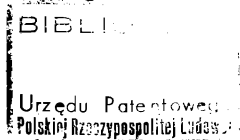


Opublikowano dnia 30 września 1955 r.

9601m 43/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 38195

Kl. 21 b, 2/01

Robert Achille Antoine Jeannin

Paryż, Francja

Akumulator alkaliczny lub ogniwo elektrolityczne oraz sposób ich wytwarzania

Udzielono patentu z mocą od dnia 8 grudnia 1951 r.

Pierwszeństwo: 9 grudnia 1950 dla zastrz. 1—11, 15, 16, 18 i 19;

12 lutego 1951 dla zastrz. 13 i 14;

28 lutego 1951 dla zastrz. 12 (Francja).

Wynalazek dotyczy akumulatorów lub ogniw elektrolitycznych, które mogą być szczelnie zamknięte i pozostawać w stanie zamkniętym na stałe. Znane są koncepcje szczelnego zamykania takich ogniw lub akumulatorów, lecz okazały się one niewykonalne na skutek wywiązywania się i gromadzenia gazów wewnątrz naczynia akumulatora.

Wynalazek dotyczy akumulatora typu, zawierającego elektrolit zasadowy.

Celem wynalazku jest wykonanie ogniwa lub akumulatora, posiadającego zwykłe elektrody dodatnie i ujemne oraz elektrolit, jak również stworzenie metody wytwarzania takich ogniw, które mogą pozostawać zamknięte podczas przepływu przez nie prądu ze źródła zewnętrznego podczas

ładowania, nawet w przypadku przeładowania elektrod i podczas wyładowywania.

Stwierdzono w myśl wynalazku, że jeżeli ogniwo elektrolityczne lub akumulator posiada nieprzewodzące separatory, umieszczone pomiędzy każdą parą płyt elektrodowych przeciwnych znaków i ściśle przylegające do nich, a przy tym separatory te są bardzo cienkie i przynajmniej półprzepuszczalne, to wtedy nie obserwuje się takiego wywiązywania się i gromadzenia gazów, które czyniłoby niezbędnym przewietrzanie naczynia akumulatora lub ogniwa. Stwierdzono również, że cel wynalazku jest łatwiej osiągalny, jeżeli powierzchnia separatora, przylegająca do powierzchni płyty, ma w zasadzie taki sam kształt

jak matryca, służąca do wytłaczania danej powierzchni płyty. Ponadto cel wynalazku może być łatwiej osiągnięty, jeżeli przynajmniej te powierzchnie płyt elektrodowych, które przylegają do separatora mają strukturę mikroporowatą np. dzięki formowaniu ich z mialko rozdrobnionych stałych cząsteczek. Ogniwu lub akumulator, czyniący zadość przeznaczeniu wynalazku może być wykonany przez rozmieszczenie płyt elektrodowych naprzemian z bardzo cienkimi, ściśliwymi i odkształcalnymi separatorami nieprzewodzącymi, które są przynajmniej półprzenikalne i w zasadzie obojętne względem elektrolitu. Zestawiony stos płyt i separatorów prasuje się pod wysokim ciśnieniem aż do utworzenia jednolitego i zwartego bloku, który nasycza się następnie elektrolitem i umieszcza w naczyniu, które może być szczelnie zamknięte.

Ogniwu lub akumulatory wykonane w myśl wynalazku, nie wywiązują w sposób dostrzegalny gazu, w czasie przepływu prądu przez ogniwo lub akumulator podczas ładowania lub wyładowywania. Nie jest to zależne od stanu zamknięcia naczynia akumulatora, gdyż to samo zachodzi zarówno wówczas, gdy naczynie jest zamknięte, jak i wówczas, gdy jest ono otwarte, w celu jednak zachowania czystości elektrolitu i łatwości manipulowania akumulatorem jest pożądane, aby akumulator został szczelnie zamknięty po zakończeniu montażu. Zamknięcie takie nie jest tym nie mniej w żadnym przypadku konieczne do funkcjonowania akumulatora.

Utrzymywano, że masa czynna jednej płyty absorbuje gazy, wydzielające się na drugiej płycie, ponieważ jednak nie można dokładnie wyjaśnić faktu, że nie obserwuje się dostrzegalnego wywiązywania się gazu w akumulatorze, wykonanym w myśl wynalazku, przeto należy powstrzymać się od prób teoretycznego ujęcia przyczyn braku wywiązywania się gazów.

W praktyce przy wykonywaniu przedmiotu wynalazku stosuje się ciśnienie rzędu 100 kg/cm^2 , przy czym sprasowanie płyt może spowodować znaczne zmniejszenie objętości zespołu, np. o około 30%. Sprasowanie może również spowodować, że występy na powierzchni jednej elektrody wchodzi do wgłębień na powierzchni przeciwległej elektrody. Zaistnienie tego ostatniego zjawiska może być ułatwione przez to, że jedną płytę elektrodową wykonuje się twardszą od drugiej, aby występy na twardszej płycie mogły wytworzyć odpowiednie wgłębienia w płycie miększej.

W myśl wynalazku można wprawdzie stosować płyty elektrodowe dowolnej grubości, jednak

cienkie płyty są mniej kruche niż płyty grube, bardziej wytrzymałe na złamanie podczas sprasowania i lepiej nadają się do równomiernego przesylenia masą czynną. Takie cienkie płyty posiadają większą powierzchnię przy mniejszej objętości. Cienkie płyty mogą mieć grubość rzędu 1 mm lub mniej.

Dalsze cechy i zalety wynalazku są podane w opisaney poniżej tytułem przykładu konstrukcji akumulatora zasadowego, w której zastosowanie przedmiotu wynalazku daje możliwie największe korzyści.

W omawianym przykładzie mikroporowata płyta dodatnia jest wykonana przez spiekanie np. w temperaturze, wahającej się w granicach od 700° do 1000°C , bardzo mialkiego proszku odpowiedniego metalu, otrzymanego np. przez rozkład karbonyliku niklu, po czym płytę napełnia się wodorotlenkiem niklu w znany sposób. Płyta ujemna może być wykonana w podobny sposób z proszku metalowego i napełniona ujemną masą czynną, której głównym składnikiem czynnym jest kadm w odpowiedniej postaci. Płyta ujemna może być również wykonana przez sprasowanie, bez znacniejszego podnoszenia temperatury, mieszaniny mialko rozdrobnionych cząstek miedzi o strukturze powikłanej np. dendrytycznej, pierzastej lub igielkowej, zmieszanych ze sproszkowanym kadmem lub wodorotlenkiem kadmu, albo ze sproszkowanej mieszaniny kadmu lub wodorotlenku kadmu z żelazem.

Takie elektrody mają budowę mikroporowatą i wchłaniają w siebie znaczny procent elektrolitu.

W praktyce separatory są wykonane w myśl wynalazku z materiałów, w zasadzie obojętnych wobec elektrolitu. W omawianym przykładzie separator może być wykonany z materiału celulozowego w postaci np. ściśle utkanej tkaniny bawełnianej, która została najkorzystniej uprzednio merceryzowana. Tym nie mniej separator może być każdy porowaty, półporowaty lub mikroporowaty, a ściśliwy i odkształcalny materiał, nie zmieniający w zasadzie podczas pracy swych właściwości, np. arkusz celofanu.

Płyty dodatnie i ujemne są umieszczone naprzemian, a pomiędzy wszystkimi powierzchniami przeciwnych znaków są umieszczone separatory. Cały zespół poddaje się następnie silnemu sprasowaniu, przy czym powierzchnia separatora przyjmuje dzięki jego ściśliwości i odkształcalności w zasadzie kształt matrycy do wytłaczania przyległej powierzchni elektrody, pozostawiając jak najmniej wolnych przestrzeni pomiędzy tymi powierzchniami. Po sprasowaniu, które znacznie

zmniejsza objętość zespołu, płyty i separatory tworzą razem mniej lub więcej jednolity i zwarty blok. Płyty dodatnie łączą się ze sobą, podobnie płyty ujemne, a następnie tego rodzaju zwarty zespół nasycą się elektrolitem. Nasycenie może być dokonane przez zasysanie lub przez uprzednie wytworzenie wysokiej próżni wewnątrz zespołu, a następnie przez zanurzenie go w elektrolicie i odłączenie próżni, aby ciśnienie atmosferyczne mogło tłoczyć elektrolit do wszystkich wydrzeń zespołu.

W celu lepszego odtworzenia układu płyt i separatorów uwidoczniło na rysunku płyty elektrodowe o przeciwnych znakach i separatorów przed i po sprasowaniu, przy czym fig. 1 przedstawia w znacznym powiększeniu przekrój poprzeczny części mikroporowatych powierzchni elektrod o przeciwnych znakach z separatorem, fig. 2 — ten sam przekrój po sprasowaniu, a fig. 3 — wykres krzywej wyładowania akumulatora omówionego w niniejszym przykładzie.

Na fig. 1 przedstawiono w znacznym powiększeniu przekroje płyt 1 i 2, posiadających nieregularną powierzchnię na skutek formowania ich z materiałów proszkowych, przy czym pomiędzy nimi umieszczony jest separator 3 o grubości około 0,2 mm. Po przyłożeniu nacisku zgodnie z kierunkiem strzałek *F* powierzchnie separatora zostają uformowane w zasadzie w kształcie matrycy tłocznej sąsiednich powierzchni płyt elektrodowych, pozostawiając jak najmniej wolnej przestrzeni pomiędzy tymi powierzchniami. Na skutek sprasowania występy jednej płyty zostają mniej lub więcej wcisnięte do wgłębień płyty sąsiedniej, przy czym występy te zostają przynajmniej częściowo spłaszczone, tak iż przeciętna odległość pomiędzy powierzchniami płyt staje się bardziej równomierna. Jak już zaznaczono wyżej, efekt ten można tym łatwiej osiągnąć, jeżeli jedna płyta jest miększa od drugiej.

Sprasowany zespół umieszcza się po nasyceniu elektrolitem w naczyniu, które najkorzystniej ściśle otacza zespół oraz utrzymuje powierzchnie płyt w ścisłym przyleganiu do separatorów i które może nawet wywierać na nich stały nacisk.

Najkorzystniej jest dodać jeszcze do naczynia elektrolitu, a następnie szczelnie je zamknąć. Podczas pracy takiego akumulatora lub ogniwa elektrolitycznego, wykonanego w opisany wyżej sposób lecz bez masy czynnej na płytach, ciągły przepływ prądu nie powoduje dostrzegalnego wywiązywania się gazu podczas ładowania lub wyładowywania. Taki brak wywiązywania się gazu ma miejsce przy użyciu mikroporowatych

płyt i bardzo cienkich separatorów, pozostających w ścisłym zetknięciu z odpowiednimi powierzchniami elektrod.

Brak wywiązywania się gazów został stwierdzony w następujących przypadkach.

Przykład 1. 24 płyty ze spieczonego proszku niklowego, z których każda miała powierzchnię 13 cm^2 i grubość 0,6 mm były poddane równomiernemu ciśnieniu 100 kg/cm^2 , przy czym pomiędzy płytami była umieszczona ściśła tkanina bawełniana o grubości 0,15 mm. Ostateczna grubość zespołu wyniosła około 12 mm. Zespół ten został zanurzony w naczyniu, zawierającym roztwór potażu o stężeniu 24° Bé , następnie został wykonany drugi zespół płyt i obydwa tak otrzymane zespoły zostały przyłączone do zacisków źródła prądu stałego.

Prąd, płynący w jednym lub drugim kierunku przez tego rodzaju ogniwo elektrolityczne miał wartość od 0 do 100 mA, przy czym nie zauważono wywiązywania się gazu. Przy 100 mA napięcie na zaciskach ogniwa osiągnęło wartość ustaloną, równą 1,35 V.

Gdy natomiast wykonano podobne ogniwo bez sprasowania płyt, to przy tym samym natężeniu prądu 100 mA napięcie wynosiło od 1,56 do 1,58 V, a wywiązywanie gazów było można zaobserwować.

Przykład 2. 40 dodatnich i 40 ujemnych płyt, czyli ogółem 80 płyt podobnych do płyt z przykładu 1, lecz napełnionych odpowiednio dodatnią i ujemną masą czynną, z takimi samymi jak poprzednio separatorami bawełnianymi, było poddanych jak i uprzednio ciśnieniu 100 kg/cm^2 tak, iż ostateczna grubość zespołu wyniosła 40 mm. Pojemność tego zespołu, jak ustalono z wagi masy czynnej, wynosiła 6 Ah. Tak otrzymany blok sprasowanych płyt został następnie zanurzony do roztworu potażu o stężeniu 24° Bé zawartego w otwartym u góry zbiorniku. Akumulator ten był następnie ładowany prądem 1,5 A tzn. prądem o znacznie większym natężeniu niż przy normalnym ładowaniu, kiedy winien wynosić on, jak wiadomo, $1/5$ wartości pojemności prądowej, czyli w danym przypadku 1,2 A. Po piętnastogodzinnym ładowaniu, co odpowiada ładunkowi 22,5 Ah i oznacza znaczne przeładowanie akumulatora napięcie końcowe na zaciskach wynosiło tylko 1,46 V. Ponadto zauważono, że to napięcie końcowe było utrzymywane bez wywiązywania się gazów podczas przeładowywania, trwającego kilka dni przy prądzie 0,6 A. Dla porównania wykonano akumulator z takich samych elementów, lecz bez poddawania ich ciśnieniu, wymienionemu wyżej; wykazywał on napięcie od 1,60 do 1,75 V przy znacz-

nym wywiązywaniu się gazów po maksymalnym czasie ładowania, równym 8 godzin przy takim samym prądzie 1,5 A.

Znaczna liczba prób, wykonanych na akumulatorach sprasowanych, wykazała, że napięcie na zaciskach nigdy nie przekraczało 1,48 woltów. W każdej próbie stosowano otwarte naczynie.

Przykład 3. Po pełnym naładowaniu, a nawet przeładowaniu akumulatora opisanego w przykładzie 2, był on wyładowywany przy obciążeniu 2 A, co odpowiada 1/3 pojemności amperogodzinowej akumulatora. Średnie napięcie na zaciskach akumulatora wynosiło około 1,25 V. W funkcji czasu napięcie to mało powoli na początku procesu wyładowania jak to przedstawia krzywa D na fig. 3, a następnie spadało bardzo szybko do zera gdy akumulator został rozładowany. Od tej chwili utrzymywano to samo natężenie prądu, płynącego przez akumulator w tym samym kierunku ze źródła pomocniczego, dzięki czemu znalazł się on w warunkach ładowania odwróconego. Pomiar napięcia na zaciskach są odwzorowane krzywą I, stanowiącą przedłużenie krzywej D (fig. 3). Jak widać z tej krzywej odwrócone napięcie akumulatora zaczęło wzrastać co do wartości bezwzględnej, a następnie spadło bardzo szybko do wartości ustalonej, równej około 0,10 V, bez widocznego wywiązywania się gazów.

Zjawisko nadzwyczaj niskiego napięcia przy odwróconym ładowaniu jest bardzo ważne, ponieważ czyni możliwym łączenie w szereg ogniw według wynalazku bez obawy, że inwersja jednego ognia akumulatora spowoduje znaczny spadek napięcia całkowitego akumulatora. Gdy ogniwa akumulatora są połączone w szereg, to inwersja jednego z ogniw nie jest zjawiskiem rzadkim, gdyż nie wszystkie pojemności ogniw są sobie równe i pierwsze rozładowane ogniwo zostaje odwrócone. W akumulatorach zwykłego typu inwersja powoduje napięcie odwrócone o wartości od 1,50 do 1,70 V, przy czym zachodzi wówczas znaczne wywiązywanie się gazów. Gdy natomiast stosuje się akumulatory według wynalazku, to napięcie odwrócone pozostaje nader niskie, a gazy nie wywiązują się.

Ponieważ w akumulatorze według wynalazku nie zachodzi wywiązywanie się gazów, przeto sprawność ładowania tzn. stosunek natężenia prądu, przetwarzającego chemicznie masę czynną, do całego przypuszczalnego prądu jest jednakowa dla obu płyt elektrodowych w każdej chwili. Inaczej mówiąc, stopień naładowania lub wyładowania obu elektrod zachodzi w procesach równo-

ważnych tzn. w każdej chwili elektrody są ładowane lub wyładowane w jednakowym stopniu. Wobec tego, ponieważ nie ma teoretycznego uzasadnienia stosowania elektrod o różnych pojemnościach, to zaleta małego prądu odwróconego w akumulatorze według wynalazku może być utrzymana jeżeli jedną z elektrod, najkorzystniej elektrodę ujemną, wykona się o większej pojemności niż drugą elektrodę i nada się jej pewien początkowy ładunek nieznacznie większy w porównaniu z różnicą pojemności przez co zapobiega się jednoczesnej inwersji obu elektrod. Można to osiągnąć przez wprowadzenie do jednej z elektrod elektrochemicznie większej ilości masy czynnej, niż do drugiej. Elektroda o większej pojemności ma wówczas ładunek większy niż elektroda o mniejszej pojemności o wielkość, nie przekraczającą różnicy pojemności jeszcze przed złożeniem elektrod.

W akumulatorach według wynalazku ilość elektrolitu, znajdująca się w każdym ogniwie, może być ograniczona w zasadzie do tej ilości, jaka jest uwarunkowana włoskowatością, która zatrzymuje go w porach bloku, utworzonego przez sprasowanie płyt i separatorów, jednak lepiej jest przewidzieć pewną nieznaczną podwyżkę elektrolitu. Blok składa się po sprasowaniu z płyt o przeciwnych biegunach, których powierzchnie są podzielone w zasadzie tylko przez separatory, przy czym odległość między tymi powierzchniami może być rzędu jednej dziesiątej milimetra do kilku dziesiątych milimetra. Cienkie separatory, wymienione wyżej rozdzielają po sprasowaniu powierzchnie płyt, przylegających do danego separatora, na podaną odległość. Separatory mają co najmniej takie same wymiary rozpiętościowe jak odnośne płyty.

Z powyższego wynika, że chociaż niektóre cechy wynalazku mają wartość, niezależną od okoliczności, to jednak najlepsze wyniki uzyskuje się wtedy, gdy płyty elektrodowe są mikroporowate, gdy zachodzi ścisły kontakt pomiędzy przeciwnymi powierzchniami elektrod, gdy separator jest wykonany przez sprasowanie jak wyżej i gdy separator jest cienki.

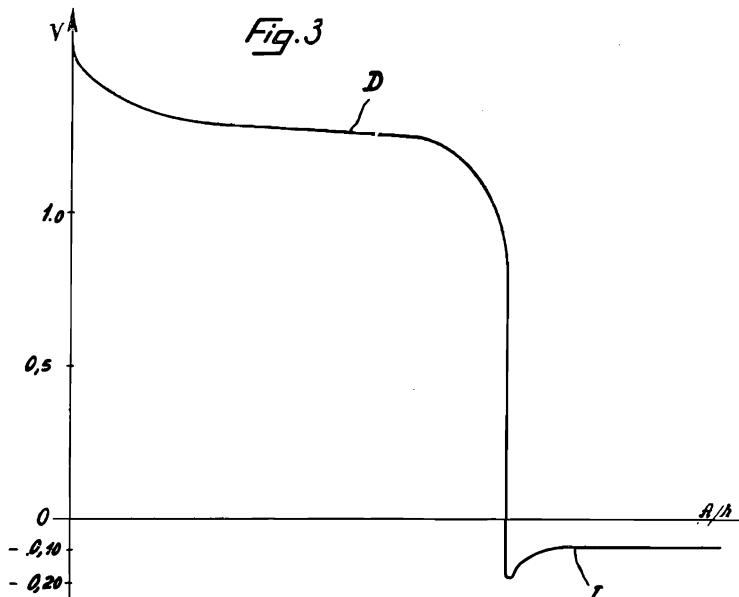
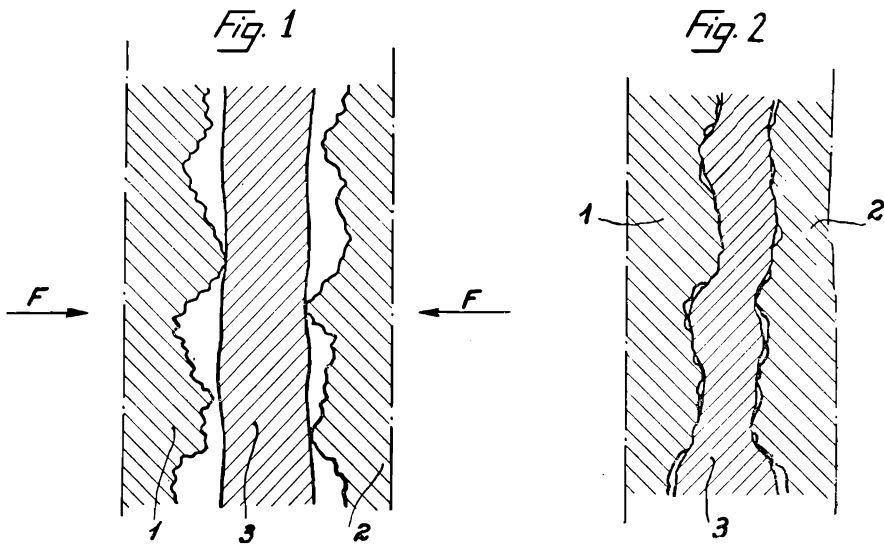
Jest rzeczą jasną, że brak wywiązywania się gazów daje możliwość szczelnego zamknięcia naczynia akumulatora. Stwierdzono doświadczalnie, że gdy akumulatory według przykładów 2 i 3 są szczelnie zamknięte, to ich napięcie ładowania nie różni się, praktycznie biorąc, od napięcia ładowania, uzyskiwanego w czasie prób z akumulatorami otwartymi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Akumulator alkaliczny lub ogniwo elektrolityczne, znamienne tym, że posiada płyty elektrodowe, których powierzchnie czynne są mikroporowate i które są umieszczone tak, iż powierzchnia jednej płyty jest ściśle przeciwna powierzchni drugiej płyty, pomiędzy zaś płytami i w ścisłym zespoleńiu z nimi są umieszczone cienkie separatory nieprzewodzące i przynajmniej półprzepuszczalne, przy czym zarówno płyty, jak i separatory są nasycone elektrolitem.
2. Akumulator według zastrz. 1, znamienne tym, że separatory są ściśliwe i odkształcalne oraz posiadają powierzchnie co najmniej równe powierzchniom przylegających od nich płyt elektrodowych.
3. Akumulator według zastrz. 1, znamienne tym, że powierzchnia separatora, przylegająca do danej powierzchni płyty, ma w zasadzie ukształtowanie matrycy tłocznej tej powierzchni płyty.
4. Akumulator według zastrz. 1, znamienne tym, że płyty elektrodowe, zawierają masę czynną, przy czym masa płyt ujemnych zawiera jako główny składnik kadm w odpowiedniej postaci chemicznej, natomiast masa czynna płyt dodatnich zawiera wodorotlenek niklu.
5. Akumulator według zastrz. 1, znamienne tym, że mikroporowate powierzchnie płyt są utworzone przez zestalone miało rozdrobnione cząstki i zawierają masę czynną.
6. Akumulator według zastrz. 5, znamienne tym, że mikroporowate powierzchnie płyt są utworzone przez spieczony metal sproszkowany i zawierają masę czynną.
7. Akumulator według zastrz. 1, znamienne tym, że mikroporowate powierzchnie płyt ujemnych zawierają sprasowane cząstki miedzi o spójnej strukturze i noszą masę czynną.
8. Akumulator według zastrz. 1, znamienne tym, że elektrolit i płyty elektrodowe, zawierające masy czynne, są umieszczone w zamkniętym naczyniu.
9. Akumulator według zastrz. 1, znamienne tym, że sąsiednie płyty elektrodowe, przedzielone separatorami, są oddalone od siebie o odległość, wynoszącą od około 0,1 mm do około 0,5 mm.
10. Akumulator według zastrz. 1, znamienne tym, że płyty elektrodowe mają grubość nie większą niż rzędu 1 mm.
11. Akumulator według zastrz. 1, znamienne tym, że separatory są wykonane z materiału celulozowego, a w szczególności z tkaniny bawełnianej.
12. Akumulator według zastrz. 1, znamienne tym, że zawiera ilość elektrolitu, ograniczoną do ilości, potrzebnej do nasycenia płyt elektrodowych i separatorów.
13. Akumulator według zastrz. 1, znamienne tym, że płyty elektrodowe, zawierające masę czynną, posiadają takie pojemności, iż pojemność płyt jednego znaku jest większa niż pojemność płyt drugiego znaku, a ładunek płyt o większej pojemności przewyższa w czasie zestawiania akumulatora ładunek pozostałych płyt o wielkość, nie przekraczającą powyższej różnicy pojemności.
14. Akumulator według zastrz. 13, znamienne tym, że płyty ujemne posiadają większą pojemność.
15. Sposób wytwarzania akumulatora lub ogniwa według zastrz. 1—14, znamienne tym, że zestawia się naprzemian płyty dodatnie i ujemne o powierzchniach mikroporowatych, umieszczając między nimi cienkie ściśliwe i odkształcalne separatory nieprzewodzące i co najmniej półprzepuszczalne, przy czym całość sprasowuje się pod działaniem wysokiego ciśnienia, przez co zmniejsza się wymiary całego zespołu w kierunku prostym do powierzchni płyt, po czym umieszcza się tak sprasowany zespół w elektrolicie, zawartym w naczyniu.
16. Sposób według zastrz. 15, znamienne tym, że stosuje się ciśnienie prasowania rzędu 100 kg/cm².
17. Sposób według zastrz. 15, znamienne tym, że stosuje się naczynie akumulatora, stykające się ściśle ze sprasowanym zespołem, w celu utrzymania odnośnych powierzchni płyt i separatorów w ścisłym zespoleńiu.
18. Sposób według zastrz. 15, znamienne tym, że naczynie akumulatora zamyka się po umieszczeniu w nim zespołu płyt elektrodowych i elektrolitu.
19. Sposób według zastrz. 15, znamienne tym, że zespół zostaje nasycony elektrolitem przed umieszczeniem go w naczyniu akumulatora.

Robert Achille Antoine Jeannin

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych



BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej