

# 快淬 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni, Co, Mn, V)_{2.1}$ 贮氢合金的结构与性能

文明芬<sup>1,2</sup>, 翟玉春<sup>1</sup>, 陈廉<sup>2</sup>, 佟敏<sup>2</sup>, 陈德敏<sup>2</sup>, 郑华<sup>1,2</sup>, 马荣俊<sup>3</sup>

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110015;  
3. 长沙矿冶研究院, 湖南 长沙 410084)

**摘要:** 对比了熔体快淬合金和常规熔铸合金  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni, Co, Mn, V)_{2.1}$  的微结构和电化学性能. XRD 分析表明: 熔体快淬合金在退火前后的晶体结构与铸态合金一样, 都为面心立方结构, 由 Laves C15 主相组成; 随快淬速度的增加, 快淬合金中的非晶成份增多. 电化学测试表明: 快淬合金有较好的活化性能, 经 6~8 次循环即可完全活化, 但其最大放电容量较低, 小于 270 mA·h/g; 而退火后的快淬合金需经 30 次循环才能完全活化, 其最大放电容量皆为 340 mA·h/g 左右, 高于铸态合金和退火前的快淬合金; 在电流密度为 300 mA/g 下充放电循环, 发现退火后的快淬合金循环稳定性明显高于铸态合金电极, 并且随快淬速度增加, 循环稳定性越好.

**关键词:**  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni, Co, Mn, V)_{2.1}$  合金; XRD 衍射; 熔体快淬; 循环稳定性

**中图分类号:** TG139 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2001)04-0408-04

## 1 前言

镍氢二次电池(NiMH)具有比能量高、循环寿命长以及不污染环境等特点, 是最有希望应用于绿色环保车的动力电池之一, 而 NiMH 电池的关键在于负极中的活性物质——贮氢合金. 为了进一步提高贮氢合金的综合性能, 研究者们从不同角度进行了研究, 如利用表面改性<sup>[1-5]</sup>、元素替代<sup>[6]</sup>等方法不同程度地提高了贮氢合金电极的性能. 用特种工艺(快淬<sup>[7,8]</sup>)制备的  $AB_2$  型贮氢合金, 由于不同于常规熔铸合金的显微特性, 具有有效地改善合金的充放电循环稳定性等主要性能, 显示出特种工艺在贮氢合金领域中良好的应用开发前景. 本文利用快淬方法以不同快淬速度制备了  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni, Co, Mn, V)_{2.1}$  型贮氢合金, 对比研究了快淬态和常规铸态合金电极的放电容量、活化性能以及退火后不同快淬速率合金电极的循环寿命性能, 分析探讨了微结构与电化学行为之间的相互关系, 以期找到一种综合性能好的贮氢负极材料.

## 2 实验方法

### 2.1 合金制备

实验用  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni, Co, Mn, V)_{2.1}$  合金按化学计量比配制, 母合金由各种纯金属(纯度 $\geq 99.8\%$ )在 25 kg 真空中频感应炉熔炼, 在氩气保护下浇注成 10 kg 铸锭, 称为常规铸态合金, 将其一部分机械破碎, 研磨成约 50  $\mu m$  (150 目)合金粉末(简称为  $ZAB_2$ ); 另一部分用国产熔体快淬装置进行熔体快淬处理, 通过控制水冷钨辊轮表面的线速度, 分别以 25 和 40 m/s 两种速率制得快淬态合金薄片, 一部分研磨成 50  $\mu m$  的合金粉末(分别简称为  $qAB_2-25$ ,  $qAB_2-40$ ), 另一部分经 1173 K 退火处理 1 h, 再研磨成 50  $\mu m$  的粉末(分别简称为  $qHTAB_2-25$ ,  $qHTAB_2-40$ ).

### 2.2 电化学性能测试

按 1:3 质量比称取上述不同的合金粉与电解镍粉, 以泡沫镍为基体, 在 30 MPa 压力下压制成

收稿日期: 2000-08-05, 修回日期: 2000-11-02

基金项目: 国家 863 计划资助项目(编号: 715-004-0233)

作者简介: 文明芬(1970-), 女, 四川省内江市隆昌县人, 博士, 冶金物理化学专业.

$\phi 25$  mm 的圆形电极片，与两片  $Ni(OH)_2/NiOOH$  正极片制成开口电池，电解液为 6 mol/L KOH 溶液，电池体系置于 25°C 的恒温水浴箱中，以 60 mA/g 电流密度测试电极的活化性能与最大放容量，然后以 300 mA/g 的电流密度测试 ZAB<sub>2</sub>，qHTAB<sub>2</sub>-25 以及 qHTAB<sub>2</sub>-40 合金电极的循环寿命。用计算机控制的自动充放电仪进行上述电极的电化学行为测试。

### 2.3 微结构表征

XRD 物相分析在 Rigaku D/max VA 型衍射仪上进行，Cu  $K\alpha$  辐射，Al 滤波，阶梯扫描参数为 0.02°/step，50 kV×100 mA。合金的显微组织和微区成份利用 Cambridge Instrument Ltd. 生产的 S-360 扫描电镜和 EDAX 能谱仪进行分析测试。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 合金的晶体结构

图 1 是各种状态下合金的 XRD 衍射图，由图可知，铸态合金为多相结构，以面心立方结构的 Laves C15 相为主相，含少量六方结构的 Laves C14 相，非 Laves 相为  $Zr_7Ni_{10}$ ；快淬态合金则出现了宽而漫散的衍射峰，这表明其中出现了非晶组织，而且随着快淬速度的增加，漫散峰明显变宽，说明非晶也随之增多。而由 qHTAB<sub>2</sub>-40 的衍射图可看出，退火处理后的样品已完全消除了非晶现象，而且其中只有 Laves C15 相，不含其它杂相。

### 3.2 合金的显微组织

图 2(a)为快淬态合金薄片断口处的 SEM 图。由图可知，qAB<sub>2</sub>-25 的断口处分布有几乎横贯整个断面的较长柱状晶，而 qAB<sub>2</sub>-40 断口处柱状晶已经几乎完全消失。这种现象表明，随着快淬速

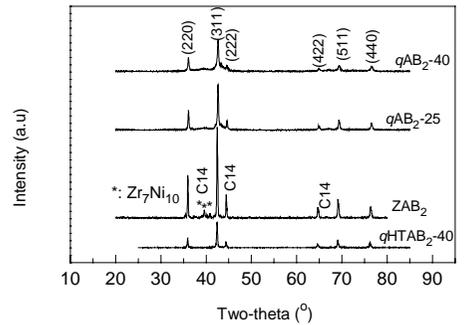


图 1 各种状态下的  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  合金的 XRD 衍射图

Fig.1 Diffraction patterns of  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  hydrogen storage alloys at different conditions

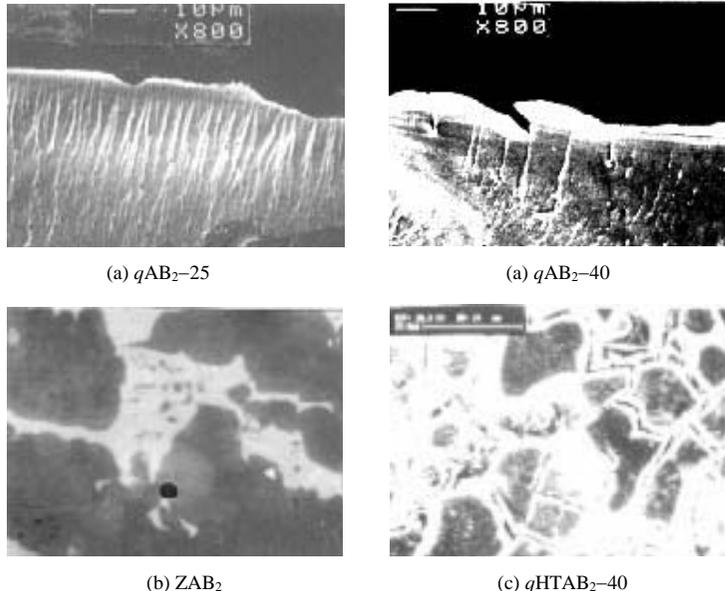


图 2 SEM 观察不同合金的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of different alloys by SEM

度增加,合金内的非晶组织也增加.当快淬速度达到 40 m/s 时,合金已几乎完全转化为非晶组织.这是由于冷却速度过高,液态的合金来不及慢慢转化为晶体就已凝固,从而使合金在液态时的组织形貌被最大限度地保留了下来.这种快淬得到的合金可以大大减少合金在慢冷时出现的相分离,使合金组织内只含有一种相,同时也大幅度减少了合金慢冷时的偏析现象.

图 2(b)为 ZAB<sub>2</sub> 的 SEM 图,可见铸态合金组织为灰色基体上分布有白色区,白色区内又分布有少量的灰色区,整个合金表面还分布有少量的黑色斑点. SEM-EDX 成份分析表明,灰色基体为 Laves C15 相,白色区为 Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> 相,白色区内的灰色区为 Laves C14 相,黑色斑点为  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> 相.

图 2(c)是退火后的快淬合金电极 qHTAB<sub>2</sub>-40 在 300 mA/g 电流密度下循环 1350 次后的表面形貌.从图中可以看出,合金粉末表面出现了大量的微裂纹,合金有效物质的溶解及碱液的腐蚀,导致合金电极的容量下降.

### 3.3 电化学性能测试

#### 3.3.1 电极的标准容量与活化性能

图 3 是各种贮氢合金在充放电电流密度皆为 60 mA/g 时的活化性能和标准放电容量.从图可以看出,快淬态合金电极 qAB<sub>2</sub>-25 和 qAB<sub>2</sub>-40 的活化性能较好,经 6~8 次循环就能达到最大放电容量,铸态合金电极 ZAB<sub>2</sub> 需经 12 次循环才能完全活化.但退火后的 qHTAB<sub>2</sub>-25 和 qHTAB<sub>2</sub>-40 活化性能较差,需经过近 30 次循环才能完全活化;qAB<sub>2</sub>-25 和 qAB<sub>2</sub>-40 最大放电容量明显低于铸态和退火后的快淬合金电极的容量,这是由于锆基晶体合金中氢处于四面体或八面体间隙位置,使氢的晶格能非常小,氢原子容易移动,从而吸放氢容易;而快淬态合金中含有一定量的非晶成份,由于非晶结构是长程无序,短程有序,它为氢原子提供的间隙位置很少,使其吸氢量少,从而导致其放电容量低<sup>[9]</sup>.随着快淬速度的增加,qAB<sub>2</sub>-25 和 qAB<sub>2</sub>-40 电极的容量减少.退火后的快淬态合金电极其容量明显高于铸态合金电极,这是由于退火后的快淬合金中存在一定量的纳米晶粒,其晶界浓度高,有利于氢原子的渗透,从而使其放电容量较铸态合金高<sup>[10]</sup>.

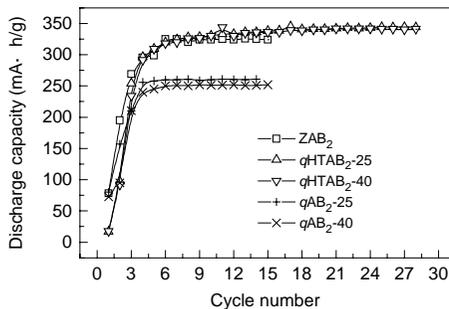


图 3 各种状态下的 Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>(Ni,Co,Mn,V)<sub>2.1</sub> 贮氢合金放电容量与循环次数的关系

Fig.3 Discharge capacities of Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>(Ni,Co,Mn,V)<sub>2.1</sub> hydrogen storage alloys vs. cycle number

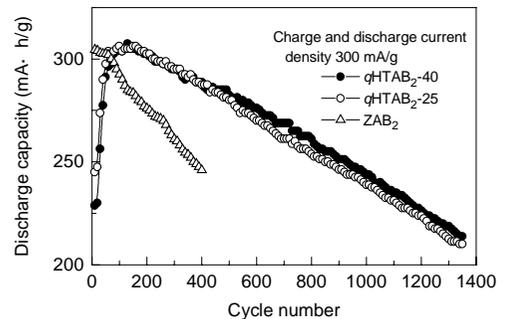


图 4 各种状态下的 Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>(Ni,Co,Mn,V)<sub>2.1</sub> 贮氢合金的循环稳定性

Fig.4 The cycle stability of Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>(Ni,Co,Mn,V)<sub>2.1</sub> alloys vs. cycle number

#### 3.3.2 充放电循环寿命

对退火后的快淬合金电极和常规熔铸合金电极进行长期充放电循环,测试结果(图 4)表明:在充电与放电电流密度都为 300 mA/g 的条件下,铸态和快淬速度为 10 m/s 的合金电极容易活化,而快淬速度为 25 和 40 m/s 的合金电极需经过约 100 次循环才能完全活化,快淬合金电极的循环稳定性优于铸态合金电极,而且随快淬速度的增加,合金电极的循环稳定性越好;经过 1350 次循环后,qHTAB<sub>2</sub>-40 的容量保持率可达 69.5%.这是由于退火后的快淬态合金中,随快淬速度的增加,

纳米晶含量越多,从而使得合金具有较好的抗粉化能力,延缓了合金的氧化腐蚀过程<sup>[7]</sup>。另一方面,由于快速凝固过程可基本上消除成份偏析<sup>[8]</sup>,使锆、锰等合金元素在充放电循环过程中的氧化受到抑制,从而在一定程度上提高了快淬合金的抗腐蚀能力。

## 4 结 论

(1) 利用熔体快淬方法,在快淬速度分别为 25 和 40 m/s 的条件下得到了熔体快淬合金  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$ , XRD 衍射分析表明,铸态合金及快淬合金退火前后都为面心立方结构,由 Laves C15 主相组成;并且随快淬速度的增加,快淬合金中的非晶成份增多。

(2) 快淬合金有较好的活化性能,但其最大放电容量都小于 270 mA·h/g;而退火后的快淬合金需经 30 次循环才能完全活化,其最大放电容量(345 mA·h/g)明显高于铸态和退火前的快淬合金。

(3) 退火后的快淬合金循环稳定性明显高于铸态合金,且随快淬速度增加,循环稳定性越好。

### 参考文献:

- [1] Iwakura C, Kiwn I, Matsul N. Surface Modification of Laves-phase  $ZrV_{0.5}Mn_{0.5}Ni$  Alloy Electrodes with Alkaline Solution Containing Potassium Borohydride as a Reducing Agent [J]. *Electrochem. Acta*, 1995, 40: 561–563.
- [2] YAN D Y, Sandroch G, Suda S. Surface Modification of  $Zr_{0.5}Ti_{0.5}V_{0.75}Ni_{1.25}$  Alloy Electrode in 6 mol/L KOH [J]. *J. Alloys Compd.*, 1994, 216: 237–242.
- [3] Jung J H, Lee H H, Kim D M, et al. New Activation Process for Zr–Ti–Cr–Mn–V–Ni Alloy Electrodes: The Hot-charging Treatment [J]. *J. Alloys Compd.*, 1997, 253–254: 652–655.
- [4] LIU B H, Jung J H, Lee H H, et al. Improved Electrochemical Performance of  $AB_2$ -type Metal Hydride Electrodes Activated by the Hot-charging Process [J]. *J. Alloys Compd.*, 1996, 245: 132–141.
- [5] Jung J H, Lee K Y, Lee J Y. The Activation Mechanism of Zr-based Alloy Electrodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 1995, 226: 166–169.
- [6] 陈德敏. 氢化物-镍电池负极材料评价方法及材料研究 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1998. 79.
- [7] Mishima R, Miyamura H, Sakai T, et al. Hydrogen Storage Alloys Rapidly Solidified by the Melt-spinning Method and Their Characteristics as Metal Hydride Electrodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 1993, 192: 176–179.
- [8] CHEN L, WU F, TONG M, et al. Advanced Nanocrystalline Zr-based  $AB_2$  Hydrogen Storage Electrode Materials for NiMH EV Batteries [J]. *J. Alloys Compd.*, 1999, 293–295: 508–520.
- [9] Andreas Z, Daniel C, Christof N, et al. Bulk and Surface Properties of Crystalline and Amorphous  $Zr_{36}(V_{0.33}Ni_{0.66})_{64}$  Alloy as Active Electrode Material [J]. *J. Alloys Compd.*, 1998, 266: 321–326.
- [10] Zaluski L, Zaluski A. Nanocrystalline Metal Hydrides [J]. *J. Alloys Compd.*, 1997, 253–254: 70–75.

## Structure and Electrochemical Properties of Melt-spinning

### $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$ Alloy

WEN Ming-fen<sup>1,2</sup>, ZHAI Yu-chun<sup>1</sup>, CHEN Lian<sup>2</sup>, TONG Min<sup>2</sup>, CHEN De-min<sup>2</sup>, ZHENG Hua<sup>1,2</sup>, MA Rong-jun<sup>3</sup>

(1. School of Material & Metall., Northeastern Univ., Shenyang, Liaoning 110004, China;

2. Inst. Met. Research, CAS, Shenyang, Liaoning 110015; 3. Inst. Changsha Min. Met., Changsha, Hunan 410084)

**Abstract:** The structure and electrochemical properties of  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  alloys prepared by both the melt-spinning method and the conventional induction melting were investigated. XRD studies showed that  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  alloys at as-cast, melt-spinning and annealing were all the face center cubic structure with Laves C15 phase, and the higher the melt-spinning rate, the more the amorphous content. The electrochemical measurements showed that melt-spinning alloys had better activity, low discharge capacity (<270 mA·h/g); but after annealed, the alloys are activated completely with 30 cycles, the capacities about 340 mA·h/g were higher than those of the as-cast and melt-spinning alloys; the annealed alloys had better cycle stability than that of the as-cast alloy, and the higher the melt-spinning rate, the more stable the alloy became.

**Key words:**  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  alloy; XRD; melt-spinning; cycle stability