



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016717.6

[43] 公开日 2005 年 12 月 21 日

[11] 公开号 CN 1709564A

[22] 申请日 2005.4.18

[21] 申请号 200510016717.6

[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 王立民 刘宝忠 吴耀明 彭秋明

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

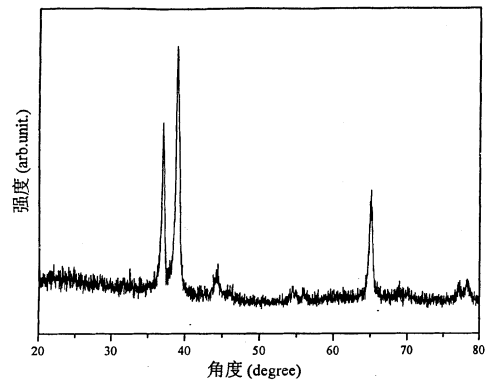
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 4 页

[54] 发明名称 一种具有贮氢功能的正二十面体钛基准晶材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种具有贮氢功能的单一正二十面体准晶材料。其成分为  $Ti_{100-x-y-z}Zr_xNi_yCu_z$ ，其中  $10 < x < 45$ ， $5 < y < 20$ ， $1 < z < 10$ 。该合金准晶形成能力强，形成的准晶材料为单一正二十面体构造，且热力学稳定，具有优良的贮氢性能，可应用于气态储氢材料和电池负极材料；同时还提供了一种该材料的制备方法：本发明的制备方法按准晶材料成分通式要求的计量，选用 100 目化学纯的 Ti、Zr、Ni、Cu 粉，装入高能球磨机的球磨罐，球料比为 20 : 1，在氩气保护下球磨 100 ~ 200 小时，将球磨后的合金粉封入石英管中，在  $1 \times 10^{-3}$  Pa 下进行热处理，热处理温度为 480 ~ 650℃，时间为 0.5 ~ 6 小时。工艺简单，可操作性强，易于产业化。



1、一种具有贮氢功能的 Ti-Zr-Ni-Cu 单一正二十面体准晶材料，其特征在于：该合金为单一的正二十面体准晶材料，其成分为  $Ti_{100-x-y-z}Zr_xNi_yCu_z$ ，其中  $10 < x < 45$ ， $5 < y < 20$ ， $1 < z < 10$ 。

2、一种权利要求 1 所述 Ti-Zr-Ni-Cu 单一正二十面体准晶材料的制备方法。按准晶材料成分通式要求的计量，选用 100 目化学纯的 Ti、Zr、Ni、Cu 粉，装入高能球磨机的球磨罐，球料比为 20: 1，在氩气保护下球磨 100 ~ 200 小时，球磨后的合金粉封入石英管中，在  $1 \times 10^{-3}$  Pa 下进行热处理，热处理温度为 480~630 °C，时间为 0.5~6 小时。

## 一种具有贮氢功能的正二十面体钛基准晶材料及其制备方法

### 技术领域:

本发明属于具有贮氢功能的准晶材料,特别涉及了一种热力学稳定和易于生产的 Ti-Zr-Ni-Cu 单一正二十面体准晶材料及其制备方法。

### 背景技术:

准晶合金具有特殊对称结构,易与氢反应的对称晶面和有利于氢在晶胞内部扩散的晶体结构,准晶合金作为极具发展潜力的贮氢合金之一被人们重视;美国专利 006030724 号公开了题为“贮氢合金及其用于碱性二次电池”的专利,该专利采用正二十面体的 Mg-Ca-Zn 和 Mg-Al-Zn 系等准晶合金,充-放氢循环 500 次,其准晶结构仍没有被破坏,并且保持了重量百分比为 3.5%的贮氢量,该贮氢合金可用作 Ni-MH 电池的负极材料。0.5C 循环 820 次,该贮氢合金的电化学容量仍然保持 320mAh/g,超过目前 Ni-MH 电池普遍使用的 LaNi<sub>5</sub> 贮氢合金粉;但是,该发明不足之处在于准晶材料的构成元素选择基本在元素周期表的 1、2、3、4 主族和 1、2、3、8 副族,尽管权项中保护的很宽,实质上选择的主体构成元素基本上是 Mg、Ca、Zn、Al 这些易氧化的活泼元素,为实际生产和应用带来困难。

### 发明内容:

本发明的目的之一在于提供一种 Ti-Zr-Ni-Cu 单一正二十面体准晶材料,该材料热力学稳定,易于生产,同时具有优良的贮氢功能。

本发明提供了一种具有贮氢功能的 Ti-Zr-Ni-Cu 单一正二十面体准晶材料,其特征在于:该合金材料由单一的正二十面体准晶相组成,合金成分为 Ti<sub>100-x-y-z</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Cu<sub>z</sub>,其中 10<x<45, 5<y<20, 1<z<10。

本发明另一目的还提供了上述 Ti-Zr-Ni-Cu 单一正二十面体准晶材料的制备方法,其特征在于:按合金成分通式要求的计量,选用 100 目化学纯的 Ti、Zr、Ni、Cu 粉,装入高能球磨机的球磨罐,球料比为 20:1,在氩气保护下球磨 100 ~ 200 小时,将球磨后的合金粉封入石英管中,在 1×10<sup>-3</sup> Pa

下进行热处理，热处理温度为 480 ~650 °C，时间为 0.5~ 6 小时。

本发明优点在于：该材料准晶形成能力强，形成的准晶材料为单一正二十面体构造，且热力学稳定，具有优良的吸氢性能和高的电化学放电容量。本发明的具有储氢功能的准晶材料，可以作为储氢材料和电池负极材料；本发明的方法工艺简单、可操作性强，易于产业化。

#### 附图说明：

图 1 为实施例 1 的 x-射线衍射 (XRD) 结果，图 1 也是说明书摘要附图；

图 2 为实施例 1 的 5 次对称电子衍射图；

图 3 为实施例 1 的吸氢动力学曲线；

图 4 为实施例 1 的电化学放电曲线；

图 5 为实施例 2 的 XRD 结果；

图 6 为实施例 4 的 XRD 结果。

#### 具体实施方式：

##### 实施例 1：

按成分  $Ti_{45}Zr_{35}Ni_{17}Cu_3$ ，选用 100 目化学纯的 Ti、Zr、Ni、Cu 粉，装入高能球磨机的球磨罐，球料比为 20: 1，在氩气保护下，球磨 200 小时，将球磨后的合金粉封入石英管中，在  $1 \times 10^{-3}$  Pa 下进行热处理，温度为 580 °C，时间为 0.5 小时，将获得的合金粉用 XRD 和电子衍射分析，结果如图 1 和图 2，表明合金为单一的正二十面体准晶结构。然后测定物理贮氢量和吸氢性能，250 °C 时，20 分钟吸氢的质量百分数达到 1.6 mass %，吸氢动力学曲线如图 3；同时在负限制的 MH-Ni 实验电池测定其电化学吸-放氢性能，70 °C 时一次循环达到最大放电容量 702 mAh/g，放电曲线如图 4 所示。荷电实验在 70 °C  $\pm 1$  °C 下进行，荷电保持率 QH 按照公式  $QH = C_b / 0.5(C_a + C_c)$  计算，其中  $C_a$  为荷电前的末次放电容量， $C_b$  为荷电后开机首次放电容量， $C_c$  为荷电后开机第二次正常充、放电时的放电容量，荷电时间为 72 小时，QH 为 95 %。

##### 实施例 2：

成分为  $Ti_{65}Ni_{30}Zr_{10}Cu_5$ ，球磨 150 小时，在 580 °C 下热处理 1 小时。其余同实施例 1。合金的 XRD 结果如图 5，表明为单一的正二十面体准晶结构。250 °C 时，20 分钟吸氢的质量百分数达到 1.8 mass %。50 °C 时一次循环达到最大放电容量 512 mAh/g，荷电实验在 50 °C  $\pm 1$  °C 下进行，QH 为 93 %。

**实施例 3:**

成分为  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{10}$ ，球磨 100 小时，在 530 °C 下热处理 3 小时。其余同实施例 1。合金为单一的正二十面体准晶结构。250 °C 时，20 分钟吸氢的质量百分数达到 1.4 mass %。30 °C 时一次循环达到最大放电容量 376 mAh/g。荷电实验在 30°C ± 1°C 下进行，QH 为 98 %。

**实施例 4:**

成分为  $\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_5$ ，球磨 150 小时，在 605 °C 下热处理 4.5 小时。其余同实施例 1。合金的 XRD 结果如图 5，表明为单一的正二十面体准晶结构。250 °C 时，20 分钟吸氢的质量百分数达到 1.7 mass %。50 °C 时一次循环达到最大放电容量 498 mAh/g，荷电实验在 50°C ± 1°C 下进行，QH 为 92 %。

**实施例 5:**

成分为  $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_5$ ，球磨 130 小时，在 480 °C 下热处理 5 小时。其余同实施例 1。合金为单一的正二十面体准晶结构。250 °C 时，20 分钟吸氢的质量百分数达到 1.9 mass %。70 °C 时一次循环达到最大放电容量 654 mAh/g。荷电实验在 70°C ± 1°C 下进行，QH 为 91 %。

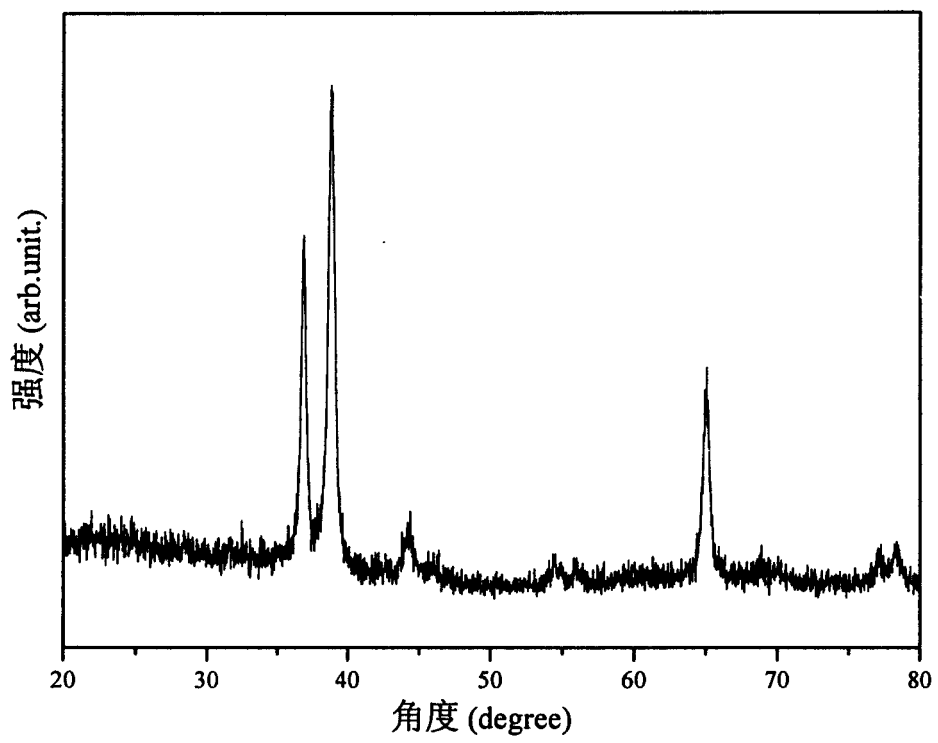


图 1

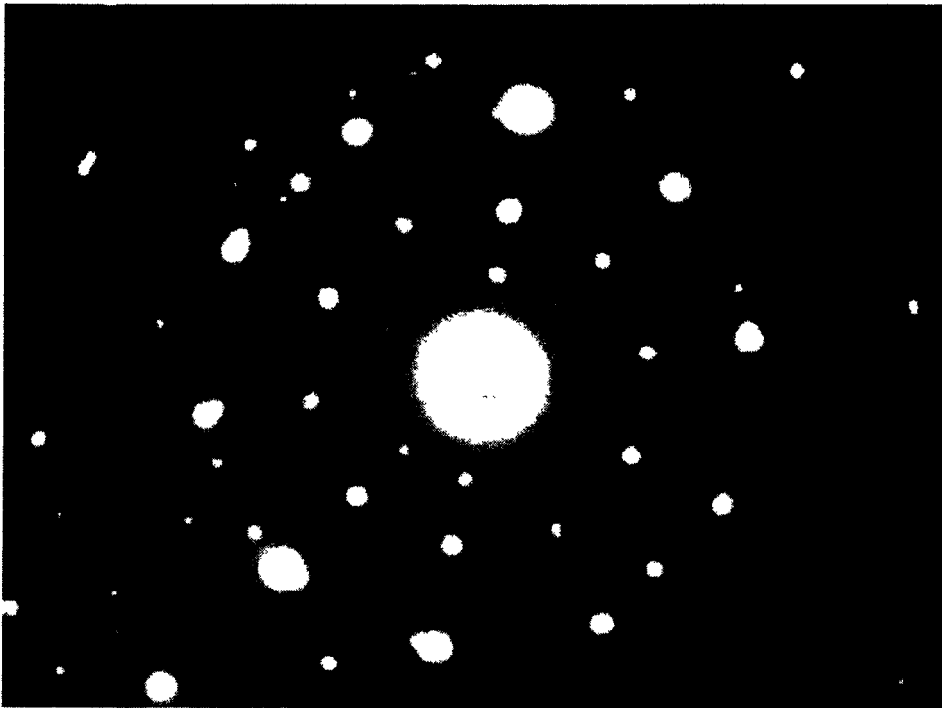


图 2

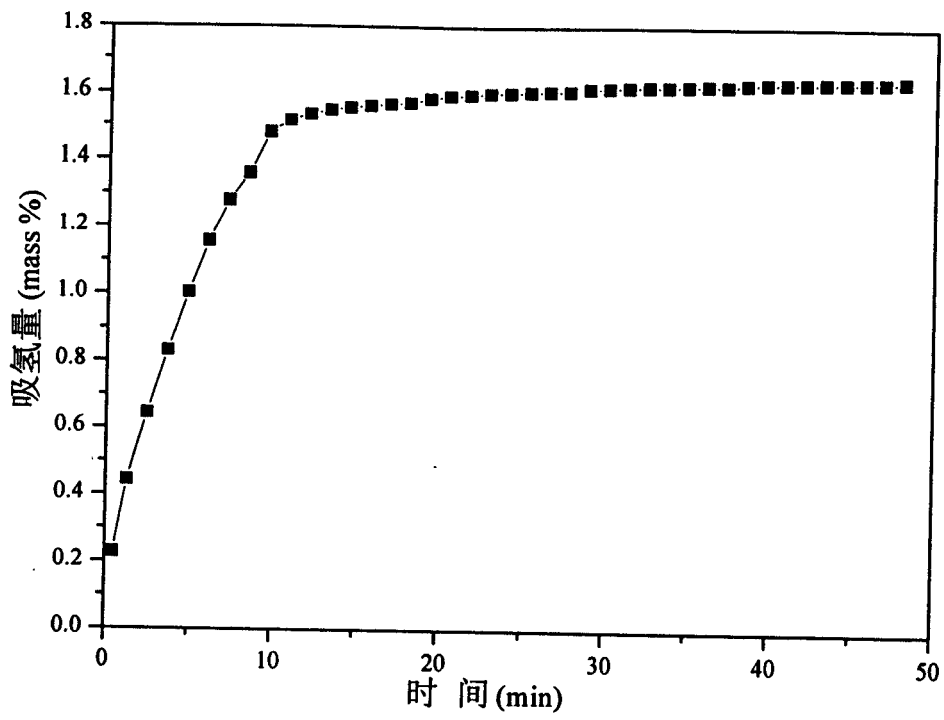


图 3

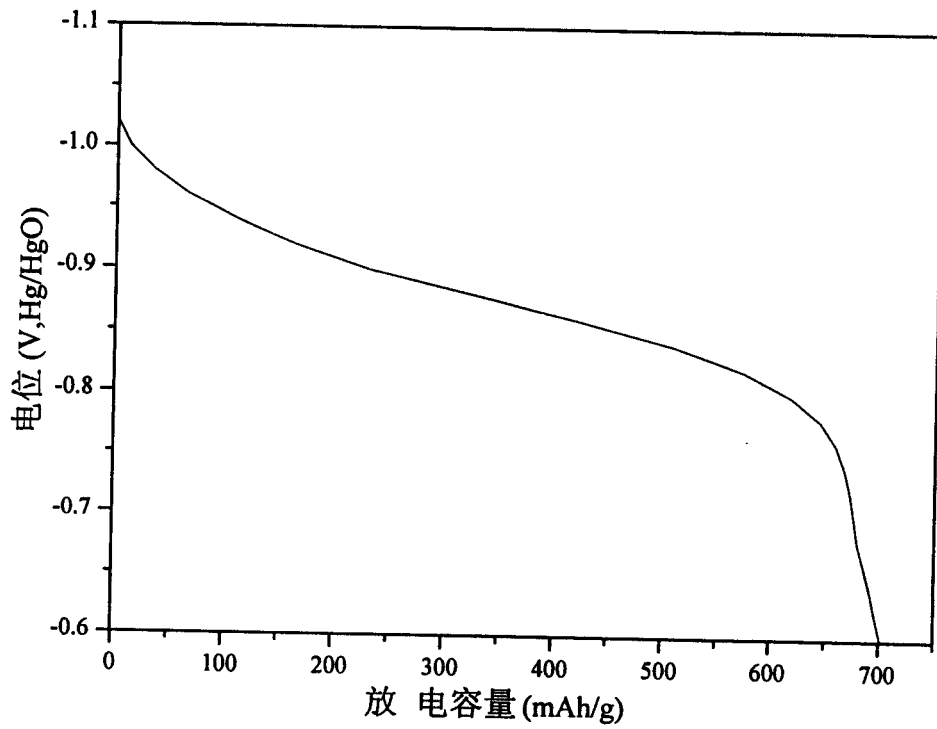


图 4



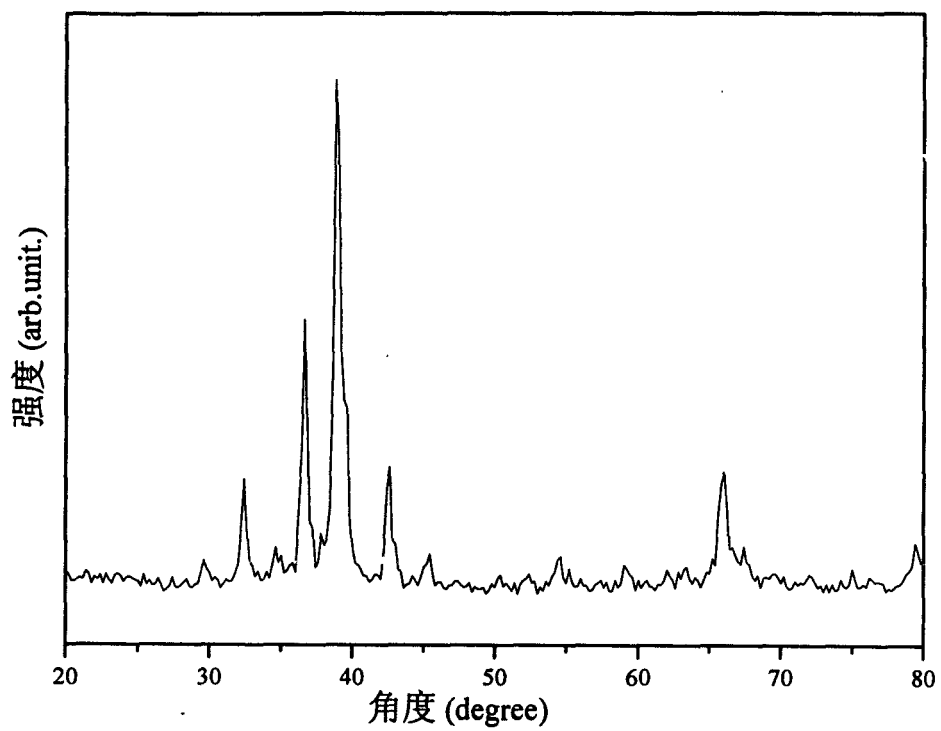


图 5

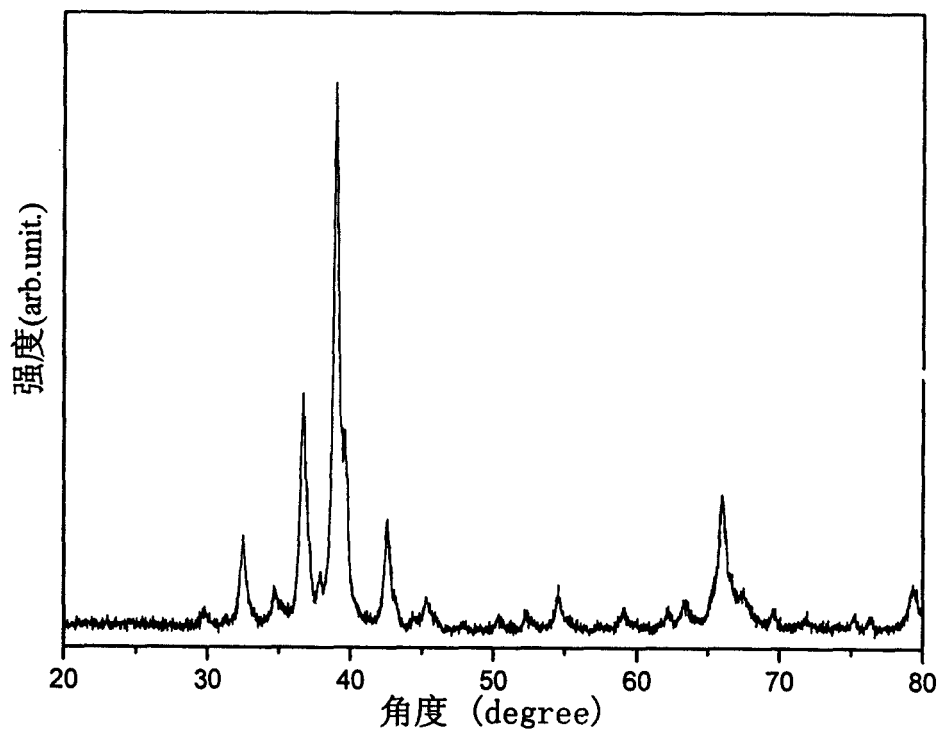


图 6