

合金储氢材料吸/放氢动力学特征及机理研究

杨传铮

上海大学物理系, 上海
Email: yangcz1939@163.com

收稿日期: 2020年11月23日; 录用日期: 2020年12月24日; 发布日期: 2020年12月31日

摘要

综述了合金储氢材料的吸放氢动力学特征。为了探求动力学特征的本质, 综述了合金储氢材料在吸放氢过程中的晶体结构演变实验研究结果, 发现Mg系合金的储氢主体是氢化物, 而Ti和稀土系是氢化固溶体。比较了合金储氢材料的原子密堆情况和间隙空间数量及大小等结构特征, 阐明了吸氢过程的晶体学行为, 并从晶体学行为的热力学定性解释了合金储氢材料的储氢动力学等特征。在适当的氢压下, 不同温度下吸氢动力学曲线的特征是: 1) 以氢化物为储氢主体的材料(Mg系), 初始吸氢速率和饱和吸氢量随温度的升高而增加; 2) 以氢化固溶体为储氢主体的材料(Ti系和稀土系)初始吸氢速率和饱和吸氢量随温度的升高而降低。

关键词

合金储氢材料, 储氢动力学特征, 晶体结构特征, 吸放氢机理, 氢化物, 氢化固溶体

The Characters and Mechanism Research of Hydrogen Absorption/Desorption Kinetics for Alloy Hydrogen Storage Materials

Chuangzheng Yang

Department of Physics, Shanghai University, Shanghai
Email: yangcz1939@163.com

Received: Nov. 23rd, 2020; accepted: Dec. 24th, 2020; published: Dec. 31st, 2020

Abstract

The characters of hydrogen absorption/desorption kinetics for alloy hydrogen storage materials have been summarized. For searching the nature of hydrogen absorption/desorption kinetics, the experimental research results of evolution of the phase structure during hydrogen absorption/desorption

processes have been summarized. It is found that hydrogen storage host is hydride for Mg system alloys and is hydrogenation solid solution for Ti and rare-earth systems. The situation of atom close packing and the number of interstitial sites as well as size of interstitial space of hydrogen storage materials were compared. The crystallographic behaviors in hydrogen absorption/desorption processes have been expounded. The characters of hydrogen storage kinetics for alloy hydrogen storage materials were qualitatively explained from the thermodynamics of crystallographic behaviors. Under appropriate hydrogen pressure and different temperature, characters of hydrogen absorption kinetics curves are: 1) The hydrogen absorption rate of initial stage and saturation quantity of hydrogen absorption increase with temperature increase for the materials (Mg system) that the host of hydrogen absorption is the hydride; 2) The hydrogen absorption rate of initial stage and saturation quantity of hydrogen absorption decrease with temperature increase for the materials (Ti and rare-earth systems) that the host of hydrogen absorption is the hydrogenation solid solution.

Keywords

Alloy Hydrogen Storage Material, Character of Hydrogen Storage Kinetics, Character of Crystal Structure for Hydrogen Storage Material, Mechanism of Hydrogen Absorption/Desorption, Hydride, Hydrogenation Solid Solution

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

合金是以二(多)元金属组成的金属材料的总称。合金储氢材料主要有四个重要系列[1] [2]: 1) AB型合金, 以 TiFe、Ti(Fe_{1-x}Mn_x)为代表; 2) AB₂型 Laves 相储氢合金, 其有三种结构, 立方 C15 型, 如 MgZn₂; 六方 C14 型, 如 MgCu₂; 六方 C36 型, 如 MgNi₂ 系合金; 3) AB₅型稀土系合金, 如 LaNi₅、MmNi₅ (Mm 为混合稀土金属)、LaNi₄Cu 等, 以及用其它元素部分取代 Ni 的其它 AB₅ 合金等; 4) Mg 基储氢合金, 如 Mg₈₈Y₁₂、Mg-Cu 等, 以及添加其它少量元素的合金。

材料储氢性能的表现是多方面的[3], 但常用的储氢材料性能衡量标准是: 1) 体积储氢密度, 即系统单位体积内储存氢气的质量(kg/m³); 2) 质量储氢密度, 即系统储氢的质量与系统质量的比(%). 上述四种储氢材料之前三个重要系列中主要材料的储氢密度数据给予表 1 和表 2。

Table 1. The volume density and quality density of different hydrogen storage materials [1]

表 1. 不同储氢材料的体积密度和质量密度[1]

系统名称	气态 H	液态 H	MgH ₂	TiH ₂	γ-TiFeH _{1.95}	LaNi ₅ H _{6.7}
容积密度/cm ³	5.4 × 10 ¹⁹	4.2 × 10 ²²	6.6 × 10 ²²	9.1 × 10 ²²	5.7 × 10 ²²	7.6 × 10 ²²
质量密度/%	100	5.4	7.66	4.04	1.84	1.58

Table 2. The mass and volume of required materials for storage equal-quantity (7 m³) hydrogen [1]

表 2. 储存等量(7 m³)氢气所需材料的质量和体积[1]

系统名称	气态 H	液态 H	MgH ₂	TiH ₂	γ-TiFeH _{1.95}	LaNi ₅ H _{6.7}
质量/kg	0.6	0.6	8	16	34	41
体积/L	7000	9	5.5	4.2	6.6	4.8

从表 1 和表 2 可知,合金氢化物的储氢密度是气体氢(标准状态下)的 1000 倍,即与 1000 大气压下储氢量相当;某些金属材料(如 TiH_2 等)的储氢量仅为液态储氢量的一半。

就应用的角度而言,不仅要求材料的吸氢量,还应考虑吸氢的速度、放氢的速度、储氢的稳定性、吸氢-放氢的循环性能,以及成本和经济效益等;就新材料研发和应用基础研究而言,除应用角度要求的指标外,材料吸放氢动力学特性和热力学分析也是十分必要的,并需进一步探求影响动力学特性的根本原因和机理。

众所周知,“在哲学领域,物质决定意识;在自然科学领域,结构决定功能。”合金储氢材料的储氢性能由合金储氢材料的结构所决定。

要探求储氢材料的吸放氢机理,就必须在进行测定吸放氢动力学曲线的同时,用在线(*in situ*)或准动态地实时的测试分析方法观测和研究储氢材料母体的晶体结构和微结构在吸放氢过程中的演变。因此本文在总结四类合金储氢材料吸放氢动力学特性的规律(第 2 节)和储氢材料母体相结构在吸放氢过程中的演变规律(第 3 节)的基础上,通过对四类合金储氢材料的晶体结构特征及其与储氢主体(氢化物)之间的关系的研究(第 4 节)、氢原子在不同储氢材料中的扩散行为及热力学的综合分析,以探求合金储氢材料的吸放氢机理。

2. 典型合金储氢材料的吸氢动力学特性

研究吸放氢动力学特性的方法是在测试系统在给定压力下测定储氢材料不停顿吸氢的相对量与时间的关系曲线,即在给定氢压力情况下,测定不同温度时的吸(放)氢相对量随时间的变化(P-C-T)曲线;在给定温度下,测定不同氢压力时吸(放)氢相对量随时间的变化(T-C-T)曲线。

2.1. AB 型 Ti 系储氢材料的吸氢动力学特性

Lee、Byun 和 Park 等[4]研究了 TiFe 及其合金氢化动力学。图 1 示出 TiFe 在几个恒压下氢化反应分数 F ~时间 t 的作图,可见在开始阶段 F 随时间呈线性变化,这表示反应速率不变。直线的斜率,即反应速率随反应进程逐渐降低。上述现象表明,总的反应速率有多个梯级控制,即速率控制梯级因反应进程而变。

如果在恒压 P_0 下,温度增加,包括活化能项的指数项增加,但平衡压力 P_{eq} 或驱动力项降低。如上所述,活化能相对较小,在恒压 P_{eq} 下随温度急剧变化,反应速率随温度升高而降低。因为在这个系统中不考虑驱动力项,活化能将出现负值。事实上,Stakebake [5]已报导 U 氢化中负的活化能。

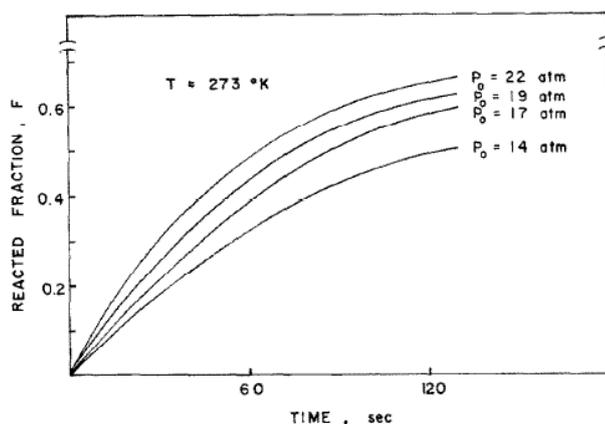


Figure 1. Hydronation dynamic curve of TiFe under 273 K and several hydrogen pressures [4]

图 1. 在 273 K 和几种氢压下 TiFe 的氢化动力学曲线[4]

Wajiad 等[6]在不同氢压和衡压 2.7 MPa 下 10°C、30°C 和 45°C 测定了用 Cu 和 Y 部分替代的储氢 Ti-Fe-Mn 合金吸氢动力学曲线(氢浓度~时间), 结果表明, 当纯洁的样品暴露在氢气氛的初期吸氢活性是快的; 在同一温度下吸氢量随压力增加而增加; 在相同压力下, 吸氢量随温度升高而降低。分别 10°C 750 秒, 30°C 250 秒和 45°C 350 秒, 最大吸氢能力分别为 1.67 wt%、1.41 wt% 和 1.32 wt%。在吸氢的潜伏期明显短, 到达饱和点的溶解反应时间不超过几分钟。10°C 到达较高能力, 相反, 在 45°C 吸氢功能相对低下, 而在 30°C 反应速率相对最快, 到达平衡点非常快。

2.2. Laves 相 TiCr₂ 储氢材料吸氢放氢动力学特征[7] [8]

根据 Ti-Cr 二元相图, TiCr₂ 有一定成分范围, 而且高温时为 γ -TiCr₂, 属六方 C14 结构; 低温(<800°C) 为 α -TiCr₂, 属立方 C15 结构; 在中温段则为 β -TiCr₂, 为 C14 和 C15 混合物。

黄太仲[8]为了考察不同 Cr/Ti 比对合金吸放氢性能的影响, 设计了不同 Cr/Ti 比的合金, 并进行了 P-C-T 测试, 各合金在不同温度下的 P-C-T 曲线表明, 随着测试温度的升高, 合金的吸氢量降低, 吸放氢间的滞后效应减弱。在 273 K 时, 随 Cr/Ti 的增加, 合金的滞后效应有所增强, 但各合金的滞后效应还是很低的。根据各合金的 P-C-T 测试结果, 可以得到不同温度下各合金最大吸氢量和可逆吸氢量, 结果表明合金的可逆吸氢量和最大吸氢量都随温度增加而减少, 而且, 在 273 K 时, TiCr_{1.8} 时吸氢量最高, 但随着温度升高吸氢量降低很快。

黄太仲等[8] TiCr_{1.8-x}Mox (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2) 合金的 P-C-T 测试结果也显示上述规律, 即随着测试温度的升高, 合金的吸氢量降低。

2.3. AB₅ 稀土系吸氢材料吸氢动力学特性

2.3.1. LaNi₅ 吸氢过程动力学特性[9]

吕曼琪、戚震中、吴平森[9]报导了 LaNi₅ 吸氢动力学曲线, 图 2 给出了在相同的初压下不同温度吸氢时吸氢量随时间变化的曲线; 图 3 给出在相同的吸氢温度, 当初压不同时吸氢量与时间的关系, 显然, 在 $w \sim \log t$ 图上, 每一条曲线都由两段斜率不同的直线构成, 吸氢量高的部分所对应的那一段直线具有较小的斜率, 随温度的升高或初压的降低, 每一曲线上的两部分直线的斜率相差愈小, 以至于十分接近。

LaNi₅ 的吸氢反应是: $\text{LaNi}_5 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{LaNi}_5\text{H}_6$, 这样的氢化物形成过程必然包括下面几个步骤: 氢分子在金属表面分解为氢原子, 即表面反应; 氢原子向金属内部扩散; 金属间化合物到其氢化物的相转变。

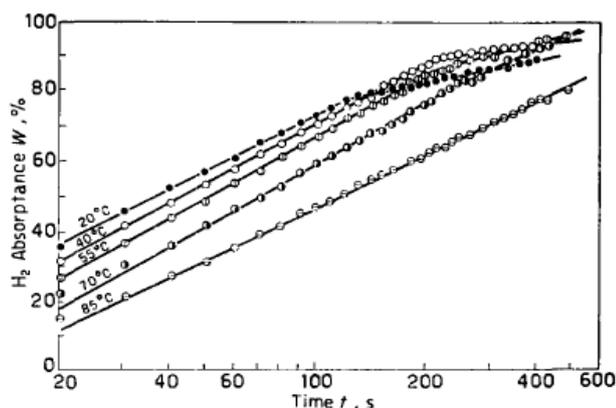


Figure 2. Change of LaNi₅ Hydrogen Absorption quantity with time under different temperature and beginning pressure of 30.7 atm [9]

图 2. 初压为 30.7 atm, 温度不同时 LaNi₅ 吸氢量随时间的变化[9]

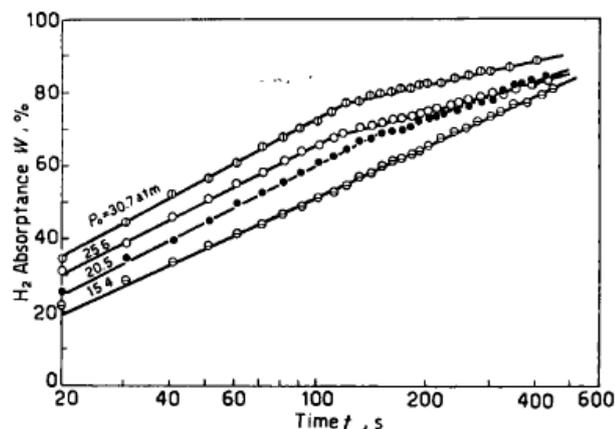


Figure3. Change of LaNi₅ Hydrogen Absorption quantity with time under different beginning pressure [9]

图 3. 初压不同时 LaNi₅ 吸氢量随时间的变化[9]

2.3.2. LaNi_{5-x}Al_x 储氢动力学特性[10] [11]

文献[10] [11]出 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金在 333 K、353 K、373 K 和 423 K 初始活化后吸氢 P-C 等温曲线 (P-C-T)，合金的储氢能力系统地降低，吸氢平台压力随温度增加而明显增加。平台压力(p_{eq})与温度的关系函数是 $\ln p_{eq} = -4820/T + 12.46$ 。在 353 K 是饱和氢化物的分子式 LaNi_{4.25}Al_{0.75}H_{4.2}，与 LaNi₅H₆ 相比较，LaNi_{4.25}Al_{0.75} 的饱和和吸氢能力降低近 30%，平台压力也明显降低。

LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金在 1020 kPa (吸氢容器初始压力) 25 个循环后吸氢的动力学曲线示 d 得知，在 333 K 和 373 K 60 秒内下，1 个摩尔 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 能吸氢超过 4 摩尔的 H₂，但在 423 K 100 秒内仅吸氢 3 个摩尔 H₂，吸氢速率随温度升高而降低。

张瑞静、吕曼祺和曹大力等研究了 LaNi_{5-x}Al_x 中 x 对储氢性能的影响[12]。LaNi_{5-x}Al_x 合金在 333, 353, 373 K 时的压力 - 组成等温线(P-C-T)显示，在同一温度下，Al 含量增加使合金的平衡压力下降，平台长度即吸氢量有所减少。

根据上述结果，有人认为“已有研究结果普遍表明，在一定氢压条件下，合金氢化物储氢材料的饱和和吸氢量随温度的升高而减小”。情况究竟如何，是不是所有合金储氢材料都是如此，且看下面的实验研究结果。

2.4 . Mg 系储氢合金的吸氢 - 放氢动力学特征

2.4.1. Mg₈₈Y₁₂ 合金的吸氢 - 放氢动力学特征[13]

Yang Yuan 和 Bu 等[13]研究获得 Mg₈₈Y₁₂ 合金的吸氢和放氢动力学曲线分别示于图 4(a)和图 4(b)。从图 4(a)可知，在温度 $\geq 290^\circ\text{C}$ 的试样显示较好的动力学曲线，低于 290°C ，显示低劣的动力学功能，但在 100°C 和 150°C 下 60 分钟内仍能吸氢 2.63 wt% 和 3.94 wt%；关于放氢在相对较高温度下，合金呈现好的动力学，在 380°C 下放氢能 10 分钟内完成。但它与温度有关，在低于 320°C 变得很差，如图 4(b)所示， 290°C 全部放氢约 400 分钟。

有三种模型来描述吸氢和放氢反应的不同动力学阶段：(a) 表面反应模型，(b) Johnson-Mehl-Avrami (JMA)模型，(c) 收缩体积(CV)。Yang 用 JAM 模型拟合放氢曲线给出最好的结果，该模型用于在吸氢和放氢期间发生成核和长大过程的情况。JMA 方程表示如下：

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = kt \quad (1)$$

这里 α 是反应分数， k 是速率常数， n 为反应级，按照拟合结果，对放氢反应 n 值取 3。

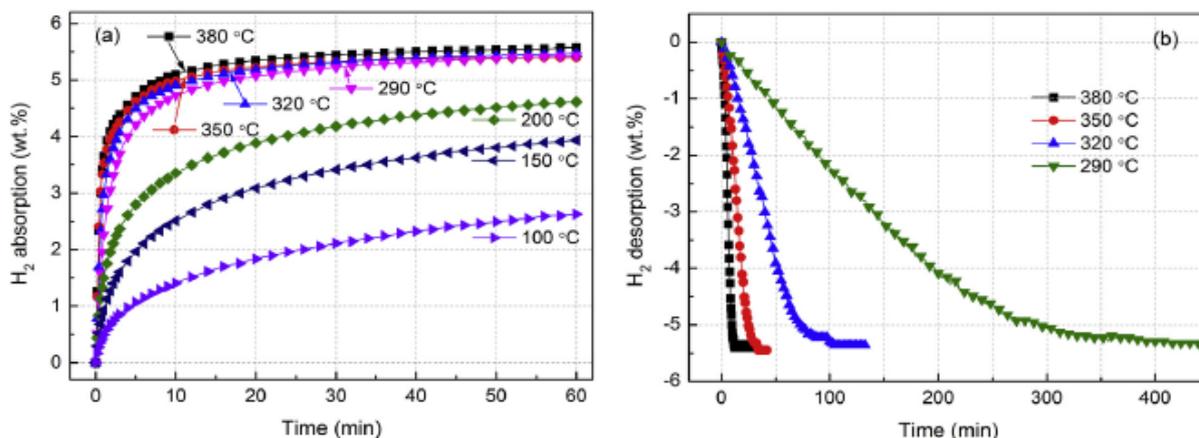


Figure 4. Dynamic curve of hydrogen absorption/desorption for $Mg_{88}Y_{12}$ alloy under different temperature; (a) Hydrogen absorption under 3 MPa pressure; (b) hydrogen desorption lower 0.03 MPa

图 4. 在不同温度下 $Mg_{88}Y_{12}$ 吸/放氢动力学曲线。(a) 在 3 MPa 氢压力下吸氢, (b) 在低于 0.03 MPa 氢压下放氢[13]

2.4.2. Mg-Cu 合金吸氢放氢动力学[14]

Wu, Li 和 Zhang [14] 报导了未掺、掺 Y 和 Ni 的 Mg_2Cu 合金在 4 MPa 压力下吸氢的动力学曲线示于图 5, 比较可看出, 未掺样品在 250°C 吸氢慢, 增加氢化温度到 300°C, 吸氢速率变得较快, 满吸氢能 5 分钟内完成, 见图 5(a); 对于掺 Y 和 Ni 的样品 250°C 满吸氢 10 分钟内完成, 300°C 2 分钟内完成, 见图 5(b)。这意味着纳米结构的 Mg_2Cu 合金和嵌入 Mg_2Cu 基体中 YH_2/YH_3 对 Mg_2Cu 非平衡反应都有好的催化效应。

为了理解未掺的 Mg_2Cu 和掺 Y 和 Ni 样品放氢特性, 等温去氢化曲线是需要的, 见如图 6。能够看到, 在动力学上, 放氢比 300°C 吸氢慢。当去氢化温度增加到 350°C, Mg_2Cu 和掺 Y 和 Ni 样品在 3 分钟内分别是 0.99% 和 1.93% 的氢, 说明掺 Y 和 Ni 的 Mg_2Cu 样品显示比未掺的样品有较好的放氢动力学,

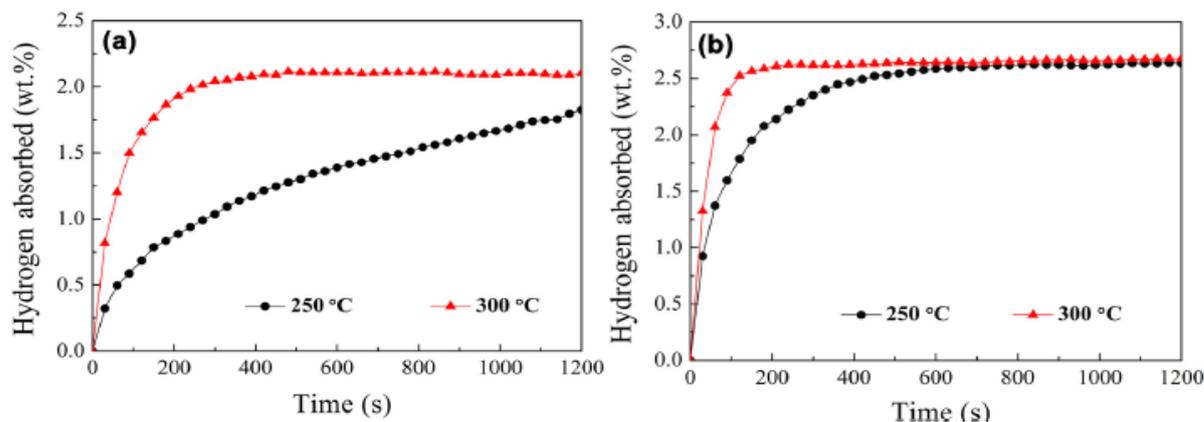


Figure 5. Time relation curve of Hydrogen absorption for hydrogen storage alloy of Mg system [14]. (a) Mg_2Cu sample of no doping; (b) Sample doped Y and Ni

图 5. Mg 系合金储氢吸氢时间关系曲线[14]; (a) 未掺杂的 Mg_2Cu 试样; (b) 掺 Y、Ni 的试样

如上所述, 放氢前, 在已氢化的, 掺 Y 和 Ni 的 $MgCu_2$ 样品中, $MgCu_2$ 和 MgH_2 与 Mg_2NiH_4 , YH_2 及 YH_3 一起存在, 因此纳米结构的 Mg_2NiH_4 和 YH_2/YH_3 对逆反应也有催化效应。

2.4.3. 用 1 mol% Nb_2O_5 催化的 Mg 储氢合金吸氢放氢动力学特征[15]

出用 1 mol% Nb_2O_5 催化的 Mg 储氢合金的吸氢曲线[15], 在较低氢压(0.2 MPa)下, 初始吸氢速率和饱和吸氢量都随温度的增加而增加。但氢压在 1.0 MPa 下, 250°C 是初始(30 秒前)吸氢速率和吸氢量都低

于 150°C 时的情况; 氢压在 3.0 Mpa 时, 更是出现交叉情景。初始(30 秒前)吸氢速率和吸氢量都低于 150°C 时的情况; 氢压在 3.0 Mpa 时, 更是出现交叉情景。

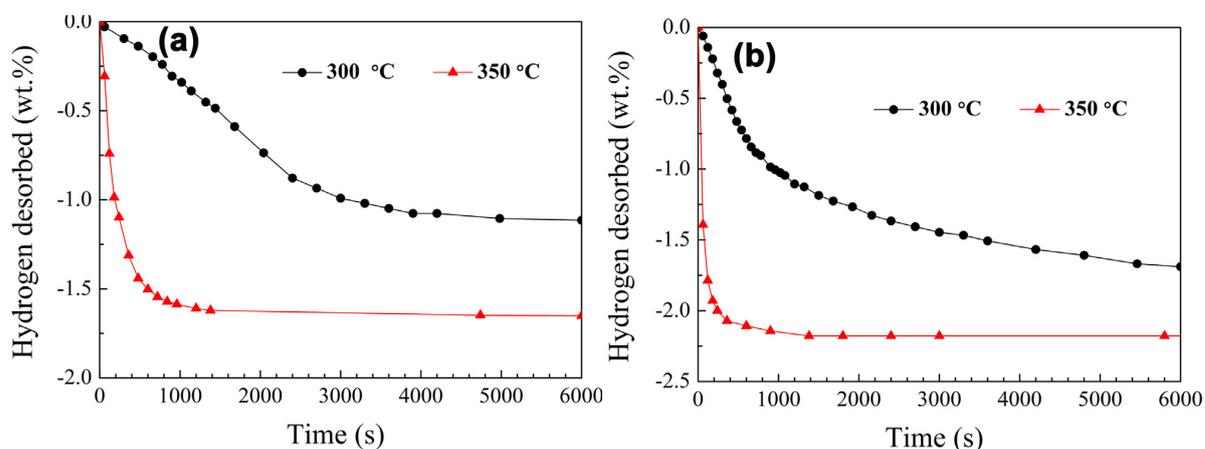


Figure 6. Hydrogenation curve under equal temperature of hydrogen desorbed materials; (a) Mg_2Cu sample of no doping; (b) Sample doped Y and Ni

图 6. 去氢化材料的等温放氢曲线[14], (a) 未参杂的 Mg_2Cu 样品, (b) 掺 Y 和 Ni Mg_2Cu 样品

2.5. 小结

本节的内容总结如下:

1) 在恒定的温度和不同的氢压下, 初期吸氢速率随氢压力的增加而加快, 吸氢饱和量也随氢压增加而增加, 这一点看是很好理解的。所述四类合金储氢材料都符合这规律; 这里所说“初期吸氢速率”是初期动力学曲线斜率得知的。

2) 在恒定的氢压和不同温度下, 初期吸氢速率和吸氢饱和量随温度的变化存在两种绝然相反的情况: i) 初期吸氢速率和吸氢饱和量随温度的增加而降低, AB 型 TiFe 系、 AB_2 型 Laves 相和 AB_5 型稀土系储氢材料符合该情况, 但 Mg 系储氢材料不符合该规律。ii) 初期吸氢速率和吸氢饱和量随温度的增加而增加, Mg 系储氢材料符合这种情况, 而 AB 型 TiFe 系、 AB_2 型 Laves 相和 AB_5 型稀土系储氢材料不符合; 这正是本文要研究的问题。

3. 吸放氢时储氢材料的结构演变

在《储氢材料》[16]、《金属氢化物的性质与应用》[17]和《Hydrogen in Intermetallic Compounds》[18]书籍和文献中, 常常通称为“金属氢化物”储氢, 顾名思义, 金属及其合金在吸氢之后的产物为金属/合金的氢化合物。是不是所有的合金吸氢材料吸氢后的产物都是“氢化合物”呢? 值得实验研究和分析。要研究这个问题, 必须从储氢材料在吸-放氢过程中的晶体结构演变入手。

要研究储氢材料在吸放氢过程中的结构演变, 关键是正确无误地对吸放氢过程中的中间产物和最终产物做出正确无误地鉴定和判断。

为下面讨论方便, 引入“氢化物, (Hydride)”和“氢化固溶体(Hydrogenation Solid Solution)”两个概念。合金氢化固溶体, 其晶体结构与母相相同, 这个相同不仅空间群相同, 晶体结构也相同。由于氢是周期表中第 1 号元素, 原子半径远小于金属原子半径, 氢原子可能仅占据母相的间隙位置, 形成合金间隙式固溶体, 只产生母相点阵参数的微小变化, 而且这种点阵参数之变化与吸放氢浓度有一定关系。氢化物相的结构则与母相不同, 因为氢原子可能不占位间隙位置, 而占据一定的晶体学点阵位置, 应给出不同于母相的衍射花样, 因此较容易判定是否是氢化物。

如果在形成氢化物相时, 氢原子占据原母相的间隙空穴位置而形成氢化物, 那么该氢化物的晶体结构保持母相的结构不变, 有人称之为间隙式氢化物, 其本质就是氢化固溶体。

多晶物质的 X 射线衍射花样就如像人类的指纹一样, 可做出物相的正确判断。其依据是国际衍射数据委员会(ICDD)的粉末衍射卡组(PDF)数据库——PCPDFwin [19]中的标准数据, 其方法在《物相衍射分析》[20]和《材料射线衍射和散射分析》[21]两本书的有关章节中有较详细地介绍。1) 通过对待分析样品衍射花样进行检索/匹配和判断; 2) 在已知各氢化物相的晶体结构数据(晶系、空间群、点阵参数和各原子在晶胞中的位置及其占为几率)时, 可对待分析花样进行 Reitveld 全谱拟合-精修。然而, 关键的是合金储氢材料在吸放氢过程中观测的实验手段和方法。国际和国内都开发了实验室 X 射线源和同步辐射 X 射线的在线(*in situ*)衍射装置[22] [23] [24], 可对储氢材料在吸放氢过程作实时的动态观测和分析[25] [26] [27]; 另一个重要问题是最好要有衍射分析专家的参与。

3.1. Ti 系合金在吸放氢过程中的结构演变[6]

图 7(a)给出 Wajid Ali 等[6]用 Cu 和 Y 取代的刚合成 Ti-Fe-Mn 样品的 XRD 花样, 由图可知, 主要的衍射峰都属于具有 CsCl 有序结构的 TiFe 相, 而没有发现其它相, 其 Rietveld 分析结果见图 7(b), 并列入表 3。

由图 7 和表 3 可知, 试样吸氢前后晶体结构没有变化, 仅点阵参数和晶胞体积有所增大。这表明, 吸氢过程是氢化固溶体 TiFe-H_n 的形成, 放氢过程是氢化固溶体 TiFe-H_n 的分解。

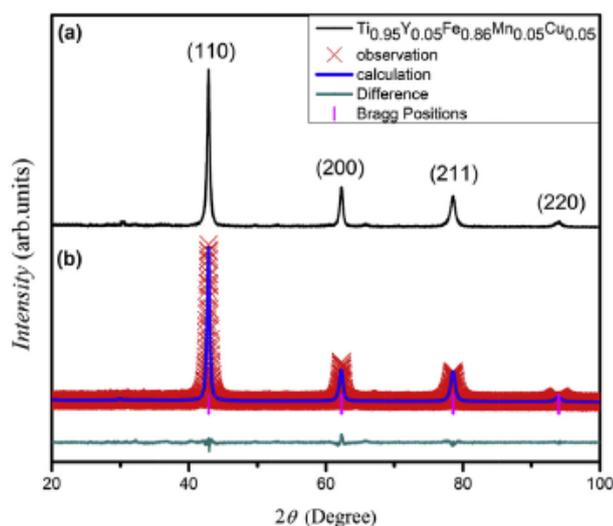


Figure 7. (a) XRD pattern of synthesized Ti-Fe-Mn sample substituted with Cu and Y; (b) Results of Rietveld refinement [6]

图 7. (a)用 Cu、Y 替代合成 Ti-Fe-Mn 样品的 XRD 花样, (b) Rietveld 精修结果[6]

Table 3. Analysis results of synthesized Ti-Fe-Mn sample substituted with Cu and Y and de-hydratonation sample [6]

表 3. 用 Cu、Y 替代的 Ti-Fe-Mn 合成试样和已氢化样品的分析结果[6]

试样	晶体结构	点阵参数(nm)	密度(g/cm ³)	体积(10 ⁻⁶ pm ⁻³)
TiFe	CsCl-型	0.2976	6.53	30.40
刚铸造 Ti-Fe-Mn 合金	CsCl-型	0.2983	6.89	30.54
吸氢之后	CsCl-型	0.2990	6.47	30.73

3.2. Laves 相 TiCr₂ 储氢合金在吸放氢过程中结构演变[28] [29]

为了进一步研究 TiCr₂Laves 相 BCC 相的吸氢本质, 吸放氢前后的样品的 XRD 花样示于图 8 中。从图 8 可以看出, 有机械合金化(MA)和机械研磨(MG)制备的两种样品都保持了 BCC 结构, 由于氢原子进入 BCC 的间隙位置, 导致点阵参数的增大, 因此二者的谱线均向低角度方向位移。这表明这种 BCC 结构的吸氢方式以合金间隙式固溶体为主, 并没有发生相变。由于机械合金化制备的样品吸氢量要比机械研磨的样品大, 最大吸氢量达 1 wt%, 吸氢前后前者位移量比后者大。但在图 8 中机械研磨的样品衍射峰向低角度位移量反而大, 这可能是因机械合金化的样品放氢量大, 剩余的氢量反而比机械研磨的样品低, 故后者的衍射线向低角度位移量反而大。

此外, 还有表 4 所列 AB₂ 型 Laves 相的研究结果[29]。从上述研究结果知道, Laves 相储氢合金吸氢后大多结构没有变化, 形成母相间隙式固溶体。

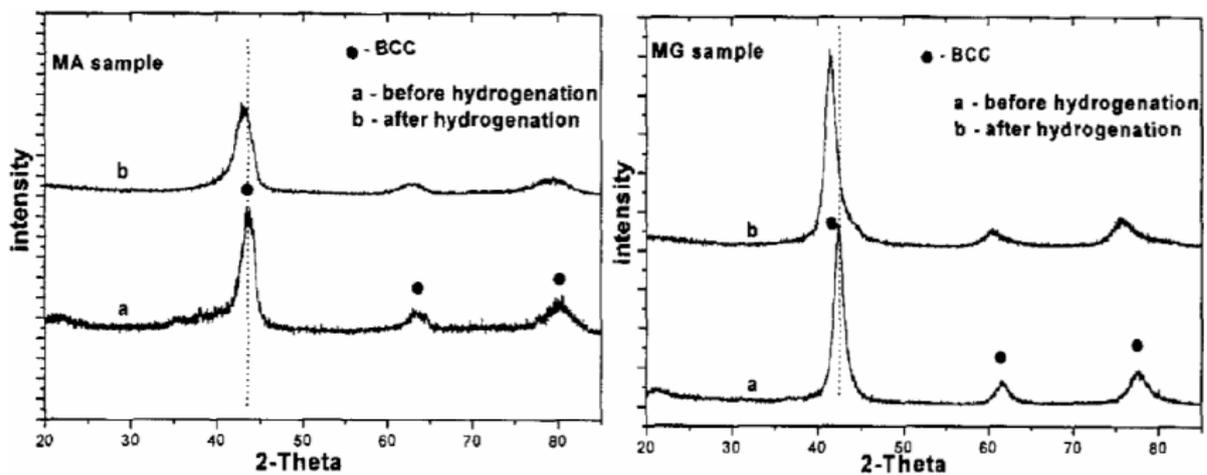


Figure 8. Diffraction patterns before and after hydrogen absorption of cubic TiCr₂ alloy prepared using two methods of mechanical alloyization(MA) and mechanical grind(MG) [28]

图 8. 机械合金化(MA)和机械研磨(MG)两种方法制备的立方 TiCr₂ 合金吸氢前后的衍射花样[28]

Table 4. Research results of structure evolution during hydrogen absorption/desorption processes for hydrogen storage materials of some AB₂-type and Laves phase [29]

表 4. 一些 AB₂ 型 Laves 相储氢材料吸放氢吸放氢过程结构演变的研究结果[29]

AB ₂ 金属间化合物Laves相	氢化物现有数据	参考文献
ZrM ₂ (M = V, Cr, Mn, Co, Mo)	化合物是母相的固溶体	[30]
Zr(CoxM1-x) ₂ , M = V, CrMn, 0 < x < 1	没有观测到相变的证据, 因此为固溶体	[31] [32]
Zr(V _x Fe _{1-x}) ₂ , Zr(Mn _x Fe _{1-x}) ₂ , Ti(V _x Fe _{1-x}) ₂ , Ti(Mn _x Fe _{1-x}) ₂	未进行结构研究	Brookhaven National Lab., 1977, 1978, 1979
TiCr ₂	TiCr _{1.8} H _{2.1} ~TiCr _{1.8} H _{3.6} 成分范围为正交结构	[33]
Zr(Al _x Fe _{1-x}) ₂ 和Zr(Al _x Co _{1-x}) ₂ 0 < x < 1	没观测到结构的变化	[34]
ZrMn ₂	保持六方(C14)结构, 氘原子占6h(1)、6h(2)、22k和24l位, 占位几率分别为0.052、0.312、0.376和0.179	[35]
ZrV ₂	保持立方(C14)结构, 氘原子占8b、32e和96g位, 占位几率分别为0.002、0.387、0.249	[36]

3.3. AB₅型稀土系合金在吸放氢过程中的结构演变

3.3.1. LaNi_{4.83}Sn_{0.314} 吸放氢过程的原位 X 射线衍射研究[37] [38]

袁志庆, 吕光烈, 曾跃武等[37] [38]对过量快凝合金 LaNi_{4.83}Sn_{0.314} 吸放氢过程的原位 X 射线衍射研究。充放氢过程中各主要阶段的 XRD 图谱及 Rietveld 结构精修结果如图 9 所示。从图 9 中可以发现, 吸氢至 $x = 2.0$ 时存在两个相, α 相 + β 相; $x = 4.0$ 时仅存在一种相 β , 而放氢至 $x = 1.5$ 时, 又存在两个相。因此, LaNi_{4.83}Sn_{0.314} 合金在充放氢过程中的相变呈现典型的 $\alpha \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$ 过程, 不过该相变属赝相变, 即晶体结构不变, 见图 9(a)和图 9(c), 但线条明显向低角度方向位移。 α 相和 β 同时存在, 显示吸氢和放氢都有从颗粒表面到颗粒内部的过程。随着充氢过程的深入, α 相的含量逐渐减小, β 相的含量逐渐增加, 在放氢过程中的相含量变化则与之相反。

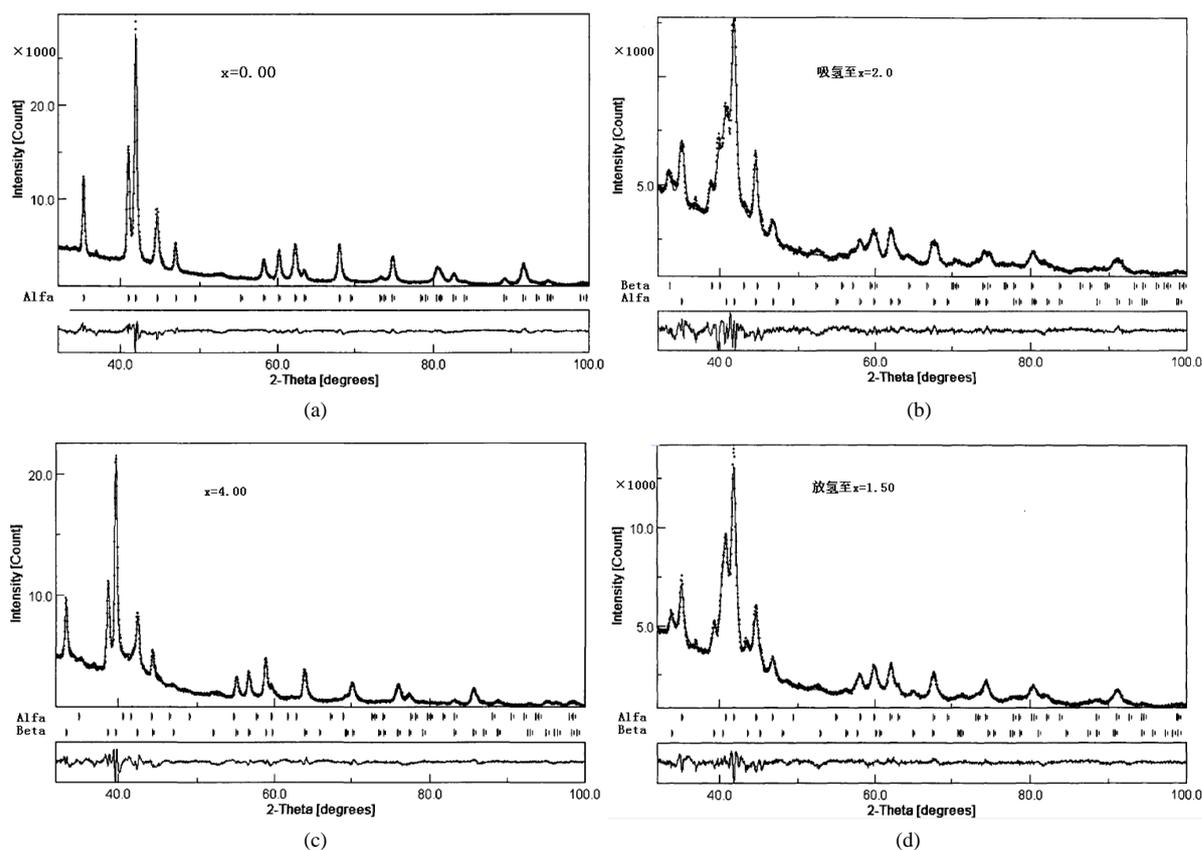


Figure 9. XRD patterns and Rietveld refinement results of LaNi_{4.83}Sn_{0.314} alloy [37] [38]. Original sample (a), Hydrogen absorption $x = 2.0$ (b); $x = 4.0$ (c); afterward hydrogen desorption $x = 1.5$ (d)

图 9. LaNi_{4.83}Sn_{0.314} 合金原样(a) ($x = 0.0$)吸氢至 $x = 2.0$ (b) 4.0 (c) 然后放氢至 $x = 1.5$ (d) 时的 XRD 花样及 Rietveld 精修结果[37] [38]

3.3.2. 镍 - 氢电池充放电过程准动态 XRD 研究[39] [40] [41]

镍 - 氢电池充放电几个阶段的负极活性材料 AB₅ 的 XRD 图谱示于图 10 中。从整体来看 AB₅ 合金的结构在充电过程中没有明显的变化, 但精细结构和微结构也有变化。点阵参数 a 和 c 都随充电深度增加而增加, 微应变 ϵ 也随充电深度增加而增加。放电情况正好相反, 但并恢复到原始状态, 这表明在充 - 放电过程中存在某些不可逆因素。这一研究结果表明, LaNi₅ 在镍 - 氢电池充放电的吸放氢过程中晶体结构保持不变, 但微结构参数随之变化。换言之, 吸放氢过程是 LaNi₅ 合金间隙式固溶体 LaNi₅-H_n 的形成

和分解过程。

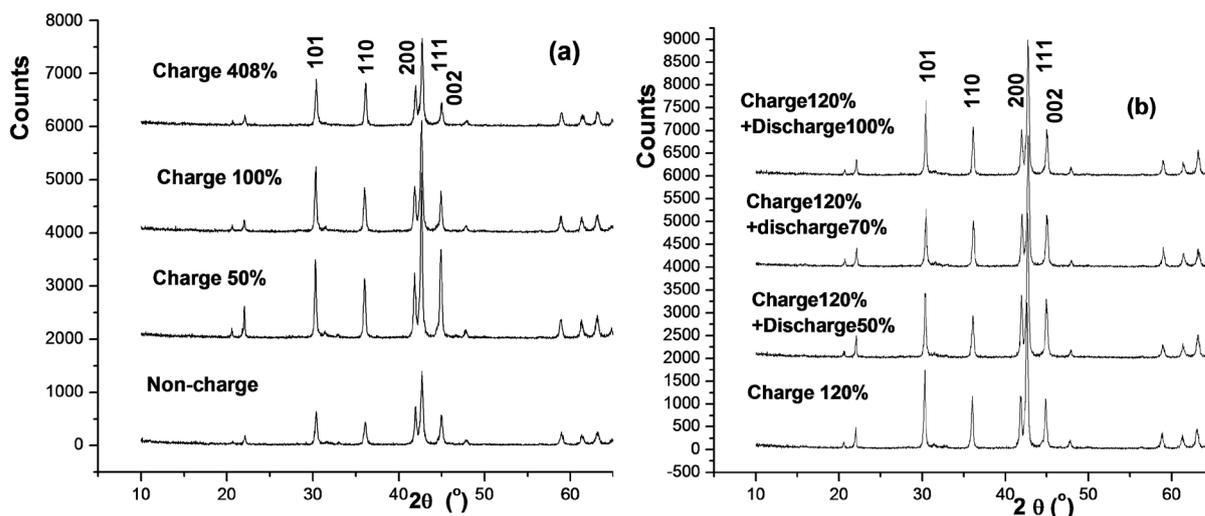


Figure 10. XRD patterns of several steps of charge (a) and discharge (b) for cathode material AB_5 alloys [39] [40]

图 10. 充(a)放(b)电几个阶段的负极活性材料 AB_5 合金的 XRD 图谱[39] [40]

3.3.3. $LaNi_5$, $LaNi_{5-x}Al_x$, $LaNi_{5-x}Mn_x$ 和它们氢化物结构的实验研究[42]

文献[42]给出 $LaNi_5$ 的实验衍射花样，粗看起来好像很不一样，但经仔细指标化和分析后发现，1) 其衍射线位置分布相同，仅发现氢化物的衍射线系统地向低角度方向位移，表明两者晶体结构相同；2) 氢化物的衍射线明显宽化，许多线条已严重重叠；3) 线条的相对强度也发生明显变化，这说明氢原子进入间隙位置后参与衍射，对衍射强度有贡献。

Endo 等[43]以原位 XRD 和 Rietveld 全谱拟合法研究 AB_5 型合金晶体结构的改变。吸放氢前后 $RTNi_{4.30}Al_{0.30}Mn_{0.40}$ 的相结构均为 $P6/mmm$ 密排六方晶格，而 $RTNi_{3.55}Co_{0.75}Al_{0.30}Mn_{0.40}$ 吸氢后从吸氢前的 $Cmmm$ (No.65) 的正交晶格转变为 $P6/mmm$ 密排六方晶格。Nakanura 等[44]采用中子衍射技术监测合金的吸放氢过程。结果表明， $LaNi_{5-x}Al_x$ 合金的吸氢量与其 Al 的含量有关，随着 Al 含量的增加，该合金的晶体结构由 $P63mc$ ($x=0$) 先转变为 $P6mm$ ($x=0.1$) 再转变为 $P6/mmm$ ($x \geq 0.5$)。这种结构变化，需进一步测定氢化物相中 H 原子的数目以及 H 的晶体学位置。

3.4. 镁系吸放氢时储氢材料的结构演变

3.4.1. $Mg_{88}Y_{12}$ 合金吸放氢过程的结构演变[13]

Wu 和 Zhang 等[13]研究了 $Mg_{88}Y_{12}$ 合金吸放氢过程。图 11 示出刚铸造 $Mg_{88}Y_{12}$ 合金的 X 射线衍射花样，能够看到，样品中存在主相 $Mg_{24}Y_5$ 金属间相和少量 Mg，经计算两相的相对含量分别为 75.9 wt.% ($Mg_{24}Y_5$) 和 30.1 wt.% (Mg)。 $Mg_{24}Y_5$ 具有 α -Mn 型结构，空间群 $I43m$ ， $a = 1.1240$ nm；Mg 相为密堆六方结构，空间群 $P63/mmc$ ， $a = 0.3228$ nm， $c = 0.5222$ nm， $c/a = 1.6177$ 。 $Mg_{88}Y_{12}$ 合金中的 Mg 相的点阵参数比纯 Mg ($a = 0.3209$ nm， $c = 0.5211$ nm) 大，但 c/a 却比纯 Mg ($c/a = 1.6239$) 的小。上述结果表明，Y 和 Mg 原子固溶于 Mg 和 $Mg_{24}Y_5$ 相中。 $Mg_{88}Y_{12}$ 合金在 $380^\circ C$ ，3 MPa 压力第一次氢化(活化)曲线示于图 12(a)，很清楚，第一次氢化过程是很慢的，在第一个 5 分钟，吸氢能力相对增加较快，然后缓慢增加，大约在 550 分钟后达到饱和最大氢化能力为 6.479%。图 12(b)显示 $Mg_{88}Y_{12}$ 合金不同氢化阶段的 XRD 花样，大约在饱和吸氢能力的 15% 之后， $Mg_{24}Y_5$ 相的衍射峰几乎完全消失，而 YH_2 的衍射峰出现，

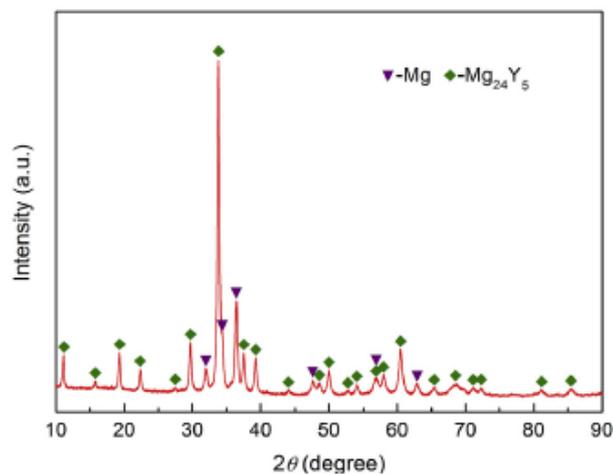


Figure 11. X-ray diffraction patterns of as-casting $Mg_{88}Y_{12}$ alloy [13]

图 11. 刚铸造 $Mg_{88}Y_{12}$ 合金的 X 射线衍射花样[13]

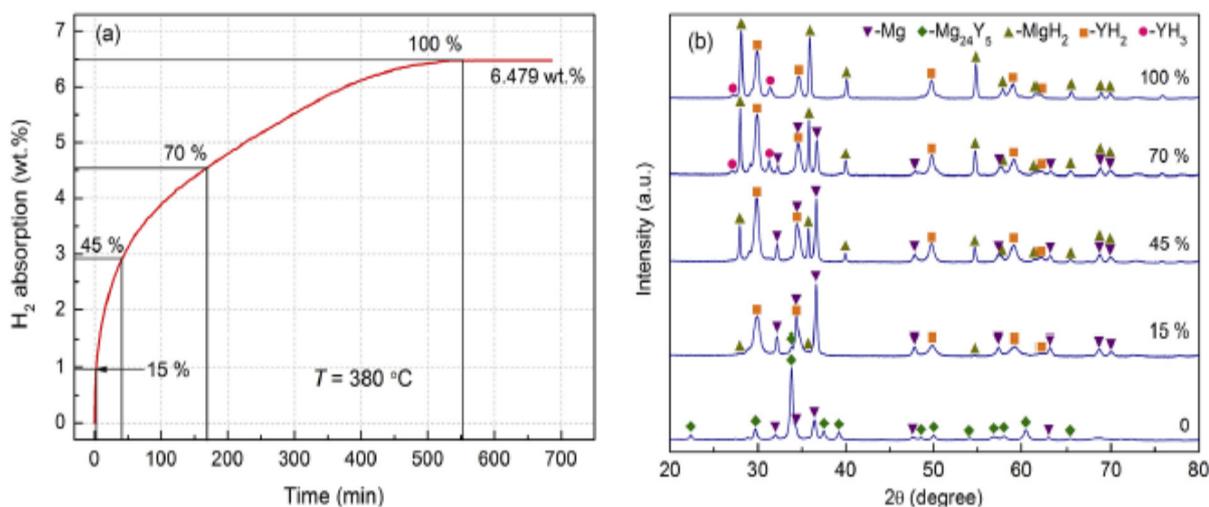


Figure 12. (a) Hydrogen absorption curve of the first hydrogenation for $Mg_{88}Y_{12}$ alloy; (b) XRD patterns under different hydrogen absorption steps for this alloy [13]

图 12. (a) $Mg_{88}Y_{12}$ 合金第一次氢化吸氢曲线, (b) 合金在不同吸氢阶段 XRD 花样[13]

同时 Mg 的衍射峰长高, 进一步氢化过程能看到随 Mg 峰的降低出现 MgH_2 衍射峰, 并缓慢增长, 当达到饱和的 70%, YH_3 出现小的弱峰, 表示少量的 YH_2 转变成 YH_3 , 全部氢化的合金包含有 MgH_2 , YH_2 和 YH_3 相。因此, 第一次氢化过程包含下述两种反应:

- 1) 不均衡的反应 $Mg_{24}Y_5 + H_2 \rightarrow Mg + YH_2$,
- 2) 初期的氢化和 MgH_2 形成: $Mg + H_2 \rightarrow MgH_2$; 形成的 YH_2 部分氢化: $YH_2 + H_2 \rightarrow YH_3$

$Mg_{88}Y_{12}$ 合金吸放氢前后的物相结构汇总于表 5 中, 可见母合金 $Mg_{88}Y_{12}$ 由 $Mg_{24}Y_5$ 和 Mg 两相组成, 吸氢过程 $Mg_{24}Y_5$ 分解, 形成 YH_2 和 YH_3 , Mg 氢化为 MgH_2 。

3.4.2. Mg-Cu 系合金在吸放氢过程中的结构演变[14] [15]

未掺和掺 Y 和 Ni 的 Mg_2Cu 试样为吸氢前的 XRD 花样及 Rietveld 精修结果, 并列如表 6 中。掺 Y 和 Ni 的 Mg_2Cu 试样为吸放氢前的 XRD 花样及 Rietveld 精修结果, 并列如表 7 中。

Table 5. Phase structure before and after hydrogen absorption/desorption for Mg₈₈Y₁₂ alloy [13]**表 5.** Mg₈₈Y₁₂ 合金吸放氢前后的物相结构[13]

	物相	%	晶系	空间群	No.	PDF No.	Z	a	b	c
未吸氢	Mg ₂₄ Y ₅	75.9	立方	I43m	217	31-0817	2	11.204		
	Mg	30.1	六方	P63/mmc	194	35-0821	2	3.2093		5.2112
吸氢后	YH ₂	70%	立方	Fm-3m	225	12-0388	4	5.2077		
	MgH ₂		四方	P42/mnm	136	12-697	2	4.517		3.0205
	YH ₃		六方	P-3c1	165	12-0385	6	6.358		6.62

Table 6. XRD pattern and Reitveld refinement results during hydrogen absorption/desorption for no-doped Mg-Cu alloys**表 6.** 未掺 Mg-Cu 合金吸放氢时 XRD 花样及 Rietveld 精修结果

试样	物相	%%	空间群	空间群号No.	PDF卡号	Z	点阵参数(nm)		
							a	b	c
Mg-Cu合金	Mg ₂ Cu	83	Fddd	70	13-0504	16	0.52753	0.90665	1.8332
	MgCu ₂	47	Fd-3m	227	01-1226	8	0.70429		
300°C氢化1 h	Mg ₂ Cu	70	Fddd	70	13-0504	16	0.79390		
	MgH ₂	27	P42/mnm	136	12-0697	2	0.45116		0.30186
	MgO	2	Fm-3m	225			0.4204		
	Mg(OH) ₂	1	P-3m1	164			0.2852		0.4254
300°C去氢化1 h	Mg ₂ Cu	82	Fddd	70	13-0504	16	0.52672	0.90830	1.8330
	MgCu ₂	13	Fd-3m	227	01-1226	8	0.70396		
	MgO	2	Fm-3m	225			0.4210		

Table 7. XRD pattern and Reitveld refinement results after hydrogen absorption/desorption for Mg-Cu alloys doped Y and Ni**表 7.** 掺 Y 和 Ni 的 Mg-Cu 合金吸放氢后 XRD 花样及 Rietveld 精修结果

试样	物相	%	空间群	空间群号No.	PDF卡号	Z	点阵参数(nm)			
							a	b	c	β
Mg-Cu合金	Mg ₂ (Cu,Ni)	92	P6 ₂ 22				0.52474		1.3605	
	YH ₂	8	Fm3m	225	12-0388	4	0.51980			
300°C吸氢1 h	MgCu ₂	46	Fd3m	227	01-1226	8	0.7038			
	MgH ₂	23	P42/mnm	136	12-0697	2	0.4517		0.3022	
	Mg ₂ NiH ₄	20	C2/C	15			1.4986	0.6279	0.9779	113.6
	YH ₃	2	P-3c1	165	12-0385	6	0.6373		0.6589	
	YH ₂	6	Fm-3m	225	12-0388		0.5242			
	MgO	1	Fm-3m	225			0.4143			
	Mg(OH) ₂	2	P-3m1	164			0.2814		0.4299	
300°C放氢1 h	MgCu ₂	74	Fd3m	227	01-1226	8	0.5273	0.9071	1.8179	
	Mg ₂ Ni	17	P6222	180			0.5206		1.3166	
	YH ₃	1	P-3c1	165	12-0385	6	0.6342		0.6602	
	YH ₂	8	Fm-3m	225	12-0388	4	0.5219			

由表 6 和表 7 可看到这样一个事实，吸氢会产生多种金属氢化物，并依靠氢化物达到储氢的目的，放

氢则是氢化物分解而释放氢。至于掺 Y 和 Ni 的 Mg-Cu 吸氢后出现 Mg_2NiH_4 合金氢化物相有待进一步研究。

3.4.3. $Mg_{90}Ni_{10}$, $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$ 和 $Mg_{85}Cu_5Ni_5Y_5$ 的在线同步辐射 X 射线衍射研究[44] [45] [46]

图 13 示出 $Mg_{90}Ni_{10}$, $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$ 和 $Mg_{85}Cu_5Ni_5Y_5$ 三种样品经活化和氢化 - 去氢化循环 11.5 周期后用 SR-XRD 分析鉴定的结晶相, 其结果列入表 8。

这说明, $Mg_{90}Ni_{10}$ 的放氢分为下述三个步骤为:

- 1) Mg_2NiH_4 去氢, 即 $Mg_2NiH_4 \rightarrow Mg_2NiH_{0.3}$ 。
- 2) 在 $Mg_2NiH_{0.3}$ 存在的情况下, MgH_2 去氢, 即 $MgH_2 \rightarrow Mg$ 去氢。
- 3) $Mg_2NiH_{0.3}$ 去氢, 即 $Mg_2NiH_{0.3} \rightarrow Mg_2Ni$ 。

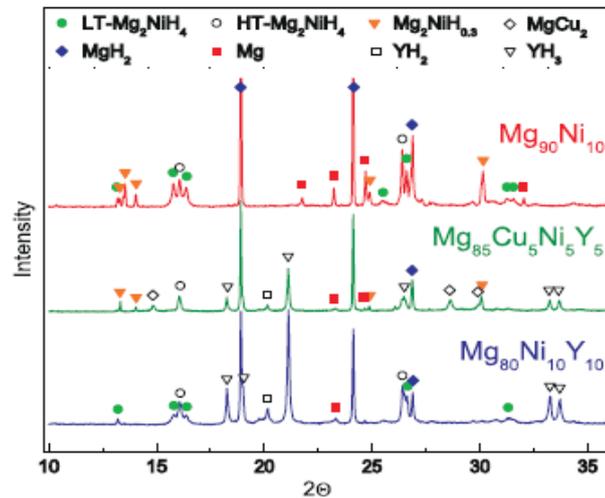


Figure 13. Synchrotron radiation x-ray diffraction patterns of hydrogenated $Mg_{90}Ni_{10}$, $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$ and $Mg_{85}Cu_5Ni_5Y_5$

图 13. 已氢化 $Mg_{90}Ni_{10}$, $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$ 和 $Mg_{85}Cu_5Ni_5Y_5$ 的同步辐射 X 射线衍射图谱

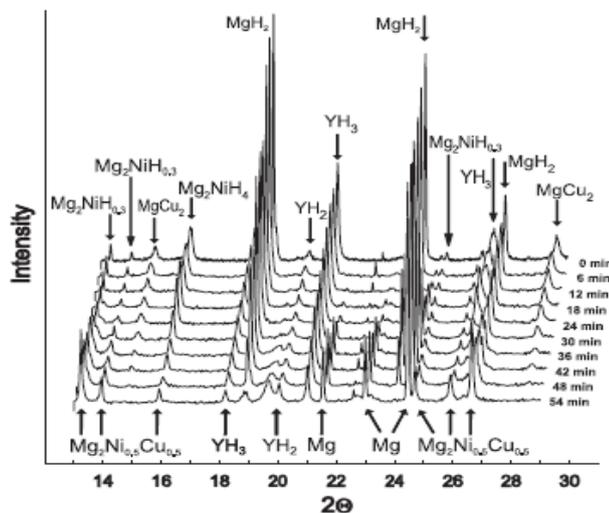


Figure 14. The evolution of synchrotron *in situ* XRD patterns during equal-temperature de-hydrogenation progress for hydrogenated $Mg_{85}Cu_5Ni_5Y_5$ under 10^{-2} mbar H_2 pressure and $200^\circ C$

图 14. 已氢化 $Mg_{85}Cu_5Ni_5Y_5$ 合金在 10^{-2} mbar H_2 压和 $200^\circ C$ 等温去氢化过程中在线同步辐射 XRD 图谱的演变

图 14 为已氢化 $\text{Mg}_{85}\text{Cu}_5\text{Ni}_5\text{Y}_5$ 合金在 10^{-2} mbar H_2 压上和 200°C 等温去氢化过程中在线同步辐射 XRD 图谱的演变, 说明 $\text{Mg}_{85}\text{Cu}_5\text{Ni}_5\text{Y}_5$ 去氢也分为四个步骤:

Table 8. The exist phases for three alloys after passing active-de-hydrogenation 11.5 periods
表 8. 三种合金经活化和氢化-去氢化 11.5 周期后存在的物相

合金	$\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$	$\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Y}_{10}$	$\text{Mg}_{85}\text{Cu}_5\text{Ni}_5\text{Y}_5$
	MgH_2	MgH_2	MgH_2
	Mg	YH_3	YH_3
合金经活化和氢化 - 去氢化 11.5 周期后存在的物相	$\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$	YH_2	$\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$
	$\text{LT-Mg}_2\text{NiH}_4$	MgCu_2	$\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$
	$\text{HT-Mg}_2\text{NiH}_4$	$\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$	Mg

- 1) $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$
- 2) $\text{Mg}_2\text{NiH}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3} + 1.85\text{H}_2$
- 3) $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Ni} + 0.15\text{H}_2$
- 4) $2\text{YH}_3 \rightarrow 2\text{YH}_2 + \text{H}_2$

同样, 在未掺和掺 Cu、Y 的 Mg-Ni 合金在吸放氢 11.5 周期时也出现 C2/C 结构的 Mg_2NiH_4 合金氢化物也值得进一步研究。

3.5. 小结

由 3.1~3.4 节的研究结果可总结出: Ti 系、Laves 相和 LaNi_5 稀土系储氢材料在吸氢过程中, 氢原子逐步进入合金间隙位置而形成固溶体, 并保持晶体结构不变, 储氢是依靠这种氢化固溶体来实现, 即吸氢主体是合金间隙式氢化固溶体。不过多元取代的 LaNi_5 合金情况比较复杂, 发生母相结构变化。由 3.4 节可知, Mg 系储氢材料在吸氢过程中, 先是合金母相分解, 然后逐步析出氢化物, 储氢是依靠氢化物来实现的, 换言之, 吸氢的主体是金属氢化物。不过掺 Y、Ni 的 Mg-Cu 合金和掺 Y、Cu 的 Mg-Ni 合金吸氢后除 MgH_2 、 YH_2 、 YH_3 外, 还出现 Mg_2NiH_4 合金氢化物到是例外, 值得进一步研究。

Mg_2Ni 属六方结构, P6222, No.188 空间群, Mg_2NiH_4 属单斜结构, c2/c, No.15 空间群, 那么 Mg_2Ni 的氢化过程为 $\text{Mg}_2\text{Ni} \rightarrow \text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3} \rightarrow \text{Mg}_2\text{NiH}_4$ 。在 Mg-Ni 二元相图中查得有 Mg_2Ni 和 MgNi_2 两种中间相存在, 其分别含 Ni 的重量百分数约为 55% 和 83%。建议最好是配置 Mg_2Ni 单相合金试样, 进行吸放氢试验, 并跟踪测定母相和中间产物以及满吸氢后的最后产物的物相结构和点阵参数, 就能判断上述结果是否正确, 是否存在合金氢化物 Mg_2NiH_4 。

4. 典型储氢合金材料母体和氢化物的晶体结构特征

4.1. 典型密堆金属点阵的空间利用率、间隙位置的大小和数目[47]

在金属中有三种堆积结构, 镁、铍的晶体是密堆六方(CPH), 铜、银和金是面心立方(FCC)密堆, 第三种普通堆积类型是体心立方(BCC)堆积, 它们存在于 K、Na 和 β -Ti 金属中。三种密堆金属一些重要结构参数和空间利用率(%)的计算结构列入表 9 中。

4.2. TiFe 的母体结构和氢化物结构特征

研究得最多的 Ti 系合金是 TiFe, 属 CsCl 型结构。有人认为 TiFe 合金的氢化行为是经历 TiFe (立方晶)至 $\text{TiFeH}_{1.04}$ (四方晶, 中间氢化物相)再至 $\text{TiFeH}_{1.95}$ (立方晶, 饱和氢化物相)的过程。

Table 9. Same important structure parameters of three kinds of dense-stacking metals
表 9. 三种密堆金属一些重要结构参数[47]

晶体结构	CPH		FCC		BCC	
	P63/mmc	No.194	Fm-3m	No.225	Im-3m	No.229
金属例子	Mg, α -Ti, Y		Ni, Cu, Al		β -Ti, α -Fe, Na	
原子堆积空间利用率/%	74.05		74.05		68.02	
配位数	12		12		8	
单胞中的原子数目	2		4		2	
原子坐标	1a	000	4a 000; 1/2,1/2,0;		2a 000;	
	1d	2/3,1/3,1/2	1/2,0,1/2; 0,1/2,1/2		1/2,1/2,1/2	
单胞参数与原子半径 R 的关系	$a = b = 2R$ $c = \frac{4}{3}\sqrt{6}R$		$a = 2\sqrt{2}R$		$a = \frac{4}{\sqrt{3}}R$	
四面体间隙的数目	8		4		8	
可容纳最大原子半径	0.225R		0.225R		0.291R	
八面体间隙的数目	4		2		6	
可容纳最大原子半径	0.414R		0.414R		0.154R	

在网络上输入“TiFe 储氢合金的氢化物”关键词，也发现有 TiFeH_{1.04} 和 TiFeH_{1.95} 的说法，这些资料的可信度如何？首先，CsCl 型结构的 TiFe 在吸放氢过程中的氢化物是 TiFeH_{1.04} 和 TiFeH_{1.95}，但缺乏实验证据，PCPDFwin 数据库中查不到这种化合物的卡片。然而，Wajid, Ali 等[6]用 Cu 和 Y 取代的 Ti-Fe-Mn 合金吸氢后仍保持有序 BCC 结构。从表 8 可知，BCC 结构单胞中有 8 个四面体间隙和 6 个八面体间隙，其间隙尺度分别为 0.291R 和 0.154R，Ti 的原子半径为 0.145 nm，0.145 nm \times 0.291 = 0.0423 nm，因 Fe 的原子半径比 Ti 小，仅为 0.135 nm，实际间隙半径大于 0.0423 nm，故四面体间隙能容纳半径为 0.045 nm 的 H 原子。

4.3. Laves 相储氢合金的晶体结构和间隙位置

C15 型以 MgZn₂ 为典型，立方结构，原子面的堆垛顺序为 ABCABC，空间群 Fd3m；C14 型以 MgCu₂ 为典型，六方结构，原子面的堆垛顺序为 ABABAB，空间群为 P6₃/mmc；C36 型以 MgNi₂ 为典型，六方结构，原子面的堆垛顺序为 ABACABAC，空间群为 P6₃/mmc。三种 Laves 相储氢合金的晶体结构参数和间隙位置给予表 10 中。

根据硬球堆积模型，形成 Laves 相的理想原子半径比(r_A/r_B)为 1.225。但在许多二元或似二元 Laves 相合金中， r_A 、 r_B 金属原子半径之比均偏离 1.225，该半径之比可以在 1.05~1.68 范围内变化。除原子尺寸因素外，Laves 相结构还取决于电子密度因素。统计结果表明，Laves 相结构的电子浓度(价电子/原子)为：C14 型为 2.0；C15 型为 1.7；C36 型为 1.90。

Laves 相合金的所有晶胞间隙均为四面体间隙。该四面体间隙有三种类型，即 A₂B₂、AB₃ 和 B₄；每单位晶胞的四面体间隙总数为 17，其中 A₂B₂ 为 12，AB₃ 为 4，B₄ 为 1。当 Laves 相合金吸氢时，氢占据四面体间隙，使晶胞体积膨胀，但晶型则不发生变化。在 Laves 相合金氢化固溶体中，并不是所有的四面体间隙都被氢原子占据，而是部分间隙可被氢原子占据，这主要是由于静电限制造成。

Table 10. The crystal sytecture paramers and interstitial hole of three hydrogen storge alloys with AB₂ type Laves phase [29]
表 10. 三种 AB₂ 型 Laves 相储氢合金的晶体结构参数和结构中的间隙空隙[29]

性能	立方 Laves 相(C15)	六方 Laves 相(C14)	六方 Laves 相(C36)
结构类型	MgCu ₂ 型	MgZn ₂ 型	MgNi ₂
空间群	Fd3m No.227	P63/mmc (No.194)	P63/mmc 194
单胞中 AB ₂ 的数目	8	4	8
理想堆垛的情况	$R_A = \sqrt{3}a/8$ $R_B = \sqrt{2}a/8$ $d_{AB} = \sqrt{11}a/8$	$c = 2\sqrt{2}a/\sqrt{3}$ $R_A = 9\sqrt{6}a/8$ $R_B = a/4$ $d_{AB} = \sqrt{22}a/8$	
B4 四面体空穴 数目 位置 半径(nm)	8b 位有 8 个 Rs = 0.0039780a	4c 位有 4 个 0,0,z; 0,0,z+1/2; 0,0,-z; 0,0,-z+1/2 z = 5/16 Rs = 0.0056186a	
AB3 四面体空穴 数目 位置 数目 位置 半径(nm)	32e 位有 32 个 x,x,x x = 0.84891 Rs = 0.004866a	I-型 4f 位有 4 个 1/3,2/3,z z = 0.66714 II-型 12k 位有 12 个 x,2x,z x = 0.1292, z = 0.1390 Rs = 0.00688a	
A2B2 四面体空穴 数目 位置 半径(nm)	96g 位有 96 个 x,x,z x = 0.19029 z = -0.005579 Rs = 0.005266a	总共有 48 个 6h1 位 6 个 x,2x,1/2 x = 0.4639 6h2 位有 6 个 x,2x,1/2 x = 0.2027 12k 位有 12 个 x,2x,z x = 0.4565, z = 0.6306 24l 位有 24 个 x,y,z x = 0.04353, y = 0.3259, z = 0.5653 所有 A2B2 空穴半径相同 Rs = 0.0074475a	
四面体空穴的总数	每 AB ₂ 单元共有 17 空穴, 单胞中有 8 个 AB ₂ 分子, 故总共有 136 个空穴	每 AB ₂ 单元共有 17 空穴, 单胞中有 4 个分子, 故总共有 68 个空穴	

4.4. LaNi₅ 合金的母体结构和氢化物结构特征[48] [49] [50]

4.4.1. Magee 和 Liu 对 LaNi₅ 相储氢合金的研究结果[48]

LaNi₅ 晶体属 CaCu₅ 型结构, 属六方晶系, 空间群为 P6/mmm (No.191)。早在 1981 年, Magee 和 Liu 等[48]就以“金属间化合物结构与氢化物形成之间的关系”为题发表了四大家族金属间化合物四面体间隙空穴的数目、大小、位置和对称性的研究结果。表 11 给出 LaNi₅ 位置。

4.4.2. LaNi₅H_{x<6.0} 间隙空穴

LaNi₅ 吸氢后晶系及空间群不变, 晶胞发生膨胀, 晶格常数改变较大, 吸氢前后晶胞参数见表 12。

晶格中的空隙可以由同种金属原子构成, 也可以是由不同金属原子混合构成, 因而有多种类型, 其中最主要的是四面体空隙和八面体空隙。具体到一个 LaNi₅ 晶胞中, 共有五种类型空隙 37 个, 即 6 m 型空隙 6 个, 12n 型空隙 12 个 12o 型空隙 12 个, 4 h 型空隙 4 个, 3f 型空隙 3 个。图 15 标明了 LaNi₅ 晶胞中五种空隙的立体示意图。图 16 给出氢化物 β 相五位置模型中间隙位置。

Table 11. The interstitial hole in structure of AB₅ intermetal compounds [57]
表 11. AB₅ 金属间化合物结构中的间隙空穴[57]

AB ₅ 金属间化合物	理想堆积的情况	等效位置	B ₄ 四面体空穴数目	AB ₃ 四面体型空穴	A ₂ B ₂ 四面体空穴	四面体空穴的总数
CaCu ₅ 型 P6/mmm No.191	$c = (\sqrt{2}/\sqrt{3})a$ $R_b = a/4$ $R_a = (1/\sqrt{3})a - a/4$	A 1a 0 0 0	4 h 中有 4 个	I-型 12o 位有 12 x, 2x, z x = 0.1949; z = 0.2712	6 m 位有 6 个 x, 2x, 1/2 x = 0.0971 Rs = 0.1142a	每 AB ₅ 单元共有 34 空穴
		B1 2c 1/3, 2/3, 0; 2/3, 1/3 0	1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, z; 2/3, 1/3, -z; 1/3, 2/3, -z	Rs = 0.07636a		
		B2 3g 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 1/2, 1/2	Z = 5/8 Rs = 0.05619a	II-型 12n 位有 12 x, 0, z x = 0.3896, z = 1/6 Rs = 0.07546a		

Table 12. Change of lattice parameter and crystal cell volume before and after hydrogen absorption for LaNi₅
表 12. LaNi₅ 吸氢前后的点阵参数及晶胞体积的变化

	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³ (each cell)	ΔV/nm ³ (each H atom)
LaNi ₅	0.5014	0.3892	84.7 × 10 ⁻³		
LaNi ₅ H _{6.5}	0.5399	0.4290	108.30 × 10 ⁻³	2.36 × 10 ⁻³	27.86%

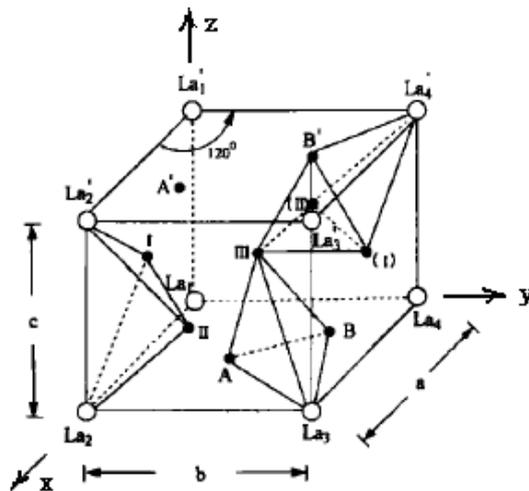


Figure 15. The sketch map of five interstitial seats in LaNi₅
图 15. LaNi₅ 种五种间隙位置示意图

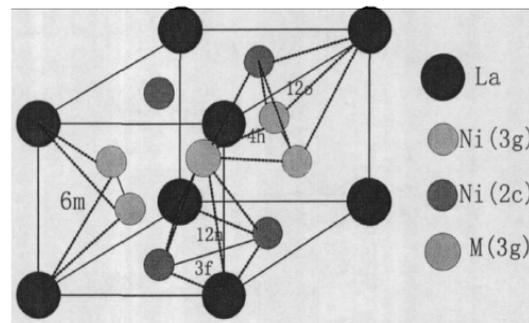


Figure 16. The interstitial seats in five seat model for hydride β phase
图 16. 氢化物 β 相五位置模型中间隙位置

Cao 和 Chen 等[10]则认为主要有四面体、六面体、八面体和十二面体四种间隙位置, 其重要参数如表 13 所示, 表 12 中也列出氢化物 β 相五位置中间隙位置(见图 16)。

Table 13. The interstitial seats in LaNi_5 structure [50]

表 13. LaNi_5 结构中的间隙位置[50]

间隙位置名称	间隙空间		β 氢化物的五位模型		
	间隙空间半径(nm)	数目	间隙位置	间隙结构	间隙空间半径(nm)
四面体	0.043	36	12o	AB_3	0.5548
六面体	0.068	6	12n	AB_3	0.4482
八面体	0.106	9	6m	A_2B_2	0.4333
十二面体	0.146	3	4h	B_4	0.3927
			3f	A_2B_4	0.3126

王宏, 刘祖岩[50]在《 LaNi_5 最大储氢量的晶体学分析》中根据氢的原子半径为 0.045 nm (或 0.078 nm), 所以理论上讲一个 LaNi_5 晶胞能容纳 18 个氢原子, 一个晶胞中有一个 La 原子和 5 个 Ni 原子, 即可计算最大储氢的质量分数 1.379%, 这与实验测得的储氢质量分数为 1.35~1.38% 基本相符[49] [50]。

文献[51] [52] [53] [54] [55] 也对 LaNi_5 型储氢材料吸放氢主体的晶体结构和微结构也作了研究。

4.5. Mg 基储氢合金母体结构和氢化物结构

$\text{Mg}_{88}\text{Y}_{12}$ 的母相为 Mg_{24}Y_5 和 Mg, 氢化物是 MgH_2 、 YH_2 和 YH_3 , 显然是 Mg_{24}Y_5 分解后形成的。未掺 Y、Ni 的 Mg_2Cu 的母相是 Mg_2Cu 和 MgCu_2 , 吸氢后的产物是 MgCu_2 和 MgH_2 , 只有 MgH_2 是氢化物, 说明 Mg_2Cu 分解为 MgCu_2 和 Mg, Mg 与 H 形成氢化物; 而掺 Y 和 Ni 的合金母相为 $\text{Mg}_2(\text{Cu}, \text{Ni})$ 和 YH, 吸氢后形成氢化物有 MgH_2 、 Mg_2NiH_4 、 YH_3 和 YH_2 , 说明 $\text{Mg}_2(\text{Cu}, \text{Ni})$ 已经分解。

至于 MgH_2 、 Mg_2NiH_4 、 YH_3 和 YH_2 等氢化物相是怎样形成的讨论如下。存在两种可能: 1) 母相分解产物 Mg 和 Y 在没有形成结晶相时的原子态与 H 反应而形成 MgH_2 、 YH_2 和 YH_3 ; 2) 母相分解产物 Mg 和 Y 在已形成结晶相后与 H 反应而形成。因为 Mg 和 Y 都属 A3 型密堆六方结构, 空间群 P63/mmc, No.194, 单胞中有两个原子, 其位置分别是: 0,0,0; 1/3, 2/3, 1/2。而 MgH_2 属 P42/mnm, No.136, YH_2 和 YH_3 分别属 Fm-3m, No.225 和 P-3c1, No.165, 它们属不同结构类型, 可见第 1 种可能性比较大。

Mg_2Ni 是 $\text{Mg}_2(\text{Cu}, \text{Ni})$ 相的分解产物, 属六方结构, P6222 空间群, No.180, 而 Mg_2NiH_4 为单斜晶系, C2/c 空间群, No.15, Mg_2NiH_4 则是固-气反应的产物, 属第 2 种情况。

5. 合金储氢材料吸放氢动力学机理和热力学分析

本节是综合分析第 2~4 节所描述的内容的基础上, 讨论储氢材料的吸氢、放氢和储氢的机理。

5.1. 表面反应——吸附和脱附[3] [56]和 H 在储氢材料中扩散

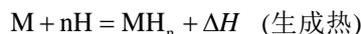
氢分子和离解后氢原子与储氢材料表面接触就会发生反应, 包括物理吸附、化学吸附, 然后渗透到材料表面等。此外也存在脱附现象。这种吸附和脱附与吸氢时的氢压、温度有关, 还与吸氢材料种类有关。

初期到达材料表面的氢原子通过各种路径向内部扩散。一般来讲, 有沿晶界和晶内扩散。从第 4 节介绍知道, 不同密堆结构的空间利用率不同, 间隙位置数目和间隙空间的大小不同, 这严重影响 H 在储氢合金的晶内扩散。还有储氢材料中晶体缺陷多少和分布也会影响 H 在储氢合金的晶内扩散。如果晶粒细小, 晶界就多, 扩散速度相对较快, 因此纳米化材料有较好的扩散性能。

5.2. 合金储氢材料的储氢机理

5.2.1. 一般描述

一般认为，金属或合金(用 M 代表)与氢作用可以生成金属(合金)氢化物(MH_n)。其反应方程式为：

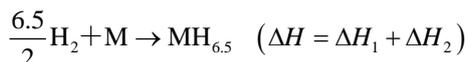


该反应是一个可逆过程，正向反应时，金属材料吸氢，并放出热量；逆向反应时，金属氢化物释氢，吸收热量。这样，只需要改变温度与压力，就能使反应向正向或逆向反复进行。达到金属(合金)储氢或释氢的目的。

储氢过程的能量变化可包括三部分：1) 氢气由气态分子离解成原子状态需要能量 ΔH_1 ，即氢的离解 -4.75 eV ；2) 氢进入金属晶体后与金属发生作用，即键合所产生的能量变化 ΔH_2 ，



因此有



$H_2 \rightarrow 2H$ 这一步，无论是对什么储氢材料，在同样温度和氢气压下，可认为是一样的。问题是 $6.5H + M \rightarrow MH_{6.5}$ 这一步，由于 M 的种类繁多，对于不同的合金储氢材料差异非常大，甚至还可能分成许多不同的小的步骤。M 是什么？ $MH_{6.5}$ 是什么？都需要进行实验测定和研究。

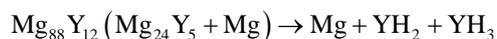
5.2.2. 氢原子进入母相的间隙位置——氢化固溶体的形成

从对 TiFe 合金、LaNi₅ 和 Laves 相三类吸氢材料母相结构的间隙空穴的数量、大小和位置的讨论中，当间隙空穴半径大于或等于氢原子半径时，氢原子进入合金储氢材料的主体点阵的间隙位置，由少到多，直至饱和，但合金储氢材料主体的晶体结构不变，不过其微结构、精细结构会发生变化，这就是氢化固溶体的形成过程。

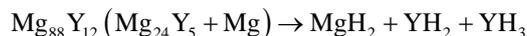
如此看来，把 LaNiH_{6.5} 看成合金氢化物，显然是不妥的，而是氢化固溶体，通式写成 LaNi-H_n 更为科学合理，其中的 n 在吸氢的不同阶段 n 值不同，从 4.2 节知道，n 的最大理论可达 18。放氢则是可逆过程，即氢化固溶体逐步分解而释氢。

5.2.3. 储氢材料母相的分解和氢化物的析出和形成

就合金储氢材料也是多种多样的，它们晶体结构、成分、组成不同。从第 2、3 节的介绍可知，合金储氢材料可能单相的，也可能是多相的，它们的晶体结构也会不同。比如 Mg₈₈Y₁₂ 由具有 α -Mn 型结构，空间群 I43m，a = 1.1240 nm 的 Mg₂₄Y₅ 和具有密堆六方的 Mg 组成，从第 3.4 和 4.4 节介绍吸放氢过程 Mg 系储氢材料的结构演变的 XRD 分析结果知道，Mg₈₈Y₁₂ 合金在 380°C, 3 MPa 压力第一次氢化(活化)，在第一个 5 分钟，吸氢量相对增加较快，然后缓慢增加，大约在 550 分钟后达到饱和和最大氢化能力为 6.479%。图 12(b)显示 Mg₈₈Y₁₂ 合金不同氢化阶段的 XRD 花样，大约在饱和吸氢能力的 15%之后，Mg₂₄Y₅ 相的衍射峰几乎完全消失，而 YH₂ 的衍射峰出现，同时 Mg 的衍射峰长高，进一步氢化过程能看到随 Mg 峰的降低出现 MgH₂ 衍射峰，并缓慢增长，当达到饱和的 70%，YH₃ 出现小的弱峰，表示少量的 YH₂ 转变成 YH₃，全部氢化的合金包含有 MgH₂，YH₂ 和 YH₃ 相的形成。现写出：吸氢 45%时，



很明显，储氢材料之母相 $Mg_{24}Y_5$ 分解消失，析出储氢相 YH_2 和 YH_3 ，但 Mg 相还存在，而 100% 吸氢后



母相全部消失，吸氢相全部形成，因此储氢材料吸氢就伴随着母相分解和氢化物相的析出/氢化物相的形成过程，这个过程包含了新相成核和长大过程。放氢过程则是氢化物储氢相逐步分解而释氢。这明显表明，不能把合金 $Mg_{88}Y_{12}$ 氢化物写成 $Mg_{88}Y_{12}H_n$ ，因为 $Mg_{88}Y_{12}$ 合金包括 $Mg_{24}Y_5 + Mg$ 两种相，同样也不能把氢化物写成 $(Mg_{24}Y_5 + Mg)H_n$ 或 $(Mg_{24}Y_5H_n + MgH_n)$ ，而有一个过程，即 $Mg_{24}Y_5 + Mg \rightarrow YH_2 + MgH_2 \rightarrow MgH_2 + YH_2 + YH_3$ 。

同理，对于 $Mg-Cu$ 系，

母相	%	吸氢后主要相	%	放氢后的主要相	%
Mg_2Cu	83	$MgCu_2$	76	Mg_2Cu	82
$MgCu_2$	17	MgH_2	27	$MgCu_2$	16

可见，母相 Mg_2Cu 分解， MgH_2 形成，至于母相中的 $MgCu_2$ ，其为 $Fd3m$ 结构的 Laves 相，在吸放氢过程是否形成氢化固溶体 $MgCu_2-H_n$ 还有待进一步研究，其方法就是配置单相 $MgCu_2$ 的试样，进行吸放氢试验，同时跟踪吸放氢过程测定母相，中间相和最终相的晶体结构及精确测定点阵参数，便能做出最后的判断。

对于掺 Y 、 Ni 的 $Mg-Cu$ 合金和掺 Y 、 Cu 的 $Mg-Ni$ 合金吸氢后除 MgH_2 、 YH_2 、 YH_3 外，还出现 Mg_2NiH_4 合金氢化物到是例外。

Mg_2Ni 属六方结构， $P6222$ ， $No.188$ 空间群， Mg_2NiH_4 属单斜结构， $c2/c$ ， $No.15$ 空间群，那么 Mg_2Ni 的氢化过程为 $Mg_2Ni \rightarrow Mg_2NiH_{0.3} \rightarrow Mg_2NiH_4$ 。在 $Mg-Ni$ 二元相图中查得有 Mg_2Ni 和 $MgNi_2$ 两种中间相存在，其分别含 Ni 的重量百分数约为 55% 和 83%。建议最好是配置 Mg_2Ni 单相合金试样，进行吸放氢试验，并跟踪测定母相和中间产物以及满吸氢后的最后产物的物相结构和点阵参数，就能判断上述结果是否正确，是否存在合金氢化物 Mg_2NiH_4 。

5.3. 吸放氢机理的热力学分析

张秀兰，黄整，陈波等[57]已对 $LiNi_5$ 储氢过程做了热力学分析。根据平衡状态下的热力学函数，导出了能够完整描述整个实验范围 $P-C-T$ 关系平衡公式，利用 $P-C-T$ 平衡公式对不同温度下平衡压力与储氢量的变化曲线进行了拟合分析，计算讨论了储氢过程平衡反应的热力学函数。下面仅作定性的讨论。

从合金储氢材料的晶体结构特性来考虑可分为两类：1) 晶体结构为密堆或接近理想密堆的，容易与 H 形成氢化物，如纯 Mg 最接近理想密堆($c/a = 1.633$)；2) 第二类是原子在点阵空间利用较低，存在许多间隙位置，而且间隙空间的半径大于 H 原子半径，容易形成氢化固溶体。

从合金储氢材料真正储氢主体来考虑也可分为两类：1) 一类是氢化物，换言之，吸氢过程是母相分解和继后氢化物析出形成，放氢过程是氢化物的分解过程；2) 一类是氢化固溶体，即吸氢过程是 H 原子扩散嵌入储氢材料晶体的间隙空穴位置，逐步形成含氢稀固溶体，直至形成饱和/或过饱和固溶体，放氢则是氢化固溶体的分解而释氢。

储氢主体为属氢化物这一类与氢化固溶体一类相比较，在扩散机制、储氢主体的形成过程存在很大差异。

前者氢原子主要沿晶界扩散，母相分解和新相形成优先在晶界上发生，然后扩展到晶粒内部；而后者则主要是向晶粒内部扩散，进入储氢材料母相的间隙位置，氢化固溶体形成也是晶粒内部开始。

两类储氢主体的形成过程不同，它们的热力学过程也应有明显差别。比如，沿晶界扩散需要的能量

较低，而嵌入晶粒内的间隙位置需克服较高的势垒；相对而言，氢化物的成核和长大花的能量较小，而氢化固溶体的形成要花费较大的能量。

在一定的氢压下，温度升高，母相更容易分解，氢化物更容易形成，因此该种储氢材料的吸放氢动力学特征显示吸氢速度和吸氢量随温度升高而增加；相反，温度升高对氢原子扩散进入合金母体点阵影响不大，故储氢主体为氢化固溶体的储氢材料的吸氢动力学特性表现为吸氢速度和吸氢量随温度升高而有所降低。

6. 总结、展望和建议

6.1. 总结

通过上述 2~5 节的介绍和以上综合分析可总结合金储氢材料的吸/放氢动力学特性如下：

1) 在较低温度下，不同氢压时两类材料的吸氢动力学曲线显示出初始吸氢速率和饱和吸氢量都随氢压的增加而增加；但当温度过高，会出现以氢化物储氢的储氢材料仍显示上述情况，而以氢化固溶体储氢的储氢材料，可能因过高温严重影响了氢化固溶体的放热效应，不会完全显示上述情况；

2) 在较低的氢压下，不同温度时的吸氢动力学曲线，以氢化物为储氢主体的储氢材料显示出初始吸氢速率和饱和吸氢量都随温度的增加而增加，而以氢化固溶体储氢的材料则显示初始吸氢速率和饱和吸氢量都随温度的增加而降低，这是因为温度对氢化物和氢化固溶体的形成影响不同而引起。同样，当氢压过高时，两类储氢材料都可能出现交叉情景。比如用 1 mol% Nb₂O₅ 催化的 Mg 储氢合金的吸氢曲线[14]，在较低氢压(0.2 Mpa)下，初始吸氢速率和饱和吸氢量都随温度的增加而增加。但氢压在 1.0 Mpa 下，250°C 是初始(30 秒前)吸氢速率和吸氢量都低于 150°C 时的情况；氢压在 3.0 Mpa 时，更是出现交叉情景。

6.2. 展望和建议

关于金属储氢研究进展已有不少新的报道[58] [59] [60]，但多注意材料本身的研究。随着新型合金储氢材料的出现，分别以氢化物为储氢主体和以氢化固溶体为储氢主体的两类合金材料都会有新的发展，可能出现两者兼存的混合型储氢材料，就如像前述的 Mg-Cu 储氢合金那样，其中 Mg₂Cu 相分解，继而形成 MgH₃，而 MgCu₂ 相属 Laves 相，在吸氢过程中可能形成氢化固溶体。

此外，还可能以吸附氢为主体的储氢材料，如纳米/介孔储氢材料[61]。

建议对新研发的储氢材料要注意开展以下几方面的测试分析研究工作：

1) 开展对原始储氢材料存在物相鉴定，分析研究这些物相的晶体结构特征，在 PCPDFWIN 的数据库查找是否存在相关的氢化物及其衍射数据；

2) 在研究材料吸 - 放氢动力学和热力学时，要特别注意研究储氢材料原始物相在吸 - 放氢过程中的结构演变及微结构的变化。从第 3 节所介绍的 XRD 分析实验可知，XRD 分析试样未做什么特殊处理。看来当能忽略表面吸附对储氢贡献时，不一定需要作在线(*in situ*)的 XRD 分析，可在吸 - 放氢的各个阶段取样，因为氢化物和氢化固溶体都是相当稳定的；当实验结果显示无相变出现时，要特别注意其衍射线条的位移、宽化现象和线条相对强度的变化，并作进一步分析。在进行这种测试分析时，有条件的话，最好使用中子衍射技术，因为 H 和金属的 X 射线的散射因子相差很大，H 原子对 X 射线衍射强度的贡献甚少。而 H 和金属对 X 射线的散射因子相差较小，较能显示 H 原子对衍射强度的贡献。

3) 吸氢 - 放氢的循环性能是十分重要的，美国能源部 2015 年储氢目标规定应具备 1500 周期吸放氢循环的能力。在研究循环性能及循环性能衰减的同时，注意测试分析研究储氢材料在满吸态和全放态试样的晶体结构及微结构随循环周期的变化，以探索循环性能衰减的原因，为探索提高合金储氢材料的循环性能提供思路。

上述建议看来对已研发/已应用储氢材料也是需要的，特别是对典型的储氢材料开展系列研究还是很

有必要的。

参考文献

- [1] 范世锋. 金属储氢材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(2): 15-19.
- [2] 朱敏. 先进储氢材料导论[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [3] Darren P. Broom. 储氢材料: 储氢性能表征[M]. 刘永锋, 等, 译. 北京: 机械工业出版社, 2013: 107.
- [4] Lee, J.Y., Byun, S.M., Park, C.N. and Park, J.K. (1982) A Study of the Hydriding Kinetics of TiFe and Its Alloys. *Journal of the Less Common Metals*, **87**, 149-164. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90050-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90050-9)
- [5] Stakebake, J.L. (1979) Temperature Dependence of the Reaction of Hydrogen with Highly Reactive Uranium Powders. *Journal of the Electrochemical Society*, **126**, 495. <https://doi.org/10.1149/1.2129069>
- [6] Ali, W., Li, M.Y., Gao, P.Y., et al. (2016) Hydrogenation Properties of Ti-Fe-Mn Alloy with Cu and Y as Additives. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 2229-2238.
- [7] 黄太仲. TiCr 基合金储氢性能及相结构[D]: [博士学位论文]. 上海: 中科院上海微系统与信息技术研究所, 2005.
- [8] 黄太仲, 吴铸, 徐乃欣. TiCrMo 三元储氢合金的结构和性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(11): 1855-1860.
- [9] 吕曼琪, 戚震中, 吴平森. LaNi₅ 吸氢过程动力学的研究[J]. 金属学报, 1980, 16(1): 65-71.
- [10] Cao, D.-L., Chen, D.-M., Liu, Y., Ma, L., Lu, M.-Q. and Yang, K. (2011) Structure and Hydrogen Storage Performance of LaNi_{4.25}Al_{0.75} Alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**, 517-522. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60745-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60745-0)
- [11] Percheron-Guegan, A., Latigue, C., Achard, J.C., et al. (1980) Neutron and X-Ray Diffraction Profile Analysis and Structure of LaNi₅, LaNi_{5-x}Al_x, AND LaNi_{5-x}Mn_x Intermetallics and Their Hydrides (Deuterides). *Journal of the Less Common Metals*, **74**, 1-12. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90063-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90063-6)
- [12] 张瑞静, 吕曼琪, 曹大力, 陈德敏, 杨柯. LaNi_{5-x}Al_x 合金的 Al 含量对吸氢量和平衡氢压的影响[J]. 稀有金属, 2004, 28(4): 678-682.
- [13] Yang, T., Yuan, Z.M., Bu, W.G., et al. (2016) Evolution of the Phase Structure and Hydrogen Storage Thermodynamics and Kinetics of Mg₈₈Y₁₂ Binary Alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 2689-2699. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.099>
- [14] Wu, Z.W., Li, Y.T., Zhang, Q.A., et al. (2016) Catalytic Effect on Nanostructured Mg₂Ni and YH₂/YH₃ on Hydrogen Absorption-Desorption Kinetics of Mg-Cu-H System. *Journal of Alloys and Compounds*, **685**, 639-644. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.346>
- [15] Hanada, N., Ichikawa, T. and Fujii, H. (2007) Hydrogen Absorption Kinetics of the Catalyzed MgH₂ by Niobium Oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, **446-447**, 67-71. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.182>
- [16] 胡子龙. 贮氢材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [17] 大角泰章. 金属氢化物的性质与应用[M]. 吴永宽, 译. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [18] Schlapbach, L. (1988, 1992) Hydrogen in Intermetallic Compounds (I and II). Springer-Verlag, Berlin, New York.
- [19] International Committee of Diffraction Data (ICDD). Powder Diffraction File (PDF), USA.
- [20] 杨传铮, 谢达材, 陈癸尊, 钟福民. 物相衍射分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [21] 姜传海, 杨传铮. 材料射线衍射和散射分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [22] 黄小平, 庞艳荣, 杨丽颖. 储氢合金吸放氢过程的无损检测研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41(2): 49-52.
- [23] Gray, E.M.A. and Webb, C.J. (2012) *In-Situ* Diffraction Techniques for Studying Hydrogen Storage Materials under High Hydrogen Pressure. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 10182-10195. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.051>
- [24] 程宏辉, 李康, 韩兴博. 一种用于储氢合金吸放氢过程的原位同步辐射 X 射线衍射的测试装置[P]. 2013 年专利.
- [25] Denys, R.V., Poletaev, A.A., Maehlen, J.P., et al. (2012) Nanostructured Rapidly Solidified LaMg₁₁Ni Alloy. II. *In Situ* Synchrotron X-Ray Diffraction Studies of Hydrogen Absorption-Desorption Behaviours. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 5710-5722. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.133>
- [26] Kalinichenka, S., Rontzsch, L., Baehtz, C., et al. (2011) Hydrogen Desorption Properties of Melt-Spun and Hydrogenated Mg-Based Alloys Using Synchrotron X-Ray and TGA. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 629-632. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.067>

- [27] Kalinichenka, S., Rontzschb, L., Baecht, C., *et al.* (2010) Hydrogen Desorption Kinetics of Melt-Spun and Hydrogenated $Mg_{90}Ni_{10}$ and $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$ Using Synchrotron, X-Ray Diffraction and Thermogravimetry. *Journal of Alloys and Compounds*, **496**, 608-613. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.128>
- [28] 胡业奇. Mg 基和 TiCr₂ 储氢材料的制备与氢化行为[D]: [博士学位论文]. 沈阳: 中科院金属研究所, 2004.
- [29] Stana, C., Asanob, K., Sakakib, K., *et al.* (2009) *In Situ* XRD for Pseudo Laves Phases Hydrides Highlighting the Remained Cubic Structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 3038-3043. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.012>
- [30] Pebler, A. and Gulbransen, E.A. (1967) *I Runs. AIME*, **239**, 1593.
- [31] Shaltiel, D., Jacob, I. and Davidov, D. (1977) Hydrogen Absorption and Desorption Properties of AB₂ Laves-Phase Pseudobinary Compounds. *Journal of the Less Common Metals*, **53**, 117-131. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90162-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90162-X)
- [32] Jacob, I., Shaltiel, D., Davidov, D. and Miloslavski, I. (1977) A Phenomenological Model for the Hydrogen Absorption Capacity in Pseudobinary Laves Phase Compounds. *Solid State Communications*, **23**, 669-672. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(77\)90546-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)90546-4)
- [33] Johnson, J.R. and Reilly, J.J. (1978) Reaction of Hydrogen with the Low-Temperature Form (C15) of Titanium-Chromium (TiCr₂). *Inorganic Chemistry*, **17**, 3103-3108. <https://doi.org/10.1021/ic50189a027>
- [34] Jacob, I. and Shaltiel, D. (1978) Hydrogen Absorption in $Zr(Al_xB_{1-x})_2(B, Fe, Co)$ Laves Phase Compounds. *Solid State Communications*, **27**, 175-180. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90826-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)90826-8)
- [35] Didisheim, J.J., Yvon, K., Shaltiel, D., Fischer, P., Bujard, P. and Walker, E. (1979) The Distribution of the Deuterium Atoms in the Deuterated Hexagonal Laves-Phase $ZrMn_2D_3$. *Solid State Communications*, **31**, 47-50. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)90531-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(79)90531-3)
- [36] Didisheim, J.J., Yvon, K., Shaltiel, D., Fischer, P., Bujard, P. and Walker, E. (1979) The Distribution of the Deuterium Atoms in the Deuterated Cubic Laves-Phase $ZrV_2D_{4.5}$. *Solid State Communications*, **32**, 1087-1090. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)90836-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(79)90836-6)
- [37] 袁志庆. AB₅型储氢合金及其氯化物的 X 射线衍射微结构研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [38] 袁志庆, 吕光烈, 曾跃武, 等. La(Ni, Sn)_{5+x} (x = 0.1-0.3)三元贮氢合金的晶体结构及微结构研究[J]. 金属学报, 2004, 40(8): 805-809.
- [39] 李玉霞, 杨传铮, 娄豫皖, 夏保佳. MH/Ni 电池充-放电过程中导电物理机理的研究[J]. 化学学报, 2009, 67(9): 901-909.
- [40] 杨传铮, 娄豫皖, 夏保佳. 镍-氢电池充放电过程中的化学物理现象和机理[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2009, 30(6): 54-58.
- [41] 杨传铮, 娄豫皖, 张建, 谢晓华, 夏保佳. 绿色二次电池的材料表征和电极过程机理[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [42] Percheron-Guegan, A., Lartigue, C., Achard, J.C., *et al.* (1980) Neutron and X-Ray Diffraction Profile Analysis and Structure of LaNi₅, LaNi_{5-x}Al_x and LaNi_{5-x}Mn_x Intermetallics and Their Hydrides (Deuteides). *Journal of the Less Common Metals*, **74**, 1-12. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90063-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90063-6)
- [43] Endo, D., Sakaki, K. and Akiba, E. (2007) Lattice Expansion for RTNi_{4.30-x}Co_xAl_{0.30}Mn_{0.40} (x = 0, 0.75) Studies by *in Situ* X-Ray Diffraction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 3435-3441. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.04.044>
- [44] Nakamura, Y., Nakamura, J. and Iwase, K. (2009) Distribution of Hydrogen in Metal Hydrides Studies by *in Situ* Powder Neutron Diffraction. *Nucleon Instrument and Methods in Physics Research A*, **600**, 297-300. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.11.128>
- [45] Kalinichenka, S., Rontzschb, L., Baecht, C., *et al.* (2010) Hydrogen Desorption Kinetics of Melt-Spun and Hydrogenated $Mg_{90}Ni_{10}$ and $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$ Using *in Situ* Synchrotron, X-Ray Diffraction and Thermogravimetry. *Journal of Alloys and Compounds*, **496**, 608-613. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.128>
- [46] Kalinichenka, S., Rontzschb, L., Baecht, C., *et al.* (2011) Hydrogen Desorption Properties of Melt-Spun and Hydrogenated Mg-Based Alloys Using *in Situ* Synchrotron X-Ray Diffraction and TGA. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, S629-S632. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.067>
- [47] 张太平. 金属晶体三种类型最密堆积空间利用率的计算[J]. 高等函授学报(自然科学版), 2003, 16(6): 30-32.
- [48] Magee, C.B., Liu, J. and Lundin, C.E. (1981) Relationships between Intermetallic Compound Structure and Hydride Formations. *Journal of the Less Common Metals*, **78**, 119-138. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90120-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90120-X)
- [49] 袁满雪, 韩剑文, 赖城明. LaNi₅ 储氢材料中储氢状态的理论研究[J]. 南开大学学报(自然科学), 1998, 31(1):

84-89.

- [50] 王宏, 刘祖岩. LaNi₅ 最大储氢量的晶体学分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(3): 239-240.
- [51] Bowman, A.L., Anderson, J.L. and Merson, N.G. (1973) Proc. 10th Rare Earth Reseach Conf., Carefree, AR, 485.
- [52] Yartis, V.A., Burnasheva, V.V., Semenko, K.N., *et al.* (1982) *International Journal of Hydrogen Energy*, **7**, 957.
- [53] Percheron-Guegan, A., Lartigue, C. and Achard, J.C. (1980) Neutron and X-Ray Diffraction Profile Analyses and Structure of LaNi₅, LaNi_{5-x}Al_x and LaNi_{5-x}Mn_x Intermetallics and Their Hydrides (Deuterides). *Journal of Alloys and Compounds*, **74**, 1-12. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90063-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90063-6)
- [54] Latroche, M., *et al.* (1999) Mg₂Ni-Based Hydrogen Storage Alloys for Metal Hydride Electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, **293-295**, 675-679. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00429-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00429-6)
- [55] Chartouni, D., Kuriyama, N., Otto, A., *et al.* (1999) *Journal of Alloys and Compounds*, **285-295**, 637.
- [56] Davenport, J.M., Dienes, G.J. and Johnson, R.A. (1982) Surface Effects on the Kinetics of Hydrogen Absorption by Metals. *Physical Review*, **25**, 2165-2147. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.2165>
- [57] 张秀兰, 黄整, 陈波, 等. LaNi₅ 储氢过程的热力学分析[J]. 物理学报, 2007, 56(7): 4039-4043.
- [58] 冯晶, 陈敬超, 肖冰. 金属基储氢合金的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(z1): 239-241.
- [59] 马通祥, 高雷章, 胡蒙均, 等. 固体储氢材料研究进展[J]. 功能材料, 2018, 49(4): 4001-4006.
- [60] 范士锋. 金属储氢材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(2): 15-19.
- [61] 张秋雨, 邹建新, 任菊, 等. 核壳结构纳米镁基复合储氢材料研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2020, 28(3): 58-67.