



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106854715 B

(45)授权公告日 2019.05.21

(21)申请号 201510897693.3

CN 103259003 A, 2013.08.21, 全文.

(22)申请日 2015.12.08

JP 特開2014-199732 A, 2014.10.23, 全文.

(65)同一申请的已公布的文献号

Peng Zhang, Yongning Liu 等. Effect of

申请公布号 CN 106854715 A

Ca on the microstructural and

(43)申请公布日 2017.06.16

electrochemical properties of La_{2.3-x}Ca_xMg_{0.7}Ni₉ hydrogen storage alloys.

(73)专利权人 北京有色金属研究总院

『Electrochimica Acta』. 2006, 第51卷6400-

地址 100088 北京市西城区新街口外大街2
号

6405.

(72)发明人 辛恭标 苑慧萍 刘晓鹏 王树茂
蒋利军

K. Kadir, T. Sakai 等. Structural

(74)专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理
有限公司 11100

investigation and hydrogen storage

代理人 刘秀青 熊国裕

capacity of LaMg₂Ni₉ and (La_{0.65}Ca_{0.35})

(51)Int.Cl.

(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni₉ of the AB₁C₉ type

C22C 19/03(2006.01)

structure. 『Journal of Alloys and

(续)

Compounds』. 2000, 第302卷112-117. (续)

审查员 殷晨亮

(56)对比文件

JP 特開2011-89183 A, 2011.05.06, 说明书
第[0069]段表1实施例12.

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

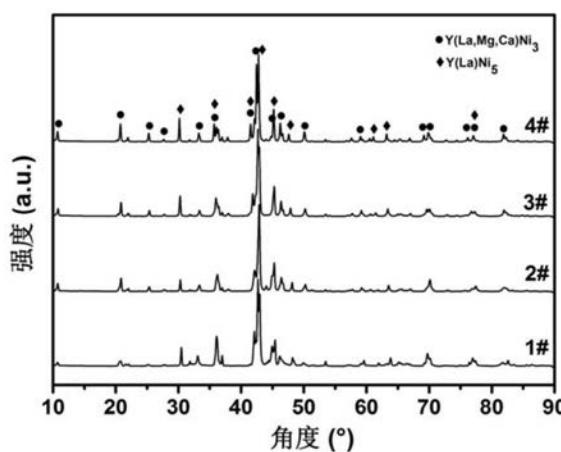
WO 2011/111699 A1, 2011.09.15, 全文.

(54)发明名称

较低的成本、较高的吸放氢容量、良好的活化性
能和循环稳定性能, 以及可以调控的吸放氢平台
压。一种含有钇元素的镧-镁-镍系AB₃型储氢合
金及其制备工艺

(57)摘要

本发明公开了一种含有钇元素的镧-镁-镍系AB₃型储氢合金及其制备工艺。该储氢合金的化学式为La_aY_bMg_cCa_dNi₉, a、b、c、d分别表示元素之间的原子数比, 0 < a ≤ 0.65, 0 < b ≤ 0.65, 0 < c, 0 < d, 2.5 ≤ a+b+c+d ≤ 3.5。该储氢合金的制备工艺为: 按照化学式配比称取原料, 先将除Mg、Ca元素之外的难挥发金属放入铜坩埚中, 抽真空→充入氦气至0.1MPa→抽真空→充入氦气至0.1MPa, 如此反复操作洗气3次; 打开电源, 烘料1min, 然后将氦气压力固定为0.1MPa, 升温熔炼, 待所有金属熔融完全后冷却至20℃; 将易挥发的Mg、Ca金属放入坩埚, 洗气3次, 烘料1min, 在0.1MPa氦气压力下熔炼。本发明的储氢合金具有



[接上页]

(51) Int.Cl.

C22C 1/02(2006.01)

C22F 1/10(2006.01)

C22F 1/02(2006.01)

(56) 对比文件

唐睿,张朝晖等.La1.3CaMg0.7Ni9储氢合金.《中国有色金属学报》.2004,第14卷(第1期),51-54.

T.Z. Si、G. Pang等.Structural

investigation and hydrogen storage properties of Ca_{3-x}LaxMg₂Ni₁₃ alloys.
《International Journal of Hydrogen Energy》.2009,第35卷1267-1272页.

J. Chen,H.T. Takeshita等.Hydriding properties of LaNi and CaNi and their substitutes with PuNi-type structure.
《Journal of Alloys and Compounds》.2000,第302卷304-313.

1. 一种含有钇元素的镧-镁-镍系 AB_3 型储氢合金，其特征在于，该储氢合金的化学式为 $La_aY_bMg_cCa_dNi_9$ ，其中a、b、c、d分别表示元素之间的原子数比， $0 < a \leq 0.65$ ， $0 < b \leq 0.65$ ， $c = 0.80 - 1.50$ ， $d = 0.70 - 1.50$ ， $2.5 \leq a + b + c + d \leq 3.5$ 。

2. 一种权利要求1所述的含有钇元素的镧-镁-镍系 AB_3 型储氢合金的制备工艺，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 按照化学式配比称取原料，先将除Mg、Ca元素之外的难挥发金属放入铜坩埚中，抽真空→充入氦气至0.1MPa→抽真空→充入氦气至0.1MPa，如此反复操作洗气3次；

(2) 打开电源，将加热功率调为4～5kW，烘料1min，然后将氦气压力固定为0.1MPa，逐渐升高加热功率至5～20kW进行熔炼，待所有金属熔融完全后冷却至20℃；

(3) 将易挥发的Mg、Ca金属放入坩埚，按照步骤(1)的方式洗气3次，按照步骤(2)的方式烘料1min，在0.1MPa氦气压力下熔炼。

3. 根据权利要求2所述的制备工艺，其特征在于，所用金属原料或中间合金原料的纯度均>99.0%。

4. 根据权利要求2所述的制备工艺，其特征在于，所述步骤(2)、(3)中熔炼次数≥3次。

5. 根据权利要求2所述的制备工艺，其特征在于，所用原料中的La、Y、Mg、Ca分别增加配比，相对于理论量分别增加：La 2%、Y 2%、Mg 80%、Ca 25%。

6. 根据权利要求2所述的制备工艺，其特征在于，将步骤(3)得到的储氢合金在惰性气体氩气保护下进行热处理，热处理温度为800～1000℃，热处理时间为10～24h。

7. 根据权利要求6所述的制备工艺，其特征在于，热处理温度为900℃，热处理时间为20h。

一种含有钇元素的镧-镁-镍系AB₃型储氢合金及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有钇元素的镧-镁-镍系AB₃型储氢合金及其制备工艺，属于储氢合金技术领域。

背景技术

[0002] 随着化石能源的日益枯竭和环境问题的日益严重，寻找其他高效环保的可替代能源已经成为了目前社会的当务之急。氢气由于储存量丰富、环境友好等优点，具有良好的应用前景，得到了世界各国政府的广泛关注。迄今，阻碍“氢能经济”发展的关键因素是氢气的储存，因此选择合适的储氢材料就成为了人们研究的重点。

[0003] 目前广泛使用的储氢材料是LaNi₅型储氢合金，该合金主要被用作金属氢化物-镍二次电池(MH-Ni)的负极材料，理论电化学容量为373mAh·g⁻¹。在实际应用中，该负极材料通常为Mm(NiCoMnAl)₅(其中Mm为混合稀土金属)其最大放电容量约为350mAh·g⁻¹，影响了未来在大功率和大容量动力电池领域中的应用。因此，具有更大电化学放电容量和更优秀综合储氢性能的稀土-镁基合金受到了广泛的关注。

[0004] 目前，研究较多的稀土-镁基储氢合金主要包括稀土-镁-镍系AB₃型、A₂B₇型和A₅B₁₉型等合金，有些已经进入了产业化应用阶段。在这些储氢合金中，AB₃型合金具有比较大的气态储氢容量(可以达到1.80wt%以上)和电化学放电容量(理论放电容量可达480mAh·g⁻¹)，具有非常大的研究价值和应用前景。然而，由于AB₃型储氢合金中存在易挥发的镁元素，导致合金的制备过程和成分的精确控制较为困难；此外，稀土-镁基AB₃型合金的循环稳定性也不太理想。

[0005] 通过文献调研我们发现，二元AB₃型合金(A=稀土元素、钙、钇或镁，B=镍、铝、锰、钴、铁等)的气态储氢容量为1.10~1.87wt%。虽然其初始吸放氢容量较高，但由于氢致非晶化现象等因素，其实际的储氢容量并不尽如人意。1997年，日本的研究者Kadir等人发现了一种新型AB₃型储氢合金，通式为RMg₂Ni₉(R为稀土元素)，虽然LaMg₂Ni₉的储氢容量很低，仅为0.33wt%，但通过适量的钙元素添加，可以显著改善该合金的储氢性质，283K, 10MPa H₂压力下的储氢容量可达1.80wt%以上。

[0006] 然而，文献中所报道的有关La-Mg-Ca-Ni系AB₃型合金的制备方法为粉末烧结法，而且研究方法较为简单，仅测试了储氢容量，没有对其气态储氢性质进行系统的研究，也没有研究其它元素替代对其储氢容量和吸放氢平台压的影响。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种含有钇元素的镧-镁-镍系AB₃型储氢合金，该合金具有较大的气态储氢容量、较好的循环稳定性质和可以调控的吸放氢平台压，具有广泛的应用前景。

[0008] 本发明的另一目的在于提供一种所述含有钇元素的镧-镁-镍系AB₃型储氢合金的制备工艺。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种含有钇元素的镧-镁-镍系 AB_3 型储氢合金,该储氢合金的化学式为 $La_aY_bMg_cCa_dNi_9$,其中a、b、c、d分别表示元素之间的原子数比, $0 < a \leq 0.65$, $0 < b \leq 0.65$, $0 < c$, $0 < d$, $2.5 \leq a+b+c+d \leq 3.5$ 。

[0011] 优选地, $c=0.80-1.50$, $d=0.70-1.50$ 。

[0012] Y元素更优选的范围为: $0 < b \leq 0.25$ 。

[0013] 一种所述的含有钇元素的镧-镁-镍系 AB_3 型储氢合金的制备工艺,采用感应熔炼法制备,具体包括以下步骤:

[0014] (1) 按照化学式配比称取原料,先将除Mg、Ca元素之外的难挥发金属放入铜坩埚中,抽真空→充入氦气至0.1MPa→抽真空→充入氦气至0.1MPa,如此反复操作洗气3次;

[0015] (2) 打开电源,将加热功率调为4~5kW,烘料1min,然后将氦气压力固定为0.1MPa,逐渐升高加热功率至5~20kW进行熔炼,待所有金属熔融完全后冷却至20℃;

[0016] (3) 将易挥发的Mg、Ca金属放入坩埚,按照步骤(1)的方式洗气3次,按照步骤(2)的方式烘料1min,在0.1MPa氦气压力下熔炼。

[0017] 其中,所用金属原料或中间合金原料的纯度均>99.0%。为保证熔炼的成分均匀,在所述步骤(2)、(3)中将铸锭反复熔炼,熔炼次数≥3次。

[0018] 在本发明的制备工艺中,所用的易烧损原料需适量增加配比,相对于理论两所增加的比例如下:

[0019]

原料	La	Y	Mg	Ca
增加比例	2%	2%	80%	25%

[0020] 本发明的 $La_aY_bMg_cCa_dNi_9$ 储氢合金可以采用热处理方法来改善其组织结构和吸放氢性能,如:消除合金结构应力和成分偏析、改善合金吸放氢平台性能、提高合金的吸放氢循环稳定性等。热处理应在惰性气体氩气保护下进行,以防止合金氧化。热处理温度为800~1000℃,优选为900℃。热处理时间为10~24h,优选为20h。

[0021] 除上述制备工艺外,本发明的 $La_aY_bMg_cCa_dNi_9$ 储氢合金还可以采用本领域的其它储氢合金制备方法进行制备,如高温燃烧浇铸法、机械合金化法、粉末烧结法、燃烧合成法和自蔓延高温合成法等。

[0022] 本发明的优点在于:

[0023] 本发明的 $La_aY_bMg_cCa_dNi_9$ 储氢合金具有较低的成本、较高的吸放氢容量、良好的活化性能和循环稳定性能,以及可以调控的吸放氢平台压,可根据不同的需求,在气态储氢领域中得到广泛的应用。

附图说明

[0024] 图1为实施例1(1#)、实施例2(2#)、实施例3(3#)、实施例4(4#) 的储氢合金的XRD图。

[0025] 图2为实施例2的 $La_{0.47}Y_{0.24}Mg_{1.13}Ca_{1.11}Ni_9$ 储氢合金的PCT曲线。

具体实施方式

[0026] 以下结合附图和实施例对本发明做进一步详细描述,但发明的实施方式不仅限于此。

[0027] 本发明的 $\text{La}_a\text{Y}_b\text{Mg}_c\text{Ca}_d\text{Ni}_9$ 储氢合金采用感应熔炼法制备得到,其工艺过程为:组成中各单质金属或中间合金原料的纯度均>99.0%,按照化学分子式配比计算并准确称取各原料,先将除Mg、Ca元素之外的难挥发金属放入铜坩埚中,抽真空→充入惰性气体氦气至0.1MPa→抽真空→充入惰性气体氦气至0.1MPa。如此反复操作洗气3次。打开电源,在真空条件下烘料1min,然后将氦气气压力固定为0.1MPa,升温熔炼,待所有金属熔融完全后冷却,冷却水水温为20℃。为保证熔炼的成分均匀,将铸锭熔炼3次。接下来将易挥发的Mg、Ca金属放入坩埚,洗气3次,在真空条件下烘料1min,在0.1MPa氦气气压力下熔炼,根据Mg、Ca挥发程度来调整熔炼的功率和次数。

[0028] 实施例

[0029] 采用前述方法制备得到实施例1-5(如表1所示)的 $\text{La}_a\text{Y}_b\text{Mg}_c\text{Ca}_d\text{Ni}_9$ 储氢合金。

[0030] 测试实施例1-5的储氢合金的储氢性能,测试方法为:称取2g左右的储氢合金粉,装入反应罐中,抽真空升温至300℃,在300℃、真空状态下保温1h,随后将反应罐降至室温,通入2.5MPa氢气,吸氢饱和后在300℃下抽真空放氢,重复该过程3次,将合金活化。然后采用水浴加热的方式,将储氢合金粉在所需的温度下恒温,采用Sievelts装置测试合金在不同温度下的P(压力)-C(组成)-T(温度)曲线,最高测试压力为10MPa H₂。

[0031] 表1中列出了比较例和实施例1-5的 $\text{La}_a\text{Y}_b\text{Mg}_c\text{Ca}_d\text{Ni}_9$ 储氢合金及其气态储氢性能。

[0032] 由图1可以看到,退火处理后的 $\text{La}_a\text{Y}_b\text{Mg}_c\text{Ca}_d\text{Ni}_9$ 储氢合金主要由AB3和AB5两相组成,主相为AB3相。图2为实施例2($\text{La}_{0.47}\text{Y}_{0.24}\text{Mg}_{1.13}\text{Ca}_{1.11}\text{Ni}_9$)在三个不同温度下的吸放氢PCT曲线,可以看到,在25℃,10MPa H₂下,实施例2的吸氢容量为1.76wt%。结合表1总结的数据可以看出:随着Y元素含量的增加, $\text{La}-\text{Mg}-\text{Ca}-\text{Ni}$ 储氢合金在25℃的吸放氢平台压先升高后降低。结合储氢容量和平台压来看,当Y元素含量在0-0.25时, $\text{La}_a\text{Y}_b\text{Mg}_c\text{Ca}_d\text{Ni}_9$ 储氢合金具有最优良的综合储氢性质。

[0033] 表1

[0034]

储氢合金		气态储氢性能(最大氢压为10MPa)		
		吸氢容量 (wt%)	吸氢平台压 (lnP)(bar)	放氢平台压 (lnP)(bar)
比较例	$\text{La}_{0.65}\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{1.03}\text{Ni}_9$	1.75(25℃)	0.72(25℃)	0.55(25℃)
实施例 1	$\text{La}_{0.54}\text{Y}_{0.05}\text{Mg}_{1.39}\text{Ca}_{1.13}\text{Ni}_9$	1.77(25℃)	1.68(25℃)	1.34(25℃)
实施例 2	$\text{La}_{0.47}\text{Y}_{0.24}\text{Mg}_{1.13}\text{Ca}_{1.11}\text{Ni}_9$	1.76(25℃)	2.52(25℃)	2.13(25℃)
实施例 3	$\text{La}_{0.25}\text{Y}_{0.41}\text{Mg}_{1.21}\text{Ca}_{1.08}\text{Ni}_9$	1.64(25℃)	3.08(25℃)	2.48(25℃)
实施例 4	$\text{La}_{0.10}\text{Y}_{0.56}\text{Mg}_{0.80}\text{Ca}_{0.70}\text{Ni}_9$	1.29(25℃)	2.99(25℃)	2.15(25℃)
实施例 5	$\text{Y}_{0.65}\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{1.03}\text{Ni}_9$	1.28(25℃)	2.77(25℃)	1.94(25℃)

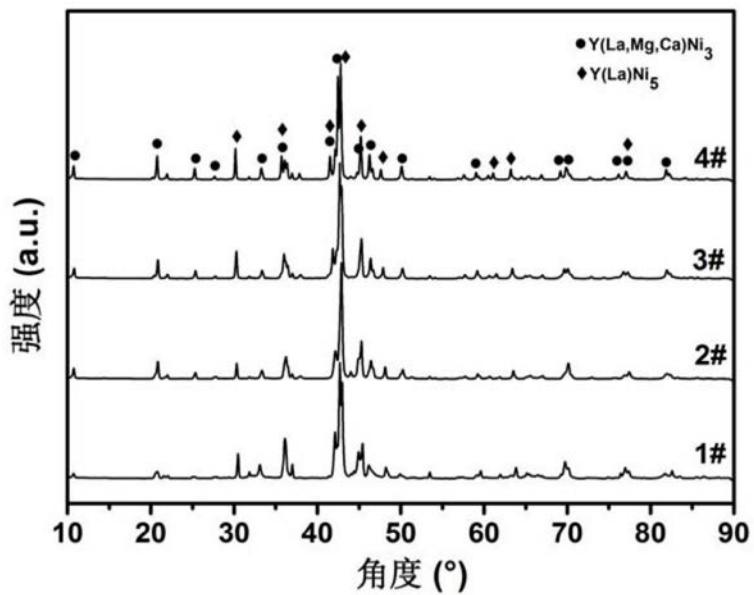


图1

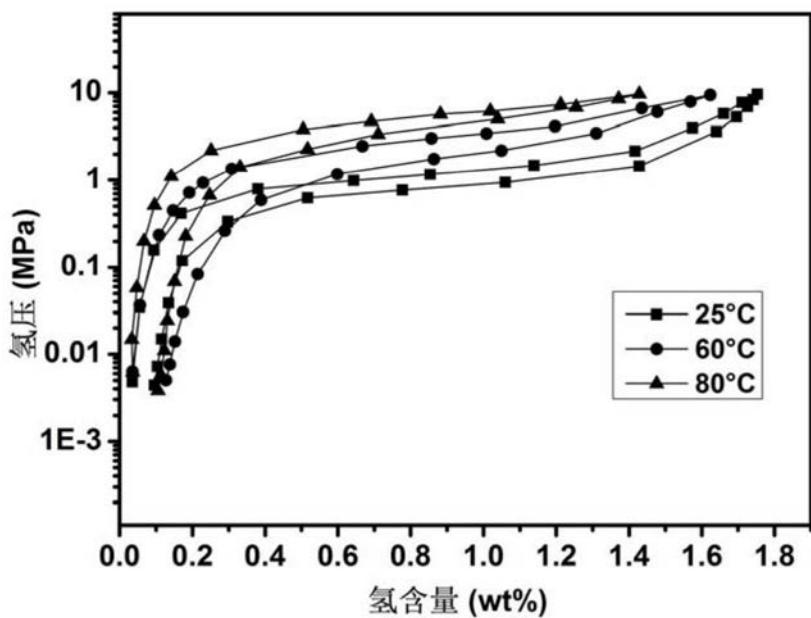


图2