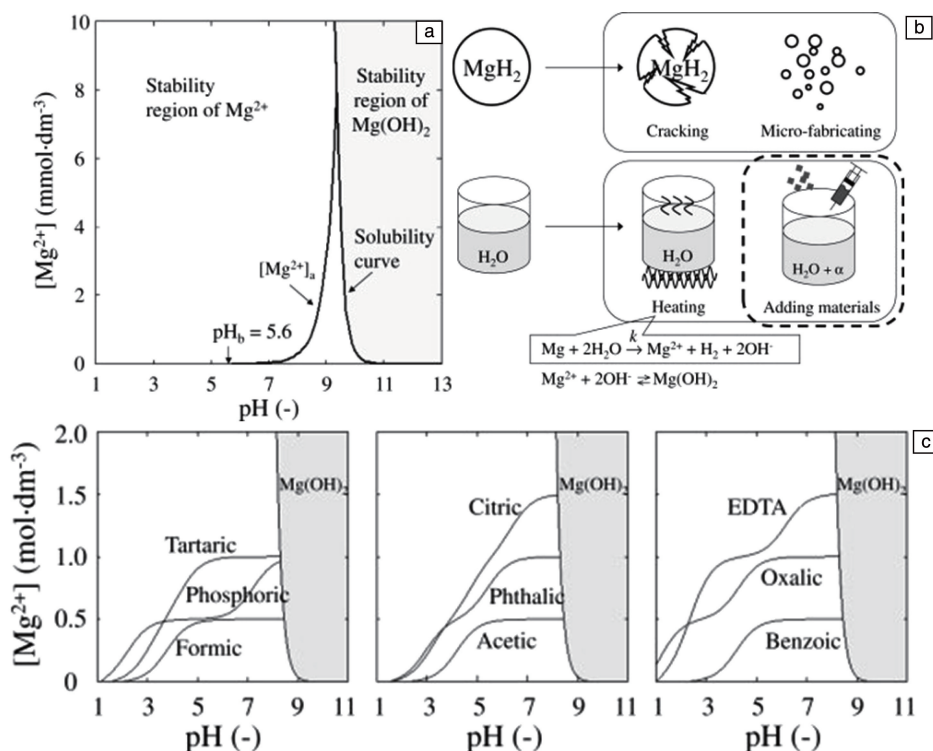


图7 水解后  $MgH_2$  与溶液的 pH 值的关系以及  $Mg(OH)_2$  在 25 °C 的溶解度曲线(a)；促进  $MgH_2$  水解的几种处理方法(b)；酸类型对  $MgH_2$  水解时 pH 缓冲能力的影响(c)<sup>[34]</sup>

Fig. 7 The relationship between  $MgH_2$  and pH value in the solution after hydrolysis and the solubility curve of  $Mg(OH)_2$  at 25 °C (a), a and b represent before and after hydrolysis reaction; several processings for accelerating of  $MgH_2$  hydrolysis(b); effect of acid type on buffer capacity of pH under  $MgH_2$  hydrolysis, the concentration of acid is 1.0 mol·dm<sup>-3</sup> and the temperature of the solution is 25 °C (c)<sup>[34]</sup>

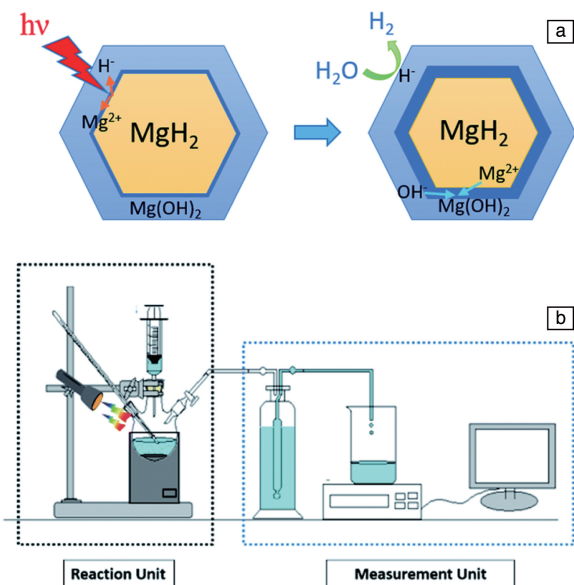


图8 光活化促进  $MgH_2$  水解的机理示意图(a)，内部开发的光辅助制氢及测量设备示意图(b)<sup>[86]</sup>

Fig. 8 Schematic illustration of hydrolysis mechanism of  $MgH_2$  with light-activating (a), schematic of house-developed light-activated hydrogen-generation and measurement equipment (b)<sup>[86]</sup>

## 参考文献 References

- [1] BOLARIN J A, ZHANG Z, CAO H, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J/OL], 2021, DOI: 10.1016/j.jma.2021.11.005. (2021-12-06)[2022-07-15]
- [2] DING Z, LI H, SHAW L. Chemical Engineering Journal[J], 2020, 385: 123856.
- [3] HUANG T, HUANG X, HU C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 421: 127851.
- [4] HUANG Y, AN C, ZHANG Q, *et al.* Nano Energy[J], 2021, 80: 105535.
- [5] ISMAIL M, YAHYA M S, SAZELEE N A, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2020, 8(3): 832-840.
- [6] LI F, JIANG X, ZHAO J, *et al.* Nano Energy[J], 2015, 16: 488-515.
- [7] ZHU K, SHI F, ZHU X, *et al.* Nano Energy[J], 2020, 73: 104761.
- [8] LIU Z, ZHONG J, LENG H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(36): 18988-19000.
- [9] BARTELS J R, PATE M B, OLSON N K. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2010, 35(16): 8371-8384.
- [10] DAWOOD F, ANDA M, SHAFIULLAH G M. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(7): 3847-3869.



- [11] SALVI B L, SUBRAMANIAN K A. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2015, 51: 1132–1155.
- [12] MA M, YANG L, OUYANG L, *et al.* Energy[J], 2019, 167: 1205–1211.
- [13] DENG J, CHEN S, WU X, *et al.* Journal of Inorganic Materials[J], 2021, 36(1): 1–8.
- [14] HUANG M, OUYANG L, CHEN Z, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(35): 22305–22311.
- [15] GROSJEAN M H, ZIDOUNE M, ROUÉ L. Journal of Alloys and Compounds[J], 2005, 404–406: 712–715.
- [16] HOLM N G, OZE C, MOUSIS O, *et al.* Astrobiology[J], 2015, 15(7): 587–600.
- [17] HUSSAIN S Z, JILANI A, KHAN A A, *et al.* Nanocomposites for Hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$ , Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications [M]//Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications. Elsevier, 2021: 187–196.
- [18] LUND P D, LINDGREN J, MIKKOLA J, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2015, 45: 785–807.
- [19] RIVAROLO M, IMPROTA O, MAGISTRI L, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(3): 1606–1614.
- [20] EL-SHAFIE M, KAMBARA S, HAYAKAWA Y. Journal of Power and Energy Engineering[J], 2019, 7(1): 107–154.
- [21] LOISEL R, BARANGER L, CHEMOURI N, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2015, 40(21): 6727–6739.
- [22] ABBOTT D. Proceedings of the IEEE[J], 2010, 98(1): 42–66.
- [23] KOTZE R, BRENT A, MUSANGO J, *et al.* Energies[J], 2021, 14(6): 1646.
- [24] RAHIMI-ESBO M, RAHGOSHAY S M, HASSANI M M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy [J], 2020, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.066.
- [25] POON P C, WANG Y, LI W, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2022, 10(10): 5580–5592.
- [26] EOM K, CHO E, KWON H. International Journal of Hydrogen Energy [J], 2011, 36(19): 12338–12342.
- [27] WANG M C, OUYANG L Z, LIU J W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 717: 48–54.
- [28] KRAVCHENKO O V, SEVASTYANOVA L G, URVANOV S A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(11): 5522–5527.
- [29] ZHENG J, YANG D, LI W, *et al.* Chemical Communications[J], 2013, 49(82): 9437–9439.
- [30] BURYAKOVSKAYA O A, VLASKIN M S, RYZHKOVA S S. Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 785: 136–145.
- [31] HOU X, YANG L, HOU K, *et al.* Green Energy & Environment[J], 2021, 6(1): 124–137.
- [32] SUN Q, ZOU M, GUO X, *et al.* Energy[J], 2015, 79: 310–314.
- [33] MA W, WU F, YU P, *et al.* Chemical Science[J], 2021, 12(22): 7908–7917.
- [34] HIRAKI T, HIROI S, AKASHI T, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(17): 12114–12119.
- [35] OUYANG L, MA M, HUANG M, *et al.* Energies[J], 2015, 8(5): 4237–4252.
- [36] ZOU M S, YANG R J, GUO X Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(11): 6478–6483.
- [37] ADENIRAN J A, AKBARZADEH R, LOTOTSKYY M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(41): 23160–23171.
- [38] GROSJEAN M H, ZIDOUNE M, ROUE L, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2006, 31(1): 109–119.
- [39] TAYEH T, AWAD A S, NAKHL M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(7): 3109–3117.
- [40] YUAN C, CHEN W, YANG Z, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 73: 186–192.
- [41] LIU Y, WANG X, DONG Z, *et al.* Energy[J], 2013, 53: 147–152.
- [42] TEGEL M, SCHOENE S, KIEBACK B, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(4): 2167–2176.
- [43] MAKAG L, KRUGER J. Journal of the Electrochemical Society[J], 1990, 137: 414.
- [44] XIE X, NI C, WANG B, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 816: 152634.
- [45] CHEN J, FU H, XIONG Y, *et al.* Nano Energy[J], 2014, 10: 337–343.
- [46] PISTIDDA C, BARKHORDARIAN G, RZESZUTEK A, *et al.* Scripta Materialia[J], 2011, 64(11): 1035–1038.
- [47] WANG Y, AN C, WANG Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2014, 2(38): 16285–16291.
- [48] FAN M Q, SUN L X, XU F. Renewable Energy[J], 2011, 36(2): 519–524.
- [49] GAO S, WANG H, WANG X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2020, 830: 154631.
- [50] OUYANG L Z, HUANG J M, FANG C J, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(17): 12358–12364.
- [51] YANG T, YUAN Z, BU W, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(4): 2689–2699.
- [52] ZHOU C, ZHANG J, LIU J, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2020, 476: 228499.
- [53] YANG L, HOU X, HOU K, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(27): 14024–14035.
- [54] XIE L, REN J, QIN Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(29): 15288–15297.
- [55] ALASMAR E, AUBERT I, DURAND A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(2): 523–530.
- [56] OH S, CHO T, KIM M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(12): 7761–7769.
- [57] HOU X, HOU K, BAI J, *et al.* Fuel[J], 2022, 311: 122517.
- [58] HOU X, WANG Y, YANG Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(44): 24086–24097.
- [59] HOU X, WANG Y, YANG Y, *et al.* Energy[J], 2019, 188: 116081.
- [60] HOU X, WANG Y, HU R, *et al.* International Journal of Energy Re-

- search[J], 2019, 43(14): 8426–8438.
- [61] HOU K, YE X, HOU X, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2021, 56(7): 4810–4829.
- [62] MA M, DUAN R, OUYANG L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 691: 929–935.
- [63] OH S, KIM H, KIM M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 741: 590–596.
- [64] ZOU M S, GUO X Y, HUANG H T, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2012, 219: 60–64.
- [65] OUYANG L Z, HUANG J M, WANG H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(7): 2973–2978.
- [66] HUANG M, OUYANG L, LIU J, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2017, 365: 273–281.
- [67] LAN Z, FU H, ZHAO R, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 431: 133985.
- [68] YAO P, JIANG Y, LIU Y, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2020, 8(2): 461–471.
- [69] HU L X, WANG E D. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2005, 15(5): 965–970.
- [70] TESSIER J P, PALAU P, HUOT J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2004, 376(1–2): 180–185.
- [71] MA M, OUYANG L, LIU J, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2017, 359: 427–434.
- [72] WU X, XUE H, PENG Y, *et al.* Materials[J], 2022, 15(4): 1593.
- [73] ZHAO Y, LI T, HUANG H, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2023, 137: 176–183.
- [74] PIGHIN S A, URRETAVIZCAYA G, BOBET J L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 827: 154000.
- [75] GROSJEAN M H, ROUE L. Journal of Alloys and Compounds[J], 2006, 416(1–2): 296–302.
- [76] HONG S H, KIM H J, SONG M Y. Korean Journal of Metals and Materials[J], 2012, 50(2): 183–190.
- [77] GAN D, LIU Y, ZHANG J, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(22): 10232–10239.
- [78] LI S, GAN D Y, ZHU Y F, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2017, 27(3): 562–568.
- [79] HUANG M, OUYANG L, WANG H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2015, 40(18): 6145–6150.
- [80] BEREZOVETS V, KYTSYA A, ZAVALIY I, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(80): 40278–40293.
- [81] COSKUNER FILIZ B. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis[J], 2021, 132(1): 93–109.
- [82] VERBOVITSKY Y V, BEREZOVETS V V, KYTSYA A R, *et al.* Materials Science[J], 2020, 56(1): 1–14.
- [83] KORABLOV D S, BEZDOROZHEV O V, GIERLOTKA S, *et al.* Powder Metallurgy and Metal Ceramics[J], 2021, 59(9–10): 483–490.
- [84] ZHOU C, ZHANG J, ZHU Y, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2021, 494: 229726.
- [85] ADENIRAN J A, AKINLABI E T, CHEN H S, *et al.* Organic Acid-Catalyzed Hydrolysis of Magnesium Hydride for Generation of Hydrogen in a Batch System Hydrogen Reactor[C]// Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science, WCES 2017. San Francisco, CA: 2017.
- [86] WU D, LI R, ZHOU Q, *et al.* RSC Advances[J], 2022, 12(11): 6533–6539.

(编辑 惠 琼)