引用格式：任俊颖，廖逸飞，周玉成，等．过渡金属及其氧化物对镁基储氢材料的改性及其研究进展[J]．材料工程，2026，54(5)：58-67.
REN Junying，LIAO Yifei，ZHOU Yucheng，et al.Research progress in magnesium based hydrogen storage materials modified by transition metals and their oxides[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(5)：58-67.

过渡金属及其氧化物对镁基储氢材料的改性及其研究进展

任俊颖[1]，廖逸飞[1]，周玉成[2]，孙会东[3]，陈　诚[3]，牛俊敏[1]，
杨　捷[1]，孙建辰[1]，商　辉[1*]
（1 中国石油大学（北京）化学工程与环境学院，北京 102249；2 中国石油玉门油田技术监督中心，甘肃 酒泉 735019；3 中国石油天然气股份有限公司规划总院，北京 100083）

摘要：MgH_2由于具有较高的理论储氢容量、更好的安全性以及可逆性，成为目前研究最多的一类储氢材料。然而高热力学稳定性和较差的动力学性能限制了其应用。掺杂催化剂可以有效降低吸/脱氢反应能垒，从而加快Mg-H体系的吸/脱氢反应速率，是改善MgH_2储氢性能的有效且简便的方法。过渡金属及其氧化物由于具有优良的催化性能受到了广泛研究。本文介绍了不同类型的过渡金属及其氧化物催化剂，简述了其对MgH_2吸脱氢性能的提升效果以及催化原理。最后得出：掺杂多元合金、多元金属氧化物或者金属与金属氧化物的组合，从而利用不同金属间的协同效应是提高催化性能的重要方法。然而，目前一些过渡金属及其氧化物的催化原理尚不清楚，加深对催化机理的理解和认识，尤其是从原子尺度深入探究，将为具备更高储氢性能的镁基储氢材料的开发及应用提供有力支撑。

关键词：储氢；氢化镁；催化剂；过渡金属；氧化物
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000309　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000309
中图分类号：TG139$^+$.7　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)05-0058-10

Research progress in magnesium based hydrogen storage materials modified by transition metals and their oxides

REN Junying[1]，LIAO Yifei[1]，ZHOU Yucheng[2]，SUN Huidong[3]，CHEN Cheng[3]，NIU Junmin[1]，
YANG Jie[1]，SUN Jianchen[1]，SHANG Hui[1*]
（1 College of Chemical Engineering and Environment，China University of Petroleum-Beijing，Beijing 102249，China；
2 PetroChina Supervision Center of Yumen Oilfield Company，Jiuquan 735019，Gansu，China；
3 PetroChina Planning and Engineering Institute，Beijing 100083，China）

Abstract：MgH_2 has become one of the most widely studied hydrogen storage materials due to its high theoretical hydrogen storage capacity，improved safety，and reversibility. However，its application is limited by its high thermodynamic stability and poor kinetic performance. A doping catalyst can effectively reduce the reaction barrier of hydrogen absorption and desorption，thereby accelerating the reaction rate of hydrogenation and dehydrogenation in the Mg-H system. This approach is an effective and simple method to enhance the hydrogen storage performance of MgH_2. Transition metals and their oxides have been widely studied because of their excellent catalytic properties. In this review，various types of transition metals and their oxide catalysts are introduced，and their effects on the hydrogenation and dehydrogenation of MgH_2 and the catalytic principle are briefly described. Finally，it is concluded that doping with multi-element alloys，multi-component metal oxides，or combinations of metals and metal oxides to utilize the synergistic effects between different metals is an important method for improving catalytic performance. However，the catalytic mechanisms of some transition metals and their oxides remain unclear at present. Deepening the

understanding of catalytic mechanisms, especially conducting in-depth investigations at the atomic scale, will provide strong support for the development and application of magnesium-based hydrogen storage materials with better hydrogen storage performance.

Key words: hydrogen storage; magnesium hydride; catalyst; transition metal; oxide

氢气作为下一代燃料的出色替代品，具有净零排放和高热值的优点。但由于氢气很低的密度和沸点，以及易燃易爆等特点，其高效储存和运输成为制约氢能规模化运用的技术瓶颈[1-2]。MgH_2具有较高的理论储氢容量(7.6%，质量分数，下同)、更好的安全性以及较好的循环性能，受到了广泛关注与研究[3-4]。然而，MgH_2的动力学脱氢速率缓慢、热力学稳定性高，阻碍了其在实际中的应用。MgH_2的释氢过程通常需要超过 300 ℃的温度，对于具有微米和亚微米级颗粒的MgH_2，甚至需要超过 400 ℃的温度[5-6]。因此，要使镁基储氢材料得到更广泛的应用，必须寻找切实可行的改性方法。

目前，提高MgH_2加/脱氢性能的方法主要有合金化、纳米化、多相复合以及掺杂催化剂。合金化改性能够降低材料吸/脱氢温度和速率，能够一定程度上降低反应焓变，但是在合金化过程中由于引入重金属，氢容量急剧下降。纳米化的主要方法有球磨法、化学还原法、纳米限域法。其中纳米限域法是近几年研究最多的一类纳米化方法，纳米限域是将纳米颗粒负载到具有大比表面积或者多孔结构的载体上，以制备出尺寸更加细小的颗粒，但其合成过程复杂，不适合大规模生产，成本高，因此需要开发简单、通用、低成本和可扩展的方法生产高质量的纳米结构镁基储氢材料并精确控制其结构参数。掺杂催化剂可以有效降低吸/脱氢反应能垒，加快Mg-H体系的吸/脱氢反应速率，是改善MgH_2储氢性能的有效且简便的方法[7-8]。

过渡金属及其氧化物由于其良好的催化性能和较低的制备成本成为最常用的一类MgH_2加/脱氢反应的催化剂。过渡金属催化原理大体上可分为四类，分别是(1)氢泵效应：脱氢过程中，掺杂的过渡金属原子与周围的氢原子形成氢化物团簇，使得氢原子能够优先通过催化相(如Mg_2NiH_4)放出。这种效应可以加速氢原子在氢化镁中的转移，加快氢化镁的吸/脱氢速率，从而降低加/脱氢温度以及加/脱氢活化能，典型的有 Fe、Co、Ni 等金属。(2)氢溢流效应：氢分子会直接吸附过渡金属并形成活性氢原子，这些氢原子会从过渡金属表面动态迁移到反应物表面，促进反应进行，典型的有 Pt、Pd 等金属。(3)通道效应：催化剂在吸/脱氢过程中充当氢原子快速扩散的通道，促进氢原子的转移。典型的有 Nb 等，特别是其氧化物Nb_2O_5。具有氢泵效应的过渡金属也可以充当氢通道，如Ni充当Mg/MgH_2体系催化剂在吸/脱氢过程中产生的Mg_2Ni/Mg_2NiH_4相就是一种氢通道。(4)电子转移效应：具有多价、高价的过渡金属存在于MgH_2基质中，作为电子转换的载体，使得H^-更容易转化为H。典型的有Ti(一般使用其+4价氧化物TiO_2作为催化剂)和V(一般使用其+5价氧化物V_2O_5作为催化剂)。过渡金属氧化物的催化原理与过渡金属单质基本一致，有的氧化物催化剂也会与MgH_2反应生成金属以及金属合金，如$CoFe_2O_4$等。但过渡金属氧化物成本较低，而且比过渡金属单质更脆，在用MgH_2球磨时更容易分散，并且不少氧化物催化剂在球磨过程中还可以充当过程控制剂的作用，促进镁基复合材料颗粒尺寸的减小并免于团聚，因此得到了更广泛的研究。本文对过渡金属及其氧化物催化剂进行了分类，介绍了其最新研究进展以及各自的催化原理，

1　过渡金属催化剂

过渡金属具有很好的催化性能，这主要与其电子结构有关。过渡金属具有不完全填充的d轨道，在解离时可以与H_2的σ键轨道相互作用。过渡金属未填满的d轨道向氢的σ^*反键轨道的电子跃迁会加强过渡金属与氢原子之间的作用力，从而削弱Mg—H间强烈的离子键和部分共价键的作用，有利于H_2分子的解离。因此，过渡金属被认为是主要的催化活性物质，已被广泛用于提高Mg/MgH_2储氢体系的吸氢和脱氢动力学性能[9-10]。

1.1　单金属催化剂

目前，对于单金属催化剂的研究主要集中在制备核壳结构材料方面。核壳结构可以增大催化剂与氢和基体之间的接触面积，为吸/脱氢过程中物相形成提供更多的形核位点，从而使催化剂充分发挥催化作用，提高Mg基储氢材料的储氢性能[11-12]。Cui 等[13]制备了几种以Mg为核，过渡金属(TM)为壳的复合材料(TM=Ti，Nb，Ni，V，Co，Mo)，经测试，体系的脱氢温度都得到了明显的降低，性能最好的Mg-Ti复合材料甚至能在 225 ℃的低温下释脱氢气。并且储氢测试结果还表明，该复合材料的脱氢速率快慢顺序为：Mg-Ti>

Mg-Nb>Mg-Ni>Mg-V>Mg-Co>Mg-Mo，由此可以推断：过渡金属的电负性越小，催化性能越好，但Ni例外，这是因为反应中原位生成的Mg_2Ni可以充当所谓的“氢泵”，与H_2结合生成Mg_2NiH_4，而Ni—H键能小于Mg—H，因而更容易脱氢，并且能够显著促进氢扩散。Lu等[14]制备了Mg@Co、Mg@V复合材料，结果发现Mg@Co、Mg@Ni复合材料的脱氢活化能E_a值分别为73.22、86.30 kJ/mol，均低于纯Mg超细粉的E_a值(118.20 kJ/mol)。E_a值的降低主要归因于Mg表面Co或V涂层相的催化作用，其中V可以加速H_2的解离，而$Mg_2Co/Mg_2CoH_5/Mg_3CoH_5$可以作为“氢泵”转移H原子。卢翀[15]通过使用液相化学镀法制备得到了具有核壳结构的三元复合材料Mg@Ti@Ni和Mg@Co@V。通过表征手段确定氢化后复合材料的壳层分别含有TiH_2&Mg_2NiH_4和Mg_2CoH_5&Mg_3CoH_5&V_2H相。测试结果显示氢化后的3种复合材料的初始脱氢温度均低于纯MgH_2的初始脱氢温度。脱氢温度的降低一方面归因于核壳结构增大了催化剂与基体的接触面积，从而为MgH_2的形核提供更多的位点；另一方面归因于TiH_2、V_2H相的“溢流”作用或者Mg_2CoH_5相传输氢而扮演“氢泵”的角色(如图1所示)。

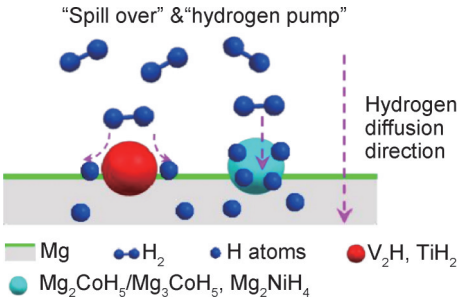


图1 过渡金属氢化物对三元复合材料储氢性能的催化机理示意图[15]

Fig.1 Catalytic mechanism for hydrogen storage properties of the ternary core-shell structured composites[15]

1.2 多金属催化剂

二元和多元合金由于具有协同效应，引起了人们的极大兴趣。合金可分为金属间合金以及固溶体合金。研究发现，第ⅢB族到第ⅤB族的过渡金属元素(如Ti、Zr、V、Mo等，记为A)与氢的结合能力较强，加速氢吸附和解离的效果较好，但对氢扩散的促进效果较差。而第ⅦB族以后的过渡金属元素(如Fe、Co、Ni等，记为B)对氢扩散的促进效果较好，而对氢吸附和解离的促进效果较差[16]。将A、B两种金属相结合，利用两者的协同效应，可以获得更好的催化效果。

Silva等[17]通过TiH_2和Fe的高能球磨制备了TiFe合金，将TiFe与金属Mg复合制备Mg-40%TiFe纳米复合材料，并对其吸/脱氢性能作出了评价。结果发现，在室温和20 MPa压力的条件下，未添加催化剂的球磨MgH_2在50 h内只能脱附0.85%的H_2，而添加40%的TiFe的MgH_2在15 h内即可脱附2.88%的H_2，TiFe显示出良好的催化活性，其原因可能是因为Ti具有多价，而反应中产生的多价钛离子能与H^-进行电子转移，促进H_2的产生。Fe在催化过程中作为“氢泵”存在，即在吸/脱氢过程中Fe与H原子和Mg原子形成更不稳定的Mg_2FeH_6，氢优先通过掺杂Ni形成的Mg_2FeH_6放出，从而改善脱氢动力学性能。Zhang等[18]采用湿化学法合成了一种新型过渡金属合金ZrCo纳米片，经测试，添加10%的ZrCo催化剂可显著提高MgH_2的脱氢/加氢性能：MgH_2/10%ZrCo复合材料在195～340 ℃非等温脱氢时可放出6.4%的氢气，在300 ℃等温脱氢时可在335 s内放出等量的氢气。最后提出了ZrCo纳米片对MgH_2的催化机理：在制备过程中，ZrCo纳米片暴露于氢气氛围时，催化剂ZrCo首先吸收氢气以形成$ZrCoH_3$，随后，氢原子可以更容易通过$ZrCoH_3$/Mg界面扩散到Mg基体中。并且$ZrCoH_3$在氢化过程中充当“氢泵”。在脱氢过程中，$ZrCoH_3$在较低温度下脱氢为ZrCo，且随着温度升高，在ZrCo/MgH_2界面处发生类似的情况，从而加快了氢的传输，导致脱氢性能显著改善。Zhang等[19]通过共沉淀和熔盐还原工艺成功制备了尺寸为10～60 nm的新型纳米ZrNi颗粒。7%的纳米ZrNi催化的MgH_2复合物在活化后从178 ℃开始解吸6.1%的氢，脱氢样品在150 ℃下操作8 min时迅速吸收约5.5%的H_2。储氢性能的显著改善归因于第一次脱氢/氢化循环期间由纳米ZrNi的反硝化反应引起的ZrH_2、$ZrNi_2$和Mg_2NiH_4的原位形成。这些催化活性物种均匀分散在MgH_2基质中，创造了一个多元素、多相和多价的环境，不仅极大地促进H—H键的断裂和重新键合以及H^-和Mg^{2+}之间的电子转移，而且还提供了多个氢扩散通道(图2)。

稀土金属同样具有特殊电子结构，因而也具有优异催化性能，因此将过渡金属与稀土金属组成合金能获得更优异的催化性能。Liao等[20]采用高能球磨法制备了MgH_2-$ReNi_5$(Re=Ce，Nd，Pr，Sm，Y)纳米复合储氢材料，结果发现与未经任何处理的纯MgH_2的脱氢温度423.4 ℃相比，球磨态MgH_2-$ReNi_5$的脱附温度降低为284.2～287.6 ℃，显示了良好的催化性能。研究发现反应中原位生成的Mg_2Ni和稳定的稀土氢化物(如$CeH_{2.73}$和YH_2)可作为有效催化剂显著提高MgH_2的储氢性能。

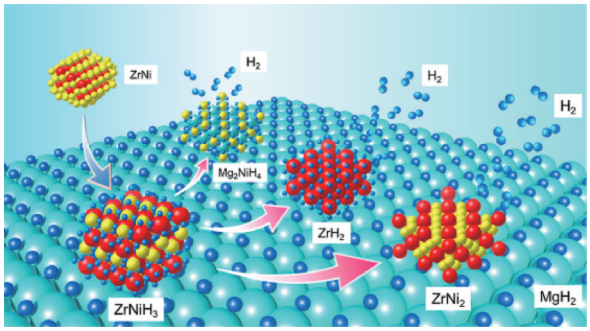


图2　纳米ZrNi与MgH_2进行球磨和脱氢/加氢储氢时ZrNi原位转化的示意图[19]

Fig.2　Schematic illustration of the *in situ* transformation of ZrNi upon ball milling and de-/hydrogenation for hydrogen storage in nano-ZrNi-containing MgH_2[19]

在固溶体合金的研究方面，Meena等[21]通过电弧熔炼法制备了$NiMn_{9.3}Al_{4.0}Co_{14.1}Fe_{3.6}$合金，经测试，50%合金掺杂的$MgH_2$粉末与研磨的$MgH_2$相比脱附温度降低约80 ℃，且活化能比球磨$MgH_2$的活化能低46.56 kJ/mol。Zhang等[22]在不依赖高温的情况下，在5.0 MPa氢气条件下，用反应球磨法成功制备了由高含量γ-MgH_2组成的Mg-20%Ti-Cr-V_x（x=0.4，0.6，0.8）的复合纳米材料。含20%$Ti_{0.16}Cr_{0.24}V_{0.6}$的纳米晶Mg具有优异脱氢动力学，在270 ℃和0.01 MPa H_2下在20 min内解吸5.67%H_2，而在相同条件下纯Mg仅解吸0.10%H_2（图3）。Yu等[23]制备了氢化BCC $Ti_{0.4}Cr_{0.15}Mn_{0.15}V_{0.32}$，有效降低了$MgH_2$的脱附温度，这是由于氢化BCC合金更容易破碎成小颗粒，并嵌入MgH_2聚集体中，削弱了Mg—H键。BCC合金不仅提高了氢原子在大块Mg中的扩散率，而且促进了氢的离解和复合。表1[14-15,17-19,21,23]对添加过渡金属催化剂的镁基材料脱氢性能进行了总结。

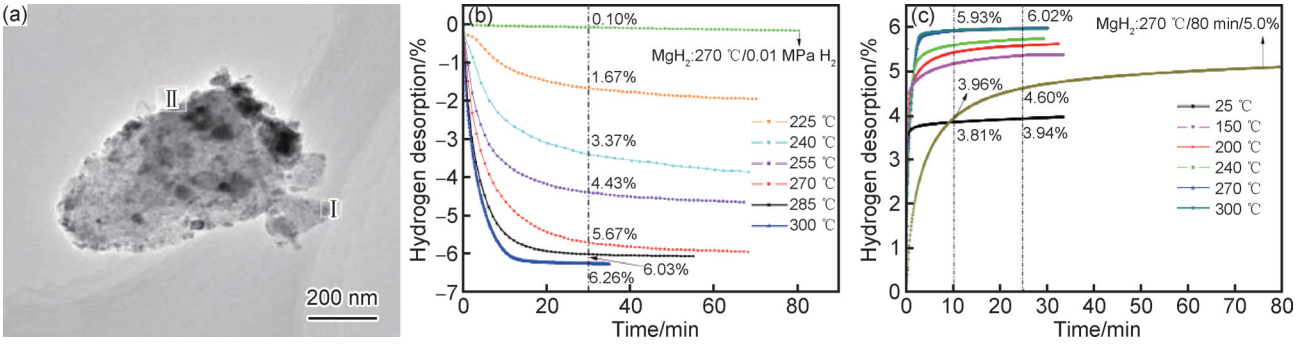


图3　Mg-20%$Ti_{0.16}Cr_{0.24}V_{0.6}$复合材料的TEM图（a），在不同温度下测量重复球磨8 h后MgH_2-20%$Ti_{0.16}Cr_{0.24}V_{0.6}$粉末的脱氢（b）和吸氢（c）动力学[22]

Fig.3　TEM image of Mg-20%$Ti_{0.16}Cr_{0.24}V_{0.6}$ composite material（a），kinetics of dehydrogenation（b）and hydrogenation（c）of MgH_2-20%$Ti_{0.16}Cr_{0.24}V_{0.6}$ powders after repeated ball milling for 8 h measured at different temperatures[22]

表1　添加过渡金属催化剂的镁基材料的脱氢性能总结

Table 1　Summary of dehydrogenation performance of magnesium based materials with transition metal catalysts

Material	Initial dehydrogenation temperature/℃	Maxium dehydrogenation amout/%	Enthalpy change ΔH/(kJ·mol^{-1})	Activation energy ΔE/(kJ·mol^{-1})	Ref.
Mg@Co	247	5.08	81.47	73.22	[14]
Mg@V	250	5.95	79.77	86.30	[14]
Mg@Co@V	240	5.22	74.83	67.66	[15]
Mg@Ti@Ni	259	4.70	69.80	63.70	[15]
Mg-40%TiFe	287	3.94			[17]
Mg-10%ZrCo	268.7	6.40			[18]
Mg-7%ZrNi	204	6.50	71.60	88.60	[19]
Mg-50%NiMnAlCoFe	180				[21]
Mg-20%TiCrV	224	6.05	54.16	71.20	[23]

2　过渡金属氧化物催化剂

金属氧化物，特别是过渡金属氧化物在MgH_2中储氢的催化活性得到了广泛的研究。从分散性角度来看，金属氧化物是更好的选择。与金属单质相比，氧化物更脆，因此在用MgH_2球磨时更容易分散。此外，高价金属氧化物很容易与MgH_2反应，从而导致实际催化物质的原位形成[24-27]。

2.1 单金属氧化物催化剂

TiO_2和Nb_2O_5是目前研究最多的两类单金属氧化物催化剂[28-32]。不同晶面的TiO_2催化性能具有显著差别，如Ma等[29]研究表明，高{001}面含量的TiO_2催化剂比低{001}面含量的TiO_2催化剂具有更好的催化效果。将5%的含有88%{001}面的TiO_2掺杂进MgH_2后，其脱氢表观活化能降低到(76.1±1.6) kJ/mol，并在300 ℃下700 s内释放6.4%的氢。与其他氧化物相比，Nb_2O_5被证明可以更好改善MgH_2的动力学性能。其原因认为：Nb_2O_5在球磨过程中可以作为过程控制剂细化MgH_2防止团聚，且Nb与O元素的相互作用能较强，可以提高H_2的吸附性能，同时Nb_2O_5可以充当氢分子快速扩散的通道，增强氢分子在Mg/MgH_2表面的解离和原子氢向Mg/MgH_2晶格的转移[30]。在添加Nb或Nb_2O_5的情况下，能够在300 ℃下获得低于300 s的氢解吸/吸收动力学[30]。El-Eskandarany等[31]研究制备了MgH_2-10%Nb_2O_5纳米复合材料，在225 ℃下具有较长的循环寿命，并且连续循环230次后存储容量和动力学没有显著降低(吸收/解吸约6.1%H_2并保持6%的H_2储量)。Shinzato等[32]通过不同的热处理工艺制备了5种类型的Nb_2O_5，分别是单斜四面体型、无定形、焦绿石型、类无定形(层状)、正交型，并表征了它们对Mg的吸/脱氢反应的催化作用。结果表明，Nb_2O_5的晶体结构稳定性较低、粒径较小，对吸/脱氢具有较好的催化作用，正交型结构的Nb_2O_5催化效果最好，可以将MgH_2的峰值脱氢温度降至232 ℃。

2.2 多金属氧化物催化剂

多金属氧化剂由于存在不同金属间的协同效应，成为目前研究的重点[33-36]。Shan等[37]和Zhang等[38]通过球磨将纳米铁氧体$CoFe_2O_4$、$ZnFe_2O_4$、$MnFe_2O_4$、$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$与MgH_2进行掺杂，结果发现，$CoFe_2O_4$纳米粒子的掺杂显著提高了MgH_2的储氢性能。非等温解吸结果表明，MgH_2+7%(摩尔分数)$CoFe_2O_4$的初始解吸温度为160 ℃，比单纯的研磨态MgH_2低200 ℃。其原因在于反应中生成的MgO具有良好的润滑和分散性能，使用MgO作为研磨介质可以通过减少团聚和冷焊来进一步减小MgH_2颗粒尺寸，而反应中产生的Co和Co_3Fe_7易吸附氢原子填充3d轨道，使MgH_2或H_2动力学不稳定，从而改善Mg加/脱氢动力学。Xian等[39]通过溶剂热工艺合成开发了一种新的具有低结晶度二维纳米片状$TiNb_2O_7$。在仅添加3%的$TiNb_2O_7$纳米片情况下，MgH_2的脱氢温度显著降低，在250 ℃下快速解吸，在10 min内达到5.7%的容量，并且在加热至300 ℃时实现高达7.0%的H_2容量。最后提出了催化机理：MgH_2与$TiNb_2O_7$之间存在较强的电荷转移，改变了Mg和H的电荷分布，减弱了Mg—H键。Huang等[40]采用溶胶-凝胶法和煅烧法制备了两种多孔棒状$TMTiO_3$样品($CoTiO_3$和$NiTiO_3$)，并通过球磨将其引入MgH_2。在较低的温度下，$TMTiO_3$样品对MgH_2的可逆吸氢/解吸性能表现出较高的催化作用。经测试，在两种复合材料中，$NiTiO_3$表现出更好的催化效率，较低的脱氢温度(235 ℃)，比$CoTiO_3$更快的氢解吸速率(300 ℃时为0.64%/min)。机理研究表明，原位生成的Mg_2Ni和Mg_2NiH_4是催化活性物种，类似于氢泵，是氢的扩散通道和易释放H_2的异相成核位点。同时，多价Ti存在于MgH_2基质中，作为电子转换的载体，并导致负一价H^-更容易转化为零价的H(如图4[40]所示)。Mg_2Ni/Mg_2NiH_4通道和$NiTiO_3$中的多价钛的协同催化活性显著加快了MgH_2的脱附动力学。最近，Chen等[41]观察到，当在第一次氢解吸过程中将$NiMoO_4$纳米片作为前体引入MgH_2时，在MgH_2颗粒表面原位形成MoNi合金纳米颗粒(NPs)。MgH_2-MoNi复合材料表现出优异的循环稳定性和低温储氢性能，MoNi催化的Mg/MgH_2体系在300 ℃下分别能在60 s和10 min内吸收和释放6.7%的氢气，并表现出优异的循环稳定性和低温储氢性能。结果表明，Mo和Ni之间的协同效应可以促进Mg—H键的断裂和氢分子的解离，从而显著促进MgH_2的吸附/脱附动力学。可以看出，许多金属氧化物在吸/脱氢反应过程中都会与MgH_2反应生成合金相，而真正起催化作用的正是这些合金相。

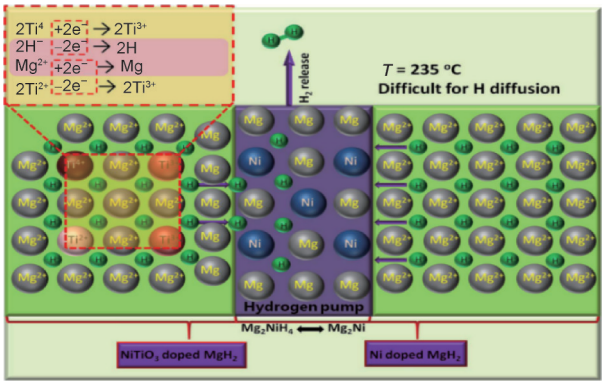


图4 MgH_2储氢体系中Ti和Ni的催化机理示意图[40]

Fig.4 Schematic diagram of the catalytic mechanism of Ti and Ni in a MgH_2 hydrogen storage system[40]

2.3 金属与金属氧化物的组合

受上述研究的启发，可以合理假设大多数过渡金属以及金属氧化物可以对MgH_2的可逆储氢性能表现出有益的影响。因此，研究者把过渡金属和金属氧化物组合起来，以此利用它们对MgH_2的氢解吸/吸收的

共催化作用。Yahya 等[42]研究了 $SrTiO_3$ 和 Ni 对 MgH_2 体系储氢性能的协同催化作用。经测试，复合材料的分解温度为 260 ℃，总分解氢量为 6%，且相比 $SrTiO_3$ 掺杂 MgH_2 和球磨 MgH_2 的分解表观活化能分别降低 10.4 kJ/mol 和 36.7 kJ/mol。Ni 是靠“氢泵作用”提升了复合材料的性能，$SrTiO_3$ 是依靠其硬度来改善复合材料的储氢性能。$SrTiO_3$ 有助于在球磨过程中获得更细的 MgH_2 和 Ni 颗粒。在没有 $SrTiO_3$ 的情况下，Mg-Ni 复合材料的粒径大于 1 mm，发生了团聚。$SrTiO_3$ 的加入，阻止了颗粒团聚，将颗粒尺寸减小到＜1 μm。除了直接将金属和金属氧化物混合，将金属负载到金属氧化物上的改性方法也得到了研究。Zhang 等[43]制备了具有特殊包覆结构的 Ni 掺杂超细 TiO_2 纳米催化剂，发现 Ni/TiO_2 纳米复合材料对 MgH_2 性能有良好的促进作用，MgH_2＋5%Ni/TiO_2 复合材料在 50 ℃下吸氢 4.50%，在 250 ℃下 1800 s 内解吸 5.24%。在此基础上，Chen 等[44]进一步采用溶剂热法合成了平均粒径为 20 nm 的 Ni/TiO_2 纳米复合材料，并通过球磨法将其掺杂到 MgH_2 中，将其与 MgH_2-Ni、MgH_2-TiO_2 和 MgH_2-Ni-TiO_2 复合材料进行了对比，发现 MgH_2-Ni/TiO_2 复合材料表现出最好的脱氢/吸氢性能。MgH_2-Ni/TiO_2 复合材料在 190 ℃开始脱氢，比球磨 MgH_2 的脱氢温度（350 ℃）低 170 ℃。同时，MgH_2-Ni/TiO_2 复合材料具有良好的循环稳定性，在 250 ℃下循环 7 次后，在 10 min 内可脱附 6.0% 的 H_2。基于以上分析，提出了催化机理：推测 Mg_2Ni 负载在多价钛基体上对 MgH_2 的可逆储氢性能的提高具有良好的协同催化作用。特别是 Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 的可逆相变起到了“氢泵”的作用，削弱了 Mg—H 键。此外，多价钛化合物（$Ti^{4+/3+/2+}$）作为基质，促进了 MgH_2/Mg 的电子转移。张国芳等[45]将过渡金属与稀土金属氧化物结合，采用球磨法制备了 Mg_2Ni-Ni-5%Re_xO_y（CeO_2、Nd_2O_3、Tb_4O_7）复合材料，经测试，所有样品的吸氢速率都有明显提升，当温度升高至 250 ℃时，在前 5 min 的吸氢量即达到饱和吸氢量的 90%。1 h 后样品吸氢量大小顺序为 Mg_2Ni-Ni-5%Tb_4O_7（2.02%）＞Mg_2Ni-Ni-5%Nd_2O_3（2.00%）＞Mg_2Ni-Ni-5%CeO_2（1.97%）＞Mg_2Ni-Ni（1.80%）。同时复合材料的最大放电容量明显提高，含 Tb_4O_7 样品室温下最大放电容量达 871 mAh/g，具有较高循环稳定性。表 2[29,32,37,39-42,44]为添加过渡金属氧化物催化剂的镁基材料的脱氢性能总结。

表 2　添加过渡金属氧化物催化剂的镁基材料的脱氢性能总结

Table 2　Summary of dehydrogenation performance of magnesium based materials added with transition metal oxide catalysts

Material	Initial dehydrogenation temperature/℃	Maxium dehydrogenation amout/%	Activation energy ΔE/(kJ·mol^{-1})	Ref.
Mg-5%TiO_2	315.3	6.4		[29]
Mg-1%(molar fraction)Nb_2O_5(orthorhombic crystal)	232	2.7		[32]
Mg-5%(molar fraction)$CoFe_2O_4$	180	6.46		[37]
Mg-3%$TiNb_2O_7$	235	7.0		[39]
Mg-6%$NiTiO_3$	287	6.9	74	[40]
Mg-10%$CoMoO_4$	250	6.40	43.26	[41]
Mg-10%$SrTiO_3$-5%Ni	260	6	98.6	[42]
Mg-10%Ni/TiO_2	220	6.5	43.7	[44]

3　金属、金属氧化物催化剂与碳材料组合

大多数碳基材料具有较高的比表面积，可以负载部分金属基材料作为复合催化剂，提高 MgH_2 的储氢性能。并且，由于过渡金属单质和过渡金属氧化物分子量较大，将其掺杂进 MgH_2 后不可避免会造成材料储氢量的下降，而碳基材料质量密度较低，能防止储氢密度的降低。除此之外，碳材料还能防止颗粒团聚，起到分散颗粒的作用，因此不少碳材料也是优良的纳米限地域材料[46-50]。常见的可作为 MgH_2 加/脱氢反应催化剂载体的有石墨烯、碳纳米颗粒（CNF）以及碳纳米管（CNT）等。

在碳材料中，石墨烯具有独特的二维纳米结构、优异的电子和导热性以及高化学稳定性，是分散纳米颗粒的理想载体。Yao 等[51]采用机械球磨法制备了以还原氧化石墨烯（rGO）为载体的均匀分散的 Ni 纳米颗粒（Ni@rGO）。结果发现，掺杂 10%Ni@GO 的 MgH_2 初始脱氢温度从 251 ℃显著降低到 190 ℃。该复合材料在 100 ℃下，20 min 内可以吸收 5.0% 的 H_2。在 300 ℃下 15 min 内可以解吸 6.1% 的 H_2。当 Ni 负载量为 45% 时，Ni@rGO 催化剂中的 rGO 可以阻止 Ni 和 Mg 的反应，这是由于 rGO 和 Ni 纳米颗粒之间的强

相互作用。Bhatnagar 等[52]采用溶剂热法合成了以石墨烯薄片(GS)为模板的 Fe_3O_4 纳米复合材料(Fe_3O_4@GS),将 Fe_3O_4@GS 的催化效果与单独的 GS 和 Fe_3O_4 催化剂进行了比较。MgH_2-5%Fe_3O_4@GS 具有 262 ℃的初始脱氢温度,分别比球磨的 MgH_2 以及单独用 GS 和 Fe_3O_4 催化的 MgH_2 低 88、36、13 ℃。提出了 Fe_3O_4@GS 催化剂改善 MgH_2 储氢性能的可行机理:GS 作为模板剂,确保了 Fe 纳米颗粒(由 Fe_3O_4 还原形成)的均匀分布,有效避免其团聚,增加了有效催化的表面积,并提高了催化剂的耐久性和稳定。此外,Fe 的可变价态可以作为中间载体,促进 Mg^{2+} 和 H^- 之间的电子转移,GS 还可以作为 MgH_2/Mg 的晶粒抑制剂。催化活性的增强可以归因于 Fe 和 GS 之间的协同效应。

碳纳米纤维(CNF)具有一些固有的优点,例如大的表面积、质量轻、良好的导电性和高的热、化学、机械稳定性,因此吸引了大量关注。Meng 等[53]提出了一种基于静电纺丝的还原方法,在碳纳米纤维上原位生成纳米结构的 Ni 催化剂(Ni@C),形成的平均粒径为 5 nm 的超细 Ni 颗粒均匀镶嵌在碳纤维中。所制备的 Ni@C 对 MgH_2 的储氢性能有明显的催化作用。例如,MgH_2-10%Ni@C 复合物在 280 ℃可以释放 5.79% 的 H_2,而研磨后的 MgH_2 在相同温度下几乎不分解。此外,Ni@C 的微观结构在脱氢过程中得以保留,Ni 纳米颗粒在复合材料中分布均匀,具有优异的循环性能。

碳纳米管(CNT)也受到了广泛的关注,因其具有笼状结构、高表面积、高孔体积、化学稳定性,易于合成。Gao 等[54]将氧化还原法制备的 CoFeB 修饰的链状碳纳米管(CNTs)引入 MgH_2 中,以提高其储氢性能。引入 CoFeB/CNTs 后会原位形成 Co_3MgC、Fe、CoFe 和 B,为 MgH_2 的吸/脱氢反应提供活性和成核位点。此外,CNT 还可以提供氢扩散途径。相比纯 MgH_2 在 310 ℃时开始脱氢,CoFeB/CNTs 的加入使 MgH_2 能在 177 ℃下开始脱氢。Liu 等[55]制备了负载在竹节状碳纳米管上的双向 Co/Pd 催化剂(Co/Pd@B-CNTs),在相对较低的温度下改善了 MgH_2 的吸/脱氢性能。首次提出了 Co/Pd“双向催化剂”的特殊机理:在氢暴露时,氢原子更容易通过 Pd/Mg 界面扩散到 Mg 区域中,因此氢化物生长优先发生在 Pd/Mg 界面下方。此外,从 Mg 到 MgH_2 的转化导致体积膨胀,这在界面处产生裂纹,然后内部 Mg 区域暴露于氢气气氛,可以加速氢化。此外,所形成的 Mg_2Co 相充当 H 原子扩散的“氢泵”,Mg_2Co 和 Mg_2CoH_5 之间的相变能够降低扩散势垒从而使氢原子的释放更容易。Duan 等[56]通过水热法制备了 Pd-CNTs 双功能催化剂,CNTs 的壁厚约为 12 nm,Pd 纳米颗粒均匀分布在碳纳米管表面,平均粒径为 8~15 nm(图 5(a)),结果发

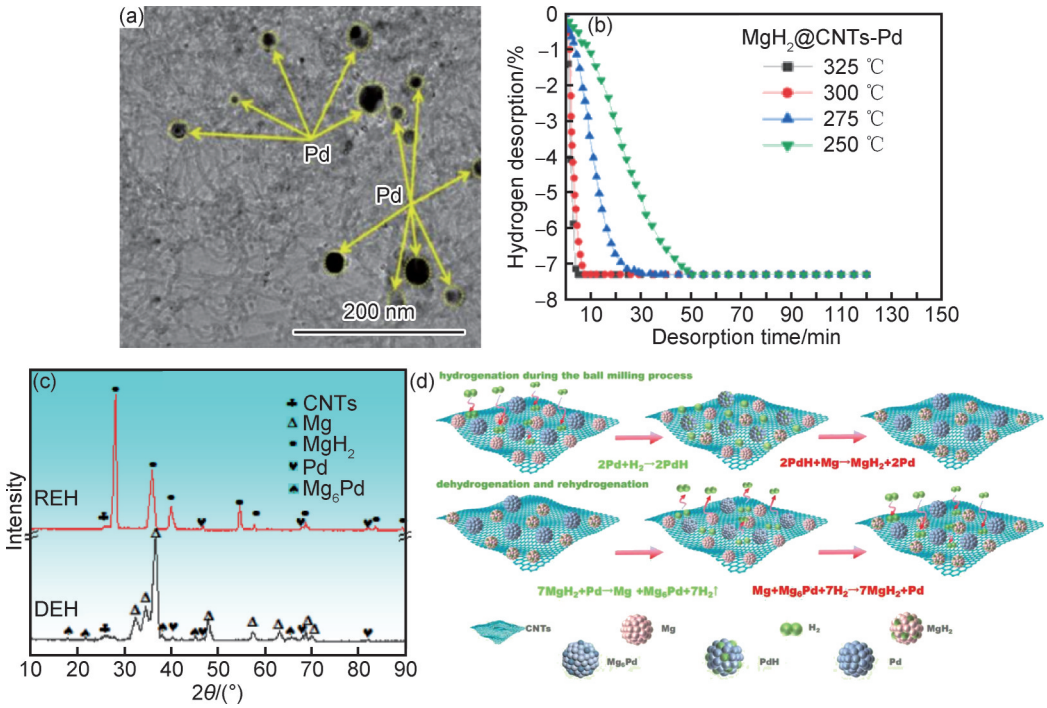


图 5 CNTs-Pd 的 TEM 图(a),MgH_2@CNTs-Pd 的等温脱氢曲线(b),在 250 ℃下脱氢 60 min 和在 300 ℃下再氢化 1 min 的 XRD 谱(c)及吸/脱氢机制(d)[56]

Fig.5 TEM photograph of CNTs-Pd(a), isothermal dehydrogenation curves(b), XRD patterns following dehydrogenation at 250 ℃ for 60 min and then rehydrogenation at 300 ℃ for 1 min (c), and mechanism for the hydrogenation and de/rehydrogenation(d) of the MgH_2@CNTs-Pd[56]

现，将其掺杂进Mg后，MgH_2@CNTs-Pd的脱氢量在250、275、300、325 ℃下在5 min分别达到了0.54%、1.23%、5.92%、7.30%（图5(b)），通过XRD检测发现脱氢过程中Mg与Pd颗粒原位形成Mg_6Pd，而再加氢后Mg_6Pd又重新转变为了Mg和Pd（图5(c)）。再经过一系列表征后提出催化机理（图5(d)）：MgH_2脱氢过程中与Pd的反应形成Mg_6Pd。随后，在再氢化时重新产生Pd相。这些Pd相充当催化剂，促进电子从H到Mg的转化。具有的优异的电子传输特性的CNT作为了Mg_6Pd、Pd和Mg之间的电子转移的介质。Mg_6Pd充当“氢泵”，持续促进Mg—H键的吸/脱氢。Pd对CNT的“溢出”效应也增强了Mg的氢化动力学，在再氢化过程中，Pd的空d轨道与H_2的σ成键轨道有效地相互作用，导致电子从填充的d轨道跃迁到H的反键轨道，从而促进了H_2的解离。因此，CNTs-Pd复合材料的良好催化活性是氢泵效应和氢溢出效应的共同影响下产生的。表3[50-55]为添加负载碳材料的催化剂的镁基材料的脱氢性能总结。

表3　添加负载碳材料的催化剂的镁基材料脱氢性能的总结

Table 3　Summary of hydrogen evolution performance of magnesium based materials with catalysts loaded with carbon materials

Material	Initial dehydrogenation temperature/℃	Maxium dehydrogenation amout/%	Enthalpy change ΔH/(kJ·mol^{-1})	Activation energy ΔE/(kJ·mol^{-1})	Ref.
Mg-10%Ni@rGO	190	6.1	69.6	117.8	[50]
Mg-5%Fe_3O_4@GS	262	6.0	60.62	90.53	[51]
Mg-10%Ni@C	230	6.8		93.08	[52]
Mg-10%CNTs-CoFeB	177	6.5		83.2	[53]
Mg-10%Co/Pd@CNTs	198.9	6.26		76.66	[54]
Mg-1%CNTs-Pd	250	7.30	67.68	73.98	[55]

4　结束语

过渡金属及其氧化物催化剂具有氢泵效应、氢溢出效应、通道效应、电子转移效应，除此之外在球磨过程中还能充当过程控制剂，进一步减小颗粒的尺寸，防止颗粒团聚，因此过渡金属及其氧化物催化剂能有效地改善镁基材料的动力学性能，能够降低反应活化能以及吸/脱氢温度。多元合金、多元金属氧化物以及金属与金属氧化物的组合，从而利用不同金属间的协同效应加强催化剂的性能是目前研究的重点。目前，对于过渡金属及其氧化物催化剂研究可从以下两个方面发展：

（1）和其他类型的催化剂一样，过渡金属及其氧化物催化剂只能改善镁基材料的动力学性能，而不能改善其热力学性能，且掺杂催化剂后会不可避免导致材料储氢密度下降。要改善镁基材料的热力学性能，需调节材料结构及其颗粒尺寸，如将Mg与其他金属合金化或者使其颗粒减小为纳米尺寸。纳米限域法是一种常见的纳米化方法，碳材料作为过渡金属及其氧化物的载体，还可以防止颗粒团聚，使颗粒更好分散到载体上，起到纳米约束的作用，同时还可以防止掺杂催化剂后MgH_2储氢密度的下降。将纳米化与掺杂过渡金属及其氧化物催化剂结合，比如将多元金属或多元金属氧化物负载到碳材料上，可以更好地改善镁基材料的吸/脱氢性能，因此，开发新型碳载体材料是未来的重点研究方向。

（2）一些过渡金属及其氧化物的催化原理尚不清楚，除去文中介绍的四大催化原理外，部分催化剂由于吸/脱氢过程中产生的不稳定的中间产物难以观测，较难探究其催化原理。因此采用更加先进的表征手段，结合分子模拟软件进行理论计算，进一步加深对催化机理的理解和认识，有助于开发更多具有优异效果的催化剂，促进新型催化剂在实际中的应用。

参考文献

[1] GOLTSOV V A, VEZIROGLU T N. From hydrogen economy to hydrogen civilization[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26(9): 909-915.

[2] SALEHABADI A, DAWI E A, ALI SABUR D, et al. Progress on nano-scaled alloys and mixed metal oxides in solid-state hydrogen storage: an overview [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 61: 106722.

[3] 李锦山，任春晓，罗琛，等. 固体储氢材料研发技术进展[J]. 油气与新能源，2022，34(5)：14-20.
LI J S, REN C X, LUO C, et al. Technological progress on the research and development of solid hydrogen storage materials[J]. Petroleum and New Energy, 2022, 34(5): 14-20.

[4] 张秋雨，杜四川，马哲文，等. 镁基储氢材料的研究进展[J]. 科学通报，2022，67(19)：2158-2171.
ZHANG Q Y, DU S C, MA Z W, et al. Recent advances in Mg-based hydrogen storage materials [J]. Chinese Science Bulletin, 2022, 67(19): 2158-2171.

[5] MORADI R, GROTH K M. Hydrogen storage and delivery: re-

view of the state of the art technologies and risk and reliability analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(23):12254-12269.

[6] FERNÁNDEZ J F, SÁNCHEZ C R. Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 340(1/2):189-198.

[7] 孙昊,贾凯波,赵凤光,等.$Mg_{22}Y_2Ni_{10}Cu_2$储氢合金的脱氢性能[J].材料工程,2020,48(9):100-106.
SUN H, JIA K B, ZHAO F G, et al. Dehydrogenation properties of $Mg_{22}Y_2Ni_{10}Cu_2$ hydrogen storage alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(9):100-106.

[8] PATELLI N, MIGLIORI A, MORANDI V, et al. Interfaces within biphasic nanoparticles give a boost to magnesium-based hydrogen storage[J]. Nano Energy, 2020, 72:104654.

[9] HUANG X, XIAO X, HE Y, et al. Probing an intermediate state by X-ray absorption near-edge structure in nickel-doped $2LiBH_4$-MgH_2 reactive hydride composite at moderate temperature[J]. Materials Today Nano, 2020, 12:100090.

[10] MUDULI R C, KALE P. Synergetic effect of porous silicon-nickel composite on its solid-state hydrogen energy storage properties[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(90):35185-35196.

[11] WANG P, KANG X D, CHENG H M. Exploration of the nature of active Ti species in metallic Ti-doped $NaAlH_4$[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(43):20131-20136.

[12] ZHANG L T, XIAO X Z, XU C C, et al. Remarkably improved hydrogen storage performance of MgH_2 catalyzed by multivalence NbH_x nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(16):8554-8562.

[13] CUI J, LIU J W, WANG H, et al. Mg-TM (TM: Ti, Nb, V, Co, Mo or Ni) core-shell like nanostructures: synthesis, hydrogen storage performance and catalytic mechanism[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(25):9645-9655.

[14] LU C, ZOU J X, ZENG X Q, et al. Hydrogen storage properties of core-shell structured Mg@TM (TM = Co, V) composites[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(22):15246-15255.

[15] 卢翀.几种核壳结构镁基储氢材料的制备及吸脱氢机制研究[D].上海:上海交通大学,2018.
LU C. Synthesis and hydrogen sorption mechanism of several core-shell structured Mg based composites[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018.

[16] DING Z, LI Y T, YANG H, et al. Tailoring MgH_2 for hydrogen storage through nanoengineering and catalysis[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(11):2946-2967.

[17] SILVA R A, LEAL NETO R M, LEIVA D R, et al. Room temperature hydrogen absorption by Mg and MgTiFe nanocomposites processed by high-energy ball milling[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(27):12251-12259.

[18] ZHANG L T, CAI Z L, ZHU X Q, et al. Two-dimensional ZrCo nanosheets as highly effective catalyst for hydrogen storage in MgH_2[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 805:295-302.

[19] ZHANG L C, ZHANG X, ZHANG W X, et al. Nanoparticulate ZrNi: *in situ* disproportionation effectively enhances hydrogen cycling of MgH_2[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(34):40558-40568.

[20] LIAO W F, JIANG W B, YANG X S, et al. Enhancing (de)hydrogenation kinetics properties of the Mg/MgH_2 system by adding ANi_5 (A = Ce, Nd, Pr, Sm, and Y) alloys *via* ball milling[J]. Journal of Rare Earths, 2021, 39(8):1010-1016.

[21] MEENA P, SINGH R, SHARMA V K, et al. Role of $NiMn_{9.3}Al_{4.0}Co_{14.1}Fe_{3.6}$ alloy on dehydrogenation kinetics of MgH_2[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6(3):318-325.

[22] ZHANG J F, LI Z N, WU Y F, et al. Significant thermodynamic destabilization and superior hydrogen storage properties of nanocrystalline Mg-20 wt% Ti-Cr-V_x (x = 0.4, 0.6, 0.8; Ti/Cr = 2∶3) composites synthesized by reactive ball milling[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(26):15963-15976.

[23] YU X B, YANG Z X, LIU H K, et al. The effect of a Ti-V-based BCC alloy as a catalyst on the hydrogen storage properties of MgH_2[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(12):6338-6344.

[24] YONKEU A L, SWAINSON I P, DUFOUR J, et al. Kinetic investigation of the catalytic effect of a body centered cubic-alloy $TiV_{1.1}Mn_{0.9}$ (BCC) on hydriding/dehydriding properties of magnesium[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 460(1/2):559-564.

[25] PANDEY S K, BHATNAGAR A, SHUKLA V, et al. Catalytic mechanism of TiO_2 quantum dots on the de/re-hydrogenation characteristics of magnesium hydride[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(75):37340-37350.

[26] ZOU R, ADEDEJI BOLARIN J, LEI G T, et al. Microwave-assisted reduction of Ti species in MgH_2-TiO_2 composite and its effect on hydrogen storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450:138072.

[27] CHEN B H, CHUANG Y S, CHEN C K. Improving the hydrogenation properties of MgH_2 at room temperature by doping with nano-size ZrO_2 catalyst[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 655:21-27.

[28] ZHANG M, XIAO X Z, WANG X W, et al. Excellent catalysis of TiO_2 nanosheets with high-surface-energy {001} facets on the hydrogen storage properties of MgH_2[J]. Nanoscale, 2019, 11(15):7465-7473.

[29] MA Z L, LIU J C, ZHU Y F, et al. Crystal-facet-dependent catalysis of anatase TiO_2 on hydrogen storage of MgH_2[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 822:153553.

[30] AGUEY-ZINSOU K F, NICOLAISEN T, ARES FERNANDEZ J R, et al. Effect of nanosized oxides on MgH_2 (de)hydriding kinetics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 434:738-742.

[31] EL-ESKANDARANY M S, ALI N, AL-AJMI F, et al. Hydrogen storage behavior and performance of multiple cold-rolled MgH_2/Nb_2O_5 nanocomposite powders[J]. Processes, 2022, 10(5):1017.

[32] SHINZATO K, GI H, MURAYAMA T, et al. Catalytic activities of various niobium oxides for hydrogen absorption/desorption reactions of magnesium[J]. ACS Omega, 2021, 6(36):23564-

23569.

[33] ISMAIL M, MUSTAFA N S, ALI N A, et al. The hydrogen storage properties and catalytic mechanism of the $CuFe_2O_4$-doped MgH_2 composite system [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(1): 318-324.

[34] SAZELEE N A, IDRIS N H, MD DIN M F, et al. $LaFeO_3$ synthesised by solid-state method for enhanced sorption properties of MgH_2[J]. Results in Physics, 2020, 16: 102844.

[35] MUSTAFA N S, SULAIMAN N N, ISMAIL M. Effect of $SrFe_{12}O_{19}$ nanopowder on the hydrogen sorption properties of MgH_2[J]. RSC Advances, 2016, 6(111): 110004-110010.

[36] ALI N A, IDRIS N H, MD DIN M F, et al. Nanoflakes $MgNiO_2$ synthesised *via* a simple hydrothermal method and its catalytic roles on the hydrogen sorption performance of MgH_2[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 796: 279-286.

[37] SHAN J W, LI P, WAN Q, et al. Significantly improved dehydrogenation of ball-milled MgH_2 doped with $CoFe_2O_4$ nanoparticles [J]. Journal of Power Sources, 2014, 268: 778-786.

[38] ZHANG J, SHAN J W, LI P, et al. Dehydrogenation mechanism of ball-milled MgH_2 doped with ferrites ($CoFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ and $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$) nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 643: 174-180.

[39] XIAN K C, WU M H, GAO M X, et al. A unique nanoflake-shape bimetallic Ti-Nb oxide of superior catalytic effect for hydrogen storage of MgH_2[J]. Small, 2022, 18(43): 2107013.

[40] HUANG X, XIAO X Z, WANG X C, et al. Synergistic catalytic activity of porous rod-like $TMTiO_3$ (TM = Ni and Co) for reversible hydrogen storage of magnesium hydride [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(49): 27973-27982.

[41] CHEN M, PU Y H, LI Z Y, et al. Synergy between metallic components of MoNi alloy for catalyzing highly efficient hydrogen storage of MgH_2[J]. Nano Research, 2020, 13(8): 2063-2071.

[42] YAHYA M S, ISMAIL M. Synergistic catalytic effect of $SrTiO_3$ and Ni on the hydrogen storage properties of MgH_2 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(12): 6244-6255.

[43] ZHANG J G, SHI R, ZHU Y F, et al. Remarkable synergistic catalysis of Ni-doped ultrafine TiO_2 on hydrogen sorption kinetics of MgH_2[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(30): 24975-24980.

[44] CHEN M, XIAO X Z, ZHANG M, et al. Excellent synergistic catalytic mechanism of *in-situ* formed nanosized Mg_2Ni and multiple valence titanium for improved hydrogen desorption properties of magnesium hydride [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(3): 1750-1759.

[45] 张国芳，孙涵丰，许剑轶，等. 具可变价态稀土氧化物对Mg_2Ni合金储氢性能的催化作用[J]. 材料工程，2019，47(10)：90-96.
ZHANG G F, SUN H F, XU J Y, et al. Catalytic effect of rare earth oxides with variable valences on hydrogen storage properties of Mg_2Ni alloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(10): 90-96.

[46] CAMPOS R B V, DE SOUZA CAMARGO S A Jr, BRUM M C, et al. Hydrogen uptake enhancement by the use of a magnesium hydride and carbon nanotubes mixture [J]. Materials Research, 2017, 20(suppl 1): 85-88.

[47] CHEN M, HU M M, XIE X B, et al. High loading nanoconfinement of V-decorated Mg with 1 nm carbon shells: hydrogen storage properties and catalytic mechanism [J]. Nanoscale, 2019, 11(20): 10045-10055.

[48] WANG Y, LIU G, AN C H, et al. Bimetallic NiCo functional graphene: an efficient catalyst for hydrogen-storage properties of MgH_2[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2014, 9(9): 2576-2583.

[49] GAO S C, WANG X H, LIU H Z, et al. Effects of nanocomposites (FeB, FeB/CNTs) on hydrogen storage properties of MgH_2[J]. Journal of Power Sources, 2019, 438: 227006.

[50] REN L, LI Y H, ZHANG N, et al. Nanostructuring of Mg-based hydrogen storage materials: recent advances for promoting key applications[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1): 93.

[51] YAO P Y, JIANG Y, LIU Y, et al. Catalytic effect of Ni@rGO on the hydrogen storage properties of MgH_2 [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(2): 461-471.

[52] BHATNAGAR A, PANDEY S K, VISHWAKARMA A K, et al. Fe_3O_4@graphene as a superior catalyst for hydrogen de/absorption from/in MgH_2/Mg [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(38): 14761-14772.

[53] MENG Q F, HUANG Y Q, YE J K, et al. Electrospun carbon nanofibers with *in-situ* encapsulated Ni nanoparticles as catalyst for enhanced hydrogen storage of MgH_2[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 851: 156874.

[54] GAO S C, WANG X H, LIU H Z, et al. CNTs decorated with CoFeB as a dopant to remarkably improve the dehydrogenation/rehydrogenation performance and cyclic stability of MgH_2[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(53): 28964-28973.

[55] LIU M J, XIAO X Z, ZHAO S C, et al. Facile synthesis of Co/Pd supported by few-walled carbon nanotubes as an efficient bidirectional catalyst for improving the low temperature hydrogen storage properties of magnesium hydride [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(10): 5277-5287.

[56] DUAN C W, WU J H, LIANG P Q, et al. CNTs-Pd as efficient bidirectional catalyst for improving hydrogen absorption/desorption kinetics of Mg/MgH_2[J]. Energy & Fuels, 2024, 38(10): 8979-8991.

收稿日期：2024-04-26；**录用日期**：2024-06-29

通讯作者：商辉(1974—)，女，教授，博士，研究方向为微波化学、储氢材料及清洁油品生产，联系地址：北京市昌平区府学路18号中国石油大学(102249)，E-mail：huishang@cup.edu.cn

（本文责编：齐　新）