

Ti基储氢合金复合设计与研究

盛宝柱, 王玉兵

(安徽建筑大学经济与管理学院, 安徽合肥230009)

摘要：对Ti基储氢合金Ti_{1.4}V_{0.6}Ni与市售AB₅

合金，经由机械合金化的手段加以复合设计，将该复相合金制作成镍氢电池的负极片。经过一系列电池性能测试实验发现：混有10wt%AB₅

合金的模拟电池放电容量最高，且该电池放电特性曲线平缓，表明该电池具有稳定的工作电压；不同放电电流密度情况下，对电池的高倍率放电性能和荷电保

持率分别测算比较，混有10wt%AB₅

合金的电池性能最好；同时探究了不同温度对电池放电性能产生的影响，高温对电池放电性能产生的影响较小，低温对电池放电性能产生的影响较大，从而了解Ti基储氢复相合金电池达到最佳性能应具备的条件。

由于人类对能源需求的日益增加，不可再生能源的消耗大大增多，废气和有毒气体的排放也因此剧增。作为21世纪的绿色新能源，氢能的研究和发展速度应该大大提高。其优点如下：不依赖化石燃料，运输储存损耗少；无毒无污染且相对安全；储量丰富来源广泛；发热值和利用率高；属于可再生能源，不存在衰竭问题。氢气的储存减缓了氢能的发展应用，因此应加快氢气储存的研究和发展。

以氢的储存方法分类^[1]

，储氢技术可以划分为气体氢储存技术、液态氢储存技术、固体氢储存技术。近年来金属储氢合金因其储存效益高、安全性较好、运载和输送便捷简单、反应产物污染少等优点迅速发展，本文研究Ti基金属储氢合金的复合设计及其性能。

将Ti基储氢合金与AB₅

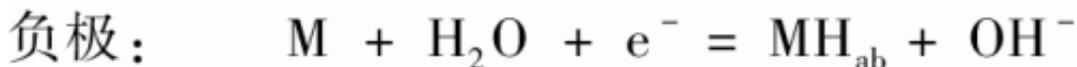
合金复合，作为电池的负极，通过电池检测仪，对其高倍率放电性能、循环放电性能、自放电性能和不同温度对电池放电性能产生的影响等进行试验检测。分析实验得到的放电特性曲线、电池循环次数和放电容量的关系等数据，以了解复相合金电池的性能，在提高镍氢电池性能和能源储存方面具有重要意义。

选择镍氢电池作为实验对象，其优点^[2]

如下：功率性能优良；循环充放电次数大；制作简易镍氢电池较为简单，电池管理系统相对简单；储存方便，相对环保无

污染；可以大倍率放电；

电池使用寿命长等等。选择镍氢电池作为实验对象恰到好处^[3]。正、负极反应和总反应如下：



M为负极金属合金，即Ti_{1.4}V_{0.6}Ni与AB₅合金复合而成的合金。电解液不参与反应^[3]。

1实验部分

1.1实验仪器

表1 实验主要仪器

设备名称	设备型号	厂家来源
压片机	T-0.6	MTI
X-射线衍射仪	Rigaku D/max-2400	日本日立集团
电池测试仪	JK-100DB	武汉市蓝电电子股份有限公司
恒温水浴锅	ZX-S22	上海知信实验仪器技术有限公司
点焊机	GWCD-2500	河北骄阳焊工有限公司

1.2 实验试剂

实验所用二次水由安徽建筑大学提供。

表2 实验主要试剂

原料名称	规格	厂家来源
AB ₅ 合金		上海威钢物资有限公司
Ti _{1.4} V _{0.6} Ni合金		中国科学院长春应用化学研究所
氢氧化钾	AR	北京化工厂
烧结镍正极	电池级	吉林吉恩镍业股份有限公司
金属镍	99.7%	吉林吉恩镍业股份有限公司
磺化隔膜		中科众瑞清洁能源股份有限公司

1.3 实验内容

1.3.1 复相合金的制备

将Ti基Ti_{1.4}V_{0.6}Ni合金和AB₅合金(LaNi₅)分别充分研磨, Ti_{1.4}V_{0.6}Ni合金粉末过筛子, 收集150目到200目之间的粉末, 与AB₅合金在玛瑙研钵中充分研磨, 混合均匀后放入50mL的硬质钢球磨罐^[4]

中, 球料比为15:1, 球磨15min。将两种合金用机械合金化^[5]的方式复合, 分别制备AB₅合金混合比例为5wt%、10wt%、和15wt%的三种复相合金, 保存备用。

1.3.2 正、负极制作和电池组装

负极制作: 复相合金粉末过筛子, 收集150目到200目之间的粉末, 称量0.15g重量的复相合金粉末, 0.75g重量的羰基镍粉^[6], 在玛瑙研钵中研磨混合均匀, 在15MPa下通过冷冲压成型法在压片机上冲压成圆形负极片^[7], 负极片直径为1.2cm。

正极制作: 用裁纸刀将烧结阳极镍, 裁剪成标准尺寸与形状^[8](5cm×3cm的长方形形状)。

6mol/L氢氧化钾电解液配制: 将56g氢氧化钾固体和适量的蒸馏水, 在烧杯中充分混合搅拌, 待溶液温度为室温时将氢氧化钾溶液倒入规格为1L的容量瓶, 加入蒸馏水至靠近刻度线, 用胶头滴管滴入蒸馏水至溶液凹液面的最低点与刻度线齐平, 摇匀保存备用。

隔膜采用聚乙烯硫化隔膜^[9]

, 电池槽采用100mL塑料容器。将隔膜包裹住负极圆片, 并在两片过量容量的正极片之间固定, 用镍丝把两正极片缠绕在一起, 绑紧后放入电池槽中, 注入50mL

电解液, 组装成模拟镍氢电池^[10], 室温搁置24h。分别制作混有5wt%AB₅合金的模拟电池、10wt%AB₅合金的模拟电池、15wt%AB₅合金的模拟电池和不含AB₅合金的电池, 保存备用。

1.3.3 高倍率放电性能测试

复相合金电极充分活化^[11]

后, 将保存备用的4种模拟电池, 以60mA/g电流密度充电5.2h。4种电池均经过30mA/g、60mA/g、90mA/g、120mA/g、150mA/g电流密度放电测试^[12]。测试温度为室温, 截止电压为0.8V。

1.3.4 荷电保持率测定

将4种模拟电池, 分别以60mA/g电流密度充电5.2h, 开路搁置192h。以60mA/g电流密度放电, 放电截止电位为0.8V, 循环两个周期, 测定电池的放

电容量, 由式(1)计算出荷电保持率。式(1)中 C_b

: 电池开路搁置192h的放电容量; C_a

: 实验测试 C_b 时前一充放电循环周期时的放电容量; C_c : 后一个充放电循环周期的放电容量^[13]。

$$n=2C_b / (C_a + C_c) \quad (1)$$

1.3.5 室温循环放电性能测试

在室温下将4种模拟电池, 分别以60mA/g电流密度充电5.2h, 搁置30min至电池恢复室温, 以60mA/g电流密度放电到截止电压0.8V^[14], 循环N次。

1.3.6 高、低温放电性能测试

每个模拟电池负极的活性物质质量为0.15g, 粘结剂(羰基镍粉)为0.75g^[15]。

高温放电性能测试: 室温下将混有10wt%AB₅合金的电池充满电, 放置水浴锅5h(75℃高温环境), 以60mA/g电流密度放电直到放电结束^[16], 循环n次。

低温放电性能测试: 室温下将混有10wt%AB₅合金的电池充满电, 放置冰箱中5h(-10℃低温环境中), 以60mA/g电流密度放电直到放电结束, 取出电池在室温环境中放置5h, 待其恢复到室温, 将电池再次充满电, 放置低温环境5h后开始放电^[17], 循环n次。

2 结果分析与讨论

用Origin软件, 对电池测试仪得到的图形和数据等结果, 进行分析。

2.1 高倍率放电性能测试分析

放电电流密度与放电容量关系如图1和表3所示。图1横坐标是放电电流密度, 纵坐标是放电容量。在相同电流密度的情况下, 添加AB₅合金使电池放电容量增大。随着放电电流密度的增加, 4种电池的放电容量均逐步变小, 且4种电池的放电容量均在30mA/g电流密度时最大, 在150mA/g电流密度时最小。其中空白组的放电容量显著最低, 说明AB₅合金的添加使得电池放电性能大大提高。

电池1、电池2、电池3在电流密度为150mA/g时的放电容量近似相等, 说明在放电电流的密度很大的情况下, 负极片中AB₅合金的占比对电池放电性能基本没有影响。三种电池的数据有交错重叠的现象, 没有一定的规律, 但在相同电流密度时, 电池2的放电容量一直是最高的, 说明10wt%AB₅合金的电池放电性能最佳。

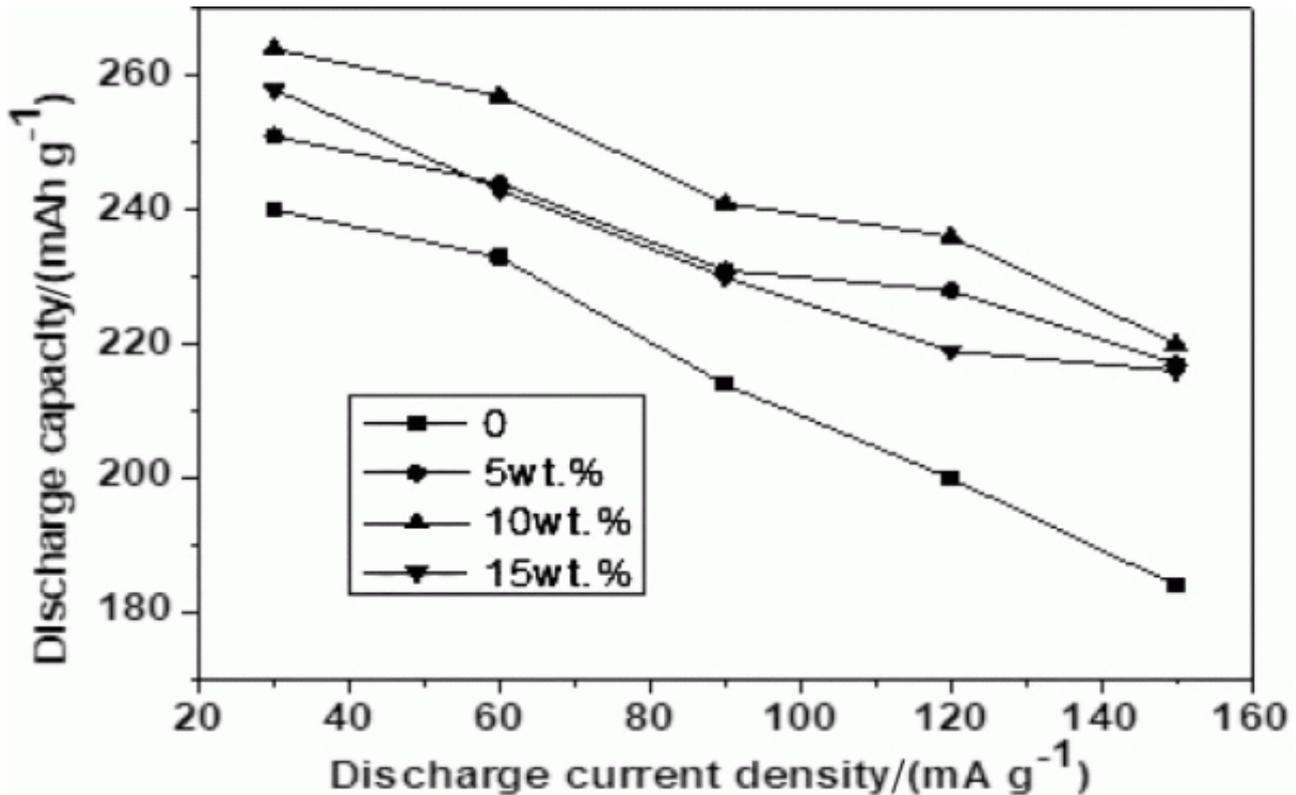


图1 放电电流密度与放电容量关系

表3 不同放电电流密度时各电池放电容量/(mAh/g)

	电池1 (无 AB ₅ 合金)	电池2 (5wt% AB ₅)	电池3 (10wt% AB ₅)	电池4 (15wt% AB ₅)
30 mA/g	240	251	264	258
60 mA/g	233	243	257	243
90 mA/g	214	231	241	230
120 mA/g	200	228	236	219
150 mA/g	184	216	220	216

2.2 荷电保持率测定分析

储氢合金放电性能可用荷电保持率^[18]加以体现。

各电池荷

电保持率如表4所示, 电

池2、电池3、电池4的荷电保持率均大于电池1,

说明负极片中含有AB₅

合金会

使电池的放电

性能有所提高。实验所得的

荷电保持率的大小: 电池3>电池2>电池4>电池1, 说明

提高AB₅合金的比例并不能使电池荷电保持率增加, 10wt%AB₅合金的电池放电性能最好。

表4 各电池荷电保持率

	电池1 (无 AB ₅)	电池2 (5wt.% AB ₅)	电池3 (10wt.% AB ₅)	电池4 (15wt.% AB ₅)
荷电保持率	75.3%	77.4%	78.3%	76.2%

2.3 室温循环放电性能测试分析

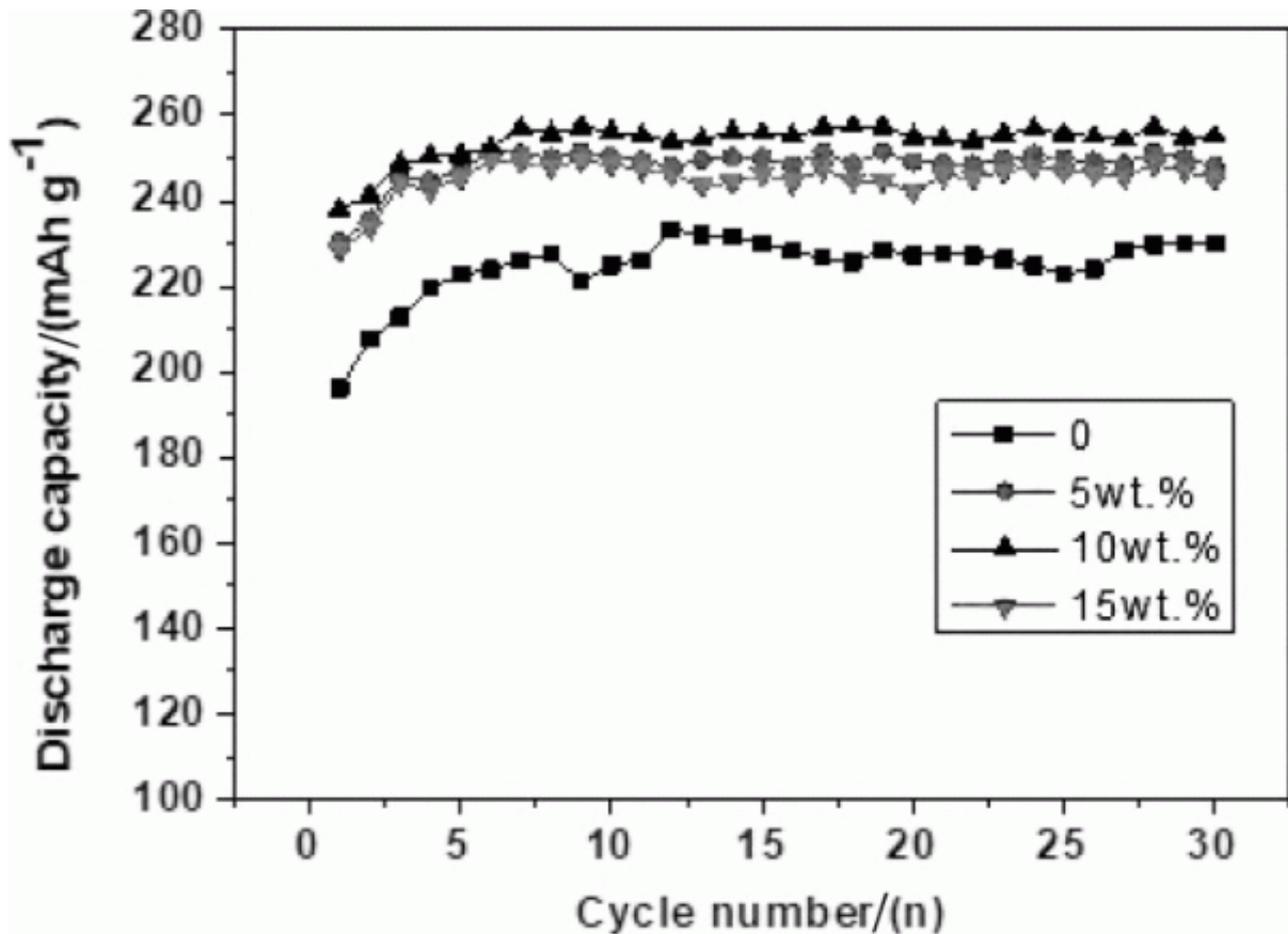
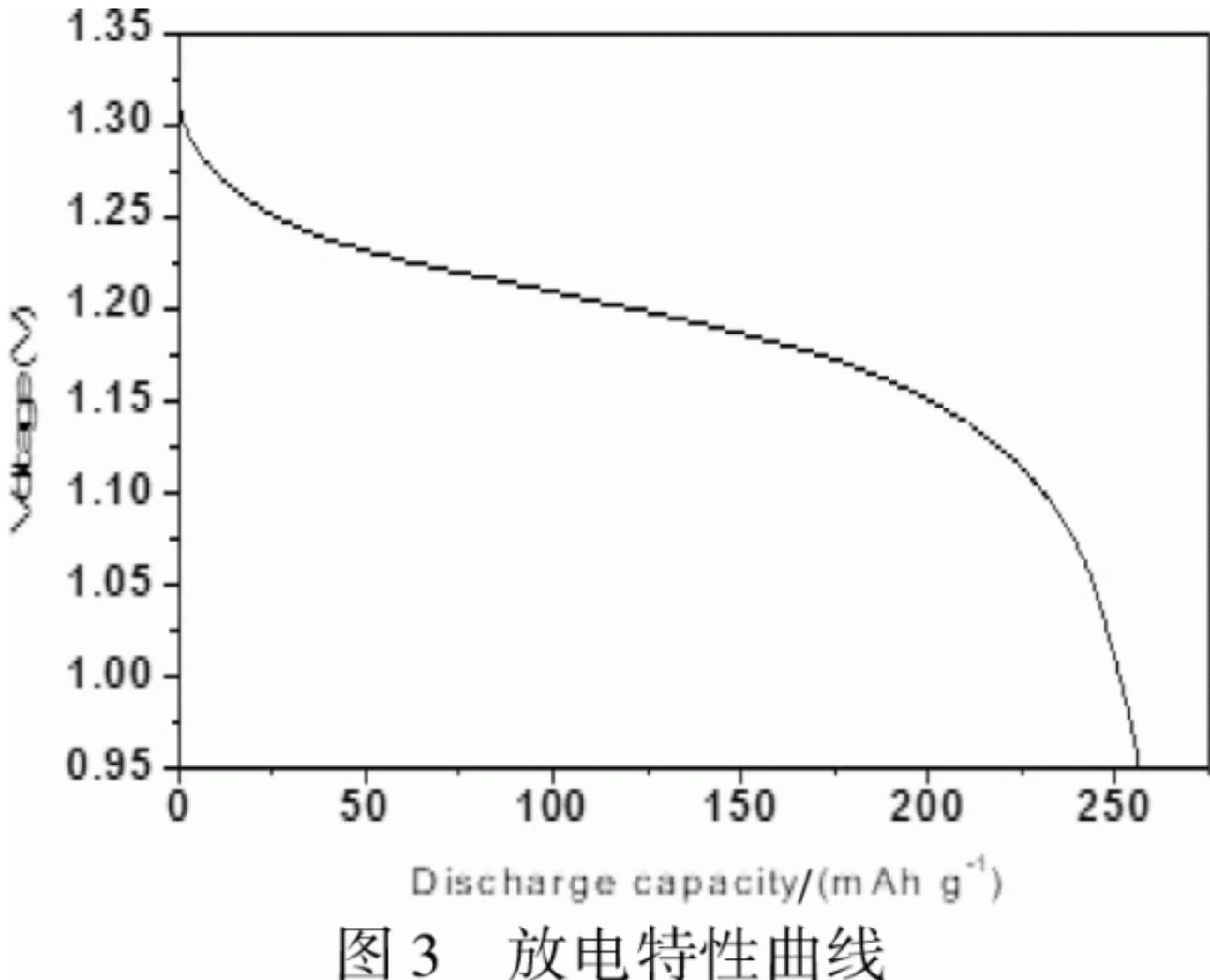


图2 循环次数与放电容量关系

循环次数与放电容量关系如图2所示。室温下与不含AB₅合金的电池相比较，含有AB₅合金的电池的放电容量有明显的提升，说明AB₅合金使电池放电性能显著提高。含有AB₅合金的三种电池的放电性能，均随着循环次数的增大先明显增加后略微增加，虽然循环次数在7~13之间，放电容量出现细微减小的情况，但总体趋势是增加的，说明含有AB₅合金的电池的放电性能，随循环次数的增加逐步稳定。

含有AB₅合金的三种电池，在相同循环次数时对应的放电容量差距较小，尤其5wt%和15wt%的两组数据很接近，而10wt%AB₅合金的电池放电容量一直最高，说明10wt%AB₅合金的电池放电性能最好。



混有10wt%AB₅

合金电池的放电特性如图3所示，横坐标是放电容量，纵坐标是电池放电电压。从图3中读出电压平台的中间值，即工作电压为1.21V。该电池放电曲线电压平台较宽，曲线平缓体现了该电池具有稳定的工作电压，电池的工作性能较稳定。

2.4高、低温放电性能测试分析

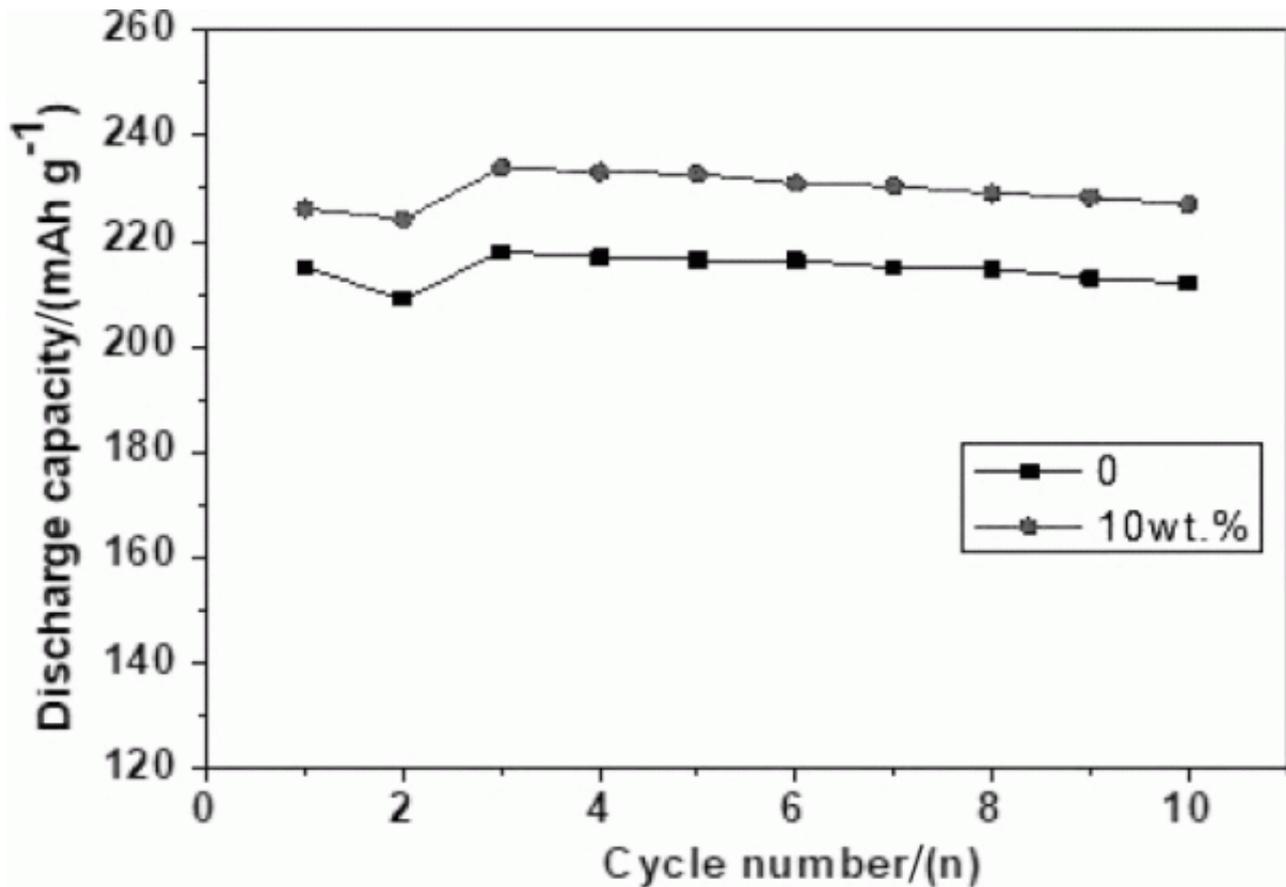


图4 高温放电性能测试分析

高温放电性能如图4所示。75 °C时与不含AB₅合金的电池相比较，混有10wt%AB₅

合金的电池的放电容量有明显的提升，说明AB₅

合金使电池放电性能显著提高。两组电池放电容量的变化情况一致：随循环次数的增大，先减少后增加再略微减少。

其中循环次数为2时两种电池的放电容量均最小，循环次数为3时的放电容量均最大，说明75 °C高温环境电池性能随着循环次数的增加逐渐稳定，高温对电池性能的影响较小。

不含AB₅合金的电池第一圈的放电容量是215，10wt%AB₅

合金的电池第一圈放电容量是226，经10次充放电循环，前后两者放电容量分别是212和227，由此亦知高温对电池性能的影响较小。

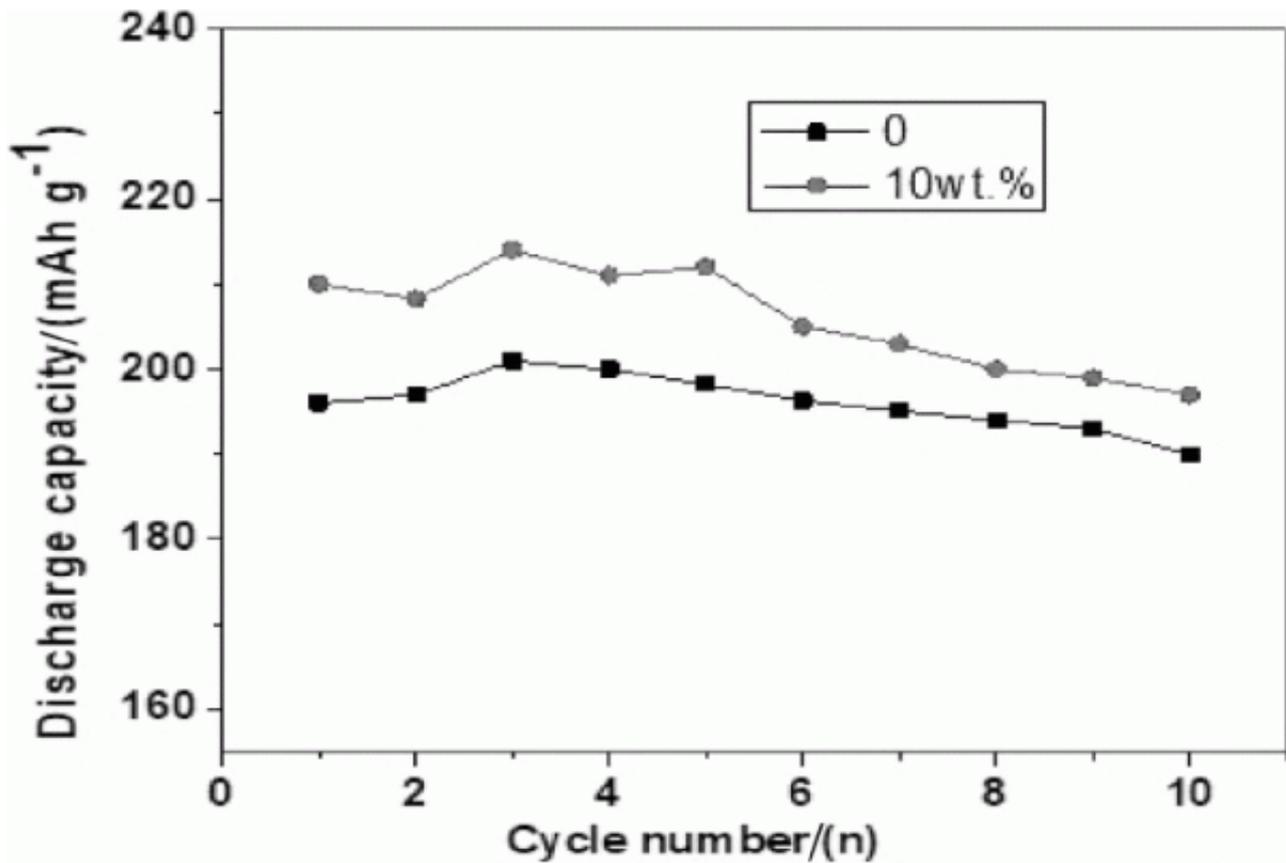


图5 低温放电性能测试分析

低温放电性能如图5所示。与不含AB₅合金的电池相比较,混有10wt%AB₅

合金的电池放电容量有明显的提升,说明AB₅

合金使电池放电性能显著提高。不含AB₅

合金的电池的放电容量的变

化情况:随循环次数的增大,先增大后逐渐减少;而10

wt%AB₅合金电池的放电容量变化趋势是:减少-增加-减少-增加-减少,波动较大。循环次数为3时两种电池的放电容量均最大,

循环次数大于5时,放电

容量持续减少,且两种电池放电容量逐渐接近,说明低温对10wt%AB₅合金的电池性能影响较大[19]。

不含AB₅合金的电池第一圈的放电容量是196,10wt%AB₅

合金的电

池第一圈放电容量

是210,经10次充放电循环,放电容量分别是190和198。由此亦知低温对10wt%AB₅合金电池性能影响较大。

3结语

Ti基储氢合金Ti_{1.4}V_{0.6}Ni与AB₅

合金进行复合设计,并制作成电池,对其自放电性能、高倍率放电性能、循环放电性能等进行试验检测。实验结果表明负极片含有AB₅合金,使电池放电性能大大提高,但是AB₅

合金的混合量并非越多越好。放电电流密度愈大,含有AB₅

合金的比例对电池放电性能的影响就愈小,所以一定要对AB₅合金的量审慎选择。

室温时10wt%AB₅

合金的电池放电性能最好,该电池放电曲线电压平台较宽,电池的工作电压较平稳。高、低温放电性能测试实验中,与不含AB₅合金电池相比,混有10wt%AB₅

合金电池的放电容量显著提高。高温情况下循

环次数为3时，10wt%AB₅

合金的电池放电容量最大，然而低温对10wt%AB₅合金的电池性能的影响略大，有待进一步研究和解决。

参考文献：

- [1]刘翠伟, 裴业斌, 韩辉, 等.氢能产业链及储运技术研究现状及发展趋势[J].油气储运, 2022, 41(05): 498-514.
- [2]陈杨清, 于红帅.可多次循环的高容量镍氢电池[P].中国专利: CN111129615A, 2020-05-08.
- [3]王常春.镍氢电池用高性能储氢合金的研究[D].长春: 吉林大学, 2018.
- [4]李睿.Ti基复相结构储氢合金的制备及储氢性能研究[D].广州: 华南理工大学, 2019.
- [5]王珍珍.机械合金化法制备铁基合金粉末及微量元素添加效应的研究[D].合肥: 合肥工业大学, 2021.
- [6]崔言明, 张秩华, 黄园桥, 等.全固态锂电池的电极制备与组装方法[J].储能科学与技术, 2021, 10(03): 836-847.
- [7]阙石生, 张希园, 郑宏智, 等.新能源电池铝箱冷冲压的工艺研究[J].世界有色金属, 2021(12): 202-204.
- [8]梁青叶.电化学交换法制镍基钠离子电池正极材料及其性能研究[D].湘潭: 湘潭大学, 2021.
- [9]张晓晨, 刘文, 陈雪峰, 等.锂离子电池隔膜研究进展[J].中国造纸, 2022, 41(02): 104-114.
- [10]惠志文.镍氢电池负极材料吸/放氢性能测试装置的研制[D].扬州: 扬州大学, 2021.
- [11]宋浩.La-Mg-Ni系储氢合金的相结构与电化学性能研究[D].镇江: 江苏科技大学, 2021.
- [12]张蕾, 杨洋, 崔朝阳, 等.环境温度对锂离子电池放电性能的影响[J/OL].电源学报, 1-11[2022-04-14].
- [13]魏胜君, 刘利杰.V-Ti-Ni-Al电池负极用钒基储氢合金的制备及性能研究[J].钢铁钒钛, 2020, 41(01): 54-58.
- [14]许晓雄, 张永龙, 魏引利, 等.一种锂离子电池的循环测试方法[P].中国专利: CN112684356A, 2021-04-20.
- [15]曾帅波, 叶林鸿, 郭颖华, 等.不同剂量粘结剂对锰酸锂电池电化学性能的影响[J].广东技术师范大学学报, 2021, 42(03): 39-42.
- [16]周翠芳.锂离子电池隔膜的复合改性与应用研究[D].杭州: 浙江大学, 2021.
- [17]施润泽, 张嘉琪.低温环境下锂电池充放电性能研究[J].电池工业, 2021, 25(06): 291-294+328.
- [18]吴江, 马新周, 邹浒.一种锂离子电池自放电性能检测方法[P].中国专利: CN112462277A, 2021-03-09.
- [19]吴浩, 王智, 张冬娟.一种电池循环测试仪及其测试方法[P].中国专利: CN111521943B, 2021-02-19.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/199739.html>