



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108584869 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201810377416.3

B01J 20/02(2006.01)

(22)申请日 2013.04.18

(30)优先权数据

13/450,763 2012.04.19 US

(62)分案原申请数据

201380020576.8 2013.04.18

(71)申请人 奥佛电池公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 K·扬 B·瑞克曼

M·A·菲特岑口

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

(51)Int.Cl.

C01B 3/00(2006.01)

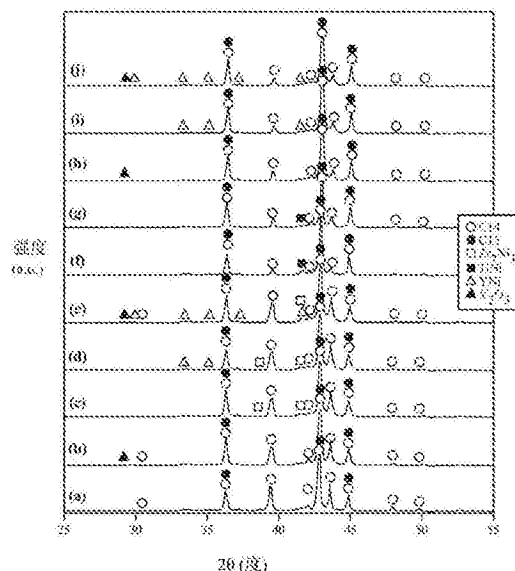
权利要求书1页 说明书15页 附图16页

(54)发明名称

具有改进的激活和高倍率性能的金属氢化物合金

(57)摘要

本发明涉及一种多相金属氢化物合金材料,其中包括改性剂元素,所述合金材料主要地是Ni,并且还包含:具有AB_x型晶体结构的第一主相或相组,所述第一主相或相组具有大于0的其中所述改性剂元素的浓度;和第二相,其中所述第二相中所述改性剂元素的浓度比所述第一相或相组中所述改性剂元素的浓度高至少10倍,所述合金能够可逆地吸收和解吸氢。本发明还涉及一种包含该合金材料的可充电金属氢化物电池。



1. 一种多相金属氢化物合金材料,其中包括改性剂元素,所述合金材料主要地是Ni,并且还包含:

具有 AB_x 型晶体结构的第一主相或相组,所述第一主相或相组具有大于0的其中所述改性剂元素的浓度;和

第二相,其中所述第二相中所述改性剂元素的浓度比所述第一相或相组中所述改性剂元素的浓度高至少10倍,所述合金能够可逆地吸收和解吸氢。

2. 根据权利要求1所述的合金,其中所述第二相中所述改性剂元素的浓度比所述第一相或相组中所述改性剂元素的浓度高至少50倍。

3. 根据权利要求1所述的合金,其中所述第二相中所述改性剂元素的浓度比所述第一相或相组中所述改性剂元素的浓度高至少100倍。

4. 根据权利要求1所述的合金,其中所述第二相是非晶体或不具有与所述主相相同的晶体结构。

5. 根据权利要求1所述的合金,其中在其第一相或相组中所述改性剂元素的浓度等于或小于4原子百分比。

6. 根据权利要求1所述的合金材料,其中所述改性剂元素为轻稀土元素。

7. 根据权利要求1所述的合金材料,其中所述改性剂元素为钇。

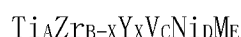
8. 根据权利要求1所述的合金,其中所述合金包括Ti、Zr、V、Ni和所述改性剂元素。

9. 根据权利要求1所述的合金材料,其中所述第一相或相组具有莱夫斯相晶体结构。

10. 根据权利要求9所述的合金材料,其中所述第二相不具有所述莱夫斯相晶体结构。

11. 根据权利要求1所述的合金材料,其中所述第一相具有 AB_2 型晶体结构。

12. 根据权利要求1所述的合金,其具有通式:



其中A、B、C和D各自独立地大于0且小于或等于50原子百分比;X大于0且小于或等于4原子百分比;M是选自Co、Cr、Sn、Al和Mn的一种或多种金属;并且E在0-30原子百分比的范围内。

13. 根据权利要求12所述的合金,其中A、B、C和D各自独立地在5-50原子百分比的范围内。

14. 根据权利要求12所述的合金,其中M包含至少两种所述金属,并且其中在所述合金中所述至少两种金属中没有一种以大于10原子百分比的量存在。

15. 一种可充电金属氢化物电池,其包含如权利要求12所述的合金。

具有改进的激活和高倍率性能的金属氢化物合金

[0001] 本申请是由奥佛电池公司于2013年4月18日提交的国际申请号为PCT/US2013/037125的发明名称为“具有改进的激活和高倍率性能的金属氢化物合金”的国际申请的分案申请。该国际申请PCT/US2013/037125进入中国国家阶段的日期为2014年10月17日,国家申请号为201380020576.8。

技术领域

[0002] 本发明涉及合金材料及其制造方法。特别是,本发明涉及能够吸收和解吸氢的金属氢化物合金材料。特别是,本发明涉及其中包含改性剂元素(modifier element)的多相金属氢化物型合金材料。

背景技术

[0003] 如在本领域中知道的,某些合金材料能够吸收和解吸氢。这些材料可作为氢存储介质和/或作为金属氢化物电池、燃料电池、金属氢化物空气电池系统等的电极材料。这样的材料一般被称为金属氢化物材料。

[0004] 关于其成员组成元素占据的结晶位,在金属氢化物电池系统中具有应用的一类特定的金属氢化物材料被称为 AB_x 类材料。 AB_x 型材料例如在美国专利5,536,591和美国专利6,210,498中公开,二者的公开内容都通过引用并入本文。目前,强烈关注的是将被称为 AB_2 合金的特定组 AB_x 材料应用在金属氢化物电池系统中。这是由于下述事实:不同于很多目前使用的 AB_5 合金材料, AB_2 型合金材料一般不加入大量昂贵、稀土元素。此外,包含 AB_2 材料的电池一般表现出高的电荷存储容量。

[0005] 如在本领域中知晓的,在使用前,金属氢化物电池必须经历激活过程。该过程典型地包括:让电池通过一次或多次特别勾画(profiled)的充/放电周期,并且该过程是必要的以确保电池显示其最大电荷存储容量。高倍率(high-rate)性能是任何电池系统的另一个重要参数,并且是电池以高倍率传递能量的能力的量度。高倍率性能在大功率应用中是非常重要的参数,例如电动汽车、电动工具等,其中必须迅速提供大量电力。

[0006] 在此之前, AB_2 材料在金属氢化物电池系统中的应用受到限制,这是由于下述事实:与 AB_5 等材料相比, AB_2 材料往往难以激活并表现出低的高放电率性能。如将在下文详细解释的,本发明认识到,如果 AB_2 金属氢化物合金包含催化第二相,那些合金的激活和高倍率性能将显著提升。进一步,依据本发明,已经发现,这些相可以通过将改性剂元素引入合金材料中形成。

[0007] 本发明的材料至少包括第一相和第二相。第一相(其可包含相组)具有 AB_2 型晶体结构并且也被称为“主相”。第二相包含显著高于第一相中浓度的改性剂元素浓度。本发明材料成本相对低,并且当其并入金属氢化物电池系统中时将表现出大电荷存储容量,连同显著地改进的激活和高倍率放电性能。本发明的这些和其他优势将从接下来的附图、讨论和描述中显现出来。

发明内容

[0008] 发明概述

[0009] 公开的是其中包含改性剂元素的金属氢化物合金材料。该合金包含具有 AB_x 型晶体结构的第一相或相组,以及第二相,该第二相中的改性剂元素浓度高于第一相或相组中改性剂元素的浓度。该合金能够可逆地吸收和解吸氢。在具体实例中,第一主相或相组具有 AB_2 型晶体结构。在具体实例中,第二相中改性剂元素的浓度比第一相组中改性剂元素浓度高至少10倍,并且在一些实例中高至少50倍或100倍。在某些实施方式中,第二相是非晶体相,或者如果它是晶体,则其晶体结构不同于主相的晶体结构。

[0010] 在某些实例中,合金体相中改性剂元素的浓度大于0且等于或小于4原子百分比。改性剂元素可以是例如钪的轻稀土元素。在某些实例中,该合金可包含Ti、Zr、B、Ni和改性剂元素。在具体实例中,第一相或相组可包括一个或多个莱夫斯(Laves)相,比如C14、C15和/或C36相。

[0011] 在具体实例中合金具有通式:

[0012] $Ti_AZr_B-xY_xV_cNi_dMe$

[0013] 其中A、B、C和D各自独立地大于0且小于或等于50原子百分比;X大于0且小于或等于4原子百分比;M是选自Co、Cr、Sn、Al和Mn中的一种或多种金属;并且E在0-30原子百分比的范围内。

[0014] 还公开了包含该合金材料的电池。

[0015] 一般而言,本发明涉及以下实施方案。

[0016] 1.一种多相金属氢化物合金材料,其中包括改性剂元素,所述合金材料包含:

[0017] 具有 AB_x 型晶体结构的第一主相或相组;和

[0018] 第二相,所述第二相中所述改性剂元素的浓度大于所述第一相或相组中所述改性剂元素的浓度,所述合金能够可逆地吸收和解吸氢。

[0019] 2.根据实施方案1所述的合金,其中所述第二相中所述改性剂元素的浓度比所述第一相或相组中所述改性剂元素的浓度高至少10倍。

[0020] 3.根据实施方案1所述的合金,其中所述第二相中所述改性剂元素的浓度比所述第一相或相组中所述改性剂元素的浓度高至少50倍。

[0021] 4.根据实施方案1所述的合金,其中所述第二相中所述改性剂元素的浓度比所述第一相或相组中所述改性剂元素的浓度高至少100倍。

[0022] 5.根据实施方案1所述的合金,其中所述第二相是非晶体或不具有与所述主相相同的晶体结构。

[0023] 6.根据实施方案1所述的合金,其中在其体相中所述改性剂元素的浓度大于0且等于或小于4原子百分比。

[0024] 7.根据实施方案1所述的合金材料,其中所述改性剂元素为轻稀土元素。

[0025] 8.根据实施方案1所述的合金材料,其中所述改性剂元素为钪。

[0026] 9.根据实施方案1所述的合金,其中所述合金包括Ti、Zr、V、Ni和所述改性剂元素。

[0027] 10.根据实施方案1所述的合金材料,其中所述第一相或相组具有莱夫斯相晶体结构。

- [0028] 11. 根据实施方案10所述的合金材料,其中所述第二相不具有所述莱夫斯相晶体结构。
- [0029] 12. 根据实施方案1所述的合金材料,其中所述第一相具有AB₂晶体结构。
- [0030] 13. 根据实施方案1所述的合金,其具有通式:
- [0031] $\text{Ti}_A\text{Zr}_B\text{-xY}_x\text{V}_C\text{Ni}_D\text{M}_E$
- [0032] 其中A、B、C和D各自独立地大于0且小于或等于50原子百分比;X大于0且小于或等于4原子百分比;M是选自Co、Cr、Sn、Al和Mn的一种或多种金属;并且E在0-30原子百分比的范围内。
- [0033] 14. 根据实施方案13所述的合金,其中A、B、C和D各自独立地在5-50原子百分比的范围内。
- [0034] 15. 根据实施方案13所述的合金,其中M包含至少两种所述金属,并且其中在所述合金中所述至少两种金属中没有一种以大于10原子百分比的量存在。
- [0035] 16. 一种可充电金属氢化物电池,其包含如实施方案13所述的合金。
- [0036] 17. 一种多相金属氢化物合金材料,其中包括改性剂元素,所述合金材料包含:
- [0037] 具有AB₂型晶体结构的第一主相或相组;和
- [0038] 第二相,所述第二相中所述改性剂元素的浓度大于所述第一相或相组中所述改性剂元素的浓度,所述合金能够可逆地吸收和解吸氢。
- [0039] 附图简述
- [0040] 图1是本发明原理说明性十种合金系列的X射线衍射数据的描绘;
- [0041] 图2是对于根据本发明的一系列合金,晶胞体积变化作为改性剂元素浓度的函数的描绘;
- [0042] 图3a-3h是一系列显微照片,示出了本发明说明性的一系列合金的反向散射电子图像(BEI);
- [0043] 图4a和4b是描绘本发明说明性的合金的组成作为其改性剂元素浓度的函数的图;
- [0044] 图5a至5d描绘本发明说明性的一系列合金的储氢等温线;
- [0045] 图6a和6b是对于含有本发明说明性的合金的一系列金属氢化物电池描绘满放电容量对周期数的图;
- [0046] 图6c和6d是对于含有本发明说明性的合金的一系列金属氢化物电池描绘满放电容量作为周期数的函数的图;和
- [0047] 图7是对于本发明说明性的合金描绘电荷转移电阻和双层电容的乘积作为改性剂浓度的函数的图。

具体实施方式

[0048] 本发明涉及表现出改进的激活和高倍率放电性能的多相AB₂合金。如在本领域知道的,AB₂型金属氢化物合金材料在其中可通常包含几个不同的相,例如本领域中已知的C₁₄和C₁₅相。但是,应当指出这些相均表现出AB₂晶体结构。因此,在本公开内容中,该合金的AB₂主相组分被称为“第一相或相组”。不同于现有技术,本发明合金在其中包含改性剂元素,其促进形成了不同的相,被称为“催化相”或“第二相”。如将在下文详细说明了,该第二相中改性剂元素的浓度显著高于具有AB₂晶体结构的第一主相或相组中的。虽然不希望受到推测

的限制,但申请人提出第二催化相的存在引起了本发明合金改进的激活和高倍率性能。

[0049] 如在本领域知道的,有大量元素可被用于形成 AB_2 型金属氢化物材料,并且这些元素可包括但不限于Ti、Zr、V、Cr、Mn、Co、Ni、Sn、Si、B、Al以及较少量的其它金属和非金属。

[0050] 有许多元素可被用作本发明中的改性剂。选择改性剂元素以便占据 AB_2 晶体结构中的A位,并取代该 AB_2 结构上正常存在于那个位点上的一个或多个元素。虽然不希望受到推测的限制,但申请人认为改性剂元素的存在可能破坏或扭曲 AB_2 材料的部分的晶体结构,从而有益地改变其电化学性能。由于本文提供的教导,本领域普通技术人员能够基于其原子半径和电负性的知识容易选择合适的改性剂元素,使其取代 AB_2 合金中的特定A位元素。在本发明中具有应用的一组改性剂元素包括稀土元素,特别是例如钇(Y)的轻稀土元素。

[0051] 通常,改性剂元素存在于本发明合金体相中的浓度至多为10原子百分比,在特定实例中至多为5原子百分比。在一些特定实例中,已经发现最佳浓度位于2-4原子百分比的范围内。如将在下文详细说明了,分析本发明材料表明,本发明材料的第二催化相中改性剂元素的浓度显著高于主 AB_2 结构相或相组中。在许多实例中,第二相中改性剂的浓度比第一相或相组中的高至少10倍;在具体实例中,第二相中的浓度至少是第一相或相组中的50倍;并且在一些实例中,第二相中的浓度比第一相或相组中的高至少100倍。在一些实例中,第二相可以具有与一个或多个 AB_2 主相的晶体微观结构不同的微观结构。就这一点而言,第二相的结构也可以是晶体,或者可以是非晶体。

[0052] 本发明通过一系列实验来说明,其中制备和评估了十组不同的 AB_2 合金材料。该合金材料是典型的 AB_2 材料,包括Ti、Zr、V、Cr、Mn、Co、Ni、Sn和Al的基本组成。在该实验系列中,钇被用作改性剂元素,并且其浓度在0-4原子百分比的范围变化(除非另行说明,本公开中所述的所有浓度均以原子百分比计)。第一组材料,指定177系列,相对于钴浓度包含相对高的铬浓度,而第二组材料,指定193系列,铬相对于钴浓度较低。依照本领域标准实践制备材料,并关于结构、组成和氢吸收以及解吸性能评价它们的性能。将该材料并入金属氢化物蓄电池组电池并评价其电化学性能。

[0053] 具体参考多相 AB_2 MH材料描述的本发明也可关于其它多相MH材料实施,例如 AB_3 和通过在 A_2B_4 层之间插入各种数目的 AB_5 (1到4)层制得的类似衍生合金,例如 A_2B_7 、 A_5B_{19} 和 AB_4 合金。

[0054] 试验

[0055] 本研究中使用的合金样品通过电弧熔炼过程制备,该过程在连续的氩气流下、使用非消耗性的钨电极和水冷却铜盘进行。每次运行前,将一片牺牲钛(sacrificial titanium)经历多个熔化-冷却周期以减少残留氧浓度。将每个12克的铸块再熔化并翻转多次以确保化学组成的均匀性。每个样品的化学组成利用Varian Liberty 100电感耦合等离子体(ICP)系统进行检查。Philips X'Pert Pro X射线衍射计(XRD)用来研究微观结构,具有能量色散光谱(EDS)性能的JOEL-JSM6320F扫描电子显微镜(SEM)用来研究相分布和组成。每个样品的PCT特性使用Suzuki-Shokan多通道PCT系统测定。在PCT分析中,每个样品首先在25atm氢压下通过300℃和室温之间的2小时热循环激活。30℃和60℃的PCT等温线随后被测定。然后依照公开在例如下述出版物中的现有技术,将该材料并入金属氢化物蓄电池组电池:K.Young、M.A.Fetcenko、T.Ouchi、F.Li、J.Koch,J.Alloys Compd.464(2008)238和K.Young、M.A.Fetcenko、J.Koch、K.Morii、T.Shimizu,J.Alloys Compd.486(2009)559,其

公开内容通过引用并入本文。

[0056] 通过Zr被Y部分替换,设计两个系列的合金((177)-Ti₁₂Zr_{21.5-x}Y_xV₁₀Cr_{8.5}Mn_{5.6}Co_{1.5}Ni_{40.2}Sn_{0.3}Al_{0.4}和(193)-Ti₁₂Zr_{21.5-x}Y_xV₁₀Cr_{3.5}Mn_{4.1}Co_{8.0}Ni_{40.2}Sn_{0.3}Al_{0.4}, x=0到4)。基于C14/C15混合结构和来自相丰度以及化学计量的影响的早期研究,选择这两个系列的基础合金(177和193)。表1列出了每个合金的设计组成、平均电子密度(e/a)和B/A化学计量比。

[0057]

表 1
设计组成和 ICP 结果 (at.%)

合金 编号		Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Y	e/a	B/A
177	设计	12.0	21.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	0.0	6.951	1.99
	ICP	12.2	21.6	10.2	8.4	4.8	1.5	40.6	0.3	0.5	0.0	6.954	1.96
177Y1	设计	12.0	20.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	1.0	6.941	1.99
	ICP	12.2	20.5	10.0	8.4	5.2	1.5	40.4	0.3	0.4	1.0	6.935	1.96
177Y2	设计	12.0	19.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	2.0	6.931	1.99
	ICP	12.4	19.8	10.0	8.2	4.8	1.5	40.5	0.4	0.5	1.9	6.929	1.93
177Y3	设计	12.0	18.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	3.0	6.921	1.99
	ICP	12.4	18.5	10.1	8.3	4.1	1.5	41.2	0.3	0.6	2.9	6.928	1.96
177Y4	设计	12.0	17.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	4.0	6.911	1.99
	ICP	12.3	17.6	10.2	8.5	4.4	1.5	40.9	0.4	0.5	3.8	6.934	1.97
193	设计	12.0	21.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	0.0	7.131	1.99
	ICP	12.0	21.4	10.1	3.6	3.5	8.1	40.5	0.4	0.4	0.0	7.149	1.99
193Y1	设计	12.0	20.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	1.0	7.121	1.99
	ICP	11.9	20.4	10.2	3.6	3.7	8.1	40.3	0.3	0.3	1.1	7.120	1.99
193Y2	设计	12.0	19.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	2.0	7.111	1.99
	ICP	12.0	19.2	10.0	3.5	3.5	8.0	40.8	0.3	0.5	2.2	7.126	1.99
193Y3	设计	12.0	18.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	3.0	7.101	1.99
	ICP	12.2	18.5	10.0	3.5	3.4	8.0	40.7	0.4	0.5	2.9	7.124	1.98
193Y4	设计	12.0	17.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	4.0	7.091	1.99
	ICP	12.1	17.6	10.1	3.5	3.0	8.0	41.0	0.3	0.6	3.7	7.104	1.99

[0058] 依照设计的组成,两个系列的合金是化学计量的AB₂合金,对于177系列,主要相是C14,并且对于193系列,主要相是C15,这是由于Cr和Co具有不同数量的外层电子(分别是6

和9)。同一个表中展示的ICP结果与设计值相近,除了在电弧熔融样品中存在的小的Mn不均一性。基于ICP分析的平均合金组成计算出的e/a值和B/A比与设计值十分相近。

[0059] 对如此制备的合金进行结构分析,并且图1展示了十个合金的XRD图。全部主峰可适合于六边形C14 (MgZn₂) 和面心立方C15 (MgCu₂) 结构,有多个重叠。除了莱夫斯相,微小相也存在,例如TiNi、Zr₇Ni₁₀、YNi和Y₂O₃。在下文表2列出了各合金的从XRD图计算的C14和C15相的晶格常数——a/c长宽比和晶胞体积。

[0060]

表 2

本研究合金的 XRD 和气相存储性能的总结

合金 编号	C14 晶格 常数 a (Å)	C14 晶格 常数 c (Å)	a/c 长宽比	C14 晶胞 体积 (Å ³)	C14 晶粒大 小 (Å)	C15 晶格 常数 a (Å)	C15 晶胞 体积 (Å ³)	C15 晶粒大 小 (Å)	C14 相丰度 (%)	C15 相丰度 (%)	Zr ₇ Ni ₁₀ 相丰度 (%)	TiNi 相丰度 (%)	YNi 相丰度 (%)	Y ₂ O ₃ 相丰度 (%)
177	4.977	8.138	0.6115	174.6	638	7.017	345.6	407	74	11	ND	15	ND	ND
177Y 1	4.970	8.110	0.6128	173.5	503	7.012	344.8	505	40	60	ND	ND	ND	0.6
177Y 2	4.970	8.113	0.6126	173.5	514	7.013	344.9	453	37	56	4	ND	3	ND
177Y 3	4.966	8.121	0.6116	173.4	430	7.011	344.7	470	41	54	2	ND	3	ND
177Y 4	4.963	8.104	0.6124	172.8	479	7.008	344.2	458	40	54	1	ND	4	0.7
193	4.978	8.112	0.6137	174.1	872	7.003	343.4	647	32	67	ND	1	ND	ND
193Y 1	4.961	8.088	0.6133	172.4	> 1000	6.998	342.7	595	13	84	ND	3	ND	ND
193Y 2	4.956	8.092	0.6124	172.1	> 1000	6.994	342.1	646	17	83	ND	ND	ND	0.6
193Y 3	4.954	8.069	0.6140	171.5	859	6.989	341.4	736	11	89	ND	ND	ND	ND
193Y 4	4.952	8.073	0.6134	171.5	667	6.987	341.0	672	18	79	ND	ND	2	0.5

[0061] 随着Y含量在两个系列合金中增加,C14和C15相的晶格常数a和晶胞体积都减小。

晶格常数 c 在含有Si的合金中小于不含Si的合金中的。Y在莱夫斯相合金中当与被替换的Zr (**1.771 Å**)相比时具有更大的金属半径(**1.990 Å**) ,预计其增大晶胞体积(假定Y在合金中分布均匀)。随着Y加入晶胞收缩的这一发现(如图2所示)将在下文进一步讨论。

[0062] 各合金的C14和C15晶粒大小使用在XRD图中的C14 (103) 和C15 (220) 峰的半峰宽(FWHM)、通过Scherrer方程估计并在表2列出。当与基础合金相比时,177系列中包含Y的合金有较小的C14和较大的C15晶粒,而193系列合金中晶粒大小的改变不遵循任何趋势。

[0063] 通过SEM研究了两系列合金的微观结构,并且掺杂Y的合金的反向散射电子图像(BEI)呈现在图3a-3h中。将样品安装在环氧树脂块上并抛光,然后在进入SEM室前清洗并干燥。通过EDS研究几个区域中的组成(在显微照片中以数字区分);结果列在表3中。基于组成计算的B/A比值和 e/a 值列在同一表格中。所有合金由作为主相的 AB_2 和一种或多种第二相(AB 、 Zr_7Ni_{10} 、富含(Y, Sn) 或 Y_2O_3) 构成。表格中主 AB_2 相组成被加粗以突出,并且其Zr、Ti和Y含量作为设计Y含量的函数被绘制在图4a和4b中。

[0064]

表 3

SEM 显微照片中指定区域的 EDS 结果 at.% (图 3)

合金 编号	区域	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Y	B/A	c/a	相
177	1	17.7	26.6	1.1	0.4	1.3	0.4	48.1	4.0	0.4	0.0	1.3	7.36	AB/Zr ₇ Ni ₁₀
	2	23.5	21.0	1.2	0.4	1.7	0.6	50.5	0.7	0.4	0.0	1.2	7.20	AB
	3	12.6	23.3	9.5	4.8	5.5	1.3	42.5	0.2	0.3	0.0	1.8	6.99	AB ₂
	4	9.9	22.9	14.1	10.5	7.2	1.6	33.0	0.2	0.6	0.0	2.0	6.64	AB ₂
	5	5.0	82.0	2.2	1.0	0.8	0.2	8.5	0.3	0.0	0.0	0.1	4.62	ZrO ₂
177Y1	图 3a-1	9.5	11.8	4.1	2.9	2.2	0.9	32.0	15.1	0.8	20.5	1.4	7.42	Y, Sn-富
	图 3a-2	11.9	20.8	11.0	8.7	4.8	1.6	40.2	0.2	0.5	0.3	2.0	6.93	AB ₂
	图 3a-3	9.5	21.4	13.4	14.6	6.1	1.9	32.5	0.1	0.5	0.1	2.2	6.66	AB ₂
	图 3a-4	11.4	20.7	11.7	9.4	5.4	1.7	39.0	0.2	0.5	0.1	2.1	6.91	AB ₂
	图 3a-5	12.7	20.9	8.9	6.2	4.4	1.3	44.6	0.1	0.5	0.3	1.9	7.08	AB ₂
	图 3a-6	11.0	20.8	12.2	10.9	5.5	1.8	37.1	0.1	0.6	0.1	2.1	6.83	AB ₂
	图 3a-7	13.5	20.7	8.2	5.8	4.1	1.4	45.5	0.0	0.5	0.3	1.9	7.11	AB ₂
177Y2	图 3b-1	9.7	14.3	5.8	4.4	2.5	0.8	33.5	12.3	0.8	15.8	1.5	7.34	Y, Sn-富
	图 3b-2	13.8	20.3	8.4	5.9	3.8	1.4	45.3	0.1	0.5	0.5	1.9	7.10	AB ₂
	图 3b-3	11.5	17.1	7.7	5.7	3.5	1.1	42.8	3.8	0.6	6.3	1.9	7.23	混合物
	图 3b-4	12.6	20.2	11.1	8.1	4.7	1.7	40.8	0.0	0.5	0.2	2.0	6.94	AB ₂

[0065]

合金 编号	区域	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Y	B/A	c/a	相
	图 3b-5	13.1	19.8	8.0	5.6	4.0	1.3	46.1	0.1	0.5	1.5	1.9	7.13	AB ₂ -2
	图 3b-6	11.4	20.4	13.1	10.6	5.1	1.7	37.0	0.1	0.5	0.1	2.1	6.81	AB ₂
	图													
	3b-7	12.4	20.7	8.9	6.6	4.0	1.5	44.8	0.0	0.6	0.5	2.0	7.09	AB ₂
177Y3	图 3c-1	12.0	21.9	10.0	6.5	5.6	2.1	40.9	0.1	0.6	0.3	1.9	6.96	AB ₂
	图 3c-2	13.8	25.9	0.8	0.2	0.8	0.7	56.6	0.0	0.3	1.0	1.5	7.46	Zr ₇ Ni ₁₀
	图 3c-3	20.6	17.9	1.3	0.7	2.1	1.4	51.2	0.1	0.7	4.0	1.4	7.20	AB
	图 3c-4	11.3	17.0	5.9	4.1	3.0	1.0	47.5	0.2	0.5	9.4	1.6	7.05	AB/AB ₂ -2
	图 3c-5	11.6	19.9	11.0	8.0	6.1	2.5	40.1	0.1	0.6	0.2	2.2	6.99	AB ₂
	图 3c-6	5.9	8.4	29.1	29.0	5.5	1.3	20.1	0.1	0.2	0.2	5.9	6.31	BCC
177Y4	图 3d-1	4.0	5.5	2.0	1.6	1.0	0.5	14.2	35.4	0.4	35.3	1.2	8.14	Y, Sn-富
	图 3d-2	6.0	8.7	2.3	1.7	1.4	0.5	53.2	0.5	0.7	24.5	1.5	7.09	AB
	图 3d-3	9.7	12.7	4.4	3.5	2.4	0.8	50.4	0.2	0.9	15.1	1.7	7.11	AB
	图 3d-4	11.4	17.5	9.0	7.4	4.0	1.4	44.4	0.1	0.7	4.0	2.0	7.05	AB ₂ -2
	图 3d-5	13.0	18.7	11.5	8.8	4.4	1.6	40.8	0.0	0.5	0.6	2.1	6.94	AB ₂
	图 3d-6	11.3	12.1	6.1	4.5	3.2	1.1	36.2	0.0	0.4	25.2	1.1	6.22	Y ₂ O ₃
	图 3d-7	10.9	7.3	2.7	1.9	1.6	0.4	61.1	0.3	0.7	13.1	2.2	7.69	Y ₂ O ₃
193	1	17.5	25.1	1.5	0.4	1.2	2.5	50.7	0.9	0.2	0.0	1.2	7.30	Zr ₇ Ni ₁₀

[0066]

合金 编号	区域	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Y	B/A	c/a	相
	2	11.6	22.3	12.2	7.6	5.8	5.4	34.6	0.1	0.4	0.0	1.9	6.80	AB ₂
	3	20.1	20.9	3.7	1.5	2.5	3.4	47.2	0.4	0.3	0.0	1.4	7.18	AB
	4	6.0	72.0	3.1	1.3	1.4	1.3	14.4	0.3	0.3	0.0	0.3	5.06	ZrO ₂
193Y1	图 3e-1	18.6	15.4	3.2	0.8	1.6	4.4	46.3	2.3	0.5	6.9	1.4	7.25	Zr ₇ Ni ₁₀
	图 3e-2	24.1	17.1	2.1	0.5	1.3	5.0	48.6	0.0	0.5	0.7	1.4	7.22	Zr ₇ Ni ₁₀
	图 3e-3	10.5	21.1	12.5	4.5	3.9	9.3	37.4	0.2	0.4	0.1	2.2	7.05	AB ₂
	图 3e-4	11.7	21.0	10.2	3.3	3.3	8.2	41.1	0.1	0.5	0.3	2.0	7.13	AB ₂
	图 3e-5	21.6	17.0	2.8	0.6	1.5	4.9	48.9	0.3	0.5	1.7	1.5	7.26	Zr ₇ Ni ₁₀
	图 3e-6	20.1	12.1	2.4	0.5	1.3	4.1	38.7	16.9	0.4	3.4	1.8	8.25	SnO ₂
193Y2	图 3f-1	8.5	12.0	6.4	2.0	2.0	5.1	29.5	18.8	0.5	15.3	1.8	7.92	Y, Sn-富
	图 3f-2	16.4	17.8	5.6	1.7	2.2	5.6	47.7	0.1	0.6	2.2	1.7	7.28	AB/AB ₂
	图 3f-3	12.2	20.0	9.1	3.1	2.9	7.5	43.1	0.1	0.7	1.4	2.0	7.19	AB ₂ -2
	图 3f-4	12.6	19.8	10.4	3.8	3.2	8.4	40.7	0.0	0.5	0.5	2.0	7.12	AB ₂
	图 3f-5	12.1	19.9	8.9	3.0	2.8	7.6	43.6	0.1	0.5	1.5	2.0	7.22	AB ₂ -2
	图 3f-6	10.8	21.0	11.2	3.5	3.3	8.8	40.3	0.2	0.4	0.4	2.1	7.15	AB ₂
193Y3	图 3g-1	11.5	16.8	7.3	2.4	2.7	5.9	45.6	0.8	0.6	6.4	1.9	7.24	AB ₂ -2
	图 3g-2	12.1	19.5	12.1	4.1	3.6	9.2	38.2	0.1	0.5	0.6	2.1	7.06	AB ₂
	图 3g-3	11.6	19.6	11.4	4.0	3.7	8.9	39.2	0.3	0.4	0.8	2.1	7.12	AB ₂

[0067]

合金 编号	区域	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Y	B/A	c/a	相
	图 3g-4	12.4	22.6	10.4	3.3	3.3	8.0	38.6	0.1	0.5	0.7	1.8	6.98	AB ₂
	图 3g-5	18.8	15.0	4.9	1.5	2.4	5.7	47.3	0.2	0.5	3.5	1.7	7.25	AB/AB ₂
193Y4	图 3h-1	11.0	17.7	6.1	1.6	2.6	5.4	48.6	0.6	0.8	5.6	1.9	7.35	AB ₂ -2
	图 3h-2	9.5	14.4	3.6	1.0	2.3	3.3	54.3	0.1	1.1	10.6	1.9	7.45	AB ₂ -2
	图 3h-3	5.5	8.7	2.3	0.7	1.5	2.3	52.5	0.2	0.9	25.3	1.5	7.10	AB
	图 3h-4	12.4	19.0	10.2	3.3	2.8	8.3	42.3	0.0	0.6	1.1	2.1	7.19	AB ₂
	图 3h-5	25.6	11.1	1.4	0.2	1.3	4.5	49.1	0.1	0.9	5.7	1.4	7.17	AB/AB ₂
	图 3h-6	11.6	19.7	11.4	3.6	3.2	9.0	40.3	0.0	0.5	0.6	2.1	7.14	AB ₂
	图 3h-7	12.7	18.9	10.7	3.3	3.1	8.5	41.5	0.0	0.6	0.7	2.1	7.17	AB ₂
	图 3h-8	5.8	6.2	2.7	1.0	1.2	2.3	25.4	0.1	0.8	54.6	0.5	5.18	Y ₂ O ₃

[0068] 除了主AB₂相(其含非常少量的Y),在设计Y水平高于1at.%的合金中发现还有另一个AB₂相(在表3中标为AB₂-2),其具有较高的Y含量和相对低的V和Cr含量。显示最大差别的该相非常富含Sn和Y二者(a-1、b-1、d-1和f-1)。因为其低丰度并且与Sn-Y相图中的

Y₁₁Sn₉和Y₅Sn₄相的很多XRD峰重叠,所以相应的XRD峰难以识别,其碰巧与EDS鉴定出的组成相近。AB相可以是TiNi (在不含Y的合金中)或YNi (在掺杂Y的合金中)。偶尔地,金属氧化物包含物例如ZrO₂、SnO₂和Y₂O₃也在合金中被发现。

[0069] 表2列出了Jade 9软件分析的相丰度。在两个系列中,加入Y增大了C15相丰度。177系列的微观结构从主要是C14改变为C14:C15≈2:3的混合物,而193系列的微观结构随着Y加入保持主要是C15。C15相丰度的增大与主相的化学组成相关。至于第二相,在相对高Y含量(≥2at.%Y)的177系列合金中发现了少量的Zr₇Ni₁₀和YNi相。在177系列基础合金中发现的主第二相TiNi也出现在不含或低Y含量的193系列合金中。最后,在少数合金中看到极少量Y₂O₃相(<1%)。

[0070] 通过PCT研究合金的气相氢储存性能。图5a-d展示了在30和60℃测定的所得吸收和解吸等温线。在表4中总结了从PCT研究中获取的信息。

[0071] 表4

[0072] 在该研究中合金的气相氢储存性能总结

[0073] *表示由于存在双相导致的大滞后效应。

[0074]

合金编号	30℃ 下最大储氢(wt.%)	60℃ 下最大储氢(wt.%)	30℃ 下修正储氢(wt.%)	30℃ 解吸下中点压力(torr)	30℃ 下 PCT 滞后效应	30℃ 下 PCT 斜率
177	1.40	1.21	1.16	502	0.11	0.79
177Y1	1.38	1.32	1.11	410	0.17	0.77
177Y2	1.36	1.27	1.04	391	0.16	0.77
177Y3	1.31	1.28	1.04	404	0.20	0.75
177Y4	1.20	1.15	0.95	386	0.24	0.73
193	0.93	0.93	0.83	1820	0.07	0.74

[0075]

193Y1	0.96	0.90	0.88	1234	0.34*	0.69
193Y2	0.98	0.85	0.85	900	0.46*	0.70
193Y3	1.10	0.87	1.00	1246	0.11	0.66
193Y4	1.08	0.86	0.94	1333	0.11	0.65

[0076] 由于这两个系列合金的高平台压力,仅177系列的30℃ PCT显示完整的α(金属)到β(氢化物)转变,而其它三组等温线的平台区端点超出了PCT仪器的最大有效氢压力(8500托)。在177系列合金中,随着Y含量增加,最大和可逆储氢容量均减小。这些减小是由于在XRD中发现的晶胞收缩,这可归因于主相中减少的Zr含量(图4a)。在193系列中,30℃下测定的最大和可逆储氢容量随Y含量增加都增大而后减小。这一发现与通过晶胞收缩所预测的

不同,但可以通过由高平台压力引起的PCT等温线的不完整解释。同理,在60℃等温线中没有观测到储氢容量随Y含量增加而增大(图5d)。对于两个系列,掺杂Y的合金的解吸等温线30℃中点比不含Y的基础合金的低。这一发现很有趣,因为在掺杂Y的合金中发现的更小晶胞通常与具有更高平台压力的不稳定氢化物相关联。具有一个控制因子的如在图5a中的一系列PCT等温线的交叉点很少见。此外,在两个系列中,计算合金的氢化物生成热(基于原子百分比和主相组成元素的相应的氢化物生成热)显示掺杂Y的合金比不含Y的基础合金有更高(更少的负值)的氢化物生成热,这支持了金属-氢键强度随Y加入而减弱的论点。

[0077] 表4列出的PCT等温线的滞后效应通常被定义为 $\ln(P_a/P_d)$,其中 P_a 和 P_d 分别是吸收和解吸中点压力。滞后效应的量与在周期中合金的粉化率正相关(因此可用于预测)。在当前研究中,掺杂Y的合金有稍大的滞后现象,并且因此预期随着添加Y在氢化物/脱氢化物周期中的较高的粉化率。

[0078] 斜率(SF)通常被定义为76和3800托之间的存储容量与总容量之比,并且与合金中的无序度相关。在当前研究中,SF值并不随Y加入改变很大,因为只有少量Y被加入了主相中,这说明Y的加入不改变合金中的无序度。

[0079] 各合金的放电容量针对部分预充电的Ni(OH)₂阳极在富液型电池(flooded-cell)配置中进行测量。半电池测量前不做碱预处理。各个样品电极在50mA g⁻¹的恒电流密度下充电10小时,然后在50mA g⁻¹的电流密度下放电,随后是在12和4mA g⁻¹下的两次挽拉(pull)。由前13个周期获得的177和193系列合金的全容量(4mA g⁻¹)分别绘制在图6a和6b中。虽然不含Y的基础合金需要一或两个周期以达到稳定的全容量,但几乎所有的掺杂Y的合金在第一个周期即达到同样状态,证明其更快的激活。在177系列中,全容量随Y含量增加而减小,这与从PCT测量中发现的气相氢储存容量减小和从XRD分析中发现的晶胞体积收缩一致。在193系列中,含有Y的合金的全容量相似并且比不含Y的基础合金低。这一发现与XRD结果(较小晶胞)一致,但与30℃下测定的气相氢储存容量不同。HRD被定义为前13周期中在放电电流密度为50mA g⁻¹和4mA g⁻¹下测定的容量比,177和193系列合金的HRD被分别绘制在图6c和6d中。在两个系列合金中,随着合金中Y含量增加,HRD更快稳定并达到更高的值。表5中列出了周期10的全容量和HRD值。

[0080]

表 5
本研究中合金的电化学性能总结

合金 编号	第 10 周期 的全容量 (mAh g ⁻¹)	第 10 周期的 高倍率放电能 力	达到 90% HRD 的周期 数	扩散系数 <i>D</i> (× 10 ⁻¹¹ cm ² s ⁻¹)	交换电流 <i>I</i> ₀ (mA g ⁻¹)	-40°C 下电荷 转移电阻 (Ω g) (法拉第 g ⁻¹)	-40°C 下双 层电容 (法拉第 g ⁻¹)	-40°C 下 <i>RC</i> 乘积 (sec)
177	399	89%	11	5.6	25.8	184	0.12	22.1
177Y1	359	92%	10	10.8	5.6	261	0.29	75.7
177Y2	370	91%	8	12.4	19.1	97	0.40	38.8
177Y3	342	94%	5	12.4	19.3	44	0.43	18.9
177Y4	313	94%	1	12.5	16.3	42	0.56	23.5
193	335	90%	6	12.1	26.3	128	0.17	21.8
193Y1	305	91%	4	12.8	24.5	97	0.20	19.4
193Y2	310	93%	4	33.5	31.8	74	0.18	13.3
193Y3	305	95%	2	31.9	41.6	49	0.27	13.2
193Y4	298	98%	1	54.4	36.3	23	0.66	15.2

[0081] 在177系列中,由于包含Y的第二相的催化作用,HRD值随合金Y含量增加而增大。在193系列合金中,由于与在177系列中一样的原因,HRD值随Y含量增加而增大的更为显著。HRD达到90%时的周期数可用来评估激活行为,并且对于每个合金,已列在表5中。在两个系

列中,激活周期数都随Y含量增加而减小。含Y的第二相和C15丰度增加均有助于更容易的激活。为了总结迄今为止获得的电化学反应结果,Zr被Y部分替换促进了激活并增大HRD,但减小了两个系列合金的全容量。

[0082] 为了进一步了解HRD随Y含量增加而增大的原因,对体扩散系数(D)和表面交换电流(I_0)都进行了测量,值列在表5中。在177系列合金中,HRD的增大主要由于更好的体扩散,其来自更高的C15相丰度。在193系列合金中,HRD的增加来自于增加的体扩散和表面反应的结合。

[0083] 在-40℃下进行AC阻抗测试,研究低温特性。测量前,在100℃下,将压制的电极在30%KOH中激活4小时。各合金的电荷转移电阻(R)、双层电容(C)和RC乘积从科尔-科尔图(Cole-Cole plot)计算并列在表5中。在177系列中,随着Y含量增加,-40℃下电阻减小(177Y1合金例外,其还表现出低的室温交换电流),这是由于表面积增加,如从双层电容的增大可见。RC乘积(其排除表面积的贡献)被绘制在图7中作为设计的Y含量的函数。随Y含量增加,该曲线在开始表现出大的增长,并在随后降低。177系列合金的-40℃下电化学反应性能主要得益于增加的表面积。在193系列中,除了193Y4,表面积的增加不那么明显。根据图7中绘制的RC图判断,-40℃下电荷转移电阻的减小不是由于表面积的增加,而可归因于更多的活性表面。包含Y的第二相在改进激活、HRD和低温性能上可起决定性作用。

[0084] 以上试验系列显示,现有技术中那些典型的AB₂金属氢化物合金材料中含有改性剂元素钇在将它们并入金属氢化物蓄电池组电池时,显著提高了关于激活和高倍率性能的这些合金的性能。虽然该试验系列涉及数个特定组的合金材料和钇改性剂,但鉴于本文提出的教导,该试验系列能够实现并预测本发明的其它实施方式。例如,根据本文提出的教导,本领域技术人员也会想到可使用其它改性剂元素。对这些元素的要求是它们能够进入合金的主相,并促进其它第二相的生长,该第二相不存在于未掺杂的合金中。

[0085] 上述附图、讨论和描述阐明了本发明的一些具体实施方式,而不是意欲限制其实践。根据本文提供的教导,本发明的其它改进和变化对本领域中普通技术人员是容易明白的。限定本发明范围的是所附权利要求,包括所有等价物。

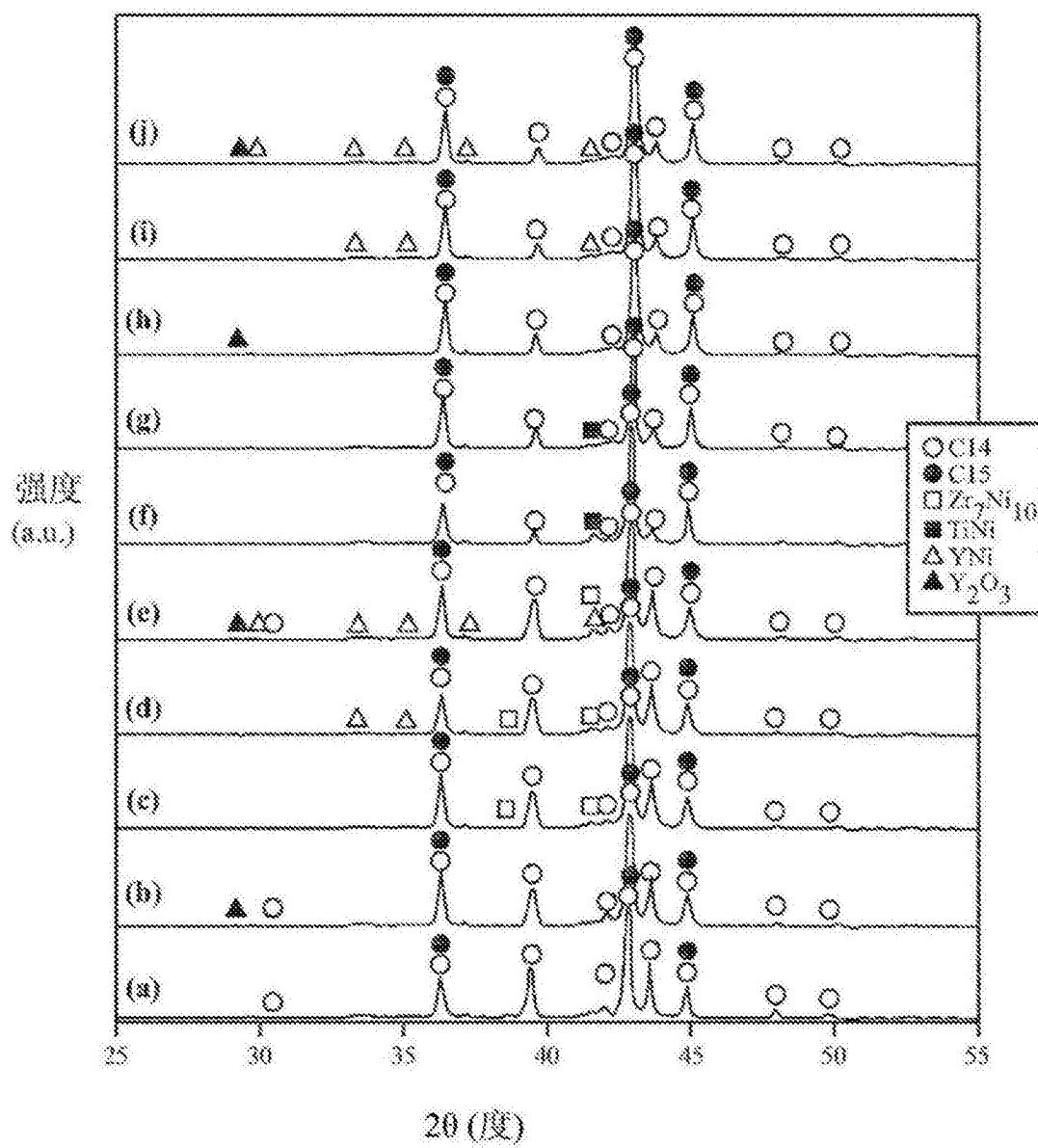


图1

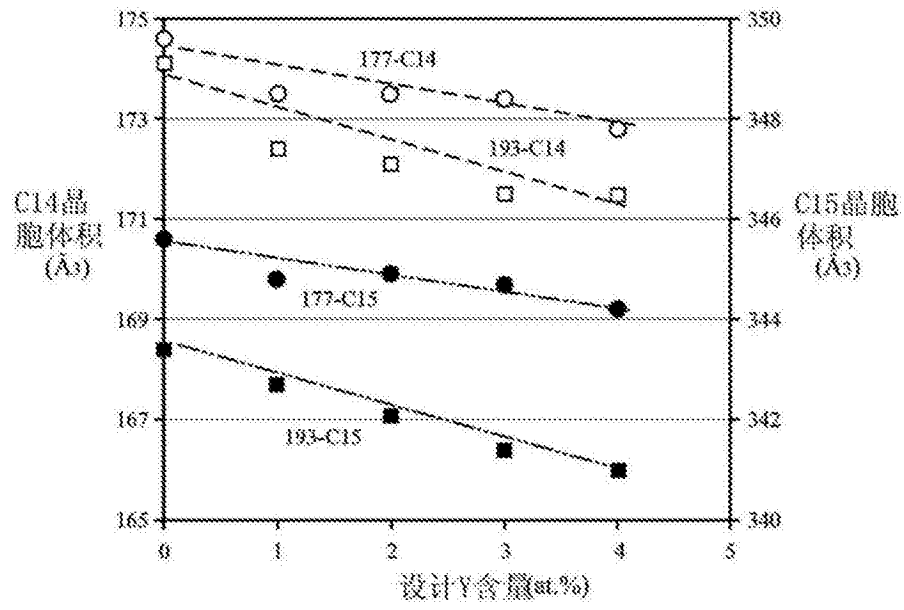


图2

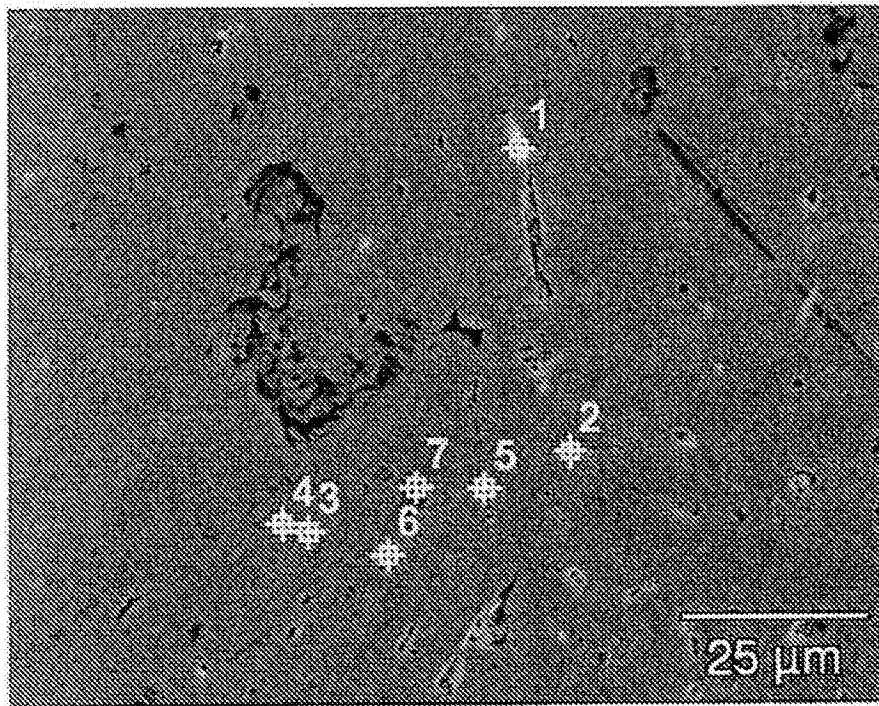


图3A

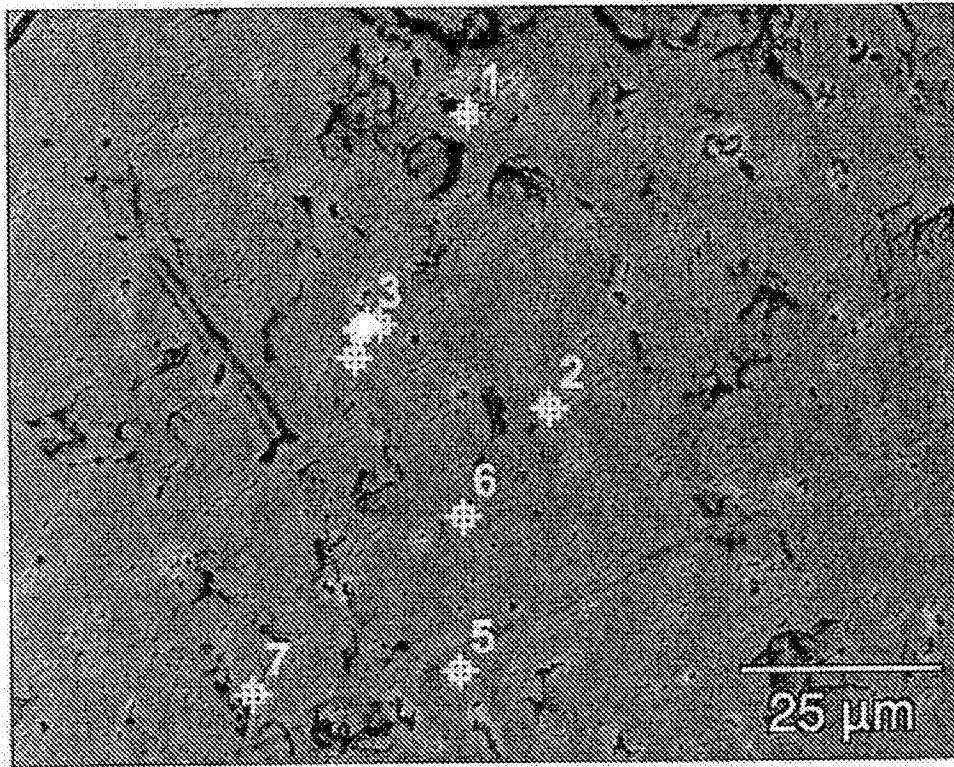


图3B

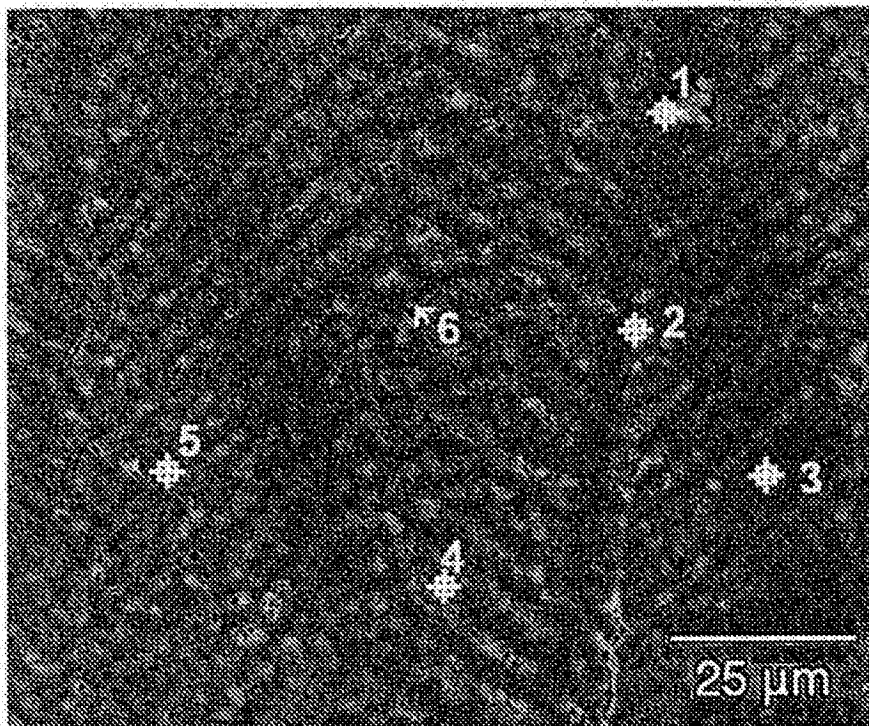


图3C

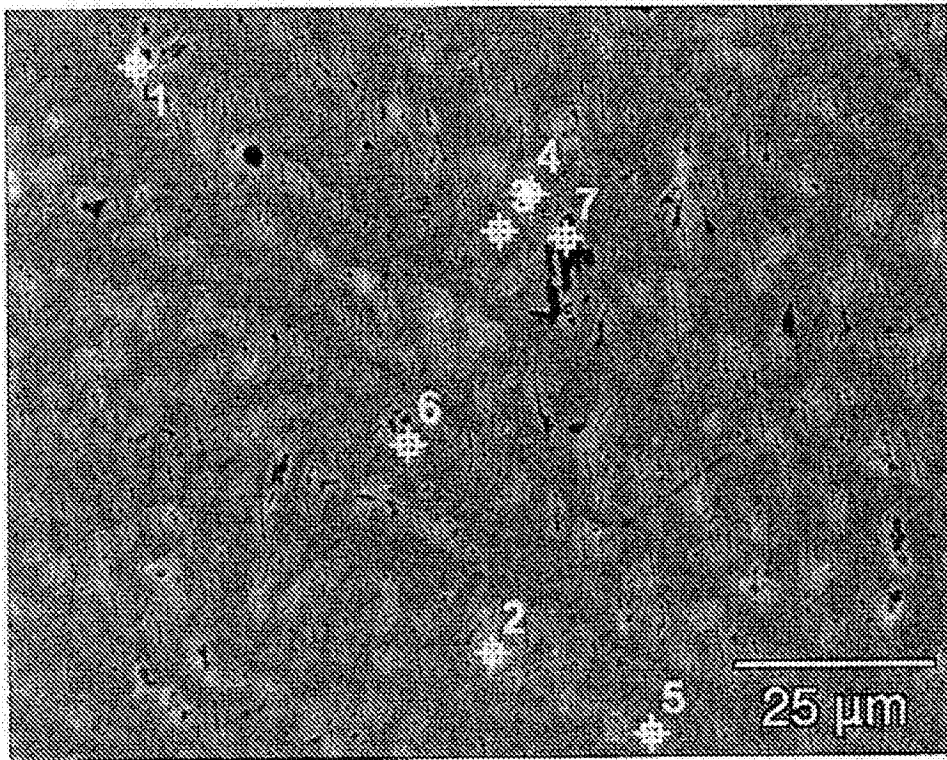


图3D

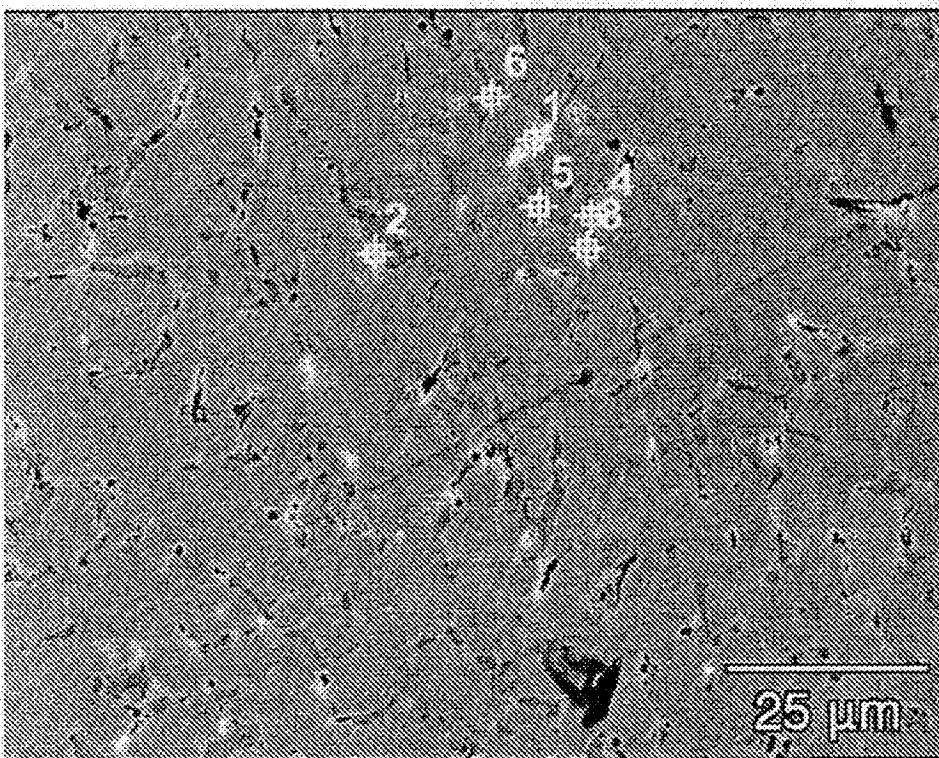


图3E

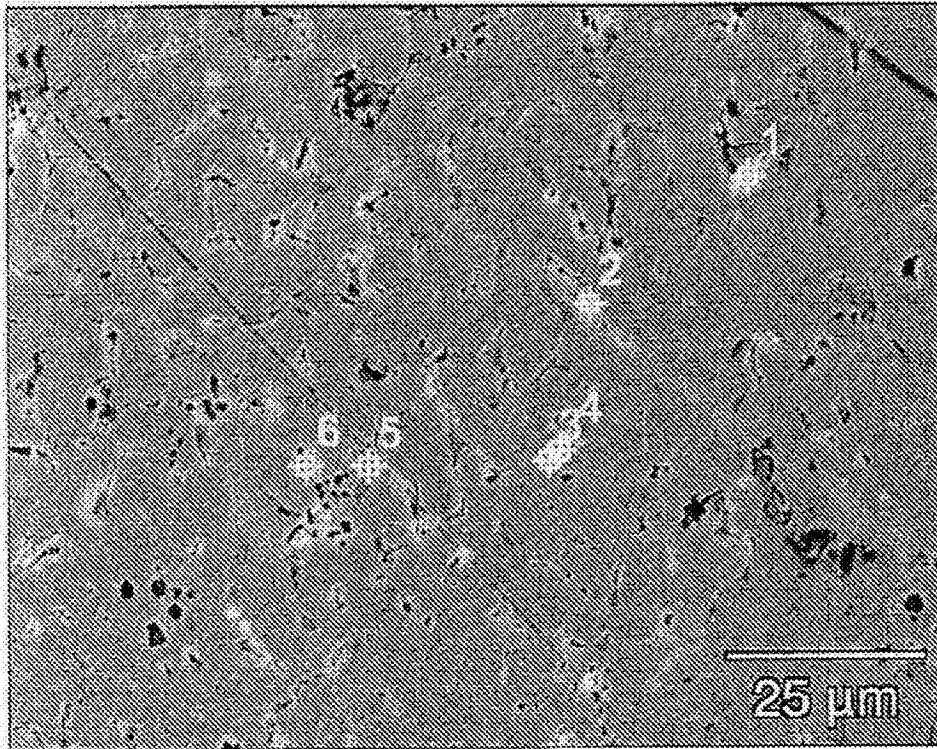


图3F

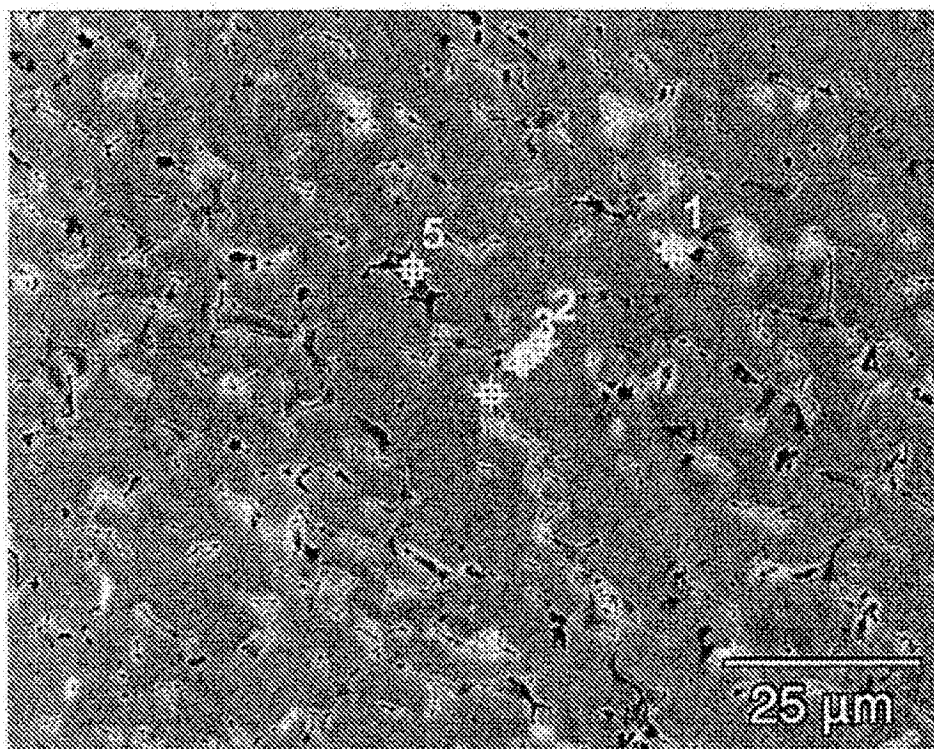


图3G

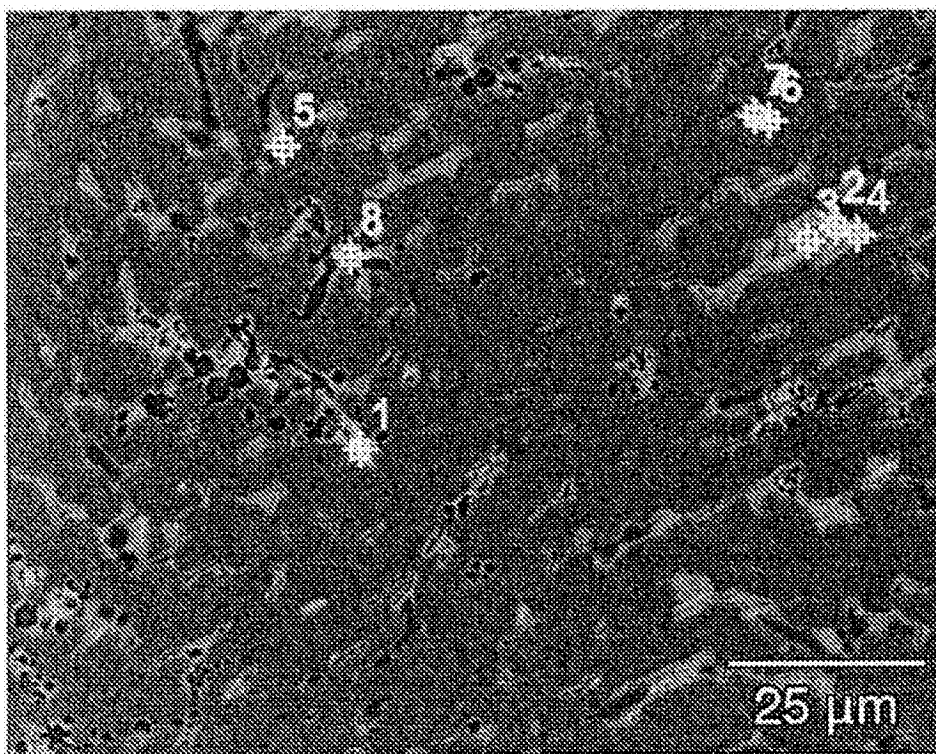


图3H

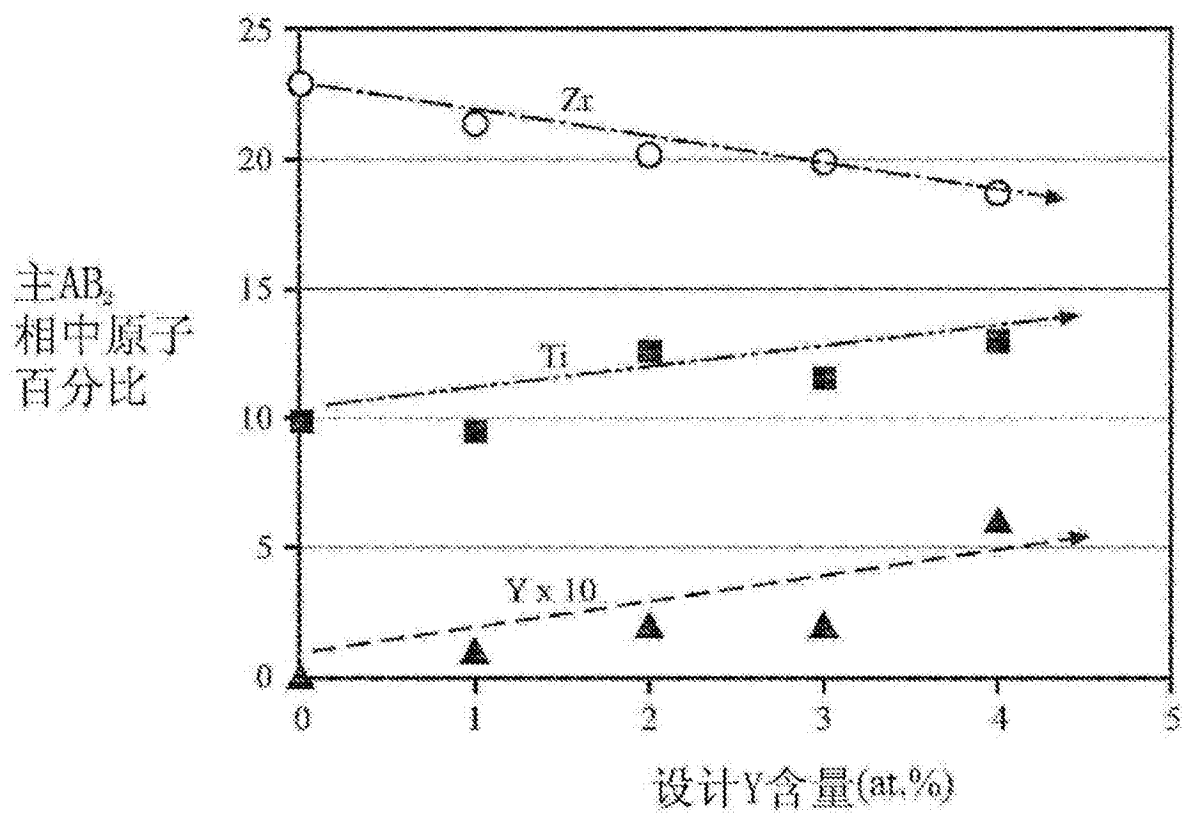


图4A

主AB₂
相中原子百分
比

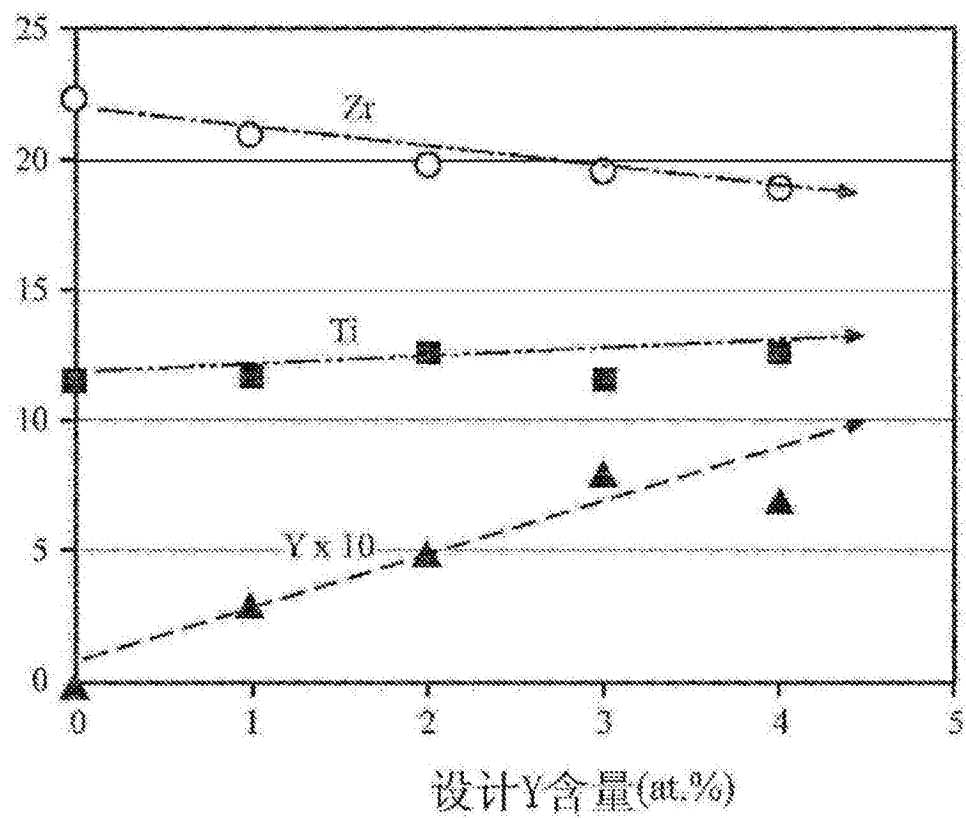


图4B

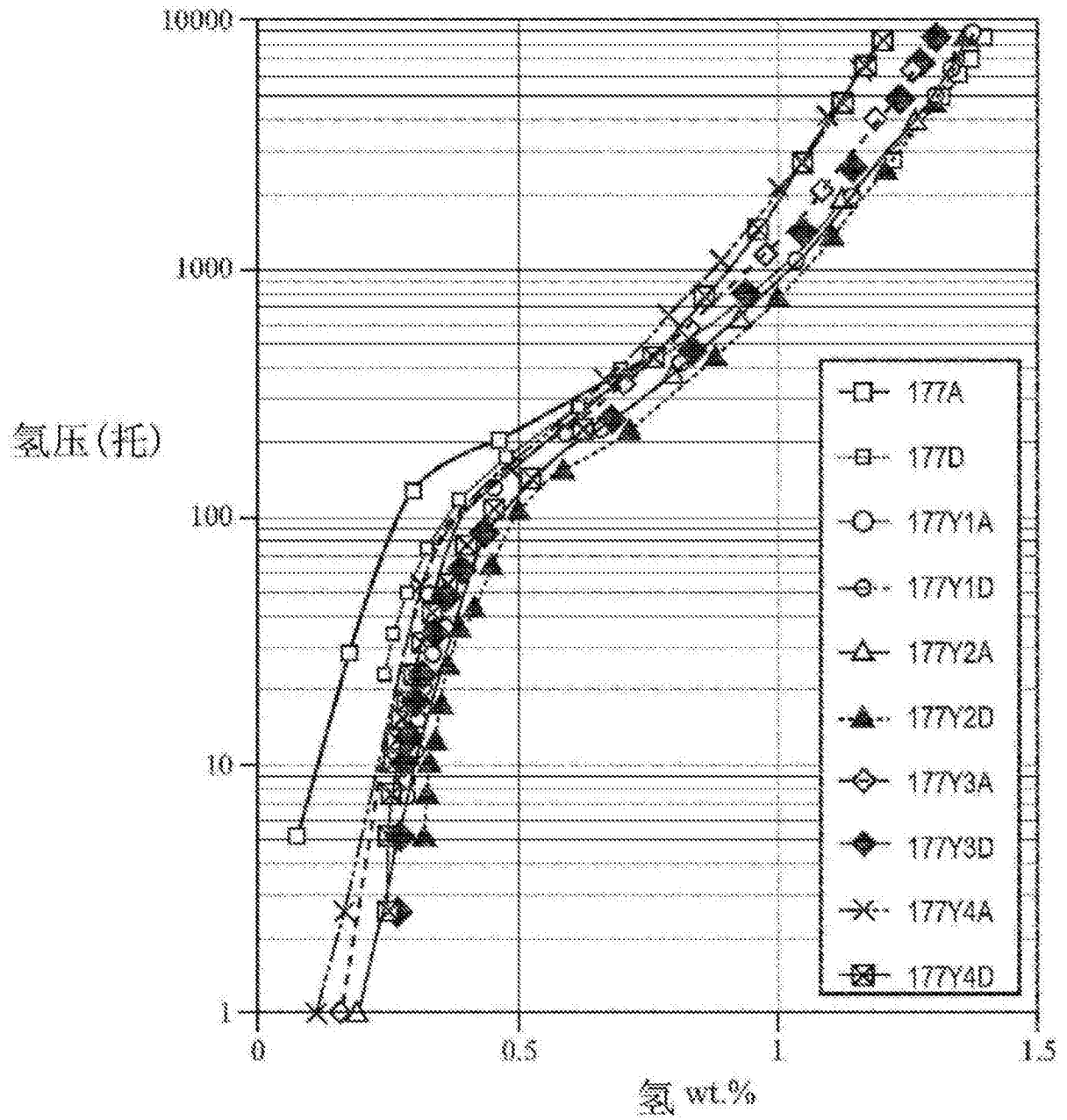


图5A

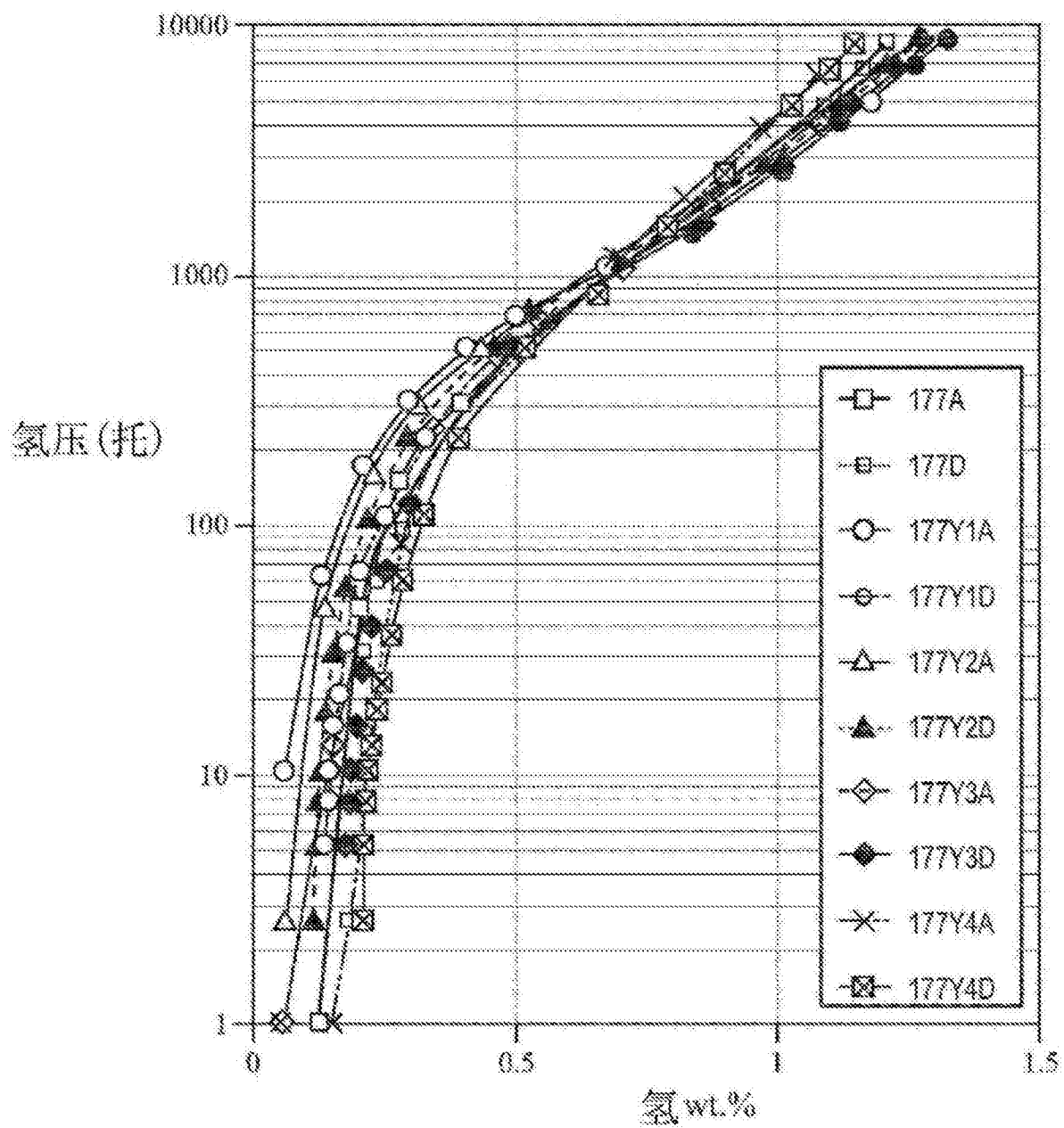


图5B

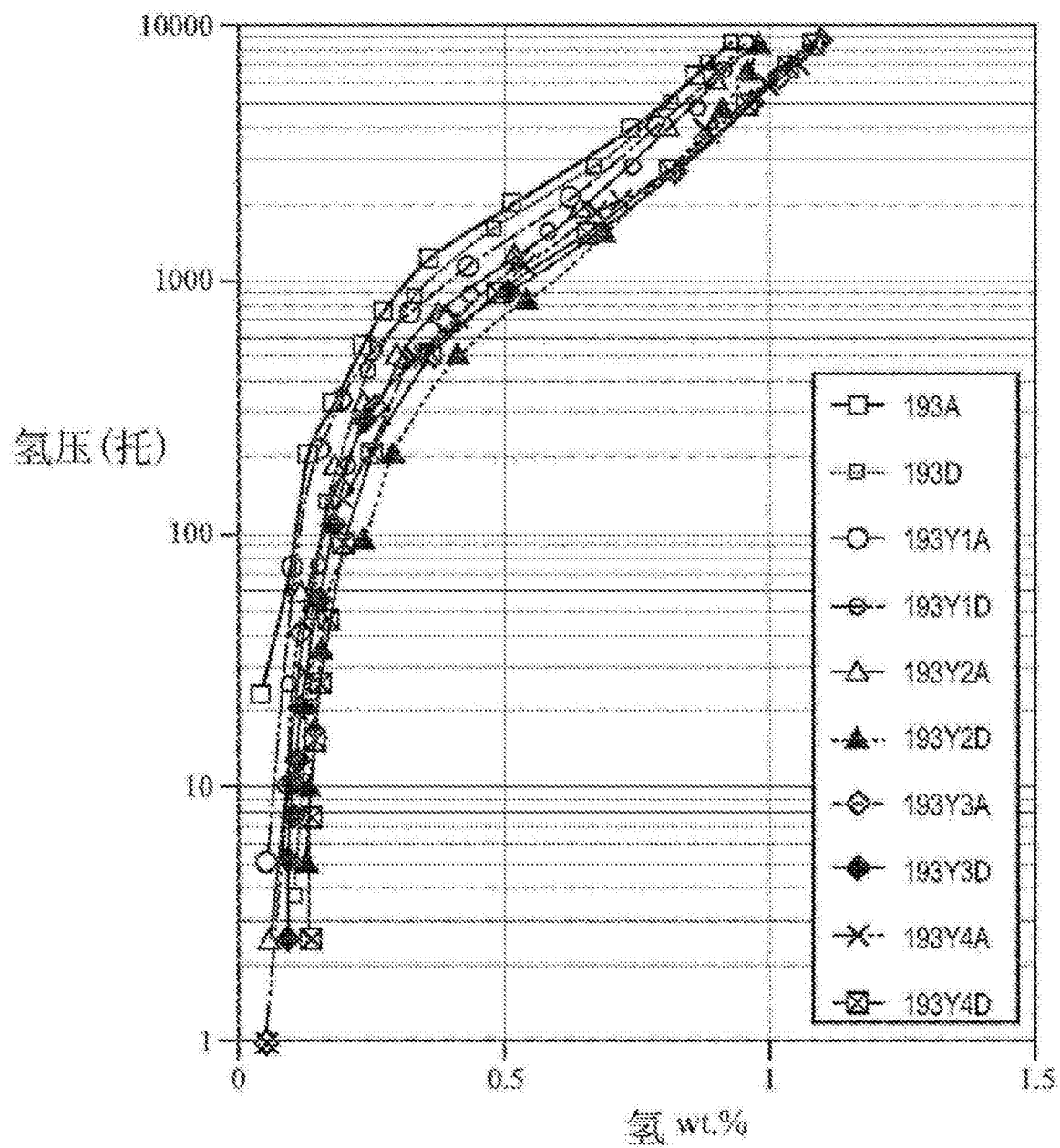


图5C

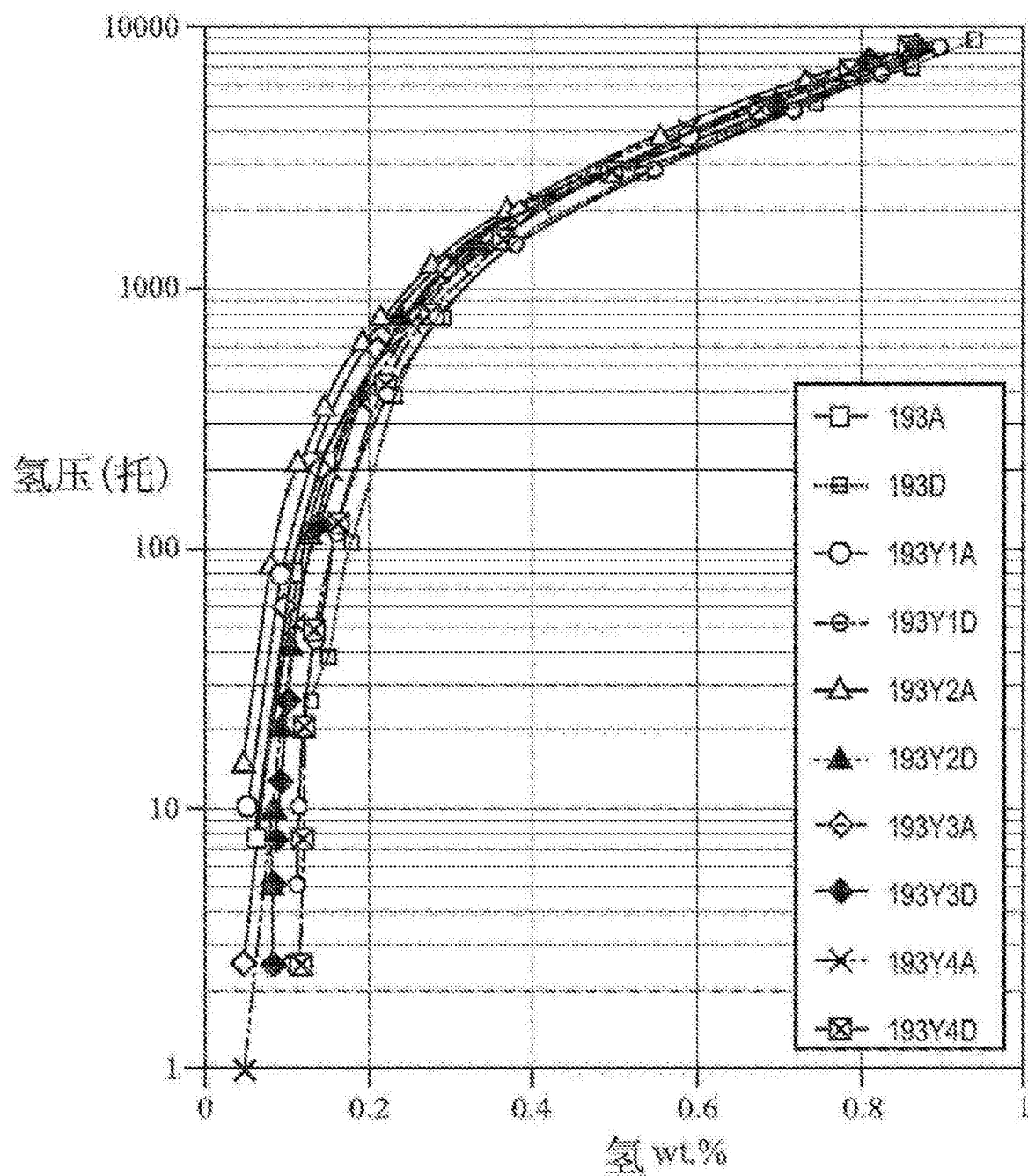


图5D

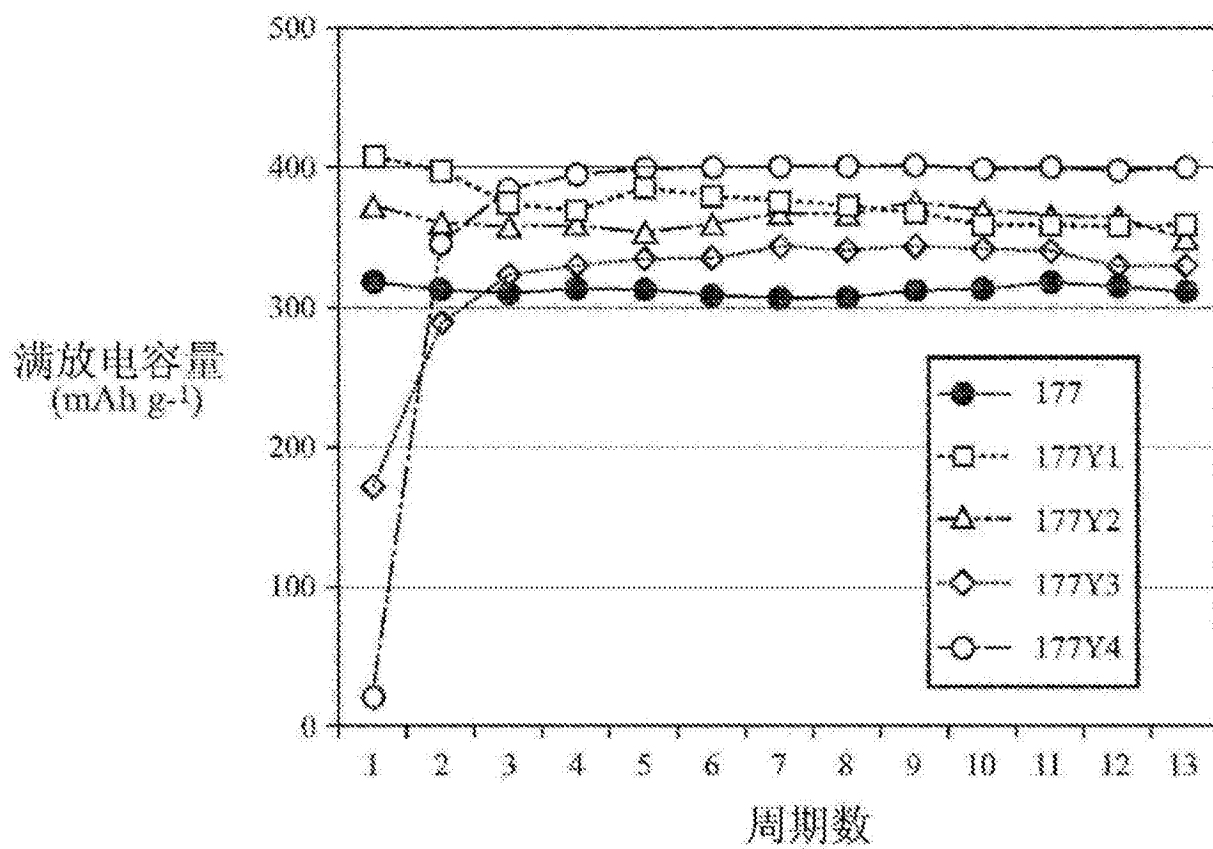


图6A

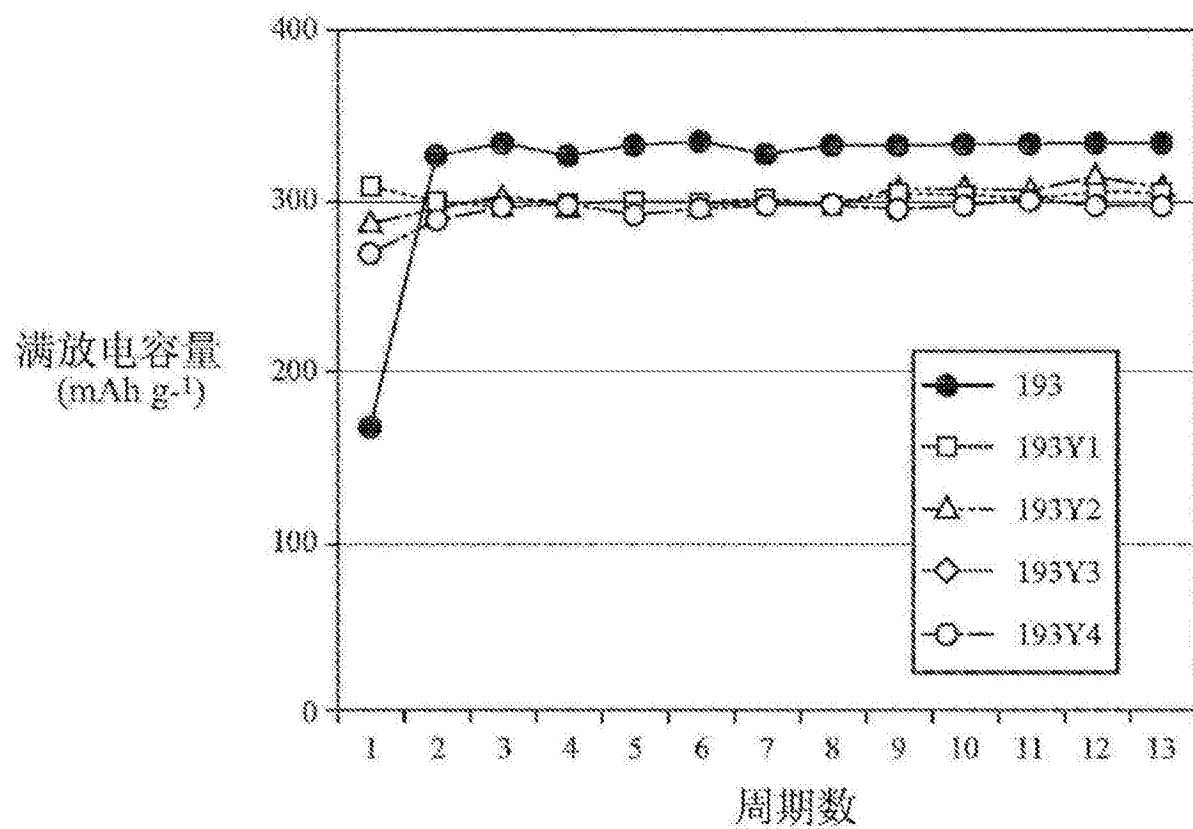


图6B

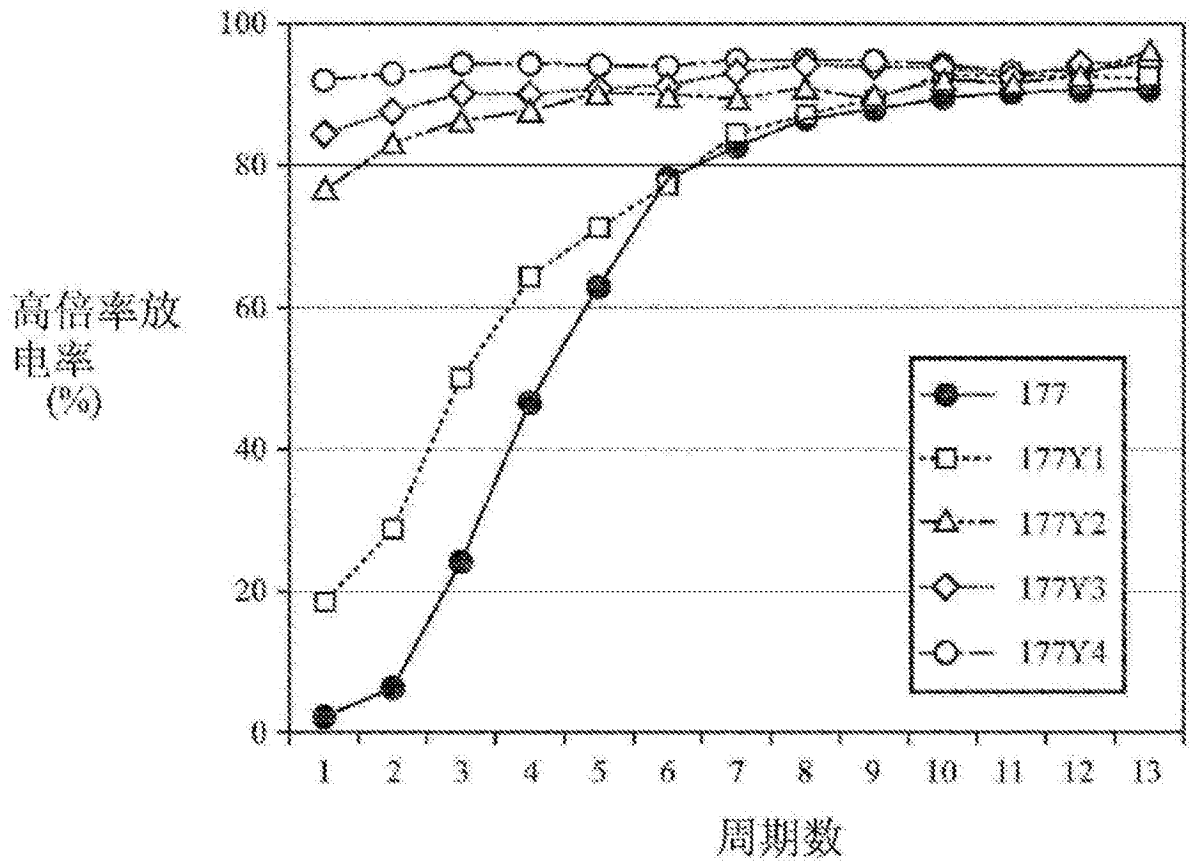


图6C

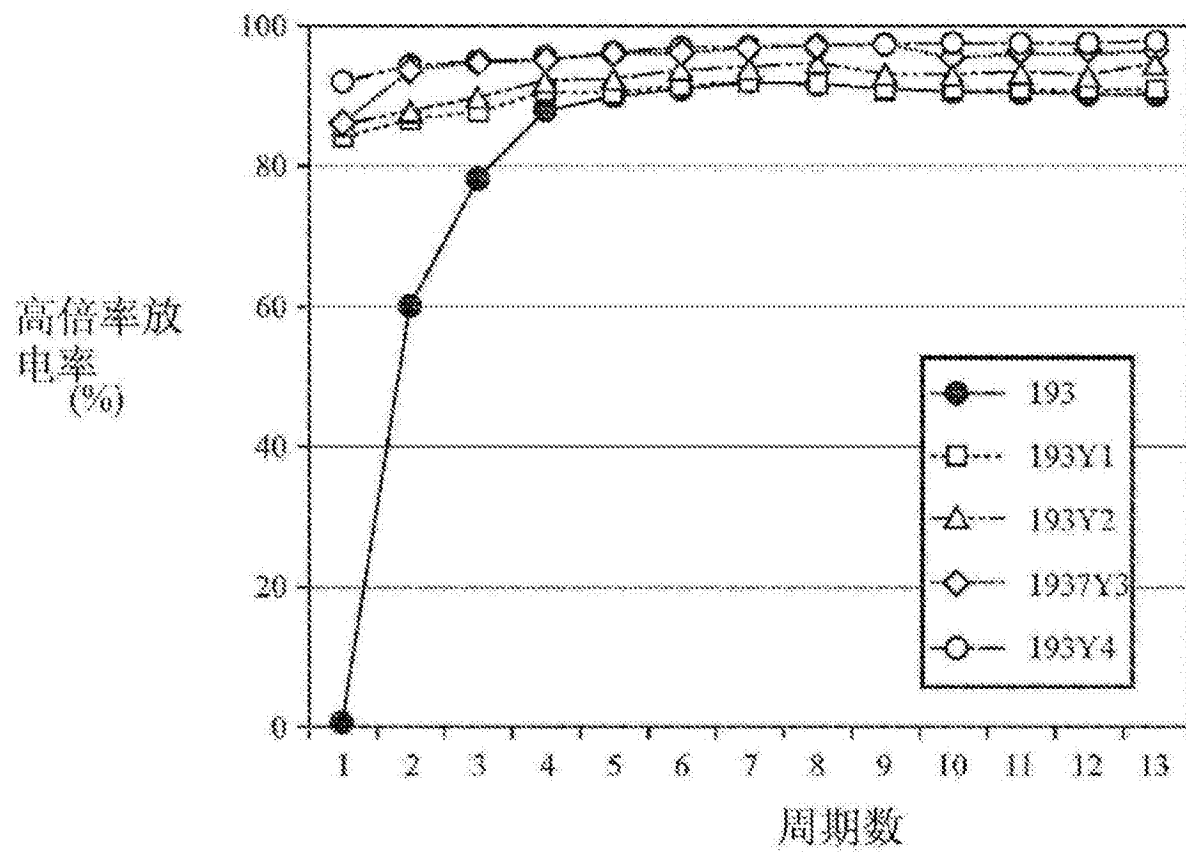


图6D

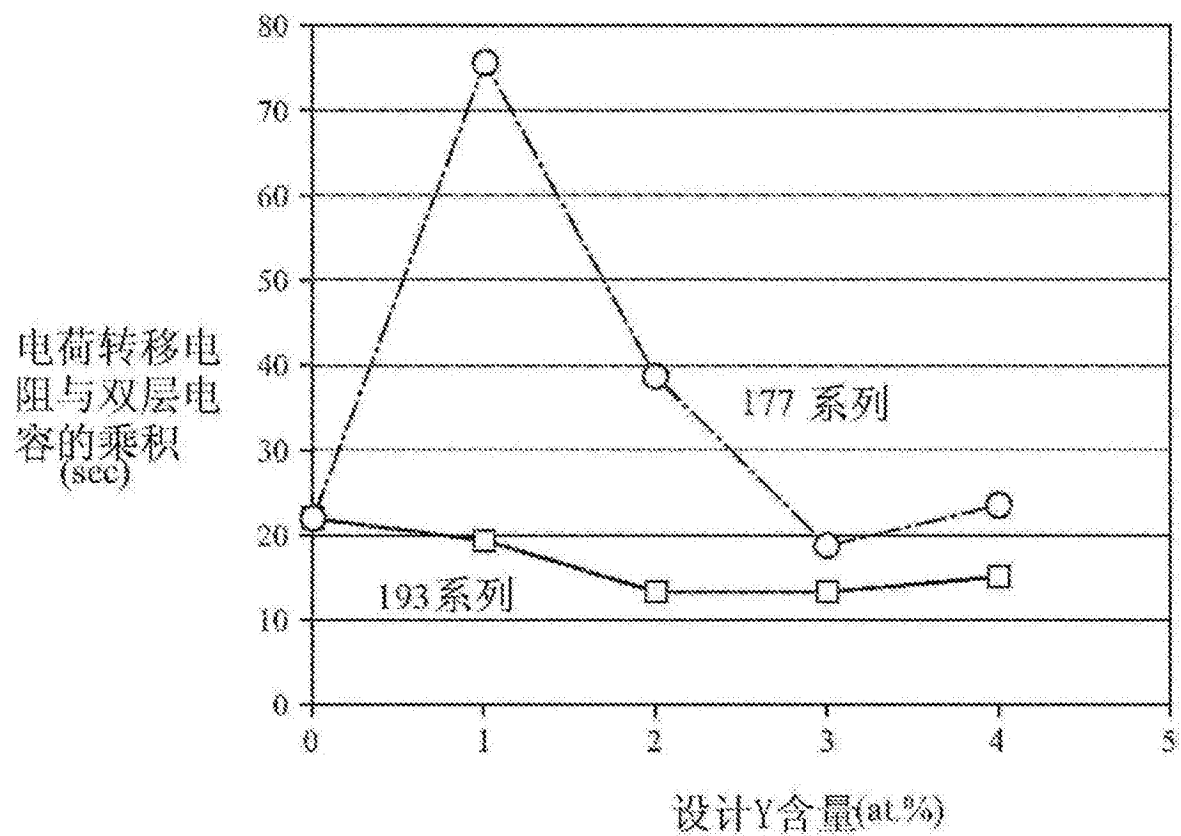


图7