

特约专栏

Li-Mg-N-H 体系储氢材料的研究进展

蔡明源, 李超, 张丽婷, 姚振东, 范美强

(中国计量大学材料与化学学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 以 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 为代表的 Li-Mg-N-H 体系储氢材料因其储氢容量高、吸放氢可逆、热力学性能较为适宜等优势, 被认为是目前最有望实现车载实用化的固态储氢材料之一。该体系的最大问题是吸放氢反应的动力学壁垒较高。综述了 Li-Mg-N-H 体系主要的成分体系及储氢性能、储氢性能的改善和规模化应用探索等相关研究进展。Li-Mg-N-H 体系储氢性能改善的策略主要为材料纳米化和催化改性, 其中有效的催化改性剂包括碱金属基化合物(不含硼氢化物)、金属硼氢化物、过渡金属及其化合物、碳材料等。最后, 讨论了该体系实现车载实用化需要重点关注的研究方向。

关键词: 储氢材料; Li-Mg-N-H 体系; 氨基物; 亚氨基物; 氢化物

中图分类号: TK91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)02-0114-14

引用格式: 蔡明源, 李超, 张丽婷, 等. Li-Mg-N-H 体系储氢材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(2): 114-127.

CAI M Y, LI C, ZHANG L P, *et al.* Research Progress of Li-Mg-N-H System Hydrogen Storage Materials[J]. Materials China, 2023, 42(2): 114-127.

Research Progress of Li-Mg-N-H System Hydrogen Storage Materials

CAI Mingyuan, LI Chao, ZHANG Liping, YAO Zhendong, FAN Meiqiang

(School of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Li-Mg-N-H system hydrogen storage materials represented by $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ has been considered to be one of the most promising solid-state hydrogen storage materials for on-board application, because it has high reversible hydrogen storage capacity and favorable thermodynamic properties. The biggest problem of this system is the high de-/hydrogenation kinetic barrier. In this paper, the research progress on the components design of the Li-Mg-N-H system and their hydrogen storage properties, improvement of its hydrogen storage performance and large-scale application attempts are reviewed. The strategies for improving the hydrogen storage performance of the Li-Mg-N-H system are mainly nanosizing, catalysis and doping modification. Effective catalytic modifiers include alkali metal-based compounds (not including borohydrides), metal borohydrides, transition metals and their compounds, carbon materials, *etc.* Finally, the future research directions of the Li-Mg-N-H system for on-board application are discussed.

Key words: hydrogen storage materials; Li-Mg-N-H system; amides; imides; hydrides

1 前言

能源是人类社会赖以生存和发展的物质基础。煤、

石油、天然气等化石能源的大量消耗促进了人类文明的飞速发展, 但同时也带来了严重的能源危机和全球变暖、雾霾等气候和环境问题。为应对上述问题, 我国作为负责任大国, 已率先提出了“碳达峰、碳中和”的目标承诺。当下亟需开发环境友好、储量丰富的可再生能源。氢能以其清洁高效、来源广泛、能量密度高等优点受到了全世界的广泛关注, 被认为是未来最理想的二次能源之一^[1-3]。我国已在《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要》中明确将氢能作为前瞻谋划产业^[4]。

在制氢、储氢、用氢这三大氢能事业发展环节中,

收稿日期: 2022-09-30 修回日期: 2023-01-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51501175); 浙江省自然科学基金资助项目(LQ16E010001); 浙江省基本科研业务费资助项目(2022YW09)

第一作者: 蔡明源, 男, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 李超, 男, 1985 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: lichao@cjlu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202209046

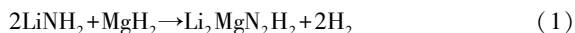
如何安全、高效、经济地储存氢气是阻碍氢能大规模应用的主要瓶颈。面向未来最具规模的应用场合——配合燃料电池系统使用的车载应用, 储氢容量、吸放氢温度、循环寿命、储氢安全性等均是制约氢能发展的重要技术指标。因此, 实现氢能的大规模应用必须克服储氢这一关键技术壁垒。

根据氢气的存在状态, 氢能储存形式分为高压气态、液态和固态3种。高压气态储氢方式存在压缩能耗高和高压安全隐患问题; 液态储氢牵涉到氢气的液化和储罐的绝热, 这些过程需要的能耗过高; 而固态储氢具有体积储氢密度高、能效高、安全性好等诸多优点。因此, 固态储氢是最理想的储氢方式。传统的稀土储氢合金如 LaNi_5 等, 虽已被大量研究并成功应用, 但其质量储氢密度均在3%(质量分数)以下, 难以满足车载应用的要求。近年来, 国内外的研究热点主要集中在 MgH_2 及轻金属的硼氢化物、氮氢化物、铝氢化物等新型高容量储氢材料, 该类材料的理论储氢密度一般都在5%以上^[5-11]。在这些新型储氢材料中, 以 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\cdot 2\text{LiH}$ 为代表的 Li-Mg-N-H 体系具有较高的可逆储氢容量、较低的吸放氢温度和适宜的热力学性能, 被认为是目前最有希望实现车载实用化的固态储氢材料之一。2002年, Chen 等^[11]报道了 Li-N-H 体系, 发现 $\text{LiNH}_2\cdot 2\text{LiH}$ 可以可逆储存11.4%的氢气, 但其热力学性能导致吸放氢温度较高且平台压较低。当用 Mg 部分替代 Li-N-H 体系中的 Li 后, 该体系的反应动力学和热力学性能得到显著改善^[12, 13]。因此, 围绕 Li-Mg-N-H 体系, 科研人员进行了大量的研究。

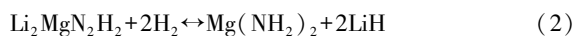
2 成分体系及储氢性能

2.1 $\text{LiNH}_2\cdot\text{MgH}_2$ 体系

Luo^[12]首先提出了用 MgH_2 替代 Li-N-H 体系中的 LiH, 他发现 $2\text{LiNH}_2\cdot\text{MgH}_2$ 体系在 200 °C 时的平衡氢压为 3 MPa, 具有很高的车载应用潜力。其放氢反应如式(1)所示:

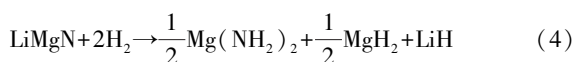
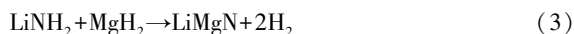


后续研究发现, $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 吸氢后会生成 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 LiH, 可逆吸放氢反应如式(2)所示, 因此后续对该体系的研究大多会从 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\cdot 2\text{LiH}$ 出发^[14, 15]。

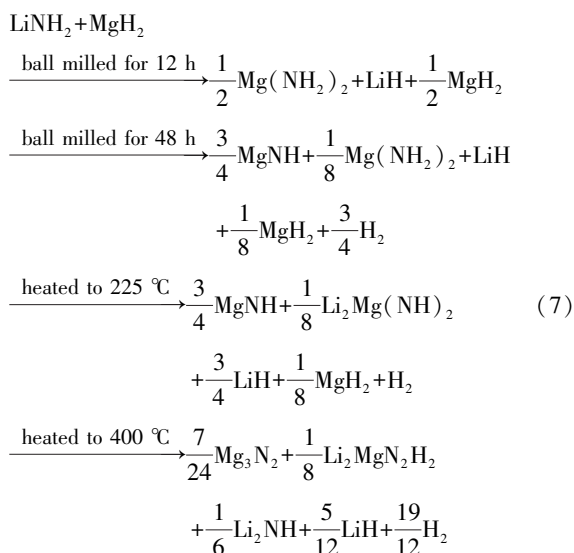
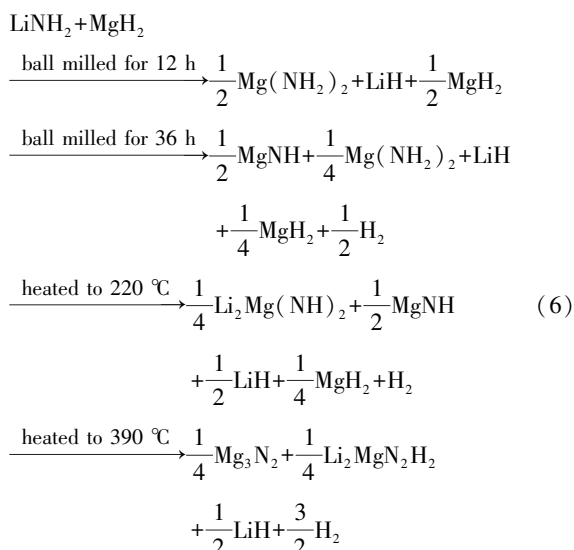
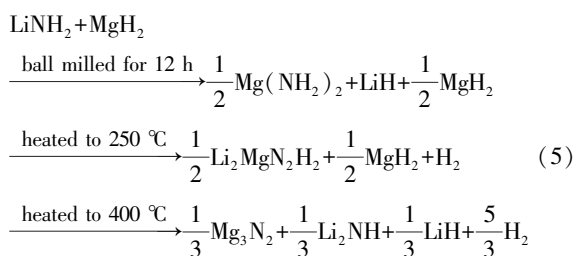


从反应物 LiNH_2 和 MgH_2 出发, 研究较多的还有一个物质的量比为 1:1 的反应物组分^[16-21]。 $\text{LiNH}_2\cdot\text{MgH}_2$ 体系的放氢反应路径跟球磨形式和程度有较大的关系。Lu 等^[16]发现 $\text{LiNH}_2\cdot\text{MgH}_2$ 体系的放氢反应如式(3)所示, 该放氢反应可以在 260 °C 进行, 理论储氢容量为 8.2%。该反应只有在低能球磨条件下才能发生, 如果采用高能球磨, 反应路径将发生明显改变。后续的研究还发现 LiMgN

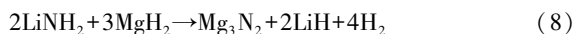
可以吸氢, 但吸氢后的产物变为 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 、 MgH_2 和 LiH, 具体反应如式(4)所示^[22]。



Liu 等^[18, 19]系统研究了该体系高能球磨不同时间后的放氢反应路径, 具体反应如式(5)~式(7)所示。



Dolotko 等^[23]研究了 $2\text{LiNH}_2\cdot 3\text{MgH}_2$ 体系的放氢性能, 样品可以在 186~400 °C 放出 6.45% 的氢气, 其放氢反应路径如式(8)所示:



2.2 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -LiH 体系

Xiong 等^[13]用 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 取代 Li-N-H 体系中的 LiNH_2 , 得到了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH 体系, 该体系也是目前 Li-Mg-N-H 体系的研究主流, 其可逆吸放氢过程如式(2)所示。该体系理论储氢容量为 5.6%, 吸放氢曲线如图 1^[24]所示, 起始放氢温度为 120 °C 左右, 放氢结束温度接近 250 °C。对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH 进行压力-组成-温度 (PCT) 测试发现, 样品的吸放氢过程包括一个较长的平台和较短的斜台, 对应了其两步反应, 具体如式(9)和式(10)所示^[25, 26]。Xiong 等^[24]通过 DSC 测出该体系的放氢反应焓变为 -44.1 kJ/mol H_2 , 而对 PCT 测试结果用范特霍夫方程拟合得到反应焓变仅为 -39 kJ/mol H_2 , 对应 0.1 MPa 平衡氢压的操作温度为 90 °C, 该温度可以满足质子交换膜燃料电池的工作要求。而实际情况下, 该样品在 150 °C 以上才能较快地放氢, 说明该体系具有较高的反应动力学壁垒。

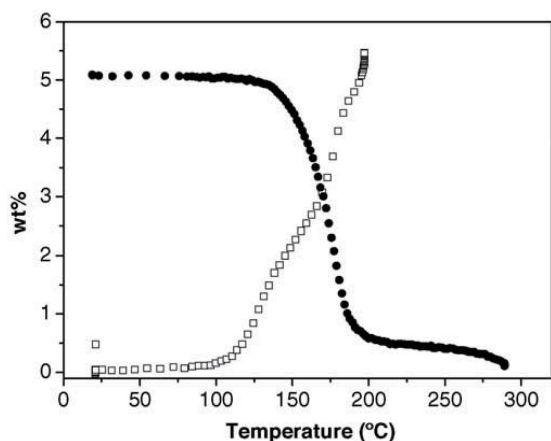
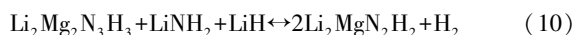
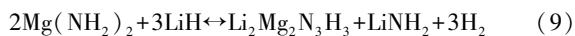


图 1 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH 样品的放氢和吸氢曲线^[24]

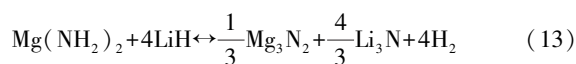
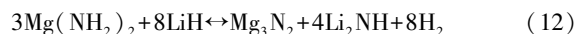
Fig. 1 De-/hydrogenation curves of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH sample^[24]

Liu 等^[27]对反应中间产物 $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{N}_3\text{H}_3$ 的吸放氢过程进行了研究, 其反应过程如式(11)所示, 储氢容量为 3.6%。MgNH 的存在降低了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -2LiH 放氢反应能垒。



调整 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 LiH 的比例也可以改变该体系的储氢性能^[26, 28-31]。典型的组成为 3:8 比例和 1:4 比例, 其反应如式(12)和式(13)所示, 两者的理论容量分别达到了 6.9% 和 9.1%, 但放氢结束温度也高达 500 °C。随着 LiH 比例的提高, 样品的储氢容量逐渐提高, 对氨气的抑制效果更好, 但放氢温度也更高。当控制放氢温度

为 250 °C 时, 3:8 和 1:4 体系的放氢容量甚至比 1:2 体系的还要低一些。



人们还从放氢产物出发, 对该体系进行了系统研究^[32-36]。Liang 等^[35, 36]揭示了两种不同晶体结构的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的相互转化条件, 同时也发现立方相的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 具有更好的吸氢动力学性能。Li 等^[34]通过调整 Mg_3N_2 和 Li_3N 的比例, 发现二者物质的量比为 1:4 时具有最佳综合储氢性能, 其吸氢反应为式(13)的逆过程, 提高 Mg_3N_2 的占比会明显阻碍体系吸氢反应的进行。

2.3 LiNH_2 - MgH_2 - LiBH_4 体系

Yang 和 Sudik 等^[37, 38]提出了一个成分为 2LiNH_2 - MgH_2 - LiBH_4 的自催化储氢体系, 如图 2 所示, 其放氢起始温度为 150 °C, 较 2LiNH_2 - MgH_2 体系降低了 50 °C 以上, 当温度升高到 350 °C 以上时, 放氢总量可达 8.2%。 LiBH_4 会与 LiNH_2 在球磨和加热初始阶段反应生成 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$, 后续 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 参与反应后又生成 LiBH_4 , LiBH_4 在体系中起到了自催化的作用。调整 2LiNH_2 - $x\text{MgH}_2$ - LiBH_4 ($x=0\sim 1$) 体系中 MgH_2 的含量发现, 随着 MgH_2

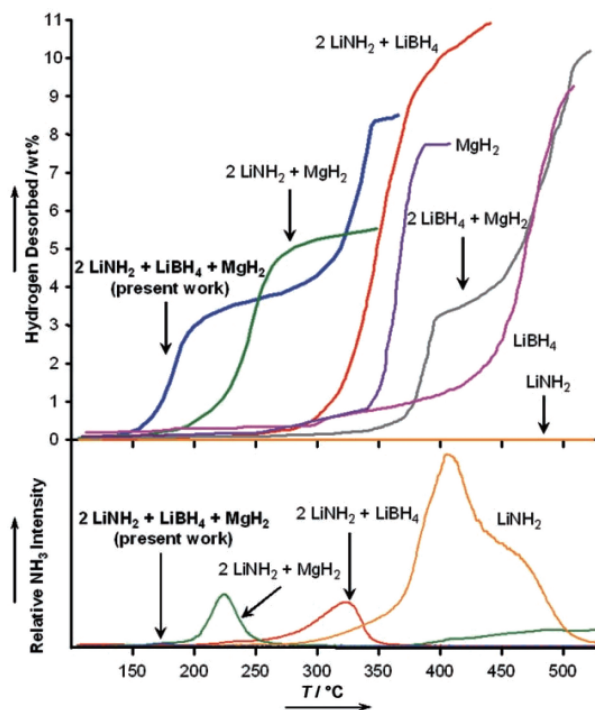


图 2 2LiNH_2 - MgH_2 - LiBH_4 三组分材料及其单双组分样品的放氢和放氨曲线^[37]

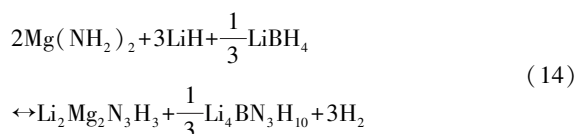
Fig. 2 Hydrogen (top) and ammonia (bottom) kinetic desorptions of 2LiNH_2 - MgH_2 - LiBH_4 ternary sample and its unary and binary constituents^[37]

含量的增加,样品的总放氢量不断降低,但在低温阶段的放氢量逐渐增大,同时对 NH_3 副产物的抑制效果也更好。后续研究人员又详细研究了其他成分比例样品的储氢性能和放氢反应路径,成分改变后样品的总放氢容量有所变化,但是在较低温阶段($<200\text{ }^\circ\text{C}$)的放氢容量均在 3.6% 以下^[39-42]。Srinivasan 等^[43]研究了纳米金属对 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2\text{-LiBH}_4$ 体系储氢性能的影响,结果发现纳米 Co 的添加能显著降低该体系的放氢温度。

2.4 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH-LiBH}_4$ 体系

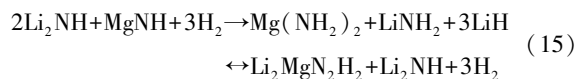
Hu 等^[44]研究发现 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-LiBH}_4$ 具有与 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2\text{-LiBH}_4$ 十分相似的放氢性能且放氢过程中的热效应和化学变化也基本一致,因为 LiNH_2 和 MgH_2 在 LiBH_4 存在的条件下会在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 前转变为 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 LiH 。改变 LiBH_4 的比例后, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.67LiBH}_4$ 样品在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 前的放氢量可达到 9.1%。

Cao 等^[45]设计了成分为 $2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-3LiH-1/3LiBH}_4$ 的体系,该体系的反应焓变降低至 35.8 kJ/mol H_2 ,但是储氢容量也降低为 4.2%,具体反应过程如式(14)所示。用 LiBr 和 LiI 取代 LiBH_4 后也可以获得相似的效果,对反应热力学性能的改善甚至还更强,只是储氢容量也会进一步降低。后续的研究发现,在该体系中掺杂 Li_3N 和 YCl_3 后,其反应动力学性能得到提升,反应温度也明显降低^[46]。Wang 等^[47, 48]在此思路的基础上,还设计出了 $2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-3LiH-LiBH}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH-LiBH}_4$ 这两种成分的体系,其性能较 $2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-3LiH-1/3LiBH}_4$ 体系稍差。



2.5 其它相关组分

Liu 等^[49]从放氢产物 Li_2NH 和 MgNH 出发,研究发现 $2\text{Li}_2\text{NH-MgNH}$ 具有最佳储氢性能,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 即可完全氢化,且加热至 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 可以释放 5.6% 的氢气,具体反应过程如式(15)所示。



Lu 等^[50]从 $2/3\text{Al-Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 出发,吸氢后获得了 $\text{Li}_3\text{AlH}_6\text{-Mg}(\text{NH}_2)_2$ 。在该体系添加 TiCl_3 后,在 17.2 MPa 氢压和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下可以可逆吸放 6.2% 的氢气。Liu 等^[51]研究了 $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6\text{-1.5Mg}(\text{NH}_2)_2$ 样品的储氢性能,该样品在高能球磨作用下可以释放 5% 以上的氢气,由于 Mg_3N_2 和 AlN 的生成,样品的可逆吸氢量降低为 2.5%。Liu 等^[52]通过低能球磨制备获得了成分为 $3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}$

$2\text{Li}_3\text{AlH}_6$ 的样品,该样品分解后会有 Al 的生成,使得可逆吸氢量显著降低。由此可见, Al 元素引入 Li-Mg-N-H 体系后,样品的可逆吸氢将变得非常困难。

Ma 等^[53]从氨基物 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和氮化物 Li_3N 出发,研究了 Li-Mg-N-H 体系的储氢性能,两者最优比例下的储氢容量较 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系提高了 18%,并且发现 Li_3N 含量越高对放氢的抑制效果越好。该体系性能较好的原因为, Li_3N 的存在使得在反应过程中原位生成 LiNH_2 和 LiH , LiH 可以迅速捕获 NH_3 , LiNH_2 可以作为品种促进后续反应的进行。Li 等^[54]在氢压下球磨 $2\text{Li}_3\text{N-Mg}$ 样品,发现该样品在球磨阶段可以吸收 8.8% 的氢气,氢化后样品的起始放氢温度为 $125\text{ }^\circ\text{C}$,在 0.2 MPa 氢压下可以可逆释放 3.1% 的氢气。Zhang 和 Li 等^[55-58]还研究了 $\text{Li}_3\text{N-MgH}_2$ 、 $\text{LiNH}_2\text{-NaMgH}_3$ 、 $\text{LiNH}_2\text{-KMgH}_3$ 等体系,这些体系的可逆储氢容量一般在 4% 以下。Li 等^[59]研究了 $\text{Li}_3\text{K}(\text{NH}_2)_4\text{-xMgH}_2$ 体系的储氢性能,如图 3 所示,其中 $\text{Li}_3\text{K}(\text{NH}_2)_4\text{-2MgH}_2$ 样品的起始放氢温度低至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,加热过程中,样品可分两个阶段释放出 6.37% 的氢气。

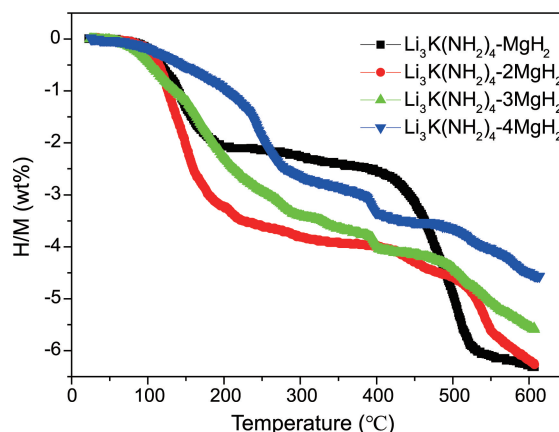


图3 $\text{Li}_3\text{K}(\text{NH}_2)_4\text{-xMgH}_2$ ($x=1, 2, 3, 4$) 样品的体积放氢曲线^[59]

Fig. 3 Volumetric hydrogen release curves of the $\text{Li}_3\text{K}(\text{NH}_2)_4\text{-xMgH}_2$ ($x=1, 2, 3, 4$) samples^[59]

3 改善 Li-Mg-N-H 体系储氢性能研究

3.1 材料纳米化

3.1.1 放氢反应物纳米化

当材料尺度降至纳米级时,会因其小尺寸效应呈现出许多先前所没有的性质。同样,将储氢材料纳米化之后,也会呈现出许多新的热力学或动力学特性。Xie 等^[60]将不同粒径的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ (100 nm 、 500 nm 、 $2\text{ }\mu\text{m}$) 与 LiH 混合后进行吸放氢性能测试,结果发现随着 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 颗粒尺寸的减小,样品的放氢峰值温度和放氢反应活化能均逐渐降低。其中,活化能从 182.0 降低

至 122.2 kJ/mol。对放氢后样品进行形貌观测发现, 放氢产物的颗粒尺寸与起始反应物 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的颗粒尺寸大小相似, 因此, 具有较小颗粒尺寸的样品的吸氢动力学性能也有明显提升。Anton 和 Srinivasan 等^[61, 62]通过高能球磨处理使 MgH_2 的晶粒尺寸降低至 23.6 nm, 从而使 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系的放氢反应动力学性能得到显著提升, 同时也抑制了放氢过程中的放氨行为。

3.1.2 吸氢反应物纳米化

从吸氢反应物出发, Liu 等和 Xia 等采用不同方法制备出了微纳尺度的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ ^[63-66]。Liu 等^[63]通过高能球磨法和手磨法分别制备获得了粒径在 100~200 nm 和大于 800 nm 的 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$, 结果发现, 小尺寸样品的起始吸氢温度降低至 80 °C, 吸氢后样品的放氢动力学性能也显著提升。两种不同尺寸样品吸氢后的放氢反应活化能测试结果表明, 小尺寸样品的放氢反应活化能较大尺寸样品降低了 61%。

Xia 等^[64]采用静电纺丝和后续热处理法制备获得了 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2@C$ 的复合多孔纳米线, $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 纳米颗粒镶嵌在多孔 C 骨架内。新合成的多孔纳米线展现出优异的储氢热力学和动力学性能, 样品可以在 105 °C 的低温下实现完全可逆吸放氢。如图 4 所示, 在 130 °C 条件下, 经过 20 次吸放氢循环后该材料能保持极好的循环稳定性。接着, 他们又采用相似的思路多步合成了薄膜中空碳球限域的纳米 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$, 该纳米结构材料展现出与 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2@C$ 复合多孔纳米线相似的储氢性能。进一步的研究发现, 该薄膜中空碳球限域的纳米 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 经过 50 次吸放氢循环后仍未有明显的容量衰退现象^[65, 66]。值得注意的是, 该方法合成的纳米结构中含有大量副产物 LiCl 和 C, 这将对材料的真实储氢容量产生很大的影响。

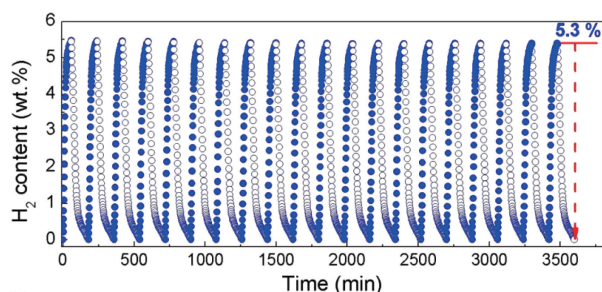


图 4 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2@C$ 复合多孔纳米线在 130 °C 的可逆储氢性能^[64]

Fig. 4 Reversible H_2 sorption performance of the carbon-coated Li-Mg-N-H NWs at 130 °C^[64]

3.2 掺杂及催化改性

对 Li-Mg-N-H 储氢体系有催化改性效果的催化改性

剂大致可分为碱金属基化合物(不含硼氢化物)、金属硼氢化物、过渡金属及其化合物、碳材料等。具体物质及改性效果如表 1 所示。

表 1 Li-Mg-N-H 体系储氢材料的有效催化改性剂及效果

Table 1 Effective catalytic modifiers for Li-Mg-N-H hydrogen storage system

Catalyst type	Catalytic modifiers	Effectiveness
Alkali metal-based compounds	Li_3N , LiBr , LiCl ^[67-70]	General
	$\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ ^[71]	Good
	NaH , NaNH_2 , NaOH ^[72, 73]	General
	KH , KF , KOH , Potassium tert-butoxide, K_2ZnH_4 ^[74-84]	Excellent
	RbH , RbF , CsH ^[87-92]	Excellent
Metal borohydrides	LiBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ^[93-96, 98-101]	Excellent
	NaBH_4 ^[97]	General
Transition metals and their compounds	TiCl_3 , TiF_3 , VCl_3 , ScCl_3 , NiCl_2 , V_2O_5 , VCl_3 , TiN , TaN , Fe_2O_3 ^[61, 102-108]	General
	V , $\text{Ti}_3\text{Cr}_3\text{V}_4$, nano Ru , ZrFe_2 , nano Co , nano Ni , nano Fe , nano Ti ^[62, 105-107, 109]	General
	NbH , LaH_3 ^[110]	General
Carbon materials	carbon nanotubes, graphite, activated carbon, carbon nanofibers ^[112, 113]	General
	super activated carbon ^[114]	Good
Composite catalysts	$\text{LiBH}_4+\text{ZrCoH}_3$, $\text{LiBH}_4+\text{LaNi}_5$, $\text{LiBH}_4+\text{FeTi}$, $\text{LiBH}_4+\text{ZrFe}_2$ ^[115-119]	Excellent
	$\text{NaBH}_4+\text{FeTi}$ ^[119]	General
	$\text{KH}+\text{RbH}$, $\text{KH}+\text{CsH}$ ^[120, 121]	Excellent
	$\text{K}_2\text{Mn}(\text{NH}_2)_4$ ^[122]	Good
Others	$\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$, TPP , $\text{Mg}_2(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_2)_2$ ^[123-125]	Good
	CaCl_2 , CaBr_2 , CaH_2 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, Li_3AlH_6 , Al , AlCl_3 ^[126-131]	General

3.2.1 碱金属基催化改性剂

Ma 等^[67]发现添加少量 Li_3N 可以提高 Li-Mg-N-H 样品在 200 °C 以下的放氢量, 原位生成的 LiNH_2 和 LiH 分别起到晶种和降低氨气释放的作用。Cao 等^[68]研究了卤化锂对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系储氢性能的影响, 其中 LiBr 掺杂的样品表现出最佳放氢性能。 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.2LiBr}$ 样品在 140 °C 下的吸氢和放氢速率较原始样品分别提高了 3 倍和 2 倍, 反应活化能降低了 35 kJ/mol。 LiBr 会与中间产物 LiNH_2 反应, 从而改变了该体系的反应路径和反应焓变。 Li 等^[69]也研究了卤化锂对 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系储氢性能的影响, 同样发现添加 LiBr 的样品的储氢性能最好。放氢过程中, LiBr 与 LiNH_2 反应生成

$\text{Li}_7(\text{NH}_2)_6\text{Br}$, 它不但弱化了 N—H 键, 同时也提高了 Li^+ 的扩散, 从而提高了 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系的放氢动力学性能。Gamba 等^[70] 也研究了 LiCl 对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系的影响, 并发现 LiCl 与 LiNH_2 反应生成 $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{Cl}$, 从而改善体系的放氢动力学。Miao 等^[71] 将少量 $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ 作为 Li^+ 快离子导体添加至 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系中, 添加量为 0.05 mol 的样品的起始和峰值放氢温度较原始样品分别降低了 40 和 30 °C。XRD 和 FTIR 测试发现 $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ 的结构在吸放氢前后未发生任何变化, 说明该成分在 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 吸放氢过程中未参与反应, 而是起到了催化改性的作用。

Liu 等^[72] 以 NaH 或 NaNH_2 作为掺杂改性剂, 通过 Na 元素部分取代 Li-Mg-N-H 体系中 Mg 或 Li, 研究了成分改变对该体系的影响。结果表明, 引入 Na 元素可以显著提高体系的放氢动力学, 放氢的峰值温度降低了 14 °C, 并且有效减少了副产物氨气的产生。Liang 等^[73] 发现 NaOH 的添加也能改善 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 的储氢性能, 当添加量为 0.5 mol 时, 放氢峰值温度降低了 36 °C, 改性机理为 NaOH 参与反应生成 NaH 、 LiNH_2 和 MgO , 三者的共同催化作用提高了该体系的吸放氢动力学性能。

Wang 等^[74] 2009 年研究发现用 KH 部分替代 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 中的 LiH 后, 样品的储氢性能得到非常显著的提升。 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-1.9LiH-0.1KH}$ 样品的放氢峰值温度较原始样品降低了 54 °C, 并且样品可以在 107 °C 条件下实现完全可逆吸放氢。原因是 K—N 键的形成弱化了氨基的 N—H 键和亚氨基的 Li—N 键。进一步的机理研究发现, KH 在反应中会生成 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ 和 $\text{Li}_3\text{K}(\text{NH}_2)_4$, 并且三者在整个反应中可以可逆循环生成, 显著促进界面反应的进行。吸放氢反应路径的改变是改善该体系储氢性能的主要机理^[75]。Li 等^[76] 将少量的 KH 直接添加至 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系中, 发现 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08KH}$ 具有最佳储氢性能, 其放氢过程分两步进行, 起始放氢温度低至 70 °C (图 5), 起始吸氢温度低至 50 °C。KH 的存在降低了该体系第一步反应的放氢动力学性能, 进而参与反应改善了第二步放氢的热力学性能。对样品进行 170 °C 放氢 2 h/150 °C 吸氢 2 h 的循环测试, 发现随着循环的进行, 储氢容量逐渐降低, 原因主要为反应动力学性能变差。当适当延长吸氢时间, 样品的储氢容量可以恢复。Durojaiye 等^[77] 发现 KH 对 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系的吸放氢性能也有显著的改善效果, 但对 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系的改性效果不明显。

Liu 等^[78-81] 研究发现 KF 和 KOH 也能显著改善 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系的储氢性能。 KF 添加后会与 LiH 发生复分解反应生成 KH 和 LiF , 起催化改性作用的仍为

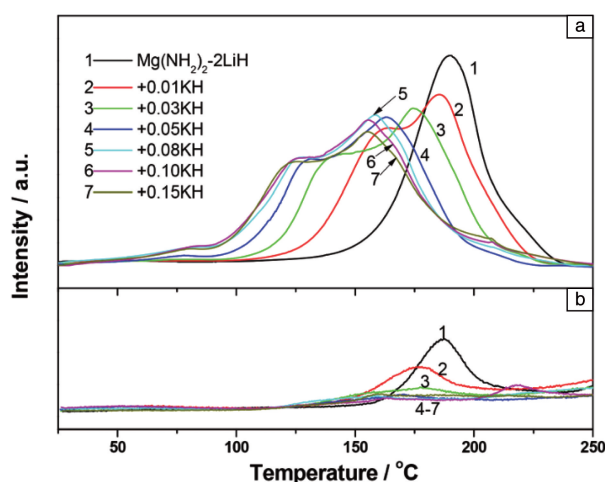


图5 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-xKH}$ 样品的程序升温脱附 (temperature programmed desorption, TPD) 曲线^[76]: (a) H_2 信号, (b) NH_3 信号

Fig. 5 TPD curves of the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-xKH}$ samples^[76]: (a) H_2 signal, (b) NH_3 signal

KH。KOH 添加后则会在球磨过程中与 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 LiH 反应生成 $\text{Li}_2\text{K}(\text{NH}_2)_3$ 、KH 和 MgO , 三者的协同作用促进了该体系储氢性能的改善。后续的研究也揭示出了 $\text{Li}_2\text{K}(\text{NH}_2)_3$ 和 KH 参与反应的具体反应路径^[80]。另有研究发现, 叔丁醇钾、K 修饰的 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 、 K_2ZnH_4 等也对该体系有较好的催化改性作用^[82-84]。

Li 等^[85] 发现 K 基添加剂对 Li-Mg-N-H 体系的催化改性作用存在高温失效现象, 原因有 3 个: ① 放氢产物 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 的晶体结构由立方相变为正交相, ② 样品的晶粒和颗粒尺寸增大, ③ K 基添加剂在体系中的分散程度下降。因此, 为了保证 K 基添加剂的高效催化活性, 必须使体系的吸放氢过程控制在 180 °C 以下的较低温度进行。Gizer 等^[86] 近期的研究也发现降低反应温度可以有效控制样品颗粒的长大, 从而保证吸放氢反应动力学和循环的稳定性。

Li 等^[87] 和 Durojaiye 等^[88] 分别将 RbF 和 RbH 添加至 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 和 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系中, 结果发现有效改性物质 RbH 对 Li-Mg-N-H 体系也有非常显著的催化改性效果, 尤其是对吸氢性能的改善。 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.08RbF}$ 样品可以在 130 °C 条件下完全放氢, 放氢后的样品可以在 120 °C 条件下实现完全可逆吸氢。 RbH 在放氢过程中会参与反应生成 $\text{RbMg}(\text{NH})(\text{NH}_2)$, 使反应活化能和反应焓变同时降低, 这是 RbH 改善 Li-Mg-N-H 体系放氢性能的原因。Hayes 等^[89] 也研究发现, RbH 可以改善 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系吸放氢动力学和热力学性能, 但是他们发现在 200 °C 条件下循环 70 次后样品的储氢容量衰减了 30%。

Zhang 等^[90]发现 CsH 也对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系有较好的催化改性效果,作用过程跟 RbH 的十分相似。Durojaiye 等和 Hayes 等^[91, 92]对比了 3 种碱金属氢化物(KH, RbH 和 CsH)对 Li-Mg-N-H 体系吸放氢性能的改善效果,从降低放氢温度、降低反应活化能、提高放氢速率的角度来看,催化改性效果顺序为: $\text{RbH} > \text{KH} > \text{CsH}$;从储氢容量的角度来看,随着碱金属相对原子质量的增大,样品的总储氢量逐渐降低。

掺杂碱金属基催化改性剂一直是改善 Li-Mg-N-H 储氢体系储氢性能的热门方案, Li, Na, K, Rb, Cs 等的碱金属基化合物均可有效降低吸放氢反应温度、降低反应活化能、提高吸放氢速率,再考虑到对储氢容量的影响,碱金属基化合物的改性效果顺序为 $\text{K} \approx \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Li} > \text{Na}$ ^[67-92]。

3.2.2 金属硼氢化物催化改性剂

Hu 等^[93]在 2008 年首先发现了少量 LiBH_4 的添加可以显著改善 Li-Mg-N-H 体系的吸放氢性能。添加 LiBH_4 后,样品的放氢起始温度和放氢峰值温度均向低温方向偏移,在 140 °C 的条件下,样品可以释放出 5% 的氢气,放氢后的样品可以在 100 °C 的温度下可逆吸氢,并且吸放氢动力学也较原始样品提高了两倍。性能改善的原因为 LiBH_4 添加后原位生成的 $\text{LiBH}_4/\text{LiNH}_2$ 固溶体弱化了 N—H 键。进一步的机理研究发现, LiBH_4 的存在会促使无定形的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 在 150 °C 晶化,晶态 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的生成将有利于放氢的进行,因为该晶态结构与放氢产物的晶体结构相似。同时,他们还确认了吸放氢过程中 $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ 的形成和分解,也说明 LiBH_4 的添加不但改变了该体系的反应动力学,同时也改变了反应热力学,从而使该体系的储氢性能显著提高^[94]。

Amica 等^[95]从 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2\text{-0.2LiBH}_4$ 的成分配比出发,研究了 $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ 对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系储氢性能的影响,结果发现,掺杂 $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ 的样品在 200 °C 条件下的放氢速率是原始样品的 2 倍,吸氢速率是原始样品的 20 倍,反应活化能降低了 9%。掺杂 $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ 后反应动力学提高的原因是 N—H 键的弱化和小离子传质速度的加快。他们对反应机理进一步研究发现,该成分的材料放氢过程中有两个速度控制步骤,在反应初始阶段,反应速率控制步骤为产物的生成;当反应至表面形成一层产物后,扩散过程将成为新的反应速率控制步骤^[96]。Gizer 等^[96]研究了 $6\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-9LiH-}x\text{LiBH}_4$ ($x=0, 0.5, 1, 2$) 的储氢性能,结果发现 $x=2$ 时具有最好的储氢性能,吸放氢性能的改善同样是源于 $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ 的生成。

Liang 等^[97]发现添加少量 NaBH_4 后, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系的放氢峰值温度降低了 12 °C,放氢反应动力学性能也有一定的改善。通过第一性原理计算结果可知, NaBH_4 的添加有利于 Mg 空位的生成,从而弱化了 N—H 键,并且促进了原子和离子的扩散。Li 等^[98]研究发现添加少量 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 可以显著提高 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系的储氢性能。 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.1Ca}(\text{BH}_4)_2$ 样品的起始放氢和吸氢温度分别低至 90 和 60 °C,140 °C 条件下 100 min 内即可释放 4.0% 的氢气,其放氢反应活化能和焓变分别较原始样品降低了 16.5% 和 28.1% (图 6)。结构分析发现, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 和 LiH 在球磨过程中原位生成 LiBH_4 和 CaH_2 ,二者的协同作用改善了 Li-Mg-N-H 体系的储氢性能。接着,他们又研究了 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 对 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系储氢性能的影响,结果发现其吸放氢性能与

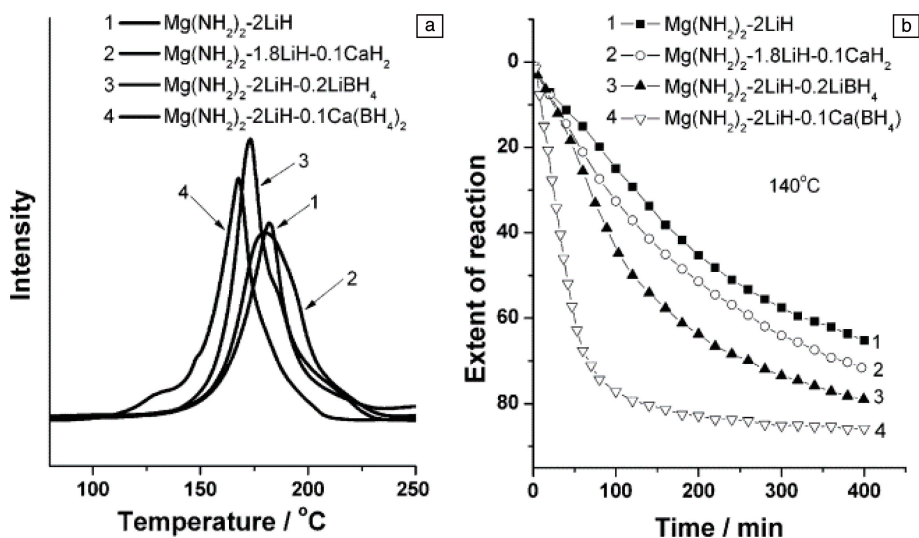


图 6 球磨样品的 TPD (a) 和等温放氢曲线 (b)^[98]

Fig. 6 TPD (a) and isothermal dehydrogenation curves (b) of the as-milled samples^[98]

$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH-xCa}(\text{BH}_4)_2$ 样品相似, 但二者的反应机理有所不同。 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 会在球磨过程中与 LiNH_2 反应生成 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 和 LiBH_4 , 新生成的 LiBH_4 再与 LiNH_2 反应生成 $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ 的协同作用显著改善了 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系的储氢性能。Pan 等^[99] 研究发现, 添加少量 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 也能显著改善 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ 体系的储氢性能, 真正起作用的为原位生成的 LiBH_4 和 MgNH 。Qiu 等^[100] 研究发现, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 对 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系也有显著的催化改性效果, 同时材料热导率也比原始样品提高了近一倍。Zhang 等^[101] 研究发现, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 会在球磨过程中与 LiNH_2 发生反应生成 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, 起催化改性作用的有效物质仍为 $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ 。从吸放氢动力学改善的角度考虑, 金属硼氢化物对 Li-Mg-N-H 体系的改性效果顺序为 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 > \text{Mg}(\text{BH}_4)_2 > \text{LiBH}_4 \gg \text{NaBH}_4$, 前3种的改性机理也与 NaBH_4 存在本质的差别。

3.2.3 过渡金属及其化合物催化改性剂

过渡金属及其化合物是储氢材料研究中常用的催化改性剂, 大量的研究表明, 该材料对 Li-Mg-N-H 体系的吸放氢性能也有一定的改善作用。Lohstroh 等^[102] 将2%(物质的量分数)的 TiCl_3 添加至 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 后, 样品的首次放氢温度有所降低, 但经过两次吸放氢循环后, 其改性作用消失。作者认为 TiCl_3 的作用是提高了球磨效率。Wang 等^[103] 也研究了 Ti 元素对 Li-Mg-N-H 体系的催化改性作用, 添加少量 TiF_3 后样品的放氢动力学性能有一定的改善。通过理论计算发现, TiF_3 掺杂后会生成 $\text{Li}_7\text{TiMg}_4(\text{N}_2\text{H}_2)_4$, 从而弱化了 Li—N 键和 N—H 键, 使 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 具有更好的吸氢动力学性能。Price 等^[104] 研究了 TiCl_3 、 VCl_3 、 ScCl_3 和 NiCl_2 等4种过渡金属氯化物对 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系吸放氢性能的影响, 4种氯化物的添加均能适当降低材料的放氢温度, 效果最好的为 TiCl_3 , 但是经过吸放氢循环后, 其改性效果几乎消失。

Shahi 等^[105] 发现 V、 V_2O_5 和 VCl_3 也对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ 体系有一定的催化改性作用。添加 VCl_3 后, 样品的首次放氢温度降低了 30°C , 放氢动力学性能也有38%的提升, 原因在于 VCl_3 会与 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 中的 N 原子产生相互作用, 从而弱化 Mg—N 键, 降低放氢反应活化能, 改善放氢动力学性能。Wang 等^[106] 研究发现 $\text{Ti}_3\text{Cr}_3\text{V}_4$ 合金的添加也能一定程度上改善 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ 体系的放氢动力学性能。添加了 $\text{Ti}_3\text{Cr}_3\text{V}_4$ 合金的样品可以在 200°C 和 0.1 MPa 氢压条件下 60 min 内放出 4.1% 的氢气, 而原始样品在相同条件下只能放出 3.0% 的氢气。

Ma 等^[107] 研究了碳负载的钨纳米颗粒对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ 体系储氢性能的影响。纳米钨的引入显著提升了该

体系的放氢和吸氢动力学性能, 并且该催化剂展现出很好的稳定性, 即使经过10次吸放氢循环后仍表现出几乎相同的催化改性效果。作者认为纳米钨对该体系催化改性的机理为金属钨对氨基物和亚氨基物的界面反应有催化作用, 钨的添加促使 N—H 键发生了重构。接着, 他们又研究了 TiN 和 TaN 对该体系储氢性能的影响, 结果发现两种过渡金属氮化物均对该体系的吸放氢动力学性能有改善作用, 并且经过3次循环后仍能较好地保持其改性效果^[108]。

Anton 等^[61] 研究发现, 在 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系中添加 Fe_2O_3 和 V_2O_5 后, 样品的放氢温度向低温方向略有偏移, 同时, 二者的添加可以显著限制副产物氨气的生成。Shukla 等^[109] 研究发现 ZrFe_2 的添加可以促进 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系球磨后完全转变为 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ 体系, 同时 ZrFe_2 也能催化改善 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ 体系的吸放氢性能。Srinivasan 等^[62] 研究了纳米 Co、纳米 Ni、纳米 Fe、纳米 Ti、 TiF_3 等催化剂对 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 储氢性能的影响, 几种催化改性剂均对该体系的吸放氢性能有一定的改善作用, 综合改性效果最好的为 TiF_3 。

Zhu 等^[110] 研究了 NbH 对 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系储氢性能的影响, 添加 NbH 后样品的首次放氢温度降低了 21°C , 并且吸放氢动力学性能也有所改善。添加 0.05 mol NbH 的样品可在 $160^\circ\text{C}/500\text{ min}$ 的条件下释放 3.63% 的氢气, 而原始样品在同样条件下的放氢量为 3.16% 。结构测试表明, NbH 在该体系吸放氢反应过程中并未参与反应生成新的物质, 而是起到了催化改性的作用。他们还研究了 LaH_3 对该体系储氢性能的影响, 与 NbH 的作用相似, LaH_3 的添加也对该体系有一定的催化改性作用。结构分析发现, LaH_3 在放氢过程中会参与反应生成 LaN , 后续吸氢后又会生成 LaH_2 。 LaH_2 的可逆反应有效改善了 Li-Mg-N-H 体系的吸放氢性能^[111]。

整体看来, 过渡金属及其化合物对 Li-Mg-N-H 体系的吸放氢动力学性能有一定的改善作用, 但是改善效果比碱金属基化合物和金属硼氢化物要差一些。

3.2.4 碳材料催化改性剂

碳纳米管、碳纤维等碳材料对 Li-Mg-N-H 体系也有一定的催化改性作用。Chen 等^[112] 从 $2.15\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 成分出发, 研究了单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、活性炭和石墨等碳材料的添加对其储氢性能的影响。单壁碳纳米管对该体系放氢动力学性能改善最为显著, 样品在 200°C 的条件下 20 min 内即可释放 90% 的氢气, 较原始样品的放氢速度提高了两倍。Shahi 等^[113] 将片状和螺旋状两种碳纳米纤维与 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ 混合, 结果发现, 添加两种碳纤维后, 样品的放氢温度由 250°C 分别降低

至 150 和 140 $^{\circ}\text{C}$ ，放氢反应活化能由 97.2 kJ/mol 分别降低至 67 和 65 kJ/mol。Qiu 等^[114]将商用活性炭在 KOH 溶液中处理后获得了超级活性炭，加入 10% (质量分数) 的超级活性炭到 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系中，结果发现样品放氢的起始和峰值温度分别降低至 71 和 168 $^{\circ}\text{C}$ ， NH_3 副产物的释放也得到了抑制。通过与原始样品和添加 Li_3AlH_6 、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 等的样品的热扩散率对比，他们认为超级活性炭的添加提高了该体系固-固反应的导热性能，从而改善了样品的放氢性能。

3.2.5 多组分复合催化改性剂

Zhang 等^[115]向 $2\text{LiNH}_2\text{-1.1MgH}_2$ 体系中同时添加了 LiBH_4 和 ZrCoH_3 ，结果发现 $2\text{LiNH}_2\text{-1.1MgH}_2\text{-0.1LiBH}_4\text{-3% (质量分数)ZrCoH}_3$ 样品在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下 10 min 内可以吸收 5.3% 的氢气，60 min 内释放 3.75% 的氢气。同样温度和时间条件下，只添加 0.1 mol LiBH_4 的样品的放氢和吸氢量分别只有 2.75% 和 1.67%。TPD 结果也表明，添加 ZrCoH_3 后，样品的放氢温度较只添加 LiBH_4 的样品降低了 10 $^{\circ}\text{C}$ 。机理研究认为， ZrCo 颗粒的均匀分布和 N—H 键的弱化是吸放氢动力学性能改善的原因。Hu 等^[116]的类似研究工作也表明， ZrCoH_3 的添加至少可以起到粉碎样品、降低颗粒尺寸的效果，而结构分析表明，吸放氢循环过程中 ZrCoH_3 几乎未发生变化。Zhao 等^[117]在 $2\text{LiNH}_2\text{-1.1MgH}_2\text{-0.1LiBH}_4$ 的基础上继续掺杂 LaNi_5 基金属，结果发现，掺杂 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ 后的样品放氢峰值温度可以进一步降低 12 $^{\circ}\text{C}$ 。Shukla 等^[118, 119]向 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系中同时掺杂了 $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ 、 NaBH_4 、 FeTi 合金和 ZrFe_2 合金，共掺样品的起始放氢温度比单掺的更低，且反应动力学性能也更好。

Li 等^[120]研究了 KH/RbH 共掺对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系储氢性能的影响，结果发现， $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.04KH-0.04RbH}$ 样品在 130 $^{\circ}\text{C}$ 放氢、120 $^{\circ}\text{C}$ 吸氢的条件下能实现 5.2% 的可逆储氢。球磨过程中，KH 和 RbH 反应生成 K(Rb)H 固溶体，加热过程中，RbH 从固溶体中分离并参与第一步放氢反应，接着 KH 参与第二步放氢反应。KH 和 RbH 的协同效应改善了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系的放氢热力学和动力学性能。循环测试还发现， $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.04KH-0.04RbH}$ 样品在 170 $^{\circ}\text{C}$ 放氢、130 $^{\circ}\text{C}$ 吸氢的条件下，经过 50 次循环仍有 93% 的容量保持率，表现出优异的循环稳定性 (图 7)。Zhang 等^[121]研究发现 KH/CsH 的共掺可以起到跟 KH/RbH 共掺相似的效果，只是由于 Cs 相对原子质量较大，对原始样品的放氢量影响相对较大。

Gizer 等^[122]将 $\text{K}_2\text{Mn}(\text{NH}_2)_4$ 添加至 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系，当添加量为 5% (物质的量分数) 时，样品的放氢

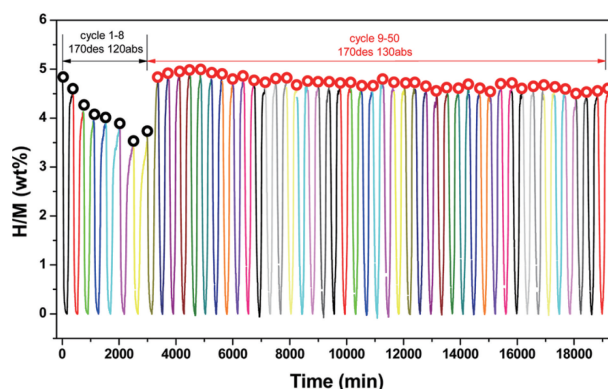


图 7 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.04KH-0.04RbH}$ 样品的吸放氢循环曲线^[120]

Fig. 7 Hydrogen desorption/absorption cycling curves of the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH-0.04KH-0.04RbH}$ sample^[120]

峰值温度由 200 降低至 172 $^{\circ}\text{C}$ ，经过 25 次吸放氢循环后，样品仍有 4.2% 的储氢容量。结构分析发现，球磨后的样品中存在 Mn_4N ，后续放氢阶段发现了 KH，KH 和 Mn_4N 的共同作用促进了该体系吸放氢性能的改善。

3.2.6 其他催化改性剂

除了上述催化改性剂之外，人们还研究了其他掺杂改性剂对吸放氢反应的影响。Sudik 等^[123]研究发现将放氢产物 $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ 作为晶种添加至 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 后，材料的放氢峰值温度降低了 40 $^{\circ}\text{C}$ ，放氢反应活化能也由 88.0 降低至 76.2 kJ/mol，同时也对副产物氨气的释放有一定的抑制作用。Wang 等^[124]发现少量磷酸三苯酯 (TPP) 的添加可以阻止材料在循环过程中的团聚和结晶，从而实现反应动力学性能的提升。添加 TPP 的样品放氢反应的熵变显著降低，吸放氢反应可以在 150 $^{\circ}\text{C}$ 完成。Zhang 等^[125]发现添加了 0.1 mol $\text{Mg}_2(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_2)_2$ 的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 样品的整个放氢过程可以在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内完成，并且放氢峰值温度也降低了 12 $^{\circ}\text{C}$ 。其原因主要为 LiH 首先会与 $\text{Mg}_2(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_2)_2$ 反应生成 LiBH_4 ，从而实现对 Li-Mg-N-H 体系动力学性能的改善。

Bill 等^[126]发现 CaCl_2 和 CaBr_2 的添加也能改善该体系的放氢性能，添加 0.15 mol CaCl_2 后，样品的放氢起始温度降低了 30 $^{\circ}\text{C}$ ，添加 0.15 mol CaBr_2 的样品放氢反应活化能降低了 22.2 kJ/mol。Torre 等^[127]研究发现添加少量 CaH_2 后，样品的起始放氢温度较 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 原始样品降低了 47 $^{\circ}\text{C}$ ，放氢反应活化能也降低了 28.7 kJ/mol。Cao 等^[128]研究了添加 0.05~0.20 mol $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 对 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ 体系热力学和动力学的影响，如图 8 所示，加入 0.1 mol $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 可以使该体系的起始放氢温度和峰值温度分别降低至 90 和 187 $^{\circ}\text{C}$ ，较原始样品分别降低了 70 和 13 $^{\circ}\text{C}$ ；改性样品在 150 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的等温吸

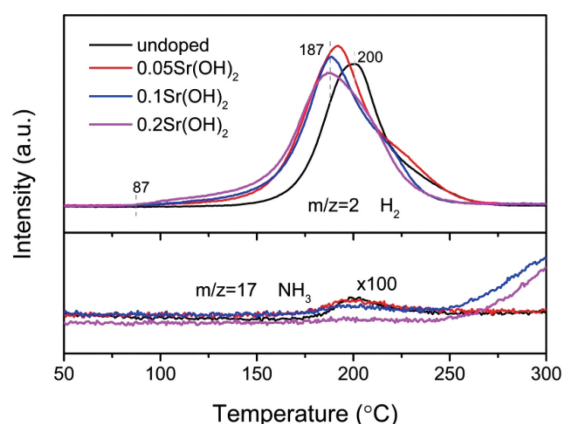


图8 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH-xSr}(\text{OH})_2$ 样品的程序升温脱附-质谱 (temperature programmed desorption-mass spectrum, TPD-MS) 曲线^[128]

Fig. 8 TPD-MS curves of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH-xSr}(\text{OH})_2$ mixtures^[128]

放氢性能也有显著改善。机理研究发现, 添加 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 的样品在高速球磨处理和升温放氢过程中生成了微量的 Li_2NH 、 SrNH 、 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 和 $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$, 而在再吸氢过程中会生成 LiSrH_3 、 LiH 、 LiNH_2 和无定形 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, SrNH 和 LiSrH_3 的形成是提高该体系放氢和吸氢动力学性能的关键原因。

Cao 等^[129] 将 3.6% (物质的量分数) 的 Li_3AlH_6 添加至 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ 后, 样品在 140 °C 的放氢速率比原始样品提高了 4.5 倍, 放氢反应活化能也大幅降低了 31 kJ/mol。Qiu 等^[130] 将 Li_3AlH_6 掺杂至 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 后也发现, 样品的放氢温度降低, 反应动力学性能提高, 并且有效抑制了副产物氨气的释放。Senes 等^[131] 研究了 Al 和 AlCl_3 对 $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系储氢性能的影响, 结果发现添加 Al 可以提高样品的首次放氢速率, 在后续循环过程中可以提高样品的平台压; 添加 AlCl_3 的样品在球磨和加热过程中会生成两个 Li-Al-N-H-Cl 立方相结构, 通过改变材料的热力学稳定性来提高其放氢速率。

4 规模化应用探索

将储氢材料与石墨复合可以提高材料在吸放氢过程中的热传导能力, 对粉末储氢材料做压实处理则可以提高样品的体积储氢密度。Pohlmann 等^[132] 从实际应用的角度考虑, 研究了 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 样品反应过程中的导热问题。他们向该体系中添加 25% (质量分数) 的石墨并加压至 400 MPa 后可以得到圆柱状的样品, 其热导率也由粉末状的小于 1 提高到了 38 W/(m·K)。与松散的粉末态相比, 压片处理后样品更容易处理且更安全, 同时体积储氢密度也由 18 g H_2 /L 提升至 54 g H_2 /L。Yan 等^[133] 也从与石墨复合和压片的角度出发, 研究了储氢性能良

好的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH-}0.07\text{KOH}$ 的实际储氢性能。结果发现, 随着压力的提高, 样品的首次放氢动力学性能降低, 但是从第二次放氢循环开始, 压力对动力学性能的影响消失; 石墨的添加改善了热传导能力, 从而显著提高了放氢动力学性能。经过在 365 MPa 的压力下处理后, 样品的体积储氢密度可以达到 47 g H_2 /L; 随着石墨掺入量的提高, 该储氢密度值也会相应降低。接着, 他们又设计了一个盛放 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH-}0.07\text{KOH}$ 和石墨混合物的柱状储氢罐, 并且测试了恒定氢流速模式下石墨含量和压实压力对罐子放氢性能的影响。随着石墨添加量的增加, 氢化物床的传热性能显著提升, 从而使氢化物床的中心温度升高, 恒流速下的放氢时间延长。随着压实压力的提高, 氢化物床的氢渗透率明显下降, 但整个放氢过程变化不大, 这也说明氢化物床的传热行为决定了储氢罐的放氢过程^[134]。

在 Li-Mg-N-H 体系储氢材料的实际应用中, 氢气中的少量 CO 、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 等杂质气体可能会对材料储氢性能产生影响。Sun 等^[135] 研究了 CO 对 $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ 体系储氢性能的影响, 将含有 1% CO (物质的量分数) 的氢气作为氢源, 样品经过 6 次吸放氢循环后, 储氢容量就由 5% 降低至 3.45%, 并且在改用纯氢作氢源后也不能恢复至原来的储氢量。动力学测试发现, 使用含 CO 的混合气后, 样品的反应动力学性能变差, 其放氢反应活化能由 133.35 升高到了 153.35 kJ/mol。机理分析发现, CO 会和有效储氢物质反应生成 Li_2CN_2 和 MgO , 它们附着在材料颗粒表面, 这样不但消耗了 NH_2^- 基团, 而且阻碍了后续反应过程中传质的进行。Gamba 等^[136] 也研究了 CO 对 $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ 掺杂的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ 体系储氢性能的影响, 当采用的氢源中含有 0.1% CO (物质的量分数) 时, 随着循环的进行, 样品的储氢容量逐渐减少, 但放氢速率却有一定的提升。造成储氢容量衰减的原因是反应过程中生成了 Li_2CN_2 和 MgO , 这也与 Sun 等报道的结果^[135] 相一致。进一步研究发现, 两种副产物的生成源于 CO 杂质气体与 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 的反应, CO 反应敏感性排序为 $[\text{NH}]^{2-} > [\text{NH}_2]^- > [\text{BH}_4]^-$ 。由此可见, CO 对 Li-Mg-N-H 体系的毒害作用显著, 实际应用过程中需要严格限制氢源中的 CO 含量。Sun 等^[137] 后续研究发现, 当氢源中含有 1% (物质的量分数) 的 N_2 或 CH_4 时, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ 体系的放氢性能几乎不受影响, 相结构也没发生变化。当氢源中含有 1% O_2 (物质的量分数) 时, 反应过程中则会生成 LiNH_2 和 MgO 。经过 7 次循环后, 样品的储氢容量也由 5% 降低至 4.41%, 即使后续改为纯氢源, 样品容量也无法恢复到原来的水平。

成分为 $2\text{LiNH}_2\text{-}1.1\text{MgH}_2\text{-}0.1\text{LiBH}_4\text{-}3\%$ (质量分数)

ZrCoH₃ (complex hydride, CxH) 的 Li-Mg-N-H 基储氢材料具有 5.3% 的放氢容量, 并且在 200 °C 条件下具有足够高的放氢速率。Bürger 等认为可将该材料作为储氢材料配合高温质子交换膜燃料电池以实现车载实用化。为此, 他们进行了系列研究^[138-142]。首先, 通过实验确定了基于 CxH 材料的储氢罐的重要模型参数, 其中材料吸氢态的块体密度为 $1.00 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 放氢态块体密度则为 $0.79 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ^[138]。接着, 他们采用模拟和实验的方法研究发现, 将 CxH 与 LaNi_{4.3}Al_{0.4}Mn_{0.3} (metal hydride, MeH) 两种储氢材料组合做成储氢罐效果更好。具体为将在室温下就有很高吸放氢反应速率的 MeH 置于中间, 外围用 CxH 储氢材料, 二者之间则用一个可透气的膜隔开。借助中间 MeH 室温吸氢时的放热行为, 外围的 CxH 层可在室温条件下实现吸氢^[139]。MeH 的存在还能延长体系放氢压力保持在燃料电池供应压力之上的时间, 同时也能提高系统在设定边界条件下的放氢容量^[140]。当考虑厚的 MeH 和 CxH 床时, CxH 的热导率是影响储氢速率的最重要参数^[141]。后续又对储氢罐结构做了复杂设计, 模拟出不同 MeH 和冷却管数量对圆柱状储氢罐性能的影响, 结果发现 MeH 和冷却管数量的增加将更有利于储氢介质的利用^[142]。Baricco 等^[143]实际制备了以 CxH 和 MeH 两种储氢材料组合而成的储氢罐, 该固态储氢体系的储氢容量达 2.1%, 在 160~180 °C 可以实现完全可逆吸放氢。他们又将此储氢罐配合高温质子交换膜燃料电池做成了 1 kW 的辅助动力单元, 并应用于轻型商用车上进行测试, 该储氢罐可持续供氢 2 h。

5 结 语

从 2004 年发现 Li-Mg-N-H 体系储氢材料至今, 研究人员在成分调变、纳米化、催化改性等方面做了大量的研究工作。作为成分的典型代表, Mg(NH₂)₂-2LiH 体系受到了最多的关注, 该体系具有 5.6% 的可逆储氢容量和较为适宜的热力学性能, 但该体系具有较高的反应动力学壁垒, 实际操作中样品要在 150 °C 以上才能较快地放氢, 完全放氢则需要加热至 250 °C 左右。针对 Li-Mg-N-H 体系储氢材料的性能改善, 人们重点研究了材料纳米化及掺杂和催化改性。减小放氢反应物或吸氢反应物的颗粒尺寸均可有效改善 Li-Mg-N-H 体系的放氢和吸氢反应动力学性能。对该体系有催化改性效果的添加剂包括碱金属基化合物、金属硼氢化物、过渡金属及其化合物等, 改性效果显著的代表为 KH、RbH、LiBH₄ 和 Ca(BH₄)₂。为了推动该体系的实用化进程, 人们对该材料在吸放氢时的热管理和耐毒化进行了初步研究, 结果发现, 将原材料跟石墨混合后可以显著改善吸放氢过程中的导热性

能, 氢源中的 N₂ 和 CH₄ 杂质对样品性能几乎无影响, 而 CO 和 O₂ 则会对储氢容量产生较大的毒害作用。通过对以 CxH 和 MeH 配合制成的储氢罐系统进行理论模拟和实验研究, 验证了 Li-Mg-N-H 体系储氢材料车载实用化的可能性。十几年来, 科研人员对 Li-Mg-N-H 体系的研究已取得了长足的进步, 但将该体系作为储氢材料应用于移动车载储氢还有一定的路要走。后续的研究应主要集中在新型高效催化改性剂的研发、原材料的低成本规模化制备和多组分的均匀高效混合等方面。

参考文献 References

- [1] SCHLAPBACH L, ZUTTEL A. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 353-358.
- [2] HUANG Y, CHENG Y, ZHANG J. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2021, 60(7): 2737-2771.
- [3] 李星国. *科学通报*[J], 2022, 67(4-5): 425-436.
LI X G. *Chinese Science Bulletin*[J], 2022, 67(4-5): 425-436.
- [4] 中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要[N/OL]. 人民日报, 2021-03-13. http://paper.people.com.cn/rmrb/html/2021-03/13/nw.D110000renmrb_20210313_4-01.htm
- [5] LIN W, XIAO X, WANG X, *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2020, 50: 296-306.
- [6] YU X, TANG Z, SUN D, *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2017, 88: 1-48.
- [7] 朱敏, 欧阳柳章. *金属学报*[J], 2021, 57(11): 1416-1428.
ZHU M, OUYANG L Z. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2021, 57(11): 1416-1428.
- [8] GARRONI S, SANTORU A, CAO H, *et al.* *Energies*[J], 2018, 11(5): 1027.
- [9] ZHANG X, REN Z H, LU Y H, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(18): 15767-15777.
- [10] ZHANG W, ZHANG X, HUANG Z, *et al.* *Advanced Energy and Sustainability Research*[J], 2021, 2(10): 2100073.
- [11] CHEN P, XIONG Z T, LUO J Z, *et al.* *Nature*[J], 2002, 420(6913): 302-304.
- [12] LUO W F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 381(1-2): 284-287.
- [13] XIONG Z T, WU G T, HU H J, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2004, 16(17): 1522-1525.
- [14] LUO W F, SICKAFOOSE S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 407(1-2): 274-281.
- [15] LUO W, STAVILA V, KLEBANOFF L E. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(8): 6646-6652.
- [16] LU J, FANG Z Z G, CHOI Y J, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2007, 111(32): 12129-12134.
- [17] OSBORN W, MARKMAITREE T, SHAW L L. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 172(1): 376-378.

- [18] LIU Y F, ZHONG K, GAO M X, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2008, 20(10): 3521–3527.
- [19] LIANG C, LIU Y F, LUO K, *et al.* Chemistry-A European Journal [J], 2010, 16(2): 693–702.
- [20] HU J J, ROEHM E, FICHTNER M. Acta Materialia[J], 2011, 59(14): 5821–5831.
- [21] POTTMAIER D, DOLCI F, ORLOVA M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2011, 509: S719–S723.
- [22] LU J, CHOI Y J, FANG Z Z, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2010, 195(7): 1992–1997.
- [23] DOLOTKO O, PAULSON N, PECHARSKY V K. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2010, 35(10): 4562–4568.
- [24] XIONG Z T, HU J J, WU G T, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2005, 398(1–2): 235–239.
- [25] CHEN P, XIONG Z T, WU G T, *et al.* Scripta Materialia[J], 2007, 56(10): 817–822.
- [26] HU J J, LIU Y F, WU G T, *et al.* Journal of Physical Chemistry C [J], 2007, 111(49): 18439–18443.
- [27] LIU Y F, LIANG C, WEI Z J, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2010, 12(13): 3108–3111.
- [28] LENG H Y, ICHIKAWA T, HINO S, *et al.* Journal of Physical Chemistry B[J], 2004, 108(26): 8763–8765.
- [29] LENG H, ICHIKAWA T, FUJII H. Journal of Physical Chemistry B [J], 2006, 110(26): 12964–12968.
- [30] AOKI M, NORITAKE T, NAKAMORI Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 446–447: 328–331.
- [31] WANG J C, LI H L, WANG S M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2009, 34(3): 1411–1416.
- [32] NAKAMORI Y, KITAHARA G, MIWA K, *et al.* Applied Physics A [J], 2005, 80(1): 1–3.
- [33] WEIDNER E, DOLCI F, HU J, *et al.* Journal of Physical Chemistry C [J], 2009, 113(35): 15772–15777.
- [34] LI B, LIU Y, ZHANG Y, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2012, 116(25): 13551–13558.
- [35] LIANG C, GAO M, PAN H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(31): 17754–17764.
- [36] LIANG C, GAO M X, PAN H G, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2014, 105(8): 083909.
- [37] SUDIK A, YANG J, HALLIDAY D, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2008, 112(11): 4384–4390.
- [38] YANG J, SUDIK A, SIEGEL D J, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2008, 47(5): 882–887.
- [39] NIEMANN M U, SRINIVASAN S S, KUMAR A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2009, 34(19): 8086–8093.
- [40] SUDIK A, YANG J, SIEGEL D J, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2009, 113(5): 2004–2013.
- [41] CHOUDHURY P, BHETHANABOTLA V R, STEFANAKOS E. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2010, 35(17): 9002–9011.
- [42] HATTRICK-SIMPERS J R, MASLAR J E, NIEMANN M U, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy [J], 2010, 35(12): 6323–6331.
- [43] SRINIVASAN S S, NIEMANN M U, HATTRICK-SIMPERS J R, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy [J], 2010, 35(18): 9646–9652.
- [44] HU J J, FICHTNER M, CHEN P. Chemistry of Materials[J], 2008, 20(22): 7089–7094.
- [45] CAO H, WU G, ZHANG Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2014, 2(38): 15816–15822.
- [46] CAO H, ZHANG W, PISTIDDA C, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2017, 19(47): 32105–32115.
- [47] WANG H, CAO H, WU G, *et al.* Energies[J], 2015, 8(7): 6898–6909.
- [48] WANG H, CAO H, PISTIDDA C, *et al.* Chemistry-An Asian Journal [J], 2017, 12(14): 1758–1764.
- [49] LIU Y, LI B, TU F, *et al.* Dalton Transactions[J], 2011, 40(32): 8179–8186.
- [50] LU J, FANG Z Z, SOHN H Y, *et al.* Journal of Physical Chemistry C [J], 2007, 111(44): 16686–16692.
- [51] LIU Y F, WANG F H, CAO Y H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2010, 35(15): 8343–8349.
- [52] LIU D, SUDIK A, YANG J, *et al.* Journal of Physical Chemistry C [J], 2012, 116(1): 1485–1492.
- [53] MA L P, DAI H B, FANG Z Z, *et al.* Journal of Physical Chemistry C [J], 2009, 113(22): 9944–9949.
- [54] LI Z N, QIU H C, WANG S M, *et al.* Rare Metals[J], 2022, 41(12): 4223–4229.
- [55] LI Y, FANG F, SONG Y, *et al.* Dalton Transactions[J], 2012, 42(5): 1810–1819.
- [56] ZHANG B, WU Y. Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 613: 199–203.
- [57] ZHANG B, LI W, LV Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 645: S464–S467.
- [58] LI Y, DING X, WU F, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2016, 120(3): 1415–1420.
- [59] LI C, LI C, FAN M, *et al.* Journal of Energy Chemistry[J], 2019, 35: 37–43.
- [60] XIE L, LIU Y, LI G Q, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2009, 113(32): 14523–14527.
- [61] ANTON D L, PRICE C J, GRAY J. Energies[J], 2011, 4(5): 826–844.
- [62] SRINIVASAN S S, DEMIROCAK D E, GOSWAMI Y, *et al.* Applied Sciences[J], 2017, 7(7): 701.
- [63] LIU Y F, ZHONG K, LUO K, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2009, 131(5): 1862–1870.
- [64] XIA G, TAN Y, LI D, *et al.* Scientific Reports [J], 2014, 4(1): 6599.
- [65] XIA G, CHEN X, ZHOU C, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2015, 3(24): 12646–12652.

- [66] XIA G, CHEN X, ZHAO Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(18): 15502–15509.
- [67] MA L P, FANG Z Z, DAI H B, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2009, 24(6): 1936–1942.
- [68] CAO H, WANG H, HE T, *et al.* RSC Advances[J], 2014, 4(61): 32555–32561.
- [69] LI B, LIU Y F, LI C, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(9): 3155–3162.
- [70] GAMBA N S, ARNEODO LAROCLETTE P, GENNARI F C. RSC Advances[J], 2015, 5(84): 68542–68550.
- [71] MIAO N, ZHOU X, LIN X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(55): 29150–29158.
- [72] LIU Y, HU J, XIONG Z, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2007, 22(5): 1339–1345.
- [73] LIANG C, LIU Y, WEI Z, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(3): 2137–2144.
- [74] WANG J H, LIU T, WU G T, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2009, 48(32): 5828–5832.
- [75] WANG J, CHEN P, PAN H, *et al.* ChemSusChem[J], 2013, 6(11): 2181–2189.
- [76] LI C, LIU Y, PANG Y, *et al.* Dalton Transactions[J], 2013, 43(6): 2369–2377.
- [77] DUROJAIYE T, GOUDY A. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(4): 3298–3304.
- [78] LIANG C, LIU Y, GAO M, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(16): 5031–5036.
- [79] LIU Y, LI C, LI B, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2013, 117(2): 866–875.
- [80] LIU Y F, YANG Y X, ZHANG X, *et al.* Dalton Transactions[J], 2015, 44(41): 18012–18018.
- [81] AMICA G, ENZO S, ARNEODO L P, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2018, 20(22): 15358–15367.
- [82] CUI J, ZHANG W, CAO H, *et al.* Journal of Energy Chemistry[J], 2020, 50: 358–364.
- [83] GIZER G, PUSZKIEL J, RIGLOS M V C, *et al.* Scientific Reports[J], 2020, 10: 8.
- [84] 冯文钦, 李超, 刘凯元, 等. 无机化学学报[J], 2021, 37(6): 1097–1105.
FENG W Q, LI C, LIU K Y, *et al.* Chinese Journal of Inorganic Chemistry[J], 2021, 37(6): 1097–1105.
- [85] LI C, LIU Y, YANG Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(20): 7345–7353.
- [86] GIZER G, KARIMI F, PISTIDDA C, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2022, 57(22): 10028–10038.
- [87] LI C, LIU Y, GU Y, *et al.* Chemistry-An Asian Journal[J], 2013, 8(9): 2136–2143.
- [88] DUROJAIYE T, HAYES J, GOUDY A. Journal of Physical Chemistry C[J], 2013, 117(13): 6554–6560.
- [89] HAYES J, DUROJAIYE T, GOUDY A. Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 645: S496–S499.
- [90] ZHANG J X, LIU Y F, ZHANG X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(26): 11264–11274.
- [91] DUROJAIYE T, HAYES J, GOUDY A. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2015, 40(5): 2266–2273.
- [92] HAYES J, GOUDY A. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2015, 40(36): 12336–12342.
- [93] HU J J, LIU Y F, WU G T, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2008, 20(13): 4398–4402.
- [94] HU J J, WEIDNER E, HOELZEL M, *et al.* Dalton Transactions[J], 2010, 39(38): 9100–9107.
- [95] AMICA G, COVA F, ARNEODO LAROCLETTE P, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2016, 18(27): 17997–18005.
- [96] GIZER G, PUSZKIEL J, CAO H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(23): 11920–11929.
- [97] LIANG C, LIU Y, JIANG Y, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2011, 13(1): 314–321.
- [98] LI B, LIU Y, GU J, *et al.* Chemistry-An Asian Journal[J], 2013, 8(2): 374–384.
- [99] PAN H, SHI S, LIU Y, *et al.* Dalton Transactions[J], 2012, 42(11): 3802–3811.
- [100] QIU S, MA X, WANG E, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 704: 44–50.
- [101] ZHANG B, YUAN J G, WU Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(35): 19294–19301.
- [102] LOHSTROH W, FICHTNER M. Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 446: 332–335.
- [103] WANG Q, CHEN Y G, NIU G, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2009, 48(11): 5250–5254.
- [104] PRICE C, GRAY J, LASCOLA R, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(3): 2742–2749.
- [105] SHAHI R R, YADAV T P, SHAZ M A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2010, 35(1): 238–246.
- [106] WANG J C, LI Z N, LI H L, *et al.* Rare Metals[J], 2010, 29(6): 621–624.
- [107] MA L P, DAI H B, LIANG Y, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2008, 112(46): 18280–18285.
- [108] MA L P, WANG P, DAI H B, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 468(1–2): L21–L24.
- [109] SHUKLA V, BHATNAGAR A, PANDEY S K, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2015, 40(36): 12294–12302.
- [110] ZHU X L, HAN S M, ZHAO X, *et al.* Rare Metals[J], 2014, 33(1): 86–90.
- [111] ZHU X, HAN S, ZHAO X, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2014, 32(5): 429–433.
- [112] CHEN Y, WANG P, LIU C, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2007, 32(9): 1262–1268.
- [113] SHAHI R R, RAGHUBANSHI H, SHAZ M A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(4): 3705–3711.

- [114] QIU S, GAO W, MA X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(30): 13975–13980.
- [115] ZHANG X, LI Z, LV F, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2010, 35(15): 7809–7814.
- [116] HU J J, POHL A, WANG S M, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2012, 116(38): 20246–20253.
- [117] ZHAO W, WU Y F, LI PING, *et al.* RSC Advances[J], 2018, 8(71): 40647–40654.
- [118] SHUKLA V, BHATNAGAR A, AONI P K, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2017, 19(14): 9444–9456.
- [119] SHUKLA V, BHATNAGAR A, SINGH S, *et al.* Dalton Transactions[J], 2019, 48(30): 11391–11403.
- [120] LI C, LIU Y, MA R, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2014, 6(19): 17024–17033.
- [121] ZHANG J, WANG Y, ZHANG M, *et al.* RSC Advances[J], 2017, 7(48): 30357–30364.
- [122] GIZER G, CAO H, PUSZKIEL J, *et al.* Energies[J], 2019, 12(14): 2779.
- [123] SUDIK A, YANG J, HALLIDAY D, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2007, 111(17): 6568–6573.
- [124] WANG J H, HU J J, LIU Y F, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2009, 19(15): 2141–2146.
- [125] ZHANG Y, XIONG Z, CAO H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(4): 1710–1718.
- [126] BILL R F, REED D, BOOK D, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 645: S96–S99.
- [127] TORRE F, VALENTONI A, MILANESE C, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 645: S284–S287.
- [128] CAO H, WANG H, PISTIDDA C, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2017, 19(12): 8457–8464.
- [129] CAO H J, ZHANG Y, WANG J H, *et al.* Dalton Transactions[J], 2013, 42(15): 5524–5531.
- [130] QIU S J, MA X Y, WANG E R, *et al.* Metals[J], 2017, 7(2): 34.
- [131] SENES N, FERNANDEZ ALBANESI L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 765: 635–643.
- [132] POHLMANN C, ROENTZSCH L, HU J, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2012, 205: 173–179.
- [133] YAN M Y, SUN F, LIU X P, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(34): 19656–19661.
- [134] YAN M P, SUN F, LIU X P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 628: 63–67.
- [135] SUN F, YAN M P, LIU X P, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(17): 9288–9992.
- [136] GAMBA N S, AMICA G, ARNEODO LAROCLETTE P, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(9): 6024–6032.
- [137] SUN F, YAN M P, LIU X P, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2015, 40(18): 6173–6179.
- [138] BÜRGER I, HU J J, VITILLO J G, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(16): 8283–8292.
- [139] BÜRGER I, KOMOGOWSKI L, LINDER M. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(13): 7030–7041.
- [140] BÜRGER I, LUETTO C, LINDER M. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(14): 7346–7355.
- [141] BHOURI M, BÜRGER I, LINDER M. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(31): 17726–17739.
- [142] BHOURI M, BÜRGER I, LINDER M. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2015, 40(20): 6626–6638.
- [143] BARICCO M, BANG M, FICHTNER M, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2017, 342: 853–860.

(编辑 惠琼)