

权 利 要 求 书

1. 一种贮氢合金电极材料, 含有稀土金属元素, 其特征在于: 它有化学式为: $RENi_{5-x-y-z}Co_xMn_yTi_z$, 式中 $RE=La_{1-a-b-c}Ce_aNd_bPr_c$, $0 < a, b, c < 0.5$, $x=0.5 \sim 1.0$, $y=0.3 \sim 0.6$, $z=0.01 \sim 0.1$ 。

2. 根据权利要求1的贮氢合金电极材料, 其特征在于: 优先选用的化学式为 $La_{0.4}Ce_{0.1}Nd_{0.2}Pr_{0.3}Ni_{3.8}Co_{0.75}Mn_{0.4}Ti_{0.05}$ 。

贮 氢 合 金 电 极 材 料

本发明涉及选择一种作为碱性蓄电池电极活性物质用的合金，特别涉及一种含有稀土金属的贮氢合金电极材料。

目前，以含有稀土金属的贮氢合金作为负极活性物质的氢化物-镍电池，由于具有易活化、较高的电化学容量、抗腐蚀、较长的循环寿命、良好的电极反应可逆性、价格低廉、无环境污染等诸多优点，格外引人注目，尤其是AB₅型稀土-镍系贮氢合金成为小型密封氢化物-镍电池工业化生产中首选的贮氢合金电极材料。

关于AB₅型稀土-镍系贮氢合金，迄今人们的研究开发多集中在B侧方面，而对于A侧则研究甚少。荷兰飞利浦公司(J. J. G. Willems, Philips J. Res. 1984. 39 Suppl) 首先采用不同的合金元素分别替代二元合金 LaNi₅中的La和Ni，力求通过减小电极材料吸氢时体积膨胀以提高电极在充放电过程中的稳定性，结果优选出合金材料 La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Si_{0.1}，该材料的起始容量为 290mAh/g，经 1000次充放电循环后，容量仅下降30%。

众所周知，La和Co价格较高，实用化的电极材料应减少合金中La和Co的含量，而采用混合稀土金属取代纯La，并适当降低Co含量是一条可行的合金化途径。然而，市售的混合稀土金属原材料却受到其产地和提取方法的限制。在混合稀土金属中主要含有La、Ce、Nd、Pr等稀土组元，按其产地和提取方法的不同可分为富镧混合稀土、富铈混合稀土、高镧混合稀土，相应形成富镧混合稀土合金、富铈混合稀土合金、高镧混合稀土合金三大系列。研究表明，混合稀土金属中的La、Ce、Nd、Pr元素的含量及比例对贮氢合金的性能有重要的影响，如在富铈混合稀土合金中，平衡氢压随La含量增加而降

低，但随Ce、Nd增加而升高；充电效率、起始容量、荷电保持能力及循环寿命均随La含量增加而改善，而Ce、Nd的作用则相反；适当的Nd含量使合金的抗腐蚀性能得到提高。

本发明的目的在于提供一种稀土系贮氢合金电极材料，对合金中混合稀土组元La、Ce、Nd、Pr进行优化配置，提出一种化学式为 $La_{1-a-b-c}Ce_aNd_bPr_cNi_{5-x-y-z}Co_xMn_yTi_z$ 的贮氢合金，式中 $0 < a, b, c < 0.5$, $x = 0.5 \sim 1.0$, $y = 0.3 \sim 0.6$, $z = 0.01 \sim 0.1$ ；由该合金制成综合性能优异、符合实用化要求的贮氢合金电极材料。

为实现本发明的目的，采取如下技术措施：

1. 对稀土系RE(NiCoMnTi)₅贮氢合金中的RE稀土组元La、Ce、Nd、Pr作系统的优化研究，提出等放电容量分布图、等循环寿命比较图，评估稀土组元La、Ce、Nd、Pr对贮氢合金性能的影响；

2. 适当调整La、Ce、Nd、Pr的含量及比例，获得综合性能优异的贮氢合金电极材料；同时为批量生产稀土系贮氢合金电极材料提供依据。

本发明的贮氢合金电极材料，含有稀土金属元素，其特征是它的化学式为： $La_{1-a-b-c}Ce_aNd_bPr_cNi_{5-x-y-z}Co_xMn_yTi_z$

式中 $0 < a, b, c < 0.5$, $x = 0.5 \sim 1.0$, $y = 0.3 \sim 0.6$, $z = 0.01 \sim 0.1$ 。

上述贮氢合金电极材料，其优先选用的化学式为：



式中金属纯度为：La 99.3wt%，Ce 99.5wt%，Nd 98wt%，Pr 99.5wt%，Ni 99.5wt%，Co 99.5wt%，Mn 99.5wt%，Ti 99wt%。

制备该贮氢合金时，将上述金属原材料按化学式配比称重，置于真空感应炉的氧化铝坩埚内，经抽空排气，在氩气保护下熔炼，浇注成铸锭。破碎后装入耐压反应容器中，经气态吸放氢循环粉碎至300～500目合金粉末。将合金粉末冷压成厚度为0.4mm的贮氢合金电极。

同现有技术比较, 本发明具有如下优点:

1. 在稀土系AB₅型多元贮氢合金设计过程中, 在对B侧多元合金元素进行优化配置的同时, 着重对A侧的稀土金属组元La、Ce、Nd、Pr中每一个组元对合金电化学性能的影响作了深入研究, 进行系统的优化组合, 合理确定La、Ce、Nd、Pr各自的含量和比例, 设计出一种性能优异的稀土系贮氢合金, 作为氢化物-镍蓄电池负极活性材料。

2. 材料的起始容量、同等次数放电后容量保持率优于现有技术。在同等的充放电条件下, 电池的放电容量比现有技术提高10%以上。

3. 电池封口后经1~3次活化, 即可达到标准要求的放电容量指标。表1为本发明与现有技术性能比较数据。

图1为贮氢合金 RE(NiCoMnTi)₅的等放电容量分布图。合金化学式中 RE=La_{0.5-d}Ce_dNd_ePr_{0.5-e}, 充电电流为30mA/g, 充电时间为16小时, 放电电流为60mA/g。

图2、图3为含有稀土金属La、Ce、Nd、Pr的贮氢合金的等循环寿命比较图。采用与图1相同的合金, 充电400mA/g×1hr, 放电240mA/g。图形2的循环充放电为50次; 图形3循环充放电为250次。

实施例1:

制造化学式为La_{0.4}Ce_{0.1}Nd_{0.2}Pr_{0.3}Ni_{3.8}Co_{0.7}Mn_{0.4}Ti_{0.08}贮氢合金, 将上述金属原材料按化学式配比称重, 干燥后置于真空感应熔炼炉的氧化铝坩埚内, 经抽空排气, 在氩气保护下熔炼并浇注成铸锭, 铸锭破碎后装入耐压反应器, 经气态吸放氢循环粉碎至300~500目粉末。将合金粉末与3%PVA溶液调制成糊状, 充填在泡沫镍基板内, 经滚压减薄成厚度为0.4mm, 干燥后作为贮氢合金负极。在开口电解池中配以氧化镍为正极, 以Hg/HgO电极为参比电极, 6MKOH为电解液。用30mA/g合金的电流密度恒电流充电16小时, 然后分别以60mA/g合金、600mA/g合金放电倍率放电, 测量贮氢合金的电化学

容量 C_1 和 C_2 , 以 C_2/C_1 表示高倍率放电下的高速放电能力。贮氢合金的循环寿命用400mA/g合金充电1小时, 然后以240mA/g合金恒电流放电, 测试经300次、850次大电流放电循环后合金电化学容量的保持率(%), 放电过程的截止电位为-600mV。

测试结果: 未经表面处理的合金, 其起始容量为290mAh/g, 反映出高倍率放电性能的 C_2/C_1 为84.6%, 经300次大电流循环放电后容量保持率为82%, 经850次大电流循环放电后容量保持率为74%, 说明该贮氢合金具有良好的综合性能。

为便于比较, 采用贮氢合金粉末与电解铜粉按1:2比例混合压成片状电极, 作常规充放电测试, 其放电容量为325mAh/g。

实施例2:

按照实施例1的方法制成贮氢合金负极, 以氧化镍为正极, 尼龙无纺布为隔膜, 以6MKOH+1MLiOH为电解液, 装配成AA型密封Ni/MH试验电池, 封口后经1~3次活化即可达到标准的放电容量指标, 在不同的放电倍率下, 测得电池的放电容量为:

放电倍率	0.2C	1C	2C	3C	5C
放电容量 (mAh)	1320	1180	1070	975	917

上述电池按IEC标准测试循环工作寿命, 其循环工作寿命不低于500周。

表 1

序号	技术方案	稀土 类型	起始 容量 mAh/g	300 次放 电后容量 保 持 率	高速放电能力 $\frac{C: 300\text{mA/g}}{C: 20\text{mA/g}}$	活 化 能 力
1	EP271043	富铈	254	85%	< 43%	5~7次
2	JP03-274240	高镧	286	71~89%	59~77%	3~4次
3	CN94112039	富镧	305	89.6%	83.83%	3次
4	本发明	配置	325	82~93%	78~86%	2~3次

注: (1)

序号1方案合金为 $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$

序号2方案合金为 $\text{Lm}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{Ni}_{4.0}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$

序号3方案合金为 $\text{MlNi}_{3.45}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.05}$

序号4方案合金为 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.2}\text{Pr}_{0.3}\text{Ni}_{3.8}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.05}$

(2) 各种性能在同等条件下充放电比较。

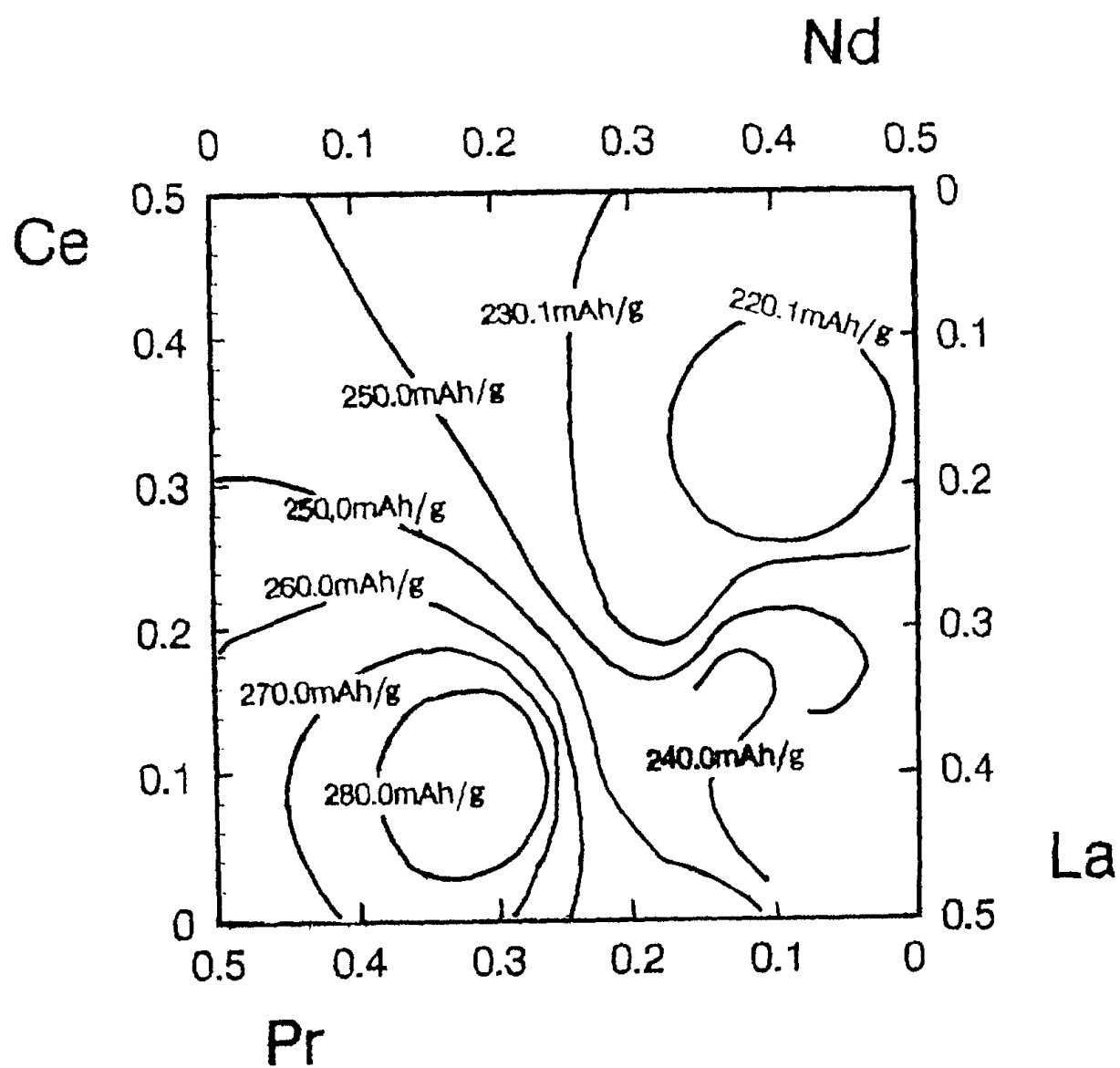


图 1

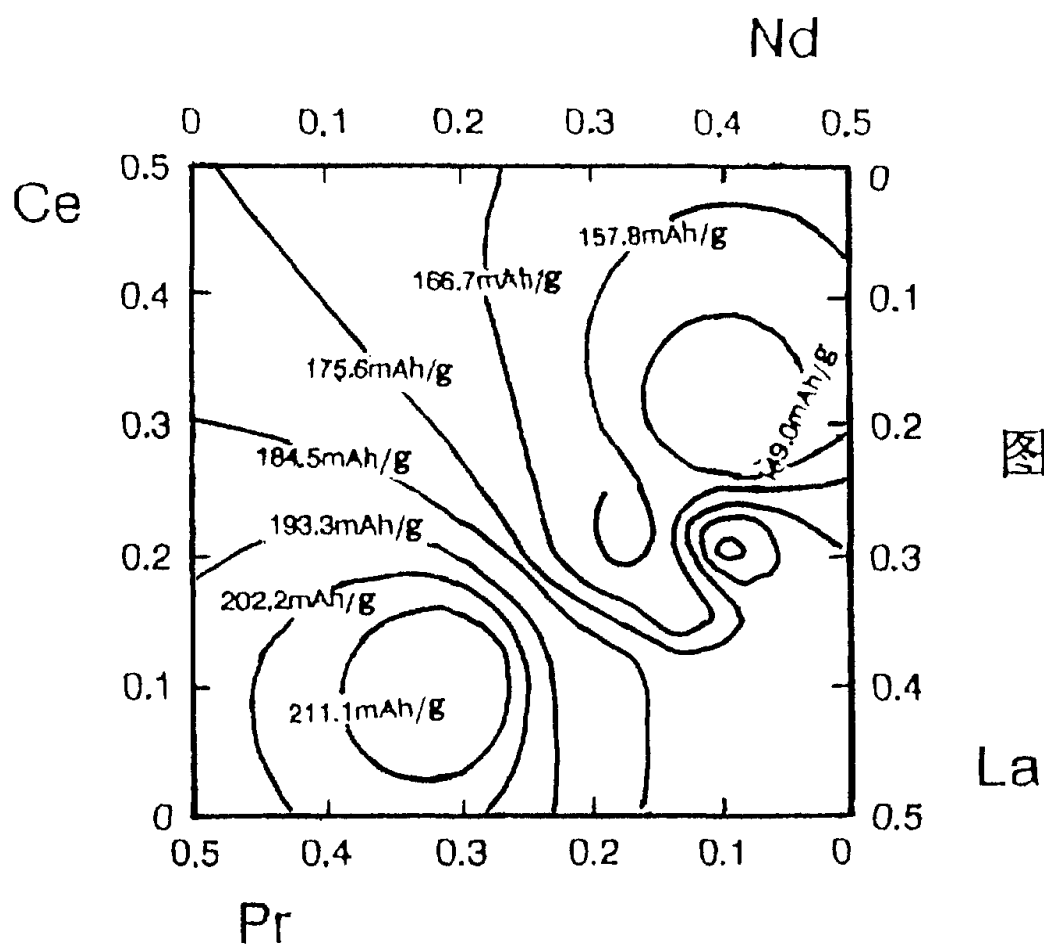


图 2

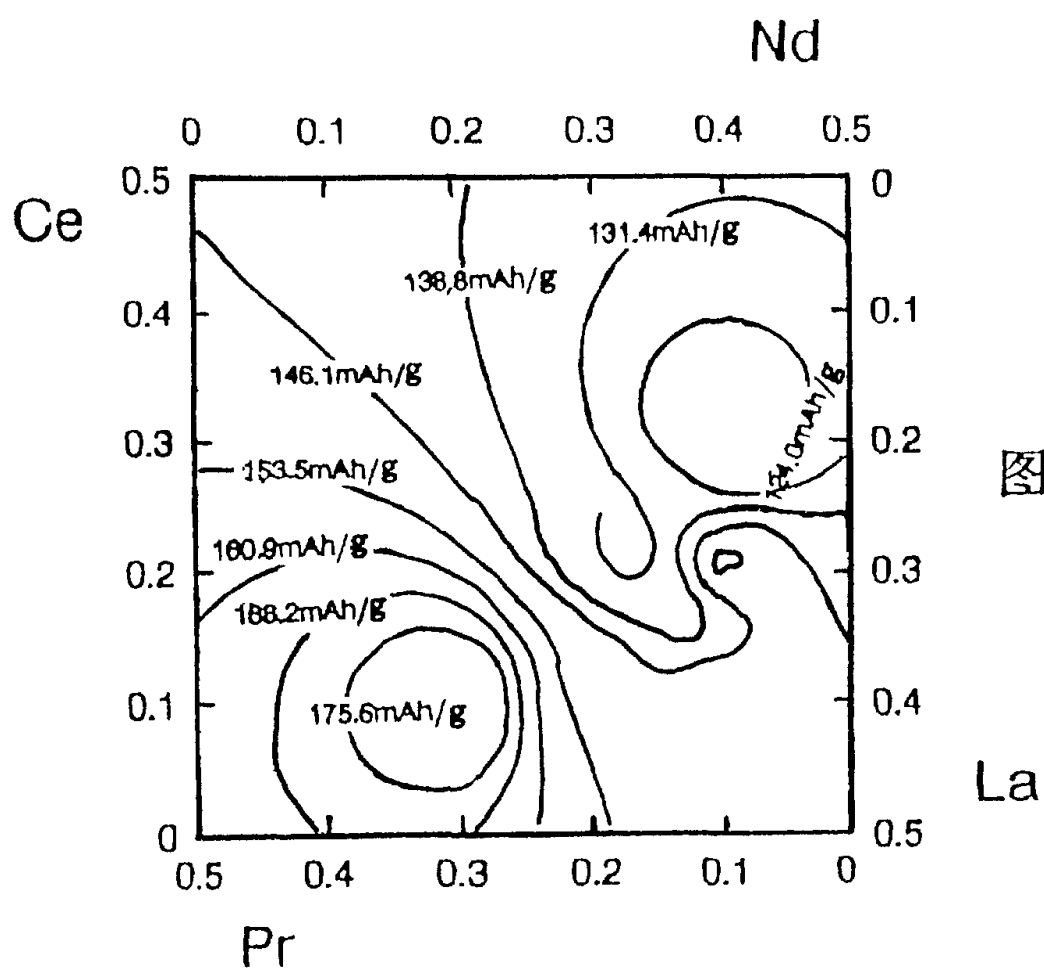


图 3