



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 45483

(13) C2

(51) B H01M4/38,4/80

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) НІКЕЛЬМЕТАЛГІДРИДНИЙ АКУМУЛЯТОР ТА НЕГАТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В НЬОМУ

1

2

(21) 99084852

(22) 29 01 1998

(24) 15 04 2002

(86) PCT/US98/01944, 29 01 1998

(31) 08/792,358

(32) 31 01 1997

(33) US

(46) 15 04 2002, Бюл. № 4, 2002 р.

(72) Венкатесан Сринівасан, US, Річман Бенджамін, US, Овшинський Стенфорд Р., US, Прасад Бінай, US, Корріган Денніс А., US

(73) ОВОНІК БЕТТЕРІ КОМПАНІ, ІНК., US

(56) Патент США № 2969413, МПК 6 H01M 4/38, 4/80, опубл. 1958

(57) 1 Нікельметалгідридний акумулятор, що включає щонайменше один позитивний електрод, один негативний електрод і електроліт, який відрізняється тим, що щонайменше один негативний електрод має пористу металеву основу, що містить чисту мідь або сплав міді, при цьому чиста мідь або сплав міді знаходяться в електроліті

2 Нікельметалгідридний акумулятор за п. 1, який відрізняється тим, що сплав міді є сплавом мідь-нікель

3 Нікельметалгідридний акумулятор за п. 2, який

відрізняється тим, що

сплав мідь-нікель має опір менший ніж чистий нікель

4 Нікельметалгідридний акумулятор за п. 1, який відрізняється тим, що пориста металева основа містить чисту мідь, при цьому чиста мідь знаходиться в електроліті

5 Негативний електрод для використання в нікельметалгідридному акумуляторі, що включає сплав, який забезпечує акумулювання водню, прикріплений до пористої металевої основи, який відрізняється тим, що пориста металева основа містить чисту мідь або сплав міді, при цьому чиста мідь або сплав міді знаходяться в електроліті акумулятора

6 Негативний електрод за п. 5, який відрізняється тим, що сплав міді є сплавом мідь-нікель

7 Негативний електрод за п. 6, який відрізняється тим, що сплав мідь-нікель має менший опір ніж чистий нікель

8 Негативний електрод за п. 5, який відрізняється тим, що пориста металева основа містить чисту мідь, при цьому чиста мідь знаходиться в електроліті

Даний винахід стосується нікельметалгідридних акумуляторів і, зокрема, потужних нікельметалгідридних акумуляторів, що підходять для використання в електричних транспортних засобах і гібридних електричних транспортних засобах. Акумулятори включають електроди, які використовують основи, що мають поліпшені можливості струмоприйому, завдяки чому збільшується питома потужність акумуляторів.

Останнім часом найбільш прогресивні розробки в області автомобільних акумуляторів для надавання руху транспортним засобам були спрямовані в першу чергу на виконання вимог, які пред'являються для чисто електричних транспортних засобів. Для цієї мети Стенфорд Овшинський і його групи по розробці акумуляторів у Energy Conversion Denices, Inc і Ovonic Battery Company

зробили великі успіхи в технології нікельметалгідридних акумуляторів.

Спочатку Овшинський і його групи звернулися до сплавів гібридів металів, які утворюють негативний електрод. В результаті цих зусиль їм вдалося одержати дуже високі характеристики відносно оборотного акумулювання водню, які необхідні для ефективних і економічних застосувань акумуляторів, і створити акумулятори, здатні акумулювати енергію з високою щільністю, ефективною реверсивністю, високою електричною ефективністю, ефективним акумулюванням водню в об'ємі без структурних змін або забруднень, з великою довговічністю при циклічній роботі і повторюваній глибокій розрядці. Поліпшені характеристики цих сплавів "Ovonic" (Овонік), як вони тепер називаються, отримані в результаті розробки локальної

(13) C2

(11) 45483

(19) UA

хімічної упорядкованості і, отже, локальної структурної упорядкованості шляхом впровадження обраних елементів-модифікаторів у вихідну матрицю. Розупорядковані сплави гідридів металів мають істотно більш високу щільність каталітично активних центрів і акумулюючих центрів у порівнянні з одно- або багатофазними кристалічними матеріалами. Ці додаткові центри відповідають за поліпшену ефективність електрохімічної зарядки і розрядки і збільшують здатність до акумулювання електричної енергії. Природа і число акумулюючих центрів можуть створюватися навіть незалежно від каталітично активних центрів. А більш конкретно, ці сплави розроблені для об'ємного акумулювання дисоційованих атомів водню при силах зв'язування в межах діапазону оборотності, що підходить для використання у вторинних додатках акумуляторних батарей.

Деякі надзвичайно ефективні матеріали для електрохімічного акумулювання водню були створені на основі описаних вище розупорядкованих матеріалів. Це активні матеріали типу Ti-V-Zr-Ni, які описані в патенті США №4,551,400 ("Патент '400") Сапру, Хонг, Фетченко і Венкетсен (Sapru, Hong, Fetchenko, Venkatesan), розкриття якого включено в якості посилання на джерело інформації. Ці матеріали оборотне утворюють гідриди, для того, щоб акумулювати водень. Усі матеріали, використовувані в патенті '400, використовують загальну композицію Ti-V-Ni, у якій є присутнім, щонайменше, Ti, V і Ni і вони можуть бути модифіковані Cr, Zr і Al. Матеріали з Патенту '400 є багатофазними матеріалами, які можуть містити, але не обмежуватися, одну або декілька фаз із кристалічними структурами типу  $C_{14}$   $C_{15}$ .

Інші сплави Ti-V-Zr-Ni також використовуються для негативних електродів з оборотним акумулюванням водню. Одна з родин таких матеріалів описана в патенті США №4,728,586 ("Патент '586") Венкетсена, Рейчмена і Фетченко, розкриття якого включено в якості посилання на джерело інформації. У патенті '586 описаний спеціальний підклас цих сплавів Ti-V-Ni-Zr, що містить Ti, V, Zr, Ni і п'ятий компонент Cr. У патенті '586 згадується можливість використання добавок і модифікаторів крім вищевказаних компонентів.

Крім матеріалів, описаних вище, матеріали, що акумулюють водень, для негативного електроду Ni-MH акумулятора можуть також вибиратися із розупорядкованих сплавів гідридних металів, які описані в патенті США №5,277,999.

В патенті США №5,480,741 згадується використання електродів зі сплаву, що акумулює водень, який містить пористу основу із нікелю, міді або подібного матеріалу.

На протипагу сплавам "Овонік", описаним вище, упорядковані сплави звичайно розглядалися як "упорядковані" матеріали, які мали інші хімічні властивості, мікроструктуру і електрохімічні характеристики. Робочі характеристики раніше створених упорядкованих матеріалів були поганими, але на початку 1980-х, у міру збільшення ступеня модифікації (тобто, у міру збільшення числа і кількості елементних модифікаторів), їх робочі характеристики стали значно поліпшуватися. Це пов'язано з тим, що їх електричні і хімічні властивості зміню-

ються в залежності від того, наскільки значне розупорядкування внесене модифікаторами. Такий розвиток сплавів, від спеціального класу "упорядкованих" матеріалів до сучасних багатокомпонентних, багатофазних "розупорядкованих" сплавів, показано в наступних патентах: (i) Патент США №3,874,928, (ii) Патент США №4,214,043, (iii) Патент США №4,107,395, (iv) Патент США №4,107,405, (v) Патент США №4,112,199, (vi) Патент США №4,125,688, (vii) Патент США №4,214,043, (viii) Патент США №4,216/274, (ix) Патент США №4,487,817, (x) Патент США №4,605/603, (xi) Патент США №4,696,873, і (xii) Патент США №4,699,856. Ці джерела інформації докладно обговорюються в патенті США №5,096,667 і це обговорення спеціально включене в якості посилання на джерело інформації.

Просто затверджувалося, що у всіх металгідридних сплавах у міру збільшення ступеня модифікації роль початкове упорядкованого базового сплаву є роллю з меншим значенням у порівнянні з властивостями і розупорядкуванням, властивими конкретним модифікаторам. Крім того, аналіз наявних у даний час на ринку і створених різними виробниками багатокомпонентних сплавів вказує, що ці сплави модифіковані згідно з направляючою лінією, встановленою для систем із сплавом Овонік. Таким чином, як стверджувалося вище, усі сильно модифіковані сплави є розупорядкованими матеріалами, що характеризуються наявністю безлічі компонентів і безлічі фаз, тобто сплавами Овонік.

Овшинський і його групи потім звернули увагу на позитивний електрод акумуляторів. Сьогодні позитивні електроди являють собою електроди з нікелевою пастою, які складаються із частинок гідроксиду нікелю, що контактують із електропровідною сіткою або основою, яка переважно має велику площу поверхні. Існує декілька варіантів таких електродів, включаючи так називані пластично зв'язані нікелеві електроди, які використовують графіт в якості мікропровідника, а також включаючи так називані піно-металеві електроди, які використовують піну нікелю з високою пористістю в якості основи, заповненої сферичними частинками гідроксиду нікелю і кобальтовими добавками, що збільшують провідність. Пастовані електроди типу піна-метал вже почали проникати на споживчий ринок завдяки їх низькій вартості і більш високій щільності енергії в порівнянні із спеченими нікелевими електродами.

Звичайно вважається, що реакція, яка відбувається на електроді нікелевого акумулятора, являє собою одноелектродний процес, що включає окиснення гідроксиду двовалентного нікелю в оксигідроксид тривалентного нікелю при зарядці і потім розрядку оксигідроксиду тривалентного нікелю до гідроксиду двовалентного нікелю, як показано нижче в рівнянні 2.

Деякі одержані останнім часом свідчення вказують на те, що в окисно-відновлювальній реакції гідроксиду нікелю бере участь чотиривалентний нікель. Це не нова концепція. В дійсності, про існування чотиривалентного нікелю вперше зробив припущення Томас Едісон у деяких його ранніх патентах на акумуляторні батареї. Проте повне

використання чотиривалентного нікелю ніколи не досліджувалося

На практиці звичайно не спостерігається здатність електрода переносити більшу кількість електронів, ніж один, що відповідає теоретичній здатності переносити один електрон. Одна з причин цього полягає в неповному використанні активного матеріалу через електронну ізоляцію окисненого матеріалу. Оскільки відновлений матеріал гідроксиду нікелю має високий електричний опір, відновлення гідроксиду нікелю поблизу струмоприймача призводить до утворення менш провідної поверхні, яка заважає наступному відновленню окисненого активного матеріалу, який знаходиться далі.

Овшинський і його групи розробили матеріали для позитивного електрода, які продемонстрували надійний переніс більше, ніж одного електрона на один атом нікелю. Такі матеріали розкриті в патенті США №5,344,728 і 5,348,822 (які описують стабілізовані розупорядковані матеріали позитивних електродів) і патенті США №5,569,563, виданому 29 жовтня 1996р., і патенті США №5,567,549, виданому 22 жовтня 1996р.

В результаті цих досліджень в області активних матеріалів негативних і позитивних електродів Овонік нікельметалгідридний акумулятор (Ni-MH) досяг передової стадії розвитку для ЕТ (електричних транспортних) засобів. Групи Овшинського змогли створити акумуляторні батареї для електричних транспортних засобів, які здатні забезпечити пересування електричного транспортного засобу більш, ніж на 350 миль на одній зарядці (Total d'Sol 1996). Овонік акумулятор Ni-MH продемонстрував чудову щільність енергії (до приблизно 90Вт/кг), довговічність при циклічній роботі (понад 1000 циклів при 80% ГР (глибина розрядки)), стійкість до експлуатації з порушенням норм і здатність швидко перезаряджатися (до 60% за 15 хвилин). Крім того, Овонік акумулятор продемонстрував більш високу щільність потужності, ніж акумулятори, створені по будь-якій іншій технології, при перевірці і оцінці характеристик для їх використання в якості джерела акумуляованої енергії для ЕТ (електричних транспортних засобів).

Незважаючи на те, що Овшинський і його групи зробили великі успіхи в створенні акумуляторних батарей для чисто електричних транспортних засобів, Partnership for a New Generation of Vehicles (PNGV), державна компанія в області автотроїцтвості, створена в США в 1988р., зробила припущення, що гібридні електричні транспортні засоби (ГЕТ) зможуть у наступному десятилітті зайняти лідируюче положення в досягненні мети триразової економії автомобільного пального. Для реалізації цієї мети будуть потрібні легкі, компактні, потужні акумуляторні батареї.

Використання системи з гібридним приводом припускає значні переваги в економії пального і забезпеченні зверхнизьких викидів. Паливні двигуни досягають максимальної ефективності, коли вони працюють при постійній кількості обертів у хвилину (об/хвил). Тому пікова ефективність пального може бути досягнута при використанні пального двигуна з постійною кількістю обертів у хви-

лину, для того, щоб забезпечити енергією потужну систему акумуляування енергії, що видає пікову потужність для прискорення, а також забирає знову кінетичну енергію при використанні регенеративного гальмування.

Аналогічно, виходячи з можливості використовувати невеликий двигун, який працює з максимальною ефективністю, і зв'язаний з системою акумуляування енергії для забезпечення імпульсною потужністю, пропонується найкраща конструкція для зведення до мінімуму викидів, пов'язаних з використанням паливного двигуна. Таким чином, ключем технології для ГЕТ є система акумуляування енергії, здатна забезпечити дуже високу імпульсну потужність і прийом високих регенеративних струмів при гальмуванні з дуже високою ефективністю. Для робочого циклу пристрою, що виробляє імпульсну потужність, потрібна виняткова довговічність при циклічній роботі з низькою глибиною розрядки.

Важливо зрозуміти, що для такої системи акумуляування енергії висувуються інші вимоги в порівнянні із системами для чисто електричних транспортних засобів. Дальність - це критичний чинник для практичних ЕТ, що робить критичним оцінним параметром щільність енергії. Потужність і довговічність при циклічній роботі дуже важливі, але для ЕТ вони стають вторинними в порівнянні з щільністю енергії.

І, навпроти, у системах з імпульсною потужністю для ГЕТ переважне значення має щільність потужності. Виняткова довговічність при циклічній роботі з низькою глибиною розрядки також більш критична, ніж більш звичайна довговічність при циклічній роботі при 80% ГР, яка вимагається в системах для ЕТ. Щільність енергії важлива для того, щоб зменшити вагу акумуляторної батареї і об'єм, але внаслідок більш меншого розміру акумулятора ця характеристика є менш критичною, ніж щільність потужності. Можливість швидкого перезарядження - це також істотний чинник для забезпечення ефективного регенеративного гальмування, а ефективність зарядки і розрядки - це критичний чинник для підтримки акумулятора в зарядженому стані у відсутності зовнішньої зарядки.

Очікується, що через такі фундаментальні розбіжності у вимогах, що ставляться до систем для ЕТ, і в вимогах до систем для ГЕТ, акумулятори, які у даний час оптимізовані для використання в системах з ЕТ, не будуть відповідними для ГЕТ, якщо не підвищити щільність потужності. Незважаючи на те, що продемонстровані робочі характеристики Овонік акумуляторів для ЕТ були вражаючими, ці конструкції гальванічних елементів і батарей були оптимізовані для використання в чисто ЕТ і тому вони не задовольняють специфічним вимогам для ГЕТ.

Таким чином, існує потреба в акумуляторах високої потужності, що мають робочу характеристику по піковій потужності, так необхідній для ГЕТ, а, крім того, мають вже продемонстровані робочі характеристики Овонік Ni-MH акумуляторів і випробувану можливість їх промислового виготовлення.

За прототип винаходу прийнятий нікельметал-

гідридний акумулятор, що включає, щонайменше, один негативний електрод, який містить пористу металеву основу, (Патент США №2969413, МПК<sup>6</sup> H01M4/38, 4/80, опубл. 26.09.58р.)

За прототип винаходу прийнятий також негативний електрод для використання в нікельметалгідридному акумуляторі, який включає пористу металеву основу (Патент США №2969413, МПК<sup>6</sup> H01M4/38, 4/80, опубл. 26.09.58р.)

Пластини електродів, використовувани у відомому акумуляторі, мають недостатню питому потужність. Крім цього, негативний електрод цього акумулятора має опір, який суттєво впливає на збільшення величини потужності акумулятора, яка витрачається через внутрішню дисипацію потужності останнього, що призводить до зменшення вихідної потужності акумулятора.

В основу винаходу поставлена задача підвищення ресурсоспроможності, терміну та ефективності роботи нікельметалгідридного акумулятора (першого варіанту його виконання) шляхом удосконалення пористої металевої основи негативного електроду, що входить до складу акумулятора, зокрема, виконання її з високопровідної міді, нікелю, покритого міддю, або сплаву мідь-нікель, в результаті чого підвищується провідність пористої металевої основи негативного електроду і зменшується його опір, що супроводжується зменшенням величини потужності акумулятора, яка витрачається через внутрішню дисипацію потужності, а також збільшенням вихідної потужності акумулятора.

В основу винаходу поставлена також задача підвищення ресурсоспроможності, терміну та ефективності роботи нікельметалгідридного акумулятора (другого варіанту його виконання) шляхом удосконалення пористої металевої основи негативного електроду, що входить до складу акумулятора, зокрема, виконання її з високопровідної чистої міді, в результаті чого підвищується провідність пористої металевої основи негативного електроду і зменшується його опір, що супроводжується зменшенням величини потужності акумулятора, яка витрачається через внутрішню дисипацію потужності, а також збільшенням вихідної потужності акумулятора.

В основу винаходу поставлена також задача підвищення провідності, надійності та терміну експлуатації негативного електроду для використання в нікельметалгідридному акумуляторі (першого варіанту його виконання) шляхом удосконалення його пористої металевої основи, зокрема, виконання її з високоелектропровідної міді, нікелю, покритого міддю, або сплаву мідь-нікель, в результаті чого підвищується провідність пористої металевої основи негативного електроду і зменшується його опір, знижує опір між кожним електродом і вивідним вихідним контактом акумулятора, що супроводжується зменшенням величини потужності акумулятора, яка витрачається через внутрішню дисипацію потужності, а також збільшенням вихідної потужності акумулятора.

В основу винаходу поставлена також задача підвищення провідності, надійності та терміну експлуатації негативного електроду для використання в нікельметалгідридному акумуляторі (другого

варіанту його виконання) шляхом удосконалення його пористої металевої основи, зокрема, виконання її з високоелектропровідної чистої міді, в результаті чого підвищується провідність пористої металевої основи негативного електроду і зменшується його опір, знижує опір між кожним електродом і вивідним вихідним контактом акумулятора, що супроводжується зменшенням величини потужності акумулятора, яка витрачається через внутрішню дисипацію потужності, а також збільшенням вихідної потужності акумулятора.

Поставлена задача досягається за рахунок того, що в нікельметалгідридному акумуляторі (першому варіанті його виконання), що включає, щонайменше, один негативний електрод, який містить пористу металеву основу, згідно винаходу, пориста металева основа виконана з міді, нікелю, покритого міддю, або сплаву мідь-нікель, при цьому мідь, нікель, покритий міддю, або сплав мідь-нікель знаходяться у взаємодії з електролітом, причому сплав мідь-нікель має менший питомий опір, ніж чистий нікель, пориста металева основа покрита матеріалом, який є електропровідним і стійким до корозії в середовищі акумулятора, при цьому матеріал, електропровідний і стійкий до корозії в середовищі акумулятора, є нікелем.

Поставлена задача досягається також за рахунок того, що в нікельметалгідридному акумуляторі (другому варіанті його виконання), що включає, щонайменше, один негативний електрод, що містить пористу металеву основу, згідно винаходу, пориста металева основа містить чисту мідь, яка знаходиться у взаємодії з електролітом.

Поставлена задача вирішується також тим, що в негативному електроді для використання в нікельметалгідридному акумуляторі (першому варіанті його виконання), який включає пористу металеву основу, згідно винаходу, пориста металева основа виконана з міді, нікелю, покритого міддю, або сплаву мідь-нікель, при цьому мідь, нікель, покритий міддю, або сплав мідь-нікель знаходяться у взаємодії з електролітом, причому сплав мідь-нікель має менший питомий опір, ніж чистий нікель, пориста металева основа покрита матеріалом, який є електропровідним і стійким до корозії в середовищі акумулятора, а матеріал, електропровідний і стійкий до корозії в середовищі акумулятора, є нікелем.

Поставлена задача досягається також за рахунок того, що в негативному електроді для використання в нікельметалгідридному акумуляторі (другому варіанті його виконання), який включає пористу металеву основу, згідно винаходу, пориста металева основа містить чисту мідь, яка знаходиться у взаємодії з електролітом.

Даний винахід направлений на створення нікельметалгідридних акумуляторів і електродів для них, що здатні виробляти підвищену вихідну потужність, і які мають підвищені швидкості перезарядження.

Винахід направлений також на створення Ni-MG акумуляторів, які виробляють достатню потужність для забезпечення роботи ЕТ і ГЕТ.

Винахід пояснюють наступні креслення.

Фіг. 1 представляє електрод для призматичного Ni-MG акумулятора, прикріплений до електро-

дного виводу,

фиг 2 представляє області корозії, імунності і пасивності міді при 25°C

Винахід направлений на збільшення вихідної потужності Ni-MG акумулятора, що перезаряджається. Звичайно, вихідна потужність може бути збільшена шляхом зменшення внутрішнього опору акумулятора. Зниження внутрішнього опору зменшує втрати, пов'язані з дисипацією потужності в акумуляторі, внаслідок чого збільшується потужність, яка може використовуватися для надавання руху зовнішніх навантажень. Внутрішній опір Ni-MG акумулятора може бути зменшений шляхом збільшення провідності елементів акумулятора, а також з'єднань між елементами. А більш конкретно, внутрішній опір може бути зменшено шляхом збільшення провідності позитивних і негативних електродів акумулятора.

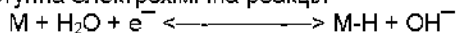
Звичайно Ni-MG акумулятор включає, щонайменше, один негативний електрод і, щонайменше, один позитивний електрод. Електродний вивід може бути прикріплений до кожного негативного і позитивного електродів для забезпечення електричного контакту електродів із відповідним вихідним контактом Ni-MG акумулятора (тобто негативний електрод - з негативним контактним виходом, а позитивний електрод - з позитивним контактним виходом). На фиг 1 показаний варіант електрода 1, прикріпленого до електродного виводу 2 для призматичного Ni-MG акумулятора. Електрод 1, показаний на фиг 1, являє собою або негативний, або позитивний електрод Ni-MG акумулятора.

Електродний вивід 2 може бути прикріплено будь-якого місця на електроді 1, тому що він може легко з'єднуватися з відповідним вихідним контактом акумулятора. До кожного електроду може прикріплюватися більше одного електродного виводу 2.

Електродний вивід 2 може бути виконаний з будь-якого електропровідного матеріалу, який є стійким до корозії в умовах середовища акумулятора. Переважно, електродний вивід 2 виконується з нікелю або міді, покритої нікелем. Виконання електродного виводу 2 з міді, покритої нікелем, а не з нікелю, зменшує опір електродного виводу і збільшує вихідну потужність акумулятора.

В Ni-MG акумуляторах використовується негативний електрод, що має активний матеріал, який здатен забезпечити оборотне електрохімічне акумуляування водню. Негативний електрод також включає пористу металеву основу, в якій розміщується активний матеріал. Негативний електрод може бути виконаний шляхом впресування активного матеріалу (у порошкоподібному вигляді) у пористу металеву основу. Для збільшення зчеплення порошкоподібного активного матеріалу з пористою металевою основою, негативний електрод може бути підданий спіканню.

При подачі на Ni-MG акумулятор електричної напруги активний матеріал негативного електрода заряджається внаслідок електрохімічного поглинання водню і електрохімічного утворення іонів гідроксиду. На негативному електроді протікає наступна електрохімічна реакція



Реакції на негативному електроді є оборотни-

ми. При розрядці акумуляований водень виділяється у вигляді молекул води і виділяється електрон.

Активний матеріал негативного електрода являє собою матеріал, що акумуляує водень. Матеріал, що акумуляує водень, може бути обраний з активних матеріалів Ti-V-Zr-Ni, таких, які описані в патенті США №4,551,400 ("Патент '400"), розкриття якого включено в якості посилання на джерело інформації. Як обговорювалося вище, матеріали, використовувані в патенті '400, використовують загальну композицію Ti-V-Ni, у якій присутні, щонайменше, Ti, V і Ni, щонайменше, з одним або декількома елементами з Cr, Zr і Al. Матеріали з Патенту '400 є багатофазними матеріалами, які можуть містити, але не обмежуватися, одну або декілька фаз із кристалічними структурами типу C<sub>14</sub> і C<sub>15</sub>.

Існують інші сплави Ti-V-Zr-Ni, які також можуть використовуватися для матеріалу негативного електрода, що акумуляує водень. Одна із родин таких матеріалів описана в патенті США №4,728,586 ("Патент '586"), розкриття якого включено в якості посилання на джерело інформації. У патенті '586 описаний спеціальний підклас цих сплавів Ti-V-Ni-Zr, який вміщує Ti, V, Zr, Ni і п'ятий компонент Cr. В патенті '586 згадується можливість використання добавок і модифікаторів крім компонентів сплаву, Ti, V, Zr, Ni і Cr, і в загальному вигляді обговорюються конкретні добавки і модифікатори, кількості і взаємодії цих модифікаторів, і конкретні вигоди, які можна від них очікувати.

Крім матеріалів, описаних вище, матеріали, що акумуляують водень, для негативного електрода Ni-Mg акумулятора можуть також вибиратися з розупорядкованих сплавів гідридів металів, які докладно описані в патенті США №5,277,999 ("Патент '999") Овшинського і Фетченко, розкриття якого включено в якості посилання на джерело інформації.

Як вже обговорювалося, негативний електрод може бути виконаний шляхом впресування активного матеріалу, який акумуляує водень, у пористу металеву основу. Провідність негативного електрода може бути збільшена шляхом збільшення провідності пористої металевої основи негативного електрода. Звичайно пориста металева основа являє собою, але не обмежується, сітку, рештку, "циновку", фольгу, піну, пластинку і пористий метал. Переважно пориста металева основа, використовувана для негативного електрода, являє собою сітку, рештку, пористий метал. Даний винахід описує негативний електрод для Ni-MG акумулятора, що містить пористу металеву основу, яка виконана з міді, нікелю, покритого міддю або сплавом міді і нікелю. У даному описі під "міддю" розуміється чиста мідь або сплав міді, а під "нікелем" розуміється чистий нікель або сплав нікелю.

Фиг 2 ілюструє області корозії, імунності і пасивності міді при 25°C. Горизонтальна вісь представляє рН електроліту, а вертикальна вісь представляє електричний потенціал матеріалу, що містить мідь. Електричний потенціал показаний щодо водневого еталона (вертикальна вісь, позначена "H"), а також щодо еталона Hg/HgO (вертикальна вісь, позначена "Hg/HgO"). У даному описі всі величини

напруги дані відносно еталона  $\text{Hg}/\text{HgO}$ , якщо не обговорено інше. Використання міді в елементах із лужним електролітом раніше виключалося через розчинність міді в електроліті  $\text{KOH}$ . Фіг 2 ілюструє, що при визначених робочих умовах (тобто рН і напрузі) мідь буде піддаватися дії корозії. Фіг 2 також ілюструє, що при відповідних величинах рН і напрузі мідь виявляє імунність до корозії. За відповідних робочих умов мідна основа, що знаходиться в контакті з активним матеріалом із гідриду металу, катодно захищена в усьому діапазоні робочих параметрів для Ni-MG елемента.

Під час нормального чергування зарядки і розрядки Ni-MG акумулятора негативний електрод з гібридом металу знаходиться під електричним потенціалом приблизно  $-0,85$  вольт, а рН на негативному електроді з гібридом металу приблизно 14. Ця робоча точка показана як робоча точка А на фіг 2. Як видно на фіг 2, робоча напруга  $-0,85$  нижче (тобто більш негативна), ніж напруга розчинення міді приблизно на  $-0,4$  вольт (для рН приблизно 14). Отже, під час нормального чергування зарядки і розрядки Ni-MG акумулятора негативний електрод з гібридом металу, що використовує мідню основу, має імунність до корозії.

Під час розрядки Ni-MG акумулятора більш глибоко, ніж нормальна, позитивний електрод стає електродом, що виділяє водень, внаслідок чого відновлення нікелю замінюється на електроліз води з утворенням газоподібного водню і іонів гідроксиду. Оскільки Ni-MG акумулятор виконується із стехіометричним надлишком гібриду металу в якості активного матеріалу, потенціал негативного електрода зберігається близьким до  $-0,8$  вольт. Крім того, водень, що виділився на позитивному електроді, окислюється на негативному електроді з гібридом металу, додатково стабілізуючи потенціал негативного електрода на величину приблизно  $-0,8$  вольт. При низьких струмах надмірна розрядка може відбуватися необмежено без розрядки негативного електрода з гібридом металу, яка необхідна для збільшення потенціалу негативного електрода до величини, що необхідна для розчинення міді. При високих струмах водень виділяється швидше, ніж рекомбінує, і в наявності є сумарна розрядка негативного електрода з гібридом металу. Проте розрядка значно менша, ніж потрібна для підняття потенціалу негативного електрода до рівня, при якому відбувається розчинення міді. Навіть коли негативний і позитивний електроди коротко замкнені, стехіометричний надлишок гібриду металу забезпечує збереження негативного електрода з гібридом металу під потенціалом приблизно  $-0,8$  вольт, і він усе ще захищений від розчинення міді. Отже, мідь в основі негативного електрода з гібридом металу захищена при всіх умовах за винятком тих, коли негативний електрод з гібридом металу буде неминуче невідповідне руйнуватися через власне окислення.

Як вказано, при робочих параметрах негативного електрода з гібридом металу матеріал мідної основи захищений від корозії. Проте для збільшення надійності акумулятора і додаткового захисту негативного електрода від агресивного хімічного середовища в акумуляторі пориста металева основа, виконана з вищезгаданих матеріалів - міді,

нікелю, покритого міддю або сплавом міді і нікелю, може бути ще додатково покрита електропровідним матеріалом і який, крім того, є стійким до корозії в середовищі акумулятора. Прикладом матеріалу, що може бути використаний для покриття пористої металевої основи, є, але ним не обмежується, нікель.

Використання міді для виконання пористої металевої основи негативного електрода має декілька важливих переваг. Мідь - чудовий електричний провідник. Отже, її використання в якості матеріалу основи зменшує опір негативного електрода. Це зменшує величину потужності акумулятора, яка втрачається через внутрішню дисипацію потужності, і внаслідок цього забезпечується збільшення вихідної потужності Ni-MG акумулятора.

Крім того, мідь - м'який (пластичний) метал. М'якість дуже важлива в умовах розширення і стиснення негативних електродів під час чергування зарядки і розрядки Ni-MG акумулятора. Підвищена пластичність основи сприяє запобіганню руйнування електрода в результаті розширення і стиснення, що призводить до підвищення надійності акумулятора. Підвищена пластичність основи також дозволяє основі більш надійно утримувати активний матеріал, що акумулює водень, який спресовано на поверхні основи. Це зменшує потребу в термообробці негативних електродів після того, як активний матеріал був спресований на основі, завдяки чому спрощується процес виготовлення електрода і зменшується його вартість.

Провідність негативного електрода може бути також збільшена шляхом збільшення провідності активного матеріалу негативного електрода (тобто гібриду металу, що є активним матеріалом). Провідність активного матеріалу може бути збільшена шляхом включення міді в матеріал гібриду металу. Це може бути зроблено багатьма різними способами. Один із способів - це змішування мідного порошку з гібридом металу під час приготування активного матеріалу. Другий спосіб - це замкнення частинок гібриду металу в оболонку з міді за допомогою процесу хімічного міднення. Крім збільшення провідності додавання міді дозволить знизити температуру термообробки, коли активний матеріал спікається в мідній основі.

Провідність негативного електрода може також бути збільшена шляхом покриття міддю негативного електрода після того, як активний матеріал у вигляді гібриду металу був спресований (і, можливо, підданий спіканню) на поверхні основи. Покриття міддю може виконуватися за допомогою шаблону або без шаблону. Крім збільшення провідності електрода мідне покриття слугує додатковим засобом, гарантуючим, що активний метал залишиться "приклеєним" до основи.

В Ni-MG акумуляторах звичайно використовується позитивний електрод, який має гідроксид нікелю в якості активного матеріалу.

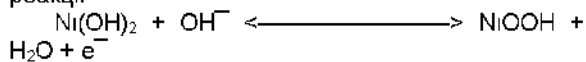
Негативний електрод, описаний в даному описі, може застосовуватися у всіх Ni-MG акумуляторах, включаючи, але не обмежуючи призматичні Ni-MG акумулятори і циліндричні - "рулет з варенням" Ni-MG акумулятори.

Вихідна потужність нікель-метал гібридних акумуляторів також може бути збільшена шляхом

збільшення провідності позитивних електродів акумуляторів. Як і у випадку з негативними електродами, це робиться шляхом відповідного вибору матеріалів, із яких виготовляються компоненти електродів.

В нікельметалгідридних акумуляторах використовується, щонайменше, один позитивний електрод, що має активний матеріал, виконаний з гідроксиду нікелю. Позитивний електрод також включає пористу металеву основу, яка утримує активний матеріал. Позитивний електрод може бути виконаний шляхом впресування активного матеріалу позитивного електрода (у порошкоподібному вигляді) у пористу металеву основу. Один або декілька електродних виводів можуть бути прикріплені до позитивного електрода для забезпечення електричного контакту позитивного електрода з позитивним контактним виводом акумулятора.

На позитивному електроді протікають наступні реакції:



Позитивний електрод із гідроксидом нікелю описаний у Патентах США №5,344,728 і №5,348,822 (які описують стабілізовані розпорядковані матеріали позитивного електрода), в патенті США №5,569,563 і в патенті США №5,567,549, розкриття яких включено в якості посилання.

Провідність позитивного електрода може бути збільшена шляхом збільшення провідності пористої металевої основи електрода. Пориста металева основа позитивного електрода включає, але не обмежує, сітку, решітку, фольгу, піну, "циновку", пластинку, пористий метал. Переважно пориста металева основа являє собою спінений матеріал. Розкритий у даному описі позитивний електрод містить пористу металеву основу, яка виконана з міді, нікелю, покритого міддю, або сплаву мідь-нікель. Виконання основи з одного або декількох цих матеріалів збільшує провідність позитивних електродів акумулятора. Це зменшує величину потужності, що розтрачується без користі по причині внутрішньої дисипації потужності, і внаслідок цього збільшує вихідну потужність Ni-MG акумулятора.

Для захисту пористої металевої основи позитивного електрода від агресивного середовища в акумуляторі пориста металева основа може бути покрита електропровідним матеріалом і, крім того, стійким до корозії в середовищі акумулятора. Переважно, пориста металева основа може бути покрита нікелем.

Позитивні електроди, розкриті в даному описі, можуть застосовуватися для всіх Ni-MG акумуляторів, включаючи, але не обмежуючи, призматичні Ni-MG акумулятори і циліндричні - "рулет із варенням" Ni-MG акумулятори.

Другий об'єкт даного винаходу - це Ni-MG акумулятор, що містить, щонайменше, один позитивний електрод, що стосується типу, розкритому в даному описі, і ще один об'єкт цього винаходу - це Ni-MG акумулятор, що містить, щонайменше, один негативний електрод - типу, розкритому в даному описі.

Тип нікельметалгідридного акумулятора включає, але не обмежує, призматичні Ni-MG акумуля-

тори і циліндричні - "рулет з варенням", Ni-MG акумулятори (тобто AA-елементи, C-елементи і т.д.).

#### Приклад 1

У нижченаведеній таблиці 1 вказана потужність при 50% і 80% ГР (глибини розрядки) для призматичних Ni-MG акумуляторів, які мають позитивні і негативні електроди, що містять розкриті в даному описі матеріали основи.

Таблиця 1

Основа електрода	Питома потужність (Вт/кг)		
Позитивного	Негативного	50%	80%
1) Піна Ni	Металева сітка з Ni	214	176
2) Піна Ni	Металева сітка із Cu	338	270

Ємність елемента 121 ампер-година

Розміри позитивного електрода 5,5"В x 3,5"Ш x 0,315"Г

Розміри негативного електрода 5,25"В x 3,38"Ш x 0,145"Г

У Прикладі 1 розміри позитивних електродів - 5,5 дюймів висота, 3,5 дюймів ширина і 0,315 дюймів глибина. Розміри негативних електродів - 5,25 дюймів висота, 3,38 дюймів ширина і 0,145 дюймів глибина. У рядку 1 таблиці 1 основа позитивних електродів і основа негативних електродів формуються з нікелю (основа позитивних електродів формується зі спіненого нікелю, а основа негативних електродів формується з металевої нікелевої сітки). У цьому випадку питома потужність при 50% ГР (глибина розрядки) приблизно 214Вт/кг, а питома потужність при 80% ГР приблизно 176Вт/кг.

У рядку 2 таблиці 1 основа позитивних електродів формується зі спіненого нікелю, але основа негативних електродів тепер формується з мідної металевої сітки. У цьому випадку питома потужність при 50% ГР приблизно 338Вт/кг, а питома потужність при 80% ГР приблизно 270Вт/кг.

Питома вихідна потужність Ni-MG акумулятора може бути також збільшена шляхом регулювання висоти, ширини і глибини позитивних і негативних електродів. Співвідношення висоти до ширини електродів (тобто висота, розділена на ширину) визначається в даному описі як "аспектне співвідношення" електродів. Аспектне співвідношення позитивних і негативних електродів може регулюватися для збільшення питомої потужності. Більш того, електроди можуть бути виконані більш тонкими для того, щоб вмістити декілька електродних пар у кожен акумулятор, завдяки чому зменшується щільність струму, що протікає через кожен електрод.

#### Приклад 2

У таблиці 2 вказана питома потужність призматичного Ni-MG акумулятора, що використовує основу позитивних електродів із піни нікелю, а основу негативних електродів із мідної металевої сітки. Крім цього, аспектне співвідношення позитивних і негативних електродів було змінено в порівнянні з прикладом 1 для збільшення питомої вихідної потужності акумулятора.

Таблиця 2

Основа електродів	Питома потужність (Вт/кг)		
Позитивного	Негативного	50%	80%
1) Піна Ni	Металева сітка із Cu	505	350

Ємність елемента 62 ампер-година

Розміри позитивних електродів 3,1"В x 3,5"Ш x 0,028"Г

Розміри негативних електродів 2,9"В x 3,3"Ш x 0,013"Г

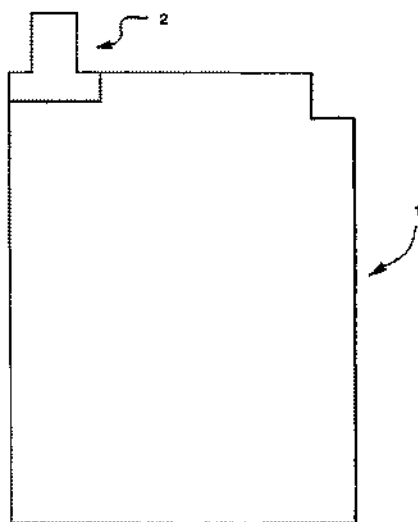
У прикладі 2 аспекти співвідношення (висота, розділена на ширину) позитивного і негативного електродів була змінена для збільшення питомої потужності акумулятора. Позитивні електроди мали розміри приблизно 3,1 дюймів висота, 3,5 дюймів ширина, а негативні електроди мали розміри приблизно 2,9 дюймів висота, 3,3 дюймів ширина. Аспекти співвідношення позитивних і негативних електродів з Приклада 2 приблизно 89 і приблизно 88, відповідно.

І навпроти, аспекти співвідношення позитивних і негативних електродів з приклада 1 приблизно 1,57 і приблизно 1,55, відповідно. Аспекти співвідношення в прикладі 2 ближче до "одиниці", ніж

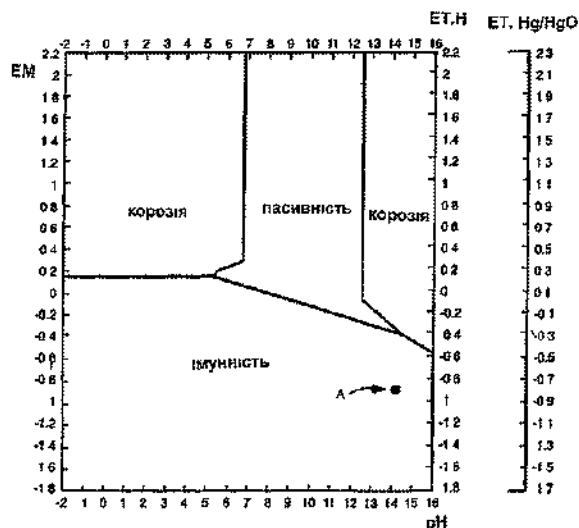
у прикладі 1

У прикладі 2 позитивні і негативні електроди також були виконані більш тонкими, щоб ввести декілька пар електродів в акумулятор, завдяки чому зменшується щільність струму, що протікає через кожен електрод. У прикладі 2 позитивні електроди мають глибину приблизно 0,028 дюймів, а негативні електроди мають глибину приблизно 0,013 дюймів. Ni-MH акумулятори, що використовують позитивні і негативні електроди, які мають аспекти співвідношення, аналогічні аспектичним співвідношенням із приклада 2, але які використовують нікель для обох електродів, позитивних і негативних, мають питому потужність приблизно 300Вт/кг при 50% ГР і приблизно 225Вт/кг при 80% ГР.

Незважаючи на те, що винахід був описаний у відношенні кращих варіантів і способів його здійснення, зрозуміло, що винахід не обмежується цими кращими варіантами і способами його здійснення. Навпроти, мається на увазі, що винахід включає всі альтернативні, модифіковані і еквівалентні варіанти, що можуть підпадати під сутність і об'єм винаходу, як воно визначено в формулі винаходу.



ФІГ.1



ФІГ.2

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71