

# V<sub>2.46</sub>TiFe<sub>0.54</sub>-Ni 烧结电极电化性能的研究

曾华勇, 陈云贵, 陶明大, 吴朝玲

(四川大学, 四川 成都 610064)

**摘要:** V<sub>2.46</sub>TiFe<sub>0.54</sub> 合金颗粒与 Ni 粉混合压成电极后在 850~1100 °C 条件下进行烧结, 时间 5 min, 研究了烧结温度对其形貌特征及电化性能的影响。经 XRD 及 SEM (EDS) 分析表明, 烧结后, V<sub>2.46</sub>TiFe<sub>0.54</sub> 合金颗粒与 Ni 粉之间发生了 V、Ti、Ni 的扩散, 形成了扩散中间层, 该中间层的厚度随烧结温度的升高而增厚。在中间层的作用下, Ni 粉较好地包覆在合金颗粒表面。电化测试结果显示, 随烧结温度的升高, 电极的电化催化性能及交换电流密度逐渐增大; 最大放电容量先增大后减小, 在 900 °C 时达到最大值, 约 466 mAh/g。经烧结后, 电极的循环稳定性得到了改善。

**关键词:** 钒基固溶体; 贮氢合金; 电化性能; 烧结

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1100-04

V 基固溶体贮氢合金作为 Ni-MH 电池负极材料使用, 因其具有很高的放电容量而受到广泛关注<sup>[1-4]</sup>。但是作为 V 基固溶体贮氢合金原材料的纯金属 V 价格过于昂贵, 以致该类合金的实际应用受到了很大限制。FeV<sub>80</sub> 中间合金是一种主要含 V、Fe 2 种金属元素的多元合金, 其价格与纯金属 V 相比要低得多, 利用 FeV<sub>80</sub> 中间合金制备负极材料可以大大降低生产成本。在我们以前的试验中发现, V<sub>2.46</sub>TiFe<sub>0.54</sub> 合金在 V-Fe-Ti 三元合金中具有最好的电化综合性能, 其中 V/Fe 的原子分数比与 FeV<sub>80</sub> 中间合金一致。然而, V<sub>2.46</sub>TiFe<sub>0.54</sub> 合金在 KOH 溶液中缺乏电化催化活性, 且循环稳定性较差。这也是 V 基合金面临的一个共同问题。

通过对 AB<sub>5</sub> 型合金进行烧结后发现, 经过烧结的合金, 其催化性能、倍率性能、循环稳定性均得到了有效提高<sup>[5-7]</sup>。可以想到, 作为表面改性方法的烧结对 V 基合金可能同样适用。Dong-Myung Kim 等人<sup>[8]</sup>研究发现, V<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub> 与 Ni 粉混合烧结后, 合金颗粒表面均被 Ni 粉有效包覆, 且合金与 Ni 粉间有 VNi<sub>3</sub> 相生成, Ni 和 VNi<sub>3</sub> 的协同作用使 V<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub> 合金的电化性能改善明显。在本实验中, 将 V<sub>2.46</sub>TiFe<sub>0.54</sub> 合金颗粒与 Ni 粉混合后制成电极, 对其进行了烧结, 与未烧结的电极做对比, 研究了烧结温度对电极各种性能的影响。

## 1 实验

制备合金使用的原材料的纯度分别为: V>99.9%,

Ti>99.6%, Fe>99.8%。合金在氩气保护下于水冷铜坩埚中经电弧熔炼制得, 试样翻身反复熔炼 5 次。铸锭经氢爆后, 直接在空气中被粉碎至 74 μm 以下。氢爆的步骤如下: 合金放在密闭的反应器中置于 400 °C 环境下, 抽真空 15 min, 然后通入高纯 H<sub>2</sub> (4 MPa), 冷却至室温; 合金再在相同温度下抽真空充分放氢。

称取质量比为 1:1 的合金粉与 Ni 粉 (T210, 平均粒度为 0.5~1.0 μm) 充分混合后在泡沫 Ni 片上冷压成直径约为 10 mm 的圆柱型电极片, 压力为 20 MPa。将电极片置于真空钼丝炉中在高温下进行烧结, 真空度在 2×10<sup>-3</sup> Pa 以下, 烧结温度由 850 °C 变至 1100 °C, 时间 5 min, 随炉冷却。为分析烧结后合金颗粒间的成分变化, 对电极片进行 XRD 分析, 扫描速度 0.04°/s, 射线为 Cu 的 Kα; 并将电极片磨制抛光后对其截面进行 SEM 及 EDS 分析。

电极的电化性能测试在三明治式三电极开口电池装置中进行, 环境温度为 30 °C。其中, 烧结后的合金电极作为工作电极, 以烧结式 Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH 为辅助电极, Hg/HgO 为参比电极, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 水溶液。所有电极在充电电流密度为 100 mA/g 的条件下充电 8 h, 静置 5 min 后, 在 30 mA/g 放电电流密度条件下进行放电测试, 截止电位为 -0.6 V (相对于 Hg/HgO)。当电极完全活化后, 在放电深度达到 50% 的时候进行线性极化测试, 扫描速度为 0.1 mV/s, 扫描电位范围为 -5~5 mV (相对于开路电位)。

收稿日期: 2008-09-07

基金项目: 国家“863”资助项目(2007AA05Z114); 四川省科技计划项目(07GG002-002); 四川省科技计划项目(07GG002-021)

作者简介: 曾华勇, 男, 1983 年生, 硕士, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610064, E-mail: eyong3834.student@sina.com.cn;

通讯作者: 陈云贵, 教授, 电话/传真: 028-85407335, E-mail: ygchen60@yahoo.com.cn

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 XRD 及 SEM (EDS)分析

图 1 是  $V_{2.46}TiFe_{0.54}$ -Ni 烧结电极的 XRD 图谱。可以看到, 电极在烧结前后均只含有 bcc 及 fcc 相两相, bcc 相为 V 基固溶体, fcc 相为 Ni。随着烧结温度的升高, bcc 相的主峰逐渐向右偏移, 其晶格常数在不断减小, 且 fcc 相主峰与 bcc 相主峰强度比逐渐增大。图 2 是烧结电极截面的 SEM 形貌图及其 EDS 元素分布分析曲线。经过烧结后,  $V_{2.46}TiFe_{0.54}$  合金颗粒与 Ni 粉在高温下发生了元素的相互扩散, Ni 向  $V_{2.46}TiFe_{0.54}$  基体扩散, V、Ti 向 Ni 中扩散, 而 Fe 基本没有扩散。另外, Ni 的扩散速率要大于 V、Ti。扩散的结果使得 2 种颗粒界面间形成了一中间层, 且该中间层的厚度随烧结温度的升高而增大。图中, A 为 Ni 粉颗粒, B 为  $V_{2.46}TiFe_{0.54}$  合金颗粒, C 为中间层。

$V_{2.46}TiFe_{0.54}$  合金颗粒表面被 Ni 粉有效的包覆, 在中间层的作用下, 两者能更好的相结合。因 Ni 的原子半径小于 V、Ti, Ni 向  $V_{2.46}TiFe_{0.54}$  内部扩散的结果使得 bcc 相的晶格常数减小。

### 2.2 电化学性能

图 3 是各电极在放电容量处于最大时的放电曲线。可以看出, 未经烧结的电极放电电压不到 0.65 V, 经烧结后, 电压显著提高。随烧结温度增大, 放电平台逐渐升高, 在 1000 °C 时达到最大值, 随后开始降低。可见, 电极在烧结后电化学催化性能得到了提高。

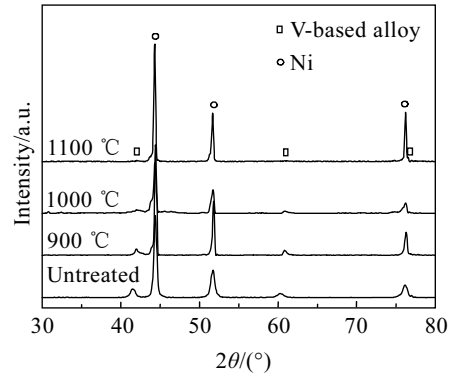


图 1  $V_{2.46}TiFe_{0.54}$ -Ni 烧结电极的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the  $V_{2.46}TiFe_{0.54}$ -Ni sintered electrodes

为更好的说明电极在烧结后催化性能的变化, 对电极进行了线性极化测试, 如图 4。从图中可以看出, 极化曲线的斜率随烧结温度的增加不断增大, 这说明合金电极的电化学反应阻抗随烧结温度的提高逐渐减小。表示电化学反应快慢的交换电流密度可以根据线性极化曲线的斜率, 由下面的公式计算得到<sup>[9]</sup>:

$$I_0 = \frac{iRT}{F\eta} \tag{1}$$

式中,  $R$  是气体常数,  $T$  是试验的绝对温度,  $F$  是法拉第常数,  $i/\eta$  是极化曲线的斜率。计算结果列于表 1 中。实验数据表明, 随烧结温度的增大, 电极的交换电流密度不断增大, 由 850 °C 时的 8.06 mA/g 增加到 1100 °C 时的 31.37 mA/g。

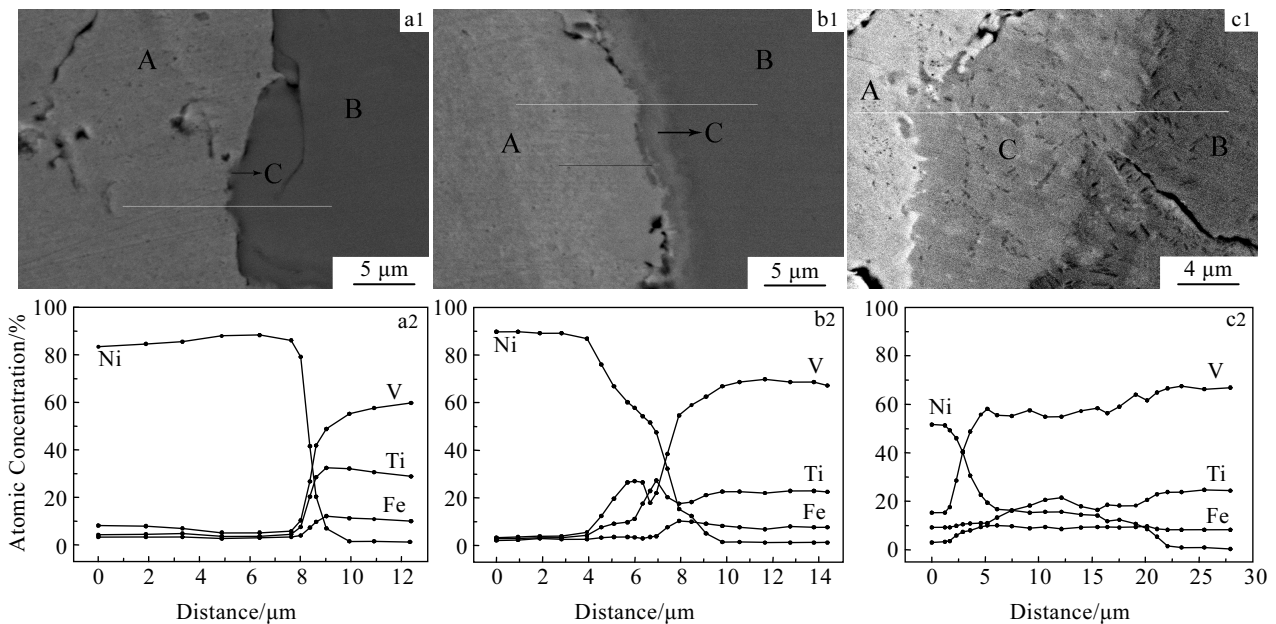


图 2  $V_{2.46}TiFe_{0.54}$ -Ni 烧结电极截面形貌及能谱的元素分布

Fig.2 Cross section SEM images and EDS analysis of element distribution in the  $V_{2.46}TiFe_{0.54}$ -Ni electrodes sintered at: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, and (c) 1100 °C

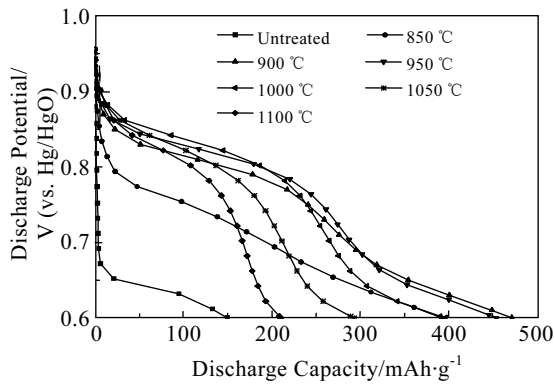


图 3  $V_{2.46}TiFe_{0.54}-Ni$  烧结电极的放电曲线

Fig.3 Characteristic discharge curves of the  $V_{2.46}TiFe_{0.54}-Ni$  sintered electrodes

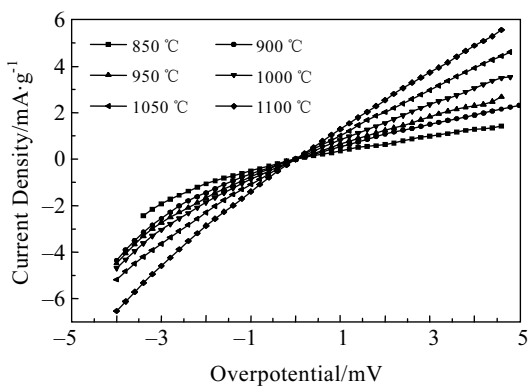


图 4  $V_{2.46}TiFe_{0.54}-Ni$  烧结电极的线性极化曲线

Fig.4 Linear polarization curves of the  $V_{2.46}TiFe_{0.54}-Ni$  sintered electrodes

表 1  $V_{2.46}TiFe_{0.54}-Ni$  烧结电极的交换电流密度  
Table 1 Exchange current density of the  $V_{2.46}TiFe_{0.54}-Ni$  sintering electrodes

Temperature/°C	850	900	950	1000	1050	1100
$I_0/mA \cdot g^{-1}$	8.06	12.00	14.89	19.51	25.06	31.37

图 5 是各电极的充放电循环曲线。未经处理的电极在第 1 次循环后几乎没有了放电容量，这是因为  $V_{2.46}TiFe_{0.54}$  合金在碱液中没有电化学催化活性。烧结后的电极经 2~3 次循环后均达到了活化状态。当烧结温度小于 1000 °C 时，电极的放电容量衰减较快；当温度高于 1000 °C 时，电极的循环寿命提高。经过 10 次循环后，相对于最大放电容量，电极的容量保持率由 850 °C 时的 29.4% 上升到了 1100 °C 时的 87.0%。

根据 Joo-Wan Kim 等人<sup>[10]</sup>的研究，V 基固溶体合金电极循环稳定性较差的原因主要源于 2 个因素：合金中的主要吸氢元素 V 和 Ti 随循环的进行极易从电极表面溶解到电解液中；另外，Ti 不断被氧化，可在合金颗粒表面生成一层 Ti 的氧化层  $TiO_2$ ，而  $TiO_2$  层本

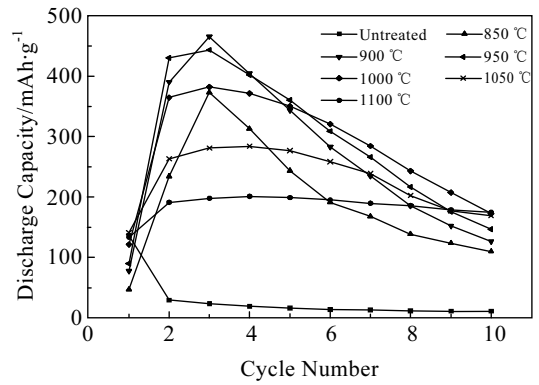


图 5  $V_{2.46}TiFe_{0.54}-Ni$  烧结电极的循环曲线

Fig.5 The discharge capacities vs. cycle number of the  $V_{2.46}TiFe_{0.54}-Ni$  sintering electrodes

身的导电性能和氢的扩散性能极差。此外，在充放电过程中，合金颗粒因吸放氢会不断地粉化并且容易发生氧化腐蚀，这会造成合金间的接触电阻增大，从而增大了欧姆阻抗和电化学反应阻抗<sup>[11]</sup>。经烧结后，合金颗粒表面被 Ni 有效的包覆，减缓了合金被碱液腐蚀的速率；Ni 向合金内部扩散后，合金颗粒即使在循环过程中发生粉化，含 Ni 的颗粒部分仍具有电化学催化活性。两者的共同作用使得其电极循环稳定性得以改善。

电极的最大放电容量与烧结温度的关系示于图 6。随烧结温度的升高，电极的最大放电容量先增大后减小，由 850 °C 时的 373 mAh/g 增加到了 900 °C 时的 466 mAh/g，随后逐渐降低，在 1100 °C 时仅有 201 mAh/g。当温度小于 900 °C 时，随着温度的升高，Ni 向合金内部扩散的深度逐渐增大，电极的电化学催化活性得到增强，放电容量增加；而当温度超过 900 °C 时，Ni 的扩散深度不断增加，在合金中过量融入，反

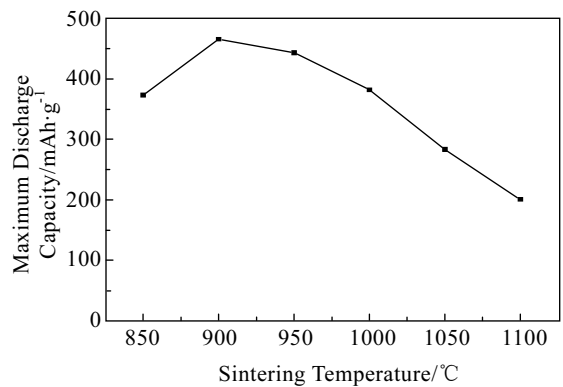


图 6  $V_{2.46}TiFe_{0.54}-Ni$  烧结电极在各烧结温度下的最大放电容量

Fig.6 The maximum discharge capacity of the electrodes treated at different temperatures

而会使合金的有效吸放氢量降低<sup>[12]</sup>, 导致放电量减小。

### 3 结 论

1)  $V_{2.46}TiFe_{0.54}-Ni$  电极烧结后, Ni 粉较好地包覆在  $V_{2.46}TiFe_{0.54}$  合金颗粒表面。两者之间发生了元素的相互扩散, 形成了中间层, 且该中间层的厚度随烧结温度的升高而增厚。

2) 随烧结温度的增大, 电极的电化学反应阻抗逐渐减小, 交换电流密度增大, 电极的最大放电容量先增大后减小。经烧结后, 电极的腐蚀受到了抑制, 循环稳定性得到了改善。

#### 参考文献 References

- [1] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T *et al.* *J Alloy Compd*[J], 1995, 226: 203  
 [2] Iwakura C, Choi W K, Miyauchi R *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2000, 147(7): 2503  
 [3] Guo R, Chen L X, Lei Y Q *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2003, 28: 803

- [4] Kim J H, Lee H, Lee P S *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2003, 348: 293  
 [5] Han S M, Zhao S M, Zhang Z *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2005, 392: 268  
 [6] Jiang J J, Gasik M, Laine J *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2001, 322: 281  
 [7] Huang B, Shi P F, Liang *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2005, 394: 303  
 [8] Kim D M, Lee K Y, Lee J Y. *J Alloy Compd*[J], 1995, 231: 650  
 [9] Notten P H L, Hokkeling P. *J Electrochem Soc*[J], 1991, 138: 1877  
 [10] Kim J W, Lee S M, Lee H I *et al.* *J Alloy Compd*[J], 1997, 255: 248  
 [11] Zhu Y F, Pan H G, Gao M X *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2004, 29: 313  
 [12] Liang H, Chen Y G, Yan Y G *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 459: 20

## Electrochemical Properties of Sintered $V_{2.46}TiFe_{0.54}-Ni$ Electrodes

Zeng Huayong, Chen Yungui, Tao Mingda, Wu Chaoling  
 (Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:**  $V_{2.46}TiFe_{0.54}$  alloy granules and Ni powder were mixed and pressed into electrodes greens, which were sintered at 850~1100 °C for 5 min. The influences of sinter temperature on the morphology and the electrochemical properties of the sintered  $V_{2.46}TiFe_{0.54}-Ni$  electrodes were investigated. XRD and SEM (EDS) analyses show that the V, Ti and Ni elements interdiffuse between the granules and Ni powders took places, resulting in forming a diffusing interlayer, its thickness increased with raising of the sintering temperature. The alloy granule surfaces were coated by the Ni powder. The results of electrochemical measurements show that the electrochemical catalytic property and exchange current density increased with raising of sinter temperature. The maximum discharge capacity increased first, then decreased with raising of sinter temperature, the peak value is about 466 mAh/g at 900 °C. Moreover, the cyclic stability of the sintered electrodes was also improved.

**Key words:** vanadium-based solid solution; hydrogen storage alloys; electrochemical property; sintering

Biography: Zeng Huayong, Master, School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064 P. R. China, E-mail: eyong3834.student@sina.com.cn; Corresponding Author: Chen Yungui, Professor, Tel/Fax: 0086-28-85407335, E-mail: ygchen60@yahoo.com.cn