[文章编号] 1004- 0609(2001)02- 0193- 05

新型复合贮氢合金 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni, Co, Mn, V)_{2.1}$ 的制备与电化学性能①

文明芬[1, 2], 翟玉春[1], 佟 敏[2], 陈 廉[2], 郑 华[1, 2], 马荣俊[3]
(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006; 2. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110015; 3. 长沙矿冶研究院, 长沙 410084)

[摘 要] 采用熔铸方法制备母合金 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni, Co, Mn, V)_{2.1}$, 进而在母合金基础上添加吸氢剂 B, 利用球磨制得 4 种复合贮氢合金。X 射线衍射结果表明, 随着球磨时间的增加, 复合合金由晶态转化为非晶态; 电化学测试结果表明, 复合合金经过 1~ 2 次球磨就能完全活化, 具有很好的活化性能; 在 60 mA/g 电流下, 复合贮氢合金 C 和 D 的稳定容量均可达到 440 mA·h/g 左右, 比母合金高出 80 mA·h/g; 但随着球磨时间的延长, 所得的复合合金容量比铸态母合金的还低; 在 300 mA/g 电流下, 复合合金 D 具有较好的循环稳定性, 经过 200 次循环后其容量仅衰减 3% 。

[关键词] $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni, Co, Mn, V)_{2.1}$复合合金; 球磨; 活化性能; 容量
[中图分类号] TG 139 [文献标识码] A

随着人们环保意识的增强, 镍氢绿色电池备受人们青睐, 而用于制作镍氢电池的负极材料是较为关键的一部分。AB_5 型贮氢合金具有较高的容量和较好的活化性能, 其应用已经商业化, 但其突出的缺点是循环稳定性差。如镁基贮氢合金的贮氢量大, 但其吸/放氢动力学性能差, 所需使用温度过高, 并且其循环稳定性很差。锆基 AB_2 型贮氢负极材料因具有比 AB_5 型更高的容量和寿命的特性而受人们关注, 但锆基 AB_2 型贮氢合金的氢化物很稳定, 导致其活化性能较差[1], 从而阻碍了 AB_2 型贮氢材料的市场应用, 为了提高其活化性能, 研究者们还对其采用了碱处理[2]、憎水处理[3]、氟处理[4, 5]、还原剂 KBH_4 碱浸处理[6]以及热充电处理[7, 8]等表面处理方法。虽然这些方法都不同程度地提高了合金的活化性能, 但也在一定程度上影响了贮氢合金的最大放电容量。因此, 作者在前人研究的基础上, 采用添加吸氢剂和球磨的方法制备了一系列贮氢合金。

1 实验

按合金设计的质量比准确称取各组元纯金属(纯度均在 99.9% 以上), 放在坩埚中, 经 25 kg 真空中频感应炉熔炼, 在氩气保护下, 浇注成铸锭, 制得 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni, Co, Mn, V)_{2.1}$母合金, 将母合金机械破碎, 一部分制成粒径< 100 μm 的合金粉末(简称 A), 另一部分破碎至 1~ 2 mm, 添加吸氢剂 B 以及镍粉, 按一定的配比在氩气保护下, 进行高能球磨, 根据球磨时间的不同得到 4 种贮氢合金, 分别为 C, D, E, F(按球磨时间从小到大排列) 。

合金的表面形貌利用英国剑桥公司(Cambridge Instrument Ltd.)生产的型号为 S- 360 扫描电镜进行观察测试。

XRD 物相分析在 Rigaku D/max VA 型衍射仪上进行, CuK_α辐射, Al 滤波, 阶梯扫描的参数为 0.02(°)/step, 50 kV, 100 mA 。

按一定的质量比分别称取上述 A, C, D, E, F 等 5 种不同的贮氢粉末与电解镍粉, 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 d25 mm 圆形电极片, 用氩弧焊焊上镍丝制成负极片。将负极片包上隔膜纸, 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 电流质量密度测试电极的活化性能与最大放电容量, 然后在电流质量密度为 100 mA/g 下, 测试了 C, D, E, F 的活化性能和容量, 最后选择了 A 与 D 在 300 mA/g 电流质量密度下进行大电流充、放电以测试合金的高倍率充放电

① [基金项目] 国家"八六三"计划资助项目(715- 004- 0233) [收稿日期] 2000- 06- 23; [修订日期] 2000- 09- 25
[作者简介] 文明芬(1970-), 女, 博士研究生.

能力和循环寿命。用计算机控制的自动充放电仪进行上述电极电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 合金的相结构

图 1 所示为不同吸氢物质的 X 射线衍射图。由图 1 可知，贮氢合金 A 由 Laves C15 主相组成，并伴随有少量的 Laves C14 相；随着球磨时间的增加，贮氢合金的衍射峰漫散宽化，其强度逐渐变小，这主要是因为贮氢合金在 C，D，E 中含量较镍低，同时复合合金颗粒也显著细化，因而贮氢合金的衍射峰逐渐被镍的衍射峰所掩盖；这些表明复合合金开始形成微晶或非晶化。

2.2 合金的表面形貌

图 2 所示为球磨时间不同的复合合金表面形貌。从图 2(a) 和(b) 中可以看出，随着球磨时间的增加，复合合金颗粒尺寸由大逐渐变小，并且颗粒表面由原来的粗糙变成光滑平整；在图 2(c) 和(d) 中有冷焊条纹出现，但随着球磨时间的增加，冷焊现象逐渐消失。按Benjamin的理论[9]，在球磨过程中，韧性组元会发生反复的变形、冷焊与断裂，而脆性颗粒组元迅速则被破碎并嵌入韧性组元中；因此在本试验过程中脆性的贮氢合金嵌入到吸氢剂 B 中，从而贮氢合金颗粒粉表面覆盖着一层吸氢剂以

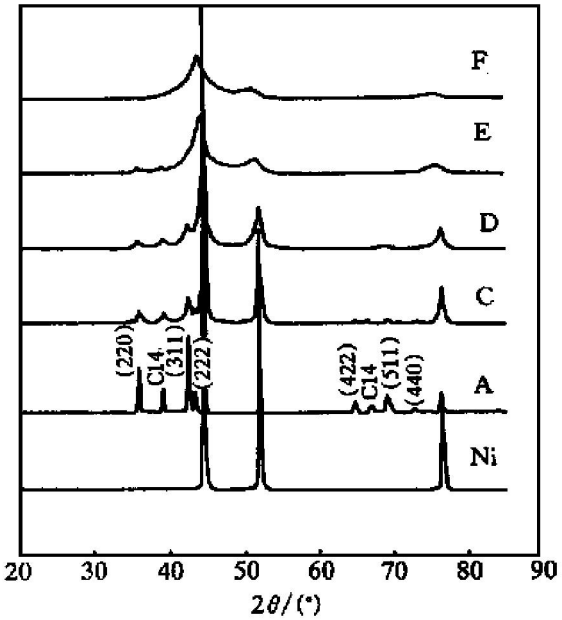

图 1 不同吸氢物质的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction of different hydrogen storage materials

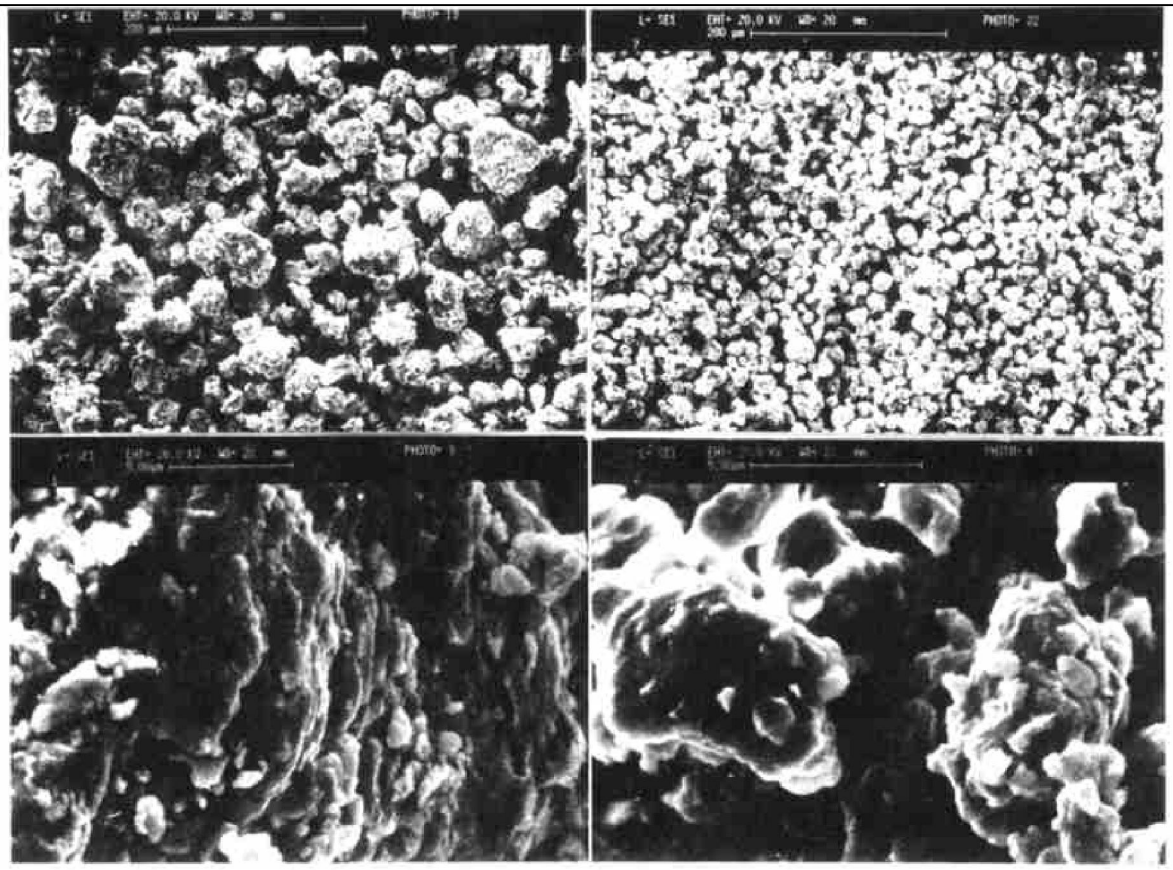

图 2 复合合金的表面形貌 (SEM)

Fig. 2 Surface morphology of composite alloy

(a) —Composite alloy D; (b) —Composite alloy F;

(c) —Enlarging images of composite alloy C; (d) —Enlarging images of composite alloy D

及有催化作用的镍微粒子，这为提高复合合金的活化性能奠定了一定的基础。

2.3　合金的活化性能与最大放电容量

图 3 所示为不同贮氢电极的放电容量与循环次数的关系曲线。从图 3 可以看出，1) 母合金 A 的活化性能较差，需经过 16 次才能完全活化，其最大容量可达 358 mA·h/g；2) 吸氢剂 B 的活化性能较好，但其稳定性较差，最大容量只有 220 mA·h/g 左右；3) 经过添加吸氢剂 B 以及镍粉球磨后的贮氢合金 C，D，E 和 F 的活化性能都很好，经过 1~ 2 次就能完全活化，比 $LaNi_5$ 的活化性能还好；其中 C 与 D 的初始容量都能达到 430 mA·h/g 以上，其最大放电容量分别为 480 和 505 mA·h/g，完全活化后其容量开始下降，但下降到一定时，容量开始稳定，C 与 D 的稳定容量也可高达 440 mA·h/g 左右，比母合金 A 的容量高出 80 mA·h/g 左右，比 $LaNi_5$ 的容量高约 140 mA·h/g；4) 随着球磨时间的延长，E 和 F 的最大放电容量却比 D 低很多，其中 E 比 D 低 100 mA·h/g，比 F 低 200 mA·h/g 左右。

图 4 所示为球磨时间不同的贮氢合金在 100 mA/g 电流质量密度下的放电容量与循环次数的关系曲线。从图 4 也可看出，在 100 mA/g 电流质量密度下，贮氢合金 C，D，E 和 F 的活化性能很好，基本上经过第一次循环就能完全活化；随着循环次数的增加，C 和 D 的循环稳定性不如 E 和 F 的好，但经过 15 次后，它们的容量已基本上稳定，这时，C 和 D 的容量还可分别高达 330 和 360 mA·h/g。

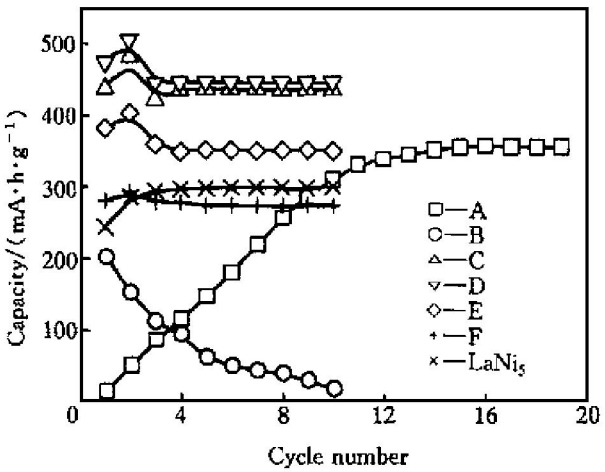

图 3　不同贮氢电极的放电容量与循环次数的关系

Fig. 3　Discharge capacity of different hydrogen storage alloy as a function of cycle number at 60 mA/g current density

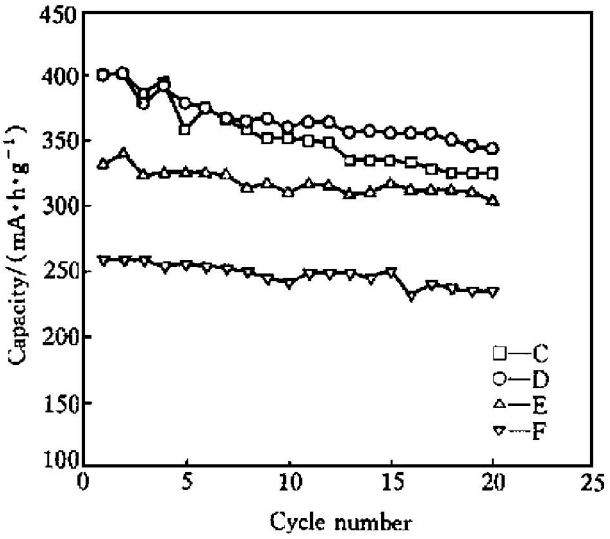

图 4　球磨贮氢合金在 100 mA/g 电流质量密度下的放电容量与循环次数的关系

Fig. 4　Discharge capacity of ball-milled hydrogen storage alloy as a function of cycle number at 100 mA/g

2.4　合金的循环稳定性

从图 5 可以看出，在 300 mA/g 电流质量密度下球磨复合后的贮氢合金电极 D 具有较高的放电容量，其最大容量可达 354.5 mA·h/g；通过式(1)可以计算合金电极的容量保持率。

$$K_{r,c}=\frac{C_{i,N}}{C_{i,max}}\times 100\% \qquad (1)$$

式中　$C_{i,max}$ —i 电流质量密度下的最大放电容量；$C_{i,N}$ —i 电流质量密度下，第 N 次的放电容量。

利用式(1)计算可知，经过 200 次循环后，合金电极的容量保持率为最大容量的 97%，可见复合合金具有较好的循环稳定性。

2.5　吸氢剂 B 和球磨对贮氢合金性能影响

从图 3 可以看出，吸氢剂 B 有一定的吸放氢性能，但随着循环次数的增加，它的容量下降，这是由于吸氢剂 B 的耐碱腐蚀能力差，从而导致其自身容量下降，也导致球磨后复合贮氢合金容量在达到最大值后便开始下降(见图 3 和图 4)。另外，吸氢剂 B 尽管吸氢量高，但它在常温下放氢能力较差[10]，导致其放氢量小，因此可把它比做一个“贮氢库”，它依靠在常温下放氢的锆基合金 A 放氢；并且，经过球磨后，晶界和相界[11]的密度提高，而且在球磨时加入的镍粉很好地覆盖在合金粉的表面，具有很强的催化活性，这两者使得球磨后的贮氢合金活性显著提高。由于这几种协同效应使得球磨复合后的合金C和D的放电容量比母合金A高

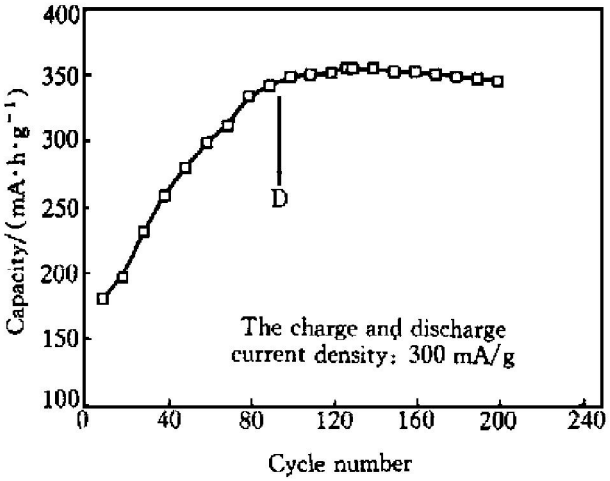

图 5 复合贮氢合金 D 的循环稳定性

Fig. 5 Cycle stability of composite hydrogen storage alloy D

很多(见图 3, 图 4), 因而可以认为, 添加吸氢剂后球磨复合制备的贮氢合金具有单一贮氢合金所不具备的一些高性能。

随着球磨时间的增加, 复合合金开始形成微晶或非晶化(见图 1), 具有内阻大、金属间氢化物生成焓的绝对值小的特点, 不利于贮氢, 从而导致复合合金 E 和 F 的容量较低, 但其循环稳定性好[12]。

3 结论

1) XRD 结果表明, 母合金 A 为 Laves C15 主相组成, 随着球磨时间的增加, 复合合金的衍射峰逐渐宽化; SEM 结果表明: 随着球磨时间的增加, 复合合金颗粒逐渐变小, 并且在球磨的初期易发生冷焊, 尔后, 冷焊现象消失。

2) 电化学结果表明: 所有复合金经过 1~ 2 次就能完全活化, 具有很好的活化性能; 复合合金电极 D 在 60 mA/g 电流质量密度下, 首次放电容量达 430 mA·h/g, 最大放电容量为 505 mA·h/g, 其稳定容量也可高达 440 mA·h/g; 在 100 mA·h/g 电流下, 其首次放电容量为 400 mA·h/g。

[REFERENCES]

[1] Cracco D, Percheron G A. Morphology and hydrogen absorption properties of an AB_2 type alloy ball milled with Mg_2Ni [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 268: 248.

[2] Yan D Y, Sandroch G and 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] Munehisn I, Yuasa S K, Koji Y, et al. Charge characteristics of sealed-type nickel metal-hydride battery [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 267: 252 – 256.

[4] Gao X P, Zhang W, Yang H B, et al. Electrochemical properties of the $Zr(V_{0.4}Ni_{0.6})_{2.4}$ hydrogen storage alloy electrode [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 235: 225– 231.

[5] Gao X P, Song D Y, Zhang Y S, et al. Effects of pretreatment on the activation behavior of $Zr(V_{0.25}Ni_{0.75})_2$ metal hydride electrodes in alkaline solution [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 229: 268.

[6] Iwakura C, Kim I, Matsue N, et al. Surface modification of laves-phase $ZrV_{0.5}Mn_{0.5}Ni$ alloy electrodes with alkaline solution containing potassium borohydride [J]. Electrochemical Acta, 1995, 40: 561.

[7] 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]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 253/254: 652– 655.

[8] 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]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 245: 132– 141.

[9] Benjamin J S. Mechanical alloying [J]. Scientific American, 1995, 234: 40.

[10] Bobet J L, Even C, Nakamura Y, et al. Synthesis of magnesium and titanium hydride via reactive mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 298: 279– 284.

[11] ZHU Wen-hui(朱文辉), ZHU Min(朱 敏), GAO Yan(高 岩), et al. $Mg/MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x$ 复合储氢合金的组织结构与吸氢特性 [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 1999, 17(4): 313– 317.

[12] 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]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 266: 321– 326.

Preparation and electrochemical properties of new composite hydrogen storage alloy $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni, Co, Mn, V)_{2.1}$

WEN Ming-fen[1, 2], ZHAI Yu-chun[1], TONG Min[2], CHEN Lian[2], ZHENG Hua[1, 2], MA Rong-jun[3]

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China;
2. Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China;
3. Institute of Changsha Mining and Metallurgy, Changsha 410084, P. R. China)

[Abstract] $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni, Co, Mn, V)_{2.1}$ as-cast alloy was prepared by melting under an argon atmosphere; and then, four composite alloy were prepared by ball-milling after adding hydrogen storage agent B. XRD results show that composite alloys become micro-crystalline or amorphous from crystalline with ball-milling time increasing; the electrochemical results indicate that composite alloys have a good active behavior, which can be active completely with one or two cycles. At 60 mA/g current mass density, the stability capacities of C and D composite alloys could be up to 440 mA·h/g, which are 80 mA·h/g more than that of as-cast alloy; at 300 mA/g current mass density, the cycle stability of composite alloy D is worse than those of as-cast alloy and $LaNi_5$ hydrogen storage.

[Key words] $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni, Co, Mn, V)_{2.1}$ composite alloy; ball-milling; active behavior; capacity

(编辑　何学锋)