



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94113952.2

[51]Int.Cl⁵

H01M 4/46

[43]公开日 1995年4月26日

[22]申请日 94.10.20

[71]申请人 浙江大学

地址 310027浙江省杭州市玉古路20号

共同申请人 国家高技术新型贮能材料工程开发中心

[72]发明人 雷永泉 吴京 王启东

孙大林 吴煜明 刘卫红

[74]专利代理机构 浙江大学专利代理事务所

代理人 连寿金

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 镁基贮氢合金电极

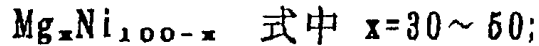
[57]摘要

一种镁基贮氢合金电极,其特征是以化学式为 Mg_xNi_{100-x} 非晶态镁基合金作为活性物质。该镁基合金直接采用机械合金化方法制成粒度为300~400目的镁基合金粉末,再与铜粉或镍粉混合,冷压成所需的电极。同现有技术比较,具有更好的电化学活性,能成倍地提高电化学容量,特别适用于制造重量能量密度要求甚高的特种氢化物-镍电池。

权 利 要 求 书

1. 一种镁基贮氢合金电极, 其特征在于:

——采用镁基贮氢合金的化学式为:



——该镁基贮氢合金以99%的镁粉、镍粉或 Mg_2Ni 及 MgNi_2 粉末为原料, 按其组份配比的原料混合后置于球磨机球罐内, 在氩保护气氛下球磨成300~400目非晶态的镁基贮氢合金粉末;

——上述合金粉末与铜粉或镍粉按重量比1:4混合后, 经冷压制成非晶态的镁基贮氢合金电极。

2. 根据权利要求1的电极, 其特征在于: 优先采用镁基贮氢合金的化学式为 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ 。

3. 根据权利要求1的电极, 其特征在于: 在所述的机械合金化时, 采用磨球与合金原料的重量比为15:1, 球磨机转速为220~230转/分, 球磨时间为10~100小时。

说 明 书

镁基贮氢合金电极

本发明涉及一种基于镁镍合金作为活性材料的电极，特别涉及非晶态的镁基贮氢合金电极。

以贮氢合金作为负极活性物质的氢化物-镍二次电池，由于具有比能量高、无环境污染和无记忆效应等优点，现已成为一种新型大容量二次电池而引人注目，其中正在逐步实现产业化的贮氢合金电极材料主要是 AB_6 型混合稀土-镍系合金和 AB_2 型Laves相合金两大系列，前者如欧洲专利EP271043、日本专利JP63-264869，后者如美国专利USP4716088、欧洲专利EP0460590A1等。这两类贮氢合金均属于晶态合金，其重量能量密度为230~360 mAh/g，由于晶态合金本身的重量较大，限制了其重量能量密度的进一步提高；同时晶态合金吸氢时，其晶格体积膨胀率较大，达到15~25%，在长期充放电过程中合金将进一步粉化并遭受氧化腐蚀，导致合金容量衰退和循环寿命低下。

随着无线通讯、家用电器、电动汽车、人造卫星等领域对电池能量密度的要求日益提高，研究开发高能量密度和低成本的高性能贮氢合金电极材料成为人们关注的焦点。

镁基贮氢合金具有贮氢量大、重量轻、资源丰富、成本低等特点，但由于热力学和动力学方面的原因，晶态镁基贮氢合金必须在压力为0.3~1MPa的高压氢气中才能吸氢，在300℃左右的高温条件下才能放氢，这样的吸氢放氢条件是相当苛刻的。中国专利CN92100030.8提供一种化学式为 $Mg_{1.8}Ni_{0.8}Sn_{0.2}Al_{0.2}$ 的镁基合金，由真空熔炼法制备，经粉碎机粉碎后再用振磨机磨成300~400目的铸造晶态镁基合金粉末，其活化处理是合金粉末经过烃类有机物浸

泡后,用化学镀方法在其表面镀覆一层Ni、Cr、P金属化合物。镀覆过的镁基合金粉末放入真空炉中在60~100℃下处理10~20小时,最后按常规工艺制成镁基贮氢合金电极。这种电极材料可在常温常压下进行电化学吸氢放氢,在0.1C倍率的放电条件下,合金的最大容量为240mAh/g。显然,上述镁基合金电极材料制备过程比较繁琐,重量能量密度也远不能满足高容量氢化物-镍电池的要求。

研究表明,晶态贮氢合金中的原子是按有序点阵结构规则排列的,非晶态贮氢合金中的原子则是松散的无序结构,由此导致电化学吸放氢机制存在重大差别。氢在非晶态合金中仅以固溶体形式贮存,不存在生成金属氢化物的相变过程,其P-C-T特性曲线没有平台区域,由于金属氢化物的生成及体积膨胀是导致合金吸氢粉化的主要原因,非晶态贮氢合金具有优越的抗粉化特性。同时,非晶态贮氢合金还具有良好的抗酸碱腐蚀性能,可望进一步提高贮氢合金电极材料的循环寿命,因此,非晶态贮氢合金电极材料的研究开发引起人们的浓厚兴趣。

美国专利US4623597 公布一种采用射频溅镀法沉积在镍板上的Ni-Mg系非晶态贮氢合金薄膜电极,其能量密度高达566mAh/g,但制备薄膜电极的射频溅射设备昂贵,技术比较复杂,只适合于供实验研究工作使用。从氢化物-镍电池产业化需求而言,射频溅镀法也不可能批量生产出价格会为社会接受的非晶态贮氢合金电极。

本发明的目的在于提供一种非晶态的镁基贮氢合金电极,合金的化学式为 Mg_xNi_{100-x} ,其中 $x=30\sim 60$,直接采用机械合金化方法制备非晶态的镁基合金粉末,将合金粉末与铜粉或镍粉混合,经冷压制成所需的电极,该电极材料在常温常压下能顺利地实现电化学吸放氢过程,其电化学容量高达500mAh/g。

本发明的目的是采用机械合金化的方法实现的。将组成合金的原料镁粉、镍粉或 Mg_2Ni 及 $MgNi_2$ 粉末混合后放入球磨机的球罐内进

行球磨,球磨过程使金属粉末反复发生变形、叠合、冷焊、粉碎,最终达到合金化和非晶化的目的。为防止合金氧化,整个制备过程应在氩保护气氛中进行。

本发明的镁基贮氢合金电极,其特征是:

——制作电极用的镁基贮氢合金的化学式为 Mg_xNi_{100-x} ,式中 $x=30\sim 60$;

——该镁基贮氢合金以纯度为99%的镁粉、镍粉或 Mg_2Ni 及 $MgNi_2$ 粉末为原料,按其组份配比的原料混合后置于球磨机球罐内,在氩保护气氛下球磨成300~400目非晶态的镁基贮氢合金粉末;

——上述合金粉末与电解铜粉或镍粉按重量比1:4混合,经冷压制成非晶态的镁基贮氢合金电极。

本镁基贮氢合金,优先选用的化学式为 $Mg_{50}Ni_{50}$,球磨合金化时,采用磨球与合金原料的重量比为15:1,球磨机转速为220~230转/分,球磨时间为10~100小时,镁基贮氢合金的非晶化程度可通过X射线衍射分析、差热分析或透射电镜观察确定。

同现有技术比较,本发明方案具有如下突出优点:

1. 采用机械合金化的方法直接制备非晶态的镁基贮氢合金,该合金在常温常压下具有良好的电化学吸放氢功能,其电化学容量高达500mAh/g;

2. 该非晶态的镁基贮氢合金可直接用于制造氢化物电极,不需要任何活化处理,在第一次循环时,即可达到其最高放电容量;

3. 采用机械合金化的方法制备非晶态的镁基贮氢合金,设备简单,操作方便,适合于大规模批量生产;

4. 投资少,成本低,具有市场竞争能力。

实施例:

制造非晶态的镁基贮氢合金电极,以纯度为99%的镁粉和镍粉为原料,按 $Mg_{50}Ni_{50}$ 的化学计量,在充满氩气的手套箱中混合后,

置于行星式球磨机的充满氩气球的罐内，控制缸内磨球和金属原料的重量比为15:1，球磨机转速为225转/分，球磨60小时，获得粉状Mg₅₀Ni₅₀合金，经X射线分析、差热分析及透射电子显微镜观察确定其非晶化程度，结果是经球磨60小时合金已全部非晶化。

非晶态的Mg₅₀Ni₅₀粉末与电解铜粉按重量比1:4混合均匀，冷压成直径为10mm的薄片状电极，以此种电极作为负极，Ni(OH)₂/NiOOH电为正极，Hg/HgO电极为参比电极，6MKOH作为电解液。

测试Mg₅₀Ni₅₀非晶态合金电极的电化学容量，测试时充电电流为40mA/g合金，过充150%；放电电流分别为20mA/g合金和100mA/g合金，放电截止电位为-600mV。

表1为非晶态的Mg₅₀Ni₅₀合金的电化学容量与球磨时间关系的测试数据。测试数据显示，电化学容量随合金非晶化程度提高而增大，并最终趋于稳定值。按本实施例制造的非晶态镁基贮氢合金具有良好的电化学特性，在制备氢化物电极时无需任何活化处理，在第一次充电循环时，即可达到其最高放电容量。

作为对比，对由真空熔炼所得的Mg_xNi_{100-x}镁基合金制备的氢化物电极，由于合金难以活化，在放电电流为20mA/g合金的条件下，其最大放电容量仅为18~50mAh/g合金。

表 1

球磨时间(小时)	10	30	50	70	100
电化学容量(mAh/g) C (20mA/g合金)	15	365	460	497	500
C (100mA/g合金)	7.5	255	298	380	419