

2006-02-28

## Development on Hydriding/Dehydriding Kinetics of Mg Nano-materials for Hydrogen Storage

Wei MO

Hong-Liang SUN

Hai-chang ZHANG

Hua-bin YANG

Zuo-xiang ZHOU

---

### Recommended Citation

Wei MO, Hong-Liang SUN, Hai-chang ZHANG, Hua-bin YANG, Zuo-xiang ZHOU. Development on Hydriding/Dehydriding Kinetics of Mg Nano-materials for Hydrogen Storage[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(1): 9-15.

DOI: 10.61558/2993-074X.1689

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss1/2>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2006) 01-0009-007

# 纳米镁储氢材料吸放氢动力学性能的研究进展

墨 伟, 孙洪亮, 张海昌, 杨化滨\*, 周作祥

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

**摘要:** 综述近十年来国内外有关纳米镁储氢材料吸放氢动力学的研究现状和发展趋势. 众多研究表明, 应用高能球磨法制备纳米镁复合储氢材料, 并以过渡金属氧化物为催化剂, 或者用  $AB_3$  型储氢合金与镁复合, 都能显著改善镁的吸放氢动力学性能.

**关键词:** 纳米镁储氢材料; 高能球磨; 过渡金属氧化物; 动力学性能

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

氢氧燃料电池氢能的利用率高达 50% ~ 60%, 无污染, 已成为电动汽车能源的有力竞争者之一. 英国电力储存 (Electric Power Storage) 公司和美国通用汽车 (General Motor) 公司设计的电动汽车分别曾以高压钢瓶存储氢气或液氢作为氢源. 这种方法不仅存在安全隐患, 而且所占体积较之金属氢化物大许多<sup>[1]</sup> (图 1). 金属氢化物是目前理想氢源. 在研究和开发的各类储氢材料 (表 1) 中, 以镁的储氢量最高 ( $MgH_2$  为 7.65% (by mass)), 且资源丰富、价格低廉而具有潜在优势, 但因其吸放氢温度高、动力学性能差, 至今仍阻碍其实际应用.

为改善储氢合金的吸放氢动力学和热力学性能, 或者是延长镁基储氢合金电极在 KOH 溶液中的充放电循环寿命<sup>[2]</sup>, 相当大部分的研究工作是关于采用其它元素来取代  $MgNi$  中的镁或镍. 本文作者之一曾应用固相扩散法合成了多晶三元镁基储氢合金  $Mg_xNi_{1-75}M_{0.25}$  ( $M$  为第 4 周期过渡元素), 并对该合金体系作了深入研究<sup>[3]</sup>. 从该合金气固吸放氢的结果看, 出现如下 3 种情况: 当  $M$  为  $Cr, Mn$  或  $Co$  时, 该合金气固反应的平台压力相应降低;  $M$  为  $Ti$  或  $Cu$  时, P-C-T (pressure-composition-temperature) 平台压力反而明显升高;  $M$  为  $Fe$  或  $Zn$ , 效果不显. 作者还曾用富铈混合稀土  $Mm$  取代  $MgNi$  的部分  $Mg$ , 如  $Mg_{0.85}Mm_{0.15}Ni$ <sup>[4-5]</sup>,

经球磨后产生了  $CeNi_3, LaNi_5$  和  $LaNi_3$  相. 这些相的出现在一定程度上改善了合金体系的结构, 只需活化 2~3 周期即可达到最大吸氢量. 此外, 镁在碱性介质中处于热力学不稳定状态, 其因腐蚀而生成的氢氧化物膜不致密, 虽经元素取代、表面处理等, 结果都不理想. 文献 [6] 对此作了很好的综述, 认为镁基合金电极材料在 MH-Ni 电池中的应用还需进行长期的基础研究探索, 特别是在充放电初期因腐蚀引起的容量变化, 也应该列入未来研究的范畴.

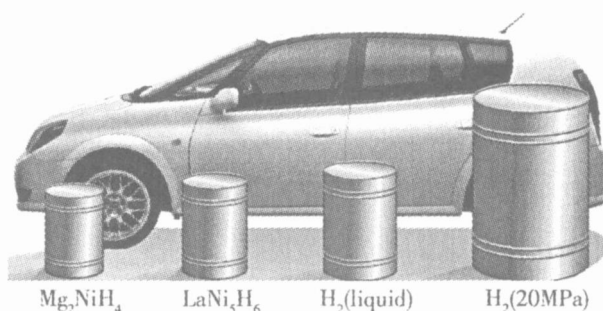


图 1 以汽车为参照, 不同方式储存 4 kg 氢所需体积  
Fig 1 The volume of 4kg hydrogen compacted in various ways, which size relative to the size of a car<sup>[1]</sup>

收稿日期: 2005-11-05, 修订日期: 2005-12-06 \* 通讯作者, E-mail: hb\_yang@nankai.edu.cn  
国家 "863" 计划资助项目 (2003AA515022) 资助

表 1 某些储氢合金的储氢容量

Tab 1 The hydrogen storage capacity of some alloys

Alloy	Hydrogen storage capacity/% (by mass)
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1.37
FeTiH <sub>1.95</sub>	1.85
LaNi <sub>3</sub> H <sub>4.5</sub>	1.12
ZrV <sub>2</sub> H <sub>5.3</sub>	2.68
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	3.60
MgH <sub>2</sub>	7.65

有关镁的吸放氢动力学性能经过十多年来的研究已有了显著改善,其中堪称突破性进展的是机械合金化法 (mechanical alloy) 的应用. 同传统的熔炼法相比,机械合金化法 (又称高能球磨法) 拓宽了合金成分的范围,有利于获得其它技术难以获得的特殊结构、新相和亚稳态相等. 它已成为制备储氢合金 (尤其是镁及镁基储氢合金) 的重要方法,特别是反应球磨法 RBM (reactive ball milling) 可在样品机械变形、生成缺陷的同时生成金属氢化物<sup>[7]</sup>,导致非晶相的生成以及材料的微观结构达到纳米尺寸<sup>[8]</sup>. RBM法能够合成稳态的 MgH<sub>2</sub>和亚稳态的 MgH<sub>2</sub>. Gennari等<sup>[8]</sup>认为此二者的混合物能在改善脱氢性能上起到协同作用,可使 MgH<sub>2</sub>的放氢温度降低.

高能球磨法制备的非晶/纳米晶储氢材料有大量的缺陷和晶界,与传统多晶镁基储氢材料相比,其吸放氢动力学性能有了显著改善. 文献[9]对此已有很好的综述,认为主要原因是:晶粒小,比表面积大,球磨过程产生的缺陷能够提供更多的活性中心;晶粒小,氢的扩散历程短、有利于氢的扩散;其纳米晶的晶粒之间的界面(晶界)是氢扩散的良好通道;纳米储氢材料在放氢之后,晶粒又可以恢复到原来的尺寸. 研究表明,当金属镁粉的粒径为 1 μm 时,在 573 K 几乎不吸氢,当晶粒减小到 30 nm 时,快速吸氢,120 min 吸氢量便达到 6%<sup>[7]</sup>.

金属或合金表面分解氢分子的能力也是影响其吸放氢性能的重要因素,而镁粉表面对 H<sub>2</sub> 吸附和分解能力都很差. 文献报道,在纳米 Mg-MgH<sub>2</sub> 或镁基合金中添加合适的催化剂,如过渡金属氧化物,或将镁分别与 AB<sub>5</sub> 型、AB 型或 A<sub>2</sub>B 型储氢合

金混合,再于氢气氛围中进行反应性球磨,都能显著改善镁吸放氢的动力学性能.

## 1 过渡金属氧化物的催化作用

诚如前述,30 nm 的多晶镁粒在 573 K 下,需经 120 min 才能吸氢 6%,但若加入钨作为催化剂,则吸收 6% 的氢仅需 50 min<sup>[7]</sup>. 图 2 示明,合金中的钨能使气相的氢分子解离成氢原子并附着在合金纳米粒子表面,然后沿着晶界扩散进入体相,再形成氢化镁晶核并逐渐成长<sup>[10]</sup>. 近期的工作则是尝试使用某些非贵金属氧化物催化剂. 文献报道,这些氧化物对镁的吸放氢性能表现出较好的催化作用.

现在,镁储氢材料的制备普遍采用反应球磨法或以 MgH<sub>2</sub> 作原料的高能球磨法,一般都是纳米晶或非晶,也可能是两者兼备. Oelerich 等<sup>[11-12]</sup> 研究了各种氧化物 (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub>) 催化剂对纳米镁吸放氢循环性能的影响. 结果表明:单一化合价金属氧化物如 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 等,对 MgH<sub>2</sub> 吸放氢性能影响不大;而具有可变化价价的过渡金属氧化物如 TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 则都有很好的催化作用. 以下简要评述几种较典型的过渡金属氧化物对镁吸放氢过程的催化作用.

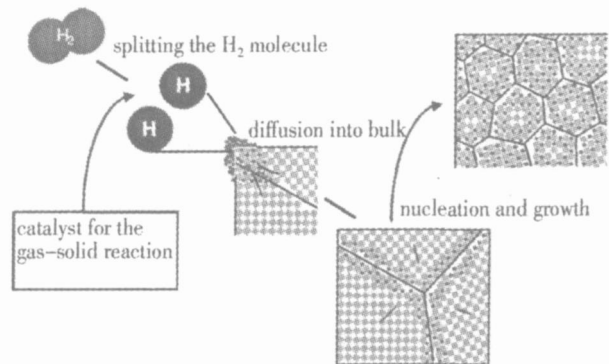


图 2 含催化剂的储氢金属或合金催化反应机理示意

Fig 2 Catalyze mechanism model of the hydrogen storage metal or alloy with the addition of catalyst

### 1.1 Mg-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸放氢性能研究

Oelerich 等<sup>[12]</sup> 研究了 MgH<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸放氢动力学和热力学性能. 结果表明, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在含量为 0.2% ~ 5% (by mol) 的范围内对 MgH<sub>2</sub> 的吸放氢动力学性能几乎没有影响. Dehouche 等<sup>[13]</sup> 测试了纳

米  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  体系循环充放氢动力学的稳定性. 图 3、图 4 分别示出  $\text{MgH}_2 + 0.2\%$  (by mol)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在吸放氢循环前、循环 500 和 1000 周后的动力学曲线和 PCT (即热力学性能) 曲线. 图 3 表明,  $\text{MgH}_2 + 0.2\%$  (by mol)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  经循环 500 和 1000 周后, 吸氢速率没有发生明显的变化, 放氢动力学虽有所衰减, 但表现出很好的循环性能, 而且循环后储氢容量有所增加. 又从图 4 中可见, 循环 500 周和 1000 周之后, 其平台压力几乎没有变化.

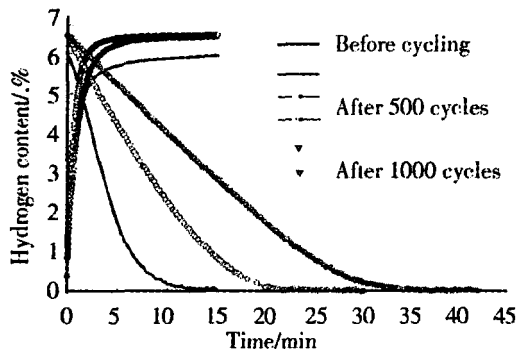


图 3 含 0.2% (by mole)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的  $\text{MgH}_2$  经不同循环周次后的吸放氢动力学曲线 (573 K,  $1 \times 10^5$  Pa)

Fig 3 Curves of the absorption and desorption kinetics for  $\text{MgH}_2$  with 0.2% (by mole)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  catalyst addition in the as-milled state and after 500 or 1000 cycles (573 K,  $1 \times 10^5$  Pa)<sup>[13]</sup>

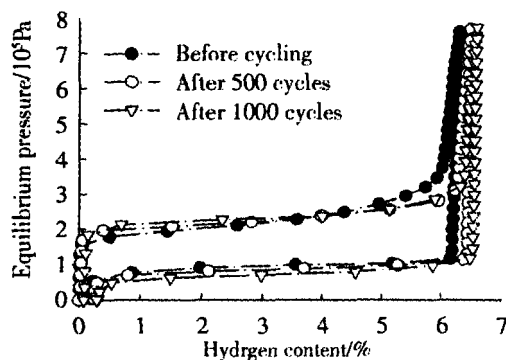


图 4 含 0.2% (by mole)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的  $\text{MgH}_2$  于 573 K 下经不同循环周次后的 PCT 曲线

Fig 4 Pressure-composition isotherms at 573 K for  $\text{MgH}_2$  with 0.2% (by mole)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  catalyst addition in the as-milled state and after 500 or 1000 cycles<sup>[13]</sup>

于振兴等<sup>[14]</sup>的研究表明:在氢气氛中, 95%  $\text{Mg} - 3\% \text{Ni} - 2\% \text{Cr}_2\text{O}_3$  (by mol) 经球磨 102 h 后具有很好的吸放氢动力学性能:在 473 K, 2.0 MPa 氢压

下, 60 s 内吸氢量达到 6.0% 以上, 597 K, 0.1 MPa 下 500 s 内放氢量达到 6.0%. Bobet 等<sup>[15]</sup>还研究了以钨的氧化物作催化剂与镁混合后的吸放氢性能. 结果表明, 具有可变化价态的  $\text{WO}_3$  提高了  $\text{MgH}_2$  的吸放氢动力学性能, 其催化作用在较低温度 (473 K) 下更明显. 为了进一步探究  $\text{WO}_3$  的催化机理, 该作者用纯  $\text{WO}_3$  在相同的条件下球磨, 发现球磨 1 h 后, 部分  $\text{WO}_3$  晶型由六方转化为单斜, 球磨 4 h 之后, 部分单斜又转化为六方. 该方法可为研究反应机理提供部分依据.

Bobet 等<sup>[16]</sup>还应用超临界流动态工艺 (super-critical fluid process) 制备纳米  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 再以此方法制备的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (5%) 与金属 Mg 在氢气氛下球磨, 然后测其 Zeta 电位 (zeta potential). 该作者认为: Zeta 电位的产生主要是由于该材料粒子表面存在  $\text{Cr}^{3+}$ , zeta 电位随球磨时间的延长而不断降低, 这应该是球磨过程三价铬被还原成零价的结果, 而单个的 Cr 原子或其原子簇对吸放氢性能起着重要的作用. 本文作者认为此结论还有待商榷.

Song 等<sup>[17]</sup>认为氧化物在循环过程中是会被还原的. 为了达到 XRD 的检出限, 仍旧使用球磨法在氢气氛中合成  $\text{Mg} + 10\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mg} + 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Mg} + 10\% \text{CeO}_2$  储氢材料, 但同时提高了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的含量. 该样品经充放氢循环 5 周后的 X 射线衍射 (XRD) 和电子探针微区分析 (EPMA) 表明,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在循环过程中部分被还原.

于振兴等<sup>[13]</sup>认为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的催化机理可能是以 2 个  $\text{Cr}^{3+}$  为吸放氢活性中心的双位机理. 根据晶体场理论,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中  $\text{Cr}^{3+}$  的  $d^3$  组态为高自旋正八面体构型, 在氢分子或在氢原子的作用下,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中  $\text{Cr}^{3+}$  可从氢原子获得一个电子被还原成  $\text{Cr}^{2+}$ , 但由于  $\text{Cr}^{2+}$  的  $d^4$  组态在高自旋正八面体场中的稳定化能小于  $\text{Cr}^{3+}$  的  $d^3$  组态, 因而  $\text{Cr}^{2+}$  是一种不稳定的状态, 它可能再失去电子重新成为  $\text{Cr}^{3+}$ , 从而  $\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ , 构成了一种动态平衡. 既能够使氢原子结合构成氢分子, 从而起到催化脱氢作用, 反之也可能使氢分子分解成为氢原子, 然后与镁原子结合形成  $\text{MgH}_2$ , 起到吸氢催化作用. 总而言之  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在不同的外界条件下, 具有吸氢和放氢的双重催化作用.

## 1.2 $\text{Mg-V}_2\text{O}_5$ 吸放氢性能研究

Oelerich 等<sup>[18]</sup>研究发现, 当将纳米  $\text{MgH}_2\text{-V}_{0.01}$

于空气中放置一段时间后,其吸放氢动力学性能即有所改善.分析认为,这是由于空气中的氧将材料中部分的V氧化为 $V_2O_5$ 的结果.由此可见, $V_2O_5$ 对 $MgH_2$ 动力学性能的提高也具有催化作用.

于振兴等<sup>[19]</sup>应用机械合金化法制备的纳米材料 $Mg-3Ni-2V_2O_5$ 具有非常好的吸放氢动力学性能.这一储氢材料在吸氢过程会产生明显的“引燃”现象(因镁在RBM过程中吸氢放热而使球磨罐升温所致),并在60 s内完成6.2%的吸氢量(473 K, 2.0 MPa氢压),而且放氢温度较低(一般为563 K左右),放氢速率也较快(600~700 s内即可完成).较之95% $Mg-3\%Ni-2\%V_2O_5$ 更具优势. $V_2O_5$ 对 $Mg$ 基储氢材料的吸氢之所以具有较强的催化作用,其原因即在 $V_2O_5$ 对氢分子强烈的化学吸附,并可能导致氢分子直接解离成氢原子,从而大大加快其吸放氢的速率.

Barkhordarian等<sup>[20]</sup>研究并比较了添加各种金属氧化物催化剂对 $MgH_2$ 放氢容量从20%到80%的平均速率.图5示出与V同族的Nb氧化物 $Nb_2O_5$ 具有最好的放氢动力学催化性能.

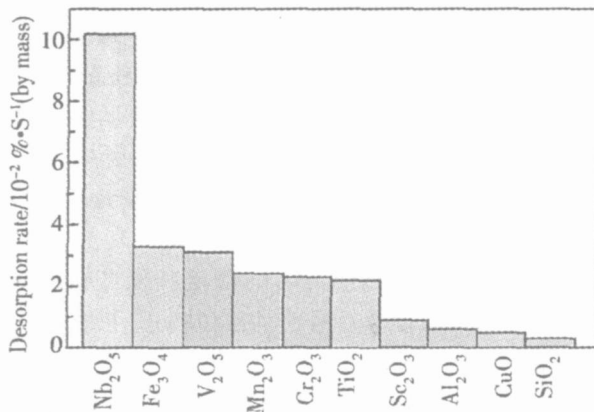


图5 真空状态,573 K下含不同金属氧化物的 $MgH_2$ 放氢速率比较

Fig 5 Comparison of the adsorption rates of $MgH_2$  with different metal oxide catalyst additions at 573K into vacuum<sup>[20]</sup>

Barkhordarian等<sup>[21]</sup>还指出当 $MgH_2$ 中 $Nb_2O_5$ 的含量为0.2% (by mol)左右时,放氢反应速控步发生了改变:含量大于0.2% (by mol),吸氢反应由界面步骤控制;小于0.2% (by mol)则由氢的扩散控制.

### 1.3 $Mg-Fe_3O_4$ (或 $Fe_2O_3$ ) 吸放氢性能研究

Oelerich等<sup>[11]</sup>发现 $Fe_3O_4$ 也是 $MgH_2$ 放氢性能较好的催化剂之一.但至今尚未见有关该催化作用以及其催化机理的详细报道.

Khrussanova等<sup>[22]</sup>指出 $Fe_2O_3$ 的添加会使 $MgH_2$ 的放氢动力学性能下降,认为这是由于 $Fe_2O_3$ 被还原后于吸氢过程中生成了比 $MgH_2$ 更稳定的化合物 $Mg_xFeH_x$ .

最近 Song<sup>[23-25]</sup>等又发现在氢气气氛中于不同球磨条件下制备的 $Mg+10\%Fe_2O_3$ ,其吸放氢性能明显改善,只需循环两次,就能完全活化.同时该作者还介绍了一种制备纳米级 $Fe_2O_3$ 的新方法及其性能表征,但关于催化反应机理方面的研究报道仍未见到.

普遍认为:添加过渡金属氧化物对 $Mg$ 或 $MgH_2$ 的吸放氢动力学性能有明显改善,并且在球磨过程中可以引入更多的缺陷;况且过渡金属氧化物由于存在可变价态从而能明显降低 $H_2$ 分解(或生成)的反应活化能.但目前有关过渡金属氧化物催化机理的阐释仍存在分歧:Oelerich等<sup>[18]</sup>指出过渡金属氧化物并没有被 $H_2$ 或金属 $Mg$ 还原;而Barbet等<sup>[16]</sup>则认为,金属氧化物在制备或充放氢的循环过程中被还原,生成的金属原子簇作为活性中心而对镁的吸放氢过程起催化作用.孰是孰非,还有待进一步深入的研究.

## 2 镁与其它储氢合金的复合

储氢合金根据吸放氢温度的不同,主要有低温型( $AB_3$ 型)、中温型( $AB$ 型)和高温型( $A_2B$ 型)的.金属镁与这些合金复合各有不同的效果,

对于低温型储氢合金与 $Mg$ 的复合, Terzieva等<sup>[26]</sup>研究了用高能球磨法制备的 $Mg+30\%LaNi_5$ 复合材料,给出在473 K和氢气压力为1.0 MPa时,500 s内吸氢量约为1.5%.而Liang等<sup>[27-28]</sup>应用高能球磨法分别合成的 $Mg+50\%LaNi_5$ 和 $Mg+30\%LaNi_5$ 纳米复合材料,则在423 K和1.0 MPa下,500 s内吸氢量前者为2.5%,后者为3.6%.

对于中温型储氢合金与 $Mg$ 的复合, Mandal<sup>[29]</sup>研究了 $Mg+x\%TiFe(Mn)$ 系列合金的吸放氢性能,发现其在室温下的最高放氢容量可达3.6%.这是由于该合金体系经球磨后除了产生 $TiFe$ 及 $Mg$ 相之外,还有 $TiTMg$ 及 $FeTi_3$ 相的生成, $TMg$

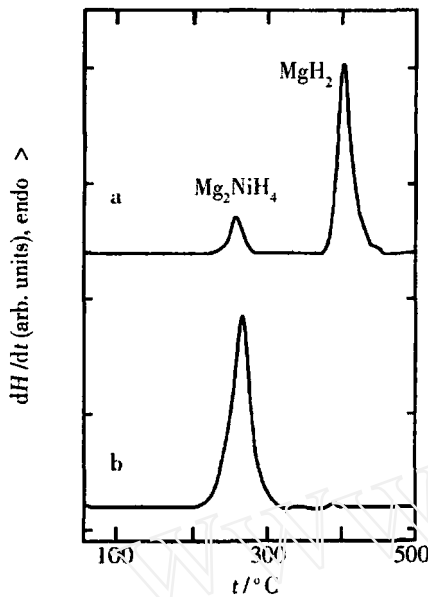


图 6 加热速率 10 K/min 时,混合氢化物 (65% MgH<sub>2</sub> 和 35% Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>) 放氢的热效应  
a) 未处理过的, b) 球磨过的氢化混合物

Fig 6 Thermal effects (DSC) of desorption on a mixture of hydrides (65% of MgH<sub>2</sub> and 35% of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>) Heating rate = 10 K/min a) Untreated, b) after ballmilling of the hydrogenated mixture<sup>[33]</sup>

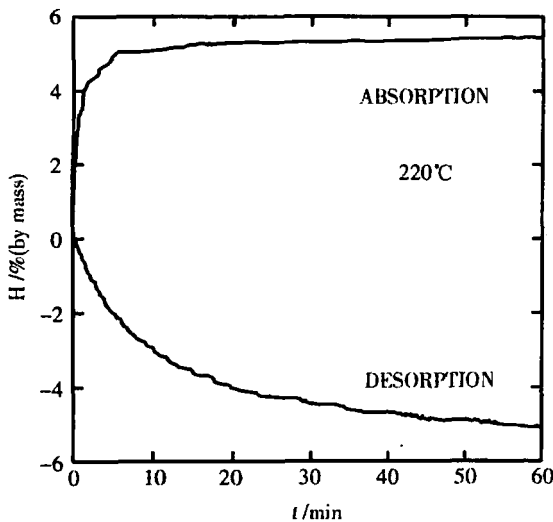


图 7 220 时,混合氢化物 (65% MgH<sub>2</sub> 和 35% Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>) 经氢化状态下球磨过后的吸、放氢速率曲线

Fig 7 Rate of hydrogen absorption desorption, 220 for a mixture of hydrides (65% MgH<sub>2</sub> and 35% Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>) after ballmilling in the hydrogenated state<sup>[33]</sup>

相对镁的吸氢过程有一定促进作用. kondo<sup>[30]</sup>还指出,由高能球磨法合成的 Mg + 50% TiFe<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.08</sub> 复合材料,于 298 K 时的吸氢容量接近 3.5%,这主要是由于 TiFe<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.08</sub> 分散性好,以及球磨过程中微观缺陷的引入和 TiFe<sub>0.92-x</sub>Mn<sub>0.08</sub> 与  $\gamma$ -Fe 相的生成,从而加快了氢分子的分解和氢原子的扩散.遗憾的是该文中并未提到这一储氢材料的“引燃”温度和 298 K 的循环充放氢的动力学数据.

Liang 等<sup>[31]</sup>和 Wang 等<sup>[32]</sup>分别研究了纳米尺度的 Mg 与 FeTi<sub>2</sub> 复合材料体系,指出该复合材料在较低温度下都表现出较好的吸氢性能,例如在 413 K 下,15 min 内其吸氢量接近 3.5%.

高温型储氢合金与 Mg 的复合材料,如 MgH<sub>2</sub> + Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 已引起了关注.其制备方法是分别使 Mg 和 Mg<sub>2</sub>Ni 吸氢后生成 MgH<sub>2</sub> 和 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>,再混合球磨,其放氢量为两者之和.优点是放氢温度降低 (图 6) 和吸放氢动力学性能提高 (图 7),体现了 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 的特性.

### 3 结 语

过去十多年来,人们关于镁储氢材料的气固储氢性能研究有了明显的进展,主要表现在高能球磨法于合金制备方面的成功应用.高能球磨法能够诱发常温或低温下难以进行的固固 (S-S)、固液 (S-L) 和固气 (S-G) 多相化学反应,是一种节能、高效的材料制备方法.高能球磨法在镁储氢材料中的成功应用,吸放氢动力学性能的提高是以往熔炼法合成的合金粉无法相比的;如果再用可变化价态的过渡金属氧化物如 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 或 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等作为镁储氢材料吸放氢反应的催化剂,动力学性能会进一步提高.尽管如此,按近年来提出关于汽车用储氢材料的指标<sup>[1]</sup> (工作压力 10<sup>5</sup> ~ 10<sup>6</sup> Pa, 储氢量 4% ~ 5%, 工作温度 273 ~ 373 K), 镁储氢材料要同时满足上述 3 个指标,特别是工作温度 273 ~ 373 K, 无论是基础理论还是应用条件都有待进一步研究和探索.

### 参考文献 (Reference):

- [1] Schlapbaah L, Zuttel A. Hydrogen storage materials for mobile applications[J]. Nature, 2001, 414: 353.
- [2] Yang Huabin (杨化滨). Research on the characteristics of the ternary Mg<sub>2</sub>Ni<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub> system [D]. Tianjin: Nankai University, 2000.

- [3] Yuan Huatang, Yang Huabin, Zhou Zuoxiang, et al Pressure-composition isotherms of the  $Mg_0.75Ni_{0.25}Fe_{0.25}$ -Mg system synthesized by replacement-diffusion method [J]. *J. Alloys Comp.*, 1997, 260: 256
- [4] Yang Huabin (杨化滨), Zhang Haichang (张海昌), Zhou zuoxiang (周作祥). Corrosion behavior of  $Mg_{0.85}Mm_{0.15}Ni$  hydrogen storage alloys modified by electroless Cu in  $CH_3OH-H_2O$  solutions [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2003, 9(2): 196
- [5] YANG H B, SUN H, YANG ED, et al The corrosion behavior of ternary  $Mg_xMm_yNi$  alloys [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(5): A543.
- [6] Gao Xueping (高学平), LU Zhiwei (卢志威), Zhang Huan (张欢), et al Hydrogen storage materials and metal hydride-Ni batteries [J]. *Physics (in Chinese)*, 2004, 33(3): 170
- [7] Zaluska A, Zaluski L, Strm-Olsen J O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage [J]. *J. Alloys Comp.*, 1999, 288: 217.
- [8] Gennari F C, Castro F J, Urrutavizcaya G Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying [J]. *J. Alloys Comp.*, 2001, 321: 46
- [9] Zaluska A, Zaluski L, Strm-Olsen J O. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage [J]. *Applied Physics A*, 2001, 72: 157.
- [10] Zütle A. Materials for hydrogen storage [J]. *Materials today*, 2003: September, 24
- [11] Oelerich W, Klassen T, Bomann R. Hydrogen sorption of nanocrystalline Mg at reduced temperatures by metal-oxide catalysts [J]. *Adv Eng Mater*, 2001, 3: 487.
- [12] Oelerich W, Klassen T, Bomann R. Metal oxides catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials [J]. *J. Alloys Comp.*, 2001, 315: 237.
- [13] Dehouche Z, Klassen T, Oelerich W. et al Cycling, and thermal stability of nanostructured  $MgH_2-C_2O_3$  composite for hydrogen storage [J]. *J. Alloys Comp.*, 2002, 347: 319.
- [14] Yu Zhenxing (于振兴), Wang Erde (王尔德), Liu Zuyan (刘祖岩), et al Properties of hydriding and dehydriding of nanocrystalline composite of  $Mg_0.7Ni-C_2O_3$  [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(4): 743.
- [15] Castro F J, Bobet J L. Hydrogen sorption properties of an Mg +  $WO_3$  mixture made by mechanical alloying [J]. *J. Alloys Comp.*, 2004, 366: 303.
- [16] Bobet J L, Krawiec S D, Grigorova E, et al Addition of nanosized  $C_2O_3$  to magnesium for improvement of the hydrogen sorption properties [J]. *J. Alloys Comp.*, 2003, 351: 217.
- [17] Song M Y, Bobet J L, Darriet B. Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with  $C_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  and  $CeO_2$  [J]. *J. Alloys Comp.*, 2002, 340: 256
- [18] Oelerich W, Klassen T, Bomann R. Comparison of the catalytic effects of V,  $V_2O_5$ , VN and VC on the hydrogen sorption of nanocrystalline Mg [J]. *J. Alloys Comp.*, 2001, 322: 115.
- [19] Wang Erde (王尔德), Yu Zhenxing (于振兴), Liu Zuyan (刘祖岩). Hydrogen storage properties of nanocomposite  $Mg_0.7Ni-V_2O_5$  [J]. *Functional Material, China* 2002, 33(3): 280
- [20] Barkhoudarian G, Klassen T, Bomann R. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using  $Nb_2O_5$  catalyst [J]. *Scripta Mater*, 2003, 49: 213.
- [21] Barkhoudarian G, Klassen T, Bomann R. Effect of  $Nb_2O_5$  content on hydrogen reaction kinetics of Mg [J]. *J. Alloys Comp.*, 2004, 364: 242
- [22] Khrussanova M, Terzieva M, Peshev P, et al Hydriding of mechanically alloyed mixtures of magnesium with  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  and NiO [J]. *Mat Res Bull*, 1991, 26: 561.
- [23] Kwon I H, Bobet J L, Bae J S, et al Improvement of hydrogen-storage properties of Mg by reactive mechanical grinding with  $Fe_2O_3$  [J]. *J. Alloys Comp.*, 2005, 396: 264.
- [24] Song M Y, Hong S H, Kwon I H, et al Improvement of hydrogen-storage properties of Mg by reactive mechanical grinding with  $Fe_2O_3$  prepared by spray conversion [J]. *J. Alloys Comp.*, 2005, 398: 283.
- [25] Song M Y, Kwon I H, Kwon S N, et al Preparation of hydrogen-storage alloy Mg 10 wt %  $Fe_2O_3$  under various milling conditions [J]. *Int J. Hydrogen Energy*, 2006, 31: 43.
- [26] Terzieva M, Khruesanova M, Peshev P. Hydriding and dehydriding characteristics of  $Mg-LaNi_5$  composite materials prepared by mechanical alloying [J]. *J. Alloys Comp.*, 1998, 267: 235.
- [27] Liang G, Boily S, Huot J, et al Hydrogen absorption properties of a mechanically milled Mg-50wt %  $LaNi_5$  composite [J]. *J. Alloy Comp.*, 1998, 268: 302.

- [28] Liang G, Huot J, Boily S, et al Hydrogen storage in mechanically milled Mg LaN<sub>3</sub> and MgH<sub>2</sub>, LaN<sub>3</sub> composites[J]. J. Alloys Comp., 2000, 297: 261.
- [29] Mandal P, Srivastava O N. Hydrogenation behaviour of ten composite storage material Mg-x% FeTi[J]. J. Alloys Comp., 1994, 205: 111.
- [30] Kondo T, Shindo K, Arakawa M. Microstructure and hydrogen absorption-desorption properties of Mg TiFe<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.08</sub> composites prepared by wet mechanical milling [J]. J. Alloys Comp., 2004, 375: 283.
- [31] Liang G X, Wang ED, Fang S S Hydrogen absorption and desorption characteristics of mechanically milled Mg-35wt % FeTi<sub>1.2</sub> powders [J]. J. Alloys Comp., 1995, 223: 111.
- [32] Wang P, Wang A M, Ding B Z, et al Mg FeTi<sub>1.2</sub> (amorphous) composite for hydrogen storage [J]. J. Alloys Comp., 2002, 334: 243.
- [33] Zaluska A, Zaluski L, Stum-Olsen J O. Synergy of hydrogen sorption in ballmilled hydrides of Mg and Mg<sub>2</sub>Ni[J]. J. Alloys Comp., 1999, 289: 197.

## Development on Hydriding/Dehydriding Kinetics of Mg Nano-materials for Hydrogen Storage

MO Wei, SUN Hong-Liang, ZHANG Hai-chang,  
YANG Hua-bin\*, ZHOU Zuo-xiang

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** The development of Mg nano-materials for hydrogen storage in the recent decade has been reviewed in this paper. It was shown the Mg nano-powders prepared by high-energy ball milling showed promising hydriding and dehydriding performance with the transition metal oxides and other types of hydrogen storage alloys (AB<sub>x</sub>) as the catalysts.

**Key words:** Mg nano-material for hydrogen-storage, High-energy ball milling, Transition metal oxide, Hydriding and dehydriding kinetics