

Co 替代 Ni 对钛钒基储氢电极合金 循环稳定性的影响

苗鹤, 刘永锋, 高明霞, 应窈, 李寿权, 葛红卫, 潘洪革
(浙江大学材料科学与工程系, 310027, 杭州)

摘要: 研究了储氢电极合金 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{1.25-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.2}$ ($x=0.00 \sim 0.20$) 的循环稳定性, 并探讨了该系列合金电极的本征/非本征衰退机理. 研究表明, 随着 Co 含量的增加, 合金电极的循环稳定性呈现先提高后下降的趋势. 电解液化学成分分析结果显示, 随着 Co 含量的增加, 合金中的有效吸氢元素 (V 与 Ti) 在电解液中的溶出数量呈现先减少后增加的趋势. 此外, 随 Co 含量的增加, 在充放电循环过程中合金颗粒的粉化得到抑制, 合金电极交换电流密度的下降趋势也逐渐减小.

关键词: 储氢电极合金; 钛钒基合金; 本征/非本征衰退机理

中图分类号: TG146.22 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)05-0630-04

Effects of Substitution of Co for Ni on Cycling Stability of Ti-V-Based Electrode Alloys

MIAO He, LIU Yongfeng, GAO Mingxia, YING Tiao, LI Shouquan, GE Hongwei, PAN Hongge
(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The effects of substitution of Co for Ni on the cycling stability of $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{1.25-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.2}$ ($x=0.00 - 0.20$) hydrogen storage alloys were investigated, and its intrinsic/extrinsic degradation mechanism was analyzed. The results show that the cycling stability of this type of alloy strengthens firstly and then weakens with increasing x from 0.00 to 0.20. Furthermore, the dissolution amount of the hydrogen absorbing elements (Ti and V) in KOH solution decreases firstly and then increases with increasing Co content after the same charge/discharge cycles, and the pulverization of the alloy particles and the deterioration of the electrode surface are suppressed with increasing x value.

Keywords: hydrogen storage alloy; Ti-V-based alloy; intrinsic/extrinsic degradation mechanism

以 La-Mg-Ni 基合金^[1]、Mg 基合金^[2]与钛钒基合金^[3]等为代表的新型储氢电极合金具有放电容量高、原材料资源丰富等一系列优点, 被公认为是具有良好开发前景的 Ni-MH 二次电池负极材料. 我国钒钛资源丰富, 开发钛钒基储氢电极合金意义尤为重大. 然而, 钛钒基合金在电化学循环过程中容量衰退较快, 循环寿命不够理想, 这极大地阻碍了其产业

化的进程^[4-5]. 如何提高钛钒基合金的循环稳定性, 已成为此类储氢电极合金的研究要点.

改善钛钒基合金的循环稳定性可以通过以下两种途径: 其一为优化合金成分与制备工艺; 其二为探索此类型合金的衰退机制, 提出有效的改进方法. 钛钒基合金的衰退机理可以用本征衰退机理与非本征衰退机理进行解释^[6]. 为研究本征衰退与非本征衰

退对钛钒基合金循环稳定性的影响,本文在以前研究的基础上,选取 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{1.25-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.2}$ ($x=0.00 \sim 0.20$) 多元合金作为研究对象^[7]. 该系列合金具有较高的放电容量与较好的高倍率放电性能,但其循环稳定性有待进一步改善.

1 实验

$\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{1.25-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.2}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 系列合金采用真空磁悬浮熔炼技术制备,各种金属元素的纯度(质量分数)均高于 99.9%. 为确保合金成分均匀,对铸锭翻转重熔 2 次,然后将铸态合金破碎、研磨、过筛(300 目),制得储氢合金粉末,用于电化学性能测试分析.

电化学测试用合金电极通过混合 0.1 g 合金粉与 0.4 g 羰基镍粉,在 12 MPa 的压力下冷压成直径为 10 mm、厚度为 1 mm 的薄片制得. 合金电极的电化学性能测试在标准三电极体系中进行,该体系包括研究电极(待测储氢合金电极)、辅助电极($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$)和参比电极(Hg/HgO). 电解液采用 6 mol/L 的 KOH 溶液,测试温度为 30 °C. 合金电极的循环稳定性测试在恒电流测试仪 DC-5 上进行,合金电极的线性极化在 Solartron SI1287 恒电位仪上进行,详细测试方法同文献^[7]. 合金电极表面、组织的形貌观察分别在 Amray1840 型和 S-4800 型场发射扫描电镜上进行. 采用 721 型分光光度计分析储氢合金电极经过 100 与 200 次循环后 KOH 碱液中 Ti 与 V 的含量.

2 实验结果与讨论

2.1 合金电极的循环稳定性

图 1 为该系列合金电极经过 200 次充放电循环的循环稳定性曲线. 可见,当循环次数大于活化次数后,合金电极的放电容量逐渐下降. 合金电极的循环稳定性可以用 200 次循环后的容量保持率($C_{200}/C_{\max}$, C 为放电容量)来表示. 表 1 列出了 5 种合金电极经过 200 次循环后的容量保持率,可以看出随着 Co 含量的增加,容量保持率由 73.5% ($x=0.0$) 增加到 79.8% ($x=0.10$),然后又下降至 77.6% ($x=0.20$). 这说明,采用适量的 Co ($x=0.10$) 替代 Ni 可以改善该系列合金电极的循环稳定性,但当 Co 过量 ($x=0.20$) 时,合金电极的循环稳定性反而下降.

为揭示该系列合金电极循环稳定性的变化原因,本文从本征衰退(有效吸氢元素 Ti 与 V 的溶出)与非本征衰退(合金颗粒的粉化与合金电极表面

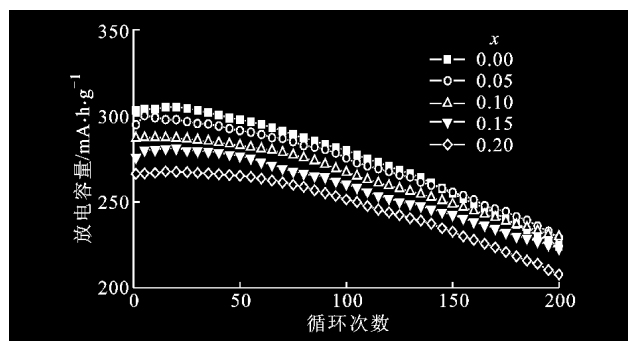
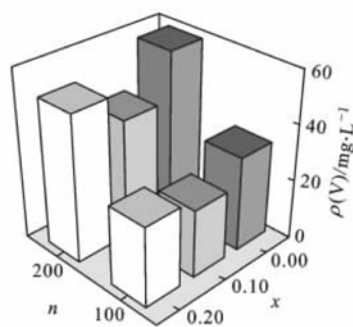


图 1 该系列合金电极的 200 次充放电循环曲线

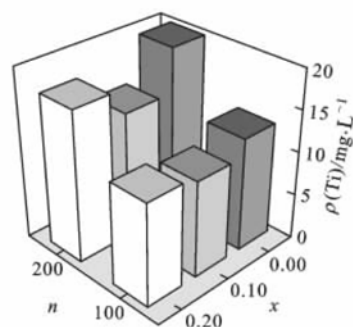
状态的恶化)2 个方面对该系列合金电极的循环衰退机理进行研究.

2.2 合金电极的本征衰退

图 2a、2b 分别为经过 100 与 200 次充放电循环后该系列合金中 Ti 与 V 在 KOH 中的溶解量,可以看出随着循环次数(n)的增加,所有合金电极中的有效吸氢元素 Ti 与 V 的溶出量增加. 另外, Ti 与 V 的溶出量随 Co 含量的增加呈现先下降后增加的趋势, 200 次充放电循环后, Ti 与 V 在 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{1.15}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}$ 中的溶出量分别为 14.8 mg/L 与 42.1 mg/L, 可见适量的 Co 替代 Ni 可以增加合金电极的抗腐蚀能力, 然而当 Co 过量时, 合金电极的抗腐蚀能力反而下降. 有报道指出, Ni 元素含量的下降会导致钛钒基合金中钒基固溶体相在碱液中的溶出速度加快^[8-9]. 这是当 x 值为



(a) V 的溶解量



(b) Ti 的溶解量

图 2 该系列合金中 Ti 与 V 在 KOH 中的溶解量

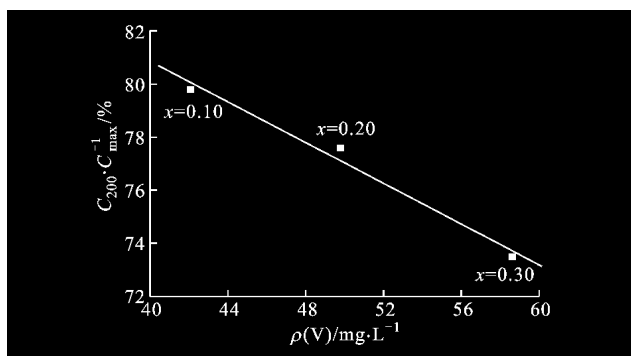


图3 200次循环后该系列合金中的V在KOH溶液中的溶解量与合金电极容量保持率的关系

0.20时,该系列合金抗腐蚀能力下降的原因之一。图3给出了200次循环后该系列合金中V在KOH溶液中的溶解量与合金电极容量保持率的关系,明显可以看出随着V溶出量的增加,合金电极的容量保持率逐渐下降,且二者保持了很好的线性递减关系。这说明在充放电循环过程中,V的溶出会严重影响合金电极的循环稳定性,即本征衰退是合金电极容量衰减的一个重要原因。

2.3 合金电极的非本征衰退

图4为该系列合金颗粒充放电循环200次后的SEM形貌照片,明显可以看出随Co替代量的增加,合金的颗粒尺寸逐渐增大,合金颗粒表面的微裂纹逐渐变少。这说明,合金颗粒的抗粉化能力随Co含量的增加而得到改善。为揭示该系列合金抗粉化能力提高的原因,我们研究了合金的微观组织形貌,图5为其SEM照片,可见随着Co含量的增加,V基固溶体相的晶粒尺寸逐渐减小。Li等人^[10]指出,AB₅

型储氢合金的晶粒细化可以有效抑制合金在充放电过程中的粉化行为。我们的实验结果也表明,随着合金晶粒尺寸变得细小,合金在充放电过程中的抗粉化能力得到提高,这说明该系列合金抗粉化能力的改善与其晶粒的细化有关。

图6为该系列合金电极的线性极化曲线。当过电位 $\eta \leq 50 \text{ mV}$ 时,电极反应过程受电化学反应控制,电极极化电流与过电位之间呈现出良好的线性关系。利用线性极化曲线的斜率和公式(1),可以计算出合金电极的交换电流密度 I_0 ,见表1。交换电流密度的大小可以衡量发生在合金电极表面的电化学反应速度的快慢^[11],因而它与电极的表面状态有关

$$I_0 = IRT/F\eta \quad (1)$$

式中: I 、 R 、 T 、 F 与 η 分别为极化电流密度(mA/g)、气体常数、热力学温度(K)、法拉第常数与过电位(mV)。从表1中可以看出,随充放电循环次数的增加,所有合金电极的 I_0 均明显减小,这说明合金电极的表面状态随着循环次数的增加而恶化。另外,当

表1 该系列合金电极的循环稳定性与交换电流密度

x	$C_{200} \cdot C_{\max}^{-1} / \%$	$I_0 / \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$		$\Delta I \cdot (I_0^{25})^{-1} / \%$
		$n=25$	$n=200$	
0.00	73.5	139.4	70.9	49.1
0.05	76.2			
0.10	79.8	120.7	78.3	35.0
0.15	79.3			
0.20	77.6	104.9	94.3	10.2

注: I_0^{25} 为循环充放电25次后合金电极的交换电流密度; $\Delta I = I_0^{25} - I_0^{200}$ 。

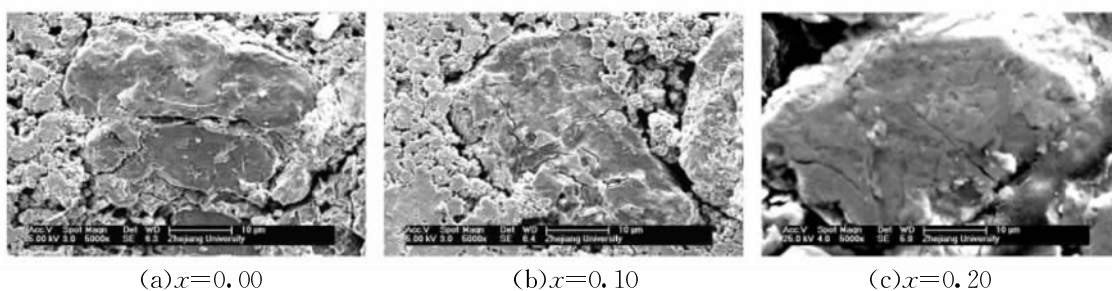


图4 该系列合金颗粒充放电循环200次后的SEM形貌照片

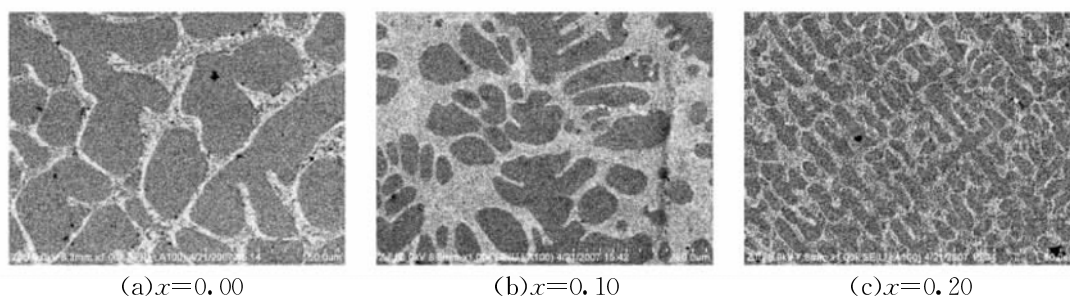


图5 该系列合金微观组织的SEM照片

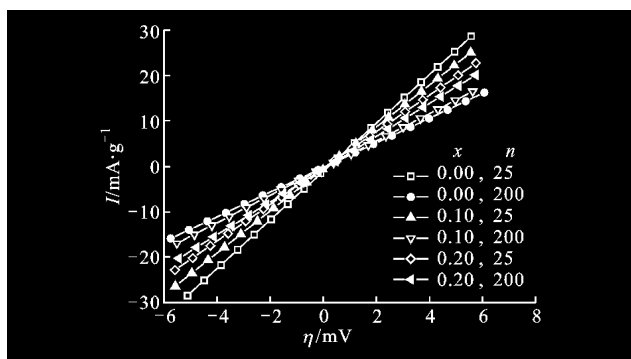


图6 该系列合金电极在不同循环次数下的线性极化曲线

循环次数由25增加至200后,该系列合金电极 I_0 的下降程度随 x 值增大而逐渐减小(见表1, $\Delta I/I_0^{25}$ 从49.1%($x=0.00$)减小到10.2%($x=0.20$)),这说明增加Co含量有利于抑制合金电极表面状态的恶化。

对该系列合金电极本征衰退机理的研究结果表明,随着Co含量的增加,合金中的有效吸氢元素(Ti与V)在碱液中的溶解量呈现先下降后增加的趋势,而其非本征衰退机理的研究结果显示,Co含量增加会导致合金的抗粉化能力提高,使电极表面状态的恶化得到抑制。结合该系列合金电极的循环稳定性研究结果可以推断,合金电极在碱液中的循环衰退主要受其本征衰退因素的影响,而非本征衰退因素则起着协同作用。

3 结 论

本文采用本征/非本征衰退机理对 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{1.25-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.2}$ ($x=0.00\sim 0.20$)系列合金的循环衰退机理进行了较为系统的研究。本征衰退机理的研究结果表明:随着Co含量的增加,合金中的有效吸氢元素(V与Ti)在碱液中的溶解量呈现先下降后增加的趋势;200次循环后碱液中V的含量与合金电极的容量保持率(C_{200}/C_{max})表现出良好的单调递减的线性关系。非本征衰退机理的研究结果显示:增加合金中Co的替代量可以明显改善合金颗粒在充放电过程中的抗粉化能力,合金抗粉化能力的改善与其晶粒的细化有关。线性极化的研究结果表明,交换电流密度的下降趋势随Co含量增加而逐渐降低,这暗示合金电极在循环过程中的表面状态恶化受到抑制。该系列合金电极在碱液中的循环衰退主要受其本征衰退因素的影响,而非本征衰退因素则起着协同作用。

参考文献:

[1] KOHNO T, YOSHIDA H, KAWASHIMA F, et al.

- Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311(2): L5-L7.
- [2] HUOT J, LIANG G, BOILY S, et al. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293/295: 495-500.
- [3] PAN Hongge, LI Rui, GAO Mingxia, et al. Effects of Ni on the structural and electrochemical properties of Ti-V-based hydrogen storage alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(9): 1188-1195.
- [4] ZHU Yunfeng, PAN Hongge, GAO Mingxia, et al. Degradation mechanisms of Ti-V-based multiphase hydrogen storage alloys electrode [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(3): 313-318.
- [5] ZHU Yunfeng, PAN Hongge, GAO Mingxia, et al. A study on the cycling stability of the Ti-V-based hydrogen storage electrode alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 364: 271-279.
- [6] 李锐. 钛钒基储氢电极合金结构、性能及其衰退机理研究[D]. 杭州: 浙江大学材料科学与工程系, 2007.
- [7] MIAO He, GAO Mingxia, LIU Yongfeng, et al. Microstructure and electrochemical properties of Ti-V-based multiphase hydrogen storage electrode alloys $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.8-x}\text{Ni}_{1.25}\text{Fe}_x$ ($x=0.0-0.8$) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(16): 3947-3953.
- [8] YAN D Y, SANDROCK G, SUDA S. Zr-Ti-V-Ni alloys with dendrite-free structure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 223: 32-38.
- [9] TSUKAHARA M, TAKAHASHI K, MISHIMA T, et al. Metal hydride electrodes based on solid solution type alloy TiV_3Ni_x ($0 \leq x \leq 0.75$) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 226: 203-207.
- [10] LI Chuanjian, WANG Xinlin. The relations between the microstructure and the capacity decay rate of the $\text{MLNi}_{3.8}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.05}$ alloy: II microstructure investigations and discussions [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 270: 246-254.
- [11] NOTTEN P H L, HOKKELING P. Double-phase hydride forming compounds: a new class of highly electrocatalytic materials [J]. Journal of Electrochemical Society, 1991, 138(7): 1877-1885.

(编辑 葛赵青 赵大良)