

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20231212002

文章编号: 1672-9331(2024)04-0068-13

引用格式: 仝小刚, 李伟, 杨淑萍. 固体储氢性能及基本改进方法综述[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2024, 21(4): 68-80.

Citation: TONG Xiaogang, LI Wei, YANG Shuping. Review on solid hydrogen storage properties and basic improving methods[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2024, 21(4): 68-80.

固体储氢性能及基本改进方法综述

仝小刚¹, 李伟¹, 杨淑萍²

(1. 陇南师范学院 机电工程学院, 甘肃 陇南 742500; 2. 陕西理工大学 数学与计算机科学学院, 陕西 汉中 723000)

摘要: 氢能是一种新型绿色可持续能源。传统的两种储氢方法, 即高压气态储氢和低温液化储氢, 存在存储成本较高和安全性问题。这制约了氢能的实际应用, 导致氢能不适合广泛商业化应用。研究和开发具有高储存密度、优良热力学和循环动力学性能的固体储氢材料是解决氢的安全储运问题的基本途径。固体储氢, 即所谓固体材料的储氢, 具有良好的存储容量、能源效率、可逆性和安全性, 为解决氢能的实用化带来了美好前景。各种固体材料作为储氢介质被研究, 但到目前为止, 没有一种材料完全满足业内公认的车载储氢指标。本文概述现有固体储氢材料的储氢性能, 阐明添加催化剂和尺寸纳米化这两种重要改性策略的基本作用原理, 旨在为寻找和设计具有优良性能的新型固体储氢材料提供一定的理论依据和参考。

关键词: 固体储氢; 物理吸附; 化学吸附; 储氢性能; 催化剂; 结构纳米化

中图分类号: TK91; TB34

文献标志码: A

Review on solid hydrogen storage properties and basic improving methods

TONG Xiaogang¹, LI Wei¹, YANG Shuping²

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Longnan Normal University, Longnan 742500, China;

2. Department of Mathematics and Computer Sciences, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: Hydrogen energy is a new type of green and sustainable energy. Because of the high storage cost and the safety problems, the two traditional methods of hydrogen storage, namely the high-pressure gas storage and the low-temperature liquid hydrogen storage, are not suitable for practical applications, limiting the broad commercial application of hydrogen energy. Studying and developing of solid hydrogen storage materials with high storage density and excellent thermodynamic and cyclic kinetic properties are the basic way to solve the problems in efficient and safe storages and transportations of hydrogen. Solid hydrogen storage, namely the so-called solid materials for hydrogen storage, has good storage capacity, energy efficiency, reversibility, and safety, and brings a good prospect for the practical applications of hydrogen energy. Various solid materials have been investigated for hydrogen storage applications. Up to now, none of the materials currently has met the on-board hydrogen storage criteria in the related industry. The hydrogen storage properties of existing solid hydrogen storage materials were summarized and the basic principles of the two important modification strategies, catalyst addition and nanostructure,

收稿日期: 2023-12-12; 修回日期: 2024-01-24; 接收日期: 2024-02-02

基金项目: 甘肃省高等学校教师创新基金项目(2023B-417); 陇南师范学院博士基金项目(202301)

通信作者: 仝小刚(1975—)(ORCID: 0000-0002-5845-9186), 男, 副教授, 主要从事纳米材料储氢性能方面的研究工作。E-mail: tongxgxx@163.com

投稿网址: <http://csjgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home>

were described, so as to provide some theoretical bases and references for the search and the design of new solid hydrogen storage materials with excellent performances.

Key words: solid hydrogen storage; physical adsorption; chemical adsorption; hydrogen storage property; catalyst; nanostructure

Foundation items: Project (2023B-417) supported by Project of Higher Education Teachers in Gansu Province; Project (202301) supported by Doctoral Foundation of Longnan Normal University

Corresponding author: TONG Xiaogang (1975—) (ORCID: 0000-0002-5845-9186), male, associate professor, research interest: hydrogen storage properties of nanometer materials. E-mail: tongxgxx@163.com

0 引言

能源是关系人类生存的重要物质基础,同时人类文明的进步总是伴随着能源结构的重大变革。目前,传统能源(煤、石油和天然气等)仍然是全球能源消费的主体,然而在当今人类社会迅速发展和经济急剧增长的时代背景下,传统能源消耗迅速并即将枯竭,而且其造成的环境污染严重威胁着人们的生活质量^[1]。因此,开发和利用可再生新型能源(核能、太阳能、氢能、地热能、海洋能、水电能、风能和生物能等)是解决能源危机和保障社会可持续发展的有效途径,且已成为世界各国在能源领域竞争的焦点,其中氢能由于具有许多优点,被认为是最有潜力的绿色能源之一^[2]。

氢作为清洁能源的重要载体,具有许多特

点^[3]。氢是自然界中最普遍的元素,储量无穷无尽,而且通过分解水产生氢气不存在枯竭问题;氢能够循环利用,加之燃烧产物只有水,属于零排放、无污染的绿色环保能源;氢的热值高,达到 14.3×10^7 J/kg,是汽油热值 4.6×10^7 J/kg的三倍多;氢能的利用途径多,可燃烧放热、燃料电池发电或核聚变;氢能获取方便,可通过矿物燃料制取、电解水和太阳能光解水实现;氢的储运方式多,分为气体、液体、固体或化合物等方式;氢能经济效益显著,能够实现大规模的开发利用。

氢能经济的实现涉及三个基本过程,即廉价高效的制氢、安全高效的储运氢和氢能的高效利用。图1为氢能的绿色循环过程示意图^[4]。

在实现氢能经济的过程中,氢的安全、高效及经济储运技术都与实际应用标准存在一定距离,这成为制约氢能利用的关键因素^[5]。氢的质量和

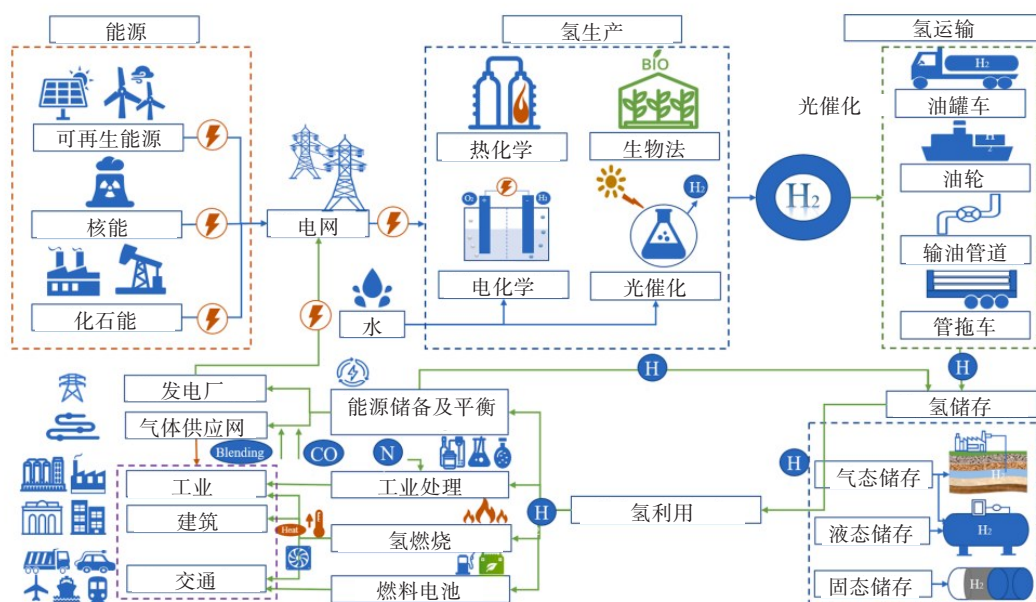


图1 氢的生产、运输、储存和利用过程^[4]

Fig. 1 An overview of hydrogen production, transportation, storage, and utilization^[4]

体积存储效率是决定实际储氢应用的决定性因素,尤其车载应用系统,不但要求具有非常高的质量和体积存储密度,而且要求严格满足实际性能指标,如快速地吸氢和放氢动力学特性、较多的储

放氢循环次数和高纯度、安全且均衡的成本效益等。表1为美国能源部(U.S. Department of Energy, U.S. DOE)设定的车载储氢系统标准^[6]。

氢的储存主要包括高压气态储氢、低温液化

表1 美国能源部设定的车载储氢技术指标^[6]

Table 1 On-board hydrogen storage technical indicators set by U.S. DOE^[6]

时间或目标	质量储氢密度/%	体积储氢密度/($\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$)	储存成本/(\$\cdot\text{kg}^{-1}\$)	操作温度/°C	循环次数	操作压强/MPa	加注时间/min
2020年	4.50	0.03	333	-40~85	1 500	0.5~1.2	3~5
2025年	5.50	0.04	300	-40~85	1 500	0.5~1.2	3~5
最终目标	6.50	0.05	266	-40~85	1 500	0.5~1.2	3~5

储氢和固体储氢三种形式^[7]。气态储氢是在常温下将氢气压缩至35.0~70.0 MPa,并存储在高压罐中,是目前最常用、最完善的储氢技术。商用燃料电池电动汽车,如丰田Mirai、本田Clarity电动汽车,都依赖一种非常坚固的耐高压容器进行车载储氢。如今商用的储氢罐一般都由耐高压的新型复合材料制成,如丰田Mirai电动汽车的车载储气罐能承受70.0 MPa,对应氢的质量储氢密度能达到5.70%。高压压缩储氢具有许多显著优点,如操作技术简单、充放氢速率快,可以在很低的温度下使用,但存在的缺点是质量储氢密度和体积储氢密度均低,最重要的是高压总是伴随着安全隐患。

目前,液态储氢是一项成熟的技术,指的是将氢气温度降低至-253 °C,使氢气液化并将之以液态形式储存^[8]。液态储氢具有良好的动力学性能,且氢气通过控制安全阀实现释放,是目前氢能可在工业基础设施中的基本储运方式,其最大的优势是具有很高的质量储氢密度。液态储氢必须保证容器具有很好的绝热性以便将热传递减小到最低限度。每千克氢的气液相变焓值很低(0.45 MJ),来自外界环境的热量会迅速增加储罐内部的压力,极易引起氢分子的沸腾汽化^[9]。较高的体积与表面积之比可以最大程度地减少热传递,而球体是拥有最大的体积与表面积比值的几何体。假设球形罐被25 mm厚的绝缘材料包围,能容纳5 kg氢气,其体积能量密度和质量储氢密度分别不超过6.4 MJ/L和7.50%^[10]。液态储氢的热力学性能在车载应用上并不理想,通常液化氢气要消耗一定能量,最主要原因是在-253 °C下存在氢的渗漏损失^[8]。一般情况下,储氢罐中未使用完的

氢在温暖的环境将损耗殆尽,故液态储氢适用于需要高能量密度且温度很低的场合。为克服两者的缺点,业界常采用低温压缩储氢方式。

高压气态储氢和低温液态储氢,均存在较高的存储成本和较大的安全问题,不适合实际应用。固体储氢具有良好的存储容量、能源效率、可逆性和安全性,为氢能的实际应用带来美好未来^[11]。固体材料的储氢性能包括储氢的质量储氢密度、体积储氢密度、储放氢温度、储氢可逆性、操作压强、氢储存和释放速率、氢储放的循环次数、储存成本、以及氢加注时间和安全性等。为实现氢能经济的商业化应用,固体储氢材料应符合U.S. DOE设定的一系列车载储氢技术标准^[6]。固体储氢材料应具有高储氢密度、良好热力学、快速动力学特性和良好氢循环性能,并且安全耐用、具有良好成本效益。在过去的几十年,人们已经对各种固体材料进行研究以揭示其储氢性能^[12]。ZHANG等^[4]深入阐述了氢的生产、运输、储存和利用技术的最新进展,以及面临的挑战和对未来的展望。RASUL等^[7]总结了国内外400多篇氢能方面的文献,对制氢工艺、储氢方案、生产成本及相关应用进行了综述,同时通过深入分析现有氢能研究的困境,对氢作为未来能源面临的挑战进行了深入讨论,为科研人员研究氢能的发展提供了指导方案。USMAN^[13]对物理、化学储氢这两种方法各自的优点和缺点进行了阐述,总结了已有各种储氢策略,并展望了储氢领域的最新发展形势。迄今为止,已知储氢材料都无法完全满足U.S. DOE设定的车载储氢标准,故研发性能优良的新型固体储氢材料仍然是氢能领域研究的重要课题。本文对已知固

体储氢材料的储氢性能进行概括论述,特别指出添加催化剂和尺寸纳米化这两种重要方法在改进储氢性能中的基本原理,旨在为寻找和设计性能优良的新型固体储氢材料提供一定的理论依据和参考。

1 固体储氢性能

固体储氢即固体材料的储氢。根据氢的结合强度,氢主要以物理吸附和化学吸附两种形式与宿主材料结合,因此作为储氢介质的固体材料,一般可分为物理吸附材料和化学氢化物材料。

1.1 物理储氢

物理储氢指氢以分子的形式吸附在固体材料的表面或者间隙位置。这种固体材料一般为比表面积较大的多孔吸附剂,因为氢分子与材料相互作用很弱,必须在较低的温度、较高压强下储存。常见的物理储氢材料包括富勒烯、碳纳米管、石墨烯、共价有机结构(covalent organic frameworks, COFs)和金属有机结构(metal organic frameworks, MOFs)等^[14]。

研究表明,碳基材料较轻,具有很好的储氢能力^[15]。碳基纳米管的加氢、放氢过程较为简单,并且具有较好的热稳定性^[16]和良好的孔隙结构等优点,因此碳基纳米管得到了广泛的研究。石墨烯^[17]和活性炭^[18]因其高孔隙率和表面积,也是很好的候选储氢材料。在石墨烯中,由于静电和色散力的作用,氢分子被吸附在两层之间^[19]。材料在储氢前后的状态必须保持稳定,然而研究发现,石墨烯在较低压力(5~20 Pa)氢化时的稳定性较差^[20]。氧化石墨烯框架也是潜在候选储氢材料,科研人员仍须在该领域开展研究^[21]。

COFs是一类由强共价键(C—C、C—O、B—O和Si—C等)组成的有机结构单元,可以形成高孔隙度、低晶体密度的材料^[22]。该材料具有良好的表面积、多孔的大分子结构及可调的孔径^[23],因此是很有前途的储氢材料。相较于COF-5在5.0 MPa、77 K时的质量储氢密度为3.30%,COF-102在3.5 MPa、77 K时的质量储氢密度为7.24%,这是因为COF-102的3D结构具有更大的表面积和孔径^[24],比COF-5的2D结构具有更强的储氢能力。

高分子聚合物(hypercrosslinked polymers, HCPs)也能用于储氢。HCPs比COFs有更多的联接点,在77 K时的质量储氢密度为2.75%^[25]。共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymers, CMPs)是由多个芳香族环或C—C键组成的共轭网络结构,也具有很大的表面积和微观体积^[26],在77 K、0.1 MPa时的质量储氢密度为1.40%^[27]。在室温下,Pd掺杂的CMP在0.1 MPa时的储氢容量可增加10倍^[28],Li等^[29]掺杂的CMP的质量储氢密度为6.10%。

MOFs因其高吸附能力、可调孔径及配位化学原理主导的良好特性,引起了人们的兴趣^[30]。他们可以用作很好的吸附剂^[31]、分离和存储催化剂^[32-33]。科研人员增大MOFs的孔径,使之与氢气的动力学直径相等,可以使孔壁与氢分子之间的作用力达到最大,从而增大氢吸附量^[34]。FÉREY等^[35]报道,在低压0.1 MPa、77 K下,MIL-53的质量储氢密度为1.60%,平均孔径为6.8 Å。同样,平均孔径为9.6 Å的异构MOFs和平均孔径为11.2 Å的MOF-5的质量储氢密度分别为1.42%和1.32%。显然,太大孔隙的MOFs作为储氢材料不可取。这是因为孔隙中心的氢不能与孔壁相互作用^[36],而当氢分子与开放金属位点的偶极相互作用增加时,吸附热可能增加^[37]。研究还发现,掺杂金属阳离子的MOFs会引起电荷诱导的偶极相互作用,如氢分子与金属阳离子(特别是Li⁺、K⁺和Na⁺)之间,因偶极作用显著增加了氢的存储容量^[38]。

许多二维材料及类石墨烯二维材料被研究用于储氢应用,其中的代表为硼烯。硼烯是在超高真空条件下,在Ag(111)单晶面上合成的^[39],由于其较短的键长和相对较低的原子质量,理论上比石墨烯具有更高的储氢容量^[40]。此外,SHI等^[41]表明,硼烯可作为氢燃料电池的电催化剂,其性能可与商用的Pt和MoS₂媲美。此外,研究发现通过改变外场可以控制H₂在硼烯中的迁移率^[42]。WANG等^[43]研究了碱金属(Li、Na和K)掺杂的硼烯,发现他们的质量储氢密度均在8.36%~13.96%,尤其Li修饰的硼烯具有很高的储氢量,其质量储氢密度达13.96%,远超U.S. DOE设定的5.50%的目标。

1.2 化学储氢

化学储氢指氢原子与宿主材料以化学键方式

2 中的氢化物具有很高的含氢量,但他们的活化能(E_a)和分解温度均决定了这些氢化物不适合实际

应用。

随着共价键强度增加,配位氢化物的分解温

表 2 几种块体配位氢化物的脱氢性能临界指标^[56]

Table 2 Critical indicators of dehydrogenation properties of several bulk complex hydrides^[56]

氢化物	质量储氢密度/%	活化能/(kJ·mol ⁻¹)	分解温度/℃	摩尔生成焓/(kJ·mol ⁻¹)
LiAlH ₄	10.60	82.0~115.0、86.0~90.0	160、180、400	-10.0、25.0、140.0
NaAlH ₄	7.40	118.0、120.0	180、190、400	15.6、40.9、120.0
LiBH ₄	18.40	146.0	483~492	74.0
Mg(BH ₄) ₂	14.90	310.7、160.9	320	53.0

度随之升高^[48]。在 MAH₄ 配位氢化物中,配位氢化物共价键的强度与 A 元素 Pauling 电负性成正相关,如因硼氢化物[BH₄]⁻比铝氢化物[AlH₄]⁻具有较大的 Pauling 电负性^[50],故在碱金属或碱土金属元素 M 相同的情况下,MBH₄ 比 MAH₄ 表现出更强的稳定性。近年来,相较于金属原子,关于非金属的氢化物储氢研究越来越多^[44]。非金属氢化物除含有氢外,还包括很活泼的非金属元素,如碳、硼、氮和氧等,因为这些原子半径很小的非金属元素可以与氢很好地结合。

碳氢化合物在非金属氢化物的研究中十分广泛,并且在目前能源基础设施中只需作出极小的改变,即可投入使用^[44]。氢可以由气态和液态的碳氢化合物产生,但从碳氢化合物中生成氢气并不容易,常常会产生燃料电池的毒副产品,如硫黄或一氧化碳。从碳氢化合物中提取氢的方法有几种,包括蒸气重整、部分氧化重整及自热重整等。虽然使用上述方法产生的氢比直接燃烧碳氢化合物更有效,但这并不是一个长久有效的解决方案。

硼和氮氢化物也存在与碳氢化合物相似的污染环境,同样引起人们的重视,其中最常见的是硼氢化物和硝基氢化物^[57]。硼氢化物和氮氢化物的氢含量均很高,如氨硼烷(NH₃BH₃)的含氢量为 19.60%、联氨(N₂H₄)的含氢量为 12.60%,但他们缓慢的动力学和较差的放氢热力学性能限制了这些材料的储氢应用。目前,许多研究者一直从事这方面的放氢合成和反应的研究工作。

1.3 性能讨论

传统的高压气态和低温液态储氢方式存在安全隐患,且成本高。固体材料的储氢密度较大,比气态或液态储氢方式的储氢密度大得多,故许多

固体材料被研究用于储氢应用。图 3 给出了已知固体材料的储氢性能及相应的操作温度范围^[58]。

从图 3 明显看出,吸附剂体系大部分不能达到目标容量,而且他们的工作温度很低。传统的金属化合物,如 LaNi₅、FeTi 等,之所以不能用于车载应用,是因为他们的质量储氢密度较低。化学氢化物质量储氢密度大,但储氢过程不可逆,因此只适用于单一用途的氢气供应,其中 LiH、MgH₂ 等轻的氢化物及配位氢化物有较高的质量储氢密度(7.00%~18.50%),但他们却存在较差的热力学和动力学等问题。经分析,氢化物存在很强的共价键或离子键,其性质非常稳定,故相应的氢解吸必须在较高的操作温度(大于 200 ℃)下才能完成。

金属氢化物、配位氢化物、甲酸、硼氢化物、氨硼烷和金属间氢化物等材料已经得到储氢应用,但都面临着加氢脱氢温度高、经济成本高、加注速率不大和循环性能不佳等诸多限制。以氢分子吸附方式存储的材料,如 MOFs、碳纳米结构、氧化石墨烯、COFs 和 HCPs 等,也面临着各种问题。MOFs 的优点包括可调的孔径和在某些情况下对氢的滞后吸附。COFs 和 HCPs 由较轻的元素组成,其储氢能力相对较低,没有达到 U.S. DOE 的标准。许多类似的材料,如 MOFs 和多孔有机聚合物等,已经被合成为纳米孔的形式,但在实际应用中仍存在稳定性和循环性不好等问题。为了克服这些问题,可采用纳米限域的方式将金属氢化物、配位氢化物和硼氢化物等材料(结合化学储存和物理吸附的效果)限制在 MOFs、碳纳米结构等材料中。目前,在适宜的温度和压力条件下的加氢和脱氢过程已经实现,但实际现状与商业化应用的整体要求还是存在一定距离。

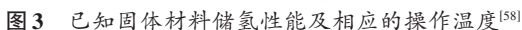


Fig. 3 Known hydrogen storage properties of solid materials and corresponding operating temperatures^[58]

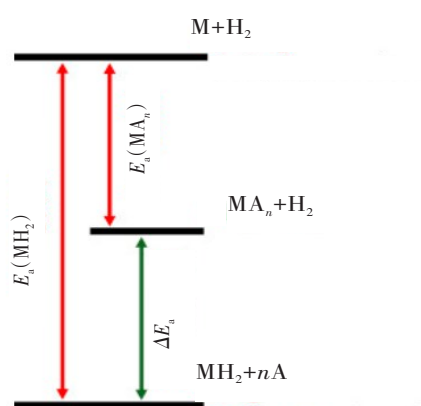
固体储氢为氢能的广泛实用化带来了美好前景。引入催化剂和结构纳米化是两种最基本的改进储氢性能的方法。这两种方法均可有效降低操作温度、改善储氢的可逆性,从而提高脱氢加氢速率。被用于研究和改善各种固体材料的储氢性能的方法很多,如添加催化剂、结构纳米化、纳米限域、合金化处理、电化学方法、元素取代和多相复合等^[44, 56, 59-68]等。理解并掌握催化剂的性能和机理是提高掺杂体系储氢性能的重要课题。对于典型的配位氢化物 NaAlH_4 储氢材料,FRANKCOMBE^[65]在2012年详述了Ti在 NaAlH_4 储氢体系中的催化机理,具体包括产物迁移机理、空位扩散机制、费米能级的改变、Al—H键的稳定性的破坏、成核或相生长、拉链模型和混合效应模型等;2018年,LIU等^[59]详细报道了催化剂对 NaAlH_4 储氢性能的增强效果和催化机理;2018年,SCHNEEMANN等^[56]综述了纳米结构的金属氢化物的储氢性能,其中重点阐述了结构对储氢性能的影响及纳米尺寸效应等方面的研究;对于典型

下文只简述两种基本方法在改进材料的储氢性能中的作用原理。

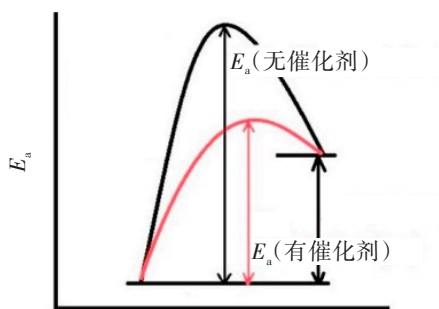
固体氢化物储氢材料中的氢原子在以化学键的方式结合后,因热力学稳定性较强,必须在较高的温度下才能实现氢的脱附,故不满足实际储氢标准。降低热力学稳定性的一种主要方法是添加催化剂以形成一个中间态。图4(a)为引入第三种元素A使氢化物失稳的示意图^[79]。催化剂是一种能提高金属或合金的氢吸附性能和降低活化势垒的材料,可在反应结束时保持其完整性。到目前为止,针对不同的储氢材料已经开发出了各种类型的催化剂,如过渡金属基、稀土金属基和非金属基等催化剂。

投稿网址: <http://cslgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home>

和解吸氢速率,研究过程中常用到反应的活化能这一概念。引入催化剂也可以降低氢吸附动力学能垒。氢吸收、释放动力学受 H_2 的扩散系数、相变的发生和 H_2 在固气界面的传递速率等因素的影响^[80]。 H_2 分子从游离状态到储存在金属或者合金中,依次经历5个过程,即 H_2 分子物理吸附、H原子的化学吸附、H原子的表面穿透、H原子扩散、H原子在金属或氢化物界面形成氢化物。撞击金属表面的 H_2 分子的浓度与施加的压力成正比,但 H_2 分子的物理吸附几乎不需要活化能,所以该物理吸附步骤不是速率限制性的,而其他步骤都受反应速率限制,且影响氢吸放动力学速率。图4(b)为添加催化剂降低活化能的示意图^[81]。



(a) 利用第三种元素A降低氢化物稳定性^[79]



(b) 使用催化剂降低活化能^[81]

图4 第三种元素A降低氢化物稳定性和催化剂降低活化能的原理图^[79,81]

Fig. 4 Principle of using third element A to reduce the stability of hydride and that of using catalyst to reduce the activation energy^[79,81]

2.2 结构纳米化

从块体到纳米尺度,尺寸缩小会导致各种异常现象,如表面体积比的增大、输运长度的减少和纳米界面的可调性等。因纳米结构材料的尺寸介

于分子和微观结构之间,故纳米材料表现出独特的化学和物理特性。目前,已成熟的几种纳米化技术包括球磨、气相沉积和纳米限域等。三维的纳米颗粒是材料科学中最常见的纳米结构,由于其相对易于合成和具有大部分表面原子,这使得他们被应用于许多方面,尤其是在与催化和能源相关的诸多领域^[82]。

纳米材料形态具有特殊的意义,因为他决定了材料的物理和化学性质。形貌是粒子在生长过程中通过尺寸和分子相互作用自组装而得^[83]。当纳米材料的尺寸开始与组成结构单元的尺寸相当时,块体性质开始明显改变。金属氢化物纳米复合材料的性能不仅受单个纳米材料的形貌控制,而且受多个纳米材料相互作用的性质影响,同时相互作用的性质又取决于纳米材料在氢化物基体中的分布。金属氢化物的颗粒尺寸从块体减小到纳米尺度,这就为优化氢存储性能提供了新的可能性。纳米级金属氢化物的最常见形态包括独立式纳米粒子、薄膜、纳米限域的金属氢化物、碳材料约束的和其他多孔宿主主体限制的情形^[56]。

纳米尺度材料表现出不同寻常的力学效应,科研人员通过控制材料的尺寸来调节材料的各种物理化学性质^[84]。许多研究报道了通过结构纳米化改善金属储氢氢化物的热力学和动力学性能的结果。纳米金属氢化物具有较大的比表面积,较大的表面能,有望改善氢的吸附热力学和动力学特性。同时,在不同材料相之间的受控界面的产生和增强过程中,纳米结构发挥着关键作用,甚至可以诱导某些形式的晶格产生变形或扭曲,有利于储放氢的循环。此外,约束效应可以通过与约束介质发生的化学或电子相互作用,或通过纳米限域过程中产生的约束应力,从根本上改变材料的性质。

纳米结构金属氢化物是一类有巨大储氢潜力的重要材料,其诸多优点包括增强的可逆性、可改变的氢吸收/解吸热、更大的纳米界面反应速率和能够活化化学键的表面态。试验和理论模拟均表明,金属氢化物的纳米形态与其块体形态相比,具有明显不同的热力学和动力学特性。对于纳米尺度的 MgH_2 颗粒,当晶粒尺寸小于1.3 nm时,氢的脱附焓显著变小^[85];当晶粒尺寸为0.9 nm,对应的氢解

吸温度仅约为 200 °C,比块体 MgH_2 的分解温度(大约 400 °C)低很多^[60]。研究结果进一步表明^[86], NaAlH_4 中的 H_2 分子脱附能垒也取决于离子或团簇的尺寸。目前,被用于改善氢化物的储氢特性并取得了不同程度成功的方法有很多,包括改变氢化物颗粒的形态、改变力学应变、改变熵效应和改善协同作用等^[56, 87-90]。

3 总结

氢能是一种很有前途的可再生能源。如今,以氢能为核心的氢动力汽车和氢燃料电池汽车(hydrogen fuel cell motor vehicle, HFCV)已经在市场上热销,但有效储氢技术的缺乏制约了氢能的实际应用。高压气态储氢和低温液态储氢是传统的两种储氢方法,但由于其存在较高的存储成本和较大的安全问题,因而并不适合实际应用。固体储氢材料具有良好的存储容量、能源效率、可逆性和安全性,被认为是最佳的储氢形式,为氢能的广泛实用化带来了美好前景。根据氢与宿主材料的结合强度,固体储氢通常分为物理吸附和化学吸附。对于物理吸附,氢以分子形态物理吸附在多孔材料的表面或间隙,通常与宿主材料结合得太弱,只能在低温下实现;对于化学吸附,氢原子与宿主材料以化学键方式结合且结合强度较大,因此氢原子的脱附很难在室温下进行。在通常条件下,氢的最佳结合能(0.20~0.60 eV)在物理吸附和化学吸附之间,即氢以准分子形式与宿主材料结合。

理想的储氢材料应该具有较高的储氢密度、良好的热力学、快速动力学特性、良好的氢循环性能等特点,以及耐用、安全且具有更好的成本效益。目前,科研人员已对各种固体储氢材料的储氢性能进行了深入而广泛的研究,并且取得了很多重要成就,其中使用最多的研究方法就是添加催化剂和尺寸纳米化或者纳米限域。但是,迄今为止,没有一种材料能够完全满足美国能源部设定的实际操作标准。由于固体材料的储氢方法仍处于前期发展阶段,各种固体储氢材料及储氢方法仍然需要被深入研究,固体储氢技术的全面实现还需要长期时间和大量投入。

[参考文献]

- [1] RAHMAN A, FARROK O, HAQUE M M. Environmental impact of renewable energy source based electrical power plants: solar, wind, hydroelectric, biomass, geothermal, tidal, ocean, and osmotic [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 161: 112279. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112279.
- [2] MØLLER K T, JENSEN T R, AKIBA E, et al. Hydrogen: a sustainable energy carrier[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27 (1): 34-40. DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.12.014.
- [3] MORIARTY P, HONNERY D. Prospects for hydrogen as a transport fuel [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44 (31): 16029-16037. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.278.
- [4] ZHANG L, JIA C Q, BAI F Q, et al. A comprehensive review of the promising clean energy carrier: hydrogen production, transportation, storage, and utilization (HPTSU) technologies[J]. *Fuel*, 2024, 355: 129455. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129455.
- [5] MAZLOOMI K, GOMES C. Hydrogen as an energy carrier: prospects and challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16 (5): 3024-3033. DOI: 10.1016/j.rser.2012.02.028.
- [6] GRAETZ J. New approaches to hydrogen storage [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 73-82. DOI: 10.1039/B718842K.
- [7] RASUL M G, HAZRAT M A, SATTAR M A, et al. The future of hydrogen: challenges on production, storage and applications [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 272: 116326. DOI: 10.1016/j.enconman.2022.116326.
- [8] PETITPAS G. Simulation of boil-off losses during transfer at a LH_2 based hydrogen refueling station [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (46): 21451-21463. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.132.
- [9] GURSU S, LORDGOOEI M, SHERIF S A, et al. An optimization study of liquid hydrogen boil-off losses[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1992, 17 (3): 227-236. DOI: 10.1016/0360-3199(92)90131-F.
- [10] SIROSH, N. Hydrogen composite tank program [C]// *Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review*. Golden, CO, USA: Committee of Proceedings of the 2002 U. S. DOE Hydrogen Program Review, 2002.
- [11] HASSAN Q, SAMEEN A Z, SALMAN H M, et al. Hydrogen energy future: advancements in storage technologies and implications for sustainability [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108404. DOI:

- 10.1016/j.est.2023.108404.
- [12] ALLENDORF M D, STAVILA V, SNIDER J L, et al. Challenges to developing materials for the transport and storage of hydrogen [J]. *Nature Chemistry*, 2022, 14 (11): 1214-1223. DOI: 10.1038/s41557-022-01056-2.
- [13] USMAN M R. Hydrogen storage methods: review and current status [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 167: 112743. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112743.
- [14] SHAYEGANFAR F, SHAHSAVARI R. Oxygen- and lithium-doped hybrid boron-nitride/carbon networks for hydrogen storage [J]. *Langmuir*, 2016, 32 (50): 13313-13321. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02997.
- [15] MAN M H, SHARMA V K, KUMAR E A, et al. Hydrogen storage in carbon materials: a review [J]. *Energy Storage*, 2019, 1 (2): e35. DOI: 10.1002/est2.35.
- [16] LV R T, CRUZ-SILVA E, TERRONES M. Building complex hybrid carbon architectures by covalent interconnections: graphene-nanotube hybrids and more [J]. *ACS Nano*, 2014, 8 (5): 4061-4069. DOI: 10.1021/nn502426c.
- [17] CHEN G Q, WANG F L, LIU F, et al. One-pot preparation of Ni-graphene hybrids with enhanced catalytic performance [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 316: 568-574. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.047.
- [18] WANG H L, GAO Q M, HU J. High hydrogen storage capacity of porous carbons prepared by using activated carbon [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(20): 7016-7022. DOI: 10.1021/ja8083225.
- [19] ZHU Y, JAMES D K, TOUR J M. New routes to graphene, graphene oxide and their related applications [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(36): 4924-4955. DOI: 10.1002/adma.201202321.
- [20] LI C, SHI G Q. Three-dimensional graphene architectures [J]. *Nanoscale*, 2012, 4 (18): 5549-5563. DOI: 10.1039/c2nr31467c.
- [21] LEE S Y, PARK S J. Comprehensive review on synthesis and adsorption behaviors of graphene-based materials [J]. *Carbon Letters*, 2012, 13 (2): 73-87. DOI: 10.5714/cl.2012.13.2.073.
- [22] CÔTÉ A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170. DOI: 10.1126/science.1120411.
- [23] DING S Y, WANG W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42 (2): 548-568. DOI: 10.1039/C2CS35072F.
- [24] FURUKAWA H, YAGHI O M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131 (25): 8875-8883. DOI: 10.1021/ja9015765.
- [25] LEE J Y, WOOD C D, BRADSHAW D, et al. Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers [J]. *Chemical Communications*, 2006 (25): 2670-2672. DOI: 10.1039/b604625h.
- [26] CHINCHILLA R, NAJERA C. The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(3): 874-922. DOI: 10.1021/cr050992x.
- [27] JIANG J X, SU F B, TREWIN A, et al. Synthetic control of the pore dimension and surface area in conjugated microporous polymer and copolymer networks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(24): 7710-7720. DOI: 10.1021/ja8010176.
- [28] HASELL T, WOOD C D, CLOWES R, et al. Palladium nanoparticle incorporation in conjugated microporous polymers by supercritical fluid processing [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22 (2): 557-564. DOI: 10.1021/cm9030446.
- [29] LI A, LU R F, WANG Y, et al. Lithium-doped conjugated microporous polymers for reversible hydrogen storage [J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2010, 49(19): 3330-3333. DOI: 10.1002/anie.200906936.
- [30] AL-JANABI N, ALFUTIMIE A, SIPERSTEIN F R, et al. Underlying mechanism of the hydrothermal instability of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ metal-organic framework [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2016, 10(1): 103-107. DOI: 10.1007/s11705-015-1552-0.
- [31] CHAVAN S, VITILLO J G, GIANOLIO D, et al. H_2 storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(5): 1614-1626. DOI: 10.1039/c1cp23434j.
- [32] TSAO C S, YU M S, WANG C Y, et al. Nanostructure and hydrogen spillover of bridged metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131 (4): 1404-1406. DOI: 10.1021/ja802741b.
- [33] LUZ I, CORMA A, LLABRÉS I, XAMENA F X. Cu-MOFs as active, selective and reusable catalysts for oxidative C-O bond coupling reactions by direct C-H activation of formamides, aldehydes and ethers [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4 (6): 1829-1836. DOI: 10.1039/C4CY00032C.
- [34] BAE Y S, SNURR R Q. Optimal isosteric heat of adsorption for hydrogen storage and delivery using metal-organic frameworks [J]. *Microporous and*

- Mesoporous Materials, 2010, 132 (1/2) : 300-303. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.02.023.
- [35] FÉREY G, LATROCHE M, SERRE C, et al. Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)$ ($M = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$), MIL-53 [J]. Chemical Communications, 2003(24): 2976-2977. DOI: 10.1039/B308903G.
- [36] BELOF J L, STERN A C, EDDAOUDI M, et al. On the mechanism of hydrogen storage in a metal-organic framework material [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129 (49) : 15202-15210. DOI: 10.1021/ja0737164.
- [37] KAPELEWSKI M T, GEIER S J, HUDSON M R, et al. $M_2(\text{m-dobdc})$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) metal-organic frameworks exhibiting increased charge density and enhanced H_2 binding at the open metal sites [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136 (34): 12119-12129. DOI: 10.1021/ja506230r.
- [38] HE T, PACHFULE P, WU H, et al. Hydrogen carriers [J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(12): 16059. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.59.
- [39] MANNIX A J, ZHOU X F, KIRALY B, et al. Synthesis of borophenes: anisotropic, two-dimensional boron polymorphs [J]. Science, 2015, 350 (6267) : 1513-1516. DOI: 10.1126/science.aad1080.
- [40] TAN X, TAHINI H A, SMITH S C. Conductive boron-doped graphene as an ideal material for electrocatalytically switchable and high-capacity hydrogen storage [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (48) : 32815-32822. DOI: 10.1021/acsami.6b10814.
- [41] SHI L, LING C Y, OUYANG Y X, et al. High intrinsic catalytic activity of two-dimensional boron monolayers for the hydrogen evolution reaction [J]. Nanoscale, 2017, 9 (2) : 533-537. DOI: 10.1039/c6nr06621f.
- [42] CHEN X F, LIU J, ZHANG W T, et al. First-principles study on the mechanism of hydrogen decomposition and spillover on borophene [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121 (32) : 17314-17320. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05019.
- [43] WANG L, CHEN X F, DU H Y, et al. First-principles investigation on hydrogen storage performance of Li, Na and K decorated borophene [J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 1030-1037. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.08.126.
- [44] LAI Q W, WANG T, SUN Y H, et al. Rational design of nanosized light elements for hydrogen storage: classes, synthesis, characterization, and properties [J]. Advanced Materials Technologies, 2018, 3 (9) : 1700298. DOI: 10.1002/admt.201700298.
- [45] SATYAPAL S, PETROVIC J, READ C, et al. The U. S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements [J]. Catalysis Today, 2007, 120 (3/4) : 246-256. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.09.022.
- [46] JAIN I P, LAL C, JAIN A. Hydrogen storage in Mg: a most promising material [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35 (10) : 5133-5144. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.088.
- [47] ASKRI F, BEN SALAH M, JEMNI A, et al. Heat and mass transfer studies on metal-hydrogen reactor filled with $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34 (16) : 6705-6711. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.06.069.
- [48] ORIMO S I, NAKAMORI Y, ELISEO J R, et al. Complex hydrides for hydrogen storage [J]. Chemical Reviews, 2007, 107 (10) : 4111-4132. DOI: 10.1021/cr0501846.
- [49] SCHLAPBACH L, ZÜTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications [J]. Nature, 2001, 414: 353-358. DOI: 10.1038/35104634.
- [50] LOTOTSKYY M V, TOLJ I, PICKERING L, et al. The use of metal hydrides in fuel cell applications [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2017, 27(1): 3-20. DOI: 10.1016/j.pnsc.2017.01.008.
- [51] WANG M C, OUYANG L Z, PENG C H, et al. Synthesis and hydrolysis of $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3$ and its ammoniates [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5 (32) : 17012-17020. DOI: 10.1039/C7TA05082H.
- [52] CHEN P, ZHU M. Recent progress in hydrogen storage [J]. Materials Today, 2008, 11 (12) : 36-43. DOI: 10.1016/S1369-7021(08)70251-7.
- [53] BOGDANOVIĆ B, SCHWICKARDI M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 253/254: 1-9. DOI: 10.1016/S0925-8388(96)03049-6.
- [54] CHEN P, XIONG Z T, LUO J Z, et al. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides [J]. Nature, 2002, 420(6913): 302-304. DOI: 10.1038/nature01210.
- [55] ZÜTTEL A, RENTSCH S, FISCHER P, et al. Hydrogen storage properties of LiBH_4 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 356: 515-520. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01253-7.
- [56] SCHNEEMANN A, WHITE J L, KANG S, et al. Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage [J]. Chemical Reviews, 2018, 118 (22) : 10775-10839. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00313.
- [57] UMEGAKI T, YAN J M, ZHANG X B, et al. Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials

- [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(5): 2303-2311. DOI: 10.1016/j.ijhydene. 2009. 01.002.
- [58] MCWHORTER S, O' MALLEY K, ADAMS J, et al. Moderate temperature dense phase hydrogen storage materials within the U.S. Department of Energy (DOE) H₂ storage program: trends toward future development [J]. Crystals, 2012, 2(2): 413-445. DOI: 10.3390/cryst2020413.
- [59] LIU Y F, REN Z H, ZHANG X, et al. Development of catalyst-enhanced sodium alanate as an advanced hydrogen-storage material for mobile applications [J]. Energy Technology, 2018, 6(3): 487-500. DOI: 10.1002/ente.201700517.
- [60] YANG Y X, ZHANG X, ZHANG L C, et al. Recent advances in catalyst-modified Mg-based hydrogen storage materials [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 163: 182-211. DOI: 10.1016/j.jmst.2023.03.063.
- [61] XU Y H, ZHOU Y, LI Y T, et al. Research progress and application prospects of solid-state hydrogen storage technology [J]. Molecules, 2024, 29(8): 1767. DOI: 10.3390/molecules29081767.
- [62] KLOPČIČ N, GRIMMER I, WINKLER F, et al. A review on metal hydride materials for hydrogen storage [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108456. DOI: 10.1016/j.est.2023.108456.
- [63] OUYANG L Z, CHEN K, JIANG J, et al. Hydrogen storage in light-metal based systems: a review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 829: 154597. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154597.
- [64] YUE M L, LAMBERT H, PAHON E, et al. Hydrogen energy systems: a critical review of technologies, applications, trends and challenges [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 146: 111180. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111180.
- [65] FRANKCOMBE T J. Proposed mechanisms for the catalytic activity of Ti in NaAlH₄ [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(4): 2164-2178. DOI: 10.1021/cr2001838.
- [66] EPELLE E I, DESONGU K S, OBANDE W, et al. A comprehensive review of hydrogen production and storage: a focus on the role of nanomaterials [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(47): 20398-20431. DOI: 10.1016/j.ijhydene. 2022. 04.227.
- [67] JENA P. Materials for hydrogen storage: past, present, and future [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(3): 206-211. DOI: 10.1021/jz1015372.
- [68] ZHENG J, WANG C G, ZHOU H, et al. Current research trends and perspectives on solid-state nanomaterials in hydrogen storage [J]. Research, 2021, 2021: 3750689. DOI: 10.34133/2021/3750689.
- [69] ANDERSSON J, GRÖNKVIST S. Large-scale storage of hydrogen [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(23): 11901-11919. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.063.
- [70] FAYE O, SZPUNAR J, EDUOK U. A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(29): 13771-13802. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.112.
- [71] KUMAR P, SINGH S, HASHMI S A R, et al. MXenes: emerging 2D materials for hydrogen storage [J]. Nano Energy, 2021, 85: 105989. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.105989.
- [72] KUMAR A, MUTHUKUMAR P, SHARMA P, et al. Absorption based solid state hydrogen storage system: a review [J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2022, 52: 102204. DOI: 10.1016/j.seta. 2022.102204.
- [73] DRAWER C, LANGE J, KALTSCHMITT M. Metal hydrides for hydrogen storage: identification and evaluation of stationary and transportation applications [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 77: 109988. DOI: 10.1016/j.est.2023.109988.
- [74] NAGAR R, SRIVASTAVA S, HUDSON S L, et al. Recent developments in state-of-the-art hydrogen energy technologies: review of hydrogen storage materials [J]. Solar Compass, 2023, 5: 100033. DOI: 10.1016/j.solcom.2023.100033.
- [75] BOSU S, RAJAMOHAN N. Recent advancements in hydrogen storage: comparative review on methods, operating conditions and challenges [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 52: 352-370. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.344.
- [76] QURESHI F, YUSUF M, KHAN M A, et al. A state-of-the-art review on the latest trends in hydrogen production, storage, and transportation techniques [J]. Fuel, 2023, 340: 127574. DOI: 10.1016/j.fuel. 2023. 127574.
- [77] MEDURI S, NANDANAVANAM J. Materials for hydrogen storage at room temperature: an overview [J]. Materials Today: Proceedings, 2023, 72: 1-8. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.05.059.
- [78] SUI Y Q, YUAN Z M, ZHOU D S, et al. Recent progress of nanotechnology in enhancing hydrogen storage performance of magnesium-based materials: a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(71): 30546-30566. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.310.

- [79] JAIN A, MIYAOKA H, ICHIKAWA T. Destabilization of lithium hydride by the substitution of group 14 elements: a review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(14): 5969-5978. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.069.
- [80] PICK M A. *Metal hydrides* [M]. Boston, MA: Springer U.S., 1981: 329-343. DOI: 10.1007/978-1-4757-5814-6_17.
- [81] JAIN A, AGARWAL S, ICHIKAWA T. Catalytic tuning of sorption kinetics of lightweight hydrides: a review of the materials and mechanism [J]. *Catalysts*, 2018, 8(12): 651. DOI: 10.3390/catal8120651.
- [82] BOLES M A, ENGEL M, TALAPIN D V. Self-assembly of colloidal nanocrystals: from intricate structures to functional materials [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(18): 11220-11289. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00196.
- [83] RAO C N R, ACHIM MÜLLER H C M, CHEETHAM A K. *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications* [M]. KGaA, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004. DOI: 10.1002/352760247X.
- [84] KLABUNDE K J. *Nanoscale materials in chemistry* [M]. New York: Wiley, 2001.
- [85] WAGEMANS R W P, VAN LENTHE J H, DE JONGH P E, et al. Hydrogen storage in magnesium clusters: quantum chemical study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(47): 16675-16680. DOI: 10.1021/ja054569h.
- [86] LIU Y F, ZHANG W X, ZHANG X, et al. Nanostructured light metal hydride: fabrication strategies and hydrogen storage performance [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 184: 113560. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113560.
- [87] SINGH G, RAMADASS K, DASIREDDY V D B C, et al. Material-based generation, storage, and utilisation of hydrogen [J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 135: 101104. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101104.
- [88] 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. DOI: 10.1007/s40820-023-01041-5.
- [89] 李传习, 鄢亦斌, 高有为, 等. CFRP板及其浸渍胶性能的纳米增韧剂影响研究 [J]. *交通科学与工程*, 2023, 39(4): 54-61, 79. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022010723081963.
- LI Chuanxi, YAN Yibin, GAO Youwei, et al. Effect of nano tougheners on the properties of CFRP sheets and the impregnated resin [J]. *Journal of Transport Science and Engineering*, 2023, 39(4): 54-61, 79. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022010723081963.
- [90] 甘元艺, 曾超, 冯杰. 氢燃料电池客车动力系统匹配设计与仿真. *公路与汽运* [J], 2024, 40(2), 1-7. DOI: 10.20035/ji.ssn.1671-2668.2024.02.001.
- GAN Yuanyi, ZENG Chao, FENG Jie. Matching design and simulation of hydrogen fuel cell bus power system. *Highways & Automotive Applications*, 2024, 40(2), 1-7. DOI: 10.20035/ji.ssn.1671-2668.2024.02.001.

(责任编辑:彭三军;校对:刘平)