

快速凝固 Ti-Zr-Ni 合金的电化学贮氢性能

田喜强¹, 赵东江¹, 马松艳¹, 刘宝忠², 王立民²

(1. 绥化学院, 黑龙江 绥化 152061)

(2. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

摘要: 采用铜辊快速凝固方法制备了 Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 和 Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金, 并对合金作为镍-氢二次电池负极的动力学和电化学性能进行了研究。结果表明, Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 为非晶相合金, Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金由准晶相和非晶相组成。两合金电极的最大放电容量分别为 129 和 132 mAh/g。在 240 mA/g 电流密度下, 高倍率放电性能 (HRD) 分别为 62.7% 和 63.3%。合金电极的交换电流密度分别为 205.1 和 375.6 mA/g, 氢在合金中的扩散系数分别为 5.4×10^{-11} 和 5.8×10^{-11} cm²·s⁻¹。

关键词: Ti-Zr-Ni 合金; 非晶; 准晶; 电化学性能; 金属氢化物电极

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-1023-04

Ti 基准晶中含有大量的四面体构造, 非晶相与准晶相合金具有相似的局部原子结构^[1,2]。Ti 基非晶和准晶相合金中大量的四面体空隙使其具有高的贮氢能力, 同时由于其热力学性稳定和成本低被认为是最有前途的新型贮氢材料^[3]。到目前为止, 对于 Ti 基非晶和准晶相合金电化学贮氢性能的研究主要集中在 Ti₄₅Zr₃₅Ni₁₇Cu₃ 合金。文献报道, 采用机械合金化及热处理的方法制备单一相 Ti₄₅Zr₃₅Ni₁₇Cu₃ 准晶和非晶合金粉末, 但 2 种合金电极的放电容量远小于其理论容量^[4]。通常来说, 合金电极的放电性能除受合金的晶体结构影响外, 主要受合金电极放电动力学性能的影响。金属镍作为一种优良的电化学催化剂, 能有效改善合金电极的放电动力学性能。已有研究指出, 添加镍机械球磨后的 Ti₄₅Zr₃₅Ni₁₇Cu₃ 准晶/非晶复合相合金具有优良的电化学性能, 增加准晶/非晶合金电极中镍的含量有利于合金电极的电化学性能, 但是机械合金化方法制备样品时间长而且样品晶体结构难控制^[5]。本研究中采用铜辊快速凝固方法制备了 Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 和 Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金, 并研究了 2 种合金的电化学贮氢性能和合金电极动力学性能。

1 实验

采用单质金属, 纯度分别为: Ti: 99%、Zr: 97%、Ni: >99.99%。按化学比配料, 用真空电弧熔炼制备合金, 为保证合金成分均匀, 对合金样品进行 3~5 次的

翻转熔炼。应用铜辊真空急冷设备进行快速凝固实验, 铜辊的切线速率为 25 m/s。

合金的组织结构通过 X 射线衍射仪进行分析, 所用仪器为 Rigakaku D/Max 2500 PC 多晶转靶系统, Cu K α 射线辐射。合金的 DSC 测试温度范围为室温至 1200 K, 升温速率为 0.67 K/s。

将制得的合金条带研磨至粒度小于 74 μ m 粉末用于电化学性能测试和电极制备。合金电极由合金粉与羰基镍粉按质量比 1:5 混合均匀, 在 15 MPa 下压成直径 10 mm, 厚度约 1.5 mm 的电极, 用点焊机将极片与导电镍丝焊接为一体, 制成模拟电池的负极。正极采用商品烧结氢氧化镍(Ni(OH)₂/NiOOH)电极片。电解液为 6 mol/L KOH 水溶液, 隔膜采用润湿性和透气性好的尼纶毡隔膜。将隔膜置于正极与负极之间, 并把它们紧紧缠绕在一起, 置入电解液中制成开口双电极模拟电池系统。合金负极的电化学性能在测试中将正极的容量设计成远高于负极, 在三电极电解池体系中采用 DC-5 电池性能测试仪测试合金电极充放电性能, Hg/HgO 电极做参比电极, 试验温度为 313 K。电极在 60 mA/g 的电流密度下充电 7 h, 在 30 mA/g 的电流密度下放电至 -0.6 V, 在每次充电后开路搁置 5 min。用不同的放电电流密度考察电极高倍率放电性能, 电极的高倍率放电性能 $HRD(\%) = C_n / (C_n + C_{30})$, 其中 C_n 和 C_{30} 分别为电极在不同电流密度 n mA/g 和继续用 30 mA/g 的电流密度放电至 -0.6V 时测得的放电容量。电

收稿日期: 2007-06-12

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (11511461) 资助

作者简介: 田喜强, 男, 1981 年生, 在读硕士, 助教; 联系人: 赵东江 教授, 绥化学院化学系, 黑龙江 绥化 152061, 电话: 0455-8103050, E-mail: zhaodongjiang@126.com

化学阻抗(EIS)分析采用 Solartron 1287 Potentiostat/Galvanostat 和 Solartron 1255 频率反应分析仪。阻抗测量在第 5 次循环时进行, 电极的放电深度(DOD)为 10%, 测量频率范围为 0.1 Hz~1 MHz。利用 EG&G 公司的 M273A 恒电位/电流仪, 采用恒电势放电技术测定块状电极中氢的扩散系数, 电极在充电后静置 30 min, 阶越电位为+500 mV, 放电时间为 3000 s。

2 结果与讨论

2.1 合金相结构

图 1 给出了 $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 和 $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金的 X 射线衍射图谱。从图中可看出, $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 合金为非晶相, $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金由准晶相(I)和非晶相组成, 但非晶相占绝大多数, 说明合金中 Ti 与 Zr 的原子比对于合金相结构的生成有明显影响。

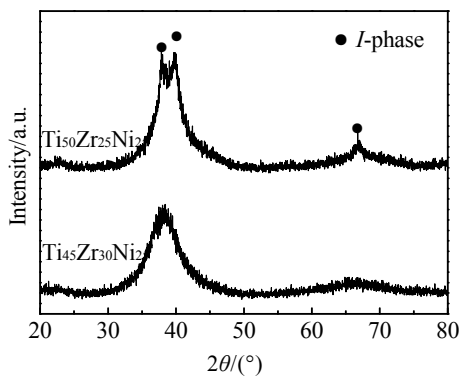


图 1 $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 和 $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of the $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ and $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ alloys

2.2 最大放电容量和活化性能

$Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 和 $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金电极的活化周期分别为 4 和 3 次, 表明 2 种合金电极都具有较好的活化性能。 $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 和 $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金最大放电容量分别为 129 和 132 mAh/g。通常合金电极的放电性能主要受合金晶体结构、形成氢化物稳定性和电化学动力学性能的影响。氢原子进入过渡金属合金时, 进入合金中的四面体空隙。也就是说合金中四面体空隙的数量和性质决定了合金的贮氢能力。根据文献报道^[2], 准晶和非晶相具有相近的局部原子结构, 使得 2 种合金具有相近的贮氢能力。因为合金的氢化物稳定性与合金中元素的氢化物稳定性有关^[6], Ti-H 和 Zr-H 具有相近的断裂能, 从而改变合金中 Ti 与 Zr 原子比对合金氢化物稳定性影响不大。因此, $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金放电容量略高于 $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 合金电极, 这主要是由于不同的电化学动力学性能, 文献[7]指出, 准晶相和非晶相复合结构有利于氢在合金中扩散。所以, 作者认为

$Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金最大放电容量大于 $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 放电容量是其准晶和非晶的复合晶体结构所致。图 2 给出了 $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 和 $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 系列合金的 DSC 曲线。 $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金的 DSC 曲线的第 1 个放热峰温度范围是 550~700 K, 该峰为晶型转化峰, 而在 $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 合金中没有出现。因此进一步证明 $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金中存在准晶相和非晶相的复合结构。

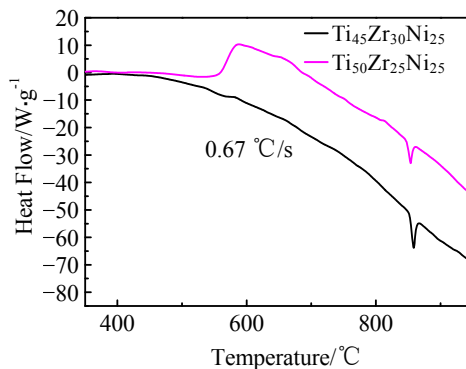


图 2 $Ti_xZr_{75-x}Ni_{25}$ 合金的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of $Ti_xZr_{75-x}Ni_{25}$ alloys

2.3 高倍率放电及动力学性能

图 3 给出了 $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 和 $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金的高倍率放电性能。可以看出, $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金电极的倍率放电性能优于 $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 合金电极, 在 240 mA/g 电流密度时, $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 和 $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金的 HRD 分别为 62.7%和 63.3%。

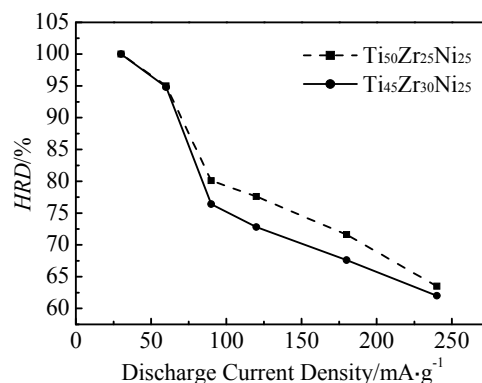


图 3 $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ 和 $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ 合金电极的高倍率放电性能曲线

Fig.3 High-rate dischargeability curves of $Ti_{45}Zr_{30}Ni_{25}$ and $Ti_{50}Zr_{25}Ni_{25}$ alloy electrodes

贮氢合金电极的高倍率放电性能主要受发生在电极与电解质界面间的电荷转移反应和合金中氢的扩散性影响, 电荷转移反应主要由合金电极的极化电阻和电极表面的交换电流密度表征, 氢在合金中的扩散性

能由氢在合金电极中的扩散系数决定^[8]。为了获得合金电极的电荷转移电阻以及氢在合金中的扩散系数，对合金电极进行了电化学阻抗和恒电位放电试验。

图 4 给出了 Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 和 Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金电极的电化学阻抗图和等效电路图。该等效电路由 Kuriyama 等人提出^[9]，其中 R₁ 代表电解质电阻；R₂ 和 C₁ 分别代表集流体与电极极片之间的接触电阻和电容；R₃ 和 C₂ 表示合金粉之间的接触电阻和电容；R_{ct} 和 C₃ 表示电荷转移电阻和双电层电容，相应于阻抗图中的低频区圆弧，阻抗图由半圆弧和一条直线组成，W 归属于合金中的氢扩散过程，对应于阻抗图中的直接部分。采用 Z-view 软件进行拟合，得到电荷转移电阻，根据公式：

$$j_0 = RT/R_{ct}F \quad (1)$$

计算 2 种合金电极的交换电流密度 (j₀)。式中，T 为热力学温度，F 为法拉第常数。

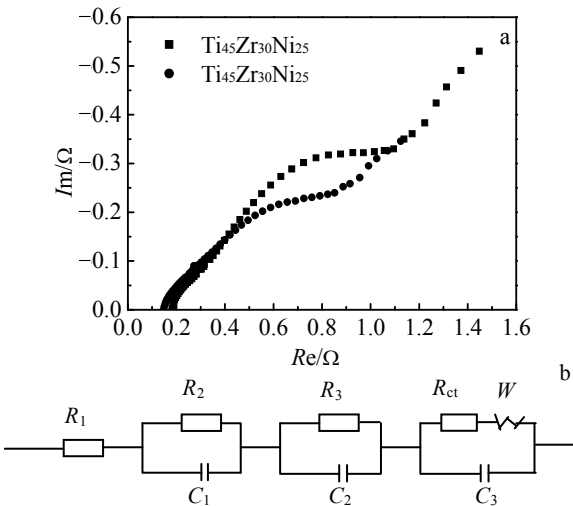


图 4 Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 和 Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金电极的电化学阻抗图 (a) 和等效电路 (b)

Fig.4 EIS curves (a) and the equivalent circuit (b) of Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ and Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ alloy electrodes at 10% DOD

Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金电极的电荷转移电阻为 71.8 mΩ/g，明显小于 Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 合金电极的 131.5 mΩ/g。相应 Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金电极的交换电流密度为 375.6 mA/g，大于 Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 合金电极的 205.1 mA/g。分析认为这主要是由于合金中 Ti 和 Zr 含量的变化所引起。

图 5 给出了 Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 和 Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金电极的恒电位放电曲线。可见，在过电压的作用下，反应电流分成 2 个区域。根据文献[10]知，氢原子在合金电极中的扩散系数可通过下式计算出：

$$\log j = \log \frac{6FD(c_0 - c_s)}{d\alpha^2} - \frac{\pi D}{2.303\alpha^2} \cdot t \quad (2)$$

式中 D 为氢扩散系数 (cm²/s)，α 为球形粒子半径 (cm)，j 为扩散电流密度 (A/g)，C₀ 为电池内初始氢的浓度 (mol/cm³)，C_s 合金粒子表面的氢浓度 (mol/cm³)，d 为合金贮氢密度 (g/cm³)，t 为放电时间，粒子平均的球形半径约为 13 μm。由恒电位放电曲线的斜率和方程 (2)，可计算出 Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 和 Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金的扩散系数 D 分别为 5.4×10⁻¹¹ 和 5.8×10⁻¹¹ cm²/s。Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金的高扩散性能是由于非晶相与准晶相混合结构缩短了氢在合金中的扩散距离，同时，两相相界也为氢的扩散提供了良好通道^[11]。

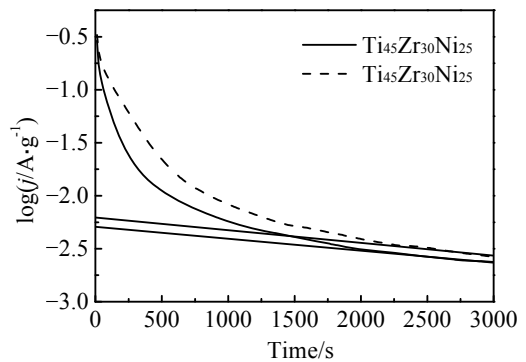


图 5 Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 和 Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金电极的恒电位放电曲线
Fig.5 Semilogarithmic curves of anodic current vs. time responses of the Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ and Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ alloy electrodes

2.4 循环稳定性

定义 S_n 为第 n 循环周期合金电极的容量保持率：

$$S_n = \frac{C_n}{C_{max}} \times 100\% \quad (3)$$

式中 C_n 为第 n 循环周期合金电极的放电容量。Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 和 Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金电极经 30 次循环后的容量保持率分别为 59.8% 和 59.2%。通常合金电极容量下降主要是由于合金电极的表面氧化使得合金电极动力学性能下降和合金电极粉化，从而降低了合金的有效成分。张羊换等人指出，合金电极的粉化由合金电极强度决定^[12]。非晶相合金具有高的的强度从而具有优良的抗粉化能力，而且非晶相合金具有优良的抗氧化能力，因此，由非晶相组成的 Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 合金具有更好的容量保持率。

3 结 论

- 1) 快速凝固 Ti₄₅Zr₃₀Ni₂₅ 合金的相由非晶相组成，Ti₅₀Zr₂₅Ni₂₅ 合金由准晶相和非晶相组成。
- 2) 2 种合金作为镍氢电池负极时的最大放电容量分别为 129 和 132 mAh/g。
- 3) 在 240 mA/g 电流密度下，高倍率放电性能分

别为 62.7%和 63.3%。

4) $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{25}$ 合金电极的交换电流密度为 375.6 mA/g, 大于 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{30}\text{Ni}_{25}$ 合金电极。氢在合金中的扩散系数分别为 5.4×10^{-11} 和 $5.8 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

5) $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{30}\text{Ni}_{25}$ 合金具有更好的容量保持率。

参考文献 References

- [1] Viano A M, Stroud R M, Gibbons P C *et al. Phys Rev B*[J], 1995, 51: 12 026
- [2] Kelton K F. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 375: 31
- [3] Kelton K F, Kim W J, Stroud R M. *Appl Phys Lett*[J], 1997, 70: 3230
- [4] Baozhong Liu, Yaoming Wu, Limin Wang. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 159: 1458
- [5] Baozhong Liu, Yaoming Wu, Limin Wang. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 425: 296
- [6] Gao X P, Wang Y, Lu Z W *et al. Chem Mater*[J], 2004, 16(13): 2515
- [7] Liu B Z, Wu Y M, Wang L M. *Electrochemical Acta*[J], 2006, 51: 3589
- [8] Liu Y F, Pan H G, Gao M X *et al. J Alloys Compd*[J], 2004, 365: 246
- [9] Kuriyama N, Sakai T, Miyamura H *et al. J Electrochem Soc*[J], 1992, 139: L72
- [10] Spassov T, Lyubenova L, Köster U *et al. Mater Sci Eng*[J], 2004, A375~377: 794
- [11] Zheng G, Popov B N, White R E. *J Electrochem Soc*[J], 1995, 142: 2695
- [12] Zhang Y H, Wang G Q, Dong X P *et al. J Power Sources*[J], 2004, 137: 309

Electrochemical Hydrogen Storage Properties of Melt-Spun Ti-Zr-Ni Alloys

Tian Xiqiang¹, Zhao Dongjiang¹, Ma Songyan¹, Liu Baozhong², Wang Limin²

(1. Suihua College, Suihua 152061, China)

(2. Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022, China)

Abstract: The $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{30}\text{Ni}_{25}$ and $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{25}$ alloys have been prepared by melt-spinning method, and their electrochemical and kinetic properties have been investigated for the alloys as the negative electrode materials of nickel-metal hydride batteries. XRD and DSC analyses show that the $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{30}\text{Ni}_{25}$ alloy is amorphous and the $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{25}$ alloy are composed of quasi crystalline and amorphous phases. The maximum discharge capacities of $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{30}\text{Ni}_{25}$ and $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{25}$ alloys are 129 mAh/g and 132 mAh/g, the high-rate discharge abilities are 62.7% and 63.3% at a discharge current density of 240 mAh/g, and the exchange current densities are 205.1 mA/g and 375.6 mA/g, respectively. The diffusion coefficient of hydrogen atom is $5.4 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ for the $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{30}\text{Ni}_{25}$ alloy and $5.8 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ for the $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{25}$ alloy.

Key words: Ti-Zr-Ni alloy; amorphous; icosahedral quasicrystal; electrochemical properties; metal-hydride electrode

Biography: Tian Xiqiang, Candidate for Master; Corresponding Author: Zhao Dongjiang, Professor, Department of Chemistry, Suihua College, Suihua 152061, P. R. China, Tel: 0086-455-8103050, E-mail: zhaodongjiang@126.com