$Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极合金微观结构及电化学性能研究

乔玉卿[1,2]　赵敏寿*[,1,2]　李梅晔[2]　朱新坚[3]　曹广益[3]
([1] 燕山大学亚稳材料重点实验室,秦皇岛　066004)
([2] 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)
([3] 上海交通大学燃料电池研究室,上海　200030)

摘要: 采用 XRD、FESEM-EDS、ICP 及 EIS 等方法研究了 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极合金微观结构和电化学性能。X 射线衍射分析表明:该合金由体心立方结构(bcc)的 V 基固溶体主相和少量六方结构的 C14 型 Laves 相组成;FESEM 及 EDS 分析表明:V 基固溶体主相形成树枝晶,C14 型 Laves 相呈网格状围绕着树枝晶的晶界,元素在两相中的分布呈现镜像关系。电化学性能测试结果表明:该合金的氢化物电极在 303~343 K 较宽的温度区间内,表现出较高的电化学容量,在 303 K 和 343 K 时,电化学容量分别为 337.0 $mAh\cdot g^{-1}$ 和 327.9 $mAh\cdot g^{-1}$。在 303 K 循环 100 周后,容量为 282.7 $mAh\cdot g^{-1}$。ICP 分析结果表明,氢化物电极在充放电循环过程中,V 及 Zr 元素向 KOH 电解质中的溶出较为严重。EIS 研究表明,金属氢化物电极表面电化学反应的电荷转移电阻(R_T)随循环次数的增加而增加,相应的交换电流密度则随循环次数的增加而降低。氢化物电极循环过程中 R_T 的增大以及 V 和 Zr 元素的溶解,可能是导致电极容量衰减的主要原因。

关键词: Ni-MH 电池; 氢化物电极;V 基固溶体;电化学阻抗
中图分类号: O611.61; O614; O614.51+1; TM912.9　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1001-4861(2006)03-0415-06

Microstructure and Electrochemical Characteristics of $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ Hydride Alloy

QIAO Yu-Qing[1,2]　ZHAO Min-Shou*[,1,2]　LI Mei-Ye[2]　ZHU Xin-Jian[3]　CAO Guang-Yi[3]
([1]*Key Laboratory of Metastable Material Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei* 066004)
([2]*Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academic of Science, Changchun* 130022)
([3]*Institute of Fuel Cell, Shanghai Jiaotong University, Shanghai* 200030)

Abstract: Microstructure and electrochemical properties of $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ hydride alloy have been investigated by using XRD, SEM-EDS, ICP and EIS measurements. The result of XRD analysis shows that the alloy is mainly composed of V-based solid solution phase with body-centered-cubic (bcc) structure and C14 Laves phase with hexagonal structure. V-based solid solution phase is dendrite embeds mainly in the matrix of C14 Laves phase, and the distribution of the component elements in the two phases has a mirror relationship. The maximum discharge capacity of $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ hydride alloy has reached 337.0 $mAh\cdot g^{-1}$ with good cycle stability. The alloy electrode has a higher discharge capacity within a wide temperature region from 303 K to 343 K, and the discharge capacity is 327.9 $mAh\cdot g^{-1}$ at 343 K. ICP analyses indicate that the dissolution of V and Zr to KOH solution is rather seriously. The result of electrochemical impedance spectrometry (EIS) indicates that the charge transfer resistance (R_T) increases with increasing cycle number and the exchange current density (I_0) decreases with increasing cycle number. The increase of R_T and the dissolution of V and Zr element are perhaps main factors affecting the discharge capacity.

Key words: Ni-MH battery; metal hydride electrode; V-based solid solution; EIS

收稿日期:2005-07-18。收修改稿日期:2005-12-05。
国家自然科学基金资助项目(No.20171042)。
*通讯联系人。E-mail:zhaoms@ysu.edu.cn;Tel:0335-8061569;0431-5262235
第一作者:乔玉卿,女,33 岁,博士研究生;研究方向:新能源材料化学。

近年来，新型高容量金属氢化物电极的研究是Ni-MH 电池研究的热点[1~6]。V 基固溶体储氢合金因具有很高的理论电化学容量而颇受关注，但此类合金吸放氢的动力学性能较差，氢化物过于稳定，在室温条件下，几乎不具备可逆吸放氢能力，且在强碱溶液中易腐蚀，导致氢化物电极的电化学性能严重恶化。据文献报道[7,8]，在 V 基固溶体的晶界上析出电化学催化性能良好的 TiNi 第二相，可改善合金表面的活性；另外，在 V 基固溶体合金中添加 Zr 和 Hf[9]等元素，合金中出现六方结构的 C14 型 Laves 相(第二相)，可使合金的循环稳定性及高倍率性能得到明显提高。本课题组曾对 Ti-V-Cr-Ni 固溶体电极合金的微观结构和电化学性能进行了研究[2]。结果表明，TiNi 基第二相作为合金电极电化学反应的催化相，其活性较低，在 313 K 时，最大放电容量为 240 mAh·g^{-1}。为进一步提高合金电极的电催化活性和放电容量，本文在固溶体合金体系中添加 Zr 元素，旨在合金中生成高催化活性的 C14 型 Laves 相，以改善合金的吸放氢动力学性能，并对 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 金属氢化物电极合金的微观结构和电化学性能进行了研究。

1 实验部分

将纯度均高于 99.9 %的金属元素按设计合金组成($Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$)进行配比，在 Ar 气保护下，采用真空电弧熔炼法制备合金样品，为使合金组份均匀，在炼炉过程中，将合金锭翻转并反复熔炼 4 次。部分合金锭采用机械研磨法粉碎并筛分出 300 目合金粉，用于氢化物电极电化学性能测试，其中少量合金粉采用 D/MAX-rB 粉末 X 射线衍射仪(Cu $K\alpha$，50 kV，250 mA，Si 内标校正) 进行 XRD 分析。另一部分合金锭进行采样、机械打磨、剖光及化学刻蚀处理后，采用 XL30 ESEM FEG 场发射环境扫描电子显微镜(FESEM)观察合金表面金相组织，并对组分进行 EDS 分析。

将合金粉与羰基 Ni 粉导电剂以 1:4.5 的质量比混合均匀，在 12 MPa 压力下冷压制备厚 1 mm、直径为 10 mm 的圆片状金属氢化物电极。电化学性能测试采用常规的三电极系统，其中金属氢化物电极为工作电极，氢氧化镍($Ni(OH)_2$ / NiOOH)电极为对电极(其容量远高于工作电极)，Hg/HgO 电极为参比电极，电解液为 6 mol·L^{-1} KOH 溶液，采用计算机控制的 DC-5 电池性能测试仪测定金属氢化物电极的放电容量、循环稳定性、倍率放电性能以及温度对放电容量的影响，放电截止电压为−0.6 V(相对 Hg/HgO 参比电极)。电化学交流阻抗谱 (EIS) 采用 Solartron1470 与 1255B 频谱分析测试仪进行测定，扫描电压为 5 mV ，频率为 0.1~10^5 Hz。

2 结果与讨论

2.1 合金晶体结构

图 1 为 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极合金的 X 射线衍射图。由图分析可知，合金主相为体心立方结构(bcc)的 V 基固溶体，伴有少量六方结构的 C14 型 Laves 相。V 基固溶体相和 C14 型 Laves 相的晶胞参数和晶胞体积采用 Jad5 软件进行计算，结果见表 1。

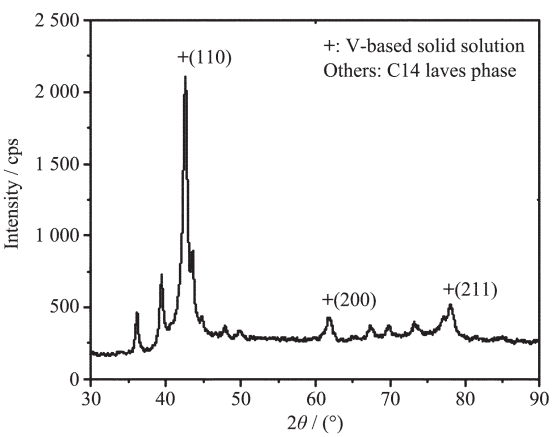


图 1 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 固溶体合金的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ solid solution alloy

表 1 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 固溶体合金的两相组成及晶胞参数

Table 1 Phase composition and lattice parameter of $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ solid solution alloy

Sample phase	Composition / atom%						Lattice parameter / nm		Cell volume / nm^3
	Ti	V	Cr	Ni	Zr	Nb	*a*	*c*	
bcc	4.71	66.72	19.91	5.84	1.71	1.10	0.299		0.026 6
C14 laves	15.74	22.92	3.95	33.55	20.41	3.44	0.497	0.827	0.177
Ti-rich lard	48.20	16.80	3.92	12.16	16.85	2.07			

图 2 为 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极合金的场发射扫描电镜(FESEM)照片。由照片可以清晰看出 V 基固溶体主相形成树枝晶，C14 Laves 相呈网格状围绕着树枝晶的晶界。采用 EDS 方法对两相的组成元素进行半定量分析，结果见图 3。其中 V 基固溶体相组成为 $Ti_{0.05}Zr_{0.02}V_{0.67}Nb_{0.01}Cr_{0.20}Ni_{0.06}$，主要由 V、Cr 元素组成；C14 Laves 相组成为 $Ti_{0.16}Zr_{0.20}V_{0.23}Nb_{0.03}Cr_{0.04}Ni_{0.35}$，基本符合 AB_2 型结构，主要由 Zr、Ti 及 Ni 元素组成；需要指出的是，图 3 中在 V 基固溶体相和 C14 Laves 相之间存在少量的不规则的夹杂物，EDS 测试表明其组成为 $Ti_{0.48}Zr_{0.17}V_{0.17}Nb_{0.02}Cr_{0.04}Ni_{0.12}$，这可能是由于电弧熔炼过程中元素偏析所致。图 4 为两相组成元素的线扫描图，其中 V、Cr、Zr、Ti 及 Ni 元素在两相中的分布呈现镜像关系，这和图 3 的分析结果完全吻合。

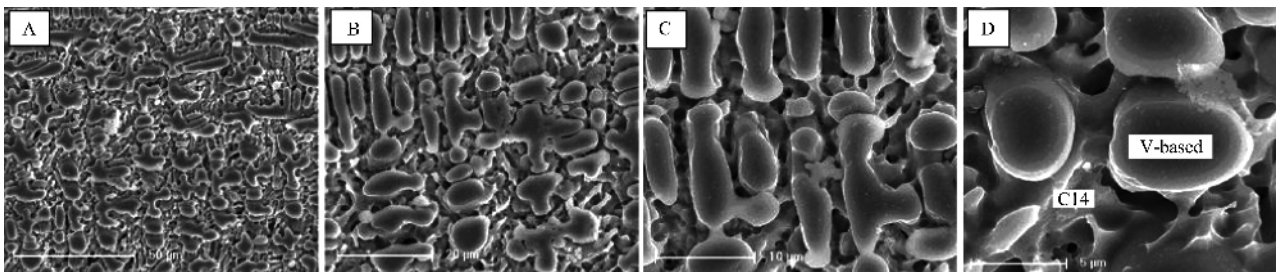
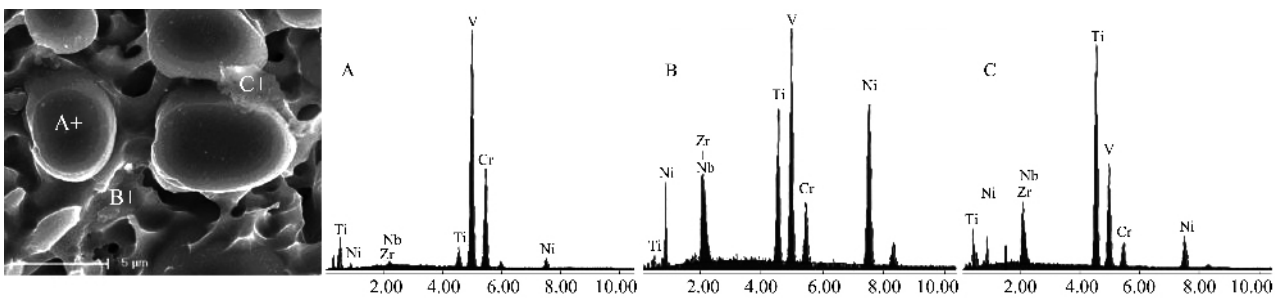


图 2　$Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 固溶体合金的 FESEM 照片

Fig.2　FESEM of $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ solid solution alloy



A: V-based solid solution ($Ti_{0.05}Zr_{0.02}V_{0.67}Nb_{0.01}Cr_{0.20}Ni_{0.06}$); B: C14 Laves phase ($Ti_{0.16}Zr_{0.20}V_{0.23}Nb_{0.03}Cr_{0.04}Ni_{0.35}$); C: Ti-rich Lard ($Ti_{0.48}Zr_{0.17}V_{0.17}Nb_{0.02}Cr_{0.04}Ni_{0.12}$)

图 3　$Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 固溶体合金的 EDS 能谱图

Fig.3　EDS profile for $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ solid solution alloy

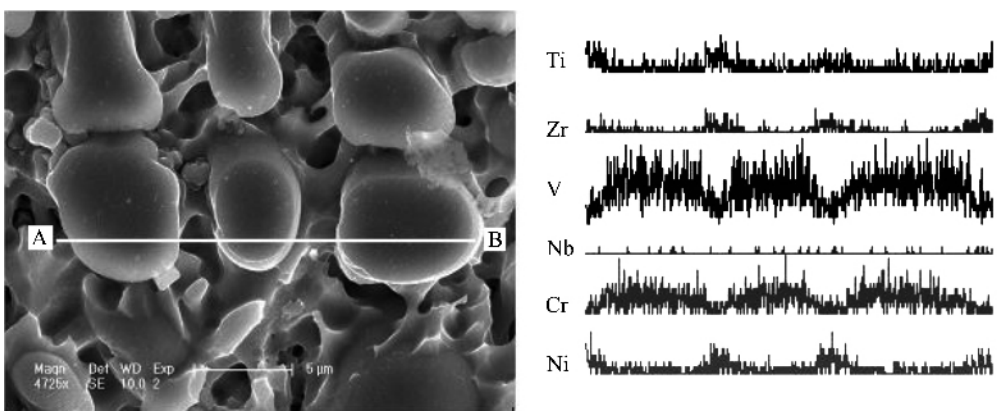


图 4　$Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 固溶体合金的 FESEM-EDS 线扫描图

Fig.4　FESEM-EDS line scanning profile for $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ solid solution alloy

2.2　氢化物电极的活化性能、最大放电容量及循环寿命

图 5 为 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 金属氢化物电极在 303 K 时的放电容量曲线，当电极循环 6 个周期后，可达到完全活化，其最大放电容量为 337.0 $mAh \cdot g^{-1}$，当氢化物电极进行 100 周循环后，其放电

容量为 282.7 mAh·g^{-1},为最大放电容量的 83.9%,表明氢化物电极具有较好的循环稳定性。

为了探索氢化物电极容量衰减的原因，采用 ICP 对循环 100 周次后的 KOH 电解质进行分析,结果表明,Ti、V 及 Zr 元素的浓度分别为 5.8、109 和 33.7 mg·L^{-1},其中 V 元素的浓度最高,分别是 Ti 和 Zr 浓度的 18.8 倍和 3.5 倍,其他元素未检测到。作为 V 基固溶体主要吸氢元素,V 的溶解会导致氢化物电极容量衰减,另外 Zr 的溶解将导致 C14 第二相的减少,氢化物电极合金的电催化活性降低,因而,组分元素 V 和 Zr 的溶解可能是氢化物电极容量衰减的主要原因。

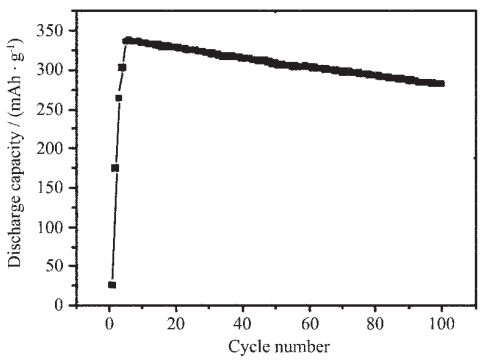


图 5 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极在 303 K 的放电容量曲线

Fig.5 Discharge capacity as a function of cycle number for $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ alloy electrode at 303 K

2.3 温度对电极电化学性能的影响

温度是氢化物电极电化学性能的重要影响因素,在 303~343 K 条件下,研究了温度对 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}N_{i0.3}$ 氢化物电极的电化学容量的影响,结果见图 6，由图可知：在 303~343 K 较宽的温度区间内，金属氢化物电极表现出较高的电化学容量,在 343 K 时放电容量高达 327.9 mAh·g^{-1}，约为 303 K 放电容量的 97.3%,表明较高的温度环境下 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极仍有较高的放电容量,与稀土基 AB_5 型[10]负极材料在 323 K 以上放电容量严重衰减相比,$Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极在动力电池方面的开发研究具有潜在的应用价值。

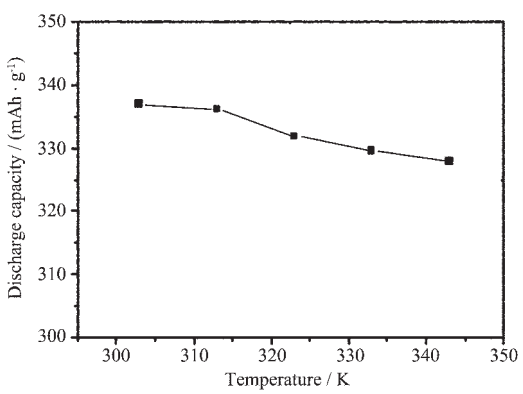


图 6 温度对 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极放电容量的影响

Fig.6 Effect of temperature on discharge capacity of $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ alloy electrode

2.4 电极高倍率放电性能

$Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 金属氢化物电极以 60 mA·g^{-1} 充电,在 303 K 条件下,分别以 60、120、240、360、480 及 600 mA·g^{-1} 的电流密度放电，测定电极的高倍率放电性能(HRD),测试结果见图 7。由图可知，氢化物电极的倍率放电性能随着电流密度的增加几乎直线下降，表明氢化物电极的倍率放电性能较差,例如,当以 360 mA·g^{-1} 放电时,其放电容量约为 60 mA·g^{-1} 放电容量的 70.1 %，当以 600 mA·g^{-1} 放电时，其放电容量仅仅为 60 mA·g^{-1} 放电容量的 35.1%。

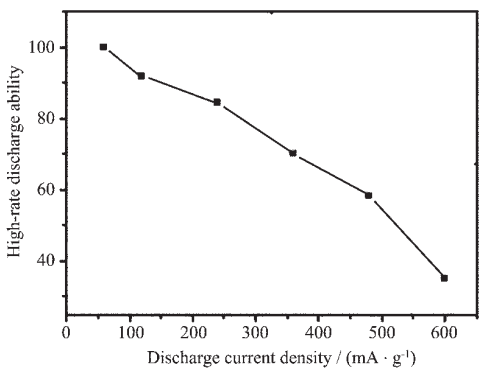


图 7 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极在 303 K 的高倍率放电性能

Fig.7 HRD of $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ alloy electrode at 303 K

2.5 电化学阻抗

图 8 为 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极分别在循环 20、50 及 100 周次时、放电深度为 50 % DOD 的电化学阻抗谱 (EIS)。由图可知 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极的电化学阻抗谱由高频区的小半圆、低频区的大半圆以及尾部的直线组成,其中高频区的小半圆不明显。根据电化学阻抗谱等效电路分析模型[11,12],采用 ZVIEW 分析软件对谱图进行拟合，其中低频区大半圆的阻抗对应于氢化物电极电化学反应的电荷转移电阻 R_T,根据公式 $I_0=RT/nFR_T$,计算电极电化学反应的交换电流密度(I_0),结果见表 2。

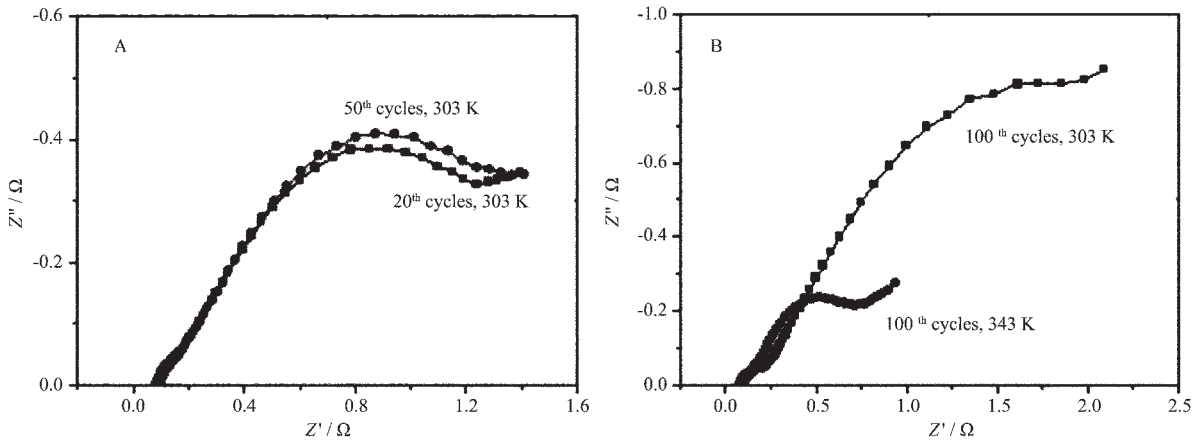


图 8　$Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极在 20th、50th 和 100th 循环 50% DOD 的电化学阻抗谱

Fig.8　Electrochemical impedance spectroscopy of $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ alloy electrode at 50% DOD with 20th, 50th and 100th cycles

表 2　$Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极的电荷转移电阻和交换电流密度

Table 2　Charge-transfer reaction resistances, Exchange current density of $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ alloy electrode

Cycles	20th /303 K	50th /303 K	100th /303 K	100th /343 K
R_T / Ω	1.350	1.419	3.166	0.495
I_0 / (mA·g^{-1})	128.91	122.65	54.97	397.99

$Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极的电荷转移电阻随着循环次数的增加而增加，在循环 20、50 及 100 周次后，其电荷转移电阻(R_T)分别为 1.350、1.419 和 3.166 Ω，相应的电化学反应的交换电流密度(I_0)则随着循环次数的增加而降低，分别为 128.91、122.65 及 54.97 mA·g^{-1}。氢化物电极的电荷转移电阻随着循环次数的增加而增加，导致电极电化学反应的交换电流密度(I_0)降低，这可能是影响 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 金属氢化物电极放电容量的重要因素。

由表 2 可以看出，$Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极的电化学阻抗对温度非常敏感，在循环 100 周次后，当温度从 303 K 升至 343 K 时，其电荷转移电阻(R_T)从 3.166 Ω 下降至 0.495 Ω，同时交换电流密度(I_0)则从 54.97 mA·g^{-1} 增加至 397.99 mA·g^{-1}，表明高温有利于电化学反应的进行。

3　结　论

(1) $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极合金由 bcc 结构的 V 基固溶体主相和少量的 C14 型 Laves 相组成；其中 V 基固溶体主相为树枝晶形状，C14 第二相呈网格状填充于树枝晶空隙中。

(2) $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极具有较好的活化性能，303~343 K 较宽的温度区间具有较高的放电容量，在 343 K 时，其放电容量高达 327.9 mAh·g^{-1}，对于 Ni-MH 电池在动力电池方面的开发研究具有潜在的应用价值。

(3) 氢化物电极循环过程中，电极合金组成元素 V 及 Zr 向 KOH 电解质中的溶解严重，这可能是影响 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 金属氢化物电极循环寿命的重要因素。

(4) $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.34}Nb_{0.01}Cr_{0.1}Ni_{0.3}$ 氢化物电极的电荷转移电阻随着循环次数的增加而增加，相应的电极电化学反应的交换电流密度(I_0)则随着循环次数的增加而降低。这可能亦是影响其放电容量的重要因素之一。

参考文献：

[1] Iwakura C, Nohara S, Zhang S G, et al. *J. Alloys Compd.*, **1999**,**258**:246~249

[2] Chi Y J, Zhao M S, International J. *Hydrogen Energy*, **2005**, **30**:279~283

[3] Mouri T, Iba H. *Materials Science and Engineering*, **2002**, **A329~331**:346~356

[4] Huot J, Akiba E, Ogura T, et al. *J. Alloys Compd.*, **1995**,**18**: 101~109

[5] Huot J, Akiba E, Iba H. *J. Alloys Compd.*, **1995**,**228**:181~187

[6] Iba H, Akiba E. *J. Alloys Compd.*, **1995**,**231**:508~512

[7] Tsukahara M, Tskahasha K, Mishima T, et al. *J. Alloys Compd.*, **1996**,**243**:133~138

[8] Tsukahara M, Tskahasha K, Mishima T, et al. *J. Alloys Compd.*, **1995**,**231**:616~620

[9] Geng M M, Han J W. *Hydrogen Energy*, **1998**,**23**(11):1055~1060

[10]QIAO Yu-Qing(乔玉卿), ZHAO Min-Shou(赵敏寿), ZHU Xin-Jian(朱新坚), et al. *Wuji Cailiao Xuebao*(*Chinese J. Inorg. Materials.*), **2005**,**20**(1):33~41

[11]Kuriyama N, Sakai T, Miyamura H, et al. *J. Alloys Compd.*, **1993**,**202**:183~197

[12]Zhu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. *International J. Hydrogen Energy*, **2003**,**28**:311~316