

[文章编号] 1004- 0609(2002) 05- 0853- 10

镁基储氢材料的研究进展^①

房文斌, 张文丛, 于振兴, 王尔德

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 对近几十年来镁基储氢材料的研究历史做了简单的回顾, 并对镁基储氢材料进行了合理的分类, 将其分为镁基合金材料体系和镁基复合材料体系; 分别对合金材料和复合材料的储氢性能进行了系统的阐述, 指出现有的技术手段已经能够制备具有优异充放氢性能的镁基储氢材料。对镁基储氢材料的应用现状进行了综述, 总结了现有的镁基储氢材料储氢器以及镁基储氢材料电化学性能的研究现状, 指出了今后镁基储氢材料应用研究的重点。

[关键词] 镁基储氢材料; 充放氢性能; 储氢器; 电化学性能

[中图分类号] TG139. 7

[文献标识码] A

能源是国民经济的基础, 是人类赖以生产、生活和生存的重要源泉。随着科学技术的进步, 人类社会经历了薪柴、煤炭和石油三个能源阶段。从未来社会能源结构看, 人类一方面要面对煤、石油等矿物能源的日益枯竭, 另一方面又要正视矿物能源所造成的环境污染问题。如酸雨、温室效应等已给人类带来了相当大的危害, 而汽车尾气也成为大气污染的一个主要来源之一。因此寻找一种可替代传统碳氢化合物能源的新能源已成为世界各国科学家毕生奋斗的目标。氢在宇宙间含量丰富, 具有许多特殊的性质, 是理想的二次能源。氢燃烧能量密度值很高, 燃烧后生成水, 具有零污染特点, 因此对于氢的开发和利用已成为很重要的课题。氢在常温常压下是一种无色、无味、无臭的气体, 其密度为 $8.988 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, 约为空气密度的十四分之一。

构成氢能体系的主要技术环节包括氢的生产、供给、储存、转换和使用等, 其中能量的储存和转换一直是能量有效利用的关键所在。传统的储氢手段主要是用钢瓶来储存氢气, 其缺点是效率低, 同时需要钢瓶具有耐高压、防泄漏的特性, 条件要求比较苛刻。储氢材料由于其具有很高的氢气存储密度而受到人类的瞩目, 因此成为材料科学中研究的重点功能材料之一。储氢材料就作为一种极其重要的功能材料, 在二次能源领域内具有不可替代的作用, 特别是在燃料电池、可充电电池研究中, 具有举足轻重的地位。储氢材料的研究直接关系到电动汽车的应用, 也同样对潜艇、航天器等领域有着重要的影响。近几十年来世界各国都投入了巨大的人

力、物力、财力对储氢材料进行研究, 力图抢占这一基础材料研究的制高点。

世界各国现已先后开发出多种储氢材料, 但很多研究者已将研究重点放在了对镁基储氢材料的研究上。人们之所以重视镁基材料的研究, 是因为镁有许多重要特性。首先, 镁是一种地壳中含量最丰富的元素之一, 居第 8 位, 约占地壳质量的 2.35%; 其次, 镁的储氢容量大, 其理论储氢容量可以达到 7.6%。但纯镁作为储氢材料充放氢的动力学性能差, 充放氢的速度很慢, 而且放氢温度比较高, 如若达到可以接受的放氢速度, 放氢温度必须在 350℃ 以上, 给应用带来了困难, 这也是镁基储氢材料研究的难点所在。

表 1 列出了部分氢化物的储氢密度和含氢量。从表中可以看出, 金属氢化物中氢的含量很高。具有单位体积较高的储氢能力和安全性是金属氢化物储氢的主要特点。

表 1 氢化物中氢的密度和氢含量

Table 1 Hydrogen atom density and capacity of some hydrides

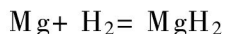
Mater	Density/($10^{22} \cdot \text{cm}^{-3}$)	w(H)/%
Gas H ₂ (at 273 K, 0.1 MPa)	5.4×10^{-2}	100.0
Liquid H ₂ (at 20 K)	4.2	100.0
Solid H ₂ (at 4 K)	5.3	100.0
MgH ₂	6.6	7.65
TiH ₂	9.1	4.04
VH ₂	10.5	3.81
LaNi ₅ H ₆	6.2	1.38
Mg ₂ NiH ₄	5.6	3.62

① [收稿日期] 2002- 01- 15 [修订日期] 2002- 03- 08

[作者简介] 房文斌(1963-), 男, 副教授, 博士。

1 镁基储氢材料研究历史概况

镁可与氢气直接反应, 在 300~ 400 °C 和较高的氢压下, 反应生成 MgH_2 :



$$\Delta H^\ominus = -74.6 \text{ kJ/mol}$$

MgH_2 在 287 °C 时的分解压为 101.3 kPa, 其理论含氢量(质量分数)可达 7.65%, 具有金红石结构, 性能比较稳定。由于纯镁吸氢和放氢速率都很慢, 而且放氢温度高, 因此人们很少用纯镁来存储氢气, 而是通过合金化或制成复合材料的办法来改善镁的充放氢性能。这样镁基储氢材料可以分为镁基合金体系和镁基复合材料体系两大类。

对于镁基储氢材料的研究, 最早开始于美国布鲁克-海文国家实验室。Reilly 和 Wiswall^[1] 首先以镁和镍混合熔炼而成了 Mg_2Ni 合金。 Mg_2Ni 在 2MPa、300 °C 下能与氢反应生成 Mg_2NiH_4 , 此后揭开了大规模研究镁基储氢材料的序幕。初期的材料制备主要通过熔炼方法获得镁基合金。取得快速发展的是 Ivanov 等人^[2], 他们于 1987 年成功利用机械合金化的方法制备了 Mg_2Ni 。通过机械合金化的方法, 可以很容易获得具有纳米晶、非晶等结构的 Mg_2Ni , 对于其充放氢性能的改善起到了重要作用。许多学者在 Mg_2Ni 合金中添加第三种元素 M, 典型的元素有铜、锌、铬、锰、钴、镍、锆、钒以及镧系元素等, 这些元素的加入在一定程度上改善了 Mg_2Ni 的充放氢性能。至今, 围绕 Mg_2Ni 合金体系而展开的研究工作仍在继续。

进入 20 世纪 70 年代后, 许多研究者对不含镍的镁基储氢材料作了大量的研究工作, 研究范围几乎涉及到全部的金属元素和少量非金属元素。镁与非镍元素可以组成二元、三元及三元以上的合金。很多研究工作者认为, 镁-铝系是另外一种非常有希望的镁基储氢合金。例如 Reilly 等人研究的 Mg-14Al 储氢合金。在三元合金中, 比较有代表性的是 1982 年 Nachman 等人合成的 $\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{La}_{0.1}$ 及 Lupu 等人合成的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{11}\text{Ti}$ ^[3]。近期人们对 Mg-Al 合金体系的研究重点也放在了充放氢过程对结构、传质、传热的影响以及应用等方面^[4]。

20 世纪 80 年代以来, 人们研究较多的还有镁-镧系合金(LnMg_{12} 、 LnMg_{17} 、 $\text{Ln}_5\text{Mg}_{41}$, Ln 代表稀土金属), 因为镁和镧系金属可以形成相对稳定的合金化合物。关于镁-镧体系的合金, 经常见诸

于报道的、储氢性能比较好的有 Mg_2La 、 Mg_{12}La 、 $\text{Mg}_{16}\text{La}_2\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}_{17}\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}$ 、 $\text{Mg}_{16}\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}_{17}\text{La}_2$ 等^[2, 3, 5, 6]。

镁与其它元素形成的数量众多的三元合金, 可以简单地概括为 $(\text{Mg}_{1-x}\text{A}_x)\text{D}_y$, A 可以是 V、Cr、Pd、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Zr、Nb、Mo、In、O、Si、B、C、F, 其中比较主要的是 Zr、Ti、Ni。而 D 则代表 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir 和 Pt。 $x=0\sim 0.3$, $y=0\sim 0.015$ 。A 都是过渡金属元素, B 则是第八副族元素。尽管该公式没有包括所有镁基合金, x 、 y 的值也没有涵盖现在研究的所有合金, 但该公式仍在一定范围内为我们提供了一个镁基储氢材料的研究概况。

20 世纪 90 年代以后, 随着机械合金化手段的提高, 对于镁基储氢材料的研究取得了长足的发展, 特别是近几年, 对大容量镁基储氢复合材料的研究非常活跃。根据复合材料的性质可把镁基储氢复合材料分成两类: 一类是化合物与镁基材料的复合; 另一类是单质合金元素与镁基材料的复合。其中与化合物复合的镁基储氢材料中, 比较典型的有 Mg-LaNi_5 、 Mg-FeTi 和 $\text{Mg-Mg}_2\text{Ni}$, 该类储氢材料经机械球磨复合后表现出优异的充放氢性能。2000 年以来, 人们开始重视过渡金属氧化物等化合物对 Mg-Ni 体系的催化性能研究。于振兴等人^[7] 在镁-镍粉中添加过渡金属氧化物和过渡金属氯化物所获得材料, 也是一种非常典型的、具有较好储氢性能的储氢复合材料。添加剂的加入显著改善了镁基储氢材料充放氢动力学性能, 提高储氢容量。在镁基储氢材料中添加单质元素较多的是 Fe、V、Pd 等, Zaluska 等人^[8] 是研究单质合金元素复合的代表, 研究的 Mg-Pd 复合材料就有良好的充放氢动力学性能。

从储氢材料的研究开始至今, 已被研究过的镁基储氢材料种类据不完全统计已近 1 000 多种, 由于合金元素组成不同, 以及制备的方法不同, 使得各种镁基储氢材料的吸放氢性能和储氢最大容量差别较大。表 2 列出了一些主要的镁基储氢材料的各种储氢性能指标。

2 镁基储氢合金材料性能研究概况

如前所述, 镁基合金中比较有代表性的是镁-镍系和镁-铝系, 很多研究工作是围绕这两大系列开展的。早期的 Reilly 等人通过试验已经使 Mg_2Ni

表 2 镁基储氢材料储氢性能指标

Table 2 Hydrogen storage properties of Mg-based materials

Material	<i>w</i> (H) / %	<i>t_e</i> / °C	$\Delta H^{\ominus} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Mg _{0.59} Al _{0.34} La _{0.05}	3.1	310	—
Mg-50C	3.0	—	—
Mg ₁₂ Ce _{1.3}	3.8	341	— 65
Mg ₂ Co	4.2	418	— 108
Mg ₂ Cu	2.6	295	— 72.9
Mg-26Cu	5.3	330	— 78.3
Mg ₁₂ La	3.4	400	—
Mg ₁₇ La ₂	4.5	—	—
Mg _{0.75} Li _{0.1} Ni _{0.1} Cu _{0.05}	1.9	310	—
Mg ₁₂ Ln Ln= Ce, La, Mm	5.9	325	—
Mg-5Mn	6.0	—	—
Mg ₂ Ni _{0.75} Cr _{0.25}	3.0	248	— 59.9
Mg ₂ Ni _{0.75} Co _{0.25}	3.1	297	— 68
Mg ₂ Ni _{0.75} Fe _{0.25}	2.8	253	— 63.2
Mg ₂ Ni _{0.75} Zn _{0.25}	3.1	246	— 61.5
MgNiCuM1 M1= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	4.9	357	— 68
Mg ₆ Pd	0.9	160	— 80.3
Mg ₉ Sc	—	375	— 79.5
Mg ₂ Co	4.5	418	— 108
MgH ₂ -5% Mg	7.3	375	120
MgH-5% V	5.6	310	74.4

t_e —Discharge temperature

的储氢量达到了它的理论值3.6%。后来很多研究工作者,对 Mg₂Ni 纳米晶作过系统的研究。其中比较有代表性的有 Orimo 等人^[9, 10]。他们将 Mg₂Ni 在氢气的保护下进行球磨,使氢气在球磨的过程中与 Mg₂Ni 合金进行反应,终了时氢的储量达1.6%。该样品具有良好的吸氢性能,在140 °C时即可吸氢,并使放氢温度降低到250 °C。Song 等人^[11]采用机械球磨、熔炼和烧结的方法制备了合金样品,该样品在270 °C即可放氢。

Dehouche 等人^[12, 13]详细研究了 Mg₂Ni 储氢材料的长期充放氢过程中的行为,对该合金共进行了2 700次循环充放氢实验,吸氢温度为250 °C,放氢温度为300 °C。当样品充放氢2 700次之后,系统地研究了样品组织结构、充放氢容量、传热及传质等方面的变化情况,得出了几个重要的结论:1) 吸放氢容量基本没有变化;2) 样品粉化较为严重,粉化导致吸放氢速度变慢(可能是因为样品粉化之后传

质及传热性能发生变化,从而影响了吸放氢的动力学性能);3) 样品长期的充放氢之后, Mg₂Ni 合金发生一定量的分解,产生单质镁。有关 Mg₂Ni 在长期的充放氢过程中分解出单质镁的现象也被其他人的研究所证实^[14]。

很多研究工作者发现,在 Mg₂Ni 合金中添加第三种元素 M 可以改善 Mg₂Ni 的储氢性能。有些元素可以使吸放氢温度进一步降低,有些则改善了吸放氢的动力学性能。比较典型的添加元素有铜^[15]、锌、钪^[16]、铬、锰、钴^[17]、镍^[18]、镁^[19]、锆^[20]、钒和很多镧系元素^[21]。总的来看,在 Mg₂Ni-M 形式的合金中,主要是 M 部分取代镍。第三种元素 M 所占的比例较小,一般小于15%。

添加第三种元素之后的 Mg₂Ni 合金有以下几个特点:1) 降低了反应的热效应, Mg₂NiH₄的摩尔生成热为64.5 kJ/mol,添加 M 元素之后,生成热有所降低,如添加 Cu 元素,氢化物的生成热降低到53.2 kJ/mol^[12];2) 提高了储氢材料的充放氢性能,放氢温度有所降低,如有报道加入铜之后,放氢温度降低为227 °C。我们自己的研究结果也证明^[22], Mg₂Ni 加入铜元素之后,通过机械合金化的方法制成非晶,然后在真空条件下晶化,使其转化为纳米晶,使该样品的吸放氢性能得到了很大的改善。同样添加 Co、Fe、Cr、V、Zn 等元素,也可不同程度降低氢化物的生成热和放氢温度;3) 添加 M 元素之后,吸氢的容量有所降低,这是由于添加第三种元素之后,镁所占的比例进一步缩小,导致储氢容量的下降。

1978 年 Douglass 通过熔炼的方法制备的镁铝银合金获得了6.3%的储氢容量,镁-铝系合金有 Mg₃Al₁₂(γ)、Mg₁₇Al₁₂(γ)、Mg₂Al₃(β)等类型,研究重点则是镁和铝的不同组成以及添加第三种元素对其储氢性能的影响。Mg₃Al₁₂(γ)-H 的分解压-组成等温线(480 °C)中,其分解压力较高,含氢量为10.6%。Mg₅Al₆在101.3 kPa度降低到233 °C,存在的问题是合金与氢气的反应速度较慢,而且合金在较高温度下(348 °C)会发生歧化反应,生成 MgH₂和 Al。在 MgAl 合金的体系中,随着镁含量的增加,储氢容量也在增加。例如 Reilly 等人制备的 Mg-14Al 储氢量为6.7% 然而放氢温度则在352 °C。在三元合金中, Nachman 等人^[3]合成的 Mg_{0.8}Al_{0.1}La_{0.1},吸氢量为4.2%,放氢温度为310 °C; Lupu 等人合成的 Mg₁₇Al₁₁Ti,储氢量达到4.7%,放氢温度则为304 °C。

对于镁-镧系合金(LnMg₁₂、LnMg₁₇、Ln₅

Mg₄₁, Ln 代表稀土金属) 的研究, 比较有代表的是 Mg₁₇-La₂, 其储氢最高容量可以达到6.05%^[23], 吸放氢温度也有所降低。但总的来说, Mg₁₇-La₂的吸放氢温度相对较高, 一般在320~350℃左右。通过对PCT曲线的研究可以看出, 吸放氢压力有较大的滞后现象。Mg-La系合金一般在充氢过程中也发生歧化反应, 并且氢化反应速度也较快。

3 镁基储氢复合材料性能研究

3.1 与单质元素复合的镁基材料储氢性能

镁基储氢复合材料是近年来研究的重点, 其目的是获得储氢容量大于5%, 并且能够在温和的条件下充放氢的储氢材料, 该类材料一般含镁量大于90%。目前在此方面研究比较突出的是加拿大、美国、日本等, 国内哈工大在此方面的研究也取得了突破性的成果。

与镁基材料复合的既可以是单质元素, 也可以是化合物, 目前复合所用的方法主要是机械合金化。通过机械合金化, 使得单质元素或者化合物在镁基材料颗粒上镶嵌, 从而改善充放氢性能。

目前利用单质元素和镁基材料复合研究较多的有: Fe、Pd、Ni^[16, 24]等。其中Zaluski等人^[17]采用球磨方法制成的Mg-Pb复合材料, 其颗粒直径在50 nm左右, 在100℃发生明显的吸氢行为, 当储氢材料的初始温度为190℃时, 几分钟内吸氢量就可以达到6.3%。更为难得的是该复合材料在280℃时已有很好的放氢性能, 在16 min左右, 其放氢过程已经完成。另一个具有良好的充放氢性能的重要复合材料是MgH₂-V, 由Liang等人^[25~27]完成, 在200℃、1.0 MPa氢压下, 100 s内使吸氢量达到5.5%。在0.015 MPa压力下, 其放氢温度在300℃时, 已有很好的动力学性能, 如在250 s可以使放氢量达到5.3%, 在250℃时900 s达到放氢量为5.3%。这样的充放氢性能, 已经接近了实际应用的边缘。现在该复合材料已完成了2 000次的循环充放氢试验, 其充放氢性能基本上没有发生衰减, 反而在2 000次之后, 其充放氢的容量有所提高。

3.2 与化合物复合的镁基材料储氢性能

化合物在镁基材料颗粒表面的复合, 是另一种重要的镁基储氢复合材料。常见的化合物-镁基复合材料有: Mg-LaNi₅^[28]、Mg-FeTi^[29]、Mg-Mg₂-Ni^[19], 这些复合材料基本上都是镁与一种合金化

化合物的复合。这些复合材料的共同特点是: 吸放氢的容量大, 放氢的温度低。如Mg-Mg₂Ni虽然也只有两种元素镁和镍, 但它能表现出优异的充放氢性能, 是单纯的镁镍合金所无法比拟的。该复合材料的制备过程是在气体保护下, 机械球磨MgH₂和Mg₂NiH₄两种氢化物(MgH₂-35% Mg₂NiH₄), 所得到的复合材料颗粒直径在0.1~1.0 μm。该种复合材料的放氢性能良好, 在220℃, 60 min放氢为5.1%; 240℃时, 10℃/min放氢4.8%; 280℃时, 达到5.5%的放氢量, 所需时间不到6 min。所有的放氢过程是在0.01 MPa的氢气环境下进行的, 其吸氢过程也很快, 一般在5 min内完成。从MgH₂-35% Mg₂NiH₄这一复合材料的组成来看, 它的吸放氢的性能要远远好于Mg-20% Ni合金。该复合材料的不足之处是制备工序较多, 为大规模应用带来一定的难度。

Mg-LaNi₅、Mg-Mg₂Ni、Mg-FeTi^[29]等复合材料, 其充放氢的性能也很好。其中很多与Mg-LaNi₅组成相近的复合材料, 其充放氢的性能也有一定提高。可以用通式Mg-MM*来表示, M表示稀土元素, M*则表示为Ni、Al、Co、Mn等。

另一类复合材料是镁-氧化物类型, 主要有: V₂O₅、TiO₂、MnO₂、Fe₂O₃等^[31, 32], 由于某些过渡金属元素的氧化物具有对氢分子的吸附和离解氢原子的作用, 因而它在镁的颗粒表面也起到了提高充放氢性能的作用。于振兴等人^[7]在镁-镍粉中添加过渡金属氯化物和过渡金属氧化物, 同样也获得了充放氢动力学性能良好的镁基储氢材料, 如下图所示。

Zaluska等人^[19]认为利用机械球磨, 可显著改善粉末的形态以及氢化表面活性, 特别是作为复合的结果, 即作为单质元素或化合物在镁颗粒上的镶嵌, 有效地提高了充放氢动力学性能。Tessier在研究纳米晶FeTi储氢材料认为: 纳米晶储氢材料的吸放氢特性提高是由于纳米晶材料晶界所占的比例较常规多晶材料大, 而晶界上若含有部分非晶, 则会使处于无序区的原子数目增加。吸氢时, 这些无序区首先吸氢。Kirchheim等人通过试验发现, 当合金中氢含量较高时, 氢在纳米晶Pd中的扩散系数比在单晶Pd中要大。这说明吸氢总是在晶界上开始进行, 氢首先到达晶界上容易到达的位置, 这时即使已经形成了金属氢化物, 但是由于纳米晶材料中很高的晶界浓度, 提供了吸氢的有效区域, 使得氢原子更容易进入纳米晶粒, 充分避免了氢在已形成的氢化物中的长程扩散。纳米晶材料具有很大

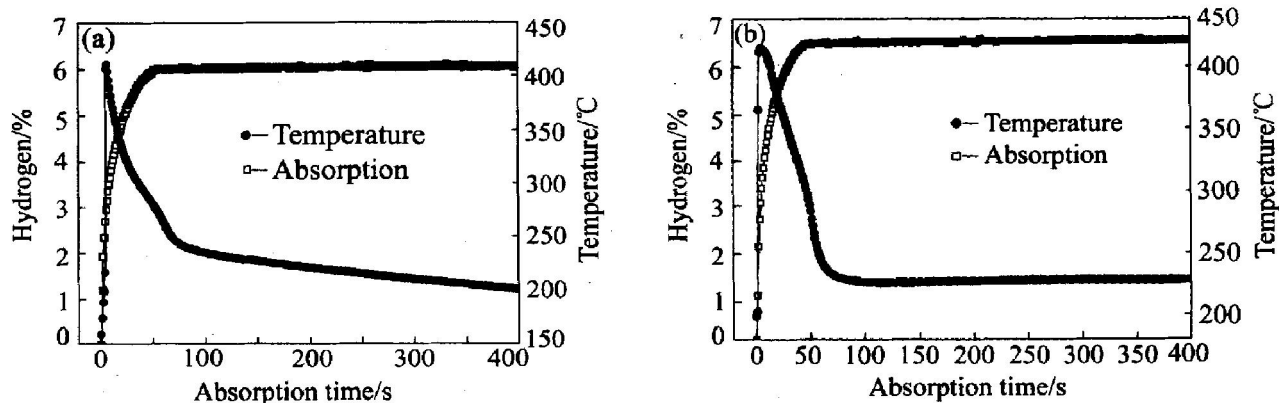


图1 试样 Mg-3Ni-1CrCl_3 , Mg-3Ni-2MnO_2 吸氢曲线

Fig. 1 Absorption and temperature curves of Mg-3Ni-1CrCl_3 , Mg-3Ni-2MnO_2
(a) — Mg-3Ni-1CrCl_3 ; (b) — Mg-3Ni-2MnO_2

的比表面积, 粉末的比表面积大, 就增加了氢与金属反应的机会, 特别是球磨制备的纳米晶, 表面可能处于特殊的状态, 这些都会加快吸氢的速度。对于通过机械球磨获得的纳米晶镁基复合储氢材料, 同样也具有纳米颗粒, 有利于氢的扩散, 从而在一定程度上改善了充放氢性能。

4 镁基储氢材料研究主要发展方向

众所周知, 纯镁的充放氢动力学性能很差, 为了改善镁基储氢材料的储氢特性, 研究者作了许多研究工作。目前的重点主要集中在: 1) 元素取代; 2) 与其它化合物或单质组成复合体系; 3) 表面处理; 4) 新的合成方法。通过对这些方面的研究, 能够在一定程度上加快充放氢速度。

根据本文前述, 在镁基合金储氢材料中, 元素取代是一种常用的方法。例如对 Mg_2Ni 系合金进行元素取代, 主要的方法是用 3d 元素部分取代 Ni, 或者利用主族金属元素部分取代 Mg, Zaluski 等研究了 Cu 取代的 Mg_2Ni 合金可以提高该储氢材料的解吸等温线放氢平台压, 杨化滨的研究发现^[33], Ti 和 Cu 取代后的 Mg_2Ni 系合金的吸解等温线平台压得到明显提高, 从而改善了充放氢条件。

镁基复合储氢材料中的单质和化合物在实际的充放氢过程中起到一个催化的作用, 因此可以把单质和化合物看做是催化剂, 也就是说, 催化剂的应用也是改善镁基储氢材料充放氢性能有效手段之一。早期的研究者是采用两种类型的催化剂存在的情况下, 镁与氢反应直接合成 MgH_2 , 第一类包括 I_2 、 MgI_2 、 HgCl_2 、卤化烷、聚环化合物等与金属镁混合, 用于预处理的异相催化剂, 另一类是与镁形

成合金的金属元素来作为同相催化剂。催化剂的使用, 不仅催化了 MgH_2 的生成, 也显著改善了反应动力学性能, 这些措施的主要优点是在保留了高的储氢量的情况下, 降低了 Mg 与 H_2 反应的活化能。碱土金属和稠环芳香族化合物(如萘、蒽等)反应, 生成配合物。这些配合物可以激活 H_2 , 并且吸收大量的氢使碱土金属配合物很容易形成氢化物, Imamura 等人研究了镁及其金属间化合物(Mg_2Ni) 在芳香族化合物中存在情况下与氢反应的行为, 发现有机物的加入使得镁或者 Mg_2Ni 的吸放氢动力学有明显的改善。

目前, 许多专家致力于寻找新的催化剂, 改善储氢材料的吸放氢性能。Liang^[34] 等人对添加过渡金属(Ti, V, Mn, Fe, Ni) 导致纳米晶镁基储氢材料吸放氢动力学性能的改变做了研究, 结果表明: 在 MgH_2 中添加 5% 的过渡金属, 通过机械球磨可以获得室温下的吸氢 (1 MPa) 和在 235 °C 的放氢 (0.015 MPa) 性能。王尔德等人^[35, 36] 在镁镍粉中加入过渡金属氯化物 CrCl_3 , 通过研究发现, 该种储氢材料可以在 200 °C、2.0 MPa 氢压下, 在 1 min 内完成吸氢, 使吸氢量达到 6.3%。在 101.3 kPa、300 °C 的条件下, 400 s 内完成放氢过程, 放氢容量达 6.2%, 这些指标已处于世界领先水平。德国的 Oelerich^[37] 等人对廉价金属氧化物(Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , Al_2O_3 , SiO_2) 对镁基储氢材料吸放氢性能的影响做了研究。研究发现: 高能球磨纳米晶 $\text{MgH}_2/\text{Me}_x\text{O}_y$ 复合材料($\text{Me}_x\text{O}_y = \text{Sc}_2\text{O}_3$, TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , Al_2O_3 , SiO_2) 氢吸附动力学性能得到大量的研究, 过渡族金属氧化物在镁氢反应中扮演着催化剂的角色, Cr_2O_3 的加入导致快速吸氢, 而 Fe_3O_4 和

V_2O_5 的加入则导致快速放氢。同时对于 Cr_2O_3 催化剂,其含量(摩尔分数)最低可达0.2%。关于催化剂的催化机制,目前仍不十分清楚, Oelerich 等人^[37]认为过渡族金属拥有可变的化合价,其催化作用很明显,而只表现一种化合价的金属其催化作用不明显,因此可以认为不同的电子价态对气固反应动力学性能的改变具有至关重要的影响。于振兴等人^[6]在研究纳米晶复合材料 $Mg-Ni-Cr_2O_3$ 吸放氢性能时,认为 Cr_2O_3 催化机理可能是以 Cr^{3+} 和 Cr^{2+} 为吸放氢的活性中心的双位机理。 Cr_2O_3 中 Cr^{3+} 的 d^3 组态为高自旋正八面体,在氢分子或氢原子的作用下, Cr^{3+} 可以得到氢原子提供的一个电子被还原成 Cr^{2+} , 由于 Cr^{2+} 的 d^4 组态在高自旋的八面体场中稳定性小于 Cr^{3+} 的 d^3 组态,所以构成一种不稳定状态,使 Cr^{2+} 可以失去电子重新成为 Cr^{3+} , 构成一种动态平衡,在金属镁与氢分子之间起到了传递电子的作用,起到脱氢和吸氢的双重催化作用。

镁基储氢材料表面一层致密的氧化物膜也是导致其吸放氢动力学性能差的原因,研究者采用了大量的方法去改善这种因素。Suda 等人应用氟处理技术去改善 Mg 合金的表面特性,即采用 HF^{-2} 水溶液对 A_2B 合金表面处理。结果表明,合金经表面处理后,提高了合金的氢化性能,使处理过的合金在比较温和的条件下表现出良好的吸氢性能。试验结果进一步表明,合金氟化处理后,在 40 °C 下就可吸氢。他们通过用 HCl 对镁合金表面进行处理后,发现经该方法处理后的合金,在同样的温度下吸氢量比经氟处理的合金少。

制备方法的不同同样会使镁基储氢材料的充放氢性能产生很大的差异,人们在长期的研究过程中,发展了诸多的制备方法,如熔炼合金化方法、烧结合成法、燃烧合成法、汽相沉积合成法、离心甩带法、化学合成法、合金粉末包覆法等。张允仕^[38]在利用置换扩散法制备镁基合金的基础上发展了一种固相扩散法,利用该方法制备的镁基合金易活化,表现出良好的充放氢性能。利用机械合金化的方法制备镁基储氢材料,可以很容易使样品获得纳米晶、非晶等结构。机械合金化制备的 Mg_2Ni 合金的颗粒中包含有纳米晶体以及晶体之间的无序晶界区,经研究认为,正是这一区域改善了充氢过程的传质和传热,提高了充放氢性能。

影响储氢材料吸放氢动力学的因素还有储氢材料的导热性,储氢材料一般要经过多次循环使用,在此过程中,会使其微粉化,形成厚度为 5~25 μm 的微粉层沉积在反应床上,其平均有效导热系数为

0.5 W/(m·K),导热系数差。为了提高其导热性能,人们一般用导热性能良好的铜镍铝等金属,制成多孔体或者网状材料,然后让储氢材料粉末添入其中的空隙,从而在一定程度上改善传热效果。

5 镁基储氢材料应用研究进展

镁基储氢材料由于储氢容量大、重量轻以及地球上氢气储量大而有着广阔的应用前景,一般讲,镁基储氢材料可以用来提纯分离、热泵、恒温系统、同位素分离、温度传感器、燃料电池氢源等方面。从目前看,镁基储氢材料的成本与天然气、汽油等比较还较高;而且镁基储氢材料的充放氢热效应很大,放氢温度一般在 300 °C,也给使用带来了困难。

5.1 镁基储氢材料储氢器的应用研究现状

镁基储氢材料的各种应用都离不开储氢容器。储氢器分为固定式储氢器、可移动式储氢器和携带式电源用储氢器。

固定式储氢器一般作为氢气供应站或中小规模的储氢设备,典型的固定式储氢装置有德国的 GfE 公司于 1983 年开发的容量达 2 000 m^3 装置,容器内填充多达 10 t 的 $Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$ 的储氢材料^[39],此储氢装置整个容器由 32 个小单元组成,每 7 个小单元又构成一族;小单元直径为 114.3 mm,长为 1 800 mm,厚为 2.9 mm,内部填充储氢材料。为提高氯化物的传热效率,内装设若干铝隔板,可缩短吸放氢的时间。镁基储氢材料在固定式储氢器方面的研究至今未见报道。

可移动式储氢器,不仅应具有轻巧紧凑的特点,而且还应有较大的储氢能力。镁基材料的储量大,且重量轻,能够满足这一要求。日本的物质工学工业技术研究所所用的镁系材料生产的储氢器,容积为 10 L,总质量为 14.3 kg,储氢量为 2.9 m^3 ,填充 3.5 kg 的 $Mg-10\%Ni$ 系材料,此容器的能量密度是一般氢气瓶的 2 倍。

携带式电源用储氢器,主要是用于野外摄像,照明,通信等应急用电源,其特点是小型,可携带。三洋电机在开发小型可携带式燃料电池,具有空冷式磷酸型燃料电池与利用储氢合金的储氢器相结合的构造,其所采用储氢材料现在还不是镁基储氢材料,而是 $La_{0.82}Y_{0.18}Ni_{4.95}Mn_{0.05}$ 。

为了能够达到应用具有较大储氢容量的镁基材料的目的,有些研究工作者曾尝试用联合应用储氢

材料的方法, 以克服镁基材料在应用方面的不足。如联合使用 FeTiMg_2Ni 等, Daimler-Benz 公司开发的 FeTiMg_2Ni 联合应用方案^[40] 就是利用汽车发动机废气的余热来加热 Mg_2Ni , 使其放氢。另一种比较直接的方法就是在储存材料的容器箱内留有少量氢气, 放氢时点燃氢气, 用其燃烧产生的热量来达到放氢的目的。如 Marinescu-Pasol^[41] 等人设计的装置, 使用镍包覆的镁作为储氢合金, 储氢量最大为 6.5%, 用于燃烧掉的氢气占总储量的 57%, 所以实际储量等于 2.8%。

有关工业化镁基材料的容器设计情况还有少数几例, 如 Mg_2Cu ^[42] 存储容积为圆柱体, 使用含铬 3% 的钢材, 长 40 cm, 直径为 5 cm, Mg_2Cu 净重 80 kg, 热交换容量为 20 kW, 最大压力为 3 MPa, 温度为 300~380 °C。另一种设计是 $\text{Mg-10\%Ni}$ 的存储^[43], 容器材质为 316 不锈钢, 16 cm 直径, 50 cm 高的圆柱体, 壁厚 0.2 cm, 容器重 5.5 kg, $\text{Mg-10\%Ni}$ 材料净重 3.5 kg, 置于 5 个网状托架内。有效存储氢气 0.26 kg, 占总重的 1.8%。

开发储氢器所面临的任務還很多。由于镁基储氢材料充放氢时较大的热效应, 因此镁基储氢材料的应用应该从能量综合利用的角度出发, 充分利用镁基储氢材料充氢时所放出的热量, 从而提高能量有效利用率, 这就需要在储氢器结构上进行合理设计。从填充储氢材料的容器及传热系统看, 应继续提高容器的强度, 改进传热效率, 优化设计, 提高容器的使用寿命。这主要是因为储氢材料在充放氢过程中易粉化, 在气流的吹动下粉末逐渐堆积形成紧实区, 即增加了氢气流动的阻力, 也会导致容器破坏; 同时粉末状氢化物导热性能差, 使反应其内部热量传输缓慢, 从而降低储氢材料的充放氢速率, 从某种意义上讲, 提高粉末状氢化物的传质、传热性能直接关系到储氢材料的充放氢性能的改善。另外填充方式也是提高储氢器寿命的很重要的因素。

5.2 镁基储氢材料电化学性能应用研究现状

目前对镁基储氢材料电化学性能也展开了一系列的研究工作, 并且有可能成为 NiMH 电池中 LaNi_5 的取代者。电极常用材料 LaNi_5 的理论电化学容量是 370 mAh/g, Mg_2Ni 的理论电化学容量为 999 mAh/g, 因此其有着潜在的应用优势。一些研究者发现, 通过机械合金化制备的非晶的镁-镍系合金在室温下具有较好的电化学性能, 但其随着充放氢次数的增加, 放氢量急剧衰减。通过研究发

现, 衰减的原因主要是合金表面的氧化腐蚀^[44, 45], 对于 Mg_2Ni 合金的电化学容量以及循环寿命的试验发现: 该两项指标都低于 LaNi_5 , 主要的原因是^[46]: 1) Mg_2Ni 在室温下稳定, 不易活化, 从而有较高的放氢过电位和低的放氢量; 2) 与碱性电解液接触或者电极极化, 很容易在合金表面形成氧化层, 从而阻止电解液与合金中氢的交换、转移。Jiang 等人^[47] 在 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 的表面包上 Ti、Al 和 Zr 等合金, 其循环寿命得到有效提高。Yu 等人^[48] 对 $\text{Mg}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ni}$ 三元系合金(即部分镁被其它的元素取代) 电化学做了系列研究, 并且和机械合金化制备的非晶镁-镍合金做了比较, 结果表明: 1) 三元系合金在室温下具有较大的容量, 但小于镁-镍合金的容量。2) 利用 Ni、Co、Ti、Si 对部分 Mg 进行取代, 该合金系具有良好的循环稳定性。薛建设^[49] 等人利用固态扩散法和机械球磨法制备出镁基合金在 KOH 碱性溶液中同样具有较长寿命的 Mg_2Ni 电极合金材料, 在 200 mA/g 放电电流密度下, 其循环充放电 50 次, 容量仍保持 200 mA·h/g。

对于镁基储氢材料的电极应用来讲, 主要的障碍是镁及合金在碱性溶液中易被腐蚀, 因此, 现在研究的重点是如何防腐以及提高循环寿命。如上所述, 笔者认为对于镁基储氢电极材料的开发可以这几个方面着手: 1) 元素取代是一种有效的方法; 2) 同时对镁基材料表面的包覆也是有效的手段之一; 3) 另外, Aymard 等人^[50] 对非晶 Mg_2Ni 材料采取专门的处理方法, 即采用机械合金化方法和低温热处理法相结合, 也在一定程度上提高了抗腐蚀能力; 4) 寻找新的适合镁基储氢材料的电解液配方。

6 结论

1) 镁基储氢材料的应用应该从能量综合利用的角度出发, 充分利用镁基储氢材料充氢时所放出的热量, 从而提高能量有效利用率, 这就需要在储氢器结构上进行合理设计。从填充储氢材料的容器及传热系统看, 应继续提高容器的强度, 改进传热效率, 优化设计, 提高容器的使用寿命。

2) 提高粉末状氢化物的传质、传热性能直接关系到储氢材料的充放氢性能的改善。另外填充方式也是提高储氢器寿命的很重要的因素。

3) 镁基储氢材料的应用研究目前已取得一些阶段性成果, 特别是具有良好充放氢性能的镁基储氢材料的出现, 会为其在燃料电池和燃氢汽车等方

面的应用打下良好的基础。

[REFERENCES]

- [1] Reilly J J, Wiswall R H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 [J]. *Inorg Chem*, 1968, 7: 2254– 2256.
- [2] Ivanov E, Konstantchuk I, Stepanov A, et al. Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage [J]. *J Less – common Met*, 1987, 131: 25– 29.
- [3] Chen J, Bradhurst D H, Dou S X, et al. The effect of chemical coating with Ni on the electrode properties of Mg_2Ni alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 280: 290– 293.
- [4] Bouaricha S, Dodelet J P, Guay D, et al. Hydriding behavior of Mg–Al and leached Mg–Al compounds prepared by high-energy ball-milling [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 297: 282– 293.
- [5] Yang J, Iureanu M C, Roberge R. Preparation and hydrogen storage properties of $Mg_{1-x}Ni_x$ ($x = 0 \sim 45$) composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 287: 251– 255.
- [6] Kadir K, Sakai T, Uehara I. Structural investigation and hydrogen capacity of YMg_2Ni_9 and $(Y_{0.5}Ca_{0.5})(Mg-Ca)$: new phases in the AB₂C₉ system isostructural with $LaMg_2Ni_9$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999 (287): 264– 270.
- [7] 于振兴. 纳米晶镁基储氢复合材料性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001.
YU Zhenxing. The Research of Properties of Nanocrystalline Mg-based Hydrogen Storage Composite Materials [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2001.
- [8] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen J O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999(288): 217– 225.
- [9] Orimo S, Fujii H. Hydrogen properties of the Mg_2Ni -system synthesized by reaction mechanical grinding [J]. *Journal of Alloys Compounds*, 1996(232): 16– 19.
- [10] Orimo S, Fujii H, Ikeda K. Notable hydriding properties of nanostructured composite material of the Mg_2Ni system synthesized by reactive mechanical grinding [J]. *Acta Mater*, 1997, 45(1): 331– 334.
- [11] Song M Y, Park H R. Pressure-composition isotherms in the Mg_2Ni-H_2 system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998(270): 164– 167.
- [12] Dehouche Z, Djiaozandry R, Goyette J, et al. Evaluation Techniques of cycling effect on thermodynamic and crystal structure properties of Mg_2Ni alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999(288): 269– 276.
- [13] Darnaudery J P, Pezat M, Darriet B. Influence de la substitution du cuivre au nickel dans Mg_2Ni sur le stockage de l'Hydrogene [J]. *Journal of Less-Common Metals*, 1983, 92: 199– 205.
- [14] Song M Y. Phase separation of Mg_2Ni by hydriding-dehydriding cycling [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999(282): 297– 301.
- [15] 杨陪强. 机械合金化 $MgNiCu$ 合金贮氢性能的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1996(7): 42– 43.
YANG Peiqiang. The Research of Hydriding and Dehydriding Properties of Mechanically Alloyed $MgNiCu$ Alloy [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1996. 42– 43.
- [16] 张允仕, 陈声昌, 袁华堂, 等. 贮氢化合物 $Mg_2Ni_{0.75}Pd_{0.25}$ 的合成及吸放氢性能的研究 [J]. 南开大学学报(自然科学版), 1991(1): 93– 98.
ZHANG Yunshi, CHEN Shenchang, YUAN Huatang. The study on the synthesis and the properties of hydriding and dehydriding of $Mg_2Ni_{0.75}Pd_{0.25}$ [J]. *Journal of Nankai University*, 1991(1): 93– 98.
- [17] Zaluski L, Zaluska A, Tessier P, et al. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg_2Ni , $LaNi_5$ and $FeTi$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995(217): 295– 300.
- [18] Naojita S N, Zhang S G, Inoue H, et al. Electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous alloy prepared by ball-milling Mg_2Ni with Ni [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998(267): 76– 78.
- [19] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen J O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg_2Ni [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999(289): 197– 206.
- [20] ZHANG Yunshi, YANG Huabin, YUAN Huatang, et al. Dehydriding properties of ternary $Mg_2Ni_{1-x}Zr_x$ hydrides synthesized by ball milling and annealing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998(269): 278– 283.
- [21] Tsushio Y, Enoki H, Akiba E. Energy distribution of hydrogen sites for $MgNi_{0.86}M$ ($M = Cr, Fe, Co, Mn$) alloys desorbing hydrogen at low temperature [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999(285): 298– 301.
- [22] 李金平. 机械合金化 $MgNiCu$ 合金贮氢性能的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1996. 42– 43.
LI Jinping. The Research of Hydriding and Dehydriding Properties of Mechanically Alloyed $MgNiCu$ Alloy [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology. 1996. 42– 43.
- [23] Gingl F, Tvon K, Vogt T, et al. Synthesis and crystal

- structure of tetragonal LnMg_2H_7 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$), two Laves phase hydride derivatives having ordered hydrogen distribution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997(253–254): 313–317.
- [24] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen J O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999(288): 217–225.
- [25] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH_2 -V nanocomposite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999(291): 295–299.
- [26] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled $\text{MgH}_2 + 5\% \text{ V}$ nanocomposite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000(305): 239–245.
- [27] 张允仕. 贮氢材料研究进展[A]. 全国第二届贮氢材料基础与应用学术研讨会会议论文集[C]. 北京, 1992. 1–4.
- ZHANG Yun-shi. The Development of hydrogen storage material [A]. proceedings of the second symposium on the base and application of hydrogen storage material in China[A]. Beijing, 1992. 1–4.
- [28] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi_5 and $\text{MgH}_2\text{-LaNi}_5$ composite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000(297): 261–265.
- [29] LIANG Guo-xian, Wang Er-de, FANG Shou-shi. Hydrogen absorption and desorption characteristics of mechanically milled $\text{Mg-35\% FeTi}_{1.2}$ powders [J]. *Journal of Alloys Compounds*, 1995(223): 111–114.
- [30] Reule H, Hirscher M, Weißhardt A, et al. Hydrogen desorption properties of mechanically alloyed MgH_2 composite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000(305): 246–252.
- [31] Peshev P, Khrussanova M, Chakarov D, et al. Surface composition of Mg-TiO_2 mixture for hydrogen storage prepared by different method [J]. *Mat Res Bull*, 1989, 24: 207–212.
- [32] Khrussanova M, Terzieva M, Eshev P, et al. Hydriding of mechanical alloying mixtures of Mg and MnO_2 and NiO [J]. *Mat Res Bull*, 1991, 26: 1291–1298.
- [33] 杨化滨. 三元 $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ 合金体系的性能研究[D]. 天津: 南开大学, 1998.
- YANG Hua-bin. The Study of Properties of Tribasic $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ Alloys System [D]. Tianjing: Nankai University, 1998.
- [34] Liang G, Huot J, Boily S, et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled $\text{MgH}_2\text{-Tm}$ ($\text{Tm} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$ and Ni) system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999(292): 247–252.
- [35] 王尔德, 于振兴, 刘祖岩, 等. 镁基储氢材料发明专利[P]. CN00131504. 8.
- WANG Er-de, YU Zhen-xing, LIU Zuyan, et al. Inventive Patent of Mg -based hydrogen Storage Material [P]. CN00131504. 8.
- [36] YU Zhen-xing, LIU Zuyan, WANG Er-de. Hydrogen storage properties of the Mg-Ni-CrCl_3 nanocomposite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, (2001, accepted).
- [37] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg -based material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001(315): 237–242.
- [38] ZHANG Yun-shi, YANG Hua-bin, YUAN Huatang, et al. Dehydriding properties of ternary $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zr}_x$ hydrides synthesized by ball milling and annealing [J]. *J Alloys and Compounds*, 1998(269): 278–283.
- [39] 王荣明. 储氢材料及其载能系统[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1998.
- WANG Rong-ming. Hydrogen Storage Material and Energy Storage System [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1998.
- [40] Schlapbach L, Shaltiel D, Olhafen P. Catalytic effect in the hydrogenation of Mg and Mg compounds: Surface analysis of $\text{Mg-Mg}_2\text{Ni}$ and Mg_2Ni [J]. *Mat Res Bull*, 1978, 13: 697–706.
- [41] Marinescu-Pasoi L, Behrens U, Langer G, et al. Hydrogen metal hydride storage with integrated catalytic recombiner for mobile application [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1991, 16: 407–412.
- [42] Seiler A, Schlapbach L, Waldkirch T V, et al. Active $\text{MgH}_2\text{-Mg}$ systems for hydrogen storage [J]. *Journal of Less-Common Metals* 1980, 73: 193–196.
- [43] Nishimiya N, Suzuki A, Ono S. A novel batchtype hydrogen transmitting system using metal hydrides [A]. *Hydrogen Energy Progress* [C], USA: Pergamon Press, 1981. 917–929.
- [44] Liu W H, Wu H Q, Lei Y Q, et al. Effect of substitution of other elements for nickel in mechanically alloyed $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ amorphous alloys for nickel-metal hydride batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997(261): 289–294.
- [45] Nohara S, Fujita N, Zhang S G, et al. Electrochemical characteristic of homogeneous amorphous alloy prepared by ball-milling Mg_2Ni with Ni [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998(267): 76–78.
- [46] Luo J L, Cui N. Effects of microencapsulation on the

- electrode behavior of Mg_2Ni -based hydrogen alloy in alkaline solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998(264): 199– 305.
- [47] Jiang J J, Gasik M. An electrochemical investigation of mechanical alloying of MgNi -based hydrogen storage alloys [J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 89: 117– 124.
- [48] Ye H, Lei Y Q, Chen L S, et al. Electrochemical characteristics of amorphous $\text{Mg}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ni}$ ($\text{M} = \text{Ni, Ti, Co}$ and Si) ternary alloys prepared by mechanical alloying [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000(311): 194– 199.
- [49] 薛建设, 李国勋, 胡尧沁. MgNi 系储氢合金电化学性能的研究[J]. *稀有金属*, 2000, 24(2): 128– 130.
- XUE Jian-she, LI Guo-xun, HU Yao-qin. The electrochemical properties study of Mg-Ni system alloys [J]. *Less-common Metal*, 2000, 24(2): 128– 130.
- [50] Aymard L, Ichisubo M, Uchida K, et al. Preparation of Mg_2Ni base alloy by combination of mechanical alloying and heat treatment at low temperature [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997(259): L5– L8.

Recent development of Mg-based hydrogen storage material

FANG Wen-bin, ZHANG Wen-cong, YU Zheng-xin, WANG Er-de

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

[Abstract] The studying history of Mg -based hydrogen storage material of recent years was reviewed simply, and reasonable classification was made: Mg -based alloy material system and Mg -based composite material system; The hydrogen storage properties of alloy material and composite material were expatiated systematically. It was proposed that the Mg -based hydrogen storage material of excellent hydriding and dehydriding properties can be prepared by using the present technology. The application state of Mg -base hydrogen storage material was described too, including the research state of hydrogen storage container and electrochemical properties of Mg -based hydrogen storage material; and the further study emphasis was pointed out.

[Key words] Mg -based hydrogen storage material; hydrogen storage container; hydriding and dehydriding properties; electrochemical properties

(编辑 何学锋)