

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

H01M 4/38

C22C 1/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016769.3

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1688048A

[22] 申请日 2005.4.30

[21] 申请号 200510016769.3

[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 吴耀明 刘宝忠 王立民

[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 6 页

[54] 发明名称 快充型贮氢合金电极材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于快充型镍-金属氢化物电池负极合金材料及其制备方法。解决了 AB<sub>3</sub> 系贮氢合金快速充电或高温储存氧化严重,难以用于快充型 MH-Ni 电池的技术难题。以富镧混合稀土金 ML、富钇混合稀土 MY 金属及 Ni、Al、Co、Mg、Zr、Ti 和 Gd 金属为原料,合成 AB<sub>3.1</sub> 型非化学计量比贮氢合金。用分次熔炼、固-液扩散和高温蒸馏等方法,获得快充抗氧化的贮氢合金电极材料,该材料适用于快充型镍-金属氢化物电池。

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

1.一种快充型贮氢合金电极材料,其特征在于:以市售纯度为99.5%富镧混合稀土金属ML、富钇混合稀土金属MY、稀土金属Gd和纯度为99.9%的Ni、Al、Co、Mg、Zr、Ti纯金属为原料,其中ML中稀土元素的组成为:La=75%,Ce=6%,Pr=16%,其它稀土总和=2.5%;富钇混合稀土MY中稀土元素的组成为:Y=88.2%,Er=6.9%,Ho=1.4%,Yb=1.2%,其它稀土总和=1.8%;Mg和MY以Mg—MY的中间合金形式加入,该中间合金.Mg =5%~20wt% ,MY=80%~95wt%。按如下化学式:(ML $_{1-a-b-c-d}$  Mg $_a$  R $_b$  Gd $_c$  MY $_d$ ) Ni $_{3.1-e-f}$  Al $_e$  Co $_f$  配比金属,制备AB $_{3.1}$ 型非化学计量比贮氢合金。其中R=Zr或Ti或Zr+Ti; a=0.12~0.24, b=0.04~0.08, c=0.03~0.06, d=0.04~0.08, e=0.08~0.28, f=0.06~0.15。

2.一种快充型贮氢合金电极材料的制备方法,其特征在于:按照权利1中化学式给出的化学计量比,将ML、Gd、Ni、Al、Co、Zr或Ti或Zr+Ti放到非自耗真空电弧炉或感应炉中,在Ar气保护下熔炼使金属熔化并使合金均匀;取出该合金破碎、研磨、过200目筛得到的合金粉,再与Mg—MY中间合金粉末按配比混匀,在Ar气保护下,用超音频或普通高频感应炉,通过控制加热功率使合金在750℃~980℃温区内进行固—液扩散,固—液扩散时间为0.25~3小时,再缓慢升温至1080℃±80℃蒸馏出过量的Mg,依据Mg金属雾的浓度和凝结量,确定最终熔炼时间,合金出炉取样分析,若Mg含量过高,重新蒸馏逼近a=0.12~0.24值,即获得所需的AB $_{3.1}$ 贮氢合金。

3、一种如权利要求2所述的快充型贮氢合金电极材料的制备方法,其特征在于:所说的固—液扩散温度为750~765℃。

4、一种如权利要求2所述的快充型贮氢合金电极材料的制备方法,其特征在于:所说的固—液扩散温度为800℃±15℃。

5、一种如权利要求2所述的快充型贮氢合金电极材料的制备方法,其特征在于:所说的固—液扩散温度为850℃±15℃。

6、一种如权利要求2所述的快充型贮氢合金电极材料的制备方法,其特征在于:所说的固—液扩散温度为900℃±15℃。

## 快充型贮氢合金电极材料及其制备方法

### 技术领域:

本发明涉及快充型镍-金属氢化物电池负极合金材料及其制备方法。

### 背景技术:

目前,市场对在15分钟内完成充电的快充型MH-Ni电池需求强烈。该电池不仅需要专用的快速充电器,而且需要电池正负极和隔膜等材料满足快速充电的需要。由于MH-Ni电池充电反应为放热反应,快速充电产生的焦耳热使电池快速升温,由此引发负极中贮氢合金和隔膜等发生严重氧化。控制电池充电温升和解决贮氢合金的高温氧化问题是快充型MH-Ni电池必须解决的关键技术之一。至今,解决MH-Ni电池温升和降低其贮氢合金氧化比较公认的方法是添加稀土Y等元素。美国专利5,547,784号公开了题为“碱性蓄电池及其生产方法”的专利,该专利在MH-Ni电池的KOH电解质中添加 $Y(OH)_3$ 、 $Y_2(SO_4)_3$ 和 $Y_2O_3$ ,使贮氢合金表面沉积一层 $Y(OH)_3$ ,大大降低了贮氢合金氧化和电池内阻,减弱充电温升,同时提高电池的循环寿命;但后来发现表面沉积的 $Y(OH)_3$ 膜,成膜厚度难以控制,产生堆积膜时,充电时电阻相对较大。后来该发明者又提出改进方法,即,加入 $Y(OH)_3$ 同时混入少量的轻稀土改进沉积膜的结构,该改进技术的描述体现在其后的美国专利6,207,323号,但这种沉积膜,本质因素决定其与合金本体结合力不可能太强,不如合金本体中的Y直接氧化出的 $Y(OH)_3$ 或 $Y_2O_3$ 沉积膜牢固。另一美国专利5,304,345号公开了题为“氢吸收合金”的专利,该专利将Y直接添加到 $AB_3 \sim AB_5$ 贮氢合金中,合金中Y氧化出的 $Y_2O_3$ 膜与合金结合牢固,提高了合金抗氧化性和氢的吸-放循环次数,但负面作用表现在添加Y降低了吸氢容量;该专利同时给出降低吸氢容量程度的顺序为 $AB_3 > AB_{3.5} > AB_{4.0} > AB_{4.5} > AB_5$ 。而最近发现含有Mg的 $AB_3$ 贮氢合金具有比 $AB_5$ 合金有更高的容量、更好的快充和快放性能,是快充型MH-Ni电池优选的贮氢合金基体材料之一,这种合金的性能与制备方法被分别描述在美国专利6200705、6248475号和中国专利02117955.7号上。但是,该 $AB_3$ 合金的致命缺点在于合金粉抗氧化能力弱,快速充电引起的温升和正极产生的氧气会加速合金氧化,如果在熔炼 $AB_3$ 合金时添加稀土Y金属,虽然解决氧化问题,但容

量比 AB5 型合金低。如果在电解质中添加  $Y(OH)_3$  等, 虽然不降低合金本体容量, 但由于  $Y(OH)_3$  在合金表面结合不牢固, 易被溶出的  $Mg(OH)_2$  胶体隔断而增加电池内阻; 这一矛盾成为制约 AB3 型合金用于快充型 MH-Ni 电池的技术突破的瓶颈之一。

#### 发明内容:

本发明的目的在于提供一种快充型 MH-Ni 电池中负极合金材料及其制备方法。特别是提供一种具有耐快速充电氧化和控制电池快充温升的 AB3 改进型合金负极材料及其制备方法。

本发明的原理在于: 从合金化学成分和熔炼工艺两方面共同改进, 以解决上述“在合金中加入 Y 和在电解质中加入 Y 相互矛盾的难题”。本发明采取改进的在合金中加入 Y 方法。该改进主要是用其它金属元素替代一定量的 Y: 首先用 Zr 或 Ti 或二者的混合物替代一部分 Y 的数量, 避免容量下降太大, 同时, Zr 或 Ti 的氧化膜耐氧化能力强, 并且 Zr 有提升容量作用。再用 Gd 替代一部分的 Y 量, 因为 Gd 也有抑制快充温升的作用, 同时  $Mg_5Gd$  金属间化合物室温稳定, 对控制  $Mg(OH)_2$  生成与  $Mg^{2+}$  充电时在合金上还原有良好作用。这种改进措施能够有效解决“若合金中 Y 含量不足, 快充时难以抑制温升; 如果合金中添加抑制温升足够量的 Y, 则降低电化学容量 30mAh/g 以上”的两难问题。本发明在合金的熔炼工艺上改进的方法为: 合金分两次熔炼。第一次用电弧炉或感应炉熔炼的组分中没有 Mg—MY, 熔炼均匀后, 合金破碎和研磨成 200 目以下的合金粉, 再与 Mg—MY 中间合金粉末混匀, 用感应炉在 Mg 的沸点偏下的温度进行固—液扩散, 然后, 蒸馏出过量的 Mg, 合金冷却后, 高熔点的 Y 在 200 目的合金粉表层滞留或偏析较多, 使用中遇到碱液, 合金粉表层的  $Y(OH)_3$  的浓度得到保证, 合金粉抗氧化和快充能力加强。依据本发明原理制备出的合金与对比例共同列在表 1 中。

本发明以市售纯度为 99.5% 富镧混合稀土金属 ML (简称 ML)、富钇混合稀土金属 MY (简称 MY)、稀土金属 Gd 和纯度为 99.9% 的 Ni、Al、Co、Mg、Zr、Ti 纯金属为原料, 其中 ML 中稀土元素的组成为: La=75%, Ce=6%, Pr=16%, 其它稀土总和=2.5%; 富钇混合稀土 MY 中稀土元素的组成为: Y=88.2%, Er=6.9%, Ho=1.4%, Yb=1.2%, 其它稀土总和=1.8%。Mg 和 MY 以 Mg—MY 的中间合金形式

加入, 该中间合金.  $Mg = 5\% \sim 20wt\%$ ,  $MY = 80\% \sim 95wt\%$ , 二者应保持  $Mg + MY = 100\%$ 。按如下化学式:  $(ML_{1-a-b-c-d} Mg_a R_b Gd_c MY_d) Ni_{3.1-e-f} Al_e Co_f$  配比金属, 制备 AB3.1 型非化学计量比贮氢合金。其中  $R = Zr$  或  $Ti$  或  $Zr+Ti$ ;  $a = 0.12 \sim 0.24$ ,  $b = 0.04 \sim 0.08$ ,  $c = 0.03 \sim 0.06$ ,  $d = 0.04 \sim 0.08$ ,  $e = 0.08 \sim 0.28$ ,  $f = 0.06 \sim 0.15$ 。将 ML、Gd、Ni、Al、Co、Zr 或 Ti 或 Zr+Ti, 按照化学计量配比放到非自耗真空电弧炉或感应炉中, 在 Ar 气保护下熔炼使金属熔化并使合金均匀; 取出该合金破碎、研磨、过 200 目筛得到的合金粉, 再与 Mg—MY 中间合金粉末混匀, 在 Ar 气保护下, 采用超音频或高频感应炉, 控制合金在  $750^\circ C \sim 980^\circ C$  温区内进行固—液扩散, 固—液扩散时间为 0.25~3 小时, 再缓慢升温至  $1080^\circ C \pm 80^\circ C$  蒸馏出过量的 Mg, 依据金属雾的浓度和凝结量, 确定最终熔炼停止时间, 合金出炉取样分析, 若 Mg 含量过高, 重新蒸馏使 Mg 的含量满足  $a = 0.12 \sim 0.24$ , 即获得所需的 AB3.1 贮氢合金。将该合金再次破碎和研磨成 200 目以下的合金粉, 以其为负极活性物质。按质量比 1 : 6 与羰基 Ni 粉混合, 冷压成  $\Phi 13mm$  的薄片作为电池负极, 以烧结  $NiOOH/Ni(OH)_2$  作正极, 正、负极之间用尼龙隔膜隔开, 浸泡于 6M KOH 溶液中组成负限制的模拟电池, 用 DC-5 电池测试仪测试电池性能。

本发明的贮氢合金具有显著优点, 用比较廉价的 MY、Gd、Ti 替代纯 Y, 解决了含 Mg 的 AB3 系列贮氢合金由于抗氧化能力弱难以用于快充型 MH-Ni 电池的难题。合金中价格较高的金属 Zr 和 Co 的用量少, 达到发明目的的同时, 兼顾降低原料成本。同时, 在制备方法上也考虑了成本因素。选择超音频或合适的高频, 利用贮氢合金与稀土—镁中间合金对某区间频率感应程度和表面趋肤电流密度等差异性, 将熔炼、固—液扩散、再熔炼和高温蒸馏结合起来, 较好的克服了单独用真空电弧炉或感应炉熔炼, 然后在电阻炉中固—液扩散时间长和熔炼过程中难以控制 Mg 全部蒸发的问题, 缩短了制备时间和降低了能耗。

#### 具体实施方式:

##### 实施例 1:

按化学式  $(ML_{1-a-b-c-d} Mg_a R_b Gd_c MY_d) Ni_{3.1-e-f} Al_e Co_f$  配比, 具体取  $R = Zr$ ,  $a = 0.15$ ,  $b = 0.08$ ,  $c = 0.04$ ,  $d = 0.08$ ,  $e = 0.15$ ,  $f = 0.1$ , Mg—MY 中间合金的配比 80wt%Mg—20wt%MY, 在真空电弧炉中, 投入 ML、Zr、Gd、Ni、Al、

Co 金属，在 Ar 气保护下正反熔炼 3 次，取出该合金破碎、研磨、过 200 目筛得到的合金粉，再与 Mg-MY 中间合金粉末混匀，在 Ar 气保护下，用超音频感应炉，控制合金在  $980^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$  进行固-液扩散 0.5 小时，再升温至  $1080^{\circ}\text{C} \pm 80^{\circ}\text{C}$  蒸馏出过量的 Mg，合金冷却、破碎、取样分析、研磨成 200 目以下的合金粉，按质量比 1 : 6 与羰基 Ni 粉混合，冷压成  $\Phi 13\text{mm}$  的薄片作为电池负极，以烧结  $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  作正极，正、负极之间用改性尼龙隔膜隔开，浸泡于 6M KOH 溶液中组成负限制的模拟电池，用 DC-5 电池测试仪测试电池性能。快速充电性能的测试条件为：充-放电电池外部温度  $=+30^{\circ}\text{C} \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ ，充电电流密度  $=1280\text{mA/g} \sim 2240\text{mA/g}$ ，放电电流密度  $=67\text{mA/g}$ ，放电截止电压  $V_{\text{stop}}=0.8\text{V}$ ；用不同充电电流密度充电至活化后的稳定容量，以同一放电电流密度放电所得到的电化学容量数据列于表 2。循环寿命试验的条件为：模拟电池浸泡在恒温水浴中，水温保持在  $+35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，设定  $I_{\text{C}}=I_{\text{d}}=240\text{mA/g}$ ，充电容限  $=90\%$  室温最大容量，放电截止电压  $V_{\text{stop}}=0.8\text{V}$ ；所获得的容量数据列于表 3。荷电实验在  $+30^{\circ}\text{C} \pm 1.5^{\circ}\text{C}$  下进行，荷电率 QH 按照公式  $QH=C_{\text{b}}/0.5(C_{\text{a}}+C_{\text{c}})$  计算，其中  $C_{\text{a}}$  为荷电前的末次放电容量， $C_{\text{b}}$  为荷电后开机首次放电容量， $C_{\text{c}}$  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 6 天；所得容量数据列于表 3。倍率放电性能测试在  $+16^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$  下进行，以  $I_{\text{C}}=145\text{mA/g}$  充电到最大容量，放电压限取  $V_{\text{s}}=0.8\text{V}$ ；所获倍率放电性能数据列于表 4。低温和高温放电性能测试条件为： $I_{\text{C}}=I_{\text{d}}=66\text{mA/g}$ ，充电后的电池放在低温冰箱中，控制冰箱温度为  $-35^{\circ}\text{C}$  冷冻 8 小时后放电；高温放电在恒温水浴中也间隔 8 小时，并保持水温  $+55^{\circ}\text{C}$ ，然后放电；放电截止电压  $V_{\text{stop}}=0.8\text{V}$ ；获得的对应数据列于表 4。

#### 对比例 1:

其余同实施例 1。取  $a=0.15$ ， $b=c=d=0$ ， $e=0.15$ ， $f=0.1$ ；即：(ML 0.85 Mg 0.15) Ni 2.85 Al 0.15 Co 0.1。超音频感应加热控制固-液扩散温度在  $750^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ ，扩散 3 小时。获得的对应性能数据列于表 2~4。

#### 对比例 2:

其余同实施例 1。取与对比例 1 中相同成分的合金粉投入 1M KOH 溶液中，加入 YC13 同时搅拌、静止、澄清、倾倒出澄清液、蒸馏水洗涤、过滤、室温高真空脱水，保持沉淀出的  $\text{Y}(\text{OH})_3$  占所投入合金粉重量的 2.5%，然后与导电 Ni

粉混合等制备出负极片进行后续测试；获得的对应性能数据列于表 2~4。

#### 实施例 2:

其余同实施例 1。取 R=Ti，a=0.24，b=0.08，c=0.03，d=0.04，e=0.15，f=0.1。超音频感应加热控制固-液扩散温度在 750℃±15℃，扩散 3 小时；所获得性能指标分别列于表 2~4。

#### 实施例 3:

其余同实施例 1。取 R=Zr，a=0.12，b=0.07，c=0.05，d=0.06，e=0.08，f=0.15。超音频感应加热控制固-液扩散温度在 800℃±15℃，扩散 1.5 小时。所获得性能指标分别列于表 2~4。

#### 实施例 4:

其余同实施例 1。取 R=Zr，a=0.20，b=0.04，c=0.04，d=0.08，e=0.28，f=0.06。超音频感应加热控制固-液扩散温度在 900℃±15℃，扩散 0.25 小时。所获得性能指标分别列于表 2~4。

#### 实施例 5:

其余同实施例 1。取 R=Ti，a=0.24，b=0.04，c=0.03，d=0.04，e=0.08，f=0.15。超音频感应加热控制固-液扩散温度在 850℃±15℃，扩散 2 小时。所获得性能指标分别列于表 2~4。

#### 实施例 6:

其余同实施例 1。取 R=Ti，a=0.12，b=0.07，c=0.06，d=0.05，e=0.28，f=0.06。超音频感应加热控制固-液扩散温度在 900℃±15℃，扩散 1 小时。所获得性能指标分别列于表 2~4。

表 1: 依照本发明原理制备出合金的实施例和对比例的合金成分表

实施例和对比例	合金成分
实施例 1:	(ML 0.65 Mg 0.15 Zr 0.08 Gd 0.04 MY0.08 ) Ni 2.85 Al 0.15 Co 0.10
对比例 1:	(ML 0.85 Mg 0.15) Ni 2.85 Al 0.15 Co 0.10
对比例 2:	(ML 0.85 Mg 0.15) Ni 2.85 Al 0.15 Co 0.10 [表面沉淀 Y(OH) <sub>3</sub> ]
实施例 2:	(ML 0.61 Mg0.24 Ti 0.08 Gd 0.03 MY0.04 ) Ni 2.85 Al 0.15 Co 0.10
实施例 3:	(ML 0.70 Mg0.12 Zr 0.07 Gd 0.05 MY 0.06 ) Ni 2.87 Al 0.08 Co 0.15
实施例 4:	(ML 0.70 Mg 0.20 Zr 0.04 Gd 0.04 MY 0.08 ) Ni 2.76 Al 0.28 Co 0.06
实施例 5:	(ML 0.65 Mg 0.24 Ti 0.04 Gd 0.03 MY 0.04 ) Ni 2.87 Al 0.08 Co 0.15
实施例 6:	(ML 0.70 Mg 0.12 Ti 0.07 Gd 0.06 MY 0.05 ) Ni 2.76 Al 0.28 Co 0.06

表 2: 实施例与对比例在不同充电电流密度  $I_c$  下的放电容量. mAh/g

实施例 对比例	$I_c=1280$ mA/g	$I_c=1600$ mA/g	$I_c=1920$ mA/g	$I_c=2240$ mA/g
实施例 1:	264	256	241	229
对比例 1:	276	267	257	233
对比例 2:	272	260	251	229
实施例 2:	255	243	233	211
实施例 3:	271	262	244	234
实施例 4:	269	254	233	212
实施例 5:	263	251	237	214
实施例 6:	259	246	228	207

表 3: 实施例与对比例在不同循环次数下的放电容量 (mAh/g) 与荷电性能 (%)

实施例 对比例	不同循环次数下的放电容量 mAh/g				荷电 %
	100 周期	200 周期	300 周期	400 周期	
实施例 1:	304	286	261	240	85.3
对比例 1:	318	247	181	126	70.1
对比例 2:	321	261	226	179	74.3
实施例 2:	294	271	249	224	82.4
实施例 3:	279	254	237	208	78.2
实施例 4:	282	279	254	246	69.2
实施例 5:	274	263	241	215	80.5
实施例 6:	266	253	231	202	79.2

表 4: 实施例和对比例的倍率放电性能与高、低温放电性能 mAh/g

实施例 对比例	不同放电电流密度下的放电容量 mAh/g			高、低温放电性能 mAh/g	
	$I_d=500$ mA/g	$I_d=1000$ mA/g	$I_d=1500$ mA/g	-35℃	+55℃
实施例 1:	302	271	230	201	264
对比例 1:	315	273	246	204	266
对比例 2:	318	277	233	192	259
实施例 2:	291	270	247	189	254
实施例 3:	282	260	237	178	247
实施例 4:	286	268	248	194	248
实施例 5:	279	256	241	187	234
实施例 6:	278	252	231	169	229