

# 超化学计量比 Ti-Zr-V-Mn-Cr-Ni 贮氢电极合金相结构 及电化学性能研究 \*

朱云峰 李锐 高明霞 刘永锋 潘洪革 王启东

(浙江大学材料科学与工程学系, 杭州 310027)

**摘要** 研究了超化学计量比对钛基贮氢合金相结构及电化学性能的影响。XRD 及 EDS 分析表明, 超化学计量比贮氢合金  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) 均主要由六方结构的 C14 型 Laves 相和体心立方结构的钒基固溶体相构成。随着  $x$  值的增大, 两相的晶胞参数及晶胞体积均减小。电化学性能测试表明, 当  $x$  的值在 2—5 范围内时, 随着  $x$  值的增大, 合金的最大放电容量、放电电位、高倍率放电性能 (HRD)、循环稳定性、交换电流密度  $I_0$  以及极限电流密度  $I_L$  均提高。但继续增大  $x$  值后, 除放电电位、高倍率放电性能和循环稳定性继续有所提高外, 最大放电容量、交换电流密度  $I_0$  以及极限电流密度  $I_L$  均减小。此外, 随着化学计量比的增大, 合金电极的活化渐趋困难。

**关键词** 钛基贮氢合金, 超化学计量比, C14 型 Laves 相, 钒基固溶体, 电化学性能

**中图分类号** TG139, TG113.23, TG113.12 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)02-0199-05

## INVESTIGATION ON THE STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SUPER-STOICHIOMETRIC Ti-Zr-V-Mn-Cr-Ni HYDROGEN STORAGE ELECTRODE ALLOYS

ZHU Yunfeng, LI Rui, GAO Mingxia, LIU Yongfeng, PAN Hongge, WANG Qidong

Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Correspondent: PAN Hongge, professor, Tel: (0571)87952576, Fax: (0571)87951152,

E-mail: pan\_hg@mail.hz.zj.cn

Supported by the National Excellent Doctoral Dissertation Foundation (No.2000052)

Manuscript received 2002-02-01, in revised form 2002-05-14

**ABSTRACT** The structure and electrochemical properties of the super-stoichiometric Ti-based hydrogen storage alloys  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) have been studied. It is found by XRD and EDS analysis that these alloys all mainly consist of two phases: a C14 type Laves phase with hexagonal structure and a V-based solid solution phase with bcc structure. The lattice parameters and unit cell volumes of the two phases all decrease with increasing  $x$ . The electrochemical studies show that the maximum discharge capacity, the discharge potential, the high rate dischargeability (HRD), the cyclic stability, the exchange current density  $I_0$  and the limiting current density  $I_L$  of the alloys all increase with increasing  $x$  from 2 to 5. When  $x$  reaches 6, the discharge potential, HRD and cyclic stability are still increasing proportionately, while the maximum discharge capacity,  $I_0$  and  $I_L$  all decrease. Furthermore, the alloy electrodes become more difficult to be activated for the higher stoichiometric alloys.

**KEY WORDS** Ti-based hydrogen storage alloy, super-stoichiometry, C14 type Laves phase, V-based solid solution, electrochemical property

镍-金属氢化物 (Ni-MH) 二次电池与传统的镍镉

电池相比由于具有容量高、高倍率放电性能好, 循环寿命长及环境污染小等优点<sup>[1-5]</sup>, 近年来得到了广泛的关注和研究。近 10 年来, 人们对许多贮氢电极合金进行了研究, 其中包括稀土系  $AB_5$  型合金<sup>[6]</sup>, 钛、锆基或锆、钛基  $AB_2$  型合金<sup>[7,8]</sup>, 镁基合金<sup>[9]</sup> 和钒基固溶体

\* 2000 年度全国优秀博士学位论文基金资助项目 2000052

收到初稿日期: 2002-02-01, 收到修改稿日期: 2002-05-14

作者简介: 朱云峰, 男, 1978 年生, 博士生

合金<sup>[10]</sup>. 由于稀土系  $AB_5$  型合金容量相对较低, 镁基合金循环稳定性较差, 而锆基合金初期活化困难, 人们正在钛基合金及钒基固溶体合金中寻找具有高容量, 高循环寿命的新型贮氢合金. 就钒基固溶体合金而言, 虽然具有相当高的放电容量, 但循环稳定性却仍有不足, 高倍率放电性能也不够理想<sup>[11]</sup>. 钛基合金也存在着许多问题. 非化学计量被认为是一种通过特殊掺杂及多元合金化来改善贮氢合金电化学性能的有效方法<sup>[12-18]</sup>. Lee 等人<sup>[12]</sup> 研究得出了一种显得很有发展前景的亚化学计量比锆基合金. Notten 等人<sup>[13]</sup> 研究发现, 过化学计量比合金  $La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{3.0}Co_{2.4}Si_{0.1}(AB_{5.5})$  的高倍率放电性能远远高于常规化学计量比合金  $La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Si_{0.1}(AB_5)$ . Fukumoto 等<sup>[15]</sup> 和 Ye 等<sup>[18]</sup> 也得出了类似的结果, 他们发现合金  $Mm(Ni_{3.6}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.7})_x$  ( $0.88 \leq x \leq 1.12$ ) 和  $MmNi_xCo_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$  ( $3.05 \leq x \leq 4.05$ ) 所制成电极的高倍率放电容量均随着  $x$  值的增大而提高. 此外, 过化学计量比还使得电极循环寿命得到了增长. Notten 等人<sup>[14]</sup> 和 Vogt 等人<sup>[17]</sup> 发现与常规化学计量比电极相比,  $La(Ni, Cu)_{5+x}$  电极和  $La(Ni, Sn)_{5+x}$  电极显示了更好的循环寿命. 基于这些研究结果, 我们相信非化学计量技术是提高钛基贮氢电极合金电化学性能的一种值得研究的有效途径.

## 1 实验方法

本文所有合金均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 (60 g) 经反复翻转重熔两次以确保合金成分的均匀性, 然后各取部分合金将其机械粉碎研磨得到粒度为 300 目大小的粉末以备 X 射线衍射 (XRD) 和电化学性能研究使用.

合金的晶体结构和晶胞参数的测量在 Philip X 射线粉末衍射仪上进行 ( $CuK_{\alpha}$  射线). 测试电极由 100 mg 合金粉与 400 mg 羰基镍粉混合均匀后经 25 MPa 压力冷压制得, 电极片直径为 10 mm, 厚度约 1 mm. 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  $Ni(OH)_2/NiOOH$  辅助电极和  $Hg/HgO$  参比电极组成. 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液, 温度控制在  $30 \pm 1$  °C.  $Hg/HgO$  参比电极配备了鲁金毛细管 (Luggin capillary), 以减少在电化学阻抗谱测试中的溶液 Ohm 降. 电极的放电容量和循环寿命由恒流法测定. 每个电极以 100 mA/g 的电流充电 5 h, 静置 10 min 后以 60 mA/g 的电流放电至截止电位 -0.6 V (相对于  $Hg/HgO$  参比电极). 合金电极的高倍率放电性能测试在一系列不同的放电电流密度下进行.

合金电极经完全活化 (约 15 次循环) 并放电 50% (即 DOD=50%) 后, 在带有 1255B 频率响应分析仪的 Solartron SI1287 电化学测试仪上进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 频率范围从 100 kHz 到 5 mHz, 交流扰动 (相对于

开路电位) 为 5 mV. 同时在 Solartron SI1287 恒电位仪上, 对完全活化、放电深度为 50% 的电极从 -5 mV 到 5 mV (相对于开路电位) 以 0.1 mV/s 的速率扫描电位, 获得测试电极的线性极化曲线; 以及从 0 到 1200 mV (相对于开路电位) 以 5 mV/s 的速率扫描电位, 获得测试电极的阳极极化曲线.

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 合金的微观结构

图 1 为  $(Ti_{0.8}Zr_{0.2})(V_{0.533}Mn_{0.107}Cr_{0.16}Ni_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) 合金的 X 射线衍射图. 从图中可以看出, 所有合金均主要由六方结构的 C14 型 Laves 相和体心立方结构的钒基固溶体相组成. 两相的晶胞参数和晶胞体积 (见表 1) 均随着  $x$  值的增大而减小. 同时, 随着  $x$  值的增大, 合金中 C14 型 Laves 相的含量减少而钒基固溶体相的含量增大.

表 1 中列出了能谱 (EDS) 的分析结果. 由表看出, 随着  $x$  值的增大, Ti 含量在 C14 型 Laves 相和钒基固溶体相中都减少, Mn 和 Ni 的含量在两相中都增加; 而 V 和 Cr 的含量在 C14 型 Laves 相中减少, 在钒基固溶体相中增加. 此外, 无论  $x$  的值为多少, Zr 在钒基固溶体相中几乎不存在, 同时由于 B 侧元素的增加, Zr 在 C14 型 Laves 相中的含量也随着  $x$  值的增大而减少. 可见 Zr 几乎全部存在于 C14 型 Laves 相中.

### 2.2 电化学特性

图 2 为  $(Ti_{0.8}Zr_{0.2})(V_{0.533}Mn_{0.107}Cr_{0.16}Ni_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) 合金电极的循环寿命曲线. 表 2 列出了各合金电极的最大放电容量. 表 2 表明, 当  $x$  值在 2 到 5 的范围内逐渐增大时, 合金电极的最大放电容量不断增加. Tsukahara 等人<sup>[19]</sup> 曾报道, 由于不具备电催化活性, 单独的钒基固溶体相在 KOH 电解液中几乎没有电化学放电容量. 但是如果钒基固溶体相中有可起到催化剂和微电流收集器作用的其它相存在, 比如 TiNi 相或 C14 型

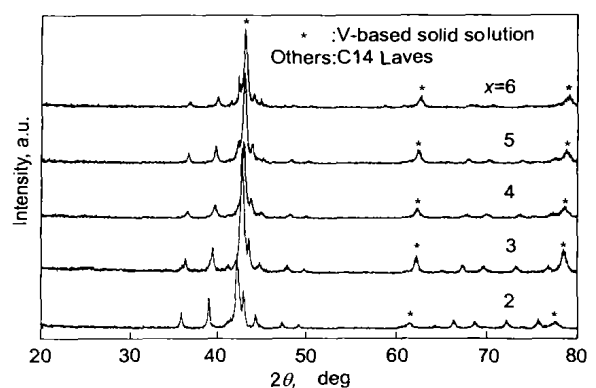


图 1  $(Ti_{0.8}Zr_{0.2})(V_{0.533}Mn_{0.107}Cr_{0.16}Ni_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) 合金的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of alloys  $(Ti_{0.8}Zr_{0.2})(V_{0.533}Mn_{0.107}Cr_{0.16}Ni_{0.2})_x$  with  $x=2, 3, 4, 5, 6$

表 1 (Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)(V<sub>0.533</sub>Mn<sub>0.107</sub>Cr<sub>0.16</sub>Ni<sub>0.2</sub>)<sub>x</sub> (x=2, 3, 4, 5, 6) 合金的相结构、相成分和晶胞参数

Table 1 Phase structures, phase compositions and lattice parameters of the (Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)(V<sub>0.533</sub>Mn<sub>0.107</sub>Cr<sub>0.16</sub>Ni<sub>0.2</sub>)<sub>x</sub> (x=2, 3, 4, 5, 6) alloys

Sampe	Phase	Composition (atomic fraction, %)						Lattice parameter		Cell volume nm <sup>3</sup>
		Ti	Zr	V	Mn	Cr	Ni	a, nm	c, nm	
x=2	C14	30.39	12.52	23.96	7.29	8.05	17.79	0.5023	0.8190	0.1790
	bcc	14.31	0.03	59.51	6.81	16.79	2.55	0.3012		0.02733
x=3	C14	27.38	11.59	20.16	8.83	5.08	26.96	0.4967	0.8105	0.1732
	bcc	7.54	0.00	61.36	8.03	19.74	3.33	0.2986		0.02662
x=4	C14	24.85	11.04	18.94	8.88	5.05	31.24	0.4933	0.8057	0.1701
	bcc	6.52	0.02	61.56	8.29	20.08	3.53	0.2977		0.02638
x=5	C14	22.84	10.55	18.14	8.92	5.02	34.53	0.4920	0.8017	0.1681
	bcc	5.58	0.04	61.79	8.48	20.30	3.81	0.2973		0.02628
x=6	C14	21.36	10.14	17.74	8.95	5.01	36.80	0.4897	0.7983	0.1658
	bcc	4.71	0.07	61.98	8.57	20.39	4.28	0.2962		0.02599

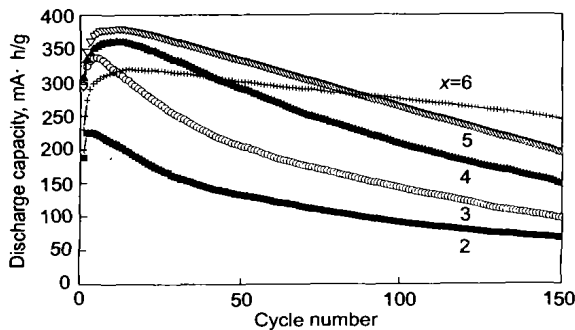


图 2 (Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)(V<sub>0.533</sub>Mn<sub>0.107</sub>Cr<sub>0.16</sub>Ni<sub>0.2</sub>)<sub>x</sub> (x=2, 3, 4, 5, 6) 合金电极的放电容量 - 循环次数关系图 (T=303 K)

Fig.2 Discharge capacity vs cycle number for the (Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)(V<sub>0.533</sub>Mn<sub>0.107</sub>Cr<sub>0.16</sub>Ni<sub>0.2</sub>)<sub>x</sub> (x=2, 3, 4, 5, 6) alloy electrodes at 303 K

表 2 (Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)(V<sub>0.533</sub>Mn<sub>0.107</sub>Cr<sub>0.16</sub>Ni<sub>0.2</sub>)<sub>x</sub> (x=2, 3, 4, 5, 6) 合金电极的电化学性能

Table 2 The electrochemical properties of the alloy electrodes (Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)(V<sub>0.533</sub>Mn<sub>0.107</sub>Cr<sub>0.16</sub>Ni<sub>0.2</sub>)<sub>x</sub> (x=2, 3, 4, 5, 6)

Sample	C <sub>max</sub> mA·h/g	N <sub>a</sub> <sup>1)</sup>	V <sub>eq</sub> <sup>2)</sup> , mV (vs Hg/HgO)	C <sub>100</sub> /C <sub>max</sub> %	R <sub>600</sub> <sup>3)</sup> %
x=2	225.5	3	-909	40.62	17.10
x=3	336.9	5	-914	42.42	32.55
x=4	360.2	9	-919	57.66	44.57
x=5	379.8	11	-925	69.43	57.22
x=6	320.3	15	-931	85.79	67.79

- 1) the cycle numbers needed to activate the electrodes;
- 2) the open circuit potential (OCP) with DOD=50%;
- 3) the high rate dischargeability with discharge current density I<sub>d</sub>=600 mA/g

Laves 相, 钒基固溶体相便可在 KOH 电解液中被活化并可逆地吸放大量的氢. 本工作中所研究的合金均由 C14 型 Laves 相和钒基固溶体相组成. 钒基固溶体相主要吸氢, 而 C14 型 Laves 相既能吸氢, 同时还起到了催化钒

基固溶体相吸氢的作用, 其含量的多少直接影响到钒基固溶体相的电催化活性和电化学容量. 因此合金的最大放电容量随 x 值增大而增加可以归因于钒基固溶体相含量的增加以及足够多的 C14 型 Laves 相的存在. 如前所述, 随着 x 值的增大, 合金中钒基固溶体相的含量始终增加, 而 C14 型 Laves 相的含量始终减少, 因此当 x 值增大到 6 时, 合金电极的最大放电容量反而下降这一现象, 应认为是 C14 型 Laves 相含量的减少达到了一定程度, 造成合金中部分钒基固溶体相因电催化活性不足而失去电化学容量的后果. 具体表现为电极的电化学容量随着 x 值的增大而增加至一个最大值, 随后下降. 在本研究工作中, 当 x=5 时合金电极的放电容量达到最大值 379.8 mA·h/g, 而当 x=6 时却下降到 320.3 mA·h/g.

从表 2 中还可以看出, 随着 x 值的增大, 合金电极的循环稳定性得到了提高, 而活化性能却变差. 当 x=6 时, 经 100 次充放电循环合金电极的放电容量仍保持在最大值的 85.79%, 但却需要 15 次循环使电极完全活化. 据报道, Cr 元素对提高钛基贮氢合金电极的循环稳定性相当有效. 这主要是由于 Cr 在碱性电解液中能在电极表面形成一层稳定的氧化膜, 从而延缓其他元素的氧化脱溶, 提高电极的抗腐蚀性能 [20]. 合金循环稳定性的提高也是合金中 Cr 含量增加的结果. 但另一方面, 钝化膜的存在也降低了电极的活化性能.

由图 3 可以看出, 随着化学计量比 x 值的增大, 放电曲线的平台和平直度均提高. 从表 2 中还可以看出放电深度 (DOD) 为 50% 时的开路电位 (OCP) 也随着 x 值的增大而提高.

图 4 给出了合金电极的高倍率放电电能 (HRD), 放电电流 I<sub>d</sub>=600 mA/g 时各合金电极的 HRD 也列于表 2 中. 研究表明, 随着化学计量比 x 值的增大, 合金电极的高倍率放电性能不断提高. Ni 元素具有良好的电催化活性, 本研究工作中的高化学计量比使得 C14 型 Laves

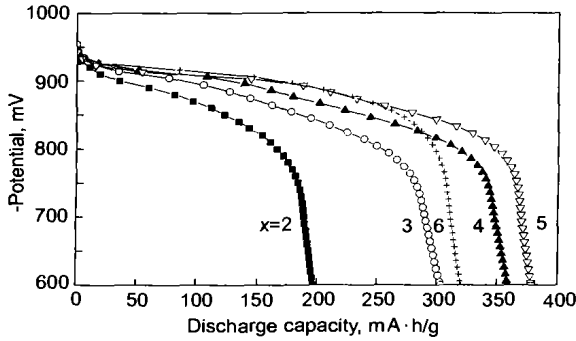


图3  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) 合金电极的放电曲线 ( $T=303\text{ K}$ )

Fig.3 Discharge curves for the alloy electrodes

$(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) at 303 K

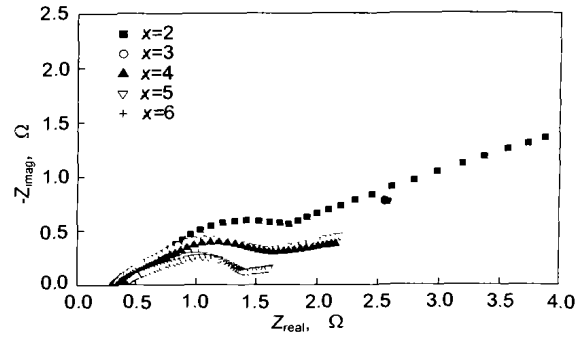


图5  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) 合金电极在放电深度 (DOD) 为 50% 时的电化学阻抗谱 (EIS) ( $T=298\text{ K}$ )

Fig.5 Electrochemical impedance spectra of the  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) alloy electrodes measured at the 50% depth of discharge (DOD) and 298 K

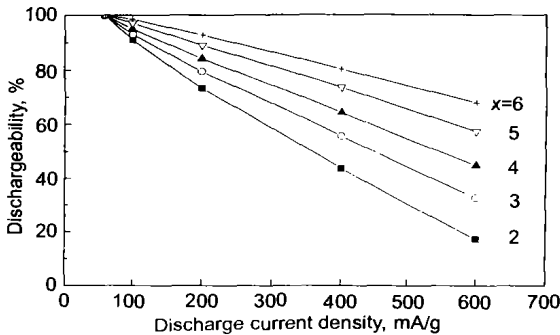


图4  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) 合金电极的高倍率放电性能 (HRD) ( $T=303\text{ K}$ )

Fig.4 High rate dischargeability (HRD) of the  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) alloy electrodes at 303 K

相中 Ni 的含量增加, 这应当是合金电极高倍率放电性能提高的主要原因。另据报道, Mn 元素能提高合金的脆性, 使其在充放电循环中更容易粉化, 增大电极的新鲜反应表面积, 有利于提高合金电极的高倍率放电性能<sup>[8]</sup>。因此, C14 型 Laves 相和钒基固溶体相中 Mn 含量的增加可能也是合金电极高倍率放电能力提高的原因之一。

从图 5 可以看到, 所有合金的 EIS 曲线均由两段半圆弧和其后低频区的一条直线组成。根据 Kuriyama 等人<sup>[21]</sup>提出的分析模型, 高频区的小半圆弧对应于合金粉和传导材料之间的接触阻抗, 而其后较低频区的大半圆弧则对应于合金表面的电荷转移阻抗, 如图 5 所示, 低频区大半圆弧的半径随着  $x$  值从 2 到 5 的增大而逐渐减小, 随后当  $x$  增大到 6 时又略有增大。这表明, 当  $x$  值在 2 到 5 的范围内时, 随着  $x$  值的增大, 电极表面的电荷转移阻抗逐渐减小, 但是当  $x$  值继续增大到 6 时电荷转移阻抗又有所增大。

图 6 极化曲线表明, 当  $x$  值增大到 5 时反应阻抗达到了最小值, 随后当  $x$  值增大到 6 时转而增加。这个变

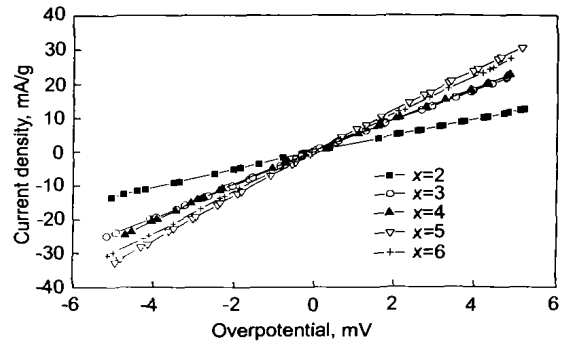


图6  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) 合金电极放电深度 (DOD) 为 50% 时的线性极化曲线 ( $T=298\text{ K}$ )

Fig.6 Linear polarization curves for the  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) alloy electrodes measured at the 50% depth of discharge (DOD) and 298 K

化规律与电化学阻抗谱的变化规律相一致。表 3 中列出了交换电流密度  $I_0$  的计算结果,  $I_0$  由下列公式<sup>[13]</sup> 计算得到

$$I_0 = \frac{IRT}{F\eta} \quad (1)$$

式中  $R, T, F, \eta$  分别为气体常数, 绝对温度, Faraday 常数和过电位。交换电流密度  $I_0$  从 64.4 mA/g ( $x=2$ ) 上升到 161.4 mA/g ( $x=5$ ) 然后下降到 148.8 mA/g ( $x=6$ )。

图 7 为阳极极化曲线, 从图中得出极限电流密度  $I_L$  的值, 列于表 3 中。极限电流密度  $I_L$  从 509.4 mA/g ( $x=2$ ) 上升到 1608.3 mA/g ( $x=5$ ) 然后下降到 1548.8 mA/g ( $x=6$ )。

$(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) 合金电极高倍率放电性能 (HRD) 与交换电流密度  $I_0$  或极限电流密度  $I_L$  之间有着不一致的变化规律。

表 3  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) 合金电极的交换电流密度  $I_0$  和极限电流密度  $I_L$

Table 3 The exchange current density  $I_0$  and the limiting current density  $I_L$  of the  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) alloy electrodes

Sample	$I_0$ , mA/g	$I_L$ , mA/g
$x=2$	64.4	509.4
$x=3$	121.5	999.2
$x=4$	125.1	1065.9
$x=5$	161.4	1608.3
$x=6$	148.8	1548.8

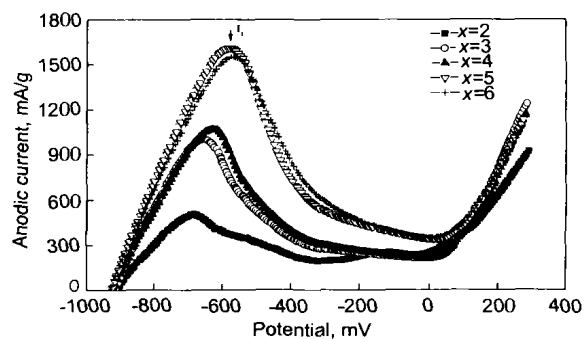


图 7  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) 合金电极放电深度 (DOD) 为 50% 时的阳极极化曲线 ( $T=298\text{ K}$ )

Fig.7 Anode polarization curves for the  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) alloy electrodes measured at the 50% depth of discharge (DOD) and 298 K

如前所述,合金电极 HRD 始终随着  $x$  值的增大而提高,而交换电流密度  $I_0$  和极限电流密度  $I_L$  都在  $x=5$  处达到最大值随后当  $x=6$  时转而下降。

合金电极的高倍率放电性能通常是由电极表面的电荷转移过程和合金中氢原子的扩散过程所决定的。Kim 等人<sup>[8]</sup>曾报道,反应表面积也是影响合金电极高倍率放电性能的重要因素。他们通过对含有大量 Mn 元素因而始终保持较大反应表面积的合金进行了研究,证明了上述结论。本研究工作中,随着  $x$  值的增加, Mn 含量在 C14 型 Laves 相和钒基固溶体相中都不断增加,合金电极反应表面积因而逐渐增大。因此可以认为,合金电极的 HRD 性能在  $x \leq 5$  时决定于其特殊的表面催化活性和反应表面积,而当  $x$  达到 6 时却主要决定于反应表面积。这可以解释上述交换电流密度  $I_0$ 、极限电流密度  $I_L$  与 HRD 性能变化规律不一致的现象。

### 3 结论

超化学计量比贮氢合金  $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{V}_{0.533}\text{Mn}_{0.107}\text{Cr}_{0.16}\text{Ni}_{0.2})_x$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) XRD 和 EDS 分析表

明,所有合金均主要由六方结构的 C14 型 Laves 相和体心立方结构的钒基固溶体相组成。随着  $x$  值的增大,合金中 C14 型 Laves 相的含量减少而钒基固溶体相的含量增加。电化学性能研究表明,当  $x$  的值在 2—5 的范围内变化时,合金电极的放电容量、放电电位、高倍率放电性能 (HRD)、循环稳定性、交换电流密度  $I_0$  和极限电流密度  $I_L$  都随着  $x$  值的增大而提高。但当继续增大  $x$  值时,除放电电位、HRD 性能和循环稳定性仍继续提高外,最大放电容量、 $I_0$  和  $I_L$  却减小。此外,随着化学计量比  $x$  值的增大,合金电极的活化性能变差。

### 参考文献

- [1] Willems J J G. *Philips J Res Suppl*, 1984; 39: 10
- [2] Willems J J G, Buschow K H J. *J Less-Common Met*, 1987; 129: 13
- [3] Sakai T, Miyamura H, Kuriyama N, Kato A, Oguro K, Ishikawa H. *J Electrochem Soc*, 1990; 137: 795
- [4] Pan H G, Chen Y, Wang C S, Ma J X, Chen C P, Wang Q D. *Electrochim Acta*, 1999; 44: 2263
- [5] Wang C S, Lei Y Q, Wang Q D. *Electrochim Acta*, 1998; 43: 3193
- [6] Pan H G, Ma J X, Wang C S, Chen C P, Wang Q D. *Electrochim Acta*, 1999; 44: 3977
- [7] Yu J S, Lee S M, Cho K, Lee J Y. *J Electrochem Soc*, 2000; 147: 2013
- [8] Kim D M, Lee S M, Jang K J, Lee J Y. *J Alloys Compd*, 1998; 268: 241
- [9] Iwakura C, Inoue H, Zhang S G, Nohara S, Yorimitsu K, Kuramoto N, Morikawa T. *J Electrochem Soc*, 1999; 146: 1659
- [10] Tsukahara M, Kamiya T, Takahashi K, Kawabata A, Sakurai S, Shi J, Takeshita H T, Kuriyama N, Sakai T. *J Electrochem Soc*, 2000; 147: 2941
- [11] Tsukahara M, Takahashi K, Isomura A, Sakai T. *J Alloys Compd*, 1999; 287: 215
- [12] Lee S M, Kim S H, Jeon S W, Lee J Y. *J Electrochem Soc*, 2000; 147: 4464
- [13] Notten P H L, Hokkelling P. *J Electrochem Soc*, 1991; 138: 1877
- [14] Notten P H L, Einerhand R E F, Daams J L C. *J Alloys Compd*, 1994; 210: 221
- [15] Fukumoto Y, Miyamoto M, Inoue H, Matsuoka M, Iwakura C. *J Alloys Compd*, 1996; 240: 76
- [16] Kim D M, Lee S M, Jung J H, Jang K J, Lee J Y. *J Electrochem Soc*, 1998; 145: 93
- [17] Vogt T, Reilly J J, Johnson J R, Adzic G D, McBreen J. *Electrochem Solid-State Lett*, 1999; 2: 111
- [18] Ye H, Zhang H, Cheng J X, Huang T S. *J Alloys Compd*, 2000; 308: 163
- [19] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, Isomura A, Sakai T. *J Alloys Compd*, 1997; 253-254: 583
- [20] Yu J S, Liu B H, Cho K, Lee J Y. *J Alloys Compd*, 1998; 278: 283
- [21] Kuriyama N, Sakai T, Miyamura H, Uehara I, Ishikawa H, Iwasaki T. *J Alloys Compd*, 1993; 202: 183