

Cr 对 $V_{2.1}TiNi_{0.3}$ 贮氢合金结构和电化学性能的影响

宋茂成^{1,2} 张荣华^{1,2} 张雪峰^{*2} 赵朝勇² 崔旭梅²

刘甜甜^{1,2} 同艳维³ 庞立娟² 邓 刚²

(¹ 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039)

(² 攀枝花学院材料工程学院, 攀枝花 617000)

(³ 攀枝花学院生物与化学工程学院, 攀枝花 617000)

摘要: 研究了 Cr 添加量对 $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 贮氢合金的结构和电化学性能的影响。结果表明, 所有合金均由 V 基固溶体主相和 TiNi 基第二相组成, 且第二相呈网状分布在晶界上, 部分呈颗粒状分布于合金主相之中。随着 Cr 含量增大, 合金主相的晶胞体积与合金电极的最大放电容量逐渐减小, 而循环稳定性逐渐增加, 同时合金电极的动力学性能得到改善。在合金中添加 Cr 使合金电极的活化性能变差, 但添加量的进一步增多对其活化性能影响不大。综合考虑, $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_{0.4}$ 合金的电化学性能最好, 最大放电容量可达 $442.20 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 20 次充放电循环后容量保持率达 81.91%。

关键词: 钒基贮氢合金; 镍氢电池; Cr 添加; 显微结构; 电化学性能

中图分类号: O614.61*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)06-0975-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.124

Effect of Chromium Addition on Microstructures and Electrochemical Properties of $V_{2.1}TiNi_{0.3}$ Alloy

SONG Mao-Cheng^{1,2} ZHANG Rong-Hua^{1,2} ZHANG Xue-Feng^{*2} ZHAO Chao-Yong²

CUI Xu-Mei² LIU Tian-Tian^{1,2} TONG Yan-Wei³ PANG Li-Juan² DENG Gang²

(¹ College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

(² College of Materials Engineering, Panzhihua University, Panzhihua, Sichuan 617000, China)

(³ College of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua, Sichuan 617000, China)

Abstract: The microstructures and electrochemical properties of the $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) hydrogen storage electrode alloys were investigated. The results showed that all of the alloys were consisted of the V-based solid solution main phase with a body centered cubic (bcc) structure and the TiNi-based secondary phases. The secondary phases were mainly in the grain boundaries with network distribution, and some of the secondary phase particles were distributed in the main phase. The cell volumes of the main phase and the maximum discharge capacity of the alloy electrodes decreased with the increase of Chromium (Cr) content, while the cycle stability of the alloy electrodes was gradually increased. At the same time, the kinetic performance of the alloy electrodes improved. The activation performance of the alloy electrodes deteriorated when the Chromium element was added, but further increase of Cr content did not change the activation performance significantly. The $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_{0.4}$ alloy

收稿日期: 2015-10-01。收修改稿日期: 2015-12-21。

四川省科技支撑计划项目(No.2012GZX0089)和四川省科技创新研究团队建设项目(No.2015TD0008)资助。

*通信联系人。E-mail: wzyzxf@163.com

showed the best electrochemical properties among the investigated alloys. Its maximum discharge capacity reached $442.20 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, and its capacity retention ratio after 20 cycles was 81.91%.

Keywords: V-based hydrogen storage alloy; Ni-MH battery; Cr addition; microstructure; electrochemical property

0 引言

镍氢(Ni-MH) 电池是一种环境友好型且具有优良电化学及安全性能的高能绿色二次储能电池,其性能的优异性主要取决于负极贮氢合金材料。迄今为止,研究人员已开发出稀土系、镁系、钒基固溶体系等贮氢合金,其中,只有钒基固溶体贮氢合金在室温下能可逆吸放氢且具有贮氢量大、氢扩散速率快等优点,被认为是最有前途的贮氢材料之一^[1-4]。

钒基固溶体贮氢合金主要有 V-Ti, V-Ti-Fe, V-Ti-Cr, V-Ti-Mn, V-Ti-Cr, V-Ti-Co 及 V-Ti-Ni 体系,其贮氢容量是传统稀土贮氢合金的 3 倍左右,吸氢生成 VH(bct)和 $\text{VH}_2(\text{fcc})$ 两种氢化物,充放电理论容量高达 $1\,018 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 是高能绿色 MH-Ni 电池负极材料的绝佳选择^[5-7]。然而,初期的钒基固溶体合金还不能用作电极材料,直到 1995 年, Tsukahara 等^[8]在 V_3Ti 合金中添加 Ni 制备出 V_3TiNi_x ($0 \leq x \leq 0.75$) 贮氢合金,改善了合金在碱液中的电催化活性,钒基固溶体贮氢合金电极才开始得到广泛研究。Iwakura 等^[9-10]的研究表明,在放电电流密度为 $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}$ 贮氢合金的放电容量达 $468 \sim 540 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 是目前放电容量最大的 V-Ti-Ni 系贮氢合金,但该合金的充放电循环稳定性及动力学性能较差。据报道,在贮氢合金中引入 Cr 元素能有效提其高循环稳定性及高倍率放电性能^[11-12]。贾彦敏等^[13]在 $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.4}\text{Zr}_{0.06}\text{Cu}_{0.03}$ 合金中添加 Cr 明显提高了合金电极的循环寿命和动力学性能。Hiroshi Inoue 等^[14]采用 Cr 部分替代 $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}$ 中的 V,发现随 Cr 含量增加,合金的循环稳定性和高倍率放电性能大幅度提高。目前,尚未见添加 Cr 对 $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}$ 贮氢合金性能和结构影响的报道。因此,本文在该合金基础之上,系统研究了 Cr 添加量对 $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}\text{Cr}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 贮氢合金结构和电化学性能的影响。

1 实验部分

实验用纯度均大于 99.9% 的 V、Ti、Ni、Cr 作为原料,合金在非自耗真空电弧炉中以氩气为保护气

氛熔炼而成。将熔炼后的一份铸态合金经抛光、腐蚀后,用 DMM-440C 型金相显微镜观察、拍摄合金的金相组织,用带能谱的扫描电镜(SEM, TESCAN VEGA II XMH 型)对合金做形貌观察和成分分析,采用型号为 DX-2700 的 X 射线衍射仪对合金的相结构进行分析。

另一份合金去掉氧化表面后放入氢化装置的反应器中,检漏之后,室温下抽真空 10 min,首先将反应器加热至 500°C ,并且保温 10 min;其次向反应器中通入 2.5 MPa 的氢气并保温 30 min,然后放掉装置中的氢,再抽 10 min 真空,如此反复氢化 4 次,最后一次结束时,将其抽真空至室温,取出样品将合金研磨成粉过 200 目筛子,最终制得氢化合金粉。按 1:4(质量比)的比例称取合金粉与羟基镍粉并混合均匀,然后在泡沫镍上以 12 MPa 压力冷压成直径为 10 mm 的圆柱型电极片,以此为研究电极。

合金电极的电化学性能均在三电极体系中进行测试,以合金电极作负极,烧结式 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 片作正极,用隔膜将两者隔开, Hg/HgO 用作参比电极,所用电解液浓度为 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液。测试温度设定 303 K,测试仪器为 LANHE 蓝电电池测试系统。进行充放电性能测试时,充电电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,充电时间为 320 min,静置 5 min 后,以 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电电流密度进行恒流放电,其截止电压为 0.6 V;进行高倍率放电测试时,以 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 充电 320 min,待合金电极完全活化后,再分别以 60、100、200、400、600 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电电流密度放电,截止电压均为 0.6 V,最后均再以 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电至 0.6 V;进行极化曲线测试时,待合金电极完全活化后,将其放电到放电深度(DOD)为 50%,之后在 CHI600E 型电化学工作站上进行线性扫描以测试合金电极的线性极化曲线,扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围是 $-0.5 \sim +0.5 \text{ mV}$;进行恒电位阶跃放电时,以相同电流密度充放电使电极完全活后再以 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 充电 480 min 使合金电极满充后,静置一段时间,再对其施加 +500 mV 的阶跃电压以做恒电位放电测试,其放电时间设为 60 min。

2 结果与讨论

2.1 $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x(x=0\sim0.6)$ 合金的结构

图 1 为铸态块体 $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x(x=0\sim0.6)$ 合金的 X 射线衍射图。从图 1 可知,所得合金均由体心立方结构 (bcc) 的 V 基固溶体主相及 TiNi 基第二相组成。其中,随合金中 Cr 含量量的增加,具有 bcc 的 V 基固溶体主相的衍射峰向高角度方向逐渐偏移。V 基固溶体主相的晶胞参数及体积经计算后的结果如表 1 所示。从表中可看出,随着 x 值的增大,V 基固溶体主相的晶胞参数及晶胞体积均逐渐减小,这可能是因为 Cr 的原子半径 (0.127 nm) 比 V(0.135 nm)和 Ti(0.145 nm)的原子半径小,Cr 原子以取代的形式进入合金固溶体中^[15]。

$V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x(x=0\sim0.6)$ 合金的金相显微组织如图 2 所示。图 3 为 $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_{0.4}$ 合金中不同区域的能

谱分析图,其中图 3(a)中的 A、B 和 C 分别表示 $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_{0.4}$ 合金中晶内、晶界、晶内颗粒物的能谱

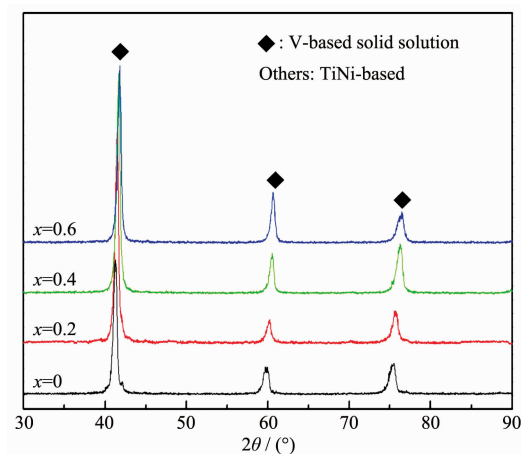


图 1 $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x(x=0\sim0.6)$ 合金的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x(x=0\sim0.6)$ alloys

表 1 $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x(x=0\sim0.6)$ 合金中主相的晶胞参数和晶胞体积

Table 1 Cell parameters and volumes of the main phase in the $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x(x=0\sim0.6)$ alloys

Content (Cr)	Lattice parameters a / nm	Cell volume / nm ³
$x=0$	0.308 2	0.029 3
$x=0.2$	0.307 5	0.029 1
$x=0.4$	0.305 6	0.028 5
$x=0.6$	0.304 6	0.028 3

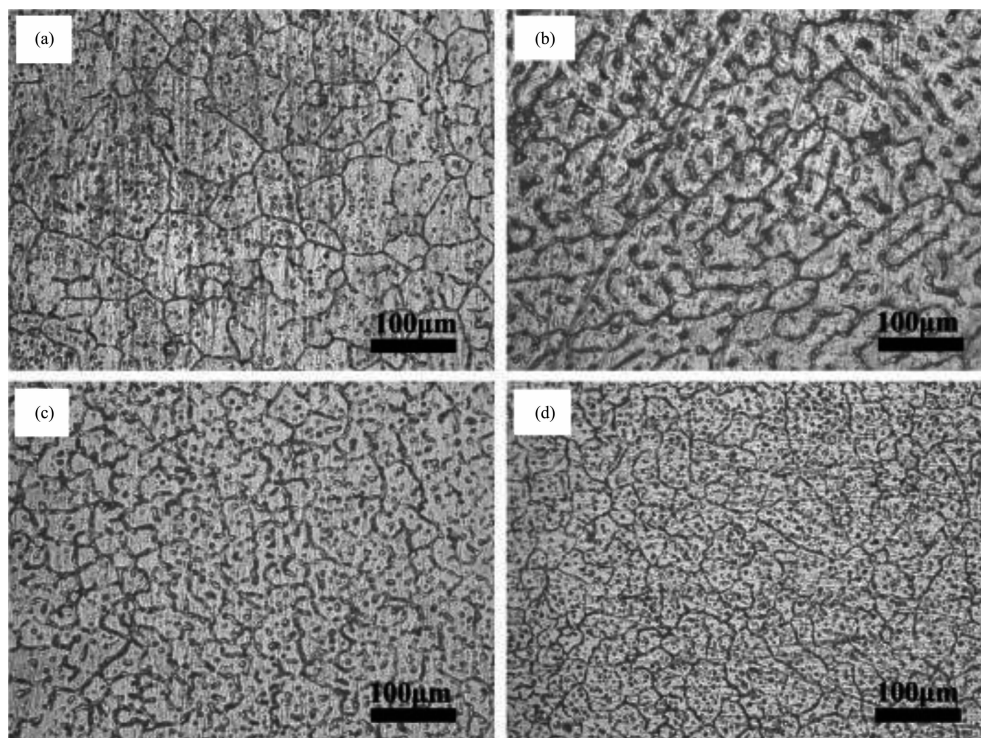
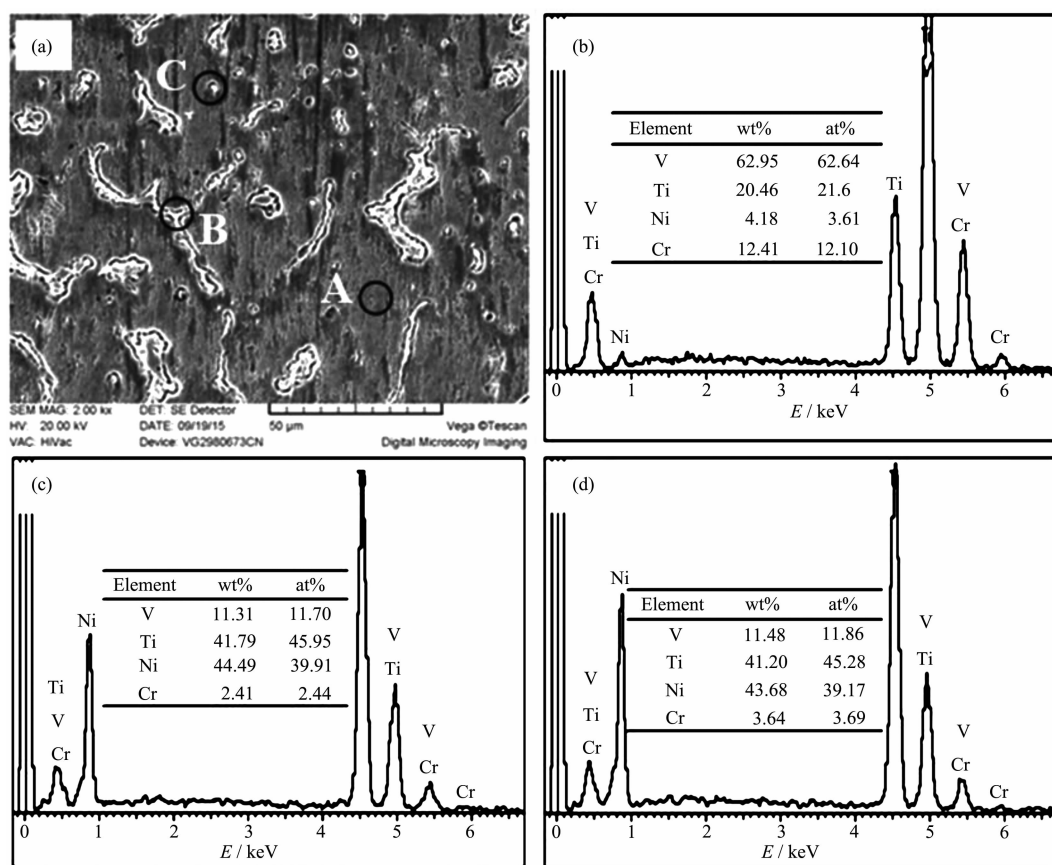


图 2 $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x(x=0\sim0.6)$ 合金的金相组织,其中(a) $x=0$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.4$, (d) $x=0.6$

Fig.2 Metallographs of $V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x(x=0\sim0.6)$ alloys, (a) $x=0$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.4$, (d) $x=0.6$



(a) SEM image, (b), (c) and (d) corresponding to energy dispersive spectrometry spectra of the A, B and C area of (a), respectively

图 3 $V_{21}TiNi_{0.3}Cr_{0.4}$ 合金的扫描电镜及能谱图

Fig.3 SEM image and energy dispersive spectrometry spectra of $V_{21}TiNi_{0.3}Cr_{0.4}$ alloy

区域,图 3(b)、图 3(c)和图 3(d)分别对应图 3(a)中 A、B 和 C 区域的能谱分析结果。由图 2 可知,随着合金中 Cr 添加量的增加,合金的晶粒逐渐得到细化, TiNi 基第二相含量逐渐增多。根据图 3(b)可知:合金晶内组织 V 含量最高,重量百分含量为 62.95%,其它各元素含量只有 37.05%, 故而合金主相为 V 基固溶体,其中晶内 Cr 元素的含量占 12.41%。从图 3(c)可知:晶界上 Ti、Ni 含量共占 86.28%, Ti、Ni 含量比近似为 1:1。因此,晶界组织为 NiTi 基第二相,其中晶界处的 Cr 含量仅为 2.41%。由以上能谱分析可知, Cr 元素主要分布在固溶体主相中,晶界附近有少量 Cr 分布。另外,晶内的第二相中也含有少量的 Cr,见图 3(d)。根据图 1、图 2 和图 3,再结合文献^[14,16]可以判定该组合金主要由呈树枝晶结构的 V 基固溶体主相(图 2 中浅灰色)和以三维网状结构分布在主相晶界上及分布于固溶体主相中呈颗粒状的 TiNi 基第二相(图 2 中深灰色)组成。其中, Ti 和 Ni 主要存在于第二相中, Cr 主要分布在主相固溶体主

相之中,在主相晶界附近也有少许 Cr 原子。

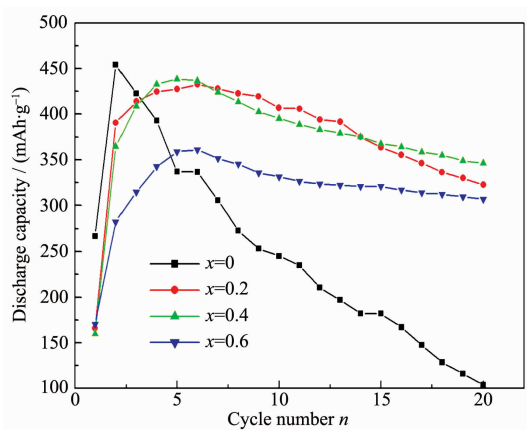
2.2 $V_{21}TiNi_{0.3}Cr_x(x=0\sim0.6)$ 合金的活化性能、最大放电容量及循环稳定性

图 4 是 $V_{21}TiNi_{0.3}Cr_x(x=0\sim0.6)$ 合金电极的活化及循环稳定性曲线图,表 2 列出了所测合金电极的电化学性能参数,其中 C_{max} 为最大放电容量、 C_{20} 为循环第 20 次时的容量及 C_{20}/C_{max} 为容量保持率。从图 4 和表 2 可以得知:

Cr 的添加明显降低了合金电极的活化性能及首次放电容量。较之对照组($x=0$),添加 Cr 后的合金电极在 6 次循环后($x=0.4$ 时,合金电极在 5 循环后)达到最大放电容量,而合金的首次放电容量由 $266.80 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $165\sim170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,表明 Cr 添加使合金电极的活化性能及首次放电性能变差。其主要原因可能是在充放电过程中合金电极表面形成 Cr 的氧化膜,致使合金电极中的 TiNi 基第二相的催化作用降低,最终使合金电极在电解液中的活化及放电性能变差^[17]。

表2 $V_{21}TiNi_{0.3}Cr_x$ ($x=0\sim0.6$)合金电极的活化次数、放电容量及循环稳定性Table 2 Activation amounts, discharge capacity and cycle stability of $V_{21}TiNi_{0.3}Cr_x$ ($x=0\sim0.6$) alloy electrodes

Content (Cr)	Activation amounts	Discharge capacity		Capacity retention ratio $C_{20} / C_{max} / \%$
		$C_{max} / (mAh \cdot g^{-1})$	$C_{20} / (mAh \cdot g^{-1})$	
$x=0$	2	454.30	104.00	22.89
$x=0.2$	6	439.50	330.50	75.20
$x=0.4$	5	442.20	362.20	81.91
$x=0.6$	6	361.90	319.50	88.28

图4 $V_{21}TiNi_{0.3}Cr_x$ ($x=0\sim0.6$)合金电极的循环稳定性曲线Fig.4 Cycle stability curves of $V_{21}TiNi_{0.3}Cr_x$ ($x=0\sim0.6$) alloy electrodes

合金电极的最大放电容量随Cr添加量的增多呈减小的趋势。当Cr添加量 $x \leq 0.4$ 时,合金电极的最大放电容量轻微降低,由 $x=0$ 时的 $454.30 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降到 $x=0.4$ 时的 $442.20 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当Cr添加量进一步增加时,合金电极的最大放电容量降低到 $361.90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。出现这种趋势一方面是由于Cr的原子半径比V和Ti的原子半径小,Cr含量的增加致使V基固溶体相的晶胞体积减小,从而其内部压力增大,氢原子难以被吸收,故而合金的放电容量减小^[15];另一方面是因为Cr主要存在于固溶体主相中,Cr的加入使合金中具有吸放氢性能的主相含量减少。

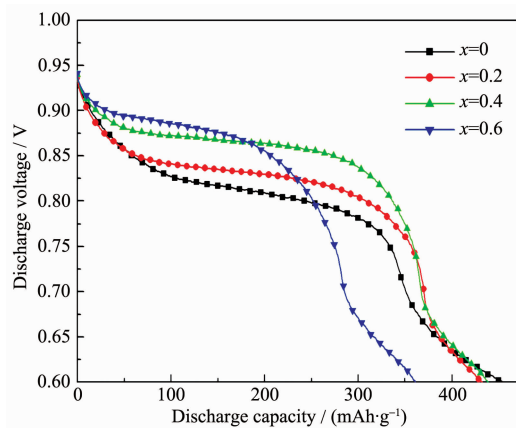
Cr的添加显著提高了合金电极的循环稳定性。从图4可以看出合金电极活化后其放电容量均随充放电循环次数的增加逐渐降低,这主要是因为,在充放电循环过程中主要吸氢元素V逐渐溶解于电解液中,同时在电极表面形成一层氧化膜,致使合金的电化学活性降低及活性物质颗粒间的接触电阻增大^[18-20]。对照组合合金电极经20次充放电的容量保持率仅为22.89%;当添加Cr时,合金电极的容量保持率显著提高,并随Cr添加量的增加而增加,在

Cr含量达到0.4时,合金的容量保持率增加到81.91%;当 $x=0.6$ 时,其容量保持率达到最大(88.28%)。向合金中添加Cr可有效地提高其循环稳定性,这主要是因为,在添加Cr元素之后,合金电极在充放电过程中其表面会形成较致密的 Cr_2O_3 钝化膜,这种膜会有效的阻止合金电极内部元素被电解液腐蚀^[14,21]。

综合分析可知,尽管在 $V_{21}TiNi_{0.3}$ 合金电极中添加Cr降低了合金电极的活化性能,同时也在一定程度上降低了合金电极的最大放电容量,但是Cr的添加显著提高了合金电极的循环稳定性。

2.3 合金电极的放电性能

据报道,合金的压力-组分-温度(PCT)曲线同合金电极的放电电压曲线有着极其类似的变化规律,其放电曲线平台越平坦,合金电极的放电性能与循环稳定性越好^[22]。图5为 $V_{21}TiNi_{0.3}Cr_x$ ($x=0\sim0.6$)合金电极在303 K、放电电流密度为 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电曲线。由图可知,合金电极在放电开始到结束之时,电极电势逐渐降低,这是由于合金电极在充电过程中吸收的氢不断被氧化所致^[23]。同样可得知,随着Cr含量的增加,合金电极的放电平台逐渐升

图5 $V_{21}TiNi_{0.3}Cr_x$ ($x=0\sim0.6$)合金电极的放电性能曲线Fig.5 Discharge property curves of $V_{21}TiNi_{0.3}Cr_x$ ($x=0\sim0.6$) alloy electrodes

高,宽度先增加后减小,平台斜率减小。通常认为,合金电极的放电电压与电解液的浓度、电极内部电阻及电极的表面活性相关,而在放电电流密度不大的情况下,合金电极的放电电压则主要是由电极表面的活性来决定的^[24-25]。这说明适量的 Cr 添加可以降低合金电极的内部电阻,从而提高合金电极的动力学性能及电化学寿命。

文献^[26]报道,添加适量的 Ti 到合金中可降低其氢平衡压,保持合金的贮氢量几乎不变,这可能是因为 Ti 的引入提高了合金氢化物 VH_2 的稳定性能,而添加 Cr 元素后,会使合金放电的平台压升高,而使其放电平台斜率变小。因此可知,合金电极的放电平台压、循环稳定性及放电性能与 Ti、Cr 含量都存在一定的关系,在本研究中 $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}$ 合金电极表现出最好的放电性能。

2.4 合金的动力学性能

在电池性能测试中,表征合金电极实际应用价值的是高倍率放电性能(HRD),它直接用于衡量 Ni-MH 电池的大电流放电能力^[27]。在同等大小放电电流密度下,合金电极 HRD 值越大,说明合金电极的充放电动力学性能越好。合金电极的高倍率放电性能通过下式得到^[28]:

$$\text{HRD} = \frac{C_d}{C_d + C_{60}} \quad (1)$$

上式中, C_d 为放电电流为 I_d 时合金电极的放电容量 ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), C_{60} 是以大电流放电后,再以小电流 $I=60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电时所得合金电极剩余放电容量 ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。图 6 是 $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}\text{Cr}_x (x=0\sim0.6)$ 合金电极在温度为

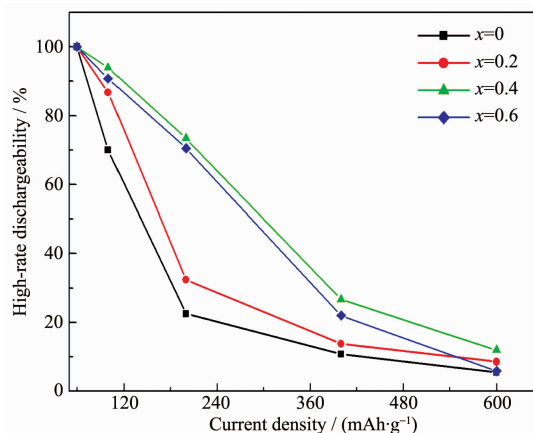


图 6 $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}\text{Cr}_x (x=0\sim0.6)$ 合金电极高倍率放电性能曲线

Fig.6 High-rate dischargeability curves of $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}\text{Cr}_x (x=0\sim0.6)$ alloy electrodes

303 K,经完全活化之后在放电电流密度为 60、100、200、400、600 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的条件下的高倍率放电性能曲线图。从图中可知,随放电电流密度的增大,所有合金电极的放电性能均逐渐降低,这主要是由于大的放电电流密度使氢原子在合金颗粒内部扩散速度加快,使其来不及产生电化学反应,从而以氢气形式溢出,最终使参加电化学反应的氢原子数量大大减少,放电容量降低。Cr 添加明显改善了合金电极的高倍率放电性能,在相同的放电电流密度下,合金电极的放电性能都是随着 Cr 含量的增加先升高后降低,在 $x=0.4$ 时达到最佳。例如,在放电电流密度为 200 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,合金电极的高倍率放电性能 (HRD_{200}) 由 $x=0$ 时的 22.50% 增大到 $x=0.4$ 时的 73.40%,随后又降低到 $x=0.6$ 时的 70.50%。

图 7 是 303 K 时经过完全活化后的 $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}\text{Cr}_x (x=0\sim0.6)$ 合金电极 50% DOD 极化曲线,表 3 是根据极化曲线斜率计算所得到的合金电极的交换电流密度 I_0 。从表中可知:随着 Cr 含量的增加,合金的交换电流密度先增大后减小,这表明合金电极表面的电荷转移速率先增加后减小,这与高倍率放电规律相吻合。

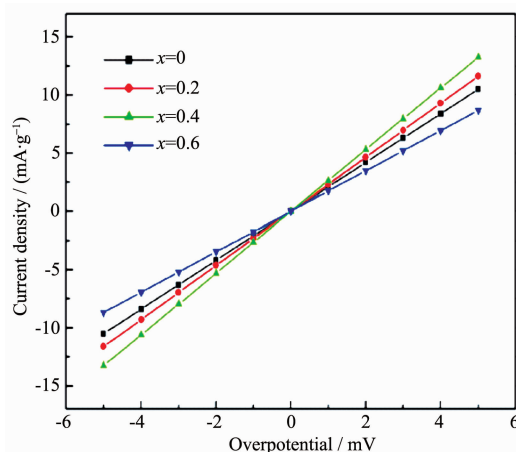


图 7 303 K 时 $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}\text{Cr}_x (x=0\sim0.6)$ 合金电极 50% DOD 的线性极化曲线

Fig.7 Linear polarization curves of $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}\text{Cr}_x (x=0\sim0.6)$ alloy electrodes measured at 50% DOD and 303 K

图 8 是 $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.3}\text{Cr}_x (x=0\sim0.6)$ 合金电极在施加 +500 mV 电压时的恒电位阶跃曲线图。由图知:该曲线由两部分组成,第一部分电流随时间迅速下降,在阶跃电位下颗粒表面的氢迅速放电完全;第二部分电流随时间之间近似线性变化,此时合金颗粒内部氢原子在浓度驱动力下向表面扩散并放电。

表3 V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x (x=0~0.6)合金电极的电化学动力学参数
Table 3 Electrochemical kinetic parameters of the V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x (x=0~0.6) alloy electrodes

Content (Cr)	HRD ₂₀₀ / %	Exchange current density I_0 / (mA·g ⁻¹)	Hydrogen diffusion coefficient D / (cm ² ·s ⁻¹)
x=0	22.50	54.80	1.03×10 ⁻¹⁰
x=0.2	32.40	60.70	1.45×10 ⁻¹⁰
x=0.4	73.40	69.20	1.95×10 ⁻¹⁰
x=0.6	70.50	45.30	1.66×10 ⁻¹⁰

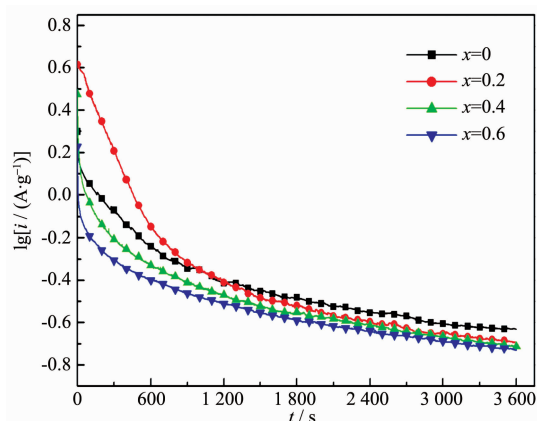


图8 V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x (x=0~0.6)合金电极的恒电位曲线

Fig.8 Constant potential discharge curves of V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x (x=0~0.6) alloy electrodes

根据文献^[29]中公式可计算得出氢扩散系数,其公式如下所示:

$$D = \frac{-2.303r^2}{\pi^2} \times \frac{d \lg i}{dt} \quad (2)$$

其中, i 为扩散电流密度(mA·g⁻¹), D 为氢的扩散系数(cm²·s⁻¹), r 为合金颗粒半径(cm), t 为恒电位放电时间(s), $d \lg i / dt$ 为恒电位放电直线部分斜率。计算结果如表3所示。由表可知:随Cr添加量的增加,氢的扩散系数先增加后减小,当 $x=0.4$ 时,合金电极中氢的扩散系数最大,可达到 $1.95 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。其主要原因可能是合金中添加Cr使合金的晶胞体积减小,其内部氢压增大,从而更有利于氢在合金中的扩散^[14]。

3 结 论

(1) V_{2.1}TiNi_{0.3}Cr_x (x=0~0.6)合金均由bcc结构的V基固溶体主相和TiNi基第二相组成。随着Cr添加量的增加,合金相的晶胞参数和晶胞体积均逐渐减小,但合金相的结构无明显改变。

(2) 添加Cr使V_{2.1}TiNi_{0.3}合金电极的活化性能变差,但添加量的进一步增多对其活化性能影响不

大。合金电极的最大放电容量随着Cr含量的增加有降低的趋势,循环稳定性及其放电平台均随着Cr添加量的增加而升高,在 $x=0.6$ 时,经过20次充放电后的容量保持率 $C_{20}/C_{\max}$ 达到最大值88.28%。合金电极的高倍率放电性能、交换电流密度以及氢的扩散系数均随着Cr含量的增加先升高后降低,在 $x=0.4$ 时其相应的值最大。

(3) 当Cr添加量为 $x=0.4$ 时,合金电极具有最佳的综合电化学性能,其最大放电容量为 $442.20 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环20次后的容量保持率为81.91%。

参考文献:

- [1] Zhang Y, Li B, Ren H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, **32**(15):3420-3426
- [2] Tian X, Yun G, Wang H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, **39**(16):8474-8481
- [3] LIU Zhi-Hong(刘志红). *Thesis for the Masterate of Chongqing University*(重庆大学硕士论文), **2008**.
- [4] LI Rong(李荣), ZHOU Shang-Qi(周上棋), LIANG Guo-Ming(梁国明), et al. *J. Mater. Rev.*(材料导报), **2004**,**18**(5):89-91
- [5] LI Shu-Cun(李书存), ZHAO Min-Shou(赵敏寿). *Rare Met.*(稀有金属), **2007**,**31**(4):558-564
- [6] YAN Yi-Gang(严义刚), YAN Kang-Ping(闫康平), CHEN Yun-Gui(陈云贵). *Rare Met.*(稀有金属), **2004**,**28**(4):738-743
- [7] GUO Xin(郭欣), LI Shu-Cun(李书存), WANG Li(王丽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(9):2019-2024
- [8] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, et al. *J. Alloys Compd.*, **1995**,**226**(1):203-207
- [9] Iwakura C, Choi W K, Miyauchi R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(7):2503-2506
- [10] DAI Fa-Bang(代发帮), CHEN Li-Xin(陈立新), LI Jian(刘剑), et al. *J. Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2005**,**34**(9):1500-1504
- [11] Yu J, Liu B, Cho K, et al. *J. Alloys Compd.*, **1998**,**278**(1):

- 283-290
- [12]LIU Shou-Ping(刘守平), XU An-Lian(徐爱莲), TIAN Zhong-Qing(田中青), et al. *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2007**,**38**(2):286-288
- [13]JIA Yan-Min(贾彦敏), LIU Fei-Ye(刘飞烨), XIAO Xue-Zhang(肖学章), et al. *J. Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2009**,**25**(2):247-252
- [14]Inoue H, Koyama S, Higuchi E. *J. Electrochim. Acta*, **2012**,**59**:23-31
- [15]LI Rong(李荣), ZHOU Shang-Qi(周上祺), LIU Shou-Ping(刘守平), et al. *Chin. J. Nonferrous Met.*(中国有色金属学报), **2010**,**20**(4):706-711
- [16]Chai Y, Zhao M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2005**,**30**(3):279-283
- [17]ZHANG Yong(张勇), GUO Sheng-Wu(郭生武). *J. Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2000**,**29**(1):262-265
- [18]Kim J, Lee H, Lee P S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2003**,**348**(1):293-300
- [19]Iwakura C, Shin-ya R, Miyanohara K, et al. *J. Electrochim. Acta*, **2001**,**46**(18):2781-2786
- [20]LI Shu-Cun(李书存), ZHAO Mi-Shou(赵敏寿). *J. Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2012**,**41**(2):285-288
- [21]Li C, Wang X. *J. Alloys Compd.*, **1998**,**270**(1):246-254
- [22]Lee H, Lee K, Lee J. *J. Alloys Compd.*, **1997**,**260**(1):201-207
- [23]LEI Yong-Quan(雷永泉), LI Zhou-Peng(李洲鹏), CHEN Chang-Pin(陈长聘), et al. *J. Mater. Sci. Eng.*(材料科学与工程学报), **1990**,**1**:000
- [24]ZHEN Qing-Jun(郑青军), ZHOU Chuan-Hua(周传华). *J. Power Technol.*(电源技术), **1999**,**23**(6):298-301
- [25]MA Song-Yan(马松艳), ZHAO Dong-Jiang(赵东江). *J. Power Technol.*(电源技术), **1994**,**4**:3
- [26]CHEN Chang-Guo(陈昌国), WANG Chang-Jiang(王常江). *J. Mater. Rev.*(材料导报), **2008**,**21**(11):68-71
- [27]ZHANG Yu-Jie(张玉洁), YANG Meng(杨猛), DING Yi(丁毅), et al. *J. Surface Technol.*(表面技术), **2008**,**37**(4):9-11
- [28]ZHU Yun-Feng(朱云峰). *Thesis for the Doctorate of Zhejiang University*(浙江大学博士论文). **2003**.
- [29]Zheng G, Popov B N, White R E. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**,**142**:2695-2698