



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96111049.X

[43]公开日 1997年5月14日

[11] 公开号 CN 1149768A

[22]申请日 96.6.13

[30]优先权

[32]95.6.13 [33]JP[31]170135 / 95

[32]95.10.25[33]JP[31]277543 / 95

[32]96.4.5 [33]JP[31]084008 / 96

[32]96.4.16 [33]JP[31]094303 / 96

[71]申请人 三菱麻铁里亚尔株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 驹田纪一 玉生良孝 梯伸一郎

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 6 页 说明书 25 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 储氢合金及用其所制的电极

[57]摘要

这里提供一种呈现高的吸收和解吸速度的储氢合金。该储氢合金含有的总成分为(重量%); 25—45%Zr+Hf、其中 Hf 不大于 4%、1—12%Ti、10—20%Mn、2—12%V、0.6—5%稀土元素、及余量 Ni (其含量不小于 25%) 及不可避免的杂质, 而且它基本上具有三相组织; 它由构成该合金基体并由 Zr-Ni-Mn 基合金构成的主相、由稀土元素-Ni 型合金构成并沿该主相晶界分布的分散的粒状相及由 Ni-Zr 型合金构成, 附着于该分散的粒状相并沿上述晶界间断分布的片状相构成。

权利要求书

1. 一种储氢合金, 它含有(重量%):

25-45% Zr,	1-12% Ti,
10-20% Mn,	2-12% V,
0.6-5% 稀土元素,	
不可避免的杂质,	
和至少25%的Ni,	

所述合金包含至少三个相, 其中之一是片状相。

2. 按照权利要求1的储氢合金, 其中所述合金基本上由所述三个相构成。

3. 按照权利要求1的储氢合金, 其中所述三个相包括:

(1) 构成所述合金基体的主相, 所述主相有晶界并由Zr- Ni-Mn基合金构成。

(2) 由稀土元素-Ni型合金构成的, 沿主相的晶界分布的分散的粒状相, 及

(3) 由Ni-Zr型合金构成的, 附着于分散粒状相并间断地沿所述晶界分布的片状相。

4. 按照权利要求1的储氢合金, 它基本组成为(重量%):

25-45% Zr,	1-12% Ti,
10-20% Mn,	2-12%, V,
0.6-5%稀土元素,	
不可避免的杂质,	

及余量Ni

Ni的量至少为25%。

5. 按照权利要求1的储氢合金, 其中所述的稀土元素包括选自La、Ce、Pr和Nd构成的物组中的至少一种元素。

6. 按照权利要求5的储氢合金, 其中所述的稀土元素基本上由选自La、Ce、Pr和Nd构成的物组中的至少一种元素构成。

7. 按照权利要求6的储氢合金, 其中所述的稀土元素基本上由选自La和Ce构成的物组中的至少一种元素构成。

8. 按照权利要求1的储氢合金, 它含(重量%):

25-37% Zr, 5-12% Ti,

10-20% Mn, 2-12% V,

0.6-5%稀土元素、

不可避免的杂质、

及余量的Ni

该Ni量至少为25%。

9. 按照权利要求1的储氢合金, 所述合金含有(重量):

25-37% Zr, 5-12% Ti,

10-20% Mn, 2-6% V,

0.6-5% La和Ce中至少一种,

不可避免的杂质,

和余量的Ni,

该Ni量至少为25%。

10. 按照权利要求1的储氢合金, 所述合金含有(重量%)

30-37% Zr, 5-11% Ti,

14-18% Mn, 3-6% V,
1-4% La和Ce中至少一种,
不可避免的杂质,
和余量的Ni,
该Ni量至少为25%。

11. 一种储氢合金, 它含有(重量%):
25-45% Zr+Hf, 其中Hf不超过4%,
1-12% Ti,
10-20% Mn, 2-12% V,
0.6-5%稀土元素
不可避免的杂质,
及至少25%Ni,

所述合金包含至少三个相, 其中之一是片状相。

12. 按照权利要求11的储氢合金, 所述合金含有(重量%):
25-37% Zr,
0.1-2% Hf,
5-12% Ti,
10-20% Mn, 2-12% V
0.6-5% 稀土元素、
不可避免的杂质
及余量的Ni
该Ni是至少为25%。

13. 按照权利要求11的储氢合金, 所述合金中含有(重量%):
25-37% Zr +Hf , 其中Hf不超过2%

5- 12% Ti,
10-20% Mn, 2-6% V,
0.6-5% 稀土元素,
不可避免的杂质,
及余量的Ni
该Ni量至少为25%。

14. 按照权利要求11的储氢合金, 所述合金含有(重量)%:

30-37% Zr+Hf 其中Hf不超过2%,
5- 11% Ti,
14-18% Mn , 3-6% V,
1-4% La和Ce中至少一种
不可避免的杂质,
及余量的Ni,
此Ni量至少为25%。

15. 一种用于Ni-氢电池的电极, 所述电极中包含权利要求1的储氢合金。

16. 包含至少三个相的储氢合金, 它包含:

(1) 构成所述合金基体的主相, 所述主相具有晶界, 并由Zr-Ni-Mn基合金构成,

(2) 由稀土元素-Ni型合金构成的, 沿主相晶界分布的分散的粒状相,

(3) 由Ni-Zr型合金构成的, 附着于分散的粒状相并沿所述晶界间断分布的片状相,

所述合金含足以产生所述片状相的Zr, 足以产生所述分散的

粒状相的稀土。

17. 包含至少三个相的储氢合金，它包含：

(1) 构成所述合金基体的主相，所述主相具有晶界并由Zr-Ni-Mn基合金构成。

(2) 由稀土-Ni型合金构成的沿所述的主相的晶界分布的分散的粒状相，

(3) 由Ni-Zr型合金构成的，附着于所述分散的粒状相并沿所述晶界间断分布的片状相。

18. 生产储氢合金的方法，它包括：

(a) 熔炼一种成分，它含有(重量%)：

25-45% Zr, 1-12% Ti

10-20% Mn, 2-12% V

0.6-5%稀土元素，

不可避免的杂质，

及至少25%的Ni，及

(b) 使该成分凝固，由此得到至少包含三个相的合金。

19. 生产储氢合金的方法，它包括：

(a) 熔炼一种成分，它含有(重量%)；

25-45% Zr, 1-12% Ti

10-20% Mn, 2-12% V

0.6-5%稀土元素，

不可避免的杂质，

及至少25%的Ni，及

(b) 使该成分凝固，由此得到包含至少三个相的合金，所述

的三个相包括:

(1) 构成所述合金基体的主相, 所述主相具有晶界并由Zr-Ni-Mn基合金构成,

(2) 由稀土元素-Ni型合金构成的, 沿该主相的晶界分布的分散的粒状相,

(3) 由Ni-Zr型合金构成的, 附着于所述分散的粒状相并沿所述晶界间断分布的片状相。

20. 包含至少三个相的储氢合金, 它包括:

(1) 构成所述合金基体的主相, 所述主相具有晶界并由Zr-Ni-Mn基合金构成,

(2) 由稀土元素-Ni型合金构成的, 沿该主相的晶界分布的分散的粒状相,

(3) 由Ni-Zr型合金构成的, 附着于所述分散的粒状相并沿所述晶界间断分布的片状相,

其中所述合金通过包括下述步骤的方法得到:

(a) 熔炼下述成分(重量%):

25-45% Zr, 1-12% Ti

10-20% Mn 2-12% V

0.6-5%稀土元素,

不可避免的杂质,

及至少25%的Ni, 及

(b) 使所述成分凝固,

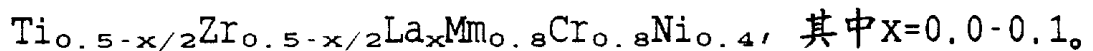
所述成分含足以产生所述片状相的Zr和足以产生所述分散粒状相的稀土。

说明书

储氢合金及用其所制的电极

本发明涉及一种呈现有效的高速吸收、放氢，及在例如用作电池电极时有得到优越的初激活和大的放电电流容量的储氢合金。

迄今为止，已推出多种储氢合金，这些储氢合金的例子有最近公开在"International Symposium About Foundation and Application of Metal-Hydrogen System", held on November 6 to 11, 1994, in Fujiyoshida, Japan), 在其中公开了按下式的成分制备的合金样品：



一种已知的事实是，上述的储氢合金具有吸氢(即储氢)的功能，以此铸态的La-Ni型合金相由于其催化功能将大气中的载氢分子(如 H_2 、 H_2O)或离子(如， H_3O^+)分解而提供氢原子(H)，而且以比主相吸氢原子速度高得多的速度吸收分解出的氢原子，因此，氢原子的吸收主要通过La-Ni型合金进行。另一方面，氢的释放通过与上述功能相反的功能，即通过将吸收反向来完成。

在该储氢合金用于，例如电池电极的场合下，公知的事实是，包含储氢合金的电极通过反复的充、放电经受初激活，直到电极有足够大的放电容量为止(即直到由于储氢合金能达到的放电容量

变为最大)。 电池被初激活后，被投入实际应用。

目前对电池和热力泵的需求有很大的增长， 储氢合金常被用于其中来增大输出和改进其性能， 并能节约能量。 因此， 一直要求储氢合金达到比常规储氢合金实现的更高的吸、 放氢的速度， 并在投入实际应用时能在短时间内完成初激活。

本发明的目的是一种具有提高吸、 放氢速度的储氢合金。

根据本发明提供了一种合金， 它至少有三个相， 这些相在一起构成提供迅速吸、 放氢的以及迅速地初激活和大的放电电流的独特的储氢合金。 此三相包括(1)主相、 (2)分散的粒状相和(3)片状相。 图1中示出了一种本发明的合金， 在图中可见到具有晶界14的主相11、 分散相12和片状相13。

在本发明的储氢合金中， 分散的粒状相以高速度吸收大气中的载氢的分子(如， H_2 ， H_2O 等)或载氢的离子(如 H_3O^+)， 而且此分散的粒状相起着分解被吸的载氢的分子或离子以提供氢原子(H)的催化剂的作用。 大部分被分离的氢原子以高于其扩散入主相的速度通过片状相和主相之间的边界迅速移动。 氢原子扩散进入主相主要是从周围的界面进行的。

因此， 氢可以相当高的速度被吸收。 氢的解吸以反相扩散和将氢原子重新组成分子和离子来进行， 因而实现了相当高的速度。

本发明还涉及用上述储氢合金制成的电极

图1是本发明储氢合金组织的横截面的放大示意图；

图2是在用于制造本发明的储氢合金为氢化粉碎后该储氢合金即刻的组织放大示意图；

图3是常规储氢合金组织的横截面放大示意图；

图4是用于测量储氢合金吸、放氢速度设备的说明性示意图；
图5是本发明的成分合金的扫描电镜图片。

按照本发明的一个较佳实施方案，如图2所示，提供具有三相组织的储氢合金制成的粉状颗粒25，三相组织包括：

构成该合金基体的并由Zr-Ni-Mn基合金构成的主相21，

由稀土元素-Ni型合金构成的，沿主相晶界24分布的分散粒状相22，

由与该上述的稀土元素-Ni型合金构成的分散粒状相相连的Ni-Zr型合金构成的并沿上述晶界间断分布的片状相23。

该合金的一般成分(重量%，以下均标为"%")包含：

25-45% Zr, 1-12% Ti,

10-20% Mn, 2-12% V,

0.6-5%稀土元素

不可避免的杂质，及

至少25%的Ni。

该合金可任选地进一步包含最多为4% Hf。

图5是本发明成分合金的扫描电镜图片，该合金包含34.5% Zr、3.5% La、6.0% Ti、34.7% Ni、16.2% Mn和5.0% V。在图5中，可看到主相51、分散相52和片状相53。

按照本发明的第一优选目的，该合金的一般成分包含：

25-37% Zr, 5-12% Ti,

10-20% Mn, 2-12% V,

0.6-5% 稀土元素，

不可避免的杂质，

及余量的Ni,

Ni含量至少为25%。

本发明第一目的的合金还可任选地含0.1-2% Hf。

按照本发明的第二优选目的, 该合金的一般成分包含:

25-37% Zr, 5-12% Ti,
10-20% Mn, 2-6% V,
0.6-5%的La和Ce中的至少一种,
不可避免的杂质,
及余量为Ni
Ni含量至少为25%。

本发明第二优选目的的合金还可任选地含最多2% Hf。

按本发明的第三优选目的, 该合金的一般成分包含:

30-37% Zr, 5-11% Ti,
14-18% Mn, 3-6% V,
1-4%的La和Ce中的至少一种,
不可避免的杂质,
及余量的Ni。

Ni含量至少为25%。

本发明第三优选目的的合金还可任选地含最多为2% Hf。

在本发明的该合金中的稀土元素较好包括La、Ce、Nd和Pr中的至少一种。稀土元素更好是基本上由La和/或Ce构成。

采用各种形式的混合稀土(通常含La和Ce及与其一起的少量的Nd和/或Pr)来提供稀土是可行的。

按照本发明的方法, 通过将Ni、Zr、Ti、Mn、V和稀土(及任选的Hf)以在上述范围中的量混合、熔炼、而后浇铸成锭来制造一个

锭。

在铸造上述锭时，它包含上述三相，而且认为它一般含有其它不可避免的相。

如上所述，本发明的试样的微观组织包含，而且最好基本上由三相构成。这种“基本上由三相构成”的表达方式指的是该合金包含三种相(如下文所述)，而且还可另外包含痕量的或少量的，不影响本发明的基本性能的多种其它的杂相。

第一相是“主相”。第一相的百分率应尽可能地大，从而也可将此第一相称为“基体”。第一相的化学成分除基本上缺稀土元素(它们含在第二相中，后文将述及)外，大致与该合金总的成分相差不远(因为第一相是主相)。构成该合金基体的第一相是一种“Zr-Ni-Mn基合金”，它属于其近似式为 $(Zr, Ti)(Ni, Mn, V)_2$ 的一种合金。

第2相基本上由稀土元素及Ni构成。在本文中此相被称为“稀土元素-Ni型合金”，因为它可包含除稀土和Ni之外的少量材料，如一种适宜的的稀土元素 - Ni 型合金可由71.0-78.6% La, 21.2-28.8% Ni及< 0.4%其它材料构成。第二相被描述成“分散的粒状相”。此相一般为米粒或豆粒状。第二相的晶粒最好是在空间上彼此分开的，即分散并同时空间交叉在第一和第三相界面，即它“沿晶界分布”。这对于为获得合金材料的高性能的本发明而言，这种特性是非常重要的。该晶粒尺寸是相当小的。就第二相的量可言，有一种折衷选择，因为此相不明显地提供储氢能力，所以希望此量较小，而由于分解和重新组成含氢分子的催化点密度随此量的增加而提高，所以希望此量较大。

第三相基本上由Ni和Zr构成。因为此相可包含除Ni和Zr之外的少量材料，如，一种适宜的Ni-Zr型合金可由41.4-41.9% Zr、48.8-50.4% Ni及约8%其它成分组成，所以在本文中此相被称为"Ni-Zr型合金"。根据电子探针显微分析可知，此相基本上是Ni-Zr二元合金或金属间相。第三相是附着在上述的由稀土元素-Ni型合金构成的并断续沿晶界分布的分散的粒状相上的"片状相"。该"片状相"在形态上形成小平面，它们具有整齐地包着各种形状的许多多面体，而无任何空隙的有限的厚度。因此，可将其描绘为无方向性的，不完整的蜂巢结构。词"片状"是从对样品的截面的观察而得的。若将此不完整的蜂巢在晶粒横向截开，则可见到一种类似于位于经不完整的蜂巢壁中的一系列拉长的岛，而它们周边区域在此壁中的图形。此拉长的岛形态学上三维类似"片状"。词"无方向性"指的是该不完全的蜂巢结构是这样的，任何截面都显示出网状图形，截断方向或部位的无序性。这些晶粒除在试样表面附近处外形成半封闭的多面体形的空隙。本发明的此不完全的蜂巢的截面不必是规则的六边形，而它可以是任何的多边形。此外，侧壁可以是弯曲的或曲折的。

在第一和第三相间的界面应有尽可能大的面积。氢原子可通过界面到达尽可能远之处。为将由第三相而引起的破坏量减至最小，第三相厚度应尽可能小。

根据本发明的合金中三个相的吸/放氢的综合功能，第三相在整个材料中于第一和第三相之间提供了大面积的连续界面。氢原子可在连接材料外表面和深的内部的界面中迅速移动或扩散。还有小尺寸的裂纹在粉末制备或类似的机械处理过程中易由于机械

性的弱点而沿界面伸展。因此，除位于试样外表面上的晶粒之外，大量的第二相晶粒暴露在周围环境中。

第一相的作用是本身储氢。这确定了该材料的储氢能力。

第二相是将含氢分子(或离子)分解以提供氢原子的催化剂。第二相还是逆相反应，即，氢原子重新组成分子(或离子)的催化剂。只有暴露于外界环境中的该相的表面是有效的或活性的。既没有分子也没有离子可穿过此材料的原子晶格。可以相信，此粒状(第二)相也构成有快速初激活性能的，本发明的三相合金。

本发明的所期望的氢的行为被描述如下：

(1) 含氢分子(或离子)到达第二相晶粒的暴露表面，该晶粒在材料的外界面上或接近该材料的开放的裂纹；

(2) 由于第2相的催化作用，含氢分子(或离子)很快地分解而提供氢原子；

(3) 一些分解出的氢原子直接扩散入邻近的第一相，而大部分分解出的氢原子很快经第一和第三相之间的界面而很深地进入该材料；

(4) 然后，氢原子自周围的界面，即以基本上是整个材料的所有方向扩散入第一相；

(5) 这样，在本发明材料中比常规材料快得多地完成储氢过程。

本发明材料的尺寸取决于所用材料的用途。该合金可以粉末状被用作氢电极的阳极材料。在这种场合下，该不完整的蜂巢结构的每个格的尺寸不得大于此粉末颗粒的尺寸(它一般为数十微米)。最好是，此格尺寸是该蜂巢结构的每个格尺寸之半或更小。

该合金可以较大的形状用于储氢介质，如金属氢加热泵系统的部件或简单的氢气容器。虽然因为氢原子自界面至第一相中心部位的最慢扩散通道成为总的储/放过程中的决定因素，所以较大的格尺寸有损于此合金的有效性，但每个格的尺寸可稍大一些（当此合金块尺寸大为增加时）。

下面将陈述将本发明的储氢合金的所有成分限于上述范围的原因。

(a) Zr

如上所述，组分Zr有形成主要与Ni、Mn、Ti和V相关的主相，以有助于增加单位质量合金的可储存的氢的数量（即储氢能力）。进而，它有形成主要与Ni相关的片状相以随着沿此片状相和主相之间的界面发生的高速扩散增强氢的吸收和解吸的另一功能。当存有Hf（以最多为4%的量）时，它起着与Zr相类似的作用。若Zr+Hf的结合的量的比例小于25%，则不能令人满意地形成片状相，尤其是，这样就使得氢的吸收和解吸速度迅速下降。若此比例超过45%，则不大量储氢的片状相的比例升高，同时大量储氢的主相的比例则降得相当低。因此，储氢能力过份降低。因此，将Zr+Hf的比例定为25-45%，更好是30-37%。

(b) Ti

Ti组分有降低分解粉末的含氢分子或离子至，如低于，如在室温下，大气压的程度，从而有助于增强氢的吸收和解吸的功能。此外，上述主相中的Ti增大储氢能力。

若Ti的比例低于1%，则不能从上述功能得到所需效果。若此比例超过12%，则平台压力（以与分离的氢化物相平衡存在的氢饱和

金属相处的恒定的氢压力区) 再次升高到高于在, 比如室温下的, 大气压力的程度。结果, 氢的吸收和解吸变差。因此, Ti的比例定为1-12%, 较好是5-12%, 更好是5-11%。

(c) Mn

Mn组份主要有形成主相以增加储氢能力的功能。若Mn的比例小于10%, 则不能由上述功能得到所需效果。若此比例超过20%, 则抑制了氢的吸收和解吸。因此, 该比例为定为10-20%, 更好是14-18%。

(d) V

V组份有建立合金平台压力和增大储氢能力的功能。若V的比例小于2%, 则不能从上述功能得到所需效果。若此比例大于12%, 则平台压力过份下降, 从而使储存的氢的解吸遇到困难。结果不能防止储氢能力下降。因此, 此比例被定为2-12%, 较好是2-6%, 更好是3-6%。

(e) 稀土元素

如上所述, 上述各组份是形成由稀土元素-Ni型合金构成的, 以高于主相和片状相所实现的速度吸收大气中的含氢原子或离子, 或使含氢分子或离子解吸于大气中的分散粒状相的必要组份。若上述组份的比例小于0.6%, 则形成分散粒状相的比例就过低, 以使不能保持氢吸收和解吸所需的高速度。若此比例大于5%, 则由稀土元素-Ni型合金构成的, 不大量储氢的分散的粒状相的比例就过分升高。在此场合下, 储氢能力不希望地降低。因此将该组份的比例定为0.6-5%, 更好为1-4%。

此外, 为提供上述功能, 稀土元素包括选自La、Ce、Nd 和Pr

中的至少一种，更好是La和Ce中的至少一种是适宜的。在此情况下，较好是构成La和/或Ce的量为稀土元素组份的50%以上，而更好是稀土组份基本上由La和Ce构成。

(f) Hf

根据本发明，在存在Hf时，如上所述，Hf组份有形成由Zr-Ni-Mn基合金构成的，与Zr、Ni、Mn、Ti和V相关联的主相以有助于储存氢的功能。它还有形成由Ni-Zr型合金构成的，与Ni相关联的片状相以增强发生于此片状相和上述主相之间的界面氢扩散的另一功能。

Hf和Zr在本发明的吸收/储存氢中起类似的作用。但是，因为Hf的原子量比Zr的大，所以以重量为基准的放氢能力随Hf含量的增加而下降。因为在自然界Zr常与1-4%的Hf共生，而且使Hf与Zr分离的成本很高。所以目前Zr是相当昂贵的元素。按照本发明的一个目标，由于不需要从天然Zr中去掉Hf这一事实，所以此合金材料的生产成本可大为降低。

(g) Ni

由于Ni是主相、片状相和分散的粒状相的主要元素之一，所以它在本发明中是尤为重要的。

但是，如果Ni含量小于25%，则抗KOH电解液腐蚀能力下降，因而使用寿命变得过短而不适于作电池电极。因此，Ni含量的比例不小于25%。

虽然本发明的储氢合金可被粉碎，以及用任何常规的机械粉碎手段而获得规定颗粒尺寸的粉末，但可得到该粉末使用的一种方法是用包括在10-100 °C的范围内的任选温度下于加压的氢气氛

中吸收氢，然后通过蒸发使氢解吸的氢爆裂方法。这样获得的粉末呈显出如其中绘有放大示意图的图2中所示的显微组织。

实施例

以下实施例是对本发明的说明，而无意用于限制其范围。

在普通高频感应冶炼炉中，将纯度均高于99.9%的Ni、Zr、Ti、Mn、V、La、Ce、Cr、Hf及混合稀土用作原料。然后在Ar气氛中熔炼。结果，制成成分分别示于表1、3、5、7和9的合金金属液，而后将其在水冷铜铸模中的铸造从而形成一个锭。结果，制成本发明的储氢合金试样1-70(下文称之为"本发明的合金")。

为作对比，制造常规储氢合金(以后称之为常规合金)，将其成分示于表3和9，而且它是在与上述本发明的相同条件下制成的。

用扫描电子显微镜观察这样得到的储氢合金的截面。

结果，本发明试样1-70，如图1中所示，都主要由基本上如下构成的三相组织构成：

一个由Zr-Ni-Mn基合金构成的主相，

一个由稀土元素-Ni型合金构成的，沿主相边界分布的分散的粒状相，

一个由Ni-Zr型合金构成的，附着于由上述的稀土元素-Ni型合金构成的分散粒状相并间断地沿上述晶界分布的片状相。

另一方面，如图3所示，常规合金具有由以Zr-Ni-Mn基合金构成的主相及由La-Ni型合金构成的分散相组成的两相组织。

然后，本发明的合金的各样品1-70及常规合金的各试样的吸氢速度和氢解吸的速度按"Method of Measuring Hydrogen

Absorption Speed Test for Hydrogen Occluding Alloy" per JIS H7202进行测量。用颚式破碎机将锭粗破碎至直径小于2mm。然后,将粗颗粒封在一个压力容器中,使经受氢爆裂过程,它包括在氢气压力为8atm,温度200°C,保持1小时的条件下吸氢;然后通过蒸发使氢解吸。这样,使颗粒尺寸成为200目或更小。结果,制成了本发明的储氢合金试样1-70(此后称之为"本发明的合金")。开始时按图4中所示的示意性解释图的说明来如此地测量吸氢速度:

(a) 将粉末颗粒(以后称之为"粉末"封在容器41中,该容器是浸在(油或水)池42中的,然后,在池中温度保持在200°C的状态下关闭阀Vb并打开阀Va和Vc,以便将加压的氢气从氢气瓶43引入该系统。为此系统中的此压力升到30atm时,关闭阀Va,而后使该系统停止,直至系统中的压力降到预定水平为止(直到完成粉末对氢的吸收)。这样粉末被初激活。

(b) 当此系统中的压力已降到预定水平时(约20atm),打开阀Vb,然后通过真空泵44将此系统中的压力降至 10^{-2} 毛。而后将池中温度降至20°C,然后关闭Vb和Vc,打开阀Va,以便将氢引入此系统(容器除外)。当压力升至30atm时,关闭Va,打开Vc。在前述状态下,测量相对于时间的系统压降。当粉末吸氢量达到80%,而且时间的化费达到上述时刻时,从压降曲线得到此时被储的氢量,从而算出(达到80%存储时的被储的氢量)/(达到80%的存储时所用的时间)。将这样求得的价值定义为吸氢速度。此结果示于表2、4、6、8和10。

解吸氢速度这样测量:在氢吸收速度的测量已完成的状态下,

即阀Va和Vb关闭，而Vc打开，并系统中的压力已降至预定水平(通常为约20atm)的状态下)，将池42温度升至范围为100-300 °C的一个适宜程度，比如120°C，以便解吸氢。而后，开阀Vb，关阀Vc，而后在前述状态下，将系统(容器41除外)中的压力抽至 10^{-2} 毛。然后，关阀Vb，开阀Vc，并在此状态下，测量相对于时间的系统中的压力上升。在由粉末解吸氢量达到80%，而时间化费到上述时刻此时从升压曲线得到解吸氢量，以便算出(解吸达到80%时的解吸氢量)/(解吸达到80%时所用的时间)。将这样获得的值定义为氢解吸速度。结果示于表2、4、6、8和10中。

将本发明的合金1-70及常规合金中的每一种制成粉末，然后包在电池内作活性材料，以将详述那样测定初活性。电池被反复充、放电直到其有最大放电能力为止，以便在达到相当于上述最大放电能力的 $95 \pm 1\%$ 的放电能力时测量充、放电操作次数。

即，用颚式破碎机将本发明的合金1-70及常规合金粗破碎至直径2mm或更小的粗粒程度。然后用球磨机将此粗粉细磨至200目或更小的颗粒尺寸，接着加水，用作粘结剂的聚四氟乙烯(PTFE)和用羧甲基纤维素钠盐(CMC)作增稠剂，以使各试样成糊状。然后将上述糊状料装入孔隙度为95%的多孔Ni烧结板(可购得)中，再经干燥和压制以使形成平面尺寸30mm×40mm而厚0.40-0.43mm的形状(所含上述活化粉的量约为1.8g)。而后，将形成导柱的Ni薄板焊在这样形成的结构的一侧，从而形成负电极。另一方面，用起活性材料作用的，以84:16的重量比混合的Ni(OH)₂和CoO，再加水，作粘接剂的聚四氟乙烯和作增稠剂的羧甲基纤维素，以使形成糊来制成正电极。然后将这样制得的糊料充入上述多孔Ni烧结板中，再经干

燥和压制。这样，形成平面尺寸为 $30\text{mm} \times 40\text{mm}$ 而厚 0.71
 0.73mm 的结构，接着再类似地将Ni薄板接于此结构一侧。然后，
通过聚丙烯聚乙烯共聚物分离器板将上述正电极装在负电极的两
侧上。而后，通过形成整体结构，防止正电极的外表面与活性材
料分离，而同时插入氯乙烯防护板。将这样的具有整体形状的结构
插在PVC槽中，接着喷用作电解液的35%的KOH溶液，以使制成
电池。

然后，在充电速度为 $0.25c$ ，放电速度为 $0.18c$ 而消耗充入电
池的电是负电极容量的135%的条件下使此电池充、放电。上述
充电和放电的一次顺序操作被算成一个充、放电周期。重复充、
放电直到电池具有最大放电能力为止。

表2、4、6、8和10显示测到的每个试样的最大放电能力及
使具有最大放电能力的 $95 \pm 1\%$ 的放电能力所需的充、放电周期次
数。这样就评价了初活性。

如可从表2、4、6、8和10中所能理解的那样，本发明的试样
1-70中的每一个都通过分散的粒状相(显示了相当高的吸氢速度)，
接着氢被分解，从而使氢迅速移入片状相。这样，由于通过上述
片状相和分散粒状相的界面扩散完成了氢进入主相的扩散。因此，
氢可以高速度被吸收。还有，进行氢的解吸以使储存在主相中的
氢移入上述片状相和分散的粒状相。已移至片状相的氢立即扩散
到粒状相，以使其重新组合，接着被解吸到大气中。因此，氢可
高速解吸。与此相反的是，尽管常规合金使通过由La-Ni型合金
构成的，与上述分散的粒状相特性相同的分散粒状相进行氢的吸
收和解吸，但氢的扩散主要在分散的粒状相和主相之间进行。因

此，吸、放氢速度不可避免地降得相当低。

如上所述，本发明的储氢合金及电极显示了相当高的吸、放氢速度。因此，对采用储氢合金的任何设备都可作出明显的贡献。

表 1

试样No.	成分组成(重量%)									
	Zr	Ti	Mn	V	稀土				Hf	Ni+ 杂质
					La	Ce	Pr	Nd		
1	25.1	5.9	16.2	5.2	--	3.4	--	--	--	余
2	34.6	5.7	16.1	5.0	3.1	--	--	--	--	余
3	36.8	5.2	15.7	4.9	1.5	1.6	--	--	--	余
4	34.3	10.2	16.1	5.2	3.0	--	--	--	--	余
5	34.4	5.9	10.3	4.9	3.2	--	--	--	--	余
6	34.5	6.2	19.6	5.0	--	3.6	--	--	--	余
7	34.8	6.0	15.7	2.9	1.6	1.2	--	--	--	余
8	34.7	6.1	16.1	4.9	3.2	--	--	--	--	余
9	34.5	6.1	16.2	5.0	--	4.8	--	--	--	余
10	30.1	6.1	16.1	5.2	3.1	--	--	--	--	余
11	40.5	5.9	15.9	4.9	--	2.9	--	--	--	余
12	44.4	5.9	16.2	5.0	3.3	--	--	--	--	余
13	34.5	1.2	15.9	5.2	3.2	--	--	--	--	余

表 2

试样No.	吸氢速度 (重量%/秒)	放氢速度 (重量%/秒)	放电容量 (mAh/g)	充、放电周期 (次)
1	0.13	0.13	395	5
2	0.15	0.15	410	4
3	0.16	0.15	405	3
4	0.16	0.16	411	3
5	0.15	0.16	408	4
6	0.16	0.15	407	4
7	0.14	0.15	405	4
8	0.15	0.15	411	4
9	0.16	0.16	409	3
10	0.14	0.14	400	4
11	0.17	0.16	405	2
12	0.18	0.17	399	2
13	0.17	0.16	404	2

表 3

试样No.	成分组成(重量%)									
	Zr	Ti	Mn	V	稀土				Hf	Ni+ 杂质
					La	Ce	Pr	Nd		
14	34.6	4.5	15.8	4.9	1.6	1.3	--	--	--	余
15	34.2	11.8	16.2	5.1	3.2	--	--	--	--	余
16	34.3	5.9	17.9	4.9	3.0	--	--	--	--	余
17	34.3	5.9	15.9	7.9	--	3.3	--	--	--	余
18	34.5	6.0	15.9	11.3	3.0	--	--	--	--	余
19	34.5	5.9	15.8	4.8	0.26	0.35	--	--	--	余
20	34.4	5.9	15.9	5.0	0.63	--	--	--	--	余
21	34.6	6.2	16.1	5.1	0.51	0.42	--	--	--	余
22	34.4	6.1	15.9	4.9	--	1.2	--	--	--	余
23	34.3	5.9	16.0	4.9	1.2	1.0	--	--	--	余
24	34.4	6.2	15.9	5.2	2.1	--	--	--	--	余
25	34.6	5.9	15.9	5.2	2.6	2.1	--	--	--	余
COM.1	21.9	12.8	24.6	Cr:23.4	3.8	--	--	--	--	余
COM.2	23.8	12.5	24.1	Cr:22.9	3.8	--	--	--	--	余

COM:对比合金

表 4

试样No.	吸氢速度 (重量%/秒)	放氢速度 (重量%/秒)	放电容量 (mAh/g)	充、放电周期 (次)
14	0.17	0.18	404	3
15	0.15	0.15	409	3
16	0.16	0.16	409	3
17	0.15	0.16	410	3
18	0.15	0.15	407	3
19	0.13	0.14	412	5
20	0.14	0.13	413	4
21	0.14	0.14	412	4
22	0.14	0.15	411	4
23	0.14	0.15	412	3
24	0.15	0.15	410	3
25	0.17	0.17	404	2
COM. 1	0.07	0.07	355	21
COM. 2	0.07	0.07	354	18

COM: 对比合金

表 5

试样No.	成分组成(重量%)									
	Zr	Ti	Mn	V	稀土				Hf	Ni+ 杂质
					La	Ce	Pr	Nd		
26	25.4	5.9	15.9	5.1	1.6	1.5	--	--	1.5	余
27	30.0	6.2	16.0	4.8	1.8	1.7	--	--	1.3	余
28	34.2	5.8	15.9	5.1	--	3.3	--	--	1.1	余
29	36.7	5.5	16.2	5.0	1.0	2.6	--	--	1.0	余
30	34.2	10.2	16.1	4.9	2.8	--	--	--	1.3	余
31	35.2	5.8	10.3	5.2	3.4	--	--	--	1.2	余
32	34.4	5.7	19.5	5.1	1.8	1.4	--	--	1.3	余
33	34.3	6.2	16.1	11.2	3.0	--	--	--	1.2	余
34	34.7	6.0	15.8	4.7	2.3	--	--	--	1.6	余
35	34.9	6.3	16.2	5.3	--	1.9	--	--	1.1	余
36	34.6	5.8	16.1	5.1	4.8	--	--	--	1.3	余
37	34.7	6.2	15.8	4.9	--	4.9	--	--	1.4	余
38	34.5	5.8	16.0	4.8	1.1	1.0	--	--	0.12	余
39	34.4	5.9	16.1	5.0	3.3	--	--	--	0.13	余
40	34.8	6.1	15.9	5.1	--	2.9	--	--	0.65	余
41	34.5	5.8	16.2	4.9	1.6	1.5	--	--	0.57	余
42	34.5	6.4	15.7	5.0	3.0	--	--	--	1.8	余

表 6

试样No.	吸氢速度 (重量%/秒)	放氢速度 (重量%/秒)	放电容量 (mAh/g)	充、放电周期 (次)
26	0.16	0.16	389	4
27	0.15	0.17	400	4
28	0.17	0.19	404	3
29	0.19	0.18	405	2
30	0.18	0.17	414	3
31	0.17	0.18	405	3
32	0.18	0.17	407	2
33	0.17	0.17	403	4
34	0.16	0.16	410	3
35	0.15	0.17	409	4
36	0.18	0.19	408	2
37	0.18	0.18	405	2
38	0.16	0.16	409	2
39	0.17	0.18	405	3
40	0.17	0.17	407	3
42	0.18	0.17	406	2
42	0.18	0.18	404	2

表 7

试样No.	成分组成(重量%)									
	Zr	Ti	Mn	V	稀土				Hf	Ni+ 杂质
					La	Ce	Pr	Nd		
43	40.8	6.0	15.9	5.1	--	3.3	--	--	0.92	余
44	43.8	5.9	16.1	4.9	3.1	--	--	--	1.1	余
45	34.5	1.3	15.9	4.9	3.2	--	--	--	1.2	余
46	34.6	4.2	16.0	5.3	1.7	1.4	--	--	1.2	余
47	34.3	11.7	16.0	4.8	3.0	--	--	--	0.92	余
48	34.5	6.0	17.9	5.1	3.2	--	--	--	1.0	余
49	34.4	5.9	16.3	2.2	--	2.9	--	--	1.2	余
50	34.5	5.9	16.0	3.1	1.7	1.4	--	--	1.0	余
51	34.5	5.8	16.0	7.9	--	3.2	--	--	1.0	余
52	34.6	6.1	15.9	5.0	0.63	--	--	--	1.1	余
53	34.3	6.1	15.9	5.2	0.31	0.32	--	--	1.1	余
54	34.6	6.1	16.1	5.0	0.50	0.41	--	--	0.90	余
55	34.3	5.9	15.8	5.3	--	1.1	--	--	1.1	余
56	34.2	5.8	15.8	4.8	2.9	--	--	--	1.7	余
57	34.2	5.8	15.8	4.8	1.6	1.3	--	--	2.7	余
58	34.4	6.0	16.1	5.1	--	2.9	--	--	3.8	余

表 8

试样No.	吸氢速度 (重量%/秒)	放氢速度 (重量%/秒)	放电容量 (mAh/g)	充、放电周期 (次)
43	0.18	0.18	406	3
44	0.19	0.19	402	2
45	0.18	0.18	397	3
46	0.17	0.18	402	3
47	0.17	0.17	400	3
48	0.17	0.17	406	3
49	0.16	0.17	400	4
50	0.17	0.18	399	3
51	0.18	0.17	406	3
52	0.13	0.14	417	4
53	0.14	0.13	417	5
54	0.14	0.15	413	4
55	0.14	0.15	412	4
56	0.16	0.17	406	3
57	0.17	0.17	407	3
58	0.17	0.18	404	3

表 9

试样No.	成分组成(重量%)									
	Zr	Ti	Mn	V	稀土				Hf	Ni+ 杂质
					La	Ce	Pr	Nd		
59	34.6	5.9	15.9	4.9	0.16	0.32	0.04	0.11	0.92	余
60	34.6	5.8	16.2	4.9	0.25	0.22	0.16	--	1.0	余
61	34.5	5.9	16.2	4.9	0.35	--	0.29	--	0.91	余
62	34.5	6.2	15.9	5.1	0.41	0.05	0.09	0.36	0.91	余
63	34.5	6.1	16.2	4.9	0.39	0.28	--	0.45	1.1	余
64	34.5	6.1	15.8	5.2	0.62	--	--	0.51	1.1	余
65	34.4	6.1	16.1	5.2	1.3	0.15	0.49	0.15	1.1	余
66	34.4	6.0	16.0	4.9	0.55	--	0.89	0.78	1.1	余
67	34.5	6.0	16.1	5.1	--	1.5	0.50	--	0.93	余
68	34.5	6.0	16.1	4.9	3.8	0.10	0.24	0.48	1.1	余
69	34.5	5.9	15.9	5.1	--	1.9	1.6	1.1	1.0	余
70	34.3	6.2	16.1	4.8	--	2.6	--	2.1	1.1	余
COM. 3	21.0	12.9	24.9	Cr: 23.2		4.8	--	--	--	余
COM. 4	23.8	12.5	24.1	Cr: 22.9		3.8	--	--	--	余

COM: 对比合金

表 10

试样No.	吸氢速度 (重量%/秒)	放氢速度 (重量%/秒)	放电容量 (mAh/g)	充、放电周期 (次)
59	0.13	0.13	417	5
60	0.14	0.13	418	5
61	0.13	0.13	417	4
62	0.14	0.15	413	4
63	0.14	0.14	413	3
64	0.15	0.14	412	4
65	0.16	0.15	410	3
66	0.16	0.16	410	3
67	0.15	0.16	409	3
68	0.18	0.18	406	2
69	0.18	0.17	404	2
70	0.17	0.18	405	3
COM. 3	0.08	0.09	365	19
COM. 4	0.07	0.07	354	18

COM: 对比合金

说明书附图

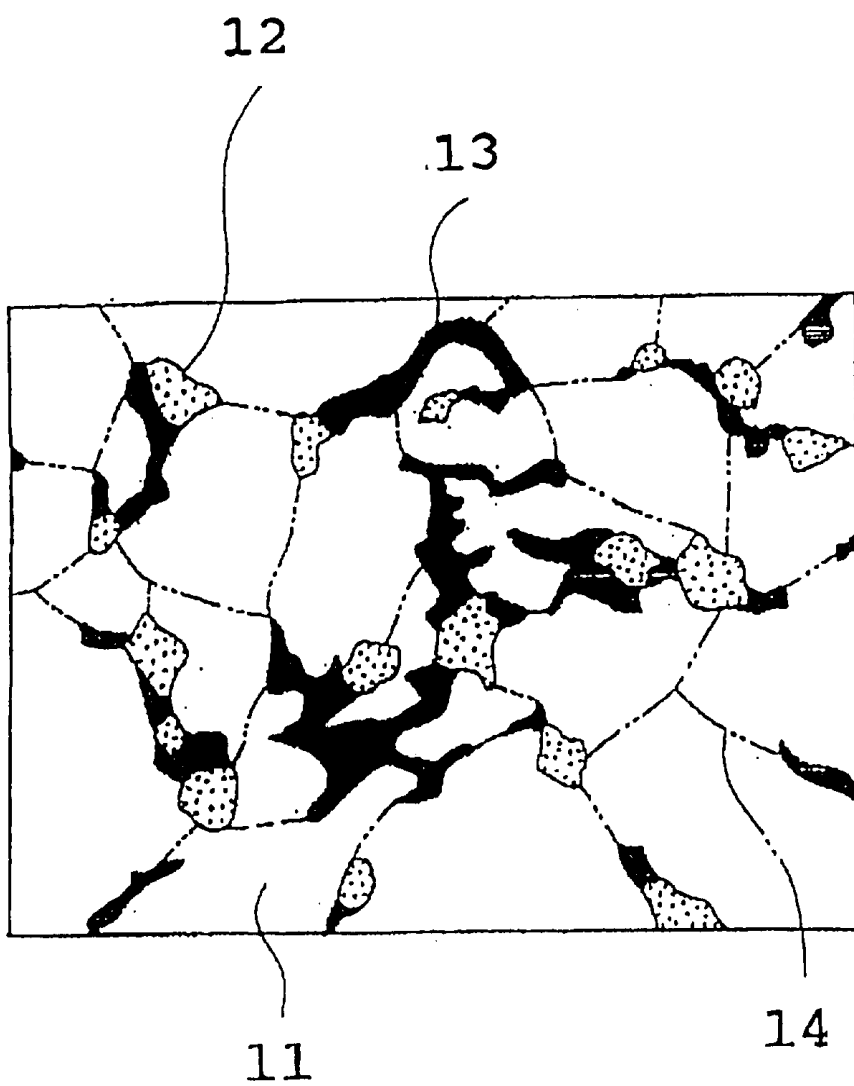


图 1

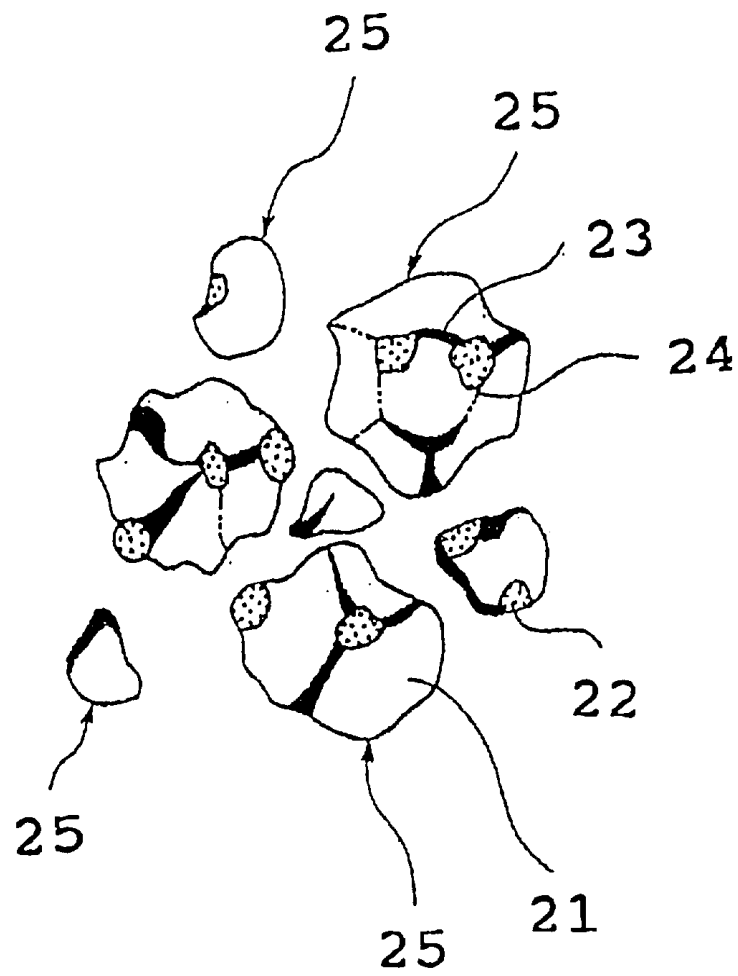


图 2

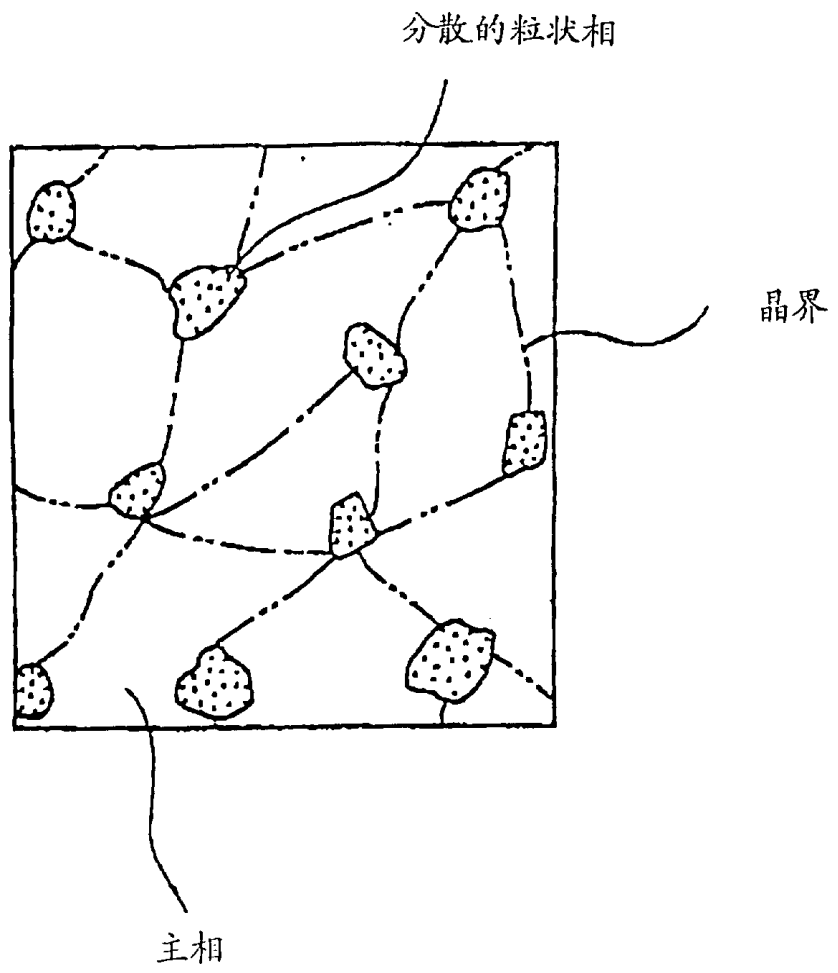


图 3

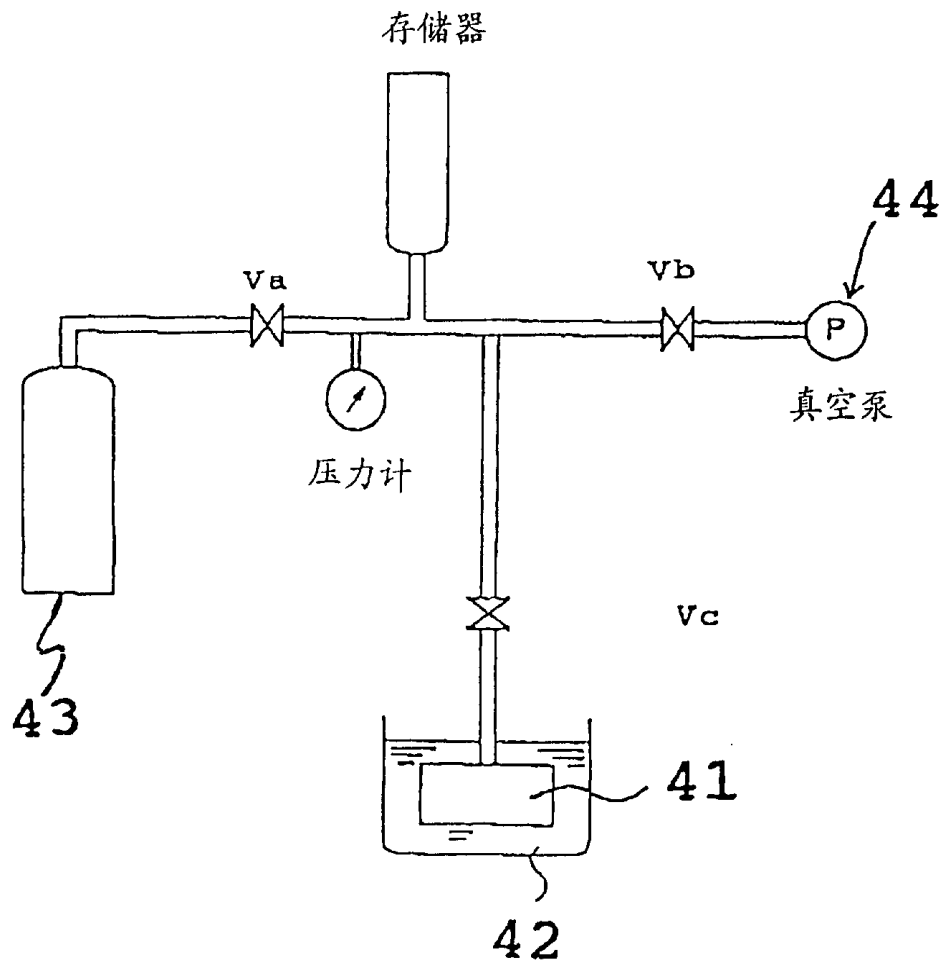


图 4

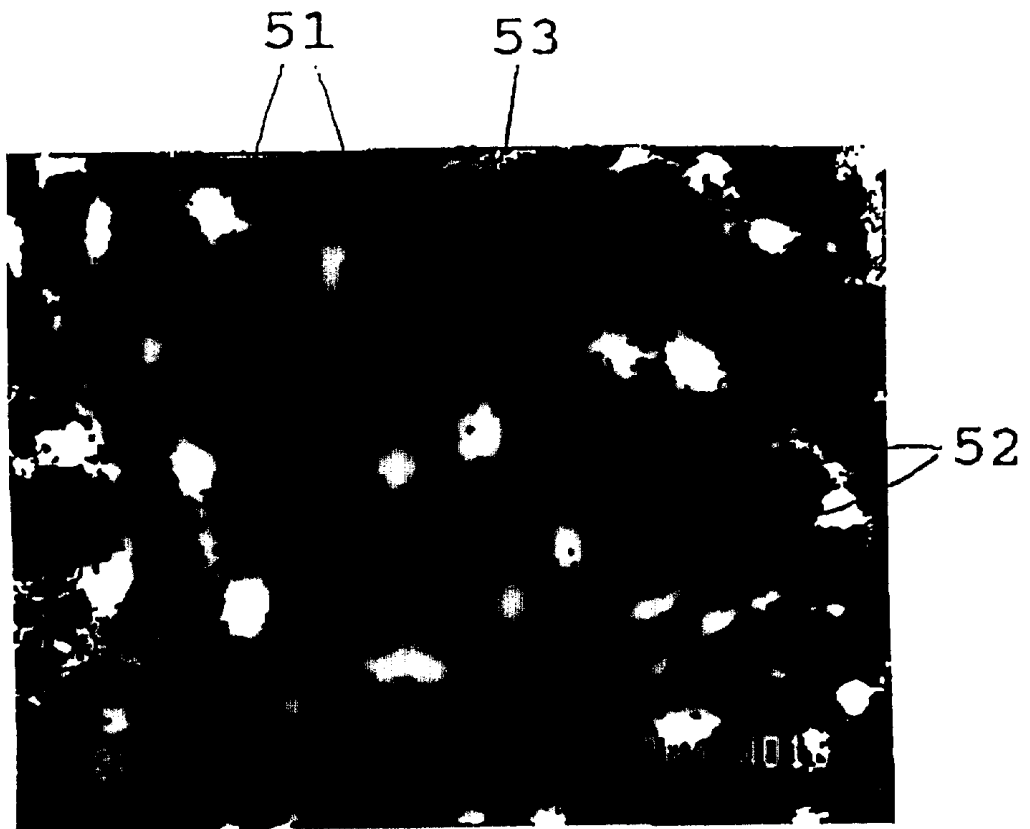


图 5