



NØRGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) 172777

(13) B

(51) Int Cl<sup>5</sup> H 01 M 4/36, 10/34, 10/26, 4/24

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	875445	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	28.12.87	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	28.12.87	(30) Prioritet	29.12.86, US, 947162
(41) Alm. tilgj.	30.06.88		
(44) Utlegningsdato	24.05.93		

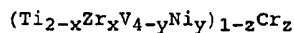
(71) Patentsøker	Energy Conversion Devices Inc, 1675 West Maple Road, Troy, MI 48084, US
(72) Oppfinner	Srini Venkatesan, Southfield, MI, US Benjamin Reichman, Birmingham, MI, US Michael A. Fetcenko, Royal Oak, MI, US
(74) Fullmektig	Ole J. Aarflot, Bryn & Aarflot AS, Oslo

(54) Benevnelse **Legering for batteri-elektrode, samt elektrokjemisk celle med slik elektrode**

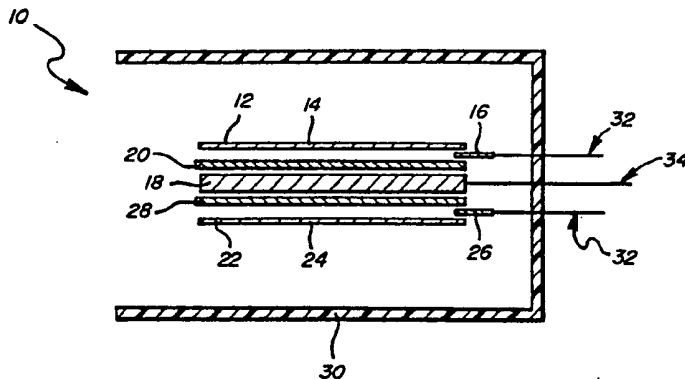
(56) Anførte publikasjoner EP A2 140693, 161075.

(57) Sammendrag

Reverserbar, flerkomponent, flerfaset, elektrokjemisk hydrogen-lagringslegering med høy ladningsholdeevne, omfattende titan, vanadium, zirkonium, nikkel og krom. Hydrogenlagringslegeringen er i stand til elektrokjemisk å lade og utlade hydrogen i alkaliske vannholdige media. I et foretrukket eksempel omfatter hydrogenlagrings-legeringen



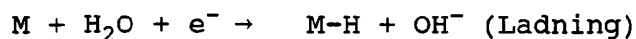
hvor 0,0 er mindre enn x er mindre enn 1,5, 0,6 er mindre enn y er mindre enn 3,5, og z er en effektiv mengde mindre enn 0,20. En oppladbar, elektrokjemisk celle som benytter en negativ elektrode framstilt av legeringen er også gjort kjent.



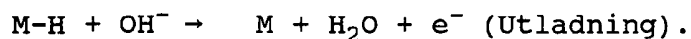
Den foreliggende oppfinnelse angår oppladbare elektrokjemiske celler, og mer spesielt oppladbare batterier med negative hydrogenlagringselektroder, samt elektroder for disse cellene.

Sekundærbatterier som benytter en hydrogen-oppladbar negativ elektrode er kjent i teknikken. Disse batterier virker på en annen måte enn blyakkumulatorer, nikkelkadmiumbatterier og andre batterisystemer. De oppladbare elektrokjemiske hydrogenlagringscellene eller -batteriene benytter en negativ elektrode som er i stand til reverserbar, elektrokjemisk lagring av hydrogen, og benytter vanligvis en positiv elektrode av nikkelhydroksydmaterialer, skjønt andre positive materialer kan benyttes. De negative og positive elektrodene er adskilt i en alkalisk elektrolytt, som kan omfatte en passende skillemembran.

Ved påtrykking av en elektrisk strøm på den negative elektrode, blir det negative elektrodemateriale (M) ladet ved absorpsjon av hydrogen:

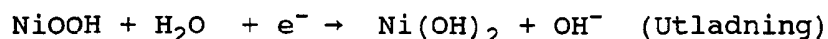
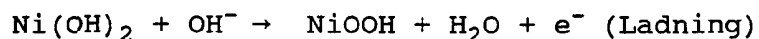


Ved utladning blir det lagrede hydrogen utløst for å frembringe en elektrisk strøm:



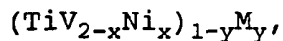
Reaksjonene er reverserbare.

Reaksjonene som finner sted ved den positive elektrode er også reverserbare. Reaksjonene ved en konvensjonell positiv nikkelhydroksyd+ elektrode som benyttes i en hydrogen-oppladbar sekundær-celle eller batteri er for eksempel:

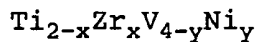


Et batteri som benytter en elektrokjemisk oppladbar negativ hydrogenlagrings-elektrode kan tilby viktige potensielle fordeler over konvensjonelle sekundærbatterier. Hydrogen-oppladbare negative elektroder tilbyr betydelig høyere spesifikke ladningskapasiteter enn bly- eller kadmium negative elektroder. En høyere energitetthet er mulig med hydrogenlagringbatterier enn med disse konvensjonelle systemer, noe som gjør hydrogenlagringsbatteriene spesielt

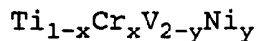
egnet for mange kommersielle anvendelser. Egnede aktive materialer for den negative elektrode er behandlet i US Patent nr. 4,551,400 til Sapru med flere, tatt med her for referanse. Disse materialene danner reverserbart hydrid for å lagre hydrogen. Materialene til Sapru med flere har sammensetninger av:



hvor  $0,2 \leq x \leq 1,0$ ,  $0 \leq y \leq 0,2$  og  $M = \text{Al}$  eller  $\text{Zr}$ ;



hvor  $0 < x \leq 1,5$ ,  $0,6 \leq y \leq 3,5$ ; og



hvor  $0 < x \leq 0,75$ ,  $0,2 \leq y \leq 1,0$ .

Det henvises nå til US Patentnr. 4,551,400 for videre beskrivelse av slike materialer og for fremgangsmåter for å lage dem. Andre passende materialer kan også bli brukt for den oppladbare hydrogenlagrings negative elektrode.

Ett problem man har møtt i oppladbare batterier er ladnings- holding, også kalt selvutladning. Ladnings- holdning, eller selvutladning beskriver tilstanden hvor en elektrokjemisk celle taper lagret energi over tid gjennom interne utladningsmekanismer. Mens dette problem er vanlig for celler som benytter både kadmiumnegative elektroder og til hydrogenlagrings-elektroder, har det hittil vært et større problem med hydrogenlagrings-elektroder. For eksempel, mens en typisk nikkelladmiumcelle taper omkring 10 % av sin lagrede ladning over en periode på en uke ved omgivelsestemperatur, kan en celle som benytter metallhydridnegative elektroder ifølge tidligere kjent teknikk, d.v.s. en tidligere hydrogenlagrings-elektrode, kan tape så mye som 35% av sin lagrede ladning over den samme periode. Videre har en celle som benytter en metallhydrid-negativ elektrode ifølge tidligere kjent teknikk en tendens til å forverre sin ladningsholdning etter sykling. Denne tilstanden er kjent som "aldring". Det er mulig for en celle med metallhydrid hydrogenlagrings-elektrode som er typisk i tidligere kjent teknikk, som fra begynnelsen taper energi med en takt på 25 til 35 % pr. uke, og tape ladning med en takt på høyere enn

60% pr. uke ladnings/utladnings-sykling.

Selvutladning i nikkel-kadmium celler skyldes i alminnelighet to dominante mekanismer. En er beslektet med oksygenutvikling ved den positive elektrode, og den andre er beslektet med nærværet av resterende forurensning, f.eks nitrater, som virker som et redokspår. Disse resterende nitrat-forurensninger blir ført inn i den positive elektrode under fabrikasjon.

Den første mekanisme angår kjemisk ustabilitet i den positive (nikkel-hydroksid) elektrode. Under normale omstendigheter vil en nikkelhydroksid-positiv elektrode utvikle oksygen ved en høy ladningstilstand og under overladning. For forseglede celler blir denne tilstand utnyttet for å frembringe en overladningsreaksjon. Oksygenet som produseres ved slutten av ladningen av den positive nikkelhydroksid elektrode rekombinerer ved den negative kadmium-elektrode for å danne kadmium-oksyder eller hydroksyder. Denne reaksjonen kan være kjemisk eller elektrokjemisk. Prosessen kan bli opprettholdt på ubestemt tid. Oksygen-rekombineringsreaksjonen kan tenkes som en utladnings-mekanisme for å balansere ladningsmekanismen under overladning.

Ideelt burde oksygenutvikling stoppe når overladningsstrømmen blir fjernet. Imidlertid er det i praksis mulig for oksygen å bli utviklet noen tid etter at ladningsstrømmen er fjernet. Dannelsen av høyvalente, ikke-støkiometriske nikkelhydroksider/oksider og overflateforurensninger er kjent for å bidra til oksygenutvikling. Dette utviklede oksygen kan også migrere til den negative elektrode, og uten ytterligere ladningsstrøm, utlade cellen. Graden av denne reaksjonen er liten, men variabel, vanligvis tilskrevet omkring 3 % til 5 % kapasitetstap (av totalt 10 % kapasitetstap) på en uke. Denne reaksjonen er også beslektet med ladningstilstanden for nikkelhydroksyd, så mens cellen blir utladet av denne reaksjonen, og den mulige ladningstilstand i elektroden blir redusert, blir reaksjonen i praksis uten betydning.

Den andre reaksjonsmekanismen som er alminnelig forbundet

med selvutladning i nikkeldkadmium-celler er vanligvis kalt "nitratpendling". Ved de forskjellige trinn i fabrikasjon av positive nikkeldhydroksyd-elektroder, er det mulig for nitrater å bli uforvarende ført inn i den positive elektrode og brakt inn i cellen. Disse resterende nitrater, sammen med den reduserte form (nitrit) er basis for redox-pendlemekanismen. Nitritet diffunderer gjennom elektrolytten for å bli oksydet til nitrater ved den positive elektrode, og diffunderer tilbake igjen gjennom elektrolytten for å bli redusert til nitriter ved den negative elektrode. Dette nitrat-nitrit redox-par har den effekt at det reduserer cellens kapasitet under prosessen. Det har vært rapportert at meget lave konsentrasjoner av nitratforurensning, i størrelsesorden 200 part pr. million, kan bli forbundet med alminnelig observert selvutladningstakter i nikkeldkadmiumceller. Det er sannsynlig at disse to mekanismene også er til stede i celler med negative hydrogenladnings-elektroder, men muligens i forskjellige grader enn hva som finnes i nikkeldkadmium-celler. Som en praktisk sak er det vanskelig å kvantisere individuelle grader for hver reaksjon i forhold til den totale selvutladningstakt. Dessuten er det også sannsynlig at ytterligere mekanismer for selvutladning kan finnes i celler som benytter metallhydrid-elektroder ifølge tidligere kjent teknikk istedenfor negative elektroder av kadmium.

Positive nikkeldhydroksyd-elektroder blir også brukt i celler med negative hydrogenlagrings-elektroder. Et mål for fabrikasjon av positive elektroder (for å oppnå celler med høy energitetthet) er å frembringe en elektrode som er tyngre ladet i nikkeldhydroksyd. Det er mulig at en positiv elektrode av nikkeldhydroksyd som er tungt ladet i nikkeldhydroksyd for bruk sammen med en hydrogenlagrings-kontraelektrode kan ha større tendens mot oksygenutvikling, noe som ville øke selvutladningstakten i en celle.

Nivået av nitration forurensning i tungt ladede positive elektroder er større enn man finner i nikkeldkadmiumceller. Fabrikasjonsprosessen som ble brukt for å produsere disse

positive elektrodene er lik de som brukes for konvensjonelle nikkel-kadmium batterier. På grunn av den høye ladning av elektrodene, er det imidlertid mulig at høykapasitets nikkelhydroksyd positive elektroder innfører høyere konsentrasjoner av nitrat-forurensning. Disse høyere nivåer for resterende nitratforurensning, koplet med høyt ladede nikkelhydroksid-elektroder, er vanskeligere å fjerne under prosessen enn hva som er tilfelle med positive elektroder av lavkapasitets nikkelhydroksyd ifølge tidligere kjent teknikk. Lik den kjemiske stabilitet av den positive elektrode, er det vanskelig å kvantifisere graden av denne spesifikke selvutladningsmekanisme i nærvær av andre selvutladningsmekanismer.

Man har for eksempel observert, at noen hydrogenlagrings-elektrodematerialer ifølge US Patent nr. 4,551,400, skjønt de er karakterisert ved høy kapasitet, høy ladningstakt, høy utladningstakt under belastning, og lang syklus-levetid, også er mottagelig for høy selvutladningstakt. Den totale selvutladningstakt er sannsynligvis påvirket av både kjemisk ustabilitet i den positive elektrode og nitration redox-mekanismen.

Nitratforurensningen synes å øke selvutladningen ved en nitratpendlings-selvutladningsmekanisme. Denne nitratpendlings-selvutladningsmekanisme er spesielt en oksydasjon/reduksjon eller redox-mekanisme. Nitrationforurensning som er innlagt i og innført gjennom den positive elektrode har den elektrokjemiske egenskap at den kan forekomme som et nitration ( $\text{NO}_3$ ), eller som et nitrit ( $\text{NO}_2$ ) ion. Mekanismen kan bli fundamentalt forklart på følgende måte. Nitrationer er fra begynnelsen tilstede i en celle som resterende forurensning for fabrikkasjonsprosessen for den positive elektrode. Disse resterende nitrationer er bare til stede i små kvanta, typisk i området 200 part pr. million. Nitrationene diffunderer gjennom den alkaliske elektrolytt til den negative elektrode, som kan være en kadmium- eller metallhydrid-elektrode. Ved den negative elektrode blir nitrationet ( $\text{NO}_3$ ), elektrokjemisk redusert til et nitrit ( $\text{NO}_2$ ). Reduk-

sjonstrinnene ved den negative elektrode senker den lagrede ladning i den negative elektrode. Det reduserte nitrition ( $\text{NO}_2$ ) diffunderer så til den positive nikkelhydroksyd-elektrode hvor det blir oksydert tilbake til nitrat ( $\text{NO}_3$ ). Denne prosessen er således i det vesentlige syklisk, og over en tid kan den til slutt selvutlade all den lagrede energi i cellen.

Selvutladningsprosessen ved nitratpendling blir påvirket av flere faktorer. Konsentrasjonen av nitratforurensninger er viktig. Hvis variasjoner forekommer i fabrikasjonen av nikkelhydroksydelektroden, er det mulig at nivået (konsentrasjonen) av resterende nitrater blir meget høy. Dessuten, fordi nitratpendlingen er en diffusjonsprosess, er cellens fysiske geometri også viktig. Elektrolyttnivået inne i cellen og avstanden mellom den positive og den negative elektrode er viktig, såvel som skilleveggs egenskaper så som porøsitet, pore-størrelse og tykkelse. For en celle som benytter en negativ metallhydrid, hydrogenlagrings-elektrode, kan konstruksjonen være av en "rullade" konfigurasjon, med nedsatt elektrolyttmengde, og 0,2 mm avstand mellom de to elektrodene, adskilt ved en ikke-vevet nylon skillevegg. Disse forholdene er i det vesentlige de samme som i en konvensjonell nikkel-kadmiumcelle.

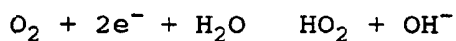
Nitratpendling-typen av selvutladningsprosess påvirkes også av kinetiske og termodynamiske hensyn. Høy temperatur vil øke diffusjonstakten av nitrogenioner og reaksjonstakten for redox-reaksjonene. Pendlingsprosessen påvirkes også av termodynamiske hensyn eller ladningstilstand. Dette betyr at reaksjonen går fortere når elektroden er i en høyere ladningstilstand. Endelig må det bemerkes at redox-mekanismen egentlig er en oksydasjons-reaksjon ved den positive elektrode og en reduksjonsreaksjon ved den negative elektrode. Følgelig kan pendlingsreaksjonen være påvirket av begge elektrodens overflatekarakteristikker, nemlig overflateareal, overflatemorfologi og katalyttisk beskaffenhet.

Noen negative hydrogenlagrings-elektroder, for eksempel hydrogenlagrings-elektroder av typen V-Ti-Zr-Ni, kan blir frem-

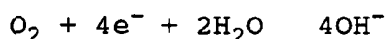
stilt med meget stort overflateareal. Disse store overflatearealene frembringer bedre elektrokjemiske egenskaper. Imidlertid kan også den høye selvutladningstakten for V-Ti-Zr-Ni materialfamilien være i det minste delvis på grunn av det samme store overflateareal. Dette er fordi det større overflateareal som gir bedre elektrokjemiske egenskaper også gir større reaksjonsoverflate for nitrat/nitrit-reduksjonsreaksjonen.

For materialer av typen V-Ti-Zr-Ni, kan selvutladningstakten også være høy på grunn av overflatetypen. Nitrat/nitrit-reduksjonsmekanismen later til å bli akselerert i V-Ti-Zr-Ni materialene. Dette kan være på grunn av høyere konsentrasjon av ledende komponenter ved metall/elektrolytt-grensesnittet. Den høyere konsentrasjon av metallkomponenter, spesielt nikkel, i et alkalisk elektrolyttmedium, kan være katalytisk for nitrat-reduksjonsmekanismen.

Det er også mulig at typen av overflate på den negative metallhydrid-elektroden kan være gunstigere for andre redox-mekanismer enn overflaten av kadmium-elektroder. I tillegg til oksygen som blir produsert ved den positive elektrode under overlading, kan oksygen også være oppløst i elektrolytten. Oksygen kan diffundere gjennom det tynne lag av elektrolytt som er til stede i celler til den negative elektrode, hvor det kan bli elektrokjemisk redusert til å danne peroksydioner eller hydroksylioner ifølge disse reaksjoner:



eller



Tilstanden av reaksjonsveien og reaksjonens takt er i høy grad avhengig av den katalytiske aktivitet på reaksjonsoverflaten. Det er mulig at overflaten med en metallhydrid-elektrode har en passende katalytisk overflate for disse reaksjoner. Siden  $\text{HO}_2$  ioner kan diffundere til den positive elektrode for å bli oksydert, og så gjenta reduksjonsprosessen ved den negative elektrode, kan selvutladningstakten bli påvirket.

En annen redox selvutladningsmekanisme på grunn av for-

urensningsioner later til å være forbundet med vanadium-komponenten som ble innført i en celle som benytter metallhydrid negative elektroder av typen V-Ti-Zr-Ni, ved den vanadium-holdige metallhydrid-negative elektrode som ble gjort kjent i US Patent 4,551,400.

Det er sannsynlig at vanadium er til stede i den alkaliske elektrolytt, overveiende i sin +5 oksydasjonsstatus, og virker i en redox-mekanisme som bidrar til selvutladning i cellen. Vanadium blir lett oksydert i det høyt alkaliske medium som brukes i kommersielt praktiske elektrokjemiske celler (30 % kaliumhydroksyd i vann). Så snart vanadium er oksydert i metall/elektrolytt-overflaten er vanadiumpentoksyd oksydasjonsproduktet lett løselig i elektrolytten.

En vanadiumoksyd pendlemekanisme oppstår mellom +4 og +5 oksydasjonsstatusene av vanadium. Begge oksydasjonsstatusene er stabile i vannholdige alkaliske media i de potensialer som finnes i oppladbare celler som benytter en negativ metallhydrid elektrode og en positiv nikkelhydroksyd elektrode. I den foreslåtte vanadiumpendling, diffunderer  $V^{+5}$ -komponenten til den negative elektrode hvor den blir redusert til  $V^{+4}$  oksydasjonsstatus. På lignende måte diffunderer  $V^{+4}$  komponenten til den positive nikkelhydroksyd-elektrode hvor den blir oksydert tilbake til  $V^{+5}$  oksydasjonsstatus. Mange av de faktorer som er viktige for nitrat/nitrit-redoxmekanismen antas å være viktige for å regulere for å regulere takten av vanadium (+4)-vanadium (+5) redox-mekanismen, d.v.s. konsentrasjonen av vanadiumoksyder, fysiske aspekter ved cellekonstruksjonen, temperatur, ladningstilstand og reaksjonsoverflater for begge elektroder.

Tilsetningen av vanadiumoksyd til den alkaliske elektrolytt har vist seg å øke selvutladningstakten for kommersielt tilgjengelige nikkel-kadmiumceller. En standard nikkel-kadmiumcelle som har en selvutladningstakt på 10 % tap på en uke, blir målt til å ha økt selvutladningstakten etter en forsettlig tilsetning av vanadiumpentoksyd til elektrolytten. Dette eksperimentet er vist i eksemplene.

En sterk motivasjon for bruk av D-Ti-Zr-Ni familien av

elektrokjemiske hydrogenlagrings-legeringer, er den iboende høyere utladningstakt som er mulig under belastning, sammenlignet med materialer av typen V-Ti-Cr-Ni. En viktig fysisk egenskap i denne sammenheng er de vesentlig høyere overflatearealer for V-Ti-Zr-Ni-materialene. Målt i overflateruhet (total overflateareal dividert med geometrisk overflateareal), kan V-Ti-Zr-Ni-materialene ha en ruhet på omkring 10.000, sammenlignet med omkring 3.000 for noen materialer, så som de av typen V-Ti-Cr-Ni. Det meget høye overflateareal spiller en viktig rolle i den iboende evne til høy ladningstakt i disse materialene. Det er imidlertid mulig at den samme økning i elektrode-overflateareal som bidrar til den iboende evne til høyere utladningstakt under belastning for disse materiale også bidrar til høyere selvutladningstakt. For både nitrat-redoxpendling og vanadium-redoxpendling later det til at reaksjonstakten ved den negative elektrode har egenskaper i overensstemmelse med en overflate-katalysert reduksjon. Det store overflateareal av V-Ti-Zr-Ni-materialet for negative hydrogenlagrings-elektroder kan fremme reduksjonstrinnet i redoxreaksjonen, og den ledsagende totale selvutladningstakt.

Metall/elektrolytt-grensesnittet har også en karakteristisk ruhet. Den karakteristiske overflateruhet for et gitt materiale for negative elektrokjemiske hydrogenlagringselektroder er viktig fordi interaksjonen av de fysiske og kjemiske egenskaper av vertsmetallet er i et alkalisk miljø. Oksydasjons- og korrosjons-karakteristikkene for vertsmetallet i det elektrokjemiske hydrogenlagringsmaterialet antas å være viktig for å bestemme oksydasjons- og korrosjonskarakteristikker for hydrogenlagringsmaterialet. Siden alle elementene er til stede gjennom hele metallet, er de også representert ved overflaten og ved sprekker som danner metall/elektrolytt-grensesnittet. Mens for eksempel vanadium korroderer lett og danner oksyder som har en høy løsløslighet i alkalisk elektrolytt, er oksydene av titan og zirkonium ganske upopløslige. Av denne grunn vil ikke titan og zirkonium korrodere. Nikkel er stabilt i metallisk form, ved å danne en

tynn passiv oksyd ved metall/elektrolytt-grensesnittet.

Man har imidlertid observert en høy grad av vanadiumkorrosjon i vannholdige alkaliske media fra overflater av negative hydrogenlagringselektroder fremstilt av vanadium, titan, zirkonium og nikkel. Titan-, zirkonium-, og nikkelkomponentene i hydrogenlagringslegeringen later ikke til å frembringe noen grad av passiv beskyttelse for vanadium. Titanoksyd, zirkoniumoksyd og metallisk nikkel later således ikke til å motvirke vanadiumkorrosjon i vesentlig grad. Man har faktisk observert at disse reaksjonsproduktene finnes som partikler eller koloidale suspensjoner under vanadiumoksydkorrosjon.

På en mikroskopisk skala later det til å være lite som tyder på en selvbegrensende korrosjonsprosess ved grensesnittet mellom hydrogenlagrings- elektroden og elektrolytten. Med tiden vil således overflaten øke sin ruhet. D.v.s. at en gitt overflateenhet blir ruere på grunn av oksydbestanddelenes korroderende egenskaper, og fukting og oppløsning av disse oksydene som faste stoffer øker det totale overflateareal. Ytterligere overflateareal, enten det er skapt gjennom utvidelse av sprekker og korrosjon og/eller erosjon, fremmer reduksjonstrinnet i ionpendlingens redoxmekanisme, og øker således selvutladningen. I tillegg til den fysiske beskaffenhet av den ruede overflate har man observert at V-Ti-Zr-Ni-materialene når en fast overflatetilstand. Denne faste overflatetilstand er karakterisert ved en forholdsvis høy konsentrasjon av nikkel. Dette overflatenikkel er i metallisk form. Disse observasjonene er i overensstemmelse med en forholdsvis høy takt i fjerning av oksyder av titan og zirkonium fra overflaten, og meget lavere takt av nikkel-fjerning under vanadiumkorrosjon. Den resulterende overflate synes å ha en høyere konsentrasjon av nikkel enn man skulle vente fra råmaterial-sammensetningen av den negative hydrogenlagringselektrode. Nikkel i metallisk form er elektrisk ledende og katalytisk, og overfører disse egenskaper til overflaten. Følgelig blir overflaten av den negative hydrogenlagrings-

elektrode mer katalytisk og ledende enn om overflaten inneholdt en høyere konsentrasjon av isolerende oksyder.

Overflaten, som har en ledende og katalytisk komponent, for eksempel metallisk nikkel, synes å hjelpe reduksjonstrinnet i redox ionpendlingsmekanismen ved å katalysere reduksjonsreaksjonen.

Firekomponents-systemet som gir høyere ladningskapasitet, høy ladningstakt, og høy utladningstakt under belastning, gir også en høy selvutladningstakt og høy aldrings- eller forringelseseffekt.

Aldringseffekt angår tilstanden av celler med en metallhydrid negativ elektrode hvor selvutladningstakten for en gitt celle øker etter elektromekanisk sykling. For eksempel, en celle ifølge tidligere kjent teknikk med en selvutladningstakt på omkring 25% tap i kapasitet pr. uke ved 25°C, kan øke til over 50% tap på en uke etter bare 50 elektrokjemiske sykler. Ingen slik effekt finnes i konvensjonelle nikkelkadmium-celler.

Man tror at mange av de samme tilstandene som bidrar til den første selvutladningstakt også er ansvarlig for aldringseffekten eller forringelse av ladnings-holdeevnen etter elektrokjemisk sykling.

Fra EP 161,075 og EP 140,693 er kjent hydrogen-lagringslegeringer av en type som er beslektet med legeringstypen ifølge foreliggende oppfinnelse. Imidlertid inneholder ingen av disse publikasjonene noen lære eller noen antydning om en elektrokjemisk hydrogenlagringslegering med komposisjon  $(\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{V}_{4-y}\text{Ni}_y)_{1-z}\text{Cr}_z$  hvor x er fra 0,0 til 1,5, y er fra 0,6 til 3,5, og z er en effektiv størrelse mindre enn 0,2.

Problemene med ladnings-holdeevne og aldring i hydrogenlagringsbatterier blir forebyggt ved fremgangsmåtene, apparatene og materialsammensetningene ifølge oppfinnelsen.

Mer spesielt, ladnings-holdeevnen og aldringskarakteristikkene for hydrogenlagringsmaterialer som benyttet i elektrokjemiske celler og eksemplifisert ved V-Ti-Zr-Ni-familien av materialer blir forbedret ved tilsetning av en effektiv mengde av et modifieringsmateriale, d.v.s. en femte

komponent i V-Ti-Zr-Ni-systemet.

Innføringen av et modifiseringsmateriale i hydrogenlagrings-legeringen tillater at man opprettholder de overlegne kvaliteter i D-Ti-Zr-Ni-familien (trykk, kapasitet, takt, syklus-levetid, kostnad) samtidig som det gir en betydelig forbedring av ladnings-holdeevnen. Den femte komponent later til å forbedre ladnings-holdeevnen ved en eller flere av de følgende: motvirking av korrosjon av vanadium fra vertsmatrisen, motvirking av ubegrenset ny overflatedannelse, motvirking av erosjon og/eller korrosjon av oksyder av titan og/eller zirkonium fra overflaten, motvirking av vanadium redox-forbindelsesmekanismen, motvirking av migrering av vanadium til den positive nikkeldydroksyd-elektrode slik at man frembringer en negativ elektrode-overflate som er mindre følsom for redox-reaksjonsmekanismer så som nitrater, og/eller motvirker oppbygging av nikkeld på den negative elektrode-overflate.

Dette materialet for negativ elektrokjemisk hydrogenlagrings-elektrode er innlagt i en forseglet, oppladbar elektrokjemisk celle, d.v.s. et sekundærbatteri. Den elektrokjemiske celle omfatter en forseglet beholder som inneholder en positiv og en negativ elektrode i en elektrolytt, adskilt fra hverandre ved en skillevegg.

Den negative elektrode er utformet av en flerkomponent, flerfase, reverserbar elektrokjemisk hydrogenlagringslegering som er egnet for reverserbar elektrokjemisk ladning og utladning av hydrogen i alkaliske, vannholdige media. I et eksempel består hydrogenlagrings-legeringen av titan, vanadium, zirkonium, nikkeld og krom. Ifølge oppfinnelsen har hydrogenlagrings-legeringen den følgende sammensetning  $(\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{V}_{4-y}\text{Ni}_y)_{1-z}\text{Cr}_z$  hvor x er fra 0,0 til 1,5, y er fra 0,6 til 3,5, og z er en effektiv mengde som er mindre enn 0,2, og fortrinnsvis omkring 0,07.

Den positive elektrode er av nikkeldhydroksyd, og skilleveggen kan være ikke-vevet nylon med en tykkelse på omkring 0,2 mm. Elektrolytten er en vandig alkalisk elektrolytt, for eksempel 30 vektprosent kaliumhydroksyd som kan inneholde

opptil 15 gram pr. liter av litiumhydroksyd.

Den resulterende elektrokjemiske celle har reduserte nivåer av vanadium-korrosjonsprodukter i elektrolytten (med en samtidig reduksjon i vanadium-redox-pendling og en samtidig økning av kjemisk stabilitet i den positive elektrode), og utviser redusert aldring og selvutladning, selv etter nitratkonsentrasjoner så høye som 500 part pr. million.

Oppfinnelsen defineres nøyaktig i de vedføyde patentkravene.

Den foreliggende oppfinnelse skal i det følgende forklares nærmere under henvisning til tegningene, hvor:

Fig. 1 viser et sideriss i snitt av en flat elektrokjemisk celle med en negativ elektrode ifølge oppfinnelsen;

Fig. 2 er et sideriss i snitt av en "rullade" elektrokjemisk celle med en negativ elektrode ifølge oppfinnelsen.

Fig. 3, 4 og 5 representerer AES-dybdeprofiler for overflatene av tre analyserte negative elektroder. Ordinataksen viser konsentrasjon målt i atomprosent.

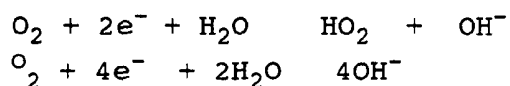
Abscissaksen er merket i sprut-tid. For alle tre profilene var sprut-takten 41,6 ångstrøm pr. minutt i forhold til en kalibreringsstandard av tantaloksyd.

Ifølge den foreliggende oppfinnelse er mikrostrukturen og sammensetningen av den negative hydrogenlagringselektrode modifisert ved tilsetting og innlemming av en modifiserende komponent. Denne komponenten bevarer de totale ønskelige mengder av elektrokjemisk hydrogenlagrings-materiale, mens den gir en betydelig forbedring av materialets egenskaper for ladnings-holdeevne.

Skjønt man ikke ønsker å bli bundet av forklaringer, er det forskjellige mekanismer som er i samsvar med observasjonene. Modifiseringsmaterialet later for eksempel til å forbedre ladnings-holdeevnen ved en eller flere av de følgende: (1) at den motvirker korrosjon av vanadium fra vertsmatrisen, (2) den motvirker korrosjon og/eller erosjon av oksyder av titan og/eller zirkonium fra elektrodens

overflate (og dermed unngår oppbygging av nikkel på elektrodeoverflaten); (3) den motvirker migrasjon av vanadium til den positive nikkelhydroksyd-elektrode (som kunne forårsake nedsatt kjemisk stabilitet av den positive elektrode og økt kjemisk ustabilitet av den positive elektrode og økt oksygen-utvilkling); (4) den frembringer en negativ elektrodeoverflate som er less følsom for redoksforbindelsemekanismer så som nitrater (den negative overflate kan være less følsom for redoxreaksjoner gjennom endringer i det totale elektrodeoverflate-areal og ved endringer i den fysiske og kjemiske struktur av overflateoksidene som blir utsatt for den alkaliske elektrolytt).

En funksjon av modifiseringsmaterialet er en endring i overflaten av den negative elektrode. En effekt av dette kan være at den motvirker reduksjonsreaksjoner ved den negative elektrode, spesielt nitratreduksjon. Det viser seg at tilsetting av modifiseringsmaterialet til vertsmaterialmatrisen påvirker de ledende, isolerende eller katalytiske egenskaper av metall/elektrolytt-grensesnittet på en slik måte at det reduserer takten av nitrat til nitrit reduksjonsmekanismen ved den negative metallhydrid-elektrodes overflate, og derfor reduserer den totale selvutladningstakt. Det er også mulig at den negative elektrodeoverflate som blir produsert ifølge oppfinnelsen reduserer den katalytiske aktivitet av elektroden mot andre reduksjonsreaksjoner, så som



Et videre aspekt ved oppfinnelsen er modifikasjonen av den elektrokjemiske hydrogenlagrings-legering som materialet for negativ elektrode ved å tilsette modifiseringsmaterialet til vertsmatrisen, og dermed senke nivået av vanadiumoksyd i oppløsningen. Motvirkningen av vanadiumkorrosjon av modifiseringsmaterialets pasifiseringsegenskaper ved metall/elektrolytt-overflaten reduserer vesentlig konsentrasjonen av vanadiumoksyder i elektrolytten, og veksten av nytt overflateareal på den negative elektroden, og reduserer dermed

takten av vanadiumoksyd redoxreaksjonen, og dermed den totale selvutladningstakt i cellen.

Modifiseringsmaterialet viser seg videre å motvirke korrosjon av vanadium fra vertsmetallhydridmatrisen. Dette senker den totale selvutladningsstakt inne i cellen som har en negativ elektrode av metallhydrid. Uten å anta noen grad av reduksjon i selvutladningstakten, tror man at denne reduksjon kommer av en eller flere av: senking av takten i vanadiumpendlemekanismen, og hindring av vanadiumoksyd fra å forårsake økt kjemisk ustabilitet med den positive elektrode av nikkelfydroksoyd.

Modifiseringsmaterialet kan også ha den effekt at det øker den iboende bøyelighet av metallmatrisen. Ved ladnings/utladnings-sykling, kan materialet bli mer elastisk overfor sprekke dannelse. En annen måte på hvilken modifiseringsmaterialet kunne reduserer veksten av overflateareal kan være dens mangel på hydridiserings-egenskaper. Når for eksempel modifiseringsmaterialet er krom, og kromtilsetningen er omkring 7 atomprosent, vil krom delvis erstatte de hydrid-dannende materialer vanadium, titan og zirkonium. Med mindre iboende hydrogenkapasitet er det mulig at det er mindre volumetrisk utvidelse og sammentrekning, og derfor mindre mekanisk påkjenning under ladnings/utladnings-sykling.

Modifiseringsmaterialet kan dessuten ha den effekt at det reduserer tilgjengelig overflateareal for reduksjonssiden av en mulig redox-forbindelse på en mikroskopisk, lokal skala. Mens den foregående diskusjon således dreier seg om overflateareal i makroskopiske uttrykk, d.v.s. sprekkeutvidelse i stor målestokk, er det også mulig at det lokale metall/elektrolytt-grensesnitt har en karakteristisk ruhet. Konseptet med karakteristisk ruhet angår overflateruheten som blir påvirket av graden av fukting og oppløsning av oppløsbare overflateoksyder. Modifiseringsmaterialet motvirker overflatekorrosjon, og reduserer overflateruhet.

Dessuten viser det seg at ved tilsetning av krom til hydrogenlagrings-legeringen, vil pasifiseringssegenskapene av

modifiserings-materialet motvirke dannelsen av en overflate med for høyt innhold av metalliske komponenter, for eksempel overflate-katalytiske og/eller elektrisk ledende komponenter. Ved å frembringe dette pasifiserende lag og å undertrykke dannelsen av overflater med høy nikkelkonsentrasjon, tror man at reduksjonstrinnet i ion-pendlingsmekanismen kan blir motvirket.

Et videre aspekt ved oppfinnelsen synes å ligge i endringen av de metallurgiske egenskaper ved hydrogenlagringslegeringen. Tilsettingen av modifiseringsmaterialet til vertsmaterialet endrer vertsmaterialets metallurgiske egenskaper. Man tror at modifiseringsmaterialet endrer materialets mekaniske egenskaper på en slik måte at mindre total overflateareal blir dannet under ladning/utladningsprosessen (hydridisering/dehydridisering).

Dessuten gir tilsettingen av modifiseringsmaterialet en vesentlig reduksjon i aldringseffekten. Dette synes å være resultatet at man motvirker vanadium-korrosjon (reduserer effekten av vanadium-redoxmekanismen og motvirker kjemisk ustabilitet i den positive elektrode (og undertrykker veksten av nytt overflateareal, begge i en makroskopisk og lokal målestokk, noe som motvirker reduksjonsreaksjonene ved den negative elektrode.

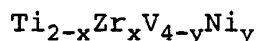
Modifiseringsmaterialer kan bli brukt i enhver passende metallhydrid, hvor en eller flere av vertsmetallets elementer har fysiske eller kjemiske egenskaper som ligner vanadium. Eksempler på slike grunnstoffer er aluminium og niob. Begge metallene oksyderer lett i et alkalisk miljø, og oksydene er lett oppløselige. Mer spesielt kan modifiseringsmaterialet bli tilsatt enhver hydrogenlagrings-legering som inneholder disse grunnstoffene som lett oksyderes i et alkalisk miljø og hvis reaksjonsprodukter lett korroderes.

Modifiseringsmaterialet hindrer de fysiske aspekter ved korrosjonsdannelse fra å resultere i overflater som favoriserer reduksjonssiden av selveutladnings-mekanismer på grunn av ion-redoxforbindelser.

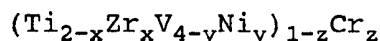
Modifiseringsmaterialet motvirker også korrosjon av

vertsmetall-typer hvis reaksjonsprodukt i et alkalisk medium har elektrokjemiske egenskaper som tillater dannelsen av redox-forbindelser i en elektrokjemisk celle. Disse metallene av de hvis oksyder har mer enn en stabil oksydasjonsstatus under typisk brukte tilstander av pH og potensial. "Oksydasjon" omfatter også dannelsen av alle komplekse ioner med denne egenskap, inklusive organiske forbindelser er undertrykkelse av negative elektrode-korrosjonsprodukter som kunne fremme kjemisk ustabilitet i en positiv elektrode av nikkeldihydroksyd. Dette aspekt omfatter undertrykkelse av korrosjon i materialtyper med egenskaper som kan fremme kjemisk ustabilitet, og også undertrykking av korrosjon i de arter som kunne fjerne forholdsvis uoppløselige arter, gjennom erosjon som koloidale suspensjoner eller partikler, med egenskaper som kan fremme kjemisk ustabilitet i den positive elektrode. Et eksempel er jern. Det har vært rapportert i litteraturen at jern kan forårsake problemer med ladningseffektivitet ved en nikkeldihydroksid elektrode, selv når det er til stede på elektrode-overflaten i meget små mengder.

Ifølge en spesielt foretrukket eksemplifisering av oppfinnelsen, er modifiseringsmaterialet brukt i forbindelse med elektrokjemiske hydrogenlagrings-legeringer av typen



hvor x er fra 0 til 1,5 og fortrinnsvis fra 0,95 til 1,05, og y er fra 0,6 til 3,5 og fortrinnsvis fra 2 til 3. Et spesielt foretrukket modifiseringsmateriale er krom. Modifiseringsmaterialene har sammensetningen

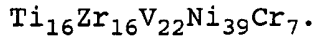


hvor x og y er som definert ovenfor, og z er en effektiv mengde for å forbedre ladnings-holdeevne. Dette er i alminnelighet fra omkring 0,01 til omkring 0,20, og fortrinnsvis fra omkring 0,05 til omkring 0,15.

Innenfor disse støkiometriske områder er den elektrokjemiske hydrogenlagrings-legering en multifase, polykrystallinsk struktur med forbedret elektrokjemisk ladnings-holdeevne og motstand mot vanadium-korrosjon.

En spesielt foretrukket elektrokjemisk hydrogenlagrings-

legering er

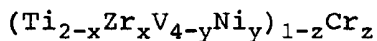


Den foretrukne multifase, polykrystallinske struktur i de aktive materialer som er foreslått omfatter en korn-fase som er en intermetallisk forbindelse av vanadium, titan, zirkonium og nikkel, med oppløst krom. Kornfasen lagrer hydrogen reversibelt, og har også passende katalytisk aktivitet til å fremme rask hydrogen-oksydasjon. Sammensetningen av denne kornfase er omkring 19: 16: 19: 42: 4 som et atomisk forhold av vanadium: titan: zirkonium: nikkel: krom.

Mellom kornfasene i den polykrystallinske struktur, er en primær interkornfase som er en fast oppløsning av vanadium, krom, titan og nikkel. Sammensetningen av denne interkorn-fase er omkring 65: 27: 3: 5 som et atomisk forhold av vanadium: krom: titan: nikkel. Denne interkorn-fasen antas å være en hydrogenlagringsfase, med begrenset katalytisk aktivitet for hydrogen-oksydasjon.

Flere andre faser kan være til stede sammen med de ovennevnte to dominante faser. Man har observert at disse fasene er avhengig av fabrikkasjonsforholdene for legeringen og elektroden. Skjønt man ikke ønsker å være bundet av teori, tror man ikke at graden av disse alternative faser spiller en kritisk rolle i ytelsen.

Fasesammensetningene identifisert ovenfor er for den foretrukne sammensetning. Det må forstås at de spesifikke fasesammensetninger for hele familien av



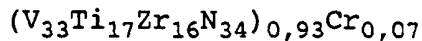
hvor  $x$ ,  $y$  og  $z$  er spesifisert ovenfor, er variabel og avhengig av den individuelle sammensetning.

Oppfinnelsen med krom som modifieringsmateriale til V-Ti-Zr-Ni-familien indikerer at krom burde være til stede i den primære kornfase, i størrelsesorden av omkring 0 til 10 atomprosent, og fortrinnsvis omkring 4 atomprosent. Krom burde være til stede i den primære interkornfase i størrelsesorden 0 til 35 atomprosent og fortrinnsvis omkring 27 atomprosent.

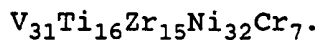
Skjønt man ikke ønsker å bli bundet av teori, tror man at de høyere nivåer av krom i den primære interkorn-fase er

nødvendig på grunn av de høye konsentrasjoner av lett korroderbart vanadium-metall.

Andre elektrokjemiske hydrogenlagrings-legeringssammensetninger med forbedrede egenskaper for ladnings-holdeevne omfatter



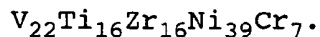
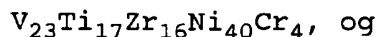
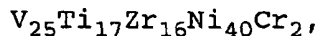
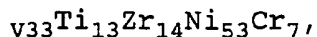
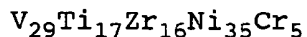
som også kan skrives som



Den multifasepolykrystallinske struktur for de aktive materialer som er foreslått omfatter en kornfase, som er en intermetallisk forbindelse av vanadium, titan, zirkonium og nikkel, ved oppløst krom. Kornfasen lagrer hydrogen reversibelt, og har også passende katalytisk aktivitet til å fremme hydrogen-oksidasjon. Sammensetningen av denne kornfase er omkring 18: 17: 17: 46: 2 som et atomisk forhold av vanadium: titan: zirkonium: nikkel, krom.

Mellom kornfasene i den polykrystallinske struktur er det en primær interkornfase som er en fast oppløsning av vanadium, krom, titan og nikkel. Sammensetningen av denne interkornfase er omkring 72: 19: 3: 6 som et atomisk forhold av vanadium: krom: titan: nikkel. Denne interkornfase antas å være en hydrogenlagringsfase, med begrenset katalytisk aktivitet for hydrogen-oksidasjon.

Andre nyttige elektrokjemiske hydrogenlagrings-legeringer omfatter



Ett eller flere metaller av gruppen Cu, Fe, Mn eller Co kan delvis erstatte Ni. Ett eller flere metaller av gruppen Mg, Co, La, Nb, Si og Hf kan delvis erstatte Ti og/eller Zr.

Fremgangsmåtene for ladnings-holdeevne og negative elektroder med forbedret lagrings-holdeevne ifølge oppfinnelsen kan bli brukt i mange typer celler med metallhydrid, negative hydrogenlagringselektroder og

batterier. Det henvises nå til figurene 1 og 2 som viser forskjellige elektrokjemiske celle-utførelser som benytter den negative elektrode ifølge oppfinnelsen. På figur 1 er det illustrert en flat celle 10 som omfatter en negativ elektrode 12 i form av en i hovedsak flat plate ifølge oppfinnelsen. Elektroden 12 omfatter en strømkollektor 14 som er i elektrisk kontakt med det aktive materialet av elektroden 12 og en tapp 16. Kollektoren 14 og tappen 16 kan være laget av et passende ledende metall så som nikkell. Den flate cellen 10 omfatter en positiv elektrode eller kontraelektrode 18 som er i hovedsak flat og innrettet til å bli i en operativ kontakt med den negative elektrode 12. En skillevegg 20 er anbrakt mellom kontraelektroden 18 og den negative elektrode 12.

En annen negativ elektrode 22 kan være adskilt i operativ kontakt med kontraelektroden 18 på den siden av kontraelektroden 18 som vender bort fra den negative elektrode 12. Den negative elektrode 22 er lik elektroden 12, og omfatter en strømkollektor 24 som er i elektrisk kontakt med det aktive materialet av elektroden 22 og tappen 26. En annen skillevegg 28 er anbrakt mellom den negative elektrode 22 og kontraelektroden 18.

Cellen 10 som avbildet på figur 1 kan være forseglet i et passende materiale, så som en plastbeholder 30 som ikke nedbrytes i kontakt med den anvendte elektrolytt, og som tillater utlufting av cellen 10 om den under driften skulle utvikle gass utover en forut bestemt grense. En 30 vektprosent vannoppløsning av kaliumhydroksyd er en foretrukken elektrolytt. Den første og den andre tapp 16 og 26 er elektrisk forbundet med et første sett ledninger 32 som strekker seg utenfor cellens plastbeholder 30. Likeledes er et annet sett av ledninger 34 elektrisk forbundet med kontraelektroden 18 og strekker seg utenfor plastbeholderen 30.

Figur 2 illustrerer en kommersielt foretrukken "rullade"-celle, som er laget ved å vinne opp en flat celle rundt en akse 38. Rullade-cellen 36 omfatter en elektrisk kontakttapp 40, en negativ elektrode 42, en skillevegg 44 og en positiv

elektrode 46. Rullade-cellen 36 kan være plassert i en kanne eller annen passende beholder (ikke vist) som er i kontakt med tappen 40 forbundet med den negative elektrode 42. Skilleveggen 44 er plassert mellom den negative elektrode 42 og den positive elektrode 46.

Den foreliggende oppfinnelse overveier videre et antall fremgangsmåter for å fremstille de overfor beskrevne aktive materialer. Passende fremgangsmåter kan reproduserbart fremstille materialene med både sammensetning og struktur som er homogene. Det ble funnet at passende mengder av de individuelle komponenter i materialet kunne være reaksjonsdeltakere i en smelteprosess for å utforme en masse-sammensetning eller støpeblokk. Skjønt den ikke er begrenset til en smelteprosess for å forme materialet, overveier oppfinnelsen konvensjonelle teknikker så som lysbue-smelting og fortrinnsvis induksjons-smelting for fremstillingen.

Når materialene en gang er formet i masse, blir det nødvendig å redusere materialet til mer passende størrelser. Konvensjonelle formingsteknikker som de ovenfor beskrevne er ikke kommersielt praktiske.

Imidlertid kan materialene gjennom en hydridiseringsprosess gjort kjent i US patent 4,551,400 bli skjørggjort, slik at pulverisering blir lettere og mer økonomisk. Hydridiserings-prosessen omfatter trinnene å hydridisere det aktive materiale i masseform, og å dehydridisere det aktive materiale enten før eller etter pulverisering av materialet til passende størrelse. Hydridiserings-trinnet endrer den fysiske form av materialet fra en hard, seig støpeblokk til en flaket, aske-lignende konsistens. Dette askelignende materialet er lett pulverisert.

Hydridiserings-trinnet omfatter at man bringer masse-materialet i kontakt med hydrogengass under passende forhold av temperatur, trykk og tid, til å danne hydrid av materialet. Mer spesielt, en støpeblokk av materialet kan plasseres i et reaksjonskammer. Kammeret blir så forseglet og tømt for luft. I alminnelighet vil et trykk på omkring  $10^{-3}$  torr være

passende. Kammeret blir så fylt med hydrogengass til et trykk på mellom 7 og 140 kp pr.  $\text{cm}^2$ . I alminnelighet er det tilstrekkelig å holde et delvis trykk av hydrogen over omkring 14 kp pr  $\text{cm}^2$  i noen få minutter for å danne hydrid ved romtemperatur. Disse forholdene avhenger av materialets sammensetning og geometri. Materialer som har en lavere diffusjonstakt eller lav gjennomtrengnings-mobilitet for hydrogen vil kreve mer tid for skjørgjøring. De faktorer som bevirker bevegeligheten av hydrogen gjennom faseregionene og av materialets struktur vil bestemme trykk, tid og temperatur som er nødvendig for å danne hydrider av materialet og å effektivere passende skjørgjøring.

Kammeret kan avkjøles under hydridiseringstrinnet for å hindre temperaturstigning. Temperaturen inne i kammeret stiger når materialet blir utsatt for hydrogen, på grunn av den eksotermiske natur av hydrid-dannelsesreaksjonen (omkring 10 kilokalorier/mol for disse materialer). Uten noen avkjøling stiger temperaturen inne i kammeret vanligvis til  $250^\circ\text{C}$ . En temperaturøkning forsinker dannelsen av hydrid. Hydridiserings-reaksjonen starter spontant når materialet utsettes for hydrogengass. Hvis det dannes en barriere av et pasifiseringslag på overflaten av materialet, som hindrer kontakt med hydrogengassen, bør dette laget fjernes. Hvis for eksempel et oksydlag dannes på materialet, vil hydrogen i begynnelsen bare trenge meget langsomt gjennom oksydlaget. Oppvarming av materialet i begynnelsen påskynder hydridiseringstrinnet. Når en del av materialets overflate er rensset for laget, vil hydridiserings-reaksjonen gå raskt fremover uten videre hjelp.

Hydrid-dannelsen av en materialporsjon kan bli modellert ved love om ideell gass. Tilstrekkelig skjørgjøring for lett størrelsesreduksjon av noen materialer krever ikke komplett hydrid-dannelse. For eksempel med et materiale som  $(\text{VTiZrNi})\text{Cr}$  som absorberer omkring 1,5 vektprosent hydrogen, ble det funnet at hydridisering til minst en vektprosent hydrogen frembringer tilstrekkelig skjørgjøring. Ved bruk av loven om ideell gass og hydrogenmengden som absorberes for

tilstrekkelig skjørgjøring, kan det nødvendige reaksjonskammer for å skjørgjøre en gitt porsjon materiale lett beregnes.

Et annet trinn i den nye prosess, er dehydridisering av materialet. Dehydridisering av materialet finner sted etter at materialet er tilstrekkelig skjørgjort ved hydrid-dannelse. Hydridet går tilbake til materialets metalliske form.

Spesielt omfatter dehydridisering at man tømmer kammeret for luft med hydriden fremdeles inne i reaksjonskammeret, og med oppvarming i en tilstrekkelig tidsperiode for å bevirke utløsning av hydrogen i materialet. Materialet bør holdes ved en temperatur som er tilstrekkelig lav til å unngå endring av materialestrukturen. En temperatur på under 600°C er vanligvis passende. Dehydridiseringstrinnet går raskere med høyere temperatur. En temperatur på omkring 400°C er således foretrukket. Når hydrogen blir fjernet fra kammeret kan den komprimeres og gjenvinnes, da den er stort sett uforurenset.

Etter at hydrogengassen er fjernet, blir materialet avkjølt til romtemperatur i et inert miljø som argon. Det resulterende materiale har en aske-lignende form av hydrid og er forholdsvis inert mot atmosfærisk reaksjon.

Pulverisering av skjørgjorte materialer kan oppnås ved enhver konvensjonell innretning, så som en mekanisk slipeanordning, knusemaskin, lufthammer, herdet stål, morter og støter, eller kulekvern. Kulekverning av materialet gir en fordeling av partikkelstørrelser som er spesielt nyttig for fabrikasjon av hydrogenlagrings-elektroder. Partikkelstørrelsen for materialet kan varieres, avhengig av anvendelsen. Flakene etter skjørgjøringsprosessen har vanligvis mindre enn 1 mm i diameter. Man må være forsiktig under pulveriseringsprosessen så man ikke utsetter det pulveriserte materialet for forhold som kan tillate vann eller oksygen å komme i kontakt eller reagere med den pulveriserte legering. Bruk av andre pulveriseringsteknikker vil produsere forskjellig fordeling av partikkelstørrelser, såvel som forskjellig partikkel-former.

Det er viktig, men ikke kritisk, at pulveriseringstrinnet kommer etter dehydridiseringstrinnet. Flere betydningsfulle

fordeler er demonstrert hvis den foretrukne sekvens av trinn blir fulgt. For det første er den hydridiserte form av materialet svært reaktiv ved visse gasser som oksygen, noe som ville virke ødeleggende på materialets elektrokjemiske egenskaper. Pulverisering av materialet etter dehydridisering reduserer sannsynligheten for forurensning. Dette er ikke kritisk fordi materialet kunne pulveriseres i hydridform uten forurensning hvis man var påpasselig med å benytte et inert miljø. Fremgangsmåtenes kompleksitet gjør det imidlertid lite sannsynlig at det er økonomisk mulig. For det annet kan et enkelt kammer bli brukt til å hydridisere og dehydridisere materialet uten å overføre materialet mellom trinnene. Forurensning og kostbar håndtering blir dermed unngått.

Den foreliggende oppfinnelse vurderer videre fabrikasjon av en hydrogenlagrings-elektrode av et aktivt materiale med sammensetning eller struktur som tidligere diskutert. Det aktive materiale kan være formet til en passende partikkelfordeling for fremstilling av elektrodene. Skjønt materialet kan ha enhver beleilig partikkelstørrelse, har man funnet at den foretrukne sammensetning som beskrevet overfor demonstrerer den beste elektrokjemiske ytelse når materialet har en størrelse på omkring 75 mikron eller mindre enn omkring 200 mesh (omkring 80 masker pr. løpende cm).

Fabrikasjon av elektroder med det ovenfor beskrevne aktive materiale kan utføres ved flere konvensjonelle prosesser. Materialet kan så bli presset til et trykk på omkring 7 til 10 tonn pr.  $\text{cm}^2$  ved en fremgangsmåte som er beskrevet i US Patentsøknad, serienummer 861,889 av 12. mai 1986 i navnene Douglas Magnuson, Merle Wolff, Sam Lev, Kenneth Jeffries, and Scott Mapes for Method and Apparatus for Making Electrode Material From High Hardness Active Materials, tatt med her som referanse. Fremgangsmåten omfatter at man mater metallhydrid-pulveret for hydrogenlagringslegeringen inn i et bærer-vev, innretter et maske- eller gittersubstrat med bærervevet, og komprimerer pulveret og gitteret i en rekke valsemøller for å utforme et ferskt elektrodevev. Bærervevet blir fjernet etter at det har passert gjennom den første

valsemøllen, og det resterende grønne elektrodevev blir passert gjennom den andre valsemøllen og inn i en sintringsovn. Etter sintring og kjøling blir elektrodevevet kalhendrert, og blir så rullet opp på en snelle. Ovnen gir en i hovedsak vann- og oksygenfri argon/hydrogen-atmosfære for sintring, noe som motvirker elektrodevebb-oksydering ved den høye sintringstemperatur. Alternativt har forskjellige konvensjonelle fremgangsmåter for å effektivere trykket vært overveiet ved den foreliggende oppfinnelse.

Disse materialene er sinteret i området 800° til 1200°C i en periode på flere minutter, opptil en time. Fortrinnsvis benytter man en temperatur på omkring 950°C i omkring 5 minutter. Med lavere temperatur i sintringsprosessen øker tiden for sintring, og ved økonomisk foretrukket å ha en høyere sintringstemperatur i en kortere tidsperiode.

Før det blir rullet til elektrokjemiske celler, kan de negative elektrodene også bli behandlet i henhold til en fremgangsmåte beskrevet i oppfinnernes US søknad, serienummer 947,148 av 29. desember 1986, Activated Rechargeable Hydrogen Storage Electrode and Method, tatt med her for referanse.

Før elektrodene blir plassert i celler, kan de bli etset ved å plassere en elektrode i en oppløsning av 30% kaliumhydroksyd i vann, og holdt ved en temperatur på 50°C i en periode på 1 time. Elektroden kan så bli preformert, noe som omfatter at elektroden gis en eller flere elektrokjemiske sykler før den monteres i en celle. Skjønt det ikke er obligatorisk, vil elektroder som er behandlet ifølge denne prosess vise hurtig aktivering, evne til høy utladningstakt, og lavt trykk.

Skjønt oppfinnelsen er beskrevet primært med hensyn til vanadium-korrosjon og krom som et modifiseringsmateriale, må det forstås at en bredere oppfinnelse er overveiet. Det er for eksempel også tilfelle at andre materialer enn krom kunne brukes til å oppnå formålet med oppfinnelsen. Ethvert materiale eller sammensetning av materialer som har passende fysiske og kjemiske pasifiserings-egenskaper i det alkaliske medium, har en gunstig effekt. Molybden og/eller wolfram

kunne for eksempel helt eller delvis erstatte krom i V-Ti-Zr-Ni-materialfamilien.

I tillegg er det også overveiet at materialer som Mn, Fe, Co, Cu kunne delvis erstatte nikkel. Disse materialer har forskjellige oksyderingsegenskaper enn nikkel i et alkalisk miljø. Imidlertid kan en passende kombinasjon av disse tilsetningene, med eller uten et annet pasifiseringsmiddel som Cr, Nb, W, ha en gunstig effekt på korrosjonsegenskapene hos vertselementene i en metallhydrid-negativ elektrode.

Endelig, mens oksydasjonsegenskapene av titandioksyd og sirkonoumdioxyd ikke har akseptable ender til å motvirke korrosjon av vanadium, kan andre materialer delvis erstatte titan og zirkonium for dermed å frembringe mere passende pasifiseringsegenskaper. Disse omfatter slike grunnstoffer som Mg, Ca, La, Nb, Si og Hf.

De følgende eksempler illustrerer fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 1.

#### Komparativ selvutladning

Tjueni elektrokjemiske celler ble fremstilt og testet for selvutladning. Alle cellene var identiske unntatt sammensetningen av det aktive materialet som ble brukt i den negative elektrode av metallhydrid. Alle cellene ble fremstilt i en forseglet sylindrisk C<sub>g</sub>-størrelse "rullade"-konfigurasjon, med identisk elektrolyttnivå av 30% kaliumhydroksyd i vann. Kontra-elektroden for hver celle for en sintret nikkelhydroksid positiv elektrode produsert fra jevne fabrikkstilstander.

Alle cellene ble gitt flere elektrokjemiske syklere for å oppnå en jevn kapasitet. Dette omfattet ladning av cellene med en takt på 200 mA i en periode på 15 timer, fulgt av en utladning ved 300 mA til en utkoblingsspenning på 1,0 volt pr. celle.

Så snart en jevn kapasitet var oppnådd, ble cellene ladet ved 200 mA i 15 timer, tatt av ladning og plassert på åpen krets i 7 dager (168 timer) i en temperatur på omkring 20°C.

Etter denne tidsperioden ble cellene testet for selvutladning ved at de ble utladet ved 300 mA til 1,0 volt utkoblingspenning. Selvutladningen ble beregnet i prosenttap ved å sammenligne den målte kapasitet etter 7 dager på åpen krets med den opprinnelige jevne kapasitet uten å stå i åpen krets.

Flere celler av få typer aktive materialsammensetninger ifølge oppfinnelsen ble laget og sammenlignet med celler fremstilt uten oppfinnelsen.

<u>Sammensetning</u>	<u>Antall celler</u>	<u>Gjennomsnittlig selvutladning etter 7 dager i 20°C.</u>
V <sub>25</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>42</sub>	4	38% tap
V <sub>33</sub> Ti <sub>13</sub> Zr <sub>14</sub> Ni <sub>33</sub> Cr <sub>7</sub>	5	27% tap
V <sub>27</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>35</sub> Cr <sub>5</sub>	5	25% tap
V <sub>25</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>40</sub> Cr <sub>2</sub>	7	29% tap
V <sub>23</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>40</sub> Cr <sub>4</sub>	5	33% tap
V <sub>22</sub> Ti <sub>16</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>39</sub> Cr <sub>7</sub>	3	32% tap.

Eksempel 2.

Komparativ selvutladning.

For å etablere ensartethet, ble ytterligere celler av tre materialtyper fremstilt som beskrevet i eksempel 1 og målt for selvutladning i sammenligning med standard celler.

<u>Sammensetning</u>	<u>Antall celler</u>	<u>Gjennomsnittlig selv-utladning etter 7 dager i 20°C.</u>
V <sub>25</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>42</sub>	*	30% tap
V <sub>33</sub> Ti <sub>13</sub> Zr <sub>14</sub> Ni <sub>33</sub> Cr <sub>7</sub>	8	20% tap
V <sub>27</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>35</sub> Cr <sub>5</sub>	9	19% tap
V <sub>22</sub> Ti <sub>16</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>39</sub> Cr <sub>7</sub>	4	17% tap

\* Gjennomsnittlig utladning for flere hundre celler fremstilt fra denne materialsammensetning.

Eksempel 3.

Komparativ aldringseffekt

Aldring er foryngelsen av ladnings-holdeevne for en gitt celle, som oppstår etter testing. Med andre ord er selvutladningen for en nylaget celle bedre enn den er for en celle som har gått gjennom høytakts testing og som har gått gjennom syklus-levetidstesting.

Cellene som spesifisert i eksempel 1, med etablert begynnende selvutladningstakt, gjennomgikk rutinekapasitet/taktevaluering med opptil 4,8 A utladningstakt. Cellene ble så ladet med 200 milliamper i 15 timer og plassert i åpen krets i syv dager (168 timer) i en temperatur på 20°C. Cellene ble så utladet med en takt på 300 mA til en utkoblingsspenning på 1,0 volt. Selvutladningen ble beregnet ved å sammenligne tilgjengelig kapasitet etter syv dager med den opprinnelige basekapasitet.

Aldring ble bestemt ved å sammenligne den opprinnelige selvutladningstakt med selvutladningstakten målt etter høytakts testing. Resultatene er vist i tabellen.

7 dager selvutladning (20°C)

<u>Sammensetning</u>	<u>Antall celler</u>	<u>Opprinnelig</u>	<u>Etter testing</u>	<u>Endring</u>
$V_{25}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{42}$	4	38% loss	55% loss	17%
$V_{33}Ti_{13}Zr_{14}Ni_{33}Cr_7$	5	27% loss	42% loss	15%
$V_{27}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{35}Cr_5$	5	25% loss	38% loss	13%
$V_{25}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{40}Cr_2$	7	29% loss	47% loss	18%
$V_{23}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{40}Cr_4$	5	33% loss	43% loss	20%
$V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Cr_7$	3	18% loss	22% loss	4%

## Eksempel 4.

Komparativ aldringseffekt.

Cellene som beskrevet i eksempel 2, gjennomgikk høytakts testing og selvutladningstakt ble målt før og etter testing og sammenlignet med celler fremstilt av materialer som ikke var fremstilt ifølge oppfinnelsen.

Høytakts testing omfattet utladning av C<sub>s</sub>-cellene med utladningstakter på omkring 4,8 A. Man tror at mange av de prosessene som forårsaker aldring etter utstrakt elektrokjemisk sykling, kan blir påskyndet ved høytakts testing.

7 dager selv-utladning (20°C)

<u>Sammensetning</u>	<u>Antall celler</u>	<u>Opprinnelig</u>	<u>Etter Test</u>	<u>Endring</u>
V <sub>33</sub> Ti <sub>13</sub> Zr <sub>14</sub> Ni <sub>33</sub> Cr <sub>7</sub>	8	20%	22%	2%
V <sub>27</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>35</sub> Cr <sub>5</sub>	9	19%	19%	0%
V <sub>22</sub> Ti <sub>16</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>39</sub> Cr <sub>7</sub>	4	17%	17%	0%

## Eksempel 5.

Cellene beskrevet i eksemplene 2 og 4 gjennomgikk også levetids-syklustesting. Standard celler uten oppfinnelsen viste forynget ladnings-holdeevne etter sykling, kalt aldring.

Cellene fra eksempel 2 ble gitt 50 elektrokjemiske ladning/utladning-sykler ved å lade med en takt på 1 A til en overlading med termisk utkobling, etterfulgt av utladning ved 2 A til en utkoblingsspenning på 1,0 volt. Etter 50 sykler ble cellene ladet med 200 mA i 15 timer og utladet med 300 mA til en utkoblingsspenning på 1,0 volt for å gjenetablere basekapasiteten. Cellene ble så ladet med 200 milliamper i 15 timer og plassert på åpen krets i 7 dager (168 timer) i 20°C. Cellene ble så utladet med 300 milliamper til 1,0 volt. Selvutladningen ble målt som den resterende kapasitet etter 7 dager, sammenlignet med den gjenetablerte base-kapasitet.

Aldring ble bestemt ved å sammenligne opprinnelig selvutladningstakt med selvutladningstakten som ble målt etter testing av eksempel 4 og femti elektrokjemiske sykler.

<u>Sammenstilling</u>	<u>Antall</u> <u>celler</u>	<u>7 dager selvutladning</u>	
		<u>Opprinnelig</u>	<u>Etter test</u>
$V_{33}Ti_{13}Zr_{14}Ni_{33}Cr_7$	6	20%	21%
$V_{27}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{35}Cr_5$	5	18%	17%
$V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Cr_7$	2	16%	20%

Standard celler laget uten oppfinnelsen kunne forventes å bli forringet fra opprinnelig 30% tap til over 60% tap under forhold som spesifisert i dette eksempel.

Eksempel 6.

Aldring på grunn av sykling

To celler laget av negativ elektrode-materialsammensetninger ble sammenlignet med 8 standard celler i forringelse av selvutladning på grunn av sykling.

Den opprinnelige selvutladningstakt for alle celler ble målt etter noen oppvarmingssykler for å etablere en jevn basekapasitet. Dette ble gjort ved å lade de forseglede sylindriske celler av størrelse  $C_5$  med en takt på 300 mA i 9 timer, fulgt av utladning med 300 mA til en utkoblingsspenning på 1 volt. Så snart en base-kapasitet var etablert, ble selvutladningstestene utført. Disse omfattet lading av cellene med en takt på 300 mA i 9 timer, for så å plassere cellene på åpen krets i en temperatur på omkring periode på 7 dager (168 timer). Cellene ble så utladet ved 300 mA til en utkoblingsspenning på 1,0 volt, og selvutladningen ble målt ved å sammenligne den restrende kapasitet etter syv dagers åpen krets med den opprinnelige base-kapasitet.

Aldringseffekt, eller forringelse av selvutladning på grunn av sykling, ble målt ved å plassere omkring 60 elektrokjemiske ladnings/utladnings-sykler på standardcellene, og ved å plassere 72 elektrokjemiske ladning/utladnings-sykler på cellene laget med negative elektroder av en materialsammensetning ifølge oppfinnelsen. Selvutladning ble

igjen målt etter sykling, og resultatene var som følger:

Selvutladning (7 dager 20° C)

<u>Sammensetning</u>	Antall <u>celler</u>	Antall <u>sykler</u>	<u>Opprinnelig</u>	Etter <u>sykling</u>
$V_{25}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{42}$	8	60	38%	76%
$V_{33}Ti_{13}Zr_{14}Ni_{33}Cr_7$	1	72	19%	20%
$V_{27}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{35}Cr_5$	1	72	21%	21%

Eksempel 7.

#### Vanadium-korrosjon

Den grad med hvilken vanadium-korrosjon kan bli motvirket ved modifikasjon av standardmaterialer med krom ble målt. To elektrodeprøver ble testet. Den første elektroden hadde en materialsammensetning  $V_{25}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{42}$ , og den andre hadde en sammensetning  $V_{33}Ti_{13}Zr_{14}Ni_{33}Cr_7$ .

En elektrode av hver type ble målt for vanadium-korrosjon. Segmenter av hver, inneholdende omkring 1,5 gram aktivt materiale ble plassert i en beholder med 100 ml elektrolytt av sammensetning 30% kaliumhydroksid i vann, målt i vektprosent. Elektrolytten var ved en temperatur på omkring 25°C.

Korrosjonstakten ble målt ved å trekke ut 10 mm prøve av elektrolytten etter diskret periode på 1 time for analyse. Prøvene på 10 ml ble analysert for vanadium ved bruk av et atomisk absorpsjons-spektrofotometer, modell 2380 produsert av Perkin-Elmer. Verdiene vist i tabellen for de to elektrodene ble sammenlignet med kalibreringsstandarder av kjent vanadium ved bruk av en vanadium lampe og en dinitrogenoksid/acetylen-flamme.

Tid	V <sub>33</sub> Ti <sub>13</sub> Zr <sub>14</sub> Ni <sub>33</sub> Cr <sub>7</sub> ppm Vanadium	V <sub>25</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>42</sub> ppm Vanadium
4 timer	5	7
1 dag	11	21
3 dager	12	61
7 dager	12ppm	170ppm

Eksempel 8.

Feilanalyse, vanadiumkorrosjon.

Tre celler ble elektrokjemisk testet for selvutladning. To av disse cellene ble fremstilt med negative elektroder av materialer som ikke benytter oppfinnelsen, mens den tredje cellen hadde en negativ elektrode laget av aktivt materiale av den foretrukne sammensetning ifølge oppfinnelsen.

Disse cellene ble alle fremstilt under de samme forhold, unntatt den negative materialsammensetning; nemlig forseglede, sylindriske "rullade"-celler av størrelse C<sub>s</sub>. Alle gjennomgikk omkring 30 elektrokjemiske sykler, som omfattet noen sykler med høytakt utladning. Selvutladningstakten ble målt som følger:

<u>Celle</u>	<u>Sammensetning</u> (7dager i 20°C)	<u>Selvutladning</u>
A	V <sub>25</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>42</sub>	55%*
B	V <sub>25</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>42</sub>	65%*
C	V <sub>22</sub> Ti <sub>16</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>39</sub> Cr <sub>7</sub>	14%

\* ekstrapolert fra resultatene av 3 dagers selvutladningstakt.

Hver av disse cellene gjennomgikk så detaljert analyse for vanadiumkorrosjon. Cellene ble forsiktig demontert i en beskyttet atmosfære. Prøver av negativ elektrode, positiv elektrode og skillevegg ble brukt til å måle nivået av vanadium til stede i elektrolytten.

Elektrolytten fra hvert segment ble fjernet ved Soxhlet utstrekking. Andelen av elektrolytt i prøven ble nøyaktig

bestemt i forhold til hele elektroden. Elektrolytt-prøven som ble brukt for vanadiumanalyse var således tatt fra alle steder inne i cellen og var ansett som representativ.

Elektrolyttprøvene ble analysert for vanadium i oppløsning ved bruk av et atomisk absorpsjons-spektrofotometer. De opprinnelige elektrolyttprøver ble forsiktig fortynnet etter Soxhlet-uttrekningsprosessen. Omtrent 5 ml av den uttynnede prøve ble analysert ved bruk av et Perkin Elmer modell 2380 spektrofotometer. Verdien som ble oppnådd ble sammenlignet med kalibrasjons-standarder av kjent vanadiumkonsentrasjon ved bruk av en vanadiumlampe og dinitrogenoksyd/acetylenflamme.

Etter analyse ble verdiene for vanadiumkonsentrasjon beregnet for de aktuelle celler, med kompensasjon for prøvestørrelse og uttynningsfaktorer. Cellene som benyttet en negativ elektrode med materiale av en sammensetning ifølge oppfinnelsen viste vesentlig redusert nivå av vanadiumkorrosjon i sammenligning med celler fremstilt uten sammensetninger ifølge oppfinnelsen.

<u>Celle</u>	<u>Sammensetning</u>	<u>Selvutladning</u> <u>(7 dager ved 20°C)</u>	<u>Vanadium</u> <u>konsentrasj.</u> <u>ppm</u>
A	$V_{25}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{42}$	55%	6233
B	$V_{25}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{42}$	65%	2369
C	$V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Cr_7$	14%	73

#### Eksempel 9.

To kommersielt tilgjengelig nikkelkadmium-celler ble testet for påvirkning av vanadium på selvutladning. To forseglede sylindriske nikkelkadmium-celler av størrelse C<sub>s</sub>, fremstilt av Sanyo, ble fjernet fra metallbeholderen, men beholdt den tettrullede "rullade"-konfigurasjonen. Cellene ble plassert i en beholder som inneholdt omkring 50 ml elektrolytt bestående av 30% kaliumhydroksyd i vann, målt i vektprosent.

Cellene ble elektrokjemisk syklet i denne konfigurasjon ved ladning med en takt på 300 mA i 10 timer, fulgt av utladning ved 300 mA til den utkoblingsspenning på 1,0 volt. Etter noen få sykler for å etablere en base-kapasitet for cellene, ble cellene målt for selvutladning ved å lade dem med 300 mA i 10 timer, og ved å plassere cellen i åpen krets for en periode på 24 timer i en temperatur på omkring 25°C. Cellene ble utladet med 300 mA til en utkoblingsspenning på 1,0 volt, og selvutladningen ble målt som forskjellen i resterende kapasitet etter 24 timer åpen krets-periode og den opprinnelige base-kapasitet.

Ved dette punkt ble elektrolytten endret med hensikt for å frembringe vanadium-korrosjonsprodukter i cellen og å måle effekten på selvutladning.

Elektrolytten ved å tilsette vanadium separat. I en separat beholder hadde en elektrode med materialsammensetning  $v_{25}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{42}$  vært holdt på et potensial på -0,3 volt i forhold til Hg/HgO/OH<sup>-</sup> referanseelektrode i 24 timer for med hensikt å frembringe vanadiumkorrosjon. Tidligere eksperimenter hadde indikert vanadiumkonsentrasjon under disse forhold på omkring 4000 ppm.

Nikkel/kadmium-cellene ble fjernet fra den rene KOH elektrolytt og plassert i den vanadiumholdige KOH-elektrolytt. Cellene ble elektrokjemisk syklet på samme måte som tidligere. Så snart en ny base-kapasitet var oppnådd, ble cellene målt for selvutladning på samme måte som tidligere, og resultatene er vist som følger:

Nikkel- kadmium celle	Begynnelses- kapasitet	Første 24 timer selvutladning	Endelig kapasitet	Siste 24 timer selvutladn.
A	1,42 Ahr	2,8%	1,94 Ahr	20,1%
B	1,56 Ahr	10,9%	1,71 Ahr	18,1%

Begynnelse: Ren KOH elektrolytt

Slutt: vanadium-holdig KOH elektrolytt.

Eksempel 10.

#### Nitrater

Fire positive elektroder ble analysert for å bestemme nivåene av resterende nitrater fra fabrikkasjonen. De positive elektrodene ble fremstilt i huset, ved bruk av den kjemiske konversjonsprosess som er i vanlig bruk i hele batteriindustrien. Den eneste kjente forskjellen mellom positive elektroder brukt i batteriindustrien og de som ble fremstilt i huset gjaldt ladningen av nikkeldihydroksid. Mens konvensjonelle nikkel/kadmium-celler har positive elektroder ladet til omkring 1,5 gram nikkehydroksyd pr.  $\text{cm}^3$  av tomromsvolum i støtte-matrisen, har de positive elektroder som er fremstilt i huset for bruk i tandem med metallhydrid-negative elektroder en høyere ladning på omkring 2,1 gram nikkeldihydroksid pr.  $\text{cm}^3$  tomromsvolum inne i støttematrisen.

Disse elektrodene ble analysert for resterende nitrater ved først å benytte den konvensjonelle Soxhlet uttrekningsprosess. Man føler at effekten av Soxhlet-uttrekningen er en mer effektiv form for fylling enn hva som er lett oppnåelig i praksis. Elektrodene ble således skyllet ved Soxhlet uttrekningsprosessen i en periode på 24 timer, og det uttrukne løsemiddel ble analysert for nitrat-ionkonsentrasjon.

Løsemiddelet som ble brukt i Soxhlet uttrekningen var destillert vann. Etter uttrekningen ble løsemiddelet fortynnet til 85 ml, med 15 ml av en 2,0 M ammoniumsulfat tilsatt som en buffer.

Nitratkonsentrasjonen ble målt på en Fisher Accument pH-meter (modell 825MP), ved bruk av en nitration spesifikk elektrode fremstilt av Corning (Modell 476134). En dobbeltsjikt (Ag/AgCl) referanse-elektrode ble også brukt, fremstilt av Corning (modell 476067). De målte verdier for nitratkonsentrasjon ble sammenlignet med kalibrasjonsstandarder av kjent nitratkonsentrasjon.

Verdiene vist i tabellen for nitratkonsentrasjon viser den ekstrapolerte nitratkonsentrasjon for en  $C_s$  celle som benytter den positive elektrode. Verdien antar at alle de

resterende nitrationer som er til stede i den positive elektrode vil til slutt migrere inn i kaliumhydroksyd-elektrolytten som ble brukt i disse typer av celler.

<u>Elektrode</u>	<u>Nitrat-konsentrasjon</u> <u>i en C<sub>s</sub> celle.</u>
A	704 ppm
B	632 ppm
C	640 ppm
D	564 ppm

Som en referanse er det alminnelig akseptert i nikkel/kadmium-industrien at nitratnivåer over 200 ppm har en uheldig effekt på ladnings-holdeevnen i nikkel/kadmium-celler.

Eksempel 11.

Overflateareal.

Man har vist at oppfinnelsen påvirker overflatearealet av den negative elektrode, sammenlignet med elektroder av standard materialsammensetning.

Celler som hadde vært elektrokjemisk syklet og testet for selvutladning ble analysert. En celle hadde en negativ materialsammensetning  $V_{25}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{42}$  og ble målt til å ha en høy selvutladningstakt på omkring 65 % kapasitetstap på 7 dager i åpen krets. Den andre cellen hadde en negativ materialsammensetning ifølge oppfinnelsen,  $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Cr_7$ , og ble målt til å ha en lav selvutladningstakt på omkring 14% kapasitetstap på 7 dager i åpen krets.

Begge cellene ble demontert og analysert for negativ elektrode overflateareal. Dette omfattet demontering av cellene i en argon atmosfære. De negative elektrodene gjennomgikk så en Soxhlet uttrekning for å fjerne kaliumhydroksyd-elektrolytten. Elektrodene ble så tørret ved omkring 60°C i en periode på 24 timer under et argonmiljø. Omkring 1 til 2 gram fra hver tørret elektrode ble brukt for overflateareal-målinger.

Overflateareal ble bestemt ved den velkjente gass-absorpsjon overflateareal-måleteknikk (BET). Elektrode-segmentene ble plassert i en prøvecelle og utgasset i en nitrogenrensing ved en temperatur på 250 - 300°C. Prøvecellen ble så neddykket i flytende nitrogen under en atmosfære på 0,3 mol-andeler nitrogen og resten helium. Mengden av absorbert nitrogen er proporsjonal med prøvens overflateareal, og ble målt ved bruk av en modell Q59 Quantasorb overflateareal-analysator, fremstilt av firmaet Quantachrome.

BET-overflatearealer vist i tabellen er uttrykt som areal i kvadratmeter pr. gram aktivt materiale, og blir alternativt uttrykt som en ruhetsfaktor. Ruhetsfaktoren er dimensjonsløs, og er det totale prøveoverflateareal dividert med det utvendige eller geometriske overflateareal.

<u>Sammensetning</u>	<u>7 dager selv- utladning</u>	<u>Ruhets- faktor</u>	<u>Overflate- areal (m<sup>2</sup>/g)</u>
V <sub>25</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>42</sub>	65%	10700	14,4
V <sub>22</sub> Ti <sub>16</sub> Zr <sub>16</sub> Ni <sub>39</sub> Cr <sub>7</sub>	14%	6020	8,6

Eksempel 12.

#### Oksydtilstand.

Dette eksempel viser hvordan overflatetilstanden hos en negativ elektrode kan bli korrelert med ytelsen når det gjelder elektrokjemisk selvutladning.

Tre celler ble analysert for overflatetilstanden hos den negative elektrode. En celle hadde en negativ elektrode av sammensetning V<sub>25</sub>Ti<sub>17</sub>Zr<sub>16</sub>Ni<sub>42</sub> som ble målt til å ha en unormalt lav selvutladningstakt på omkring 18 % kapasitetstap på 7 dager. Cellen ble analysert for overflatesammensetning før den forventede forringelse i selvutladning fra sykling. Den andre analyserte cellen hadde også en negativ elektrode av sammensetning V<sub>25</sub>Ti<sub>17</sub>Zr<sub>16</sub>Ni<sub>42</sub> som ble målt til å ha en selvutladningstakt på omkring 55 % kapasitetstap på 7 dager, etter å ha gjennomgått høytakts- og syklus-levetidstesting. Den tredje cellen hadde en negativ elektrode av material-sammensetning ifølge oppfinnelsen, V<sub>22</sub>Ti<sub>16</sub>Zr<sub>16</sub>Ni<sub>39</sub>Cr<sub>7</sub>, og ble målt til å ha en selvutladningstakt på omkring 14 % tap på 7 dager. Lignende celler som denne typen hadde også vist ubetydelig forringelse i selvutladning som en funksjon av høytakts- og syklus-levetidstesting. Elektrodeprøve for overflateanalyse ble fremskaffet ved å demontere cellene i en argon hanskeboks. De negative elektrodene ble skyllet i destillert vann for å fjerne resterende kaliumhydroksyd og tørret ved 60°C i en periode på omkring 24 timer for å fjerne vann fra inne i elektrodene. Et segment som målte omtrent 1 cm<sup>2</sup> ble så fjernet for oksyd-analyse.

Uten å utsettes for atmosfæren, ble elektrodeprøvene overført gjennom et innføringskammer/forbindelsessystem til

analysekammeret i et Perkin Elmer modell 550 ESCA/SAM-analysesystem som har et bakgrunnstrykk på omkring  $1,0 \times 10^{-6}$  torr. Overflaten ble så analysert for sammensetning og tykkelse ved bruk av Auger elektronspektroskopi (AES), og for informasjon om kjemiske bindinger ved bruk av elektronspektroskopi for kjemisk analyse (ESCA).

I AES foregikk den kjemiske undersøkelse over en flekk på 10 mikrons diameter ved bruk av en 3 kilovolt elektronstråle. Analysen ble utført i utledet modus ved bruk av en innlåsingsforsterker med en spiss til spiss modulasjon på omkring 3 volt. Dybdeprofilering for å bestemme oksydykkelsen ble utført i parallell, ved bruk av fire kilovolt argonioner med en rasterstørrelse på  $2 \times 2$  millimeter.

I ESCA ble kjemisk analyse oppnådd ved bruk av aluminium K alfa røntgenstråler. Resulterende fotoelektroner ble analysert i retardasjonsmodus med en passenergi på omkring 15 til 25 elektronvolt. Innfallende røntgenstråler dekket et prøveområde på omkring  $1 \text{ cm}^2$ , mens det analyserte området er på omkring  $0,5 \text{ cm}^2$ .

Figurene 3, 4 og 5 representerer AES-dybdeprofiler for overflatene av de tre analyserte negative elektroder. Ordinataksen er konsentrasjon, målt i atomprosent. Abscisseaksen er merket i spruttid. For alle tre profilene var spruttakten  $41,6 \text{ \AA}$ ngstrøm pr. minutt i forhold til en kalibreringsstandard av tantaloksyd. Spruttiden er således også en skala for oksydykkelse.

Figur 3 representerer overflaten til den negative elektrode av sammensetning  $\text{V}_{25}\text{Ti}_{17}\text{Zr}_{16}\text{Ni}_{42}$  som utviste en høy selvutladningstakt (omkring 55 % kapasitetstap på 7 dager). Den maksimale oksygenkonsentrasjon ved den ytre overflate er omkring 32 atomprosent, mens nikkelskonsentrasjonen ved den ytre overflate er omkring 19 atomprosent. Nikkelskonsentrasjonen stiger skarpt, og når en maksimal verdi på omkring 40 % på 3 minutter, som tilsvarer en overflatetykkelse på omkring 125 angstrøm.

Figur 4 representerer overflaten til den

negative elektrode av sammensetning  $V_{25}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{42}$ , som viste en god ladnings-holdeevne (18% kapasitetstap på 7 dager), og ble analysert før ladnings-holdeevnene kunne forringes. Den maksimale oksygenkonsentrasjon er omkring 39 atomprosent, og faller til et nivå på omkring 50 % av den opprinnelige konsentrasjon på omkring 8 minutter, for en oksydykkelse på omkring 330 angstrøm. Den opprinnelige nikkelkonsentrasjon på den ytre overflate er omkring 5 atomprosent, og stiger gradvis til en maksimumsverdi på omkring 38 % på 13 minutter, som tilsvarer en tykkelse på 540 angstrøm.

Sammenligning av disse to figurene viser et tykkere overflateoksyd for cellene med lav selvutladning enn for cellene med høy selvutladning. I tillegg kan man observere at overflaten til cellene med høy selvutladning har en høy konsentrasjon av nikkel, som man har funnet å være i metallisk tilstand fra tidligere ESCA-undersøkelser av slike overflater.

Figur 5 representerer overflaten til den negative elektrode av materialsammensetning ifølge oppfinnelsen,  $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Cr_7$ , som viste god ladnings-holdeevne (14 % kapasitetstap på 7 dager). Den maksimale oksygenkonsentrasjon ved overflaten er 50 atomprosent, som faller av til et nivå på 50 % av den opprinnelige konsentrasjon på 9 minutter, noe som tilsvarer en oksydykkelse på omkring 370 ångstrøm. Nikkelkonsentrasjonen ved den ytre overflate er omkring 7 atomprosent, og stiger gradvis til den når en verdi på omkring 37 atomprosent etter 9 minutter, noe som tilsvarer en overflate-tykkelse på omkring 370 ångstrøm.

Likhetene mellom denne overflaten (figur 5) og den for en celle med lav selvutladning (figur 4) kan lett bli observert i forhold til den av en celle med høy selvutladning (figur 3). For begge cellene med lav selvutladning stiger nikkelkonsentrasjonen mer gradvis enn for cellen med høy selvutladning. Den ytre overflate for cellene med lav selvutladningstakt synes å ha større grad av oksyder, som forventes å ha en større isolasjons-kvalitet enn nikkel som i metallisk form har større ledeevne.

Det er betydningsfullt at man kan forvente at overflaten

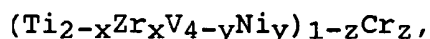
hos materialsammensetningen ifølge oppfinnelsen vil beholde denne strukturen, mens overflaten hos cellen som har standard materialsammensetning med lav selvutladning kan forventes å forringes til den analyserte overflatetype med høy selvutladning.

Tidligere ESCA-undersøkelser av slike overflater, som gjort kjent i OBC-24, har vist at grunnstoffene titan, zirkonium, og krom finnes i oksydform ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) mens nikkel er blitt analysert til å være i fritt metall-tilstand.

Mens oppfinnelsen er beskrevet med hensyn til visse foretrukne eksemplifikasjoner og utførelser, er det ikke meningen at oppfinnelsen skal begrenses av dette, men bare av de medfølgende krav.

PATENTKRAV

1. Elektrokjemisk hydrogenlagringslegering av reverserbar, flerkomponent og flerfaset type med evne til elektrokjemisk opplading og utlading av hydrogen i et alkalisk medium, hvilken hydrogenlagringslegering har komposisjon



hvor  $0.0 < x < 1.5$ ,  $0.6 < y < 3.5$  og  $z$  er en effektiv størrelse mindre enn 0.2, og subskriptene for komponenten  $(Ti_{2-x}Zr_xV_{4-y}Ni_y)$  er normalisert til en sum på 100%, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrogenlagringslegeringen omfatter flerkomponent hydrogenlagringsfaser med evne til reversibel lagring av hydrogen hvor minst én av komponentene i den nevnte flerkomponent hydrogenlagringsfase er løselig i det alkaliske medium og hvor den flerfasede hydrogenlagringslegering av flerkomponent-type innbefatter krom som et modifiseringsmateriale for å motvirke korrosjon av den løselige komponent i det sterkt ioniske, vandige medium.

2. Hydrogenlagringslegering ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den løselige komponent er vanadium.

3. Elektrokjemisk hydrogenlagringslegering av reversibel, flerkomponent og flerfaset type omfattende titan, vanadium, zirkonium, nikkel og krom, med komposisjon  $(Ti_{2-x}Zr_xV_{4-y}Ni_y)_{1-z}Cr_z$ , hvor  $0.0 < x < 1.5$ ,  $0.6 < y < 3.5$  og  $z$  er en effektiv størrelse mindre enn 0.20, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrogenlagringslegeringen har evne til elektrokjemisk opplading og utlading av hydrogen i alkaliske, vandige media, idet vanadium i den nevnte flerkomponent hydrogenlagringsfase normalt er løselig i de alkaliske og vandige media, og ved at krom virker for å hemme oppløseligheten av vanadium i de vandige, alkaliske media.

4. Hydrogenlagringslegering ifølge krav 3, karakterisert ved at den har komposisjon  $V_{33}Ti_{13}Zr_{14}Ni_{33}Cr_7$ .
5. Hydrogenlagringslegering ifølge krav 3, karakterisert ved at den har komposisjon  $V_{27}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{35}Cr_5$ .
6. Hydrogenlagringslegering ifølge krav 3, karakterisert ved at den har komposisjon  $V_{25}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{40}Cr_2$ .
7. Hydrogenlagringslegering ifølge krav 3, karakterisert ved at den har komposisjon  $V_{23}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{40}Cr_4$ .
8. Hydrogenlagringslegering ifølge krav 3, karakterisert ved at den har komposisjon  $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Cr_7$ .
9. Hydrogenlagringslegering ifølge krav 3, karakterisert ved at den omfatter et andre modifiseringsmateriale valgt fra den gruppe som består av minst ett av stoffene kobber, jern, mangan og kobolt.
10. Hydrogenlagringslegering ifølge krav 3, karakterisert ved at den videre omfatter en hydrogenlagringskomponent valgt fra den gruppe som består av minst ett av stoffene magnesium, kalsium, lantan, niob, silisium og hafnium.
11. Forseglet og oppladbar elektrokjemisk celle, karakterisert ved at den omfatter
  - (a) en positiv elektrode,
  - (b) en negativ elektrode som omfatter et legeme av en modifisert elektrokjemisk hydrogenlagringslegering av reversibel, flerkomponent og flerfaset type

omfattende titan, vanadium, zirkonium, nikkel og krom og med komposisjon  $(Ti_{2-x}Zr_xV_{4-y}Ni_y)_{1-z}Cr_z$ , hvor  $0.0 < x < 0.5$ ,  $0.6 < y < 3.5$  og  $z$  er et positivt tall som er mindre enn 0.20,

- (c) en separasjonsanordning anbragt mellom den positive og den negative elektroden,
- (d) en elektrolyttanordning i kontakt med separasjonsanordningen og den positive og den negative elektroden, og
- (e) en forseglet beholderanordning som inneholder den positive og den negative elektroden, en avstands-anordning og elektrolyttanordningen i et operativt forhold.

12. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den positive elektroden omfatter nikkelhydroksid.

13. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11,

k a r a k t e r i s e r t v e d at separasjonsanordningen er av ikke-vevet nylon.

14. Elektrokjemisk celle ifølge krav 13,

k a r a k t e r i s e r t v e d at separasjonsanordningen av ikke-vevet nylon har en tykkelse på omkring 0.02 cm.

15. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11,

k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolytten er vandig hydroksid av et alkalimetall.

16. Elektrokjemisk celle ifølge krav 15,

k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolytten omfatter kaliumhydroksid.

17. Elektrokjemisk celle ifølge krav 16,

k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolytten omfatter omtrent 30 vekt% kaliumhydroksid.

18. Elektrokjemisk celle ifølge krav 16,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolytten videre  
omfatter litiumhydroksid.
19. Elektrokjemisk celle ifølge krav 18,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolytten omfatter  
mindre enn 15 gram pr. liter av litiumhydroksid.
20. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den positive elektroden  
omfatter nikkelhydroksid og at elektrolytten omfatter nitrat-  
og nitrit-ioner som forurensning.
21. Elektrokjemisk celle ifølge krav 20,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentrasjonene av  
nitrat-ion og nitrit-ion er større enn omkring 200 ppm.
22. Elektrokjemisk celle ifølge krav 21,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentrasjonen av  
nitrat-ion og nitrit-ion er minst omkring 500 ppm.
23. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11,  
k a r a k t e r i s e r t v e d et elektrolytt-volum som er  
tilstrekkelig stort til å tillate hurtig gass-rekombinasjon i  
en forseglet celle.
24. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den har et overskytende  
elektrolyttvolum for ventilert drift.
25. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den har en viklet eller  
opprullet utforming.
26. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den negative elektroden  
omfatter en modifisert elektrokjemisk hydrogenlagringslegering

av reversibel, flerkomponent og flerfaset type omfattende titan, vanadium, zirkonium, nikkel og krom, hvilken hydrogenlagringslegering har evne til elektrokjemisk opplading og utlading av hydrogen i vandige alkaliske media.

27. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11, karakterisert ved at det aktive materialet av en modifisert hydrogenlagringslegering har komposisjon  $V_{33}Ti_{13}Zr_{14}Ni_{33}Cr_7$ .

28. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11, karakterisert ved at det aktive materialet av en modifisert hydrogenlagringslegering har komposisjon  $V_{27}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{35}Cr_5$ .

29. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11, karakterisert ved at det aktive materialet av en modifisert hydrogenlagringslegering har komposisjon  $V_{25}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{40}Cr_2$ .

30. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11, karakterisert ved at det aktive materialet av en modifisert hydrogenlagringslegering har komposisjon  $V_{23}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{40}Cr_4$ .

31. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11, karakterisert ved at det aktive materialet av en modifisert hydrogenlagringslegering har komposisjon  $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Cr_7$ .

32. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11, karakterisert ved at det aktive materialet av en modifisert hydrogenlagringslegering videre omfatter et andre modifiseringsmateriale valgt fra den gruppe som består av minst ett av stoffene kobber, jern, mangan og kobolt.

33. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det aktive materialet av  
en modifisert hydrogenlagringslegering videre omfatter en  
hydrogenlagringskomponent valgt fra den gruppe som består av  
minst ett av stoffene magnesium, kalsium, lantan, niob,  
silisium og hafnium.

34. Elektrokjemisk celle ifølge krav 11,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den modifiserte  
elektrokjemiske hydrogenlagringslegeringen av reversibel,  
flerkomponent og multifaset type omfatter flerkomponentfaser  
av hydrogenlagringslegeringen som har evne til å lagre  
hydrogen reversibelt, hvor minst vanadiumet er løselig i  
elektrolytten, og hvor krommet hemmer tap av den løselige  
vanadium-komponenten i de sterkt ioniske, vandige media.

35. Celle ifølge krav 34,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den har et redusert  
vanadium-nivå i elektrolytten.

36. Celle ifølge krav 35,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den har et redusert  
vanadium-nivå i elektrolytten for derved å redusere vesentlig  
virkningene av vanadiumredoks-pendling som en selvutladnings-  
mekanisme.

37. Celle ifølge krav 35,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den har et redusert  
vanadium-nivå i elektrolytten for derved å redusere vesentlig  
virkningene av vanadiumkorrosjon på den positive elektrodens  
kjemiske stabilitet.

38. Celle ifølge krav 11,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den har redusert  
selvutladnings-hastighet.

39. Celle ifølge krav 11, karakterisert ved at den negative elektrodens overflate er hovedsakelig resistent mot virkningene av reduksjonsmekanismer av redokspar-type.

40. Celle ifølge krav 39, karakterisert ved at redoksparet er et eller flere av de følgende:

- (a)  $\text{NO}_3\text{-NO}_2^-$ , og
- (b)  $\text{V}^{+5}\text{V}^{+4}$ .

41. Celle ifølge krav 11, karakterisert ved at selvutladningsreaksjonen er en av de følgende:

- (a)  $\text{O}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ , og
- (b)  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$ .

42. Celle ifølge krav 11, karakterisert ved at overflaten til den negative elektroden av aktivt materiale av modifisert hydrogenlagringslegering har mindre aktiv overflate enn en umodifisert elektrode, og er mindre aktiv for selvutladningsreaksjoner.

43. Celle ifølge krav 42, karakterisert ved at modifiseringsmaterialet reduserer det aktive overflatearealet på den negative elektroden av aktivt materiale av modifisert hydrogenlagringslegering.

44. Celle ifølge krav 11, karakterisert ved at overflaten på den negative elektroden av aktivt materiale av modifisert hydrogenlagringslegering har mindre overflateruhet enn en umodifisert elektrode og er mindre aktiv for selvutladningsreaksjoner.

45. Celle ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at det aktive materialet av modifisert hydrogenlagringslegering er mindre mottagelig for korrosjon i elektrolytten enn aktivt materiale av umodifisert hydrogenlagringslegering, og at overflaten av den negative elektroden av aktivt materiale av modifisert hydrogenlagringslegering har mindre overflateruhet enn en umodifisert elektrode etter gjentatte ladning-/utladning-sykler.

46. Celle ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at overflaten på den negative elektrode av aktivt materiale av modifisert hydrogenlagringslegering er mindre katalytisk for selvutladningsreaksjoner enn en umodifisert elektrode.

47. Celle ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at overflaten på den negative elektrode av aktivt materiale av modifisert hydrogenlagringslegering har et lavere overflateinnhold av høyt ledende materiale enn en umodifisert elektrode, og er mindre katalytisk for selvutladningsreaksjoner enn en umodifisert elektrode.

48. Celle ifølge krav 47, k a r a k t e r i s e r t v e d at det høyt ledende materialet er nikkel, og at den modifiserte hydrogenlagringslegeringen hemmer økning av nikkel i elektrodens overflate.

49. Reversibel, negativ, elektrokjemisk hydrogenlagrings-elektrode tilpasset for bruk i et forseglet og oppladbart hydrogenladningsbatteri, k a r a k t e r i s e r t v e d at elektroden omfatter en modifisert elektrokjemisk hydrogenlagringslegering av reversibel, flerkomponent og flerfaset type dannet av titan, vanadium, zirkonium, nikkel og krom, med komposisjon  $(\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{V}_{4-y}\text{Ni}_y)_{1-z}\text{Cr}_z$ , hvor  $0.0 < x < 1.5$ ,  $0.6 < y < 3.5$  og  $z$  er en effektiv størrelse mindre enn 0.20,

hvilken hydrogenlagringslegering har evne til elektro-kjemisk opplading og utlading av hydrogen i vandige alakaliske media.

50. Hydrogenlagringselektrode ifølge krav 49, k a r a k t e r i s e r t v e d at det aktive materialet av modifisert hydrogenlagringslegering har komposisjon  $V_{33}Ti_{13}Zr_{14}Ni_{33}Cr_7$ .

51. Elektrokjemisk hydrogenlagringselektrode ifølge krav 49, k a r a k t e r i s e r t v e d at det aktive materialet av modifisert hydrogenlagringslegering har komposisjon  $V_{27}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{35}Cr_5$ .

52. Elektrokjemisk hydrogenlagringselektrode ifølge krav 49, k a r a k t e r i s e r t v e d at det aktive materialet av modifisert hydrogenlagringslegering har komposisjon  $V_{25}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{40}Cr_2$ .

53. Elektrokjemisk hydrogenlagringselektrode ifølge krav 49, k a r a k t e r i s e r t v e d at det aktive materialet av modifisert hydrogenlagringslegering har komposisjon  $V_{23}Ti_{17}Zr_{16}Ni_{40}Cr_4$ .

54. Elektrokjemisk hydrogenlagringselektrode ifølge krav 49, k a r a k t e r i s e r t v e d at det aktive materialet av modifisert hydrogenlagringslegering har komposisjon  $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Cr_7$ .

55. Elektrokjemisk hydrogenlagringselektrode ifølge krav 49, k a r a k t e r i s e r t v e d at det aktive materialet av modifisert hydrogenlagringslegering videre omfatter et andre modifiseringsmateriale valgt fra den gruppe som består av minst ett av stoffene kobber, jern, mangan og kobolt.

56. Elektrokjemisk hydrogenlagringselektrode ifølge krav 49, karakterisert ved at det aktive materialet av modifisert hydrogenlagringslegering videre omfatter en hydrogenlagringskomponent valgt fra den gruppe som består av minst ett av stoffene magnesium, kalsium, lantan, niob, silisium og hafnium.

57. Elektrokjemisk hydrogenlagringselektrode ifølge krav 49, karakterisert ved at den modifiserte elektrokjemiske hydrogenlagringslegeringen av reversibel, flerkomponent og flerfaset type omfatter flerkomponent-faser av hydrogenlagringslegering med evne til reversibel lagring av hydrogen, hvor minst én av komponentene av flerkomponent-fasen for hydrogenlagring er løselig i elektrolytten, og hvor modifiseringsmaterialet hemmer tapet av den løselige komponenten i de sterkt ioniske, vandige media.

58. Elektrokjemisk hydrogenlagringselektrode ifølge krav 57, karakterisert ved at den løselige komponenten er valgt fra den gruppe som består av stoffene vanadium, niob, aluminium og tantal.

59. Elektrokjemisk hydrogenlagringselektrode ifølge krav 58, karakterisert ved at den løselige komponenten er vanadium.

FIG. 1

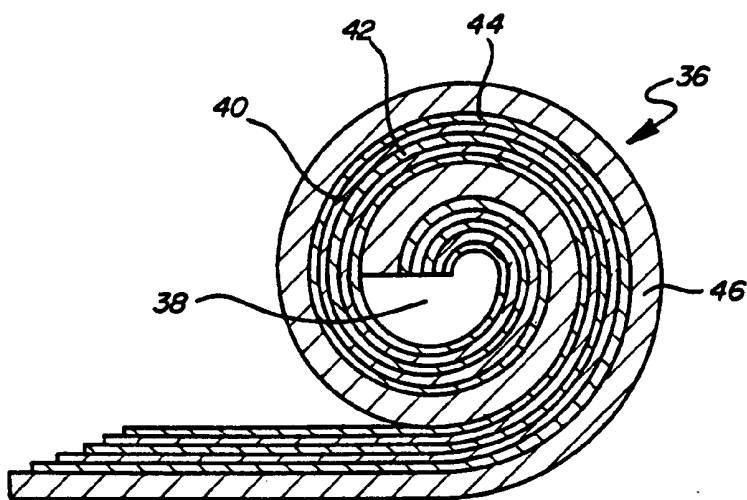
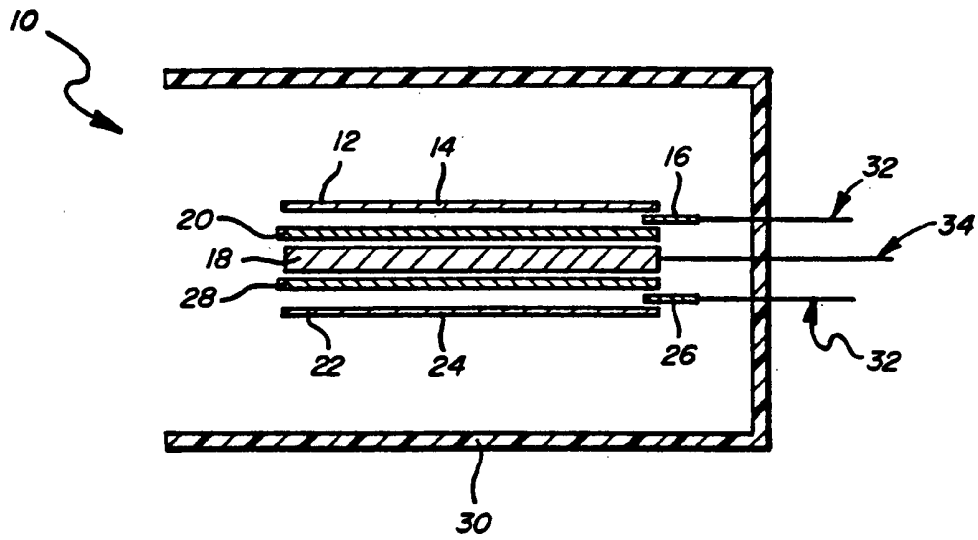


FIG. 2

## AES DYBDEPROFIL

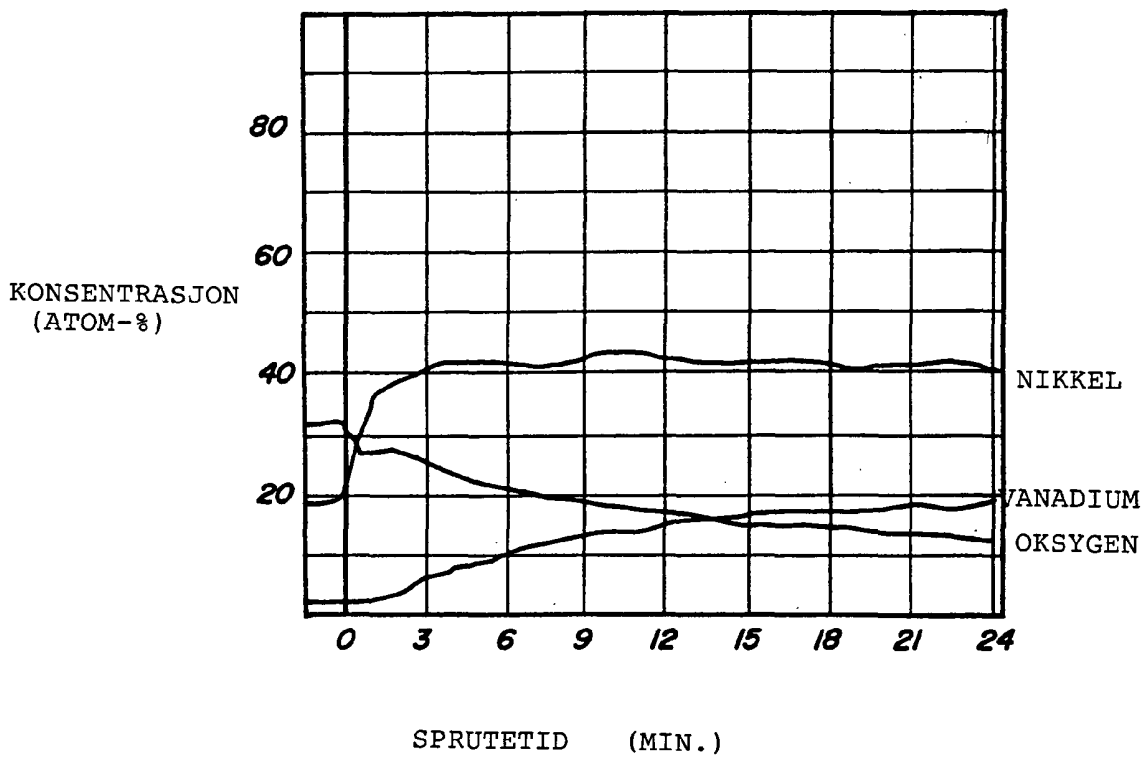


FIG. 3

172777

AES DYBDEPROFIL

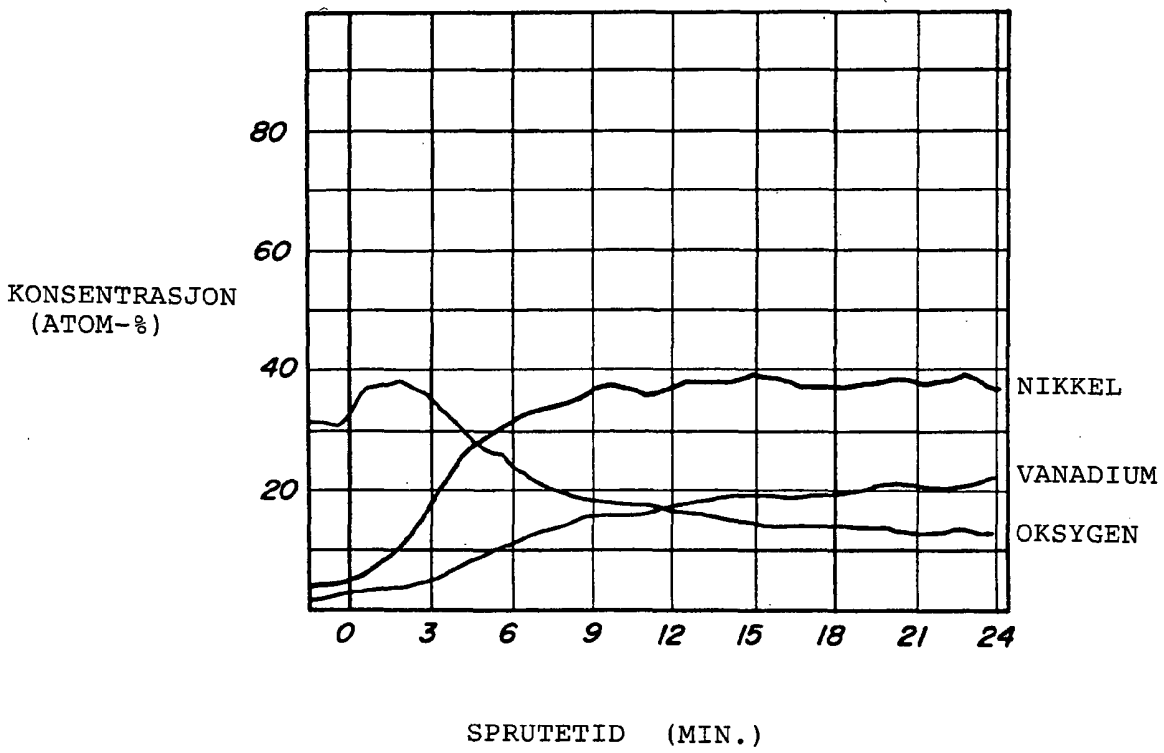


FIG. 4

172777

AES DYBDEPROFIL

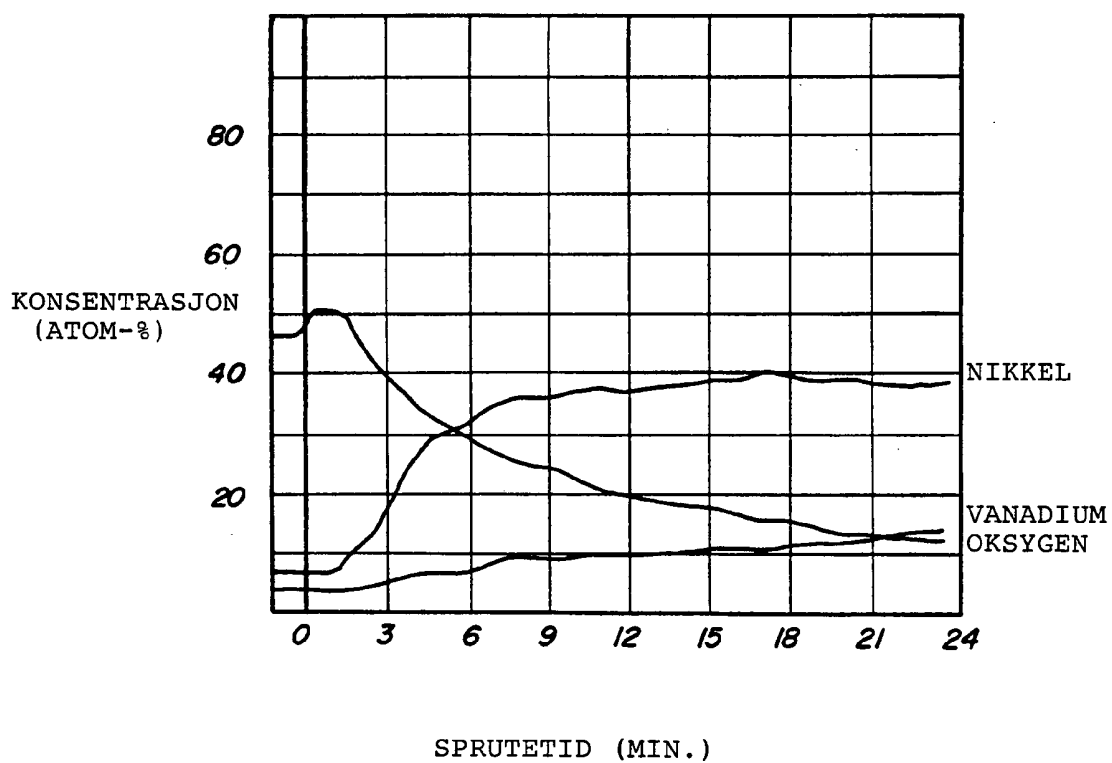


FIG. 5