
Octrooiraad



⑫A **Terinzagelegging** ⑪ **8701778**

Nederland

⑲ **NL**

- ⑤4 **Elektrochemische cel.**
- ⑤1 Int.Cl⁴: H01M 4/04, H01M 4/26.
- ⑦1 Aanvrager: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.
- ⑦4 Gem.: Ir. P.J.P.G. Simons c.s.
Internationaal Octroobureau B.V.
Prof. Holstlaan 6
5656 AA Eindhoven.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8701778.
- ②2 Ingediend 28 juli 1987.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 februari 1989.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven
Elektrochemische cel.

De uitvinding heeft betrekking op een elektrochemische cel, voorzien van ten minste een elektrode uit een drager van poreus metaal waarin een elektrochemisch actief materiaal is gefimpregneerd.

5 De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor de vervaardiging van zo'n elektrochemische cel.

Elektrochemische cellen welke bijvoorbeeld kunnen worden voorzien van een dergelijke elektrode, zijn brandstofcellen en gesloten herlaadbare cellen.

10 In het Amerikaanse octrooischrift US 4217939 wordt een elektrode beschreven, bestaande uit een poreus metaal (metaalschuim of metaalspons) met onderling verbonden poriën, welke zijn gevuld met een elektrochemisch actief materiaal in de vorm van een pasta. De elektrode die bestaat uit nikkelschuim gevuld met een nikkelhydroxide bevattende
15 pasta, is geschikt voor toepassing als positieve elektrode in een herlaadbare cel. De elektrode is uniform gefimpregneerd met het actieve materiaal, waarbij de pasta bijvoorbeeld aan een zijde van het metaalschuim wordt aangebracht en daar vervolgens doorheen wordt gedrukt. Het poreuze metaal is geheel gevuld met elektrochemisch actief
20 materiaal en er is geen vrij metaal aan het oppervlak.

In diverse typen elektrochemische cellen vinden reacties plaats op het grensvlak van een vaste elektrode, een vloeibaar elektrolyt en een aanwezig gas. Dat is bijvoorbeeld het geval in diverse brandstofcellen, maar ook in gesloten herlaadbare cellen. In een
25 gasdichte herlaadbare nikkel-cadmium cel of nikkel-metaalhydride cel vindt zuurstofrecombinatie plaats aan de negatieve elektrode tijdens overladen van de cel. In een nikkel-metaalhydride cel vindt waterstofrecombinatie plaats aan de positieve elektrode tijdens overontladen van de cel. Het is wenselijk dat deze reacties met zo groot
30 mogelijke snelheid verlopen, bij een brandstofcel vanwege de efficiëntie van de cel en bij herlaadbare cellen vanwege de levensduur, uitgedrukt in laad- en ontlaadcycli. Als in een herlaadbare

cel de recombinatiesnelheid bij laden of ontladen onvoldoende is, neemt de druk in de cel toe. Daardoor kan gas (eventueel met elektrolyt) ontsnappen via een veiligheidsventiel, waardoor de levensduur en de capaciteit van de cel afnemen.

5 De uitvinding beoogt een elektrode voor een elektrochemische cel te verschaffen, evenals een werkwijze voor de vervaardiging daarvan, waarbij aan de elektrode gasreacties met grote effectiviteit en snelheid plaatsvinden. De uitvinding beoogt daarbij in het bijzonder een herlaadbare cel te verschaffen met een grote
10 levensduur, wat niet ten koste mag gaan van de initiele capaciteit en de belastbaarheid.

Aan deze opgave wordt volgens de uitvinding voldaan door een elektrochemische cel zoals in de aanhef is beschreven, welke cel verder is gekenmerkt doordat het dragermateriaal van de elektrode
15 patroonmatig is gefmpregneerd, zodanig dat aan het oppervlak van de drager gebieden met vrij metaal aanwezig zijn.

In een geschikte uitvoeringsvorm van de elektrochemische cel volgens de uitvinding bestaat de drager van de elektrode uit een vlakke plaat, welke aan een zijde is gefmpregneerd.

20 Een elektrode met plaatselijk zeer gunstige recombinatie-eigenschappen wordt verkregen als de drager bestaat uit een vlakke plaat, waarbij gebieden aanwezig zijn die aan beide zijden niet gefmpreg zijn. Deze situatie blijft gehandhaafd bij verdere bewerkingen van de elektroden, bijvoorbeeld bij walsen of andere
25 vormgevingsstappen.

Een geschikte eenvoudige werkwijze voor het vervaardigen van een elektrochemische cel volgens de uitvinding is gekenmerkt doordat de elektrode wordt vervaardigd door de drager gedeeltelijk te omwikkelen met een niet-poreus bandvormig materiaal, waarna een elektrochemisch
30 actief materiaal in de vorm van een pasta in de poreuze drager wordt gedrukt, waarna het bandvormige materiaal wordt verwijderd.

De snelheid van de eerder genoemde grensvlak-reacties is onder andere afhankelijk van de grootte van het aanwezige katalytisch oppervlak, dat is het vrije metaaloppervlak van een elektrode dat in
35 contact is met het gas. De hoeveelheid actief materiaal, welke bepalend is voor de capaciteit van de cel, mag daarom niet te groot zijn. Daarnaast is het zo dat, wanneer een cel teveel elektrolyt bevat of

870177B

als het elektrolyt bij voorkeur gebonden wordt door de elektrode, het vrije metaaloppervlak met vloeistof wordt bedekt en daardoor de gasrecombinatiesnelheid sterk wordt verminderd. Bij het ontwerpen van bijvoorbeeld een gasdichte herlaadbare cel moeten compromissen worden
5 gesloten tussen een grote gasrecombinatiesnelheid, een grote belastbaarheid en een grote capaciteit.

Dit vormt in het bijzonder een probleem bij cellen met een nikkel/nikkelhydroxide elektrode als positieve elektrode en een hydridevormende intermetallische verbinding als negatieve elektrode,
10 omdat in een dergelijke cel geen watertransport plaatsvindt tijdens de laad- en ontlaadcyclus. Daardoor ontbreekt een mechanisme dat ervoor zou kunnen zorgen dat elektrolyt periodiek uit de elektroden verdwijnt.

Volgens de uitvinding wordt dit probleem opgelost door een elektrode te vervaardigen met zowel hydrofiele als hydrofobe
15 gebieden. Voor gasrecombinatie zijn poriën nodig waar gas, elektrolyt en metaal met elkaar in contact zijn, en dat is optimaal het geval op plaatsen op een oppervlak met een overgang van hydrofiel naar hydrofoob karakter. Zo zal bijvoorbeeld het bij zuurstofrecombinatie gevormde water niet het vrije, actieve oppervlak bedekken, maar
20 getransporteerd worden naar een hydrofieler gebied.

De uitvinding berust op het construeren van een elektrode welke plaatselijk zeer geschikt is voor gasrecombinatiereacties en op andere plaatsen zich gedraagt als een geschikte elektrode voor een herlaadbare cel. Door het scheiden van deze functies ontstaan betere
25 eigenschappen dan bij een elektrode welke over het gehele oppervlak dezelfde compromis-eigenschappen vertoont. Daarnaast zullen eventuele veranderingen in het hydrofiele karakter van de elektrode tijdens de levensduur van een herlaadbare cel geen of veel minder invloed hebben op de gasrecombinatiesnelheid.

30 De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van uitvoeringsvoorbeelden en aan de hand van een tekening, waarin

Figuur 1 gedeeltelijk in doorsnede en gedeeltelijk in aanzicht een gesloten herlaadbare elektrochemische cel volgens de uitvinding toont,

35 Figuren 2 a en b schematisch een aanzicht en doorsnede tonen van een elektrode voor toepassing in een dergelijke cel, en waarin

Figuur 3 schematisch een aanzicht toont van een

8701778

bijzondere uitvoering van een elektrode voor toepassing in een cel volgens de uitvinding.

Voorbeeld van een herlaadbare cel constructie.

5 De in Figuur 1 getoonde van de lucht afgesloten cel is vervaardigd onder toepassing van een geschikt huis 1 uit metaal zoals roestvrij staal voorzien van een deksel 2 met openingen voor de geleiders 3 en 4. De geleiders zijn door middel van kunststofringen 5 geïsoleerd van de metalen behuizing (1,2). Het huis kan buitenwerks 10 bijvoorbeeld een diameter van 22 mm en een hoogte van 41 mm bezitten. In de ruimte in het huis is aangebracht een wikkel van een negatieve elektrode 6, een separator 7 en een positieve elektrode 8, terwijl het geheel is omgeven door een elektrisch isolerende kunststoffolie 9 bijvoorbeeld uit polyvinylchloride en steunt op een schijf 10 uit 15 elektrisch isolerend materiaal zoals polyvinylchloride.

De negatieve elektrode 6 omvat een hydridevormende intermetallische verbinding en is verbonden met de geleider 3. De hydridevormende verbinding heeft bijvoorbeeld de samenstelling $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$. Andere geschikte hydridevormende 20 verbindingen zijn bijvoorbeeld beschreven in het Amerikaanse octrooi schrift US 4487817. De negatieve elektrode 6 is vervaardigd door geschikte hoeveelheden van de betreffende elementen samen te smelten en de zo gevormde intermetallische verbinding te verpoederen en op een nikkel drager aan te brengen, bijvoorbeeld met behulp van een polymeer 25 bindermateriaal zoals polyvinylalcohol. De pasta bevat bijvoorbeeld 75 gewichts % van de intermetallische verbinding, 24.5 gewichts % water en 0.5 gewichts % polyvinylalcohol.

De positieve elektrode 8 is een nikkelhydroxide elektrode van het conventionele gesinterde type, die is verbonden met de geleider 30 4. Als elektrolyt wordt een 6 N kaliumhydroxide oplossing in water toegepast. De elektrolyt is geabsorbeerd in de separator 7 en staat in bevochtigend contact met het elektrochemisch actieve materiaal van de beide elektrodes. De separator bestaat uit een niet geweven vlies van polyamide vezels.

35 De vrije gasruimte in de cel bedraagt circa 5 cm^3 . Een gesloten cel van dit type heeft een EMK tussen 1.2 en 1.4 V. De cellen volgens de uitvinding kunnen op conventionele wijze tot batterijen, om

8701778

vattende bijvoorbeeld verscheidene in serie geschakelde cellen, worden samengebouwd.

Het is mogelijk om de volgens de uitvinding verbeterde elektrode toe te passen in andere dan de hiervoor beschreven elektrochemische cellen. De cel kan in open verbinding staan met de atmosfeer of van de atmosfeer zijn afgesloten. Een van de atmosfeer afgesloten cel kan voorzien zijn van een ventiel, dat zodanig is gedimensioneerd dat het bij een van tevoren vastgestelde druk in werking treedt.

In een herlaadbare cel van het gesloten type bestaat het elektrochemisch actieve deel van de positieve elektrode bijvoorbeeld uit nikkelhydroxide, zilveroxide of mangaanoxide, waarbij in het algemeen aan nikkelhydroxide om praktische redenen de voorkeur wordt gegeven.

In de cel wordt een elektrolyt toegepast, welke in het algemeen bestaat uit een oplossing van een of meer alkalimetaalhydroxiden, zoals lithiumhydroxide, natriumhydroxide en kaliumhydroxide, met een pH groter dan 7.

De cel kan verder een separator bevatten, die de elektroden elektrisch scheidt, doch ionen- en gastransport toelaat. De separator kan uit kunststofvezels (geweven of niet geweven) bestaan, bijvoorbeeld uit polyamidevezels of polypropyleenvezels, en is bij voorkeur hydrofiel.

De verbetering van een elektrode volgens de uitvinding kan zowel betrekking hebben op de positieve als de negatieve elektrode. In de volgende uitvoeringsvoorbeelden zal een verbetering van de negatieve elektrode worden beschreven.

Uitvoeringsvoorbeeld 1.

Een elektrochemisch actief materiaal voor de negatieve elektrode met de samenstelling $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$ wordt bereid door de benodigde hoeveelheden van de verschillende componenten te mengen, samen te smelten en te verpoederen door herhaalde waterstof adsorptie en -desorptie. Vervolgens wordt dit met waterstof een hydride vormend materiaal gemengd met een binder, bijvoorbeeld polyvinylalcohol, onder vorming van een pasta. In de plaats van polyvinylalcohol kan bijvoorbeeld ook methylcellulose worden toegepast.

Een folie 11 van poreus nikkelmetaal, bijvoorbeeld met een dikte van 1.0 mm, wordt vervolgens aan een zijde 12 geïmpregneerd

870 1778

met de pasta, zodanig dat de andere zijde van de folie 13 vrij blijft van elektrochemisch actief materiaal en dus een vrij metaaloppervlak vertoont, zie Figuur 2 a en b. Dit kan bijvoorbeeld op eenvoudige wijze worden bewerkstelligd door de pasta aan een zijde van de folie op te brengen en in de folie te persen.

De folie wordt vervolgens ingebouwd in een elektrochemische cel, bijvoorbeeld zoals hiervoor beschreven.

Uitvoeringsvoorbeeld 2.

10 Figuur 3 toont een alternatieve uitvoeringsvorm van een negatieve elektrode voor toepassing in een elektrochemische cel volgens de uitvinding. Om een plaatje of folie uit poreus nikkelmetaal wordt spiraalsgewijs een band uit kunststof gewikkeld, bijvoorbeeld met een breedte van 3 mm. Voor dit doel is gebruikelijke, in de handel verkrijg
15 bare plakband geschikt. Daarna wordt de nikkel folie aan beide zijden geïmpregneerd met de in het vorige uitvoeringsvoorbeeld beschreven pasta, door de pasta op de folie te wrijven en het geheel vervolgens te walsen, bijvoorbeeld tot een dikte van 0.5 mm. Hierdoor verkrijgt de folie gebieden 15 welke aan beide zijden zijn geïmpregneerd met elek
20 trochemisch actief materiaal, maar ook gebiedjes 14 welke in het geheel niet geïmpregneerd zijn. Daartussen bevinden zich gebieden 16 welke aan een zijde elektrochemisch actief materiaal bevatten. Vervolgens wordt de kunststof band verwijderd en is de elektrode gereed om te worden ingebouwd in een elektrochemische cel.

25 Voor het vervaardigen van een patroonmatig geïmpregneerde elektrode kunnen ook andere geschikte maskertechnieken of zeefdrukken worden toegepast. Daarbij kan een gevlekt patroon worden gekozen. Ook is het mogelijk om een gestreept patroon te kiezen, bijvoorbeeld horizontaal of verticaal, om gastransport in een gewenste
30 richting te bevorderen.

Aan de volgens dit voorbeeld vervaardigde cel is na 25 laad- en ontlaadcycli vastgesteld dat de druk in de cel 0.15 MPa bedraagt na 24 uur laden, zowel bij een laadsnelheid van 10 % als een laadsnelheid van 20 % van de capaciteit van de cel per uur.

35

Vergelijkingsvoorbeeld, niet volgens de uitvinding.

Een cel wordt vervaardigd op de wijze zoals aangegeven in

870 1778

uitvoeringsvoorbeeld 2, waarbij echter tijdens het impregneren geen band om het poreuze nikkelmetaal is gewikkeld. De elektrode is geheel gelijkmatig impregneerd en vertoont geen vrij metaaloppervlak.

Aan deze niet volgens de uitvinding vervaardigde cel is na 25 laad- en ontladcycli vastgesteld dat de druk in de cel 0.50 en 0.80 MPa bedraagt na 24 uur laden, respectievelijk bij laadsnelheden van 10 % en 20 % van de capaciteit van de cel per uur.

De elektrochemische cellen volgens de uitvinding hebben een hoge capaciteit en belastbaarheid en een lange levensduur, dat wil zeggen, ze kunnen een groot aantal malen worden geladen en ontladen, zonder afname van de bruikbaarheid. In het bijzonder wordt de levensduur nauwelijks in negatieve zin beïnvloed door overladen of overontladen met hoge snelheid.

8701778

Conclusies:

1. Elektrochemische cel voorzien van ten minste een elektrode uit een drager van poreus metaal waarin een elektrochemisch actief materiaal is geïmpregneerd, met het kenmerk, dat de drager patroonmatig is geïmpregneerd, zodanig dat aan het oppervlak van de drager 5 gebieden met vrij metaal aanwezig zijn.
2. Elektrochemische cel volgens conclusie 1, waarbij de drager bestaat uit een vlakke plaat, welke aan een zijde is geïmpregneerd.
3. Elektrochemische cel volgens conclusie 1, waarbij de 10 drager bestaat uit een vlakke plaat, waarbij gebieden aanwezig zijn die aan beide zijden niet geïmpregneerd zijn.
4. Elektrochemische cel volgens conclusie 1, waarbij de geïmpregneerde elektrode de negatieve elektrode van de cel vormt en waarbij het elektrochemisch actieve materiaal een met waterstof een 15 hydride vormende intermetallische verbinding is.
5. Werkwijze voor het vervaardigen van een elektrochemische cel voorzien van ten minste een elektrode uit een drager van poreus metaal waarin een elektrochemisch actief materiaal is geïmpregneerd, met het kenmerk, dat de elektrode wordt vervaardigd door de drager 20 gedeeltelijk te omwikkelen met een niet-poreus bandvormig materiaal, waarna een elektrochemisch actief materiaal in de vorm van een pasta in de poreuze drager wordt gedrukt, waarna het bandvormige materiaal wordt verwijderd.

8701778

1/1

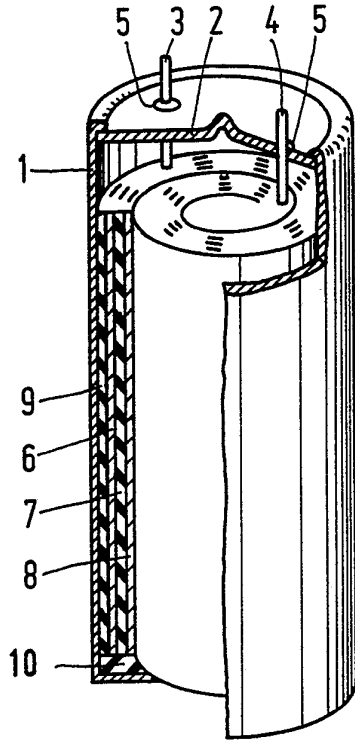


FIG. 1

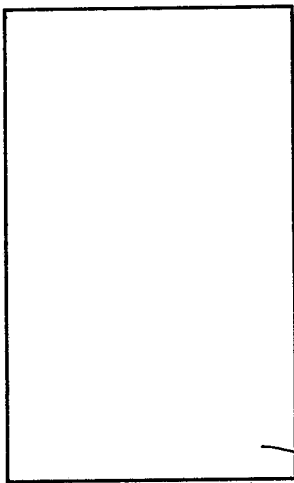


FIG. 2a

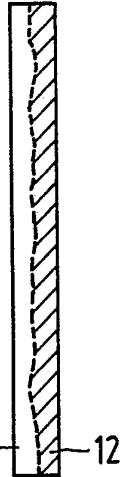


FIG. 2b

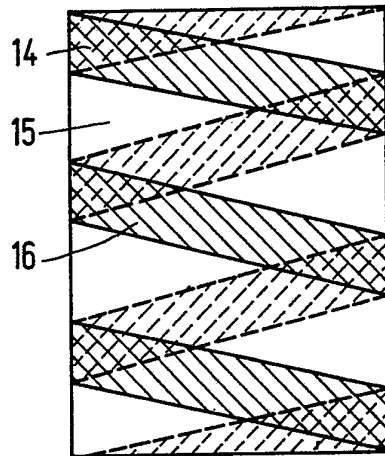


FIG. 3

870 1778

PHN 12205