



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114703400 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210433973.9

G22F 1/02 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.24

G21D 9/46 (2006.01)

(71) 申请人 包头稀土研究院

G22C 1/02 (2006.01)

地址 014030 内蒙古自治区包头市稀土高新区黄河大街36号

B22D 11/06 (2006.01)

申请人 瑞科稀土冶金及功能材料国家工程研究中心有限公司

C01B 3/00 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

(72) 发明人 王利 张旭 李金 李宝犬 徐津 赵玉园 周淑娟 熊玮 闫慧忠

(74) 专利代理机构 北京悦成知识产权代理事务所(普通合伙) 11527

专利代理师 樊耀峰 安平

(51) Int. Cl.

G22C 19/03 (2006.01)

G22F 1/10 (2006.01)

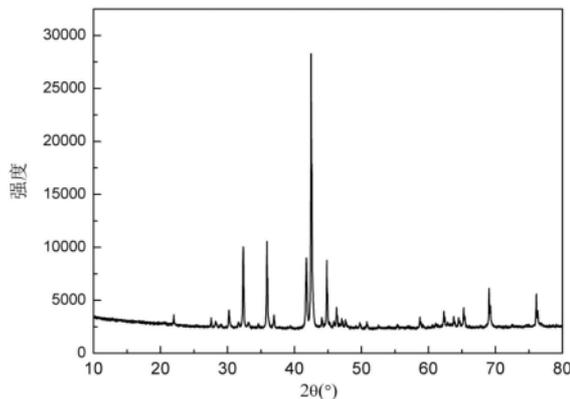
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型稀土-钇-镍系储氢合金、电池及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型稀土-钇-镍系储氢合金、电池及制备方法。该A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型稀土-钇-镍系储氢合金具有RE<sub>x</sub>Y<sub>3-x</sub>Ni<sub>y</sub>M<sub>z</sub>的组成:其中,Y为钇元素,Ni为镍元素,RE选自La、Ce、Pr、Nd、Sm和Gd元素中的一种或多种;M选自Mn、Al、Cu、Fe和Co元素中的一种或多种;其中,x、3-x、y、z分别表示RE、Y、Ni和M的摩尔系数;其中,0.75<x≤1.2;0.55<z≤1.4且11.0≤y+z≤12.0;所述储氢合金的相结构为单相A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型超堆垛结构,该结构仅由AB<sub>5</sub>亚晶胞和AB<sub>2</sub>亚晶胞堆垛而成;其中,AB<sub>5</sub>亚晶胞的c轴平均长度为4.0023~4.0356 Å,AB<sub>2</sub>亚晶胞的c轴平均长度为4.0167~4.1273 Å。本发明的储氢合金具有单相A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型超堆垛结构。



1. 一种 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金,其特征在于,其具有式(1)表示的组成:



其中,Y为钇元素,Ni为镍元素,RE选自La、Ce、Pr、Nd、Sm和Gd元素中的一种或多种;M选自Mn、Al、Cu、Fe和Co元素中的一种或多种;

其中,x、3-x、y、z分别表示RE、Y、Ni和M的摩尔系数;

其中, $0.75 < x \leq 1.2$ ;  $0.55 < z \leq 1.4$ 且 $11.0 \leq y+z \leq 12.0$ ;

所述储氢合金的相结构为单相 $A_5B_{19}$ 型超堆垛结构,该结构仅由 $AB_5$ 亚晶胞和 $AB_2$ 亚晶胞堆垛而成;其中, $AB_5$ 亚晶胞的c轴平均长度为 $4.0023 \sim 4.0356 \text{ \AA}$ , $AB_2$ 亚晶胞的c轴平均长度为 $4.0167 \sim 4.1273 \text{ \AA}$ 。

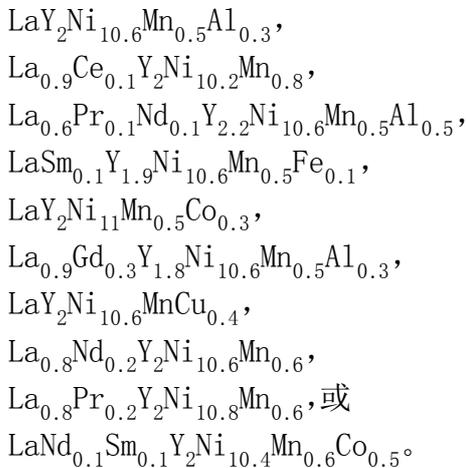
2. 根据权利要求1所述的储氢合金,其特征在于,所述储氢合金的相结构中不含 $A_2B_7$ 型和 $AB_5$ 型。

3. 根据权利要求1所述的储氢合金,其特征在于,以Cu-K $\alpha$ 为射线源对所述储氢合金进行X射线衍射测定,在以衍射角 $2\theta$ 为横轴,衍射角 $2\theta$ 的单位为 $^\circ$ ,以检测强度为纵轴制作的X射线衍射图中,在 $35^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$ 的范围内的最强衍射峰强度作为 $I_A$ ,在 $31^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$ 的范围内的最强衍射峰强度作为 $I_B$ , $I_A$ 与 $I_B$ 的比值满足以下关系式:

$$0.87 \leq I_A/I_B \leq 2.67。$$

4. 根据权利要求3所述的储氢合金,其特征在于,所述储氢合金中不含Mg、Zr和Ti元素。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的储氢合金,其特征在于,其具有如下式之一表示的组成:



6. 根据权利要求1~5任一项所述的 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

根据式(1)所示的组成准备原料;利用中频感应熔炼-快淬工艺制备合金片;将合金片置于热处理装置中进行分段热处理,自然冷却,得到 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金;

其中,分段热处理包括:以 $9 \sim 16^\circ\text{C}/\text{min}$ 的第一升温速率从室温升至 $680 \sim 720^\circ\text{C}$ ,再以 $4.5 \sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的第二升温速率升至 $830 \sim 870^\circ\text{C}$ ,保温 $20 \sim 40\text{min}$ ;接着以 $4.5 \sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的第三升温速率升温至 $935 \sim 960^\circ\text{C}$ ,保温 $20 \sim 40\text{min}$ ;再以 $1 \sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的第四升温速率升温至 $1030 \sim 1150^\circ\text{C}$ ,保温 $20 \sim 23\text{h}$ 。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述中频感应熔炼-快淬工艺包括以

下步骤:将原料置入熔炼炉,抽真空至绝对真空度为5Pa以下,充入惰性气体至相对真空度为0.05~0.06MPa进行熔炼保护;升温至原料全部熔化后再精炼2~4min,然后将熔融液体通过通有冷却水的旋转铜辊冷却,得到合金片;其中,旋转铜辊的线速度为3~5m/s。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述合金片的厚度为0.15~1.0mm。

9. 根据权利要求6~8任一项所述的制备方法,其特征在于,分段热处理前,将热处理装置抽真空至绝对真空度为0.2Pa以下,然后充入0.045~0.055MPa的惰性气体。

10. 一种电池,包括权利要求1~5任一项所述的 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金。

## A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型稀土-钇-镍系储氢合金、电池及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型稀土-钇-镍系储氢合金、电池及制备方法。

### 背景技术

[0002] 一方面,La-Mg-Ni系储氢合金由于具有高的放电容量受到了人们的广泛关注。但La-Mg-Ni合金的一个重要问题是产业化问题,这主要是由于该系合金含有低熔点并极易挥发的镁元素,用传统的真空感应熔炼法难以控制合金成分,且挥发的镁粉容易引起爆炸,使得合金难以形成规模化生产,因而开发不含镁元素的高容量储氢合金具有重要的意义。

[0003] 另一方面,La-Mg-Ni系储氢合金是由一定数目的[AB<sub>5</sub>]和[AB<sub>2</sub>]亚单元沿c轴方向堆垛起来的超堆垛结构合金。La-Mg-Ni系储氢合金由于堆垛亚单元数目的不同而分为不同类型:AB<sub>3</sub>型,A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>型和A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型。每种类型的超堆垛结构又根据其包含的[A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>]亚单元类型的不同,分为2H型和3R型。研究还发现,不同超堆垛结构相之间的作用可以影响合金的电化学性能,而合金复杂的相结构使人们很难确定某一特定超堆垛结构相特性,也很难确定其对合金电化学性能的影响。CN108493436A公开了一种2H型A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>超堆垛结构La-M-Mg-Ni基四元储氢合金电极材料,其化学组成为La<sub>x</sub>M<sub>y</sub>Mg<sub>z</sub>Ni<sub>r</sub>,其中,式中x、y、z、r为各原子比,且0.6≤x≤0.7、0.1≤y≤0.2、0.1≤z≤0.20、3.70≤r≤3.85;所述M为稀土元素Pr、Nd、Sm或Gd中的一种。该贮氢合金电极材料为含有金属元素Mg以及具有2H型A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>超堆垛结构的合金材料。

[0004] 因此,人们经过研究和实验发现不含镁元素的La-Y-Ni系储氢合金,且该储氢合金具有良好的活化性能、倍率放电能力、充放电或吸放氢循环稳定性。

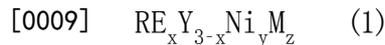
[0005] 例如,CN104532062A公开了一种钇-镍稀土系储氢合金,该储氢合金的通式为RE<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>Ni<sub>z-a-b</sub>Mn<sub>a</sub>Al<sub>b</sub>,RE为La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd中的一种或几种元素;x>0,y≥0.5,x+y=3;12.5≥z≥11;5.5≥a+b>0。CN104152749A公开了一种添加锆、钛元素的A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型稀土-钇-镍系储氢合金,RE为La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd中的一种或几种元素;M为Cu、Fe、Co、Sn、V、W中的一种或几种元素;x>0,y≥0.5,x+y=3;12.5≥z≥14;4≥a+b>0,3.5≥c≥0,2.5≥A+B>0。以上储氢合金虽然都不含Mg元素,都为A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型,但仍不是单相超堆垛结构。

[0006] 此外,研究发现,La-Y-Ni系储氢合金与La-Mg-Ni合金类似,通常也为多相结构,包括AB<sub>3</sub>、A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>、A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>、AB<sub>5</sub>等多种相,相组成对其电化学性能也具有较大的影响。目前研究较多的为A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>型La-Y-Ni系储氢合金,并有报道已经可以制备出单相A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>型La-Y-Ni系储氢合金。但目前还未见有单相A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型稀土-钇-镍系储氢合金的报道。

### 发明内容

[0007] 有鉴于此,本发明的一个目的在于提供一种A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型稀土-钇-镍系储氢合金,该储氢合金的相结构为单相A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型超堆垛结构,该结构仅由AB<sub>5</sub>亚晶胞和AB<sub>2</sub>亚晶胞堆垛而成。进一步地,AB<sub>5</sub>亚晶胞的c轴平均长度为4.0023~4.0356 Å,AB<sub>2</sub>亚晶胞的c轴平均长度为4.0167~4.1273 Å。本发明的另一个目的在于提供上述储氢合金的制备方法。本发明的再一个目的在于提供一种电池。本发明采用如下技术方案实现上述目的。

[0008] 一方面,本发明提供一种 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金,其具有式(1)表示的组成:



[0010] 其中,Y为钇元素,Ni为镍元素,RE选自La、Ce、Pr、Nd、Sm和Gd元素中的一种或多种;M选自Mn、Al、Cu、Fe和Co元素中的一种或多种;

[0011] 其中,x、3-x、y、z分别表示RE、Y、Ni和M的摩尔系数;

[0012] 其中, $0.75 < x \leq 1.2$ ;  $0.55 < z \leq 1.4$ 且 $11.0 \leq y+z \leq 12.0$ ;

[0013] 所述储氢合金的相结构为单相 $A_5B_{19}$ 型超堆垛结构,该结构仅由 $AB_5$ 亚晶胞和 $AB_2$ 亚晶胞堆垛而成;其中, $AB_5$ 亚晶胞的c轴平均长度为 $4.0023 \sim 4.0356 \text{ \AA}$ , $AB_2$ 亚晶胞的c轴平均长度为 $4.0167 \sim 4.1273 \text{ \AA}$ 。

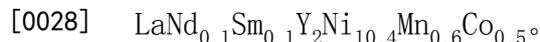
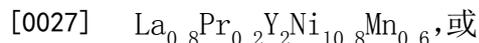
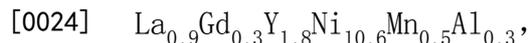
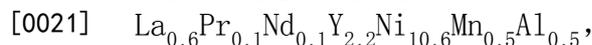
[0014] 根据本发明所述的储氢合金,优选地,所述储氢合金的相结构中不含 $A_2B_7$ 型和 $AB_5$ 型。

[0015] 根据本发明所述的储氢合金,优选地,以Cu-K $\alpha$ 为射线源对所述储氢合金进行X射线衍射测定,在以衍射角 $2\theta$ 为横轴,衍射角 $2\theta$ 的单位为 $^\circ$ ,以检测强度为纵轴制作的X射线衍射图中,在 $35^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$ 的范围内的最强衍射峰强度作为 $I_A$ ,在 $31^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$ 的范围内的最强衍射峰强度作为 $I_B$ , $I_A$ 与 $I_B$ 的比值满足以下关系式:

$$[0016] 0.87 \leq I_A/I_B \leq 2.67。$$

[0017] 根据本发明所述的储氢合金,优选地,所述储氢合金中不含Mg、Zr和Ti元素。

[0018] 根据本发明所述的储氢合金,优选地,其具有如下式之一表示的组成:



[0029] 另一方面,本发明还提供如上所述的 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金的制备方法,包括如下步骤:

[0030] 根据式(1)所示的组成准备原料;利用中频感应熔炼-快淬工艺制备合金片;将合金片置于热处理装置中进行分段热处理,自然冷却,得到 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金;

[0031] 其中,分段热处理包括:以 $9 \sim 16^\circ\text{C}/\text{min}$ 的第一升温速率从室温升至 $680 \sim 720^\circ\text{C}$ ,再以 $4.5 \sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的第二升温速率升至 $830 \sim 870^\circ\text{C}$ ,保温 $20 \sim 40\text{min}$ ;接着以 $4.5 \sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的第三升温速率升温至 $935 \sim 960^\circ\text{C}$ ,保温 $20 \sim 40\text{min}$ ;再以 $1 \sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的第四升温速率升温至 $1030 \sim 1150^\circ\text{C}$ ,保温 $20 \sim 23\text{h}$ 。

[0032] 根据本发明所述的制备方法,优选地,所述中频感应熔炼-快淬工艺包括以下步

骤：将原料置入熔炼炉，抽真空至绝对真空度为5Pa以下，充入惰性气体至相对真空度为0.05~0.06MPa进行熔炼保护；升温至原料全部熔化后再精炼2~4min，然后将熔融液体通过通有冷却水的旋转铜辊冷却，得到合金片；其中，旋转铜辊的线速度为3~5m/s。

[0033] 根据本发明所述的制备方法，优选地，所述合金片的厚度为0.15~1.0mm。

[0034] 根据本发明所述的制备方法，优选地，分段热处理前，将热处理装置抽真空至绝对真空度为0.2Pa以下，然后充入0.045~0.055MPa的惰性气体。

[0035] 再一方面，本发明还提供一种电池，包括如上所述的 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金。

[0036] 本发明的 $A_5B_{19}$ 型储氢合金的相结构为单相 $A_5B_{19}$ 型超堆垛结构，该结构仅由 $AB_5$ 亚晶胞和 $AB_2$ 亚晶胞堆垛而成； $AB_5$ 亚晶胞的c轴平均长度为 $4.0023 \sim 4.0356 \text{ \AA}$ ， $AB_2$ 亚晶胞的c轴平均长度为 $4.0167 \sim 4.1273 \text{ \AA}$ 。进一步地，所述储氢合金的相结构中不含 $A_2B_7$ 型和 $AB_5$ 型。本发明通过控制分段热处理的升温速率、分段热处理温度以及分段保温时间可以获得单相 $A_5B_{19}$ 型超堆垛结构的储氢合金。此外，本发明通过控制合金片的厚度可以有利于单相 $A_5B_{19}$ 型的形成。

#### 附图说明

[0037] 图1为本发明的实施例4所得 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金的XRD衍射图。

[0038] 图2为对比例1-1所得的稀土-钇-镍系储氢合金的XRD衍射图。

#### 具体实施方式

[0039] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明，但本发明的保护范围并不限于此。

[0040] 在本发明中，绝对真空度表示容器中的实际压力。相对真空度表示容器压力与1个标准大气压的差值。惰性气体包括氮气或氩气等。

[0041] <储氢合金>

[0042] 本发明的 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金具有式(1)表示的组成：

[0043]  $RE_xY_{3-x}Ni_yM_z$  (1)

[0044] 本发明的储氢合金不含金属元素Mg、Zr和Ti。优选地，除了含有一些不可避免的杂质，本发明的储氢合金不再添加其他额外的成分。

[0045] 本发明的RE选自La、Ce、Pr、Nd、Sm和Gd元素中的一种或多种。在某些实施方案中，RE选自La、Ce、Pr、Nd、Sm和Gd元素中的一种。在另一些实施方案中，RE选自La、Ce、Pr、Nd、Sm和Gd元素中的两种。在再一些实施方案中，RE选自La、Ce、Pr、Nd、Sm和Gd元素中的三种。

[0046] 优选地，RE含有La。在某些实施方案中，RE含有La，且La为RE总摩尔数的50~100mol%，优选为60~100mol%，更优选为65~100mol%。在某些具体的实施方案中，RE为La和Ce的组合。在另一些具体的实施方案中，RE为La和Gd的组合。在再一些具体的实施方案中，RE为La、Pr和Nd的组合。在又一些具体的实施方案中，RE为La、Nd和Sm的组合。

[0047] x表示RE的摩尔系数， $0.75 < x \leq 1.2$ ，优选地， $0.8 \leq x \leq 1.2$ ；更优选地， $0.85 \leq x \leq 1.2$ 。

[0048] 在本发明中,Y为钇元素。 $3-x$ 表示Y的摩尔系数。

[0049] 在本发明中,M选自Mn、Al、Cu、Fe和Co元素中的一种或多种。优选地,M选自选自Mn、Al、Cu、Fe和Co元素中的一种或两种。更优选地,M含有Mn。

[0050] 在某些实施方案中,M含有Mn,且Mn为M总摩尔数的50~100mol%,优选为53~100mol%,更优选为54~100mol%。

[0051] 在某些具体实施方案中,M为Mn。在另一些具体的实施方案中,M为Mn和Al的组合。在再一些具体的实施方案中,M为Mn和Fe的组合。在又一些具体的实施方案中,M为Mn和Co的组合。在其他又一些具体的实施方案中,M为Mn和Cu的组合。

[0052]  $z$ 表示元素M的摩尔系数。 $0.55 < z \leq 1.4$ ; 优选地, $0.6 \leq z \leq 1.4$ ; 更优选地, $0.65 \leq z \leq 1.4$ 。

[0053] 在本发明中,Ni表示镍元素。 $y$ 表示Ni的摩尔系数,且 $11.0 \leq y+z \leq 12.0$ 。

[0054] 本发明发现,这样的化学组成更有利于得到单相 $A_5B_{19}$ 型超堆垛结构。

[0055] 本发明的稀土-钇-镍系储氢合金的相结构为单相 $A_5B_{19}$ 型超堆垛结构,该储氢合金的相结构中不含 $A_2B_7$ 型和 $AB_5$ 型。该单相 $A_5B_{19}$ 型超堆垛结构仅由 $AB_5$ 亚晶胞和 $AB_2$ 亚晶胞堆垛而成。其中的 $AB_5$ 亚晶胞的 $c$ 轴平均长度为 $4.0023 \sim 4.0356 \text{ \AA}$ ,优选为 $4.0025 \sim 4.0356 \text{ \AA}$ ,更优选为 $4.0025 \sim 4.0350 \text{ \AA}$ 。其中的 $AB_2$ 亚晶胞的 $c$ 轴平均长度为 $4.0167 \sim 4.1273 \text{ \AA}$ ,优选为 $4.0169 \sim 4.1273 \text{ \AA}$ ,更优选为 $4.0396 \sim 4.127 \text{ \AA}$ 。这样的结构有利于形成单相 $A_5B_{19}$ 型超堆垛结构;此外,这样的结构可以为进一步研究储氢合金的电化学性能提供一定的方向指导。

[0056] 在本发明中,利用Maud软件对XRD衍射图谱进行Rietveld精修,获得 $AB_5$ 亚晶胞和 $AB_2$ 亚晶胞的 $c$ 轴平均长度。

[0057] 在本发明中,以Cu-K $\alpha$ 为射线源对所述储氢合金进行X射线衍射测定,在以衍射角 $2\theta$ 为横轴,衍射角 $2\theta$ 的单位为 $^\circ$ ,以检测强度为纵轴制作的X射线衍射图中,在 $35^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$ 的范围内的最强衍射峰强度作为 $I_A$ ,在 $31^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$ 的范围内的最强衍射峰强度作为 $I_B$ , $I_A$ 与 $I_B$ 的比值满足以下关系式: $0.87 \leq I_A/I_B \leq 2.67$ 。优选地, $I_A$ 与 $I_B$ 的比值满足以下关系式: $0.87 \leq I_A/I_B \leq 2.45$ 。更优选地, $I_A$ 与 $I_B$ 的比值满足以下关系式: $0.92 \leq I_A/I_B \leq 2.45$ 。这样有利于形成 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金。

[0058] 本发明的 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金的具体实例包括但不限于如下式之一表示的合金:

[0059]  $LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}$ ,

[0060]  $La_{0.9}Ce_{0.1}Y_2Ni_{10.2}Mn_{0.8}$ ,

[0061]  $La_{0.6}Pr_{0.1}Nd_{0.1}Y_{2.2}Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.5}$ ,

[0062]  $LaSm_{0.1}Y_{1.9}Ni_{10.6}Mn_{0.5}Fe_{0.1}$ ,

[0063]  $LaY_2Ni_{11}Mn_{0.5}Co_{0.3}$ ,

[0064]  $La_{0.9}Gd_{0.3}Y_{1.8}Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}$ ,

[0065]  $LaY_2Ni_{10.6}MnCu_{0.4}$ ,

[0066]  $La_{0.8}Nd_{0.2}Y_2Ni_{10.6}Mn_{0.6}$ ,

[0067]  $La_{0.8}Pr_{0.2}Y_2Ni_{10.8}Mn_{0.6}$ ,或

[0068]  $\text{LaNd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Y}_2\text{Ni}_{10.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.5}$

[0069] <制备方法>

[0070] 本发明的储氢合金的制备包括以下步骤：(1) 合金片的制备步骤；(2) 分段热处理步骤。下面进行详细描述。

[0071] 合金片的制备步骤

[0072] 将组成满足式 $\text{RE}_x\text{Y}_{3-x}\text{Ni}_y\text{M}_z$ 的原料准备好；利用中频感应熔炼-快淬工艺制备合金片。 $\text{RE}_x\text{Y}_{3-x}\text{Ni}_y\text{M}_z$ 的具体组成详见上述，在此不做赘述。

[0073] 中频感应熔炼-快淬工艺包括以下步骤：将原料置入熔炼炉，抽真空至绝对真空度为5Pa以下，充入惰性气体至相对真空度为0.05~0.06MPa进行熔炼保护；升温至原料全部熔化后再精炼2~4min，然后将熔融液体通过通有冷却水的旋转铜辊冷却，得到合金片；其中，旋转铜辊的线速度为3~5m/s。

[0074] 在某些具体的实施方案中，将原料先放入氧化铝坩埚后，再置入熔炼炉，将熔炼炉抽真空。

[0075] 在某些具体的实施方式中，升温至原料全部熔化后再在该状态下精炼2-4分钟，然后将熔融液体倾倒在通有冷却水的旋转铜辊上制备得到合金片。待合金片冷却至室温后取出备用。

[0076] 在本发明中，合金片的厚度为0.15~1.0mm，优选为0.15~0.65mm，更优选为0.2~0.55mm，再优选为0.2~0.45mm。本发明发现，这样有利于形成单相 $\text{A}_5\text{B}_{19}$ 型超堆垛结构的储氢合金。

[0077] 分段热处理步骤

[0078] 首先将合金片置于热处理装置中。分段热处理前，将热处理装置抽真空至绝对真空度在0.2Pa以下，优选为抽真空至绝对真空度在0.15Pa以下，更优选为抽真空至绝对真空度在0.1Pa以下；然后充入0.045~0.055MPa的惰性气体，优选地，充入0.047~0.055MPa的惰性气体，更优选为充入0.05~0.055MPa的惰性气体。

[0079] 将合金片置于热处理装置中进行分段热处理。本发明发现，采用特定条件的分段热处理才能获得单相 $\text{A}_5\text{B}_{19}$ 型超堆垛结构。如果热处理条件不合适，则无法获得单相 $\text{A}_5\text{B}_{19}$ 型超堆垛结构。因此，热处理条件对于相结构非常重要，不属于本领域的常规选择。

[0080] 在本发明中，热处理装置可以为热处理真空炉。

[0081] 分段热处理包括：以第一升温速率从室温升至第一温度，再以第二升温速率升至第二温度，保温第一时间；接着以第三升温速率升温至第三温度，保温第二时间；再以第四升温速率升温至第四温度，保温第三时间。

[0082] 第一升温速率可以为9~16°C/min，优选为9.5~15.5°C/min，更优选为10~15.5°C/min。第一温度可以为680~720°C，优选为690~720°C，更优选为695~710°C。

[0083] 第二升温速率可以为4.5~8°C/min，优选为5~8°C/min，更优选为5~7°C/min。第二温度可以为830~870°C，优选为840~860°C，更优选为845~855°C。保温第一时间可以为保温20~40min，优选为25~40min，更优选为25~35min。

[0084] 第三升温速率可以为4.5~8°C/min，优选为5~8°C/min，更优选为5.5~7.5°C/min。第三温度可以为935~960°C，优选为940~955°C，更优选为945~955°C。保温第二时间可以为保温20~40min，优选为25~40min，更优选为25~35min。

[0085] 第四升温速率可以为1~3°C/min,优选为1~2.5°C/min,更优选为1~2°C/min。第四温度可以为1030~1150°C,优选为1040~1150°C,更优选为1040~1120°C。保温第三时间可以为保温20~23h,优选为20~22.5h,更优选为20~22h。

[0086] 在本发明中,自然冷却至室温(15~40°C)即可。这样的热处理方式有利于获得单相 $A_5B_{19}$ 型超堆垛结构,其中的 $AB_5$ 亚晶胞的c轴平均长度在特定范围内, $AB_2$ 亚晶胞的c轴平均长度在特定范围内。

[0087] 根据本发明的一个具体实施方式,将组成满足式 $RE_xY_{3-x}Ni_yM_z$ 的原料准备好,利用中频感应熔炼-快淬工艺制备0.2~0.3mm厚度的合金片。将合金片置于热处理装置中,将热处理装置抽真空至绝对真空度在0.2Pa以下,然后充入0.045~0.055MPa的惰性气体。接着以9.5~15.5°C/min的第一升温速率从室温升至690~720°C,再以5~8°C/min的第二升温速率升至840~860°C,保温20~40min;接着以5~8°C/min的第三升温速率升温至940~955°C,保温20~40min;再以1~2.5°C/min的第四升温速率升温至1040~1150°C,保温20~23h。自然冷却至30~40°C。

[0088] <电池>

[0089] 本发明的电池包括如前所述的 $A_5B_{19}$ 型稀土-钇-镍系储氢合金。

[0090] <分析方法>

[0091] XRD衍射:采用PANalytical XPERT-PRO粉末衍射仪测定。

[0092] 实施例1~13

[0093] 根据表1的配方,按如下步骤制备稀土-钇-镍系储氢合金:

[0094] 采用中频感应熔炼-快淬工艺将原材料在氩气保护下制成0.2~0.3mm厚度的合金片。

[0095] 将所制备的合金片放入热处理真空炉进行分段热处理。热处理前先将热处理炉抽真空至绝对真空度在0.1Pa以下,然后充入0.05MPa氩气保护,以V1的第一升温速率从室温升至第一温度T1,再以V2的第二升温速率升至第二温度T2,保温30min;继续以V3的第三升温速率升温至第三温度T3,保温30min;再以V4的第四升温速率升温至第四温度T4并进行保温,保温第三时间记为t3,最后自然冷却至室温,得到储氢合金。

[0096] 将上述储氢合金分别研磨后过200目筛制成合金粉,首先进行XRD测试(实施例4所得的储氢合金的XRD衍射图如图1所示,实施例1-3和5~13的XRD衍射图未示出),根据采集的数据计算 $I_A/I_B$ ,并利用Maud软件对XRD衍射图谱进行Rietveld精修,获得 $AB_5$ 亚晶胞的c轴平均长度和 $AB_2$ 亚晶胞的c轴平均长度,如表2所示。由表2可知,本发明所得的储氢合金由 $A_5B_{19}$ 型组成,且为仅由 $AB_5$ 亚晶胞和 $AB_2$ 亚晶胞形成的单相 $A_5B_{19}$ 型超堆垛结构。

[0097] 对比例1-1

[0098] 对比例1-1与实施例1的不同在于热处理不同。对比例1-1采用中频感应熔炼-快淬工艺得到合金薄片,合金薄片750°C下退火热处理8h,得到储氢合金。将上述储氢合金研磨后过200目筛制成合金粉,首先进行XRD测试,结果见图2,根据采集的数据计算 $I_A/I_B$ ,如表2所示。由图2可知,对比例1-1所得的合金薄片为多相结构,主相为 $A_5B_{19}$ 相,还含有 $A_2B_7$ 相和 $AB_5$ 相。

[0099] 对比例1-2

[0100] 对比例1-2与实施例1的区别在于,分段热处理不同。该对比例1-2中,以V1的第一

升温速率从室温升至第一温度T1,再以V2的第二升温速率升至第二温度T2,保温30min;接着以V3的第三升温速率升温至第三温度T3,保温20h;最后自然冷却至室温,得到储氢合金。首先进行XRD测试(未示出XRD图),根据采集的数据计算 $I_A/I_B$ ,如表2所示。对比例1-2所得的储氢合金为多相结构,主相为 $A_5B_{19}$ 相,还含有 $A_2B_7$ 相和 $AB_5$ 相。

[0101] 表1

实例	合金组成	V1	T1	V2	T2	V3	T3	V4	T4	t3
		°C /min	°C	°C /min	°C	°C /min	°C	°C /min	°C	h
1	$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}$	10	700	5	850	5	950	1	1040	20
2	$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}$	15	700	7	850	7	950	1	1080	21
3	$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}$	10	700	5	850	5	950	1	1090	20
4	$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}$	12	700	7	850	7	950	2	1100	22
5	$La_{0.9}Ce_{0.1}Y_2Ni_{10.2}Mn_{0.8}$	12	700	5	850	5	950	1	1050	20
6	$La_{0.6}Pr_{0.1}Nd_{0.1}Y_{2.2}Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.5}$	10	700	6	850	6	950	1	1045	21
7	$LaSm_{0.1}Y_{1.9}Ni_{10.6}Mn_{0.5}Fe_{0.1}$	15	700	6	850	6	950	2	1050	22
8	$LaY_2Ni_{11}Mn_{0.5}Co_{0.3}$	12	700	7	850	7	950	1	1060	20
9	$La_{0.9}Gd_{0.3}Y_{1.8}Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}$	10	700	7	850	7	950	2	1070	22
10	$LaY_2Ni_{10.6}MnCu_{0.4}$	15	700	5	850	5	950	2	1070	21
11	$La_{0.8}Nd_{0.2}Y_2Ni_{10.6}Mn_{0.6}$	15	700	7	850	7	950	1	1080	21
12	$La_{0.8}Pr_{0.2}Y_2Ni_{10.8}Mn_{0.6}$	10	700	5	850	5	950	1	1090	20
13	$LaNd_{0.1}Sm_{0.1}Y_2Ni_{10.4}Mn_{0.6}Co_{0.5}$	15	700	7	850	5	950	1	1100	21
1-1	$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}$	10	750	/	/	/	/	/	/	8
1-2	$LaY_2Ni_{10.6}Mn_{0.5}Al_{0.3}$	10	700	5	850	5	950	/	/	20

[0102] 表2

实例	合金组成	c 轴平均长度 (Å)		I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub>
		AB <sub>5</sub> 亚晶胞	AB <sub>2</sub> 亚晶胞	
1	LaY <sub>2</sub> Ni <sub>10.6</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>0.3</sub>	4.0118	4.1218	2.45
2	LaY <sub>2</sub> Ni <sub>10.6</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>0.3</sub>	4.0221	4.0906	1.75
3	LaY <sub>2</sub> Ni <sub>10.6</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>0.3</sub>	4.0356	4.0483	0.92
4	LaY <sub>2</sub> Ni <sub>10.6</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>0.3</sub>	4.0258	4.0396	1.08
5	La <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> Y <sub>2</sub> Ni <sub>10.2</sub> Mn <sub>0.8</sub>	4.0204	4.1203	2.29
6	La <sub>0.6</sub> Pr <sub>0.1</sub> Nd <sub>0.1</sub> Y <sub>2.2</sub> Ni <sub>10.6</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub>	4.0176	4.1145	2.27
[0104] 7	LaSm <sub>0.1</sub> Y <sub>1.9</sub> Ni <sub>10.6</sub> Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.1</sub>	4.0102	4.1098	2.20
8	LaY <sub>2</sub> Ni <sub>11</sub> Mn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.3</sub>	4.0108	4.1209	2.61
9	La <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.3</sub> Y <sub>1.8</sub> Ni <sub>10.6</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>0.3</sub>	4.0098	4.1197	2.20
10	LaY <sub>2</sub> Ni <sub>10.6</sub> MnCu <sub>0.4</sub>	4.0254	4.1273	2.67
11	La <sub>0.8</sub> Nd <sub>0.2</sub> Y <sub>2</sub> Ni <sub>10.6</sub> Mn <sub>0.6</sub>	4.0023	4.1071	1.63
12	La <sub>0.8</sub> Pr <sub>0.2</sub> Y <sub>2</sub> Ni <sub>10.8</sub> Mn <sub>0.6</sub>	4.0165	4.0608	1.38
13	LaNd <sub>0.1</sub> Sm <sub>0.1</sub> Y <sub>2</sub> Ni <sub>10.4</sub> Mn <sub>0.6</sub> Co <sub>0.5</sub>	4.0075	4.0167	0.87
1-1	LaY <sub>2</sub> Ni <sub>10.6</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>0.3</sub>	/	/	2.53
1-2	LaY <sub>2</sub> Ni <sub>10.6</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>0.3</sub>	/	/	2.79

[0105] 注：表1和表2中，实例1代表实施例1，以此类推。实例1-1代表对比例1-1，以此类推。

[0106] 本发明并不限于上述实施方式，在不背离本发明的实质内容的前提下，本领域技术人员可以想到的任何变形、改进、替换均落入本发明的范围。

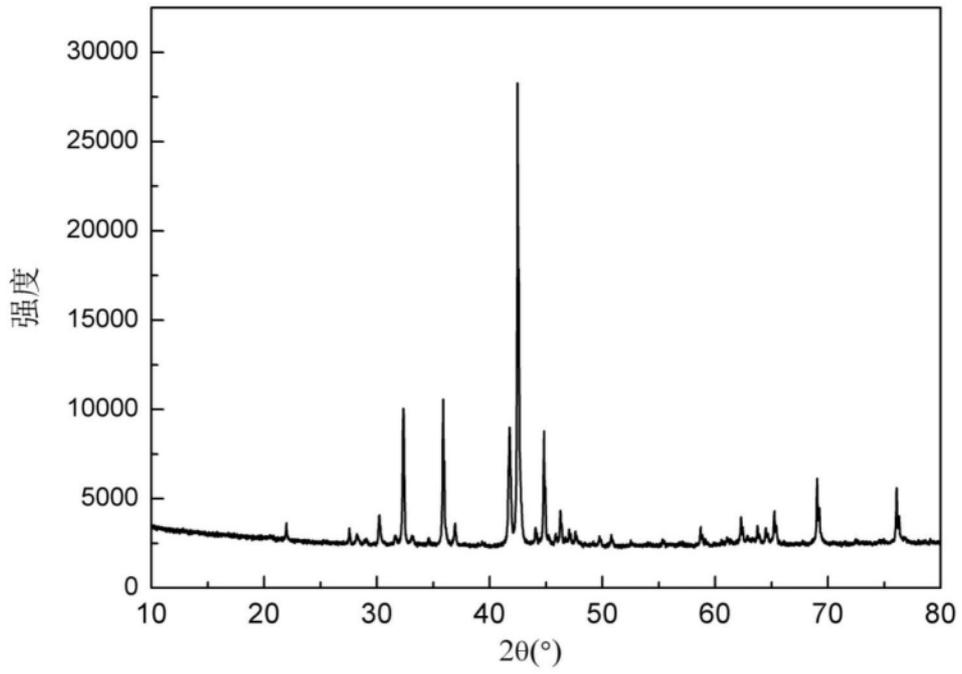


图1

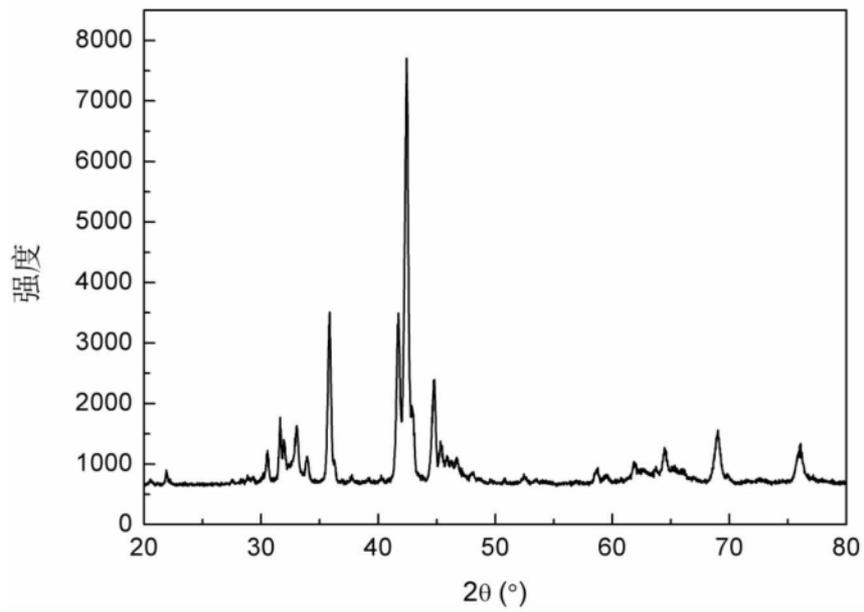


图2