

# Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>(Ni,Co,Mn,V)<sub>2+α</sub>贮氢合金的制备过程 对其性能的影响

张国范<sup>1</sup>, 文明芬<sup>1</sup>, 翟玉春<sup>1</sup>, 马荣骏<sup>1</sup>, 陈廉<sup>2</sup>, 佟敏<sup>2</sup>

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110006; 2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110015)

**摘要:** 测定了 Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>(Ni,Co,Mn,V)<sub>2+α</sub> 贮氢合金在铸态、快淬态及快淬合金经不同退火温度处理后的压力-组成-温度曲线, 计算了它们的焓变值, 测试了其电化学容量. 结果表明: 快淬后的贮氢合金随退火温度的增加, 焓变值和放电容量也增加. 在 1173 K 温度下退火处理的贮氢合金, 其放电容量(379 mA·h/g)较铸态合金好, 但它的活化性能不如铸态合金.

**关键词:** 贮氢合金; 快淬; 焓变值; 放电容量

中图分类号: TG139 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)03-0301-03

## 1 前言

当前 NiMH 电池因其具有比能量高、循环寿命长、无污染等优点备受青睐. 进一步提高 NiMH 电池性能, 关键在于电池正负极的放电能力. 然而, 要提高正极材料的放电能力是很难的, 因为目前正极材料放电能力已达到其理论值的 90%<sup>[1]</sup>, 因此制备综合性能好的 NiMH 电池的关键又在于负极材料的选取. 目前, 已经商业化的 NiMH 电池负极材料有两种: AB<sub>5</sub> 型混合稀土类和锆基 AB<sub>2</sub> 型. AB<sub>5</sub> 型贮氢材料因其理论容量和循环寿命衰减快等的限制, 影响其在动力电池方面的应用, 而容量高、寿命长的锆基 AB<sub>2</sub> 型 Laves 相贮氢合金越来越被重视.

作为 NiMH 电池负极材料需满足下列条件: 贮氢量高, 放电容量大; 适中的吸放氢压力平台 (0.01~0.5 MPa)<sup>[2]</sup>; 合金和氢间有适当的结合力(22~50 kJ/mol)<sup>[3]</sup>, 在强碱电解质中耐氧化和抗腐蚀; 电极反应速度快, 合金中氢扩散速度大, 电极容易活化.

基于上述原则, 本文优化合金组成, 设计了 Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>(Ni,Co,Mn,V)<sub>2+α</sub> 贮氢合金, 研究了 5 种状态的贮氢合金在 3 种温度下的 *p*-*H* (不同压力下的放氢过程) 曲线, 得到焓变值, 从而预测该种贮氢合金是否可用于贮氢电极材料, 进而测试了各电极的电化学性能, 研究焓变和电化学特性之间的必然关系.

## 2 实验过程与方法

### 2.1 贮氢合金制备

按合金设计的质量比准确称取各组元纯金属(纯度均在 99.0% 以上), 放在坩锅中, 经 25 kg 真空中频感应炉熔炼, 在氩气保护下浇注成铸锭(标号 ZA24), 一部分铸态合金用美国 Marko 材料有限公司制造的 5 吨高级熔体旋淬装置进行熔体旋转快淬处理, 得快淬合金 A240, A240 在 773, 973, 1173 K 温度下退火处理, 得到标号为 A245, A247, A249 的贮氢合金.

### 2.2 *p*-*H*(不同压力下的放氢过程) 曲线测定

称取一定量样品装样密闭, 用高纯氢清洗 2~3 次, 在 573 K 温度下抽至真空, 充入 4 MPa 的高纯氢, 直至合金充分活化; 于室温下充入 4 MPa 的高纯氢, 再于一定温度(*T*)下放氢, 根据体系的实际体积计算出样品在各压力 (*p*) 下的放氢量, 换算为氢的质量分数(*C*), 直到氢气全部放出.

收稿日期: 2000-06-05, 修回日期: 2000-09-11

基金项目: 国家 863 计划资助项目(编号: 715-004-0233)

作者简介: 张国范(1949-), 男, 辽宁省海城市人, 大学毕业, 工程师, 冶金物理化学专业; 北京大学宏存茂教授参加了 *p*-*H* 测试.

根据  $p-C-T$  曲线, 得到平台中值压力, 从而计算出焓变值。

### 2.3 电化学测试

按 1:3 质量比分别称取-200 目的 5 种标号的贮氢合金粉与电解镍粉, 总质量保持在 3.000 g, 混合均匀后, 放入置有泡沫镍的圆形模具中, 冷压成型, 用氩弧焊上镍丝制成负极电极片, 以三明治式夹在两片容量过量的  $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  正极中间, 放入 6 mol/L KOH 溶液中, 用 EMC 充放电仪和计算机监控测试, 充放电电流为 60 mA/g, 截止电压为 1.0 V。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $p-H$ 曲线与焓变 $\Delta H$ 值

图 1 为 5 种贮氢合金在不同温度下的压力-放氢曲线, 在图 1 中取各贮氢合金在不同温度下的平台中值压力, 由  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  和  $\Delta G = RT \ln p$ , 可知压力和焓变值之间的关系:

$$\ln p = \Delta H / (RT) - \Delta S / R,$$

式中  $\Delta G$  为吉布斯自由能,  $\Delta H$  为焓变,  $\Delta S$  为熵变,  $R$  为气体常数。从图可以看出, 对于同种贮氢合金, 吸氢温度升高, 放氢平台压力在升高, 这可以通过上式得到解释, 温度  $T$  增加使  $\Delta H / (RT)$  的值变大, 故平台压力增加; 对于不同热处理条件的 4 种快淬合金, 其平台宽度随热处理温度的增加而增加, 同时平台压力降低, 表明放氢能力好, 且放氢量大。

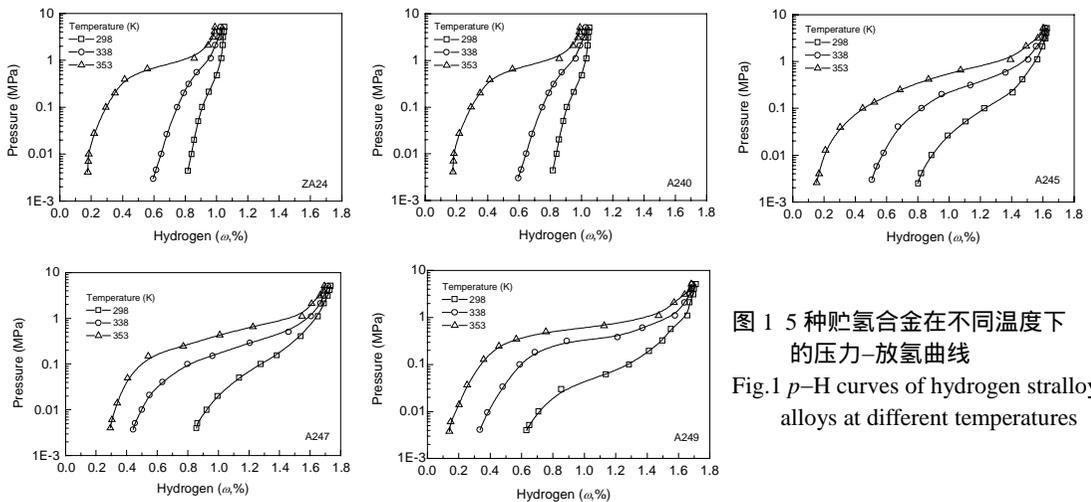


图 1 5 种贮氢合金在不同温度下的压力-放氢曲线  
Fig.1  $p-H$  curves of hydrogen storage alloys at different temperatures

根据不同压力和温度对应值, 作  $\ln p - T^{-1}$  图, 得直线, 见图 2, 根据直线的斜率计算出焓变值  $\Delta H$ , 结果列于表 1。从表 1 可以看出, 随着热处理温度增加, 焓变值的绝对值在逐渐增加。焓变值的绝对值越小, 表明该金属间氢化物越不稳定, 容易分解, 其结果是贮氢不稳定; 相反焓变值的绝对值越大, 表明该合金金属间氢化物不容易分解, 导致其放氢动力学性能不好<sup>[4]</sup>。

表 1 不同贮氢合金的焓变值

Table 1 The enthalpy of different hydrogen storage alloys					
Alloy	ZA24	A240	A245	A247	A249
$-\Delta H$ (kJ)	23.93	15.96	22.98	27.12	34.01

### 3.2 电化学性能

不同贮氢合金在 60 mA/g 电流密度下的放电容量与循环次数的关系见图 3。可以看出, 快淬态 A240 的放电容量很小, 仅 250 mA·h/g 左右, 这是因其部分合金为非晶态<sup>[5]</sup>, 故内部容纳氢的间隙

减少,吸氢量减小.这也可由焓变值得到解释.由于 A240 的焓变绝对值较小,导致金属间氢化物易分解,不利于贮氢,使放电容量降低. ZA24 电极的最大放电容量为 340 mA·h/g, 低于 A249(379 mA·h/g), 但其只需 15 次就能完全活化,达到最大容量, 而 A249 需 30 次左右才能达到最大容量.这是由于 A249 属于纳米晶结构<sup>[6]</sup>, 而纳米晶晶界所占的比例大,有利于吸氢;晶界处的合金元素分布可以对晶粒提供有效的保护作用,使其在充放电过程中腐蚀更慢,同时纳米晶粒细小,吸氢膨胀带来的宏观应力小,电极不易粉化,从而导致 A249 的活化性能不好;另外, A249 金属间氢化物焓变值的绝对值较 ZA24 大(表 1), 表明其放氢动力学性能较 ZA24 差,这与图 2 结果一致.

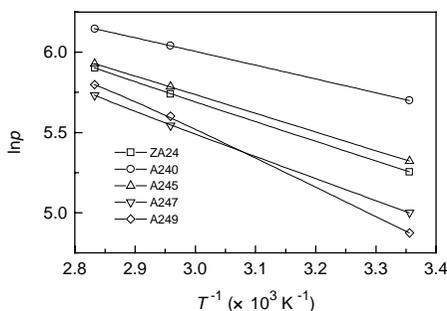


图 2 不同贮氢合金的  $\lg p$  与  $T^{-1}$  关系图  
Fig.2 The relation between  $\lg p$  and  $T^{-1}$  of different hydrogen storage alloys

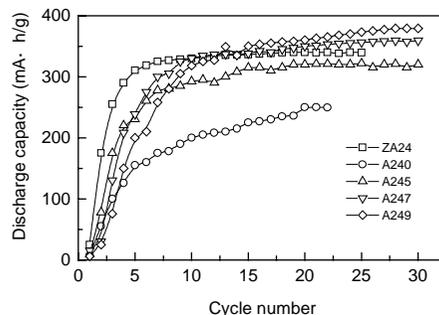


图 3 放电容量与循环次数的关系  
Fig.3 Discharge capacity of different electrodes as a function of cycle number

## 4 结论

(1) 通过  $p$ - $H$  曲线, 计算了各贮氢合金的焓变值. 结果表明: 快淬后的贮氢合金随退火温度的增加, 其焓变值的绝对值也增加.

(2) 快淬后的贮氢合金放电容量随退火温度的增加而增加. 经 1173 K 退火处理的锆基贮氢合金, 具有较高的放电容量(379 mA·h/g), 但其活化性能却不如铸态合金电极好.

参考文献:

- [1] Lee Han-ho, Lee Ki-yong, Lee Jai-yong. The Ti-based Metal Hydride Electrode for Ni-MH Rechargeable Batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 239: 63-66.
- [2] 谭玲生, 汪继强. MH-Ni 电池的发展现状与展望 [J]. 电源技术, 1997, 21(1): 32-36.
- [3] Ovshinsky S R, Fetcenko M A, Ross J. A Nickel Metal Hydride Battery for Electric Vehicles [J]. Science, 1993, 260: 176-180.
- [4] 若尾慎二郎. 水素吸蔵合金の二次電池への应用 [J]. 电气制钢, 1995, 66(2): 117-123.
- [5] Chen L, Wu F, Tong M, et al. Advanced Nanocrystalline Zr-based  $AB_2$  Hydrogen Storage Electrode Materials for NiMH EV Batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293-295: 508-520.
- [6] 陈廉, 佟敏, 龙瑞斌, 等. 纳米晶体锆基  $AB_2$  型贮氢合金的制备和电化学性能研究 [J]. 金属功能材料, 1999, 6: 111-119.

## Effect of Preparation Methods on the Properties of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2+\alpha}$ Hydrogen Storage Alloys

ZHANG Guo-fan<sup>1</sup>, WEN Ming-fen<sup>1</sup>, ZHAI Yu-chun<sup>1</sup>, MA Rong-jun<sup>1</sup>, CHEN Lian<sup>2</sup>, TONG Min<sup>2</sup>  
(1. Sch., Mat. & Metall., NU., Shenyang 110006; 2. Inst. Met. Res., CAS, Shenyang, Liaoning 110015, China)

**Abstract:** The pressure-composition-temperature isotherms desorbtion were studied for  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2+\alpha}$  treated by casting, melt-spinning and annealing at different temperatures respectively. The enthalpies and discharge capacities of the alloys were tested. The results indicated that the absolute value of enthalpy and capacity were increased with annealing temperatures. The alloy annealed at 1173 K had a higher capacity (379 mA·h/g) than that of cast alloy, but its activation was worse than that of cast alloy.

**Key words:** hydrogen storage alloy; spinning; enthalpy; discharge capacity