

# LaNi<sub>5</sub> 添加对 Ti<sub>1.8</sub>(VFe)CrNi<sub>0.2</sub> 合金 电化学性能的影响

崔俊杰<sup>1,2</sup>, 刘向东<sup>1</sup>, 田 晓<sup>3</sup>

(1. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

(2. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

(3 内蒙古师范大学, 内蒙古 呼和浩特 010022)

**摘 要:** 采用 XRD、SEM+EDS 和电化学装置对复合合金 Ti<sub>1.8</sub>(VFe)CrNi<sub>0.2</sub>+xLaNi<sub>5</sub> (x = 0, 5, 10, 20, 质量分数, %, 下同)的组织形貌、相结构及其在 323 K 下电化学性能进行表征。结果表明, 随 LaNi<sub>5</sub> 的添加, 合金由胞状晶逐渐转变为树枝晶; 相结构由 bcc 结构的 Ti-V-Cr 基相和体心四方结构的 Cr-Ni-Ti-Fe 主相转变为 Ti-V-Cr-Fe-Ni 为主相的 bcc 结构和 La-Ni 第二相。电化学性能显示, 随 x 的变化, 复合合金的活化及放电容量等呈规律性变化。x = 5 时, 合金的活化和放电容量明显改善, 仅需 9 次活化就达到最大值 360 mAh/g, 这是因为棒状晶的形成和第二相 Cr-Ni-Ti-Fe 相与 Ti-V-Cr 基相独特的协同作用所致。

**关键词:** 钛钒基固溶体; 复合合金; 相结构; 电化学性能

中图分类号: TG139<sup>+</sup>.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)06-1800-06

Ti-V 系储氢合金由于其巨大的可逆储氢容量而备受人们的重视, 但是由于其较差的电催化活性、严重的滞后性、V 在碱溶液中很高的退化率和成本昂贵而一直未能在 Ni/MH 电池的负极材料中实现产业化。自 V<sub>3</sub>TiNi<sub>0.56</sub> 作为 Ni/MH 电池的负极材料以来, 由于其高放电容量和高扩散率而一直受到人们的关注<sup>[1]</sup>, 被认为是由于 C14 相或者是 TiNi 相的存在而导致的合金活化性能的升高<sup>[2,3]</sup>。但 V 成本昂贵限制了应用。人们曾以工业用 80VFe 合金作为 V 的替代品, 取得了很好的效果<sup>[4-7]</sup>。武媛芳等人<sup>[5]</sup>曾经对 85VFe 的结构和吸放氢性能进行了深入的研究, 在其中添加微量的 Ce 后, 合金的活化性能得以明显的改善; 黄太仲等人<sup>[6,7]</sup>制备出 TiCr<sub>1.8-x</sub>V<sub>x</sub>, 发现在 x = 1 时, 放氢量达 3.0% (质量分数, 下同), 且 x = 0.6 时活化性能最好。Santos 等人<sup>[8]</sup>又制备出 TiCr<sub>1.8-x</sub>(VFe)<sub>x</sub>, 降低了成本, 在 303 K 时最大可逆储氢量达到 2.8%, 发现可逆储氢量只是略有下降。

最近, A. Kumar 等人<sup>[9,10]</sup>制备出储氢容量达到 4.37% 的 Ti<sub>2</sub>VCr 合金, 且在 700 K 下可逆放氢量达到 3.5%。然后在合金中添加 Ni、Fe 和 Co 后, 放氢温度降低到 600~700 K, 其中添加少量的 Ni 的 Ti<sub>1.8</sub>VCrNi<sub>0.2</sub>

放氢温度达到最低的 618 K, 且可逆放氢容量达 3.5%。但是对于其在强碱溶液中的电化学性能并没有进行研究。如果能将该合金应用于 Ni/MH 电池的负极材料, 那么其巨大的放电容量将会引起 Ni/MH 电池革命性的变革。

众所周知, LaNi<sub>5</sub> 合金具备易活化、循环寿命长和成本低等优点, 但是放电容量较小<sup>[11-13]</sup>。X. B. Yu 等人<sup>[14]</sup>通过 30 min 球磨添加了 20% 的 AB<sub>5</sub> 型合金显著提高了 Ti-30V-15Mn-15Cr 的放电容量和循环寿命。Hailiang Chu 等人<sup>[15-17]</sup>将 AB<sub>5</sub> 型合金作为表面改性剂, 使其与 Ti-V 系列合金以球磨复合改性, 其合金的电化学性能改善明显, 但是在球磨中合金容易出现氧化, 这将不利于合金的电化学性能。王艳芝等人<sup>[18-22]</sup>发现 Ti-V-Cr-Ni 合金在室温下难以活化, 在其中加入了 Zr 以后, 合金仍需 19 次才能活化。但是在该合金中加入 5% 的 LaNi<sub>5</sub> 后, 发现只需 4 次便可活化且放电容量达到 380 mAh/g, 但是其高温性能却有所下降。同样, Shumin Han 等人<sup>[20]</sup>通过在熔融 Ti-V 系合金中加入了 LaNi<sub>5</sub> 后, 发现电化学性能得以大幅度提高。

由此可以推断, LaNi<sub>5</sub> 的添加可以改善 Ti<sub>1.8</sub>(VFe)CrNi<sub>0.2</sub> 的活化、放电容量等电化学性能。所

收稿日期: 2017-06-15

基金项目: 内蒙古自然科学基金 (2014MS0508)

作者简介: 崔俊杰, 男, 1981 年生, 博士生, 讲师, 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051, 电话: 0471-6577287, E-mail: 511528968@qq.com

以本实验以 Ti<sub>1.8</sub>(VFe)CrNi<sub>0.2</sub> 为基质相, LaNi<sub>5</sub> 为添加相, 使用高频悬浮熔炼炉分别制备出 Ti<sub>1.8</sub>(VFe)CrNi<sub>0.2</sub> 及其与 LaNi<sub>5</sub> 的复合合金, 并研究 LaNi<sub>5</sub> 的添加对合金电化学性能的影响。

## 1 实验

Ti<sub>1.8</sub>(VFe)CrNi<sub>0.2</sub> 与 LaNi<sub>5</sub> 及其复合合金使用高频悬浮熔炼炉在氩气保护下按照成分比例(LaNi<sub>5</sub>的添加量  $X$  值分别为 0, 5, 10, 20) 混合进行制备, 其中 Ti、Cr 的纯度为 99.95%, Ni 和 La 的纯度为 99.5%, VFe 合金成分的质量分数分别为 V: 87%, Fe: 13%。为保证铸锭成分均匀, 铸锭翻转并反复熔炼 3 次。同样, 复合合金在高频悬浮熔炼炉中氩气保护下反复重熔 3 次以确保其均匀性, 并在炉内自然冷却。

熔炼后的合金使用线切割切成片, 并用研钵磨碎至粒度  $\leq 50 \mu\text{m}$  用于 XRD 测试。使用日本 Rigaku 设备, 以 Cu 靶作为射线源, 扫描速度为 3°/min, 扫描角度为 20°~80°, 同时使用 jade6 软件分析相结构, 并通过布拉格方程  $2d\sin\theta=n\lambda$  计算其晶胞体积、晶胞参数和晶粒尺寸; 将待测合金镶样、抛光, 采用 1%HF+1.5%HCl+2.5%HNO<sub>3</sub>+95%H<sub>2</sub>O 为腐蚀液, 使用 SEM+EDS 来分析合金的表面形态及元素分布情况。

将待测合金研磨至粒度  $\leq 74 \mu\text{m}$  用于电化学性能测试, 使用设备为 LAND BT1-10 电池测试仪(武汉力兴生产)和标准的 H 型三元电极体系, 并采用相应记录软件来实时记录数据, 以恒温水浴锅控制实验温度为 323 K。烧结 Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH 为正极; Hg/HgO 为参考电极; 以 6 mol/L 的 KOH 溶液为电解液。将合金粉末 100 mg 和 Ni 粉 400 mg 混合并搅拌均匀, 并使用粉末压片机以 15 MPa 的压力保压 20 min 制备出电极片, 用泡沫镍包覆并以 20 MPa 的压力压制 1~2 min, 并使用电焊机将电极片四周点焊, 以避免合金粉末的流失。在充放电循环过程中, 以 300 mA/g 充电 300 min 并完全充满, 大约过充 40%, 以 60 mA/g 进行放电到截止电压 -0.6 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构特征

Ti<sub>1.8</sub>(VFe)CrNi<sub>0.2</sub>+XLaNi<sub>5</sub> ( $X=0, 5, 10, 20$ ) 复合合金的 XRD 图谱如图 1 所示。在  $X=0, 5, 10$  时, 合金以 bcc 结构的 Ti-V-Cr 基固溶体相为主相<sup>[10]</sup>, Cr-Ni-Ti-Fe 系列相为第二相, 说明 LaNi<sub>5</sub> 的添加并未改变合金的基质相结构。从 XRD 峰值的强度推断, 随 LaNi<sub>5</sub> 的增加, bcc 结构的 Ti-V-Cr 基相含量先减小后增大, 体心四方的 Cr-Ni-Ti-Fe 相含量先增大后减小。在  $X=5$  时, Ti-V-Cr 基固溶体相含量最小, Cr-Ni-Ti-Fe 系列相达到最大。

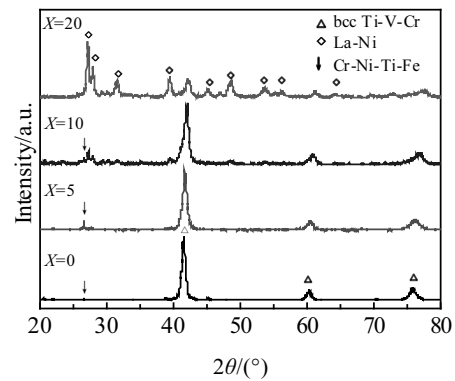


图 1 铸态复合合金 Ti<sub>1.8</sub>(VFe)CrNi<sub>0.2</sub>+XLaNi<sub>5</sub> 的 XRD 图谱  
Fig.1 X-ray diffraction patterns of as-cast Ti<sub>1.8</sub>(VFe)CrNi<sub>0.2</sub>+XLaNi<sub>5</sub> composite alloys

当 LaNi<sub>5</sub> 合金的含量为  $X=20$  时, 合金中 bcc 结构的 Ti-V-Cr 基相趋向更加均匀, 富 La 相明显增多, 且发现 Cr-Ni-Ti-Fe 相消失。且图 1 中未探测到 LaNi<sub>5</sub> 相, 说明 LaNi<sub>5</sub> 相在熔炼过程中已经消失。

另外, 通过 jade6 软件计算, 各相的晶胞参数 (unit cell parameter)、晶胞体积 (unit cell volume) 的值如表 1 所示。可以发现, 随着 LaNi<sub>5</sub> 的增加 ( $X=0, 5, 10$ ), bcc 结构的 Ti-V-Cr 相的晶胞参数逐渐减小, 晶胞体积也逐渐减小, 晶粒尺寸先减小后增加; 对于 Cr-Ni-Ti-Fe 相而言, 晶胞参数先增加后减小, 晶胞体积却无明显变化。而当  $X=20$  时, 结合图 1 和表 1 中分析, 与  $X=5$  时相比, bcc 结构相的晶胞参数和晶胞体积略有升高, 晶粒尺寸也明显增加。

复合合金的 SEM 照片及 EDS 能谱如图 2 所示。随着 LaNi<sub>5</sub> 含量的增加, 灰色的 bcc 结构相呈现出胞状晶 ( $X=0$ ) 向棒状晶 ( $X=5$ ) 转变, 合金的晶粒减小。在  $X=0$  时, 如图 2a<sub>1</sub> 和 2a<sub>2</sub> 所示, Ti、V 和 Cr 元素主要分布在晶粒中, 部分 Ti、Fe、Ni 分布于晶界之中, 而少量的 V 和 Cr 也分布于晶界中; 在  $X=5$  时 (图 2b<sub>1</sub>

表 1 Ti<sub>1.8</sub>(VFe)CrNi<sub>0.2</sub>+XLaNi<sub>5</sub> 复合合金中的相及晶格参数  
Table 1 Phase structure and the lattice parameters of the composite alloy

$X$	Phase	Unit cell parameter/nm	Unit cell volume/nm <sup>3</sup>	Grain size/ $\mu\text{m}$
0	bcc	0.2684	0.0193	25.1
	Cr-Ni-Ti-Fe	1.3344	0.5096	
5	bcc	0.2672	0.0191	12.1
	Cr-Ni-Ti-Fe	1.3416	0.5096	
10	bcc	0.2618	0.0179	12.2
	Cr-Ni-Ti-Fe	1.3062	0.5096	
20	bcc	0.2901	0.0244	19.9

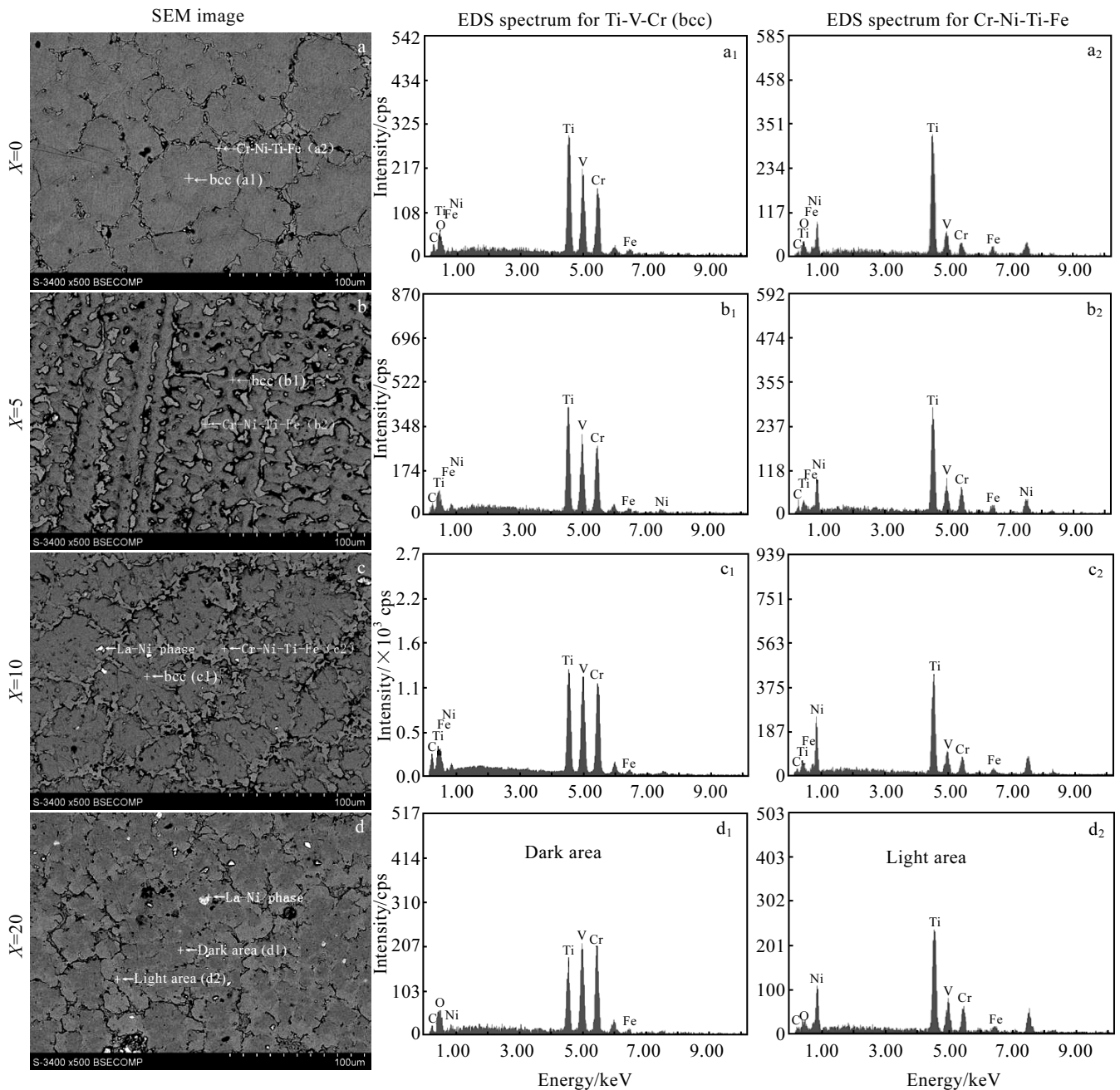


图 2 复合合金  $Ti_{1.8}(VFe)CrNi_{0.2}+XLaNi_5$  ( $X=0, 5, 10, 20$ ) 的 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.2 SEM images and EDS results of  $Ti_{1.8}(VFe)CrNi_{0.2}+XLaNi_5$  ( $X=0, 5, 10, 20$ ) composites

和  $2b_2$ )，晶界处的 Fe 和 Cr 元素含量达到最大，V 和 Ni 含量虽未达到最大值，但明显增加，Cr-Ni-Ti-Fe 相含量最大 (如图 1 所示)。当继续增加  $LaNi_5$  时，即  $X=10$ ，灰色的 bcc 结构相的表面形态呈现树枝晶转变，转变为介于棒状晶与树枝晶之间的晶型，此时 Cr-Ni-Ti-Fe 相含量减少，Ni 含量达到最大值，如图  $2c_2$ ，V、Fe 和 Cr 相比于  $X=5$  均有所下降，但 Ti-V-Cr 主相中的 V 和 Cr 含量有所增加；最终  $X=20$  时，合金呈现出明暗相间的树枝晶，且主相中的 Ti 含量明显降低，如图  $2d_1$  所示，虽然仍有 Cr、Ni、Ti 等元素，但 Cr-Ni-Ti-Fe

相消失，bcc 结构相分布较为均匀。白亮点的第三相  $La-Ni$  相含量逐渐增大，且镶嵌于 bcc 结构，如图  $2c$  和  $2d$  所示，这与图 1 的 XRD 的分析基本一致。

## 2.2 活化及最大放电容量

如图 3 复合合金在 323 K 下的电化学性能所示， $X=0$  时合金的最大放电容量只有 20 mAh/g，几乎无法活化。在加入不同含量的  $LaNi_5$  后，发现合金的活化和放电容量均有所改善。其中以  $X=5$  时为最佳，合金仅需 9 次就可活化，放电容量达到 360 mAh/g；在  $X=10$  时，复合合金的最大放电容量有所下降 (280 mAh/g)，

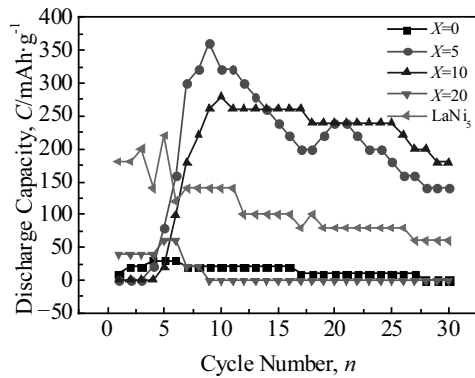


图 3 复合合金  $\text{Ti}_{1.8}(\text{VFe})\text{CrNi}_{0.2} + X\text{LaNi}_5$  ( $X=0, 5, 10, 20$ ) 在 323 K 下的电化学性能

Fig.3 Electrochemical property of composite alloys at 323 K

需要 10 次才可活化; 在  $X=20$  时, 放电容量出现明显的下降, 只有 60 mAh/g。如图 1 所示,  $\text{Ti}_{1.8}(\text{VFe})\text{CrNi}_{0.2}$  与 5%  $\text{LaNi}_5$  复合后, 该复合合金中已不存在  $\text{LaNi}_5$  相 (如图 1 和图 2), 只存在着 Ti-V-Cr 基质相和 Cr-Ni-Ti-Fe 晶界相; 如图 2 所示, 大量 Ni 元素存在于  $\text{Cr Ni-Ti-Fe}$  相中, La 元素并没有大量固溶于晶粒与晶界的两相中, 仅以 La-Ni 系列相存在, 少量非  $\text{LaNi}_5$  相的放电容量几乎为零。所以说, 360 mAh/g 的放电容量是 Ti-V-Cr 基质相和  $\text{Cr Ni-Ti-Fe}$  晶间相共同作用的结果。

### 2.3 循环稳定性

从图 3 中可以看出,  $X=5$  时, 合金虽然放电容量达到最大, 但是合金的循环稳定性较差, 合金活化后再经过 20 次循环, 合金的放电容量仅有 160 mAh/g, 合金的循环保留率降至 50% 以下; 但是在  $X=10$  时, 虽然最大放电容量有所下降, 仅有 280 mAh/g, 但是循环稳定性却有所提高, 合金活化后经历 20 次循环的放电容量也有 180 mAh/g, 循环保留率达到 50% 以上。合金的循环稳定性有所提高。

### 2.4 高倍率性能

图 4 为复合合金在 323 K 下分别以 60、120、240、360 和 480 mA/g 的电流放电的高倍率性能 (HRD)。从图 4 中发现, 合金以 60 mA/g 以上的放电电流放电, 该复合合金的放电容量随放电电流的增加均急剧衰减, 只有在  $X=5$  时, HRD 性能略有提高, 故该合金的高倍率性能仍需改进。

## 3 分析与讨论

通过对图 1、图 2 的综合分析发现, 由于  $\text{LaNi}_5$  相中 La-Ni 键发生断裂,  $\text{LaNi}_5$  相消失, Ni 元素的大量存在且 Fe 元素大量存在于晶界中, 从而促进了

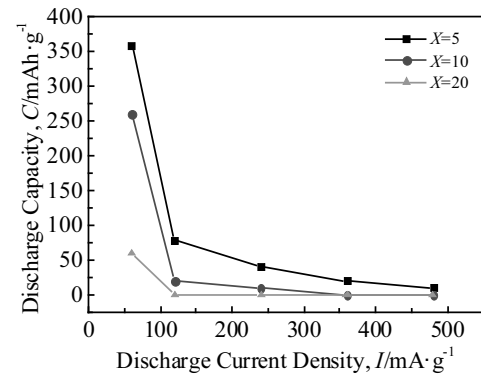


图 4 复合合金  $\text{Ti}_{1.8}(\text{VFe})\text{CrNi}_{0.2} + X\text{LaNi}_5$  ( $X=0, 5, 10, 20$ ) 在 323 K 下的高倍率性能图

Fig.4 High rate discharge (HRD) of the composite alloys at 323 K

Cr-Ni-Ti-Fe 相含量的增加; La 相促进了 bcc 结构的 Ti-V-Cr 相由胞状晶向棒状晶的转变, 并最终形成树枝晶, 如图 2。可是发现少量的 Cr-Ni-Ti-Fe 相 (即  $X=0$  时), 几乎无法活化该 bcc 结构的合金, 如图 2a 和图 3; 而在  $X=5$  时, Cr-Ni-Ti-Fe 相含量明显增加, 并形成了细小的棒状晶, 相应的合金的活化及放电容量达到最佳。这是因为 Cr-Ni-Ti-Fe 相和棒状晶在活化及放电的过程中起到了重要的作用, 但是却不利于合金的循环稳定性, 如图 1、图 2b 和图 3; 当  $\text{LaNi}_5$  继续增加时, Cr-Ni-Ti-Fe 相含量下降, 且晶粒逐渐转变为树枝晶 ( $X=10$  时), 因为 La-Ni 相的含量增加, 循环稳定性略有提高, 但是由于棒状晶的消失使得合金的活化和最大放电容量略有下降, 如图 1、图 2c 和图 3; 随着  $\text{LaNi}_5$  的继续增加 ( $X=20$  时), bcc 结构的 Ti-V-Cr 基相与 Cr-Ni-Ti-Fe 相分布趋于均匀, Cr-Ni-Ti-Fe 相趋于消失, 且棒状晶消失, 粗大树枝晶大量生成<sup>[19]</sup>, 合金的活化及放电容量相应降低, 如图 2d 所示。

那为什么  $\text{LaNi}_5$  添加会促进 Cr-Ni-Ti-Fe 相和棒状晶的形成, 为什么 Cr-Ni-Ti-Fe 相和棒状晶促进了合金的电化学性能的变化?

从图 1 中发现, 随着  $\text{LaNi}_5$  含量的增加, 主衍射峰向右移动, 根据布拉格方程, 说明合金的晶面间距减小, 即晶胞参数在减小, 如表 1 所示, 说明了 La 并没有大量固溶于 bcc 结构的 Ti-V-Cr 基相中。而其它半径较小的 Ni, Ti, Fe 原子固溶于 Ti-V-Cr 主相中, 故 La 没有对合金的活化及放电容量起到决定性的作用; 在  $X=5$  时, La 相的少量添加促进了棒状晶的产生, 说明了棒状晶对于复合合金的电化学性能起到了作用, 如图 3 所示。

随着  $\text{LaNi}_5$  的不断增加 ( $X=0, 5, 10$ ), 合金中的

La 相逐渐增多 (La 的熔点为 920 °C), 合金的实际结晶温度不断降低, 过冷度逐渐增大。如图 2 的 EDS 所示, Ti-V-Cr 相中 V 含量均明显高于 Cr-Ni-Ti-Fe 相中 V 的含量 (V 的熔点为 1910 °C)。Ti-V-Cr 相的过冷度大于 Cr-Ni-Ti-Fe 相, 故 Ti-V-Cr 相优先凝固, 而 La-Ni 相的过冷度最小, 故其最后结晶。当  $X=5$  时, Ti-V-Cr 相的晶粒由于过冷度的原因逐步向过冷液体中推进, 且凝固速度较快, 故促进了胞状晶向棒状晶的转变, 如图 2b; 随 La 相含量的继续增加, Ti-V-Cr 相和 Cr-Ni-Ti-Fe 相过冷度逐渐增加, 合金的凝固速度增大, 使得合金由棒状晶转变为树枝晶, 如图 2c。同时, 随着凝固速度的增大, Ti-V-Cr 相由胞状晶向树枝晶转变的过程中, 合金内部的位错等缺陷逐渐增多。在  $X=5$  时, 形成棒状晶产生的少量位错等缺陷为氢的扩散提供了通道, 改善了合金的活化及放电容量等电化学性能 (如图 2b); 另外, 随着过冷度的增大, 晶粒细化越明显, 晶界明显增多, 这更加有利于氢的扩散<sup>[23-25]</sup> (如表 1 和图 3 所示)。所以棒状晶的生成改善了合金的活化及放电容量等电化学性能<sup>[24-26]</sup>。

如图 2 所示, 随着  $\text{LaNi}_5$  的增加, Ti-V-Cr 相与 Cr-Ni-Ti-Fe 相凝固过程中, Ti、Fe 和 Ni 元素的重新分配最为明显, 其中在  $X=5$  时, Fe、Ni 元素大量存在于晶界处 (如图 2b), 这促进了 Cr-Ni-Ti-Fe 相的生成<sup>[24,25]</sup>。随着 Cr-Ni-Ti-Fe 相的大量生成, 合金的立方结构的晶胞参数减小, 放氢平台压会升高, 活化性能提高, 如文献[27]所述。如 2.1 所述、图 1 和图 2 所示, Cr-Ni-Ti-Fe 相的大量生成, 与 bcc 相之间独特的协同作用, 使得合金的电化学性能得以改善。

另外, 由于 Cr-Ni-Ti-Fe 相体积远大于 Ti-V 基相的体积。虽然体心四方结构的 Cr-Ni-Ti-Fe 相体积随  $\text{LaNi}_5$  的添加无变化, 如表 1 所示, 但是 Cr-Ni-Ti-Fe 相巨大的晶胞体积为氢的进出提供了很好的通道。所以, 在细化棒状晶和 Cr-Ni-Ti-Fe 相的独特协同作用及 Cr-Ni-Ti-Fe 相与 Ti-V-Cr 主相之间独特的协同作用下, 使 Cr-Ni-Ti-Fe 相成为 Ti-V 基相的电流收集器和激发器, 使得合金的活化性能得以改善, 放电容量达到最大。但是, 从图 1 和图 3 的综合分析中可以推断, 大量 Cr-Ni-Ti-Fe 相不利于提高合金的循环稳定性。但是当  $X=10$  时, 相比于  $X=5$  时的 La-Ni 相有所增加, 故而此时循环稳定性略有提高, 如图 3。

随着  $\text{LaNi}_5$  的继续添加 ( $X=20$ ), 则 Ti-V 基 bcc 结构合金中生成了大量的 La-Ni 相而非  $\text{LaNi}_5$  相<sup>[15-17]</sup> 作为第二相, Cr-Ni-Ti-Fe 相由于合金中可利用的 Ni 减少而消失, 由于缺乏晶界相的催化作用而放电能力较弱, 故活化及放电容量性能下降; 但母合金的循环

稳定性在 La-Ni 相的作用下得以提高<sup>[16]</sup>, 另一方面, 由于过冷度的继续增加, 合金的 bcc 结构相又趋向于形成树枝晶, 并最终形成完全粗大的树枝晶, 在合金的内部形成了大量的位错等缺陷, 且大量的位错相互交错并相互作用, 阻碍了氢原子的扩散, 故合金的活化等电化学性能下降。由于缺乏 Cr-Ni-Ti-Fe 相的协同作用和棒状晶的消失以及粗大树枝晶中大量位错的生成, 使母合金的催化减弱和氢扩散通道减少, 故对 Ti-V 合金的活化及放电容量是不利的<sup>[27]</sup>, 如图 1、图 2 和图 3 所示。所以, Cr-Ni-Ti-Fe 相的独特协同作用和棒状晶对合金活化及放电容量起到了至关重要的作用, 而 La-Ni 相和树枝晶利于改善其循环稳定性。

## 4 结 论

1)  $\text{LaNi}_5$  的添加改善了  $\text{Ti}_{1.8}(\text{VFe})\text{CrNi}_{0.2}$  合金的活化、放电容量和 HRD 等性能。在  $X=5$  时, 复合合金仅需 9 次活化放电容量就达到 360 mAh/g。这是因为晶界相 Cr-Ni-Ti-Fe 与 bcc 结构的  $\text{Ti}_{1.8}(\text{VFe})\text{CrNi}_{0.2}$  相之间独特的协同作用和棒状晶中的少量位错, 为氢的扩散提供了更多的通道所致。

2) 在  $X \geq 10$  时, 由于 Cr-Ni-Ti-Fe 相含量略有下降, 缺乏 Cr-Ni-Ti-Fe 相的独特协同作用, 且由棒状晶向粗大的树枝晶转变, 大量位错等缺陷形成, 氢扩散的通道减少, 故合金的活化及放电容量等电化学性能降低。但 La-Ni 相的大量生成使得复合合金的循环稳定性得以提高。

## 参考文献 References

- [1] Tsukahara M, takahashi K, Mishima T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1995, 224(1-2): 203
- [2] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1996, 243(1-2): 133
- [3] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T *et al.* *Journal of Alloys and Compound*[J], 1997, 253-254(1-2): 583
- [4] Basak S, Shashikala K, Sengupta P *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(18): 4973
- [5] Wu Yuanfang(武媛芳). *Alloying Effect on the Hydrogenation Properties of V-Fe-Based Alloys*(合金化对 V-Fe 系合金储氢性能的影响)[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2015: 19
- [6] Huang Taizhong(黄太仲), Wang Jianli(王建立), Wu Zhu(吴铸) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(1): 50
- [7] Huang Taizhong, Wu Zhu, Chen Jinzhou *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 385(1-2): 17

- [8] Santos Sydney F, Huot Jacques. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 472(1-2): 247
- [9] Kumar A, Shashikala K, Banerjee S. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(4): 3677
- [10] Kumar A, Banerjee S. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(30): 13 335
- [11] Ewe H, Justi E W, Stephan K. *Energy Conversion*[J], 1973, 13(3): 109
- [12] Willems J J G. *Philips Journal of Research*[J], 1984, 39(S1): 1
- [13] Wang Qidong(王启东), Wu Jing(吴京), Chen Changpin(陈长聘) et al. *Chinese Rare Earth(稀土)*[J], 1984, 3: 8
- [14] Yu X B, Li F, Xia B J et al. *Physicst Letter A*[J], 2004, 320(4): 312
- [15] Chu Hailiang, Zhang Yao, Sun Lixian et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(12): 1898
- [16] Chu Hailiang, Qiu Shujun, Tian Qifeng et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(18): 4925
- [17] Chu Hailiang, Zhang Yao, Sun Lixian et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(15): 3363
- [18] Wang Yanzhi(王艳芝), Zhao Minshou(赵敏寿). *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2012, 27(5): 463
- [19] Wang Yanzhi, Zhao Minshou, Li Shucun. *Electrochimica Acta* [J], 2008, 53(27): 7831
- [20] Han Shumin, Zhao Minshou, Zhang Zhong. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 392(1-2): 268
- [21] Wang Yanzhi, Zhao Minshou. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(4): 3276
- [22] Wang Yanzhi(王艳芝), Zhao Minshou(赵敏寿), Chen Xinyan(谌新燕). *Rare Metal Materials And Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(1): 64
- [23] Tian Xiao(田晓). *Preparation, Structure and Electrochemical Properties of Mm<sub>0.3</sub>Ml<sub>0.7</sub>Ni<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> and Mm<sub>0.3</sub>Ml<sub>0.7</sub>Ni<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>/Mg<sub>2</sub>Ni Matrix Composite Hydrogen Storage Alloys(Mm<sub>0.3</sub>Ml<sub>0.7</sub>Ni<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>及 Mm<sub>0.3</sub>Ml<sub>0.7</sub>Ni<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>-Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>/Mg<sub>2</sub>Ni 复合储氢合金的制备及结构与电化学性能)*[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2010: 96
- [24] Cui Zhongqi(崔忠圻), Tan Yaochun(覃耀春). *Metallography & Heat Treatment(金属学与热处理)*[M]. Beijing: China Machine Press, 2012: 80
- [25] Hu Hanqi(胡汉起). *The Principle of Metal Solidification(金属凝固原理)*[M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 128, 188
- [26] Banerjee S, Kumar A, Ruz P et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(40): 18 130
- [27] Yu Xuebin(余学斌). *Study on Hydrogen Storage and Electrochemical Performances of C14 Laves Phase and bcc Phase Alloys(C14 Laves 相与 bcc 相合金的储氢及电化学行为的研究)*[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, 2004: 96

## Influence of LaNi<sub>5</sub> Addition on Electrochemical Properties of Ti<sub>1.8</sub>(VFe)CrNi<sub>0.2</sub> Alloy

Cui Junjie<sup>1,2</sup>, Liu Xiangdong<sup>1</sup>, Tian Xiao<sup>3</sup>

(1. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(2. Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(3. Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

**Abstract:** XRD, SEM+EDS and electrochemical tester were adopted to characterize the phase structure and electrochemical properties (at 323 K) of Ti<sub>1.8</sub>(VFe)CrNi<sub>0.2</sub>+XLaNi<sub>5</sub> (X=0, 5, 10, 20, wt%) hydrogen storage composites. The results show that with the addition of LaNi<sub>5</sub>, the alloy gradually transforms from cellular crystal to dendrite; its phase structure is changed from the primary phase of Ti-V-Cr with bcc structure and main phase of Cr-Ni-Ti-Fe with bct structure to the main phase of Ti-V-Cr-Fe-Ni with bcc structure, and secondary phase La-Ni. Electrochemical properties indicate that activity and discharge capacity change regularly with the amount of LaNi<sub>5</sub>. When X=5, the activity and discharge capacity of the composite alloy are the best, and after only 9 cycles of activation, the discharge capacity reaches 360 mAh/g. The formation of rod-like crystals and synergistic reaction between the second phase Cr-Ni-Ti-Fe and the main phase Ti-V-Cr of bcc structure play the most important role in improving the electrochemical properties of composites.

**Key words:** Ti-V-based solid solution; composite alloys; phase structure; electrochemical property

Corresponding author: Liu Xiangdong, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6577287, E-mail: liuxd66@126.com