

贮氢材料研究进展

唐晓鸣 刘应亮*

(暨南大学化学系, 广州 510632)

氢作为一种新的能源,受到各国政府和科学家的极大重视,其制备、贮存、输运及应用技术有了迅速的发展。本文综述贮氢材料的种类及其最近研究进展,并对最近发展起来的一些合金贮氢材料和碳质贮氢材料的新的制备方法作了介绍。

关键词: 贮氢材料 性能 进展

分类号: O613.2

0 引言

随着人类社会的进步和发展,传统的能源石油、煤日渐枯竭,且带来了严重的环境污染,使人类面临着能源、资源和环境危机的严峻挑战。氢能作为一种高能量密度、清洁的绿色新能源,已日益受到人们的重视。但要利用氢作为能源,必须解决氢的贮存和运输问题,用高压气瓶贮氢或以液态、固态贮存都不经济也不安全。据报道,美国能源部在全部氢能研究经费中约有50%用于氢的贮存研究。

贮氢材料用于贮氢能很好地解决上述问题。20世纪60年代末到70年代初相继发现了 Mg_2Ni 、 $LaNi_5$ 、 $TiFe$ 贮氢合金^[1,2],随后各种类型的贮氢材料相继被发现,并应用到氢的贮存和纯化、镍-氢电池、氢燃料汽车等各个领域。以后不断发展了多元金属合金、非化学计量比合金、纳米合金和非晶态合金等,它们的许多特性都优于单纯的二元合金;另外,对合金进行表面处理,改变合金的表面状态,从而改变合金的有关动力学特性,使合金的潜在性能得以充分发挥。

自从1991年Iijima^[3]首次发现碳纳米管(CNT)以来,人们掀起了对碳纳米管的制备、性能和应用研究的一个又一个热潮,1997年美国的Dillion^[4]等发现单壁碳纳米管(SWNT)能吸收大量氢气,以后,有关CNT贮氢的研究报道不断出现^[5-8]。石墨纳米纤维也具有优良的贮氢性能^[9,10],有机液态氢化物贮氢技术也显示了良好的发展前景^[11,12]。另外,对不同用途用氢,还发展了玻璃微球贮氢、无机物贮氢、地下岩洞贮氢等^[13]。

本文综述了几种贮氢材料的最近研究进展,并对最近发展起来的一些合金贮氢材料和碳质贮氢材料的新的制备方法作出介绍。

收稿日期:2000-08-03。收修改稿日期:2000-10-10。

广东省重点科技攻关项目(No. 99M02401G)。

*通讯联系人。

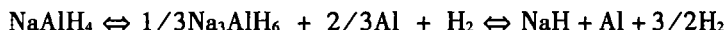
第一作者:唐晓鸣,男,24岁,硕士研究生;研究方向:金属合金功能材料。

1 贮氢材料种类及其研究进展

贮氢材料主要有离子型氢化物、合金贮氢材料、碳质贮氢材料、有机液态贮氢材料等类,下面分别对这些贮氢材料的最近研究进展分别加以介绍。

1.1 离子型氢化物

碱金属与氢反应生成离子型氢化物(包括络合金属氢化物 LiAlH_4 、 NaBH_4),这种氢化物加热可分解放出 H_2 ,这可算是较早的贮氢材料,我国在 50 年代就开始了这类氢化物合成和应用的研究。早期的应用是直接作还原剂。近来德国的 Borislav Bogdanovic^[14]研究了用 Ti 修饰的碱金属-铝氢化物作为一种新的可逆贮氢材料,他发现用 Ti 修饰过的 NaAlH_4 具有高的贮氢重量百分比(3.1~4.4wt%),循环稳定性也很好,其反应分为两步进行:



1.2 贮氢合金

贮氢合金有:稀土系(AB_5 型)、钛系(AB 型)、锆系(AB_2 型)、镁系(A_2B 型)四大系列。贮氢合金是在一定温度和氢气压力下,能可逆地大量吸收、贮存和释放氢气的金属间化合物,具有贮氢量大、无污染、安全可靠、可重复使用等特点。由于制备技术和工艺的成熟,这是目前应用最为广泛的贮氢材料。

为改善合金的贮氢性能和降低成本,人们进行了不断的探索。利用混合稀土(Mm)置换 LaNi_5 中的 La,并用其他金属部分置换 Ni 以改善性能,开发出多元混合稀土贮氢合金,如在混合稀土材料中加入 Mn,可以扩大贮氢材料晶格的吸氢能力,提高初始容量,添加 Co 和 Al 又可制约 Mn 的偏析;以 Sn 部分替代 MmNi_5 中的 Ni 可极大地改善合金的活化性能,随 Sn 含量的增加,合金中晶胞体积增大,平衡氢压下降,氢化焐负值增大,表面氢化物稳定性逐渐增强^[15]。日本金属材料技术研究所研制成功了具有吸氢量大、氢化速度快、活化容易等优点的钛-铁-氧化物贮氢体系。用 Zr 置换 TiFe 合金中的部分 Ti,用 Cr、Ba、Co、Ni 等置换部分 Fe,研制成功多种滞后现象较小、贮氢性能优良的钛铁系多元贮氢合金;在锆系合金中用 Ti 代替部分 Zr,用 Fe、Co、Ni 等代替部分 V、Cr、Mn 等研制成多元锆系贮氢合金^[16]。而且各种金属取代的合金还在不断发展。

以上是用金属元素取代合金中的某些元素的量实现合金性能的改善,此外,非化学计量比合金、复合系合金、纳米合金、非晶态合金也得到发展。如 $\text{LaNi}_{5.2}$ 合金的循环寿命比 LaNi_5 要好, $\text{LaNi}_{4.27}\text{Sn}_{0.24}$ 的抗氢脆性很好,经 1000 次吸/脱氢循环后,其贮氢量改变不大^[17]。一些完全不同的贮氢金属元素以一定的比例再化合所得的产物的贮氢效率往往好于其本身,如镁-稀土系合金 R_2Mg_{17} 、 $\text{R}_2\text{NiMg}_{15}$ 的吸氢量比 LaNi_5 还高 1~2 倍^[16],印度的 Pal^[18]制得 $\text{La}_2\text{Mg}_{17-x}\text{wt}\%\text{LaNi}_5$ 复合物,具有高的贮氢量和好的动力学性能,当 $x=10$ 时,在 $33\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 氢压、 360°C 下活化 6 小时,贮氢量达 5.3wt%,吸氢率为 $20\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。Iwakura^[19]等发现球磨 Mg_2Ni -Ni 复合物(70wt% Ni)存在非晶态结构,与 Mg_2Ni 相比其吸氢速率更快,吸氢量更高(达 4.0wt%),电化学容量增大,但它的热力学稳定性较差,所以在室温就可放氢;Imamura^[20]等人研究了在环己烷或 THF 存在下,用机械研磨镁和石墨形成复合材料,石墨的掺入改善了镁的氢化性质,活性更大,提高了氢化和脱氢率,贮氢效率增强。高能球磨制得纳米 Mg_2Ni 合金,氢化温度降低,更易活化^[21];纳米 $\text{Mg}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$ 合金氢化-脱氢循环稳定,动力学性质有所改善,在 473K 时未活化就可快速吸氢,在 2000 秒内吸氢量达 3wt%^[22],而同等条件下非纳米

合金很难形成氢化物。非晶态合金与晶态合金相比具有更好的耐腐蚀性和抗粉化能力,使用寿命也有所提高, Sapruk 等^[23]用磁控溅射法制备的 $\text{Mg}_{52}\text{Ni}_{48}$ 高度无序化合金和吴煜明等^[24]采用机械合金化法制出的 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金在 25℃ 时的放电容量高达 $500\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为晶态 Mg_2Ni 合金的 10 倍。

1.3 碳质贮氢材料

碳质贮氢材料主要是高比表面积活性炭、石墨纳米纤维(GNF)和碳纳米管(CNT), 后两种材料都是最近才发展起来的贮氢材料。在一定条件下 C_{60} 可被氢化和脱氢, 有人预测 $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$ 如用在电池上容量可达 $2000\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 但 Watanabe^[25]用分子轨道理论分析, 常温常压下, C_{60} 不能通过电池反应生成氢化物, 打断 C-H 键也要 400℃ 以上。

特殊加工后的高比表面积活性炭, 在 2~4MPa 和超低温(77K)下, 可贮氢 5.3~7.4 wt%^[26], 但低温条件限制了它的广泛应用。

石墨纳米纤维是一种截面呈十字形, 面积为 $30 \sim 500\text{\AA}^2$, 长度为 $10 \sim 100\mu\text{m}$ 之间的石墨材料, 它的贮氢能力取决于其纤维结构的独特排布。Chambers 等^[9]报导, 在 25℃、120atm 压力下, 呈管状、片状和人字形排列的 GNFs 的贮氢量分别为 11.26 wt%、53.68 wt% 和 67.55 wt%, 但是报导的实验结果尚不能被其他科学家重复。Yueying 等^[10]获得的碳纳米纤维虽也有 10~13wt% 的贮氢量, 但吸/脱氢循环 2 次后贮氢量就下降 30%。

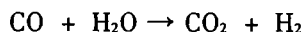
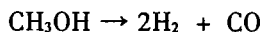
1991 年由 Iijima 发现的碳纳米管有单层和多层之分。1997 年 Dillon 等^[4]发现含 0.1~0.2 wt% SWNT 的碳灰在 133K 温度下有吸氢能力, 并预测高纯度的 SWNT 的贮氢能力将高达 5~10wt%, 可能达到 6.5wt% 的实用目标(即汽车行驶 500km 需 3.1kg 的 H_2 , 以正常油箱的空间计算, H_2 的存储密度应为 6.5wt% 或 $63\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), 而目前的合金类贮氢材料均不能满足这一要求。此外, Ye Y. 等^[6]报道获得了在 80K, 高于 12MPa 压力下贮氢率为 $\text{H}/\text{C} = 1.0$ (即 8.25 wt%) 的 SWNT; Chen P. 等^[5]在多层纳米管(MWNTs)中掺入 Li 和 K 离子的吸氢量分别为 20 wt% 和 14wt%, 掺 K 离子的 MWNTs 在室温就能吸氢, 但呈化学不稳定性, 而掺 Li 离子的 MWNTs 化学性质稳定, 但要在高温(473~673K)时才有高的贮氢量和脱氢行为。目前世界上研究碳纳米管的工作, 要么合成方法困难, 要么要在苛刻条件下吸氢。最近, 中国科学院金属研究所的研究员成会明率领的科研小组用半连续电弧放电技术制出高质量的 SWNT^[7], 他们用这种含 50~60wt% SWNT 的碳灰在 100~120atm 压力、298K 下吸氢 6 小时, 吸氢量为 4.2wt%, 降至常压放出 78.3% 的 H_2 , 再加热到 473K 时放出全部 H_2 。各种方法制出的碳纳米管由于其管径、长度、形状及排列方式不同, 其贮氢能力也不同, Qinyu^[8]通过模拟计算认为在室温条件下, 直径为 $11.74\text{\AA}$, 管内径为 $7\text{\AA}$, 呈 (9, 9) 三角排列、管与管之间距离为 $6 \sim 9\text{\AA}$ 的 SWNT 贮氢性能最佳。如能通过条件控制, 生产出这种理想的 SWNT, 贮氢技术将开拓出一片全新天地。

1.4 有机液体贮氢技术

有机液体氢化物作为氢载体的贮氢技术是在 80 年代发展起来的。有机液体化合物贮氢剂主要是苯和甲苯^[11, 12], 其原理是苯(或甲苯)与 H_2 反应生成环己烷(或甲基环己烷), 此载体在 0.1MPa、室温下呈液体状态, 其贮存和运输简单易行, 通过催化脱氢产生氢以供使用, 该贮氢技术具有贮氢量大(环己烷和甲基环己烷的理论贮氢量分别为 7.19wt% 和 6.18wt%)、能量密度高、贮存设备简单等特点, 已成为一项有发展前景的贮氢技术。利用工业三叶草型 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 90~150℃ 条件下对甲苯的贮氢反应具有良好的活性、选择性和稳定性, 此氢化反应

可利用低品位热源进行,为工业废热的利用开辟了一条新途径^[12]。

甲醇也是一种有效的氢载体,经分解和重整后可获得大量氢^[27]:



这也是一种有效的贮氢-供氢方法,美国曾将其用于电动车上。而甲醇可由空气中 CO_2 和 H_2O 中的氢合成而得。

以上几种贮氢材料的基本性能总结在表 1 中。碳纳米管、纤维类贮氢量最大,但成本高,还不能进行规模生产,且对其循环性能的研究很少,要得到推广应用还有很长的路要走;而高比表面积活性炭的贮氢温度太低,应用范围受到限制;有机液体贮氢技术的缺点是脱氢困难,要耗去其贮能的 30% 能量,现在研究重点大多集中在脱氢方面;离子型氢化物一般用作还原剂或少量供氢;虽然贮氢合金在贮氢过程中涉及到化学键的断裂和生成,贮氢条件不太温和,需要较高的温度和压力,且贮氢量相对较低,但合金类贮氢材料可大规模工业生产,成本较低,并已开发出贮氢量超过 5wt% 的复合系合金,因此,贮氢合金仍然是目前主要的贮氢材料。

表 1 各种贮氢体系性能比较

Table 1 Comparison of the Properties of Hydrogen Storage Materials

system	$T_{\text{absorb}}/\text{K}$	$P_{\text{absorb}}/\text{atm}$	H ₂ density		energy density	
			$W_i/\text{wt}\%$	$V_i/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{kWh} \cdot \text{L}^{-1}$
CNT	298 ~ 773	1	0.4	3.2	0.133	0.106
SWNT	298 ~ 773	1	5 ~ 10	—	—	—
Li-doped CNT	473 ~ 673	1	20.0	180	6.66	6.0
K-doped CNT	< 313	1	14.0	12.6	4.66	4.2
graphite	298	120	4.52	—	—	—
Li-doped graphite	473 ~ 673	1	14.0	280	4.66	9.32
K-doped graphite	< 313	1	5.0	60	1.66	2.0
GNF	298 ~ 773	1	0.4	—	—	—
GNF tubular	298	120	11.26	—	—	—
GNF platelet	298	120	53.68	—	—	—
GNF herringbone	298	120	67.55	—	—	—
Li-doped GNF	~ 473 ~ 673	1	20.0	—	—	—
K-doped GNF	~ 473 ~ 673	1	14.0	—	—	—
toluene	298	1	6.18	—	—	—
isooctane/gasoline	> 233	1	17.3	117	12.7	8.76
cryoadsorption	~ 77	20 ~ 40	5.3 ~ 7.4	~ 20	1.66	0.67
Ti-doped NaAlH ₄	—	—	3.1 ~ 4.4	—	—	—
TiFe-H	> 323	25	1.8	96	0.58	3.18
Mg ₂ Ni-H	> 523	25	3.6	81	1.05	2.69
LaNi ₅ -H	> 293	2	1.4	88	0.54	3.51

2 贮氢材料的制备

2.1 合金贮氢材料的制备方法

贮氢合金大多采用冶炼的方法制造,即将原料按原子比投料,采用真空感应炉熔炼成合金锭,再机械粉碎,通过控制粉碎条件得到具有一定粒度的粉末。这种方法工艺成熟,简便易行,适合工业生产。

采用机械合金化制备非晶态贮氢材料,是最原始、最简单制备非晶合金材料的方法。它是

将两种或多种纯金属粉末放在球磨机中,在惰性气体的保护下研磨若干小时制成,用此法制成的合金具有很大的比表面积,还可制成纳米尺寸的合金,控制球磨速度亦可制成晶态合金。

化学法制备贮氢合金,早在 80 年代我国的申泮文等人^[28]就用还原-扩散法合成了 LaNi_5 、 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ 、 TiNi 、 TiFe 等一系列合金,此法是采用合金各组分的盐溶液,加沉淀剂进行共沉淀,经灼烧成氧化物,再用金属钙或 CaH_2 还原得到合金;在有机溶剂中采用置换-扩散法还制得了 Mg_2Ni 和 Mg_2Cu 合金。我国学者还从钛铁矿中通过化学方法直接制备了 TiFe 合金^[29-31]。我们的初步研究结果表明,通过软化学方法,采用前驱体技术来控制材料粒径大小和形貌从而改变材料性能将是制备贮氢合金材料的一种新的极有前途的方法。

电解技术也可用于贮氢合金的制备,用 Ni 阴极在含 LaCl_3 的 KCl-NaCl 低共熔体中电解,可得到 La-Ni 膜,其组成与温度有关,高于 900K 制得 LaNi_5 膜^[32];在醋酸铜-硫酸镍-EDTA-三乙醇胺的水溶液中,也电解沉积了 La-Ni 合金^[33]。

贮氢合金薄膜技术是 80 年代末发展起来的一种新型合金制备技术^[34]。贮氢合金薄膜以其比表面积大、导热性好、吸放氢速度快、抗粉化能力强、电化学活性高等特点,越来越引人注目,如利用离子束溅射法制备出了 TiNi 、 Ti_2Ni 、 LaNi_5 合金薄膜。但在制备之前,先要制成溅射源或溅射靶、 TiNi 、 Ti_2Ni 、 LaNi_5 合金。

此外还发展了用燃烧合成法直接生成合金氢化物 Mg_2NiH_4 的方法^[35],即把 Mg 粉和 Ni 粉按比例在丙酮中混合、压实,干燥后在 2MPa 的氢气氛中加热 (800K),使之直接形成 Mg_2NiH_4 锭。

2.2 碳质贮氢材料的制备

到目前为止,制备碳纳米管的主要的、比较成熟的方法有石墨电弧法、电弧催化法和催化裂解法^[36]以及熔盐电解法^[37-39]。图 1 示出了催化裂解法制备碳纳米管的装置。

催化裂解法是目前广为流行的一种制备碳纳米管的方法。催化裂解法是在 Fe、Co、Ni 基催化剂作用下,利用从碳氢化合物中裂解出来的自由碳原子的沉积合成碳纳米管。碳源可以是乙烯、乙炔、甲烷、聚乙炔和丙烯等。催化裂解法制备碳纳米管具有含量高、产量大等优点,适合于批量生产,缺点是制备的碳纳米管缺陷较多,并有变形作用。催化剂颗粒大小对制备碳纳米管内径大小有影响。在氩气氛 (500torr)、1200℃ 条件下,用激光蒸发掺有 1.2at% Co 和 Ni (Co: Ni = 50: 50, 粒子大小约 1μm) 混合物的石墨棒,所得的产物在抽真空条件下,加热到 1000℃,使 C_{60} 及其他小分子富勒烯升华得以除去,最终得到直径大小均匀 (5~20nm),长约十到几百纳米的单壁碳纳米管,产量大于 70%^[40]。熔盐电解法是以熔融碱金属卤化物 (LiCl , NaCl , KCl) 为电解液,以石墨棒为电极,在氩气氛中通过电解方法合成碳纳米管。

石墨纳米纤维可由含碳气体在一定的金属或合金表面催化分解而产生^[41],反应条件与制碳纳米管类似,如用铁铜或铁镍合金作催化剂,以氢和乙烯混合气为原料气,在 600℃ 催化分解得到石墨纳米纤维^[42]。

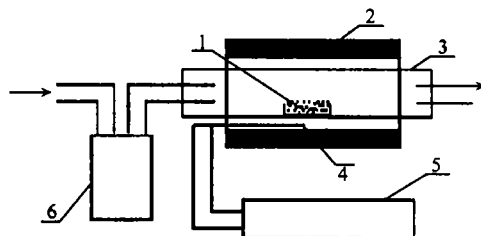


图 1 催化裂解法制备碳纳米管的装置

Fig. 1 Preparation of carbon nanotube by catalytic decomposition technique

- 1: Catalyzer, 2: Electric cooker,
3: Quartz tube, 4: Thermoelectric couple,
5: Temperature controller, 6: Mixed gases

参 考 文 献

- [1] Zijlstra H., Westendorp M. *Solid State Comm.*, **1969**, **7**, 859.
- [2] Reilly J. J., Wiawall R. H. *Jr. Inorg. Chem.*, **1974**, **13**, 218.
- [3] Iijima S. *Nature*, **1991**, **35**, 56.
- [4] Dillon A. C., Jones K. M., Bekkedahl T. A. et al *Nature*, **1997**, **386**, 377.
- [5] Chen P., Wu X., Lin J., Tan K. L. *Science*, **1999**, **285**, 91.
- [6] Ye Y., Ahn C. C., Witham C. et al *Applied Physics Letter*, **1999**, **74**, 2307.
- [7] Liu C., Fan Y. Y., Liu M., Cong H. T., Cheng H. M. et al *Science*, **1999**, **286**, 1127.
- [8] Wang Q. Y. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**, 4809.
- [9] Chambers A. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 4253.
- [10] Fan Y. Y., Liao B., Liu M. et al *Carbon*, **1999**, **37**, 1649.
- [11] Parmaliana A., Crisafulli C. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1981**, **18**(3~4), 295.
- [12] CHEN Jin-Fu(陈进富), LU Shao-Xin(陆绍信), ZHAO Yong-Feng(赵永丰), ZHU Ya-Jie(朱亚杰) *Taiyang neng Xuebao(Chinese J. Acta Energiæ Solaris Sinica)*, **1997**, **18**(4), 409.
- [13] CHEN Jin-Fu(陈进富), ZHAO Yong-Feng(赵永丰), ZHU Ya-Jie(朱亚杰) et al *Huagong Jingzhan(Chinese J. Chemical Industry and Engineering Progress)*, **1997**, (1), 10.
- [14] Bogdanovic B., Schwickardi M. *J. Alloys. Comp.*, **1997**, **253**, 1.
- [15] ZHAO Shuang(赵 爽), LIN Qin(林 勤), ZHU Da-Jian(朱大建) et al *Zhongguo Xitu Xuebao(J. the Chinese Rare Earths Society)*, **1999**, **17**(3), 223.
- [16] ZHENG Qing-Yuan(郑庆元), YU Shou-Zhi(余守志), PENG Yi-Ru(彭亦如) et al *Henan Kexue(Chinese J. Henan Science)*, **1998**, **16**(4), 422.
- [17] LU Hui(鲁 辉), GAO Xue-Ping(高学平), SONG De-Ying(宋德英) et al *Xitu(Chinese Rare Earths)*, **1995**, **16**(5), 28.
- [18] Pal K. *J. Mater. Sci.*, **1997**, **32**, 5177.
- [19] Iwakura C., Nohara S. *J. Alloys. Comp.*, **1999**, **285**, 246.
- [20] Imamura H., Sakasai N. *J. Alloys. Comp.*, **1997**, **253**, 34.
- [21] Holtz R. L., Iman M. A. *J. Mater. Sci.*, **1997**, **32**, 2267.
- [22] Liang G., Huot J. *J. Alloys. Comp.*, **1999**, **282**, 286.
- [23] Sapruk, Reichman B. *US Patent 4*, **1986**, 623, 597.
- [24] WU Yu-Ming(吴煜明), LEI Yong-Quan(雷永泉), WU Jing(吴 京), WANG Qi-Dong(王启东) *Xiyoujin shucailiao Yu gongcheng(Chinese J. Rare Metal Materials and Engineering)*, **1997**, **26**(3), 26.
- [25] Watanabe M. *Electrochimica Acta.*, **1997**, **42**, 2707.
- [26] ZHOU Li(周 理) *Keji Daobao(Chinese J. Science and Technology Review)*, **1999**, **12**, 10.
- [27] BAO De-You(鲍德佑) *Taiyangneng Xuebao(Chinese J. Acta Energiæ Solaris Sinica)*, **1995**, **16**(1), 115.
- [28] SHEN Pan-Weng(申泮文), ZENG Ai-Dong(曾爱冬) *Hydrogen and Hydrogen Energy(氢与氢能)*, Beijing: Science Press, **1988**.
- [29] SHEN Pan-Weng(申泮文), WANG Geng-Shi(汪根时), SHEN De-Ying(宋德瑛) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1983**, **14**(1), 112.
- [30] MA Ming-Zhuang(马敏庄), KUANG Zhi-Wei(邝志伟) *Nengyuan Cailiao Tongxun(Chinese J. Power Source Materials Communication)*, **1986**, **4**(1), 16.
- [31] LIU Ying-Liang(刘应亮), MA Ming-Zhuang(马敏庄), FENG De-Xiong(冯德雄) et al *Power Source Materials, Intellective Materials and Step Materials Recent Developments(能源材料、智能材料和梯度材料新进展)*, Metallurgy

Industry Press, 1998.

- [32] Okido M., Ichino R., Tanura R. *Prog. Electrochem. Soc.*, **1996**, **96-7**(molten Salts), 320.
- [33] LIU Shu-Lan(刘淑兰), TAN Qi-Xian(覃奇贤), CHENG Dan-Hong(成旦红) et al *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Physico-Chimica Sinica)*, **1995**, **11**(12), 1110.
- [34] Jain I. P., Vijay Y. K., Malhotra L. K. et al *Int J. Hydrogen Energy*, **1988**, **13**(1), 15.
- [35] Akiyama T., Isogai H., Yagi J. *J. Alloys. Comp.*, **1997**, **252**, L1.
- [36] MA Tie-Jun(马铁军), LI Jia-Jun(李家俊) *Huagong Xinxingcailiao(Chinese J. New Chemical Engineering Materials)*, **1998**, **16**(10), 10.
- [37] Hsu W. K., Terrones M., Hare J. P. et al *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, **262**(1~2), 161.
- [38] Chen G. Z., Fan X. D., Luget A. et al *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1998**, **446**, 1.
- [39] Hsu W. K., Li J., Terrones H. et al *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **301**(1~2), 159.
- [40] Thess A., Lee R., Nikolaev P. et al *Science*, **1996**, **273**, 483.
- [41] Rodriguez N. M. *J. Mater. Res.*, **1993**, **8**, 3233.
- [42] Ahn C. C., Ye Y., Ratnakumar B. V. et al *Applied Physics Letter*, **1998**, **73**, 3378.

Progress of Research on Hydrogen Storage Materials

TANG Xiao-Ming LIU Ying-Liang*

(Department of Chemistry of Jinan University, Guangzhou 510632)

Hydrogen as one new power sources has attracted great attentions recently all over the world. The technologies of hydrogen storage and transport is a key problems for hydrogen application and are developing constantly now. In present paper, recent research developments on hydrogen storage materials including hydrogen storage alloys carbon nanotube, graphite nanofibre, Ti-doped alkali metal-aluminium hydrides and some liquid organic hydrides are reviewed. In addition some preparation methods developed recently for hydrogen materials are also introduced.

Keywords: hydrogen storage materials properties developments