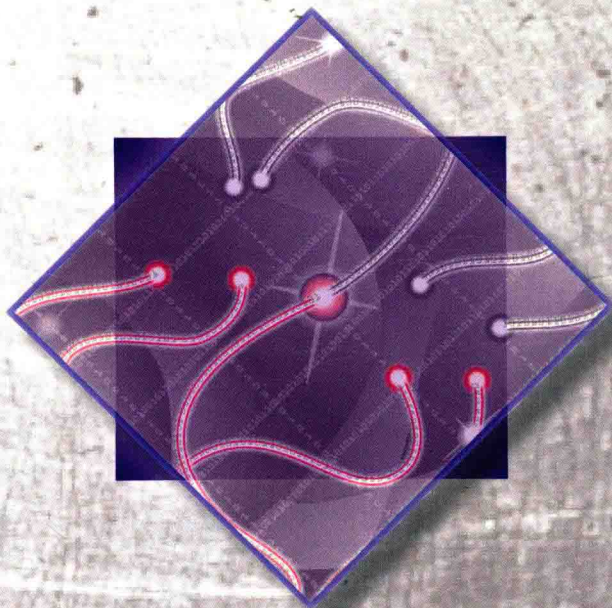


金属储氢电极材料研究

Jinshu Chuqing Dianji Cailiao Yanjiu

田 晓 著



北京邮电大学出版社
www.buptpress.com

金属储氢电极材料研究

田 晓 著



北京邮电大学出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

金属储氢电极材料由于具有高能量密度、安全、无污染、价格低廉等特点而备受关注,金属储氢电极材料现已成为最具发展潜力的“绿色能源”之一。

本书首先简述了金属储氢电极材料的应用、基本特性、发展现状、趋势及其性能测试;其次深入地研究了电极制备工艺和电极测试条件对金属储氢电极材料性能的影响;然后讨论了非平衡制备工艺对金属储氢电极材料结构和性能的影响;最后对目前备受国内外研究者关注的复合储氢材料和新型储氢材料进行了详细研究。

本书适于从事镍氢电池和储氢材料研究、开发和生产的人员阅读,也可作为高等院校相关专业本科生、研究生和教师的参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

金属储氢电极材料研究/田晓著. -- 北京:北京邮电大学出版社,2018.6

ISBN 978-7-5635-4338-0

I. ①金… II. ①田… III. ①储氢合金—电极—材料—研究 IV. ①TG139

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 082921 号

书 名 金属储氢电极材料研究
著 作 人 田 晓
责任编辑 马 飞
出版发行 北京邮电大学出版社
社 址 北京市海淀区西土城路 10 号(100876)
电话传真 010-82333010 62282185(发行部) 010-82333009 62283578(传真)
网 址 www.buptpress3.com
电子信箱 ctrd@buptpress.com
经 销 各地新华书店
印 刷 北京九州迅驰传媒文化有限公司
开 本 787 mm×960 mm 1/16
印 张 12
字 数 191 千字
版 次 2018 年 6 月第 1 版 2018 年 6 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5635-4338-0

定价: 58.00 元

如有质量问题请与发行部联系
版权所有 侵权必究

序 1

有限的化石能源在消耗的同时会引起严重的环境污染。为了兼顾能源利用、环境保护和人类可持续发展,开发能够取代化石能源的清洁新能源是全人类亟待解决的紧迫课题之一。氢能源作为一种储量丰富、来源广泛、能量密度高的绿色清洁能源,引起人们的广泛关注。氢能源的开发和利用受到许多发达国家的高度重视,被认为是未来最有发展前景的新型能源之一。

然而,在氢能源的利用过程中,氢的储存成为其发展的瓶颈。储氢材料的研究和开发无疑为氢能源的利用带来了希望。近年来的研究表明,金属储氢材料具有的体积小、储氢量大、安全、能耗低等显著特点是传统储氢方法无法比拟的。金属储氢技术、储氢材料的开发以及应用技术研究等受到包括我国在内的世界各国的广泛重视,并得到了迅速发展。我国在“863”高新技术发展规划、“973”计划以及国家自然科学基金指南中,都把储氢材料作为重点研究领域之一。因此,深入、系统地研究和开发金属储氢材料对推动氢能产业化发展和提高生产技术水平具有重要的理论和现实意义。

本书作者具有近 10 年的金属储氢材料的研究经历,先后承担和参与了多项有关金属储氢材料的研究项目,所研究的金属储氢材料包括:已商业化的稀土系 AB_5 型合金、Mg 基 Mg_2Ni 型合金、新型 La-Mg-Ni 系合金、金属复合储氢合金及碳纳米管/ AB_5 型复合储氢合金等。研究不仅取得了很好的研究成果,也颇有独到之处。特别是较系统地研究了 AB_5 型/ Mg_2Ni 复合储氢合金的微观结构和电化学性能的特点;以及电极制备工艺和电极测试条件对金属储氢电极材料性能的影响,同时还提出了一种新型 La-Mg-Ni 系合金的制备方法。本书是作者多年研究工作的一个重要总结,对致力于本领域的研究者具有重要的参考价值。

希望本书的出版对从事储氢材料领域的学生和技术人员有所帮助。

预祝作者的研究能取得更好的进展。

内蒙古工业大学

刘向才 教授

2014 年 12 月

序 2

能源与人类社会生存发展密切相关。当今,无论如何强调发展新能源和可再生能源的意义都不过分。我们的世界正面临着由以化石能源燃料为基础而支撑的能源系统带来的一系列威胁:资源即将枯竭、环境严重污染、生态逐渐恶化等。开发新能源成为未来可持续发展的唯一出路。氢的燃烧值高,燃烧后的产物也不会污染环境,因此,氢能是极具希望的清洁新能源。然而,在氢能的利用过程中,氢气的储存是氢能发展的关键问题。各种类型的储氢方式中,金属氢化物储氢具有体积小、储氢量大、安全、能耗低等显著特点,是理想的储氢方法。因而金属储氢材料自发现以来就成为世界性的研究热点。金属储氢材料最具经济价值的应用是作为镍氢(MH/Ni)电池的负极材料。

MH/Ni 电池由于具有高能量密度、高安全性、无污染、无记忆效应、价格低廉等优点,被认为是目前最具发展前景的“绿色能源”电池,成为当今二次电池的重要发展方向之一。MH/Ni 电池广泛应用于移动电话、个人电脑、照相机、DV 等便携式电子产品和电动工具、电动车辆等大功率设施中。深入研究和开发新型大容量、低成本的储氢合金,对推动 MH/Ni 电池产业化发展和提高生产技术水平具有重要的理论和现实意义。

本书作者长期致力于金属储氢材料的研究,先后主持了“内蒙古自治区自然科学基金”、“内蒙古自治区人才开发基金”、“内蒙古自治区高等学校科学研究基金”、“内蒙古大学博士后基金”以及“内蒙古师范大学校级基金”的工作。在国内外期刊发表学术论文 30 多篇,部分被 SCI、EI 收录,研究成果得到了国内外专家的认可和好评。《金属储氢电极材料研究》正是以她多年研究取得的成果为基础,吸收了国内外同行的重要研究成果,并在北京邮电大学出版社的支持下而出版的。相信该书的出版将对从事相关专业的学生、科研人员、企业技术人员等有所裨益。

内蒙古师范大学

 教授

2014 年 12 月

前 言

随着经济的发展,世界各国对能源的需求逐年增加,有限的化石能源将无法满足人类日益增长的发展需求。化石能源消耗的同时还会引起严重的环境污染,如产生大量温室气体 CO_2 ,使全球气候变暖;产生大量污染的烟气,形成雾霾天气,威胁全球生态等。早在 2004 年, *Nature* 杂志就报道:“温室效应将导致世界上四分之一的陆地动植物在未来 50 年内灭绝,即 100 多万物种有可能在半个世纪以后永远地从地球上消失”。可见,开发能够取代化石能源的清洁新能源是全人类急需解决的一个紧迫课题。

氢的燃烧值高,燃烧后的产物也不会污染环境,因此,氢能源是极具希望的清洁能源。在氢能源的使用过程中,氢的储存和运输是其发展的瓶颈。而近几年发展起来的金属氢化物——储氢材料无疑为氢能源的利用和开发带来了希望。金属储氢材料就是氢可以与许多金属及其合金反应,生成固溶体或金属氢化物,在一定的条件下又能使储存在金属或合金中的氢释放出来。金属氢化物储氢具有体积小、储氢量大、安全、能耗低等显著特点,是传统储氢方法无法比拟的理想储氢方法。金属储氢材料作为 MH/Ni 二次电池负极材料的应用是其最具经济价值的研究。专家一致认为,车用 MH/Ni 电池性能优良、安全可靠、技术成熟稳定,是混合动力车比较理想的辅助动力。随着混合动力车技术的不断发展,动力电池的金属储氢电极材料将迎来一个黄金发展期。

正是由于金属储氢电极材料这种潜在的价值和应用前景,使有关金属储氢电极材料的研究经久不衰,成为备受关注的研究领域之一。但是,目前研究金属储氢电极材料的有关著作尚不多见,这不能不说是一种缺憾。鉴于此,本书以编者近十年来有关金属储氢电极材料的研究成果为基础,结合国内外有关金属储氢电极材料的研究进展及其成果,力求为有关储氢材料的研究人员、大学本科生、研究生提供一些参考。

考虑到金属储氢电极材料研究的完整性,本书首先在第 1、2 章介绍了 MH/Ni 电池的工作原理,金属储氢电极材料的发展、类型、储氢机理、性能以及性能表征与

测试等。第3章深入地研究了电极制备工艺和电极测试条件对金属储氢电极材料性能的影响。第4章详细地讨论了非平衡制备工艺对金属储氢电极材料结构和性能的影响。第5章对目前倍受国内外研究者关注的复合储氢材料和新型储氢材料等进行了详细研究。第6章研究了碳纳米管(CNTs)对金属储氢电极材料的影响。当然,由于储氢材料的研究尚属于一个较新的研究领域,有些研究还有待深入,所以书中内容难免存在一些不足或错误,在此也敬请广大同行批评指正。

本书适于从事镍氢电池和储氢材料研究、开发和生产的人员阅读,也可作为高等院校相关专业本科生、研究生和教师的参考教材。

本研究工作先后得到“内蒙古自治区自然科学基金项目(2010MS0804, 2014MS0542)”、“内蒙古自治区人才开发基金项目”、“内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY11036)”、“内蒙古大学高层次人才基金项目(115304)”以及“内蒙古师范大学科学研究项目”的支持,在此表示衷心的感谢。

本研究离不开带领作者走进科学研究道路,指引前进方向,同时在学习和生活上给予无私帮助的各位恩师,他们分别是作者的硕士生导师李国栋教授、博士生导师刘向东教授、博士后合作导师云国宏教授和特古斯教授,在此谨向各位恩师致以深深的敬意和衷心的感谢!

同时,本研究还得到内蒙古师范大学物理与电子信息学院、内蒙古师范大学功能材料物理与化学自治区重点实验室、内蒙古大学纳米磁性与功能材料重点实验室、内蒙古工业大学材料科学与工程学院的老师、同事、同学以及编者指导的硕士研究生海山、王鸿钰、伟伟和段如霞等的帮助,在此一并表示衷心的感谢。

编 者

2014年12月

于内蒙古师范大学

目 录

第 1 章 金属储氢电极材料的概述	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 金属氢化物/镍(MH/Ni)电池工作原理	(2)
1.3 金属储氢电极材料	(4)
1.3.1 金属储氢电极材料的发展历程	(5)
1.3.2 金属储氢电极材料的类型	(6)
1.3.3 金属储氢电极材料中氢的位置	(13)
1.3.4 金属储氢电极材料的吸放氢反应机理	(14)
1.3.5 金属储氢电极材料应具备的条件	(15)
第 2 章 金属储氢电极材料的性能测试	(20)
2.1 热力学性能	(20)
2.2 电化学性能	(21)
2.3 动力学性能	(23)
第 3 章 影响金属储氢电极材料电化学性能测试结果的因素	(25)
3.1 金属储氢电极制备工艺的影响	(25)
3.1.1 电极片制备方法	(26)
3.1.2 合金粉颗粒度	(29)
3.1.3 导电剂种类	(36)
3.1.4 导电剂与储氢合金粉的质量比	(39)
3.1.5 成型压力	(48)
3.1.6 保压时间	(56)
3.2 充放电机理	(58)

3.3	电解液	(64)
3.4	环境温度	(67)
第4章	非平衡制备工艺对金属储氢电极材料结构和性能的影响	(74)
4.1	机械球磨处理	(75)
4.1.1	材料制备	(78)
4.1.2	微结构	(79)
4.1.3	电化学性能	(88)
4.1.4	小结	(91)
4.2	快速凝固处理	(91)
4.2.1	材料制备	(95)
4.2.2	微结构	(95)
4.2.3	电化学性能	(103)
4.2.4	小结	(108)
4.3	其他非平衡制备方法	(109)
4.3.1	机械合金化法	(109)
4.3.2	磁控溅射法	(111)
4.3.3	氢电弧等离子体法	(111)
第5章	复合金属储氢电极材料	(119)
5.1	复合金属储氢电极材料概述	(119)
5.1.1	复合金属储氢合金的类型	(119)
5.1.2	复合金属储氢电极材料的制备方法	(125)
5.1.3	复合金属储氢电极材料的结构与性能	(125)
5.2	AB ₅ /A ₂ B复合储氢合金	(126)
5.2.1	二步重熔复合	(126)
5.2.2	退火处理	(130)
5.2.3	快淬处理	(136)
5.2.4	晶化处理	(142)
5.2.5	小结	(146)
5.3	新型 La-Mg-Ni 金属储氢电极材料	(148)

5.3.1	概述	(148)
5.3.2	材料制备	(151)
5.3.3	微结构	(151)
5.3.4	电化学性能	(155)
5.3.5	小结	(158)
第 6 章	AB₅/CNTs 复合储氢电极材料	(168)
6.1	简单混合的 AB ₅ /CNTs 复合储氢合金	(168)
6.1.1	材料制备	(168)
6.1.2	微结构	(169)
6.1.3	电化学性能	(170)
6.1.4	小结	(172)
6.2	高能球磨复合的 AB ₅ /CNTs 复合储氢合金	(173)
6.2.1	材料制备	(173)
6.2.2	微结构	(173)
6.2.3	电化学性能	(175)
6.2.4	小结	(178)

第 1 章 金属储氢电极材料的概述

1.1 引言

有限的化石能源在消耗的同时会引起严重的环境污染。为了兼顾能源利用、环境保护和人类可持续发展的目标,开发能够取代化石能源的清洁新能源是全人类急需解决的一个紧迫课题。目前研究开发的新能源主要有风能、太阳能、氢能、地热能及核能等。在这些新能源中,氢的燃烧值高,燃烧后的产物也不会污染环境,因此,氢能是极具希望的清洁新能源^[1, 2]。在氢能的利用过程中,氢气的储存和运输是其发展的瓶颈。各种类型的储氢方式中,金属氢化物储氢具有体积小、储氢量大、安全、能耗低等显著特点,是理想的储氢方法^[3]。因此,作为金属氢化物储氢的关键——储氢材料自发现以来就成为世界性的研究热点。利用储氢材料可逆吸放氢的性能及伴随的热效应和平衡压特征,可以进行化学能、热能和机械能等能量交换,具体可以用于氢的高效储运、金属氢化物/镍(MH/Ni)二次电池负极材料、高纯氢气制备、热泵、同位素分离、氢压缩机和催化剂等。其中 MH/Ni 电池的应用是储氢材料最具经济价值的研究,同时 MH/Ni 电池的应用也促进了微型便携式电器和电动车辆的发展。专家一致认为,车用 MH/Ni 电池性能优良、安全可靠、技术成熟稳定,是混合动力车(HEV)比较理想的辅助动力。随着混合动力车技术的不断发展,动力电池用储氢合金将迎来一个黄金发展期。

MH/Ni 电池的出现,适应了人类社会越来越严格的环保要求,也顺应了信息化时代对电器微型化、便携化和高性能化的要求,因此得到了飞速地发展。MH/Ni 电池的技术发展大致经历了三个阶段^[4,5]:①20 世纪 60 年代末至 20 世纪

70年代末为可行性研究阶段；②20世纪70年代末至20世纪80年代末为实用性研究阶段；③20世纪90年代初至今为产业化阶段。我国对储氢合金材料及MH/Ni电池的研究与开发也比较早。1990年，我国成功研制出AA型MH/Ni电池并于1991年12月通过了国家鉴定。在国家“863”计划的推动下，先后在中山、天津、沈阳及杭州等地建立了储氢电极合金和MH/Ni电池的生产基地，在储氢合金与MH/Ni电池的产业规模和电池性能方面均取得了一定的成就。2006年，我国生产镍氢电池约13亿只，超过日本成为第一生产大国，这是因为我国拥有世界70%的稀土储量，而稀土是MH/Ni电池负极储氢合金的主要原料。过去，在中国市场，MH/Ni电池主要用于移动通信、手提电脑、电动工具和汽车用电池组领域。如今，MH/Ni电池逐步向高能量型和高功率型双向发展，如今MH/Ni电池的发展已经步入一个新的阶段，尤其是具有高能量密度、长寿命特点的小型电池及混合动力或电动车用高能量密度、大功率和长寿命的动力电池已成为全世界研究的热点。2011年，混合动力车(HEV)市场占56%，零售市场(包括遥控玩具、家用电器、数码摄像机)占24%，无绳电话占11%，其他市场为9%。这种油电混合动力汽车启动和低速行驶使用电池，高速行驶用汽油发动机。油电混合动力汽车比纯电动汽车便宜，比普通汽油车排放低、耗油少。

新型能源材料和高性能化学电源的研究与开发已成为21世纪材料科学与物理化学学科中电化学研究交叉的重点领域。随着MH/Ni电池应用领域的不断扩大，对MH/Ni电池性能提出了更高的要求，高能量密度、高功率、长寿命和低成本MH/Ni电池已成为国际上研究开发的目标。而储氢电极合金是决定MH/Ni电池性能的主要关键材料，深入研究和进一步开发新型高性能和低成本储氢合金电极材料，对推动我国MH/Ni电池产业化发展和提高MH/Ni电池生产技术水平具有重要的理论和实际意义。

1.2 金属氢化物/镍(MH/Ni)电池工作原理

金属氢化物/镍(MH/Ni)电池是一种碱性电池，负极采用储氢材料作为活性物质的氢化物电极，正极采用高容量的氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$)电极，电解液

为氢氧化钾(KOH)水溶液。MH/Ni 电池的充放电原理利用了储氢合金的吸放氢性能,氢通过碱性电解液在金属氢化物电极和氢氧化镍电极之间运动,发生氧化-还原反应。在充放电过程中,其电化学反应式可表示为



式中:M 代表储氢合金,MH 代表金属氢化物。MH/Ni 电池充放电反应原理如图 1-1 所示。

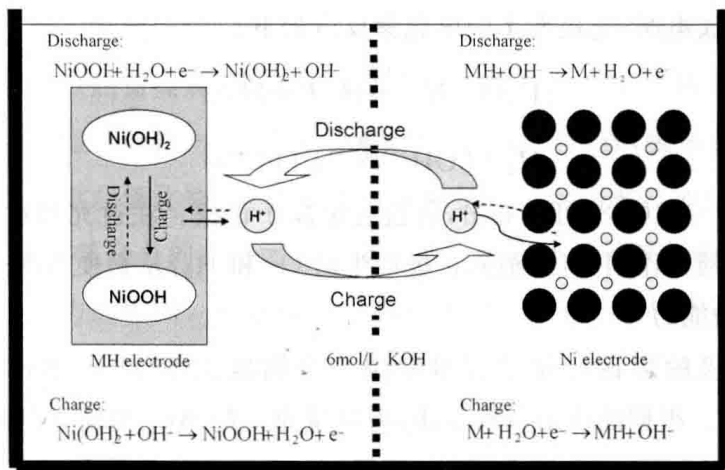
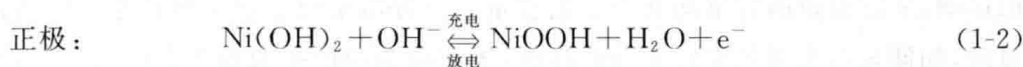


图 1-1 MH/Ni 电池充放电反应原理示意图

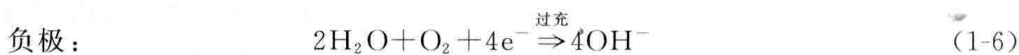
MH/Ni 电池在进行充放电过程中,正、负极上发生的电化学反应可表示为



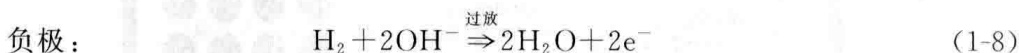
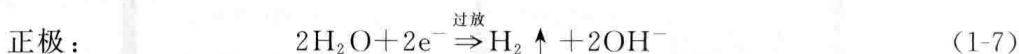
由式(1-2)~式(1-4)可以看出,在充放电过程中,发生在 MH/Ni 电池正、负极上的电化学反应均属于固相转变机制,整个反应过程中不生成任何中间态的可溶性金属离子,也没有任何电解液组成的消耗和生成。因此,MH/Ni 电池可实现完全密封和免维护。充放电过程可看作是氢原子从一个电极转移到另一电极的反复过程。充电过程中,正极活性物质中的 H^+ 首先扩散到正极/溶液界面与溶液中的 OH^- 反应生成 H_2O 。接着,溶液中游离的 H^+ 通过电解质扩散到负极/溶液界面

发生电化学反应生成氢原子,并进一步扩散到负极材料储氢合金中与之结合形成金属氢化物。放电过程正好是充电过程的逆过程。

MH/Ni 电池一般采用负极容量过剩的配置方式,当电池过充电时,电极发生的电化学反应如下。



当电池过放电时,电极发生的电化学反应如下。



由式(1-5)~式(1-8)可以看出,负极容量高于正极。在过充和过放过程中,由于储氢合金的催化作用,可以消除正极产生的 O_2 和 H_2 ,从而使 MH/Ni 电池具有耐过充、过放的能力。

氢化物电极的理论电化学容量取决于金属氢化物 MH_x 中的氢含量($x = \text{H}/\text{M}$,原子比)。根据法拉第电解定律,吸氢量为 x 的 AB_n 型储氢电极材料的理论电化学容量 $C^{[6]}$ 为

$$C = xF/3.6M \quad (\text{mAh/g})$$

式中: F 为法拉第常数,即电极上析出 1 mol H^+ 当量的物质所需要的电量为 96500 C ; M 为储氢合金的摩尔质量,单位为 g/mol 。实际电化学反应过程中,由于极化因素的影响,实际测得的容量均低于理论容量。一方面是由于合金材料本身的特点造成的,如储氢合金吸氢平台分压的高低,氢在合金中的扩散速度大小,以及合金的电催化性能等;另一方面是由于外在因素的影响,如电池的工作条件(温度、压力和电解液的浓度)以及充放电制度等。

1.3 金属储氢电极材料

金属氢化物又称储氢合金,储氢合金的性能直接决定了 MH/Ni 电池的性能。储氢合金是指在一定温度和压力下,能可逆吸收、储存和释放氢气的金属间化合

物。周期表中所有金属元素都能与氢化合生成氢化物。根据金属元素与氢反应的特点可大体分为两种^[5]。一种容易与氢发生反应,能大量吸氢,同时形成稳定的氢化物,并放出大量的热。这些金属主要是 $I_A \sim V_B$ 族,如 Ti、Zr、Ca、Mg、V、Nb、Re (稀土元素)等,它们与氢的反应为放热反应($\Delta H < 0$)。另一种与氢的亲合力小,但氢很容易在其中移动,氢在这些元素中的溶解度很小,通常条件下不生成氢化物。这些元素主要为 $VI_B \sim VIII_B$ 族 (Pd 除外)的过渡金属,如 Fe、Co、Ni、Cr、Cu、Al 等,氢溶入这些金属时为吸热反应($\Delta H > 0$)。氢在一定条件下,溶解度随温度的上升而减小的金属称为放热型金属,相反的则称为吸热型金属。把放热型金属与氢生成的氢化物称为强键合氢化物,这些金属元素称为氢稳定因素;吸热型金属与氢生成的氢化物称为弱键合氢化物,这些金属元素称氢不稳定因素。放热型金属控制着储氢量,是组成储氢合金的关键元素。吸热型金属控制着吸放氢的可逆性,起调节生成热与分解压力的作用。目前所开发的储氢合金中,基本上都是放热型金属与吸热型金属的组合,两者合理配合就能制备出在室温下具有可逆吸放氢能力的储氢材料。

1.3.1 金属储氢电极材料的发展历程

金属氢化物又称储氢合金,储氢合金的性能直接决定了 MH/Ni 电池的性能,许多金属及合金能可逆地吸收大量的氢形成金属氢化物相。1968 年,荷兰的飞利浦(Philips)实验室在进行磁性材料研究时,无意中发现了 $SmCo_5$ 具有很大的可逆吸放氢的能力。随后,在 1970 年,开发出了 $LaNi_5$ 储氢合金。1973 年,将 $LaNi_5$ 储氢合金用于储氢合金电极。1978 年,又将 $LaNi_5$ 储氢合金电极用于 MH/Ni 电池。从此,开始了储氢合金的广泛研究和利用。

自从 20 世纪 60 年代二元储氢合金问世以来,世界各国从未停止过对新型储氢合金的研究与开发。为满足各种性能的需求,人们在二元合金的基础上,开发出多元合金。但无论哪种合金,其组成都离不开容易形成稳定氢化物的发热型金属 A 和难于形成氢化物的吸热型金属 B 两种元素。按照 A、B 两种元素原子比的不

同,它们构成 AB_5 型、 AB_2 型、 AB 型、 A_2B 型等基本类型以及基本类型的复合型。为适应实际应用的需要,对合金中 A、B 两种元素的替代,合金的微结构,表面改性,制备工艺,合金类型复合等方面做了大量的研究与开发。

然而,尽管目前研究和开发的储氢电极合金种类繁多,但迄今为止仍主要以 AB_5 型稀土储氢电极合金作为 MH/Ni 电池负极材料而得到了大规模产业化。稀土系 AB_5 型储氢合金电极可以满足电池负极材料的基本要求。与其他种类的储氢电极合金相比, AB_5 型稀土储氢电极合金的个别性能并不一定是最佳,但其综合性能较佳。然而,目前已商业化的 AB_5 型混合稀土储氢电极合金由于受单一 Ca-Cu₅ 型结构的限制,其放电容量比较低,且由于合金中昂贵的金属 Co 元素的存在,合金的成本较高。随着电池产业的发展,锂离子电池和燃料电池的不断竞争,市场对电池能量密度的要求不断提高,迫切需要开发低成本、轻质量、高容量和更好综合电化学性能的负极材料才能满足 MH/Ni 电池的发展需要。

1.3.2 金属储氢电极材料的类型

目前,世界上成功研制出多种储氢合金,储氢合金发展到现在已经形成了多种体系。按合金中主要吸氢元素的不同,将储氢合金划分为稀土系、钙系、钛系、锆系、镁系以及钒基固溶体系;按 A、B 元素质量配比的不同可以分为 AB_5 型稀土系、 AB_2 型钛锆系、 AB 型钛铁系、 A_2B 型镁系以及新开发的介于 AB_2 和 AB_5 型之间的稀土-镁-镍(R-Mg-Ni)系储氢合金等。下面对这几种类型的储氢合金的研究概况做简单的介绍。

1.3.2.1 AB_5 型稀土系储氢合金

AB_5 型稀土系储氢合金的 A 侧元素为单一或混合稀土元素,此类合金的晶体结构是 CaCu₅ 型六方结构,其典型代表为 LaNi₅ 合金。 AB_5 型稀土系储氢合金的优点是:原材料丰富、价格低廉、制备方便、综合电化学性能较好,是目前商业化 MH/Ni 电池中普遍采用的主干负极材料。1969 年,荷兰飞利浦实验室首先研制

出具有可逆吸放氢性能的 LaNi_5 合金。随后,人们将二元 LaNi_5 合金用于电化学习吸放氢研究,但由于合金在吸氢后晶胞体积膨胀大,极易导致合金粉化,从而加速了合金在碱性电解液中的氧化腐蚀,致使合金电极的放电容量在循环过程中迅速衰退,循环寿命降低,不能满足 MH/Ni 电池的实用化的要求^[7]。此后,人们以多种金属替代 Ni 来改进氢化物稳定性及增加其电化学容量,但仍因电极容量在碱性电解液中衰退过快未能符合实用化要求。直到 1984 年,荷兰飞利浦实验室的威廉斯(Willems)采用多元合金化方法以 Co 元素部分替代合金 B 侧的 Ni,使得 LaNi_5 型合金在充放电循环稳定性方面取得突破性进展^[8],储氢合金作为 MH/Ni 电池电极材料开始进入实用化阶段。此后,为了降低合金的成本、进一步提高 AB_5 型储氢合金的综合电化学性能,我国和日本采用廉价的混合稀土 Ml(富镧混合稀土)和 Mm(富铈混合稀土)代替 LaNi_5 合金中成本较高的纯 La,同时对合金 B 侧进行多元合金化,相继开发了多种 AB_5 型混合稀土系储氢合金^[9-11]。其中比较典型的合金有 $\text{Mm}(\text{NiCoMnAl})_5$ 和 $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$ 等,其最大放电容量可达 280~320 mAh/g,并具有较好的循环稳定性和综合电化学性能,现已成为国内外 MH/Ni 电池生产的主要负极材料。此外,为了进一步降低 AB_5 型混合稀土系储氢合金的成本、提高综合性能,国内外的研究除对合金成分进行优化以外,还通过对合金的制备工艺、合金的表面改性、合金的非化学计量比等方面进行了研究^[12-16]。随着研究工作不断深入, AB_5 型储氢电极合金的性能有望进一步得到提高,以期具有较高的性价比而继续作为主干负极材料应用于商业化 MH/Ni 电池的生产。

AB_5 型稀土储氢电极合金是以 LaNi_5 二元合金为基础的一类储氢电极合金。 LaNi_5 合金的晶体结构为 CaCu_5 型六方结构(空间群属于 $\text{P6}/\text{mmm}$)。图 1-2 为 CaCu_5 型六方晶体结构示意图。该晶体结构可分为两层,在 $Z=0$ 的底层 La 原子占据(1a)位置, Ni 原子占据(2c)位置;在 $Z=1/2$ 的中间层只有 Ni 原子,占据(3g)位置,原子坐标如下^[17,18]:

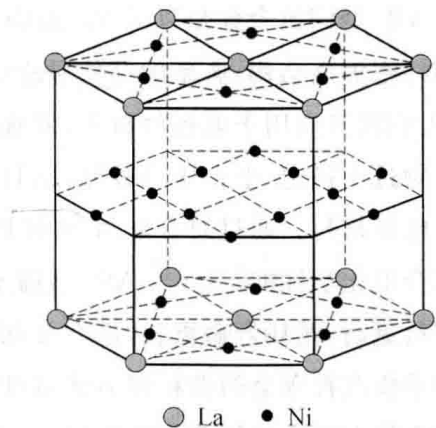


图 1-2 CaCu_5 型六方晶体结构示意图