



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8003393**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het laden van een inrichting voor het opslaan van elektrische energie.**
- ⑤1 Int.Cl³.: H01M4/96, H01M6/30, H01M10/36.
- ⑦1 Aanvrager: Energy Development Associates Inc. te Madison Heights, Michigan, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8003393.
- ②2 Ingediend 11 juni 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 27 augustus 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 70110 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 maart 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het laden van een inrichting voor het opslaan van elektrische energie.

5 Secundaire batterijen welke gebruik maken van waterige metaalhalogenideoplossingen als elektrolyten en vrije halogenen als elektrisch actief materiaal, zijn zeer bekend en uitgebreid beschreven in octrooien en literatuur. In secundaire batterijen van dit type wordt een voldoende spanning op de cel aangelegd om de vorming van vrij halogeen bij de positieve elektrode te verkrijgen. Jongere octrooien die zich met dit systeem hebben bezig gehouden, hebben werkwijzen en apparatuur ontwikkeld voor een efficiënte opslag van de tijdens de ladingsfase van de batterijwerking gevormde halogenen op een zodanige wijze, dat het halogeen beschikbaar is voor hernieuwde introductie in de elektrolyt tijdens de ontlading van de batterij. Zo wordt b.v. in het Amerikaanse octrooischrift 3.713.888 een werkwijze en apparatuur beschreven voor het omzetten van het vrije halogeen in halogeenhydraat, waarbij buiten het batterijcompartiment gelegen hulpapparatuur wordt gebruikt, en worden in 10 het Amerikaanse octrooischrift 3.719.526 speciaal ontworpen elektroden beschreven voor het invangen van de vrije halogenen. Zowel dit als vele andere systemen die op dezelfde elektrochemische werking berusten, hebben verschillende nadelen zoals de mogelijke emissie van schadelijke halogeengassen en de behoefte voor hulpapparatuur. 20

Vanwege deze nadelen van de systemen die op halogenen als elektroactief materiaal zijn gebaseerd, worden secundaire batterijen van het lood-zuurtype, die zeer goed getransporteerd kunnen worden en geen hulppompen of andere apparatuur voor een continu laden en ontladen vereisen, op grote schaal commercieel toegepast. Lood-zuurtype batterijen zijn echter zeer giftig en corrosief en de 25 per gewichtseenheid opgeslagen hoeveelheid energie is betrekkelijk gering. Sinds lang bestaat dan ook behoefte aan een methode voor het opslaan van energie welke de aantrekkelijke eigenschappen van de

lood-zuurtype batterijen heeft, maar waarmee grotere hoeveelheden energie per gewichtseenheid kunnen worden opgeslagen en de inhoud van de batterij minder schadelijk en corrosief is.

5 De uitvinding heeft nu betrekking op een werkwijze voor het opslaan van elektrische energie die bruikbaar is voor het bedrijven van een batterij en het mogelijk maakt om de hogere energiedichtheden te bereiken, die verbonden zijn aan de batterijen welke elektrolyten gebruiken die normaliter tenminste één gasvormige component bij de positieve elektrode produceren. Met behulp van de werkwijze
10 volgens de uitvinding kan een secundaire batterij worden geconstrueerd, die geen pompen of andere hulpapparatuur vereist voor opslag van het elektrisch actieve materiaal en derhalve in de compacte, transporteerbare vorm die verbonden is aan lood-zuurtype batterijen kan worden geconstrueerd. In tegenstelling tot de lood-zuurtype
15 batterijen die van het gebruik van een loodkathode en een zwavelzuur-elektrolyt afhangen, kan de werkwijze volgens de uitvinding op een grote verscheidenheid van elektrolyten en negatieve elektrodematerialen worden toegepast, waardoor batterijen mogelijk worden die verschillende werkingskarakteristieken vertonen. Ook maakt deze werkwijze het gebruik van veiligere en goedkopere materialen mogelijk.
20

Het is een bekend principe dat bij het werken van een elektrochemische cel de tijdens het laden op de cel aangelegde spanning voldoende moet zijn om de chemische reactie die tijdens het laden optreedt, in stand te houden. Volgens dit principe zal slechts een
25 kleine hoeveelheid stroom passeren door cellen waarin de reactie de ontleding van de elektrolyt met zich mede brengt wanneer ze bedreven worden beneden de voor ontleding vereiste aangelegde spanning. Deze als ontledingspotentiaal bekende staande spanning kan empirisch worden bepaald en standaardwaarden zijn voor de ontleding van vele
30 elektrolyten, waaronder vele halogenide-elektrolyten, gepubliceerd. Bij de gebruikelijke werking van de elektrochemische cellen die halogenide-elektrolyten gebruiken, is derhalve de tijdens het laden op de cel aangelegde spanning groter dan de bekende ontledingspotentiaal die tot uitplatteren van de metaalcomponent aan de negatieve
35 elektrode en vrijkomen van vrij halogeen bij de positieve elektrode

zou leiden.

Men heeft nu gevonden, dat het gebruik van geselecteerde koolstofelektroden in elke elektrochemische cel waarin een waterige halogenide-elektrolyt wordt gebruikt, mogelijk maakt dat de cel efficiënt wordt bedreven bij spanningen die aanzienlijk beneden de ont-
5 ladingspotentiaal van de elektrolyt die vereist is om vrij halogeen te verkrijgen, zijn gelegen, waarbij een materiaal direct in de koolstofelektrode wordt opgeslagen zonder dat een significante productie van vrij halogeen en zonder dat een significant vrijkomen
10 van koolstofoxyden of verbruik van de elektrode optreedt. De specifieke aard van het chemische materiaal dat geproduceerd en in de koolstofelektrode wordt vastgehouden door de onderhavige werkwijze, is niet bekend. Zonder dat de uitvinding beperkt wordt tot enige bijzondere theorie, wordt aangenomen dat het door de koolstof vast-
15 gehouden chemische materiaal een complex van koolstof en een of meerdere componenten van de elektrolyt is. Dat dergelijke complexen gevormd kunnen worden wordt bevestigd door de literatuur. Zie Hine et al., "Chlorine and Oxygen Electrode Processes on Glasslike Carbon, Pyrolytic Graphite and Conventional Graphite Anodes", Journal of
20 Electrochemical Society, juni 1974; Puri, "Surface Complexes on Carbons, Carbon, Dekker, 1974. Onafhankelijk van de aard van het complex, betekent de onderhavige werkwijze als gevolg van het feit, dat geen vrij halogeen wordt gevormd, een grotere veiligheid, eenvoud en economie in vergelijking tot andere halogenidebatterijen
25 en maakt de werkwijze volgens de uitvinding de constructie, bewerking en bruikbaarheid van lood-zuurtype batterijen mogelijk.

Hoewel de werkwijze volgens de uitvinding in een momenteel geprefereerde uitvoeringsvorm betrekking heeft op het gebruik van halogenide-elektrolyten in cellen die beneden de spanning werken
30 die vereist is om vrij halogeen bij de positieve elektrode te verkrijgen, wordt gemeend dat het principe waarop de uitvinding berust, d.w.z. een opslageffect in geselecteerde koolstofelektroden, toepasbaar is op een breder gebied van elektrolyten en bedrijfsomstandigheden. B.v. kan een grote verscheidenheid van bekende sulfaat, fosfaat, nitraat, hydroxyde of chromatelektrolyten worden gebruikt in
35

cellen, waarin de geselecteerde positieve koolstofelektroden worden gebruikt voor het opslaan van enig chemisch materiaal in de koolstofelektroden, welk materiaal een complex van koolstof en een of meerdere componenten van de elektrolyt is, terwijl gewerkt wordt
5 bij een aangelegde spanning die beneden de normale ontledingsspanning is gelegen, die vereist is voor het bevrijden van een of meerdere componenten van de elektrolyt bij de positieve elektrode voor de gekozen elektrolyt.

De uitvinding betreft een werkwijze voor het laden van een
10 inrichting voor het opslaan van elektrische energie met een elektrode-compartiment, waarin zich tenminste één positieve elektrode en één negatieve elektrode, waarbij de positieve elektrode gevormd is uit niet-grafietkoolstof, alsmede een waterige halogenide-elektrolyt bevinden. Men laat continu een stroom door de elektrolyt passeren,
15 maar de stroom wordt zodanig geregeld, dat de gemeten spanning over de elektroden beneden het ontledingsvoltage wordt gehouden dat vereist is om vrij halogeen te verkrijgen. Als gevolg van deze methode wordt een component van de elektrolyt bij de positieve koolstofelektrode vastgehouden. De opgeslagen energie kan als elektrische energie
20 worden gewonnen door de elektroden te verbinden met een weerstandsbelasting of door de geladen koolstofelektrode te verwijderen en in een of andere andere elektrochemische inrichting te gebruiken. De werkwijze volgens de uitvinding wordt derhalve in een voorkeursuitvoeringsvorm toegepast op het laden en ontladen van een secundaire
25 batterij.

Met de hier gebruikte term "reversibele ontledingspotentiaal" of "reversibele ontledingsspanning" wordt de theoretische spanning of reversibele potentiaal bedoeld, die verbonden is met de vrije Gibbs-energieverandering van de betreffende chemische reactie, die
30 door de elektrolyt wordt ondergaan, berekend volgens de bekende formule: $-\Delta G = nF$. Hierin is $-\Delta G$ de verandering van de vrije Gibbs-energie; E de reversibele potentiaal; F de Faraday, d.w.z. de hoeveelheid elektriciteit die 1 g equivalentgewicht van een materiaal gedurende de elektrolyse kan afzetten of oplossen, en n het aantal
35 equivalenten. De reversibele potentiaal kan gemakkelijk voor elke

elektrolyt worden berekend uit handboekgegevens voor de vrije Gibbs-vormingsenergie. De hier gebruikte term "ontledingspotentialaál" of "ontledingsspanning" duidt op de spanning die in feite vereist is om een elektrolyt in zijn componenten te ontleden. De ontledingspotentialaál overtreft gewoonlijk de reversibele potentialaál met een overvoltage, dat vereist is om irreversibele effecten te overwinnen. De ontledingsspanning kan empirisch worden bepaald voor specifieke cellen volgens op zichzelf bekende methoden, die in elektrochemische tekstboeken zijn beschreven.

De uitvinding zal aan de hand van de volgende beschrijving, voorbeelden en tekening, nader worden toegelicht. In de tekening geeft

Fig.1 een aanzicht in doorsnede van een geprefereerde koolstofanode voor toepassing bij de werkwijze volgens de uitvinding;

Fig.2 een schematische weergave in verticale doorsnede, welke een individuele cel toont waarop de onderhavige werkwijze wordt toegepast; en

Fig.3 een grafiek, waarin het verband tussen spanning en tijd voor proeven, die uitgevoerd werden met een zoutzuurelektrolyt in de apparatuur van fig.1, is weergegeven.

Hoewel het gebruik van koolstof als positieve elektrode een essentieel kenmerk van de uitvinding is, kan de specifieke aard van het koolstof sterk variëren terwijl toch het opslageneffect volgens de uitvinding wordt gerealiseerd, zij het dat de mate van dat effect ook sterk kan variëren afhankelijk van de specifieke aard van de gebruikte koolstof. De koolstof is bij voorkeur geen grafiet, d.w.z. hij is bij voorkeur niet voor lange tijdsperioden blootgesteld aan temperaturen boven ongeveer 1000°C. B.v. kolen-kookskoolstof, verkregen door kolen te verhitten om vluchtig materiaal af te destilleren, wordt gewoonlijk verwerkt bij temperaturen die aanzienlijk lager zijn dan 1000°C en bestaat daarom gewoonlijk niet uit grafiet. Ook heeft het de voorkeur dat de koolstof een hoge mate van porositeit heeft van het type dat hoofdzakelijk uit microscopische en sub-microscopische poriën bestaat, die een gemakkelijk toetreden van de elektrolyt door de koolstof mogelijk maken. De koolstof is bij voor-

keur ook betrekkelijk vrij van verontreinigingen die door de elektrolyt zouden worden uitgeloogd, daarbij de elektrode zwakker makend of de normale elektrolytische werking of het gewenste opslageneffect verstorend. Het is duidelijk dat de aard van dergelijke verontreinigingen zal variëren met de specifieke aard van de gekozen elektrolyt en koolstof.

Het zal de deskundige duidelijk zijn dat de op in de handel verkrijgbare koolstofsoorten uitgevoerde behandelingen sterk variëren en belangrijke details van dergelijke behandelingen worden door de producenten geheim gehouden. Daarom kan het nodig zijn dat enige mate van routineonderzoek wordt uitgevoerd om de meest geschikte koolstofsoorten vast te stellen voor gebruik bij een bepaalde elektrolyt. Voorbeelden van in de handel verkrijgbare koolstofsoorten, die bruikbaar zijn, zijn Union Carbide kwaliteit 9LXC, dat zonder uitzondering capaciteiten geeft die equivalent zijn met beter dan 20 Watt-uren per pond batterijgewicht in het gebruik van de batterij; en Airco Speer Corporation, kwaliteit 37C.

Hoewel de koolstofelektrode in vaste blokvorm kan worden gebruikt, maakt een geprefereerde koolstofanode, zoals in fig.1 is weergegeven, gebruik van koolstof in granulaire of pelletvorm. Het gebruik van koolstof in granulaire of pelletvorm blijkt hystereseeffecten te verminderen zodat de oplaadspanning slechts betrekkelijk weinig afneemt wanneer het opladen wordt onderbroken. Belangrijker is echter dat een dergelijke granulaire elektrode opladen bij hogere spanning gedurende langere tijdsperioden mogelijk maakt voordat de voor het vormen van vrij halogeen vereiste ontledingsspanning is bereikt, in vergelijking tot vaste koolstofelektroden, hetwelk wijst op een hogere opslagcapaciteit.

In fig.1 is een cilindrische koolstofanode 10 weergegeven, die gevormd is uit opengeweven polypropeengaas 12. De grootte van de openingen in het gaas wordt zo gekozen, dat koolstofgranules 14 niet door het gaas kunnen vallen. Een stroomgeleidende staaf 16 strekt zich verticaal door de cilinder 10 uit en wordt aan het ondereinde vastgehouden door een moer of dichtingsring 18. De staaf 16 heeft geen elektrolytische functie en bestaat uit een materiaal

met een betrekkelijk lage contactweerstand ten opzichte van koolstof, b.v. grafiet. Het bovenuiteinde van de elektrodestructuur is voorzien van een veersamenstel, dat een gematigde neerwaartse druk op de koolstofgranules uitoefent. Het veersamenstel bestaat uit een
5 losse polypropeen of titaandichtingsring 20, een titaandraadveer 22 en een vaste titaan- of polypropeenmoer of dichtingsring 24. Andere vergelijkbare structuren die de koolstofgranules in elektrisch contact met elkaar kunnen houden, zullen voor de deskundige geen probleem vormen.

10 Voorts kunnen volgens de uitvinding de gewenste opslageigenschappen van de koolstof worden verbeterd door behandeling met geconcentreerd salpeterzuur. Het mechanisme van deze werking is niet geheel begrepen, maar men neemt aan dat een dergelijke behandeling verontreinigingen uit de koolstof verwijderd; microporositeit ver-
15 groot; het zuurstofgehalte verhoogt en de bevochtigbaarheid door halogenide-elektrolyten vergroot. In een proef werd zeer sterk samengepakt Airco Spear, kwaliteit 37C koolstof gedurende 8 uren in geconcentreerd salpeterzuur gekookt, grondig met water gewassen en gedurende 1 uur op 200°C verhit. De "schijnbare elektrische capaci-
20 teit" werd gemeten in 25% zeer zuiver waterig zinkchloride waarbij behandelde en niet-behandelde koolstof als positieve elektrode en titaan als negatieve elektrode werden toegepast en een spanning beneden 1,5 V werd aangelegd. De schijnbare capaciteit was minder dan 0,01 Farad/cm² uitwendig elektrodeoppervlak vóór de behandeling
25 en 300 Farad/cm² na de behandeling. De door de behandeling met salpeterzuur gerealiseerde resultaten bevestigen de gewenste eigenschappen die vereist zijn voor positieve koolstofelektroden die bij de onderhavige werkwijze worden toegepast. Vanzelfsprekend bestaan dergelijke eigenschappen ook in bepaalde typen koolstof die niet
30 met salpeterzuur zijn behandeld of volgens andere technieken die deze wenselijke eigenschappen versterken, zijn behandeld.

De aard van de bij de onderhavige werkwijze gebruikte negatieve elektrode is niet kritisch en alle gebruikelijk toegepaste materialen voor dergelijke doeleinden zijn aanvaardbaar. Dit omvat
35 niet-grafietkoolstof, vergelijkbaar met het bij de positieve elek-

trode gebruikte materiaal, grafiet, ijzer en titaan. Enkele van de belangrijke factoren die bij de keuze van de negatieve elektrode in beschouwing kunnen worden genomen, zijn kosten, gewicht, en de aard van de gebruikte elektrolyt. In een specifieke uitvoeringsvorm van de uitvinding, die verder in de specifieke voorbeelden zal worden toegelicht, worden een vooraf "opgeladen" positieve elektrode en een niet-grafietkoolstof negatieve elektrode in combinatie met een waterige HCl-elektrolyt gebruikt als een batterij die herhaalde malen ontladen en opnieuw opgeladen kan worden. Voor deze toepassing hebben waterige oplossingen die minder dan 20% HCl bevatten de voorkeur.

Een grote verscheidenheid van waterige jodide-, bromide- en bij voorkeur chloride-elektrolytoplossingen kan bij de onderhavige werkwijze worden toegepast. Dergelijke elektrolytoplossingen zijn bekend en b.v. beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.713.888. Bij voorkeur reageert de metaalcomponent van de elektrolyt niet snel met water; produceert hij niet direct als gevolg van natuurlijk in de batterij voorkomende spanningen waterstof; is hij in zuivere vorm betrekkelijk goedkoop, d.w.z. in een vorm die geen verontreinigingen bevat die waterstof produceren of anderszins de werking van de elektrolyt of de elektroden verslechteren; en wordt hij niet sterk aangetast door verontreinigingen die uit de koolstof-elektrode worden uitgeloozd. Voorts dient de elektrolyt bij voorkeur onder normale batterijomstandigheden stabiel te zijn; adequate geleidingsvermogen-, oplosbaarheid- en viskositeitseigenschappen te bezitten; geen gasen zoals zuurstof op te lossen; tenminste enige neiging te vertonen om het metaalhydroxyde op te lossen zodat een evenwichtssituatie bestaat om de hydroxydeproductie die de waterstofopwekking vergezelt, te beperken; niet snel water te verliezen; en goedkoop te zijn. Veel van deze eigenschappen kunnen worden gerealiseerd door het gebruik van bekende toevoegingen zoals ammoniumchloride, calciumchloride of andere materialen waarvan bekend is dat ze oxydatie, verdamping, corrosie, dendrietvorming verminderen of elektrolytisch geleidingsvermogen vergroten. Het zal de deskundigen duidelijk zijn dat een bepaalde elektrolyt niet volledig aan al deze criteria be-

hoeft te voldoen om bruikbaar te zijn.

5 Geprefereerde metaalhalogeniden zijn zink, cadmium, nikkel, lood, ijzer, tin en mangaan halogeniden, hoewel een grote verscheidenheid van andere metaalhalogeniden, die als potentiële elektrolyten bekend staan, worden toegepast. Bovendien kunnen zoals meer specifiek in de voorbeelden wordt toegelicht, waterige halogeenzuuroplossingen, b.v. zoutzuur, ook als elektrolyt -worden toegepast.

10 De concentratie van de waterige metaalhalogenide-elektrolyt is niet kritisch en kan variëren van 0,1 gew.% tot de verzadiging, bij voorkeur ongeveer 5 gew.% tot de verzadiging, en liefst ongeveer 10 - 50 gew.%. Het is vanzelfsprekend bekend dat elektrolyteïenschappen enigszins variëren met de concentratie en derhalve moeten een optimale concentratie of concentratiegebied apart voor elke elektrolyt worden vastgesteld.

15 Fig.2 toont een typische enkele celinrichting, welke zodanig is geconstrueerd, dat hij volgens de onderhavige werkwijze kan werken. De cel 26 bestaat uit een uitwendige houder of huis 28 dat b.v. uit polyetheen met hoog soortelijk gewicht kan zijn vervaardigd. De negatieve elektrode 30 en de positieve koolstofelektrode 32 zijn
20 elektrisch verbonden door resp. de lijnen 34 en 36 met een uitwendige gelijkstroombron (niet weergegeven) en hun tegengestelde uiteinden zijn ondergedompeld in een waterige elektrolyt 38. De deskundige zal begrijpen dat deze structuur typisch is voor een enkele cel van een
25 batterij en dat een dergelijke cel tijdens de ontladingsbewerking losgekoppeld is van de stroombron en verbonden is met een geschikte belasting. Ook zal duidelijk zijn dat een feitelijke batterij gewoonlijk een veelvoud van cellen zoals bovenstaand beschreven bevat, en dat vele van dergelijke meervoudige celstructuren eerder zijn beschreven.

30 De onderhavige werkwijze hangt kritisch af van het werken bij omstandigheden die geen vrij halogeengas bij de positieve elektrode produceren. Derhalve dient de op de cel aangelegde oplaadstroom beneden de waarde te worden gehouden waarbij een spanning boven de ontledingspotentiaal van de gekozen elektrolyt zal worden verkregen
35 waardoor vrij halogeengas op enig moment gedurende het oplaadprocédé zou vrijkomen. Bij voorkeur komt de spanning niet boven de reversibele

ontledingspotentiaal van de elektrolyt. De optimale oplaadstroom zal vanzelfsprekend sterk variëren met de specifieke fysische vorm en aard van de als positieve elektrode toegepaste koolstof alsook de aard van de elektrolyt. Als typische voorbeelden kan de werkwijze volgens de uitvinding worden toegepast met een waterige cadmiumchlorideoplossing voor het volledig opladen van een cel bij 1,5 V gezien het reversibele ontledingsvoltage van 1,75 V voor cadmiumchlorideoplossingen waarin de produkten cadmiummetaal en vrij chloor zijn. Een dergelijke cadmiumbatterij zou in een grootte van 1 kW-uur een open kringloopspanning van ongeveer 1,5 V en een energiedichtheid van meer dan 30 Watt-uur per pond batterijgewicht bezitten. Een waterige zinkchlorideoplossing kan volledig worden opgeladen bij minder dan 1,8 V gezien een reversibele ontledingsspanning van meer dan 2,1 V en zal een open kringloopspanning van ongeveer 1,8 V en een energiedichtheid van meer dan 35 Watt-uur per pond vertonen.

De uitvinding zal aan de hand van de voorbeelden nader worden toegelicht.

Voorbeeld I

De apparatuur van fig.2 werd voorzien van een positieve elektrode, gevormd uit een staaf met een lengte van 10 cm en een diameter van 2 cm van Airco Speer, kwaliteit 37C koolstof. De staaf was in geconcentreerd salpeterzuur gekookt gedurende ongeveer 8 uren en daarna grondig gewassen en gedroogd. De kathode was met platina bekleed Union Carbide, kwaliteit ATJ grafiet met dezelfde afmetingen als de anode en de elektrolyt was ongeveer 400 cm³ van een 5%'s zoutzuuroplossing. Een spanning die voldoende was om een stroom van ongeveer 0,5 Ampère te verkrijgen, werd aangelegd met de gelijkstroombron en in stand gehouden. Deze 0,5 Ampère stroom gaf een stroomdichtheid in termen van aan het oppervlak gelegen gebieden van ongeveer 10 mA/cm². De spanningsverandering met de tijd, terwijl de 0,5 A in stand werd gehouden, werd geobserveerd en opgetekend op een automatische recorder, waarbij een diagram zoals in fig.3 is weergegeven, werd verkregen. Men zag een gas bij de negatieve elektrode opborrelen en het werd gemakkelijk geverifieerd dat dit vrijwel volledig uit waterstof bestond en ontwikkeld werd met een snelheid,

gegeven door de Wet van Faraday, overeenkomend met 0,5 A stroom. Afgezien van een geringe bellenvorming aan het begin bij het onderdampelen in de elektrolyt, werd bij de positieve elektrode tenminste gedurende het eerste half uur geen gasontwikkeling waargenomen.

5 In fig.3 geeft de verticale lijn 40 een spanning van 0 - 1,5 V aan, de horizontale lijn 42 de tijd van 0 - 60 minuten aan, de krommelijn 44 de feitelijke spanning aan tussen de elektroden 2 die nodig is om een stroom van 0,5 A na een schone start in stand te houden. Het valt op dat de door lijn 44 weergegeven spanning gedurende 10 ongeveer de eerste 30 minuten continu stijgt en vervolgens bij ongeveer 1,3 V constant begint te worden. De gestippelde lijn 46, die een voortzetting van lijn 42 is, laat de invloed van een verhoging van de stroom tot 1,0 A op het moment dat 40 minuten verstreken zijn, zien. De dubbele stippellijn 48 geeft ruwweg de spanning 15 die op elk moment een stroom van 0,01 A kort in stand zal houden na 0,5 A tot op dat moment in stand te hebben gehouden. Het gearceerde gebied 50 laat ruwweg dat gedeelte van het experiment zien, waarin vrij chloor werd waargenomen in de elektrolyt, afkomstig van vlak bij de positieve elektrode met behulp van de kaliumjodidetest. 20 Het gearceerde gedeelte bevindt zich boven de verticale lijn bij 1,35 V welke de ontledingspotentiaal van een 5% 's waterige HCl-elektrolyt is. In het gearceerde gebied 50 wordt een lichte gasvorming bij de anode, welk gas zuurstof en koolstofdioxide omvat, waargenomen. De door de lijnen 44, 46 en 48 aangegeven spanningen vertonen 25 alle een aanzienlijke hysteresis wanneer de voortgang van het experiment onderbroken en uitgesteld wordt.

 In fig.3 geeft de krommelijn 52 de spanning aan die verkregen werd wanneer bovenstaande experiment na 30 minuten werd onderbroken, bovendien de gelijkstroombron werd ontkoppeld en extra een 30 variabele weerstand tussen de elektroden werd gezet en continu zodanig werd ingesteld, dat een stroom van 0,5 A in stand werd gehouden. M.a.w. wanneer de krommelijn 44 een oplaadsituatie aangeeft, geeft de krommelijn 52 een ontladaarsituatie aan. Natuurlijk werd waterstof toegevoegd om het ontladen in de vereiste mate te vergemakkelijken.

35 De conclusies die kunnen worden getrokken uit de resultaten

van de experimenten, welke met de apparatuur van fig.2 werden uitgevoerd, zoals weergegeven in fig.3 en bovenstaand beschreven, zijn als volgt:

5 a) 5% zoutzuur kan elektrolytisch met behulp van een koolstofanode zoals boven beschreven, worden ontleed bij een spanning beneden 1,2 V onder vorming van waterstof bij de negatieve elektrode en opslag van een materiaal dat tenminste gedeeltelijk chloor bevat in de positieve koolstofelektrode;

10 b) de zoutzuurontleding van a) wordt kennelijk uitgevoerd zonder dat vrij chloor wordt gevormd zelfs niet bij het oppervlak van de positieve elektrode, zo lang de oplaadstroom beneden het ontledingsvoltage wordt gehouden en verder zo lang een bepaalde tijdsduur, die in verband staat met zowel de stroomdichtheid als de eigenschappen van de positieve elektrode inclusief bulk niet wordt
15 overschreden;

c) de elektrolytopslag in de positieve koolstofelektrode van het materiaal dat tenminste gedeeltelijk chloor bevat, is sterk reversibel. Door slechts een zeer kleine spanningsverandering te meten als gevolg van een verandering van een positieve stroom van
20 0,01 A tot een negatieve stroom van 0,01 A, kan worden vastgesteld, dat geen groot verlies van vrije energie met de opslag gemoeid is;

d) de elektrolytopslag in de positieve elektrode hangt niet af van een continu contact tussen elektrolyt en elektrode nadat het opladen voltooid is, omdat de verstreken tijd tussen de meting van
25 de (oplaad)kromme 44 en de "ontlaad" kromme 52 kennelijk geen invloed heeft op kromme 52 na initiële hysteresis-effecten zoals onderstaand beschreven binnen de koolstofanode te hebben toegestaan. In feite kan de elektrolyt volledig zonder grote gevolgen geheel worden veranderd en de koolstofelektrode kan inderdaad gewassen, gedroogd en
30 gedurende maanden of langer opgeslagen worden tussen het opladen en ontladen zonder dat kromme 52 aanzienlijk verandert. Opgeladen koolstofelektroden zijn gewassen met heet water en kokende 10%'s natriumhydroxydeoplossingen en tot een constant gewicht gedroogd zonder
35 dat elektrisch actief materiaal verloren gaat. Daardoor wordt de mogelijkheid dat het opgeslagen materiaal opgeslagen vrij halogeen is,

geëlimineerd. De koolstofelektroden vertonen echter een gewichtstoe-
name van 15 - 25% vergeleken met een niet-geladen elektrode. Deze
eigenschap van het opslageffect volgens de uitvinding maakt het mo-
gelijk om zeer goed transporteerbare energieopslagelementen in de
6 vorm van geladen koolstofelektroden te creëren, die vervolgens kun-
nen worden opgenomen in verscheidene elektrochemische structuren
zoals batterijen of vergelijkbare inrichtingen als een zeer geschik-
te vernieuwbare energiebron;

10 e) er is een uitgesproken hysteresis-effect binnen de positie-
ve koolstofelektrode als gevolg van de bulk van de elektrode en mo-
gelijkerwijze als gevolg van het invangen van gas. Dit kan worden
bevestigd door de vaste koolstofelektrode te vervangen door een
holle elektrode met vergelijkbare afmetingen. De met de holle
elektrode verkregen resultaten zijn aanvankelijk sterk gelijkend
15 op de resultaten die verkregen zijn met de gewenste elektrode, het-
welk wijst op een werking binnen de elektrodebekledingen verre ach-
ter in werking aan het oppervlak.

In een aparte reeks experimenten, waarbij de granulaire po-
20 sitieve koolstofelektrode volgens fig.1 werd gebruikt, waren de hys-
terese-effecten aanzienlijk geringer en trad een veel langzamer
spanningsstijging met de tijd op voordat de ontledingspotentialaal
werd bereikt die vereist was voor de vorming van vrij halogeen, het-
welk wees op een hogere opslagcapaciteit. In feite werd met een
granulaire koolstofelektrode volgens fig.1, die ongeveer 15 g Union
25 Carbide kwaliteit 9LXC koolstof bevatte in 6 x 8 standaardgaasgroot-
te in de apparatuur van fig.2 een oplaadstroom van 1 A gedurende ten-
minste 4 uren in stand gehouden voordat de spanning boven 1,2 V uit-
kwam. Het ontledingsvoltage van 5% HCl voor het verkrijgen van vrij
chloor bedraagt ongeveer 1,35 V. Bij gebruik van 5% zoutzuur kon
30 derhalve tenminste 120 Ampère-uur per pond granulair koolstof onder
de bovenstaand vermelde omstandigheden worden opgeslagen.

Natuurlijk werd tijdens het bovenstaand beschreven opladen
waterstof bij de negatieve elektrode ontwikkeld, dat ontsnapte. Daar-
na moest om de koolstofelektrode te ontladen, waterstof aan de nega-
35 tieve elektrode worden toegevoerd. Wanneer waterstof wordt toege-

voerd en een weerstandsbelasting over de twee elektroden wordt aangelegd, zal de hoeveelheid ontlading nagenoeg gelijk zijn aan de hoeveelheid oplading.

5 Wanneer cadmiumchloride als elektrolyt wordt gebruikt in plaats van zoutzuur en daarom cadmiummetaal bij de negatieve elektrode wordt afgezet in plaats van de waterstofontwikkeling, is de opslag van elektrisch actief materiaal in de koolstofelektrode eveneens tenminste equivalent met 120 Ampère-uur per pond koolstof omdat het opslagprocédé bij de positieve koolstofelektrode nagenoeg onafhankelijk schijnt te zijn van de gebruikte elektrolyt. Het tijdens
10 het opladen afgezette cadmium is vanzelfsprekend voor ontlading zoals in een batterijcel beschikbaar. Bij wijze van illustratie is een totaal batterijgewicht van 4-maal het gewicht van de koolstofelektrode een behoudende aanname, gebaseerd op de welbekende praktijk. Derhalve betekent 120 Ampère-uur per pond koolstof 30 Ampère-
15 uur per pond batterij. Typische behoudende schattingen van de batterijweerstand voor het cadmiumchloridesysteem, eveneens gebaseerd op de bekende praktijk, leiden tot een geschat gemiddeld ontladingsvoltage van 0,8 V voor een cadmiumbatterij volgens de uitvinding.
20 Derhalve is de totale ontladingsenergie van een dergelijke cadmiumchloridebatterij waarbij het Union Carbide 9LXC koolstof als positieve elektrode is gebruikt, ongeveer 24 Watt-uur per pond batterij, overeenstemmend met de bovenstaande berekeningen die op experimentele feiten zijn gebaseerd.

25 Het zal vanzelfsprekend duidelijk zijn dat ook al hangt de in de koolstof opgeslagen hoeveelheid energie sterk af van de metaalcomponent van de elektrolyt, de opgeslagen hoeveelheid energie in de totale batterij deels afhankelijk is van de metaalcomponent. Verschillende metaalcomponenten zullen derhalve verschillende energie-
30 inhouden geven.

Voorbeeld II

 Een experimentele opstelling die nagenoeg identiek was met die van fig.2 en voorbeeld I werd gebruikt, met dien verstande, dat de positieve en negatieve elektroden beide gevormd waren uit Airco
35 Speer kwaliteit 37C koolstofstaven die met salpeterzuur waren behan-

deld. De positieve koolstofelektrode was vooraf opgeladen zoals in voorbeeld I is beschreven. De gelijkstroombron werd over de verbindingen 34 en 36 aangesloten zodat de negatieve elektrode 30 was en de positieve elektrode 32 was, zie fig.2. De spanning werd vervolgens onder drie omstandigheden gemeten; ten eerste met een stroom van 0,01 A, die zo stroomde dat de positieve elektrode werd ontladen; ten tweede met een stroom van 0,01 A, die zo stroomde dat de positieve elektrode werd opgeladen; en ten derde met geen stroomdoorgang. Onder deze drie omstandigheden waren de drie spanningen tenminste gedurende korte tijd alle drie nagenoeg gelijk aan ongeveer 0,7 V. Vervolgens werd de stroombron losgekoppeld en een weerstand op zijn plaats aangesloten, samen met een Ampèremeter en een Voltmeter om de stroom en spanning te meten. De weerstand had een zodanige grootte, dat een aanvangsstroom van 0,5 A en een aanvangsspanning van ongeveer 0,6 V konden worden verkregen. Over een periode van ongeveer 15 minuten daalde de stroom tot ongeveer 0,1 A en de spanning tot ongeveer 0,1 V. Vervolgens werd de weerstand losgekoppeld en de gelijkstroombron opnieuw aangesloten, maar deze keer werd de polariteit omgekeerd zodat staaf 32 de negatieve elektrode en staaf 30 de positieve elektrode was. De stroombron werd zodanig ingeschakeld, dat een stroom van ongeveer 0,5 A werd verkregen en in stand werd gehouden. Over een periode van ongeveer 10 minuten veranderde de spanning van ongeveer 0,1 V positief via 0 tot ongeveer 0,7 V negatief. Wanneer we de eerste trap opnieuw in gedachte nemen, waarbij de spanning onder de drie omstandigheden van ontladen bij 0,01 A, opladen bij 0,1 A en geen stroomdoorgang werd gemeten, was de situatie exact hetzelfde als toen, met een opbrengst van 0,7 V, maar omgekeerde polariteit en omgewisselde rollen van de elektroden. M.a.w., nadat eerst één van de koolstofelektroden was opgeladen kon deze lading van de ene naar de andere een onbepaald aantal keren heen en terug worden overgebracht. De apparatuur vertoonde derhalve alle eigenschappen van een elektrische batterij. Wanneer verder de elektrolyt, die 5% zoutzuur was, vervangen werd door een andere stabiele chlorideoplossing, b.v. 25% natriumchloride, was het enige merkbare effect op het oplaad-ontlaadgedrag van de apparatuur

een toename van de elektrolytweerstand, die tot uiting kwam in een bescheiden verandering van de spanning-stroomrelatie.

De conclusies die getrokken kunnen worden uit de resultaten van deze experimenten, zijn als volgt:

5 a) het tenminste gedeeltelijk chloor bevattende materiaal dat elektrolytisch in koolstof kan worden opgeslagen, is gedeeltelijk overdraagbaar, kennelijk zonder verandering, op ander gelijksoortig koolstof door elektrolytische werking;

10 b) een spanning van ongeveer 0,7 V wordt ontwikkeld tussen koolstof als bovenstaand met een hoge lading en koolstof als bovenstaand met een lage lading;

c) de tussen twee koolstoffen ontwikkelde spanning, zoals boven, elk met een verschillende lading, is zeer reversibel, d.w.z. dat de drie spanningen die onder de drie omstandigheden van kleine
15 positieve, kleine negatieve en nul-stroom zijn gemeten, nagenoeg gelijk zijn;

d) het mechanisme van opladen en ontladen, inclusief de grootte van de reversibele spanning in de situatie waarin beide elektroden de koolstof volgens de uitvinding gebruiken, is kennelijk
20 onafhankelijk van de metaal- of andere component van een waterige elektrolyt, zo lang de elektrolyt zelf stabiel is. De energieopslag techniek volgens de uitvinding kan derhalve als secundaire batterij worden gebruikt zonder behoefte aan uitplatteren van de metaal bij de negatieve elektrode tijdens het opladen of oplossen van dat me-
25 taal tijdens het ontladen.

Voorbeeld III

Experimenten gelijkend op die van voorbeeld I werden uitgevoerd, waarbij een negatieve titaanelektrode werd gebruikt in plaats van de negatieve met platina beklede grafitelektrode en werd een
30 35 gew.%'s waterige cadmiumchloride-elektrolyt gebruikt in plaats van de zoutzuurelektrolyt.

Een spanning afkomstig van een gelijkstroombron werd gedurende ongeveer 30minuten aangelegd om een stroom van 0,5 A in stand te houden en werd daarna tot ongeveer 1,4 V verhoogd. De stroombron
35 werd vervolgens ontkoppeld waardoor het tussen de elektroden gemeten voltage van 1,4 V daalde tot ongeveer 1,0 V over een periode

van ongeveer 5 minuten, waarna hij echter constant bleef. Een weerstand werd aangesloten tussen de elektroden om de apparatuur te ontladen en de stroom-tijdrelatie werd opgetekend en bleek nagenoeg gelijk te zijn aan de stroom-tijdrelatie tijdens het opladen.

5 De bovenstaand beschreven reeks trappen werd herhaald, behalve dat de ontladingstrap een week werd uitgesteld. Dezelfde resultaten in termen van stroom-tijdrelatie werden verkregen.

De conclusies die getrokken kunnen worden uit deze proef, zijn als volgt:

10 a) cadmiumchloride werd elektrolytisch ontleed bij een spanning beneden 1,4 V waarbij cadmium werd afgezet op een negatieve titaanelektrode en een materiaal in een positieve koolstofelektrode werd opgeslagen;

15 b) als gevolg van deze elektrolyse was er geen materiaal in de elektrolyt dat zodanig met het afgezette cadmium combineerde dat de lading werd uitgeput, zelfs niet bij langdurig staan;

20 c) de oplaadwerking op de koolstofelektrode geeft een uitgesproken opslaghysterese doordat de open kringloopspanning aanzienlijk afneemt wanneer het opladen wordt onderbroken. D.w.z. dat wanneer het bereiken van een spanning van 1,4 V om er een stroom van 0,5 A door te leiden als indicatie wordt gezien dat de gewenste oplading is voltooid, dat dan de eerste indicatie als gevolg van hysterese prematuur is. Vervanging van de granulaire koolstofanode van fig.1 verlaagt dit effect en maakt hogere opslagcapaciteiten
25 mogelijk.

Het zal de deskundigen duidelijk zijn dat de nieuwe opslagtechniek volgens de uitvinding kan worden toegepast op de constructie van een grote verscheidenheid aan batterijen of andere energieopslaginrichtingen. In het geval van halogenidebatterijen zal de
30 afwezigheid van vrij halogeen in de elektrolyt een aanzienlijk voordeel betekenen in dergelijke batterijen omdat een scheidingsorgaan of ander middel om halogeendiffusie te verhinderen, niet vereist is en de nadelen die verbonden zijn aan het ontsnappen van halogeen-
35 gassen in de omgevende atmosfeer worden voorkomen.

C o n c l u s i e s :

=====

1. Werkwijze voor het laden van een inrichting voor het opslaan van elektrische energie met een elektrodecompartiment waarin zich tenminste één positieve en één negatieve elektrode bevinden, met het kenmerk, dat wordt voorzien in een positieve elektrode, die in
5 hoofdzaak bestaat uit niet-grafietkoolstof als actieve elektrode-materiaal, een elektrolytoplossing die een waterig halogenide bevat dat in contact staat met de positieve en negatieve elektroden, en dat een stroom door de elektrolyt wordt geleid, die op een zodanig niveau wordt gehouden, dat de spanning beneden de ontledingsspanning
10 van de halogenide-elektrolyt welke tot vorming van vrij halogeen zou leiden, blijft.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het niet-grafietkoolstof in granulaire vorm is, en de granules in elektrisch contact met elkaar worden gehouden.
- 15 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de koolstof vooraf met salpeterzuur is behandeld.
4. Werkwijze volgens een of meer van de conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat de halogenide-elektrolyt een chloride is.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de halo-
20 genide-elektrolyt gekozen wordt uit de groep ijzer, cadmium, zink, nikkel, lood, tin en mangaan chloriden.
6. Werkwijze volgens conclusie 4 of 5, met het kenmerk, dat de elektrolyt een waterige zoutzuuroplossing is en de negatieve elektrode niet-grafiet koolstof is.
- 25 7. Werkwijze volgens een of meer van de conclusies 1 - 6, met het kenmerk, dat de spanning beneden de ontledingspotentiaal van de halogenide-elektrolyt welke tot de vorming van vrij halogeen zou leiden, wordt gehouden, de stroomdoorgang wordt onderbroken en elektrische energie wordt gewonnen door de cel te ontladen.
- 30 8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de positieve elektrode uit de cel na de oplaadtrap wordt verwijderd, de geladen positieve elektrode als positieve elektrode in een tweede

elektrochemische cel wordt gebruikt en elektrische energie wordt gewonnen door de tweede elektrochemische cel te ontladen.

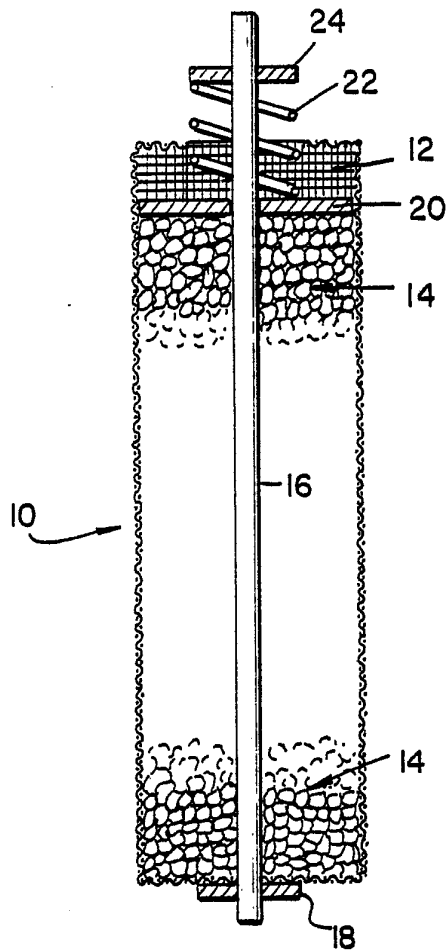


FIG. 1

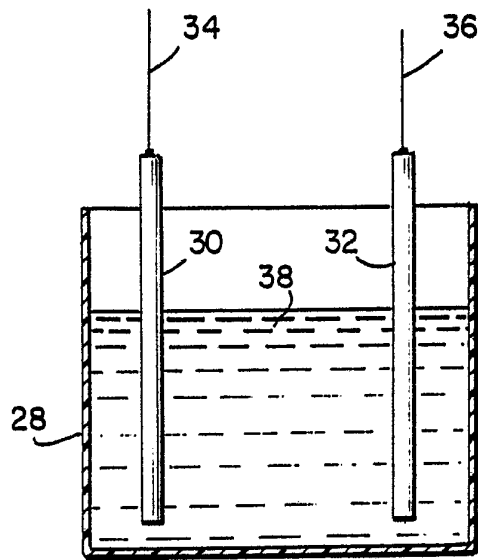


FIG. 2

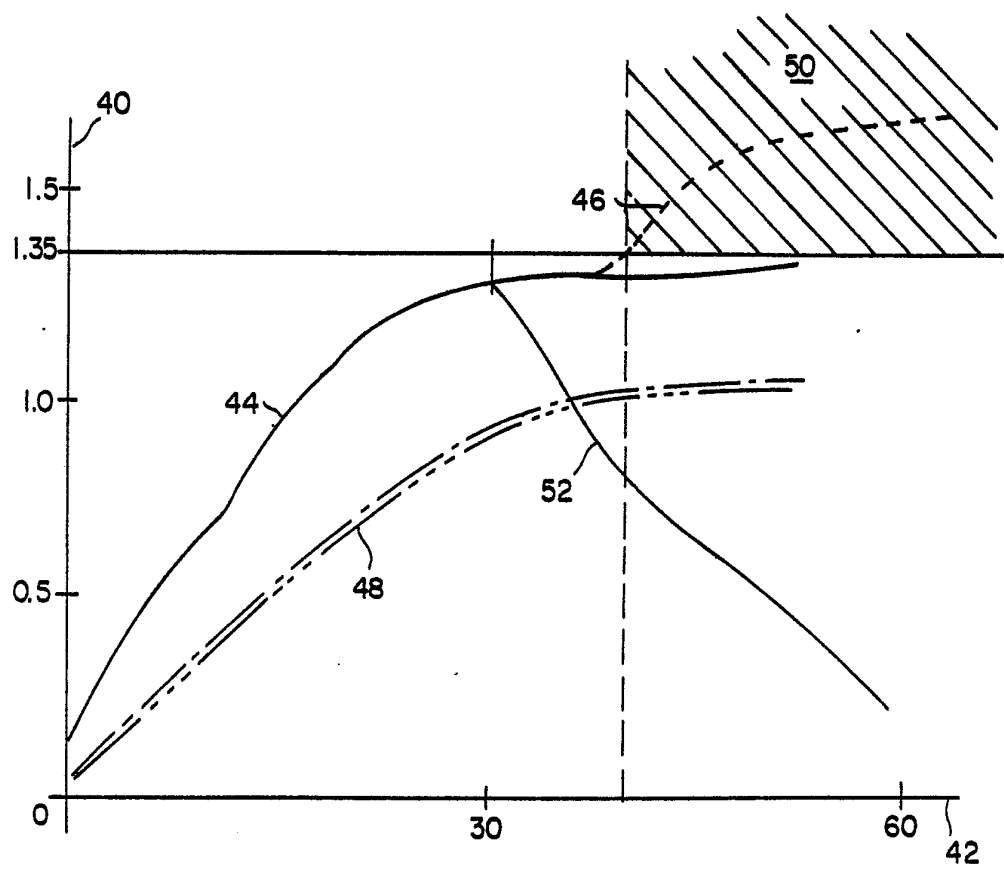


FIG. 3

8003393