

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 4/38

C22C 19/03

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92110632.7

[45]授权公告日 2000 年 1 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1048587C

[22]申请日 1992.8.14 [24]颁证日 1999.10.23

[21]申请号 92110632.7

[30]优先权

[32]1991.8.14 [33]US [31]746,015

[73]专利权人 双向电池公司

地址 美国密歇根州

[72]发明人 M·A·费特申科

S·R·奥夫辛斯基 梶田广造

广田正之

审查员 刘玉华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

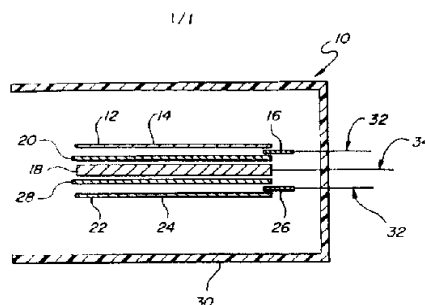
代理人 程天正 肖掬昌

权利要求书 4 页 说明书 31 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 具有降低氢过压和/或低自放电的电极合金

[57]摘要

一种具有降低的氢过压以及其它所需运行参数的电化学储氢合金,它包括:以原子百分比为基础,14—22%的钒;28—39%的镍;7—15%的钛;15—34%的锆;和至少一种选出自下列组的元素,包括:0.01—7%的铬;0.01—7%的钴;0.01—7%的铁;0.01—3.6%的锰,和0.01—2.7%的铝,其中钒与锆的原子比是在1:2.26—1:0.68的范围内。一种具有降低自放电率的电化学储氢合金,它包括一具有不均匀无序微观结构的合金,这是由于合金元素相互溶解度的变化造成的,其中在特殊相上的氢气不容易通过低表面积,或通过限定了气孔度或催化特性的氧化物而放出。



ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种电化学储氢合金，它包括：以原子百分比为基础的：

14 - 22% 的钒；

28 - 39% 的镍；

7 - 15% 的钛；

15 - 34% 的钴；

0.01 - 7% 的铬；

0.01 - 7% 的钨；

其特征还在于还包括至少一种选自下列组的成分：

0.01 - 7% 的铁；

0.01 - 3.6% 的锰；和

0.01 - 2.7% 的铝。

2. 如权利要求 1 的电化学储氢合金，其特征在于，钒与钴的原子比是在 1 : 2.26 - 1 : 0.68 的范围内。

3. 如权利要求 1 的电化学储氢合金，其特征在于，其所具有的组成为 $V_{21}Ti_{10}Zr_{20}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$ 。

4. 如权利要求 1 的电化学储氢合金，其特征在于，其所具有的组成为 $V_{21}Ti_{13}Zr_{17}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$ 。

5. 如权利要求 1 的电化学储氢合金，其特征在于，其所具有的组成为 $V_{15}Ti_{15}Zr_{21}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$ 。

6. 如权利要求 1 的电化学储氢合金，其特征在于，其所具有的组成为： $V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$ 。

7. 如权利要求 1 的电化学储氢合金，其特征在于，其所具有的

组成为： $V_{22}Ti_{11}Zr_{21}Ni_{39}Fe_7$ 。

8. 如权利要求1的电化学储氢合金，其特征就在于所具有的组成为： $V_{22}Ti_{11}Zr_{21}Ni_{32}Co_7Fe_7$ 。

9. 如权利要求1的电化学储氢合金，其特征就在于所具有的组成为： $V_{22}Ti_{15}Zr_{15}Ni_{32}Cr_5Co_5Fe_3$ 。

10. 一种由电化学储氢合金组成的负电极，包括：以原子百分比为基础：

14—22%的钒；

28—39%的镍；

7—15%的钛；

15—34%的钴；

0.01—7%的铬，

其特征还在于还包括至少一种选自下列组中的成分：

0.01—7%的钴，

0.01—7%的铁，

0.01—3.6%的锰，和

0.01—2.7%的铝。

11. 如权利要求10的由电化学储氢合金组成的负电极，其特征还在于钒与钴的原子比是在1:2.26—1:0.68范围内。

12. 一种电化学电池，它包括由储氢合金制成的负电极，其中所述储氢合金包括：

多个储氢元素，选自下列组中：14—22%的钒；28—39%的镍；7—15%的钛；15—34%的钴；0.01—7%的铬；在所述电化学电池运行期间，以一定比率可呈现优化的氢过压；和

其特征在于还包括至少一种改性元素：0.01—7%的钴，0.01—7%的铁，0.01—3.6%的锰，和0.01—2.7%的铝；选取可优化所述电化学电池的所需运行参数。

13. 如权利要求12所述电化学电池，其特征在于所述多个储氢元素包括钒和钛。

14. 如权利要求12所述电化学电池，其特征在于所述多个储氢元素是钒、钛、和锆。

15. 如权利要求14的电化学电池，其特征在于钒与锆的原子比是1:2.26—1:0.68。

16. 一种优化用于电化学电池负电极的电化学储氢材料的组成，并显示出降低氢气过压和其它所需运行参数的方法，它包括步骤：

选择储氢合金，包括：

多个储氢元素，选自下列组中：14—22%的钒；28—39%的镍；7—15%的钛；15—34%的锆；0.01—7%的铬；和

其特征在于还包括至少一种改性元素：0.01—7%的钴，0.01—7%的铁，0.01—3.6%的锰，和0.01—2.7%的铝；

调整至少一对所述多个储氢元素的比，以降低所述电化学电池运行过程中的氢气过压，同时保持所述多个改性元素的比不变，以维持所述电化学电池的一组特定运行参数。

17. 如权利要求16的优化电化学储氢材料组成的方法，其特征在于还包括通过采用碱性腐蚀来处理所述储氢材料以优化所述储氢材料，以便用于低压电化学电池。

1 8 . 如权利要求 1 6 的优化电化学储氢材料的组成的方法, 其中所述储氢材料也显示出很低的自放电, 其特征在于还包括下列步骤:

选择具有非均匀无序微观结构的所述储氢材料, 其中所述结构是由于所述多个储氢元素与所述至少一个改变元素的相互溶解度的变化的结果。

说明书

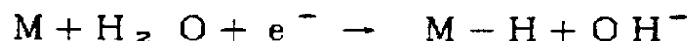
具有降低氢过压 和／或低自放电的电极合金

本发明涉及可再充电电化学电池。特别是，发明涉及具有由多组分电化学储氢合金制成负电极的可再充电电池和电池组。装有本发明合金的电池的特征在于在使用条件下，它具有优良的电化学特性，低氢过压和／或低自放电率。

采用再充电储氢负电极的二次电池是一种无环境危害的、高能量密度的电化学电源，该储氢电池是以不同于铅酸、镍—镉或其它电池系统的方式运行。

可再充电储氢电化学电池或电池组采用了一种能够可逆地电化学储氢的负电极。储氢电池虽然可以采用其它正极材料，但通常使用氢氧化镍材料作为正电极。负极和正极是用碱性电解质加以间隔，适用的隔离部件，如薄膜，也可用来放置在电极之间。

当对氢电化学电池施加一定电位时，负电极材料（M）通过氢的电化学吸收和氢氧根离子的电化学放出而充电：



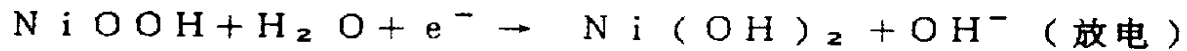
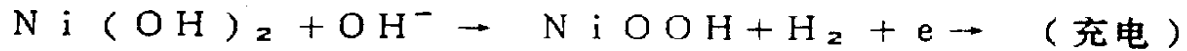
在放电时，所储的氢释放形成水分子并放出电子：



在本发明的可逆的（二次）电池中，反应是可逆的。

在二次电池的正电极上所发生的反应也是可逆的。例如，在用于

氢可再充电二次电池的通常氢氧化镍正电极上的反应是：



采用电化学可再充电储氢负电极的二次电池相对于常用的二次电池和电池组，如镍—镉电池，铅—酸电池和锂电池，提供了重要的优点。首先，储氢二次电池不含镉、铅或锂，因此，它不会对用户或对环境产生危害。其次，具有储氢负电极的电化学电池提供了较具有铅或镉负电极电池显著更高的比充电容量。因此，储氢电池的能量密度比常用系统高是完全可能的，从而使储氢电池特别适用于许多商业场合。

在现有技术中公知有各种各样的储氢合金，包括电化学的和热的。一种类型的储氢合金是 AB_2 储氢合金。现有参考文献只教导说，基本 C_{14} 和 C_{15} 型 Laves 相 AB_2 材料，具有 (1) 一种或多种下述元素：Ti、Zr 和 Hf；和 (2) Ni，通常还具有一种或多种附加金属。然而，在现有技术中并没有指出能部分取代 Ti、Zr 和 / 或 Hf；或 Ni 的各自的各个金属之间的局部金相、化学或电化学关系，也没有指出任何局部，如内相，的组成或局部组成差异对于催化特性和催化特性的关键因素的影响，如电子的运行作用。

最早的 AB_2 储氢材料是热储氢合金。在热储氢合金中，对于氢化和脱氢的驱动力是热和压力驱动力。而与此相反，电化学储氢合金是以离子介质通过电子转换方式来进行氢化和脱氢的。

A. Pebler 和 E. A. Gulbransen, 239 Transactions of the Metallurgical Society, 1593-1600 (1967), 首先

报道了 AB_2 类材料的组成是二元的 $ZrCr_2$, ZrV_2 和 $ZrMo_2$ 。另外, J. J. Reilly 和 R. H. Miswall, 7 Inorganic Chem. 2254 (1968), 在题为“氢与镁和镍合金的反应以及 Mg_2NiH_4 的形成”中, 报道了 $Mg-Ni$ 热储氢合金也是 AB_2 热储氢合金, 它们也是通过压力和温度驱动方式来氢化和脱氢, 而不是用外部电路进行电子转换的。

F. H. M. Spit, J. W. Drivjer 和 S. Radelaar, 14 Scripta Metallurgica 1071-1076 (1980), 在题为“通过金属玻璃 $Ni_{64}Zr_{36}$ 并通过相关的结晶化合物来吸附氢”中描述了 $ZrNi$ 类二元热储氢 AB_2 合金, 以及在 $ZrNi_2$ 二元系统中气相氢吸附和解吸的热力学。接着, Spit 等人在 Zeitschrift Fur Physikalisch Chemie Neue Folge Bd. 225-232 (1979) 的题为“在无定形 $Ni(Zr, Ti)$ 合金中的氢吸附”中报道了在 $Zr_{36.3}Ni_{63.7}$ 和 $Ti_{20}Zr_{10}Ni_{62}$ 中热储氢方式的气相氢吸附和解吸的动力学。

还公开了锆-锰二元 AB_2 热储氢合金, 例如, F. Pourarian, H. Fuji, M. E. Wallace, V. K. Shina 和 H. Kevin Smith, 85 J. Phys. Chem 3105-3111, 在题为“非化学计量的 $ZrMn_2$ 氢化物的稳定性和磁性”中所公开的, Pourarian 等人描述了通式为 $ZrMn_2 + X$ 其中 $X=0.6, 0.8$ 和 1.8 的非化学计量氢化物的类型。而 H. Fuji, F. Pourarian, V. K. Shina 和 W. E. Wallace, 85 J. Phys. Chem 3112, 在题为“ $Zr_{1-x}Ti_xMn_2$ 氢化物的磁性、结晶特性和储氢特性”中描述了 $(ZrTi)-$ 锰三元储氢合金。

H. Buchner, 6 Prog. Energy Combust. Sci 331-346, 在题为“金属氢化物技术的展望”中描述了在汽车应用中用来热储氢的锰-镍二元 AB_2 热储氢合金。

A. Suzuki 和 N. Nishimiya, 19 Mat. Res. Bull. 1559-1571 (1984), 在题为“ $Zr(Ni_x Mn_{1-x})_2-H_2$ 系统的热力学特性”中还描述了锆、镍、锰三元 AB_2 热储氢合金, Suzuki 等人描述了 $Zr(Ni_x Mn_{1-x})_2$ 系统, 其 $x = 0.2, 0.5$ 和 0.8 。

以 Otta Bernauer 和 Klaus Ziegler 在 1981 年 12 月 29 日申请的德国申请 DE 3 1 5 1 7 1 2 为基础并转让给 Daimler Benz AG 的德国专利说明书 DE 3 1 5 1 7 1 2 C 1, 在名称为“采用铁和/或铝取代钒并任选镍的钛基储氢合金”中描述了六组分 AB_2 热储氢合金。Bernauer 等人的关键性指导就在在六组分 $Ti-Zr-Mn-Cr-V-Ni$ 合金中, 钒可以部分地由 Fe 和/或 Al 所取代以得到较低成本的热储氢合金; Ni 可以部分地由 Fe 所取代以进一步降低合金的成本; 并且在合金中使用 Fe 不会损害其特性。

特别是, Bernauer 等人描述了热储氢合金, 它所具有的组成是: $Ti_{1-a} Zr_a Mn_{2-x} Cr_{x-y} (V_z Ni_{1-z})_y$, 其中 a 是 $0-0.33$, x 是 $0.2-1.0$, y 是在 0.2 和 x 之间, 和 z 是 $0.3-0.9$ 。该专利公开了 Ni 可部分地由 Co 和/或 Cu 取代, 并且 Ti 的 $1-5$ 原子%可由强氧吸收剂, 如镧和其它稀土, 来取代。它进一步还公开了, 钒的 20 原子%以内可由 Al 取代, 在这种情况下, 不超过 30 原子%的钒可由 Fe 和 Al 取代, 并且 Ni 原子

可由 F. 原子取代。

以 Otta Bernauer 和 Klaus Ziegler 于 1980 年 6 月 25 日申请的德国申请 DE 3 0 2 3 7 7 0 和于 1980 年 8 月 21 日申请的德国申请 DE 3 0 3 1 4 7 1 为基础并转让给 Daimler Benz AG 的德国专利说明书 DE 3 0 2 3 7 7 0 C 2, 在名称为“具有六角形结构并用作储氢材料的钛锰钒基 Laves 相材料”中也指出了上述通式的多组分 AB_2 热储氢合金。该专利的关键性指导就在于在六组分 Ti-Zr-Mn-Cr-V-Ni 合金中的镍可部分地由 Co 和 / 或 Cu 来取代以得到较低成本的储氢合金。

尤其是, 在 DE 3 0 2 3 7 7 0 中所公开的合金具有通式为: $Ti_{1-a}Zr_aMn_{2-x}Cr_{x-y}(V_zM_{1-z})_y$, 其中 M 是一种或多种下列元素: Ni, Co 和 Cu; a 是 0.0-0.3; x 是 0.2-1.0; y 是在 0.2 和 x 值之间; 和 V 与总的 Ni, Co 和 Cu 的比是在 9:1 和 3:2 之间。

Gamo, Moriwaki, Yamashita 和 Fukuda, Matsushita 电气工业公司的美国专利号 4,153,484 和 4,228,145, 在名称为“储氢材料”中公开了用于热储氢的 C_{14} 型 Laves 相类材料, 这些材料是通过气态氢来氢化的, 并通过放出气态氢来脱氢的。所公开的 C_{14} 材料具有 4.80-5.10 Å 的 a 晶格尺寸和 7.88-8.28 Å 的 c 晶格尺寸的六方形结晶结构。在这些专利中所公开的热储氢合金包含任选有 Mo 和 / 或 Cu 的 Ti-Zr-Mn。这些专利要求 Mn 的存在; 并没有提到 V, Cr 或 Ni, 也没有指出包含的附加材料。

在 Gamo, Moriwaki, Yamashita 和 Fukuda 要求 1977 年 5 月 10 日申请的日本专利申请 JP 52-054140 为优先权的 Matsushita 的美国专利 4,160,014 中,以名称为“储氢材料”公开了其它 Laves 相材料。该专利公开了一种 AB_a 热储氢材料,其中 A 是至少为 50 原子%的 Ti 和与之配平的 Zr 和/或 Hf; B 是至少为 30 原子%的 Mn 和一种或多种与之配平的下列: Cr, V, Nb, Ta, Mo, Fe, Co, Ni, Cu 和稀土;并且 a 是 1.0-3.0。

D. Shaltiel, D. Davidov 和 I. Jacob, 在名称为“ $Zr(A_{1-x}B_x)_2$ 储氢合金,其中 A 是一种或多种下列元素: V, Mn, 或 Cr; B 是 Fe 和/或 Co”的美国专利号 4,163,666 中公开了另一类 AB_2 热储氢材料,该专利公开了该材料可作为储氢合金。

人们还公知其它现有技术的 laves 相型储氢合金,如, Gamo, Moriwaki, Yamashita 和 Fukada 得益于 1978 年 4 月 14 日申请的日本专利申请 JP 53-044677 和 1977 年 10 月 28 日申请的日本专利申请 JP 52-130040 的 Matsushita 电气工业有限公司的美国专利 4,195,989,名称为“储氢材料”,该专利公开了 Laves 相六角形 Ti-Mn-M 合金,其中 M 是一种或多种下列元素: V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu 和 Mo,其中 a 晶格尺寸是在 4.86 和 4.90 Å 之间, c 晶格尺寸是在 7.95 和 8.02 Å 之间。所公开的这些材料可作为热储氢合金。

M. Mendelsohn 和 D. Gruen 的美国专利 4,397,834,在名称为“在低压条件下吸收氢的方法”中描述了三元 Zr-V-Cr 储氢合金。该合金,具有通式为 $Zr(V_{1-x}Cr_x)_2$, 其中 x

是 0.01 - 0.90, 可用作来吸收或清除氢气。

William E. Wallace, F. Pourarian 和 V. K. Sinha 的美国专利 4,406,874, 在名称为“采用铈/镨/钕来部分取代并以 AB_2 化学计量为特征的 $ZrMn_2$ 型合金”中公开了一种热化学储氢合金, 它具有的通式为: $Zr_{x-1}M_xMn_2$, 其中 x 是在 0.0 和 0.3 之间, 并且 M 是 Ce , Pr 或 Nd , 描述的所公开材料具有六角形 Laves 结构, $5.00 - 5.03 \text{ \AA}$ 的 a 晶格尺寸, 和 $8.20 - 8.26 \text{ \AA}$ 的 c 晶格尺寸。所公开的该合金是一种热化学储氢合金。

上面所述的所有 AB_2 储氢合金都是热储氢合金。

现有技术的 Laves 相电化学储氢合金是公知的, 例如, 以 1988 年 5 月 16 日申请的欧洲专利申请 88107839.8 为基础, 并要求日本专利申请 JP 1-19411, JP 1-90698, JP 2-05683, JP 2-18698 和 JP 2-58889 的优先权的 Matsushita 电气工业有限公司的公开欧洲专利申请 0293660; 和转让给 Matsushita 的下列日本专利:

1. JP 1-02855, 它是在 1987 年 10 月 14 日作为日本专利申请 JP 2-58889 而申请的, 它是 Moriwaki, Gamo 和 Iwaki 发明的, 在 1989 年 4 月 20 日以名称为“储氢合金电极”而颁发的。该专利公开了多维储氢合金和它们的氢化物。所公开的合金是 C_{15} Laves 相型材料, 这些材料具有的化学通式是 $A_xB_yNi_z$, 其中 A 是仅 Zr , 或 Zr 和 Ti 和/或 Hf , Ti 或 Hf 是 30 原子% 或以下; $x = 1.0$; B 是至少一种下列元素: Nb , Cr , Mo , Mn , Fe , Co , Cu , Al 和稀土元素如 La 和 Ce ;

$Y = 0.5 - 1.0$; $Z = 1.0 - 1.5$; 和 $Y + Z$ 的总和 $= 1.5 - 2.5$ 。

该专利公开了该通式的化合物增强了合金的储氢能力, 并且抑制了 $Ti-Ni$ 和 $Zr-Ni$ 二元系统在重复充电/放电循环(循环寿命)以后出现的放电容量损耗。该专利没有教导如何在 Nb , Cr , Mo , Mn , Fe , Co , Cu , Al , La 和 Ce 之间选择取代元素, 或在这类可能产生最佳特性的取代元素范围的相对比例。

2. JP 63-284758, 它是 Gamo, Moriwaki 和 Iwaki 发明, 以 1987 年 5 月 15 日申请的日本专利申请 JP 62-119411 为基础, 于 1988 年 12 月 22 日以名称为“储氢电极”而颁发的。该专利公开了以通式 AB_2 来表示的合金, 它属于 Laves 相金属间化合物, 并且具有立方对称的 C_{1s} 结构和 $6.92 - 7.70 \text{ \AA}$ 范围内的晶格常数, 其中 A 代表 Ti 和/或 Zr ; B 代表 V 和/或 Cr 。该专利未提及另外的取代元素或改良成分。

3. JP 89/035863, 它是 Gamo, Moriwaki 和 Iwaki 发明的, 以 1987 年 7 月 30 日申请的日本专利申请 JP 62-190698 为基础, 于 1989 年 1 月 6 日以名称为“吸氢电极”而颁发的。该专利公开了 Zr, V, Ni 合金, 它满足通式 $ZrVaNib$, 其中 $a = 0.01 - 1.20$, $b = 1.0 - 2.5$ 。该专利没有特别指出关于取代元素或改良成分。

4. JP 89/048370, 它是 Gamo, Moriwaki 和 Iwaki 发明的, 以 1987 年 8 月 19 日申请的日本专利申请 JP 62-0205683 为基础, 于 1989 年 2 月 22 日以名称为“氢吸收电极”而颁发的。该专利公开了通式为 $ZrMo_xNi_b$ 的合金组成,

其中 $a = 0.1 - 1.2$, $b = 1.1 - 2.5$ 。该参考文献未指导或建议五种或五种以上成分的复合合金。

5. JP 89/060961, 它是 Gamo, Moriwaki 和 Imwki 发明的, 以 1987 年 8 月 31 日申请的日本专利申请 JP 62-216898 为基础, 于 1989 年 3 月 8 日以名称为“氢吸收电极”而颁发的。该专利公开了通式为 $Zr_a V_b Ni_c M_d$ 的合金组成, 其中 a, b, c 和 d 分别是 Zr, V, Ni 和 M 的原子比; $a = 0.5 - 1.5$, $b = 0.01 - 1.2$, $c = 0.4 - 2.5$, $d = 0.01 - 1.8$, $b + c + d = 1.2 - 3.7$, M 是从下列一组元素中选出的的一种或多种元素, 即 $Mg, Ca, Y, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, Ti, W, Mn, Fe, Co, Pb, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, In, Sn, Bi, La, Ce, Mm, Pr, Nd$ 和 Th 。该专利, 在它列出的 28 种金属加上含铈的稀土元素合金, 没有指导或建议任何这些金属之间的关系。

公开的欧洲专利申请 0293660 描述了具有 $4.8 - 5.2 \text{ \AA}$ 的晶格尺寸 a , 和 $7.9 - 8.3 \text{ \AA}$ 的晶格尺寸 c 的六角形 C_{14} Laves 相材料。材料具有的通式为 ABa , 其中 A 是从下列一组元素中选出的, 即 $Zr, Ti, Hf, Ta, Y, Ca, Mg, La, Ce, Pr, Mm, Nb, Nd, Mo, Al$, 和 Si ; B 是从下列一组元素中选出的, 它包括: $Ni, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Si, Nb, Mo, W, Mg, Ca, Y, Ta, Pd, Ag, Au, Cd, In, Sn, Bi, La, Ce$ 和 Mm ; 其中 A 和 B 相互是不同的元素, 并且 a 是 $1.0 - 2.5$ 。

由公开的欧洲申请 0293660 所提供的在选择 A 组分的唯一

指导就在于A是Zr，或至少30原子%Zr和与之配平的一种或多种下列元素Ti, Hf, Si和Al的混合物，相对于B的唯一指导就在于B是V-Ni, Mo-Ni或V-Ni-M，其中M是另外金属。在该申请中，还特别描述了细类：Zr-V-Ni, Zr-Mo-Ni, Mo-Ni和Zr-V-Ni-M（其中M是Mg, Ca, Y, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Pd, Cu, Ag, Xn, Cd, Al, Si, In, Sn, Bi, La, Ce, Mm, Pr, Nd, Th, 或Sm）。重要的是含Ti材料被排除该细类之外，并且该申请并未指出任何关于改良成分或改良成分的选择的任何关系和/或原则。

公开在欧洲申请 0 2 9 3 6 6 0 中的另外细类是A' B' Ni，其中A' 是 Zr，或至少30原子 % Zr加一种或多种下列元素：Ti, Hf, Al和Si；B' 代表选自下列一组元素中的两种或两种以上的元素，即Cr, Mn, Fe和Co。该申请没有公开以Ti-V-Zr-Ni-Cr为基础的改性的五种或五种以上组分材料，以及具有的其它金属组分，用以增强循环寿命，电池电压，容量，放电率性能，低温特征，或任何其它所需的运行参数。

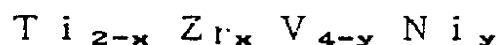
另外适用的电化学储氢合金类是用作为负电极材料的Ti-V-Zr-Ni型活性材料。这些材料公开在 Krishna Sapru, Kuochih Hong, Michael A. Fetcenko 和 Srinivasen Venkatesan 的美国专利号 4, 5 5 1, 4 0 0 中（后面记作' 4 0 0 专利），其内容在此可结合作参考。为了储氢，这些材料可逆地形成氢化物。在' 4 0 0 专利中使用的材料均采用通用的Ti-V-Zr-Ni组成，其中至少存在Ti, V和Ni，并具有至少一个或多个元素，即Cr, Zr

和 Al。' 4 0 0 专利的材料是多相材料，它可包含具有 C₁₄ 和 C₁₅ 型结构的一个或多个 AB₂ 相。在' 4 0 0 专利中特别公开了一种组成是：



其中 x 是在 0.2 和 1.0 之间；y 是在 0.0 和 0.2 之间；和 M = Al 或 Zr。

在' 4 0 0 专利中的两种其它说明性组成说明了 Ti 由 Zr 和 / 或 Cr 的部分取代：



其中 Zr 是部分地取代 Ti；x 是在 0.0 和 1.5 之间；和 y 是在 0.6 和 3.5 之间；和



其中 Cr 是部分地取代 Ti；x 是在 0.0 和 0.75 之间；和 y 是在 0.2 和 1.0 之间。

当然，从' 4 0 0 专利中还会知道，Zr 和 Cr 二者可部分地取代 Ti。通常，比值

$$(Ti + Zr + Cr) / (V + Ni)$$

是大约 0.40 - 0.67，用以保持储氢合金中的合适 Ni 组织。

然而，' 4 0 0 专利并未提及除上述讨论以外的添加剂和改良成

分的效果，以及这些添加剂和改良成分之间的相互作用。

其它 $Ti-V-Zr-Ni$ 材料也可用于再充电储氢负电极。该种材料的一族描述在 Srinivasan, Benjamin Reichman 和 Michael A. Fetcenko 以名称为“增强充电保持的电化学储氢合金和增强充电保持的电化学电池”的美国专利号 4,728,586 中（后面记作‘586 专利’），它所公开的内容在此可结合作为参考。‘586 专利’描述了由 Ti, V, Zr, Ni 和第五种成分, Cr 组成的 $Ti-V-Ni-Zr$ 储氢合金的特殊细类。

在‘586 专利’的特殊的最佳实施例中，储氢合金具有的组成是：

$$(Ti_{0.33-x}Zr_xV_{0.67-y}Ni_y)_{1-z}Cr_z$$

其中 x 是 $0.00-0.25$ ， y 是 $0.1-0.6$ ， Z 是用以电化学充电保持的有效量，通常是 $0.05 < Z < 0.20$ ，最好是约为 0.07 。这些合金可以化学计量地表示为由 80 原子%的 $V-Ti-Zr-Ni$ 部分和 20 原子%以上的 Cr 组成，其中 $(Ti+Zr+Cr+随选的改良组分)$ 与 $(Ni+V+随选的改良组分)$ 的比值是在 $0.40-0.67$ 之间。‘586 专利’，其提及了除合金 Ti, V, Zr, Ni 和 Cr 组分以外的添加剂和改良组分的可能性，但其并未提及特殊的添加剂和改良组分，改良组分的量和相互作用，和改良组分所预期的特殊效益。

采用上述 $V-Ti-Zr-Ni$ 族电化学储氢合金的强动力，如‘586 专利’中所述，是材料固有的较高放电率能力。在这一点上的重要物理特性是对于 $V-Ti-Zr-Ni$ 材料的实质上较高的表面积，和金属/电解质交界面。在对于表面粗度系数的测量（由几何

表面积划分的总面积)， $V-Ti-Zr-Ni$ 材料可具有约 10,000 的粗度系数。很高的表面积在这些材料的固有高速率能力方面起着重要的作用。

金属/电解质交界面也具有特性表面粗度。对所得负电极化学储氢材料提供特性表面粗度是重要的，因为，在碱性环境下，主金属以及合金的物理和化学性能，和合金的结晶相会相互作用。在储氢合金材料内，各个相的微观化学、物理和结晶参数在确定储氢材料的微观电化学特性方面被认为是重要的。由于所有元素，以及许多合金及其相是存在于整个金属中的，它们在表面和破裂处也会形成金属/电解质交界面。

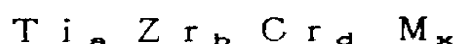
除了粗化表面的物理特性以外，人们会观察到， $V-Ti-Zr-Ni$ 材料趋于达到稳定状态的表面情况和颗粒尺寸。这种稳定状态的表面情况的特征就在于相对高的金属镍浓度。这些观察结果符合相对高的钛和锆的氧化物从表面脱除的速率，和非常低的镍溶解速率。生成表面似乎具有比负储氢电极的本体组成所预计的高的多的镍浓度。金属态镍是导电的和催化的，它把这些特性赋予了表面。因此，负储氢电极表面比只含有较高浓度绝缘氧化物表面具有更好的催化和导电性。

具有导电和催化成分的表面，如金属镍，在催化各种氢化和脱氢反应步骤中，会出现与铬合金的相互作用。正如在'586 专利中所公开的，在很大程度上，许多电极的加工，包括竞争电极的加工，都是在储氢合金材料中由铬的存在来控制的。

讨论 $Ti-V-Zr-Ni$ 类材料的另一参考文献是 Kuochih Hong（后面记作 Hong）发明的，名称为“储氢氢化电极材料”的

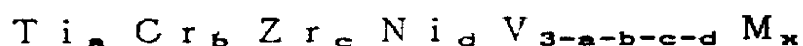
美国专利号 4,849,205。Hong 公开了四种不同类型的材料，每种具有四种或五种成分。

Hong 的第一种材料具有通式



(在后面记作式 1) 其中 $0.1 \leq a \leq 1.4$; $0.1 \leq b \leq 1.3$; $0.25 \leq c \leq 1.95$; $0.1 \leq d \leq 1.4$; $0.0 \leq x \leq 0.20$; $a + b + c + d = 3$; 和 $M = \text{Al}, \text{Si}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Nb}$, 或 Ln 。Hong 描述了式 1 的典型材料，它具有四种成分: Ti , Zr , Ni 和 Cr , 其中材料的 17% 以上是 Cr 。Hong 只描述了一种式 1 的五种组分的典型材料，该材料使用了大约 3.2% 浓度的 Mn ; 而并未公开其它采用改良组分与式 1 的基本四种组分系统一起的典型示例。文献只记载了式 1 典型合金的优点是增强充电容量。还指出了式 1 材料的其它优点，即长循环寿命; 但是没有数据表明支持这种要求或任何其它改善的运行参数。Hong 的表 1 表明，在式 1 的四组分材料中包括 Mn 与式 1 的其它典型材料相比降低了充电容量。因此，Hong 未指出 Mn 在金属氢化物电池系统中的使用。

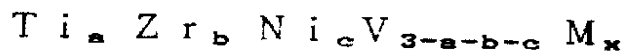
由 Hong 指出的第二种类材料由通式表示为



(后面记作式 2) 其中 $0.1 \leq a \leq 1.4$; $0.1 \leq b \leq 1.2$; $0.1 \leq c \leq 1.3$; $0.2 \leq d \leq 1.95$; $0.4 \leq x \leq 0.20$; $0.4 \leq a + b + c + d \leq 2.9$; 和 $M = \text{Al}, \text{Si}, \text{Mn}, \text{Fe}$,

C o, C u, N b, 或 L n。更多的 Hong 的典型式 2 化合物只具有五种成分: T i, Z r, N i, C r 和 V。它只描述了一种式 2 的六组分典型材料, 该材料采用大约 3.2% 浓度的 C u 作为改良成分; 但未公开采用与式 2 基本五组分系统一起的改良成分的其它典型化合物。文献只记载了式 2 典型合金的优点是增强充电容量, 还提及了式 2 材料的其它优点, 即长循环寿命和优惠的价格能力, 但是并没有数据表明支持这种要求或在任何其它运行参数上所体现的改进。Hong 的表 1 示出了, 在式 2 的基本五组分材料中包含 C u 作为改良组分与式 2 的其它五组分材料相比降低了充电容量。因此, Hong 并未指导 C u 在金属氢化物电池系统中的使用。

Hong 所指出的第三类材料可由通式表示为



(后面记作式 3) 其中 $0.1 \leq a \leq 1.3$; $0.1 \leq b \leq 1.3$; $0.25 \leq c \leq 1.95$; $0.6 \leq a + b + c \leq 2.9$; $0.0 \leq x \leq 0.2$; 如果 $x = 0$, $a + b \neq 1.0$, 和 $0.24 \leq b \leq 1.3$; 和 $M = A l, S i, C r, M n, F e, C o, C u, N b$, 或 L n。大部分 Hong 的典型式 3 化合物只具有四种组成: T i, Z r, N i 和 V。在 Hong 的描述中只有一种式 3 的五组分典型材料, 该材料采用约 6.2% 浓度的 C u 作为改良成分; 但并未公开与式 3 的基本四组分系统一同使用的改良成分的其它典型化合物。现有数据只是改善式 3 典型合金的特性, 即增强充电容量。然而, Hong 的表 1 示出了, 在式 3 四组分材料中包含 C u 与式 3 的其它四组分材料相比降低了充电容量。因此, Hong 并未指导 C u 在金属氢化物电池系

统中的使用。

最后，Hong 指出的第四类材料可由通式表示为



(后面记作式 4) 其中 $0.1 \leq a \leq 1.6$; $0.1 \leq b \leq 1.6$; $0.1 \leq c \leq 1.7$; $0.2 \leq d \leq 2.0$; $a + b + c = 3$; $0.0 \leq x \leq 0.2$; 和 $M = \text{Al}, \text{Si}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Nb}$ 或 Ln 。大多数 Hong 的典型式 4 组合物只具有四种组分: $\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Ni}$ 和 V 。在 Hong 的描述中只有一种式 4 的五组分典型材料, 该材料采用约 3.2% 浓度的 Co 作为改良成分; 并未公开与式 4 基本四组分系统一同使用的改良成分的其它典型化合物。现有数据只表明改善了式 4 典型合金的特性, 即增强了充电容量。然而, Hong 的表 1 表明, 在式 4 的四组分材料中含有 Co 与式 4 其它四组分材料相比降低了充电容量。因此, Hong 并未指导 Co 在金属氢化物电池系统中的使用。

要特别注意的是, 在 Hong 讨论的长篇幅可能的改良成分材料“一览表”, 只真正考虑了两种改良成分: Cu 和 Co , 而添加 M 是公开在式 4 中。然而, 没有数据表明, 由于 Cu 和 Co 的使用而带来的任何优点。事实上, Hong 并未指导这些改良成分使用, 因为, 他只说明了容量的改善, 并且 Cu 和 Co 的使用实质上降低了容量。另外, Hong 也未指出任何组分所预期的作用。由于 Hong 所公开的包含有改良成分的材料即未用于典型的化合物, 也未从它们可能的优点来加以讨论, 所以, Hong 的“一览表”的指导价值充其量也是很小的。这是因为普通专业人员从 Hong 的表中还不能确定通过采用一种或多种改良组分所预计达到的任何可能的优点。

其它类的储氢合金是 AB_2 储氢合金。这些合金在化学、微观结构和电化学方面不同于 AB_2 和 $V-Ti-Zr-Ni-Cr$ 型电化学储氢合金。这里描述了采用 AB_2 型负电极的可再充电电池，如，

(i) Will 发明的名称为“具有镧镍电极的密闭式二次电池”的美国专利号 3,874,928；(ii) Van Deuketom 发明的名称为“可再充电电化学电池”的美国专利号 4,214,043；(iii) Van Ommering 等人发明的名称为“可过充电密封金属氧化物/镧镍氢化物电池”的美国专利号 4,107,395；(iv) Annick Percheron ne' Guegon 等人发明的名称为“以镧和镍为基础的电极材料以及该材料的电化学应用”的美国专利号 4,107,405；(v) James D. Dunlop 等人发明的名称为“镧镍氢化物-氢气/金属氧化物电池”的美国专利号 4,112,199；(vi) Bonaterre 发明的名称为“用于电池的负电极”的美国专利号 4,125,688，其中公开了 Hg 改性的 $LaNi_5$ 负电极；(vii) 由 Deuketom 发明的名称为“可再充电电化学电池”的美国专利号 4,214,043，其中公开了 $LaNi_5-Ni$ 电池；(viii) Bruning 发明的名称为“具有通式为 LaM_2 吸氢材料的电池”的美国专利号 4,216,274，其中描述了一种可再充电电池，它具有通式为 LaM_2 的 AB_2 型负电极，其中 M 是 Co 或 Ni；(ix) Willems 等人发明的名称为“由稳定的氢化物成形材料组成的电化学电池”的美国专利号 4,487,817；其中公开了 AB_2 型材料，其中 A 是选自含镧稀土元素，Y, Ti, Hf, Zr, Ca, Th, La 和稀土，其中 Y, Ti, Hf 和 Zr 的总和小于 A 组分的 40%；B 是选自下列组成的一组元素中的两个或更多的元素：Ni, Cu, Co, Fe 和

Mn, 并且至少元素组的一种元素是由Al, Cr和Si组成的; (x) Kanda 等人发明的名称为“采用储氢合金的封闭式金属氧化物-氢气电池”的美国专利号4,605,603, 其中公开了AB₂型电化学储氢合金, 它具有通式为 $MNi_{5-(x+y)}Mn_xAl_y$, 其中M是选自下列一组元素, 即镧, 镧系元素, 和含铈稀土元素, x和y都在0.0和1.0之间, 并且x+y是在0.2和1.0之间; (xii) Yagasaki 等人发明的名称为“具有由包含稀土成分的吸氢合金组成的负电极的可再充电电化学电池”的美国专利号4,696,873, 其中公开了含铈稀土元素-Ni-Mn-Al型AB₂合金; 和 (xiii) Heuts 等人发明的名称为“电化学电池”的美国专利号4,699,856, 其中公开了AB₂材料, 其中A是选自含铈稀土元素, Y, Ti, Hf, Zr, Ca, Th, La和稀土, 其中Y, Ti, Hf和Zr的总和小于A组分的40%, B是选自Ni, Cu, Co, Fe和Mn组中的两种或两种以上元素, 至少一种元素是组Al, Cr和Si中的, 它包括一种活化剂, 选自下列一组元素: Ni, Pd, Pt, Ir和Rh。

从上述引用的文献中可明显地看到, AB₂型合金是一种性质不同的特殊类型的材料。在加工技术上的大量工作和电极电池设计表明了AB₂技术的特殊性, 也就是说, AB₂技术代表了与AB₂和V-Ti-Zr-Ni-Cr类合金不同的发明研究的又一领域。特别是, AB₂型合金的改进, 一定会被认为是只在特殊的AB₂结构范围内进行, 这是由于AB₂类合金独特的冶金, 电化学和氧化特性, 尤其是将镧和其它稀土用于电化学场合。另外, 现有的技术没有指导或提及关于通常用于AB₂合金的改良组分的选择和作用, 也未提及

关于特殊改良组分可能导致的特殊性能。

在现有技术中的储氢合金广泛采用各种各个改良组分以及其结合以增强特性时，确没有明确指出任何各改良组分的作用，或任何改良组分与合金的其它组分的相互作用，或任何改良组分对特殊运行参数的影响。

对电化学应用来说，它实质上不同于热储氢的应用，人们一定会考虑所有获得的特性，如，循环寿命，放电率，放电电压，极化，自放电，低温容量和低温电压。

当人们需要具有所有这些特性的合金时，强调所用场合的特殊性能也是有益的。

现有技术也未特别指明特殊改良成分的作用以及它们如何工作。通常，具有 AB_2 和 AB_5 的材料，有一改良成分 x ，其 x 代表周期表中的其它元素。这些参考文献没有指出材料的特殊作用和功能，也没有提供实际的优点。

另外，现有技术没有考虑由于在电化学电池中使用储氢合金而出现的额外电池压力的问题，因此，它不包含任何指导对于如何可改良这些合金以减轻这样的问题。

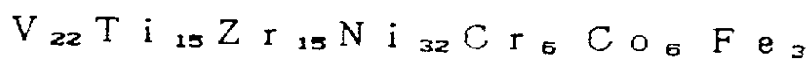
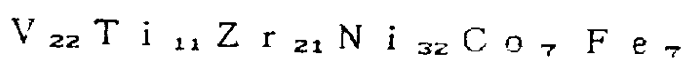
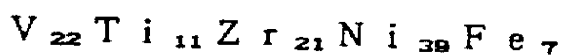
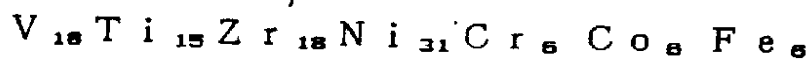
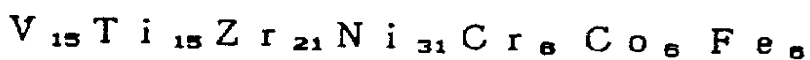
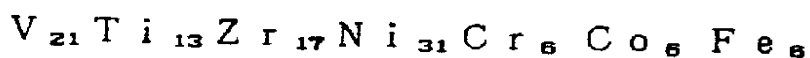
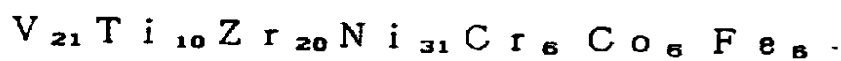
如上所述，充电和放电储氢电化学电池包括伴随着电解和水的重新形成而使金属合金氢化和脱氢。这些反应包括氢原子的转换，和在电池运行过程中，特别是在高速充电和放电条件下，会出现显著的氢气压力。在电池运行中影响氢气压力的因素包括：电池电极的表面积，特别是负电极；在电极上形成的氧化层；氧化物的催化活性；和氢化材料的平衡氢气压力。当电池在特有的比大气压力高的压力下运行时，多余的氢气压力是不需要的，因为它会导致水基电解质材料的损失，

由此限制了电池的寿命。再有，如果多余的氢气不放出的话，电池会破裂、变形、或其它形式的破坏。

很明显，需要限制电化学储氢电池中多余的氢气过压；然而，保持或改善电池的其它性能特性也同样是重要的，如储存容量，循环寿命，自放电和放电速率。正如下面所详述的，本发明涉及改进的合金，它适用于储氢应用场合，特别是合金适用于储氢电化学电池，在其运行期间具有低的氢气过压。本发明的合金还提供了优良的电池性能特征。本发明的这些和其它的优点通过附图、讨论以及下面的描述中将更为清楚地显示出来。

本发明的电化学储氢合金具有降低氢气过压和其它改进的所需运行参数，在原子 % 基础上，它包括：14 - 22 % 的钒；28 - 39 % 的镍；7 - 15 % 的钛；15 - 34 % 的锆；和至少选自下列组中的一种成分，即 0.01 - 7 % 的铬，0.01 - 7 % 的钴，0.01 - 7 % 的铁，0.01 - 3.6 % 的锰，和 0.01 - 2.7 % 的铝。本发明合金的特征还在于事实上钒与锆的比是在 1 : 2.26 - 1 : 0.68 的范围内。

按照本发明制备的特殊合金组合物包括如下：



本发明的另一方面是电化学电池，它具有由上述储氢合金制成的负电极，该合金具有多个储氢元素和至少一个改性元素，其中选择的多个储氢元素和至少一个改性元素是为了优化电池性能所需的运行参数。在本发明中，所述电池的改进是由于在负电极合金中以一定比率的储氢元素的存在的结果，它优化了电池运行期间的氢气过压。在一特殊实施例中，合金中的储氢元素是包括钒和锆，并且钒与锆的原子比是在 $1 : 2.26 - 1 : 0.68$ 范围内。在另一实施例中，储氢元素还包括钛，在再一个实施例中，改性元素可包括至少一种选自下列一组元素中的元素，即镍，铬，钴，铁，铝和锰。

本发明的另一方面是包括一种优化用于电化学电池负电极的电化学储氢合金组合物的方法，它由于选择了上述的储氢合金而显示出减小的氢气过压。

本发明还有一方面是一种优化用于电化学电池负电极的电化学储氢合金组合物的方法，以致电池显示出降低的氢气过压和低的自放电。这是通过采用储氢合金来完成的，该合金具有不均匀的无序微观结构，致使合金元素的相互溶解度改变，其中在特殊相上的氢气不容易放出，或通过低的表面积，或通过限制了气孔度或催化特性的氧化物。

本发明的再一方面是一种电化学储氢合金，它具有减小的自放电速率，它是由下列组合物组成



其中 x' 是在 1.8 和 2.2 之间； x 是在 0 和 1.5 之间； y' 是在 3.6 和 4.4 之间； y 是在 0.6 和 3.5 之间； z 是在 0.00 和 1.44 之间；指定 $V - Ni - Ti - Zr - Cr$ 成分，即 $(V_{y'-y} Ni_y Ti_{x'-x} Zr_x Cr_z)_m$

$Ni_y Ti_{x'-x} Zr_x Cr_z$), 作为一基团, 它至少为合金的 70 原子%; M' , M'' , M^{III} , 和 M^{IV} 是改良成分, 它们选自下列一组元素, 即 Al, Mn, Mo, Cu, W, Fe, Co 和它们的结合; b, c, d 和 e 是合金中改良组分浓度; 并且合金具有不均匀的无序微观结构, 致使 $(V_{y'-y} Ni_y Ti_{x'-x} Zr_x Cr_z)$ 基团与改良组分的相互溶解度发生变化, 其中在特殊相上的氢气不容易通过低的表面积, 或通过限制了气孔度或催化特性的氧化物, 而放出。这些材料还可以与改进的隔板共同使用以进一步增强充电能力。

图 1 描述了具有平板负电极的扁平电池。

图 2 描述了胶质卷型电池。

根据本发明, 人们会发现, 电化学储氢合金的组合物可以被优化以降低当这些合金放入电化学电池中时出现的氢气过压, 并且如此的优化可以在不损失任何其它所需运行参数如充电率, 放电率或循环寿命的情况下来完成。人们还会发现, 本发明的原理特别适用于电化学储氢合金材料, 该材料是由 V, Ni, Ti 和 Zr 与一种或多种改良成分如 Cr, Co, Fe, Mn 和 Al 一同组成的。

本发明认识到了, 在本发明的一个实施例中, V, Ti 和 Zr 是合金的储氢元素, 并且所剩余的组分可用来改良材料的其它运行参数。还发现, 氢的最大键联亲合力是由 Zr 来表现的, 而另一个最大亲合力是由 V 来表现的, 并且再一个最大亲合力是由 Ti 表现的。进一步还发现, 由于储氢元素比的变换, 相对于氢化物的形成和分解的合金的动力特性可以有选择地加以控制。通常, 保留的非储氢元素即改性成分的数量保持常数。当储氢元素以这种方式变化时, 会发现, 其它合金所需运行参数通常保持不变或有所改善。因此, 根据本发明的原

理，会发现，为降低采用这种合金电池中的氢气过压而改变所有合金的储氢元素浓度是不必要的。例如，在包含V，Ti，和Zr的系统中，过压控制可通过改变V与Zr的比来获得，当然，可以想象，改变储氢元素的比值通常不会违背所发明的精神。

特别是，在由V，Ni，Ti，Zr和至少一种选自下列一组中的元素，即Cr，Co，Mn和Al，所组成的系统中，会发现可以获得低的氢气过压和优良的电池特性，即意味着循环寿命，电池容量和充电/放电率，其中合金是包括，以原子%来计，14—22%钒，28—39%镍，7—15%钛，15—34%锆，和以所述百分比的一种或多种下列元素：7%以上的铬，7%以上的钴，7%以上的铁，3.6%以上的锰和2.7%以上的铝。尤其是，会发现，上述类型的合金，其中钒与锆的比在1：2.26—1：0.68范围内，可提供最佳的性能。

另外，还会惊奇地发现，可制成很低自放电金属氢化物合金，其中合金具有不均匀的无序微观结构，这是由于特殊组合物的元素相互溶解度的改变所造成的。实际上，可以看到，在该低自放电合金中，在特殊相上的氢气不容易通过低表面积或通过限制了气孔度或催化特性的氧化物而放出；并且某一相可以为其它较少催化相起“漏斗”的作用。因此，自放电趋于减少。另外，这种不均匀金属氢化物材料的自放电率可进一步通过聚丙烯隔板的使用而得到改善。

很低的自放电合金的最佳实施例采用V-Ti-Zr-Ni-Cr型电化学储氢合金，如1989年11月24日申请的同时待审美国专利申请号07/442,488中所述，它具有如上所述的不均匀微观结构。在这种V-Ti-Zr-Ni-Cr型电化学储氢合金中，

V, Ti, Zr, Ni 和 Cr 是分别地或共同地由一种或多种改良组分部分地所取代, 其中合金具有的组合物:



其中 x' 是在 1.8 和 2.2 之间; x 是在 0 和 1.5 之间; y' 是在 3.6 和 4.4 之间; y 是在 0.6 和 3.5 之间; z 是在 0.00 和 1.44 之间; 将 V-Ni-Ti-Zr-Cr 组分即 $(V_{y'-y} Ni_y Ti_{x'-x} Zr_x Cr_z)$ 作为一个基团, 它至少为合金的 70 原子%; M' , M'' , M''' 和 M'''' 是改良组分, 它们选自下列一组元素, 即 Al, Mn, Mo, Cu, W, Fe, Co 和其结合物; 和 b , c , d 和 e 是合金中的改良成分浓度。这些不均匀金属氢化物材料的自放电率还可通过使用聚丙烯隔板而进一步得到改善。

本发明的最佳实施例是一具有通式为: $V_{15} Ti_{15} Zr_{21} Ni_{31} Cr_6 Co_6 Fe_6$ 的合金, 它具有除了自放电明显下降以外, 还可获得低的氢气过压。

本发明合金的其它实施例包括在合金形成负电极的任何阶段, 即以合金粉末到形成电极的合金活化, (它包括电极是通过烧结, 冷焊或任何其它技术制成的)。这种活化包括预先充电, 碱腐蚀处理, 或预先充电和碱腐蚀处理一起, 就象 1986 年 12 月 29 日申请的美国专利号 4,716,088 中所述的, 所公开的内容在此可作参考。该活性使我们得到可再充电储氢电极, 它特别适用于密封缺胶 (sealed,starved) 电化学电池。

根据本发明构成的电化学电池的特殊最佳实施例包括: 采用具有通式为 $V_{15} Ti_{15} Zr_{21} Ni_{31} Cr_6 Co_6 Fe_6$ 合金制成的负电极, 和

聚丙烯隔板。该电化学电池显示出在自放电方面的明显下降（只相当于50%的约30%），明显的压力下降和高的循环寿命。

通常，本发明的合金材料可用来制造储氢电极，它可有效地用于许多类型的电池和电池组。在图1和图2中示出了，能够采用由本发明合金制成的负电极的电化学电池的各种实施例。

在图1中，示出了扁平电池10，它实质上包括根据本发明的平板负电极12。电极12包括与活性材料或电极12电连接的集电器14，和与导电引线32电连接的接触片16。集电器14和片16可由适合的导电金属如镍来制成。扁平电池10包括一正电极，也叫做反电极18，它实质上是平的，并与负电极12一同排列。正电极典型的是镍或镍/氢氧化镍体，它与导线34电连接。隔板20放置在反电极18和负电极12之间。

第二负电极22是在第一负电极12的相对侧上以一定间隔而与反电极18相对排列的。第二负电极22与第一负电极12类似，它包括集电器24，其与第二负电极22的活性材料电连接。第二负电极还包括一接触片26，一般类似于第一接触片16，它与第二负电极22和集电线32电连接地设置。第二隔板28放置在负电极22和反电极18之间。电极12，18和22是浸在合适的电解质中。一最佳电解质是由氢氧化钾组成，通常是以约30%的重量浓度。图1所示电池10可包含在适当的壳体中，如塑料或金属容器30，它不会损坏或与电池的电解质反应，并且允许电池10在其运行期间产生的超出预定限制的过压排出。

图2示出了工业上最佳的胶质卷型电池36，它是由扁平电池绕轴38螺旋卷制而成。胶质卷电池36包括导电层40，负电极42，

隔板 4 4 和正电极 4 6，它们通常类似于上述电池的相应部件。导电层 4 0 相应于上述扁平电池中的片，并且它是用来建立与负电极层 42 的电连接。胶质卷电池 3 6 可放置在箱体或其它适合的容器（未示出）中，并且用适当的导线与导电层 4 0 和正电极 4 6 相连接。

很明显，根据本发明的原理可构成各种电池和电池组的其它构型。本发明通过参照下列非限制性例子而进一步说明。

例 1

在表 1 中示出了一系列所制备的具有一定原子组成的储氢合金材料，它可接着制成负电极材料，如下所述，它用来在电化学电池中试验。

表 1

1. $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{32}Cr_7Co_7$
2. $V_{21}Ti_{15}Zr_{15}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$
3. $V_{21}Ti_{10}Zr_{20}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$
4. $V_{21}Ti_{13}Zr_{17}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$
5. $V_{15}Ti_{15}Zr_{21}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$
6. $V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$
7. $V_{22}Ti_{11}Zr_{21}Ni_{39}Fe_7$
8. $V_{22}Ti_{11}Zr_{21}Ni_{32}Co_7Fe_7$
9. $V_{22}Ti_{15}Zr_{15}Ni_{32}Cr_6Co_6Fe_3$

表 1 的合金可通过称量和混合各组分元素粉末放入石墨坩埚中而制备。将坩埚和其所盛物放于真空炉中，然后抽真空并加大约 1 个大气压的氩气压力。坩埚所盛物通过在氩气氛下的高频感应加热来熔化，熔化是在约 1500℃ 温度下进行直到获得均匀的熔化为止，同时，加热结束，并且允许熔化物在惰性气氛下固化。

然后，采用多步骤加工将合金材料的结晶块进行减径。第一步骤包括氢化/脱氢加工，实质上就如名称为“用于金属氢化物储氢合金材料的氢气减耗的氢化物反应器设备”的美国专利号 4,983,756, 中所描述的，它所公开的内容尤其在此可结合作参考。在该第一步骤中，合金被减径到小于 100 目。接着，对由氢化/脱氢加工获得的材料通过振动碾磨加工而进一步减径，其中颗粒相对于振动块而成切线和径向而加速，该加工在美国专利号 4,915,898 名称为“用于连续制造粉碎的储氢合金负电极材料的改进方法”中加以了描述，其中所公开的内容特别可在此结合作参考。

具有粒径小于 200 目和物质平均粒径约 400 目（38 微米）的一小部分合金材料由于振动碾磨加工而还原，并通过一定加工而固接到镍网集电器，其中所述加工包括在集电器上放置一层合金材料，并且压实粉末和集电器。压制是在惰性气氛下采用两个分别的压制步骤进行的，其中每个步骤使用每平方英寸约 16 吨的压力。压制以后，将集电器和附着在其上的粉末在约 2 原子% 氢气和配平的氩气氛中进行烧结。

这些负电极材料是采用上述美国专利号 4,716,088 中所述的碱性腐蚀处理来活化的。

以这种方式制备的负电极材料可制成类似于图 2 的电化学电池。

将负电极材料修整成一定尺寸并缠绕聚酰胺（尼龙）隔板和氢氧化镍正电极，以形成可放入标准“C”型电池箱的胶质卷电池。给每个电池单元添加30%重量的KOH电解溶液，并将电池密封，从而形成缺胶密封“C”电池。将每个电池箱打孔并把压力测量探针密封在其内。测量电池耐受充电和放电情况，以及测量每个电池单元内压力的增加。由这些试验所获得的数据在下面的表2中加以说明。合金No.1和No.2是现有技术实施例，合金No.3—No.9是本发明的实施例。

表 2				
合 金	过充电 (psi)	循环 寿命	高速 放电 (AH)	中点 电压 (伏)
$V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{32}Cr_7Co_7$	75	450	3.32	1.10
$V_{21}Ti_{15}Zr_{15}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$	120	800+	3.54	1.10
$V_{21}Ti_{10}Zr_{20}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$	50	800+	3.15	1.05
$V_{21}Ti_{13}Zr_{17}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$	50	800+	3.26	1.05
$V_{15}Ti_{15}Zr_{21}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$	30	800+	2.94	1.03
$V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$	50	800+	3.36	1.08
$V_{22}Ti_{11}Zr_{21}Ni_{35}Fe_7$	40	800+	3.30	1.09
$V_{22}Ti_{11}Zr_{21}Ni_{32}Co_7Fe_7$	35	800+	3.27	1.05
$V_{22}Ti_{15}Zr_{15}Ni_{32}Cr_6Co_6Fe_3$	50	800+	3.62	1.06

从表 2 中可以看到，在这种类型的电池中的压力可通过对合金组合物进行相对小的改变来控制。例如，合金 No. 2 表示现有技术材料，它可用来制备具有优异特性的电化学电池，表现在循环寿命，中点电压，充电和放电质量，以及类似的特性上。在上述的试验条件下，具有由该材料配制的负电极的电池具有大约 100—150 p. s. i 的氢气过压。相反，材料 No. 5 和 No. 6，只是关于 V—Zr 的比与材料 No. 2 不同，但两者显示了低的氢气过压。

根据本发明，会发现，金属对氢气的结合强度是可以调节的，因此氢气过压可通过控制合金中储氢元素，钒、钛和锆的比来控制。尤其是，会发现，钒／锆比的控制提供了对储存动力学和材料的氢气过压的精密控制度。

例 2

将合金材料 No. 5 和 No. 6 通过上述例 1 中制备电池的方法加工成负电极材料。

这些材料在组成上相当近似，而合金 No. 5 与合金 No. 6 比较显示出更强的充电保持；并且合金 No. 6 比合金 No. 5 具有更好的高速放电，见下面表 3。合金 No. 1 和 No. 2 示出作比较。

表 3		
$V_{22}Ti_{18}Zr_{18}Ni_{32}Cr_7Co_7$	3.32	70%
$V_{21}Ti_{15}Zr_{15}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$	3.54	70%
$V_{15}Ti_{15}Zr_{21}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$	2.94	85%
$V_{22}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$	3.36	72%

这两种材料组成上的微小不同导致了它们微观结构上的差异。即，当合金从组成 No. 5 变化到组成 No. 6 时，那么合金的各成分相互溶解度就会有变化，并且合金 No. 5 显现出不同于合金 No. 6 的多相微观结构，其在性质上是较为一致的，这种均匀的微观结构导致了高速放电的改善。相反，合金 No. 5 是处于材料相互溶解度的限制内，并且它形成了多相无序微观结构，从而导致了在充电保持方面很不明显的改善。

由此，这种比较表示了，通过在保持储氢元素比的时候调节改良组分元素的比，合金特性便可得到调整从而为控制充电保持而控制化学特性和材料的微观结构。

例 3

合金材料 No. 2 和 No. 5 通过上述例 1 中制备电池的方法被加工成负电极材料，除只采用例 1 所述的聚酰胺（尼龙）隔板以外，还可采用尼龙和聚丙烯两隔板。这些材料 30 天的充电保持示于如下的表 4。

表 4		
合 金	30天 充电保持 尼龙隔板	30天 充电保持 聚丙烯隔板
$V_{21}Ti_{15}Zr_{15}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$	35%	51%
$V_{15}Ti_{15}Zr_{21}Ni_{31}Cr_6Co_6Fe_6$	57%	69%

很明显，对这些类型的合金的充电保持通过采用聚丙烯隔板与尼龙隔板得到明显增强，为了得到良好的充电保持，可以使用聚丙烯隔板而配合以特殊的合金。应当注意的是，当采用所有金属氢化物电池时，聚丙烯隔板至少降低了 10 % 的自放电。

当然，如上所述，采用合金 No. 5 制成的负电极和聚丙烯隔板显示出自放电的非常惊人的下降（见表 4），以及压力的下降和高的循环寿命（见表 1）。

鉴于上述情况，与本发明等同的和包括的合金材料组成范围，在它们用于氢化物型电化学电池负电极时，它们可降低氢气过压和／或低的自放电，这对于本技术领域的普通专业人员来说是非常明显的。再有，电化学储氢合金材料的各种运行参数可以单独地分别加以控制，除了优化氢气过压和／或自放电以外，还可为特殊的电池应用场合来优化这些合金。

鉴于上面所讨论的，很明显，本发明合金可通过另外的方法来制备，并且可采用不脱离本发明精神和范围的其它组成来制备。

本说明书的附图，讨论，描述和举例只是说明了本发明的特殊实施例，不意味着限制了其实际应用。在所附的权利要求中包括了所有等同物，它限定了本发明的范围。

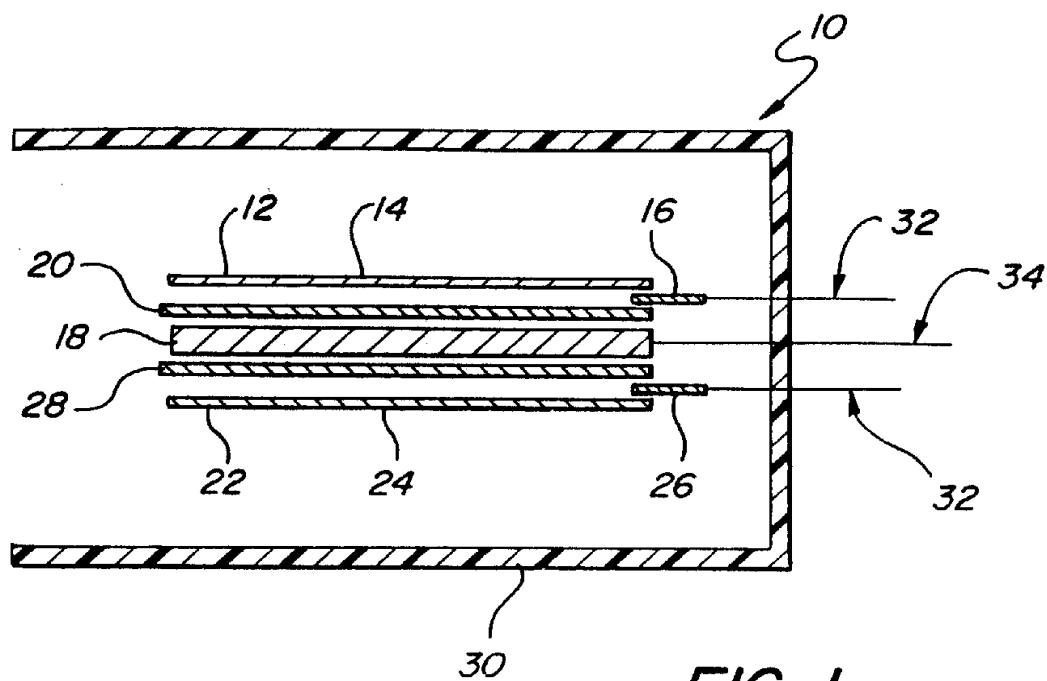


FIG-1

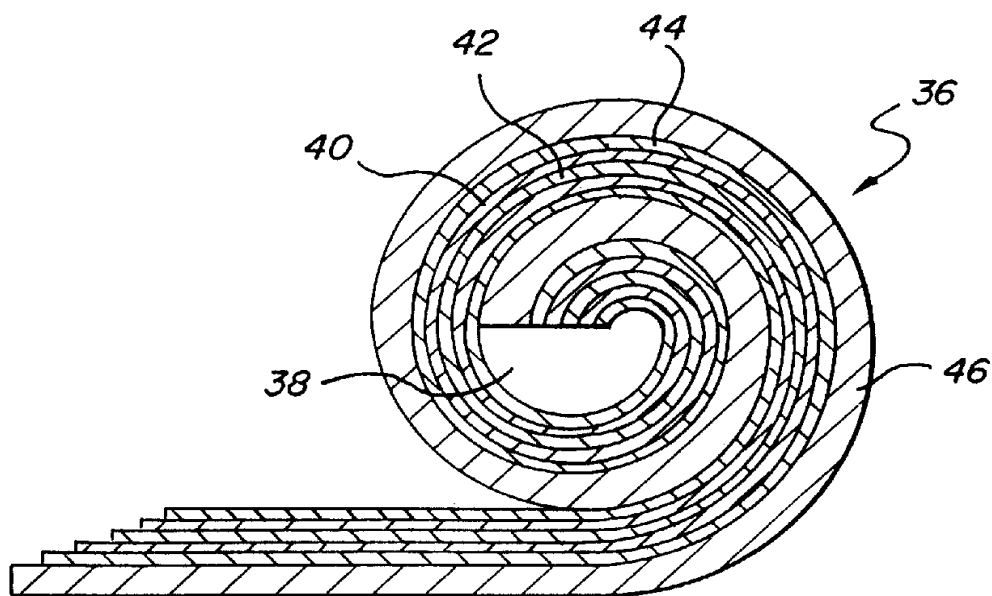


FIG-2