

摘要

本文详细论述了动力型贮氢合金的研究进展和发展前景,采用了电弧炉熔炼和粉末烧结两种方法,制备了一系列掺杂 Zn、B、Sn、Li 的 $AB_{5.0}$ 和 $AB_{5.1}$ 型贮氢合金,通过 X-射线衍射和电化学阻抗等手段,深入系统地研究和分析了贮氢合金的电化学性能(最大放电容量、高倍率性能、高温充放电性能和循环稳定性)与其微结构和动力学特征之间的关系。研究结果表明:

(1) 在化学计量比下 Zn 的掺杂,使合金晶胞参数 a_0 、 c_0 及晶胞体积增大,从而改善了贮氢合金的最大放电容量和高倍率性能,但却使“显微畸变”增大,因此造成其循环性能恶化;通过采用 $AB_{5.1}$ 非化学计量比掺杂 Zn 的方法,抑制了其循环性能恶化;通过对电化学阻抗分析发现,随着 Zn 掺杂量的增加,氢的扩散系数 D 逐渐增大,合金极化电阻值 (R_d) 减小,交换电流密度增大,合金的 $\Delta_r H^\circ$ 减小,合金表面电催化活性改善。

(2) 在 $AB_{5.1}$ 非化学计量比下 B 的掺杂,合金中出现了具有催化活性的 $CeCoB_4$ 型的第二相,贮氢合金的最大放电容量、高温放电性能和高倍率性能得到了改善,但其循环性能被恶化;在 $AB_{5.1}$ 非化学计量比下,随着 Sn 的掺杂量的增加,贮氢合金的最大放电容量、高温放电性能和高倍率性能下降,其循环性能改善。

(3) 采用粉末烧结方法制备的掺 Li 贮氢合金,随 Li 掺杂量的增加,其晶胞参数 c_0 递增, a_0 大致相等,晶胞体积递增,从而改善了贮氢合金的最大放电容量和高倍率性能;但“显微畸变”增大,同时受到抗氧化因素的影响,使合金的循环性能先上升后下降。

(4) 采用粉末烧结方法制备的掺 Zn 贮氢合金,当掺杂量不多时, Zn 改善合金粉的物相结构,增加了贮氢合金粉放电容量;当掺杂量过多 ($x \geq 0.3$) 时,合金粉和部分 Zn 粉仅仅是机械地混合在一起,导致了贮氢合金粉最大放电容量和高倍率性能降低。

关键词: MH/Ni 电池, 贮氢合金, 金属氢化物, X-射线衍射(XRD), 电化学阻抗, 电化学性能

Abstract

The development and foreground at present of power-type hydrogen storage alloy are introduced. A series of $AB_{5,0}$ type and $AB_{5,1}$ type hydrogen storage alloys doped with zinc, boron, tin and lithium is made by arc furnace melting and powder sintering. X-ray diffraction (XRD) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) are used to study and analyze systematically the relationship between the electrochemical performances (maximum discharge capacity, high-rate capability, high-temperature performance and circle performance) of hydrogen storage alloys and their microstructure, kinetic characteristics.

The results are shown as following:

(1) Hydrogen storage alloy stoichiometrically doping with zinc, the crystal lattice parameters (a_0 , c_0) value and crystal lattice volume are enlarged, consequently the maximum discharge capacity and high-rate capability are improved, but the micro-aberrance is increased, consequently the circle performance is deteriorated. While hydrogen storage alloy $AB_{5,1}$ -type non-stoichiometrically doping with zinc, the deterioration of the circle performance is restrained, and the analysis of EIS shows that diffusion coefficients of hydrogen are enlarged, polarization resistance values (R_d) reduced, exchange current density values enlarged, $\Delta_r H^\circ$ decreased, surface activity of alloy improved.

(2) Hydrogen storage alloy $AB_{5,1}$ -type non-stoichiometrically doping with boron, the second phase of catalytic activity is formed, consequently the maximum discharge capacity and high-rate capability are improved, but the circle performance is deteriorated. Hydrogen storage alloy $AB_{5,1}$ -type non-stoichiometrically doping with tin, maximum discharge capacity and high-rate capability are decreased, but circle performance are improved.

(3) Hydrogen storage alloy powder-sintering with lithium, the crystal lattice parameters value c_0 and crystal lattice volume are enlarged, consequently the maximum discharge capacity and high-rate capability are improved, but the micro-aberrance is increased, and the anti-oxidation factor exists, consequently the circle performance is improved at the first and subsequently deteriorated.

(4) Hydrogen storage alloy powder-sintering with zinc, the phase structure of alloys is improved when content is adequate, consequently the maximum discharge capacity and high-rate capability are improved; but alloy powder and part of zinc

powder is only mechanically mixed when the content is superabundant ($x \geq 0.3$), consequently the maximum discharge capacity and high-rate capability are decreased.

Key words: Ni/MH Battery, Hydrogen Storage Alloy, X-ray Diffraction (XRD), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Electrochemical performance

硕士学位论文保密申请书

本人硕士学位论文《动力型贮氢合金的制备及性能测试》涉及中南大学化学化工学院化学电源与材料研究所需要保密的科研成果，需要对论文以下章节进行保密：论文的第二章（实验原理与方法）、第三章（实验结果与讨论）和第四章（结论）。

特此

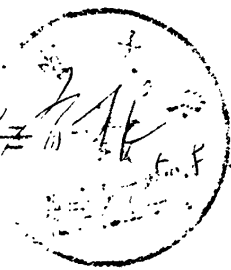
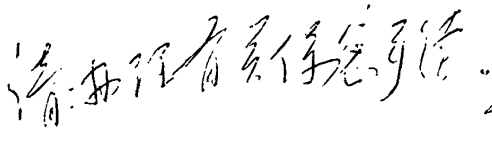
申请

申请人： 王 勇

2004年5月8日

导师签章：

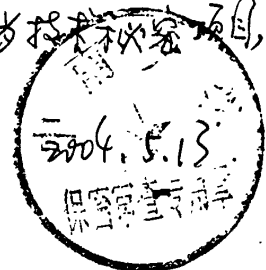
王勇



院系签章：

科技成果办签章：

根据国家及学校政策，该项目确定为技术秘密项目，
密级为秘密级，保密期限为三年。



第一章 文献综述

1.1 电动车的发展现状和前景

1.1.1 电动车发展的必然性

目前全球燃油汽车保有量已达6亿辆,而且每年以几千万辆的速度急剧增长。汽车已成为耗油大户,美国每天用于包括汽车在内的交通工具的石油为100万桶,占总能量消耗的27%,占石油总消耗的64%。我国每年需要进口几千万吨石油,经济负担沉重。据国际能源机构预测,石油资源日趋匮乏,其尚可开采的年限只有40多年,届时燃油车将面临“无以为食”的困境^[1]。

而另一方面,燃油车排放的尾气已成为地球生态环境的最大污染源。据美国环保协会1990年统计,燃油汽车排出的一氧化碳占总量的63%,氮氧化物占总量的38%,铅占总量的31%、易挥发的有机化合物占总量的34%、悬浮粒子占总量的20%,生态环境受到严重污染。90年代前期,我国各城市主要街道的一氧化碳和氮氧化物,分别超过国家标准的1.6倍和3.8倍。例如在我国上海市,1995年市中心城区内机动车的CO、HC、NO_x排污负荷分别占该区域内相应的排放总量的76%、93%和44%;如不采取措施,预计到2010年机动车排污负荷将进一步上升到94%、98%和75%^[2]。据有关资料统计,迄今全世界因燃油车尾气污染而致病,致死者不下10亿人!

而电动车由于以电力为能源,其电力可以从煤、核能、水力、风力、太阳能、潮汐、地热等多种资源中获得,无需消耗日渐枯竭的石油。更何况世界各国在晚上8点至次日凌晨8点用电低谷时,电力比较富余,电动车完全可以安排在这段时间内充电。因此,能在无需投资建设新电厂的情况下,达到合理利用和节电之目的。

电动车是用电池做动力,本身不排放污染大气的有害气体,因其“零排放”而被美誉为真正的绿色环保车辆。即使按所耗电量换算为发电厂的排放,除硫和微粒外,其他污染物也显著减少,而且由于电厂大多建于远离人口密集的城市,对人类伤害程度较轻。加上电厂固定不动,集中排放,清除烟囱内的硫和微粒等有害物质相对较为容易,一般电厂都有能力顺利地加以处理。电动车与燃油车相比,有害物质的排放量很低,其减少量为:一氧化碳99%、氮氧化物86%、二氧化碳65%、二氧化硫100%、有机挥发物99%。另外,电动车由于取消了内燃机,开车则听不到震耳欲聋的发动机轰鸣声,其噪声一般均在30dB以下,因此可以说不存在噪声污染问题。

由于受到石油资源匮乏和生态环境污染的双重压力,世界上一些汽车工业发达国家,如美国、日本、德国、英国、法国和意大利等国,先后开展了“非石油、

零污染车辆”的研究，电动车就属此范畴^[3]。

1.1.2 电动车及其电池的国内外研究现状

电动车的发展可以追溯到 1834 年，距今已有一百多年历史。在其开发应用过程中，曾经于 19 世纪末在欧美等地区达到一个高潮，但后来由于内燃机汽车有了突破性进展，而电动车始终没有解决电池的比容量、功率以及寿命等方面的问题，因此电动车的性能远不及内燃机汽车，只好让内燃机汽车垄断市场。进入二十世纪 80 年代后，节能与环保问题成为世界各国所关注的主要社会问题，电动车项目已经成为许多国家和各个大汽车公司的重要发展项目，电动车的研究进入了一个新的发展时期。但电动车实用化的难点仍然在于电源技术，特别是电池(化学电源)技术^[4]。

电动汽车用蓄电池的技术特性是：高起动特性，大容量性能，免维护特性，高可靠性能，高耐久性能，高压系统，轻量化和无污染。在这一领域，美国、日本和德国走在了世界前列。各国开发的电动汽车电池有很多种：大容量铅/酸电池、镍/镉电池、镍/铁电池、镍/锌电池、镍/铬电池、镍/氢电池、铝/空气电池、铁/空气电池、锌/氯电池、锌/溴电池、锂/硫电池、锂/金属硫化物电池、钠/硫电池、锌/银电池和镍/金属氢化物电池(即贮氢电池 MH/Ni)等^[5]。目前市场上的主要电动车动力电池性能指标如表 1-1。

表 1-1. 主要电动汽车动力电池性能指标

Table.1-1. Performances of battery for main power automobiles

项目	铅酸电池		Cd-Ni 电池		MH-Ni 电池	
	EV	HEV	EV	HEV	EV	HEV
厂商	PS [#]	ES [#]	Saft	Saft	Ovonic	Ovonic
型号	EV1260	12H85	STMS-100MR	St600	GM0113	HEV60
电压/v	12	12	6	1.2	13.2	13.2
容量/Ah(C ₃)	60	85	100	56	85	60
质量/kg	21	--	12.5	2	--	12.2
比能量/Wh·kg ⁻¹	35	44	55	35	70	68
循环寿命/次	800	700	2000	--	--	2000

PS[#]: Panasonic; ES[#]: Electrosources

其中，MH/Ni 的优越性很多：充电速度快，工作时间长(较 Cd/Ni 长 1 倍以上)，无毒，不释放有害气体，不污染环境，没有记忆效应(Cd/Ni 在未充分放电时充电，不能充满，故损失部分能量，MH/Ni 无此种记忆效应)。在开发电动汽车用 MH/Ni 电池方面，美国和日本处于领先地位。美国的先进电池集团(USABC)

曾投资 2.6 亿美元用于开发这种新型电池。

金属氢化物—镍电池在电动车上应用有许多优点，取得了一些成果，但还存在一些问题：

(1) 价格太高，费效比高。美国能源部对金属氢化物—镍电池的规划成本是 \$ 250/kWh，目前还有较大距离。台湾在 ZES2000 型电力助动车上试用结果为：与用铅蓄电池车相比，行驶里程增加 18%，车重减少 12%，但整车价格增加 45%。可见费效比高，这是影响金属氢化物—镍电池在电动车上推广使用的关键。

(2) 均匀性问题，特别是高速率、深放电下电池之间的容量和电压差较大。

(3) 性能水平与要求还有距离。目前，电动车用金属氢化物—镍电池的性能只是接近或达到 USABC 中期目标，距 USABC 的商业化目标有更大的距离^[6]。

1.1.3 电动车的市场前景以及展望

近 15 年的世界主要地区汽车销售量分析及预测见表 1-3。从表 1-3 可见，到 2000 年以后，在美洲及亚洲，燃油汽车的销售量将会下降，而电动车的销量则稳步上升。在西欧，尽管电动车销量迅速增加，但燃油汽车在无政府干预的情况下不会减少^[7]。

表 1-3 世界主要地区汽车销售量分析及预测

Table.1-3. Analysis and forecast of automobile sale

区域	年	年			
		1995	2000	2005	2010
美洲	总数	14,780,00	16,860	17,290,000	17,360,000
	电动车	1,000	163,500	721,500	1,007,300
	燃油车	14,779,000	16,696,500	16,568,500	16,352,700
亚洲	总数	7,400,000	7,560,000	7,590,000	7,630,000
	电动车	4,800	73,500	266,500	485,500
	燃油车	7,395,200	7,486,500	7,323,500	7,144,500
西欧	总数	16,420,000	17,410,000	18,110,000	18,640,000
	电动车	2,600	37,800	222,800	612,200
	燃油车	16,417,400	17,372,200	17,887,200	18,027,800

在整个亚洲，大约 60% 的电力来自于相对清洁的能源(石油和天然气)或无污染的能源(核电和水力发电)，因此使用电动车将是一个减少空气排放污染和减轻温室效应的一个重要步骤。尽管亚洲城市的汽车密度远低于欧美，但由于大量使用排放超标的柴油车和摩托车，空气污染问题同样十分重要。即使在完全靠煤发电的地区，经过分析，由于使用电动车而增加的发电排放污染也要低于燃油汽车的排放。因此，我国二次电动车电池具有巨大的潜在市场潜力。

1.2 MH/Ni 电池

1.2.1 密封 MH/Ni 电池的结构

圆柱型密封镍氢电池的结构如图 1-1 所示。它由正极板、负极板、隔板、安全排气孔等部分组成。当镍氢电池过充电时,金属壳内的气体压力将逐渐上升。当该压力达到一定数值后,顶盖上的限压安全排气孔打开,因此可以避免电池因气体压力过大而爆炸。

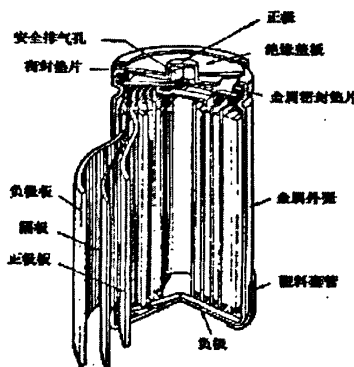
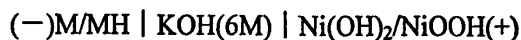


图 1-1 密封镍氢电池的结构

Fig.1-1.The structure of sealed MH-Ni battery

1.2.2 MH/Ni 电池的工作原理

MH/Ni 电池的负极采用由贮氢材料作为活性物质的氢化物电极,正极采用氢氧化镍(简称镍电极),电解质为氢氧化钾水溶液,其化学式可表示为:



电池工作原理如图 1-2 所示^[8]:

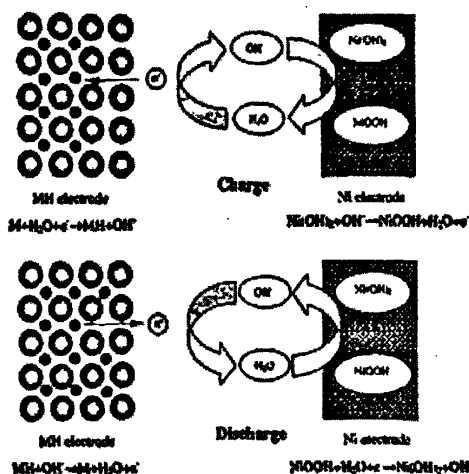
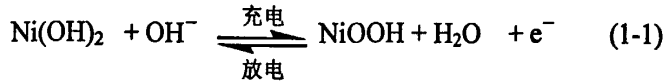


图 1-2 MH/Ni 电池电化学过程示意图

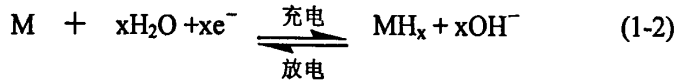
Fig.1-2. Electrochemical process diagram of MH-Ni battery

电池在进行正常充放电时, MH/Ni 电池正负极上发生的电化学反应及整个电池的成流反应, 其反应原理可表示为:

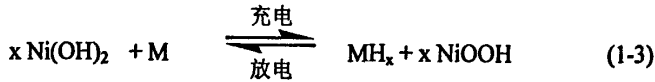
正极:



负极:



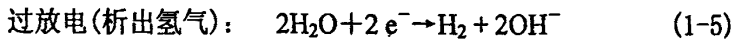
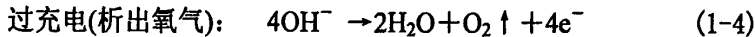
电池总反应:



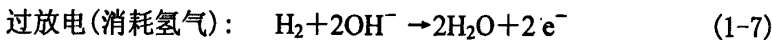
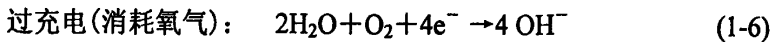
由式 (1-1) ~ (1-3) 可以看出, 充放电过程中发生在 MH/Ni 电池正负极上的电化学反应均属于固相转变机制, 整个反应过程中不发生任何中间态的可溶性金属离子, 也没有任何电解液组成的消耗和生成。因此, MH/Ni 电池可以实现完全密封和免维护, 其充放电过程可以看成是氢原子或质子从一个电极移向另一个电极的往复过程。充电过程中, 正极活性物质中的 H^+ 首先扩散到正极/溶液界面与溶液中的 OH^- 反应生成 H_2O 。接着, 溶液中游离的 H^+ 通过电解质扩散到负极/溶液界面发生电化学反应生成氢原子并进一步扩散到负极材料贮氢合金中与之结合形成金属氢化物。放电过程正好是充电过程的逆过程。

电池在进行过充放电时, 其反应原理可表示为:

正极:



负极:



通常, MH/Ni 电池采用正极限容的方法设计, 负极的容量大于正极的容量, 正负极容量之比为 1:1.2 到 1:1.4。这样, 在充电末期和过充电时, 正极上析出的氧气可以通过隔膜扩散到负极表面与氢复合还原为 H_2O 和 OH^- 进入电解液, 从而避免或减轻了电池内部压力积累升高的现象。过放电时, 正极上析出的氢气通过隔膜扩散到负极表面可以被贮氢合金迅速吸收。因此, MH/Ni 电池具有较强的耐过充放电能力。

从上面的过程可以看出, 在过充和过放过程中, 由于贮氢合金的催化作用, 可以消除正极产生的 O_2 和 H_2 , 从而使电池具有耐过充过放电能力。为了保证氧的复合反应, 在电池设计方面, MH/Ni 电池采用正极限容的方法设计, 负极的

容量大于正极的容量, 正负极容量之比为 1:1.2 到 1:1.4。这样, 在充电末期和过充电时, 正极上析出的氧气可以通过隔膜扩散到负极表面与氢复合还原为 H_2O 和 OH^- 进入电解液, 从而避免或减轻了电池内部压力积累升高的现象, 否则, 在电池过充时, MH 电极又会产生大量氢气, 造成电池内压上升; 而在过放电时, 正极上析出的氢气通过隔膜扩散到负极表面可以被贮氢合金迅速吸收, 否则, 在电池过放电时, MH 电极上会析出氧, 从而使 MH 合金被氧化。

1.3 贮氢合金

贮氢合金的性能好坏直接决定了 MH/Ni 电池的性能。1968 年荷兰 Philips 实验室在研究磁性材料时, 无意中发现了 $SmCo_5$ 具有很大的可逆吸放氢能力, 随后, 在 1970 年, 开发出了 $LaNi_5$ 贮氢合金^[9]; 1973 年 H.H.Ewe 等^[10]将 $LaNi_5$ 合金用于贮氢合金电极的研究; 1978 年 T.L.Markin 等又将 $LaNi_5$ 合金电极用 MH/Ni 电池实验, 由于在反复吸放氢过程中, 合金晶胞体积膨胀, 导致合金粉化, 比表面积随之增大, 加大合金氧化的机会, 使得合金过早失去吸放氢能力。1984 年 J.J.G.Willems^[11]研究发现 $La_{0.7}Nd_{0.3}Ni_{2.3}Co_{2.4}Al_{0.1}$ 合金其晶胞结构与 $LaNi_5$ 相似, 但合金吸氢后晶胞体积膨胀比 $LaNi_5$ 要少的多, 从而使贮氢合金电极循环寿命大大延长。从此贮氢合金的研究和利用得到了较大发展。

1.3.1 贮氢合金的基本类型

目前, 贮氢合金负极材料主要有以下四类:

1) AB_5 型贮氢合金是以 $LaNi_5$ 为基础发展起来的一类贮氢合金, 它的晶体结构属于六方 $CaCu_5$ 型结构。在目前使用的 AB_5 贮氢合金中, A 组分由一种或多种稀土元素组成, B 由 Ni 和其它金属(如 Ni、Co、Mn、Al 等)组成。此类型合金具有活化容易, 高倍率放电性能好, P-C-T 平台平坦、易调节, 电催化活性好。但其放电容量相对较低, 合金在循环过程中容易粉化、氧化, 从而降低了合金的循环寿命。目前, 有关此类合金的研究主要集中在多元合金化、表面处理(如热碱处理、氟化处理、还原处理、表面包覆等)、非化学计量比等方面。

2) AB_2 型 又称为 Laves 相合金, 具体代表有 $MgCu_2$ 型, 还有 $MgZn$ 型, $MgNi$ 型, $TiMn_2$ 型, $ZrNi_2$ 型。目前研究最多的是以 ZrV_2 、 $ZrCr_2$ 、 $ZrMn_2$ 等为代表的锆系合金, 它属于 Laves 相拓扑密集型结构, 典型的结构是立方的 C15 型和六方的 C14 型, 最初只是用于热泵研究, 到八十年代中期已逐步将它应用到电极材料上, 它贮氢容量大, 在电解液中稳定性好, 循环寿命长, 被认为是最有前途的新一代 MH/Ni 电池用负极材料, 目前, 美国的 Ovonic 电池公司、日本松下电气公司等都在加紧对锆系贮氢合金电极材料和其镍金属氢化物电池进行研制和开发。但此合金因在表面形成一层致密的具有单斜结构的锆氧化物薄膜, 不易活化, 高倍率放电性能极差。采用添加微量稀土, 阳极氧化处理和热碱浸泡处理技术, 可以改善合金微粒表面状态, 提高电极反应性能和活化性能。目前, 日本已将其列为下一

代大容量 MH/Ni 电池的首选材料。

3) A_2B 型 主要为镁系贮氢合金, 以 $MgNi_2$ 为代表, 同稀土系、钛系、锆系贮氢合金相比, 它具有贮氢量高(按 Mg_2Ni_4 计算, 理论容量可达 999mAh/g)、质量轻、资源丰富和成本低等优点, 多年来一直受到各国的极大重视, 被认为是最有前途的镍氢电池用负极材料。但由于晶态镁基合金为中温型储氢合金, 且吸放氢动力学性能较差, 使其难以在电化学储氢领域得到应用。在合适的温度、压力下 Mg_2Ni 吸氢形成 Mg_2NiH_4 (对应的理论 $\omega(H)$ 的值为 3.6%, 其中 $\omega(H)$ 代表合金贮氢的质量分数)。但镁系合金吸氢温度高(只能在 300°C 以上才能使用), 吸氢动力学性能差, 氢化物稳定, 实际应用难度大^[12]。并且, 在实际应用中, Mg_2Ni 的电化学容量、循环寿命仍低于 $LaNi_5$, 原因在于: Mg_2Ni 形成的氢化物在室温下稳定而不易脱氢, 有较高的放氢过电位和低的放氢量; 与强碱性电解液(6mol/L 的 KOH) 接触或电极极化, 合金粉表面易形成惰性氧化层, 阻止电解液与合金表面的氢交换、转移和氢向合金体内扩散。但由于它本身潜在的优良性能, 开发研究具有巨大的吸引力^[13]。

4) AB 型 AB 型贮氢合金主要以 $TiNi$ 和 $FeTi$ 合金为代表。它理论容量大(其中 $FeTi$ 理论值为 1.86wt%), 耐蚀性好, 但这种合金因密度大而初期活性差(需在 400°C 以上高温和高真空条件下进行热处理), 并易受 CO_2 、 CO 、 H_2O 、 Cl_2 和 O_2 等杂质气体毒化而失去活性, 且高倍率放电困难。为此有人研究以其它金属元素部分取代合金中 Ti 元素。取代得到的二元合金容量大, 性能稳定, 循环寿命长, 但合金自放电较大, 在材料中普遍加入锆元素替代钛元素可有效的克服这一缺点。据报道, $(V-Ti-Zr-Ni)_x$ 型贮氢合金的容量可达到 400mAh/g , 采用这种合金制备的负极, 体积比容量可高达 1600mAh/cm^3 以上^[13]。

以上几种类型中, 采用作为贮氢合金负极材料的目前基本上是稀土系合金及钛系合金, 鉴于资源分布的情况, 我国与日本众多厂家采用混合稀土系合金, 美国多采用钛系合金。表 1-4 和表 1-5 分别列出了四种贮氢合金的一些性能参数

表 1-4 贮氢合金的类型^[14]

Table.1-4. Type of hydrogen storage alloy

组成	典型 氢化物	合金晶 体结构	氢与金属原 子比 (H/M)	吸氢量/% (质量分数)
AB_5	$LaNi_5H_6$	$CaCu_5$	1.0	1.38
	$CaNi_5H_6$	$CaCu_5$	1.0	1.78
	$Ti_{1.2}Mn_{1.6}H_3$	C14	1.0	1.90
AB_2	$ZrMn_2H_3$	C14	1.0	1.48
	$ZrV_2H_{4.5}$	C15	1.5	2.30
A_2B	Mg_2NiH_4	Mg_2Ni	1.33	3.62
AB	$TiFeH_2$	CsCl	1.0	1.91

表 1-5 贮氢合金理论容量^[15]

Table.1-5. Theoretical capacity of hydrogen storage alloy

型	合金例	吸氢量/% (质量)	理论电容量/mAh·g ⁻¹ (MC/kg)
AB ₅	LaNi ₅	1.3	348(1.253)
	MmNi ₅		
AB ₂	TiMn _{1.5}	1.8	482(1.735)
	MmNi ₅		
A ₂ B	Mg ₂ Ni	3.6	965(3.474)
AB	TiFe	2.0	536(1.930)
	TiNi		

1.3.2 掺杂元素对贮氢合金的影响

1.3.2.1 A 侧掺杂元素对贮氢合金性能的影响

A 侧元素主要有：La、Ce、Nd、Pr、Zr 及 Ca 等。

随着 La 含量增加，贮氢合金平台压力降低，平台斜率减小，晶胞体积增加，电化学容量增加，大电流放电性能提高，荷电保持能力改善，循环寿命有所降低^[16,17]。合适的 La 含量应为 La/RE=60wt%。

Ce 含量增加，贮氢合金电极初始放电容量降低。这是因为 Ce 含量增加，合金的单胞体积减小，从而使合金的吸氢量减少。但是，Ce 含量增加，充放电循环稳定性得到改善。这是因为少量的 Ce 能够和 Al 等其它合金元素在合金表面形成保护性的氧化膜，提高合金的抗氧化能力，延缓合金的腐蚀；另外，Ce 含量增加还可以提高合金的韧性，减少合金的粉化，进一步提高合金的充放电循环稳定性；除此之外，合金充放电循环稳定性还受到合金的单胞体积影响，随着 Ce 含量的增加，单胞体积减少，在等氢压力条件下，最大吸氢量减少，总的体积膨胀减小，从而减少合金的粉化^[18, 19]。但晶胞体积过小，使四面体和八面体的间隙太小，在充放电过程中氢原子进入这些间隙时，会引起更大的晶格畸变，又加速了粉化，且 Ce 含量过高时，增加了合金元素的偏析，也引起合金充放电循环稳定性降低，因此合适的 Ce 含量应为 Nd/RE=15~20wt%^[20, 21]。

随着 Nd 含量增加，合金晶胞体积减小，吸氢量增大，容量增加，当 Nd 含量为 0.2 时，出现峰值，但随着 Nd 含量继续增加，合金的大电流放电性能变差^[22]。合金循环寿命随 Nd 含量增加呈增加的趋势。合适的 Nd 含量大约为 Nd/RE=15wt%^[23]。

随着 Pr 含量的增加，有利于提高合金的 1C 放电性能，却影响合金的循环寿命。当 Pr 的含量为 20wt%时具有较高的的放电容量和较好的大电流放电特性^[24]。

Ca 对稀土的取代加速了合金的活化和氢化速度，随着合金中 Ca 含量的增加，活化性能得到改善，但是电极的充放电循环稳定性却下降了，这是由于含 Ca 合

金表面的 CaO 在电解液中转化为 Ca(OH)_2 , 而失去对合金的保护作用, 合金的电化学容量迅速衰减。特别是当原子数 $x \geq 0.2$ 时, 电极的循环稳定性明显下降, 因此从电极的活化、容量和循环稳定性考虑, 当原子数 $x=0.1$ 的贮氢合金电极具有更好的综合性能^[25]。

Zr 部分替代稀土 RE, 能形成 ZrNi_5 相, 且随着 Zr 替代量的增加, ZrNi_5 相增多。因 ZrNi_5 第二相的形成, 合金的最大放电容量随 Zr 替代量的增加而降低。 ZrNi_5 相以连续网状沿 LaNi_5 主相的晶界分布, 对贮氢合金晶粒起了微包覆的保护作用, 微量 Zr 的加入明显地降低了合金的体积膨胀, 从而减轻了充放电循环过程的合金的粉化和氧化, 显著提高了合金的循环稳定性^[26]。此外, Zr 能增加电极放电容量残余率, 抑制自放电, 取代 La 后还可提高合金的抗碱性电解质腐蚀能力^[27]。

贮氢合金中稀土组元 La、Ce、Nd 和 Pr 含量及比例对贮氢合金电化学性能有很大影响。在混合稀土金属中主要稀土元素为 La、Ce、Nd 和 Pr, 按其产地和提炼方法不同可分为: 富镧混合稀土金属(MI)、富铈混合稀土金属(Mm)、高镧混合稀土金属(Lm)和含铁的印度混合稀土金属(Indian Mm)^[28]。充分利用各混合稀土金属原材料的成分特点, 通过采用市售混合稀土进行交叉搭配, 可使合金 A 侧的成分得到调整和优化, 从而使合金的电极性能有显著提高。

1.3.2.2 B 侧元素对贮氢合金性能的影响

AB_5 型稀土贮氢合金中, B 侧多元合金化研究较活跃。其中, B 侧掺杂元素主要有: Ni、Co、Al、Mn、Ti、B、Li、Sn、Si、Mg、Fe、Mo、V、Zn、Cu、Cr 等。

Ni 是贮氢合金不可缺少的元素, 它的主要作用是提高合金的电催化性能, 合金不含 Ni 是几乎得不到放电容量, 但 Ni 过量时会有不吸氢的其它相形成, 容量也容易衰减, Ni 的含量一般为 30~60wt%^[29]。

Co 对 AB_5 型合金中 Ni 的部分取代可降低合金硬度, 增强柔韧性, 减少贮氢时的体积膨胀, 提高合金的抗粉化能力, 同时能抑制 La 向颗粒表面迁移, 保持合金的贮氢能力, 从而提高合金与电池的循环寿命; Co 能有效增加氢化物的稳定性, 并降低氢的平台压力有利于电池的密封及防漏; 但 Co 的含量增大造成合金的动力学性能明显下降, 使电池的充放电性能降低, 且会降低贮氢合金的电化学容量, 使合金高倍率放电能力下降, 对贮氢合金的低温性能也产生不利影响, 并增加成本^[30, 31]。因此, 钴取代镍的原子数以 0.5~0.75 个原子为宜, 为 7~10wt%。

用 Al 部分取代 LaNi_5 合金中 Ni 后, 随着 Al 掺杂量的增加, 合金吸氢时的平衡氢压下降, 氢化物稳定性增强, 吸氢速度增大。这主要是由于 Al 使合金的

晶格常数和晶胞体积增加,减少了吸氢时的阻力^[32],同时 Al 可在合金表面形成一层致密的氧化膜,防止合金进一步氧化,从而延长合金的使用寿命^[33],但 Al 的氧化膜却使合金粉末之间的电阻增大,使其电化学比容量有所下降。因此,Al 元素的掺杂比例一般控制在 0.1~0.3wt%之间。

Mn 是降低平衡氢压的主要元素,易于通过扩散向表面偏析;Mn 的多相氧化态可通过增大空隙率、导电率和活性氧化物的表面积来改善电化学放电反应;其组成的合金易于活化,但 Mn 易于 KOH 氧化形成 $Mn(OH)_2$,且 Mn 的加入使粉化过程加快,从而导致材料循环性能下降。过量的 Mn 将引起容量衰退,降低循环寿命,适当加入 Co 可以抑制 $Mn(OH)_2$ 形成,延长电极寿命^[34]。加入适量 Mn 可使多元合金保持高容量。Mn 的含量应控制在 6~8wt%,可使贮氢容量提高,电极极化下降,循环寿命提高^[35]。

Ti 会在合金表面形成致密氧化膜,提高贮氢合金使用寿命,增加电极的循环稳定性,但使其容量和低温放电能力下降。当 $MINi_5$ 基合金采用 Co、Mn 合金化时,加入少量 Ti 可以减小容量下降幅度^[36]。Ti 是很强的吸氢元素,与氢反应形成 TiH_2 化合物,另外它可提高合金的强度,降低平台压,但 Ti 加入量过多,则合金平台分解压太低,降低了合金的有效吸氢量,使负极合金的电容量降低^[37]。

掺杂 B 的目的是通过在贮氢合金熔炼时,利用 B 在合金熔炼过程中易于向晶界偏析并形成高催化活性的 $CeCoB_4$ 型第二相,而第二相的存在明显改善合金的快速充放电性能;B 部分取代 AB_5 型稀土贮氢合金中的 Ni,使合金吸氢后形成的氢化物具有部分的桥环网状结构,以降低镍金属氢化物电池自放电率;B 是原子半径较小的元素,它能稳定地存在于六方结构相的间隙位置上,引起晶格畸变,增大晶格常数,强化了合金,而且 B 原子尚可富集于晶界,强化了合金晶界,合金强度提高大大地降低了粉化率,即合金粉末的体积膨胀率明显下降,同时由于 B 可与稀土元素 La 等形成稳定的稀土化合物,防止了这些稀土原子在充放电时向合金颗粒表面偏析,减少了它们被腐蚀的机会,从而增强了合金的耐腐蚀性,亦延长了合金的循环使用寿命。添加 B 量太少(≤ 0.05),合金中形成的第二相含量也少,合金高倍率性能提高不大;添加 B 量太多(> 0.5),合金中形成的第二相含量过高,虽然合金高倍率性能极好,但合金的放电容量过低,也不能满足 MH/Ni 电池的容量要求。因此,B 的掺杂量 0.005~0.2^[38、39]。

以 Sn 部分替代 $MINi_5$ 合金中的 Ni 可极大地改善合金的活化性能。随着 Sn 含量增加,合金晶胞体积增大,平衡氢压降低,氢化焓负值增大,表明氢化物稳定性逐渐增强。Sn 的加入还可改善 $MINi_5$ 的吸放氢的滞后效应^[40]。在合金中加入 Sn 可以防止贮氢合金过早失效,有人曾经采用物理方法研究了 $LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$ 循环充放氢性能,发现这种合金的使用寿命比 $LaNi_5$ 长得多^[41]。用少量的 Sn 部分

取代 Ni 形成的合金 $\text{La}(\text{NiSn})_{5.14}$ 放电比容量较 $\text{LaNi}_{5.15}$ 大大提高, 但是贮氢合金中仅有 Sn 取代 Ni 时, 金属氢化物电极的循环性能并不理想, 在此基础上再用 Co 或 Mn 取代部分 Ni 后, 合金的寿命大大提高^[42]。

掺杂 Si 制备的贮氢合金电极具有优良的电活化性能, 且随取代原子数 x 的增大, 电活化性能提高。这是由于随着合金中 Si 含量的增加, 导致 La_2Ni_7 结构相的增多, 而 La_2Ni_7 具有较高的电催化活性, 所以提高了电极的活化速度^[43]。并且, 合金中少量的 Si 在合金的表面形成致密的氧化膜, 可以保护颗粒内层合金不被进一步氧化, 从而提高合金的充放电循环稳定性^[44]。当 Si 的原子数为 0.1 时, 合金容量最大, 并且具有高的大电流放电能力, 稳定的放电电压平台, 高的性能价格比^[45]。

少量 Mg 的掺杂会使合金中有 TiNi_3 相、 La_2Ni_7 相和 LaNi_3 相多种第二相出现, 且其含量随着 Mg 掺杂量的增加而增多, 从而使合金的电化学容量有所提高, 但进一步增大掺杂量将导致容量降低; Mg 的掺杂还能改善合金的高倍率放电性能和活化性能, 但会使合金的循环稳定性大幅度下降。因此, 应将合金中 Mg 的掺杂量控制在 0.1wt% 以内^[46]。

微量 Fe ($x \leq 0.05$) 掺杂时, 合金的放电容量有所提高, 但随着 Fe 掺杂量的进一步增多, 合金的放电容量逐步下降; 适当增加 Fe 的含量可以改善合金的活化性能, 但也不同程度地降低了合金的高倍率放电性能^[47]; 适当增加 Fe 的含量还可以提高充放电循环稳定性, 这是由于 Fe 也可以强化合金减少膨胀, 而减少吸氢的体积膨胀是抑制粉化、提高充放电循环稳定性的根本方法^[48]。在 $\text{Ml}(\text{NiCoMnTi})_5$ 合金受到微量 Fe ($x \leq 0.05$) 掺杂时, 效果较好。

在 $(\text{LaNd})(\text{NiCoSi})_{5.5}$ 加入 Mo, 在晶界处形成极具催化特性的 MoCo_3 相, 使合金动力学特性大大提高。 MoCo_3 相在晶界的沉淀则是由于合金中各相稳定性的综合作用, 使 Mo 及 Co 皆偏聚于晶界而导致的^[49]。

掺杂 V 可提高 CaCu_5 型晶体的晶格常数, 提高 H 原子在固相中的扩散速度, 从而对降低内压有利。因为在冶炼过程中由于钒具有亲氧性而夺取杂质氧生成氧化物, 贮氢合金冷却结晶时夹杂于晶粒之间, 在碱液中浸泡时逐渐被溶解, 使贮氢合金露出新鲜的内表面, 使其吸收和释放氢比较容易, 因此能使放电平台增长, 提高放电容量。又由于活化内表面在微孔中, 在过充电时, 正极产生的氧未能进入就被复合, 保持了内表面的高活性, 改善电极的循环寿命, 所以电极寿命也相应长些^[50]。

加入 Zn 后, 其晶胞体积增大, c_0/a_0 比值接近, 而吸氢后晶胞体积膨胀减小, 提高合金的抗粉化能力, 从而提高合金的循环寿命。因此 Zn 能部分取代 Co, 是制备低钴合金的一种好方法。此外, 加入 Zn 还能提高合金的大电流放电性能。

但由于 Zn 的熔、沸点较低,在冶炼合金的过程中挥发较大,冶炼困难,因此应采用 Al-Zn 或 Cu-Zn 等中间合金^[51]。

少量的 Cu 可显著降低合金的显微硬度,降低碱液的腐蚀速度,提高电化学循环寿命,同时用 Cu 替代 Ni 基本上不降低合金的吸氢量,但放氢的滞后增大。用 Cu 或 Cu+Cr 部分替代 $M1(\text{NiCoAlMn})_5$ 中的 Co 会使单胞体积增大。

Cr 在合金表面形成致密氧化膜,保护颗粒内层合金不被进一步氧化,有利于提高合金的循环稳定性^[52]。In、Ga 可使 H_2 过电位升高而抑制快充电时 H_2 的产生,能提高贮氢合金高倍率充电性能。

1.3.3 贮氢合金的发展趋势

AB_5 型合金经过制造、后处理、电极制作等各个环节的改进,其贮氢量从 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 逐步提高到 $325 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,循环寿命已达到 500 次以上。我国的混合稀土贮氢合金近年来得到了飞速发展,我国科技工作者对这种合金的结构、机理、制造及电极制作等方面作了大量的研究。但是,我国在贮氢合金制作工艺与国际先进水平相比,还存在一定的差距。现在,贮氢合金已从化学计量比向非化学计量比发展,从单一型贮氢合金向复合型贮氢合金发展。最先进的纳米晶概念也被应用于贮氢合金粉。总之,世界不断发展,我们要紧跟世界发展趋势,进一步做好各方面的工作,将我国贮氢合金粉的性能及 Ni/MH 电池技术提高到一个新的水平。

1.4 本课题的研究意义和内容

本世纪以来,环境和资源的双重危机迫使各国政府高度重视电动汽车的开发。美国加州立法规定 1998 年,在销售的所有新车中必须有 2% 的汽车是零排放型,2003 年达到 10%。此后其它各州也都相继通过类似法令。我国一些城市如上海市也对电动车的发展给予了高度重视^[53]。在众多现行研制开发的电动车用动力电池中, MH/Ni 动力电池以其优异的综合特性,成了开发电动车用蓄电池的热点。尤其是作为稀土资源大国的中国(稀土总含量占全世界的 80%),研究开发电动车用贮氢合金无论是对于抢占世界高科技制高点还是发挥我国的后发优势,无论是保护环境还是发展我国的经济都具有不可低估的作用。

贮氢合金是直接决定 MH/Ni 电池性能的关键材料。因此,要使金属氢化物—镍电池更有竞争力,其贮氢合金必须具备以下特点^[6]:

- (1) 电化学容量大,一般要求在 250 mAh/g 以上,才可用于电池生产;
- (2) 在碱性溶液中要稳定;
- (3) 进一步提高其大电流充放电性能;
- (4) 提高其循环寿命,进行长期充放电循环后,仍能维持其稳定性;
- (5) 贮氢合金容易实现工业化生产,其成本要适宜,符合商业化要求;

(6)保证贮氢合金的一致性。

本文以提高贮氢合金的电化学性能和降低成本为目的,使其适合电动车电池的实际应用,采用了电弧炉熔炼和氩气保护下粉末烧结两种方法,着重从超化学计量比,掺杂 B、Zn、Li、Sn 以及粉末烧结三方面提高贮氢合金的电化学性能和降低成本;并兼顾了基础理论研究,从 X-射线衍射和电化学阻抗入手,深入地研究和分析贮氢合金的电化学性能(最大放电容量、大电流放电性能、高温性能和循环稳定性能)与其微结构和动力学特征之间的关系,为进一步探索提高贮氢合金性能提供了实验规律和理论依据。

第二章 实验原理与方法

2.1 实验仪器与试剂

2.1.1 实验仪器

- | | |
|---------------|--|
| <1> 电池程控测试仪 | (LX-PCBT-128D-A 型, 武汉力兴电源有限公司) |
| <2> 真空干燥箱 | (DZF6050 型, 上海精宏实验设备有限公司) |
| <3> 电子天平 | (JA2003 型, 上海恒平科学仪器有限公司) |
| <4> X-Ray 衍射仪 | (D/Max 2550VB ⁺ 18KW, 日本理学) |
| <5> 标准分样筛 | (长沙市中意筛具仪器有限公司) |
| <6> 磁控电弧炉 | (中南大学粉末冶金研究所自制) |
| <7> 马弗炉 | (SX2-5-12, 长沙实验电炉厂) |
| <8> 单冲压机 | (DP-120 型, 衡阳市城北制药设备厂) |
| <9> 智能温控电阻炉 | (中南大学粉末冶金研究所自制) |
| <10> 电化学综合测试仪 | (Chi660A, 上海辰华仪器公司) |

2.1.2 实验试剂

- | | |
|-------------------------|--|
| <1> KOH | (化学纯, 湖南师大试剂厂) |
| <2> 2wt% 聚四氟乙烯 (PTFE) | (化学纯, 湖南师大试剂厂) |
| <3> 无水乙醇 | (化学纯, 湖南师大试剂厂) |
| <4> 羰基镍粉 | (-500 目, 衡阳中大高科能源材料股份有限公司) |
| <5> 富铈稀土 | (26.48% La, 52.05% Ce, 5.18% Pr, 16.27% Nd, Fe<0.1%, 益阳稀土公司) |
| <6> 镧 | (99.9%, 益阳稀土公司) |
| <7> 镨-钕合金 | (23.56% Pr, 76.32% Nd, Fe<0.1%, 益阳稀土公司) |
| <8> 镍, 钴, 锰, 铝, 锌, 锡, 硼 | (99.9%, 衡阳中大高科能源材料股份有限公司) |

2.2 贮氢合金的制备

贮氢合金制备方法较多, 有电弧炉熔炼法、感应炉熔炼法、机械合金化法、固态烧结法、熔融喷射法等。本实验分别采用电弧炉熔炼和固态烧结方法制备贮氢合金。

2.2.1 电弧炉熔炼制备

2.2.1.1 合金预炼

炼制 Al-Zn 合金: 采用坩埚电阻炉, 在刚玉坩埚底部按照一定配比放入 Al 及 Zn, 逐步加热, 升温到 $850 \pm 20^\circ\text{C}$, 恒温 2 小时, 其间每小时用碳棒搅拌 2-3 次, 然后将混合熔液倾倒在碳坩埚中, 自然冷却至室温, 制得原子比分别为 1:1

、2:3 和 2:5的Al-Zn合金。

2.2.1.2 熔炼配方

第一组配方:

$Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.7}$	(简写为Co(AB ₅))
$Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.60}Zn_{0.10}$	(简写为Zn _{0.1} (AB ₅))
$Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.50}Zn_{0.20}$	(简写为Zn _{0.2} (AB ₅))
$Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.40}Zn_{0.30}$	(简写为Zn _{0.2} (AB ₅))
$Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.20}Zn_{0.50}$	(简写为Zn _{0.2} (AB ₅))

第二组配方:

$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7}$	(简写为Co(AB _{5.1}))
$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.65}Zn_{0.05}$	(简写为Zn _{0.05} (AB _{5.1}))
$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.60}Zn_{0.10}$	(简写为Zn _{0.1} (AB _{5.1}))
$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.50}Zn_{0.20}$	(简写为Zn _{0.2} (AB _{5.1}))
$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.40}Zn_{0.30}$	(简写为Zn _{0.3} (AB _{5.1}))

第三组配方:

$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7}$	
$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.65}Sn_{0.05}$	(简写为Sn _{0.05} (AB _{5.1}))
$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.60}Sn_{0.10}$	(简写为Sn _{0.1} (AB _{5.1}))
$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.50}Sn_{0.20}$	(简写为Sn _{0.2} (AB _{5.1}))
$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.40}Sn_{0.30}$	(简写为Sn _{0.3} (AB _{5.1}))

第四组配方:

$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7}$	
$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.65}B_{0.05}$	(简写为B _{0.05} (AB _{5.1}))
$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.60}B_{0.10}$	(简写为B _{0.1} (AB _{5.1}))
$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.50}B_{0.20}$	(简写为B _{0.2} (AB _{5.1}))
$Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.40}B_{0.30}$	(简写为B _{0.3} (AB _{5.1}))

2.2.1.3 熔炼

所用金属单质(Ni、Mn、Co、Sn等)的纯度均为99.9%以上。把各组分金属单质、中间合金、铜-镨-钕合金和富铈稀土按照配方要求放入磁控电弧炉的水冷坩埚中熔炼。放入磁控电弧炉的水冷坩埚中,慢慢地降下炉盖至密封,启动机械泵,接通真空机组冷却水,待真空度达 10^{-2} 毛后,打开扩散泵,至真空度 5×10^{-3} 毛,然后关闭真空测量仪,关闭真空阀,打开充氩开关,将氩气充入炉体,炉内压力为-0.06Mpa。接通坩埚盖,炉盖和钨电极的冷却水,将钨电极对正坩埚中心,接通弧焊机整流器电源,启动运转至载电压正常后,按下高频点火开关引

弧, 然后逐渐调节到所需的电流值 500-600A, 金属单质成熔融状, 并在磁力作用下转动, 充分合金化。熔炼完毕后, 要冷却 15~20 分钟。为使合金熔炼均匀, 需反复熔炼三次。熔炼成的合金表面呈银白色, 晶面有沟纹, 易碎。

考虑到中间合金容易蒸发、质量较轻, 为保证合金组分均匀, 在熔炼时需注意加料方式。在非自耗式电弧炉中熔炼时, 水冷铜坩埚底部放置中间合金, 中间为镧、镨-钕合金和富铈稀土, 上层 Ni。

2.2.2 粉末烧结制备

2.2.2.1 烧结配方

第一组配方:

$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}$	(简写为 Co(S))
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Zn_{0.05}$	(简写为 $Zn_{0.05}(S)$)
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Zn_{0.10}$	(简写为 $Zn_{0.1}(S)$)
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Zn_{0.20}$	(简写为 $Zn_{0.2}(S)$)
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Zn_{0.30}$	(简写为 $Zn_{0.3}(S)$)
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Zn_{0.50}$	(简写为 $Zn_{0.5}(S)$)
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Zn_{1.00}$	(简写为 $Zn_{1.0}(S)$)

第二组配方:

$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}$	
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Li_{0.05}$	(简写为 $Li_{0.05}(S)$)
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Li_{0.10}$	(简写为 $Li_{0.10}(S)$)
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Li_{0.15}$	(简写为 $Li_{0.15}(S)$)
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Li_{0.20}$	(简写为 $Li_{0.20}(S)$)
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Li_{0.30}$	(简写为 $Li_{0.30}(S)$)
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Li_{0.50}$	(简写为 $Li_{0.50}(S)$)
$Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Li_{1.00}$	(简写为 $Li_{1.00}(S)$)

2.2.2.2 贮氢合金块的烧结制备

本实验采用固态烧结方法制备贮氢合金。固态烧结方法制备贮氢合金因反应温度低(在 Zn 熔点和 Li 的沸点之下), 因此可克服高温熔炼法中锌、锂蒸汽压高、易挥发和合金成分不易控制等缺点。

① 掺杂 Zn 的粉末烧结

先将纯 Zn 金属粉末(纯度 > 99.9%)和预炼好的贮氢合金粉 $Ml(NiCoMnAl)_{4.95}$ 按上述配方比例混合搅拌均匀, 在 $500\text{Kg}/\text{cm}^2$ 的压力下将混合粉末压制成直径 18mm、厚度 20mm 的粉末坯。将上述制好的坯分别装入作了标记的 Al_2O_3 坩埚, 然后放入电阻炉中, 密封。启动机械泵, 抽真空至 15Pa 左右后, 打开冷却水,

启动扩散泵,继续抽真空,当其真空度达到 2Pa 左右,开启加热装置,随后操作过程如下:(1)在 15min 之内将温度由室温加热到 100℃,并在 100℃下保温 60min,抽取电阻炉中的水蒸汽;(2)在 20min 之内将温度由 100℃加热到 250℃,并在 250℃下保温 120min,抽取炉内杂质气体;(3)在 20min 之内将温度由 250℃加热到 380℃,并在 380℃下保温 60min,抽取金属粉末表面上的吸附性气体;(4)关闭真空阀,打开充氩开关,充入 0.1MPa 氩气,保护合金在长时间烧结过程中免于氧化;(5)在 380℃下保温 480min,烧结制备 $Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Zn_x$ 合金。

待以上过程完毕后,将电阻炉在室温下自然冷却,然后取出合金块,合金外观粗糙,呈灰黑色,并带有少量金属光泽,表面有一层暗红色灰烬。

② 掺杂 HLi 的粉末烧结

先将 HLi 粉末(纯度>99.9%)和预炼好的贮氢合金粉 $Ml(NiCoMnAl)_{4.95}$ 按上述配方比例混合搅拌均匀,在 500Kgf/cm² 的压力下将混合粉末压制成直径 18mm、厚度 20mm 的粉末坯。将上述制好的坯分别装入作了标记的 Al₂O₃ 坩埚,然后放入电阻炉中,密封。启动机械泵,抽真空至 15Pa 左右后,打开冷却水,启动扩散泵,继续抽真空,当其真空度达到 2Pa 左右,开启加热装置,随后操作过程如下:(1)在 15min 之内将温度由室温加热到 100℃,并在 100℃下保温 60min,抽取电阻炉中的水蒸汽;(2)在 20min 之内将温度由 100℃加热到 250℃,并在 250℃下保温 120min,抽取炉内杂质气体;(3)在 20min 之内将温度由 250℃加热到 400℃,并在 400℃下保温 60min,抽取金属粉末表面上的吸附性气体;(4)关闭真空阀,打开充氩开关,充入 0.1MPa 氩气,保护合金在长时间烧结过程中免于氧化;(5)在 120min 之内将温度由 400℃加热到 800℃,并在 800℃下保温 480min,烧结制备 $Ml(NiCoMnAl)_{4.95}Li_x$ 合金。

待以上过程完毕后,将电阻炉在室温下自然冷却,然后取出合金块,合金外观粗糙,呈灰黑色,并带有少量金属光泽,表面有少许白色针状灰烬。

2.2.3 贮氢合金粉的制备

本实验用机械粉碎法对合金进行制粉。熔炼的贮氢合金在保护介质中研磨后干燥除去保护介质,然后取-200 目的合金粉。

2.3 X 射线衍射(XRD)分析

2.3.1 XRD 的测试方法

贮氢合金相结构分析采用日本理学生产的 D/Max 2550VB⁺ 18KW 型 X 射线衍射仪(XRD),扫描时采用 CuK α 辐射,波长 1.54056Å,管压 40KV,管流 300mA,以连续方式采样,扫描速度 4°/min。

2.3.2 LaNi₅ 的标准 XRD 图谱及其衍射线参数

图 2-1 为 LaNi₅ 的标准 XRD 图谱,表 2-1 为 LaNi₅ 标准 XRD 图谱的 2 θ 角。

在 20 度至 50 度间的八条衍射线参数。

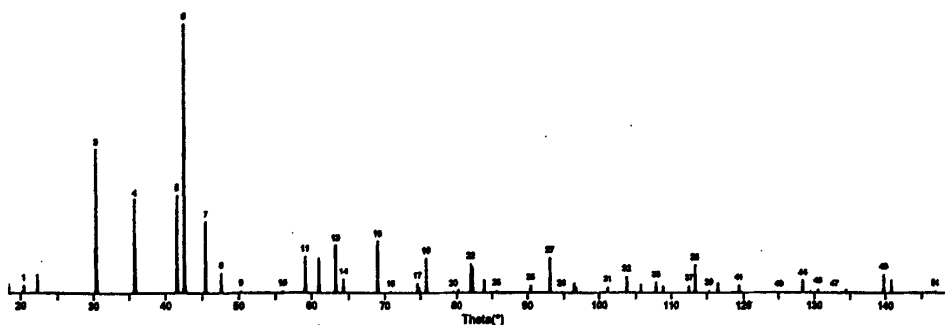


图 2-1 LaNi₅ 的标准 XRD 图谱

Fig.2-1. Standard XRD diagram of LaNi₅

表 2-1 LaNi₅ 的标准 XRD 图谱中八条衍射线参数

Table.2-1. Parameters among standard XRD diagram of LaNi₅

#	d(Å)	L(f)	h	k	l	2-Theta	1/(2d)
1	4.3010	2.7	1	0	0	20.442	0.1152
2	3.9873	6.8	0	0	1	22.277	0.1254
3	2.9365	53.2	1	0	1	30.414	0.1703
4	2.5062	34.1	1	1	0	35.798	0.1995
5	2.1705	36.1	2	0	0	41.573	0.2304
6	2.1219	100.0	1	1	1	42.571	0.2356
7	1.9936	26.1	0	0	2	45.457	0.2508
8	1.9063	7.2	2	0	1	47.665	0.2623

2.3.3 用最小二乘法求解晶胞参数^[54]

晶体衍射的布拉格方程为：
$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \tag{2-1}$$

将布拉格方程写成平方形式：
$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2} \tag{2-2}$$

取对数：
$$\ln \sin^2 \theta = \ln \frac{\lambda^2}{4} - 2 \ln d \tag{2-3}$$

$$\text{微分得:} \quad \Delta \sin^2 \theta = -2 \sin^2 \theta g \frac{\Delta d}{d} \quad (2-4)$$

取外推函数 $f(\theta) = \cos^2 \theta$, 则 $\frac{\Delta d}{d} = K \cos^2 \theta$, 代入(2-3)式, 有:

$$\Delta \sin^2 \theta = -2K \sin^2 \theta \cos^2 \theta = G \sin^2 \theta \quad (2-5)$$

式中, G —常数。

对六方晶系而言, 衍射方程(每条衍射线的真实值)为:

$$\sin^2 \theta_{\text{真实}} = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + l^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \quad (2-6)$$

(其中 λ 为波长, θ 为布拉格衍射角, h, k, l 为晶面指数, a, c 为晶胞参数)

$\sin^2 \theta_{\text{真实}}$ 与其观测值有一定误差, 于是有

$$\sin^2 \theta_{\text{测试}} - \sin^2 \theta_{\text{真实}} = \Delta \sin^2 \theta \quad (2-7)$$

将(2-5)(2-6)代入(2-4), 并令 $\sin^2 \theta_{\text{测试}} = \sin^2 \theta_{\text{真实}}$, 有:

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta &= \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + l^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 + G \sin^2 \theta \\ &= A\alpha + C\gamma + D\delta \end{aligned} \quad (2-8)$$

式中, $A = \frac{\lambda^2}{3a^2}$, $\alpha = h^2 + hk + l^2$, $C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$, $\gamma = l^2$, $D = \frac{G}{10}$, $\delta = 10 \sin^2 \theta$ (在

D 和 δ 中引进因数10是为了使方程中各项系数有大致相同的数量级)。

当利用最小二乘法, 通过若干高角度衍射线精确测定点阵常数时, 对每条衍射线都可按(7)式写出一个方程

$$A\alpha_i + C\gamma_i + D\delta_i - \sin^2 \theta_i = 0 \quad (2-9)$$

由于每条衍射线的测量都有一定的误差, 因此不可能严格地保持(2-8)式的关系。方程式等号右边应有一个微小的误差量

$$f(A, C, D), \text{ 即 } f_i(A, C, D) = A\alpha_i + C\gamma_i + D\delta_i - \sin^2 \theta_i \quad (2-10)$$

据最小二乘原理, 获得最佳 A, C 和 D 的条件是, 各次测量误差的平方和

$\sum_{i=1}^n f_i^2(A, C, D)$ 应为最小值。满足这个条件的数学关系式是, $\sum_{i=1}^n f_i^2(A, C, D)$ 对其

变量 A, C 和 D 的一阶偏导数等于零, 即:

$$\frac{\partial}{\partial y} \sum_{i=1}^n f_i^2(A, C, D) = 2 \sum_{i=1}^n \alpha_i (A\alpha_i + C\gamma_i + D\delta_i - \sin^2 \theta_i) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial C} \sum_{i=1}^n f_i^2(A, C, D) = 2 \sum_{i=1}^n \gamma_i (A\alpha_i + C\gamma_i + D\delta_i - \sin^2 \theta_i) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial D} \sum_{i=1}^n f_i^2(A, C, D) = 2 \sum_{i=1}^n \delta_i (A\alpha_i + C\gamma_i + D\delta_i - \sin^2 \theta_i) = 0$$

由上述三式，相应的正则方程为：

$$A \sum_{i=1}^n \alpha_i^2 + C \sum_{i=1}^n \alpha_i \gamma_i + D \sum_{i=1}^n \alpha_i \delta_i = \sum_{i=1}^n \alpha_i \sin^2 \theta_i$$

$$A \sum_{i=1}^n \alpha_i \gamma_i + C \sum_{i=1}^n \gamma_i^2 + D \sum_{i=1}^n \gamma_i \delta_i = \sum_{i=1}^n \gamma_i \sin^2 \theta_i$$

$$A \sum_{i=1}^n \alpha_i \delta_i + C \sum_{i=1}^n \gamma_i \delta_i + D \sum_{i=1}^n \delta_i^2 = \sum_{i=1}^n \delta_i \sin^2 \theta_i$$

将 2θ 在 25 度至 50 度间的 (101)、(110)、(200)、(111) 和 (201) 的五个衍射峰参数代入该正则方程，可得 A、C 和 D 的值，又 λ ($\lambda=1.54056\text{\AA}$) 已知，从而可得到精确的晶胞参数。

求贮氢合金的六方晶胞参数公式为：

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3A}} \quad (2-11)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sqrt{3C}} \quad (2-12)$$

2.3.4 晶胞体积的计算^[54]

晶胞体积(V)计算公式：

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c \quad (2-13)$$

2.3.5 衍射峰的半峰高宽 (FWHM) 值的分析^[55]

多晶材料在冷加工、淬火或其它处理过程中，会在晶体点阵中引起亚晶块细化和“显微畸变”，这类显微亚结构与材料的力学、物理和化学性能都有密切关系。由于亚晶块细化和“显微畸变”均会引起衍射谱线的宽化，因此可通过衍射谱线线形分析测定亚晶块细化和“显微畸变”。

在实际应用中，对于粉末 X 射线衍射而言，亚晶块细化和“显微畸变”是

同时存在的，区分衍射谱线的宽化主要是由亚晶块细化或“显微畸变”引起的，具有一定意义。

由亚晶块细化引起的宽化可由(3-14)式计算：

$$\beta_D = \frac{K\lambda}{D_{hkl} \cos \theta_0} \quad (2-14)$$

式中 λ 为X射线衍射的波长， θ_0 为(hkl)晶面的布拉格角， β_D 表示由亚晶块细化引起的积分宽化，单位为rad， D_{hkl} 单位与波长一致。这就是Scherrer公式，它适用于各种晶系，在实际应用中常数K近似地取1，又称为形态常数。

将公式(2-14)作一变换可得：

$$\beta_D \cdot \cos \theta_0 = \frac{K\lambda}{D_{hkl}} \quad (2-15)$$

由式(2-15)可知，对同一试样两条不同衍射线的物理所造成的宽化只是由亚晶块细化引起的积分宽化而言， $\frac{K\lambda}{D_{hkl}}$ 为一定值。

由“显微畸变”引起的宽化可由(2-16)式计算：

$$\beta_0 = 4\varepsilon \tan \theta_0 \quad (2-16)$$

式中 ε 是均方应变值，它标志着多晶材料中“显微畸变”， θ_0 为(hkl)晶面的布拉格角。

将公式(2-16)作一变换可得：

$$\frac{\beta_0}{\tan \theta_0} = 4\varepsilon \quad (2-17)$$

由式(2-17)可知，对同一试样两条不同衍射线的物理所造成的宽化只是由“显微畸变”引起的积分宽化而言， 4ε 为一定值。

综上所述，可知：如果同一试样的两条谱线所对应的物理所造成的宽化与衍射角的正切近似地呈正比，说明物理所造成的宽化是由“显微畸变”引起；如果同一试样的两条谱线所对应的物理所造成的宽化与衍射角的余弦呈反比，说明物理所造成的宽化是由亚晶块细化引起的。

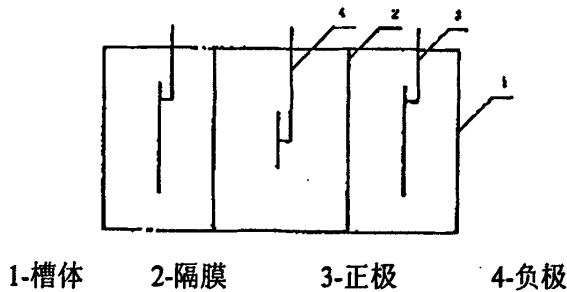
在实际中，两种效应是同时存在的。我们可通过如下方法判断哪一种宽化在物理所造成的宽化中占主导地位：当同一试样两条不同衍射线的 $\beta_D \cdot \cos \theta_0$ 的比值更接近于1，则说明物理所造成的宽化中由亚晶块细化引起的宽化占主导地

位；当同一试样两条不同衍射线的 $\frac{\beta_0}{\tan \theta_0}$ 的比值更接近于 1，则说明物理所造成的

的宽化中由“显微畸变”引起的宽化占主导地位。

2.4 电化学性能测试

贮氢合金电化学性能测试采用开口式三电极体系，工作电极为贮氢合金电极，辅助电极为大面积烧结氧化镍电极，其容量远大于贮氢合金电极，极化度低，对工作电极的电化学性能测试无影响，参比电极为 Hg/HgO (6mol/L KOH 溶液) 电极，电解液为 6mol/L KOH 溶液。使用的电化学性能测试模拟电池结构如图 2-2:



*注：负极可用穿孔有机玻璃片夹紧

图 2-2 模拟电池结构示意图

Fig.2-2. Structure diagram of model battery

2.4.1 贮氢合金负极片的制备

称取 2g 的贮氢合金粉和 1g 的羰基镍粉混合均匀，加入 1mL 的聚四氟乙烯溶液(浓度为 2%)作为粘结剂，然后放入真空干燥箱经真空干燥后，从中称取 0.2g 制好的合金混合粉末，以 Ni 网作集流体，在单冲压片机上压成直径 10mm、厚度 1mm 的负极片。

2.4.2 电化学容量的测试

电化学容量是衡量贮氢合金性能的一项重要指标，它通常可通过恒电流充放电法、恒电压充放电法和恒电阻充放电法进行测量。本实验的电化学容量测试是采用如图 2-2 所示的模拟电池结构，用电池程控测试仪以恒电流法对贮氢负电极进行充放电实验，测试其电化学容量。考虑到贮氢合金需要活化，因此先活化 4 次后，再测其 0.2C 放电容量，其充放电制度分别如表 2-2、2-3。

贮氢合金 M 每吸收一个氢原子，相当于得到一个电子，因此，贮氢合金的电化学容量取决于金属氢化物的 MH_x 中含氢量 x ($x=H/M$ 原子比)，根据法拉第定律，其理论容量为：

$$C = \frac{xF}{3.6M_{abn}} \quad (2-18)$$

(单位为: $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)

式中 F —— 法拉第常数

M_{abn} —— 贮氢合金的摩尔质量

表 2-2 活化过程充放电制度

Table.2-2. Charge-discharge program of activation process

过 程	过 程 定 义	主 参 数	限 制 条 件
1	恒流充电	20mA	充电时间 90min
2	恒流放电	8mA	放电至 1.05V
3	恒流充电	20mA	充电时间 150min
4	恒流放电	8mA	放电至 1.05V
5	恒流充电	40mA	充电时间 120min
6	静 置	5min	
7	恒流放电	8mA	放电至 1.00V
8	恒流充电	40mA	充电时间 120min
9	静 置	5min	
10	恒流放电	8mA	放电至 1.00V

表 2-3 测 0.2C 放电容量充放电制度

Table.2-3. Charge-discharge program for measuring 0.2C capacity

过 程	过 程 定 义	主 参 数	限 制 条 件
1	恒流充电	40mA	充电时间 120min
2	静 置	5min	
3	恒流放电	8mA	放电至 1.00V
4	循 环	4 次	
5	停 止		

对于 LaNi_5 贮氢合金, 最大吸氢量为 $x=6$ 。因此, LaNi_5 贮氢合金的理论容量为:

$$C = \frac{6F}{3.6M_{abn}} = 372\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1} \quad (2-19)$$

贮氢合金的实际容量是指放电时测定的容量值。在实际容量中, 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特点造成的,如贮氢合金析氢平台分压的高低,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),及充放电制度。

2.4.3 循环性能的测试

贮氢合金在循环过程中容量衰退,其主要原因是合金粉末在充放电过程中的粉化和氧化。以 LaNi_5 为例, LaNi_5 合金吸氢后转为氢化物 LaNi_5H_6 , 体积膨胀、收缩使合金粉末粉化,粉化后合金比表面积大,虽有利于氢的吸收,但细粉颗粒表面之间热、电接触差,使整个粉体导热率、导电性极差,导致合金吸氢量减少,同时粉化也进一步加剧了粉末的氧化^[56];而氧化使 LaNi_5 合金在 KOH 溶液中与所吸收的水发生反应生成摩尔比为 1:5 的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,从而使氧化造成的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 不断增加,覆盖在 LaNi_5 合金表面,影响了电化学反应的顺利进行。两种作用共同作用使电化学容量迅速降低,缩短了电极的循环寿命^[57]。

循环稳定性是衡量贮氢电极合金能否实用化的一个极为重要的指标。

200 次循环时合金电极 1C(300mA/g 放电)放电容量保持率:

$$S_{200} = \frac{C_{200}}{C_{\max}} \times 100\% \quad (2-20)$$

(C_{200} 为 200 次循环时放电容量, C_{\max} 为最大放电容量)。

本实验采用力兴电池程控测试仪对合金循环寿命进行测试。其充放电制度如表 2-4。

表 2-4 循环性能充放电制度

Table.2-4. Charge-discharge program for measuring circle property

过 程	过 程 定 义	主 参 数	限 制 条 件
1	恒流充电	40mA	充电时间 60min
2	静 置	5min	
3	恒流放电	40mA	放电至 0.90V
4	循 环	200 次	
5	停 止		

2.4.4 高倍率充放电性能的测试

高倍率充放电性能包括快速充电特性和高速放电能力(大电流放电特性)。贮氢合金的高倍率放电能力是指贮氢合金在大电流放电情况下的放电容量的大小。本实验采用力兴电池程控测试仪对合金 1C、2C、3C、5C 和 10C 容量进行测

试。其充放电制度分别如表 2-5、2-6、2-7、2-8 和 2-9。

表 2-5 测 1C 放电容量充放电制度

Table.2-5. Charge-discharge program for measuring 1C capacity

过 程	过 程 定 义	主 参 数	限 制 条 件
1	恒流充电	40mA	充电时间 90min
2	静 置	5min	
3	恒流放电	40mA	放电至 0.90V
4	循 环	8 次	
5	恒流放电	8mA	放电至 1.00V
6	停 止		

表 2-6 测 2C 放电容量充放电制度

Table.2-6. Charge-discharge program for measuring 2C capacity

过 程	过 程 定 义	主 参 数	限 制 条 件
1	恒流充电	40mA	充电时间 90min
2	静 置	5min	
3	恒流放电	80mA	放电至 0.80V
4	循 环	8 次	
5	恒流放电	8mA	放电至 1.00V
6	停 止		

表 2-7 测 3C 放电容量充放电制度

Table.2-7. Charge-discharge program for measuring 3C capacity

过 程	过 程 定 义	主 参 数	限 制 条 件
1	恒流充电	40mA	充电时间 90min
2	静 置	5min	
3	恒流放电	120mA	放电至 0.80V
4	循 环	8 次	
5	恒流放电	8mA	放电至 1.00V
6	停 止		

表 2-8 测 5C 放电容量充放电制度

Table.2-8. Charge-discharge program for measuring 5C capacity

过 程	过 程 定 义	主 参 数	限 制 条 件
1	恒流充电	40mA	充电时间 90min
2	静 置	5min	
3	恒流放电	200mA	放电至 0.80V
4	循 环	8 次	
5	恒流放电	8mA	放电至 1.00V
6	停 止		

表 2-9 测 10C 放电容量充放电制度

Table.2-9. Charge-discharge program for measuring 10C capacity

过 程	过 程 定 义	主 参 数	限 制 条 件
1	恒流充电	40mA	充电时间 90min
2	静 置	5min	
3	恒流放电	400mA	放电至 0.70V
4	循 环	8 次	
5	恒流放电	8mA	放电至 1.00V
6	停 止		

2.4.5 高温充放电性能测试

温度变化对放电容量的影响是两方面的，温度升高一般会提高放电容量，但温度过高则会使放电容量降低。这是因为，一方面，充放电过程实际上是合金吸放氢过程，放氢反应为吸热反应，而温度升高有利于吸热反应进行，所以较高的温度有利于放电(放氢)反应进行；另一方面，平衡氢压随温度升高而增大，氢化物内部的氢较易脱附被氧化成水，对放电有利；但是，当温度太高时，氢在合金内部扩散速度迅速提高，由于受到合金表面催化和反应速度的限制，从合金内部扩散到表面的氢原子将有一部分来不及氧化就脱附成 H_2 析出，造成合金在较高温度下放电容量下降^[58]。

将模拟电池系统置于恒温水浴(40 或 60℃)中，以测试其高温充放电性能。两种温度条件下其充放电制度都如表 2-10 所示。

表 2-10 高温性能充放电制度

Table.2-10. Charge-discharge program for measuring high-temperate property

过 程	过程定义	主 参 数	限制条件
1	恒流充电	40mA	充电时间 60min
2	恒流放电	8mA	放电至 1.00V
3	循 环	8 次	
4	停 止		

2.5 电化学阻抗分析

2.5.1 电化学阻抗法原理

电化学阻抗法 (EIS—Electrochemical Impedance Spectroscopy) 是通过对特定状态下的被测体系施加一个小幅值的交流电 (电压或电流) 扰动信号, 由相应的响应信号与扰动信号之间的关系研究电极过程动力学的一种方法。

通常, 贮氢合金电极的电化学阻抗表示为 $Z=Re-jIm$ (其中, Re 代表阻抗的实部, Im 代表阻抗的虚部), 其理论的 (由 Fick 第二定律推得) 电化学阻抗谱如图 2-3^[59]。

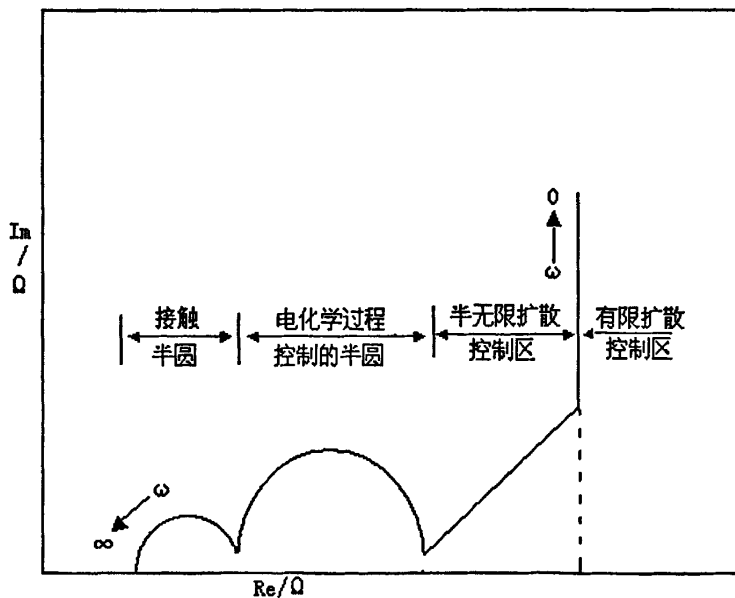


图 2-3 贮氢合金电极理论的电化学阻抗谱

Fig.2-3. Theoretical EIS diagram of hydrogen storage alloy electrode

从图 2-3 可以看出, 贮氢合金电极的电化学阻抗谱分为四个部分: 高频区接触半圆 (对应于由于合金颗粒之间或电极与集流体之间的接触而引起的电阻容抗), 次高频区电化学过程控制的半圆 (对应电荷转移反应的极化电阻), 中频区

半无限扩散控制的与实轴成 45° 的直线（对应于 Warburg 阻抗）和低频区有限扩散控制的几乎与实轴成 90° 的直线^[59]。

可以利用半无限扩散控制区、有限扩散控制区及它们之间的过渡区分别求扩散系数。

实践中由于小幅值的交变信号基本上不会使被测体系的状态发生变化，所以用电化学阻抗法能够准确地研究各电极过程动力学参数与电极状态的关系。我们利用半无限扩散控制区（对应于 Warburg 阻抗）求扩散系数，利用次高频区电化学过程控制的半圆（对应电荷转移反应的极化电阻）确定 I_0 （交换电流密度）和 $\Delta_r H^\circ$ （表观活化焓）。

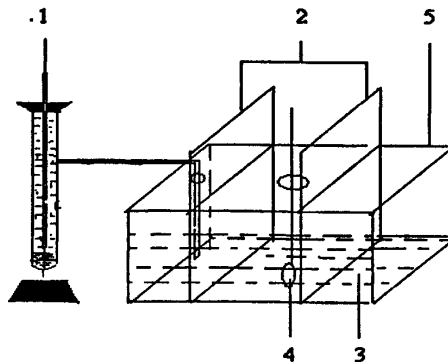
2.5.2 电化学阻抗谱线测试

本实验采用电化学综合测试仪来测定不同合金的电化学阻抗谱。其中，以贮氢合金电极为研究电极，大面积 NiOOH 块为辅助电极，Hg/HgO(6mol/L KOH) 电极为参比电极。

电化学阻抗谱实验在如图 2-4 所示的三电极电解池体系中进行。工作电极为贮氢合金电极，辅助电极为烧结镍电极（容量远大于金属氢化物电极）。以 Hg/HgO 电极作参比电极，6mol/L KOH 溶液作电解液。经活化的贮氢合金电极在室温下以 300mA/g 的电流充电 2h，搁置 5min，再以与充电相同的电流放电至一定的时间使达到 40%的荷电状态 SOC（其定义见式 2-21）：

$$SOC = \left(1 - \frac{i_d t_d}{Q}\right) \times 100\% \quad (2-21)$$

式(2-21)中， Q 为活化后达到的金属氢化物电极的稳定容量(C)， i_d 和 t_d 分别为放电电流(A)和放电时间(s)。



1.Hg/HgO 参比电极；2.NiOOH 辅助电极；3.电解液；4.贮氢合金工作电极；5.电解槽

图 2-4 贮氢合金电化学阻抗测试结构示意图

Fig.2-4. Structure diagram of model battery for measuring EIS of hydrogen storage alloy

上述电极稳定 2h 后测其电化学阻抗谱。电化学阻抗谱测试过程中，测试电位为各自合金电极的开路电位，电压偏幅 5mV，扫描频率范围在 10kHz~0.001Hz 之间。

2.5.3 电化学阻抗谱线分析

2.5.3.1 氢的扩散系数的求解

在半无限扩散控制区，我们利用 Warburg 阻抗计算不同贮氢合金电极中氢的扩散系数 D 。

贮氢合金电极在半无限扩散控制区的电化学阻抗 Z_w （又称为 Warburg 阻抗）表达为：

$$Z_w = \frac{\delta}{\sqrt{\omega}}(1-j) \quad (2-22)$$

式中， δ 为 Warburg 系数。可见， Z_w 在 Nyquist 图中表现为一条与实轴成 45° 的直线。因此，由 Nyquist 图中 Z_w 的虚部对 $\omega^{-\frac{1}{2}}$ 的斜率即可求出 δ 。

根据 Fick 第二定律， δ 与扩散系数 D 的关系可以表示为^[60]：

$$\delta = \frac{RT}{\sqrt{2n^2F^2\sqrt{DC_0}}} \quad (2-23)$$

或

$$\delta = \frac{V_m \frac{dE}{dn}}{\sqrt{2FS\sqrt{D}}} \quad (2-24)$$

式 (2-23)、(2-24) 中， V_m 为金属氢化物的摩尔体积， (dE/dn) 为库仑滴定曲线在氢含量为 n 时的斜率。在实际应用中，由于 (dE/dn) 不易精确取值， V_m 随氢含量不断变化，而 C_0 由库仑滴定曲线测量相对比较容易，所以用式求扩散系数较式更方便、更准确。

但是，在实测的电化学阻抗谱中，由于恒相位元件 CPE 的出现常常使得 Warburg 阻抗偏离 45° 。为此，Cabanel^[61]将 Warburg 阻抗的表达式修正为：

$$Z_w = K \frac{\cos \frac{\alpha\pi}{4} - j \sin \frac{\alpha\pi}{4}}{\omega^{\frac{\alpha}{2}}} \quad (2-25)$$

上式中， K 为常数， $0 < \alpha < 2$ ，可由 Warburg 阻抗的斜率求得。作 $\log(\text{Im}/K)$ 与 $\log f$ ($\omega = 2\pi f$) 的关系曲线，由高低频段两切线的交点求出 $f_{3\alpha}$ 。然后按式 (2-26) (该公式适用于平板电极) 即可求出扩散系数。该方法在下文中称为修正的 Warburg 阻抗法。

$$D = \frac{2\pi f_{3a} L^2}{[2 \cos(\frac{\alpha\pi}{4})]^\alpha} \quad (2-26)$$

2.5.3.2 交换电流密度和表观活化焓的求解

在次高频区电化学过程控制的半圆, 我们利用电荷转移反应的极化电阻确定 I_0 (交换电流密度) 和 $\Delta_r H^*$ (表观活化焓)。

通过对 EIS 的次高频区半圆弧谱线的分析可以得出极化电阻的变化趋势。

交换电流密度用于表征氢化物电极的可逆程度, 反映氢化物电极的表面电化活性大小。 I_0 可由式 (2-27) 求得^[62]:

$$I_0 = \frac{RT}{mFR_d} \quad (2-27)$$

式中 R_d 、 F 、 R 、 T 和 m 分别为电荷转移电阻, 法拉第常数, 气体常数、绝对温度和氢化物电极片中合金粉的质量。

由于贮氢电极合金活化后颗粒比表面大小不同, 合金交换电流密度不能直观地反映出表面电催化活性大小。必需排除表面积的影响。Kuriyama 等^[59]引入与电极合金比表面无关的量“表观活化焓 $\Delta_r H^*$ ” 未评价氢化物电极的表面电化活性。 $\Delta_r H^*$ 越小, 则合金表面的电催化活性越好。 $\Delta_r H^*$ 可由依赖于温度变化的极化电阻与测试温度间的关系式 (2-28) 求得。

$$\ln\left(\frac{T}{R_d}\right) = C_0 - \frac{\Delta_r H^*}{RT} \quad (2-28)$$

式中 R_d 为氢化物电极的极化电阻, R 为气体常数, T 为绝对温度, C_0 为一个包含合金比表面的量。

由式 2-28 可知 $\Delta_r H^*$ 和 $\ln(R_d)$ 呈正比, 即 $\Delta_r H^*$ 随着 $\ln(R_d)$ 增大而增大。

第三章 实验结果与讨论

3.1 AB_{5.0} 化学计量比下 Zn 的掺杂

Zn 价格低廉, 并且用 Zn 取代 Co 能提高合金的容量和高倍率放电性能, 是制备低钴合金的一种好方法。但是 Zn 的熔点 (419℃)、沸点 (906℃) 较低, 使用常规电弧炉熔炼直接加料的方法, 在冶炼合金的过程中挥发较大, 冶炼困难。在本实验中, 先预炼 Al-Zn 中间合金, 然后再将 Al-Zn 中间合金与其它金属原料在电弧炉中混炼, 这种中间合金固熔体的温度高于 Zn 的熔点, 可以有效抑制 Zn 的挥发, 有利于较好地控制合金成分。在化学计量比下用中间合金法电弧炉熔炼制备了五个贮氢合金样 $M1(\text{NiMnAl})_{4.3}\text{Co}_{0.7-x}\text{Zn}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.5), 并分别对这些合金样进行了电化学性能和微结构的测试和分析。

3.1.1 电化学性能

3.1.1.1 电化学容量

Zn 的掺杂量对 AB_{5.0} 型贮氢合金的 0.2C 容量的影响如图 3-1 所示, 数据如表 3-1。对于 0.2C 容量, 随着 Zn 含量的增加, 其容量逐渐增大。

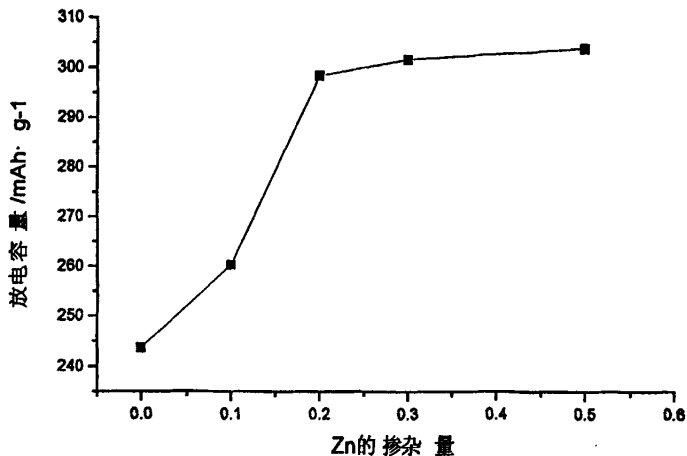


图 3-1 Zn 的掺杂量对 AB_{5.0} 型贮氢合金的 0.2 容量的影响

Fig.3-1. Effect of zinc-doping on 0.2C capacity of AB_{5.0} type hydrogen storage alloy

3.1.1.1 高倍率放电性能

Zn 的掺杂量对 AB_{5.0} 型贮氢合金的高倍率放电性能的影响如图 3-2 所示, 数

据如表 3-2。对于高倍率放电性能，随着 Zn 含量的增加，先增大，当 Zn 的含量为 0.2 时，其高倍率放电性能逐渐下降。

表 3-1 Zn 的掺杂量对 AB_{5.0} 型贮氢合金的 0.2C 容量的影响

Table.3-1. Effect of zinc-doping on 0.2C capacity of AB_{5.0} type hydrogen storage alloy

合金样	Co(AB ₅)	Zn _{0.1} (AB ₅)	Zn _{0.2} (AB ₅)	Zn _{0.3} (AB ₅)	Zn _{0.5} (AB ₅)
容量/mAh · g ⁻¹	243.68	260.25	298.35	301.58	303.83

表 3-2 Zn 的掺杂量对 AB_{5.0} 型贮氢合金的高倍率放电性能的影响

Table.3-2. Effect of zinc-doping on multiple property of AB_{5.0} type hydrogen storage alloy

合金样	Co(AB ₅)	Zn _{0.1} (AB ₅)	Zn _{0.2} (AB ₅)	Zn _{0.3} (AB ₅)	Zn _{0.5} (AB ₅)
1C/mAh · g ⁻¹	237	254.93	289.73	290.93	257.7
2C/mAh · g ⁻¹	227.78	260.4	285.68	285.68	252.38
3C/mAh · g ⁻¹	224.5	252.15	279.98	279.15	241.88
5C/mAh · g ⁻¹	216.38	237.3	270.83	261.15	210.3
10C/mAh · g ⁻¹	201.75	223.15	235.65	168.15	66.98

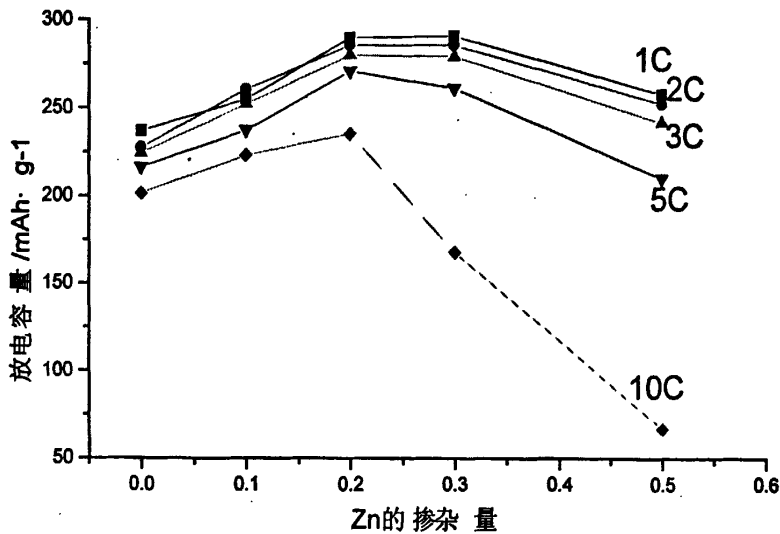


图 3-2 Zn 的掺杂量对 AB_{5.0} 型贮氢合金的高倍率放电性能的影响

Fig.3-2. Effect of zinc-doping on multiple property of AB_{5.0} type hydrogen storage alloy

3.1.1.3 循环性能

Zn 的掺杂量对 AB_{5.0} 型贮氢合金的 200 次循环性能的影响如图 3-3，数据如表 3-2。随着 Zn 含量的增加，AB₅ 型贮氢合金的循环性能下降。MI(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.7} 的 S₂₀₀(1C 放电容量保持率)为 86.8%，MI(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.50}Zn_{0.20} 的 S₂₀₀ 为 52.45%，而 MI(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.20}Zn_{0.50} 的 S₂₀₀ 仅为 28.01%。

表 3-3 Zn 的掺杂量对 AB_{5.0} 型贮氢合金循环性能的影响

Table.3-3. Effect of zinc-doping on circle property of AB_{5.0} type hydrogen storage alloy

循环次数	Co(AB ₅)	Zn _{0.1} (AB ₅)	Zn _{0.2} (AB ₅)	Zn _{0.3} (AB ₅)	Zn _{0.5} (AB ₅)
1 次/mAh · g ⁻¹	206.4	253.5	250.65	265.8	214.43
Max*/mAh · g ⁻¹	229.73	259.05	269.55	275.03	261
50 次/mAh · g ⁻¹	227.48	252.08	255.83	258.08	213
100 次/mAh · g ⁻¹	217.2	230.4	212.55	223.58	145.88
150 次/mAh · g ⁻¹	203.18	211.5	171.38	178.8	108.53
200 次/mAh · g ⁻¹	199.5	197.55	141.38	149.1	73.13

*注：Max 为达到最高容量的次数

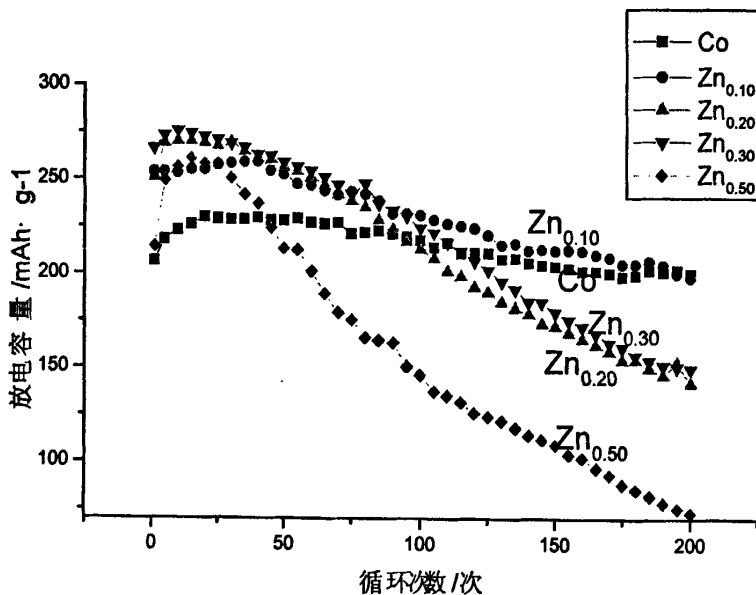


图 3-3 Zn 的掺杂量对 AB_{5.0} 型贮氢合金循环性能的影响

Fig.3-3. Effect of zinc-doping on circle property of AB_{5.0} type hydrogen storage alloy

3.1.2 XRD 结构分析

3.1.2.1 XRD 测试结果

本实验利用中间合金法成功地得到五种贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.7-x}Zn_x$ 。其 X-射线衍射结果如图 3-4。其结果表明：所有 $Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.7-x}Zn_x$ 合金都具有单相的 $CaCu_5$ 型六方结构，且都有很强的衍射峰，说明合金具有很强的长程序和结晶的完整性。

由表 3-4 的不同 Zn 掺杂量 XRD 图的参数，采用 2.3.3 节推导的最小二乘法求解晶胞参数的方法计算求得晶胞参数计算 a_0 和 $c_0(\text{\AA})$ ，然后由公式 (2-13) 求得晶胞体积 $V(\text{\AA}^3)$ 。 a_0 、 c_0 、 c_0/a_0 和 V 的数据如表 3-5 所示。

由表 3-5 数据可知，熔炼的 5 种合金的晶胞参数 a_0 、 c_0 及 c_0/a_0 与标准 $LaNi_5$ 相当，并随 Zn 含量的增加呈增大的趋势，相应的晶胞体积也增大。

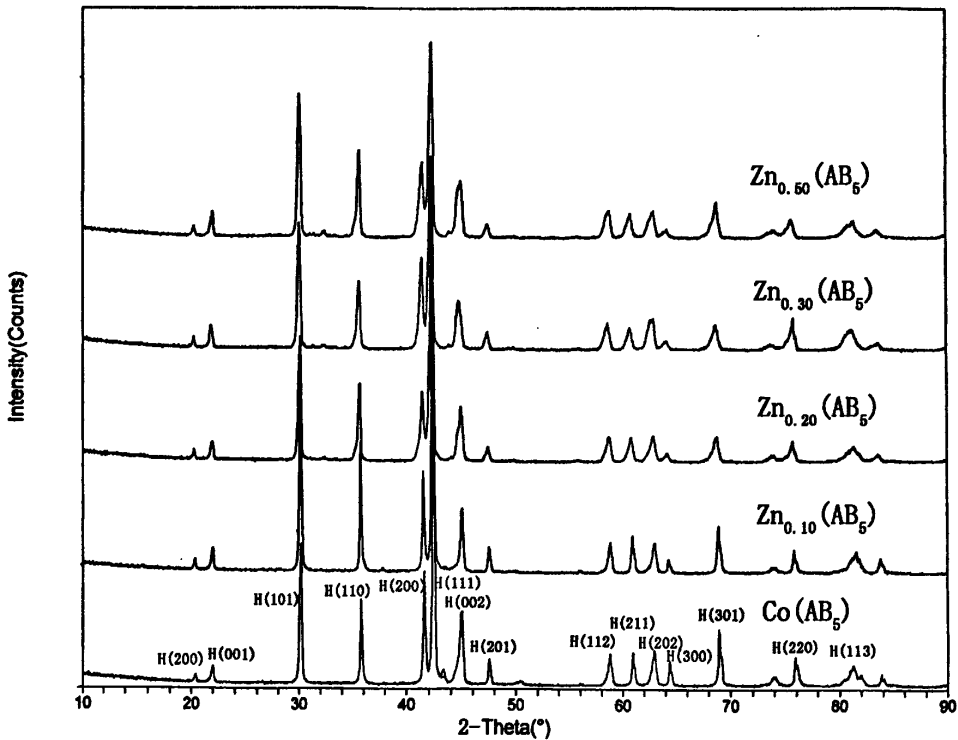


图 3-4 不同 Zn($AB_{5.0}$)掺杂量的型贮氢合金的 XRD 图

Fig.3-4. XRD diagrams of different zinc-doping contents ($AB_{5.0}$)

表 3-4 不同 Zn(AB₅)的掺杂量 XRD 图的参数Table.3-4. XRD diagrams' parameters of different zinc-doping contents (AB_{5.0})

合金样	晶面指数	101	110	200	111	002
		d(Å)	2.9365	2.5062	2.1705	2.1219
LaNi ₅	2θ	30.414	35.798	41.573	42.571	45.457
	d(Å)	2.9514	2.5051	2.1695	2.1270	2.0132
Co(AB ₅)	2θ	30.257	35.815	41.593	42.463	44.991
	d(Å)	2.9531	2.5074	2.1714	2.1286	2.0137
Zn _{0.1} (AB ₅)	2θ	30.240	35.782	41.554	42.431	44.979
	d(Å)	2.9530	2.5117	2.1752	2.1303	2.0106
Zn _{0.2} (AB ₅)	2θ	30.241	35.719	41.480	42.395	45.052
	d(Å)	2.9660	2.5111	2.1747	2.1349	2.0277
Zn _{0.3} (AB ₅)	2θ	30.104	35.727	41.490	42.298	44.653
	d(Å)	2.9515	2.5132	2.1765	2.1304	2.0078
Zn _{0.5} (AB ₅)	2θ	30.256	35.696	41.453	42.394	45.120

表 3-5 晶格参数及晶胞体积的计算结果

Table.3-5. Results of crystal lattice parameters and volume

合金样	a ₀ (Å)	c ₀ (Å)	V(Å ³)	c ₀ /a ₀
LaNi ₅	5.012	3.987	86.736	0.795
Ml(NiMnAl) _{4.3} Co _{0.7}	5.01024	4.02642	87.532	0.804
Ml(NiMnAl) _{4.3} Co _{0.60} Zn _{0.10}	5.01472	4.02746	87.711	0.803
Ml(NiMnAl) _{4.3} Co _{0.50} Zn _{0.20}	5.02334	4.02126	87.878	0.801
Ml(NiMnAl) _{4.3} Co _{0.40} Zn _{0.30}	5.02216	4.05533	88.580	0.807
Ml(NiMnAl) _{4.3} Co _{0.20} Zn _{0.50}	5.02636	4.01557	87.859	0.799

表 3-6 为 Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.7-x}Zn_x 合金 CaCu₅ 型相 (110) 和(111)衍射峰的半峰高宽 (FWHM) 值 (β) 及相关计算结果。表 3-6 直观反映出了 CaCu₅ 型相 (110) 和(111)两个衍射峰的半峰高宽值 (β) 随 Zn 含量的增加, 而增加的趋

势。从 $\frac{\beta_0}{\tan \theta_0} (A_{hkl})$ 和 $\beta_D \cdot \cos \theta_0 (B_{hkl})$ 的计算结果可知, 随着 Zn 加入量的增加, $\frac{A_{110}}{A_{111}}$

逐渐趋向于 1, 而 $\frac{B_{110}}{B_{111}}$ 逐渐偏离于 1。通过 2.3.5 节的分析结论可知: 随着 Zn 加

入量的增加, 物理所造成的宽化中贮氢合金由亚晶块细化引起的宽化占主导地位转变为由“显微畸变”引起的宽化占主导地位。因此通过表 3-6 的分析可知, 随着 Zn 加入量的增加, “显微畸变”增大, 使合金内部的均匀性变差, 晶格应变增大, 晶形变差。

表 3-6 两衍射峰的 β 及相关计算结果

Table.3-5. β and corresponding results of two diffraction peaks

样 品	晶 面	2θ	θ	$\tan \theta$	$\cos \theta$	β	A_{hkl}	$\frac{A_{110}}{A_{111}}$	B_{hkl}	$\frac{B_{110}}{B_{111}}$
Co	110	35.781	17.891	0.3228	0.9516	0.187	0.5793	1.222	0.1780	1.038
	111	42.42	21.21	0.3881	0.9323	0.184	0.4741		0.1715	
Zn ₀₁	110	35.741	17.871	0.3224	0.9518	0.214	0.6638	1.155	0.2037	0.980
	111	42.399	21.200	0.3879	0.9323	0.223	0.5749		0.2079	
Zn ₀₂	110	35.68	17.84	0.3218	0.9519	0.283	0.8793	1.146	0.2694	0.973
	111	42.32	21.16	0.3870	0.9326	0.297	0.7673		0.2770	
Zn ₀₃	110	35.62	17.81	0.3212	0.9521	0.356	1.1081	1.084	0.3389	0.920
	111	42.24	21.12	0.3863	0.9328	0.395	1.0226		0.3685	
Zn ₀₅	110	35.6	17.8	0.3211	0.9521	0.316	0.9842	1.046	0.3009	0.886
	111	42.3	21.15	0.3869	0.9326	0.364	0.9409		0.3395	

注: $A_{hkl} = \beta / \tan \theta$, $B_{hkl} = \beta \cdot \cos \theta$

3.1.2.2 XRD 测试结果分析

LaNi₅ 是电化学性能优异的稀土贮氢合金, 它属于 CaCu₅ 型六方结构, 空间群为 hP6/mmm, 其晶体结构如图 3-5 所示^[63], Ni 存在于两个位置: La 的周围(图中 1 位置, 以下表示为 Ni₁)、内联层(图中 2 位置, 以下表示为 Ni₂)。

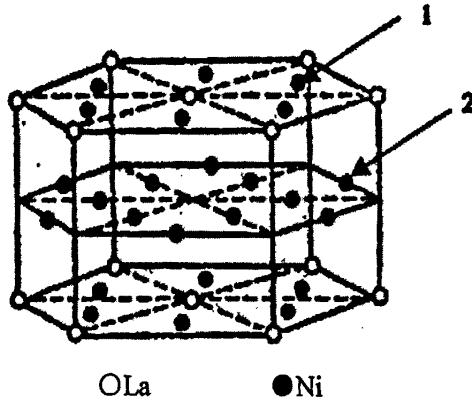


图 3-5 LaNi₅ 的晶体结构

Fig.3-5. Crystal structure of LaNi₅

表 3-7 贮氢合金各元素性能比较^[55]

Table.3-7. Properties' comparison of elements of hydrogen storage alloy

元素	电子结构	原子半径 (Å)	熔点 (°C)	沸点(°C)	点阵结构	空间群	结构类型
La	5d ¹ 6s ²	1.877	920	3470	简六角	D _{6h} ⁴	A ₃
Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1.825	804	3470	面心立方	O _h ⁵	A ₁
Pr	4f ³ 6s ²	1.828	919	3020	简六角	D _{6h} ⁴	A ₃
Nd	4f ⁴ 6s ²	1.821	1019	3180	简六角	D _{6h} ⁴	A ₃
Ni	3d ⁸ 4s ²	1.246	1453	2730	面心立方	O _h ⁵	A ₁
Mn	3d ⁵ 4s ²	1.17	1245	2150	简六方	T _d ³	A ₁₂
Al	3s ² 3p ¹	1.43	660	2450	面心立方	O _h ⁵	A ₁
Co	3d ⁷ 4s ²	1.25	1495	2900	简六角	D _{6h} ⁴	A ₃
Zn	3d ¹⁰ 4s ²	1.34	419.5	906	六角	D _{6h} ⁴	A ₃
B	2s ² 2p ¹	—	≈2030	—	正交	—	—
Sn	5s ² 5p ²	1.51	231.9	2270	简四方	D _{4h} ¹⁹	A ₅
Li	2s ¹	1.52	180.54	1330	体心立方	O _h ⁹	A ₂

从表 3-5 可以看出 Zn 的原子半径大于 Co 和 Ni 的原子半径。由于 Co 被比其原子半径大的 Zn 所取代，且随着取代量的增大，在 a 轴水平面内，六边形发生变形，即各原子调整自身位置，使得 a 值增大；而 c 轴方向上，内联层（Ni 层）由于受到 Zn 取代的影响，使得 c 值也逐渐增大。a 轴和 c 轴通过调整，达到新的平衡，并使得晶胞体积增大。但这种平衡是以畸变为代价的，产生了应力，

因此随着 Zn 含量的增加, 半峰高宽 (FWHM) 值增大, 合金内部的均匀性变差, 晶格应变增大, 晶形变差, 这对贮氢性能有某些不利影响, 如粉化加剧。而粉化和氧化是造成循环性能下降的主要原因。

贮氢合金四种间隙如图 3-6 中所示。由 2 个 La 原子和 6 个 Ni₂ 组成十二面体有 3 个 (图 3-6a), 2 个 La 原子与 2 个 Ni₁ 原子和 2 个 Ni₂ 原子组成的八面体有 9 个 (图 3-6b), 1 个 La 原子与 1 个 Ni₁ 原子和 2 个 Ni₂ 原子组成的四面体 1 有 36 个 (图 3-6c), 由 1 个 Ni₁ 原子和 3 个 Ni₂ 原子组成 12 个四面体 2 (图 3-6d)。

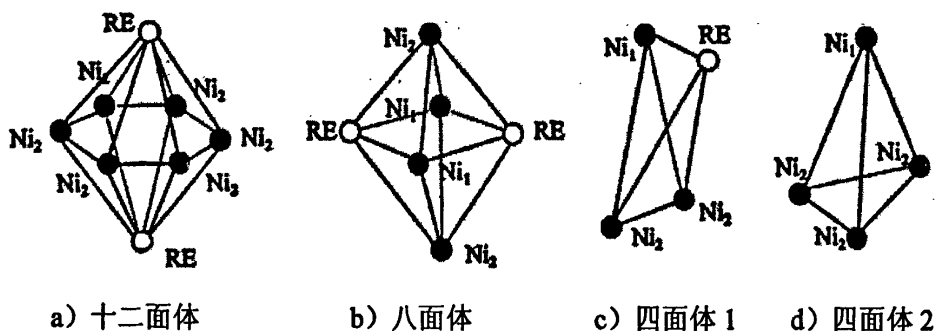


图 3-6 贮氢合金的四种间隙^[54]

Fig.3-6. Four kinds of clearances of hydrogen storage alloy

当氢和合金表面接触时, 氢分子吸附到合金表面, 氢-氢键解离为原子态氢, 这种氢原子活性很大, 象海绵吸水一样进入金属原子之间, 形成固溶性的金属-氢金属间化合物。H 在贮氢合金中的位置应是由稳定氢化物生成元素 (A 侧元素) 与非稳定氢化物生成元素 (A 侧元素) 共同组成的多面体间隙中。因此只有如图 3-4 中的 a、b 和 c 的三种间隙可以吸氢。三种间隙及氢原子的半径如表 3-6。

从表 3-6 可以看出由于氢原子半径大于任何一个多面体的间隙半径, 所以氢原子溶入多面体间隙后将引起多面体畸变。由表 3-6 可以看出, 十二面体间隙最大, 四面体间隙最小, 因此, 从动力学角度看, 进入贮氢合金内部的氢原子将首先存贮于十二面体间隙, 因为其间隙最大, 这样引起的畸变最小, 其次是八面体间隙, 最后才可能是四面体。

表 3-8 三种间隙及氢原子的半径

Table.3-8. Radius of hydrogen atom and three kinds of clearances

多面体类型	十二面体	八面体	四面体 1	氢原子
半径(Å)	0.30	0.25	0.19	0.46

贮氢合金容量与其晶胞参数及晶胞体积紧密相关。随着 Zn 含量的增加, 晶胞参数 a 、 c 值逐渐增大, 合金的晶胞体积越大, 则间隙尺寸必然增大, 这就使得原来间隙较小的八面体和四面体间隙也增大了, 这样就增大氢原子进入八面体和四面体间隙的几率, 既有更多的氢原子进入八面体和四面体间隙, 从而使贮氢合金中的有效贮氢间隙的尺寸和数量都增加了, 氢原子可以很容易地占据间隙位置, 因而其形成的氢化物稳定, 气态氢化物贮氢量增大, 贮氢合金容量增大。但由于氢原子进入八面体和四面体间隙引起多面体畸变要大于进入十二面体间隙所引起的多面体畸变, 这就造成了在反复吸放氢过程中, 晶胞体积变化较大, 加速了粉化过程, 使得掺 Zn 贮氢合金循环性能下降。

3.1.3 电化学阻抗谱线测试结果

图 3-7 是荷电状态为 40%, 电压偏幅 5mV, 扫描频率范围在 10kHz~0.001Hz 之间时测试的 $AB_{5.1}$ 非化学计量比贮氢合金电化学阻抗谱线。从图中可以看出, ①随着 Zn 的掺杂量的增大, 高频区接触半圆 (对应于由于合金颗粒之间或电极与集流体之间的接触而引起的电阻容抗) 半径大致相等, 这表明电极极片制备比较稳定, 未引起电阻容抗, 测试结果具有可信度; ②随着 Zn 的掺杂量的增大, 次高频区电化学过程控制的半圆 (对应电荷转移反应的极化电阻) 半径逐渐减小, 表明随着 Zn 的掺杂量的增大, 极化电阻逐渐减小; ③中频区半无限扩散控制的与实轴大于 45° 的直线 (对应于 Warburg 阻抗), 其分析见 3.2.3.2 节, 主要用来求扩散系数 D 。

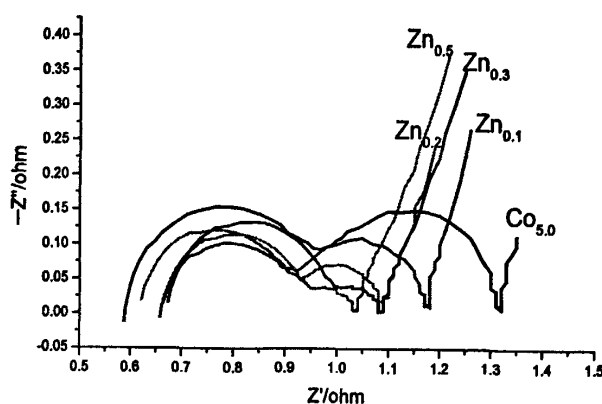


图 3-7 不同 Zn 掺杂量的 $AB_{5.0}$ 型贮氢合金电化学阻抗谱线

Fig.3-7. EIS of different zinc-doping contents of $AB_{5.0}$ type hydrogen storage alloy

3.1.3.2 电化学阻抗谱线分析

利用修正的 Warburg 阻抗法 (式 2-26) 来求 $Mi(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}Zn_x$ 贮氢合金中氢的扩散系数 D , 假设极片厚度为平板电极的厚度, α 设为 1, $f_{3\alpha}$ 通过作 $\log(I_m / K)$ 与 $\log f (\omega = 2\pi f)$ 的关系曲线, 由高低频段两切线的交点求出。由表 3-9 的数据可知, 随着 Zn 加入量的增加, 氢的扩散系数 D 逐渐增大。影响大电流放电的电极过程是扩散控制步骤, 因此氢的扩散系数 D 越大, 扩散控制步骤影响越小, 高倍率性能越好。

表 3-9 不同 Zn 掺杂量的 $AB_{5.0}$ 型贮氢合金的扩散系数 D

Table.3-9. Diffusion coefficient of different zinc-doping contents of $AB_{5.0}$ type hydrogen storage alloy

合金样	Co($AB_{5.0}$)	Zn _{0.1} ($AB_{5.0}$)	Zn _{0.2} ($AB_{5.0}$)	Zn _{0.3} ($AB_{5.0}$)	Zn _{0.5} ($AB_{5.0}$)
$D/m^2 \cdot s^{-1}$	3.07×10^{-8}	3.07×10^{-7}	6.61×10^{-7}	3.72×10^{-7}	3.72×10^{-7}

通过对所测试的 $AB_{5.1}$ 非化学计量比贮氢合金电化学阻抗谱线中电化学过程控制的半圆 (对应电荷转移反应极化电阻 R_d) 的计算及拟合, 得到各电极的极化电阻值 (R_d), 再根据 2-27 式求出各电极的交换电流密度 (I_0), 列在表 3-10 中。

表 3-10 不同 Zn 掺杂量的 $AB_{5.0}$ 型贮氢合金的极化电阻值及交换电流密度

Table.3-10. Polarization resistance values and exchange current density values

合金样	Co($AB_{5.0}$)	Zn _{0.1} ($AB_{5.0}$)	Zn _{0.2} ($AB_{5.0}$)	Zn _{0.3} ($AB_{5.0}$)	Zn _{0.5} ($AB_{5.0}$)
R_d/Ω	1.23	1.08	1.06	1.05	1.01
$I_0/mA \cdot g^{-1}$	157	178	182	184	191

对表 3-10 的分析可知, 随着 Zn 加入量的增加, 合金极化电阻值 (R_d) 减小, 交换电流密度增大。交换电流密度大小可以反映合金电化学活性。交换电流密度越大, 电极反应可逆性越好, 在相同大电流密度下放电时电化学极化越小。合金电极交换电流密度增大可由两方面引起, 其一, 合金单位表面电催化活性的改善; 其二, 合金颗粒粉化程度大, 比表面增大。

由于贮氢电极合金活化后颗粒比表面大小不同, 合金交换电流密度不能直观地反映出表面电催化活性大小, 必须排除表面积的影响。电极合金比表面无关的量“表观活化焓 ($\Delta_p H^*$)” 用来评价氢化物电极的表面电化学活性, $\Delta_p H^*$ 越小, 则合金表面的电催化活性越好。由式 2-28 可知 $\Delta_p H^*$ 和 $\ln(R_d)$ 呈正比, 即 $\Delta_p H^*$

随着 $\ln(R_d)$ 增大而增大。Zn 掺杂量越大, R_d 减小, 合金的 $\Delta_r H^*$ 减小。这表明掺杂 Zn 改善了贮氢电极合金的表面电催化活性, 且随 Zn 掺杂量增大, 合金表面电催化活性改善更加明显。

3.1.4 小结

(1) $Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.7-x}Zn_x$ 合金晶胞参数 a_0 、 c_0 及 c_0/a_0 与标准 $LaNi_5$ 相当, 并随 Zn 含量的增加呈增大的趋势, 且晶胞体积增大; 所有 $Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.7-x}Zn_x$ 合金都具有单相的 $CaCu_5$ 型六方结构, 且其 XRD 都有很强的衍射峰, 说明合金具有很强的长程序和结晶的完整性; 随着 Zn 加入量的增加, 贮氢合金的物理宽化的原因由亚晶块细化引起的宽化占主导地位转变为“显微畸变”引起的宽化占主导地位, “显微畸变”增大, 使合金内部的均匀性变差, 晶格应变增大, 晶形变差。

(2) 对于 0.2C 容量, 随着 Zn 含量的增加, 其容量逐渐增大; 对于高倍率放电性能, 随着 Zn 含量的增加, 容量先增大, 当 Zn 的含量大于 0.2 时, 其高倍率放电性能逐渐下降。

(3) 随着 Zn 含量的增加, AB_5 型贮氢合金的循环性能下降。

(4) 通过对电化学阻抗谱线的分析, 得出: 随着 Zn 加入量的增加, 氢的扩散系数 D 逐渐增大; 且次高频区电化学过程控制的半圆(对应电荷转移反应的极化电阻)半径逐渐减小, 合金极化电阻值 (R_d) 减小, 交换电流密度增大, 合金的 $\Delta_r H^*$ 减小, 合金表面电催化活性改善。

3.2 $AB_{5.1}$ 非化学计量比下 Zn 的掺杂

AB_5 型贮氢合金由稳定氢化物生成元素 (A) 和非稳定氢化物生成元素 (B) 两类元素组成。稳定氢化物生成元素 (A) 是能够形成稳定的氢化物的金属, 如稀土元素、锆、钙等。非稳定氢化物生成元素 (B) 是形成不稳定氢化物的金属, 但对金属氢化物的形成有很好的促进作用, 如镍、钴、锰、铝等^[3]。

A 侧元素浓度越高则贮氢量应该越高, 因为 A 元素越多时, 贮氢合金的 A-H 结合数就会增多, 但是 A/B 组成比过高时在吸收氢时就会发生歧化反应而产生分相问题。因此, A/B 组成比存在一个上限^[64]。李全安等^[65]研究了化学配比 x 对贮氢合金 $Ml(Ni_{0.71}Co_{0.15}Al_{0.06}Mn_{0.08})_x(4.6 \leq x \leq 5.2)$ 性能的影响。发现随着 x 增大,

合金点阵常数 a 值减小, c 值减小, 单胞体积减小, 且放电容量、充放电循环稳定性和 P-C-T 曲线平台压也随之提高, 当 $x=5.2$ 时, 达到最大放电容量和最佳循环稳定性。张文鹏等^[66]测试了 $Mm_xNi_{3.8}Co_{0.6}Mn_{0.55}Ti_{0.05}$ 合金的充放电特性及循环寿命, 发现当 $x=1.05$ 时, 合金有较高的放电容量, 其循环寿命略微降低, 这主要归因于稀土元素有较好的吸氢特性且易在晶界处偏析, 形成 $MmNi_5$ 相, 另外, 在实际冶炼过程中无法准确计算烧损, 可适当增加稀土的含量以平衡烧损。叶辉^[67]认为 $MmNi_xCo_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3}(3.05 \leq x \leq 4.05)$ 合金的放氢平台压力增大, 氢化物稳定性单调下降, 而且平台区变得更加平坦; 欠化学计量比和整化学计量比合金的活化性能、最大容量、高倍率性能和循环稳定性相近; 过化学计量比合金的活化性能和最大放电容量相对较差, 但高倍率性能和循环稳定性较好, 而且随化学计量比的增大, 合金高倍率性能和循环稳定性改善更加明显。

从以上研究可以看出, AB_x 型 ($x \leq 5.0$) 化学计量比有较好的活化性能和最大容量, 而 AB_x 型 ($x \geq 5.0$) 化学计量比合金的活化性能和最大放电容量相对较差, 但高倍率性能和循环稳定性较好。因此, 结合 3.1 节的研究 (Zn 的掺杂虽提高了其容量和高倍率性能, 但降低了其循环性能), 可采用 AB_x 型 ($x \geq 5.0$) 过化学计量比下掺杂 Zn 的方法来提高其循环稳定性, 优化其性能。本实验在 $AB_{5.1}$ 非化学计量比下用电弧炉熔炼制备了五个贮氢合金样 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}Zn_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ 和 0.3), 并分别对这些合金样进行了电化学性能、微结构和电化学阻抗的测试和分析。

3.2.1 电化学性能

3.2.1.1 电化学容量

Zn 的含量对 $AB_{5.1}$ 非化学计量比贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}Zn_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 0.2C 容量的影响如图 3-8, 数据如表 3-11。对于 0.2C 容量, 随着 Zn 掺杂量的增加, 其容量先逐渐增大, 当 Zn 的掺杂量大于 0.2 时, 其容量逐渐下降, 当 $x=0.20$ 时, 达到最大值, $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.5}Zn_{0.2}$ 的 0.2C 容量为 $295.97 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 3-11 Zn 的掺杂对 $AB_{5.1}$ 非化学计量比贮氢合金 0.2C 容量的影响

合金样	$Co(AB_{5.1})$	$Zn_{0.05}(AB_{5.1})$	$Zn_{0.1}(AB_{5.1})$	$Zn_{0.2}(AB_{5.1})$	$Zn_{0.3}(AB_{5.1})$
容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	245.3	255.61	270.6	295.97	284.48

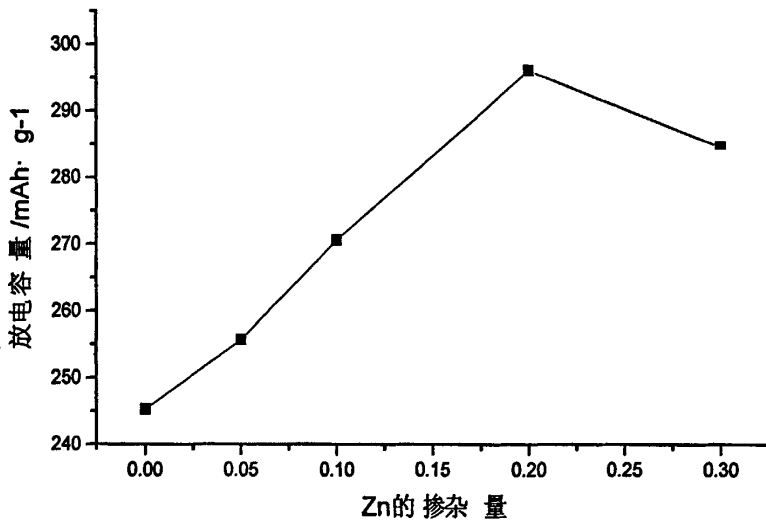


图 3-8 Zn 的掺杂对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金电化学容量的影响

Fig.3-8. Effect of zinc-doping on 0.2C capacity of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

3.2.1.2 高倍率放电性能

Zn 的含量对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}Zn_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 高倍率放电性能的影响如图 3-9, 数据如表 3-12。对于高倍率放电性能, 随着 Zn 含量的增加, 其高倍率放电性能先改善, 当 Zn 的含量大于 0.2 时, 其高倍率放电性能逐渐下降。掺杂 Zn 的 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金的电化学容量及高倍率放电性能较之于化学计量比贮氢合金基本上没有恶化。

表 3-12 Zn 的掺杂对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金的高倍率放电性能的影响

Table.3-12. Effect of zinc-doping on multiple property of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

合金样	Co(AB _{5.1})	Zn _{0.05} (AB _{5.1})	Zn _{0.1} (AB _{5.1})	Zn _{0.2} (AB _{5.1})	Zn _{0.3} (AB _{5.1})
1C/mAh · g ⁻¹	221.18	229.88	250.35	284.25	274.2
2C/mAh · g ⁻¹	206.63	227.93	249.38	279.83	269.7
3C/mAh · g ⁻¹	193.58	218.33	242.38	262.28	266.48
5C/mAh · g ⁻¹	191.08	212.4	228.15	261.53	261.23
10C/mAh · g ⁻¹	151.73	183.98	186.15	186	185.4

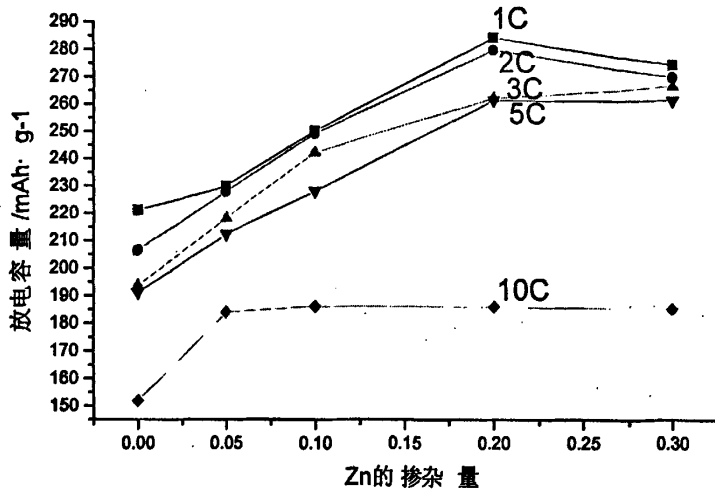


图 3-9 Zn 的掺杂对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金的高倍率放电性能的影响

Fig.3-9. Effect of zinc-doping on multiple property of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

3.2.1.3 循环性能

Zn 的掺杂量对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金的 200 次循环性能的影响如图 3-10, 数据如表 3-13。随着 Zn 掺杂量的增加, MI(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.70-x}Zn_x (0 ≤ x ≤ 0.3) 贮氢合金的循环性能虽然也下降了, 但较之于对应的化学计量比贮氢合金, 循环性能下降的速率要慢的多。MI(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.5}Zn_{0.2} 的 S₂₀₀ 为 72.2%, 而对应的化学计量比贮氢合金 MI(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.5}Zn_{0.2} 的 S₂₀₀ 仅为 52.45%。应该说采用 AB_{5.1} 非化学计量比的方法保持贮氢合金容量和高倍率放电性能, 并提高其循环性能, 达到了预期的目的。

表 3-13 Zn 的掺杂对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金循环性能的影响

Table.3-13. Effect of zinc-doping on circle property of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

循环次数	Co(AB _{5.1})	Zn _{0.05} (AB _{5.1})	Zn _{0.1} (AB _{5.1})	Zn _{0.2} (AB _{5.1})	Zn _{0.3} (AB _{5.1})
1 次/mAh · g ⁻¹	194.85	221.4	230.93	248.1	231.45
Max*/mAh · g ⁻¹	222.45	224.475	249.6	268.05	257.55
50 次/mAh · g ⁻¹	204.6	216.075	240.825	262.575	249.3
100 次/mAh · g ⁻¹	190.575	192.975	229.65	247.725	234.525
150 次/mAh · g ⁻¹	171.675	178.2	217.275	233.1	211.8
200 次/mAh · g ⁻¹	165.75	165.975	202.95	193.575	184.875

*注: Max 为达到最高容量的次数

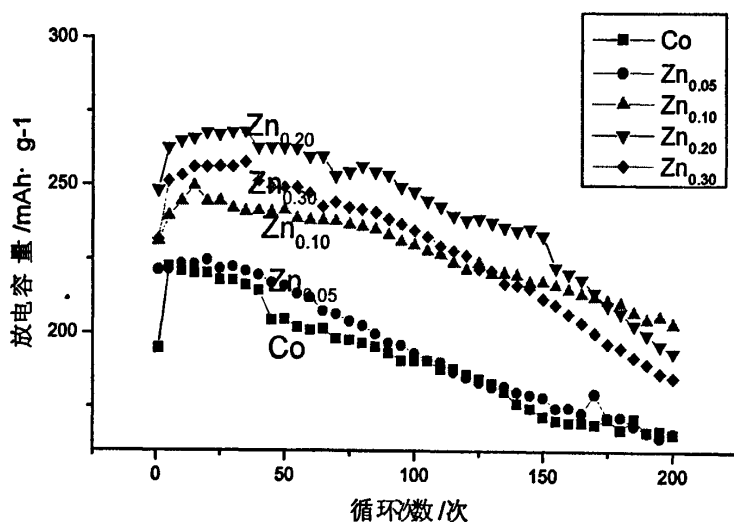


图 3-10 Zn 的掺杂量对 AB_{5,1} 非化学计量比贮氢合金循环性能的影响

Fig.3-10. Effect of zinc-doping on circle property of AB_{5,1} type hydrogen storage alloy

3.2.1.4 高温充放电性能

Zn 的掺杂量对 AB_{5,1} 非化学计量比贮氢合金高温充放电性能的影响如图 3-11, 数据如表 3-14。随着 Zn 掺杂量的增加, $Ml(NiMnAl)_{4,3}Co_{0.70-x}Zn_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 贮氢合金 40℃及 60℃时的高温性能都逐渐改善。

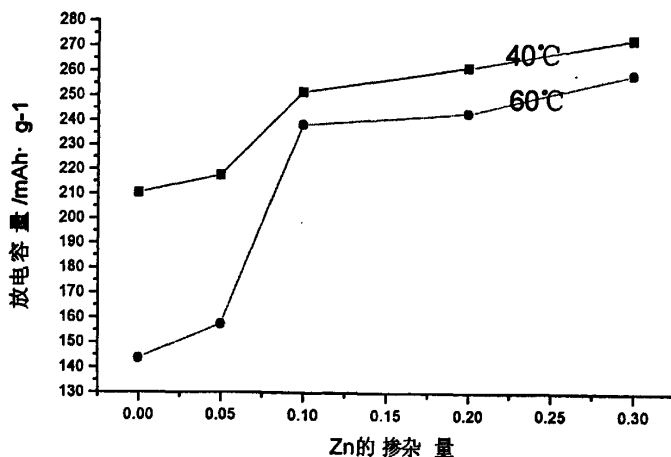


图 3-11 Zn 的掺杂对 AB_{5,1} 非化学计量比贮氢合金高温充放电性能的影响

Fig.3-11. Effect of zinc-doping on high-temperate property of AB_{5,1} type hydrogen storage alloy

表 3-14 Zn 的掺杂对 AB_{5,1} 非化学计量比贮氢合金高温充放电性能的影响

Table.3-14. Effect of zinc-doping on high-temperate property of AB_{5,1} type hydrogen storage alloy

合金样	Co(AB _{5,1})	Zn _{0.05} (AB _{5,1})	Zn _{0.1} (AB _{5,1})	Zn _{0.2} (AB _{5,1})	Zn _{0.3} (AB _{5,1})
40°C/mAh · g ⁻¹	210.45	217.46	252.18	261.53	272.58
60°C/mAh · g ⁻¹	143.7	157.87	238.2	243.35	258.73

3.2.2 XRD 结构分析

AB_{5,1} 非化学计量比掺 Zn 制备的贮氢合金 Ml(NiMnAl)_{4,4}Co_{0.7-x}Zn_x (0 ≤ x ≤ 0.3) 其 X-射线衍射图如图 3-12。其结果表明所有 Ml(NiMnAlCo)_{5,0-x}Zn_x (0 ≤ x ≤ 0.3) 合金都具有单相的 CaCu₅ 型六方结构, 且都有很强的衍射峰, 说明合金具有很强的长程序和结晶的完整性。

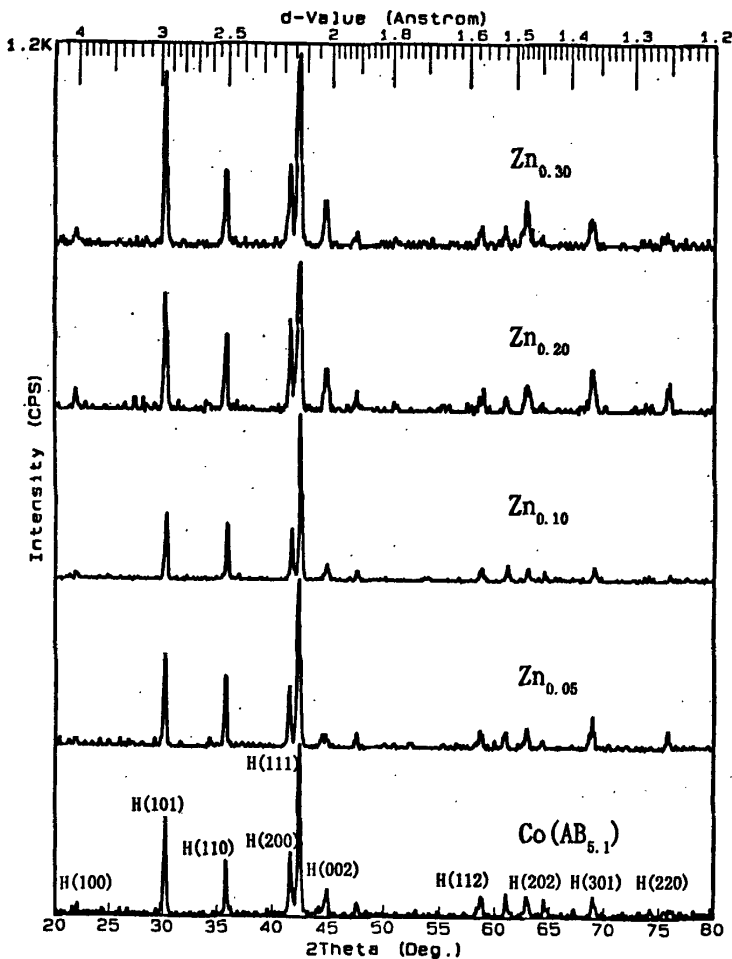


图 3-12 AB_{5,1} 非化学计量比掺 Zn 贮氢合金的 XRD 图

Fig.3-12. XRD diagrams of different zinc-doping contents (AB_{5,1})

表 3-15 是不同 Zn 的掺杂量的贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}Zn_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) X-射线衍射图的参数。从图 3-12 可以看出, 峰值向小角度偏移 (这也可以由表 3-15 观察到), d 值增大, 表明晶格参数增大, 晶胞体积增大。

表 3-15 不同 $Zn(AB_{5.1})$ 的掺杂量 XRD 图的参数

Table.3-15. XRD diagrams' parameters of different zinc-doping contents ($AB_{5.1}$)

合金样	晶面指数	101	110	200	111	002
	$LaNi_5$	$d(\text{\AA})$	2.9365	2.5062	2.1705	2.1219
	2θ	30.414	35.798	41.573	42.571	45.457
$Co(AB_{5.1})$	$d(\text{\AA})$	2.951	2.505	2.165	2.126	2.014
	2θ	30.260	35.820	41.680	42.480	44.980
$Zn_{0.05}(AB_{5.1})$	$d(\text{\AA})$	2.959	2.507	2.171	2.128	2.009
	2θ	30.180	35.780	41.560	42.440	45.080
$Zn_{0.1}(AB_{5.1})$	$d(\text{\AA})$	2.955	2.503	2.165	2.125	2.015
	2θ	30.220	35.840	41.680	42.500	44.940
$Zn_{0.2}(AB_{5.1})$	$d(\text{\AA})$	2.964	2.509	2.171	2.127	2.018
	2θ	30.120	35.760	41.560	42.460	44.880
$Zn_{0.3}(AB_{5.1})$	$d(\text{\AA})$	2.963	2.506	2.166	2.130	2.026
	2θ	30.140	35.800	41.660	42.400	44.680

表 3-16 列出了 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}Zn_x$ 合金 $CaCu_5$ 型相(111)衍射峰的半峰高宽 (FWHM) 值。从表中可以看出 FWHM 值随 Zn 含量的增加而增加, 表明 Zn 的加入, 使合金内部的均匀性变差, 晶格应变增大, 晶形变差。

表 3-16 (111)衍射峰的半峰高宽 (FWHM) 值

Table.3-16. FWHM values of 111 diffraction peak

合金样	$Co(AB_{5.1})$	$Zn_{0.05}(AB_{5.1})$	$Zn_{0.1}(AB_{5.1})$	$Zn_{0.2}(AB_{5.1})$	$Zn_{0.3}(AB_{5.1})$
FWHM	0.225	0.360	0.371	0.380	0.410

3.2.3 电化学阻抗

3.2.3.1 电化学阻抗谱线测试结果

图 3-13 是荷电状态为 40%，电压偏幅 5mV，扫描频率范围在 10kHz~0.001Hz 之间时测试的掺杂 Zn 的 $AB_{5,1}$ 非化学计量比贮氢合金电化学阻抗谱线。从图中可以看出，①随着 Zn 的掺杂量的增大，高频区接触半圆（对应于由于合金颗粒之间或电极与集流体之间的接触而引起的电阻容抗）半径大致相等，这表明电极片制备比较稳定，未引起电阻容抗，测试结果具有可信度；②随着 Zn 的掺杂量的增大，次高频区电化学过程控制的半圆（对应电荷转移反应的极化电阻）半径逐渐减小，表明随着 Zn 的掺杂量的增大，极化电阻逐渐减小；③中频区半无限扩散控制的与实轴为大于 45° 的直线（对应于 Warburg 阻抗），其分析见 3.2.3.2 节，主要用来求扩散系数 D 。

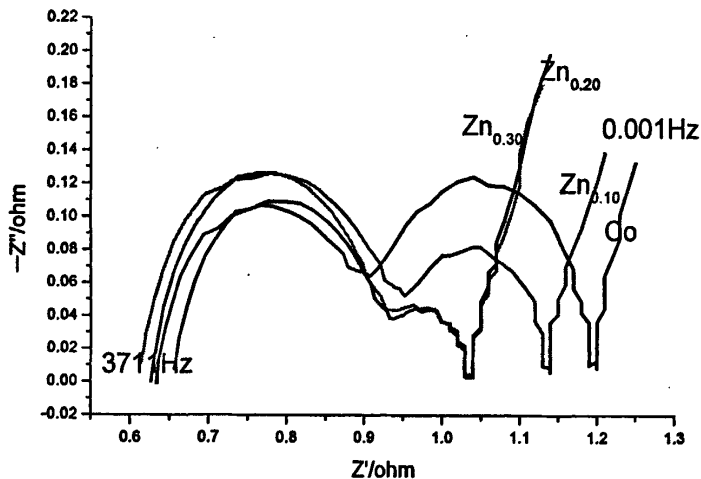


图 3-13 不同 Zn 掺杂量的 $AB_{5,1}$ 非化学计量比贮氢合金电化学阻抗谱线

Fig.3-13. EIS of different zinc-doping contents of $AB_{5,1}$ type hydrogen storage alloy

3.2.3.2 电化学阻抗谱线分析

利用修正的 Warburg 阻抗法（式 2-26）来求 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}Zn_x$ 贮氢合金中氢的扩散系数 D ，假设极片厚度为平板电极的厚度， α 设为 1， $f_{3\alpha}$ 通过作 $\log(\text{Im} / K)$ 与 $\log f$ ($\omega = 2\pi f$) 的关系曲线，由高低频段两切线的交点求出。由表 3-17 的数据可知，随着 Zn 加入量的增加，氢的扩散系数 D 逐渐增大。影响大电流放电的电极过程是扩散控制步骤，因此氢的扩散系数 D 越大，扩散控制步骤影响越小，高倍率性能越好。

表 3-17 不同 Zn 掺杂量的 AB_{5.1} 型贮氢合金的扩散系数 DTable.3-17. Diffusion coefficient of different zinc-doping contents of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

合金样	Co(AB _{5.1})	Zn _{0.1} (AB _{5.1})	Zn _{0.2} (AB _{5.1})	Zn _{0.3} (AB _{5.1})
D/m ² · s ⁻¹	3.371 × 10 ⁻⁸	4.744 × 10 ⁻⁸	9.708 × 10 ⁻⁸	8.011 × 10 ⁻⁷

通过对所测试的 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金电化学阻抗谱线中电化学过程控制的半圆（对应电荷转移反应的极化电阻 R_d）的计算及拟合，得到各电极的极化电阻值（R_d），再根据 2-27 式求出各电极的交流电流密度(I₀），列在表 3-18 中。

表 3-18 不同 Zn 掺杂量的 AB_{5.1} 型贮氢合金的极化电阻值及交流电流密度

Table.3-18. Polarization resistance values and exchange current density values

合金样	Co(AB _{5.1})	Zn _{0.1} (AB _{5.1})	Zn _{0.2} (AB _{5.1})	Zn _{0.3} (AB _{5.1})
R _d /Ω	1.10	1.08	1.01	1.00
I ₀ /mA · g ⁻¹	175	178	190	191

对表 3-18 的分析可知，随着 Zn 加入量的增加，合金极化电阻值（R_d）减小，交换电流密度增大。交换电流密度大小可以反映合金电化学活性。交换电流密度越大，电极反应可逆性越好，在相同大电流密度下放电时电化学极化越小。合金电极交换电流密度增大可由两方面引起，其一，合金单位表面电催化活性的改善；其二，合金颗粒粉化程度大，比表面增大。

由于贮氢电极合金活化后颗粒比表面大小不同，合金交换电流密度不能直观地反映出表面电催化活性大小，必须排除表面积的影响。电极合金比表面无关的量“表观活化焓（Δ_rH*）”可用来评价氢化物电极的表面电化学活性，Δ_rH* 越小，则合金表面的电催化活性越好。由式 2-28 可知 Δ_rH* 和 ln(R_d)呈正比，即 Δ_rH* 随着 ln(R_d)增大而增大。Zn 掺杂量越大，R_d减小，合金的 Δ_rH* 减小。这表明掺杂 Zn 改善了贮氢电极合金的表面电催化活性，且随 Zn 掺杂量增大，合金表面电催化活性改善更加明显。

3.2.4 小结

(1) 所有 MI(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}Zn_x 合金都具有单相的 CaCu₅ 型六方结构，且都有很强的衍射峰，说明合金具有很强的长程序和结晶的完整性；衍射峰值向小

角度偏移, d 值增大, 表明晶格参数增大, 晶胞体积增大; 合金相(111)衍射峰的半峰高宽随 Zn 含量的增加, 呈增加的趋势, 表明 Zn 的加入, 使合金内部的均匀性变差, 晶格应变增大, 晶形变差。

(2) 对于 0.2C 容量, 随着 Zn 掺杂量的增加, 其容量先逐渐增大, 当 Zn 的掺杂量大于 0.2 时, 其容量逐渐下降, 当 $x=0.20$ 时, 达到最大值, $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.5}Zn_{0.2}$ 的 0.2C 容量为 $295.97mAh\cdot g^{-1}$; 对于高倍率放电性能, 随着 Zn 含量的增加, 其高倍率放电性能先改善, 当 Zn 的含量大于 0.2 时, 其高倍率放电性能逐渐下降。掺杂 Zn 的 $AB_{5.1}$ 非化学计量比贮氢合金的 0.2C 容量及高倍率放电性能较之于化学计量比贮氢合金基本上没有恶化。

(3) 随着 Zn 掺杂量的增加, $Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.70-x}Zn_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 贮氢合金的循环性能虽然也下降了, 但较之于对应的化学计量比贮氢合金, 循环性能下降的速率要慢的多。 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.5}Zn_{0.2}$ 的 S_{200} 为 72.2%, 而对应的化学计量比贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.5}Zn_{0.2}$ 的 S_{200} 仅为 52.45%。

(4) 随着 Zn 掺杂量的增加, 贮氢合金 $40^\circ C$ 及 $60^\circ C$ 时的高温性能逐渐改善。

(5) 通过对交流阻抗谱线的分析, 得出: 随着 Zn 掺杂量的增加, 氢的扩散系数 D 逐渐增大; 且次高频区电化学过程控制的半圆(对应电荷转移反应的极化电阻)半径逐渐减小, 合金极化电阻值 (R_d) 减小, 交换电流密度增大, 且合金的 $\Delta_r H^\circ$ 减小, 合金表面电催化活性改善。

3.3 $AB_{5.1}$ 非化学计量比下 B 的掺杂

B 的熔点较高, 为了使 B 能够顺利地熔炼进入贮氢合金中, 因此采用了粒度较细的硼粉, 用电弧炉熔炼制备了五个 $AB_{5.1}$ 非化学计量比贮氢合金样 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}B_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ 和 0.3), 并分别对这些合金样进行了电化学性能和微结构的测试和分析。

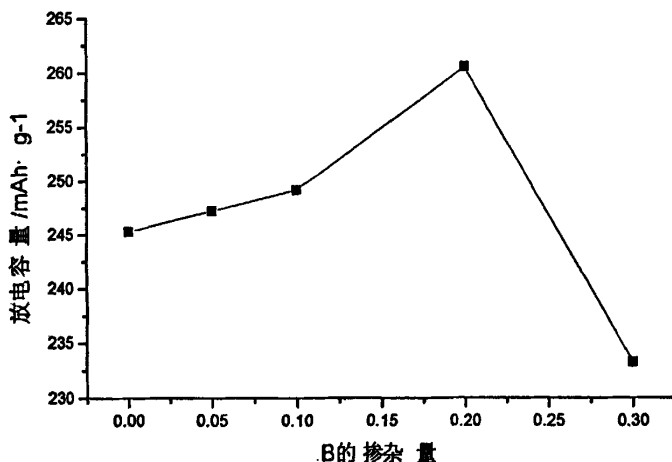
3.3.1 电化学性能

3.3.1.1 电化学容量

B 的掺杂量对贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}B_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 0.2C 容量的影响如图 3-14, 数据如表 3-19。对于 0.2C 容量, 随着 B 掺杂量的增加, 其容量先缓慢增大, 当 B 的掺杂量大于 0.2 时, 其容量逐渐下降, 当 $x=0.20$ 时, 达到最大值, $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.5}B_{0.2}$ 的 0.2C 容量为 $260.5mAh\cdot g^{-1}$ 。

表 3-19 B 对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金 0.2C 容量的影响Table.3-19. Effect of boron-doping on 0.2C capacity of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

合金样	Co(AB _{5.1})	B _{0.05} (AB _{5.1})	B _{0.1} (AB _{5.1})	B _{0.2} (AB _{5.1})	B _{0.3} (AB _{5.1})
容量/mAh · g ⁻¹	245.3	247.2	249.15	260.5	233.25

图 3-14 B 对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金)0.2C 容量的影响Fig.3-14. Effect of boron-doping on 0.2C capacity of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

3.3.1.2 高倍率放电性能

B 的掺杂量对非化学计量比贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}B_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 高倍率放电性能的影响如图 3-15, 数据如表 3-20。对于高倍率放电性能, 随着 B 含量的增加, 其高倍率放电性能先改善, 当 B 的含量大于 0.2 时, 其高倍率放电性能逐渐下降。

表 3-20 B 对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金的高倍率放电性能的影响Table.3-20. Effect of Boron-doping on multiple property of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

合金样	Co(AB _{5.1})	B _{0.05} (AB _{5.1})	B _{0.1} (AB _{5.1})	B _{0.2} (AB _{5.1})	B _{0.3} (AB _{5.1})
1C/mAh · g ⁻¹	221.18	227.85	239.4	245.7	214.73
2C/mAh · g ⁻¹	206.63	223.5	229.35	233.48	203.78
3C/mAh · g ⁻¹	193.58	210.9	221.03	226.13	196.05
5C/mAh · g ⁻¹	191.08	194.85	211.13	212.33	186.38
10C/mAh · g ⁻¹	151.73	157.3	169.58	187.5	151.65

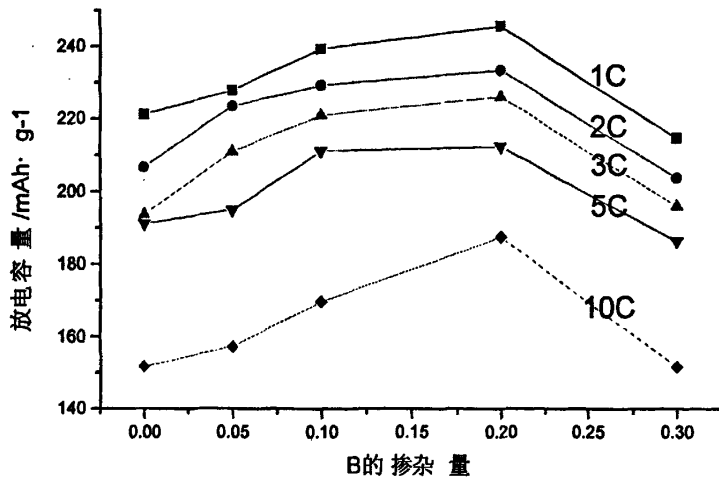


图 3-15 B 对 $AB_{5.1}$ 非化学计量比贮氢合金的高倍率放电性能的影响

Fig.3-15. Effect of boron-doping on multiple property of $AB_{5.1}$ type hydrogen storage alloy

3.3.1.3 循环性能

B 的掺杂量对 $AB_{5.1}$ 非化学计量比贮氢合金的 200 次循环性能的影响如图 3-16, 数据如表 3-21。随着 B 含量的增加, 贮氢合金的循环性能缓慢下降。

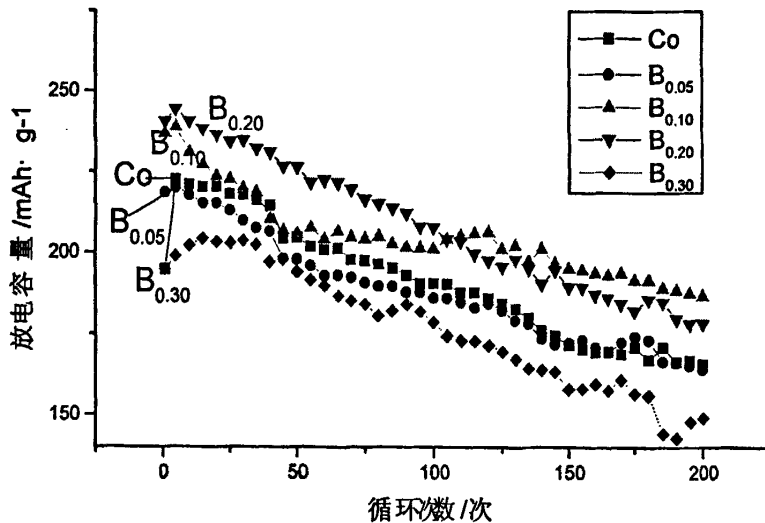


图 3-16 B 的掺杂量对 $AB_{5.1}$ 非化学计量比贮氢合金循环性能的影响

Fig.3-16. Effect of boron-doping on circle property of $AB_{5.1}$ type hydrogen storage alloy

表 3-21 B 的掺杂量对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金循环性能的影响Table.3-21. Effect of boron-doping on circle property of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

循环次数	Co(AB _{5.1})	B _{0.05} (AB _{5.1})	B _{0.1} (AB _{5.1})	B _{0.2} (AB _{5.1})	B _{0.3} (AB _{5.1})
1 次/mAh · g ⁻¹	194.85	218.4	236.75	240.45	194.85
Max*/mAh · g ⁻¹	222.45	219.98	238.73	244.28	204.45
50 次/mAh · g ⁻¹	204.6	198	205.65	226.28	194.18
100 次/mAh · g ⁻¹	190.58	186.23	201.08	207.68	178.8
150 次/mAh · g ⁻¹	171.68	172.35	195.08	189.6	157.95
200 次/mAh · g ⁻¹	165.75	164.175	186.83	178.425	149.1

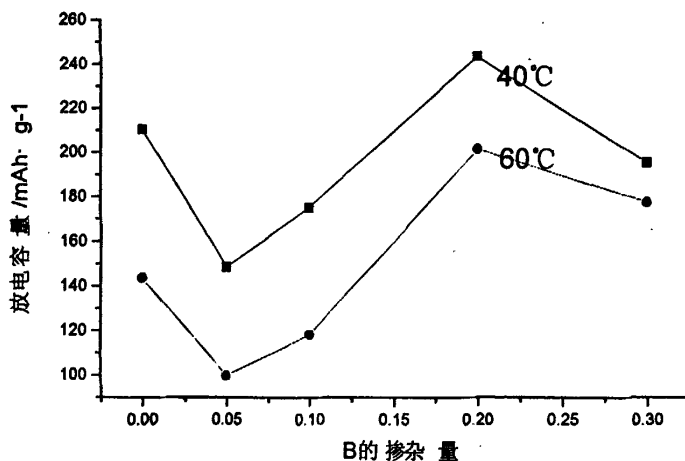
*注: Max 为达到最高容量的次数

3.3.1.4 高温充放电性能

B 的掺杂量对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金高温充放电性能的影响如图 3-17, 数据如表 3-22。随着 B 掺杂量的增加, Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.70-x}B_x (0 ≤ x ≤ 0.3) 贮氢合金 40℃ 及 60℃ 时的高温性能都改善。

表 3-22 B 的掺杂量对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金高温充放电性能的影响Fig.3-22. Effect of boron-doping on high-temperate property of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

合金样	Co(AB _{5.1})	B _{0.05} (AB _{5.1})	B _{0.1} (AB _{5.1})	B _{0.2} (AB _{5.1})	B _{0.3} (AB _{5.1})
40℃/mAh · g ⁻¹	210.45	148.35	175.05	243.23	195.08
60℃/mAh · g ⁻¹	143.7	99.75	118.35	201.15	177.38

图 3-17 B 的掺杂量对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金高温充放电性能的影响Table.3-17. Effect of boron-doping on high-temperate property of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

3.3.2 XRD 结构分析

图 3-18 为 $AB_{5.1}$ 非化学计量比掺 B 制备的贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}B_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 的 X-射线衍射图。由图 3-18 可见, $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7}$ 具有单相的 $CaCu_5$ 型六方结构, 且都有很强的衍射峰, 说明合金具有很强的长程序和结晶的完整性。掺杂硼的 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}B_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) 合金相结构均为 $CaCu_5$ 型主相和少量的 $CeCoB_4$ 型第二相。随硼添加量增大, 合金中第二相的含量增大, 其中 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.4}B_{0.3}$ 贮氢合金的 $CeCoB_4$ 型第二相已经较为明显。X-射线衍射图, 合金熔炼时添加单质硼, 实验已成功制备了 $AB_{5.1}$ 非化学计量比的复相贮氢合金。

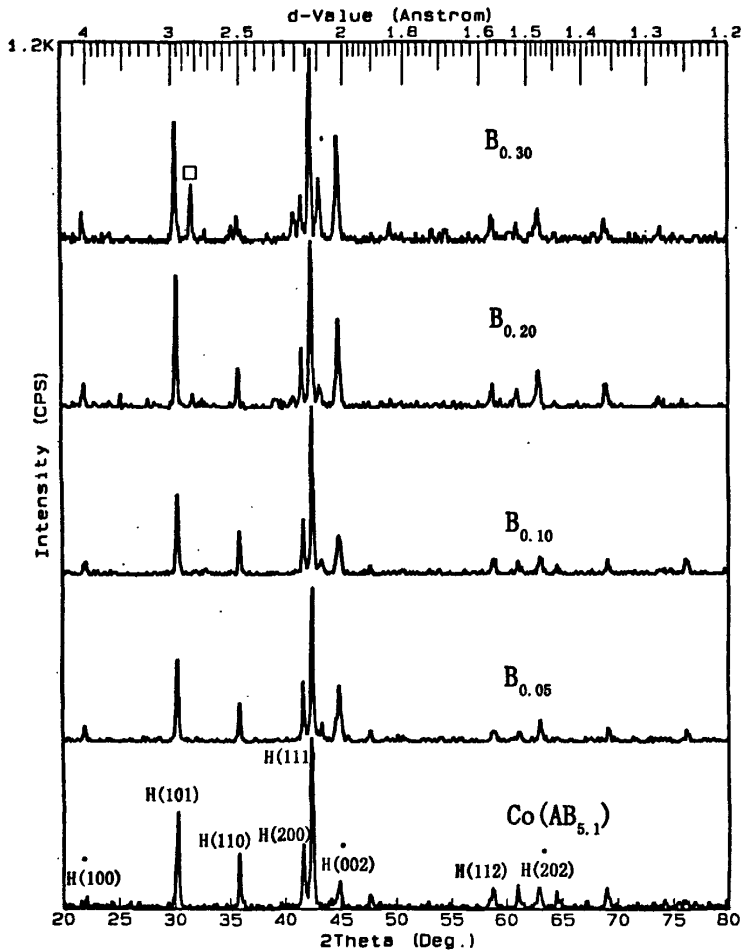


图 3-18 $AB_{5.1}$ 非化学计量比掺 B 贮氢合金的 XRD 图

Fig.3-18. XRD diagrams of different boron-doping contents ($AB_{5.1}$)

表 3-23 是不同 B 的掺杂量的贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}B_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) X-射线衍射图的参数。从表 3-23 可知：对应衍射峰的参数比较接近，晶胞参数 a_0 、 c_0 大致相等。

表 3-23 不同 B($AB_{5.1}$)的掺杂量 XRD 图的参数

Table.3-23. XRD diagrams' parameters of different boron-doping contents ($AB_{5.1}$)

合金样	晶面指数	101	110	200	111	002
LaNi ₅	d(Å)	2.9365	2.5062	2.1705	2.1219	1.9936
	2θ	30.414	35.798	41.573	42.571	45.457
Co($AB_{5.1}$)	d(Å)	2.951	2.505	2.165	2.126	2.014
	2θ	30.260	35.82	41.680	42.48	44.980
B _{0.05} ($AB_{5.1}$)	d(Å)	2.949	2.499	2.163	2.123	2.014
	2θ	30.280	35.900	41.720	42.540	44.960
B _{0.1} ($AB_{5.1}$)	d(Å)	2.949	2.501	2.163	2.123	2.011
	2θ	30.280	35.880	41.720	42.540	45.040
B _{0.2} ($AB_{5.1}$)	d(Å)	2.955	2.505	2.170	2.126	2.018
	2θ	30.220	35.820	41.580	42.480	44.880
B _{0.3} ($AB_{5.1}$)	d(Å)	2.959	2.509	2.169	2.129	2.018
	2θ	30.180	35.760	41.080	42.420	44.880

3.3.3 电化学阻抗

3.3.3.1 电化学阻抗谱线测试结果

图 3-19 是荷电状态为 40%，电压偏幅 5mV，扫描频率范围在 10kHz~0.001Hz 之间时测试的 $AB_{5.1}$ 非化学计量比贮氢合金电化学阻抗谱线。①随着 B 的掺杂量的增大，高频区接触半圆（对应于由于合金颗粒之间或电极与集流体之间的接触而引起的电阻容抗）半径增大，这可能是合金第二相的出现使得合金颗粒之间电阻容抗增大；②随着 Zn 的掺杂量的增大，次高频区电化学过程控制的半圆（对应电荷转移反应的极化电阻）半径逐渐减小，表明随着 Zn 的掺杂量的增大，极化电阻逐渐减小；③中频区半无限扩散控制的与实轴大于 45° 的直线（对应于 Warburg 阻抗），其分析见 3.2.3.2 节，主要用来求扩散系数 D。

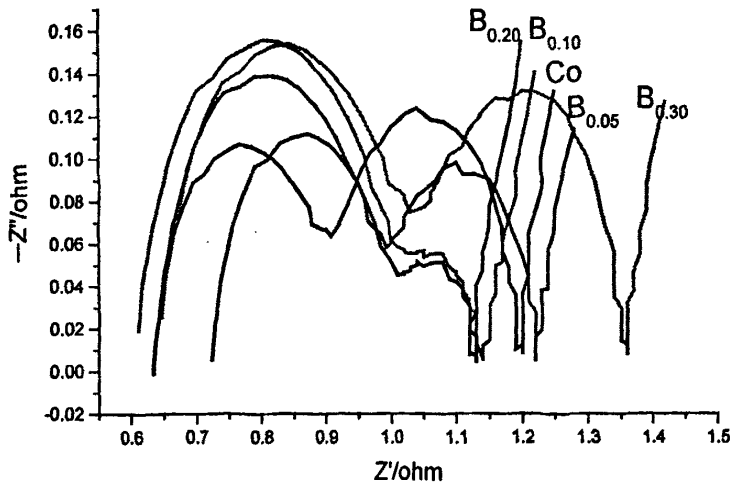


图 3-19 掺硼贮氢合金的电化学阻抗谱线

Fig.3-19. EIS of different boron-doping contents of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

3.3.3.2 电化学阻抗谱线分析

利用修正的 Warburg 阻抗法 (式 2-26) 来求 $M1(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}Zn_x$ 贮氢合金中氢的扩散系数 D , 假设极片厚度为平板电极的厚度, α 设为 1, $f_{3\alpha}$ 通过作 $\log(I_m / K)$ 与 $\log f (\omega = 2\pi f)$ 的关系曲线, 由高低频段两切线的交点求出。由表 3-24 的数据可知, 随着 B 加入量的增加, 氢的扩散系数 D 逐渐增大, 掺杂量为 0.2 与 0.3 时, D 相当。影响大电流放电的电极过程是扩散控制步骤, 因此氢的扩散系数 D 越大, 扩散控制步骤影响越小, 高倍率性能越好。

表 3-24 不同掺杂 B(5.1)贮氢合金的扩散系数 D

Table.3-24. Diffusion coefficient of different boron-doping contents of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

合金样	Co(AB _{5.1})	B _{0.05} (AB _{5.1})	B _{0.1} (AB _{5.1})	B _{0.2} (AB _{5.1})	B _{0.3} (AB _{5.1})
$D/m^2 \cdot s^{-1}$	1.42×10^{-7}	5.46×10^{-8}	3.72×10^{-8}	6.61×10^{-7}	6.61×10^{-7}

通过对所测试的 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金电化学阻抗谱线中电化学过程控制的半圆 (对应电荷转移反应极化电阻 R_d) 的计算及拟合, 得到各电极的极

化电阻值 (R_d), 再根据 2-27 式求出各电极的交流电流密度(I_0), 列在表 3-25 中。

表 3-25 不同掺杂 B(5.1)极化电阻值及交流电流密度

Table.3-25. Polarization resistance values and exchange current density values

合金样	Co(AB _{5.1})	B _{0.05} (AB _{5.1})	B _{0.1} (AB _{5.1})	B _{0.2} (AB _{5.1})	B _{0.3} (AB _{5.1})
R_d/Ω	1.10	1.15	1.10	1.06	1.26
$I_0/\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$	175	168	175	182	153

对表 3-25 的分析可知, 随着 B 加入量的增加, 合金极化电阻值 (R_d) 呈不规则变化, 这可能与第二相的出现造成了对合金性能的影响有关, 因此, 不做进一步分析。

3.3.4 小结

(1) $\text{Ml}(\text{NiMnAl})_{4.4}\text{Co}_{0.7}$ 具有单相的 CaCu_5 型六方结构, 且 XRD 都有很强的衍射峰, 说明合金具有很强的长程序和结晶的完整性; 掺杂硼的 $\text{Ml}(\text{NiMnAl})_{4.4}\text{Co}_{0.7-x}\text{B}_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) 合金相结构均为 CaCu_5 型主相和少量的 CeCoB_5 型第二相。随硼添加量增大, 合金中第二相的含量增大, 其中 $\text{Ml}(\text{NiMnAl})_{4.4}\text{Co}_{0.4}\text{B}_{0.3}$ 贮氢合金的 CeCoB_4 型第二相已经较为明显。

(2) 对于 0.2C 容量, 随着 B 掺杂量的增加, 其容量先缓慢增大, 当 Zn 的掺杂量大于 0.2 时, 其容量逐渐下降, 当 $x=0.20$ 时, 达到最大值, $\text{Ml}(\text{NiMnAl})_{4.4}\text{Co}_{0.5}\text{B}_{0.2}$ 的 0.2C 容量为 $260.5\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 对于高倍率放电性能, 随着 B 含量的增加, 其高倍率放电性能先改善, 当 B 的含量大于 0.2 时, 其高倍率放电性能逐渐下降。

(3) 随着 B 含量的增加, 贮氢合金的循环性能缓慢下降。

(4) 随着 B 掺杂量的增加, $\text{Ml}(\text{NiMnAl})_{4.3}\text{Co}_{0.70-x}\text{B}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 贮氢合金 40℃ 及 60℃ 时的高温性能都是递增。

(5) 随着 B 加入量的增加, 氢的扩散系数 D 逐渐增大。

3.4 AB_{5.1} 非化学计量比下 Sn 的掺杂

Sn 的掺杂能改善贮氢合金的循环稳定性并能降低合金成本, 因此我们在 AB_{5.1} 非化学计量比下用电弧炉熔炼制备了五个贮氢合金样 $\text{Ml}(\text{NiMnAl})_{4.4}\text{Co}_{0.7-x}\text{Sn}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ 和 0.3), 并分别对这些合金样进行了电化学性能的测

试和分析。

3.4.1 电化学容量

Sn 的含量对 $AB_{5,1}$ 非化学计量比贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 0.2C 容量的影响如图 3-20, 数据如表 3-26。对于 0.2C 容量, 随着 Sn 掺杂量的增加, 其容量逐渐下降。

表 3-26 Sn 对 $AB_{5,1}$ 非化学计量比贮氢合金 0.2C 容量的影响

Table.3-26. Effect of tin-doping on 0.2C capacity of $AB_{5,1}$ type hydrogen storage alloy

合金样	$Co(AB_{5,1})$	$Sn_{0.05}(AB_{5,1})$	$Sn_{0.1}(AB_{5,1})$	$Sn_{0.2}(AB_{5,1})$	$Sn_{0.3}(AB_{5,1})$
容量/ $mAh \cdot g^{-1}$	245.3	236.55	234.9	234.75	210.75

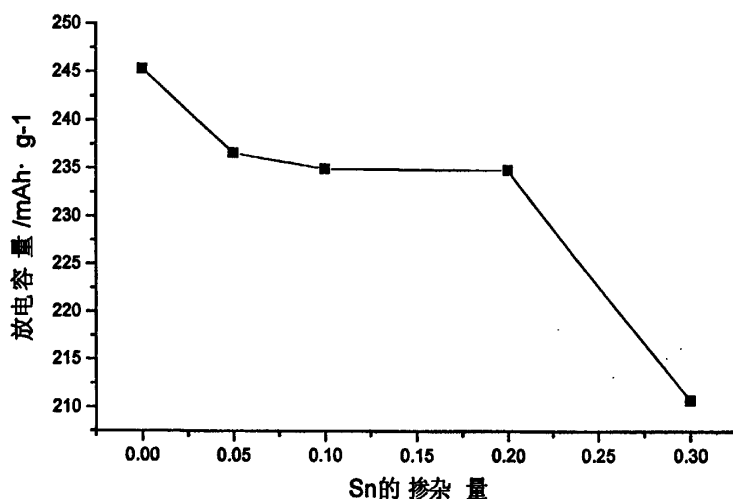


图 3-20 Sn 对 $AB_{5,1}$ 非化学计量比贮氢合金 0.2C 容量的影响

Fig.3-20. Effect of tin-doping on 0.2C capacity of $AB_{5,1}$ type hydrogen storage alloy

3.4.2 高倍率放电性能

Sn 的含量对 $AB_{5,1}$ 非化学计量比贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 0.2C 容量及高倍率放电性能的影响如图 3-21, 数据如表 3-27。对于高倍率放电性能, 随着 Sn 含量的增加, 其高倍率放电性能逐渐下降。

3.4.3 循环性能

Sn 的掺杂量对 $AB_{5,1}$ 非化学计量比贮氢合金的 200 次循环性能的影响如图 3-22, 数据如表 3-28。随着 Sn 含量的增加, 贮氢合金的循环性能改善。

表 3-27 Sn 对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金的高倍率放电性能的影响

Table.3-27. Effect of tin-doping on multiple property of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

合金样	Co(AB _{5.1})	Sn _{0.05} (AB _{5.1})	Sn _{0.1} (AB _{5.1})	Sn _{0.2} (AB _{5.1})	Sn _{0.3} (AB _{5.1})
1C/mAh · g ⁻¹	221.18	204.83	202.13	197.25	180.63
2C/mAh · g ⁻¹	206.63	200.18	190.13	183.38	176.63
3C/mAh · g ⁻¹	193.58	184.28	172.95	163.73	158.93
5C/mAh · g ⁻¹	191.08	168	150.23	150.23	108.53
10C/mAh · g ⁻¹	151.73	16.73	16.65	16.65	0

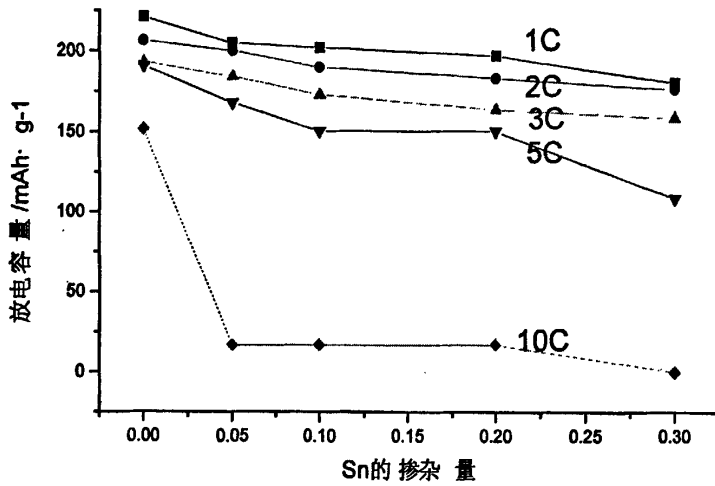


图 3-21 Sn 对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金高倍率放电性能的影响

Fig.3-21. Effect of tin-doping on multiple property of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

表 3-28 Sn 的掺杂量对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金循环性能的影响

Table.3-28. Effect of tin-doping on circle property of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

循环次数	Co(AB _{5.1})	Sn _{0.05} (AB _{5.1})	Sn _{0.1} (AB _{5.1})	Sn _{0.2} (AB _{5.1})	Sn _{0.3} (AB _{5.1})
1次/mAh · g ⁻¹	194.85	204.15	193.95	189.6	152.18
Max*/mAh · g ⁻¹	222.45	207.08	206.55	200.4	154.2
50次/mAh · g ⁻¹	204.6	206.85	192.6	190.65	136.95
100次/mAh · g ⁻¹	190.58	192.83	184.2	176.33	138.15
150次/mAh · g ⁻¹	171.68	178.35	168	169.65	137.85
200次/mAh · g ⁻¹	165.75	171.9	158.4	147.15	134.78

*注: Max 为达到最高容量的次数

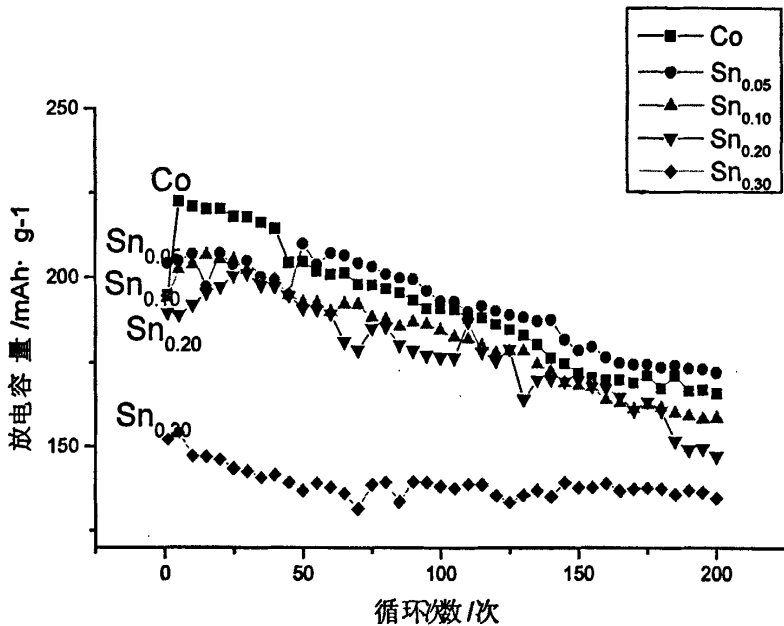


图 3-22 Sn 的掺杂量对 AB_{5.1} 非化学计量比贮氢合金循环性能的影响

Fig.3-22. Effect of tin-doping on circle property of AB_{5.1} type hydrogen storage alloy

3.5 粉末烧结法的 Li 的掺杂

从表 3-7 可知, 锂与贮氢合金中的其他组分相比, 有很低的熔点 (180.54℃) 和沸点 (1330℃), 用电弧炉或中频感应炉熔炼制备含锂的合金十分困难。因此, 先预炼好贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}$, 再把预炼好的贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}$ 和含有该种元素的物质混合均匀, 在氩气保护下, 在电阻炉中用较低的温度进行粉末烧结, 制备了六种贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Li_x$ ($x=0.05、0.10、0.20、0.30、0.50$ 和 1.00)。锂不仅熔点和沸点低, 而且极易在空气中氧化且呈块状, 难于与预炼好的贮氢合金粉混合均匀, 取得较好的粉末烧结效果, 因此采用粉末状的、在常温下不如锂容易氧化的氢化锂作为锂的添加剂, 在氩气保护下, 在电阻炉中加热。加热容器至 800℃, 并保持该温度 6 小时, 目的是为了 Li 有效的扩散到材料中去。在加热过程中, 氢化锂在 520—550℃ 下完全分解, 实现锂的掺杂, 同时生成的氢气填充在电阻炉中可以对贮氢合金起氢化活化的作用。

3.5.1 电化学性能

3.5.1.1 电化学容量

用粉末烧结法制备贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Li_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$), Li 的掺杂对贮氢合金 0.2C 容量的影响如图 3-23, 数据如表 3-29。对于 0.2C 容量, 随着 Li 掺杂量的增加, 其容量先缓慢增大, 当 Li 的掺杂量大于 0.2 时, 其容量逐渐下降, 当 $x=0.20$ 时, 达到最大值。

表 3-29 Li 对粉末烧结制备贮氢合金 0.2C 容量的影响

Table 3-29. Effect of lithium-doping on 0.2C capacity of powder-sintering hydrogen storage alloy

合金样	原样	Li _{0.05}	Li _{0.1}	Li _{0.2}	Li _{0.3}	Li _{0.5}	Li _{1.0}
容量/mAh · g ⁻¹	266.63	268.88	271.35	273.53	265.58	254.7	245.1

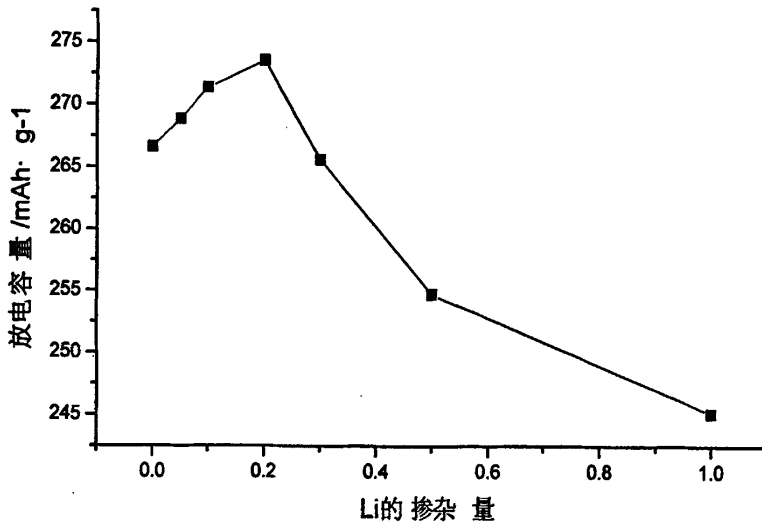


图 3-23 Li 对粉末烧结制备贮氢合金 0.2C 容量的影响

Fig.3-23. Effect of lithium-doping on 0.2C capacity of powder-sintering hydrogen storage alloy

3.5.1.2 高倍率放电性能

用粉末烧结法制备贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Li_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$), Li 的掺杂对贮氢合金高倍率放电性能的影响如图 3-24, 数据如表 3-30。对于高倍率放电性能, 随着 Li 含量的增加, 其高倍率放电性能先改善, 当 Li 的含量大于 0.2 时, 其高倍率放电性能逐渐下降。

表 3-30 Li 对粉末烧结制备贮氢合金高倍率放电性能的影响

Table.3-30. Effect of lithium-doping on multiple property of powder-sintering hydrogen storage alloy

合金样	原样	Li _{0.05}	Li _{0.1}	Li _{0.2}	Li _{0.3}	Li _{0.5}	Li _{1.0}
1C/mAh · g ⁻¹	235.725	247.35	250.95	267.3	264.525	237.525	224.1
2C/mAh · g ⁻¹	206.1	239.925	239.7	263.1	261.675	224.475	215.925
3C/mAh · g ⁻¹	177.6	225.975	226.05	241.125	246.225	200.85	201.075
5C/mAh · g ⁻¹	135.3	201.9	201.825	218.625	234.825	176.1	184.95
10C/mAh · g ⁻¹	33.675	100.65	150.975	151.125	184.65	138.3	134.325

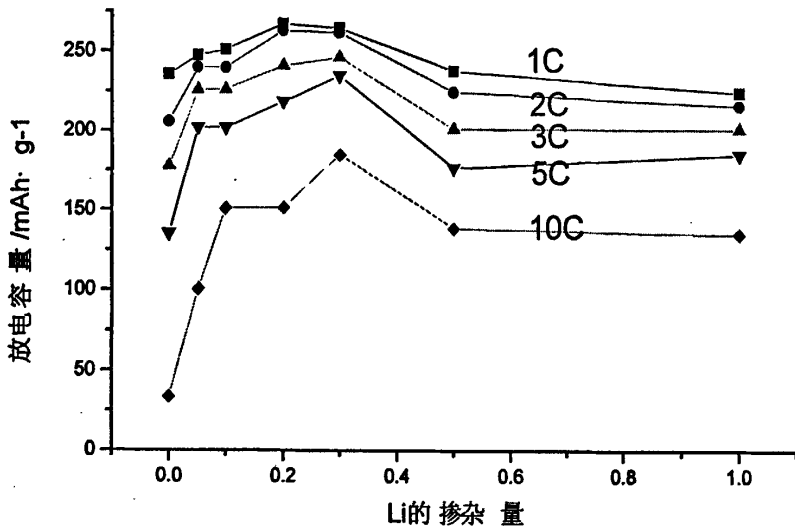


图 3-24 Li 对粉末烧结制备贮氢合金高倍率放电性能的影响

Fig.3-24. Effect of lithium-doping on multiple property of powder-sintering hydrogen storage alloy

3.5.1.3 循环性能

Li 的掺杂量对粉末烧结制备贮氢合金的 200 次循环性能的影响如图 3-25, 数据如表 3-31。Li 的掺杂, 使贮氢合金的循环性能改善, 尤其以 Li 的掺杂量为 0.10 时, 其循环性能最优, 贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Li_{0.1}$ 的 S_{200} 为 86.2%, 但是随着 Li 掺杂量进一步增加, 贮氢合金的循环性能逐渐下降, $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Li_{0.5}$ 的 S_{200} 为 67.7%。

表 3-31 Li 对粉末烧结制备贮氢合金循环性能的影响

Table.3-31. Effect of lithium-doping on circle property of powder sintering hydrogen storage alloy

循环次数	Li _{0.05}	Li _{0.1}	Li _{0.2}	Li _{0.3}	Li _{0.5}	Li _{1.0}
1 次/mAh · g ⁻¹	243.15	250.8	248.25	231.6	228.3	243.225
Max*/mAh · g ⁻¹	250.2	252.225	251.475	231.6	233.85	247.275
50 次/mAh · g ⁻¹	225.675	243.525	239.625	217.275	222.3	239.4
100 次/mAh · g ⁻¹	211.05	236.1	220.875	205.425	198	219
150 次/mAh · g ⁻¹	183.75	230.85	206.775	191.475	181.425	202.95
200 次/mAh · g ⁻¹	163.5	217.3	187.5	168.3	158.3	181.175

*注：Max 为达到最高容量的次数

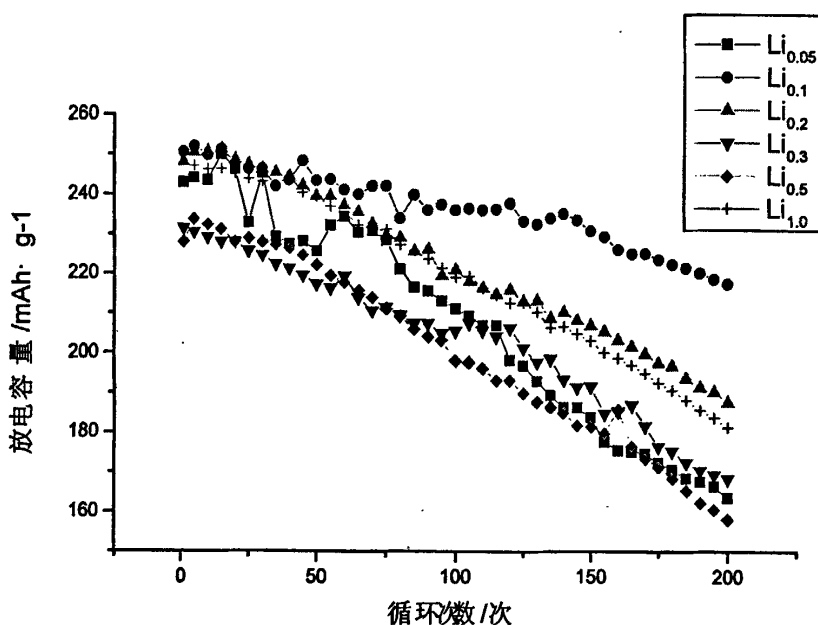


图 3-25 Li 对粉末烧结制备贮氢合金循环性能的影响

Fig.3-25. Effect of lithium-doping on circle property of powder sintering hydrogen storage alloy

3.5.2 XRD 结构分析

3.5.2.1 XRD 测试结果

图 3-26 为贮氢合金原样的 X 射线衍射图。图 3-27 为粉末烧结制备的贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Li_x$ ($x=0.1, 0.3, 0.5$) 的 X-射线衍射图。从图 3-26 和图 3-27 可看出, 所有粉末烧结制备的贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Li_x$ ($x=0.1, 0.3,$

0.5) 都具有单相的 CaCu_5 型六方结构, 且都有很强的衍射峰, 说明合金具有很强的长程序和结晶的完整性。

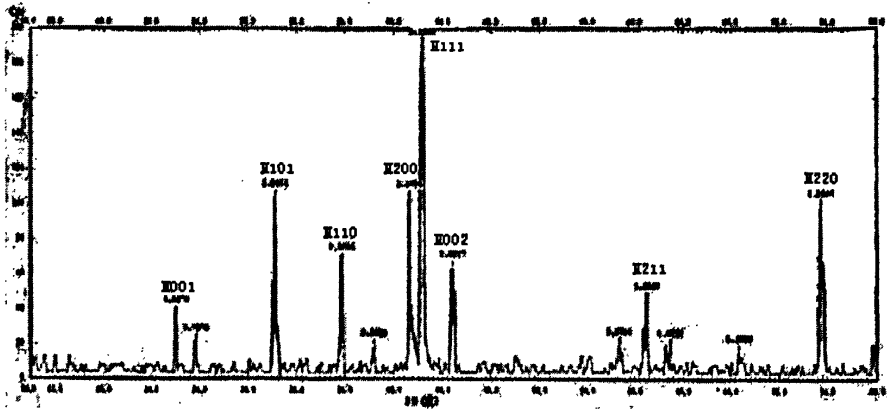


图 3-26 粉末烧结制备贮氢合金原样的 XRD 图

Fig.3-26. XRD diagram of primary hydrogen storage alloy

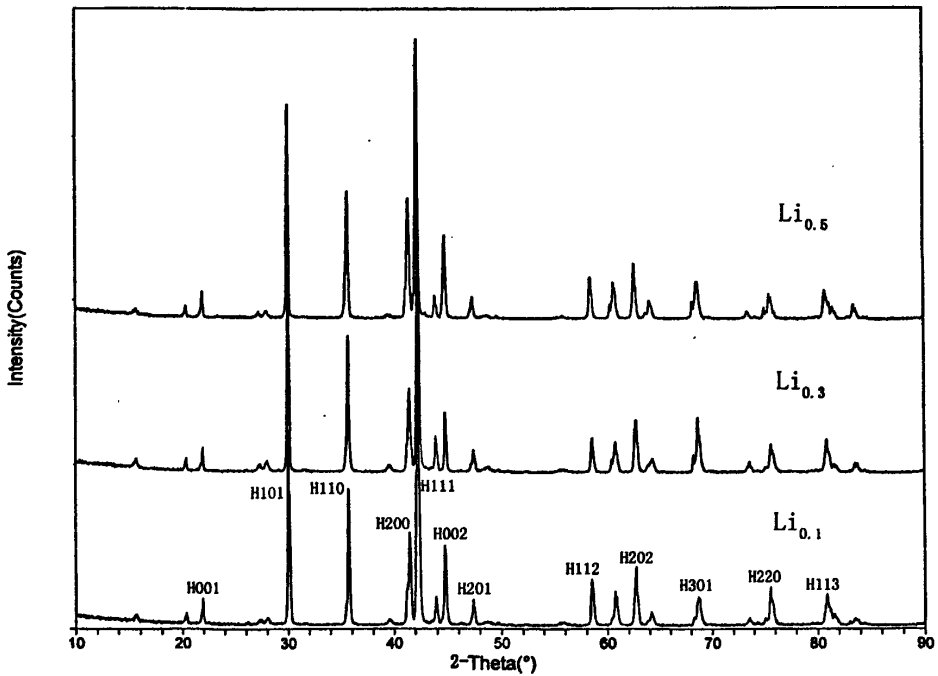


图 3-27 粉末烧结制备掺 Li 贮氢合金的 XRD 图

Fig.3-27. XRD diagrams of powder-sintering hydrogen storage alloys

由表 3-32 的不同 Li 掺杂量 XRD 图的参数, 采用 2.3.3 节推导的最小二乘法求解晶胞参数的方法计算求得晶胞参数计算 a_0 和 $c_0(\text{\AA})$, 然后由公式 (2-13) 求得晶胞体积 $V(\text{\AA}^3)$ 。 a_0 、 c_0 、 c_0/a_0 和 V 的数据如表 3-33 所示。

表 3-32 不同 Li 的掺杂量 XRD 图的参数

Table.3-32. XRD diagrams' parameters of different lithium-doping contents

合金样	晶面指数	101	110	200	111	002
	LaNi ₅	d(Å)	2.9365	2.5062	2.1705	2.1219
	2θ	30.414	35.798	41.573	42.571	45.457
原样	d(Å)	2.9566	2.5086	2.1854	2.1325	2.0217
	2θ	30.203	35.764	41.276	42.350	44.791
X=0.1	d(Å)	2.9665	2.5144	2.1771	2.1358	2.0249
	2θ	30.100	35.679	41.441	42.280	44.717
X=0.3	d(Å)	2.9663	2.5143	2.1762	2.1339	2.0214
	2θ	30.101	35.681	41.460	42.320	44.799
X=0.5	d(Å)	2.9684	2.5157	2.1791	2.1367	2.0231
	2θ	30.080	35.660	41.401	42.261	44.760

由表 3-33 数据可知, 4 种贮氢合金的晶胞参数 a_0 、 c_0 及 c_0/a_0 与标准 LaNi₅ 相当。贮氢合金随 Li 掺杂量的增加, c_0 单调递增, a_0 大致相等, 晶胞体积 V 单调递增, c_0/a_0 单调递增。

表 3-33 晶格参数及晶胞体积的计算结果

Table.3-33. Results of crystal lattice parameters and volume

合金样	a_0 (Å)	c_0 (Å)	V (Å ³)	c_0/a_0
LaNi ₅	5.012	3.987	86.736	0.795
原样	5.029	4.003	87.676	0.7960
X=0.1	5.029	4.004	87.703	0.7961
X=0.3	5.028	4.005	87.711	0.7965
X=0.5	5.032	4.009	87.936	0.7965

表 3-34 为 $M1(\text{NiMnAl})_{4.25}\text{Co}_{0.7}\text{Li}_x$ 合金 CaCu_5 型相 (101) 和 (111) 衍射峰的半峰高宽 (FWHM) 值 (β) 及相关计算结果。表 3-34 中, 从 $\frac{\beta_0}{\tan \theta_0} (A_{hkl})$ 和 $\beta_D \cdot \cos \theta_0 (B_{hkl})$ 的计算结果可知, 随着 Li 加入量的增加, $\frac{A_{110}}{A_{111}}$ 逐渐趋向于 1, 而 $\frac{B_{110}}{B_{111}}$

逐渐偏离于 1。通过 2.3.5 节的分析结论可知：随着 Li 加入量的增加，物理所造成的宽化中贮氢合金由亚晶块细化引起的宽化占主导地位转变为由“显微畸变”引起的宽化占主导地位。这表明随着 Li 加入量的增加，“显微畸变”增大，使合金内部的均匀性变差，晶格应变增大，晶形变差。

表 3-34 两衍射峰的 β 及相关计算结果

Table.3-34. β and correspond results of two diffraction peaks

样品	晶面	2θ	θ	$\tan \theta$	$\cos \theta$	β	A_{hkl}	$\frac{A_{110}}{A_{111}}$	B_{hkl}	$\frac{B_{110}}{B_{111}}$
原样	101	30.203	15.102	0.2698	0.9655	0.200	0.7412	1.269	0.1931	0.937
	111	41.276	20.638	0.3766	0.9358	0.220	0.5841		0.2059	
Li ₀₁	101	30.100	15.050	0.2689	0.9657	0.184	0.6843	1.221	0.1777	0.896
	111	41.441	20.721	0.3783	0.9353	0.212	0.5604		0.1983	
Li ₀₃	101	30.101	15.051	0.2689	0.9657	0.167	0.6211	1.040	0.1613	0.763
	111	41.460	20.730	0.3785	0.9353	0.226	0.5971		0.2114	
Li ₀₅	101	30.080	15.040	0.2687	0.9657	0.161	0.5992	1.010	0.1555	0.742
	111	41.401	20.701	0.3779	0.9354	0.224	0.5928		0.2095	

注： $A_{hkl} = \beta / \tan \theta$ ， $B_{hkl} = \beta \cdot \cos \theta$

3.5.2.2 XRD 测试结果分析

从表 3-7 可知，Li 的原子半径介于 Ni（或 Co）与 La 之间，因此它可能不仅取代 Ni（即 B 侧元素），而且取代 La（即 A 侧元素）。由于 Co（即 B 侧元素）被比其原子半径大的 Li 所取代，对 A 侧元素的取代使半径增大，而同时 La（即 A 侧元素）也被比其原子半径小的 Li 所取代，对 B 侧元素的取代使半径减小，这样两者综合，使得 a 值大致相等；而 c 轴方向上，内联层（Ni 层）只有 B 侧元素而没有 A 侧元素，由于 Co（即 B 侧元素）被比其原子半径大的 Li 所取代，使得 c 值逐渐增大。

a 轴和 c 轴通过调整，达到新的平衡，结果使得晶胞体积增大。但这种平衡是以畸变为代价的，产生了应力，因此随着 Li 掺杂量的增加，物理所造成的宽化中贮氢合金由亚晶块细化引起的宽化占主导地位转变为由“显微畸变”引起的宽化占主导地位。这表明随着 Li 掺杂量的增加，“显微畸变”增大，使合金内部的均匀性变差，晶格应变增大，晶形变差。这对贮氢性能有某些不利影响，如粉

化加剧。

贮氢合金还受到其它抗氧化因素的影响。碱金属 Li 的加入, Li 可与 Ni、Mn、Al 等元素形成多种稳定的合金相, 并部分分散于合金晶界中, 处于相界缺陷处的 Li 原子, 在贮氢合金负极表面形成的 LiOH 分布于合金表面的缺陷位置上, 保护了贮氢合金结构内部不被氧化, 抗氧化能力加强。

随着 Li 掺杂量的增加, “显微畸变”增大, 粉化加剧, 同时相界缺陷处的 Li 原子增加, 抗氧化能力加强, 而粉化和氧化是造成贮氢合金循环性能下降的主要原因。在实际中, 贮氢合金同时受到这两方面的作用, 掺杂量不多时, 抗氧化占主导地位, 表现为循环性能改善; 掺杂量超过 0.1, 粉化占主导地位, 表现为循环性能下降, 因此以 Li 的掺杂量为 0.10 时, 其循环性能最优。

贮氢合金容量与其晶胞参数及晶胞体积紧密相关。随着 Li 掺杂量的增加, 晶胞参数 c 值逐渐增大, 合金的晶胞体积越大, 则间隙尺寸必然增大, 这就使得原来间隙较小的八面体和四面体间隙也增大了, 这样就增大氢原子进入八面体和四面体间隙的几率, 既有更多的氢原子进入八面体和四面体间隙, 从而使贮氢合金中的有效贮氢间隙的尺寸和数量都增加了, 氢原子可以很容易地占据间隙位置, 因而其形成的氢化物稳定, 气态氢化物贮氢量增大, 贮氢合金容量增大。同时在充放电过程中形成的 LiOH 有较高的活性, 在提高电池循环使用寿命的同时也提高了该贮氢合金材料的催化活性和电化学容量。

3.5.3 小结

(1) 对于 0.2C 容量, 随着 Li 掺杂量的增加, 其容量先缓慢增大, 当 Li 的掺杂量大于 0.2 时, 其容量逐渐下降, 当 $x=0.20$ 时, 达到最大值; 对于高倍率放电性能, 随着 Li 含量的增加, 其高倍率放电性能先改善, 当 Li 的含量大于 0.2 时, 其高倍率放电性能逐渐下降。

(2) Li 的掺杂, 使贮氢合金的循环性能改善, 尤其以 Li 的掺杂量为 0.10 时, 其循环性能最优, 但是随着 Li 掺杂量进一步增加, 贮氢合金的循环性能逐渐下降。

(3) 贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Li_x$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 的晶胞参数 a_0 、 c_0 及 c_0/a_0 与标准 $LaNi_5$ 相当; 随着 Li 掺杂量的增加, c_0 单调递增, a_0 大致相等, 晶胞体积 V 单调递增, c_0/a_0 单调递增, 并随 Li 掺杂量的增加, “显微畸变”增

大，使合金内部的均匀性变差，晶格应变增大，晶形变差。

3.6 粉末烧结法的 Zn 的掺杂

在 3.1 节和 3.2 节的实验中，用中间合金法电弧炉熔炼制备了掺杂 Zn 的贮氢合金，本节采用了另一种贮氢合金掺杂改性的方法——粉末烧结，制备了七种贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Zn_x$ ($x=0.05、0.10、0.15、0.20、0.30、0.50$ 和 1.00)，并分别对这些合金样进行了电化学性能和微结构的测试和分析。

3.6.1 电化学性能

3.6.1.1 电化学容量

用粉末烧结法制备贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Zn_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$)，Zn 的掺杂对贮氢合金 0.2C 容量的影响如图 3-28，数据如表 3-35。对于 0.2C 容量，随着 Zn 掺杂量的增加，其容量先缓慢增大，当 Zn 的掺杂量大于 0.1 时，其容量逐渐下降，当 $x=0.10$ 时，达到最大值。

表 3-35 Zn 对粉末烧结制备贮氢合金 0.2 容量的影响

Table.3-35. Effect of zinc-doping on 0.2C capacity of powder-sintering hydrogen storage alloy

合金样	原样	Zn _{0.05}	Zn _{0.1}	Zn _{0.15}	Zn _{0.2}	Zn _{0.3}	Zn _{0.5}	Zn _{1.0}
容量/mAh·g ⁻¹	266.63	265.8	272.63	268.95	265.8	268.35	253.2	231.6

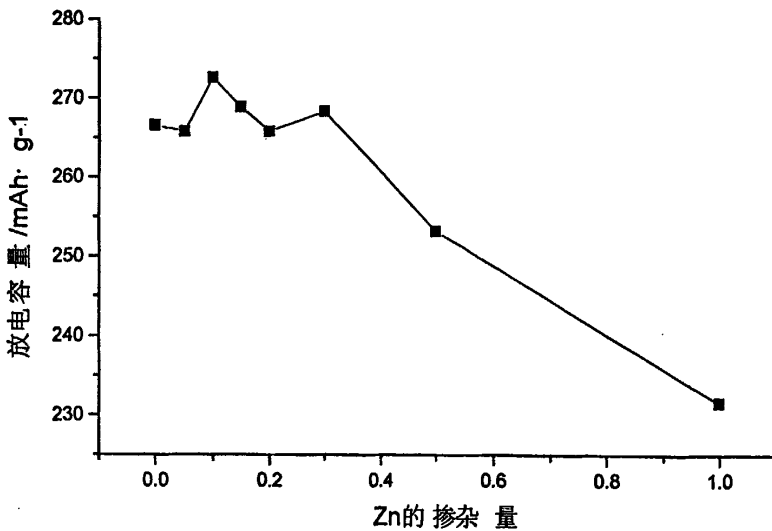


图 3-28 Zn 对粉末烧结制备贮氢合金 0.2C 容量的影响

Fig.3-28. Effect of zinc-doping on 0.2C capacity of powder-sintering hydrogen storage alloy

3.6.1.2 高倍率放电性能

用粉末烧结法制备贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Zn_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$), Zn 的掺杂高倍率放电性能的影响如图 3-29, 数据如表 3-36。对于高倍率放电性能, 随着 Zn 含量的增加, 其高倍率放电性能先改善, 当 Zn 的含量大于 0.1 时, 其高倍率放电性能逐渐下降。

表 3-36 Zn 对粉末烧结制备贮氢合金高倍率放电性能的影响

Table.3-36. Effect of zinc-doping on multiple property of powder-sintering hydrogen storage alloy

合金样	原样	Zn _{0.05}	Zn _{0.1}	Zn _{0.15}	Zn _{0.2}	Zn _{0.3}	Zn _{0.5}	Zn _{1.0}
1C/mAh · g ⁻¹	235.73	254.93	256.13	253.5	235.05	233.18	230.85	215.33
2C/mAh · g ⁻¹	206.1	221.85	226.95	210.83	208.5	206.85	203.1	195.3
3C/mAh · g ⁻¹	177.6	195.23	201.45	185.7	183.53	180.83	171.45	124.5
5C/mAh · g ⁻¹	135.3	150.523	148.05	135.75	143.33	126.08	119.55	118.28

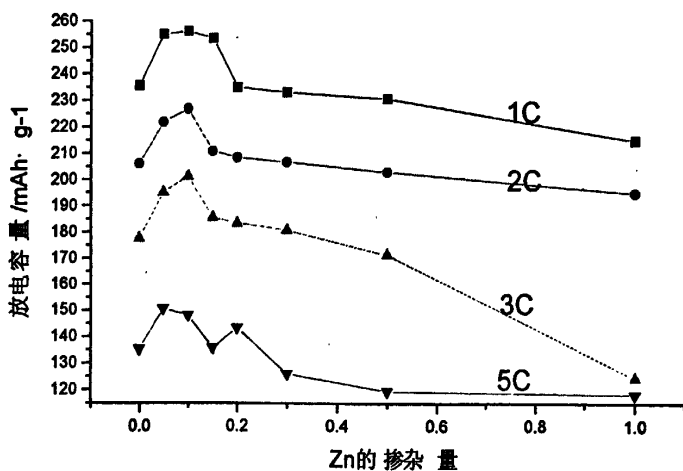


图 3-29 Zn 对粉末烧结制备贮氢合金高倍率放电性能的影响

Fig.3-29. Effect of zinc-doping on multiple property of powder-sintering hydrogen storage alloy

3.6.2 XRD 结构分析

图 3-30 为粉末烧结制备的贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Zn_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 的 X-射线衍射图。在图 3-30 中, 由原样的 X-射线衍射图谱和含不同 Zn 量的贮氢合金粉的 X-射线衍射图的比较, 在掺杂 Zn 比例为 0.1 和 0.2 的图中, 没有发现

Zn 单质的特征峰，合金相结构均为 CaCu_5 型主相，且都有很强的衍射峰，这说明粉末烧结制备成功制备了贮氢合金 $\text{Ml}(\text{NiMnAl})_{4.25}\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_x$ 。而在 Zn 加入比为 0.3 和 0.5 的图谱中发现了 2 条较强的 Zn 单质的特征谱线(在图中用○标记出来)，这说明贮氢合金粉中存在部分 Zn 粉单质，说明 Zn 的加入量过多。

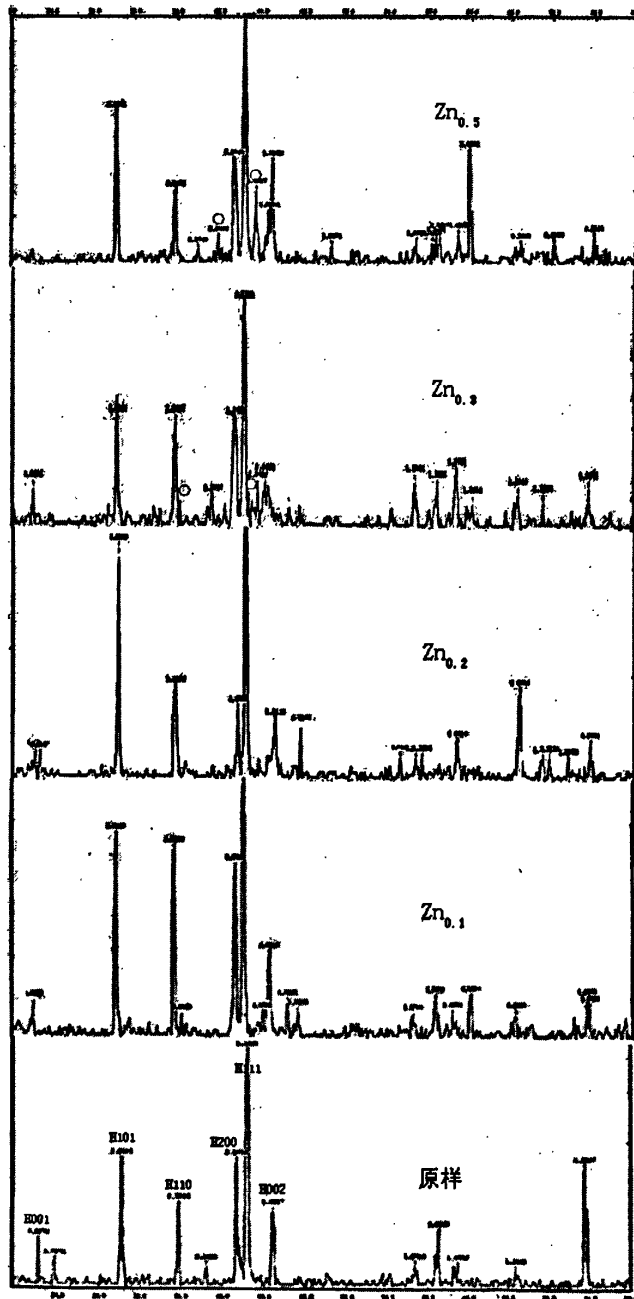


图 3-30 粉末烧结制备掺 Zn 贮氢合金的 XRD 图

Fig.3-30. XRD diagrams of different zinc-doping contents of powder-sintering hydrogen storage alloys

通过以上电化学性能和 X 射线衍射图的分析, 可以看到当 Zn 的加入比例为 0.05~0.20 之间时, 贮氢合金粉的放电容量得到了改善, 这可能是因为 Zn 在烧结过程中通过扩散进入到了合金粉中, 改善了贮氢合金的晶体结构, 提高了合金粉的充放电能力, 从而导致了贮氢合金粉的放电容量的提高。在 Zn 掺杂量大于 0.20 时, 合金的放电容量降低, 这说明此时 Zn 的加入量已经略微偏多, 在烧结过程中, 有一小部分 Zn 没有加入到贮氢合金粉中去, 从而只是简单的和贮氢合金粉混合而在一起, 这部分 Zn 就与贮氢合金粉在负极形成微电池, 产生自放电 (当将未掺杂的贮氢合金粉与 Zn 粉混合放入碱液中有气泡冒出, 掺杂过量的贮氢合金电极也有相同现象), 降低了贮氢合金粉的放电容量, 并且 Zn 粉的加入量太多 (从 3.1 节实验及图 3-30 可看出), 会破坏贮氢合金的相结构, 导致贮氢合金粉整体的放电容量的降低。

3.6.3 小结

(1) 一定比例范围内 (Zn 的掺杂量为 0.05~0.20), Zn 可以进入到合金粉中, 改善合金粉的物相结构, 也可能和合金粉形成新的物相, 增加合金粉内部的缺陷, 增大比表面积, 从而达到增加合金粉放电容量的目的。

(2) 当过量 Zn 的加入, 在烧结过程中, Zn 不能完全进入到合金中, 部分 Zn 粉会和合金粉混合在一起, 在负极形成微电池, 产生自放电, 同时 Zn 粉的加入量太多, 破坏了贮氢合金的相结构, 导致了贮氢合金粉整体放电容量的降低。

(3) 造成 Zn 掺杂过量不能完全进入到贮氢合金的主要原因可能是烧结的温度太低且时间不够。

第四章 结论

(1) 采用电弧炉熔炼方法制得 $AB_{5.0}$ 型掺 Zn 贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.7-x}Zn_x$, 随 Zn 掺杂量的增加, 其晶胞参数 a_0 、 c_0 及 c_0/a_0 呈增大的趋势, 晶胞体积增大, 且“显微畸变”增大, 合金内部的均匀性变差, 晶格应变增大, 晶形变差; 电化学容量和高倍率放电性能, 随着 Zn 含量的增加, 逐渐改善, 而循环性能下降; 随着 Zn 掺杂量的增加, 氢的扩散系数 D 逐渐增大, 且合金极化电阻值 (R_d) 减小, 交换电流密度增大, 且合金的 $\Delta_r H^*$ 减小, 合金表面电催化活性改善。

(2) 采用电弧炉熔炼方法制得 $AB_{5.1}$ 型掺 Zn 贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.7-x}Zn_x$, 其 XRD 都具有单相的 $CaCu_5$ 型六方结构, 且都有很强的衍射峰; 衍射峰值向小角度偏移, d 值增大, 表明晶格参数增大, 晶胞体积增大; 合金相(111) 衍射峰的半峰高宽随 Zn 含量的增加, 呈增加的趋势, 合金内部的均匀性变差, 晶格应变增大, 晶形变差; 电化学容量, 随着 Zn 掺杂量的增加, 先增大, 当 Zn 的掺杂量大于 0.2 时, 其容量逐渐下降, 当 $x=0.20$ 时, 达到最大值, $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.5}Zn_{0.2}$ 的 0.2C 容量为 $295.97mAh \cdot g^{-1}$; 对于高倍率放电性能, 随着 Zn 含量的增加, 其高倍率放电性能先改善, 当 Zn 的含量大于 0.2 时, 其高倍率放电性能逐渐下降; 随着 Zn 掺杂量的增加, $Ml(NiMnAl)_{4.3}Co_{0.7-x}Zn_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 贮氢合金的循环性能虽然也下降了, 但较之于对应的化学计量比贮氢合金, 循环性能下降的速率要慢的多; 随着 Zn 掺杂量的增加, 贮氢合金 $40^\circ C$ 及 $60^\circ C$ 时的高温性能都改善; 随着 Zn 掺杂量的增加, 氢的扩散系数 D 逐渐增大, 且合金极化电阻值 (R_d) 减小, 交换电流密度增大, 合金的 $\Delta_r H^*$ 减小, 合金表面电催化活性改善。

(3) 采用电弧炉熔炼方法制得 $AB_{5.1}$ 型掺 B 贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}B_x$, 其中 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7}$ 具有单相的 $CaCu_5$ 型六方结构, 且其 XRD 都有很强的衍射峰, 而掺杂 B 的 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}B_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) 合金相结构均为 $CaCu_5$ 型主相和少量的 $CeCoB_4$ 型第二相, 随 B 掺杂量增大, 合金中第二相的含量增大; 合金电化学容量, 随着 B 掺杂量的增加, 其容量先缓慢增大, 当 B 的掺杂量大于 0.2 时, 其容量逐渐下降, 当 $x=0.20$ 时, 达到最大值, $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.5}B_{0.2}$ 的 0.2C 容量为 $260.5mAh \cdot g^{-1}$; 对于高倍率放电性能, 随着 B 掺杂量的增加, 先改善, 当 B 的掺杂量为 0.2 时, 其高倍率放电性能逐渐下降; 随着 B 掺杂量的增加, 贮氢合金的循环性能缓慢下降, $40^\circ C$ 及 $60^\circ C$ 时的高温性能逐渐改善。

(4) 采用电弧炉熔炼方法制得 $AB_{5.1}$ 型掺 Sn 贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.4}Co_{0.7-x}Sn_x$, 其电化学容量及高倍率放电性能, 随着 Sn 掺杂量的增加, 逐渐下降, 但其循环性能改善。

(5) 采用粉末烧结方法制得掺 Li 贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Li_x$ ，对于电容量，先增大，当 Li 的掺杂量大于 0.2 时，其容量逐渐下降，当 $x=0.20$ 时，达到最大值；高倍率放电性能，随着 Li 含量的增加，先上升，当 Li 的含量为 0.2 时，其高倍率放电性能逐渐下降；Li 的掺杂，使贮氢合金的循环性能改善，尤其以 Li 的掺杂量为 0.10 时，其循环性能最优，但是随着 Li 掺杂量进一步增加，贮氢合金的循环性能逐渐下降；随着 Li 掺杂量的增加，贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Li_x$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) c_0 递增， a_0 大致相等，晶胞体积 V 递增， c_0/a_0 递增，并随 Li 掺杂量的增加，“显微畸变”增大，使合金内部的均匀性变差，晶格应变增大，晶形变差。

(6) 采用粉末烧结方法制得掺 Zn 贮氢合金 $Ml(NiMnAl)_{4.25}Co_{0.7}Zn_x$ ，在一定比例范围内 (Zn 的掺杂量为 0.05~0.20)，Zn 可以进入到合金粉中，改善合金粉的物相结构，和合金粉形成新的物相；当过量 Zn 的加入，在烧结过程中，Zn 不能完全进入到合金中，部分 Zn 粉会和合金粉机械混合在一起，在负极形成微电池，产生自放电，同时 Zn 粉的加入量太多，破坏了贮氢合金的相结构，导致了贮氢合金粉整体放电容量的降低。

参考文献

- [1] 魏铭炎. 促进、推动和影响电动车发展的因素. 电机电器技术,2000, (4): 8~10.
- [2] 李剑平.关于汽车排放控制及其建议[J].汽车研究与应用,1999,(5):18~23.
- [3] 雷惊雷,张占军,吴立人等. 电动车,电动车用电源及其发展战略. 电源技术,2001,25 (1): 40~46.
- [4] 查全性. 对发展电动汽车之我见[A]. 123 次香山科学会议(电动车产业的关键技术电源的现状与未来)文集[C].北京:1999.1~4.
- [5] 任学佑. 电动汽车用贮氢电池的开发现状及展望. 世界有色金属,1997,(11):9~10.
- [6] 郭自强. 电动车用金属氢化物-镍电池. 电源技术,2001,25(3):235~241.
- [7] 詹宜巨,陈清泉. 电动车技术发展及前景展望. 电气传动,1997,(5):40~45.
- [8] R. A. Sutula,K. L. Heitner. The Twelfth International seminar on Primary and secondary Battery Technology and Application, Deerfield Beach, Fla. USA. March 1995.
- [9] 大角泰章. 贮氢合金. J Less-Common Met, 1983,90:251.
- [10] Ewe H H, et al. Electrochemical accumulation and oxidation of hydrogen using the intermetallic compound lanthanum-nickel(LaNi₅). Energy Converse,1973,13:109.
- [11] Williems J. J. G. Matel Hydride Electrodes, Stability of LaNi₅-related compounds. Pilips J Res,1984,39(1):1.
- [12] 王仲民,彭成红等. Mg-Ni 系贮氢合金电极研究最新进展. 电池, 2000,30(6):266.
- [13] Luo J L,Cui N.Effects of microencapsulation on the electrode behavior of Mg₂Ni-based hydrogen storage alloy in alkaline solution[J].J Alloys and Compounds, 1998,(264):299.
- [14] 唐玲生,汪继强. MH-Ni 电池的发展现状与展望. 电源技术. 1997,21(1):31.
- [15] 文凡. 高效镍氢电池用贮氢合金的进步. 金属功能材料. 2000(1):37.
- [16] Suzuki T,Yanagihara M,Kawano H,et al. Effect of rare earth composition on the electrochemical properties of Mm(Ni-Mn-Al-Co)₅ alloys. J.Alloys and Comp., 1993,192:173.
- [17] 张金龙,李晓春,方守狮,等. La 对不包覆 La_xMn_{1-x}(NiCoMnAl)₅ 合金电化学性能的影响. 电源技术,1999,23(4):212-214.
- [18] Adzic G D, Johnson J R. Cerium content and cycle life of multicomposition AB₅

- hydride electrodes[J]. J ElectroChem Soc, 1995,142(10):342.
- [19] 张昭良,孙东升,杨锡尧. AB₅ 型贮氢合金电极的性能. 物理化学学报,1998,14(10):954-956.
- [20] 任可,葛建华. 环境温度对 RE(NiCoMnAl)₅ 贮氢合金电化学性能的影响. 鞍山师范学院学报,2000,9,2(3):17-21.
- [21] 李全安,桑革,陈云贵,等. Ce 含量对贮氢合金及其电极特性的影响. 稀有金属材料与工程,2001,30(1):54-57.
- [22] 勒红梅,李国勋,张昭良,等. La_{1-x}Nd_x(NiCoMnAl)₅ 贮氢合金性能研究. 中国稀土学报,1998,16(1):22.
- [23] 潘国光,张新宇,戴为智. 混合稀土-镍系贮氢材料研究. 电源技术, 1995,6:5.
- [24] 勒红梅,李国勋,等. La_{1-x-y-z}Ce_xPr_yNd_zB₅ 电极材料组成的优化与设计. 中国稀土学报, 1998,16(4):348.
- [25] 陈卫祥,刘伟,陈昀,等. M_{1-x}Ca_x(Ni,Co,Al)₅ 贮氢合金的电化学性能. 金属学报, 1998,34(6):640.
- [26] 任可,雷永泉,陈立新,等. Zr 替代稀土对 RE(NiCoMnTi)₅ 贮氢合金相结构和性能的影响. 金属学报,2000,36(8):854-858.
- [27] 任洪岩,李国勋,沉剑韵. 影响 AB₅ 型金属氢化物电极寿命的因素. 电池, 1995,25(4):186.
- [28] 江建军,金国栋,雷永泉. M_{1-ε}Mm_ε(NiCoMnTi)₅ 贮氢合金的电化学性能和 Rietveld 分析(1)电化学性能. 功能材料,1998,29(1):33-37.
- [29] M Wada,H Yoshinaga,O Kajita et al. Production of copper-alloy complex granules for nickel/metal hydrides electrodes. J Alloys Comp,1993,192:167-169.
- [30] 潘洪革. Co 对 MNi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7} 贮氢合金电极动力学性能的影响. 中国有色金属学报, 1999,9:453.
- [31] 申建斌. 低钴高性能贮氢合金材料的研究[硕士学位论文]. 长沙:中南大学化学化工学院, 2001,2.
- [32] 康龙,罗永春. LaNi_{5-x}Al_x 贮氢合金的研究. 稀土, 1997,18:6.
- [33] 王先友,刘冰,袁华堂,等. Mm(NiCoMnAl)₅ 贮氢合金中铝对直封型 MH/Ni 电池性能的影响. 应用化学,1999,16(1):54-57
- [34] 郭再萍,夏熙. 提高金属氢化物电极性能的途径. 电池,1998,28:35.
- [35] T.Sakai, T.Hazama, H.Miyamura,N.Kuriyama, A.Kato and H.Ishikawa. Rare-earth-based alloy electrodes for a nickel-metal hydride battery. Journal of the Less-Common Metals,1991,172-174:1175.

- [36] Lei Y.Q. et al., *J. Less-common Met.*, 1991,172~174:1265.
- [37] 董清海,颜广灵,余成洲. 提高 MH-Ni 电池循环寿命的研究. *电源技术*, 2000,24(5):306.
- [38] 叶辉,张宏,黄铁生. 高功率型镍金属氢化物电池负极用贮氢合金[P]. 中国专利:CN 1285621A,2001.
- [39] 李玉凤,徐德明,耿鸣明. 用于二次电池负极的贮氢合金[P]. 中国专利:CN 1027762C,1995.
- [40] 赵爽,林勤,朱大建,等. Sn 对稀土系贮氢合金性能的影响. *中国有色金属学报*,2000,10(1):73-76.
- [41] Ratnakumar B V, Witham C, Fultz, et al. Electrochemical evaluation of La-Ni-Sn metal hydride alloys [J]. *J.Electrochem. soc.*,1994,141(8):L89-91.
- [42] 王志兴,李新海,等. 含锡 AB₅ 型非化学计量贮氢合金 II. 电化学性能. *中国稀土学报*, 2000,18(3):226.
- [43] 陈卫祥,唐志远,等. 非化学计量比混合稀土-镍系贮氢合金的研究[J]. *金属学报*, 1998,34(2):184.
- [44] 李全安,桑革,李建文,等. 多元低钴稀土基贮氢合金及其电极特性. *稀土*,2000,21(4):30-33
- [45] 郭生武,张勇,张中平,等. 掺硅 MINi₅ 系稀土贮氢合金电化学性能. *中国稀土学报*, 2000,18(4):325.
- [46] 陈立新,雷永泉,李寿权,等. 高性能贮氢电极合金的研究进展. *材料研究学报*,2001,15(1):1-8.
- [47] 陈立新,雷永泉,朱光明,等. 掺杂 Fe 对贮氢合金 Ml(NiCoMnTi)₅ 电化学性能的影响. *稀有金属材料与工程*,1998,27(3):135-138.
- [48] J.M. Cocciantelli, P. Bernard, S. Fernandez et al. The influence of Co and various additives on performance of MmNi_{4.3-x}Mn_{0.33}Al_{0.4}Co_x hydrogen storage alloys and Ni/MH prismatic sealed cells. *J Alloys Compd*, 1997;253-254:642.
- [49] Notten P H L, Hokkeling P. Double Phase Hydride Forming Compounds: A New Class of Highly Electrocatalytic Materials, *J Electrochemical Society*, 1991,138:1877-1885.
- [50] 李超,余仲宝,陈秀菊,等. MH/ Ni 电池负极材料的研究. *郑州轻工业学院学报*,1999,14(1):56-59.
- [51] 王一菁,赵东,袁华堂,等. Ml(NiCuAlZn)₅ 合金制备及其电化学性能研究. *南开大学学报 (自然科学)*,2000,33(3):120-123.
- [52] 陈兵,李宁,涂铭旌. 低钴型稀土基贮氢合金的研究. *机械*,2001,28(4):

65-67.

- [53] 吴伯荣. 电动车用 MH/Ni 动力电池. 电源技术, 2000, 24(1): 45.
- [54] 田娜. RENi₅ 贮氢合金的组织与电化性能[硕士学位论文]. 西安: 西安理工大学, 2001, 3.
- [55] 杨于兴. X 射线衍射分析(第二版)[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1994, 3.
- [56] Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N et al. The influence of small amounts of added elements on various anodes performance characteristics for LaNi_{2.5}Co_{2.5}-based alloys. J Less-common Met, 1990, 159: 127.
- [57] 李金安, 陈云贵. 高性能贮氢合金电极的成分设计. 电源技术, 2000, 24(4): 246.
- [58] 周志刚, 谭玲生, 朴英子, 等. Co 含量对 LaNi₅ 型贮氢合金电性能的影响. 电源技术, 1997, 21(4): 153~155.
- [59] N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura et al. Electrochemical impedance and deterioration behavior of metal hydride electrodes[J]. J. Alloys Comp, 1993, 202: 183~197.
- [60] P. Yu, B.N. Popov, J. A. Ritter et al. Determination of the Lithium ion diffusion coefficient in graphite[J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(1): 8.
- [61] R. Cabanel, G. Barral, J.P. Diard et al. Determination of the diffusion coefficient of an inserted species by impedance spectroscopy: application to the H/H₂ Nb₂O₅ system[J]. J. Appl. Electrochem., 1993, 23: 93.
- [62] P. H. Notten and P. Hokkeling. Double-Phase Hydride-Forming Compounds; A New Class of Highly Electrocatalytic Materials. J. Electrochem. Soc. 1991, 138: 1877~1885.
- [63] 王超群等. 稀土贮氢合金的相结构研究. 电源技术, 1998, (3): 107-110.
- [64] 国文. 贮氢合金的设计. 金属功能材料, 2001(2): 44
- [65] 李全安, 桑革, 李建文, 等. 非化学计量比贮氢合金 M₁(Ni_{0.71}Co_{0.15}Al_{0.06}Mn_{0.08})_x 的电化学性能. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 659-662.
- [66] 张文鹏, 魏丹, 吴建民, 等. Mm_x(NiCoMnTi)₅ 贮氢合金的电极特性. 功能材料, 1998, 29(6): 665-666.
- [67] 叶辉. 高功率 MH/Ni 电池用负极贮氢合金的研究[博士学位论文]. 上海: 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 2002, 4.

致 谢

本论文是在我的导师唐有根教授的指导下完成的，从论文选题、文献资料的查阅、实验到论文撰写一直得到了唐老师的悉心指导，都溶入了他的智慧和心血。二年半以来，唐老师不仅不厌其烦指导我的论文，还细心地关心我的生活，应该说，没有他自始至终给予我的关怀和指导，我不可能如此顺利完成毕业论文的撰写。在此，我表示对唐老师最衷心的感谢！

同时，我还要感谢本所刘开宇副教授、桑商斌老师和杨占红教授，谢谢他们在我实验过程中对我的帮助与指导。在我实验过程中，本院的李元高老师、唐爱东老师、陈莉莉老师、吴振玉师兄和粉冶所的刘志坚老师为我提供了使用仪器设备的方便，赖德勇老师帮我购买了实验原材料和试剂，对他们对我的无私帮助表示感谢。

另外，在实验期间，徐舟同学、戈启勇同学和胡宏斌同学为我做了部分工作，唐赞谦、刘东任、申建斌和曹泽华等师兄弟给了我提供了很多帮助，在此一同表示感谢！

最后，我还要感谢那些一直在关心和爱护我的老师和同学们，谢谢他们伴我渡过这二年半的美好的时光！

王 勇

2004年1月7日于云麓园

附录：硕士期间发表的主要论文

1. 唐有根,王 勇,杨幼萍. 贮氢合金粉末粒度对其电化学性能的影响. 电池, 2002, 32 (6): 320-322.
2. 唐有根,王 勇,欧阳或. 菱镁材料抗泛霜结露性能研究. 云南大学学报(自然科学版) B 辑, 2002, 24 (16): 112-114.
3. 王 勇, 唐有根. 掺杂元素对 AB₅ 性贮氢合金性能的影响. 电池,(待发表).