

Ti对 $Ml(NiCoMnTi)_5$ 合金相结构和充放电循环性能的影响*

朱光明

(厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

雷永泉 陈立新 王启东

(浙江大学材料科学与工程系 杭州 310027)

摘要 研究了微量Ti在 $Ml(NiCoMnTi)_5$ 合金中的作用。结果表明,在铸态条件下,Ti几乎全部以 $TiNi_3$ 第二相的形式在晶界析出。退火处理后, $TiNi_3$ 相消失。但SEM和EDS表明,Ti只代了 AB_5 型化合物中A侧的稀土Ml,而不是B侧的Ni。Ti在A侧的取代量以5%为宜。此时合金在铸态和退火态的放电容量都在 $310\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上。进一步提高取代量显然会改善循环稳定性,但大大降低了放电容量。

关键词 贮氢合金, Ti, 相结构, 电极

中图分类号 TG139.7

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)09-0935-08

THE EFFECTS OF TITANIUM ON THE PHASE STRUCTURE AND CHARGE/DISCHARGE PERFORMANCE OF $Ml(NiCoMnTi)_5$ ALLOY

ZHU Guangming

State Key Lab for Physical Chemistry of the Solid Surface and Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

LEI Yongquan, CHEN Lixin, WANG Qidong

Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Correspondent: ZHU Guangming, associate professor, Tel: (0592)2185905, Fax: (0592)2185905.

E-mail: gzhu@jngquan.zmu.edu.cn

Manuscript received 2001-04-23

ABSTRACT Substitutional effect of small amount of Ti in hydrogen storage electrode alloy $Ml(NiCoMnTi)_5$ was systematically studied. The results show that Ti in the alloy is almost entirely separated out as a second phase of $TiNi_3$ at boundary of the as cast dendrite. After annealed, $TiNi_3$ phase disappeared, but SEM and EDS analyses indicate that the partially substituted element by Ti is mishmetal Ml, not Ni in B side as expected, i.e. Ti is an A side substituent element. The optimal substitution amount is 5% (atomic fraction), with which the corresponding alloy, both as cast and annealed, shows a high discharge capacity over $310\text{ mA}\cdot\text{h/g}$. If more Ti is added, a greatly decreased discharge capacity will be received with only a little increase of better cycle stability.

KEY WORDS hydrogen storage alloy, titanium, phase structure, electrode

$Ml(NiCoMnTi)_5$ 是我国自主开发的 AB_5 型贮氢电极合金,在其中加入微量的Ti是为了在合金表面形成致

密的钛氧化膜,改善电极的循环稳定性^[1]。由于Ti的这个作用类似于贮氢电极合金 $Mm(NiCoMnAl)_5$ 中的Al^[2],故常被写在分子式 $Ml(NiCoMnTi)_5$ 的B侧^[3-7]。然而同样是加Ti, Sakai却将其写在分子式的左边,如 $La_{0.7}Nd_{0.2}Ti_{0.1}Ni_{2.5}Co_{2.5}$,即认为Ti取代的是A侧稀土元素^[8]。Weaver则写成了 AB_5Ti_x 的形式,如 $LaNi_5Ti_{0.1}$,即将Ti看成是外加元素,既不属于A亦不属于B,而且,他们在比较了 $LaNi_5$ 和 $LaNi_5Ti_{0.1}$ 合金

*国家自然科学基金资助项目 59801008 和国家 863 计划高新技术计划资助项目 715-004-0060

收稿日期: 2001-04-23

作者简介: 朱光明,男,1966年生,副研究员

表面电子结构后认为, 微量的 Ti 并不改变 LaNi₅ 的表面状态, 似乎否定了加 Ti 的意义^[4]. 对如 Ti 合金分子式的不同写法, 反映了人们对微量 Ti 在贮氢合金中的作用有不同的认识. 对于由过渡金属组成的 AB₅ 型贮氢合金而言, A 侧一般都是亚 d 电子过渡金属元素, 能形成稳定的氢化物; 而 B 侧一般为过 d 电子过渡金属元素, 不能形成稳定的氢化物, 所以在多元合金化时, A 侧通常以左半周期过渡元素来取代, B 侧通常以右半周期过渡元素来取代, 否则可能会偏离化学计量比, 导致杂相的形成^[10-12]. Ti 为亚 d 电子过渡金属元素, 按此规律在 M1(NiCoMnTi)₅ 合金中应取代 A 侧同是亚 d 电子的稀土金属元素, 而不应是 B 侧的 Ni, 这样 M1(NiCoMnTi)₅ 和 LaNi₅Ti_{0.1} 实际上都将是化学计量比 (B : A) 小于 5 : 1 的非化学计量合金. 有文献表明, 化学计量比对贮氢合金的结构和电化学性能有重要的影响^[13,14]. 为了较系统地揭示 Ti 在贮氢电极合金中的取代作用及其对电化学性能的影响, 本文拟以 M1(NiCoMnTi)₅ 为基本研究对象, 根据 AB₅ 型贮氢金属间化合物 B 侧元素与 A 侧元素应保持 5 : 1 的化学计量比关系, 否则会在平衡态组织中产生杂相这一原理, 通过适当的相分析确定 Ti 在合金中的取代位置, 进而研究不同 Ti 取代量对电化学性能的影响.

1 实验方法

按化学计量比在扣式真空电弧炉水冷铜坩埚中 (500 kPa 氩气保护) 首先熔炼按 Ti 在 B 侧取代设计的 M1(Ni_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x) (x=0.05, 0.1, 0.2) 系列合金. 配料时所用富 La 混合稀土 M1 的化学组成 (质量分数, %) 为 La 67.82, Ce 6.18, Pr 27.89, Nd 2.35, Fe 0.75, Ca <0.01. 熔炼时, 为使成分均匀化, 每个合金翻身重炼 3~4 次. 退火样品用真空封在石英玻璃管内, 置于 1050±10 °C 马弗炉中退火 10 h. 所有铸态和退火后的块状合金样品敲碎后分成两部分, 一部分留作相分析用, 一部分在不锈钢研钵中磨成 300 目以下的粉末, 用作电极活性材料. 电极制备过程如下: 取 100 mg 贮氢合金粉末, 按 1 : 2 质量比与 360 目电解铜粉混合均匀后在 980 MPa 的压力下冷压成直径为 10 mm 的圆片, 放入电极片夹持器中作为试验电极.

使用 H 型开口三电极体系进行电化学性能测试. 辅助电极为涂膏式 NiOOH/Ni(OH)₂ 电极, 电解液为 6M KOH 水溶液, 参比电极为浸在 6M KOH 水溶液中 Hg/HgO 电极. 整个体系置于水浴槽中恒温. 充放电制度如下: 50 mA/g 充电 7.0 h, 休止 10 min 后 50 mA/g 放电至截止电位 -0.6 V (相对 Hg/HgO 电极); 高倍率放电时放电速度为 150 mA/g 和 250 mA/g, 其它不变. 每个试样循环充放电 100 次.

XRD 相分析实验在 Rigaku D/Max IIIBX X 射线

粉末衍射仪上进行, 管电压与 35 kV, 电流 25 mA. Cu K_α 靶. 实验时在 2θ = 20°~90° 的 2θ 范围内以 0.1°/min 的速度扫描全谱, 然后以 0.08°/min 的速度慢扫. 所得实验谱用 DBWS 9006 和 WYRIET version 3 软件处理软件进行 Rietveld 全谱拟合, 计算出各相的含量^[15].

合金的块状样品进行快液后, 打磨抛光 (用 70% HNO₃+25% 乙醇 +5% HF 浸渍 2~3 min, 然后进行金相观察). SEM 观察在 Hitachi S-570 扫描电镜上进行. 为保证 EDS 对合金相成分分析的准确性, 样品未腐蚀. TEM 观察使用 Philips CM200 透射电镜.

鉴于 Ti 在贮氢合金中可能存在三种基本情况, 即: (1) Ti 在 B 侧取代 Ni; (2) 在 A 侧取代稀土元素; 或 (3) 既不取代 A 也不取代 B, 而是形成新相. 实验在对情况 (1) 即 M1(Ni_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x) 系列合金进行了完整的相分析后, 根据所得结果又制备测试其它合金.

2 实验结果与讨论

2.1 Ti 对 M1(NiCoMnTi)₅ 合金相结构的影响

2.1.1 TiNi₃ 相析出及其结构 [图 1(a) 与 M1Ni_{3.8}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05} 合金的金相照片], 可以看出

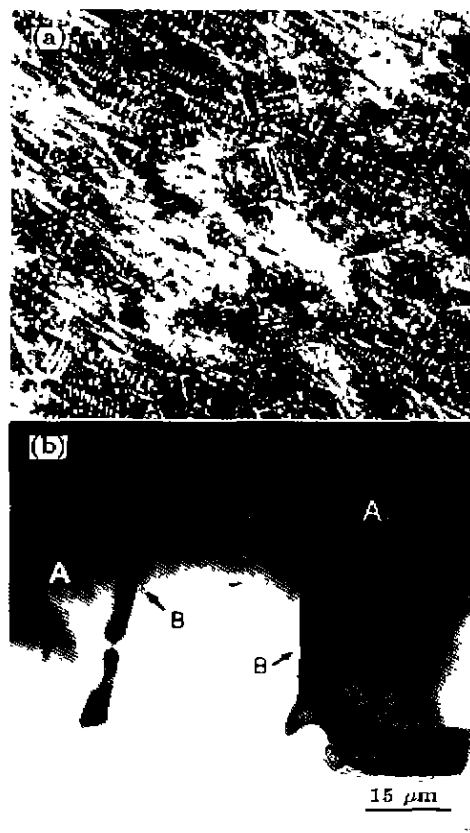


图 1 M1Ni_{3.8}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05} 铸态合金的相结构
Fig.1 (a) Optical micrograph (a) and TEM bright field image (b) of M1Ni_{3.8}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05} as cast alloy. A denotes LaNi₅, B denotes TiNi₃.

该合金铸态组织为枝晶, 图 1b) 为该合金枝晶晶界处 (B、C) 的 TEM 照片。通常合金成分会在枝晶晶界处发生偏析, 为此我们对图 1b) 中的 B 区进行选区衍射, 结果 (示于图 2) 表明 B 区由含 Ti 量较高的 TiNi_3 相组成。Ti 在晶界的优先聚集所出与其相对较大的原子半径有关 [16,17]。

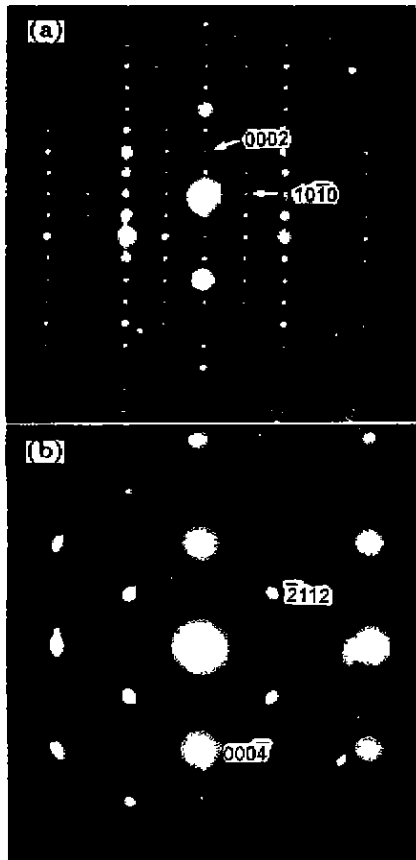


图 2 图 1 中 B 区的选区衍射花样

Fig.2 Selected diffraction pattern of B area in Fig 1 (a) $[1\bar{2}10]$ zone axis of TiNi_3 , (b) $[0\bar{1}10]$ zone axis of TiNi_3

TiNi_3 具有 DO_{24} 结构, 属六方晶系, 空间群为 $P6_3/mmc$, 晶胞常数为 $a=b=0.5100(9)$ nm, $c=0.8356(3)$ nm, 与 LaNi_5 的晶胞常数 ($a=b=0.50455(7)$ nm, $c=0.4037(1)$ nm) 相比, a 值近似相等, c 值约为 LaNi_5 的两倍。实际上, TiNi_3 是两个 LaNi_5 晶胞沿 $[\bar{2}10]$ 方向错开 $(1/3)[1\bar{2}10]$ 的距离在 c 轴方向上相互交替堆砌而成, 它们的晶体结构见图 3。

2.1.2 TiNi_3 相在 $\text{Mn}(\text{NiCoMnTi})_5$ 合金中的含量 XRD 证实了 TiNi_3 相的存在。在图 1 所示的 $\text{MnNi}_{3.8}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.05}$ 合金的 X 射线衍射实测谱及 Rietveld 拟合谱上, 可清晰地看到 TiNi_3 六方结构的 (004) 峰。据 Rietveld 拟合谱进行物相定量计算的结果

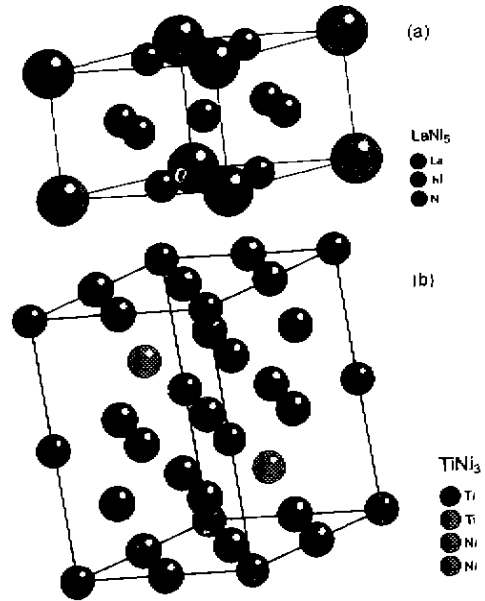


图 3 由 DBWS-9006 软件 [15] 绘制出 LaNi_5 (a) 和 TiNi_3 (b) 六方结构示意图

Fig.3 Hexagon structure schematics of (a) LaNi_5 and (b) TiNi_3 , drawn according to XRD data by DBWS 9006 software [supplied by Young R A [15]]

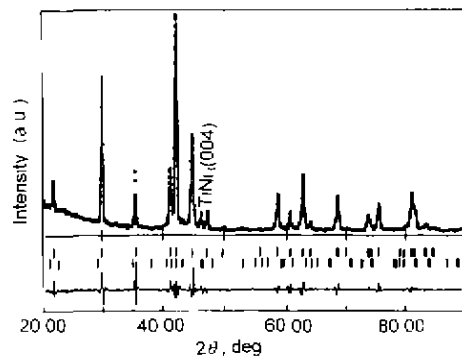


图 4 铸态 $\text{MnNi}_{3.8}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.05}$ 合金 X 射线衍射的 Rietveld 拟合图谱

Fig.4 Rietveld refined XRD pattern of as cast $\text{MnNi}_{3.8}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.05}$ alloy

表明, 合金中 TiNi_3 相的丰度 (质量分数, 下同) 为 2.51%, 换算成 $(\text{TiNi}_3)/(\text{MnNi}_{3.8}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.05})$ 摩尔比即为 0.049。由于每摩尔 $\text{MnNi}_{3.8}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.05}$ 中仅有 0.05 摩尔的 Ti, 即最多只能析出 0.05 摩尔的 TiNi_3 , 故 0.049 的摩尔比说明, 合金中几乎所有的 Ti 都以 TiNi_3 相的形式析出。对含 Ti 量 $x=0.1$ 和 0.2 的其它两个 $\text{MnNi}_{3.8}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_x$ 合金进行类似的分析得出, 合金中析出的 TiNi_3 第二相的丰度分别为 4.98% 和 9.63%, 几乎与含 Ti 量成正比, 表明在铸态 $\text{Mn}(\text{NiCoMnTi})_5$ 合

金中 Ti 主要以 $TiNi_3$ 的形式存在。

2.1.3 各相的原子组成 $MiNi_{3.5}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ 铸态合金的 SEM 观察和 EDS 分析结果分别示于图 5 和表 1。可见看出,除了 $LaNi_5$ 和 $TiNi_3$ 相外,合金中还存在着 $LaNi_2$ Laves 相,这是因为 Ti-Ni 都位于合金的 B 侧,形成 $TiNi_3$ 相后,母相 B 侧元素与 5:1 的化学计量关系(B:A)相比偏少,故易形成 AB_2 型的低化学计量化合物析出。由表 1 可知,在各相中均有部分 Co, Mn 随机取代 B 侧的 Ni,但 Ti 和稀土元素(La 或 Pr)不同时在一个相中存在,说明 Ti 与稀土元素在形成金属间化合物时性质上有明显的差异。

2.1.4 退火处理后相结构的变化 $x=0.05, 0.10, 0.20$ 的 $MiNi_{3.5-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 合金退火处理后,脆性增加,合金易粉碎,这给电镜样品的抛光带来了困难,由于得不到比较光亮的观察面,故未对退火样品进行背散射二次电子成像观察,但从普通的 SEM 照片(图 5b)来看,退火处理后合金有许多裂纹,这与合金中元素偏析的消除有关,因为退火处理使合金元素的分布趋于均匀,合金成分更接近 AB_5 型金属间化合物的化学计量比,而金属间化合物由于其电子的局域化程度比金属互溶体合金的要高,通常都表现出很高的脆性,另外, $TiNi_3$ 相的消失也是一个重要原因,因为在贮氢金属间化合物中, Ti-Ni 合金通常都表现出难粉碎难活化的特征^[18,14]。

EDS 分析结果表明, 1050 °C, 10 h 退火处理并不能使成分完全均匀,在某些区域 Ti 含量偏高,如图 5b 中随机选取的“—”所标出的点,与合金的原子组成为: 4.30%La, 2.87%Pr, 9.43%Ti, 62.04%Ni, 44.86%Co, 6.25%Mn, Ti 的含量虽然高于平均值 0.83% (原子分数), 表明该区域很可能是原来 $TiNi_3$ 相存在的区域,注意到上述成分还存在着如下的化学计量关系: $(La+Pr+Ti) : (Ni+Co+Mn) \approx 1 : 5$, 这说明退火后 $TiNi_3$ 相消失,同时还说明在平衡态组织中 Ti 应取代合金 A 侧元素,因为 Ti 与稀土元素一样是吸氢元素,可以认为, $Mi(NiCoMnTi)_5$ 合金遵循 AB_5 型贮氢合金的左侧为 d 电子过渡金属元素,右侧为过 d 电子过渡金属元素的通则,但是如按此通则将 Ti 改写在 A 侧, $MiNi_{3.5-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 合金的化学计量比(B:A)将小于 5:1,为 $(5-x)/(1+x)$,当 $x=0.05$ 时,化学计量比(B:A)只有 4.71:1,在 $MiNi_{3.5}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ 合金的平衡态组织中理应还有低化学计量比的金属间化合物,如 La_2Ni_7 , $LaNi_2$ 等存在,但我们进行了大量的 EDS 实验,并未检测到,可能是形成了所谓的非化学计量贮氢合金^[18,19]。

为了弄清“非化学计量贮氢合金”的晶体结构,对 $Mi(Ni_{3.5}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05})$ 合金块状退火样品进行了较高倍的 TEM 观察,发现合金中存在有大量的孪晶和层

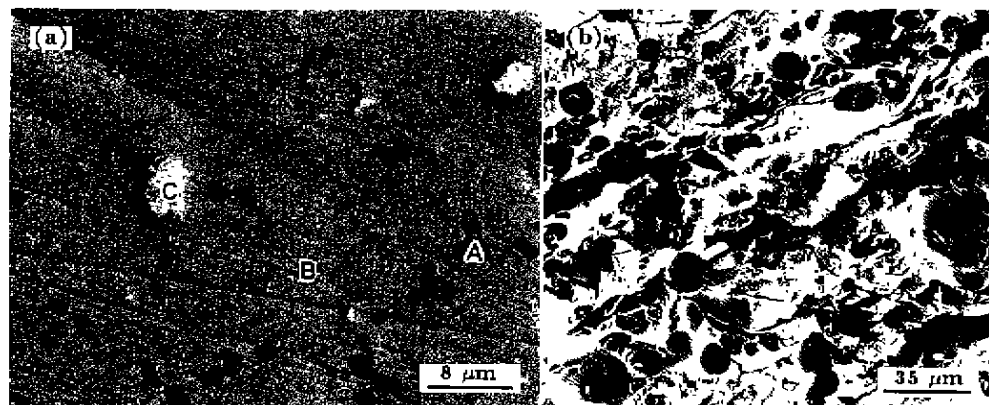


图 5 铸态 $MiNi_{3.5}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ 合金的扫描电镜照片
Fig.5 SEM pictures of $MiNi_{3.5}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ samples without etching

(a) backscattered secondary electron image of the as-cast
(b) common picture of the 1050 °C, 10 h annealed sample with showing a lot of cracks

表 1 铸态 $MiNi_{3.5}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ 合金中各相的原子组成
Table 1 Atomic constitutes of the phases appearing in as-cast $MiNi_{3.5}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ alloy

Area in Fig.5a	Alloy components atomic fraction, %						Phase
	La	Pr	Ti	Ni	Co	Mn	
A			24.86	54.85	16.97	3.32	$TiNi_3$
B	10.39	4.90	-	70.23	9.43	5.05	$TiNi_3$
C	22.11	10.90		52.76	8.94	5.19	$LaNi_2$

错,如图 6 所示。这些孪晶和层错应是由过剩的 A 原子随机取代 $CaCu_5$ 型点阵中的 B 原子所致,因为 $LaNi_2$ 和 $TiNi_3$ 都具有 DO_{24} 六方结构,这种结构向 $CaCu_5$ 型点阵结构转化时原子只须沿方向上作少许的调整即可,但由于 $B:A$ 的原子比的差异,调整后必然会出现孪晶和层错。孪晶和层错出现的地方很可能就是图 5b 中 Ti 含量较高的区域。可以认为,非化学计量贮氢合金的晶体结构实际上是一种超点阵有序结构,只是由于有序结构的尺寸小,宏观统计地看,好象 A 随机地取代了 B ,使原有的杂相消失了。

2.2 Ti 对 $Ml(NiCoMnTi)_5$ 合金电化学性能的影响

由于铸态 $Ml(Ni_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x)$ 系列合金中 Ti 主要以 $TiNi_3$ 第二相的析出,合金母相的化学计量比 ($B:A$) 必然会偏离标准化学计量比 5:1 的关系。为了能得到符合标准化学计量比的合金,我们设计冶炼了 $MlNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}+5\%TiNi_3$ 和 $x=0.05, 0.10, 0.20$ 的 $MlNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 系列合金,成分列于表 2。同时为了对比,还制备了无 Ti 合金 $MlNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 。

显然,对于 $MlNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}+5\%TiNi_3$ 合金,在铸态条件下母相的化学计量比 ($B:A$) 会由于

$TiNi_3$ 相的析出而保持在 5:1。但退火处理后,由于 $TiNi_3$ 相的消失,化学计量比 ($B:A$) 将和 $MlNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 合金一样低于 5:1。 $Ml_{1-x}Ti_xNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 合金符合“ A 列为吸氢元素, B 列为非吸氢元素”的原则,它们在退火态时化学计量比 ($B:A$) 应等于 5:1,但在铸态条件下, $TiNi_3$ 相的析出使母相化学计量比 ($B:A$) 大于 5:1。下面结合化学计量比对这三个系列合金的充放电循环性能分别进行讨论。

2.2.1 $MlNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}+5\%TiNi_3$ 合金和 $MlNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 合金的充放电循环性能 图 7 表明,铸态无 Ti 合金 $MlNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 有较高的放电容量,但衰退较快。真空退火处理后,放电容量略有提高,循环稳定性没有改变。加 Ti 后, $MlNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}+5\%TiNi_3$ 合金的放电容量比 $MlNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 稍有下降,但容量衰退速率大大降低。500 次循环后的容量比无 Ti 合金高出 70 mA·h/g 左右(见表 3),表明在贮氢电极合金中加入少量 Ti 提高合金的电化学循环稳定性有明显的作用。退火处理前后 $MlNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}+5\%TiNi_3$ 合金容量衰退速率的变化表明这种作用与合金的组织形态有一定的关系。



图 6 退火态 $MlNi_{3.8}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ 合金中的孪晶(A)与层错(B)

Fig.6 Twin striation (A) and superlattice fault ribbon (B) in annealed $MlNi_{3.8}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ alloy

表 2 二个系列加 Ti 贮氢电极合金成分一览表

Table 2 Components of the three series of Ti-substituted hydrogen storage electrode alloys

Design formula	Formula rewritten in $A_xB_y^*$ form	stoichiometric proportion, $B:A$		
		$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.20$
$Ml(Ni_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x)$	$MlTi_x(Ni_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4})$	4.71 : 1	4.45 : 1	4.00 : 1
$Ml_{1-x}Ti_x(Ni_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4})$	$Ml_{1-x}Ti_x(Ni_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4})$	5.00 : 1	5.00 : 1	5.00 : 1
$Ml(Ni_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4})+5\%TiNi_3$	$MlTi_{0.10}(Ni_{4.15}Co_{0.75}Mn_{0.4})$		4.81 : 1	

* A denotes hydrogen-absorbing elements, B denotes non-hydrogen-absorbing elements

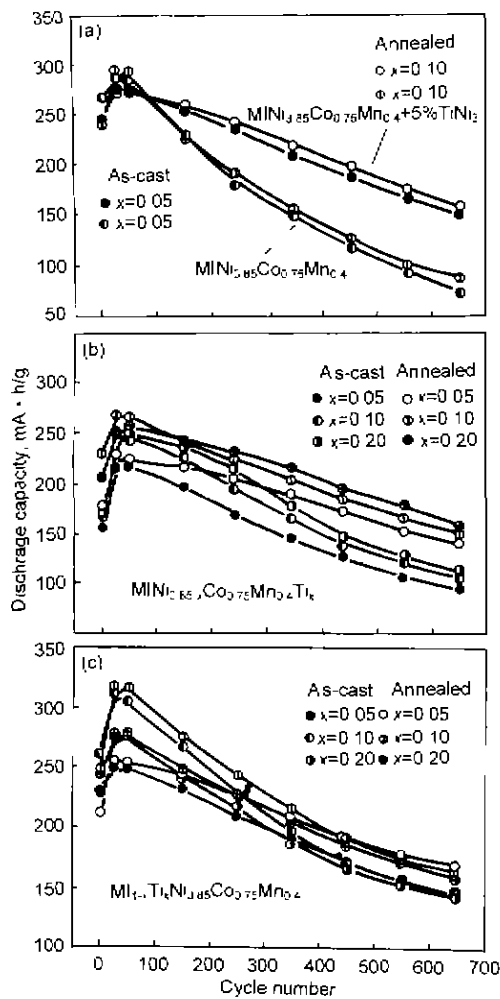


图 7 不同组成的 $MnNiCoMnTi_{15}$ 合金铸态及退火态样品在 250 mA/g 充放电速率下的循环曲线

Fig.7 Charge/discharge cyclic curves of as-cast and annealed $MnNiCoMnTi_{15}$ alloys at 250 mA/g rate

2.2.2 $MnNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 合金充放电循环性能

从表 3 可以发现, 无论是铸态还是退

火态样品 $MnNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) 合金的放电容量及容量衰退速率均低于无 Ti 合金 $MnNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 。进一步表明用 Ti 取代 Ni 降低了合金的放电容量, 提高了合金的循环稳定性。与铸态样品相比, 合金的放电容量并不是随 x 的增加单调减小, 而是在 $x=0.1$ 时取较大的值 251.71 mA·h/g。这个现象与 $TiNi_3$ 相析出后母相 ($LaNi_5$ 型) 化学计量比 ($B:A$) 的减小有关, 前面相分析结果业已表明, 在铸态合金中 Ti 几乎全部以 $TiNi_3$ 相的形式析出, 对于 $MnNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 合金, $TiNi_3$ 全部析出后母相的化学计量比为 $(5-4x):1$ 。当 $x=0.1$ 时即为 4.6:1。Nogami 等^[13] 的实验曾经得出, 对于 $Mm(NiCoMnAl)_{5+x}$ 非化学计量合金, 化学计量比 ($B:A$) 在 (4.76:1)~(4.55:1) 之间时合金的放电容量为最大。铸态 $MnNi_{3.75}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.1}$ 合金析出全部 $TiNi_3$ 相后的母相化学计量比 ($B:A$) 正好落在这个范围内, 其放电容量高出周围的合金表明了这个范围对 $MnNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 合金可能也适用。

退火处理后, 合金的放电容量随 x 的增大而单调减小, 即 $x=0.10$ 时合金的放电容量不再为最大。注意到退火处理后, 由于 $TiNi_3$ 相的消失和 Ti 实际取代的是 A 侧的稀土元素, $MnNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 合金的化学计量比 ($B:A$) 发生了变化, 等于 $(5-x):(1+x)$ 。具体值列于表 2。此时, 化学计量比 $B:A$ 落入 (4.76:1)~(4.55:1) 的范围是 $x=0.05$ 的合金, 其值等于 4.7:1, 所以 $MnNi_{3.80}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ 表现出较高的放电容量。当 $x=0.10$ 和 0.20 时, $MnNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 合金的化学计量比 ($B:A$) 过小, 会导致太多的低化学计量比 ($B:A$) 的层错、孪晶甚至第二相的存在, 这些面缺陷、体缺陷或杂相部分不吸氢, 或即使吸氢但氢化物过于稳定, 不易放出, 从而降低合金的比容量。以 $B:A$ 等于 2:1 的 $LaNi_2$ 为例, 其氢化物在室温下的分解氢压小于 10 Pa, 十分稳定^[20,21], 放电容量尚不到

表 3 不同组成的 $Mn(NiCoMnTi)_{15}$ 合金的充放电循环特性 (25 °C)
Table 3 Charge/discharge cyclic performance of $Mn(NiCoMnTi)_{15}$ alloys at 25 °C

Alloys	x	discharge capacity, mA·h/g				rate of decay	
		maximum capacity		after 500 cycles		mA·h/g cyc	
		as-cast	annealed	as-cast	annealed	as-cast	annealed
$MnNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ +x% $TiNi_3$	0	287.36	298.23	108.04	118.26	0.38	0.38
	0.05	279.47	278.46	179.58	188.97	0.21	0.19
	0.10	245.19	265.51	132.15	176.05	0.24	0.19
$MnNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$	0.10	251.71	258.42	139.10	159.78	0.24	0.11
	0.20	217.54	226.54	116.62	161.03	0.21	0.13
	0.05	316.23	314.74	161.99	181.40	0.31	0.28
$(Mn_{1-x}Ti_x)Ni_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$	0.10	273.98	276.21	163.35	166.20	0.23	0.23
	0.20	250.27	252.10	167.10	171.40	0.18	0.17

80 mA·h/g^[22].

比较图 7b 和表 4 表明, $MNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 系列合金的容量衰退速率无论是铸态还是退火态都随 x 的增大而减小, 但比退火态相比, 铸态合金的容量衰退率明显大于退火态, 说明 $TiNi_3$ 相的析出削弱了 Ti 提高合金循环稳定性的作用.

将 $MNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 系列合金与 $M(Ni_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4})+5\%TiNi_3$ 相比, 可以发现, 无论是铸态还是退火态, $MNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 系列合金的放电容量都比较低, 造成这个现象的原因是它们 B 侧的成分相差较大, 从表 2 不难看出, $M(Ti_{0.10}(Ni_{4.15}Co_{0.75}Mn_{0.4}))$ 合金具有明显低得多的 Co 含量和 Mn 含量, 而有研究表明, 在本文所讨论的含量范围内降低 Co 或 Mn 含量都将使合金表现出较高的初始放电容量^[23,24].

2.2.3 $(M_{1-x}Ti_x)Ni_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 合金的充放电循环性能 图 7c 表明, $(M_{1-x}Ti_x)Ni_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 系列合金有较高的放电容量, 三个合金均在 250 mA·h/g 以上, 这可能是因为 $(M_{1-x}Ti_x)Ni_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 符合标准化学计量比, 合金组织中不能有效吸放氢的部分, 如孪晶, 第二相比较少的缘故. 从表 5 可以看出, 放电容量随 x 的增加而减少, 当 $x=0.05$ 时, 合金的放电容量甚至大于无 Ti 的 $MNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 合金, 说明用少量的 Ti 取代 $MNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 合金中 M 并不一定都降低放电容量. 与 $MNi_{3.85-x}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_x$ 合金相比, $(M_{1-x}Ti_x)Ni_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 合金的容量衰退速率较高, 这与其较高的放电容量有一定的关系, 通常合金的放电容量越大, 充放电时合金的体积变化就越大, 合金越易粉化, 由于表面腐蚀引起的容量损失就越大^[25]. 另外, $(M_{1-x}Ti_x)Ni_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 合金中相对较少的孪晶、层错和第二相等缺陷可能也是原因之一, 但这还需实验的进一步证实.

退火处理对 $(M_{1-x}Ti_x)Ni_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}$ 合金的放电容量影响不大, 仅比铸态合金增加了 2—5 mA·h/g, 容量衰退速率也只是略有下降. 这一点与 $M(Ni_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4})+5\%TiNi_3$ 合金相颇为相似, 可能是因为这两类合金都是按“ A 侧为吸氢元素, B 侧为非吸氢元素”的通则设计的, 化学计量比 ($B:A$) 偏离 5:1 的程度不大, 减小了 $TiNi_3$ 等的析出倾向, 致使退火前后合金的组织变化不大.

总之, 如按 Ti 是 A 侧元素来设计合金, 可得到较高的放电容量. 综合来看, $MNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ 和 $MNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}+5\%TiNi_3$ 合金的电化学性能较好, 它们不仅起始容量高, 500 次循环后的放电容量也较高.

3 结论

(1) 铸态条件下, Ti 在 $M(NiCoMnTi)_x$ 合金中主要以 $TiNi_3$ 第二相的形式在晶界析出, 并伴有 $LaNi_2$ 相的形成. $TiNi_3$ 析出的量与 Ti 含量成正比. 1050 °C、10 h 退火处理后, $TiNi_3$ 相和 $LaNi_2$ 相消失, 但使合金存留大量的层错和孪晶.

(2) EDS 分析结果表明, Ti 应计算 A 侧元素, 即在 $MNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ 合金中, Ti 取代 A 侧的稀土, 而非 B 侧的 Ni.

(3) Ti 对 A 侧稀土的取代量以 5% (原子分数) 为宜, 此时合金在铸态和退火态的放电容量在 310 mA·h/g 以上, 过多地提高取代量虽提高了合金的循环稳定性, 但大大降低了放电容量.

(4) 一般而言, Ti 的取代降低了合金的放电容量, 提高了循环稳定性, 且变化幅度随 Ti 含量的增大而增大.

(5) 考虑到 Ti 在合金中易以 $TiNi_3$ 相的形式析出, 以 $MNi_{3.85}Co_{0.75}Mn_{0.4}+5\%TiNi_3$ 形式设计的合金既具有 Ti 合金有较高放电容量的特点, 又具有很好的循环稳定性, 表现出较好的综合电化学循环性能.

参考文献

- [1] Lei Y Q, Li Z P, Wu J, Wang Q D. *J Less Common Met*, 1991, 172-174: 922
- [2] Ikoma M, Umeyo Y, Kawano H, Yanagihara N, Ito Y, Matsumoto I. *The 27th Battery Symposium in Japan*, 1986: 89
- [3] Zhou Y, Lei Y Q, Luo Y C, Cheng S A, Wang Q D, Zhang Y C. *Acta Metall Sin*, 1996; 32: 857
(周 昱, 雷永泉, 罗永春, 成少安, 王启年, 李永臣. *金属学报*, 1996; 32: 857)
- [4] Chen L X, Lei Y Q, Zhu G M, Pan H G, Ren K, Li Z Z, Yang X G, Wang Q D. *J Alloys Compd*, 1999, 293-684
- [5] Zhou Y, Zhang Y F, Lei Y Q, Wang Q D. *Int J Hydrogen Energy*, 1998, 23: 183
- [6] Wang Q D, Chen C P, Lei Y Q. *J Alloys Compd*, 1997, 253 / 254: 629
- [7] Li C J, Wang X L, Wang C Y. *J Alloys and Compd*, 1998, 266-300
- [8] Sakai T, Miyanura H, Kuriyama N, Kato A, Oguro K, Ishikawa H. *J Less Common Met*, 1990: 159, 127
- [9] Weaver J H, Franchoet A, Wallace W E, Smith Kevin H. *J Appl Phys*, 1980; 51: 5847
- [10] Brewer L, Wengert P R. *Metal Trans*, 1973, 1: 83
- [11] Jaksic M M. *Electrochimica Acta*, 1984, 29: 1539
- [12] Flanagan T R, Oates W A. In: Schlapbach L ed., *Hydrogen in Intermetallic Compounds I Electronic, Thermodynamic, and Crystallographic Properties, Preparation*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1988: 49, Gupta M, Schlapbach L. *ibid*, 139
- [13] Nogami M, Tadokoro M, Kimoto M, Chikano Y, Ise T, Furukawa N. *DENKI KAGAKU*, 1993, 61: 1088
- [14] Coene W, Notten P H L, Hakkers F, Einerhand R E F,

- Daams J L. *Philosophical Magazine*, 1992; 65A: 1485
- [15] Cheetham A K. In: Young R A ed. *Rietveld Method*, New York: Oxford University Press, 1993: 276
- [16] Sakai T, Yoshinaga H, Miyamura H, Kuriyama N, Ishikawa H. *J Less-Common Met*, 1992; 180: 37
- [17] Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N, Ishikawa H, Uehara I. *Z Phys Chem*, 1994; 183: 1373
- [18] Frubhart D. *Z Phys Chem*, 1993, 179: 225
- [19] Jordy C, Lacroche M, Pereheron-Guegan A, Aehard J C. *Z Phys Chem*, 1994; 185: 119
- [20] Mlischer Oester H. *Mat Mis Bull*, 1976; 11: 1241
- [21] Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N, Kato A, Oguro A, Ishikawa H. *J Electrochem Soc*, 1990: 137: 795
- [22] Zhang L, O Hara T J, Michal M G. *Electrochem Soc Proc*, 1994, 27: 15
- [23] Ren K, Lei Y Q, Chen L X, Zhang Q A, Wang Q D. *Acta Metall Sin*, 2000, 36: 361
(任可, 雷永泉, 陈立群, 张庆安, 王启东. 金属学报, 2000; 36: 361)
- [24] Sarradin J, Bronoel G, Percheron-Guegan A, Achard J C. *Power Sources*, Academic Press, 1975: 5: 331
- [25] Zhu G M, Lei Y Q, Chen L X, Zhang Q A, Wang Q D. *Acta Metall Sin*, 2001, 37: 61
(朱德明, 雷永泉, 陈立群, 王启东. 金属学报, 2001, 37: 61)