

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90333

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.04.70 (P. 140 138)

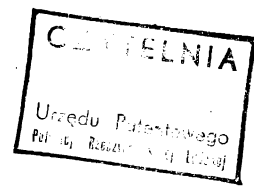
Pierwszeństwo: 22.04.69 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.73

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1977

MKP H01m 11/00

Int. Cl². H01M 6/18



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Société des Accumulateurs Fixes et de Traction,
Romainville (Francja)

Elektrolit do suchych ogniw oraz suche ogniwo zawierające ten elektrolit

Przedmiotem wynalazku jest elektrolit zawierający roztwór soli z dodatkiem żelowanej substancji organicznej, do suchych ogniw typu ogniw Leclanche oraz ogniwo suche zawierające ten elektrolit.

Znane elektrolity do suchych ogniw z dwutlenkiem manganocynku składają się z roztworów chlorku cynku i chlorku amonu z dodatkiem żelowanych substancji organicznych. Elektrolity te od dłuższego czasu ulegały zmianom jedynie odnośnie substancji żelowanych oraz dodatków stosowanych w szczególnych przypadkach, takich jak na przykład praca w niskich temperaturach. Zgodnie ze znaną techniką żelowania na gorąco, mieszaninę chlorków z dodatkiem substancji organicznej, należało ogrzewać w celu uzyskania stałego żelu. Obecnie technika zwana żelowaniem na zimno, polega na zwiększeniu ilości chlorków metali, szczególnie takich jak chlorek cynku i ewentualnie chlorek wapnia, pozwala wyeliminować ogrzewanie gdyż zwłaszcza chlorek cynku zawarty w elektrolicie w większych ilościach wywiera na substancje organiczne wzmożone działanie żelujące umożliwiające w ten sposób zaniechanie ogrzewania.

Stwierdzono jednak, że podczas wyładowania ogniwa, w wyniku zmian wartości pH, zwłaszcza zmian stężenia jonów aminocynkowych, elektrolit ulega rozrzedzeniu i powiększa przy tym swą objętość, wykazując równocześnie tendencję do wyciekania z ogniwa.

Znany jest elektrolit zawierający roztwór soli chlorku cynku, w którym zmiany wartości pH zostały zredukowane do minimum. Wyniki jakie uzyskano nie były jednak całkowicie zadowalające.

Znany jest również sposób zapobiegania wyciekom elektrolitu polegający na umieszczeniu ogniwa w powłoce zawierającej materiał absorbujący elektrolit. Jednym ze sposobów ulepszania absorpcji elektrolitu jest zastosowanie, jako środka żelującego, skrobi preparowanej w sposób szczególny, opóźniający żelowanie, co podczas wyładowania ogniwa nadaje rozrzedzonemu elektrolitowi płynność ułatwiającą jego pochłanianie przez materiał absorpcyjny znajdujący się w powłoce ogniwa.

Celem wynalazku jest usunięcie niedogodności dotychczas stosowanego elektrolitu do suchych ogniw.

Podczas prac badawczych, prowadzonych przez zgłaszającego, nad usuwaniem przyczyn wycieków elektrolitu, występujących podczas wyładowania ogniw, stwierdzono, że skrobia preparowana w sposób nadający jej strukturę siatkową, stosowana razem z pewnymi roztworami soli całkowicie zapobiega rozrzedzeniu elektrolitu.

Przedmiotem wynalazku jest żelowany elektrolit do suchych ogni, typu ogni z dwutlenkiem manganocynku zawierający roztwór soli z dodatkiem organicznej substancji żelującej, charakterystyczny tym, że substancja żelująca składa się ze skrobi usieciowanej o zmniejszonym i ustabilizowanym pęcznieniu ziaren w wodnych roztworach oraz tym, że jako roztwór soli stosuje się roztwór chlorku cynku pozbawiony domieszek chlorku amonu.

Stabilizacja struktury skrobi zapobiega pęknięciom ziaren nie tylko podczas wytwarzania żelu, lecz także i zwłaszcza podczas pracy elektrochemicznej.

W celu uzyskania tej usieciowanej struktury, skrobię traktuje się reagentami, tworzącymi eter z dwiema grupami hydroksylowymi skrobi. W ten sposób dokonuje się usieciowania struktury cząsteczek skrobi. Jako reagent użyty w tym znanym sposobie stosuje się głównie epichlorhydrinę, lecz można także związek ten zastąpić formaliną, akroleiną, tlenochlorkiem fosforu lub innym. Proces ten prowadzi się w taki sposób aby uzyskać mniejsze lub większe pęcznienie oraz stabilizację ziaren.

Wyniki obróbki skrobi, określa się w ustalony sposób, w którym 5 g skrobi miesza się z 100 ml wody i ogrzewa w temperaturze około 100°C , w ciągu 20 minut, po czym mieszaninę odstawia do osadzenia i po upływie 24 godzin dokonuje się oceny objętości osadzonej skrobi.

Cechą charakterystyczną wynalazku jest to, że elektrolit składa się z wodnego roztworu chlorku cynku w proporcji 300–900 g chlorku cynku na jeden l wody, przy czym ilość usieciowanej skrobi wynosi 200–600 g/l. Jako skrobię stosuje się skrobię kukurydzianą; ziemniaczaną lub także mieszaninę skrobi różnego pochodzenia.

Skrobię, w celu nadania jej struktury usieciowanej najkorzystniej preparuje się tak aby po przeprowadzeniu próby w warunkach wyżej podanych wytworzył się osad o objętości około $30\text{--}50\text{ cm}^3$. Skrobia o strukturze bardziej usieciowanej daje również dobre wyniki, lecz wymaga dłuższego czasu osadzania się co nieco utrudnia jej zastosowanie.

Zgłaszający podaje jako przykład nieograniczający zakresu wynalazku, że dobre wyniki osiągnął stosując ogniwo suche z dwutlenkiem manganocynku, zawierające elektrolit stanowiący wodny roztwór 450 g/l chlorku cynku z domieszką 220 g/l skrobi, składającej się w 32% ze skrobi kukurydzianej, o strukturze usieciowanej, przy czym frakcja ta w wyżej podanych warunkach badania tworzyła 44 cm^3 osadu, oraz w 68% ze skrobi ziemniaczanej, która w warunkach badawczych tworzyła 37 cm^3 osadu. Mieszanina osadza się po upływie około 4 minut. Ogniwo, w którym zastosowano tak wytworzony elektrolit wyładowuje się bez widocznych oznak wyciekania żelowanego elektrolitu, nawet wówczas gdy obudowa ogniwa nie jest szczelna.

Elektrolit według wynalazku jest także łatwy do zastosowania, gdyż czas żelowania jest dostatecznie krótki, co wynika ze zmieszania skrobi kukurydzianej z ziemniaczaną, których czas osadzenia się jest różny. Można również zastosować inną skrobię, taką jak skrobię pszenną lub ryżową, poddawaną takiej samej obróbce w celu nadania jej struktury usieciowanej, można ewentualnie stosować mieszaninę skrobi pod warunkiem, że wyniki preparowania będą zbliżone do wyników osiągalnych dla omawianych skrobi, odnośnie czasu uzyskania właściwej struktury, objętości osadu powstającego podczas próby, itd. Można także wpływać na czas tworzenia się właściwej struktury, przez dokonywanie zmiany stężenia jonów cynku.

Przykład wykonania wynalazku przedstawiony jest na rysunku, który przedstawia schematycznie zmiany średnich rozmiarów ziarna skrobi ziemniaczanej, w zależności od stężenia chlorku cynku w roztworze, do którego wprowadzono skrobię.

Nawiązując do rysunku średni rozmiar D ziarn skrobi przedstawiony jest na osi rzędnych a stężenie C wyrażone w gramach na litr przedstawione jest na osi odciętych.

Krzywa 1 odnosi się do skrobi niepreparowanej, a krzywa 2 do skrobi o strukturze usieciowanej.

Przy zastosowaniu innego rodzaju skrobi można otrzymać krzywą tego samego rodzaju, możliwe są przy tym pewne odchylenia dla tych samych zawartości chlorku cynku.

Przy zwiększeniu stężenia chlorku cynku, zmiany średnich rozmiarów ziaren skrobi usieciowanej są mniejsze niż w przypadku zastosowania skrobi niepreparowanej. Powstały wówczas żel jest mało uzależniony od stężenia chlorku cynku.

To samo zjawisko obserwuje się w przypadku gdy zawartość chlorku cynku nie ulega zwiększeniu a dodawane są jony cynku powstające w czasie wyładowania ogniwa w którym cynk ulega utlenianiu. W takim przypadku zjawisko to jest jeszcze bardziej wyraźne gdyż, jony cynku wykazują silną tendencję do solwatacji, pobierając wodę z czynnika żelującego. Zjawisko wzajemnego odbierania wody zachodzące między czynnikiem żelującym a jonami cynku, zjawisko w którym dominuje działanie jonów, powoduje dyslokację struktury żelu.

Optymalny skład żelu osiąga się tymczasem wówczas gdy ziarna skrobi po wchłonięciu roztworu soli i wykazują zdolność do łączenia się oraz gdy przestrzeń między ziarnami praktycznie nie zawiera już

cieczy. Na przykład w celu otrzymania optymalnego żelu do roztworu zawierającego 500 g/l chlorku cynku, stosuje się różne ilości skrobi, w zależności od jej rodzaju to jest niepreparowanej czy o strukturze usieciowanej. Skrobi niepreparowanej stosuje się oczywiście mniejszą ilość niż skrobi usieciowanej, ponieważ jak wykazują krzywe, skrobia niepreparowana, przy danym stężeniu, osiągnie spęczniecie maksymalne znacznie przewyższające spęczniecie skrobi usieciowanej.

Porównano dwa ogniwa suche o optymalnych składach elektrolitu pod względem żelowania, jedno z ogniw zawierało skrobię niepreparowaną, a drugie skrobię preparowaną, o strukturze usieciowanej. Przy otwartym obwodzie ogniw, skład elektrolitów pozostaje niezmienny i żele zachowują swoją stałość. Z chwilą jednak, rozpoczęcia wyładowania ogniw, utleniania elektrody ujemnej powoduje powstawanie w elektrolicie jonów cynku, tak że ich stężenie osiąga wyższe wartości. W elektrolicie zawierającym skrobię niepreparowaną, skrobia ta osiąga maksymalne spęczniecie przy stężeniu chlorku cynku 500 g/l, następuje wówczas ubytek wody z ziarna, co powoduje zniszczenie struktury żelu; gromadząca się woda powoduje solwatację jonów cynku i ciekłego elektrolitu i jej ilość wzrasta w miarę wyładowania ogniwa. Przeciwnie, spęczniecie skrobi preparowanej o strukturze usieciowanej utrzymuje się na praktycznie stałym poziomie, przy wzrastających stężeniach jonów cynku, przeto ziarna preparowanej skrobi pozostają zdolne do łączenia się i roztwór jest zawsze całkowicie absorbowany przez żel. Ogniwo zawierające skrobię niepreparowaną wykazuje wyciekanie elektrolitu żelowanego w wyniku jego rozwodnienia, podczas gdy w ogniwie zawierającym skrobię preparowaną o strukturze usieciowanej, wyciekanie nie następuje, gdyż elektrolit pozostaje w stanie żelowanym.

Stosując ogniwa z elektrolitem według wynalazku, w szczególności przy szybkim wyładowaniu, osiągnięto doskonałe wyniki, znacznie przewyższające wyniki uzyskane przy zastosowaniu w tych samych warunkach ogniw zawierających elektrolit o składzie pierwotnym.

Zastosowanie elektrolitu według wynalazku powoduje uproszczenie budowy znanych ogniw suchych.

Zgodnie z wynalazkiem, roztwór chlorku cynku nie zawierający chlorku amonu wprowadza się do mas depolaryzujących podczas ich wytwarzania. Zwiększa się wówczas zwykle stosowaną dotychczas proporcję sadzy w masie depolaryzującej wynoszącą około 7% do około 9%, a to w celu zapewnienia lepszej retencji roztworu chlorku cynku w masie depolaryzującej, podczas wykonania ogniwa.

W masie depolaryzującej chlorek cynku stosuje się w ilości 30%, wagowo, przy czym ilość roztworu chlorku cynku wynosi około 450 g/l.

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektrolit do suchych ogniw oraz suche ogniwo zawierające ten elektrolit typu dwutlenku manganocynku zawierający roztwór soli z dodatkiem substancji organicznej żelującej, z n a m i e n n y t y m, że substancją żelującą jest skrobia o strukturze usieciowanej w ilości 300–900 g/l a roztwór soli stanowi roztwór chlorku cynku w ilości 200–600 g/l wolny od domieszek chlorku amonu.

2. Elektrolit według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera skrobię usieciowaną preparowaną w taki sposób, że w mieszaninie 5 g skrobi w 100 ml wody ogrzewanej w temperaturze około 100°C, w ciągu 20 minut i pozostawionej na okres 24 godzin, tworzy osąd skrobi o objętości 35–45 cm³.

3. Elektrolit według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że zawiera wodny roztwór chlorku cynku w ilości 450 g/l, oraz skrobię usieciowaną w ilości 220 g/l.

4. Elektrolit według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że skrobia usieciowana zawiera wagowo 32% skrobi kukurydzianej i 68% skrobi ziemniaczanej, przy czym frakcja pochodząca z kukurydzy pozostawia 44 cm³ osadu, a frakcja pochodząca z ziemniaka 37 cm³.

5. Ogniwo suche typu dwutlenku manganocynku, z n a m i e n n e t y m, że zawiera elektrolit według zastrz. 1–4.