



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 017 278** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁵ **H 01 M 12/06// H 01 M 10/34**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5051068/07, 26.05.1992

(46) Дата публикации: 30.07.1994

(56) Ссылки: 1. Proc. 24 Intersoc. Energy
Convers. Eng. Conf., 1989, V 3, p.1659-1664.2.
Funct. and Mater., 1989, N 11, с.23-31.3. Патент
США N 4621034, кл. H 01M 12-06, 1986.

(71) Заявитель:

Галкин Валерий Владимирович,
Кулыга Виктор Павлович,
Лапшин Владимир Юрьевич,
Лихоносов Сергей Дмитриевич

(72) Изобретатель: Галкин Валерий Владимирович,
Кулыга Виктор Павлович, Лапшин Владимир
Юрьевич, Лихоносов Сергей Дмитриевич

(73) Патентообладатель:

Галкин Валерий Владимирович,
Кулыга Виктор Павлович,
Лапшин Владимир Юрьевич,
Лихоносов Сергей Дмитриевич

(54) ЩЕЛОЧНОЙ НИКЕЛЬ-ГИДРИДНЫЙ АККУМУЛЯТОР

(57) Реферат:

Использование: щелочные
никель-гидридные аккумуляторы с
повышенными удельными характеристиками.
Сущность изобретения: щелочной
никель-гидридный аккумулятор содержит
положительный электрод, электролит,

сепаратор и отрицательный электрод из
водородпоглощающего сплава, содержащего,
мас. %: лантан 10 - 40, церий 0,1 - 2,0,
алюминий 0,01 - 2 и никель - остальное. При
этом суммарное содержание лантана и церия
составляет 30 - 40,1 мас. %. 1 табл., 2 ил.

RU 2 0 1 7 2 7 8 C 1

RU 2 0 1 7 2 7 8 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 017 278** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁵ **H 01 M 12/06// H 01 M 10/34**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5051068/07, 26.05.1992

(46) Date of publication: 30.07.1994

(71) Applicant:
GALKIN VALERIJ VLADIMIROVICH,
KULYGA VIKTOR PAVLOVICH,
LAPSHIN VLADIMIR JUR'EVICH,
LIKHONOSOV SERGEJ DMITRIEVICH

(72) Inventor: GALKIN VALERIJ VLADIMIROVICH,
KULYGA VIKTOR PAVLOVICH, LAPSHIN
VLADIMIR JUR'EVICH, LIKHONOSOV SERGEJ
DMITRIEVICH

(73) Proprietor:
GALKIN VALERIJ VLADIMIROVICH,
KULYGA VIKTOR PAVLOVICH,
LAPSHIN VLADIMIR JUR'EVICH,
LIKHONOSOV SERGEJ DMITRIEVICH

(54) **ALKALINE NICKEL-HYDRIDE CELL**

(57) Abstract:

FIELD: electrical engineering. SUBSTANCE:
alkaline nickel-hydride cell has positive
electrode made from hydrogen-absorbing alloy
composed in per cent by mass of: lanthanum
10.0-40.0; cerium 0.1-2.0; aluminium

0.01-2.0 and nickel being the balance. In
this case summary content of lanthanum and
cerium amounts to 30.0-40.1 per cent by
mass. EFFECT: enhanced operational
capabilities. 1 tbl, 2 dwg

RU 2 0 1 7 2 7 8 C 1

RU 2 0 1 7 2 7 8 C 1

Изобретение относится к электротехнической промышленности и может быть использовано при изготовлении щелочных аккумуляторов с отрицательным электродом на основе гидрида металла, в частности при изготовлении никель-гидридного аккумулятора (НГА).

Использование в щелочных аккумуляторах металло-гидридного электрода (МГЭ) взамен кадмиевого позволяет получить существенные преимущества: во-первых, экологическую чистоту и, во-вторых, практически двойное увеличение емкости по отношению к никель-кадмиевым аккумуляторам (НКА) в тех же габаритах. Это обстоятельство обуславливает широкое распространение НГА на рынке ХИТ во многих областях применения взамен НКА и, возможно, иных типов аккумуляторов.

Успехи в разработке НГА отмечаются главным образом в деятельности фирм США и Японии. Так, фирмой Ovonic Battery Company из США разработан щелочной аккумулятор, содержащий положительный электрод из оксида металла, отрицательный электрод из водопоглощающего сплава, сепаратор, отделяющий электроды друг от друга, и электролит [1]. В качестве электродного вещества отрицательного электрода использован гидрид металла $Ti_{17}V_{53}Cr_{16}Ni_{14}$ (цифры показывают процентное содержание компонентов). Выбор гидрида металла такого состава обеспечил высокие удельные емкостные характеристики. Достигнута номинальная емкость $3,5 \text{ A} \cdot \text{ч}$ в типоразмере "С", в то время как для НКА эта величина составляет $2 \text{ A} \cdot \text{ч}$.

В то же время увеличение емкости сопровождалось не уменьшением, а увеличением внутреннего сопротивления с 13-20 для НКА до 25 мОм, что связано с пониженной мощностью МГЭ относительно кадмиевого электрода. При этом максимальная мощность соответствовала разрядному току 4С.

Близкий по удельным характеристикам аккумулятор разработан в Японии [2]. МГЭ этого аккумулятора изготовлен из сплава, имеющего структуру типа $CaCu_5$ и соответствующего формуле $MmNi_{4,3-x}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_x$ ($x = 0-0,75$). В типоразмере "АА" получены следующие характеристики: $1,07 \text{ A} \cdot \text{ч}$, максимальный ток разряда 3 А (3С), время заряда 1,5-2 ч, ресурс 500 циклов.

Известен также щелочной НГА, выбранный в качестве прототипа по совокупности признаков и содержащий отрицательный электрод из водопоглощающего сплава на основе никеля, лантана и алюминия с общей формулой $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ [3].

Недостаток этих аккумуляторов, заключающийся в пониженной мощности МГЭ (или в повышенном внутреннем сопротивлении), появляется в ухудшении его потребительских качеств. Так, например, для эффективного питания переносных радиостанций требуются одновременно высокая удельная мощность (при работе в режиме передачи) и высокая удельная емкость, сохраняющиеся в течение срока службы. При этом мощность источника питания определяет дальность передачи

радиосигнала, а емкость - длительность автономной работы (без подзаряда). Таким образом, низкая удельная мощность аккумулятора приводит либо к малой дальности передачи, либо к увеличенному весу источника питания.

Цель изобретения - увеличение удельной разрядной мощности щелочного аккумулятора с высокой удельной емкостью и сохранение этих характеристик при его эксплуатации.

Цель достигается тем, что в щелочном аккумуляторе, содержащем положительный электрод, отрицательный электрод из водопоглощающего сплава, сепаратор и электролит, в качестве водопоглощающего сплава используется сплав на основе лантана, никеля и алюминия с добавками церия, имеющий следующий состав, мас. %: лантан (La) 10-40, церий (Ce) 0,1-20, алюминий (0,01-2, никель (Ni) остальное (во всех случаях суммарное содержание лантана и церия составляет 30-40,1%).

Новизной предлагаемого решения является добавка церия в водопоглощающий сплав на основе лантана, никеля и алюминия, используемый в качестве активного вещества отрицательного электрода, при следующем соотношении компонентов, мас. %: La 10-40, Ce 0,1-20, Al 0,01-2, Ni остальное (во всех случаях суммарное содержание La и Ce составляет 30-40,1%).

Из литературных данных известно, что поляризационные (или мощностные) характеристики МГЭ в значительной мере зависят от состава сплава (Sakai Tetsuo etc. Some factors affecting the cycle lives of LaNi_r - based alloy electrodes of hydrogen batteries, J. of the Less-Common Metals, 161 (1990), 193-202). В этой работе исследовались свойства МГЭ на основе сплавов типа $LaNi_{5-x}M_x$ (M = Ni, Mn, Cu, Cr, Al и Co) такие, как равновесное давление водорода, кристаллографическое и механические характеристики, электрохимическая поляризация и изменения разрядной емкости при циклировании. Эффект замещения с целью увеличения циклического ресурса возрастал в таком порядке: M = Mn, Ni, Cu, Cr, Al и Co. Чем меньше были емкость и коэффициент объемного расширения, чем ниже были скорость измельчения и твердость по Виккерсу сплавов, тем продолжительней становился циклический ресурс.

В таблице приведены результаты исследований десяти образцов МГЭ, проведенных в этой работе, где Ст - теоретическая удельная емкость МГЭ; Со - начальная удельная разрядная емкость (разряд велся током 148 мА/г до потенциала - 0,5 В относительно окисно-ртутного электрода сравнения); С₁₅₀ - емкость на 150-м цикле; R - удельное сопротивление МГЭ; P - давление десорбции; I_{макс} - максимальный разрядный ток, определяемый из условия поляризации МГЭ до величины не более 150 мВ.

Анализ таблицы приводит к следующим выводам: отсутствует закономерность в процентном отношении разрядной емкости к теоретической, т.е. нельзя рассчитать заранее, не прибегая к электрохимическим испытаниям, разрядную емкость образца по его теоретической емкости; удельное сопротивление образцов МГЭ варьируется в широких пределах (от 54 до 220 мОм*г) и не

вписывается в какую-либо закономерность, т.е. для его определения необходим прямой эксперимент; давление десорбции также варьируется в широких пределах и не коррелирует с каким-либо электрохимическими параметрами; наименьшее сопротивление (наибольшая мощность) получены на образцах (3 и 4), имеющих неудовлетворительный ресурс (C_{150}/C_0 равны 31 и 36% соответственно).

Таким образом, имеющиеся сведения об уровне техники не позволяют решить задачу, поставленную в изобретении, в частности задачу создания щелочного аккумулятора, обеспечивающегося разряд токами более 5С при сохранении высокой удельной емкости после наработки более 150 циклов.

В литературе известен водопоглощающий сплав на основе $LaNi_5$ с добавками Се и Al, отличающийся тем, что, устанавливая различные соотношения добавок Се и Al, можно регулировать равновесное давление водорода в широких пределах, поскольку добавки Се повышают, а Al снижают равновесное давление (авт. св. СССР N 1017032). Однако, как отмечалось выше, ни равновесное давление, ни сорбционная емкость не коррелируют с электрохимическими характеристиками сплава.

В ряде исследований (в том числе в работе Богатин Д.Е., Князев В.Д. Hydrogen Energy Progr. VII: Proc. 7th World Hydrogen Energy Conf., Moscow, 1988, Vol. 2, -York etc., 1988, -p. 1293-1299) отмечалось положительное влияние на ресурс МГЭ частичного замещения Ni на Al в сплаве $LaNi_5$, однако отсутствуют какие-либо сведения о том, что это влияние сохраняется при частичном замещении La на Се, т.е. на основании литературных данных нельзя утверждать, что электроды из сплава на основе $LaNi_5$ с добавками Се и Al в такой же мере обладают стабильностью, как и МГЭ из сплава на основе $LaNi_5$ с добавками Al.

Известны результаты исследования влияния добавок Се на термодинамические характеристики сплава на основе $LaNi_5$, имеющего формулу $La_{1-x}Ce_xNi_4,98Al_{0,02}$, где $x = 0; 0,05; 0,1; 0,3$ (Нимировская, Мордовин и др., Исследование и изучение процесса сорбции-десорбции в системе $Ce_xLa_{1-x}Ni_{4,98}Al_{0,02}H_2$ с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, Thermochemica acta, 160 (1990), p.201-207). При интерпретации этих исследований предположили, что сорбция-десорбция с системе $LaNi_5H_2$ проходит через образование гидридной фазы $LaNi_5H_{3,4}$. Замещение же некоторого количества лантана церием, у которого "металлический" радиус атома на 2,8% больше, вызывает уменьшение стабильности и устойчивости этой промежуточной фазы и ее окончательное исчезновение. Таким образом этот эффект проявляется в работе МГЭ из сплава на основе $LaNi_5$ с добавками Се и Al, нельзя установить из этой или какой-либо другой информации. Можно, однако, предположить, что вышеотмеченное снижение устойчивости промежуточной фазы может сопровождаться некоторым снижением стабильности МГЭ при циклировании и некотором увеличении

электрохимической активности (максимального разрядного тока). При этом меру влияния добавки Се и электрохимические характеристики МГЭ из такого сплава, такие как максимальный ток разряда, удельную емкость и ее стабильность при циклировании, можно установить только экспериментально.

Таким образом, эффект, полученный при добавке Се в сплав на основе лантана, никеля и алюминия, используемый в отрицательном электроде щелочного аккумулятора и проявившийся в увеличении разрядного тока вплоть до 10С при сохранении высокой удельной емкости при циклировании (после 150 циклов МГЭ сохраняет разрядную емкость на уровне 0,18 А · ч/г и обеспечивает разряд током 10С) не следует из уровня техники.

Так как в имеющейся информации не выявляется влияние отличительного в изобретении признака на достижение технического результата и отсутствуют сведения об этом техническом результате, заключающемся в увеличении удельной мощности (ток разряда более 5С) аккумулятора с высокой удельной емкостью и сохранении этих характеристик при его эксплуатации, то, следовательно, предлагаемое техническое решение соответствует критерию "изобретательский уровень".

Эффект значительного увеличения удельной разрядной мощности щелочного аккумулятора с высокой удельной емкостью, в котором отрицательный электрод изготовлен из сплава на основе $LaNi_5$, и сохранения этих характеристик при циклировании обусловлен влиянием добавок Се и Al, при этом, по всей видимости, добавки Се увеличивают мощность МГЭ без существенного подавления влияния на ресурс стабилизирующих добавок Al.

В зависимости от предлагаемого применения можно регулировать характеристики аккумулятора, варьируя содержание добавок Се и Al, из расчета, что добавки Al увеличивают срок службы, а Се - мощность аккумулятора.

Такие аккумуляторы найдут широкое применение в переносных средствах связи, где требуется высокая удельная мощность, а также в любой другой портативной электро- и радиоаппаратуре. Таким образом, предлагаемое техническое решение соответствует критерию "промышленная применимость".

На фиг.1 продемонстрированы разрядные кривые НГА рулонной конструкции в габаритах АА, в котором использованы МГЭ, изготовленный из сплава $La_{0,95}Ce_{0,05}Ni_{4,7}Al_{0,3}$ (в мас. %: лантан 31,21, церий 1,66, никель 65,22, алюминий 1,91); металлокерамический окисноникелевый электрод; сепаратор из нетканого волокнистого полипропилена; 30%-ный раствор КОН с добавкой LiOH. Характеристики получены при токах разряда 0,4; 5 и 10 А до начала ресурсных испытаний (кривые 1, 2 и 3 соответственно) и после наработки 160 циклов (4, 5 и 6).

На фиг.2 показан ход изменения разрядной емкости этого аккумулятора при циклировании в следующем режиме: заряд током 1 А в течение часа, разряд током 1 А

до напряжения 0,9 В. На этой же фигуре показаны значения емкости при разряде токами 5 и 10 А до напряжения 0,7 В.

В таблице представлены другие электрохимические характеристики МГЭ из этого сплава.

Формула изобретения:

ЩЕЛОЧНОЙ НИКЕЛЬ-ГИДРИДНЫЙ
АККУМУЛЯТОР, содержащий положительный электрод, электролит, сепаратор и отрицательный электрод из

водородопоглощающего сплава на основе лантана, никеля и алюминия, отличающийся тем, что сплав дополнительно содержит церий при следующем соотношении компонентов, мас. %:

- 5 Лантан 10 - 40
- Церий 0,1 - 20
- Алюминий 0,01 - 2
- Никель Остальное
- 10 при этом суммарное содержание лантана и церия составляет 30 - 40,1 мас. %.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Образец	Состав	Ст	Co	C150	Co/Ст	C150/Co	P	R	I _{max}
		МА.ч/г	МА.ч/г	МА.ч/г	%	%	атм	МОМ*г	ед.С
1	LaNi5	400	250	65	63	26	1,36	100	5
2	LaNi _{4,5} Mn _{0,5}	400	318	54	80	17	0,15	220	2,3
3	LaNi ₄ Mn	335	220	68	66	31	0,006	66	7,5
4	LaNi _{4,5} Cu _{0,5}	354	250	90	71	36	1,12	54	9,3
5	LaNi ₄ Cu	322	260	70	81	27	0,47	120	4,2
6	LaNi _{4,5} Cr _{0,5}	353	286	110	80	41	0,39	133	3,8
7	LaNi ₄ Cr	217	174	117	80	67	0,30	220	2,3
8	LaNi _{4,5} Al _{0,5}	348	278	156	80	56	0,10	113	4,4
9	LaNi ₄ Al	267	185	185	69	100	0,0014	140	3,6
10	LaNi _{2,5} Co _{0,5}	273	230	207	84	90	0,14	100	5
AA	La _{0,95} Ce _{0,05} Ni _{4,7} Al _{0,3}	340	250	180	73	72	-	51	10

