

贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 的电化学性能

李 荣^{1,2}, 周上祺², 梁国明¹, 刘守平², 付文升¹

(1. 重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047;

(2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 以 NH_4VO_3 、Al 等为原料采用自蔓延高温法制备了钒基固溶体型贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$, 研究了 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金的组织结构和电化学性能。结果表明: 铸态贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 的最大放电容量为 350 mA·h/g, 活化性能较好, 但氢的扩散系数小, 循环性能和高倍率放电能力差。合金失去活性的原因是循环过程中钒基固溶体主相不断溶解到电解液中, 通过真空熔炼处理可以改善合金的循环性能和高倍率放电性能。

关键词: 钒基固溶体贮氢合金; 自蔓延高温合成; 电化学性能

中图分类号: TG 132.25

文献标识码: A

Electrochemical properties of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ hydrogen storage materials

LI Rong^{1,2}, ZHOU Shang-qi², LIANG Guo-ming¹, LIU Shou-ping², FU Wen-sheng¹

(1. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China;

2. College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The storage hydrogen alloy $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ was prepared by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The microstructure and electrochemical properties of alloy were investigated from the viewpoint of experiments. The results show that the maximal discharge capacity of as-cast alloy $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ is 350mA·h/g. The activation performance is relatively good, the diffusion coefficient of the hydrogen is little, while the cyclic and discharge capacity are not good. The reason why the alloy lost the activity is that the main phase of vanadium-based solid solution alloy is dissolved in the electrolyte during cyclic course. The cyclic and discharge capacity could be improved by vacuum melting manage.

Key words: V-based solid solution hydrogen storage alloy; SHS; electrochemical properties

由于传统的 AB_5 、 AB_2 和 AB 型贮氢材料的贮氢量均低于 2%, 限制了贮氢材料在燃料电池上的应用, 故高容量的贮氢材料的研究倍受关注。钒基固溶体材料作为一种新型的贮氢材料, 因可逆贮氢量大等优点, 具有广阔的发展前途^[1-6]。我国是一个钒钛资源大国, 攀西(攀枝花—西昌)地区是世界钒钛资源最富集的地区之一, 因此研制新型高性能钒基贮氢合金对综合利用我国西部资源具有重要的经济意义。传统的钒基固

溶体贮氢合金主要是以纯金属为原料, 用真空(或氩气氛下)感应熔炼法和电弧熔炼法制备^[7-15], 由于金属钒价格昂贵, 从而钒基固溶体贮氢合金的价格极高, 严重限制其大规模开发应用。

自蔓延高温合成(SHS), 在美国和日本又称为燃烧合成(Combustion synthesis), 是制备无机高温材料的一种新方法^[16]。自蔓延高温合成可用一种较便宜的原料生产另一种高附加值的产品, 产生良好的经济效益。

基金项目: 重庆市自然科学基金资助项目(CSTC2005BB4203); 重庆市教委科技项目(KJ050803); 重庆师范大学重点项目

收稿日期: 2006-07-04; 修订日期: 2006-10-28

通讯作者: 李 荣, 副教授, 博士; 电话: 023-65362770; E-Mail: rongli258@163.com

现在已经制备了如 TiC 、 Cu_3Si 等材料, 但用自蔓延高温合成法制备钒基固溶体贮氢合金的文献还未见报道。经初步估算, 用自蔓延高温合成法制备的钒基固溶体贮氢合金的各种原料价格只有纯金属熔炼方法的 30%^[17]。本文作者以偏钒酸铵、二氧化钛等作原料, 用自蔓延高温合成法制备出了铸态钒基固溶体贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$, 对其进行真空熔炼后, 详细地研究了铸态和真空熔炼两种合金的电化学性能及容量衰减原因。

1 实验

实验所采用的原料是偏钒酸铵、二氧化钛、铝、镍等。首先按下式分别设计出实验的原料配比^[17], 如表 1 所示。

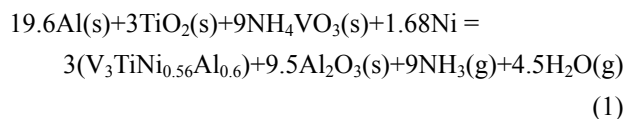


表 1 所用原料的特性

Table 1 Feature of raw material

Material	Size/ μm	Purity/%	w/%
NH_4VO_3	≤ 74	$NH_4VO_3 \geq 99$	37.7
TiO_2	37~74	$TiO_2 \geq 98$	26.1
Al powder	37~74	$Al \geq 99$	21.4
Ni powder	37~74	$Ni \geq 99.8$	2.8
CaO	37~74	$CaO \geq 98$	12

将原料混合均匀, 并烘烤至 150~200 °C 后, 再与纯金属铝粉混合均匀, 同时将自制的反应器烘烤至 500~600 °C。在反应器底部均匀地加入一层厚 30~40 mm 的原料作底料, 用氯酸钾作点火剂, 金属镁条作导线, 点燃让原料发生自蔓延高温反应, 形成熔池后, 连续均匀地加入剩余的全部原料, 反应结束后, 使反应器静置冷却。熔渣和合金完全冷凝后, 扒去反应器上部炉渣, 在反应器下部取出块状合金, 记为 C; 取其一半, 在真空感应炉中熔炼一次, 所得合金记为 R。

将制得的贮氢合金, 先机械破碎成小粒, 再用球磨机在氩气保护下磨成粉末, 取粒径小于 74 μm 的合金粉 0.5 g 和 0.5 g 镍粉, 加入适量 6% 的聚乙烯醇溶液混合均匀调成糊状, 并均匀涂在事先准备好的泡沫镍片上, 在温度为 80 °C 的烘箱中烘 15 min, 然后在

SSP—10A 型油压机上压制成型, 再在温度为 80 °C 的烘箱中烘 30 min。这样制成厚约 0.5 mm, 面积为 0.50 cm^2 的电极。

贮氢合金的组织结构通过其 X 射线衍射谱进行测量。实验所用仪器为 D/MAX-1200 型 X 射线衍射仪, 采用 Cu 靶, 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描速度为 2(°)/min, 扫描范围为 20°~100°, 测试环境温度 25 °C。

合金相的晶胞参数根据 XRD 谱上各衍射峰的晶面指数(hkl)和晶面间距 d 来计算。对于立方结构, 其晶胞参数 a 根据下式计算:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

金相试样用 10%HF+10%HCl+ 80% C_2H_5OH (体积比)配制成的浸蚀剂进行腐蚀, 在 Olympus 金相显微镜上进行显微组织观察。

贮氢合金电化学性能的测试采用美国生产的 CHI660A 电化学工作站。辅助电极是自制的 $Ni(OH)_2$ 电极, 面积远远大于工作电极; 参比电极为汞/氧化汞电极; 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。实验采用聚丙烯膜将电极封起来以防止材料从泡沫镍片上脱落以及气体的产生对电极的影响。以 100 mA/g 的电流充电 5 h, 用 60 mA/g 电流放电到相对于 Hg/HgO 参比电极为 -0.6 V。每次充放电结束均停止 20 min。实验在 25 °C 下进行。

对特定状态下的被测体系在不同的电位扫描速度下测其循环伏安曲线, 作出峰值电流与电位扫描速度平方根的关系曲线, 球型电极的峰值电流和电位扫描速度的关系如下^[18]:

标准状态下, 对于完全可逆体系:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{1.5} SC_0 v^{0.5} D^{0.5} \quad (3)$$

标准状态下, 对于完全不可逆体系:

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n(\beta n_\beta)^{0.5} SC_0 v^{0.5} D^{0.5} \quad (4)$$

式中 v 为电位扫描速度(V/s); I_p 为峰值电流; β 是一个常数; n_β 为速度控制步骤的反应转移电子数; S 表示电化学反应的有效面积(cm^2)。由式(3)和(4)可知, 循环伏安曲线的峰值电流与电位扫描速度的平方根成线性关系, 由其斜率即可求得扩散系数 D_H 。

2 结果和讨论

2.1 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的组织结构

图 1 所示为铸态及真空熔炼后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的 XRD 谱。可以看出, 真空熔炼前 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金由 V 基固溶体主相和第二相 TiNi 相组成, 真空熔炼后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金仍由 V 基固溶体主相和 TiNi 基第二相及微量的 Ti_2Ni 基第三相组成。比较真空熔炼前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的 XRD 谱还可以看出, 真空熔炼后合金中第二相的峰强度和数量都增加。真空熔炼后合金中主相衍射峰的位置向小角度方向稍有偏移, 这表明合金中主相的点阵常数较真空熔炼前合金有所增大。通过计算主相的点阵常数: 真空熔炼前的 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金中, V 基固溶体主相的晶胞参数 $a = 0.3002 \text{ nm}$, 晶胞体积为 0.02705 nm^3 ; 真空熔炼后的 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金中, V 基固溶体主相的晶胞参数 $a = 0.3037 \text{ nm}$, 晶胞体积为 0.02801 nm^3 。说明真空熔炼后合金中主相的晶胞常数增大了。

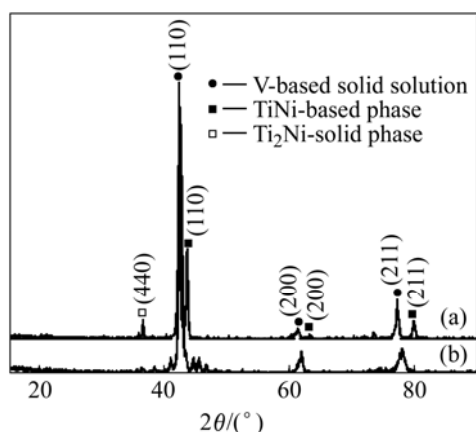


图 1 真空熔炼前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ before and after vacuum melting: (a) Alloy C, before vacuum melting; (b) Alloy R, after vacuum melting

图 2 所示为真空处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的显微组织。可以看出, 真空熔炼前晶粒大小不一, 晶界分布不很明显。晶粒更加均匀, 且网状组织更加明显, 夹杂物减少。

2.2 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的电化学性能

1) 活化性能和最大放电容量

图 3 所示为真空熔炼前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金在 303 K 时不同次数时的放电容量。可以看出, 真空熔炼前 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金在第 2 次充放电时就达到最大放电容量; 真空熔炼后的 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金在第 4 次充放电时才能达到最大放电容量, 说明真空熔炼后合

金的活化性能降低。这可能是与真空熔炼后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金组织更为均匀、合金更加致密有关。从图中还可以看出, 铸态 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金的最

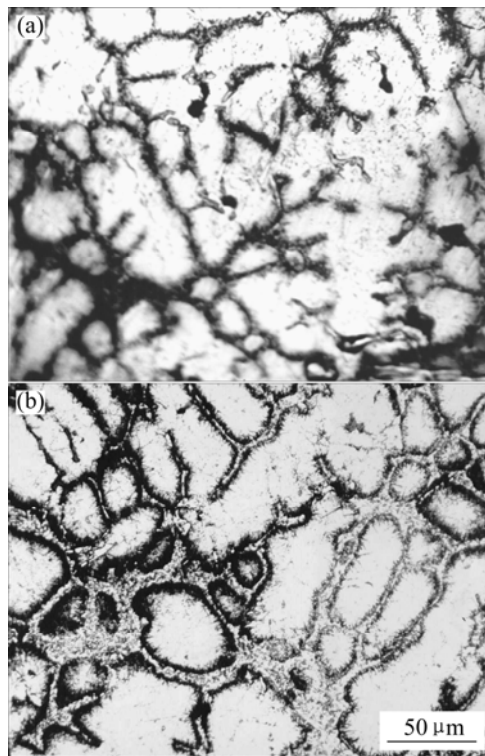


图 2 真空熔炼前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的显微组织

Fig.2 Metallographs of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ alloy before and after vacuum melting: (a) Alloy C, before vacuum melting; (b) Alloy R, after vacuum melting

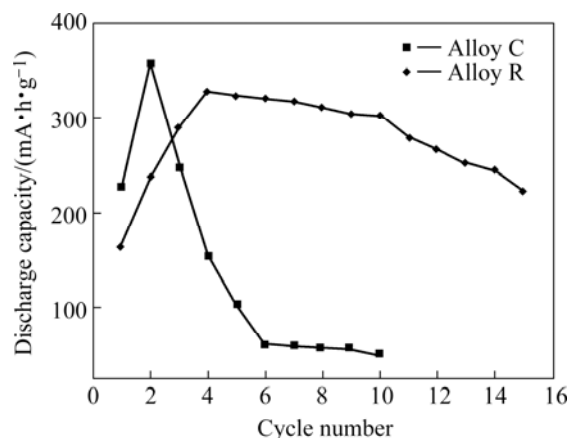


图 3 真空熔炼前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的活化性能曲线

Fig.3 Activation curves of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ alloy before and after vacuum melting

大放电容量为 $350 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$, 与用纯金属熔炼的 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金的最大放电容量相当^[4], 这说

明自蔓延高温合成的合金具有较好的最大放电容量。真空熔炼后的 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的最大放电容量为 $330 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 比铸态合金的最大放电容量略低。但经过 10 次循环以后, 铸态 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的容量保持率为 15%, 而真空熔炼后的容量保持率为 85%, 说明真空熔炼改善了合金的循环性能。其原因可能是因为真空熔炼后合金中杂质减少, 且主相和第二相比比例合适, 并形成了最有利于电化学吸放氢的第二相的网络结构。

2) 高倍率放电性能

图 4 所示为真空熔炼前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金高倍率放电容量。从图中可以看出, 真空熔炼后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金的放电容量高于真空熔炼前合金对应电流密度的放电容量。Tsukahara 等^[19]在研究中发现, TiNi 基第二相的增多可使合金的高倍率放电性能得到改善。从前面的 XRD 分析可知, 真空熔炼后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金的 TiNi 基第二相和 Ti_2Ni 相对含量增加, 所以, 真空熔炼后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金高倍率放电容量增加与第二相和 Ti_2Ni 相相对含量增加和主相的晶胞体积增大有关。

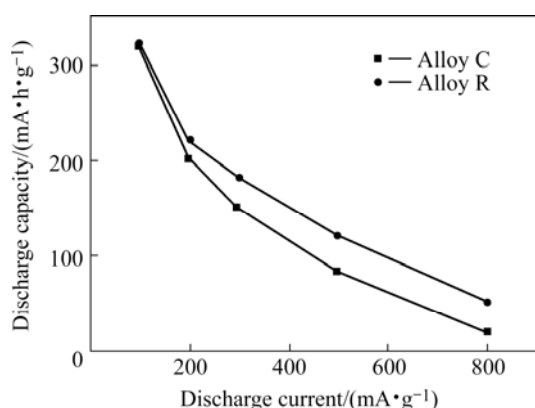


图 4 真空熔炼前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金在的高倍率放电性能

Fig.4 High rate discharge ability of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ alloy before and after vacuum melting

3) 氢的扩散系数

图 5 所示为分别以 10、20、30、40、50、60 和 80 mV/s 的扫描速度测定真空熔炼前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金电极的循环伏安曲线。图 6 所示为相应的氧化峰电流和扫描速度的关系。将峰值电流代入相关公式得到氢的扩散系数 $D_H=3.13\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, 真空熔炼前氢的扩散系数 $D_H=1.424\times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, 所以真空熔炼后合金中氢的扩散系数增大了 4 个数量级, 表明钒基固溶体贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 电极的大电流放电性能的改善与氢的快速传递有关。这与前面高倍率放

电性能得出结论一致。

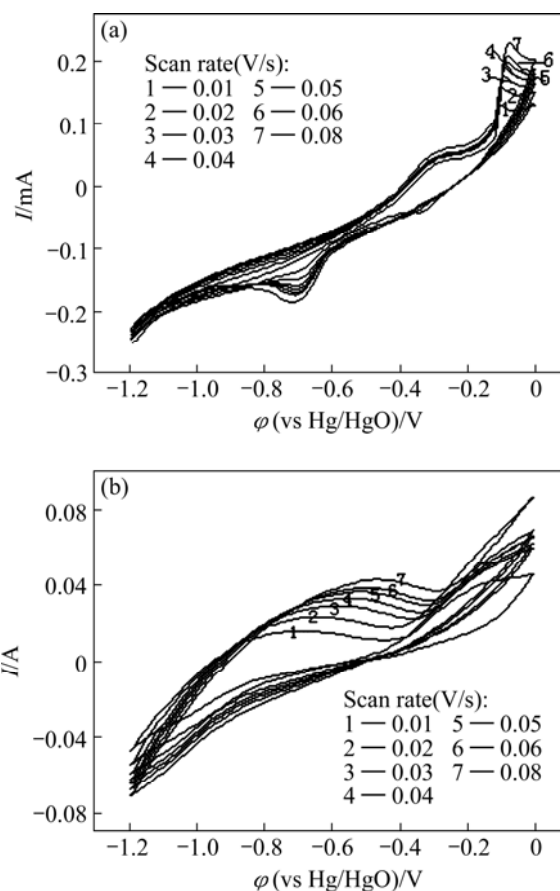


图 5 真空熔炼前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金在不同扫描速度时的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ at different scanning rates before and after vacuum melting: (a) Alloy C, before vacuum melting; (b) Alloy R, after vacuum melting

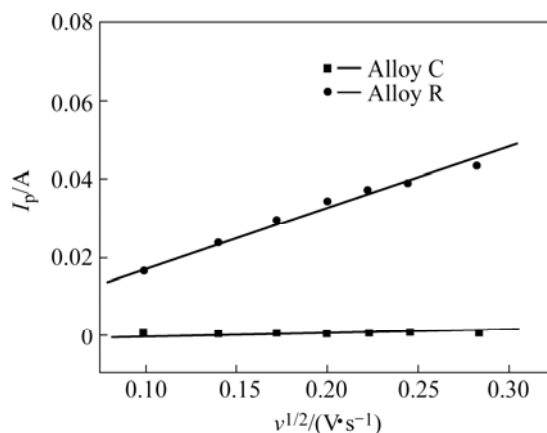


图 6 真空熔炼前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的氧化峰电流 I_p 与扫描速度 $v^{1/2}$ 之间的关系

Fig.6 Relationship between anodic peak current I_p and scanning velocity $v^{1/2}$ for $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ before and after

vacuum melting

2.3 容量衰减机理原因

图 7 所示为自蔓延高温合成的铸态 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金经过 20 次充放电循环后的电极表面金相照片。对比图 2 可以看出,循环前 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金晶粒 V 基固溶体相和晶界比较清楚,而过 20 次充放电循环后, V 基固溶体相消失,合金内部产生大量的裂纹以及在电极内部产生大量的孔洞,这些大量的孔洞是由于晶粒 V 基固溶体相不断溶解到碱液后形成的。这些裂纹和孔洞提高了合金颗粒之间的接触阻抗,降低了合金颗粒之间的电导率,由此而降低了合金电极的充放电效率和放电容量。

图 8 所示为 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金经过 20 次充放电循环后的 XRD 谱。可以看出,循环前的 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的主相为 V 基固溶体相和第二相 TiNi 相,而经

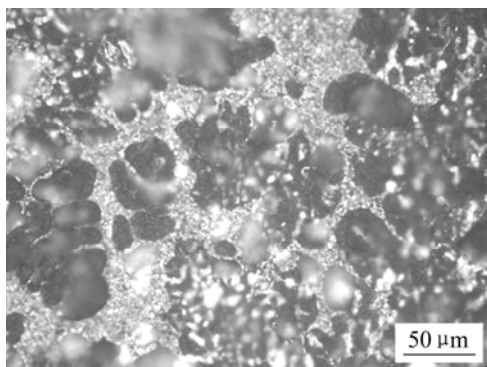


图 7 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金充放电后的显微组织

Fig.7 Metallograph of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ alloy after charge-discharge

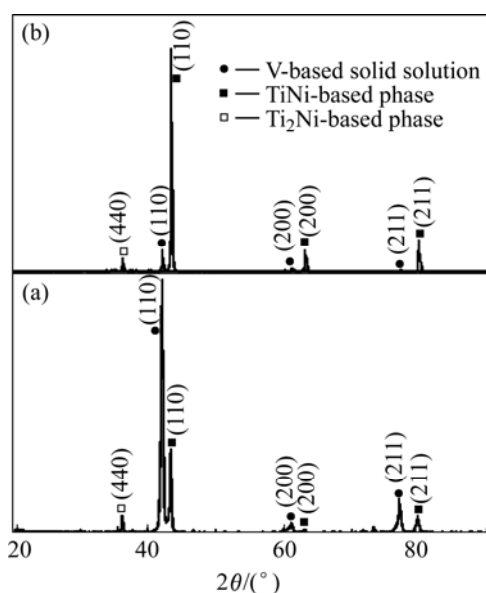


图 8 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金充放电前后的 XRD 谱

Fig.8 XRD patterns of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ alloy before and after

charge-discharge: (a) Before cycling; (b) After cycling

过 20 次充放电循环后 V 基固溶体相峰几乎消失,合金中主相为第二相 TiNi 相,这与前面组织观察结论相符合。Tsukahara 等^[14]在对 $V_3TiNi_{0.56}$ 合金充放电循环稳定性的研究中发现, $V_3TiNi_{0.56}$ 合金用于 Ni-MH 电池时,是由于 TiNi 相逐渐溶入碱液,使支撑合金的网状骨架结构崩溃,影响电极寿命。与我们得出的结论相反。

这主要是由于合金在充放电的循环过程中,氢原子在合金中的吸收与释放伴随着合金晶胞体积的膨胀和收缩以及应力的积累所致。随着循环过程的进行,合金的吸放氢伴随着晶胞体积的膨胀和收缩使得合金颗粒不断粉化,导致合金颗粒之间的接触阻抗不断增加,导电率不断下降,并使得部分氢以稳定氢化物的形式贮存在合金中而未被释放出来,导致合金充放电效率降低;另外随着循环过程的进行,合金中的主吸氢元素 V、Ti 在 KOH 电解液中的不断溶解,从而造成合金贮氢容量和放电容量的降低。合金的粉化与氧化腐蚀是同时进行的,由于合金的粉化产生了更多的新鲜表面,这些新鲜表面在碱液中很容易被氧化和腐蚀,从而更加促进了合金放电容量的衰退。

3 结论

1) 自蔓延高温合成法制备的钒基固溶体贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 组织结构及最大放电容量与传统纯金属熔炼方法的基本一致,活化性能好,但循环性能差,氢在合金中的扩散系数小。

2) 对铸态合金进行真空熔炼后其最大放电容量略有降低,但循环性能增强,高倍率放电性能较好。铸态贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 在充放电循环过程中,主相钒基固溶体相不断溶解在碱液中,而 TiNi 相在循环过程中不会变化。合金失去活性后,钒基固溶体相几乎消失,合金中主要是 TiNi 相。

REFERENCES

- [1] Tsukahara M, Kamiya T, Takahashi K, Kawabata A, Sakurai S, Shi J, Takeshita H T, Kuriyama N, Sakai T. Hydrogen storage and electrode properties of V-based solid solution type alloys prepared by a thermic process[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147: 2941-2946.
- [2] Takuya T, Atsunori K, Hitoshi T, Masuo O. Protium absorption properties of Ti-Cr-V alloy in low hydrogen pressure regions[J]. Materials Transaction, 2001, 42(9): 1862-1865.

- [3] Koji S, Takuya T, Takahiro K, Takayuki G, Atsunori K, Hitoshi T, Masuo O. New BCC solid solution alloys with high protium absorption and desorption capacity[J]. Materials Transaction, 2002, 43(5): 1114–1119.
- [4] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T. Vanadium-based solid solution alloys with three-dimensional network structure for high capacity metal hydride electrodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 253: 583–586.
- [5] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T. The $TiV_3Ni_{0.56}$ hydride electrode: its electrochemical and cycle life characterization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 231: 616–620.
- [6] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T. Influence of various additives in vanadium-based alloys $V_3TiNi_{0.56}$ on secondary phase formation, hydrogen storage properties and electrode properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 245(1/2): 59–65.
- [7] Zhang Q A, Lei Y Q, Chen L X. Electrochemical behaviors of a $V_3TiNi_{0.56}Hf_{0.24}$ alloy electrode during charge-discharge cycling[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 71: 58–61.
- [8] ZHU Yun-feng, PAN Hong-ge, GAO Ming-xia, et al. Influence of annealing treatment on Laves phase compound containing a V-based BCC solid solution phase-Part 1: Crystal structures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28: 389–394.
- [9] Okada M, Kuriwa T, Kamegawa A. Role of intermetallics in hydrogen storage materials[J]. Mat Sci and Eng A, 2002, A329/331: 305–312.
- [10] Park J G, Kim D M, Jang K J, Han J S, Cho K, Lee J Y. The intrinsic degradation behavior of $(V_{0.53}Ti_{0.47})_{0.925}Fe_{0.075}$ alloy during induced hydrogen absorption-desorption cycling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 349: 212–216.
- [11] Seo C Y, Kim J H, Lee P S. Hydrogen storage properties of vanadium-based b.c.c. solid solution metal hydrides[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 348: 252–257.
- [12] Singh A K, Singh A K, Srivastava O N. On the synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of V-Ti-Fe alloy[J]. International of Hydrogen Energy, 1995, 20: 647–651.
- [13] Kawabata A, Yoshinaga H, Sakurai S. A novel thermic process for producing V-based solid solution type hydrogen storage alloy[J]. The Japan Institute of Metals, 2000, 64(4): 221–226.
- [14] Tsukahara M, Takahashi K. Metal hydride electrodes based on solid solution type alloy $TiV_3Ni_x(0 \leq x \leq 0.75)$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 226: 203–208.
- [15] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, et al. An improvement in the properties of hydrogen storage alloy by copper microencapsulation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 224: 162–169.
- [16] Yi Y C, Moore J J. Self-propagating high-temperature synthesis(SHS) of powder compacted materials[J]. J Mater Sci, 1990, 25: 1159–1168.
- [17] 李 荣. 钒基固溶体贮氢材料的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005: 38–39.
LI Rong. Study on Vanadium Based Solid Solution Hydrogen Storage Materials [D]. Chongqing: Chongqing University, 2005: 38–39.
- [18] YUAN Xian-xia, XU Nai-xin. Determination of hydrogen diffusion coefficient in metal hydride electrode by cyclic voltammetry[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 316: 113–117.
- [19] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, et al. Heat-treatment effects of V-based solid solution alloy with TiNi-based network structure on hydrogen and electrode properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 243: 133–138.

(编辑 何学锋)