

$\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ ($x = 0.1 \sim 0.8$)

Laves 相贮氢合金的电化学性能^①

张文魁 雷永泉 杨晓光 陈仰霖 王启东

(浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘 要 研究了 AB_2 型锆基 Laves 相贮氢合金 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ ($x = 0.1 \sim 0.8$) 的晶体结构及其电化学性能。研究表明, Zr-Mn-V-Ni 合金为多相组织, 当 Mn 含量较高时, 合金的主相为 C15 型 Laves 相结构; 随着 V 含量增加, 合金中 C14 型 Laves 相的含量逐渐增加; 合金的主相结构与电子浓度有关。Mn、V 含量影响 Laves 相合金中的不同类型四面体间隙数目及合金热力学和电化学性能。当合金中的 $\text{V}/(\text{Mn} + \text{V})$ 比率在 $2/9 \sim 4/9$ 范围内, 合金表现出较好的综合电化学性能。 $\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.4}\text{Ni}_{1.1}$ 合金的最高容量为 342 mAh/g , 高倍率放电能力为 $C_{200}/(C_{200} + C_{50}) = 75\%$, 经 100 次 100% DOD 充放电循环后, 容量保持率为 85% 左右。

关键词 Zr-Mn-V-Ni 贮氢合金 Laves 相 电化学性能

AB_2 型 Zr 基 Laves 相贮氢合金是近年来研究得较多的一类新型贮氢合金, 与 AB_5 型材料相比, 具有更高容量和更长寿命, 极有希望替代 AB_5 型合金^[1]。目前研究开发的 AB_2 型材料大致可以分为 ZrV_2 ^[2]、 ZrMn_2 ^[3] 和 ZrCr_2 ^[4] 三大系列, 其中 ZrMn_2 系 Laves 相合金具有相当高的容量, 如 Zr-M-V-Ni ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}$) 系合金, 最高容量超过 400 mAh/g ^[3], 具有良好的应用前景。

Miyamura 等^[5] 的研究表明, 对 $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{Ni-V-X})_{2+\alpha}$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$) 合金, Mn 元素能提高合金的容量, 但降低电极的循环稳定性。Wakao 等^[2] 也发现, Mn 替代 Ni 能显著提高合金的吸氢量和放电容量。我们对 Zr-Mn-Ni 合金的研究也表明^[6], 提高 Mn 含量对合金的活化、高倍率放电能力及容量有利, 但降低电极的循环稳定性。合金中含有一定量的 V 时, 电极容量及循环稳定性提高, 但活化和高倍率放电能力降低^[7]。因此, 调整好合金中的

Mn、V 比例, 能进一步改善合金的综合性能。本文详细研究了 Zr-Mn-V-Ni 合金的结构及电化学性能, 确定出合金的 Mn、V 比例, 为进一步合金化打下了基础。

1 实验方法

贮氢合金 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ ($x = 0.1 \sim 0.8$) 由按比例配制好的纯金属在氩气气氛保护下经电弧炉熔炼而成。采用的金属纯度均大于 99%。熔炼过程中合金翻身重熔三次, 以保证成分均匀。熔炼好的铸态合金样品直接采用机械方式研磨成粒度小于 300 目的合金粉末, 供 XRD 结构分析及试验电极制备。

合金的晶体结构采用 Rigaku D/max IIIB 衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 靶进行分析。氢化物电极的制备采用合金粉末与 Cu 粉以 1:2 质量比混合, 然后以 100 MPa 的压力冷压成直径为 10 mm, 厚度约 1 mm 的片状电极样品, 最后在三电极

① 国家“八六三”高技术计划资助项目
张文魁, 男, 博士, 28 岁

收稿日期: 1996-07-12; 修回日期: 1996-10-21

电解池中进行电化学测试。辅助电极为 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, 参比电极为 $\text{HgO}/\text{Hg}/6\text{mol/L KOH}$, 电解液为 6mol/L KOH 溶液。电化学性能测试的充放电制度为: 充电电流 100mA/g , 过充 150% ; 放电电流为 50mA/g , 截止电位为 -0.60V (v. s HgO/Hg), 合金的高倍率放电性能以 $C_{200}/(C_{200} + C_{50})$ 表示。测试时, 电极先以 200mA/g 的电流放电至截止电位, 然后改以 50mA/g 的小电流继续放电至截止电位, 以 $(C_{200} + C_{50})$ 表示合金电极的总容量。电化学 $P-C-T$ 曲线采用间隔放电测量其平衡电位法测量, 放电电流 50mA/g , 间隔时间为 15min 。电极的极化特性采用线性极化法测量, 扫描速度为 10mV/s , 交换电流密度采用线性极化曲线的初始段作切线求得^[8]。

2 实验结果与讨论

2.1 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ ($x = 0.1 \sim 0.8$) 合金的晶体结构与热力学特性

图1是 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ 合金的 XRD 衍射谱。可以看出, 该合金为 C14 型和 C15 型 Laves 相与少量若干其它未知相组成的多相结构。当合金中的 Mn 含量较高 ($x \leq 0.4$), 合金的主相为面心立方 C15 型 Laves 相, 同时存在部分六方结构的 C14 型 Laves 相及其它未知

相。随着合金中 Mn 含量降低, V 含量增加, C14 型 Laves 相逐渐增多。按照 Elliott 的理论^[9], Zr 系 Laves 相合金的主相结构与合金的外层电子浓度有关。当合金外层的平均电子数 ANOE (the Averaged Number of Outer Electrons) 在 $5.4 \sim 7.0$ 范围内, 主相结构为 C14 型 Laves 相; 当 ANOE 大于 7.0 时, 主相结构则为 C15 型 Laves 相。上述合金的 ANOE 值经计算为 $6.57 \sim 7.03$ 。当 Mn 含量较高时 ($x \leq 0.4$), ANOE 较高, 合金的主相为 C15 型; 随着 V 含量增加, ANOE 减少, 主相结构逐渐转变为 C14 型, 与 Elliott 的理论较为一致。

利用实验测得的电化学 $P-C-T$ 曲线及 ΔE^0 随温度的变化, 可计算氢化物电极放电反应的 ΔH^0 及 ΔS^0 , 具体计算过程见文献[10]。图2是 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ ($x = 0.1 \sim 0.8$) 合金电极的 ΔE^0 随温度的变化趋势。表1列出各氢化物电极放电反应的 ΔH^0 及 ΔS^0 。可以看出, 随着 V 含量增加, $|\Delta H^0|$ 逐渐增加; 当 $x > 0.6$ 后, $|\Delta H^0|$ 反而减少。

2.2 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ 合金的电化学特性

图3是 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ 合金的活化和循环特性。当合金中的 Mn 含量较高时 ($\text{Mn} \geq 0.7$), 合金的活化较容易, 电极一般只需 10 次左右即可达到最高容量, 但电极在循环过程中

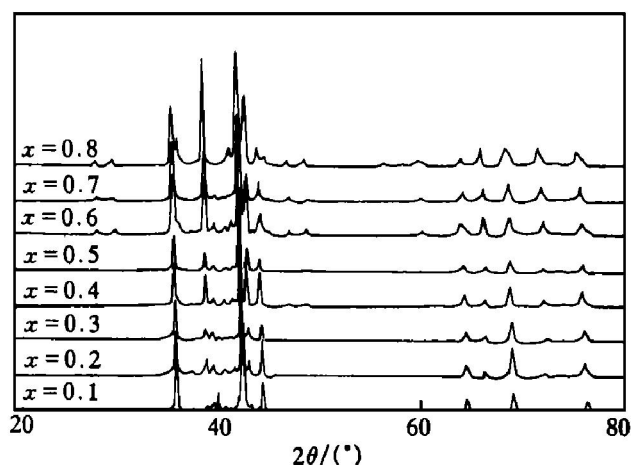


图1 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ ($x = 0.1 \sim 0.8$) 合金的 XRD 衍射谱

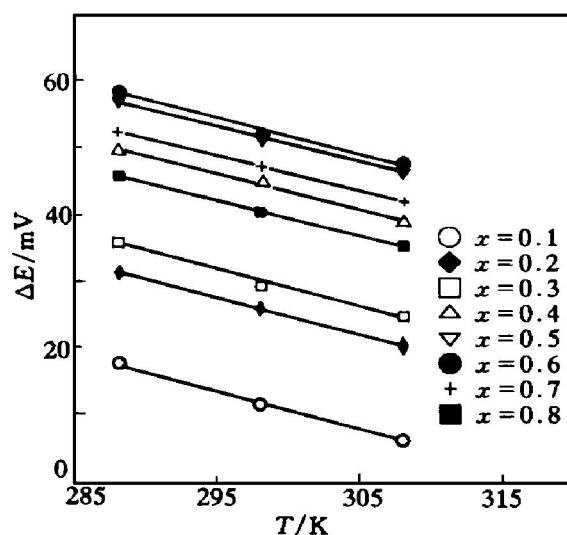
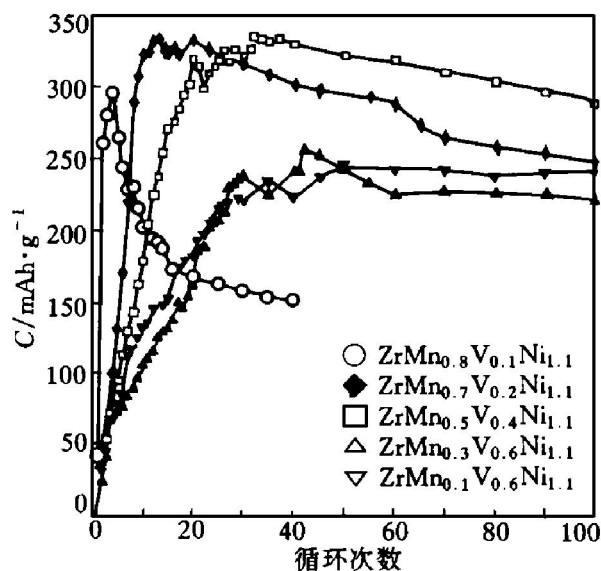


图2 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ ($x = 0.1 \sim 0.8$) 合金电极的 ΔE^0 随温度的变化

表1 合金氢化物电极放电反应的 ΔH^0 及 ΔS^0

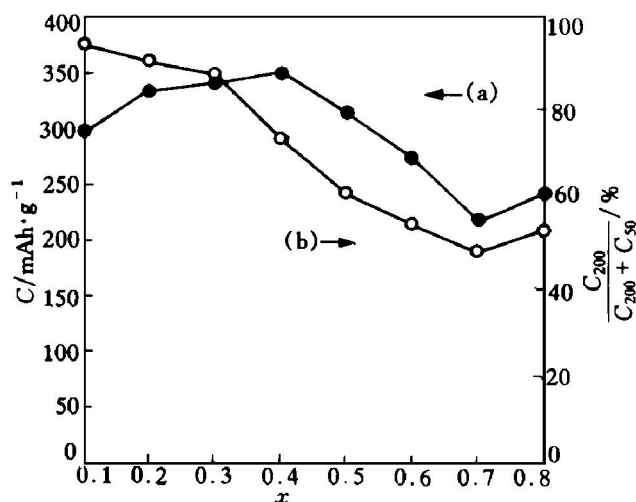
合金成分	$\Delta H^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{ZrMn}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{Ni}_{1.1}$	-33.688	113.04
$\text{ZrMn}_{0.7}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{1.1}$	-35.819	103.40
$\text{ZrMn}_{0.6}\text{V}_{0.3}\text{Ni}_{1.1}$	-36.918	104.40
$\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.4}\text{Ni}_{1.1}$	-38.324	99.54
$\text{ZrMn}_{0.4}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{1.1}$	-39.329	98.57
$\text{ZrMn}_{0.3}\text{V}_{0.6}\text{Ni}_{1.1}$	-40.417	101.47
$\text{ZrMn}_{0.2}\text{V}_{0.7}\text{Ni}_{1.1}$	-38.230	97.61
$\text{ZrMn}_{0.1}\text{V}_{0.8}\text{Ni}_{1.1}$	-37.283	98.77

图3 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ 合金的活化和循环曲线

容量衰退较快;当电极中 Mn 含量降低, V 含量增加时,合金的活化次数增加,但循环衰退减慢。作为比较, $\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.4}\text{Ni}_{1.1}$ 合金经过 100 次 100% DOD 循环后,容量仅下降 15% 左右,而 $\text{ZrMn}_{0.8}\text{V}_{0.1}\text{Ni}_{1.1}$ 合金经过 40 次循环后,容量即已下降 50% 以上。

图 4(a) 是合金最高放电容量与成分的关系。可以看出,合金中加入少量的 V,容量即急剧上升。当 $\text{V}/(\text{Mn} + \text{V})$ 比率在 $2/9 \sim 4/9$ 范围内,容量均超过 300 mAh/g ;当 $\text{V}/(\text{Mn} + \text{V})$ 大于 $5/9$ 后,容量则急剧下降,表明对 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ 合金,最佳的 $\text{V}/(\text{Mn} + \text{V})$ 比率约为 $2/9 \sim 4/9$ 。但是,对 $x > 0.7$ 的合金,容量又有所回升,具体原因尚不清楚,可能与合金的主相结构变化有关。

合金电极的高倍率放电性能如图 4(b) 所

图4 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ 合金的容量与成分关系(a)及高倍率放电性能(b)

示。当合金中的 Mn 含量较高时,电极的高倍率放电性能较好。如图 4(b),当 $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{V})$ 为 $1/9 \sim 4/9$ 时, $C_{200}/(C_{200} + C_{50})$ 均超过 70%;当 $\text{V}/(\text{Mn} + \text{V})$ 超过 $5/9$ 后,高倍率放电性能急剧下降到 60% 以下。但随后又略有上升,与表 1 中 ΔH^0 的变化趋势类似。

图 5 是采用线性极化法测得的合金电极的阳极极化曲线,极化起始电位为电极断电放置 15 min 后的电位,扫描截止电位为 -0.60 V 。表 2 列出了根据线性极化曲线计算的合金电极在不同放电状态下的交换电流密度 i^0 。交换电流密度反映了电极的极化性能, i^0 的数值越大,电极越不容易极化,在相同的极化电位下,放电电流越大^[11]。根据表 2,随着合金中 V 含量的提高, i^0 的高倍率放电能力变差,与图 4(b) 的趋势一致;而且随着放电深度的增加, i^0 变小,表明电极的交换电流密度也与电极中的氢含量有关。

综合以上结果,当 $\text{V}/(\text{Mn} + \text{V})$ 在 $2/9 \sim 4/9$ 范围内,合金电极的综合电化学性能较好。 $\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.4}\text{Ni}_{1.1}$ 合金最高容量为 342 mAh/g ,高倍率放电能力 $C_{200}/(C_{200} + C_{50}) = 75\%$,经过 100 次 100% DOD 充放电循环以后,容量保持率为 85% 左右。

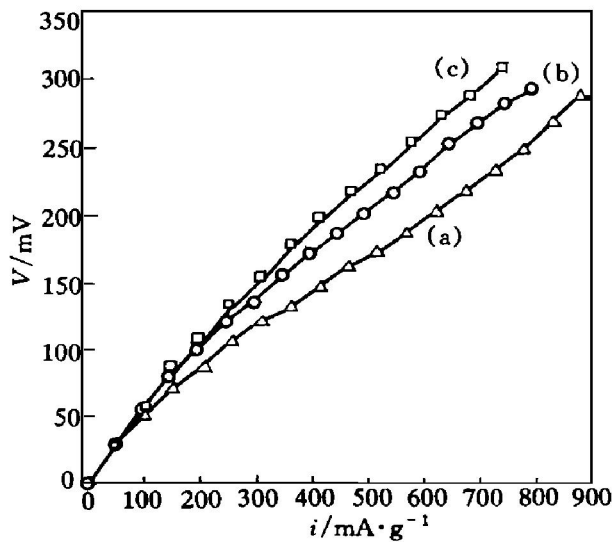


图 5 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ 合金的线性极化曲线
(10 mV/s, 298 K)
(a) $-\text{ZrMn}_{0.7}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{1.1}$; (b) $-\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.4}\text{Ni}_{1.1}$;
(c) $-\text{ZrMn}_{0.1}\text{V}_{0.8}\text{Ni}_{1.1}$

表 2 电极在不同放电深度时的
交换电流密度 i^0 (mA/g)

合金成分	放电深度 DOD/%	平衡电位 /V	交换电流密度 $i^0/\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$
$\text{ZrMn}_{0.7}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{1.1}$	0	- 0.940 1	46. 68
	100	- 0.844 5	17. 71
$\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.4}\text{Ni}_{1.1}$	0	- 0.936 3	44. 57
	100	- 0.858 0	19. 81
$\text{ZrMn}_{0.1}\text{V}_{0.8}\text{Ni}_{1.1}$	0	- 0.958 2	37. 93
	100	- 0.845 4	15. 17

3 讨论

Sawa 等^[10]认为,在 Zr-V-Ni 合金中,四面体的类型有 Zr_2Ni_2 、 $\text{Zr}_2\text{V}_1\text{Ni}_1$ 、 Zr_2V_2 、 Zr_1Ni_3 、 $\text{Zr}_1\text{V}_1\text{Ni}_2$ 、 $\text{Zr}_1\text{V}_2\text{Ni}_1$ 及 Zr_1V_3 。对 $\text{Zr}(\text{V}_{0.33}\text{Ni}_{0.67})_{2+\alpha}$ 合金, Zr_2V_2 和 $\text{Zr}_2\text{V}_1\text{Ni}_1$ 四面体间隙可被氢占据,而其它四面体间隙则不吸氢。同时 Zr_2V_2 位置中吸收的氢不易放出,仅有 $\text{Zr}_2\text{V}_1\text{Ni}_1$ 位置能可逆地吸放氢。

同样, Zr-Mn-V-Ni 合金中主要的四面体间隙有 Zr_2V_2 、 $\text{Zr}_2\text{V}_1\text{X}_1$ ($\text{X} = \text{Mn}、\text{V}、\text{Ni}$)、 $\text{Zr}_2\text{Mn}_1\text{Y}_1$ ($\text{Y} = \text{Mn}、\text{Ni}$) 等。根据纯金属与氢的亲合力大小顺序,即 $\text{Zr} > \text{V} > \text{Mn} > \text{Ni}$, 则合金中优先吸氢的顺序为: $\text{Zr}_2\text{V}_2 > \text{Zr}_2\text{V}_1\text{Ni}_1 >$

$\text{Zr}_2\text{Mn}_1\text{Y}_1 \dots$ 。随着合金中 V 含量的增加, Zr_2V_2 和 $\text{Zr}_2\text{V}_1\text{X}_1$ 四面体间隙逐渐增加,而 $\text{Zr}_2\text{Mn}_1\text{Y}_1$ 位置则逐渐减少。根据以上分析, Zr_2V_2 中吸收的氢不易放出,只有 $\text{Zr}_2\text{V}_1\text{X}_1$ 与 $\text{Zr}_2\text{Mn}_1\text{Y}_1$ 中吸收的氢能可逆放出。因此,当合金中 V 含量增加到一定程度以后,电极的放电容量降低。

以上分析同样可以解释电极放电反应的 ΔH 变化。由于 Zr_2V_2 中吸收的氢不易放出,因此电极放电反应的 ΔH^0 主要由 $\text{Zr}_2\text{Mn}_1\text{X}_1$ 和 $\text{Zr}_2\text{V}_1\text{Y}_1$ 决定。而随着 V 含量的增加, Zr_2V_2 四面体间隙数目增加,导致吸氢而不放氢的四面体数目增加,使得放电反应的 $|\Delta H^0|$ 变小。

4 结论

本文通过对 $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ 贮氢合金晶体结构、热力学特性及电化学性能的研究,得出以下结论:

(1) $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ 合金为多相合金,合金的主相结构与电子浓度有关。当 Mn 含量较高时($x \leq 0.4$),主相为 C15 型 Laves 相;随着 V 含量增加,主相逐渐转变为 C14 型 Laves 相。

(2) $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ 合金中的 Mn 有利于提高合金电极的活化、容量及高倍率放电能力,但影响电极的循环稳定性;V 提高电极的循环稳定性,且含量较低时有利于容量提高,但降低电极的活化和高倍率放电能力。当 $\text{V}/(\text{Mn} + \text{V})$ 在 $2/9 \sim 4/9$ 范围内,电极的综合电化学性能较好。 $\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.4}\text{Ni}_{1.1}$ 合金最高容量为 342 mAh/g ,高倍率放电能力 $C_{200}/(C_{200} + C_{50}) = 75\%$,经过 100 次 100% DOD 充放电循环以后,容量保持率为 85% 左右。

(3) $\text{ZrMn}_{0.9-x}\text{V}_x\text{Ni}_{1.1}$ 合金中的吸氢四面体间隙主要有 Zr_2V_2 、 $\text{Zr}_2\text{V}_1\text{X}_1$ 和 $\text{Zr}_2\text{Mn}_1\text{Y}_1$,其中 Zr_2V_2 四面体中吸收的氢不易放出, $\text{Zr}_2\text{V}_1\text{X}_1$ 和 $\text{Zr}_2\text{Mn}_1\text{Y}_1$ 四面体间隙对放氢反应起作用,放氢反应的焓变 ΔH^0 与合金中的四

面体类型有关。

参考文献

- 1 Ovshinsky S R, Fetcenko M A, Ross J. *Science*, 1993, 260: 176.
- 2 Wakao S, Sawa H. *J Less-Common Met*, 1991, 172- 174: 1219.
- 3 Nakano H, Wakao S. *J Alloys Comp*, 1995, 231: 587- 593.
- 4 Lei Y Q, Yang X G, Wu J, Wang Q D. *J Alloys Comp*, 1995, 231: 573- 577.
- 5 Miyamura H, Sakai T, Kuriyama N *et al.* *Z Phys Chemmie*, 1994, 183: 347- 353.
- 6 Zhang W K, Lei Y Q, Yang X G *et al.* *J Alloys Comp* (to be published).
- 7 Zuttel A, Meli F, Schlapbach L. *J Alloys Comp*, 1994, 203: 235- 241.
- 8 刘永辉. 电化学测试技术. 北京: 北京航空出版社, 1987: 59.
- 9 Elloitt R P, Rostoker W. *Trans of ASM*, 1958, 6: 617- 633.
- 10 Sawa H, Wakao S. *Mater Trans JIM*, 1990, 31(6): 487- 492.
- 11 查全性. 电极过程动力学导论. 北京: 科学出版社, 1987: 150.

ELECTROCHEMICAL PERFORMANCES OF ZrMn_{0.9-x}V_xNi_{1.1} ($x = 0.1 \sim 0.8$) LAVES PHASE HYDROGEN STORAGE ALLOYS

Zhang Wenkui, Lei Yongquan, Yang Xiaoguang, Chen Yanglin, Wang Qidong
*Department of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027*

ABSTRACT The crystal structure and electrochemical performances of AB₂ type Zr-based Laves phase hydrogen storage alloy ZrMn_{0.9-x}V_xNi_{1.1} ($x = 0.1 \sim 0.8$) were studied. The results revealed that the alloys were multiphase structure. When the content of Mn was high, the alloys were mainly of C15 type Laves phase, however, as V content increased in alloys, the content of C14 type Laves phase increased gradually, which indicates that the main phase structure is related to the electron concentration. The variation of Mn and V content in alloys affected the numbers of various tetrahedral interstitial sites and the thermodynamic properties and electrochemical performances. It was found that the alloys with the ratio of V to (Mn+ V) over the range of 2/9~ 4/9 exhibited good overall electrochemical performances. The ZrMn_{0.9-x}V_xNi_{1.1} alloy exhibited excellent overall electrochemical performances. The highest capacity of this alloy was 342 mAh/g, the rate of dischargeability $C_{200}/(C_{200}+C_{50})$ was 75%, while after 100 charging-discharging cycles under the condition of 100% DOD, the capacity retention was still 85% or so.

Key words Zr-Mn-V-Ni hydrogen-absorbing alloys Laves phase electrochemical performances

(编辑 彭超群)