

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0680 - 05

新型钛钒系贮氢电极合金^①

朱云峰, 潘洪革, 刘永锋, 李 锐, 金勤伟, 王启东
(浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘 要: 研究了新型钛钒系贮氢电极合金 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ 的相结构、微观组织及电化学性能。XRD 及 EDS 分析表明: 铸态合金主要由 C14 Laves 相母体和树枝晶的钒基固溶体相组成, 同时由于成分偏析的缘故, 合金中还存在少量的 TiNi 基的第三相。热处理使得合金中 C14 Laves 相及钒基固溶体相的晶胞参数和晶胞体积增大, 促进合金成分的均匀化, 同时极大地改善了合金电极的综合电化学性能。

关键词: 钛; 钒; 贮氢电极合金; C14 Laves 相; TiNi 相; 电化学性能

中图分类号: TG 139

文献标识码: A

近年来, 由于镍金属氢化物(Ni/MH)二次电池的迅速发展, 作为其负极材料的贮氢电极合金因此而得到了人们的广泛关注和研究。事实上, 作为第 1 代贮氢电极合金, AB_5 型混合稀土系多元贮氢合金已经成功地应用于 Ni/MH 二次电池的负极材料中, 并且已经实现了大规模的产业化。

但是, 由于人们对 AB_5 型贮氢电极合金的研究已经日益成熟, 其实际容量($330 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)已经相当接近理论电化学容量($348 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$), 容量上升的空间较少, 这将越来越难以满足人们对高能量密度二次电池的需求; 另一方面, 由于高容量锂离子二次电池的迅速发展, 对 Ni/MH 二次电池形成了巨大的压力, 因此, 开发高性能贮氢电极合金成为国际上贮氢材料研究的热点^[1~8]。

当前国际上正在研究和开发的高性能贮氢电极合金主要包括: 1) AB_2 型 Zr(Ti) 基 Laves 相合金。Kim 等^[2]研究发现, Zr 基贮氢合金的容量可达 $392 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 然而 Zr 基合金由于存在活化困难以及大电流放电能力差等缺点而一直未能实用化。Ti 基合金是另外一种高容量 Laves 相合金, 其容量可达 $544 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 但是由于合金中的主吸氢元素 Ti, V 在电解液中的氧化、脱溶现象相当严重, 从而导致电极的循环稳定性比较差^[9~11]。2) 镁基合金。Iwakura 等^[4]研究了球磨 MgNi -石墨系复合贮氢合金的电化学性能, 发现其容量高达 $510 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 但是镁基合金的循环稳定性也比较差, 主要是由于合金中 Mg 元素在电解液中的氧化腐蚀

比较严重。3) 非 AB_5 型新型稀土基合金。Kohno 等^[12]研究表明, $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ 合金的电化学容量为 $410 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ (比 AB_5 型合金高 25%), 30 次循环具有良好的稳定性。但是有关这方面的研究还处于初始阶段, 国际上的相关报道也比较少, 从仅有的研究结果来看^[13], 长周期的循环稳定性比较差, 大电流放电能力也不够理想, 所以仍然需要不断探索和研究。4) 钒基合金。Iwakura 等^[6]研究指出, $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}$ 合金的理论电化学容量为 $1\,055 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 而实测容量为 $540 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。Tsukahara 等^[14]研究了三元钒钛镍系储氢合金 V_3TiNi_x 的电化学性能。当 $x = 0.56$ 时, 该合金具有最大的容量 $420 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。钒基合金同样也存在循环稳定性较差的问题, 尽管可以通过元素替代或热处理来改善合金电极的循环寿命, 但是其综合性能仍然不够理想, 离实用化还有较大距离。

作者开发出了另外一种高性能新型钛钒系贮氢电极合金, 并系统地研究了热处理前后合金的相结构、微观组织及电化学性能。

1 实验

合金 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ 采用真空悬浮熔炼技术熔炼而成, 各合金组元的纯度均在 99% (质量分数) 以上。铸锭(200 g)经反复翻转重熔 3~5 次以确保合金成分的均匀性。取部分合金进行真空

① 基金项目: 全国优秀博士学位论文作者专项资金资助项目(2000052)

收稿日期: 2002 - 08 - 08; 修订日期: 2002 - 09 - 29

作者简介: 朱云峰(1978 -), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 潘洪革, 研究员; 电话: 0571 - 87952576; 传真: 0571 - 87951152; E-mail: honggepan@zjuem.zju.edu.cn

退火处理, 退火条件为 1 273 K 保温 8 h, 冷却方式为水冷。然后各取部分合金并将其机械粉碎研磨至 50 μm 大小的颗粒, 用作电极材料和 XRD 测试样品。扫描电镜样品经表面磨平、抛光后, 以 10% 的 HF, 10% 的 HCl 和 80% 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (均为体积分数) 混合液腐蚀, 合金中不同相的化学成分采用 EDS 分析确定。合金晶体结构和晶胞参数在 Philip X 射线衍射仪上测量 ($\text{CuK}\alpha$ 射线)。

将 100 mg 合金粉和 400 mg 羰基镍粉混合均匀, 然后在 25 MPa 的压力下冷压至直径为 10 mm, 厚度为 1 mm 的薄片作为测量电极。合金电极的电化学性能测试在三电极系统中进行, 该系统由工作电极 (MH 电极)、烧结 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 辅助电极和 Hg/HgO 参比电极构成。测试温度维持在 303 K, 以 6 mol/L KOH 碱液作为电解液。所有的合金电极均采用 100 mA/g 电流充电, 充电时间为 5 h, 充电结束后静置 10 min, 然后再以 60 mA/g 电流进行放电, 放电截止电位为 -0.6 V (相对于 Hg/HgO 参比电极)。为了研究合金的高倍率放电能力, 同时也测量了合金电极在不同放电电流密度下的放电容量。

2 结果和讨论

2.1 合金结构

图 1 所示为合金 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ 热处理前后的 XRD 图谱。研究表明, 合金主要由六方结构的 C14 Laves 相和体心立方 (BCC) 结构的钒基固溶体相所组成。这 2 个相的晶胞参数经计算列于表 1 中, 比较可知, 热处理使得合金中 C14 Laves 相的 a 轴和 c 轴以及钒基固溶体相的 a 轴同时增大, 相应的晶胞体积亦增大。

图 2 所示为合金 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ 热处理前后的 SEM 照片。结合能谱 (EDS) 分析可知, 铸态合金 (图 2 (a)) 主要由淡灰色的 C14 Laves 相母体 (图中标号 A) 和深灰色的钒基固溶体相树枝晶 (图中标号 B) 所组成, 这与 XRD 的分析结果是一致的。此外, 合金中还发现有少量黑色的第三相 (图中标号 C) 同时分布于 C14 Laves 相和钒基固溶体相中, 经分析, 该相中富含 Ti 和 Ni, 这主要是由于合金在凝固的过程中产生了成分偏析而导致的结果, 并且由于该相的含量比较少, 相丰度较小, 因此难以从 XRD 的图谱中识别出来。图 2 (b) 为热处理后合金的微观组织, 可以发现, 合金仍然主要由淡灰色的 C14 Laves 相母体和深灰色的

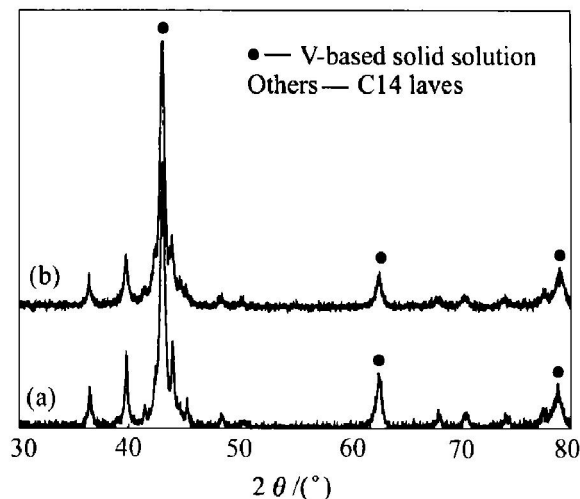


图 1 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ 贮氢电极合金的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ hydrogen storage electrode alloys (a) —As cast; (b) —Heat-treated (1 273 K, 8 h)

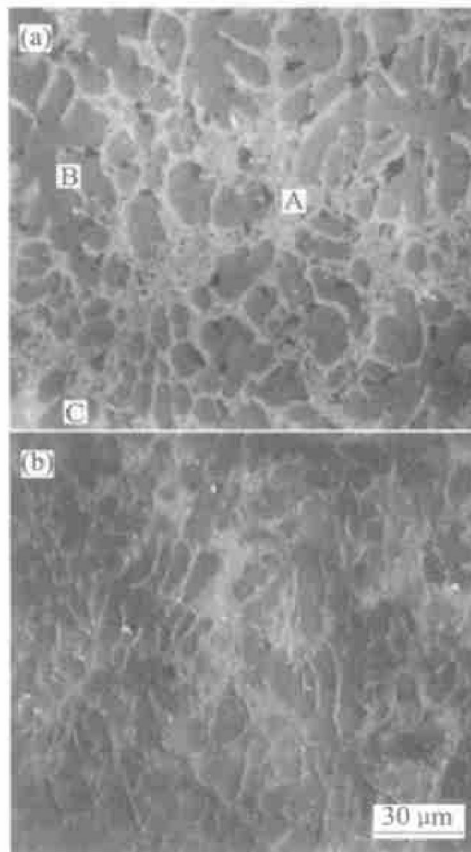


图 2 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ 贮氢电极合金的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ hydrogen storage electrode alloys (a) —As cast; (b) —Heat-treated (1 273 K, 8 h)

钒基固溶体相树枝晶所组成, 并且与铸态合金相比, 钒基固溶体相的树枝晶变得更加细小和均匀,

表 1 Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{2.665}Mn_{0.535}Cr_{0.8}Ni 贮氢电极合金的相结构、相成分及晶胞参数

Table 1 Phase structure, phase composition and lattice parameters of Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{2.665}Mn_{0.535}Cr_{0.8}Ni hydrogen storage electrode alloys

Sample	Phase	Composition, <i>x</i> / %						Lattice parameter/μm		Cell volume / μm ³
		Ti	Zr	V	Mn	Cr	Ni	<i>a</i>	<i>c</i>	
As-cast	C14	22.84	10.55	18.14	8.92	5.02	34.53	4.920 × 10 ⁻⁴	8.017 × 10 ⁻⁴	168.10 × 10 ⁻¹²
	BCC	5.58		61.79	8.52	20.30	3.81	2.973 × 10 ⁻⁴		26.28 × 10 ⁻¹²
Heat-treated (1 273 K, 8 h)	C14	22.92	10.60	17.87	8.98	4.78	34.85	4.929 × 10 ⁻⁴	8.036 × 10 ⁻⁴	169.10 × 10 ⁻¹²
	BCC	5.73		62.29	7.30	20.45	4.23	2.976 × 10 ⁻⁴		26.36 × 10 ⁻¹²

同时 TiNi 基偏析相的含量大大地减少了, 表明了经过退火处理后, 合金的成分变得更加均匀。

合金中 C14 Laves 相和钒基固溶体相的化学成分经分析后列于表 1。从表中可以看出, 热处理使得 C14 Laves 相和钒基固溶体相中的 Ti, Ni 含量同时增加, C14 Laves 相中的 V, Cr 含量下降而钒基固溶体相中的 V, Cr 含量增加, Mn 含量在 C14 Laves 相中增加而在钒基固溶体相中下降。此外, 在钒基固溶体相中没有检测到 Zr 的存在, 而它在 C14 Laves 相中的含量略有增加, 表明 Zr 主要存在于 C14 Laves 相中。前面指出, 热处理使得合金中 TiNi 基偏析相的含量大大减少, 表明随着退火过程的进行, 该相发生了分解, 并促使 Ti 和 Ni 扩散进入 C14 Laves 相和钒基固溶体相中, 从而导致 C14 Laves 相和钒基固溶体相中的 Ti, Ni 含量同时增加。

2.2 电化学性能

图 3 显示了热处理前后合金电极的电化学容量与循环次数之间的关系。从图中可以看出, 热处理明显改善了合金电极的循环寿命, 提高了合金电极的最大容量。表 2 列出了热处理前后合金电极的电化学性能参数。可以发现, 经过真空退火处理之后, 合金电极的最大容量 ($C_{\max}$) 从铸态时的 379.8 mA·h/g 提高到了 394.6 mA·h/g, 而活化周期数却从 11 降低到了 8, 表明热处理亦改善了合金电极的活化性能。合金电极的容量衰退率可以根据以下公式计算:

$$D_{d,c} = \frac{C_{d,max} - C_{d,n}}{n - n_{max}} \tag{1}$$

式中 $D_{d,c}$ 为放电电流密度为 I_d 时电极的容量衰退率, mA·h/(g·cycle); $C_{d,max}$ 为放电电流密度为 I_d 时电极的最大容量, mA·h/g; $C_{d,n}$ 为放电电流密度为 I_d 时第 n 个循环的电极容量, mA·h/g, n_{max} 为电极达到最大容量时的循环次数。

当放电电流密度 $I_d=60\text{ mA/g}$ 时, 电极的容量

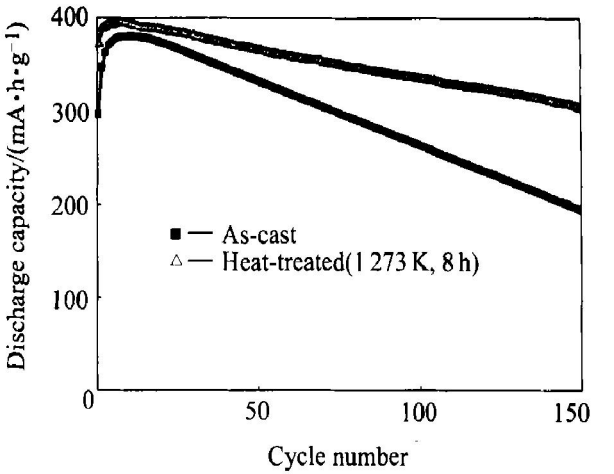


图 3 Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{2.665}Mn_{0.535}Cr_{0.8}Ni 贮氢合金电极放电容量与循环次数的关系

Fig. 3 Relationship of discharge capacity with cycle number for Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{2.665}Mn_{0.535}Cr_{0.8}Ni hydrogen storage alloy electrodes at 303 K

表 2 Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{2.665}Mn_{0.535}Cr_{0.8}Ni 贮氢合金电极的电化学性能

Table 2 Electrochemical properties of Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{2.665}Mn_{0.535}Cr_{0.8}Ni hydrogen storage alloy electrodes

Property	$C_{\max}/$ (mA·h·g ⁻¹)	$n_a^{①}$	$D_{60,c}^{②}/$ (mA·h·g ⁻¹ ·cycle ⁻¹)	$R_{600}^{③}/$ %
As-cast	379.8	11	1.33	57.22
Heat-treated (1 273 K, 8 h)	394.6	8	0.63	67.87

①—Cycle numbers needed to activate electrodes; ②—Capacity decay rate at discharge current density $I_d=60\text{ mA/g}$; ③—High rate dischargeability with discharge current density $I_d=600\text{ mA/g}$.

衰退率 $D_{60,c}$ 经计算列于表 2 中。可见, 热处理使得电极的 $D_{60,c}$ 从铸态时的 1.33 mA·h/(g·cycle) 降低到了 0.63 mA·h/(g·cycle), 提高了合金电极的循环稳定性。

图 4 所示为热处理前后合金电极的高倍率放电

性能(HRD)。高倍率放电能力 R_d 可以通过以下公式计算:

$$R_d = \frac{C_d}{C_d + C_{60}} \times 100\% \quad (2)$$

式中 C_d 为放电电流密度为 I_d 时电极的放电容量, $\text{mA} \cdot \text{h/g}$; C_{60} 为当以大电流密度 I_d 放电结束后, 再以小电流密度 ($I = 60 \text{ mA/g}$) 放电所得到的剩余放电容量, $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。

从图 4 可以看出, 热处理提高了合金电极的高倍率放电能力。合金电极在放电电流密度 $I_d = 600 \text{ mA/g}$ 时的高倍率放电能力 R_{600} 经计算列于表 2 中。可见, 热处理使得电极的 R_{600} 从铸态时的 57.22% 提高到了 67.87%。

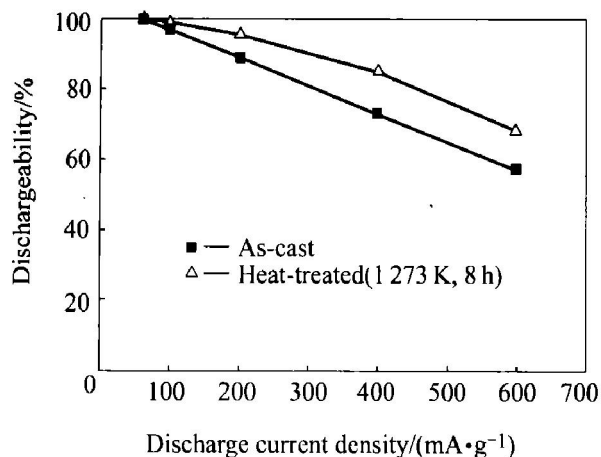


图 4 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ 贮氢合金电极的高倍率放电性能

Fig. 4 High rate dischargeability of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ hydrogen storage alloy electrodes at 303 K

2.3 分析与讨论

铸态合金 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ 为多相体系, 合金中除了 C14 Laves 相和钒基固溶体相以外, 还存在少量的 TiNi 基的偏析相, 而退火处理则有利于消除 TiNi 基的偏析相, 细化钒基固溶体相的树枝晶, 促使合金成分的均匀化, 同时极大地改善了合金电极的综合电化学性能, 包括容量、循环寿命、活化和高倍率放电性能。

单一的钒基固溶体相在电解液中由于缺乏电催化活性而难以可逆地吸放氢, 仅具有很少的电化学可逆容量, 然而在其他相 (C14 Laves 相或 TiNi 相) 的催化作用下, 钒基固溶体相则能够被活化而可逆地吸放相当数量的氢, 从而具备较高的可逆电化学容量^[5, 7, 14]。所研究的合金中 C14 Laves 相和钒基固溶体相为主要的吸氢相, C14 Laves 相同时还充当了

钒基固溶体相吸氢的催化相, 而 TiNi 基的偏析相亦能够催化钒基固溶体相吸氢, 这样就形成了一个相互协同的多相贮氢体系, 使得合金具有较高的电化学容量。

热处理提高了合金电极的放电容量, 主要原因是: 首先, 热处理消除了铸态合金中的 TiNi 基偏析相, 细化了钒基固溶体相的树枝晶, 促使了合金成分的均匀化, 这样将有利于发挥 C14 Laves 相对钒基固溶体相吸氢的催化作用, 同时由于 TiNi 相的贮氢容量比 C14 Laves 相和钒基固溶体相的贮氢容量小得多, 因此 TiNi 基偏析相含量的减少将会在一定程度上导致合金容量的上升; 其次, 钒基固溶体合金被认为是一种具有较高容量的贮氢合金, 实测容量超过了 $500 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ^[6]。前面的分析指出, 热处理提高了合金中钒基固溶体相中的钒含量, 这也将一定程度上提高钒基固溶体相的贮氢容量, 从而提高整个合金的容量。

热处理提高了合金电极的循环寿命, 主要原因是: 首先, 热处理使得合金的成分变得更加均匀, 细化了钒基固溶体相的树枝晶, 这将有利于提高合金在碱液中的抗腐蚀和抗粉化能力, 从而提高合金电极的循环稳定性; 其次, Tsukahara 等^[15]指出, 热处理有利于改善钒基固溶体合金的循环寿命, 其原因在于热处理降低了第二相 (C14 Laves 相) 中的钒含量, 因为 C14 Laves 相中的钒在碱液中很容易被腐蚀脱溶, 从而导致合金容量的快速衰退。本研究发现, 合金 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ 经热处理后 C14 Laves 相中的钒含量亦有所降低, 从而也将有利于提高合金电极的循环稳定性。

热处理提高了合金电极的高倍率放电能力, 改善了电极的活化性能, 这主要得益于合金中 C14 Laves 相及钒基固溶体相中 Ni 含量的增加。由于 Ni 在碱液中具有较大的电催化活性, 热处理提高了 C14 Laves 相及钒基固溶体相中的 Ni 含量, 这将有利于提高合金电极在碱液中的反应表面积, 从而提高电极的大电流放电能力和活化性能。

REFERENCES

- [1] Ovshinsky S R, Fetcenko M A, Ross J. A nickel metal hydride battery for electric vehicles [J]. Science, 1993, 260: 176 - 181.
- [2] Kim D M, Jeon S W, Lee J Y. A study of the development of a high capacity and high performance Zr-Ti-Mn-V-Ni hydrogen storage alloy for NiMH rechargeable batteries [J]. J

- Alloys Comp, 1998, 279: 209 - 214.
- [3] 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.
- [4] Iwakura C, Inoue H, Zhang S G, et al. Raman and X-ray photoelectron spectroscopic investigations on a new electrode material for nickel-metal hydride batteries: MgNi-graphite composites prepared by ballmilling [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146: 1659 - 1663.
- [5] Kuriyama N, Chartouni D, Tsukahara M, et al. Scanning tunneling microscopy in situ observation of phase-selective cathodic hydrogenation of a V-Ti-Ni-based multiphase alloy electrode [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 1998, 1(1): 37 - 38.
- [6] Iwakura C, Choi W K, Miyauchi R, et al. Electrochemical and structural characterization of Ti-V-Ni hydrogen storage alloys with BCC structure [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147: 2503 - 2506.
- [7] Tsukahara M, Kamiya T, Takahashi K, et al. Hydrogen storage and electrode properties of V-based solid solution type alloys prepared by a thermic process [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147: 2941 - 2944.
- [8] 马建新, 潘洪革, 田清华, 等. 热处理温度对 AB₅ 型 $\text{Mn}_{1.6}\text{Co}_{0.85}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.15}$ 贮氢电极合金微结构和电化学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 587 - 592.
- MA Jianxin, PAN Hongge, TIAN Qinghua, et al. Effects of heat-treatment temperature on microstructure and electrochemical properties of AB₅ type $\text{Mn}_{1.6}\text{Co}_{0.85}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.15}$ hydride electrode alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 587 - 592.
- [9] Yu J S, Lee S M, Cho K, et al. The cycle life of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{0.8}$ ($x = 0$ to 0.5) alloys for metal hydride electrodes of Ni-metal hydride rechargeable battery [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147: 2013 - 2017.
- [10] ZHU Yurfeng, PAN Hongge, WANG Guoyuan, et al. Phase structure, crystallography and electrochemical properties of laves phase compounds $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{1.6}\text{Mn}_{0.8-x}\text{M}_x\text{Ni}_{0.6}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Co}$) [J]. Int J Hydrogen Energy, 2001, 26: 807 - 816.
- [11] ZHU Yurfeng, PAN Hongge, GAO Mingxia, et al. The effect of Zr substitution for Ti on the microstructures and electrochemical properties of electrode alloys $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{V}_{1.6}\text{Mn}_{0.32}\text{Cr}_{0.48}\text{Ni}_{0.6}$ [J]. Int J Hydrogen Energy, 2002, 27: 287 - 293.
- [12] Kohn T, Yoshida H, Kawashima F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_{12}\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ [J]. J Alloys Comp, 2000, 311: L5 - L7.
- [13] Chen J, Kuriyama N, Takeshita H T, et al. Hydrogen storage alloys with PuNi_3 -type structure as metal hydride electrodes [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2000, 3: 249 - 252.
- [14] 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 Comp, 1995, 226: 203 - 207.
- [15] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, et al. Heat-treatment effects of V-based solid solution alloy with TiNi-based network structure on hydrogen storage and electrode properties [J]. J Alloys Comp, 1996, 243: 133 - 138.

New type TiV-based hydrogen storage electrode alloy

ZHU Yurfeng, PAN Hongge, LIU Yongfeng,

LI Rui, JIN Qirwei, WANG Qidong

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The phase structure, microstructure and electrochemical properties of the new type TiV-based hydrogen storage electrode alloy $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.665}\text{Mn}_{0.535}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}$ were studied. It is found by XRD and EDS analysis that the as-cast alloy mainly consists of the C14 Laves phase matrix and the dendritic V-based solid solution phase. Besides, a small amount of third TiNi-based phase precipitates in the as-cast alloy due to the compositional segregation during solidification. Annealing treatment leads to the increase in lattice parameters and unit cell volumes of both the C14 Laves phase and the V-based solid solution phase, makes the alloy composition more homogeneous and improves greatly the overall electrochemical properties of the alloy electrode.

Key words: Ti; V; hydrogen storage electrode alloy; C14 Laves phase; TiNi-based phase; electrochemical property

(编辑 陈爱华)