



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100528** (13) **C2**  
(51) МПК  
**C01G 23/04** (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: <b>а 2010 03333</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>19.08.2008</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>10.01.2013</b></p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>0716441.1</b></p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>23.08.2007</b></p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>GB</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: <b>26.04.2010, Бюл.№ 8</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.01.2013, Бюл.№ 1</b></p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>РСТ/GB2008/002806, 19.08.2008</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Елліс Кіт (GB), Гріффітс Воган (GB), Пью Девід (GB), Морган Адам (GB)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>АТРАВЕРДА ЛІМІТЕД,</b> Units A &amp; B, Roseheyworth Business Park, Abertillery NP13 1SX, United Kingdom (GB)</p> <p>(74) Представник: <b>Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US5281496 A, 25.01.1994 A. SKOPP, L-M. BERGER ET AL.: "Thermally sprayed titanium suboxide coatings forpiston ring/cylinder liners under mixed lubrication and dry-running conditions." vol.'262, 2007, pages 1061-1070 AFIR A ET AL: "X-ray diffraction study of Ti-O-C system at high temperature and in a continuous vacuum" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 288, no. 1-2, 29 June 1999 (1999-06-29), pages 124-140, EP1614763 A, 11. 01. 2006 STORZ O ET AL: "Tribological properties of thermal-sprayed Magneli-type coatings with different stoichiometries (TinO2n-1)" INSPEC,, 1 January 1900 (1900-01-01), D.C.LYNCH AND D.E.BULLARD: "Phase equilibria in the titanium-oxygen system" METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, vol. 28b, 1997, pages 447-453 US2004072074 A1, 15.04.2004</p>
---	---

## (54) ПОРОШКИ

### (57) Реферат:

Порошок субоксиду титану, який містить  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$ , у якому  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  забезпечують більше 92% порошку і де  $Ti_4O_7$  є присутнім у кількості вище 30 % від усього порошку.

UA 100528 C2



Даний винахід стосується порошку, використовуваному при виготовленні пластин, або трубок інших фасонних виробів для використання в електрохімічних пристроях, таких як батареї.

Відомо, що матеріали із субоксиду (нижчого оксиду) титану можуть бути використані для формування пластин, застосовуваних в електрохімічних пристроях, див., наприклад US 4442917.

Як повинно бути зрозуміло, деякі члени сімейства субоксидів титану (тобто  $Ti_n, O_{2n-1}$ ) є більш електропровідними і більш стійкими до корозії в кислотних середовищах. Дійсно, було знайдено, що при значеннях  $n$  нижче 4 (тобто  $1 \leq n \leq 3$ ) має місце явне зниження електропровідності і корозійної стійкості. Отже, ясно, що величини  $n$  нижче 4 повинні бути мінімізовані в пластинах для електрохімічних елементів.

Хоча US 4.442.917 указує, що величини  $n$  нижче 4 повинні бути мінімізовані, у ньому не згадані способи, якими це може бути досягнуто, і не відзначений оптимальний розподіл видів субоксидів, що спостерігалось б для одержання порошку, придатного, серед іншого, для електрохімічних пристроїв.

Задача даного винаходу - запропонувати порошковий матеріал, що придатний для включення або для використання як головного провідного компонента пластини для електрохімічного пристрою, такого як батарея, елемент або подібне.

У першому аспекті даного винаходу запропонований порошок субоксиду титану, який включає  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  у якому  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  становлять більше 92 % порошку і де  $Ti_4O_7$  є присутнім у кількості вище 30 % від усього порошку.

Одержавши порошок, у якому більше 92 % складається з описаних трьох речовин, можна одержати пластину з низьким опором, наприклад пластину, що має опір нижче 7 мОм.

На протипагу цьому, раніше описані порошки, які містять  $Ti_3O_5$  і, у деяких випадках  $Ti_9O_{13}$  і/або  $Ti_2$ , мають опір вище 7 мОм, коли вони представлені у вигляді пластин еквівалентного розміру.

Крім того автори даного винаходу несподівано знайшли, що використання порошку, у якому  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  становлять більше 92 % порошку, дозволяє електродам, пластинам і трубкам, які складаються з вказаного порошку, бути більш стійкими до корозії в кислотних умовах, ніж раніше відомі електродам, пластинам і трубкам.

Далі, пластини, трубки й електроди, виготовлені з порошків за винаходом, мають більш низьку масу, ніж виготовлені з використанням раніше відомих порошків. Це особливо вигідно для їх використання в електрохімічних елементах, зокрема, у батареях (наприклад у двополюсних батареях). Це особливо бажано для одержання батарей, які мають поліпшені хімічні і фізичні властивості, що легші по вазі, ніж відомі батареї.

Порошок може включати приблизно 30-60 %  $Ti_4O_7$  і/або від 35 до 60 %  $Ti_5O_9$ .

Переважаючий описаний вище порошок включає:

$30 \% \leq Ti_4O_7 \leq 60 \%$ ;

$35 \% \leq Ti_5O_9 \leq 60 \%$ ; і

$2 \% \leq Ti_6O_{11} \leq 20 \%$ .

Переважаючий  $Ti_4O_7$  є присутнім у порошку в кількості від 30 % до 60 % мас. у розрахунку на загальну масу порошку. Мати кількість  $Ti_4O_7$  вище 60 % у порошку не вигідно, тому що це може шкідливо вплинути на корозійну стійкість. Навпроти, якщо  $Ti_4O_7$  є присутнім у кількості нижче 30 % мас. у розрахунку на загальну масу порошку, це може шкідливо вплинути на провідність одержуваного в результаті електрода або формованого виробу.

Переважаючий  $Ti_5O_9$  є присутнім у порошку в кількості від 35 % до 60 % мас. у розрахунку на загальну масу порошку. Мати кількість  $Ti_5O_9$  вище 60 % у порошку не вигідно внаслідок більш високого опору одержаних виробів. Навпроти, якщо  $Ti_5O_9$  є присутнім у кількості нижче 35 % мас. у розрахунку на загальну масу порошку, це може шкідливо вплинути на корозійну стійкість унаслідок більш високих кількостей фаз  $Ti_4O_7$  і  $Ti_3O_5$ .

Для того, щоб підтримувати баланс між більш низьким електричним опором і більш високою корозійною стійкістю, автори даного винаходу знайшли, що особливо сприятливо, щоб  $Ti_6O_{11}$  був присутній у кількостях або нижче рівних 20 % мас, але щонайменше 2 % мас. у розрахунку на загальну масу порошку.

Переважаючий  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  становлять більше 95 % порошку і, найбільш переважно, більше 96 %, 97 %, 98 %, 99 %, наприклад 100 %.

Переважаючий порошок включає менше 5 % інших субоксидів титану, ніж  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$ , у розрахунку на загальну масу порошку. Більш переважно порошок включає менше 2 %, менше 1 % або менше 0,5 % інших субоксидів титану, ніж  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$ , у розрахунку на загальну масу порошку.

Переважно сумарна кількість  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  разом з непереборними домішками становить 100 %.

Переважно сума  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  становить 100 % порошку субоксиду титану.

5 Переважно порошок містить менше 5 %  $Ti_3O_5$ , більш переважно менше 2 % і, найбільш переважно, 0 %.

Переважно порошок містить менше 5 %  $Ti_9O_{13}$ , більш переважно менше 2 % і, найбільш переважно, 0 %.

Переважно порошок містить менше 5 %  $Ti_2$ , більш переважно менше 2 % і, найбільш переважно, 0 % у розрахунку на загальну масу порошку.

10 Сприятливо зберігати кількості  $Ti_2$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_9O_{13}$  і інших субоксидів титану, відмінних від  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$ , на низьких рівнях (тобто нижче 5 %, більш переважно нижче 2 % і найбільш переважно на рівні 0 % у розрахунку на загальну масу порошку). Це обумовлено тим, що присутність значних кількостей  $Ti_2$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_9O_{13}$  і інших субоксидів титану, відмінних від  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$ , приводить у результаті до шкідливого впливу на провідність і/або стійкість до

15 кислотної корозії пластин, трубок і електродів, що включають порошок.

В одному здійсненні даного винаходу порошок субоксидів титану для використання в електрохімічних пристроях включає від 5 до 20 %  $Ti_6O_{11}$  і менше 10 %  $Ti_3O_5$ .

$Ti_4O_7$  може бути присутнім у кількості від 30 до 60 %, від 35 до 50 %, або від 40 % до 50 % у розрахунку на загальну масу порошку.

20  $Ti_5O_9$  може бути присутнім у кількості від 35 до 60 %, від 35 до 50 %, від 50 % до 60 % або від 45 % до 55 % у розрахунку на загальну масу порошку.

$Ti_6O_{13}$  може бути присутнім у кількості від 2 або від 5 % до 20 %, або від 5 % до 15 % у розрахунку на загальну масу порошку.

Переважно порошок за даним винаходом складається з:

25  $30 \% \leq Ti_4O_7 \leq 60 \%$ ;

$35 \% \leq Ti_5O_9 \leq 60 \%$ ;

$2 \% \leq Ti_6O_{11} \leq 20 \%$ ,

і всіх непереборних домішок.

В одному здійсненні даного винаходу порошок включає:

30  $26 \% \leq Ti_4O_7 \leq 60 \%$ ;

$35 \% \leq Ti_5O_9 \leq 60 \%$ ; і

$2 \% \leq Ti_6O_{11} \leq 20 \%$ ,

де  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  становлять більше 92 % порошку.

В альтернативному здійсненні даного винаходу порошок включає:

35  $35 \% \leq Ti_4O_7 \leq 50 \%$ ;

$50 \% \leq Ti_5O_9 \leq 60 \%$ ; і

$5 \% \leq Ti_6O_{11} \leq 20 \%$ ,

де  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  становлять більше 92 % порошку.

В альтернативному здійсненні даного винаходу порошок включає:

40  $40 \% \leq Ti_4O_7 \leq 50 \%$ ;

$45 \% \leq Ti_5O_9 \leq 55 \%$ ; і

$5 \% \leq Ti_6O_{11} \leq 15 \%$ ,

де  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  і становлять більше 92 % порошку.

45 Порошок за даним винаходом може бути одержаний звичайними способами, що повинні бути добре відомі фахівцям у даній галузі техніки, наприклад такими способами, що описаний у міжнародній патентній заявці PCT/GB2005/002172 або в US 4422917. Міжнародна патентна заявка PCT/GB2005/002172 і US 4422917 включені даним посиланням.

Сполуки порошоків можуть бути визначені звичайними методами дифракції рентгенівських променів.

50 В другому аспекті даного винаходу запропонований електрод, який включає описаний тут порошок.

Переважно електрод включає описаний тут порошок і полімер і/або смолу. Полімер може бути термопластичним або термореактивним полімером. Смола переважно є термореактивною смолою. Більш переважно термореактивною смолою є епоксидною смолою.

55 У третьому аспекті даного винаходу запропонована пластина або трубка для використання в електрохімічному пристрої, що включає описаний тут порошок.

Переважно пластина або трубка включає описаний тут порошок і полімер і/або смолу. Полімер може бути термопластичним або термореактивним полімером. Смола переважно є термореактивною смолою. Більш переважно термореактивною смолою є епоксидна смола.

У переважному здійсненні пластина або трубка включає описаний тут порошок у кількості менше 70 % мас. у розрахунку на загальну масу пластини або трубки. Більш переважно пластина або трубка включає описаний тут порошок у кількості в інтервалі від 55 до 70 % мас. або від 60 до 65 % мас. Автори даного винаходу знайшли, що чим вищий вміст порошку за даним винаходом, тим, як правило, вища провідність виробу. Однак, використовуючи високі концентрації порошку в пластині або трубці, наприклад більше, ніж 70 % мас. у розрахунку на загальну масу пластини або трубки, можна одержати результат шкідливого впливу на механічну міцність пластини або трубки.

Переважно пластина або трубка для використання в електрохімічному пристрої має товщину менше 5 мм, переважно меншу або, яка дорівнює 2 мм, і, найбільш переважно, меншу або, яка дорівнює 1 мм, і опір менше 35 МОм, переважно менше 7,0 МОм, переважно менше 6,8 МОм, для пластини, що включає пресований порошок, описаний вище.

Переважно пластина або трубка, описана тут, має товщину стінки менше 2 мм, переважно 1 мм або менше і переважно має вагу менше 55 г.

Переважно пластина містить менше ніж 70 % мас. описаного вище порошку, інше може бути представлено з'єднувальними, такими як термореактивні або термопластичні смоли, наповнювачами, іншими провідними речовинами, і т.д., хоча переважно пластина повинна включати порошок за винаходом і термореактивні смоли.

Пластина переважно важить менше 60 м, переважно менше 55 м при площі 131 см<sup>2</sup>.

Пластина може мати будь-яку площу. Деякі придатні пластини можуть мати площу 515 см<sup>2</sup>.

Смола може бути обрана із широкої множини матеріалів. Переважними є термореактивні смоли. Однією придатною смолою для виробництва корозійностійкої пластини є неотверджена епоксидна смола, така як Araldite® PY307-1 у з'єднанні з отверджувачами HY3203®, де обидва матеріали доступні від Vantico Ltd. (минул. Huntsman). Було знайдено, що вона є особливо стійкою до анодної корозії і придатною для виготовлення пластини, яка не має пор, хоча інші системи смол можуть давати задовільні вироби. Термореактивні смоли є особливо придатними для виготовлення пластин з гарною провідністю, оскільки вони переробляються в гарячому пресі, що також спресовує частинки для тісного електронного контакту, і вони також дають деяку усадку при отвердженні, додатково стискаючи частинки разом. Інші придатні термореактивні смоли включають епоксифеноли, новолачні смоли, епоксидні смоли на основі бісфенолу А, епоксидні смоли з бісфенолу F, поліефіри (насичені, ненасичені, ізофталеві, ортофталеві, модифіковані неопентилгліколем), модифікований вініловий ефір, уретан-вініловий ефір і т.п. Обраною смолою переважно повинна бути смола, що є стійкою до кислоти електроліту, особливо, коли пластина призначена для двополюсних батарей.

В одному здійсненні даного винаходу запропонована батарея, переважно двополюсна батарея, що включає електрод, який складається з описаного тут порошку.

Для того, щоб винахід був зрозумілий більш повно, зроблене посилання на наступні необмежувальні приклади.

Порівняльний приклад

Порошки субоксиду титану виготовляли відповідно до вказівок US 4442917, згідно з чим порошок Ti<sub>2</sub> був відновлений в атмосфері водню при 1180 °C протягом 8 годин.

Порошок аналізували, і було знайдено, що він має наступний склад:

Таблиця 1

Процентний склад раніше відомих порошків

Порошок	n						TiO <sub>2</sub>
	3	4	5	6	7	8	
1	4	35	31	22	6	1	1
2	2	40	30	21	7	2	0
3	4	33	28	25	8	1	1
4	3	38	27	25	5	1	1
5	2	3	2	2	6	1	1
		7	7	6			

Порошки формували в пластини змішуванням з органічним зв'язуючим, доданням форми пластини й ствердженням зв'язуючого.

Пластини мали наступні характеристики, значення яких є середніми для п'яти пластин.

Таблица 2

Характеристики пластин, виготовлених з використанням раніше відомих порошків

Вміст порошку (%)	60,2
Маса (г)	51,1
Товщина (мм)	1,0
Опір (МОм)	7,4

- Опір вимірювали, використовуючи метод дроту DC4, використовуючи 3,5 мм корончатий зовнішній штир/голчасті внутрішні штирі Кельвіна (Coda Systems PK3Qb-3.5). До штирів додавали зусилля, використовуючи механічний затискач, щоб гарантувати стійкий тиск штиря.
- 5 Від пластини одержували струм силою 1 мА, вимірювали результуючу напругу, використовуючи NI FlexDMM PXI-4072. Опір вимірювали п'ять разів, і брали середнє значення.

Приклад 1

Готували наступні порошки.

Таблица 3

Процентний склад порошків

Порошок	n		
	4	5	6
1	36	52	12
2	39	49	12
3	47	45	8

10

Порошки перетворювали в пластини, змішуючи з органічним зв'язуючим, додаючи форму пластини й отверджуючи зв'язуюче.

Сформовані в такий спосіб пластини мали наступні характеристики, значення яких є середніми для трьох пластин.

15

Таблица 4

Характеристики пластин

Вміст порошку (%)	62
Маса (г)	48
Товщина (мм)	1,0
Опір (МОм)	6,7

- Опір вимірювали, використовуючи метод дроту DC4, використовуючи 3,5 мм корончатий зовнішній штир/голчасті внутрішні штирі Кельвіна (Coda Systems PK3Qb-3.5). До штирів додавали зусилля, використовуючи механічний затискач, щоб гарантувати стійкий тиск штиря.
- 20 Від пластини одержували струм силою 1 мА вимірювали результуючу напругу, використовуючи NI FlexDMM PXI-4072. Опір вимірювали п'ять разів, і брали середнє значення.

- Як повинно бути зрозуміло, пластини, виготовлені з порошків за винаходом, мають значно більш низький опір, ніж пластини, виготовлені з раніше відомих порошків, і вони мають більш низьку вагу. Обидва цих фактора дозволяють вважати двополюсні батареї, виготовлені з використанням порошку за винаходом, кращими тим, що виготовлені з порошку, утвореному відповідно до попереднього рівня техніки, через їх більш високу провідність і меншу загальну вагу.
- 25

- Хоча автори не бажають бути зв'язаними будь-якою конкретною теорією, теоретично припустимо, що зниження опору обумовлене більш вузьким розподілом видів субоксидів титану і повним виключенням  $Ti_3O_5$ .
- 30

Приклад 2

Таблиця 5

## Процентний склад порошоків і дані по корозії

Порошок Зразок №	Склада	Вміст розчинного Ti (мг/л)
1	55 % $Ti_4O_7$ 36 % $Ti_5O_9$ 9 % $Ti_6O_{11}$	89
2	14 % $Ti_3O_5$ 86 % $Ti_4O_7$	1290
3	100 % $TiO_2$	6750

Описані вище порошки виготовляли відповідно до вказівок US 4.442.917, згідно з чим порошок  $Ti_2$  був відновлений в атмосфері водню при 1180 °C протягом 8 годин. Зразок у 25 м кожного порошку занурювали в 40 % мас. сірчану кислоту на 72 години при 71 °C. Аналізом методом ICP-OES (індукованої плазменно-оптичної емісійної спектроскопії) вимірювали кількість вмісту в зразку розчинного Ti.

Хоча тут вказано, що порошок за винаходом може бути використаний як компонент пластини для електрохімічного пристрою, він може бути також сформований у вигляді трубки для використання як електроду, і покладається також, що порошок має використання як порошок для плазменного і/або полум'яного напилювання, як порошок для провідної добавки, наприклад у пластики або чорнила, як каталізаторна підкладка в паливних елементах, і в інших застосуваннях, де вимагаються низький опір і/або хімічна стабільність.

У даному описі, якщо не вказане інше, усі величини відсотків є масовими.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Порошок субоксиду титану, який містить  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$ , у якому  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  складають більше 92 % мас. порошку і де  $Ti_4O_7$  є присутнім у кількості вище 30 мас. % від усього порошку, у якому:

30 мас. %  $\leq Ti_4O_7 \leq 60$  мас. %;

35 мас. %  $\leq Ti_5O_9 \leq 60$  мас. %; і

2 мас. %  $\leq Ti_6O_{11} \leq 20$  мас. %.

2. Порошок за п. 1, у якому  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  становлять більше 95 мас. % порошку.

3. Порошок за будь-яким одним з попередніх пунктів, де порошок містить менше 5 мас. % інших субоксидів титану, ніж  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$ , у розрахунку на загальну масу порошку.

4. Порошок за будь-яким одним з попередніх пунктів, де сумарна кількість  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  разом з неусувними домішками становить 100 мас. %.

5. Порошок за будь-яким одним з попередніх пунктів, де  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$  і  $Ti_6O_{11}$  складають 100 мас. % порошку.

6. Порошок за будь-яким одним з попередніх пунктів, вільний від  $Ti_3O_5$ .

7. Порошок за будь-яким одним з попередніх пунктів, що складається з:

30 мас. %  $\leq Ti_4O_7 \leq 60$  мас. %;

35 мас. %  $\leq Ti_5O_9 \leq 60$  мас. %; і

2 мас. %  $\leq Ti_6O_{11} \leq 20$  мас. %.

8. Електрод, який містить порошок, як він визначений у будь-якому одному з пп. 1-7.

9. Електрод за п. 8, який додатково містить полімер і/або смолу.

10. Пластина або трубка для використання в електрохімічному пристрої, яка містить порошок, як він визначений у будь-якому одному з пп. 1-7.

11. Пластина або трубка за п. 10, яка додатково містить полімер і/або смолу.

12. Пластина або трубка за п. 10 або 11, де вказаний порошок присутній у кількості менше 70 мас. %.

13. Пластина або трубка для використання в електрохімічному пристрої за будь-яким одним з пп. 10-12, що має товщину стінки менше 5 мм і опір менше 35 МОм.

14. Пластина або трубка за будь-яким пп. 10-13, яка має товщину стінки менше 2 мм, переважно менше 1 мм, і масу менше 55 г.

---

Комп'ютерна верстка С. Чулій

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601