Octrooiraad

(12)A **Terinzagelegging** (11) **9001677**

Nederland (19) **NL**

(54) **Elektrochemische cel met hydride vormende intermetallische verbinding.**

(51) Int.Cl.[5]: H01M 10/24, H01M 10/34.

(71) Aanvrager: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

(74) Gem.: Ir. J.E.M. Galama c.s.
Internationaal Octrooibureau B.V.
Prof. Holstlaan 6
5656 AA Eindhoven.

(21) Aanvrage Nr. 9001677.

(22) Ingediend 24 juli 1990.

(32) - -

(33) - -

(31) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 17 februari 1992.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Elektrochemische cel met hydride vormende intermetallische verbinding.

De uitvinding heeft betrekking op een elektrochemische cel voorzien van een negatieve elektrode, waarvan het elektrochemisch actieve materiaal een met waterstof een hydride vormende intermetallische verbinding met de $CaCu_5$-structuur omvat.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een elektrochemisch actief materiaal voor toepassing in een dergelijke cel en op een werkwijze voor het vervaardigen van zo'n materiaal.

De elektrochemische cel kan in open verbinding staan met de atmosfeer of van de atmosfeer zijn afgesloten. Een van de atmosfeer afgesloten cel kan voorzien zijn van een ventiel, dat zodanig is gedimensioneerd dat het bij een van tevoren vastgestelde druk in werking treedt.

In een herlaadbare cel van het gesloten type bestaat het elektrochemisch actieve deel van de positieve elektrode bijvoorbeeld uit nikkelhydroxide, zilveroxide of mangaanoxide, waarbij in het algemeen aan nikkelhydroxide om praktische redenen de voorkeur wordt gegeven.

In de cel wordt een elektrolyt toegepast, welke in het algemeen bestaat uit een waterige oplossing van een of meer alkalimetaalhydroxiden, zoals lithiumhydroxide, natriumhydroxide en kaliumhydroxide, met een pH groter dan 7.

De cel kan verder een separator bevatten, die de elektroden elektrisch scheidt, doch ionen- en gastransport toelaat. De separator kan uit kunststofvezels (geweven of niet geweven) bestaan, bijvoorbeeld uit polyamidevezels of polypropyleenvezels.

Een dergelijke elektrochemische cel is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift US 4487817. Daarin wordt een elektrochemisch actief materiaal toegepast met de brutoformule AB_mC_n, waarin A bijvoorbeeld een zeldzaam aardmetaal voorstelt, waarin B een mengsel van elementen is, bijvoorbeeld een mengsel van Ni en Co, en waarin C bestaat uit Al, Cr en/of Si. De waarde van n ligt tussen 0.05 en 0.6. De waarde

van m + n is zodanig gekozen dat het materiaal de $CaCu_5$-structuur heeft. De grenzen van m + n zijn afhankelijk van de keuze van de elementen A, B en C. De waarde van m + n ligt in alle gevallen tussen 4.8 en 5.4, in de meeste gevallen dicht bij 5.0. Dergelijke intermetallische verbindingen met een $CaCu_5$-structuur vertonen de eigenschap dat daarin grote hoeveelheden waterstof kunnen worden opgeslagen, door middel van hydridevorming. Deze bekende verbindingen worden bereid door afkoelen van een smelt en zijn stabiel bij kamertemperatuur. De materialen volgens het Amerikaanse octrooischrift hebben een grote stabiliteit, waardoor de elektrochemische cel een grote levensduur verkrijgt. Ten opzichte van een verbinding als $LaNi_5$ is daartoe een deel van de initiële opslagcapaciteit prijsgegeven. Een ander nadeel van deze bekende materialen is het gegeven dat de reactiviteit minder is dan die van $LaNi_5$, waardoor ook de belastbaarheid van de cel kleiner is, vooral bij lage temperaturen.

De uitvinding beoogt onder meer om een elektrochemische cel en een elektrochemisch actief materiaal met een hoge activiteit te verschaffen, waarbij de capaciteit bij een belasting met 350 mA/g niet meer dan 15 mAh/g, en bij voorkeur niet meer dan 10 mAh/g, kleiner is dan bij een belasting met 35 mA/g. Een aanvullende doelstelling is om gelijktijdig een grote stabiliteit te bereiken, waarbij de capaciteit na 400 laad- en ontlaadcycli van de elektrochemische cel ten minste 50%, en bij voorkeur ten minste 75%, bedraagt van de initiële opslagcapaciteit. De uitvinding beoogt verder om daarbij materialen met een zo hoog mogelijke initiële capaciteit te verschaffen. In het bijzonder is het gewenst om een materiaal te verschaffen waarvan de elektrochemische capaciteit na 400 laad- en ontlaadcycli van de cel ten minste 200 mAh/g bedraagt, betrokken op het gewicht van het elektrochemische materiaal van de negatieve elektrode. Daarnaast beoogt de uitvinding om een eenvoudige en effectieve werkwijze te verschaffen voor het vervaardigen van het hiervoor beschreven elektrochemisch actieve materiaal.

Aan de opgave om een cel met een grote belastbaarheid en een materiaal met een grote activiteit te verschaffen wordt volgens de uitvinding voldaan door een elektrochemische cel en door een

elektrochemisch actief materiaal zoals in de aanhef zijn omschreven, waarbij de intermetallische verbinding een metastabiele fase omvat. De samenstelling van de metastabiele fase ligt buiten het existentiegebied van de intermetallische verbinding bij de gebruikstemperatuur van de elektrochemische cel, bijvoorbeeld in het temperatuurgebied van -20° tot $+60^{o}C$. De breedte van het existentiegebied van de intermetallische verbinding is bij deze lage temperaturen overigens niet sterk afhankelijk van de temperatuur.

In het bijzonder is de intermetallische verbinding met de $CaCu_5$-structuur van het type met de formule AB_m. De maatregelen volgens de uitvinding hebben effect als m groter is dan ongeveer 5.1, maar duidelijk verbeterde resultaten worden bereikt als m groter is dan 5.4. De bovengrens van m kan worden vastgesteld via het fasediagram, omdat bij een te hoge waarde van m geen verbinding met de $CaCu_5$-structuur kan worden gevormd.

Toepassing van het inventieve concept is bijzonder voordelig bij hydridevormende materialen waarvan de samenstelling niet sterk afwijkt van bekende materialen zoals die bijvoorbeeld in het Amerikaanse octrooischrift US 4487817 zijn beschreven. Daarin bestaat in de intermetallische verbinding AB_m de component A uit Mischmetall of uit een of meer elementen gekozen uit de groep bestaande uit Y, Ti, Hf, Zr, Ca, Th, La en de overige zeldzame aardmetalen, waarbij de gezamenlijke atomaire hoeveelheid van de elementen Y, Ti, Hf en Zr minder dan 40% van A bedraagt. De component B bestaat uit een of meer elementen gekozen uit de groep bestaande uit Ni, Co, Cu, Fe en Mn. Volgens de huidige uitvinding worden de beste resultaten ten aanzien van de stabiliteit van het elektrochemisch actieve materiaal en de levensduur van de elektrochemische cel verkregen als B bestaat uit Ni en/of Co, desgewenst aangevuld met een of meer elementen gekozen uit de groep gevormd door Cu, Pd en Si.

Om een materiaal met een bijzonder hoge elektrochemische opslagcapaciteit te verkrijgen, bedraagt de atomaire hoeveelheid Ni in AB_m ten minste 4.0 per gramatoom A.

Om een bijzonder stabiel en actief elektrochemisch materiaal te verkrijgen, bedraagt de atomaire hoeveelheid Cu ten minste 0.5 per gramatoom A.

Het elektrochemisch actieve materiaal kan naast de

hydridevormende verbinding met de $CaCu_5$-structuur nog een tweede fase bevatten, bijvoorbeeld met een katalytische of stabiliserende werking.

Aan de opgave om een werkwijze voor het vervaardigen van een elektrochemisch actief materiaal te verschaffen, omvattende een met waterstof een hydride vormende intermetallische verbinding met de $CaCu_5$-structuur en met de samenstelling AB_m, wordt volgens de uitvinding voldaan door een werkwijze waarbij de benodigde hoeveelheden van de verschillende componenten A en B worden gemengd en samengesmolten en vervolgens worden afgekoeld, waarbij tijdens het afkoelen een homogeniteitsgebied wordt doorlopen waarin de samenstelling AB_m gelegen is, waarna het materiaal met een zodanige snelheid wordt afgekoeld dat een niet-stoechiometrische, bij kamertemperatuur metastabiele fase met de samenstelling AB_m gevormd wordt. Door snel af te koelen, bijvoorbeeld door quenchen in water, wordt voorkomen dat zich een thermodynamisch stabiel materiaal afscheidt met een samenstelling in het existentiegebied rond de verbinding AB_5, waarin in het algemeen slechts kleine afwijkingen van de atomaire verhouding 1 : 5 kunnen bestaan.

Bij voorkeur wordt, als onderdeel van de temperatuurbehandeling bij de bereiding, het materiaal nagegloeid bij een temperatuur waarbij de samenstelling AB_m in een homogeniteitsgebied is gelegen. Om samenstellingen te verkrijgen met een uitgesproken niet-stoechiometrisch karakter, is het doelmatig als er een overmaat van de componenten B in de smelt aanwezig is, waarbij er bij het afkoelen uitscheidingen van deze componenten worden gevormd op de korrelgrenzen van het AB_m materiaal.

De toepassing van Cu in het AB_m materiaal heeft een verlaging van de meest geschikte nagloeitemperatuur en een verbreding van het homogeniteitsgebied tot gevolg.

De uitvinding wordt toegelicht aan de hand van uitvoeringsvoorbeelden, vergelijkingsvoorbeelden en een tekening, waarin

Figuur 1 gedeeltelijk in doorsnede en gedeeltelijk in aanzicht een gesloten herlaadbare elektrochemische cel volgens de uitvinding toont, en waarin

Figuur 2 schematisch een fasediagram van een

elektrochemisch actief materiaal volgens de uitvinding weergeeft.

Voorbeeld van herlaadbare cel constructie.

De in Figuur 1 getoonde van de lucht afgesloten cel is vervaardigd onder toepassing van een geschikt huis 1 uit metaal zoals roestvrij staal voorzien van een deksel 2 met openingen voor de geleiders 3 en 4. De geleiders zijn door middel van kunststofringen 5 geïsoleerd van de metalen behuizing 1, 2. Het huis kan buitenwerks bijvoorbeeld een diameter van 22 mm en een hoogte van 41 mm bezitten. In de ruimte in het huis is aangebracht een wikkel van een negatieve elektrode 6, een separator 7 en een positieve elektrode 8, terwijl het geheel is omgeven door een elektrisch isolerende kunststoffolie 9 bijvoorbeeld uit polyvinylchloride en steunt op een schijf 10 uit elektrisch isolerend materiaal zoals polyvinylchloride.

De negatieve elektrode 6 bestaat uit een hydridevormende intermetallische verbinding zoals hiervoor is beschreven en is verbonden met de geleider 3. De negatieve elektrode 6 is vervaardigd door geschikte hoeveelheden van de betreffende elementen samen te smelten en de zo gevormde intermetallische verbinding te verpoederen en op een nikkeldrager aan te brengen, bijvoorbeeld met behulp van een polymeer bindermateriaal zoals polyvinylalcohol. De intermetallische verbinding kan worden verpoederd, bijvoorbeeld door malen, tot een korrelgrootte van ongeveer 40 µm. Bij het activeren van de cel door herhaalde waterstofadsorptie en desorptie wordt de korrelgrootte verder verkleind tot de grootte-orde van 1 µm.

De positieve elektrode 8 is een nikkelhydroxide-elektrode van het conventionele gesinterde type, die is verbonden met de geleider 4. Als elektrolyt wordt een 6N kaliumhydroxide oplossing in water toegepast. De elektrolyt is geabsorbeerd in de separator 7 en staat in bevochtigend contact met het elektrochemisch actieve materiaal van de beide elektrodes. De separator 7 bestaat uit een niet geweven vlies van polyamidevezels.

De vrije gasruimte in de cel bedraagt circa 5 cm^3. Een gesloten cel van dit type heeft een EMK tussen 1.2 en 1.4 V. De cellen volgens de uitvinding kunnen op conventionele wijze tot batterijen, omvattende bijvoorbeeld verscheidene in serie geschakelde cellen, worden

samengebouwd.

Uitvoeringsvoorbeeld 1.

Een elektrochemisch actief materiaal voor de negatieve elektrode werd bereid uit een bruto samenstelling $LaNi_5Cu$ door de benodigde hoeveelheden van de verschillende componenten te mengen, samen te smelten in een argon atmosfeer, af te koelen en gedurende 6 uur na te gloeien bij 1050°C, waarna snel werd afgekoeld. Het zo verkregen elektrochemische materiaal bevat een hydridevormende actieve fase met de $CaCu_5$-structuur, met de samenstelling $LaNi_{4.54}Cu_{0.89}$. De resterende hoeveelheden Ni en Cu bevinden zich als uitscheidingen op de korrelgrenzen van het hydridevormende materiaal.

Het hydridevormende actieve materiaal heeft een samenstelling die buiten het existentiegebied van de intermetallische verbinding bij kamertemperatuur is gelegen. In de formule AB_m heeft m een waarde van 5.43.

Het vervaardigde elektrochemisch actieve materiaal werd gemalen en verpoederd door herhaalde waterstofadsorptie en -desorptie. Het gevormde poeder heeft een oppervlak van ongeveer 0.25 m^2/g. Vervolgens werd een elektrode gemaakt en ingebouwd in een cel, bijvoorbeeld zoals hiervoor beschreven.

De eigenschappen van de negatieve elektrode werden gemeten bij 25°C door de cel volledig te laden en te ontladen met een snelheid van 350 mA/g. De opslagcapaciteit van de negatieve elektrode werd vastgesteld door een extra ontlading uit te voeren met een snelheid van 35 mA/g. Het gewicht is betrokken op het elektrochemische materiaal van de negatieve elektrode. De capaciteit van de cel neemt in de eerste cycli toe, als gevolg van toenemende activering van het elektrochemisch actieve materiaal. De initiële capaciteit werd vastgesteld door de capaciteit na ten minste 10 of 20 cycli te extrapoleren naar 0 cycli. Na verloop van een groot aantal cycli neemt de capaciteit van de cel af, waarschijnlijk als gevolg van verouderingsprocessen zoals corrosie en toenemende elektrische weerstand. De stabiliteit werd gemeten door de opslagcapaciteit te meten na 400 laad- en ontlaadcycli, en uitgedrukt als percentage van de initiële opslagcapaciteit. De activiteitsfactor werd bepaald door het verschil in opslagcapaciteit te meten bij ontlaadsnelheden van 35 mA/g en 350 mA/g. Bij de hogere ontlaadsnelheid

is de capaciteit lager. Hoe kleiner het verschil, des te actiever is het elektrochemisch actieve materiaal. Een grote activiteit verschaft een grote belastbaarheid aan de elektrochemische cel, met name ook bij lagere temperaturen.

Volgens het huidige voorbeeld bedroeg de initiële capaciteit 268 mAh/g. De stabiliteit bedroeg 81% zodat de capaciteit na 400 cycli nog altijd 211 mAh/g bedroeg. De activiteitsfactor, die weinig varieerde en volgens de voorbeelden is gemeten na 180 laad- en ontlaadcycli, bedroeg 5 mAh/g. Het elektrochemisch actieve materiaal volgens dit voorbeeld, en de daarmee vervaardigde elektrochemische cel, voldoen daarmee ruimschoots aan alle doelstellingen van de uitvinding.

Figuur 2 toont schematisch een deel van het fasediagram van verbindingen van het type AB_m. Bij het afkoelen vanuit de smelt M, met een bruto samenstelling AB_x waarin volgens de uitvinding x groter is dan 5, kan een homogeniteitsgebied H worden doorlopen. Het is bij een goed gekozen temperatuur T mogelijk om een fase met samenstelling AB_m te vormen, waarbij m ligt tussen 5 - p en 5 + q. Bij waarden van x die groter zijn dan bijvoorbeeld 5 + q, kunnen uitscheidingen van de B componenten worden gevormd, naast een fase met een dergelijke samenstelling AB_m.

Door langzaam verder afkoelen tot een temperatuur beneden het homogeniteitsgebied wordt een stoechiometrische verbinding AB_5 gevormd, die thermodynamisch stabiel is bij kamertemperatuur. De verhouding van de A en B componenten kan enigszins afwijken van 1 : 5, maar ligt daar in het algemeen dichtbij, dat wil zeggen dat het existentiegebied bij kamertemperatuur smal is.

Door volgens de uitvinding met voldoende grote snelheid af te koelen vanuit het homogeniteitsgebied, kan een fase met samenstelling AB_m worden gevormd, met een samenstelling die buiten het exisitentiegebied bij kamertemperatuur is gelegen, ofwel met een niet-stoechiometrische samenstelling. Een dergelijke fase is thermodynamisch instabiel, maar blijkt kinetisch wel stabiel te zijn (metastabiliteit). De metastabiele fase heeft de $CaCu_5$-structuur en kan grote hoeveelheden waterstof binden in de vorm van een hydride.

De precieze vorm van het homogeniteitsgebied en de bijbehorende temperatuurintervallen zijn afhankelijk van de keuze van de componenten A en B. Als B geheel of hoofdzakelijk uit Ni bestaat ligt

het homogeniteitsgebied bij een hogere temperatuur, dan wanneer B voor een aanmerkelijk deel uit Cu bestaat.

Uitvoeringsvoorbeelden 2 tot 6.

Elektrochemisch actieve materialen werden vervaardigd zoals aangegeven in het vorige uitvoeringsvoorbeeld, waarna elektroden werden vervaardigd, die werden ingebouwd in elektrochemische cellen. In de onderstaande tabel I zijn de bruto samenstellingen van de smelten, de initiële capaciteit C(0), de activiteitsfactor A(180) na 180 laad- en ontlaadcycli en de stabiliteit S(400) na 400 laad- en ontlaadcycli weergegeven, alle gemeten volgens het vorige uitvoeringsvoorbeeld.

Tabel I.

	A		B			C(0)	A(180)	S(400)
nr.	La	Nd	Ni	Co	Cu	mAh/g	mAh/g	%
2	1.0	-	5.0	-	0.5	340	13	22
3	1.0	-	5.0	-	1.5	182	5	97
4	1.0	-	5.0	-	2.0	162	4	94
5	0.8	0.2	5.0	-	1.0	215	6	95
6	0.8	0.2	4.0	1.0	1.0	280	3	61

Bij het snel afkoelen uit de smelt van de hier aangegeven samenstellingen ontstonden niet-stoechiometrische fasen met de $CaCu_5$-structuur, met uitscheidingen van het resterende materiaal op de korrelgrenzen. In de voorbeelden 2, 3 en 4 was de samenstelling van de hydridevormende fase respectievelijk $LaNi_{4.70}Cu_{0.46}$ ($AB_{5.16}$), $LaNi_{4.49}Cu_{1.25}$ ($AB_{5.74}$) en $LaNi_{4.34}Cu_{1.63}$ ($AB_{5.97}$).

Uit vergelijking van voorbeelden 2 tot 4 met uitvoeringsvoorbeeld 1 en met vergelijkingsvoorbeeld V1 blijkt dat een kleine hoeveelheid Cu (voorbeeld 2) al een verbeterde activiteit en

stabiliteit tot gevolg heeft, maar dat het effect bij toenemende hoeveelheden veel sterker wordt. De initiële capaciteit neemt af bij grotere hoeveelheden Cu, zodat het optimum ligt bij een samenstelling in de buurt van die van uitvoeringsvoorbeeld 1. Overigens is gebleken dat door aanpassing van de nagloeibehandeling (temperatuur, tijd, afkoelsnelheid) de eigenschappen volgens uitvoeringsvoorbeeld 2 nog verbeterd kunnen worden.

Uit de voorbeelden 5 en 6 blijkt dat ook bij gesubstitueerde AB_m verbindingen (bijvoorbeeld Nd voor La, en Co voor Ni) de maatregelen volgens de uitvinding effectief zijn.

De samenstellingen 2 tot 6 vertonen alle een grote activiteit, en voldoen daarmee aan de belangrijkste doelstelling van de uitvinding. De stabiliteit is vooral groot bij samenstellingen 3 tot 5, terwijl samenstelling 6 een grote activiteit combineert met een grote initiële capaciteit.

Uitvoeringsvoorbeeld 7.

Een elektrochemisch actief materiaal werd vervaardigd uit een smelt met een bruto samenstelling $LaNi_{5.5}Si_{0.5}$, waarna volgens uitvoeringsvoorbeeld 1 een elektrode werd vervaardigd, die werd ingebouwd in een elektrochemische cel. De initiële capaciteit van de cel bedroeg 240 mAh/g, de activiteitsfactor na 180 cycli bedroeg 11 mAh/g, en de opslagcapaciteit na 400 cycli bedroeg 191 mAh/g, ofwel 80% van de initiële capaciteit. Dit materiaal en de daarmee vervaardigde cel voldoen daardoor aan de doelstellingen van de uitvinding. Bovendien vertoont dit materiaal een grote snelheid van activering, dat wil zeggen dat de opslagcapaciteit van de elektrochemische cel al na een gering aantal cycli de maximale waarde bereikt.

Uitvoeringsvoorbeeld 8.

Een elektrochemisch actief materiaal werd vervaardigd uit een smelt met een bruto samenstelling $LaNi_{5.0}Pd$, waarna volgens uitvoeringsvoorbeeld 1 een elektrode werd vervaardigd, die werd ingebouwd in een elektrochemische cel. De initiële capaciteit van de cel bedroeg 190 mAh/g, de activiteitsfactor na 180 cycli bedroeg 8 mAh/g, en de opslagcapaciteit na 400 cycli bedroeg 186 mAh/g, ofwel 98% van de initiële capaciteit. Dit materiaal is zeer actief en vertoont

een uitzonderlijk grote stabiliteit, waarbij de opslagcapaciteit na 2000 cycli nog altijd 165 mAh/g bedroeg.

Uitvoeringsvoorbeelden 9 tot 13.

Elektrochemisch actieve materialen werden vervaardigd zoals aangegeven in uitvoeringsvoorbeeld 1, waarna elektroden werden vervaardigd, die werden ingebouwd in elektrochemische cellen. In de onderstaande tabel II zijn de bruto samenstellingen van de smelten, de initiële capaciteit C(0), de activiteitsfactor A(180) en de stabiliteit S(400) weergegeven, alle gemeten zoals aangegeven in uitvoeringsvoorbeeld 1.

Tabel II.

nr.	samenstelling	C(0) mAh/g	A(180) mAh/g	S(400) %
9	$LaNi_6$	340	14	16
9*	$LaNi_6$	296	12	31
10	$LaNi_5Ag$	334	15	16
11	$LaNi_{5.5}Al_{0.5}$	345	8	19
12	$LaNi_5Cr$	333	14	24
13	$LaNi_5Co$	332	13	27

Bij het snel afkoelen uit de smelt van de hier aangegeven samenstellingen ontstonden niet-stoechiometrische fasen met de $CaCu_5$-structuur, met uitscheidingen van het resterende materiaal op de korrelgrenzen. Deze materialen, met een grote initiële capaciteit vertonen een grote activiteit en voldoen daarmee aan de eerste doelstelling van de uitvinding. Gevonden werd, dat de stabiliteit nog verbeterd kan worden door aanpassing van de nagloeibehandeling van het

elektrochemisch actieve materiaal, waarbij voor elke samenstelling een andere temperatuur optimaal lijkt te zijn.

Het materiaal volgens voorbeeld 9* heeft dezelfde bruto samenstelling als volgens voorbeeld 9, maar de nagloeibehandeling werd gedurende 96 uur bij 1200°C uitgevoerd, en gevolgd door quenchen in water. De samenstelling van de hydridevormende fase in voorbeeld 9 was $LaNi_{5.1}$, de samenstelling in voorbeeld 9* was $LaNi_{5.5}$. Door de gewijzigde nagloeibehandeling wijkt de samenstelling van het materiaal volgens voorbeeld 9* meer af van de stoechiometrische samenstelling $LaNi_5$. De initiële capaciteit neemt daardoor enigszins af, maar de activiteit en de stabiliteit van de hydridevormende fase worden sterk verbeterd.

Vergelijkingsvoorbeelden V1 tot V3.

Elektrochemisch actieve materialen werden vervaardigd volgens de stand der techniek, waarna elektroden werden vervaardigd, die werden ingebouwd in elektrochemische cellen. In de onderstaande tabel III zijn de samenstellingen van de materialen, de initiële capaciteit C(0), de activiteitsfactor A(180) en de stabiliteit S(400) weergegeven, alle gemeten zoals aangeduid in uitvoeringsvoorbeeld 1.

Tabel III.

nr.	samenstelling	C(0) mAh/g	A(180) mAh/g	S(400) %
V1	$LaNi_5$	372	18	15
V2	$La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Si_{0.1}$	293	34	86
V3	$La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.9}Co_{2.1}Si_{0.1}$ + 0.1 $MoCo_3$	285	10	73

De samenstellingen V1 tot V3 hebben samenstellingen die zijn gelegen in het existentiegebied van de betreffende intermetallische verbindingen en zijn in thermodynamisch evenwicht bij kamertemperatuur.

Samenstelling V1 is een ongesubstitueerde $LaNi_5$ verbinding, met een grote initiële capaciteit en een voldoende grote activiteit, maar met een geringe stabiliteit.

Samenstelling V2 is vervaardigd volgens het Amerikaanse octrooischrift US 4487817 en heeft een sterk verbeterde stabiliteit, maar de activiteit is verhoudingsgewijs gering.

Samenstelling V3 is vervaardigd volgens de niet-vóórgepubliceerde Nederlandse octrooiaanvrage NL 8901776 uit een smelt met de samenstelling $La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.9}Co_{2.4}Si_{0.1}Mo_{0.1}$. Dit materiaal is tweefasig, en bestaat uit een thermodynamisch stabiele fase met de $CaCu_5$-structuur die waterstof kan opslaan in de vorm van een hydride, en uit een katalytische fase met de samenstelling $MoCo_3$, waarin enig Ni aanwezig kan zijn. Door de aanwezigheid van de katalytische fase vertoont dit materiaal een grote activiteit, maar de stabiliteit is enigszins verminderd ten opzichte van samenstelling V2.

De hydridevormende materialen volgens de uitvinding vertonen ten opzicht van de bekende materialen V1 en V2 een hoge activiteit, die kan worden gecombineerd met een grote stabiliteit. De nieuwe materialen vormen een goed alternatief voor het niet-vóórgepubliceerde materiaal V3. De uitvinding verschaft de mogelijkheid, om door middel van nader onderzoek van de fasediagrammen, en door daaruit resulterende aanpassing van temperatuurbehandelingen en de keuze van de componenten van de AB_m verbinding, de elektrochemische eigenschappen van het hydridevormende materiaal en de daarmee vervaardigde elektrochemische cellen te optimaliseren.

Conclusies:

1. Elektrochemische cel voorzien van een negatieve elektrode, waarvan het elektrochemisch actieve materiaal een met waterstof een hydride vormende intermetallische verbinding met de $CaCu_5$-structuur omvat, met het kenmerk, dat de intermetallische verbinding een metastabiele fase omvat.

2. Elektrochemisch actief materiaal omvattende een met waterstof een hydride vormende intermetallische verbinding met de $CaCu_5$-structuur, met het kenmerk, dat de intermetallische verbinding een metastabiele fase omvat.

3. Elektrochemisch actief materiaal volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de intermetallische verbinding met de $CaCu_5$-structuur van het type met de samenstelling AB_m is, waarbij m groter is dan 5.4.

4. Elektrochemisch actief materiaal volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat A bestaat uit Mischmetall of uit een of meer elementen gekozen uit de groep bestaande uit Y, Ti, Hf, Zr, Ca, Th, La en de overige zeldzame aardmetalen, waarbij de gezamenlijke atomaire hoeveelheid van de elementen Y, Ti, Hf en Zr minder dan 40% van A bedraagt.

5. Elektrochemisch actief materiaal volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat B bestaat uit een of meer elementen gekozen uit de groep bestaande uit Ni, Co, Cu, Pd en Si.

6. Elektrochemisch actief materiaal volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de atomaire hoeveelheid Ni in AB_m ten minste 4.0 per gramatoom A bedraagt.

7. Elektrochemisch actief materiaal volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de atomaire hoeveelheid Cu in AB_m ten minste 0.5 per gramatoom A bedraagt.

8. Werkwijze voor het vervaardigen van een elektrochemisch actief materiaal omvattende een met waterstof een hydride vormende intermetallische verbinding met de $CaCu_5$-structuur en met de samenstelling AB_m, met het kenmerk, dat de benodigde hoeveelheden van de verschillende componenten A en B worden gemengd en samengesmolten en vervolgens worden afgekoeld, waarbij tijdens het afkoelen een homogeniteitsgebied wordt doorlopen waarin de samenstelling AB_m gelegen is, waarna het materiaal met een zodanige snelheid wordt afgekoeld dat een bij kamertemperatuur metastabiele fase met de samenstelling AB_m gevormd wordt.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het materiaal wordt nagegloeid bij een temperatuur waarbij de samenstelling AB_m in een homogeniteitsgebied is gelegen.

10. Werkwijze volgens conclusie 8 of 9, met het kenmerk, dat een overmaat van de componenten B in de smelt aanwezig is, en dat bij het afkoelen uitscheidingen van deze componenten worden gevormd op de korrelgrenzen van het AB_m materiaal.

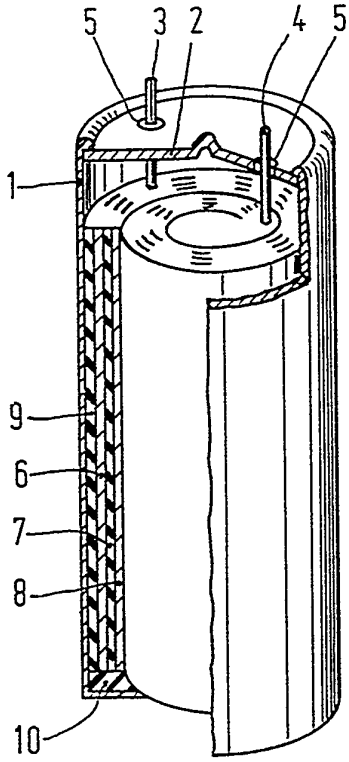

FIG.1

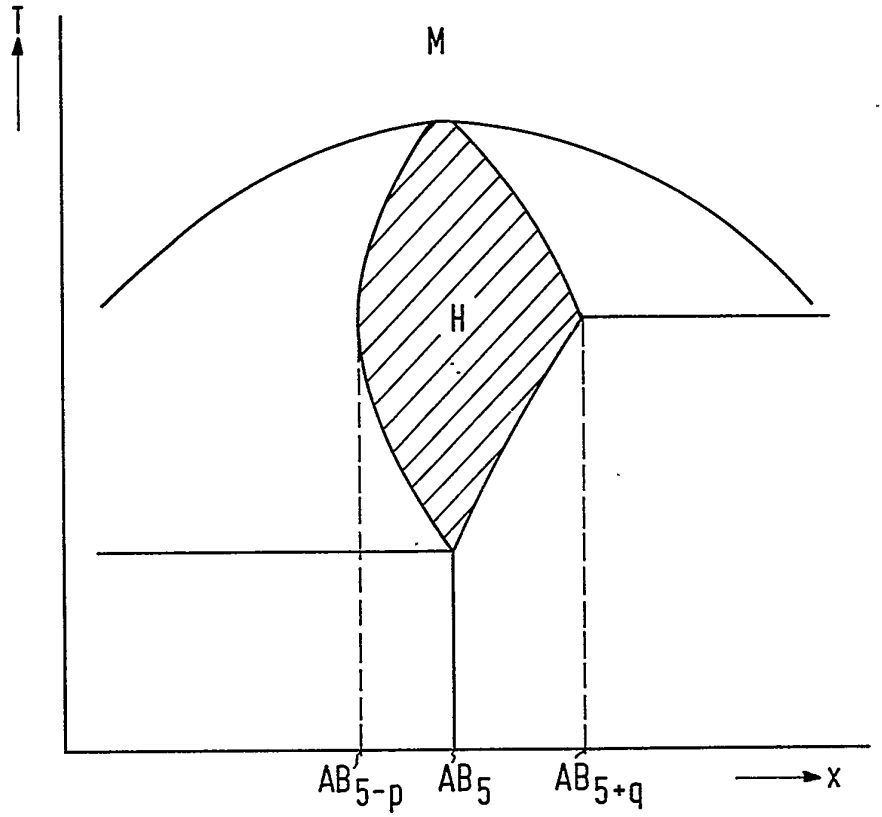

FIG.2