

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1017632

12 C OCTROOI⁶

21 Aanvraag om octrooi: 1017632

22 Ingediend: 19.03.2001

51 Int.Cl.⁷
H01G9/042, H01M4/02, H01M4/86,
C25B11/04

41 Ingeschreven:
20.09.2002 I.E. 2002/11

47 Dagtekening:
20.09.2002

45 Uitgegeven:
01.11.2002 I.E. 2002/11

73 Octrooihouder(s):
**Energieonderzoek Centrum Nederland te
Petten.**

72 Uitvinder(s):
**Frederik Hendrik van Heuveln te Alkmaar
Lambertus Plomp te Alkmaar
Gerard Douwe Elzinga te Schagen**

74 Gemachtigde:
Drs. F. Barendregt c.s. te 2280 GE Rijswijk.

54 **Elektrode voor een elektrochemische cel.**

57 Elektrode voor een elektrochemische cel omvattende een perovskiet van het type $ABO_{(3-\delta)}$ waarbij $\delta \neq 0$, en waarin A omvat een metaal gekozen uit de groep Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm en of Gd, en B omvat een metaal gekozen uit de groep Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W en of Zr en waar-
bij geen metaal uit de groep Pt, Ru, Ir, Rh, Ni en Pd aanwezig is.
Elektrode voor een elektrochemische cel omvattende een dergelijk perovskiet en of een brown-milleriet van het type $ABO_{(2,5-\xi)}$ waarbij $\xi \neq 0$ en A en B dezelfde groepen als hierboven.

NL C 1017632

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Korte aanduiding: Elektrode voor een elektrochemische cel

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een elektrode voor een elektrochemische cel. Onder elektrode voor elektrochemische cel wordt hier in de meest brede zin toepassing van een elektrode in combinatie met een elektrolyt en andere elektroden verstaan. Dat wil
5 zeggen, de uitvinding heeft betrekking op elektrode voor de elektrochemische conversie en opslag van elektriciteit zoals deze voorkomen in elektrochemische condensatoren, ook wel supercondensatoren of ultracondensatoren genoemd, batterijen, in het bijzonder ook herlaadbare batterijen van het alkalische type of het
10 metaal/luchttype, brandstofcellen zoals de polymeer elektrolyt brandstofcel, elektrolyseapparaten en sensoren.

Een elektrochemische condensator (of supercondensator of ultracondensator) is een inrichting waar elektriciteit in kan worden opgeslagen en vervolgens weer uit ont-trokken, in het bijzonder met
15 hoge vermogensdichtheid (in W/kg en W/l), door gebruik te maken van elektrische dubbellaagcapaciteit en of zgn. pseudo-capaciteit welke is gekoppeld aan Faraday processen zoals redox reacties of intercalatie processen. Toepassingen zijn onder andere het (kortstondig) opslaan en of afgeven van piekvermogens en het
20 reduceren van "duty cycles" van batterijen, zoals dat voorkomt bij onder andere batterij-, of hybride-, of brandstofcelvoertuigen, bij installaties of apparaten welke de kwaliteit van centrale of locale elektriciteitsnetten of voedingen verzekeren, en in al dan niet draagbare elektronische apparatuur zoals laptops en mobiele
25 telefoons. Een dergelijke elektrochemische condensator heeft twee elektroden, een anode en een kathode, waaraan respectievelijk elektronen worden afgestaan en opgenomen. Verder bevat de condensator een elektrolyt, bijvoorbeeld een waterige of een organische oplossing, en een separator, en kan het geheel in een metalen of
30 kunststoffen behuizing zijn ingebouwd. Tenminste een van de twee elektroden kan nu een elektrode volgens de uitvinding zijn. De lading, positief bij een elektrode en negatief bij de andere, wordt opgeslagen in de elektrische dubbellaagcapaciteit op het grensvlak van elektrode en elektrolyt, in de pseudo-capaciteit resulterende uit

in hoge mate reversibele redox reacties of intercalatieprocessen aan dit grensvlak of in de bulk van het elektrode materiaal, of in een combinatie van dubbellaag- en pseudo-capaciteit. Belangrijke eigenschappen hierbij zijn de specifieke capaciteit (in $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) welke
5 bepaald wordt door de aard van het elektrodemateriaal en het gebruikte elektrolyt, het specifieke oppervlak van het elektrodemateriaal (in cm^2/g) en de daaruit voortkomende effectieve capaciteit in (F/g). Verder is de aard van het elektrolyt van belang voor de toelaatbare potentialen op de elektroden. Deze bepalen, in
10 geval van pseudo-capaciteit tezamen met het effectieve potentiaalgebied rond de Nernst evenwichtspotentialen van de gerelateerde reacties of processen, het operationele spanningsgebied van de condensator dat bijvoorkeur zo groot mogelijk moet zijn. De samenstelling en de micro-structuur van de elektrodematerialen, de
15 microstructuur van de separator en de samenstelling van het elektrolyt bepalen mede, maar niet alleen, de inwendige weerstand R_i (in Ω) van de condensator die bij voorkeur zo laag mogelijk moet zijn. De beschreven grootheden bepalen mede, maar niet alleen, de energiedichtheid van de condensator (in Wh/kg en Wh/l) en de
20 vermogensdichtheid (in W/kg en W/l). Voor bekende technologieën zijn deze typisch respectievelijk enkele Wh/kg en enkele duizenden W/kg. Voor de energie E (in J) en het vermogen P (in W) van de condensator met capaciteit C (in F) en geladen tot de spanning V (in V) geldt in benadering respectievelijk $E = CV^2/2$ en $P = V^2/4R_i$.

25 Bekend zijn onder meer elektrochemische condensatoren met elektroden die geactiveerd koolstof als belangrijkste bestanddeel hebben en welke overwegend gebruik maken van elektrische dubbellaag-capaciteit. Belangrijk is dat het geactiveerde koolstof een poreuze structuur vormt met een hoog oppervlak toegankelijk voor het
30 elektrolyt om een zo hoog mogelijke capaciteit te vormen, en met een zo hoog mogelijk geleidingsvermogen voor elektronen om een zo laag mogelijke weerstand te realiseren en zo veel mogelijk elektrode-materiaal te utiliseren. Op deze wijze worden de hoogste energie- en vermogensdichtheden verkregen hetgeen voor de meeste toepassingen
35 vereist is. Koolstofelektroden welke hoofdzakelijk dubbellaag-capaciteit benutten, kunnen als anode en als kathode worden gebruikt; op deze manier kunnen symmetrische condensatoren worden gemaakt. Koolstofelektroden kunnen worden gebruikt in combinatie met een

waterig elektrolyt, waarbij de toelaatbare condensatorspanning maximaal ca. 1,2 V is en een lage inwendige weerstand wordt verkregen, of in combinatie met een organisch elektrolyt waarbij de maximale spanning ca. 2,4 V is maar over het algemeen een minder lage
5 inwendige weerstand kan worden verkregen.

Voor vele toepassingen, maar in het bijzonder voor toepassing in voertuigen, is een hogere energiedichtheid gewenst dan in de stand der techniek bij het gebruik van koolstofelektroden bekend is. Met name voor dit streven naar hogere energiedichtheid, is het gebruik
10 van pseudo-capaciteit nuttig, daar hiermee over het algemeen veel hogere specifieke waarden worden behaald dan met dubbellaag-capaciteit. Bekend is het gebruik van ruthenium oxide RuO_2 en gehydrateerd ruthenium oxide $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onder meer uit de Amerikaanse octrooischriften 5,550,706, 5,851,506, 5,875,092 en 6,025,020. Deze
15 verbindingen hebben in combinatie met waterige elektrolyten zoals bijvoorbeeld KOH oplossingen, een hoge effectieve capaciteit in F/g gebaseerd op redox reacties en kunnen als anode en als kathode worden gebruikt. Ook hebben zij een goed elektrisch geleidingsvermogen. Nadelen van deze verbindingen bij gebruik in (symmetrische)
20 elektrochemische condensatoren zijn het beperkte operationele spanningsgebied en de zeer hoge kosten voor materiaal van de gewenste zuiverheid. Veel onderzoek wordt gedaan naar alternatieve pseudo-capaciteit materialen welke aan deze bezwaren tegemoet kunnen komen en daarbij nog steeds de gewenste hogere capaciteit en
25 energiedichtheid mogelijk maken.

In de stand der techniek wordt algemeen aangenomen dat het gebruik van verbindingen met edelmetaal-elementen, zoals bijvoorbeeld edelmetaaloxiden, noodzakelijk is om voldoende hoge opslag-capaciteit, dan wel voldoende hoge conversie-snelheid of katalytische
30 activiteit van de elektrode te verkrijgen, en een voldoende hoog elektrisch geleidingsvermogen.

Begrepen zal echter worden, dat de kosten van dergelijke verbindingen hoog zijn. Daarom is voorgesteld de hoeveelheid edelmetaal in dergelijke verbindingen te verminderen door samenstellingen
35 deels bestaande uit goedkope, niet edele metalen toe te passen. Bekend zijn verbindingen met de pyrochloor structuur zoals $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (Amerikaans octrooischrift 5,841,627), perovskieten $\text{A}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)\text{O}_3$ met $0 \leq x < 1$ en B uit de reeks Pt, Ru, Ir, Rh en Pd (Duits octrooischrift DE

196 40 926), CaRuO_{3-x} en LaNiO_3 etcetera. Deze verbindingen bevatten de dure (half-) edelmetaal elementen, of zijn niet zuurstofdeficiënt (of beide). Voor de eerste categorie blijkt dat gerekend naar de verkregen capaciteit of activiteit per hoeveelheid (half-) edelmetaal
5 nauwelijks enige kostenreductie wordt gerealiseerd. Voor de tweede categorie is de verkregen capaciteit of activiteit per gram zo laag, dat geen verbetering ten opzichte van de koolstof-materialen wordt bereikt.

Verder is het gebruik van metaalhydroxiden voorgesteld, welke
10 kunnen overgaan in metaal-oxy-hydroxiden, zoals met name $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Deze verbinding is wel aantrekkelijk vanwege de lage kosten, de hoge specifieke capaciteit en het gunstige potentiaalbereik, maar heeft een laag en ladingstoestand afhankelijk geleidingsvermogen. De reversibele laad / ontlaad reactie aan een elektrode van dit
15 materiaal in een alkalisch elektrolyt kan worden weergegeven door $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e$, waarbij $\text{Ni}(\text{OH})_2$ slecht geleidt en NiOOH een noemenswaardige elektrische geleiding vertoont mits in de juiste fase (de β -fase). Deze beperkingen in het elektrisch geleidingsvermogen maken het gebruik van additieven, zoals
20 bijvoorbeeld grafiet, nodig en het gebruik van geleidende matrices, zoals bijvoorbeeld metaalschuimen of metaalmatjes, om het materiaal met additief in op te sluiten. Dit beperkt de nuttig te gebruiken elektrodedikte en brengt extra kosten, gewicht en volume met zich mee. Tevens maakt dit de fabricage van elektroden ingewikkelder en
25 duurder. Het voorkomen van $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in meer fasen (α, β, γ) limiteert de toelaatbare operationele condities voor de elektrode tot die condities waarbij de gewenste β -fase stabiel is. Verder kan $\text{Ni}(\text{OH})_2$ elektrode alleen als anode worden gebruikt, zodat geen symmetrische condensatoren kunnen worden gemaakt en bijvoorbeeld een koolstof tegenelektrode nodig is. Dit limiteert de verbeteringen in capaciteit en energiedichtheid welke ten opzichte van de symmetrische koolstof condensator haalbaar zijn. Ook worden aan $\text{Ni}(\text{OH})_2$, maar in het
30 bijzonder aan het nikkel bestanddeel en eventueel het nikkel nodig voor de bereiding, nadelige eigenschappen toegeschreven voor milieu en gezondheid. Hierdoor gelden eisen en voorschriften ten aanzien van de bewerking en verwerking, welke extra kosten met zich meebrengen. Tevens gelden hierdoor beperkingen voor de toepasbaarheid, bijvoor-

beeld tot die toepassingen en markten waarvoor inzameling en of hergebruik zijn geregeld.

Een (herlaadbare) batterij is een bekend apparaat. Er kan elektriciteit in worden opgeslagen en vervolgens weer aan worden
5 onttrokken, in het bijzonder met hoge energiedichtheid (in Wh/kg en Wh/l), door gebruik te maken van elektrochemische conversie van elektrische energie naar chemische energie en omgekeerd. De opbouw van dergelijke batterijen komt overeen met de eerder beschreven opbouw van elektrochemische condensatoren, hoewel uitvoering en
10 werking kunnen verschillen. Bekend zijn onder andere (herlaadbare) batterijen van het type nikkel-cadmium, nikkel-zink, en nikkel-ijzer, van het type nikkel-waterstof, van het type nikkel-metaalhydride, en van het type metaal/lucht zoals ijzer/lucht, zink/lucht, aluminium/lucht en lithium/lucht. Tenminste een van de twee
15 elektroden van dergelijke batterijen kan nu profijtelijk worden vervangen door een elektrode volgens de uitvinding. In het bijzonder, maar niet alleen, komen hiervoor in aanmerking de nikkelelektroden, de cadmiumelektrode en de luchtelektroden.

Bekend zijn ondermeer (herlaadbare) batterijen van het type
20 NiCd, NiZn, NiFe, NiH₂ en NiMH, waarbij de "nikkelelektrode" uit dezelfde Ni(OH)₂ verbinding bestaat en dezelfde werking heeft als hierboven voor elektrochemische condensatoren is aangegeven. Hierbij gelden ook dezelfde nadelen ten gevolge van de beperkingen in elektrisch geleidingsvermogen en dezelfde problemen ten aanzien van
25 milieu en gezondheid.

Tevens zijn bekend batterijen van het type Fe/lucht, Zn/lucht, Al/lucht en Li/lucht, waarbij tijdens het ontladen aan de luchtelektrode zuurstof wordt verbruikt door elektrochemische reductie; dergelijke batterijen worden "mechanisch herladen" door
30 vernieuwing van de anode. Ook zijn bekend, bi-directionele luchtelektroden, welke behalve zuurstof reduceren ook zuurstof kunnen evolueren in het omgekeerde proces en daarmee elektrisch herlaadbare metaal/lucht batterijen mogelijk maken. De hiervoor tot nu toe bekende verbindingen laten nog slechts matige prestaties toe als
35 gevolg van beperkt geleidingsvermogen en katalytische activiteit, en zijn vaak kostbaar.

Het is het doel van de onderhavige uitvinding in een elektrode te voorzien met hoge prestatie en welke de bovenstaande nadelen niet

heeft, dat wil zeggen, goedkoop te vervaardigen is, geen beperkingen heeft aan de nuttig te gebruiken dikte, en geen milieuproblemen heeft.

Het blijkt nu dat dit doel bij een elektrode voor een elektrochemische cel kan worden verwezenlijkt door een verbinding omvattende een perovskiet van het type $ABO_{3-\delta}$ waarbij juist $\delta \neq 0$, waarin A omvat een metaal gekozen uit de groep Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm en Gd, en B omvat een metaal gekozen uit de groep Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W en of Zr, en waarbij geen metaal uit de groep Pt, Ru, Ir, Rh, Ni en Pd aanwezig is. Verrassenderwijs is gebleken dat bij toepassing van een dergelijk perovskiet van het type $ABO_{3-\delta}$ waarin geen (half-) edel-metalen aanwezig zijn noch nikkel aanwezig is, en waarbij δ in het bijzonder wordt gekozen tussen $-0,2$ en $-0,05$ of tussen $+0,05$ en $+0,7$ bijzonder goede opslag-capaciteit (in F/g of Ah/kg), dan wel conversiesnelheid of katalytische activiteit verkregen wordt en tevens een hoog elektrisch geleidingsvermogen (in S/cm). Tevens is verrassenderwijs gebleken dat de utilisatie van het elektrodemateriaal een dergelijke verbinding omvattende, praktisch onafhankelijk is van de elektrodedikte. Een dergelijke eigenschap is in de stand der techniek geheel onbekend. Begrepen dient te worden dat onder perovskieten van het type $ABO_{3-\delta}$ eveneens perovskieten verstaan worden van het type of $A_1A_2BO_{3-\delta}$ of $AB_1B_2O_{3-\delta}$ of $A_1A_2B_1B_2O_{3-\delta}$ met $\delta \neq 0$ en δ in het bijzonder binnen de hierboven aangegeven waarden. Voorbeelden zijn $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$, $Nd_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ en $Nd_{0,4}Sr_{0,6}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, maar hiertoe is de uitvinding niet beperkt.

Verder is verrassenderwijs gebleken dat het hierboven gestelde doel bij een elektrode voor een elektrochemische cel ook kan worden verwezenlijkt door een verbinding omvattende een brown-milleriet $ABO_{(2,5 - \xi)}$ waarbij $\xi \neq 0$, en A en B worden gekozen uit de hierboven aangegeven groepen. Een hoge capaciteit, dan wel conversiesnelheid of katalytische activiteit, en een goed elektrisch geleidingsvermogen kunnen in het bijzonder optreden voor waarden van ξ tussen $-0,2$ en $-0,05$ of tussen $+0,05$ en $+0,3$. Een voorbeeld van zo een verbinding is $SrCoO_{(2,5 - \xi)}$, maar hiertoe is de vinding niet beperkt.

Begrepen dient te worden dat een elektrode meer dan een van de betreffende perovskieten en of brown-millerieten kan omvatten.

Door het toepassen van deze verbindingen is het mogelijk elektroden te verkrijgen met gewenste eigenschappen tegen lage materiaalkosten en via een eenvoudig fabricageproces. Verder maakt de uitvinding het mogelijk elektroden tot grote dikten nuttig te gebruiken, zonder dat daarvoor toevoegingen van extra materialen of componenten nodig zijn, bijvoorbeeld voor de elektrische geleiding of stroomafname. Bij voorkeur hebben dergelijke elektroden aanzienlijke porositeit om het werkzame oppervlak met het elektrolyt te vergroten. Bij voorkeur bestaat een dergelijke elektrode tenminste nabij het oppervlak uit een poreuze structuur welke tenminste 30 % en bij voorkeur meer dan 70% uit een of meer van de bovenstaande verbindingen bestaat. In een elektrochemische condensator is verrassenderwijze gebleken dat dergelijke elektroden een hoge pseudocapaciteit vertonen. Bijvoorbeeld werd bij gebruik als anode in een asymmetrische elektrochemische condensator met een koolstof kathode en met KOH elektrolyt, een hoge elektrodecapaciteit gevonden welke gezien het effectieve oppervlak niet aan dubbellaagcapaciteit kan worden toegeschreven. Tevens werd een hoge capaciteit van de totale cel gevonden, bij een lage inwendige weerstand, een gunstig gelegen Nernst evenwichtspotential E_0 en een gunstig bruikbaar spanningsgebied. Hieruit volgen hoge energie- en vermogensdichtheden voor de cel. Afzonderlijke metingen toonden hoge elektrische geleidingsvermogens aan voor elektroden verbindingen volgens de vinding omvattende. Een vergelijking met de eigenschappen van uit de stand der techniek bekende elektroden is gegeven in tabel 1. In het bijzonder is het elektrisch geleidingsvermogen van een zelfde hoog niveau als dat van $Pb_2Ru_2O_7$ en de capaciteit in $\mu F/cm^2$ van een zelfde hoog niveau als dat van $Ni(OH)_2$. Behalve het dure ruthenium kan met een elektrode volgens de uitvinding ook, maar niet noodzakelijk, het zware lood worden vermeden.

Tabel 1. Vergelijking van eigenschappen tussen elektroden^{*)} volgens de stand der techniek en een $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ elektrode^{*)} volgens de uitvinding. C is capaciteit; σ is elektrisch geleidingsvermogen, A is effectief oppervlak. Maximale spanning V en maximale spanningsdaling ΔV gelden voor de hele cel.

Eigen- schap	Actieve kool	$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	SrRuO_3	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$
C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	10 ... 40	..	..	60	2200	2600
A (m^2/g)	< 1200	120	10 ... 150	70	100	$\leq 5^{(0)}$
C (F/g)	< 100	< 720	72	20...200	2200	$> 130^{(0)}$
σ (S/cm)	< 1	..	500	..	..	> 700
V (V)	1,2	1,3	..	1,2	1,6	1,6
ΔV (V)	1,0	1,0	0,9	0,7	0,8	1,2
K Euro/kg)	2,25 ⁽¹⁾	3000 ⁽²⁾ ... 5000 ⁽³⁾	1000 ⁽²⁾ ... 23.000 ⁽⁴⁾	$> 3000^{(2)}$	6...10 ⁽⁵⁾	20 ⁽²⁾ ... 1200 ⁽⁶⁾

*) als werkelektrode in een supercondensator met koolstof tegen elektrode en KOH elektrolyt.

(0) $> 2600 \text{ F/g}$ bij $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$

5 (1) inkoopprijs op 1000 kg basis

(2) grondstofprijs

(3) inkoopprijs op 25 kg basis en afhankelijk van zuiverheid

(4) chemisch zuiver en op basis 5 gram

(5) gebaseerd op NiO grondstofprijs voor $> 1000 \text{ kg}$

10 (6) inkoopprijs eenmalige batch van 1 kg

Naast een of meer van bovengenoemde verbindingen volgens de vinding, kunnen de elektroden ook, maar niet noodzakelijk, een binder bevatten voor het vormen van een samenhangende structuur. Een dergelijke structuur kan, maar hoeft niet, in een matrix worden aangebracht. Ook, maar niet noodzakelijk, kunnen de elektroden een warmtebehandeling of calcineringsbehandeling of sinterbehandeling hebben ondergaan.

In figuur 1 worden resultaten getoond van metingen aan elektrochemische condensatoren met een koolstofelektrode en, respectievelijk, een $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (weergegeven met Δ) elektrode bekend uit de stand der techniek en een $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ elektrode (weergegeven met $\square$) volgens de onderhavige uitvinding. Bij de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ elektrode werd grafiet in verschillende percentages toe-gevoegd ter verbetering van de elektrische geleiding, terwijl bij de $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ elektrode geen

toevoeging werd gebruikt. Duidelijk blijkt dat de elektrode volgens de uitvinding tot grotere dikten gebruikt kan worden zonder dat verlies in effectieve capaciteit optreedt. Het is dus mogelijk elektroden volgens de uitvinding tot grotere dikten te utilizaren
5 zonder gebruik van additieven, zoals bijvoorbeeld grafiet, of geleidende matrices, zoals bijvoorbeeld metaalschuimen. Dit maakt cellen en stapelingen van cellen mogelijk met minder inactief materiaal en daarmee met hogere energie- en vermogens dichtheid. Door het hoge geleidingsvermogen is het ook mogelijk een matrix toe te
10 passen welke minder goed geleidt dan bijvoorbeeld een metaalschuim, bijvoorbeeld een matrix van een geleidende kunststof of een geleidend polymeer, en waarmee eveneens reducties in gewicht en kosten bereikt worden. Ook is het mogelijk zelfstandige, relatief dikke elektrodelagen te formeren, bijvoorbeeld door printen, drukken,
15 gieten of dippen, al dan niet op andere (elektrische of elektronische) componenten, en welke een hoge capaciteit bezitten en geen gebruik maken van kostbare edelmetalelementen.

Een en ander neemt niet weg dat elektroden volgens de uitvinding ook als dunne lagen kunnen worden gemaakt, bijvoorbeeld door printen,
20 drukken, gieten, dippen, verven of spuiten, en toegepast.

De elektroden volgens de uitvinding zijn in uitvoering en toepassing niet beperkt tot asymmetrische condensatoren noch tot condensatoren volgens de aangegeven opbouw; zij zijn eveneens profijtelijk toe te passen in symmetrische elektrochemische condensatoren, in batterijen en in brandstofcellen, reversibele brandstofcellen, elektrolyse apparaten en sensoren. Bijvoorbeeld kan een elektrode omvattende een of meer verbindingen volgens de uitvinding, de bekende Ni(OH)_2 elektrode in een alkaline batterij, bijvoorbeeld een NiCd of NiMH batterij, vervangen. Hiertoe wordt de samenstelling
25 van de elektrode volgens de vinding dan zo gekozen, dat de capaciteit juist ligt in het voor de batterij gewenste potentiaalgebied.

Een elektrode volgens de uitvinding wordt gekenmerkt door een specifieke zuurstof-stoichiometrie, dat wil zeggen een specifiek waardeninterval voor δ en of ξ , en door het geheel of volledig
35 vermijden van edelmetalelementen, in het bijzonder ruthenium en irridium, door een hoge pseudo-capaciteit (van hetzelfde niveau als bij Ni(OH)_2) en of hoge katalytische activiteit en of hoge conversie snelheid, door een hoog elektrisch geleidingsvermogen (van hetzelfde

niveau als bij $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) praktisch onafhankelijk van de ladings-toestand of polarisatie, door een grote stabiliteit vanwege het ontbreken van ongewenste fasen en door een gunstig spanningsbereik. In een elektrode volgens de uitvinding kan tevens het gebruik van milieuschadelijke elementen, zoals nikkel en lood, voorkomende in elektroden volgens de stand der techniek, worden vermeden. Ten gevolge van de genoemde eigenschappen kan een elektrode volgens de uitvinding, ten opzichte van hetgeen bekend is in de stand der techniek, goedkoper zijn, een hogere round-trip efficiency hebben in het bijzonder bij hogere stroomsterkten, eenvoudiger worden gefabriceerd, toegepast in de vorm van dunne laag of dikke laag, en al dan niet worden opgesloten in een matrix die ook uit een licht, goedkoop en matig geleidende kunststof mag bestaan. Op deze wijze laat een elektrode volgens de uitvinding ook andere concepten toe dan die bekend in de stand der techniek voor condensatoren, supercondensatoren, batterijen, brandstofcellen, electrolysers en sensoren. Bijvoorbeeld is het nu mogelijk de elektrode als laag op een andere component te printen en op deze manier een functie aan die component toe te voegen. Die component kan bijvoorbeeld deel uit maken van een foto-voltaïsche zonnecel of van een electro-chrome window.

De onderhavige uitvinding zal hieronder nader aan de hand van een aantal voorbeelden beschreven worden.

Voorbeeld 1

Elektrode volgens de uitvinding vervaardigd door het aanbrengen van een laag suspensie, inkt of pasta op een substraat. Het substraat kan bijvoorbeeld een metaalfolie of een kunststoffolie zijn. De suspensie, inkt of pasta omvat een of meer verbindingen volgens de uitvinding, een oplosmiddel en mogelijk hulpstoffen zoals dispergeermiddelen, surfactants, wetting-agents en dergelijke. De verbindingen volgens de uitvinding kunnen hierbij worden toegevoegd in de vorm van een poeder met hoog specifiek oppervlak. De suspensie, inkt of pasta kan eventueel ook een binder bevatten. Het aanbrengen geschiedt door middel van smeren, verven, spuiten, dippen, printen, gieten, slibgieten, rollen of walsen. Na het aanbrengen kan de laag eerst worden gedroogd, waarbij oplosmiddel en hulpstoffen geheel of gedeeltelijk worden onttrokken. Er kan eventueel een warmtebehandeling, calcineren of sinteren worden toegepast, na het drogen,

of als vervanging van het drogen. Vervolgens wordt het substraat met de laag, welke karakteristieke dikten kan hebben tussen ca. 2 μm en ca. 1000 μm , en welke tussen de ca. 5 % en ca. 40 % poreus kan zijn, toegepast in een supercondensator of batterij.

5 Op deze wijze werd bijvoorbeeld een 1 cm^2 elektrode volgens de uitvinding als volgt gemaakt. Een hoeveelheid van 1 g $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ poeder met een laag effectief oppervlak $\leq 5,0 \text{ m}^2/\text{g}$ werd in 1,5 ml oplossing gebracht, bestaande uit 4 M KOH elektrolyt en 0,1 %wt surfactant. Door 24 uur roeren werd hiervan een homogene suspensie
10 verkregen, waarvan vervolgens een deel werd aangebracht op een 50 μm dik nikkel folie (de stroomcollector). Het geheel werd 4 uur bij 80 $^{\circ}\text{C}$ gedroogd om aldus een 1 cm^2 elektrode - stroomcollector laminaat te verkrijgen, waarbij de elektrodelaag ca. 15 μ dik was. Dit laminaat werd tezamen met een separator en een tegenelektrode van
15 geactiveerd koolstof in een teflon celhuis aangebracht. Beide elektroden werden voorzien van ca. 50 μl elektrolyt waarna het celhuis werd afgesloten. Twee roestvast stalen pennen zorgen voor het contact van de stroomcollectors naar de buitenkant van de cel. De inwendige weerstand ESR van de zo verkregen supercondensator werd
20 gemeten met behulp van impedantie spectroscopie. Vervolgens werden laad- en ont-laadcycli uitgevoerd, cyclische voltamogrammen opgenomen en opnieuw laad- en ontlaadcycli uitgevoerd bij stroomdichtheden tot 500 mA per gram $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ en tussen de celspanningen 0 en 1,8 V. Figuur 2 laat de resultaten zien van een cel waarbij nog een platina
25 referentie-elektrode in de separator werd aangebracht. Uit het potentiaalverloop van de elektrode bij laden en ontladen met een stroom van 0,25 A/g, volgt een effectieve capaciteit voor de verbinding volgens de uitvinding van $\geq 130 \text{ F/g}$.

30 Voorbeeld 2

Elektrode vervaardigd door het aanbrengen van een suspensie, inkt of pasta in een matrix. De matrix kan een metaalschuim zijn, of een metaalmatje, metaalgaas, polymeerschuim, polymeergaas, of een
35 andere poreuze structuur. De suspensie, inkt of pasta omvat een of meer perovskiet en of brown-milleriet verbindingen volgens de uitvinding, en kan verder bestanddelen bevatten zoals in voorbeeld 1 beschreven. De perovskiet en of brown-milleriet verbindingen kunnen hierbij worden toegevoegd in de vorm van een poeder met hoog

specifiek oppervlak. Het aanbrengen van de suspensie, inkt of pasta kan plaats vinden volgens de in voorbeeld 1 beschreven methoden. Na het aanbrengen kunnen de stappen zoals in voorbeeld 1 volgen. Typische dikten van de gevormde elektrodestructuur zullen nu tussen
5 ca. 100 μm en ca. 1500 μm liggen.

Op deze wijze werd bijvoorbeeld een 1 cm^2 elektrode volgens de uitvinding als volgt gemaakt. Een hoeveelheid van 1 g $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ poeder met een laag effectief oppervlak $\leq 4,0 \text{ m}^2/\text{g}$ werd in 1,5 ml oplossing gebracht, bestaande uit 4 M KOH elektrolyt en 0,1 %wt
10 surfactant. Door 24 uur roeren werd hiervan een homogene suspensie verkregen, welke in een 900 μ dik nikkel metaalschuim werd geperst. Het gevulde schuim werd daarna 12 uur op 80 $^{\circ}\text{C}$ gedroogd. Op eenzelfde manier als in voorbeeld 1 werd hiermee een supercondensator cel
15 gemaakt en werden experimenten gedaan. Figuur 3 laat de resultaten zien van een cel waarbij nog een platina referentie-elektrode in de separator werd aangebracht. Uit het potentiaalverloop van de elektrode bij laden en ontladen met een stroom van 0,37 A/g, volgt een effectieve capaciteit voor de verbinding volgens de uitvinding van $\geq 120 \text{ F/g}$.

Voorbeeld 3

Elektrode vervaardigd door het aanbrengen van een laag suspensie, inkt of pasta op een substraat. De suspensie, inkt of pasta omvat een of meer perovskiet en of brown-milleriet verbindingen
25 volgens de uitvinding, een oplosmiddel en mogelijk hulpstoffen zoals dispergeermiddelen, surfactants, wetting-agents en dergelijke. De perovskiet en of brown-milleriet verbindingen kunnen hierbij worden toegevoegd in de vorm van een poeder met hoog specifiek oppervlak. De suspensie, inkt of pasta kan eventueel ook een binder bevatten. Het
30 substraat is een glad oppervlak. De suspensie wordt over het oppervlak verdeeld door middel van smeren, verven, printen of gieten en wordt gedroogd. Daarna wordt de gevormde tape als zelfstandige elektrodelaag van het gladde oppervlak afgenomen. Eventueel kunnen, voor toepassing in een condensator, batterij, brandstofcel,
35 electrolyser of sensor, op de tape nog warmtebehandelingen, calcineren of sinteren worden toegepast.

Voorbeeld 4

Elektrode vervaardigd door het aanbrengen van een suspensie, inkt of pasta een of meer verbindingen volgens de vinding omvattende, op een substraat of in een matrix, waarbij dit substraat of deze
5 matrix deel uit maakt of deel uit gaat maken van een andere component of device, zoals een foto-voltaische zonnecel of electro-chrome window.

Voorbeeld 5

10 Een of meer verbindingen volgens de uitvinding worden in poedervorm ingepakt in een enveloppe van poreus kunststofmateriaal, inert voor het toe te passen elektrolyt en elektrisch isolerend. Voor het sluiten van de enveloppe worden poedermateriaal, enveloppe en een draad of strip metaal zodanig samengeperst, dat tussen de
15 poederdeeltjes onderling en tussen de draad of de strip en het poeder contact ontstaat. De op deze wijze ontstane structuur wordt als elektrode gebruikt in een elektro-chemische cel.

Door het kenmerkende gebruik van perovskieten en of brown-
20 millerieten in de elektroden volgens de uitvinding, bestaan er ten opzichte van bekende materialen en elektroden, veel mogelijkheden om de eigenschappen te beïnvloeden en aan te passen aan specifieke toepassingseisen.

Hoewel de uitvinding hierboven aan de hand van voorkeurs-
25 uitvoeringen beschreven is, dient begrepen te worden dat na het lezen van bovenstaande beschrijving bij degene bekwaam in de stand van de techniek dadelijk varianten op zullen komen die voor de hand liggend zijn en liggen binnen het bereik van de bijgaande conclusies.

CONCLUSIES

1. Elektrode voor een elektrochemische cel, omvattende een perovskiet van het type $ABO_{3-\delta}$ waarbij δ ligt tussen ongeveer - 0,2 en - 0,05 of tussen + 0,05 en ongeveer + 0,7 en waarin A omvat een metaal gekozen uit de groep Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm en Gd, en B omvat een metaal gekozen uit de groep Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W en of Zr en waarbij geen metaal uit de groep Pt, Ru, Ir, Rh, Ni en Pd aanwezig is.
2. Elektrode voor een elektrochemische cel, omvattende een brown-milleriet van het type $ABO_{2,5-\xi}$ waarbij ξ ligt tussen ongeveer - 0,2 en - 0,05 of tussen + 0,05 en ongeveer + 0,3 en waarin A omvat een metaal gekozen uit de groep Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm en Gd, en B omvat een metaal gekozen uit de groep Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W en of Zr en waarbij geen metaal uit de groep Pt, Ru, Ir, Rh, Ni en Pd aanwezig is.
3. Elektrode volgens conclusie 1 of conclusie 2, waarbij A en of B een metaal omvat gedoteerd met een verder metaal.
4. Elektrode volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij A $Sm_xSr_{(1-x)}$ omvat met x tussen ongeveer 0,4 en ongeveer 0,6.
5. Elektrode volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij A $Nd_xSr_{(1-x)}$ omvat met x tussen ongeveer 0,4 en ongeveer 0,6.
6. Elektrode volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij B Co omvat.
7. Elektrode volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij B Fe omvat.
8. Elektrode volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij B $Co_{(1-x)}Fe_x$ omvat met x tussen ongeveer 0,2 en ongeveer 0,6.

9. Elektrode volgens een van de voorgaande conclusies, omvattende tenminste 30 gew. % van een of meer van die perovskieten en of brown-millerieten.
- 5 10. Werkwijze voor het vervaardigen van een elektrode volgens een van de voorgaande conclusies, omvattende het voorzien in een substraat en het daarop aanbrengen van een laag omvattende een of meer van die perovskieten en of brown-millerieten.
- 10 11. Werkwijze voor het vervaardigen van een elektrode volgens een van de voorgaande conclusies, omvattende het voorzien in een matrix en het daarin aanbrengen van een of meer van die perovskieten en of brown-millerieten.
- 15 12. Werkwijze voor het vervaardigen van een elektrode volgens een van de voorgaande conclusies, omvattende de fabricage van een zelfstandige tape of structuur omvattende een of meer van die perovskieten en of brown-millerieten.
- 20 13. Werkwijze voor het vervaardigen van een elektrodelaag volgens een van de voorgaande conclusies, omvattende het integreren in een component of device van die elektrodelaag en omvattende dat perovskiet.
- 25 14. Elektrochemische cel omvattende een elektrode volgens een van de voorgaande conclusies, alsmede een elektrolyt en een verdere elektrode.
- 30 15. Elektrochemisch cel volgens conclusie 14, waarbij die verdere elektrode een koolstofelektrode omvat, of een RuO_2 elektrode, of een $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ elektrode.
- 35 16. Elektrochemische cel omvattende twee elektroden, ieder volgens een van de conclusies 1 tot en met 13 en mogelijk van elkaar verschillend, en een elektrolyt.

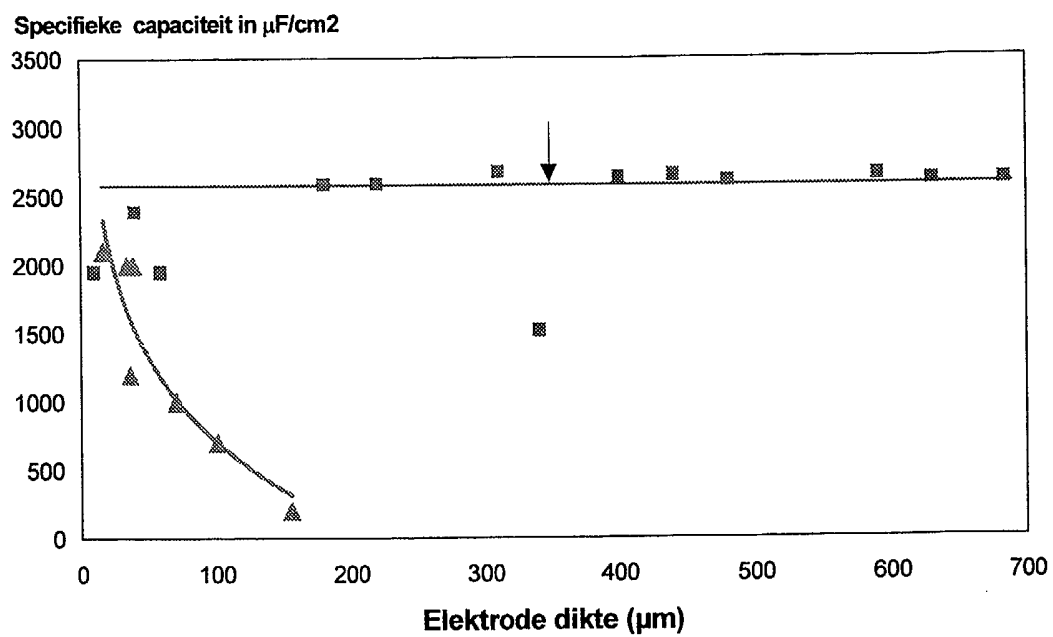


Fig. 1

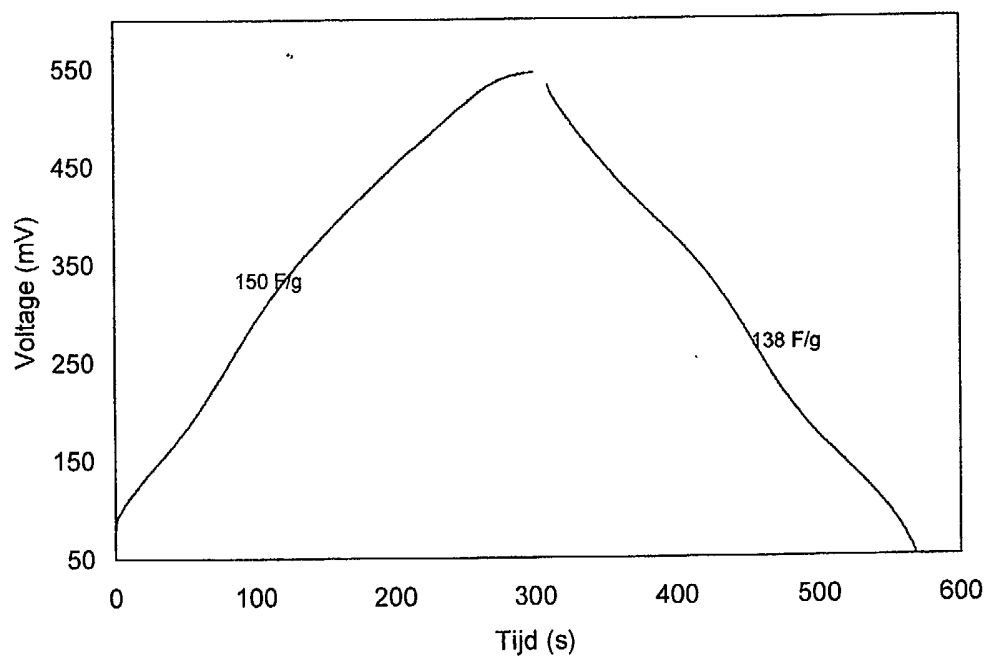


Fig. 2

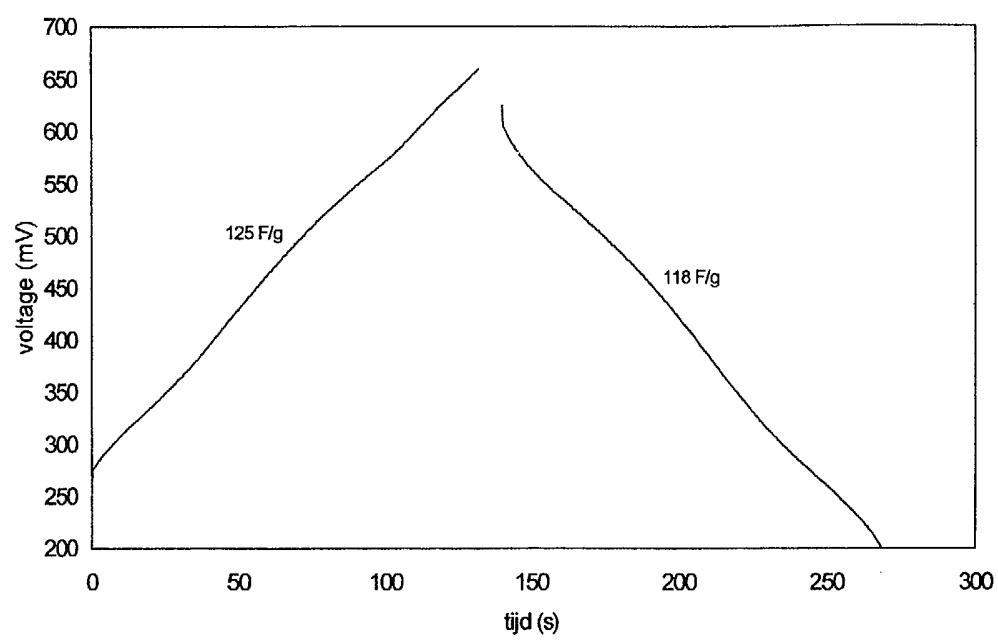


Fig. 3