

贮氢合金材料研究和应用

北京粉末冶金研究所 唐华生

• 提要 • 本文介绍了贮氢合金材料研究现状及其应用情况

• 关键词 • 贮氢合金 组分变换 金属间化合物

贮氢合金吸收氢为金属氢化物, 如下式:

贮氢合金 + 氢气 \rightleftharpoons 金属氢化物 + 反应热

因此, 贮氢合金是国内外利用能源方面, 高度重视并发展的材料。1970年荷兰飞利浦公司发现在室温和1个大气压力下, 能吸收和放出氢气体的稀土类合金, 贮氢合金便受到世界普遍重视。

一、应用

贮氢合金既可贮氢又可贮热能、机械能、电力等。

1. 氢的贮存 图1表示将 1000Nm^3 的氢用各种方式贮存时的体积、温度和压力。说明贮氢合金比高压储气瓶等在压缩气体状态下的贮存和输送, 更加体积小且安全可靠。故正在研究用作氢汽车的燃料罐, 以代替贮存罐和储气瓶。

按能源密度计 (wh/kg), 贮氢合金 Mg_2NiH_4 为1100, $\text{TiFeH}_{1.7}$ 为510, 远不及汽油的12880, 但大于电瓶车的40—150, 且无石油的污染问题。

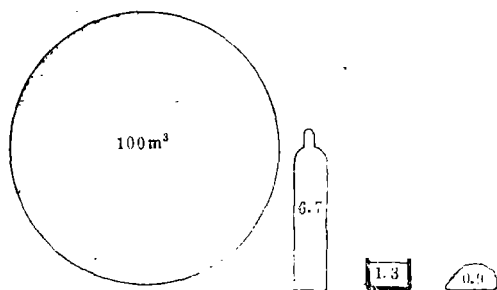


图1 4种贮存方式

- 1—低压气罐, 10个大气压, 室温;
- 2—高压气, 150个大气压, 室温;
- 3—液体氢, 大气压-235℃;
- 4—贮氢合金; 大气压, 室温

2. 蓄热。在吸收氢的同时所发生的反应热大, LaNi_5 为50、 Mg760 , 因而可利用氢在两种反应热有很大差异的合金之间的移动, 进行蓄热。即冬季将风力能源变为热能供取暖, 剩余的热变为氢而贮存, 无风时, 将此种氢与合金发生反应而生成热。其原理如图2。将氢平衡压不同的两种以上的合金组合, 利用压力差使氢由一种合金向另一种合金移动, 可用于由室温到300℃广泛温度范围。

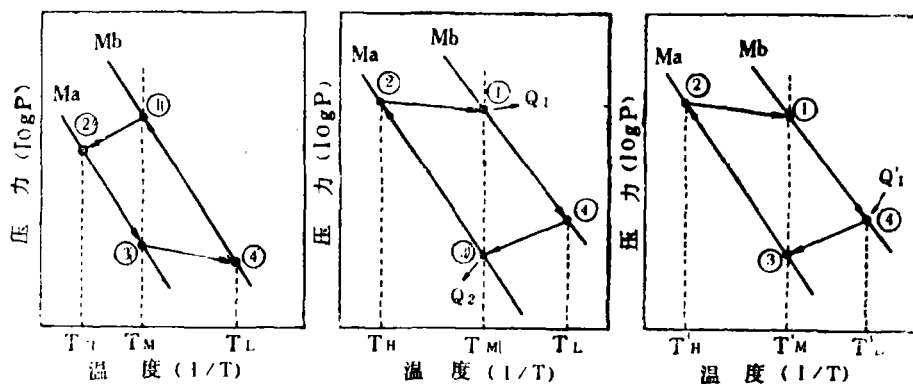


图2 热的贮存和放出原理

(1) 升温周期

①→②贮氢

 $T_M \rightarrow T_L$ 升温

(2) 热增周期

①③热发生 Q_1, Q_2 ② T_h 高温热源

④低温热源

(3) 冰冻周期

①③放热源

② T_h 高温热源

④低温功率

3. 热泵。按上述氢在两种以上合金之间的移动, 从而能够对工业废热进行回收, 由低温变成高温, 且能利用其可逆反应进行冷冻。和利用伴随氢吸收和放出时所产生的反应热的简单装置代替压缩机、蒸发器等。日本制钢公司利用Ca—Ni—Mn—Al合金由40~50℃的低温排水获得13000kcal/h的功率。另有10多处此种应用的例子。(4)。

4. 致动器 将贮氢合金放入密闭容器中加热, 发生大量氢而产生高压; 当再冷却时又成为氢化物。具有小型轻量而功率大、无噪声、结构简单、能独立操作和具有缓冲作用等优点, 能够用作机械终端部的致动器、缓慢动作的升降装置、压缩机以及控制阀的操作等。

5. 电池。作为燃料电池的有例如将风力或阳光等自然能或剩余电力制成氢, 贮存于合金之中, 需要时供给燃料电池进行发电。

其次, 按普通电池的结构, 电池中保持着合金, 充电时将别的电极所发生的氢贮存于此合金, 放电时将氢输送至电极进行发电。

甚至还可以将贮氢合金本身用作电极。目前研究将MmNi₅系材料用作直接以合金为电极的圆筒密闭型镍—氢电池。而且还研究用各种金属部分代替镍, 例如用少量的锰和铝以扩大电池的使用范围, 用钴提高循环特性, 放电电压相当于镍—镉蓄电池, 大体为1.2V/电池能量密度大1.5倍以上。据报导: 用MmNi₅系合金为基体的多元合金所制成的单3型电池, 容量大于50mAh, 寿命达300周期。

6. 氢的精制。目前氢的制造用碳化氢的接触水蒸气改良、重油的部分氧化、炼焦炉气体或石油的接触改良等方法。而化学工业和半导体工业领域需要特别高纯的氢, 因此对杂质用吸附除去的深冷吸附法或利用钯合金膜的分离法。后者对各种不纯气体殊为有效, 但存在寿命、价格以及要求高温等问题, 因此用贮氢合金代替。

以MmNi_{4.6}Al_{0.6}合金的精制效果为例, O₂的一部分吸附合金表面, 其余与氢发生反应生成水。N₂、CO、CO₂都被合金吸附, 使氢的纯度可达99.9999%。

7. 氢化反应的触媒。合金在还原气氛中难于劣化, 由于在表面使氢分子离解活化, 因此研究用作稀族氢添加、氮合成等的触媒。

8. 氢同位体分离

氢和重氢(氘)不但与合金的反应速度不同, 而且在平衡状态下的放出压力也有差别, 从而获得高的分离系数, 因此研究重氢与氘的分离方法。

二、贮氢合金种类

目前对贮氢合金尚未确定系统的分类方法。但是所有合金都可以分为由与氢结合强的金属(La、Ti等)和难于与氢结合的金属(Mn、Ni等)构成。因此按结合强的金属分类。

1. LaNi_5 型合金。 LaNi_5 中Ni的一部分用Cu、Co、Fe、Mn、Al等金属代替、La用Ca或稀土类金属的粗制混合物(上述Mm符号表示)代替的合金, 具有 CaCu_5 型结构。即便在室温下也反应快, 容易活化。主要研究用多元合金提高寿命, 典型的多元合金有 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 等。

2. 钛—铁型合金。利用较廉价的原料, 具有CsCl型结构。主要对提高初期活性进行改进。已得到应用的多元合金有 $\text{Ti}_{1.16}\text{Fe}_{0.024}$ 、 $\text{TiCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.5}$ 、 $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}$ 等。

3. 镁合金。以Mg为主要成分的合金, 例如 Mg_2Ni 、 Mg_2Cu 以及Mg。具有氢吸存量多的特点, 但是吸收、放出时要用 300°C 以上的高温, 因此难于实际应用。需要研究在低温下能够迅速吸收、放出的实用合金。目前得到实际应用的多元合金有 $\text{CeMg}_{11}\text{Ni}_8$ 等。

4. Laves相合金。为Laves相结构的合金, 有 $\text{TiMn}_{1.5}$ 、 $\text{TiCr}_{1.5}$ 、 $\text{ZrMn}_{2.5}$ 等。具有即便在室温下也能迅速吸收、放出的优点。得到实际应用的多元合金有例如 $\text{Ti}_{10.93}$

$\text{Zr}_{0.02}\text{V}_{0.45}\text{Fe}_{0.08}\text{Cr}_{0.05}\text{M}_{1.5}$ 等。

5. 其他合金。有以锆、钆为主要成分的合金, 但目前达到实际应用的只有上述4组合金。

三、材料研究现状

基本上是对贮氢性能优异的 LaNi_5 、 TiFe 、 Mg_2Ni 、 $\text{TiMn}_{1.5}$ 等合金的组分进行变换, 或用其他金属对成分进行部分改变, 以改善各种特性。

1. 标准分解温度的控制。合金晶格或氢吸入造成原子间隙越大, 则标准分解温度越低。 LaNi_5 中Ni的一部分用Mn代替, 晶格扩大, 标准温度降低, 反应热增大。故可按需要设计合金的性能值。

2. 提高初期活性。添加少量氧化物或氢化热大的金属, 溶于吸收氢的合金相中, 形成第2相, 以提高初期状态合金表面氢活化性。

3. 延长寿命。合金在氢的反复吸收放出中粉末变细, 作电极在水中操作, 易腐蚀劣化。对 NaNi_5 合金用CO或Al代替, 可控制氢吸收时晶格膨胀率和合金脆性, 控制合金粉细化, 延长寿命。为防止放出时合金粉流出, 如设过滤器会造成气体通过阻力不适宜, 因此日本金属材料技术研究所将氢同位体贮存合金制成薄膜非晶材料, 并在其表面覆Pd以防氧化, 不活化处理情况下易吸收和放出氢(5)。

参考文献

- 1 内由裕久, 塑性与加工, 1988; 29(326), 232
- 2 小黑启介, 机能材料, 1988; 8, 20
- 3 岩城勉, 机能材料, 1987; 7, 31
- 4 工业材料, 1988; 36(12), 36
- 5 金属时评, 1987; 6