

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

309 338

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.:

H01M 10/05 (2010.01)
H01M 10/00 (2006.01)
H01M 10/625 (2014.01)
H01M 10/052 (2010.01)
B60L 11/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

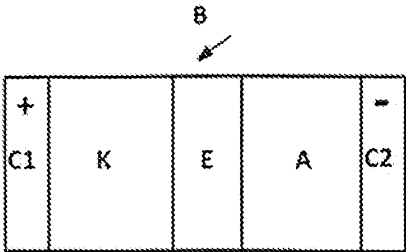


ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2017-859
(22) Přihlášeno: 29.12.2017
(40) Zveřejněno: 10.07.2019
(Věstník č. 28/2019)
(47) Uděleno: 27.07.2022
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 07.09.2022
(Věstník č. 36/2022)

(56) Relevantní dokumenty:
CN 1905264 A.; CN 2489483 Y.; CN 104465833 A.; CN 203218295 U.; CN 205335328 U.,

(73) Majitel patentu:
ŠKODA AUTO a.s., Mladá Boleslav, Mladá
Boleslav II, CZ
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Praha 6, Dejvice, CZ
(72) Původce:
doc. Ing. Martin Míka, Ph.D., Praha 10, CZ
Lukáš Šatura, 841 06 Bratislava, SK
Dr. Ing. Florian Weymar, Praha 6, CZ
Ing. Ivana Luštická, Ph.D., Mladá Boleslav, CZ
(74) Zástupce:
Ing. Marie Smrčková, patentový zástupce,
Velflíkova 1431/10, 160 00 Praha 6, Dejvice



(54) Název vynálezu:
**Sekundární bateriový článek pro
elektromobily, obsahující pevné amorfní
skelné materiály a nano/mikro materiály**
(57) Anotace:
Elektrody, anoda (A) i katoda (K), jsou elektronově a
iontově vodivé, obsahují pevný amorfní vícesložkový
skelný kompozitní materiál a skelná a/nebo kovová
vlákna a skelné a/nebo krystalické částice o středním
průměru v nano/mikrometrech v rozmezí 1 nm až
100 μm. Elektrolyt (E) je iontově vodivý, obsahuje pevný
amorfní vícesložkový skelný kompozitní materiál.
Katoda (K), anoda (A) a elektrolyt (E) obsahují, jakožto
nosiče nábojů iontové vodivosti, migrující kationty lithia
a/nebo sodíku. Je nárokováno složení skel pro elektrody
(A, K) a elektrolyt (E) a jejich vodivosti. Kompozitní
materiál elektrod (A, K) obsahuje aktivní oxidačně-
redukční centra na bázi kovového křemíku a/nebo oxidů
křemíku a/nebo skel obsahujících elektropozitivní
polyvalentní prvky M_p, přičemž tato oxidačně-redukční
centra mají poměr vyššího oxidačního stavu k nižšímu
oxidačnímu stavu polyvalentních prvků M_p v poměru 0,1
až 10, čímž rovněž vytváří gradientní nano/mikro
kompozitní skelný materiál elektrod (A, K) se smíšenou
iontovou a elektronovou vodivostí.

Sekundární bateriový článek pro elektromobily, obsahující pevné amorfní skelné materiály a nano/mikro materiály

5 Oblast techniky

Vynález se týká sekundárního bateriového článku pro elektromobily, obsahující pevné amorfní skelné materiály a nano/mikro materiály na bázi anorganického skla. Sekundární bateriový článek zahrnuje koncové kovové elektronově vodivé proudové kolektory, přivrácené k elektrodám, a mezi kolektory jsou uspořádány elektronově vodivé elektrody. Elektrody obsahují, jakožto nosiče nábojů iontové vodivosti, migrující kationty lithia a/nebo sodíku pro migraci z anody přes elektrolyt do katody během vybíjení sekundárního bateriového článku a z katody do anody během nabíjení sekundárního bateriového článku. Přitom anoda a katoda jsou odděleny iontově vodivým elektrolytem, který je v podstatě elektronově nevodivý.

15

Dosavadní stav techniky

JPS 6020476, publ. 1.2.1985, popisuje sekundární baterii obsahující tkaninu ze skleněných vláken, použitou jako separátor. Vysoce molekulární sloučenina mající konjugovanou dvojnou vazbu v primárním řetězci nebo vysoce molekulární sloučenina získaná dopováním, je využita nejméně pro jednu elektrodu. Aromatická nitrilová sloučenina je užita jako organické rozpouštědlo elektrolytu. Tkanina ze skleněného vlákna je užita jako separátor sekundární baterie. Velké množství jednotlivých skleněných vláken o průměru 9 až 22 μm se získá metodou tavení a spinningu alkalického skla, které má dobrou odolnost vůči kyselinám. Vlákná se překříží a zachycují k vytvoření plátku (sheet). Skleněná vlákna mohou mít porozitu nejméně 30 % a více a tloušťku nejvíce okolo 1 cm.

Nevýhodou může být užití chemických dopantů, jako jsou fluoridy a fosfáty, též kyanosloučeniny. Dále, baterie používá kapalný elektrolyt na bázi organického rozpouštědla na bázi dusíku, což by mohlo vést k problémům při větší zátěži baterie, kdy dochází k lokálnímu zahřívání elektrolytu, vedoucí k možnému zahoření až případně k možné explozi následkem velkého vývinu toxických plynů. Když se baterie zahřívá, může podléhat oxidaci, což vede k uvolňování nežádoucích oxidů uhlíku.

35

CN 1177847A, publ. 1.4.1998, popisuje vysokoenergetickou baterii. Její elektroda využívá síťovinu z kovových vláken, která obsahují též skleněná vlákna. Při způsobu výroby se získané kovové vlákno tká do síťoviny, řeže na požadovanou plochu, poté se potáhne povlakem ze speciální směsné koloidní barvy, laminuje se a sestaví se za účelem získání bipolární struktury baterie. S výhodou obsahují kovová vlákna v % hmotn.: 70 skleněných vláken; 1,5 sodíku; 5 olova; 1 stříbra; 1,5 niklu; 10 lithia; 1,5 síry; 1 vodíku; 1,5 kadmia; 1 samaria, 3 zinku; 3 kovy vzácných zemin.

Jako výhodu uvádí vynález pro kovová vlákna vysokou pevnost v tahu a odolnost proti korozi, pro baterii vysokou hustotu energie, její rychlé nabíjení, bezúdržbový a rozsáhlý aplikační rozsah při nízké ceně. Vynález je určen pro elektromobily jakožto zdroj energie.

Nevýhodou je poměrně vysoký obsah toxických těžkých kovů, jako je olovo a kadmium. Skelná vlákna jsou pravděpodobně běžného chemického složení a zřejmě slouží jako mechanická výplň elektrod a nemají tudíž elektrochemickou funkci aktivního materiálu elektrody.

50

Prioritní CZ 301387 B6, publ. 10.2.2010, (korespondující AU 2009295014 B2, CN 102165628 B, JP 6085085 B2, RU 2519935 C2, US 9437855 B2) popisuje lithiový akumulátor s prostorovým typem elektrod a způsob jeho výroby. Elektrody lithiového akumulátoru jsou odděleny separátorem, který obsahuje nevodný roztok lithiové soli v organickém polárním rozpouštědle.

55

Elektrody mají tloušťku 0,5 mm a jedna z nich je tvořena elektronově vodivou složkou, obsahující aktivní materiál, který má morfologii dutých koulí se silou stěny této koule do 10 µm nebo morfologii agregátů nebo aglomerátů velikosti do 30 µm. Separátor obsahuje slisovanou vysoce porézní vysoce elektricky nevodivou keramickou hmotu s otevřenými póry a porozitou 30 až 95 %.

5 Optimální jsou spinelové struktury, do nichž lithium proniká a je vylučováno ve všech krystalových orientacích. S výhodou lze použít dopované nebo nedopované spinely lithium-manganoxidu (LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$) nebo lithium titanoxidu ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).

Výhodou řešení je prostorová konstrukce opakovatelně nabíjitelného lithiového akumulátoru v kombinaci s kovovým lithiem jako zápornou elektrodu. Jakožto výhoda je uváděna zjednodušená výroba lithiových akumulátorů, navýšení kapacity, snížení rozměrů, váhy a ceny a zlepšení jejich bezpečnosti. Tento typ akumulátoru je vhodný jako náhrada olověných akumulátorů zejména v automobilovém průmyslu, pro ruční elektrické nářadí a přenosné elektrické a elektronické přístroje, např. zvyšuje kapacitu knoflíkových akumulátorových článků.

Nevýhodou je obsah uhlíku, který byl diskutován výše. Další nevýhodou je nutnost použití kapalného polárního organického rozpouštědla, které může v důsledku netěsností unikat z akumulátoru v kapalně nebo plynné fázi. Duté koule aktivní hmoty mají uzavřený tvar, který může výrazně zpomalit migraci iontů lithia, a tím účinnost akumulátoru.

WO 2015/128 834 A1 (korespondující US 2016365602 A1 nebo EP 3111503 A1), publ. 3.9.2015, popisuje pevný skelný elektrolyt s nosiči nábojů ve formě iontů lithia nebo sodíku. Složení skelného elektrolytu lze vyjádřit vzorcem $\text{R}_{3-2x}\text{M}_x\text{HalO}$, kde R je vybrán ze skupiny, sestávající z lithia nebo sodíku, M je vybrán ze skupiny sestávající z hořčíku, vápníku nebo stroncia, Hal je vybrán ze skupiny sestávající z fluoru, chromu, bromu, jodu nebo jejich směsí, X je počet molů M, a $0 = x = 0,01$. Skelný elektrolyt vykazuje skelnou transformaci. Skelný elektrolyt má nárokovanou vodivost nejméně 13 mScm^{-1} při 25 °C pro ion lithia a alespoň 17 mScm^{-1} při 25 °C pro ion sodíku. Jsou též nárokovány jednotlivé možné kombinace sloučenin, způsob přípravy a aplikace tohoto skla v baterii.

Jakožto výhody jsou uvedeny, že skelné elektrolyty pro lithio-sodíkové baterie jsou levné, recyklovatelné, nehořlavé a netoxické a mají tepelnou stabilitu v rozsahu uvedených aplikací při daných teplotách.

Nevýhodou chemického složení elektrolytu je snadná fázová separace a následné odsklennění, vedoucí ke tvorbě krystalů lithných nebo sodných sloučenin, jak je zřejmé např., z difraktogramu uvedeného na obr. 1 tohoto vynálezu, kde je řada krystalických fází. Částečná krystalizace tak může snadno nastat během nabíjecích a vybíjecích cyklů baterie, což může vést k nárůstu vnitřního odporu baterie a snížení kapacity baterie, a tím se může významně snižovat životnost baterie.

US 9643881 B2, publ. 9. 4. 2015, popisuje skleněnou kompozici pro skleněná vlákna a způsob výroby skleněných vláken, přičemž jedno z využití je zmíněn separátor baterie. Křemičité sklo pro skleněná vlákna obsahující oxid, titaničitý a zirkoničitý a oxidy alkalických kovů, a s výhodou též oxid hlinitý, vápenatý a lithný, má rozdíl mezi nízkou teplotou tažení a liquidus 91 °C a více.

Skleněná vlákna mají deklarovanou výbornou odolnost vůči alkáliím i kyselinám a hydrolytickou odolnost. Sklo může obsahovat částice 300 až 500 µm a vydrží ponořené do 100 ml 10% roztoku hydroxidu sodného při teplotě 80 °C po dobu 16 hodin.

Nevýhodou je, že skleněná vlákna neobsahují polyvalentní prvky, tudíž nemohou plně fungovat jako elektrochemicky aktivní redox centra v elektrodové hmotě baterie.

WO 2016/205 064 A1, publ. 22. 12. 2016, popisuje ve vodě rozpustné skelné/amorfní pevné iontové vodiče. Elektrochemická zařízení a výrobky používají kombinaci iontových a elektronových vodičů a vnitřních elektrických dipólů. Je nárokován způsob přípravy tohoto skla

rozpuštěním ve vodě a složení elektrolytů, obsahující ion sodíku nebo lithia, navázaný na oxidy, sulfidy a halogenidy, možné jsou i sirany, fosforečnany případně hydroxidy s ionty baria, draslíku, rubidia nebo cesia. Je nárokován též způsob nanášení elektrolytu ve formě pasty nebo kaše s umožněním odpařování organické a/nebo iontové kapaliny a/nebo polymeru. Též je nárokována aplikace v bateriích a palivových článcích.

Ve vynálezu je uvedena jakožto výhoda, že kapaliny jsou mnohem lepší iontové vodiče při pokojové teplotě než většina známých pevných látek, což je důvod, proč se běžně používají tekutiny jako elektrolyt v zařízeních pro pokojovou teplotu; avšak připouští, že v některých aplikacích však může být silně preferován pevný elektrolyt.

Nevýhodou tohoto elektrolytu je jeho snadná rozpustnost ve vodě, daná jeho chemickým složením. Tato vlastnost znamená, že elektrolyt bude také méně odolný vůči vzdušné vlhkosti, bude tudíž hygroskopický a nevhodný pro baterie elektromobilů, protože nemůže zaručovat spolehlivost při dlouhodobém používání.

US 9553303 B2, udělen 24. 1. 2017 (jakožto pokračovací přihláška priority z r. 2010), uvádí křemíkové nanočástice pro elektrody baterie. Je nárokován způsob výroby kompozitního materiálu, při němž je poskytován vedlejší produkt fluidizovaného reaktoru, kde tento produkt kompozitního materiálu, obsahuje více než 0 % a méně než asi 90 % hmotn. křemíkových částic, které mají velikost mezi 0,1 μm a 30 μm a povrch o velikosti nanometrů. Kompozitní materiál také obsahuje více než 0 % a méně než asi 90 % hmotn. jednoho nebo více typů uhlíkových fází, přičemž alespoň jeden nebo více typů uhlíkových fází je/jsou v podstatě kontinuální fáze, obsahující pevný uhlík, který drží kompozitní materiál pohromadě.

Jako výhodu uvádí vynález, že částičky křemíku mohou zlepšit výkon elektrochemicky aktivních materiálů, jak je zlepšení kapacity a/nebo cyklování. Elektrochemicky aktivní materiály mající takové křemíkové částice, které se v důsledku zesílení křemíkových částic nemohou významně degradovat. Výhodou složené uhlíkové směsi, která využívá karbonizovaný (zuhlňatělý) polymer, může být např.: vyšší kapacita, zvýšená ochrana při přetížení během nabíjení/vybíjení, nižší nevratná kapacita v důsledku eliminace (nebo minimalizace) kolektorů proudu kovové fólie a možné úspory nákladů díky jednodušší výrobě.

Nevýhodou je významný obsah uhlíku, který má nižší tepelnou odolnost, kdy během častých nabíjecích/vybíjecích cyklů za zvýšené proudové hustoty, což má za následek zvyšování teploty baterie. Následkem čehož může dojít k uvolňování toxického oxidu uhelnatého nebo nedýchatelného oxidu uhličitého.

WO 2017/027263 (A1) publ. 16. 2. 2017, korespondující US 2017/0040598 A1 publ. 9. 2. 2017, popisují úpravu křemíkových částic pro elektrochemické ukládání, které mohou být použity jako elektrodový materiál pro baterii. Je nárokován film kompozitního materiálu, obsahující více než 0 % a méně než okolo 90 % hmotn. křemíkových částic, jejichž povrch je povlečen karbidy křemíku nebo směsí karbidů a karbidů křemíku; více než 0 % a méně než okolo 90 % hmotn. jednoho nebo více typů uhlíkových fází, které jsou v podstatě kontinuální fáze. Částice křemíku mají velikost okolo 0,1 μm až 30 μm . Povrch křemíkových částic může být vytvořen z oxidů křemíku, jako je SiO , SiO_2 nebo SiO_x . Je též popsán a nárokován způsob výroby tohoto kompozitního materiálu, zahrnující směs prekurzoru a křemíkových částic, pyrolýzou prekurzoru do jedné nebo více fází uhlíku, a vytvoření karbidů křemíku na nejméně části povrchu křemíkových částic. Pyrolýza probíhá při teplotách okolo 750 $^{\circ}\text{C}$ až kolem 1300 $^{\circ}\text{C}$. Filmy mohou být rolovány nebo nařezány na kusy, které jsou potom vrstveny do sestavy. Fólie kompozitního materiálu mohou být samonosné. Vrství se střídavě elektrochemicky aktivní materiály se separátorem mezi nimi.

Vynález uvádí jako výhody kompozitní směsi uhlíku, využívající karbonizovaný polymer, mohou být např. vyšší kapacita, zvýšená ochrana před přetížením, nižší nevratná kapacita v důsledku eliminace nebo minimalizace kolektorů proudu kovové fólie. Uvedené elektrody mohou obsahovat

částice křemíku, které mají povlaky obsahující uhlík a karbid křemíku, a v důsledku toho mohou dosáhnout vysokou hustotu energie mezi cca 500 mAh/g až 2500 mAh/g, díky např., použití křemíku či úplné nebo částečné eliminaci proudu z kovových kolektorů tím, že sestávají částečně či úplně z účinného aktivního elektrodového materiálu. Nevýhodou je komposit obsahující uhlík, jehož nevýhody jsou diskutovány výše.

JP 2011187370 A, publikace 22. 9. 2011, se týká celoplošné sekundární baterie s pevným elektrolytem, ve které je potlačen nárůst elektrického odporu na rozhraní mezi aktivním materiálem elektrod, tj. katody a anody, a pevným elektrolytovým materiálem, který tyto elektrody odděluje. Pevný elektrolytový materiál obsahuje první a druhou vrstvu elektrolytového materiálu a případně třetí vrstva elektrolytového materiálu. První elektrolytový materiál je např., Li_2ZrS_3 , nebo to může být $\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, LiSbS_2 , LiBiS_2 . Druhým elektrolytovým materiálem může být Li_2S , P_2S_3 , P_2S_5 případně $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. Třetím elektrolytovým materiálem může být $\text{Li}_3\text{V}_{0,8}\text{P}_{0,2}\text{O}_4$.

První elektrolytový materiál je v kontaktu s aktivním materiálem elektrod a má aniontovou složku odlišnou od aniontové složky aktivního materiálu elektrod, a je to jednofázový smíšený elektronově – iontový vodič, tj. má současně významnou jak elektronovou, tak iontovou složku vodivosti. Prvním elektrolytovým materiálem může být krystalický materiál. Příklady provedení uvádí tvar částic výhodně sférický nebo elipsoidní pro aktivní materiál, pro první elektrolytový materiál i pro druhý elektrolytový materiál. Druhý elektrolytový materiál, který je v kontaktu s prvním elektrolytovým materiálem, má stejnou aniontovou složku jako první elektrolytový materiál, je to čistě iontový vodič, který nemá žádnou elektronovou vodivost.

Povrch aktivního materiálu elektrod může být potažen třetím elektrolytovým materiálem, který je jednofázový, elektronově-iontový smíšený vodič. Aktivní materiál elektrod a první elektrolytový materiál jsou v kontaktu prostřednictvím třetího elektrolytového materiálu.

Nevýhodou JP 2011187370 A je, že aktivní materiál elektrod, tj. katody nebo anody a materiál elektrolytu a jeho vrstev, je přednostně sulfidový jednofázový materiál, obsahující jakožto anion sulfidickou síru S^{2-} . Materiál každé vrstvy je vytvořený jednou či maximálně dvěma sloučeninami. Sulfidy jsou zde voleny pro jejich poměrně vysokou iontovou vodivost. V případě čistě sulfidových materiálů však nastává řada problémů při praktickém provozu sekundárních bateriových článků oproti oxidovým materiálům. Je to dáno skutečností, že sulfidové materiály mají slabší chemické vazby než materiály oxidové. Proto jsou méně mechanicky a teplotně stabilní a jsou hygroskopické. Snadno podléhají rozkladu nebo tají za zvýšené teploty a při reakci s kyslíkem nebo s vodou či vodní párou vznikají volné toxické látky.

Vrstvy prvního nebo třetího elektrolytového materiálu na aktivním materiálu elektrod nebo mezi jednotlivými vrstvami elektrolytových materiálů mají jen malou tloušťkou vzájemného rozhraní, avšak současně jsou přítomné velké skokové změny v chemickém složení, neboť tyto vrstvy tvoří odlišné chemické sloučeniny s rozdílnými aniontovými skupinami. Tyto velké skokové chemické změny mohou způsobit značnou mechanickou i chemickou nestabilitu na těchto rozhraních při zvýšeném a dlouhodobém tepelném a elektrochemickém namáhání, např. vznikem trhlin v důsledku rozdílné teplotní roztažnosti a zvýšené pravděpodobnosti nežádoucích parazitických reakcí a interdifúzi prvků tvořících sloučeniny v těchto vrstvách.

Elektrodový i elektrolytový materiál, který je krystalický, má nevýhodu v omezené volbě poměrů jednotlivých prvků v tomto materiálu, protože poměr chemických prvků je striktně omezen stechiometrickým poměrem prvků ve sloučenině tvořící daný krystal. Oproti tomu amorfni skelný materiál má větší stupeň volnosti a prvky mohou být voleny v různých poměrech tak, aby se dosáhlo optimálního složení, struktury a potřebných vlastností.

Sférický tvar případně eliptický tvar částic elektrodového a/nebo elektrolytového materiálu poskytuje poměrně malé kontaktní plochy vzájemného dotyku těchto částic, což výrazně omezuje potřebný rychlý transport nosičů elektrického náboje. Tím vzniká velký prázdný objem

bez transportních kontaktů na delší vzdálenost, a tím je tato oblast bateriového článku prakticky nevyužitelná pro efektivní funkci baterie. Rovněž z mechanického hlediska bude soudržnost materiálů vrstev s těmito částicemi velmi nízká a uvedené hmoty budou křehké. Proto kompenzace objemových změn během nabíjení a vybíjení bude velmi špatná.

5

Tato baterie podle JP 2011187370 A má pouze plošný kontakt mezi aktivními materiály elektrod (katody a anody) a elektrolytem s malou hloubkou vzájemného propojení. Tento plošný kontakt se realizuje pouze na vzájemném rozhraní katody s elektrolytem a anody s elektrolytem, a to za velké změny chemického složení v úzké oblasti tohoto rozhraní. Podstatnou nevýhodou je, že menší kontaktní povrch velmi pravděpodobně povede při větších výkonech k nežádoucím vysokým proudovým hustotám na tomto rozhraní a též i k nežádoucímu zvýšení teplot, což může způsobit vznik oblastí s vysokou teplotou („hot spots“) a následně může dojít k degradaci materiálů a deaktivaci účinných komponent v oblasti kontaktu na rozhraní („thermal runaway“), zvláště když jsou v kontaktu síra a kyslík, protože může docházet ke vzniku plyných látek, např. H_2S a SO_2 nebo ke vzniku kyseliny sírové H_2SO_4 , a je pravděpodobné nebezpečí expanze bateriového článku až případná exploze a únik tohoto toxického plynu do interiéru vozidla. Tyto problémy jsou důsledkem skutečnosti, že síra se vyznačuje nízkou teplotou tání $115^\circ C$.

V současné době se v automobilech využívají baterie na bázi lithia (tzv. Li-ion), které mají oproti předchozí generaci baterií na bázi hydridu kovového niklu (NiMH) bateriím vyšší energetickou hustotu, nedochází k jejich samovolnému vybíjení a netrpí paměťovým efektem. Pro využití v automobilovém průmyslu jsou vhodné baterie na bázi lithia a elektrodoých hmot obsahující např., nikl, kobalt a hliník (NCA); nikl, mangan, kobalt (NMC); oxidy manganu se strukturou spinelu (LMO); titaničitany (LTO); nebo fosforečnany železa (LFP). V současné době jsou využívány též v elektromobilech, např. společnostmi Mitsubishi ve vozech iMiEV, Tesla ve vozech Roadster, nebo Nissan ve vozech Leaf.

Nevýhodou těchto široce využívaných řešení je rezerva v hodnotách volumetrické a gravimetrické kapacity, která má za následek přetrvávající problémy současných elektromobilů, např., jako je nedostatečná dojezdová vzdálenost, nebo pomalé nabíjení a krátká živostnost baterie elektromobilů. Možné využití uvedených lithných solí rozpouštěných v organickém polárním rozpouštědle při větší proudové zátěži může vést k rozkladným dějům těchto solí, a vzniku i vysoce toxických produktů, obsahujících fluor nebo chlor.

Obecně lze konstatovat, že na současné požadavky pro elektromobily, baterie na bázi lithia mají stále nedostatečnou kapacitu a tím způsobenou malou dojezdovou vzdálenost při poměrně velké hmotnosti bateriového systému; dále mají relativně pomalé dobíjení a velmi znepokojivá bezpečnostní rizika, způsobená existující možností lokálního přehřívání, což může vést až k destrukci systému. Z hlediska výroby lithiových baterií existuje určité riziko, že zásoby lithia jsou omezené a s masovou výrobou lithiových baterií může růst i jeho cena. Dalším hlediskem jsou i možné nežádoucí ekologické dopady způsobené jeho těžbou.

Podstata vynálezu

45

Uvedené nevýhody se odstraní nebo podstatně omezí u sekundárního bateriového článku pro elektromobily, podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že elektrody, anoda i katoda, mají smíšenou vodivost, jsou elektronově i iontově vodivé. Anoda i katoda obsahují pevný amorfnní vícesložkový skelný kompozitní materiál, rovněž skelná a/nebo kovová vlákna a skelné a/nebo krystalické částice o středním průměru v nano/mikrometrech v rozmezí 1 nm až 100 μm . Povrch kompozitního materiálu, vláken i částic je nano/mikrostrukturní se střední drsností v rozmezí 1 nm až 100 μm . Kompozitní materiál elektrod obsahuje aktivní oxidačně-redukční centra na bázi kovového křemíku a/nebo oxidů křemíku a/nebo skel obsahujících elektropozitivní polyvalentní prvky M_p . Tato oxidačně-redukční centra mají poměr vyššího oxidačního stavu k nižšímu oxidačnímu stavu polyvalentních prvků M_p v poměru 0,1 až 10. Elektrolyt obsahuje pevný amorfnní

55

vícesložkový skelný kompozitní materiál, který je izotropní, s nosiči nábojů iontové vodivosti kationtem lithným a/nebo sodným s iontovou vodivostí ve všech směrech se stejnou hodnotou.

- 5 Hlavní výhodou tohoto vynálezu je, že se dosáhne vysoké kapacity, a vysoké gravimetrické a volumetrické hustoty energie sekundárního bateriového článku v hodnotách 250 Ah.kg⁻¹ až 500 Ah.kg⁻¹. U této nové sekundární baterie jsou pro konstrukci elektrod a elektrolytu jsou použity pevné amorfní skelné vícesložkové kompozitní materiály. Pro oddělení katody a anody sekundárního bateriového článku je použit pro elektrolyt pevný amorfní skelný kompozitní materiál, který brání vzniku a růstu dendritů kovů na elektrodách. Amorfní skelný materiál je z mechanického pohledu v pevném stavu, ale svou neuspořádanou strukturou blízký stavu kapalnému. Vysoká kapacita je zajištěna velmi vysokou plochou elektrod, které mají nano/mikrostrukturtní strukturní povrch. Struktura elektrod založená na vláknech a/nebo částicích skla zajišťuje potřebnou pružnost, a tím se elektrody dlouhodobě nepoškozují v důsledku objemových změn při nabíjení a vybíjení. Redoxní centra jsou tvořena částicemi skla obsahující polyvalentní prvky, které snadno přechází mezi svými oxidačními stavy, a tím účinně zajišťují potřebné redoxní reakce. Je použit funkční gradientní kompozitní materiál, který má gradientní chemické složení a strukturu. Oxidačně-redukční centra rovněž vytváří gradientní nano/mikro kompozitní skelný materiál elektrod, čímž napomáhají smíšené iontové a elektronové vodivosti.
- 10
- 20 Vícesložkový kompozitní materiál skelného elektrolytu má vysokou iontovou vodivost ve všech směrech se stejnou hodnotu, což je zajištěno homogenním izotropním sklem. Tím tento elektrolyt zajišťuje rovnoměrné rozložení proudu, nedochází tím ke vzniku míst s velmi vysokou proudovou hustotou, kde by se bateriový článek přehříval a jeho materiál by tak mohl rychle degradovat.
- 25 U obou typů skel se jedná o nehořlavý materiál. Tyto směsné materiály se připravují technikami depozice, lisování, slinování a tavení.

Je výhodné, když kompozitní materiál elektrod obsahuje vícesložkové sklo GMC (Glass Mixed Conductor) se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou, kde měrná iontová vodivost je při 25 °C neméně 10⁻⁴ S.m⁻¹ a měrná elektronová vodivost je při 25 °C nejméně 10⁻⁶ S.m⁻¹. Dále kompozitní materiál elektrod obsahuje vícesložkové sklo GFIC (Glass Fast Ion Conductor) s vysokou iontovou vodivostí a velmi nízkou vodivostí elektronovou, kde iontová vodivost je při 25 °C nejméně 10⁻³ S.m⁻¹ a elektronovou vodivost při 25 °C je minimálně o 3 řády nižší než jeho měrná iontová vodivost, a odpovídá hodnotě maximálně 10⁻⁶ S.m⁻¹.

35 Je rovněž výhodné, když elektrolyt obsahuje vícesložkové sklo GFIC (Glass Fast Ion Conductor), které je izotropní a má vysokou iontovou vodivost a velmi nízkou vodivost elektronovou, kde iontová vodivost je při 25 °C nejméně 10⁻³ S.m⁻¹ a má v podstatě ve všech směrech stejnou hodnotu a elektronovou vodivost minimálně o 3 řády nižší než je jeho měrná iontová vodivost, a odpovídá hodnotě při 25 °C maximálně 10⁻⁶ S.m⁻¹.

40

Také je výhodné, když sklo vícesložkové GMC1 katody s příměsí vícesložkového skla GFIC je v katodě situováno v blízkosti kolektoru a na straně přivrácené tomuto kolektoru; vícesložkové sklo GMC2 anody s příměsí vícesložkového skla GFIC je v anodě situováno v blízkosti kolektoru a na straně přivrácené tomuto kolektoru; a sklo GFIC s příměsí skla GMC1 a GMC2 je situováno bezprostředně nebo v blízkosti elektrolytu. Přičemž objemový poměr fází GMC1/GFIC v katodě a GMC2/GFIC v anodě je v bezprostřední blízkosti odpovídajících kolektorů od 100 do 0,1 a objemový poměr fází GFIC/GMC1 a GFIC/GMC2 v elektrodách v bezprostřední blízkosti elektrolytu je od 100 do 10.

50 Dále je výhodné, když vícesložkovým sklem GMC1 (Glass Mixed Conductor) katody nebo vícesložkovým sklem GMC2 anody se smíšenou iontovou a elektronovou vodivostí je vícesložkové sklo o složení: LiX-Li₂O-MdO-Mm_kO_L-Mp_kO_L a/nebo NaX-Na₂O-MdO-Mm_kO_L-Mp_kO_L, kde představuje: X nejméně jeden halogen ze skupiny F, Cl, Br, I; Md nejméně jeden dvojmocný prvek ze skupiny Ba, Sr, Zn; Mm nejméně jeden monovalentní prvek ze skupiny B, Al,

55

Y, La, Si, Ge, Ti, Zr, P, Nb; a Mp nejméně jeden elektropozitivní polyvalentní prvek ze skupiny Cu, Fe, Co, Ni, Mn, Nb, Sn, Si, Sb, V, Ta, Mo, W, Ti; K je stechiometrický koeficient o hodnotě $K = 1, 2$; a L je stechiometrický koeficient o hodnotě $L = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$.

- 5 Rovněž je výhodné, když sklo vícesložkové GFIC (Glass Fast Ion Conductor) s vysokou iontovou vodivostí a velmi nízkou vodivostí elektronovou je vícesložkové sklo o složení: $\text{LiX-Li}_2\text{O-MdO-Mm}_K\text{O}_L$ a/nebo $\text{NaX-Na}_2\text{O-MdO-Mm}_K\text{O}_L$, kde představuje: X nejméně jeden halogen ze skupiny F, Cl, Br, I; Md nejméně jeden dvojmocný prvek ze skupiny Ba, Sr, Zn; Mm nejméně jeden monovalentní prvek ze skupiny B, Al, Y, La, Si, Ge, Ti, Zr, P, Nb;

10 K stechiometrický koeficient o hodnotě $K = 1, 2$; a L stechiometrický koeficient o hodnotě $L = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$.

- 15 S výhodou, ve sklu GFIC nebo ve sklu GMC1 nebo ve sklu GMC2 nebo oxidů křemíku v oxidačně-redukčních centrech, je část oxidů nahrazena do 20 % molárních sulfidy.

Kromě toho je výhodné, když oxidačně-redukční centra obsahují polyvalentní prvky Mp, které pro zajištění reversibilních oxidačně-redukčních reakcí přechází mezi svými oxidačními stavy, a to: Cu (II) $\leftrightarrow$ Cu (I) a/nebo Cu(0); Fe (III) $\leftrightarrow$ Fe (II) a/nebo Fe (0); Co (III) $\leftrightarrow$ Co (II); Ni (III) $\leftrightarrow$ Ni (II); Si (IV) $\leftrightarrow$ Si (0); Ti (IV) $\leftrightarrow$ Ti (III);
20 Mn (IV) $\leftrightarrow$ Mn (III) a/nebo Mn (II); Sn (IV) $\leftrightarrow$ Sn (II); V (V) $\leftrightarrow$ V (IV) a/nebo V (III); Nb (V) $\leftrightarrow$ Nb (III) a/nebo Nb (II); Sb (V) $\leftrightarrow$ Sb (III); Ta (V) $\leftrightarrow$ Ta (III);
Mo (VI) $\leftrightarrow$ Mo (V); W (VI) $\leftrightarrow$ W (V).

- 25 Sklo GFIC (Glass Fast Ion Conductor) je sklo s vysokou iontovou vodivostí a velmi nízkou vodivostí elektronovou. Sklo GMC (Glass Mixed Conductor) je sklo s optimalizovanou smíšenou vodivostí iontová/elektronovou vodivostí. Jedná se o vícesložková skla optimalizovaného složení, která mají zajištěnu požadovanou funkčnost, vysokou sklotvornost a stabilitu.

- 30 Elektrolyt může mít tloušťku-1 až 100 μm a katoda a anoda mohou mít každá tloušťku 100 až 1000 μm , což se určuje na základě složení skla a požadované kapacity, rozložení energie a vodivosti.

35 Objasnění výkresů

Vynález je podrobně popsán dále na neomezujičích příkladech provedení a pro objasnění je na připojeném obr. 1 schematicky znázorněn sekundární bateriový článek v podélném řezu strukturou bateriového článku.

40

Příklady uskutečnění vynálezu

- 45 Sekundární bateriový článek B pro elektromobily, obsahující pevné amorfni skelné materiály a nano/mikro materiály, zahrnuje koncové kovové elektronově vodivé proudové kolektory C1, C2, kde C1 proudový kolektor přivrácený katodě K a C2 proudový kolektor přivrácený anodě A, mezi nimiž jsou uspořádány elektronově vodivé elektrody anoda A a katoda K oddělené iontově vodivým elektrolytem E, který je v podstatě elektronově nevodivý.

- 50 Obě elektrody, anoda A i katoda K mají smíšenou vodivost, jsou vodivé elektronově a iontově současně. Elektrody A, K obsahují pevný amorfni skelný kompozitní materiál a rovněž skelná a/nebo kovová vlákna a skelné a/nebo krystalické částice o středním průměru v nano/mikrometrech v rozmezí 1 nm až 100 μm ; v konkrétním příkladném provedení, např. 100 nm.

- 55 Anoda A i katoda K mají nano/mikrostrukturální povrch se střední drsností v rozmezí 1 nm až

100 μm .

Anoda A i katoda K obsahují, jakožto nosiče nábojů iontové vodivosti, migrující kationty lithia a/nebo sodíku pro migraci z anody A přes elektrolyt E do katody K během vybíjení sekundárního bateriového článku B a z katody K do anody A během nabíjení sekundárního bateriového článku B.

Proudový kolektor C1 obsahuje hliník Al, proudový kolektor C2 obsahuje měď Cu. Katoda K i anoda A obsahuje sklo typu GMC+GFIC jakožto funkčně gradientní materiál, elektrolyt E obsahuje sklo typu GFIC materiálu, kde:

GMC (Glass Mixed Conductor) sklo pro elektrody, katodu K a anodu A představuje sklo se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou a

GFIC (Glass Fast Ion Conductor) sklo pro elektrolyt E představuje sklo s vysokou iontovou vodivostí a velmi nízkou vodivostí elektronovou.

V následujících tabulkách 1, 2 a 3 jsou dále tato skla specifikována podrobněji, kde představuje:

GMC1 sklo pro katodu K se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou;

GMC2 sklo pro anodu A se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou;

GMC1-L sklo pro katodu K se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou obsahující Li – lithium;

GMC1-N sklo pro katodu K se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou obsahující Na – sodík;

GMC2-L sklo pro katodu A se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou obsahující Li – lithium;

GMC2-N sklo pro katodu anodu A se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou obsahující Na – sodík;

GFIC-L sklo pro elektrolyt E s vysokou iontovou vodivostí a velmi nízkou vodivostí elektronovou, obsahující Li – lithium; a

GFIC-N sklo pro elektrolyt E s vysokou iontovou vodivostí a velmi nízkou vodivostí elektronovou, obsahující Na – sodík.

Podrobněji jsou uvedeny možné a neomezuující konkrétní příklady provedení v následujících tabulkách 1 až 3.

Tabulka 1

Složení vícesložkového skla GFIC elektrolytu E

Složky skla GFIC	GFIC-L [% mol.]	GFIC-N [%mol.]
LiCl	31,1	-
LiI	4,1	-
NaCl	-	36,9
NaI	-	3,7
Li ₂ O	8,9	-
Na ₂ O	-	9,1
BaO	0,1	0,1
SrO	0,2	0,4
ZnO	0,5	0,4
B ₂ O ₃	9,5	6,1
Al ₂ O ₃	3,9	3,7
Y ₂ O ₃	0,5	0,7
La ₂ O ₃	0,5	0,7
SiO ₂	0,7	0,7
GeO ₂	0,2	0,3

TiO ₂	0,5	0,5
ZrO ₂	0,1	0,3
P ₂ O ₅	39,0	36,0
Nb ₂ O ₅	0,1	0,2
SnO ₂	0,1	0,2
Suma	100	100
Měrná iontová vodivost při 25 °C [S.m ⁻¹]	0,5	0,3
Měrná elektronová vodivost při 25 °C [S.m ⁻¹]	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶

V tabulce 1 je uvedeno složení skelného elektrolytu GFIC-L pro bateriový článek B na bázi iontů Li⁺ a elektrolytu GFIC-N pro bateriový článek na bázi iontů Na⁺. Jejich složení má optimální poměr elektropozitivních a elektronegativních prvků, jež zaručuje vysokou stabilitu elektrolytu E a dostatečně vysokou hodnotu iontové vodivosti při velmi nízké vodivosti elektronové. Jsou proto vhodné pro konstrukci vysokokapacitních baterií.

V tabulce 2 je uvedeno složení elektrodových hmot GMC1-L, GMC2-L pro bateriový článek B na bázi iontů Li⁺ a elektrodových hmot GMC1-N, GMC2-N pro bateriový článek B na bázi iontů Na⁺. Jejich složení má optimální poměr oxidovaných a redukovaných forem polyvalentních prvků Mp, jež zaručuje vysokou reverzibilitu a rychlost elektrodových reakcí podpořenou dostatečně vysokou elektronovou vodivostí zajišťující kooperativní mechanismus reakcí na elektrodách A, K. Jsou proto vhodné pro konstrukci vysokokapacitních baterií.

15 Tabulka 2

Složení složek vícesložkového skla GMC pro elektrody

Složky elektrodové hmoty GMC		GMC1-L [% mol.]	GMC1-N [% mol.]	GMC2-L [% mol.]	GMC2-N [% mol.]
Li(I)	Li ₂ O	6,9		15,3	
Na(I)	Na ₂ O		10,9	-	20,1
Cu(II)	CuO	2,9	1,8	1,1	2,0
Cu(I)	Cu ₂ O	3,0	1,1	2,5	4,0
Cu(0)	Cu	5,0	4,9	5,2	7,2
Fe(III)	Fe ₂ O ₃	4,2	5,0	2,0	2,1
Fe(II)	FeO	3,0	2,5	2,3	2,9
Fe(0)	Fe	1,1	0,4	0,9	1,1
Co(III)	Co ₂ O ₃	2,8	3,1	0,7	0,9
Co(II)	CoO	0,8	0,5	1,4	0,8
Ni(III)	Ni ₂ O ₃	3,0	4,1	0,8	0,8
Ni(II)	NiO	1,5	0,4	1,7	1,4
Si(IV)	SiO ₂	14,1	14,0	7,0	6,9
Si(0)	Si	11,5	9,9	18,1	18,0
Ti(IV)	TiO ₂	0,9	0,8	0,5	0,3
Ti(III)	Ti ₂ O ₃	0,1	0,1	0,6	0,1
Mn(IV)	MnO ₂	12,0	13,8	4,1	5,6
Mn(III)	Mn ₂ O ₃	3,8	1,9	7,2	7,0
Mn(II)	MnO	0,2	0,1	5,1	2,1
Sn(IV)	SnO ₂	1,1	1,0	0,4	0,3
Sn(II)	SnO	0,1	0,1	0,8	0,2
V(V)	V ₂ O ₅	5,4	6,3	2,5	2,4
V(IV)	VO ₂	2,1	1,1	3,1	2,7
V(III)	V ₂ O ₃	0,3	0,1	2,1	0,8

Nb(V)	Nb ₂ O ₅	3,9	4,1	1,1	1,0
Nb(III)	Nb ₂ O ₃	0,4	0,1	1,8	0,9
Nb(II)	NbO	0,1	0,1	2,0	1,1
Sb(V)	Sb ₂ O ₅	2,9	3,3	1,0	0,9
Sb(III)	Sb ₂ O ₃	0,9	0,5	1,6	1,1
Ta(V)	Ta ₂ O ₅	0,2	0,4	0,2	0,1
Ta(III)	Ta ₂ O ₃	0,1	0,1	0,4	0,2
Mo(VI)	MoO ₃	3,7	5,1	2,0	2,1
Mo(V)	Mo ₂ O ₅	0,5	0,1	3,0	1,9
W(VI)	WO ₃	1,4	2,1	0,5	0,5
W(V)	W ₂ O ₅	0,1	0,2	1,0	0,5

Suma	100,0	100,0	100,0	100,0
Obsah oxidované formy [% mol.]	58,5	64,9	23,9	25,9
Obsah redukované formy [% mol.]	34,6	24,2	60,8	54,0
Poměr oxidované/redukované formy	1,69	2,68	0,39	0,48
Měrná elektronová vodivost při 25 °C [S.m ⁻¹]	8,2	1,7	2,1	4,6

Tabulka 3

5 Příkladná provedení sestavy sekundárního bateriového článku B

	Článek 1	Článek 2
Katoda K	Kolektor C1 z Al	Kolektor C1 z Al
GFIC-L [% obj.]	21	
GMC2-L [% obj.]	79	
GFIC-N [% obj.]		28
GMC2-N [% obj.]		72
Elektrolyt E	GFIC-L	GFIC-N
Anoda A	Kolektor C2 z Cu	Kolektor C2 z Cu
GFIC-L [% obj.]	15	
GMC2-L [% obj.]	85	
GFIC-N [% obj.]		18
GMC2-N [% obj.]		82
Napětí svorkové OCV [V]	3,9	2,8
Gravimetrická hustota energie [Ah·kg ⁻¹]	248	239
Volumetrická hustota energie [Ah·l ⁻³]	577	564
Výkonová hustota [W·kg ⁻¹]	554	514

V tabulce 3 jsou uvedena příkladná provedení vícesložkových skel bateriového Článku 1 s ionty Li⁺ a bateriového Článku 2 s ionty Na⁺. Příslušné elektrodové hmoty jsou tvořeny funkčně gradientními materiály skládajícími se směsí příslušných materiálů vícesložkových skel GMC2-L, GMC2-N a elektrolytových vícesložkových skel GFIC-L, GFIC-N. Tyto elektrodové hmoty v kombinaci s optimalizovaným skelným elektrolytem E zajišťují vysoké hodnoty hustoty energie a výkonu a jsou proto vhodné pro konstrukci vysokokapacitních baterií.

15

Průmyslová využitelnost

U této nové sekundární baterie jsou pro konstrukci elektrod, anod A a katody K a elektrolyt E použity pevné skelné materiály.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Sekundární bateriový článek pro elektromobily, obsahující pevné amorfnní skelné materiály a nano/mikro materiály na bázi anorganického skla, zahrnuje koncové kovové elektronově
 5 vodivé proudové kolektory (C1, C2), kde proudový kolektor (C1) je přivrácený ke katodě (K) a proudový kolektor (C2) je přivrácený k anodě (A) mezi kolektory (C1, C2) jsou uspořádány elektronově vodivé elektrody (A, K) obsahující, jakožto nosiče nábojů iontové vodivosti, migrující kationty lithia a/nebo sodíku pro migraci z anody (A) přes elektrolyt (E) do katody (K) během
 10 vybíjení sekundárního bateriového článku (B) a z katody (K) do anody (A) během nabíjení sekundárního bateriového článku (B); přitom anoda (A) a katoda (K) jsou odděleny iontově vodivým elektrolytem (E), který je v podstatě elektronově nevodivý, **vyznačující se tím, že**

a) elektrody, anoda (A) i katoda (K)

- mají smíšenou vodivost, jsou elektronově i iontově vodivé;
- 15 • obsahují pevný amorfnní vícesložkový skelný kompozitní materiál, rovněž skelná a/nebo kovová vlákna a skelné a/nebo krystalické částice o středním průměru v nano/mikrometrech v rozmezí 1 nm až 100 μm ;
- mají povrch kompozitního materiálu, vláken i částic, který je nano/mikrostrukturní se střední drsností v rozmezí 1 nm až 100 μm ; přitom kompozitní materiál elektrod (A, K) obsahuje
 20 aktivní oxidačně-redukční centra na bázi kovového křemíku a/nebo oxidů křemíku a/nebo skel obsahujících elektropozitivní polyvalentní prvky M_p a tato oxidačně-redukční centra mají poměr vyššího oxidačního stavu k nižšímu oxidačnímu stavu polyvalentních prvků M_p v poměru 0,1 až 10; a

b) elektrolyt (E)

- 25 • obsahuje pevný amorfnní vícesložkový skelný kompozitní materiál, který je izotropní, s nosiči nábojů iontové vodivosti kationtem lithným a/nebo sodným s iontovou vodivostí ve všech směrech se stejnou hodnotou.

2. Sekundární bateriový článek pro elektromobily podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** kompozitní materiál elektrod (A, K) obsahuje

- 30 • vícesložkové sklo GMC (Glass Mixed Conductor) se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou, kde měrná iontová vodivost je při 25 °C nejméně 10^{-4} S.m^{-1} a měrná elektronová vodivost je při 25 °C nejméně 10^{-6} S.m^{-1} ; a
- vícesložkové sklo GFIC (Glass Fast Ion Conductor) s vysokou iontovou vodivostí a velmi nízkou vodivostí elektronovou, kde iontová vodivost je při 25 °C nejméně 10^{-3} S.m^{-1} a
 35 elektronovou vodivost při 25 °C je minimálně o tři řády nižší než jeho měrná iontová vodivost, a odpovídá hodnotě maximálně 10^{-6} S.m^{-1} .

3. Sekundární bateriový článek pro elektromobily podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** elektrolyt (E) obsahuje vícesložkové sklo

- 40 • GFIC (Glass Fast Ion Conductor), které je izotropní a má vysokou iontovou vodivost a velmi nízkou vodivost elektronovou, kde iontová vodivost je při 25 °C nejméně 10^{-3} S.m^{-1} a má v podstatě ve všech směrech stejnou hodnotu a elektronovou vodivost minimálně o tři řády nižší než je jeho měrná iontová vodivost, a odpovídá hodnotě při 25 °C maximálně 10^{-6} S.m^{-1} .

4. Sekundární bateriový článek pro elektromobily podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že**

- katoda (K) obsahuje sklo GMC1 (Glass Mixed Conductor 1) s příměsí skla GFIC (Glass Fast Ion Conductor), a tato příměs skla GFIC je v katodě (K) situována v blízkosti kolektoru (C1) a na straně přivrácené tomuto kolektoru (C1), kde GMC1 představuje sklo pro katodu (K) se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou,
- anoda (A) obsahuje sklo GMC2 (Glass Mixed Conductor 2) s příměsí skla GFIC, a tato příměs skla GFIC (Glass Fast Ion Conductor) je v anodě (A) situována v blízkosti kolektoru (C2) a na straně přivrácené tomuto kolektoru (C2), kde GMC2 představuje sklo pro anodu (A) se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou, a
- v katodě (K) je situováno, bezprostředně nebo v blízkosti elektrolytu (E), sklo GFIC s příměsí skla GMC1 a v anodě (A) je situováno, bezprostředně nebo v blízkosti elektrolytu (E), sklo GFIC s příměsí skla GMC2; přičemž
- objemový poměr fází GMC1/GFIC v katodě (K) a GMC2/GFIC v anodě (A) je v bezprostřední blízkosti odpovídajících kolektorů (C1, C2) od 100 do 0,1 a
- objemový poměr fází GFIC/GMC1 v katodě (K) a GFIC/GMC2 v anodě (A) v bezprostřední blízkosti elektrolytu (E) je od 100 do 10.

5. Sekundární bateriový článek pro elektromobily podle nároku 4, **vyznačující se tím, že**

- vícesložkovým sklem GMC1 (Glass Mixed Conductor) katody (K) nebo vícesložkovým sklem GMC2 anody (A) se smíšenou iontovou a elektronovou vodivostí je vícesložkové sklo o složení:

$\text{LiX-Li}_2\text{O-MdO-Mm}_K\text{O}_L\text{-Mp}_K\text{O}_L$ a/nebo $\text{NaX-Na}_2\text{O-MdO-Mm}_K\text{O}_L\text{-Mp}_K\text{O}_L$, kde představuje:

X nejméně jeden halogen ze skupiny F, Cl, Br, I;

Md nejméně jeden dvojmocného prvku ze skupiny Ba, Sr, Zn;

Mm nejméně jeden monovalentní prvek ze skupiny B, Al, Y, La, Si, Ge, Ti, Zr, P, Nb; a

Mp nejméně jeden elektropozitivní polyvalentní prvek ze skupiny Cu, Fe, Co, Ni, Mn, Nb, Sn, Si, Sb, V, Ta, Mo, W, Ti;

K stechiometrický koeficient o hodnotě $K = 1, 2$; a

L stechiometrický koeficient o hodnotě $L = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$.

6. Sekundární bateriový článek pro elektromobily podle nároku 2, **vyznačující se tím, že** vícesložkové sklo GFIC (Glass Fast Ion Conductor) s vysokou iontovou vodivostí a velmi nízkou vodivostí elektronovou je vícesložkové sklo o složení: $\text{LiX-Li}_2\text{O-MdO-Mm}_K\text{O}_L$ a/nebo $\text{NaX-Na}_2\text{O-MdO-Mm}_K\text{O}_L$ kde představuje: X nejméně jeden halogen ze skupiny F, Cl, Br, I; Md nejméně jeden dvojmocný prvek ze skupiny Ba, Sr, Zn; Mm nejméně jeden monovalentní prvek ze skupiny B, Al, Y, La, Si, Ge, Ti, Zr, P, Nb; K stechiometrický koeficient o hodnotě $K = 1, 2$; a L stechiometrický koeficient o hodnotě $L = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$.

7. Sekundární bateriový článek pro elektromobily podle nároku 1, **vyznačující se tím, že**

kompozitní materiál elektrod (A, K) obsahuje

- aktivní oxidačně-redukční centra na bázi kovového křemíku a/nebo oxidů křemíku a/nebo skel obsahujících elektropozitivní polyvalentní prvky M_p , přičemž
- tato oxidačně-redukční centra mají poměr vyššího oxidačního stavu k nižšímu oxidačnímu stavu polyvalentních prvků M_p v poměru 0,1 až 10, čímž rovněž vytváří gradientní nano/mikro kompozitní skelný materiál elektrod (A, K) se smíšenou iontovou a elektronovou vodivostí.

8. Sekundární bateriový článek pro elektromobily podle nároku 4, **vyznačující se tím, že**

ve sklu GFIC nebo ve sklu GMC1 nebo ve sklu GMC2 nebo oxidů křemíku v oxidačně-redukčních centrech je část oxidů nahrazena do 20 % molárních sulfidy.

5 9. Sekundární bateriový článek pro elektromobily podle nároku 1, **vyznačující se tím, že**

oxidačně-redukční centra obsahují polyvalentní prvky Mp, které pro zajištění reversibilních oxidačně-redukčních reakcí přechází mezi svými oxidačními stavy, a to:
za

10 $\text{Cu (II)} \leftrightarrow \text{Cu (I)}$ a/nebo Cu(0) ;

$\text{Fe (III)} \leftrightarrow \text{Fe (II)}$ a/nebo Fe (0) ;

$\text{Co (III)} \leftrightarrow \text{Co (II)}$;

$\text{Ni (III)} \leftrightarrow \text{Ni (II)}$;

$\text{Si (IV)} \leftrightarrow \text{Si (0)}$;

15 $\text{Ti (IV)} \leftrightarrow \text{Ti (III)}$;

$\text{Mn (IV)} \leftrightarrow \text{Mn (III)}$ a/nebo Mn (II) ;

$\text{Sn (IV)} \leftrightarrow \text{Sn (II)}$;

$\text{V (V)} \leftrightarrow \text{V (IV)}$ a/nebo V (III) ;

$\text{Nb (V)} \leftrightarrow \text{Nb (III)}$ a/nebo Nb (II) ;

20 $\text{Sb (V)} \leftrightarrow \text{Sb (III)}$;

$\text{Ta (V)} \leftrightarrow \text{Ta (III)}$;

$\text{Mo (VI)} \leftrightarrow \text{Mo (V)}$;

$\text{W (VI)} \leftrightarrow \text{W (V)}$.

25 10. Sekundární bateriový článek pro elektromobily podle některého z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím, že**

elektrolyt (E) má tloušťku 1 až 100 μm a

katoda (K) a anoda (A) má každá tloušťku, 100 až 1000 μm .

1 výkres

Seznam vztahových značek:

B sekundární bateriový článek

A anoda

K katoda

E elektrolyt

C1 proudový kolektor přivrácený katodě K

C2 proudový kolektor přivrácený anodě A

GMC sklo pro elektrody, katodu K a anodu A, se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou (Glass Mixed Conductor)

GMC1 sklo pro katodu K se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou (Glass Mixed Conductor)

GMC2 sklo pro anodu A se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou (Glass Mixed Conductor)

GMC1-L sklo pro katodu K se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou obsahující Li - lithium

GMC1-N sklo pro katodu K se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou obsahující Na - sodík

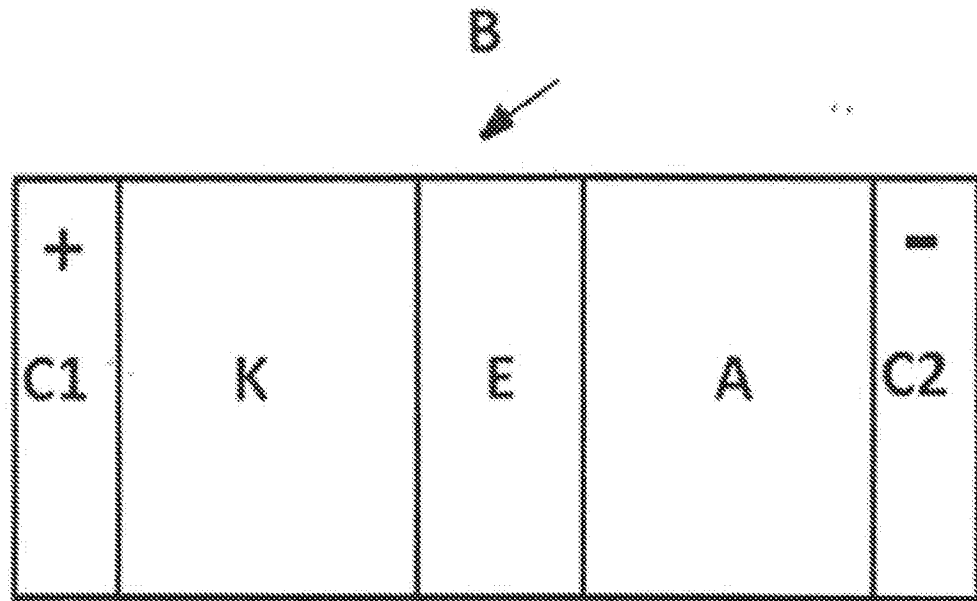
GMC2-L sklo pro katodu A se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou obsahující Li - lithium

GMC2-N sklo pro katodu anodu A se smíšenou vodivostí iontovou a elektronovou obsahující Na - sodík

GFIC sklo pro elektrolyt E s vysokou iontovou vodivostí a velmi nízkou vodivostí elektronovou (Glass Fast Ion Conductor)

GFIC-L sklo pro elektrolyt E s vysokou iontovou vodivostí a velmi nízkou vodivostí elektronovou, obsahující Li - lithium

GFIC-N sklo pro elektrolyt E s vysokou iontovou vodivostí a velmi nízkou vodivostí elektronovou obsahující Na - sodík



Obr. 1