

引用格式: 王齐森, 胡文强, 马仲亮, 等. 镁(含镁)系储氢材料的研究历程与发展态势[J]. 中国材料进展, 2024, 43(12): 1064–1076.

WANG Q S, HU W Q, MA Z L, *et al.* Research Progress and Development Trends of Magnesium-Based (or Magnesium-containing) Hydrogen Storage Materials[J]. Materials China, 2024, 43(12): 1064–1076.

特约专栏

镁(含镁)系储氢材料的研究历程与发展态势

王齐森¹, 胡文强¹, 马仲亮¹, 王 飞¹, 刘 洋¹, 夏广林¹,
宋 云¹, 方 方¹, 余学斌¹, 张庆安², 孙大林¹

(1. 复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2. 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘 要: 镁(含镁)系储氢材料作为固态储氢技术的工作介质, 具有高重量储氢密度和高体积储氢密度的突出优势, 但其吸/放氢温度高、速率慢、可逆性差等难点问题一直没有得到有效解决, 严重阻碍了其实际应用。按照化学键性质的区别, 镁(含镁)系储氢材料可分为合金和配位化合物两大类。过去几十年的研究工作主要集中在通过改变成分和结构、加入掺杂(催化)剂、构建微纳结构和失稳体系等手段来解决这些问题。但从实际效果上来看, 在改善动力学方面的进展要大于热力学方面, 使用镁(含镁)系储氢材料的过程中仍需要通过传统电加热的方式提供额外能量, 以克服吸/放氢反应的热力学和动力学能垒, 这导致了能量转化效率降低。最新的研究表明, 通过直接或间接地利用非电加热形式(太阳能和工业余热)的外场能量, 有望解决能效低的问题, 为镁(含镁)系储氢材料的实际应用带来新曙光。回顾了镁(含镁)系储氢材料的研发历程, 阐述了各阶段取得的标志性进展, 分析和探讨了今后的研究方向。

关键词: 储氢合金; 配位氢化物; 外场; 成分优化; 结构调整

中图分类号: TG139⁺.7; TG146.22 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2024)12-1064-13

Research Progress and Development Trends of Magnesium-Based (or Magnesium-Containing) Hydrogen Storage Materials

WANG Qisen¹, HU Wenqiang¹, MA Zhongliang¹, WANG Fei¹, LIU Yang¹,
XIA Guanglin¹, SONG Yun¹, FANG Fang¹, YU Xuebin¹,
ZHANG Qingan², SUN Dalin¹

(1. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: Magnesium-based (or magnesium-containing) materials are the promising solid hydrogen storage mediums due to the high gravimetric and volumetric hydrogen storage density. However, the high operation temperature, slow kinetics, and capacity decay severely limit their practical application. Based on the differences in chemical bonding, magnesium-based (or magnesium-containing) storage materials are divided into alloys and coordination compounds. Over the past decades, much research has been undertaken to address the above mentioned issues through adjusting composition/structure, doping catalyst, micro-nanosizing and combing with other hydrides, resulting in significant improvements in kinetics rather than thermodynamics. Therefore, extra electric heating is still required to facilitate hydrogenation/dehydrogenation, which causes the low energy efficiency. Recent research focused on non-electrical heating energy, such as solar energy and waste heat, either directly or indirectly,

收稿日期: 2024-07-21 修回日期: 2024-10-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB4004301); 国家自然科学基金项目(52071083)

第一作者: 王齐森, 男, 1999 年生, 博士研究生

通讯作者: 孙大林, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师,
Email: dlsun@fudan.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202407015

as solar energy and waste heat, either directly or indirectly,

providing new possibilities for the practical application of magnesium-based (or magnesium-containing) hydrogen storage materials. This paper reviews the development of magnesium-based (or magnesium-containing) hydrogen storage materials and the milestones at each stage. Furthermore, the research direction is analyzed and discussed.

Key words: hydrogen storage alloys; coordination hydrides; external field; composition optimization; structural adjustment

1 前言

氢能作为未来国家能源体系的重要组成部分,是用能终端实现绿色低碳转型的重要载体,氢能产业已成为战略性新兴产业和未来产业重点发展方向之一。自 2020 年以来,我国各级政府和头部企业高度重视氢能对碳达峰、碳中和目标的支撑作用,纷纷出台和制定了发展氢能的规划和政策,落地见效的氢能技术阶段性成果令人鼓舞,未来的发展前景更是值得期待。

氢能产业内含氢气制备、储运和应用三大关键技术链。从目前的技术水平来看,氢储运技术相对落后,是制约我国氢能产业发展的瓶颈所在。氢的储运有高压气态、液态和固态 3 种主要方式。与高压气态、液态方式相比,基于储氢材料的固态氢储运方式不仅有高体积储氢密度,而且还具有高安全性的内禀优势,尤其契合氢能大规模利用愿景中“安全为先”的技术要求。但是,固态氢储运方式的技术短板在于储氢系统的质量储氢密度低、储氢系统复杂,难以满足以车载储氢系统为代表的技术要求。储氢材料是决定固态储氢技术水平的关键要素。理想储氢材料应同时具有自身质量轻、成本低、储氢量高、近室温工作温度、快速吸/放氢、高循环寿命等特征。遗憾的是,迄今还没有发现这样的理想储氢材料,储氢材料的研发仍然处在“顾此失彼”的困境和“逆流而上”的挑战中。

纯镁(Mg)是非常接近理想特征的储氢材料:①我国的镁资源丰富,占全球储量的 80%;②吸氢后变成氢化镁(MgH_2), MgH_2 又可在一定温度、压力条件下转变为 Mg 并放出氢气,如式(1)所示:



这一“吸氢”和“放氢”过程是完全可逆的,可以反复循环进行;③自身质量轻,其质量储氢密度和体积储氢密度高达 7.6%(质量分数,下同)和 $110 \text{ kg m}^{-3} \text{H}_2$ (分别约是 70 MPa IV 型储氢瓶的 1.4 和 2.7 倍)。但是, MgH_2 的热稳定性高,吸/放氢反应的焓变达到 $74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{H}_2$ 。同时,吸/放氢速率缓慢,导致 Mg/ MgH_2 体系的实际吸/放氢温度需要在 380°C 以上。这样苛刻的吸/放氢条件给实际应用带来极大困难,因此必须调控 Mg/ MgH_2 体系的储氢热力学和动力学性能,以实现吸/放氢温度的大幅降低和吸/放氢速率的显著提高。

本文将从 Mg/ MgH_2 体系出发,回顾从纯镁到镁(含镁)系储氢材料的研发历程,总结现有调控热力学和动力学性能的主要手段及其取得的标志性成果。同时,介绍利用非传统电加热方式驱动 Mg/ MgH_2 体系的储氢新进展,通过分析尚存在的问题,提出今后的工作方向。

2 发展历程及标志性进展

镁(含镁)系储氢材料的研究对象包括镁及镁基合金、含镁的配位氢化物和外场驱动的吸/放氢三大类。表 1 列出了 3 类研究对象的技术问题和解决途径:①镁及镁基合金。纯镁的吸/放氢反应需要在 380°C 以上才能发生,且速率缓慢。为了降低吸/放氢温度、提高动力学,可采用合金化法,形成新结构的镁基合金和化合物,并配合掺杂(催化)、非晶化、构建微纳结构等方法调整微观组织。但由于热力学性能调控较为困难,大部分镁基合金的工作温度依然高于 200°C 。②含镁的配位氢化物。 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 等含镁配位氢化物的含氢量高于镁及镁基合金,分别为 14.9%和 9.3%,可以满足实用化要求,但反应温度高,动力学缓慢,可逆性差。部分硼氢化物在分解过程中还可能释放 BH_3 、 B_2H_6 等硼烷副产物,导致释氢纯度低。含镁配位氢化物的吸/放氢性能调控思路与镁基合金类似,可通过元素替代、掺杂、细化组织等方法来改变成分和调整组织。此外,人们还提出了 2 种方法:一是构建复合氢化物的失稳体系,形成具有较低能垒的新吸/放氢反应路径;二是采用空间限域法维持形成的微纳结构,提高材料循环稳定性。这些工作为开发温和条件下高可逆容量的含镁配位氢化物储氢体系提供了新思路。③外场驱动的吸/放氢。为克服储氢材料吸/放氢反应的高能垒,需要引入外场来提供额外的能量。利用传统电加热炉驱动吸/放氢是最常用的手段,简单易行,但能量转化效率较低。对此,近年来有人提出了利用非电加热方式驱动吸/放氢反应的新策略,研究了太阳能、微波等外场能量在镁(含镁)系储氢材料中的应用。

图 1 按时间次序总结了镁(含镁)系储氢材料的研发历程和标志性成果。可以看出,70 多年的不懈努力不断推动了镁(含镁)系储氢材料的商业化应用进程。下面分别就镁及镁基合金、含镁的配位氢化物和外场驱动的吸/放氢 3 方面的研发历程和现状展开论述。

表 1 镁(含镁)系储氢材料的研究概况

Table 1 Magnesium-based hydrogen storage materials research overview

研究对象	技术问题	解决途径
镁及镁基合金	工作温度高; 低温吸/放氢速率慢; 热力学性能调控有限	改变成分:形成新晶体结构的合金和化合物(镁基固溶体、含镁金属化合物、超结构合金); 调整组织结构:细化粒度,非晶化,掺杂(催化)
含镁的配位氢化物	反应温度高; 反应速率慢; 可逆性差; 释氢纯度低	改变成分:合成配位氢化物衍生物,构建复合氢化物失稳体系; 调整组织结构:细化粒度,掺杂(催化)
外场驱动的吸/放氢	传统电加热供能方式的能效低	电化学吸/放氢:用作镍氢电池的负极材料; 电磁-热耦合:太阳能、微波驱动; 其他能量来源:机械应力、超声波等

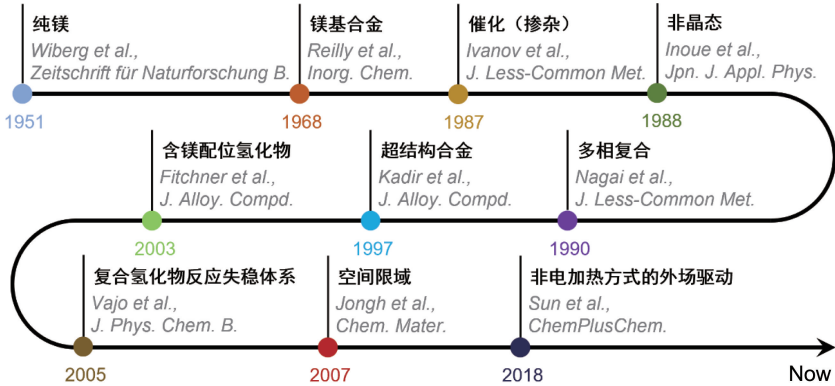


图 1 镁(含镁)系储氢材料的研发进程及对应的标志性进展

Fig. 1 Development and corresponding milestones of magnesium-based hydrogen storage materials

2.1 镁及镁基合金

1951 年, Wiberg 等^[1]报道了 Mg 在氢气中加热合成 MgH₂ 的新方法, 解决了之前利用含镁有机前驱体热解合成 MgH₂ 的溶剂残留问题, 实现了氢气在固态 Mg 中的存储, 也开启了 Mg/MgH₂ 储氢体系的研究。随后, 多个团队测定了 Mg/MgH₂ 体系的吸/放氢反应焓变和熵变, 虽然结果存在一定的差异, 但都证实 MgH₂ 在 101 kPa 平衡氢压下的理论放氢温度高达 290 ℃, 与希望的近室温工作温度相差甚远^[2]。

2.1.1 改变成分

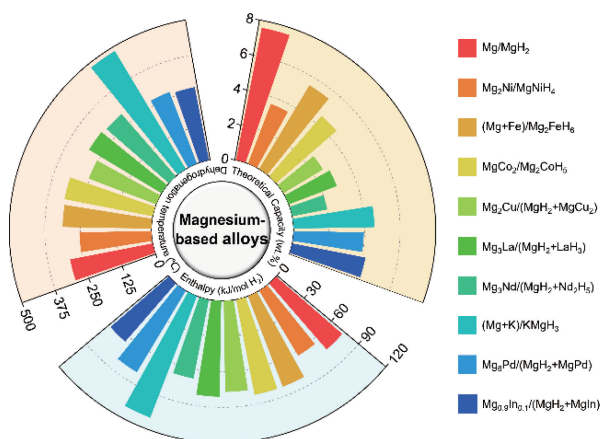
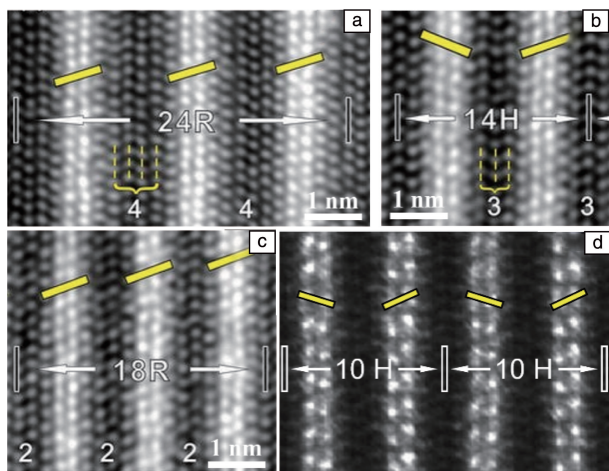
为了降低 Mg/MgH₂ 体系吸/放氢温度, 最初的解决方案是引入其他元素形成镁基合金储氢体系。1968 年, Reilly 等^[3]报道了镁镍合金 (Mg₂Ni) 的储氢性能, 其吸/放氢反应如式(2)所示:

$$\text{Mg}_2\text{Ni} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{NiH}_4 (\Delta H = -64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2) \quad (2)$$

Mg₂Ni/Mg₂NiH₄ 体系的吸/放氢反应焓变低于 Mg/MgH₂ 体系, 在 101 kPa 平衡氢压下的理论放氢温度下降至 250 ℃。但由于 Ni 的质量较高, Mg₂NiH₄ 的质量储氢密度只有 3.8%。为开发兼顾高容量和低温吸/放氢能力的镁基储氢合金, 此后尝试引入了其他合金化元素, 如

Fe, Co 等过渡金属, La, Nd 等稀土金属和 Na, K 等碱金属^[2-12]。图 2 比较了部分代表性镁基合金的放氢反应焓变、理论放氢温度和理论储氢容量。按照氢化行为的区别, 以上镁基合金储氢体系可分为 3 类: ① 吸氢后形成三元氢化物, 如 Mg₂Ni、MgCo₂ 等; ② 吸氢后形成 MgH₂ 和另一种氢化物, 如 Mg₃La、Mg₃Nd 等; ③ 吸氢后形成 MgH₂ 和另一种含镁金属间化合物, 如 Mg₂Cu、Mg₆Pd 等。就放氢热力学性能而言, 这些镁基合金储氢体系与 Mg/MgH₂ 体系相比没有实质性的改善, 放氢反应焓变值依然在 60~120 kJ·mol⁻¹ H₂ 范围内, 理论放氢温度依然高于 250 ℃, 同时理论储氢容量还有不同程度的下降, 普遍低于 6%。

从 20 世纪末开始, 超结构镁(含镁)系储氢合金引起了广泛关注。含镁的超结构合金主要有 2 类: 第 1 类是在镁中同时加入少量稀土元素 RE 和过渡金属 TM 而形成的 Mg-RE-TM 合金。该类合金具有长程堆垛有序结构 (LPSO), 由 Mg 和 RE-TM-Mg 两种原子层沿 c 轴交错堆垛而成, 根据成分, 即 Mg 和 RE-TM-Mg 原子层比例的不同, 可以形成 10H、18R、14H 和 24R 相(如图 3 所示)^[13-15]。与 Mg-RE 合金类似, 这类合金在首次吸氢时

图 2 部分代表性镁基合金的储氢特性^[2-12]Fig. 2 Hydrogen storage characteristics of representative magnesium-based alloys^[2-12]图 3 Mg-Y-Zn 超结构合金中各 LPSO 相的 STEM 图像^[13-15]: (a) 24R 相; (b) 14H 相; (c) 18R 相; (d) 10H 相Fig. 3 STEM images of the LPSO phases in Mg-Y-Zn superlattice alloy^[13-15]: (a) 24R, (b) 14H, (c) 18R, (d) 10H

会发生不可逆的歧化反应, 形成 MgH_2 、 REH_x 等。例如, $\text{Mg}_{91.4}\text{Ni}_7\text{Y}_{1.6}$ 合金的氢化相包括 MgH_2 、 Mg_2NiH_4 、 YH_x ($x=2\sim 3$) 等^[16]。在后续的吸/放氢过程中, Mg_2NiH_4 、 YH_x 可作为催化相, 改善 MgH_2 的吸/放氢动力学, 并抑制 Mg 和 MgH_2 的晶粒生长, 提高体系的循环稳定性^[17-19]。但由于吸/放氢过程仍是以 Mg/MgH_2 为主, 热力学性能没有有效改善, 工作温度依然需要 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。第 2 类超结构合金是在 RE-Ni 合金中加入少量 Mg 而形成的 RE-Mg-Ni 合金, 其晶体结构是由 $[\text{REMgNi}_4]$ 和 $[\text{RENi}_5]$ 亚单元沿 c 轴交错堆垛构成, 其中 Mg 只占据 $[\text{REMgNi}_4]$ 亚单元, 而不占据 $[\text{RENi}_5]$ 亚单元。Mg 的这种选择性占位可以增强合金中的离子键, 抑制氢致相分离和非晶化。由于 Mg 的半径小于 RE, Mg 取代 RE 还可

以减小 $[\text{REMgNi}_4]$ 亚单元的体积, 降低 $[\text{REMgNi}_4]$ 与 $[\text{RENi}_5]$ 亚单元间的晶格错配程度, 提高合金的结构稳定性^[20-25]。与上述镁基固溶体和含镁金属化合物的吸/放氢热力学性能难以调控不同, RE-Mg-Ni 超结构合金的吸/放氢反应焓变可通过成分设计调节至与 $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ 体系相当, 约为 $30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{H}_2$, 并在室温下吸/放氢^[21, 26]。但不足的是, 循环稳定性有待提高。解决这一问题的关键在于降低 $[\text{REMgNi}_4]$ 与 $[\text{RENi}_5]$ 亚单元间的体积差, 选择原子半径较小的稀土元素 (如 Pr、Y) 来减小 $[\text{REMgNi}_4]$ 亚单元的体积或用原子半径较大的 Mn、Al 等元素取代 Ni 来增加 $[\text{RENi}_5]$ 亚单元的体积。Fang 等^[27]提出, 当 $[\text{RE}_2\text{Ni}_4]$ 和 $[\text{RENi}_5]$ 亚单元之间的体积差不超过 $5.3\text{ }\text{\AA}^3$, 且各自体积分别小于 89.2 和 $88.3\text{ }\text{\AA}^3$ 时, RENi_3 型超结构合金可以可逆吸/放氢。随后, Zhang 等^[28]在研究 $\text{A}_{2-x}\text{La}_x\text{Ni}_7$ (A 为 Mg, Gd, Sm, Y) 合金时发现, 该亚单元体积调控机理也同样适用于 RE_2Ni_7 型超结构合金^[29-33]。

2.1.2 调整结构

镁基合金的微观结构会影响氢的解离/扩散和 Mg/MgH_2 的形核等过程。通过非晶化、掺杂 (催化) 和构建微纳结构等方法对镁及镁基合金的组织 and 相结构进行调控, 可降低合金吸/放氢温度, 提高吸/放氢速率^[34-39]。

非晶结构可视为晶体中的缺陷结构, 在吸/放氢过程中能够为氢原子提供更多低能垒扩散通道和结合位点^[40]。因此, 与晶态合金相比, 非晶合金的吸/放氢动力学更优, 储氢容量也可能更高。理想的非晶合金吸氢过程是氢原子占据无规则四面体间隙以形成固溶体而非氢化相, 该过程产生的应力应变较小, 故体系的循环稳定性应当更高^[41]。然而, 多数镁基非晶合金难以在其晶化温度以下快速吸/放氢, 在实际工况下易发生非晶态-非晶态转变甚至是非晶态-晶态转变, 导致非晶结构破坏, 后续的吸/放氢过程与对应的晶态合金无异^[42]。为了提高非晶结构在吸/放氢循环中的稳定性, Lin 等^[43]提出了基于元素混合焓的微合金化策略。实验结果证明, 向 Mg-Ce-Ni 非晶合金中添加氢混合焓更高的 Cu 可以使放氢温度 ($150\text{ }^\circ\text{C}$) 降低至其晶化温度 ($200\text{ }^\circ\text{C}$) 以下, 但要完全抑制非晶合金在吸/放氢过程中的不可逆相变依然是非常困难的。近年来的研究更多是利用非晶结构均匀性高的特性, 通过在晶化温度以上吸氢活化非晶合金来原位生成催化相、构建纳米结构^[44, 45]。该方法可显著改善镁基合金的吸/放氢动力学性能, 但对热力学性能影响不大。

引入掺杂剂可在镁基合金储氢体系中形成异相界面, 提供快速扩散通道和新相形核位点。掺杂剂可大致分为金属、金属化合物和碳基材料 3 大类, 作用机理不尽相同。Ivanov 等^[46]总结了 Mg/MgH_2 体系中金属掺杂剂的

3 种作用机理: ① 与镁形成镁基合金并优先吸/放氢, 产生应力诱使临近的 Mg/MgH_2 快速吸/放氢, 如 Ni ; ② 与氢形成氢化物团簇并作为“氢泵”在放氢过程中优先放氢, 形成可供氢快速扩散的空位, 促进 MgH_2 分解, 如 Ce ; ③ 以单质形式存在, 削弱 $\text{H}-\text{H}$ 键, 加速氢分子解离为氢原子并扩散到 Mg 中, 改善吸氢动力学, 如 Fe [47-50]。对于高价态的金属化合物, 特别是过渡金属氧化物和卤化物, 除了可以促进氢分子解离之外, 还可加速 Mg 和 H 或 Mg^{2+} 和 H^- 之间的电子交换。这是由于多价态金属离子可自发跃迁产生电子并传递给 H 或 Mg^{2+} , 降低 Mg 和 H 或 Mg^{2+} 和 H^- 直接交换电子的能垒 [51-54]。碳材料不参与 Mg/MgH_2 吸/放氢, 严格来说不具有催化活性, 其主要作用是在 Mg 或 MgH_2 颗粒表面形成稳定的薄碳层, 抑制颗粒的长大和团聚, 提高体系的导热率 [55, 56]。当存在碳材料时, 金属基掺杂剂也能保持良好的微纳结构, 催化活性也更优 [57, 58]。因此, 近年来金属-碳基复合掺杂剂备受关注。表 2 列出了部分氢化镁掺杂储氢体系的储氢性能 [59-69]。在掺杂剂作用下, 氢化镁储氢体系的放氢活化能可由 160 降低至 $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下, 在 250°C 以下快速放氢, 有效放氢容量基本保持在 6% 以上。然而, 由于采用的制备方法和实验条件存在显著差异, 即使成分类似, 各体系中掺杂剂的微观结构及所处位置亦有较大的不同。这就导致难以分析和归纳复合掺杂剂的具体作用过程及机理, 阻碍了理想掺杂剂的成分和结构设计。Liu 团队 [67] 和 Chen 团队 [70] 采用不同煅烧工艺处理 MIL-125(Ti) 前驱体, 合成了结构差异的 $\text{TiO}_2 @ \text{C}$ 复合催化材料。实验结果证明, 掺杂的这 2 种材料在 Mg/MgH_2 吸/放氢过程中都会原位生成多价 Ti 催化组分, 而含有较小

TiO_2 颗粒的体系即使在低掺杂量下依然具有更优的放氢反应动力学。

细化粉末粒度可以缩短物相传输距离, 增加催化相的作用面积, 关键在于如何构建和保持微纳结构。球磨法是细化镁基合金最常用的方法之一。通过调节罐体、球料比、气氛和引入外场可改善球磨效果, 但难以获得粒径小于 100 nm 的颗粒, 且颗粒尺寸分布均匀性差 [71]。气相反应和溶液反应法能够可控地制备纳米结构的 Mg [72-76]。例如, Li 等 [76] 通过控制镁蒸气的流速, 制备了直径分别为 $30 \sim 50 \text{ nm}$ 、 $80 \sim 100 \text{ nm}$ 和 $150 \sim 170 \text{ nm}$ 的 Mg 纳米线, 发现 Mg 的吸/放氢活化能随其直径的减小而降低, 其中, $30 \sim 50 \text{ nm}$ Mg 纳米线的放氢活化能仅为 $38.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2$, 较球磨 MgH_2 下降了约 72%, 如图 4a~4e 所示。然而, Mg 纳米线的结构难以长期维持, 在 10 次吸/放氢循环后就会转变为纳米颗粒。将储氢材料装载在孔型材料的孔隙中, 利用孔壁抑制颗粒长大和团聚, 可提高纳米结构的稳定性, 该方法称为“空间限域法” [77-82]。通过将熔融态镁渗透进多孔碳的孔道中, de Jongh 等 [83] 制备出尺寸小于 5 nm 的纳米 Mg 。但由于熔融镁的渗透能力较差, 只有部分多孔碳孔道被填充, 镁的负载量仅为 15%, 过量的镁不再进入多孔碳孔道, 而是堆聚在表面, 失去限域效果。为了提高 Mg 负载量, Xia 等 [80] 发明了一种高压氢化自组装技术, 即借助 2D 石墨烯与烷基镁的均一吸附作用力, 合成出石墨烯表面负载的 MgH_2 纳米材料。 MgH_2 的负载量高达 75%, 均匀分布于石墨烯表面及层间, 平均粒径为 6.5 nm , 在 Ni 催化剂的进一步作用下, 该材料可在 50°C 、 60 min 内完全氢化, 在 250°C 、 30 min 内释放 5.4% 的氢气, 经 100 次循

表 2 部分氢化镁掺杂体系的储氢性能

Table 1 Hydrogen storage properties of some doped MgH_2 systems

	Dopants	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{peak}}/^\circ\text{C}$	Capacity/%	Activation energy/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Alloys	4% Ni [59]	143	244	7.02	81.5
	5% CeNi_5 [60]	174	250	7.1	75.57
	10% PdNi [61]	149	239	6.36	62.5
Metallic compounds	15% TiH_2 [62]	160	245	5.1	78.78
	5% TiO_2 [63]	180.5	220.4	6.3	67.64
	10% $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ [64]	210	257	5.8	81.1
Metal/carbon composites	10% $\text{Ni}/\text{CMK-3}$ [65]	160	245	6.6	43.4
	10% $\text{TiH}_2 @ \text{Gr}$ [66]	220	230	6.77	88.89
	10% $\text{TiO}_2 @ \text{C}$ [67]	195	245	6.6	106
	7% $\text{Nb}_2\text{O}_5 @ \text{MOF}$ [68]	181.9	220	6.84	75.57
	7.5% $\text{N-Nb}_2\text{O}_5 @ \text{Nb}_2\text{C}$ [69]	178	246	6.4	78.1

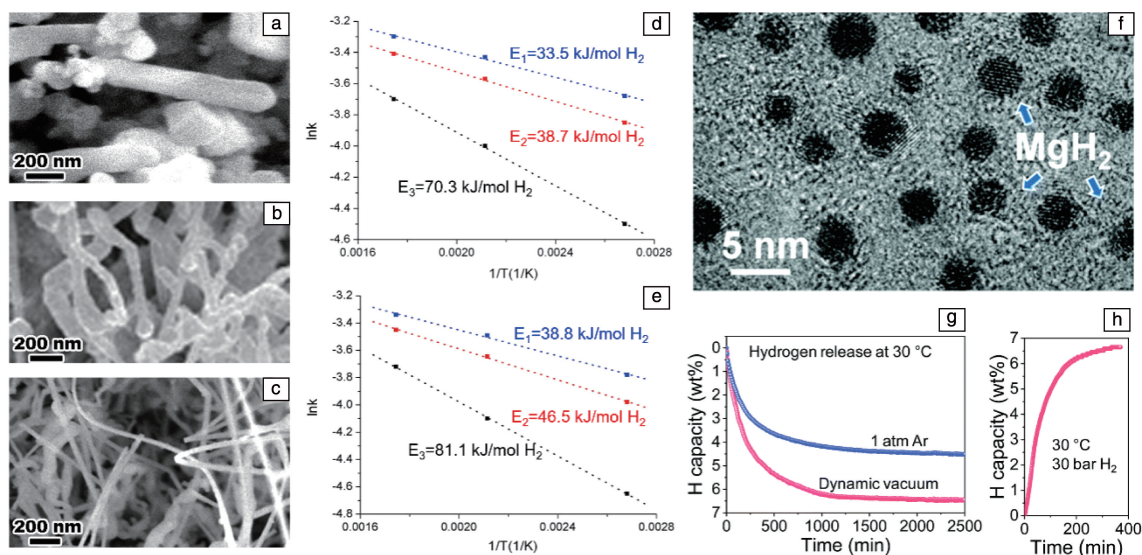


图 4 不同直径 Mg 纳米线的 SEM 照片(a~c)和 Arrhenius 方程拟合曲线(d, e)(黑色: 150~170 nm, 红色: 80~100 nm, 蓝色: 30~50 nm)^[76]; 超声制备的 MgH₂ 纳米颗粒的 TEM 照片(f)、30 °C 的等温放氢(g)和等温吸氢曲线(h)^[84]

Fig. 4 SEM images (a~c) and Arrhenius plots (d, e) of Mg nanowires with different diameters (black: 150~170 nm, red: 80~100 nm, blue: 30~50 nm)^[76]; TEM image (f), dehydrogenation (g) and hydrogenation (h) of ultrasonically prepared MgH₂ nanoparticles^[84]

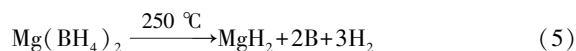
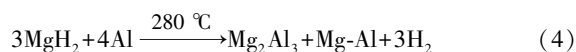
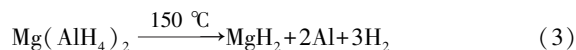
环后的储氢容量几乎没有衰减。最近, Zhang 等^[84]利用超声波驱动 LiH 与 MgCl₂ 反应, 制备出粒径约 4~5 nm 的非限域纳米 MgH₂ 颗粒(图 4f)。该材料可在 30 °C 下吸/放氢, 有效储氢容量高达 6.7%, 如图 4g 和 4h 所示。更令人惊讶的是, 在无限域作用下, 纳米 MgH₂ 颗粒依然能在 50 次吸/放氢循环中保持结构稳定。这可能是因为超声波阻止了晶粒熔合, 促进了单晶颗粒的形成, 其相比于多晶颗粒, 具有更高的表面稳定性, 在吸/放氢循环中发生再结晶和长大的趋势更小。除了超声波外, 电磁波在材料合成中也具有重要作用。有研究证明, 在制备镁基合金时引入磁场可以减小镁基合金粒径, 降低吸/放氢温度, 加快动力学^[85]。

另一方面, 关于构建纳米结构是否会引起镁的热力学性能显著变化的问题, 一直存在争议。理论上, 随着尺寸的减小, 内部原子将转移至表面, 引起材料整体的自由能发生变化, 从而改变热力学性质。但理论计算结果表明, 即使晶粒尺寸减小至 0.6 nm, MgH₂ 的生成焓依然高达 69 kJ·mol⁻¹ H₂, 热力学改善并不明显^[37]。对此, 有研究指出, 对纳米材料的热力学性能评估不应仅基于反应焓变, 还需考虑熵的影响。实际上, 在纳米 Mg/MgH₂ 体系中, 熵减小的现象普遍存在^[86]。例如, Paskevicius 等^[2]发现, 当 MgH₂ 颗粒尺寸减小至 7 nm 时, 放氢反应焓变和熵变分别降低了 2.8 kJ·mol⁻¹ H₂ 和 3.8 J·K⁻¹·mol⁻¹ H₂, 由此引起的实际放氢温度变化仅为 6 °C。目前对造成该现象的“熵-焓互补效应”尚缺乏深

入研究。建立能够描述纳米结构引起的熵变变化的新模型, 将有助于更精确地评估纳米化对材料热力学性能的影响。

2.2 含镁的配位氢化物

含镁配位氢化物的质量储氢密度很高, 其中 Mg(AlH₄)₂ 和 Mg(BH₄)₂ 可通过多步分解反应分别释放共计 9.3% 和 14.9% 的氢气, 如式(3)~式(6)所示^[87, 88]:



但这些配位氢化物中的离子键和共价键较强, 完全放氢温度高于 400 °C, 动力学缓慢, 且放氢产物 Al 或 B 的稳定性高, 逆向吸氢困难, 可逆性通常很差^[89]。此外, Mg(BH₄)₂ 在放氢过程中还可能生成挥发性的硼氢副产物(如 B₂H₆、B₃H₉), 降低氢气纯度并损失部分硼^[90, 91]。

2002 年, Chen 等^[92]发现金属氨基化合物具有储氢应用潜力, 但镁的氨基化合物 Mg(NH₂)₂ 在分解过程中不产生氢气, 而是通过两步反应释放约 40% 的氨气(如式(7)和式(8)所示), 不适用于直接储氢^[93]。



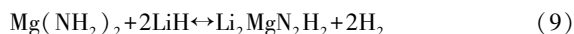
2.2.1 改变成分

调控含镁配位氢化物成分的思路主要有 2 种：一是在现有配位氢化物的基础上，合成新的衍生物；二是与其他氢化物或配位氢化物复合，构建反应失稳体系或共晶体系。

合成衍生物的初衷是为了削弱原配位氢化物中的离子键和共价键，降低稳定性。方法一是阴/阳离子替代法。通过引入卤族元素、 $[\text{NH}_2]^-$ 替代 $[\text{BH}_4]^-$ 、 H^- ，或选择电负性更高的金属元素替代 Mg，可以合成 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_{2-x}\text{Cl}_x$ 、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_{2-x}(\text{NH}_2)_x$ 、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{BH}_4)_2$ 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{BH}_4)_2$ 等多种含镁配位氢化物衍生物，但性能改善并不显著^[94-101]。这些衍生物的放氢动力学与 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 差别不大，放氢温度高于 200 °C，依然存在释氢纯度低和可逆性差的问题。另外，通过球磨法引入阴/阳离子时，很难精准控制产物的化学计量比，实际得到的可能是由多相组成的混合物，而不是纯的理想产物，这也给研究衍生物储氢性能和反应机理带来了困难^[96, 97]。方法二是利用 Mg^{2+} 与中性分子间的配位作用来形成络合物。中性分子中氢正离子 ($\text{H}^{\delta+}$) 与 $[\text{BH}_4]^-$ 基团中氢负离子 ($\text{H}^{\delta-}$) 之间的相互作用，可以削弱 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 中的 B—H 键，促进放氢^[102-105]。在此基础上，Wu 等^[106] 进一步引入 C 来削弱 N—H 键，抑制了 NH_3 的生成，提高了释氢纯度。他们合成的 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{CN}_3\text{H}_5$ 可在 85 °C 开始放氢，总放氢量达 10%，整个放氢过程呈热中性，几乎不存在明显的吸/放热效应，表明其放氢反应的热力学能垒很小。通过加快动力学，有望实现近室温放氢。

构建复合氢化物反应失稳体系是为了形成新的吸/放氢反应路径，提高放氢产物的逆向吸氢能力。复合氢化物反应失稳体系的概念是由 Vajo 等提出的。他们将 LiBH_4 与 MgH_2 复合，形成了新的放氢反应路径，放氢后生成 MgB_2 而不是单质 B，放氢焓变较纯 LiBH_4 降低了 $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{H}_2$ ，放氢温度更低，可逆性更好^[107]。在这项工作的启发下，人们开始研究含镁的配位氢化物反应失稳体系。总的来看，除了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 外，大多数含镁配位氢化物在与其他氢化物复合后，放氢性能会变得更差，究其原因主要在于 Mg (1.31) 的电负性高于 Li (0.98)、 Na (0.93)、 Ca (1.00) 等轻金属，含镁配位氢化物与这些轻金属氢化物复合时，会先发生置换反应，形成比 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 更稳定的配位氢化物，放氢热力学和动力学都没改善^[108]。对于 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ，与 LiH 、 NaH 、 CaH_2 等轻金属氢化物复合后，具备了储氢应用潜力。例如， $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ 复合体系可在 180 °C、1 个大气压/90 个大气压的氢压下可逆吸/放氢，反应路径如式 (9) 所示，

在体系中引入其他氢化物 (如 LiBH_4)，可进一步提高吸/放氢动力学^[109-112]：



Wang 等^[113] 构建的 $2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-3LiH-4LiBH}_4$ 复合体系是目前报道的工作温度最低的含镁复合氢化物反应失稳体系，可在 98 °C 下放氢，在 53 °C 下可逆吸氢。但该体系经 6 次吸/放氢后容量会损失 5%，原因在于放氢后形成 MgNH 、 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 等多相产物，在连续吸/放氢过程中不可避免地发生相分离，阻碍后续反应进行。

在含镁复合氢化物体系中，还有一类共晶体系。由 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 与 LiBH_4 、 NaBH_4 组成的共晶体系具有比单一硼氢化物更低的熔点，可分别在 180 和 205 °C 转化为熔融态，传质更快，动力学性能更优异，一定程度上抑制了副反应的发生^[114, 115]。但由于放氢反应路径没有改变，这些共晶体系的完全放氢温度依然高于 350 °C，且放氢产物难以吸氢。

2.2.2 调整结构

调整含镁配位氢化物微观结构的机理与镁基合金储氢体系的机理基本相同，这里不再赘述^[116-121]。总的来看，改善效果并不显著，具体表现在 2 个方面：① 尽管引入掺杂剂可以增加异相界面，加速氢分子解离，部分金属化合物还可能与配位氢化物形成新的反应途径，但难以解决体系的相分离问题。掺杂剂在高温下会发生偏聚，作用仅局限于 1~2 次吸/放氢，对体系的循环稳定性几乎没有改善；② 利用限域载体维持配位氢化物储氢体系的微纳结构，可以改善动力学性能并抑制相分离现象，但很难克服逆向吸氢反应的热力学能垒，对提高体系的可逆性帮助有限。此外，配位氢化物在孔道中的渗透性较差，负载量很难达到 50% 以上，因而大多数限域体系的有效放氢容量都低于 7%。值得一提的是，Pang 等^[122] 提出了一种机械力驱动的物理气相沉积新工艺，制备出直径为 20~40 nm 的非限域 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 纳米棒，可在 120 °C、30 min 内释放 4.7% 的氢气，总放氢容量达到 9%。该材料还具有一定的可逆吸氢能力，经 5 次吸/放氢后纳米棒的形态保持良好。

2.3 非传统电加热的外场驱动

通过成分优化和结构调整，镁 (含镁) 系储氢材料的热/动力学性能得到一定程度的改善，但依然表现出较高的吸/放氢温度，吸/放氢过程需要依靠传统的外部加热。这不仅增加了固态储氢系统设计的复杂性，而且显著降低了系统的有效储氢密度和能量利用效率^[123]。为了解决这一问题，有必要发展非传统电加热方式的外场驱动吸/放氢反应技术。图 5 总结了可用于驱动镁 (含镁) 系储氢材料吸/放氢反应的各类外场能量形式，包括电加热、电驱

动、光驱动、微波辐射、机械波辐射及应力诱导。下面就非传统电加热驱动技术的作用机理和研究现状展开讨论。

2.3.1 电化学驱动吸/放氢反应

利用电化学充/放电实现材料吸/放氢反应是典型的非电加热驱动形式。基于这一原理发展的镍氢电池已实现了商用化应用。镁基合金具有比稀土合金更高的储氢容量, 作为镍氢电池的负极材料, 其电化学容量也相应更高, 但镁电极在碱性电解质中易发生氧化腐蚀, 表面

形成氧化镁(MgO)或氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)的钝化层, 导致电极/电解质界面处的电阻增加, 造成电池容量衰减和充/放电动力学迟缓^[124, 125]。为了提高镁基合金电极的循环稳定性和动力学, 需要调整合金成分和结构^[126-129]。研究表明, Co 和 Al 对抑制合金氧化腐蚀和极化具有重要作用^[130]。同时, 可以通过退火来消除合金成分偏析, 调整相结构。该过程对材料储氢性能的实际改善效果受到成分和制备方法的影响, 尚缺乏规律性总结^[131]。

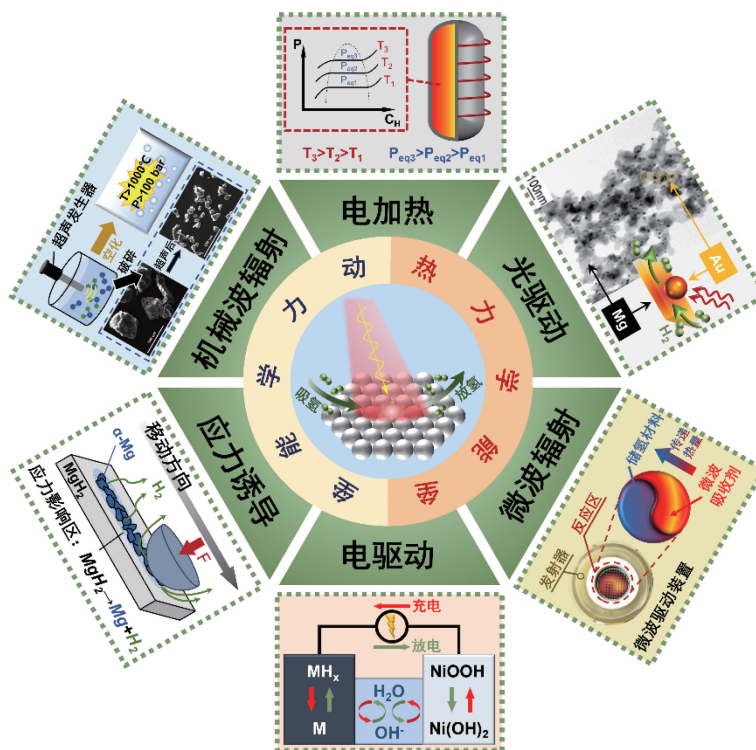


图 5 外场驱动下镁(含镁)系储氢材料的吸/放氢机理示意图

Fig. 5 Scheme of the (de)hydrogenation of magnesium-based hydrogen storage materials under external field

2.3.2 电磁-热耦合驱动吸/放氢反应

光、微波等电磁波是较易获取的能量形式, 可有效转化成热能, 近年来被视为驱动吸/放氢反应的潜在选择。利用光能驱动材料吸/放氢反应的研究可追溯到 20 世纪 80 年代。Dougherty^[132]尝试在室温下用紫外线驱动 MgH_2 、 CaH_2 等氢化物放氢时发现, 这些金属氢化物自身吸收紫外光和传导热的能力较差, 放氢反应仅局限于受光照表面, 放氢量很低, 其中, MgH_2 仅能释放 0.008% 的氢气。为了有效吸收和利用光能, Sun 等^[123]将可见光作为能量源, 利用 Au 在光激发下的电子振荡和局部表面等离子体共振特性, 实现了光向热的能量转化。在氙灯照射下, Mg-Au 复合材料的局部温度可达到 200~400 $^{\circ}\text{C}$, 满足 Mg/MgH_2 的吸/放氢条件。但由于 Au 颗粒产热不足, Mg/MgH_2 热传导率低, 只有少量位于 Au 颗粒附近 ($\leq 5 \text{ nm}$) 的 Mg/MgH_2 可以吸/放氢。要实现镁

(含镁)系储氢材料的光驱动可逆吸/放氢, 必须解决光热转化和热传导的问题。同时, 还应当结合传统的改性方法(如合金化、催化), 降低材料的吸/放氢温度, 以减少能量输入, 提高体系的能量利用效率。对此, 复旦大学团队提出了针对光驱动可逆吸/放氢的光热和催化协同作用机制, 并先后报道了碳负载 TiO_2 ($\text{TiO}_2 @ \text{C}$)、MXene 负载 Cu ($\text{Cu} @ \text{MXene}$, 图 6a)、氮掺杂 TiO_2 ($\text{TiN} @ \text{TiO}_2$) 掺杂下的 MgH_2 光驱动吸/放氢性能^[133-135]。由于吸/放氢过程中原位形成了光热 (TiN)-催化 (TiH_2) 强耦合界面, MgH_2 - $\text{TiN} @ \text{TiO}_2$ 复合材料表现出最优异的综合性能, 在 $2.7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照强度下可达到 240 $^{\circ}\text{C}$, 并在 10 min 内完全放氢, 经过 15 次循环后储氢容量保持在 6.05%, 如图 6b~6c 所示^[135]。最近, Zhang 等^[136]提出了通过原子重构赋予镁基合金储氢体系全光谱 (250~2000 nm) 吸收能力的新思路。研究表明, MgH_2 -CuNi 复合材料在首次

放氢过程中会原位生成 $\text{Mg}_2\text{Ni}(\text{Cu})/\text{Mg}_2\text{Ni}(\text{Cu})\text{H}_4$, 其中固溶 Cu 的存在使 $\text{Mg}_2\text{Ni}(\text{Cu})\text{H}_4$ 具有了连续的带结构, 表现出金属特性, 在后续吸/放氢过程中与 MgCu_2 一起作为光热转化介质, 拓展了吸光范围, 如图 6d 所示, 使材料温度在 $2.6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照强度下进一步提高了 15°C 。该研究为开发自身具有光热转化能力的镁系储氢材料提供了启示。

相比于传统电加热方式, 微波辐射具有更快的加热速度(约 $70^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$), 是材料合成中的常用手段, 但在驱动吸/放氢反应方面的研究较少^[137]。与光驱动类似, 实现微波驱动吸/放氢的关键也在于解决能量的吸收和传导问题, 可从微波响应装置和材料体系两方面入手。Zhang 等^[138]设计了涂有金属镍的蜂窝陶瓷装置, 微波-热转化效率高达 90%。在 330 W 微波辐射下, 此装置中的 MgH_2

可在 220 s 内完全放氢, 快于相同能耗下的传统电加热(720 s), 效率更高。为了进一步减少能量输入, 提高系统的能量利用效率, 储氢体系应具有优异的吸/放氢动力学。然而, 在已报道的微波驱动吸/放氢研究中, 微波吸收剂(LiBH_4 、Al、C 等)并不能有效提高储氢材料的吸/放氢动力学^[139-142]。理想的掺杂剂应同时具备吸收微波和催化的作用。最近的研究表明, 通过球磨引入氧缺陷和空位可以使 TiO_2 具有将微波转化成热的能力, 在 MgH_2 的吸/放氢反应中同时充当“热点”和催化组分^[143]。随着 TiO_2 掺杂量的增加, MgH_2 - TiO_2 复合材料的升温速率和放氢速率均显著提升。研究还指出, 微波辐射可使 Ti^{4+} 更快还原为 Ti^{2+} , 促进 Mg^{2+} 与 H^- 之间的电子转移, 说明微波在储氢体系中不仅具有快速加热的作用, 还可能存在其他非热效应, 具体机理有待深入探究。

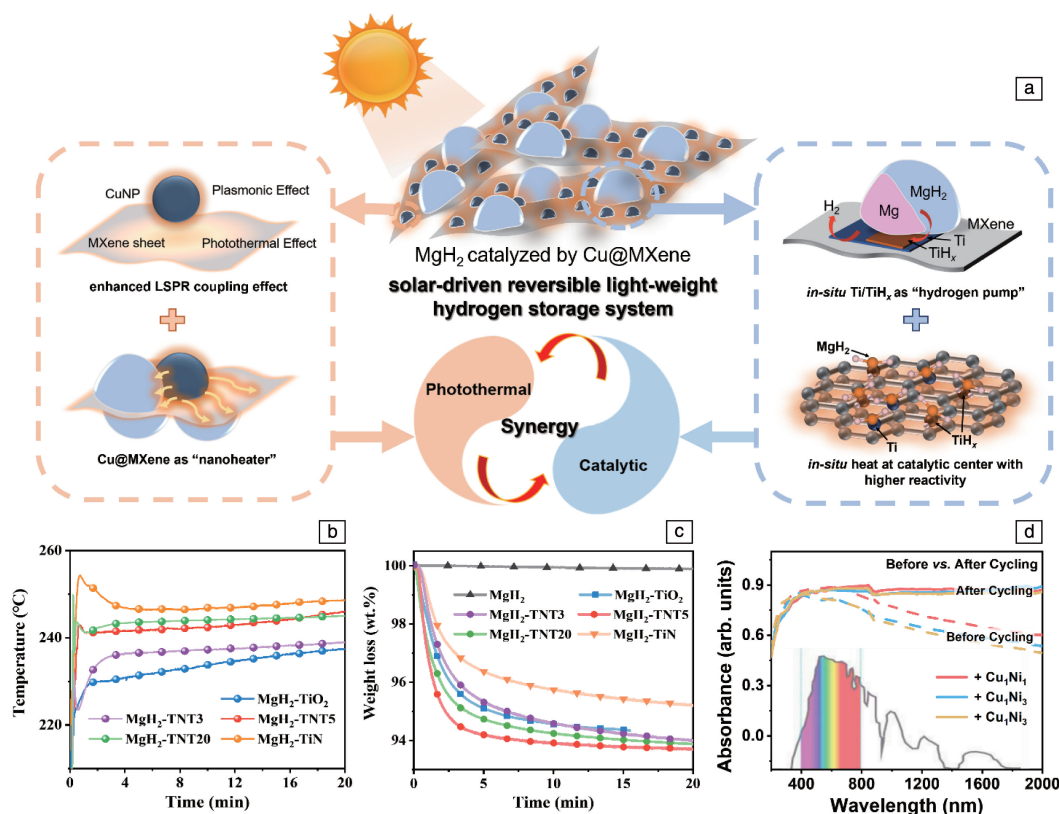


图 6 光驱动 MgH_2 -Cu@MXene 体系可逆吸/放氢中的光热和催化协同作用机制示意图 (a)^[134]; MgH_2 -TiN@ TiO_2 体系在 $2.7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照强度下的表面温度 (b) 和放氢曲线 (c)^[135]; 吸/放氢循环前后 MgH_2 -CuNi 的紫外可见近红外吸收光谱 (d)^[136]

Fig. 6 Schematic diagram of photothermal and catalytic synergistic effect in the solar-driven reversible hydrogen storage of MgH_2 -Cu@MXene (a)^[134]; the surface temperature (b) and dehydrogenation (c) curves of MgH_2 -TiN@ TiO_2 with different nitrogen doping^[135]; UV-vis-NIR absorption spectra of MgH_2 -CuNi before/after cycling (d)^[136]

2.3.3 其他能量驱动吸/放氢反应

利用机械应力驱动材料吸/放氢反应是一个新研究方向。如前所述, 球磨法常被用于制备或处理样品, 以减小颗粒尺寸和引入缺陷。对于球磨过程中的氢吸附/脱

附现象, 普遍认为是由冲击和摩擦产生的局部高温引起的。然而, Nevshupa^[144]在分析摩擦接触区尺寸与温度变化关系时发现, 微/纳米尺寸区域的温度增加不超过 10°C , 如此小的温升显然不足以驱动高反应能垒的吸/

放氢反应,说明摩擦过程中的 MgH_2 放氢行为可能涉及非热驱动机制,与电子态和振动态的激发以及位错的运动等多种机制相关。

此外, Surrey 等^[145]研究了电子束照射下的 MgH_2 放氢行为,证明该放氢反应是由入射电子的非弹性散射引起的,即入射电子的能量转化为 MgH_2 的晶格振动和电子激发,从而引起分解,此过程不涉及热传导。调节电流密度和样品厚度,可以控制 MgH_2 放氢反应的速率。该工作为电子束驱动吸/放氢反应提供了技术基础,但尚缺乏对电子束流控制、逆向吸氢和循环等方面的研究。

以超声波为代表的机械波已成功应用于驱动氢化物的水解反应^[146]。但要将这一技术应用至驱动吸/放氢反应,还需找到合适的液体介质。对于镁(含镁)系储氢材料,理想的液体介质需具备以下特性:①在超声波作用下保持稳定,不发生分解或降解;②不与镁(含镁)系储氢材料发生不可逆的化学反应;③可以阻断氧气和水分子与镁(含镁)系储氢材料的接触。遗憾的是,目前还没有发现这样的液体介质。超声波驱动吸/放氢反应的可行性有待验证。

3 分析与展望

经历 70 多年的努力,镁(含镁)系储氢材料在吸/放氢温度、吸/放氢速率、循环稳定性等方面均取得了长足进展,部分性能指标已达到应用要求。但要实现镁(含镁)系储氢材料的规模化应用,笔者认为今后的研究工作仍然面临着一些困难和挑战。

(1) 镁基储氢合金的主要限制在于高热力学稳定性,其吸/放氢温度难以降低至 200 °C 以下。尽管理论计算和实验结果都证明了纳米结构 MgH_2 存在热力学失稳的情况,但制备具有均一尺度的纳米材料的难度相当大,由此产生的额外成本未必能够带来预期的效益。笔者认为,开发具有适中热力学稳定性的含镁超结构合金可能是更有效的解决途径,但目前还需要解决 2 方面的问题:首先是揭示超结构储氢合金的成分、结构和性能之间的构效关系,为开发新型含镁超结构合金提供理论指导。传统的表征手段难以区分邻族稀土元素信号或获取氢原子的动态占位信息,因此需要借助同步辐射光源和中子源等大科学装置的表征平台。其次是改进合金制备工艺,以解决现用高温熔炼法难以精准控制合金成分和组织结构的问题。

(2) 含镁配位氢化物的关键问题在于放氢动力学和可逆性差。构建新的复合氢化物反应失稳体系以探索新的反应路径是解决这些问题的有效途径,尤其是在提高体系逆向吸氢能力方面效果显著。在动力学方面,由于

目前尚缺乏能引起配位氢化物中共价键失稳的催化组分,因而只能借助空间限域法以保持材料的微纳结构来进一步提高动力学。值得一提的是,该方法还有助于抑制多步骤、多物相反应中的相分离,提高循环稳定性。理想的限域载体应同时具备一定的催化活性,或者在不改变结构的前提下参与配位氢化物的吸/放氢过程,从而进一步改善体系的热/动力学性能。为此,可以尝试在限域载体表面选择性引入官能团,以实现其多功能化。

(3) 非传统电加热的外场驱动吸/放氢反应技术可以提高能量利用效率,可能为固态储氢领域带来重大突破。其中,电化学储氢技术相对成熟,已逐步实现商业化。今后的研究工作应该兼顾实用性和经济效益,既提高电极的电化学容量和循环寿命,也要考虑材料成本和工业化制备难度。相比之下,利用电磁波、机械波等非规能量形式驱动吸/放氢反应的研究仍处于起步阶段。近年来,光驱动吸/放氢技术发展迅速,借助高催化活性的光热转化介质, MgH_2 能在可见光下快速可逆地吸/放氢。然而,除了作为热量来源外,光对 MgH_2 吸/放氢反应的其他作用尚不明确。揭示外场能量对镁(含镁)系储氢材料的作用机理,对选择更高能效的外场驱动吸/放氢技术和指导材料设计具有重要意义。

开发可在近室温下快速吸/放氢的高容量镁(含镁)系储氢材料是我们追求的终极目标。现阶段的镁(含镁)系储氢材料应用应当因地制宜,即推动储氢技术与化工和冶金行业耦合发展,借助太阳能、工业余热实现镁(含镁)系储氢材料高温储/供氢;或在风光水电资源丰富地区,开展可再生能源辅助镁(含镁)系储氢材料储/供氢示范应用。据报道,我国已攻克镁基储氢材料的规模化制备难关,实现了镁基固态储氢技术全流程开发,并制造了吨级镁基固态储运氢样车。这些成果将推动我国氢能产业快速发展^[147]。2022 年,我国制定了《氢能产业发展中长期规划(2021–2035 年)》。2024 年,“加快氢能产业发展”首次写进政府工作报告,氢能更是被纳入国家能源法(草案)。相信在政策保障和科技计划专项资金支持下,一定能攻克高性能镁(含镁)系储氢材料的技术难关,为能源、化工、交通和运输等产业的迭代升级提出绿色方案,为新质生产力的形成提供绿色引擎,为社会进步和经济发展贡献绿色力量。

参考文献 References

- [1] WIBERG E, GOELTZER H, BAUER R. Zeitschrift für Naturforschung B[J], 1951, 6(7): 394–395.
- [2] PASKEVICIUS M, SHEPPARD D A, BUCKLEY C E. Journal of the American Chemical Society[J], 2010, 132(14): 5077–5083.
- [3] REILLY J J, WISWALL R H. Inorganic Chemistry[J], 1968, 7(11):

- 2254–2256.
- [4] PASQUINI L, SAKAKI K, AKIBA E, *et al.* Progress in Energy[J], 2022, 4(3): 032007.
- [5] ZHANG X, YANG R, QU J, *et al.* Nanotechnology[J], 2010, 21(9): 095706.
- [6] WANG Y, AIZAWA T, NISHIMURA C. Materials Transactions[J], 2006, 47(4): 1052–1057.
- [7] SHAO H, WANG Y, XU H, *et al.* Journal of Solid State Chemistry[J], 2005, 178(7): 2211–2217.
- [8] OUYANG L Z, QIN F X, ZHU M. Scripta Materialia[J], 2006, 55(12): 1075–1078.
- [9] OUYANG L Z, DONG H, PENG C, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2007, 32(16): 3929–3935.
- [10] KOMIYA K, MORISAKU N, RONG R, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2008, 453(1–2): 157–160.
- [11] KUME Y, WEISS A. Journal of the Less Common Metals[J], 1987, 136(1): 51–54.
- [12] BRUZZONE G, COSTA G, FERRETTI M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 1983, 8(6): 459–461.
- [13] YAMASAKI M, MATSUSHITA M, HAGIHARA K, *et al.* Scripta Materialia[J], 2014, 78–79: 13–16.
- [14] LIU C, ZHU Y, LUO Q, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2018, 34(12): 2235–2239.
- [15] NIE J F, ZHU Y M, MORTON A J. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2014, 45(8): 3338–3348.
- [16] PANG X, RAN L, CHEN Y A, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2022, 10(3): 821–835.
- [17] LIU J W, ZOU C C, WANG H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(25): 10438–10445.
- [18] ZHANG Q A, LIU D D, WANG Q Q, *et al.* Scripta Materialia[J], 2011, 65(3): 233–236.
- [19] OUYANG L Z, YANG X S, ZHU M, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2014, 118(15): 7808–7820.
- [20] FÉREY A, CUEVAS F, LATROCHE M, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2009, 54(6): 1710–1714.
- [21] KOHNO T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2000, 311(2): L5–L7.
- [22] ZHANG Q, ZHAO B, FANG M, *et al.* Inorg Chem[J], 2012, 51(5): 2976–2983.
- [23] 陈江平. La-Mg-Ni 系 A_2B_7 型贮氢电极合金的相结构与电化学性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2006.
- CHEN J P. An Investigation on the Phase Struture and Electrochemical Properties of the La-Mg-Ni-based A_2B_7 -type Hydrogen Storage Electrode Alloys[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2006.
- [24] LIAO B, LEI Y Q, CHEN L X, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2004, 129(2): 358–367.
- [25] DENYS R V, RIABOV A B, YARTYS V A, *et al.* Journal of Solid State Chemistry[J], 2008, 181(4): 812–821.
- [26] ZHANG Q, FANG M, SI T, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2010, 114(26): 11686–11692.
- [27] FANG F, CHEN Z, WU D, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2019, 427: 145–153.
- [28] ZHANG J, CHARBONNIER V, MADERN N, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 852: 157008.
- [29] ZHANG Q, CHEN Z, LI Y, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2015, 119(9): 4719–4727.
- [30] WANG B, WANG Y, XUE T, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(72): 35653–35661.
- [31] ZHANG F L, LUO Y C, CHEN J P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 430(1–2): 302–307.
- [32] ZHANG L, LI Y, ZHAO X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(26): 13679–13690.
- [33] ZHAO S, WANG H, HU R, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 868: 159254.
- [34] TIEN H Y, TANNIRU M, WU C Y, *et al.* Scripta Materialia[J], 2010, 62(5): 274–277.
- [35] TANNIRU M, TIEN H Y, EBRAHIMI F. Scripta Materialia[J], 2010, 63(1): 58–60.
- [36] SCHULZ R, HUOT J, LIANG G, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 1999, 267(2): 240–245.
- [37] 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.
- [38] KIM K C, DAI B, KARL JOHNSON J, *et al.* Nanotechnology[J], 2009, 20(20): 204001.
- [39] CHEUNG S, DENG W Q, van DUIN A C T, *et al.* The Journal of Physical Chemistry A[J], 2005, 109(5): 851–859.
- [40] FUKUNAGA T, ITOH K, ORIMO S, *et al.* Materials Science and Engineering: B[J], 2004, 108(1–2): 105–113.
- [41] SPIT F H M, DRIJVER J W, RADELAAR S. Scripta Metallurgica[J], 1980, 14(10): 1071–1076.
- [42] LIN H J, OUYANG L Z, WANG H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(19): 14329–14335.
- [43] LIN H J, HE M, PAN S P, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 120: 68–74.
- [44] LIN H J, TANG J J, YU Q, *et al.* Nano Energy[J], 2014, 9: 80–87.
- [45] ZHANG Q A, ZHANG L X, WANG Q Q. Journal of Alloys and Compounds[J], 2013, 551: 376–381.
- [46] IVANOV E, KONSTANCHUK I, STEPANOV A, *et al.* Journal of the Less Common Metals[J], 1987, 131(1): 25–29.
- [47] XIE L, LIU Y, ZHANG X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 482(1–2): 388–392.
- [48] CALLINI E, PASQUINI L, RUDE L H, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2010, 108(7): 073513.
- [49] CALLINI E, PASQUINI L, JENSEN T R, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(27): 12207–12212.
- [50] ZHU W, PANDA S, LU C, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2020, 12(45): 50333–50343.
- [51] BORGSCHULTE A, RECTOR J, DAM B, *et al.* Journal of Catalysis[J], 2005, 235(2): 353–358.

- [52] ZHANG Z, WANG Y, WANG H, *et al.* *Frontiers in Materials*[J], 2021, 8: 766288.
- [53] CUI J, WANG H, LIU J, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(18): 5603–5611.
- [54] XIAN K, WU M, GAO M, *et al.* *Small*[J], 2022, 18(43): 2107013.
- [55] LOTOTSKYY M, SIBANYONI J M, DENYS R V, *et al.* *Carbon*[J], 2013, 57: 146–160.
- [56] POPILEVSKY L, SKRIPNYUK V M, BEREGOVSKY M, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2016, 41(32): 14461–14474.
- [57] LIU M, XIAO X, ZHAO S, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2019, 7(10): 5277–5287.
- [58] LIU G, WANG Y, QIU F, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(42): 22542–22549.
- [59] CHEN J, XIA G L, GUO Z P, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2015, 3(31): 15843–15848.
- [60] SONG M, XIE R, ZHANG L, *et al.* *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2023, 30(5): 970–976.
- [61] XU N, WANG K, ZHU Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2023, 35(38): 2303173.
- [62] JANGIR M, JAIN A, AGARWAL S, *et al.* *International Journal of Energy Research*[J], 2018, 42(3): 1139–1147.
- [63] ZHANG M, XIAO X, WANG X, *et al.* *Nanoscale*[J], 2019, 11(15): 7465–7473.
- [64] ZANG J, WANG S, HU R, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2021, 9(13): 8341–8349.
- [65] CHEN G, ZHANG Y, CHEN J, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2018, 29(26): 265705.
- [66] VERMA S K, BHATNAGAR A, SHUKLA V, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(38): 19516–19530.
- [67] ZHANG X, LENG Z, GAO M, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2018, 398: 183–192.
- [68] ZHANG L, NYAHUMA F M, ZHANG H, *et al.* *Green Energy & Environment*[J], 2023, 8(2): 589–600.
- [69] LAN Z, FU H, ZHAO R, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 431: 133985.
- [70] ZHANG M, XIAO X, MAO J, *et al.* *Materials Today Energy* [J], 2019, 12: 146–154.
- [71] AGUEYZINSOU K, ARESFERNANDEZ J, KLASSEN T, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(13): 2400–2407.
- [72] MATSUMOTO I, AKIYAMA T, NAKAMURA Y, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 507(2): 502–507.
- [73] DUN C, JEONG S, KWON D H, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2022, 34(7): 2963–2971.
- [74] LIU W, AGUEY-ZINSOU K F. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(25): 9718–9726.
- [75] NORBERG N S, ARTHUR T S, FREDRICK S J, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(28): 10679–10681.
- [76] LI W, LI C, MA H, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2007, 129(21): 6710–6711.
- [77] JEON K J, MOON H R, RUMINSKI A M, *et al.* *Nature Materials* [J], 2011, 10(4): 286–290.
- [78] ZHANG H, XIA G, ZHANG J, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2018, 8(13): 1702975.
- [79] LIU Y, ZOU J, ZENG X, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(13): 5302–5308.
- [80] XIA G, TAN Y, CHEN X, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2015, 27(39): 5981–5988.
- [81] LIU Y, DU H, ZHANG X, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2016, 52(4): 705–708.
- [82] REN L, ZHU W, ZHANG Q, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2022, 434: 134701.
- [83] DE JONGH P E, WAGEMANS R W P, EGGENHUISEN T M, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2007, 19(24): 6052–6057.
- [84] ZHANG X, LIU Y, REN Z, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2021, 14(4): 2302–2313.
- [85] LI Q, LU X G, CHOU K C, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(12): 1875–1884.
- [86] PATELLI N, CALIZZI M, MIGLIORI A, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2017, 121(21): 11166–11177.
- [87] FICHTNER M, FUHR O, KIRCHER O. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356–357: 418–422.
- [88] CHŁOPEK K, FROMMEN C, LÉON A, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2007, 17(33): 3496–3503.
- [89] SEVERA G, RÖNNBRO E, JENSEN C M. *Chemical Communications*[J], 2010, 46(3): 421–423.
- [90] CHONG M, KARKAMKAR A, AUTREY T, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2011, 47(4): 1330–1332.
- [91] GUO S, CHAN H Y L, REED D, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 580: S296–S300.
- [92] CHEN P, XIONG Z, LUO J, *et al.* *Nature*[J], 2002, 420(6913): 302–304.
- [93] LENG H Y, ICHIKAWA T, HINO S, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2004, 108(26): 8763–8765.
- [94] HINO S, FONNELØP J E, CORNO M, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(23): 12482–12488.
- [95] LE RUYET R, FLEUTOT B, BERTHELOT R, *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2020, 3(7): 6093–6097.
- [96] NORITAKE T, MIWA K, AOKI M, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(16): 6730–6735.
- [97] NORITAKE T, MIWA K, AOKI M, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 580: S85–S89.
- [98] ČERNÝ R, PENIN N, D'ANNA V, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(13): 5171–5180.
- [99] NAKAMORI Y, LI H W, MATSUO M, *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2008, 69(9): 2292–2296.
- [100] ALBANESE E, KALANTZOPOULOS G N, VITILLO J G, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 580: S282–S286.
- [101] KALANTZOPOULOS G N, VITILLO J G, ALBANESE E, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 615: S702–S705.

- [102] YANG Y, LIU Y, ZHANG Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 585: 674–680.
- [103] CHEN J, CHUA Y S, WU H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2015, 40(1): 412–419.
- [104] YANG Y, LIU Y, LI Y, *et al.* Chemistry-An Asian Journal[J], 2012, 8(2): 476–481.
- [105] HE T, WU H, CHEN J, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics [J], 2013, 15(25): 10487–10493.
- [106] WU H, ZHOU X, RODRIGUEZ E E, *et al.* Journal of Solid State Chemistry[J], 2016, 242: 186–192.
- [107] VAJO J J, SKEITH S L, MERTENS F. The Journal of Physical Chemistry B[J], 2005, 109(9): 3719–3722.
- [108] GRUBE E, JENSEN S R H, NIELSEN U G, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 770: 1155–1163.
- [109] LIU Y, LIU T, XIONG Z, *et al.* European Journal of Inorganic Chemistry[J], 2006, 2006(21): 4368–4373.
- [110] XIONG Z, WU G, HU J, *et al.* Advanced Materials[J], 2004, 16(17): 1522–1525.
- [111] CAO H, WU G, ZHANG Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2014, 2(38): 15816–15822.
- [112] WANG H, CAO H, WU G, *et al.* Energies[J], 2015, 8(7): 6898–6909.
- [113] WANG H, WU G, CAO H, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2017, 7(13): 1602456.
- [114] FANG Z Z, KANG X D, WANG P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2010, 491(1–2): L1–L4.
- [115] LEY M, ROEDERN E, THYGESEN P, *et al.* Energies[J], 2015, 8(4): 2701–2713.
- [116] HAN M, ZHAO Q, ZHU Z, *et al.* Nanoscale[J], 2015, 7(43): 18305–18311.
- [117] JAVADIAN P, JENSEN T R. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(18): 9871–9876.
- [118] ZHAO-KARGER Z, WITTER R, BARDAJÍ E G, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(10): 3379–3386.
- [119] WANG X, XIAO X, ZHENG J, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(3): 2044–2053.
- [120] WAHAB M A, JIA Y, YANG D, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(10): 3471–3478.
- [121] YANG Y, LIU Y, LI Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(20): 11057–11065.
- [122] PANG Y, LIU Y, GAO M, *et al.* Nature Communication[J], 2014, 5: 3519.
- [123] SUN Y, AGUEY-ZINSOU K F. Chempluschem[J], 2018, 83(10): 904–908.
- [124] ZHANG F, LUO Y, WANG D, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 439(1–2): 181–188.
- [125] LIU Y, PAN H, GAO M, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2005, 152(6): A1089.
- [126] ANIK M. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(2): 1905–1911.
- [127] ANIK M, ÖZDEMİR G, KÜÇÜKDEVECİ N, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(2): 1568–1577.
- [128] ANIK M. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(23): 15075–15080.
- [129] RONGEAT C, ROUÉ L. Journal of Power Sources[J], 2004, 132(1–2): 302–308.
- [130] LIU Y, CAO Y, HUANG L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2011, 509(3): 675–686.
- [131] LI F, YOUNG K, OUCHI T, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2009, 471(1–2): 371–377.
- [132] D. DOUGHERTY P J H. Less-Common Met[J], 1980, 73: 97–104.
- [133] SUN Y, ZHANG X, CHEN W, *et al.* Small [J], 2022, 18(35): e2202978.
- [134] ZHANG X, SUN Y, JU S, *et al.* Adv Mater [J], 2023, 35(2): e2206946.
- [135] HU X, CHEN X, ZHANG X, *et al.* Advanced Science[J], 2024, 11(22): 2400274.
- [136] ZHANG X, JU S, LI C, *et al.* Nature Communications[J], 2024, 15(1): 2815.
- [137] CHENG J, XU R, SONG L, *et al.* Environmental Science: Nano [J], 2023, 10(5): 1313–1328.
- [138] ZHANG H, GEERLINGS H, LIN J, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(13): 7580–7586.
- [139] KRISHNAN R, AGRAWAL D, DOBBINS T. Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 470(1–2): 250–255.
- [140] NAKAMORI Y, MATSUO M, YAMADA K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 446–447: 698–702.
- [141] AWAD A S, TAYEH T, NAKHL M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 607: 223–229.
- [142] LENG H Y, WEI J, LI Q, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2014, 597: 136–141.
- [143] ZOU R, ADEDEJI BOLARIN J, LEI G, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 450: 138072.
- [144] NEVSHUPA R A. Journal of Friction and Wear[J], 2009, 30(2): 118–126.
- [145] SURREY A, SCHULTZ L, RELLINGHAUS B. Advanced Structural and Chemical Imaging[J], 2016, 2(1): 7.
- [146] HIROI S, HOSOKAI S, AKIYAMA T. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(2): 1442–1447.
- [147] 上海交通大学材料学院科技发展中心. 上海交通大学材料科学与工程学院科技工作简报[R/OL]. (2023–06–30) [2024–07–16]. <https://smse.sjtu.edu.cn/storage/smse/web/cn/article/2023/07/9e9e947f7d79c480fa326b948dd1d08f.pdf>.
School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University. Brief report on Science and Technology work of School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University [R/OL]. (2023–06–30) [2024–07–16]. <https://smse.sjtu.edu.cn/storage/smse/web/cn/article/2023/07/9e9e947f7d79c480fa326b948dd1d08f.pdf>.