

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/04

C22C 1/02 B22F 9/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00118976.X

[43] 公开日 2001年8月22日

[11] 公开号 CN 1309433A

[22] 申请日 2000.9.6 [21] 申请号 00118976.X  
[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号  
[72] 发明人 赵敏寿 孙长英 吴耀明

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书3页 附图页数0页

[54] 发明名称 镍-氢电池新型合金负极材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于镍-氢电池 AB<sub>3</sub>型合金负极材料的制备方法,以稀土金属 La 或富 La 混合稀土金属真空熔炼后,与 Ni, Co, Mn, Al 构成 AB<sub>3</sub>型合金: La(Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>Al<sub>w</sub>)<sub>3+δ</sub>; x=y+z+w; y=0.1-0.3; z=0.1-0.4; w=0.2-0.5; (δ=0.05~0.3)。经真空电弧熔炼,破碎研磨或在 600-700℃ 氩气中退火 6-7 小时后破碎研磨,制得合金粉作镍-氢电池负极材料,以 45mA/g 充/放电,放电容量 300mAh/g。在 -25℃ 以 45mA/g 充/放电,放电容量为 240mAh/g。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权利要求书

1. 一种镍-氢电池  $AB_3$  型合金负极材料的制备方法, 其特征在于用纯度为 3 N 的稀土金属 La 或富 La 混合稀土金属(Mm), 真空熔炼去除间隙杂质后, 与 Ni, Co, Mn, Al 其配比为:  $La(Ni_{1-x}Co_yMn_zAl_w)_{3+\delta}$ ;  $x = y+z+w$ ;  $y = 0.1 - 0.3$ ;  $z = 0.1 - 0.4$ ;  $w = 0.2 - 0.5$ ;  $\delta = 0.05 \sim 0.3$ , 在真空电弧炉真空度达  $1 \times 10^{-3} Pa$  后, 充入经脱水处理的 4 N 氩气至 0.08MPa, 用电弧熔炼 3 次, 冷却破碎后研磨或在  $600 - 700^\circ C$  氩气中退火 6 - 7 小时处理后破碎研磨, 取 300 目以下合金粉作为镍-氢电池负极材料。

2. 如权利要求 1 所述的镍-氢电池  $AB_3$  型合金负极材料的制备方法, 其特征在于用纯度为 3 N 的稀土金属 La, 真空熔炼去除间隙杂质后, 与 Ni, Co, Mn, Al 电弧熔炼。

3. 如权利要求 1 所述的镍-氢电池  $AB_3$  型合金负极材料的制备方法, 其特征在于用富 La 混合稀土金属(Mm), 真空熔炼去除间隙杂质后, 与 Ni, Co, Mn, Al 电弧熔炼。

4. 如权利要求 1 所述的镍-氢电池  $AB_3$  型合金负极材料的制备方法, 其特征在于真空熔炼 La-Ni-Co-Mn-Al 成为合金后, 冷却破碎研磨, 取 300 目以下合金粉作为镍-氢电池负极材料。

5. 如权利要求 1 所述的镍-氢电池  $AB_3$  型合金负极材料的制备方法, 其特征在于真空熔炼 La-Ni-Co-Mn-Al 成为合金后, 在  $600 - 700^\circ C$  氩气中退火 6 - 7 小时热处理后, 取 300 目以下合金粉作为镍-氢电池负极材料。

# 说明书

## 镍-氢电池 新型合金负极材料的制备方法

本发明属于镍-氢电池 AB<sub>3</sub> 型合金负极材料的制备方法。

镍-氢电池以其比能量和比功率高、无记忆效应、耐过充电性能好及环境友好而称为绿色电池。以 LaNi<sub>5</sub> 为代表的 AB<sub>5</sub> 型负极与 NiOOH 为正极组成的镍-氢电池，除了作为移动通信、手提电脑和摄像机等的电源外，作为电动汽车的电源更具有诱人的前景。但是，AB<sub>5</sub> 型负极材料有其固定的缺点，如放电容量较低，理论值为 372 mAh/g 及对气体敏感等。Zr 基或 Ti 基 AB<sub>2</sub> 型负极材料放电容量较高，理论值 482 mAh/g，但倍率放电性能令人失望和“活化”困难是其明显缺点。

中国专利 99109925.7 公开了稀土 AB<sub>2</sub> 型拉维斯相合金作为镍-氢电池负极材料。该材料理论放电容量高于稀土 AB<sub>5</sub> 型的材料，可达 418 mAh/g，克服了 Zr 基或 Ti 基 AB<sub>2</sub> 型负极材料“活化”困难的缺点。

本发明的目的是提供一种镍-氢电池 AB<sub>3</sub> 型合金负极材料制备方法，以稀土金属 La 或富 La 混合稀土金属 (Mm) 作为 A 元素，以 Ni 为 B 元素，形成六方结构 AB<sub>3</sub> 型合金，理论放电容量 425 mAh/g。AB<sub>3</sub> 型合金在用 Co, Mn, Al 取代部分 Ni 元素后，其结构不变，仍是以六方 AB<sub>3</sub> 型为主的多相结构。

稀土金属 La 或富 La 混合稀土为能与氢生成稳定氢化物的元素，而 Ni, Co, Al, Mn 为与氢不能生成稳定氢化物的元素，但 Ni 对氢的氧化还原反应起催化作用，Co 和 Al 的氧化物在合金表面具有抗腐蚀作用。Mn 的加入可提高负极合金材料的电化学容量。

本发明以市售纯度为 3 N 的稀土金属 La 或富 La 混合稀土金属 (Mm)，真空熔炼去除间隙杂质后，与市售 Ni, Co, Mn, Al 其配比为： $La(Ni_{1-x}Co_yMn_zAl_w)_{3+\delta}$ ； $x = y+z+w$ ； $y = 0.1 - 0.3$ ； $z = 0.1 - 0.4$ ； $w = 0.2 - 0.5$ ； $\delta = 0.05 \sim 0.3$ ，在真空电弧炉真空度达  $1 \times 10^{-3} Pa$  后充入经脱水处理的 4 N 氩气至 0.08MPa，用电弧熔炼 3 次，冷却破碎后研磨或在 600 - 700°C 氩气中退火 6 - 7 小时处理，然后破碎研磨，取 300 目以下合金粉作为

镍-氢电池负极材料。

本发明充分利用稀土 AB<sub>3</sub> 型非整比合金具有较大放电容量和“活化”较易的优点，进行成分优化和适宜的热处理工艺，研制放电容量高、易“活化”，特别是低温下，-25℃ 还能保持很高容量，适宜于在低温-25℃ 下应用的镍-氢电池的负极材料。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：

按 La Ni<sub>2.7</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.1</sub>Al<sub>0.2</sub> 配比，在真空电弧炉真空度达 1×10<sup>-3</sup>Pa 后充入经脱水处理的 4 N 氩气至 0.08MPa，用电弧熔炼 3 次，冷却破碎后研磨，取 300 目以下合金粉 0.15g，添加 0.9g Ni 粉，在 0.65T/cm<sup>2</sup> 压力下冷压成 Φ10mm、厚 1mm 的薄片，在 6M 的 KOH 溶液中，以 45mA/g 电流充/放电，放电截止电压 0.8V，室温下测定其放电容量为 260 mAh/g。

实施例 2：

按 La Ni<sub>2.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.35</sub>Al<sub>0.45</sub> 配比，在 600℃ 氩气中退火 6 小时处理后研磨，用和实施例 1 相同的方法，室温下测定其放电容量为 270 mAh/g。

实施例 3：

按 La Ni<sub>2.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.35</sub>Al<sub>0.45</sub> 配比，在 700℃ 氩气中退火 7 小时处理后研磨，用和实施例 1 相同的方法，室温下测定其放电容量为 275 mAh/g。

实施例 4：

按 La Ni<sub>2.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.35</sub>Al<sub>0.45</sub> 配比，在 650℃ 氩气中退火 6.5 小时处理后研磨，用和实施例 1 相同的方法，室温下测定其放电容量为 265 mAh/g。

实施例 5：

按 La Ni<sub>2.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>Al<sub>0.4</sub> 配比，用和实施例 1 相同的方法，室温下测定其放电容量为 275 mAh/g。

实施例 6：

按 Mm Ni<sub>2.7</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.1</sub> 配比，用和实施例 1 相同的方法，室温下测定其放电容量为 290 mAh/g。

实施例 7：

按  $\text{MnNi}_{2.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.5}$  配比，除需要在  $650^{\circ}\text{C}$  退火 6 小时处理外其余和实施例 1 相同，室温下测定其放电容量为  $300\text{mAh/g}$ 。

实施例 8：

按  $\text{MnNi}_{2.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.45}$  配比，其余和实施例 1 相同。置于  $-25^{\circ}\text{C}$  低温下，以  $45\text{mA/g}$  电流进行充/放电，其放电容量为  $240\text{mAh/g}$ 。