

文章编号: 1004 - 0609(2005)04 - 0661 - 06

Cu 粉复合球磨处理对 V 基固溶体型 贮氢合金电化学性能的影响^①

陈立新, 代发帮, 刘 剑, 郑坊平, 雷永泉

(浙江大学 材料与化工学院, 杭州 310027)

摘 要: 研究了 V 基固溶体型贮氢合金($TiV_{2.1}Ni_{0.3}$ 和 $TiV_{2.1}Ni_{0.5}$) 与 Cu 粉进行复合球磨处理对其相结构及电化学性能的影响。X 射线衍射和扫描电镜分析表明, 铸态合金均由体心立方(bcc)结构的 V 基固溶体主相和 bcc 结构的 TiNi 基第二相组成; 当与 Cu 粉复合球磨处理后, 合金均变成由 V 基固溶体主相和体心四方(bct)结构的 $CuNi_2Ti$ 第二相组成, 且合金颗粒的表面状态发生改变。电化学测试表明, 球磨处理后合金电极的最大放电容量增加了 25~39 mA·h/g, 100 次循环容量保持率大幅提高, 循环稳定性得到显著改善。结果表明, Cu 粉复合球磨处理是通过同时改变 V 基合金的第二相成分和晶体结构以及合金颗粒的表面状态来改善合金的电极性能, 这与其他传统球磨方式仅通过改变合金的表面状态来改善电极性能的作用机制有所不同。

关键词: 贮氢合金; V 基固溶体; Cu 粉复合球磨处理; 相结构; 电化学性能

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Influence of ball-milling with Cu powder on electrochemical properties of V-based solid solution type hydrogen storage alloys

CHEN Li-xin, DAI Fa-bang, LIU Jian, ZHENG Fang-ping, LEI Yong-quan

(College of Materials Science and Chemical Engineering,

Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The influence of ball-milling with Cu powder on the phase structure and electrochemical properties of V-based solid solution type hydrogen storage alloys ($TiV_{2.1}Ni_{0.3}$ and $TiV_{2.1}Ni_{0.5}$) were investigated systematically. X-ray diffraction and scanning electron microscope analysis show that the as-cast alloys consist of V-based solid solution main phase and TiNi-based secondary phase with bcc structure. However, the alloys ball-milled with Cu powder are composed of V-based solid solution main phase and $CuNi_2Ti$ secondary phase with bct structure, and the surface shapes of the milled alloys are changed synchronously. The electrochemical measurements show that the maximum discharge capacities of the alloys ball-milled with Cu powder increase and the cycling stability is noticeably improved. As a result, the ball-milling with Cu powder influences the bulk crystal structure and the surface shape, which is quite different from traditional ball-milling.

Key words: hydrogen storage alloy; V-based solid solution; ball-milling with Cu powder; phase structure; electrochemical property

针对 V 基固溶体型贮氢电极合金较难粉化、合金电极循环寿命较低的问题, 对合金进行球磨改性

处理的研究越来越受到人们的关注^[1-9]。Choi 等^[2, 3]以非晶态的 MgNi 合金作为添加剂与

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271064); 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA515021)

收稿日期: 2004-09-21; 修订日期: 2005-01-06

作者简介: 陈立新(1967-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 陈立新, 副教授; 电话: 0571-87951152; E-mail: lxchen@zju.edu.cn

TiV_{2.1}Ni_{0.3}合金粉末复合球磨,在合金表面包覆一层塑性良好的MgNi保护层及利用非晶态MgNi合金能够快速吸放氢的特点来提高TiV_{2.1}Ni_{0.3}合金的充放电循环稳定性及综合性能。Inoue等^[4,5]研究了将TiV_{2.1}Ni_{0.3}与Raney Ni复合球磨来改进合金电极充放电性能的方法;Kim等^[6]发现与Ni粉球磨处理的V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}合金电极在200次循环后放电容量仍能达能80%。上述3种球磨处理的共性是在V基固溶体合金表面包覆一层保护层,通过改变合金的表面状态来达到改善合金电化学性能的目的,球磨并不改变合金本身的晶体结构。由于V基固溶体合金中第二相是影响其充放电性能的重要因素^[10,11],通过改变第二相结构可以达到改善合金电极电化学性能的目的,如在V₃TiNi_{0.56}^[12]和V_{2.1}TiNi_{0.5}^[13]中加入Hf将使第二相由TiNi相转变为C14型Laves相,显著提高合金的动力学性能。上述V基固溶体合金与MgNi(或Ni)的传统球磨处理不能达到改变第二相结构的要求。为此,本文作者考察了V基固溶体合金与AB₂合金、AB₅合金以及Cu粉的复合球磨处理,其中V基固溶体合金与Cu粉的复合球磨处理达到改变第二相成分和晶体结构的要求。介绍了V基固溶体型贮氢合金TiV_{2.1}Ni_{0.3}^[27]和TiV_{2.1}Ni_{0.5}^[14]与Cu粉复合球磨处理对其相结构及电化学性能的影响。

1 实验

合金样品按化学式TiV_{2.1}Ni_{0.3},TiV_{2.1}Ni_{0.5}配比后在磁悬浮坩埚真空感应炉中熔炼而成,为了保证合金成分的均匀,每个合金样品均翻身重熔3次。

将一部分铸态块状样品机械粉碎至粒径小于50 μm,取100 mg贮氢合金粉末与50 μm粒径的铜粉以1:4的质量比混合均匀后,在22 MPa压力下冷压成直径为10 mm的铸态合金电极圆片,将极片用双层泡沫镍片夹持后点焊固定,并点焊一根镍带作为导电带。将另一部分铸态块状样品机械粉碎至粒径小于200 μm,取2 g与50 μm粒径的Cu粉按1:2的质量比配料混合后装入不锈钢球磨罐,球罐容积为50 mL,磨球与粉料的质量比(球料比)为15:1,球磨机的主轴转速为350 r/min,在氩气保护下球磨48 h。取球磨后的合金粉与50 μm粒径的Cu粉按3:2的质量比混合均匀后(纯的贮氢合金粉与总的Cu粉的质量比仍为1:4)按前面相同的方法制成电极。

电化学测试在三电极系统中进行,负极为待测贮氢合金电极,正极为高容量的烧结式Ni(OH)₂/NiOOH,参比电极为Hg/HgO,电解液为6 mol/L KOH溶液。测试温度为25 °C,测试仪器为DC-5型电池测试仪。测定活化性能及最大放电容量时,电极以100 mA/g电流充电6 h,静置10 min后开始放电,放电电流为25 mA/g,放电截止电位为-0.65 V(Hg/HgO)。测定循环稳定性时,电极以100 mA/g电流充电6 h,静置10 min后以50 mA/g电流放电至截止电位-0.65 V,如此循环往复。

合金相结构分析采用X射线粉末衍射法,采用Cu K_α辐射,2θ范围为30°~100°。合金的组织形貌观察在Hitachi S-570扫描电镜上进行。常规熔铸合金试样采用块状样品;球磨前后合金的表面形貌分析采用粉状样品。采用美国Leeman公司制造的Plasma Spec I型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测试分析电解液中V元素的溶出量。

2 结果与讨论

图1所示为TiV_{2.1}Ni_{0.3}和TiV_{2.1}Ni_{0.5}合金在与Cu粉复合球磨前后的X射线衍射谱。图2所示为TiV_{2.1}Ni_{0.3}和TiV_{2.1}Ni_{0.5}块状合金的SEM照片。由图1(a)及图2可见,铸态合金均由体心立方(bcc)结构的V基固溶体主相(图2中A处)和bcc结构的TiNi基第二相组成(图2中B处);由图1(b)可见,球磨处理后的合金均变成由bcc结构的V基固溶体主相和体心四方(bct)结构的CuNi₂Ti第二相组成,而原来的TiNi基第二相的衍射峰基本消失。这表明与Cu粉的复合球磨处理改变了V基固溶体合金中第二相的成分和晶体结构。

图3和4所示为TiV_{2.1}Ni_{0.3}及TiV_{2.1}Ni_{0.5}粉状合金在球磨前后的SEM照片。由图3(a)和4(a)可见,球磨前的合金颗粒表面比较光洁,结合能谱分析可知合金颗粒由V基固溶体主相与TiNi基第二相组成。球磨后合金的表面状态发生改变,合金颗粒处于2种粒度的粉末体的微混合状态,小粒度颗粒比较均匀地分布于大粒度颗粒周围;结合能谱分析可知,较大粒度颗粒主要为V基固溶体,较小粒度颗粒主要为CuNi₂Ti相。Cu粉复合球磨与其他传统球磨对TiV_{2.1}Ni_{0.3}合金微结构的影响结果列于表1。Cu粉复合球磨与其他传统球磨的最大区别在于同时改变了合金的第二相成分和晶体结构以及合金颗粒的表面状态。

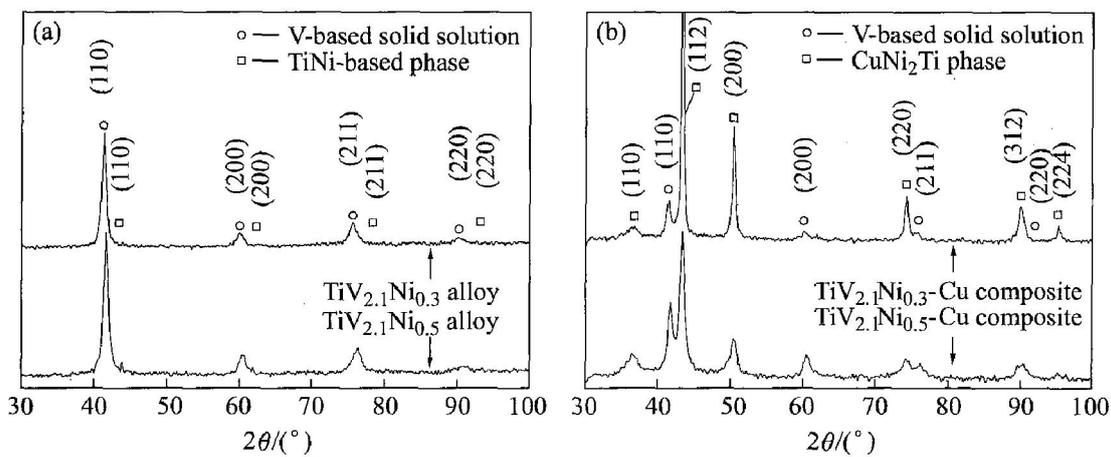


图 1 $TiV_{2.1}Ni_{0.3}$ 和 $TiV_{2.1}Ni_{0.5}$ 合金球磨前和球磨后的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of $TiV_{2.1}Ni_{0.3}$ and $TiV_{2.1}Ni_{0.5}$ alloys before (a) and after (b) ball-milling

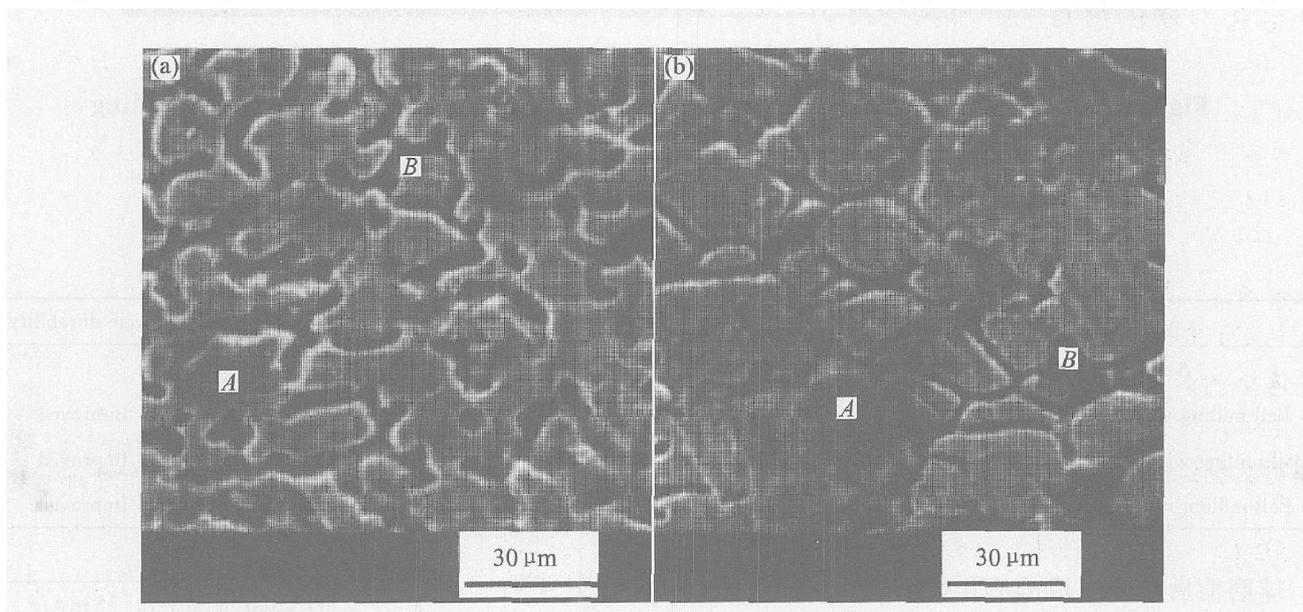


图 2 $TiV_{2.1}Ni_{0.3}$ 和 $TiV_{2.1}Ni_{0.5}$ 块状合金的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $TiV_{2.1}Ni_{0.3}$ (a) and $TiV_{2.1}Ni_{0.5}$ (b) block alloys

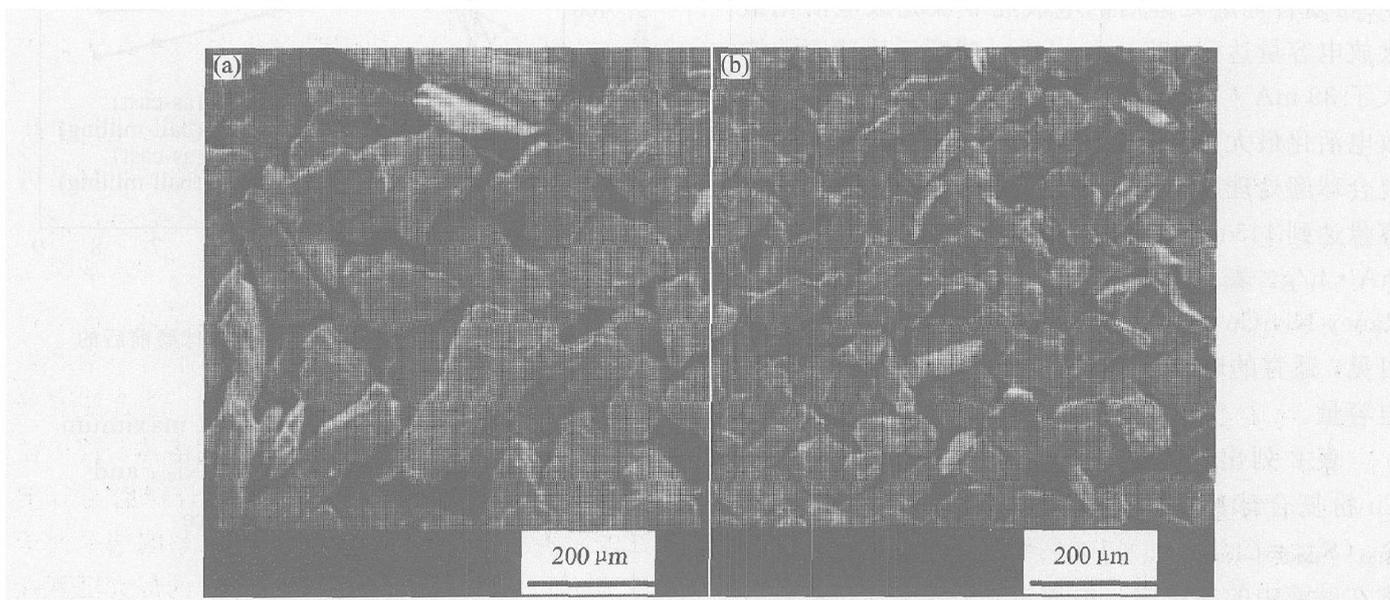


图 3 $TiV_{2.1}Ni_{0.3}$ 粉状合金球磨前和球磨后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of $TiV_{2.1}Ni_{0.3}$ powder alloy before (a) and after (c) ball-milling

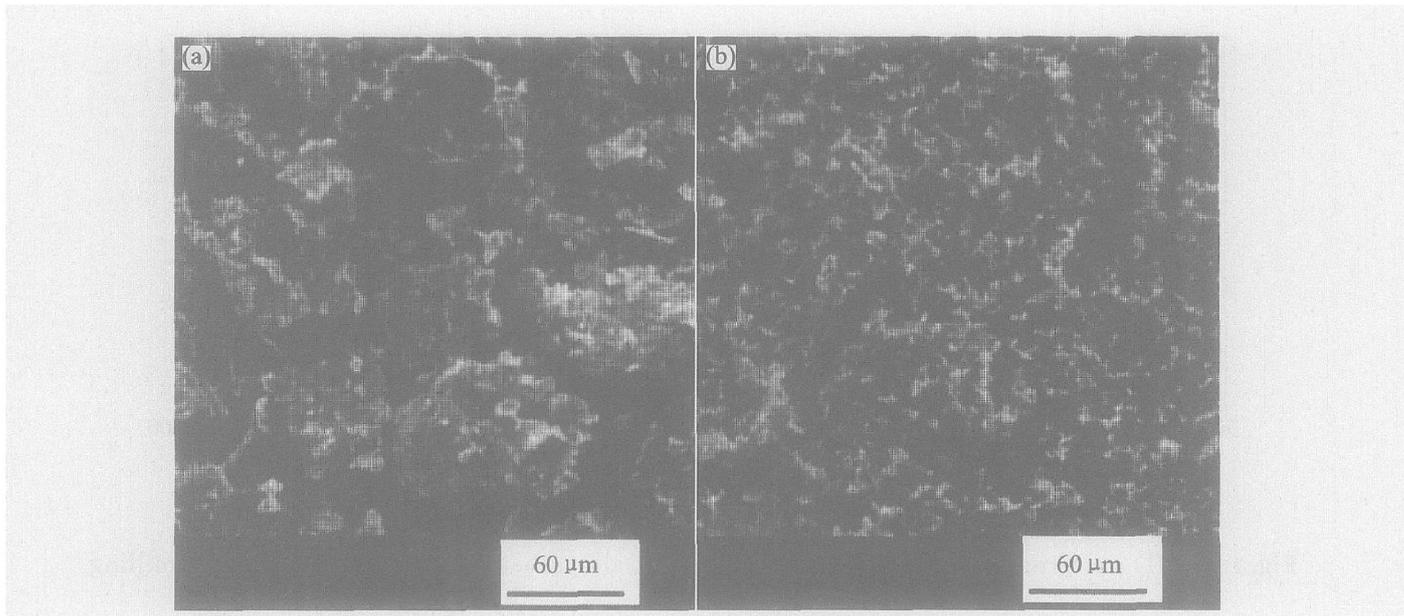


图 4 TiV_{2.1}Ni_{0.5} 粉状合金球磨前和球磨后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of TiV_{2.1}Ni_{0.5} powder alloy before (a) and after (b) ball-milling

表 1 TiV_{2.1}Ni_{0.3} 合金与 MgNi, Raney Ni, Cu 粉复合球磨前后的性能比较

Table 1 Comparison of properties of TiV_{2.1}Ni_{0.3} alloy ball-milled with MgNi, Raney Ni or Cu powder

Alloy	Bulk crystal structure	Surface shape	$C_{max}/(mA \cdot h \cdot g^{-1})$	Cycle durability
As-cast			468	
Ball-milling with MgNi ^[1, 2]	Unchanged	Changed	470	Improved
Ball-milling with Raney Ni ^[3, 4]	Unchanged	Changed	495	Improved
Ball-milling with Cu powder	Changed	Changed	507	Improved

球磨前后合金电极的活化性能和最大放电容量如图 5 所示。铸态 TiV_{2.1}Ni_{0.3} 合金电极经 2 次充放电活化最大放电容量(C_{max}) 达到 468 mA · h/g, 与 Cu 粉复合球磨处理后的电极经 3 次充放电活化最大放电容量达到 507 mA · h/g, 球磨后比球磨前增大了 39 mA · h/g; 铸态 TiV_{2.1}Ni_{0.5} 电极经 3 次充放电活化最大放电容量为 418 mA · h/g, 与 Cu 粉复合球磨处理后的电极经 3 次充放电活化最大放电容量达到 443 mA · h/g, 球磨后较球磨前增大了 25 mA · h/g。表 1 列出了 TiV_{2.1}Ni_{0.3} 合金与 MgNi, Raney Ni, Cu 粉复合球磨后的最大放电容量。由表可见, 适宜的球磨处理均能有效提高合金的最大放电容量。

表 2 列出了 TiV_{2.1}Ni_{0.3} 和 TiV_{2.1}Ni_{0.5} 合金与 Cu 粉复合球磨前后 100 次循环后的容量保持率 $S_{100}(S_{100} = C_{100}/C_{max} \times 100\%)$ 和 30 次循环后 V 元素在碱液中的溶出量。由表可见, 经与 Cu 粉复合球磨处理后, TiV_{2.1}Ni_{0.3} 和 TiV_{2.1}Ni_{0.5} 合金的 100 次循环容量保持率比对应的铸态合金有了大幅提

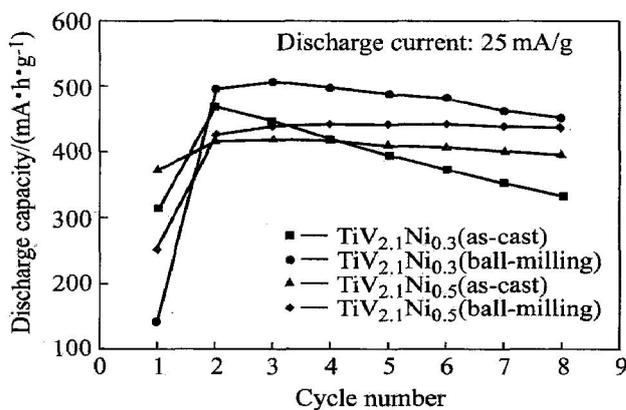


图 5 TiV_{2.1}Ni_{0.3} 和 TiV_{2.1}Ni_{0.5} 合金球磨前后的活化性能及最大放电容量

Fig. 5 Activation behaviors and maximum discharge capacities of TiV_{2.1}Ni_{0.3} and TiV_{2.1}Ni_{0.5} alloys before and after ball-milling

高, 循环稳定性能得到显著改善。同时可见, 无论是铸态合金或是球磨处理合金, 随着 Ni 含量从 0.3

增加到 0.5, 合金的 100 次循环容量保持率也明显增大, 循环稳定性得到改善。

表 2 TiV_{2.1}Ni_{0.3}和 TiV_{2.1}Ni_{0.5} 电极合金球磨前后经 100 次循环后的容量保持率 S_{100} 及 30 次循环后 V 的溶出量

Table 2 Capacity retention S_{100} after 100 cycles, V content in KOH solution after 30 cycles of TiV_{2.1}Ni_{0.3} and TiV_{2.1}Ni_{0.5} alloys before and after ball-milling

Alloy	Treatment	$S_{100}/\%$	V content/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
TiV _{2.1} Ni _{0.3}	As cast	11.31	32.52
	Ball-milling	31.11	27.23
TiV _{2.1} Ni _{0.5}	As cast	43.47	25.46
	Ball-milling	66.67	17.84

已有研究表明^[10, 11, 15], V 基固溶体合金中的 V 在充放电过程中向碱液中的溶出腐蚀导致了第二相网络结构的破坏与消失, 是此类合金循环容量衰退的主要原因。当合金中 Ni 含量从 0.3 增加到 0.5 时, 抑制了 V 向碱液中的溶出量(表 2), 使合金的循环稳定性得到改善。传统球磨使循环稳定性得到改善(表 1)的主要原因^[2~6]是在 V 基固溶体合金表面形成合金元素(Ti 和 V)与 Mg 或 Ni 的相互扩散层, 这一保护层抑制了 V 在碱液中的溶出量。而与 Cu 粉复合球磨处理使合金颗粒的表面状态发生改变, 同时第二相也转变成体心四方(bct)结构的 CuNi₂Ti 相。表面状态和第二相成分的同时转变比单纯的表面状态的转变又进一步抑制 V 向碱液中的溶出速度, 如铸态 TiV_{2.1}Ni_{0.3}、与 Ni 粉复合球磨的 TiV_{2.1}Ni_{0.3} 和与 Cu 粉复合球磨的 TiV_{2.1}Ni_{0.3} 经 30 次充放电循环后 V 元素在碱液中的溶出量分别为 32.52, 30.36 和 27.23 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。由此可见, 与 Cu 粉复合球磨处理使循环稳定性得到显著改善是合金的第二相成分及表面状态变化共同作用的结果, 这与传统球磨仅通过改变合金的表面状态来达到改善合金电化学性能的方法有所不同。

3 结论

1) 铸态 TiV_{2.1}Ni_{0.3} 和 TiV_{2.1}Ni_{0.5} 合金均由体心立方(bcc)结构的 V 基固溶体主相和 TiNi 基第二相组成; 当与 Cu 粉进行复合球磨处理后, 合金均变成由 V 基固溶体主相和体心四方(bct)结构的 CuNi₂Ti 第二相组成, 且合金颗粒的表面状态发生

改变, 富含 CuNi₂Ti 第二相的小颗粒比较均匀地分布在富含 V 基固溶体相的大颗粒周围。

2) 与 Cu 粉复合球磨处理后的 V 基固溶体型合金电极的最大放电容量增加了 25~39 mA·h/g, 100 次循环容量保持率大幅提高, 循环稳定性得到显著改善。

3) Cu 粉复合球磨处理是通过改变 V 基固溶体型合金的第二相成分和晶体结构以及合金颗粒的表面状态来改善合金的电极性能, 这与其他传统球磨方式仅通过改变合金的表面状态来改善电极性能的作用机制不同。

REFERENCES

- [1] 张耀, 李寿权, 应窈, 等. 球磨表面包覆对镁基贮氢合金电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 582-586.
ZHANG Yao, LI Shouquan, YING Tiao, et al. Effect of surface coating by ball milling on cycle stability of Mg-based hydrogen storage electrodes[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 582-586.
- [2] Choi W K, Tanaka T, Miyauchi R, et al. Electrochemical and structural characteristics of TiV_{2.1}Ni_{0.3} surface modified by ball-milling with MgNi[J]. J Alloys and Compounds, 2000, 299(1-2): 141-147.
- [3] Choi W K, Tanaka T, Morikawa T, et al. Effect of surface modification of TiV_{2.1}Ni_{0.3} by ball-milling with MgNi on charge-discharge cycle performance[J]. J Alloys and Compounds, 2000, 302(1-2): 82-86.
- [4] Inoue H, Miyauchi R, Tanaka T, et al. Effect of ball-milling with Ni and Raney Ni on surface structural characteristics of TiV_{2.1}Ni_{0.3} alloy [J]. J Alloys and Compounds, 2001, 325(1-2): 299-303.
- [5] Inoue H, Miyauchi R, Shinya R, et al. Charge-discharge characteristics of TiV_{2.1}Ni_{0.3} alloy surface modified by ball-milling with Ni or Raney Ni[J]. J Alloys and Compounds, 2002, 330(1-2): 597-600.
- [6] Kim J H, Lee H, Lee P S, et al. A study on the improvement of the cyclic durability by Cr substitution in V-Ti alloy and surface modification by the ball-milling process[J]. J Alloys and Compounds, 2003, 348(1-2): 293-300.
- [7] 迟洪忠, 陈长聘, 陈立新. 苯溶液中球磨 La₂Mg₁₆Ni 合金的储氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1374-1377.
CHI Hong-zhong, CHEN Chang-pin, CHEN Li-xin. Hydrogen storage properties of La₂Mg₁₆Ni alloy modifi-

- fied by ball milling in benzene[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1374 - 1377.
- [8] 王秀丽, 涂江平, 张孝彬, 等. 掺 Cr 纳米晶 Mg_2Ni 合金的气态储氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 907 - 911.
- WANG Xiuli, TU Jiangping, ZHANG Xiaobin, et al. Hydrogen storage properties of nanocrystalline Mg_2Ni alloys with Cr additions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 907 - 911.
- [9] 涂江平, 王秀丽, 高嵘岗, 等. 纳米 TiO_2 对 $Mg_2Ni_{0.75}Cr_{0.25}$ 合金储氢动力学性能的改善[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 47 - 50.
- TU Jiangping, WANG Xiuli, GAO Ronggang, et al. Improvement in hydrogen absorption and desorption kinetics of $Mg_2Ni_{0.75}Cr_{0.25}$ alloy by addition of TiO_2 nanoparticles[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 47 - 50.
- [10] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, et al. Phase structure of V-based solid solutions containing Ti and Ni and their hydrogen absorption-desorption properties[J]. J Alloys and Compounds, 1995, 224(1): 162 - 167.
- [11] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, et al. Metal hydride electrodes based on solid solution type alloy TiV_3Ni_x ($0 \leq x \leq 0.75$) [J]. J Alloys and Compounds, 1995, 226(1 - 2): 203 - 207.
- [12] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, et al. V-based solid solution alloys with Laves phase network: hydrogen absorption properties and microstructure [J]. J Alloys and Compounds, 1996, 236: 151 - 155.
- [13] Guo R, Chen L X, Lei Y Q, et al. The effect of Hf content on the phase structures and electrochemical properties of $V_{2.1}TiNi_{0.5}Hf_x$ ($x = 0 - 0.25$) hydrogen storage alloys[J]. J Alloys and Compounds, 2003, 352(1 - 2): 270 - 274.
- [14] Guo R, Chen L X, Lei Y Q, et al. The effect of Ni content on the phase structures and electrochemical properties of $V_{2.1}TiNi_x$ ($x = 0.1 - 0.9$) hydrogen storage alloys[J]. Int J Hydrogen Energy, 2003, 28(8): 803 - 808.
- [15] 朱云峰, 潘洪革, 刘永峰, 等. 新型钛钒系贮氢电极合金[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 680 - 684.
- ZHU Yunfeng, PAN Hongge, LIU Yongfeng, et al. New type TiV-based hydrogen storage electrode alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 680 - 684.

(编辑 陈爱华)