

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKA
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky **2003-2219**
(22) Přihlášeno **21.01.2002**
(30) Právo přednosti: **19.01.2001 GB 2001/1401**
29.11.2001 GB 2001/8607
(40) Zveřejněno: **14.04.2004**
(Věstník č. 4/2004)
(47) Uděleno: **18.09.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **29.10.2008**
(Věstník č. 44/2008)
(86) PCT číslo: **PCT/GB2002/000230**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/058174**

(11) Číslo dokumentu.

299 707

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.
H01M 4/66 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 0025372; US 4510219; US 5281496.

(73) Majitel patentu:

ATRAVERDA LIMITED, Abertillery, GB

(72) Puvodce:

Partington Thomas John, Leeds, GB

(74) Zástupce:

Čermák Hořejš Matějka a spol., JUDr. Karel Čermák,
advokát, Národní 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

**V podstatě pórů prostá elektroda a způsob její
výroby**

(57) Anotace:

V podstatě pórů prostá elektroda obsahuje tvarované těleso, které je vyrobeno z vytvrzené termosetové pryskyřice a elektrické dráhy jsou na tomto těle definovány vodivými částicemi, které jsou ve vzájemném kontaktu, jejíž podstata spočívá v tom, že vodivé částice jsou částicemi suboxidu titanu obecného vzorce Ti_nO_{2n-1} , kde n znamená 4 nebo vyšší číslo. Částice mají distribuci velikostí se standardní odchylkou menší než přibližně 50 % střední velikosti částic a tělo má hustotu $1,8 \text{ g/cm}^3$ nebo vyšší, přičemž elektroda má svodový proud nižší než 1 A/m^2 . Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby uvedených elektrod.

CZ 299707 B6

V podstatě pórů prostá elektroda a způsob její výroby

Oblast techniky

Vynález se týká v podstatě pórů prosté elektrody obsahující tvarované tělo, které je vyrobeno z vytvrzené termosetové pryskyřice a elektrické dráhy jsou na tomto těle definovány vodivými částicemi, které jsou ve vzájemném kontaktu, jakož i způsobu výroby této elektrody.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že se bipolární deskové elektrody pro tyto účely vyrábějí z olova a slitin olova. V ideálním případě jsou elektrody velmi tenké, ve snaze omezit velikost a hmotnost baterie, nicméně okraje těchto tenkých vrstev kovového olova a olověných slitin se obtížně izolují. U bipolárních baterií je spolehlivá izolace nutná proto, aby se zabránilo vzniku vodivých drah pro elektrolyt, které by vedly z jedné strany bipolární desky na druhou a způsobovaly by tak samovybití baterie. Deskové elektrody nejsou zcela rezistentní vůči galvanické korozi, která má zpravidla za následek vytvoření porézности procházející deskou a která má formu drobných děr (přičemž pokud se tento problém řeší použitím desky o větší tloušťce, potom to vede ke zvýšení hmotnosti elektrod). Navrženým řešením, jak omezit účinnou hmotnost olova, je například použití poréz-
ných keramických materiálů, jejichž póry jsou infiltrovány olovem (aby byly tyto elektrody mechanicky pevné, je třeba použít silnější díly, což opět zvyšuje hmotnost elektrod); a použití skelných vláken a vloček potažených olovem, slitinou olova nebo dotovaných oxidem cínu nebo oxidy olova ve formě vodivých částic dispergovaných v termoplastické pryskyřicové matici, nicméně výroba takových elektrod je složitá a nákladná. Rovněž byly prováděny pokusy s mate-
riály na bázi uhlíku ale většina forem měla tendenci podléhat elektrochemické oxidaci.

Desky vyrobené výlučně z Magneliho fázových suboxidů titanu (obecný vzorec Ti_nO_{2n-1} , kde n znamená celé číslo vyšší než 4) uspokojují celou řadu výše naznačených kritérií. Nicméně takové desky jsou náročné na výrobu, jsou křehké a nesnadno přijímají povrchové znaky dodávané například pastováním.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je v podstatě pórů prostá elektroda obsahující tvarované těleso, které je vyrobeno z vytvrzené termosetové pryskyřice a elektrické dráhy jsou na tomto těle definovány vodivými částicemi, které jsou ve vzájemném kontaktu, jejíž podstata spočívá v tom, že i) vodivé
částice jsou částicemi suboxidu titanu obecného vzorce Ti_nO_{2n-1} , kde n znamená 4 nebo vyšší číslo a ii) částice mají distribuci velikosti se standardní odchylkou menší než přibližně 50 % střední velikosti částic, iii) tělo má hustotu $1,8 \text{ g/cm}^3$ nebo vyšší a iv) elektroda má svodový proud nižší než 1 A/m^2 .

Výhodně suboxid titanu zahrnuje Ti_4O_7 a/nebo Ti_5O_9 . Výhodně mají vodivé částice střední veli-
kost částic v rozmezí přibližně $50 \mu\text{m}$ až přibližně $300 \mu\text{m}$. Výhodně je distribuci velikosti částic bimodální distribuce v podstatě stejně velkých vodivých částic a podíl menších vodivých částic je volen tak, že odpovídá meziprostorům mezi velkými částicemi. Výhodně je distribuci částic polymodální distribuce rozsahu velikosti částic, které se pohybují od velkých vodivých částic k
postupně se zmenšujícím vodivým částicím, které jsou vhodné pro vyplnění meziprostorů mezi velkými částicemi. Výhodně elektroda zahrnuje částice suboxidu titanu s vysokým poměrem délky a tloušťky a/nebo nízkým poměrem délky a tloušťky, které zvyšují vodivost. Výhodně má elektroda celkovou elektrickou vodivost vyšší než $0,5 \text{ S.cm}^{-1}$, výhodněji vyšší než 1 S.cm^{-1} . Výhodně má elektroda tvar desky, která je plochá nebo má zakřivení. Výhodně má elektroda na svém povrchu nanesenou kovovou vrstvu, která má výhodně plochy korodující různou rychlostí.

Výhodně je kovová vrstva nahrazena vrstvou oxidu olovičitého nebo vrstvou dotovaného oxidu ciničitého. Výhodně elektroda obsahuje desku mající obrubu, přičemž desková elektroda je případně v článku fixována ke krytu. Výhodně je desková elektroda uzavřena v krytu, který je fixován k obrubě pomocí adheziva nebo sváření. Výhodně je obruba prostá částic suboxidu titanu. Výhodně je deska vsunuta do štěrbin v krytu. Výhodně má deska na svém těle kovovou mřížku nebo pletivo nebo vrstvu. Výhodně jsou na těle desky provedeny chladičí kanálky. Výhodně má povrch elektrody povrchovou deformaci pro příjem a zachycení účinného pastového materiálu. Deformace v povrchu jsou výhodně vytvořeny tvářením ve formě. Výhodně jsou deformace na povrchu provedeny po vytvoření elektrody ve formě. Výhodně mají deformace rozměr a tvar vhodný pro příjem různé tloušťky pasty v různých oblastech.

Výhodně vytvrzená termosetová pryskyřice obsahuje epoxidovou pryskyřici. Výhodně má elektroda vodivost v rozmezí 1 až 2 S.cm⁻¹.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby výše uvedené v podstatě póru prosté elektrody, mající svodový proud nižší než 1 A/m², který zahrnuje smísení nevytvrzené termosetové pryskyřice a tvrdidla pro tuto pryskyřici a zavedení vodivých částic do této směsi, nalití směsi do formy a tváření směsi za vzniku tvarovaného těla, ve kterém jsou elektrické dráhy definovány vodivými částicemi, které jsou ve vzájemném kontaktu, jehož podstata spočívá v tom, že vodivými částicemi zahrnutými ve směsi jsou částice suboxidu titanu obecného vzorce Ti_nO_{2n-1} , kde n znamená číslo 4 nebo vyšší a částice mají distribuci velikostí se standardní odchylkou nižší než přibližně 50 % střední velikosti částic a tělo má hustotu 1,8 g/cm³ nebo vyšší.

Výhodně směs zahrnuje bimodální distribuci v podstatě stejně velkých bimodálních částic a určitý podíl menších vodivých částic, který je rozměrově vhodný pro zaplnění meziprostorů mezi velkými částicemi. Výhodně směs zahrnuje polymodální distribuci rozsahu velikostí částic od velkých vodivých částic k postupně se zmenšujícím částicím, jejichž rozměry jsou vhodné pro vyplnění meziprostorů mezi velkými částicemi. Výhodně suboxid titanu zahrnuje Ti_4O_7 a/nebo Ti_5O_6 . Výhodně se částice suboxidu titanu nejprve na určitou dobu uvedou do kontaktu s plynem, čímž se zvýší jejich vodivost. Výhodně je plynem helium nebo vodík. Výhodně má pryskyřice viskozitu nižší než přibližně 50 Pa.s při 25 °C. Výhodně se pryskyřice, tvrdidlo a vodivé částice nejprve zpracují za vzniku fóliového tvářitelného premixu, který se zavede do formy. Výhodně způsob podle vynálezu zahrnuje aplikaci kovových fólií na jeden z povrchů fóliového tvářitelného premixu nebo na oba povrchy. Výhodně způsob podle vynálezu zahrnuje vyjmutí vytvarovaného výrobku z formy a vyčištění povrchů. Způsob čištění výhodně zahrnuje ofukování mřížky, ošetření kořenovým výbojem, aplikaci plazmatu, chemické leptání nebo odmaštění pomocí rozpouštědla. Výhodně je přebytek pryskyřice z formy během lisování vytlačen. Výhodně způsob podle vynálezu zahrnuje aplikaci tenké kovové vrstvy na elektrodu a následnou aplikaci bateriové pasty. Výhodně tento způsob zahrnuje nalisování kovové fólie na povrch elektrody ve tvářecím lisu během vytvrzování pryskyřice. Výhodně je kovová fólie silná až 200 μm. Výhodně uvedený způsob zahrnuje aplikaci kovové vrstvy galvanizováním a případně přidání dispergovaných látek do galvanického roztoku. Dále výhodně zahrnuje ošetření povrchu kovové vrstvy kořenových výbojem nebo plazmatem. Výhodně způsob podle vynálezu zahrnuje přidání vazebného činidla a/nebo smáčedla do pasty.

Podstatou vynálezu je zjištění, že pokud se desky vyrobí z Magneliho suboxidu titanu, který bude mít formu částic obsažených ve vhodné polymerní matici, potom bude většina nedostatků překonána, pokud ne všechny.

Podle jednoho aspektu poskytuje vynález elektrodu obsahující tvarované, v podstatě neporézní tělo vyrobené z tvrzené pryskyřice, kde jsou elektrické dráhy definovány částicemi suboxidu titanu obecného vzorce Ti_nO_{2n-1} , ve kterém n znamená celé číslo 4 nebo vyšší celé číslo, přičemž tyto částice jsou ve vzájemném kontaktu.

Částicový suboxid titanu se výhodně zvolí tak, aby poskytl vysokou hodnotu vodivosti. Výhodné jsou suboxidy Ti_4O_7 a Ti_5O_9 . Některé suboxidy mají nízkou vodivost a slabou odolnost vůči korozi a výhodně se vylučují. Příkladem takového suboxidu je Ti_3O_5 . I když lze jako částice použít směs Magneliho fází, je nutné minimalizovat přítomnost nižších oxidů, jakými jsou například TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , a výhodné je, pokud jsou zcela vyloučeny.

Výhodným znakem vynálezu je taková volba distribuce velikosti částic, při které budou částice ve vzájemném kontaktu a budou tak vytvářet elektrické dráhy a poskytovat vodivost. Výhodně je distribuce velikosti částic relativně úzká, protože úzká distribuce poskytuje dobrou elektrickou vodivost. Částice mají výhodně distribuci velikosti částic se standardní odchylkou menší, než je 50 % střední velikosti částice. Rovněž mohou být použity polymodální směsi ale v tomto případě je třeba zajistit, aby skupina menších částic neomezovala elektrickou vodivost skupiny větších částic.

Zjistilo se, že pro výrobu elektrod majících specifickou tloušťku je zapotřebí určitá konkrétní velikost částic a určité specifické distribuce velikosti částic a že pro elektrodu o tloušťce 1 mm až 2 mm je vhodná střední velikost částic (objemová) přibližně 100 μm až 150 μm . Pro výrobu tenších elektrod v podstatě prostých pórů, které mohou být výhodné, je zapotřebí menších částic. Nicméně pokud je průměrná velikost částic malá, potom je obtížné dosáhnout vhodné úzké distribuce velikosti částic, která by poskytla dobrou vodivost.

Prášek se vyrábí způsoby popsány napříkladem v patentové přihlášce US-A-5173215. Výrobní podmínky se nastaví tak, aby zajistily, že prášek bude mít vysoký podíl Ti_4O_7 a Ti_5O_9 krystalografie (což bude produkovat vysokou vodivost) a v podstatě žádný ne-Magneliho Ti_3O_5 materiál (který způsobuje špatnou odolnost vůči korozi a nízkou vodivost). Zvolí se práškový prekurzor TiO_2 nebo se ošetří tak, aby poskytl prášek na bázi Magneliho fázového suboxidu s distribucí velikosti částic potřebnou pro dobrou vodivost.

Pryskyřici lze zvolit ze širokého rozmezí materiálů. Výhodné jsou termosetové pryskyřice. Jednou takovou vhodnou pryskyřicí pro výrobu desky odolné vůči korozi je nevytvrzená epoxidová pryskyřice, jakou je například Araldite PY307-1, ve spojení s vytvrzovadlem HY3203, přičemž oba tyto materiály jsou dostupné od společnosti Vantico Ltd. Ukázalo se, že tento materiál je zvláště odolný vůči anodové korozi a vytváří neporézní desku, nicméně i další pryskyřicové systémy budou poskytovat uspokojivé produkty. Pro výrobu desek s dobrou vodivostí jsou zvláště vhodné termosetové pryskyřice pro jejich dobrou manipulovatelnost při lisování za horka, kdy současně dochází k lisování částic, a tedy k jejich vzájemnému uvádění do elektronického kontaktu, a rovněž pro jejich schopnost částečně se smršťovat v důsledku vytvrzování, což ještě dále posiluje vzájemný kontakt částic. Další termosetové pryskyřice použitelné v rámci vynálezu zahrnují epoxifenoly, novolakové pryskyřice, epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A, epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu F; polycestery (nasycené, nenasyčené, izoftalové, ortoftalové, neopentylglykolem modifikované, modifikované vinylestery; vinylesterurethan apod.). Ukázalo se, že některé druhy těchto polymerů vykazují relativně vysoký rozsah smrštění po vytvrzení, společně s relativně slabou adhezí k částicím, což umožňuje vytvoření nepropojeného prostoru obklopujícího povrchy částic, což tyto materiály činí nevhodnými pro výrobu v podstatě neporézních desek. Nicméně do komerčně dodávaných pryskyřic lze přidat přísady omezující smršťování a další pomocné přísady za předpokladu, že nebudou mít škodlivý vliv na chemickou stabilitu pryskyřice v kyselém elektrolytu. Ukázalo se, že některé polymery jsou v polarizovaném prostředí kyselého elektrolytu nestabilní. Některé komerčně dodávané pryskyřice v sobě mají obsaženo činidlo, které napomáhá uvolňování z formy, přičemž tyto pryskyřice je třeba z použití v rámci vynálezu vyloučit, protože by mohly nežádoucím způsobem ovlivnit adhezi aktivních materiálů baterie a i stabilitu desky vůči korozi a rovněž by mohly nežádoucím způsobem ovlivnit další povrchovou chemii (povrchové napětí atd.) kyselého elektrolytu použitého v baterii. Zvolená pryskyřice by měla být odolná vůči kyselině použité jako elektrolyt, a to zejména v případě elektrody určené pro bipolární baterie.

US P 5017446 popisuje zahrnutí širokého rozmezí vodivých plniv do termoplastické pryskyřice. Zjistilo se, že vysoký objem frakce částic popsaných v US P 5017446 znamená, že konečná elektroda je vysoce porézní a nevhodná pro použití jako bipolární elektroda, pokud se nevěnuje značná pozornost tomu, aby se zajistila distribuce velikostí částic, která poskytne velmi těsnou hustotu uložení, například aby byla zajištěna bimodální nebo trimodální distribuce. Například matrice tvořená z 60 % obj. pevnými částicemi v termoplastu, u které se použije popsaný zdroj, má velmi špatné tokové vlastnosti i při vysoké teplotě tavení (370 °C), a bude tedy nevhodná pro tváření metodou vstřikování, která je výhodnou technikou pro vysokoobjemovou výrobu termoplastických materiálů. Pro zlepšení poréznosti a tokových vlastností taveniny je nezbytné výrazné omezení frakce pevných částic ve směsi na méně než přibližně 35 % obj. Z tabulky III US P 5017446 je zřejmé, že výsledný materiál bude mít odpor, v který bude nevhodný pro použití v bipolárních olověných bateriích, kde je za mezní hodnotu vhodného měrného odporu zpravidla považována hodnota nižší než 1 ohm cm. V příkladu 6 US P 5017446 je naznačeno, že bylo dosaženo měrného odporu 9,2 ohm cm, který je nevhodný pro použití u bipolární elektrody olověné baterie. Vynálezem je materiál, který má vhodný měrný odpor a poréznost a který lze zvolit bez potřeby výrazněji řídit velikost částic, přičemž tento materiál současně umožňuje použití známých průmyslových způsobů.

Vodivost částic suboxidu titanu lze zvýšit jejich uvedením do kontaktu s plynem, jakým je například helium nebo vodík, na dobu přibližně až 24 h před jejich zabudováním do pryskyřicové kompozice při výrobě elektrody.

Relativní podíly pryskyřice a suboxidu ve formě prášku a distribuce velikostí částic suboxidu ve formě prášku bude ovlivňovat vlastnosti elektrody. Elektroda bude mít například nízkou vodivost pokud:

- se použije příliš vysoké objemové procento pryskyřice; a/nebo
- se deska nebo jinak tvarované tělo lisuje při výrobě příliš malou nebo ne stejnoměrnou silou; a/nebo
- distribuce velikostí částic vede k nízké hustotě uložení; a/nebo
- průměrná velikost částic je příliš malá; a/nebo
- smrštění pryskyřice po vytvrzení je nedostatečné; a/nebo
- přebytek pryskyřice není z formy vyloučen ve formě přetoku v důsledku příliš rychlého vytvrzení pryskyřice, příliš vysoké viskozity pryskyřice (buď vlastní, nebo způsobené příliš nízkou teplotou formy) nebo v důsledku příliš malých rozestupů formy.

Elektroda bude mít tendenci vykazovat nepřijatelnou průchozí poréznost, pokud:

- se použije příliš nízké objemové procento pryskyřice; a/nebo
- distribuce velikostí částic poskytne hustotu uložení tak, že vznikne mezi částicemi větší objem prázdných míst, která je třeba vyplnit pryskyřicí a účinné objemové procento pryskyřice se takto sníží; a/nebo
- průměrná velikost částic je příliš velká; a/nebo
- se pryskyřice při výrobě elektrody příliš smršťuje a v důsledku slabé adheze k částicím vytváří po vytvrzení dutiny, které obklopují částice; a/nebo
- se pryskyřice vytvrzuje příliš pomalu, což je způsobeno nízkou viskozitou (buď vlastní, nebo danou teplotou formy) nebo jsou rozestupy formy příliš velké a umožňují pryskyřici, aby její velké množství unikalo z formy.

Při výrobě těla elektrody je výhodné použít mírný přebytek termosetové pryskyřice. Při tváření lisováním jsou vodivé částice vzájemně stlačeny a vytvoří vodivé dráhy s nízkým odporem. Veškerý přebytek pryskyřice je před finálním vytvrzením materiálu, které probíhá v lisu pod tlakem a které fixuje elektrickou vodivost, vytlačován z formy ve formě „přetoku“.

Do materiálu pro výrobu těla elektrody lze rovněž zahrnout částice s vysokým (tyče, vlákna) nebo nízkým (vločky) poměrem délky ku průměru na bázi suboxidu titanu, a zvýšit tak vodivost elektricky vodivých částic suboxidu v elektrodě. V tomto ohledu jsou zvláště výhodné částice s vysokým poměrem délky ku průměru, protože poskytují delší nepřerušené elektrické dráhy a zvyšují tak vodivost.

Výhodnou elektrodou podle vynálezu je deska, která má následující kombinaci znaků:

- je elektricky vodivá, tj. celková elektrická vodivost je větší než $0,5 \text{ S cm}^{-1}$, výhodněji má ortogonální vodivost alespoň přibližně 1 S cm^{-1} , která je v celém rozsahu povrchu desky relativně rovnoměrná;
- nemá v podstatě žádnou průchozí poréznost (která by umožnila iontovým druhům dopravovat se skrze póry na druhý povrch desky a způsobovat tak samovybití baterie), jak demonstruje hodnota svodového proudu nižší než 1 A/m^2 ;
- je odolná vůči chemické korozi způsobené materiály přítomnými v olovené baterii (tj. v první řadě vůči kyselině ale rovněž vůči oxidačnímu činidlu, jakým je PbO_2 , a vůči redukčnímu činidlu, jakým je kovové olovo);
- je odolná vůči galvanické korozi (zejména při oxidačním potenciálu, který je dosahován během vybíjení kladné strany bipolární desky);
- poskytuje bezprostřední a přilnavý povrch pro aktivní chemikálie v baterii (jakými jsou například PbO_2 , PbSO_4 , Pb , tribazický síran olova a tetrabazický síran olova);
- je mechanicky odolná v tenkých úsecích, i když elektroda na bázi vytvrzené pryskyřice je zpravidla dostatečně odolná, přesto tuhost tenké desky zvyšuje mřížka vtavená do povrchu jinak ploché desky;
- nekatalyzuje výrobu kyslíku nebo vodíku při potenciálech dosahovaných během vybíjení baterie;
- poskytuje povrch, na který lze aplikovat adheziva a izolační hmoty a/nebo mechanické izolační prostředky;
- v ideálním případě má určité povrchové znaky (například trojúhelníkovou, čtvercovou, šestiúhelníkovou nebo jinou mozaikovou vzorovanou mřížku), které umožní snadné a rovnoměrné rozšíření aktivního pastovacího materiálu na takto vytvořené buňky a omezí pohyb pasty během nabíjecího a vybíjecího cyklu baterie; a
- v ideálním případě má nízkou hmotnost.

U dalšího aspektu vynález poskytuje způsob výroby elektrody, přičemž tento způsob zahrnuje smísení nevytvrzené pryskyřice, tvrdidla pro tuto pryskyřici a částic Magneliho suboxidu titanu a nalití směsi do formy za vzniku tvarovaného těla elektrody.

U jednoho výhodného způsobu se pryskyřice a tvrdidlo zahřejí, načež se k nim přidají částice suboxidu titanu, čímž se získá těstovitá hmota, která se následně zavede do předehřáté formy. U dalšího výhodného způsobu se jednotlivé složky pryskyřice a částice suboxidu nejprve zpracují do formy premixu majícího tvar desky, která se následně umístí do formy, takže je forma rovnoměrně naplněná, což umožňuje snadná manipulace s připraveným premixem.

Uvedený způsob výhodně zahrnuje krok umístění formy do vyhřátého lisu a aplikaci tlaku. Pro tyto účely lze použít tlak přibližně 2000 Pa a teplotu alespoň 35°C , výhodně alespoň 70°C . U jednoho provedení způsob zahrnuje další krok, kterým je vyjmutí vytvarovaného výrobku z formy a očištění povrchů způsoby, jakými jsou například očištění mřížky desky, aplikace koronového výboje a aplikace plazmatu a další techniky používané pro čištění povrchů.

Způsob dále zahrnuje krok aplikace bateriové pasty na elektrody.

Výhodně způsob zahrnuje krok první aplikace tenké vrstvy kovu na elektrodu před nanesením pasty. U jedné výhodné techniky způsob zahrnuje aplikaci kovové vrstvy pomocí galvanického pokovování a přidání dispergované fáze do roztoku určeného pro galvanické pokovování.

5 Dalším výhodným znakem způsobu podle vynálezu je krok lisování tenké fólie, maximálně přibližně 200 μm silné, kovu na povrch elektrody, zatímco se nachází v lisu a dochází k vytvrzování pryskyřice. Další metody zahrnují nástřik plazmatu nebo stříkání plamenem, pokovování rozprašováním, nanášení chemickým rozkladem par apod.

10 Pro zvlhčení vnějšího povrchu částic, které sníží poréznost, jsou výhodné pryskyřice s nízkou viskozitou, tj. přibližně nižší než 50 Pa s při 20 °C. Tyto pryskyřice budou mít rovněž tendenci infiltrovat se do mikroskopických povrchových znaků částic, a budou tak zvyšovat mechanickou pevnost. Viskozitu lze snižovat předehřátím nebo volbou vhodných pryskyřic. Nicméně z výše uvedených důvodů by měly být z volby vyloučeny pryskyřice s extrémně nízkou viskozitou.

15 Pro zvýšení adheze pryskyřice vůči částicím suboxidu, a tedy pro snížení poréznosti a zvýšení mechanické pevnosti, lze použít pro kontaktování povrchu částic vazebná činidla, jakými jsou například silany. Vazebná a/nebo smáčecí činidla (jakými jsou například silany a další povrchově aktivní činidla) lze výhodně použít u desek, na které nebyla nanesena kovová vrstva. Pastování
20 desek se provádí obvyklým způsobem za použití konvenční pasty na bázi olověného oxidu nebo za použití past obsahujících další formy olova. Existence vlisovaných povrchových znaků znamená, že se na plochu mřížky desek aplikuje řízený objem pasty, přičemž pastování silnější nebo tenčí vrstvou lze řídit použitím vyšší nebo nižší mřížky. Stejného výsledku je možné dosáhnout použitím formy, která bude mít určité plochy se silnější vrstvou pasty a ostatní plochy s tenčí
25 vrstvou pasty, přičemž struktura formy se zvolí tak, aby se dosáhlo optimální výbojové charakteristiky baterie. Pastu na elektrodě lze vytvrdit obvyklým způsobem.

U dalšího aspektu vynález poskytuje baterii obsahující zde definovanou elektrodu nebo elektrodu vyrobenou zde definovaným způsobem.

30 Výhodně obsahuje baterie množinu elektrod a kyselinu jako elektrolyt.

V případě pastovaných a vytvrzených desek se baterie sestaví za použití určitého počtu vhodně orientovaných bipolárních desek a jediného kladného pólu na jednom konci a jediného záporného
35 pólu na konci druhém. Mezi jednotlivé desky mohou být výhodně vsunuty absorpční skelné matrice. Izolace desek je v laboratorních podmínkách dosaženo použitím těsnicích vložek o vhodné tloušťce, vyrobených z vrstvy butylového nebo silikonového kaučuku. Celou sestavu drží pohromadě kovové pásky a spojovací šrouby o vhodné délce. U komerční baterie jsou podle výhodného znaku vynálezu desky uzavřeny v předtvářeném plastickém zásobníku, ve kterém je pro každou
40 desku vytvořena štěrbin. Stlačení skelné matrice a pasty lze do určité míry dosáhnout použitím zásobníku se správnými rozměry. Ukázalo se, že takové stlačení napomáhá přilnutí pasty k tělu bipolární elektrody. Lze přidat kyselinu sírovou v nízké koncentraci a následně lze na zásobník nasadit víko mající drážky, do kterých se zasunou okraje jednotlivých desek. Toto víko může výhodně rovněž obsahovat vhodný systém pro regulaci tlaku vzduchu.

45 Potom se baterie obvyklým způsobem nabije. Po elektrickém nabití baterie kyselina zvýší svou koncentraci převedením pasty obsahující siran na PbO_2 na kladné desce a na kovové olovo na záporné desce. Počáteční koncentrace kyseliny sírové by měla být zvolena tak, aby se zajistila finální koncentrace kyseliny 30 % hmotn. až 40 % hmotn. nebo vyšší.

50 Obvykle lze, rovněž výhodně, používanou kyselinu sírovou částečně nebo zcela nahradit kyselinou fosforečnou.

Baterie vyrobené tímto způsobem mají vysokou pracovní hustotu a vysokou energetickou hustotu (W/m^3 , Wh/m^3), vysoký měrný výkon a energii (W/kg , Wh/kg). Mají vysokou životnost cyklu i za podmínek značného vybití a lze je vyrábět za použití levných a běžných technologií.

- 5 Pro účinný vývoj bipolární baterie při vysokých rychlostech je důležité, aby měly monopolární neboli koncové elektrody vynikající rovinnou vodivost. Pomocí tohoto vynálezu lze monopolární desky vyrobit nahrazením jedné strany formy plochou deskou a následným umístěním kovové mřížky neboli pletiva do formy před tím, než se do této formy umístí nevytvrzená pryskyřice a suboxidové materiály. Při uzavření formy a po vytvrzení pryskyřice bude kovová mřížka neboli pletivo vlisováno do jedné strany vytvořené elektrody a poskytne jí vynikající rovinnou vodivost, takže může fungovat jako monopolární neboli koncová deska. Je samozřejmé, že kovová mřížka neboli pletivo by neměly být vystaveny účinkům elektrolytu, protože v opačném případě by došlo k jejich korozi. Výhodně jsou ke kovové mřížce neboli k pletivu elektricky přichyceny kovové bloky, které poskytují koncové spoje. Na opačnou stranu elektrody lze namísto kovové mřížky neboli síta výhodně použít olovenou fólii nebo fólii ze slitiny olova, a opět tak dosáhnout dobré rovinné vodivosti pro monopolární neboli koncové elektrody.

- Kovové desky, mřížky nebo pletiva lze výhodně zabudovat do bipolárních desek, zvýšit tak jejich rovinnou vodivost a zajistit tak dobrou distribuci elektrického proudu na celé ploše elektrod.
- 20 Podobným způsobem lze do bipolárních desek zabudovat chladicí kanálky.

- Podle dalšího aspektu vynález zahrnuje zkušební postup pro potvrzení absence neviditelných mikropórů, které vedou ke vzniku průchozí porézности elektrody před pastováním, přičemž tento postup zahrnuje umístění elektrody do simulační baterie a měření toku elektrického proudu v závislosti na čase. Uspokojivá elektroda bude mít hodnotu svodového proudu nižší než 1 A/m^2 během 28 dnů, naměřeno na zařízení popsaném v příkladu 2.

Stručný popis obrázků

- 30 Obr. 1 znázorňuje vhodný testovací článek, který velmi věrně simuluje procesy probíhající v baterii.

- Následující příklady provedení vynálezu mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezuji rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

- 40 **Příklad 1**

- Do samostatných nádob se odvážílo 24 g pryskyřice ARALDITE PY307+1 a 8,8 g tvrdidla HY3203 a vše se ohřívalo v peci při 50°C minimálně 7 min. Použité materiály jsou dostupné od společnosti Vantico Ltd. Potom se tyto materiály důkladně promísily a přidalo se 65 g práškového Magneliho suboxidu s níže uvedeným složením a vše se důkladně promísilo za vzniku těstovité hmoty. Fázová analýza práškového Magneliho suboxidu se stanovila pomocí rentgenové difrakce a poskytla následující složení:

- 50 Ti_4O_7 26 %;
 Ti_5O_9 69 %;
 Ti_6O_{11} 5 %.

Distribuce velikosti částic se měřila na přístroji Malvern Mastersizer a byla následující:

- 100 % obj. nižší než 300 μm ;
- 95 % obj. nižší než 150 μm ;
- 90 % obj. nižší než 125 μm ;
- 50 % obj. nižší než 85 μm ;
- 5 10 % obj. nižší než 40 μm .

Těstovitá hmota se rovnoměrně rozetřela do formy, která byla předehřátá na 75 °C. Pro dosažení rovnoměrné vodivosti na celém povrchu desky je důležité rovnoměrné rozetření. Laboratorní forma byla formou typu „okenní rám“ a sestávala ze dvou desek a rámu. Dutina formy měla plochu 149 x 109 mm (0,01624 m²) a produkovala tedy desky této velikosti. Objem těstovité hmoty byl dostatečný pro produkci desky mající tloušťku přibližně 1,5 mm, na jejíž spodní straně byla oka mřížky. V diagonálních rozích se nacházely dva lokační kolíky, které se použily pro lokaci různých částí formy. Pro opětovné otevření formy, za účelem vyjmutí vyrobeného dílu po ukončení tváření, byly k dispozici rozpěrné páky. Obě desky formy bylo možné použít s deskami, které měly ve svém povrchu zářezy o hloubce 1 mm, takže tvářené díly mohly mít na obou površích vystupující mřížku. Tato mřížka například pokrývala středovou část o rozměrech 136 x 96 mm. Mřížka laboratorních desek nedosahovala obvodu desky, a ponechala tak obvodovou obrubu pro umístění izolačního prvku. Rozměry mřížky lze měnit tak, že se změní tvar formy a na desky se řízeným způsobem aplikují jiné objemy aktivního pastového materiálu.

Formu lze výhodně ošetřit vhodným činidlem usnadňujícím vyjímání odlitků, jakým je například Frekote 770NC. Forma byla uzavřena a umístěna do lisu vyhřátého na 75 °C. Forma se nejprve stlačila na dobu 5 s silou 70 kN (1137 Pa) a následně na 25 min silou 100 kN (1625 Pa). Forma se otevřela a výsledná deska se vyňala. Veškeré přetoky se odstranily pomocí kovové špachtle.

Potom se testovala vodivost desky a zjistilo se, že se pohybuje v rozmezí 1 S cm⁻¹ až 2 S cm⁻¹. V tomto případě byla hustota finální desky přibližně 2,2 g/cm³. Čím vyšší lisovací tlaky se použily, tím vyšší úroveň vodivosti bylo dosaženo. Výhodným rozmezím hustot pro finální produkt je rozmezí 1,8 g/cm³ až 2,4 g/cm³ nebo hodnota vyšší.

Povrch desky se vyčistil ofouknutím mřížky v ofukovací komoře, jakou je například komora Gyson Formula F1200. Do ofukovací pistole se zaváděl vzduch při tlaku 0,8 MPa. Jako ofukovací médium se použil oxid hlinitý, i když ostatní podmínky ofukování a další metody čištění by bezpochyby poskytly rovněž uspokojivé výsledky. Ofukování se provádělo ručně, dokud celý povrch nezískal rovnoměrně matnou šedou barvu. Testy prováděné za použití technik snímajících povrchovou impedanci ukázaly, že tento způsob čištění umožňuje získat desku s vysoce rovnoměrnou povrchovou impedancí. Povrch desky může být dále modifikován takovými technikami, jakými jsou korónový výboj nebo aplikace plazmatu.

Desky se pastovaly aktivním materiálem a sestavily do baterií níže uvedeným způsobem. Uspokojovaly všechna výše zmiňovaná kritéria. Lepších výsledků se dosáhlo v případě, kdy se na mřížkovou plochu desek aplikovala tenká kovová vrstva. Tuto vrstvu může tvořit čisté olovo nebo slitiny olova (například s antimonem, baryem, bizmutem, vápníkem, stříbrem, cínem a tellurem) a lze jej aplikovat celou řadou způsobů, například galvanickým pokovováním, rozprašováním, tepelným odpařováním a nanášením chemickým rozkladem par, prudkým rozprašováním olova a slitiny olova, nástríkem plazmatu nebo tepelným nástríkem nebo přímou aplikací tenkých kovových fólií v lisovací formě. Výhodou vynálezu je, že lze použít širší spektrum slitin, než které bylo doposud v oblasti výroby olověných baterií využíváno, protože dříve musely slitiny uspokojovat nejen korozivní požadavky ale rovněž kritéria pevnosti a musely být zpracovatelné do kovových mřížek. Jedním z běžných způsobů aplikace mezivrstvy v laboratorních podmínkách je elektrické pokovování prováděné následujícím způsobem:

Jedna strana obrub se natřela izolačním lakem určeným pro vytvoření nevodivého povlaku v místech, která se nemají pokovovat, jakým je například Lacomit od společnosti HS Walsh &

Sons Ltd. Deska se následně izolovala gumovým O-kroužkem na dně plastické nádoby, přičemž obruba opatřená zmiňovaným lakem se nacházela nahoře. Olověný kovový proužek se stlačil proti druhé straně obruby, čímž se vytvořil elektrický spoj. Po pokovování strany desky, která měla být použita jako kladně nabitá, se přibližně 500 ml roztoku určeného k pokovování, například 27% olovo/cín methan-kyselina sírová obsahujícího startovací přísadu, jakou je například Circamac HS ST6703 (oba materiály dodává společnost MacDermid Canning Ltd.), nalilo do nádoby určené pro pokovování. Jako protielektroda se použila velká anoda z čistého olova. Na desky laboratorních rozměrů se aplikoval proud 0,5 A po dobu 7 h, čímž se dosáhlo nanesení přibližně 10 g slitiny, jejíž složení bylo přibližně 6 : 94 cínu ku olovu.

Pokovování záporné strany desky se provedlo podobným způsobem s tou výjimkou, že roztok určený pro pokovování tvořilo olovo v methanu a kyselině sírové (Circamac HS ST6703). V tomto případě se aplikoval elektrický proud 0,5 A po dobu přibližně 3 h a tímto způsobem se nanaslo přibližně 5 g kovového olova.

Rovněž lze použít další roztoky určené pro pokovování, jakými jsou například roztoky na bázi kyseliny fluorborité. Proces pokovování může mimo jiné zahrnovat použití „dispergovaných látek“, jakou je například oxid titaničitý, a vytvořit tak zdrsnění povrchu, které zlepší přijmutí a udržení následně aplikované pasty.

Regulace proudu použitého pro pokovování a volba dalších přísad může rovněž výhodným způsobem ovlivnit povrchovou morfologii vrstvy.

Po ukončení elektrického pokovování se desky vyjmou z lázně a důkladně propláchnou deionizovanou vodou. Použitý těsnicí lak se odstraní acetonem.

Dalším běžným způsobem je přímá aplikace tenkých kovových fólií do lisovací formy. Na dno předeřtáté formy se například umístí olověná fólie se 2 % slitiny cínu o tloušťce 50 μm a na tuto fólii se rozetře směs pryskyřice a práškové směsi. Před uzavřením formy se na rozetřený materiál umístí druhá fólie a pryskyřice se vytvrdí výše popsaným způsobem. V tomto kroku může být kovová vrstva, která může být aplikována elektrickým pokovováním, přímým nalisováním fólie, rozprašováním plazmatu stříkáním plamenem, pokovováním rozprašováním, nanášením chemickým rozkladem par a dalšími metodami, aktivována propláchnutím v koncentrované kyselině sírové bezprostředně před zahájením pastování.

U dalšího provedení vynálezu se na substrát aplikuje metodami, jakými jsou například anodové elektrické pokovování, pokovování rozprašováním, nanášení chemickým rozkladem par, vrstva oxidu olovičitého nebo oxidu cíničitého (vhodně dotovaného například antimonem, který zvýší vodivost), a to buď přímo, nebo po aplikaci kovové vrstvy. Tato vrstva se výhodně aplikuje na kladnou stranu bipolární elektrody.

V oblasti průmyslu výroby olověných baterií je známo, že určitá úroveň koroze olověné elektrody nebo elektrody vyrobené ze slitiny olova zvyšuje adhezi aktivní pasty (zejména kladné pasty) k elektrodě. Nicméně v případě mezivrstvy podle vynálezu by při příliš vysokém stupni koroze došlo k úplnému spotřebování mezivrstvy, a to zejména za podmínek značného vybití nebo naopak nadměrného nabití olověné baterie. Jedním z aspektů vynálezu je poskytnutí mezivrstvy s různými oblastmi, přičemž některé z těchto oblastí jsou vysoce korodovatelné (oblasti, které poskytují dobrou adhezi pro pastu) a ostatní oblasti jsou vůči korozi odolnější (oblasti, které poskytují dlouhou životnost).

Výše popsaný způsob poskytuje v podstatě ploché desky. Nicméně vhodnými modifikacemi tvaru formy lze získat desky s jednoduchým a složitějším zakřivením a s různými obvodovými tvary. Při sestavení do baterií tyto desky dodají vhodný tvar konečné baterii a umožní její snadnější instalaci, například do vozidla.

Příklad 2

Provedly se testy plochých elektrod podle vynálezu před tím, než se na elektrody aplikovala jakákoliv vrstva nebo aktivní pasta, přičemž tyto testy měly potvrdit absenci všech neviditelných mikropórů procházejících deskou, které by umožnily iontovým druhům (například OH^- SO_4^{2-}) migrovat skrze desku. Vhodný testovací článek, který velmi věrně simuluje procesy probíhající v baterii, je znázorněn na doprovodném obr. 1. Deska se uspořádala tak, že tvořila bipól ve 4V článku, který rovněž obsahoval kompletně pastovaný vytvrzený kladně nabitý pól a podobný záporný pól. Výhodně se jedná o konvenční olověný mřížkový typ. Mezi desku a póly se konvenčním způsobem umístila 30% kyselina sírová. Na oba póly se napojil potenciostat, který udržoval napětí na testované desce (měřeno pomocí dvou identických referenčních elektrod umístěných na obou stranách testovací desky sousedící s kyselinou) 2,6 V, což je napětí zvolené jako maximální napětí, které bude aplikováno na bipól olověné elektrody při normálním provozu. Zaznamenával se průtok proudu.

Typickým proudem pozorovaným na počátku byl proud přibližně $0,3 \text{ A/m}^2$. Tato hodnota se v téměř konstantním stavu udržovala po dlouhou dobu (řádově měsíce), pokud byla deska vyrobená výše uvedeným způsobem a výhodně z epoxidové pryskyřice. V případě dalších pryskyřic je možné, že i když dojde z počátku k naměření nízké hodnoty proudu, během několika dnů nebo týdnů dojde ke zvýšení této hodnoty o několik řádů. To je způsobeno tím, že některé pryskyřice jsou korodovány nebo jinak rozkládány kyselinou za podmínek vysokého oxidačního a redukčního potenciálu a vytváří se iontová poréznost. Takové složení desky je pro elektrody bipolárních baterií nevhodné a použití výše popsaného testu může tedy odborníkům v daném oboru sloužit jako prostředek pro stanovení nejvhodnějších pryskyřic pro použití v rámci vynálezu.

Vynález není výše popsanými příklady nikterak omezován. Desková elektroda může mít obrubu vyrobenou z tvářené pryskyřice, která je prostá práškového suboxidu. Toto řešení snižuje cenu desky a získaná obruba přesto poskytne účinnou izolaci. Vynález lze obecně aplikovat na elektrochemické články, včetně bipolárních olověných baterií, na další typy baterií a palivových článků, redoxové akumulátory apod.

Vynález se neomezuje na vodivé částice, jakými jsou částice suboxidu titanu, ačkoli je o nich známo, že jsou vysoce odolné vůči korozi, pokud se vyrábějí způsobem popsaným v patentové přihlášce US-A-5173215, který je způsobem výroby vodivých částic potřebných pro elektrody olověné baterie. Lze použít i další vodivé částice, jakými jsou například niobem dotované oxidy titanu, oxidy wolframu, oxidy niobu, oxidy vanadu, oxidy molybdenu a oxidy dalších přechodných kovů, a to jak ve stechiometrických, tak v nestechiometrických formách. Výhodou vynálezu je skutečnost, že dobře vodivé elektrody lze vyrobit z částicových materiálů s relativně nízkou vodivostí nebo za použití menšího podílu dražších částicových materiálů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. V podstatě pórů prostá elektroda obsahující tvarované tělo, které je vyrobeno z vytvrzené termosetové pryskyřice a elektrické dráhy jsou na tomto těle definovány vodivými částicemi, které jsou ve vzájemném kontaktu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že i) vodivé částice jsou částicemi suboxidu titanu obecného vzorce $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, kde n znamená 4 nebo vyšší číslo, a ii) částice mají distribuci velikostí se standardní odchylkou menší než přibližně 50 % střední velikosti částic, iii) tělo má hustotu $1,8 \text{ g/cm}^3$ nebo vyšší a iv) elektroda má svodový proud nižší než 1 A/m^2 .

2. Elektroda podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že suboxid titanu zahrnuje Ti_4O_7 a/nebo Ti_5O_9 .

3. Elektroda podle kteréhokoliv z nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že vodivé částice mají střední velikost částic v rozmezí přibližně 50 μm až přibližně 300 μm .
- 5 4. Elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že distribuci velikosti částic je bimodální distribuce v podstatě stejně velkých vodivých částic a podíl menších vodivých částic je volen tak, že odpovídá meziprostorům mezi velkými částicemi.
- 10 5. Elektroda podle kteréhokoliv z nároků 1, 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že distribuci částic je polymodální distribuce rozsahu velikostí částic, které se pohybují od velkých vodivých částic k postupně se zmenšujícím vodivým částicím, které jsou vhodné pro vyplnění meziprostorů mezi velkými částicemi.
- 15 6. Elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že zahrnuje částice suboxidu titanu s vysokým poměrem délky a tloušťky a/nebo nízkým poměrem délky a tloušťky, které zvyšují vodivost.
- 20 7. Elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že má celkovou elektrickou vodivost vyšší než 0,5 S cm^{-1} .
8. Elektroda podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že má ortogonální vodivost vyšší než 1 S cm^{-1} .
- 25 9. Elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že má formu desky, která je plochá nebo má zakřivení.
10. Elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že má na svém povrchu nanesenou kovovou vrstvu.
- 30 11. Elektroda podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že kovová vrstva má plochy korodující různou rychlostí.
12. Elektroda podle nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že je kovová vrstva nahrazena vrstvou oxidu olovičitého nebo vrstvou dotovaného oxidu cínitého.
- 35 13. Elektroda podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že zahrnuje desku mající obrubu, přičemž desková elektroda může být v článku fixována ke krytu.
- 40 14. Elektroda podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že je desková elektroda uzavřena v krytu, který je fixován k obrubě pomocí adheziva nebo sváření.
15. Elektroda podle nároku 13 nebo 14, **vyznačující se tím**, že obruba je prostá částic suboxidu titanu.
- 45 16. Elektroda podle kteréhokoliv z nároků 9 až 15, **vyznačující se tím**, že deska je vsunuta do štěrbin v krytu.
17. Elektroda podle kteréhokoliv z nároků 9 až 16, **vyznačující se tím**, že deska má ve svém těle kovovou mřížku nebo pletivo nebo vrstvu.
- 50 18. Elektroda podle kteréhokoliv z nároků 9 až 17, **vyznačující se tím**, že deska má ve svém těle provedené chladič kanálky.

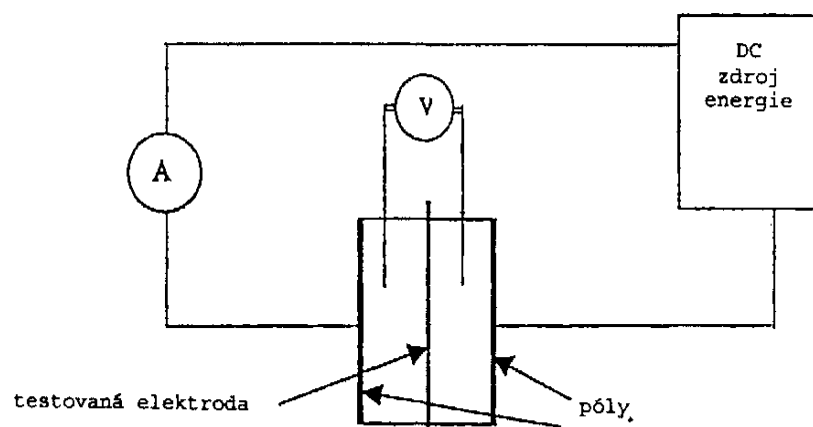
19. Elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že povrch elektrody má povrchovou deformaci pro příjem a zachycení účinného pastového materiálu.
- 5 20. Elektroda podle nároku 19, **vyznačující se tím**, že deformace jsou vytvořeny v povrchu tvářením ve formě.
21. Elektroda podle nároku 19 nebo 20, **vyznačující se tím**, že deformace jsou vytvořeny v povrchu po vytvoření elektrody ve formě.
- 10 22. Elektroda podle kteréhokoliv z nároků 19 až 21, **vyznačující se tím**, že deformace mají rozměr a tvar vhodný pro příjem různé tloušťky pasty v různých oblastech.
23. Způsob výroby v podstatě porů prosté elektrody, mající svodový proud nižší než 1 A/m^2 , který zahrnuje smísení nevytvrzené termosetové pryskyřice a tvrdidla pro tuto pryskyřici a zavedení vodivých částic do této směsi, nalití směsi do formy a tváření směsi za vzniku tvarovaného těla, ve kterém jsou elektrické dráhy definovány vodivými částicemi, které jsou ve vzájemném kontaktu, **vyznačující se tím**, že vodivými částicemi zahrnutými ve směsi jsou částice suboxidu titanu obecného vzorce $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, kde n znamená číslo 4 nebo vyšší číslo a částice mají
- 15 20 distribuci velikostí se standardní odchylkou nižší než přibližně 50 % střední velikosti částic a tělo má hustotu $1,8 \text{ g/cm}^3$ nebo vyšší.
24. Způsob podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že směs zahrnuje bimodální distribuci v podstatě stejně velkých bimodálních částic a určitý podíl menších vodivých částic, který je
- 25 rozměrově vhodný pro zaplnění meziprostorů mezi velkými částicemi.
25. Způsob podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že směs zahrnuje polymodální distribuci rozsahu velikostí částic od velkých vodivých částic k postupně se zmenšujícím částicím, jejichž rozměry jsou vhodné pro vyplnění meziprostorů mezi velkými částicemi.
- 30 26. Způsob podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že suboxid titanu zahrnuje Ti_4O_7 a/nebo Ti_5O_9 .
27. Způsob podle nároků 23, 24, 25 nebo 26, **vyznačující se tím**, že se částice suboxidu titanu nejprve na určitou dobu uvedou do kontaktu s plynem, čímž se zvýší jejich vodivost.
- 35 28. Způsob podle nároku 27, **vyznačující se tím**, že plynem je helium nebo vodík.
29. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 23 až 28, **vyznačující se tím**, že pryskyřice
- 40 má viskozitu nižší než přibližně $50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ při 25°C .
30. Způsob podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že pryskyřice, tvrdidlo a vodivé částice se nejprve zpracují za vzniku fóliového tvářitelného premixu, který se umístí do formy.
- 45 31. Způsob podle nároku 30, **vyznačující se tím**, že zahrnuje aplikaci kovových fólií na jeden z povrchů fóliového tvářitelného premixu nebo na oba povrchy.
32. Způsob podle nároků 23 až 31, **vyznačující se tím**, že zahrnuje vyjmutí vytvořeného výrobku z formy a vyčištění povrchů.
- 50 33. Způsob podle nároku 32, **vyznačující se tím**, že způsob čištění zahrnuje ofukování mřížky, ošetření korónovým výbojem, aplikaci plazmatu, chemické leptání nebo odmaštění pomocí rozpouštědla.

34. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 23 až 33, **vyznačující se tím**, že přebytek pryskyřice je z formy během lisování vytlačen.
- 5 35. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 23 až 34, **vyznačující se tím**, že zahrnuje aplikaci tenké kovové vrstvy na elektrodu a následnou aplikaci bateriové pasty.
36. Způsob podle nároku 35, **vyznačující se tím**, že zahrnuje nalisování kovové fólie na povrch elektrody umístěné ve tvářecím lisu během vytvrzování pryskyřice.
- 10 37. Způsob podle nároku 36, **vyznačující se tím**, že kovová fólie je až 200 μm silná.
38. Způsob podle nároku 35, **vyznačující se tím**, že zahrnuje aplikaci kovové vrstvy galvanizováním a případné přidání dispergovaných látek do galvanického roztoku.
- 15 39. Způsob podle nároku 35, **vyznačující se tím**, že zahrnuje ošetření povrchu kovové vrstvy korónovým výbojem nebo plazmatem.
40. Způsob podle nároku 35, **vyznačující se tím**, že zahrnuje přidání vazebného činidla a/nebo smáčedla do pasty.
- 20 41. Elektroda podle některého z nároků 1 až 22, **vyznačující se tím**, že vytvrzená termosetová pryskyřice obsahuje epoxidovou pryskyřici.
- 25 42. Elektroda podle některého z nároků 1 až 22, **vyznačující se tím**, že má vodivost v rozmezí 1 až 2 S.cm^{-1} .

30

1 výkres

Obr. 1



Konec dokumentu
