

$V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) 储氢合金结构和电化学性能研究

同艳维 李娜丽 崔旭梅 张雪峰

(攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 为了研究 V 基储氢材料的结构和电化学性能, 采用真空感应电弧炉熔炼了 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) 储氢合金, 并分析该储氢合金电极的微观形貌和电化学性能。结果表明, 储氢合金主要由体心立方(BCC)结构的钒基固溶体主相和部分 TiNi 第二相构成。电化学测试表明, 当合金电极中 Mn 替代 Ni 的量逐渐增加, 储氢合金电极的高倍率放电性能、最大放电容量和交换电流密度逐渐增大, 当 $x=0.2$ 时, 合金放电容量最大值为 429.3 mAh/g, 高倍率放电性能为 55%, 交换电流密度为 52 mA/g, 而储氢合金电极的循环稳定性降低。

关键词: 储氢合金; 负极材料; 循环稳定性; 放电容量; 电化学性能

中图分类号: TF841.3 ;TG139

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)06-0038-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.06.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

Investigation on the Structures and Electrochemical Properties of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) Hydrogen Storage Alloys

Tong Yanwei, Li Nali, Cui Xumei, Zhang Xuefeng

(College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) hydrogen storage alloys were prepared by vacuum induction arc-melting, and the microstructure and electrochemical properties of the alloys were investigated systematically. The results show that the alloys mainly consist of a V-based solid solution phase with a BCC structure and a TiNi-based secondary phase. The electrochemical tests indicate that with increase of Mn content in the alloys, the high-rate discharge capability, maximum discharge capacity and exchange current density of the alloys increase gradually. The maximum discharge capacity of 429.3 mAh/g, high-rate discharge capability of 55% and exchange current density of 52 mA/g can be obtained for the alloy at $x=0.2$, with the electrochemical kinetics improved but the cycling stability weakened.

Key words: hydrogen storage alloys, anode material, cycle stability, discharge capacity, electrochemical properties

0 引言

储氢合金具有良好的储氢性能,被广泛应用在

Ni-MH 二次电池负极材料方面。目前已产业化的 Ni-MH 二次电池负极材料主要包含稀土系列储氢合金,其中 AB5 型储氢合金^[1-2]放电容量相对较低,其

收稿日期: 2019-07-26

基金项目: 四川省科技厅项目(2018JY0423); 攀枝花市人才新政国家钒钛检测重点实验室综合资助项目(20180816); 太阳能技术集成及应用推广四川省高校重点实验室项目(TYNSYS-2018-Y-03)。

作者简介: 同艳维(1984—),女,陕西韩城人,副教授,长期从事钒钛新能源材料研究。E-mail: 317435736@qq.com。

次 AB2 型 Laves 相储氢合金^[3]、AB3 型储氢合金^[4]和 Mg 基储氢合金^[5-6]也有一些研究。V 基固溶体型储氢合金理论电化学容量高达 1 018 mAh/g(相当于 AB5 型储氢合金储氢量的 3 倍)、并且体积储氢密度高、易活化、无环境污染、能与氢气形成 VH 和 VH₂(理论储氢量 3.8%),因此其应用前景相当可观^[7-8]。而目前的研究表明,V 基储氢合金作为电池负极材料存在的主要问题是实际放电容量与理论放电容量之间有一定的差距,并且合金电极的动力学性能不好。针对以上存在的问题,研究人员进行了大量的研究,主要采用了多元合金化^[9-10]、储氢合金的热处理^[11-12]以及储氢合金的表面处理等措施,取得了一定的成果。有研究发现,添加 Mn 元素可以提高合金的动力学性能^[13]。笔者主要从降低成本改善合金电极电化学性能方面着手,采用低钒含量储氢合金作为基体,在前期试验研究的基础上,改进配方,在合金中通过添加适量的 Mn 替代 Ni,系统研究了 Mn 添加后对合金电极的微观结构的影响以及对电池的最大放电容量及电化学动力学性能的改善。

1 试验材料及方法

1.1 合金的制备

试验采用 V、Ti、Cr、Ni 和 Mn 为原料(其纯度为 99.9%),按化学计量比进行配料,将原材料放进真空感应非自耗电弧熔炼炉,关炉抽气,控制炉内压力小于 10^{-3} Pa,通进氩气进行保护,熔炼过程采用循环水冷却保护铜坩埚,并对熔炼样品进行 4~5 次反转熔炼,主要是为了使得制备样品的成分及组织均匀。

1.2 样品的表征与电化学测试

将熔炼的不同成分的合金一部分选用 DX-2700 型号的 X 射线衍射分析仪进行物相分析,其扫描角度设置为 $20^\circ\sim90^\circ$,扫描速率控制在 $0.04^\circ/\text{s}$ 。另一部分储氢合金对其进行抛光腐蚀观察样品组织形貌。

所熔炼合金经表面抛光后,放置到自制的 PCT 设备中,氢化制粉,将氢化后的合金粉与羟基镍粉按照 1:4 的质量百分比均匀混合,然后通过液压机在 22 MPa 的压力下压到泡沫镍基材上,作为电池的负极合金,样品模具的直径为 10 mm,对电极选市售的烧结氢氧化镍,汞/氧化汞电极用作参比电极,电解质是 7 mol/L KOH 溶液。组装半电池后,将其置于

恒温水浴中进行电化学充电和放电性能测试。

充放电性能测试选用蓝电池 LAND 测试系统,将半电池充电电流密度设置在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$,并对电池充电 6 h,之后静置 5 min 后,以 60 mA/g 进行恒流放电,放电截至电压为 -0.6 V (vs.Hg/HgO),放电结束后静置 5 min,放电深度达到 50%静置 0.5 h,利用 LAND 扫描速率在 5 mV/min 下,控制扫描电位在 $-5\sim+5\text{ mV}$ 的范围内进行线性极化测试,测试过程电脑自动采集数据。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) 储氢合金的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,储氢电极合金主要具有两种相结构,即体心立方结构的钒基固溶体相和 TiNi 二次相,并且从不同合金的 XRD 图谱发现,随着储氢材料中 Mn 替代 Ni 含量的升高,储氢合金中 V 基固溶体相的衍射峰相对增强,TiNi 二次相的峰强度有所减小,并且两相的峰都稍有向左偏移,产生偏移的原因是由于 Mn 元素的原子半径相对 Ni 元素的原子半径大,当合金中使用一部分 Mn 替代 Ni 时,储氢合金样品的晶胞参数与晶胞体积将增加,具体参数值如表 1 所示。

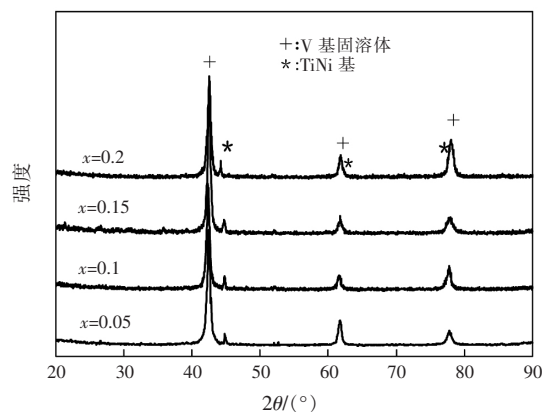


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of the samples

表 1 钒基固溶体主相的晶胞参数和晶胞体积

Table 1 Lattice parameters and cell volume of V-based solid solution phase

Sample	晶胞参数/nm	晶胞体积/nm ³
$x=0.05$	0.300 9	0.027 2
$x=0.1$	0.301 0	0.027 3
$x=0.15$	0.301 4	0.027 4
$x=0.2$	0.301 7	0.027 5

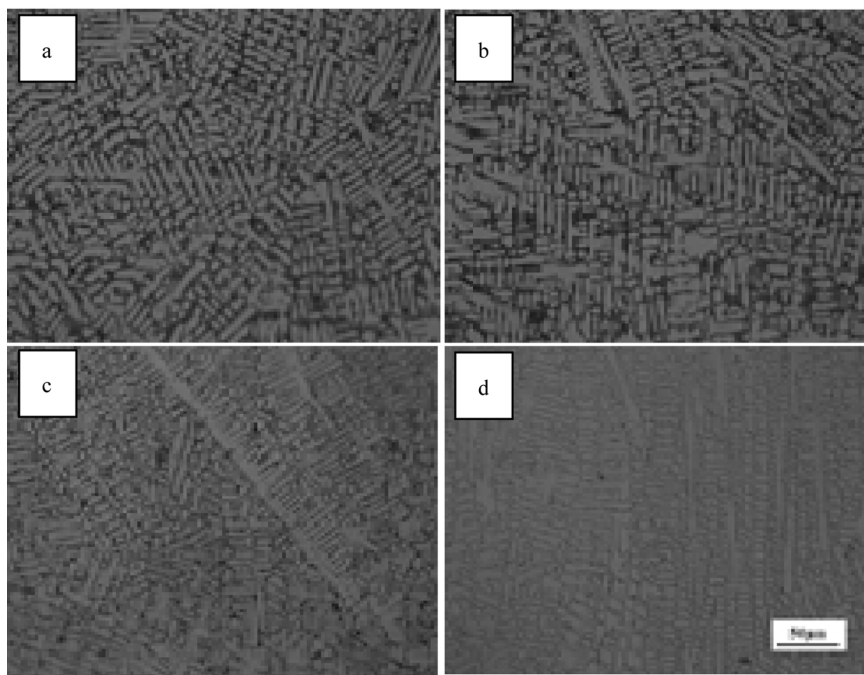
2.2 形貌分析

图2为 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) 电极合金的显微组织照片。从图2可见,所有的储氢合金均由体心立方结构的钒基固溶体主相和 TiNi 第二相组成,此外,钒基固溶体相嵌入 TiNi 第二相中

间,V基储氢合金这一特殊的组织结构将为合金电极的充放电过程发挥重要的作用。

2.3 合金的放电容量与循环稳定性能

图3显示了 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) 储氢合金的放电容量性能曲线。



(a) $x=0.05$; (b) $x=0.1$; (c) $x=0.15$; (d) $x=0.2$

图2 不同样品的显微结构

Fig.2 Microstructures of samples

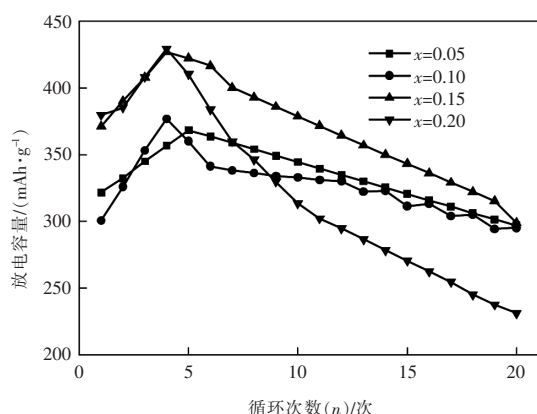


图3 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) 合金电极的循环稳定性能

Fig.3 Cycle stability of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) alloy electrodes

从图3、表2可以看出,当储氢合金中 Mn 代替 Ni 的相对含量增大时,储氢材料的活化性能基本不变,而储氢材料的最大放电容量得到明显提高,由 $x=$

0.05时 368.3 mAh/g 增大到 $x=0.2$ 时 429.3 mAh/g。电池的最大放电容量增大是由于合金中 Mn 的原子半径相对于 Ni 的原子半径大,当负极储氢合金中 Mn 替代 Ni 之后,使得合金的晶胞参数和晶胞体积均在一定程度增大,导致充放电过程中可逆的储氢量也相应增大,因此,储氢合金电极的最大放电容量就会增大。据文献^[14]报道,在保持其它条件不改变时,一般储氢合金的单胞体积越大,则合金的吸氢性能就越好,即合金作为电极材料的电化学放电容量相应也就越高,因此在合金电极中,随着元素 Mn 代替 Ni 含量增加,合金电极的最大放电容量增大。

从图3还可以看出,电池充放电 20 次后,比容量保持率 C_{20}/C_{max} 出现不同程度下降,具体数值列在表2中。电池容量保持率的降低可能是由于负极储氢合金中 Mn 的增加,一些锰离子溶解在碱性电解液中,储氢合金材料的吸氢和解吸性能差,合金电极具有严重的粉化倾向;其次,在 Mn 取代 Ni 后,在储氢合金材料中起电催化作用的 TiNi 相的相对含量降低。

表 2 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) 合金电极的电化学性能参数

Table 2 Electrochemical parameters of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) alloy electrodes

样品	活化次数	放电容量 $C_{max}/(mAh\cdot g^{-1})$	容量保持率 (C_{20}/C_{max})/%
$x=0.05$	5	368.3	80.6
$x=0.1$	4	376.9	78.3
$x=0.15$	4	426.9	70.0
$x=0.2$	4	429.3	54.0

高倍率放电性能 (HRD) 一般是指电池在较大电流密度下放电的行为,不同电流密度下的倍率放电计算过程如式 (1) 所示:

$$HRD=(C_n/C_{max})\times100\% \tag{1}$$

式中 C_{max} 是电池在 60 mA/g 放电电流密度进行放电时的最大放电容量, C_n 是电池分别在 60、100、200、400、800 mA/g 电流密度下的放电容量。

不同倍率下的放电性能如图 4 所示,从图 4 中可以发现,高倍率下放电性相对于低倍率放电性能降低。随着电池放电电流密度的增大,电池的最大放电容量均降低,而 Mn 元素替代 Ni 后,电池在不同电流密度下的倍率放电性能均有所提高。

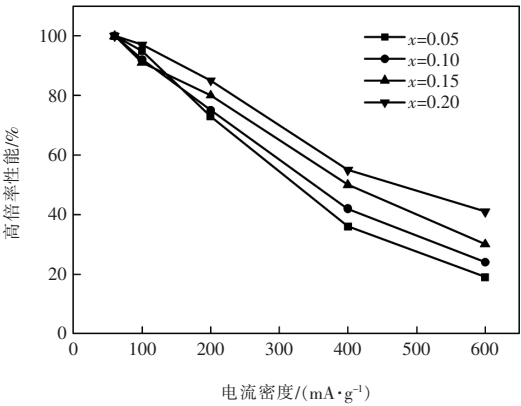


图 4 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) 合金电极高倍率放电性能

Fig.4 High-rate discharge capability of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) alloy electrodes

如表 3 所示,放电电流密度在 400 mA/g 时的放电性能(HRD_{400})从 $x=0.05$ 的 36%增大到 $x=0.2$ 时的 55%。负极储氢合金中采用 Mn 替代 Ni 后,电池的高倍率放电性能得到改善。分析原因,采用适量的 Mn 替代 Ni 之后,晶胞体积随之增大,使得氢在合金中的扩散阻力减小;其次,合金中加如 Mn 后,负极合金电极表面会出现局部粉化现象,相应增加

了电极与电解液的接触面积,从而提高了合金电极的高倍率放电性能。

表 3 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) 合金电极的电化学动力学参数

Table 3 Electrochemical kinetics parameters of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) alloy electrodes

Sample	HRD (C_{400}/C_{60})/%	Switching current density $I_0/(mA\cdot g^{-1})$
$x=0.05$	36	34
$x=0.1$	42	39
$x=0.15$	50	44
$x=0.2$	55	52

电池的交换电流密度的大小对其高倍率放电性能有显著的影响。在开路电压附近,电极的极化电流 I 和电极的极化电位 η 之间呈近似的线性关系。图 5 是 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) 合金电极在 303 K 放电深度达到最大容量一半时的线性极化曲线,图中曲线斜率的倒数为电极材料的极化电阻,可以看出曲线斜率随 Mn 含量增多而增大,在 $x=0.2$ 时曲线斜率最大,即极化电阻最小。交换电流密度^[15]具体的计算如式 (2) 所示:

$$I_0=\frac{IRT}{F\eta} \tag{2}$$

其中 I 代表电池的放电电流密度 (mA/g); T 代表绝对温度 (K); R 为气体常数; F 代表法拉第常数 (C/mol)。

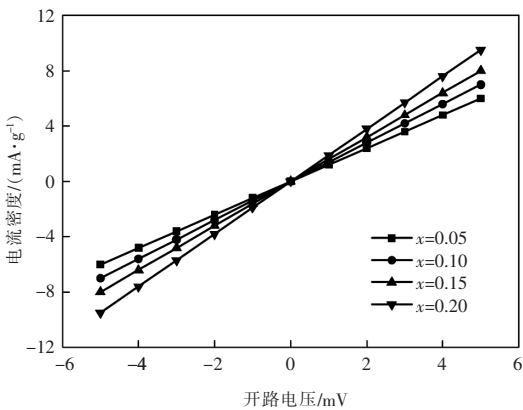


图 5 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) 合金电极的线性极化曲线

Fig.5 Linear polarization curves of $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x=0.05\sim0.2$) alloy electrodes

合金电极的交换电流密度 I_0 计算结果列在表 3 中,从计算结果可以发现,电池的交换电流密度由 $x=0$.

05 时的 34 mA/g 逐渐增大到 52 mA/g。由于交换电流密度大小要受合金电极表层电荷转移速率决定,能反应电极表面电化学反应的情况,而前边已经分析,储氢合金电极中部分 Mn 会在碱性电解液中溶解,增大了合金电极比表面积,电荷转移速率随之加快,电极表面将会有富 Ni 层出现,改善储氢合金电极的电催化活性,从而提高了电池的交换电流密度。

3 结论

1) 采用真空感应非自耗电弧熔炼炉熔炼的 $V_2Ti_{0.5}Cr_{0.5}Ni_{1-x}Mn_x$ ($x = 0.05 \sim 0.2$) 储氢合金最为镍氢电池负极材料,储氢合金的显微组织结构显

示,合金主要由两相构成,即 BCC 结构的钒基固溶体主相和分布在其中的少量 TiNi 二次相。

2) 电化学性能分析表明,随着储氢合金中 Mn 元素替代 Ni 含量的增加,合金电极的电化学性能得到改善,尤其是电池的最大放电容量显著增加,由 $x = 0.05$ 时的 349.6 mAh/g 增大到 $x = 0.2$ 时的 429.3 mAh/g。

3) 电化学动力学性能分析表明,随着储氢合金中 Mn 元素替代 Ni 含量的增加,在 $x = 0.2$ 时,电池的高倍率放电性能为 55%,交换电流密度为 52 mA/g,表明 Mn 元素的添加改善了钒基储氢合金电极的放电容量和电化学动力学性能。

参考文献

- [1] Xu Xiaohong. An investigation on the hydrogen storage properties of LiBH₄ catalyzed and confined by the porous missed metal oxide materials [D]. Tianjin: Nankai University, 2017.
(徐晓红. 复合金属氧化物多孔材料限域催化协同改善 LiBH₄ 储氢性能研究 [D]. 天津: 南开大学, 2017.)
- [2] Zhou Wanhai, Ma Zhewen, Wu Chaoling *et al.* The mechanism of suppressing capacity degradation of high-Al AB₅-type hydrogen storage alloys at 60°C [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 43(3): 1801.
- [3] Xie Wenqiang, Huang Hongxia, Yu Wenwan *et al.* Effect of cobalt phthalocyanine on electrochemical properties of AB₃-typed hydrogen storage alloy [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017, 35(6): 737-740.
(谢文强, 黄红霞, 于文婉, 等. 酞菁钴对 AB₃ 型储氢合金的电化学性能影响 [J]. 中国稀土学报, 2017, 35(6): 734-740.)
- [4] Feng Shanglong, Wu Zhu, Yu Xuebin. Effect of Ni addition on electrochemical properties of Ti_{0.39}V_{0.29}Mn_{0.12}Cr_{0.2} alloy [J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2015(1): 28-32.
(冯尚龙, 吴铸, 余学斌. Ni 添加对 Ti_{0.39}V_{0.29}Mn_{0.12}Cr_{0.2} 合金电化学性能的影响 [J]. 功能材料与器件学报, 2015(1): 28-32.)
- [5] Etienne A, Rousselot S, Guo W *et al.* Influence of Pd addition on the electrochemical performance of Mg-Ni-Ti-Al-based metal hydride for Ni-MH batteries [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(17): 7169-7177.
- [6] Chen Ziliang, Li Yongtao, Zhang Qing'an. Research status of superlattice Re-Mg-Ni based alloy structure and hydrogen storage characteristics [J]. Metallic Functional Materials, 2015, 46(10): 10007-10012.
(陈子亮, 李永涛, 张庆安. 超点阵 Re-Mg-Ni 基合金结构和储氢特性研究现状 [J]. 金属功能材料, 2015, 46(10): 10007-10012.)
- [7] Wang Dahui, Zhong Yanping, Yan Ruxu *et al.* Phase structure and electrochemical properties of La₂Mg_{0.9}Al_{0.1}Ni_{7.5-x}Co_{1.5}Mn_x hydrogen storage alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(1): 27-31.
(王大辉, 钟燕萍, 闫汝照, 等. La₂Mg_{0.9}Al_{0.1}Ni_{7.5-x}Co_{1.5}Mn_x 储氢合金的相结构和电化学性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(1): 27-31.)
- [8] Chen Yungui, Zhou Wanhai, Zhu Ding. Advanced Ni/MH batteries and electrode materials [J]. Metallic Functional Materials, 2017, 24(1): 1-24.
(陈云贵, 周万海, 朱丁. 先进镍氢电池及其关键电极材料 [J]. 金属功能材料, 2017, 24(1): 1-24.)
- [9] Wang Yanzhi, Zhao Minshou. Structure and electrochemical characteristics of Ti-V-based solid solution La-Mg-based alloy composite hydrogen storage material [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(1): 64-69.
- [10] Inoue Hiroshi, Koyama Satoshi, Higuchi Eiji. Charge-discharge performance of Cr-substituted V-based hydrogen storage alloy negative electrodes for use in nickel-metal hydride batteries [J]. Electrochim Acta, 2012, 59: 23-31.
- [11] Nei J, Young K, Salley S O *et al.* Effects of annealing on Zr₈Ni₁₉X₂ ($x = Ni, Mg, Al, Sc, V, Mn, Co, Sn, La$ and Hf): Structural [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 516: 144-152.
- [12] Li Ping, Hou Zonghui, Yang Tai *et al.* Structure and electrochemical hydrogen storage characteristics of the as-cast and annealed La_{0.8-x}Sm_xMg_{0.2}Ni_{3.15}Co_{0.2}Al_{0.1}Si_{0.05} ($x = 0 \sim 0.4$) alloys [J]. Journal of Rare Earth, 2012, 30(7): 696-704.
- [13] Zhang Bo. Effects of Al-P master alloy on the microstructure and properties of AZ31+1%Ce magnesium alloy [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016.
(张博. Al-P 中间合金对 AZ31+1%Ce 合金组织和性能的影响 [D]. 郑州: 郑州大学, 2016.)
- [14] Lee H J, Yang D C, Park C J *et al.* Effects of surface modifications of the LmNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.3}Al_{0.2} alloy in a KOH/NaBH₄ solution upon its electrode characteristics within a Ni-MH secondary battery [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 481-486.
- [15] Notten P H L, Hokkeling P. Double-phase hydride forming compounds: A new class of highly electrocatalytic materials [J]. Electrochemical Society, 1991, 138(7): 1877-1885.