

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2003-2219

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. :

H 01 M 4/66

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.01.2002**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **19.01.2001 29.11.2001**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/0101401 2001/0128607**

(33) Země priority: **GB GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:

(Věstník č: 4/2004)

(86) PCT číslo: **PCT/GB2002/000230**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/058174**

(71) Přihlašovatel:

ATRAVERDA LIMITED, Staveley, GB

(72) Původce:

Partington Thomas John, Leeds, GB

(74) Zástupce:

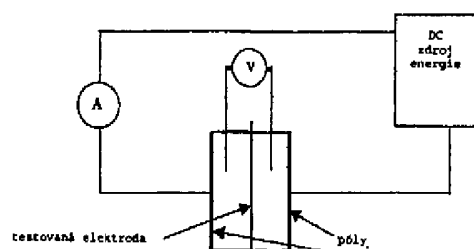
**Čermák Karel jr., JUDr. Ph.D., Národní třída 32, Praha
1, 11000**

(54) Název přihlášky vynálezu:

Elektroda pro baterii

(57) Anotace:

Elektroda pro bipolární články nebo baterii obsahuje deskové tělo vyrobené z vytvrzené pryskyčice obsahující částice suboxidu titanu nebo jiné elektricky vodivé částice uspořádané tak, že tvoří elektrické dráhy. Součástí řešení je rovněž způsob testování poréznosti těla elektrody, který se provádí měřením průtoku proudu v závislosti na čase při umístění měřené elektrody do simulované baterie.



CZ 2003 - 2219 A3

Elektroda pro baterii

Oblast techniky

Vynález se týká elektrod pro použití v baterii, zpravidla v bipolární olověné baterii.

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 samovybíjení baterie. Deskové elektrody nejsou zcela rezistentní vůči galvanické korozi, která má zpravidla za následek vytvoření poréznosti 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 porézních 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.



nícméně výroba takových elektrod je složitá a nákladná. Rovněž byly prováděny pokusy s materiály 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

Podstatou vynálezu je zjištění, že pokud se desky vyrobí z Magneliho suboxidu titanu, který bude mít formu částic obsažených ve vhodné polymerní matrici, 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 tenčích elektrod v podstatě prostých pórů, které mohou být výhodné, je zapotřebí menších částic. Nicméně pokud je průměrná velikost částic malá, potom je obtížné dosáhnout vhodně úzké distribuce velikosti částic, která by poskytla dobrou vodivost.

Prášek se vyrábí způsoby popsánymi například 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 epoxyfenoly, novolakové pryskyřice, epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A, epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu F; polyestery (nasycené, nenasyčené, isoftalové, orthoftalové, 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.

USP 5017446 Popisuje zahrnutí širokého rozmezí vodivých plniv do termoplastické pryskyřice. Zjistilo se, že vysoký objem frakce částic popsaných v USP 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 velikosti 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 USP 5017446 je zřejmé, že výsledný materiál bude mít odpor, který bude nevhodný pro použití v bipolárních olověných

bateriích, kde je za mezní hodnotu vhodného měrného odporu zpravidla považována hodnota nižší než $1 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$. V příkladu 6 USP 5017446 je naznačeno, že bylo dosaženo měrného odporu $9,2 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$, 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 s suboxidu ve formě prášku a distribuce velikosti 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 nestejnou silou; a/nebo
- distribuce velikosti 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 velikosti 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 $0,5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, výhodněji má ortogonální vodivost alespoň přibližně $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 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 demonstduje hodnota svodového proudu nižší než 1 A/m^2 ;
- je odolná vůči chemické korozi způsobené materiály přítomnými v olověné 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

předeheřáté 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.

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.

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 předeřhřátím nebo volbou vhodných pryskyřic. Nicméně z výše uvedených důvodů by měly být z volby vyloučeny pryskyřice s extrémně nízkou viskozitou.

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 nanесena kovová vrstva. Pastování 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 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.

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 pólu na konci druhém. Mezi jednotlivé desky mohou být výhodně vsunuty absorpční skelné matrice. Izolace desek je v laboratorních podmínkách dosaženo použitím těsnících 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 desku vytvořena štěrbinu. 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.

Potom se baterie obvyklým způsobem nabije. Po elektrickém nabití baterie kyselina zvýší svou koncentraci převedením pasty obsahující síran 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.

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.

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 olověnou 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. 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 poréznosti 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

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

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

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Do samostatných nádob se odvážilo 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:



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 ;
- 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 byly 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 povrchích 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 vodivost finální desky přibližně 2,2 g/cm³. Čím vyšší lisovací tlaky se použily, tím vyšší úrovně 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 koronový 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, bariem, bismutem, vápníkem, stříbrem, cínem a tellurem) a lze je aplikovat celou řadou způsobů, například galvanickým pokovováním, rozprašováním, tepelným odpařováním a nanášením a nanášením chemickým rozkladem par, prudkým rozprašováním olova a slitiny olova, nástřikem plazmatu nebo tepelným nástřikem 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.), se 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 nanoslo 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 předehřáté 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 z 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 popsany 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 H^+ , $OH^-SO_4^{2-}$) migrovat skrze desku. Vhodným testovacím článkem, 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 $0,3 A/m^2$. Tato hodnota se v téměř konstantním stavu udržovala po dlouhou dobu (řádově měsíce), pokud byla deska vyrobena 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 sníží 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, ačkoliv 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.



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.

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.

7. Elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že má celkovou elektrickou vodivost vyšší než $0,5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

8. Elektroda podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že má ortogonální vodivost vyšší než $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

9. Elektroda podle nároku 7 nebo 8, **vyznačující se tím**, že má svodový proud nižší než 1 A/m^2 .

10. Elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že má formu desky, která je plochá nebo má zakřivení.

11. Elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že má na svém povrchu nanesenou kovovou vrstvu.

12. Elektroda podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že kovová vrstva má plochy korodující různou rychlostí.

13. Elektroda podle nároku 11 nebo 12, **vyznačující se tím**, že je kovová vrstva nahrazena vrstvou oxidu olovičitého nebo vrstvou dotovaného oxidu cíničitého.

14. Elektroda podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že zahrnuje desku mající obrubu, přičemž desková elektroda může být v článku fixována ke krytu.

15. Elektroda podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že je desková elektroda uzavřena v krytu, který je fixován k obrubě pomocí adheziva nebo sváření.

16. Elektroda podle nároku 14 nebo 15, **vyznačující se tím**, že obruba je prostá částic suboxidu titanu.

17. Elektroda podle kteréhokoliv z nároků 10 až 16, **vyznačující se tím**, že deska je vsunuta do štěrbiny v krytu.



18. Elektroda podle kteréhokoliv z nároků 10 až 17, **vyznačující se tím**, že deska má ve svém těle kovovou mřížku nebo pletivo nebo vrstvu.

19. Elektroda podle kteréhokoliv z nároků 10 až 18, **vyznačující se tím**, že deska má ve svém těle provedené chladicí kanálky.

20. Elektroda podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že povrch elektrody má povrchovou deformaci pro příjem a zachycení účinného pastového materiálu.

21. Elektroda podle nároku 20, **vyznačující se tím**, že deformace jsou vytvořeny v povrchu tvářením ve formě.

22. Elektroda podle nároku 20 nebo 21, **vyznačující se tím**, že deformace jsou vytvořeny v povrchu po vytvoření elektrody ve formě.

23. Elektroda podle kteréhokoliv z nároků 20 až 22, **vyznačující se tím**, že deformace mají rozměr a tvar vhodný pro příjem různé tloušťky pasty v různých oblastech.

24. Způsob výroby v podstatě pórů prosté elektrody, 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 Ti_nO_{2n-1} , kde n znamená číslo 4 nebo vyšší číslo a částice mají distribuci velikostí se standardní odchylkou nižší než přibližně 50 % střední velikosti částic.

25. Způsob podle nároku 24, **vyznačující se tím**, že 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.

26. Způsob podle nároku 24, **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.

27. Způsob podle nároku 24, **vyznačující se tím**, že suboxid titanu zahrnuje Ti_4O_7 a/nebo Ti_5O_9 .

28. Způsob podle nároku 24, 25, 26 nebo 27, **vyznačující se tím**, že se částice suboxidu titanu nejprve

na určitou dobu uvedou do kontaktu s plynem, čímž se zvýší jejich vodivost.

29. Způsob podle nároku 28, **vyznačující se tím**, že plynem je helium nebo vodík.

30. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 24 až 29, **vyznačující se tím**, že pryskyřice má viskozitu nižší než přibližně 50 Pa·s při 25 °C.

31. Způsob podle nároku 24, **vyznačující se tím**, že pryskyřice, tvrdidlo a vodivé částice se nejprve zpracují za vzniku fóliového tvářitelného premixu, který se umístí do formy.

32. Způsob podle nároku 31, **vyznačující se tím**, že zahrnuje aplikaci kovových fólií na jeden z povrchů fóliového tvářitelného premixu nebo na oba povrchy.

33. Způsob podle nároků 24 až 32, **vyznačující se tím**, že zahrnuje vyjmutí vytvarovaného výrobku z formy a vyčištění povrchů.

34. Způsob podle nároku 33, **vyznačující se tím**, že způsob čištění zahrnuje ofukování mřížky, ošetření



koronovým výbojem, aplikací plazmatu, chemické leptání nebo odmaštění pomocí rozpouštědla.

35. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 24 až 34, **vyznačující se tím**, že přebytek pryskyřice je z formy během lisování vytlačen.

36. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 24 až 35, **vyznačující se tím**, že zahrnuje aplikaci tenké kovové vrstvy na elektrodu a následnou aplikaci bateriové pasty.

37. Způsob podle nároku 36, **vyznačující se tím**, že zahrnuje nalisování kovové fólie na povrch elektrody umístěné ve tvářecím lisu během vytvrzování pryskyřice.

38. Způsob podle nároku 37, **vyznačující se tím**, že kovová fólie je až 200 μm silná.

39. Způsob podle nároku 36, **vyznačující se tím**, že zahrnuje aplikaci kovové vrstvy galvanizováním a případné přidání dispergovaných látek do galvanického roztoku.

40. Způsob podle nároku 36, **vyznačující se tím**, že zahrnuje ošetření povrchu kovové vrstvy koronovým výbojem nebo plazmatem.

41. Způsob podle nároku 36, **vyznačující se tím**, že zahrnuje přidání vazebného činidla a/nebo smáčedla do pasty.

42. Baterie zahrnující elektrodu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 23 nebo elektrodu vyrobenou způsobem podle kteréhokoliv z nároků 24 až 41.

43. Baterie podle nároku 42, **vyznačující se tím**, že obsahuje množinu elektrod a kyselinu jako elektrolyt.

44. Způsob testování elektrody za účelem potvrzení absence neviditelných mikropórů procházejících elektrodou před pastováním, **vyznačující se tím**, že zahrnuje umístění testované elektrody do simulované baterie a měření průtoku elektrického proudu v závislosti na čase.

45. Způsob podle nároku 44, **vyznačující se tím**, že zahrnuje použití externího zdroje energie pro nastavení elektrického potenciálu na elektrodách.

46. Elektroda mající hodnotu svodového proudu nižší než 1 A/m^2 po dobu 28 dnů při testování způsobem podle nároku 44 nebo 45.

Zastupuje:

Obr. 1

