(19) **UA** (11) **45 484** (13) **C2**

(51)МПК [7] **H 01M 4/66 A, H 01M 4/70 B**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 99084853, 29.01.1998

(24) Дата начала действия патента: 15.04.2002

(30) Приоритет: 31.01.1997 US 08/792,359

(46) Дата публикации: 15.04.2002

(86) Заявка PCT:
PCT/US98/01946, 19980129

(72) Изобретатель:
Ричман Бенджамин, US,
Венкатесан Сринивасан, US,
Овшинский Стенфорд Р., US,
Фетсенко Майкл А., US

(73) Патентовладелец:
ОВОНИК БЕТТЕРИ КОМПАНИ, ИНК., US

(54) АККУМУЛЯТОР НА ОСНОВЕ ГИДРИДА НИКЕЛЯ И ЭЛЕКТРОДЫ ИЗ ГИДРИДА НИКЕЛЯ ДЛЯ ТАКОГО АККУМУЛЯТОРА

(57) Реферат:

Предлагаемые аккумулятор на основе гидрида никеля и электроды для такого аккумулятора обеспечивают повышение выходной мощности и скорости перезарядки аккумулятора. Конструкция аккумулятора и электродов позволяет повысить внутреннюю электрическую проводимость аккумулятора. Каждый положительный или отрицательный электрод 1 формируют, заполняя пористый формообразующий элемент порошковым материалом на основе гидрида никеля. В качестве материала для пористого формообразующего элемента используется медь или сплав меди и никеля. Контактный вывод 2 закреплен непосредственно на электроде с помощью сварки, пайки твердым или мягким припоем.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2002, N 4, 15.04.2002. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

UA 45484 C2

UA 45484 C2

(19) **UA** (11) **45 484** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **H 01M 4/66 A, H 01M 4/70 B**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL PROPERTY

(12) DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION

(21), (22) Application: 99084853, 29.01.1998

(24) Effective date for property rights: 15.04.2002

(30) Priority: 31.01.1997 US 08/792,359

(46) Publication date: 15.04.2002

(86) PCT application:
PCT/US98/01946, 19980129

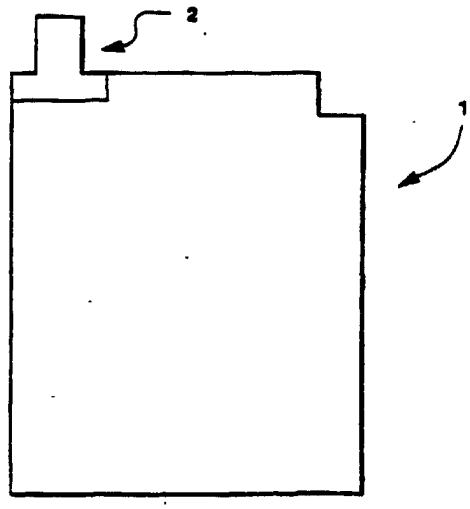
(72) Inventor:
Richman Benjamin, US,
Venekatesan Srinivasan, US,
Ovshynsky Stenford R., US,
Fetsenko Michael A., US

(73) Proprietor:
OVONIC BATTERY COMPANY, INC., US

(54) NICKEL-METAL HYDRIDE BATTERIES AND ELECTRODES

(57) Abstract:

Nickel-metal hydride batteries and electrodes capable of increased power output and recharge rates. The positive and negative electrodes (1) may be formed by pressing powdered metal hybride active materials into porous metal substrates. The porous metal substrates are formed from copper, copper-plated nickel, or a copper-nickel alloy. The electrode tabs (2) are directly attached to the porous metal substrate via a connection which includes welding, brazing, or soldering.



Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2002, N 4, 15.04.2002. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

UA 45484 C2

UA 45484 C2

(19) UA (11) 45 484 (13) C2

(51)МПК [7] Н 01М 4/66 А, Н 01М 4/70 В

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
99084853, 29.01.1998

(24) Дата набуття чинності: 15.04.2002

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 31.01.1997 US 08/792,359

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.04.2002

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору PCT:
PCT/US98/01946, 19980129

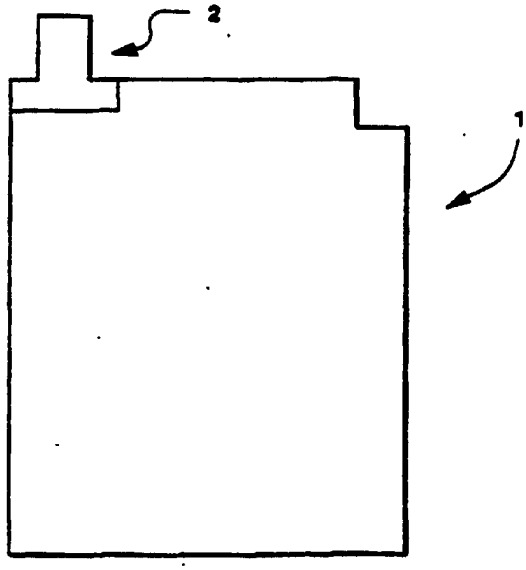
(72) Винахідник(и):
Річман Бенджамін , US,
Венкатесан Срінівасан , US,
Овшинський Стенфорд Р. , US,
Фетсенко Майкл А. , US

(73) Власник(и):
ОВОНІК БЕТТЕРІ КОМПАНІ, ІНК., US

(54) НІКЕЛЬМЕТАЛГІДРИДНИЙ АКУМУЛЯТОР ТА МЕТАЛГІДРИДНИЙ ЕЛЕКТРОД ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В НЬОМУ

(57) Реферат:

Запропоновано акумулятори нікель-гідрид металу і електроди, здатні забезпечити збільшені вихідну потужність і швидкості перезаряджения акумуляторів. Позитивні і негативні електроди можуть бути сформовані шляхом впресування порошкоподібних гідридів металів як активних матеріалів у пористі металеві основи. Пористі металеві основи виконуються з міді, нікелю, покритого міддю, або сплаву міді і нікелю. Електродні виводи безпосередньо прикріплюються до пористої металевої основи за допомогою з'єднання, яке виконується шляхом зварювання, пайки твердим припоєм або пайки м'яким припоєм. Технічний результат полягає у підвищенні провідності пористої металевої основи негативного електроду, зменшенні його опору, зниженні опору між кожним електродом і вивідним вихідним контактом акумулятора, що супроводжується зменшенням величини потужності акумулятора, яка втрачається через внутрішню дисипацію потужності, а також збільшенням вихідної потужності акумулятора.



UA 45484 C2

UA 45484 C2

Опис винаходу

Даний винахід стосується нікельметалгідридних акумуляторів і, зокрема, потужних нікельметалгідридних акумуляторів, що підходять для використання в електричних транспортних засобах і гідридних електричних транспортних засобах. Акумулятори включають електроди, які використовують основи, що мають поліпшені можливості струмоприйому, завдяки чому збільшується питома потужність акумуляторів.

Останнім часом найбільш прогресивні розробки в області автомобільних акумуляторів для надавання руху транспортним засобам були спрямовані в першу чергу на виконання вимог, які пред'являються для чисто електричних транспортних засобів. Для цієї мети Стенфорд Овшинський і його групи по розробці акумуляторів у Energy Conversion Denices, Inc. I Ovonic Battery Company зробили великі успіхи в технології нікель-метал гідридних акумуляторів.

Спочатку Овшинський і його групи звернулися до сплавів гідридів металів, які утворюють негативний електрод. В результаті цих зусиль їм вдалося одержати дуже високі характеристики відносно оборотного акумулювання водню, які необхідні для ефективних і економічних застосувань акумуляторів, і створити акумулятори, здатні акумулювати енергію з високою щільністю, ефективною реверсивністю, високою електричною ефективністю, ефективним акумулюванням водню в об'ємі без структурних змін або забруднень, з великою довговічністю при циклічній роботі і повторюваній глибокій розрядці. Поліпшені характеристики цих сплавів "Ovonic" (Овонік), як вони тепер називаються, отримані в результаті розробки локальної хімічної упорядкованості і, отже, локальної структурної упорядкованості шляхом впровадження обраних елементів-модифікаторів у вихідну матрицю. Розупорядковані сплави гідридів металів мають істотно більш високу щільність каталітично активних центрів і акумулюючих центрів у порівнянні з одно- або багатофазними кристалічними матеріалами. Ці додаткові центри відповідають за поліпшену ефективність електрохімічної зарядки і розрядки і збільшують здатність до акумулювання електричної енергії. Природа і число акумулюючих центрів можуть створюватися навіть незалежно від каталітично активних центрів. А більш конкретно, ці сплави розроблені для об'ємного акумулювання дисоційованих атомів водню при силах зв'язування в межах діапазону оборотності, що підходить для використання у вторинних додатках акумуляторних батареях.

Деякі надзвичайно ефективні матеріали для електрохімічного акумулювання водню були створені на основі описаних вище розупорядкованих матеріалів. Це активні матеріали типу Ti-V-Zr-Ni, які описані в патенті США №4,551,400 ("Патент '400") Сапру, Хонг, Фетченко і Венкетсен (Sapru, Hong, Fetcenko, Venkatesan), розкриття якого включено в якості посилання на джерело інформації. Ці матеріали оборотно утворюють гідриди, для того, щоб акумулювати водень. Усі. матеріали, використовувані в патенті '400, використовують загальну композицію Ti-V-Ni, у якій є присутнім, щонайменше, Ti, V і Ni і вони можуть бути модифіковані Cr, Zr і Al. Матеріали з Патенту '400 є багатофазними матеріалами, які можуть містити, але не обмежуватися, одну або декілька фаз із кристалічними структурами типу C_{14} і C_{15}.

Інші сплави Ti-V-Zr-Ni також використовуються для негативних електродів з оборотним акумулюванням водню. Одна з родин таких матеріалів описана в патенті США №4,728,586 ("Патент '586") Венкетсена, Рейчмена і Фетченко, розкриття якого включено в якості посилання на джерело інформації. У патенті '586 описаний спеціальний підклас цих сплавів Ti-V-Ni-Zr, що містить Ti, V, Zr, Ni і п'ятий компонент Cr. У патенті '586 згадується можливість використання добавок і модифікаторів крім вищевказаних компонентів.

Крім матеріалів, описаних вище, матеріали, що акумулюють водень, для негативного електроду Ni-МГ акумулятора можуть також вибиратися із розупорядкованих сплавів гідридних металів, які описані в патенті США №5277999.

В патенті США №5480741 згадується використання електродів зі сплаву, що акумулює водень, який містить пористу основу із нікелю, міді або подібного матеріалу.

На противагу сплавам "Овонік", описаним вище, упорядковані сплави звичайно розглядалися як "упорядковані" матеріали, які мали інші хімічні властивості, мікроструктуру і електрохімічні характеристики. Робочі характеристики раніше створених упорядкованих матеріалів були поганими, але на початку 1980-х, у міру збільшення ступеня модифікації (тобто, у міру збільшення числа і кількості елементних модифікаторів), їх робочі характеристики стали значно поліпшуватися. Це пов'язано з тим, що їх електричні і хімічні властивості змінюються в залежності від того, наскільки значне розупорядкування внесене модифікаторами. Такий розвиток сплавів, від спеціального класу "упорядкованих" матеріалів до сучасних багатокомпонентних, багатофазних "розупорядкованих" сплавів, показано в наступних патентах: (i) Патент США №3,874,928; (II) Патент США №4,214,043; (iii) Патент США №4,107/395; (Iv) Патент США №4,107,405; (N) Патент США №4,112,199; (vI) Патент США №4,125,688; (vII) Патент США №4,214,043; (vIII) Патент США №4,216/274; (їх) Патент США №4,487,817; (х) Патент США №4,605/603; (хіі) Патент США №4,696,873; і (хііі) Патент США №4,699,856. (Ці джерела інформації докладно обговорюються в патенті США №5,096,667 і це обговорення спеціально включене в якості посилання на джерело інформації).

Просто затверджувалося, що у всіх метал-гідридних сплавах у міру збільшення ступеня модифікації роль початково упорядкованого базового сплаву є роллю з меншим значенням у порівнянні з властивостями і розупорядкуванням, властивими конкретним модифікаторам. Крім того, аналіз наявних у даний час на ринку і створених різними виробниками багатокомпонентних сплавів вказує, що ці сплави модифіковані згідно з направляючою лінією, встановленою для систем із сплавом Овонік. Таким чином, як стверджувалося вище, усі сильно модифіковані сплави є розупорядкованими матеріалами, що характеризуються наявністю безлічі компонентів і безлічі фаз, тобто сплавами Овонік.

UA 45484 C2

UA 45484 C2

Овшинський і його групи потім звернули увагу на позитивний електрод акумуляторів. Сьогодні позитивні електроди являють собою електроди з нікелевою пастою, які складаються із частинок гідроксиду нікелю, що контактують із електропровідною сіткою або основою, яка переважно має велику площу поверхні. Існує декілька варіантів таких електродів, включаючи так називані пластично зв'язані нікелеві електроди, які використовують графіт в якості мікропровідника, а також включаючи так називані піно-металеві електроди, які використовують піну нікелю з високою пористістю в якості основи, заповненої сферичними частинками гідроксиду нікелю і кобальтовими добавками, що збільшують провідність. Пастовані електроди типу піна-метал вже почали проникати на споживчий ринок завдяки їх низькій вартості і більш високої щільності енергії в порівнянні із спеченими нікелевими електродами.

Звичайно вважається, що реакція, яка відбувається на електроді нікелевого акумулятора, являє собою одноелектродний процес, що включає окислення гідроксиду двовалентного нікелю в оксигідроксид тривалентного нікелю при зарядці і потім розрядку оксигідроксиду тривалентного нікелю до гідроксиду двовалентного нікелю, як показано нижче в рівнянні 2.

Деякі одержані останнім часом свідчення вказують на те, що в окисно-відновлювальній реакції гідроксиду нікелю бере участь чотиривалентний нікель. Це не нова концепція. В дійсності, про існування чотиривалентного нікелю вперше зробив припущення Томас Едісон у деяких його ранніх патентах на акумуляторні батареї. Проте повне використання чотиривалентного нікелю ніколи не досліджувалося.

На практиці звичайно не спостерігається здатність електрода переносити більшу кількість електронів, ніж один, що відповідає теоретичній здатності переносити один електрон. Одна з причин цього полягає в неповному використанні активного матеріалу через електронну ізоляцію окисненого матеріалу. Оскільки відновлений матеріал гідроксиду нікелю має високий електричний опір, відновлення гідроксиду нікелю поблизу струмоприймача призводить до утворення менш провідної поверхні, яка заважає наступному відновленню окисленого активного матеріалу, який знаходиться далі.

Овшинський і його групи розробили матеріали для позитивного електрода, які продемонстрували надійний переніс більше, ніж одного електрона на один атом нікелю. Такі матеріали розкриті в патенті США №5,344,728 і 5,348,822 (які описують стабілізовані розупорядковані матеріали позитивних електродів) і патенті США №5,569,563, виданому 29 жовтня 1996р., і патенті США №5,567,549, виданому 22 жовтня 1996р.

В результаті цих досліджень в області активних матеріалів негативних і позитивних електродів Овонік нікель-метал гідридний акумулятор (NI-МГ) досяг передової стадії розвитку для ЕТ (електричних транспортних) засобів. Групи Овшинського змогли створити акумуляторні батареї для електричних транспортних засобів, які здатні забезпечити пересування електричного транспортного засобу більш, ніж на 350 миль на одній зарядці (Tour d'Sol 1996). Овонік акумулятор NI-МГ продемонстрував чудову щільність енергії (до приблизно 90Вт/кг), довговічність при циклічній роботі (понад 1000 циклів при 80% ГР (глибина розрядки)), стійкість до експлуатації з порушенням норм і здатність швидко перезаряджатися (до 60% за 15 хвилин). Крім того, Овонік акумулятор продемонстрував більш високу щільність потужності, ніж акумулятори, створені по будь-якій іншій технології, при перевірці і оцінці характеристик для їх використання в якості джерела акумульованої енергії для ЕТ (електричних транспортних засобів).

Незважаючи на те, що Овшинський і його групи зробили великі успіхи в створенні акумуляторних батарей для чисто електричних транспортних засобів, Partnershlp for a New Generatlon of Vehlcles (PNGV), державна компанія в області автопромисловості, створена в США в 1996р., зробила припущення, що гідридні електричні транспортні засоби (ГЕТ) зможуть у наступному десятилітті зайняти лідируюче положення в досягненні мети триразової економії автомобільного пального. Для реалізації цієї мети будуть потрібні легкі, компактні, потужні акумуляторні батареї.

Використання системи з гідридним приводом припускає значні переваги в економії пального і забезпеченні зверхнизьких викидів. Паливні двигуни досягають максимальної ефективності, коли вони працюють при постійній кількості обертів у хвилину (об/хвил). Тому пікова ефективність пального може бути досягнута при використанні паливного двигуна з постійною кількістю обертів у хвилину, для того, щоб забезпечити енергією потужну систему акумулювання енергії, що видає пікову потужність для прискорення, а також забирає знову кінетичну енергію при використанні регенеративного гальмування.

Аналогічно, виходячи з можливості використовувати невеликий двигун, який працює з максимальною ефективністю, і зв'язаний з системою акумулювання енергії для забезпечення імпульсною потужністю, пропонується найкраща конструкція для зведення до мінімуму викидів, пов'язаних з використанням паливного двигуна. Таким чином, ключем технології для ГЕТ є система акумулювання енергії, здатна забезпечити дуже високу імпульсну потужність і прийом високих регенеративних струмів при гальмуванні з дуже високою ефективністю. Для робочого циклу пристрою, що виробляє імпульсну потужність, потрібна виняткова довговічність при циклічній роботі з низькою глибиною розрядки.

Важливо зрозуміти, що для такої системи акумулювання енергії висуваються інші вимоги в порівнянні із системами для чисто електричних транспортних засобів. Дальність - це критичний чинник для практичних ЕТ, що робить критичним оцінним параметром щільність енергії. Потужність і довговічність при циклічній роботі дуже важливі, але для ЕТ вони стають вторинними в порівнянні з щільністю енергії.

І, навпроти, у системах з імпульсною потужністю для ГЕТ переважне значення має щільність потужності. Виняткова довговічність при циклічній роботі з низькою глибиною розрядки також більш критична, ніж більш звичайна довговічність при циклічній роботі при 80% ГР, яка вимагається в системах для ЕТ. Щільність енергії важлива для того, щоб зменшити вагу акумуляторної батареї і об'єм, але внаслідок більш меншого розміру акумулятора ця характеристика є менш критичною, ніж щільність потужності. Можливість швидкого

UA 45484 C2
UA 45484 C2

перезаряджання - це також істотний чинник для забезпечення ефективного регенеративного гальмування, а ефективність зарядки і розрядки - це критичний чинник для підтримки акумулятора в зарядженому стані у відсутності зовнішньої зарядки.

Очікується, що через такі фундаментальні розбіжності у вимогах, що ставляться до систем для ЕТ, і в вимогах до систем для ГЕТ, акумулятори, які у даний час оптимізовані для використання в системах з ЕТ, не будуть відповідними для ГЕТ, якщо не підвищити щільність потужності. Незважаючи на те, що продемонстровані робочі характеристики Овонік акумуляторів для ЕТ були вражаючими, ці конструкції гальванічних елементів і батарей були оптимізовані для використання в чисто ЕТ і тому вони не задовольняють специфічним вимогам для ГЕТ.

Таким чином, існує потреба в акумуляторах високої потужності, що мають робочу характеристику по піковій потужності, так необхідній для ГЕТ, а, крім того, мають вже продемонстровані робочі характеристики Овонік NI-МГ акумуляторів і випробуваною можливістю їх промислового виготовлення.

За прототип винаходу прийнятий нікельметалгідридний акумулятор, що містить електроліт та включає, щонайменше, один позитивний та, щонайменше, один негативний електрод, що містить пористу металеву основу (Патент США №2969413, МПК^6:H01M4/38, 4/80).

За прототип винаходу прийнятий також метал гідридний електрод для використання в нікельметалгідридному акумуляторі, причому металгідридний електрод містить пористу металеву основу (Патент США №2969413, МПК^3:H01M4/38, 4/80).

Патент відноситься до способу виробництва пластини електроду до акумулятора. Він описує застосування порошку мідь/нікель, який спікають і одержують пористі спечені вироби. Описано використання анодів мідь/нікель або анодів з мідно-нікелевого сплаву.

Пластини електродів, використовувані в акумуляторах, створюють набагато меншу питому потужність, ніж питома потужність NI-МГ акумулятора, в якому використовують негативний електрод, що має пористу металеву основу, яка містить чисту мідь або сплав міді.

Недоліком негативного електроду цього акумулятора є також і те, що він має опір, який суттєво впливає на збільшення величини потужності акумулятора, яка витрачається через внутрішню дисипацію потужності останнього, що призводить до зменшення вихідної потужності акумулятора. Крім того, акумулятор має досить недосконалі електричні зв'язки між елементами.

В основу винаходу поставлена задача підвищення ресурсоспроможності, терміну та ефективності роботи нікельметалгідридного акумулятора шляхом удосконалення пористої металевої основи негативного електроду, що входить до складу акумулятора, зокрема, виконання її з високопровідної міді або її сплавів, та оснащення, принаймні, одного негативного електроду виводом, прикріпленим до основи електроду, що підвищує провідність пористої металевої основи негативного електроду, зменшує його опір, знижує опір між кожним електродом і вивідним вихідним контактом акумулятора, що супроводжується зменшенням величини потужності акумулятора, яка втрачається через внутрішню дисипацію потужності, а також збільшенням вихідної потужності акумулятора.

В основу винаходу поставлена також задача підвищення провідності, надійності та терміну експлуатації металгідридного електроду для використання в нікельметалгідридному акумуляторі шляхом удосконалення його пористої металевої основи, зокрема, виконання її з високоелектропровідного сплаву міді або чистої міді та прикріплення до основи електродного виводу, що підвищує провідність пористої металевої основи негативного електроду, зменшує його опір, знижує опір між кожним електродом і вивідним вихідним контактом акумулятора, що супроводжується зменшенням величини потужності акумулятора, яка втрачається через внутрішню дисипацію потужності, а також збільшенням вихідної потужності акумулятора.

Поставлена задача досягається за рахунок того, що в нікельметалгідридному акумуляторі, що містить електроліт та включає, щонайменше, один позитивний та, щонайменше, один негативний електрод, що містить пористу металеву основу, згідно винаходу, щонайменше, один негативний електрод має електродний вивід, прикріплений до пористої металевої основи, при цьому пориста металева основа містить чисту мідь або сплав міді, яким є сплав мідь-нікель, і пориста металева основа зі сплаву мідь-нікель має менший опір, ніж пориста металева основа зі сплаву з чистого нікелю.

Поставлена задача досягається також за рахунок того, що в металгідридному електроді для використання в нікельметалгідридному акумуляторі, причому металгідридний електрод містить пористу металеву основу, згідно винаходу, пориста металева основа містить чисту мідь або сплав міді та електродний вивід, прикріплений до пористої металевої основи, причому пориста металева основа містить сплав міді, яким є сплав мідь-нікель.

При цьому пориста металева основа зі сплаву мідь-нікель має менший опір, ніж пориста металева основа зі сплаву з чистого нікелю.

Даний винахід направлений на створення нікельметалгідридних акумуляторів і електродів для них, що здатні виробляти підвищену вихідну потужність, і які мають підвищені швидкості перезаряджання.

Винахід пояснюють слідуючі креслення:

фіг.1 представляє електрод для призматичного NI-МГ акумулятора, прикріплений до електродного виводу;

фіг.2 представляє області корозії, імунності і пасивності міді при 25°С.

фіг.3 представляє питому потужність (Вт/кг) для NI-МГ акумуляторів типу С-елемента у вигляді функції від можливої глибини розрядки у відсотках.

Винахід направлений на збільшення вихідної потужності NI-МГ акумулятора, що перезаряджається. Звичайно, вихідна потужність може бути збільшена шляхом зменшення внутрішнього опору акумулятора. Зниження внутрішнього опору зменшує втрати, пов'язані з дисипацією потужності в акумуляторі, внаслідок чого збільшується потужність, яка може використовуватися для надавання руху зовнішніх навантажень. Внутрішній

UA 45484 C2

UA 45484 C2

опір NI-МГ акумулятора може бути зменшений шляхом збільшення провідності елементів акумулятора, а також з'єднань між елементами.

Звичайно NI-МГ акумулятор включає, щонайменше, один негативний електрод і, щонайменше, один позитивний електрод. Електродний вивід може бути прикріплений до кожного негативного і позитивного електродів для забезпечення електричного контакту електродів із відповідним вихідним контактом NI-МГ акумулятора (тобто негативний електрод - з негативним контактним виходом, а позитивний електрод - з позитивним контактним виходом). На фіг.1 показаний варіант електрода 1, прикріпленого до електродного виводу 2 для призматичного NI-МГ акумулятора. Електрод 1, показаний на фіг.1, являє собою або негативний, або позитивний електрод NI-МГ акумулятора. Електродний вивід 2 може бути прикріплений до будь-якого електропровідного металу, який є стійким до корозії в умовах середовища акумулятора. Краще, коли електродний вивід виконується з нікелю або міді, покритої нікелем.

В NI-МГ акумуляторах використовується негативний електрод, що має активний матеріал, який здатен забезпечити оборотне електрохімічне акумулювання водню. Негативний електрод також включає пористу металеву основу, в якій розміщується активний матеріал. Негативний електрод може бути виконаний шляхом впресування активного матеріалу (у порошкоподібному вигляді) у пористу металеву основу. Для збільшення зчіплення порошкоподібного активного матеріалу з пористою металевою основою, негативний електрод може бути підданий спіканню.

При подачі на NI-МГ акумулятор електричної напруги активний матеріал негативного електрода заряджається внаслідок електрохімічного поглинання водню і електрохімічного утворення іонів гідроксиду. На негативному електроді протікає наступна електрохімічна реакція :

$M + H_2O + eЇ$ <----------> M-H + ОНЇ

Реакції на негативному електроді є оборотними. При розрядці акумульований водень виділяється у вигляді молекул води і виділяється електрон.

Активний матеріал негативного електрода являє собою матеріал, що акумулює водень. Матеріал, що акумулює водень, може бути обраний з активних матеріалів Ti-V-Zr-Ni, таких, які описані в патенті США №4,551,400 ("Патент '400"), розкриття якого включено в якості посилання на джерело інформації. Як обговорювалося вище, матеріали, використовувані в патенті '400, використовують загальну композицію Ti-V-Ni, у якій присутні, щонайменше, Ti, V і Ni, щонайменше, з одним або декількома елементами з Cr, Zr і Al. Матеріали з Патенту '400 є багатофазними матеріалами, які можуть містити, але не обмежуватися, одну або декілька фаз із кристалічними структурами типу C_{14} і C_{15}.

Існують інші сплави Ti-V-Zr-Ni, які також можуть використовуватися для матеріалу негативного електрода, що акумулює водень. Одна із родин таких матеріалів описана в патенті США №4,728,586 ("Патент '586"), розкриття якого включено в якості посилання на джерело інформації. У патенті '586 описаний спеціальний підклас цих сплавів Ti-V-Ni-Zr, який вміщує Ti, V, Zr, Ni і п'ятий компонент Cr. В патенті '586 згадується можливість використання добавок і модифікаторів крім компонентів сплаву, Ti, V, Zr, Ni і Cr, і в загальному вигляді обговорюються конкретні добавки і модифікатори, кількості і взаємодії цих модифікаторів, і конкретні вигоди, які можна від них очікувати.

Крім матеріалів, описаних вище, матеріали, що акумулюють водень, для негативного електрода NI-Мг акумулятора можуть також вибиратися з розупорядкованих сплавів гідридів металів, які докладно описані в патенті США №5,277,999 ("Патент '999") Овшинського і Фетченко, розкриття якого включено в якості посилання на джерело інформації.

Провідність негативного електрода може бути збільшена шляхом збільшення провідності пористої металевої основи негативного електрода. Як вже обговорювалося, негативний електрод може бути виконаний шляхом впресування активного матеріалу, який акумулює водень, у пористу металеву основу. Звичайно пориста металева основа являє собою, але не обмежується, сітку, решітку, "циновку", фольгу, піну, пластинку і пористий метал. Переважно пориста металева основа, використовувана для негативного електрода, являє собою сітку, решітку, пористий метал. Даний винахід описує негативний електрод для Ni-МГ акумулятора, що містить пористу металеву основу, яка виконана з міді, нікелю, покритого міддю або сплаву міді і нікелю. У даному описі під "міддю" розуміється чиста мідь або сплав міді, а під "нікелем" розуміється чистий нікель або сплав нікелю.

Фіг.2 ілюструє області корозії, імунності і пасивності міді при 25°C. Горизонтальна вісь представляє pH електроліту, а вертикальна вісь представляє електричний потенціал матеріалу, що містить мідь. Електричний потенціал показаний щодо водневого еталона (вертикальна вісь, позначена "Н"), а також щодо еталона Hg/HgO (вертикальна вісь, позначена "Hg/HgO"). У даному описі всі величини напруги дані відносно еталона Hg/HgO, якщо не обговорено інше. Використання міді в елементах із лужним електролітом раніше виключалося через розчинність міді в електроліті КОН. Фіг.2 ілюструє, що при визначених робочих умовах (тобто pH і напрузі) мідь буде піддаватися дії корозії. Фіг.2 також ілюструє, що при відповідних величинах pH і напрузі мідь виявляє імунність до корозії. За відповідних робочих умов мідна основа, що знаходиться в контакті з активним матеріалом із гідриду металу, катодно захищена в усьому діапазоні робочих параметрів для NI-МГ елемента.

Під час нормального чергування зарядки і розрядки NI-МГ акумулятора негативний електрод з гідридом металу знаходиться під електричним потенціалом приблизно - 0,85 вольт, а pH на негативному електроді з гідридом металу приблизно 14. Ця робоча точка показана як робоча точка А на фіг.2. Як видно на фіг.2, робоча напруга - 0,85 нижче (тобто більш негативна), ніж напруга розчинення міді приблизно на - 0,4 вольта (для pH приблизно 14). Отже, під час нормального чергування зарядки і розрядки NI-МГ акумулятора негативний електрод з гідридом металу, що використовує мідну основу, має імунність до корозії.

UA 45484 C2

UA 45484 C2

Під час розрядки NI-МГ акумулятора більш глибокої, ніж нормальна, позитивний електрод стає електродом, що виділяє водень, внаслідок чого відновлення нікелю замінюється на електроліз води з утворенням газоподібного водню і іонів гідроксиду. Оскільки Ni-МГ акумулятор виконується із стехіометричним надлишком гідриду металу в якості активного матеріалу, потенціал негативного електрода зберігається близьким до - 0,8 вольт. Крім того, водень, що виділився на позитивному електроді, окислюється на негативному електроді з гідридом металу, додатково стабілізуючи потенціал негативного електрода на величину приблизно - 0,8 вольт. При низьких струмах надмірна розрядка може відбуватися необмежене без розрядки негативного електрода з гідридом металу, яка необхідна для збільшення потенціалу негативного електрода до величини, що необхідна для розчинення міді. При високих струмах водень виділяється швидше, ніж рекомбінує, і в наявності є сумарна розрядка негативного електрода з гідридом металу. Проте розрядка значно менша, ніж потрібно для підняття потенціалу негативного електрода до рівня, при якому відбувається розчинення міді. Навіть коли негативний і позитивний електроди коротко замкнені, стехіометричний надлишок гідриду металу забезпечує збереження негативного електрода з гідридом металу під потенціалом приблизно - 0,8 вольт, і він усе ще захищений від розчинення міді. Отже, мідь в основі негативного електрода з гідридом металу захищена при всіх умовах за винятком тих, коли негативний електрод з гідридом металу буде неминуче невідповідно руйнуватися через власне окислення.

Як вказано, при робочих параметрах негативного електрода з гідридом металу матеріал мідної основи захищений від корозії. Проте для збільшення надійності акумулятора і додаткового захисту негативного електрода від агресивного хімічного середовища в акумуляторі пориста металева основа, виконана з вищезгаданих матеріалів - міді, нікелю, покритого міддю або сплаву міді і нікелю, може бути ще додатково покрита електропровідним матеріалом і який, крім того, є стійким до корозії в середовищі акумулятора. Прикладом матеріалу, що може бути використаний для покриття пористої металевої основи, є, але ним не обмежується, нікель.

Використання міді для виконання пористої металевої основи негативного електрода має декілька важливих переваг. Мідь - чудовий електричний провідник. Отже, її використання в якості матеріалу основи зменшує опір негативного електрода. Це зменшує величину потужності акумулятора, яка втрачається через внутрішню дисипацію потужності, і внаслідок цього забезпечується збільшення вихідної потужності NI-МГ акумулятора.

Крім того, мідь - м'який (пластичний) метал. М'якість дуже важлива в умовах розширення і стиснення негативних електродів під час чергування зарядки і розрядки NI-МГ акумулятора. Підвищена пластичність основи сприяє запобіганню руйнування електрода в результаті розширення і стиснення, що призводить до підвищення надійності акумулятора.

Підвищена пластичність основи також дозволяє основі більш надійно утримувати активний матеріал, що акумулює водень, який спресовано на поверхні основи. Це зменшує потребу в термообробці негативних електродів після того, як активний матеріал був спресований на основі, завдяки чому спрощується процес виготовлення електрода і зменшується його вартість.

Провідність негативного електрода може бути також збільшена шляхом збільшення провідності активного матеріалу негативного електрода (тобто гідриду металу, що є активним матеріалом). Провідність активного матеріалу може бути збільшена шляхом включення міді в матеріал гідриду металу. Це може бути зроблено багатьма різними способами. Один із способів - це змішування мідного порошку з гідридом металу під час приготування активного матеріалу. Другий спосіб - це замкнення частинок гідриду металу в оболонку з міді за допомогою процесу хімічного міднення. Крім збільшення провідності додавання міді дозволить знизити температуру термообробки, коли активний матеріал спікається в мідній основі і в зменшенні електричного опору між кожним позитивним електродом і відповідним електродним виводом.

Провідність негативного електрода може також бути збільшена шляхом покриття міддю негативного електрода після того, як активний матеріал у вигляді гідриду металу був спресований (і, можливо, підданий спіканню) на поверхні основи. Покриття міддю може виконуватися за допомогою шаблона або без шаблона. Крім збільшення провідності електрода мідне покриття служить додатковим засобом, гарантуючим, що активний метал залишиться "приклеєним" до основи.

Як обговорювалося вище, електродний вивід може бути прикріплений до кожного негативного електрода і кожного позитивного електрода Ni-МГ акумулятора для забезпечення електричного з'єднання між кожним електродом і відповідним вихідним контактом акумулятора. Інший спосіб збільшення питомої вихідної потужності NI-МГ акумулятора полягає в зменшенні електричного опору з'єднання між кожним негативним електродом і відповідним електродним виводом.

Кожен електродний вивід може бути прикріплений безпосередньо до пористої металевої основи відповідного електрода так, щоб утворювати з'єднання, що має низький електричний опір. Таке з'єднання в даному описі називається "з'єднання з низьким електричним опором". З'єднання з низьким електричним опором визначається в даному описі як з'єднання між двома або більше матеріалами (такими, як метали), у якому два або більше матеріали з'єднані один з одним за рахунок процесу сплавлення або змочування. Приклади, у яких два метали з'єднуються за рахунок сплавлення - це зварювання і пайка твердим припоєм. Приклад, у якому два метали з'єднуються за рахунок процесу змочування - це пайка легкоплавким припоєм. Отже, з'єднання з низьким опором може бути виконане за допомогою таких методів, що включають, але не обмежуються, зварювання, пайкою твердим припоєм або пайкою легкоплавким припоєм. Використовувана технологія зварювання включає, але не обмежується, контактне зварювання опором, лазерне зварювання, зварювання електронним пучком і ультразвукове зварювання.

Як обговорювалося вище, пориста металева основа негативного електрода може бути виконана із сітки,

UA 45484 C2

UA 45484 C2

решітки, "циновки", фольги, піни, пластини або пористого металу. Краще, коли пориста металева основа негативного електрода являє собою сітку, решітку або пористий метал. Для збільшення питомої потужності NI-МГ акумулятора електродний вивід може прикріплюватися до сітки, решітки або пористого металу за допомогою з'єднання з низьким електричним опором. Переважно, електродний вивід може приварюватися, припаюватися твердим припоєм або припаюватися легкоплавким припоєм до сітки, решітки або до пористого металу. Найкраще, щоб електричний вивід міг приварюватися до сітки, решітки або до пористого металу. Як вже обговорювалося, технологія зварювання включає, але не обмежується, контактне зварювання опором, лазерне зварювання, зварювання електронним пучком і ультразвукове зварювання.

Розкрите в даному описі з'єднання з низьким електричним опором може застосовуватися і до позитивних і до негативних електродів NI-МГ акумулятора. Крім того, з'єднання з низьким електричним опором може застосовуватися в усіх NI-МГ акумуляторах, включаючи, але не обмежуючись, призматичні NI-МГ акумулятори і циліндричні NI-МГ акумулятори.

Вихідна потужність NI-МГ акумуляторів також може бути збільшена шляхом збільшення провідності позитивних електродів акумуляторів. Як і у випадку з негативними електродами, це робиться шляхом відповідного вибору матеріалів, із яких виготовляються елементи електродів.

Позитивний електрод NI-МГ акумулятора може бути виконаний шляхом впресування порошкоподібного активного матеріалу позитивного електрода в пористу металеву основу. Кожен позитивний електрод може мати струмоприймальний вивід, прикріплений, щонайменше, до однієї точки на електроді. Струмоприймальний вивід може бути приварений до позитивного електрода. Технологія зварювання включає, але не обмежується, контактне зварювання опором, лазерне зварювання, зварювання електронним пучком або ультразвукове зварювання.

В NI-МГ акумуляторах звичайно використовується позитивний електрод, який має гідроксид нікелю в якості активного матеріалу.

Негативний електрод, описаний в даному описі, може застосовуватися у всіх NI-МГ акумуляторах, включаючи, але не обмежуючи призматичні NI-МГ акумулятори і циліндричні - "рулет з варенням" NI-МГ акумулятори.

На позитивному електроді протікають наступні реакції:

$NI(OH)_2 + OH\ddot{I} \longleftrightarrow NIOOH + H_2O + e\ddot{I}$

Позитивний електрод із гідроксидом нікелю описаний у Патентах США №5,344,728 і №5,348,822 (які описують стабілізовані розупорядковані матеріали позитивного електрода), в патенті США №5,569,563 і в патенті США №5,567,549, розкриття яких включено в якості посилання.

Провідність позитивного електрода може бути збільшена шляхом збільшення провідності пористої металевої основи електрода. Пориста металева основа позитивного електрода включає, але не обмежує, сітку, решітку, фольгу, піну, "циновку", пластинку, пористий метал. Переважно пориста металева основа являє собою спінений матеріал. Розкритий у даному описі позитивний електрод містить пористу металеву основу, яка виконана з міді, нікелю, покритого міддю, або сплаву мідь-нікель. Виконання основи з одного або декількох цих матеріалів збільшує провідність позитивних електродів акумулятора. Це зменшує величину потужності, що розтрачується без користі по причині внутрішньої дисипації потужності, і внаслідок цього збільшує вихідну потужність NI-МГ акумулятора.

Для захисту пористої металевої основи позитивного електрода від агресивного середовища в акумуляторі пориста металева основа може бути покрита електропровідним матеріалом і, крім того, стійким до корозії в середовищі акумулятора. Переважно, пориста металева основа може бути покрита нікелем.

Позитивні електроди, розкриті в даному описі, можуть застосовуватися для всіх NI-МГ акумуляторів, включаючи, але не обмежуючи, призматичні NI-МГ акумулятори і циліндричні - "рулет із варенням" NI-МГ акумулятори.

Тип нікельметалгідридного акумулятора включає, але не обмежує, призматичні NI-МГ акумулятори і циліндричні - "рулет з варенням", NI-МГ акумулятори (тобто АА-елементи, С-елементи і т.д.).

Приклад 1

У нижченаведеній таблиці 1 вказана потужність при 50% і 80% ГР (глибині розрядки) для призматичних NI-МГ акумуляторів, які мають позитивні і негативні електроди, що містять розкриті в даному описі матеріали основи.

Таблиця 1

Основа електрода	Питома потужність (Вт/кг)		
Позитивного	Негативного	50%	80%
1) Піна NI	Металева сітка з NI	214	176
2) Піна NI	Металева сітка із Cu	338	270

Ємність елемента: 121 ампер-година

Розміри позитивного електрода: 5,5"В x 3,5"Ш x .0315"Г

Розміри негативного електрода: 5,25"В x 3,38"Ш x ,0145Г

У прикладі 1 розміри позитивних електродів - 5,5 дюймів висота, 3,5 дюймів ширина і .0315 дюймів глибина. Розміри негативних електродів - 5,25 дюймів висота, 3,38 дюймів ширина і .0145 дюймів глибина. У рядку 1 Таблиці 1 основа позитивних електродів і основа негативних електродів формуються з нікелю (основа позитивних електродів формується зі спіненого нікелю, а основа негативних електродів формується з металевої нікелевої сітки). У цьому випадку питома потужність при 50% ГР (глибина розрядки) приблизно 214Вт/кг, а

UA 45484 C2
UA 45484 C2

питома потужність при 80% ГР приблизно 176Вт/кг.

У рядку 2 таблиці 1 основа позитивних електродів формується зі спіненого нікелю, але основа негативних електродів тепер формується з мідної металевої сітки. У цьому випадку питома потужність при 50% ГР приблизно 338Вт/кг, а питома потужність при 80% ГР приблизно 270Вт/кг.

Питома вихідна потужність NI-МГ акумулятора може бути також збільшена шляхом регулювання висоти, ширини і глибини позитивних і негативних електродів. Співвідношення висоти до ширини електродів (тобто висота, розділена на ширину) визначається в даному описі як "аспектне співвідношення" електродів. Аспектне співвідношення позитивних і негативних електродів може регулюватися для збільшення питомої потужності. Більш того, електроди можуть бути виконані більш тонкими для того, щоб вмістити декілька електродних пар у кожен акумулятор, завдяки чому зменшується щільність струму, що протікає через кожен електрод.

Приклад 2

У таблиці 2 вказана питома потужність призматичного NI-МГ акумулятора, що використовує основу позитивних електродів із піни нікелю, а основу негативних електродів із мідної металевої сітки. Крім цього, аспектне співвідношення позитивних і негативних електродів було змінене в порівнянні з прикладом 1 для збільшення питомої вихідної потужності акумулятора.

Таблиця 2

Основа електрода	Питома потужність (Вт/кг)		
Позитивного	Негативного	50%	80%
1) Піна NI	Металева сітка із Cu	505	350

Ємність елемента 62 ампер-година

Розміри позитивних електродів: 3,1"В x 3,5"Ш x 0,028Г

Розміри негативних електродів: 2,9"В x 3,3"Ш x 0,013Г

У прикладі 2 аспектні співвідношення (висота, розділена на ширину) позитивного і негативного електродів була змінена для збільшення питомої потужності акумулятора. Позитивні електроди мали розміри: приблизно 3,1 дюймів висота, 3,5 дюймів ширина, а негативні електроди мали розміри: приблизно 2,9 дюймів висота, 3,3 дюймів ширина. Аспектні співвідношення позитивних і негативних електродів з приклада 2 приблизно .89 і приблизно .88, відповідно.

І навпроти, аспектні співвідношення позитивних і негативних електродів з приклада 1 приблизно 1,57 і приблизно 1,55, відповідно. Аспектні співвідношення в прикладі 2 ближче до "одиниці", ніж у прикладі 1.

У прикладі 2 позитивні і негативні електроди також були виконані більш тонкими, щоб ввести декілька пар електродів в акумулятор, завдяки чому зменшується щільність струму, що протікає через кожен електрод. У Прикладі 2 позитивні електроди мають глибину приблизно 0,028 дюймів, а негативні електроди мають глибину приблизно 0,013 дюймів. NI-МГ акумулятори, що використовують позитивні і негативні електроди, які мають аспектні співвідношення, аналогічні аспектним співвідношенням із приклада 2, але які використовують нікель для обох електродів, позитивних і негативних, мають питому потужність приблизно 300Вт/кг при 50% ГР і приблизно 225Вт/кг при 80% ГР.

Приклад 3

Як згадувалося вище, матеріали для основи, розкриті в даному описі, також можуть використовуватися для негативних і позитивних електродів циліндричних -"рулет з варенням", NI-МГ акумуляторів . А конкретно, у наведеній нижче таблиці 3 питома вихідна потужність NI-МГ акумулятора типу С-елемента збільшується, якщо для негативного електрода в якості матеріалу основи використовується мідь. Кожний рядок у таблиці 3 показує питому потужність при 20% ГР і 80% ГР. Для кожного рядка основа позитивного електрода складається з піни нікелю.

У рядках 1 і 2 струмоприймальний вивід прикріплений до негативного електрода. У рядку 1 основа негативного електрода складається з пористого металевого нікелю, а у рядку 2 основа негативного електрода складається з пористої металевої міді. таблиця 3 показує, що використання міді в якості матеріалу основи збільшує питому потужність акумулятора.

У рядках 3 і 4 струмоприймальний вивід приварений до негативного електрода. У рядку 3 основа негативного електрода складається з пористого металевого нікелю, а в рядку 4 основа негативного електрода складається з пористої металевої міді. І знову таблиця 3 показує, що використання міді в якості матеріалу основи збільшує питому потужність акумулятора.

Таблиця 3

Основа електрода	Електродний вивід	Питома потужність (Вт/кг)	
Негативного*	З'єднання	20%	50%
1) пористий метал Ni	прикріплений	98	88
2) пористий метал Cu	прикріплений	127	113
3) пористий метал NI	приварений	100	86
4) пористий метал Cu	приварений	145	134
* Основа позитивного електрода для всіх рядків - піна нікелю.			

Загалом дані, представлені в таблиці 3, показують, що для Ni-МГ акумулятора типу С-елемента використання міді в якості основи матеріалу для негативних електродів збільшує вихідну питому потужність

UA 45484 C2

UA 45484 C2

акумулятора незалежно від того, прикріплені електродні виводи до електродів або безпосередньо приварені до основи. Дані також показують, що загалом питома потужність акумулятора збільшується, якщо електродні виводи безпосередньо приварюються до електродів, а не прикріплюються до електродів.

Дані, представлені в таблиці 3, показані в графічному вигляді на фіг.3. Фіг.3 показує вихідну питому потужність NI-МГ акумуляторів типу С-елемента (чотири випадки, наведених у прикладі 3) у вигляді функції від глибини розрядки в % (вказані дані відповідають точкам 0%, 20%, 50% і 80% ГР).

Незважаючи на те, що винахід був описаний у відношенні кращих варіантів і способів його здійснення, зрозуміло, що винахід не обмежується цими кращими варіантами і способами його здійснення. Навпроти, мається на увазі, що винахід включає всі альтернативні, модифіковані і еквівалентні варіанти, що можуть підпадати під сутність і об'єм винаходу, як воно визначено в формулі винаходу.

Формула винаходу

1. Нікельметалгідридний аккумулятор, що містить електроліт та включає щонайменше один позитивний та щонайменше, один негативний (металгідридний) електрод, що містить пористу металеву основу, який **відрізняється** тим, що щонайменше один негативний електрод має електродний вивід, прикріплений до пористої металевої основи, при цьому пориста металева основа містить чисту мідь або сплав міді.

2. Нікельметалгідридний акумулятор за п.1, який **відрізняється** тим, що пориста металева основа містить сплав міді, яким є сплав мідь-нікель.

3. Нікельметалгідридний акумулятор за п.2, який **відрізняється** тим, що пориста металева основа зі сплаву мідь-нікель має менший опір ніж пориста металева основа зі сплаву з чистого нікелю.

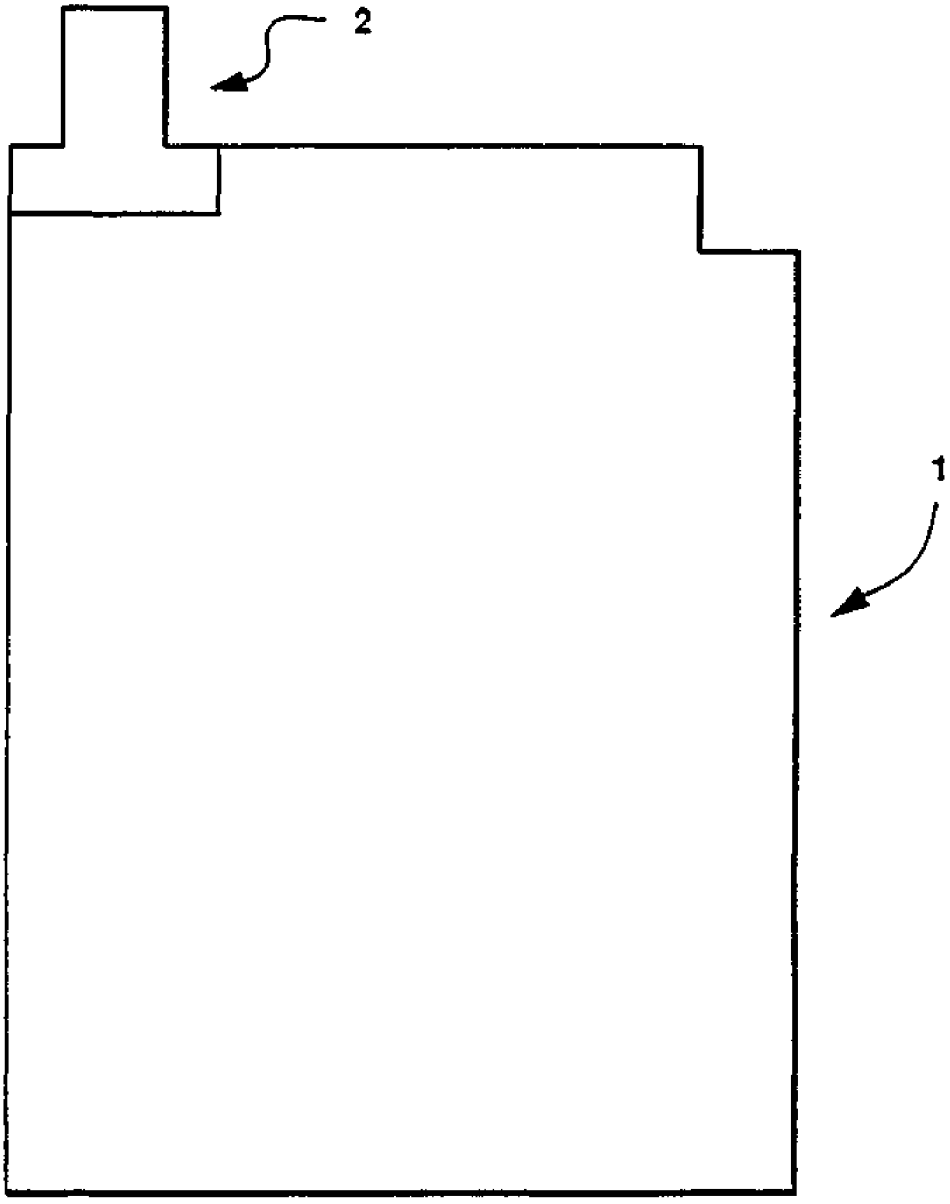
4. Металгідридний електрод для використання в нікельметалгідридному акумуляторі, причому металгідридний електрод містить пористу металеву основу, який **відрізняється** тим, що пориста металева основа містить чисту мідь або сплав міді та електродний вивід, прикріплений до пористої металевої основи.

5. Металгідридний електрод за п.4, який **відрізняється** тим, що пориста металева основа містить сплав міді, яким є сплав мідь-нікель.

6. Металгідридний електрод за п. 5, який **відрізняється** тим, що пориста металева основа зі сплаву мідь-нікель має менший опір, ніж пориста металева основа зі сплаву з чистого нікелю.

UA 45484 C2

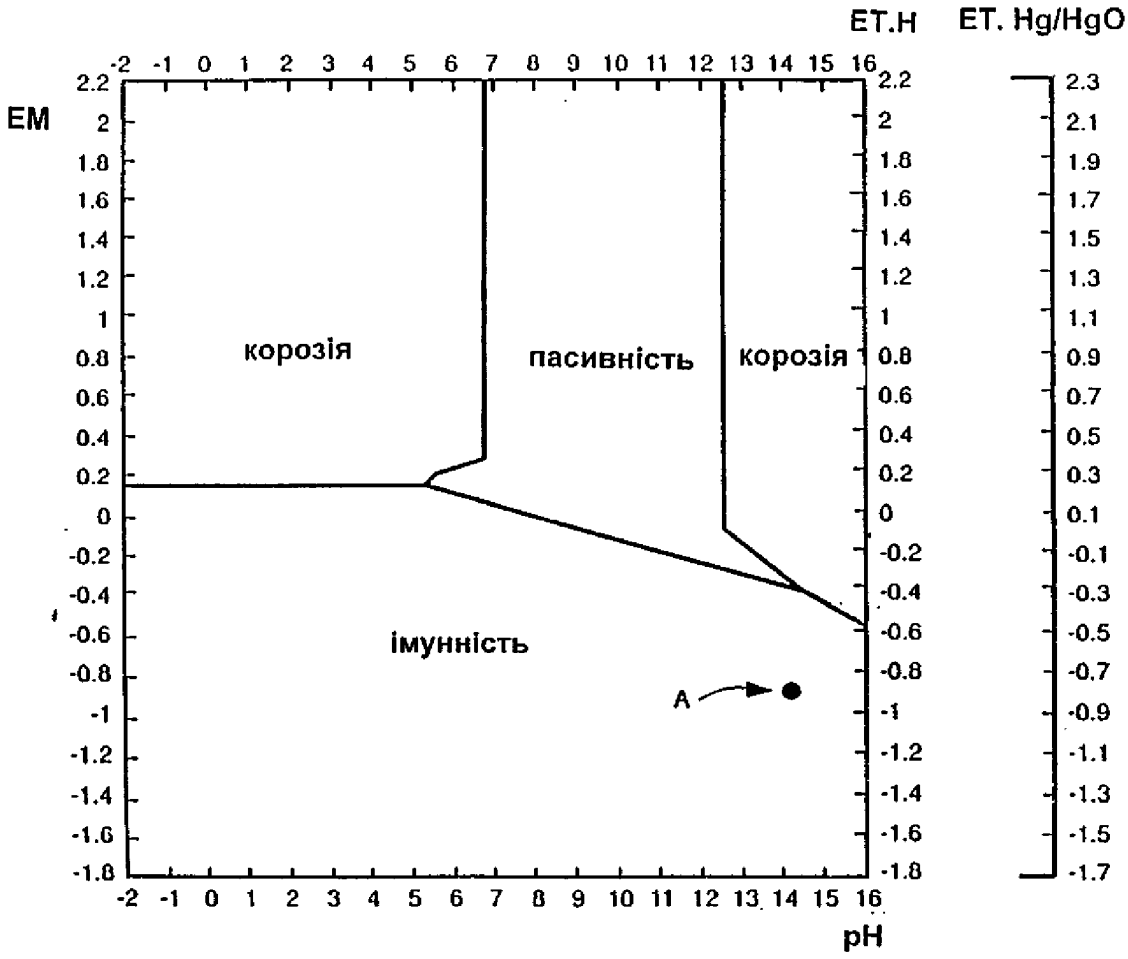
UA 45484 C2



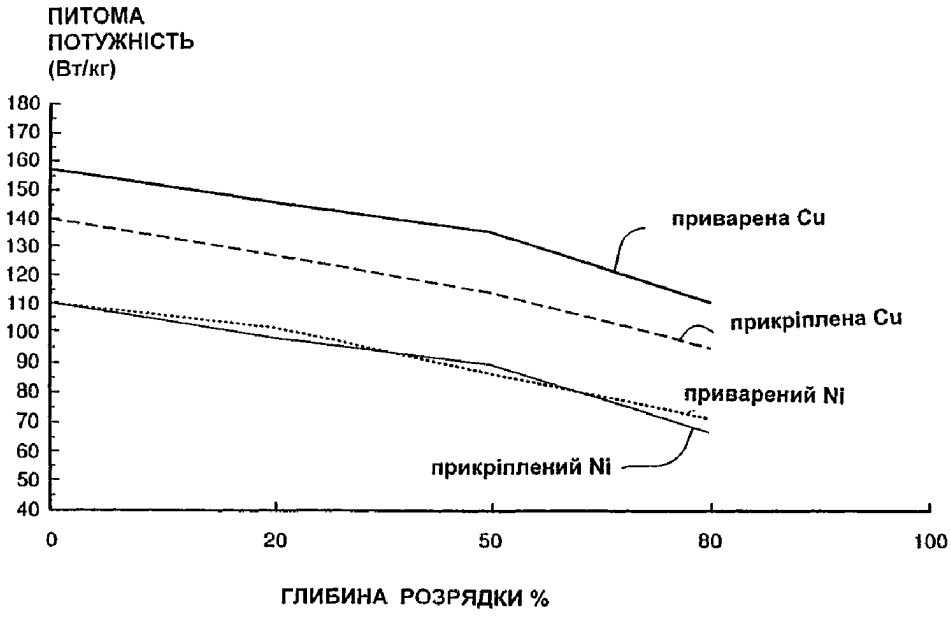
ФІГ.1

UA 45484 C2

UA 45484 C2



ФІГ.2



ФІГ.3

Офіційний бюлетень "Промислоава власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2002, N 4, 15.04.2002. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

UA 45484 C2

UA 45484 C2