



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 23 682 T2 2006.03.23

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 091 841 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 23 682.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/14226

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 930 608.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/00345

(86) PCT-Anmeldetag: 23.06.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 06.01.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 18.04.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 09.02.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 23.03.2006

(51) Int Cl.⁸: **B29C 44/56 (2006.01)**
H01M 4/80 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

91117 P 29.06.1998 US
338427 23.06.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Stork Screens B.V., Boxmeer, NL

(72) Erfinder:

CAHILL, F., Michael, Mentor, US; GIBBONS, W.,
Daniel, Medfield, US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: PRODUKTION EINES PORÖSEN SCHAUMPRODUKTES FÜR BATTERIEELEKTRODEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung eines porösen Schaumprodukts und einer aus dem porösen Schaumprodukt gefertigten Elektrode. Das poröse Schaumprodukt ist brauchbar als Batterieelektrode, wenn es mit einem geeigneten aktiven Material gefüllt wird.

Technischer Hintergrund

[0002] Netzartige poröse Produkte, wie netzartiger Polyurethanschaum, werden allgemein in kontinuierlicher Weise in einer Block- oder Stammform hergestellt. In US-A-5 512 222 ist beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung eines kontinuierlichen Slabs aus Polymerschaum offenbart, bei dem eine Mischung flüssiger Schaumreaktanten in den unteren inneren Bereich einer Wanne eingebracht wird, die oben offen ist. Die Schaummischiung expandiert dann in der Wanne nach oben.

[0003] Die Blöcke, die oft irgendwie wie ein Laib Brot geformt sind, werden dann um einen Kern herum "abgeschält", der entlang einer Hauptachse des Schaums orientiert ist, in der Regel der x-Achse, d. h. der Breite des Blocks, oder um die y-Achse, d. h. die Länge des Blocks. Dieses Verfahren ermöglicht die größte Flexibilität beim Abschälen langer kontinuierlicher Streifen mit maximaler Breite, während der Abfall minimiert wird. Das Abschälen in dieser Weise erzeugt einen Schaum mit Poren, deren Höhen-Breiten-Verhältnis (Aspektverhältnis) in periodischer Weise von rund nach oval variiert.

[0004] Dies erzeugt ein Produkt mit physikalischen Eigenschaften, die in der Längsrichtung, d. h. y-Achsen-Richtung, variieren.

[0005] JP-A-03 226 969 lehrt ein Verfahren zur Herstellung einer dreidimensionalen netzartigen Bahn aus Polymerschaum, bei dem das Abschälen des Substrats in einer Richtung parallel zu der Richtung von evakuierender Luft bewirkt werden kann, die während der Bildung des schäumenden Polymers erzeugt wird. Das Substrat kann als Elektrode in einer Batterie verwendet werden.

[0006] Es besteht noch ein Bedarf an kontinuierlichem und effizientem Produzieren eines schwammartigen porösen Artikels in Streifenform, der beispielsweise zur Herstellung von Batterieelektroden mit hoher Dichte und hoher Kapazität verwendet werden kann. Es wäre erwünscht, derartige Artikel herzustellen, die nicht nur die gewünschten elektrischen Eigenschaften haben, sondern auch maßgeschneidert sind, um verbesserte mechanische Eigenschaften zu erreichen.

Offenbarung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft das Herstellen poröser Produkte einschließlich Metallschäumen, die als Matrixmaterial für Batterieelektroden mit den Charakteristika hoher Stromdichte und hoher Kapazität dienen können. Die porösen Produkte, in der Regel in Form von Metallschaumbahnen, können ferner verbesserte Zugfestigkeit und Dehnung und niedrigeren spezifischen Widerstand haben. Sie zeigen zudem niedrigere Gewichtsvariation in Längsrichtung. Wenn sie gefüllt sind und als Batterieelektroden dienen, können die Artikel höhere Batteriekapazität, herabgesetzte Schwankung der Zellkapazität und höhere Spannungen während hoher Entladungsraten zeigen.

[0008] In einem Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Produzieren einer dreidimensional netzartigen Bahn aus Polymerschaum aus einer vorbereiteten ersten länglichen Masse von Polymerschaum, wobei die vorbereitete erste Masse Polymerschaum eine y-Achsen-Länge, eine x-Achsen-Breite und eine z-Achsen-Höhe hat, wobei die y-Achse eine größere Achse ist, wobei das Verfahren zum Produzieren polymerer Schaumbahnen die Schritte umfasst:

Bilden einer zweiten Masse von Schaum aus der vorbereiteten ersten Masse Polymerschaum, indem die erste Schaummasse entlang der z-Achse der vorbereiteten ersten Masse ausgehöhlt (entkernt) wird, wobei die zweite Masse Polymerschaum kleiner als die vorbereitete erste Schaummasse ist und eine im Wesentlichen zylindrische Form hat, deren Zylindermittelachse in der z-Achsen-Richtung verläuft, wobei die z-Achse eine größere Achse der zweiten Schaummasse ist, und

Abschälen einer Bahn aus Polymerschaum aus der zweiten Schaummasse in einer Ebene im Wesentlichen parallel zur z-Achse.

[0009] In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen einer Batterieelektrode, bei dem ein Streifen einer Schaumbahn wie oben beschrieben hergestellt wird, der Schaum mit einem elektrisch leitfähigen Material beschichtet wird, um ein Elektrodenträgerteil vorzubereiten, und eine aktive Materialfüllung in das Elektrodenträgerteil eingebracht wird, wobei die aktive Füllung in das Schaumträgerteil durch eine oder mehrere Sprühanwendungen, Rollbeschichtung oder Druck- oder Unterdruckanwendung eingeführt wird.

[0010] In einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zum Herstellen einer dreidimensionalen netzartigen Bahn aus Polymerschaum aus einer vorbereiteten ersten Masse aus Polymerschaum, wobei die vorbereitete erste Masse aus Polymerschaum eine y-Achsen-Länge, eine x-Achsen-Breite und eine z-Achsen-Höhe hat, wobei die y-Achse eine größere Achse ist, wobei die Polymerschaumbahn aus der vorbereiteten ersten Masse nach dem obigen Verfahren hergestellt ist, wobei die Vorrichtung aufweist:
 eine Erzeugungseinrichtung für eine Schaumzufuhr, die eine Polymerschaummasse mit der y-Achse in Längsrichtung erzeugt,
 eine Einrichtung zum Bilden einer zweiten Masse aus Schaum aus der vorbereiteten ersten Polymerschaummasse, indem die erste Masse entlang der z-Achse der vorbereiteten ersten Masse ausgehöhlt wird, wobei die zweite Masse eine im Wesentlichen zylindrische Form hat und eine größere Achse entlang der z-Achse hat, und
 Schneidmittel zum Abschälen einer Bahn aus Polymerschaum von der zweiten Schaummasse in einer Ebene im Wesentlichen parallel zu der z-Achse.

[0011] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung einen porösen Schaumartikel, der die zweite Schaummasse bildet, die in dem obigen Verfahren produziert wird, wobei der Artikel ein dreidimensional netzartiger Schaumartikel mit einer im Wesentlichen zylindrischen äußeren Oberfläche ist und einen x-Achsen-Radius, einen y-Achsen-Radius und eine z-Achsen-Höhe hat, wobei die z-Achse eine größere Achse des Artikels ist und die äußere Oberfläche zylindrisch um die z-Achse ist, wobei der Artikel eine Vielzahl von Poren aufweist, wobei der Artikel ein gleichmäßiges Poren-Höhen-Breiten-Verhältnis in der Längsrichtung der Schaumbahn ergibt, die von dem Artikel in einer Ebene im Wesentlichen parallel zu der z-Achse abgeschält wird.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0012] Weitere Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich Fachleuten, an die sich die vorliegende Erfindung richtet, nach Lesen der folgenden Beschreibung in Bezug auf die angefügten Zeichnungen von selbst, wobei:

[0013] [Fig. 1A](#) eine perspektivische Ansicht einer maschinell produzierten Schaummasse in Blockform mit x-, y- und z-Achsen ist und die vorliegende Praxis einer als Phantom gezeigten Schaumbahn zeigt, die von der Schaummasse um die y-Achse abgeschält ist. [Fig. 1](#) ist eine perspektivische Ansicht einer vorbereiteten Schaummasse mit im Wesentlichen zylindrischen Form.

[0014] [Fig. 2](#) ist eine perspektivische Ansicht einer vorbereiteten Schaummasse, die durch Aushöhlen der maschinell produzierten Schaummasse erhalten wird, die eine Masse wie in [Fig. 1A](#) gezeigt sein kann.

[0015] [Fig. 3](#) ist eine perspektivische Ansicht der vorbereiteten Schaummasse von [Fig. 2](#), die für die vorliegende Erfindung repräsentativ ist und im Phantom eine Schaumbahn zeigt, die von der Masse um die z-Achse abgeschält ist.

Bester Modus zur Durchführung der Erfindung

[0016] Der allgemein als Streifen aus leitfähigem, netzartigem Schaum produzierte Polymerschaum kann beliebige aus einer Vielfalt reckbarer Schäume umfassen, einschließlich organischer oder anorganischer offenzelliger Materialien. Synthetische oder natürliche Faserschäume einschließlich flexibler Papier- oder Holzprodukte können auch brauchbar sein. Das Substratmaterial ist vorzugsweise eines mit offenen, miteinander verbundenen Zellen. Der Begriff "netzartiger Schaum" soll hier alle derartigen Substratmaterialien einschließen.

[0017] Brauchbare netzartige Polymerschäume, die sich verwenden lassen, sind beliebige jener Polymersubstrate, die konventionell zur Herstellung von Polymerschäumen verwendet werden, wie Polyurethane einschließlich Polyether-Polyurethan-Schaum oder Polyester-Polyurethan-Schaum; Polyester; Polyolefinpolymere wie Polypropylen oder Polyethylen; Vinyl- und Styrolpolymere und Polyamide. Zu Beispielen für kommerziell erhältliche bevorzugte organische Polymersubstrate gehören Polyurethanschäume, die von Foamex Interna-

tional, Inc., vermarktet werden, einschließlich Polyether-Polyurethan-Schäumen und Polyester-Polyurethan-Schäumen.

[0018] Der erfindungsgemäß produzierte Artikel kann als poröser Artikel bezeichnet werden, mitunter als "poröses Produkt" oder der Bequemlichkeit halber einfach als "Schaum" bezeichnet. Das poröse Produkt ist vorzugsweise ein offenzelliges dreidimensionales Produkt mit kontinuierlich verbundenen Strängen. Dies kann hier als Produkt mit "offenen, miteinander verbundenen Zellen" bezeichnet werden. Das poröse Produkt ist üblicherweise in Bahnform, d. h. mit einer Dickendimension, die unter ihrer Breite oder Länge liegt. Das produzierte Produkt liegt insbesondere üblicherweise in Streifenform vor, mit einer Dicke, die unter der Produktbreite liegt, und einer Breite, die unter der Produktlänge liegt.

[0019] Das Ausgangsschaummaterial, hier üblicherweise als "maschinell produzierte" Schaummasse oder "vorbereitete erste Masse" von Schaum bezeichnet, kann eine Länge in der Längsrichtung aufweisen. Die Masse hat überdies eine Breite, die hier als Breite in der Querrichtung bezeichnet werden kann. Das aus der ersten Masse bereitgestellte poröse Produkt in Streifenform liegt in einer planaren, z. B. plattenartigen oder Bahnform, mit breiten vorderen und rückseitigen größeren Seiten (Hauptfläche) vor, die üblicherweise flach sind. Maschinell produzierte Polymerschäume können beispielsweise Breiten in der Querrichtung in der Größenordnung von 15,2 bis 203,3 cm (6 bis 80 inch) haben und kontinuierlich produziert werden, die bis zu der Größenordnung von 304,8 m (1000 ft) oder mehr Lauflänge haben können.

[0020] In den Figuren und insbesondere in [Fig. 1A](#) wird der Polymerschaum zuerst in der Regel dann als Schaummasse **1** in Form eines Stamms, einer Rolle oder eines Laibs produziert, d. h. der "maschinell produzierte Schaum" oder die "vorbereitete erste Schaummasse". Eine auf diese Weise hergestellte erste Schaummasse hat drei Achsen, x, y und z, die Breite, Länge beziehungsweise Höhe entsprechen, wie in der Figur gezeigt ist. Wir gehen davon aus, dass die y-, y- und z-Achsen in Winkeln von 90° zueinander liegen, wenn hier nicht anders angegeben wird. Es sei darauf hingewiesen, dass die Begriffe "x", "y" und "z" in Bezug auf die Achsen hier der Bequemlichkeit halber verwendet werden, um ein Verständnis der Orientierung des Schaumausgangsmaterials zu geben, üblicherweise in Bezug auf die Zeichnungen. Diese Begriffe sollten nicht als die Erfindung einschränkend angesehen werden, wenn es nicht hier ausdrücklich angegeben ist. Die Schaummasse **1** enthält Poren **5**, die auf den Oberflächen der Schaummasse **1** sichtbar sein können.

[0021] Diese maschinell produzierte erste Schaummasse **1** wird dann zu einer Bahn oder zu Streifen abgeschält, was gemäß dem Verfahren des Standes der Technik allgemein erfolgt, während sich die vorbereitete, maschinell produzierte Schaummasse **1** um die längsgerichtete y-Achse dreht, wie durch den Richtungspfeil in [Fig. 1A](#) dargestellt wird. Vor dem Abschälen kann Beschneiden der Schaummasse **1** verwendet werden, um jegliche rauen Kanten zu entfernen und die Schaummasse **1** zu einer zylindrischen Form zu formen. Auf diese Weise kann Schaummasse **1** leichter gedreht werden, indem ein Trägerkernteil (nicht gezeigt) in einer Öffnung **3** angeordnet wird, die die Mitte der vorbereiteten, maschinell produzierten Schaummasse **1** in der Richtung der längsgerichteten y-Achse durchläuft. Die Öffnung **3** geht somit durch die y-Achsen-Mittellinie des Schaums **1**. Die Öffnung **3** kann durch die erste Masse **1** geschnitten und entlang derselben Achse angeordnet sein, um die die maschinell produzierte erste Masse **1** gedreht wird. Die maschinell produzierte Schaummasse **1** kann, wenn sie in Kontakt mit einem (nicht gezeigten) Schneidmittel kommt, wie durch Drehen um das Kernelement, das Abschälen der maschinell produzierten Schaummasse **1** liefern, was zum Austreten eines "Streifens" oder einer "Bahn" aus Schaum **10** durch diese Anwendung führt.

[0022] Beim Abschälen des Schaums hat der resultierende Streifen **10** eine Länge in Längs- oder x-Achsen-Richtung und eine Breite in Quer- oder y-Achsen-Richtung. Die Produktion von Schaumstreifen oder -bahn **10** ergibt auf diese Weise Poren **5** in der Bahn **10**, von denen einige rund und einige oval sind, wobei die ovalen Poren eine Längsachse in der Maschinenproduktions- oder x-Achsen-Richtung der Masse **1** haben. Die Rotation des Stamms im Uhrzeigersinn, wie in [Fig. 1A](#) gezeigt ist, ergibt Porenformen **5** von runder, ovaler und wieder runder Form über die Breite oder y-Achse des Streifens **10**. Diese Variation der maschinell produzierten oder x-Achsenrichtung führt zur Veränderlichkeit der Eigenschaften der Schaumbahn **10**, wie insbesondere nachfolgend im Zusammenhang mit den Beispielen erörtert wird.

[0023] In Bezug auf eine repräsentative Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dann in [Fig. 1](#) eine vorbereitete zweite Schaummasse **6** mit "x"-, einer "y"- und "z"-Achsen gezeigt, die in der gleichen Weise wie der Schaum **1** von [Fig. 1A](#) orientiert sind. Die x-, y- und z-Achsen entsprechen Breite, Länge beziehungsweise Höhe. Die x-, y- und z-Achsen sind in 90°-Winkeln zueinander angeordnet. Die vorbereitete zweite Schaummasse **6** kann durch Wegschneiden an der Außenseite des maschinell produzierten Schaums **1** ([Fig. 1](#)) produziert werden, um so eine im Wesentlichen zylindrisch geformte zweite Schaummasse **6** zu bilden. Eine sol-

che im Wesentlichen zylindrisch geformte Schaummasse **6** soll hier als "zweite Schaummasse" oder "vorbereitete Schaummasse" bezeichnet werden. Nach dem Formen behält die zweite Schaummasse **6** den dreidimensionalen Charakter des maschinell produzierten Schaums **1** mit x-, y- und z-Achsen bei, hat jedoch eine Zylindermittellinie in der z-Achsenrichtung. Die zweite Schaummasse **6** ist kleiner als die maschinell produzierte Schaummasse **1**. Eine Öffnung **7** kann dann in und durch die Mitte der vorbereiteten Schaummasse **6** in einer solchen Weise eingeführt werden, dass die Öffnung mindestens im Wesentlichen parallel zu der z-Achse der vorbereiteten Schaummasse **6** ist.

[0024] In [Fig. 2](#) ist eine erfindungsgemäße Anordnung abgebildet, nach der die vorbereitete Schaummasse **6** erhalten wird, wobei die maschinell produzierte Schaummasse **1** durch Aushöhlen (Kernbildung) geschnitten wird. Das Entfernen der zweiten Masse **6** von der ersten Masse **1** hinterlässt eine Öffnung **11** in der ersten Masse **1**. Ein derartiges Aushöhlen erfolgt in einer Weise, die im Wesentlichen parallel zu der z-Achse des maschinell produzierten Schaums **1** ist. Nach einem solchen Verfahren wird ein Teil der maschinell produzierten Schaummasse **1** als im Wesentlichen zylindrische, vorbereitete Schaummasse **6** hergestellt. Wie in [Fig. 1](#) kann eine Öffnung **7** in und durch die Mitte der vorbereiteten Schaummasse **6** in einer Weise eingeführt werden, die mindestens im Wesentlichen parallel zu der z-Achse der vorbereiteten Schaummasse **6** verläuft.

[0025] In [Fig. 3](#) wird die vorbereitete Schaummasse **6** in zylindrischer Form durch Befestigungsmittel (nicht gezeigt) positioniert, so dass die Zylindermittellinie mindestens wesentlich entlang der z-Achse verläuft. Die vorbereitete Schaummasse **6** wird dann in einer Richtung um die z-Achse gedreht. Gleichzeitig mit dem Drehen werden Mittel (nicht gezeigt) zum Abschälen einer Bahn **4** aus Schaum aus der Schaummasse **6** in Anlage an die vorbereitete Schaummasse **6** gebracht. Das Abschälmittel wird so eingerichtet, dass es mindestens im Wesentlichen parallel und vorzugsweise vollständig parallel zu der z-Achse ist.

[0026] Durch diese Dreh- und Schneidwirkung wird eine dünne kontinuierliche Schicht der Schaumbahn **4** von der vorbereiteten Schaummasse **6** abgeschält. Dieses Abschälen erfolgt in einer Ebene, die mindestens im Wesentlichen parallel zu der z-Achse ist. Die Produktion der Schaumbahn **4** in dieser Weise ergibt in der Bahn **4** gleichförmige Poren **5** von mindestens im Wesentlichen kreisförmiger Form. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Porenform in [Fig. 3](#) der Klarheit halber übertrieben gezeigt ist.

[0027] Es ist vorgesehen, dass (nicht gezeigte) Befestigungsmittel für die vorbereitete Schaummasse **6** verwendet werden können, um das Drehen der vorbereiteten Schaummasse **6** um die z-Achse zu erleichtern. Solche Befestigungsmittel können durch einen durch die Öffnung **7** der vorbereiteten Schaummasse **6** angeordneten Dorn gebildet sein. Wenn die Mittelloffnung **7** in der vorbereiteten Schaummasse **6** fehlt, ist es ferner vorgesehen, dass solche Befestigungsmittel durch Klemmen gebildet sein können, die oben **8** und unten **9** an der vorbereiteten Schaummasse **6** so positioniert sein können, dass die vorbereitete Schaummasse **6** in Drehrichtung um die z-Achse frei beweglich ist. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Begriffe "oben" und "unten" hier der Bequemlichkeit halber verwendet werden, um die Positionierung des Befestigungsmittels leichter verständlich zu machen. Solche Begriffe sollten nicht als die Erfindung einschränkend angesehen werden, wenn es hier nicht ausdrücklich angegeben ist.

[0028] Das Mittel zum Abschälen einer Schaummasse zu einer Bahn **4** kann jedes Mittel, z. B. ein Schneidmittel, sein, wie es in der Industrie konventionell ist. Das Mittel kann eine Klinge, ein Messer oder einen Heizdraht einschließen. Es ist vorgesehen, dass das Abschälen durch Bewegen der Schaummasse **6** in das Schneidmittel erfolgen kann. Es ist auch vorgesehen, dass die Schaummasse **6** stationär bleiben kann und das Schneidmittel in die Schaummasse bewegt wird. Es liegt alternativ innerhalb des Schutzmfangs der vorliegenden Erfindung, dass die Schaummasse **6** um die z-Achse gedreht werden kann, die Schaummasse **6** ansonsten jedoch in stationärer Position gehalten werden kann, z. B. nicht vorwärts bewegt wird, so dass ein in spiraliger Weise durch die Schaummasse **6** bewegter Heizdraht eine Schaumbahn **4** produzieren kann.

[0029] Unabhängig von der Weise, nach der die Schaumbahn **4** produziert wird, ist eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren produzierte repräsentative Polymerschaumbahn dann eine offenzellige Schaumbahn **4** mit einer Dicke im Bereich von etwa 0,5 mm bis etwa 10 mm. In Abhängigkeit von dem Batteriezelltyp und der Anwendung variiert diese Dicke jedoch. Die Schaumbahn **4** kann eine durchschnittliche Anzahl von Poren pro cm/inch innerhalb eines weiten Bereichs haben, in der Regel innerhalb eines Bereichs von 25,4 bis 381 p/cm (10 bis 150 Poren pro inch, ppi). Die durchschnittliche Anzahl der Poren pro cm/inch wird durch die Anwendung diktiert. Es kann bei einer Elektrode, die für eine Nickel-Cadmium-Batterie geeignet ist, beispielsweise erwünscht sein, einen Polymerschaum mit 101,6 bis 279,4 p/cm (40 bis 110 ppi) zu verwenden. Erfindungsgemäß zeigt die Porenform des Polymerschaumprodukts zudem eine Einheitlichkeit des Poren-Höhen-Breiten-Verhältnisses in der Längsrichtung.

[0030] Eine Anwendung der bevorzugten porösen Schaumbahn 4 kann sein, wenn sie zur Herstellung einer Batterieelektrode verwendet wird. In dieser Verwendung kann das Vorläufermaterial eine gewisse elektrische Leitfähigkeit haben. Dies kann bei einem Polymerschaum erreicht werden, indem jegliches aus einer Anzahl wohl bekannter Verfahren verwendet wird, wie Beschichten mit Latexgraphit; Beschichten mit Metallpulver, wie in US-A-3 926 671 beschrieben ist; stromloses Plattieren mit Metall wie Kupfer oder Nickel; Sensibilisieren durch Aufbringung von Metall wie Silber, Nickel, Aluminium, Palladium oder ihren Legierungen, wie in US-A-4 370 214 beschrieben wird; Aufbringung eines Anstrichs, der Kohlenstoffpulver oder Metallpulver wie Silberpulver oder Kupferpulver enthält; Beschichten mit einem Porenbildner, wie in US-A-4 517 069 beschrieben ist; und Vakuumabscheidung von Metall durch Kathodenerstreuung mit einem Metall oder einer Legierung, wie in US-A-4 882 232 offenbart. Ein geeignetes stromloses Plattierverfahren ist in der Veröffentlichung EP-A-0 071 119 offenbart. Polyurethanschäume, die durch Beschichten mit Latexgraphit leitfähig gemacht worden sind, sind im Handel erhältlich und werden von Foamex International, Inc., vermarktet.

[0031] Ein kontinuierliches Produktionsverfahren zur Herstellung eines bevorzugten Metallschaumträgerteils in Bahnform, das eine offenzellige Schaumkunststoffbahn als Ausgangsmaterial verwendet, und Elektroplattieren verwendet, wird in US-A-4 978 431 gelehrt. US-A-5 300 165 schlägt zusätzlich ein ähnliches Verfahren zur Herstellung von metallischen porösen Bahnen aus Maschenbahnen und Vliestextilbahnen vor, die zusammengeschichtet werden können. Wenn ein bevorzugtes poröses Metallträgerteil hergestellt wird und Elektroplattieren eines offenzelligen Schaums beteiligt ist, ist das Plattieren oft Nickelplattieren, und die resultierende poröse Nickelbahn hat im Allgemeinen ein Gewicht im Bereich von etwa 200 Gramm pro Quadratmeter, bis zu etwa 5000 Gramm pro Quadratmeter, Basisquadratmeter, wie sie auf einer Hauptseite des resultierenden Metallschaumträgerteils gemessen werden. Dies ist in der Regel ein Bahngewicht im Bereich von etwa 400 bis etwa 700 Gramm pro Quadratmeter.

[0032] Wenn Elektroplattieren verwendet wird, kann der resultierende metallisierte Artikel im Allgemeinen nach Abschluss des Plattierens gewaschen, getrocknet und wärmebehandelt werden, z. B. zur Zersetzung einer Polymerkernsubstanz. Der Artikel kann in einigen Fällen geeglüht werden, wie in einer reduzierenden oder inerten Atmosphäre. US-A-4 678 553 schlägt hinsichtlich der thermischen Zersetzung ein mehrstufiges Wärmezersetzungsverfahren vor. Gemäß dem Patent wird thermische Zersetzung, wenn Nickel plattierte wird, bei einer Temperatur im Bereich von etwa 500°C bis 800°C für bis zu drei Stunden durchgeführt, was von dem verwendeten Kunststoffschäum (der Polymerkernsubstanz) abhängt, und anschließend wird in einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von etwa 800°C bis 1100°C geeglüht.

[0033] Das Schaumsubstrat kann danach mit einem aktiven Material gefüllt werden. Zur Herstellung einer Elektrode kann das aktive Material für eine negative Batterieelektrode ein Wasserstoffspeicherungsmaterial sein, im Allgemeinen die Wasserstoffspeicherungslegierung vom AB₂-Typ, oder eine Wasserstoffspeicherungslegierung vom AB₅-Typ. Bei dem AB₂-Typ kann A ein Element mit einer großen Affinität zu Wasserstoff sein, wie Zr oder Ti, und B ist ein Übergangsmetall wie Ni, Mn oder Cr. Mitglieder der AB₂-Klasse der Wasserstoff absorbierenden Materialien können auch die binären ZrCr₂, ZrV₂ und ZrMo₂ einschließen, obwohl alle aus dieser Klasse von Wasserstoff absorbierenden Materialien als erfindungsgemäß brauchbar angesehen werden. Die AB₅-Klasse der Legierungen kann als Seltenerdlegierungen (Mischmetall) auf Basis von Lanthan-Nickel bezeichnet werden. A kann somit durch Lanthan wiedergegeben werden, während B wie oben definiert sein kann. Die negativen Materialien vom AB₅-Typ für negative Batterieelektroden sind wohl bekannt, und viele Materialien sind im Stand der Technik beschrieben. Alle derartigen Wasserstoffspeicherungslegierungen werden als brauchbar zur Herstellung einer erfindungsgemäß negativen Elektrode angesehen. Bei einer Nickel-Cadmium-Batterie umfasst das aktive Cadmiummaterial der negativen Elektrode Cadmiummetall.

[0034] Wenn das Metallschaumträgerteil 1 zur Verwendung als positive Elektrode gefertigt werden soll, sind beliebige der positiven Elektroden erfindungsgemäß brauchbar, wie sie konventionell sind oder zur Verwendung in einer Batterie in Frage kommen. Solche positive Elektrode enthält in der Regel ein positives aktives Material, das üblicherweise aus Metalloxid in einem Träger zusammengesetzt ist. Ein repräsentatives aktives Material umfasst Nickeloxyhydroxid. Für das positive aktive Material kann außerdem eine lithiierte Übergangsmetall-Einlageverbindung verwendet werden.

[0035] Unabhängig von dem verwendeten aktiven Material wird solches Material im Allgemeinen zu einer Paste oder Aufschlämmung verarbeitet, in der Regel unter Verwendung von Wasser oder organischem Lösungsmittel, obwohl auch die Verwendung von trockenem, feinteiligem aktivem Material in Frage kommt. Die Paste oder Aufschlämmung wird danach in das Metallschaumträgerteil 1 eingeführt, wie nach einem beliebigen Verfahren zum Einführen eines Pasten- oder Aufschlämmungsmaterials in ein Substrat vom Schaumtyp, z. B. Rollbeschichtung, Sprühanwendung oder Druck- oder Unterdruckanwendung.

[0036] Elektroden in der Batterie können mit einem üblichen synthetischen, in der Regel Vliesmaterial getrennt werden. Der Separator kann als Isolator zwischen Elektroden dienen, sowie als Medium zum Absorbieren eines Elektrolyten, z. B. eines Alkalielektrolyten. Ein repräsentatives Separatormaterial ist ein Nylon- oder Polypropylenvliesstoff. Das Polypropylenvliesstoff kann aus sulfoniertem Polypropylen sein. Der Separator kann beispielsweise in der Größenordnung von 60 % bis 70 Porosität liegen. Eine brauchbare Elektrolytlösung für eine Nickel-Metallhydrid-Batterie kann eine wässrige Kaliumhydroxidlösung sein. Eine Lösung kann Lithiumhydroxid enthalten, z. B. 35 Gew.-% Elektrolytlösung mit 1 % LiOH.

[0037] Die folgenden Beispiele zeigen Weisen, nach denen die Erfindung durchgeführt worden ist, sollten jedoch nicht als die Erfindung einschränkend angesehen werden.

Beispiel 1

[0038] Ein kommerziell erhältlicher, offenzelliger Schaum in Langstammform mit einer y-Achsenlänge von mehr als 150 Metern (m) wurde hergestellt, der Polyurethan der Sorte Z-110 war, erhältlich von Foamex International, Inc. Aus dem Langstamm wurden mehrere kurze Laibe geschnitten, und einige dieser Laibe wurden um die y-Achse des Laibs abgeschält. Diese Bahnen wurden in Rollenform aufgewickelt. Mehrere andere der kurzen Laibe wurden um die z-Achse der Laibe herum abgeschält, um Bahnen herzustellen, die auch in Rollenform bereitgestellt wurden. Für die Zwecke dieses Beispiels wird Testmaterial aus den in y-Achse abgeschälten Laiben als das Vergleichsprodukt bezeichnet. Das Testmaterial von den in z-Achse abgeschälten Laiben sind das erfindungsgemäße Produkt.

[0039] Rollen von jedem abgeschälten Schaum wurden dann durch Beschichten mit Anstrich auf Kohlenstoffbasis leitfähig gemacht. Der resultierende Schaum mit Anfangsleitfähigkeit wurde danach in der kontinuierlichen Plattiervorrichtung von US-A-5 098 544 elektroplattiert. Das Elektroplattierbad war ein Nickelsulfatbad, das auf einem pH-Wert von etwa 3,7 und einer Temperatur von etwa 55°C gehalten wurde. Der nickelplattierte Schaum wurde dann bei einer Temperatur von 950°C für eine Zeit von etwa 7 Minuten in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht.

[0040] Probestücke wurden aus jeder der in y-Achse abgeschälten und in z-Achse abgeschälten Bahnen geschnitten, und jedes Probestück war etwa 20 mm in der Breite mal 150 mm in der Länge. Plattierte Probestücke aus 90 Rollen aus in y-Achse abgeschältem Schaum wurden gewogen, und es wurde ein durchschnittliches Gewicht von 498 Gramm pro Quadratmeter (g/m^2) gefunden, wobei die Einheit in g/m^2 für diesen Schaum in Bahnform in der Industrie konventionell ist. Plattierte Probestücke von 10 Rollen des in z-Achse abgeschälten Schaums wurden gewogen, und es wurde ein durchschnittliches Gewicht von 505 g/m^2 gefunden. Es wurden auch Proben gemessen, und es wurde eine Dicke von 1,67 mm beziehungsweise 1,65 mm gefunden.

[0041] Plattierte Probestücke des in z-Achse abgeschälten Schaums wurden zur Zugfestigkeitsprüfung in ein Instron Modell 4411 Zugprüfgerät eingebracht. Die Ergebnisse des Testens von 24 Proben zeigten eine Zugfestigkeit in Längsrichtung, ausgedrückt in Kilogramm pro zwei Zentimeter ($\text{kg}/2 \text{ cm}$), von 5,93, wobei die Einheit $\text{kg}/2 \text{ cm}$ in der Industrie konventionell ist. Ähnliche getestete 20 mm × 150 mm Proben zeigten eine durchschnittliche Zugfestigkeit in Querrichtung bei den plattierten Probestücken von 4,89 $\text{kg}/2 \text{ cm}$. Dies ist zu vergleichen mit einer Zugfestigkeit in Längsrichtung von 5,65 $\text{kg}/2 \text{ cm}$ und Zugfestigkeit in Querrichtung von 3,38 $\text{kg}/2 \text{ cm}$ für plattierte Probestücke des in y-Achse abgeschälten Produkts, das in derselben Weise getestet wurde. Dies ist ein Anstieg der Festigkeit in Längsrichtung von 5 % und ein Anstieg der Festigkeit in Querrichtung von 45 % für das in z-Achse geschälte Produkt.

[0042] Während der Zugprüfung wurde auch die Dehnung der Proben bewertet. Zur Dehnung wurden die Proben mit dem Zuggerät gereckt, und die Dehnung ist der zurückgelegte Weg, ausgedrückt in Prozent, bei der Peakzugfestigkeit. Bei der in z-Achse abgeschälten Proben war die Dehnung in Längsrichtung 8,02 %, und die Dehnung in Querrichtung war 11,9 %. Dies ist zu vergleichen mit einer Dehnung in Längsrichtung von 6,5 % und Dehnung in Querrichtung von 12,4 % für den in y-Achse abgeschälten Schaum, oder ein Dehnungsanstieg in Längsrichtung von 23 %, mit nur 4 % Abnahme der Dehnung in Querrichtung.

[0043] Zwanzig Millimeter (mm) × 150 mm Proben des in z-Achse abgeschälten Materials und des in y-Achse abgeschälten Materials wurden in einer nach Maß gefertigten Vierpunktsonden-Widerstandsmessvorrichtung mit einem Abstand von 100 mm zwischen einem Paar von Abführsonden angeordnet. Der Widerstand wurde als der Potentialabfall in Millivolt aufgezeichnet, der zum Durchgang von 1 Ampere erforderlich ist. Der spezifische Widerstand in Ohm pro Zentimeter (Ω/cm) wurde bestimmt, indem der Potentialabfall durch den Strom und die Länge geteilt wurde. Die spezifischen Widerstände in Längsrichtung des in y-Achse abgeschäl-

ten Vergleichsschaums und des erfindungsgemäßen, in z-Achse abgeschälten Schaums waren 0,00157 Ω/cm beziehungsweise 0,00155 Ω/cm. Der spezifische Widerstand in Querrichtung für das in y-Achse geschälte Vergleichsprodukt war 0,00234 Ω/cm. Dies ist zu vergleichen mit einem spezifischen Widerstand von 0,00175 Ω/cm für das in z-Achse abgeschälte erfindungsgemäße Produkt, oder eine Verbesserung des spezifischen Widerstands von 25 %. Die Ergebnisse des spezifischen Widerstands sind in Tabelle 1 als Widerstandsverhältnis von spezifischem Widerstand in Querrichtung zu spezifischem Widerstand in Längsrichtung angegeben. Bei dem Vergleichsschaum war das Widerstandsverhältnis 1,49. Bei dem in z-Achse abgeschälten Schaum war das Widerstandsverhältnis 1,13. Ein Widerstandsverhältnis von 1,0 ist ein Anzeichen für perfekt runde Poren. Die Daten zeigen daher, dass das in z-Achse abgeschälte erfindungsgemäße Produkt in Längsrichtung nur sehr leicht verlängerte Poren aufweist.

[0044] Die Ergebnisse aller Tests für das Vergleichsprodukt sowie für das erfindungsgemäße Material sind in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

	durchschnittliche Zugfestigkeit (kg/2 cm)		durchschnittliche Dehnung (%)		Widerstandsverhältnis
	Längsrichtung	Querrichtung	Längsrichtung	Querrichtung	
Vergleichsschaum (abgeschält in y-Achse)	5,65	3,38	6,5	12,4	1,49
erfindungsgemäßer Schaum (abgeschält in z-Achse)	5,93	4,89	8,02	11,9	1,13

[0045] Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, liefert Abschälen in z-Achse des Polymerschaums ein plattiertes Schaumprodukt mit einer wesentlich vergrößerten Dehnung in Längsrichtung, ohne Dehnung in Querrichtung in nachteiliger Weise zu opfern. Verbesserte Dehnung in Längsrichtung ermöglicht eine erhöhte Beladung mit aktivem Material, was höhere Batteriekapazitäten ermöglicht. Das erfindungsgemäße Produkt hat auch die höherwünschte erhöhte Zugfestigkeit in Längs- und Querrichtung. Der niedrigere Widerstand des erfindungsgemäßen Produkts ermöglicht außerdem vorteilhafte Batterieleistung bei höheren Entladungsraten.

Beispiel 2

[0046] Es wurde wieder ein kommerziell erhältlicher, offenzelliger Schaum verwendet, die in Laibform hergestellt wurde, das Polyurethanschaum der Sorte Z-110 war, erhältlich von Foamex, Inc. Der Laib wurde vorbereitet, und danach wurden drei Teile des Laibs geschält. Eine einzelne, 300 (Millimeter) mm breite Rolle wurde um die x-Achse eines Teils, die y-Achse eines zweiten Teils und die z-Achse des dritten Teils abgeschält.

[0047] Dann wurde jede Rolle nickelplattiert und wie in Beispiel 1 geeglüht.

[0048] Aus jeder Rolle wurden Proben von 20 mm langen mal 300 mm breiten Streifen geschnitten und danach gewogen. Das Gewicht jeder Probe wurde wie in Beispiel 1 in g/m² bestimmt. Die Standardabweichung des Gewichts von 140 Streifen des um die y-Achse abgeschälten Laibteils, 140 Streifen des um die x-Achse abgeschälten Laibteils und 140 Streifen des um die z-Achse herum abgeschälten Laibteils wurden wie in Beispiel 1 ermittelt. Die Standardabweichung der in y-Achse und x-Achse abgeschälten Vergleichsprodukte sowie des in z-Achse abgeschälten erfindungsgemäßen Materials sind in der folgenden Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Schaumtyp	Standardabweichung (g/m ²)
in y-Achse abgeschält	8,9
in x-Achse abgeschält	6,2
in z-Achse abgeschält (erfindungsgemäßer Schaum)	4,1

[0049] Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, wurde bei dem erfindungsgemäßen, in z-Achse abgeschälten Produkt eine gleichförmigere Gewichtsverteilung erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Produzieren einer dreidimensional netzartigen Bahn aus Polymerschaum aus einer vorbereiteten ersten länglichen Masse von Polymerschaum, wobei die vorbereitete erste Masse Polymerschaum eine y-Achsen-Länge, eine x-Achsen-Breite und eine z-Achsen-Höhe hat, wobei die y-Achse eine größere Achse ist, wobei das Verfahren zum Produzieren von Polymerschaumbahnen die Schritte umfasst:

Bilden einer zweiten Masse von Schaum aus der vorbereiteten ersten Masse Polymerschaum, indem die erste Schaummasse entlang der z-Achse der vorbereiteten ersten Masse ausgehöhlt wird, wobei die zweite Masse Polymerschaum kleiner als die vorbereitete erste Schaummasse ist und eine im Wesentlichen zylindrische Form hat, deren Zylindermittelachse in der z-Achsen-Richtung verläuft, wobei die z-Achse eine größere Achse der zweiten Schaummasse ist, und

Abschälen einer Bahn aus Polymerschaum aus der zweiten Schaummasse in einer Ebene im Wesentlichen parallel zur z-Achse.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die erste Masse aus Polymerschaum maschinell produziert ist in einer Form ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Stamm, einem Laib oder einer Rolle und eine im Wesentlichen zylindrische Form mit der Zylindermittelachse in der z-Achsenrichtung hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die x- y- und z-Achsen in 90°-Winkeln zueinander angeordnet sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die zweite geformte Schaummasse dem Abschälen unterzogen wird, indem der Schaum um die z-Achse gedreht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei eine Schneideeinrichtung in Anlage an den sich drehenden Schaum gebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Schneideeinrichtung für den sich drehenden Schaum parallel zu z-Achse angeordnet ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Schälen einer Bahn von Polymerschaum eine abgeschälte Schaumbahn mit einer Dicke im Bereich von 0,5 mm bis etwa 10 mm ergibt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Schälen einer Bahn aus Polymerschaum eine Bahn aus offenzelligem Schaum ergibt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Schälen einer Bahn aus Polymerschaum die offenzellige Schaumbahn ergibt, die eine Vielzahl von Poren mit einer Porengröße von 25,4 bis 381 Poren/cm (10 Poren/inch bis 150 Poren/inch) aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Vielzahl der Poren der Schaumbahn in der Längsrichtung ein gleichmäßiges Poren-Höhen-Breiten-Verhältnis haben.

11. Verfahren nach Anpruch 1, wobei die abgeschälte Schaumbahn eine in x-Achsenlänge eine in y-Achsen-Dicke und eine in z-Achsen-Breite hat.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Abschälen einer Bahn aus Polymerschaum in kontinuierlicher Weise voranschreitet, was eine einzelne kontinuierliche Bahn aus der zweiten Schaummasse erzeugt.

13. Verfahren zum Herstellen einer Batterieelektrode, bei dem ein Streifen einer Schaumbahn durch das Verfahren nach Anspruch 1 hergestellt wird, der Schaum mit einem elektrisch leitfähigen Material beschichtet wird, um ein Elektrodenträger teil vorzubereiten, und eine aktive Materialfüllung in das Elektrodenträger teil eingebracht wird, wobei die aktive Füllung in das Schaumträger teil durch eine oder mehrere Sprüh anwendungen, Rollbeschichtung oder Druck- oder Unterdruckanwendung eingeführt wird.

14. Vorrichtung zum Herstellen einer dreidimensionalen netzartigen Bahn aus Polymerschaum aus einer vorbereiteten ersten Masse aus Polymerschaum, wobei die Polymerschaumbahn aus einer vorbereiteten ersten Masse durch das Verfahren nach Anspruch 1 hergestellt ist, wobei die hergestellte erste Masse aus Polymerschaum eine y-Achsen-Länge, eine x-Achsen-Breite und eine z-Achsen-Höhe hat, wobei die y-Achse eine größere Achse ist, wobei die Vorrichtung aufweist:
eine Erzeugungseinrichtung für eine Schaumzufuhr, die eine Polymerschaummasse mit der y-Achse in Längs-

richtung erzeugt,

eine Einrichtung zum Bilden einer zweiten Masse aus Schaum aus der vorbereiteten ersten Polymerschaummasse, indem die erste Masse entlang der z-Achse der vorbereiteten ersten Masse ausgehöhlt wird, wobei die zweite Masse eine im Wesentlichen zylindrische Form hat und eine größere Achse entlang der z-Achse hat, und

Schneidmittel zum Abschälen einer Bahn aus Polymerschaum von der zweiten Schaummasse in einer Ebene im Wesentlichen parallel zu der z-Achse.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei die Schaumzufuhr in einer Form ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Stamm, einem Laib oder einer Rolle erfolgt.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei die Polymerschaumbahn eine offenzellige Schaumbahn ist.

17. Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei die offenzellige Schaumbahn eine Vielzahl von Poren aufweist, die ein gleichmäßiges Poren-Höhen-Breitenverhältnis in der Längsrichtung haben.

18. Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei die Schneidmittel parallel zu der z-Achse der Schaumstoffzufuhr angeordnet sind.

19. Vorrichtung nach Anspruch 14, die weiter eine Überzugeinrichtung umfasst, die eine offenzellige dreidimensional netzartige Polyurethanschaumbahn mit einer Vielzahl von Poren mit einem gleichmäßigen Poren-Höhen-Breiten-Verhältnis in der Längsrichtung mit einem Metallüberzug aus einem oder mehreren aus Kupfer, Nickel, Zink, Kobalt, Zinn, Eisen oder Legierungen davon überzieht.

20. Poröser Schaumartikel, der die zweite Schaummasse bildet, die in dem Verfahren nach Anspruch 1, erzeugt wird, wobei der Artikel ein dreidimensional netzartiger Schaumartikel mit einer im Wesentlichen zylindrischen äußeren Oberfläche ist und einen x-Achsen-Radius, einen y-Achsen-Radius und eine z-Achsen-Höhe hat, wobei die z-Achse eine größere Achse des Artikels ist und die äußere Oberfläche zylindrisch um die z-Achse ist, wobei der Artikel eine Vielzahl von Poren aufweist, wobei der Artikel ein gleichmäßiges Poren-Höhen-Breiten-Verhältnis in der Längsrichtung der Schaumbahn ergibt, die von dem Artikel in einer Ebene im Wesentlichen parallel zu der z-Achse abgeschält wird.

21. Artikel nach Anspruch 20, wobei die Vielzahl von Poren eine Porengröße von 25,4 bis 381 Poren/cm (10 Poren/inch bis 150 Poren/inch) haben.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

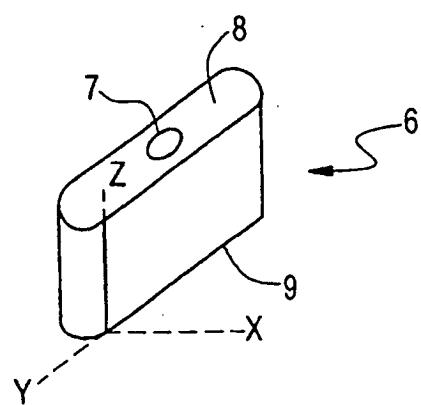


FIG. 2

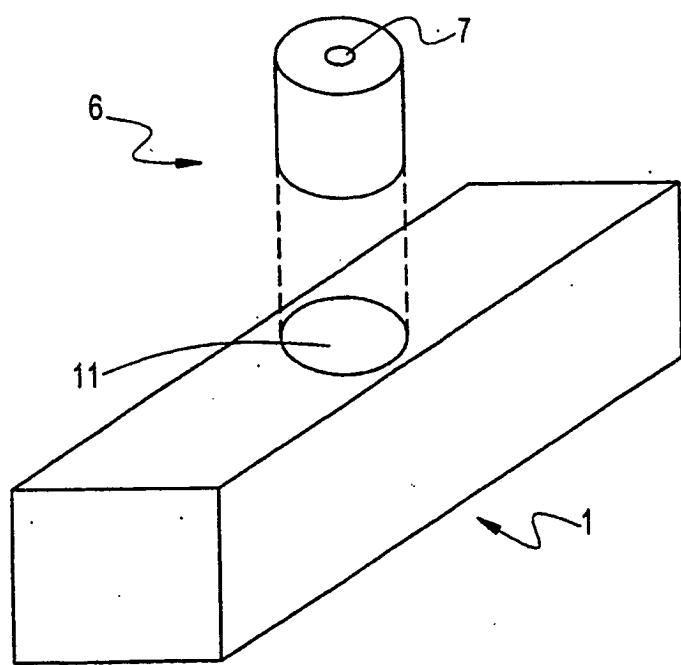


FIG. 1A
PRIOR ART

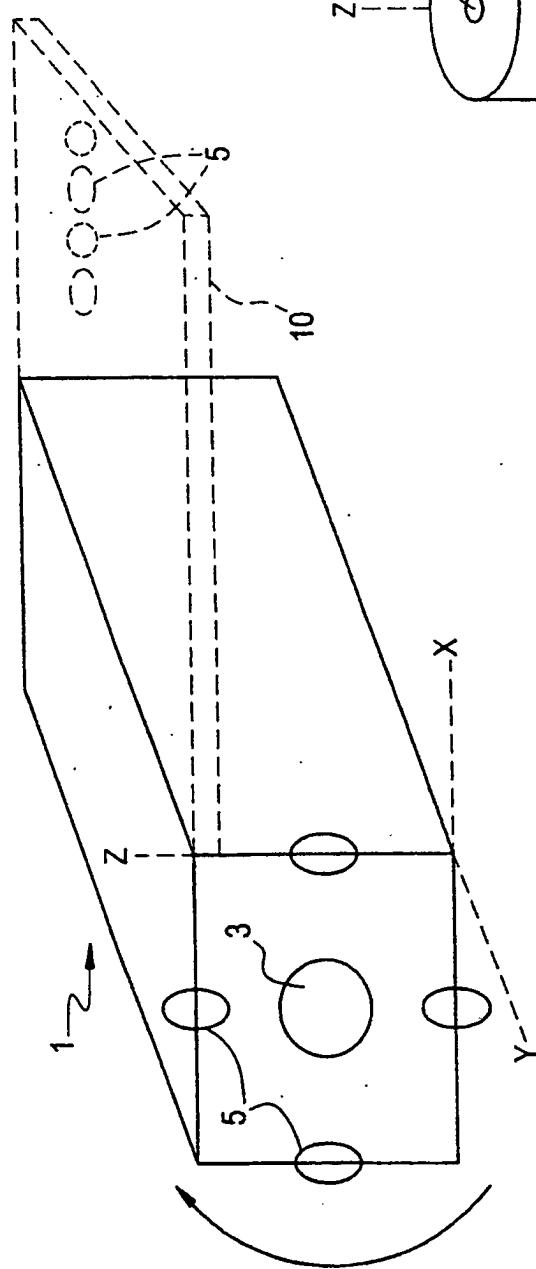


FIG. 3

