



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37275 (13) C2

(51) 7 H01M4/46

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

### ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

**(54) НЕВПОРЯДКОВАНИЙ БАГАТОКОМПОНЕНТНИЙ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ВОДНЕПОГЛИНАЛЬНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ MgNi (ВАРІАНТИ), ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ВОДНЕПОГЛИНАЛЬНИЙ АКУМУЛЯТОР З ЦЬОГО МАТЕРІАЛУ, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ MgNi (ВАРІАНТИ) ТА СПОСІБ АКТИВАЦІЇ НІКЕЛЬ-МЕТАЛ-ГІДРИДНОГО НЕГАТИВНОГО ЕЛЕКТРОДНОГО МАТЕРІАЛУ**

(21) 97125745

(22) 07.05.1996

(24) 15.05.2001

(31) 08/436.673

(32) 07.05.1995

(33) US

(86) PCT/US96/08712, 07.05.1996

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Овшинські Стенфорд Р., US, Фетченко Майкл А., US, Рейхман Бенджамін, US, Янг Кво, US, Чао Бенджамін, US, Ім Джун, US

(73) ОВОНІК БЕТТЕРІ КОМПАНІ, ІНК, US

(56) 1. US, патент 5506069.

2. US, патент 5330861.

3. US, патент 4716088.

(57) 1. Невпорядкований багатокомпонентний електрохімічний воднепоглинальний матеріал на основі MgNi складу:

(головний сплав)<sub>a</sub>Mb,

де головний сплав - сплав Mg і Ni у співвідношенні від 1:2 до 2:1,

M являє собою, принаймні, один модифікуючий елемент, вибраний із групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Mm (миш-метал), і Ca;

b - більше 0,5 % ат. і менше 30% ат.,

a + b = 100% ат.,

який відрізняється тим, що додатково містить модифікуючі елементи, вибрані із групи Ce, Pr, Nd, Pd і Pt і, принаймні, 25% об'єму мікроструктури згаданого неупорядкованого електрохімічного воднепоглинального матеріалу на основі MgNi характеризуються проміжним порядком.

2. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що вищезгаданий об'єм мікроструктури матеріалу на основі MgNi містить полікристалічні включення.

3. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що мікроструктура зазначеного матеріалу включає додаткову кількість активних ділянок.

4. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що зазначений матеріал містить порошкоподібні частинки розміром менше 20 мкм.

5. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що зазначені порошкоподібні частинки мають середній розмір 5-38 мкм.

6. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що зазначений матеріал містить комбінацію аморфних ділянок, нанокристалітів розміром від 20 до 50 Å і мікрокристалітів розміром від 50 до 100 Å.

7. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що зазначений матеріал містить кристаліти, які, в основному, є нанокристалітами розміром 50-60 Å і мікрокристалітами розміром 50-100 Å.

8. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що зазначеним, принаймні, одним модифікатором є Co і b= 0,5 - 8,0% ат.

9. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що зазначеним, принаймні, одним модифікатором є Co і Mn.

10. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що зазначене співвідношення Mg і Ni складає 1:1.

11. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що зазначеним матеріалом є матеріал, підданий кислотному травленню.

12. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що зазначений матеріал має форму негативного електрода, підданого кислотному травленню.

13. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що він має склад (головний сплав)<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>,

де b=0,1 - 8,5% ат.;

c=0,1 - 8,5% ат.;

b+c ≥ 0,5% ат.;

a+b+c=100% ат.

14. Електрохімічний матеріал за п.13, який відрізняється тим, що b=2,5 - 5,5% ат. та c= 4,5 - 8,5% ат.

15. Електрохімічний матеріал за п.1, який відрізняється тим, що зазначений матеріал має загальну формулу Mg<sub>52</sub>Ni<sub>39</sub>Co<sub>3</sub>Mn<sub>6</sub>.

16. Невпорядкований багатокомпонентний електрохімічний воднепоглинальний матеріал на основі MgNi, модифікований елементами, вибраними з групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Mm (миш-метал), і Ca, який відрізняється тим, що він має склад:

(Mg<sub>1-x</sub>M<sup>I</sup><sub>x</sub>Ni<sub>1-y-z</sub>CO<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>)<sub>1-a-b-c</sub>M<sup>II</sup><sub>a</sub>M<sup>III</sup><sub>b</sub>M<sup>IV</sup><sub>c</sub>,

де  $x = 0,01 - 6,0\%$  ат.,  
 $y = 0,1 - 8,5$ , краще,  $2,5 - 5,5\%$  ат.;  
 $z = 0,1 - 10$ , краще,  $4,5 - 8,5\%$  ат.;  
 $a = 0,1 - 6\%$  ат.;  
 $b = 0,01 - 2\%$  ат.;  
 $c = 0,01 - 3\%$  ат.;  
 $d = 0,01 - 8\%$  ат.;

додатково містить модифікуючі елементи, вибрані із групи, що складається із Be, Y, B, Bi, In, Sb, La, Ce, Pr, Nd і F, при цьому модифікуючі елементи об'єднані у групи, де:

$M^I$  вибирається із групи, що складається із Ca, Be і Y;

$M^{II}$  вибирається із групи, що складається із V, Ti, Zr, Cr, Al, Fe і Sn;

$M^{III}$  вибирається із групи, що складається із B, Bi, In і Sb;

$M^{IV}$  вибирається із групи, що складається із Cu, Th, Si, Zn, Li, La, Ce, Pr, Nd, Mm і F.

17. Електрохімічний матеріал за п. 16, який **відрізняється** тим, що  $x = 0,1 - 6,0\%$  ат.,  $y = 2,5 - 5,5\%$  ат. та  $z = 4,5 - 8,5\%$  ат.

18. Електрохімічний матеріал за п. 16, який **відрізняється** тим, що вказаним матеріалом є матеріал, підданий кислотному травленню.

19. Електрохімічний матеріал за п. 16, який **відрізняється** тим, що вказаний матеріал має форму негативного електрода, який піддано кислотному травленню.

20. Електрохімічний воднепоглинальний акумулятор, який містить негативний електрод із сплаву, що містить Ni і, принаймні, один модифікуючий елемент, обраний із групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, La і Ca, позитивний електрод і сепаратор, який **відрізняється** тим, що містить негативний електрод із неупорядкованого багатокомпонентного воднепоглинального електрохімічного матеріалу, виконаний із сплаву на основі Mg і Ni у співвідношенні від 1:2 до 2:1, додатково модифікованого, принаймні, одним елементом, обраним із групи, що складається із Cr, V, Ti, Zr, Th, Zn, Li, Cd, Na, Pb, Mm (миш-метал), Ce, Pr, Nd, Pd і Pt, загальна маса згаданого, принаймні, одного модифікуючого елемента складає більше  $0,5\%$  ат. і менше  $30\%$  ат., і, принаймні,  $25\%$  об'єму мікроструктури згаданого неупорядкованого електрохімічного воднепоглинального матеріалу на основі MgNi негативного електрода характеризуються проміжним порядком.

21. Електрохімічний акумулятор за п. 20, який **відрізняється** тим, що вищезазначений об'єм мікроструктури неупорядкованого багатокомпонентного воднепоглинального електрохімічного матеріалу негативного електрода додатково містить полікристалічні включення.

22. Електрохімічний акумулятор за п. 20, який **відрізняється** тим, що мікроструктура зазначеного неупорядкованого матеріалу на основі MgNi негативного електрода включає додаткову кількість активних ділянок.

23. Електрохімічний акумулятор за п. 20, який **відрізняється** тим, що зазначений неупорядкований електрохімічний матеріал на основі MgNi негативного електрода містить порошкоподібні частинки розміром менше  $38\text{ мкм}$ .

24. Електрохімічний акумулятор за п. 20, який **відрізняється** тим, що згаданий неупорядкований

електрохімічний воднепоглинальний матеріал на основі MgNi негативного електрода містить порошкоподібні частинки розміром у середньому  $5 - 38\text{ мкм}$ .

25. Електрохімічний акумулятор за п. 20, який **відрізняється** тим, що згаданий неупорядкований електрохімічний матеріал на основі MgNi негативного електрода містить комбінацію аморфних ділянок, нанокристалітів розміром  $20 - 50\text{ Å}$  і мікрокристалітів розміром  $50 - 100\text{ Å}$ .

26. Електрохімічний акумулятор за п. 20, який **відрізняється** тим, що згаданий неупорядкований електрохімічний воднепоглинальний електрохімічний матеріал на основі MgNi негативного електрода містить кристаліти, які є, в основному, нанокристалітами розміром  $20 - 50\text{ Å}$  і мікрокристалітами розміром  $50 - 100\text{ Å}$ .

27. Спосіб одержання неупорядкованого багатокомпонентного електрохімічного воднепоглинального матеріалу на основі MgNi, що включає швидке тверднення сплаву Mg і Ni у співвідношенні від 1:2 до 2:1, модифікованого з використанням, принаймні, одного модифікуючого елемента, обраного із групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Mm (миш-метал), і Ca, де загальна маса зазначеного, принаймні, одного модифікуючого елемента складає більше  $0,5\%$  ат. і менше  $30\%$  ат., який **відрізняється** тим, що одержують сплав, який додатково містить модифікуючі елементи, обрані із групи Ce, Pr, Nd, Pd і Pt і здійснюють механічне сплавлення порошкоподібних частинок швидко затверділого сплаву, сформованого з розплаву, при цьому, принаймні,  $25\%$  ат. мікроструктури швидко затверділого та механічно сплавленого сплаву характеризуються проміжним порядком.

28. Спосіб за п. 27, який **відрізняється** тим, що одержують матеріал з додатковим вмістом об'ємної фракції мікроструктури, яка характеризується полікристалічними включеннями.

29. Спосіб за п. 27, який **відрізняється** тим, що зазначену стадію швидкого тверднення здійснюють з використанням формування з розплаву.

30. Спосіб за п. 27, який **відрізняється** тим, що після швидкого тверднення і механічного сплавлення додатково піддають сплав травленню з використанням кислотного агента.

31. Спосіб за п. 27, який **відрізняється** тим, що після швидкого тверднення і механічного сплавлення додатково піддають сплав термічному відпалу.

32. Спосіб за п. 27, який **відрізняється** тим, що після швидкого тверднення і механічного сплавлення додатково формують сплав у негативний електрод і піддають сплав травленню.

33. Спосіб за п. 27, який **відрізняється** тим, що після швидкого тверднення і механічного сплавлення формують сплав у негативний електрод і піддають сплав термічному відпалу.

34. Спосіб за п. 27, який **відрізняється** тим, що одержують сплав, який містить порошкоподібні частинки розміром менше  $20\text{ мкм}$ .

35. Спосіб за п. 27, який **відрізняється** тим, що одержують сплав, який містить порошкоподібні частинки розміром у середньому  $5 - 38\text{ мкм}$ .

36. Спосіб за п.27, який **відрізняється** тим, що одержують сплав, який містить комбінацію аморфних ділянок, нанокристалітів розміром 20-50 Å і мікрокристалітів розміром 50 - 100 Å.

37. Спосіб за п.27, який **відрізняється** тим, що одержують сплав, що містить кристаліти, які є, в основному, нанокристалітами розміром 20 - 50 Å і мікрокристалітами розміром 50 - 100 Å.

38. Спосіб одержання невпорядкованого багатокомпонентного електрохімічного воднепоглинального матеріалу на основі MgNi, який включає швидке тверднення сплаву Mg і Ni у співвідношенні від 1:2 до 2:1, модифікованого з використанням, принаймні, одного модифікуючого елемента, обраного із групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Mm (миш-метал), і Ca, де загальна маса зазначеного, принаймні, одного модифікуючого елемента складає більше 0,5% ат. і менше 30% ат., який **відрізняється** тим, що одержують сплав, який додатково містить модифікуючі елементи, обрані із групи Ce, Pr, Nd, Pd і Pt, і, принаймні, 25% ат. мікроструктури швидко затверділого сплаву характеризуються проміжним порядком.

39. Спосіб за п.38, який **відрізняється** тим, що одержують матеріал з додатковим вмістом об'ємної фракції мікроструктури, яка включає полікристалічні включення.

40. Спосіб за п.38, який **відрізняється** тим, що швидке тверднення здійснюють шляхом формування з розплаву.

41. Спосіб за п.38, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію травлення швидко затверділого сплаву з використанням кислотного агента.

42. Спосіб за п.38, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію термічного відпалу швидко затверділого сплаву.

43. Спосіб за п.38, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію травлення швидко затверділого сплаву після того, як він був сформований у негативний електрод.

44. Спосіб по п.38, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію термічного відпалу швидко затверділого сплаву після того, як він був сформований у негативний електрод.

45. Спосіб по п.38, який **відрізняється** тим, що одержують швидко затверділий сплав, який містить порошкоподібні частинки, що мають розмір менше 38 мкм.

46. Спосіб по п.38, який **відрізняється** тим, що одержують швидко затверділий сплав, який містить порошкоподібні частинки розміром у середньому 5-38 мкм.

47. Спосіб по п.38, який **відрізняється** тим, що одержують швидко затверділий сплав, який містить комбінацію аморфних ділянок, нанокристалітів розміром 20 - 50 Å і мікрокристалітів розміром 50 - 100 Å.

48. Спосіб по п.38, який **відрізняється** тим, що одержують сплав, що містить кристаліти, які є, в основному, нанокристалітами розміром 20 - 50 Å і мікрокристалітами розміром 50 - 100 Å.

49. Спосіб одержання невпорядкованого багатокомпонентного електрохімічного воднепоглинального матеріалу на основі MgNi, який включає одержання

сплаву Mg і Ni у співвідношенні від 1:2 до 2:1, модифікованого з використанням, принаймні, одного модифікуючого елемента, обраного із групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Mm (миш-метал), і Ca, де загальна маса зазначеного, принаймні, одного модифікуючого елемента складає більше 0,5% ат. і менше 30% ат., який **відрізняється** тим, що одержують сплав, який додатково містить модифікуючі елементи, вибрані із групи Ce, Pr, Nd, Pd і Pt, і здійснюють механічне сплавлення сплаву, при цьому, принаймні, 25% ат. мікроструктури механічного сплавленого сплаву характеризуються проміжним порядком.

50. Спосіб по п. 49, який **відрізняється** тим, що одержують матеріал з додатковим вмістом об'ємної фракції мікроструктури, яка характеризується полікристалічними включеннями.

51. Спосіб за п.49, який **відрізняється** тим, що зазначену стадію механічного сплавлення здійснюють з використанням атритора.

52. Спосіб за п.49, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію травлення механічно сплавленого сплаву з використанням кислотного агента.

53. Спосіб за п.49, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію термічного відпалу механічно сплавленого сплаву.

54. Спосіб за п.49, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію травлення механічно сплавленого порошку після того, як зазначений сплав був сформований у негативний електрод.

55. Спосіб за п.49, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію термічного відпалу механічно сплавленого сплаву з використанням кислотного агента після того, як зазначений сплав був сформований у негативний електрод.

56. Спосіб за п.49, який **відрізняється** тим, що одержують механічно сплавлений сплав, який містить порошкоподібні частинки розміром менше 38 мкм.

57. Спосіб за п.49, який **відрізняється** тим, що одержують механічно сплавлений сплав, який містить порошкоподібні частинки розміром у середньому 5-38 мкм.

58. Спосіб за п.49, який **відрізняється** тим, що одержують механічно сплавлений сплав, який містить комбінацію аморфних ділянок, нанокристалітів розміром 20 - 50 Å і мікрокристалітів розміром 50 - 100 Å.

59. Спосіб за п.49, який **відрізняється** тим, що одержують механічно сплавлений сплав, який містить кристаліти, які є, в основному, нанокристалітами розміром 20 - 50 Å і мікрокристалітами розміром 50 - 100 Å.

60. Спосіб за п.59, який **відрізняється** тим, що електродний матеріал вибирають із групи, що складається з матеріалів на основі LaNi<sub>5</sub>, матеріалів на основі TiNi та матеріалів на основі MgNi.

61. Спосіб активації нікель-метал-гідридного негативного електродного матеріалу Овонік шляхом травлення активуючим агентом, який **відрізняється** тим, що для травлення електродного матеріалу використовують як активуючий агент кислотний агент для регулювання мікрошпаристості оксидної поверхні.

Винахід стосується електрохімічних воднепоглинальних сплавів та акумуляторів, що використовують ці сплави.

Більш конкретно, винахід стосується нікель-метал-гідридних (Ni-MH) акумуляторів і акумуляторних батарей, що мають негативні електроди, одержані з неупорядкованих електрохімічних воднепоглинальних сплавів на основі MgNi, крім зниженої вартості акумулятори, у які входять сплави відповідно до винаходу, мають робочі електрохімічні характеристики, що є такими ж або кращими, ніж у відомих акумуляторів, що використовують воднепоглинальні сплави, причому такі робочі електрохімічні характеристики включають термін служби, зберігання заряду, низьку температуру, щільність енергії та, особливо, високу спроможність до акумуляції. Інший варіант винаходу стосується приватного одержання і визначення характеристик хімічно і структурно модифікованих MgNi-сплавів, що забезпечують помітне поліпшення спроможності до акумуляції, а також інших робочих електрохімічних характеристик.

У лужних акумуляторах маса і компактність мають важливе значення. Перевагою лужних акумуляторів є також тривалий термін експлуатації без необхідності періодичного обслуговування. Лужні акумулятори використовуються в численних пристроях-споживачах, таких як портативний комп'ютер, відеокамери та стільникові телефони. Вони часто виконуються у вигляді герметичного блока живлення, який конструюють як невід'ємну частину конкретного пристрою. Лужні акумулятори можуть бути також виконані у вигляді великих батарей, що можуть застосовуватися, наприклад, у промисловості, в аерокосмічній техніці та електротранспорті.

Більш трьох десятиліть практично кожний виготовлювач акумуляторних батарей у світі вивчав технологію NiMH акумуляторних батарей, але промислова акумуляторна батарея цього типу не існувала до публікації патенту США № 4623597, в якому розглянуті головні і фундаментальні принципи по створенню акумуляторного матеріалу. Стенфорд Р. Овшинський - один з авторів цього винаходу, що стосується до нових та таких, що принципово відрізняються, електрохімічних електродних матеріалів. Як передбачено Овшинським, спірання на прості відносно чисті сполучення була головною хібною існуючі техніки. Було показано, що відносно чисті кристалічні сполучення мають низьку концентрацію ділянок, що поглинають водень, тип доступних активних ділянок був випадковим, і вони не стосувалися маси матеріалу. Таким чином, було встановлено, що ефективність поглинання водню та наступного вивільнення водню з утворенням води є поганою. У результаті застосування своїх фундаментальних принципів неупорядкованості електрохімічного поглинання водню Овшинський докорінно відійшов від традиційної наукової думки і створив неупорядкований матеріал, що має міцове упорядковане оточення, де вся маса матеріалу була забезпечена каталітично активними ділянками, що поглинають водень, а також іншими ділянками, що забезпечували необхідне термодинамічне поглинання і вивільнення, необхідні для електрохімічної активності.

Ближній, або місцевий, порядок розроблений у патенті США № 4520039 (Овшинський), озаглавленому «Compositionally Varied Materials and Method for Synthesizing the Materials» («Композиційне різноманітні матеріали та спосіб синтезування матеріалів»), зміст якого приводиться як посилання. У даному патенті вказується, що неупорядковані матеріали не потребують ніякого періодичного місцевого порядку, і що можливо просторове й орієнтоване розміщення однакових або різноманітних атомів або груп атомів із такою підвищеною точністю і регулюванням місцевих конфігурацій, що можна одержати кількісно нові явища. Крім того, у цьому патенті зазначено, що немає необхідності обмежувати використовувані атоми атомами з «d-зв'язком» або «f-зв'язком», вони можуть бути будь-яким атомом, в якого регульовані аспекти взаємодії з місцевим оточенням та/або орбітальне перекривання грають значну роль фізично, електронно або хімічно, так що вони впливають на фізичні властивості, а звідси на функції матеріалів. Елементи цих матеріалів мають різноманіття можливостей сполучення завдяки багатоспрямованості d-орбіталей. Багатоспрямованість («ефект їжака») d-орбіталей забезпечує величезне збільшення концентрації, а звідси активності ділянок поглинання. Ця технологія дає в результаті синтезування нових матеріалів, що є неупорядкованими одночасно в декількох різноманітних відношеннях.

Овшинський раніше вже довів, що число ділянок поверхні може бути значно збільшене при одержанні аморфної плівки, у котрій її маса схожа на поверхню бажаних відносно чистих матеріалів. Овшинський також використовує численні елементи для забезпечення додаткового сполучення і місцевого навоколишнього порядку, що дозволяє матеріалу набути необхідних електрохімічних характеристик. У роботі Овшинського «Principles and Applications of Amorphicity. Structural Change, and Optical Information Encoding, 42 Journal De Physique at C4-1096 (Octobre 1981)» показано:

«Аморфність є загальним терміном, що стосується відсутності підтвердження за допомогою дифракції рентгенівських променів наявності періодичності дальнього порядку, і не є достатньою характеристикою матеріалу. Для розуміння аморфних матеріалів необхідно враховувати декілька важливих чинників: тип хімічного зв'язку, число зв'язків, генерованих місцевим порядком, тобто його координатію, і вплив усього місцевого оточення, як хімічного, так і геометричного, при одержанні різноманітних конфігурацій. Аморфність не визначається випадковим упакуванням атомів, аналізованих як жорсткі сфери, або тільки аморфним твердим станом «хазяїна» із хаотично забитими атомами. Аморфні матеріали повинні розтягатися як такі, що складаються з взаємодіючої матриці, електронні конфігурації якої генеруються силами вільної енергії, і вони можуть, зокрема, визначатися хімічною природою і координатією складових атомів. З використанням багатоорбітальних елементів і різноманітних способів одержання можна «перехитрити» звичайні релаксації, що відбивають рівноважні умови, і завдяки трьом ступеням свободи аморфного стану

одержати цілком нові типи аморфних матеріалів - хімічно модифіковані матеріали...»

Оскільки аморфність розумілась як спосіб введення ділянок поверхні в плівку, можна було одержати «невпорядкованість», що візьме до уваги цілий спектр явищ, таких як шпаристість, топологія, кристаліти, характеристики ділянок і відстані між ділянками. Таким чином, замість того, щоб займатися пошуком змін матеріалу, що дали б упорядковані матеріали, які мають максимальне число випадкових поверхневих зв'язків та поверхневих нерегулярностей, Овшинський та його група при ECD (Energy Conversion Devices) почали конструювати «невпорядковані» матеріали, де бажані нерегулярності були зроблені спеціально. Дивись патент США № 4623597, опис якого наводиться як посилання.

Термін «невпорядкований», у тому значенні, як він використаний тут стосовно електрохімічних електродних матеріалів, відповідає такому, використовуваному в літературі значенню цього терміна:

«Невпорядкований» напівпровідник може існувати в декількох структурних станах. Цей структурний чинник складає нову відмінність, по якій можуть контролюватися фізичні властивості матеріалу. Крім того, структурна неупорядкованість відкриває можливість одержання в метастабільному стані нових композицій і сумішей, що перевищують межі термодинамічної рівноваги. Проте, ми відзначаємо таке як додаткову відмінну характеристику. У багатьох неупорядкованих [матеріалах]... можна регулювати параметр ближнього порядку і тому домогтися різних змін у фізичних властивостях цих матеріалів, включаючи форсування нових координаційних чисел елементів... » (дивись S.R.Ovshinsky, The Shape of Disorder, 32 Journal of Non-Crystalline Solids at 22 (1979) (виділене додано).

«Ближній порядок цих неупорядкованих матеріалів додатково пояснюється в роботі Ovshinsky, The Chemical Basis of Amorphicity Structure and Function, 26:8-9, Rev. Roum. Phys. at 893-903 (1981):

«Ближній порядок не зберігається... Дійсно, коли симетрія кристалів порушується, стає неможливим зберегти той же ближній порядок. Причиною цього є те, що ближній порядок визначається силовими полями електронних орбіталей, тому оточення повинно докорінно різнитися у відповідних кристалічному й аморфному станах. Іншими словами, є взаємодія місцевих хімічних зв'язків із їхнім навколишнім середовищем, що визначає електричні, хімічні і фізичні властивості матеріалу, і вони ніколи не можуть бути такими в аморфних матеріалах, якими вони є в кристалічних матеріалах... Орбітальні співвідношення, що можуть існувати у тривимірному просторі в аморфних матеріалах, але не в кристалічних матеріалах, є базою для нових конфігурацій, багато з яких є по суті антикристалічними по природі. Перекручування зв'язків і зсув атомів можуть бути адекватною причиною, що обумовлює аморфність в однокомпонентних матеріалах. Але для достатнього розуміння аморфності необхідно знати, що тривимірні співвідношення, властиві аморфному стану, за-

мість цього є такими, що генерують внутрішню топологію, несумісну з трансляційною симетрією кристалічної решітки... Що важливо в аморфному стані, це те, що можна одержати необмежене число матеріалів, що не мають ніяких кристалічних відповідних частин, і які навіть є подібними в першу чергу по хімічному складу. Просторові й енергетичні взаємовідносини цих атомів можуть бути цілком різноманітними в аморфній і кристалічній формах, навіть якщо їхні хімічні елементи можуть бути тими ж самими.»

На основі цих принципів неупорядкованих матеріалів, описаних вище, були створені три сімейства надзвичайно ефективних електрохімічних матеріалів, що поглинають водень, для негативного електрода. Ці сімейства матеріалів для негативного електрода, окремо і разом, будуть далі називатися «Овонік». Одним із сімейств є негативні електродні матеріали типу  $\text{LaNi}_5$ , що нещодавно були інтенсивно модифіковані шляхом введення рідкоземельних елементів, таких як Ce, Pr і Nd, і інших металів, таких як Mn, Al і Co, із перетворенням у неупорядковані багатокомпонентні сплави, тобто «Овонік». Другим з цих сімейств є негативні електродні матеріали типу  $\text{TiNi}$ , що були введені і розроблені при визначенні об'єкта винаходу й інтенсивно модифіковані шляхом введення перехідних металів, таких як Zr і V, і інших елементів металів, що модифікують, таких як Mn, Cr, Al, Fe і т. д., з одержанням неупорядкованих багатокомпонентних сплавів, тобто «Овонік». Третім із цих сімейств є неупорядковані багатокомпонентні негативні електродні матеріали типу  $\text{MgNi}$ , описані тут.

На основі принципів, викладених у патенті США № 4623597 (Овшинський), активні матеріали Овонік типу  $\text{Ti-V-Zr-Ni}$  розглядаються в патенті США № 4551400, опис якого приводиться як посилання. Це друге сімейство матеріалів Овонік зворотно утворить гідриди для того, щоб берегти водень. Всі матеріали, використані в патенті США № 4551400, використовують склад  $\text{Ti-V-Ni}$ , де, принаймні, Ti, V і Ni присутні, принаймні з одним або більш із Cr, Zr і Al. Матеріали патенту США № 4551400 є звичайно багатофазними полікристалічними матеріалами, які можуть містити (але не обмежуються цим) одну або більш фаз матеріалу  $\text{Ti-V-Zr-Ni}$  із кристалічними структурами типу  $\text{C}_{14}$  і  $\text{C}_{15}$ . Інші сплави Овонік типу  $\text{Ti-V-Zr-Ni}$  описуються в патенті США № 4728586, озглавленому «Enhanced Charge Retention Electrochemical Hydrogen Storage Alloys and an Enhanced Charge Retention Electrochemical Cell», опис якого приводиться як посилання.

Характерна шорсткість поверхні на межі поділу метал/електроліт є результатом неупорядкованої природи матеріалу, як показано в патенті США № 4716088, опис якого приводиться як посилання. Оскільки всі складові елементи, а також багато сплавів і їхні фази присутні в металі, вони також подані на поверхнях і в тріщинах, що утворюється на поверхні поділу метал/електроліт. Таким чином, характерна поверхнева шорсткість описується взаємодією фізичних і хімічних властивостей матричних металів, а також сплавів і кристалографічних фаз сплавів у лужному середовищі. Мікроскопічні хімічні, фізичні і кристалографічні па-

раметри окремих фаз у матеріалі сплаву, що поглинає водень, є важливими у визначенні його макроскопічних електрохімічних характеристик.

Крім фізичної природи шорсткої поверхні, спостерігалось, що сплави типу V-Ti-Zr-Ni ринуться досягти стійкого стану поверхні і гранулометричного складу. Цей стійкий стан поверхні характеризується відносно високою концентрацією металевого нікелю. Ці спостереження співпадають з відносно високою швидкістю видалення шляхом осадження оксидів титану і цирконію з поверхні і набагато більш низькою швидкістю розчинення нікелю. Поверхня, що утворюється, має більш високу концентрацію нікелю, чим очікувалося від складу головної маси негативного електрода, що поглинає водень. Нікель у металевому стані є електропровідним і каталітичним, надаючи ці властивості поверхні. У результаті поверхня негативного електрода, що поглинає водень, є більш каталітичною і провідною, чим якби поверхня містила більш високу концентрацію оксидів, що не проводять.

Поверхня негативного електрода, що має провідний і каталітичний компонент - металевий нікель, взаємодіє з метал-гібридними сплавами у каталізуванні стадій зарядних і розрядних електрохімічних реакцій, а також викликає швидку газову рекомбінацію.

Незважаючи на виняткові електрохімічні характеристики, забезпечувані тепер матеріалами Овонік, високо неупорядкованими нікель-метал-гібридними системами (що мають подвоєну спроможність поглинання водню, у порівнянні із системами NiCd), споживачі потребують ще більшого часу роботи і підвищення характеристик потужності таких акумуляторних систем. Ніяка система акумуляторних батарей не може задовольнити ці постійно зростаючі вимоги. Отже, є потреба в акумуляторній системі, що має ультрависоку ємність, тривале зберігання заряду, подачу високої потужності, великий термін служби при циклічній роботі, прийнятну вартість.

Найбільш близьким до електрохімічного воднепоглинального матеріалу і способу його одержання є електрохімічний воднепоглинальний матеріал на основі MgNi складу:

(головний сплав)<sub>a</sub>Mb,

де (головний сплав) - сплав Mg і Ni у співвідношенні від 1:2 до 2:1;

M представляє, принаймні, один модифікуючий елемент, обраний із групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Mm (миш-метал), і Ca;

b - більше 0,5 % ат. і менше 30% ат.,

a + b = 100% ат.

Одержують зазначений сплав шляхом швидкого тверднення, такого як струминне лиття, формування з розплаву, газове розпилення, ультразвукове розпилення, відцентрове розпилення та планарне лиття (див. патент США5506069).

Найбільш близьким до електрохімічного акумулятора є акумулятор, який містить негативний електрод із сплаву, що містить Ni і, принаймні, один модифікуючий елемент, обраний із групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, La і Ca, позитивний електрод і сепаратор (див. патент США 5330861).

Найбільш близьким до способу активації нікель-метал-гібридного негативного електродного матеріалу є спосіб активації негативного електродного матеріалу шляхом контактування його із активуючим агентом, яким є лужний або електрохімічний матеріал (див. патент США 4716088).

Для того, щоб задовольнити запити споживачів із використанням принципів неупорядкованості були розроблені негативні електродні матеріали на основі MgNi із низькою вартістю і високою ємністю даного винаходу.

Об'єктом винаходу є створення неупорядкованих багатокомпонентних матеріалів сплавів, способи їх одержання, електрохімічний акумулятор, який включає негативний електрод із цих матеріалів та спосіб активації негативного електродного матеріалу, заявлені й описані нижче, як такі, що містять значну об'ємну фракцію аморфної, нанокристалічної і/або мікрокристалічної мікроструктури, яка далі називається терміном мікроструктура «проміжного порядку». Фахівцю повинно бути зрозуміло, що нанокристаліти звичайно мають розмір біля 10-50 Å та, більш конкретно, 20-50 Å. Читач повинний розуміти, що кристаліти розміром у межах 10-50 Å проявляють спеціальні характеристики завдяки унікальній топології, відношенню площі поверхні до об'єму, незвичним конфігураціям зв'язків і збільшеного числа активних ділянок. Повинно бути зрозуміло, як більш докладно показано далі, що об'ємна фракція мікроструктури матеріалів сплавів для негативного електрода може також містити значні полікристалічні включення, проте, електрохімічні характеристики електрода будуть залежати від об'ємної фракції цих полікристалічних включень.

В основу групи винаходів поставлені задачі:

1. У неупорядкованих багатокомпонентних електрохімічних воднепоглинальних матеріалах на основі MgNi шляхом підбору типу і кількості модифікуючих елементів забезпечити стабілізування Mg і задовільний баланс пасиваційно-корозійних характеристик одержуваного сплаву.

2. У способах одержання вищезазначених сплавів шляхом використання комбінації і послідовності технологічних операцій формування сплавів забезпечити одержання значної об'ємної фракції, що має проміжний порядок і високу спроможність поглинання водню.

3. В електрохімічних акумуляторах шляхом використання негативного електрода із вищезазначених сплавів забезпечити одержання стійкого до отруєння електрода з низьким саморозрядом і високою довговічністю при зберіганні, а також поліпшення інших робочих електрохімічних характеристик.

4. У способі активації нікель-метал-гібридного електродного матеріалу шляхом обробки кислотним агентом забезпечити регулювання мікрошпаристості оксидної поверхні.

Технічний результат досягається тим, що неупорядкований багатокомпонентний воднепоглинальний електрохімічний матеріал на основі MgNi складу:

(головний сплав)<sub>a</sub>Mb,

де (головний сплав) - сплав Mg і Ni у співвідношенні від 1:2 до 2:1;

М представляє, принаймні, один модифікуючий елемент, обраний із групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Mm (миш-метал), і Ca;

b - більше 0,5 % ат. і менше 30% ат., найкраще, 5-15% ат.;

a + b = 100% ат.,

згідно винаходу додатково містить модифікуючі елементи, обрані із групи Ce, Pr, Nd, Pd і Pt і, принаймні, 25% об'єму мікроструктури згаданого неупорядкованого електрохімічного воднепоглинального матеріалу на основі MgNi характеризується проміжним порядком. Інші мікроструктури частини полікристалітів також можуть бути присутні. До того ж порошкоподібні частки цих матеріалів мають розмір від 1 до 75 мкм, найкраще, 5-38 мкм.

Технічний результат досягається також тим, що неупорядкований багатокомпонентний електрохімічний воднепоглинальний матеріал на основі MgNi, модифікований елементами, обраними з групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Mm (миш-метал), і Ca, згідно винаходу має склад:



де x - 0,01 - 6,0% ат.;

y - 0,1 - 8,5, краще, 2,5 - 5,5% ат.;

z - 0,1 - 10, краще, 4,5-8,5% ат.;

a - 0,1 - 6% ат.;

b - 0,01 - 2% ат.;

c - 0,01 - 3% ат.;

d - 0,01 - 8% ат.,

додатково містить модифікуючі елементи, обрані із групи, що складається із Be, Y, B, Bi, In, Sb, La, Ce, Pr, Nd і F, при цьому модифікуючі елементи об'єднані у групи, де:

M<sup>I</sup> вибирається із групи, що складається із Ca, Be і Y;

M<sup>II</sup> вибирається із групи, що складається із V, Ti, Zr, Cr, Al, Fe і Sn;

M<sup>III</sup> вибирається із групи, що складається із B, Bi, In і Sb; та

M<sup>V</sup> вибирається із групи, що складається із Cu, Th, Si, Zn, Li, La, Ce, Pr, Nd, Mm і F.

Технічний результат досягається також тим, що електрохімічний воднепоглинальний акумулятор, який містить негативний електрод із сплаву, що містить Ni і, принаймні, один модифікуючий елемент, обраний із групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, La і Ca, позитивний електрод і сепаратор, згідно винаходу містить негативний електрод із неупорядкованого багатокомпонентного воднепоглинального електрохімічного матеріалу, виконаний із сплаву на основі Mg і Ni у співвідношенні від 1:2 до 2:1, додатково модифікованого, принаймні, одним елементом, обраним із групи, що складається із Cr, V, Ti, Zr, Th, Zn, Li, Cd, Na, Pb, Mm (миш-метал), Ce, Pr, Nd, Pd і Pt, загальна маса згаданого, принаймні, одного модифікуючого елемента складає більше 0,5% ат. і менше 30% ат., і, принаймні, 25% об'єму мікроструктури згаданого неупорядкованого електрохімічного воднепоглинального матеріалу на основі MgNi негативного електрода характеризується проміжним порядком.

Технічний результат досягається також тим, що спосіб одержання неупорядкованого багатокомпонентного електрохімічного воднепоглинального матеріалу на основі MgNi, що включає швидке тверднення сплаву Mg і Ni у співвідношенні від 1:2 до 2:1, модифікованого з використанням, принаймні, одного модифікуючого елемента, обраного із групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Mm (миш-метал), і Ca, де загальна маса зазначеного, принаймні, одного модифікуючого елемента складає більше 0,5% ат. і менше 30% ат., згідно з винаходом одержують сплав, який додатково містить модифікувальні елементи, обрані із групи Ce, Pr, Nd, Pd і Pt і здійснюють механічне сплавлення порошкоподібних часток швидко затверділого сплаву, сформованого з розплаву, при цьому принаймні, 25% ат. мікроструктури швидко затверділого та механічного сплавленого сплаву характеризується проміжним порядком.

Технічний результат досягається також тим, що спосіб одержання неупорядкованого багатокомпонентного електрохімічного воднепоглинального матеріалу на основі MgNi, який включає швидке тверднення сплаву Mg і Ni у співвідношенні від 1:2 до 2:1, модифікованого з використанням, принаймні, одного модифікуючого елемента, обраного із групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Mm (миш-метал), і Ca, де загальна маса зазначеного, принаймні, одного модифікувального елемента складає більше 0,5% ат. і менше 30% ат., згідно винаходу, одержують сплав, який додатково містить модифікуючі елементи, обрані із групи Ce, Pr, Nd, Pd і Pt, і, принаймні, 25% ат. мікроструктури швидко затверділого сплаву характеризується проміжним порядком.

Технічний результат досягається також тим, що спосіб одержання неупорядкованого багатокомпонентного електрохімічного воднепоглинального матеріалу на основі MgNi, який включає сплав Mg і Ni у співвідношенні від 1:2 до 2:1, модифікованого з використанням, принаймні, одного модифікуючого елемента, обраного із групи, що складається із Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Mm (миш-метал), і Ca, де загальна маса зазначеного, принаймні, одного модифікувального елемента складає більше 0,5% ат. і менше 30% ат., згідно винаходу одержують сплав, який додатково містить модифікувальні елементи, обрані із групи Ce, Pr, Nd, Pd і Pt, і здійснюють механічне сплавлення сплаву, при цьому, принаймні, 25% ат. мікроструктури механічного сплавленого сплаву характеризується проміжним порядком.

Швидко затверділий сплав, що сприяє нерівноважній структурі, може бути потім механічно сплавлений і/або термічно відпалений з одержанням мікроструктури, що включає значну об'ємну фракцію, що характеризується проміжним порядком, що має кристаліти розміром порядку приблизно 20 - 50 Å. З використанням "багатонасадкового" підходу, описаного далі, ця оптимізована структура може бути одержана у виробничому орієнтованому процесі.

Технічний результат досягається також тим, що у способі активації нікель-метал-гідридного не-

гативного електродного матеріалу Овонік шляхом травлення активуючим агентом, згідно з винаходом для травлення електродного матеріалу використовують як активуючий агент кислотний агент для регулювання мікрошпаристості оксидної поверхні.

На фіг. 1 подані рентгенівські спектри кращої мікроструктури цього винаходу в порівнянні з менше бажаними матеріалами.

Фіг. 2 є мікрофотографією, одержаною на РЕМ, що показує мікроструктуру матеріалів цього винаходу, що не має видимого фазового поділу.

На фіг. 3 поданий ефект надлишкової механічної сплавки.

На фіг. 4 поданий рентгенівський спектр матеріалів, одержаних формуванням із розплаву, що показує їхню полікристалічну мікроструктуру.

На фіг. 5 поданий рентгенівський спектр матеріалів, одержаних формуванням із розплаву/механічною сплавкою, що мають бажану мікроструктуру.

На фіг. 6 показаний матеріал, що був одержаний тільки формуванням із розплаву, що має дрібні кристали, а також ділянки полікристалічних матеріалів.

На фіг. 7 показаний матеріал із фіг. 6 після 2 годин наступної механічної сплавки, що характеризується кристалітами, що мають проміжний порядок і мають гранулометричний склад порошку в межах від приблизно 5 до 15 мкм.

На фіг. 8 подана ПЕМ-мікрофотографія у світлому полі і відповідна мікродифракційна електронограма, де показані розміри кращих матеріалів, отриманих формуванням із розплаву/механічною сплавкою.

На фіг. 9 подана ПЕМ-мікрофотографія в темному полі тих же ділянок, як показано на фіг. 8, де присутні кристаліти зазначеного інтервалу 20-50 Å для матеріалів, одержаних формуванням із розплаву/механічною сплавкою, цього винаходу.

На фіг. 10 подана ПЕМ-мікрофотографія у світлому полі, що показує інтерференційні смуги решітки 50 Å кристалітів  $MgNiCoMn$  у масі матеріалу, отриманого формуванням із розплаву/механічною сплавкою.

Цей винахід описує електрохімічні характеристики, способи одержання і характеристики мікроструктури Овонік-сплавів на основі  $MgNi$ .

Невпорядковані матеріали  $Mg-Ni$  були вперше описані в патенті США № 4623597. Даний винахід присвячений питанням хімічної і металургійної технології, пов'язаним із різноманітними точками плавлення і тиску парів складових елементів, а також із легким окислюванням  $Mg$  у лужному середовищі. Крім того, даний винахід звертає увагу на те, що особлива увага повинна бути надана заміщенням  $Mg$ , оскільки  $Mg$  має атомні радіуси, що відрізняються від металів-"хазяїв" в інших сімействах нових матеріалів-Овонік  $Ni-MH$ . У результаті досвіду, набутого при розробці сплавів-Овонік на основі  $Ti-Ni$  усе зростаючої складності, авторами винаходу зараз створене сімейство поліпшених електродних матеріалів-Овонік на основі  $MgNi$  для акумуляторних систем, що набагато перевершують очікувані електрохімічні характеристики будь-яких акумуляторних систем із негативним

електродом, що випускаються або розроблювальних у даний час.

Стосовно системи Овонік на основі  $MgNi$ ,  $Ni$  є термодинамічно дестабілізуючим у  $MH$ -сплаві. Ця дестабілізація виявляється в зниженні тривкості зв'язку  $Mg$ ,  $V$ ,  $Ti$  і  $Zr$  із воднем у використовуваному інтервалі електрохімічного застосування. Никель використовується також завдяки тому, що він забезпечує корозійну стійкість і каталіз у лужному середовищі.

Цей винахід представляє фундаментальні перетворення високомодифікованих багатоконпонентних матеріалів, розроблених із неупорядкованих матеріалів, отриманих або від орбіталей  $d$ -типу, або від орбіталей  $f$ -типу. Цей винахід використовує Овонік  $MgNi$  в якості основи нового сімейства неупорядкованих матеріалів негативного електрода. Ця робота потребувала комплексного аналітичного підходу. По-перше, винахідники звернулися до багатоорбітальних модифікаторів, наприклад, перехідних металів, що повинні були забезпечити значно збільшене число активних ділянок завдяки наявним різноманітним конфігураціям зв'язків для того, щоб одержати збільшення щільності енергії. По-друге, винахідники вишуквали модифікатори і способи, що могли б стабілізувати  $Mg$ , а також забезпечити задовільний баланс пасиваційних/корозійних характеристик одержуваного сплаву. Звичайно, необмежена корозія призводить до поганого ресурсу при циклічних режимах, а пасивація дає низьку ємність, погані характеристики швидкісного розряду і поганий ресурс при циклюванні.

Винахідниками також встановлено, що на відміну від існуючих матеріалів, що поглинають водень, що звичайно використовують полікристалічну мікроструктуру, сплави-Овонік на основі  $MgNi$  не можуть успішно працювати, якщо вони є великою мірою полікристалічними. Модифіковані сплави на основі  $MgNi$  для електрохімічного застосування повинні мати мікроструктуру, що характеризується значною об'ємною фракцією проміжного порядку.

Важливість мікроструктури проміжного порядку в системі, заснованій на  $MgNi$  відповідно до винаходу не може бути перебільшена. Полікристалічні матеріали, що поглинають водень, на основі сплавів  $MgNi$  відомі в техніці для використання у високотемпературних газофазних застосуваннях. Такі полікристалічні матеріали на основі  $MgNi$  є цілком непридатними для електрохімічного застосування через те, що тривкість їхнього метал-водневого зв'язку є занадто високою для практичного електрохімічного застосування.

Модифікація матеріалів  $MgNi$  є складною, оскільки  $Mg$  не має такої спроможності заміщення, що мають перехідні метали або рідкоземельні метали. Крім того, матеріали на основі  $MgNi$  не припускають велику можливість утворення осаждених фаз у процесі затвердіння сплаву. Іншими словами, сплави-Овонік типу  $V-Ti-Zr-Ni$  або сплави-Овонік типу  $LaNi$  можуть осаджуватися як множина кристалографічних фаз у процесі затвердіння і ще давати ефективно працюючі сплави, спроможні працювати в лужному середовищі акумуляторних батарей. Для матеріалів на основі  $MgNi$  є проблематичним те, що обложені фази надаються вже



зовні відповідних термодинамічних обмежень у силу того, що відсутнє інтерметалево співвідношення  $Mg:Ni$  1:1, звичайно утворюване при затвердінні з розплаву.

Матричні матеріали Овонік на основі  $MgNi$  відповідно до винаходу є електрохімічними сплавами, що поплинають водень, з високою питомою ємністю, що складаються з головного сплаву, який містить матрицю  $MgNi$ . Ця матриця  $MgNi$  є сплавом  $Mg$  і  $Ni$  у співвідношенні від приблизно 1:2 до приблизно 2:1, найкраще, приблизно 1:1. Головний сплав винаходу модифікується, принаймні, одним елементом, який модифікує, обраним із групи, що складається з  $Co$ ,  $Mn$ ,  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Cu$ ,  $Mo$ ,  $W$ ,  $Cr$ ,  $V$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Sn$ ,  $La$ ,  $Ce$ ,  $Pr$ ,  $Nd$ ,  $Mm$  (миш-метал),  $Pd$ ,  $Pt$  і  $Ca$ , де загальна маса, принаймні, одного елемента, що модифікує, складає більш 0,5, найкраще, 2,5% ат. і менше 30% ат. кінцевої композиції.

Вираз «принаймні, один модифікатор» спеціально використовується тут для пояснення, що може бути більше одного, зокрема, два, три, чотири або більше модифікаторів.

Заявка на патент США № 08/259793, зміст якої приводиться як посилання, розглядає одержання сплавів на основі  $MgNi$  за допомогою швидкого затвердіння, такого як струминне лиття, формування з розплаву, газове розпилення, ультразвукове розпилення, відцентрове розпилення та планарне лиття. Такі способи швидкого затвердіння також застосовні для цього винаходу.

Способи та пристрої, описані в патенті США № 4339255, опис якого приводиться як посилання, для одержання високоневпорядкованих матеріалів можуть бути успішно застосовані у цьому винаході. Цей патент описує швидке охолодження множини потоків матеріалів (таких як потік головного сплаву і потік елементів, що модифікують), де швидкість плинину й охолодження кожного з множини потоків матеріалу регулюється незалежно. У відношенні цього винаходу ця технологія використовується, зокрема, для модифікатора(-ів) із дуже низькою точкою плавлення або для модифікатора(-ів), що має цілком різноманітні механічні/металургійні характеристики в порівнянні з матричним матеріалом на основі  $MgNi$ .

Спосіб та пристрій, розглянуті в патенті США № 4339255, відрізняються від описаних аналогів забезпеченням елемента(-ів), що модифікує, що може бути введений у матрицю таким чином, що він може увійти в неї зі своєю власною незалежною, окремо регульованою швидкістю охолодження. Таким чином елемент(-и), що модифікує, може бути охолоджений у матриці так, що не тільки починає головне зв'язування матеріалу, щоб стати частиною сплаву, але найбільше важливо заморожується в сплаві нерівноважним чином.

Такий елемент(-и), що модифікує, може бути введений при забезпеченні відносного руху між матрицею й елементом(-ами), що модифікує, такого як при забезпеченні одного або більш додаткових потоків, таких як другий потік матеріалу, спрямований із другого розливного сопла у металоформувальному пристрої, причому друге сопло знаходиться на виході із посудини рідкого модифікувального матеріалу. Таке друге сопло передбачається для направлення рідкого модифікувального

го матеріалу до підкладки у потоці, що сходиться з потоком матеріалу матричного металу, спрямованого на підкладку з першого розливного сопла, або до того, як матричний матеріал вступить у контакт із підкладкою.

Шляхом регулювання різноманітних властивостей і конфігурацій матеріалу, що модифікується електричні, хімічні, термічні або фізичні характеристики матеріалу є незалежно регульованими. Незалежне регулювання характеристик матеріалу, таких як тривимірне зв'язування і взаємодієсини, що антизв'язують, і становища, звичайно не спостерігається в кристалічних матеріалах, принаймні, не у великих і регульованих кількостях. Це особливо справедливо для елемента, що модифікує, із d-зв'язком або багатоорбітального елемента, що модифікує. Багатоорбітальні або з d-зв'язком елементи, що модифікують, дають можливість модифікованим матеріалам мати стабільні, але нерівноважні орбітальні конфігурації, заморожені при незалежно регульованій швидкості швидкого охолодження.

При плавці взаємодієсини і швидкість охолодження матриці і введеного елемента(-ів), що модифікує, дозволяють вводити модифікуючий елемент у звичайні структурні зв'язки матриці. Вибір часу введення елемента(-ів), що модифікує, може регулюватися незалежно від яких-небудь кристалічних обмежень. Швидкість плинину елемента, що модифікує, може регулюватися і може бути перемінною або періодичною, і газоподібний елемент(-и), що модифікує, може вводитися в потік або середовище. При незалежному регулюванні середовища, швидкостей швидкого охолодження і плинину і синхронізації новий головний матеріал або сплав може бути отриманий із бажаними властивостями, що не має відповідна частина в кристалічних матеріалах.

Шляхом швидкого охолодження модифікованого розплавленого металу або розплавленого металевго сплаву з високою швидкістю охолодження може бути отримана модифікована високоневпорядкована стрічка, яка, оскільки вона була охолоджена в аморфному на протигагу кристалічному, стані і є модифікованою, має значне число точок диссоціювання молекул і точок зв'язку, тобто високовалентні атоми з багатьма незаповненими або незв'язаними валентними становищами, який забезпечують точки зв'язку з вільними атомами газу, так що матеріал є ефективним у поглинанні газів, і які можуть дати матеріал, що може відтворити каталітичні хімічні властивості металу або матриці.

Додатковий спосіб, що увійшов у цей винахід, включає застосування механічної сплавки, у якому компонентні елементи вводяться разом механічною сплавкою високої енергії, таким як в атритері (млин тонкого помолу) або в кульовому млині високої енергії. Здрібнювання протягом 40-175 годин дає бажану мікроструктуру, що характеризується проміжним порядком. Наприклад (як розглянуто докладно нижче), були отримані сплави складу  $Mg_{52}Ni_{39}Co_3Mn_6$ , що мають спроможність поглинання водню у межах між 400-800 мАч/м.

Було показано, що існує оптимальний час здрібнювання для кожної окремої композиції сплаву, розміру партії й установки. При цьому опти-

мальному часі мікроструктура матеріалу змінюється від окремих елементних складових до мікроструктури, що включає значну об'ємну фракцію, що характеризується проміжним порядком, як підтверджується рентгеноструктурним аналізом і відсутністю фазового поділу, встановленим за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) при формуванні зображення зворотнім розсіюванням електронів. Об'ємна фракція полікристалічних включень може бути припустимою, але буде знижувати робочі характеристики. Електрохімічна ємність збільшується зі збільшенням часу здрибнювання до досягнення піка. Якщо цей оптимум перевищується, ємність знижується, тому що фізична структура матеріалу змінюється з агломерацією великих часток.

Говорячи інакше, пікова ємність сплавів Овонік на основі  $\text{MgNi}$  відповідно до винаходу досягається у випадку порошкоподібних часток, кожна з яких має мікроструктуру, що включає значну об'ємну фракцію, що характеризується проміжним порядком. Подальше здрибнювання не змінювало або змінювало мікроструктуру, як підтверджувалося рентгеноструктурним аналізом, але в дійсності змушувало агломерувати невеличкі порошкоподібні частки в інтервалі 5-50, краще, 5-10, мкм у дуже значні порошкоподібні частки (розміри понад 100 мкм), що викликало значне зменшення площі активної поверхні, а звідси знижений каталіз. Тому одним аспектом винаходу є створення сплавів на основі  $\text{MgNi}$  із дуже високою ємністю, одержаних механічною сплавкою, що мають кращий гранулометричний склад порошкоподібних часток. Проте, цей винахід також спеціально має на меті включити сплави Овонік на основі  $\text{MgNi}$ , у яких високі ємності утворюються тільки в частині маси. Іншими словами, ціллю винаходу є подолання ситуацій, у котрих тільки, наприклад, 75%, або 50%, або навіть 25% мікроструктури сплаву має проміжний порядок, тоді як частина, що залишилася, (25%, або 50%, або навіть 75%, відповідно) може мати полікристалічні включення. Це є причиною того, що екстраординарна спроможність, що акумулює, і значно знижена вартість (у 10 разів) цих сплавів дозволяє одержати значну об'ємну фракцію їх, що має полікристалічні включення, і одночасно одержати високу спроможність поглинання водню і знижену вартість стосовно інших систем сімейства Овонік типу  $\text{LaNi}$  і типу  $\text{TiNi}$ .

Іншим аспектом винаходу є одержання сплавів Овонік на основі  $\text{MgNi}$  відповідно до винаходу швидким затвердінням, краще при формуванні з розплаву, що може бути також використане в комбінації з механічним сплавленням. Електрохімічні характеристики порошкоподібних часток, отриманих формуванням із розплаву окремо, можуть бути значно поліпшені, якщо ці порошкоподібні частки додатково механічно сплавляються та/або термічно відпалюються. Наприклад, було встановлено, що отриманий формуванням із розплаву матеріал складу  $\text{Mg}_{52}\text{Ni}_{39}\text{Co}_3\text{Mn}_6$  мав спроможність поглинання водню приблизно 300  $\text{мАч/м}$ . Мікроструктура цього матеріалу включала об'ємну фракцію, що характеризується проміжним порядком, із значною додатковою об'ємною фракцією полікристалічних включень як результат обраної швидкості швидкого охолодження (більш висока швидкість

швидкого охолодження забезпечує великий ступінь неупорядкованості). Цей матеріал був потім механічно сплавлений протягом 2 г, після чого утворюється спроможність, що акумулює, 790  $\text{мАч/м}$ . Можна додатково оптимізувати спосіб формування з розплаву з поліпшенням швидкого охолодження й одержанням матеріалів, що мають кращу мікроструктуру, без додаткової механічної сплавки. Також можна одержати мікроструктуру формованого з розплаву матеріалу аморфною та потім або лишити його в цьому аморфному стані, або піддати відпалу з кристалізацією, що утворює зародок, і одержанням оптимального розміру кристалітів.

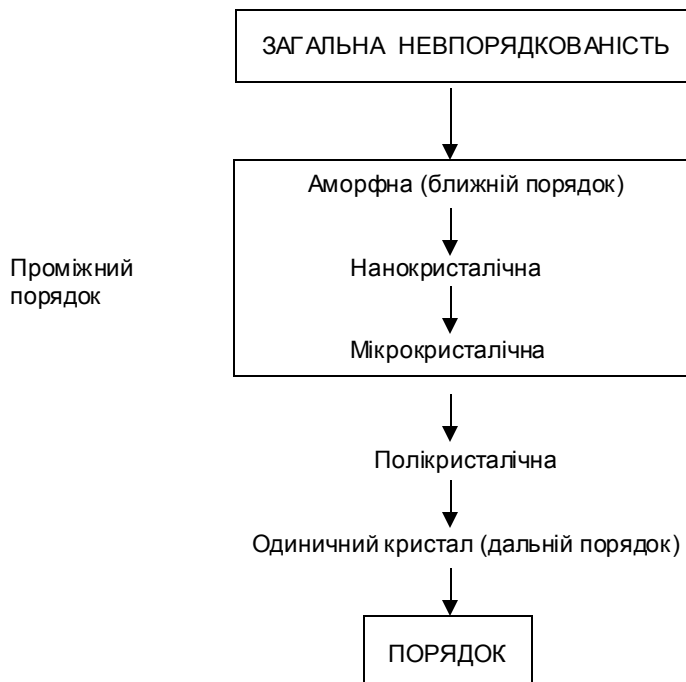
Характеристики цього матеріалу є винятковими. Наскільки відомо заявникам, немає отриманого раніше нікель-метал-гідридного сипучого матеріалу, що був би спроможний показати такі видатні характеристики, включаючи, наприклад, вищевказану спроможність поглинання водню близьку до 800  $\text{мАч/м}$ . Промислові матеріали для  $\text{NiMH}$  акумуляторних батарей тільки мають спроможність поглинання водню у межах від 250  $\text{мАч/р}$  до такої високої, як 400  $\text{мАч/м}$ . Додатково цей приватний спосіб одержання сплавів із високою ємністю має іншу перевагу, він є інтенсивним у виробництві. Механічна сплавка окремо може потребувати декілька днів для одержання бажаної мікроструктури. Спосіб формування з розплаву є надзвичайно швидким, таким швидким, як традиційні способи плавки, такі як вакуумна-індукційна плавка (див. наприклад, патент США № 4948423). Наступна переробка, така як механічна сплавка, потребує тільки 2 години в порівнянні зі звичайним способом механічної сплавки, що потребує 90 годин для одержання бажаної мікроструктури.

Формування з розплаву з наступною механічною сплавкою пропонується як кращий варіант одержання бажаної мікроструктури шляхом використання дрібносегрегованих полікристалічних включень, що є результатом одного формування з розплаву й у невеличкому ступені додаткової механічної сплавки, із використанням дифузії у твердій фазі, із практичним виключенням цих полікристалічних включень на користь мікроструктури, що включає значну об'ємну фракцію, що характеризується проміжним порядком.

За допомогою широкого аналізу заявниками показано, що електрохімічні властивості головного сплаву, що містять  $\text{MgNi}$ , можуть бути регульовані змінені в залежності від типу і кількості елементів, що модифікують, обраних для одержання неупорядкованих негативних електродних матеріалів, а також умов осадження. Взагалі, сплави Овонік на основі  $\text{MgNiCoMn}$  для негативного електрода відповідно до винаходу є набагато більш стійкими до деградації при отруєнні, чим попередні сплави, що містять  $\text{MgNi}$ , тобто властивість, що також визначає ресурс при циклічному режимі. Передбачається, що цей матеріал має так багато активних ділянок, що матеріал є стійким до отруєння, тому що отруйні частки можуть бути пов'язані з частиною цих ділянок без значного зниження загального числа наявних активних ділянок. Отримані в такий спосіб матеріали мають дуже низький саморозряд, а звідси гарна довговічність при збереженні. Про-

те, вважається, що сплави відповідно до винаходу ще залишаються чутливими до пасивації, і тому майбутнє застосування патенту буде стосуватися подальшого зниження пасивації сплаву.

Мікроструктура матеріалів може знаходитися в будь-якому місці такого континуума в залежності від ступеня неупорядкованості:



Проте, заявниками було встановлено, що для одержання оптимальних характеристик сплавів Овонік на основі  $\text{MgNi}$  відповідно до винаходу бажаною являється мікроструктура, що включає значну об'ємну фракцію, що характеризується проміжним порядком.

Для цілей даного винаходу «мікрокристалічний» спеціально визначається як матеріал із кристалітами, що мають розмір в інтервалі приблизно 50-150 Å. «Аморфний» спеціально визначається як матеріал, що має ближній порядок менше 20 Å. «Нанокристалічний» матеріал був визначений вище.

Відомо, що в системі  $\text{Mg-Ni}$  є присутнім не одне тільки інтерметалічне сполучення, що зустрічається звичайно, із співвідношенням  $\text{Mg:Ni}$  приблизно 1:1. У процесі затвердіння з розплаву можуть осаджуватися  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  або  $\text{MgNi}_2$ . Жодна з цих фаз не має термодинамічних властивостей, що забезпечують тривкість водневого зв'язку в інтервалі, використовуваному для електрохімічних цілей. Як розглянуто в більш ранніх патентах і заявках на даний об'єкт, нами встановлене, що співвідношення  $\text{Mg:Ni}$  приблизно 1:1 є кращим. Це співвідношення може бути досягнуто тільки при метастабільній переробці, наприклад, при швидкому затвердінні. Установлено, що температура склування цього матеріалу перевищує 400°C, завдяки чому ці матеріали мають достатню стабільність для використання в будь-яких високотемпературних операціях, подібних тим, що зустрічаються в акумуляторних батареях. (Звичайно температури акумуляторних батарей рідко перевищують 100°C).

За допомогою зображення, що має високо-розрізняльну здатність, заявниками встановле-

но, що кращі матеріали цього винаходу можуть бути адекватно описані, як такі, що мають мікроструктуру, що включає значну об'ємну фракцію, що характеризується проміжним порядком. Саме собою зрозуміло, що більш високі електрохімічні ємності утворюються, коли розмір кристалітів менше. Тобто, у порівнянні з мікроструктурою кристалітів біля 50-70 Å ємність збільшувалася, коли розмір кристалітів знижувався до порядку 20-50 Å. Додаткова інформація, що підтверджує цей висновок, була отримана за допомогою рентгеноструктурного аналізу і дифракції електронів обраних ділянок у сполученні з просвічуючою електронною мікроскопією. Це збільшення характеристики не є обов'язково несподіваним, якщо прийняти до уваги значно збільшену площу поверхні, що стає доступною для акумулювання водню. У матеріалі, що має такі невеличкі кристаліти, є невеличке або відсутнє розходження між поверхнею і масою матеріалу.

Як вказується в одночасно аналізованій заявці на патент США № (овс 58.5), найбільша бажана поверхня поділу метал/електроліт є в нікель-метал-гідридній системі Овонік, коли поверхневий оксид стає ділянками металевого нікелю звичайно порядку 50 Å. Ця поверхня поділу є дуже бажаною для каталітичної газової рекомбінації і головних експлуатаційних характеристик, таких як високошвидкісний і низькотемпературний розряд. Заявники спроможні одержати каталітичну структуру подібного розміру в масі цього винаходу, коли значна об'ємна фракція головного сплаву складається з матеріалу Овонік  $\text{MgNi}$ , що має кристаліти розміром менше 50 Å.

Аспектом цього винаходу є загальний підхід до поліпшення електрохімічних характеристик сплаву в матеріалах, що поглинають водень, на ос-

нові MgNi. У сплавах Овонік, системи, що містить TiZrNi, поліпшена характеристика звичайно ставиться до зниження корозії. Навпроти, у системі Овонік на основі MgNi, до цієї проблеми підхід повинний бути з протилежного напрямку. Тобто, поліпшена характеристика відноситься до зниження тенденції таких сплавів на основі MgNi до пасивації поверхневим оксидом. Пасивація поверхні може розглядатися як утворення товстого щільного типу поверхневого оксиду, що не проводить, несприятливого для електрохімічного процесу, на відміну від тонкої мікрошпаристої межі поділу з електролітом, що має ділянки каталітичного і металевого нікелю.

Ще один аспект створення матеріалів цього винаходу стосується одержання описаної вище бажаної мікроструктури. Як встановлено раніше, мікроструктурний аналіз показує, що має місце фазовий поділ немодифікованих бінарних сплавів на основі MgNi із включеннями кристалітів великого розміру, причому є велике розходження однієї фази від іншої по хімічному складу. Навпроти, композиції Овонік відповідно до винаходу є придатними для одержання за допомогою технології швидкого затвердіння. Взагалі, у неоптимізованих невпорядкованих сплавах, що містять MgNi, є частковий фазовий поділ у процесі затвердіння, але розходження по складу між фазами є значно зниженим, а

кількість, розмір і розподіл фаз є дрібнішим і меншим в порівнянні зі сплавами немодифікованих бінарних систем MgNi.

Заявники вважають, що за допомогою оптимізації/ збільшеної модифікації хімічного складу ступінь фазового поділу може бути знижена до точки, у якій найбільше краще невелике мікророзподілення фаз і розміри кристалітів досягається тільки шляхом використання швидкого затвердіння і без необхідності додаткової стадії механічного сплавлення, як описано нижче.

Головні характеристики можуть бути поліпшені шляхом спеціального одержання поверхні поділу поверхневого оксиду з бажаними окисними/пасиваційними/корозійними властивостями. Аспект цього винаходу включає нову модель для розуміння поверхневих властивостей невпорядкованих негативних електродних матеріалів Овонік. Важливе значення у створенні сплавів відповідно до винаходу має забезпечення відповідного балансу корозійних і пасиваційних характеристик. Досягнення такого балансу починається з розгляду нікель-метал-гідридних негативних систем Овонік, як таких, що мають сукупність пасиваційних і корозійних властивостей, що залежать від елементів, використовуваних у будь-якій конкретній системі. Такі властивості типових головних і елементів, що модифікують, показані нижче в таблиці 1.

Таблиця 1

Пасиваційні/корозійні властивості		
Висока пасивація	Робоче вікно	Висока корозія
La, Ce, Pr, Nd, Mm, Mg	Zr, Mn, Cr, Fe, Ni	V, W, Mo

Знаючи це, можна складати комбінації елементів для модифікації електродних матеріалів, що після цього мають відповідний баланс корозійних і пасиваційних характеристик і потрапляють у «робоче вікно» для конкретного сплаву. Сплави Овонік на основі TiNi оптимізовані для таких корозійних/пасиваційних властивостей (дивися, наприклад, патенти США № 5238756 і 5277999, розглянуті вище). Аналогічно, одержання електродних матеріалів Овонік на основі LaNi<sub>5</sub> потребувало введення модифікаторів для забезпечення корозійних властивостей і переміщення цих сплавів, що звичайно пасивуються, у «робоче вікно». (Термін «робоче вікно» використовується для позначення інтервалу пасиваційних і корозійних властивостей негативних електродних матеріалів, що забезпечують комерційно прийнятні експлуа-

таційні електрохімічні характеристики, такі як ресурс при циклічному режимі, потужність і т.д. Це робоче вікно є унікальним для кожного нікель-метал-гідридного сплаву). Модифікація характеристик поверхневого оксиду дозволяє споживачу проектувати тривкість метал-водневого зв'язку та поліпшений каталіз і електрохімічну стабільність, таку як термін служби при циклічному режимі.

Ще один аспект хімічної модифікації цієї системи сплаву на основі MgNi включає модифікацію його металургійних властивостей, таких як пластичність, утворення площі поверхні при циклічному режимі, механічна цілісність і здібнування.

Нижче в таблиці 2 приводяться групи модифікуючих елементів I, II, III і IV, до яких відноситься ряд модифікацій, можливих у сплавах на основі MgNi відповідно до винаходу.

Таблиця 2

Групи елементів			
I	II	III	IV
Ca	V	B	Cu
Be	Ti	Bi	Th
Y	Zr	In	Si
	Cr	Sb	Zn
	Al		Li

Групи елементів			
I	II	III	IV
	Fe		La
	Sn		Ce
			Pr
			Nd
			Mm
			F

Група I: Ca, Be і Y можуть частково замінити Mg. Наприклад, очікується, що використання елемента, подібного Ca, замість можливо невеличкої частини Mg буде збільшувати хімічне невпорядкування без значного зниження спроможності поглинання водню.

Елементи групи II дозволяють споживачу проектувати тривкість метал-водневого зв'язку, активаційні характеристики і характеристики поверхневого оксиду. Вибір, від якого елемент або елементи в групі будуть мати окремий ефект, залежить від інших складових елементів для конкретного сплаву Овонік на основі MgNi. У головному, ефект елементів групи II є тісно взаємозалежним. Наприклад, сплави Овонік на основі MgNi дають значно поліпшені робочі характеристики і виняткову ємність матеріалу в масі, але вони ще мають тенденцію до пасивації, що вказує, що необхідна подальша оптимізація для того, щоб більш повно перемістити їх у робоче вікно. Винахідниками доведено, що оптимізація цих сплавів починається з надання поверхні сплаву додаткових корозійних характеристик. Так, курс регулювання сплавів типу MgNiCoMn здійснюється шляхом введення корозійних елементів, таких як V або Al. Очікується від введення V і Al користь для курсу регулювання корозійно/пасиваційних властивостей. Тонке регулювання в цих сплавах MgNiCoMn здійснюється шляхом введення таких елементів, як Cr, Zr, Fe, Sn, Si і Cu, що можуть бути використані в комбінації, з одержанням скоригованого балансу між корозією і пасивацією при зберіганні гарного каталізу і тривкості метал-водневого зв'язку.

Елементи групи III - B, Bi, Sb і In є помітними склоутворюючими елементами, що впливають на утворення кристалічних решіток. Як встановлено раніше, сплави Овонік на основі MgNiCoMn мають підвищену тенденцію до відсутності фазового поділу в процесі затвердіння. Мабуть, можна цілком виключити фазовий поділ за допомогою технологічних змін, таких як більш високі швидкості охолодження і більш ретельний контроль товщини стрічки. Іншим підходом є забезпечення головного сплаву, що має поліпшену стійкість до фазового поділу. Введення елементів групи III може допомогти в цьому відношенні. Наприклад, введення B буде виключати або зменшувати розмір каркасів кристалічних решіток матеріалу.

Нарешті, елементи групи IV впливають на металургійні властивості головного сплаву, зокрема, на невпорядкованість, щільність структури,

твердість і пластичність. Патент США № 4716088 описує поняття шорсткості поверхні, бажаність утворення in situ площі поверхні і конкретні елементи, використовувані для регулювання цієї властивості. У сплавах Овонік на основі MgNi відповідно до винаходу подібний ефект (серед інших) може бути досягнутий при введенні таких елементів групи IV, як Li, Zn, La, Ce, Pr, Nd, Mm і F. У сплавах на основі MgNi Mg є в більшому ступені м'яким індукторним металом. Введення елемента(-ів) групи IV надає бажаний ступінь крихкості. По суті, введення елемента(-ів) групи IV змінює форму кривої «напруга-деформація» сплаву на основі MgNi, або жорсткості. У результаті, коли водень вводиться в решітку сплаву в процесі початкового заряд/розрядного циклу, ця крихкість призводить до утворення високої питомої поверхні в результаті утворення мікротріщин. Це збільшення площі поверхні покращує поверхневий каталіз і швидкісні розрядні характеристики.

В об'єм цього винаходу входить також використання різноманітних видів активації й обробка травленням для поліпшення електрохімічних характеристик. Патент США № 4716088 вказує, що характеристики, що містять VTiZrNi сплави Овонік (які мають тенденцію до кородіювання) можуть бути значно поліпшені обробкою електродної поверхні лужним розчином. Навпроти, аналізовані сплави на основі MgNi мають тенденцію до пасивації, і неправильна лужна обробка поверхні іноді може дійсно сприяти утворенню товстого щільного нешпаристого оксиду, що був би небажаним для електрохімічного заряд/розряду і каталізу. Таким чином, коли лужне травлення відповідно до описів аналогів є неприйнятним для активації сплавів на основі MgNi, системи, що містять MgNi, можна активувати при використанні оптимізованої обробки лужним травленням. Найкраще, застосовується обробка кислотним травленням.

Таке кислотне травлення включає контактування електродного матеріалу (або самого електрода, або порошку сплаву перед виготовленням електрода) із кислотним розчином, таким як хлористоводнева кислота, при температурі і протягом часу, достатніх для регулювання мікроспаристості оксидної поверхні. У деяких випадках використання обробки кислотою або будь-яким іншим видом розчину, що спроможний впливати на поверхневий оксид електродного порошку і/або готовий електрод, дає в результаті поліпшені характеристики герметичного акумулятора. Звичайними умовами

травлення є витримка електродного матеріалу у хлористоводневому середовищі протягом 2 годин при 50°C.

До цього винаходу має відношення також використання термічного відпалу при відповідних температурах і протягом відповідних періодів часу для оптимізації неупорядкованих сплавів на основі MgNi відповідно до винаходу шляхом регулювання їхньої мікроструктури. Якщо, наприклад, у конкретного сплаву (отриманого з використанням швидкого затвердіння, механічної сплавки, їхньої комбінації або будь-якого іншого способу), мікроструктура є в значній мірі аморфною, то бажано піддати сплав термічному відпалу для росту кристалів із утворювачами зародків. Такий термічний відпал може здійснюватися на самому порошку сплаву безпосередньо після одержання (за допомогою швидкого затвердіння, механічної сплавки, їхньої комбінації або будь-якого іншого способу), а також на отриманому негативному електродному матеріалі.

У своїй самій загальній формі неупорядкований електрохімічний матеріал, що поглинає водень, на основі MgNi відповідно до винаходу, містить матеріали, що мають склад загальної формули (1):



де (головний сплав) - сплав Mg і Ni у співвідношенні від приблизно 1:2 до приблизно 2:1;

M представляє, принаймні, один модифікуючий елемент, обраний із групи, що складається з Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Mm, Pd, Pt і Ca; b - більше 0,5 % ат. і менше 30% ат.; та a+b= 100% ат.; де зазначений електрохімічний матеріал, що поглинає водень, на основі MgNi має мікроструктуру, що включає об'ємну фракцію, що характеризується проміжним порядком.

Вплив введення Co можна бачити на таких неупорядкованих негативних електродних матеріалах, що мають склад загальної формули (2):



де b - 0,5-8,0 % ат., краще, 2,5-5,5 % ат.

Присутність Co дає знижену товщину оксиду, наявність провідного і/або каталітичного компонента на поверхні і зниження часток, подібних гідроксильному іону. Коли Co окисляється і розчиняється, передбачається, що оксид кобальту може інгібувати окислювання інших елементів. Крім того, передбачається, що в сплавах відповідно до винаходу Co змінює мікроструктуру таким чином, що вводить зміни у взаємну розчинність елементів цих сплавів, де водень у частковій фазі з зусиллям розвантажується через низьку питому поверхню, або через обмежену шпаристість оксиду, або через каталітичну характеристику. Введення Co у неупорядковані сплави на основі MgNi помітно покращує електрохімічну спроможність поглинання водню.

Роль Mg спостерігається в таких неупорядкованих негативних електродних матеріалах, що мають склад загальної формули (3):



де b - 0,1-8,5, краще, 2,5-5,5 % ат.;  
c - 0,1-8,5, краще, 4,5-8,5 % ат.;  
b+c = 0,5% ат.;  
a+b+c = 100% ат.

У сплавах загальної формули (3) введення Mn дає поліпшену швидкісну спроможність, низькотемпературні характеристики і збільшену спроможність поглинання водню. Вважається, що коли присутній Mn, він сприяє електрохімічній розрядній реакції при низькій температурі при підвищенні масової дифузії водню при низькій температурі, а також при каталізуванні реакції водню і гідроксильних іонів на поверхні сплаву. Кращим варіантом цього матеріалу є  $\text{Mo}_{52}\text{Ni}_{39}\text{Co}_3\text{Mn}_6$ .

Інші ефекти матеріалів цього винаходу задовольняються такими негативними електродними матеріалами Овонік, що містять Al і V, що мають склад загальної формули (4):

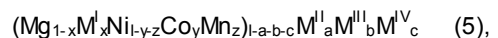


де b= 0,1-10,0, краще, 2,0-8,5, % ат.;  
c =0,1-10,0, краще, 2,5-8,5, % ат.;  
d=0,1-10,0, краще, 2,5-8,5,% ат.;  
e = 0,1-10,0, краще, 2,5-8,5, % ат.;  
f=0,01-10,0, краще, 2,5-8,5, % ат.;  
b+c+d+e+f=0,5 % ат., краще, 2,5 % ат.;  
a+b+c+d+e+f=100% ат.

У матеріалах загальної формули (4) корозійні/пасиваційні властивості неупорядкованої системи на основі MgNi зсуваються в більш корозійну область континуума, тоді як зберігається висока стабільність і каталіз.

Матеріали неупорядкованих сплавів на основі MgNi, описані вище загальними формулами з (1) по (4), є частиною дійсного винаходу, тільки якщо вони мають мікроструктуру, що включає значну об'ємну фракцію, що характеризується проміжним порядком. Одержання цієї мікроструктури потребує спеціальної технології, такої як формування з розплаву або механічного сплавлення або деякої комбінації того й іншого, як описано вище.

На противагу цим матеріалам, матеріалам, що мають склад, що відповідає загальній формулі (5), немає необхідності обмежуватися конкретною мікроструктурою:



де x - 0,01-6,0 % ат.; y - 0,1-8,5, краще, 2,5-5,5% ат.; z - 0,1-10, краще, 4,5-8,5% ат.;  
a - 0,1-6% ат.; b - 0,01-2% ат.; c - 0,01-3% ат.; d - 0,01-8% ат.;

$\text{M}^I$  вибирається з групи, що складається із Ca, Be і Y;

$\text{M}^{II}$  вибирається з групи, що складається із V, Ti, Zr, Cr, Al, Fe і Sn;

$\text{M}^{III}$  вибирається з групи, що складається з B, Bi, hi і Sb; i

$\text{M}^{IV}$  вибирається з групи, що складається із Cu, Th, Si, Zn, Li, La, Ce, Pr, Nd, Mm і F.

Негативні електроди з матеріалів Овонік на основі MgNi можуть використовуватися в багатьох типах метало-водневих акумуляторів і акумуляторних батарей. Вони включають плоскі акумулятори, що мають практично плоский пластинчастий неупорядкований негативний електрод, сепаратор і

позитивний електрод або протиелектрод, що є практично плоским і розташований так, щоб бути в робочому контакті з негативним електродом; гелеподібні циліндричні акумулятори, отримані спіраллю намоткою плоского елемента навколо осі; і призматичні акумулятори для застосування, наприклад, у електромобілях. Метал-гібридні акумулятори відповідно до винаходу можуть використовувати будь-яку підходящу посудину, і він може бути сконструйований, наприклад, із металу або пластика.

Кращим електролітом є 30% травний водяний розчин гідроксиду калію.

У найкращому варіанті сплави, використані з прогресивними сепараторними матеріалами, описані в патенті США № 5330861, і прогресивними позитивними електродними матеріалами, описані в патентах США № 5344728 і 5348822, дають поліпшені характеристики в порівнянні з існуючими сплавами для деяких електрохімічних застосувань.

Крім поліпшених експлуатаційних характеристик, розглянутих вище, модифікація має вартісні переваги майже на порядок вище в порівнянні з традиційними метал-гібридними сплавами. Це забезпечується поряд із зниженням вартості в результаті використання MgNi у якості головного сплаву в порівнянні з раніше описаними сплавами Овонік на основі Mg, приблизно в 10 разів дорожче матеріалів на основі MgNi.

#### Приклади

Сплави Овонік на основі MgNi, описані в таких прикладах, мали загальну формулу  $Mg_{52}Ni_{39}Co_3Mn_6$ . Ці матеріали були отримані в масі з використанням швидкого затвердіння при формуванні з розплаву і/або механічної сплавки, як описано нижче більш докладно. Матеріали сплавів, на основі MgNi, були перероблені в негативну електродну стрічку у відповідності зі способом, описаним у патенті США № 4915898. Стрічка була використана в трьохелектродних акумуляторах для випробувань та оцінки.

#### Приклад 1.

Матеріали сплаву на основі MgNi утворюються з використанням способу механічної сплавки в атриторі. Зразки відбираються з атритора через інтервали часу, показані в таблиці 3. Зразки досліджуються за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та рентгеноструктурного аналізу (РСА) із визначенням їхньої мікроструктури і збираються в трьохелектродні акумулятори для визна-

чення їхньої ємності. Результати структурних досліджень подані на фігурах 1-3, а результати електрохімічних іспитів приводяться в таблиці 3.

Таблиця 3

Час здрібнювання (ч) (мАч/г)	Питома ємність
25	140
42	372
93	632
164	528

Цей приклад показує, що досягається оптимальний час здрібнювання, після чого характеристика матеріалів починає погіршуватися.

Краща мікроструктура проміжного порядку цих матеріалів показана на сполучених рентгеновських спектрах фіг. 1.

Мікрофотографії РЕМ показані на фіг. 2 і 3. На фіг. 2 показані практично гомогенно розподілені кристаліти матеріалу поблизу його оптимальної ємності в зразку матеріалу, узятому після 90 г механічної сплавки. На фіг. 3 показаний ефект 164 годинникової механічної сплавки. Тонкодисперсна структура сплаву є зруйнованою: практично гомогенно розподілені кристаліти агломеруються, або «комкуються», разом.

Кращі сплави цього винаходу мають дрібні частки сплаву, що мають мікроструктуру, що включає значну об'ємну фракцію, що відрізняється проміжним порядком.

#### Приклад 2.

Сипучі неупорядковані негативні електродні матеріали на основі MgNi утворюються швидким затвердінням при формуванні з розплаву. Вихідні матеріали в порошкоподібній формі завантажуються в борнітридний тигель та нагріваються до температури біля 1050°C. Розплав вприскується у швидко обертовий барабан (швидкість обертання 34 м/с), що проохолоджується безупинним потоком води. Стрічки, що утворюються, та пластівці збираються на дні камери, потім напресовуються на нікелеву дотову сітку, ущільнюються та спікаються з одержанням неупорядкованих негативних електродів. Ці неупорядковані негативні електроди збираються в трьохелектродні акумулятори, що цикліюються. Результати приводяться нижче в таблиці 4.

Таблиця 4

Ємність, як функція швидкості розряду

Швидкість розряду (м/г)	Ємність зразка 1 (мАч/г)	Ємність зразка 2 (мАч/г)
6	77	64
3	294	170
1,5	323	254

#### Приклад 3.

Негативні електродні матеріали на основі MgNi утворюються комбінацією формування з розплаву і механічної сплавки. Матеріал, отри-

маний формуванням із розплаву, як описано в прикладі 2, поміщається в атритор та подрібнюється протягом 2 часів. Одержувані матеріали напресовуються на нікелеву дотову сітку й ущіль-

нюються з одержанням неупорядкованих негативних електродів. Ці неупорядковані негативні електроди збираються в трьохелектродні акумулятори.

Ці акумулятори випробовуються після початкового заряду током 50 м/г протягом 25 ч. Результати приводяться нижче в таблиці 5.

Таблиця 5

Ємність як: функція швидкості розряду

Швидкість розряду (м/г)	Ємність зразка 1 (мАч/г)	Ємність зразка 2 (мАч/г)
50	492	585
24	598	693
12	689	769
3	709	791

Мікроструктура цих матеріалів досліджується методом РСА. Як показано на фіг. 4, мікроструктура матеріалів, отриманих формуванням із розплаву характеризується об'ємною фракцією фактично полікристалічних включень. Навпроти, у матеріалів, отриманих комбінацією формування з розплаву та механічної сплавки, є бажана мікроструктура, що включає значну об'ємну фракцію, що характеризується проміжним порядком, як показано на фіг. 5.

#### Приклад 4.

У якості додаткового порівняння виготовляється акумулятор із використанням негативного електрода Овонік, що має загальну формулу  $\text{Vi}_{18}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{18}\text{Ni}_{29}\text{Cr}_5\text{Co}_7\text{Mn}_8$ . Цей акумулятор був заряджений током 50 м/г протягом 25 часів. Результати приводяться в таблиці 6.

Таблиця 6

Ємність, як функція швидкості розряду

Швидкість розряду (м/г)	Ємність зразка 1 (мАч/г)
50	262
24	342
12	402
3	421

Як можна бачити з порівняння даних прикладів 2-4, неупорядкований матеріал на основі  $\text{MgNi}$  відповідно до винаходу, отриманий комбінацією формування з розплаву і механічної сплавки, має високу початкову максимальну ємність в інтервалі між 700-800 мАч/м. Навпроти, матеріал, що був отриманий тільки механічною сплавкою, або матеріал, що був одержаний тільки формуванням із розплаву, і матеріал  $\text{Vi}_{18}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{18}\text{Ni}_{29}\text{Cr}_5\text{Co}_7\text{Mn}_8$  мали набагато більш низьку максимальну ємність.

Таке порівняння показує, що матеріал, отриманий комбінацією формування з розплаву і механічної сплавки, не тільки має більш високу ємність, чим механічно сплавлений матеріал і матеріал складу  $\text{Yi}_{18}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{18}\text{Ni}_{29}\text{Cr}_5\text{Co}_7\text{Mn}_8$ , але є більш економічним для одержання, тому що він може бути отриманий у більш короткий період часу, як показано вище. Передбачається, що додаткове зниження вартості може бути отримане, оскільки сплави, отримані комбінацією формування з

розплаву і механічної сплавки, не повинні гідруватися (для зниження розміру часток, як описано в патенті США № 4893756) і для деяких випадків застосування не буде потребувати спікання.

#### Приклад 5.

Незважаючи на те, що газофазне акумулювання водню не гарантує, що порошкоподібний матеріал спроможний акумулювати водень в акумуляторі, газофазне акумулювання може бути способом оцінки меж поглинання водню відомих електрохімічних матеріалів. Звичайно, обмірювана спроможність газоподібного водню, що акумулює, може бути використана в якості індикатора верхньої межі щільності електрохімічної енергії в акумуляторі з рідким електролітом.

Описані вище матеріали, що поглинають водень, утворюються в масі формуванням із розплаву, механічною сплавкою і комбінацією того й іншого. Рівновиміряні кількості отриманих порошків поміщаються в трубку з нержавіючої сталі, нагріваються до 300°C, а потім охолоджуються до кімнатної температури в атмосфері водню. Кількість поглиненого водню розраховується по різниці тиску в посудині. Результати цих вимірів приводяться в таблиці 7 нижче.

Таблиця 7

Спосіб одержання	Кількість абсорбованого водню (% мас.)
Формування з розплаву	1,2
Механічна сплавка	2,7
Комбінація формування з розплаву і механічної сплавки	2,7

#### Приклад 6.

Для того, щоб досліджувати мікроструктуру матеріалів, отриманих формуванням із розплаву і комбінацією формування з розплаву і механічної сплавки, утворюються зразки цих матеріалів, що досліджуються за допомогою електронного мікроскопа, що сканує. Результати цих досліджень показані на фіг. 6-10.

На фіг. 6 показаний матеріал, що утворюється тільки формуванням із розплаву. У цього матеріалу є ряд областей, що мають мікроструктуру, що характеризується нечіткими аморфними ділянками, дрібними кристалами, а також ділянками фа-



зовиділених полікристалітів, із розміром, що перевищує 100 мкм.

Навпроти, як показано на фіг. 7, у тих же матеріалів, що пройшли протягом 2 годин додаткову механічну сплавку, є мікроструктура, що включає значну об'ємну фракцію, що характеризується проміжним порядком із дрібнодисперсним розподілом часток розміром 1-20 мкм.

Фіг.8 є мікрофотографією, отриманою методом ПЗМ у світлому полі зі збільшенням 1017430X, кращого невпорядкованого матеріалу на основі MgNi, отриманого комбінацією формування з розплаву і механічної сплавки. На цій мікрофотографії показана присутність нанокристалітів звичайно розміром від приблизно 20 до 50 Å, аморфних ділянок розміром приблизно 0-20 Å та мікрокристалічних кристалітів розміром приблизно 50-100 Å.

Полікристалічні ділянки є практично відсутніми. Наявність такого проміжного порядку представляє важливий аспект цього винаходу. Передбачається, що цей проміжний порядок є відповідальним за надзвичайно високу ємність і швидкісну спроможність невпорядкованих матеріалів на основі MgNi відповідно до винаходу.

Фіг. 9 є мікрофотографією, отриманою методом ПЗМ у темному полі зі збільшенням 1071430X, кращого невпорядкованого MgNi-матеріалу, отриманого комбінацією формування з розплаву і механічної сплавки. На цій мікрофотографії ясно показаний вищевказаний інтервал значної частини кристалітів приблизно 20-50 Å.

Фіг. 10 є мікрофотографією, отриманою методом ПЗМ у світлому полі зі збільшенням 4200000X, кращого невпорядкованого матеріалу на основі MgNi, отриманого комбінацією формування з розплаву і механічної сплавки. На цій мікрофотографії показані інтерференційні смуги решітки 20-50 Å кристалітів MgNiCoMn на поверхні маси матеріалу. Як показано в заявці на патент США № (овс 58.5), ділянки Ni на поверхні сплаву грають значну роль у поліпшенні каталізу. Як показано вище, у цих матеріалів ділянки MgNiCoMn у масі виконують цю же саму функцію.

#### Приклад 7.

Корозійні іспити проводяться з використанням електродів, виготовлених із сплавів, приведених у таблицях 8 і 9. Ці сплави утворюються у вигляді тонких напилених плівок (біля 1 мкм), нанесених на одну сторону нікелевої підкладки. Сторона (площею 2 см<sup>2</sup>), що містить плівку сплаву, витримується в розчині електроліту. Протилежна сторона захищається від контакту з електролітом покриттям із епоксидної смоли.

Потенціали корозії ( $E_{кор}$ ) і токи корозії ( $I_{кор}$ ) цих електродів визначаються з використанням корозійного-вимірювального приладу моделі 350A EG&G PARC. Виміри проводяться в 30% розчині KOH. Потенціал корозії кожного електрода визначається шляхом виміру потенціалу розімкнутого кола стосовно Hg/HgO електрода порівняння. Токи корозії визначаються з використанням методу поляризаційного опору (лінійна поляризація). Цей метод здійснюється регульованим скануванням потенціалу 0,1 мВ в інтервалі  $\pm 20$  мВ стосовно  $E_{кор}$ . Потім викреслюється графік лінійної залежності отриманого току від потенціалу. Нахил цієї кривої

тік-потенціал при  $E_{кор}$  є опором поляризації ( $R_a$ ).  $R_n$  використовується разом із константою  $\beta$  Тейфелла (прийнята як 0,1 В на десятик) для визначення  $I_{кор}$  по формулі

$$R_n = \beta_a \beta_k / (2,3 (I_{кор}) (\beta_a \beta_k)).$$

Токи корозії, розраховані для цих зразків, приводяться в таблиці 8.

Таблиця 8

Токи корозії

Сплав	$I_{кор}$ pp (мк/см <sup>2</sup> )
Mg <sub>52</sub> Ni <sub>39</sub> Co <sub>3</sub> Mn <sub>6</sub>	1,8
Mg <sub>42</sub> Ni <sub>58</sub>	19
Mg <sub>52</sub> N <sub>48</sub>	28
Mg <sub>55</sub> Ni <sub>45</sub>	61
Ti <sub>10</sub> Zr <sub>28</sub> Ni <sub>36</sub> Cr <sub>5</sub> Co <sub>5</sub> Mn <sub>16</sub>	0,38

Потенціали корозії для цих зразків приводяться в таблиці 9.

Таблиця 9

Потенціали корозії

Сплав	$E_{кор}$ (В)
Mg <sub>52</sub> Ni <sub>39</sub> Co <sub>3</sub> Mn <sub>6</sub>	-0,751
Mg <sub>42</sub> Ni <sub>58</sub>	-0,781
Mg <sub>52</sub> N <sub>48</sub>	-0,736
Mg <sub>55</sub> Ni <sub>45</sub>	-0,813
Ti <sub>10</sub> Zr <sub>28</sub> Ni <sub>36</sub> Cr <sub>5</sub> Mn <sub>16</sub>	-0,750

Цим прикладом ілюструється ефективність мімічної модифікації сплавів на основі MgNi відповідно до винаходу в зниженні потенціалу корозії, а також току корозії в порівнянні з бінарним MgNi.

#### Приклад 8.

Досліджується вплив мікроструктури на ступінь пасивації аналізованого сплаву. Сипучий матеріал сплаву, що має склад Mg<sub>52</sub>Ni<sub>39</sub>Co<sub>3</sub>Mn<sub>6</sub>, утворюється з використанням механічної сплавки, формування з розплаву і газового розпилення. Мікроструктурою матеріалу, отриманого механічною сплавкою, є мікроструктура, що включає значну об'ємну фракцію, що характеризується проміжним порядком. Навпроти, як матеріал, отриманий формуванням із розплаву, так і матеріал, отриманий газовим розпиленням, були фактично полікристалічними.

Ступінь пасивації зразків, приведена в таблиці 10, оцінюється по характеристиці поляризаційної кривої в інтервалі потенціалу корозії  $\pm 20$  мВ, як описано раніше. Завдяки пасивації сплавів поляризаційні криві відхиляються від лінійного поведіння, тому що електроди поляризуються до більш анодних потенціалів. Чим більше тік корозії/пасивації тим більше відхилення від лінійності. Ступінь пасивації сплавів визначається розподілом фактичного току окислювання (анодного) на лінійний тік. Цей показник для різноманітних сипучих матеріалів приводиться в таблиці 10.

Таблиця 10  
Ступінь пасивації

Сплав	Ступінь пасивації
Mg <sub>52</sub> Ni <sub>39</sub> Co <sub>3</sub> Mn <sub>6</sub> - механічна сплавка (проміжний порядок) формування з розплаву (полікристалічна)	0,28 0,44
Mg <sub>52</sub> Ni <sub>39</sub> Co <sub>3</sub> Mn <sub>6</sub> - газове розпилення (полікристалічна)	0,44

Цим прикладом ілюструється підвищена стійкість до пасивації в залежності від складу і структури.

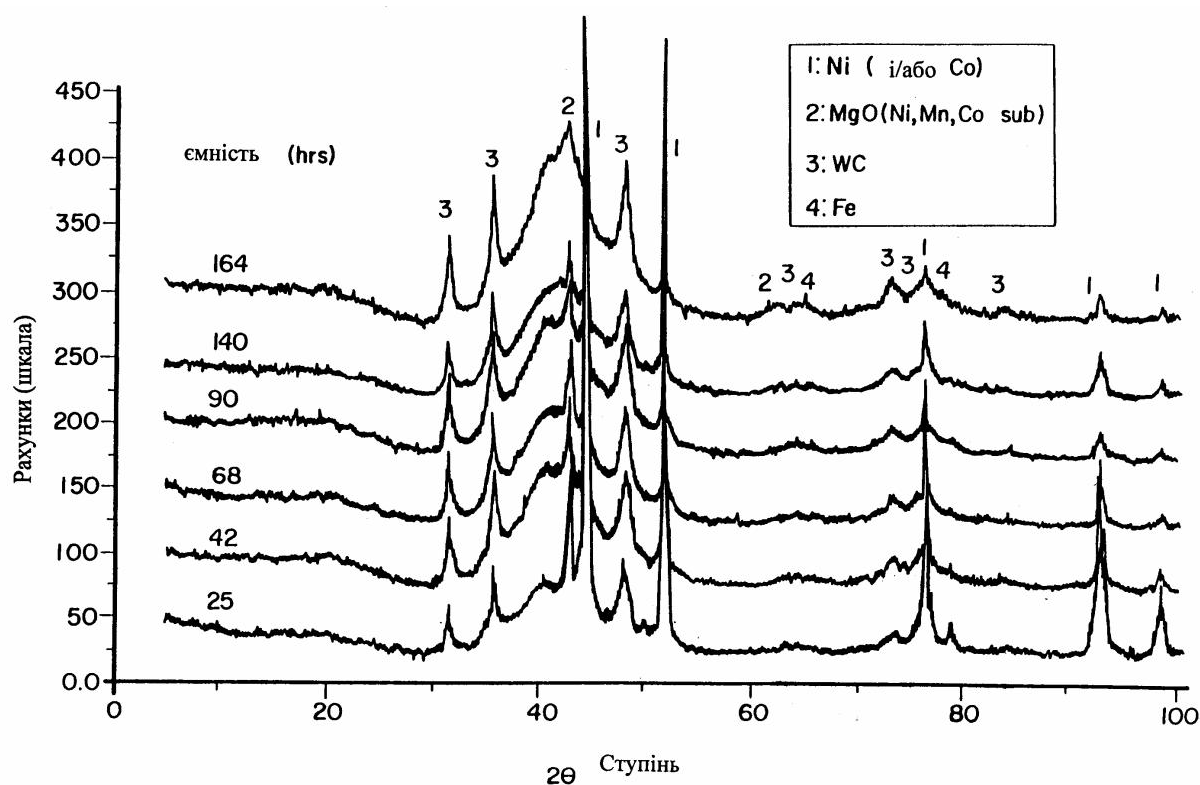
#### Приклад 9.

На підставі тривалої великої роботи з невідповідними матеріалами, а також окремими матеріалами на основі MgNi, розглянутими тут, заявниками відзначається, що є можливими додаткові способи одержання сплавів Овонік на основі MgNi,

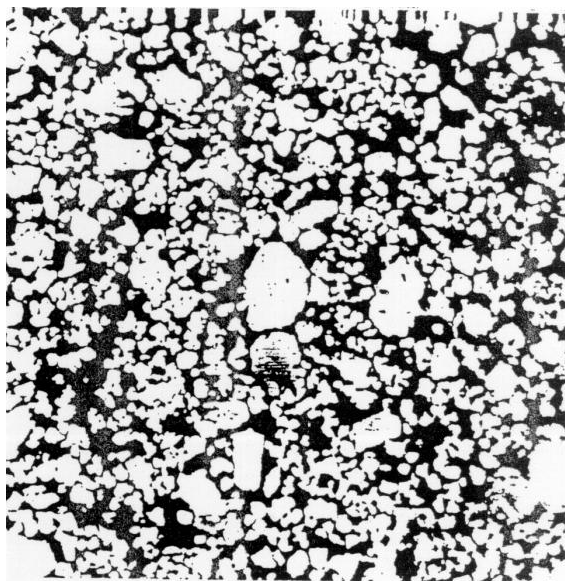
що мають кращу мікроструктуру й тому володіють несподіваною спроможністю, що акумулює, і іншими електрохімічними робочими характеристиками. Ціллю даного прикладу є розгляд способу одержання, що використовує швидке затвердіння з наступним термічним відпалом протягом відповідного періоду часу і при відповідній температурі, з одержанням кристалітів 20-50 Å, визначених більш ранніми прикладами як електричні характеристики, що оптимізують. Термічний відпал може проводитися на самому порошку сплаву безпосередньо після швидкого затвердіння, а також на готовому негативному електродному матеріалі.

Через вищевикладене, фахівцям зрозуміло, що цей винахід ідентифікує охоплює ряд складів сплавів, що при введенні в якості невідповідного негативного електрода в метал-гідридні акумулятори дають акумуляторні батареї, що мають поліпшені експлуатаційні характеристики.

Креслення, обговорення, опис і приклади даного опису тільки ілюструють окремі варіанти винаходу і не розглядаються як обмеження при його здійсненні на практиці. Це робиться в нижченаведеній формулі винаходу, що включає всі еквіваленти, яка визначає обсяг винаходу.



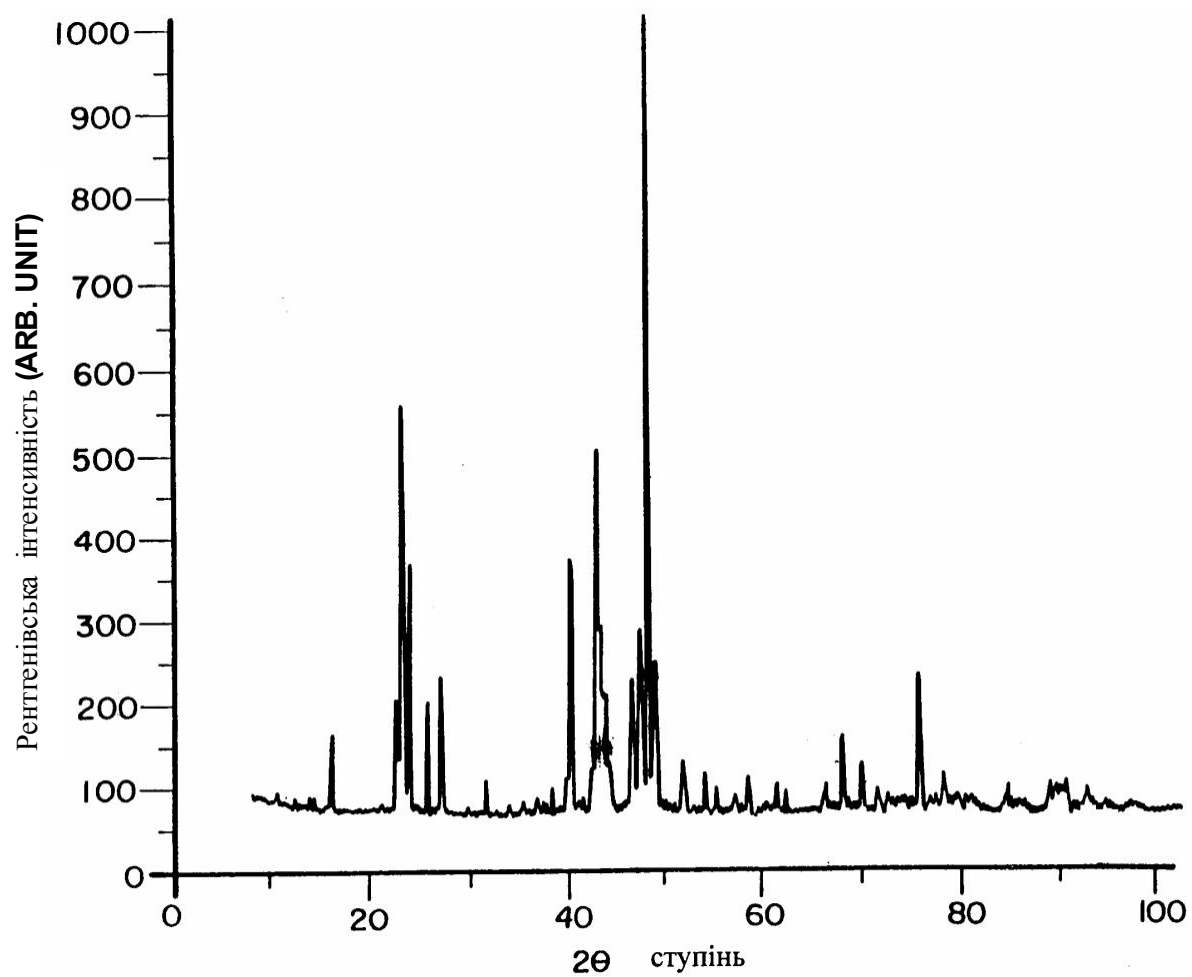
Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4

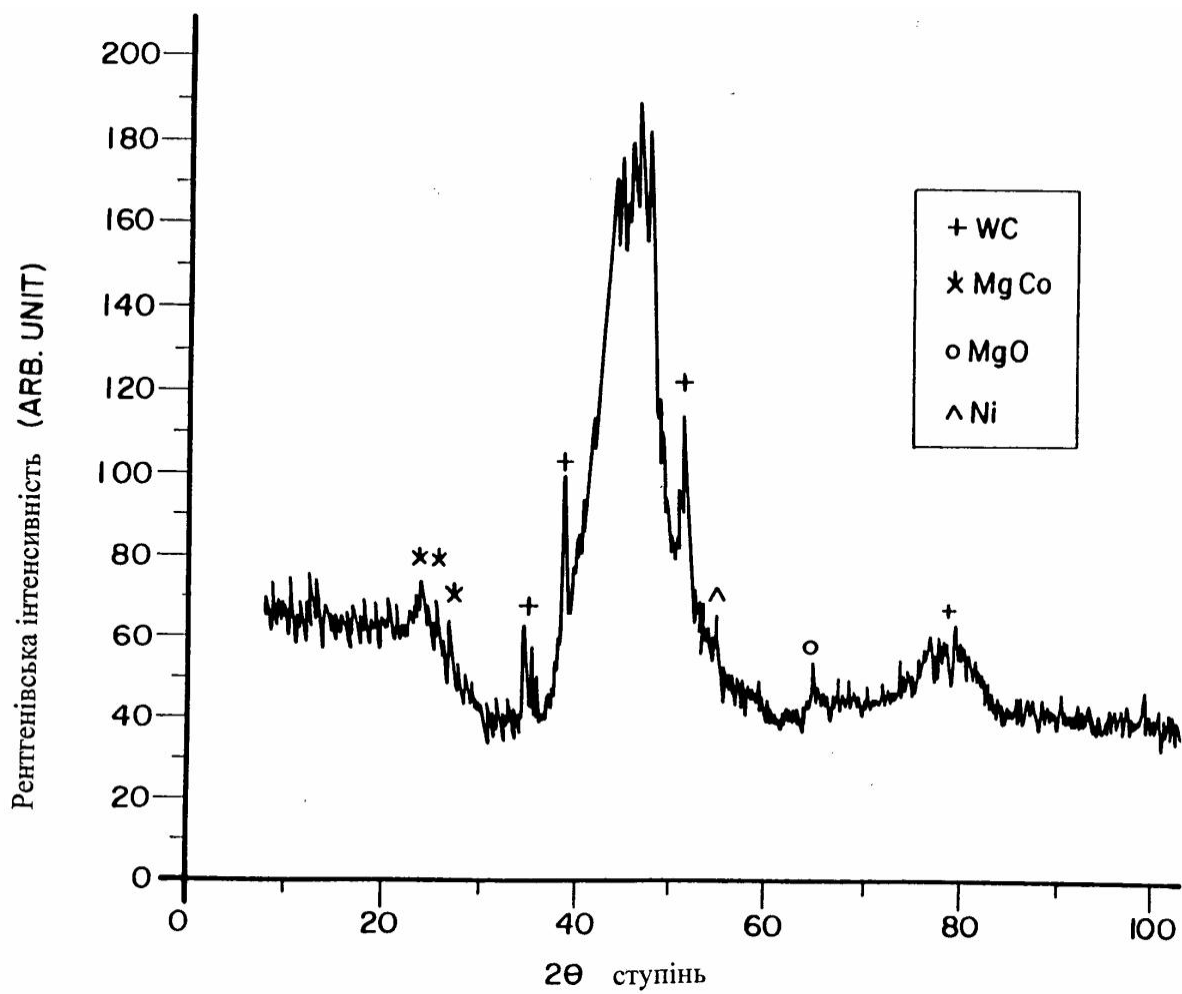


Fig. 5

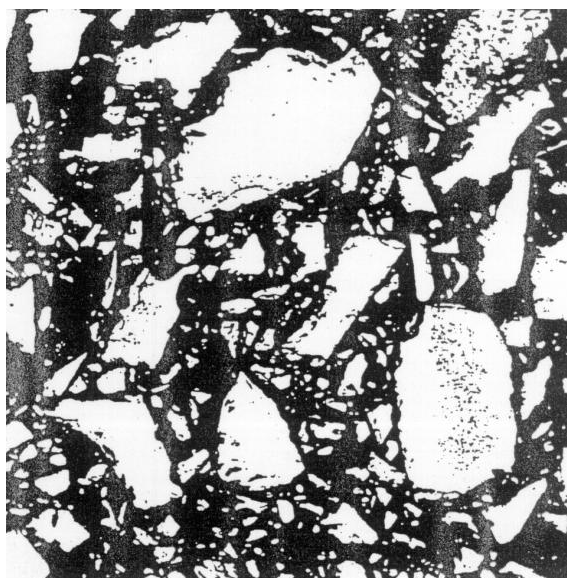


Fig. 6

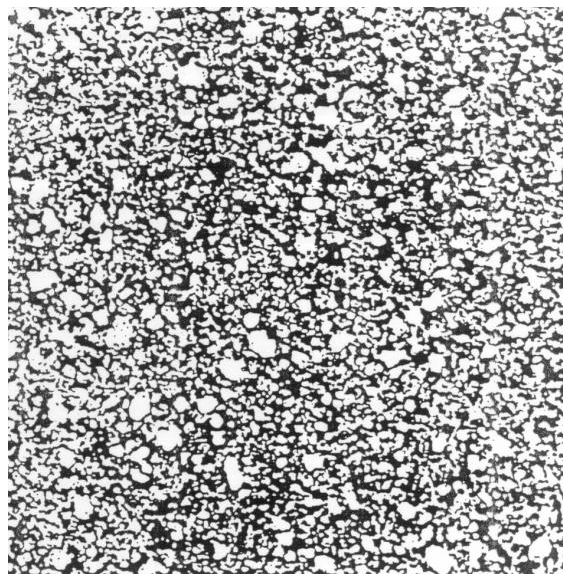
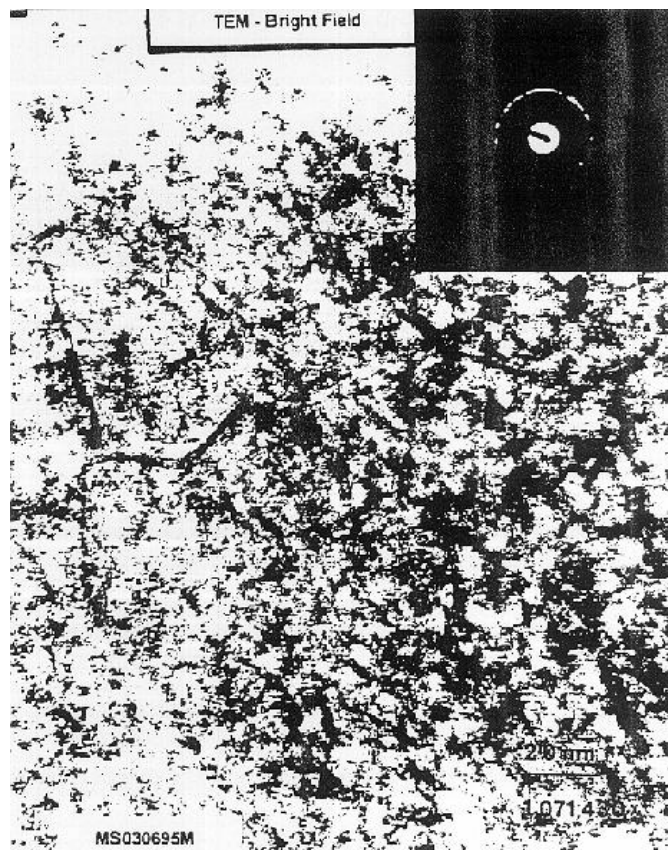
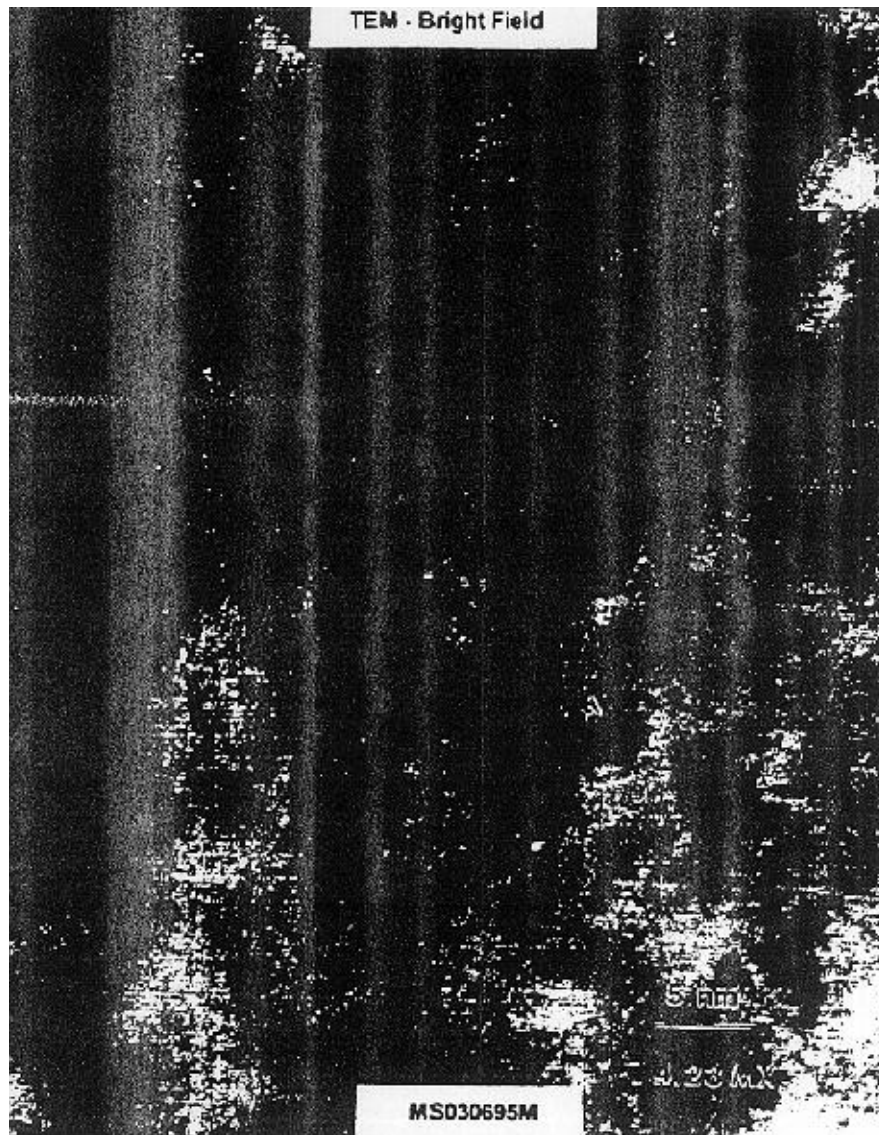


Fig. 7

**Fig. 8****Fig. 9**



**Фіг. 10**

---

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»  
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101  
(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03

---

