



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900349334
Data Deposito	18/02/1994
Data Pubblicazione	18/08/1995

Priorità	072.414
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	M		

Titolo

BATTERIA BIPOLARE PIOMBO-ACIDO.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Batteria bipolare piombo-acido"

Di: GNB BATTERY TECHNOLOGIES INC., nazionalità
statunitense, 1110 Highway 110 Mendota Heights,
Minnesota 55118 (STATI UNITI)

Inventori designati: Purushothama RAO, Jing-Yih
CHERNG

Depositata il:

18 FEB. 1994

10 04A000099

* * *

La presente invenzione si riferisce alle batterie
piombo-acido e, particolarmente, ad una batteria
bipolare piombo-acido.

DESCRIZIONE DELLO STATO DELLA TECNICA

Le batterie e le celle piombo-acido sono note da
un tempo sostanzialmente lungo e sono state uti-
lizzate commercialmente in una relativamente ampia
varietà di impieghi. Tali applicazioni si estendono
dall'avviamento all'illuminazione ed all'accensione
per automobili, autocarri ed altri veicoli (spesso
denominate "batterie SLI") alle applicazioni in
marina ed ai carrelli per golf ed a varie applica-
zioni a sorgenti di potenza fisse e mobili (talvol-
ta denominate "applicazioni industriali delle bat-
terie").

Il sistema elettrochimico piombo-acido ha fornì-

to un'affidabile sorgente di energia e le batterie risultanti sono suscettibili di una produzione automatizzata con un elevato standard qualitativo. Tuttavia un serio inconveniente sia delle batterie piombo-acido "allagate" (flooded) ovvero sigillate con elettrolita assorbito è la loro relativamente bassa densità di energia e di potenza. Si è da tempo desiderato realizzare una sorgente di energia con l'affidabilità di un sistema di batteria piombo-acido "allagato" o sigillato e di ottenere allo stesso tempo densità di energia e di potenza molto più elevate.

Così ad esempio una vera batteria bipolare (cioè in cui le piastre positiva e negativa in qualche modo hanno in comune la stessa griglia conduttrice o substrato) è suscettibile di fornire prestazioni di energia nel campo delle 20 ore di circa 30-65 watt-ore/kg e 90-160 watt-ore/litro per quella che è stata definita come una batteria quasi bipolare (cioè in cui non avendo in comune la stessa griglia o substrato, le piastre positive e negativa sono collegate mediante connessioni multiple come illustrato nel brevetto U.S.A. 4.209.575 di McDowall e altri). Per quanto riguarda la capacità di densità di potenza, una vera batteria bipolare dovrebbe

essere capace di fornire circa da 1.3 a 6.0 kilowatt/kg e 3.2 a 14 kilowatt/litro in confronto a circa 0.9 kilowatt/kg e 1.2 kilowatt/litro per una batteria quasi bipolare. La differenza comparativa nelle capacità di densità di potenza ed energia fra un progetto di effettiva batteria bipolare ed un progetto di una batteria convenzionale piombo-acido sono ancora più accentuate. Inoltre, la caratteristica uniforme di distribuzione della corrente insita in una batteria bipolare piombo-acido in confronto a quella fornita da una batteria convenzionale piombo-acido darebbe luogo ad un aumento complessivo dell'utilizzazione del materiale attivo e della durata del ciclo di vita della batteria.

Per queste ragioni negli ultimi 20 anni è stata svolta una considerevole attività per sviluppare sistemi piombo-acido ed altri sistemi elettrochimici secondo un progetto di tipo bipolare. Il brevetto U.S.A. 3.728.158, Poe e altri, illustra un gruppo di elettrodi di batteria bipolare con basso profilo nel quale diverse celle sono provviste di singoli sfoghi di gas lungo il lato della batteria verso un collettore di sfogo. Il brevetto U.S.A. 4.125.680, Shropshire ed altri, descrive una pluralità di strutture di elettrodo bipolari carbonio-

plastica, che sono formati stampando dapprima dei sottili fogli conduttori carbonio-plastica da miscele riscaldate di carbonio e materiale plastico specificati e poi disponendo dei telai di materiale plastico dielettrico intorno ai fogli e sigillando i telai ai fogli in modo da rendere le strutture risultanti impermeabili ai liquidi.

Il brevetto U.S.A. 4.964.878, Morris, descrive un procedimento per fabbricare una batteria ricombinante piombo-acido che comprende l'assemblaggio di gruppi di piastre in modo tale che una piastra positiva in una particolare posizione di un gruppo è collegata ad una piastra negativa nella stessa posizione relativa di un gruppo adiacente mediante un substrato comune delle piastre positive e negative. Il brevetto U.S.A. 5.068.160, Clough ed altri, descrive un insieme di piastre, elementi distanziatori ed elementi di telaio di polimero termoplastico che sono uniti tra loro.

Inoltre il brevetto U.S.A. 4.542.082, Rowlette, descrive una varietà di approcci per realizzare piastre bipolari. Più particolarmente si rileva che la maggior parte delle batterie che utilizzano piastre bipolari hanno utilizzato substrati metallici, come piombo o leghe di piombo. Dopo aver

posto i problemi con questo approccio, Rowlette asserisce che si deve usare un approccio differente se si vuole ottenere contemporaneamente un peso ed una durata di servizio accettabili. Come approcci alternativi Rowlette cita piastre formate disperdendo particelle conduttrici o filamenti ad esempio di carbonio, grafite o metallo in un legante di resina come polistirolo incorporante polvere di metallo o grafite (brevetto U.S.A. 3.202.545), un telaio di plastica costituito da cloruro di polivinile con aperture che portano una pasta attiva per batteria mescolata con fibre non conduttrici e corte fibre di piombo che non fanno contatto per irrobustire il substrato (brevetto U.S.A. 3.466.193), una bi-piastre avendo uno strato di zinco ed un poliisobutilene mescolato con nero di acetilene e particelle di grafite per la conducibilità della piastra (brevetto U.S.A. 3.565.694), un substrato per una piastra bipolare includente materiale polimerico e grafite vermicolare espansa (brevetto U.S.A. 3.573.122), un telaio rigido di polimero avente una griglia interamente di piombo riempita con pasta per batterie (brevetto U.S.A. 3.738.871), un sottile substrato plastico avente delle strisce di piombo su facce opposte, le stri-

sce di piombo essendo interconnesse tramite un'apertura nel substrato ed essendo trattenute da strisce di ritenuta di materiale plastico (brevetto U.S.A. 3.891.412), ed una bi-piastra avente un substrato di materiale termoplastico caricato con carbonio vetroso finemente suddiviso ed uno strato di foglio di piombo antimonio unito al substrato per far aderire materiali attivi (brevetto U.S.A. 4.098.967).

Rowlette inoltre cita il brevetto U.S.A. 4.275.130 in cui la struttura della piastra bipolare comprende un sottile composito di grafite conduttrice casualmente orientata, fibre di carbonio o metallo annegate in una matrice di resina con strisce delle sue superfici placcate con piombo. Si cita inoltre una domanda di brevetto a nome Rowlette che era a quel tempo pendente, la quale include una bi-piastra formata da un sottile foglio di titanio coperto con uno strato di resina epossidica contenente polvere di grafite.

Nel brevetto '082 di Rowlette la piastra bipolare viene descritta come formata da un foglio continuo di un materiale a base di resina contenente una pluralità di conduttori distanziati che si estendono da una prima alla seconda superficie della pia-

stra. I conduttori sono alloggiati a tenuta nel foglio di resina in modo tale che il liquido non può passare fra la resina che avvolge l'estremità del conduttore rivolta verso ciascuna superficie del foglio.

Ulteriori esempi di piastre elettrochimiche bipolari sono citati nei brevetti U.S.A. 4.637.970 e 4.683.648, Yeh ed altri. Gli elettrodi bipolari descritti comprendono un nucleo costituito da titanio ed uno strato integrale sostanzialmente continuo e non poroso di piombo elettrodepositato su almeno una superficie della parte del nucleo e diffuso per una distanza prefissata nella parte del nucleo.

Tuttavia, malgrado i sostanziali vantaggi che si sarebbero potuti ottenere utilizzando batterie e celle bipolari e malgrado la sostanziale quantità di lavoro e di attenzione che è stata diretta verso questo tipo di batteria almeno durante gli ultimi 20 anni, sembra che le batterie bipolari piombo-acido siano rimaste prevalentemente come una curiosità di laboratorio molto promettente. Almeno la grande maggioranza delle applicazioni in cui una batteria bipolare piombo-acido sarebbe la più vantaggiosa (ad esempio SLI, veicoli elettrici e vei-

coli elettrici ibridi) richiede capacità che non sono facilmente ottenibili a causa della dimensione che sarebbe richiesta per le piastre. E' pertanto molto difficile realizzare un progetto bipolare che abbia la capacità desiderata e che contemporaneamente soddisfi alle esigenze di uno spazio limitato. La realizzazione di uno strato metallico conduttore che possa soddisfare alle esigenze di resistenza e di corrosione è anche stato, a quanto sembra, un problema insormontabile. Anche l'ottenimento di una soddisfacente adesione della pasta e di un soddisfacente sfogo è risultato un problema di difficile soluzione. La realizzazione di mezzi di sigillatura esenti da elettrolita fra le bipiastre e le celle adiacenti si è dimostrata difficile in passato ed è stata uno dei problemi. Pertanto è ancora sentita la necessità di una batteria bipolare che possa realizzare le prestazioni elettrochimiche che un progetto di batteria bipolare può comportare, risolvendo in modo soddisfacente ed affidabile i diversi problemi individuati dallo stato della tecnica anteriore.

Pertanto lo scopo principale della presente invenzione è di realizzare una batteria bipolare piombo-acido che sia affidabile e pratica. Un altro

scopo della presente invenzione è di realizzare una batteria bipolare il cui progetto sia modulare e consenta di realizzare facilmente un aumento di capacità senza la necessità di aumentare la dimensione delle piastre.

Un altro scopo della presente invenzione consiste nel realizzare una batteria bipolare caratterizzata da un'elevata utilizzazione del materiale attivo e da un ciclo di vita migliorato.

Un ulteriore scopo consiste nel realizzare una batteria bipolare utilizzante un substrato di metallo conduttore.

Un altro scopo dell'invenzione consiste nel realizzare una batteria bipolare avente caratteristiche migliori di adesione della pasta.

Un ulteriore scopo consiste nel realizzare una batteria bipolare avente le desiderate capacità di sfogo dei gas.

Questi ed altri scopi e vantaggi della presente invenzione risulteranno dalla descrizione che segue e dai disegni.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Secondo un aspetto della presente invenzione, si realizza una batteria bipolare piombo-acido avente un'elevata capacità per effetto dell'utilizzazione

di una piastra centrale bi-negativa o bi-positiva. In questo modo si può aumentare la capacità senza aumentare la dimensione delle piastre.

Un altro aspetto della presente invenzione riguarda l'uso di nuovi substrati metallici conduttori per la batteria bipolare. Tali nuovi substrati presentano la resistenza e la rigidità richieste e forniscono la resistenza alla corrosione che è necessaria per un ciclo ed una durata di servizio adeguatamente lunghi.

Un ulteriore aspetto comprende l'uso di strati multipli di materiale attivo positivo. Tale uso consente di ottimizzare la prestazione per una specifica applicazione.

Un altro aspetto della presente invenzione realizza una batteria bipolare avente caratteristiche migliorate di adesione della pasta. Tale miglioramento viene ottenuto con un adatto trattamento del substrato.

BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

La figura 1 è una vista schematica di una forma di attuazione di una batteria piombo-acido secondo la presente invenzione;

la figura 2 è una vista schematica di un'altra forma di attuazione dell'invenzione ed illustra un

progetto configurato per realizzare un aumento sostanziale di capacità richiedendo un volume minimo;

la figura 3 è una vista schematica di una piastra bipolare secondo una forma di realizzazione della presente invenzione;

la figura 4 è una vista schematica di una piastra preferita per una batteria bipolare avente strati multipli di pasta positiva;

la figura 5 è un diagramma della densità di potenza in funzione del tempo ed illustra i risultati di prove condotte su una batteria bipolare secondo l'invenzione utilizzando un nuovo substrato metallico conduttore con vari tempi di scarica, e

la figura 6 è un diagramma della tensione e della potenza della batteria in funzione del tempo di scarica ed illustra i risultati di prove condotti su un'altra forma di realizzazione di una batteria bipolare secondo l'invenzione a vari tempi di scarica a varie temperature.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

La figura 1 è una vista schematica di una forma di realizzazione di una batteria bipolare secondo un aspetto principale della presente invenzione in cui una piastra centrale bi-negativa viene utiliz-



zata per raddoppiare la capacità (due batterie a 12 volt in parallelo essendo previste) senza richiedere di aumentare la dimensione delle singole piastre. In questa forma di realizzazione la batteria bipolare viene assemblata utilizzando piastre unipolari di estremità aventi uno strato di materiale attivo della stessa polarità, una serie di piastre bipolari aventi su un lato uno strato di materiale positivo attivo e sull'altro lato uno strato di materiale attivo negativo, ed una bi-piastre centrale avente uno strato di materiale attivo su ciascun lato con polarità opposta a quella delle piastre di estremità disposte fra le piastre bipolari, realizzando così due batterie bipolari affiancate destinate ad essere collegate elettricamente in parallelo.

Come illustrato nella figura 1, ciascuna piastra di estremità 10 comprende un substrato metallico conduttore 12 ed uno strato di materiale positivo attivo 14 ad essa aderenti. Si impiega poi un numero sufficiente di piastre bipolari per realizzare, con la dimensione voluta delle piastre, la capacità e la tensione necessarie per la particolare applicazione. Come illustrato nella figura 1 vi sono 10 piastre bipolari 16.

Ciascuna piastra bipolare 16 comprende un substrato metallico conduttore 18 avente uno strato di materiale attivo positivo 20 ed uno strato di materiale attivo negativo 22 che aderiscono su lati opposti del substrato metallico conduttore 18.

Poiché le piastre di estremità 10 nella forma di realizzazione illustrate hanno uno strato 14 di materiale attivo positivo, lo strato 22 di materiale attivo negativo della piastra bipolare è posizionato in modo da risultare affacciato allo strato di materiale positivo attivo 14 della piastra di estremità.

Per separare la batteria bipolare illustrata effettivamente in due batterie affiancate collegate elettricamente in parallelo per raddoppiare la capacità è prevista una bi-piastra centrale 24 avente uno strato di materiale attivo negativo 26 su ogni lato di un substrato 28 di metallo conduttore, poiché le piastre di estremità hanno uno strato di materiale attivo positivo.

Fra ciascuna coppia di piastre adiacenti si trova un separatore 30. Le batterie bipolari secondo la presente invenzione possono essere costituite sia da una batteria convenzionale piombo-acido "allagata" (flooded) ovvero da una batteria sigil-

lata piombo-acido, ricombinante e regolata mediante valvole; e, come è noto, il tipo di separatore utilizzato può variare in funzione del progetto della batteria. Molti materiali adatti come separatori sono noti per questi tipi di batterie e possono essere utilizzati nella batteria bipolare secondo la presente invenzione. Quando si desidera una batteria sigillata ricombinante o regolata a valvole, i separatori possono essere costituiti ad esempio da un materassino di fibre microfini di vetro, da un materassino di fibre sintetiche e da materassini costituiti da una combinazione di fibre di vetro e di fibre sintetiche. Lo spessore dei separatori utilizzati in batterie bipolari sigillate ricombinanti dipende dalla quantità di elettrolita che deve essere assorbita per realizzare la desiderata capacità, come è noto.

La presente invenzione prevede un approccio versatile e flessibile mediante il quale le piastre di estremità con l'una o l'altra o entrambe le bipiastre centrali e le piastre bipolari di polarità opposta comprese fra le piastre centrali e di estremità possono essere assemblate in una configurazione che realizza le caratteristiche di prestazione desiderate. Una configurazione molto efficace

è illustrata nella figura 2 in cui due piastre centrali bi-negative 30 posizionate alternativamente e due piastre centrali bi-positive 32 hanno una piastra positiva di estremità 34 adiacente ad una delle piastre centrali bi-negative 30 ed una piastra negativa di estremità 36 adiacente ad una delle piastre centrali bi-positive 32. Tra ogni gruppo adiacente di piastre di estremità e centrali e tra gruppi adiacenti di piastre centrali, come illustrato in generale con 38, vi sono cinque piastre bipolari, ciascuna piastra bipolare essendo del tipo descritto con riferimento alla figura 1. Collegando elettricamente la configurazione con una barra colletttrice positiva 40 e con una barra colletttrice negativa 42, si realizza una batteria bipolare a 12 volt nella quale la capacità è stata efficacemente aumentata del 500% senza richiedere alcun aumento nella dimensione delle piastre.

L'estrema versatilità della presente invenzione mediante la quale la capacità richiesta e la tensione desiderata possono essere ottenute mediante un'appropriata selezione e posizionamento delle piastre di estremità, delle piastre bipolari e delle bi-piastre centrali permette anche l'impiego di substrati di metallo conduttore altamente desi-

derati per le rispettive piastre. I substrati di metallo conduttore devono così soddisfare ad un'ampia varietà di caratteristiche includenti la resistenza e la rigidità per permettere di ottenere non soltanto la desiderata dimensione della piastra (ad esempio fino a 60-66 pollici quadrati o simili), ma anche la capacità di realizzare le operazioni necessarie per l'assemblaggio con elevate velocità di produzione. Inoltre, il substrato metallico conduttore deve offrire caratteristiche di adeguata resistenza alla corrosione per la durata d'esercizio richiesta e deve realizzare adeguate caratteristiche di adesione per il materiale attivo in pasta.

Pertanto, secondo un aspetto della presente invenzione, il substrato metallico conduttore utilizzato per la piastra bipolare comprende un substrato metallico a più strati. A questo scopo il substrato metallico a più strati presenta una configurazione C/A/B/D, in modo tale che il lato C/A del substrato si trova sul lato del materiale attivo positivo mentre il lato B/D si trova sul lato negativo. Adatti substrati metallici a più strati possono essere ottenuti mediante placcatura od elettrodeposizione, come è noto. Lo strato esterno D può essere piombo puro, stagno puro ovvero, se lo

si desidera, qualsiasi lega di piombo compatibile con le batterie piombo-acido. Si ottiene un'adeguata resistenza e rigidità per uno strato di piombo puro a causa della presenza degli altri strati metallici, per cui l'uso di una lega di piombo, pur essendo utile, generalmente non è necessario. Lo strato esterno C può essere piombo puro, una lega di piombo, oppure uno strato conduttore di stagno, di ossido di titanio o rutenio, preferibilmente un film (ad esempio drogato con Sb oppure F). Esempi convenienti illustrativi di tali ossidi includono SnO_2 , TiO_2 e i vari ossidi di rutenio, ad esempio RuO , Ru_2O_3 , Ru_3O_4 e Ru_3O_7 . Queste sono composizioni nominali prima del drogaggio. Si rileva che quando si usa Sb come drogante, un atomo di Sb sostituisce un atomo di Sn, Ti oppure Ru. Quando si usa F come drogante, un atomo di F sostituisce un atomo di ossigeno. Il livello di drogante impiegato per ottenere la conducibilità è noto. Lo spessore dello strato di Pb (od altro strato C) sul lato positivo sarà in funzione della durata di impiego richiesta, ad esempio si potrà avere uno spessore di circa 0.0015 a 0.003 pollici per anno di esercizio. Lo strato A può essere titanio o stagno. Oltre ad aumentare la resistenza e la rigidità del sub-

strato, la funzione principale dello strato A è quella di proteggere contro una corrosione non uniforme sul lato del materiale attivo positivo. Benché esso non sia necessario se la durata di esercizio da luogo ad una corrosione sostanzialmente uniforme sullo strato Pb posizionato dal lato positivo, lo strato A fornisce una ridondanza altamente desiderabile per minimizzare gli effetti della corrosione non uniforme che da luogo a piccoli fori e simili nello strato Pb che diminuiscono indebitamente la durata dell'esercizio.

Lo strato metallico B può comprendere rame o stagno e, quando lo strato B è anch'esso costituito da stagno, lo strato B può essere omissivo. Oltre a fornire resistenza e rigidità, lo strato metallico B, quando si utilizza titanio per lo strato metallico A, protegge il titanio contro l'attacco da parte dell'idrogeno come avviene durante la carica. Può anche essere desiderabile incorporare uno strato di Sn fra, quando vengono usati, Pb/Ti e Pb/Cu per favorire il collegamento fra i rispettivi strati metallici. La resistenza alla corrosione non costituisce un motivo di particolare preoccupazione per la piastra centrale bi-negativa e per una piastra negativa di estremità. Le principali esigenze

sono le altre esigenze identificate in precedenza. Pertanto si può utilizzare per tali substrati piombo od una lega di piombo con o senza uno strato di rame o stagno a scopo di rigidità, resistenza e simili.

Per quanto riguarda una piastra centrale bipositiva ed una piastra positiva di estremità, il substrato metallico conduttore può comprendere uno qualsiasi di quelli identificati per il lato positivo della piastra bipolare.

Secondo un altro aspetto della presente invenzione un substrato metallico conduttore avente caratteristiche desiderabili di resistenza meccanica ed una migliorata adesione della pasta viene realizzato utilizzando un composito di fibre o rete di piombo. Secondo un aspetto il lato positivo può comprendere un materassino di fibre di vetro almeno parzialmente annegato nel piombo puro o nella lega di piombo utilizzata. Fibre di vetro possono così essere parzialmente annegate in uno soltanto od in entrambi i lati del composito. Si preferisce impastare una pasta positiva sulla superficie del substrato nella quale sono annegate le fibre di vetro. Il materassino di fibre di vetro fornirà la desiderata resistenza e rigidità in combinazione con il

substrato di piombo o lega di piombo e la parte non annegata del materassino favorirà l'adesione quando viene applicata la pasta di materiale attivo. Le fibre di vetro microfini utilizzate nella fabbricazione dei separatori per batterie piombo-acido regolate da valvole e sigillate costituiscono un esempio illustrativo di un adatto materassino di fibre di vetro. Alternativamente si potrebbero utilizzare fibre di titanio oppure fibre di vetro ricoperte con biossido di stagno.

Per il lato negativo, quando si utilizza un composito di fibre di piombo o rete, si può usare uno qualsiasi dei substrati metallici conduttori precedentemente descritti. E' anche desiderabile utilizzare un composito di piombo o lega di piombo con fibre parzialmente annegate nel piombo o lega di piombo in modo da realizzare una superficie che favorirà l'adesione del materiale attivo in pasta. L'utilizzazione di fibre di carbonio è un esempio illustrativo. In pratica l'uso di fibre che aggiungono qualcosa alla conducibilità, come le fibre di carbonio, è altamente desiderabile.

Ciascuno dei compositi di fibra di piombo può essere prodotto mediante tecniche note. In generale il piombo fuso o la lega di piombo fusa viene for-

zata in modo da penetrare nello strato di fibre e la solidificazione del piombo realizza la resistenza del collegamento fra il piombo e le fibre. Successivamente un substrato separato positivo di metallo conduttore ed un substrato metallico negativo possono essere formati in un substrato composito, come nel caso di una piastra bipolare, laminando fra loro i due substrati separati con l'impiego di tecniche convenzionali.

Ulteriori substrati metallici conduttivi utilizzabili nella presente invenzione comprendono del piombo od una lega di piombo in cui è incorporata una rete espansa di titanio o di rame. Anche questo materiale composito può essere prodotto con tecniche note.

Quando si usa un substrato metallico conduttore che non utilizza la configurazione metallica a più strati precedentemente descritta, può essere desiderabile utilizzare come lega di piombo una qualsiasi delle note leghe aventi una elevata resistenza alla corrosione. Convenienti leghe di questo tipo sono descritte nella domanda di brevetto statunitense n. 07/852.803 a nome Rao, depositata il 18 marzo 1992 e ceduta al cessionario della presente invenzione.

Utilizzando i substrati metallici conduttori secondo la presente invenzione, le rispettive piastre di estremità, piastre bipolari e piastre centrali possono avere dimensioni fino a 60 a 90 pollici quadrati o simile. Tuttavia tali piastre presenteranno le caratteristiche richieste per soddisfare alla voluta durata di esercizio e ad altre esigenze.

Secondo un altro e più specifico aspetto della presente invenzione le piastre di batteria utilizzate incorporano canali per il gas ed includono un telaio di materiale plastico. A questo scopo, come illustrato nella figura 3, una forma di realizzazione preferita di una piastra utilizzata nella presente invenzione comprende un telaio di materiale plastico 44, un substrato metallico conduttore 46 annegato nel telaio ed uno strato 48 di materiale attivo. Lo strato 48 di materiale attivo è discontinuo, formando così canali 50 per il gas a scopo di sfogo. L'utilizzazione di un telaio di materiale plastico avente la periferia della piastra in esso annegata realizza un componente modulare che facilita l'assemblaggio. Le tecniche per realizzare tali componenti modulari sono note e possono essere usate. Preferibilmente si utilizza

il metodo di assemblaggio per realizzare le piastre e per assemblare la batteria bipolare come descritto nella domanda copendente di Kump e altri , ceduta al cessionario della presente invenzione.

In generale, le paste di materiale attivo positive e negative possono comprendere una qualsiasi delle molte paste che sono conosciute e che sono state usate nelle batterie convenzionali piombo-acido. Per esempio sono utilizzabili densità di paste positive nel campo tra 3 e 4.5 gr/cm³ e densità delle paste negative nel campo da 3.5 a 5.0 gr/cm³. In sostanza le densità delle paste che possono essere usate nella batteria bipolare secondo la presente invenzione sono quelle note ed utilizzate nelle batterie convenzionali piombo-acido "allagate" (flooded) e regolate mediante valvole.

Tuttavia secondo un aspetto preferito della presente invenzione due o più strati di pasta di materiale attivo sono utilizzati per i materiali attivi positivi in modo da ottimizzare le prestazioni per ogni particolare applicazione. A questo scopo, come è illustrato nella figura 4, la piastra bipolare 52 comprende un substrato di metallo conduttore 54, uno strato 56 di pasta attiva negativa, uno strato di pasta 58 ad alta densità di materiale

attivo positivo ed uno strato 60 di materiale attivo a bassa densità che aderisce sullo strato ad alta densità 58 ed allo strato di metallo conduttore 54.

Lo strato superiore 60 di pasta positiva sarà normalmente più spesso dello strato interno e avrà una bassa densità in modo da aumentare l'utilizzazione del materiale. Lo strato interno o di fondo di pasta positiva 58 sarà tipicamente più sottile dello strato esterno ed avrà una densità più elevata in modo da stabilizzare il contatto interfacciale tra il substrato 54 di metallo conduttore e la pasta di materiale attivo. In questo modo si può ottimizzare sia un'utilizzazione di materiale molto attivo, sia una buona durata di ciclo di esercizio regolando la densità della pasta e lo spessore dei rispettivi strati. Come esempio illustrativo lo strato 60 di pasta a bassa densità può avere una densità nel campo di 3.5 a 4.0 gr/cm³ ed uno spessore di circa 0.1 pollice, mentre lo strato interno 58 di pasta ad alta densità può avere una densità nel campo da circa 4.3 a 4.5 gr/cm³ ed uno spessore di circa 0.02 pollici.

Un ulteriore aspetto di questa invenzione riguarda una preferita procedura di trattamento. Si

preferisce così, dopo aver applicato la pasta di materiale attivo sulle rispettive piastre, di immagazzinare le piastre rivestite di pasta a temperatura ambiente, coperte con un film di materiale plastico o simili per un periodo di tempo sufficiente a provocare lo sviluppo di uno strato di corrosione sulla superficie del substrato di piombo. Successivamente le piastre vengono trattate ad una temperatura maggiorata per un periodo di tempo fino ad un giorno circa e sono successivamente trattate a vapore ad una temperatura superiore a 200°F per circa un'ora. Le piastre risultanti possono poi essere essiccate a temperatura ambiente. I processi di trattamento daranno alla fine luogo ad una morfologia di solfato di piombo tetrabasico nella piastra positiva.

L'elettrolita di acido fosforico utilizzato può avere i pesi specifici desiderati per il particolare impiego sia che può essere quello di una batteria bipolare "allagata" (flooded) ovvero quello di una batteria bipolare sigillata regolata a valvole. Le tecniche di formazione sono note e possono essere utilizzate come desiderato. Si può prevedere un adatto sfogo nella batteria assemblata quando si desidera una batteria regolata a valvole usando ad

esempio valvole bunsen o simili, come sono note, che mantengono una pressione interna fino a circa 3 a 5 psig o simile.

Un ulteriore aspetto della presente invenzione quando il substrato di metallo conduttore è diverso dal composito di fibra o rete di piombo o lega di piombo, consiste nell'effettuare meccanicamente o chimicamente un'abrasione della superficie di piombo o di lega di piombo destinata ad essere rivestita con la pasta di materiale attivo. Si è così trovato conveniente di abradere meccanicamente la superficie facendo passare il substrato di metallo conduttore fra una coppia di rulli zigrinati. Si è trovato che il substrato di metallo conduttore che è stato sottoposto ad abrasione possiede adeguate caratteristiche di adesione della pasta, particolarmente quando viene utilizzato congiuntamente al preferito procedimento di trattamento della pasta.

I seguenti esempi sono forniti a titolo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

ESEMPIO 1

Questo esempio illustra l'uso della presente invenzione nella fabbricazione e prova di una batteria bipolare utilizzando un substrato metallico a

più strati.

Il substrato di metallo conduttore utilizzato per ciascuna delle piastre era: 0.002" Pb/0.002" Ti/0.008" Cu/0.002" Pb. Sei celle bipolari furono assemblate. La piastra positiva di estremità utilizzava pasta positiva sul lato del titanio del substrato e la piastra negativa di estremità aveva la pasta negativa sul lato rame del substrato. La dimensione della batteria era 1.6" x 1.6" x 1", e l'area della superficie dell'elettrodo era 1.25" x 1.25". Lo spessore del materiale positivo sulla piastra positiva di estremità e sul lato positivo di ciascuna piastra bipolare era 0.03", il peso del materiale positivo per ogni piastra era 3.32 gr e la densità del materiale attivo era 4.32 gr/cm³. Lo spessore della piastra negativa di estremità e del lato negativo di ciascuna piastra bipolare era 0.03" di materiale attivo, il peso del materiale negativo attivo per ogni piastra era 3.09 gr e la densità del materiale attivo era 4.02 gr/cm³.

I separatori utilizzati erano materassini di fibre di vetro aventi una porosità nell'ordine di 90-95% ed uno spessore di 0.067" prima della compressione e di 0.06" dopo compressione.

Il peso specifico dell'acido fosforico per l'e-

lettrolita era 1.27 e in ogni cella erano inclusi 2.42 gr di elettrolita.

Il procedimento di trattamento comprendeva, dopo l'applicazione della pasta, l'immagazzinamento delle piastre a temperatura ambiente, liberamente coperte con un sottile film di materiale plastico per 7 giorni. Successivamente le piastre furono trattate a 122°F per un giorno e poi trattate a vapore a 230°F per un'ora. Le piastre furono successivamente essiccate a temperatura ambiente.

Dopo la formazione la batteria risultante fu sottoposta alla scarica a 78°F a valori compresi tra 1 amp a 10 amp. La densità di potenza in questi cicli di scarica è illustrata nella figura 5. I risultati dimostrano l'utilità della batteria bipolare piombo-acido sottoposta a prova.

ESEMPIO 2

Questo esempio illustra l'uso della presente invenzione nella fabbricazione e nella prova di un prototipo di laboratorio di una batteria bipolare piombo-acido a 12 volt regolata a valvole.

La configurazione della batteria bipolare è come illustrata nella figura 1. Le dimensioni complessive della batteria erano 11" x 8" x 1.75" e la batteria pesava circa 26.5 libbre. Il substrato di

metallo conduttore utilizzato era un foglio di piombo. Per poter servire come terminale positivo e come piastre di estremità, ciascuna di tali piastre comprendeva rame placcato con piombo in cui il rame aveva uno spessore di 0.03". Il terminale negativo comprendeva rame placcato con piombo in cui il rame aveva uno spessore di 0.063".

Due piastre di estremità una piastra centrale bi-negativa e dieci piastre bipolari furono utilizzate, ciascuno avendo un'area di circa 88 pollici quadrati, il substrato di piombo puro avendo uno spessore di 0.029". Ciascuna piastra aveva circa 60 pollici quadrati di pasta di materiale attivo sia negativo che positivo, il materiale attivo essendo suddiviso in tre aree separate aventi dei canali per il gas fra di esse come illustrato nella figura 3. Per ogni piastra furono forniti circa 103 grammi di pasta positiva di materiale attivo per ottenere uno spessore di 0.033". Circa 120 gr di pasta negativa furono aggiunti ad ogni piastra per ottenere anche in questo caso uno spessore di 0.033". La densità di materiale attivo della pasta positiva era 3.6 gr/cm³ e la densità del materiale attivo negativo era di circa 4.35 gr/cm³.

Il separatore utilizzato aveva uno spessore

prima della compressione di circa 0.035 pollici corrispondente a quello di un separatore commerciale a materassino poliestere/vetro usato per batterie convenzionali sigillate piombo-acido regolate a valvole. Ciascun separatore aveva un peso di 0.099 grammi per pollice quadrato e dimensioni di 10.5" x 6.5" x 0.035". La regolazione a valvole fu realizzata utilizzando valvole di gomma ad ombrello disponibili in commercio per questo scopo.

L'elettrolita comprendeva acido solforico avente un peso specifico di 1.28. Ad ogni cella furono aggiunti 85 centimetri cubi di elettrolita.

La batteria assemblata fu sottoposta a scarica a temperature di -20°F e 80°F. Le curve di scarica della tensione della batteria e dell'erogazione di potenza in funzione del tempo sono illustrate nella figura 6. Questo esempio dimostra l'attuabilità della batteria secondo la presente invenzione.

RIVENDICAZIONI

1. Una batteria bipolare piombo-acido con una predeterminata durata di esercizio avente piastre bipolari comprendente un substrato metallico a più strati definito come C/A/B/D, lo strato C avendo uno strato di materiale attivo positivo ad esso aderente e lo strato D avente uno strato di materiale negativo ad esso aderente, C essendo un elemento scelto nel gruppo costituito da piombo, una lega di piombo ed un ossido conduttore di stagno, titanio o rutenio ed avente uno spessore adeguato per soddisfare la predeterminata durata di esercizio, A essendo un elemento scelto nel gruppo costituito da titanio e stagno, B essendo un elemento scelto nel gruppo costituito da rame e stagno e D essendo un elemento scelto nel gruppo costituito da piombo, una lega di piombo e stagno.
2. La batteria bipolare piombo-acido secondo la rivendicazione 1, in cui C è piombo, A è titanio, B è rame e D è piombo.
3. La batteria bipolare piombo-acido della rivendicazione 1 in cui detta batteria è una batteria sigillata.
4. La batteria bipolare piombo-acido secondo la rivendicazione 1 in cui lo strato C ha uno spessore

da circa 0.0015 a circa 0.003 pollici per anno di durata predeterminata di esercizio.

5. Batteria bipolare piombo-acido secondo la rivendicazione 1 in cui D è stagno e lo strato B è omesso.

6. Batteria bipolare piombo-acido secondo la rivendicazione 1 in cui C è un film conduttore di un ossido di stagno, titanio o rutenio drogato con Sb o F.

7. Batteria bipolare piombo-acido avente piastre bipolari comprendente un composito substrato metallico conduttore - fibra o rete, una superficie avente uno strato di materiale attivo positivo ad essa aderente ed avente parzialmente incorporato in essa un materassino di fibra o rete scelto nel gruppo costituito da vetro, titanio, vetro rivestito con biossido di titanio e rame.

8. Batteria bipolare piombo-acido secondo la rivendicazione 7 in cui l'altra superficie del composito presenta uno strato di materiale attivo negativo ad essa aderente.

9. Batteria bipolare piombo-acido secondo la rivendicazione 7 in cui detta batteria è una batteria bipolare piombo-acido sigillata.

10. Batteria bipolare piombo-acido avente una

desiderata tensione e capacità che comprende un gruppo di piastre di estremità aventi uno strato di materiale attivo positivo o negativo ad esse aderente, una serie di piastre bipolari aventi uno strato di materiale attivo aderente ad una superficie di tali piastre e lo strato di materiale attivo negativo aderente all'altra superficie e posizionato fra gruppo di piastre di estremità, lo strato di materiale attivo di una polarità opposta a quella del materiale attivo che aderisce ad una delle piastre di estremità essendo affacciato a tali piastre di estremità ed almeno una bi-piastre centrale essendo posizionata fra dette piastre bipolari ed avente uno strato di materiale attivo su ciascuna superficie opposta a quella dello strato di materiale attivo applicato sulle piastre di estremità, il numero delle piastre bipolari e delle bi-piastre centrali essendo scelto in modo da realizzare la tensione e capacità desiderate per la batteria ed un separatore disposto fra strati adiacenti di materiale attivo di opposte polarità.

11. Batteria bipolare piombo-acido secondo la rivendicazione 10 in cui detta batteria è una batteria piombo-acido sigillata.

12. Batteria bipolare piombo-acido secondo la

rivendicazione 10 in cui dette piastre di estremità, dette piastre bipolari e dette bi-piastre centrali comprendono ciascuna un substrato metallico conduttore.

13. Batteria bipolare piombo-acido secondo la rivendicazione 12 in cui le piastre bipolari comprendono un substrato metallico a più strati definito come C/A/B/D, lo strato C avendo uno strato di materiale attivo positivo ad esso aderente e lo strato D avendo uno strato di materiale attivo negativo ad esso aderente, C essendo un elemento scelto nel gruppo costituito da piombo, lega di piombo ed ossido conduttore di stagno, titanio o rutenio, A essendo un elemento scelto nel gruppo costituito da titanio e stagno, B essendo un elemento scelto nel gruppo costituito da rame e stagno e D essendo un elemento scelto del gruppo costituito da piombo, una lega di piombo e stagno.

14. Batteria bipolare piombo-acido secondo la rivendicazione 12 in cui le piastre bipolari comprendono un composito metallo conduttore-fibra o rete, una superficie avendo uno strato di materiale positivo attivo ad essa aderente ed avente parzialmente incorporato in esso una fibra o rete scelta nel gruppo costituito da vetro, titanio, vetro

rivestito con biossido di stagno e rame.

15. Una batteria bipolare piombo-acido avente piastre bipolari comprendenti un substrato di metallo conduttore avente su una superficie uno strato di materiale attivo negativo e sull'altra superficie almeno uno strato esterno ed uno strato interno di materiale positivo attivo, la densità dello strato esterno essendo relativamente bassa rispetto a quella dello strato interno, lo strato interno di materiale positivo attivo essendo aderente ad una superficie del substrato di metallo conduttore ed avendo una densità tale da stabilizzare l'adesione tra lo strato esterno di materiale attivo positivo ed il substrato conduttore di metallo.

16. Batteria bipolare piombo-acido secondo la rivendicazione 15 in cui lo strato interno ha una densità nel campo compreso tra circa 4.3 e 4.5 gr/cm² e lo strato esterno ha una densità nel campo compreso tra circa 3.5 e 4.0 gr/cm².

17. Una batteria bipolare piombo-acido avente piastre bipolari comprendenti un telaio di materiale plastico che forma un bordo periferico avente una superficie di sommità ed una di fondo ed un'area centrale aperta, un substrato di metallo con-

duttore incorporato nel telaio di materiale plastico e ricoprente l'area centrale aperta, uno strato di materiale attivo negativo su una superficie del substrato conduttore di metallo ed uno strato di materiale attivo positivo sull'altra superficie del substrato di metallo conduttore, ogni strato di materiale attivo essendo discontinuo ed avendo una pluralità di canali distanziati che si estendono dalla parte adiacente alla superficie di fondo al contorno periferico della superficie di sommità.

18. Procedimento per trattare piastre bipolari per una batteria bipolare piombo-acido che comprende applicare una pasta sulle piastre bipolari con l'adatto materiale attivo, immagazzinare le piastre così rivestite di pasta a temperatura ambiente coperte con un film di materiale plastico per un tempo sufficiente a provocare lo sviluppo di uno strato di corrosione sulla superficie del substrato di piombo, trattare le piastre ad una temperatura maggiorata per un periodo esteso di tempo e successivamente trattare con vapore ad una temperatura superiore a 200°F per circa un'ora e poi essiccare le piastre a temperatura ambiente.

PER INCHIESTA

Coll. N. 1000
(In proprio) *[Signature]*

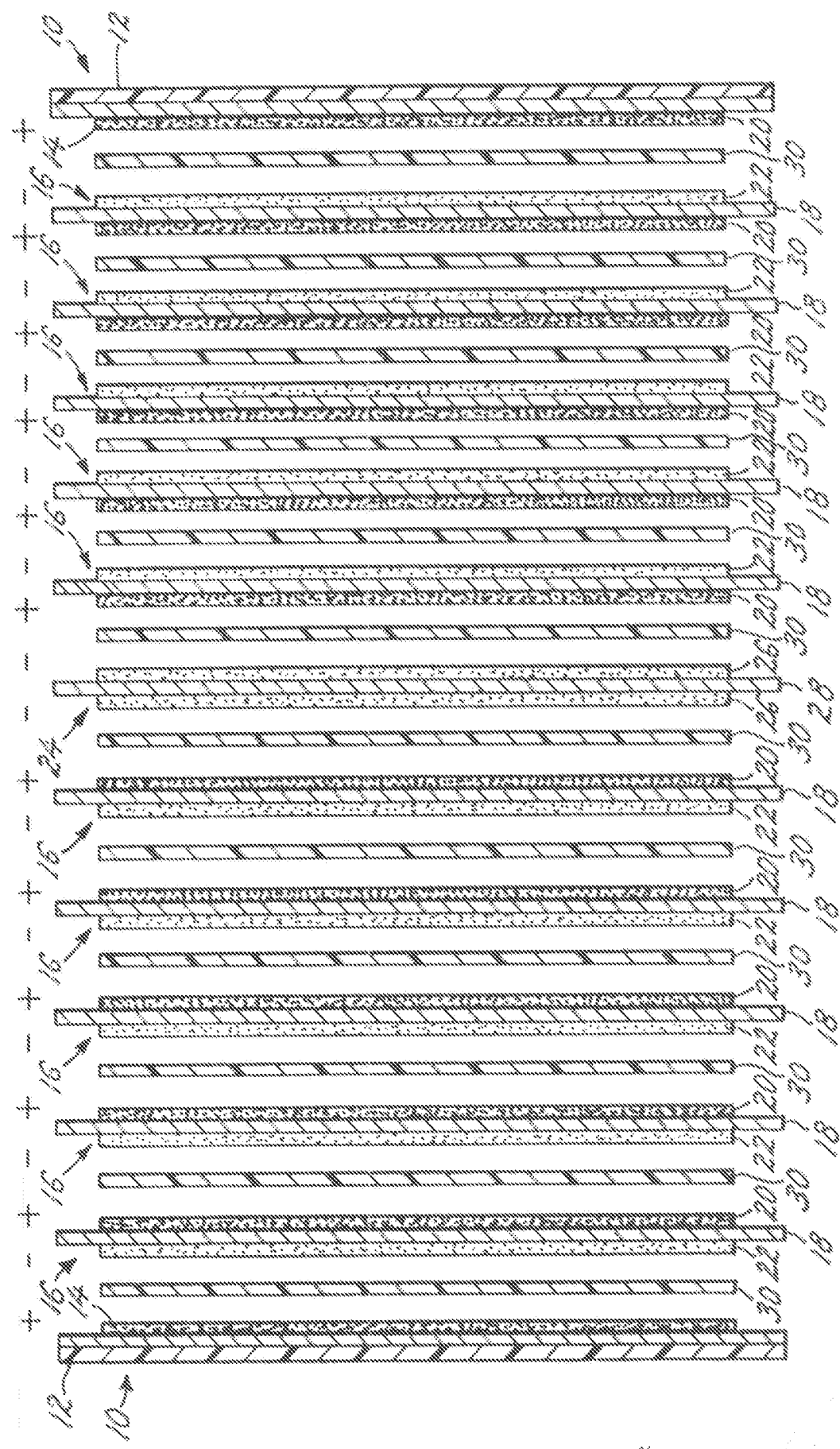
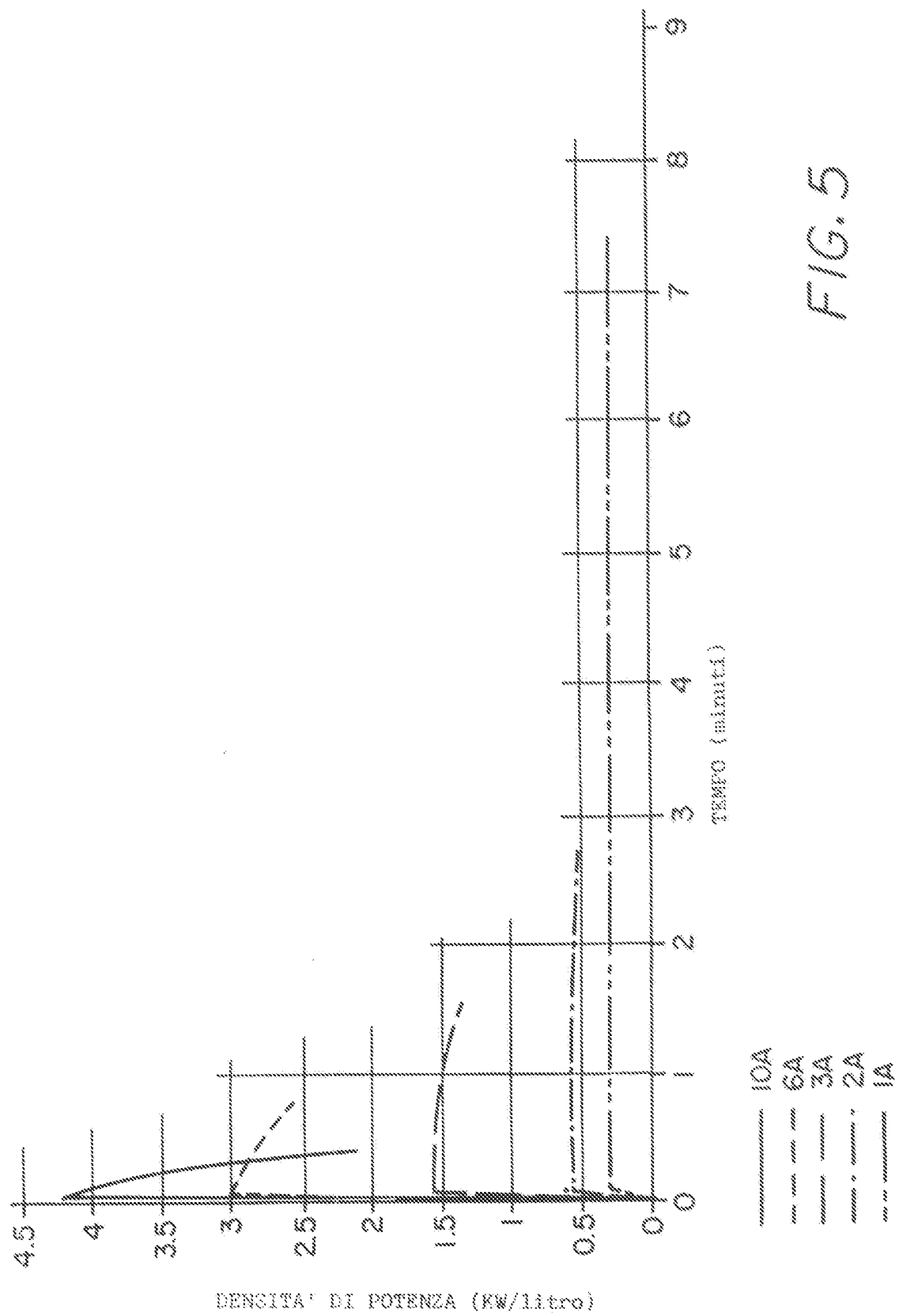
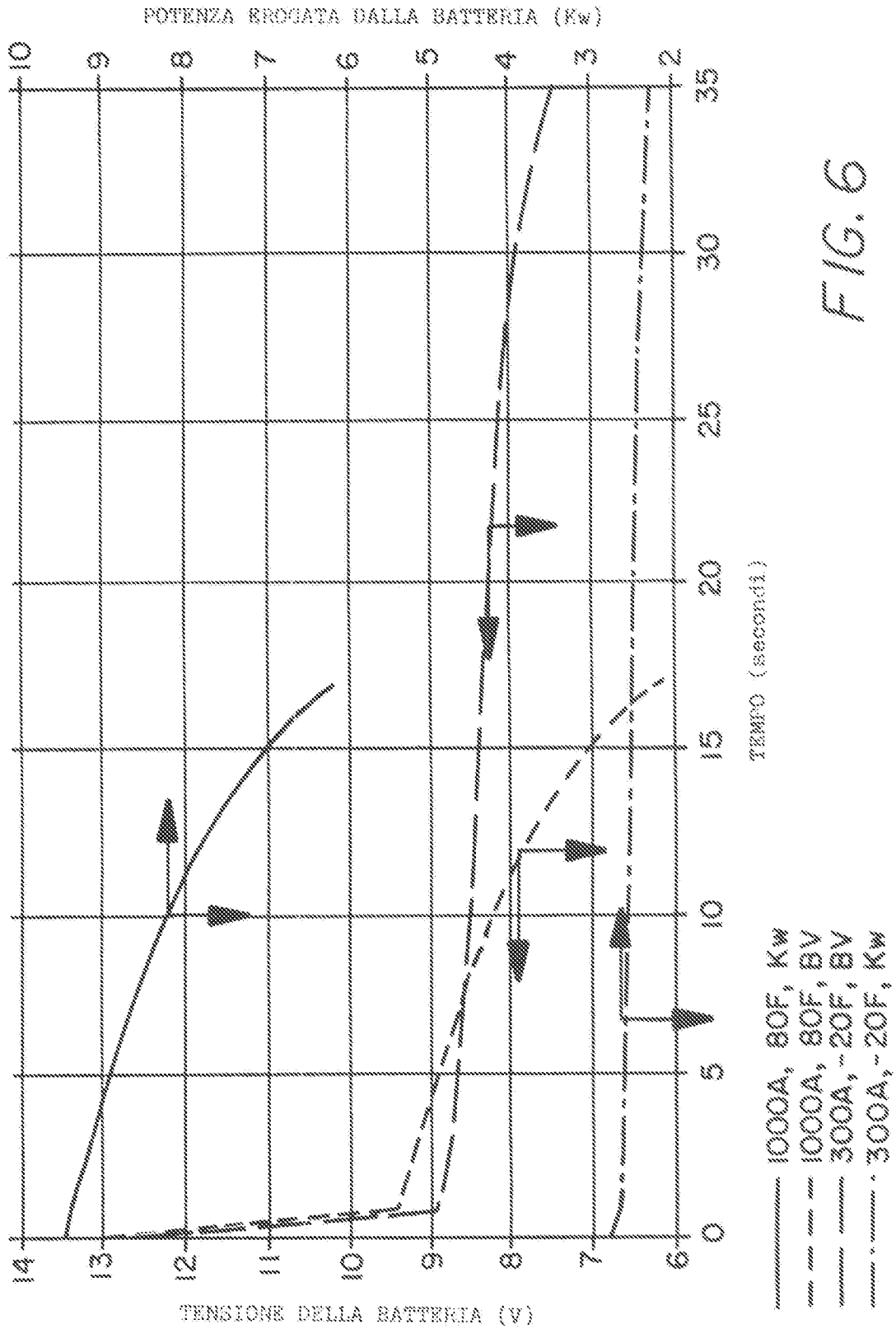


FIG. 1



Per incarico di GNB BATTERY TECHNOLOGIES INC.

~~Don. Frank~~



[Handwritten signature]