

贮氢材料

—— $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 的结构及性能研究

李霞 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

贮氢材料—— $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 的结构及性能研究

李霞 著

北 京

冶金工业出版社

2015

内 容 提 要

本书基于新能源科技发展需求,对贮氢材料—— $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 进行研究。对贮氢合金的基本概念、贮氢原理、热点研究方向以及 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 的晶体微观结构等方面进行了综合性介绍,对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 铸态合金的气态吸放氢性能、电化学性能和动力学性能进行了具体研究。

本书可作为新能源材料本专科课程学习参考用书,也可供相关领域研究人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

贮氢材料: $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 的结构及性能研究/李霞著. —北京:
冶金工业出版社, 2015. 12
ISBN 978-7-5024-7144-6

I. ①贮… II. ①李… III. ①氢化物—功能材料
IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 303756 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 唐晶晶 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7144-6

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 固安华明印业有限公司印刷

2015 年 12 月第 1 版, 2015 年 12 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 3.875 印张; 113 千字; 113 页

22.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

目 录

1 贮氢材料	1
1.1 贮氢材料概述	1
1.2 贮氢材料的组成	3
1.3 贮氢合金的气态吸放氢机理	4
1.4 氢合金的电化学充放电原理	6
参考文献	8
2 镁基贮氢材料热点研究方向	10
2.1 Mg_2Ni 贮氢材料	10
2.2 La_2Mg_{17} 贮氢材料	12
参考文献	13
3 高容量 La_2Mg_{17} 贮氢材料结构与性能	15
3.1 La_2Mg_{17} 贮氢材料的结构	15
3.1.1 材料的相结构	15
3.1.2 晶体结构	15
3.1.3 表面形貌	16
3.2 La_2Mg_{17} 基材料气态贮氢性能	17
3.2.1 La_2Mg_{17} 材料	17
3.2.2 $La_2Mg_{16}Ni$ 贮氢材料	20
3.2.3 $La_{1.5}Mg_{17}Ni_{0.5}$ 贮氢材料	21
3.2.4 $La_2Mg_{17}-LaNi_5$ 复合贮氢材料	24
3.3 La_2Mg_{17} 基贮氢材料的电化学性能	25
参考文献	27
4 添加 Ni 对 La_2Mg_{17} 贮氢复合材料的吸放氢性能影响	29
4.1 $La_2Mg_{17-x\%}Ni(x=0, 50, 100, 150, 200)$ 的	

热力学性能	29
4.1.1 Ni 对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 材料吸氢性能的影响	29
4.1.2 Ni 对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 合金 P - C - T 曲线及生成焓的影响	32
4.1.3 Ni 对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 材料放氢性能的影响	34
4.2 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -Ni 材料的吸放氢行为	38
4.3 本章小结	44
参考文献	45
5 球磨工艺对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$-Ni 复合材料吸放氢性能的影响	47
5.1 球磨参数对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -50% Ni 复合材料的贮氢性能的影响	48
5.1.1 正交试验球磨参数的设定	48
5.1.2 球磨参数对复合材料吸氢性能的影响	48
5.2 正交试验影响因子讨论	50
5.2.1 极差分析法	50
5.2.2 方差分析法	51
5.3 球磨时间对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -50% Ni 材料气态贮氢性能的影响	52
5.3.1 球磨时间对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -50% Ni 微观结构的影响	53
5.3.2 球磨时间对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -50% Ni 气态吸放氢性能的影响	55
5.4 本章小结	56
参考文献	57
6 催化剂 CeO_2 对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$-Ni 复合材料气态贮氢性能的影响 ...	58
6.1 添加催化剂 CeO_2 对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -Ni 复合材料的相结构和微观结构的影响	58
6.2 催化剂 CeO_2 对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -50% Ni 复合材料气态吸放氢行为的影响	62
6.2.1 催化剂 CeO_2 对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -50% Ni 复合材料的吸氢性能的影响	62
6.2.2 纳米 CeO_2 对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -50% Ni 复合材料放氢性能	

的影响·····	66
6.2.3 催化剂 CeO_2 对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -50% Ni 复合材料吸放氢 影响分析·····	69
6.3 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -200% Ni-y% CeO_2 的气态吸放氢行为 ·····	71
6.3.1 纳米 CeO_2 对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -200% Ni 复合材料的吸氢 性能影响·····	71
6.3.2 纳米 CeO_2 对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -200% Ni 复合材料的放氢 性能影响·····	72
6.4 不同 CeO_2 掺杂量对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -50% Ni 吸放氢性能的 影响·····	75
6.5 本章小结·····	76
参考文献 ·····	77
7 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$-x% Ni (x=0,50,100,150,200) 电化学性能研究 ·····	78
7.1 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -Ni 合金的制备及测试 ·····	78
7.1.1 试样制备·····	78
7.1.2 电极制备及电化学性能测试·····	78
7.2 微观结构与性能分析·····	79
7.2.1 XRD 分析 ·····	79
7.2.2 扫描电镜分析·····	81
7.2.3 透射电镜分析·····	83
7.2.4 最大放电容量和循环稳定性·····	84
7.2.5 高倍率放电性能 (HRD) ·····	88
7.2.6 电化学阻抗谱 (EIS) ·····	89
7.2.7 动电位极化·····	92
7.3 本章小结·····	95
参考文献 ·····	96
8 纳米催化剂 CeO_2 对 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$-200% Ni 复合材料电化学 性能的影响·····	98
8.1 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ -200% Ni- CeO_2 复合材料的制备·····	99

8.1.1 试样制备	99
8.1.2 电极制备及电化学性能测试	99
8.2 检测结果与讨论	100
8.2.1 复合材料相结构	100
8.2.2 复合材料电化学性能	100
8.2.3 复合材料的动力学性能	106
8.3 本章小结	111
参考文献	112

1 贮氢材料

1.1 贮氢材料概述

随着天然化石能源的日益枯竭以及人类对资源无节制的开采导致能源急剧缺乏,据统计,目前的能源只够人类生活约一百年,因此开发新型可再生的能源已经是当今全球人类关注的热点问题。我国目前已经成为第二大能源消费国,巨大的能源消费规模和以煤为主的能源消费结构引起大量污染物排放,使环境不堪重负^[1]。初步核算,2013年中国一次能源消费为28.524亿吨油当量,占世界一次能源消费的22.4%。其中,煤炭消耗占67.50%,石油消耗占17.79%,天然气消耗占5.1%^[2]。我国已成为世界能源消耗大国,石油消耗量居世界第二^[3]。预计到2020年,石油、原煤和天然气的消耗量将分别达到4.76亿吨、29亿吨和2000亿立方米^[1]。如此巨大的能源消耗和与之伴随的污染物排放,不仅给能源本身带来很大的危机,也会给环境造成巨大的污染,使国家经济和能源双方面面临相当严峻的挑战。因此,在提高传统化石能源利用效率的同时,开发新型的、清洁的、可再生的、无污染的、储量丰富的、廉价支取的、无毒无害的新能源材料是建立资源节约型和环境友好型国家的必经之路,也是我国应对日益严峻的能源和环境问题的基本国策。

新能源的开发和利用迫在眉睫,氢能具有以下优点^[4]:(1)氢在自然界中的含量非常高,据估计它构成了宇宙质量的75%。由于氢气必须从水、化石燃料等含氢物质中制得,因此属于二次能源,是取之于水又还原于水的,取之不尽用之不竭的能源。(2)氢本身无毒,燃烧只是生成水和少量氮化氢。(3)燃烧热值高,每千克氢燃烧后的热量,约为汽油的3倍,酒精的3.9倍,焦炭的4.5倍。燃烧的产物是水,是世界上最干净的能源。(4)氢燃烧性能好,点燃快,与空气混合时,燃烧剧烈,燃点高,而且燃烧范围广。(5)氢气的

导热性最好,其导热系数为 $0.163\text{W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$,比常用的乙炔等燃气高出 10 倍左右,因此氢是一种非常好的传热载体。(6) 用途广泛,可直接用作发动机燃料、化工原料、燃料电池、结构材料等。(7) 氢有多种存在形式,如气态、液态或固态的金属氢化物,均能适应贮氢,运输和各种应用环境的不同要求。(8) 可作储能材料的介质,可经济、有效地进行运输。目前,氢能以其清洁、高效、安全和可持续发展的特点,已经在美国、日本、欧盟等国家和地区进入系统实施阶段。

然而,安全贮氢和输氢则是实现氢能利用的关键问题之一。氢能的储存和运输可以采用三种形态,如气态、液态和固态。但从安全和效益的角度讲,由于金属氢化物比气态氢和液体氢具有更高的贮氢密度,且安全稳定性高,因此固态贮氢变得更加安全可行。

固态贮氢材料的主要应用领域有氢能燃料电池材料和二次电池(镍氢电池)负极材料。资料显示^[5],目前全球 90% 的车载电池市场被镍氢电池(MH/Ni)所把持,而绝大部分 MH/Ni 电池的核心专利被日本掌握。镍氢电池性能稳定,技术成熟且已实现产业化,未来 5 年内将会成为国内新能源重点发展方向。提高 MH/Ni 电池综合性能和竞争力的关键在于不断研究和开发新型高储氢量的储氢合金电极材料,并进一步降低合金及其制备成本。日本政府提出,到 2020 年各类电动汽车占产量一半,全国建立快速充电站 5000 个,分散式充电设施 2000 个。美国总统奥巴马非常明确提出,到 2015 年在美国本土生产 100 万辆电动汽车。与此同时,各大汽车公司也将发展方向进行了调整:大众新能源汽车发展路线图中将汽车引擎也从石油逐步发展为电力牵引,把电动汽车作为公司发展的终极目标。通用汽车公司的发展规划从内燃机到混合动力,再到电能和氢能汽车。同样标致雪铁龙也将电动车视为发展的终极目标。假设到 2020 年,电池的容量能够提高 7 倍,那么电动汽车取代传统汽车的时代就到来了;如果电池技术比能量可以提高一倍,那么就可以替代传统汽车进入市场;如果提高到 3 倍,在中国电动汽车可以逐步实现取代传统汽车^[6~8]。

因此电池的容量和综合性能的研究是直接影响氢能汽车和电动汽车实现应用的关键技术。在过去的 30 年中,几个基于可逆金属氢化

物的贮氢系统被评估应用于车辆^[9]。这些贮氢材料主要涉及纯金属（如 Mg），或更常见的，金属间化合物合金（如 LaNi_5 ， TiCrMn ， Fe-Ti ）等。这些基于金属氢化物的贮氢系统通常在几个工业车辆中可以可逆地存储和传递氢^[10~12]。然而这些系统由于太沉重而无法应用于当今的商用车市场。因此研发质量轻、比能量大的贮氢领域成为研究者们大力研究的方向。在众多贮氢合金中，由于镁质量轻、资源丰富、价格低廉和无污染而使镁基贮氢材料最有希望达到国际能源机构（IEA）的质量贮氢量的标准，达到应用化的目的。镁在地壳层中含量丰富，居第八位，约占地壳质量的 2.35%。而且，我国稀土（RE）和镍（Ni）储量丰富，发展 La-Mg-Ni 系贮氢合金具有理论贮氢量和资源优势，产业化前景十分乐观。

1.2 贮氢材料的组成

自 20 世纪 60 年代后期荷兰飞利浦公司^[13]和美国布鲁克海文国家实验室^[10]分别发现了 LaNi_5 、 TiFe 、 Mg_2Ni 等金属间化合物的贮氢特性以后，世界各国都在竞相研究开发不同的金属贮氢材料。

众所周知，在化学元素周期表中，除了惰性气体外，所有元素都能与氢化合生成氢化物。但各种氢化物合成的难易程度及性能是不同的。这些金属元素与氢的反应大致可以分为两大类：一种是容易与氢反应，吸氢量较大，形成相对较稳定的氢化物，这类金属主要是第 I A ~ 第 V B 族金属，如 Mg、Ca、Nb、V、Ti、Zr、RE（稀土元素）等，它们与氢反应后氢原子进入的位置是不同的，有的进入金属晶格中，形成金属型氢化物；有的进入间隙位置，形成间隙型氢化物，有的介于中间，形成过渡型氢化物。但通常这类金属的吸氢反应都是放热反应（ $\Delta H < 0$ ），我们把这类金属称为放热型金属。另一种金属与氢的亲和力小，但氢原子很容易在其中移动，氢在这类金属中的溶解度小，通常条件下不生成氢化物。这些元素主要是第 V I B ~ 第 V I I I B 族（Pd 除外）过渡族金属，如 Fe、Co、Ni、Cr、Cu、Al 等，氢一般以 H^+ 的形式进入这类金属中，形成间隙型化合物，该反应为吸热反应（ $\Delta H > 0$ ），我们把这类金属称为吸热型金属。

通常，用放热型金属来控制合金的贮氢量，这类金属是组成

贮氢合金的关键元素。而吸热型金属用于控制吸放氢反应的可逆性,起着调节生成热与分解压力的作用。目前所开发的贮氢合金,基本上都是将放热型金属与吸热型金属组合在一起。两者合理配合,就能制备出在室温下具有可逆地吸放氢能力的贮氢材料^[11~13]。

1.3 贮氢合金的气态吸放氢机理

一般来说,氢与金属或合金的反应是一个复杂的多相反应,这个反应中吸氢过程主要分3步,具体反应过程如图1-1所示^[12]。

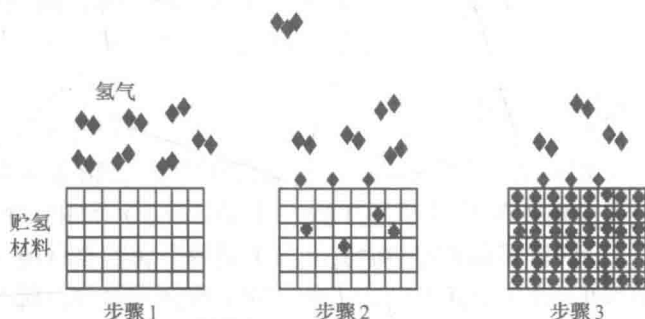


图 1-1 贮氢合金吸放氢过程示意图^[12]

(1) 氢在合金表面的吸附和分解。气态的氢分子分解成活性氢原子的同时,与金属或合金表面接触,并吸附在表面上,完成第一步的化学吸附。贮氢材料表面的催化活性决定该过程的动力学性能。

(2) 氢的扩散。活性氢原子从吸附面继续向金属或合金内部扩散,占据半径较大的金属原子之间的间隙位置,从而形成 α 相固溶体。该过程的动力学性能主要受合金颗粒的性质,如表面钝化膜的厚度、合金的致密性、颗粒尺寸大小以及氢化物中的扩散系数等条件的影响。

(3) 氢化物形成。当固溶体达到饱和,过剩的氢原子则与固溶体发生键合作用,金属或合金的晶格结构也随之发生变化, α 相开始

逐渐转变为氢化物 β 相,形成稳定的氢化物,吸氢过程达到饱和。该过程的动力学性能主要受 β 相的形核与生长速度制约。

贮氢材料是指在一定的温度和压力条件下,可逆的吸放大量的氢气。其气-固反应可表示为:



式中, M 为贮氢合金或金属; MH_x 为氢化物相 (β 相); ΔH 为氢化物生成焓或氢化反应热。贮氢材料的吸放氢反应必须是可逆反应, 吸氢过程是放热反应, $\Delta H < 0$, 而放氢过程则是吸热反应, 即 $\Delta H > 0$ 。

此外, 由于反应式 (1-1) 为可逆反应, 在可逆过程中伴随着吸放热效应, 不论是吸氢过程, 还是放氢过程, 都与系统的温度、压力及合金的组成有关。因此, 贮氢合金-氢气的相平衡图可由压力-组成-等温线 (即 P - C - T 曲线) 来表示, 如图 1-2^[14] 所示。

图 1-2 为贮氢合金吸放氢过程中理想的 P - C - T 曲线和 Van't Hoff 曲线。在 P - C - T 曲线中, 横轴表示固相中的氢与金属原子比, 纵轴表示体系中的氢压。 P - C - T 曲线不仅是衡量贮氢合金热力学性能的重要特征曲线, 同时还可以利用它求出热力学函数。根据不同温度下贮氢合金的 P - C - T 曲线, 可以作出 $\ln P_{H_2}$ 与 $1/T$ 的关系图, 即 Van't Hoff 曲线。根据其斜率, 并结合 Van't Hoff 方程式 (1-2) 可求出反应焓

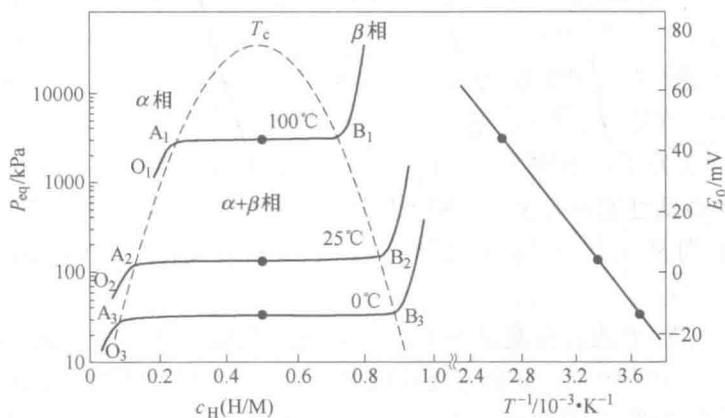


图 1-2 贮氢合金的 P - C - T 曲线和 Van't Hoff 曲线

变 ($\Delta H^\ominus$) 和熵变 ($\Delta S^\ominus$)。

$$\ln P_{\text{H}_2} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT} - \frac{\Delta S^\ominus}{R} \quad (1-2)$$

金属氢化物的生成焓 $\Delta H^\ominus$ 和生成熵 $\Delta S^\ominus$ 对研究贮氢合金的反应可逆性, 评估其吸氢量和放氢量具有非常重要的理论指导意义。焓变 ΔH 表示生成氢化物反应进行的趋势, 其绝对值越大, 平衡分解压就越低, 生成的氢化物就越稳定, 此类合金一般具有较高的吸氢量; 而熵变 $\Delta S^\ominus$ 是形成氢化物的生成热, 负值越大, 氢化物越稳定。

总之, $\Delta H^\ominus$ 值的大小应该适当, 第一要考虑合金的吸氢能力, 如果合金无法进行吸氢反应, 则不是贮氢材料。第二还要考虑合金的放氢能力, 如果 $\Delta H^\ominus$ 值过大, 合金的稳定性非常好, 则不利于放氢, 不放氢的材料也不是贮氢材料。而目前所有开发的贮氢材料的 $\Delta S^\ominus$ 值基本都为 $-125 \text{ J}/(\text{molH}_2 \cdot \text{K})$ 左右^[12]。因此, 大多数贮氢材料的性能取决于 $\Delta H^\ominus$ 的值。

1.4 氢合金的电化学充放电原理

MH/Ni 电池是以贮氢材料为电池负极, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 为电池正极, 以 6 mol/L 的 KOH 水溶液为电解液的二次电池。这种二次电池利用与氢气反应过程中合金的电位变化来实现电池的充放电过程。为了更直观地表示 MH/Ni 电池的工作原理^[15], 图 1-3 中给出了 MH/Ni 电池的工作原理示意图。从图 1-3 中可以看出, 在充电过程中(图 1-3(a)), 氢原子从正极 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 上解离出来被负极合金吸收, 并贮存到负极活性贮氢合金的晶格间隙中; 而在放电过程中(图 1-3(b)), 氢原子则从负极金属氢化物中解离出来与正极 NiOOH 结合形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

MH/Ni 电池具有能量密度高、大电流充放电能力强、充放电效率高、无记忆效应、完全实现密封免维护、电池使用寿命长、耐过充和过放能力强^[16]等优点。MH/Ni 电池充放电及过充、过放过程的电极反应如表 1-1 所示。

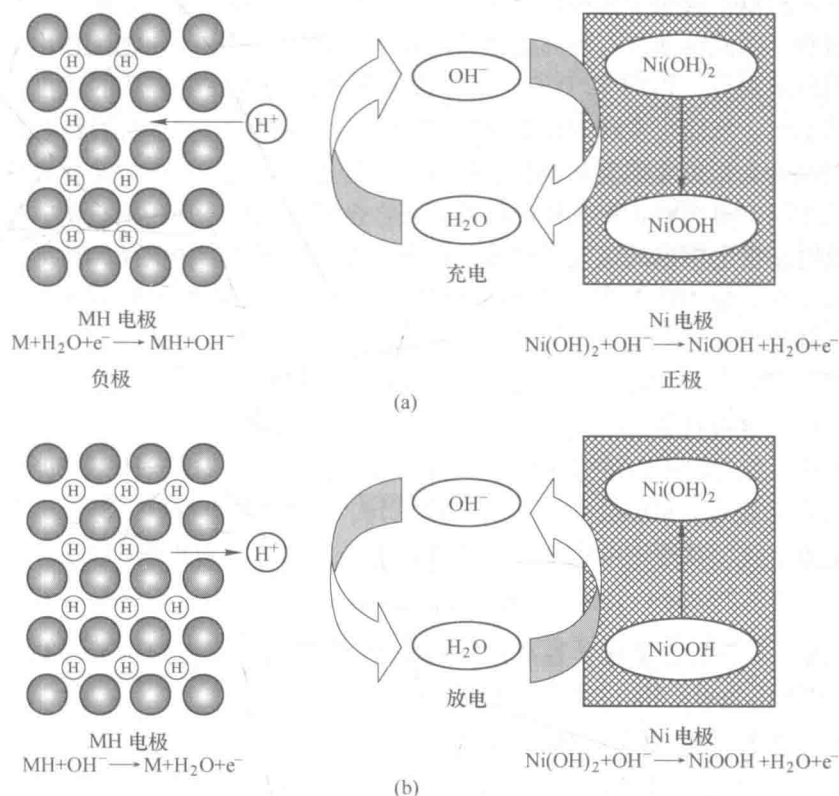


图 1-3 MH/Ni 电池工作原理示意图

(a) 充电过程; (b) 放电过程

表 1-1 MH/Ni 电池电极反应

形式	正极 $Ni(OH)_2/NiOOH$	负极 M/MH
充电/放电	$Ni(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons NiOOH + H_2O + e^-$	$M + xH_2O + xe^- \rightleftharpoons MH_x + xOH^-$
	总反应 $M + xNi(OH)_2 \rightleftharpoons MH_x + xNiOOH$	
过充	$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
	总反应 $2OH^- \rightarrow H_2 + O_2 + 2e^-$	
过放	$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
	总反应 $H_2 + O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	

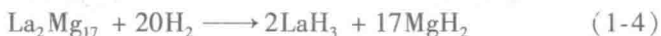
由以上反应步骤可以看出,电极材料本身不涉及任何溶解和沉积过程,因此电池具有较高的结构与化学稳定性。同时,电池工作中对电解液组分(KOH和 H_2O)几乎没有额外的消耗,电解质的浓度保持不变,从而可实现MH/Ni电池的密闭性和免维护。在电池反应中,贮氢合金担负着贮氢和电化学反应的双重任务,由于贮氢合金具有催化作用,过充时正极上析出的氧气可在金属氢化物表面还原成水;过放时正极上析出的氢气又可被贮氢合金吸收,使容器内的气体压力保持不变,故MH/Ni电池具有良好的耐过充过放能力。但随着充放电循环的进行,贮氢合金逐渐失去催化活性,导致电池的内压升高。

由表1-1中的MH/Ni电池充放电反应可以看出,充电过程相当于贮氢电极材料的吸氢过程,吸收一个氢原子相当于得到一个电子,因此,氢化物电极的理论电容量可以用吸氢量 x ($x = H/M$,原子比)来表示。根据法拉第电解定律, AB_n 型贮氢电极材料,假如吸氢量为 x 时,其理论电容量(单位为 $mA \cdot h/g$)可以表示为:

$$C = xF/3.6Mw \quad (1-3)$$

式中, C 为理论电容量; F 为法拉第常数,其值为 $96485.3383 \pm 0.0083 C/mol$; Mw 为贮氢材料的分子量。

如 La_2Mg_{17} 发生的吸氢反应^[17]为:



根据公式(1-3), $x = 40$,可以计算出理论电容量为 $1550 mA \cdot h/g$ 。实际上,贮氢电极氢化物的实际放电容量均低于理论电容量,主要归因于电极的热力学稳定性、表面的电催化特性以及电池的工作条件如温度、压力及放电速率等因素。

参 考 文 献

- [1] Züttel A. Hydrogen storage methods[J]. Naturwissenschaften, 2004, 91: 157 ~ 172.
- [2] <http://finance.sina.com.cn/china/20120222/151211430896.html> 中国节能产业网.
- [3] <http://www.qrx.cn/d.aspx?id=223643>.
- [4] 胡子龙. 储氢材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [5] <http://it.sohu.com/20100908/n274775106.shtml>.
- [6] Jacobs WD, Heung LK, Motyka T, et al. Operation of a hydrogen-powered hybrid electric

- bus[C]. In: Proceedings of the future Transportation technology Conference & Exposition, Costa Mesa, CA, USA, August 1998.
- [7] Fuchs M, Barbir F, Nadal M. Performance of third generation fuel cell powered utility vehicle #2 with metal hydride fuel storage[C]. In: Proceedings of the 2001 European Polymer Electrolyte Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, July 2 ~ 6, 2001.
- [8] Heung LK, Motyka T, Summers WA. Hydrogen storage development for utility vehicles[R]. Tech. Rep.; US Department of Energy report for contract no. DE-AC09-96SR18500; 2001.
- [9] Zijlstra H, Westendorp M. Influence of hydrogen on the magnetic properties of SmCo_5 [J]. Solid State Comm., 1969, 7: 857 ~ 859.
- [10] Reilly J J, Wiawall R H. Formation and Properties of Iron Titanium Hydride [J]. Inorg Chem, 1974, 13: 218 ~ 222.
- [11] 徐光宪. 稀土 (下册) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [12] 大角泰章. 金属氢化物的性质与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [13] 大角泰章. 水素吸藏合金的基础 [M]. 大阪: 大阪科学出版社, 1997.
- [14] Sehlapbaeh L, Zuttel A. Hydrogen-storage materials for mobile application [J]. Nature, 2001, 414: 353 ~ 358.
- [15] Xiangyu Zhao, Liqun Ma. Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries [J]. Int J Hydrogen Energy, 2009, 34: 4788 ~ 4796.
- [16] Peter Kritzer. Separators for nickel metal hydride and nickel cadmium batteries designed to reduce self-discharge rates [J]. J Power Sources, 2004, 137: 317 ~ 321.
- [17] Dalin Sun, Franz Gingl, Yumiko Nakamura, et al. In situ X-ray diffraction study of hydrogen-induced phase decomposition in LaMg_{12} and $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ [J]. J Alloys Compd, 2002, 333: 103 ~ 108.

2 镁基贮氢材料热点研究方向

近年来,人们对贮氢合金的关注度与日俱增,除了与国家对贮氢材料的重视以外,在日常生活中,也急切地需要更高性能的贮氢材料。贮氢合金目前主要用于可充电二次电池领域,以及新能源汽车领域,被称为是电动汽车用最成熟的电池,也是最有希望成为汽车动力电源的资源。

根据 MH/Ni 电池的工作原理和特点,作为负极材料的贮氢合金,主要具备以下条件^[1]: (1) 可逆贮氢量大,平台压力适中 ($10^{-4} \sim 10^{-1}$ MPa); (2) 在氢的阳极氧化电位范围内,具有较强的抗氧化能力; (3) 在强碱性电解质溶液中,化学性质稳定; (4) 在吸放氢过程中,体积改变小,抗碎裂性能好,不易粉化,循环稳定性好; (5) 具有较高的电催化活性和较好的电极动力学性能; (6) 合金的电化学放电容量高,使用温度范围宽; (7) 原料来源丰富,价格低廉。

如果把组成贮氢合金的金属分为放热型金属 (A) 和吸热型金属 (B), 可将贮氢合金分为 AB_5 型稀土系合金, AB_2 型 Laves 相合金, V 基固溶体型合金, AB_3 型和 A_2B_7 型合金以及镁基合金。

2.1 Mg_2Ni 贮氢材料

镁价格低廉,资源丰富,镁合金密度小、贮氢量大 (纯镁的理论贮氢质量分数达 7.6%, 理论电化学容量 $2200\text{mA} \cdot \text{h/g}$), 吸放氢平台好, 对环境友好, 被认为是最有前途的机动车用电池负极材料。 Mg_2Ni 是最典型和最理想的镁基贮氢材料, Mg 及其氢化物的结构如图 2-1^[2] 所示。镁氢化物 MgH_2 为四方晶系结构^[3], 如图 2-1(b) 所示, 晶胞里有 2 个 Mg 原子, 4 个氢原子, 其中 2 个位于晶胞面上, 另 2 个位于晶胞内。 MgH_2 属于 $P42/mnm$ 空间群, 晶格常数为 $a = 450.25\text{pm}$, $c = 301.23\text{pm}$ 。Mg 原子占据 $2a$ 位置, H 原子占据 $4f$ 位