

新型钒基新能源汽车电池负极合金的 制备与性能研究

冯竞祥¹, 罗瑜清², 曹立祥³

(1. 佛山职业技术学院汽车工程学院, 广东 佛山 528137; 2. 广东环境保护工程职业学院, 广东 佛山 528216; 3. 西南大学材料与能源学院, 重庆 400715)

摘 要: 采用自蔓延高温合成法制备了添加不同含量合金元素 Al 或 Cr 的新型钒基新能源汽车电池负极合金 V65Ti20Ni15, 并进行了显微组织、电化学循环稳定性和耐腐蚀性能的测试与分析。结果表明, 合金元素 Al 或 Cr, 有助于改善合金内部组织, 提高合金的电化学循环稳定性和耐腐蚀性能; 复合添加合金元素 Cr 和 Al 的 V59Ti20Ni15Al3Cr3 合金的电化学循环稳定性和耐腐蚀性能最佳。与不添加合金元素的 V65Ti20Ni15 合金相比, 复合添加合金元素 Cr 和 Al 的 V59Ti20Ni15Al3Cr3 合金的充放电循环 50 次后放电容量衰减率从 85% 减小到 23%、腐蚀电位正移 692 mV, 合金的电化学循环稳定性和耐腐蚀性能得到显著提高。

关键词: 钒基汽车电池负极合金; V59Ti20Ni15Al3Cr3; 自蔓延高温合成; 电化学循环稳定性; 耐腐蚀性能

中图分类号: TF841.3, TG132.25 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)03-0094-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.014

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 a new vanadium based anode alloy for automotive batteries

Feng Jingxiang¹, Luo Yuqing², Cao Lixiang³

(1. School of Automotive Engineering, College of Foshan Polytechnic, Foshan 528137, Guangdong, China; 2. Guangdong Polytechnic of Environment Protection Engineering, Foshan 528216, Guangdong, China; 3. School of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: A new vanadium based negative electrode alloy V65Ti20Ni15 for automotive batteries was prepared by self propagating high temperature synthesis (SHS) with different contents of Al or Cr. The microstructure, electrochemical cycle stability and corrosion resistance of the alloy were tested and analyzed. The results show that Al or Cr is helpful to improve the internal structure, electrochemical cycle stability and corrosion resistance of the alloy. The best electrochemical cycle stability and corrosion resistance can be obtained for V59Ti20Ni15Al3Cr3 alloy with Cr and Al added. Compared with the V65Ti20Ni15 alloy without alloying elements, the discharge capacity decay rate of V59Ti20Ni15Al3Cr3 alloy with alloying elements Cr and Al is reduced from 85% to 23% after 50 charge-discharge cycles, with the corrosion potential shifted forward by 692 mV. The electrochemical cycle stability and corrosion resistance of the alloy are significantly improved.

收稿日期: 2021-01-07

基金项目: 广东省普通高校重点科研平台和科研项目青年创新人才类项目“(编号: 2018GkQNCX054)。

作者简介: 冯竞祥(1988—), 男, 汉族, 广东佛山人, 工学硕士, 高校讲师, 研究方向: 新能源汽车技术, E-mail: f.magic@163.com。

Key words: vanadium based negative electrode alloy, V59Ti20Ni15Al3Cr3 alloy, self propagating high temperature synthesis, electrochemical cycle stability, corrosion resistance

0 引言

钒基储氢合金因为储氢容量大、易活化、可以室温吸放氢等优点, 被誉为新一代极具应用前景的汽车电池负极合金, 吸引了较多科研人员的研究兴趣^[1-4]。吴玲^[5]分析了凝固方式对钒基储氢合金性能的影响规律。王艳丽^[6]研究了制备工艺对钒钛储氢合金电化学性能产生的影响。莫俊林等^[7]探讨了热处理对钒基固溶体储氢合金的性能影响。代旭等^[8]研究了球磨法超细化 V60Ti25Cr3Fe12 合金的微观应变与吸放氢性能的关系。贺春山^[9]采用超声搅拌辅助铸造法制备了新型钒基固溶体贮氢材料。但是, 耐碱液腐蚀性能不佳、电化学稳定性较差, 严重阻碍了钒基汽车电池负极合金商业化应用进程。我们都知道化学成分优化和制备工艺优化, 是合金性能改善的重要途径。由于合金元素 Cr 和 Al 易于在金属表面生成致密的 Cr₂O₃、Al₂O₃ 氧化物, 将合金元素 Cr 和 Al 添加到钒基汽车电池负极合金中将有助于改善合金的耐碱液腐蚀性能不佳和电化学稳定性较差。在钒基电池合金制备时, 常用的方法有铸造熔炼法、机械球磨法和自蔓延高温合成法。其中铸造熔炼法比较简便但合金内部质量往往不够理想;

机械球磨法内部质量较佳但工艺控制较难且耗时较少; 自蔓延高温合成法工序少、合金质量佳等特点备受关注。为此, 笔者尝试采用自蔓延高温合成法制备了几种新型钒基汽车电池负极合金, 并进行了电化学稳定性和耐腐蚀性能的测试与分析, 提供了一种较佳电化学稳定性和耐腐蚀性能的钒基汽车电池负极合金。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

以不同合金元素含量的新型钒基汽车电池负极合金为研究对象, 采用自蔓延高温合成法进行合金制备, 合金制备的主要流程如图 1 所示。合金制备采用的原料有: 五氧化二钒、二氧化钛、纯金属镍、纯金属铝、纯金属铬、氧化钙、氟化钙, 外加氯酸钾和金属镁作为点火剂。氧化钙的主要作用是将高熔点反应产物 Al₂O₃ 与 CaO 反应转变成较低熔点的产物, 改善熔渣的粘度, 促使金属下沉而熔渣上浮以便获得优质合金。氟化钙的主要作用就是降低熔渣粘度, 促使合金在熔渣中的沉降。试验制备出的各合金试样化学成分, 如表 1 所示。

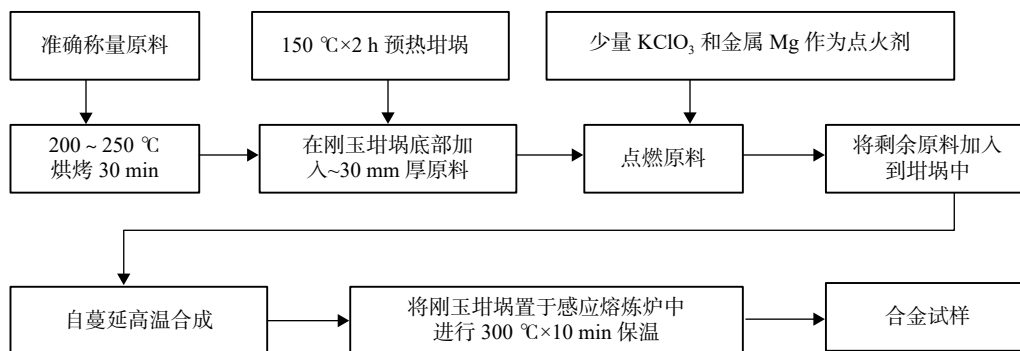


图 1 合金试样的制备工艺流程

Fig. 1 Preparation process of the alloy samples

表 1 合金试样化学成分

Table 1 Chemical compositions of the alloy samples

合金试样	V	Ti	Ni	Al	Cr	%
V65Ti20Ni15	65	20	15	0	0	
V62Ti20Ni15Al3	62	20	15	3	0	
V62Ti20Ni15Cr3	62	20	15	0	3	
V59Ti20Ni15Al3Cr3	59	20	15	3	3	

1.2 试验方法

显微组织: 在合金试样中部位置切取 $\varnothing 25$ mm 圆形金相试样, 经过金相磨制在浸蚀剂中浸蚀 30 s 后快速冲洗并吹干, 浸蚀剂成分为 $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 2 : 1$ 的混合液, 显微组织用 Olympus 金相显微镜金相观察。

电化学稳定性: 首先将合金试样磨制成 ~ 200 目 ($74 \mu\text{m}$) 合金粉末, 然后将合金粉末与羟基镍粉按质量比 $1 : 4$ 混合均匀, 再用 769YP 型压片机在 30 MPa 压力下压制 300 s, 作为电化学稳定性测试的负极合金片, 以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 片作为电化学稳定性测试的正极, 在 DP-CHI600E 型电化学工作站进行合金试样的电化学稳定性测试。测试时的主要试验参数为: 室温充电 10 h、充电电流 60 mA/g, 充电后静置 30 min, 再以 60 mA/g 放电到 1 V, 然后静置 30 min, 再按前述进行充放电循环 50 次, 计算出合金试样的放电容量衰减率, 所述放电容量衰减率的计算公式, 如式(1)所示。

$$\eta = 100\% \times (C_{\max} - C_{50}) \div C_{\max} \quad (1)$$

式中, η 为合金试样的放电容量衰减率, %; C_{50} 为合金试样第 50 次充放电循环后的放电容量, $\text{mA} \cdot \text{h}$; C_{\max} 为合金试样的最大放电容量, $\text{mA} \cdot \text{h}$ 。

耐腐蚀性能: 在合金试样中部位置切取 $\varnothing 30$ mm 圆形腐蚀试样, 采用三电极体系进行合金试样耐腐蚀性能测试, 工作电极为合金腐蚀试样, 辅助电极为铂黑电极, 参比电极为甘汞电极, 腐蚀试验液体为 6 mol/L 氢氧化钾水溶液, 在 DP-CHI600E 型电化学工作站进行塔菲尔曲线室温测试。为了避免试样表面氧化物对测试结果造成影响, 测试前先恒电位极化 180 s。腐蚀试验后用 EVO18 型扫描电镜观察试样的表面腐蚀形貌。

2 试验结果及讨论

2.1 显微组织

新型钒基汽车电池负极合金试样显微组织照片如图 2 所示。从图 2 可以看出, 与不添加合金元素的 V65Ti20Ni15 合金(图 2a)相比, 添加合金元素(图 2b~d)后合金试样的显微组织得到细化, 尤其是复合添加合金元素 Cr 和 Al(图 2d)后, 合金的内部晶粒明显细化, 具有分布更为均匀的、更细小的内部晶粒。

2.2 电化学稳定性

新型钒基汽车电池负极合金试样的电化学稳定

性测试结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 与不添加合金元素的 V65Ti20Ni15 合金相比, 添加合金元素后合金试样充放电循环 50 次后的放电容量衰减率得到减小, 尤其是复合添加合金元素 Cr 和 Al 的 V59Ti20Ni15Al3Cr3 合金充放电循环 50 次后的放电容量衰减率从 85% 减小到 23%, 减小了 62 个百分点。放电容量衰减率越小, 合金的放电容量保持性越佳, 合金的电化学稳定性越好; 反之, 放电容量衰减率越大, 合金的放电容量保持性越差, 合金的电化学稳定性越差。由此可以看出, 在 V65Ti20Ni15 添加适量的合金元素 Cr 和 Al, 可以显著改善钒基汽车电池负极合金的电化学稳定性。采用自蔓延高温合成法制备的 V59Ti20Ni15Al3Cr3 合金具有较佳的电化学循环稳定性。

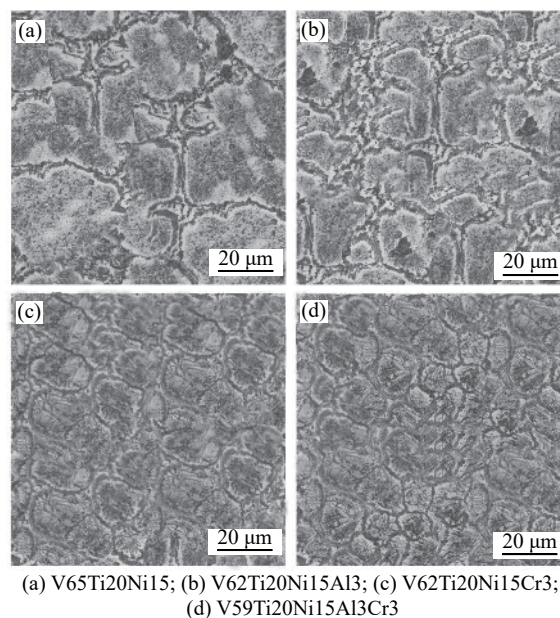


图 2 合金试样的显微组织
Fig. 2 Microstructures of the alloy samples

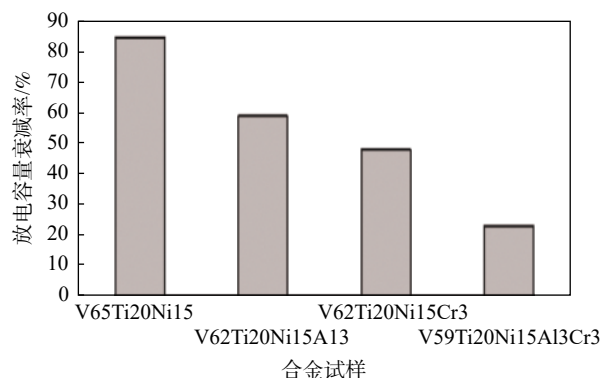


图 3 合金试样的电化学循环稳定性
Fig. 3 Electrochemical cycle stability of the alloy samples

2.3 耐腐蚀性能

新型钒基汽车电池负极合金试样耐腐蚀性能测试结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 与不添加合金元素的 V65Ti20Ni15 合金相比, 添加合金元素后合金试样的腐蚀电位正移, 尤其是复合添加合金元素 Cr 和 Al 的 V59Ti20Ni15Al3Cr3 合金腐蚀电位从 -0.884 V 正移到 -0.192 V, 正移了 692 mV。在其他测试条件都相同的情况下, 腐蚀电位正移则合金的耐腐蚀性能提高; 反之, 腐蚀电位负移则合金的耐腐蚀性能下降。由此可以看出, 添加合金元素有助于改善新型钒基汽车电池负极合金的耐腐蚀性能, 尤其是复合添加合金元素 Cr 和 Al 的 V59Ti20Ni15-Al3Cr3 合金具有较好的耐腐蚀性能。

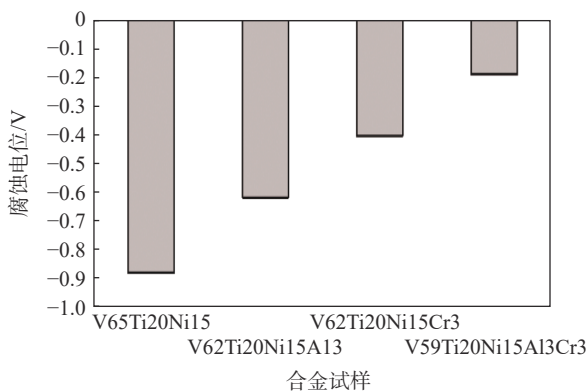


图 4 合金试样的耐腐蚀性能测试结果

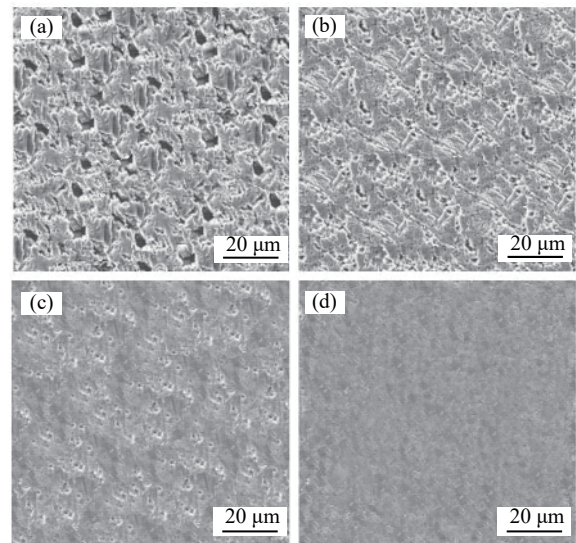
Fig. 4 Corrosion resistance test results of the alloy samples

图 5 是新型钒基汽车电池负极合金试样腐蚀试验后的表面形貌 SEM(扫描电镜)照片。从图 5 可以看出, 未添加合金元素的 V65Ti20Ni15 合金(图 5a)表面布满粗大的腐蚀坑, 合金试样腐蚀较为严重, 腐蚀现象很明显。当在 V65Ti20Ni15 合金中添加合金元素 Al 或 Cr(图 5b~d)后合金表面的腐蚀坑明显变小, 腐蚀现象明显减轻, 合金的耐腐蚀性能得到改善; 尤其是复合添加合金元素 Cr 和 Al 的 V59Ti20Ni15Al3Cr3 合金腐蚀试验后表面未见粗大的腐蚀坑, 腐蚀现象明显减弱, 合金的耐腐蚀性能明显提高。

综上所述, 合金元素 Al 和 Cr 的添加有助于改善新型钒基汽车电池负极合金 V65Ti20Ni15 的内部显微组织, 并显著改善合金的电化学循环稳定性和耐腐蚀性能。复合添加合金元素 Cr 和 Al 的 V59Ti20Ni15Al3Cr3 合金具有较佳电化学循环稳定性和耐腐蚀性能, 具有较好的实用价值。

2.4 讨论与分析

新型钒基汽车电池负极合金在充放电循环过程中由于金属钒和钛的偏析、脱溶, 促使合金内部的晶界断裂, 导致合金内部原有的三维网状结构被破坏, 严重时甚至完全消失, 从而影响或阻断了充放电循环过程的进出通道, 使得合金的电化学循环稳定性较差。当在新型钒基汽车电池负极合金 V65Ti20Ni15 中添加合金元素 Al 和 Cr, 可以很好地抑制晶界中金属钒和钛的偏析和脱溶, 阻碍合金在充放电循环过程中的晶界断裂, 可以促使合金内部原有的三维网状结构得到很好地保持, 从而明显改善合金的电化学循环稳定性。由于单一合金元素对晶界中金属钒和钛偏析与脱溶的阻碍作用有限, 所以复合添加合金元素 Al 和 Cr, 可以充分发挥二者的协同作用, 从而更好地改善合金的电化学循环稳定性。所以, 在 V65Ti20Ni15 中复合添加合金元素 Al 和 Cr 对电化学循环稳定性的改善效果优于单一添加合金元素 Al 或 Cr。



(a) V65Ti20Ni15; (b) V62Ti20Ni15Al3;
(c) V62Ti20Ni15Cr3; (d) V59Ti20Ni15Al3Cr3

图 5 合金试样腐蚀试验后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of the alloy samples after corrosion test

在碱液中, 新型钒基汽车电池负极合金 V65Ti20Ni15 极易发生腐蚀现象, 金属元素钒和钛发生脱溶, 合金在碱液发生溶解, 合金三维网状结构极易被破坏, 导致合金的耐碱液腐蚀性能很差。当 V65Ti20Ni15 合金中添加合金元素 Al 和 Cr 后, 作为自钝化金属的 Al 和 Cr 极易在合金表面形成致密的氧化物薄层 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 , 可以有效地将合金与

腐蚀介质(碱液)进行机械隔离,从而使得合金的溶解速度大大降低,从而明显阻碍金属元素钒和钛发生脱溶,使得合金内部的组织和结构得到很好的保存,从而有效改善合金的耐腐蚀性能。当合金中复合添加合金元素 Al 和 Cr 时,可以充分发挥二者的协同作用,使其对合金耐腐蚀性能的改善效果明显优于单一添加合金元素 Al 或 Cr。

3 结论

1)在新型钒基汽车电池负极合金 V65Ti20Ni15 中添加合金元素 Al 或 Cr,有助于改善合金内部组织,提高合金的电化学循环稳定性和耐腐蚀性能;复

合添加添加合金元素 Cr 和 Al 的 V59Ti20Ni15Al3Cr3 合金的电化学循环稳定性和耐腐蚀性能最佳。

2)与不添加合金元素的 V65Ti20Ni15 合金相比,复合添加添加合金元素 Cr 和 Al 的 V59Ti20Ni15-Al3Cr3 合金充放电循环 50 次后放电容量衰减率从 85% 减小到 23%、腐蚀电位正移 692 mV,合金的电化学循环稳定性和耐腐蚀性能得到显著提高。

3)复合添加添加合金元素 Cr 和 Al 的 V59Ti20-Ni15Al3Cr3 合金的内部晶粒较为细小、组织分布较为均匀、充放电循环 50 次后放电容量衰减率为 23%、腐蚀电位-0.192 V,具有较好的应用价值和前景。

参考文献

- [1] Wang Haihua, Wang Xia. Effect of Ti content on electrochemical properties of MgNi hydrogen storage alloy[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(4): 70-73.
(王海华, 王侠. 钛含量对MgNi储氢合金电化学性能的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(4): 70-73.)
- [2] 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.)
- [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] 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.)
- [5] 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.)
- [6] 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.)
- [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] Dai Xu, Wu Chaoling, Wang Qian, *et al.* Relationships between micro-strains and hydrogen storage characteristics of V60Ti25Cr3Fe12 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V60Ti25Cr3Fe12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.)
- [9] 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.)