

V-Ti-Ni-Al 电池负极用钒基储氢合金的 制备及性能研究

魏胜君¹, 刘利杰²

(1. 中山职业技术学院机电工程学院, 广东 中山 528400; 2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 以 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ 电池负极用钒基储氢合金为试验对象, 进行了不同球磨转速和烧结温度下吸放氢性能和电化学稳定性的测试、对比和分析。结果表明, 随球磨转速的加快和烧结温度的升高, 试样的最大吸氢量先增大后减小, 放电容量衰减率先减小后增大, 吸放氢性能和电化学稳定性能先提高后下降。与 300 r/min 球磨转速相比, 600 r/min 球磨转速时的最大吸氢量增大了 26.53%, 放电容量衰减率减小了 50%; 与 1 000 °C 烧结温度相比, 1 300 °C 烧结温度时的最大吸氢量增大了 21.17%, 放电容量衰减率减小了 46.6%。 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ 电池负极用钒基储氢合金的工艺参数优选为: 球磨转速 600 r/min、烧结温度 1 300 °C。

关键词: 钒基储氢合金; $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$; 球磨转速; 烧结温度; 吸放氢性能; 电化学稳定性

中图分类号: TF841.3, TG139

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)01-0054-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.01.010

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 Vanadium-based Hydrogen Storage Alloy for V-Ti-Ni-Al Battery Negative Electrode

Wei Shengjun¹, Liu Lijie²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Zhongshan Vocational and Technical College, Zhongshan 528400, Guangdong, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The hydrogen absorption and desorption properties and electrochemical stability of vanadium-based hydrogen storage alloy for negative electrode of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ battery at different ball milling speeds and sintering temperatures were tested, compared and analyzed. The results show that with the increase of ball milling speed and sintering temperature, the maximum hydrogen uptake first increases and then decreases, while the discharge capacity decay rate first decreases and then increases, with the hydrogen uptake and desorption performance and electrochemical stability of the alloy increasing first and then decreasing. Compared with those of the alloy obtained at 300 rpm of ball milling speed, the maximum hydrogen absorption is increased by 26.53% and the discharge capacity attenuation is decreased by 50% for the alloy at 600 rpm of ball milling speed. The maximum hydrogen absorption is increased by 21.17% and the discharge capacity attenuation is decreased by 46.6% for the alloy obtained at 1 300 °C of sintering temperature, compared with the alloy at 1 000 °C of sintering temperature. The technological parameters of vanadium-based hydrogen storage alloy for negative electrode of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ battery are optimized at 600 r/min of ball milling speed and 1 300 °C of sintering temperature.

Key words: vanadium-based hydrogen storage alloy, $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$, ball milling speed, sintering temperature, hydrogen absorption and desorption property, electrochemical stability

收稿日期: 2019-07-26

基金项目: 中山职业技术学院教科研项目(编号: JA16003); 国家社科基金教育学一般项目(BJA120081)。

作者简介: 魏胜君(1975—), 男, 汉族, 安徽滁州人, 本科, 讲师, 研究方向: 汽车工程电池材料研究, E-mail: 117513901@qq.com。

0 引言

近年来,工业的快速发展使节能减排、绿色可持续发展理念深入人心。氢因无毒无污染、安全、高效、资源丰富备受人们关注,寻求经济、大容量、安全存储氢是当今业界的重要课题^[1-3]。储氢合金作为金属氢化物,是目前最高效、安全环保的存储方法,这主要是因为储氢合金能以氢化物的方式将氢原子压缩在较狭小空间中,具有高效的捕捉氢能力,能大量吸收氢气和放出热量,且这个过程是可逆的,具有较强的吸放氢能力^[4-5]。储氢合金材料广泛应用于镍氢电池,逐步朝着商业化方向发展,其中钒基储氢合金的理论储氢量高、极易活化,常温吸放氢能力强,在新能源汽车电池领域有广阔的应用前景^[6-8]。然而钒基储氢合金循环寿命短极大限制了储氢合金的发展,在保证吸放氢性能(最大吸氢量 $\geq 3.5\%$)的同时提高电化学稳定性,是钒基储氢合金商业化应用的关键^[9-10]。钒基储氢合金的常用制备方法包括熔炼铸造、自蔓延高温合成、机械球磨后高温烧结等方法。机械球磨后高温烧结因其组织分布较为均匀而备受关注,但是该方法工艺参数影响较为复杂,尤其是球磨转速和烧结温度这两个工艺参数的影响研究还远远不够。因此,为了改善钒基储氢合金的吸放氢性能和电化学性能,笔者采用不同工艺参数制备钒基储氢合金,为钒基储氢合金的商业化应用提供新的参考。

1 试验材料和方法

1.1 试样材料

试验对象为 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ 电池负极用钒基储氢合金,具体化学成分见表 1。按照 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ 合金的化学成分配料,选取纯度 99.5% 以上的金属粉末(钒粉、钛粉、镍粉、铝粉),将称量好的原料混合均匀后,用 QM-1SP 行星式球磨机进行 2 h 机械球磨,球料比为 10 : 1,为防止粉末被氧化,对球磨筒密封抽真空后充入氩气进行保护。采用压片机将球磨后的混合粉末在 30 kN 压力下压制 1 min 后,再置于莱步科技 GS1400-60 管式烧结炉中(如图 1 所示),在 1 200~1 400 °C 温度下高温烧结 4 h。制备过程中,保持球磨时间 2 h、压制时间 1 min、压制时压力 30 kN、烧结时间 4 h 均不变,仅改变球磨转速和烧结温度。各试样的球磨转速和烧结温度见表 2。所有试样未进行热处理。

表 1 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ 合金的化学成分
Table 1 Chemical compositions of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ alloy

%			
V	Ti	Ni	Al
63	20	14	3



图 1 试验所用的烧结炉

Fig.1 Sintering furnace in the experiment

表 2 各试样的球磨转速和烧结温度
Table 2 Ball milling speeds and sintering temperatures for samples

试样编号	球磨转速/($r \cdot min^{-1}$)	烧结温度/°C
1	300	1 300
2	400	1 300
3	500	1 300
4	600	1 300
5	700	1 300
6	600	1 000
7	600	1 100
8	600	1 200
9	600	1 400

1.2 试验方法

吸放氢性能测试: 对储氢合金进行 200 目(74 μm) 筛后,将试样置于反应器内,在 400 °C 下使用真空泵抽真空 30 min,然后接入 5 MPa 纯度为 99.9% 氢气保压一段时间,再断开热源后空冷,可视吸氢情况反复以上操作,完成合金活化处理。采用 Sieverts 型装置测试合金在室温下的吸放氢性能,记录合金试样的最大吸氢量。

电化学稳定性: 对储氢合金进行 200 目(74 μm) 筛后,分别称取 0.2 g 储氢合金粉和 0.8 g 羟基镍粉(200 目),混合均匀后,用 769YP-15A 型压片机压制 5 min,压力 25 MPa,压制成直径为 13 mm 的圆片试样,作为电池负极片,以 $Ni(OH)_2$ 片作为电池正极,在 DP-CHI600E 型电化学工作站进行电化学性能测试,测试前将负极片浸入 6 mol/L 的氢氧

化钾电解液中 24 h。在室温条件下充电 10 h, 充电电流 60 mA/g, 充电后静置 0.5 h, 再以 60 mA/g 放电到 1 V, 然后静置 0.5 h, 按以上充放电过程反复充放电循环 30 次, 记录每次循环时的放电容量, 试样的电化学稳定性用 30 次后试样的放电容量衰减率 (第 30 次充放电循环时的放电容量与合金电极的最大放电容量的百分比) 来表征。

显微组织: 合金试样磨平抛光后, 用自配腐蚀液 (配比为 $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 2 : 1$) 浸蚀 10 s 后用流动自来水冲洗后, 在 PG18 显微镜下观察试样的显微组织。

2 试验结果及讨论

2.1 吸放氢性能

1 300 °C 烧结温度下, 经不同的球磨转速制备而得的 $\text{V}_3\text{TiNi}_{0.56}\text{Al}_{0.3}$ 电池负极用钒基储氢合金试样的最大吸氢量测试结果见图 2。从图 2 能够明显看出, 球磨转速的快慢会显著影响试样的最大吸氢量, 球磨转速越慢, 试样的最大吸氢量越小, 随球磨转速的加快, 最大吸氢量先增大后减小。当球磨转速为 600 r/min 时, 试样的吸氢量最大, 最大吸氢量由 300 r/min 时的 2.94% 增大到 600 r/min 时的 3.72%, 增幅高达 26.53%。但过快的球磨转速下试样的最大吸氢量又略有减小, 700 r/min 球磨转速下试样的最大吸氢量为 3.61%, 与 600 r/min 球磨转速制备时相比减小了 3%。

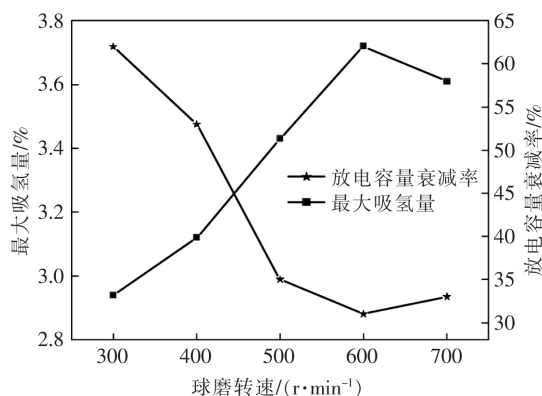


图 2 不同球磨转速下试样的最大吸氢量测试结果

Fig.2 Maximum hydrogen absorption of the samples at different ball milling speeds

600 r/min 球磨转速下, 经不同的烧结温度制备而得的 $\text{V}_3\text{TiNi}_{0.56}\text{Al}_{0.3}$ 电池负极用钒基储氢合金试样的最大吸氢量的测试结果见图 3。从图 3 能够明显看出, 烧结温度的高低会显著影响试样的最大吸氢

量, 烧结温度越低, 试样的最大吸氢量越小, 吸放氢性能最差, 随烧结温度的升高, 最大吸氢量先增大后减小, 吸放氢性能先提高后下降。当烧结温度为 1 300 °C 时, 试样的吸氢量最大, 最大吸氢量由 1 000 °C 时的 3.07% 增大到 1 300 °C 时的 3.72%, 增幅高达 21.17%。但过高的烧结温度下试样的最大吸氢量又略有减小, 1400 °C 烧结温度下试样的最大吸氢量为 3.65%, 与 1 300 °C 烧结温度制备时相比减小了 1.9%。

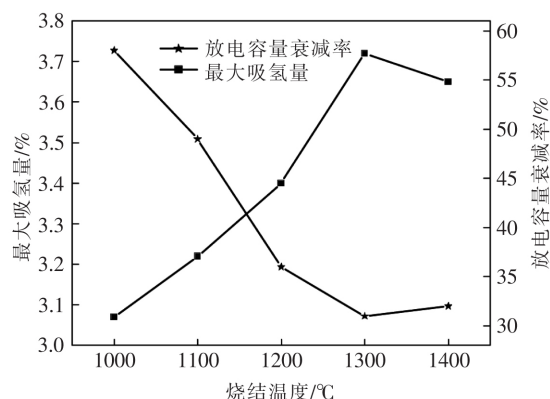


图 3 不同烧结温度下试样的最大吸氢量测试结果

Fig.3 Maximum hydrogen absorption of samples at different sintering temperatures

2.2 电化学稳定性

1 300 °C 烧结温度下, 经不同的球磨转速制备而得的 $\text{V}_3\text{TiNi}_{0.56}\text{Al}_{0.3}$ 电池负极用钒基储氢合金试样的放电容量衰减率的测试结果见图 2。

从图 2 能够明显看出, 球磨转速的快慢会显著影响试样的放电容量衰减率, 球磨转速越慢, 试样的放电容量衰减率越大, 随球磨转速的加快, 放电容量衰减率先减小后增大。当球磨转速为 600 r/min 时, 试样的放电容量衰减率最大, 放电容量衰减率由 300 r/min 时的 62% 减小到 600 r/min 时的 31%, 减幅高达 50%。但过快的球磨转速下试样的放电容量衰减率又略有增大, 700 r/min 球磨转速下试样的放电容量衰减率为 33%, 与 600 r/min 球磨转速制备时相比增大了 6.5%。

600 r/min 球磨转速下, 经不同的烧结温度制备而得的 $\text{V}_3\text{TiNi}_{0.56}\text{Al}_{0.3}$ 电池负极用钒基储氢合金试样的放电容量衰减率的测试结果见图 3。从图 3 能够明显看出, 烧结温度的高低会显著影响试样的放电容量衰减率, 烧结温度越低, 试样的放电容量衰减率越大, 随烧结温度的升高, 放电容量衰减

率先减小后增大。当烧结温度为 1 300 ℃ 时,试样的放电容量衰减率最大,放电容量衰减率由 1 000 ℃ 时的 58% 减小到 1 300 ℃ 时的 31%,减幅高达 46.6%。但过高的烧结温度下试样的放电容量衰减率又略有增大,1 400 ℃ 烧结温度下试样的放电

容量衰减率为 32%,与 1 300 ℃ 烧结温度制备时相比增大了 6.5%。

2.3 显微组织

不同制备工艺下 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ 电池负极用钒基储氢合金试样的显微组织如图 4 所示。

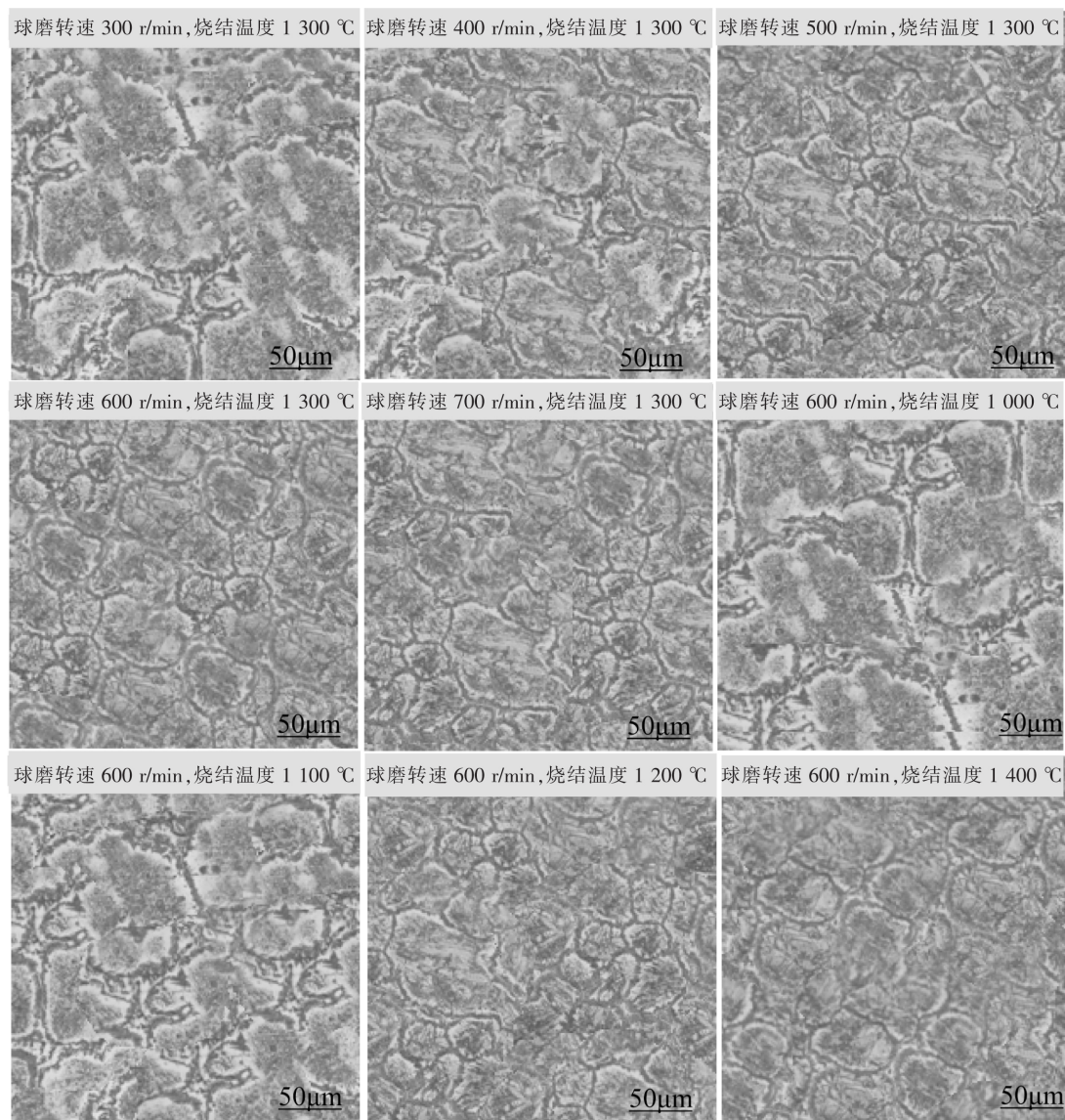


图 4 不同制备工艺下试样的显微组织

Fig.4 Microstructure of the samples by different preparation processes

从图 4 可以看出,球磨转速和烧结温度对试样显微组织产生明显影响。在其它工艺参数不变的情况下,当球磨转速从 300 r/min 逐步增大到 700 r/min 时,试样内部晶粒先细化后粗化,当球磨转速为 600 r/min 时试样的内部晶粒最细小、分布最均匀。此外,在其它工艺参数不变的情况下,当烧结温度从 1 000 ℃ 逐步提高到 1 400 ℃ 时,试样内部晶粒先细

化后粗化,当烧结温度为 1 300 ℃ 时试样的内部晶粒最细小、分布最均匀。正是由于内部晶粒的细化、组织分布的均匀,使得在球磨转速 600 r/min、烧结温度 1 300 ℃ 的制备工艺参数下,合金试样具有最大吸氢量和最小放电容量衰减率,试样具有最佳的吸放氢性能和电化学稳定性能。

在下一步工作中,将进一步深入研究 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$

电池负极用钒基储氢合金的腐蚀机理及如何提高耐腐蚀性能,为钒基储氢合金的商业化应用积累试验数据和拓展思路。

3 结论

以 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ 电池负极用钒基储氢合金为试验对象,进行了不同球磨转速和烧结温度下的吸放氢性能和电化学稳定性的测试、对比和分析,得出如下结论:

1) 随球磨转速的加快和烧结温度的升高, $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ 电池负极用钒基储氢合金的最大吸氢

量先增大后减小,放电容量衰减率先减小后增大,吸放氢性能和电化学稳定性性能先提升后下降。

2) 与 300 r/min 球磨转速相比,600 r/min 球磨转速时的最大吸氢量增大了 26.53%,放电容量衰减率减小了 50%;与 1 000 °C 烧结温度相比,1 300 °C 烧结温度时的最大吸氢量增大了 21.17%,放电容量衰减率减小了 46.6%。

3) 从优化 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ 电池负极用钒基储氢合金的吸放氢性能和电化学稳定性性能出发, $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}$ 电池负极用钒基储氢合金的球磨转速优选为 600 r/min、烧结温度优选为 1 300 °C。

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] Zhao Xin, Xiong Wei, Wang Li, et al. Application and research progress of rare earth hydrogen storage alloys [J]. Rare Earth Information, 2016(10): 42-44.
(赵鑫, 熊玮, 王利, 等. 稀土系储氢合金的应用及研究进展 [J]. 稀土信息, 2016(10): 42-44.)
- [3] Dai Xu, Wu Chaoling, Wang Qian, et al. Relationships between micro-strains and hydrogen storage characteristics of $V_{60}Ti_{25}Cr_3Fe_{12}$ alloy refined by ball milling [J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(8): 8155-8160.
(代旭, 吴朝玲, 王倩, 等. 球磨法超细化的 $V_{60}Ti_{25}Cr_3Fe_{12}$ 合金微观应变与吸放氢性能的关系 [J]. 功能材料, 2018, 49(8): 8155-8160.)
- [4] Guo Ziyang, Shi Yong, Guo Haotian, et al. Discussion on hydrogen storage alloy [J]. Shanxi Science and Technology, 2019, 34(1): 129-132.
(郭子杨, 石勇, 郭昊天, 等. 浅谈储氢合金 [J]. 山西科技, 2019, 34(1): 129-132.)
- [5] Duan Ruxia, Tian Xiao, Zhao Fengqi, et al. Mg-based Mg_2Ni hydrogen storage alloys: preparation technologies and performance improvements [J]. Materials Review, 2016, 30(11): 20-27.
(段如霞, 田晓, 赵凤岐, 等. 镁基 Mg_2Ni 储氢合金的制备及其性能改善研究进展 [J]. 材料导报, 2016, 30(11): 20-27.)
- [6] Wang Li, Yan Huizhong, Wu Jianmin, et al. Research and development status of rare earth hydrogen storage alloys [J]. Rare Earth Information, 2018(3): 8-11.
(王利, 闫慧忠, 吴建民, 等. 稀土储氢合金研究及发展现状 [J]. 稀土信息, 2018(3): 8-11.)
- [7] Mo Junlin, Fang Lin, Cheng Chen, et al. Influence of heat treatment on the properties of vanadium-based solid solution hydrogen storage alloys [J]. Marine Electric & Electronic Technology, 2019, 39(6): 53-56.
(莫俊林, 方林, 程臣, 等. 热处理对钒基固溶体储氢合金的性能影响 [J]. 船电技术, 2019, 39(6): 53-56.)
- [8] Wu Ling. Effects of solidification mode on electrochemical and hydrogen storage properties of vanadium-based alloy [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(3): 67-70.
(吴玲. 凝固方式对钒基储氢合金性能的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(3): 67-70.)
- [9] Ma Tongxiang, Gao Leizhang, Hu Mengjun, et al. Research progress of solid hydrogen storage materials [J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(4): 4001-4006.
(马通祥, 高雷章, 胡蒙均, 等. 固体储氢材料研究进展 [J]. 功能材料, 2018, 49(4): 4001-4006.)
- [10] Wang Yanli. Effect of preparation method on the electrochemical performances of vanadium-titanium hydrogen storage alloy [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(5): 60-63.
(王艳丽. 制备工艺对钒钛储氢合金电化学性能的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(5): 60-63.)

编辑 杨冬梅