

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 4/38

H01M 4/24

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95112291.6

[45]授权公告日 2000年3月15日

[11]授权公告号 CN 1050450C

[22]申请日 1995.12.22 [24]颁证日 2000.1.22

[21]申请号 95112291.6

[73]专利权人 威海文隆电池有限公司

地址 264423 山东省文登市铺集

[72]发明人 陈文博

[56]参考文献

CN1078827A 1993.11.24 H01M4/38

CN1107815A 1995.8.30 H01M4/38

审查员 刘玉华

[74]专利代理机构 威海市专利事务所

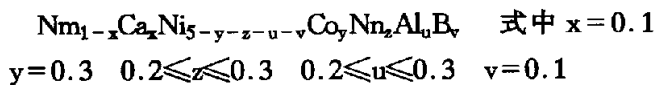
代理人 马良悦

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 氢电极用贮氢合金材料

[57]摘要

本发明涉及一种碱性二次电池氢电极用的贮氢合金材料,其合金化学式为:



在 30—50℃ 条件下该材料经表面化学镀镍后,做成贮氢电极,应用本发明制得的电池,其活化性能、起始容量,高倍率放电性能、循环寿命、密封安全等性能均优于现有的合金材料制成的电池,适合于大规模生产。

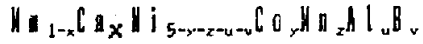
$\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Si}$

$x=0.1 \quad y=0.3 \quad 0.2 \leq z \leq 0.3 \quad 0.2 \leq u \leq 0.3 \quad v=0.1$

ISSN 1000-8-4274

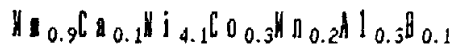
权 利 要 求 书

1、一种氢电极用贮氢合金材料，含有混合稀土金属元素，其特征在于合金的化学式为：



式中 $x=0.1$ $y=0.3$ $0.2 \leq z \leq 0.3$ $0.2 \leq u \leq 0.3$ $v=0.1$

2、如权利要求1所述的氢电极用贮氢合金材料，其特征在于所说的合金化学式为：



说明书

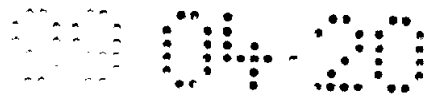
氢电极用贮氢合金材料

本发明涉及一种合金材料，具体地说是一种镍/氢电池氢电极用贮氢合金材料。

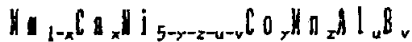
我们知道，镍/氢电池是近年来研究、开发的一种高科技产品，其关键在于氢电极贮氢合金材料的选择和制作。提高电化学容量，延长贮氢合金反复充放电循环过程中的使用寿命，抑制其放电容量的衰减，这是贮氢电极的重要研究课题。目前，在稀土—镍基贮氢电极基础上，科学工作者研究开发出许多合金材料，使二元合金形成了一系列的多元稀土—镍基贮氢电极合金，如 $\text{La}_{2.5}\text{Ce}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ ，近期具有代表性的是日本专利JP63—264869提供的 $\text{Ni}_{3.8}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ ，然而用上述合金制作的镍/氢电池的使用寿命，大电流充放电、自放电、密封等性能仍不理想，为了提高综合性能，J. Less-Common Met., 172, P1175, 1991，介绍了在合金粉表面进行化学镀镍，但在化学镀前需要加入 PdCl_2 等贵重金属溶液作敏化、活化处理，而且要在高温下(80—90°C)进行，这一方面条件要求严格，不易进行，成本大大增加。

本发明的目的就是为了克服现有各种合金的不足，提供一种具有高电化学容量和催化活性，反复充放电循环寿命长，自放电率低的氢电极用贮氢合金材料。

本发明的目的是这样实现的，以Ce元素部分取代混合稀土金属Mn，以Co、Mn、Al、B等元素部分取代混合稀土金属中的Ni，



制成贮氢合金材料，其合金化学式为：



$$\text{式中 } x=0.1 \quad y=0.3 \quad 0.2 \leq z < 0.3 \quad 0.2 \leq u < 0.3 \quad v=0.1$$

M 是市售的混合稀土金属，其稀土元素总含量不小于95wt%。上述合金材料，经机械破碎球磨成 $10-100\mu m$ 的颗粒，而后在其表面化学镀Ni-P合金，镀层厚在 $0.1-0.8\mu m$ 之间，成贮氢合金粉，按通常的制备电极工艺制成电极，而后用来制作镍/氢电池。

本发明合金优选的化学式为：



本发明在 $M-Ni$ 中加入了Ca、Co、Mn、Al、B等元素，以Ca部分取代 M ，以Co、Mn、Al、B部分取代Ni，相比现有技术，本发明具有如下突出的优点：

1、合金中Ca占据了晶格位置，其在不断的充放电过程中，首先被氧化成 $Ca(OH)_2$ ，从而有效地保护了内层合金中混合稀土金属 M 的被氧化，使具有吸氢晶格的 MNi_5 结构不遭破坏；另一方面加入了B，合金吸氢后形成的氢化物具有部分的桥环网状结构，这有效地阻碍了内部氢的外扩散，避免了氢扩散到正极与 $Ni(OH)_2$ 反应，使得制作的镍/氢电池有较低自放电。

2、本发明的合金中添加了Mn、B两种元素，使贮氢合金微粒表面具有催化活性的质点，从而可以使化学镀Ni-P合金可在温和条件下直接在合金粉表面进行。滴加还原剂次亚磷酸钠，溶液中的镍离子被还原在微粒的催化质点处，然后逐步形成晶核，扩散长大，使得镀层十分均匀。由于镀层绝大部分为Ni，这就使贮氢合金有一个良好的保护罩，有效地防止了晶格在吸放氢过程中

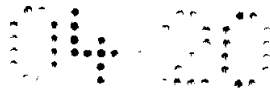
的膨胀和收缩，也就防止了合金电极的微粒化导致电池短路或寿命缩短；由于镀层有着良好的导电、导热性能，使得制作的镍/氢电池有着良好的快速充放电的特性；由于镀层是由 $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 厚的金属Ni—P组成，有着良好的催化活性，可以使充电时没有被吸收的 H_2 、 O_2 相互化合成水，使得电池内压降低，可以安全密封，便于大规模工业化生产。

因而，应用本发明的贮氢合金材料制成的电池，其电化学容量和活化性能高，高倍率放电性能、循环寿命、密封性能等技术指标都显著地优于现有技术。

下面给出实施例：

实施例1：按 $\text{M}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ni}_{4.1}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.1}$ 化学式的配比称重，其中M为混合稀土金属，为市售产品，Ca、Ni、Co、Mn、Al、B纯度均为99%。配料干燥后置于真空感应炉的水冷铜锅内，感应炉抽空排气，在氢气气氛保护下熔炼，并浇注成合金铸锭。所得合金用机械法制粉，用滚筒式球磨机磨成 $30 \sim 70 \mu\text{m}$ 的合金粉，然后在其表面进行化学镀镍磷合金，其选用的镀液浓度和工艺条件是：

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9 g/l
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.5 g/l
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16 g/l
NH_4Cl	8 g/l
PH	8.2—8.8
温度($^{\circ}\text{C}$)	35—50



化学镀所得镀层厚度达 $0.6\mu\text{m}$ 。本发明由于加入了Ca、B等元素，在低温条件用较少的材料即可成功地进行化学镀，得到性能良好的镀层，取该合金粉，加PTFE、水等调成糊状物，用穿孔镀镍不锈钢带作为基材，经拉浆、滚压、切片制成贮氢负极，以氢氧化镍为正极， $5\text{N KOH} + 1\text{N LiOH}$ 溶液为电解液，尼龙无纺布为隔膜，装配成AA型密封电池A，同时把组成为 $\text{Ni}_{4.0}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$ 的合金按相同工艺装成同型号的电池B，电池A经两次活化即可达到标称容量 1000mAh ，而电池B则需要7次，表明电池A的活化性能好；另外在充电末期对A、B电池内压进行测试，A电池的内压要明显低于B电池，表明A电池采用的新材料能降低内压，使电池密封安全，适合于工业化生产。见附表1：

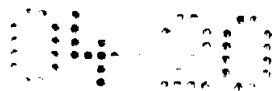
附表1 AA型A、B两种电池活化次数及内压对比

放电次数		1	2	3	4	5	6	7
放电容量 (mAh)	A	920	1020	1100	1180	1210	1240	1240
	B	560	710	820	890	940	980	1010
电池内压 (MPa)	A	0.04	0.06	0.08	0.09	0.10	0.11	0.12
	B	0.05	0.08	0.10	0.13	0.15	0.19	0.22

实施例2

在真空感应炉中熔炼得组成为

$\text{Ni}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ni}_{4.1}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.1}$ 的贮氢合金，并按实



实施例1 工艺制成AA型密封电池C，按Ni/cd电池的IEC相对标准对实施例1的电池B和本实施例的电池C进行循环寿命，自放电试验，经500次循环，C电池容量仅下降7%，而B电池容量下降15%；C电池28天自放电率为21%，而B电池则为31%；另外C电池大电流放电及比能量性能亦明显好于B电池(见附表2)。

附表2 B、C两电池的大电流放电及比能量对比

放电倍率		0.2C	1C	3C	5C
放电容量 (mAh)	B	1160	1040	960	910
	C	1240	1120	1010	930
体积能量 密度 (mAh/l)	B	168.6	151.2	139.4	132.3
	C	180.2	162.8	146.8	135.2
重量能量 密度 (mAh/kg)	B	55.7	50.0	46.1	42.7
	C	59.5	53.8	48.5	44.7