

三维多孔锌阳极的制备及其电化学性能研究

薛金涛^{1,2} 韩福生¹ 史子木¹ 王幸福¹

(1.中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所; 2.中国科学技术大学)

摘 要 采用电沉积工艺,通过改变沉积参数,制备出不同孔结构的三维多孔锌。研究了多孔铜骨架支撑三维多孔锌的制备工艺及其作为锌离子电池阳极的电化学性能。电化学测试结果表明,电流密度为 40 mA/cm²、电沉积时间为 10 min 时制得的三维多孔锌在 2 mol/L 的 ZnSO₄ 电解液中,具有较为适宜的阻抗和腐蚀速率。当单位面积沉积锌量维持在 6.67 mA·h·cm⁻² 时,改变电流密度可以得到不同的表面形貌。后续封装成对称电池并在 0.5 mA/cm² 下进行循环测试,结果显示,电流密度为 40 mA/cm² 时沉积的具有层片状表面三维多孔锌电极相,对纯锌箔具有更低的过电位与更好的循环稳定性,循环过程生成的枝晶数量更少、尺寸更小。

关键词 铜骨架;多孔锌;锌阳极;锌离子电池

中图分类号 TB383;TG146.1⁺3

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.12.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Preparation and Properties of Three-dimensional Porous Zinc Anode

Xue Jintao^{1,2}, Han Fusheng¹, Shi Zimu¹, Wang Xingfu¹

(1.Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences;

2.University of Science and Technology of China)

Abstract: Three-dimensional porous zinc with different pore structure was prepared by electrodeposition process with various deposition parameters. The preparation process of three-dimensional porous zinc and its electrochemical performance as anode of zinc ion battery were investigated. The electrochemical test results indicate that when the current density is fixed at 40 mA/cm², the three-dimensional porous zinc has relatively suitable impedance and corrosion rate in 2 mol/L ZnSO₄ electrolyte environment with the electrodeposition time of 10 min. When the amount of zinc deposited per unit area is maintained at 6.67 mA·h·cm⁻², different surface morphologies can be obtained by changing the current density. The cyclic test was carried out in a symmetrical cellpackage at 0.5 mA/cm², and the results reveal that the three-dimensional porous zinc electrode with lamellar surface deposited at 40 mA/cm² has lower overpotential and better cycling stability compared with pure zinc foil, where the amount and size of dendrites generated in the cycling process are smaller.

Key Words: Copper Skeleton, Porous Zinc, Zinc Anode, Zinc Ion Battery

近年来,锂离子电池因其具有较高的能量密度,使用成本不断降低,已在能量储存和转换装置领域占据主导地位^[1~4]。然而,在锂电池大规模能量储存商用过程中,仍然存在较多的制约因素,例如锂资源的稀缺性、电池有机电解质的易燃、易爆性^[5]等。因此,寻找合适的兼具低成本、高安全性以及高能量密度新一代电池的重要性日益凸显。

锌离子电池由于具有安全性高、成本低、制备和回收工艺简单及环境友好等诸多特点,受到了研究者的普遍关注,被认为是最具潜力和应用前景的新型电化学储

能装置^[6]。金属锌具有高达 820 mA·h·g⁻¹ 的理论体积比容量和合适的平衡电极电位(0.76 V vs. SHE)^[7,8],作为负极材料被广泛应用于锌锰、锌空等电池中。此外,锌作为人体必须的微量元素,对环境十分友好,在制备和使用过程中不会产生污染;锌丰富的资源储量、较低的成本也为其大规模商业化应用奠定了基础。

自 2012 年引入混合水系可充电锌电池以来,其表现出的高能量密度(50~80 W·h·kg⁻¹)、优异的环境友好性引起广泛关注^[9~12]。一直以来,关于水系锌离

收稿日期:2021-03-19;修改稿收到日期:2021-04-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51671187)

第一作者简介:薛金涛,男,1995 年出生,硕士研究生,合肥(230031),E-mail: Jintxue@icloud.com

通信作者:韩福生,男,1955 年出生,研究员,合肥(230031),E-mail: fshan@issp.ac.cn

引用格式:薛金涛,韩福生,史子木,等. 三维多孔锌阳极的制备及其电化学性能研究[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(12):1 508-1 514.

XUE J T, HAN F S, SHI Z M, et al. Preparation and properties of three-dimensional porous zinc anode[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(12):1 508-1 514.

子电池的阴极材料的研究热度很高,常见的阴极材料主要有钒氧化物、锰氧化物及有机材料等。关于锌阳极的研究则相对不够充分。通常情况下,纯锌片因其较低的成本、充足的资源被作为阳极材料大量使用。然而,普通纯锌片阳极在使用中存在因锌不均匀沉积而造成的枝晶生长问题^[13~15],锌电极表面形成的电化学惰性和不可逆的副产物可逐渐引起表面钝化和析氢反应等问题^[16],使锌离子电池的稳定性和充放电效率受到极大影响。在众多问题中,枝晶生长对锌电极的影响最为突出。当下,针对锌负极循环过程中枝晶生长问题,主要的调控方案集中在改变锌电极结构^[17,18]、电解液成分^[19,20]和涂敷保护层^[21,22]等方面。这些方法中,改变电解液成分会引入绝缘层,使得电效率下降,而涂敷保护层则会使得电极电阻上升,均会在某种程度上影响电池效率,而且这两种方式均不能消除锌沉积/降解过程中引起的体积膨胀^[23]。改变电极结构则主要是通过构建特殊电极结构以提高反应动力学,为锌沉积过程提供更多的形核位点,抑制枝晶形成。三维结构电极,被证明能有效提高锌离子在沉积过程中的均一性,可以有效避免集中沉积引发的枝晶问题^[24,25]。相对另外两种方式,这种方法从电极材料本身入手,更为直接,也规避了保护层及电解液添加剂材料昂贵、有毒有害等现实问题。

不过,改变电极结构的方法也有其限制,部分三维结构制备方法的复杂性与高成本限制了其大规模商业应用。针对这个问题,电沉积因其成本低、工艺成熟得到关注,KANG Z 等^[26]通过化学法将铜箔刻蚀成多孔结构,再采用电沉积锌的方法,在铜骨架上制备出一种新型的 3D 锌负极。GUPTA T 等^[27]也通过电沉积技术制备出超树枝状锌负极(HD-Zn),并将其作为水系锌离子电池的负极材料,与使用纯锌片为负极的电池相比,前者具有更高的容量保持率、循环稳定性以及更低的过电位。

本课题采用多孔铜表面电沉积锌的方式制备铜骨架支撑三维多孔锌,该方法不需要电化学刻蚀、成本低、效率高、工序简单,在保留铜基体优异电性能的同时利用三维框架结构,确保了锌在电池循环过程中均匀的沉积/溶解,抑制枝晶形成。在实际材料制备过程中,发现通过调节相关制备参数,可以调整三维多孔锌的孔结构及表面形貌,从而影响相关电化学性能,得到较为适宜的综合性能,这为其他利用电化学沉积方式进行电极结构改善工作提供参考。

1 试验方法

1.1 电极制备

将多孔铜基体骨架经过体积分数为 5% 的 HCl 清

洗、去离子水冲洗后,使用电化学工作站电沉积锌。电沉积三电极体系中多孔铜为工作电极,403 不锈钢为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,电解液成分:0.4 mol/L 的 ZnSO_4 、0.4 mol/L 的 ZnSO_4 、0.2 mol/L 的 H_3BO_3 。

1.2 对称电池封装

将两块同样工艺制备的三维多孔锌剪切成边长为 1 cm 的正方形,作为两极,组装成试验用对称电池,隔片使用纤维玻璃片,电解液采用 2 mol/L 的 ZnSO_4 溶液。

1.3 电化学测试

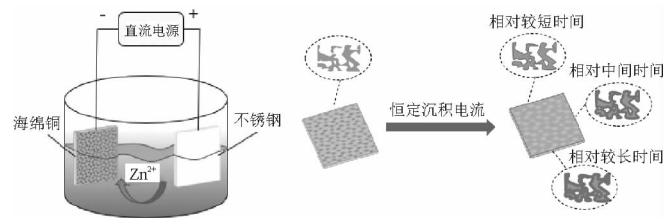
采用三电极体系测量塔菲尔曲线,以三维多孔锌为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,扫描速率为 0.1 mV/s。阻抗图谱的测量使用相同的电极体系,频率范围为 0.01 Hz~100 kHz,振幅为 5 mV。纽扣电池的循环伏安曲线测量使用双电极体系,三维多孔锌为工作电极,锌箔为对电极和参比电极,以上测量电解液环境均为 2 mol/L 的 ZnSO_4 ,使用仪器为 CHI 760E 工作站。对称电池的循环电流为 0.5 mA/cm²,每次循环中充/放电电量为 0.5 mA·h,使用蓝电测试仪测量。

2 试验结果与讨论

2.1 孔结构的影响

优化锌电极结构方法作为改善锌电极性能的重要方式之一,其手段主要集中在更改锌电极的空间结构,规避最常见的锌平板电极在使用过程中易出现的锌集中沉积而产生的枝晶生长问题。可见主要影响因素为空间结构的形态,不同的空间结构对电极的电化学性能的影响差别很大。目前,绝大部分方法集中在提升锌电极的比表面积,对具体结构可能存在的影响讨论不多,而电沉积因其试验过程中相关试验参数可定量,为电极结构改造提供了可设计性。

三维多孔锌制备过程示意图见图 1。从图 1a 可



(a) 电沉积过程示意图 (b) 三维海绵锌制备过程示意图

图 1 三维多孔锌制备过程示意图

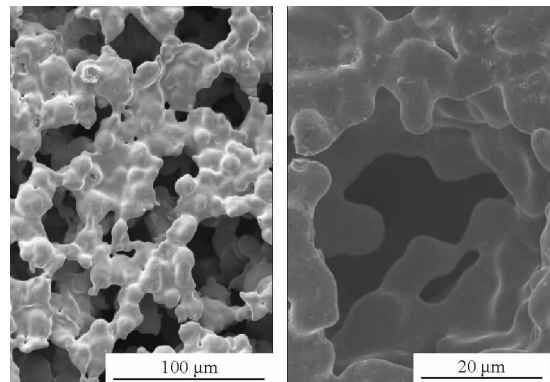
Fig.1 Schematic diagram of preparation process of 3D porous zinc

知,电沉积之后得到了表面为锌层覆盖,内部为联通铜网的三维复合多孔结构,这样的结构在保留铜良好导电性的同时,为锌提供了复杂的空间结构,能有效缓解锌沉积/降解过程中的枝晶生长。在多孔铜电沉积锌方法中,除了多孔铜基体本身孔结构对制备出三维多孔锌的孔结构有影响,电沉积锌量的大小同样对孔结构有着不可忽视的影响作用,沉积锌量的多少直接决定了多孔铜有限体积内 Zn 的空间占据情况。

沉积过程中的电流密度、电沉积时间决定了单位体积电沉积锌量,在电流密度恒定时,通过改变电沉积时间可以得到不同孔尺寸的三维多孔锌,见图 1b)。然而由于不同电流密度对电沉积锌的形貌影响很大,会成为影响电极性能的关键因素,故不能采用固定沉积时间,改变电流密度的方式以改变孔结构。

图 2 和图 3 分别为多孔铜基体及不同沉积时间的三维多孔锌形貌。当沉积电流密度为 40 mA/cm^2 时,不同电沉积时间得到的三维多孔锌的孔结构见图 4。可以看出,随着电沉积时间的延长,沉积锌量提升,三维多孔锌的孔径变小,在不同视场随机选取共 30 个孔进行尺寸统计,具体的统计数据见表 1。可以看出,与原始多孔铜的初始孔尺寸($42\text{ }\mu\text{m}$)相比,当电沉积时间达到 20 min 时,孔尺寸已经减小至 $18\text{ }\mu\text{m}$ 。

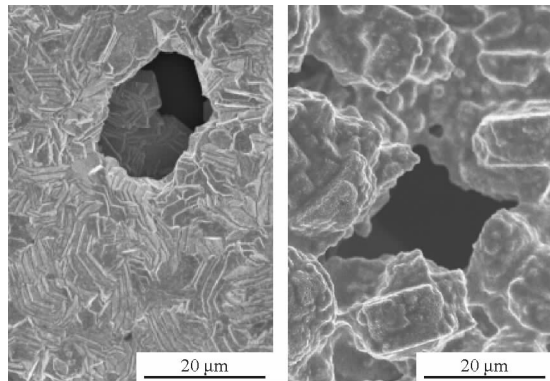
此外,电沉积锌量超过一定范围后,还能影响沉积锌的表面形貌与均匀性,而这与锌电极使用过程中的枝晶形成有很大的关联性^[33]。多孔铜表面较为光滑(见图 2b),在 40 mA/cm^2 条件下沉积 10 min 时,见图 3a,



(a) 通孔形貌 (b) 表面形貌

图 2 未进行电沉积时多孔铜的形貌

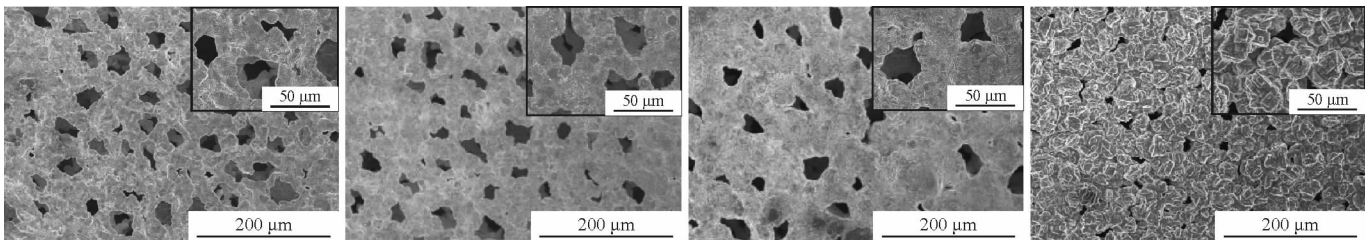
Fig.2 Morphology of porous copper before electrodeposition



(a) 10 min (b) 20 min

图 3 40 mA/cm^2 电沉积不同时间后多孔锌的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of porous zinc after electrodeposition at 40 mA/cm^2 for different time



(a) 5 min (b) 10 min (c) 15 min (d) 20 min

图 4 多孔铜在 $40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电沉积 Zn 不同时间后的通孔形貌

Fig.4 Through-hole morphology of porous copper after Zn electrodeposition at $40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for different time

表 1 不同沉积时间下三维多孔锌电极孔的平均尺寸

Tab.1 Average hole size of 3D porous zinc electrode with different deposition time

沉积时间/min	平均孔尺寸/ μm
0	42
5	39
10	33
15	29
20	18

表面为均匀覆盖的细小片状锌(电沉积 5、15 min 时具有相似表面,见图 4 右上角高倍图),而当电沉积时间达

到 20 min 时,见图 3b,锌开始以凸起状聚集在表面,这可能是因为当电沉积时间达到 20 min 时,沉积的锌已经占据了绝大部分通孔体积,只能以堆积的方式继续沉积。这表明当电沉积时间大于 20 min 后,再增加沉积锌量将不利于孔结构的保留。

锌电极的活性是其作为电极材料需要平衡的重要性能,活性较高,将使得电极自放电现象较为严重,活性过低,又会影响电池的放电性能和使用寿命,对三维多孔锌电极而言,活性与孔结构之间联系紧密。为了进一步探究不同孔结构对三维多孔锌电极活性相关的电化

学性能的影响,在 2 mol/L 的 ZnSO_4 盐溶液中进行了电化学试验,结果见图 5。由图 5a 可以看出,不同孔结构三维锌电极与纯锌箔的阻抗呈现明显差异,具体表现为随着电沉积时间的延长,其孔径减小,相应的电荷转移阻抗增大,但均小于纯锌箔的电荷转移阻抗值。这

表明,随着孔尺寸减小,三维多孔锌的反应活性降低,这是由于随着孔径减小,三维锌电极与溶液的有效接触面积减小。值得注意的是,电沉积 15 min 与 20 min 的活性相差较小,这表明电沉积 20 min 时,凸起状聚集的锌从某种程度上增加了锌电极与溶液接触面积,抵消了过

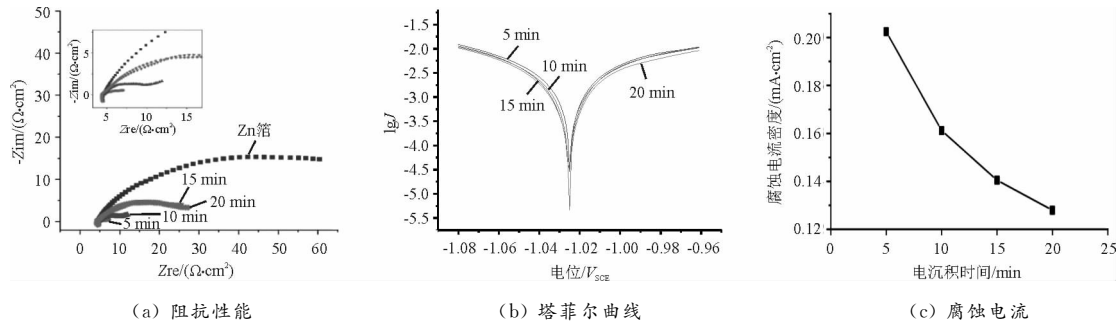


图 5 电沉积不同时间三维多孔锌电化学性能

Fig.5 Electrochemical properties of three-dimensional porous zinc deposited for different time

量锌对通孔空间过度挤压造成的面积损失。

由图 5b 可以看出,不同孔结构的三维多孔锌腐蚀电位十分接近($-1.025 \pm 0.003 \text{ V}$),而腐蚀电流的大小则随着孔径减小而减小,见图 5c。综合考虑三维电极活性与耐蚀性,可以认为,电流密度为 40 mA/cm^2 沉积 10 min 锌得到的孔结构具有更好的综合性能。

2.2 表面形貌的影响

除了镀锌量的多少会决定三维多孔锌孔尺寸的大小与结构,继而影响到电极电化学性能外,电沉积式锌电极的表面形貌也会对其电化学性能产生极大影响^[35],针对同样沉积量的三维多孔锌,不同的电流密度

沉积出的表面形貌存在很大差异。图 6 和图 7 分别为不同电流密度时锌镀层孔结构和锌镀层表面形貌。可以看出,电流密度为 20、40 mA/cm^2 时,其孔结构较为相似,均为联通的三维网格。通过统计分析,见表 2,两种电流密度下制备的孔平均尺寸接近,结构类似,但是两者的表面形貌却差异较大,见图 7a 和图 7b,电流密度为 20 mA/cm^2 时,三维多孔锌表面镀覆较为均匀光滑,含有少量层片状形貌,而当电流密度为 40 mA/cm^2 时,电极表面则主要由层片状形貌堆积构成。

当电流密度增加到 60 mA/cm^2 时,过大的电流密度使得锌沉积速度较快,在部分位置产生集中,团簇成

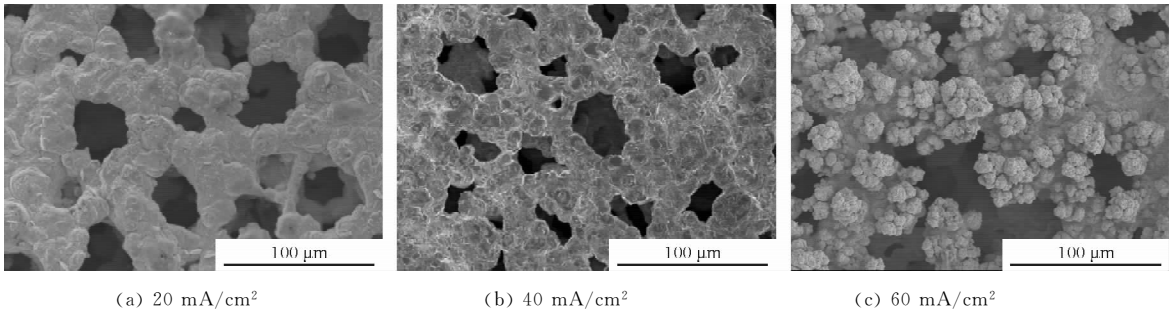


图 6 不同电流密度时锌镀层孔结构形貌

Fig.6 Effects of different current densities on pore structure of zinc coating

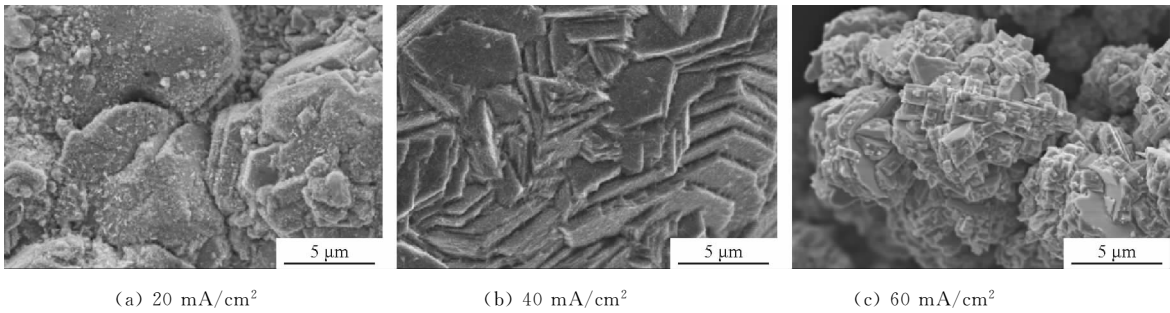


图 7 不同电流密度时锌镀层表面形貌

Fig.7 Effects of different current densities on surface morphology of zinc coating

表 2 不同电流密度下三维多孔锌电极孔平均尺寸

Tab.2 Average hole size of 3D porous zinc electrode under different current densities

电流密度/(mA · cm ⁻²)	电沉积时间/min	孔平均尺寸/μm
20	20	32
40	10	33

球状。

循环稳定性是评估电极材料性能的最重要的指标之一,该性能的优劣直接显示出电极材料在使用过程中的持续供能能力与寿命。图 8 为对称电池组装及电化学反应示意图。由图 8a 可以看出,采用组装对称纽扣电池的方式对不同表面形貌的三维多孔锌电极的循环稳定性进行检测,电流密度为 0.5 mA/cm²,每次充放电电量为 0.5 mA · h,通过对称电极间的电压滞后情况来反映周期变化电流条件下电极的稳定性。对称电池电解液成分为 2 mol/L ZnSO₄,在充放电过程中发生的电化学反应见图 8b,锌离子在充放电过程中分别在两极沉积/降解,同时,纯锌片对称电池作为对比也在相同条件下封装并进行循环测试。

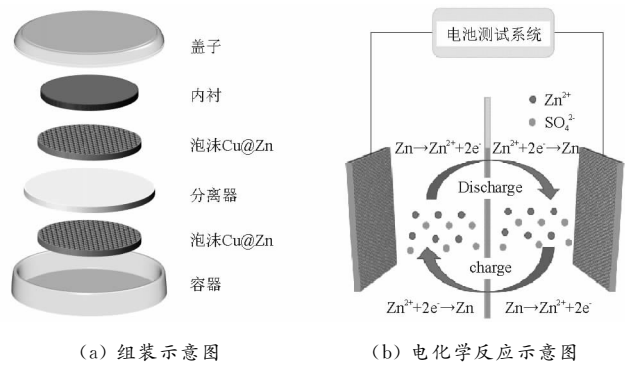


图 8 对称电池组装及电化学反应示意图
Fig.8 Schematic diagram of symmetrical cell assembly and electrochemical reaction

图 9 为不同电流密度制备出三维多孔锌 5 个循环后充电状态 SEM 形貌。可以看出,三维多孔锌仍保持三维联通孔结构,在沉积过程中持续提供相对更短的电子扩散路径、更加高效的电子传输速率以及更加均匀的电场分布。锌沉积过程中均有片状枝晶形成,其中,层片状初始表面的三维多孔锌电极在循环过后形成的枝晶最小,尺寸在亚微米级别,见图 9b 和图 9e。初始表

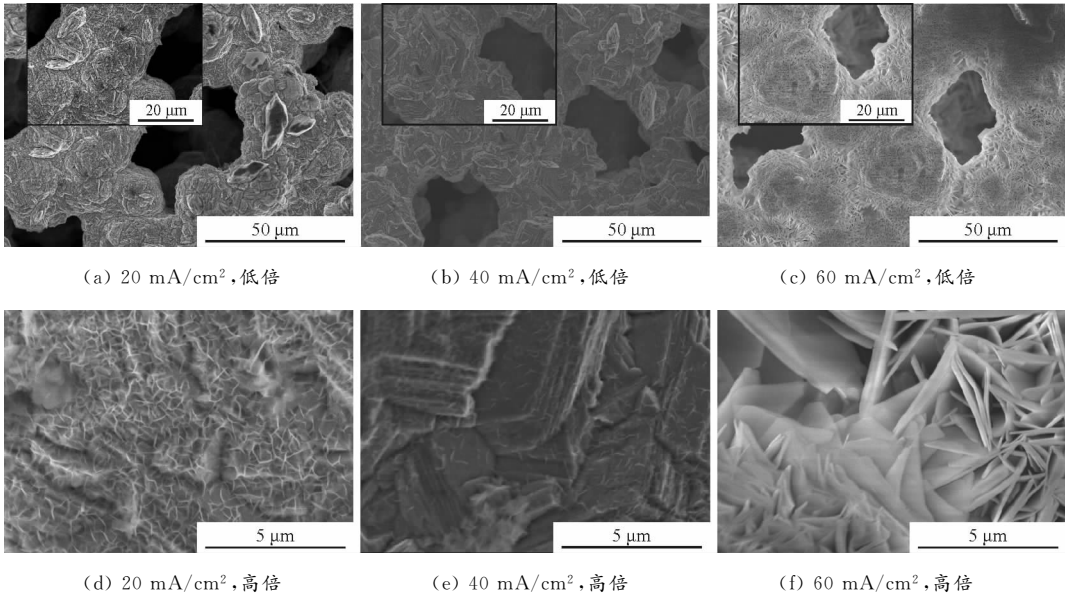


图 9 不同电流密度制备出三维多孔锌 5 个循环后充电状态 SEM 形貌

Fig.9 SEM morphology of 3D porous zinc after 5 cycles of charging with different current densities

面光滑与初始表面为层片复合的三维多孔锌的枝晶尺寸相对较大,处于微米级别,见图 9a 和图 9d。初始表面为团簇球状的三维多孔锌则球状形貌特征减弱,枝晶生长密集,枝晶尺寸较大,见图 9c 和 9f。因此,层片状表面对枝晶生长的抑制作用最佳,球状团簇表面对枝晶生长抑制效果最差。

循环过程中电压-时间曲线见图 10。纯锌箔对称电池初始电压滞后约为 0.05 V,在循环至 45 h 左右时,开始出现波动,当达到 50 h 后波动已经非常大。电流

密度为 20 mA/cm²时沉积出具有相对光整表面与层状表面相结合的铜基三维多孔锌电极,循环的前 75 h 具有较低的电压滞后,约为 0.03 V,在 75 h 之后,电压滞后则明显增大。与之相似,电流密度为 60 mA/cm²时沉积出的具有球状团簇铜基三维多孔锌在循环前 43 h 的电压滞后约为 0.04 V,43 h 之后则开始出现明显波动,在 60 h 左右达到峰值。这表明具有层状表面的三维多孔锌电极则表现出较小的极化、较高的循环稳定性与较小的锌成核能^[28]。

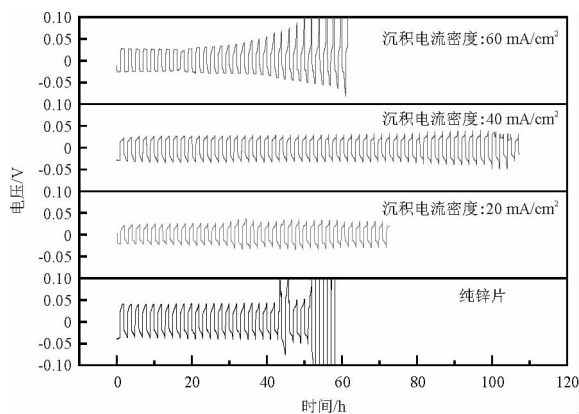


图 10 锌箔电极和三维多孔锌电极对称电池在
电流密度为 0.5 mA/cm^2 时的循环性能

Fig.10 Cyclic performance of symmetric cells with zinc
foil electrode and 3D porous zinc electrode at 0.5 mA/cm^2

3 结 论

通过在多孔铜上电沉积方式,在降低成本与工艺复杂性的同时,具有一定的可设计性。在实际的电化学测试与循环试验中,三维多孔锌提供了较为优异的电化学性能与循环稳定性。此外,对实际孔尺寸与孔表面形貌对性能影响的分析表明,不同的孔结构与表面对三维多孔锌的电化学性能与循环性能影响很大,只有适宜的孔结构才能得到较为优异的性能。这让更多的关注点放在实际结构上,为优化电极结构这种重要方法在结构设计方面提供参考。

参 考 文 献

- [1] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 19-29.
- [2] ETACHERI V, MAROM R, ELAZARI R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3 243-3 262.
- [3] WANG Y, CAO G. Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(12): 2 251-2 269.
- [4] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J-M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334 (6 058): 928-935.
- [5] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587-603.
- [6] YAN M, HE P, CHEN Y, et al. Water-lubricated intercalation in V₂O₅ · nH₂O for high-capacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1 703 725.
- [7] XU C, LI B, DU H, et al. Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51(4): 933-935.
- [8] ZHANG N, CHENG F, LIU Y, et al. Cation-deficient spinel

- ZnMn₂O₄ cathode in Zn(CF₃SO₃)₂ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(39): 12 894-12 901.
- [9] YAN J, WANG J, LIU H, et al. Rechargeable hybrid aqueous batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 216(10): 222-226.
- [10] HAN Z, ASKHATOVA D, THENAM L D, et al. Experimental and mathematical studies on cycle life of rechargeable hybrid aqueous batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 279: 238-245.
- [11] CHANGYU L, HOANG T K A, THENAM L D, et al. Rechargeable hybrid aqueous batteries using silica nanoparticle doped aqueous electrolytes[J]. *Applied Energy*, 2016, 170: 58-64.
- [12] LU C, HOANG T K A, THENAM L D, et al. Influence of different silica gelling agents on the performance of aqueous gel electrolytes[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 42: 101-106.
- [13] YUAN Y F, TU J P, WU H M, et al. Effects of stannous ions on the electrochemical performance of the alkaline zinc electrode[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 37(2): 249-253.
- [14] SUN K E K, HOANG T K A, THENAM L D, et al. Suppression of dendrite formation and corrosion on zinc anode of secondary aqueous batteries[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(11): 9 681-9 687.
- [15] BANIK S J, AKOLKAR R. Suppressing dendrite growth during zinc electrodeposition by PEG-200 additive[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(11): D519-D523.
- [16] HOANG T K A, THENAM L D, SUN K E K, et al. Corrosion chemistry and protection of zinc & zinc alloys by polymer-containing materials for potential use in rechargeable aqueous batteries [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(52): 41 677-41 691.
- [17] PARKER J F, CHERVIN C N, NELSON E S, et al. Wiring zinc in three dimensions re-writes battery performance-dendrite-free cycling[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(3): 1 117-1 124.
- [18] CHAMOUN M, HERTZBERG B J, GUPTA T, et al. Hyperdendritic nanoporous zinc foam anodes[J]. *Npg Asia Materials*, 2015, 7(4): 178-179.
- [19] WANG F, BORODIN O, GAO T, et al. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries[J]. *Nature Materials*, 2018, 17 (6): 543-547.
- [20] LEE C W, SATHIYANARAYANAN K, EOM S W, et al. Effect of additives on the electrochemical behaviour of zinc anodes for zinc/air fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(1): 161-164.
- [21] HIGASHI S, LEE S W, LEE J S, et al. Avoiding short circuits from zinc metal dendrites in anode by backside-plating configuration[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 11 801-11 802.
- [22] KANG L, CUI M, JIANG F, et al. Nanoporous CaCO₃ coatings enabled uniform Zn stripping/plating for long-life zinc rechargeable aqueous batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8 (25): 1 801 090.
- [23] ZHANG R, SHEN X, CHENG X B, et al. The dendrite growth in 3D structured lithium metal anodes: Electron or ion transfer limitation[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23(12): 556-565.

时效工艺对铸轧辊铍铜合金力学性能和显微组织影响

周延军¹ 陈伟² 李立鸿³ 孔令宝¹ 宋克兴¹ 刘海涛¹ 国秀花¹

[1.河南科技大学材料科学与工程学院; 2.汕头华兴(饶平)铜业有限公司; 3.汕头华兴冶金设备股份有限公司]

摘 要 对制备的 Cu-0.33Be 合金进行固溶(960 ℃×60 min)和不同时效工艺热处理,对比研究了锻态和时效过程中 Cu-0.33Be 合金的硬度、抗拉强度和拉伸断口形貌的变化。结果表明,时效处理可以显著改善 Cu-0.33Be 合金的硬度和抗拉强度,460 ℃时效 60 min 后,抗拉强度达到峰值 661.6 MPa,此时硬度(HB)为 207;时效 60 min 时晶粒最小,时效时间进一步延长,晶粒长大;微观断口形貌在锻态时为韧性断裂,随着时效时间延长,韧性断裂逐渐向脆性断裂转变,峰时效后为典型的脆性颗粒间断裂。

关键词 Cu-0.33Be 合金;时效;硬度;抗拉强度;断口形貌

中图分类号 TG146.1⁺1;TG113.25 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.12.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Aging Processes on the Mechanical Properties and Microstructure of Roll Casting Cu-Be Alloy

Zhou Yanjun¹, Chen Wei², Li Lihong³, Kong Lingbao¹, Song Kexing¹, Liu Haitao¹, Guo Xiuhua¹

[1.College of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology;

2.Shantou Huaxing (Raoping) Copper Co., Ltd.; 3.Shantou Huaxing Metallurgical Equipment Co., Ltd.]

Abstract: The Cu-0.33Be alloy was treated by solid solution at 960 ℃ for 60 min and different aging processes. The changing law of hardness, tensile strength and tensile fracture morphology of Cu-0.33Be alloy under forging condition and during aging process were investigated. The results indicate that aging treatment can significantly enhance the tensile strength and hardness of Cu-0.33Be alloy, which reach up to 661.6 MPa and 207(HB), respectively, after aging at 460 ℃ for 60 min. The grain is fine with aging for 60 min, which grows as the aging time increases. The fracture morphology is characterized by ductile fracture in forging state, which is gradually converted to brittle fracture with the extension of aging time. After peak aging, the fracture is typical brittle intergranular fracture.

Key Words: Cu-0.33Be alloy, Aging, Hardness, Tensile strength, Fracture Morphology

铍青铜作为典型的析出强化型铜合金,经固溶时效热处理后具有较高的强度和硬度、优良的耐磨性以及耐腐蚀性能等特点,在连续铸轧辊、非晶吊带辊环、国防军

工、海洋工程、石油化工等领域具有广泛的应用前景^[1~3]。目前,相关学者开展了铍青铜合金性能和组织研究^[1,4~7]。岳丽娟等^[4]研究了固溶对 QBe2 合金性能

收稿日期:2021-03-10;**修改稿收到日期:**2021-04-15
基金项目:河南省自然科学基金青年基金资助项目(202300410139);河南省高等学校重点科研资助项目(19A430012);潮州市科技计划资助项目(2020ZX15)
第一作者简介:周延军,男,1985 年出生,讲师,河南洛阳(471023),E-mail:dazhou456@163.com
引用格式:周延军,陈伟,李立鸿,等. 时效工艺对铸轧辊铍铜合金力学性能和显微组织影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(12):1 514-1 517.
ZHOU Y J, CHEN W, LI L H, et al. Effect of aging processes on the mechanical properties and microstructure of roll casting Cu-Be alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(12):1 514-1 517.

[24] LI Q, HU S, WANG H, et al. Study of copper foam-supported Sn thin film as a high-capacity anode for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(24): 5 884-5 888.

[25] LI H, CHENG F, ZHU Z, et al. Preparation and electrochemical performance of copper foam-supported amorphous silicon thin films for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(6): 2 919-2 923.

[26] KANG Z, WU C, DONG L, et al. 3D porous copper skeleton supported zinc anode toward high capacity and long cycle life zinc ion batteries[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(3): 3 364-3 366.

[27] GUPTA T, KIM A, PHADKE S, et al. Improving the cycle life of a high-rate, high-potential aqueous dual-ion battery using hyper-dendritic zinc and copper hexacyanoferrate[J]. Journal of Power Sources, 2016, 305: 22-29.

[28] HONG B, FAN H, CHENG X B, et al. Spatially uniform deposition of lithium metal in 3D Janus hosts[J]. Energy Storage Materials, 2019, 16: 259-266.

(编辑:刘晨辉)