

镍 - 金属氢化物电池中的几个物理问题*

张允什 林荫浓 汪根时

(南开大学新能源材料化学研究所 天津 300071)

摘要 镍 - 金属氢化物(Ni - MH) 电池是贮氢合金研制成功之后的产物. 新的高性能贮氢合金的研制是提高 Ni - MH 电池性能的关键之一. 文章对贮氢合金的贮氢机制, 如贮氢原理, 从表面吸附、渗透、体内扩散、相变及其可逆过程, 不仅从化学而且从物理学方面作了说明. 同时也讨论了贮氢材料的宏观、微观结构对性能的影响, 并提出了一些值得进一步探讨的问题.

关键词 贮氢合金, 贮氢机制, 宏观和微观结构, 电化学性能

SOME PHYSICAL PROBLEMS OF Ni - MH BATTERIES

ZHANG Yun Shi LIN Yin Nong WANG Gen Shi

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract New high performance hydrogen storage alloys are crucial to improving the performance of Ni - MH batteries. The mechanism of hydrogen storage, including the storage principle surface, adsorption and permeation, diffusion in the bulk, phase changes and the reverse processes are discussed from both the chemical and the physical points of view. The effects of both macro- and micro- structure on the properties are discussed. Furthermore, several problems which need to be addressed in future are mentioned.

Key words hydrogen storage alloy, hydrogen storage mechanism, macro- and micro- structure, electrochemical property

氢的资源丰富, 作为一种高能量密度、清洁的新能源, 已展示了良好的应用前景. 因此, 在能源紧张、环境污染严重的当今世界, 一直受到工业发达国家的高度重视. 氢能利用包括生产、贮存、运输和应用几个方面, 氢在常态下是气体, 因此氢的贮存和运输是开发氢能源及其应用研究的关键. 自 1969 年以来, Zijstra 等人以及后来的科学家相继发现了在一定环境、温度和压强下能可逆地吸放氢的合金或金属间化合物, 统称为贮氢合金或贮氢材料, 并对其性能进行了深入的研究. 发现这类贮氢材料在吸放氢的过程中伴随有十分可观的热效应、机械(能)压力效应、电化学效应和磁性变化. 除此以外, 还有明显的表面吸附效应及催化作用^[1-6]. 从而形成一种新的功能材料——贮氢合金, 也就是将氢贮存在合金中, 既不用高压钢瓶, 也不用将氢制冷液化用杜瓦瓶存储. 只需在接近常态下存取, 运输也极其方便. 表 1 给出了贮氢合金的贮氢及贮能密度与高压氢、液态氢密度的比较, 即可见其性能之优越.

进入 80 年代以来, 各工业强国都投入了大量的人力、物力对这类新型的功能材料进行基础研究, 应

表 1 各种金属氢化物的贮氢密度、贮氢能力和能量密度的比较^[7]

储存介质	氢密度 / $\times 10^{22}$ 个 H 原子/ cm^3	贮氢能力		能量密度	
		重量 / %	容量 / g/ml	重量 / cal/g	容积 / cal/ml
高压 H_2	5.4×10^{-2}	100	0.008	33900	271
液态 H_2	4.2	100	0.07	33900	27373
MgH_2	6.6	7	0.101	2373	3423
Mg_2NiH_4	—	3.16	0.081	1071	2745
VH_2	10.5	3.81	0.095	701	3227
$\text{TiFeH}_{5.96}$	5.7	1.75	0.094	593	3254
LaNi_5H_7	6.2	1.37	0.089	464	3017

用研究, 并不断地将开发研究成果投入生产, 大有发展成新型产业的趋势. 在其诸多应用中(如: 氢提纯、空调、热泵、制冷等), 以贮氢合金材料为负极, 氢氧化镍为正极的镍 - 金属氢化物电池, 竞争最激烈, 发展也最快. 日本已大量生产, 我国也已建年产千万只电池的生产线, 这是当前贮氢材料在应用方面最有

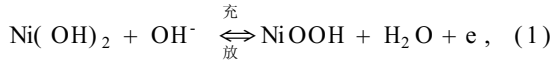
* 国家“八六三”高科技计划资助项目

1999 - 01 - 04 收到初稿, 1999 - 09 - 02 修回

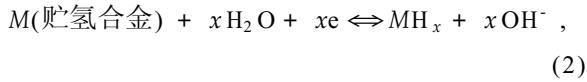
经济价值的突破。

镍-金属氢化物(Ni-MH)电池是一种新型碱性蓄电池,较目前市售的镍-镉电池,具有下述优点:(1)能量密度高,是镍-镉电池的1.5—2倍;(2)不含有毒元素镉,所以又叫绿色电池;(3)输出功率较高;(4)无记忆效应;(5)与镍-镉电池有互换性。

镍-金属氢化物电池的正极反应是:



其负极反应是:



综合(1)式和(2)式,电池的总反应是:



从上述负极反应可以看出:贮氢合金负极承担着储氢和电化学双重任务,因此并非所有的合金都可用作负极材料,作为负极材料的贮氢合金应满足下述条件:(1)贮氢量高,合金材料的P-C-T曲线平台压力合适(在-20—60℃温度范围内,约为 10^{-4} — 10^{-1} MPa);(2)在电池中对氢的阳极氧化有电催化活性,在氢进行阳极氧化的电位范围内有一定的耐阳极氧化能力;(3)贮氢合金氢化物的生成热 ΔH 约在-50—-30kJ/mol·K;(4)在强碱电解质溶液中,贮氢合金的化学性质稳定,耐腐蚀性能好。

经过多年的研究,目前有稀土-镍系及钛-镍系两类金属间化合物可满足上述条件,正在研究的还有一些类系。

现在,我们主要讨论Ni-MH电池的负极材料,也即贮氢合金。氢之所以能储于合金或金属中,缘于金属晶格中有间隙存在。金属原子虽属密堆积结构,但也会呈现多种晶态结构。现在常用的贮氢合金LaNi₅,属于类hcp点阵型,它每个晶胞由6个原子组成。如果把每个原子视作由刚球密堆积而形成的hcp点阵,则这个晶胞的致密度(即原子占晶胞总体积的分数)为74%,即每个晶胞中还有26%的体积是空隙。这种空隙如果以密排刚球球心(原子)作为它的多面体间隙的顶点,则将形成12个四面体,6个八面体。当合金吸氢时,并不是晶胞的每个间隙都进入一个原子。通常情况下的LaNi₅H₇,一个晶胞中进入7个氢原子。而一个LaNi₅晶胞吸氢后的体积是106.83Å³(由测定晶格常数后算出)^[7]。由此可以算出LaNi₅H₇的储氢密度是 6.5×10^{22} 个H原子/cm³,这与表1的数据相近,显然,它比液态氢密度大。当今的Ni-MH电池多是以LaNi₅为基的合金

为负极材料,从70年代末到现在,已经成为一种较成熟的科技产品在市场上销售。但是其本身的性能满足进一步的需求,还有许多问题需要研究探讨。

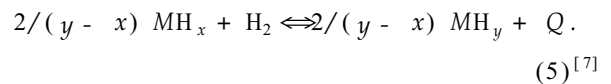
为提高Ni-MH电池的综合性能,使之具有较高的比能量和比功率以及较长的充放电循环寿命,虽已做了大量的工作,但从电极材料的微观结构到反应过程的理论研究和现场测试还是相对薄弱。本文仅就其中部分有关物理方面的问题提出来与有关的专家学者研究讨论,以期对Ni-MH电池的理性认识和性能提高有所裨益。

70年代,南开大学申泮文、张允什等就研制出高性能的储氢合金。近20年来相继出现一系列的高性能储氢合金,如:具有CaCu₅结构的稀土系MNi₅贮氢合金称AB₅型,具有Cl₄,Cl₅,C36Laves相结构的ZrV₂系称AB₂型,还有A₂B型的Mg₂Ni,AB型的TiFe等等。

很多金属吸氢而形成固溶体,当固溶的氢浓度很小时,温度一定,固溶度C_H和固溶体的平衡氢压P_{H₂}(eq)(T)的平方根成正比,即

$$P_{\text{H}_2}(\text{eq})^{1/2} \propto C_{\text{H}} \quad (4)$$

如果加大氢压,使大量的氢溶入合金中,则不仅有高浓度氢的固溶体,而且还会生成金属氢化物(不一定按化合价),则在合金中形成固溶体相(用MH_x表示,称α相)和金属氢化物相(用MH_y表示,称β相),这一过程在一定温度和一定的氢压力P_{H₂}(eq)(平衡压)下进行(一般y ≥ x),其生成反应可写为



合金吸氢过程中C_H(H/M),P_{H₂}(eq),T的关系如图1(简称P-C-T曲线)所示^[8]。

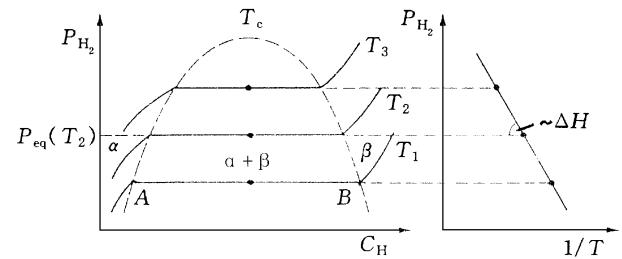


图1 氢的压力-浓度-温度关系图

每一温度下的P_{H₂}(eq)是一条平的等压线,平行于横轴,一般称为压力平台或平台高线。图中也表示了相变情况,每条等温线平台左边为α相,平台区为α+β相,而平台右边为β相。现在假设把金属放置在

温度 T_1 、氢压 P_1 的状态下,就会生成 B 组成的氢化物.如果把该氢化物加热到 T_2 ,就会有压力为 P_2 的氢气放出,直至到组成 A .即低温下吸氢高温下放氢.这样就可以储存和利用组成 B 与 A 之间的氢.对储氢合金的选择,要求 $C_H (= H/M)$ 大, $P_{H_2}(eq)$ 在常温、常压附近为好.以热力学基础知识对储氢合金的一些简单分析表明,贮氢合金的金属氢化物多为放热反应, Q 为负值,根据(2)式的平衡可以近似地求出温度和分解压的关系.设该反应生成的标准自由能变化、标准焓变化、标准熵变化分别为 ΔG° 、 ΔH° 和 ΔS° ,并假设与温度无关(严格地讲, ΔH° 、 ΔS° 都随温度变化)且保持不变,由于 $K_p = 1/P_{H_2}$,则与(2)式平衡常数 K_p 的关系可表示为

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = RT \ln P_{H_2}, \quad (6)$$

$$\text{而 } \partial(\Delta G^\circ/T)/\partial(1/T) = \Delta H^\circ,$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

$$\text{可得 } \ln P_{H_2} = \Delta H^\circ/RT = -\Delta S^\circ/R. \quad (7)$$

在较宽的范围内, $\ln P_{H_2}$ 与 $1/T$ 呈直线关系(如图1右方),可根据直线的斜率求出 ΔH° ,并可根据截距求出 ΔS° .这样,氢化物生成反应中的 ΔG° , ΔH° 和 ΔS° 均可由上述关系求出.用作电池负极材料的储氢合金的氢化物 ΔH° 应该小.(2)式中对不同贮氢合金氢化反应的 ΔS° 的相差较小,因此反应平衡压基本取决于 ΔH° .若储氢合金氢化物分解压为 $0.01 - 1.0 \text{ MPa}$,由于 $\Delta S^\circ \approx -126 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$,则 ΔH° 的范围约为 $-30 - -50 \text{ kJ/mol}$.用热力学方法计算或用电化学方法测量和计算(南开大学周作祥曾做过这方面的研究^[9])均可得到这些热力学量.

但迄今都是用平衡态或准平衡态热力学来研究储氢合金吸放氢.而实际过程又往往是比较复杂(非理想)的,所以有时理论结果与实验结果会有些差别,这就有必要对储氢合金的储氢过程进行更为深入的研究.

早在1932年, Lennard - Jones 就提出了 H_2 在金属表面的吸附、吸收并向内扩散的机制¹⁾,迄今仍有重要指导意义(见图2).

图2是 H_2 分子和氢原子在洁净的金属表面附近吸附的势能曲线. H_2 是以范德瓦耳斯力被吸附,吸附能一般低于 0.2 eV .图中物理吸附和化学吸附曲线从离开金属表面较远处就分开了, H_2 的热分解能 $E_D = 218 \text{ kJ/mol} \cdot K_2(4.746 \text{ eV})$ 恰等于两个氢原

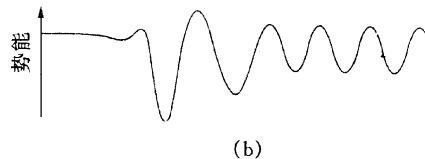
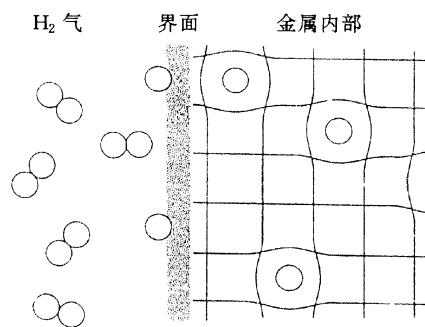
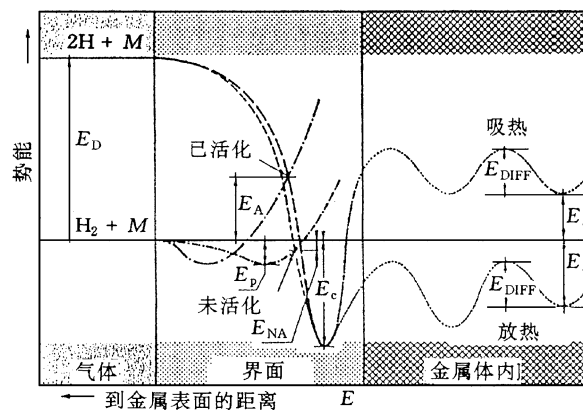


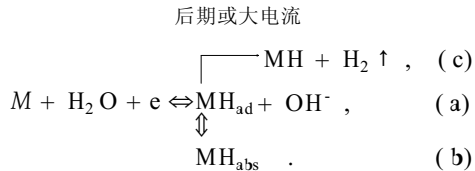
图2
(a) H_2 在金属表面的吸附及进入体内的势能曲线;
(b) H_2 进入金属示意图

子的结合能),其中低平的“ $H_2 + M$ ”是物理吸附曲线(物理吸附热 $E_p \approx 10 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K} = 0.2 \text{ eV}$).图中“ $2H + M$ ”曲线的最低点是化学吸附(化学吸附能 $\approx 50 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$).图中有两条物理吸附曲线,左边的一条可与化学吸附曲线右边的一条曲线在“零”能线上方相交,交点处就是从物理吸附转为化学吸附能所需的活化能 E_A .化学吸附的氢原子将渗入金属体内,在体内晶格的周期势场中进行,或放热,或吸热,并形成固溶体的新相,进而形成另外的新相,金属化合物.用氢的放射同位素检测 Pd 表面吸氢的过程,结果确实如此.众多的研究结果表明, H_2 在不同金属表面势能面的吸附能和吸附键长在不同的晶轴方向各不相同,与表面结构状态也有重要关系.由于问题复杂,至今没有得出一个统一的规律.更何况 $Ni - MH$ 电极表面的吸放氢具有多相反应的催化界面,而且吸放氢的量、速度快,这就更增加了了解其微观过程的难度,在实验中也有一定技术上的困难.但这类问题的研究是有其重要意义的.

1) Lennard - Jones. Trans. Faraday Soc., 1932, 28: 333

众所周知,热力学是化学反应的重要理论基础。下面就 Ni - MH 电池的反应过程来看它和物理学的关系。

电化学的实验证明,储氢合金在电解液中(如在 Ni - MH 电池中)的吸放氢过程可简单表述如下:



我们仅就充放电过程而言。从(a)式看, H₂O 在储氢合金/溶液界面进行反应,形成吸附的氢,随着充电过程的进行,吸附态的氢量增多,便会形成 MH_{abs},进而扩散到合金内部,这就是(b)式。进入到 M 体中的氢原子将在晶体的周期势场中扩散,逐步形成氢在 M 中的固溶体,即如 P - C - T 曲线的 α 相,进而形成 α + β 相以至于 β 相,即 MH_{hyd}(金属氢化物)。放电则是反方向进行的反应。而(c)式则是充电的后期或大电流急速充电, H 来不及与 M 反应而聚集成 H₂ 逸出。总体上看, Ni - MH 电池的电极在电解液中的吸放氢(充放电)与气、固相的吸放氢的过程和机理是相似的,所以上述及以下要讨论的一些物理学方法研究储氢合金的一些问题和结论可用于 Ni - MH 电池相应的一些问题中,有其一定的指导作用或重要的参考价值。当然,电池的反应中也还有一些具体条件如氧化问题,电极在电解液中的腐蚀问题等则需另行讨论。

当氢进入合金后,氢在合金中的扩散进行还比较慢,氢在合金中还是稀薄固溶体时,我们可用菲克(A. Fick)定律解决。当氢在合金中形成固溶体,合金组元化学势梯度将是扩散的重要驱动力。若单相固溶体由 i, j 两种原子构成,它们的摩尔分数浓度分别为 C_i, C_j,而 μ_i, μ_j 则是这些原子每摩尔的化学势, B_i 为迁移率。如果是实际固溶体, v_i 为活度系数,则带有一定的普遍性的扩散定律和扩散系数分别呈如下形式^[10]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[B_i k T (1 + 2 \ln y_i / \partial \ln C_i) \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \right] \quad (8)$$

$$D_i = B_i k T (1 + \partial \ln y_i / \partial \ln C_i) \quad (9)$$

这已经是考虑了各种不同的晶格结构,从不同轴向进入晶体的实际固溶体,但都是二元单相的。而我们的氢与合金形成的固溶体至少是两相的(α 和 β,而 β 中还可能有多形态),而合金的组元有多于二元的,这就给我们用热力学基础理论来计算氢在

合金中的扩散系数带来困难。

另外,人们也从微观角度研究了扩散机制。根据各种实验证明,氢在储氢合金中的扩散多属于间隙机制,即扩散原子在点阵的间隙位置跃迁而导致的扩散。前人做了大量工作,推出了几种常见晶格结构中的扩散系数公式,最后可归纳成如下形式:

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (10)$$

式中 $D_0 = a^2 \nu \exp(\Delta S_0/R)$, $\Delta S_0 = \Delta S + \Delta S_\nu$, ΔS 为激活熵, ΔS_ν 为产生空位缺陷的熵, D_0 为移动频率因子, a 为晶格常数, ν 为扩散原子在晶格中势能谷中每单位时间能跃迁出来的次数, Q 代表一个原子的激活能。要从理论上计算出 D ,就要了解合金晶格中的势能曲线,原子或离子在其中所受各种作用和迁移所需的能量,对实际问题这是比较困难的。现在有多种实验方法,如准弹性中子散射(QENS)、核磁共振(NMR)、隧道电子扫描电镜(TSEM),单独或综合使用均可测出所需各量,这种较精确的测定和较精确的描绘是物理方法的优势,但对工作中的 Ni - MH 电池它们就施展不开了,当然,它们单独测出的结果对 Ni - MH 电池仍然有重要的参考价值。我们也曾经用电化学方法对氢在贮氢合金中的扩散激活能和扩散系数进行测量^[11],发现氢在储氢合金中的扩散系数与合金成分有关,如 Ni 成分的含量对增大扩散系数有利; H 在 LaNi 单晶中的扩散沿[001]面比沿[100]面快;在小粒度中比在大粒度合金粉末中扩散快(因为我们的电极是由合金粉末做成),电极的反应速度通常受到氢扩散的控制。另外,这里氢在合金扩散的动态过程中还有相变,那么扩散系数还将受到相变的控制。1994年,周作祥、黄劲松曾用离子溅射制备的 LaNi_{3.94}Si_{0.54}薄膜研究过氢在其中的扩散行为,发现扩散是分两步进行的:首先形成 α 相,并在 α 相中扩散而形成 β 相,再从 α 相向 β 相扩散,并出现相界面的移动,扩散系数也将出现一系列的变化^[11]。因氢的扩散速度是控制电极反应速度的重要因素之一,所以也就成为提高 Ni - MH 电池的大电流快速充放电的关键之一。氢在其他金属或合金中的扩散问题也是很重要的,如材料的氢处理及其应用方面^[12]等。

从 70 年代到现在的 20 多年里,研制出了多种系列贮氢合金,仍以 LaNi₅ 为基的合金系列应用较普遍。LaNi₅ 虽有一些优良性能,但也存在不耐腐蚀、吸放氢易粉化,其氢化物的分解压较高等不足之处,不适合直接做 Ni - MH 电池负极;如用 Co 部分取代 Ni,可有效降低氢化物的分解压,再用 Al 部分

取代 Ni,可提高耐蚀等等.又由于纯 La 很难提取,而且价格较高,于是考虑用混合稀土取代 La,混合稀土主要含有 La, Ce, Pr, Nd(占 90%以上)等.这样,虽然在有些方面性能提高了,成本也下降了,但容量却降低了.另外, AB₂ 型 Laves 相的 ZrV₂ 合金为了经济适用,提高性能,也采取了一系列取代.还有其他一些成果,不一一列举.以某种合金为基体而以另外的元素部分取代是为了提高某方面的性能,但却又出现了另一方面的问题,因而出现了各式各样取代元素(金属或非金属)的种类或含量,这种排列组合没有正式的统计,大概足有数百上千种,而且现在还在继续发展.

现在,对各种储氢合金的晶体结构研究较多,也比较成熟,如 LaNi₅ 及其吸氢后的晶体结构属六方晶系结构^[7],即使加入一些替代元素,虽然晶胞参数会有一些变化,但大多数不改变其主相晶态结构, ZrV₂ 系也大致如此.但是物质的性质表现更深层次在于其电子结构,金属的电子结构特别是外层电子结构起着决定性的作用(虽然内层电子和核也有一些影响),关于这方面的研究已有十几年的时间(包括理论和实践).在理论研究方面,1982 年以来, M. Gupta 等作了不少工作,他开始用固体理论中的加缀平面波法(APW)计算了 FeTi 的电子结构及吸氢对电子结构的影响^[12],还计算了 LaNi₅ 和 LaNi₇ 的电子结构,从分析 LaNi₅H₅^[13] 体系的态密度的结构,发现了 Ni 与 La 的键作用较弱.在 LaNi₅ 中存在着较强的 Ni—H 金属—氢键,而 La—H 键则较弱.在 LaNi₇ 中,体系的费米能级(E_F)处的态密度较大,它对应于大的电子比热,这些都与实验结果一致.近几年,人们又用量子化学中平均自洽场发展起来的多重散射 X_α (MS- X_α) 方法研究能态结构,用离散变分 X_α (DV- X_α) 方法研究电子布居等^[14],研究曾给出了储氢合金有关电子态密度、电荷密度及电荷转移等信息,这都是有益的.但如能对合金组元 \rightarrow 形成合金 \rightarrow 吸氢、放氢过程中电子态的变化、电荷的转移、成键及键能变化、键长、键方向(键角)等做具体描绘,并给出这些量的大小,那么我们对储氢合金性能的了解、控制和掌握就自由得多了,但现在还差得很远.就当前已存在的一些储氢合金,如 AB₅ 型(及 AB₂ 型等)看,总都牵涉稀土元素,这一号称 21 世纪新材料的特异家族,迄今我们对它们的研究还很不够,稀土的特异性来自它们的电子构型,从 La 到 Lu 随着原子序数的增大,在内层的 4f 轨道逐

一填充电子,这些 4f 电子被外层充满的 5s² 和 5p² 电子所屏蔽.4f 电子的不同运动方式,使稀土具有不同于周期表中其他元素的光、磁、电学等物理和化学特性.在稀土与 d 过渡离子形成层状结构的骨架(如我们前面给出的 LaNi₅ 结构)中,稀土常可稳定有利于载流子运输的结构,而且当三价稀土离子被不等价(如二价)的碱土离子取代时,可导致与其共存同一化合物中的一些 d 过渡离子的价态、电子自旋状态和电子的离域程度发生变化,从而引起导电性能的变化.从而使稀土成为新型电子导体、离子导体以及高 T_c 超导等电子材料的对象^[15],搞清楚稀土合金既有困难也有吸引力.这类微观结构的工作需要理论家与实验专家结合,需要固体理论方法与量化理论方法相结合,再加上计算机的计算和模拟,也许会出现完全新的分子设计的储氢材料或别的金属功能新材料.

需要解决的问题还有很多,如:合金吸放氢过程中的滞后问题,材料中的缺陷与贮氢性能的关系问题,纳米材料的应用问题等等.我们想通过此文抛砖引玉,以期引起各方面专家的重视,大家共同来解决这些问题.

参 考 文 献

- [1] Schlappbach B L. Hydrides for Energy Storage. Oxford: Pergamon, 1978. 293
- [2] Anderson A F, Maeland A J. Hydrides for Energy Storage. Oxford: Pergamon, 1978. 217
- [3] Buschow K H J, Van Mal H H. J. Less Common Met., 1975, 42: 163
- [4] Norkov J K, Holloway S. Surf. Science Rep., 1984, 137: 65
- [5] Bonzel H P. Surf. Science Rep., 1987, 8: 43
- [6] Kiskinova M P. Surf. Science Rep., 1988, 8: 359
- [7] 大角泰章. 金属氢化物的性质与应用(中译本). 北京: 化工出版社, 1991. 16, 24, 73 [Osumi Y. The Properties and Applications of Metal Hydrides. Beijing: Chemical Industry Press, 1991. 16, 24, 73 (in Chinese)]
- [8] Schlappbach L. Hydrogen in Intermettalic Compounds I, 1988, 2
- [9] 周祚祥. 物理化学学报, 1992, 8: 558 [ZHOU Zuo Xiang. Acta Physico-Chemica Sinica, 1992, 8: 558 (in Chinese)]
- [10] 冯端. 金属物理学(一). 北京: 科学出版社, 1987, 490—519 [FENG Duan. The Physics of Metals (I). Beijing: Science Press, 1987, 490—519 (in Chinese)]
- [11] Huang J S, Zhou Z X. Int. J. Hydrogen Energy, 1995, 20 (10): 850
- [12] Yoshimura H. Int. J. Hydrogen Energy, 1997, 22(2/3): 145
- [13] Gupta M. J. Less-Common Met., 1982, 88: 221
- [14] Suenobu T et al. J. Alloys and Compounds, 1995, 221: 200
- [15] 苏锵. 中国科学院院刊, 1997, 7: 2 [SU Qiang. Journal of Academy Sinica, 1997, 7: 2 (in Chinese)]