

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 964014 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **964014**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C08J 7/12

H01M 2/02

C08L 23:02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **24.03.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.10.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **07.10.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **24.03.1995** **PCT/GB1995/000667**
Internationell ansökan - International
application

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

08.04.1994 GB 9407048

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Regenesys Technologies Limited, Windmill Hill Business Park, Whitehill Way, Swindon, Wiltshire SN5 6PB,
ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Cooley, Graham Edward, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 • Nix, Kevin John, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä sähkökemiallisen kennon valmistamiseksi

Förfarande för framställning av en elektrokemisk cell

Menetelmä sähkökemiallisen kennon valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av en elektrokemisk cell

5 Esillä oleva keksintö kohdistuu menetelmään sähkökemiallisen kennon valmistamiseksi ja erityisesti menetelmään sellaisen sähkökemiallisen kennon valmistamiseksi, jonka kemiallinen kestävyys on pitkäaikainen ja anolyytti- ja katolyyttiliuoss-
10 tabiilius on pitkäaikainen liuosten pH:n ollessa alle 1 ja/tai yli 12 lämpötiloissa ympäristön lämpötilasta 60 °C:een, ja joita voidaan muodostaa lämmöllä käsiteltävistä materiaaleista konventionaalisilla tekniikoilla.

US-A-4485154:ssä selostetaan sähköllä uudelleen varattava
15 anionisesti aktiivinen pelkistys-hapetussähköenergiavarasto-
tointi-syöttöjärjestelmä, jossa käytetään sulfidi/polysul-
fidireaktiota kennon toisessa puoliskossa ja jodi/polyjodidi-,
kloori/kloridi- tai bromi/bromidireaktiota kennon toisessa
20 puoliskossa. Patenttiselityksessä esitetään, että kennoa
voidaan käyttää pitäen anolyyttiä ja katolyyttiä hieman emäk-
sisissä mutta lähes neutraaleissa pH:issa. Olemme havainneet,
että kun järjestelmää käytetään bromi/bromiparilla, kennon
bromipuolella on hyvin alhaiset pH:t ja kennon rikkipuolella
on hyvin korkeat pH:t.

25 Polytetrafluorietyleni (PTFE) kestää hyvin kemikaalien,
mukaan lukien vahvat hapot ja voimakkaat alkalit, vaikutusta.
Se ei ole kuitenkaan lämmöllä käsiteltävä materiaali.

30 Polyvinylideenifluoridi (PVDF) on termoplastinen fluorohii-
lipolymeeri, jota voidaan käsitellä konventionaalisilla tek-
niikoilla, kuten muottipuristuksella, muottiruiskutuksella,
suulakepuristamalla, tyhjömuovauksella, valssaamalla ja hit-
saamalla. Vaikkakin PVDF kestää hyvin vahvoja happoja, se ei
35 ole stabiilia vahvoissa alkaleissa.

21

mistamiseksi lämmöllä käsiteltävästä polymeerimateriaalista, joka kenno on kemiallisesti kestävä ja pitkän aikaa stabiili sekä korkeissa että matalissa pH:issa.

- 5 Näin ollen esillä oleva keksintö saa aikaan menetelmän sähkökemiallisen kennon valmistamiseksi, jonka anolyytti- ja katolyyttiliuosstabiilius on pitkäaikainen liuosten pH:n ollessa alle 2, edullisesti alle 1 ja yli 12, joka menetelmä käsittää vaiheet:
- 10 i) polymeerimateriaalin lämpökäsittelymisen, jossa materiaalissa esiintyy lasisiirtymälämpötila ja/tai sulamislämpösiirtymä, kennorakenteen tai kennorakenteen komponenttien muodostamiseksi, ja
- 15 ii) käytössä anolyytti- tai katolyyttiliuoksiin kosketuksissa olevien kennorakenteen tai kennorakenteen komponenttien pintojen alistamisen jälkihalogenointimenetelmään, jolloin mainitut pinnat muodostava polymeerimateriaali joutuu halogeenisubstituutioon muodostaen kemiallisesti stabiilin halogeenilla modifioitua polymeerimateriaalin.
- 20 Esillä olevan keksinnön vaiheessa (i) käytettävä polymeerimateriaali voi olla mikä tahansa materiaali, joka (a) on lämmöllä käsiteltävä ja jossa esiintyy lasisiirtymä ja/tai sulamislämpösiirtymä. Polymeerimateriaalissa on edullisesti
- 25 Newtonin sulaviskositeetti 150 °C:ssa ja 400 Pascalissa alle 1000 Pascal-sekuntia, edullisemmin alle 600 Pascal-sekuntia, ja (b) kun se halogenoidaan, sen pinnalle muodostuu kemiallisesti stabiili modifioitu polymeerimateriaali. Esimerkkejä sopivista polymeereistä ovat suur- tai pientiheyksinen polyetyleni,
- 30 polypropyleeni tai etyleeni-propyleenikopolymeerit.

Polymeerimateriaali voidaan tehdä haluttuun kennorakenteeseen tai haluttuihin kennorakenteen komponentteihin millä tahansa tunnetulla tekniikalla, kuten työstämällä ennalta muodostettuja

35 levyjä tai laattoja, muottiruiskutuksella, siirtopuristuksella tai muottipuristuksella.

Halogenointimenetelmä on edullisesti fluorausmenetelmä, vaikkakin bromaus- tai kloorausmenetelmiä voidaan myös käyttää. Fluoraus saadaan edullisesti aikaan altistamalla pinnat, jotka käytössä ovat kosketuksissa analyytti- ja katolyyttiliuosten kanssa, fluorikaasulle. Fluorikaasulla käsittely suoritetaan edullisesti saattamalla pinnat kosketuksiin fluorikaasun kanssa lämpötilassa alle 50 °C. US-A2811468:ssa selostetaan fluorausmenetelmä fluorattujen polyetyleenikalvojen ja fluorattujen polyetyleenisäiliöiden valmistamiseksi ja samanlaista menetelmää voidaan käyttää esillä olevassa keksinnössä.

Fluoraus voidaan suorittaa käyttämällä atmosfääriä, joka sisältää 100 % fluoria, tai fluori voidaan laimentaa inertillä kaasulla, kuten typellä.

Kun halogenointimenetelmä on bromausmenetelmä, se voidaan saada aikaan altistamalla pinnat bromia sisältävälle liuokselle. Esimerkiksi jos kennoa on käytettävä sähkökemiallisena kennona, jossa kennon toisessa puolella käytetään bromi/bromidireaktiota, kennon pinnat voidaan käsitellä tehokkaasti altistamalla ne bromia sisältävälle liuokselle ennen kuin kenno saatetaan toimintaan.

On ymmärrettävä, että vain niille kennorakenteen osille, jotka ovat käytössä kosketuksissa anolyytin tai katolyytin kanssa, tarvitsee suorittaa halogenointi. Täten jos valmistetaan monimutkaisempi kennorakenne, on mahdollista jälkihalogenoida kennorakenne osina varmistaen siten, että niitä rakenteiden alueita, jotka pitää liittää yhteen tai muihin kennon elementteihin lopullisen kennorakenteen muodostamiseksi, ei alisteta halogenoinnille. Esimerkiksi kennorakenteen tietyt osat, kuten niiden reunat, voidaan peittää halogenoinnin ajaksi. Vaihtoehtoisesti kennorakenteen tietyille alueille, kuten niiden reunoille, voi olla muodostettu pystyosia tai galvaanisia palteita, jotka voidaan työstää pois jättäen jäljelle paljastuneet halogenoimattomat pinnat, jotka voidaan liittää toisiin halogenoimattomiin pintoihin hitsaamalla tai sen kaltaisesti.

Kennorakenteen komponentit voidaan siten liittää tällä tavalla kennon muihin elementteihin, kuten kennon elektrodeihin tai kennon kalvoon (kalvoihin).

5 Vaihtoehtoisesti tai sen lisäksi kennorakenteen mitkä tahansa elementit voidaan peittää ennen halogenointia ja peitto poistaa halogenoinnin jälkeen. Esimerkiksi elektrodit voidaan sisällyttää kennorakenteen sopiviin osiin ennen halogenointia ja ne voidaan peittää halogenoinnin ajaksi. Silloin halogenointi ei vaikuta elektrodeihin ja kennorakenteen osat voidaan
10 liittää yhteen tai kennon muihin elementteihin, kun peitto on poistettu.

Esillä olevan keksinnön piiriin kuuluu myös sähkökemiallinen
15 kenno, joka on valmistettu keksinnön mukaisella menetelmällä ja jossa kennorakenteen pinnat, jotka käytössä ollessaan ovat kosketuksissa anolyytti- ja katolyyttiliuosten kanssa, on alistettu jälkihalogenointikäsitteilyyn kemiallisesti stabiilin halogeenilla modifioidun polymeerimateriaalin muodostamiseksi.

20 Esillä olevaa keksintöä selostetaan edelleen seuraavien esimerkkien avulla:

Esimerkki 1

25 Yhden millimetrin paksuisia levyjä, jotka koostuivat suurtiheyksisestä polyetyleenistä, fluoratusta suurtiheyksisestä polyetyleenistä, suurtiheyksisestä polyetyleenistä, jossa oli täyteaineena titaanidioksidia, ja fluoratusta suurtiheyksisestä polyetyleenistä, jossa oli täyteaineena titaanidioksidia,
30 upotettiin liuokseen, jossa oli 1,5 M Br₂/3M NaBr, ja painon muutosprosentit ja mittojen muutosprosentit mitattiin ajan kuluessa.

Tulokset on annettu kuvioissa 1-4. Kuviot 1 ja 2 osoittavat
35 fluoraamattoman suurtiheyksisen polyetyleenin mitan ja vastaavasti painon prosenttimuutokset. Näistä kuvioista on huomattava, että aluksi polyetyleenin mitat ja paino muuttuivat

merkittävästi, kun polyetyleenin pinta bromattiin bromia sisältävällä liuoksella. Sen jälkeen suurtiheyksisestä polyetyleenistä tuli suhteellisen stabiili liuoksessa. Kuviot 3 ja 4 esittävät sekä täyteaineisten fluorattujen ja täyteaineettomien fluorattujen suurtiheyksisten polyetyleeninäytteiden mitan ja vastaavasti painon muutosprosentteja. Kuvio 4 kuvaa erityisesti sitä, että sekä täyteaineiset fluoratut että täyteaineettomat fluoratut suurtiheyksiset polyetyleeninäytteet ovat vakaita Br_2/NaBr -liuoksessa painon alkumuutoksen jälkeen upotettaessa liuokseen.

Esimerkki 2

Suurtiheyksisen polyetyleenin (HDPE), joka oli pintafluorikäsitelty taikka jota ei ollut pintafluorikäsitelty, bromiläpäisevyys tutkittiin käyttämällä menetelmää, joka on ASTM-testimenetelmän D2684 muunnelma.

Tilavuudeltaan 250 ml olevat polyetyleenisäiliöt täytettiin kukin osittain 200 ml:lla vesiliuosta, jossa oli 1,5 M bromia 4 M natriumbromidissa ja säiliöt suljettiin fluorielastomeeritulpilla. Sitten säiliöt upotettiin 100 ml 0,1 M natriumhydroksidin vesiliuosta sisältävään lasiruukkuun, joka myös suljettiin.

Kunkin testin aikana astioita pidettiin joko 21 °C:ssa tai 58 °C:ssa upottamalla termostaatilla säädettyyn vesikylpyyn. Natriumhydroksidiliuokset vaihdettiin aikavälein ja kustakin säiliöstä karanneen ja natriumhydroksidiliuokseen loukkuun jääneen bromin määrä määritettiin ionikromatografialla.

Tämä menetelmä mahdollisti sen, että voitiin tehdä suora vertailu identtisistä säiliöistä paenneen bromin osalta luukuunottamatta fluorausta.

Tulokset on esitetty kuviossa 5, josta voidaan nähdä, että bromin pako käsittelemättömistä HDPE-säiliöistä alkoi melkein välittömästi ja edistyi aika nopeasti, kun taas bromin pako

fluoratuista FL-HDPE-säiliöistä viivästyi ja edistyi vain hyvin hitaasti.

Esimerkki 3

- 5 Esillä olevan keksinnön mukainen kenno konstruointiin seuraavan menetelmän mukaisesti.

10 Työstettiin suurtiheyksisestä polyetyleenistä olevia levyjä, jotta saatiin aikaan kunkin levyn pinnalle tai pinnoille haluttuja profiileita halutun kennorakenteen saamiseksi. Levyjä työstettiin täten elektrolyyttien virtauksen ohjaus-
15 laitteen, jakokanavien ja elektrolyyteile tarkoitettujen sopivien reikien aikaansaamiseksi. Sitten elektrodit hitsattiin työstettyihin levyihin muodostettuihin reikiin ja peitettiin ja levyt alistettiin fluorauskäsittelyyn käyttäen fluorikaasua, johon oli sekoitettu tyyppä, US-patentin nro 2811468 opetuksen mukaisesti.

20 Peitto poistettiin sitten elektrodeista. Fluoratut levyt erotettiin sitten toisista kationinvaihtokalvoilla ja useita kalvojen erottamia levyjä pultattiin sitten yhteen moniosastaisen kennon muodostamiseksi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sähkökemiallisen kennon valmistamiseksi, jonka anolyytti- ja katolyyttiliuosstabiilius on pitkäaikainen liuosten pH:n ollessa alle 2 ja yli 12, **tunnettu** siitä, että menetelmä käsittää vaiheet:
- 5 i) polymeerimateriaalin lämpökäsittelymisen, jossa materiaalissa esiintyy lasisiirtymälämpötila ja/tai sulamislämpösiirtymä, kennorakenteen tai kennorakenteen komponenttien muodostamiseksi, ja
- 10 ii) käytössä anolyytti- tai katolyyttiliuoksiin kosketuksissa olevien kennorakenteen tai kennorakenteen komponenttien pintojen jälkihalogeenoinnin, jolloin mainitut pinnat muodostava polymeerimateriaali joutuu halogeenisubstituutioon muodostaen
- 15 kemiallisesti stabiilin halogeenilla modifioidun polymeerimateriaalin.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että polymeerimateriaalin Newtonin sulaviskositeetti on 150 °C:ssa ja 400 Pascalissa alle 1000 Pascal-sekuntia.
- 20 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheessa (i) käytetty polymeerimateriaali on suur- tai pientiheyksinen polyetyleni, polypropyleeni tai etyleeni-propyleenikopolymeeri.
- 25 4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kennorakenne tai kennorakenteen komponentit on muodostettu työstämällä ennalta muodostettuja levyjä tai laattoja, muottiruiskutuksella, siirtopuristuksella tai muottipuristuksella.
- 30 5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkihalogeenointi on fluorausmenetelmä.
- 35 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että fluoraus aiheutetaan altistamalla pinnat, jotka ovat

käytössä ollessa kosketuksissa anolyytti- tai katolyyttiliuosten kanssa, fluorikaasulle.

5 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että fluorikaasulle altistaminen suoritetaan lämpötilassa alle 50 °C.

10 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkihalogenointi on bromausmenetelmä.

15 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että bromaus suoritetaan altistamalla pinnat, jotka ovat käytössä ollessa kosketuksissa anolyyttiliuoksen kanssa, bromia sisältävälle liuokselle.

20 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kennon anolyyttiosasto on tarkoitettu käytettäväksi bromi/bromidireaktiossa ja kennon pinnat altistetaan bromia sisältävälle liuokselle ennen kuin kenno saatetaan toimintaan.

25 11. Sähkökemiallinen kenno, **tunnettu** siitä, että se on valmistettu minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-10 mukaisella menetelmällä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en elektrokemisk cell, vilken har en långvarig kemisk stabilitet gentemot anolyt- och katolytlösningar vid pH mindre än 2 och över 12, **känneteknat** av att förfarandet innefattar stegen:

- 5 i) termisk bearbetning av ett polymermaterial, som uppvisar en glasövergångstemperatur och/eller termisk smältövergång, för bildning av cellstrukturen eller komponenter i cellstrukturen, och
- 10 ii) utsättande av ytorna på cellstrukturen eller komponenterna i cellstrukturen, som vid användning kommer att vara i kontakt med anolyt- och katolytlösningarna, för en efterhalogeneringsprocess, varigenom polymermaterialen, som bildar dessa ytor, undergår halogensubstitution för bildning av ett kemiskt
- 15 stabilt halogenmodifierat polymermaterial.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att polymermaterialen har en newtonsk smältviskositet vid 150°C och 400 Pascal av mindre än 1 000 Pascal-sekunder.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att polymermaterialen, som användes vid steg (i), är HD- eller LD-polyeten, polypropen eller eten-propen-sampolymer.

20

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **känneteknat** av att cellstrukturen eller komponenterna i cellstrukturen bildas genom maskinbearbetning av förformade ark eller plattor, formsprutning, sprutpressning eller formpressning.

25

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **känneteknat** av att efterhalogeneringen är en fluoreringsprocess.

30 6. Förfarande enligt patentkrav 5, **kännetecknat** av att fluoreringen åstadkommes genom exponering av ytorna, som vid användning är i kontakt med anolyt- och katolytlösningarna, för fluorgas.

7. Förfarande enligt patentkrav 6, **kännetecknat** av att exponeringen för fluorgas genomföres vid en temperatur under 50°C.

5 8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att efterhalogeneringen är en bromeringsprocess.

9. Förfarande enligt patentkrav 8, **kännetecknat** av att bromeringen genomföres genom exponering av ytorna, som vid användning är i kontakt med anolytlösningen, för en bromhaltig lösning.

10 10. Förfarande enligt patentkrav 9, **kännetecknat** av att anolytavdelningen i cellen är avsedd för användning vid en brom/bromid-reaktion och ytorna på cellen exponeras för en lösning innehållande brom innan cellen sättes i drift.

15 11. Elektrokemisk cell, **kännetecknat** av att den har framställts genom ett förfarande enligt något av patentkraven 1-10.

25
1/5

FIG. 1.

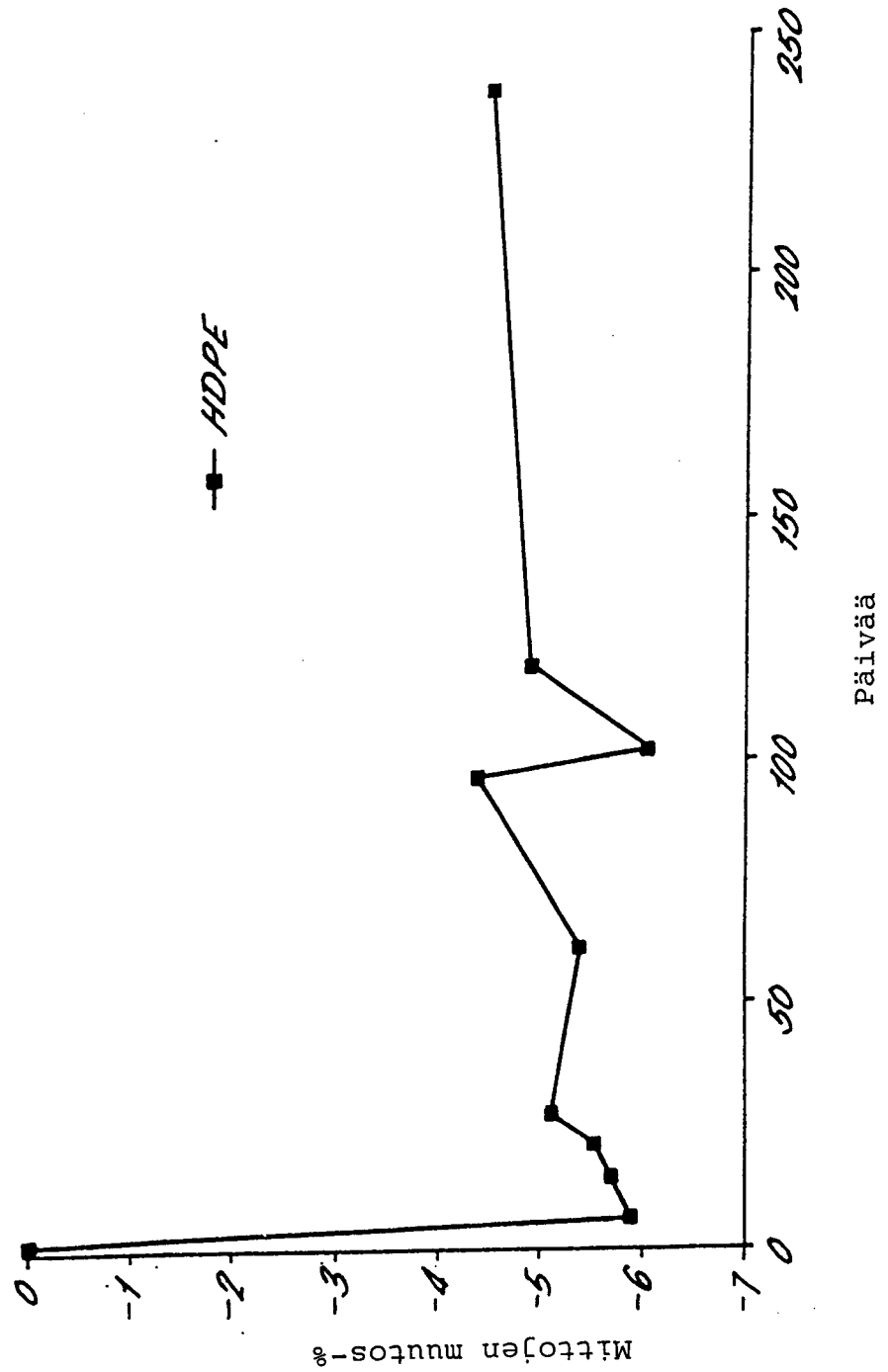


FIG. 2.

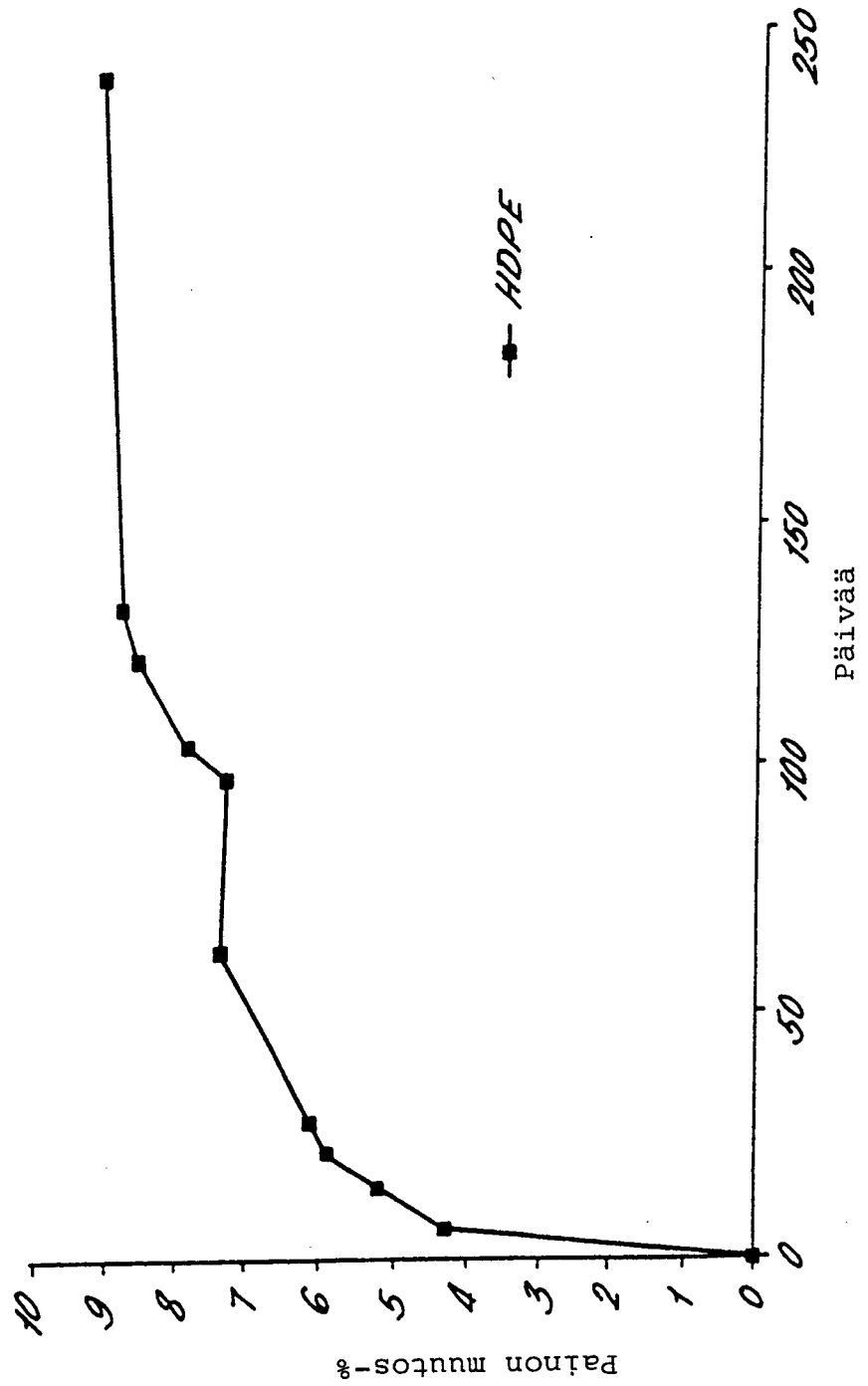


FIG. 3.

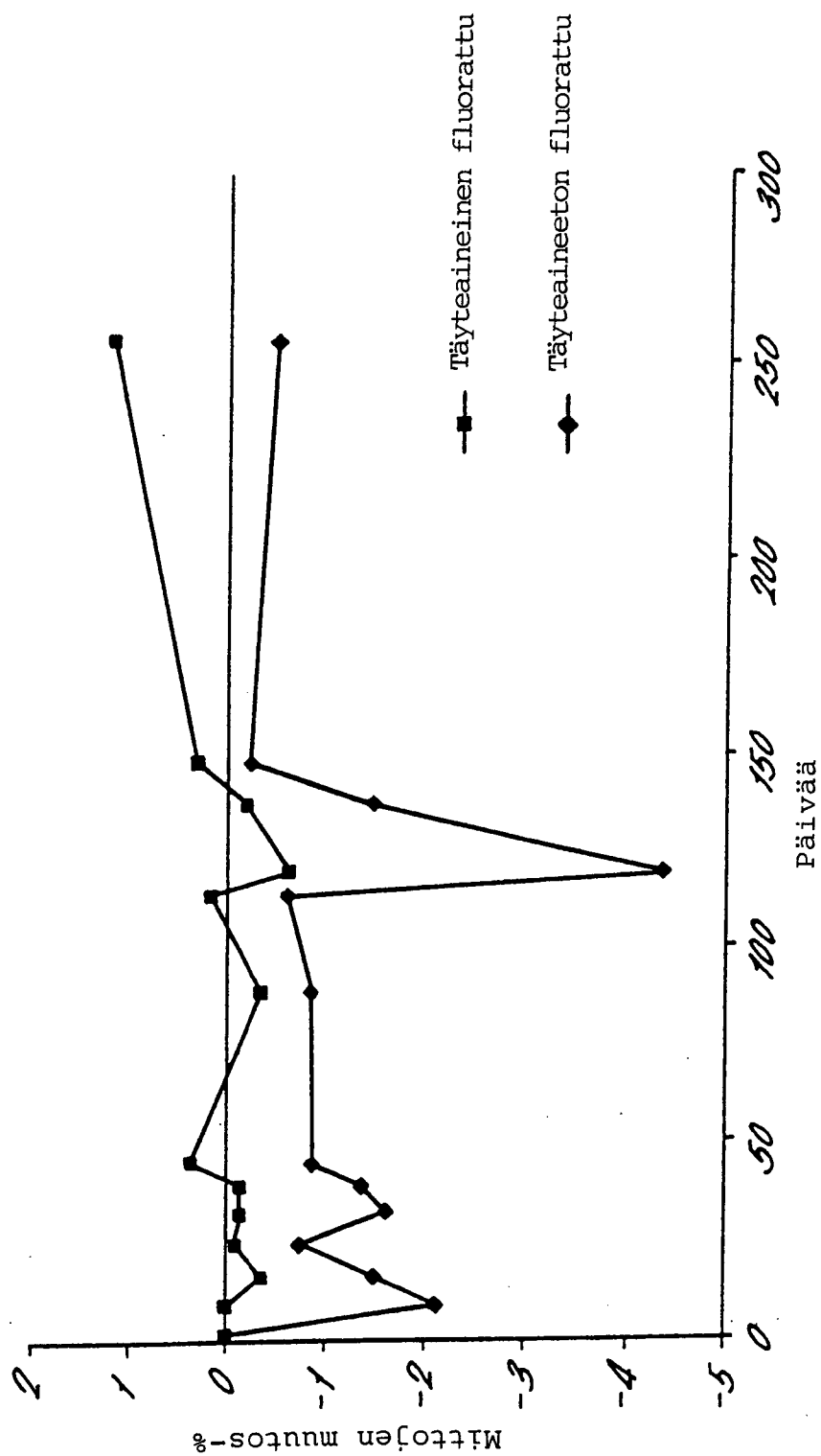


FIG. 4.

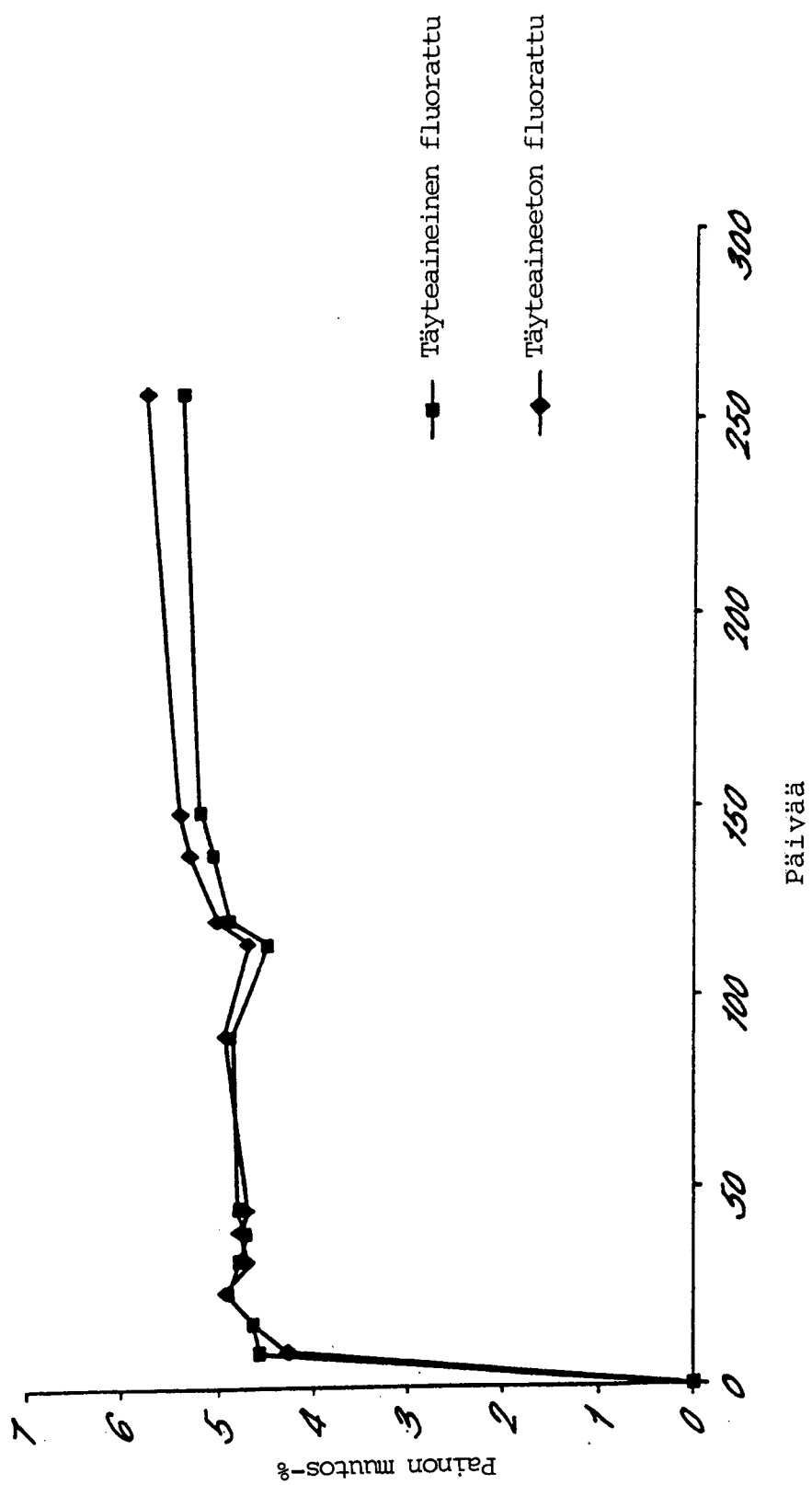
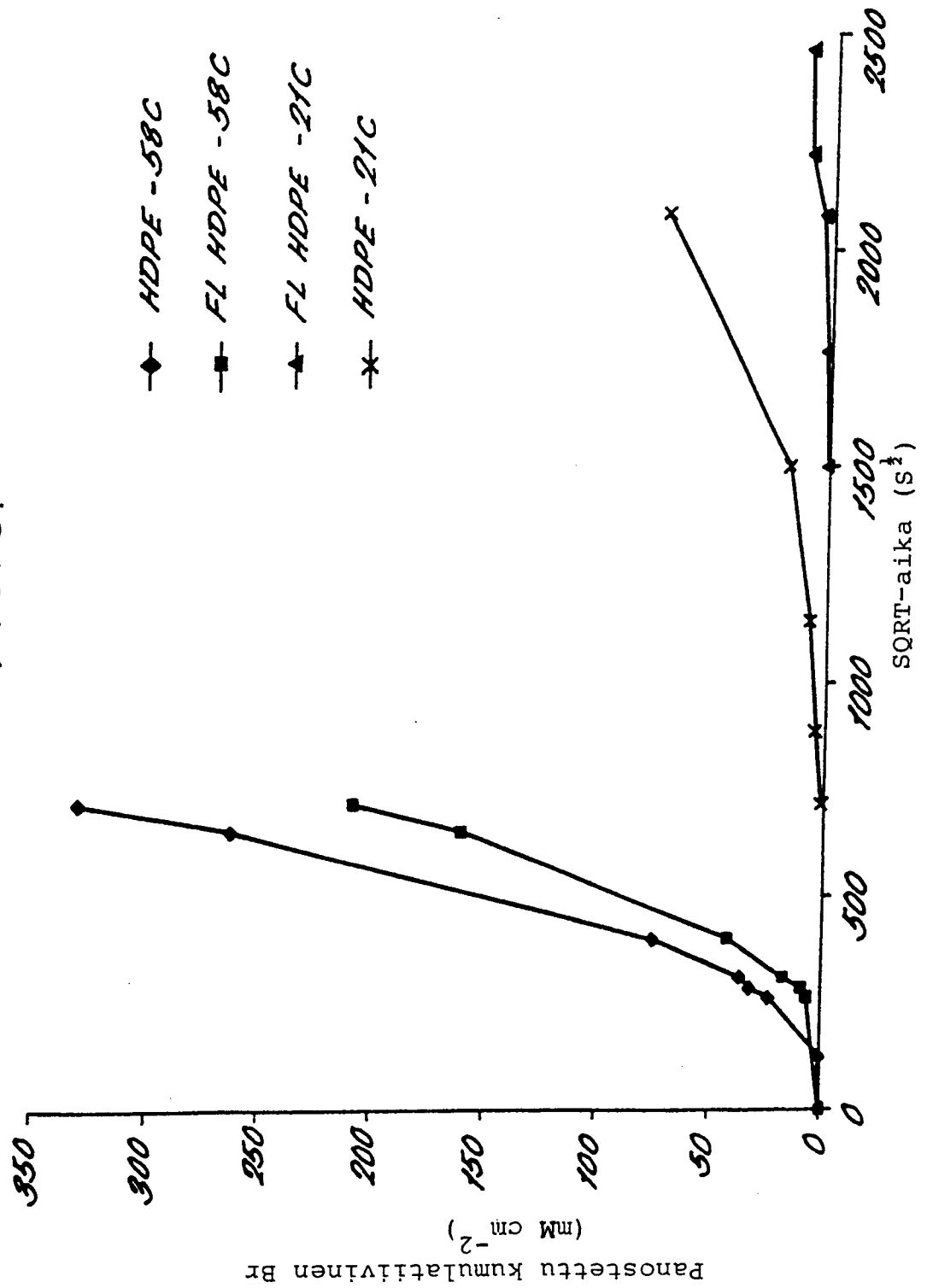


FIG. 5.



PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

Patentti- ja innovaatiolinja

PL 1160

00101 Helsinki

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAKEMUS NRO 964014	LUOKITUS, IPC7 C08J 37/12
--------------------------------------	-------------------------------------

TUTKITUT PATENTTILUOKAT (luokitusjärjestelmät ja luokkatiedot)**TUTKIMUKSESSA KÄYTETYT TIETOKANNAT****VIITEJULKAISUT**

Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot ja tiedot sen olennaisista kohdista	Koskee vaatimuksia
A	US 2811468 (STEPHEN P. JOFFRE), 29.10.1957	
A	GB 1024978 (NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION), 6.4.1966	

Jatkuu seuraavalla sivulla☐

- *) X Julkaisu, jonka perusteella keksintö ei ole uusi tai ei eroa olennaisesti ennestään tunnetusta tekniikasta.
Y Julkaisu, jonka perusteella keksintö ei eroa olennaisesti ennestään tunnetusta tekniikasta, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu yhdessä.
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu.
- O Tullut julkiseksi esitelmän välityksellä, hyväksikäyttämällä tai muutoin muun kuin kirjoituksen avulla.
P Julkaistu ennen hakemuksen tekemispäivää mutta ei ennen aikaisinta etuoikeuspäivää.
T Julkaistu hakemuksen tekemispäivän tai etuoikeuspäivän jälkeen ja valaisee keksinnön periaatetta tai teoreettista taustaa.
E Aikaisempi suomalainen tai Suomea koskeva patentti- tai hyödyllisyysmallihakemus, joka on tullut julkiseksi hakemuksen tekemispäivänä (etuoikeuspäivänä) tai sen jälkeen.
D Julkaisu, joka on mainittu hakemuksessa.
L Julkaisu, joka kyseenalaistaa etuoikeuden, osoittaa toisen julkaisun julkaisupäivämäärän tai johon viitataan jostakin muusta syystä.
- & Samaa patenttiperheeseen kuuluva julkaisu.

Lisätietoja liitteessä☐**Päiväys**
8.2.2004**Tutkijainsinööri**
Riitta Jokitalo

2