

电动汽车用新型钒基电池合金的 制备与性能研究

李梅¹, 王强², 高宏文¹, 韩泉叶¹, 张克明¹

(1. 陕西广播电视大学, 陕西 西安 710068; 2. 华北理工大学材料科学与工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 采用不同的球磨转速和球磨时间对 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样进行了压力铸造成型试验, 并进行了吸放氢性能和耐腐蚀性能的测试与分析。结果表明: 随球磨转速和球磨时间的增加, 试样的最大吸氢量先增大后减小, 腐蚀电位先正移后负移, 吸放氢性能、耐腐蚀性能的变化趋势均为先提升再下降。与 300 r/min 球磨转速相比, 500 r/min 球磨转速下试样的最大吸氢量增大了 18.72%, 腐蚀电位正移了 72 mV。与 0.5 h 球磨时间相比, 2 h 球磨时间使试样的最大吸氢量增大了 25.52%, 腐蚀电位正移了 80 mV。 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金的球磨转速和球磨时间分别优选为 500 r/min 和 2 h。

关键词: 新型钒基电池合金; 电动汽车; 球磨转速; 球磨时间; 吸放氢性能; 腐蚀性能

中图分类号: TF841.3, TG139

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)04-0059-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.04.011

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation and Properties of New Vanadium-based Battery Alloy for Electric Vehicles

Li Mei¹, Wang Qiang², Gao Hongwen¹, Han Quanye¹, Zhang Keming¹

(1. Shanxi Radio and TV University, Xi'an 710068, Shanxi, China; 2. School of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: Pressure casting tests were carried out for the new vanadium-based battery alloy $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ used for electric vehicles at different ball milling speeds and time, and the hydrogen absorption and desorption property as well as the corrosion resistance were tested and analyzed. The results show that with increase of the ball milling speed and time, the maximum hydrogen adsorption of the alloy increases first and then decreases, and the corrosion potential presents a positive shift first and negative shift afterwards, meanwhile, the hydrogen absorption and desorption property coupled with the corrosion resistance of the alloy are first increased and then decreased. Compared with those of the alloy by 300 r/min of ball milling speed, the maximum hydrogen absorption and corrosion potential of the alloy obtained at 500 r/min of ball milling speed increases by 18.72% and positively shifts by 72 mV, respectively. Meanwhile, with the ball milling time extending from 0.5 h to 2 h, the maximum hydrogen absorption of the alloy can be increased by 25.52% and the corrosion potential positively shifts by 80 mV. The ball milling speed and time of the new vanadium-based battery alloy $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ are determined at 500 r/min and 2 h respectively.

Key words: new vanadium-based battery alloy, electric vehicle, ball milling speed, ball milling time, hydrogen absorption and desorption performance, corrosion performance

收稿日期: 2019-04-07

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目(项目编号: 14JK1060), 榆林市科技计划项目(项目编号: 20-3)。

作者简介: 李梅(1980—), 女, 辽宁开原人, 副教授, 硕士, 研究方向为机电一体化, 物流机械设备。E-mail: 9498285@qq.com。

0 引言

近年来,我国的汽车产业得到了飞速的发展,对汽车的需求量也越来越多。汽车产业一跃成为我国经济的支柱产业,但日益增多的汽车也加重了尾气排放和石油的消耗,环境污染和能源浪费的问题愈加突出。基于能源枯竭和环境恶化的现状,各国都在积极开发和应用新能源汽车。发展新能源汽车,将有效地改善目前汽车产业发展的困境,使汽车向轻量化、节能减排方向发展,其中电动汽车是新能源汽车常用到的一种^[1-2]。目前电动汽车主要以氢燃料电池为主,这是因为氢安全、清洁、高效,储氢合金吸氢密度高、储氢性强,安全轻便^[3-4],其中钒基储氢合金吸氢量和储量大、常温下能够迅速可逆吸氢、放氢,从而得到了广泛的应用^[5-6],且钒基电池不易出现短路和复杂的固相反应,可快速充电,寿命不易受充放电的影响,成为了新型的绿色环保电池,受到电动汽车的亲睐。在众多钒基电池中,V-Ti-Ni 系电池是应用效果较好的一种钒基电池;但是该系钒基电池吸氢饱和后,只能可逆地放一些氢,充放电循环性较差,电化学腐蚀性能也不好,且钒成本较高,限制了钒基电池的进一步发展^[7-8]。为了进一步扩展 V-Ti-Ni 系钒基电池的发展前景,提升电动汽车用钒基电池的使用寿命和性能,笔者制备了 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型电池合金,研究了不同的球磨转速对 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型电池的吸放氢性能和腐蚀性能的影响。

1 试验材料及方法

试验材料为 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金,采用机械球磨+高温烧结两步法制备合金试样, $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 合金化学成分如表 1 所示。将配料好的原料加入 QM-1SP 行星式球磨机球罐内进行球磨,粉碎至 110 目(135 μm),然后在 DY32A-25 液压机上压制成块状,置于含 0.2 MPa 氩气的石英管内进行 3 h×550 $^{\circ}C$ 高温烧结,炉冷后获得 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金。机械球磨时,为防止粉末氧化,通入氩气进行保护,球料比 7:1 不变,改变球磨转速和球磨时间,球磨转速分别为 300、400、500、600、700 r/min,球磨时间分别为 0.5、1、1.5、2、2.5 h, $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 合金的球磨工艺参数如表 2 所示。

表 1 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 合金的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ alloy(mass fraction) %

Ti	Ni	Ce	其它杂质元素	V
18~18.6	12.3~12.9	10.4~11.0	<0.15	余量

表 2 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 合金的球磨工艺参数
Table 2 Technological parameters of ball milling for $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ alloys

试样编号	球磨转速/($r \cdot min^{-1}$)	球磨时间/h
1	300	2
2	400	2
3	500	2
4	600	2
5	700	2
6	500	0.5
7	500	1
8	500	1.5
9	500	2.5

最大吸氢量是电池合金吸放氢性能的关键指标之一,吸放氢稳定性对钒基电池合金的研究和开发具有重要意义。吸放氢性能测试在 H-Sorb 2600 型全自动 PCT 储氢材料测试仪上进行,试验前将试样粉碎为颗粒状,然后置于测试仪化学床上进行除气、活化、吸放氢循环试验,测试在室温条件下进行,试验后记录最大吸氢量,表征试样的吸放氢性能。

腐蚀试块尺寸为 15 mm×15 mm×3 mm,腐蚀试验前将试块逐级打磨、抛光并清洗干燥后,制造工作电极。在 CorrTest™-CS300 型电化学工作站上进行电化学腐蚀试验,腐蚀液选用浓度为 3.5% 的 KOH 溶液,恒电位极化,扫描速率 2 mV/s,在 -1~1 V 进行扫描,由三电极体系系统采集和分析试验结果,记录腐蚀电位,试样的表面腐蚀形貌由 Hitachi S-3400N 型扫描电镜进行观察和分析。

2 试验结果及讨论

2.1 吸放氢性能

图 1(a) 为经 300、400、500、600、700 r/min 球磨转速制备而得的 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样的吸放氢性能测试结果。从图 1(a) 可见,球磨转速的大小会影响到 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样的最大吸氢量。随球磨转速从 300 r/min 增加至 700 r/min,试样的最大吸氢量范围为 2.03%~2.41%。300 r/min 球磨

转速下,试样的最大吸氢量最小,为 2.03%,此时吸放氢性能最差;随球磨转速的增加,最大吸氢量不断增加,当球磨转速达到 500 r/min 时,试样的最大吸氢量达到峰值 2.41%,较 300 r/min 球磨转速制备时增大了 18.72%,此时试样的吸放氢性能最佳。球磨转速继续增加至 600、700 r/min 时,试样的最大吸氢量不增反降。

图 1(b) 为经 0.5、1、1.5、2、2.5 h 球磨后制备而得的 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样的吸放氢性能测试结果。从图 1(b) 可见,球磨

时间的长短对 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样的最大吸氢量影响较大。随球磨时间从 0.5 h 增加至 2.5 h,试样的最大吸氢量范围在 1.92%~2.41%。当球磨时间为 0.5 h 时,试样的最大吸氢量最小,为 1.92%,此时吸放氢性能最差;随球磨时间的延长,最大吸氢量不断增加,当球磨时间为 2 h 时,试样的最大吸氢量达到峰值 2.41%,较 0.5 h 球磨制备时增大了 25.52%,此时试样的吸放氢性能最佳。当球磨时间继续增大至 2.5 h,试样的最大吸氢量相比 2 h 时反而有所减小。

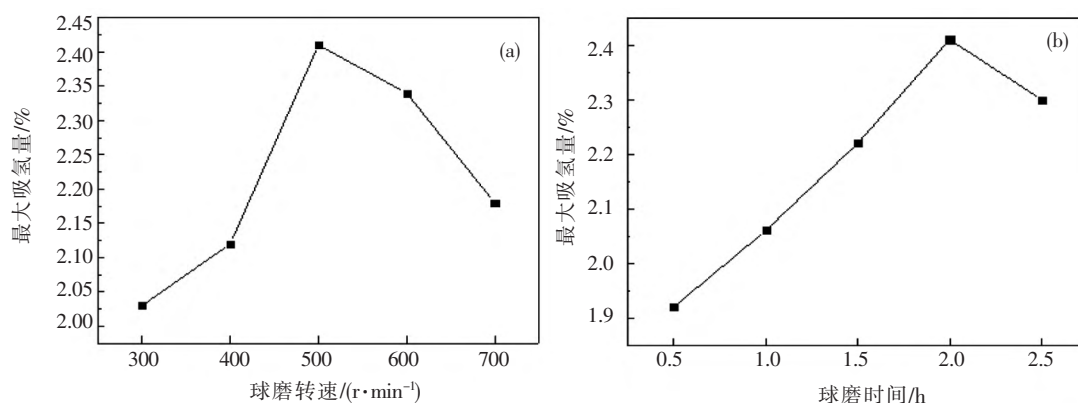


图1 试样的吸放氢性能测试结果

Fig.1 Test results of hydrogen absorption and desorption properties of the samples

2.2 腐蚀性能

图 2(a) 为经 300、400、500、600、700 r/min 球磨转速制备而得的 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样的腐蚀性能测试结果。从图 2(a) 可见,球磨转速的大小会影响到 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样的腐蚀电位。随球磨转速从 300 r/min 增加至 700 r/min,试样的腐蚀电位先正移后负移,耐腐蚀性能先提升后变差。300、400、500、600、700 r/min 球磨转速下试样的腐蚀电位分别为 -0.925 V、-0.906 V、-0.853 V、-0.864 V、-0.892 V。其中,300 r/min 球磨转速下,试样的腐蚀电位最负,耐腐蚀性能最差;当球磨转速达到 500 r/min 时,试样的腐蚀电位最正,较 300 r/min 球磨转速制备时正移了 72 mV,此时试样的耐腐蚀性能最佳。

图 2(b) 为经 0.5、1、1.5、2、2.5 h 球磨后制备而得的 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样的腐蚀性能测试结果。从图 2(b) 可见,球磨时间的长短会影响到 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电

池合金试样的腐蚀电位。随球磨时间从 0.5 h 增加至 2.5 h,试样的腐蚀电位先正移后负移,耐腐蚀性能先提升后变差。0.5、1、1.5、2、2.5 h 球磨时间下试样的腐蚀电位分别为 -0.933 V、-0.919 V、-0.871 V、-0.853 V、-0.867 V。其中,经 0.5 h 球磨后试样的腐蚀电位最负,耐腐蚀性能最差;当球磨时间延长至 2 h,试样的腐蚀电位最正,较 0.5 h 球磨制备时正移了 80 mV,此时试样的耐腐蚀性能最佳。

图 3 是不同球磨转速参数下的 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样的表面腐蚀形貌 SEM 照片。根据图 3 可清晰看出,图 3(a)、(b)、(c) 是 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样分别在 300 r/min(试样 1)、500 r/min(试样 3)和 700 r/min(试样 5) 球磨转速下的表面腐蚀形貌 SEM 照片。300 r/min 球磨转速下试样的表面腐蚀程度最深,腐蚀坑大而深,起皮和脱落较多;500 r/min 球磨转速下试样的表面腐蚀情况得到极大改善,仅有为数不多的腐蚀点出现,此时腐蚀程度最轻微;而 700 r/min 球磨转速下试样表面有少量的腐

蚀坑和一定量的腐蚀点,腐蚀程度介于试样 1 和试样 3 之间。综合上文 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型

钒基电池合金试样的腐蚀电位测试数据可知,当球磨转速为 500 r/min 时,试样的耐腐蚀性能最佳。

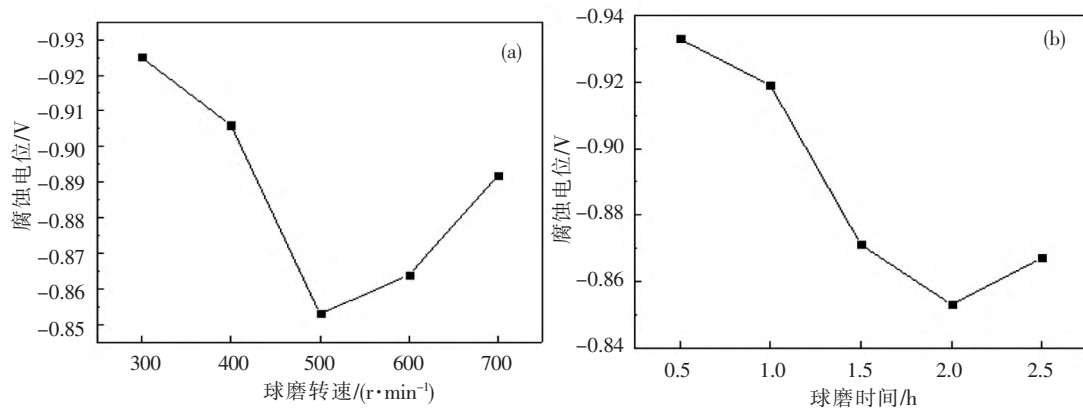


图 2 试样的腐蚀性能测试结果

Fig.2 Test results of corrosion resistance properties of specimens

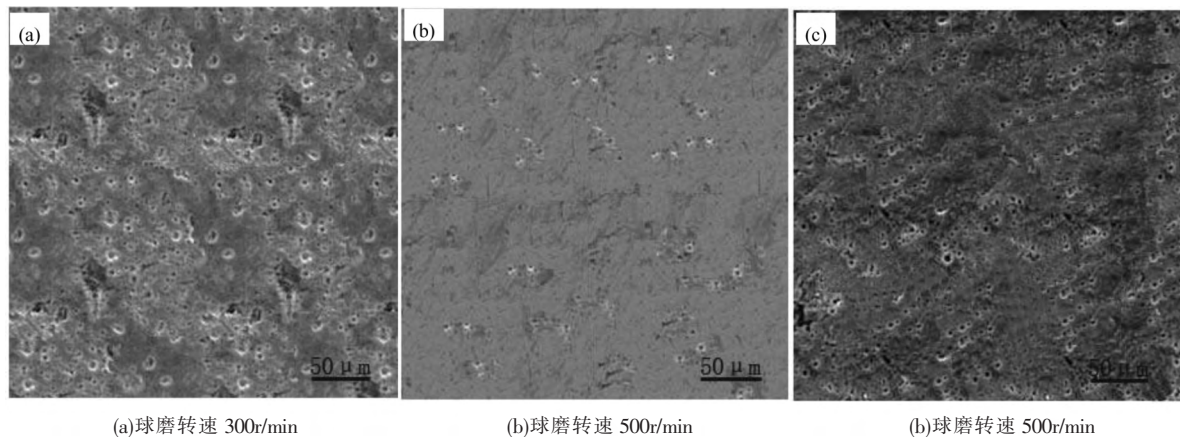


图 3 试样的表面腐蚀形貌照片

Fig.3 Photographs of surface corrosion morphology of specimens

2.3 讨论与分析

采用机械球磨 + 高温烧结两步法制备了 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样。由于球磨转速是机械球磨工序中极为重要的工艺参数,因此在球料比 7 : 1 不变的情况下,通过改变球磨转速和球磨时间,研究球磨转速和球磨时间对 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金吸放氢性能和耐腐蚀性能的影响。通过上述的试验结果可知,当球磨转速为 500 r/min、球磨时间为 2 h 时试样的最大吸氢量为 2.41%,腐蚀电位为 -0.853 V,此时试样的吸放氢性能和耐腐蚀性能最佳。而球磨转速过慢或过快的,球磨时间过短或过长均不利于试样吸放氢性能和耐腐蚀性能的提升。球磨转速过低或球磨时间过短时,粉末虽经机械合金化的作用会细化一些

晶粒,但无法转变为非晶,吸放氢性能和耐腐蚀性能较弱;当球磨转速为 500 r/min、球磨时间为 2 h 时,球磨强度和温度进一步提高,内部晶粒合成非晶,并产生一些晶体缺陷和晶界,使氢原子的存储位置增加,并加快了氢原子扩散的速度,使得吸放氢性能和耐腐蚀性能均达到最佳状态。但过高的球磨转速或过长的球磨时间又会使合金内部的非晶得到抑制,进而降低了试样的吸放氢性能和耐腐蚀性能。综上所述,从优化 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样的吸放氢性能和耐腐蚀性能出发,试样的球磨转速优选为 500 r/min。

3 结论

对 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合

金试样进行了制备成型,并进行了不同球磨转速下的吸放氢性能和腐蚀性能的测试、比较与分析:

1) 随球磨转速和球磨时间的增加, $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样的最大吸氢量先增大后减小,腐蚀电位先正移后负移,吸放氢性能、耐腐蚀性能的变化趋势均为先提升再下降。

2) 与 300 r/min 球磨转速相比,500 r/min 球磨转速下试样的最大吸氢量增大了 18.72%,腐蚀电位

正移了 72 mV; 与 0.5 h 球磨时间相比,2 h 球磨时间使试样的最大吸氢量增大了 25.52%,腐蚀电位正移了 80 mV。

3) 从提高 $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金试样的吸放氢性能和耐腐蚀性能考虑, $V_3TiNi_{0.56}Ce_{0.2}$ 电动汽车用新型钒基电池合金的球磨转速优选为 500 r/min、球磨时间优选为 2 h。

参考文献

- [1] Liu Zhuoran, Chen Jian, Lin Kai, *et al.* Domestic and foreign present situation and the tendency of electric vehicles [J]. Electric Power Construction, 2015, 36(7): 25–32.
(刘卓然, 陈健, 林凯, 等. 国内外电动汽车发展现状与趋势 [J]. 电力建设, 2015, 36(7): 25–32.)
- [2] Li Zhengshuo, Guo Qinglai, Sun Hongbin, *et al.* Real-time charging optimization method considering vehicle charging prediction [J]. Automation of Electric Power Systems, 2014(9): 61–68.
(李正烁, 郭庆来, 孙宏斌, 等. 计及电动汽车充电预测的实时充电优化方法 [J]. 电力系统自动化, 2014(9): 61–68.)
- [3] Yu Rui. Electrochemical performances of novel vanadium-based hydrogen storage alloy for automotive battery [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2014, 35(4): 28–31.
(于瑞. 汽车电池用新型钒基储氢合金的电化学性能研究 [J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(4): 28–31.)
- [4] Qu Ronghai, Qin Chuan. Development status and prospects of electric vehicles and their drive motors [J]. Southern Power System Technology, 2016, 10(3): 82–86.
(曲荣海, 秦川. 电动汽车及其驱动电机发展现状与展望 [J]. 南方电网技术, 2016, 10(3): 82–86.)
- [5] Li Duo, Lou Yuwan, Du Junlin, *et al.* Research progress of vanadium-based hydrogen storage alloy [J]. Materials Review, 2015, 29(23): 92–97.
(李朵, 娄豫皖, 杜俊霖, 等. 钒基储氢合金的研究进展 [J]. 材料导报, 2015, 29(23): 92–97.)
- [6] Zhang Zhengyu, Gao Mingxia. The composition and structure designations and electrochemical properties of low-cost V-Ti-based hydrogen storage electrode alloys [J]. Environmental Science Survey, 2017, 36(3): 1–6.
(张征宇, 高明霞. 低成本钒钛基储氢电极合金的成分结构设计及其电化学性能研究 [J]. 环境科学导刊, 2017, 36(3): 1–6.)
- [7] Wang Yuanwang, Luo Haibo, Peng Ronghua, *et al.* Study on the green preparation technology of $VOSO_4$ for vanadium battery [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(3): 30–34.
(王远望, 罗海波, 彭荣华, 等. 钒电池用 $VOSO_4$ 绿色制备工艺研究 [J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(3): 30–34.)
- [8] Zheng Xin, Yang Yuling, Liu Ronghai, *et al.* Ultrasonic casting process optimization of vanadium-based hydrogen storage alloy [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(1): 56–59.
(郑欣, 杨宇玲, 刘荣海, 等. 钒基储氢电池合金的超声铸造工艺优化 [J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(1): 56–59.)

编辑 杨冬梅