

Даний винахід стосується електрохімічних сплавів, що поглинають водень, і акумуляторів, що використовують гетерогенні сплави.

Більш конкретно, винахід стосується нікель-металогідридних акумуляторів та батарей, що мають негативні електроди, одержані з гетерогенних сплавів. Такі сплави утворюються з гетерогенної комбінації електрохімічних сплавів, що поглинають водень, на основі МоП та інші матеріали на основі сплавів, що поглинають водень, типу "Овонік". Гетерогенна композиція може мати форму капсулювання і/або гетерогенної суміші різноманітних сплавів із забезпеченням поліпшених робочих електрохімічних характеристик. Крім більш низької вартості акумулятори, що використовують сплави, мають робочі характеристики, що є рівними або перевищують характеристики відомих акумуляторів, які використовують сплави, що поглинають водень, такі як строк служби при циклуванні, зберігання заряду, низька температура, густина енергії, і, особливо, різко збільшують електрохімічну спроможність акумуляції. Інший варіант винаходу відноситься до приватного одержання і визначення характеристик хімічно і структурно модифікованих MgNi-сплавів із забезпеченням помітного поліпшення електрохімічних характеристик, зокрема, здатності поглинати водень.

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

Більше трьох десятиліть майже кожний виготовлювач акумуляторних батарей у світі вивчав технологію NiMH акумуляторних батарей, але промислова акумуляторна батарея цього типу не існувала до публікації патенту США № 4623597 (Сапру, Рігер, Ренчмен і Овшинські), що розглядав головні і фундаментальні принципи

Овшинські по створенню акумуляторного матеріалу. Стенфорд Р. Овшинські був автором винаходу нових і принципово відмінних електрохімічних електродних матеріалів. Як передвіщено Овшинські, спираючись на прості відносно чисті сполуки було головним недоліком існуючої техніки. Було показано, що відносно чисті кристалічні сполуки мають низьку концентрацію ділянок, що поглинають водень, тип доступних активних ділянок був випадковим, і вони не стосувалися маси матеріалу. Таким чином, було визначено, що ефективність поглинання водню і наступного вивільнення водню з утворенням води є поганою. У результаті застосування своїх фундаментальних принципів розпорядкування електрохімічного поглинання водню Овшинські докорінно відійшов від традиційної наукової думки і створив розпорядкований матеріал, що має міццеве 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 розробив у патенті США № 4520039 (Овшинські), то має назву "Compositionally Varied Materials and Method for Synthesizing the Materials", зміст якого приведений, як посилання. У даному патенті вказується, що розпорядковані матеріали не потребують ніякого періодичного порядку, і що можливе 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, цей патент вказує, що немає необхідності використовувати атоми обмежувати атомами з "d-зв'язком" або "f-зв'язком", а вони можуть бути будь-яким атомом, у якому регульовані аспекти взаємодії з місцевим оточенням і/або орбітальне перекриття грає значну роль фізично, електронно або хімічно, так що впливає на фізичні властивості, а звідси на функції матеріалів. Елементи цих матеріалів володіють різноманітними можливостями сполучення завдяки багатоспрямованості

d-орбіталей. Багатоспрямованість ("ефект їжака") d-орбіталей забезпечує величезне збільшення концентрації, а звідси активності ділянок поглинання. В результаті ця технологія дає синтезування нових матеріалів, що є розпорядкованими одночасно в декількох різноманітних відношеннях.

Овшинські раніше було показано, що число ділянок поверхні може бути значно збільшене при одержанні аморфної плівки, у якій її маса схожа на поверхню бажаних відносно чистих матеріалів. Овшинські також використовуються численні елементи для забезпечення додаткового сполучення і місцевого навколишнього порядку, що дозволяє матеріалу здобути необхідні електрохімічні характеристики. У роботі Овшинські Principles and Applications of Amorphicity, Structural Change and Optical Information Encoding, 42 Journal de Physique at C4-1096 (October 1981) зазначено: "Аморфність є загальним терміном, що має відношення до відсутності підтвердження за допомогою дифракції рентгенівських променів наявності періодичності дальнього порядку, а 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, що розглядаються як жорсткі сфери, або тільки аморфним твердим станом "хазяїна" із запакованими хаотично атомами. Аморфні матеріали повинні розглядатися як такі, що складаються з взаємодіючої матриці, чий електронний конфігурації генеруються силами вільної енергії, і вони можуть бути, зокрема, визначені хімічною природою та 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 була зрозуміла як засіб введення ділянок поверхні в плівку, можна було одержати "розупорядкування", що бере до уваги цілий спектр явищ, таких як пористість, топологія, кристаліти, характеристики ділянок і відстані між ділянками. Таким чином, замість того, щоб займатися пошуком змін матеріалу, які дали б упорядковані матеріали, що мають максимальне число випадкових поверхневих зв'язків і поверхневих нерегулярностей, Овшинські та його група при ECD (Energy Conversion Devices) почали конструювати "розупорядковані" матеріали, де бажані нерегулярності були зроблені спеціально. Дивися патент США № 4623597, опис якого приводиться як посилання.

Термін "розупорядковані", як використано тут стосовно електрохімічних електродних матеріалів, відповідає значенню терміна, який використовується в літературі, такому як наступне: "Розупорядкований" напівпровідник може існувати в кількох структурних станах. Цей структурний чинник складає нову відмінність, за якою можуть контролюватися фізичні властивості матеріалів. Крім того, структурне розупорядкування відкриває можливість одержати в метастабільному стані нові композиції і суміші, що перевищують межі термодинамічної рівноваги. Проте, ми відзначаємо наступне як додаткову відмітну характеристику. У багатьох розупорядкованих (матеріалах)... можна регулювати параметр ближнього порядку і тому досягти значних змін у фізичних властивостях цих матеріалів, включаючи форсування нових координаційних чисел елементів..." (дивися S.R. Ov-shinsky, The Shape of Disorder, 32 Journal of Non-Crystalline Solids at 22 (1979), причому виділене додано). "Ближній порядок" цих розупорядкованих матеріалів додатково пояснюється в роботі Овшинські, 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 кристалітів порушується, стає не-можливим зберегти той же ближній порядок. Причиною цього є те, що ближній порядок визна-чається силовими полями електронних орбіталей, тому оточення повинне розрізнятися докорінно у відповідних кристалічному й аморфному твердих станах. Іншими словами, має місце взаємодія міс-цевих хімічних зв'язків із їхнім навколишнім се-редовищем, що визначає електричні, хімічні і фі-зичні властивості матеріалу, і вони ніколи не мо-жуть бути в аморфних матеріалів такими ж, якими вони є в кристалічних матеріалів... Орбітальні спів-відношення, що можуть існувати в тривимірному просторі в аморфних матеріалах, але не в криста-лічних матеріалах, є базою нових конфігурацій, ба-гато з яких є по суті антикристалічними за приро-дою. Скривлення зв'язків та зсув атомів можуть бути адекватною причиною, що обумовлює аморфність в однокомпонентних матеріалах. Але для достатнього розуміння аморфності необхідно розуміти, що тривимірні взаємовідносини, властиві аморфному етапу, замість 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 за хімічним складом. Просторові й енергетичні взаємовідносини цих атомів можуть бути цілком різноманітними в аморфній і кристалічній формах, навіть хоча їхні складові елементи можуть бути тими ж самими..."

На основі цих принципів розупорядкованих ма-теріалів, 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 La-Ni₅ - типу, що нещодавно були інтенсивно модифіковані шляхом введення рідкоземельних елементів, таких як Ce, Pr, Nd та інших металів, таких як Mn, Al і Co, із перетворенням у розупорядковані багатокомпонентні сплави, тобто "Овонік". Другим із цих сімейств є негативні електродні матеріали Ti-Ni - типу, що вводяться і розробляються при визначенні об'єкта винаходу й інтенсивно модифікуються шляхом введення перехідних металів, таких як Zr і V та інших модифікуючих елементів металів, таких як Mn, Cr, Al, Fe та інше, з одержанням розупорядкованих багатокомпонентних сплавів, тобто "Овонік". Третім із цих сімейств є розупорядковані багатокомпонентні сплави MgNi-типу для негативного електрода, описані тут.

На основі принципів, викладених у патенті США № 4623597 (Овшинські), активні Овонік-мате-ріали типу Ti-V-Zr-Ni розглядаються в патенті США № 4551400 (Сапру, Фетченко та ін.), опис якого приводиться як посилання. Це друге сімейство Овонік-матеріалів оборотно утворює гідриди для того, щоб берегти водень. Всі матеріали, використані в патенті 4551400, використовують Ti-V-Ni- склад, де, принаймні, Ti, V і Ni присутні, щонайменше, з одним або більш із Cr, Zr і Al. Матеріали з патенту 4551400 є звичайно багатofазними полікристалічними матеріалами, що можуть містити (але не обмежуються цим) одну або більше фаз матеріалу Ti-V-Zr-Ni із кристалічними структурами C₁₄ і C₁₅ типу. Інші Овонік-сплави Ti-V-Zr-Ni типу описуються в звичайно переданому патенті США № 4728586, що має назву "Enhanced Charge Retention Electrochemical Hydrogen Storage Alloys and an Enhanced Charge Retention Electrochemical Cell", опис якого при водиться в якості посилання.

Характерна шорсткість поверхні на межі поділу метал/електроліт є результатом розупорядкованості природи матеріалу, як показано в звичайно переданому патенті США № 4716088 (Reichman, Venkatesan, Fetencso, Jefnries, Stahl and Bennet), опис якого приводиться в якості посилання. Оскільки всі складові елементи, а також багато які з сплавів та їхні фази присутні в металі, вони також подані на поверхнях і в тріщинах, що утворюються на поверхні поділу метал/електроліт. Таким чином, характерна поверхнева шорсткість описується вза-ємодією фізичних і хімічних властивостей металів-хазяїв, а також сплавів і кристалографічних фаз сплавів у лужному середовищі. Мікроскопічні хімічні, фізичні і кристалографічні параметри окремих фаз у матеріалі сплаву, що поглинає водень, є важливими у визначенні його макроскопічних електрохімічних характеристик.

Крім фізичної природи нерівної поверхні, спостерігалось, що сплави типу V-Ti-Zr-Ni прагнуть досягти стійкого стану поверхні і гранулометричного складу. Умова стійкого стану поверхні характеризується відносно високою концентрацією металевого нікелю. Ці спостереження збігаються 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, ніж очікувалося від складу головної маси негативного електроду, що поглинає водень. Нікель у металевому стані є електропровідним та каталітичним, надаючи ці властивості поверхні. Внаслідок цього поверхня негативного електроду, що поглинає водень, є більш каталітичною та провідною, ніж якби поверхня містила більш високу концентрацію оксидів, що не проводять.

Поверхня негативного електроду, що має провідний і каталітичний компонент - металевий нікель, взаємодіє з метал-гідридними сплавами у каталізуванні стадій зарядних і розрядних електрохімічних реакцій, а також протікає швидко газову рекомбінацію.

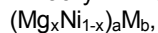
Прототипом винаходу є спосіб отримання спе-ченої суміші, який розкрито в опублікованій япон-ській заявці 1-129936, одним недоліком якого є складність в ініціюванні сплаву, що поглинає водень, на основі Ti-Fe, Ti-Ni або Ti-Co, а другою складністю є більш легке ініціювання сплаву, що поглинає водень, на основі RNi (в якому R є La, мешметалом або Ca) або ZnMn у інертній розрідженій або вакуумній атмосфері, при ініціюванні початкової реакції при температурі нижче, ніж 100°C і тиску водню менш, ніж 10 атм. На жаль, жодна з цих сумішей матеріалів, що поглинають водень, не збільшує основність змішаної системи. Також, ці спечені сплави не є порошкоподібними. І у заключенні, заявник відмічає, що ці сплави не використовують в електрохімічних акумуляторах, а використовують в газових фазах поглинання водню.

На відміну від прототипу, гетерогенні порошкоподібні частки, у відповідності з запропонованим винаходом, можуть мати капсульовану форму і/або являти собою гетерогенну суміш, утворену різноманітними сплавами, для забезпечення покращених робочих характеристик. Також, слід зазначити, що в акумуляторах, у відповідності з пропонованим винаходом, збільшені ресурс, збереженість заряду і густина енергії.

Незважаючи на виняткові електрохімічні характеристики, забезпечуваних тепер Ово-нік-матеріалами, високо розупорядкованими нікель-метал-гід-ридними системами (які мають подвоєну спро-можність воднепоглинання у порівнянні з NiCd-системами), споживачі запитують ще більший час роботи та підвищення характеристик потужності від таких акумуляторних систем. Ніяка система акумуляторних батарей не може задовольняти ці постійно зростаючі вимоги. Отже, є потреба в акумуляторній системі, що має ультрависоку ємність, тривале зберігання заряду, подачу високої потужності, великий термін служби при циклуванні, прийнятну вартість.

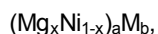
Першим аспектом цього винаходу є неоднорідні гетерогенні композитні порошкоподібні частки для електрохімічного застосування, кожна з зазначених неоднорідних гетерогенних композитних порошкоподібних часток містить, принаймні, два окремих і різноманітних сплави, що поглинають водень, змішаних разом, один з зазначених сплавів, що поглинає водень, являє собою сплав на основі Mg. Зазначені неоднорідні гетерогенні композитні порошкоподібні частки мають шарувату структуру і містять, принаймні, два окремих і різноманітних компоненти-сплави, які розрізняються на мікронному рівні.

За даним винаходом перший сплав з зазначених, принаймні, двох окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень, містить матеріали, які мають наступний склад:



де: М представляє, принаймні, один модифікуючий елемент, вибраний з групи, що складається з Ni, Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Мм (миш-метал) і Ca; b знаходиться в межах від 0 до менше 30% ат.; і a+b=100% ат. зазначеного першого сплаву; 25<x<75; причому другий сплав з зазначених, принаймні, двох окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень, містить компоненти, вибрані з групи, яка складається з: Ti в кількості від 0 до 60 ат.%; Zr в кількості від 0 до 40 ат.%; V в кількості від 0 до 60 ат. %; Ni в кількості від 0 до 57 ат.%; Cr в кількості від 0 до 56 ат.%; Cu в кількості від 0 до 56 ат.%; Co в кількості від 0 до 15 ат.%; Mn в кількості від 0 до 20 ат.%; Al в кількості від 0 до 20 ат.%; Fe в кількості від 0 до 10 ат.%; Mo в кількості від 0 до 8 ат.%; La в кількості від 0 до 30 ат.%; і Мм в кількості від 0 до 30 ат.%; де загальна кількість зазначених компонентів дорівнює 100 ат.% зазначеного другого сплаву.

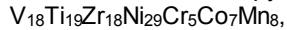
Другим аспектом даного винаходу є неоднорідні гетерогенні композитні порошкоподібні частки для електрохімічного застосування, що містять, принаймні, два окремих і різноманітних сплави, що поглинають водень, в яких другий з зазначених, принаймні, двох окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень, містить компоненти, вибрані з групи, яка складається з: Ti в кількості від 0 до 60 ат.%; Zr в кількості від 0 до 40 ат.%; V в кількості від 0 до 60 ат.%; Ni в кількості від 0 до 57 ат.%; Cr в кількості від 0 до 56 ат.%; Cu в кількості від 0 до 56 ат.%; Co в кількості від 0 до 15 ат.%; Mn в кількості від 0 до 20 ат.%; Al в кількості від 0 до 20 ат.%; Fe в кількості від 0 до 10 ат.%; Mo в кількості від 0 до 8 ат.%; La в кількості від 0 до 30 ат.%; і Мм в кількості від 0 до 30 ат.%; в якому загальна кількість зазначених компонентів дорівнює 100 ат.% зазначеного другого-го сплаву, а що перший сплав з зазначених, принаймні, двох окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень, містить матеріали, які мають наступний склад:



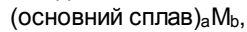
де: М представляє, принаймні, один модифікуючий елемент, вибраний з групи, що складається з Ni, Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Мм і Ca; b знаходиться в межах

від 0 до менше за 30% ат.; $a+b=100$ ат.% зазначеного першого сплаву; $25 < x < 75$; причому зазначений другий сплав капсулює зазначений перший сплав. Зазначений другий сплав присутній у вигляді смужок, однорідно змішаних із зазначеним першим сплавом. Неоднорідні гетерогенні композитні порошкоподібні частки містять змішані композитні порошкоподібні частки зазначеного другого сплаву і зазначеного першого сплаву і мають розподіл зазначеного другого сплаву на своїй поверхні.

За даним винаходом матеріал зазначеного другого сплаву містить розпорядкований багатокомпонентний матеріал, що містить наступні компоненти: Ti в кількості 0,1-60 ат.%; Zr в кількості 0,1-25 ат.%; V в кількості 0-60 ат.%; Ni в кількості 0,1-57 ат.%; Cr в кількості 0,1-56 ат.%; Co в кількості 0-7 ат.%; Mn в кількості 4,5-8,5 ат.%; Al в кількості 0-3 ат.%; Fe в кількості 0-2,5 ат.%; Mo в кількості 0-5,5 ат.%; La в кількості 0-30 ат.%; і Mm в кількості 0-30 ат.%; де загальна кількість зазначених компонентів дорівнює 100 ат.% матеріалу зазначеного другого компонента. Зазначений другий сплав має наступний склад:

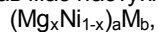


а зазначений перший сплав має наступний склад:



де: (основний сплав) - сплав Mg і Ni у співвідношенні від приблизно 1:2 до приблизно 2:1; M представляє, принаймні, один модифікуючий елемент, вибраний з 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 і Ca; b - більше 0,5 ат.% і менше 30 ат.%; $a+b=100$ ат.% зазначеного матеріалу першого компонента.

Третім аспектом даного винаходу є спосіб одержання неоднорідних гетерогенних композитних порошкоподібних часток для електрохімічного поглинання водню, який включає: утворення другого компонента, що містить, принаймні, один елемент, вибраний з групи, яка складається з: Ti в кількості від 0 до 60 ат.%; Zr в кількості від 0 до 40 ат.%; V в кількості від 0 до 60 ат.%; Ni в кількості від 0 до 57 ат.%; Cr в кількості від 0 до 56 ат.%; Cu в кількості від 0 до 56 ат.%; Co в кількості від 0 до 15 ат.%; Mn в кількості від 0 до 20 ат.%; Al в кількості від 0 до 20 ат.%; Fe в кількості від 0 до 10 ат.%; Mo в кількості від 0 до 8 ат.%; La в кількості від 0 до 30 ат.%; і Mm в кількості від 0 до 30 ат.%; де загальна кількість зазначених компонентів дорівнює 100 ат.% зазначеного матеріалу другого компонента; перший компонент утворюють змішуванням і плавленням, де зазначений сплав має наступний склад:



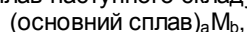
де M представляє, принаймні, один модифікуючий елемент, вибраний з групи, що складається з Ni, Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Mm і Ca; b знаходиться в межах від 0 до менше 30% ат.; і $a+b=100$ ат.% зазначеного матеріалу першого компонента; $25 < x < 75$; зазначений перший компонент капсулюють вказаним другим компонентом.

Вказана стадія капсулювання здійснюється з використанням способу, вибраного з групи, що складається з формування з розплаву, газового розпилення, ультразвукового розпилення, відцентрового розпилення, планарного лиття, плазмового розпилення, механічного сплавлення і вакуумного напильовання.

Другий компонент містить розпорядкований багатокомпонентний матеріал, що містить наступні елементи: Ti в кількості 0,1-60 ат.%; Zr в кількості 0,1-25 ат.%; V в кількості 0-60 ат.%; Ni в кількості 0,1-57 ат.%; Cr в кількості 0,1-56 ат.%; Co в кількості 0-7 ат.%; Mn в кількості 4,5-8,5 ат.%; Al в кількості 0-3 ат.%; Fe в кількості 0-2,5 ат.%; Mo в кількості 0-6,5 ат.%; La в кількості 0-30 ат.%; і Mm в кількості 0-30 ат.%; де загальна кількість зазначених елементів дорівнює 100% ат. зазначеного другого компонента. Зазначений другий компонент містить сплав наступного складу:

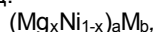


а зазначений перший компонент містить сплав наступного складу:



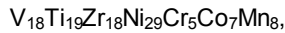
де: (основний сплав) - сплав Mg і Ni у співвідношенні від приблизно 1:2 до приблизно 2:1; M представляє, принаймні, один модифікуючий елемент, вибраний з групи, що складається з Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zn, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Mm і Ca; b - більше 0,5 ат.% і менше 30 ат.%; $a+b=100$ ат.% зазначеного матеріалу першого компонента.

Четвертим аспектом даного винаходу є спосіб одержання неоднорідних гетерогенних композитних порошкоподібних часток для електрохімічного поглинання водню, який включає стадії: утворення другого компонента, який є розпорядкованим багатокомпонентним матеріалом, що містить наступні компоненти: Ti в кількості 0,1-60 ат.%; Zr в кількості 0,1-25 ат.%; V в кількості 0-60 ат.%; Ni в кількості 0,1-57 ат.%; Cr в кількості 0,1-56 ат.%; Co в кількості 0-7 ат.%; Mn в кількості 4,5-8,5 ат.%; Al в кількості 2-3 ат.%; Fe в кількості 0-2,5 ат.%; Mo в кількості 0-6,2 ат.%; La в кількості 0-30 ат.%; і Mm в кількості 0-30 ат.%; де загальна кількість зазначених компонентів дорівнює 100 ат.% зазначеного другого матеріалу; перший утворюють компонент, що має наступний склад:

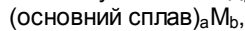


де M представляє, принаймні, один модифікуючий елемент, вибраний з групи, що складається з Ni, Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Mm і Ca; b знаходиться в межах від 0 до менше за 30% ат.; $a+b=100$ ат.% зазначеного матеріалу першого компонента; $25 < x < 75$; змішують зазначений перший компонент і зазначений другий компонент разом механічним змішуванням при використанні кульового млина або ударним змішуванням з одержанням неоднорідних гетерогенних порошкоподібних часток.

Зазначений другий компонент містить сплав наступного складу:



а зазначений перший компонент містить сплав наступного складу:

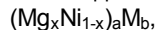


де: (основний сплав) - сплав Mg і Ni в співвідношенні від приблизно 1:2 до приблизно 2:1; М представляє, принаймні, один модифікуючий елемент, вибраний з групи, що складається з Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Мм і Ca; b - більше 0,5 ат.% і менше 30 ат.%; і a+b=100 ат.% зазначеного матеріалу першого компонента.

П'ятим аспектом даного винаходу є неоднорідні гетерогенні композитні порошкоподібні частки для використання в якості активного матеріалу для нікель-метал-гідридного негативного електрода, композитний матеріал яких утворений з однорідних або багатофазних сплавів на основі Mg, змішаних разом з, щонайменше, одним елементом вибраним з групи, що складається з однофазних TiNi-сплавів, однофазних LaNi-сплавів, багатофазних TiNi-сплавів і багатофазних LaNi₅-сплавів. Також зазначений композитний матеріал має шарувату структуру і містить, принаймні, два окремих і різноманітних компонента-сплави, які розрізняються на мікронному рівні.

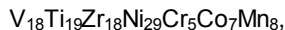
Шостим аспектом даного винаходу є метало-гідридний негативний електрод, що має активний матеріал, утворений з неоднорідних гетерогенних композитних порошкоподібних часток, які містять композитний матеріал, утворений з однофазних або багатофазних сплавів на основі Mg, змішаних разом з, щонайменше, одним елементом, вибраним з групи, яка складається з однофазних TiNi-сплавів, однофазних LaNi-сплавів, багатофазних TiNi-сплавів і багатофазних LaNi₅-сплавів.

Зазначені неоднорідні гетерогенні композитні порошкоподібні частки мають шарувату структуру і містять, принаймні, два окремих і різних компонента-сплави, що розрізняються на мікронному рівні. Перший сплав, змішаний з другим сплавом, має наступний склад:

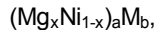


де: М представляє, принаймні, один модифікуючий елемент, вибраний з групи, що складається з Ni, Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Мм і Ca; b знаходиться в межах від 0 до менше 30% ат.; і a+b=100 ат.% зазначеного компонента; 25<x<75; і зазначений другий сплав містить, принаймні, один елемент, вибраний з групи, що складається з: Ti в кількості від 0 до 60 ат.%; Zr в кількості від 0 до 40 ат.%; V в кількості від 0 до 60 ат.%; Ni в кількості від 0 до 57 ат.%; Cr в кількості від 0 до 56 ат.%; Cu в кількості від 0 до 56 ат.%; Co в кількості від 0 до 15 ат.%; Mn в кількості від 0 до 20 ат.%; Al в кількості від 0 до 20 ат.%; Fe в кількості від 0 до 10 ат.%; Mo в кількості від 0 до 8 ат.%; La в кількості від 0 до 30 ат.%; і Мм в кількості від 0 до 30 ат.%; де загальна кількість зазначених елементів дорівнює 100 ат.% зазначеного другого компонента; зазначений другий компонент капсулює зазначений перший компонент і присутній у вигляді смужок, однорідно змішаних з вказаним першим компонентом.

Зазначені порошкоподібні частки містять змішані композитні порошкоподібні частки зазначеного другого компонента і зазначеного першого компонента і мають розподіл зазначеного другого компонента на своїй поверхні. Зазначений другий компонент містить розупорядкований багатокомпонентний матеріал, який містить наступні елементи: Ti в кількості 0,1-60 ат.%; Zr в кількості 0,1-25 ат.%; V в кількості 0-60 ат.%; Ni в кількості 0,1-57 ат.%; Cr в кількості 0,1-56 ат.%; Co в кількості 0-7 ат.%; Mn в кількості 4,5-8,5 ат.%; Al в кількості 0-3 ат.%; Fe в кількості 0-2,5 ат.%; Mo в кількості 0-6,5 ат.%; La в кількості 0-30 ат.%; і Мм в кількості 0-30 ат.%; де загальна кількість зазначених компонентів дорівнює 100 ат.% матеріалу зазначеного другого компонента; зазначений другий компонент містить сплав наступного складу:



Сьомим аспектом даного винаходу є електрохімічний акумулятор, який поглинає водень, що містить анод, який в свою чергу містить активний матеріал, утворений з неоднорідних гетерогенних композитних порошкоподібних часток для електрохімічного поглинання водню, що містять: перший компонент, який містить матеріали, що мають наступний склад:



де: М представляє, принаймні, один модифікуючий елемент, вибраний з групи, що складається з Ni, Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Co, Na, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Мм і Ca; b знаходиться в межах від 0 до менше 30% ат.; і a+b=100 ат.% зазначеного матеріалу першого компонента; 25<x<75; і змішаний з ним другий компонент, що містить, принаймні, один елемент, вибраний з групи, яка складається з: Ti в кількості від 0 до 60 ат.%; Zr в кількості від 0 до 40 ат.%; V в кількості від 0 до 60 ат.%; Ni в кількості від 0 до 57 ат.%; Cr в кількості від 0 до 56 ат.%; Cu в кількості від 0 до 56 ат.%; Co в кількості від 0 до 15 ат.%; Mn в кількості від 0 до 20 ат.%; Al в кількості від 0 до 20 ат.%; Fe в кількості від 0 до 10 ат.%; Mo в кількості від 0 до 8 ат.%; La в кількості від 0 до 30 ат.%; і Мм в кількості від 0 до 30 ат.%; де загальна кількість зазначених елементів дорівнює 100 ат.% зазначеного другого компоненту.

У результаті досвіду, придбаного при розробці матеріалів для метал-гідридного негативного електрода, Овшинські та його групою розроблений ряд поліпшених матеріалів для електродів акумуляторних батарей, отриманих з неоднорідних гетерогенних порошкоподібних часток. Ці порошкоподібні частки містять, принаймні, два окремих і різноманітних сплави, що поглинають водень. Обрані компоненти зі сплавів, що поглинають водень, можуть бути будь-якою комбінацією кристалічних одно- і багатофазних сплавів, що поглинають водень, або Овонок-сплавів, що поглинають водень.

Більш конкретно, компоненти, що поглинають водень, можуть бути будь-якою комбінацією електрохімічних сплавів, що поглинають водень, таких як сплави, класифіковані як Овонік-сплави TiVZrNi-типу, Овонік-сплавів LaNi₅-типу або Овонік-сплави на основі MgNi (такі, як описані в заявці на патент США № 08/259793 або в одночасно аналізованій заявці на патент США № (овс 72.1), що має назву "Electrochemical Hydrogen Storage Alloys and Batteries Fabricated From Mg-Containing Base Alloys". ("Електрохімічні сплави, що поглинають водень, і акумуляторні батареї, виготовлені зі сплавів, що містять Mg").

Ця заявка є частковим продовженням обох зазначених заявок, і зміст обох зазначених заявок особливо приводиться в якості посилання.

Цей винахід описує сплави, що унікально скла-дені так, щоб взяти переваги відомих властивостей кожного зі складових компонентних сплавів, що поглинають водень і уникнути будь-яких шкідливих якостей цих сплавів.

Аспект цього винаходу, розглянутий коротко в одночасно аналізованій заявці на патент США № 08/423072, включає нову модель для розуміння поверхневих властивостей негативних електродних матеріалів. Важливе значення в упорядкуванні рецептур сплавів дійсного винаходу має те, що існує відповідний баланс характеристик корозії та пасивації. Досягнення такого балансу починається з розгляду матеріалів метал-гідридного негативного електрода як такого, що має континуум пасиваційних та корозійних властивостей, як показано нижче в табл. 1.

З цим знанням можна скласти комбінації елементів для одержання електродних матеріалів, що у результаті мають відповідний баланс корозійних та пасиваційних характеристик і потрапляють у "робоче вікно" для конкретного сплаву. Овонік-сплави TiNi-типу оптимізовані для такого балансу (дивися, наприклад, патенти США №№ 5238756 і 5277999, розглянуті вище). Проте, одержання електродних Овонік-матеріалів LaNi₅-типу потребувало введення модифікаторів для поліпшення корозійних властивостей і переміщення цих сплавів, що звичайно пасивують, у "робоче вікно" (термін "робоче вікно" використовується для позначення інтервалу пасиваційних та корозійних властивостей негативних електродних матеріалів, що забезпечують комерційне прийнятні робочі електрохімічні характеристики, такі як термін служби при циклуванні, потужність і т. ін.). Це робоче вікно є унікальним для кожного метал-гідридного сплаву.

Нижче в табл. 2 приводяться модифікатори I, II, III та IV груп, відповідальних за ряд елементних модифікацій, можливих у сплавах на основі MgNi цього винаходу.

У загальному випадку, при введенні в якості модифікаторів, елементи, подані в табл. 2, вносять наступний внесок в остаточну суміш сплаву.

Група I, Ca, Be і V можуть частково замінити Mg. Наприклад, ми очікуємо, що використання елемента, подібного Ca, замість можливо невеличкої частини Mg, буде збільшувати хімічне розупорядкування без значного зниження спроможності поглинання водню.

Елементи групи II дозволяють замовнику проектувати міцність метал-водневого зв'язку, характеристики активації і поверхнево-оксидні характеристики. Вибір, від якого елемент або елементи в групі будуть мати окремий ефект, залежить від інших складових елементів для конкретного Овонік-сплаву на основі MgNi. В основному, ефекти елементів групи II є тісно взаємозалежними. Наприклад, MgNi Овонік-сплави 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. Заявниками показано, що оптимізація цих сплавів починається з надання поверхні сплаву додаткових корозійних характеристик. Так курс регулювання MgNiCoMn- сплавів досягається через додавання корозійних елементів, таких як V і Al. Очікується від додавання V і Al користь для курсу регулювання корозійних/пасиваційних властивостей. Тонке регулювання в цих сплавах типу MgNiCoMn досягається через додавання таких елементів, як Cr, Zr, Fe, Sn, Si і Cu, що можуть бути використані в комбінаціях, для досягнення коригованого балансу між корозією і пасивацією при зберіганні доброго каталізу і міцності метал-вод-невого зв'язку.

Елементи III групи B, Bi, Sb і In є помітними склоутворювачами, що впливають на утворення кристалічних решіток. Як встановлено раніше, Овонік-сплави типу MgNiCoMn мають підвищену тенденцію до відсутності фазового виділення в процесі затвердіння. Може можливо цілком виключити фазове виділення шляхом 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 виділення. Додавання елементів групи III може допомогти в цьому відношенні. Введення B, наприклад, у каркас решітки буде виключати або знижувати розмір каркасів кристалічних решіток матеріалу.

Нарешті, елементи групи IV впливають на металургійні властивості головного сплаву, зокрема, на розупорядкування, 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. Овонік-сплавах на основі MgNi цього винаходу подібний ефект (серед інших) може бути досягнутий при введенні елементів IV групи, таких як Li, Zn, La, Ce, Pr, Nd, Mm і F. Mg у сплавах на основі MgNi є в більшшому ступені м'яким індукторним металом.

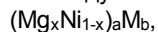
Введення елемента (-ів) IV групи надає бажаний ступінь крихкості. По суті, введення елемента (-ів) групи IV змінює форму кривої "напруга-деформація" сплаву на основі MgNi, або жорсткість. У результаті, коли водень вводиться в решітку сплаву в процесі початкового заряд/розрядного циклування, його крихкість призводить до утворення високої питомої поверхні через утворення мікротріщин. Це збільшення площі поверхні покращує поверхневий каталіз і швидкісні розрядні характеристики.

Попередня робота цих заявників описувала модифікацію Овонік-сплавів на основі MgNi з одержанням різноманітних сплавів, що поглинають во-день. Даний винахід спирається на цю роботу й описує нову концепцію комбінування, принаймні, двох окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень, з одержанням неоднорідних гетерогенних порошкоподібних часток. Стратегія комбінування різноманітних сплавів, що поглинають водень, дозволяє створити негативні електродні матеріали, що мають ступінь оптимізації пасивації/ко-розії (і, таким чином, поліпшення характеристик), що значно більше, ніж у будь-яких раніше отриманих матеріалів для метал-гідридного негативного електрода.

У даному описі винаходу гетерогенні порошкоподібні частки можуть мати два або більш окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень. Такі гетерогенні порошкоподібні частки можуть спеціально включати три, чотири, п'ять, шість... (ad infinitum) окремих і різноманітних сплавів.

Різнноманітні сплави даного винаходу, що поглинають водень, не обмежуються ніяким конкретним видом сплавів, що поглинають водень. Цей винахід має охопити комбінацію окремих та різноманітних сплавів, що поглинають водень, що різноманітне описуються як однофазні і багатфазні, кристалічні, а також як розупорядковані матеріали. Такі сплави взагалі можуть бути названі низкою термінів, таких як Овонік-сплави TiNi - типу, Овонік-сплави LaNi₅ - типу, Овонік-сплави MgNi - типу і та інше. Будь-який відомий тип метал-гідридного електрохімічного матеріалу може бути використаний у якості кожного з, принаймні, двох окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень, що складають гетерогенні порошкоподібні частки цього винаходу. Переважно, кожний різноманітний сплав, що поглинає водень, може бути звичайно класифікований як нікель-метал-гідрид-Овонік, як показано в патенті США № 4623597. Окремі приклади окремих і різноманітних Овонік-сплавів, що можуть складати гетерогенні порошкоподібні частки цього винаходу, включають сплави TiNi- типу, описані в патентах США №№ 4551400, 4637967, 4728586, 5096667, 5104617, 5135589, 5238756 і 5277999, а також сплави LaNi₅- типу, описані в патентах США №№ 3874928, 4214043, 4107395, 4107405, 4112199, 4125688, 4214043, 4216274, 4487817, 4605603, 4696873, 4699856 (кожний із яких розглядається в патенті США № 5238756).

Переважні гетерогенні порошкоподібні частки винаходу також утворюються з, принаймні, одного Овонік-сплаву на основі MgNi і, принаймні, одного іншого окремого і різноманітного сплаву, що поглинає водень. Прикладом Овонік-сплаву на основі MgNi є сплав складу:



де: М представляє, принаймні, один елемент, що модифікує, обраний із групи, що складається з Ni, Co, Mn, Al, Fe, Cu, Mo, W, Cr, V, Ti, Zr, Sn, Th, Si, Zn, Li, Cd, Na, Pb, La, Mm, Pd, Pt, та Ca; b зна-ходиться в межах від 0 до менше 30% ат.; а +b=100% ат. сплаву; $0,25 \leq x \leq 0,75$. Цей сплав роз-рахований на те, щоб охопити немодифіковані Mg-сплави, а також модифіковані Mg-сплави. Такі сплави описуються докладно в заявці на патент США № 08/259793, зміст якої приводиться в якості посилання. У загальному випадку, один з окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень, мо-же містити, принаймні, один елемент, обраний: із групи, що складається з Ti у кількості від 0 до 60% ат.; Zr у кількості від 0 до 40% ат.; V у кількості від 0 до 60% ат.; Ni у кількості від 0 до 57% ат.; Cr у кількості від 0 до 56% ат.; Cu в кількості від 0 до 56% ат.; Co у кількості від 0 до 15% ат.; Mn у кі-лькості від 0 до 20% ат.; Al у кількості від 0 до 20% ат.; Fe в кількості від 0 до 10% ат.; Mo в кількості від 0 до 8% ат.; La у кількості від 0 до 30% ат.; і Mm у кількості від 0 до 30% ат.; де за-гальна кількість компонентів дорівнює 100% ат. сплаву.

Такі Овонік-сплави, що поглинають водень, можуть бути одним із ряду відомих матеріалів, таких як описані в патентах US 4849205, GB 1571299, EP 0484964, US 5131920, EP 0450590 A1, EP 0468568 A1 і EP 0484964 A1. Окреми-ми прикладами формул складів розупорядкованих сплавів, що поглинають водень, даного винаходу є наступні.

Сплав, представлений загальною формулою:



де: М - Fe або Co, і W, x, y та z - мольні коефіцієн-ти відповідних елементів, де $0,4 \leq w \leq 0,8$; $0,1 \leq x \leq 0,3$; $0 \leq y \leq 0,2$; $1,0 \leq z \leq 1,5$ та $2,0 \leq w+x+y+z \leq 2,4$.

Сплав, у якому один із компонентів La або Ni заміщується металом М, обраним із груп 1a, II, III, IV й Va періодичної системи елементів, іншим, ніж лантиніди, в атомній пропорції, що є вище 0,1% і нижче 25%.

Сплав, що має загальну формулу: $TiV_{2-x}Ni_x$, де: $x=0,2-0,6$.

Сплав, що має загальну формулу: $Ti_aZr_bNi_cCr_dM_x$, де: М-A1, Si, V, Mn, Fe, Co, Cu, Nb, Ag або Pd, $0,1 \leq a \leq 1,4$, $0,1 \leq b \leq 1,3$, $0,25 \leq c \leq 1,95$, $0,1 \leq d \leq 1,4$, $a+b+c+d=3$, та $0 \leq x \leq 0,2$.

Сплав, що має загальну формулу $ZrMo_dNi_e$, де: $d=0,1-1,2$ та $e=1,1-2,5$.

Сплав, що має загальну формулу:



де: $0,05 \leq x \leq 0,4$, $0 \leq y \leq 1,0$ та $0 \leq z \leq 0,4$.

Сплав, що має загальну формулу LnM_b , де: Ln - щонайменше, один метал-лантанід, та М - принаймні, один метал, обраний із групи, що складається з Ni і Co.

Сплав, що містить, принаймні, один перехідний метал, що складає 40-75% мас. сплаву, обраним із груп II, IV й V періодичної системи, і, принаймні, один додатковий метал, що складає баланс сплаву, сплавлений, принаймні з одним перехідним металом, причому цей додатковий метал вибирається з групи, що складається з Ni, Cu, Ag, Fe та Cr-Ni -сталь.

Сплав, що містить головну текстуру Мм-Ni системи і множину змішаних фаз, де кожна змішана фаза виділяється у головній текстурі, і де обсяг кожної зі змішаних фаз складає менше приблизно 10 мкм³.

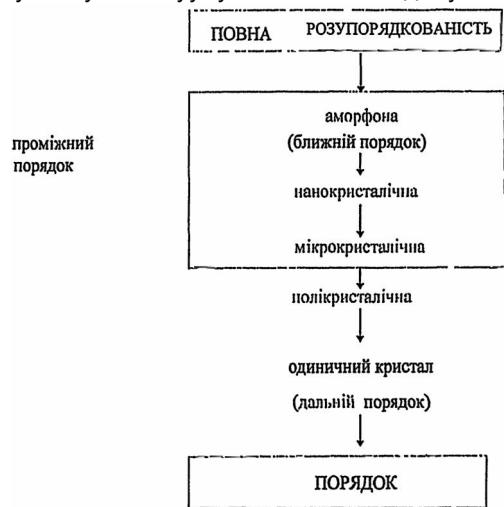
Деякими окремими прикладами Овонік-спла-вів, що поглинають водень, та розупорядкованих сплавів, що поглинають водень, є $MmNi_5$, $LaNi_5$, $ZrMg_2La_{0,8}Nd_{0,2}Ni_2Co_3$, $Ti_{0,5}Fe_{0,5}Ni_{0,5}V_{0,7}$, $MmNi_{3,7}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,6}$, $MmNi_{3,55}Mn_{0,2}Al_{0,3}Co_{0,75}$, $Zr_{0,5}Ti_{0,5}V_{0,76}Ni_{1,48}Fe_{0,04}$, $Ti_{0,5}Zr_{0,5}Mo_{0,2}CeNi_{1,2}V_{1,8}$, $Zr_{0,9}Al_{0,3}Mn_{0,5}Cr_{0,3}Ni_{1,2}$, $Ti_{0,3}Zr_{1,0}Ni_{1,4}Cr_{0,3}$, та $Ti_{0,3}Cr_{0,3}Zr_{0,5}Ni_{0,7}V_{1,2}Cu_{0,1}$.

Найкращі гетерогенні порошкоподібні частки утворюються, принаймні, з одного Овонік-сплаву на основі $MgNi$ (як описано в заявці на патент № 08/258273) і, принаймні, з одного Овонік-сплаву, що поглинає водень, $TiNi$ -типу і $LaNi_5$ -типу.

Овонік-сплави, що звичайно поглинають водень, $TiNi$ -типу складаються з головного сплаву та модифікаторів. Переважні рецептури головного сплаву містять 0,1-60% ат. Ti , 0,1-40% ат. Zr , 0-60% ат. V , 0,1-57% ат. Ni та 0-56% ат. Cr . Найкращі рецептури цього головного сплаву містять 0,1-60% ат. Ti , 0,1-40% ат. Zr , 0,1-60% ат. V , 0,1-57% ат. Ni та 0-56% ат. Cr .

Окремі приклади кращих Овонік-сплавів $TiNi$ -типу, що поглинають водень, для використання в якості, принаймні, одного компонента гетерогенних порошкоподібних матеріалів приводяться нижче в табл. 3.

Мікроструктура гетерогенних порошкоподібних часток цього винаходу може належати скрізь одночасно наступному континууму в залежності від ступеня розупорядкованості:



Звичайно, мікроструктура гетерогенних порошкоподібних часток цього винаходу може складатись з численних фаз різноманітних мікроструктур, таких як проміжний порядок, як визначено в заявці на патент США № 08/436673, полікристалічних матеріалів в кожному з окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень, відповідно.

Структура з, принаймні, двох окремих і різноманітних сплавів цього винаходу може бути композитною сумішшю, шаруватою структурою або капсульованою часткою. Бажаність однієї з цих структур у порівнянні з іншими залежить від того, які, принаймні, два окремих і різноманітних сплави, що поглинають водень, обрані в якості компонентів кінцевих гетерогенних порошкоподібних часток. У більшості випадків композитна суміш, де кількості кожного окремого і різноманітного сплаву, що поглинає водень, вибираються для одержання гетерогенного дрібнодисперсного порошку, що має необхідний ступінь пасивації та корозії, а також інші характеристики, є адекватною одержанню сплаву, що має чудові електрохімічні характеристики. У інших випадках, де один із, принаймні, двох окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень, має характеристику, таку як каталіз, який дає поліпшені електрохімічні характеристики, якщо по-міщається в тісному контакті з другим із, принаймні, двох окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень, які мають доповнюючі робочі характеристики, такі як поглинання водню, тоді переважною є шарувата структура з тим, щоб фізично накласти один на одного поглинаючий/ката-літичний компоненти у безпосередній близькості, скорочуючи в результаті шляхи дифузії водень-тверда фаза.

Нарешті, характеристики сплаву можуть служити підставою для капсулювання одного сплаву, що поглинає водень, іншим. Ця структура використовується, зокрема, при використанні сплавів, що містять магній, у якості компонента гетерогенної частки. Сплави, що містять магній, мають чудову поглинаючу спроможність, ще прості або немодифіковані сплави, що містять $MgNi$, мають тенденцію до пасивації в лужному електроліті. Капсулювання є одним із способів ефективного захисту Mg від корозійного лужного середовища в акумуляторі при забезпеченні ще ефективної абсорбції/де-сорбції водню.

Переважають капсульовані гетерогенні порошкоподібні частки, використовують, принаймні, один Овонік-сплав, що містить $MgNi$, капсульований, принаймні, одним метал-гідридним Овонік-сплавом, що ламінує його поверхню.

Одним способом формування гетерогенних порошкоподібних часток цього винаходу є формування одного або всіх із, принаймні, двох окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень, із використанням традиційних способів розплав-гід-ридного здрібнювання.

Іншим способом є формування одного або всіх із, принаймні, двох окремих і різноманітних сплавів, що поглинають водень, із використанням швидкого затвердіння. Швидке затвердіння відноситься до способів і процесів швидкого охолодження матеріалу з рідкого стану у твердий стан при швидкості охолодження,

достатньо високий для за-морожування положень атомів у їхніх атомних кон-фігураціях. Звичайно матеріал вприскується в рідкому стані в сильно охолоджене середовище, таке як на охолоджуючому барабані, де він твердне раніш, ніж почнеться повна кристалізація. Звичайно способом швидкого затвердіння протиставляються способи нанесення тонкої плівки, такі як напилювання або вакуумне осадження, що здійснюється при низьких швидкостях переносу часток або нанесення з формуванням тонкої плівки. Переважно, використовуються способи швидкого затвердіння, що взагалі відносяться до формування з розплаву, струминного лиття, багатоструминного лиття або планарного лиття. Може бути використаний будь-який із цих способів швидкого затвердіння незалежно від конкретного використовуваного пристрою або деталей самого способу. Крім того, можна вводити хімічне або структурне розупорядкування на атомному рівні при використанні технологічних способів, як описано у патенті СІНА № 4339255 (Овшинські та інші), зміст якого приводиться в якості посилання. Цей патент описує швидке охолодження рівнобіжних потоків матеріалу (таких як потік головного сплаву і потік модифікуючих елементів), де швидкість плинущого охолодження кожного потоку матеріалу регулюється незалежно. Стосовно цього винаходу ця технологія, зокрема, використовується з модифікатором (-ами) із дуже високою точкою плавлення або з модифікатором (-ами), що цілком відрізняється від MgNi-матриці.

Як тільки, принаймні, два окремих і різноманітних сплави, що поглинають водень, визначаються по складу, вони можуть бути скомбіновані з використанням будь-якого способу одержання, що дозволяє ефективно зберегти їх окрему і різноманітну природу. Наприклад, принаймні, два окремих і різноманітних сплави, що поглинають водень, можуть бути сполучені з використанням механічної сплавки, таблетування, спікання або деякої комбінації цих способів. Можна також прогнозувати, що різноманітні сплави можуть комбінуватися з використанням деякого варіанта формування з розплаву або струминного лиття, що дозволить сплавам зберегти свою окрему і різноманітну природу. Технологія механічного зсуву або сплавки, така як зсув у кульовому млині або блоковий ударний зсув, повинен здійснюватися протягом часу, достатнього для забезпечення електричної зв'язаності між окремими частками. Проте, ці операції не можуть продовжуватися протягом такого періоду часу, при якому знищується окрема і різноманітна природа, принаймні, двох сплавів, що поглинають водень, або при якій порошкоподібні частки агрегуються разом, обмежуючи площу поверхні і каталізу.

Приклади

Для швидкого визначення робочих електрохімічних характеристик комбінації окремих і різноманітних сплавів даного винаходу утворюються тонкоплівкові матеріали.

Ряд плівок різноманітного хімічного складу утворюється за допомогою лазерної ерозії. Лазерна ерозія вибирається завдяки її унікальній спроможності передавати підложці задану стехіометрію. Іншими словами, така лазерна технологія знижує зусилля, необхідне для балансу хімічного складу мішені, так як потрібно у випадку іншої технології нанесення, подібної напилюванню і співвипарюванню.

Нанесення лазерною ерозією здійснюється в камері з 4-ма мішенями з використанням 50 Вт лазерного генератора при 248 нм. Перша мішень першого компонентного матеріалу отримується гарячим пресуванням порошкоподібної суміші MgNi, Ni і Co такого складу: 52% ат. Mg, 45% ат. Ni та 3% ат. Co. Друга мішень другого компонентного матеріалу утворюється з матеріалу $V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{29}Cr_5Co_7Mn_8$ виробництва Овонік Беттері Компані в якості негативного електродного матеріалу, напесованого на підложку з Ni-сітки. Па-раметри нанесення першого компонента і другого компонента, відповідно, приводяться в табл. 4.

Після нанесення утворюються зразки електрохімічних елементів із використанням тонких плівок, приведених у табл. 5, у якості негативного електрода у вільному від кисню вентильному елементі. Позитивним електродом є спечений $Ni(OH)_2$. Електролітом є 30% мас. розчин KOH. Дослідні елементи заряджаються постійним током 100 мА/г протягом 10 год та розряджаються струмом або 100 м/р, або 50 м/р до 0,9 В стосовно позитивного електрода. Обмірювана спроможність поглинання водню для кожного електрода приводиться в табл. 5. Після 10 циклів спостерігається значне поліпшення спроможності. Заявники вважають, що це поліпшення обумовлене присутністю Овонік-сплаву у вигляді другого компонента, що капсулює Овонік-сплав, який містить MgNi, надає значний ступінь корозійної стійкості сплаву, що містить MgNi, та забезпечує збільшене число каталітичних ділянок.

З урахуванням вищевикладеного, для фахівців є очевидним, що цей винахід призначається й охоплює ряд композицій сплавів, що при введенні в якості розупорядкованого негативного електрода в метал-гідридні елементи дають акумуляторні батареї, що мають поліпшені робочі електрохімічні характеристики.

Малюнки, обговорення, розгляд і приклади даного опису є тільки ілюстрацією конкретних варіантів винаходу і не означають обмежень при його здійсненні на практиці. Цим є приведена далі формула винаходу, що включає всі еквіваленти, що визначає обсяг винаходу.

Таблиця 1

Властивості пасивації/корозії

Високопасивуючі	Робоче вікно	Висококородуючі
La, Mg	Zr, Mn, Cr, Fe, Ti	V, W, Mo

Таблиця 2

ГРУПИ			
I	II	III	IV
Ca	V	B	Cu
Be	Ti	Bi	Th
Y	Zr	In	Si
	Cr	Sb	Zn
	Al		Li
	Fe		La
	Sn		Mm
			F

Таблиця 3

1. $V_5Ti_9Zr_{27}Ni_{38}Cr_5Mn_{16}$	14. $V_4Ti_9Zr_{27}Ni_{37}Co_5Mn_{15}Fe_3Sn_{0.4}$
2. $V_5Ti_9Zr_{27}Ni_{38}Co_5Mn_{16}$	15. $V_3Ti_9Zr_{28}Ni_{37}Co_5Mn_{15}Fe_3Sn_{0.6}$
3. $V_5Ti_9Zr_{28}Ni_{38}Co_5Mn_{16}Fe_1$	16. $Ti_{10}Zr_{28}Ni_{38}Co_5Cr_3Mn_{16}$
4. $V_5Ti_9Zr_{28}Ni_{38}Co_5Mn_{15}Fe_2$	17. $Ti_{10}Zr_{27}Ni_{38}Co_5Cr_4Mn_{13}Fe_3$
5. $V_5Ti_9Zr_{28}Ni_{37}Co_5Mn_{15}Fe_3$	18. $Ti_{12}Zr_{29}Ni_{34}Co_5Cr_3Mn_{15}$
6. $V_5Ti_9Zr_{28}Ni_{38}Co_5Mn_{15}Fe_4$	19. $Ti_{13}Zr_{30}Ni_{34}Co_5Cr_3Mn_{15}$
7. $V_5Ti_9Zr_{28}Ni_{35}Co_5Mn_{15}Fe_5$	20. $Ti_{12}Zr_{29}Ni_{34}Co_7Cr_1Mn_{15}Fe_2$
8. $V_7Ti_9Zr_{24}Ni_{38}Co_5Mn_{16}Fe_3$	21. $V_1Ti_{10}Zr_{28}Ni_{34}Cr_3Co_6Mn_{14}Fe_2$
9. $V_8Ti_9Zr_{28}Ni_{35}Co_5Mn_{15}Fe_2$	22. $V_2Ti_{10}Zr_{28}Ni_{34}Cr_3Co_6Mn_{14}Fe_2Sn_1$
10. $V_4Ti_{10}Zr_{29}Ni_{35}Co_5Mn_{15}Fe_2$	23. $V_{0.2}Ti_{10}Zr_{28}Ni_{38}Co_5Cr_5Mn_{16}$
11. $V_4Ti_9Zr_{28}Ni_{37}Co_5Mn_{15}Fe_2Sn_{0.4}$	24. $V_{0.2}Ti_{12}Zr_{29}Ni_{34}Co_7Cr_1Mn_{15}Fe_2$
12. $V_3Ti_9Zr_{28}Ni_{38}Co_5Mn_{15}Fe_2Sn_{0.4}$	25. $V_{0.5}Ti_{10}Zr_{28}Ni_{34}Co_6Cr_3Mn_{14}Fe_2Sn_2$
13. $V_4Ti_9Zr_{27}Ni_{38}Co_5Mn_{15}Fe_2Sn_{0.4}$	

Таблиця 4

42836

	Перший компонент	Другий компонент
Довжина хвилі лазера, нм	248	248
Тривалість імпульсу, нс	20	20
Частота повторення імпульсу, Гц	10	10
Щільність енергії лазерного випромінювання, Дж/см ²	5	5
Швидкість нанесення, мкм/год	1,5	1,5
Час нанесення, год	2	2
Фоновий газ	He	He
Фоновий тиск, Па	2,66	2,66
Температура підложки, °C	25	25
Підложка	Ni-фольга	Ni-фольга