

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/38

C22C 1/02

B22F 9/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 03108016.2

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1204640C

[22] 申请日 2003.4.15 [21] 申请号 03108016.2

[71] 专利权人 兰州理工大学

地址 730050 甘肃省兰州市兰州市兰工坪 85 号

[72] 发明人 罗永春 阎汝煦 王大辉 杨妹娟
康 龙 陈剑虹

审查员 武绪丽

[74] 专利代理机构 兰州振华专利代理有限责任公
司

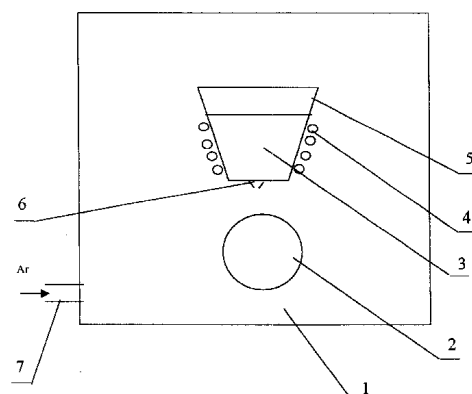
代理人 董 斌

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称 过化学计量比 LaNi_5 基无钴贮氢合金
电极材料及其制备方法

[57] 摘要

过化学计量比 LaNi_5 基无钴贮氢合金电极材料及其制备方法，其材料组成的分子式为： $\text{LaNi}_{4.75}\text{Mn}_{1.25}$ ，将以上成分的元素放在坩埚中，抽真空后再充入惰性气体，进行熔炼，将熔炼后所得铸锭放入快速凝固装置进行重熔，将重熔的合金熔体浇在快速旋转的辊轮上，将熔体甩成薄片，进行快速凝固，然后将薄片压制成块状，经热处理后再机械研磨成粉末，然后将粉末置于浓碱性溶液中浸泡，最后将粉末过滤出来，冲洗后烘干。



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

- 1、过化学计量比 LaNi_5 基无钴贮氢合金电极材料，其材料组成的分子式为： $\text{LaNi}_{4.75}\text{Mn}_{1.25}$ 。
- 2、过化学计量比 LaNi_5 基无钴贮氢合金电极材料制备方法，按权利要求 1 所述成分的组成进行配比，并将上述组成元素放在坩埚中，抽真空后再充入惰性气体，进行熔炼，其特征在于将熔炼后所得铸锭放入快速凝固装置进行重熔，将重熔的合金熔体浇在快速旋转的辊轮（2）上，由辊轮（2）将熔体甩成薄片，进行快速凝固，然后将薄片压制成块状，放入热处理炉中，将热处理炉抽真空并充入惰性气体，升温至 $900 - 1100^\circ\text{C}$ 保温 $10 - 24$ 小时，然后淬火冷却至室温；或在热处理炉抽真空并充入惰性气体后，升温至 $400 - 500^\circ\text{C}$ ，保温 $2 - 10$ 小时，然后随炉冷却至室温；将经热处理后的块状合金机械研磨成粉末，然后将粉末置于浓碱性溶液中浸泡，最后将粉末过滤出来，冲洗后烘干。
- 3、根据权利要求 2 所述的过化学计量比 LaNi_5 基无钴贮氢合金电极材料制备方法，其特征是在坩埚中抽真空至 $2.0 \times 10^{-1} - 2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，惰性气体采用氩气，充氩气至 $0.05 - 0.12 \text{Mpa}$ ，在热处理炉抽真空至 $2.0 \times 10^{-1} - 2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，惰性气体采用氩气；充氩气至 $0.05 - 0.15 \text{Mpa}$ ，将块状合金机械研磨后筛选出 $200 - 300$ 目的粉末，置于浓度为 $6 - 8 \text{ mol/L}$ 的 KOH 碱性溶液中浸泡 2 小时，机械研磨采用球磨方法，球料比为： $4:1 - 10:1$ ，球磨罐中抽真空至 $1 \times 10^{-1} - 6 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ，充氩气至 $0.05 - 0.25 \text{Mpa}$ ，球磨 $1 - 4$ 小时。

过化学计量比 LaNi_5 基无钴贮氢合金电极材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及用于贮氢的功能材料。

背景技术

目前改善 CaCu_5 型稀土-镍基贮氢电极合金材料寿命的主要方法有：在合金中添加取代元素，如以 Zr 、 Ce 、 Nd 、 Ti 等元素部分取代 LaNi_5 中的 La ，以 Co 、 Mn 、 Al 、 Si 等元素部分取代 LaNi_5 中的 Ni ，其中钴元素的添加和取代对稳定合金电极寿命至关重要，一般占元素的取代量为 $5 \sim 10\% \text{ wt}$ ，而其成本却占了合金材料成本的 $30 \sim 60\%$ 。另一种降低钴元素的方法是将低钴含量的化学计量比 AB_5 合金进行快淬，得到晶粒细小、组织成分均匀的合金，该合金具有较好的电极循环稳定性，但随之电极容量降低。因此开发低钴或无钴 AB_5 型稀土贮氢合金的研究主要是解决循环稳定性问题。国外研究发现非化学计量比无钴合金 $\text{La}(\text{NiM})_{5+X}$ (M 为 Cu 、 Mn ， $X=0.4-1$) 经高温长时间退火 (1000°C ，7 天) 后得到的单相组织结构合金具有优良的电极循环稳定性，其电极容量为 $275-320\text{mAh/g}$ ，但该方法由于所需高温退火时间过长而无法实际应用。

发明内容

本发明的目的是优化合金成分，缩短退火时间，制备电极循环稳定性良好的电极材料。

过化学计量比 LaNi_5 基无钴贮氢合金电极材料及其制备方法，其材料组成的分子式为： $\text{LaNi}_{4.75}\text{Mn}_{1.25}$ 。

本发明的制备方法是将以上所述成分的元素放在坩埚中，抽真空后再充入惰性气体，进行熔炼，其特征在于将熔炼后所得铸锭放入快速凝固装置进行重熔，将重熔的合金熔体浇在快速旋转的辊轮 2 上，由辊轮 2 将熔体甩成薄片，进行快速凝固，然后将薄片压制成块状，放入热处理炉中，将热处理炉抽真空并充入惰性气体，升温至 $900-1100^\circ\text{C}$ 保温 $10-24$ 小时，然后淬火冷却至室温；或在热处理炉抽真空并充入惰性气体后，升温至 $400-500^\circ\text{C}$ ，保温 $2-10$ 小

时, 然后随炉冷却至室温; 将经热处理后的块状合金机械研磨成粉末, 然后将粉末置于浓碱性溶液中浸泡, 最后将粉末过滤出来, 冲洗后烘干。

在坩埚中抽真空至 2.0×10^{-1} - 2×10^{-3} Pa, 惰性气体采用氩气, 充氩气至 0.05-0.12Mpa, 在热处理炉抽真空至 2.0×10^{-1} - 2×10^{-3} Pa, 惰性气体采用氩气; 充氩气至 0.05-0.15Mpa, 将块状合金机械研磨后筛选出 200-300 目的粉末, 置于浓度为 6-8 mol/L 的 KOH 碱性溶液中浸泡 2 小时, 机械研磨采用球磨方法, 球料比为: 4: 1-10: 1, 球磨罐中抽真空至 1×10^{-1} - 6×10^{-2} Pa, 充氩气至 0.05-0.25Mpa, 球磨 1-4 小时。

本发明的优点在于, 由于合金微结构不同于常规化学计量比 AB_5 型稀土-镍基合金, 即合金结构中某些 La 原子占位结点被 B 端原子对占据, 明显提高了合金的机械性能和抗吸放氢粉化能力, 从而在不含钴元素的合金化条件下能改善和提高合金充放电循环寿命。

附图说明

图 1 是本发明快速凝固装置的结构示意图。

具体实施例

本发明的材料组成的分子式为: $LaNi_{4.75}Mn_{1.25}$ 。

如图 1 所示, 本发明的快速凝固装置是由真空室 1、滚轮 2、坩埚 5、感应加热线圈 4 构成, 通过通气孔 7 向真空室 1 通入氩气, 将熔炼后所得铸锭放入坩埚 5 中进行重熔, 将重熔的合金熔体 3 通过浇注孔 6 浇在快速旋转的滚轮 2 上, 由滚轮 2 将熔体甩成薄片, 进行快速凝固。快速凝固装置通用于下列四个实施例。

实施例一

本发明的合金组成(重量百分比)为: 稀土镧元素为 28.56%, 镍为 57.32%, 锰为 14.12% 进行配料, 置于电弧炉中的水冷铜坩埚中进行电弧熔炼, 抽真空至 4×10^{-3} Pa, 充氩气至 0.08MPa, 在电弧电压为 50 伏、电流为 300 安培的条件下反转熔炼 3 次。在快速凝固装置中将熔炼铸态合金重新熔化后进行甩带, 快速凝固成合金薄片, 然后抽真空至 4×10^{-3} Pa, 充入氩气至 0.1MPa, 升温至 1000℃保温 20 小时后淬火冷却至室温。将所得合金用机械制粉法制成粉末, 即接球料比 6: 1, 将块状合金装在球磨罐中, 抽真空至 6×10^{-2} Pa, 充氩

气至 0.1MPa, 球磨 1 小时, 粉碎至 $40 \sim 70 \mu\text{m}$, 制成 AB_6 型合金- $\text{LaNi}_{4.75}\text{Mn}_{1.25}$, 是一种单相组织贮氢电极合金, 其最大放电容量为 310mAh/g, 经 150 次连续充放电循环后, 可保持起始容量的 90%。

实施例二

其合金组织、制备方法及条件与实施例一基本相同, 不同之处是快速凝固后直接进行表面处理, 即将块状合金机械研磨成粉末, 然后将粉末置于碱性溶液中浸泡, 最后将粉末过滤出来, 冲洗后烘干。按此工艺方法制得 AB_6 型 $\text{LaNi}_{4.75}\text{Mn}_{1.25}$ 合金, 其放电容量为 270mAh/g, 经 150 次放电循环后, 其容量降至起始容量的 97 %。

实施例三

合金组成(重量百分比)为: La27.76%、Ni48.69%、Cu5.8%、Sn4.74%、Mn13.72%, 其制备方法及条件与实施例一完全相同, 制成 AB_6 型 $\text{La}(\text{NiCuSnMn})_6$ 合金, 其放电容量为 270mAh/g, 经 150 次放电循环后, 其容量降至起始容量的 97%。

实施例四

合金组成(重量百分比)为由 La、Ce、Pr 和 Nd 元素组成的富 La 的混合稀土金属, 其重量百分比为 33.23%, Ni49.23%、Co10.44%、Al1.91%、Mn5.19%, 其制备方法及条件与实施例一基本相同, 不同之处是在快速凝固后的热处理工艺为: 在 1000°C 退火 10 小时后随炉冷却, 制成 AB_5 型 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.2}\text{Pr}_{0.3}\text{Ni}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}$ 合金。其放电容量为 298mAh/g, 经 150 次充放电循环后可保持其起始最大容量的 96 %。

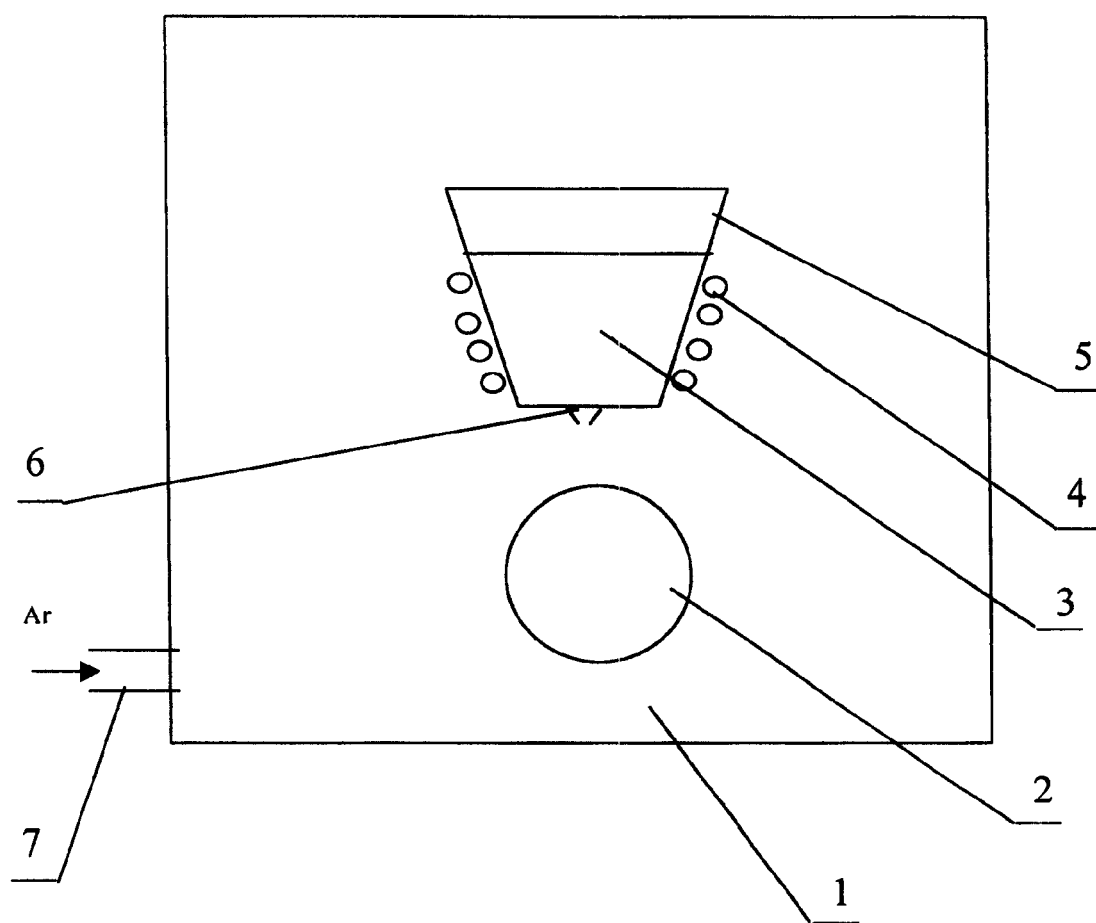


图 1.