

Ti-Zr-V-Cr-Ni 固溶体贮氢合金电极的制备和电化学性能

柴玉俊¹ 赵敏寿^{*1} 李志英² 张新波¹ 印文雅¹

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022)

(² 中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室, 长春 130022)

关键词: 贮氢合金; 电化学性能; 固溶体合金

中图分类号: O612.4; O612.5; O614.61⁺1; O0614.81⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1341-04

Ti-Zr-V-Cr-Ni Solid Solution Alloy Electrode: Preparation and Electrochemical Performance

CHAI Yu-Jun¹ ZHAO Min-Shou^{*1} LI Zhi-Ying² ZHANG Xin-Bo¹ YIN Wen-Ya¹

(¹Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

(²State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

Abstract: The microstructure and electrochemical properties of $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30}$ alloy were investigated. The alloy was found to be consisted of V-based solid solution phase with bcc structure and C14 Laves phase with hexagonal structure. SEM-FEG results show that C14 Laves phase precipitates between bcc phases. V and Cr essentially exist in bcc phase, Ti and Ni mainly in C14 Laves phase, as proved by EDX data. The electrochemical properties prove that the discharge capacity of $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30}$ alloy electrode decreases slightly with increasing temperature, but it keeps high discharge capacity at 343 K. At the same time, the charge-transfer resistance decreases and the high rate dischargeability increases as temperature increases.

Key words: hydrogen storage alloy; solid solution alloy; electrochemical properties

根据工作环境的要求,镍-金属氢化物电池不仅要满足电源在室温时的工作需要,还应满足在不同工作条件下的需求,如高温、低温等,这就需要电极在较宽的温度范围内具有优异的性能。改性的 AB_5 合金电极在 343 K 时的放电容量能达到 $265 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右(截止电压为 0.5 V,相对于 Hg/HgO 参比电极)^[1]。Ti 基合金在高温放电时,虽然其第一循环的放电容量很高,由于 Ti、V 等元素在电解液中的溶

解、腐蚀,致使合金电极的放电容量迅速降低^[2]。本研究组在低温镍-金属氢化物电池负极材料方面取得较大进展,研究表明,当工作温度在 233 K 时,非 AB_5 型合金电极的放电容量仍能达到 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上^[3]。

多相合金组分的共存对改善合金电极的电化学性能起到了重要的作用。Pan^[4]等研究的 Ti-Zr-V-Mn-Cr-Ni 多相合金电极的综合性能比 AB_2 合金电极有

收稿日期:2004-12-13。收修改稿日期:2005-02-28。

国家自然科学基金(No. 20171042)资助项目。

*通讯联系人。E-yjchai@ciac.jl.cn Tel:0431-5262365

第一作者:柴玉俊,女,29岁,博士研究生;研究方向:新能源材料化学。

明显的提高。Iwakura^[5]小组报道的 Ti-V-Ni 固溶体合金电极室温时的放电容量明显高于 AB₅ 合金电极的放电容量。尽管室温时合金电极的放电容量很高,但是温度的改变对多相合金电极的性能存在怎样的影响呢?基于此点,本文初步探讨了 Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} 合金电极在较宽温度范围内电化学性能的变化及原因。

1 实验部分

合金 Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} 采用非自耗真空熔炼技术熔炼而成,各合金组分的纯度均在 99 wt% 以上。为了保证合金的均匀性,合金至少熔炼 3 次。冷却后机械粉碎、研磨合金,筛分后取 300 mesh 以下的合金粉备用。合金粉与羰基镍粉按 1:5 质量的比例混合均匀,然后冷压成 $\Phi=10$ mm 的圆盘电极片。以镍丝作为导电集流体,然后与隔膜、Ni(OH)₂/NiOOH 烧结电极、夹板组合成三明治型的模拟电池,以 6 mol·L⁻¹ KOH 为电解质,充电电流为 120 mA·g⁻¹,放电电流为 60 mA·g⁻¹,在计算机控制的 DC-5 电池测试仪上进行充-放电实验,放电截止电压为 0.8 V。用恒温水浴控制温度。

合金经过表面抛光、腐蚀后,在场发射环境扫描电镜(FESEM-FEG)上观察合金表面的形貌,取合金表面几十纳米的区域范围进行 EDX 分析。交流阻抗测试在 Solartron 1470 与 1255B 频谱分析仪连用的电池测试仪上完成,扫描电压为 5 mV,频率为 10⁵~10² Hz。

2 结果与讨论

2.1 结构

Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} 合金的衍射结果表明,合金主要由具有体心立方结构的富钒固溶体相和六方结构的 C14 Laves 相组成。图 1,2 分别给出合金电极的 SEM(a)、部分放大图(b)及 EDX 结果。从图 a 中可以看出,合金表面深色且具有枝状结构的组织为富 V 固溶体。(b) 图中小且不规则的部分为 C14 Laves 相,它沉积在固溶体之间的间隙中,从而形成类似网络的结构。EDX 结果表明,固溶体相中 V、Cr 元素的含量高,而仅有微量的 Zr 存在于固溶体中;C14 Laves 相中以 Ti、Zr、Ni 含量高,V、Cr 含量较低,此相的 A 组分与 B 组分的原子比(A:B)接近于 2,足以证明此相为 AB₂ 型结构。

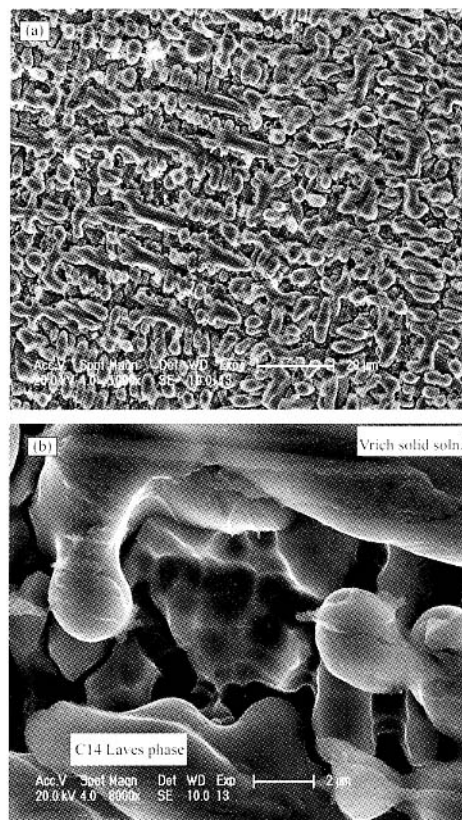


图 1 Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} alloy 合金的 ESEM(a)及局部放大图(b)

Fig.1 ESEM of Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} alloy (a) and amplified one (b)

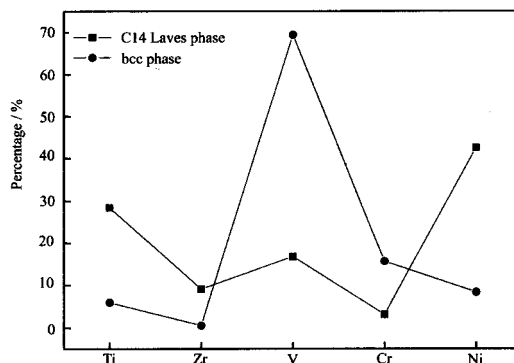


图 2 bcc 相和 C14 Laves 相中各元素百分含量

Fig.2 Composition in bcc phase and phase of Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} alloy

2.2 电化学性质

如上所述,Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} 合金主要是由富 V bcc 相和 C14 Laves 相组成。bcc 相是主要的贮氢相,但其在碱液中不具有电化学活性,而存在于 bcc 相间隙之间具有一定贮氢能力的 C14 Laves 相则作为电化学催化剂改善了合金的电化学反应^[6]。bcc 相和 C14 Laves 相的协同作用,使得

Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} 合金电极具有较好的电化学性能。图 3 给出 Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} 合金电极在不同温度(303 K、313 K、323 K 和 333 K)时的充放电曲线。随着温度的升高,合金电极的充放电电压降低,其放电容量也相应降低,但显示出更好的活化能力(如图 4 所示)。图 5 进一步给出 Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} 合金电极的放电容量与温度的变化关系。从图中可以看出,在 303 K、313 K 时合金的放电容量基本接近,其最大放电容量为 320~330 mAh·g⁻¹。当温度继续升高时,合金电极的放电容量降低,但 343 K 时的放电容量仍能达到 275 mAh·g⁻¹,此时的放电容量与 273 K 时的放电容量接近。合金电极在不同的工作条件下工作时,控制因素略有差别。当合金电极在较低的温度工作时,氢的扩散变为控制步骤,此时氢的

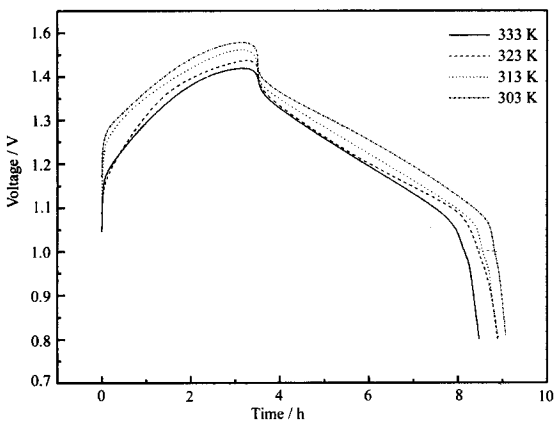


图 3 Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} 合金在不同温度时的充、放电曲线

Fig.3 Charging-discharging curves of Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} alloy at different temperatures

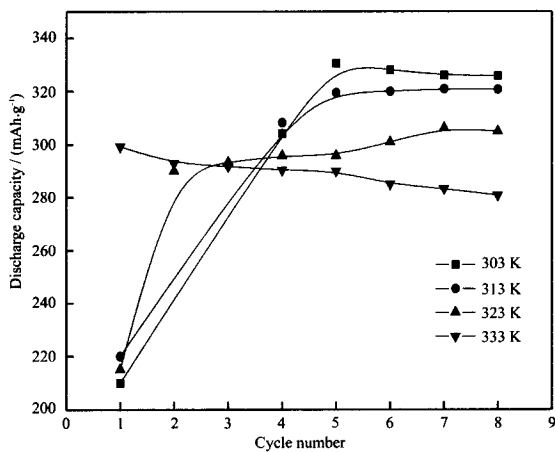


图 4 不同温度时 Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} 合金电极的放电容量与循环次数的关系

Fig.4 Discharge capacity of Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} alloy vs cycle number at different temperatures

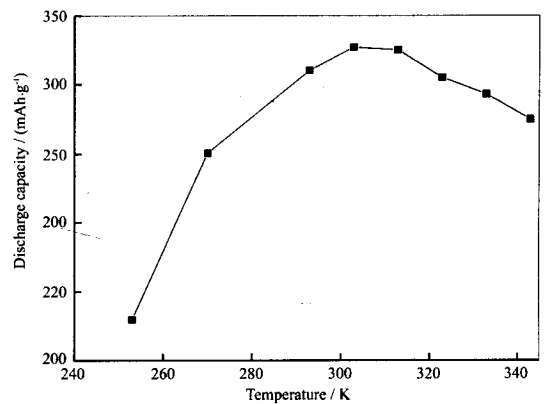


图 5 Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} 合金在不同温度时的放电容量
Fig.5 Dependence of the discharge capacity of Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} alloy on the temperature

扩散比较缓慢,电荷转移电阻增加,最终导致合金电极的放电容量降低。随着工作温度的增加,电极的充放电效率从 303 K 时的 83.7% 降到 74.7%(333 K),同时合金中的 V 溶解在电解质中,这些均能导致合金电极的放电容量降低;但是由于 Zr、Cr 等元素在合金表面形成惰性氧化膜,能减缓 V 的溶解、腐蚀^[7],以上因素的综合作用导致合金电极的放电容量缓慢降低。

图 6 给出 Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} 合金电极不同温度时的阻抗谱。根据 Kuriyama 等提出的模型^[8],阻抗谱中看似直线的高频区的圆弧为合金粉与导电镍丝之间的接触电阻,而合金电极的电荷转移电阻对应于阻抗谱中低频区的圆弧,直线对应于氢的扩散电阻。采用最小二乘法对以上图谱进行拟合、计算,结果表明,随着温度的增加,合金电极的电荷转

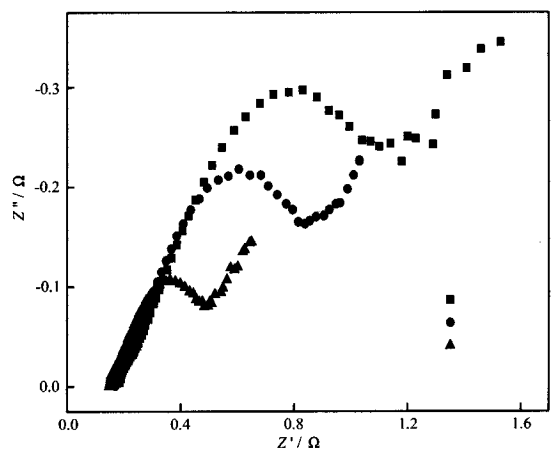


图 6 Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} 合金在不同温度时的交流阻抗图

Fig.6 EIS of Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.30} alloy at different temperature

移电阻从 1.25Ω (299 K) 降到 0.29Ω (325 K)。这一结果表明, 温度的增加能降低合金电极反应的电荷转移电阻, 从而有利于合金电极的电化学反应。

合金的倍率放电能力表示为电流密度为 n 时的放电容量与放电电流密度为 $60 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量之比。 $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30}$ 合金电极的倍率放电能力随温度的增加而略有增加(如图 7 所示)。合金的倍率放电能力与氢的扩散和电荷转移过程密切相关。温度的增加不但能降低电荷转移电阻, 还有助于氢的扩散, 同时由于氢化过程中的 bcc 相和 C14 Laves 相体积膨胀不同, 导致合金表面及内部产生许多裂纹^[9], 这对提高合金的倍率放电能力均起到了重要的作用。

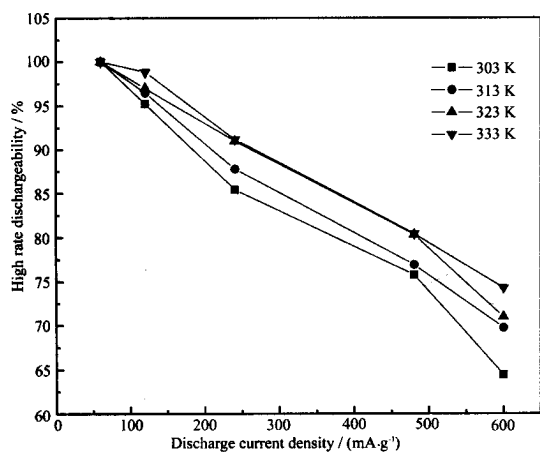


图 7 $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30}$ 合金不同温度时的倍率放电性能

Fig.7 High rate dischargeability of $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30}$ alloy at different temperature

3 结 论

(1) $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30}$ 合金主要是由体心立

方的富钒固溶体相和具有六方结构的 C14 Laves 相组成。C14 Laves 相以网络状的形式存在于固溶体周围。

(2) $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30}$ 合金电极的放电容量随温度的增加缓慢降低, 但 343 K 时, 合金电极仍能保持较高的放电容量; 温度增加, 合金电极的电荷转移阻抗降低, 使得合金电极的倍率放电能力有所增加。

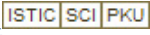
参考文献:

- [1] LI Rong, WU Jian-Min, QI Yan, et al. *J Alloys Compd.*, **2005**, **388**(1):138~144
- [2] XU Yan-Hui(徐艳辉), CHEN Chang-Pin(陈长聘), LI Shou-Quan(李寿权), et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2001**, **11**(3):350~352
- [3] Zhao Minshou, Sun Changying. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides*, Edited by Neijat Veziroglu T. et al. Kluwer Academic Publisher, II Mathematics, Physics and Chemistry. Vol.82, **2002**.29~34
- [4] Pan H G, Zhu Y F, Gao M X, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(7):A829~833
- [5] Iwakura C, Choi W-K, Miyauchi R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(7):2503~2506
- [6] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., et al. *J. Alloys Compd.*, **1995**, **226**:203~207
- [7] Ovshinsky S R, Fetcenko M A, Ross J. *Science*, **1993**, **260**(9):176~181
- [8] Kuriyama N, Sakai T, Miyamura H, et al. *J. Alloys Compd.*, **1993**, **202**:183~197
- [9] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, et al. *J. Alloys Compd.*, **1996**, **236**:151~155

Ti-Zr-V-Cr-Ni固溶体贮氢合金电极的制备和电化学性能

作者: [柴玉俊](#), [赵敏寿](#), [李志英](#), [张新波](#), [印文雅](#), [CHAI Yu-Jun](#), [ZHAO Min-Shou](#), [LI Zhi-Ying](#), [ZHANG Xin-Bo](#), [YIN Wen-Ya](#)

作者单位: [柴玉俊, 赵敏寿, 张新波, 印文雅, CHAI Yu-Jun, ZHAO Min-Shou, ZHANG Xin-Bo, YIN Wen-Ya\(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理重点实验室, 长春, 130022\)](#), [李志英, LI Zhi-Ying\(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室, 长春, 130022\)](#)

刊名: [无机化学学报](#) 

英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY](#)

年, 卷(期): 2005, 21 (9)

被引用次数: 1次

参考文献(9条)

1. [Tsukahara M;Takahashi K;Mishima T](#) [查看详情](#)[外文期刊] 1996
2. [Kuriyama N;Sakai T;Miyamura H](#) [查看详情](#)[外文期刊] 1993
3. [Ovshinsky S R;Fetcenko M A;Ross J](#) [查看详情](#) 1993(09)
4. [Tsukahara M;Takahashi K;Mishima T](#) [查看详情](#)[外文期刊] 1995
5. [Iwakura C;Choi W-K;Miyachi R](#) [查看详情](#)[外文期刊] 2000(07)
6. [Pan H G;Zhu Y F;Gao M X](#) [查看详情](#) 2002(07)
7. [Zhao Minshou;Sun Changying;Neijat Veziroglu T](#) [Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides](#) 2002
8. [徐艳辉;陈长聘;李寿权](#) [High-temperature electrochemical performance and phase composition of Ti_{0.7}Zr_{0.5}V_{0.2}Mn_{1.8-x}Ni_x hydrogen storage electrode alloys](#)[期刊论文]-[Trans Nonferrous Met Soc China](#) 2001(03)
9. [LI Rong;WU Jian-Min;QI Yan](#) [查看详情](#)[外文期刊] 2005(01)

引证文献(1条)

1. [乔玉卿, 赵敏寿, 侯春平, 朱新坚, 曹广益](#) [Ti-V-Nb-Cr-Ni电极合金的微观结构及某些动力学性能研究](#)[期刊论文]-[无机化学学报](#) 2007(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_wjhx200509012.aspx