



(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: 4146/90

(22) A bejelentés napja: 1990. 07. 09.

(30) Elsőbbségi adatok:

89/01776 1989. 07. 11. NL

(40) A közzététel napja: 1991. 10. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1997. 12. 29.

(11) Lajstromszám:

214 104 B

(51) Int. Cl.⁶

H 01 M 4/90

H 01 M 10/34

(72) Feltaláló:

Notten, Petrus Henricus Laurentius, Eindhoven
(NL)

(73) Szabadalmas:

Philips' Electronics N.V., Eindhoven (NL)

(74) Képvisező:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

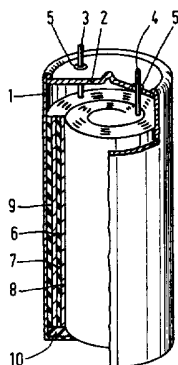
(54) Elektrokémiai cella, elektrokémiaailag aktív anyag és eljárás ennek előállítására

(57) KIVONAT

A találmány elektrokémiai cellára vonatkozik, amely szerkezetiileg egy közös házban (1) elhelyezett pozitív elektródot (8) és negatív elektródot (6) tartalmaz, amelyek nedvesítő elektrolitban vannak, és ahol a negatív elektród (6) elektrokémiaailag aktív anyaga hidrogénnel hidridet képező és CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyületből, továbbá a felületén nagy elektrokémiai aktivitást mutató hidrogénnel rendelkező katalitikus anyagból áll. A találmány szerint a katalitikus anyag DE_3 típusú, amelyben D a Cr-ből, Mo-ból és W-ből kiválasztott egy vagy több elem, E pedig Ni és/vagy Co.

Az elektrokémiaailag aktív anyag előállítására két út nyílik. Egyikben a CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyületet porrá őrölik, utána az így képződött porszemcséket elektrokémiai úton egy réteg katalitikus anyag bevonatával látják el.

A másik lehetőség, hogy A, B és C összetevőkből olyan nem-sztöchiometrikus olvadékokat készítenek, amelynek összetételét úgy választják meg, hogy az kívül essék az AB_mC_n képletű vegyület létezési tartományán, és a B összetevők egy részét egyéb D összetevő helyettesítse; aholis A Mischmetall, vagy az Y-ból, Ti-ből, Hf-ből, Zr-ből, Ca-ból, Th-ből, La-ból és a többi ritkaföldfém-ből álló csoportból kiválasztott egy vagy több



1. ábra

elem; továbbá B a Ni-ből, Co-ból, Cu-ból, Fe-ből és Mn-ből álló csoportból kiválasztott kettő vagy több elem; C az Al-ból, Cr-ból és Si-ből álló csoportból kiválasztott egy vagy több elem. Ezt az olvadékot addig hűtik, amíg a CaCu_5 szerkezetű vegyületből és kataliti-

kus anyagból álló kétfázisú anyag képződik. Azaz olvadék összetételét úgy választják meg, hogy megfeleljen az AB_pC_n összegképletnek, amelyben $p+n$ nagyobb, mint 5,4.

A találmány tárgya egy elektrokémiai aktív anyag, amely hidrogénnel hidridet képező, és CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyületből, valamint a felületén nagy elektrokémiai aktivitást mutató hidrogénnel rendelkező katalitikus anyagból áll.

A találmány vonatkozik továbbá egy ezen aktív anyaggal felépített elektrokémiai cellára, amely szerkezetileg egy közös házban elhelyezett pozitív elektródot és negatív elektródot tartalmaz, amelyek nedvesítő elektrolitban vannak.

Az elektrokémiai cella lehet nyitott érintkezésben az atmoszférával vagy lehet elzárva az atmoszférától. Az atmoszférától elzárt cella szelepet tartalmazhat, amely úgy van méretezve, hogy előre meghatározott nyomáson lépjen működésbe.

A zárt típusú újratölthető cellában a pozitív elektród elektrokémiai aktív része például nikkel-hidroxidból, ezüst-oxidból vagy mangán-oxidból áll, gyakorlati okokból általában a nikkel-hidroxid részesíthető előnyben.

A cellában elektrolit használatos, amely általában egy vagy több alkálifém-hidroxidnak, úgymint lítium-hidroxidnak, nátrium-hidroxidnak és kálium-hidroxidnak vizes oldatából áll és pH-ja 7 felett van.

A cella továbbá szeparátort tartalmazhat, amely elektromosan elválasztja az elektródokat, de ionok és gáz szállítását lehetővé teszi. A szeparátor (szövött vagy nem szövött) szintetikus gyantaszálakból, például poliamid szálakból vagy polipropilén szálakból állhat.

Hasonló elektrokémiai cellát ír le az EP-A1-0251384 szabadalmi bejelentés. Nevezett bejelentés szerint a Pd, Pt, Ir és Rh fémekből egyet vagy többet adnak az elektrokémiai aktív anyaghoz, hogy javítsák a cella alacsony hőmérsékleten való terhelhetőségét és aktivációs sebességét.

A közismert cella hátránya, hogy viszonylag nagy mennyiségű nemesfém felhasználását igényli. Amikor a nemesfémeket egyrétegű alakban alkalmazzák a hidridképző anyag szemcséin, amint azt az EP-A1-0251384 is leírja, kisebb mennyiségű nemesfém szükséges, de ebben az esetben viszont munkaigényes elektrokémiai kezelés szükséges az egyréteg felhordására. Azonkívül némely alkalmazási területen kívánatos az ilyen cella terhelhetőségének további növelése, konkrétan alacsony hőmérsékleteken.

A találmány felismerése, hogy igen előnyös katalitikus anyagnak bizonyult a DE_3 típusú kompozíció, amelyben D a Cr, Mo és W közül kiválasztott egy vagy több elem, továbbá amelyben E a Ni és Co közül kiválasztott egy vagy több elem.

A találmány egyik célja az, hogy egy elektrokémiai cellát és alacsony hőmérsékleten is nagy terhelhetőség,

ilyenfajta cellában alkalmazható, elektrokémiai aktív anyagot bocsásson rendelkezésre, ezáltal lehetővé téve új, javított villamos elem készítését. Célul tűztük ki továbbá, hogy ezt olyan anyag hozzáadásával valósítsuk meg, amelynek katalitikus hatása van az atomos hidrogén képződésére és konverziójára. A cella kapacitását a lehető legnagyobbra kell kialakítani, megőrizve eközben a cella egyéb kedvező tulajdonságait. Ez okból az említett célt az adalékanyag legkisebb lehetséges mennyiségével célszerű megvalósítani, ha a katalitikus anyag olyan típusú, amely nem hidrogént tárol. A találmány további célja az, hogy egy elektrokémiai cellát és olyan elektrokémiai aktív anyagot adjon, amely nemesfémek alkalmazása nélkül felel meg a követelményeknek.

A találmány további célkitűzése az elektrokémiai aktív anyag előállításának olyan módszere, amelyben a katalitikus anyag optimális eloszlású.

Ezeket a célokat a találmány szerint egy elektrokémiai aktív anyag és egy elektrokémiai cella valósítja meg, amint azt az első két bekezdésben leírtuk, ahol a katalitikus anyag DE_3 típusú, amelyben D a Cr, Mo és W közül kiválasztott egy vagy több elem, továbbá amelyben E a Ni és Co közül kiválasztott egy vagy több elem. Az elektrokémiai cellának a negatív elektródja a találmány szerinti elektrokémiai aktív anyagból van.

A találmány szerinti elektrokémiai cella egyik előnyös kivitelében a katalitikus anyag a $\text{Mo}(\text{Co}, \text{Ni})_3$ vegyületből áll, amelyben a Co és a Ni külön-külön vagy együtt lehet jelen, bármilyen arányban.

A találmány szerinti katalitikus anyag alkalmazási aránya az intermetallikus anyaghoz viszonyítva alapvetően nem különbözik a technika állása szerint ismert egyéb katalitikus anyagok esetében szokásos aránytól. A katalitikus anyag nagyon hatásos mind az elektrokémiai cellában, mind az elektrokémiai aktív anyagban, ha az a CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyület szemcsehatárain helyezkedik el. Ez speciálisan az az eset, amikor az intermetallikus vegyület átlagos kristallitmérete kisebb, mint $30 \mu\text{m}$.

A katalitikus anyag alkalmazása nagyon előnyös stabilis hidridképző anyagokkal, amint azt az US 4487817 US szabadalmi leírás ismerteti. Fenti leírásban a CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyület AB_mC_n összegképletű típus, amelyben $m+n$ 4,8 és 5,4 között mozog, amelyben n értéke 0-tól 0,6-ig terjed, amelyben A Mischmetall, vagy az Y, Ti, Hf, Zr, Ca, Th, La és a többi ritkaföldfém csoportjából kerül ki, és amelyben B a Ni, Co, Cu, Fe és Mn csoportból kiválasztott kettő vagy több elem, és ahol C az Al, Cr és Si csoportból kiválasztott egy vagy több elem.

A Mischmetall definíciója a szokásosan használt értelemben olyan fémötvözet, amelynek összetételében

50 tömeg% Ce, 25 tömeg% La, és 25 tömeg% egyéb ritkaföldfém keverék található.

A CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyület létezési tartományán belüli vegyület kinyerésére az Y, Ti, Hf és Zr elemek összatommennyisége lehetőleg kevesebb legyen, mint A 40%-a.

Avégből, hogy elektrokémiailag stabilis anyagot nyerjünk, a maximális atommennyiség az A összetevő grammatom mennyiségére számítva: Ni-re: 3,5; Co-ra: 3,5; Cu-ra: 3,5; Fe-ra: 2,0 és Mn-ra: 1,0 legyen.

Abból a célból, hogy korrózióálló anyagot nyerjünk, n értéke lehetőleg legalább 0,05 legyen. Ebben az esetben C az Al-ból, Cr-ból és Si-ból álló csoportból kiválasztott egy vagy több elemet tartalmaz, atommennyiségben feltüntetve Al: 0,05–0,6; Cr: 0,05–0,5 és Si: 0,05–0,5.

A találmány szerint az elektrokémiai anyag gyártási eljárását biztosító célkitűzésünket olyan eljárással valósíthatjuk meg, melynek során a CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyületet porrá kell őrölni, utána az így képződött szemcséket elektrokémiai úton legalább egy elemi, monoréteg katalizátoranyaggal kell ellátni. Az elektrokémiai módszerek úgy értendők, hogy azok galvanikus eljárást, árammentes ülepítési eljárást és kicsérelődési eljárást foglalnak magukban. E módszer különleges előnye az, hogy maximális mennyiségű katalitikus anyag felvitelét teszi lehetővé a por szemcséinek felületére. Optimális körülmények között a katalizátoranyag rétege nem vastagabb egy monorétegnél, úgyhogy a hidridképző intermetallikus vegyület összmennyisége a lehető legnagyobb lesz és a hidrogén rövid úton átdifundálhat az intermetallikus vegyülethez.

A katalizátoranyagot a CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyület szemcsehatárán tartalmazó elektrokémiai anyag előállításának egyszerű és kevésbé munkaigényes másik módszere a találmány szerint azzal jellemezhető, hogy az A, B és C összetevőkből – ahol is A Mischmetall, vagy az Y-ból, Ti-ból, Hf-ból, Zr-ból, Ca-ból, Th-ból, La-ból és a többi ritkaföldfém-ből álló csoportból kiválasztott egy vagy több elem; továbbá B a Ni-ből, Co-ból, Cu-ból, Fe-ből és Mn-ból álló csoportból kiválasztott kettő vagy több elem; C az Al-ból, Cr-ból és Si-ból álló csoportból kiválasztott egy vagy több elem – nem-sztöchiometrikus olvadékokat készítünk. Ennek összetételét úgy választjuk meg, hogy az kívül essék az AB_mC_n vegyület létezési tartományán, és a B elemek egy része, de tömegben mérve kevesebb mint a fele része, egy vagy több D elemmel helyettesíthető – D a Cr-ból, Mo-ból és W-ból kiválasztott egy vagy több elem –, és az olvadékokat addig hűtjük, amíg kétfázisú anyag képződik, amely a CaCu_5 szerkezetű vegyületből és a katalitikus anyagból áll. Ebben az esetben a B elemekből felesleget kell használni a DE_3 katalizátoranyaghoz szükséges E elem mennyiségéhez viszonyítva. Ez azt jelenti, hogy az előnyösnek jelzett összetételekben az olvadékösszetétel az AB_pC_n összegképletnek felel meg, amelyben $p+n$ nagyobb, mint 5,4.

A fentebb leírt stabilis hidridképző anyagokban, amelyek önmagukban ismereteseek, fokozott korrózióval szembeni ellenállás és elektrokémiai stabilitás érhető el

(nagy számú töltési és kisütési ciklus alatt) szubsztitúciók és addíciók révén a LaNi-fajtájú vegyületen, amelyet a cella kapacitása rovására kell végrehajtani. Az ebből származó olykor kedvezőtlen következmények a találmány szerinti nagyobb terhelhetőséggel kiküszöbölhetők.

A hidrogén képződésére vonatkozó katalitikus aktivitás a J csereáramsűrűséggel mérhető, amely a Pt, Pd, Rh nemesfémek esetén nagyobb, mint Co, Ni, W és Mo esetén, lásd S. Trassati egyik cikkét a J. Electroanal. Chem. 39, 163–184. old. (1972)-ben, konkrétan a 3. és 4. ábrán a 173. és 175. oldalon. Következésképpen meglepő, hogy a Co és/vagy a Ni vegyületei W-mal, és/vagy Mo-nel legalábbis egyenlően jó eredményt adnak, annál is inkább, mivel ezek a vegyületek, nem úgy mint a Pt és a Pd, önmagukban nem képeznek hidrideket hidrogénnel. M.M. Jaksic egyik cikkében – ld. Electrochimica Acta 29, (11), 1539–1550. old. (1984) – a MoCo_3 , WNi_3 és MoNi_3 fajtájú vegyületek katalitikus aktivitását szinergetikus hatásnak tulajdonítja. A szóban forgó cikkből az vezethető le, hogy a W-on és Mo-en kívül a Hf és a Zr is, továbbá a Ni-en és a Co-on kívül a Fe is pályázhat olyan vegyületek képzésére, amelyek katalitikusan aktívak a hidrogénképződésre. A LaNi_3 -re nézve azt lehetett megállapítani a találmányra vezető kísérletek során, hogy az elektrokémiai cella élettartama és az elektrokémiailag aktív anyag korrózióval szembeni ellenálló képesség gyakorlati használatra nem elégséges.

Az említett katalitikus anyagok alkalmazása elektrokémiai cellában, valamint az elektrokémiailag aktív anyagé a találmány szerint azzal a további előnnyel jár, hogy néhány új elem is bevihető a teljes összetételbe. A találmány szerint egy kevés Mo és/vagy W adalék, továbbá a Ni és/vagy a Co mennyiségének a növelése a La-ra és a többi ritkaföldfémre vonatkoztatva már elegendő.

A találmány nagyobb részletességgel megvalósítási példák révén válik érthetővé, valamint egy rajzra való utalással, amely egyetlen ábra a találmány szerinti zárt, újratölthető elemnek, elektrokémiai cellának félnézet-félmetszeti képe.

Példa újratölthető cellakonstrukcióra

A levegőtől elzárt cella (amint az az ábrán látszik) megfelelő fém, pl. rozsdamentes acél 1 házból készült, amelynek 2 fedelén nyílások vannak a 3 és 4 vezetők számára. Nevezett 3 és 4 vezetők az 1 háztól, annak 2 fedelétől az 5 műgyanta gyűrűkkel vannak elszigetelve. A ház külső átmérője lehet például 22 mm, és a magassága 41 mm. A 6 negatív elektród tekercse, a 7 elválasztó réteg és a 8 pozitív elektród a házban belüli térben helyezkedik el, a szelvényt a villamosan szigetelő műgyanta-, például poli(vinil-klorid) 9 fólia veszi körül, és egy villamosan szigetelő anyagból, például poli(vinil-klorid)-ból való 10 tárcsa tartja fenn.

A 6 negatív elektród hidridképző intermetallikus vegyületből áll, amint azt már fentebb leírtuk, és a 3 vezetőhöz csatlakozik. A 6 negatív elektród a vonatkozó elemek megfelelő mennyiségeinek összeolvasztásával, az így képződött intermetallikus vegyület porításával és

nikkel hordozóanyagra való felvitelével készül, például egy polimer kötőanyag, mint pl. poli(vinil-alkohol) segítségével. Az intermetallikus vegyület porítható, például közelítőleg 40 µm átlagos szemcseméretre való őrléssel. A cella ismételt hidrogén-adszorpcióval és -deszorpcióval való aktiválásakor a szemcseképződmény tovább csökken, 1–5 µm-es nagyságrendig.

A 8 pozitív elektród konvencionális zsugorított típusú nikkel-hidroxid elektród, amely a 4 vezetőhöz csatlakozik. Elektrolitként 6 N vizes kálium-hidroxid oldat használatos. Az elektrolit a 7 elválasztó rétegen abszorbeálódik és nedves érintkezésben van a két elektród elektrokémiai aktív anyagával. A 7 elválasztó réteg poliamid-szálakból alakított nem-szövött membrán.

A szabad gáztér a cellában kb. 5 cm³. Az ilyen típusú cella EME-je (kapocsfeszültsége) 1,2 és 1,4 V között van. A találmány szerinti cellákat, elemeket hagyományos módon, például több sorosan kapcsolt alkát tartalmazó telepekké lehet összeszerelni.

A összehasonlító példa, nem a találmány szerinti célára

A negatív elektródhoz való La_{0,8}Nd_{0,2}Ni_{2,5}Co_{2,4}Si_{0,1} összetételű elektrokémiai aktív anyag előállítható a különböző komponensek szükséges mennyiségeinek összekeverésével, majd utána összeolvasztásával, hűtőssel, őrléssel és ismételt hidrogén-adszorpcióval és -deszorpcióval porítással. A képződött por fajlagos felülete kb. 0,25 m²/g. Ezt követően az elektród alakítható ki és építhető be a cellába, például a fentiekben leírt módon.

A negatív elektród terhelhetőségét 25 °C-on határozzák meg a cella tárolási kapacitásának mérésével 2,0 C sebességű töltési és kisütési ciklusokban, azaz olyan töltési és kisütési sebességgel, amely a C névleges kapacitásának kétszeresére töltene fel vagy sütné ki a cellát 1 óra alatt. A cella C névleges kapacitása az alacsony töltési és kisütési sebességnél mutatózó kapacitás.

A 10 töltési és kisütési ciklus utáni terhelhetőség a maximális érték 30%-a, 20 ciklus után 90%, 30 ciklus után 100% és 300 ciklus után 95%.

0 °C-on a terhelhetőség nagyszámú ciklus után csak 50%-a a 25 °C-os értéknek. Ha a kisütési sebesség 3,0 °C-ra nő, a terhelhetőség 0 °C-on csupán 35%-a a 25 °C-os értéknek. A J csereáram-sűrűség mérése több, mint 100 ciklus után és 15% terhelési foknál történt, és értéke 190 mA/g volt.

B összehasonlító példa, nem a találmány szerinti célára

Elektrokémiai cella készíthető az A összehasonlító példában leírtak szerint a La_{0,8}Nd_{0,2}Ni_{3,0}Co_{2,4}Si_{0,1} képletnek megfelelő összetételű olvadék alkalmazásával. Ez az összetétel kívül van a CaCu₅ szerkezetű intermetallikus vegyület létezési tartományán. Ez okból egy második fázis is képződik a hűtés folyamán a szemcsehatáron az intermetallikus vegyületen kívül. Az említett második fázis Ni-ből és Co-ból áll, közelítőleg NiCo_{2,8} összetétellel. Ez az anyag amelyben nem a hidrogén tárolódik, katalitikusan hat a hidrogénképződésre.

Amikor az olvadékot lassan hűtik le, 60–100 µm méretű krisztallitok képződnek. Az előállított elektród-

ban a terhelhetőség 3,0 °C-nál és 0 °C-on 50%-a a 25 °C-os értéknek. A csereáram-sűrűség 287 mA/g.

Amikor az olvadékot gyorsan hűtik le, 10–30 µm méretű krisztallitok képződnek. Ebben az esetben a terhelhetőség 3,0 °C-nál és 0 °C-on 70%-a a 25 °C-os értéknek. A csereáram-sűrűség 338 mA/g.

C összehasonlító példa, nem a találmány szerinti célára

Elektrokémiai cella készíthető az A példában leírtak szerint, a negatív elektródhoz való elektrokémiai aktív anyag összetétele La_{0,8}Nd_{0,2}Ni_{2,5}Co_{2,0}Pd_{0,4}Si_{0,1} összegképlettel tüntethető fel. Az előállított cellában a terhelhetőség 3,0 °C-nál és 0 °C-on több, mint 90%-a a 25 °C-os értéknek. A csereáram-sűrűség közelítőleg 500 mA/g.

1. példa

Elektrokémiai cella készíthető az A példában leírtak szerint, de azzal úgy, hogy az olvadék összetétele feleljen meg a La_{0,8}Nd_{0,2}Ni_{3,0-x}Mo_xCo_{2,4}Si_{0,1} képletnek. Optimális összetétel akkor érhető el, ha x értéke 0,1. A B példával összehangban a hűtés folyamán második fázis képződik. Ezeknek az eutektikus szegregátumoknak a mérete 1–2 µm nagyságrendű a CaCu₅ szerkezetű intermetallikus vegyület 30 µm-es átlagos krisztallitmérete mellett. A második fázis MoCo₃-ból áll kis mennyiségű Ni-lel. Az összetétel a Mo(Co,Ni)₃ képlettel tüntethető fel. A MoCo₃-ot és a MoNi₃-et tág arányokban lehet összekeverni és mindegyik képez kis létezési tartományú vegyületeket, azaz a Mo aránya a Co-hoz és/vagy Ni-hez mindig egész pontosan 1:3. A B példával egyezően, a krisztallit szemcseméretét valamint az eutektikus szegregátum méretét előnyösen lehet befolyásolni a lehűtési sebesség megválasztásával.

Amikor az anyag aprítása történik, ismételt hidrogén-adszorpcióval és -deszorpcióval segítségével, 1 µm méretű részecskék képződnek. A katalizátoranyag az elektrokémiai aktív anyagban való megfelelő eloszlása biztosításának céljából célszerű gyorsan hűteni az olvadékot úgy, hogy kicsi átlagos krisztallit szemcsék, lehetőleg 30 µm-nél kisebbek adódjanak.

Az előállított elektrokémiai cellában a terhelhetőség 3,0 °C-nál és 0 °C-on 90%-a a 25 °C-os értéknek. A csereáram-sűrűség 585 mA/g.

A jelen példa szerint alkalmazott elektrokémiai aktív anyag megfelelően ellenáll a korróziónak. Több mint 100 töltési és kisütési ciklus után az elektrokémiai cella kapacitása 91%-a volt a maximális értéknek.

2. példa

Elektrokémiai cella készíthető az A példában leírtak szerint, az elektrokémiai aktív anyag is legyen azonos. Utána az olvadékot le kell hűteni, majd az anyagot meg kell őrölni, legfeljebb 40 µm szemcseméretűre. Elektromos leválasztással MoNi₃ réteg alakítandó ki a felületen. MoNi₃ helyett WN₃ is megfelelően alkalmazható.

A kapott eredmények legalábbis éppen olyan jók, mint amikor Pd-tartalmú anyagokat használnak fel, ahol a CaCu₅ szerkezetű intermetallikus vegyület összegképletében a Pd-tartalom 0,4.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Hidrogénnel hidridet képező, és CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyületből, valamint a felületén nagy elektrokémiai aktivitást mutató hidrogénnel rendelkező katalitikus anyagból álló, elektrokémiaiilag aktív anyag, *azzal jellemezve*, hogy a katalitikus anyag DE_3 típusú, amelyben D a Cr-ből, Mo-ból és W-ból kiválasztott egy vagy több elem, E pedig Ni és/vagy Co.

2. Az 1. igénypont szerinti elektrokémiaiilag aktív anyag, *azzal jellemezve*, hogy a katalitikus anyag CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyület szemcsehatárain helyezkedik el.

3. A 2. igénypont szerinti elektrokémiaiilag aktív anyag, *azzal jellemezve*, hogy az intermetallikus vegyület átlagos krisztallitmérete kisebb, mint $30\ \mu\text{m}$.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti elektrokémiaiilag aktív anyag, *azzal jellemezve*, hogy a CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyület olyan típusú, amelynek összegképlete AB_mC_n , amelyben $m+n$ 4,8 és 5,4 között van, amelyben n értéke 0 és 0,6 között van, amelyben A Mischmetall, vagy az Y-ből, Ti-ből, Hf-ből, Zr-ből, Ca-ból, Th-ből, La-ból és a többi ritkaföldfém-ből álló csoportból kiválasztott egy vagy több elem, amelyben B a Ni-ből, Co-ból, Cu-ból, Fe-ből és Mn-ből álló csoportból kiválasztott kettő vagy több elem, és C az Al-ból, Cr-ből és Si-ből álló csoportból kiválasztott egy vagy több elem.

5. A 4. igénypont szerinti elektrokémiaiilag aktív anyag, *azzal jellemezve*, hogy az Y, Ti, Hf, Zr elemek összatommennyisége kevesebb, mint A 40%-a.

6. A 4. vagy 5. igénypont szerinti elektrokémiaiilag aktív anyag, *azzal jellemezve*, hogy a maximális atommennyiség Ni-re: 3,5; Co-ra: 3,5; Cu-re: 3,5; Fe-ra: 2,0; Mn-ra: 1,0 egy grammatomnyi A-ra vonatkoztatva.

7. A 4–6. igénypontok bármelyike szerinti elektrokémiaiilag aktív anyag, *azzal jellemezve*, hogy az n értéke legalább 0,05.

8. A 7. igénypont szerinti elektrokémiaiilag aktív anyag, *azzal jellemezve*, hogy C az Al-t, Cr-t és Si-t tartalmazó csoportból kiválasztott egy vagy több elem,

ahol az Al: 0,05–0,6; a Cr: 0,05–0,5; és a Si: 0,05–0,5 atommennyiségekben van jelen.

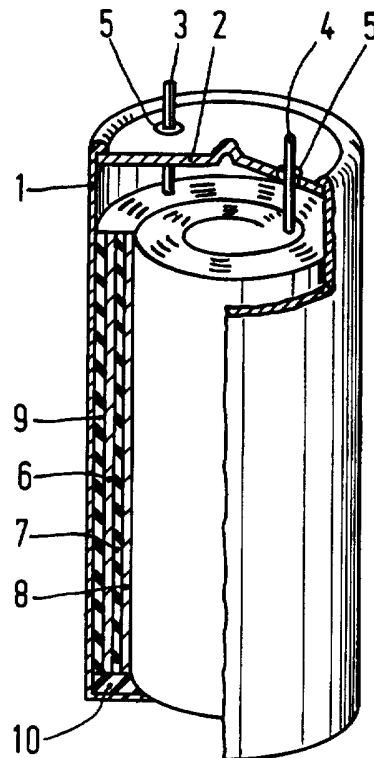
9. Elektrokémiai cella, amely szerkezetileg egy közös házban elhelyezett pozitív elektródot és negatív elektródot tartalmaz, amelyek nedvesítő elektrolitban vannak, *azzal jellemezve*, hogy a negatív elektród (6) az 1. igénypont szerinti elektrokémiaiilag aktív anyagból van.

10. A 9. igénypont szerinti elektrokémiai cella, *azzal jellemezve*, hogy a katalitikus anyag a $\text{Mo}(\text{Co},\text{Ni})_3$ vegyületet tartalmazza.

11. A 9. vagy 10. igénypont szerinti elektrokémiai cella, *azzal jellemezve*, hogy a katalitikus anyag a CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyület szemcsehatárain található.

12. Eljárás az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti elektrokémiaiilag aktív anyag előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyületet legfeljebb $40\ \mu\text{m}$ átlagos szemcseméretű porrá őröljük, utána az így képződött porszemcséket elektrokémiai úton legalább egy monoréteg katalitikus anyaggal látjuk el.

13. Eljárás a 4–8. igénypontok bármelyike szerinti elektrokémiaiilag aktív anyag előállítására, melyben a katalitikus anyag a CaCu_5 szerkezetű intermetallikus vegyület krisztallit szemcsehatárain helyezkedik el, *azzal jellemezve*, hogy A, B és C összetevőkből olyan nem-sztöchiometrikus olvadékot készítünk, amelynek összetételét úgy választjuk meg, hogy az kívül essék az AB_mC_n képletű vegyület létezési tartományán, és a B összetevők egy a felénél kisebb tömegű részét egyéb D összetevő helyettesítse; ahol is A Mischmetall, vagy az Y-ből, Ti-ből, Hf-ből, Zr-ből, Ca-ból, Th-ből, La-ból és a többi ritkaföldfém-ből álló csoportból kiválasztott egy vagy több elem; továbbá B a Ni-ből, Co-ból, Cu-ból, Fe-ből és Mn-ből álló csoportból kiválasztott kettő vagy több elem; C az Al-ból, Cr-ből és Si-ből álló csoportból kiválasztott egy vagy több elem; végül D a Cr-ből, Mo-ból és W-ből kiválasztott egy vagy több elem; ezt az olvadékot addig hűtjük, amíg a CaCu_5 szerkezetű vegyületből és katalitikus anyagból álló kétfázisú anyag képződik; és az olvadék összetételét úgy választjuk meg, hogy megfeleljen az AB_pC_n összegképletnek, amelyben $p+n$ nagyobb, mint 5,4.



1. ábra