

文章编号:1006-3471(2001)03-0288-06

# 熔体旋淬合金 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$ 的微结构与电化学性能

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

(1. 东北大学材冶学院, 辽宁 沈阳, 110006; 2. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 辽宁 沈阳, 110015; 3. 长沙矿冶研究院, 湖南 长沙, 410084)

**摘要:** 对比研究了熔体旋淬和常规熔铸合金  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  的微结构和电化学性能. XRD 分析表明:熔体旋淬合金在退火前后的晶体结构和铸态合金一样,均为面心立方结构,由 LaveC15 相组成;并且随旋淬速度的增加,旋淬合金中的非晶成分越多. 电化学测试表明:旋淬合金有较好的活化性能,但其最大放电容量较低,小于 280 mAh/g;而退火后的旋淬合金需经 30 次循环才能完全活化,其最大放电容量皆为 340 mAh/g 左右,高于铸态合金和退火前的旋淬合金;在电流密度为 300 mA/g 下进行充放电循环,发现退火后的旋淬合金循环稳定性明显高于铸态合金电极,并且随旋淬速度的增加,循环稳定性越好,经过 800 次循环后,退火后的 40 m/s 合金容量保持率高达 85%,容量衰减率只有 6.9%.

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

**中图分类号:** TQ 151.5

**文献标识码:** A

镍氢二次电池具有比能量高、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 电池最关键的又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,研究者们曾从不同的角度进行了研究,如利用表面改性<sup>[1~5]</sup>等不同程度地提高了贮氢合金电极的性能. 然而,由于合金的微结构与电化学行为密切相关,通过改变合金的制备工艺以进一步优化合金的组织 and 性能的研究已日益引起人们的关注. 用特种工艺(熔体旋淬<sup>[6~7]</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,而能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. 鉴于当前对快速凝固贮氢合金的微结构和电化学行为之间的关系尚缺乏明确的认识,有待进一步深入研究. 为此,本文利用熔体旋淬方法制备  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  型贮氢合金,通过研究对比旋淬态和常规铸态合金电极的放电容量、活化性能以及循环寿命性能,进而分析探讨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

收稿日期:2001-06-07; 修订日期:2001-09-04

\* 通讯联系人

基金项目: 国家 863(715-004-0233)资助项目

氢负极材料,为制备环保车用大功率动力电池相关材料奠定基础。

## 1 实验方法

### 1.1 合金制备

试验用  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  合金按非化学计量比配制,母合金为相应的各种纯金属(纯度 99.8%)经 25 kg 真空中频感应炉熔炼,在氩气保护下浇注成 10 kg 铸锭此即为常规铸态合金。铸态合金锭一部分机械破碎成合金块,再研磨至 150 目的合金粉末(简称为  $ZAB_2$ );另一部分利用国产熔体旋淬装置进行熔体旋转快淬处理,通过控制水冷铝辊轮表面的线速度,分别以 10 m/s, 25 m/s, 40 m/s 的三种辊轮速率(其对应的冷却速率分别为  $4.4 \times 10^5$  K/s,  $8.25 \times 10^5$  K/s 和  $1.30 \times 10^6$  K/s)制得旋淬态合金薄片,以其一部分研磨成 150 目的合金粉末(分别简称为  $qAB_2-10$ ,  $qAB_2-25$ ,  $qAB_2-40$ ),另一部分经 1173 K 退火处理 1 小时,再将其研磨成 150 目的粉末(分别简称为  $qHTAB_2-10$ ,  $qHTAB_2-25$ ,  $qHTAB_2-40$ )。

### 1.2 电化学性能测试

按 1:3 质量比分别称取上述一种合金粉与电解镍粉,总质量各为 3.000 g。混合均匀后,以泡沫镍为基体,在 30 MPa 压力下压制成  $\varnothing 25$  mm 圆形电极片,用氩弧焊焊上镍丝制成负极片,包上隔膜纸,再与两片  $Ni(OH)_2/NiOOH$  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 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电容量,截止电压为 1 V。然后再以 300 mA/g 的电流密度依次测试铸态( $ZAB_2$ )、 $qHTAB_2-10$ ,  $qHTAB_2-25$  以及  $qHTAB_2-40$  合金电极的高倍率充放电性能和循环寿命。用计算机控制的自动充放电仪进行上述电极电化学行为测试研究。

### 1.3 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,A1 滤波,阶梯扫描参数为 0.02° step, 50 KV  $\times$  100mA。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 合金的晶体结构

图 1 示出由不同方法制备的各种  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  合金的 XRD 衍射图可以看出:1)旋淬态合金退火前后与常规铸态合金一样,都是由面心立方结构的 LavesC15 相组成;2)常规铸态合金除 LavesC15 主相外,还有少量的 LavesC14 相和非 Laves 相  $Zr_7Ni_{10}$ ;3)对旋淬态合金,主峰(311)宽化程度而增大,随旋淬速度的增加,并且所有峰的强度都在减小,表明旋淬速度增加,非晶成分越来越多。

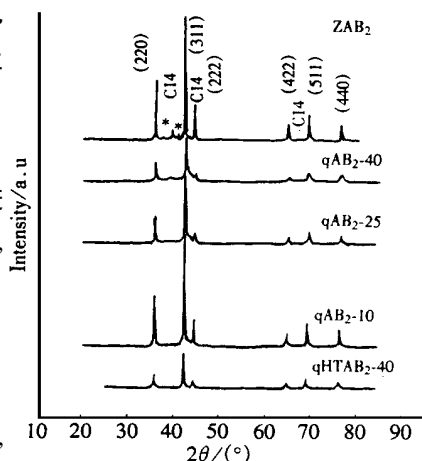


图 1 不同方法制备的各种  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  合金的 XRD 衍射图

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

## 2.2 合金电极的活化性能和放电容量

图 2 是各种贮氢合金在充电与放电电流密度皆为  $60\text{mA/g}$  的条件下的活化性能和标准放电容量. 如图可见: 1) 旋淬态合金电极  $\text{qAB}_{2-10}$ 、 $\text{qAB}_{2-25}$  和  $\text{qAB}_{2-40}$  的活化性能较好, 经过 6 - 8 个循环就能达到最大的放电容量, 铸态合金电极  $\text{ZAB}_2$  需经过 12 个循环才能完全活化, 但旋淬态合金经退火后的合金电极 ( $\text{qHTAB}_{2-10}$ ,  $\text{qHTAB}_{2-25}$  和  $\text{qHTAB}_{2-40}$ ) 的活化性能较差, 需经过近 30 次循环才能完全活化. 2) 对旋淬态合金电极 ( $\text{qAB}_{2-10}$ 、 $\text{qAB}_{2-25}$  和  $\text{qAB}_{2-40}$ ), 其最大放电容量明显低于铸态和退火后的旋淬合金电极. 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中, 相应的晶格能很小, 使得氢原子容易移动, 从而吸放氢容易; 而在旋淬态合金中, 含有一定量的非晶成分, 它为氢原子提供很少的间隙位置, 因吸氢量变小, 导致放电容量低<sup>[8]</sup>. 3) 对于  $\text{qAB}_{2-10}$ 、 $\text{qAB}_{2-25}$  和  $\text{qAB}_{2-40}$  旋淬态合金电极, 随着旋淬速度的增加, 合金电极的容量减少. 这是由于非晶成分随冷却速度的增加越来越多 (见图 1), 放电容量也相应降低. 退火后的旋淬态合金电极其容量明显高于铸态合金电极, 退火后的旋淬合金中存在一定量的纳米晶粒<sup>[7]</sup>, 而这些纳米晶及其密集的晶界有利于氢原子渗透, 从而有利于吸放氢, 于是其放电容量表现出较铸态合金的容量高.

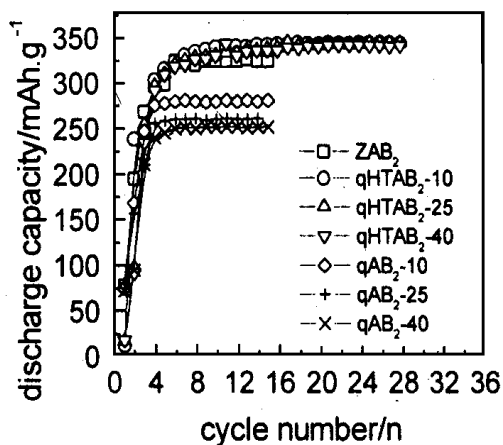


图 2 不同方法制备的的各种的  $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{V})_{2.1}$  贮氢合金在  $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下放电容量与循环次数的关系

Fig. 2 Discharge capacities of  $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{V})_{2.1}$  hydrogen storage alloys for different conditions as a function of cycle number at  $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  current density

## 2.3 $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{V})_{2.1}$ 合金电极的高倍率放电能力 (HRDA)

对上述各种合金电极的高倍率放电能力 (HRDA) 进行测试, 按以下公式计算, 结果列于表 1.

$$\text{HRDA} = (C_i / C_{60}) \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $C_i$  为在  $i$  电流密度下的放电容量,  $C_{60}$  指在  $60\text{mA/g}$  电流密度下的放电容量.

表 1  $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{V})_{2.1}$  合金电极在  $300\text{mA/g}$  的电流密度下的高倍率放电能力

Tab.1 The high rate discharge capability of hydrogen electrodes at  $300\text{mA/g}$

Electrodes	$\text{ZAB}_2$	$\text{qHTAB}_{2-10}$	$\text{qHTAB}_{2-25}$	$\text{qHTAB}_{2-40}$
HRDA/ %	93.5	92	89.8	89

从表中可以看出, 随着旋淬速度的增加, 合金电极的高倍率放电能力下降; 而常规熔铸合金显示出较高的高倍率放电性能; 其原因与电极的反应比表面积、合金表面的电催化活性以及

氢在合金中的扩散速率等因素有关,熔体旋淬工艺对合金高倍率放电性能的影响,有待进一步的研究.

#### 2.4 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$ 合金电极的循环稳定性

对退火后的旋淬合金和常规熔铸四种  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  合金电极进行长期充放电循环,测试结果(如图3)表明:1)在充电与放电电流密度均为  $300\text{ mA/g}$  条件下,铸态和旋淬速度为  $10\text{ m/s}$  的合金电极容易活化,而  $25\text{ m/s}$  和  $40\text{ m/s}$  的合金电极需经过约 100 次循环才能完全活化;2)旋淬合金电极的循环稳定性优于铸态合金电极,前者且随旋淬速度的增加,其循环稳定性越好.经过 300 次循环后,qHTAB<sub>2</sub>-25 和 qHTAB<sub>2</sub>-40 的容量保持率为 96%,qHTAB<sub>2</sub>-10 为 92%,而铸态只有 86%;经过 800 次循环后,qHTAB<sub>2</sub>-40 的容量保持率为 85%,qHTAB<sub>2</sub>-25 容量下降至 82%,qHTAB<sub>2</sub>-10 的容量保持率仅为 71%.这是由于退火后的旋淬态合金中,随旋淬速度的增加,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>[6]</sup>.另一方面,由于快速凝固过程可基本上消除成分偏析<sup>[7]</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旋淬合金的抗腐蚀能力.

从图3还可以看出,随着循环次数的增加,容量和循环次数的线性关系越来越明显.合金电极的容量随循环次数的衰减率  $D_{r,c}$  可按下式计算<sup>[9]</sup>,计算结果见表2.

$$D_{r,c} = ((C_{i,max} - C_{i,N}) / (N - N_{max})) \times 100\% \quad (2)$$

$C_{i,max}$  为  $i$  电流密度下的最大放电容量; $C_{i,N}$  是  $i$  电流密度下,第  $N$  次的放电容量, $N_{max}$  乃  $i$  电流密度下达到最大容量的循环次数.

表2  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  合金电极容量衰减率

Table 2 The capacity decay rate of different  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  alloys

Electrodes	ZAB <sub>2</sub>	qHTAB <sub>2</sub> -10	qHTAB <sub>2</sub> -25	qHTAB <sub>2</sub> -40
$D_{r,c}/\%$	15.10	12.31	7.45	6.93

从表2可以看出,铸态合金电极的衰减率最大,对 qHTAB 电极随着旋淬速度的增加,其衰减率越小,如 qHTAB<sub>2</sub>-40 仅有 6.93%.

### 3 结论

1)利用熔体旋淬方法,通过控制转轮速度,制得旋淬速度分别  $10\text{ m/s}$ 、 $25\text{ m/s}$  和  $40\text{ m/s}$

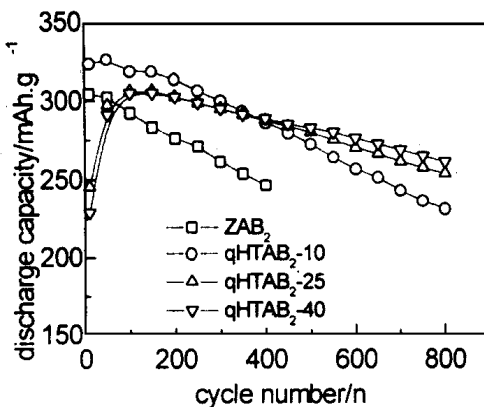


图3 不同制备方法的  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  贮氢合金在电流为  $300\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下的循环稳定性

Fig. 3 The cycle stability of  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  alloys for different conditions at  $300\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$

的  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  合金, XRD 衍射分析表明, 熔体旋淬合金  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  在退火前后的晶体结构和铸态合金一样, 均为面心立方结构, 由 LavesC15 相组成; 并且随旋淬速度的增加, 旋淬合金中的非晶成分越多。

2) 旋淬合金有较好的活化性能, 但其最大放电容量都小于 280 mAh/g; 而退火后的旋淬合金需经 30 次循环才能完全活化, 其最大放电容量 (345 mAh/g) 明显高于铸态和不退火的旋淬合金。

3) 退火后的旋淬合金循环稳定性明显高于铸态合金, 并且随着旋淬速度的增加, 循环稳定性越好。在 300 mA/g 充放电条件下, 经过 800 次循环, 退火后的 qHTAB-40 旋淬合金容量保持率高达 85%, 衰减率仅为 6.9%。

4) 退火后的旋淬合金高倍率放电能力不如铸态合金好, 但在 300 mA/g 充放电条件下, 退火后的 qHTAB-40 旋淬合金仍高达 89%。

## Microstructure and Electrochemical Properties of the 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>, ZHEN Hua<sup>1,2</sup>, MA Rong-jun<sup>3</sup>

(1. Department of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, China

2. Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China

3. Institute of Chang Sha Mining and Metallurgy, Changsha, 410084, China)

**Abstract :** The microstructure 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 show that  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni,Co,Mn,V)_{2.1}$  alloys at as-cast, melt-spinning and annealing are all face center cubic structure with C15 laves phase, the higher the melt-spinning rate, the more the amorphous content. The electrochemical measurements show that melt-spinning alloys have better active behavior, low discharge capacity ( $< 280$  mAh/g); but after annealed, the alloys are activated completely with 30 cycles, the capacities about 340 mAh/g are higher than those of as-cast and melt-spinning alloys; the annealed alloys have a better cycle stability than that of as-cast alloy, and the higher the melt-spinning rate is, the more stable the alloy becomes; at 300 mAh/g current density, the capacity of annealed 40 m/s alloy is up to 85% of the maximum capacity after 800 cycles, the capacity decay rate is about 6.9%.

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

## References :

- [1] Iwakura C, Kiwn I, Matsul N. Surface modification of laves-phase  $ZrV_{0.5}Mn_{0.5}Ni$  alloy electrodes with and alkaline solution containing potassium borohydride as a reducing agent [J]. *Electrochem Acta*, 1995, 40:561.
- [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]. *Journal of Alloys and Compounds*. 1994, 216:237 ~ 242.
- [3] J. H. Jung, H. H. Lee, D. M. Kim, et al. New activation process for Zr- Ti- Cr- Mn- V- Ni alloy electrodes: the hot-charging treatment [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 253 ~ 254:652 ~ 655.
- [4] Bin- Hong Liu, Jae- Han Jung, Han- Ho Lee, et al. Improved electrochemical performance of  $AB^2$ -type metal hydride electrodes activated by the hot-charging process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 245:132 ~ 141.
- [5] Jae- Han Jung, Ki- Yong Lee, Jai- Young Lee. The activation mechanism of Zr-based alloy electrodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, 226:166 ~ 169.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Andreas Z, Daniel C, Chrstof 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.
- [9] Chuan-jian L, Xin-lin W. Investigations on the cycle stability and structure of the  $MmNi_{3.6}Co_{0.75}Mn_{0.55}Al_{0.1}$  hydrogen storage alloy [J]. *J. Alloys Compd.*, 1999, 284:270 ~ 273.