

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

H01M 4/04

H01M 4/38

C01B 3/00

C22C 1/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011202.2

[43] 公开日 2005 年 4 月 6 日

[11] 公开号 CN 1604362A

[22] 申请日 2004.11.5

[21] 申请号 200410011202.2

[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 5625 号

[72] 发明人 赵敏寿 柴玉俊

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 钛—钒基固溶体氢化物合金电极的制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种钛—钒基固溶体氢化物合金电极的制备方法。其化学组成为  $Ti_{0.25-x}Zr_xV_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3}$ 、 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3}A_y$  或  $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3-y}A_y$ ，其中  $0.05 \leq x \leq 0.15$ ， $0 \leq y \leq 0.15$ ；A 选用 Co，Al，Mn，Fe 或 B。本发明所设计的贮氢合金电极在较宽的组分范围内具有稳定的电化学性能，易活化，荷电能力高，在室温及高温均具有高的放电容量，其室温和 70℃ 的最高放电容量分别为 380mAh/g 和 275mAh/g。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种钛—钒基固溶体氢化物合金电极的制备方法，其特征在于，按化学组成式  $Ti_{0.25-x}Zr_xV_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3}$ 、 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3}A_y$  或  $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3-y}A_y$  配比合金，其中  $0.05 \leq x \leq 0.15$ ， $0 \leq y \leq 0.15$ ；A 选用 Co, Al, Mn, Fe 或 B，在非自耗真空电弧炉中熔炼，熔炼前先抽真空至  $0.1-1 \times 10^{-2}Pa$ ，然后通入经脱水处理的氩气至  $0.2-0.5MPa$ ，反复熔炼合金 3 次，合金冷却后机械粉碎、研磨，取粒度 300 目以下的合金粉，按 1:5 的比例与羰基镍粉混合，在  $10MPa \sim 20MPa$  的压力下冷压成  $\Phi=10mm$  的圆盘电极片，以烧结  $Ni(OH)_2$  为正极， $6mol KOH$  为电解质，组装成三明治式模拟电池，测试时，以  $120 mA/g$  的电流充电， $60mA/g$  的电流放电，截止电压为  $0.8V$ ，用恒温水浴控制测试温度，控温精度  $1^\circ C$ 。

## 钛-钒基固溶体氢化物合金电极的制备方法

### 技术领域

本发明属于钛-钒基固溶体氢化物合金电极的制备方法。

### 背景技术

镍-金属氢化物电池与 Ni-Cd 电池相比具有大容量, 循环寿命长、无记忆效应, 抗过充-放电能力强及与环境相容性好等特点, 因此, 被称为绿色电池。以  $MmNi_5$  ( $Mm$  表示混合稀土) 为代表的  $AB_5$  型负极与  $Ni(OH)_2 / NiOOH$  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。从目前来看, 研究较多的贮氢合金材料主要包括  $AB_5$ 、 $AB_2$ 、镁基及钒基固溶体合金。虽然  $AB_5$  型负极材料已经广泛应用, 但是其电化学容量理论值较低, 约为  $372 \text{ mAh/g}$ 。Zr 基  $AB_2$  型合金电极的放电容量高, 但存在活化的问题。镁基合金和 V-基固溶体的放电容量高, 但由于 V 和镁在碱液中的腐蚀严重, 致使合金电极的放电容量迅速衰减。

美国专利 US5135589、US6270719 和中国专利 01117766 先后报道了多相  $AB_n (n=2-6)$  合金体系以小电流放电时, 其放电容量远远超过  $AB_5$  合金电极的放电容量, 因此, 此类合金有望应用于 Ni-MH 二次电池中。

中国专利 02116369 公开了一种  $AB_5$  型高温贮氢合金电极。在电流密度为 40mA/g 的电流进行充放电循环，三电极系统的条件下，截止电压为 0.5V，此合金电极从室温到 70℃ 具有较高的放电容量，其室温的放电容量为 315mAh/g，70℃ 的放电容量最高能达到 265mAh/g 左右。但是鉴于  $AB_5$  型合金电极的理论放电容量低，因此进一步提高此类合金的室温放电容量受到限制。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种钛—钒基固溶体氢化物合金电极的制备方法。

为了获得室温及高温性能优异的合金电极，设计、合成多相合金尤为重要。Ti, Zr, V 均能与氢形成稳定氢化物，而 Cr, Ni, Co, Al, Mn, Fe 或 B 对改善合金电极的抗腐蚀、加速合金电极的反应起着重要的作用。本发明对合金的组分进行优化、调整，得到了电化学性能优异的电极材料，其组成为， $Ti_{0.25-x}Zr_xV_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3}$ 、 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3}A_y$  或  $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3-y}A_y$ ，其中  $0.05 \leq x \leq 0.15$ ， $0 \leq y \leq 0.15$ 。

本发明钛—钒基固溶体氢化物合金电极的制备步骤如下：

按化学组成式  $Ti_{0.25-x}Zr_xV_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3}$ 、 $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3}A_y$  或  $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3-y}A_y$  配比合金，其中  $0.05 \leq x \leq 0.15$ ， $0 \leq y \leq 0.15$ ；A 选用 Co, Al, Mn, Fe 或 B，在非自耗真空电弧炉中熔炼。熔炼前先抽真空至  $0.1-1 \times 10^{-2}$  Pa，然后通入经脱水处理的氩气至 0.2-0.5MPa，反复熔炼合金 3 次，以保证合金组分均匀。合金冷却后机械粉碎、研

磨，取粒度 300 目以下的合金粉，按 1:5 的比例与羰基镍粉混合，在 10MPa~20MPa 的压力下冷压成  $\Phi=10\text{mm}$  的圆盘电极片。以烧结  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  为正极，6mol KOH 为电解质，组装成三明治式模拟电池，测试时，以 120 mA/g 的电流充电，60mA/g 的电流放电，截止电压为 0.8V。用恒温水浴控制测试温度，控温精度 1℃。

本发明充分利用多组分固溶体合金易生成具有催化作用的第二相，具有高的理论放电容量和易活化等特点，对合金组分进行优化，研制出室温放电容量高且易活化的合金电极，同时此类合金电极在 70<sup>0</sup>C 高温时仍能保持很高容量，成为适宜于在室温及高温应用的镍-氢电池的负极材料。

#### 附图说明

附图 1 为  $\text{Ti}_{0.25-x}\text{Zr}_x\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.3}$  合金电极的放电容量与循环次数之间的关系曲线,其中  $x=0.05, 0.08, 0.15$ 。

附图 2 为  $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.3}$  合金电极的放电容量随温度的变化关系。

从图 1 可以看出， $\text{Ti}_{0.25-x}\text{Zr}_x\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.3}$  合金电极易于活化，其中  $0.05 \leq x \leq 0.15$ ，30℃时的放电容量在 300 到 340mAh/g 之间变化。当  $x$  在 0.08 到 0.15 之间变化时，合金电极的放电容量无大的变化。

图 2 表明， $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.3}$  基质合金电极的放电容量随着温度的增加而缓慢的降低，70℃时仍具有较高的放电容量。此系列合金另一特点是，合金电极充电后室温放置 14 天后，其荷电保持率在 90%以上。

## 具体实施方式

### 实施例 1:

按  $Ti_{0.25-x}Zr_xV_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3}$  化学式配比金属, 其中  $x=0.05$ , 在非自耗真空熔炼炉中熔炼。熔炼前先抽真空至  $0.1 \times 10^{-2}Pa$ , 然后通入经脱水处理的氩气至  $0.2MPa$ , 反复熔炼合金 3 次, 以保证合金组分均匀。冷却后机械破碎、研磨合金, 取 300 目以下合金粉  $0.15g$ , 添加  $0.75g$  羰基 Ni 粉, 在  $14MPa$  的压力下冷压成  $\Phi=10mm$  的圆盘电极片, 在  $6M$  的  $KOH$  溶液中, 以  $120mA/g$  电流充电,  $60mA/g$  放电, 放电截止电压  $0.8V$ 。

$30^{\circ}C$  下测定其放电容量为  $305 mAh/g$ ,  $70^{\circ}C$  的放电容量为  $250 mAh/g$ 。

### 实施例 2:

按  $Ti_{0.25-x}Zr_xV_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3}$  化学式配比金属, 其中  $x=0.08$ , 其余和实施例 1 相同,  $30^{\circ}C$  下测定其放电容量为  $335 mAh/g$ ,  $70^{\circ}C$  的放电容量为  $275 mAh/g$ 。

### 实施例 3

按  $Ti_{0.25-x}Zr_xV_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3}$  化学式配比金属, 其中  $x=0.15$ , 其余和实施例 1 相同,  $30^{\circ}C$  下测定其放电容量为  $340 mAh/g$ ,  $70^{\circ}C$  的放电容量为  $270 mAh/g$ 。

### 实施例 4:

按  $Ti_{0.17}Zr_{0.08}V_{0.35}Cr_{0.10}Ni_{0.3}A_y$  化学式配比金属, 其中  $A=Mn$ 、 $y=0.08$ , 其余和实施例 1 相同,  $30^{\circ}C$  下测定其放电容量为  $340 mAh/g$ ,

70℃的放电容量为 200 mAh/g。

实施例 5:

按  $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.3}\text{A}_y$  学式配比金属, 其中  $\text{A}=\text{Co}$ 、 $y=0.05$ , 其余和实施例 1 相同, 30℃下测定其放电容量为 340 mAh/g, 70℃的放电容量为 180 mAh/g。

实施例 6:

按  $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.3}\text{A}_y$  化学式配比金属, 其中  $\text{A}=\text{Al}$ 、 $y=0.15$ , 其余和实施例 1 相同, 30℃下测定其放电容量为 111mAh/g, 70℃的放电容量为 155mAh/g。

实施例 7:

按  $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.3}\text{A}_y$  化学式配比金属, 其中  $\text{A}=\text{B}$ 、 $y=0.05$ , 其余和实施例 1 相同, 30℃下测定其放电容量为 290mAh/g, 70℃的放电容量为 230mAh/g。

实施例 8:

按  $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.3}\text{A}_y$  化学式配比金属, 其中  $\text{A}=\text{Fe}$ 、 $y=0.08$ , 其余和实施例 1 相同, 30℃下测定其放电容量为 320mAh/g, 70℃的放电容量为 215mAh/g。

实施例 9:

按  $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30-y}\text{A}_y$  化学式配比金属, 其中  $\text{A}=\text{Co}$ 、 $y=0.05$ , 其余和实施例 1 相同, 30℃下测定其放电容量为 330 mAh/g, 70℃的放电容量为 260mAh/g。

实施例 10:

按  $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30-y}\text{A}_y$  化学式配比金属, 其中  $\text{A}=\text{Mn}$ 、 $y=0.08$ , 其余和实施例 1 相同,  $30^\circ\text{C}$  下测定其放电容量为  $380\text{mAh/g}$ ,  $70^\circ\text{C}$  的放电容量为  $250\text{mAh/g}$ 。

实施例 11:

按  $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30-y}\text{A}_y$  化学式配比金属, 其中  $\text{A}=\text{Al}$ 、 $y=0.15$ , 其余和实施例 1 相同,  $30^\circ\text{C}$  下测定其放电容量为  $170\text{mAh/g}$ ,  $70^\circ\text{C}$  的放电容量为  $250\text{mAh/g}$ 。

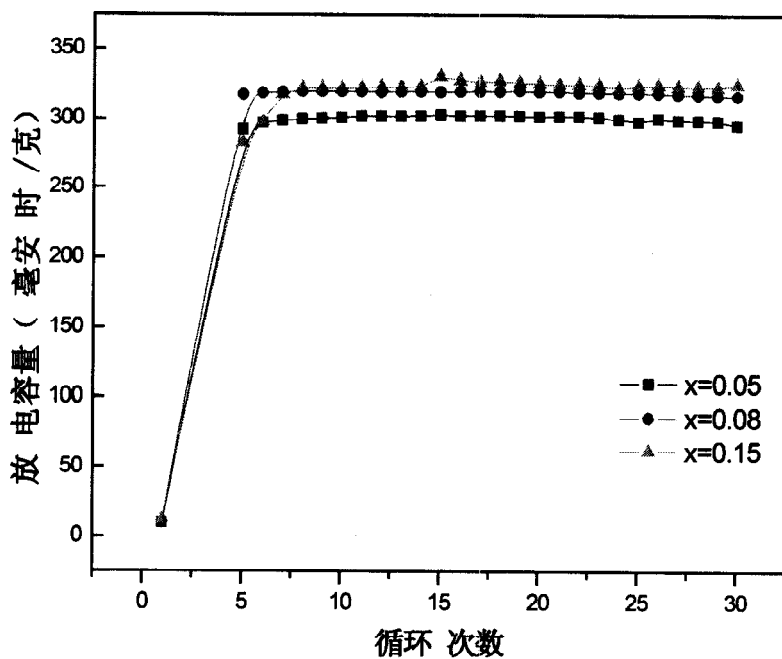
实施例 12:

按  $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30-y}\text{A}_y$  化学式配比金属, 其中  $\text{A}=\text{Fe}$ 、 $y=0.05$ , 其余和实施例 1 相同,  $30^\circ\text{C}$  下测定其放电容量为  $355\text{mAh/g}$ ,  $70^\circ\text{C}$  的放电容量为  $250\text{mAh/g}$ 。

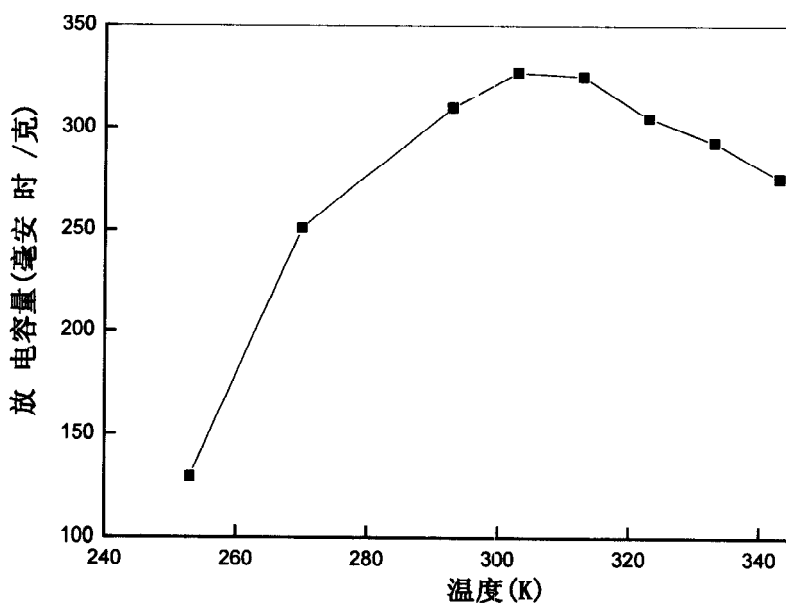
实施例 13:

按  $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.30-y}\text{A}_y$  化学式配比金属, 其中  $\text{A}=\text{B}$ 、 $y=0.08$ , 其余和实施例 1 相同,  $30^\circ\text{C}$  下测定其放电容量为  $300\text{mAh/g}$ ,  $70^\circ\text{C}$  的放电容量为  $220\text{mAh/g}$ 。





附图 1



附图 2