

Cr 部分替代 Mn 对 Ti-Zr-V-Mn-Ni 贮氢合金 相结构、显微组织及电化学性能的影响*

朱云峰 潘洪革 马建新 李寿权 葛红卫 应窈 王启东

(浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘要 研究了 Cr 部分替代 Mn 对 Ti-Zr-V-Mn-Ni 贮氢合金相结构、显微组织及电化学性能的影响。结果表明, 随着 Cr 的加入, 合金电极的循环稳定性得到明显改善, 但电极放电容量有所下降。XRD 及 EDS 分析表明, 合金主要由六方结构的 C14 Laves 母相和立方结构的 TiNi 型第二相构成。Cr 替代后, 合金中出现了立方结构的 V-Cr 固溶相。金相显微组织显示, 铸态和退火态合金均由连续的 C14 Laves 相基体以及 TiNi 型树枝晶第二相组成。

关键词 Ti 基贮氢合金 相结构, 显微组织, 电化学性能

中图分类号 TG139

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)10-1018-05

THE EFFECTS OF PARTIAL SUBSTITUTION OF Mn BY Cr ON THE PHASE STRUCTURE, MICROSTRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Ti-Zr-V-Mn-Ni HYDROGEN STORAGE ALLOYS

ZHU Yunfeng, PAN Hongge, MA Jianxin, LI Shouquan, GE Hongwei, YING Tiao, WANG Qidong
Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Correspondent: PAN Hongge, professor, Tel: (0571)87952576, Fax: (0571)87951152,

E-mail: pan_hg@mail.hz.zj.cn

Manuscript received 2001-03-16, in revised form 2001-06-21

ABSTRACT AB_2 type Ti-Zr-V-Mn-Ni-based Laves phase hydrogen storage alloys have a very high initial electrochemical discharge capacity, but the capacity decreases drastically within several charging-discharging cycles in KOH electrolyte which impede their applications as the negative electrode materials in Ni-MH batteries. In this work, Mn was partially substituted by Cr in the Ti-Zr-V-Mn-Ni hydrogen storage alloy and the effects of Cr substitution on the phase structure, microstructure and electrochemical properties of the alloys have been investigated. It is found that the cycle durability of the alloy electrodes have been greatly improved with Cr substitution despite the decrease of discharge capacities. Based on the XRD and EDS analysis, the alloys are mainly composed of C14 Laves phase matrix with hexagonal structure and TiNi type secondary phase with bcc structure. With Cr substitution, another V-Cr solid solution with bcc structure appears. The metallographic observation shows that both the as cast and annealed alloys consist of a continuous C14 Laves phase matrix and TiNi type secondary phase with dendritic structure.

KEY WORDS Ti-based hydrogen storage alloy, phase structure, microstructure, electrochemical property

Ni-金属氢化物(Ni-MH)二次电池与传统的 Ni-Cd 电池相比, 因其具有大容量、良好的充放电能力、循环寿命长、无记忆效应及无环境污染等优点而得到了人们

的广泛关注和研究^[1-5]。以 AB_5 型金属氢化物作为电池负极材料的研究已经取得了很大进展。但是, AB_5 型贮氢合金电极有限的电化学容量(280—320 mA·h/g)且成本较高, 促使人们寻找具有更高能量密度以及较低成本的合金来取代传统的 AB_5 型贮氢电极合金。在高能量密度材料的研究中, AB_2 型 Ti 基 Laves 相合金由于其较高的能量密度、容易活化且成本低廉而日益引起人们的重

* 2000 年度全国优秀博士学位论文基金 2000052 资助课题

收到初稿日期: 2001-03-16, 收到修改稿日期: 2001-06-21

作者简介: 朱云峰, 男, 1978 年生, 博士生

视^[6-13].

在 AB_2 型 Ti 基 Laves 相贮氢合金中, $TiMn_2$ 金属间化合物具有较高的可逆贮氢容量和快速的气相氢化能力^[6]. 然而, $TiMn_2$ 合金的平衡放氢压力过高^[14], 其它二元 Ti-Mn 合金具有较大的压力滞后和较倾斜的压力平台而难以付诸实用. 通常, 元素替代是一种改善合金性能的有效方法. 人们采用 Zr 部分替代 A 侧的 Ti, 用 V 和 Ni 部分替代 B 侧的 Mn, 得到了 Ti-Zr-V-Mn-Ni 多元贮氢合金. Lee 等人^[8] 的研究表明, Ti-Zr-V-Mn-Ni 基多元贮氢合金具有高的放电容量和易活化能力. 然而它们的容量衰退太快, 因而阻碍了它们在 Ni-MH 电池中的应用.

本工作以 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ 合金作为起始合金, 系统研究了 Cr 部分替代 Mn 对电极合金相结构、显微组织及电化学性能的影响.

1 实验方法

所用合金均采用真空悬浮熔炼技术熔炼而成, 各合金组元的纯度均在 99%(质量分数) 以上. 铸锭 (60 g) 经反复翻转重熔 3—5 次以确保合金成分的均匀性, 然后各取部分合金将其机械粉碎研磨至 300 目大小的颗粒, 用作电极材料. 金相研究用样品经表面磨平、抛光后, 以 10% 的 HF, 10% 的 HCl 和 80% 的 C_2H_5OH (均为体积分数) 混合液腐蚀. 作为比较, 选取部分起始合金进行真空退火处理 (1273 K, 5 h, 水冷).

晶体结构和晶胞参数的测量在 Philip X 射线粉末衍射仪上进行 ($CuK\alpha$ 射线). 将 100 mg 合金粉和 200 mg 羰基 Ni 粉混合均匀, 然后在 20 MPa 的压力下冷压至直径为 10 mm, 厚为 1 mm 的薄片作为测量电极. 电化学性能测试在三电极系统中进行. 该系统由工作电极 (MH 电极)、烧结 $Ni(OH)_2/NiOOH$ 辅助电极和 Hg/HgO 参比电极构成. 测试温度维持在 303 K, 以 6 mol/L KOH 碱液作为电解液. 所有的合金电极均采用 60 mA/g 电流

充放. 充电时间为 10 h, 放电截止电位为 $-0.6V$ (相对于 Hg/HgO 参比电极). 为研究合金的大电流放电能力, 同时也测量了合金电极在不同放电电流密度下的放电容量.

2 实验结果与讨论

2.1 合金结构

图 1 为铸态 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ ($x=0, 0.16, 0.32, 0.48, 0.56$) 合金的 XRD 图谱. 研究表明, 起始合金由六方结构的 C14 Laves 母相和立方结构的 TiNi 型第二相组成. 能谱 (EDS) 分析表明, TiNi 型第二相的化学成分为 $Ni_{44}Ti_{18}Zr_6V_{16}Mn_{15}$, C14 Laves 母相的化学成分为 $Ti_{10}Zr_2V_{23}Mn_{10}Ni_4$. 当 Cr 部分取代 Mn 后, 合金中出现了另一立方相, 并且随着 Cr 替代量的增加, 该立方相的 XRD 衍射峰越来越明显, 据分析^[12], 此峰的出现系合金中产生了 V-Cr 固溶相所致. 所有合金相的晶胞参数经计算列于表 1 中. 比较可知, 随着 Cr 替代量的增加, C14 Laves 相的 a 轴和 c 轴以及 V-Cr bcc 相的 a 轴均逐渐增大, 相应晶胞体积亦逐渐增大.

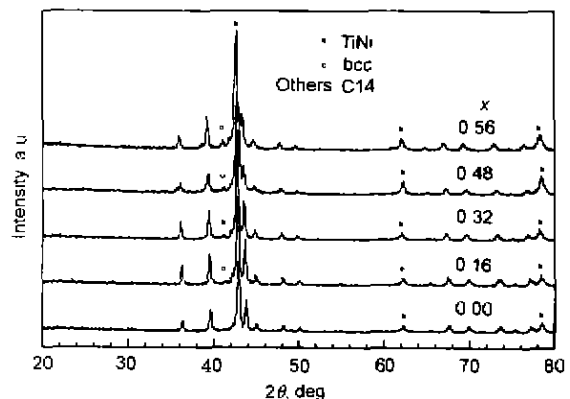


图 1 铸态 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ 贮氢电极合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of as-cast $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ hydrogen storage electrode alloys

表 1 铸态 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ 贮氢电极合金的相结构、晶胞参数及电化学性能

Table 1 Phase structures, lattice parameters and electrochemical properties of as-cast $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ hydrogen storage electrode alloys

x	C_{max} , mA·h/g	Phase	Lattice parameter, nm		Cell volume, nm ³
0.00	544	C14	$a=0.4941$	$c=0.8030$	0.1698
		TiNi	$a=0.2984$		0.0266
0.16	450	C14	$a=0.4942$	$c=0.8065$	0.1705
		TiNi	$a=0.2983$		0.0265
		bcc	$a=0.3085$		0.0294
		C14	$a=0.4953$	$c=0.8079$	0.1716
0.32	403	TiNi	$a=0.2990$		0.0267
		bcc	$a=0.3095$		0.0296
		C14	$a=0.4967$	$c=0.8105$	0.1732
		TiNi	$a=0.2986$		0.0266
0.48	289	bcc	$a=0.3100$		0.0298
		C14	$a=0.4989$	$c=0.8129$	0.1752
		TiNi	$a=0.2990$		0.0267
		bcc	$a=0.3106$		0.0300

图 2 为铸态和退火态 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8}Ni_{0.6}$ 合金的显微组织照片。从图可以看出, C14 型 Laves 母相形成一连续的基体, 而 TiNi 型第二相则以树枝晶的形式分布于其中。经退火处理后, 合金仍然由两相组织构成, 但第二相树枝晶变得细小且组织变得更加均匀。

图 3 为铸态 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ ($x = 0.16, 0.32, 0.48, 0.56$) 合金的显微组织照片。由图可见, 随着 Cr 替代量的增加, 合金仍然由多相组织构成, 并且 TiNi 型第二相树枝晶逐渐长大变粗, 说明合金中 C14 Laves 母相的含量在减少。

2.2 电化学性能

图 4 显示了各铸态贮氢合金电极的电化学容量与循环次数的关系。从图中可以见到, 起始合金 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8}Ni_{0.6}$ 具有最大的电化学放电容量 ($C_{max}=544 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$), 但是电极稳定性很差, 当做至第 20 个循环时, C_{max} 只剩下 $51 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (9.4%)。随着 Cr 替代量的增加, 电极的稳定性得到了明显改善。如当 Cr 替代量为 0.56, 做至第 103 个循环时, 其容量保持率 C_{103}/C_{max} 仍达 52.3%。但是随着 Cr 替代量的增加, 合金电极的最大放电容量 C_{max} 逐渐下降 (亦见表 1), 当 Cr 替代量为 0.56 时, 其最大放电容量 C_{max} 仅仅为 $277 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。从图 4 还可以看出, Cr 加入后, 使电极变得难以活化, 例如当 Cr 替代量为 0.56 时, 需要 8 个循环才能达到最大电化学放电容量 ($C_{max}=277 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)。

通常, 金属氢化物电极的容量衰退可归因于: (1) 合金电极容量的本征衰退, 即随着循环次数的增加, 合金的吸氢放氢伴随着体积的膨胀和收缩而导致合金的粉化, 从而使得电极集流体与颗粒之间以及颗粒与颗粒之间的接触电阻增高, 恶化了电极的性能; (2) 合金电极表面的氧化和腐蚀降低了电极的表面活性, 引起了电极过电位的增加, 同时随着氧化的进一步加剧, 具有电化学活性的合金颗粒逐步减少也会引起容量的衰退。在本工作所研究的合金中, 起始合金 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8}Ni_{0.6}$ 的容量衰退显然是由原因 (2) 引起的。在强碱电解液中, 电极表面的 Ti 和 Zr 将迅速地被氧化从而失去贮氢能力, 而 V 在强碱电解液中很不稳定, 因此电极表面的 V 也会迅速脱溶到电解液中去, 且随着循环的进行, 氧化将会进一步向电极内部发展, 导致电极放电容量急剧衰退。在起始合金中加入部分 Cr 取代 Mn 后, 将大大抑制 Ti、Zr 和 V 在合金表面的偏析^[12], 则电极表面 Ti 和 Zr 的氧化以及 V 的脱溶将被大大削弱, 而且由于 Cr 在 KOH 电解液中非常稳定, 因此即使电极表面有少量 Ti 和 Zr 被氧化, Cr 也会阻止氧化的进一步发展, 电极的循环稳定性由此得到改善。同时, 随着 Cr 替代量的增加, 电极的循环寿命也越长, 而电极容量的下降, 本文作者认为是由于加入 Cr 后, 形成了低贮氢容量的 V-Cr 固溶相所致。

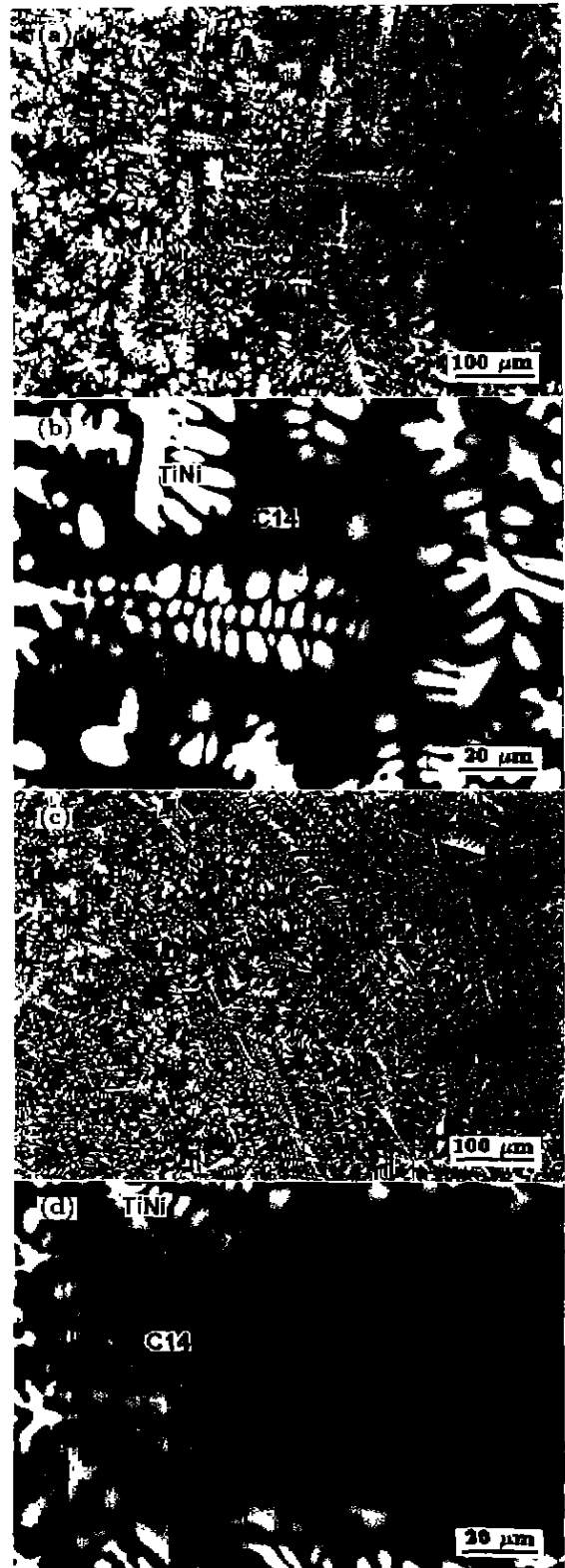


图 2 铸态及退火态 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8}Ni_{0.6}$ 贮氢电极合金的基相显微组织
Fig.2 Metallographic structures of $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8}Ni_{0.6}$ hydrogen storage electrode alloys
(a), (b) as-cast (c), (d) annealed

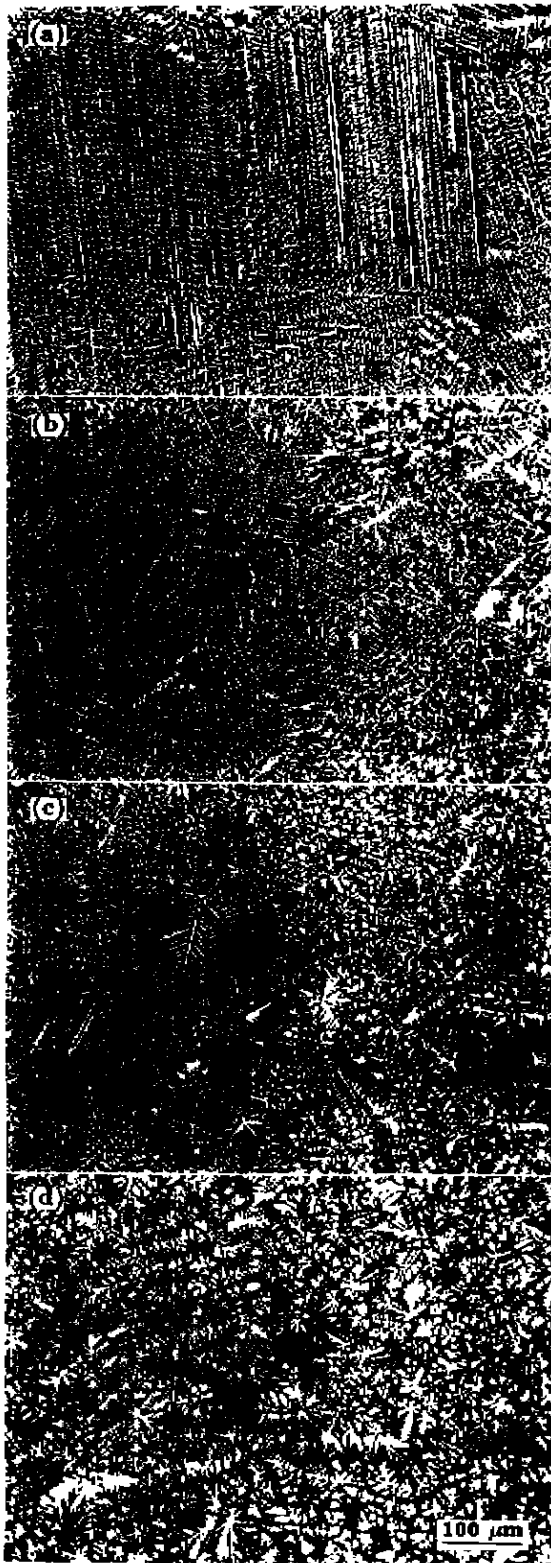


图 3 铸态 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ 贮氢电极合金的金相显微组织

Fig.3 Metallographic structures of as-cast $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ hydrogen storage electrode alloys (a) $x=0.16$ (b) $x=0.32$ (c) $x=0.48$ (d) $x=0.56$

图 5 为各铸态贮氢合金电极的高倍率放电性能。高倍率放电能力 D (即 HRD) 的值可以通过下式计算

$$D = \frac{C_d}{C_d + C_{60}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_d 为放电电流密度为 I_d 时的电极放电容量, mA·h/g; C_{60} 为当以大电流 I_d 放电结束后, 再以小电流 ($I=60$ mA/g) 放电所得到的剩余放电容量, mA·h/g. 分析结果表明, Cr 少量替代 Mn 后, 提高了合金电极的大电流放电能力, 如在 $I_d=250$ mA/g 时起始合金的高倍率放电性能为 72.1%, 而当 Cr 替代量为 0.16 时, 其高倍率放电性能提高至 77.4%. 但是, 随着 Cr 替代量的继续增加, 高倍率放电性能又有所下降, 当 Cr 替代量 $x=0.56$ 时, $I_d=250$ mA/g 时的高倍率放电性能仅为 62.2%.

以上分析表明, Cr 的加入大大抑制了 Ti, Zr 和 V

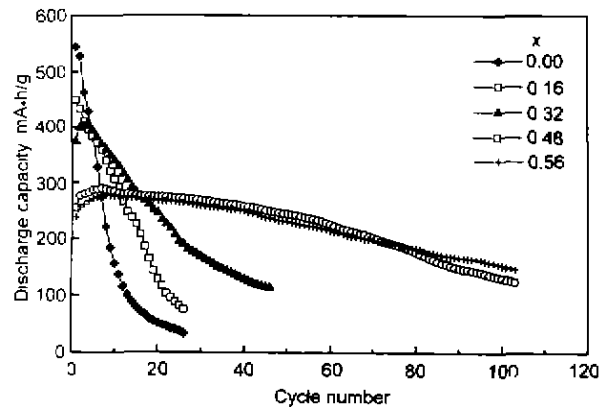


图 4 铸态 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ 贮氢合金电极的放电容量与循环次数的关系

Fig.4 Discharge capacity vs cycle number for as-cast $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ hydrogen storage alloy electrodes at 303 K

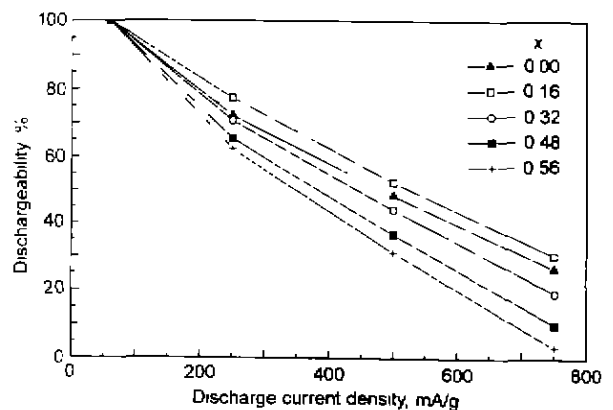


图 5 铸态 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ 贮氢合金电极的高倍率放电性能

Fig.5 High rate dischargeability of as-cast $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}Cr_xNi_{0.6}$ hydrogen storage alloy electrodes at 303 K

的表面偏析, 同时也会促使 Mn 在合金表面的偏析^[15].

由于 V 和 Mn 在 KOH 电解液中很不稳定, 因此在循环过程中, 电极表面的 Mn 和少量的 V 会逐渐脱溶到电解液中去, 使得电极表面呈现出一种多微孔结构, 这种多微孔结构将有利于扩大电极表面 Ni 的比表面积. Ni 在碱液中具有极大的电催化活性, 因而将有利于提高电极的高倍率放电性能. 但是当 Cr 替代量增加时, 电极的高倍率放电性能又有所下降, 这是由于合金中加入 Cr 后, 会在合金表面形成一层钝化膜, 且钝化膜随着 Cr 替代量的增加而变得越来越致密. 所以, 当 Cr 的替代量比较大时, 电极合金的表面将会形成一层致密的钝化膜, 阻碍电极循环过程中 H 原子的吸入和放出, 从而导致了电极高倍率性能的下降, 同时也会促使电极容量的下降.

3 结论

本文系统地研究了 Cr 部分替代 Mn 对 Ti-Zr-V-Mn-Ni 贮氢合金相结构、显微组织及电化学性能的影响. 结果表明, 起始合金 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8}Ni_{0.6}$ 主要由立方结构的 C14 型 Laves 母相和立方结构的 TiNi 型第二相组成; 加入 Cr 后, 合金中出现了立方结构的 V-Cr 固溶相. 金相显微组织显示, C14 型 Laves 母相形成一连续基体, 而 TiNi 型第二相则以树枝晶的形式分布于其中, 退火处理有利于促进合金组织的均匀化. 并且随着 Cr 替代量的增加, TiNi 型第二相树枝晶有逐渐长大变粗的趋势. 电化学性能测试表明, Cr 部分替代 Mn 后, 合金电极的循环稳定性得到明显改善, 高倍率放电性能先增加后

下降, 电极放电容量和活化性能亦逐渐下降.

参考文献

- [1] Willems J J G. *Philips J Res Suppl*, 1984; 39(1): 10
- [2] Willems J J G, Buschow K H J. *J Less-Common Met*, 1987; 129: 13
- [3] Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N, Kato A, Oguro K, Ishikawa H. *J Electrochem Soc*, 1990; 137: 795
- [4] Pan H G, Chen Y, Wang C S, Ma J X, Chen C P, Wang Q D. *Electrochim Acta*, 1990; 44: 2263
- [5] Wang C S, Lei Y Q, Wang Q D. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 3193
- [6] Gamo T, Moriwaki Y, Yanagihara N, Yamashita T, Iwaki T. *Int J Hydrogen Energy*, 1985; 10: 39
- [7] Moriwaki Y, Gamo T, Iwaki T. *J Less-Common Met*, 1991; 172-174: 1028
- [8] Lee Han-Ho, Lee Ki-Young, Lee Jai-Young. *J Alloys Compd*, 1996; 239: 63
- [9] Liu Bin-Hong, Kim Dong-Myung, Lee Ki-Young, Lee Jai-Young. *J Alloys Compd*, 1996; 240: 214
- [10] Lee H-H, Lee K-Y, Lee J-Y. *J Alloys Compd*, 1997; 253-254: 601
- [11] Lee Han-Ho, Lee Ki-Young, Lee Jai-Young. *J Alloys Compd*, 1997; 260: 201
- [12] Yu Ji-Sang, Liu Bin-Hong, Cho Kurn, Lee Jai-Young. *J Alloys Compd*, 1998; 278: 283
- [13] Morita Y, Gamo T, Kuranaka S. *J Alloys Compd*, 1997; 253-254: 29
- [14] Klyamkin S N, Verbetsky V N, Demidov V A. *J Alloys Compd*, 1994; 205: L1
- [15] Zhu Y F, Pan H G, Wang G Y, Gao M X, Ma J X, Chen C P, Wang Q D. *Int J Hydrogen Energy*, 2001; 26: 807