

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0084-07

熔体旋淬 $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$ 贮氢合金的 微结构与电化学行为^①

文明芬^{1, 2}, 佟敏¹, 陈廉¹, 吴锋³, 陈德敏¹, 单忠强³, 马荣骏⁴, 翟玉春²

(1. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110015;

2. 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006;

3. 国家高技术新型储能材料工程开发中心, 中山 528437;

4. 长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

[摘要] 研究了熔体旋淬和常规熔铸 $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$ 贮氢合金的微结构和电化学行为。SEM 和 XRD 分析表明, 熔体旋淬合金由细小的柱状晶组成, 它们的晶体结构与铸态一样, 都为 CaCu_5 型六方晶体结构。电化学测试表明, 旋淬态合金电极初始容量较高 ($> 210 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$), 经 1~2 次循环就可达到最大放电容量。旋淬速度为 10 m/s 的合金电极的放电容量 ($294 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$) 稍高于铸态合金电极的容量, 所有旋淬态合金电极充放电循环稳定性皆优于铸态合金。在 600 mA/g 电流质量密度下, 旋淬速度为 10 m/s 的合金电极具有较好的高倍率充放电能力, 但随着循环次数的增加, 其容量稳定性稍次于旋淬速度为 25 m/s 和 40 m/s 的合金电极。

[关键词] 熔体旋淬; 贮氢合金电极; 电化学行为; 柱晶组织

[中图分类号] TG 139

[文献标识码] A

NiMH 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。研究者们从不同的角度研究了贮氢合金的综合性能, 如利用元素替代^[1~3]、表面改性^[4~6]以及机械合金化的制备方式等。AB₅ 型贮氢合金尽管存在活化性能好等优点, 但其最大的弱点就是循环稳定性差, 从而大幅度影响其市场应用前景。为了提高 AB₅ 型合金的稳定性, 一般采用提高合金中的钴含量的方法, 但这样增加了贮氢合金的成本。采用特种工艺(熔体旋淬^[7, 8]、超声氩气雾化^[9])制备的 AB₅ 型贮氢合金, 由于不同于常规熔铸合金的显微特性, 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具有良好的应用开发前景。鉴于当前对贮氢合金的快速凝固方式与其微结构和电化学行为之间的关系尚缺乏明确的认识, 有待于进一步深入研究。本文作者在低钴的条件下, 利用熔体旋淬方法制备出不同旋淬速度的 AB₅ 型贮氢合金, 对比研究了旋淬态和常规铸态合金电极的放电容量、活化性能以及高倍率充放电性能, 分

析探讨了微结构与电化学行为之间的相互关系, 以及它对合金电极动力学特性的影响。

1 实验方法

1.1 合金制备

试验用 $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$ 合金按化学计量比配制, 母合金由富镧混合稀土和各种纯金属(纯度 $\geq 99.8\%$)经 25 kg 真空中频感应炉熔炼, 在氩气保护下浇注成 10 kg 锭子(称为常规铸态合金)。将一部分锭子机械破碎成合金块, 研磨至 $< 74 \mu\text{m}$ 合金粉末; 另一部分利用国产熔体旋淬装置进行熔体旋转快淬处理, 通过控制水冷钨辊轮表面的线速度, 分别以 10 m/s , 25 m/s , 40 m/s 的 3 种辊轮速率制得旋淬态合金薄片, 进而研磨成 $< 74 \mu\text{m}$ 的合金粉末。

1.2 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, 使其总质量保持在 3.000 g 。混合均匀后, 以泡沫镍为基体, 在 30 MPa 压力下压制成直径 25 mm

① [基金项目] 国家“八六三”计划资助项目(715-004-0233)

[收稿日期] 2000-03-07; [修订日期] 2000-08-01

[作者简介] 文明芬(1970-), 女, 博士研究生。

圆形电极片, 与两片 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 正极片制成开口电池。电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。电池体系置于 $(298 \pm 1)\text{ K}$ 的恒温水浴箱中, 以 60 mA/g 电流质量密度测试电极的活化性能与最大放电容量, 然后分别在电流质量密度为 $150, 300, 600, 900\text{ mA/g}$ 下, 进行大电流充放电以测试合金的高倍率充放电能力。用微机控制的自动充放电装置进行上述电极电化学行为测试研究。

1.3 微结构表征

合金的显微组织和微区成分分析在英国剑桥公司(Cambridge Instrument Ltd.)生产的 S-360 扫描电镜和 EDAX 能谱仪上进行。XRD 物相分析在 Rigaku D/max VA 型衍射仪上进行, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Al 滤波, 阶梯扫描参数为 $0.02^\circ/\text{step}$, $50\text{ kV} \times 100\text{ mA}$ 。

2 实验结果

2.1 合金的晶体结构

图 1 是不同旋淬速度 $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$ 合金的 XRD 衍射谱。从图 1 可以看出, 旋淬态与常规铸态合金一样, 皆是由单一的 CaCu_5 型六方晶体结构相组成。但随着旋淬速度的增加, 峰位向高角度的方向有较小的移动; 铸态合金的衍射花样中 (101) 峰与 (111) 峰的强度相差不大, 但旋淬态这两个强峰的差别却随着旋淬速度的增加越来越明显, 其中 (111) 峰的强度越来越强, 而 (101) 峰的强度逐渐变弱, 说明柱晶随旋淬速度的增加逐渐按 $(111)[111]$ 择优取向生长。由 (200) , (111) , (002) 衍射峰计算得到各自的六方点阵常数 (a, c) , 以及用晶胞体积公式 $(V = a^2 c \sin 60^\circ)$ 计算得到合金的晶胞体积 V , 列于表 1。从表 1 可以看出, 与常规铸态合金相比, 旋淬态合金晶胞的 c 轴略有增长, a 轴略有减小。从 a 与 c 轴的比值可以看出, 铸态合金和旋淬速度为 10 m/s 的合金相差不大。随着旋淬速度的增加, a/c 先逐渐减小而后增大, 其中, 旋淬速度为 25 m/s 的合金的 a/c 值最小, 但它们的晶胞体积差别并不明显。

2.2 合金的微观组织

图 2(a), (b), (c) 分别是旋淬速度为 $10, 25$ 和 40 m/s 的合金自由面形态。旋淬态合金自由面皆是呈现不规则的晶粒, 它们晶粒大小一般在 $0.1 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 且随着旋淬速度的增加, 晶粒变得越来

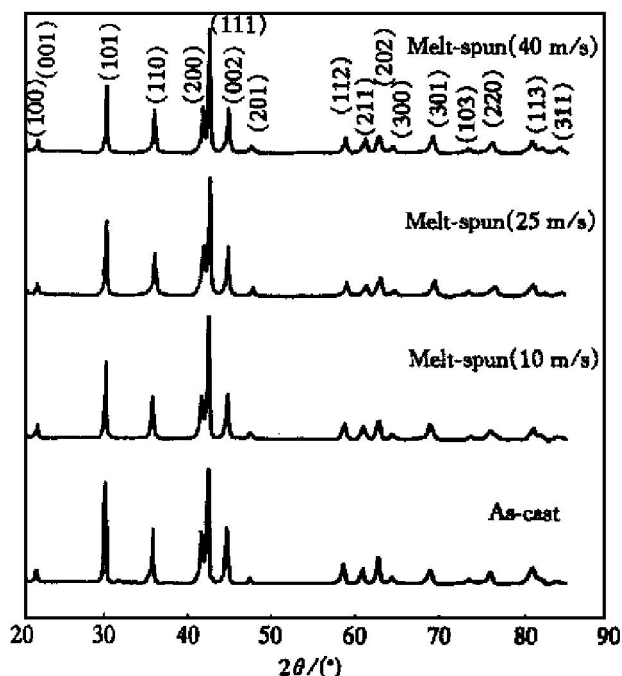


图 1 不同旋淬速度 $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$ 贮氢合金的 XRD 衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of different melt-spinning $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$ hydrogen storage alloys

表 1 不同旋淬速度的 $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$ 贮氢合金的晶胞参数

Table 1 Unit cell parameters of $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$ hydrogen storage alloys prepared at different melt-spinning rates

Melt-spinning rate / ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	a/nm	c/nm	a/c	V/nm^3
0 (as cast)	0.5012	0.4049	1.238	0.0881
10	0.5021	0.4053	1.239	0.0885
25	0.4998	0.4062	1.230	0.0879
40	0.5005	0.4056	1.234	0.0880

越小。SEM 低倍观察表明, 旋淬速度为 10 m/s 时, 合金薄片的长度为 $5 \sim 9\text{ mm}$, 宽约 2 mm , 厚为 $116\text{ }\mu\text{m}$ (平均值); 而旋淬速度为 40 m/s 时, 合金薄片的长度为 $2 \sim 4\text{ mm}$, 宽约 1 mm , 厚为 $41\text{ }\mu\text{m}$ (平均值)。可见随着旋淬速度的增加, 熔体旋淬薄片尺寸变小, 厚度越来越薄, 如图 2(d), (e) 所示。图 2(f) 是旋淬速度为 10 m/s 合金薄片断裂面, 由图可知, 这是柱晶组织的断裂形态。

2.3 合金电极的活化性能和放电容量

不同旋淬速度下获得的电极放电容量如图 3 所示。在充放电电流为 60 mA/g 的条件下, 旋淬态合金电极初始容量普遍低于常规铸态合金电极, 但皆

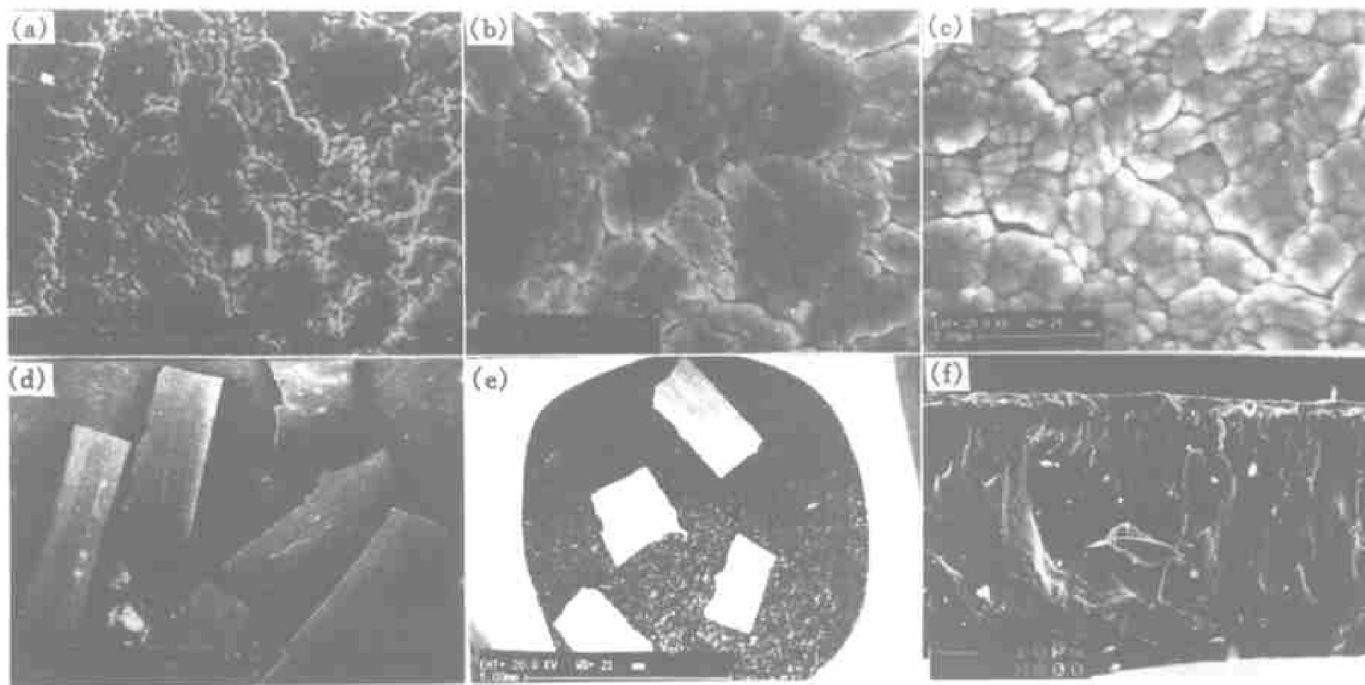


图 2 不同旋淬速度合金组织结构的 SEM 图像

Fig. 2 SEM photographs of alloy prepared at different melt-spinning rates

(a), (b), (c) —Surface morphologies of alloy flakes at melt-spinning rates of 10, 25, 40 m/s, respectively;
(d), (e) —Macroscopic features of alloy flakes at melt-spinning rate of 10, 40 m/s respectively;
(f) —Fracture surface feature of alloy at melt-spinning rate of 10 m/s

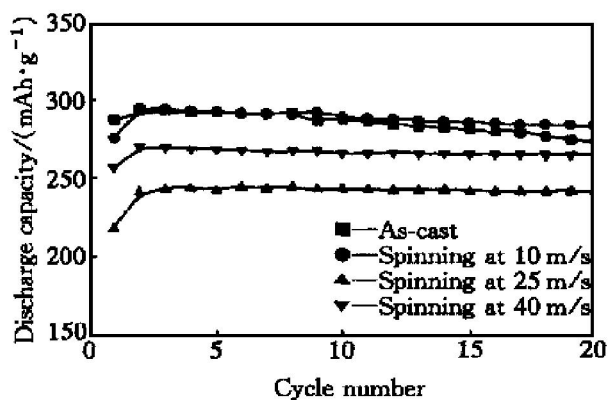


图 3 $Ml(NiCoMnAl)_5$ 贮氢合金的

放电容量与循环次数的关系

Fig. 3 Discharge capacity of $Ml(NiCoMnAl)_5$ hydride alloys as a function of cycle number

大于 $210 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 旋淬速度为 10 m/s 的合金为 $275 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。经 2 次充放电循环, 旋淬速度为 10 m/s 的合金电极容量比铸态的略高一点, 且两者在此时都达到其最大放电容量 294 和 $292 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$; 旋淬速度为 40 m/s 的合金放电容量比前两者约低 8%, 旋淬速度为 25 m/s 的合金约低 18%。从图中还可以看出, 铸态合金电极在第 8 次充放电循环时其放电容量就开始缓慢下降; 而旋淬态合金电极的容量随充放电循环次数的增加, 其容量几乎保持不变,

曲线趋势非常平缓。这说明旋淬态合金电极的充放电循环稳定性优于铸态合金电极, 这是由于旋淬态合金中柱晶组织的吸放氢粉化速率较低缘故^[10]。旋淬速度为 25 m/s 的合金电极的初始容量和最大容量比旋淬速度为 40 m/s 的合金低, 其可能原因是前者的薄片合金中各元素原子半径不一样, 替代元素镍后造成其晶格畸变大, 从而缩小了晶体中四面体间隙或八面体间隙的有效空间, 不利于氢原子的跃迁扩散。

2.4 合金电极的放电曲线与平台 K 值

从图 4 可以看出, 在充放电电流质量密度为 60 mA/g 时, 合金电极的初期电位随时间缓慢下降, 放电末尾时, 电位急剧下降; 而随着充放电电流质量密度的增加, 电极的初期放电电位呈急剧下降的趋势, 而放电末尾时, 电位下降趋势变缓。根据放电曲线, 可以计算电压平台 K 值, 公式如下:

$$K = (t_{1.2} / t_{1.0}) \times 100\% \quad (1)$$

式中 $t_{1.2}$ 和 $t_{1.0}$ 分别为放电到 1.2 V 和 1.0 V 时所需要的时间, 计算结果列于表 2。由表 2 可以看出, 随着充放电电流质量密度的增加, 铸态和旋淬态合金电极的平台 K 值却都在减小, 说明随着充放电电流质量密度的增加, 合金电极可利用率在减

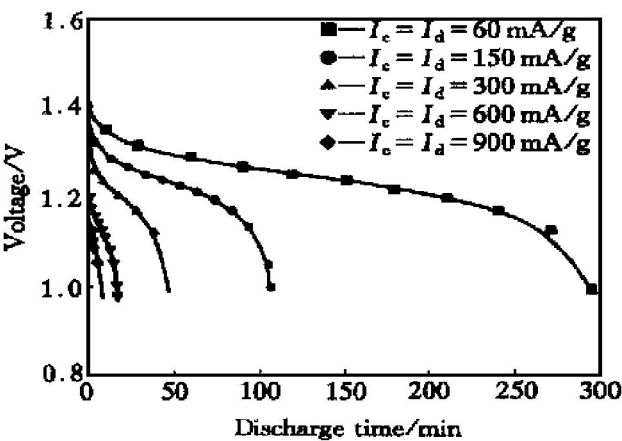


图 4 旋淬速度为 10 m/s 的
Ml(NiCoMnAl)₅ 贮氢合金电极放电曲线

Fig. 4 Discharge plots of melt-spinning
Ml(NiCoMnAl)₅ electrodes prepared at
melt-spinning rate of 10 m/s

表 2 不同电流质量密度下的电压平台 K 值
Table 2 K value of voltage plate at
different current mass densities (%)

Alloy	Current density/(mA·g ⁻¹)				
	60	150	300	600	900
As cast	85.6	82.6	70.8	32.4	14.3
Melt spun(10 m/s)	85.1	82.6	70.8	32.4	14.3
Melt spun(25 m/s)	85.2	80.0	65.8	30.0	11.8
Melt spun(40 m/s)	85.1	78.1	63.1	24.0	6.67

少; 在同一充放电电流质量密度下, 铸态和旋淬速度为 10 m/s 的合金电极其平台 K 值基本上是一致的, 而随着旋淬速度的增加, 平台 K 值呈下降趋势, 说明随着旋淬速度的增加, 平台 K 值在减小, 即合金电极供给外部负载的能量在下降。

2.5 合金电极的高倍率放电能力

从表 3 可以看出: 1) 随着充放电电流质量密度的增加, 铸态和旋淬态的最大放电容量都在减少, 其残余容量却在增加, 说明随着电流质量密度的增加, 合金电极越来越难吸氢和放氢; 2) 铸态和旋淬态合金电极在充放电电流质量密度为 300 mA/g 时, 它们的最大放电容量与标准充放电电流质量密度的最大放电容量比值(即 $C_{300}^{max}/C_{60}^{max}$) 都能达到 80% 以上, 即使充电和放电电流质量密度都在 600 mA/g 时, 铸态和旋淬速度为 10 和 25 m/s 的合金电极的 $C_{600}^{max}/C_{60}^{max}$ 值也能达到 65% 左右, 表明这几种合金电极都具有较强的高倍率充放电能力; 3) 在同一电流质量密度充放电条件下, 随着旋淬速度的

增加, C_i^{max}/C_{60}^{max} 值在逐渐减小, 并且 $C_i^{max}/(C_i^{max} + C_s)$ 值也在逐渐减小, 表明随着旋淬速度的增加, 合金电极吸放氢的能力在逐渐下降, 动力学性能变差。表 3 中 C_i^{max} 表示充电、放电电流质量密度皆为 i (mA/g) 条件下, 电极的最大放电容量; C_s 表示以放电电流质量密度 i (mA/g) 放完电后, 再以 60 mA/g 电流质量密度放电所得到的合金电极的容量。截止电压都为 1.0 V。

3 讨论

3.1 旋淬合金胞状柱晶组织的形成

本实验用熔体旋淬装置是把合金熔液容器放得十分靠近钨辊轮面上, 熔潭同时直接接触喷嘴中的液流和转动的急冷辊轮, 这样可以保证合金薄片的不同部位处于相同的冷却速度, 得到均匀的柱晶组织, 与电镜实验结果一致(见图 2(f))。合金薄片冷却方式决定于 Biot 准数^[11]。 $B_i = hd/\lambda_s$, 式中 h 为界面传热系数, d 为合金薄片厚度, λ_s 是导热系数。在本实验条件下, $B_i = 0.107 \sim 0.310$ 。可见, 这是一个靠近牛顿方式的中间冷却方式, 可以近似使用牛顿冷却方式的冷速公式, 其最大瞬时冷却速度为

$$v = h \times (T_0 - T_b) / (\rho C_p d) \tag{2}$$

表 3 Ml(NiCoMnAl)₅ 合金电极在
不同充放电电流质量密度下的放电容量

Table 3 Discharge capacities of Ml(NiCoMnAl)₅
alloy electrodes at different charge-discharge
current densities

Charge time /min	Capacity /(mA·h·g ⁻¹)	As cast	Melt-spinning rate /(m·s ⁻¹)		
			10	25	40
480	C_{60}^{max}	292	294	244	269.5
	C_{150}^{max}	271	271	223.8	240
	C_s	10	15	20	23
	$C_{150}^{max}/C_{60}^{max}(\%)$	92.81	92.18	91.7	89.1
180	$C_{150}^{max}/(C_{150}^{max} + C_s)(\%)$	96.4	94.8	91.8	91.3
	C_{300}^{max}	240	240	197.5	220
	C_s	30	40	43	37
	$C_{300}^{max}/C_{60}^{max}(\%)$	82.2	81.6	80.9	81.6
90	$C_{300}^{max}/(C_{300}^{max} + C_s)(\%)$	88.9	85.7	82.1	85.6
	C_{600}^{max}	190	190	160	150
	C_s	60	75	75	85
	$C_{600}^{max}/C_{60}^{max}(\%)$	65.1	64.6	65.6	55.7
45	$C_{600}^{max}/(C_{600}^{max} + C_s)(\%)$	76	71.7	68.1	63.8
	C_{900}^{max}	157.5	157.5	127.5	112.5
	C_s	83	102	103	118
	$C_{900}^{max}/C_{60}^{max}(\%)$	53.9	53.6	52.3	41.7
30	$C_{900}^{max}/(C_{900}^{max} + C_s)(\%)$	65.5	60.7	55.3	48.8

式中 ρ 是密度, C_p 是恒压热容, T_0 和 T_b 分别为液态合金初始温度和辊面温度, 在本实验中分别为 1873 K 和 298 K。当钼辊轮的线速度为 10, 25 和 40 m/s 时, 其冷却速度 v 分别为 4.48×10^5 , 8.25×10^5 和 1.30×10^6 K/s。因此, 在本文研究的旋淬快凝条件下, 由于合金熔体的冷却速度相当高, 在沿旋淬钼辊冷却面的法线方向形成很大的温度梯度。根据 XRD 分析结果知道, 熔体旋淬结晶过程中, 柱晶是沿(111)[111]取向择优生长。由于旋淬辊轮面(即合金熔液冷却基准面)的法线方向与[111]方向平行, 这样在熔体薄层沿旋淬钼辊冷却面法线方向的高温梯度条件下, 促进快凝合金的晶体场(111)[111]取向择优生长, 从而形成了细小的胞状柱晶组织。

3.2 合金电极的电化学特性

对于贮氢合金, 电化学行为受到以下几个因素影响: 1) 氢气在固液界面上分解的速率; 2) 氢原子渗透界面的能力; 3) 氢原子在合金中的扩散和形成金属间化合物的速率; 4) 氢原子从金属间化合物中分离出来。由此可见, 研究合金电极的吸放氢动力学行为具有很重要的意义, 它直接关系到合金电极的电化学性能。在这里主要讨论氢在合金中的扩散系数 D_H , 可按如下公式^[12]计算 D_H :

$$D_H = \frac{r_0^2 I_d}{15(Q_0 - tI_d)} \quad (3)$$

式中 Q_0 为初始容量; t 指在放电电流质量密度为 I_d 的条件下, 从开始放电到电压为 1.0 V 的时间; r_0 为颗粒的平均半径。计算结果列于表 4。

表 4 旋淬合金在不同充放电电流质量密度下的氢扩散系数

Table 4 Hydrogen diffusion coefficients of melt-spun alloys at different charge-discharge current mass densities ($10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$)

Current mass density ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	As cast	Melt-spinning rate/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)		
		10	25	40
150	7.89	7.23	6.68	5.34
300	6.68	6.43	7.09	5.83
600	6.81	6.68	8.27	5.81
900	7.74	7.63	8.94	6.63

从表 4 可以看出: 1) 刚开始时, 随着电流质量密度的增加, 4 种合金电极的氢扩散系数减小; 但当电流质量密度超过 300 mA/g 时, 氢扩散系数随着电流质量密度的增加而增加; 2) 随着电流质量密度的增加, 除旋淬速率为 25 m/s 的合金电极外,

其它 3 种合金电极的氢扩散系数都随旋淬速度的增加而减小。旋淬速率为 25 m/s 合金的氢扩散系数反常现象的原因可能是因为其各种元素替代镍后, 留下较多的缺陷, 其电极在大电流充放电冲击下, 氢原子能跃迁这些势阱, 从而有利于合金中氢原子的扩散运动; 而且随着充放电电流质量密度的增加, 其扩散系数也越高。

合金电极的电化学行为除与氢扩散系数有关外, 还与电化学反应有关, 即电荷的传输有关。据 Wang^[13] 等人报导, 合金电极的放电容量只与放电末尾的控制步骤有关, 而与初始放电控制步骤无关。根据公式(4)可以计算电化学极化电位与浓差极化电位的比值:

$$\frac{\eta_c}{\eta_e} = \frac{RT \ln(I_d/I_0) / \beta F}{RT \ln(I_d/I_0) / \beta F} \quad (4)$$

式中 η_c —电化学极化电位, η_e —浓差极化电位, R —气体常数, F —法拉第常数, I_d —放电电流质量密度, I_0 —交换电流质量密度, η —极化电势, β —对称因子, T —温度。

一般来说, 电化学极化电位与浓差极化电位 (η_c/η_e) 的比值小于 0.5 时, 其控制步骤属于氢扩散控制, 当 $0.5 < \eta_c/\eta_e < 1.5$ 时属于混合控制, 当 $\eta_c/\eta_e > 1.5$ 时属于电化学控制, 从公式(4)可以看出, η_c/η_e 值随着交换电流质量密度 I_0 的增加而减小, 随放电电流质量密度的增加而增加。但交换电流质量密度主要随在活化过程中因粉化而引起的表面积增加而增加^[14]。在大电流充放电过程中, 极片已完全活化, 交换电流质量密度值变化很小, 因此, η_c/η_e 值主要受放电电流质量密度 I_d 影响。

当 I_d 很小时, η_c/η_e 值很小, 从低电流质量密度的放电曲线可以看出, 电势下降很慢, 但是在放电末尾时, 却急剧下降, 表明放电控制步骤由电荷控制转换为氢扩散控制。由表 4 可以看出, 铸态和旋淬速率为 10 m/s 的合金电极的氢扩散系数都较高, 表明在放电过程中, 主要受化学反应控制, 只是在放电末尾时, 转换为氢扩散控制; 但旋淬速率为 25 和 40 m/s 的氢扩散系数比高电流质量密度时的扩散系数小, 表明在低电流质量密度放电过程中, 控制步骤很快由化学反应控制转换为氢扩散控制, 这可以通过图 4 中的放电曲线得到映证。

当 I_d 很大时, η_c/η_e 值增大, 从高电流质量密度的放电曲线可以看出, 放电初期, 电势急剧下降, 而放电末尾时, 电势下降很缓慢, 表明控制步骤由氢扩散控制转换为电化学控制。从表 4 也可以看出, 当 $I_d > 150 \text{ mA/g}$ 时, D_H 增加。这表明随着

电流质量密度的增加, 在放电初期, 由氢扩散控制的时间越来越短, 而由化学反应控制的时间越来越长, 这与图 4 中的放电曲线在电流质量密度增加时放电末尾的电势下降越来越缓慢是一致的。而最为特别的是旋淬速度为 25 m/s 的 D_H 随着 I_d 的增加而增加比较明显, 表明其电势下降更加缓慢, I_d 进一步的增加说明了它的高倍率放电能力衰减很慢, 这与表 3 中的结果是一致的。而旋淬速度为 40 m/s 的合金电极的 D_H 随着 I_d 增加较小, 表明其电势较其它几个速率的电势下降得更快, 这说明了它的高倍率放电能力衰减较快, 这也与表 3 中的结果相吻合。

因此, 当放电电流较小时, 可以通过改善电极的催化活性, 以提高电化学反应的速度; 当放电电流较大时, 通过采用一些表面处理, 如含硼氢化钾的碱液处理使晶胞碎裂, 表面氧化物溶解, 从而提高氢扩散系数, 增加扩散速率。

4 结论

1) 通过熔体旋淬法, 能得到组织细小的柱状晶合金薄片。随着旋淬速度的增加, 柱晶越来越细小, 成分越来越均匀。旋淬态的晶体结构和铸态一样, 都为 CaCu_5 型单相结构; 随着旋淬速度的增加, 柱晶粒主要按 (111) [111] 择优取向生长。

2) 旋淬态合金电极初始容量较高 ($> 210 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$), 活化性能好, 经两次充放电循环, 就可达到最大放电容量。旋淬速度为 10 m/s 的合金电极的最大放电容量 ($294 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$) 稍高于铸态合金电极的容量, 具有较好的大电流充放电能力, 但随着循环次数的增加, 它的容量稳定性稍次于 25 和 40 m/s 的合金电极; 所有旋淬态合金电极的充放电循环稳定性优于铸态合金电极。

3) 随着充放电电流质量密度的增加, 旋淬态和铸态合金电极的反应控制步骤都是由氢扩散控制转换为电化学反应控制, 并且充放电电流质量密度越大, 电化学反应控制的时间越长。

[REFERENCES]

- [1] Suzuki K, Yanagihara N, Kawano H, et al. Effect of earth composition on the electrochemical properties of $M1(\text{NiMnAlCo})_5$ alloys [J]. J Alloys Compd, 1993, 192: 173– 175.
- [2] Martin M, Gommel C, Borkhart C, et al. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys [J]. J Alloys Compd, 1996, 238: 193– 201.
- [3] Ratnakumar B V, Witham C, Bowman R C, et al. Electrochemical studies on $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ metal hydride alloys [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 2578– 2584.
- [4] Iwakura C, Kiwn I and Matsui N. Surface modification of Laves-phase $\text{ZrV}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}$ alloy electrodes with alkaline solution containing potassium borohydride as a reducing agent [J]. Electrochem Acta, 1995, 40: 561– 566.
- [5] Yan D Y, Sandroch G and Suda S. Surface modification of $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}$ alloy electrode in 6 mol/L KOH [J]. J Alloys Compd, 1994, 216: 237– 242.
- [6] WEN Ming-fen, CHEN Lian, YU Bo, et al. Surface modification of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{NiCoMnAl})_5$ hydride electrode by hot charging in potassium borohydride solution [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(5): 595– 598.
- [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– 178.
- [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] ZHOU Yu (周煜), LEI Yong-quan (雷永泉), LUO Yongchun (罗永春), et al. 气体雾化贮氢电极合金 $M1(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ti})_5$ 的活化性能 [J]. Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1996, 32(8): 857– 860.
- [10] Lei Y Q, Zhou Y, Luo Y C, et al. Preparation and electrochemical properties of unidirectionally solidified $M1(\text{NiCoMnTi})_5$ alloys [J]. J Alloys Compd, 1997, 253– 254: 590– 593.
- [11] Gilman P S and Das S K. Rapidly solidified aluminum alloys for high temperature/high stiffness applications [J]. Met Powder Rep, 1989, 44: 616– 620.
- [12] Zheng G, Popov B N and White R E. Electrochemical determination of the diffusion coefficient of hydrogen through an $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ electrode in alkaline aqueous solution [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142: 2695– 2698.
- [13] Wang C S, Lei Y Q and Wang Q D. Studies of electrochemical properties of TiNi alloy used as an MH electrode(II) —Discharge kinetics [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43: 3209– 3216.
- [14] Wang C S, Lei Y Q and Wang Q D. Studies of electrochemical properties of TiNi alloy used as an MH electrode(I) —Discharge capacities [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43: 3193– 3207.

Microstructure and electrochemical behaviors of melt-spinning alloy $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$

WEN Ming-fen^{1, 2}, TONG Min¹, CHEN Lian¹, WU Feng³,
CHEN De-min¹, SHAN Zhong-qiang³, MA Rong-jun⁴, ZHAI Yu-chun²

(1. Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences,
Shenyang 110015, P. R. China;

2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University,
Shenyang 110006, P. R. China;

3. National Engineering Development Center of High-Tech Energy-Storage Materials,
Zhongshan 528437, P. R. China;

4. Changsha Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, P. R. China)

[Abstract] The microstructure and electrochemical behaviors of $\text{Ml}(\text{NiCoMnAl})_5$ alloys prepared by both the melt-spinning method and the conventional induction melting were investigated. SEM and XRD analysis show that melt-spinning alloys are of columnar microstructure which belong to the CaCu_5 type hexagonal crystal structure as same as as-cast alloy. The electrochemical measurements show that the initial capacities of melt-spinning alloy electrodes are all above $210 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, reaching their maximum capacities after the second charge-discharge cycles. The maximum capacity ($294 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$) of melt spinning (10 m/s) alloy electrodes is the same as that of as-cast alloy electrode, the stability of charge-discharge cycles of all melt-spinning alloy electrodes is better than that of the as-cast alloy electrodes. When charged at 600 mA/g , the melt spinning (10 m/s) alloy electrode has better high rate discharge capability; but with the cycle number increasing, the cycle stability is less than those electrodes of melt spinning rate of 25 m/s and 40 m/s .

[Key words] melt spinning; hydrogen storage alloy electrode; electrochemical behaviors; columnar structure

(编辑 袁赛前)