

铝含量对新型钒基储氢电池合金性能的影响

黄敏雄¹, 李员师²

(1. 湖南汽车工程职业学院, 湖南 株洲 412001; 2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 以新型钒基储氢合金为试验对象, 对不同 Al 含量添加对新型钒基储氢电池合金显微组织、吸放氢性能和充放电性能进行了测试、分析和比较。结果表明, 随 Al 含量的添加, 新型钒基储氢合金的晶粒先细化后变大, 最大吸氢量先增大后减小, 充放电性能先减小后增大, 显微组织逐渐改善, 吸放氢性能和充放电性能先提升后下降。与 0.1% Al 含量相比, 0.3% Al 含量时的平均晶粒尺寸减小了 15 μm , 最大吸氢量增大了 91.67%, 放电容量衰减率减小了 25%。新型钒基储氢合金的 Al 含量优选为: 0.3%。

关键词: 新型钒基储氢合金; $\text{V}_3\text{TiNi}_{0.56}\text{Al}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$); 显微组织; 吸放氢性能; 充放电性能

中图分类号: TF841.3, TG139

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)04-0064-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.04.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Properties Optimization of Alloy for a New Vanadium Based Hydrogen Storage Battery

Huang Minxiong¹, Li Yuanshi²

(1. Hunan Automobile Engineering Vocational College, Zhuzhou 412001, Hunan, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: In this paper, the effect of Al addition on the microstructure, hydrogen absorption and desorption property, charge and discharge performance of a new vanadium-based hydrogen storage alloy was investigated. The results show that with increase in the addition amount of Al, the grains of the new alloy are refined first and then enlarged, and the maximum hydrogen absorption first increases and then decreases with the charge-discharge performance reduced first and then enhanced. Simultaneously, the microstructure of the alloy is gradually improved coupled with the hydrogen absorption-desorption property increasing first and decreasing afterwards, with increasing the Al addition. Compared with those of the alloy containing 0.1% Al, the average grain size and discharge capacity decay rate for the alloy containing 0.3% Al respectively decrease by 15 μm and 25% with the maximum hydrogen absorption increasing by 91.67%. The optimum Al content for the new vanadium-based hydrogen storage alloy is determined at 0.3%.

Key words: vanadium-based hydrogen storage alloy, $\text{V}_3\text{TiNi}_{0.56}\text{Al}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), microstructure, hydrogen absorption and desorption performance, charge-discharge performance

收稿日期: 2019-04-17

基金项目: 湖南省科技厅科研项目(2017JJ5034)。

作者简介: 黄敏雄(1969—), 男, 汉族, 湖北武汉人, 硕士, 副教授, 研究方向: 机电工程, 汽车运用工程。E-mail: 0520hmx

@163.com。

0 引言

工业和经济的高速发展也给环境和能源带来了一系列严重的问题,氢能源逐渐受到关注和青睐,这是因为氢绿色环保、安全、利用率高,但是要想安全、大容量地存储氢之前一直是个难题^[1]。储氢合金的出现正好解决了这个储存、运输的难题,它把氢原子储存在金属合金里,通过固态的形式储存,实现可逆吸收,安全大容量储存和运输,且成本低^[2-4]。目前有关储氢合金的研究主要是集中在钒、镁、稀土系储氢合金,其中因为我国钒资源丰富,将其用于开发储氢合金具有积极重大的意义,钒基储氢合金吸氢量大、常温环境下也能迅速实现吸放氢,具有较强的实用性价值^[5]。但是钒基储氢合金缺点在于氢饱和后仅能可逆地释放小部分氢,循环寿命短,限制了其进一步的发展,因此研究进一步增强钒基储氢合金稳定性,延长使用寿命,提升质量和性能,很有必要^[6]。在钒基储氢合金中加入 Al 元素,能够增加储氢合金的吸氢量,抑制合金的放电速度和容量的快速衰减,使储氢合金的循环性能得到巩固稳定^[7-8]。但目前还鲜有研究铝含量的添加对储氢合金电化学性能的影响,因此,笔者以新型钒基储氢合金为试验对象,研究了不同铝含量添加对新型钒基储氢合金性能的影响,以期优化钒基储氢合金的性能提供一定的参考和思路。

1 试验材料和方法

1.1 试样制备

以 $V_3TiNi_{0.56}Al_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 新型钒基储氢电池合金为研究对象。采用高能球磨+高温烧结两步法进行制备,具体制备工艺如下:将称量好的原料粉末置于高能球磨机,在球磨筒内混合均匀,球磨过程中采用循环水冷却球磨筒壁,球料比为 5 : 1,球磨转速 320 r/min,球磨时间 2 h。为预防粉末在球磨过程中被氧化,需对球磨筒进行密封、抽真空、充入高纯氢气处理。烧结前对混合粉末进行单向冷压成型,冷压压力 2.4 kN,保压时间 50 s,获得冷压坯。最后将冷压坯置于压力为 0.3 MPa 的真空烧结炉内进行高温烧结,真空为氩气氛围,烧结温度 560 °C,保温时间 3.5 h。所有试样未进行热处理。

1.2 试验方法

显微组织:制备金相试块,用 Olympus 型金相显微镜观察试块显微组织,侵蚀剂采用体积比为 2 : 1 的

HNO_3 和 HF 进行配置,并统计试样的平均晶粒尺寸。

吸放氢性能测试:首先将新型钒基储氢电池合金试样粉碎为直径小于 200 μm 的颗粒,接着置于化学床上,接入全自动 PCT 储氢材料测试仪,除气 4 h 后,对化学床进行阶梯加热(100 ~ 300 °C,间隔 100 °C)和除气 5.5 h,待床温降至 250 °C 时通入高纯氢气,实现第一次活化;随后对化学床继续加热,待温度升至 350 °C 后解吸氢,并除气 3 h,完成第二次活化,记录试样的最大吸氢量。

充放电循环稳定性:测试仪器选用 DP-CHI600E 型电化学工作站,试验前将试样制作为电池负极。主要试验参数:3% 氯化钠电解溶液、电池正极选用氢氧化镍片、终止电压为 -0.5 V、充电电流 85 mA、放电电流 65 mA、测试温度室温、充放电循环次数 20 次。记录试样充放电循环 20 次后衰减的放电容量与最大放电容量的百分比,即放电容量衰减率。以充放电循环 20 次后的放电容量衰减率来表征试样的充放电循环稳定性。

2 试验结果及讨论

2.1 显微组织分析

添加不同 Al 含量的新型钒基储氢合金的平均晶粒尺寸测试结果见图 1。从图 1 能够清晰看出,铝含量的添加会显著影响样品的晶粒大小,样品的晶粒得到显著细化,随铝含量的添加,样品的平均晶粒尺寸先减小后增大。添加 0.1% Al 含量时,样品的晶粒最为粗大,此时平均晶粒尺寸为 36 μm ;当 Al 含量为 0.3% 时,样品的晶粒得到最大细化,此时平均晶粒尺寸最小,为 21 μm ,较 0.1Al 含量时减小了 15 μm ;铝含量继续增加至 0.4% 时,试样的晶粒较 0.3% 铝含量时增大了 4 μm 。

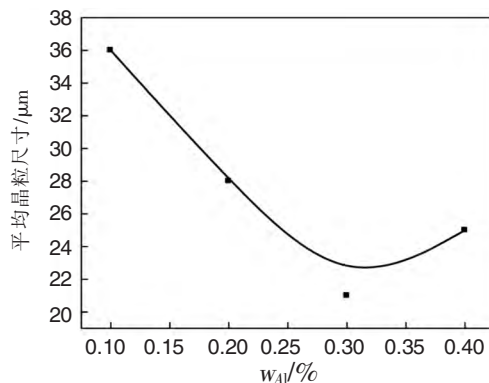
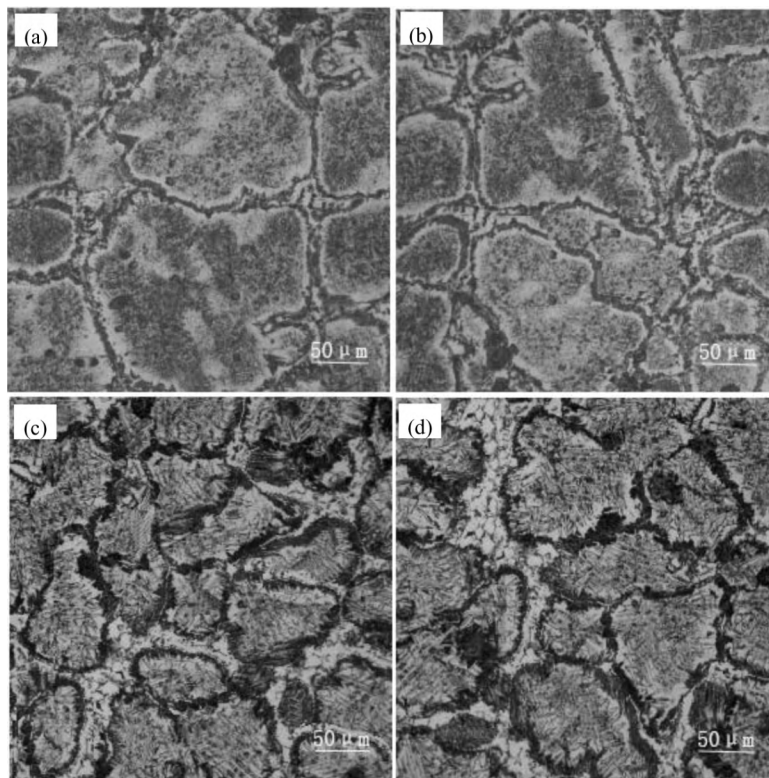


图1 合金试样的平均晶粒尺寸测试结果
Fig.1 Average grain size of alloy samples

图 2 是添加不同 Al 含量的新型钒基储氢合金的显微组织照片。如图 2 所见,添加不同铝含量的新型钒基储氢合金主相的晶界均呈典型的网络结构。铝含量的添加使得新型储氢合金的晶界增

加,晶界也随之粗大。Al 元素则主要分布在钒基固溶体主相的晶界处。添加了 0.3% 铝含量时,组织内出现了很多细小的枝晶状,此时晶粒最为细小,组织分布均匀、整齐,此时组织状态最佳。



(a) $w_{Al}=0.1\%$; (b) $w_{Al}=0.2\%$; (c) $w_{Al}=0.3\%$; (d) $w_{Al}=0.4\%$

图 2 合金试样的显微组织

Fig.2 Microstructure of alloy samples with different Al contents

2.2 吸放氢性能

添加不同 Al 含量的新型钒基储氢合金的最大吸氢量测试结果见图 3。

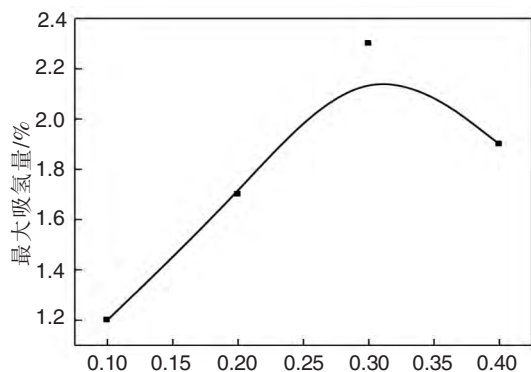


图 3 合金试样的最大吸氢量测试结果

Fig.3 Test results of maximum hydrogen absorption of the alloy specimens

从图 3 能够清晰看出,铝含量的添加会显著影响样品的最大吸氢量,随铝含量的添加,样品的最大吸氢量先增大后减小,吸氢性能先提升后下降。添加 0.1% Al 含量时,样品的最大吸氢量最小,为 1.2%,此时吸氢性能最差;当 Al 含量为 0.3% 时,样品的最大吸氢量达到 2.3%,较 0.1% Al 含量时增大了 91.67%;随铝含量继续增加至 0.4% 时,试样的最大吸氢量虽较 0.1% Al 含量时增大了 58.33%,但较 0.3% 铝含量时减小了 17.39%。

2.3 充放电性能

添加不同 Al 含量的新型钒基储氢合金的放电容量衰减率测试结果见图 4。从图 4 能够清晰看出,铝含量的添加会显著影响样品的放电容量衰减率,随铝含量的添加,样品的放电容量衰减率先减小后增大,充放电性能先提升后下降。添加 0.1% Al

含量时,样品的放电容量衰减率最大,为 52%,此时吸氢性能最差;当 Al 含量为 0.3% 时,样品的放电容量衰减率达到 39%,较 0.1% Al 含量时减小了 25%;随铝含量继续增加至 0.4% 时,试样的放电容量衰减率虽较 0.1% Al 含量时减小了 19.23%,但较 0.3% 铝含量时增加了 7.7%。

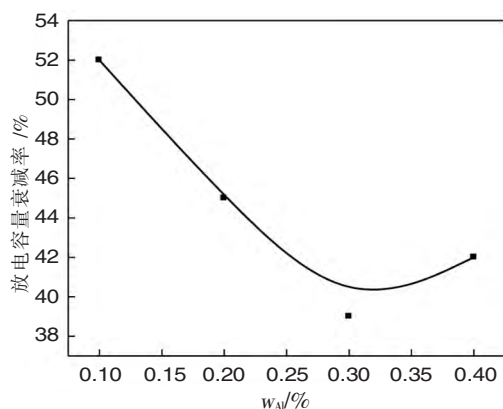


图4 合金试样的放电容量衰减率测试结果

Fig.4 Discharge capacity decay rate of alloy specimens

2.4 讨论与分析

从上述新型钒基储氢合金的显微组织和吸放氢性能测试结果可以得知,Al 含量的添加会显著影响新型钒基储氢合金的晶粒、最大吸氢量和放电容量衰减率的大小,进而影响到新型钒基储氢合金的组织、吸放氢性能和充放电性能。

Al 含量较低时,新型钒基储氢合金的组织成分极不均匀,晶粒粗大,此时储氢性能也较差; Al 含量的添加能够使合金内的 AlV_3 相增加,网状晶界增多,晶界变粗大,同时晶粒不断细化,出现枝晶状晶粒,显微组织得到改善,储氢性能得到极大提升。钒元素和氢之间的亲和力较佳,与氢易发生放热反应,它会显著影响储氢合金的贮氢性能。虽然铝合金和氢之间的亲和力并不大,但是氢能够很容易在铝合金之中移动,且氢不易在该金属中溶解,不易产生氢

化物,铝合金属于吸热型金属,能够有效调控储氢合金吸放氢的可逆性。在新型钒基储氢合金的充放电过程中,受不同 Al 含量的影响,合金内部的晶胞体积发生改变,或膨胀或收缩,进而使合金吸收与释放氢量的多少也发生了变化。添加 Al 元素后,合金试样的容量衰减受到了较好的抑制,Al 含量的增加,有益于增强抑制合金放电容量的作用。随着 Al 含量的添加,新型钒基储氢合金的最大吸氢量不断增大,当 Al 含量达到 0.3% 时,试样的吸氢量达到最大值 2.3%,放电容量衰减率达到最小值 39%,此时试样的吸放氢性能和充放电性能达到最佳状态。但铝含量添加不宜过多,过多的 Al 含量添加反而会影响到储氢合金的内部结构,晶粒变粗大,组织欠均匀,吸氢量减小,放电容量衰减率则相对增大,吸放氢性能和充放电性能较 0.3% Al 含量时略有下降。综上所述,Al 含量的适当添加有益于增加吸氢量,并抑制新型钒基储氢合金放电容量的快速衰减,增强储氢合金的稳定性。

3 结论

以新型钒基储氢合金为试验对象,研究了不同 Al 含量添加对新型钒基储氢合金的显微组织、吸放氢性能和充放电性能进行了测试、分析和比较。现总结如下:

1) 随 Al 含量的添加,新型钒基储氢合金的晶粒先细化后变大,最大吸氢量先增大后减小,充放电性能先减小后增大,显微组织逐渐改善,吸放氢性能和充放电性能先提升后下降。

2) 与 0.1% Al 含量相比,0.3% Al 含量时的平均晶粒尺寸减小了 15 μm ,最大吸氢量增大了 91.67%,放电容量衰减率减小了 25%。

3) 从优化新型钒基储氢合金的显微组织、吸放氢性能和充放电性能出发,新型钒基储氢合金的 Al 含量优选为 0.3%。

参考文献

- [1] He Chunshan. Preparation of new vanadium based solid solution hydrogen storage material by ultrasonic stirring assisted casting [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2014, 35(5): 21-24.
- (贺春山. 超声搅拌辅助铸造法制备新型钒基固溶体贮氢材料 [J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(5): 21-24.)
- [2] 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.)

- [5] Liu Shouping, Xu Anlian, Tian Zhongqing, *et al.* Charge-discharge performance and hydriding-dehydriding properties of $V_3TiNi_{0.56}Cr_x$ hydrogen storage alloys [J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(2): 286–288.
(刘守平, 徐安莲, 田中青, 等. 贮氢合金 $V_3TiNi_{0.56}Cr_x$ 的充放电性能和吸放氢性能研究 [J]. *功能材料*, 2007, 38(2): 286–288.)
- [6] Meng Biao, Liu Dong. Prediction and analysis on charge-discharge circulation property of vanadium-based hydrogen storage alloy based on neural network [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35(4): 32–35.
(蒙彪, 刘崇. 基于神经网络的钒基储氢合金充放电循环性能预测分析 [J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35(4): 32–35.)
- [7] 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. 钒基储氢合金的超声铸造工艺优化 [J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(1): 56–59.)
- [8] Miao He, Liu Yongfeng, Gao Mingxia, *et al.* Effects of substitution of Co for Ni on cycling stability of Ti-V-based electrode alloys [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2008, 42(5): 630–633.
(苗鹤, 刘永峰, 高明霞, 等. Co 替代 Ni 对钛钒基储氢电极合金循环稳定性的影响 [J]. *西安交通大学学报*, 2008, 42(5): 630–633.)
- [9] Peng Wenqi. Preparation and hydrogen storage of Mg17Al12 alloy [J]. Nanning: Guangxi University, 2017.
(彭雯琦. Mg17Al12 合金的制备及储氢性能研究 [J]. 南宁: 广西大学, 2017.)
- [10] China Science and Technology Network. Interstitial aluminum hydride was synthesized in Japan for the first time [J]. *Materials China*, 2013(11): 654.
(中国科技网. 日本首次合成出间隙型铝合金氢化物有望为燃料电池储氢 [J]. *中国材料进展*, 2013(11): 654.)

编辑 杨冬梅

攀钢研究院与中科院过程所召开科技创新项目研讨会

8月5~6日,攀钢研究院与中科院过程所在成都材料院组织召开科技创新项目研讨会,院长唐历、副院长胡鸿飞、中科院过程所书记朱庆山分别主持会议。

会上,朱庆山、郑诗礼、甄玉兰代表中科院过程所介绍了钒钛领域重点项目进展情况及下一步工作建议,胡鸿飞、杨仰军、张溅波、任艳丽代表院介绍了攀钢钒、钛及环保领域技术创新需求。与会专家结合报告主题进行了深入研讨,梳理提出了近期拟启动的项目建议和预研合作项目建议。

最后,唐院长强调,下一步双方合作要在“全面”上下功夫,以制约攀钢当期经营和未来可持续发展的创新需求为抓手,推动合作领域延伸扩展;双方要进一步创新工作机制和工作模式,共同组建长期专注于钒钛资源综合利用的协同研发团队,推动人才、平台等共享共建共用,做到“你中有我、我中有你”,发挥各自优势,形成创新合力,共同推动钒钛资源综合利用全流程体系化科技创新。

攀钢研究院科研管理部、北京分院、钒技术研究所、钛化工技术研究所、钛金属技术研究所、环保技术研究所及中科院过程所相关专家近20人出席会议。

(苗庆东 供稿)