

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0902-05

# 铸态和快淬 Ti 基贮氢合金的放电容量与显微结构<sup>①</sup>

李平, 王新林, 吴建民, 祁焱, 李蓉  
(钢铁研究总院 功能材料所, 北京 100081)

**[摘要]** 快淬工艺能明显地提高  $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.0}$  贮氢合金的放电容量, 而且淬速与放电容量之间在一定情况下出现峰值。XRD、SEM、TEM 分析结果表明: 快淬合金由细小的枝晶组成, 随着淬速增加, 晶粒更加细小; 快淬合金很难形成非晶, 当淬速达到 32m/s 时仅有少量非晶出现, 主体仍是微晶和纳米晶;  $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.0}$  合金是多相结构, 低淬速快淬态合金和铸态合金由大量的六方 C14 Laves 相和少量的 TiNi 非 Laves 相组成, 当淬速达到 8 m/s 时, 合金中开始出现立方 C15 Laves 相。快淬合金中能大量吸氢的 C14、C15 相的总含量更多, 从而使快淬钛基合金的放电容量有较大的提高。合金中各个相的相对含量随着淬速的改变而改变, 使 C14、C15 相的总含量与淬速之间并不是简单的线性关系。

**[关键词]** 贮氢合金; 放电容量; 快淬; 显微结构

**[中图分类号]** TG 139.7

**[文献标识码]** A

AB<sub>2</sub> 型钛基贮氢合金具有成本低、放电容量高、大电流放电性能好等优点, 主要缺点是电化学放电容量循环稳定性差<sup>[1~3]</sup>。为了改善合金放电容量循环寿命, Jung 等人用 Cu 包裹 Ti-Zr-V-Mn-Ni 合金, 由此放电容量循环寿命增加到 40 次, 但是 40 次后放电容量又会急剧衰减<sup>[4]</sup>; Yu 等人用 Cr 部分替代 Mn, 明显改善了放电容量循环稳定性, 但合金的活化性能变化不大, 合金电极初始放电容量有所下降<sup>[5]</sup>。本文作者将快淬工艺运用到 AB<sub>2</sub> 型钛基贮氢合金的研究中, 发现快淬  $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.0}$  钛基贮氢合金的放电容量循环稳定性并未得到改善, 放电容量在 10 次内急剧衰减, 但是快淬工艺能提高钛基贮氢合金的放电容量, 而且淬速与放电容量之间并不呈简单的线性关系。本文作者通过对合金结构的研究分析了快淬钛基合金的放电容量特性。

## 1 实验

### 1.1 贮氢合金的制备

合金所用金属 Zr、Ti、Mn、V、Ni 的纯度均高于 99.4%, 其化学配比为  $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.0}$ 。用真空中频感应炉冶炼制得合金锭, 铸态合金用单辊快淬方法经中频感应重熔进行快速冷却, 得到淬速为 2、8、14、20、26 和 32m/s 的快淬态合金, 相

应的样品编号为 T2、T8、T14、T20、T26 和 T32, TZ 表示铸态样品。

### 1.2 电化学性能测试

合金破碎后过 250 目筛(筛孔直径为 0.063 mm), 将 1 g 合金粉与 1 g 镍粉和少许聚乙烯醇(PVA)充分混合制成直径为 15 mm 的圆片, 干燥 2 h, 放入 6 mol/L KOH 溶液中浸泡 24 h, 把电极片固定在开口式三电极电池负极镍片引线上, 测试其电化学性能。

电化学测试采用开口式三电极测试系统测试。测试电极的正极为过量的  $Ni(OH)_2/NiOOH$ , 参比电极为 Hg/HgO, 电解液为 6 mol/L KOH 水溶液。取负极和参比电极之间的电压为放电电压。100 mA/g 恒电流充电 5 h, 间隔 15 min 后, 100 mA/g 恒电流放电至 -0.500 V。测试环境温度保持 327 K。

### 1.3 显微结构分析

将铸态合金样品打磨抛光, 用 HF 酒精溶液浸渍 5 s, 快淬态样品用不锈钢夹具固定制样, 通过扫描电镜(SEM)观察合金的形貌, 并且分析微区成分。合金研磨成 0.063 mm 以下的粉末, 运用 XRD 测试合金的相结构, 所用仪器型号为 D/max/2400, 射线源为  $CuK_{\alpha}$ , 电流为 160 mA, 电压为 40 kV, 扫描速度为 10 (°)/min。用无水酒精分散合金粉末试样, 通过透射电镜(TEM)观察试样的晶粒形

① [收稿日期] 2001-11-26; [修订日期] 2002-01-28

[作者简介] 李平(1972-), 女, 博士研究生。

貌并确定其晶态。

## 2 结果和讨论

### 2.1 不同淬速制备钛基贮氢合金的放电容量特点

在对快淬 AB<sub>5</sub> 型贮氢合金的研究中, 不少文献报道了快淬工艺使 AB<sub>5</sub> 型贮氢合金的放电容量降低, 而且放电容量随淬速增加而降低<sup>[6~8]</sup>。快淬锆基合金也表现出比铸态合金更低的放电容量<sup>[9~10]</sup>。但是, 对于 AB<sub>2</sub> 型 Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.5</sub>V<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.0</sub> 钛基贮氢合金, 我们的研究表明, 快淬工艺能明显提高合金的放电容量, 100 mA/g 恒电流充放电, 铸态贮氢合金的最大放电容量为 309 mAh/g, 不同淬速的快淬态合金最大放电容量几乎都在 320 mAh/g 以上。

图 1 所示为钛基合金放电容量与淬速的关系。由图可见, 最大放电容量先随着淬速增加而增加, 当合金淬速为 14 m/s 时放电容量达到最大, 其放电容量为 343 mAh/g, 比铸态合金电极的放电容量高了 34 mAh/g。当合金淬速进一步增加, 合金的放电容量随淬速的增加而降低。关于放电容量与淬速的关系的研究中, 目前还没有见过类似现象的报道。

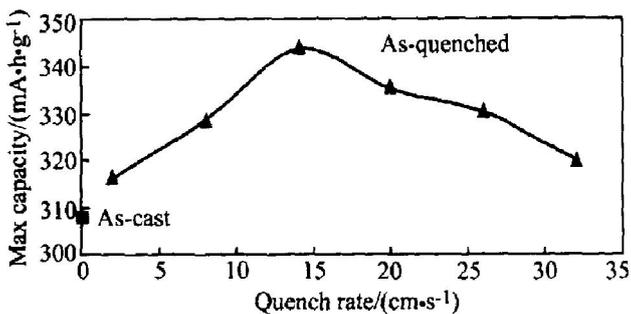


图 1 不同冷却速度合金的最大放电容量

Fig. 1 Effect of solidification rate on max capacity

表 1 铸态合金中的主相和第二相成分分析

Table 1 Components of as-cast alloy: main phase and second phase (%)

Point in Fig. 2	Ti	Zr	V	Mn	Ni	Si	Phase
1	27.04	8.67	15.12	27.01	21.24	0.91	TiMn <sub>2</sub>
2	27.15	9.88	15.73	25.47	20.02	1.75	TiMn <sub>2</sub>
3	31.48	9.16	6.87	11.56	40.93	—	TiNi
4	25.115	7.128	15.740	25.613	23.369	3.036	TiMn <sub>2</sub>
5	37.381	4.903	5.726	11.331	40.694	—	TiNi

### 2.2 快淬钛基贮氢合金放电容量特点的微观解释

快淬钛基贮氢合金表现出了放电容量增高和在淬速为 14 m/s 时出现放电容量极值的现象, 这与快淬工艺对 AB<sub>5</sub> 型合金及对锆基合金电化学容量的影响作用完全不同。目前人们普遍认为, 快淬合金放电容量降低是因为出现了吸氢量少的非晶态, 减少了吸氢量大的晶态相。冷却速度越高非晶态含量越多, 相对晶态含量就越少, 因此放电容量随着淬速增加而降低。

Mishima 等人<sup>[11]</sup> 报道了快淬工艺使合金晶粒减小, 大量的晶界为氢原子提供了良好的扩散通道, 因此快淬 LaNi<sub>4.6</sub>Al<sub>0.4</sub>、LaNi<sub>4</sub>Co<sub>0.6</sub>Al<sub>0.4</sub> 贮氢合金的放电容量提高了。雷永泉等人<sup>[12]</sup> 认为快淬工艺使 M<sub>1</sub>(NiCoMnTi)<sub>5</sub> 合金更均匀、结晶度更好, 所以快淬合金的放电容量增加。在我们的研究中, 通过 SEM 形貌分析比较, 如图 2 所示, 快淬工艺极大地降低了合金的晶粒尺度。在图 2(a) 和 (b) 中, 铸态钛基合金由两种晶粒构成, 即大块的枝状 TiMn<sub>2</sub> 晶粒和细小的网状 TiNi 晶粒, 枝状晶沿着铸锭的横截面生长。在图 2(c) 和 (d) 中, 从 2 m/s 和 8 m/s 快淬薄带横截面的形貌可以看出, 晶粒尺度随着淬速增加而减小。在图 2(a) 和 (b) 中以阿拉伯数字编号的相的成分及可能的相类型列于表 1 中。表 1 中的成分分析表明: 图 2(a) 和 (b) 中的 1、2、4 是 TiMn<sub>2</sub> 晶粒, 3、5 为 TiNi 晶粒。

晶粒尺度减小可能是快淬钛基合金放电容量增加的原因, 但是快淬工艺必然引起晶粒变小, 成分更均匀, 对于那些快淬后放电容量减小的合金也是如此。Li 等人<sup>[13]</sup> 研究了 La-Ni 非晶薄膜的放电性能, 发现其放电容量只有晶态合金的一半左右, 因此快淬合金放电容量降低可能是引入非晶导致的。假设晶粒尺度减小引起放电容量增加, 那么快淬后合金放电容量是增加还是降低取决于两种作用的强弱。作者个人认为非晶对放电容量的影响更强一些, 如果快淬合金中一旦有非晶形成往往能掩盖晶粒尺

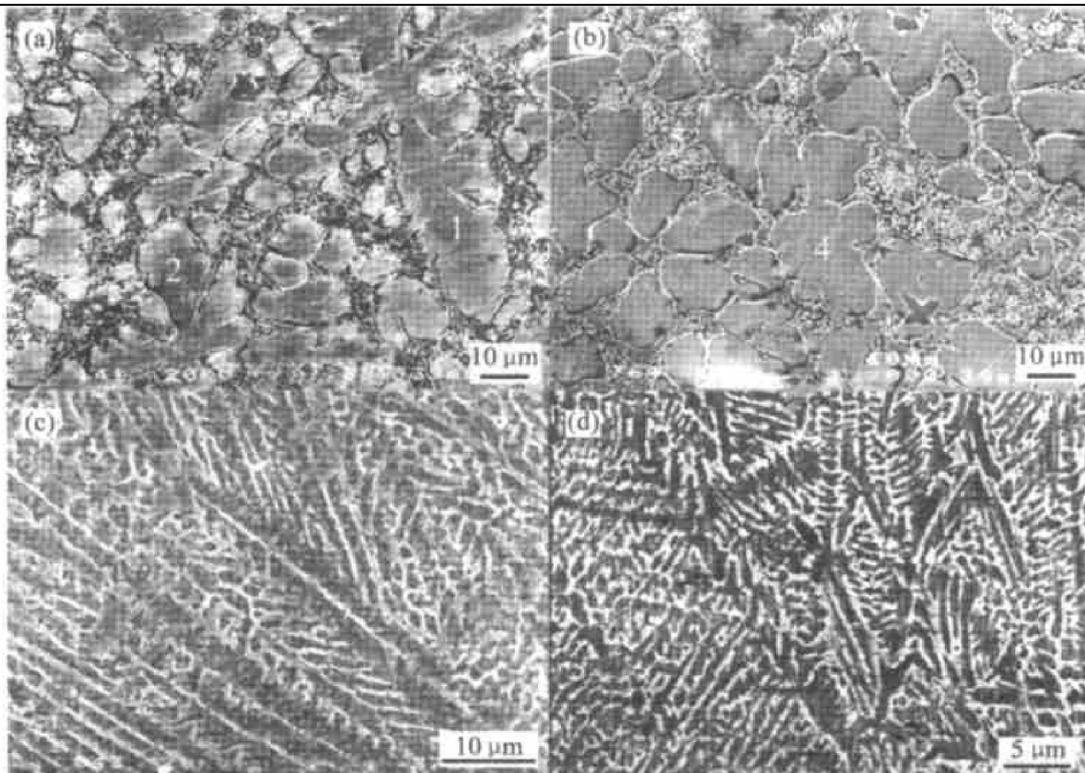


图 2 铸态和快淬态贮氢合金的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of as-cast alloy and as-quenched alloy

(a) —Cross section of as-cast alloy; (b) —Longitudinal section of as-cast alloy;  
(c), (d) —Cross sections of 2 m/s, 8 m/s solidification rate.

度减小带来放电容量增加的作用,合金最终会表现出放电容量降低。快淬钛基合金放电容量增加可能是因为这种材料通过快淬很难形成非晶态,或者在制粉过程中很易晶化。图 3 所示为 TEM 明场像图和微区衍射图。由图可以看出,合金淬速达到 32 m/s 时仅有少量非晶出现,主要是微晶和纳米晶。淬速为 20 m/s 和 14 m/s 时,有非常完整的晶体存在,晶体的形状主要是棒状和块状。从图中还能看出合金淬速更高时晶粒尺度更小。

图 4 所示为铸态和快淬  $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.0}$  合金 X 射线衍射谱。铸态和快淬态合金都是多相结构,由大量的六方 C14 Laves 相和少量的 TiNi 非 Laves 相组成,当淬速达到 8m/s 时,合金中开始出现立方 C15 Laves 相。C14 和 C15 Laves 相都能大量吸氢,而 TiNi 非 Laves 相的吸氢量相对较少。X 射线衍射谱中只出现了 TiNi 相的(110)、(200)、(211)衍射峰,把铸态和快淬态合金的这 3 个衍射峰的相对强度值列于表 2 中,由此可知,快淬后 TiNi 相存在织构,但是(110)、(200)、(211)衍射峰的相对强度值都小于铸态合金。这说明快淬态合金中 TiNi 相的含量更少,C14 和 C15 相的总含量更多,快淬  $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.0}$  合金中具有更多的

表 2 钛基合金 TiNi 相的衍射谱相对强度

Table 2 TiNi phase relative intensity in diffraction spectrum of Ti-based alloy

Quenching rate/( $m \cdot s^{-1}$ )	$I_{khi}/I_{max}$ of TiNi		
	(110)	(200)	(211)
As cast	65	14	28
2	55	11	22
8	27	—	26
14	18	9	8
20	13	—	15
26	17	—	—
32	19	—	—

能大量吸氢的 C14、C15 相是其放电容量更高的原因。

从表 2 中可知,合金中 TiNi 相的含量不是随着淬速增加而线性降低,(110)的衍射峰的最小相对强度值出现在淬速为 20 m/s 处,而(200)、(211)的最小相对强度值出现在淬速为 14 m/s 处。快淬  $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.0}$  合金在淬速为 14 m/s 出现最大值,这极有可能是因为合金中 TiNi 相的含量最少,C14 和 C15 相的总含量最多。但是这个解释仅说明放电容量在淬速 14 m/s 时完全可能出现最大值,而不能确切给出原因,只有通过 Rietveld 定量分析合金中的 C14、C15、TiNi 相的相对含量才能

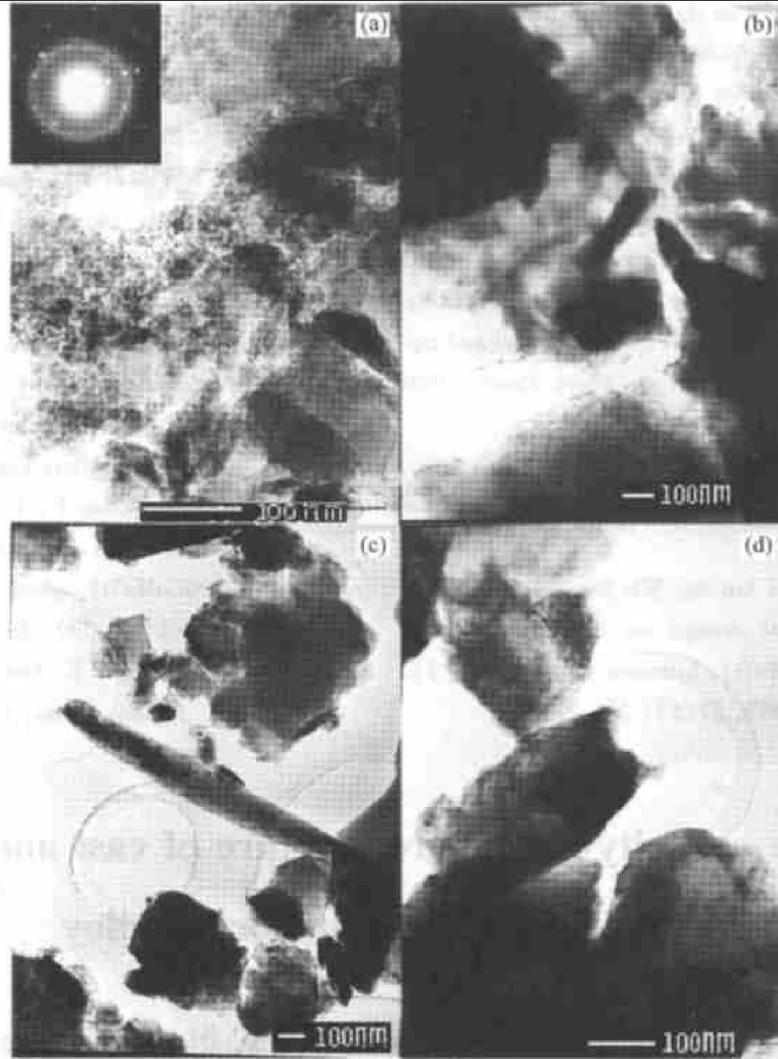


图 3 快淬态贮氢合金的 TEM 图

Fig. 3 TEM Morphologies of as-quenched alloy with solidification rates of (a) -32 m/s; (b) -20 m/s; (c), (d) -14 m/s

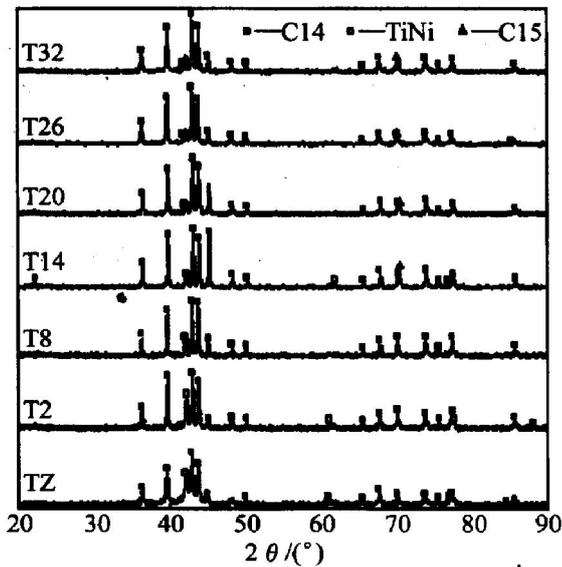


图 4 不同工艺制备的合金的相结构

Fig. 4 Effect of solidification on phase structure

完整准确地解释这一现象, 这方面的研究还在继续中。

[ REFERENCES ]

[ 1 ] Lee H H, Lee L Y, Lee J Y. The Ti-based metal hydride electrode for NiMH rechargeable batteries [ J ]. J Alloys Comp, 1996 ( 239 ): 63- 70.

[ 2 ] Lee H H, Lee L Y, Lee J Y. Degradation mechanism of Ti-Zr-V-Mn-Ni metal hydride electrodes [ J ]. J Alloys Comp, 1997 ( 260 ): 201- 207.

[ 3 ] Lee H H, Lee L Y, Lee J Y. The hydrogenation characteristics of Ti-Zr-V-Mn-Ni C14 type Laves phase alloys for metal hydride electrodes [ J ]. J Alloys Comp, 1997 ( 253- 254 ): 601- 604.

[ 4 ] Jung J H, Lee H H, Kim D M, et al. Degradation behavior of Cu-coated Ti-Zr-V-Mn-Ni metal hydride [ J ]. J Alloys Comp, 1998 ( 266 ): 266- 270.

[ 5 ] Yu J S, Lin B H, Cho K, et al. The effects of partial

- substitution of Mn by Cr on the electrochemical cycle life of TiZrV-Mn-Ni alloy electrodes of a Ni/MH battery [J]. *J Alloys Comp*, 1998 (278): 283.
- [6] Nakamura Y, Nakamura H, Fujitani S, et al. Homogenizing behaviour in a hydrogen-absorbing LaNiAl alloy through annealing and rapid quenching [J]. *J Alloys Comp*, 1994 (210): 299–303.
- [7] Tang W Z, Sun G F. Electrode stability of La-Ni-Mn hydride-forming materials prepared by conventional and rapid quenching techniques [J]. *J Alloys Comp*, 1994 (203): 195–198.
- [8] 李传健, 王新林, 吴建民, 等. 工艺对  $Ml(NiCoMnTi)_5$  贮氢合金性能的研究 [J]. *电池*, 1997, 27(5): 209–212.  
LI Chuan-jian, WANG Xin-lin, WU Jian-min, et al. The effect of technological designs on the electrochemical property of  $Ml(NiCoMnTi)_5$  hydrogen storage alloys [J]. *Battery Bimonthly*, 1997, 27(5): 209–212.
- [9] Chen L, Tong M, et al. Advanced nanocrystalline Zr-based  $AB_2$  hydrogen storage electrode materials for NiMH EV batteries [J]. *J Alloys Comp*, 1999 (293–295): 508–520.
- [10] Shu K Y, Lei Y Q, Yang X G, et al. Effect of rapid solidification process on the alloy structure and electrode performance of  $Zr(Ni_{0.55}V_{0.1}Mn_{0.3}Cr_{0.55})_{2.1}$  [J]. *J Alloys Comp*, 1997 (253–254): 756–761.
- [11] Mishima R, Miyamura H, Sakai T, et al. Hydrogen storage alloys rapidly solidified by the melt-spinning method and their characteristics and metal hydride electrodes [J]. *J Alloys Comp*, 1993 (192): 176–178.
- [12] Lei Y Q, Zhou Y, Luo Y C, et al. Preparation and electrochemical properties of unidirectionally solidified  $Ml(NiCoMnTi)_5$  alloys [J]. *J Alloys Compounds*, 1997 (253–254): 590–593.
- [13] Li Y, Cheng Y T. Amorphous La-Ni thin film electrodes [J]. *J Alloys Comp*, 1995 (223): 6–12.

## Discharge capacity and microstructure of cast and quenching Ti-based hydrogen storage alloy

LI Ping, WANG Xin-lin, WU Jian-min, QI Yan, LI Rong

(The Functional Material Institute, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**[Abstract]** The discharge capacity of  $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.0}$  alloy was greatly improved by rapid-quenching, and its peak value can be achieved at certain rapid rate. The microstructure of as-quenching alloy was observed by XRD, SEM and TEM. The results show that: 1) the dendritic crystal will be finer with increasing rapid rate; 2) small quantity of amorphous appears only at the quench rate of 32 m/s, the main of alloy still consists of microcrystallite and nanocrystal; 3) both of as-cast alloy and low rate as-quenching alloy are polyphase structure (larger quantity of C14, a little of TiNi), and C15 phase appears under the rate above 8 m/s, and more content of C14+ C15 phases greatly improves the discharge capacity. With the quenching rate changing, the relative content of each phase is changed, so the relationship between the content of C14+ C15 and the rapid quenching rate is not simply lineal.

**[Key words]** hydrogen-storage alloys; discharge capacity; rapid-quenching; microstructure

(编辑 何学锋)