

公 告 本

申請日期	87. 5. 29
案 號	87108409
類 別	Heim

A4
C4

463407

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明名稱	中 文	蓄氫合金
	英 文	HYDROGEN STORAGE ALLOY
二、發明人	姓 名	(1)馬克·蓋圖斯 (2)羅惠芳
	國 籍	(1)美國 (2)中國大陸
	住、居所	(1)美國新漢普郡州納沙·靜水道76號 (2)美國麻州諾伍德·洛克街234號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·德瑞塞爾公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州伯希爾·貝克郡州立公園
	代 表 人 姓 名	陶納 B. 托賓

裝

訂

線

463407

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

I P C分類：

本案已向：

美 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 1997,5,30 案號： 08/866,192 ， ☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於用於充電電池組之蓄氫合金。

電池組典型於最終包裝包括一或多個一次電池(亦即可產生直流電之電池)。各個電池中兩個電極藉電絕緣體隔開但藉離子載運路徑接合。電池組之電子載運路徑位於外部；路徑經由導體通過裝置而作功。電池組之離子載運路徑位於內部且藉電解質進行。

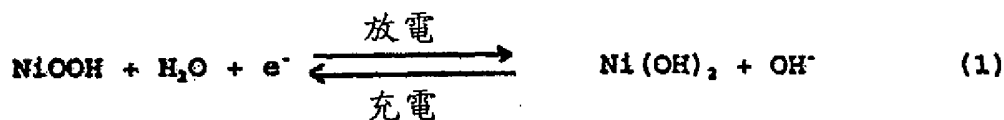
電極通常由不同金屬組成。電解質接受電解崩解之電極為正電極也稱作陰極。金屬進入溶液中釋放電子的電極稱作負電極或陽極。電解質通常主要係由可離子化鹽溶解於溶解劑組成。

電池組可充電；此種電池組稱作“蓄”或“二次”電池組。蓄電池組可藉於電流放電之反向使電流通過電池充電。電池組之化學條件復原，電池準備供再放電。它方面，一次電池組表示放電至耗盡僅用一次然後拋棄。

充電電池組範例為金屬氧化物-氫儲存電池組。電池組之正電極包括金屬氧化物如氧化鎳；負電極包括蓄氫合金；及電解質包括鹼性溶液。

鎳氧化物-蓄氫電池之電極反應範例如下。

正電極：

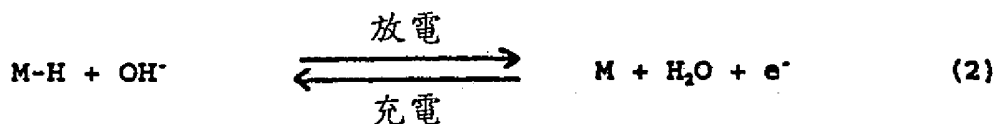


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

負電極：



反應式(2)中M表示蓄氫合金。蓄氫合金可以電化學方式吸收及排放大量氫。一型蓄氫合金為 AB_5 -型其具有 CaCu_5 型晶體結構。 AB_5 -型之合金A及B成份存在之莫耳比為約1:5。A成份通常由混合金屬組成(稀土元素混合物通常為鈰(Ce)、鐳(La)、鈮(Nd)及鐳(Pr)及鋯(Zr))及B成份通常由鎳(Ni)與兩種或多種選自鈷(Co)、錳(Mn)、鋁(Al)、銅(Cu)、鐵(Fe)、或鍺(Ge)之元素組成。下標指示構成A成份之元素之莫耳%為1，而構成B成份之下標通常和為4.75至5.50。

希望金屬氧化物-蓄氫電池組具有高能密度，相對高電荷保有性，相對長週期壽命及於某個溫度範圍具有良好放電能力的特性。但於負電極之氫放電反應容易隨著溫度的下降而減慢；因此放電容量於低溫劣化。電池組之低溫性能可改良，但低溫性能改良經常伴隨有其他非期望之性質喪失如高溫性能，容量(蓄氫能力)或週期壽命。

概略而言本發明之特點為一種蓄氫合金具有相對高含量鐳(Pr)。較佳蓄氫合金屬於 AB_5 -型；合金之A含量包括至少0.4莫耳% Pr。合金也包括鐳(La)及/或鈮(Nd)。合金可用於製造具有良好低溫放電容量，良好周圍溫度性質，良好電荷保有性，及於某個放電速率範圍均勻放電容量之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明(3)

電池組。

本發明又有特徵為鹼性蓄電池組其包括一個正電極，一個包括含相對高Pr含量且含La及/或Nd之蓄氫合金之負電極，及一種鹼性電解質。

本發明之其他特點及優點由較佳具體例之說明及隨附之申請專利範圍將顯然易明。

第1圖為筒形蓄電池剖面圖；

第2a圖為矩形蓄電池透視圖；

第2b及2c圖為矩形蓄電池剖面圖；

第3圖為矩形蓄電池之電極總成之透視圖；及

第4圖為線圖顯示蓄氫合金用於多種放電速率之容量。

參照第1圖，筒形電池組10包括負電極1、正電極2及分隔器3。電極及分隔器容納於筐4內。筐4頂端以密封板5及環形絕緣襯墊6封閉，其提供氣密及流體緊密封。正引線7連接正電極2至密封板5。密封板5設有安全閥8設置於正端子9之內側。閥8之構造係於電池組內部壓力超過預定值時被引動。

負電極1之主要組件為 AB_5 -型吸收氫合金，其係經由熔合適當元素形成。元素混合物於氫氣氛下於電感爐內熔化然後任其冷卻。所得合金藉氫吸收及排放粉化，機械粉化，射出研磨或其他業界已知方法形成粉末，粉末過篩去除大於75微米之顆粒。合金可如所鑄造及粉化條件使用。

另外合金可經加熱處理然後粉化。加熱處理包括於900

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

℃至1100℃加熱合金歷1至12小時，可於真空或氫氣氛下加熱。加熱處理有助於均化元素。

負電極1也含有其他成份。例如電極包括高表面積碳。碳催化於正電極形成的氧氣轉成水，如此促使電池組壓力下降。電極也包括一種黏結劑如聚四氟乙烯(PTFE)及增稠劑如聚乙烯醇/聚丙烯酸鈉共聚物及羧甲基纖維素(CMC)。

負電極1之製法如下。合金組合碳，黏結劑，增稠劑及水形成膏狀。膏狀施用於導電芯基材如穿孔鍍鎳冷軋鋼箔或展延金屬上。然後材料經乾燥、軋製及模割成適當尺寸之塊。

正電極2包括多種電化學業界已知材料。例如正電極包括球形氫氧化鎳其含有鋅及鈷；一氧化鈷；黏結劑如PTFE；增稠劑如CMC及聚丙烯酸鈉(SPA)；及膏穩定劑如硼酸鈉。

正電極2之製法如下。各成份組合水形成糊膏然後施用於高度多孔之燒結、成氈或發泡體基材。填充後之基材經壓密然後由基材切成適當大小塊。鎳小垂片作為電流收集器隨後藉超音波熔接施加。

隔板3為多孔絕緣體膜或薄片；薄膜或薄片可由聚醯胺(如尼龍)，聚丙烯，聚乙烯，聚矽或聚乙烯氯(PVC)組成。較佳材料為聚丙烯。分隔器切成類似電極大小之塊且置於負電極與正電極間作電隔離。

負電極1、正電極2及分隔器3捲繞成瑞士捲且置於金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

屬如鎳或鍍鎳鋼或塑膠材料如PVC，聚丙烯，聚鑛，ABS或聚醯胺製成的篋4內。

隨後篋4內部填充電解質。電解質可為業界已知之任一種電解質。電解質範例為氫氧化鉀(KOH)濃度為20至40重量%加氫氧化鋰(LiOH)濃度為0至10重量%。

然後篋4以密封板5及環形絕緣襯墊6密封。

根據本發明可製備之筒形電池組範例包括A、AA、AAA、4/5A、4/3A、次-C及半-C電池組。

另外電池組可為矩形；矩形電池組範例為美國專利第4,977,043號(併述於此以供參考)所述之稜柱體電池。

參照第2a-2c圖，矩形電池組11包括篋12，蓋體13，正電極端子14，正電極15，分隔器16其環繞正電極15，U字形負電極17，負電極引線18，正電極引線19及框體20。

第3圖顯示電極總成之展開圖。如此處所示，正電極15夾置於U字形負電極17間。U字形之底部包括負電極引線18。

負電極及正電極可如前述或如美國專利第4,977,043號所述製備。

根據本發明可製備之矩形電池組範例為用於供給電動汽車動力之電池組。

另外可形成動力型電池組。為了形成此型電池組，構成正電極之材料壓製成丸粒。一或多個丸粒被分隔器包圍且置於篋內。負電極材料呈粉末形及電解質加至篋內。然後密封篋。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

其他業界已知類型之電池組也可製備。

實例實例1

式 $\text{La}_{0.15}\text{Ce}_{0.15}\text{Pr}_{0.7}\text{Ni}_{3.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.3}$ 之合金係經由以所需比例熔合鋁、鈾、鐳、鎳、鈷、錳及鋁獲得約2仟克所需組成。熔體進料載於安裝於電感爐之礬土坩堝。爐腔室內部氣氛抽真空而獲得 ≤ 0.02 托耳之真空狀態。恰於熔化前爐腔室內填滿氫氣至780至790托耳壓力且維持於整個熔化作業期間。熔融進料維持於1400°C歷1分鐘然後倒至銅塊上且任其冷卻至低於50°C。所得合金藉氫吸收及藉吸附粉化。所得粉末經過篩而去除大於75微米顆粒。

電池之製法如下。含1克Ni粉末及0.35克合金之丸粒於3.5噸負載下於12.7毫米直徑模具內部壓密。壓密的丸粒裹於60微米厚度穿孔鍍鎳冷軋鋼箔，鋼箔上附有鎳小垂片。包裹妥之丸粒及正電極或對電極，燒結 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極浸沒於150 cc除氣5.5N KOH+2.0N NaOH+0.5N LiOH水液電解質。

電池於室溫以六次充/放電週期調理，包括50毫安充電2.7小時接著為45毫安放電。電池相對於Hg/HgO參考電極放電至-0.6伏。然後於25°C、0°C、-10°C及-20°C於C/2(45毫安)、C/3(30毫安)及C/5(20毫安)測量容量。結果示於表1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

表1. 放電容量，以放電至相對於Hg/HgO為-0.6伏之毫安·小時/克表示。

溫度	C/2	C/3	C/5
22°C	302	298	290
0°C	289	288	---
-10°C	261	282	286
-20°C	162	248	275

如表1示例說明，電池於廣泛溫度範圍顯示高放電容量。

然後試驗電池連結至電池週期設備及以50毫安充電歷2.7小時。充電週期接著為停止週期10分鐘並無任何電流流動。然後電池以C/2、C/3及C/5速率放電。替代測量對參考電極之放電，放電中止於電池電壓達1.0伏時。

結果顯示於第4圖，第4圖示例說明電池於某種放電速率範圍具有相對均勻之放電容量。前述合金顯示於C/2比較C/5之容量降低16毫安·小時/克。

實例2

製備具有式 $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.15}\text{Pr}_{0.55}\text{Ni}_{3.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.5}$ 之合金。含此種合金之電池經製備及如前述測試。含此種合金之測試電池於-20°C溫度及放電速率C/3具有放電容量273毫安·小時/克。

實例3

製備具有式 $\text{La}_{0.15}\text{Ce}_{0.15}\text{Pr}_{0.63}\text{Nd}_{0.07}\text{Zr}_{0.006}\text{Ni}_{3.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.5}$ 之合金。含此種合金之電池經製備及如前述測試。含此種合金之測試電池於-20°C溫度及放電速率C/3具有放電容量262毫安·小時/克。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

實例4

製備具有式 $\text{La}_{0.15}\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.55}\text{Ni}_{3.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.5}$ 之合金。含此種合金之電池經製備及如前述測試。含此種合金之測試電池於 -20°C 溫度及放電速率 $C/3$ 具有放電容量 231 毫安·小時/克。

實例5

製備具有式 $\text{La}_{0.15}\text{Pr}_{0.85}\text{Ni}_{3.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.5}$ 之合金。含此種合金之電池經製備及如前述測試。含此種合金之測試電池於 -20°C 溫度及放電速率 $C/3$ 具有放電容量 245 毫安·小時/克。

實例6

製備具有式 $\text{La}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{Ni}_{3.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.5}$ 之合金。含此種合金之電池經製備及如前述測試。含此種合金之測試電池於 -20°C 溫度及放電速率 $C/3$ 具有放電容量 263 毫安·小時/克。

實例7

製備具有式 $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.4}\text{Ni}_{3.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.5}$ 之合金。含此種合金之電池經製備及如前述測試。含此種合金之測試電池於 -20°C 溫度及放電速率 $C/3$ 具有放電容量 203 毫安·小時/克。

實例8

製備具有式 $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.6}\text{Ni}_{3.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.5}$ 之合金。含此種合金之電池經製備及如前述測試。含此種合金之測試電池於 -20°C 溫度及放電速率 $C/3$ 具有放電容量 258 毫安·小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

時/克。

實例9

使用前述程序製備具有式 $\text{La}_{0.48}\text{Ce}_{0.03}\text{Pr}_{0.4}\text{Nd}_{0.09}\text{Ni}_{4.08}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.44}\text{Al}_{0.34}$ 之合金。

實例10

使用前述概略程序製備第1圖所示該型4/5A電池組。

負電極1之主要組件為具有式 $\text{La}_{0.15}\text{Ce}_{0.15}\text{Pr}_{0.7}\text{Ni}_{3.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.5}$ 之蓄氫合金。合金藉氫吸收及藉吸附粉化然後過篩。電極也包括(相對於蓄氫合金量以重量計): 0.7%高表面積碳; 2.0%PTFE; 0.29%聚乙醇醇/聚丙烯酸鈉共聚物及 0.12%CMC。使用基材為穿孔鍍鎳冷軋鋼箔。

正電極2之主要成份為氫氧化鎳其包括5.0%鋅及 0.75%鈷。電極也包括(相對於氫氧化鎳量以重量計): 0.5%PTFE; 0.13% CMC; 0.18% SPA; 5.0%氧化鈷; 及0.1%硼酸鈉。使用之基材為多孔鎳材質。

電解質包括5.5N KOH+2.0N NaOH+0.5N LiOH及分隔器3為聚丙烯。

實例11

使用前述概略程序製備第1圖所示該型4/5A電池組。

負電極1之主要組件為具有式 $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.15}\text{Pr}_{0.55}\text{Ni}_{3.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.5}$ 之蓄氫合金。合金藉氫吸收及藉吸附粉化然後過篩。電極也包括(相對於蓄氫合金量以重量計): 0.7%高表面積碳; 2.0%PTFE; 0.29%聚乙醇醇/聚丙烯酸鈉共聚物及0.12% CMC。使用基材為穿孔鍍鎳冷軋鋼箔。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

正電極2之主要成份為氫氧化鎳其包括5.0%鋅及0.75%鈷。電極也包括(相對於氫氧化鎳量以重量計):0.5%PTFE;0.13%CMC;0.18%SPA;5.0%氧化鈷;及0.1%硼酸鈉。使用之基材為多孔鎳材質。

電解質包括5.5N KOH+2.0N NaOH+0.5N LiOH及分隔器3為聚丙烯。

其他具體例亦屬於申請專利範圍內。

元件標號對照

1...負電極	11...矩形電池組
2...正電極	12...篋
3...分隔器	13...蓋本體
4...篋	14...正電極端子
5...密封板	15...正電極
6...環形絕緣襯墊	16...分隔器
7...正引線	17...U字形負電極
8...安全閥	18...負電極引線
9...正端子	19...正電極引線
10...筒形電池組	20...框本體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 蓄氫合金)

揭示 AB_5 -型蓄氫合金，此處A成分包括La及/或Nd及至少0.4莫耳%Pr及包括該合金之電池組。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱： HYDROGEN STORAGE ALLOY)

A hydrogen storage alloy of the AB_5 -type, where the A component includes La and/or Nd and at least 0.4 mole % Pr, as well as batteries including the alloy, are disclosed.

六、申請專利範圍

1. 一種 AB_5 -型蓄氫合金，其中A成份包含La及至少0.4莫耳%Pr。
2. 如申請專利範圍第1項之蓄氫合金，其中該合金之B成份包含Mn。
3. 如申請專利範圍第1項之蓄氫合金，其中該合金之B成份包含0.01至0.6莫耳%Al。
4. 如申請專利範圍第1項之蓄氫合金，其中該合金之A成份又包含0.01至0.3莫耳%Nd。
5. 如申請專利範圍第1項之蓄氫合金，其中該合金之A成份又包含0.001至0.1莫耳%Zr。
6. 如申請專利範圍第1項之蓄氫合金，其中該合金之B成份包含Cu。
7. 如申請專利範圍第1項之蓄氫合金，其中該合金之B成份包含Fe。
8. 一種 AB_5 -型蓄氫合金，其中該合金之A成份包含Nd及至少0.4莫耳%Pr。
9. 如申請專利範圍第8項之蓄氫合金，其中該合金之B成份包含Mn。
10. 如申請專利範圍第8項之蓄氫合金，其中該合金之B成份包含0.01至0.6莫耳%Al。
11. 如申請專利範圍第8項之蓄氫合金，其中該合金之A成份又包含0.01至0.3莫耳%Nd。
12. 如申請專利範圍第8項之蓄氫合金，其中該合金之A成份又包含0.001至0.1莫耳%Zr。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第8項之蓄氫合金，其中該合金之B成份包含Cu。

14. 如申請專利範圍第8項之蓄氫合金，其中該合金之B成份包含Fe。

15. 一種 AB_5 -型蓄氫合金，該合金包含：

0.01至0.5莫耳% La；

0至0.4莫耳% Ce；

0至0.3莫耳% Nd；

0.4至1.0莫耳% Pr；

1.0至5.0莫耳% Ni；

0.1至1.0莫耳% Co；

0.01至0.5莫耳% Mn；及

0.01至0.6莫耳% Al。

16. 一種 AB_5 -型蓄氫合金，該合金包含：

0.01至0.3莫耳% La；

0至0.2莫耳% Ce；

0至0.1莫耳% Nd；

0.4至0.8莫耳% Pr；

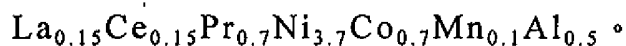
1.0至4.0莫耳% Ni；

0.1至0.8莫耳% Co；

0.01至0.2莫耳% Mn；及

0.01至0.6莫耳% Al。

17. 一種 AB_5 -型蓄氫合金，該合金具有式



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

18. 一種 AB_5 -型 蓄氫合金，該合金具有式 $La_{0.3}Ce_{0.15}Pr_{0.55}Ni_{3.7}Co_{0.7}Mn_{0.1}Al_{0.5}$ 。
19. 一種 AB_5 -型 蓄氫合金，該合金具有式 $La_{0.15}Ce_{0.15}Nd_{0.07}Pr_{0.63}Zr_{0.006}Ni_{3.7}Co_{0.7}Mn_{0.1}Al_{0.5}$ 。
20. 一種鹼性蓄電池組，包含一個正電極；一個負電極包含一種 AB_5 -型 蓄氫合金，其中該合金之A成份包含La及至少0.4莫耳% Pr；及一種鹼性電解質。
21. 如申請專利範圍第20項之電池組，其中該蓄氫合金之B成份包含Mn。
22. 如申請專利範圍第20項之電池組，其中該蓄氫合金之B成份包含0.1至0.6莫耳% Al。
23. 如申請專利範圍第20項之電池組，其中該蓄氫合金之A成份又包含0.01至0.3莫耳% Nd。
24. 如申請專利範圍第20項之電池組，其中該蓄氫合金之B成份包含Cu。
25. 如申請專利範圍第20項之電池組，其中該蓄氫合金之B成份包含Fe。
26. 如申請專利範圍第20項之電池組，其中該正電極包含金屬氧化物。
27. 如申請專利範圍第20項之電池組，其中該正電極包含鎳氧化物。
28. 一種鹼性蓄電池組，包含一個正電極；一個負電極包含一種 AB_5 -型 蓄氫合金，其中該合金之A成份包含Nd及至少0.4莫耳% Pr；及一種鹼性電解質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

六、申請專利範圍

29. 如申請專利範圍第28項之電池組，其中該蓄氫合金之B成份包含Mn。
30. 如申請專利範圍第28項之電池組，其中該蓄氫合金之B成份包含0.1至0.6莫耳% Al。
31. 如申請專利範圍第28項之電池組，其中該蓄氫合金之A成份又包含0.01至0.5莫耳% La。
32. 如申請專利範圍第28項之電池組，其中該蓄氫合金之B成份包含Cu。
33. 如申請專利範圍第28項之電池組，其中該蓄氫合金之B成份包含Fe。
34. 如申請專利範圍第28項之電池組，其中該正電極包含金屬氧化物。
35. 如申請專利範圍第28項之電池組，其中該正電極包含鎳氧化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

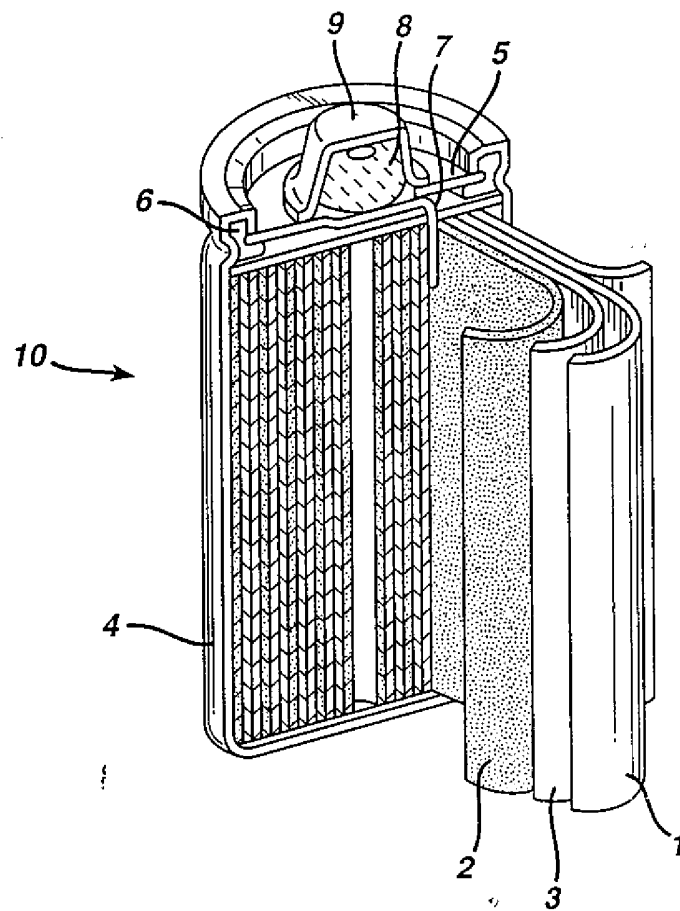
裝

訂

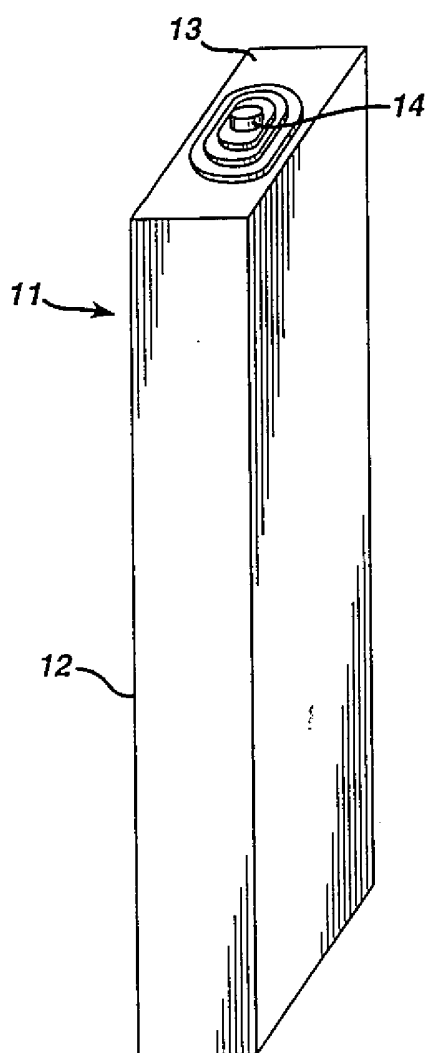
線

87108409
463407

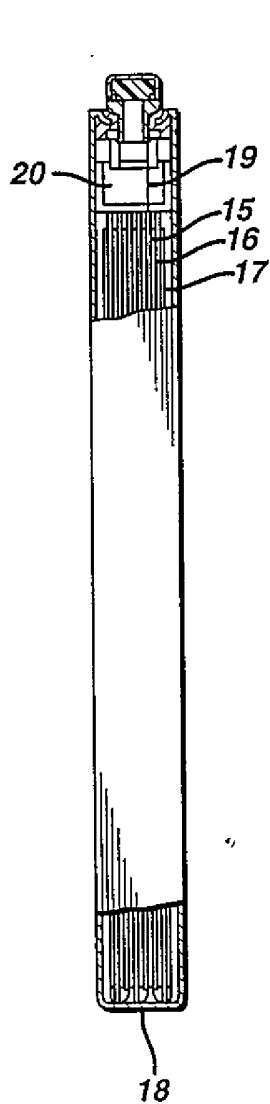
第 1 圖



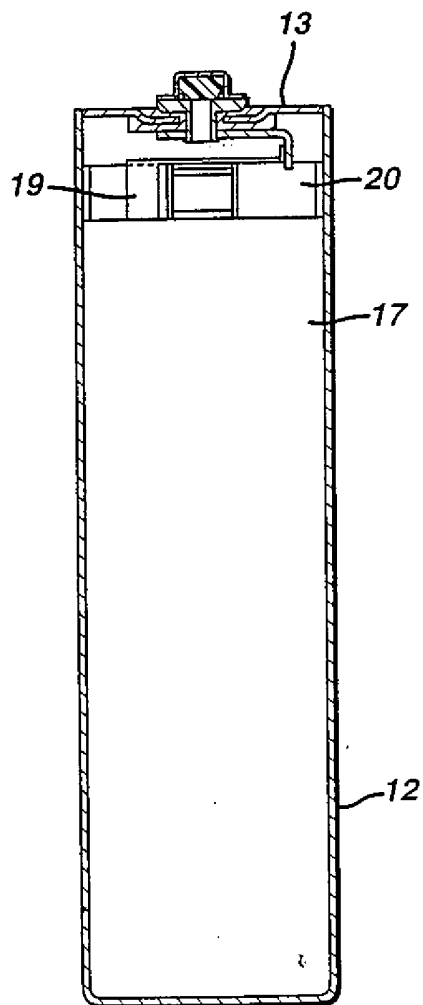
第2a圖



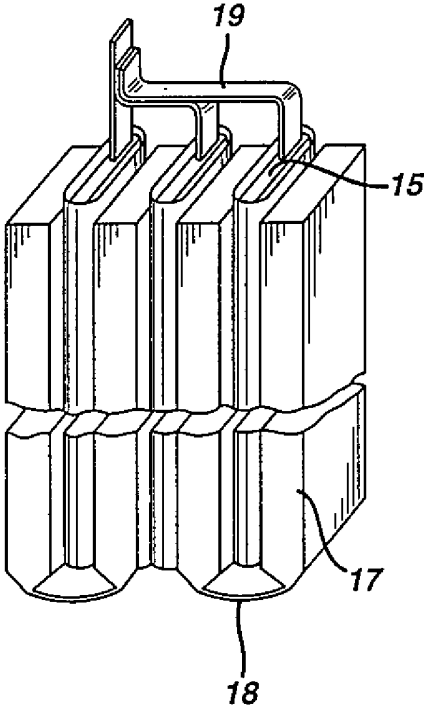
第2b圖



第2c圖



第 3 圖



463407

第 4 圖

