

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.11.002

V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基电池合金电化学性能的研究

范庆科^{1*}, 孟庆华²

(1. 浙江农业商贸职业学院, 浙江 绍兴 312088; 2. 杭州电子科技大学 机械工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 针对目前 V-Ti-Ni 电池合金电化学性能差等原因, 采用球磨-烧结工艺制备了钒基汽车电池合金 V-Ti-Ni 和 V-Ti-Ni-Co-Ce 合金, 并进行了电化学循环稳定性能、电化学耐腐蚀性能、物相组成以及显微组织的测试与分析。结果表明: V-Ti-Ni 和 V-Ti-Ni-Co-Ce 合金都是由 V 基固溶体相和 TiNi 相组成。与 V-Ti-Ni 合金相比, V-Ti-Ni-Co-Ce 合金的组织明显细化, 晶粒分布更为均匀, 网状晶界更加密集, 从而为充放电循环过程中提供更好的进出通道, 使得 V-Ti-Ni-Co-Ce 合金具有更佳的电化学循环稳定性能和电化学耐腐蚀性能: 充放电循环 15 次后放电容量增大 294 %; 合金的腐蚀电位正移 109 mV, 腐蚀电流密度减小 37 %。

关键词: V-Ti-Ni-Co-Ce 合金; 钒基汽车电池合金; 电化学循环稳定性能; 电化学耐腐蚀性能; 放电容量

中图分类号: TF841.3, TG139.7

文献标识码: A

Research upon the Electrochemical Properties of V-Ti-Ni-Co-Ce Vanadium Based Battery Alloys

FAN Qingke^{1*}, MENG Qinghua²

(1. Zhejiang Agricultural Business College, Shaoxing 312088, China; 2. School of Mechanical Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Aimed at poor electrochemical performance of V-Ti-Ni alloy for battery, V-Ti-Ni and V-Ti-Ni-Co-Ce alloys for automotive batteries were prepared by ball milling-sintering process, and their electrochemical cycling stability, electrochemical corrosion, phase composition and microstructure were tested and analyzed. The results showed that V-Ti-Ni and V-Ti-Ni-Co-Ce alloys were composed of V based solid solution phase and TiNi phase. Compared with V-Ti-Ni alloy, V-Ti-Ni-Co-Ce alloy was obviously refined, the grain distribution was more uniform, and the reticular grain boundary was more dense, which would provide better accesses in and out during the charge-discharge cycle, and make V-Ti-Ni-Co-Ce alloy with better electrochemical cycle stability and electrochemical corrosion performance. The discharge capacity of V-Ti-Ni-Co-Ce alloy was increased by 294 % after charge-discharge cycles for 15 times, the corrosion potential was shifted 109 mV positively and the corrosion current density was decreased by 37 %.

收稿日期: 2019-04-19

修回日期: 2019-06-18

通信作者: 范庆科, email: qingkefan@yeah.net

基金项目: 浙江省教育厅一般科研项目(Y201941363); 浙江省自然科学基金资助项目(LY16E050003)

Keywords: V-Ti-Ni-Co-Ce alloy; vanadium-based automotive battery alloy; electrochemical cycling stability; electrochemical corrosion resistance; discharge capacity

V-Ti-Ni 储氢电池合金由于可室温吸放氢、储氢量大等原因,备受业界关注。郑欣等^[1]研究了超声铸造钒基储氢电池合金的工艺优化。李朵等^[2]综述了钒基储氢合金研究的发展情况和未来趋势。杭州明等^[3]采用 Zr 部分替代 Ti 研究了 Ti₂₀Cr₂₄Mn₈V₄₀Fe₈ 低钒合金的内部显微结构和储氢性能变化情况。王艳丽^[4]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。罗龙等^[5]综述和介绍了钒基固溶体贮氢合金的研究进展。吴玲^[6]研究和分析了凝固方式对钒基储氢合金各项性能的影响规律。董玉臻^[7]研究和分析了合金元素对钒基固溶体储氢合金的内部组织和电化学性能的影响规律。但是 V-Ti-Ni 电池合金目前还存在电化学性能差的问题,严重阻碍了 V-Ti-Ni 电池合金的商业化进程^[8]。合金元素 Co 和 Ce 是两种有效的合金化元素,但是目前在 V-Ti-Ni 系电池合金中添加合金元素 Co 和 Ce 的研究还鲜有报告。为此,本论文研究和分析了 V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金的电化学循环稳定性和电化学腐蚀性能。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

以钒、钛、镍、钴和铈金属粉末为原料(粉末粒径 35~65 μm),采用球磨-烧结的两步法进行 V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金的制备,具体制备工艺流程如图 1 所示。球磨工艺在 Pulverisett-5 型高能球磨机中进行,球磨过程中,球磨转速 400 rpm、球料比 12:1、球磨时间 5 h。为了避免合金粉末与球罐壁发生冷焊,添加少量的四氢呋喃。在压片成型时,压力为 400 N,保压时间为 15 min。高温烧结过程中,烧结温度为 1350 ℃、保温时间 8 h。为了对 V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金性能进行更好的表征,同时采用相同的试验方法和工艺条件,进行了 V-Ti-Ni 试验制备的钒基汽车电池合金试样的制备。试验制备的 V-Ti-Ni 和 V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金的化学成分如表 1 所示。

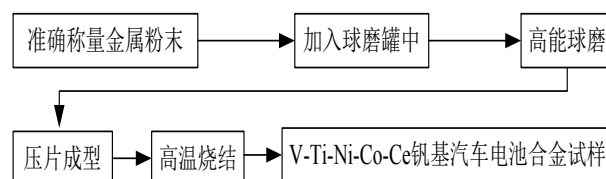


图 1 合金制备工艺流程

表 1 合金化学成分(wt %)

合金	Ti	Ni	Co	Ce	其他杂质元素	V
V-Ti-Ni	20~21	13~14	0.7~0.9	0.4~0.6	<0.1	Bal.
V-Ti-Ni-Co-Ce	20~21	13~14	—	—	<0.1	Bal.

1.2 测试方法

试验制备的 V-Ti-Ni 和 V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金的电化学循环稳定性和电化学腐蚀性能,都利用 Reference 600 型电化学工作站进行测试。电化学循环稳定性性能的测试,在室温进行,充放电循环 15 次,充电电流设置为 180 mA、放电电流设置为 60 mA、终止电压 -0.5 V。电化学腐蚀试验采用三电极体系,辅助电极选用铂黑电极、参比电极选用甘汞电极、工作电极为合金试样,腐蚀液为 5 mol/L 氢氧化钠水溶液,试验温度为室温。

试验制备的 V-Ti-Ni 和 V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金的显微组织,采用 PG18 型金相显微镜观察;并用 D/MAX-1200 型 X 射线衍射仪测试 X 射线衍射图谱,测试是选用 Cu 靶、管压选用 40 kV、管流选用 30 mA、扫描速度选用 2 °/min。

2 结果与讨论

2.1 电化学循环稳定性

试验制备的 V-Ti-Ni 和 V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金的电化学循环稳定性测试结果,如图 2 所示。从图 2 可以看出,在 V-Ti-Ni 钒基汽车电池合金中复合添加合金元素 Co 和 Ce 后,充放电循环后

放电容量的保持能力得到显著改善,合金的电化学循环稳定性得到显著提高。与 V-Ti-Ni 合金相比,充放电循环 15 次, V-Ti-Ni-Co-Ce 合金的放电容量增大了 294 %。此外,从图 2 我们还可以看出,试验制备的 V-Ti-Ni 和 V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金都在第一次充放电循环后就达到最大放电容量,具备较佳的放电性能。此外,从图 2 我们还能看出,与 V-Ti-Ni 合金相比,复合添加 0.7 wt %~0.9 wt %Co 和 0.4 wt %~0.6 wt %Ce 的 V-Ti-Ni-Co-Ce 合金的最大放电容量相同,无明显的降低。由此可以看出,复合添加 0.7 wt %~0.9 wt %Co 和 0.4 wt %~0.6 wt %Ce,可使 V-Ti-Ni 合金在保持较高放电容量的同时,显著提高合金的电化学循环稳定性。

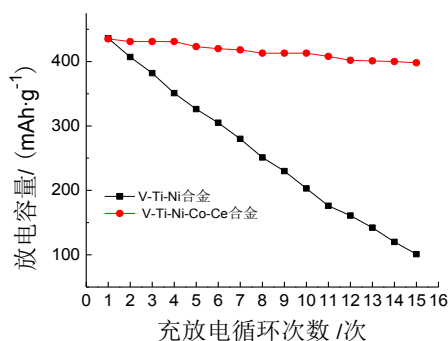


图2 合金电化学循环稳定性能测试结果

2.2 电化学耐腐蚀性能

试验制备的 V-Ti-Ni 和 V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金的电化学耐腐蚀性能测试结果,如表 2 所示。从表 2 可以看出,与 V-Ti-Ni 合金相比,复合添加 0.7 wt %~0.9 wt %Co 和 0.4 wt %~0.6 wt %Ce 的 V-Ti-Ni-Co-Ce 合金的腐蚀电位正移了 109 mV,腐蚀电流密度减小了 37 %,也就是说 V-Ti-Ni-Co-Ce 合金的电化学耐腐蚀性能得到明显提高。

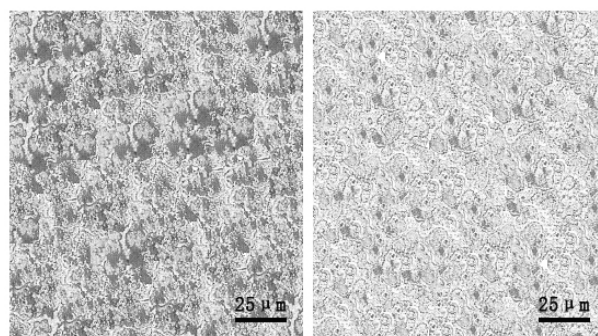
图 3 是试验制备的 V-Ti-Ni 和 V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金电化学腐蚀后的表面形貌。从图 3 可以看出, V-Ti-Ni 合金电化学腐蚀后表面出现较多的团状腐蚀坑,腐蚀现象较为严重。与 V-Ti-Ni 合金相比,复合添加 0.7 wt %~0.9 wt %Co 和 0.4 wt %~0.6 wt %Ce 的 V-Ti-Ni-Co-Ce 合金电化学腐蚀后表面的腐蚀坑明显减少、减小,腐蚀现象更轻微。

2.4 显微组织

试验制备的 V-Ti-Ni 和 V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金的 XRD 图谱,如图 4 所示。从图 4 可以看出,采用球磨-烧结工艺制备的 V-Ti-Ni 和 V-Ti-Ni-Co-Ce 合金都是由 V 基固溶体相和 TiNi 相组成^[10-11]。在复合添加 0.7 wt %~0.9 wt %Co 和 0.4 wt %~0.6 wt %Ce 的 V-Ti-Ni-Co-Ce 合金中,未发现含 Co 或含 Ce 的化合物相,可能是因为 Co 和 Ce 的添加量较少。

表2 合金电化学耐腐蚀性能测试结果

合金	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/ (mA·cm ⁻²)
V-Ti-Ni	-0.918	4.83×10^{-2}
V-Ti-Ni-Co-Ce	-0.809	3.02×10^{-2}



(a) V-Ti-Ni 合金 (b) V-Ti-Ni-Co-Ce 合金

图3 合金电化学腐蚀后的表面形貌

与 V-Ti-Ni 合金相比,添加 Co 和 Ce 后的 V-Ti-Ni-Co-Ce 合金颜色、光滑度和致密度无明显的变化,这可能是因为合金中 Co 和 Ce 的添加量较少。试验制备的 V-Ti-Ni 和 V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金的显微组织照片,如图 5 所示。从图 5 可以看出,与 V-Ti-Ni 合金相比,复合添加 0.7 wt %~0.9 wt %Co 和 0.4 wt %~0.6 wt %Ce 的 V-Ti-Ni-Co-Ce 合金的组织明显细化,晶粒分布更为均匀,网状晶界更加密集,从而在充放电循环过程中为氢原子提供更好的进出通道^[9],并且更加密集的网状晶界可以增强合金在电解液中的抗侵蚀能力,从而为充放电循环过程中提供更好的进出通道,并增加合金在电解液中的抗侵蚀能力,从而使得 V-Ti-Ni-Co-Ce 合金具有更佳的电化学循环稳定性和电化学耐腐蚀性能。

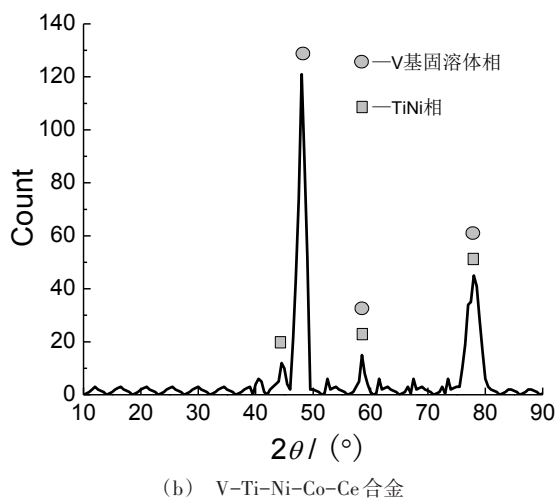
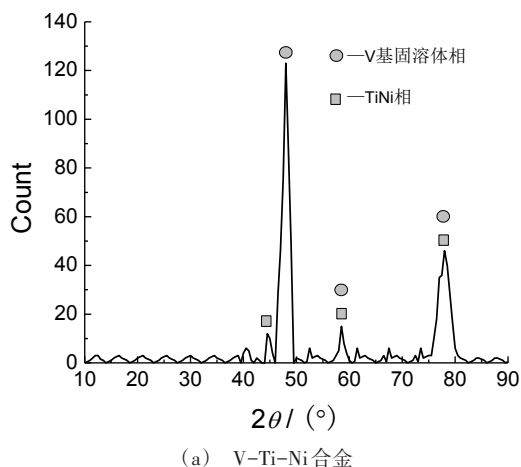


图4 合金XRD图谱

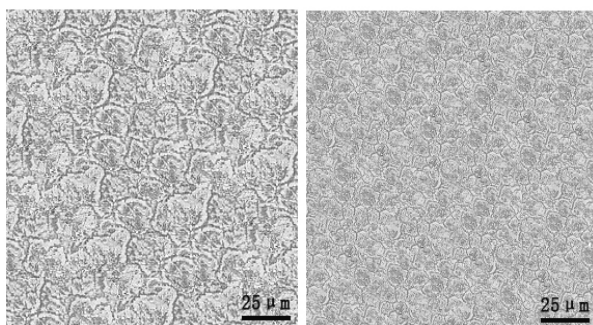


图5 V-Ti-Ni和V-Ti-Ni-Co-Ce合金显微组织

3 结论

(1)采用球磨-烧结工艺制备的V-Ti-Ni和V-Ti-

Ni-Co-Ce 钒基汽车电池合金都是由V基固溶体相和TiNi相组成。

(2)与V-Ti-Ni合金相比,复合添加0.7 wt %~0.9 wt %Co和0.4 wt %~0.6 wt %Ce的V-Ti-Ni-Co-Ce合金的组织明显细化,晶粒分布更为均匀,网状晶界更加密集,具有更好的电化学循环稳定性和电化学耐腐蚀性能。

(3)与V-Ti-Ni合金相比,V-Ti-Ni-Co-Ce合金充放电循环15次后放电容量增大294%;合金的腐蚀电位正移109 mA,腐蚀电流密度减小37%。

参考文献

- [1] 郑欣,杨宇玲,刘荣海等. 钒基储氢合金的超声铸造工艺优化[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(1): 56-59.
- [2] 李朵,娄豫皖,杜俊霖,等. 钒基储氢合金的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(23): 92-97.
- [3] 杭州明,肖学章,翁文祥,等. Zr部分替代Ti对Ti20Cr24Mn8V40Fe8低钒合金微观结构和储氢性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(6): 874-877.
- [4] 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.
- [5] 罗龙,吴文远,边雪,等. 钒基固溶体贮氢合金的研究进展[J]. 稀有金属, 2017, 41(11): 1265-1272.
- [6] 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.
- [7] 董玉臻. 合金元素对钒基固溶体储氢合金组织与电化学性能的影响[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(4): 43-47.
- [8] 郭慰彬,陈嘉炼,刘金玲,等. 超级电容器用碳基电极材料研究进展[J]. 电子元件与材料, 2019, 38(1): 1-8.
- [9] 张腾腾,王湘江. 导电聚吡咯的电化学性能研究[J]. 机电工程, 2018, 35(5): 469-474.
- [10] 李荣,周上祺,刘守平,等. V3TiNi0.56Al0.2Crx(x=0~0.3)贮氢合金的微结构及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 706-711.
- [11] 李荣,周上祺,刘守平,等. 自蔓延高温合成V3TiNi0.56Al0.2贮氢材料及其电化学性能[J]. 化学工程, 2007, 35(3): 43-46.