

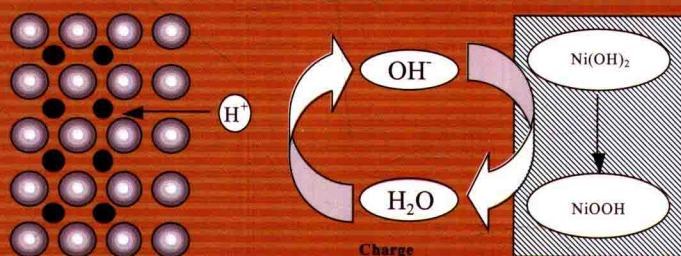
低 成 本

贮氢合金

制备与性能

Preparation and Performances of Low-cost Hydrogen Storage Alloys

刘宝忠 著



刘宝忠 著

低 成 本

贮氢合金

制备与性能

Preparation and
Performances of
Low-cost Hydrogen
Storage Alloy



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书详细阐述了以 BFe、VFe 和 WFe 等合金为原料, 替代低钴或无钴贮氢合金中纯的金属单质, 如 Ni、Co、Mn、Cu 等, 并结合化学计量比调整实现了在改善贮氢合金电极综合电化学性能的同时, 进一步降低合金的成本, 进而提高了低成本贮氢合金电极的性价比。全书内容共分为七章, 结合作者多年在此领域的研究经验、技术积累以及国内外的新成就、新进展, 就合金 (BFe、VFe 和 WFe) 取代量和化学计量比对低钴或无钴 AB₅ 型合金微观结构和电化学的影响进行了较详细论述。将对开发新型的低成本、高性能 AB₅ 型贮氢合金, 更好地开发镍氢电池负极材料, 提供有益的研究思路和技术方法。

本书内容全面, 图文并茂, 参考价值较强。本书适合于从事镍氢电池、镍氢电池负极材料、新材料、新能源材料等研究、开发和生产人员阅读, 也可供高等院校相关专业教师、本科生、研究生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

低成本贮氢合金制备与性能/刘宝忠著. —北京: 化学工业出版社, 2017.5

ISBN 978-7-122-29399-2

I. ①低… II. ①刘… III. ①贮氢电池-研究 IV. ①TM991

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 066684 号

责任编辑: 朱 彤

装帧设计: 刘丽华

责任校对: 王素芹

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 三河市航远印刷有限公司

装 订: 三河市瞰发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 205 千字 2018 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

镍-金属氢化物 (Ni/MH) 电池因环境友好和综合电化学性能优良被广泛应用于便携式电子设备、电动工具、混合动力车和电动汽车, 且商品化 Ni/MH 电池负极材料主要为铜镍基 AB_5 型贮氢合金。根据产品类型和客户需求, AB_5 型贮氢合金大致可分为高容量长寿命型、高功率型和低成本型。低成本 AB_5 型合金中为了降低成本, 而去除价格高的 Pr、Nd 和 Co 等, 多为低钴或无钴合金, 但其倍率放电性能和活化性能并不理想。近年来, 低成本 AB_5 型合金电池在市场竞争中面临低成本镉镍电池和高质量比能量锂离子电池两面夹击, 因此, 进一步提高合金的性价比迫在眉睫。

为了提高低成本 AB_5 型合金的性价比, 作者提出以 BFe、VFe 和 WFe 等合金为原料, 替代合金中纯的金属单质, 如 Ni、Co、Mn、Cu 等元素, 并结合化学计量比的调控以期在改善合金电极综合电化学性能的同时, 进一步降低合金的成本。书中对作者近年来取得的重要研究成果进行了系统总结, 使其具有更好的系统性、完整性和可读性, 将对开发新型的低成本高性能 AB_5 贮氢合金有所指导和帮助。全书内容主要如下: 第 1 章中简要概述了贮氢合金及其作为镍氢电池负极材料的研究现状; 第 2 章介绍了贮氢合金的微观结构和电化学性能研究方法; 第 3 章重点介绍了 B、Fe、V 单元素取代对低钴或无钴 AB_5 型合金微观结构和电化学性能的影响。此外, 第 4 章~第 6 章分别分析了 BFe、VFe 和 WFe 作为原料取代对低钴或无钴 AB_5 型合金微观结构和电化学性能的影响。第 7 章介绍了化学计量比和元素添加共同作用对低钴或无钴 AB_5 型合金微观结构和电化学性能的影响。

本书在编写过程中得到河南理工大学材料科学与工程学院的张志教授、马名杰教授、内蒙古稀奥科贮氢合金有限公司朱惜林教授级高工、吉力强高工和燕山大学韩树民教授的指导和帮助, 提出了许多宝贵意见。本书出版还得到国家自然科学基金 (51671080 和 51471065)、河南省科技创新人才计划-杰出青年 (144100510009) 和河南省高校科技创新团队支持计划 (16IRTSTHN005) 的资助, 在此一并表示感谢!

由于时间和水平有限, 疏漏之处在所难免, 恳请广大读者批评、指正。

著者

2017 年 1 月

第 1 章 贮氢合金概述 / 001

1.1 概述	001
1.2 金属氢化物/镍 (MH/Ni) 电池原理	002
1.3 金属贮氢电极反应的动力学	003
1.4 负极材料贮氢合金的发展概况	005
1.4.1 金属氢化物贮氢材料应具备的条件	005
1.4.2 贮氢合金分类	005
1.4.3 AB ₅ 型稀土贮氢合金负极材料研究进展及发展趋势	007
参考文献	011

第 2 章 贮氢合金的制备及电化学性能测试 / 015

2.1 合金的制备	015
2.1.1 实验设备和材料	015
2.1.2 实验方法	015
2.2 合金的相结构分析	016
2.3 合金的电化学性能测试	016
2.3.1 实验设备和材料	016
2.3.2 实验方法	016
2.4 合金的动力学性能测试	018
参考文献	018

第 3 章 单元素取代对低钴无钴合金微观结构和电化学性能的影响 / 019

3.1 La _{0.7} Ce _{0.3} Ni _{3.75} Mn _{0.35} Al _{0.15} Cu _{0.75-x} Fe _x 合金微观结构和电化学性能	020
--	-----

3.1.1	合金的微观结构	020
3.1.2	活化性能和最大放电容量	021
3.1.3	高倍率放电性能和动力学	022
3.1.4	循环稳定性	025
3.1.5	小结	026
3.2	$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{3.85}\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.15-x}(\text{Fe}_{0.43}\text{B}_{0.57})_x$ 合金微观结构和电化学性能	27
3.2.1	合金的微观结构	27
3.2.2	最大放电容量和活化性能	28
3.2.3	高倍率放电性能和动力学	28
3.2.4	循环稳定性	32
3.2.5	小结	32
3.3	$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{3.75}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.75-x}\text{V}_x$ 合金微观结构和电化学性能	33
3.3.1	合金的微观结构	33
3.3.2	最大放电容量和活化性能	34
3.3.3	高倍率性能和动力学	34
3.3.4	循环稳定性	37
3.3.5	小结	38
参考文献		38
第4章 $\text{Fe}_{0.43}\text{B}_{0.57}$ 取代对低钴无钴贮氢合金的微观结构和电化学性能的影响 / 042		

4.1	$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{3.75}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.75-x}(\text{Fe}_{0.43}\text{B}_{0.57})_x$ 合金的微观结构和电化学性能	43
4.1.1	合金的微观结构	43
4.1.2	合金电极活化性能与最大放电容量	44
4.1.3	循环稳定性	45
4.1.4	高倍率放电性能和动力学性能	46
4.1.5	小结	50
4.2	$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{3.75-x}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.75}(\text{Fe}_{0.43}\text{B}_{0.57})_x$ 合金微观结构和电化学性能	51
4.2.1	合金的微观结构	51
4.2.2	活化性能与最大放电容量	52
4.2.3	高倍率放电性能和动力学性能	53
4.2.4	循环稳定性	56
4.2.5	小结	57

4.3 La_{0.7}Ce_{0.3}Ni_{4.2}Mn_{0.9-x}Cu_{0.37}(Fe_{0.43}B_{0.57})_x合金微观结构和电化学性能..... 58

4.3.1 微观结构..... 58

4.3.2 最大放电容量和活化..... 61

4.3.3 循环稳定性..... 62

4.3.4 高倍率放电性能和动力学..... 64

4.3.5 小节..... 66

4.4 LaNi_{3.55}Co_{0.2-x}Mn_{0.35}Al_{0.15}Cu_{0.75}(Fe_{0.43}B_{0.57})_x合金微观结构和电化学性能..... 67

4.4.1 微观结构..... 67

4.4.2 最大放电容量和活化性能..... 68

4.4.3 高倍率放电性能和动力学..... 70

4.4.4 循环稳定性..... 73

4.4.5 小结..... 74

参考文献..... 75

第5章 V_{0.81}Fe_{0.19}取代对低钴无钴贮氢合金的微观结构和电化学性能的影响 / 079

5.1 La_{0.7}Ce_{0.3}Ni_{3.75}Mn_{3.5}Al_{0.15}Cu_{0.75-x}(V_{0.81}Fe_{0.19})_x合金微观结构和电化学性能..... 80

5.1.1 合金的微观结构..... 80

5.1.2 活化性能与最大放电容量..... 81

5.1.3 高倍率放电性能和动力学性能..... 82

5.1.4 循环稳定性..... 85

5.1.5 小结..... 86

5.2 La_{0.7}Ce_{0.3}Ni_{3.75-x}Mn_{0.35}Al_{0.15}Cu_{0.75}(V_{0.81}Fe_{0.19})_x合金的晶体结构和电化学性能..... 86

5.2.1 晶体结构..... 86

5.2.2 活化性能与最大放电容量..... 87

5.2.3 高倍率放电性能和动力学性能..... 88

5.2.4 循环稳定性..... 91

5.2.5 小结..... 92

5.3 La_{0.7}Ce_{0.3}Ni_{4.2}Mn_{0.9-x}Cu_{0.37}(V_{0.81}Fe_{0.19})_x合金的微观结构和电化学性能..... 93

5.3.1 微观结构..... 93

5.3.2 最大放电容量和活化..... 95

5.3.3	高倍率放电性能和动力学	96
5.3.4	循环稳定性	99
5.3.5	小结	101
5.4	$\text{LaNi}_{3.55}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.75}(\text{Fe}_{0.43}\text{B}_{0.57})_x$ 合金的晶体结构和电 化学性能	102
5.4.1	晶体结构	102
5.4.2	最大放电容量和活化	104
5.4.3	高倍率放电性能和动力学性能	105
5.4.4	循环稳定性	107
5.4.5	小结	109
	参考文献	109
第6章	$\text{W}_{0.42}\text{Fe}_{0.58}$ 取代对无钴低钴贮氢合金的微观结构和电化 学性能的影响 / 112	
6.1	$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{3.85-x}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.65}(\text{W}_{0.42}\text{Fe}_{0.58})_x$ 合金微观结构和电化 学性能	113
6.1.1	晶体结构	113
6.1.2	活化性能和最大放电容量	116
6.1.3	高倍率放电及动力学	116
6.1.4	循环稳定性	120
6.1.5	小结	121
6.2	$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{4.2}\text{Mn}_{0.9-x}\text{Cu}_{0.3}(\text{W}_{0.42}\text{Fe}_{0.58})_x$ 合金的晶体结构和电化 学性能	122
6.2.1	晶体结构	122
6.2.2	活化性能和最大放电容量	122
6.2.3	高倍率放电及动力学	124
6.2.4	循环稳定性	127
6.2.5	小结	129
6.3	$\text{LaNi}_{3.70}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mn}_{0.30}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.65}(\text{W}_{0.42}\text{Fe}_{0.58})_x$ 合金的晶体结构和电 化学性能	129
6.3.1	晶体结构	129
6.3.2	最大放电容量和活化	132
6.3.3	循环稳定性	132
6.3.4	高倍率放电及动力学	133
6.3.5	小结	136
	参考文献	137

第 7 章 化学计量比对无钴低钴合金的微观结构和电化学性能的影响 / 140

7.1	$\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Ni}_{3.80}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.30}(\text{Fe}_{0.43}\text{B}_{0.57})_x$ 合金微观结构和电化学性能	141
7.1.1	合金的微观结构	141
7.1.2	最大放电容量与活化	142
7.1.3	高倍率放电性能和动力学性能	143
7.1.4	循环稳定性	146
7.1.5	小结	147
7.2	$\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Ni}_{3.80}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.30}(\text{V}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})_x$ 合金微观结构和电化学性能	148
7.2.1	合金的微观结构	148
7.2.2	最大放电容量和活化	149
7.2.3	高倍率放电性能与动力学	150
7.2.4	循环稳定性	152
7.2.5	小结	154
7.3	$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}[\text{Ni}_{3.65}\text{Cu}_{0.75}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.15}(\text{Fe}_{0.43}\text{B}_{0.57})_{0.10}]_x$ 合金微观结构和电化学性能	155
7.3.1	合金的微观结构	155
7.3.2	活化性能和最大放电容量	155
7.3.3	高倍率放电性能和动力学性能	156
7.3.4	循环稳定性	159
7.3.5	小结	160
参考文献		160



第1章

贮氢合金概述



1.1 概述

随着能源危机和环境污染的加剧,清洁能源越来越受到人们的广泛关注,氢能由于资源丰富、燃烧值高和燃烧产物无污染,被看成是理想的新型能源。自从20世纪60年代后期,研究者发现 LaNi_5 可以作为良好的贮氢合金后,陆续开发了多种贮氢合金,如Ti-Fe合金、Zr-Ni合金、Mg基合金等。以 LaNi_5 合金为基础开发的 AB_5 型系列贮氢合金,因其良好的循环稳定性、倍率放电性能和较高的放电容量,被广泛应用于镍氢电池负极材料。同时,镍氢电池广泛应用于便携式电子设备、电动工具、混合动力电动车(HEV)和电动汽车(EV),商品化 AB_5 型贮氢合金作为镍氢电池负极材料已在中国、日本实现了大规模产业化,随着使用范围的拓宽对MH/Ni电池的性能提出了更高要求。根据产品类型和客户需求,国内的 AB_5 型贮氢合金可以分为高容量长寿命型、高功率型和低成本型。目前商业化低成本 AB_5 型合金主要通过降低配方中Co的含量(如低Co、无Co贮氢合金)来降低合金成本,或采用廉价金属单质取代B侧元素降低合金成本,合金综合性能却有所下降。

随着二次电池发展,商业化低成本 AB_5 型合金电池在市场竞争中面临低成本镉镍电池和高质量比能量锂离子电池两面夹击。如商业化高

Cu 低 Co 型低成本 AB₅ 型合金的 Ni 和 Cu 含量高，价格贵，综合性能不佳，性价比低。为了提高低成本 AB₅ 型合金电池的竞争力和性价比，满足市场需求，应该进一步降低合金成本和提高合金的综合电化学性能。因此，开发和生产超低成本高性能的 AB₅ 型镍氢电池用负极材料具有重要的实际意义。

1.2 金属氢化物/镍（MH/Ni）电池原理

MH/Ni 电池是以贮氢合金作为负极，Ni(OH)₂ 作为正极，KOH 水溶液作为电解液的碱性蓄电池。这种蓄电池是利用吸氢合金在电位变化时具有吸氢和释放氢的功能，实现电池的充放电。在充电过程中，氢原子从正极 Ni(OH)₂ 上解离出来被负极合金吸收，而在放电过程中氢原子则从负极金属氢化物上解离出来与正极 NiOOH 结合形成 Ni(OH)₂。总的电池反应表达式如下：



电池的电化学式可表示为：



电池反应的最大特点在于无论正极还是负极，都是氢原子进入固体内进行的反应，不存在过去水溶液蓄电池共有的溶解、析出反应的问题。从式(1-1)可以看出，在 MH/Ni 电池的全反应中，从表面上看，只是氢原子在正、负极间移动。也就是说，合金本身并不作为活性物质进行反应，只是反应中活性物质氢的贮藏体和电极反应催化剂。实际上碱性电解质水溶液并未参加电池反应，注入电池中的 KOH 电解质水溶液不仅起离子迁移电荷作用，而且 KOH 电解质水溶液中的负离子 OH⁻ 和 H₂O 在充/放电过程中都参与了电极反应，其电极反应方程式如表 1-1 所示。因此，即使高密度填充氢化物，也能使电极反应顺利进行，并能确保高的活性物质利用率。

表 1-1 MH/Ni 电池电极反应

项目	正 极	负 极
充 电	$\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{MH} + \text{OH}^-$
过充电	$4\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$
放 电	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$	$\text{MH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
过放电	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

MH/Ni 电池的容量通常按正极容量设计, 因此电池负极的容量应该超过正极容量, 使负极与正极容量的比例达到 1.2 : 1, 甚至更高, 以致在充电末期, 正极反应产生的氧气可以通过隔膜在负极表面还原成 H_2O 和 OH^- 回到电解液中, 从而避免或减轻电池内部压力积累升高的现象。MH-Ni 二次电池的充/放电反应原理图见图 1-1。

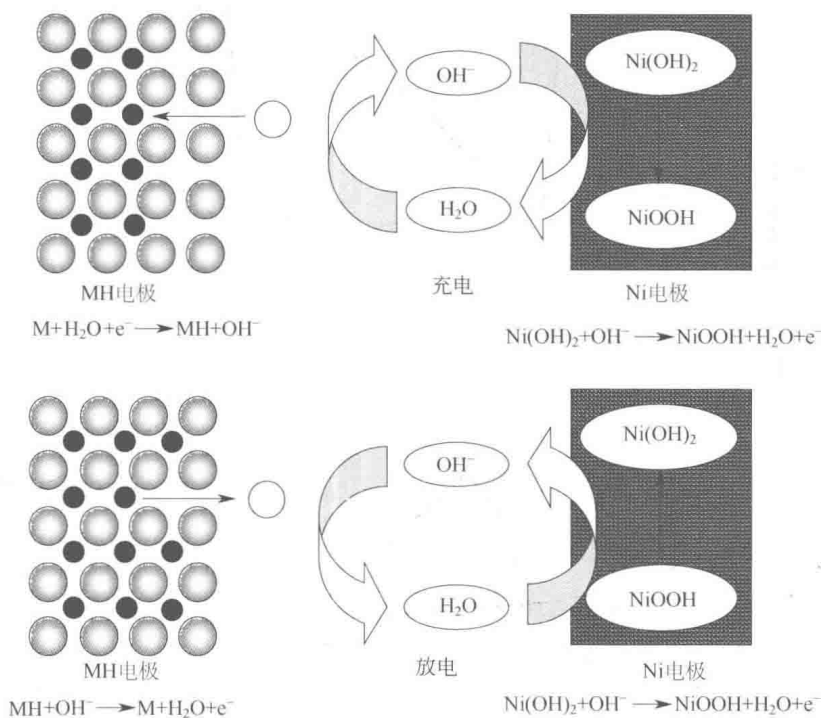


图 1-1 MH-Ni 二次电池的充/放电反应原理图

1.3 金属贮氢电极反应的动力学

贮氢电极充电时, 水先在合金表面的电化学还原, 生成吸附态氢原子, 然后吸附态氢原子扩散进入电极本体与贮氢合金反应生成金属氢化物 MH_x 。贮氢合金及相应的氢化物都具有良好的导电性。当贮氢电极放电时, 金属氢化物释放吸收的氢原子, 氢原子与 OH^- 在电极表面氧化成水。结合分解压力-组成等温线曲线 (图 1-2), 电极的充放电过程可以表示如下。

(1) 电化学反应 氢原子在金属表面离解为原子，随后氢原子进入晶格的间隙，形成固溶体，成为 α 相，相当于图 1-2 中的 OA 段， α 相在 A 点的溶氢量最大。A 点即氢化反应开始，氢压几乎不变，至 B 点氢化反应结束，反应物生成金属氢化物 β 相，贮氢电极合金充满电。放电时，贮氢电极合金表面的氢原子失去一个电子 e^- ，与电解液中的 OH^- 化合生成水，使得合金表面氢浓度下降。该过程的速率取决于贮氢电极合金表面的电催化活性。

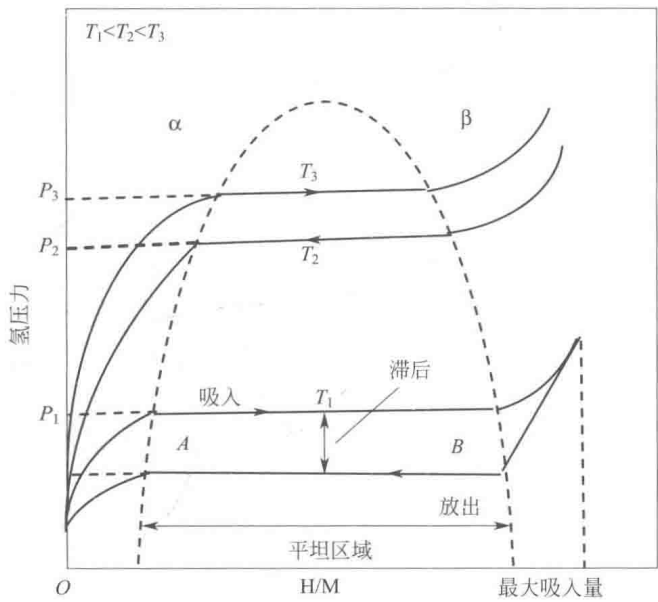


图 1-2 分解压力-组成等温曲线 (P-C-T 曲线)

(2) 氢的扩散过程 扩散的动力是浓度差。氢扩散的动力是合金表层与合金内部氢原子的浓度差。充电时，贮氢电极合金表层氢原子浓度高于合金内部氢原子，氢原子由合金内部向合金表面扩散。放电时，由于贮氢电极合金表层氢原子浓度的下降，低于合金内部氢原子浓度，合金内部的氢原子向表面扩散。该过程速率取决于氢在合金体内和表面氧化膜中的扩散系数、贮氢电极合金的颗粒尺寸和合计颗粒表面氧化膜的厚度及致密性。

(3) 随着扩散进行，当贮氢合金表面 α 相的氢浓度高于 β 相时（即 $C_\alpha > C_\beta$ ）， α 相开始转变为 β 相，并不断吸氢。在此反应过程中，电位出现平台，直至达到平衡。该过程主要受 β 相的形核与生长速率制约，与氢化物的热稳定性密切相关。当贮氢合金表面 β 相的氢浓度高于 α 相

时 (即 $C_{\beta} > C_{\alpha}$) , β 相开始逐渐转变为 α 相, 并放出氢。在此反应过程中, 电位出现平台。待全部 β 相均转变为 α 相, 电位又继续下降。该过程主要受 α 相的形核与生长速率制约, 与氢化物的热稳定性密切相关。由图 1-2 可知, 金属氢化可在吸氢和释氢时, 虽然在同一温度, 但压力不同, 这种现象称为滞后。作为贮氢材料, 滞后物越小越好。

1.4 负极材料贮氢合金的发展概况

1.4.1 金属氢化物贮氢材料应具备的条件

贮氢合金作为 MH/Ni 电池负极材料, 贮氢电极合金充放电过程和电池的使用环境应具备以下基本条件。

(1) 合金贮氢容量大, 能量密度高, 压力平台应为 $0.01 \sim 1.0 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$), 对氢的阳极氧化有良好的催化作用, 具有电催化活性; 同时氢化物的生成热 ΔH 要小于 62.7 kJ 。

(2) 吸放氢速率快, 容易活化; 充放电循环过程中, 合金抗粉化能力强。

(3) 在氢的阳极氧化电位范围内应具有较强的抗氧化能力; 化学性质相对稳定, 在强碱性电解质溶液中, 要具有强耐腐蚀性。

(4) 合金的电化学容量在较宽的温度范围内不发生太大变化; 合金应有良好的电和热的传导性。

(5) 在贮存与运输中安全、无毒。

(6) 原材料来源广, 成本廉价。

1.4.2 贮氢合金分类

贮氢合金是由可与氢形成稳定氢化物的放热型金属 A (如 La、Zr、Mg、V、Ti 等) 和难与氢形成氢化物, 但具有氢催化活性的吸热型金属 B (如 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al 等) 组成的金属间化合物。目前研究的贮氢合金负极材料主要有 AB_5 型稀土镍系贮氢合金、 AB_2 型 Laves 相合金、AB 型 TiFe 系合金、 A_2B 型镁基贮氢合金以及 V 基固溶体型合金等几种类型。从 AB_5 型到 A_2B 型, A 侧金属的量增加, 吸氢量有增加的趋势, 但反应速率减慢, 反应温度增加、容易劣化等问题增多。因此, 为满足实际应用的需求, 满足对合金 AB 两者的替

代,对于合金的显微结构、表面改质、制取工艺等方面做了大量研究和开发。

(1) AB_5 型稀土镍系贮氢合金 AB_5 型贮氢合金为 $CaCu_5$ 型六方结构,典型代表为 $LaNi_5$ 合金,理论容量为 $372\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。其吸氢焐变为 -30.1kJ/mol ,贮氢量(质量份)为 1.4% ,吸氢后仍为六方晶结构,但晶格体积膨胀 24% ,合金易粉碎;优点在于分解氢压适中($20\sim 40^\circ\text{C}$ 时, $2\sim 4\text{MPa}$)、吸放氢平衡压差小、易激活、不易中毒、电化学贮氢容量较高和吸放氢动力学特性良好;缺点在于合金吸氢后晶胞体积膨胀较大、充放电循环过程中其容量迅速衰减和循环寿命低。目前采用廉价的混合稀土 Mm (主要成分是 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd)来代替 $LaNi_5$ 中的稀土 La ,并采用 Co 、 Al 、 Mn 等元素替代 $LaNi_5$ 中的部分 Ni ,制备混合稀土系多元 AB_5 型合金,进行了大量的研究开发。同时, AB_5 型稀土贮氢合金在所有贮氢合金中实用化程度最高,是国内外 MH/Ni 电池生产的主要负极材料。近年来,对合金的研究开发着重在进一步调整和优化合金的化学组成(包括合金 A 侧混合稀土的组成及合金 B 侧组成的优化和调节 AB 两侧的化学计量比)、合金的表面改性处理及合金的组织结构优化等方面,力求能进一步提高合金的综合性。

(2) AB_2 型 Laves 相贮氢合金 AB_2 型 Laves 相贮氢合金有锆基和钛基两大类。 AB_2 型 Laves 相属于拓扑结构相。贮氢合金的 Laves 相有两种: $C15$ 型($MgCu_2$ 型面心立方结构); $C14$ 型($ZrMn_2$ 型立方结构)。其中 $ZrMn_2$ 具有贮氢容量高(理论容量为 $482\text{mA} \cdot \text{h/g}$),循环寿命长等优点,是目前高容量新型贮氢合金研究、开发热点,是继 AB_5 型合金之后最具前途的第二代贮氢负极材料。研究开发中的 AB_2 型合金放电容量能达到 $380\sim 420\text{mA} \cdot \text{h/g}$;但其初期活化比较困难,高倍率放电性能较差及成本比较高。近年来,研究人员通过多元合金化、非化学计量比等方法在一定程度上改善了 AB_2 型 Laves 相合金的活化性能。目前美国 Ovonic 公司已将 AB_2 型合金应用于 MH/Ni 电池的生产。

(3) AB 型钛系贮氢合金 AB 型贮氢合金具有 $CsCl$ 型结构,典型代表是 $TiFe$ 合金,理论吸氢量(质量份)达到 1.86% ,室温时平衡氢压为 0.3MPa 。 Ti 和 Fe 两元素在自然界中含量丰富,价格便宜。因此,作为贮氢材料的 $TiFe$ 合金逐渐受到重视。其缺点是初期活化困难,必须在 450°C 、氢压为 5MPa 的高温高压下进行,易受杂质的影响而中毒失效,在吸放氢的循环过程中贮氢量下降快。采用 Mn 、 Al 、 Cu 、 Ni 等金属元素置换其中的 Fe ,或用 Zr 、 Nb 等置换 Ti ,都能显著改善其活化特性,得到的合金在低温条件下容易活化,滞后现象和平台斜率

小, 适于作为贮氢材料。

(4) A_2B 型 Mg 基贮氢合金 A_2B 型 Mg 基贮氢合金的代表是 Mg_2Ni 。其属于 CaF_2 立方晶系, 贮氢量 (质量分数) 高达 3.6%, 理论容量接近 $1000mA \cdot h/g$, 分别是 AB_2 型合金的 1.6 倍和 AB_5 合金的 2.6 倍。Mg 基合金属于中温型贮氢合金, 具有质量轻、贮氢量高和资源丰富的优越性, 是 MH/Ni 电池最具潜在应用前景的负极材料。但迄今为止, Mg 基合金尚未真正实用, 一方面是常规冶金方法制备的晶态 Mg_2Ni 吸氢生成的氢化物过于稳定 (必须在 $250^\circ C$ 左右才能放氢), 同时其反应动力学性能较差; 另一方面, Mg 在碱液中易受到氧化腐蚀, 导致合金电极的容量衰减迅速, 循环寿命与实用化的要求相差甚远, 阻碍了 Mg 基合金作为负极材料的应用。Mg 基贮氢合金具有十分诱人的开发和应用前景, 使其备受关注。近年来, 采用机械合金化方法制备非晶化的 Mg 基合金是提高电化学容量, 改善吸/放氢动力学性能和降低吸/放氢温度的有效方法。

(5) V 基固溶体型合金 V 基固溶体合金为体心立方 (BCC) 结构, 具有多个 H 原子可以占据的四面体空位。因此, 具有较高的理论贮氢量 (VH_2 的理论容量可达 $1052mA \cdot h/g$)。与 AB_5 型和 AB_2 型等合金利用金属间化合物吸氢的情况不同, V 基贮氢合金的吸氢相是 V 基固溶体。V 基固溶体合金优点是可逆吸氢量大、氢在氢化物中的扩散速率较快。V 基固溶体合金已在氢的贮存、净化、压缩以及氢的同位素分离等领域较早得到应用。V 基固溶体本身在碱液中缺乏电极活性, 不具备可充放电的能力, 以致在电化学体系中一直未得到应用。最新研究表明, 通过在 V 基固溶体的晶界上析出电催化活性良好的 $TiNi$ 等第二相后, 可使 V 基固溶体合金成为一类新型高容量贮氢电极材料。如日本研制的 $V_3TiNi_{0.56}$ 合金电极的容量可达 $420mA \cdot h/g$, 与 AB_2 型合金电极的容量相当。但目前该类合金还存在循环寿命短等问题, 有待进一步研究改进。

1.4.3 AB_5 型稀土贮氢合金负极材料研究进展及发展趋势

目前商品化的 MH/Ni 二次电池电极用的合金主要是以 $LaNi_5$ 为基础的 AB_5 型稀土系贮氢合金。最早研究的 $LaNi_5$ 合金循环稳定性差, 容量衰减太快, 不能满足 MH/Ni 电池实用化的要求。后来研究开发的 AB_5 型稀土系贮氢合金具有易活化、容量高 (理论容量为 $372mA \cdot h/g$)、价格低廉和动力学性能好等优点, 是目前 MH/Ni 电池生产中被广泛采用的负极材料。

由 MH/Ni 电池充放电机制可知,贮氢合金电极在充放电过程中,主要涉及电化学反应(表面电荷转移)、氢原子在体内扩散和相变过程。贮氢合金电极性能取决于贮氢合金的微结构、热力学性能和充放电过程中的动力学性能。其动力学性能与合金表面的电催化活性和氢在合金体内的扩散速率有关,受合金颗粒表面氧化膜厚度、合金的颗粒尺寸和合计颗粒表面的氧化膜的厚度及致密性等的影响。因此,金属间化合物的贮氢性能与合金本身的物理化学性质和晶体结构性质有密切关联。贮氢合金的容量和氢在合金中的扩散等性能,以及贮氢过程中的相变和体积膨胀等均与合金的种类、成分和微观结构有关,应针对影响这些性能和性质的决定因素进行研究。其中通过成分微调、工艺优化和表面处理等手段来改变合金的成分和相结构,从而达到改善合金性能的目的。目前,为提高贮氢合金高倍率性能,研究工作主要集中在:优化合金组成(合金多元化)、合金表面改性处理、添加剂和合金热处理等方面。

从 20 世纪 60 年代以来,人们在二元合金的基础上,开发出三元、四元、五元乃至多元合金。合金多元化就是在 LaNi_5 合金的基础上,分别采用不同元素部分替代贮氢合金中的 La 和 Ni,获得综合性能优良的合金。多元合金化是用得最为广泛的一种控制贮氢合金物理特性的方法,同时也是提高贮氢合金性能的主要途径之一。因此,目前贮氢电极材料大多都向着多元化方向发展。

研究人员在 A 侧采用廉价的富镧混合稀土(MI)和富铈混合稀土(Mm)代替 LaNi_5 合金中成本较高的纯 La,在 B 侧为了改善电池的循环稳定性,用 Co、Mn、Al、Ti 等元素取代合金中一部分 Ni,开发成功了改良型 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})_x$ 、 $\text{MmNi}_{5-x}(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ti})_x$ 系贮氢合金并取得了广泛应用。 AB_5 合金中 A 大多为混合稀土金属,主要是 La、Ce、Pr、Pd 等。其中,La 能提高合金容量、降低平台压和耐腐蚀性;Ce 降低合金容量、提高平台压和耐腐蚀性;Pr 能提高合金的高倍率放电性;Nd 对合金的放电电压有一定的好处,但合金倍率放电性能和循环稳定性。研究表明,在 $\text{RE}(\text{NiCoMnTi})_5$ 合金中,当 RE 分别为单一稀土 La、Ce、Pr、Nd 时,按 $\text{RE}=\text{La} > \text{Pr} > \text{Nd} > \text{Ce}$ 的顺序,合金晶胞体积逐渐减小,平衡氢压逐渐升高, $\text{Ce}(\text{NiCoMnTi})_5$ 合金电极的倍率放电性能最好。靳红梅等人采用正交设计法对 $\text{La}_{1-x-y-z}\text{Ce}_x\text{Pr}_y\text{Nd}_z(\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{0.75}\text{Mm}_{0.4}\text{Al}_{0.3})_5$ 合金的电极性能进行了研究,发现 Ce 含量增加有利于提高各电性能指标,但超过 0.4 时对电平台压不利。Pr 有利于提高合金的 IC 放电性能,但影响合金的循环寿命。Nd 含量增加有利于提高合金的电压平台,但却对合金的放电容量、循环寿命和 IC 放电性能不利。而当 Nd 含量超过 0.2 时,合金的电平台压降低。叶辉等