

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1018267

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1018267

51 Int.Cl.⁷
H01M8/12, H01M4/48

22 Ingediend: 12.06.2001

41 Ingeschreven:
13.12.2002

47 Dagtekening:
13.12.2002

45 Uitgegeven:
03.02.2003 I.E. 2003/02

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

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

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

54 **Verbinding met hoog geleidingsvermogen voor elektronen, elektrode voor een elektrochemische cel die deze verbinding omvat, werkwijze voor het vervaardigen van een elektrode en elektrochemische cel.**

57 De uitvinding heeft betrekking op een verbinding met hooggeleidingsvermogen voor elektronen met het kenmerk dat deze van het type $ABCO_{(x-\delta)}Hal_{(y-\zeta)}$ met een kalium-nikkelfluoriet structuur is, waarbij $x + y = 4$, en δ en ζ liggen tussen $-10,7$ en $+10,7$ en waarin A tenminste een metaal omvat gekozen uit de groep Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm en Gd, en waarin B tenminste een metaal omvat gekozen uit die zelfde groep, en waarin C tenminste een metaal omvat gekozen uit de groep Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W en Zr en/of een metaal uit de groep Pt, Ru, Ir, Rh, Pd en Ni waarin A en B niet hetzelfde kunnen zijn en waarin A en C niet beide Nb kunnen zijn en waarin Hal tenminste een halogenide omvat gekozen uit de groep F, Cl, Br en I.
Eveneens wordt beschreven een elektrode voor een elektrochemische cel; een werkwijze voor het vervaardigen van een dergelijke elektrode alsmede met een dergelijke elektrode gevormde elektrochemische cel.

NL C 1018267

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

Korte aanduiding: Verbinding met hoog geleidingsvermogen voor elektronen, elektrode voor een elektrochemische cel die deze verbinding omvat, werkwijze voor het vervaardigen van een elektrode en elektrochemische cel.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een verbinding met hoog geleidingsvermogen voor elektronen.

Een dergelijk type materiaal is bekend uit DE-C-196 40 926.

Bedoelde publicatie beschrijft verbindingen van het type

- 5 $A(B_{1-x}C_x)O_3$ waarbij $0 \leq x < 1$ kan zijn; dergelijke materialen worden toegepast voor het vervaardigen van elektroden voor een elektrochemische cel. De betekenis van A is een metaalkation van de groep IIA (aardalkalimetalen) of van de lanthaniden uit het Periodiek Systeem of een mengsel daarvan; B stelt een platinametaalkation voor, 10 terwijl C een metaalkation gekozen uit de groepen IVb, Vb, Vb, VIb, VIIb, VIIb en IIB van het Periodiek Systeem der elementen of een mengsel daarvan voorstelt.

- Aanvraagster heeft veel onderzoek aan dergelijke materialen uitgevoerd en heeft een nieuwe verbinding ontwikkeld die volgens de 15 uitvinding wordt gekenmerkt doordat deze van het type $ABCO_{(x-\delta)}Hal_{(y-\xi)}$ met een kalium-nikkelfluoriet structuur is, waarbij $x + y = 4$, en δ en ξ liggen tussen $-0,7$ en $+0,7$ en waarin A tenminste een metaal omvat gekozen uit de groep Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm en Gd, en waarin B tenminste een metaal omvat gekozen 20 uit die zelfde groep, en waarin C tenminste een metaal omvat gekozen uit de groep Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W en Zr en/of een metaal uit de groep Pt, Ru, Ir, Rh, Pd en Ni waarin A en B niet hetzelfde kunnen zijn en waarin A en C niet beide Nb kunnen zijn en waarin Hal tenminste een halogeenatoom omvat gekozen uit de groep F, 25 Cl, Br en I.

- Verrassenderwijs is gebleken dat bij toepassing van bovengenoemde type verbindingen met de kalium-nikkelfluorietstructuur bijzonder goede opslagcapaciteit (F/g of Ah/kg) dan wel conversiesnelheid of katalytische activiteit worden verkregen waarbij 30 het materiaal tevens een hoog elektrisch geleidingsvermogen (in S/cm) bezit.

De hiervoor beschreven verbindingen volgens de uitvinding kunnen ook belichaamd zijn in bij dergelijke verbindingen behorende superstructuren, verkregen uit herhaling van de eenheidscel, zoals bijvoorbeeld $K_3Ni_{1,5}F_6$ of $K_4Ni_2F_8$ worden verkregen door herhaling van de
5 kalium-nikkelfluoriet eenheidscel K_2NiF_4 .

A, B en C kunnen elk een enkelvoudig metaal betreffen; uiteraard kunnen ook A en/of B en/of C een metaal omvatten dat is gedoteerd met een verder metaal.

Doelmatig is een verbinding volgens de hiervoor gegeven
10 algemene aanduiding $x = 4$, $y = 0$ en $\xi = 0$; de verbinding heeft dan de formule $ABCO_{4-\delta}$.

In het bijzonder is in de verbinding volgens de uitvinding A gekozen uit één of meer van La, Sm, Sr en Nd.

B kan eveneens uit de hiervoor voor A genoemde voorkeursmetalen
15 zijn gekozen.

C is bij voorkeur gekozen uit Co, Mn en Fe.

In een aantrekkelijke uitvoeringsvorm is de verbinding volgens de uitvinding zoals hiervoor beschreven zodanig dat A is gekozen uit één of meer van La, Sm en Nd; B Sr omvat en waarin C Co omvat,
20 waarbij $x = 4$, $y = 0$ en $\xi = 0$.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een elektrode voor een elektrochemische cel die een verbinding van het hiervoor beschreven type volgens de uitvinding omvat.

Doelmatig is de hoeveelheid verbinding in de elektrode
25 tenminste 30 gew.% van de met deze elektrode samenhangende actieve elektrisch geleidende massa.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze en een algemene werkwijze voor het vervaardigen van een elektrode voor een electrochemische cel omvattende het verschaffen van een geschikt
30 substraat en het daarop vormen van een samenhangende laag uit een materiaal met hoge geleidbaarheid voor electronen door opbrengen van een mengsel van het betreffende materiaal, een of meer bindmiddelen en tenminste een oplosmiddel gevolgd door verwijderen van het oplosmiddel en eventueel gevolgd door een warmtebehandeling die wordt
35 gekenmerkt doordat op het substraat een samenhangende laag wordt gevormd die één of meer van de verbindingen volgens de uitvinding zoals hiervoor beschreven omvat.

Werkwijzen voor het vervaardigen van elektroden zijn algemeen bekend en een werkwijze van een dergelijk type wordt bijvoorbeeld

beschreven in de hiervoor genoemde publicatie DE-C-196 40 926.

Het substraat kan bijvoorbeeld een strook van een geschikt metaal zijn dan wel een strook uit kunststof die eventueel elektrisch geleidend kan zijn. Een pasta van de aan te brengen verbinding wordt
5 gemaakt door de verbinding te mengen met één of meer bindmiddelen en voldoende oplosmiddel of een mengsel van oplosmiddelen waardoor een pasta of suspensie van geschikte viscositeit wordt verkregen.

De pasta of suspensie wordt op het substraat aangebracht door dompelen, strijken, met de kwast, spuiten e.d.. Na droging om het
10 oplosmiddel te verwijderen kan het aldus beklede substraat eventueel nog aan een warmtebehandeling worden onderworpen om de verbinding in een geschikte toestand te brengen dan wel te activeren en/of tot een samenhangende structuur te vormen.

Het substraat kan ook een matrix zijn zoals een poreus metaal
15 of poreuze kunststof waarbij een verbinding of een mengsel van verbindingen in de matrix wordt opgenomen en daarmee een samenhangend geheel vormt.

De verbinding of een mengsel van meerdere verbindingen kan rechtstreeks in de matrix worden opgenomen, uiteraard kan ook weer
20 van een mengsel gebruik worden gemaakt dat de verbinding of de verbindingen, één of meer bindmiddelen en één of meer oplosmiddelen omvat zodat de daarvan verkregen suspensie in een aantrekkelijke vorm is om in de matrix opgenomen te worden.

Anderszins kan het substraat een lossingskarakter bezitten zodat
25 de laag die een verbinding met hoog geleidingsvermogen voor elektronen volgens de uitvinding omvat na aanbrengen van het substraat wordt afgenomen en aan een eventuele warmtebehandeling wordt onderworpen.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een elektrochemische
30 cel met tenminste twee elektroden en een elektrolyt die wordt gekenmerkt doordat deze elektrochemische cel tenminste één elektrode volgens de onderhavige uitvinding omvat.

Beide elektroden kunnen een elektrode volgens de uitvinding zijn; ook kan naast een elektrode volgens de uitvinding een verdere
35 elektrode aanwezig zijn die is gekozen uit een koolstofelektrode, een RuO_2 elektrode en een $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ elektrode.

Onder elektrode voor elektrochemische cel wordt hier in de meest brede zin toepassing van een elektrode in combinatie met een elektrolyt en andere elektroden verstaan. Dat wil zeggen, de
40 uitvinding heeft betrekking op elektrode voor de elektrochemische

conversie en opslag van elektriciteit zoals deze voorkomen in elektrochemische condensatoren, ook wel supercondensatoren of ultracondensatoren genoemd, batterijen, in het bijzonder ook herlaadbare batterijen van het alkalische type of het metaal/luchttype, brandstofcellen zoals de polymeer elektrolyt brandstofcel, elektrolyseapparaten en sensoren.

Een elektrochemische condensator (of supercondensator of ultracondensator) is een inrichting waar elektriciteit in kan worden opgeslagen en vervolgens weer uit ont-trokken, in het bijzonder met hoge vermogensdichtheid (in W/kg en W/l), door gebruik te maken van elektrische dubbellaagcapaciteit en of zgn. pseudo-capaciteit welke is gekoppeld aan Faraday processen zoals redox reacties of intercalatie processen. Toepassingen zijn onder andere het (kortstondig) opslaan en of afgeven van piekvermogens en het reduceren van "duty cycles" van batterijen, zoals dat voorkomt bij onder andere batterij-, of hybride-, of brandstofcelvoertuigen, bij installaties of apparaten welke de kwaliteit van centrale of locale elektriciteitsnetten of voedingen verzekeren, en in al dan niet draagbare elektronische apparatuur zoals laptops en mobiele telefoons. Een dergelijke elektrochemische condensator heeft twee elektroden, een anode en een kathode, waaraan respectievelijk elektronen worden afgestaan en opgenomen. Verder bevat de condensator een elektrolyt, bijvoorbeeld een waterige of een organische oplossing, en een separator, en kan het geheel in een metalen of kunststoffen behuizing zijn ingebouwd. Tenminste een van de twee elektroden kan nu een elektrode volgens de uitvinding zijn. De lading, positief bij een elektrode en negatief bij de andere, wordt opgeslagen in de elektrische dubbellaagcapaciteit op het grensvlak van elektrode en elektrolyt, in de pseudo-capaciteit resulterende uit in hoge mate reversibele redox reacties of intercalatieprocessen aan dit grensvlak of in de bulk van het elektrode materiaal, of in een combinatie van dubbellaag- en pseudo-capaciteit. Belangrijke eigenschappen hierbij zijn de specifieke capaciteit (in $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) welke bepaald wordt door de aard van het elektrodemateriaal en het gebruikte elektrolyt, het specifieke oppervlak van het elektrodemateriaal (in cm^2/g) en de daaruit voortkomende effectieve capaciteit in (F/g). Verder is de aard van het elektrolyt van belang voor de toelaatbare potentialen op de elektroden. Deze bepalen, in geval van pseudo-capaciteit tezamen met het effectieve potentiaalgebied rond de Nernst evenwichtspotentialen van de gerelateerde reacties of processen, het

operationele spanningsgebied van de condensator dat bijvoorkeur zo groot mogelijk moet zijn. De samenstelling en de micro-structuur van de elektrodematerialen, de microstructuur van de separator en de samenstelling van het elektrolyt bepalen mede, maar niet alleen, de

5 inwendige weerstand R_i (in Ω) van de condensator die bij voorkeur zo laag mogelijk moet zijn. De beschreven grootheden bepalen mede, maar niet alleen, de energiedichtheid van de condensator (in Wh/kg en Wh/l) en de vermogensdichtheid (in W/kg en W/l). Voor bekende technologieën zijn deze typisch respectievelijk enkele Wh/kg en

10 enkele duizenden W/kg. Voor de energie E (in J) en het vermogen P (in W) van de condensator met capaciteit C (in F) en geladen tot de spanning V (in V) geldt in benadering respectievelijk $E = CV^2/2$ en $P = V^2/4R_i$.

Bekend zijn onder meer elektrochemische condensatoren met

15 elektroden die geactiveerd koolstof als belangrijkste bestanddeel hebben en welke overwegend gebruik maken van elektrische dubbellaagcapaciteit. Belangrijk is dat het geactiveerde koolstof een poreuze structuur vormt met een hoog oppervlak toegankelijk voor het elektrolyt om een zo hoog mogelijke capaciteit te vormen, en met een

20 zo hoog mogelijk geleidingsvermogen voor elektronen om een zo laag mogelijke weerstand te realiseren en zo veel mogelijk elektrode-materiaal te utiliseren. Op deze wijze worden de hoogste energie- en vermogensdichtheden verkregen hetgeen voor de meeste toepassingen vereist is. Koolstofelektroden welke hoofdzakelijk dubbellaag-

25 capaciteit benutten, kunnen als anode en als kathode worden gebruikt; op deze manier kunnen symmetrische condensatoren worden gemaakt. Koolstofelektroden kunnen worden gebruikt in combinatie met een waterig elektrolyt, waarbij de toelaatbare condensatorspanning maximaal ca. 1,2 V is en een lage inwendige weerstand wordt

30 verkregen, of in combinatie met een organisch elektrolyt waarbij de maximale spanning ca. 2,4 V is maar over het algemeen een minder lage inwendige weerstand kan worden verkregen.

Voor vele toepassingen, maar in het bijzonder voor toepassing in voertuigen, is een hogere energiedichtheid gewenst dan in de stand

35 der techniek bij het gebruik van koolstofelektroden bekend is. Met name voor dit streven naar hogere energiedichtheid, is het gebruik van pseudo-capaciteit nuttig, daar hiermee over het algemeen veel hogere specifieke waarden worden behaald dan met dubbellaagcapaciteit. Bekend is het gebruik van ruthenium oxide RuO_2 en

40 gehydrateerd ruthenium oxide $RuO_2 \cdot xH_2O$, onder meer uit de Amerikaanse

octrooischriften 5,550,706, 5,851,506, 5,875,092 en 6,025,020. Deze
verbindingen hebben in combinatie met waterige elektrolyten zoals
bijvoorbeeld KOH oplossingen, een hoge effectieve capaciteit in F/g
gebaseerd op redox reacties en kunnen als anode en als kathode worden
5 gebruikt. Ook hebben zij een goed elektrisch geleidingsvermogen.
Nadelen van deze verbindingen bij gebruik in (symmetrische) elektro-
chemische condensatoren zijn het beperkte operationele spannings-
gebied en de zeer hoge kosten voor materiaal van de gewenste
zuiverheid. Veel onderzoek wordt gedaan naar alternatieve pseudo-
10 capaciteit materialen welke aan deze bezwaren tegemoet kunnen komen
en daarbij nog steeds de gewenste hogere capaciteit en energie-
dichtheid mogelijk maken.

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

Begrepen zal echter worden, dat de kosten van dergelijke
20 verbindingen hoog zijn. Daarom is voorgesteld de hoeveelheid edel-
metaal in dergelijke verbindingen te verminderen door samenstellingen
deels bestaande uit goedkope, niet edele metalen toe te passen.
Bekend zijn verbindingen met de pyrochloor structuur zoals $Pb_2Ru_2O_7$
(Amerikaans octrooischrift 5,841,627), perovskieten $A(B_{1-x}C_x)O_3$ met $0 \leq$
25 $x < 1$ en B uit de reeks Pt, Ru, Ir, Rh en Pd (Duits octrooischrift DE
196 40 926), $CaRuO_{3-x}$ en $LaNiO_3$ etcetera. Deze verbindingen bevatten
de dure (half-) edelmetaal elementen, of zijn niet zuurstofdeficiënt
(of beide). Voor de eerste categorie blijkt dat gerekend naar de
verkregen capaciteit of activiteit per hoeveelheid (half-) edelmetaal
30 nauwelijks enige kostenreductie wordt gerealiseerd. Voor de tweede
categorie is de verkregen capaciteit of activiteit per gram zo laag,
dat geen verbetering ten opzichte van de koolstof-materialen wordt
bereikt.

Verder is het gebruik van metaalhydroxiden voorgesteld, welke
35 kunnen overgaan in metaal-oxy-hydroxiden, zoals met name $Ni(OH)_2$.
Deze verbinding is wel aantrekkelijk vanwege de lage kosten, de hoge
specifieke capaciteit en het gunstige potentiaalbereik, maar heeft
een laag en ladingstoestand afhankelijk geleidingsvermogen. De
reversibele laad / ontlaad reactie aan een elektrode van dit

materiaal in een alkalisch elektrolyt kan worden weergegeven door $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}$, waarbij $\text{Ni}(\text{OH})_2$ slecht geleidt en NiOOH een noemenswaardige elektrische geleiding vertoont mits in de juiste fase (de β -fase). Deze beperkingen in het elektrisch geleidingsvermogen maken het gebruik van additieven, zoals bijvoorbeeld grafiet, nodig en het gebruik van geleidende matrices, zoals bijvoorbeeld metaalschuimen of metaalmaatjes, om het materiaal met additief in op te sluiten. Dit beperkt de nuttig te gebruiken elektrodedikte en brengt extra kosten, gewicht en volume met zich mee. Tevens maakt dit de fabricage van elektroden ingewikkelder en duurder. Het voorkomen van $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in meer fasen (α, β, γ) limiteert de toelaatbare operationele condities voor de elektrode tot die condities waarbij de gewenste β -fase stabiel is. Verder kan $\text{Ni}(\text{OH})_2$ elektrode alleen als anode worden gebruikt, zodat geen symmetrische condensatoren kunnen worden gemaakt en bijvoorbeeld een koolstof tegenelektrode nodig is. Dit limiteert de verbeteringen in capaciteit en energiedichtheid welke ten opzichte van de symmetrische koolstof condensator haalbaar zijn. Ook worden aan $\text{Ni}(\text{OH})_2$, maar in het bijzonder aan het nikkel bestanddeel en eventueel het nikkel nodig voor de bereiding, nadelige eigenschappen toegeschreven voor milieu en gezondheid. Hierdoor gelden eisen en voorschriften ten aanzien van de bewerking en verwerking, welke extra kosten met zich meebrengen. Tevens gelden hierdoor beperkingen voor de toepasbaarheid, bijvoorbeeld tot die toepassingen en markten waarvoor inzameling en of hergebruik zijn geregeld.

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

de cadmiuelektrode en de luchtelektroden.

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

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

Het is een doel van de onderhavige uitvinding in een elektrode te voorzien met hoge prestatie welke de bovenstaande nadelen niet heeft, dat wil zeggen, goedkoop te vervaardigen is en geen milieu- of gezondheidsbezwaren heeft.

Het beoogde doel wordt zoals aangegeven bereikt met de verbindingen volgens de uitvinding met de formule $ABCO_{(x - \delta)}Hal_{(y - \xi)}$ met de kaliumnikkelfluorietstructuur zoals eerder aangeduid. A, B en C kunnen enkelvoudige metalen zijn; A, B en/of C kunnen echter ook met een ander metaal gedoteerde metalen zijn.

Onder de verbindingen van het type $ABCO_{(x - \delta)}H_{(y - \xi)}$ zoals eerder beschreven worden derhalve eveneens verbindingen verstaan van het type $A_1A_2B_1B_2C_1C_2O_{(x - \delta)}H_{(y - \xi)}$ met $x + y = 4$, en δ en ξ tussen - 0,7 en + 0,7 en de A's, B's en C's ieder te kiezen uit de daarvoor aangegeven groepen. In het bijzonder behoren hier ook toe de verbindingen $A_1A_2B_1B_2C_1C_2O_{(4 - \delta)}$ en verbindingen uit subklassen zoals $ASrCoO_{(4 - \delta)}$ en de galaten $ABGaO_{(4 - \delta)}$. Voorbeelden zijn $SmSrCoO_{(4 - \delta)}$, $LaSrCoO_{(4 - \delta)}$, $NdSrCoO_{(4 - \delta)}$ en $LaSrGaO_{(4 - \delta)}$, maar hiertoe is de uitvinding niet beperkt. Onder de uitvinding vallen ook de bij genoemde verbindingen behorende superstructuren, verkregen uit herhaling van de eenheidscel (zoals bijvoorbeeld $K_3Ni_{1,5}F_6$ of $K_4Ni_2F_8$

worden verkregen uit herhaling van de kalium-nikkelfluoriet eenheids-cel K_2NiF_4).

Uiteraard kan een elektrode volgens de uitvinding meer dan een van de betreffende verbindingen omvatten.

5 Door het toepassen van deze verbindingen is het mogelijk elektroden te verkrijgen met gewenste eigenschappen tegen lage materiaalkosten en via een eenvoudig fabricageproces. Verder maakt de uitvinding het mogelijk die elektroden te vervaardigen zonder dat
10 toevoegingen van extra materialen of componenten nodig zijn, bijvoorbeeld voor de elektrische geleiding of stroomafname. Bij voorkeur hebben dergelijke elektroden aanzienlijke porositeit om het werkzame oppervlak met het elektrolyt te vergroten. Bij voorkeur bestaat een dergelijke elektrode tenminste nabij het oppervlak uit een poreuze structuur welke tenminste 30 % en bij voorkeur meer dan
15 70% uit een of meer van de bovenstaande verbindingen bestaat. In een elektrochemische condensator is verrassenderwijze gebleken dat dergelijke elektroden een hoge pseudo-capaciteit vertonen. Bijvoorbeeld werd bij gebruik als anode in een asymmetrische elektrochemische condensator met een koolstof kathode en met KOH elektrolyt,
20 een hoge elektrodecapaciteit gevonden welke gezien het effectieve oppervlak niet aan dubbellaagcapaciteit kan worden toegeschreven. Tevens werd een hoge capaciteit van de totale cel gevonden, bij een lage inwendige weerstand, een gunstig gelegen Nernst evenwichtspotentiaal E_0 en een gunstig bruikbaar spannings-gebied. Hieruit
25 volgen hoge energie- en vermogensdichtheden voor de cel. Afzonderlijke metingen toonden hoge elektrische geleidingsvermogens aan voor elektroden verbindingen volgens de vinding omvattende. Een vergelijking met de eigenschappen van uit de stand der techniek bekende elektroden is gegeven in tabel 1. In het bijzonder is het
30 elektrisch geleidingsvermogen van een zelfde hoog niveau als dat van $Pb_2Ru_2O_7$ en de capaciteit in $\mu F/cm^2$ van een zelfde hoog niveau als dat van $Ni(OH)_2$. Behalve het dure ruthenium kan met een elektrode volgens de uitvinding ook, maar niet noodzakelijk, het zware lood worden vermeden.

35

Tabel 1. Vergelijking van eigenschappen tussen elektroden*) volgens de stand der techniek en een $SmSrCoO_{4-\delta}$ elektrode*) volgens de uitvinding. C is capaciteit; Ω is elektrisch geleidingsvermogen, A is effectief oppervlak. Maximale spanning V en maximale spannings-

daling ΔV gelden voor de hele cel.

Eigenschap	Actieve kool	$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	SrRuO_3	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	SmSrCoO_{4-8}
C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	10 ... 40	..	..	60	2200	2500
A (m^2/g)	< 1200	120	10 ... 150	70	100	1,2 ⁽⁰⁾
C (F/g)	< 100	< 720	72	20...200	2200	> 30 ⁽⁰⁾
σ (S/cm)	< 1	..	500	..	..	>500
V (V)	1,2	1,3	..	1,2	1,6	1,6
ΔV (V)	1,0	1,0	0,9	0,7	0,8	1,2
K (Euro/kg)	2,25 ⁽¹⁾	3000 ⁽²⁾ ... 5000 ⁽³⁾	1000 ⁽²⁾ ... 23.000 ⁽⁴⁾	>3000 ⁽²⁾	6...10 ⁽⁵⁾	20 ⁽²⁾ ... 1200 ⁽⁶⁾

*) als werkelektrode in een supercondensator met koolstof tegen

5 elektrode en KOH elektrolyt.

(0) > 2500 F/g bij > 100 m^2/g

(1) inkoopprijs op 1000 kg basis

(2) grondstofprijs

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

(4) chemisch zuiver en op basis 5 gram

(5) gebaseerd op NiO grondstofprijs voor > 1000 kg

(6) inkoopprijs eenmalige batch van 1 kg

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

Door het hoge elektrische geleidingsvermogen is het mogelijk elektroden volgens de uitvinding tot grotere dikten te gebruiken zonder gebruik van additieven, zoals bijvoorbeeld grafiet, of
25 geleidende matrices, zoals bijvoorbeeld metaalschuimen. Dit maakt cellen en stapelingen van cellen mogelijk met minder inactief materiaal en daarmee met hogere energie- en vermogens dichtheid. Door het hoge geleidings-vermogen is het ook mogelijk een matrix toe te passen welke minder goed geleidt dan bijvoorbeeld een metaalschuim,
30 bijvoorbeeld een matrix van een geleidende kunststof of een geleidend

polymeer, en waarmee eveneens reducties in gewicht en kosten bereikt worden. Ook is het mogelijk zelfstandige, relatief dikke elektrodelagen te formeren, bijvoorbeeld door printen, drukken, gieten of dippen, al dan niet op andere (elektrische of elektronische) componenten, en welke een hoge capaciteit bezitten en geen gebruik maken van kostbare edelmetalelementen.

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

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

Een elektrode volgens de uitvinding wordt gekenmerkt door een specifieke samenstelling en zuurstofstoichiometrie δ , door een hoge pseudo-capaciteit (van hetzelfde niveau als bij $\text{Ni}(\text{OH})_2$) en of hoge katalytische activiteit en of hoge conversie snelheid, door een hoog elektrisch geleidingsvermogen (van hetzelfde niveau als bij $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) praktisch onafhankelijk van de ladingstoestand of polarisatie, door een grote stabiliteit vanwege het ontbreken van ongewenste fasen en door een gunstig spanningsbereik. In een elektrode volgens de uitvinding kan tevens het gebruik van milieuschadelijke elementen, zoals nikkel en lood, voorkomende in elektroden volgens de stand der techniek, worden vermeden. Ook kan het gebruik van dure edelmetalen elementen worden vermeden. Ten gevolge van de genoemde eigenschappen kan een elektrode volgens de uitvinding, ten opzichte van hetgeen bekend is in de stand der techniek, goedkoper zijn, een hogere round-trip efficiency hebben in het bijzonder bij hogere stroomsterkten, eenvoudiger worden gefabriceerd, toegepast in de vorm van dunne laag of dikke laag, en al dan niet worden opgesloten in een matrix die ook uit een licht, goedkoop en matig geleidende kunststof mag bestaan. Op deze wijze laat een elektrode volgens de uitvinding ook andere

concepten toe dan die bekend in de stand der techniek voor condensatoren, supercondensatoren, batterijen, brandstofcellen, electrolysers en sensoren. Bijvoorbeeld is het nu mogelijk de elektrode als laag op een andere component te printen en op deze
5 manier een functie aan die component toe te voegen. Die component kan bijvoorbeeld deel uit maken van een foto-voltaïsche zonnecel of van een electro-chrome window.

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

10

Voorbeeld 1

Elektrode volgens de uitvinding vervaardigd door het aanbrengen van een laag suspensie, inkt of pasta op een substraat. Het substraat kan bijvoorbeeld een metaalfolie of een kunststoffolie
15 zijn. De suspensie, inkt of pasta omvat een of meer verbindingen volgens de uitvinding, een oplosmiddel en mogelijk hulpstoffen zoals dispergeer-middelen, surfactants, wetting-agents en dergelijke. De verbindingen volgens de uitvinding kunnen hierbij worden toegevoegd in de vorm van een poeder met hoog specifiek oppervlak. De suspensie,
20 inkt of pasta kan eventueel ook een binder bevatten. Het aanbrengen geschiedt door middel van smeren, verven, spuiten, dippen, printen, gieten, slibgieten, rollen of walsen. Na het aanbrengen kan de laag eerst worden gedroogd, waarbij oplosmiddel en hulpstoffen geheel of gedeeltelijk worden onttrokken. Er kan eventueel een warmte-
25 behandeling, calcineren of sinteren worden toegepast, na het drogen, of als vervanging van het drogen. Vervolgens wordt het substraat met de laag, welke karakteristieke dikten kan hebben tussen ca. 2 μm en ca. 1000 μm , en welke tussen de ca. 5 % en ca. 40 % poreus kan zijn, toegepast in een supercondensator of batterij.

30 Op deze wijze werd bijvoorbeeld een 1 cm^2 elektrode volgens de uitvinding als volgt gemaakt. Een hoeveelheid $\text{SmSrCoO}_{4-\delta}$ poeder ($\delta = 0,25 \pm 0,05$) met een laag effectief oppervlak $\leq 1,2 \text{ m}^2/\text{g}$ werd in een oplossing gebracht, bestaande uit 4 M KOH elektrolyt en 0,1 %wt surfactant. Door 24 uur roeren werd hiervan een homogene suspensie
35 verkregen, waarvan vervolgens een deel werd aangebracht op een 50 μm dik nikkel folie (de stroomcollector). Het geheel werd 4 uur bij 80 $^\circ\text{C}$ gedroogd om aldus een 1 cm^2 elektrode - stroomcollector laminaat te verkrijgen, waarbij de elektrodelaag ca. 30 μm dik was. Dit laminaat werd tezamen met een separator en een tegenelektrode van

107

geactiveerd koolstof in een Teflon® celhuis aangebracht. Beide elektroden werden voorzien van elektrolyt waarna het celhuis werd afgesloten. Twee roestvast stalen pennen zorgen voor het contact van de stroomcollectors naar de buitenkant van de cel. De inwendige
5 weerstand ESR van de zo verkregen supercondensator werd gemeten met behulp van impedantie spectroscopie. Vervolgens werden laad- en ontlaadcycli uitgevoerd, cyclische voltamogrammen opgenomen en opnieuw laad- en ontlaadcycli uitgevoerd bij stroomdichtheden tot 100 mA per gram $\text{SmSrCoO}_{4-\delta}$ en tussen de cel-spanningen 0 en 1,8 V. Figuur
10 1 laat de resultaten zien van een cel waarbij nog een platina referentie-elektrode in de separator werd aangebracht. Uit het potentiaal-verloop van de elektrode bij laden en ontladen met een stroom van 0,1 A/g volgt een effectieve capaciteit van de verbinding volgens de uitvinding van ca. 30 F/g.

15

Voorbeeld 2

Elektrode vervaardigd door het aanbrengen van een suspensie, inkt of pasta in een matrix. De matrix kan een metaalschuim zijn, of een metaalmatje, metaalgaas, polymeerschuim, polymeergaas, of een
20 andere poreuze structuur. De suspensie, inkt of pasta omvat een of meer verbindingen volgens de uitvinding, en kan verder bestand-delen bevatten zoals in voorbeeld 1 beschreven. De verbindingen volgens de uitvinding kunnen hierbij worden toegevoegd in de vorm van een poeder met hoog specifiek oppervlak. Het aanbrengen van de suspensie,
25 inkt of pasta kan plaats vinden volgens de in voorbeeld 1 beschreven methoden. Na het aanbrengen kunnen de stappen zoals in voorbeeld 1 volgen. Typische dikten van de gevormde elektrodestructuur zullen nu tussen ca. 100 μm en ca. 1500 μm liggen.

30 Voorbeeld 3

Elektrode vervaardigd door het aanbrengen van een laag suspensie, inkt of pasta op een substraat. De suspensie, inkt of pasta omvat een of meer verbindingen volgens de uitvinding, een oplosmiddel en mogelijk hulpstoffen zoals dispergeermiddelen, surfac-
35 tants, wetting-agents en dergelijke. De verbindingen volgens de uitvinding kunnen hierbij worden toegevoegd in de vorm van een poeder met hoog specifiek oppervlak. De suspensie, inkt of pasta kan eventueel ook een binder bevatten. Het substraat is een glad oppervlak. De suspensie wordt over het oppervlak verdeeld door middel
40 van smeren, verven, printen of gieten en wordt gedroogd. Daarna wordt

de gevormde tape als zelfstandige elektrodelaag van het gladde oppervlak afgenomen. Eventueel kunnen, voor toepassing in een condensator, batterij, brandstofcel, electrolyser of sensor, op de tape nog warmtebehandelingen, calcineren of sinteren worden toege-
5 past.

Voorbeeld 4

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

15 Voorbeeld 5

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

25 Door het kenmerkende gebruik van de verbindingen met de kalium-nikkelfluoriet structuur in de elektroden volgens de uitvinding, bestaan er ten opzichte van bekende materialen en elektroden, veel mogelijkheden om de eigenschappen te beïnvloeden en aan te passen aan specifieke toepassingseisen.

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

C O N C L U S I E S

1. Verbinding met hoog geleidingsvermogen voor electronen, **met het kenmerk** dat deze van het type $ABCO_{(x - \delta)}Hal_{(y - \xi)}$ met een kalium-nikkelfluoriet structuur is, waarbij $x + y = 4$, en δ en ξ liggen tussen $- 0,7$ en $+ 0,7$ en waarin A tenminste een metaal omvat
5 gekozen uit de groep Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm en Gd, en waarin B tenminste een metaal omvat gekozen uit die zelfde groep, en waarin C tenminste een metaal omvat gekozen uit de groep Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W en Zr en/of een metaal uit de groep Pt, Ru, Ir, Rh, Pd en Ni waarin A en B niet hetzelfde
10 kunnen zijn en waarin A en C niet beide Nb kunnen zijn en waarin Hal tenminste een halogeenatoom omvat gekozen uit de groep F, Cl, Br en I.
2. Verbinding volgens conclusie 1 in de vorm van een daarbij
15 behorende superstructuur verkregen door herhaling van de eenheidscel.
3. Verbinding volgens conclusie 1-2 waarin A en/of B en/of C een metaal omvat gedoteerd met een verder metaal.
- 20 4. Verbinding volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij $x = 4$, $y = 0$ en $\xi = 0$.
5. Verbinding volgens één of meer van de conclusies 1-4, waarin A is gekozen uit één of meer van La, Sm, Sr en Nd
25
6. Verbinding volgens één of meer van de conclusies 1-5 waarin B is gekozen uit één of meer van La, Sm, Sr en Nd.
7. Verbinding volgens één of meer van de conclusies 1-6, waarin C
30 is gekozen uit één of meer van Co, Mn en Fe.
8. Verbinding volgens conclusie 1 of 2, waarin A is gekozen uit één of meer van La, Sm en Nd, en waarin B Sr omvat, en waarin C Co omvat, en waarbij $x = 4$, $y = 0$ en $\xi = 0$.
35
9. Elektrode voor een electrochemische cel die een verbinding volgens één of meer van de conclusies 1-8 omvat.

1018267

10. Elektrode volgens conclusie 9 waarin de hoeveelheid van de verbinding tenminste 30 gew. % bedraagt.

5 11. Werkwijze voor het vervaardigen van een elektrode voor een elektrochemische cel omvattende het verschaffen van een geschikt substraat en het daarop vormen van een samenhangende laag uit een materiaal met hoge geleidbaarheid voor elektronen door opbrengen van een mengsel van het betreffende materiaal, een of meer bindmiddelen
10 en tenminste een oplosmiddel gevolgd door verwijderen van het oplosmiddel en eventueel gevolgd door een warmtebehandeling **met het kenmerk** dat op het substraat een samenhangende laag wordt gevormd die één of meer van de verbindingen volgens conclusie 1-8 omvat.

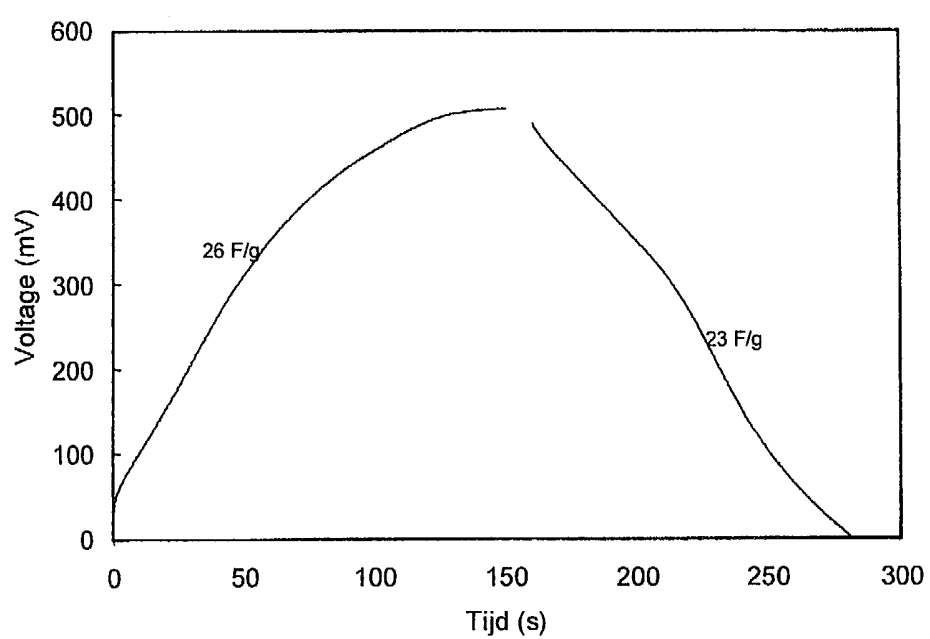
15 12. Werkwijze volgens conclusie 11, **met het kenmerk** dat het substraat een matrix is en de verbinding of een mengsel van verbindingen in de matrix wordt opgenomen en daarmee een samenhangend geheel vormt.

20 13. Werkwijze volgens conclusie 11, **met het kenmerk** dat het substraat een lossingskarakter bezit en de laag die een verbinding met hoog geleidingsvermogen voor elektronen omvat na aanbrengen van het substraat wordt afgenomen en aan een eventuele warmtebehandeling wordt onderworpen.

25

14. Elektrochemische cel met tenminste twee elektroden en een elektrolyt **met het kenmerk** dat deze tenminste een elektrode volgens conclusie 9 of 10 omvat.

30 15. Elektrochemische cel volgens conclusie 14, **met het kenmerk** dat deze een verdere elektrode omvat gekozen uit een koolstofelektrode, een RuO_2 elektrode, en een $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ elektrode.



1018285

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE A01-50081/Ba/KDU	
Nederlands aanvraag nr. 1018267		Indieningsdatum 12 juni 2001	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) Energieonderzoek Centrum Nederland			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 37405 NL	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int.Cl.7: H01B1/08 H01M4/90 H01M8/12 H01M4/48			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int.Cl.7:	H01B H01M		
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)			

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1018267

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 7 H01B1/08 H01M4/90 H01M8/12 H01M4/48

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 7 H01B H01M

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	US 4 610 867 A (ARAI HIROMICHI ET AL) 9 September 1986 (1986-09-09) het gehele document	1-15
A	SHIMURA T ET AL: "Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, deel 143, nr. 1, 1 Juni 2001 (2001-06-01), bladzijden 117-123, XP004245339 ISSN: 0167-2738 bladzijde 117 -bladzijde 123 -/-	1-15

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

*** Speciale categorieën van aangehaalde documenten**

A document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

E eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

L document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

O document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

P document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

T later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

X document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

Y document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

* & * document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

31 Januari 2002

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Drouot-Onillon, M-C

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1018267

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	MORI T ET AL: "Improvement of the electrolytic properties of Y2O3-based materials using a crystallographic index" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, deel 138, nr. 3-4, 1 Januari 2001 (2001-01-01), bladzijden 277-291, XP004228343 ISSN: 0167-2738 bladzijde 277 -bladzijde 291 ---	1-8
A	MEYER G: "Alkaline earth/rare earth halides and related systems" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, deel 303-304, Mei 2000 (2000-05), bladzijden 409-415, XP004204396 ISSN: 0925-8388 bladzijde 409 -bladzijde 415 -----	1-8

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1018267

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 4610867	A	09-09-1986	
		JP 1044667 B	28-09-1989
		JP 1564610 C	12-06-1990
		JP 61101446 A	20-05-1986
		CA 1250742 A1	07-03-1989