

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.02.003

汽车电池负极镁基合金 Mg-Ni-Y-Gd 的组织与性能

吴敏^{1*}, 黎聪²

(1. 浙江工业职业技术学院, 浙江 绍兴, 312000; 2. 东风汽车集团有限公司技术中心, 湖北 武汉, 430056)

摘要: 针对目前汽车电池存在续航不足、放电不稳定等问题, 采用不同的球磨工艺制备了 Mg-Ni-Y-Gd 和 Mg₂Ni 汽车电池负极镁基合金, 并对其组织、放电性能和耐腐蚀性能进行了测试与分析。结果表明: 在 500 r/min 下球磨 48 h 后两种合金都是非晶合金。与 Mg₂Ni 相比, Mg-Ni-Y-Gd 合金腐蚀电位正移 53 mV, 充放电循环 25 次后放电容量减小 13.5 %, 合金的耐腐蚀性能和放电性能得到明显提高。

关键词: 汽车电池负极材料; 球磨; 镁基合金 Mg-Ni-Y-Gd; 放电性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG249.2

文献标识码: A

Microstructure and Properties of Mg-Based Alloy Mg-Ni-Y-Gd for Automotive Battery Anode

WU Min^{1*}, LI Cong²

(1. Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China; 2. Technique Center of Dongfeng Motor Corporation, Wuhan 430056, China)

Abstract: In view of the current problems of insufficient battery life and unstable discharge, Mg-based alloys for anode of automotive batteries such as Mg-Ni-Y-Gd and Mg₂Ni were prepared by different ball milling process and the microstructure, discharge performance and corrosion resistance were tested and analyzed. The results showed that the two alloys were amorphous alloys after 500 r/min ball milling for 48 h. Compared with Mg₂Ni alloy, the corrosion potential of Mg-Ni-Y-Gd alloy was shifted by 53 mV positively, and the discharge capacity was decreased by 13.5 % after 25 cycles of charge-discharge. The corrosion resistance and discharge performance of Mg-Ni-Y-Gd alloy were obviously improved.

Keywords: anode material of automotive battery; ball milling; Mg-based alloy Mg-Ni-Y-Gd; discharge performance; corrosion resistance

镁基合金具有成本低、比重轻、气态储氢容量高等优势, 被看作是一种潜在的用于汽车电池负极材料和氢燃料电池汽车的储氢材料。近年来经济

的迅速发展极大地带动了汽车产业的发展, 随之而来的还有环境的破坏, 能源的浪费, 因此新能源汽车受到了格外的关注和亲睐, 电动汽车就是新能源

收稿日期: 2019-05-10

修回日期: 2019-09-26

通信作者: 吴敏(1988—), 男, 安徽池州人, 讲师, 主要从事精密仪器及机械、汽车材料结构研究。

email: wumin_1234@sina.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(50875070)

汽车的一种。电动汽车的兴起和发展也加大了对汽车电池的需求。将镁基合金用于汽车电池负极材料,具有高功率、高比能量、绿色环保等综合优势。目前关于汽车电池的研究,如张腾飞等^[1]对Mg-Zn-Cu系合金作为镁电池负极材料的性能进行了研究;吴瑞峰等^[2]研究了镁掺杂对正极材料尖晶石 LiMn_2O_4 性能的影响;华政等^[3]对电动汽车电池的发展现状与趋势进行了深入研究;石春梅等^[4]研究了AZ31合金用于镁二次电池负极材料的电化学性能;鉴于汽车电池负极镁合金得到更广泛应用,周愫武等^[5]研究了镁基储氢材料的吸放氢性能;李振玲等^[6]对21世纪电动车用电池的发展趋势进行了综述;尧玉芬等^[7]对镁电池的研究进展进行了研讨;韩树民等^[8]研究了Ni/MH电池负极用高容量稀土-镁-镍基储氢合金。但是目前汽车电池存在续航不足、放电不稳定等问题,基于此,笔者对汽车电池负极镁合金Mg-Ni-Y-Gd的组织与性能做了进一步探索和研究。

1 材料及方法

1.1 试验材料

试验材料采用汽车电池负极镁基合金Mg-Ni-Y-Gd,具体化学成分如表1所示。将纯度均为99%的Mg粉、Ni粉、Y粉和Gd粉进行混合,再放进球磨罐。实验设备为Fritsch P5行星式球磨机,具体的球磨参数为:球磨时间48 h,球磨转速500 r/min,球料比12:1。试验时采用相同的工艺参数,分别进行汽车电池负极镁基合金Mg-Ni-Y-Gd和 Mg_2Ni 两种合金的机械合金化制备。

表1 试样的化学成分

成分	Ni	Y	Gd	Fe	Si	Mg
含量/ wt. %	46~ 47	0.3~0.7	0.3~0.7	≤ 0.01	≤ 0.01	余量

1.2 试验方法

放电性能:按1:2的比例混合合金粉末和羰基镍粉,并用DY-30台式压片机进行冷压成电极片,电极片的直径大小为10 mm。再称重和计算合金试样的客观含量,以2.5 cm直径大小的泡沫镍把电极片夹在其中,压紧,其中压力为30 MPa。用二电

极体系测量电化学容量,以6 mol/L KOH水溶液作为电解液,将合金电极放入电解液里静置180 min,放电电流密度为20 mA/g,截止电压设置为0.8 V,再静置10 min,如此反复充放电循环25次,记录每次充放电循环后的放电容量。

耐腐蚀性能:采用三电极体系(甘汞电极作参比电极,铂黑电极作辅助电极,工作电极由试验合金粉末压制而成)进行试样的电化学腐蚀试验,腐蚀液为6 mol/L氢氧化钾溶液,试验条件室温。扫描电位区间-0.5~0.5 V,扫描速度1 mV/s,记录包含电流、电位动态变化的Tafel曲线。测试腐蚀电位前,先用-1.2 V的恒电位进行180 s的极化,将表面氧化物除掉。为了确保试验结果的准确和可参考性,每个试样准备2个工作电极,工作电极的尺寸为 $\phi 20\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的圆片状。再以2个工作电极腐蚀电位测试值的算术平均值作为试样测试值。试样腐蚀后的形貌通过JSM-820扫描电镜来观察。

组织分析:汽车电池镁基合金用 Mg_2Ni 试样和Mg-Ni-Y-Gd试样的组织分析通过X射线衍射仪进行,其中扫描速度为4 °/min,管压为40 kV,管流为20 mA,波长为0.15418 nm。

2 结果及讨论

2.1 放电性能

汽车电池镁基合金用 Mg_2Ni 试样和Mg-Ni-Y-Gd试样的放电性能测试结果如图1所示。根据实验反复充放电循环25次,记录每次充放电循环后的放电容量,由图1可以看出,两种合金试样的放电容量均随充放电循环次数的增加而出现逐渐减小的趋势。 Mg_2Ni 试样充放电25次后的放电容量为69 mAh/g,较第1次充放电循环时的放电容量(392 mAh/g)减小了323 mAh/g,减幅82.4%,而添加合金元素Y和Gd的镁基合金Mg-Ni-Y-Gd试样充放电25次后放电容量为379 mAh/g,较第1次充放电循环时放电容量(438 mAh/g)仅减小了59 mAh/g,减幅13.5%。在放电性能测试中,放电容量越小,表明材料电化学性能越差;反之,放电容量越大,表明材料电化学性能越佳。综上所述,汽

车电池镁基合金 Mg-Ni-Y-Gd 试样的电化学性能优于 Mg_2Ni 试样。

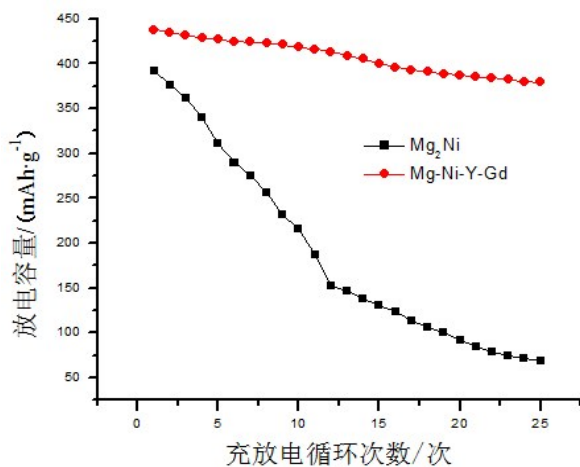


图1 试样的放电性能测试结果

2.2 耐腐蚀性能

图2是汽车电池镁基合金用 Mg_2Ni 试样和 Mg-Ni-Y-Gd 试样的室温耐腐蚀试验测试结果。根据图2可以得知, Mg_2Ni 试样腐蚀后的腐蚀电位为 -0.934 V, 而 Mg-Ni-Y-Gd 试样的腐蚀电位为 -0.881 V, 较 Mg_2Ni 试样的腐蚀电位正移了

53 mV。腐蚀电位越正, 耐腐蚀性能越佳; 腐蚀电位越负, 耐腐蚀性能越差。因此从提高汽车电池的耐腐蚀性能出发, 优选 Mg-Ni-Y-Gd 试样。

图3(a)和图3(b)分别是 Mg_2Ni 试样和 Mg-Ni-Y-Gd 试样室温下腐蚀后的形貌图。从试样腐蚀后的形貌图中可以看出, 汽车电池镁基合金 Mg_2Ni 试样腐蚀表面出现了较大且密集的腐蚀坑, 腐蚀的程度较严重, 而镁基合金 Mg-Ni-Y-Gd 试验合金表面却仅有极细小且较少的腐蚀点产生, 腐蚀的现象非常轻微, 表现出更优的耐腐蚀性能。

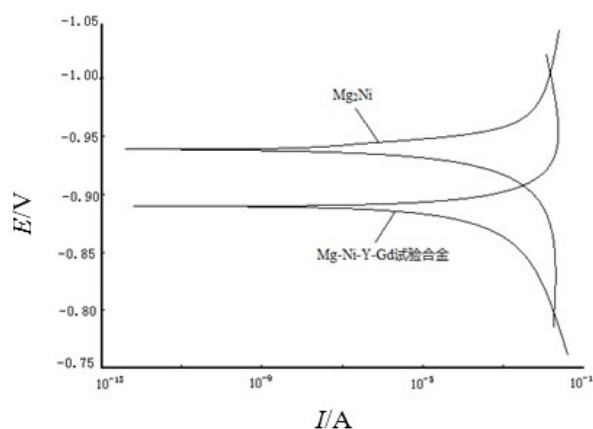
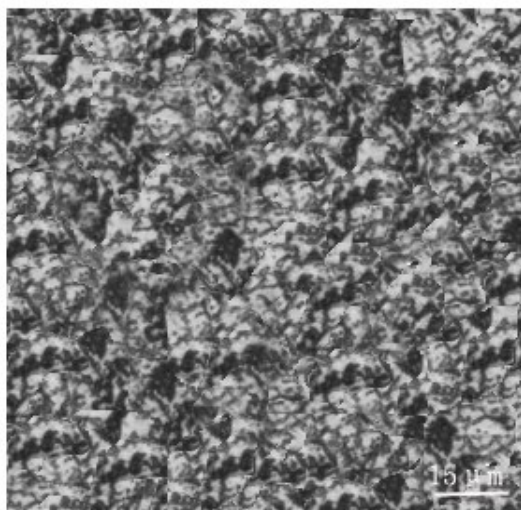
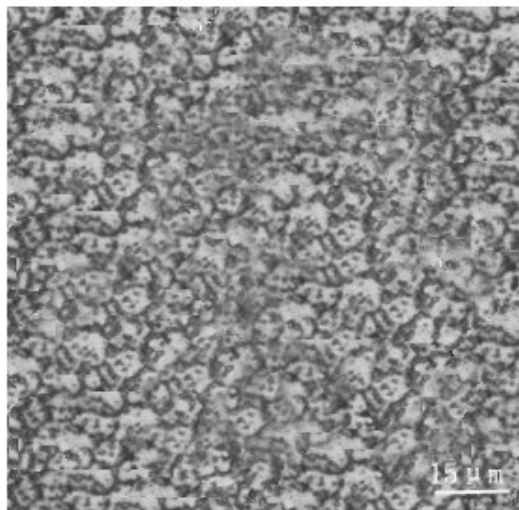


图2 试样的 Tafel 曲线



(a) Mg_2Ni 合金



(b) Mg-Ni-Y-Gd 试验合金

图3 试样腐蚀后的形貌图片

2.3 组织分析

图4为汽车电池镁基合金 Mg-Ni-Y-Gd 试样和 Mg_2Ni 试样两种合金的 XRD 图谱。从图4可以看

出, 两种合金在相同工艺参数下球磨 48 h 后的 XRD 图谱都是在 2θ 位于 35° ~ 45° 范围内存在明显的漫散射峰, 图谱中未发现任何与晶态相对应的衍射峰,

两种合金都是明显的非晶形态,都为非晶合金。在机械合金化过程中,合金为非晶合金时,放电容量一般都会较高。

2.4 讨论

以上对汽车电池镁基合金用 Mg_2Ni 合金试样和 $Mg-Ni-Y-Gd$ 合金试样分别做了放电性能、耐腐蚀性能、组织的试验、分析和比较研究。合金元素 Y 是一种电催化活性较高的元素,当在汽车电池镁基合金 Mg_2Ni 中添加合金元素 Y 后,提高了合金的电催化活性,具体表现为给电荷交换和氢原子在合金基体与表面之间的扩散提供更多的通道,从而提高电荷交换能力,促进氢扩散,进而提高合金的放电性能。此外,合金元素 Y 也是提高合金抑制碱液浸蚀能力的有效元素,当在汽车电池镁基合金 Mg_2Ni 中添加合金元素 Y 后,在一定程度上提高了合金抑制碱液对基体腐蚀渗透的能力,也就是提高合金的耐腐蚀性能。因此合金元素 Y 的添加,有利于提高汽车电池镁基合金用 Mg_2Ni 合金的放电性能和耐腐蚀性能。合金元素 Gd 也是一种有利于改善镁合金耐腐蚀性能的合金化元素。当在汽车电池镁基合金 Mg_2Ni 中添加合金元素 Gd 后,改善了合金抑制碱液对基体腐蚀渗透的能力,从而提高合金的耐腐蚀性能。

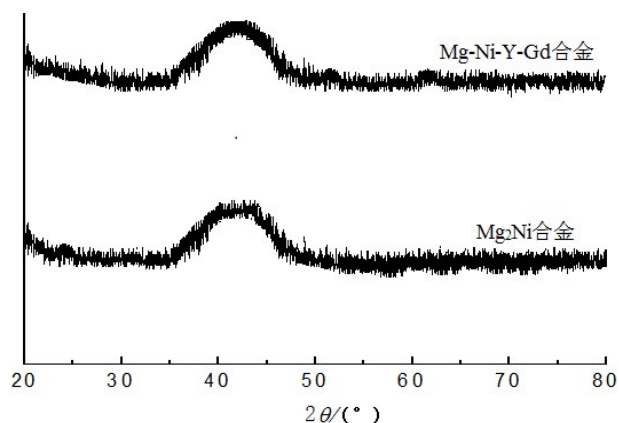


图4 不同试样球磨48 h后的XRD图谱

此外,采用高能球磨的方法,获得了非晶态汽车电池镁基合金 $Mg-Ni-Y-Gd$ 。非晶态合金是一种没有原子三维周期性排列的合金,它超过几个原子间距范围,不具有长程有序的晶体点阵排列。非晶合金具有长程无序结构,没有晶态合金的晶粒、晶

界存在,从而可以在三维空间范围内为氢原子提供更多的进出通道,并能更好的提高合金抑制碱液对基体腐蚀渗透的能力,从而使得制备出的汽车电池镁基合金 $Mg-Ni-Y-Gd$ 具有较佳的放电性能和耐腐蚀性能。

3 结论

本文试验时采用相同的球磨工艺参数,分别进行 $Mg-Ni-Y-Gd$ 和 Mg_2Ni 汽车电池负极镁基合金制备,并进行了组织分析、放电性能和耐腐蚀性能的测试与分析,得出了以下主要结论:

(1) 500 r/min 球磨 48 h 后, $Mg-Ni-Y-Gd$ 和 Mg_2Ni 汽车电池负极镁基合金都在 2θ 位于 $35\sim 45^\circ$ 范围内存在明显的漫散射峰,都是非晶合金。

(2) 与 Mg_2Ni 相比, $Mg-Ni-Y-Gd$ 汽车电池负极镁基合金充放电循环 25 次后,放电容量减幅为 13.5%,合金放电性能得到明显提高。

(3) 与 Mg_2Ni 相比, $Mg-Ni-Y-Gd$ 汽车电池负极镁基合金的腐蚀电位正移 53 mV,合金耐腐蚀性能得到改善。

参考文献

- [1] 张腾飞, 张娅, 夏邢燕, 等. $Mg-Zn-Cu$ 系合金作为镁电池负极材料的性能[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(9): 705-709.
- [2] 吴瑞峰, 叶金云, 胡启山, 等. 镁掺杂对正极材料尖晶石 $LiMn_2O_4$ 电化学性能的影响[J]. 化工新型材料, 2017, (5): 164-166.
- [3] 华政, 梁风, 姚耀春, 等. 电动汽车电池的发展现状与趋势[J]. 化工进展, 2017, 36(8): 2874-2881.
- [4] 石春梅, 曾小勤, 常建卫, 等. AZ31 合金用于镁二次电池负极材料的电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 885-890.
- [5] 周佑武, 刘金水, 卢远志, 等. 镁基储氢材料的吸放氢性能[J]. 机械工程材料, 2008, 32(4): 5-9+37.
- [6] 李振玲, 商国华. 21 世纪电动车用电池的发展与展望[J]. 摩托车技术, 2001, (1): 21-24.
- [7] 尧玉芬, 陈昌国, 刘渝萍, 等. 镁电池的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(19): 119-121.
- [8] 韩树民, 李媛, 张忠, 等. Ni/MH 电池负极用高容量稀土-镁-镍基储氢合金[J]. 西安交通大学学报, 2008, 42(3): 377-380.