

钒钛系新能源电池负极合金的 球磨参数优化研究

周国烛¹, 管小清^{1,2}

(1. 北京电子科技职业学院, 北京 100176; 2. 北京理工大学机械与车辆工程学院, 北京 100081)

摘 要: 采用不同机械球磨工艺参数进行了钒钛系电池负极合金 V-20.5Ti-14Ni-6Co-4Al 制备, 并进行了充放电循环稳定性和耐腐蚀性能的测试与对比分析。结果表明: 球磨转速和球磨时间对合金充放电循环稳定性和耐腐蚀性能产生明显影响。随球磨转速从 300 r/min 增至 700 r/min、球磨时间从 2 h 延长至 10 h, 合金的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能均先提高后下降。合金的球磨转速优选 600 r/min、球磨时间优选 6 h。与球磨转速 300 r/min 相比, 球磨转速 600 r/min 时合金的放电容量衰减率减小 16 个百分点、腐蚀电位正移了 81 mV。与球磨时间 2 h 相比, 球磨时间 6 h 时合金的放电容量衰减率减小 18 个百分点、腐蚀电位正移了 116 mV。

关键词: 钒钛系电池; 负极合金; 机械球磨; 转速; 时间; 放电容量; 腐蚀电位

中图分类号: TF823 , TM911

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)03-0064-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.03.010

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Optimization of Mechanical Milling Parameters of Negative Alloy for V-Ti Battery

Zhou Guozhu¹, Guan Xiaoqing^{1,2}

(1. Beijing Polytechnic, Beijing 100176, China; 2. School of Mechanical and Vehicular Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: V-20.5Ti-14Ni-6Co-4Al battery alloy samples for negative electrode were prepared at different mechanical ball milling process parameters and the charge-discharge cycle stability as well as the corrosion resistance of the obtained samples were tested and compared. The results show that the ball milling speed and time have a significant effect on the charge-discharge cycle stability and corrosion resistance of the alloys. With the increase of milling speed from 300 r/min to 700 r/min and the milling time from 2 h to 10 h, both of the charge-discharge cycle stability and corrosion resistance of the alloy increase first and then decrease. The ball milling speed and time of the alloy are optimized at 600 r/min and 6 h respectively. Compared with those of the alloy at the ball milling speed of 300 r/min, the decay rate of discharge capacity of the alloy at 600 r/min of ball milling speed decreases by 16% with the corrosion potential shifting positively by 81 mV. Compared with those of the alloy at the milling time of 2 h, the decay rate of discharge capacity of the alloy at the ball milling time of 6 h decreases by 18% with the corrosion potential shifting positively by 116 mV.

Key words: vanadium titanium battery, anode alloy, mechanical ball milling, speed, time, discharge capacity, corrosion potential

收稿日期: 2019-11-13

基金项目: 2018 年北京市职业教育教学改革项目(课题编号 2018-036) 2018 年北京市职业教育教学改革项目(课题编号 2018-138)。

作者简介: 周国烛(1961—) 男, 汉族, 北京人, 硕士, 研究员, 研究方向: 高职教育研究, 电池技术研究。E-mail: renchao-fei81858237@163.com。

0 引言

钒钛系电池负极合金,作为极具应用前景的新一代电池负极材料备受业界关注。王艳丽^[1]研究和分析了制备工艺对钒钛储氢合金电化学性能的影响规律。莫俊林等^[2]分析了热处理对钒基固溶体储氢合金性能的具体影响。吴玲^[3]探讨了凝固方式对钒基储氢合金性能的影响。曹志杰和马晓波^[4]研究了合金元素 Mo 部分替代 Ti 元素对 $V_{40}Ti_{50}Fe_{10}$ 合金储氢性能产生的影响。黄敏雄和李员师^[5]分析了铝含量对新型钒基储氢电池合金性能的影响规律。王西方和赵越^[6]分析与研究了新型钒基新能源汽车电池合金的储氢性能与电化学性能。王斌等^[7]采用电热还原法制备了 V-Ti-Cr-Fe 钒基储氢合金,并测试和分析了该合金的性能。机械球磨是目前常用的一种合金制备方法,其工艺参数对于合金性能有重要影响,但是目前关于钒钛系电池负极合金机械球磨的研究还较少^[8]。关于钒钛系电池负极合金机械球磨参数优化的研究更是鲜有报道。为此,笔者采用不同机械球磨工艺参数制备了钒钛系电池负极合金 V-Ti-Ni-Co-Al,并进行了合金充放电循环稳定性以及耐腐蚀性能的测试与分析。

1 试验材料和方法

以纯金属 V、Ti、Ni、Co 粉末为原料,粉末粒径 25~50 μm ,在 DECO-SG100 型行星式球磨机(见图 1)中进行机械球磨,各试样的机械球磨参数如表 1 所示。机械球磨过程中,球料比 7:1,采用玛瑙球,为了避免发生冷焊,在球磨机中添加 0.3% 四氟乙烯。机械球磨结束后,用压片机压制成片,压力 200 Pa、压制时间 10 min。再置于真空烧结炉中进行烧结,烧结温度 1 650 $^{\circ}\text{C}$ 、烧结时间 8 h,然后制得试验所需的钒钛系电池负极合金 V-20.5Ti-14Ni-6Co-4Al 试样(见图 2),试样化学成分如表 2 所示。

充放电循环稳定性基于 LK98B 型电化学分析测试系统,合金试样制成粉末并与镍粉 1:1 混合均匀,然后加入聚四氟乙烯,将其涂覆在泡沫镍片上制作成电池负极,电池正极选用氢氧化镍电极,电解液选用 5% 氢氧化钠溶液,以 125 mAh/g 充电 3 h 然后以 95 mAh/g 放电到 -0.4 V,充放电循环次数 30 次。以放电容量衰减率表征试样的充放电循环稳定性。放电容量衰减率的计算公式,如式(1)所示。放电容量衰减率愈小,合金试样的充放电循环稳定性愈

佳;反之,放电容量衰减率愈大,充放电循环稳定性愈差。



图 1 试验所用的行星式球磨机
Fig.1 Planetary ball mill for test

表 1 试样机械球磨工艺参数
Table 1 Process parameters of mechanical ball milling

试样编号	球磨转速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	球磨时间/h
1	300	6
2	400	6
3	500	6
4	600	6
5	700	6
6	600	2
7	600	4
8	600	8
9	600	10

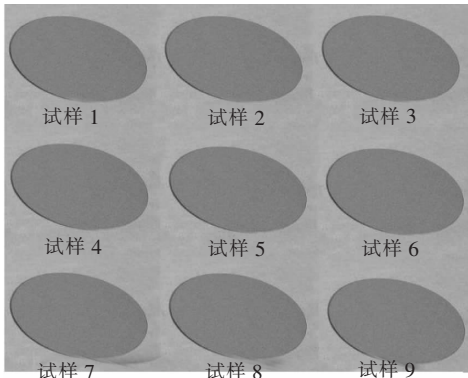


图 2 试验制备的合金试样
Fig.2 Alloy samples prepared by tests

表 2 合金试样化学成分
Table 2 Chemical compositions of the alloy specimens

Ti	Ni	Co	Al	杂质元素总量	%
20.2~20.8	13.7~14.3	5.7~6.3	3.7~4.3	<0.3	bal.

放电容量衰减率=(最大放电容量-充放电循环30次的放电容量)÷最大放电容量×100% (1)

耐腐蚀性能采用 LK98B 型电化学分析测试系统,腐蚀液为 5% 氯化钠水溶液,扫描速度-0.001 V/s,试验前先在-1.0 V 恒电位下极化 180 s,记录腐蚀电位,以此表征试样的耐腐蚀性能。腐蚀电位愈正,合金试样的耐腐蚀性能愈佳;反之,腐蚀电位愈负,耐腐蚀性能愈差。同时,采用 JSM6510 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 充放电循环稳定性

当球磨时间保持 6 h 恒定不变时,采用不同球磨转速获得的钒钛系电池负极合金试样的充放电循环稳定性测试结果如图 3(a) 所示。从图 3(a) 可以看出,球磨转速对试样充放电循环稳定性影响明显。当球磨转速低至 300 r/min 时,试样放电容量衰减率最大(47%),试样充放电循环稳定性最差;当球磨转速提高,试样放电容量衰减率有所

减小,试样充放电循环稳定性得到提高,当球磨转速达到 600 r/min 时,试样放电容量衰减率为最小值(31%),较 300 r/min 时减小了 16 个百分点;当球磨转速进一步提高时,试样放电容量衰减率非但没有进一步减小反倒有所增大,试样充放电循环稳定性变差。

在球磨转速为 600 r/min 保持不变的情况下,采用不同球磨时间获得的钒钛系电池负极合金试样的充放电循环稳定性测试结果如图 3(b) 所示。从图 3(b) 可以看出,球磨时间也对试样充放电循环稳定性带来较为明显的影响。如果球磨时间过短,试样放电容量衰减率较大,试样充放电循环稳定性较差,当球磨时间 2 h 时试样放电容量衰减率最大(49%);随着球磨时间延长,试样放电容量衰减率逐渐减小,试样充放电循环稳定性逐步提高,当球磨时间 6 h 时试样放电容量衰减率最小(31%),较球磨时间 2 h 时减小了 18 个百分点;进一步延长球磨时间,试样放电容量衰减率将有所增大,试样充放电循环稳定性出现下降。

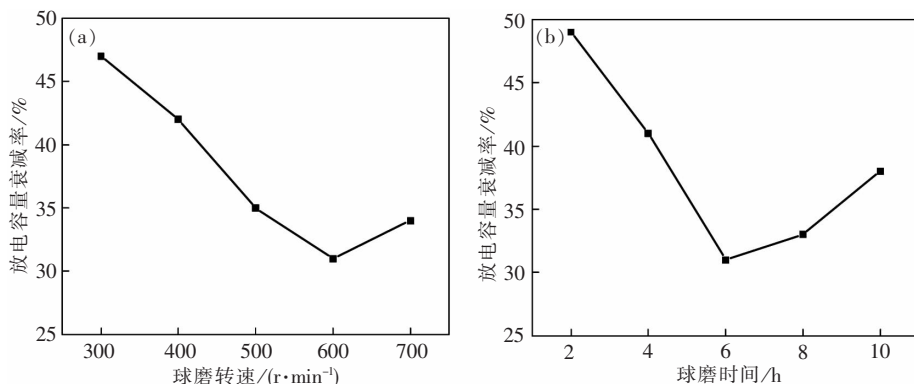


图3 不同工艺参数下试样充放电循环稳定性测试结果

Fig.3 Charge-discharge cycle stability of the samples at different process parameters

2.2 耐腐蚀性能

当球磨时间保持 6 h 恒定不变时,采用不同球磨转速获得的钒钛系电池负极合金试样的耐腐蚀性能测试结果如图 4(a) 所示。从图 4(a) 可以看出,球磨转速会显著影响试样的耐腐蚀性能。选择较小的球磨转速(300 r/min)时,试样腐蚀电位最负(-0.813 V),试样耐腐蚀性能最差;将球磨转速逐步增大,试样腐蚀电位逐步正移,试样耐腐蚀性能逐渐提高;当球磨转速 600 r/min 时,试样腐蚀电位最正(-0.732 V),较 300 r/min 球磨时正移了 81 mV;当球磨转速进一步增大时,试样腐蚀电位却出现负移,试样耐腐蚀性能变差。

在球磨转速恒定为 600 r/min 时,采用不同球磨时间获得的钒钛系电池负极合金试样的耐腐蚀性能测试结果如图 4(b) 所示。从图 4(b) 可以看出,球磨时间也会明显影响试样的耐腐蚀性能。当选择较短的球磨时间(2 h)时,试样腐蚀电位最负(-0.848 V),试样耐腐蚀性能最差;当球磨时间适当延长,试样腐蚀电位逐步正移,试样耐腐蚀性能逐渐提高,当球磨时间延长至 6 h 时,试样腐蚀电位最正(-0.732 V),较 2 h 球磨时正移了 116 mV;当球磨时间继续延长时,试样腐蚀电位没能进一步正移,反倒向负方向移动,试样耐腐蚀性能变差。

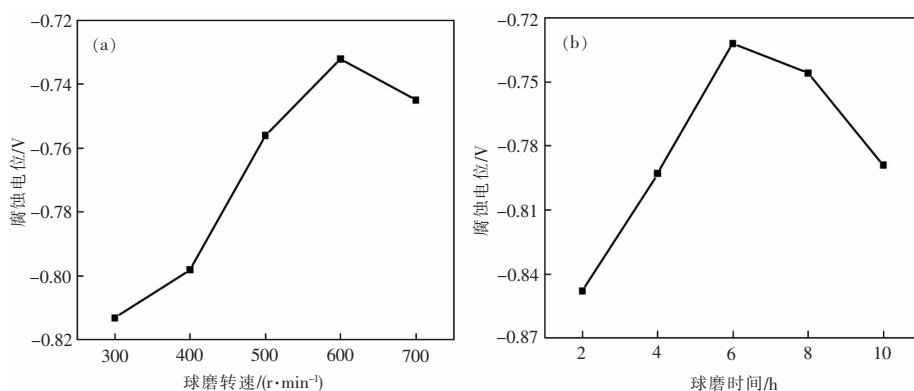
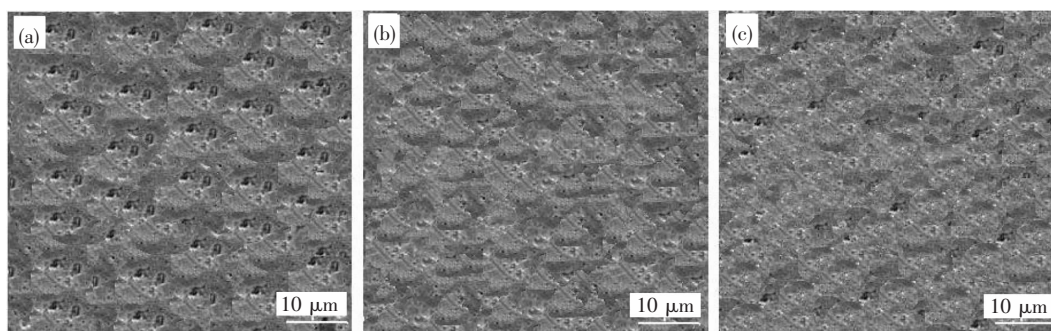


图4 不同工艺参数下试样耐腐蚀性能测试结果

Fig.4 Corrosion resistance of the samples at different process parameters

图5 是不同球磨工艺参数下钒钛系电池负极合金试样腐蚀试验后的表面形貌。从图5可以看出,当球磨时间恒定为6 h,球磨转速从300 r/min升高至600 r/min时,试样腐蚀试验后表面的腐蚀坑显著减少、变细,试样腐蚀情况明显减轻,表现出更好

的耐腐蚀性能;当球磨转速恒定为600 r/min,球磨时间从2 h延长至6 h时,试样腐蚀试验后表面的腐蚀坑变得更为细小,试样腐蚀情况得到减轻,表现出更好的耐腐蚀性能。这与试样的腐蚀电位测试结果一致。



(a)球磨转速 300 r/min、球磨时间 6 h (b)球磨转速 600 r/min、球磨时间 6 h (c)球磨转速 600 r/min、球磨时间 2 h

图5 不同工艺参数下试样腐蚀试验后的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of specimens after corrosion test at different process parameters

2.3 讨论分析

在钒钛系电池负极合金机械球磨过程中,球磨转速和球磨时间是极其重要的工艺参数。球磨转速过低,难以在规定时间内实现合金粉末的充分混匀,达到机械球磨的目的,导致制备的钒钛系电池负极合金难以获得良好的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能。适当提高球磨转速,可以在机械球磨过程中更好地实现粉末均匀混合,达到机械球磨的效果,为制备良好充放电循环稳定性和耐腐蚀性能的钒钛系电池负极合金提供保障。但是,球磨转速不是越高越好,过高的球磨转速容易导致合金粉末的团聚、冷焊等问题发生,影响合金粉末的均匀混合,使得合金的充放电循

环稳定性和耐腐蚀性能不但没有提高,反倒出现下降趋势。此外,球磨时间也对钒钛系电池负极合金的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能产生明显影响。如果球磨时间过短,难以充分混匀合金粉末,起不到机械球磨的作用,难以获得良好充放电循环稳定性和耐腐蚀性能的钒钛系电池负极合金。适当延长球磨时间,有助于合金粉末的充分混匀,充分发挥机械球磨的优势,提高合金的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能。但是球磨时间过长,容易发生合金粉末的团聚、冷焊等,同样降低合金的性能。因此,在钒钛系电池负极合金机械球磨过程中,球磨转速不宜过大也不宜过小,球磨时间不宜过短也不宜过长。对于钒钛系电池负极

合金 V-20.5Ti-14Ni-6Co-4Al 的球磨转速优选 600 r/min、球磨时间优选 6 h。

钒钛系电池负极合金是一种极具应用前景的新型合金。合金化是提高钒钛系电池负极合金的有效途径。球磨后烧结是钒基电池合金的常用制备方法,球磨工艺参数的优化至关重要。在后续的研究中,除了进一步研究 V-20.5Ti-14Ni-6Co-4Al 合金其它性能外,还将进一步研究添加其它合金元素的钒钛系电池负极合金的球磨工艺参数优化,为钒钛系电池负极合金早日商业化提供试验数据和理论支持。

3 结 论

1) 球磨转速和球磨时间对钒钛系电池负极合金

V-20.5Ti-14Ni-6Co-4Al 的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能产生明显影响。随球磨转速从 300 r/min 增至 700 r/min、球磨时间从 2 h 延长至 10 h,合金的充放电循环稳定性和耐腐蚀性能均先提高后下降。合金的球磨转速优选 600 r/min、球磨时间优选 6 h。

2) 与球磨转速 300 r/min 相比,球磨转速 600 r/min 时合金的放电容量衰减率减小 16 个百分点、腐蚀电位正移了 81 mV,合金充放电循环稳定性和耐腐蚀性能明显提高。

3) 与球磨时间 2 h 相比,球磨时间 6 h 时合金的放电容量衰减率减小 18 个百分点、腐蚀电位正移了 116 mV,合金充放电循环稳定性和耐腐蚀性能得到显著改善。

参考文献

- [1] 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.)
- [2] 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.)
- [3] 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.)
- [4] Cao Zhijie, Ma Xiaobo. Influence of partial substitution of Mo for Ti on hydrogen storage property of $V_{40}Ti_{50}Fe_{10}$ alloy [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2019, 53(9): 137-144.
(曹志杰, 马晓波. Mo 部分替代 Ti 对 $V_{40}Ti_{50}Fe_{10}$ 合金储氢性能的影响[J]. 西安交通大学学报, 2019, 53(9): 137-144.)
- [5] Huang Minxiong, Li Yuanshi. Properties optimization of alloy for a new vanadium based hydrogen storage battery [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(4): 64-68.
(黄敏雄, 李员师. 铝含量对新型钒基储氢电池合金性能的影响[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(4): 64-68.)
- [6] Wang Youfang, Zhao Yue. Hydrogen storage and electrochemical properties of cast vanadium based alloys for automotive batteries [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(1): 53-56.
(王酉方, 赵越. 新型钒基新能源汽车电池合金的储氢性能与电化学研究[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(1): 53-56.)
- [7] Wang Bin, Zhang Lele, Du Jinjing *et al.* Applying electrothermal reduction method to the preparation of v-ti-cr-fe alloys serving as hydrogen storage materials [J]. Materials Reports, 2018, 32(10): 1635-1638.
(王斌, 张乐乐, 杜金晶, 等. 电热还原法制备 V-Ti-Cr-Fe 储氢合金[J]. 材料导报, 2018, 32(10): 1635-1638.)
- [8] 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.)

编辑 杨冬梅