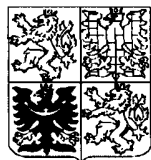


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04. 07. 90**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **11.07.89**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **89/01776**

(33) Země priority: **NL**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 01. 97**
(Věstník č. 1/97)

(21) Číslo dokumentu:

3352-90

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

H 01 M 4/38
H 01 M 10/34

(71) Přihlášovatel:

Philips Electronics N.V., Eindhoven, NL;

(72) Původce:

Notten Petrus Henricus Laurentius,
Eindhoven, NL;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Advokátní a patentová
kancelář, Na baště sv. Jiří 9, Praha 6,
16000;

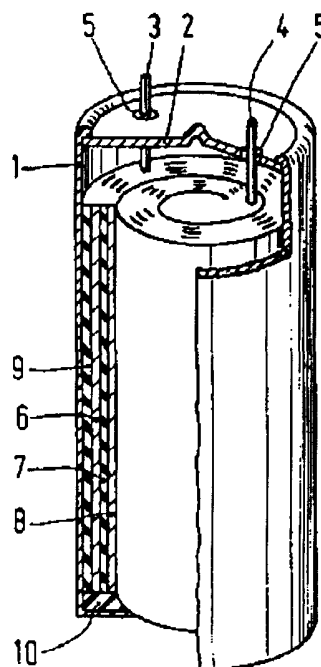
(54) Název přihlášky vynálezu:

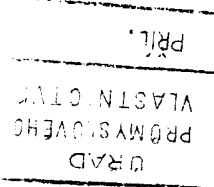
**Elektrochemický článek, obsahující zápor-
nou elektrodu a způsob výroby materiálu
této elektrody**

(57) Anotace:

Článek obsahuje zápornou elektrodu jejíž elektromechanický aktivní materiál sestává z intermetalické sloučeniny, která tvoří s vodíkem hydrid, a která má krystalickou strukturu CaCu_5 , přičemž intermetalická sloučenina má vzorec AB_mC_n , kde $m + n$ je 4,8 až 5,4, n je 0 až 0,6, A je tvořeno směsným kovem nebo jedním nebo více prvky ze skupiny yttria, titanu, hafnia, zirkonia, vápníku, thoría, lanthanu a dalších kovů vzácných zemin, B je tvořeno dvěma nebo více prvky ze skupiny niklu, kobaltu, mědi, železa, a manganu a C je tvořeno jedním nebo více prvky ze skupiny hliníku, chromu a křemíku, a z katalytického materiálu, na jehož povrchu je vodík vysoce elektrochemicky aktivní. Katalytický materiál je typu DE_3 , kde D je jeden nebo více prvků ze skupiny chromu, molybdenu a wolframu a E je jeden nebo více prvků ze skupiny niklu a kobaltu. Při způsobu v jeho první formě se intermetalická sloučeniny s krystalickou strukturou CaCu_5 mele na prášek a takto získané částice se elektrochemicky opatří

vrstvou katalytického materiálu. Podle druhého provedení způsobu se nejprve vytvoří nestechiometrická tavenina s obsahem prvků částí A, B a C, přičemž složení této taveniny se volí mimo rozmezí pro existenci sloučeniny vzorce AB_mC_n , přičemž část prvků části B se nahradí jedním nebo více prvky části D, načež se tavenina zchladí za vzniku dvoufázového materiálu, sestávajícího ze sloučeniny s krystalickou strukturou CaCu_5 a katalytického materiálu.





Elektrochemický článek, obsahující zápornou elektrodu a způsob výroby materiálu této elektrody

01500

Oblast techniky

Vynález se týká elektrochemického článku obsahujícího zápornou elektrodu jejíž elektrochemicky aktivní materiál je tvořen intermetalickou sloučeninou, tvořící s vodíkem hydrid, s krystalickou strukturou CaCu_5 a katalytickým materiálem, na jehož povrchu je vodík vysoce elektrochemicky aktivní. Rovněž se vynález vztahuje na způsob výroby elektrochemicky aktivního materiálu pro zápornou elektrodu uvedeného elektrochemického článku.

Dosavadní stav techniky

Elektrochemický článek může být v otevřeném spojení s ovzduším nebo může být těsně uzavřen. Článek, který je těsně uzavřen, může obsahovat ventil, který je je uváděn v činnost předem stanoveným tlakem.

V článku uzavřeného typu, který je možno znovu nabíjet, je tvořena elektrochemicky aktivní část kladné elektrody, například hydroxidem nikelnatým, oxidem stříbrným nebo oxidem manganu, přičemž z praktických důvodů je výhodný hydroxid nikelnatý.

Užitý elektrolyt obvykle sestává z vodného roztoku jednoho nebo většího počtu hydroxidů alkalických kovů, jako hydroxidu lithného, sodného a draselného o pH vyšším než 7.

Článek může dále obsahovat separátor, který odděluje elektrody elektricky, avšak dovoluje transport iontů a plynu. Separátor může být tvořen syntetickými vlákny, tkanými nebo netkanými, například polyamidovými nebo polypropylenovými.

Elektrochemický článek tohoto typu je popsán v EP

0 251 384, kde se popisuje přidání jednoho nebo většího počtu kovů ze skupiny Pd, Pt, Ir a Rh k elektrochemicky aktivnímu materiálu zejména ke zlepšení nabíjitelnosti při nízké teplotě.

Nevýhodou známého článku je skutečnost, že je nutno použít poměrně velké množství ušlechtilého kovu. V případě, že se tento kov užije ve formě jediné vrstvy na částicích materiálu, tvořícího hydrid, jak je popsáno v tomtéž patentovém spisu, je zapotřebí menšího množství ušlechtilého kovu, je však zapotřebí pracného elektrochemického zpracování k nanesení uvedené vrstvy. Pro některé účely by také bylo žádoucí dále zvýšit nabíjitelnost článku, zejména při nízkých teplotách.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky odstraňuje elektrochemický článek obsahující zápornou elektrodu jejíž elektrochemicky aktivní materiál sestává z intermetalické sloučeniny, která tvoří s vodíkem hydrid, a která má krystalickou strukturu CaCu_5 , přičemž intermetalická sloučenina má vzorec AB_mC_n , kde $m + n$ je 4,8 až 5,4, n je 0 až 0,6, A je tvořeno směsným kovem nebo jedním nebo více prvky ze skupiny yttria, titanu, hafnia, zirkonia, vápníku, thoria, lanthanu a dalších kovů vzácných zemin, B je tvořeno dvěma nebo více prvky ze skupiny niklu, kobaltu, mědi, železa, a manganu a C je tvořeno jedním nebo více prvky ze skupiny hliníku, chromu a křemíku, a z katalytického materiálu, na jehož povrchu je vodík vysoce elektrochemicky aktivní, jehož podstatou je, že katalytický materiál je typu DE_3 , kde D je jeden nebo více prvků ze skupiny chromu, molybdenu a wolframu a E je jeden nebo více prvků ze skupiny niklu a kobaltu.

Pod pojmem krystalická struktura CaCu_5 se rozumí tak zvaná " CaCu_5 -struktura", t.j. krystalická struktura s krystalicky prostorové skupiny $\text{P6}/\text{mmm}$, jak je v oboru dobře známo.

S výhodou je katalytický materiál ~~je~~ tvořen druhou intermetalickou sloučeninou molybdenu a kobaltu a/nebo niklu vzorce $\text{Mo}(\text{Co}, \text{Ni})_3$.

Článek je velmi účinný, je-li katalytický materiál ~~je~~ uložen na hranicích částic první intermetalické sloučeniny vápníku a mědi s krystalickou strukturou CaCu_5 . Jde zejména o případ, kdy druhá intermetalická sloučenina obsahuje částice o středním rozměru menším než $30 \mu\text{m}$.

Výhodným katalytickým materiálem jsou materiály, tvořící stálé hydridy, jak je popsáno například v US 4 487 817.

K získání sloučeniny s krystalickou strukturou CaCu_5 je celkový obsah prvků zahrnujících yttrium, titan, hafnium a zirkonium, v části A první intermetalické sloučeniny, menší než 40% A.

Aby bylo možno získat elektrochemicky stálý materiál, je maximální maximální atomové množství pro nikl 3,5, pro kobalt 3,5, pro železo 2,0, pro mangan 1,0 a pro měď 3,5.

Aby bylo možno získat materiál, odolný proti korozi, má n ve vzorci AB_mC_n první intermetalické sloučeniny hodnotu nejméně 0,05. V tomto případě je část C tvořena jedním nebo více prvky ze skupiny sestávající z hliníku, chromu a křemíku v atomových množstvích 0,05 až 0,6 pro hliník, 0,05 až 0,5 pro chrom a 0,05 až 0,5 pro křemík.

Podle vynálezu se elektrochemicky aktivní materiál pro zápornou elektrodu elektrochemického článku získává tak, že se první intermetalická sloučenina s krystalickou strukturou CaCu_5 mele na prášek a takto vytvořené částice se elektrochemicky opatří vrstvou katalytického materiálu. To je možno provést galvanickým způsobem, ukládáním bez použití

elektrického proudu a iontoměničovými postupy. Výhodou tohoto postupu je skutečnost, že je možno na povrch částic uložit maximální množství katalytického materiálu. Za optimálních podmínek odpovídá vrstva tohoto materiálu jednoduché vrstvě, takže celkové množství první intermetalické sloučeniny, tvořící hydrid, je co nejvyšší a vodík může pronikat difuzí do první intermetalické sloučeniny krátkou cestou.

Jednoduchým, avšak o něco pracnějším způsobem výroby aktivního elektrochemického materiálu pro zápornou elektrodu elektrochemického článku, při němž se katalytický materiál ukládá na hranice částic první intermetalické sloučeniny s krystalickou strukturou CaCu_5 , je způsob, při němž se nejprve vytvoří nestechiometrická tavenina s obsahem prvků částí A, B a C, přičemž složení této taveniny se volí mimo rozmezí pro existenci sloučeniny vzorce AB_mC_n , přičemž část prvků části B se nahradí jedním nebo více prvky části D, načež se tavenina zchladí za vzniku dvoufázového materiálu, který je tvořen sloučeninou s krystalickou strukturou CaCu_5 a katalytickým materiálem. V tomto případě se užije přebytek složky B pro to množství složky B, které je nutné pro katalytický materiál DE_3 . To znamená, že výhodné složení taveniny odpovídá vzorci AB_pC_n , kde $p + n$ je vyšší než 5,4.

Ve výše popsanych, stálých materiálech, tvořících hydrid, které jsou samy o sobě známé, se dosahuje odolnosti proti korozi a elektrochemické stálosti v průběhu velkého množství cyklů nabíjení a vybíjení substitucí a adicí ke generické sloučenině LaNi_5 , což částečně snižuje kapacitu vyráběného článku. To je však možno alespoň částečně překonat vyšší schopností nabíjení, které je tímto způsobem možno dosáhnout.

Katalytickou účinnost pro tvorbu vodíku je možno měřit hustotou proudu J_0 , která je vyšší pro ušlechtilé kovy platina, palladium, rhodium, iridium než pro kobalt, nikl,

wolfram a molybden, jak bylo popsáno v publikaci S. Trasattiho, J. Electroanal. Chem., 39, str. 163 až 184 (1972), a zvláště na obr. 3 a 4 na str. 173 až 175. V důsledku toho je překvapující, že sloučeniny kobaltu a/nebo niklu s wolframem a/nebo molybdenem poskytují alespoň stejně dobré výsledky, a přitom na rozdíl od platiny a palladia netvoří samy o sobě hydridy s vodíkem. V publikaci M. M. Jaksice, Electrochimica Acta, 29 (11), str. 1539 až 1550 (1984) se katalytická účinnost sloučenin typu MoCo_3 , WNi_3 a MoNi_3 připisuje synergickému účinku. Z publikace je zřejmé, že kromě wolframu a molybdenu také hafnium a zirkonium a kromě niklu a kobaltu také železo by měly vytvářet sloučeniny, katalyticky účinné při tvorbě vodíku. Pokud jde o LaNi_5 , bylo pokusy prokázáno, že životnost elektrochemického článku a odolnost elektrochemicky aktivního materiálu proti korozi jsou pro praktické použití zcela nedostatečné.

Použití uvedených katalytických materiálů v elektrochemickém článku a elektrochemicky aktivním materiálu podle vynálezu má tu další výhodu, že se užije malé množství nových prvků. Podle vynálezu je dostatečné přidání malého množství molybdenu a/nebo wolframu a zvýšení množství niklu a/nebo kobaltu relativní k lanthanu a ostatním kovům vzácných zemin.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález je dále blíže vysvětlen v následujícím popisu na příkladech provedení v souvislosti s připojeným výkresem, na němž je znázorněn elektrochemický článek podle vynálezu v částečném řezu.

Příklady provedení vynálezu

Elektrochemický článek, těsně uzavřený proti atmosféře je tvořen krytem 1 z kovu, například nerezavějící oceli, s uzávěrem 2 s otvory pro vodiče 3 a 4. Tyto vodiče 3 a 4 jsou izolovány od krytu 1 a uzávěru 2 prstencem 5 ze syntetické

pryskyřice. Vnější průměr krytu 1 je například 22 mm a jeho výška například 41 mm. Uvnitř krytu 1 je uložena negativní elektroda 6, separátor 7 a kladná elektroda 8 a tyto části jsou obklopeny fólií 9 z elektricky izolující syntetické pryskyřice, například polyvinylchloridu, přičemž celý článek je ve své spodní části uložen na kotouči 10 z elektricky izolačního materiálu, například polyvinylchloridu.

Záporná elektroda 6 je tvořena první intermetalickou sloučeninou, tvořící hydrid, jaká byla výše popsána, a je spojena s vodičem 3. Byla vyrobena roztavením vhodných množství jednotlivých prvků, převedením takto získané intermetalické sloučeniny na prášek a nanesením na nosič s obsahem niklu, například při použití polymerního materiálu, jako polyvinylalkohol. Intermetalická sloučenina může být převáděna na prášek například mletím na velikost částic přibližně 40 μm . Když je článek aktivován opakovanou adsorpcí a desorpcí vodíku je možno velikost částic dále snížit až na 1 až 5 μm .

Kladná elektroda 8 je elektroda z hydroxidu nikelnatého běžného sintrovaného typu, spojená s vodičem 4. Jako elektrolyt je užit 6 N roztok hydroxydu draselného ve vodě. Elektrolyt je absorbován v separátoru 7 a je ve smáčecím styku s elektrochemicky aktivním materiálem obou elektrod. Separátor 7 je ve formě netkané membrány z polyamidových vláken.

Volný prostor pro plyn v článku je přibližně 5 cm^3 . Článek tohoto typu má EMF 1,2 až 1,4 V. Články je možno sestavovat obvyklým způsobem do baterií.

SROVNÁVACÍ PŘÍKLAD A

Elektrochemicky aktivní materiál pro zápornou elektrodu se složením $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Si}_{0,1}$ se připraví smísením uvedených množství různých složek s následným roztavením, zchlazením, mletím a převedením na prášek opakovanou adsorp-

cí a desorpcí vodíku. Vzniklý prášek měl specifický povrch přibližně $0,25 \text{ m}^2/\text{g}$. Pak se vytvoří elektroda a zařadí se do článku.

Nabíjitelnost se stanoví při teplotě 25°C měřením kapacity článku v nabíjecích a vyvíjecích cyklech při rychlosti $2,0 \text{ C}$, což je rychlost, která za 1 hodinu odebere z článku dvojnásobek jeho jmenovité kapacity. Jmenovitá kapacita článku je kapacita při nízké nabíjecí i vybíjecí rychlosti.

Po deseti cyklech nabíjení a vybíjení je nabíjitelnost 30 % maximální hodnoty, po dvaceti cyklech 90 %, po 30 cyklech 100 % a po 300 cyklech 95 %.

Při 0°C je nabíjitelnost po velkém počtu cyklů pouze 50 % hodnoty pro 25°C . V případě, že se rychlost vybíjení zvýší na $3,0 \text{ C}$, je nabíjitelnost při 0°C pouze 35 % hodnoty při 25°C . Hustota proudu J_0 , měřená po více než 100 cyklech při stupni nabití 15 % je 190 mA/g .

SROVNÁVACÍ PŘÍKLAD B

Vyrobí se elektrochemický článek jako ve srovnávacím příkladu A při použití taveniny se složením $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Ni}_{3,0}\text{Co}_{2,4}\text{Si}_{0,1}$. Toto složení je mimo rozmezí pro první intermetalickou sloučeninu s krystalickou strukturou CaCu_5 . Z tohoto důvodu se vytvoří v průběhu chlazení druhá intermetalická sloučenina (druhá fáze) na hranicích mezi částicemi intermetalické sloučeniny. Tato druhá fáze nebo intermetalická sloučenina je tvořena Ni a Co se strukturou přibližně $\text{NiCo}_{2,8}$. Tento materiál, v němž není zadržován žádný vodík působí katalyticky na tvorbu vodíku.

Při pomalém chlazení taveniny se vytváří částice s rozměry 60 až $100 \mu\text{m}$. Při použití hotové elektrody je nabíjitelnost při $3,0 \text{ C}$ a teplotě 0°C 50 % hodnoty při 25°C .

Hustota proudu je 287 mA/g.

Při rychlém zchlazení taveniny se vytvoří krystality s rozměry 10 až 30 μm . V tomto případě je nabíjitelnost při 3,0 C a teplotě 0°C 70 % hodnoty při 25 °C. Hustota proudu je 338 mA/g.

SROVNÁVACÍ PŘÍKLAD C

Elektrochemický článek se vyrobí jako v příkladu A, přičemž složení elektrochemicky aktivního materiálu pro zápornou elektrodu je $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{2,0}\text{Pd}_{0,4}\text{Si}_{0,1}$ a v hotovém článku je nabíjitelnost při 3,0 C a 0 °C vyšší než 90 % hodnoty při 25 °C. Hustota proudu je 500 mA/g.

PŘÍKLAD 1

Elektrochemický článek se vyrobí způsobem podle příkladu A přičemž složení taveniny odpovídá vzorci $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Ni}_3\text{O}_{-x}\text{Mo}_x\text{Co}_{2,4}\text{Si}_{0,1}$. Optimální složení má tato látka v případě, že x má hodnotu přibližně 0,1. Stejně jako ve srovnávacím příkladu B se při zchlazení vytvoří druhá intermetalická sloučenina (druhá fáze). Rozměry eutekticky oddělených částic jsou 1 až 2 μm , průměrný rozměr částic intermetalické sloučeniny s krystalickou strukturou CaCu_5 je 30 μm . Druhá intermetalická sloučenina (druhá fáze) je tvořena MoCo_3 s malým množstvím niklu. Sloučeninu je možno vyjádřit vzorcem $\text{Mo}(\text{Co},\text{Ni})_3$. MoCo_3 a MoNi_3 je možno mísit v širokém rozmezí poměrů, avšak poměr molybdenu ke kobaltu a/nebo niklu vždy musí být poměrně přesně 1 : 3. Stejně jako ve srovnávacím příkladu B je možno ovlivnit rozměr částic rychlostí chlazení.

V případě, že je materiál převáděn na prášek opakovanou adsorpcí a desorpcí vodíku, vytvoří se částice, které mají rozměr přibližně 1 μm . Aby bylo možno dosáhnout dobrého rozdělování katalytického materiálu v elektrochemicky aktivním materiálu je vhodné zchladit taveninu rychle tak, aby

bylo možno získat částice s malým rozměrem částic, s výhodou menším než 30 μm .

V elektrochemickém článku je v tomto případě nabíjitelnost při 3,0 C a teplotě 0°C 90 % hodnoty při 25°C . Hustota proudu je 585 mA/g.

Elektrochemicky aktivní materiál podle tohoto příkladu je dostatečně odolný proti korozi. Po více než 100 cyklech nebití a vybití byla kapacita elektrochemického článku ještě 91 % maximální hodnoty.

PŘÍKLAD 2

Vyrobí se elektrochemický článek podle srovnávacího příkladu A při stejném složení elektrochemicky aktivního materiálu. Po zchlazení taveniny se materiál mele na částice s průměrem přibližně 40 μm . Pak se vytvoří elektrochemickým nanášením vrstva MoNi_3 na povrchu částic. Místo MoNi_3 je možno užít také WNi_3 .

Získané výsledky jsou alespoň tak dobré jako v případě, že se užijí materiály s obsahem palladia 0,4 ve vzorci pro intermetalickou sloučeninu s krystalickou strukturou CaCu_5 .

P A T E N T O V É N Á R O K Y

0 9 V 6 0

1. Elektrochemický článek obsahující zápornou elektrodu jejíž elektrochemicky aktivní materiál sestává z intermetalické sloučeniny, která tvoří s vodíkem hydrid, a která má krystalickou strukturu CaCu_5 , přičemž intermetalická sloučenina má vzorec AB_mC_n , kde $m + n$ je 4,8 až 5,4, n je 0 až 0,6, A je tvořeno směsným kovem nebo jedním nebo více prvky ze skupiny yttria, titanu, hafnia, zirkonia, vápníku, thoria, lanthanu a dalších kovů vzácných zemin, B je tvořeno dvěma nebo více prvky ze skupiny niklu, kobaltu, mědi, železa, a manganu a C je tvořeno jedním nebo více prvky ze skupiny hliníku, chromu a křemíku, a z katalytického materiálu, na jehož povrchu je vodík vysoce elektrochemicky aktivní, vyznačený tím, že katalytický materiál je typu DE_3 , kde D je jeden nebo více prvků ze skupiny chromu, molybdenu a wolframu a E je jeden nebo více prvků ze skupiny niklu a kobaltu.

2. Elektrochemický článek podle nároku 1 vyznačený tím, že katalytický materiál je tvořen druhou intermetalickou sloučeninou, která je sloučenina molybdenu a kobaltu a/nebo niklu vzorce $\text{Mo}(\text{Co}, \text{Ni})_3$.

3. Elektrochemický článek podle nároku 1 nebo 2 vyznačený tím, že katalytický materiál je uložen na hranici částic první intermetalické sloučeniny, mající krystalickou strukturu CaCu_5 .

4. Elektrochemický článek podle nároku 3 vyznačený tím, že první intermetalická sloučenina obsahuje částice o středním rozměru menším než 30 μm .

5. Elektrochemický článek podle nejméně jednoho z nároků 1 až 4 vyznačený tím, že celkové atomové množství prvků zahrnujících yttrium, titan, hafnium a zirkonium v části A první intermetalické sloučeniny je menší než 40% A.

6. Elektrochemický článek podle nároku 5 vyznačený tím, že na jeden gram atom části A je maximální atomové množství pro nikl 3,5, pro kobalt 3,5, pro železo 2,0, pro mangan 1,0 a pro měď 3,5.

7. Elektrochemický článek podle nejméně jednoho z nároků 1 až 6 vyznačený tím, že hodnota n ve vzorci AB_mC_n první intermetalické sloučeniny je nejméně 0,05.

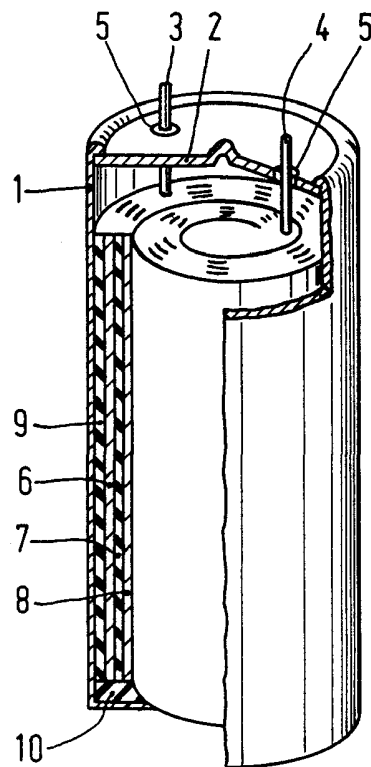
8. Elektrochemický článek podle nároku 7 vyznačený tím, že část C první intermetalické sloučeniny je tvořena jedním nebo více prvky ze skupiny sestávající z hliníku, chromu a křemíku v atomových množstvích 0,05 až 0,6 pro hliník, 0,05 až 0,5 pro chrom a 0,05 až 0,5 pro křemík.

9. Způsob výroby elektrochemicky aktivního materiálu pro zápornou elektrodu elektrochemického článku podle nejméně jednoho z nároků 1 až 8 vyznačený tím, že se první intermetalická sloučenina s krystalickou strukturou $CaCu_5$ mele na prášek a takto vytvořené částice se elektrochemicky opatří vrstvou katalytického materiálu.

10. Způsob výroby elektrochemicky aktivního materiálu pro zápornou elektrodu elektrochemického článku podle nejméně jednoho z nároků 3 až 8 při němž se katalytický materiál ukládá na hranice částic první intermetalické sloučeniny s krystalickou strukturou $CaCu_5$ vyznačený tím, že se nejprve vytvoří nestechiometrická tavenina s obsahem prvků částí A, B a C, přičemž složení této taveniny se volí mimo rozmezí pro existenci sloučeniny vzorce AB_mC_n , přičemž část prvků části B se nahradí jedním nebo více prvky části D, načež se tavenina zchladí za vzniku dvoufázového materiálu, sestávajícího ze sloučeniny s krystalickou strukturou $CaCu_5$ a katalytického materiálu.

11. Způsob podle nároku 10 vyznačený tím, že složení taveniny odpovídá obecnému vzorci AB_pC_n , v němž $p + n$ je větší než 5,4.

1/1



JUDr. Ivan KORECEK

PHN 13030