

# 2023 年镁基储氢材料研究热点回眸

邹建新<sup>1,2,3</sup>, 丁文江<sup>1,2,3\*</sup>

- 上海市氢科学重点实验室 & 上海交通大学氢科学中心, 上海 200240
- 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240
- 上海交通大学轻合金精密成型国家工程研究中心 & 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240

**摘要** 2023 年, 镁基储氢材料及其固态储运氢技术研发与应用发展迅猛, 热点频现, 出现了诸多显著成果。在材料设计开发方面, 通过多种改性手段有效改善了镁基储氢材料的热/动力学性能, 实现了材料在近室温条件下吸氢, 200°C 以下放氢, 循环寿命也在不断提升。在工程应用方面, 全球首台吨级镁基固态储运氢车问世, 多个示范应用项目与材料生产线开始落地建设。社会各界都在关注并积极推动镁基储氢材料与系统的研发, 努力探索潜在的产业应用。根据镁基储氢材料的催化改性、纳米化改性、合金化改性、系统装置开发和示范应用五大方向, 总结了 2023 年国内外镁基储氢材料的重要进展, 探讨了镁基储氢材料在氢储运、氢储能和固体氧化物燃料电池发电等领域的应用场景, 展望了镁基储氢材料在 2024 年所面临的机遇与挑战。

**关键词** 氢能; 镁基储氢材料; 热/动力学性能; 镁基固态储运氢系统

当今世界各国通过战略规划调整能源结构, 大力发展太阳能、风能、氢能、生物质、海洋能和地热能等可再生能源, 其中, 被称为绿色能源的氢能展现出了巨大潜力。氢具有零排放、无污染、可循环利用等优点, 作为含量最丰富的元素在所有物质中的原子占比高达 75%。在自然界中, 氢多以水和碳氢化合物等形式存在, 也有证据表明深层地下可能存在天然“白氢”。氢的质量燃烧热值高达  $1.4 \times 10^5$  J/g, 远超石油、天然气、煤炭等化石能源, 并且燃烧

产物只有水, 是一种对环境友好的高效可持续能源载体<sup>[1]</sup>。因此, 氢能可以不受季节时间和地理空间的限制, 消除太阳能、风能的使用需求与其间歇可用性之间的不平衡, 通过将能源生产与需求模式更好地匹配来提高能源系统的适应性, 成为未来全球能源战略的关键供给载体<sup>[2]</sup>。除了在传统的石油精炼和化肥制造领域, 氢能在交通运输、绿色冶金、供电供热等方面的应用同样拥有美好的愿景。典型的质子交换膜氢燃料电池利用氢为主要燃料、空气

收稿日期: 2023-12-29; 修回日期: 2024-01-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3803700)

作者简介: 邹建新, 教授, 研究方向为镁基能源材料开发与应用, 电子信箱: zoujx@sjtu.edu.cn; 丁文江(通信作者), 教授, 中国工程院院士, 研究方向为先进镁合金材料开发与应用, 电子信箱: wjding@sjtu.edu.cn

引用格式: 邹建新, 丁文江. 2023 年镁基储氢材料研究热点回眸[J]. 科技导报, 2024, 42(1): 204-216; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2024.01.013

中氧气作为氧化剂的电化学反应,可以提供高效的移动式车载能源,在几乎零排放的条件下为公共汽车、重卡、船舶等提供动力。

面对“双碳”目标下快速发展的国际氢能产业,我国也在积极推行扶持氢能领域相关建设,随着多年的布局和发展,近年来氢能不断被列入《十四五国家科技创新规划》《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》等主要政策中,在2023年更是颁布了多项相关政策,如《2023年能源工作指导意见》《新型电力系统发展蓝皮书》《产业结构调整指导目录》《氢能产业标准体系建设指南(2023年版)》等,明确了氢能是实现我国能源绿色转型重要载体的战略定位,以“审慎应用、示范先行”为指导原则,积极推动各地因地制宜探索和拓展氢能的多种应用场景,逐步推进氢能交通运输、能源系统、供电供热、化工冶金等领域的多元应用。

氢能产业链框架可以划分为制氢、储运氢和用氢三大环节。其中,发展高效、安全的储运氢技术是氢能产业进一步蓬勃发展的关键所在。在储氢方面,高压储氢仍是主流的氢储存方式,低温液氢已进入示范应用阶段,但从长远发展看,亟需开发具备高储氢容量、高安全性、吸/放氢速率快、长寿命、低成本的储氢材料。

## 1 镁基储氢材料

作为一种极具潜力的轻质储氢材料,以 $MgH_2$ 为代表的镁基储氢材料具有众多显著优势。首先,价格低廉的Mg在自然界中的储量极为丰富,容易获取。其次,如图1所示,通过对比各种储氢方式存储相同质量氢气所需体积得出,镁基储氢材料的体积相对很小,因其具有7.6 wt%的高可逆吸放氢容量( $MgH_2$ )和 $110 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ 的高体积储氢密度<sup>[3]</sup>。然而,一方面, $MgH_2$ 的热力学性质过于稳定,放氢焓值 $\Delta H$ 高达 $75 \text{ kJ/mol H}_2$ ,熵值 $\Delta S$ 为 $135 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,这使得 $MgH_2$ 在0.1 MPa条件下需要高于 $280^\circ\text{C}$ 才可释放氢气<sup>[4]</sup>;另一方面,H—H键和Mg—H键的相互作用较强,使得 $MgH_2$ 的放氢能垒高达 $145.08 \text{ kJ/mol}$ ,吸放氢速率迟缓<sup>[5]</sup>。除此之外,由于

$Mg$ 性质活泼,极容易在表面形成氧化层,阻碍氢气分子的解离与重组过程,降低吸放氢动力学性能。同时,氢在 $MgH_2$ 中的扩散系数低,导致吸、放氢时间长,氢化和放氢不完全等问题。这些瓶颈均制约了镁基储氢材料的规模化应用。为了实现热力学与动力学调控,研究人员通常采取催化、合金化、纳米化等策略来改性镁基储氢材料以优化储氢性能。基于前期对储氢材料的设计与开发,可以进一步实现“材料设计—材料制备/测试—小型装置原型试验—中大型储氢装置”的镁基固态储氢技术全流程开发。

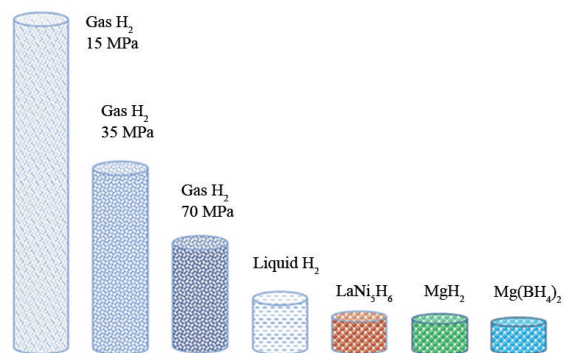


图1 各种储氢方式存储相同质量氢气所需体积的对比

## 2 改性策略

### 2.1 催化改性研究进展

掺杂微量的催化剂可以有效降低 $MgH_2$ 吸放氢反应能垒,加速其动力学,在最大限度保留容量的情况下实现储氢性能的显著增强。常见的催化剂有过渡金属(Ti、Fe、Ni、Co、Zr、Nb等)、过渡金属氧化物和过渡金属碳化物等,往往通过在Mg/ $MgH_2$ 中直接添加活性单元或者添加催化剂先驱体原位生成活性物相的方式来获得优异的催化性能<sup>[6]</sup>。

燕山大学韩树明团队<sup>[7]</sup>利用“水热+超声”法制备了 $Ni@C@CeO_2$ 复合催化剂,将其引入到 $MgH_2$ 中。 $MgH_2$ -10 wt%  $Ni@C@CeO_2$ 复合样品的起始脱氢温度显著下降,脱氢动力学提升,且展示出较为稳定的吸放氢循环性能。这种新型复合催化剂通过Ni和Ce相之间的协同作用增强了Mg/ $MgH_2$ 的储氢性能(图2)。江苏科技大学张刘挺团队<sup>[8]</sup>通过感

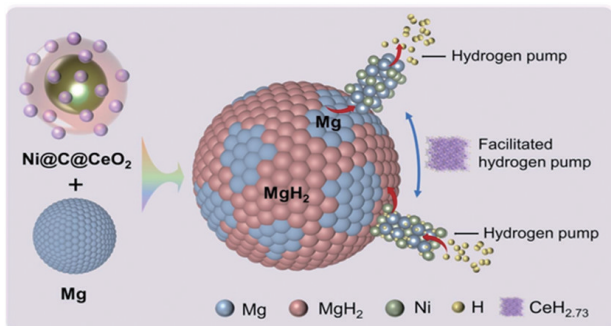


图2  $\text{MgH}_2\text{-Ni@C@CeO}_2$ 体系催化机理示意

应悬浮熔炼法合成了 $\text{CeNi}_5$ 合金催化剂。相较于无催化剂添加的 $\text{MgH}_2$ ,  $\text{MgH}_2\text{-5 wt\% CeNi}_5$ 复合样品的起始脱氢温度显著降低,在 $275^\circ\text{C}$ 下10 min内可释放6.4 wt%  $\text{H}_2$ 。研究表明,复合样品在吸放氢过程中原位形成的 $\text{Mg}_2\text{Ni/Mg}_2\text{NiH}_4$ 和 $\text{CeH}_{2.73}$ 可以起到“门户”和“溢出”的协同效应,有效提高了 $\text{MgH}_2$ 的储氢动力学。此外,该团队还通过水热法制备了碳包覆的钛钴双金属氧化物 $\text{Ti-CoO@C}$ <sup>[9]</sup>。 $\text{MgH}_2\text{-5 wt\% Ti-CoO@C}$ 复合样品的起始脱氢温度降低至 $185^\circ\text{C}$ ,在 $275^\circ\text{C}$ 下5 min内可迅速释放出6.3 wt%  $\text{H}_2$ ,脱氢活化能也下降至 $137.76\text{ kJ/mol}$ (图3)。

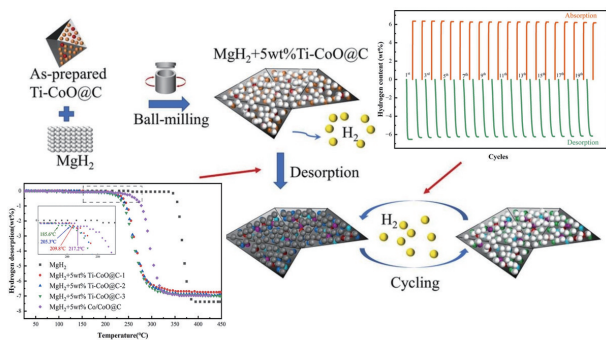


图3  $\text{MgH}_2\text{-Ti-CoO@C}$ 材料制备过程及催化机理

东南大学张耀团队<sup>[10]</sup>首次将PdNi双层金属烯作为催化剂来改善 $\text{MgH}_2$ 的储氢性能。作者通过“一锅水热法”合成了PdNi双层金属烯,再通过高能球磨将其与 $\text{MgH}_2$ 进行复合(图4)。研究结果表明, $\text{MgH}_2\text{-10 wt\% PdNi}$ 复合样品展现出优异的储氢性能:起始脱氢温度( $149^\circ\text{C}$ )和峰值脱氢温度( $239^\circ\text{C}$ )显著降低;在 $250^\circ\text{C}$ 下1 h内可吸收5.49 wt%  $\text{H}_2$ 。结合精细结构表征,发现PdNi双层金属烯在球磨过程中发生原位重构,形成PdNi合金团

簇、Pd/Ni团簇和Pd/Ni单原子,在后续的吸放氢过程中进一步演变成相应的高活性物质。在此基础上,该团队通过理论计算,进一步发现PdNi合金团簇在 $\text{MgH}_2/\text{Mg}$ 上表现出最匹配的d带中心,是 $\text{MgH}_2\text{-10 wt\% PdNi}$ 复合样品储氢性能得以显著改善的根本原因。该工作揭示和证明了活性物质的d带中心对 $\text{MgH}_2$ 中氢脱附-吸附行为的影响,以及多尺寸活性位点d带中心效应和原子级结构-性能关系,为今后采用高效金属催化剂设计储氢材料提供了明确的指导性依据。

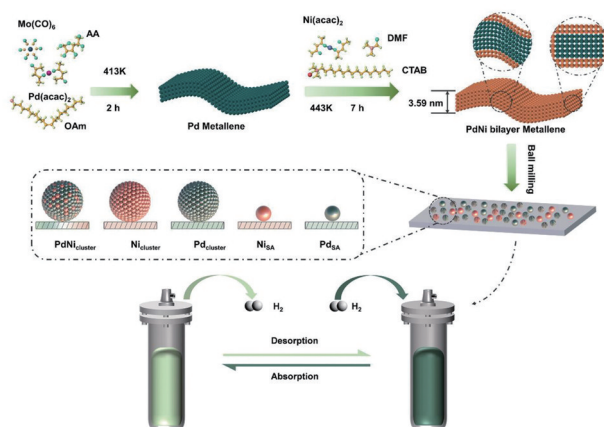


图4 PdNi双层金属烯的合成示意

上海交通大学邹建新团队采用自下而上的自组装策略制备了新型纳米复合材料 $\text{In@Ti-MX}$ ,通过球磨将其与 $\text{MgH}_2$ 进行复合<sup>[11]</sup>。结果显示, $\text{MgH}_2\text{+In@Ti-MX}$ 复合样品具有优异的储氢性能,相较于商用 $\text{MgH}_2$ , $\text{MgH}_2\text{+In@Ti-MX}$ 复合样品的反应焓显著降低。结合原位高能同步辐射X射线衍射技术等结构分析揭示了样品在吸放氢过程中物相演变规律和改性机理(图5); $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene与基体反应原位生成均匀分散的 $\text{Ti/TiH}_2$ 有利于 $\text{H}_2/\text{H}$ 的解离和重组;而In纳米颗粒通过在基体中“溶入-溶出”可逆相变机制直接参与到体系的吸/放氢反应中,改变了原有的反应路径,实现热力学去稳的目的,有效改善了储氢热力学性能。利用双活性杂化结构改性镁基储氢材料的策略为创制高性能金属氢化物提供了新的视角。

安徽工业大学张庆安团队<sup>[12]</sup>设计研发了一种由 $\text{YCeF}_3$ 纳米薄片和Ni纳米颗粒组成的复合催化

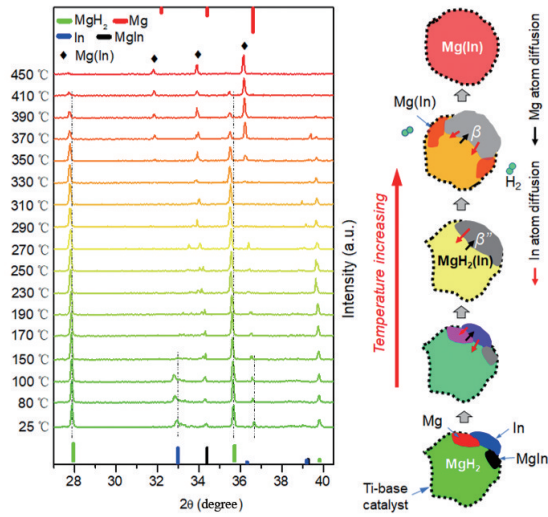


图5 MgH<sub>2</sub>+In@Ti-MX 升温放氢过程的原位 XRD 图和组织结构演变机理示意

剂 Ni-30/YC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, 旨在解决 Mg 和 H 之间的脱附限制问题。MgH<sub>2</sub>-10 wt% Ni-30/YC<sub>x</sub>F<sub>y</sub> 复合样品表现出较好的放氢动力学, 其脱氢活化能显著降低至 80.9 kJ/mol H<sub>2</sub>, 50 次循环后样品的容量保持率为 97.6%, 展现出优异的循环稳定性。如图 6 所示, 原位生成的 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 和 YH<sub>3</sub> 催化相改善了样品的放氢动力学, 而分散的 MgF<sub>2</sub> 和含碳物相可以抑制催化剂的颗粒团聚和长大, 使得材料在循环吸放氢过程中保持良好的结构稳定性。

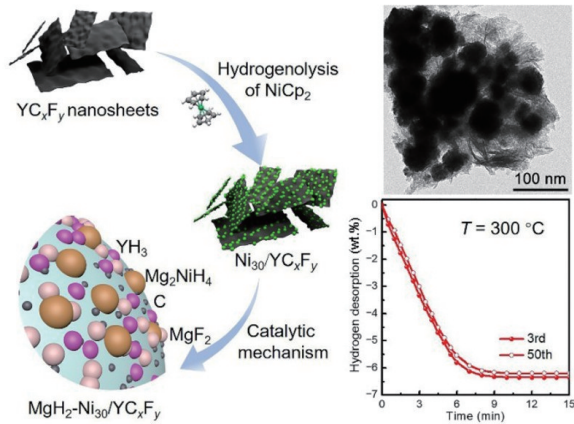


图6 MgH<sub>2</sub>-Ni-30/YC<sub>x</sub>F<sub>y</sub> 复合样品的合成及催化过程

浙江大学刘永锋团队<sup>[13]</sup>采用共沉淀法和熔盐还原工艺制备了 ZrNi 纳米颗粒 (10~60 nm)。MgH<sub>2</sub>+7 wt% ZrNi 复合样品在 178℃ 左右开始脱氢, 完全脱氢后的样品在 150℃ 下 8 min 内能迅速

吸氢 5.5 wt% 左右。分析结果表明, MgH<sub>2</sub>+7 wt% ZrNi 复合样品储氢性能显著改善的原因在于纳米 ZrNi 在第一次脱氢/加氢循环中由于歧化反应原位生成了 ZrH<sub>2</sub>、ZrNi<sub>2</sub> 和 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>。这些催化活性物相均匀分散在 MgH<sub>2</sub> 中, 形成了一个多元素、多相和多价的环境, 不仅有利于 H-H 键的断裂和重新键合以及体系中的电子转移, 而且还提供了更多的活性位点和氢扩散通道。北京航空航天大学刘彤团队<sup>[14]</sup>采用重复电弧熔炼法合成了 (TiVZrNb)<sub>83</sub>Cr<sub>17</sub> 高熵合金 (HEAs) (图 7), 得益于吸/放氢过程中高熵材料产生的结构相变, MgH<sub>2</sub>-6 wt% (TiVZrNb)<sub>83</sub>Cr<sub>17</sub> 复合样品展现出优异的吸放氢性能, 在 300℃ 下 5 min 内可快速吸收 5.3 wt% H<sub>2</sub>, 并在 60 min 内释放 4.1 wt% H<sub>2</sub>。此外, MgH<sub>2</sub>-6 wt% (TiVZrNb)<sub>83</sub>Cr<sub>17</sub> 复合样品的吸氢活化能 (70.6 kJ/mol H<sub>2</sub>) 和放氢活化能 (90.5 kJ/mol H<sub>2</sub>) 均明显降低, 并展现良好的循环稳定性。结果表明, 吸放氢过程中 (TiVZrNb)<sub>83</sub>Cr<sub>17</sub> 的两相结构 (FCC+BCC) 和单相结构 (FCC) 的可逆演变, 在体相中产生了更多的氢扩散通道和活性位点, 从而提升了吸放氢动力学性能。

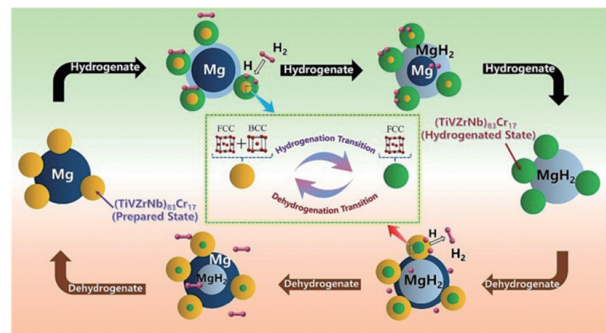


图7 MgH<sub>2</sub>-(TiVZrNb)<sub>83</sub>Cr<sub>17</sub> 复合材料增强储氢性能示意

中南大学郭学益团队<sup>[15]</sup>也对 TiVNbZrFe、TiVNbZrNi 和 TiVNbCrNi 等一系列高熵合金 (HEA) 的催化性能进行了研究。该团队通过将 Mg 金属与高熵合金采用球磨的方式将镁晶粒大小控制在 65 nm 以下。研究表明, 就对 MgH<sub>2</sub> 的储氢性能的改善效果而言, 具有 Laves 相的 HEAs 具有更好的催化能力: 在室温下 2 h 吸氢量可达 3.3 wt% H<sub>2</sub>, 在完全氢化的条件下, 300℃ 下 10 min 内脱氢量可达 6 wt% H<sub>2</sub>, 且具有良好的循环性能, 循环 100 次之后

其储氢容量非但不发生衰减,反而由于循环过程中Mg/MgH<sub>2</sub>团簇的分解等原因进一步上升至6.19 wt% H<sub>2</sub>。

重庆大学潘复生院士团队<sup>[16]</sup>设计合成了FeCoNiCrMn(HEA)合金,将其与MgH<sub>2</sub>进行复合,如图8所示。MgH<sub>2</sub>-5 wt% HEA复合样品在209℃左右开始脱氢,在280℃下10 min内放氢量可达5.6 wt% H<sub>2</sub>,在150℃下30 s内吸氢量可达5.5 wt% H<sub>2</sub>。研究表明,复合样品中的FeCoNiCrMn不仅可以有效破坏Mg—H键的稳定性,还具有较强的抗粒子团聚能力,使样品展现出较好的循环寿命。

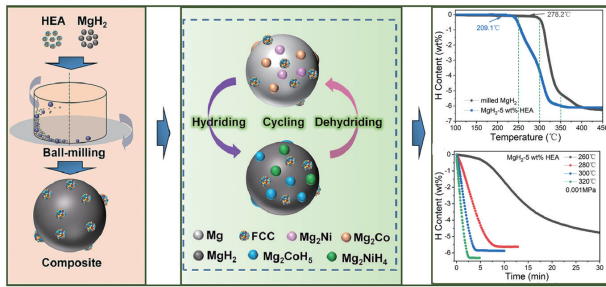


图8 MgH<sub>2</sub>-TiVNbZrFe复合样品储氢性能示意

## 2.2 纳米化改性研究进展

纳米化改性可同时对镁基储氢材料产生热力学和动力学调控,进而显著优化镁基储氢材料的储氢性能。热力学层面上,随着金属粒子大小逐渐逼近纳米尺度,其表面能逐渐增加,对整个体系产生显著的积极影响。由范特霍夫方程可以推算,对于纳米尺度的球状MgH<sub>2</sub>颗粒,其在脱氢过程中的平衡压力与块体MgH<sub>2</sub>存在如公式(1)所示的关系<sup>[17]</sup>:

$$\ln \frac{p_{\text{nano}}^{\text{eq}}}{p_{\text{bulk}}^{\text{eq}}} = \frac{1}{RT} \left( \frac{3V_{\text{Mg}} r_{\text{Mg}}}{r_{\text{Mg}}} - \frac{3V_{\text{MgH}_2} r_{\text{MgH}_2}}{r_{\text{MgH}_2}} \right) \quad (1)$$

可以推断,纳米化热力学改性的本质是当金属粒子大小逼近纳米尺度,氢化物的生成焓将有一部分转化为多余的表面能,进而起到活化纳米MgH<sub>2</sub>粒子,降低其脱氢焓的效果。理论计算表明,当MgH<sub>2</sub>粒径降低至几纳米时,可展现出显著的热力学优化效果;而实际实验中由于纳米粒子的表面状态、Mg的氧化等原因,纳米粒子在粒径小于16 nm时即可表现出纳米化的热力学优化效应<sup>[18-19]</sup>。动力学层面上,金属粒子的纳米化可以提供晶界等额外的H原子扩散路径,进而有效缩短H原子在反应

过程中所经历的路径。在Mg的氢化反应中,由H原子在Mg晶格中扩散所决定的氢化相MgH<sub>2</sub>形核—长大过程是该反应的控速步骤,因此,通过纳米化缩短H原子的扩散路径可以有效地加速Mg的氢化过程<sup>[20]</sup>。在MgH<sub>2</sub>的脱氢反应中,纳米化的MgH<sub>2</sub>可以通过“形核收缩”的机理完成快速脱氢,进而优化反应整体的动力学过程。此外,还有理论研究证实,在纳米尺度下,还可能存在H:Mg原子比大于2:1的Mg—H纳米团簇,其在具有更高理论储氢容量的同时也具有更加优化的热力学性质和动力学吸脱氢行为,为镁基储氢材料的进一步发展开辟了新的道路<sup>[21]</sup>。

通过纳米化改性优化镁基储氢材料的储氢性能是近年来固态储氢材料的研究热点,有多篇文献就近年来镁基储氢的纳米化改性研究进展进行了综述,对已有的研究成果进行了系统性总结。上海交通大学邹建新团队<sup>[22]</sup>从理论计算、实验手段和应用前景共3个方面对镁基储氢材料纳米化的关键成果和研究进展进行了总结,着重强调了当前主要的纳米化改性的手段除直接合成纳米化Mg/MgH<sub>2</sub>粒子之外,还包括高能球磨、纳米限域和形成核壳结构共3种方法,并对未来镁基储氢材料纳米化改性的研究前景进行了展望(图9)。

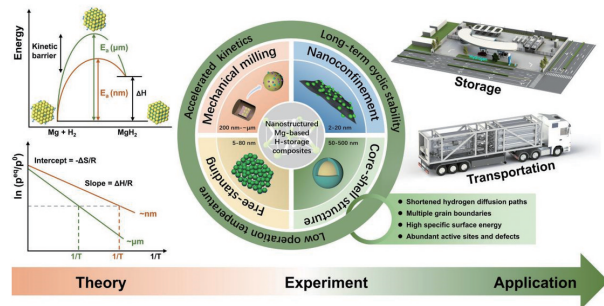


图9 镁基储氢材料纳米化的原理、方法及应用前景

高能球磨是对镁基储氢材料进行纳米化的一种较为常用的手段,通过调节球磨速度、球磨时间、球磨气氛等参数以及使用过程控制剂(PGA)可以实现对球磨过程及所得样品形貌和性能的控制。台湾科技大学Mose团队<sup>[23]</sup>使用甲苯作为PGA对AZ61镁合金进行10~50 h的高能球磨,实验结果表明在适宜的球磨条件下,球磨过程可以使球形的

AZ61 镁合金粉末发生形变, 粒径平均值由 68.33 下降至 15.9  $\mu\text{m}$ , 晶粒大小从 173.3 下降至 22.7  $\text{\AA}$ 。氢气吸脱附测试显示, 晶粒的纳米化和球磨过程中引起的形变可以有效地优化 AZ61 的动力学和热力学性能, 在 375 $^{\circ}\text{C}$  下可吸约 5.5 wt%  $\text{H}_2$ , 且吸氢 8 min 储氢量即可达到饱和储氢量的 90%, 并在 7 min 内可以将储存的氢气全部释放。而针对球磨过程中因冷焊导致的颗粒团聚等问题, 中国科学院大连化学物理研究所曹湖军团队<sup>[24]</sup>在球磨过程中加入 20 wt% 的丙酮, 有效解决了这一问题, 同时研究结果还发现球磨过程中加入的丙酮可以与 Mg 发生反应生成亚稳相, 该相随着球磨过程中热量积累而发生分解, 可进一步对 Mg 粒子进行纳米化, 将粒径降低至 100 nm 以下(图 10)。该样品的吸脱氢性能得到了显著提升, 在 220 $^{\circ}\text{C}$  下 10 min 内可吸附 6 wt%  $\text{H}_2$ , 最大储氢量可以达到 7.1 wt%  $\text{H}_2$ 。

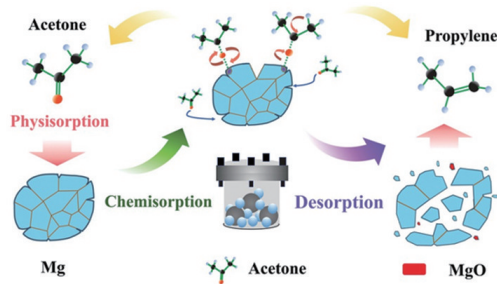


图 10 在球磨过程中添加丙酮从而进一步对 Mg 颗粒进行纳米化的反应示意

此外, 球磨也是在纳米化的同时引入合金化效应和催化剂体系的最为常用的手段之一。内蒙古科技大学李永治团队<sup>[25]</sup>将  $\text{Mg}_{81}\text{Ni}_{19}$  与稀土金属氧化物在 Ar 气氛下进行球磨, TEM 图像显示在球磨过后 Mg、 $\text{Mg}_2\text{Ni}$  和稀土金属氧化物 3 种相均成功实现了纳米化, 这使得所制备的材料在 70 $^{\circ}\text{C}$  下即可吸氢约 2 wt%, 是同等条件下未经处理的  $\text{Mg}_{81}\text{Ni}_{19}$  的 2 倍。利用球磨法构造了  $\text{Mg}_x\text{Ni}/\text{Ti}_3\text{C}_2$  复合样品<sup>[26]</sup>, 通过纳米化和原位纳米催化等效应共同提升了材料的储氢性能(图 11), 使其在 350 $^{\circ}\text{C}$  下 10 个吸氢-脱氢循环内容量保持在 4.17 wt%  $\text{H}_2$ 。

纳米限域方法近年来也广泛用于合成纳米化镁基储氢材料, 其本质是利用多孔材料作为基底, 通过还原过程在其基础上生长纳米化的镁基颗粒,

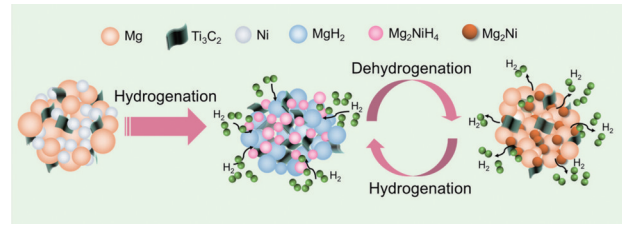


图 11 利用球磨法构造的  $\text{Mg}_x\text{Ni}/\text{Ti}_3\text{C}_2$  的吸脱氢过程

从而达成抑制纳米粒子长大和聚集, 提升储氢材料可逆性的目的。在基底材料中, 碳基材料如活性炭、石墨烯、碳纳米管等由于其优秀的稳定性和较高的比表面积等特点被广泛用于镁基储氢材料的纳米化改性工作中。浙江大学陈立新团队<sup>[27]</sup>利用石墨烯对  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  进行了纳米限域处理(图 12), 所得的复合材料  $2\text{DMg}(\text{BH}_4)_2@\text{GR}$  中  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  呈现出片状形貌且厚度仅为 8.8 nm, 在 67.9 $^{\circ}\text{C}$  即可开始脱氢; 当脱氢温度设定为 300 $^{\circ}\text{C}$  时,  $2\text{DMg}(\text{BH}_4)_2@\text{GR}$  可在 100 min 内释放 12 wt%  $\text{H}_2$ , 显示出优异的脱氢动力学性能。而随着相关研究的进展, MXene、金属有机骨架材料(MOF)以及过渡金属化合物等同时具备高比表面积和本征催化位点的多孔材料也受到了广泛的关注, 典型成果包括  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、MOF 衍生碳以及  $\text{TiO}_2$  纳米片等。烟台大学解秀波团队<sup>[28]</sup>系统地介绍了镁基储氢材料纳米限域的方法和优势, 同时对当前主流的纳米限域基底进行了介绍, 除上述提到的碳基材料、MOF 以及过渡金属化合物外, 阳极氧化铝(AAO)也可用于镁基储氢材料的纳米化, 有效将其粒径控制在 100 nm 以内。

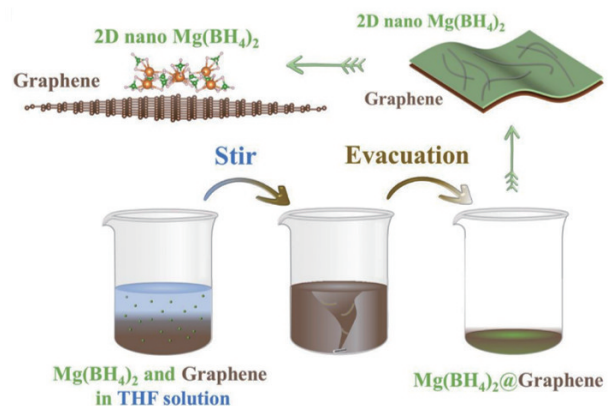


图 12 利用石墨烯对  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  进行纳米限域

此外,构建核壳结构也可以有效优化镁基储氢材料的储氢性能。核壳结构中,外层壳层可以全部或部分包覆 Mg 颗粒,进而起到纳米限域和抗毒化的作用,同时一些壳层本身具有催化性能,在包覆 Mg 颗粒形成核壳结构的同时可以提供活性位点,并通过界面与 Mg 产生相互作用,进而优化其储氢热动力学性能。上海交通大学邹建新团队<sup>[29]</sup>利用直流电弧等离子体法制备了 Mg@Pd 二元核壳结构复合储氢体系,SEM 和 TEM 均表明 Pd 在 Mg 表面均匀分布,其所引入的纳米化效应和纳米催化效应使复合材料的脱氢温度下降至 246°C。而在理论计算方面,河北师范大学刘英团队<sup>[30]</sup>利用密度泛函理论和分子动力学模拟方法预测了一种高度对称的  $B_{12}@Mg_{20}C_{12}$  核壳结构(图 13),其每个结构单元可吸附 72 个氢气分子,对应储氢质量密度达到 16.0 wt%  $H_2$ 。



粉色、绿色和蓝色原子分别代表 Mg、B 和 C

图 13 理论预测的  $B_{12}@Mg_{20}C_{12}$  核壳结构示意图

针对近年来的研究进展,上海交通大学邹建新团队<sup>[31]</sup>从合成方法、组分体系、优化机理和应用前景等方面对通过合成核壳结构进行镁基储氢材料纳米化的相关成果进行了进一步综述,并提出可以从进一步缩小粒子直径和寻找更优核壳组分体系两个方面对构建纳米化核壳结构镁基储氢材料展开进一步研究。

### 2.3 合金化改性研究进展

镁基储氢材料的放氢焓变高达 75 kJ/mol  $H_2$ , 热力学性质稳定不易分解。通过 Mg 与其他金属元素形成合金或固溶体是改善镁基储氢材料热力学性质的重要手段之一。通常,  $MgH_2$  的热分解产物为 Mg 和  $H_2$ , 而合金化镁基储氢材料分解产物为更稳定的镁基合金/固溶体和  $H_2$ , 从而优化了反应路径, 降低了储氢体系放氢理论焓值。多种过渡金属元素(Fe、Co、Ni、Zn、Ag、In 等), 部分主族元素(Si

等)及稀土元素(La 等)被用于  $MgH_2$  合金化改性研究。早在 1968 年, Reilly 等<sup>[32]</sup>利用熔炼法制备  $Mg_2Ni$ , 并在氢气氛围下氢化得到  $Mg_2NiH_4$ 。测试结果表明,  $Mg_2NiH_4$  的放氢焓变为 64.5 kJ/mol  $H_2$ , 较纯 Mg 的 75 kJ/mol  $H_2$  显著降低。非金属 Si 可与 Mg 形成相当稳定的  $Mg_2Si$  相, 在氢化条件下形成  $MgH_2$  和 Si, 在热力学上可将 Mg 基材料的吸氢焓值大幅降低至 36.4 kJ/mol  $H_2$ , 但目前  $Mg_2Si$  的可逆吸氢仍未得到有效改善。但值得注意的是, 吸放氢焓变是由合金及其相应的氢化物的稳定性决定的, 并不是所有的合金化改性策略都可以降低体系的热力学焓值。

镁基储氢合金体系的研究得到了进一步的完善。北京大学肖荫果团队与上海交通大学邹建新团队<sup>[33]</sup>联合, 利用原位同步辐射和非原位中子测试等技术解析了 Mg-In-D 体系的热力学失稳过程。性能方面, 通过拟合样品的脱氢数据, 发现 Mg-In 体系的放氢焓变与纯 Mg 体系相比降低了约 10 kJ/mol  $H_2$ 。采用原位同步辐射 X 射线衍射技术解析了 Mg-In-D 体系在热驱动分解过程中的物相变化(图 14); 结合中子衍射技术可以有效表征 D 原子在晶格中的占位, 解析不同状态样品中的 D 占位与 Mg-D 键的变化, 进而推演 D 原子在 Mg-In 体系的反应路径和行为, 最终证明 In 的固溶可以有效抑制在脱氢过程中晶格的收缩, 降低 D(H) 解离和扩散的能垒。

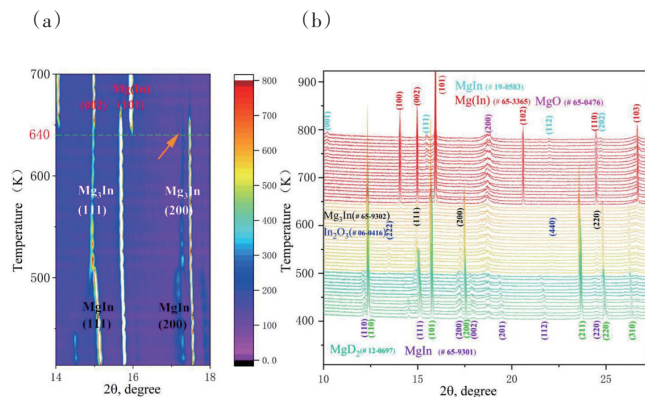


图 14 Mg-In-D 体系脱氢过程中从 MgIn 到  $Mg_3In$  的金属间相转变(a)和原位 XRD 图(b)

在材料合成工艺上,镁基储氢合金的主流合成方法依然是电炉熔炼,其具有条件可控、产量高、经济成本低等优势。在电弧熔融技术的基础上,哈尔滨工业大学陈瑞润团队<sup>[34]</sup>配合采用熔融抽丝技术制备了 Mg-Ni-Ag 纳米纤维(图 15(a)~(c))。Mg<sub>85</sub>Ni<sub>14.8</sub>Ag<sub>0.2</sub> 纤维在 50°C 和 100°C、0.5 MPa H<sub>2</sub> 条件下的吸氢容量分别达到 1.5 和 2.1 wt% H<sub>2</sub>。吸附的 H<sub>2</sub> 在 225°C 下 8.8 min 即可完全释放。吸放氢动力学性能提升显著,这是由于在循环过程中形成大量的微孔和微裂纹,逐步增加了 H<sub>2</sub> 气体与纤维基体的反应面积;细化的 Mg 晶粒和均匀分散的 Mg<sub>2</sub>Ni 细颗粒的存在大大缩短了 H 原子在纤维中的扩散距离;超细 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 促进了 MgH<sub>2</sub> 晶格失稳,催化了 MgH<sub>2</sub> 的分解;由于 Ag 的均匀固溶,不稳定的 Ag-H 键部分取代了 Ni-H 键,导致氢化物分解更快。重庆大学潘复生团队<sup>[35]</sup>对比了通过熔融纺丝和感应熔炼制备的 Mg<sub>85</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>10</sub> 合金体系的储氢行为(图 15(d)~(h))。熔融纺丝制备的合金初始为非晶态,更有利于 YH<sub>2</sub>/YH<sub>3</sub> 和 Mg<sub>2</sub>Ni/Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 催化相的均匀分布,从而表现出更加优异的动力学性能。

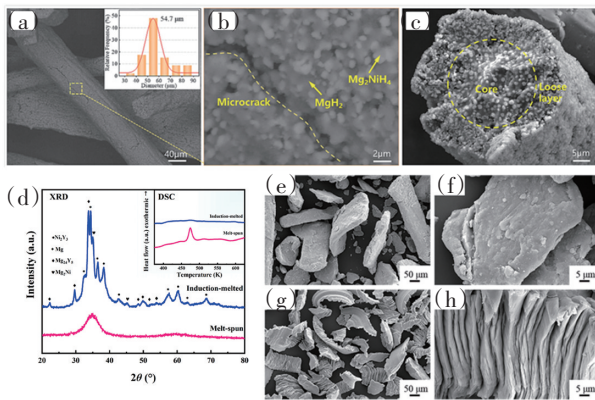


图 15 Mg<sub>85</sub>Ni<sub>14.8</sub>Ag<sub>0.2</sub> 纤维吸氢态的表面形貌(a)~(b); 横截面(c); 熔融纺丝和感应熔炼 Mg<sub>85</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>10</sub> 合金的 XRD 谱图与 DSC 曲线(d); 熔融纺丝(e)~(f); 感应熔炼 Mg<sub>85</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>10</sub> 合金的 SEM 图像(g)~(h)

南京工业大学朱云峰团队<sup>[36]</sup>报道了一种基于结构不均一性的改性策略,在确保材料储氢容量的前提下,显著提升了金属氢化物的吸放氢性能(图 16)。该工作采用一种新型气固反应——氢化化学气相沉积法,在具有分级结构的 Mg-Ni 基复合氢化

物(nano-micro MNH)中原位引入 MgNi<sub>2</sub>/Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 异质结构界面,实现体系中氢快速扩散通道的高效构建。通过单晶纳米 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 颗粒的纳米诱导效应和第二物相 MgNi<sub>2</sub> 的催化效应,有效优化了 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 电子结构,从本征上改善了 H 在体相扩散缓慢的问题,提升了 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 的脱氢性能。该工作丰富和发展了金属氢化物体系的脱氢机制理论,打破了材料制备中对结构不均一性的传统印象,为制备高性能金属氢化物提供了新的设计思路。

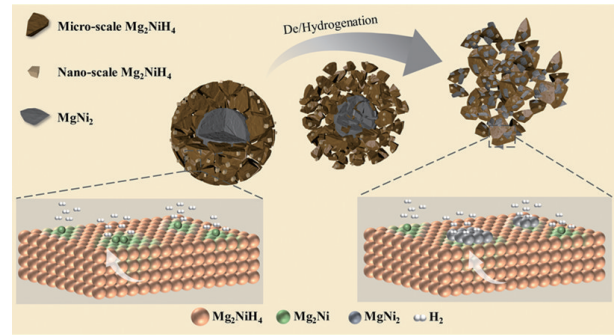


图 16 nano-micro MNH 脱/吸氢机理示意

### 3 镁基储氢系统及应用

在实际应用中,镁基储氢材料会被装载到固态储氢罐中,实现对氢气的规模化吸放。在大规模应用时,会遇到许多技术问题。从材料的角度看,镁基储氢材料的储氢容量和吸氢/放氢速率等固有特性将限制固态储氢系统的性能;从系统的角度看,由于储氢材料床体的低导热系数和低渗透率,加之吸放氢反应有较大的焓变值,固态储氢系统内部的吸放氢反应会受到明显的热量和压力波动的影响,这将使反应在不利的条件下进行,从而大大降低镁基固态储氢系统的吸放氢速率。目前,如何实现镁基固态储氢系统的有效热管理是镁基储氢系统应用的核心难点。常用的策略有提升材料有效热导率,装配换热器,使用相变材料或热化学材料进行热自足等。此外,数值模拟因其效率高、成本低和数据全面等优点,也被应用于高性能镁基固态储氢系统的设计中。

#### 3.1 系统装置研究进展

上海交通大学邹建新团队<sup>[37]</sup>提出了一种一维

和三维耦合的数值模型,探索了采用直管导热油换热的大型镁基固态储氢系统的复杂放氢过程。通过构建 Mg-Ni 合金在固态储氢罐服役条件下的放氢动力学方程,其中纳入了温度和放氢背压的影响。在模型中,油作为直管中的传热介质为放氢过程提供热量,油流被简化为一维非等温管道流,减少了计算资源的使用。基于此,该模型成功模拟了装载 1212 kg Mg-Ni 储氢合金大型固态储氢罐的放氢过程。此外,还通过实验数据验证了该模拟模型,在对油速、油温和储氢合金床层初始温度等重要参数探索的基础上,提出了相应的工程操作建议(图 17):当油速超过 4 m/s 时,油速对换热效果提升不显著,建议油速设置为 4 m/s;高油温有利于放氢反应,建议根据实际应用情况来确定较高的油温;在初始阶段,床层初始温度对氢气解吸率有明显的影响;对于供氢速率要求较低的情况,可将床层初始温度设定为室温,以减少能耗。因此,建议设置为高于 300℃,以达到较高的放氢速率。

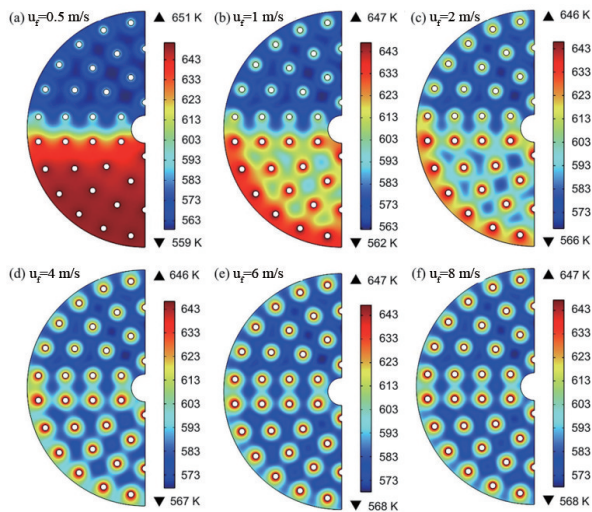


图 17 不同油速下镁基储氢罐的截面温度分布

西安交通大学陶于兵团队<sup>[38]</sup>提出了一种结合了热化学材料( $Mg(OH)_2$ )与镁基储氢材料( $MgH_2$ )的新型夹层结构系统装置。传统结构与夹层结构如图 18 所示,氢气从顶部进入镁基储氢材料床层,通过多孔床层渗透并与之发生反应。通过数值模拟,确定了热化学材料分布的最佳的体积比(内层热化学材料与总体积之比)为 0.4。与传统的外层

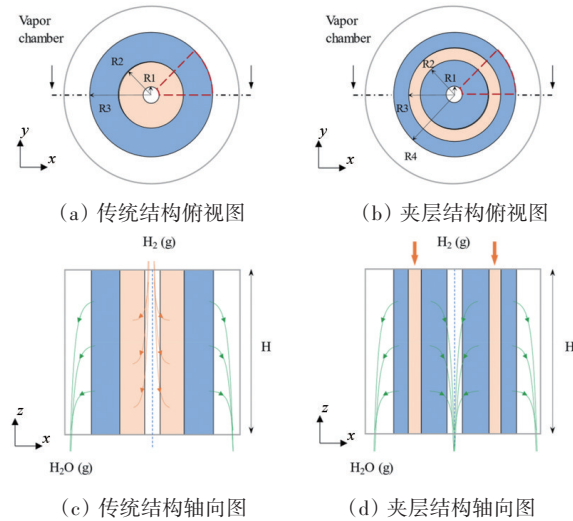


图 18 耦合相变储热材料的镁基固态储氢系统传统结构与夹层结构示意图

包裹热化学材料的结构相比,夹层结构传热面积增大了约 3 倍,热阻更小,因此传热更快,反应速度更高,储氢时间缩短了 61.1%。

镁基固态储氢装置也可以作为热化学储能模块,用于集中式太阳能电站,实现连续发电满足夜间和阴天的基本负荷需求。其基本原理如图 19 所示,高温金属氢化物(HTMH)如镁基固态储氢材料与太阳能集热器和发电循环进行热交换,而低温金属氢化物(LTMH)则与环境 and 废热源进行热交换。在白天,当太阳能可用时,由太阳能收集器收集能量,并通过导热流体以显热形式传递。收集器所收集的太阳能用于发电,同时将剩余的能量储存在 HTMH 中。夜间或阴天没有太阳能时,则利用余热从 HTMH 中回收储存的能量。印度理工学院 Kumar 团队<sup>[39]</sup>评估了用作 HTMH 的复合材料  $Mg-x$  wt%  $LaNi_5$  ( $x=20$  和 30) 和用作 LTMH 的  $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$  与  $LaNi_{4.6}Al_{0.4}$  的焓变、熵变和吸氢容量,研究发现  $Mg-20$  wt%  $LaNi_5-LaNi_{4.7}Al_{0.3}$  氢化物组合的工作温度范围最高。通过灵敏度分析,得出金属氢化物储能系统的性能受到能量源温度、再生温度和环境温度的影响。吉赞大学 Mellouli 团队等<sup>[40]</sup>提出了一种新型的储氢合金/相变材料-热能存储装置。 $Mg_2Fe$  合金被用作 HTMH 用于储存太阳热,  $Na_3Al$  合金被用作 LTMH 用于储存 HTMH 储罐在吸热过程中放出的热量,而 LTMH 吸氢释放的热作为潜热

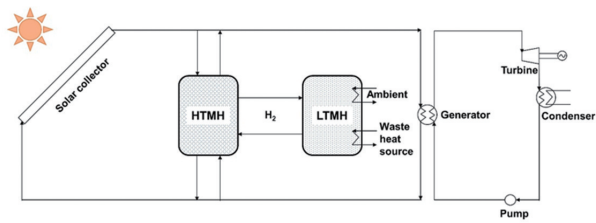


图19 耦合金属氢化物储热系统的集中式  
太阳能电站示意

储存在相变材料热交换器中,以便在其放氢过程中重复使用。对混合储热系统的性能进行模拟研究,发现在LTMH储热罐中使用相变材料可将混合储热系统的能量回收效率提高约30%。同时探究了相变材料应具有的最优物性参数如熔化温度(465 K)、热导率( $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )、密度( $1470 \text{ kg/m}^3$ )、比热容( $2850 \text{ J/kg}$ )。沙特国王大学Alqahtani等<sup>[41]</sup>还通过数值模拟比较了两种具有不同结构的相变材料-低温金属氢化物热交换器(即壳管式和带截断空心圆锥式)在热化学储能系统中的性能表现。研究发现,由于集成了以 $\text{Na}_3\text{Al}$ 为相变材料的热交换器,整个储能系统的储能效率提高了36%,使用相变材料的截断空心圆锥式热交换器缩短了36.4%的充放热时间,增加了18.5%的储能容量,并提高了54.1%的比功率(对用作HTMH的 $\text{Mg}_2\text{Fe}$ 比功率为 $169 \text{ W/kg}$ )。

以上工作通过改进镁基固态储氢系统的换热方式如直管导热油换热、耦合相变储热材料可以有效提高其总体吸放氢性能与能量利用率。同时,由于镁基固态储氢系统的热力学特性,将其用作集中式太阳能电站的高温金属氢化物模块得到了关注与研究。

### 3.2 示范应用

近年来,很多国家对于镁基固态储氢材料及系统的研究已经不再局限于实验,越来越多的装置和系统都朝着示范应用的方向发展。2023年4—5月,由上海交通大学氢科学中心与上海氢枫能源科技有限公司联合研发的全球首台吨级镁基固态储氢车(MH-100T)在上海以及佛山举行的世界氢技术大会(WHTC, 2023年5月22—26日)正式亮相(图20),标志着镁基氢储运领域取得了新的重大



图20 吨级镁基固态储氢车MH-100T

进展。上海交通大学丁文江院士、邹建新教授及其团队为这种固态储氢运输拖车的开发提供了关键的技术支持。该车装载的镁基固态储氢装置为40尺大小的集装箱,内容积为 $12.032 \text{ m} \times 2.352 \text{ m} \times 2.690 \text{ m}$ ,外尺寸为 $12.192 \text{ m} \times 2.438 \text{ m} \times 2.896 \text{ m}$ ,搭载了12个固态储氢罐,可以储存1.03 t氢气,其储氢量是传统高压气态储氢长管拖车(20 MPa)的3~4倍,而运输成本仅为其1/3,同时具有高安全性、高储氢密度和高循环稳定性(镁基颗粒材料循环次数大于3000次,容量损失小于10%),可广泛用于加氢站、氢冶金、氢化工、储能等领域的氢气储存与运输,并且该产品已获得中国船级社罐式集装箱检验认证,交付给上海浦江特种气体有限公司使用,将以增强的安全性、更大的存储容量、更高的氢气纯度及更长的寿命,提供高效、安全的氢气储运方案。这种吨级镁基固态储氢运输拖车的应用示范为大幅降低氢能配套链中的氢成本开辟了新的途径,拓宽了氢的高安全性应用范围,也将在传统能源向可持续能源转变过程中发挥重要作用。

在吸氢过程中,将导热油加热至 $200^\circ\text{C}$ ,通过管道输送到储氢罐中,加热镁镍合金颗粒至指定温度。同时,向储氢罐内通入(0.5~1.2) MPa的氢气,使镁基材料开始吸氢形成镁基氢化物。吸氢过程中释放的热量( $\text{MgH}_2$ 的形成焓约为 $-75 \text{ kJ/mol H}_2$ )由导热油带走,这部分热量可用于产生水蒸气供工业利用,或者供高温固体氧化物电解水制氢使用。此外,在固定式应用场景中,这部分热量还可储存于相变材料中,用于镁基储氢材料后续的氢气释放过程<sup>[42]</sup>。当该系统需要释放储存的氢气时,储罐中的镁基氢化物会被导热油加热到 $300^\circ\text{C}$ 以上,随后开始释放氢气。释放出的高温氢通过氢-水热交换器冷却到 $100^\circ\text{C}$ 以下,为用氢设备或氢压缩机

提供高纯氢气。该系统的整个吸放氢过程均可通过计算机程序实现远程智能操作,进一步提升了整个流程的安全性和可控性(图 21)。同时,研发团队正与相关企业合作,计划打造一条包括“镁原料生产→镁基合金制备→镁基固态储氢颗粒生产→镁基固态储运氢气车制造→氢气终端利用”的完整氢能固态储运产业链,以满足不同应用场景的需求。未来将进一步探索镁基储氢材料在储能和固体氧化物燃料电池领域的应用场景,稳步扩大镁基固态储氢材料在能源存储和转换领域的市场规模。

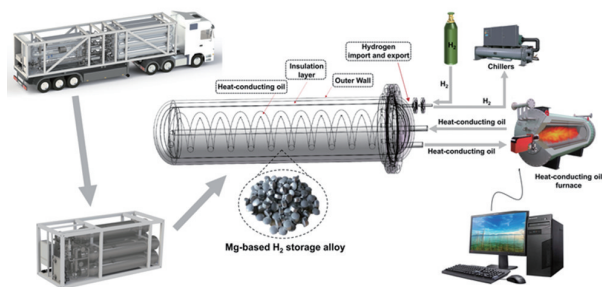


图 21 MH-100T 镁基固态储运氢气车及其应用原理示意

## 4 结论

回顾过去的 2023 年,氢能产业的加速发展态势明显,全球范围内对于镁基固态储氢材料和储运氢系统的研究掀起了热潮,在新材料体系研发、吸放氢机制探索、先进制备手段开发、系统优化设计、产品研制与应用等诸多方面取得了突破性进展。随着诸多应用示范项目的启动和落地,镁基固态储氢技术正在不断缩短科学研究与规模化应用的距离。但是在氢能发展的热潮中,镁基储氢材料大规模应用仍有许多亟需攻克的难题,如材料组分的设计与性能调控、材料的规模化低成本稳定制备、大容量储氢罐优化设计、应用场景下高温余热耦合集成等。进一步提升现有镁基储氢材料的性能,探索和挖掘更多镁基储氢材料的优势应用场景并实现应用示范,是目前镁基固态储氢技术发展的核心任务。

对“可再生能源制氢-储运氢-用氢一体化”的新能源结构描述光明的愿景,如图 22 所示,氢储能作为大规模长时储能,在可再生能源消纳、电网调

峰中将会发挥日益重要的作用。氢储能将水电解得到氢气和氧气,利用富余的电力大规模制氢,将这些绿氢通过镁基固态储氢装置进行大规模的储存和运输。同时,镁基储氢装置也可以和储热装置结合使用,将镁基储氢材料在吸氢过程中释放的热量进行再储存和利用。例如,本地储氢场景中可以为镁基储氢罐的后续放氢过程提供热量,从而进一步提高整个流程的能量转换效率,实现氢储能和热储能的双重利用。这种集制氢、储氢和用氢一体的产业链在解决可再生能源过剩的同时还能够将储存的氢气用于燃料电池发电或其他工业用途(绿色制氢、氢冶金、氢化工等),从而推动我国能源体系的改革和氢能产业技术创新体系的构建,有力支撑双碳目标的实现。

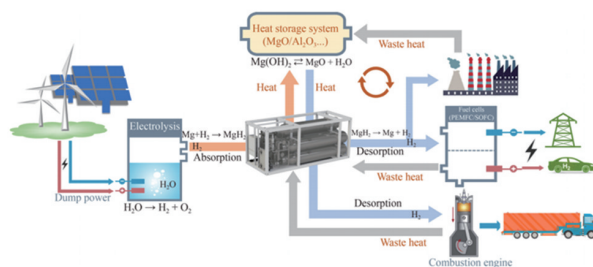


图 22 镁基固态储氢技术在未来能源革命中的前景

## 参考文献 (References)

- [1] Salehabadi A, Dawi E A, Sabur D A, 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.
- [2] Staffell I, Scamman D, Velazquez A A, et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(2): 463-491.
- [3] Chen Z, Ma Z, Zheng J, et al. Perspectives and challenges of hydrogen storage in solid-state hydrides[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 29: 1-12.
- [4] Bogdanović B, Hofmann H, Neuy A, et al. Ni-doped versus undoped Mg-MgH<sub>2</sub> materials for high temperature heat or hydrogen storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 292(1): 57-71.
- [5] Cheng F, Tao Z, Liang J, et al. Efficient hydrogen storage with the combination of lightweight Mg/MgH<sub>2</sub> and nano-structures[J]. Chemical Communications, 2012, 48(59): 7334-7343.
- [6] Yang X L, Li W X, Zhang J Q, et al. Hydrogen storage performance of Mg/MgH<sub>2</sub> and its improvement measures:

- Research progress and trends[J]. *Materials*, 2023, 16(4): 1587.
- [7] Yu Z C, Liu X, Liu Y, et al. Synergetic catalysis of Ni@C@CeO<sub>2</sub> for driving ab/desorption of MgH<sub>2</sub> at moderate temperature[J]. *Fuel*, 2024, 357: 129726.
- [8] Song M C, Xie R K, Zhang L T, et al. Combined "Gateway" and "Spillover" effects originated from a CeNi<sub>5</sub> alloy catalyst for hydrogen storage of MgH<sub>2</sub>[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2023, 30(5): 970–976.
- [9] Zhang L, Zhao C, Wu F, et al. Carbon-wrapped Ti-Co bimetallic oxide nanocages: Novel and efficient catalysts for hydrogen storage in magnesium hydride[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 952: 170002.
- [10] Xu N, Wang K W, Zhu Y F, et al. PdNi biatomic clusters from metallene unlock record-low onset dehydrogenation temperature for bulk-MgH<sub>2</sub>[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35: 2303173.
- [11] Zhu W, Ren L, Li Y H, et al. In situ high-energy synchrotron X-ray studies in thermodynamics of Mg-In-Ti hydrogenstorage system[J]. *Energy Material Advances*, 2023, 4: 0069.
- [12] Peng C, Zhang Q G. YC<sub>3</sub>F<sub>2</sub> nanosheets-supported Ni nanoparticles as a high-efficient catalyst for hydrogen desorption of MgH<sub>2</sub>[J]. *Nano Research*, 2023, 16(8): 10938–10945.
- [13] Zhang L C, Zhang X, Zhang W X, et al. Nanoparticulate ZrNi: In situ disproportionation effectively enhances hydrogen cycling of MgH<sub>2</sub>[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(34), doi:10.1021/acsami.3c07952.
- [14] Wei M X, Liu Y J, Xing X F, et al. (TiVZrNb)<sub>83</sub>Cr<sub>17</sub> high-entropy alloy as catalyst for hydrogen storage in MgH<sub>2</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146639.
- [15] Zhang J X, Liu H, Zhou C S, et al. TiVNb-based high entropy alloys as catalysts for enhanced hydrogen storage in nanostructured MgH<sub>2</sub>[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(9): 4789–4800.
- [16] Wan H Y, Yang X, Zhou S M, et al. Enhancing hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> using FeCoNiCrMn high entropy alloy catalysts[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 149: 88–98.
- [17] Aguey-Zinsou K F, Ares-Fernández J R. Hydrogen in magnesium: New perspectives toward functional stores [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(5): 526–543.
- [18] Zhang J, Li Z, Wu Y, et al. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(1): 408–428.
- [19] Yartys V A, Lototsky M V, Akiba E, et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(15): 7809–7859.
- [20] 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): 189–198.
- [21] Shi D, Ni Y, Li G, et al. A computational study of Mg<sub>m</sub>H<sub>n</sub> nanoclusters with  $n:m \geq 2:1$  for efficient hydrogen storage[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2023, 123(6): e27058.
- [22] Ren L, Li Y, 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.
- [23] Huang S J, Mose M P. High-energy ball milling-induced crystallographic structure changes of AZ61-Mg alloy for improved hydrogen storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 68: 107773.
- [24] Zou R, Zhang W, Dai M, et al. One-step synthesis of light metal nanoparticle from metastable complex[J]. *Small*, 2023, 19(8): 2206518.
- [25] Tian H, Yan X, Li X, et al. Microstructure characteristics and hydrogen storage kinetic of nano MgNi-REO alloys[J]. *Carbon Letters*, 2023, 33(7): 2211–2222.
- [26] Zhu X, Yang M, Mu D, et al. Synergistic combination of Ni nanoparticles and Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene nanosheets with MgH<sub>2</sub> particles for hydrogen storage[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(23): 21521–21531.
- [27] Wang X C, Jia Y X, Xiao X Z, et al. Robust architecture of 2D nano Mg-based borohydride on graphene with superior reversible hydrogen storage performance [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 146: 121–130.
- [28] Zhang J J, Zhang B, Xie X B, et al. Recent advances in the nanoconfinement of Mg-related hydrogen storage materials: A minor review[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2023, 30(1): 14–24.
- [29] Lu C, Panda S, Zhu W, et al. Enhanced hydrogen sorption properties of uniformly dispersed Pd-decorated three-dimensional (3D) Mg@Pd architecture[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 979–989.
- [30] Chen Y S, Guo J J, Liu P B, et al. Highly symmetrical B<sub>12</sub>@Mg<sub>20</sub>C<sub>12</sub> with icosahedral B<sub>12</sub> motif: A potential hydrogen storage medium[J]. *Results in Physics*, 2023, 48: 106390.
- [31] Li Y, Zhang Q, Ren L, et al. Core-shell nanostructured magnesium-based hydrogen storage materials: A critical review[J]. *Industrial Chemistry & Materials*, 2023, 1(3): 282–298.

- [32] Myers W R, Wang L W, Richardson T J, et al. Calculation of thermodynamic, electronic, and optical properties of monoclinic  $Mg_2NiH_4$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(8): 4879–4885.
- [33] Ma Z, Huang Z, Li Z, et al. Insights into thermodynamic destabilization in Mg–In–D hydrogen storage system: A combined synchrotron X-ray and neutron diffraction study[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 56: 432–442.
- [34] Cao W C, Ding X, Chen R R, et al. In-situ precipitation of ultrafine  $Mg_2Ni$  particles in Mg–Ni–Ag metal fibers and their hydrogen storage properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146252.
- [35] Zhou H, Ding Z, Chen Y A, et al. Enhancement of hydrogen storage properties from amorphous  $Mg_{85}Ni_5Y_{10}$  alloy[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, 605: 122167.
- [36] Zhao Y Y, Zhu Y F, Shi R, et al. Structural inhomogeneity: A potential strategy to improve the hydrogen storage performance of metal hydrides[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(25): 13255–13265.
- [37] Lin X, Yin C, Ren L, et al. A one- and three-dimensional coupled model and simulation investigation for the large-scale oil-heating type Mg-based hydrogen storage tank[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144943.
- [38] Chang H, Tao Y B, Ye H. Numerical study on hydrogen and thermal storage performance of a sandwich reaction bed filled with metal hydride and thermochemical material[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(52): 20006–20019.
- [39] Babu K S, Kumar E A, Murthy S S. Thermochemical energy storage using coupled metal hydride beds of Mg– $LaNi_5$  composites and  $LaNi_5$  based hydrides for concentrated solar power plants[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 219: 119521.
- [40] Mellouli S, Alqahtani T, Askri F, et al. Parametric assessment of a hybrid heat storage unit based on paired metal hydrides and phase change materials[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 226: 120257.
- [41] Alqahtani T. Performance evaluation of a solar thermal storage system proposed for concentrated solar power plants[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 229: 120665.
- [42] Kim Y, Dong X, Chae S, et al. Ultrahigh-porosity MgO microparticles for heat-energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(43): 2204775.

## Review of research hotspots in magnesium-based hydrogen storage materials in 2023

ZOU Jianxin<sup>1,2,3</sup>, DING Wenjiang<sup>1,2,3\*</sup>

1. Shanghai Key Laboratory of Hydrogen Science & Center of Hydrogen Science, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China
2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China
3. National Engineering Research Center of Light Alloys Net Forming & State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

**Abstract** The year of 2023 witnessed the rapid development and application of magnesium-based hydrogen storage materials and systems, with many research hotspots and remarkable application milestones. Regarding material design and development, researchers were successfully enhanced the thermodynamics/kinetics of magnesium-based hydrogen storage materials through various modification methods and realized the near-room temperature hydrogen absorption, hydrogen release below 200°C, and improved cycle life. In terms of engineering applications, the world's first tonnage magnesium-based solid-state hydrogen storage and transport trailer was launched, and several demonstration application projects and material production lines were also implemented. The whole community is now interested in promoting the development of magnesium-based hydrogen storage materials and systems, exploring their potential application scenarios. This paper provides an overview and outlook of magnesium based hydrogen storage materials on five aspects: catalysis, nanotechnology, alloying, storage system, and demonstration applications. It summarizes the progress of magnesium-based hydrogen storage materials made in 2023, explores their potential applications in hydrogen storage and transportation, energy storage, and power generation using solid oxide fuel cells. Opportunities and challenges that magnesium-based hydrogen storage materials will encounter in the coming 2024 are also discussed.

**Keywords** hydrogen energy; magnesium-based hydrogen storage materials; thermodynamic and kinetic properties; solid state hydrogen storage and transportation system ●



(责任编辑 赵庆圆)