

硼的添加对 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ 贮氢合金结构和电化学性能的影响

李书存^{1,2} 赵敏寿^{*,1,3} 焦体峰¹

(¹ 秦皇岛燕山大学环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

(² 秦皇岛燕山大学亚稳材料制备技术与科学实验室, 秦皇岛 066004)

(³ 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)

摘要: $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$) 系列合金均有 V 基固溶体相和 C14 型 Laves 相两相组成。添加 B 可提高 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ 合金的放电容量, $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_{0.1}$ 合金电极在 $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流放电时的放电容量达到 $476.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。B 的添加不同程度地降低了合金的高倍率放电性能, 使合金电极表面上电化学反应的电荷转移电阻(R_{ct})显著增加, 交换电流密度(I_0)显著降低。添加 B 可显著改善 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ 合金电极的高温放电性能, $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_{0.025}$ 合金电极在 343 K 高温下其放电容量达到 $525.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词: 贮氢合金; 电化学性能; 硼

中图分类号: O613.8⁺.1; TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2119-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.279

Effect of Addition of Boron on Structure and Electrochemical Characteristic of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ Alloy

LI Shu-Cun^{1,2} ZHAO Min-Shou^{*,1,3} JIAO Ti-Feng¹

(¹ College of Environment and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

(² State Key Laboratory of Metastable Material Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

(³ State Key Laboratory of Rare Earth on Advanced Materials and Valuable Utilization of Resources, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academic of Science, Changchun 130022, China)

Abstract: The results show that all alloys are composed of V-based solid solution with body-centered-cube (BCC) structure and C14 Laves phase with hexagonal structure. The addition of B increases the discharge capacity of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ alloy electrode and $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_{0.1}$ alloy delivers the discharge capacity of $476.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at discharge current of $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. The addition of B decreases the high-rate discharge ability of the alloy electrode in some extent. EIS indicates that addition of B decreases the dynamic performance, which makes the charge transfer resistance (R_{ct}) increases and the exchange current density (I_0) decreases markedly. Considerable improvement in the high-temperature dischargeability is observed by addition of B, and the discharge capacity is up to $525.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 343 K for $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_{0.025}$ alloy electrode.

Key words: hydrogen storage alloy; electrochemical characteristics; boron

为了满足 Ni/MH 电池的使用要求, 改善贮氢合金电极的初始活化困难和高倍率放电性能, 人们在合金的组成和相结构的优化^[1-2]以及表面改性处理^[3-5]等方面进行了广泛研究。其中, 通过添加元素

收稿日期: 2013-01-19。收修改稿日期: 2013-05-03。

河北省自然科学基金(No.B2010001132)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lsc111213@sohu.com, Tel: (0)13930319273, 0335-8061569

进行多元合金化改性是进一步提高贮氢合金性能的一条有效途径^[6-10]。近年来,对多元合金化的研究^[6]结果表明,在二元 ZrMn_2 、 ZrCr_2 和 ZrV_2 合金中添加 Ni、Mn、V 和 Cr 等元素进行多元合金化改性后,合金的组成和晶体结构发生了变化,尤其是形成的新相与 Laves 相产生协同效应,可显著改善合金的电化学性能^[11]。但是,目前关于各种元素对钒基固溶体合金晶体结构和电化学性能的影响的研究还十分有限,远不如对 AB_5 型合金的研究那样系统和全面,而且,不同的研究者的结果尚有所不同^[12-14]。硼被认为是贮氢合金电极中很有应用前景的一种元素,Tadokoro 等^[15]研究了硼对非化学计量比贮氢合金电化学性能的影响。结果表明,硼的添加可以形成具有催化活性的第二相,大大提高了电极的放电特性。Hu 等^[16]研究了硼对稀土贮氢合金性能的影响,结果表明硼可显著提高合金的循环稳定性。

为了进一步揭示各种添加元素与合金晶体结构和电化学性能的作用关系。本文比较系统地研究元素 B 的添加对钒基固溶体合金的晶体结构、活化性能、倍率放电性能、循环寿命以及高温电化学性能等的影响。

1 实验部分

合金试样由纯度高于 99% 的纯金属按成分比例精确称量各种金属,配置炉料,在氩气氛围下用真空电弧熔炼法制成各个合金锭。为使其成分均匀,将冷却后的锭子翻身重熔,如此反复 3~5 次,将部分制得的合金经机械破碎、研磨至 200 目用于物理性能测试和电极制备。

氢化物电极由合金粉 0.15 g 与导电粉按重量比 1:5 混匀混合,冷压成型。测试电极制成直径 1 cm,厚度 0.1~0.15 cm 的钮扣状电极。制作的合金片作负极, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 电极为辅助正极,电解液为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 水溶液。充电电流为 $120 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,放电电流为 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,在正极与负极之间设置隔膜,以防止反应过程中正极产生的氧扩散到贮氢合金电极表面。在 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。

采用 X 射线粉末衍射(XRD)的方法来研究分析电极合金的晶体结构,合金粉末的粒度为 400 目。测试设备为日本理学的 D/max-rB 型 X 射线衍射仪,测试时采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$) 辐射,以连续扫描方式采样,阶梯扫描参数为 40 kV,100 mA。合

金的形貌与显微结构分析使用场发射扫描电子显微镜进行。其中,合金的多相显微结构测试中,将合金镶嵌到酚醛树脂中,打磨,抛光,然后使用 20% 的氢氟酸腐蚀后进行观察。

在合金电极完全活化之后,以 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流对电极充电,静置 10 min 后再以 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流对电极放电至放电深度(DOD)为 50%,然后静置一段时间等电极电位隐定以后,采用 Solartron1287 电池测试仪与 1255B 频谱分析仪组成的电化学工作站进行阻抗的测试。测试中扰动信号为小幅正弦波电流信号(5 mV),频率从 105 Hz 到 0.01 Hz。采用线性最小二乘法分析得到的数据,计算出电荷转移电阻 R_a 的值。

2 结果与讨论

2.1 合金的结构

图 1 显示了 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim0.10$) 合金的 XRD 图,由图所示,B 的添加没有改变合金的相结构,合金均为多相结构,均由 BCC 结构的 V 基固溶体相和 C14 型 Laves 相结构的第二相组成。各相的晶胞参数列于表 1 中,由表中可以看到 B 的加入对合金两相的晶格常数有一定影响。含 B 合金的两相中晶胞参数和晶胞体积均大于参比合金,大的晶胞体积有利于合金电极的大的放电容量。但随着 B 含量的增加,V 基固溶体相和 C14 型 Laves 相的晶胞参数和晶胞体积均不断下降。例如当 $x=0.025$ 时,C14 型 Laves 相的 $a=0.4913 \text{ nm}$, $c=0.8032 \text{ nm}$, $V=0.1679 \text{ nm}^3$,钒基固溶体相的 $a=0.3024 \text{ nm}$, $V=0.02765 \text{ nm}^3$,而当 x 增加到 0.10 时,C14 型 Laves

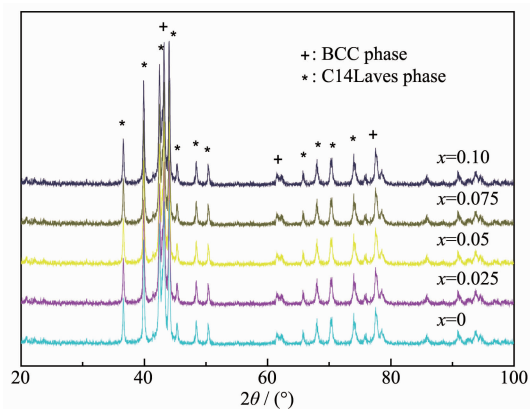
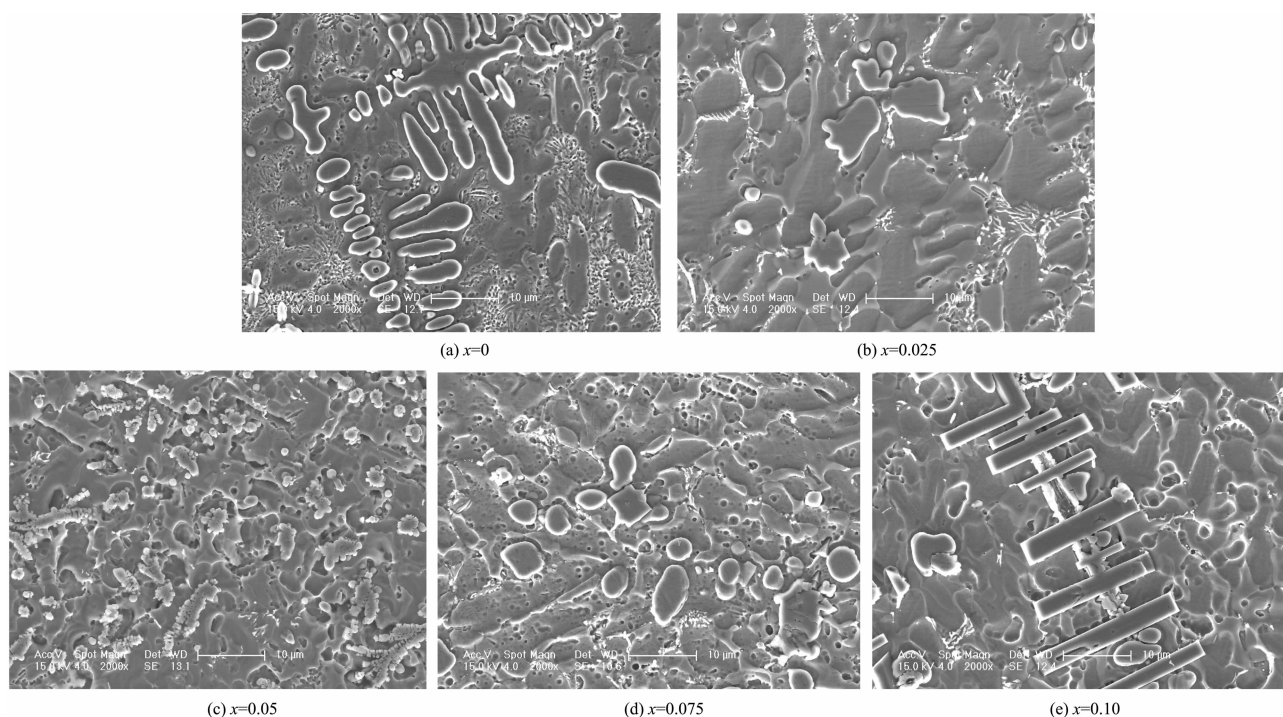


图 1 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim0.10$) 贮氢合金的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim0.10$) hydrogen storage alloys

表 1 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$)合金电极的相组成和晶胞参数Table 1 Phase composition and lattice parameter of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$) alloy electrode

	Phase	Composition /atom / %						Lattice parameter / nm		Cell volume / nm^3
		Ti	Zr	V	Mn	Ni	B	<i>a</i>	<i>c</i>	
$x=0$	Bcc	13.12	0.98	59.28	13.59	13.03	—	0.301 4		0.027 38
	C14	29.15	7.63	18.57	7.73	36.93	—	0.490 3	0.798 3	0.166 2
$x=0.025$	Bcc	5.73	0.27	62.42	17.3	9.63	4.65	0.302 4		0.027 65
	C14	16.32	8.78	15.05	1 031	44.25	5.28	0.491 3	0.803 2	0.167 9
$x=0.05$	Bcc	11.08	2.07	47.69	13.32	21.33	4.51	0.302 1		0.027 57
	C14	16.7	7.89	13.77	9.35	47.30	4.98	0.490 8	0.802 3	0.167 4
$x=0.075$	Bcc	9.61	3.08	45	16.7	19.58	6.03	0.301 7		0.027 46
	C14	16.37	8.94	14.02	10.02	45.02	5.57	0.490 4	0.798 9	0.166 4
$x=0.10$	Bcc	13.33	0.7	59.58	4.42	2.78	19.18	0.301 6		0.027 43
	C14	15.83	8.35	14.37	10.6	42.99	7.86	0.489 8	0.795 7	0.165 3

图 2 合金电极 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$)的 FESEM 照片Fig.2 FESEM images of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$) alloy electrode

相的 $a=0.489\ 8\ \text{nm}$, $c=0.795\ 7\ \text{nm}$, $V=0.165\ 3\ \text{nm}^3$, 钒基固溶体相的 $a=0.301\ 6\ \text{nm}$, $V=0.027\ 43\ \text{nm}^3$ 。

图 2 给出 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$)合金的扫描电镜图。图中亮色突起为富 V 固溶体相,第二相则存在于固溶体相之间。B 的存在对合金的微观结构产生明显的影响。当 $x=0.025\sim 0.10$ 时,富 V 固溶体相合金的枝状结构逐渐明显。

2.2 合金电极活化性能与放电容量

在恒定的充放电电流密度下,合金的电化学容量达到最大值所需的充放电循环次数,为合金的初

始活化次数。我们知道,合金电极都存在一个活化过程,其活化性能的好坏直接关系到电极能否真正应用于实际电池中。图 3 是合金在 $60\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 充放电时的循环次数与放电容量的关系。由图 3 可知,随 B 含量增加,合金初始活化性能均得到明显的改善。无 B 合金的活化次数为 2~3 次,添加 B 的合金在第一次循环就可达到最大放电容量。说明 B 的添加对提高贮氢合金电极的活化性能有显著作用。

贮氢合金的活化难易程度直接对应吸氢前后体系的内能变化,因表面覆盖氧化膜或其他原因导

致的附加内能越大,或吸氢时引起的应变能越大,活化越困难^[17]。显然,合金的活化性能与相结构、表面特性、晶粒大小及间隙半径的大小相关。合金具有很好的活化性能主要是由于合金的多相结构,相界可以降低晶格畸变和吸氢过程中产生的张力,而且相界可以为氢原子的扩散提供通道,从而提高合金的活化性能。

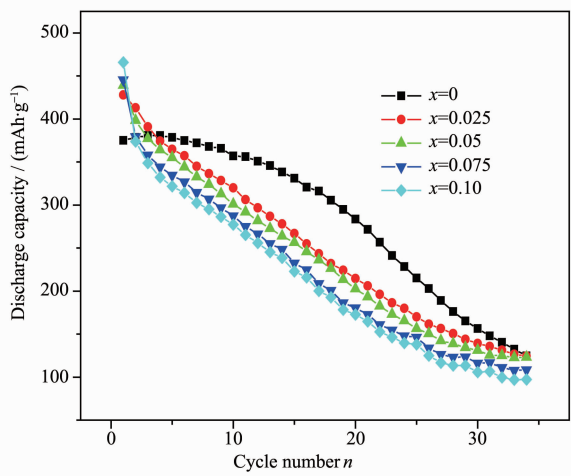


图 3 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$) 贮氢合金电极的放电容量与循环次数的关系曲线

Fig.3 Discharge capacity as a function of cycle number of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$) hydrogen storage alloy electrodes

由图 3 可知,放电容量随着 B 含量的增加而增大,其中 $x=0.10$ 时,合金的最大放电容量可达 $476.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。电化学容量是 MH/Ni 电池的主要性能指标之一,而电化学容量的决定因素是贮氢合金的吸氢量,贮氢合金的吸氢量受两方面因素控制:(1) 合金的单胞体积,贮氢合金的吸氢量与晶体的单胞体积成线性关系,在其它条件相同时,合金的单胞体积越大,吸氢量越大。(2) 合金 $P\text{-}C\text{-}T$ 曲线的平台区长度,合金的 $P\text{-}C\text{-}T$ 曲线平台区越长,则吸氢量越大,合金的单胞体积及 $P\text{-}C\text{-}T$ 曲线平台区长度与合金的成分、相结构及微观组织密切相关。

含 B 合金在第一次循环容量达到最大,但其后容量迅速衰减,尤其在第 2 次循环中,B 含量越高,其衰减越程度越大(如图 4)。合金电极的容量保持率可由公式 $S_i = C_i / C_{\max}$ 表示,其中 C_i 是电极循环第 i 周后的放电容量, $C_{\max}$ 是电极的最大放电容量。数据表明,随着 B 含量的增加,电极的容量保持率下降,电极的循环稳定性降低,尽管研究合金具有很高的电化学容量,但必须进一步研究以提高其循环稳定

性。贮氢合金的循环稳定性是 MH/Ni 电池寿命的决定因素,电池失效的根本原因在负极而不在正极。电池失效的表现为在高倍率放电循环过程中容量减少,放电电压降低,结果使电池贮存的能量下降。文献^[18]的研究结果证实,导致贮氢合金容量衰减的主要原因是合金在充放电过程中的氧化和粉化。贮氢合金吸氢时必然导致体积膨胀而产生晶格内应力,这是导致贮氢合金粉化的内在驱动力。

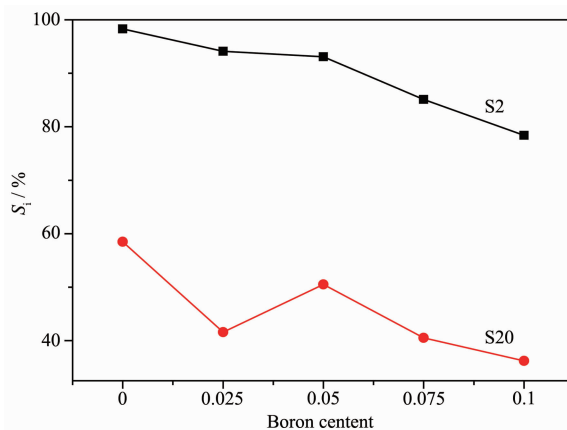


图 4 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$) 合金电极的容量保持率与 B 含量的关系

Fig.4 Relationship between capacity retention and B content for $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$) alloy electrodes

2.3 合金电极的高倍率放电性能

高倍率放电性能是电池或电极的重要性能指标之一。电极的高倍率放电性能 HRD 定义为: $\text{HRD} = C_i / C_{60} \times 100\%$, 其中 C_i 为放电电流为 i 时的电极的放电容量, C_{60} 为放电电流为 $60 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的放电容量。

$\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$) 合金的高倍率放电性能与 B 含量的关系如图 5 所示。由图 5 可知,所有电极的 HRD 随电流密度的增加而不断减小。随着 B 含量的增加,合金的高倍率放电性能逐渐降低。可见 B 的添加不利于合金的高倍率放电性能。贮氢合金的放电包括电化学反应、氢的扩散、 $\alpha\sim\beta$ 相变 3 个过程^[19]。贮氢合金实现高倍率放电要满足:氢在合金中的扩散速度要快;合金表面电催化性能要好。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。Ni/MH 电池氢化物电极的充放电过程可简单地表述为电极表面氢离子和氢原子的电荷转换,以及原子氢在贮氢合金体内的可逆迁移。其电化学动力学可由电极表面催化活性和氢在

合金体内的扩散速度表征。交换电流密度 I_0 常被用来表征氢化物电极表面的催化活性,可由文献^[20]公式计算求得。氢化物电极的电荷转移电阻可由电化学阻抗谱得到。

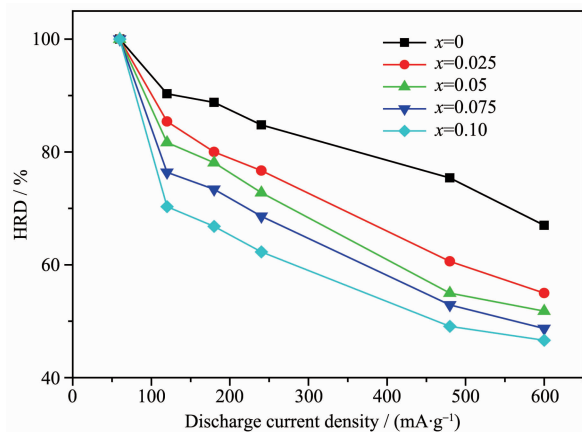


图 5 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim0.10$)合金电极的高倍率放电性能

Fig.5 HRD of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim0.10$) alloy electrode

图 6 为 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim0.10$) 氢化物电极 303 K, 放电深度为 50% 的 EIS。由图 6 可见,氢化物电极的 EIS 形状相近,均由两个半圆弧和低频部分的直线组成。根据 Kuriyama 等提出的阻抗谱模型,拟合 EIS 低频区的大半圆弧可得到电荷转移电阻^[21]。结果见表 2。从表中可见看出, $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0.0\sim0.10$) 系列合金电极随 B 取代量增加, R_{ct} 增加, 而相应的 I_0 减小。 R_{ct} 从 0.154 Ω ($x=0$) 增加到 0.254 Ω ($x=0.10$), 相应的 I_0 从 169.5

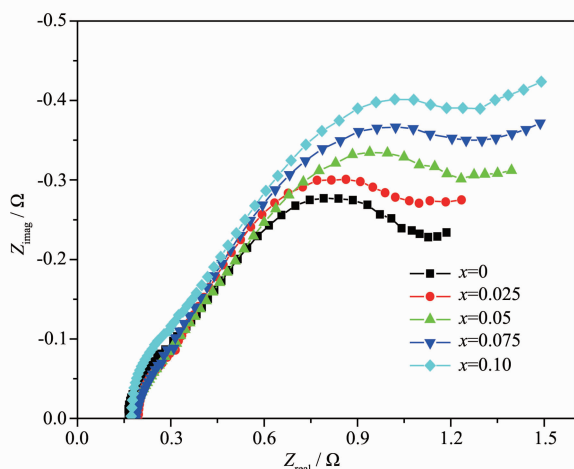


图 6 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim0.10$)合金电极的电化学阻抗谱

Fig.6 EIS for $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim0.10$) alloy electrode

$\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ($x=0.0$)减小到 103 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ($x=0.10$),表明 B 的添加不利于合金电极的动力学性能。

表 2 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0.0\sim0.10$)合金电极的电化学动力学参数

Table 2 Electrochemical kinetic parameter of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0.0\sim0.10$) alloy electrode

	R_{ct} / Ω	Exchange current density, $I_0 / (\text{mA} \cdot \text{g}^{-1})$
$x=0$	0.154	169.5
$x=0.025$	0.159	164
$x=0.05$	0.166	157
$x=0.075$	0.226	115
$x=0.10$	0.254	103

2.4 温度对放电容量的影响

图 7 为温度对 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim0.10$)合金电极放电容量的影响曲线。由图可知该合金电极的放电容量在 313~343 K 的温度区间里,均随着温度的升高单调的升高,含 B 合金电极的高温放电容量均高于不含 B 的合金电极,而且对温度的敏感程度增加。其中 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_{0.025}$ 合金电极在 343 K 高温下其放电容量达到 525.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但随着 B 含量的增加合金电极的高温放电容量降低,而 303 K 时的变化规律相反。升高温度对电化学放电性能有利,表明较高的温度环境有利于该类合金电极的放电过程,该类合金电极有可能作为新型的 Ni/MH 电池负极材料,尤其是高温负极材料将具有潜在的应用价值。

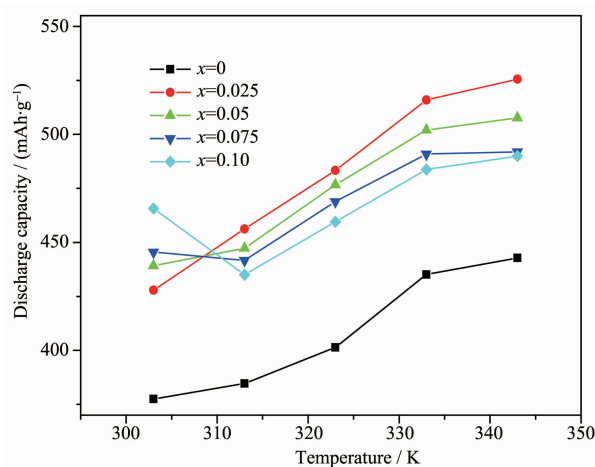


图 7 温度对 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim0.10$)合金电极放电容量的影响

Fig.7 Effect of temperature on the discharge capacity of $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim0.10$) alloy electrode

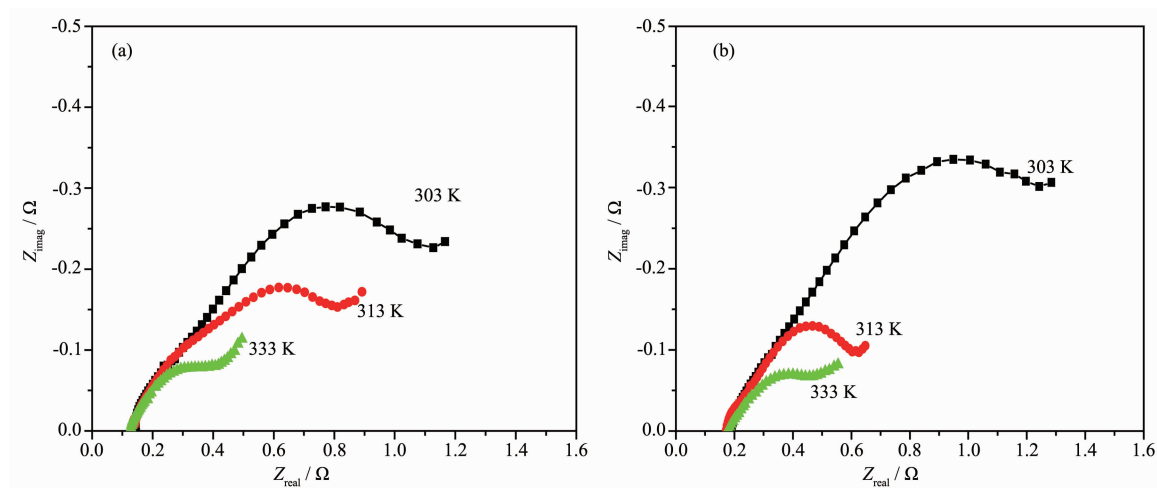


图 8 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ (a) 及 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0.075$) (b) 电极合金在 50% DOD 和不同温度时的电化学阻抗谱

Fig.8 Electrochemical impedance spectroscopy at various temperature at 50% DOD for $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ (a) and $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0.075$) (b) alloy

图 8 为 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0, 0.075$) 氢化物电极分别在不同温度下、放电深度为 50% 的电化学阻抗谱。根据拟合结果, $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0, 0.075$) 合金电极的电荷转移电阻 R_{ct} 均随着温度的增加而减小, 相应的电化学反应的交换电流密度 I_0 则随着温度的增加而增加。例如: $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}$ 氢化物电极的电荷转移电阻 R_{ct} 在 303 K 时为 0.122Ω , 333 K 时为 0.056Ω , 而 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_{0.075}$ 合金电极的电荷转移电阻在 303 K 和 333 K 时分别为 0.226Ω 和 0.162Ω , 即高温时合金电极的电荷转移电阻远远小于低温时合金电极的电荷转移电阻, 说明升高温度有利于提高合金电极的动力学性能, 从而提高了合金电极的高温放电性能。

3 结 论

(1) $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$) 系列合金具有双相结构: 具有体心立方(BCC)结构的 V 基固溶体相和 C14 Laves 第二相。B 的添加不改变合金的相组成, 含 B 合金的两相中晶胞参数和晶胞体积均大于参比合金。随着 B 含量的增加, V 基固溶体相和 C14 Laves 相的晶胞参数和晶胞体积均不断下降。

(2) $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$) 系列合金电极具有很好的活化性能和较高的电化学放电容量, 最大放电容量从 $x=0$ 时的 $380.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $x=0.10$ 时的 $476.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。温度升高, $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}$

$\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$) 合金电极的放电容量增加, B 的添加提高了合金电极的高温放电性能, 但随着 B 添加量的增加合金电极高温放电容量降低。

(3) 合金电极 $\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.07}\text{V}_{0.24}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.33}\text{B}_x$ ($x=0\sim 0.10$) 表面电化学反应的电荷转移电阻 R_{ct} 较大, 相应的交换电流密度 I_0 减小, B 的添加不利于合金电极的高倍率放电性能。

参考文献:

- [1] Fenga F, Genga M, Northwood D O. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2001**, *26*:725-734
- [2] QIAO Yu-Qing(乔玉卿), ZHAO Min-Shou(赵敏寿), LI Mei-Ye(李梅晔). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, *22*(3):415-420
- [3] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, Wang Q D. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*:4743-4755
- [4] DENG Xiao-Xia(邓小霞), CHENG Hong-Hui(程宏辉), LI Shen-Lan(李慎兰), et al. *Acta Metal Sin. (Jinshu Xuebao)*, **2007**, *43*(9):977-982
- [5] LUO Yong-Chun(罗永春), ZHANG Tie-Jun(张铁军), WANG Duo(王铎), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(9):2397-2404
- [6] Chen W. X. *J. Alloys Compd.*, **2001**, *319*:119-123
- [7] JIA Yan-Min(贾彦敏), LIU Fei-Ye(刘飞烨), XIAO Xue-Zhang(肖学章), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(2):247-252
- [8] Gao X P, Sun Y M, Higuchi E, et al. *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*:3099-3104

- [9] Cho S W, Enoki H, Akiiba E. *J. Alloys Compd.*, **2000**,**307**: 304-310
- [10] Xu J L, Niu D, Fan Y J. *J Power Sources*, **2012**,**198**:383-388
- [11] Qiao Y Q, Zhao M S, Zhu X J, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**,**32**:3427-3434
- [12] Shu K Y, Yang X G, Zhang S K, et al. *J. Alloys Compd.*, **2000**,**306**:122-126
- [13] Tsukahara M, Kamiya T, Takahashi K, et al. *J Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**:2941-2947
- [14] Qiao Y, Zhao M, Zhu X, et al. *J. Rare Earths*, **2007**,**25**:341-347
- [15] Tadokoro M, Nogami M, Chikano Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **1993**,**192**:179-181
- [16] Hu W K, Ye Z, Noreus D. *J. Alloys Compd.*, **1998**,**280**:314-320
- [17] Bordeanx C, Bernard F, Cerand N. *Int. J. Hydro. Energy*, **1997**,**22**(5):475-479
- [18] Audry C, Bernard P, Champion Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2002**,**330/332**:871-874
- [19] Wang C S, Wang X H, Lei Y Q. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1997**,**22**(12):1117-1124
- [20] Kuriyama N, Sakai T, Miyamura H, et al. *J. Alloys Compd.*, **1993**,**202**(1/2):183-197
- [21] Park J Y, Park C N, Park C J, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**,**32**(17):4215-4219