



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 32 594 T2** 2005.06.09

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 868 757 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 32 594.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/15621**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 933 950.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/012410**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.09.1996**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.04.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.10.1998**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.06.2005**

(51) Int Cl.7: **H01M 4/62**

**H01M 4/66, H01G 4/08, H01M 4/86,
H01G 4/12**

(30) Unionspriorität:

4553 P	29.09.1995	US
581298	28.12.1995	US

(73) Patentinhaber:

**Advanced Power Devices, Inc., Washington, D.C.,
US**

(74) Vertreter:

Andrejewski, Honke & Sozien, 45127 Essen

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**JAMES, David, Deal Island, US; ALLISON, B.,
Daniel, McLean, US; KELLEY, J., John, Mt. Laurel,
US; DOE, B., James, Yardley, US**

(54) Bezeichnung: **ELEKTROCHEMISCHE ENERGIEVORRICHTUNG MIT LEITENDEN KERAMISCHEN FASERN**

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

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

Beschreibung

[0001] Für die vorläufige Anmeldung 80/004553, eingereicht am 29. September 1995, wird Priorität beansprucht.

TECHNISCHES GEBIET

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft elektrochemische Vorrichtungen, wie Batterien, Brennstoffzellen, Kondensatoren und Sensoren, die elektrisch leitfähige keramische Materialien, Fasern, Pulver, Chips und Substrate verwenden, um die Leistung der elektrochemischen Vorrichtung zu verbessern.

STAND DER TECHNIK

[0003] Es gibt zahlreiche Anwendungen, die die Übertragung von elektrischem Strom in Umgebungen betreffen, die stark korrosiv oder auf andere Weise schädlich für metallische Leiter sind. Besonders erwähnenswert sind elektrochemische Vorrichtungen, die unter äußerst korrosiven Bedingungen und hohen Temperaturen arbeiten. Beispiele für solche Anwendungen sind die Verwendung von Elektroden für die Chlor-Alkali-Zelle zur Herstellung von Chlorgas, Elektroden für die Metallwiedergewinnung, Elektroden in Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzellen, Elektroden zur Herstellung von Ozon, Elektrolyse von Wasser und Elektroden in Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen. Die meisten dieser Anwendungen beinhalten den Kontakt einer Elektrode mit einem Elektrolyten unter Bedingungen, die die Elektrode bei anhaltendem Gebrauch unwirksam machen. Der Verlust an Wirksamkeit kann allmählich erfolgen, wobei sich ein solcher Verlust durch eine verminderte stromführende Kapazität der Elektrode bemerkbar macht. Beispielhafte Arten von Bedingungen, die Elektroden unwirksam machen, während sie in stromführenden Anwendungen verwendet werden, sind in der Folge beschrieben.

[0004] Eine solche Bedingung beinhaltet den chemischen Angriff der Elektrode durch korrosives Gas, das vom Elektrolyten entwickelt wird, da er sich während des Gebrauchs zersetzt. Zum Beispiel ist die Bildung von Chlorgas, einem stark korrosiven Material, von einem Elektrolyten, der wässriges Chlorid enthält, in der Chlor-Alkali-Zelle beispielhaft.

[0005] Eine andere Art von Bedingung beinhaltet die Passivierung der Elektrode, wenn sie sich mit den Anionen vom Elektrolyten vereint, um eine unlösliche Schicht an ihrer Oberfläche zu bilden. Diese Passivierungsbedingung tritt ein, wenn das Produkt der elektrochemischen Reaktion nicht von der Elektrodenoberfläche diffundieren kann und dies eine Blockierung der elektrochemischen Stellen und/oder Poren erzeugt. Das Endergebnis ist eine Verringerung der stromführenden Kapazität der Elektrode. Ein Beispiel für diese Passivierung ist die Bleidioxidelektrode in einer wässrigen Schwefelsäurelösung.

[0006] Eine andere Art von Bedingung, die Elektroden unwirksam macht, beinhaltet die Auflösung der Elektrode durch den Elektrolyten. Die Verwendung einer Zinkelektrode in einer wässrigen Kaliumhydroxidlösung ist beispielhaft.

[0007] Es gibt verschiedene Arten von Batterien, wie sekundäre (wiederaufladbare) Batterien: Blei-(Pb/PbO₂), NaS, NiCd, NiMH (Metallhydrid), Ni/Zn, Zn/AgO, Zn/MnO₂, ZnBr₂; und primäre (nicht wiederaufladbare) Batterien: Zn/MnO₂, AgCl/Mg, Zn/HgO, Al/Luft(O₂), Zn/Luft(O₂), Li/SO₂, Li/Ag₂CrO₄ und Li/MnO₂.

[0008] Obwohl zahlreiche Batterien erhältlich sind, ist die Bleibatterie weiterhin für Verwendungen wie zum Starten von Verbrennungsmotoren, als Antriebskraft für Elektrofahrzeuge, wie auch als bewegliche und Notfallenergie für industrielle und militärische Anwendungen bevorzugt.

[0009] Bleibatterien enthalten eine Kathode, die ein Bleilegierungsgitter (Stützstruktur für aktives Material und Kontakt der elektrischen Netzwerkstruktur mit den Batterieanschlüssen) mit einem darauf befindlichen, aktiven PbO₂-Material umfasst, und eine Anode, die einen Bleischwamm auf einem Gitter umfasst. Das aktive Material auf einem Gitter wird als Platte bezeichnet, und elektrisch ist die Anoden- (Pb-) Platte negativ und die Kathoden- (PbO₂-) Platte positiv. Ein Trennelement, entweder Glasfasern oder poröser Kunststoff, wird zur Trennung der Kathode und Anode vor einem direkten Kontakt verwendet, wenn sich die Platten in einem Schwefelsäure-Elektrolyten befinden. Für die Bleibatterie hängt die Nennleistung (Amperestunden) von der Gesamtmenge des elektrochemisch aktiven Materials in den Batterieplatten, der Konzentration und Menge des Schwefelsäure-Elektrolyten, der Entladungsrate und der prozentuellen Nutzung (Umsetzung von aktivem Material in Amperestunden) der aktiven Materialien ab (wobei die Kathode oder PbO₂ für gewöhnlich der einschränkende

Faktor ist).

[0010] Während der Entladung einer Bleibatterie werden die Blei- und Bleidioxidmaterialien in Bleisulfat umgewandelt. Das Bleisulfat kann eine unerwünschte isolierende Schicht oder Passivierung um die aktiven Kathodenmaterialpartikel bilden, die die Nutzung des aktiven Materials während der Entladung vermindert. Diese Passivierungsschicht kann das Ergebnis einer schlechten Batterieladung, eines Tieftemperaturbetriebs und/oder übermäßiger (Hochstrom-) Entladungsraten sein. Zur Erhöhung der Nutzung des aktiven Kathodenmaterials, was für die Batterieleistung erwünscht ist, sind Mittel zur Erhöhung der Porosität des aktiven Kathodenmaterials nützlich, die das Ausmaß des Kontakts des aktiven Materials mit der Schwefelsäure, und/oder die Leitfähigkeit des aktiven Materials erhöhen, wodurch der Widerstand und die elektrische Isolierung der aktiven Materialpartikel verringert wird. Eine Verstärkung der Porosität des aktiven Kathodenmaterials bewirkt jedoch eine verstärkte Tendenz zur Lockerung und möglicherweise zu einem Verlust des aktiven Materials an der Platte, wie auch zu einer elektrischen Isolierung des aktiven Materials von der Gitterstruktur. Ein Umhüllen der Kathodenplatte mit einer Glasmatte hält das gelockerte aktive Material fest an der Platte und minimiert die Tendenz des aktiven Materials (elektrochemisch verlorenen Kathodenmaterials), am Boden des Batteriegehäuses zu sedimentieren. Die Zugabe von leitfähigen Materialien (Kohlenstoff, Petrolkoks, Graphit) zur Erhöhung der Leitfähigkeit des aktiven Kathodenmaterials ist allgemein bekannt, aber diese Materialien zersetzen sich rasch durch den Sauerstoff, der an der Kathode während des Ladens erzeugt wird.

[0011] Da die Anode der Bleibatterie sehr leitfähig ist, konzentrierte man sich bei den Zusatzstoffen für das aktive Bleischwammmaterial auf eine Verbesserung der Tieftemperaturbatterieleistung und der Zykluszahl. Der grundlegende Zusatzstoff zu der Anode ist der Expander, der aus Lampenschwarz, Bariumsulfat und Lignosulfonsäure, gemischt mit dem Bleioxid- (PbO-) Trägermittel besteht. Die Zugabe des Expanders zu dem Bleischwamm hemmt die Verdichtung oder Abnahme in der Bleischwammporosität. Wenn das aktive Anodenmaterial zu dicht wird, kann es bei Tieftemperaturen nicht arbeiten und kann den praktischen Stromentladungen nicht mehr standhalten.

[0012] In der Herstellung von Bleibatterien werden Kathodenelektroden für gewöhnlich aus Bleilegierungsgittern hergestellt, die mit einer aktiven Paste gefüllt werden, die sulfatiertes Bleioxid enthält. Dieses sulfatierte Bleioxid wird dann später zu einer Schwammladung für die Anode und Bleidioxid für die Kathode umgewandelt oder gebildet. In einer alternativen Konstruktion, die als röhrenförmige Kathodenplatten bekannt ist, ist das aktive Kathodenmaterial sulfatiertes Bleioxidpulver, das in eine nichtleitfähige Röhre (geflochtenes oder gewebtes Glas oder Polyethylen) gegossen wird, das einen vorstehenden Bleilegierungstab oder -stachel enthält. Mehrere dieser Röhren bilden die Gitterstruktur, und elektrische Verbindungen werden an den Anschlüssen durch die vorstehenden Bleilegierungsstäbe hergeseilt. Die röhrenförmigen Kathoden und die üblichen Plattenanoden werden dann zu Elementen zusammengefügt und diese werden dann in einem Batteriegehäuse angeordnet. Die Zellen werden mit Elektrolyt gefüllt und die Batterie wird dem Formungsverfahren unterzogen. Einzelheiten zu Bleibatterien, siehe in Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", von Doe, Band 3 (1978), Seite 640–689.

[0013] Während der Bleibatterie-Bildung werden zunächst aktive Materialpartikel in Kontakt mit dem Gitter gebildet und Partikel, die vom Gitter weiter weg sind, werden später gebildet. Dadurch wird die Effizienz der Bildung meist verringert. Eine offensichtliche Lösung dieses Problems ist die Zugabe eines leitfähigen Materials zu der aktiven Materialpaste. Der Zusatzstoff sollte in diesem Bleisystem sowohl in Bezug auf Oxidation als auch Reduktion bei den Potenzialen, die während einer Ladung und Entladung der Zelle auftreten, wie auch in Bezug auf einen chemischen Angriff durch die Schwefelsäurelösung elektrochemisch stabil sein. Es wurde berichtet, dass die Verwendung von Bariummetaplumbat und anderer keramischer Perovskitpulver und Plattierungszusatzstoffen zu der Anode und Kathode der Bleibatterie die Bildung der Bleibatterien verbessert. Siehe US Patent Nr. 5,045,170 von Bullock und Kao. Diese Zusatzstoffe sind jedoch auf das Bleibatterie-System beschränkt und benötigen eine Zugabe eines Massenanteils von bis zu 50%, um wirksam zu sein.

[0014] Für andere Batteriesysteme werden die Kathodenmaterialien, wie MoO_3 , V_2O_5 , AgCrO_4 und $(\text{CF}_x)_n$, die in primären Lithiumbatterien verwendet werden, für gewöhnlich mit Kohlenstoff, Metall oder Graphitpulver gemischt, um die gesamte elektrische Leitfähigkeit der Kathode zu verbessern, und daher die Nutzung des Kathodenmaterials. Abhängig vom Batteriedesign ist der Stromkollektor entweder das Kathodenmaterial selbst oder ein Nickelgitter, das in das Kathodenmaterial gepresst ist. Der Stromkollektor für die Anode (Lithium) ist ein Nickelgitter, das in das Lithiummetall gepresst ist. Das Trennelement zwischen der Kathode und Anode der Lithiumbatterie ist für gewöhnlich eine Polypropylen-, Teflon- oder Polyvinylchloridvliesmembran. Der Elektrolyt für die Lithiumbatterie ist ein organisches Lösemittel, wie Propylencarbonat, Dimethylsulphoxid, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, dem etwas anorganisches Salz, wie LiClO_4 , LiCl , LiBr , LiAsF_6 , zur Verbesserung

der Ionenleitfähigkeit der Lösung zugegeben wurde. Hughes, Hempson und Karunathilaka (J. Power Sources, 12 (1984), Seiten 83–144) besprechen die Verbesserungstechniken, die zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Kathode für Lithiumanodenzellen verwendet werden. Während die Zugabe der Materialien zur Verbesserung der Kathodenleitfähigkeit und Nutzung durchführbar sind, bedeutet die erforderliche Menge an Zusatzmaterial dass viel weniger elektrochemisches aktives Kathodenmaterial verfügbar ist, und dies kann in einigen Lithiumbatteriedesigns aufgrund der Volumeneinschränkungen kritisch sein.

[0015] Andere Batteriesysteme, die eine verbesserte Leitfähigkeit der Kathode benötigen und somit eine verbesserte Nutzung des aktiven Kathodenmaterials ($\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$), sind sekundäre Nickelbatterien, wie Ni/Cd, Ni/Zn und Ni/MH (Metallhydrid). Der Elektrolyt für das Nickelbatteriesystem ist für gewöhnlich Kaliumhydroxidlösung und das Trennelement zwischen der Anode und Kathode ist Polypropylenvlies. Zur Verstärkung der Kathodenleitfähigkeit wird Graphit zugegeben, aber dieses Material hält nicht lange und wird allmählich zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Zusätzlich zu der Zersetzung des Graphits findet eine allmähliche Ansammlung von Karbonationen statt, die die Leitfähigkeit des Elektrolyten herabsetzt. Siehe die Besprechung von Nickelbatterien in "Maintenance Free Batteries" von Berndt.

[0016] Eine Natrium-Schwefel-Batterie umfasst geschmolzenen Schwefel oder geschmolzenes Natriumpolysulfid als Kathode, geschmolzenes Natrium als Anode, und einen nichtporösen Festelektrolyten, der aus Beta-Aluminiumoxid besteht, der nur Natriumionen hindurchgehen lässt. Der Schwefel oder das Natriumpolysulfid in der Kathode hat an sich eine schlechtere elektrische Leitfähigkeit. In der Technik wurde versucht, dieses Problem zu behandeln, indem leitfähige Fasern, wie Metallfaser oder Kohlenstofffaser, dem geschmolzenen Schwefel oder geschmolzenem Natriumpolysulfid zugesetzt wurden. Für allgemeine Informationen siehe US Patent Nummer 3,932,195 und 4,649,022. Diese Arten von Fasern sind jedoch in der elektrochemischen Umgebung einer Natrium-Schwefel-Batterie korrosionsanfällig. Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an Natrium-Schwefel-Batterien, die chemisch stabile, leitfähige Keramikmaterialien enthalten.

[0017] Eine andere Art von elektrische Energie erzeugender Vorrichtung, die in der Technik bekannt ist, ist die Brennstoffzelle, wie Säure-Brennstoffzellen, Carbonatschmelzen-Brennstoffzellen, Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen und Festoxid-Brennstoffzellen. Eine Brennstoffzelle ist eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Erzeugung von elektrischem Strom durch elektrochemische Reaktion eines Brennstoffs mit einem Oxidationsmittel. Insbesondere ist eine Brennstoffzelle eine galvanische Energie umwandelnde Vorrichtung, die einen Brennstoff, wie Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoff, und ein Oxidationsmittel, die an Elektroden katalytisch reagieren, umwandelt, um einen elektrischen Gleichstromausgang zu erzeugen. In einer Art von Brennstoffzelle definiert das Kathodenmaterial Durchlässe für das Oxidationsmittel und Anodenmaterial definiert Durchlässe für Brennstoff. Ein Elektrolyt trennt das Kathodenmaterial vom Anodenmaterial. Der Brennstoff und das Oxidationsmittel werden, für gewöhnlich als Gase, kontinuierlich durch die Zellendurchlässe zur Reaktion geleitet. Der wesentliche Unterschied zwischen einer Brennstoffzelle und einer Batterie ist, dass eine kontinuierliche Zufuhr von Brennstoff und Oxidationsmittel von außerhalb der Brennstoffzelle stattfindet. Brennstoffzellen erzeugen Spannungsausgänge, die weniger als ideal sind und mit zunehmender Last (Stromdichte) abnehmen. Solche verringerten Ausgänge sind teilweise auf die Ohmschen Verluste in der Brennstoffzelle zurückzuführen, einschließlich elektronischer Impedanzen durch die Elektroden, Kontakte und Stromkollektoren. Es besteht daher ein Bedarf an Brennstoffzellen, die verringerte Ohmsche Verluste aufweisen. Die Graphit-Stromkollektoren, die in Phosphorsäure-Brennstoffzellen und Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen verwendet werden, die Kathodenmetalloxide, wie Praseodymoxid, Indiumoxid, die in Festoxid-Brennstoffzellen verwendet werden, und die Nickeloxidkathode, die in Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle verwendet wird, sind Beispiele für einen Bedarf an leitfähigen Zusatzstoffen. Siehe allgemein, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", herausgegeben von Linden.

[0018] Mehrschichtige, oberflächenmontierte Keramik-Chip-Kondensatoren, die elektrische Energie speichern, werden weitgehend von der Elektronikindustrie auf Leiterplatten verwendet. Ein typischer mehrschichtiger, oberflächenmontierter Keramik-Chip-Kondensator besteht aus mehreren abwechselnden Schichten dielektrischer (Keramiken wie BaTiO_3) Elektroden (Metalle, wie Pd oder Pd-Ag). Die Endkappen der Anschlüsse des Kondensators sind für gewöhnlich metallisch (Ag/Pd) in Kombination mit einem leitfähigen Glas. Der Anschluss ist das Kontaktmittel zu den Innenelektroden des mehrschichtigen Keramik-Kondensators. Die Entwicklung anderer Elektroden, wie Nickel und Kupfer, zur Verringerung der Kosten und die Verwendung von kostengünstigen leitfähigen Zusatzstoffen zu dem Glas wird aktiv gesucht. Siehe allgemein, Sheppard (American Ceramic Society Bulletin, Band 72, Seiten 45–57, 1993) und Selcuker und Johnson (American Ceramic Society Bulletin, 72, Seiten 88–93, 1993).

[0019] Ein Ultrakondensator, manchmal als Superkondensator bezeichnet, ist ein Hybrid, das Leistungsele-

mente sowohl von Kondensatoren als auch Batterien umfasst. Verschiedene Arten von Ultrakondensatoren sind in "Ultracapacitors, Friendly Competitors and Helpmates for Batteries", A. F. Burke, Idaho National Engineer Laboratory, Februar 1994, dargestellt. Ein Problem, das mit einem Ultrakondensator verbunden ist, sind die hohen Herstellungskosten.

[0020] Sensoren, die in der Technik bekannt sind, erzeugen ein elektrisches Potenzial als Reaktion auf einen Reiz. Zum Beispiel erzeugen Gassensoren, wie Sauerstoffsensoren, ein elektrisches Potenzial aufgrund einer Wechselwirkung von Sauerstoff mit Material des Sensors. Ein Beispiel für einen Sauerstoffsensor ist jener, der von Takami (Ceramic Bulletin, 67, Seiten 1956–1960, 1988) beschrieben ist. In dieser Konstruktion ist das Sensormaterial, Titandioxid (TiO_2), auf ein Aluminiumoxid- (Al_2O_3)-Substrat aufgetragen, mit einzelnen Bleiverbindungen für das Substrat und die Titandioxidkomponenten. Die Entwicklung des stärker elektrisch leitfähigen Titandioxids zur Verbesserung der Sauerstoffsensorreaktion ist ein laufender Prozess. Ein anderer Sensor, für Feuchtigkeit, beruht auf der elektrischen Leitfähigkeit von porösen MgCr_2O_4 - TiO_2 -Keramiken und ist von Nitta et al. besprochen (J. American Ceramic Society, 63, Seiten 295–300, 1980). Zur Feuchtigkeitserfassung werden Leiter an beiden Seiten des porösen keramischen Plättchens angeordnet und der Sensor wird dann in den Luft-Feuchtigkeitsstrom für Widerstandsmessungen (Inverses der elektrischen Leitfähigkeit) gebracht. Der relative Feuchtigkeitswert wird dann mit dem gemessenen Widerstandswert in Zusammenhang gebracht. Bei dieser Konstruktion ist der Widerstandswert der porösen Keramik, so gering wie möglich, kritisch, da eine rasche Messungsreaktionszeit (Sekunden) erforderlich ist, die einem exakten Wert der relativen Feuchtigkeit zugeordnet werden kann.

[0021] Eine andere Art von elektrischer Vorrichtung, die in der Technik bekannt ist, ist eine bipolare Batterie. Eine solche Batterie umfasst für gewöhnlich ein Elektrodenpaar, das so konstruiert ist, dass aktive Kathoden- und Anodenmaterialien an gegenüberliegenden Seiten einer elektrisch leitfähigen Platte angeordnet sind, das heißt, einer bipolaren Platte. Die Zellen, die dieses Elektrodenpaar aufweisen, sind so aufgebaut, dass der Entladungspfad von Zelle zu Zelle vergleichsweise kürzer ist und über eine große Querschnittsfläche verteilt ist, wodurch ein geringerer Ohmscher Widerstand und verbesserte Leistungsfähigkeiten im Vergleich zu unipolaren Batterien, wie Autobatterien, bereitgestellt werden. Die bipolaren Elektroden sind in einer Mehrfachzellenbatterie gestapelt, so dass der Elektrolyt und die Trennelemente zwischen benachbarten bipolaren Platten liegen. Die Bleibatterien sind attraktive Kandidaten für eine bipolare Konstruktion wegen des hohen Leistungsvermögens, der bekannten Chemie, der ausgezeichneten Wärmeeigenschaften, des sicheren Betriebs und der weit verbreiteten Verwendung. Ferner versagen solche Bleibatterien mit bipolarer Konstruktion häufig aufgrund der Korrosion der elektrisch leitfähigen Platte bei Kontakt mit dem aktiven Material. Daher besteht ein Bedarf an bipolaren Batterien mit einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit, einem geringen Widerstand und verringertem Gewicht. Für allgemeine Informationen zu bipolaren Batterien siehe Bullock (J. Electrochemical Society, 142, S. 1726–1731, 1995 und US Patent Nr. 5,045,170) und US Patent Nr. 4,353,969.

[0022] Obwohl die Vorrichtungen nach dem Stand der Technik imstande sind, elektrische Energie zu erzeugen und zu speichern und als Sensoren für Sauerstoff und relative Feuchtigkeit zu dienen, besteht ein Bedarf an verbesserten Konstruktionsmaterialien zum Zwecke einer verringerten Korrosion, höheren Kapazität und/oder höheren elektrischen Leitfähigkeit, welche die Nachteile nach dem Stand der Technik beheben.

[0023] Zusätzlich zu den zuvor erwähnten Materialien, die in den obengenannten Anwendungen verwendet werden, gibt es mehrere US Patente, welche die elektrochemische Verwendung elektrisch leitfähiger Keramiken beschreiben, wie der Suboxide von Titan, die aus der Reduktion von Titandioxid in Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid reduzierenden Gasen bei hohen Temperaturen (1.000°C oder mehr) gebildet werden. Zum Beispiel bespricht US Patent Nr. 5,126,218 die Verwendung von TiO_x (wobei $x = 1,55$ bis $1,95$) als Trägerstruktur (Gitter, Wände, Leiterstift-Trennelemente), als leitfähige Farbe auf Batterieelektroden und als Pulver in einer Platte für die Bleibatterie. Eine ähnliche Besprechung findet sich in U.S. Patent Nr. 4,422,917, das lehrt, dass eine elektrochemische Zellelektrode am Besten aus einem Grundmaterial hergestellt ist, bei dem das x von TiO_x von $1,67$ bis $1,85$, $1,7$ bis $1,8$, $1,67$ bis $1,8$ und $1,67$ bis $1,9$ variiert.

[0024] Die genannten Elektrodenmaterialien sind für elektrokatalytisch aktive Oberflächen geeignet, wenn sie Material von den Metallen der Platingruppe, Metalllegierungen der Platingruppe, Metalloxide der Platingruppe, Blei und Bleioxid enthalten. Die Elektroden sind auch für die Metallplattierung, elektrolytische Metallgewinnung, den kathodischen Schutz, bipolare Elektroden für Chlorzellen, Fliesenkonstruktion und elektrochemische Synthese anorganischer und organischer Verbindungen geeignet.

[0025] Oxide von Titan sind in US Patent Nr. 5,173,215 besprochen, das lehrt, dass die idealen Formen für die Magnell-Phasen ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, wobei n 4 oder größer ist) Partikel mit einem Durchmesser von etwa einem Mi-

krometer (1 Mikrometer (μm) ist 10^{-6} Meter (m)) oder mehr und einer Oberfläche von $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ oder weniger sind.

[0026] US Patent Nr. 5,281,496 beschreibt die Verwendung der Verbindungen der Magnell-Phase in Pulverform zur Verwendung in elektrochemischen Zellen. Die Verwendung von Pulver ist nur für die Elektrodenstruktur gedacht.

[0027] US Patent Nr. 4,931,213 bespricht ein Pulver, das die leitfähigen Magnell-Phase-Suboxide von Titan und ein Metall, wie Kupfer, Nickel, Platin, Chrom, Tantal, Zink, Magnesium, Ruthenium, Iridium, Niob oder Vanadium oder eine Mischung von zwei oder mehr dieser Metalle enthält.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0028] Die Erfindung ist auf die Lösung der Probleme nach dem Stand der Technik gerichtet, indem elektrochemische Vorrichtungen, wie Batterien, Brennstoffzellen, Kondensatoren, Sensoren und andere elektrochemische Vorrichtungen wie folgt verbessert werden; (1) in Batterien zum Beispiel gibt es eine verbesserte Entladungsrate, erhöhte Nutzung des elektrochemisch aktiven Materials, verbesserte Ladungseffizienz, verringerte elektrische Energie während der Bildung elektrochemisch aktiver Materialien und verringerten elektrischen Widerstand der elektrochemisch aktiven Materialmatrix; (2) in Brennstoffzellen zum Beispiel gibt es einen verringerten elektrischen Widerstand der Stromkollektoren und Kathodenmaterialien, wie auch eine erhöhte elektrische chemische Effizienz der Reaktionspartner; (3) in Kondensatoren zum Beispiel gibt es eine Entwicklung von Elektroden und leitfähigem Glas, die nicht so teuer sind; (4) in Sensoren gibt es eine Entwicklung von weniger widerstandsfähigem Titandioxid für Sauerstoffsensoren und weniger widerstandsfähiger binärer Verbindungen, die Titandioxid enthalten, für Sensoren für die relative Feuchtigkeit; und (5) in anderen elektrochemischen Vorrichtungen gibt es zum Beispiel die Entwicklung korrosionsbeständigerer und stromeffizienterer Elektroden zur Elektrolyse, Elektrosynthese.

[0029] Gemäß der Erfindung werden die genannten Probleme nach dem Stand der Technik durch eine elektrochemische Energievorrichtung mit mindestens einem Bestandteil gelöst, der darin befindliche leitfähige Keramikfasern aufweist, wobei die Fasern eine Länge von 10 bis 10.000 μm und ein Längen-Durchmesser-Verhältnis von 1 bis 20 aufweisen.

[0030] DATABASE WPI Section Ch, Week 199436 Derwent Publications Ltd., London, GB; Klasse A85, AN 1994-288402XP002140528 und JP 06 215631 A betrifft eine leitfähige Substanz in Faserform zur magnetischen Abschirmung, aber auch die Verwendung für leitfähige Pasta oder leitfähige Tinte wird erwähnt.

[0031] DATABASE WPI Section Ch, Week 199442 Derwent Publications Ltd., London, GB; Klasse A21, AN 1994-338404XP002140529 und JP 06 263918 A betrifft einen elektrleitfähigen Verbund, der für antistatisches Material, elektrische Strahlung absorbierendes Material und Heizelemente verwendet wird. Der Verbund umfasst einen leitfähigen Füllstoff, der Titandioxidfaserkristallbasismaterial, vorzugsweise gemischt mit einer Matrix, die Kunststoffe oder elektrisch isolierende Keramiken beinhaltet, umfasst.

[0032] EP-A-0,481,460 betrifft nadelförmige oder tafelförmige Titansuboxide, die Elektroleitfähigkeit oder antistatische Eigenschaften verleihen. Es lehrt, dass diese Fasern wie Oxide als Zusatzstoffe in Kunststoffen oder Gummi, als Pigmente in Farbe und als Verstärkung für Harze verwendet werden können.

[0033] Die leitfähigen Keramikfasern können in anderen Ausführungsformen der Erfindung durch andere leitfähige Keramikmaterialien wie Pulver oder Chips ersetzt werden.

[0034] Wie hierin verwendet, umfassen leitfähige Keramikmaterialien leitfähige keramische Zusammensetzungen, wie Feststoffe, Plaques, Schichten (massiv und porös), Fasern, Pulver, Chips und Substrate (Gitter, Elektroden, Stromkollektoren, Trennelemente, Schaum, Wabenstrukturen, komplexe Formen zur Verwendung in Bestandteilen wie Gittern, die durch bekannte Verfahren, wie Weben, Wirken, Flechten, Filzen Formen zu papierartigen Materialien, Extrusion, Foliengießen oder Schlickergießen hergestellt werden), die aus leitfähigen keramischen Zusammensetzungen mit Metall enthaltenden Zusatzstoffen und darauf befindlichen Metallbeschichtungen hergestellt werden, oder die aus nichtleitfähigen keramischen Zusammensetzungen mit Metall enthaltenden Zusatzstoffen und darauf dispergierten Metallbeschichtungen hergestellt werden.

[0035] Die elektrisch leitfähigen Keramikmaterialien zur Verwendung in der Erfindung, sind in der Form von Fasern, Pulvern, Chips oder Substraten, inert, leichtgewichtig, mit einer großen Oberfläche pro Gewichtsein-

heit, haben eine geeignete elektrische Leitfähigkeit, wie auch hohe Korrosionsbeständigkeit. Für gewöhnlich haben die elektrisch leitfähigen keramischen Fasern, Pulver, Chips oder Substrate eine elektrische Leitfähigkeit von $0,1 \text{ (Ohm-cm)}^{-1}$ oder mehr.

[0036] Elektrisch leitfähige keramische Fasern, Pulver, Chips oder Substrate, die in der Erfindung zweckdienlich sind, umfassen eine elektrisch leitfähige oder nicht elektrisch leitfähige Keramikmatrix, vorzugsweise mit einem Metall enthaltenden Zusatzstoff und/oder einer Metallbeschichtung. Keramikmatrixmaterialien, die verwendet werden können, umfassen die Oxide der Metalle Titan und Vanadium und die Oxide von Zirkon und Aluminium. Die reduzierten Oxide von Titan und Vanadium haben ein gewisses Maß an intrinsischer elektrischer Leitfähigkeit und die Oxide von Zirkon und Aluminium sind intrinsisch Isolatoren. Alle genannten keramischen Oxide haben verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften und diese Materialien decken einen großen Anwendungsbereich ab. Bei jedem der keramischen Metalloxide kann die elektrische Leitfähigkeit durch das Hinzufügen einer Plattierung oder Beschichtung oder Abscheidung von einem oder einer Mischung aus metallischen d-Block Übergangselementen (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au), Lanthaniden (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu) und/oder durch das Hinzufügen einer Plattierung oder Beschichtung oder Abscheidung von einem oder einer Mischung aus ausgewählten Hauptgruppenelementen (B, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) und/oder den Oxiden, Halogeniden, Carbiden, Nitriden und Boriden der oben genannten Elemente erhöht werden. Chemische Reduktionsprozesse für die ausgewählten Mischungen verringern die Keramik auf ihre endgültige elektrisch leitfähige Form. Ebenso können chemische Oxidationsprozesse zur Bildung von überstöchiometrischem Titanoxid verwendet werden, in dem das atomare Sauerstoff/Titan-Verhältnis etwas über 2 ist.

[0037] Die elektrisch leitfähigen keramischen Materialien, Fasern, Pulver, Chips oder Substrate, die in dieser Erfindung erwähnt sind, können zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit verwendet werden und somit der Nutzung der elektrochemisch aktiven Materialien in einer Kathode für die folgenden primären und sekundären Batteriesysteme: Lithiumbatterien, Zinkluftbatterien, Aluminiumluftbatterien, alkalische Batterien, Leclanché-Batterien, Nickelbatterien, Bleibatterien und Natrium-Schwefel. Das elektrisch leitfähige Keramiksubstrat, wie in dieser Erfindung erwähnt, wäre für Brennstoffzellenelektroden und Stromkollektoren und bipolare Plattenbatterien geeignet. Zusätzlich wären die elektrisch leitfähigen keramischen Materialien, Fasern, Pulver, Chips oder Substrate gemäß dieser Erfindung für Sauerstoff- und Feuchtigkeitssensoren wie auch für mehrschichtige Chip-Kondensatoren und Ultrakondensatoren geeignet. Die Elektrode, die durch diese Erfindung hergestellt wird, kann auch als Anode oder Kathode, was immer zutreffend ist, in elektrochemischen Vorrichtungen nützlich sein, die Batterien umfassen, und in einer elektrolytischen Zelle, die Ozon, Chlorgas oder Natrium erzeugt, Metalle aus Abwasser gewinnt und Metalle durch Elektrolyse reinigt.

[0038] Die elektrisch leitfähigen keramischen Materialien, Fasern, Pulver, Chips oder Substrate hierin bieten eine bessere Batterieentladungs- und -ladungsleistung, Batteriezykluszahl, Batterieladungserhaltung, Batteriegewichtsverringerung, tiefe Batterieentladungserholung, wie auch Batteriestrukturvibration und Stoßfestigkeit. Batterien, wie Bleibatterien, die elektrisch leitfähige keramische Materialien, Fasern, Pulver, Chips und/oder Substrate enthalten, könnten während der Bildung weniger elektrische Energie benötigen. Brennstoffzellen, die elektrisch leitfähige keramische Materialien, Fasern, Pulver, Chips und/oder Substrate für den Stromkollektor und die Elektroden verwenden, können wegen der höheren Korrosionsbeständigkeit und verstärkten Leistung aufgrund der besseren elektrischen Leitfähigkeit eine längere Betriebszeit aufweisen. Die Verwendung der elektrisch leitfähigen keramischen Materialien, Fasern, Pulver, Chips und Substrate dieser Erfindung können eine Herstellung bei geringen Kosten, eine bessere elektrische Widerstandsleistung in Sauerstoff- und Feuchtigkeitssensoren, mehrschichtigen Chip-Kondensatoren und Ultrakondensatoren bedeuten.

[0039] Andere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden offensichtlicher, wenn die Erfindung anhand der folgenden Beschreibung verständlicher wird.

AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

[0040] Gemäß der Erfindung werden elektrisch leitfähige keramische Materialien, Fasern, Pulver, Chips und Substrate entweder Bestandteilen zugegeben oder zur Konstruktion von Bestandteilen für elektrochemische Vorrichtungen, wie Batterien, Brennstoffzellen, Kondensatoren und andere elektrochemische Vorrichtungen verwendet. Die Art des verwendeten leitfähigen Keramikmaterials hängt von der Art der chemischen Umgebung, dem Elektropotenzial und der elektrochemischen Umgebung ab, der oder dem das leitfähige Keramikmaterial ausgesetzt wird.

Bevorzugte Keramikmaterialien

[0041] Die bevorzugten Ausgangsmaterialien für elektrisch leitfähige Suboxidtitankeramiken gemäß dieser Erfindung sind folgende: TiO_2 (vorzugsweise Rutil), Ti, Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Metall (Chrom, Kupfer, Nickel, Platin, Tantal, Zink, Magnesium, Ruthenium, Iridium, Niob und Vanadium oder eine Mischung von zwei oder mehr dieser Metalle), enthaltend eingelagertes Grafit, Grafit und Kohlenstoff. Ebenso möglich ist die Zugabe von einzelnen oder einer Mischung von d-Block Übergangselementen (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au), Lanthaniden (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu) und/oder die Zugabe von einem oder einer Mischung aus ausgewählten Hauptgruppenelementen (B, Al, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) und/oder der Oxide, Halogenide, Carbide, Nitride und Boride der oben genannten Elemente. Alle verwendeten Materialien sollten einen Reinheitswert haben, der schädliche Substanzen für diesen Prozess wie auch für die geplante Verwendung ausschließt.

[0042] Die bevorzugten Ausgangsmaterialien für elektrisch leitfähige Suboxidvanadiumkeramiken gemäß dieser Erfindung sind folgende: V_2O_5 , V_2O_3 , V, Metall (Chrom, Kupfer, Nickel, Platin, Tantal, Zink, Magnesium, Ruthenium, Iridium, Niob oder Vanadium oder eine Mischung von zwei oder mehr der oben genannte Metalle), enthaltend eingelagertes Grafit, Grafit und Kohlenstoff. Ebenso möglich ist die Zugabe von einzelnen oder einer Mischung von d-Block Übergangselementen (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au), Lanthaniden (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu) und/oder die Zugabe von einem oder einer Mischung aus ausgewählten Hauptgruppenelementen (B, Al, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) und/oder der Oxide, Halogenide, Carbide, Nitride und Boride der oben genannten Elemente. Alle verwendeten Materialien sollten einen Reinheitswert haben, der schädliche Substanzen für diesen Prozess wie auch für die geplante Verwendung ausschließt.

[0043] Die Lehren von US Patent Nr. 4,422,917 besagen, dass die leitfähigen Materialien der Wahl für die Suboxide von Titan im Wesentlichen aus Ti_4O_7 und Ti_5O_9 bestehen sollten, um die Leitfähigkeit zu maximieren. Dieses Konzept wurde durch die Lehren von US Patent Nr. 5,173,215 noch erweitert, die besagen, dass es richtiger ist, von den geeigneten leitfähigen Suboxiden von Titan als Magnell-Phase mit der allgemeinen Formel $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ zu sprechen, wobei $n = 4$ oder größer ist. TiO wird in keinem Patent wegen der nachgesagten Instabilität und der weniger als wünschenswerten Beständigkeit gegenüber einem chemischen Angriff als wichtiger Bestandteil angesehen. Für die Suboxide von Titan wurde für Ti_4O_7 ein Leitfähigkeitswert von $1585 (\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ gemessen, für Ti_5O_9 wurde ein elektrischer Leitfähigkeitswert von $553 (\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ gemessen und die elektrische Leitfähigkeit von TiO wurde mit $3060 (\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ gemessen. Dieser TiO -Wert ist annähernd das Doppelte jenes der Magnell-Phase Ti_4O_7 . Bei dieser Erfindung wird TiO als wichtiger Bestandteil der gesamten elektrischen Leitfähigkeit angesehen. Durch wohlüberlegte Wahl der Suboxidtitan-Reduktionsverfahrensbedingungen zur Bildung einer gut definierten TiO -Struktur und mit den oben genannten Metallverbindungsstoffen zu den Ausgangsmaterialien für die Titanoxide tritt ein Synergieeffekt während der Verarbeitung ein und führt zu einer stabilen und chemisch beständigen TiO -Struktur in der Keramikmatrix der Suboxide von Titan. Abgesehen davon lehren die '917 und '215 Patent keine Peroxide von Titan (überstöchiometrisches " TiO_2 "), in welchen das atomare Sauerstoff/Titan-Verhältnis leicht über 2 ist.

[0044] Eine bevorzugte Zusammensetzung von Substanzen für die elektrisch leitfähigen keramischen Materialien, Fasern, Pulver, Chips und Substrate der Suboxide von Titan mit Zusatzstoffen ist wie folgt:

Bestandteil	Massenanteil (%)
$\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, wobei $n = 4$ oder größer ist	80 – 90
TiO	0-10
Ti_2O_3 und Ti_3O_5	>>>1
M-Oxide und/oder -Boride und/oder -Carbide	0 – 10

und/oder Nitride und/oder freies Metall, wobei die Summe der oben genannten Prozentsätze kleiner oder gleich 100% ist, und wobei $M = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te}$.

[0045] Eine andere Zusammensetzung von Substanzen für die elektrisch leitfähigen keramischen Materialien, Fasern, Pulver, Chips und Substrate der Suboxide von Titan, wenn keine Metallverbindungsstoffe verwendet werden, und wenn die Ausgangsmaterialien nur TiO_2 (vorzugsweise Rutil) und Metall enthaltendes,

eingelagertes Grafit sind, ist:

Bestandteil	Massenanteil (%)
Ti_nO_{2n-1} , wobei $n=4$ oder größer ist	90 – 100
M-Oxide und/oder freies Metall wobei $M = Cr, Cu, Ni, Pt, Ta, Zn, Mg, Ru, Ir, Nb, V$	0-10

[0046] Eine bevorzugte Zusammensetzung von Substanzen für die elektrisch leitfähigen keramischen Materialien, Fasern, Pulver, Chips und Substrate der Suboxide von Vanadium mit Zusatzstoffen ist folgende:

Bestandteil	Massenanteil (%)
VO_x ($x=1$ bis 2,5)	50 – 90
M-Oxide und/oder -Boride und/oder -Carbide und/oder -Nitride und/oder freies Metall	10 – 50

wobei die Summe der oben genannten Prozentsätze kleiner oder gleich 100% ist, und wobei $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te$.

[0047] Eine andere Zusammensetzung von Substanzen für die elektrisch leitfähigen keramischen Materialien, Fasern, Pulver, Chips und Substrate der Suboxide von Vanadium, wenn keine Metallverbindungs-zusatzstoffe verwendet werden, und wenn die Ausgangsmaterialien nur V_2O_3 und Metall enthaltendes, eingelagertes Grafit sind, ist:

Bestandteil	Massenanteil (%)
VO_x ($x=1$ bis 2,5)	90 – 100
M-Oxide und/oder freies Metall wobei $M = Cr, Cu, Ni, Pt, Ta, Zn, Mg, Ru, Ir, Nb, V$, entweder einzeln oder als Mischungen	0-10

[0048] Für elektrisch leitfähige Keramiken, die durch Plattieren, Beschichten und Abscheiden von Metallen und/oder leitfähiger Keramik hergestellt werden, ist die Zusammensetzung von Substanzen wie folgt:

Bestandteil	Massenanteil (%)
Al_2O_3	85 – 90
M-Oxide und/oder freies Metall	5 – 15

wobei $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, In, Ti, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Te$, entweder einzeln oder in Mischungen.

Bestandteil	Massenanteil (%)
ZrO_2	85 – 95
M-Oxide und/oder freies Metall	5 – 15

wobei $M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te$, entweder einzeln oder in Mischungen.

Bestandteil	Massenanteil (%)
Al ₂ O ₃	40 – 48
ZrO ₂	40 – 48
M-Oxide und/oder freies Metall	4 – 20

wobei M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, entweder einzeln oder in Mischungen.

[0049] Beispiele für Anwendungen, in welchen die leitfähigen Keramikmaterialien der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind folgende: (1) die Verwendung von Fasern, Pulver oder Chips in den aktiven Kathodenmaterialien der Blei-, Lithium-, Nickel-, Zn- und Metallluftbatterien; (2) die Verwendung von Fasern, Pulver oder Chips zur Herstellung von Substraten zur Verwendung als Stromkollektoren und Elektroden, und die Verwendung von Fasern, Pulver und Chips in Elektroden für Brennstoffzellen; (3) die Verwendung von Fasern, Pulver oder Chips zur Herstellung von Substraten zur Verwendung als Elektroden zur Elektrosynthese, für den kathodischen Schutz, zur Elektrokatalyse, Elektrolyse und Metallwiedergewinnung; (4) die Verwendung von Fasern, Pulver und Chips zur Herstellung von Substraten, die als bipolare Elektrodenkonstruktion für Bleibatterien dienen können; (5) die Verwendung von Fasern, Pulvern und Chips zur Herstellung von Substraten zur Verwendung als Elektroden, und die Verwendung von Fasern und Pulver in Glas für Kondensatoren; (6) die Verwendung von Fasern, Pulvern, Chips zur Herstellung eines Substrates, das als Elektrode in Sensoren dienen kann. Falls gewünscht, können die Elektroden, die durch diese Erfindung hergestellt werden, mit Metallen plattiert, beschichtet oder abgeschieden werden, um ihre elektrochemischen Eigenschaften zu verbessern.

Bildung geformter Materialien

[0050] Elektrisch leitfähige keramische Materialien und Fasern können aus den Oxiden von Titan- oder Vanadiummaterial gebildet werden, die Metall enthaltende Zusatzstoffe und darin dispergierte "in situ" Reduktionsmittel aufweisen können oder nicht. Das Formen kann entweder an elektrisch leitfähigen oder elektrisch nicht leitfähigen Materialien erfolgen. Im letztgenannten Fall erfolgt die Aktivierung des Oxids in einen leitfähigen Zustand an dem geformten Material. Für Titan- oder Vanadiummaterialien kann diese Aktivierung durch chemische Reduktion erfolgen. Normalerweise werden nicht leitfähige Oxide, wie Al₂O₃ oder ZrO₂ durch Plattieren leitfähiger Materialien leitfähig gemacht, wie in der Folge besprochen wird. In der Folge werden verschiedene mögliche Formen besprochen.

Fasern

[0051] Dieser Keramikmatrizen werden durch bekannte Faserherstellungsprozesse zu Fasern gemacht, wie das viskose Suspensionsspinnverfahren (Cass, Ceramic Bulletin, Band 70, Seiten 424–429, 1991) mit und ohne Metall enthaltendes, eingelagertes Graphit, oder durch das Sol-Gel-Verfahren (Klein, Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes, Noyes Publications, Seiten 154–161) und/oder durch das Schlamm- oder Lösungsextrusionsverfahren (Schwartz, Handbook of Structural Ceramics, Seite 4.55, 1992). Die Verfahren zur Herstellung von Probenschlamm oder Schlicker, zum Recken oder Extrudieren von Material wie auch die angemessene Trocknung zur Entfernung von Wasser, Erwärmung zum Ausbrennen organischer Substanzen, und das Sintern sind in diesen Artikeln ausführlich besprochen. Nach dem Sintervorgang bei 1.000 bis 2.000°C werden diese keramischen Fasermaterialien durch Reduktion in einem Ofen bei 1.000 bis 2.000°C elektrisch leitfähig gemacht, wobei die Atmosphäre entweder Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder eine Mischung dieser Gase ist. Zusätzlich finden abhängig von den Metall enthaltenden Zusatzstoffen in der Ausgangskeramikmatrix "in situ" Reduktions- oder Zersetzungsprozesse während der Trocknungs-, Erwärmungs-, Sinter- und Reduktionszyklen statt, wobei "in situ" Reduktionsmaterialien wie Kohlenstoff, Metall enthaltendes, eingelagertes Graphit, Graphit und Metallpulver, die entweder einzeln oder als Mischungen in die Keramikmatrix eingearbeitet werden, verwendet werden. Sobald das Reduktionsverfahren beendet ist, werden die Fasern in einer trockenen Atmosphäre gekühlt und bis zur Verwendung gelagert. An diesem Punkt sind die elektrisch leitfähigen Keramikfasern nun gebrauchsfertig. Alle anfänglichen Ausgangsmaterialien liegen in Pulverform vor und die Pulver der Keramikmatrix werden gemischt, um eine homogene Mischung von Materialien zu erhalten, bevor der Schlamm oder Schlicker vor dem Faserherstellungsverfahren hergestellt wird. Für eine bessere Reaktionsfähigkeit der Keramikmatrix ist bevorzugt, dass die Partikelgröße der Pulver im Bereich von 40 bis 150 Mikrometer liegt. Vorzugsweise haben die elektrisch leitfähigen Keramikfa-

sein ein Aspektverhältnis von mehr als 1 und einen elektrischen Leitfähigkeitswert von $0,1 \text{ (Ohm-cm)}^{-1}$ oder mehr.

[0052] Nicht elektrisch leitfähige Keramikfasern werden aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Zirkondioxid (ZrO_2) oder Zirkondioxid-Aluminiumoxid-Material ohne Metall enthaltende Zusatzstoffe oder "in situ" Reduktionsmittel gebildet. Diese Keramikmatrizen werden dann durch das zuvor erwähnte viskose Suspensionsspinnverfahren oder durch das Sol-Gel-Verfahren und/oder durch das Schlamm- oder Lösungsverfahren zu Fasern gebildet. Die Herstellung von Probenschlamm oder Schlicker, das Recken oder Extrudieren von Material wie auch die angemessene Trocknung zur Entfernung von Wasser, Erwärmung zum Ausbrennen organischer Substanzen, das Sintern und die Lagerungsbedingungen sind dieselben wie für die elektrisch leitfähigen Keramikmatrizen besprochen wurden. Alle anfänglichen Ausgangsmaterialien liegen in Pulverform vor und die Pulver der Keramikmatrix werden gemischt, um eine homogene Mischung von Materialien zu erhalten, bevor der Schlamm oder Schlicker vor dem Faserherstellungsverfahren hergestellt wird. Es ist bevorzugt, dass die Partikelgröße der Ausgangspulver im Bereich von 40 bis 150 Mikrometer liegt. Die derart erhaltenen Keramikfasern werden als Isolatoren oder nicht elektrisch leitfähig angesehen.

Einzelheiten zum Spinnen und Sintern zur Herstellung von Fasern

[0053] Bei der Bildung der leitfähigen Keramikfasern durch Lösungsspinnen und Sintern wird eine Suspension von Partikeln aus Keramikmaterial in einer Lösung aus einem zerstörbaren Träger, gelöst in einem Lösemittel hergestellt. Die Fasern werden dann nass oder trocken aus der Suspension gesponnen, getrocknet und gebrannt, um den Träger auszutreiben und die Faser zu sintern. Vorzugsweise ist die Partikelgröße 5 Mikrometer oder weniger, und ein Polyvinylalkohol/Wasser-System kann als Träger/Lösemittel verwendet werden.

[0054] Nachdem die oben genannten Bestandteile bei einem bestimmten Zusammensetzungsverhältnis gemischt wurden, das für das gewünschte Keramikmaterial charakteristisch ist, wird die erhaltene Mischung in einer Polymerverbindungslösung dispergiert oder gelöst. Somit wird eine Spinnlösung erhalten. Wahlweise kann die oben genannte Mischung bei erhöhter Temperatur, wie 900 bis 1.100° , etwa 1 bis 5 Stunden geröstet werden, bevor sie in der die Polymerverbindung enthaltenden Lösung dispergiert oder gelöst wird.

[0055] Beispiele für Polymerverbindungen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen Polyacrylonitril, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyester, Polyvinylalkoholpolymere ("PVA"), Zellulosederivate (z. B. Methylzellulose, Hydroxyethylzellulose, Hydroxyethylmethylzellulose, usw.), Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Polyethylenglycol usw..

[0056] Im Allgemeinen kann der Verseifungsgrad des oben genannten PVA-Polymers 70 bis 100 Mol-%, insbesondere 85 bis 100 Mol-%, ganz besonders 95 bis 100 Mol-% betragen. Der Grad der Polymerisation des Polymers kann 500 bis 20.000, vorzugsweise 1.000 bis 15.000 betragen.

[0057] Polyvinylalkoholpolymere, die verwendet werden können, umfassen normalen unmodifizierten Polyvinylalkohol wie auch modifizierte Polyvinylalkohole, die auch verwendet werden können. Als modifizierte Polyvinylalkohole kann ein verseiftes Copolymer von Vinylacetat und einem copolymerisierbaren Comonomer verwendet werden. Beispiele für diese Comonomere umfassen Vinylester, wie Vinylpropionat, Vinylstearat, Vinylbenzoat, Vinyl gesättigte, verzweigte Fettsäuresalze usw., ungesättigte Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, usw., und ihre Alkylester, ungesättigte Polycarbonsäuren, wie Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarinsäure, Itaconsäure, usw., und ihre Teilester oder Gesamtester, Acrylonitril, Methacrylonitril, Acrylamid, Methacrylamid, Olefinsulfonsäuren, wie Ethylensulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methacrylsulfonsäure, usw. und ihre Salze, α -Olefine, wie Ethylen, Propylen, Buten, α -Octen, α -Dodecen, α -Octadecen, usw., Vinylether, Silan enthaltende Monomere usw.. Die Konzentrationen der oben genannten Monomere in Bezug auf das Copolymer können weniger als 20 Mol-% sein.

[0058] Als andere modifizierte Polyvinylalkohole können Produkte verwendet werden, die durch Modifizieren eines Vinylacetat-Homopolymers erhalten werden, oder es kann das oben genannte verseifte Copolymer verwendet werden. Beispiele für modifizierende Reaktionen umfassen Acetylierung, Urethanierung, Phosphorsäureveresterung, Schwefelsäureveresterung, Sulfonsäureveresterung usw..

[0059] Eine nützliche Spinnlösung zur Bildung von Fasern zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann durch Dispergieren oder Auflösen eines Keramikmaterials oder einer Substanz, die durch Wärmebehandlung (vorzugsweise einer Faser) in der oben genannten Polymerverbindungslösung zu einem leitfähigen Keramikmaterial umgewandelt werden kann, erhalten werden.

[0060] Als Lösemittel der Polymerverbindungslösung können Wasser oder andere Lösemittel, die Polymerverbindungen löslich machen können, verwendet werden.

[0061] Beispiele für Lösemittel, die nicht Wasser sind, umfassen Alkohole, Ketone, Ether, aromatische Verbindungen, Amide, Amine, Sulfone usw.. Diese Lösemittel können mit Wasser bei bestimmten Verhältnissen gemischt werden.

[0062] Polyvinylalkoholpolymere können als Polymerverbindung verwendet werden. Die Lösemittel, wie Wasser, Dimethylsulfoxid, Glycerin, Ethylenglycol, Diethylenglycol, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid und ihre Mischungen, können in vorteilhafter Weise verwendet werden.

[0063] In der vorliegenden Erfindung kann Trockenspinnen zur Herstellung von Fasern zur Verwendung in der beanspruchten Erfindung eingesetzt werden. Wie in der Technik bekannt ist, beinhaltet das Trockenspinnen ein Spinnen einer Lösung, die in Luft oder ein anderes Gas von einer Düse oder in einem düsenfreien Zustand gereckt wird. Die Spinnverstreckung ist für gewöhnlich 0,1 bis 2,0. Anschließend wird die erhaltene Vorläuferfaser wärmebehandelt. Die Vorläuferfaser kann vor der Wärmebehandlung gedehnt werden. In einer typischen Wärmebehandlung wird die Faser mehrere Minuten bis mehrere Stunden in einer gewünschten Atmosphäre gebacken, um einen gewünschten Wert der Leitfähigkeit in der Faser zu erreichen. Dann wird die Faser gekühlt.

[0064] Es gibt keine besonderen Einschränkungen hinsichtlich des Durchmessers der erhaltenen leitfähigen Faser. Für gewöhnlich ist der Durchmesser etwa 200 µm oder weniger, vorzugsweise 100 µm oder weniger, insbesondere 50 µm oder weniger, ganz besonders 20 µm oder weniger. Es gibt keine besonderen Einschränkungen hinsichtlich der unteren Grenze.

[0065] In der oben genannten Spinnlösung ist das Gewichtsverhältnis der Polymerverbindung in Bezug auf das leitfähige Keramikmaterial oder die Substanz, die durch Wärmebehandlung in leitfähiges Keramikmaterial umgewandelt werden kann, etwa 15% Massenanteil oder weniger und 3% Massenanteil oder mehr, vorzugsweise 10% Massenanteil oder weniger beziehungsweise 3% Massenanteil oder mehr.

[0066] Wenn die oben genannte Spinnlösung hergestellt wird, kann auch ein Dispergiermittel für das leitfähige Keramikmaterial oder die Substanz, die durch Wärmebehandlung in leitfähiges Keramikmaterial umgewandelt werden kann, verwendet werden. Zu Beispielen für Dispergiermittel zählen anionische Emulgatoren, nichtionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen (10) Oxytylphenylether und Natriumdodecylsulfat. Ferner können Polyacrylsäure und ihre Salze, Polystyrol, neutralisierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymer und andere Polymerdispersionsstabilisatoren verwendet werden.

[0067] Es gibt keine besonderen Einschränkungen hinsichtlich des Gesamtfeststoffgehalts der oben genannten Spinnlösung. Allgemein gesagt jedoch hat der Feststoffgehalt einen Massenanteil von etwa 20 bis 70%. Nachdem die Spinnlösung trockengesponnen wurde, wird sie getrocknet. Somit wird eine Endlosvorläuferfaser erhalten.

[0068] Das Sintern von Mischungen aus Keramikpulver, wahlweise mit Metallen, kann auch zur Herstellung leitfähiger Keramikfasern verwendet werden. In der Herstellung von leitfähigen Keramikmaterialien durch Sintern werden das Keramikmatrixmaterial und die Metallzusatzstoffe mit einem Bindemittel kombiniert und einer erhöhten Temperatur in einer ausgewählten Atmosphäre ausgesetzt. Die besonderen Temperaturen und die Atmosphäre hängen von der zu sinternden Zusammensetzung ab. Siehe zum Beispiel US Patent 4,931,213, das sich auf das Sintern von unterstöchiometrischem TiO_2 mit darin befindlichem Cu bezieht. Metall enthaltende Zusatzstoffe, die in die Keramikmatrix durch Sintern eingearbeitet werden können, haben einen relativ hohen Schmelzpunkt und einen geringen Dampfdruck um den Verlust des Metall enthaltenden Zusatzstoffes zu minimieren. Metalle, die in Keramikmatrizen enthalten sein können, um das leitfähige Keramikmaterial zur Verwendung in der Erfindung bereitzustellen, umfassen Cu, Ni, Co, Ag, Pt, Ta, Zn, Mg, Ru, Ir, Nb, V, Sn, SnO , SnO_2 , Pb und Legierungen davon, wie auch andere Metalle, die in dem elektrochemischen System der Vorrichtung stabil sind. Zum Beispiel können leitfähige Keramikfasern, die aus einer nichtstöchiometrischen TiO_2 -Matrix, wie T_4O_7 - und/oder Ti_5O_9 -Matrix mit darin befindlichem Cu gebildet sind, verwendet werden.

Beschichten von Fasern

[0069] Die leitfähigen Keramikfasern, die in der Erfindung verwendet werden, können mit einem Metall, wie Cu, Ni, Co, Ag, Pt, Ta, Zn, Mg, Ru, Ir, Nb, V, W, Sn, SnO , SnO_2 , Pb und auch Legierungen davon beschichtet

werden. Die Wahl der Metallbeschichtung auf den leitfähigen keramischen Materialien und Fasern hängt von dem aktiven Material und/oder dem Bestandteil ab, in dem die beschichteten leitfähigen Keramikfasern verwendet werden. Zum Beispiel umfassen in Bleibatterien besonders nützliche Beschichtungen Sn-Pb-Legierungen, wobei Sn bis zu 90% ausmacht und der Rest Pb ist, in Dicken von etwa 2,54 bis 25,4 μm (0,1–1,0 mil) auf einem leitfähigen Keramikfasermaterial aus entweder T_4O_7 und/oder Ti_5O_9 .

[0070] In alkalischen Batterien, wie NiCd, NiMH, Ni-Fe, Ni-Zn und MnO_2 -Zn, umfassen besonders nützliche Metallbeschichtungen Ni, Ag und Cu in Dicken von etwa 2,54 bis 25,4 μm (0,1–1,0 mil) auf einer leitfähigen Keramikfasermatrix aus unterstöchiometrischem TiO_2 , wie T_4O_7 und/oder Ti_5O_9 , mit darin eingelagertem Cu.

[0071] In Li-Batterien, wie Li- MnO_2 , umfassen besonders nützliche Beschichtungen Ni, Ag, Cu, Li und SnO_2 in Dicken von etwa 0,1–1,0 mil auf einer leitfähigen Keramikfasermatrix aus unterstöchiometrischem TiO_2 , wie T_4O_7 und/oder Ti_5O_9 .

[0072] In Ni-Batterien, wie NiCd und NiMH, umfassen besonders nützliche Metallbeschichtungen Co, Ni, Ni-Co-Legierungen auf einer Keramikmatrix aus T_4O_7 und/oder Ti_5O_9 , die jeweils wahlweise Cu enthalten können. In Sensoren, wie Gassensoren, umfassen besonders nützliche Beschichtungen SnO_2 auf zum Beispiel einer T_4O_7 - und/oder Ti_5O_9 -Keramikmatrix, die jeweils wahlweise Cu enthalten können.

[0073] In Kondensatoren, wie TiO_2 auf T_4O_7 und/oder Ti_5O_9 , Kohlenstoff oder Grafit auf T_4O_7 und/oder Ti_5O_9 , umfassen besonders nützliche Beschichtungen Cu auf einer Keramikmatrix von T_4O_7 und/oder Ti_5O_9 .

[0074] Die besondere Wahl des leitfähigen Keramikmatrixmaterials und des Metall enthaltenden Zusatzstoffes darin, wie auch der Zusammensetzung der Metallbeschichtung darauf, kann vom Fachmann entsprechend dem besonderen elektrochemischen System der Vorrichtung festgelegt werden, in der die Fasern und anderen leitfähigen Keramikmaterialien verwendet werden. Die primären Anforderungen sind, dass die Faser oder die anderen leitfähigen Keramikmaterialien und Metallbeschichtungen mit der Elektrochemie der Batterie kompatibel sind. Daher ist die Wahl der Metallbeschichtung auf der leitfähigen Keramikfaser oder dem Keramikmaterial abhängig von der Elektrochemie der Vorrichtung, dem Anhaften der Metallbeschichtung an der Keramikmatrix der leitenden Keramikfaser oder des Keramikmaterials unterschiedlich. Im Allgemeinen sollte die Metallbeschichtung von dem Elektrolyten in der Vorrichtung nicht angegriffen werden.

[0075] Die Dicke der Metallbeschichtung auf der leitfähigen Keramikfaser oder anderen leitfähigen Keramikmaterialien hängt ebenso von der Vorrichtung ab, in der die leitfähigen Keramikfasern oder anderen leitfähigen Keramikmaterialien verwendet werden. Im Allgemeinen sollte die Dicke der aufgetragenen Metallbeschichtung ausreichend sein, um eine porenfreie Beschichtung bereitzustellen. Zum Beispiel können Bleibatterien, die leitfähige Keramikfasern verwenden, die aus T_4O_7 und/oder Ti_5O_9 mit darin befindlichem SnO_2 gebildet sind, eine etwa 0,254 mm (0,001 Inch) dicke Beschichtung aus Pb, S oder Sb haben. Ebenso können alkalische Batterien, wie NiCd, die leitfähige Keramikfasern verwenden, die aus einer T_4O_7 - und/oder Ti_5O_9 -Matrix mit darin befindlichem Ni, Co, Cn oder NiCo-Legierungen gebildet sind, eine 0,001 Inch dicke Beschichtung aus Ni haben. Li-Batterien, wie Li MnO_2 , die leitfähige Keramikfasern verwenden, die aus einer T_4O_7 - und/oder Ti_5O_9 -Matrix mit darin befindlichem Li, Ni oder Mn gebildet sind, können eine 0,254 mm (0,001 Inch) dicke Beschichtung aus Cu haben. Ni-Batterien, die leitfähige Keramikfasern verwenden, die aus einer T_4O_7 - und/oder Ti_5O_9 -Matrix mit darin befindlichem Ni oder Co gebildet sind, können eine etwa 0,254 mm (0,001 Inch) dicke Beschichtung aus Co haben.

[0076] Allgemein bekannte Verfahren, wie die chemische Aufdampfung, das Plasmasprühen, die Laserabscheidung und das Eintauchen in Lösung, können zum Auftragen einer Metallbeschichtung auf die leitfähigen Keramikfasern oder anderen leitfähigen Keramikmaterialien verwendet werden, vorausgesetzt, das Verfahren greift das darunter liegende Substrat nicht an. Zum Beispiel können Zinn, Blei und Legierungen davon im Tauchverfahren aufgetragen werden, um eine Beschichtungsdicke in der Größenordnung von Mikrometern bis Mils (1 mil = 25,4 μm) zu erhalten.

[0077] In einem weiteren Aspekt der Erfindung können die leitfähige Keramikfaser oder die anderen leitfähigen Keramikmaterialien mit abwechselnden Metallschichten unterschiedlicher Zusammensetzungen beschichtet werden. Nützliche Kombinationen aus leitfähigen Keramikfasern oder anderen leitfähigen Keramikmaterialien mit darauf befindlichen Metallbeschichtungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

KERAMIKMATRIX	Metall enthaltender Zusatzstoff, dispergiert in Keramikmatrix	ERSTE METALL- BESCHICHTUNG	ZWEITE METALL- BESCHICHTUNG
Ti ₄ O ₇	Cu	Cu	keine
Ti ₄ O ₇	Sn	Sn	keine
Ti ₄ O ₇	Pb	Pb	keine
Ti ₄ O ₇	Cu	Sn	Pb
Ti ₄ O ₇	Sn	Pb	keine
Ti ₄ O ₇	Ag	Sn-Pb-Legierung	-
Ti ₄ O ₇	Sb	Pb	-
Ti ₄ O ₇	W	-	-
Ti ₄ O ₇	Ni	Ni	Co
Ti ₄ O ₇	Co	Ni	-
Ti ₄ O ₇	Ni-Co	Ni-Co	Ni
Ti ₄ O ₇	Li	Cu	-
Ti ₄ O ₇	Zn	Cu	
Ti ₄ O ₇	Pb-Sn	Pb-Sn	
Ti ₄ O ₇	SnO ₂	Pb	
Ti ₅ O ₉	Cu	Cu	keine

Ti ₅ O ₉	Sn	Sn	keine
Ti ₅ O ₉	Pb	Pb	keine
Ti ₅ O ₉	Cu	Sn	Pb
Ti ₅ O ₉	Sn	Pb	keine
Ti ₅ O ₉	Ag	Sn-Pb-Legierung	-
Ti ₅ O ₉	Sb	- Pb	-
Ti ₅ O ₉	W	-	-
Ti ₅ O ₉	Ni	Ni	Co
Ti ₅ O ₉	Co	Ni	-
Ti ₅ O ₉	Ni-Co	Ni-Co	Ni
Ti ₅ O ₉	Li	Cu	-
Ti ₅ O ₉	Zn	Cu	
Ti ₅ O ₉	Pb-Sn	Pb-Sn	
Ti ₅ O ₉	SnO ₂	Pb	
SiC	Li	Cu	
ZrB	Li	Cu	

[0078] Aktive Pasten, die leitfähige Keramikfasern oder andere leitfähige Keramikmaterialien enthalten, haben für gewöhnlich etwa 0,1 bis 30% aktive Paste, vorzugsweise etwa 5 bis 20% als leitfähige Keramikfasern, abhängig von der Leitfähigkeit der leitfähigen Keramikfaserzusammensetzung. In einer aktiven Paste ist die Größe der Fasern ausreichend, um eine gleichförmige Verteilung des Keramikfasermaterials durch die gesamte Paste bereitzustellen. Nützliche Größen leitfähiger Keramikfasern können von etwa 2 bis 10 Mikrometer im Durchmesser schwanken.

[0079] Beispiele für Bestandteile, in denen leitfähige Keramikfasern oder andere leitfähige Keramikmaterialien verwendet werden können, umfassen die Gitter von Elektroden für Batterien. Die leitfähigen Keramikfasern können in einem Gitter in einer Menge von etwa 80 bis 100% im Massenanteil des Gitters vorhanden sein.

[0080] In Kondensatoren, wie Doppelschichtkondensatoren und Ultrakondensatoren, sind in Materialien und Bestandteilen, die leitfähige Keramikfasern oder andere leitfähige Keramikmaterialien, wie Ti_4O_7 und Ti_5O_9 , verwenden können, die Fasern in Mengen von etwa 30 bis 100%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Platten des Kondensators, vorhanden.

[0081] In Brennstoffzellen umfassen Materialien und Bestandteile, die leitfähige Keramikfasern und andere leitfähige Keramikmaterialien verwenden können, und geformte Produkte, wie Elektroden, die aus diesen Fasern und anderen leitfähigen Keramikmaterialien gebildet sind, H_2 - und O_2 -Elektroden.

[0082] In Sensoren, wie O_2 -Gas- oder organischen Dampfsensoren, umfassen Materialien und Bestandteile, die leitfähige Keramikfasern oder andere leitfähige Keramikmaterialien verwenden können, Elektroden.

[0083] In bipolaren Batterien, wie bipolaren Bleibatterien, umfassen Materialien und Bestandteile, die leitfähige Keramikfasern oder andere leitfähige Keramikmaterialien verwenden können, zum Beispiel das aktive Material.

[0084] Leitfähige Keramikfasern oder andere leitfähige Keramikmaterialien können zu komplexen Formen, die zur Verwendung in Bestandteilen, wie Gittern, geeignet sind, durch bekannte Verfahren geformt werden, wie Weben, Wirken, Flechten, Extrudieren und Schlickerguss. Die leitfähigen Keramikfasern oder anderen leitfähigen Keramikmaterialien können durch bekannte Verfahren zu porösen, papierartigen Materialien geformt werden. Die Wahl des Verfahrens hängt von der im Gitter gewünschten Porosität und Festigkeit ab. Zum Beispiel hat ein Gitter, das durch Verfilzung einer flüssigen Aufschlämmung leitfähiger Keramikfasern gebildet wird, eine Oberfläche die größer ist als jene, die durch Verfahren wie Weben gebildet wird.

[0085] Bei der Bildung der Bestandteile durch Extrusion wird eine Mischung aus leitfähigem keramischem Vorläufermaterial und einem Bindemittel durch Mischen hergestellt. Die Mengen des leitfähigen keramischen Vorläufermaterials und Bindemittels können innerhalb weiter Grenzen schwanken, abhängig von der zu extrudierenden Form, wie auch von den spezifischen Zusammensetzungen des keramischen Materials und Bindemittels. Nützliche Bindemittelzusammensetzung beinhalten jene, die allgemein in der Herstellung extrudierter Keramikprodukte verwendet werden. Beispiele für nützliche Bindemittel sind organische Bindemittel, wie Polyethylen, Polypropylen, Stearate, Zellulosen, wie Hydroxypropylzellulose, Polyester und dergleichen. Für gewöhnlich werden größere Mengen an Bindematerialien bei der Bildung kompliziert geformter Artikel verwendet. Die genauen Mengen und die Zusammensetzung des Bindemittels zur Verwendung mit einem bestimmten leitfähigen keramischen Vorläufermaterial zur Bildung einer Mischung, die zur Extrusion geeignet ist, können einfach vom Fachmann festgelegt werden. Das extrudierte Produkt wird dann getrocknet und gebrannt, um den gewünschten Bestandteil, wie ein Plättchen oder eine bipolare Elektrode zu erzeugen.

[0086] Beim Schlickerguss wird, wie in der Technik allgemein bekannt ist, ein leitfähiges keramisches Vorläufermaterial und ein flüssiger Träger, wie Wasser, wahlweise mit einem organischen Bindemittel und Tensiden, in eine Form gegossen, um den gewünschten geformten Artikel zu erhalten. Die genauen Mengen des Keramikmaterials, organischen Bindemittels und flüssigen Trägers können abhängig von der gewünschten Dichte im gegossenen Produkt unterschiedlich sein. Das erhaltene gegossene Produkt wird durch herkömmliche Verfahren, die in der Technik bekannt sind, getrocknet und gebrannt.

[0087] Das Verfilzen leitfähiger Keramikfasern oder anderer leitfähiger Keramikmaterialien kann ebenso verwendet werden, um Bestandteile, wie Gitter, zur Verwendung in elektrochemischen Vorrichtungen, wie Batterien, zu erzeugen. Das Verfilzen kann nach der Beschreibung im Patent von John Badger durchgeführt werden, das Glasmattentrennelemente betrifft. Grünfasern, wie auch bestimmte gesinterte Fasern der Keramikmaterialien können in allgemein bekannten Webverfahren verwendet werden, um Bestandteile, wie Gitter, zu erzeugen.

gen, die dann zur Verwendung in elektrochemischen Vorrichtungen, wie Batterien, gebrannt werden.

Faseranforderungen

[0088] Die leitfähigen Keramikfasern zur Verwendung in der Erfindung haben einen Durchmesser und eine Länge entsprechend den Verarbeitungsanforderungen der Paste oder eines anderen Bestandteils, in dem die leitfähige Keramikfaser verwendet werden soll. Im Allgemeinen haben bevorzugte Fasern Längen von 10 bis 10.000 μm und Längen/Durchmesser-Verhältnisse von 1 bis 100. Wenn leitfähige Keramikfasern in aktiven Pasten verwendet werden, sind die Fasern für gewöhnlich etwa 0,125 Inch (3,175 μm) bis 0,250 Inch (6,350 μm) lang und etwa 0,0508 bis 0,179 mm (0,002 bis 0,007 Inch) im Durchmesser. Die Fasern sollten ferner imstande sein, hohen Werten von Scherbelastungen standzuhalten. Die Fasern werden mit herkömmlichen Mischern in die aktive Paste gemischt.

[0089] Das Gitter zur Verwendung in einer Elektrode einer Vorrichtung, wie einer Batterie oder Brennstoffzelle, kann unterschiedliche Mengen an Keramikfasern oder einer anderen leitfähigen Vorrichtung enthalten, abhängig von der Art der Vorrichtung. Zum Beispiel kann in einer Bleibatterie der Stromkollektor aus etwa fünfzig Prozent bis zu hundert Prozent leitfähigem Keramikfasermaterial, wie Ti_4O_7 oder Ti_5O_9 , mit einem darin befindlichen Oxid, das leitend, gegenüber Schwefelsäure stabil und zur Kristallkeimbildung von PbO_2 imstande ist, gebildet sein. Solche Oxide umfassen SnO_2 , WO_3 (Ti und Ti_4O_7 und/oder Ti_5O_9) Ebenso wurden in alkalischen Batterien, wie NiCd, etwa 0,1 bis 20% leitfähige Keramikfasern aus (Ti und (Ti_4O_7) und/oder Ti_5O_9) mit darin befindlichem Ni verwendet.

[0090] Wenn die Keramikfasern zu einem Gitter durch Abscheiden der Fasern aus einer flüssigen Abschlammung gebildet werden, kann der Durchmesser der Fasern etwa 0,0508 bis 0,1778 mm (0,002 bis 0,007 Inch) betragen und die Länge etwa 3,175 mm (0,125) bis etwa 6,35 mm (0,250 Inch). Im Allgemeinen sollten die leitfähigen Keramikfasern lang genug sein, um ineinandergreifende Verbindungen zu bilden und/oder die Breite der Netzgröße eines Gitters zu überspannen, um einen leitfähigen Pfad zu bilden. Besondere Faserdurchmesser und -längen können daher vom Fachmann für eine bestimmte Anwendung für eine bestimmte Faserzusammensetzung festgelegt werden.

[0091] Leitfähige Keramikfasern können mit aktiven Materialien, wie PbO oder PbSO_4 , gemischt werden, um verbesserte aktive Materialpasten bereitzustellen. Die leitfähigen Keramikfasern werden gleichförmig in der gesamten aktiven Materialpaste verteilt, um Pfade geringen Widerstands für einen Elektronenfluss zwischen den aktiven Materialpartikeln und dem Gitter bereitzustellen. Diese Pfade geringen Widerstand können zur Verringerung des inneren Widerstands der Vorrichtung dienen, in der das aktive Material verwendet wird, insbesondere bei niederen Ladungszuständen.

[0092] Leitfähige Keramikfasern oder andere leitfähige Keramikmaterialien können in verschiedenen Vorrichtungen, wie Batterien, Brennstoffzellen, Kondensatoren und Sensoren, verwendet werden. Batterien können nach der Form der Elektroden klassifiziert werden. Diese Klassifizierungen beinhalten pastenartige Elektroden und röhrenförmige Elektroden. Pastenartige Elektroden haben ein Gitter aus Blei oder Bleilegierung, oder ein Gitter, das aus gewebten, gewirkten oder geflochtenen leitfähigen Keramikfasern gebildet ist. Röhrenförmige Elektroden werden durch Einsetzen einer zylindrischen Röhre geflochtener Fasern, wie Glasfasern und Polyesterfasern, um ein Gitter und dann Füllen der Röhre mit aktivem Material gebildet. Röhrenförmige Elektroden werden für gewöhnlich als positive Elektroden verwendet, während pastenförmige Elektroden für gewöhnlich positive oder negative Elektroden sind. Gemäß der Erfindung wird in Betracht gezogen, dass leitfähige Keramikfasern oder andere leitfähige Keramikmaterialien in pastenförmigen und röhrenförmigen Elektroden verwendet werden können.

[0093] Die leitfähigen Keramikfasern oder anderen leitfähigen Keramikmaterialien können mit zusätzlichen Fasern gemischt werden und die erhaltene Mischung kann in der aktiven Paste und im Stromkollektor einer Batterie verwendet werden. Die Menge der zusätzlichen Faser in der Paste oder dem Stromkollektor kann abhängig von den gewünschten physikalischen Eigenschaften unterschiedlich sein. Nützliche Mischungen sollen Ti_4O_7 und/oder Ti_5O_9 mit darin befindlichem SnO_2 , Cu, Ni, Co und dergleichen enthalten, mit beliebigen von Kohlenstofffasern, Nickelfasern, rostfreien Stahlfasern, Olefinfasern, wie Polyethylen, Propylen, Zellulosefaser, Polyester, wie Dacron, und Verbundfasern, wie bleibeschichtete Glasfasern. Die Menge der zusätzlichen Fasern kann von etwa 1 bis 30%, basierend auf dem Gesamtgewicht des aktiven Materials, schwanken. Diese zusätzlichen Fasern können verwendet werden, um den Bestandteilen, die aus den leitfähigen Keramikfasern hergestellt werden, zusätzliche mechanische Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit zu verleihen. Beispiele für nützliche Mischungen sind in Tabelle II angeführt.

TABELLE II

Beispiel Nr.	Leitfähige Keramikfaser %	Metallfaser %	Olefinfaser %
1	Ti ₄ O ₇ ¹ 30-70%	Ni 60 – 20%	Polypropylen 10%
2	Ti ₅ O ₉ ² 30-70%	Rostfreier Stahl 60-70%	Polypropylen 10-20%
3	SnO ₂ 90%	-	Polypropylen 10%
4	Ti ₄ O ₇ 90%	-	Polypropylen 10%
5	Ti ₄ O ₇ 50-90%	-	Polyester 10-50%

¹ Ti₄O₇ mit darin eingelagertem Kupfer.

² Ti₅O₉ mit darin eingelagertem Nb.

[0094] Die leitfähigen Keramikfasern oder anderen leitfähigen Keramikmaterialien, die in der Erfindung verwendet werden, haben für gewöhnlich eine ausreichende Leitfähigkeit, um eine Erhöhung in der Leitfähigkeit des aktiven Materials bereitzustellen, sind aber ausreichend porös und bieten eine verstärkte elektrochemische Nutzung des aktiven Materials. Die aktive Materialpaste, der die leitfähigen Keramikfasern zugegeben werden, kann die Menge an leitfähigen Keramikfasern beeinflussen, die darin verwendet wird. Zum Beispiel können in einer Bleibatterie, in der das aktive Pastenmaterial der Kathode PbO₂ ist, etwa 5 bis 10% leitfähige Keramikfaser aus einer Ti₄O₇- und/oder Ti₅O₉-Matrix mit etwa 0,5 bis 1,8% Metall darin, das SnO₂ enthält, in der Kathode verwendet werden. In alkalischen Batterien, wie Zn-MnO₂, wo das weniger leitfähige MnO₂-Material als aktives Pastenmaterial verwendet wird, können etwa 1 bis 30% leitfähige Keramikfaser einer Matrix aus Ti₄O₇ und/oder Ti₅O₉ mit darin befindlichem Cu im aktiven Material verwendet werden. In Lithium enthaltenden Batterien, wie Li-MnO₂, können 1 bis 10% leitfähige Keramikfaser oder andere leitfähige Keramikmaterialien einer Ti₄O₇- und/oder Ti₅O₉-Matrix mit darin befindlichem Cu verwendet werden. In Nickel enthaltenden Batterien, wie NiMH, können etwa 1 bis 10% leitfähige Keramikfaser einer Ti₄O₇- und/oder Ti₅O₉-Matrix mit darin befindlichem Co verwendet werden. Für gewöhnlich können leitfähige Keramikfasern als Zusatzstoff in dem aktiven Material in Mengen mit einem Massenanteil von etwa 0,1% bis 50% des aktiven Materials verwendet werden.

[0095] Der Durchmesser und die Länge der leitfähigen Keramikfaser zur Verwendung in Vorrichtungen, wie Batterien, Brennstoffzellen, Sensoren und Kondensatoren, können abhängig von dem Material und dem daraus gebildeten Bestandteil, wie auch der Leitfähigkeit, die in dem Bestandteil oder dem Pastenmaterial gewünscht ist, in dem die Faser verwendet werden soll, unterschiedlich sein. Das Verfahren, das zur Herstellung des bestimmten Materials oder Bestandteils verwendet wird, in dem die leitfähige Keramikfaser verwendet wird, ist auch ein Faktor in der Bestimmung des Durchmessers und der Länge der leitfähigen Keramikfaser.

[0096] Bei der Bildung einer aktiven Paste, die leitfähige Keramikfasern enthält, sollten die Fasern Dimensionen haben, die ausreichend sind, um mit dem aktiven Material der Paste verarbeitbar zu sein. Für gewöhnlich kann die Größe der leitfähigen Keramikfasern von etwa 3,175 bis 6,35 mm (0,125 bis 0,250 Inch) Länge und einem Durchmesser von etwa 0,0254 bis 0,127 mm (0,001 bis 0,005 Inch) schwanken, d. h., Dimensionen, die ausreichen, um die Faserform in dem aktiven Pastenmaterial zu erhalten.

[0097] Verschiedene Batterien können durch die Verwendung leitfähiger Keramikfasern verbessert werden. Zum Beispiel kann in NiCd-Batterien die Ni-Schaumelektrode mit einem aktiven Material aus Ni(OH)₂ mit etwa 10% leitfähigen Keramikfasern aus Ti₄O₇ und/oder Ti₅O₉ mit darin befindlichem Ni pastiert werden. In NiMH-Batterien kann eine leitfähige Keramikfaser aus Ti₄O₇ und/oder Ti₅O₉ mit darin befindlichem Ni oder Cu sowohl der Kathode aus NiOH als auch der Anode, die aus einem Mischmetallhydrid gebildet ist, zugegeben werden. In NiZn-Batterien kann eine leitfähige Keramikfaser aus Ti₄O₇ und/oder Ti₅O₉ mit darin befindlichem Cu einer Paste aus ZnO zugegeben werden.

[0098] Nickelelektroden können auch leitfähige Keramikfasern verwenden, indem die Fasern dem Elektrodenmaterial, vorwiegend NiOOH, zugegeben werden.

[0099] In einer alkalischen Nickel-Cadmium-Zelle werden poröse Nickelplatten sowohl in den positiven als auch

negativen Elektroden verwenden. Das aktive Material für die positiven und negativen Elektroden ist in den Nickelplatten enthalten. Die positive Platte enthält Nickelhydroxid, während die negative Platte Cadmiumhydroxid enthält. Zur Bildung verbesserter Elektroden zur Verwendung in einer Ni-Cd-Zelle wird eine Mischung aus NiOH, CdOH und 0,5 bis 6% leitfähiger Keramikfaser aus Ti_4O_7 und/oder Ti_5O_9 , jeweils mit darin befindlichem Cu, Ni, mit etwa 0,5 bis 5% organischem Polymerbindemittel, wie Carboxymethylzellulose in wässriger Lösung gemischt, die ausreichend ist, um eine aktive Materialpaste bereitzustellen.

[0100] In Lithium enthaltenden Batterien, wie Li-AgV₂O₅, Li-CF, Li-CuO, Li-FeS, Li-FeS₂, Li-I₂, Li-MnO₂, Li-MoS₂, Li-V₂O₅, Li-TiS₂, Li-SOCl₂ und Li-SO₂, enthalten besonders nützliche leitfähige Keramikfasern Li, Cu oder Ni in einer Keramikmatrix aus Ti_4O_7 und/oder Ti_5O_9 . Leitfähige Keramikfasern oder andere leitfähige Keramikmaterialien, wie Ti_4O_7 und/oder Ti_5O_9 mit darin befindlichem Co oder Cu, können unter Verwendung des viskosen Suspensionsspinnverfahrens hergestellt werden, das von Cass im Ceramic Bulletin Nr. 70, Seiten 424–429, 1991, beschrieben ist oder durch andere hierin beschriebenen Verfahren.

[0101] In Batterien, in welchen eine Lithiumverbindung mit einer thermodynamischen Lithiumaktivität kleiner jener von Lithiummetall das Anodenmaterial ist (ein Beispiel ist Lithium, das in Grafit oder Petroleumkoks eingelagert ist, siehe J. M. Tarascon und D. Guyomard, *Electrochimica Acta*, 38: 1221–1231 (1992)) und das Kathodenmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend AgV₂O₅, CF_x, CuO, MnO₂, FeS, FeS₂, TiS₂, MoS₂, V₂O₅, SOCl₂, SO₂ und I₂ und daraus abgeleitete Lithiummaterialien (einschließlich jener Kathodenmaterialien, die für "Schaukelstuhl"-Batterien geeignet sind, wie von Michel Ammand in "Materials for Advanced Batteries", Hrg. D. W. Murphy, J. Broadhead und B. C. H. Steele, Plenum Press, New York, auf Seite 160 beschrieben und wie von J. M. Tarascon und D. Guyomard, *Electrochimica Acta* 38: 1221–1231 (1992) beschrieben), können leitfähige Keramikfasern dem Kathodenmaterial zugegeben werden, um die Stromabnahme zu verstärken. Besonders nützliche leitfähige Keramikfasern umfassen Ni, Co, Cu und NiCo-Legierungen in einer Keramikmatrix aus Ti_4O_7 und/oder Ti_5O_9 mit oder ohne TiO. Leitfähige Keramikfasern wie Ti_4O_7 -Ni, Ti_5O_9 -Cu sind von ACI erhältlich.

[0102] Obwohl die vorliegende Erfindung in Bezug auf verschiedene besondere Ausführungsformen und Beispiele beschrieben wurde, versteht sich, dass die Erfindung nicht darauf beschränkt ist und dass sie auf verschiedene Weisen im Umfang der folgenden Ansprüche ausgeführt werden kann.

Pulver

[0103] Elektrisch leitfähige Keramikpulver werden aus den Oxiden von Titan- oder Vanadiummaterial gebildet, die Metall enthaltende Zusatzstoffe und darin dispergierte "in situ" Reduktionsmittel, wie Kohlenstoff, Metall enthaltendes, eingelagertes Grafit, Grafit und Metallpulver, die einzeln oder als Mischungen eingearbeitet sind, aufweisen können oder nicht. Alle Materialien zur Herstellung elektrisch leitfähiger Keramikpulver liegen in Pulverform vor und werden gemischt, um eine homogene Mischung zu erhalten. Für eine verstärkte Reaktionsfähigkeit der Keramikmatrix ist bevorzugt, dass die Partikelgröße der Pulver im Bereich von 40 bis 150 Mikrometer liegt. Diese Pulvermischung wird in einen Ofen bei 300°C eingebracht, um die organischen Substanzen auszubrennen, und dann in reduzierender Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlenmonoxid oder Mischungen dieser Gase auf 1.000 bis 2.000°C erwärmt. Im Allgemeinen muss die reduzierte, pulverförmige Mischung gemahlen werden, um die Partikelgröße zu erreichen, die für ein Aspektverhältnis von 1 notwendig ist.

Chips

[0104] Elektrisch leitfähige Chips werden aus den Oxiden von Titan- oder Vanadiummaterial gebildet, die Metall enthaltende Zusatzstoffe und darin dispergierte "in situ" Reduktionsmittel, wie Kohlenstoff, Metall enthaltendes, eingelagertes Grafit, Grafit und Metallpulver, die einzeln oder als Mischungen eingearbeitet sind, aufweisen können oder nicht. Alle Materialien zur Herstellung elektrisch leitfähiger Keramikchips liegen in Pulverform vor und werden gemischt, um eine homogene Mischung zu erhalten. Aus dieser Mischung wird ein Schlicker hergestellt und in einem Foliengießverfahren verwendet (siehe Mistler, *Tape Casting Chapter in Engineered Materials Handbook*, Band 4, 1992), wodurch eine getrocknete oder "grüne" (ungebrannte) Folie der Keramikmatrix hergestellt wird. Diese getrocknete Folie wird dann mit einer Pasten- oder ähnlichen Schneidmaschine zu Keramikchips geschnitten. Die Chips werden dann in einen Ofen in Luft bei 300°C eingebracht, um die organischen Substanzen auszubrennen, und dann wird die Ofentemperatur auf 1.000 bis 2.000°C zum Sintern erhöht, und danach wird die Ofenatmosphäre, nicht aber die Temperatur, auf ein reduzierendes Gas, wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid oder eine Mischung der beiden Gase geändert. Für einige elektrochemische Vorrichtungsanwendungen kann die getrocknete Folie zur Verwendung als Elektroden oder Schichten in einem mehrschichtigen Chip-Kondensator thermisch verarbeitet und reduziert werden, ohne in Chips geschnitten zu

werden. Nach der thermischen Verarbeitung und Reduzierung sind die Chips annähernd von rechteckiger Größe und das Aspektverhältnis (aerodynamische Definition (lange Dimension/kurze Dimension)) ist 8 oder weniger. Die heißen Chips werden in einer trockenen, inerten Atmosphäre gekühlt und in einem verschlossenen Behälter gelagert. An diesem Punkt sind die elektrisch leitfähigen Keramikchips gebrauchsfertig.

[0105] Nicht elektrisch leitfähige Keramikchips werden aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Zirkondioxid (ZrO_2) oder Zirkondioxid-Aluminiumoxid-Material ohne Metall enthaltende Zusatzstoffe oder "in situ" Reduktionsmittel gebildet. Alle Materialien zur Herstellung nicht elektrisch leitfähiger Keramikchips liegen in Pulverform vor und werden gemischt, um eine homogene Mischung zu erhalten. Aus dieser Mischung wird ein Schlicker hergestellt und in einem Foliengießverfahren verwendet, um eine getrocknete Folie der Keramikmatrix zu erhalten. Diese getrocknete Folie wird dann mit einer Pasten- oder ähnlichen Schneidmaschine zu Keramikchips geschnitten. Die Chips werden dann in einen Ofen in Luft bei 300°C eingebracht, um die organischen Substanzen auszubrennen, und dann wird die Ofentemperatur auf 1.000 bis 2.000°C zum Sintern erhöht, und danach wird die Ofenatmosphäre, nicht aber die Temperatur, auf ein reduzierendes Gas, wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid oder eine Mischung der beiden Gase geändert. Für einige elektrochemische Vorrichtungsanwendungen kann die getrocknete Folie thermisch verarbeitet werden, ohne in Chips geschnitten zu werden. Die getrocknete Folie kann dann zu Elektroden geschnitten und für eine bestimmte Anwendung mit einem Metall oder Metallen beschichtet werden. Nach der thermischen Verarbeitung und Reduzierung sind die Chips annähernd von rechteckiger Größe und das Aspektverhältnis (aerodynamische Definition (lange Dimension/kurze Dimension)) ist 8 oder weniger. Die heißen Chips werden in einer trockenen, inerten Atmosphäre gekühlt und in verschlossenen Behältern gelagert. An diesem Punkt sind die nicht elektrisch leitfähigen Keramikchips für ein Beschichten, Plattieren oder Abscheiden von Metall oder Metallen bereit, wodurch sie elektrisch leitfähig und/oder katalytisch aktiv gemacht werden.

Substrate

[0106] Für die Herstellung von Substraten (Gitter, Elektroden, Stromkollektoren, Trennelemente, poröse Schichten, Schaum, Wabenschichten, massive Schichten) können die elektrisch leitfähigen keramischen Materialien, Fasern, Pulver und Chips mit einem geeigneten Bindemittel und Füllstoff gemischt werden und die erhaltene Mischung in einer Kolbenpresse geformt oder in die gewünschte Form extrudiert werden. Die Form wird dann in einer nicht oxidierenden Atmosphäre bei 1.000 bis 2.000°C verglast, um die Oxidation der Suboxide von Titan oder Vanadium zu hemmen. Nach diesem Verglasungsprozess sind die gekühlten Substrate gebrauchsfertig. Der keramische Schaum kann durch den Scotfoam-Prozess (Seles Corporation) hergestellt werden.

Aktivierung nicht elektrisch leitfähiger Materialien

[0107] Da bei den elektrisch leitfähigen keramischen Fasern, Pulvern, Chips und Substraten deren eigene elektrische Leitfähigkeit durch Metallbindungszusatzstoffe und/oder durch eine Reduktion des Metallsuboxids entwickelt wird, müssen nur die nicht elektrisch leitfähigen keramischen Fasern, Pulver, Chips und Substrate elektrisch leitfähig gemacht werden. Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei den nicht elektrisch leitfähigen Keramikmaterialien wie auch den elektrisch leitfähigen Substraten erfolgt durch Plattieren oder Beschichten oder Abscheiden von einem oder einer Mischung aus metallischen d-Block Übergangselementen (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au), Lanthaniden (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu) und/oder durch das Hinzufügen einer Plattierung oder Beschichtung oder Abscheidung von einem oder einer Mischung aus ausgewählten Hauptgruppenelementen (In, Ti, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Te). Alle verwendeten Materialien sollten einen Reinheitswert haben, der schädliche Substanzen für diesen Prozess wie auch für die geplante Verwendung ausschließt.

[0108] Es gibt mehrere Metallplattierungs-, Metallabscheidungs- und keramische Beschichtungstechniken, die zur Behandlung des nicht elektrisch leitfähigen Materials verwendet werden können, und diese sind wie folgt: (1) stromlose Plattierung für Nichtleiter unter Verwendung einer reduzierenden Lösung aus entweder Formaldehyd oder Hydrazin, um das gewünschte Metall oder die Metalle auszuplattieren (siehe Lowenheim, Electroplating, Seiten 387–425, 1978 und 1994, Products Finishing Directory, Seite 112–130); (2) thermisches Metallsprühen (siehe Thorp, Chemical Engineering Progress, Seiten 54–57, 1991) des gewünschten Metalls oder der Metalle und der elektrisch leitfähigen Keramik; und (3) Schicht für Schicht Abscheidung: Ionenstrahl-sputtern und Laserabscheidung (Beardsley, Scientific American; Seiten 32–33, 1995, und Wasa et al., Science and Technology of Thin Film Superconductors-2, Seiten 1–2), um elektrisch leitfähige Keramikmaterialien wie in dieser Erfindung definiert abzuscheiden, und jedes andere Verfahren, das für eine geeignete Plattierung, Beschichtung oder Abscheidung des gewünschten Metalls sorgt. Sobald die nicht elektrisch leitfähigen Kerami-

ken mit Metall, Metallen oder elektrisch leitfähiger Keramik interagiert haben, sind sie gebrauchsfertig.

Patentansprüche

1. Elektrochemische Energievorrichtung mit mindestens einem Bestandteil, der darin befindliche leitfähige Keramikfasern aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Fasern eine Länge von 10 bis 10.000 μm ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$) und ein Längen-Durchmesser-Verhältnis von 1 bis 20 aufweisen.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die leitfähigen Keramikfasern eine Keramikmatrix und einen Metall enthaltenden Zusatzstoff aufweisen.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Metall enthaltende Zusatzstoff in der Keramikmatrix dispergiert ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die leitfähigen Keramikfasern mindestens eine darauf befindliche Metallbeschichtung aufweisen.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallbeschichtung im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie der Metall enthaltende Zusatzstoff in den Fasern hat.
6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung mindestens entweder elektrische Energie erzeugen oder elektrische Energie speichern kann.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung mindestens eine Batterie, eine Brennstoffzelle, ein Kondensator oder ein Sensor ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Batterie eine Bleibatterie ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Batterie mindestens eine Bleibatterie, eine alkalische Batterie, eine Schwefel enthaltende Batterie, eine Lithium enthaltene Batterie oder eine Nickel enthaltende Batterie ist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Batterie eine alkalische Batterie ist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die alkalische Batterie eine Batterie vom Typ Zn-AgO_2 , Zn-AgO , Zn-AgNO_2 , $\text{Zn-Ag}_2\text{PbO}_2$, Zn-HgO , Zn-MnO_2 ist.
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die alkalische Batterie mindestens eine aus der Gruppe der Titansuboxide und Titanperoxide ausgewählte leitfähige Keramikfaser enthält.
13. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefel enthaltende Batterie eine Natrium-Schwefel-Batterie ist.
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Natrium-Schwefel-Batterie mindestens eine leitfähige Keramikfaser enthält, die TiO und ein Oxid umfasst, das aus der Gruppe von Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Kupfer eingelagertem Ti_4O_7 und Kupfer eingelagertem Ti_5O_9 ausgewählt wird.
15. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung eine Lithium enthaltende Batterie ist, und zwar eines beliebigen Typs von $\text{Li-AgV}_2\text{O}_5$, Li-CF , Li-CuO , Li-FeS , Li-FeS_2 , Li-I_2 , Li-MnO_2 , Li-MoS_2 , $\text{Li-V}_2\text{O}_5$, Li-TiS_2 , Li-SOCl_2 , Li-SO_2 .
16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Lithium enthaltende Batterie mindestens eine leitfähige Keramikfaser enthält, die aus der Gruppe von unterstöchiometrischem Titan- und überstöchiometrischem Titanoxid ausgewählt wird.
17. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung eine Ni enthaltende Batterie ist, und zwar eines beliebigen Typs von Ni-Cd , Ni-H_2 , Ni-Zn , Ni-MH und Ni-Fe .
18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Batterie mindestens eine leitfähige Keramikfaser enthält, und zwar aus der Gruppe von Ti_4O_7 , eingelagert mit Cu , und Ti_5O_9 , eingelagert mit Cu .

19. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung eine Brennstoffzelle ist.
20. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung mindestens eine Elektrode mit darin befindlichen Keramikfasern enthält, wobei die Elektrode mindestens einen Stromkollektor oder eine aktive Pastenmasse aufweist.
21. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die leitfähigen Keramikfasern mindestens in dem Stromkollektor oder der Pastenmasse vorhanden sind.
22. Vorrichtung nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern im Kollektor mit einem Kollektor-Massenanteil von 50 bis 100% vorliegen.
23. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern in der aktiven Pastenmasse mit einem Massenanteil von 0,1 bis 30% der Pastenmasse vorliegen.
24. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die leitfähigen Keramikfasern aus der Gruppe der Oxide, Carbide, Nitride und Boride ausgewählt werden.
25. Vorrichtung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid aus der Gruppe von unterstöchiometrischen Titanoxiden, überstöchiometrischen Titanoxiden und perowskitischen Oxiden ausgewählt wird.
26. Vorrichtung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem perowskitischen Oxid um Wolframoxid handelt.
27. Vorrichtung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Metall enthaltende Zusatzstoff aus der Gruppe von Cu, Ni, Co, Ag, Pt, Ta, Zn, Mg, Ru, Ir, Nb, V, Sn, SnO, SnO₂, Pb, Pd, Ir und Legierungen davon ausgewählt wird.
28. Vorrichtung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid ein unterstöchiometrisches Titanoxid ist und der Metall enthaltende Zusatzstoff aus der Gruppe von Sn, SnO und SnO₂ ausgewählt wird.
29. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung in Form eines Kondensators vorliegt.
30. Vorrichtung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Kondensator darin befindliche leitfähige Keramikfasern enthält.
31. Vorrichtung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die leitfähigen Keramikfasern aus der Gruppe der Titansuboxide und Titanperoxide ausgewählt werden.
32. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Sensoren mindestens einen der thermischen Sensoren und chemischen Sensoren umfassen.
33. Vorrichtung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass der thermische Sensor in Form von einzelnen Fasern oder Bündeln von leitfähigen, legierten Keramikfasern vorliegt.
34. Vorrichtung nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass der chemische Sensor die Form einer Platte, eines Papiers, eines Vliesstoffes oder Gewebes aufweist und hauptsächlich aus leitfähigen Keramikfasern besteht.
35. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung eine Bleibatterie ist und eine Vielzahl von darin befindlichen Elektroden aufweist, wobei die Elektrode eine Zusammensetzung der aktiven Masse und einen Stromkollektor umfasst, bei der die leitfähigen Keramikfasern mindestens in der aktiven Masse oder dem Stromkollektor enthalten sind.
36. Vorrichtung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Zusammensetzung der aktiven Masse um Bleioxid handelt und die leitfähigen Keramikfasern eine unterstöchiometrische Titanoxidmatrix und eine überall in der Matrix dispergierte Sn-Pb-Legierung aufweisen.
37. Vorrichtung nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass der Stromkollektor leitfähige Keramik-

fasern aus der Gruppe von unterstöchiometrischem Titan und überstöchiometrischem Titan umfasst.

38. Vorrichtung nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass die leitfähige Keramikfaser eine Keramikmatrix von unterstöchiometrischem Titanoxid mit einer darin vorhandenen Sn-Pb Legierung ist.

39. Vorrichtung nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass das unterstöchiometrische Titanoxid Ti_4O_7 ist.

40. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Batterie außerdem einen Anodenraum umfasst, der eine Lithium-Masse mit einer geringeren thermodynamischen Aktivität als der des Lithium-Metalls aufweist.

41. Vorrichtung nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Batterie außerdem einen Kathodenraum enthält, der eine Mangan enthaltende Masse aufweist.

42. Vorrichtung nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Batterie eine Elektrolytmasse enthält, die ein organisches Polymer umfasst.

43. Vorrichtung nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Lithium-Masse in ein aus der Gruppe von Graphit und Petrolkoks ausgewähltes Kohlenstoffmaterial eingelagert wurde.

44. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Batterie eine bipolare Bauform aufweist.

45. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung eine Batterie ist, die eine elektrisch leitfähige Keramik umfasst, die ein elektrisch leitfähiges Vanadiumoxid aufweist.

46. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung eine Batterie ist, die eine elektrisch leitfähige Keramik umfasst, die ein Oxid aus der Gruppe von Al_2O_3 und ZrO_2 aufweist, das mit einem Metall beschichtet wird.

47. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 22, 23 und 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern ein Metall enthaltenden Zusatzstoff aufweisen.

48. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 20, 23 und 47, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern in der aktiven Pastenmasse mit einem Massenanteil von 5 bis 20% der Pastenmasse vorliegen sind.

49. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Batterie eine Bleibatterie ist.

50. Elektrochemische Energievorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern in Pulverform vorliegen.

51. Elektrochemische Energievorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 49, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern in Form von Chips vorliegen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen