

Ni 添加对 $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}$ 合金的相结构和电化学性能的影响

杭州明¹ 赵敏寿^{*,1} 乔玉卿¹ 朱新坚² 曹广益²

(¹ 燕山大学亚稳材料重点实验室, 秦皇岛 066004)

(² 上海交通大学燃料电池研究所, 上海 200030)

摘要: 本文通过 XRD、SEM、EDS 研究了 $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金的相结构和电化学性能。该合金系由 BCC 结构的 V 基固溶体主相和六方结构的 C14 Laves 第二相组成, Ni 能够促进第二相的生成, Ni 含量的增加导致了各相中的化学组成和晶格参数的变化, 并通过电化学方法研究了 Ni 含量对 $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}$ 合金电极的最大放电容量、自放电性能、高倍率放电性能、循环稳定性等的影响。

关键词: Ni 添加; C14 Laves 相; 相结构; 电化学性能

中图分类号: O614.81+3; O614.51+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2141-06

Effect of Ni Addition on Phase Structure and Electrochemical Properties of $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}$ Alloy

HANG Zhou-Ming¹ ZHAO Min-Shou^{*,1} QIAO Yu-Qing¹ ZHU Xin-Jian³ CAO Guang-Yi³

(¹State Key Laboratory of Metastable Material Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004)

(²Institute of Fuel Cell, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract: The phase structure and electrochemical properties of $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ solid solution alloys were studied. XRD and EDS results show that these alloys consist of a main solid solution phase with a body-centered cubic (BCC) structure and a minor C14 Laves secondary phase with a hexagonal structure. Addition of Ni plays a key role in the formation of C14 Laves phase with a three-dimensional network around the main phase. The changes in composition of each phase and lattice parameters are caused by increasing Ni content. The effect of Ni addition on the electrochemical performance of $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ was also investigated by electrochemical methods.

Key words: Ni addition; C14 Laves phase; phase structure; electrochemical properties

0 引 言

自 20 世纪 60 年代后期科学家发现了 LaNi_5 、 TiFe 、 Mg_2Ni 等金属间化合物的贮氢特性以后, 世界各国都在竞相研究开发不同的金属贮氢材料。近年来随着笔记本电脑、移动电话及电动汽车的迅速发展, 二次电池的需求量不断增加, 而以贮氢合金作

为负极的 MH-Ni 电池以其无污染、无记忆效应、比能量高、高耐过充放性等优点而受到极大关注, 因此贮氢合金作为生产 MH-Ni 电池的关键材料正在飞速发展, 目前用作 MH-Ni 电池负极材料的 LaNi_5 等稀土系贮氢合金虽已产业化, 但为满足应用的要求, 开发低成本、大容量的贮氢合金仍受到科技界和产业界的重视^[1]。

收稿日期: 2006-05-23。收修改稿日期: 2006-08-03。

秦皇岛市—燕山大学科技成果转化基金资助项目(No.A561)。

*通讯联系人。E-mail: zhaoms@ysu.edu.cn; Tel: 0335-8061569

第一作者: 杭州明, 男, 26 岁, 硕士; 研究方向: 新能源材料化学。

V 或 V 基固溶体合金 (包括 V-Ti、V-Ti-Cr、V-Ti-Fe、V-Ti-Mn 等), 具有 BCC 结构, 能够贮存大量的氢, 同时具有抗粉化性能好等优点^[2]。但一般的 V 基固溶体合金在碱性介质中不具备电催化活性, 添加 Ni 元素是其应用于 MH-Ni 电池负极材料所必不可缺的^[3]。进一步研究表明^[4]在 V 基合金中添加适量的金属元素, 可以在合金中形成第二相, 并呈三维网状分布, 这种结构作为电催化剂和微集流体可以改善合金的电化学活性和充放电能力。

Iba^[4]等人研究了添加 Zr 对 V-Ti-Cr 体系性能的影响。Kuriwa^[5]等人系统研究了添加 Zr 对 V-Ti-Mn、V-Ti-Ni 体系的影响, 研究表明 V-7.4%Zr-7.4%Ti-7.4%Ni 合金的有效贮氢容量为 1.6%(质量分数), Zr 添加有助于形成 C14 拉夫斯相网络结构, 从而改善了合金的吸氢性能。Seo^[6]等人系统地研究了 V-Ti-Cr-Mn 体系的吸氢性能, 研究表明 Cr、Mn 含量的增加提高了有效贮氢容量, 通过减少 V 含量降低了成本, 此外, Mn 对于改善平衡氢压平台的平坦度非常有效, 其中 $V_{0.375}Ti_{0.20}Cr_{0.30}Mn_{0.075}$ 合金在 1 300 °C 退火 1 h 后显示了 2.2% 的有效贮氢容量。

本工作从 V-Ti-Zr-Mn-Cr 合金入手, 研究了添加 Ni 对合金的相结构及电化学性能的影响。

1 实验部分

$Ti_{0.4}Zr_{0.1}V_{1.1}Mn_{0.5}Cr_{0.1}Ni_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金样品由纯金属 (纯度 > 99.9%) 按组成配料 (由于锰在高温易挥发, 所以配料的时候比实际含量多 1%), 并在真空电弧炉中 (Ar 气保护下) 熔炼而成, 每个合金试样翻转重熔 3 次, 以保证样品的均匀性。

将铸态贮氢合金机械粉碎成平均粒度 180 目的合金粉。称取 0.75 g 羰基 Ni 粉与 0.15 g 贮氢合金粉混合, 装入钢模, 在油压机上冷压成型 (压力调节到 12~14 MPa, 保压 3 min 后取出), 制成直径约 10 mm, 厚度约 1 mm 的圆形电极片。所用正极为烧结 $Ni(OH)_2/NiOOH$ 电极, 正负极之间由隔膜隔开, 电解液为 6 mol·L⁻¹ KOH 溶液。组成模拟电池后, 将其置于恒温水浴中进行电化学性能测试, 其中测试高温性能时, 电池分别置于不同温度的恒温水浴箱中, 测试合金电极在不同温度下的最大放电容量, 其余性能测试均在 20 °C 水浴中进行。电化学性能测试采用恒电流充放电方法, 测试高倍率放电性能时, 充电电流为 60 mA·g⁻¹, 放电电流分别为 120、240、360、480 mA·g⁻¹, 其余测试充放电电流密度均

为 60 mA·g⁻¹, 充放电间隔时间为 5 min, 截至电压为 0.8 V, 测试仪器为 DC-5 型电池测试仪与计算机进行连接, 测试结果由计算机自动采集并记录。

合金物相分析在日本产的 D/max-2500/pc X-射线衍射仪上进行, Cu K α 辐射, 阶梯扫描参数为 4°·min⁻¹, 40 kV, 200 mA。

合金的表面形貌及组成分析分别由日本产的 KYKY-2800 型扫描电子显微镜和 Kevex-Signal Level 4 型能谱仪完成。

2 结果与讨论

2.1 合金相结构分析

图 1 为 $Ti_{0.4}Zr_{0.1}V_{1.1}Mn_{0.5}Cr_{0.1}Ni_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金的 XRD 图。由图可以看出所研究的 5 种合金均为多相结构, 均由 BCC 结构的主相和 C14 Laves 相结构的第二相组成。由图可以明显看出当 $x=0$ 时, 合金的 C14 相的量很少, 几乎没有。各相的晶胞参数和晶胞体积列于表 1 中, 可以看到两相的晶胞参数和晶胞体积都随着 x 的增加而减小。

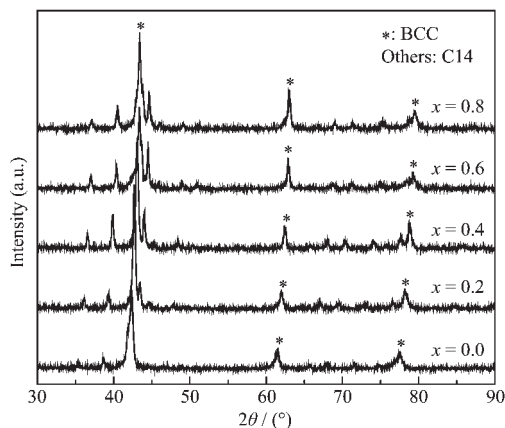


图 1 $Ti_{0.4}Zr_{0.1}V_{1.1}Mn_{0.5}Cr_{0.1}Ni_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of $Ti_{0.4}Zr_{0.1}V_{1.1}Mn_{0.5}Cr_{0.1}Ni_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) alloys

图 2 为合金表面的 SEM 照片。由图 2 可以明显的看到 $x=0$ 时, 合金基本为 BCC 单相结构, 晶界几乎没有第二相析出, 而其余 4 种合金都主要包含 2 个明显的结晶相, 这与 XRD 分析的结果基本一致。第二相 C14 Laves 相的含量随着 Ni 含量的增加而增加, 并且沿着 BCC 主相的晶界析出, 将主相围住, 形成网状结构。由此可以推断, Ni 元素对于 C14 Laves 相的形成具有关键作用, 添加 Ni 有助于形成此第二相。为了更好的观察两相的分布, $x=0.8$

表 1 $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)合金中的相结构的特征

Table 1 Characteristics of the phase structures in the $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) alloys

x	Phase	Composition / %						Lattice parameter		Cell volume / nm^3
		x_{Ti}	x_{Zr}	x_{V}	x_{Mn}	x_{Cr}	x_{Ni}	a / nm	c / nm	
0	BCC	20.65	0.48	60.97	11.34	6.56	—	0.301 4		0.027 4
0.2	BCC	13.93	1.38	55.59	15.31	10.85	2.94	0.299 4		0.026 8
	C14	30.25	19.36	26.21	9.35	4.87	9.96	0.496 9	0.809 9	0.173 2
0.4	BCC	10.45	1.05	58.25	16.43	10.23	3.6	0.297 1		0.026 2
	C14	24.3	19.79	23.12	12.89	5.23	14.66	0.491 3	0.800 9	0.167 4
0.6	BCC	7.7	1.99	57.78	15.3	11.36	5.87	2.952 9		0.025 7
	C14	24.66	17.35	22.54	12.7	2.46	20.28	4.852 7	0.800 3	0.163 2
0.8	BCC	5.8	1.33	55.97	20.13	9.74	7.02	2.948 0		0.025 6
	C14	27.12	10.23	19.81	12.23	2.53	28.08	4.845 1	0.791 6	0.160 9

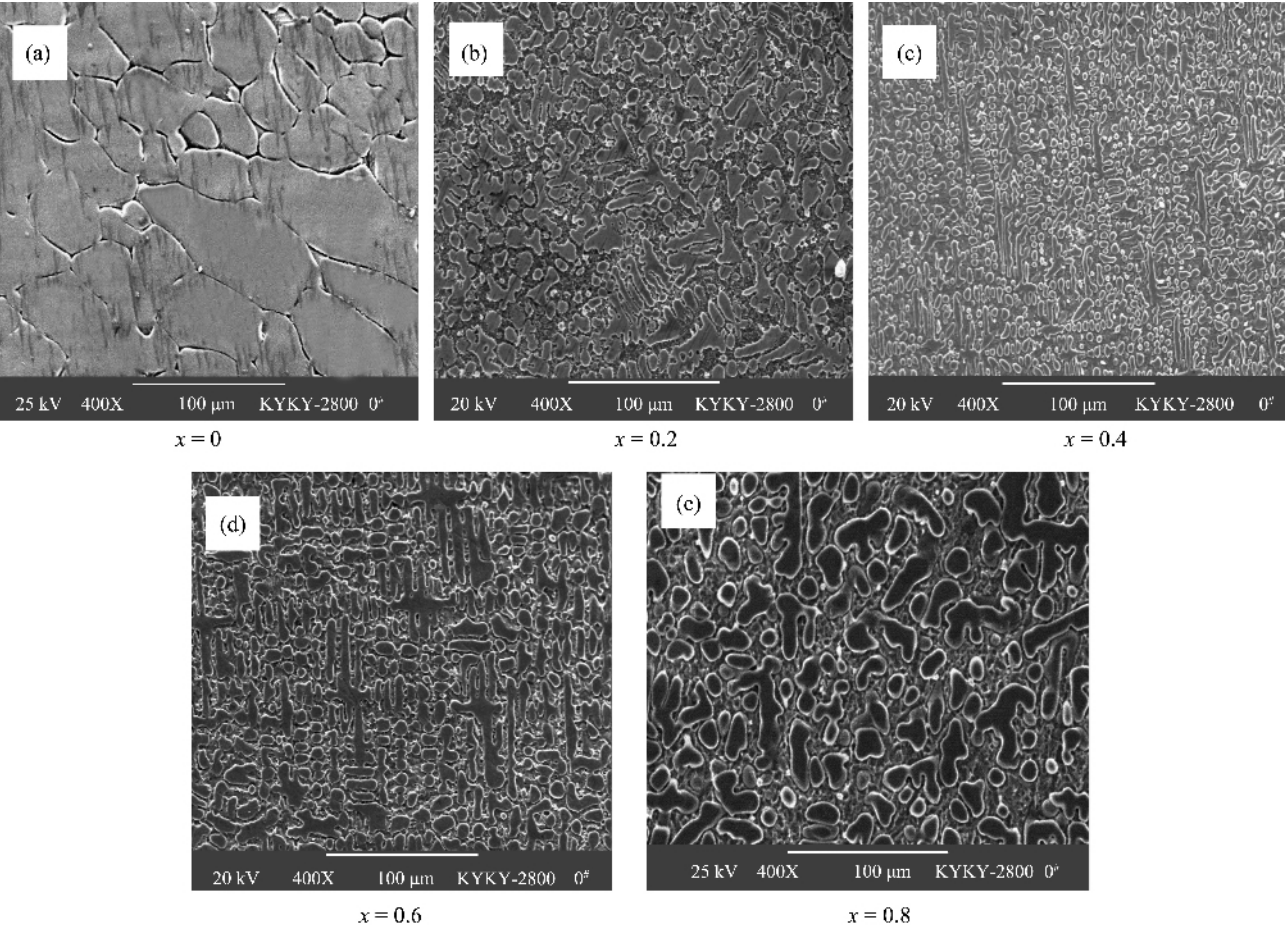


图 2 $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)合金的扫描电镜图片

Fig.2 Scanning electron micrographs of $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) alloys

的合金 2 000 倍的 SEM 图片示于图 3 中,从图中可以更加清楚的看到主相和第二相的分布关系。

BCC 相和 C14 Laves 相的元素组成经由 EDS 测定,并列于表 1 中。由表中数据可知,各合金中 BCC 主相为 V 基固溶体。当 $x=0$ 时,合金的 BCC 主相中 V 含量最高;而从 $x=0.2$ 到 $x=0.8$,BCC 主相中

V 含量随 x 的增加而先增后减, $x=0.4$ 时,达最大,但仍低于 $x=0$ 时合金中的含量。随着 x 值的增加,BCC 相中的 Ti 含量显著减少,而 C14 Laves 相中的 Zr、Mn、Cr 含量则先增后减。为了清楚的示意这种变化,各相中元素含量随镍含量的变化关系示于图 4 中。

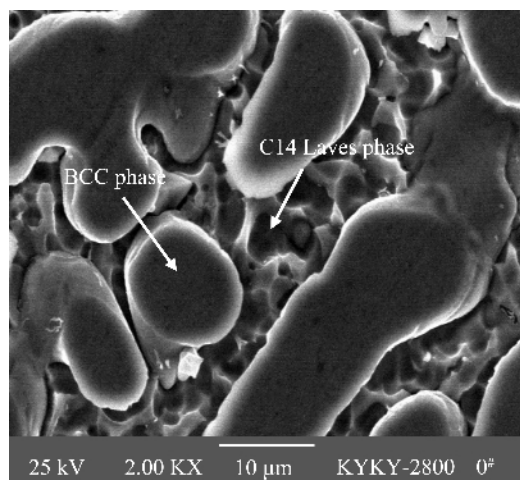


图 3 $x=0.8$ 的合金中的 BCC 相和 C14 Laves 相的表面分布情况

Fig.3 Distribution of BCC phase and C14 Laves phase on the surface of the alloy

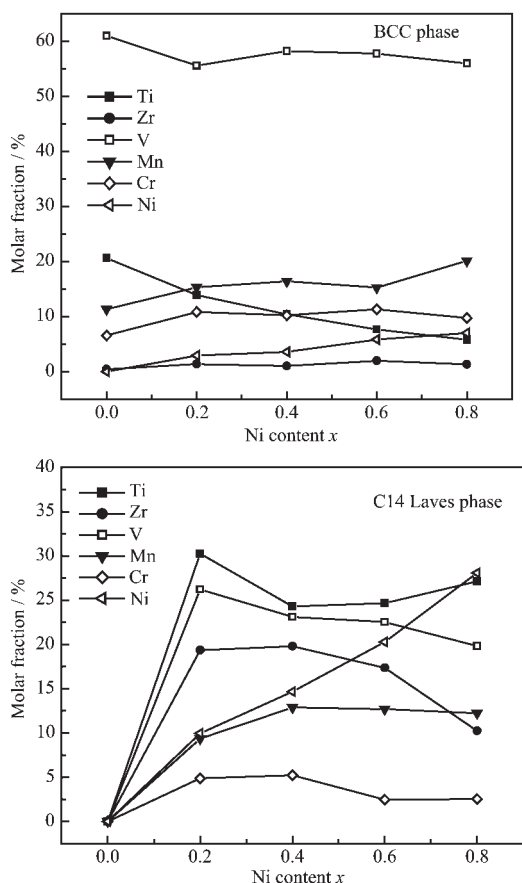


图 4 $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金的 BCC 相中和 C14 Laves 相中各元素含量随 Ni 含量的变化关系

Fig.4 Contents of elements in BCC phase and Laves phase of $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) alloys as a function of Ni content

由 EDS 分析还可发现, Cr 元素主要分布在 BCC 相, 含量约为 C14 Laves 相中含量的 2~5 倍。而 Ti、Ni 元素却恰恰相反, 主要进入到第二相中, Ni 在第二相中的含量约为其在主相中含量的 4 倍。在主相中, Zr 含量很低, 几乎全部分布在第二相中, 这有可能是 Zr 原子半径 (0.16 nm) 明显大于 V 原子半径 (0.135 nm), 故较难置换 V 原子的缘故。

由以上分析可知, 在合金中添加 Ni 后, 两相的组成均发生了变化, 由于 Ni 原子半径在所有 6 种组成元素中最小, 导致两相的晶胞参数和晶胞体积都减小^[7]。

2.2 合金电极的电化学性能

2.2.1 最大放电容量和循环稳定性

合金电极的放电容量与循环次数的关系示于图 5 中, 由图可见, 随着 Ni 含量的增加, 合金电极的最大放电容量先增后减, 分别为 34.41、79.88、398.2、317.7、264.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且 $x=0$ 时, 合金电极基本不具备电催化活性, 这可能是由于此合金中没有表现出明显的第二相所致, 这也说明了作为电催化剂和微集流体的第二相^[8], 可加速合金的放氢及氢在合金表面的氧化反应, 从而改善合金的电化学性能^[9]。

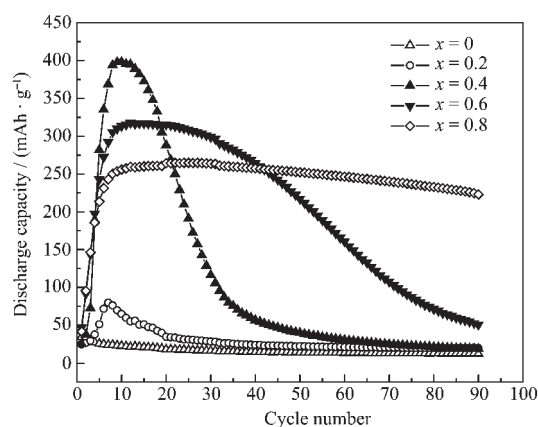


图 5 $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金电极的放电容量与循环次数的关系

Fig.5 Discharge capacity of $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) alloy electrodes as a function of cycle number

合金电极放电容量的大小是多种因素共同作用的结果。一方面, 从表 1 中可以看到, 随合金中 Ni 含量的增加, 两相的晶胞参数和晶胞体积都减小, 由于晶胞体积减小通常导致合金的平衡氢压升高, 从而导致合金吸氢量减少, 放电容量降低^[10]。另一方面, 随着 Ni 含量的增加, BCC 主吸氢相的含量又在

增加,刚开始时这种因素占主导地位,因此合金电极的最大放电容量是增加的,但随着 Ni 含量的进一步增大,晶胞收缩愈加明显,对放电容量的影响程度超过了 BCC 相的影响程度,从而导致合金的放电容量开始下降。

由图 5 还可看到,在第 90 次循环时, $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金电极的容量依次为 12.42、19.75、18.96、50.68、223.13 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其容量保持率 $S_{90}[S_{90}=(C_{90}/C_{\text{max}}) \times 100\%]$, 其中 C_{90} 为经过 90 次充放电循环后合金电极的放电容量, C_{max} 为合金电极的最大放电容量]相应为 36.1%、24.7%、4.8%、16%、84.3%, 由于 $x=0, 0.2$ 时, 合金电极的放电容量本身很低, 故其 S_{90} 意义不大。同时由数据显示, 从 $x=0.4$ 到 $x=0.8$, 合金电极的循环稳定性能得到极大改善。特别是 $x=0.8$ 时, 衰减速率很小, 具有良好的应用前景。

氧化/腐蚀机制通常被认为是贮氢合金电极在充放电循环过程中容量衰退的主导因素。作为电催化活性元素的 Ni 元素能够减轻 Ti 和 V 这两种主要吸氢元素在碱液中的氧化^[7]。此外, 双相 V 基固溶体合金电极在充放电循环过程中第二相逐渐消失(腐蚀溶出), 电催化活性也随之失去, 从而导致合金电极放电容量的衰减^[1,7]。由于 Ni 的抗氧化和对第二相生成的促进作用, 故较多的 Ni 含量可能会减缓电催化活性的损失, 从而降低电极放电容量的衰减, 延长其循环寿命。

2.2.2 荷电保持率

待电极完全活化后(即达最大容量后), 先以 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流进行完全充/放电, 记录放电容量 C_a , 再测试 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流完全充电并开路放置 24 h 后, 以 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电的容量 C_b , 再以 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 完全充放电, 并记录放电容量 C_c , 计算荷电保持率 $\text{CR}=[2C_b/(C_a + C_c)] \times 100\%$ 。各合金的荷电保持率与 Ni 含量的关系示于图 6 中, 可见合金电极的荷电保持率随 Ni 含量的增加而先增后减, 在 $x=0.4$ 时, 荷电保持率达最大, 为 95.9%。这说明 Ni 的添加降低了电池的自放电速率, 提高了荷电性能, 在 $x=0.4$ 时, 效果最好。

2.2.3 高倍率放电性能

将合金在不同放电电流密度下的放电容量进行归一化处理作出图 7, 即将合金在 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的放电容量定为 100%, 然后将各电流密度下的放电容量同其进行比较得出百分比数, 以此

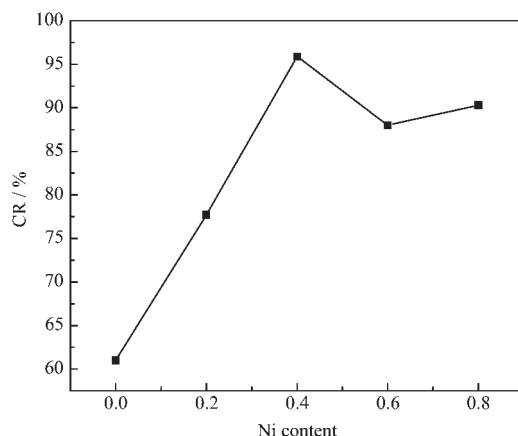


图 6 $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金电极的荷电保持率与 Ni 含量的关系

Fig.6 Charge retention of $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) alloy electrodes as a function of Ni content

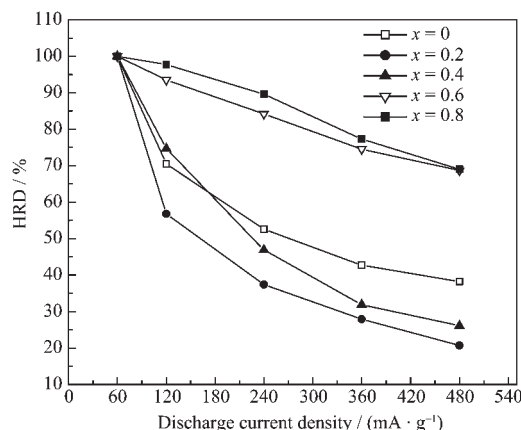


图 7 $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金电极的高倍率放电性能

Fig.7 High-rate dischargeability of $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) alloy electrodes as a function of discharge current density

数值表征其高倍率放电性能(HRD)。由图可知所有 5 种合金电极的放电容量均随电流密度的增大而减小, 但减小的程度明显不同, 其中 $x=0$ 到 $x=0.4$ 时, 合金的高倍率放电性能不甚理想, 而其余两种合金的高倍率放电性能则明显优于前 3 种合金, 且随着 Ni 含量的增加, 高倍率放电性能呈增加趋势, 当 $x=0.8$ 时, 衰减速率最小, 放电电流密度为 $480 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, HRD 达 69%。

一般而言, 贮氢合金电极的放电过程主要包括 3 个步骤^[7]: (1) 吸收的氢从合金颗粒内部扩散到表面; (2) 吸收的氢在合金颗粒表面转变成吸附氢; (3) 吸附氢在合金颗粒表面发生电荷转移反应。因此,

普遍认为合金电极的 HRD 主要由电极表面的电荷转移阻抗和电极内部的氢扩散阻抗控制。

由于 Ni 对合金电极表面的电荷转移反应有高的催化活性,从而导致电极表面交换电流密度增加^[11],所以 Ni 含量的增加从一定程度上改善了合金的高倍率放电性能。

2.2.4 高温性能

图 8 显示了合金电极在不同温度下的最大放电容量。由图可知,随着温度的升高, $x=0.4$ 的合金容量变化不明显, $x=0, 0.6$ 和 0.8 的合金容量逐渐升高,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时容量达最大,分别为 $90.75, 367.4, 300.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而 $x=0.2$ 的合金容量先升高后降低,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,达最大,为 $273.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是由于温度升高,有利于氢的解吸附及氢在合金本体中的扩散,从而导致合金的电化学反应性能进一步增强;另一方面高温使合金晶胞膨胀,导致合金贮氢容量增加^[12],这对于原本电催化活性较差的 $x=0$ 和 0.2 的合金作用最为明显。

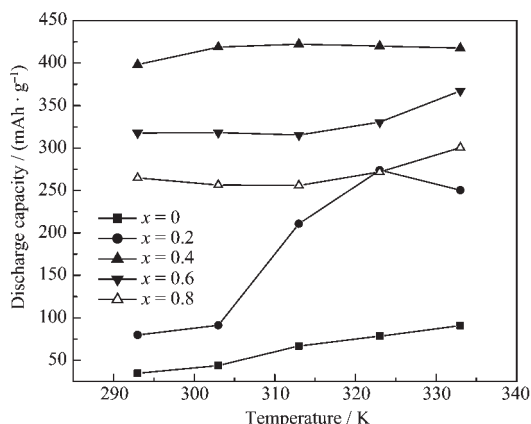


图 8 $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金电极的放电容量与温度的关系

Fig.8 Discharge capacity of $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) alloy electrodes as a function of temperature

3 结 论

本文研究了 $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金的相结构和电化学性能。研究发现合金包含 BCC 结构的 V 基主相和 C14 Laves 型结构的第二相,且第二相沿着主相晶界析出,形成网状结构,起到了电催化相和微集流体的作用。不含 Ni

时,合金几乎为 BCC 单相,且 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,在碱性介质中,不具备电催化活性。Ni 的添加促进了第二相的生成,提高了电化学性能。随着 Ni 含量的增加,两相中的化学组成发生改变,导致两相中晶胞收缩。合金电极的最大放电容量和荷电保持率随 Ni 含量的增加而先增后减,当 $x=0.4$ 时,合金放电容量和荷电保持率达最大,分别为 $398.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 95.9% 。合金电极的高倍率放电和循环性能随 Ni 含量的增加而得到改善,当 $x=0.8$ 时,合金电极的高倍率和循环性能最佳,而且容量保持率 S_{90} 达到了 84.3% 。随着温度从 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,除 Ni 含量较少的合金 ($x=0, 0.2$) 最大放电容量明显增加外,其余合金电极的容量虽有增加,但增幅不大。综上所述,V-Ti-Zr-Mn-Cr 合金中 Ni 的添加对于合金的电化学应用是必不可少的。

参考文献:

- [1] LEI Yong-Quan(雷永泉). *New Energy Materials*(新能源材料). Tianjin: Tianjin University Press, **2000**.
- [2] YIAN Yi-Gang(严义刚), YIAN Kang-Ping(闫康平), CHEN Yun-Gui(陈云贵). *Xiyou Jinshu(J. Rare Metals)*, **2004**,**28**(4): 738~743
- [3] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, et al. *J. Alloys Comp.*, **1995**,**224**:162~167
- [4] Iba H. *Tohoku Univ., Japan, Ph.D. Dissertation*. **1975**.
- [5] Kuriwa T, Tamura T, Amemiya T, et al. *J. Alloys Comp.*, **1999**,**293**~**295**:433~436
- [6] Seo C Y, Kim J H, Lee P S, et al. *J. Alloys Comp.*, **2003**,**348**: 252~257
- [7] LI Rui, PAN Hong-Ge, GAO Ming-Xia, et al. *J. Alloys Comp.*, **2004**,**373**:223~230
- [8] ZHU Yun-Feng, PAN Hong-Ge, GAO Ming-Xia, et al. *J. Alloys Comp.*, **2003**,**28**:311~316
- [9] CHAI Yu-Jun, ZHAO Min-Shou. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2005**,**30**:279~283
- [10] GUO Rui, CHEN Li-Xin, LEI Yong-Quan, et al. *J. Alloys Comp.*, **2003**,**358**:223~227
- [11] Lee H H, Lee K Y, Lee J Y. *J. Alloys Comp.*, **1996**,**239**:63~70
- [12] HU Zi-Long(胡子龙). *Hydrogen Storage Materials*(贮氢材料). Beijing: Chemistry Industry Press, **2002**.