

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 844807 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **844807**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
H01M 4/96

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **05.12.1984**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **05.12.1984**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **06.06.1985**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

05.12.1983 US 558,239

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow Global Technologies Inc., Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •McCullough, Francis P., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Beale, Jr., Alvin F., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Sekundäärinen sähköenergian varastointilaite ja elektrodi sitä varten.

Lagransanordning för sekundär elektrisk energi och elektrod för denna.

Elektrodi sekundääristä sähköenergian varastointilaitetta varten

Keksintö perustuu hiilipitoisen materiaalin käyttöön
5 elektrodissa sekundääristä sähköenergian varastointilaitetta varten. Hiilipitoinen materiaali on stabiili käytettäessä elektrolyyttijärjestelmää, joka sisältää anioneja kuten perkloraatteja, heksafluoroarsenaatteja ja vastaavia, käytettäessä elektrodia ympäristön lämpötilassa tai normaaleissa
10 käyttölämpötiloissa. Tämä tarkoittaa, että hiilipitoinen materiaali ei merkittävästi turpoa eikä kutistu irreversiibelisti lataus- ja purkausjaksojen aikana, joita esiintyy sekundäärisiä sähköenergian varastointilaitteita käytettäessä.

Lukuisat patentit ja tekninen kirjallisuus esittelevät
15 sähköenergian varastointilaitteita, joissa hiilipitoista materiaalia, kuten hiiltä tai grafiittia, käytetään elektrodimateriaalina. Vanhimpia näistä laitteista oli Leclanchen paristo vuodelta 1866, jossa hiiltä käytettiin elektronikokoojana $Zn/NH_4Cl/MnO_2$ -ensiöparistossa. Siitä lähtien hiiltä on käytetty
20 laajasti elektrodikomponenttina ensiöparistoissa, ensiöpolttokennoissa, sekundäärisissä polttokennoissa, varattavissa paristoissa (akuissa) ja kondensaattoreissa. Hiilen ja grafiitin tehtävänä näissä edellä mainituissa laitteissa on pääasiallisena ollut virrankerääjänä tai reaktiivisena materiaalina uusien
25 yhdisteiden muodostamiseksi fluorin kanssa, joiden rakenne ja ominaisuudet ovat erilaiset kuin alkuperäisen hiilen tai grafiitin, ja aivan äskettäin puolijohdemateriaaleina, jotka muodostavat suoloja elektrolyytin ionien kanssa. Nämä alan aikaisemmat laitteet voidaan luokitella ensiöparistoiksi, ks. US-
30 patentit 2 597 451, 4 271 242, 3 700 502 ja 4 224 389, polttokennoiksi, ks. JP-julkaisu 54-082043, ja sekundäärisiksi polttokennoiksi, ks. US-patentti 4 037 025, varattaviksi paristoiksi (akuiksi), ks. US-patentit 4 251 568, 3 844 837 ja 4 009 323, ja kondensaattoreiksi, ks. US-patentti 3 700 975
35 tai DE-patentti 3 231 243. Eräissä näissä laitteissa käytetään myös ionisoituvia suoloja, jotka on liuotettu johtamattomaan liuottimeen.

Patenteissa ja kirjallisuudessa esitetyt hiilipitoiset materiaalit ovat materiaaleja, jotka on grafitoitu tai karbonisoitu, kunnes materiaali muuttuu sähköjohtavaksi. Näitä materiaaleja on johdettu polyasetyleeneistä, poly-
 5 fenyleeneistä, polyakrylonitriileistä ja luonnonasfaltista, joita on kuumennettu esivaihemateriaalin "karbonisoimiseksi ja/tai grafitoimiseksi" jonkinasteisen sähkönjohtavuuden saamiseksi niihin. Esimerkkeinä alan aikaisemmassa kirjallisuudessa käytetyistä grafiiteistä mainittakoon RPG-grafiitti
 10 (Reinforced Pyrolytic Graphite), R-1 ydinreaktorilaatua oleva grafiitti, PGCP (Pyrolytic Graphite Carbon Paper) ja GRAFOIL (Union Carbide Corporationin kauppanimi), joka muodostuu puristetusta grafiitista.

Analogisten hiilipitoisten materiaalien seostusta
 15 on myös esitetty julkaisuissa Chemical and Engineering News, Vol. 60, No. 16, sivut 29-33, 1982 ("Conducting Polymers R & D Continues to Grow"), Journal Electrochem Society, Electrochemical Science, 118, No. 12, sivut 1886-1890, joulukuu 1971, ja Chemical & Engineering News, 59, No. 41, sivut 34-35, lokakuu 12, 1981 ("Polymer Cell Offers More Power, Less Weight").
 20

Näihin mainittuihin kennoihin liittyvät vaikeudet ovat, että niiden käyttöikä on lyhyt, koska näistä hiilipitoisista materiaaleista valmistettu elektrodi on altis hajaantumiselle, jos siihen kohdistuu toistuvia sähkövaraus- ja pur-
 25 kausjaksoja.

Esimerkiksi US-patentissa 3 844 837 esitetään paristo, jossa käytetään ydinreaktorilaatua olevaa grafiittia, joka on kyllästetty Li_2O -lastuilla, positiivisena elektrodina ja kuparia negatiivisena elektrodina LiCF_3SO_3 -dimetyylisulfiittielektrolyytissä (DMSU). Grafiittielektrodi oli valmistettu laatua R-1 olevasta ydinreaktorigrafiitista (valmistaja Great Lakes Carbon Company) ja sen on ilmoitettu olevan suomalaisen yhdeksän varaus- ja purkausjakson jälkeen. Myös grafiittikankaan on todettu olevan epätyytyttävän. Käytettiin
 30 myös useita muita grafiitteja samoin melko epätyytyttävin tuloksin; lupaavimmat tulokset saatiin pyrolyyttisellä grafiitilla, joka muuttui käyttökelvottomaksi 33 jakson jälkeen.

Kokeissa, jotka suoritettiin esillä olevaa keksintöä kehitettäessä, käytettiin GRAFOIL (kauppanimi), joka vioittui ensimmäisessä jaksossa, ja RPG (Super Temp)-grafiittia, joka samoin oli epätydyttävä. Havaittiin, että yli 20 % positiivisesta elektrodista, joka oli valmistettu RPG-grafiitista, menetettiin suomuina, hiutaleina ja jauheena 27 varaus- ja purkausjakson aikana.

On huomattava, että alalla jo aikaisemminkin on todettu elektrodin hajaantumisen ja vaurioitumisen olevan seurausta elektrodin turpoamisesta ja kutistumisesta ja tämä turpoaminen ja kutistuminen kasvaa jokaisen varaus- ja purkausjakson aikana; tällöin muodostuu grafiittihiutaleita, jotka hilseilevät pois.

Keksinnön mukaiselle elektrodille on tunnusomaista, että mainitun hiilipitoisen materiaalin kimmomoduli on 6,9-380 GPa, pinta-ala 0,1-50 m²/g ja aspektisuhde (l/d) yli 100:1.

Edullisesti keksinnön mukainen elektrodi täyttää seuraavat vaatimukset fysikaalisten ominaisuuksien suhteen:

(1) Kimmomoduli 69-380 GPa, vielä edullisemmin 138-311 GPa.

(2) Aspektisuhde suurempi kuin 100:1. Aspektisuhde on hiilipitoisen materiaalin kuidun tai säikeen pituuden ja sen läpimitan suhde (l/d), tai vastaavasti pituuden ja paksuuden suhde, jos hiilipitoinen materiaali on tasomaisten levyjen muodossa.

(3) Hiilipitoisen materiaalin rakenteellisen ja mekaanisen yhtenäisyyden valmistettuna mihin tahansa muotoon (kudottuna, neulottuna tai kutomattomana jatkuvasta säikeestä tai katkokuiduista, tai kalvona) tulee olla sellaisen, ettei tarvita tukikappaleita, kuten painelevyjä (pintakalvoja tai verkkoja) materiaalin säilyttämiseksi halutussa arkki- tai levymäisessä muodossa vähintään sadan varaus- ja purkausjakson aikana.

(4) Pinta-ala 0,1-10 m²/g, vielä edullisemmin 0,1-5 m²/g.

(5) Hiilipitoisen materiaalin muodon riittävä yhtenäisyys hiilipitoisen materiaalin säilyttämiseksi levy- tai

arkkimaisessa muodossaan, kun koko on yli $6,45 \cdot 10^3 \text{ cm}^2$ ilman muuta tukea kuin metallinen virrankokoojakehys, joka muodostaa elektrodin reunaosuuden.

- (6) Skundäärisen sähköenergian varastointilaitteen, jossa tämän keksinnön mukaista elektrodia käytetään, tulee olla oleellisesti vapaan vedestä, eli alle 100 ppm vettä. Edullisesti vesisisältö on alle 10-20 ppm.

Suoritusvaatimukset

- (7) Elektrodin tulee kestää enemmän kuin 100 varaus- ja purkausjaksoa ilman merkittävää vaurioitumista hiilipitoisen materiaalin hilseilyn vuoksi. Edullisesti merkittävää vaurioitumista ei saisi esiintyä useamman kuin 500 varaus- ja purkausjakson jälkeen, purkauskvyn ollessa suuremman kuin 150 coulombia grammaa kohti elektrodimateriaalia.

- (8) Elektrodimateriaalin kulometrisen hyötysuhteen tulee olla yli 70 %, edullisesti yli 80-90 %.

- (9) Elektrodimateriaalin tulee kestää voimakkaita sähköpurkauksia, eli yli 70 %:n sähköpurkauksia, vähintään 100 varaus- ja purkausjakson ajan, ja edullisesti yli 80 %:n sähköpurkauksia, ja vähintään 500 varaus- ja purkausjakson ajan.

- Täten elektrodimateriaalin, jonka fysikaaliset ominaisuudet on edellä esitetty, tulee kestää useampia kuin 100 varaus- ja purkausjaksoa purkauskvyn ollessa yli 150 coulombia grammaa kohti hiilipitoista materiaalia elektrodilla ja kulometrisen hyötysuhteen ollessa yli 70 % ilman merkittäviä irreversiibeilejä muutoksia dimensioissa (mittamuutokset pienemmät kuin noin 5 %).

- Tavallisesti hiilipitoista materiaalia valmistetaan kuumentamalla lähtömateriaalia 850°C yläpuolella olevassa lämpötilassa, kunnes se muuttuu sähköä johtavaksi. Sopivia lähtömateriaaleja ovat piki (vuoriöljy- tai kivihiiliterva), polyasetyleeni, polyakrylonitriili, polyfenyyli, SARAN (kauppanimi) ja vastaavat aineet, joiden tulee olla ainakin jossain määrin rankamaisesti suuntautuneita, eli niiden tulee sisältää suunnatun bentsenoidirakenteen omaavia ryhmiä tai sellaisia ryhmiä, jotka muuttuvat kuumennettaessa bentsenoidisesti tai vastaavasti rakenteellisesti suuntautuneiksi, pinnalla tai lähellä

5 sitä. Tämän lähtömateriaalin tulee olla yksi- tai monisäikeisten lankojen tai kuitujen muodossa. Tällaiset yksi- tai monisäikeiset langat tai kuidut voidaan helposti muuttaa kimpuiksi tai rihmoiksi, joista voidaan sitten valmistaa kangasmaisia tuotteita. Eräs menetelmä sopivien yksisäikeisten kuitujen valmistamiseksi on esitetty US-patentissa 4 005 183, jossa kuiduista valmistetaan lankaa, joka sitten kudotaan kankaaksi. Kangas sijoitetaan sitten tavallisesti 1000°C yläpuolella olevaan lämpötilaan riittävän pitkäksi ajaksi kankaan

10 karbonisoimiseksi ja sen muuttamiseksi sähköisesti johtavaksi materiaaliksi, jotta saadaan materiaalia, jolla on edellä kohdissa (1) - (6) esitetyt fysikaaliset ominaisuudet. Tällainen kangas yhdessä elektronikokoojan kanssa soveltuu erikseen käytettäväksi elektrodina esillä olevan keksinnön mukaisessa sekundäärisessä sähköenergian varastointilaitteessa.

Edullisesti mainittu lähtöainemateriaali on jatkuvan säiekuidun muodossa, langat muodostuvat jatkuvista säikeistä tai epäjatkevasta kuitukimpusta, josta voidaan valmistaa koonpanoja kuten kudottuja, ei-kudottuja tai neulottuja koonpanoja tai katkokuituja voidaan sellaisenaan sijoittaa kerroksiksi kankaan, paperin- tai huovantapaisen tasokappaleen muodostamiseksi. Hyväksyttäviä tuloksia saadaan kuitenkin, jos langat valmistetaan lyhyistä kuiduista, joiden pituus on 1-10 cm ja jotka kudotaan kangasmaiseksi tuotteeksi (edellyttäen, että näin lyhyet kuidut omaavat vielä lämpökäsittelyn jälkeen edellä kohdissa (1) - (6) esitetyt fysikaaliset ominaisuudet). Vaikkakin on edullista saattaa lähtömateriaali, edullisesti stabiloidussa tilassa (kuten hapettamalla saadussa tilassa) haluttuun muotoon (neuleeksi, kankaaksi tai huovaksi) ennen karbonisointia, voidaan tällainen rakenteen muodostaminen tehdä karbonisoinnin jälkeen, jos kimmomoduli on pienempi kuin noin 380 GPa ja edullisesti pienempi kuin noin 269 GPa konevalmistusta varten. Toisaalta on mahdollista käyttää kalvon muodossa olevaa lähtömateriaalia.

35 Karbonisoinnin ja/tai grafitoinnin asteen ei ole havaittu olevan vaikuttavan tekijän elektrodimateriaalin suorituskyvyn kannalta sähköön varastointilaitteessa paitsi, että

materiaali on saatava riittävästi sähköä johtavaksi ja että materiaali saavuttaa edellä mainitut fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet. Hiilipitoisia materiaaleja, joiden karbonointiaste on noin 90 %, pidetään kirjallisuudessa osittain karbonisoituneina. Hiilipitoiset materiaalit, joiden karbonisointiaste on 91-98 %, ovat kirjallisuuden mukaan karbonisoituja materiaaleja, kun taas materiaaleja, joiden karbonisointiaste on yli 98 %, kutsutaan grafitoiduiksi. On yllättävästi havaittu, että hiilipitoiset materiaalit, joiden karbonisointiaste on 90-99 %, ovat sopimattomia elektrodimateriaaleiksi, ellei hiilipitoisen materiaalin mittastabilisuus ole vaadittava varaus- ja purkausjaksojen aikana. Esimerkiksi RPG-grafiitti ja GRAFOIL, vaikka niiden hiililytysaste, sähköjohtokyky ja pinta-ala ovat vaadittavat, niiden fysikaaliset ominaisuudet kimmomodulin ja aspektisuhteen suhteen eivät ole vaadittuja eivätkä ne siten ole käyttökelpoisia.

Keksinnön mukainen varattava ja napaisuudeltaan muutettava sähköenergian varastointilaitte voidaan valmistaa sijoittamalla vähintään yksi pari edellä esitetystä hiilipitoisesta materiaalista valmistettuja elektrodeja ja niihin liittyvät elektronikokoojat (jotka ovat sähköäjohtavia) koteloon. Kotelon sisäpinta on sähköä johtamaton ja kosteutta läpäisemätön. Elektrodit upotetaan mainitussa kotelossa olevaan nesteeseen (jonka vesipitoisuus on alle noin 100 ppm). Nesteen itsensä on pystyttävä muodostamaan vähintään yksi ionisoituva metallisuola tai se sisältää alunperin tällaista suolaa. Jokainen elektrodi käsittää esillä olevan keksinnön mukaista, hiilipitoista, lämpökäsiteltyä materiaalia yhdessä elektronikokoojan kanssa, joka on edullisesti päällystetty eristävällä kerroksella.

Keksinnön mukainen sekundäärinen sähköenergian varastointilaitte voidaan valmistaa ilman napaisuuden muuttamiskykyä sijoittamalla edellä esitetty, sähköisesti johtava, hiilipitoinen kuiturakennelma, kuten kangas, ja sen elektronikokooja positiivisesti elektrodiksi vuorotellen negatiivisen elektrodin kanssa, joka voidaan valmistaa metallista,

kuten litiumista tai metalliseoksesta ja upottamalla elektrodit oleellisesti vedettömään nesteeseen, mikä neste itse pysyy muodostumaan tai joka sisältää siihen liuenneena vähintään yhden ionisoituvan, liukenevan suolan elektrolyytti-ionien muodostamiseksi.

Valmistettaessa esillä olevan keksinnön mukaisen sekundäärisen sähköenergian varastointilaitteen suositeltava toteutus, voidaan käyttää ja edullisesti käytetään tavanomaisia huokoisia, lasikuidusta, polymeerimateriaalista tai polymeerimateriaalien yhdistelmistä saatuja eroittimia positiivisten ja negatiivisten elektrodien eroittamiseksi toisitaan. Kaikkein edullisimmin käytetään eroittimena kutomatonta polypropyleeniarkkia, koska sen huokoisuusaste on edullinen ja kulkutie siinä on kuitenkin riittävän mutkittileva estämään hiilipitoisten kuitujen tunkeutuminen sen lävitse, mikä estää sähköiset oikosulut. (Huokoiset eroittimet vaikuttavat edullisesti myös tukivälineinä elektrodeja varten).

Alalla tunnetaan yleisesti sähköenergiaa varastoivia laitteita, jotka sisältyvät nestetiivisiin koteloihin. Näitä koteloita voidaan sopivasti käyttää esillä olevassa keksinnössä, kunhan kotelomateriaali on sähköisesti johtamatonta eikä se läpäise kaasuja ja/tai kosteutta (vettä tai vesihöyryä).

Materiaaleihin, jotka on havaittu kemiallisesti sopiviksi kotelomateriaaleiksi, kuuluvat polyvinyylikloridi, polyetyleni, polypropyleeni, polytrifluoroetyleni ja vastaavat perfluoratut polymeerit, pikakovettuva polymeeri (ISP), nopeasti kovettuva, reaktiivinen uretaaniseos, aramidit, metallilevy päällystettynä sähköä johtamattomalla polymeerimateriaalilla, kuten epoksilla, esimerkiksi DER 331^{*} tai DERA-KANE^{*}, ZETABON^{*} (The Dow Chemical Company'n kauppanimiä) ja/tai lasi- tai metallioksidilla, fluoridilla tai vastaavilla. Kotelomateriaaleihin, jotka on havaittu sopimattomiksi suositeltuun propyleeni/karbonaattijärjestelmään, kuuluvat akryyli, polykarbonaatti ja nailon. Akryylit säröilevät ja polykarbonaatit sekä säröilevät että muuttuvat erittäin hauraiksi, kun taas nailon (paitsi aramideja varten) on kemiallisesti reaktiivinen.

Yhteensopivuuden lisäksi kotelomateriaalin täytyy pystyä muodostamaan ehdoton, vähemmän kuin $2,15 \text{ g H}_2\text{O/a/m}^2$ oleva estokerros vesihöyryn läpäisyä vastaan kotelon ulkopuolisesta ympäristöstä. Mikään nykyisin tunnettu kestopuovimateriaali yksinään ei tarjoa tätä ehdotonta estokerrosta kosteutta vastaan paksuutena, joka olisi käyttökelpoinen pariston koteloksi.

Nykyisin vain metallit, esimerkiksi alumiini ja normaali hiiliteräs, muodostavat absoluuttisen estokerroksen kalvopaksuudella. Alumiinikalvon, jonka paksuus on suurempi kuin $0,038 \text{ mm}$, on osoitettu olevan oleellisesti vesihöyryä läpäisemättömän. On myös osoitettu, että laminoituna muille materiaaleille niinkin ohut kuin $0,009 \text{ mm}$ paksuinen alumiinikalvo voi antaa riittävän suojan vesihöyryn läpäisyä vastaan. Sopivat kotelot, jotka on valmistettu metalli/muovi-laminaatista, CED-epoksilla päällystetystä metallista (katodinen sähkösaostus) tai metallista, joka on varustettu muovilla tai lasilla olevalla sisävuorauksella, tyydyttävät nykyisin vaatimukset sekä kemiallisen yhteensopivuuden että kosteuden estokerroksen suhteen. Useimmat tähän mennessä valmistetut kennot ja paristot on testattu joko kuivalaatikossa, jonka H_2O -taso on pienempi kuin 5 ppm , lasikennossa tai kaksoiseinäisessä kotelossa, jossa seinien välinen tila on täytetty aktivoitulla molekyyliseulamateriaalilla, esimerkiksi 5A-zeoliitilla.

Elektrolyyttineste muodostuu edullisesti sähköä johtamattomasta, kemiallisesti stabiilista, vedettömästä liuottimesta ionisoituvaa suolaa tai suoloja varten, jolloin ionisoituva suola on liuotettu liuottimeen. Liuottimina voidaan käyttää niitä yhdisteitä, jotka yleisesti ovat alalla tunnettuja, esimerkiksi yhdisteitä, joissa happi-, rikki- ja/tai typpi-atomeja on sitoutunut hiiliatomeihin sähkökemiallisesti reagoimattomassa tilassa. Edullisesti voidaan käyttää nitriilejä, kuten asetoniitriiliä; amideja, kuten dimetyyliformamidia; eettereitä, kuten tetrahydrofuraania; rikkiyhdisteitä, kuten dimetyylisulfiittia; ja muita yhdisteitä, kuten propyleenikarbonaattia. On luonnollisesti ymmärrettävä, että liuotin itse voi olla ionisoituva käyttöolosuhteissa riittävästi muodostamaan tarvittavat ionit liuottimeen. Tällöin ionisoituvan

suolan tulee olla ainakin osittain liukeneva ja ionisoituva joko kun se on liuotettu ja siirtyy liuokseen liuottimeen tai nesteytettäessä. Vaikka on ymmärrettävä, että heikosti liukenevia suoloja voidaan käyttää, on huomattava, että sähköiseen varaus- ja purkausnopeuteen voi vaikuttaa haitallisesti näiden suolojen pieni pitoisuus liuoksessa.

Ionisoituvat suolat, joita voidaan käyttää keksintöä sovellettaessa, ovat alalla aikaisemmin esitettyjä ja kuuluvat niihin aktiivisempien metallien suolat, kuten esimerkiksi alkalimetallisuolat, edullisesti litium-, natrium- tai kaliumsuolat ja näiden seokset, jotka sisältävät stabiileja anioneja kuten perklooraattia (ClO_4^-), tetrafluoroboraattia (BF_4^-), heksafluoroarsenaattia (AsF_6^-), heksafluoroantimonaattia (SbF_6^-) tai heksafluorofosfaattia (PF_6^-).

Elektrolyytin (liuottimen ja suolan) täytyy olla oleellisesti vedettömän, tämä tarkoittaa, että se saa sisältää vähemmän kuin 100 ppm vettä, edullisesti vähemmän kuin 20 ppm vettä ja edullisimmin vähemmän kuin 10 ppm vettä. Luonnollisesti elektrolyytti voidaan valmistaa siten, että se sisältää enemmän kuin edullisen määrän vettä ja kuivata sitten esimerkiksi aktivoidun zeoliitti 5A molekyylliseulamateriaalin avulla. Näitä aineita voidaan lisätä myös valmiiseen paristoon sen takaamiseksi, että säilytetään vaatimus pienen vesimäärän suhteen. Elektrolyytin täytyy myös olla sellaisen, että se sallii ionisoituvan suolan ionien (anionien ja kationien) vapaan liikkumisen liuottimen lävitse, kun varauksen ja purkauksen sähköpotentiaali siirtää ioneja kohti niitä vastavia napoja (elektrodeja) ja niistä poispäin.

Elektrodi, kun se on valmistettu kankaaksi tai arkiksi, käsittää elektronikokoojan, joka on johtavasti liitetty hiilipitoisten kuitujen tai arkin vähintään yhteen reunaan. Reuna (reunat) on edelleen edullisesti suojattu materiaalilla kokoojan eristämiseksi ja elektronikokoojan suojaamiseksi oleellisesti kosketuksesta nesteeseen ja sen elektrolyytti-ionien kanssa. Neste tai elektrolyytin ionit eivät luonnollisestikaan saa vaikuttaa suojamateriaaliin.

Virtakokooja koskettaa tehokkaasti elektrodin hiilipitoista materiaalia vähintään pitkin sen yhtä reunaa ja edullisesti sen kaikkia reunoja, kun hiilipitoinen materiaali on kokoonpantu esimerkiksi tasomaiseksi kankaaksi, ar-
 5 kiksi tai huovaksi. On myös huomattava, että elektrodi voidaan valmistaa muihinkin muotoihin, kuten kuitujen, lankojen tai rihmojen sylinterimäiseksi tai putkimaiseksi kimpuksi, jolloin kimpun päät on varustettu virtakokoojalla. On myös ilmeistä, että kankaan, levyn tai huovan muotoinen tasomai-
 10 nen elektrodi voidaan kiertää rullalle käyttäen huokoista eroitinta hiilipitoisen materiaalin kerrosten välissä ja materiaalirullan vastakkaiset reunat kytketään virtakokoojaan. Vaikka kuparimetallia on käytetty virrankokoojana, voidaan käyttää jokaista sähköä johtavaa metallia tai metalliseosta,
 15 kuten esimerkiksi hopeaa, kultaa, platinaa, kobolttia, palladiumia tai niiden seoksia. Samoin vaikka sähkösaostusta on käytetty liittämään metalli tai metalliseos hiilipitoiseen materiaaliin, voidaan käyttää muitakin päällystysmenetelmiä (mukaanluettuna sulatteiden käyttö) tai sähköttömiä (kemial-
 20 lisia) päällystysmenetelmiä, kunhan elektrodin reunat tai päät, mukaanluettuna pääosa kuitujen päistä hiilipitoisen materiaalin reunoilla kostuvat metallin vaikutuksesta riittävässä määrässä oleellisesti pienivastuksisen sähkökosketuksen ja virtatien muodostamiseksi.

25 Ei-jaloista metalleista kuten kuparista, nikkelistä, hopeasta tai näiden metallien seoksista valmistetut kokoojat täytyy suojata elektrolyyttiltä ja siten ne edullisesti päällystetään synteettisellä hartsimateriaalilla tai oksidilla, fluoridilla tai vastaavalla aineella, johon elektro-
 30 lyytti ei vaikuta tai jossa ei tapahdu merkittävää hajoantumista kennon käyttöolosuhteissa.

Esillä olevan keksinnön mukaisia elektrodeja, jotka on valmistettu sähköä johtavasta hiilipitoisesta materiaalista ja sen virrankokoojaa voidaan käyttää positiivisena
 35 elektrodina sekundäärissä sähköenergiaa varastoivassa laitteessa. Elektrodin itsensä tai elektrolyytin, s.o.

liuottimen ja ionisoituvan suolan, merkittävää vaurioitumista ei ole havaittu suoritettaessa toistuvia varauksia suuremmalla kuin 150 coulombia grammaa kohti aktiivista hiilipitoista materiaalia olevalla voimakkuudella ja syvä-
 5 purkauksia suuremmalla kuin 80 % olevalla voimakkuudella elektrodin kokonaistehosta käyttäen nopeita ja hitaita purkaus-/varausnopeuksia.

Vaihtoehtoisesti keksinnön mukaisia elektrodeja, jotka on valmistettu sähköä johtavasta hiilipitoisesta materiaalista ja sen virtakokoojaa voidaan käyttää myös sekä
 10 positiivisinä että negatiivisinä elektrodeina akussa (toisio-
 paristossa) samoin edullisin käyttöominaisuuksin kuin edellä on esitetty.

Keksinnönmukaista elektrodia varten käytetyn hiilipitoisen materiaalin vähintään $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ oleva pinta-ala ja
 15 pieni, vähemmän kuin $0,05 \text{ ohm/cm}$ oleva ominaisvastus ovat suositeltavia ominaisuuksia. Tällöin pariston, joka on valmistettu keksinnönmukaisten elektrodien hiilipitoista materiaalia käyttäen, sisäinen vastus on erittäin suuri ja se on
 20 tavallisesti suurempi kuin 80 %.

Tutkimusjakson aikana esillä olevan keksinnön rajoitusten suhteen havaittiin, että varauksen alkuvirtatiheydet, jotka ovat suurempia kuin $15,5 - 31 \text{ mA/cm}^2$, voivat aiheuttaa elektrodin hiilipitoisen materiaalin vaurioitumisen.

25 Esimerkki 1

Valmistettiin kaksi elektrodia, joista kummankin pinta-ala oli 71 cm^2 , Panex PWB-kankaasta (lämpökäsitelty 1000°C yläpuolella olevassa lämpötilassa valmistajan toimesta kankaan saamiseksi sähköä johtavaksi; valmistaja Stackpole
 30 Fibers Industry Company). Kangas oli kudottu polyakrylonitriilikatkokuiduista, joiden keskimääräinen pituus oli noin 5 cm ja läpimitta 7-8 mikrometriä, eli aspektisuhde noin 700:1. Lämpökäsitellyn kankaan reunat päällystettiin kuparilla galvanoidamalla virtakokoojan muodostamiseksi. Metallilanka kiinnitettiin juottamalla kuparilla päällystettyjen reunojen yhteen päähän. Jokaisen elektrodin (virtakokooja ja lankajohdin)
 35 kaikki neljä reunaa päällystettiin amiinilla kovetettavalla

epoksihartsilla DER 331 (valmistaja The Dow Chemical Company), metallin suojaamiseksi elektrolyytin korrosioivilta vaikutuksilta käyttöolosuhteissa. Elektrodipari upotettiin elektrolyyttiin, joka muodostui 15-% LiClO_4 -liuoksesta propyleeni-
 5 karbonaatissa ja joka sijaitsi polyvinyylikloridissä kotelossa. Elektrodien välinen etäisyys oli pienempi kuin 0,6 cm. Elektrodien asennus koteloon suoritettiin kuivalaatikossa. Kotelo tiivistettiin sen ollessa kuivalaatikossa langoilla, jotka ulottuivat kotelon ulkopuolelle. Valmiin kotelon vesi-
 10 pitoisuus oli pienempi kuin 10 ppm. Kuitujen kimmomoduli oli noin 230 GPa ja pinta-ala 0,6 - 1,0 m^2/g . Mitattaessa elektrodin aktiivisen hiilipitoisen materiaalin kokonaissähkökapasiteetti oli noin 250 coulombia/g.

Täten valmistettu kenno varattiin sähköisesti 5,3 V
 15 maksimijännitteellä siten, että virta oli korkeintaan 5,4 mA/ cm^2 . Kennoa varattiin ja purettiin 1250 kertaa 11 kuukauden aikana; sen kulometrinen hyötysuhde oli suurempi kuin 90 % käytettäessä yli 85 %:n purkausvoimakkuutta. Kenno purettiin sitten ja kuidut jokaisesta kangaselektrodista tutkittiin mik-
 20 roskoopin avulla 1000-kertaisella suurennuksella. Mittausrajoissa kuitujen läpimitta oli sama kuin samasta erästä saatujen kuitujen, joita ei oltu käytetty kennossa. Kenno asennettiin uudestaan ja testiä jatkettiin edellä esitetyllä tavalla. Kun kennolla oli suoritettu yli 2800 varaus- ja pur-
 25 kausjaksoa 23 kuukauden aikana, sen kulometrinen hyötysuhde oli vielä yli 90 %.

Esimerkki 2

Valmistettiin kuusi elektrodia, jotka olivat samantaisia kuin esimerkissä 1, ja sijoitettiin ne kolmekennoiseen
 30 yksikköön siten, että jokainen kolmesta elektrodiparista oli suljettu erilliseen polyetyleenitaskuun. Elektrodit oli kytketty sarjaan. Kolmekennoista yksikköä käytettiin esimerkissä 1 esitetyllä tavalla paitsi, että jännite oli noin 16 V. Joutokäyntijännite oli aluksi noin 13,5 V. 228 varaus- ja pur-
 35 kausjakson jälkeen, joiden aikana purkaus suoritettiin yli 78 %:n syväpurkauksena, kennot purettiin ja elektrodit pois-

tettiin taskuistaan ja kuiduista tutkittiin merkit hajaantumisen suhteen, s.o. suomuileminen ja kuitujen liiallinen turpoaminen ja kutistuminen laser-interferometrin avulla. Tutkimuksessa ei havaittu mitattavaa muutosta kuitujen läpimitassa verrattaessa samasta kangaserästä saatuihin käyttämättömiin kuituihin.

Esimerkki 3

Useita tasomaisia arkkeja leikattiin kankaasta, joka oli kudottu langasta, joka oli valmistettu oleellisesti jatkuvasta yksisäikeisestä, vuoriöljypihkasta valmistetusta Thornei-kuidusta (valmistaja Union Carbide Company); langan aspektisuhde oli noin 800:1, ja kangas oli lämpökäsitelty yli 2000°C:ssa. Jokaisen tasomaisen arkin pinta-ala oli noin 930 cm². Kimmomoduli oli 315 GPa ja pinta-ala noin 1 m²/g. Arkkit päällystettiin kuparimetallilla pitkin niiden neljää reunaa siten, että kaikki kuidut olivat sähköisesti kytketyt yhteen elektronien kokoojakehyksen muodostamiseksi. Eristetty kuparilanka oli kiinnitetty juottamalla kokoojan yhteen reunaan lähellä kulmaa, ja juotosliitos sekä kuparikokooja oli päällystetty kovetetulla vinyyliesterihartsilla DERAKANE (valmistaja The Dow Chemical Company). Kaikki arkkipaperit sijoitettiin toistensa kanssa yhdensuuntaisiksi siten, että juotetut metallilangat sijaitsivat toisiaan vastaavien reunojen vastakkaisissa päissä, ja arkkit erotettiin toisistaan rei'itetyn, kutomattoman, kuitumaisen polypropyleeniä olevan yhdistelmälevyn avulla, jonka paksuus oli 0,1 mm. Polyetyleenitaskua, jonka koko oli noin 930 cm², käytettiin kennosäiliönä. Kolme kennoa asennettiin kuivalaattikoon sijoittamalla kaksi hiilikuitulevyä ja niiden erotin jokaiseen kolmeen taskuun ja täyttämällä jokainen tasku noin 500 g:lla elektrolyyttiä, joka muodostui 15-% LiClO₄-liuoksesta propyleenikarbonaatissa. Elektrolyytin taso taskussa säädettiin siten, että saatiin 21 g aktiivista kuitua elektrodia kohti (siis elektrolyyttille altistuneen elektrodin pinta-alan mukaan). Jokaisen elektrodin hiilikuitujen loppuosa ulottui liuoksen ulkopuolelle tai oli peitetty vinyyliesteriharts/-kuparimetalli-kehyksellä.

Kuivalaatikossa olevassa kennoasennuksessa vesipitoisuus säilyi pienempänä kuin 20 ppm. Jokainen tasku tiivistettiin sen ollessa vielä kuivalaatikossa tavalla, joka salli juotettujen lankojen päiden ulottua tiivisteen lävitse tiivistetyn reunan vastakkaiselle puolelle. Täten valmistetut kolme kennoa sijoitettiin läpinäkyvään muovilaatikkoon ja langat kytkettiin sarjaan. Sopiva määrä aktivoitua zeoliitti 5A molekyyliseulamateriaalia (kosteuden absorboimiseksi) lisättiin jokaisen kennon päälle ja rakennelma poistettiin kuivalaatikosta. Sarjassa olevien kolmen kennon kahden päätelevyn lankojen päät kytkettiin päätenapoihin, jotka ulottuivat peitelevyn tai laatikon kannen lävitse ja peitelevyn tai laatikon kannen lävitse ja peitelevy tiivistettiin nopeasti kiinni laatikkoon.

Paristo varattiin 15-16 V jännitteellä ja 1,8 - 2 A virralla 45 minuuttia. Laitteesta purettiin varaus sitten 12 V autolampun lävitse, jolloin keskimääräinen purkausvirta oli 2,0 - 2,5 A. Purkaus oli 90 % pariston kapasiteetista 30 minuutin aikana. Varaus- ja purkausjaksoja oli yli 850. Kenno purettiin sitten ja kuidut tutkittiin mikroskoopilla 1000-kertaisella suurennuksella eikä niissä havaittu merkkejä turpoamisesta tai hajoamisesta hilseilyn vaikutuksesta.

Esimerkki 4

Lähtömateriaalina oli polyakrylonitriilikangas (valmistaja R.K.Textile, Ltd., Heaton Moor, Englanti, kauppanimi Panow); tämä oli valmistettu johtamattomasta hiilikuidusta, jonka aspektisuhde oli yli 250:1, eikä sitä ilmoituksen mukaan oltu kuumennettu 400°C yläpuolella olevaan lämpötilaan. Kangasta lämpökäsiteltiin noin 1000°C lämpötilassa aika, joka oli riittävä kankaan saamiseksi sähköjohtavaksi. Lämpökäsitellyn kankaan kimmomoduli oli 160 GPa ja pinta-ala noin 1 m²/g. Lämpökäsitelystä kankaasta leikattiin kaksi kangasnäytettä, joiden molempien leveys oli 5 cm ja pinta-ala 26 cm² ja kummankin kangaspalan neljä reunaa galvanoidiin kuparimetallilla virtakokoojan muodostamiseksi elektrodia varten. Metallilanka juotettiin jokaisen elektrodin virtakokoojan yhteen kulmaan. Juote ja kuparinen

virrankokooja päällystettiin Derakane-vinyyliesterihartsilla. Kutomaton polypropyleeniyhdistelmälevy (Celgard 5511) sijoitettiin kahden elektrodin väliin ja elektrodit sijoitettiin muovitaskuun. Tämä rakennelma sijoitettiin kuivalaattik-
 5 koon, jossa vesipitoisuus pidettiin pienempänä kuin 20 ppm. Elektrolyyttinä oli 10-% LiClO_4 -liuos propyleenikarbonaatis-
 sa. Jokaisen elektrodin metallilangat kytkettiin kaksinapaiseen vaihtokytkimeen, jonka toinen päätenapa oli kytketty
 5,3 V sähköjännitelähteeseen. Toinen pääte oli kytketty
 10 10 ohmin sähkövastauskuormaan. Kenno syväpurettiin (yli 80 %). Suoritettiin yli 800 varaus- ja purkausjaksoa kulometrisen
 hyötysuhteen ollessa parempi kuin 80 %. Tämän kennon kapasiteetti oli noin 70 % esimerkin 1 mukaisesta kennosta, elektrodin kokonaispainon mukaan laskettuna.

15 Esillä olevan keksinnön mukaan valmistettujen kennojen sisäisen vastuksen on havaittu olevan keskimäärin pienemmän kuin $0,41 \text{ ohmia/m}^2$ elektrodin pinnan pinta-alaa kohti kuusielektrodisessa kennossa. (Tämä arvo, joka alunperin oli mitattu pienemmäksi kuin 1 ohm, mukaanluettuna jondinlangat
 20 varausjärjestelmään, joiden lankojen pituus oli noin 6 m; mitattaessa johtimien vastus ja mitattaessa sitten uudestaan järjestelmän kokonaisvastus varauslaitteessa akun (toisio-
 pariston) oikean vastuksen laskettiin olevan pienemmän kuin $0,41 \text{ ohm/m}^2$.

25 Esimerkki 5

Valmistettiin kaksi elektrodia "Thornel"-kankaasta, VCB-45, jonka kimmomoduli oli 315 GPa, pinta-ala $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ja aspektisuhde suurempi kuin 10 000:1; kangaspalasten mitat
 olivat 15,2 cm x 15,2 cm. Elektrodilevyjen reunat päällystet-
 30 tiin kuparilla galvaanisesti virrankokoojan muodostamiseksi. Virrankokooja päällystettiin epoksihartsilla 470-36 (Derakane). Virrankokoojan reunat olivat noin 2,6 cm leveitä, joten hiilipitoisen materiaalin pinta-ala oli noin 10 cm x 10 cm. Jokaisen elektrodin 100 cm^2 suuruinen pinta-ala sisälsi noin
 35 6 g hiilikuituja.

Elektrodit erotettiin toisistaan sijoittamalla toinen elektrodi kuumasaumattuun pussiin, joka oli mikrohuokoista polypropyleeniä (Celgard 5511).

Elektrodien ja erottimen muodostama rakenne sijoitettiin toiseen polyetyleenipussiin, pussi täytettiin vedettömällä elektrolyytillä, joka sisälsi 15 % LiClO_4 propyleenikarbonaatissa (noin 100 cm^3) ja rakennelma puristettiin kahden muovisen reunapuristuslevyn väliin, jotka tukivat elektrolyyttiä sisältävää pussia. Kuparisen virranko-
 5 koojan pinnassa oleva epoksihartsikerros oli riittävä pitämään kahden elektrodin kuitumaiset osat erillään toisistaan, jolloin ne puristuvat minimietäisyyden päähän toisistaan. Toisessa kokeessa sijoitettiin 10 cm x 10 cm suurui-
 10 nen välilevy reunapuristuslevyjen väliin elektrodi/erotinyhdistelmän puristamiseksi lujemmin yhteen. Tämä alensi kennon varauksen noin 0,9 ohmista noin 0,7 ohmiin.

Purkausarvot eri purkausnopeuksilla määrättiin kah-
 15 delle edellä esitetylle kennon rakenteelle. Toisessa tapauksessa (0,9 ohmin kenno) epoksihartsikerros rajoitti elektrodien etäisyyden noin 4 mm:iin. Toisessa tapauksessa elektrodit pakoitettiin toisiaan vastaan keskeltä siten, että niiden välissä oli vain huokoinen polypropyleenikalvo (paksuus
 20 alle 1 mm).

Kuviossa 1 on esitetty napajännite vs. purkaus, coulombina grammaa kohti kuitua, 0,9 ohmin kennolle, alueella 6 tuntia - 45 min. olevilla purkausnopeuksilla. Nämä purkaukset vastaavat niin sanottua ensimmäistä tasannetta (2 V:n
 25 raja-arvoa). Jos oletetaan, että ensimmäisen tasanteen kokonaiskapasiteetti on 180 coulombia grammaa kohti 2 V raja-arvoon saakka, voidaan arvot abskissalla korvata merkinnällä "% purkautunut", jolloin "180 coulombia/g" vastaa "100 % purkautumista".

30 Talteensaatu kokonaisenergia 3 tunnin purkausnopeudella ja vakiokuormalla on lähes sama kuin 6 tunnin purkausnopeudella saatu. Nopealla 45 min. purkausnopeudella hyötysuhde huononee kennon vastuksen ja elektrodipolarisaation vuoksi. Elektrodin virtatiheydet eri purkausnopeuksilla on
 35 esitetty seuraavassa taulukossa:

	<u>Purkausnopeus</u> <u>(tuntia)</u>	<u>Keskimääräinen virtatiheys</u> <u>vakiokuormalla (mA/cm²)</u>
	6	0,5
5	3	1,0
	1,5	2,0
	0,75	4,0

Arvo "coulombia grammaa kohti kuitua" perustuu vain
 10 yhden elektrodin aktiivisen hiilipitoisen materiaalin painoon.

Kuviossa 2 on esitetty vastaavat arvot 0,7 ohmin kennolle. Nähdään, että enemmän energiaa on saatavissa kennosta, jonka vastus on pienempi. Kuviossa 3 on esitetty kahden kennon vertailu suurella purkausnopeudella (45 min.).

15 Litiummetallia oleva vertailuelektrodi sijoitettiin kennoon sen määräämiseksi, mikä elektrodi oli polarisoitunut. Jännitehäviöt kunkin elektrodin ja vertailuelektrodin välillä määritettiin varaus- ja purkausjakson sekä avonaisen piirin aikana.

20 Avattaessa piirijännite negatiivisen elektrodin ja vertailuelektrodin välillä oli yleensä alle 100 mV ja muuttui vain hieman ajan suhteen. Jännite mitattuna positiivisen elektrodin ja vertailuelektrodin välillä muuttui ajan mukaan, alentuen jokaisen varauksen ja kasvaen jokaisen purkauksen
 25 jälkeen.

Akkukennon suurin energiateho eri varausvaiheissa määritettiin kennon pulssipurkauksen avulla kuormituksilla, jotka antoivat napajännitteiksi puolet avoimen piirin jännitteestä. "Pulssien" pituus oli 10 s ja teho laskettiin keski-
 30 määräisenä tehona 10 s aikana.

Kenno varattiin ensin 344 coulombiin grammaa kohti aktiivista hiilipitoista materiaalia yhdellä elektrodilla. Tätä pidettiin 100-% varaustilana. Maksimivirta, joka otettiin 10 cm x 10 cm suuruisesta elektrodikennosta 100-% varaustilassa oli 2,5 - 3,0 A. Seuraavat tehomääritykset tehtiin tas-
 35 soilla 247 coulombia grammaa kohti (72 % varaus) ja 224 cou-

lombia grammaa kohti (65 % varaus). Tulokset on esitetty kuviossa 5.

Maksimiteho tästä kennosta oli noin 0,48 w grammaa kohti kuituja 100 % varaustilassa ja se aleni noin 0,31 w:iin grammaa kohti kuituja 72 % varaustilassa. Tehon luovutus-
 5 laski nopeasti tämän jälkeen, koska esiintyi jännitehäviöitä ja polarisaatiota. Pitemmät kuin 10 s olevat pulssipurkaukset eivät välttämättä alenna suuresti lopullista tehoa. Kuviossa 6 on esitetty jännitteen kulku 40 s maksimaalisella
 10 tehon purkausnopeudella. Ensimmäisten 10 s jälkeen jännitteen lasku on pieni.

Esimerkki 6

Valmistettiin kolmikennoinen paristo kahdestatoista levystä, neljä kennoa kohti, jotka olivat esimerkissä 3 esi-
 15 tettyä Thornel-laatua. Levyjen mitat olivat noin 30 cm x 30 cm (930 m^2) ja reunat oli päällystetty kuparilla ja vinyylies-terihartsilla (Derkane). Levyjen aktiivinen pinta-ala oli noin 852 cm^2 . Jokaisen kennon neljä levyä asennettiin paikalleen rei'itetyn polypropyleenipalttinaa olevan erottimen kans-
 20 sa jokaisen levyn välissä. Jokaisen kennon levyparit kytkettiin rinnan siten, että varaus-/purkausjakson aikana levyjen napaisuudet olivat vuorotellen +, -, +, -. Neljä levyä ja niiden erottimet sijoitettiin polypropyleenipussiin, jonka mitat olivat 33 cm x 33 cm ja joka sisälsi noin 600 cm^3
 25 elektrolyyttiä, joka muodostui 15-% LiClO_4 propyleenikarbonaatissa; tämä elektrolyyttimäärä oli riittävä antamaan noin 37 g aktiivisia kuituja elektrodilevyä kohti.

Akku varattiin aluksi 1000 min. 7,9 Ah varaukseen 14-16 V jännitteellä. Kenno purettiin sitten 200 min. aikana
 30 12 V autolampun lävitse, jolloin saatiin 6,2 Ah oleva keskimääräinen teho, mikä vastasi yli 80 % syväpurkausta. Uudelleenvaraus suoritettiin 800 min. aikana. Havaittiin noin 90 % oleva keskimääräinen kulometrinen hyötysuhde varaus-/purkausjakson aikana.

Patenttivaatimukset:

1. Elektrodi käytettäväksi sekundäärisessä sähkö-energian varastointilaitteessa, joka elektrodi käsittää
5 sähköisesti johtavaa hiilipitoista materiaalia olevan runko-osan, ja siihen sähköisesti yhdistetyn virrankokoojan, t u n n e t t u siitä, että mainitun hiilipitoisen materiaalin kimmomoduli on 6,9-380 GPa, pinta-ala 0,1-50 m²/g, ja aspektisuhde (l/d) yli 100:1.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että mainittu hiilipitoinen materiaali, jonka kimmomoduli on 6,9-380 GPa, on johdettu esivaihemateriaalista, jona on polyakrylonitriili tai piki.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen elektrodi,
15 t u n n e t t u siitä, että hiilipitoisen materiaalin kimmomoduli on 138-310 GPa.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että hiilipitoisen materiaalin pinta-ala on 0,1-10 m²/g.
- 20 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että hiilipitoisen materiaalin pinta-ala on 0,1-5 m²/g.
6. Jonkun patenttivaatimuksista 1-5 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että mainitun runko-osan sisäinen rakenteellinen yhtenäisyys on 6,5-930 cm².
25
7. Jonkun patenttivaatimuksista 1-6 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että mainittu hiilipitoinen materiaali on kudotun tai ei-kudotun kankaan, kalvon, paperin tapaisen materiaalin tai huopamaisen tasolevyn muodossa,
30 tai jonain muuna rakenteena.
8. Jonkun patenttivaatimuksista 1-7 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että mainittu hiilipitoinen materiaali on muodostettu jatkuvia säikeitä tai katkokuituja olevasta rohdinkimpusta.

9. Jonkun patenttivaatimuksista 1-8 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että mainittu elektronikokooja on sähköisesti johtavaa metallia, joka on tiiviisti liitetty mainitun runko-osan vähintään yhdelle reunalle, ja jolloin mainittu elektronikokooja on päällystetty sähköä johtamattomalla, ei-reagoivalla suojamateriaalilla.

10. Jonkun patenttivaatimuksista 1-9 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että hiilipitoinen materiaali on valmistettu kuumentamalla esivaihemateriaalia lämpötilaan yli 850°C , jolloin materiaali muuttuu sähköä johtavaksi.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että hiilipitoinen materiaali on valmistettu säikeisestä esivaihemateriaalista, joka sisältää oleellisen määrän orientoituja bentsenoidisia rakenteita ainakin pintakerroksessa tai lähellä pintakerrosta.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että esivaihemateriaali on maailjyypiestä tai polyakryylnitriilistä vedetty yksisäie tai kuitu.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että hiilipitoinen materiaali on valmistettu kuumentamalla polyakryylnitriilikuitua yli 1000°C lämpötilaan, jolloin materiaali muuttuu sähköä johtavaksi.

14. Sekundäärinen sähköenergian varastointilaitte, joka käsittää kotelon, jossa on sähköä johtamaton sisäpinta ja kosteutta läpäisemätön ulkopinta tai kerrosrakenne, ja johon koteloon on sijoitettu vähintään yksi kenno, jolloin jokainen kenno käsittää parin sähköäjohtavia elektrodeja, jotka on sähköisesti eristetty kosketuksen suhteen toisiinsa.

sa, ja joka kotelo sisältää oleellisesti vedetöntä elektrolyyttiä, jolloin kussakin kennossa ainakin toinen elektrodi käsittää sähköisesti johtavaa hiilipitoista materiaalia olevan runko-osan, jolla materiaaalilla on kondensoituneista bentsenoidisista rakenteista koostuva runkomainen orientatio ainakin pintakerroksessa tai sen läheisyydessä, ja tähän runko-osaan sähköisesti yhdistetyn virrankokoojan, t u n - n e t t u siitä, että mainitun hiilipitoisen materiaalin kimmomoduli on 6,9-380 GPa, pinta-ala 0,1-50 m²/g, ja
10 aspektisuhde (l/d) yli 100:1.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen laite, t u n - n e t t u siitä, että mainittu hiilipitoinen materiaali on kudotun tai ei-kudotun kankaan, kalvon, paperin tapaisen materiaalin tai huopamaisen tasolevyn muodossa, tai jonain
15 muuna rakenteena ja sen kimmomoduli on 138-310 GPa ja pinta-ala 0,1-10 m³/g.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen laite, t u n - n e t t u siitä, että mainittu hiilipitoinen materiaali on muodostettu jatkuvia säikeitä tai katkokuituja olevasta rohdinkimpusta.
20

17. Patenttivaatimuksen 14 mukainen laite, t u n - n e t t u siitä, että elektrolyytti käsittää sähköä johtamattoman, kemiallisesti stabiilin, vedettömän liuottimen ja siihen liuotetun ionisoituvan suolan, jolloin elektrolyytti
25 sisältää alle 100 ppm vettä.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen laite, t u n - n e t t u siitä, että elektrolyytin liuotin on yhdiste, jossa on happi-, rikki- ja/tai typpi-atomi sitoutuneena hiili-atomeihin sähkökemiallisesti reagoimattomassa tilassa, ja
30 jolloin mainittu suola on alkalimetallin suola.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laite, t u n - n e t t u siitä, että elektrolyytin liuotin on propyleeni-karbonaatti ja alkalimetallisuola on litiumperkloraatti.

20. Jonkin patenttivaatimuksista 14, 15 ja 16 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että jokaisen kennon kumpikin elektrodi käsittää mainittua sähköisesti johtavaa hiilipitoista materiaali olevan runko-osan.
35

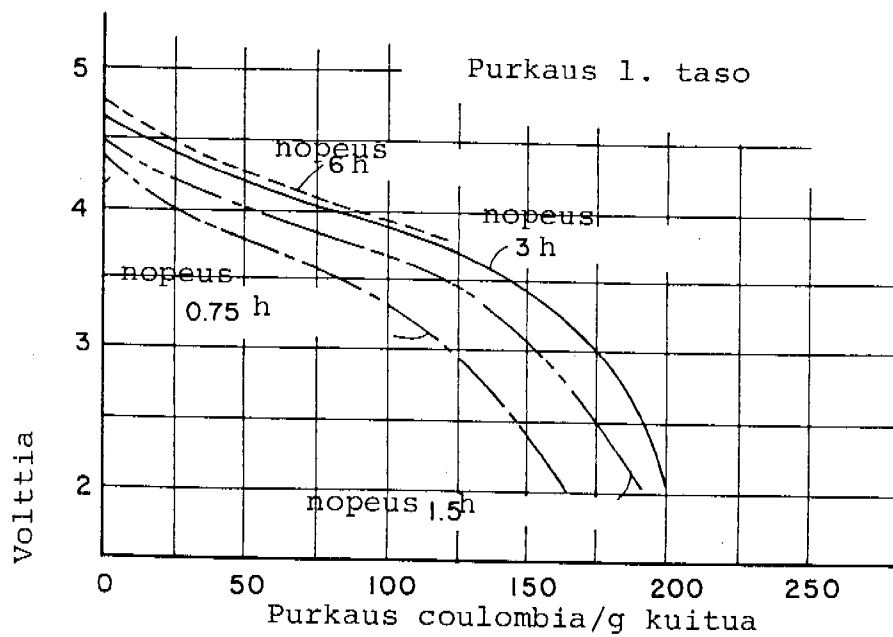


FIG. 1

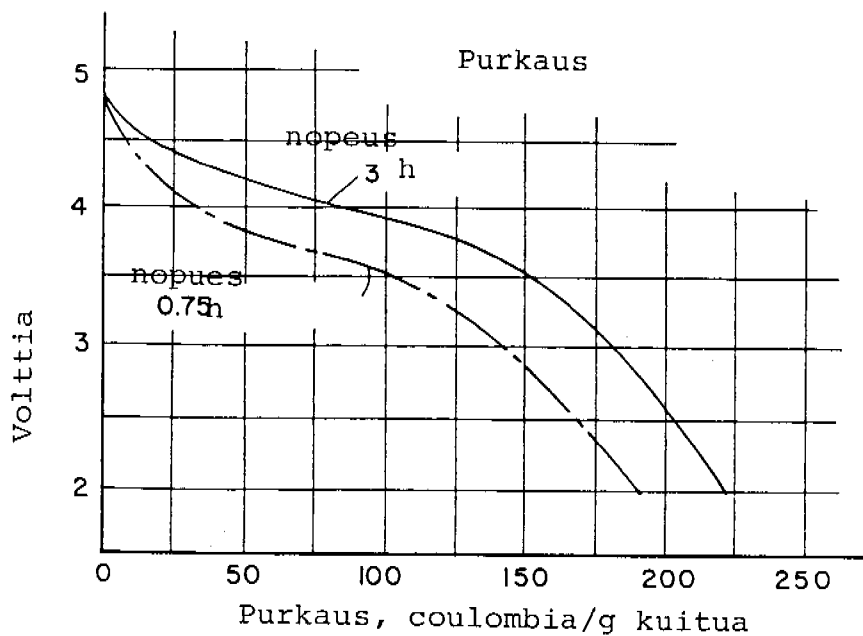


FIG. 2

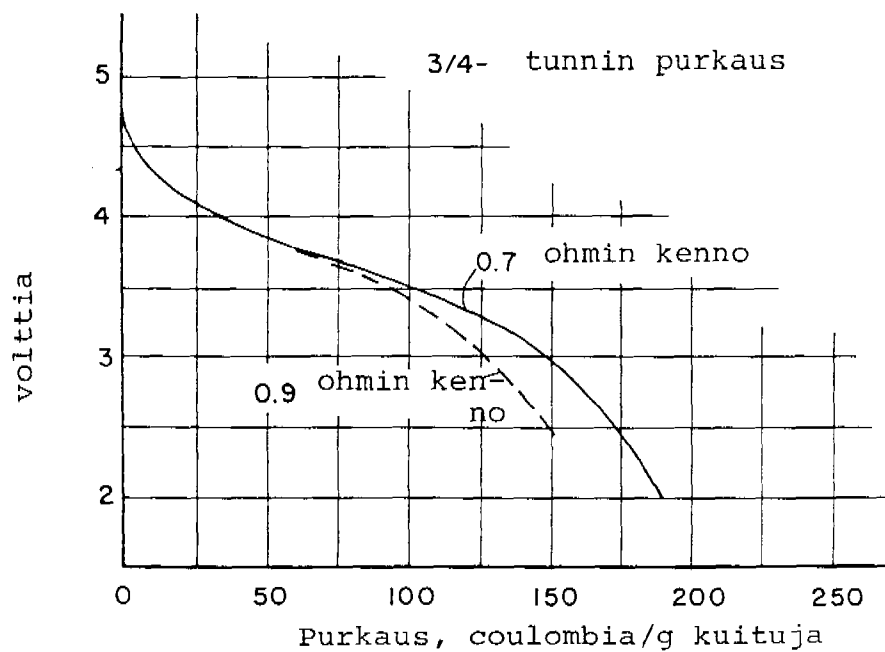


FIG. 3

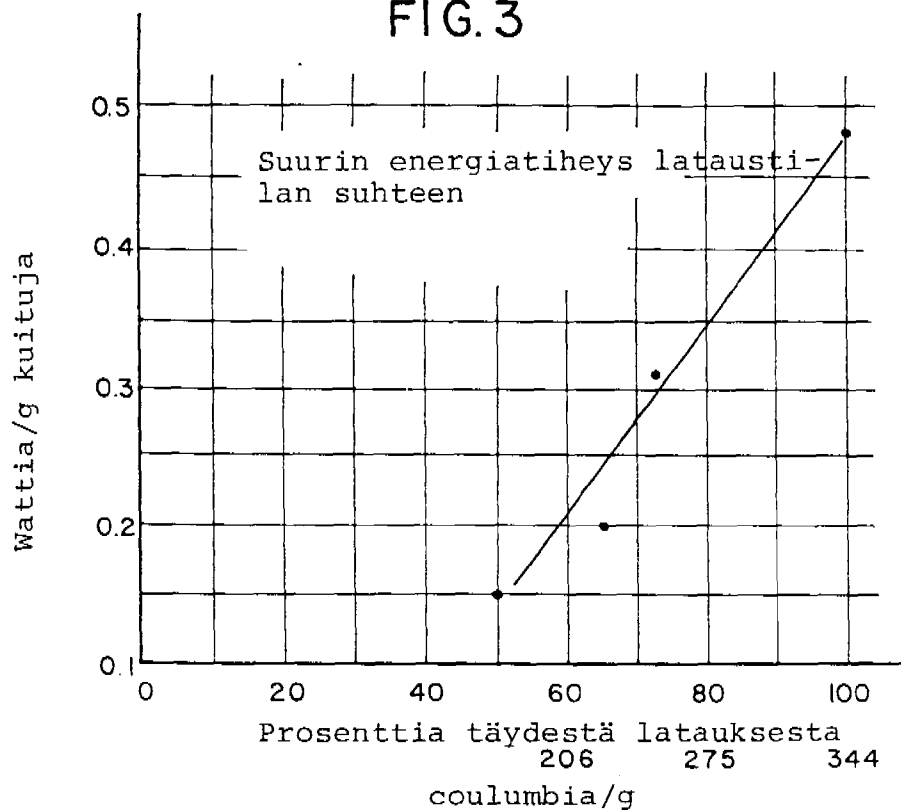


FIG. 4

Suurinopeuksinen energian purkaus

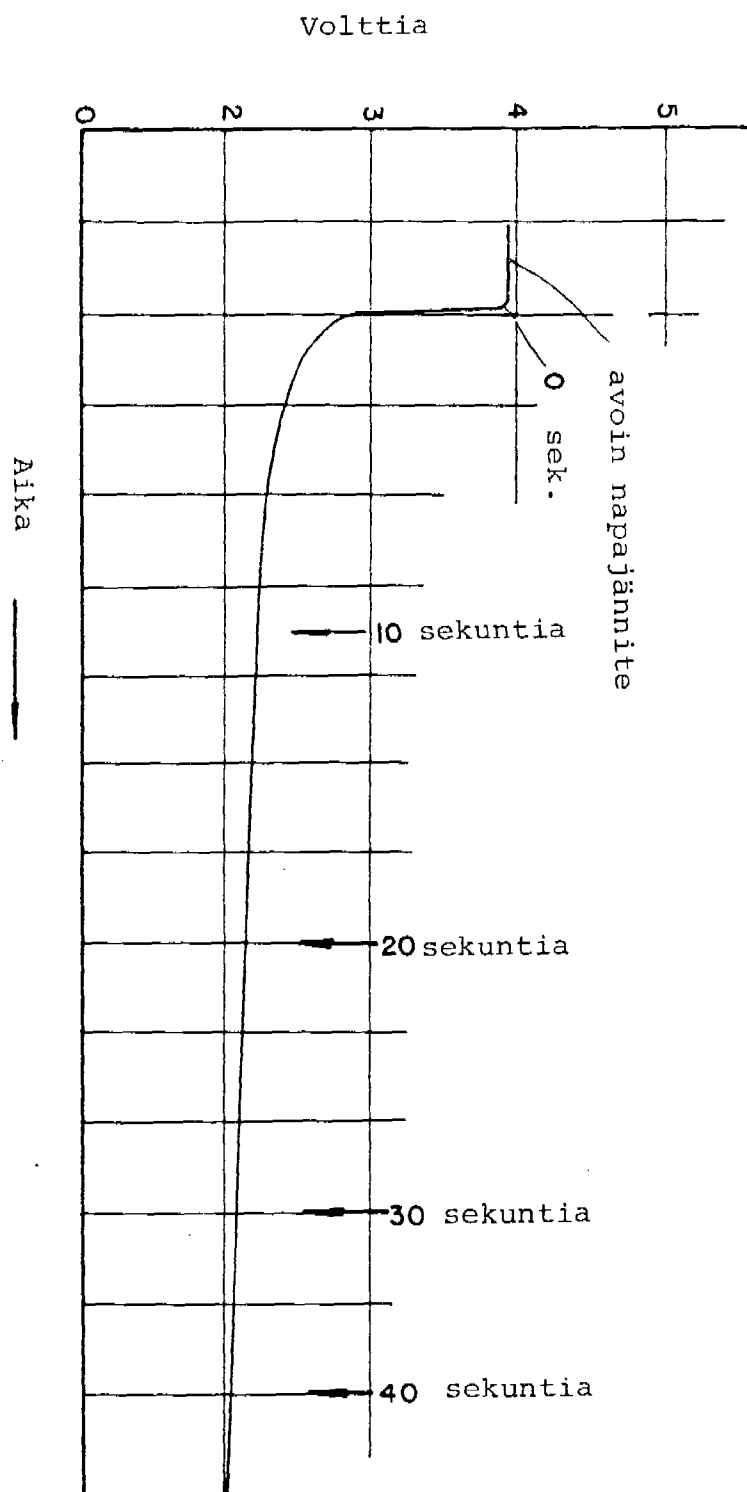


FIG. 5

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE H 3215 126 HOIM 4/36

DK _____

FR H 2488 450 HOIM 4/46

GB H 2095 656 DOIF 9/12

NO _____

SE _____

US P 4005 183 COIB 31/07

P 3174 880 136-83

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

BI _____

WI _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allckirjoitus