

[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 C22C 1/02

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99109925.7

[43] 公开日 2001 年 4 月 11 日

[11] 公开号 CN 1290970A

[22] 申请日 1999.6.24 [21] 申请号 99109925.7

[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 于先进 吴耀明 苏 锵

[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 氢 - 镍电池稀土拉维斯相合金负极材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于氢 - 镍电池稀土拉维斯相合金负极材料的制备方法。该方法以稀土金属镧, 去除杂质后, 与镍、钴、锰、铝按如下配比:  $\text{LaNi}_{2+\delta} \text{Co}_{0.05-0.15} \text{Mn}_{0.05-0.15} \text{Al}_{0.05-0.10}$ ,  $\delta = 0-0.25$ , 氩气中用真空电弧熔炼、冷却破碎后经研磨或高能球磨, 取合金粉作为氢 - 镍电池负极材料, 负极的电池容量 290 ~ 300mAh/g, 以 75mA/g 充放电 100 次后, 以 75mA /g 充电、230mA/g 放电, 循环 50 次, 其放电容量达 210mAh/ g 稳定不变。

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

知识产权出版社出版

## 权利要求书

---

1. 一种氢-镍电池稀土拉维斯相合金负极材料的制备方法, 其特征在于以纯度为 3 N 的稀土金属镧, 在 1 6 0 0 ~ 1 8 0 0 °C 真空电弧熔炼去除间隙杂质后, 与镍、钴、锰、铝按如下配比:  $\text{La Ni}_{2+\delta}\text{Co}_{0.05-0.15}\text{Mn}_{0.05-0.15}\text{Al}_{0.05-0.10}$ ,  $\delta = 0 \sim 0.25$ , 氩气中用真空电弧熔炼 3 次, 冷却破碎后经研磨或高能球磨, 取 3 0 0 目以下合金粉, 作为氢-镍电池负极材料, 其电化学容量为 2 9 0 ~ 3 0 0 mAh/g。

## 说 明 书

### 氢-镍电池稀土拉维斯相合金负极材料的制备方法

本发明属于氢-镍电池稀土拉维斯相合金负极材料的制备方法。

氢-镍电池以其比能量高、无记忆效应、耐过充电性能好、环境适应性强而称为绿色电池。以  $\text{LaNi}_5$  为代表的  $\text{AB}_5$  型负极与  $\text{NiOOH}$  为正极组成的氢-镍电池，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。氢-镍电池  $\text{AB}_5$  型负极材料中，A 代表富镧或富铈混合稀土，以镍、钴、锰、铝、铬和铜组成的 B，成为 A 与 B 非整比的  $\text{Mm}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Al})_{5+\delta}$ ，Mm 代表富镧或富铈混合稀土金属， $0 < \delta < 1$ 。但是， $\text{AB}_5$  型负极材料有其固有的缺点，如放电容量较低，理论值  $3.48 \text{ mAh/g}$ ，对气体敏感等。Zr 基或 Ti 基  $\text{AB}_2$  型负极材料放电容量较高，理论值  $4.82 \text{ mAh/g}$ ，但倍率放电性能令人失望和“活化”困难是其明显缺点。关于  $\text{AB}_2$  型稀土拉维斯相合金作为氢-镍电池负极材料的研究，仅有 Hiroshi Miyamura 和 Toshikatsu Iwasak 等人，在氩气中用真空电弧熔炼法制备  $\text{CeNi}_2$  和  $\text{PrNi}_2$ ；用铜滚轴甩带法(melt-spinning)制备  $\text{LaNi}_2$  和  $\text{MmNi}_2$ ，其最大放电容量分别为： $8.1 \text{ mAh/g}$ ， $7.1 \text{ mAh/g}$ ， $7.0 \text{ mAh/g}$ ，和  $6.1 \text{ mAh/g}$  [J. Less-Common Metals, 172-174(1991), 1205-1210]。

本发明的目的是提供一种氢-镍电池稀土拉维斯相合金负极材料的制备方法，该方法以稀土金属镧为 A 元素，并经真空熔炼去除间隙杂质后，与 B 元素镍、钴、锰、铝，经真空电弧熔炼制备的稀土拉维斯相合金作为氢-镍电池负极材料，具有放电容量高，易“活化”，倍率放电性能好的特点。

以稀土金属镧作为 A 元素，以镍、钴、锰、铝作为 B 元素，使得平均原子半径比  $r_A/r_B$  接近形成 Laves 相合金的理论值 1.225。由此形成立方结构  $\text{AB}_2$  型 Laves 相合金，理论放电容量  $4.11 \text{ mAh/g}$ 。这种  $\text{AB}_2$  型金属间化合物不易微粉化，因而具有更长的循环寿命；组成元素的氢化物容易解

离，因而易“活化”。

本发明以纯度为 3 N 的稀土金属镧，在 1 6 0 0 ~ 1 8 0 0 °C 真空电弧熔炼去除间隙杂质后，与镍、钴、锰、铝按如下配比： $\text{La Ni}_{2+\delta}\text{Co}_{0.05-0.15}\text{Mn}_{0.05-0.15}\text{Al}_{0.05-0.10}$ ， $\delta = 0 \sim 0.25$ ，氩气中用真空电弧熔炼 3 次，冷却破碎后经研磨或高能球磨，取 3 0 0 目以下合金粉，作为氢—镍电池负极材料，其电化学容量为 2 9 0 ~ 3 0 0 mAh/g。

本发明充分利用  $\text{AB}_2$  型 Laves 相合金具有较大的放电容量的优点，扬弃 Zr 基或 Ti 基  $\text{AB}_2$  型合金“活化”困难，倍率放电性能差的缺点；吸取  $\text{AB}_5$  型合金“活化”较易的优点，扬弃放电容量较低的缺点。进行成分和结构优化，研制放电容量高、易“活化”、倍率放电性能好的氢—镍电池负极材料。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：

金属镧在 1 6 0 0 °C 真空电弧熔炼去除间隙杂质后，与镍、钴、锰、铝按  $\text{La Ni}_2\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05}$  配比，氩气中用真空电弧熔炼 3 次，经冷却破碎，取研磨或高能球磨的合金粉 0.3 g，添加 2 g Ni 粉，在 8 T/cm<sup>2</sup> 压力下冷压成  $\Phi$ 20mm、厚 1.5 mm 的薄片，在 6M 的 KOH 溶液中，以 75mA/g 电流充放电，放电截止电压 1V，测定其放电容量为 290mAh/g。

实施例 2：

金属镧在 1 8 0 0 °C 真空电弧熔炼去除间隙杂质后，与镍、钴、锰、铝按  $\text{La Ni}_{2.25}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05}$  配比，用和实施例 1 相同的方法，测定其放电容量为 2 9 5 mAh/g。

实施例 3：

金属镧在 1 7 0 0 °C 真空电弧熔炼去除间隙杂质后，与镍、钴、锰、铝按  $\text{La Ni}_{2.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.10}$  配比，用和实施例 1 相同的方法，测定其放电容量为 2 9 0 mAh/g。

实施例 4：

金属镧在 1 7 0 0 °C 真空电弧熔炼去除间隙杂质后，与镍、钴、锰、

铝按  $\text{La Ni}_{2.25}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.10}$  配比，用和实施例 1 相同的方法，测定其放电容量为 295 mAh/g。

实施例 5：

金属镧在 1700 °C 真空电弧熔炼去除间隙杂质后，与镍、钴、锰、铝按  $\text{La Ni}_{2.15}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.05}$  配比，用和实施例 1 相同的方法，测定其放电容量为 300 mAh/g。在 75 mA/g 电流充放电循环 100 次后，以 75 mA/g 电流充电，以 230 mA/g 电流放电，其放电容量为 210 mAh/g，且经 50 次循环放电容量稳定，无下降趋势。