

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 436/96

(51) Int.Cl.⁶ : **H01M 4/38**

(22) Anmeldetag: 8. 3.1996

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1997

(45) Ausgabetag: 27. 4.1998

(56) Entgegenhaltungen:

WO 95/34918A1 EP 0468568A1 EP 0459423A1

(73) Patentinhaber:

KRONBERGER HERMANN DIPL.ING. DR.
A-1170 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

KRONBERGER HERMANN DIPL.ING. DR.
WIEN (AT).

(54) ELEKTRODENMATERIAL FÜR METALLHYDRIDZELLEN

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von intermetallischen AB_n-Verbindungen, die in weiten Bereichen eine glasartige oder besonders feinkörnige Struktur mit Korngrößen <10 nm aufweisen, für den Einsatz als Hydridelektroden in wiederaufladbaren Batterien.

Durch geeignete Wahl der Herstellungsparameter gelingt es, mittels Abschrecken der Metallschmelzen auf einem rotierenden Kupferrad in Schutzgasatmosphäre nach dem melt-spinning-Verfahren, polykristallines bis teilamorphes Material mit Korngrößen vorzugsweise unter 5 nm herzustellen.

Elektrodenmaterialien, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden, weisen deutlich verbesserte Eigenschaften auf. Die elektrochemisch nutzbare Speicherkapazität (Entladekapazität), die Zyklenbeständigkeit sowie vor allem die Belastbarkeit wurden gegenüber dem jeweiligen Vergleichsmaterial, das durch gewöhnliches Induktionsschmelzen hergestellt worden war, deutlich erhöht. Darüberhinaus zeigen diese Materialien eine verbesserte Aktivierbarkeit.

AT 403 632 B

Intermetallische Verbindungen des AB₅-Typs auf der Basis von LaNi₅ eignen sich als Anodenmaterial für alkalische Akkumulatoren. Durch den teilweisen Ersatz von Nickel durch Übergangsmetalle und andere Elemente gelang es in der Vergangenheit, die Eigenschaften an die Erfordernisse anzupassen, die sich aus der Verwendung als elektrochemisch aufladbare Metallhydridelektroden ergeben. Auf diese Weise können

5 Materialien hergestellt werden, die eine geringere Korrosionsneigung und einen verminderten Gleichgewichtsplateaudruck für Wasserstoff aufweisen.

Alkalische Nickeloxid-Metallhydridzellen, die unter Verwendung solcher Verbindungen hergestellt wurden, weisen gegenüber Nickeloxid-Kadmium-Zellen eine um 50% bzw. 25% erhöhte Kapazität auf. Aus Kostengründen ist es üblich, ein Gemisch aus verschiedenen Seltenerden, sogenanntes Mischmetall anstelle von

70 reinem Lanthan für die Herstellung von Metallhydridelektroden einzusetzen.

Während die Anforderungen an Anodenmaterialien hinsichtlich der Kapazität von den heute technisch eingesetzten Verbindungen einigermaßen erfüllt werden, ist die Zyklenbeständigkeit und die Belastbarkeit bzw. die erzielbare Leitungsdichte relativ gering. Zum Erreichen der vollen Entladekapazität benötigen die Elektroden überdies eine größere Anzahl Formierungszyklen (10-30 Lade/Entladezyklen). Eine Verbesserung der Eigenschaften durch Reduktion der Korngröße gängiger AB₅-Speicherlegierungen wurde in der

15 Vergangenheit durch Abschrecken der Metallschmelzen nach dem melt-spinning-Verfahren versucht, jedoch wurden bisher lediglich Korngrößen von minimal 1-2µm erzielt. Während eine sehr große Zahl von metallischen Werkstoffen nach diesem Verfahren in amorphem oder nanokristallinem Zustand hergestellt werden kann, erwies sich die Kornverfeinerung bzw.

20 Amorphisierung der heute in Metallhydridzellen verwendeten AB₅-Verbindungen und ähnlicher intermetallischer Verbindungen des LaNi₅-Typs als außerordentlich schwierig. Aus der Literatur ist die Herstellung solcher Materialien in amorphem Zustand nur in dünnen Schichten nach dem sputter-Verfahren bekannt. Elektroden, die auf diese Weise beschichtet wurden, weisen überdies teilweise verschlechterte elektrochemische Eigenschaften auf.

25 Die Herstellung nanokristalliner Metalle und metallischer Gläser durch rasche Abkühlung aus der Schmelze mittels melt spinning ist seit geraumer Zeit bekannt und entspricht für viele Anwendungen dem Stand der Technik. Die metallischen Speicherlegierungen (Vorlegierungen) werden beispielsweise in einem Quarzrohr induktiv aufgeschmolzen und die Metallschmelze durch Anlegen eines geringfügigen Überdrucks auf die Lauffläche eines schnell rotierenden Kupferrades aufgeblasen.

30 Die üblicherweise erzielten Abkühlungsgeschwindigkeiten reichen allerdings nicht aus, um die typischen Vertreter der in alkalischen Metallhydridakkumulatoren eingesetzten Anodenmaterialien des LaNi₅-typs in amorphen oder nanokristallinen Zustand zu versetzen. WO 95/ 34 918 beschreibt die Herstellung mikrokristalliner bis amorpher Elektrodenmaterialien ausschließlich auf der Basis einer MgNi-Legierung, die keine AB₅-Struktur aufweist. EP 0459 423 A1 beschreibt die Zusammensetzung einer typischen AB₅-Legierungen, die allerdings ohne nachträgliche Strukturveränderung durch Abschrecken eingesetzt werden.

35 EP 0 468 568 beansprucht die Herstellung metastabiler Phasen durch einen Abschreckvorgang mit Wasser aus Ausgangslegierungen, die erhebliche Abweichungen von der Stöchiometrie der AB₅-Verbindungen aufweisen. Nach diesem Verfahren werden mehrphasige Systeme unterschiedlicher Stöchiometrie erhalten.

40 Durch die Verwendung von Schutzgasen mit geringem Molekular- bzw. Atomgewicht und gleichzeitige Reduktion des Gasdruckes gelingt es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, die Abkühlungsgeschwindigkeit beim melt spinning Vorgang zusätzlich zu steigern und einphasige stöchiometrische AB₅- Legierungen in teilweise amorphem bzw. überwiegend nanokristallinem Zustand zu erhalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrodenmaterialien erfolgt in einer melt spinning- Vorrichtung unter Verwendung einer Schutzgasatmosphäre bestehend aus verschiedenen Schutzgasen oder Mischungen derselben, beispielsweise Argon, Helium, Stickstoff, Wasserstoff unter gegenüber Atmosphärendruck

45 reduziertem Druck.
Die Weiterverarbeitung zu Elektroden erfolgt in konventioneller Weise durch Verpressen unter Verwendung von organischem Bindematerial, beispielsweise Teflonpulver oder Fluorkautschuk.

50 Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1:

55 Eine intermetallische Verbindung der Zusammensetzung LaNi_{3,5}Co_{0,8}Mn_{0,4}Al_{0,3} wurde durch Induktionsschmelzen hergestellt und einem melt-spinning-Vorgang unter Verwendung von Helium als Schutzgas bei einem Druck von 550 mbar unterworfen. Das Einblasen der Schmelze erfolgte mit Helium, die Druckdifferenz gegenüber der Kammer betrug 80mbar.

Im Gegensatz zur polykristallinen Vorlegierung wies das Material nach dieser Behandlung einen Massen-

teil von über 90% mit einer Korngröße unter 5nm auf. Die erhaltenen kurzen Metallbändchen wurden in einer alkalischen Kupferatratlösung gemahlen, durch Zusatz eines Reduktionsmittels (HCHO) chemisch verkupfert und unter Verwendung eines fluororganischen Bindemittels zu Elektroden gepreßt.

Die Elektroden zeigten bei elektrochemischen Tests gegen über Elektroden gleicher Zusammensetzung, die ohne melt-spinning auf konventionellem Weg hergestellt worden waren, eine im Durchschnitt etwa 20 % höhere Entladekapazität, einen deutlich flacheren Verlauf der Entladespannung bei konstantem Strom und eine etwa 100% höhere Belastbarkeit.

Die volle Kapazität wurde bereits nach 3 Formierungszyklen erreicht.

10 Beispiel 2:

Eine intermetallische Verbindung der Zusammensetzung $MmNi_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}$, mit 30%La im Mischmetall (Mm) wurde in Wasserstoffatmosphäre mit 150 mbar einem melt-spinning- Prozeß unterzogen. Die Druckdifferenz betrug 60mbar. Das erhaltene nanokristalline bis amorphe Material wies einen mikrokristallinen Anteil von weniger als 20 Massenprozent auf. Die Herstellung der Elektroden erfolgte analog Beispiel 1. Die Elektroden wiesen gegenüber dem polykristallinen Vergleichsmaterial gleicher chemischer Zusammensetzung eine erhöhte Belastbarkeit (ca. +80%) und in Abhängigkeit von der Belastung erhöhte Entladekapazität auf (10% bei 10 mA/cm², 30% bei 40 mA/cm²).

20 Beispiel 3:

Eine intermetallische Verbindung der Zusammensetzung $MmNi_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}$, mit 50% La im Mischmetall wurde in Schutzgasatmosphäre einem melt-spinning-Vorgang unterzogen. Als Schutzgas wurde ein Gemisch von Helium und Wasserstoff im Verhältnis 10:1 bei einem Gesamtdruck von 330mbar verwendet. Der Überdruck beim Einblasen der Schmelze betrug 80 mbar. Das erhaltene nanokristalline bis amorphe Material wies einen geringen mikrokristallinen Anteil (<10%) mit einer Korngröße zwischen 0,5µm und 1µm auf. Die Herstellung der Elektroden erfolgte analog Beispiel 1. Die Elektroden wiesen gegenüber dem Vergleichsmaterial eine erhöhte Entladekapazität von durchschnittlich 20% in Abhängigkeit von der Belastung auf. Die volle Entladekapazität wurde bereits nach 3 Formierungszyklen erreicht.

Beispiel 4:

Eine intermetallische Verbindung der Zusammensetzung $MmNi_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}$, mit 30%La im Mischmetall (Mm) wurde mit einem nichtstöchiometrischen Zusatz von 3At% Bor durch mehrmaliges Umschmelzen vorlegiert und in Heliumatmosphäre mit 150 mbar einem melt-spinning- Prozeß unterzogen. Die Druckdifferenz betrug 60mbar. Das erhaltene nanokristalline bis amorphe Material wies einen geringen mikrokristallinen Anteil (<10%) mit einer Korngröße zwischen 0,5µ und 1µ auf. Die Herstellung der Elektroden erfolgte analog Beispiel 1. Die Elektroden wiesen gegenüber dem polykristallinen Vergleichsmaterial gleicher chemischer Zusammensetzung eine erhöhte Belastbarkeit (ca. +20%) und in Abhängigkeit von der Belastung um durchschnittlich 10% höhere Entladekapazität auf.

Beispiel 5:

Eine intermetallische Verbindung der Zusammensetzung $LaNi_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ wurde mit einem unstöchiometrischen Zusatz von 2 At% Si versetzt, durch mehrmaliges Induktionsschmelzen vorlegiert und einem melt-spinning-Vorgang unter Verwendung von Helium als Schutzgas bei einem Druck von 250 mbar unterworfen. Das Einblasen der Schmelze erfolgte mit Helium, die Druckdifferenz gegenüber der Kammer betrug 80mbar. Das erhaltene Material war überwiegend amorph. Die Herstellung der Elektroden erfolgte analog Beispiel 1. Die Elektroden wiesen gegenüber dem polykristallinen Vergleichsmaterial gleicher chemischer Zusammensetzung eine erhöhte Belastbarkeit (ca. +20%) und in Abhängigkeit von der Belastung um durchschnittlich 10% höhere Entladekapazität auf.

55

Patentansprüche

- 5 1. Elektrodenmaterial für Metallhydridzellen aus Wasserstoff speichernden nanokristallinen oder amorphen intermetallischen Verbindungen des AB_5 -Typs, die aus einem oder mehreren Seltenerdmetallen (A) und Nickel (B) bzw. einer Mischung aus Nickel mit anderen Elementen bestehen und eine Zusammensetzung der allgemeinen Formel $SEMe_5$ aufweisen, wobei mit SE ein Seltenerdmetall oder eine Mischung von Seltenerdmetallen oder anderen hydridbildenden Elementen, mit Me Nickel oder eine Mischung aus Nickel und einem oder mehreren Elementen der III. bis VIII. Gruppe des Periodensystems unter Einschluß der Übergangselemente in stöchiometrischer oder nichtstöchiometrischer Zusammensetzung
10 bezeichnet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Materials, der in nanokristallinem oder amorphem Zustand vorliegt, mehr als 50 Massenprozent beträgt und eine Kristallitgröße unter 10 nm, vorzugsweise unter 5 nm aufweist oder amorph ist.
- 15 2. Verfahren zur Herstellung des Elektrodenmaterials nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausgangslegierung dem melt-spinning Prozeß im Vakuum oder in einer Schutzgasatmosphäre, die einen gegenüber Atmosphärendruck reduzierten Druck unter 800 mbar, vorzugsweise einen Druck zwischen 500 mbar und 50 mbar aufweist, unterzogen wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das eingesetzte Schutzgas aus einem Edelgas, Wasserstoff oder Stickstoff oder einer Mischung derselben, vorzugsweise aus Helium oder Wasserstoff besteht.
- 25 4. Verwendung des Elektrodenmaterials nach Anspruch 1 zur Herstellung von Elektroden für Metallhydridzellen **dadurch gekennzeichnet**, daß das Elektrodenmaterial in reiner Form oder zusammen mit konventionell hergestellten Materialien zu Elektroden verarbeitet wird.

30

35

40

45

50

55