

新能源汽车电池用钒钛镍基储氢合金的制备及性能研究

崔夏菁¹, 寿好芳¹, 苏岳峰²

(1. 鹤壁汽车工程职业学院, 河南 鹤壁 458030; 2. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘 要: 采用自蔓延法制备 V-25Ti-10Ni 和 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 新能源汽车电池用钒钛镍基合金试样, 并进行了显微组织、吸氢性能和耐腐蚀性能的测试、对比和分析。结果表明, 与 V-25Ti-10Ni 合金相比, V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的晶粒更细化, 在吸氢时间 50 min 时的吸氢量增大 13.38%, 经 240 h 腐蚀后 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的质量损失率减小 37.61%, V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的吸氢性能和耐腐蚀性能均得到提高。

关键词: 钒钛镍基储氢合金; V-25Ti-10Ni-0.5Ce; 自蔓延; 吸氢性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TF841.3 ,TG139 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2019)05-0054-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.02.011

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 Vanadium-titanium-nickel Based Hydrogen Storage Alloys for New Energy Automotive Batteries

Cui Xiajing¹, Shou Haofang¹, Su Yuefeng²

(1. Hebi Automotive Engineering Professional College, Hebi 458030, Henan, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: V-25Ti-10Ni and V-25Ti-10Ni-0.5Ce alloys for new energy automobile batteries were prepared by self-propagating method, and their microstructures, hydrogen absorption properties and corrosion resistance were tested, compared and analyzed. The results show that the grain of V-25Ti-10Ni-0.5Ce alloy is finer than that of V-25Ti-10Ni alloy. In comparison with those of V-25Ti-10Ni alloy, the hydrogen absorption capacity of V-25Ti-10Ni-0.5Ce alloy increases by 13.38% at 50 min of hydrogen absorption time, and the mass loss rate of V-25Ti-10Ni-0.5Ce alloy decreases by 37.61% after 240 h of corrosion. Both of the hydrogen absorption and corrosion resistance of V-25Ti-10Ni-0.5Ce alloy are improved.

Key words: vanadium-titanium-nickel based hydrogen storage alloy, V-25Ti-10Ni-0.5Ce, self-propagating, hydrogen absorption, corrosion resistance

0 引言

近年来我国的汽车产业发展迅速,但以石油为主要燃料动力的汽车也给环境和能源带来了巨大的

负荷,新型绿色能源的电动汽车逐渐发展起来,人们对于汽车电池的能量密度、稳定性、安全性和使用寿命等有了更高的要求^[1]。正是基于绿色环保的发展理念,人们愈来愈重视清洁能源的开发和研究,氢能

收稿日期: 2019-07-31

基金项目: 2019 年河南省高等学校重点科研项目(课题编号: 19B470004)。

作者简介: 崔夏菁(1987—),女,汉族,河南鹤壁人,硕士,讲师,研究方向: 新能源汽车及材料研究, E-mail: cytheriachoi@

126.com。

源属于二次能源,因能源丰富、清洁、无污染等优点而受到人们的亲睐,但是氢难以储存运输,储氢合金的开发应用则较好地解决了这个问题^[2-3]。储氢合金能够实现高效、安全、环保地贮存氢气,快速、可逆地吸放氢,与此同时还进行着充放电的电化学反应^[4-5]。目前以储氢合金材料为负极材料的镍氢电池已逐渐走向产业化,这是因为它具有能量密度高、成本低廉、环保节能、无记忆效应、循环寿命长等优点^[6-8]。在储氢合金中,钒钛镍基储氢合金因储氢容量高、吸放氢能力强、循环稳定性好等优点,加之我国钒钛资源储量丰富,大大降低了材料成本,因而发展前景广阔^[9]。但是随着汽车行业对电池性能的要求不断提升,钒钛镍基储氢合金在氢饱和环境下放电,易出现活性低、放电滞后等缺陷,合金只能释放小部分氢,难以得到理想的电化学稳定性,极大地阻碍了钒钛镍基储氢合金的商业化进程^[10]。镍基电池合金发展的主要趋势之一是研发新的合金,以现有合金材料为基础,通过添加微量元素、改变合金结构或组成比例等方式,达到提高合金吸放氢性能、改善合金电化学稳定性的目的,以期为社会带来更大的经济效益。Ce 是一种活泼的金属元素,主要用于做还原剂、催化剂、合金添加剂等,是优良的环保材料。添加 Ce 有助于细化合金的晶粒尺寸,改善合金的电化学稳定性和耐腐蚀性。为了进一步改善合金的电化学稳定性,笔者以 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金为试验对象,研究了 Ce 的添加对钒钛镍基储氢合金的显微组织、吸氢性能和耐腐蚀性能的影响。

1 试验材料和方法

1.1 试样材料

研究对象为 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 新能源汽车电池用钒钛镍基合金,合金化学成分如表 1 所示。用天平称量纯度均为 99.9% 以上的粉末状原料 V_2O_5 、 TiO_2 、Ni、Ce、Al、 CaF_2 将原料混合均匀后,为除去水分,在 220~240 °C 下烘烤 10 min; 在感应炉内预热刚玉坩埚 20 min,将部分原料加入坩埚内,大概 3 cm 厚,然后以少量金属 Mg 和 $KClO_3$ 为点火剂点燃,再将剩余原料加入坩埚内,进行自蔓延高温合成,反应结束后将坩埚置于感应炉内保温 10 min,最后水冷、破渣取出 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 新能源汽车电池用钒钛镍基合金合金试样。对比试验用的 V-25Ti-10Ni 合金试样采用与 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金同样的方法制备而得。

表 1 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of V-25Ti-10Ni-0.5Ce alloys

			%
Ti	Ni	Ce	V
24.7~25.3	9.7~10.3	0.2~0.8	bal.

1.2 试验方法

合金的显微组织使用 Olympus 金相显微镜进行分析,观察前先对组织试样进行磨平、浸蚀处理,浸蚀剂按照 $HNO_3 : HF = 2 : 1$ 的比例进行混合配置。

吸氢性能测试: 测试钒钛镍基储氢合金试样前先进行活化处理,用于保证氢和合金的反应不受氧化物有害气体等影响。吸氢性能测试于室温下进行,试验设备为 Sieverts 型装置,通过定容法测出合金的吸氢量。

耐腐蚀性能测试: 采用全浸腐蚀试验方法。首先通过砂纸将 V-25Ti-10Ni 合金和 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金表面的氧化物磨掉,并将试样的一个面进行磨平并抛光,试样全浸腐蚀时间为 240 h,再用蒸馏水清洗干净,最后烘干。合金试样的质量损失用电子天平称进行称重并记载,最后记录质量损失率—时间曲线。钒钛镍基储氢合金腐蚀后的表面形貌用 Olympus 金相显微镜观察。

2 试验结果

2.1 显微组织

图 1 是未添加合金元素 Ce 的 V-25Ti-10Ni 合金和 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 新能源汽车电池用钒钛镍基合金的显微组织金相图片。从图 1 可以直观地看出,未添加合金元素 Ce 的 V-25Ti-10Ni 合金的晶粒粗大、组织疏松;而 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的组织状况则得到了极大的改善,晶粒得到了极大细化,晶粒细小,各晶粒间隙变小,组织致密、均匀。

2.2 吸氢性能

图 2 是未添加合金元素 Ce 的 V-25Ti-10Ni 合金和 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 新能源汽车电池用钒钛镍基合金的吸氢性能测试结果。从图 2 可以看出,两种合金试样的吸氢量均随时间的增加而增大,同一时间下, V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的吸氢量均大于未添加合金元素 Ce 的 V-25Ti-10Ni 合金。10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120 min 时间下, V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的吸氢量分别较未添加合金元素 Ce 的 V-25Ti-10Ni 合金增加了 50%、57.14%、25.45%、

17.69%、13.38%、14.18%、13.38%、13.38%、14.18%、14.18%、12.68%、13.38%。由此可见,合金元素 Ce 的添

加有益于新能源汽车电池用钒钛镍基合金吸氢性能的提升。

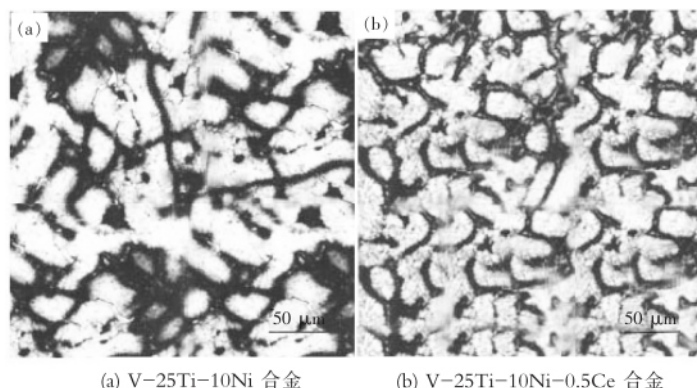


图1 V-25Ti-10Ni 合金和 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的显微组织金相图片
Fig.1 Microstructure of (a) V-25Ti-10Ni and (b) V-25Ti-10Ni-0.5Ce alloy

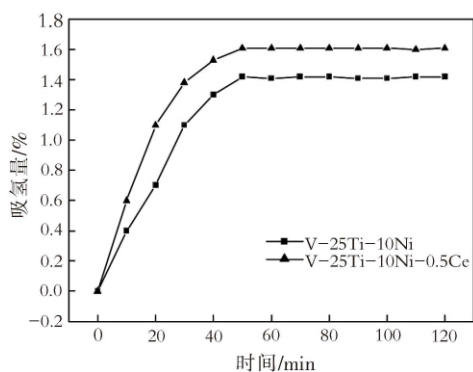


图2 V-25Ti-10Ni 合金和 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的吸氢性能测试结果
Fig.2 Hydrogen absorption test results of V-25Ti-10Ni and V-25Ti-10Ni-0.5Ce alloys

2.3 耐腐蚀性能

图3是未添加合金元素 Ce 的 V-25Ti-10Ni 合金和 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 新能源汽车电池用钒钛镍基合金试样经不同腐蚀时间下的全浸腐蚀试验后的耐腐蚀性能测试结果。从图3可以看出,两种合金试样的质量损失率均随腐蚀时间的增加而增大,同一腐蚀时间下,V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的质量损失率均小于未添加合金元素 Ce 的 V-25Ti-10Ni 合金。30、60、90、120、150、180、210、240 h 腐蚀时间下,V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的质量损失率分别较未添加合金元素 Ce 的 V-25Ti-10Ni 合金减小了 24%、37.78%、46.59%、35.4%、38.92%、34.91%、36.36%、37.61%。由于质量损失率越大,合金的耐腐蚀性能越差,所以 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的耐腐蚀

性能优于未添加合金元素 Ce 的 V-25Ti-10Ni 合金。由此可见,合金元素 Ce 的添加有益于新能源汽车电池用钒钛镍基合金吸氢性能的提升。

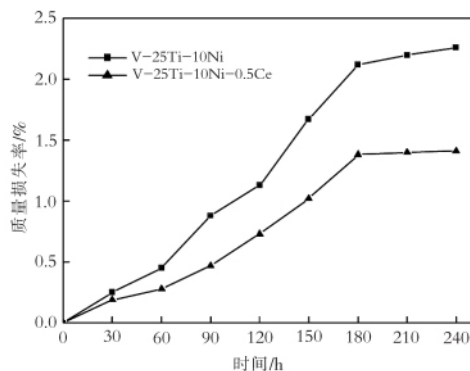


图3 V-25Ti-10Ni 合金和 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的耐腐蚀性能测试结果
Fig.3 Test results of corrosion resistance of V-25Ti-10Ni and V-25Ti-10Ni-0.5Ce alloys

图4是未添加合金元素 Ce 的 V-25Ti-10Ni 合金和 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 新能源汽车电池用钒钛镍基合金试样经全浸腐蚀试验 240 h 后的表面腐蚀形貌图片。据图4可以得知,未添加合金元素 Ce 的 V-25Ti-10Ni 合金的表面腐蚀严重,腐蚀坑大且深度深,而且还产生了很多的白色腐蚀点;而添加了 Ce 元素的 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的腐蚀程度大大减轻,仅仅产生了稀疏的腐蚀点,具有最佳的耐腐蚀性能。由此可见,合金元素 Ce 的添加有益于新能源汽车电池用钒钛镍基合金耐腐蚀性能的提升。

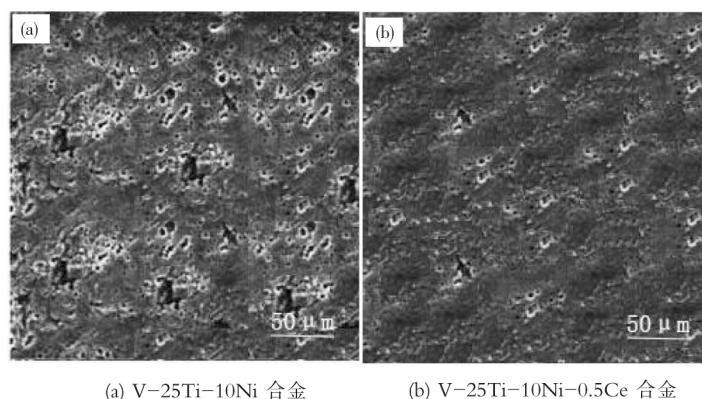


图 4 V-25Ti-10Ni 合金和 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金 240 h 腐蚀后的表面形貌

Fig.4 Morphologies of surface of (a) V-25Ti-10Ni and (b) V-25Ti-10Ni-0.5Ce alloy after corrosion 240 h

3 结论

采用自蔓延法制备 V-25Ti-10Ni 合金和 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 新能源汽车电池用钒钛镍基合金试样,并进行了显微组织、吸氢性能和耐腐蚀性能的测试、对比和分析,得出如下结论:

1) V-25Ti-10Ni-0.5Ce 新能源汽车电池用钒钛镍基合金试样的晶粒显著小于 V-25Ti-10Ni 合金,组织更为均匀、致密。

2) 随吸氢时间和腐蚀时间的增加,V-25Ti-10Ni 合金和 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 新能源汽车电池用钒钛镍基合金试样的吸氢量和质量损失率总体呈

上升趋势,吸氢性能逐渐提升,耐腐蚀性能则呈下降趋势。

3) 与 V-25Ti-10Ni 合金相比,在 50 min 吸氢时间下 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的吸氢量增大了 13.38%;经 240 h 时间腐蚀后 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 合金的质量损失率减小了 37.61%。

4) 综上所述,合金元素 Ce 的添加有益于新能源汽车电池用钒钛镍基储氢合金性能的提升。从改善和优化新能源汽车电池用钒钛镍基储氢合金的显微组织、吸性能耐腐蚀性能性能出发,优选 V-25Ti-10Ni-0.5Ce 新能源汽车电池用钒钛镍基合金试样。

参考文献

- [1] Xin Chengjun. Preparation and electrochemical properties of ti-vanadium base alloy, a low cost anode material for nickel metal hydride batteries [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
(辛承军. 低成本镍氢电池负极材料钛钒基合金的制备及其电化学性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.)
- [2] Gao Xueping, Lu Zhiwei, Zhang Huan, et al. Hydrogen storage materials and metal hydride-Ni batteries [J]. Physics, 2004, 33(3): 170-176.
(高学平, 卢志威, 张欢, 等. 储氢材料与金属氢化物—镍电池 [J]. 物理, 2004, 33(3): 170-176.)
- [3] 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.)
- [4] Shang Wenjing. Development trend of hydrogen storage alloy used in nickel-hydrogen battery [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2009, 30(4): 42-44.
(尚文静. 镍氢电池用储氢合金的发展趋势 [J]. 有色冶金设计与研究, 2009, 30(4): 42-44.)
- [5] 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.)

(下转第 81 页)

- [6] Deng Guoliang ,Qi Yanyong ,Zhu Zhanfu. Applied research on calcination of cement clinker with phosphorus tailings [J]. Non-metallic Mine 2016 (1) : 44-47.
(邓国亮 ,齐砚勇 ,朱战甫. 掺加磷尾矿煅烧水泥熟料的应用研究 [J]. 非金属矿 2016(1) : 44-47.)
- [7] Zhu Jianping ,Gong Chenchen ,Lan Xianghui *et al.* Study on the preparation of high C_3S portland cement clinker with lead-zinc tailings and shale [J]. Silicate Bulletin 2006 (5) : 10-16.
(朱建平 ,宫晨琛 ,兰祥辉 等. 用铅锌尾矿和页岩制备高 C_3S 硅酸盐水泥熟料的研究 [J]. 硅酸盐通报 2006(5) : 10-16.)
- [8] Zheng Yongchao ,Ni Wen ,Lu Guozhong *et al.* Experimental study on preparation of high strength concrete from high silicon iron tailings [J]. Building Technology 2011 (4) : 80-82.
(郑永超 ,倪文 ,路国忠 等. 高硅铁尾矿制备高强混凝土的实验研究 [J]. 建筑技术 2011(4) : 80-82.)
- [9] Tavakoli D ,Tarighat A. Molecular dynamics study on the mechanical properties of portland cement clinker phases [J]. Computational Materials Science 2016 ,119: 65-73.
- [10] Fu Lingyan. Study on preparation of cement-based materials by activation of bauxite tailings [J]. Chemical Engineering 2007 ,35 (6) : 41-44.
(付凌雁. 铝土尾矿活化制备水泥基材料的研究 [J]. 化学工程 2007 ,35(6) : 41-44.)
- [11] Zhang T ,Yu Q ,Wei J *et al.* Efficient utilization of cementitious materials to produce sustainable blended cement [J]. Cement and Concrete Composites 2012 ,34(5) : 692-699.
- [12] Chen Yimin ,Guo Suihua ,Guan Zongfu. High cementitious cement clinker [J]. Journal of Portland 2004 ,32 (7) : 873-879.
(陈益民 ,郭随华 ,管宗甫. 高胶凝性水泥熟料 [J]. 硅酸盐学报 2004 ,32(7) : 873-879.)

编辑 杨冬梅

(上接第 57 页)

- [6] Zheng Lijun ,Jiang Yaxiong ,Li Jun *et al.* The application of mechanical alloying in MH-Ni battery [J]. Shandong Chemical Industry 2014 ,43(6) : 49-51 ,53.
(郑立军 ,蒋亚雄 ,李军 等. 机械合金化在镍氢电池中的应用 [J]. 山东化工 2014 ,43(6) : 49-51 ,53.)
- [7] Lin Jiandong ,Huang Ping ,He Fan *et al.* Effect of vanadium on property of spraying alloy material [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2007 ,28(1) : 42-47.
(林剑东 ,黄平 ,何藩 等. 钒对喷熔材料性能的影响 [J]. 钢铁钒钛 2007 ,28(1) : 42-47.)
- [8] Zhang Lihua ,Zhang Linjie. Industry status of rare earth hydrogen storage alloys and nickel metal hydride batteries in recent years [J]. Rare Earth Information 2012(1) : 16-19.
(张丽华 ,张临婕. 近两年稀土贮氢合金及镍氢电池产业状况 [J]. 稀土信息 2012(1) : 16-19.)
- [9] Tu Mingjing ,Chen Yungui. Research development of rare-earth type and vanadium-titanium-based hydrogen storage alloys and Ni/MH batteries [J]. Journal of Sichuan University(Engineering Science Edition) 2006 ,38(5) : 1-6.
(涂铭旌 ,陈云贵. 稀土、钒钛贮氢合金及镍氢电池研究进展 [J]. 四川大学学报(工程科学版) 2006 ,38(5) : 1-6.)
- [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