

热处理对贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 电化学性能的影响余祖孝¹, 李荣², 周上祺³, 刘守平³

(1. 四川理工学院材料与化学工程系, 自贡 643000; 2. 重庆师范大学化学学院, 重庆 400047; 3. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 用自蔓延高温合成法制备了钒基固溶体贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 并进行热处理, 通过 X 射线衍射对合金进行结构表征, 并采用模拟电池和循环伏安法对其电化学性能进行研究. 结果表明: 1173、1573K 热处理后, 合金中第二相 TiNi 的衍射强度下降, 合金的组织分布显得更为均匀, 晶粒变大; 热处理后合金充放电循环稳定性及高倍率放电性能得到改善, 铸态合金的最大放电容量为 $350mAh \cdot g^{-1}$, 热处理合金充放电时最大放电容量大于铸态合金, 且循环稳定性有明显的改善, 氢在合金中的扩散系数增大, 高倍率放电性能较好.

关键词: 热处理; 贮氢合金; 组织结构; 电化学性能

中图分类号: TG139

文献标识码: A

Effects of Heat Treatment on Electrochemical Properties of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ Hydrogen Storage AlloyYU Zu-Xiao¹, LI Rong², ZHOU Shang-Qi³, LIU Shou-Ping³

(1. Material and Chemical Engineering Department, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China; 3. College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The hydrogen storage alloy $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ was prepared by self-propagation at high temperature and its structure was characterized by X-ray diffraction. Its electrochemical properties including the activation property, maximum discharge capacity and high rate discharge ability were evaluated after annealed at 1173K and 1573K by model cell and cycling voltammetry. The results show that after annealing, the diffraction intensities for TiNi in the alloy are weaken with the structure distribution of the alloy being more even and the grains of the alloy being bigger. The charge and discharge cycling stability and the high rate discharge of the alloys are improved by annealing. The maximum discharging capacity of the annealed alloy is not lower than that of the as-cast alloy ($350mAh/g$), while their cycling stability is improved markedly. The hydrogen diffusion coefficient of the alloy is increased as the annealing temperature increasing.

Key words: heat treatment; hydrogen storage alloys; microstructure; electrochemical properties

由于传统的 AB_5 、 AB_2 和 AB 型贮氢材料的贮氢量一般低于 2wt%, 限制了贮氢材料的应用, 因此高容量的贮氢材料的研究倍受关注. 钒基固溶体作为一种新型的贮氢材料, 具有可逆贮氢量大等优点, 成为当前研究的热点. 传统的钒基固溶体贮氢合金主要是以纯金属为原料, 用真空(或氢气气氛下)感应熔炼法和电弧熔炼法制备^[1-4], 由于金属钒价格昂贵, 从而钒基固溶体贮氢合金的价格极高, 严重限制其大规模开发

应用. 本课题组对钒基固溶体贮氢合金进行了理论和实验研究^[5-8], 以 NH_4VO_3 、二氧化钛等作为原料用自蔓延高温合成法, 制得钒基固溶体贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$, 其成本只有纯金属熔炼方法的 30%, 但合金的最大放电容量只有 $350mAh/g$, 且电化学循环性能较差^[6]. Tamura 等^[9]认为热处理可以改善传统方法制备的贮氢合金的电化学性能, 而热处理对自蔓延高温合成法制备的钒基固溶体贮氢合金电化学

性能的影响未见报道. 本工作主要研究了热处理对自蔓延高温合成的 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金结构和电化学性能的影响.

1 实验

实验用的 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金以偏钒酸铵、二氧化钛、铝、镍等为原料, 采用自蔓延高温合成法制备, 具体制备方法见文献[6]. 将制备的合金分成三份, 一份作铸态, 其余两份分别在 1×10^{-2} Pa 真空度下经 1173K 或 1573K 退火处理 4h, 然后快速冷却到室温. 将铸态及处理后的贮氢合金, 先机械破碎成小粒, 再用球磨机在氩气保护下磨成粉末, 取粒径小于 $74\mu m$ 的合金粉 0.5g 和镍粉 0.5g, 加入适量 6% 的聚乙烯醇溶液混合均匀, 调成糊状, 并均匀涂布在事先准备好的面积为 $0.50cm^2$ 泡沫镍片上, 烘干后在 SSP-10A 型油压机上压制成型.

将金相试样用 10% HF + 10% HCl + 80% C_2H_5OH (体积比) 配制成的浸蚀剂进行腐蚀, 在 Olympus 金相显微镜下观察显微组织.

贮氢合金的结构通过 D/MAX-1200 型 X 射线衍射仪进行测量, Cu 靶, 石墨单色器, 管压 40kV, 管流 30mA, 扫描速度为 $2^\circ/min$, 2θ 的扫描范围为 $20^\circ \sim 100^\circ$, 测试环境温度为 $25^\circ C$.

合金相的晶胞参数根据 XRD 谱上各衍射峰的晶面指数 (hkl) 和晶面间距 d 来计算. 对于立方结构, 其晶胞参数 a 根据下式计算:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

贮氢合金电化学性能的测试在 CHI660A 电化学工作站完成. 辅助电极是自制的 $Ni(OH)_2$ 电极; 参比电极为汞/氧化汞电极; 电解液为 $6mol/dm^3$ 的 KOH 溶液. 实验采用聚丙烯膜将电极封起来以防止材料从泡沫镍片上脱落以及产生气体对电极的影响. 在 $25^\circ C$ 下, 以 $100mA/g$ 的电流密度充电 5h, 用 $60mA/g$ 电流密度放电到相对于 Hg/HgO 参比电极为 $-0.6V$. 每次充放电结束均停止 20min.

在不同的电位扫描速度下测充放电 3 次以后电极的循环伏安曲线, 作出峰值电流与电位扫描速度平方根的关系曲线, 球型电极的峰值电流和电位与扫描速度的关系^[10]:

标准状态, 完全可逆体系:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{1.5} SC_0 v^{0.5} D^{0.5} \quad (2)$$

标准状态, 完全不可逆体系:

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n(\beta n_\beta)^{0.5} SC_0 v^{0.5} D^{0.5} \quad (3)$$

其中, I_p 为峰值电流, v 为电位扫描速度 (V/s), β

是一个常数, n_β 为速度控制步骤的反应转移电子数, S 表示电化学反应的有效面积 (cm^2). 由式 (2)、(3) 可知, 循环伏安曲线的峰值电流与电位扫描速度的平方根成线性关系, 由其斜率即可求得扩散系数 D .

2 结果与讨论

2.1 热处理后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的组织结构

图 1 为热处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 铸态合金由 V 基固溶体主相和第二相 TiNi 相组成, 经热处理后, TiNi 相的衍射强度下降甚至消失, 说明经过热处理后, TiNi 相固溶到钒基固溶体中, 从而引起钒基固溶体点阵畸变, 相应地其衍射线出现宽化现象. 此外, 热处理后合金中主相衍射峰的位置向小角度方向稍有偏移, 说明钒基固溶体的晶胞因 Ti、Ni 的固溶而变大. 通过计算也表明: 铸态合金中 V 基固溶体主相的晶胞参数 $a = 0.3002nm$, 晶胞体积为 $0.02705nm^3$; 经 1173K 热处理后, 晶胞参数 $a = 0.3025nm$, 晶胞体积为 $0.02768nm^3$; 经 1573K 热处理后, 晶胞参数 $a = 0.3038nm$, 晶胞体积为 $0.02839nm^3$. 热处理后主相的点阵常数较铸态合金有所增大, 且温度越高, 固溶态合金中主相衍射峰的位置向小角度方向偏移越大, 主相的点阵常数越大.

图 2 为热处理前后贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 的显微组织照片. 从图中可以看出, 合金热处理后也是由主要物相钒基固溶体和沿晶界分布的 TiNi 相组成. 与铸态合金相比, 热处理后合金的组织分布显得更为均匀, 晶粒也略微长大, 晶界减少. 这与 XRD 分析结果一致.

2.2 热处理后合金 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 的电化学性能

2.2.1 活化性能和最大放电容量

图 3 为热处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的活化性能曲线. 由于自蔓延高温合成的合金活化性能本来就较好, 所以热处理对其活化性能影响不大, 只需要活

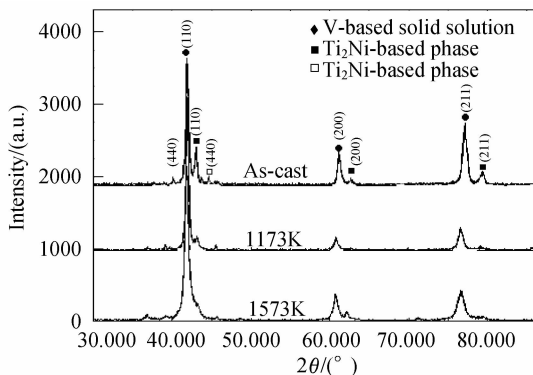


图1 热处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ alloys before and after heat treatment

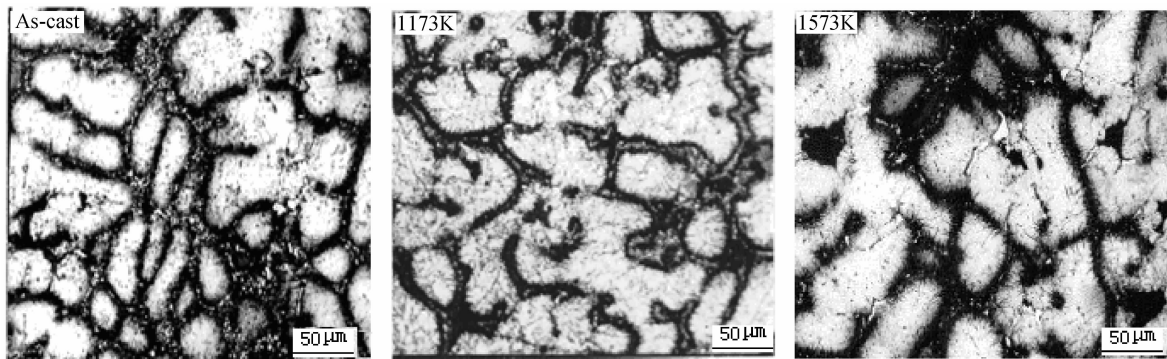


图 2 热处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的显微组织照片
Fig. 2 Metallographs of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ alloys before and after heat treatment

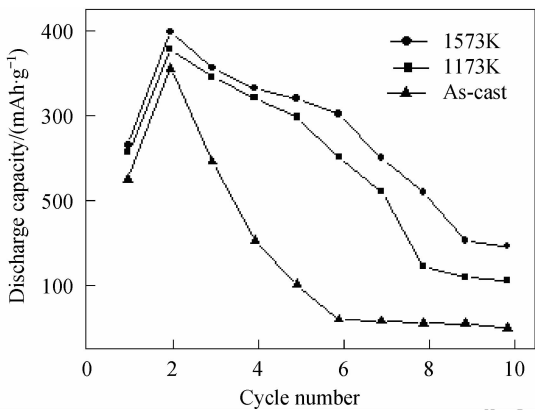


图 3 热处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金的循环性能曲线
Fig. 3 Cyclic stability of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ alloys before and after heat treatment

化 2 次就达到了最大放电容量. 当放电电流密度为 60mA/g 时, 铸态 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金的最大放电容量为 350mAh/g , 两种热处理 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金的最大放电容量均大于铸态合金. 且随着热处理温度的升高, 合金的最大放电容量增大. XRD 分析表明, 随着热处理温度的升高, 合金中钒基固溶体相的晶胞体积增大. Nakano 等^[11] 研究指出贮氢合金相晶胞体积的增加会导致氢化物生成焓的增加和合金放氢容量的增加, 因此合金中钒基固溶体相的晶胞体积因热处理而增加, 可能是导致合金放电容量增加的原因之一. 此外, 铸态合金由于熔炼与凝固过程中的成分不均匀, 因此产生了一些富 Ti、Ni 的偏析相, 而随着热处理过程的进行, 这些偏析相逐渐分解消失, 合金的成分因此变得更加均匀, 这是引起合金放电容量增加的另一原因. 从图中还可以看出, 热处理后合金电极的循环稳定性得到了改善. 热处理温度越高, 合金电极的循环稳定性越好.

图 4 为热处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金达最大放电容量时对应的放电电位曲线. 从图中可以看出, 随着热处理温度的升高, 合金的放电电位平台逐渐升高(向电位更负的方向移动).

2.2.2 高倍率放电性能

图 5 为热处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金高倍率放电容量. 从图中可以看出, 热处理后合金的容量均高于铸态合金. 且热处理温度越高, 合金的高倍率性能越好. 这可能是由于热处理温度升高, 合金中钒基固溶体主相的晶胞体积增大, 氢在合金体内的扩散速率较快.

2.2.3 氢的扩散系数

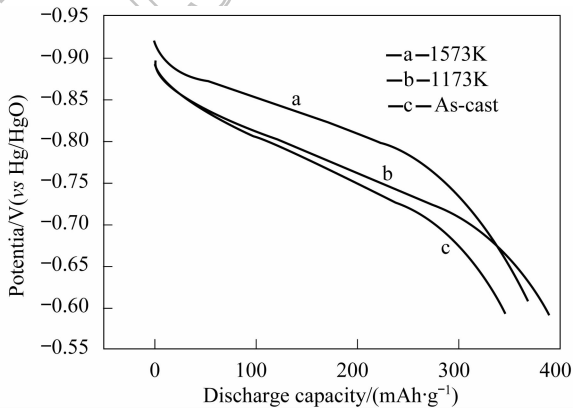


图 4 热处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的放电电位曲线
Fig. 4 Discharge potential curves of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ alloys before and after heat treatment

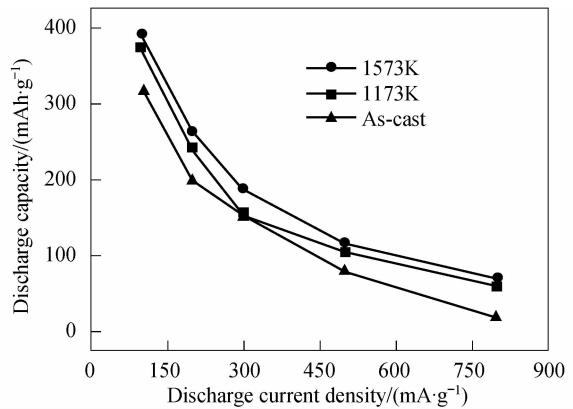


图 5 热处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的高倍率放电性能
Fig. 5 High rate discharge ability of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ alloys before and after heat treatment

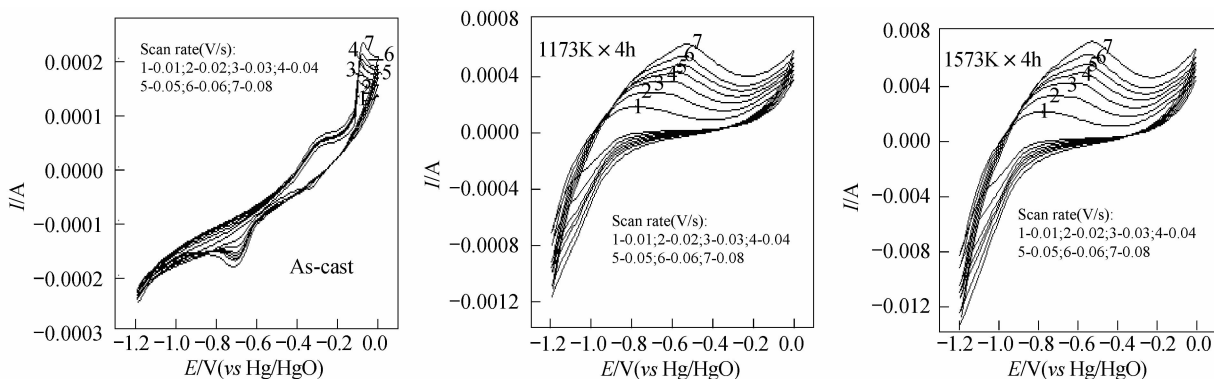


图6 热处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金在不同扫描速度时的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ alloys at different scan rates before and after heat treatment

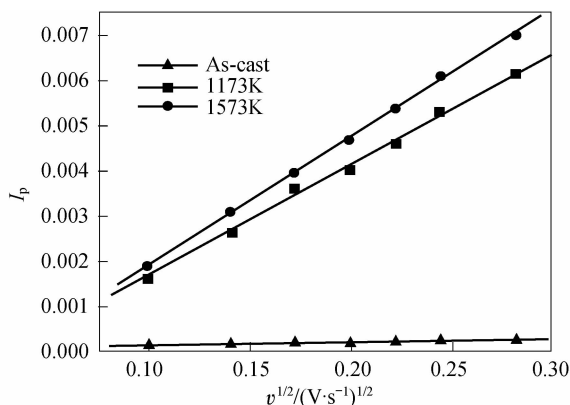


图7 热处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金的氧化峰电流 I_p 与扫描速度 $v^{1/2}$ 之间的关系

Fig. 7 Relationship between anodic peak current I_p and scanning velocity $v^{1/2}$ for $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ alloys before and after heat treatment

图6为热处理前后分别以10、20、30、40、50、60和80 mV/s的扫描速度测得的热处理前后 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 贮氢合金电极的循环伏安曲线. 相应的氧化峰电流与扫描速度的关系示于图7. 可以看出, 贮氢合金电极循环伏安曲线的氧化峰电位随扫描速度的变化而变化, 氧化峰电流和扫描速度的平方根之间存在线性关系. 通过计算可知, 铸态合金中氢的扩散系数 $D = 1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$; 经1173K、4h热处理后, 合金中氢的扩散系数 $D = 2.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$; 经1573K、4h热处理后, 合金中氢的扩散系数 $D = 3.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. 这表明随着热处理温度升高, 热处理后贮氢合金中氢的扩散系数增大, 这与热处理引起的V基固溶体晶格常数增大有关.

3 结论

1) 铸态 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.2}$ 合金由V基固溶体主相和第二相TiNi相组成. 经过热处理, TiNi相固溶进入到钒

基固溶体中, TiNi相的衍射强度下降甚至消失, 晶界减少, 合金的组织分布显得更为均匀, 晶粒变大.

2) 热处理后合金充放电循环稳定性及高倍率放电性能得到改善. 铸态合金的最大放电容量为 $350 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 热处理合金充放电时最大放电容量大于铸态合金, 而且循环稳定性有明显的改善, 氢在合金中的扩散系数增大, 高倍率放电性能较好.

参考文献:

- [1] Koji S, Takuya T, Takahiro K, et al. *Materials Transaction*, 2002, **43**(5):1115-1119.
- [2] Zhu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, **28**(4):389-394.
- [3] Okada M, Kuriwa T, Kamegawa A. *Materials Science and Engineering A*, 2002, **329-331**(7):305-312.
- [4] Seo C Y, Kim J H, Lee P S. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **348**(1-2):252-257.
- [5] Li R, Zhou S Q, Chen C G, et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, **21**(7):716-720.
- [6] 李荣, 周上祺, 梁国明, 等. 化学工程, 2007, **35**(3):43-46.
- [7] 李荣, 周上祺, 梁国明, 等. 无机化学学报, 2007, **23**(4):584-588.
- [8] 李荣, 周上祺, 梁国明, 等. 中国有色金属学报, 2007, **17**(2):222-227.
- [9] Tamura T, Tominaga Y, Matsumoto K. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **330-332**(1-2):522-525.
- [10] Yuan X X, Xu N X. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, **316**(1-2):113-117.
- [11] Nakano H, Wakao S, Shimizu T. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **253-254**(5):609-612.