



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

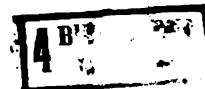
Zgłoszono: 06.11.74 (P. 175373)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.76

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1979

Int. Cl.² H01M 6/06



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Union Carbide Corporation, Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Suche ogniwo

1

Przedmiotem wynalazku jest suche ogniwo, z chlorkiem cynku zawierające jako materiał separatora mieszaninę usieciowanego poliakryloamidu, skrobi i talku.

Suche ogniwa złożone są zasadniczo ze zużywającej się anody metalowej, na przykład cynkowej, z depolaryzatora katodowego, na przykład w postaci dwutlenku manganu i z elektrolitu, na przykład w postaci wodnego roztworu zawierającego sól kwasu chlorowcowego, zwłaszcza chociaż nie wyłącznie sól cynku, na przykład chlorek cynku.

Znane ogniwo suche Leclanchego, stosowane konwencjonalnie jako źródło energii w latarkach kieszonkowych i innych przenośnych urządzeniach elektrycznych, zawiera anodę cynkową, mieszaninę depolaryzatora katodowego, zawierającą dwutlenek manganu, materiał przewodzący taki jak sadza lub grafit oraz elektrolit złożony z wodnego roztworu chlorku cynku i chlorku amonowego /salmiak/. W elektrolicie można również stosować w stosunkowo małych ilościach różne inhibitory korozji, takie jak chlorek rtęci, chromiany itd.

Innym typem suchego ogniwa, które przyciąga wiele uwagi w ostatnich latach, jest suche ogniwo magnezowe. Ogniwo to jest bardzo podobne do konwencjonalnego ogniwa suchego Leclanchego. Składa się ono zasadniczo z anody magnezowej, mieszaniny depolaryzatora katodowego, zawierającej dwutlenek manganu, z materiału przewodzącego i z elektrolitu.

2

Elektrolit składa się zasadniczo z wodnego roztworu zawierającego sól magnezu, na przykład chlorek magnezu, nadchloran magnezu lub bromek magnezu.

Proponowano również wytwarzanie suchych ogniw z anodą cynkową i z wodnym elektrolitem z chlorkiem cynku. Ogniwo takie różni się od konwencjonalnego ogniwa Leclanchego głównie brakiem chlorku amonowego w elektrolicie. Stwierdzono, że ogniwo takie ma zdolność do pracy w warunkach dużego poboru prądu, większego niż ogniwo Leclanchego, oraz że jest mniej podatne na przecieki.

Określenie „ogniwo suche” oznacza, że elektrolit w ogniwie jest unieruchomiony, przy czym znaczna jego część jest zawarta lub zaabsorbowana w warstwie materiału umieszczonego pomiędzy anodą a katodą ogniwa. Warstwa ta jest zwykle nazywana separatorem i stanowi strukturę fizyczną, która zatrzymuje w sobie roztwór elektrolitu i utrzymuje anodę w styku roboczym z katodą, przy równoczesnym zachowaniu fizycznego rozdzielania pomiędzy anodą a katodą.

Znane są separatory z różnych żelowych materiałów w postaci past, wykonane ze skrobi, mąki lub celulozy metylowej. Każdy z nich może być stosowany bez podłoża lub na podłożu papierowym lub z innego materiału.

Chociaż materiały te były dotychczas szeroko sto-

sowane, nie są one pozbawione wad i od dawna myślano o lepszych materiałach zastępczych.

Degradacja galaretowatych separatorów przy podwyższonej temperaturze składowania i rozładowywanie silnym prądem w kwaśnym elektrolicie stanowiły przez długi czas poważną trudność.

Pomiędzy materiałami proponowanymi jako ulepszone separatory były usieciowane polimery winylowe, wliczając w to poliakryloamid. Patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 018 316 opisuje, że hydrofilowe, częściowo usieciowane żele poliakryloamidowe nadają się do stosowania jako separatory w suchych ogniwach typu ogniwa Leclanchego.

Separatory typu usieciowanego poliakryloamidu wchłaniają elektrolit ogniwa i pęcznieją, tworząc stabilny żel. W separatorach można stosować wypełniacze, takie jak talk, aby zapewnić dodatkowe rozdzielanie i opór dla penetracji cząstek mieszaniny katodowej podczas montażu ogniwa.

Ogólne warunki stawiane separatorom dla ogniw z chlorkiem cynku polegają na tym, że powinny one zapewniać: a/ fizyczne oddzielenie anody od katody, b/ ciągły i ściśły mokry styk z anodą i z katodą, c/ odpowiednie przenoszenie jonów, d/ dobrą stabilność fizyczną i chemiczną zarówno w normalnych warunkach otoczenia jak i w warunkach zaostrzonych.

Stosowane obecnie separatory zawierające mieszaninę poliakryloamidu i talku spełniają większość warunków stawianych separatorom dla ogniw z chlorkiem cynku wytwarzanych laboratoryjnie. Usieciowany poliakryloamid przejmuje elektrolit ogniwa i pęcznieje tworząc stabilny żel. Niestety jednak, obojętny wypełniacz talkowy, użyty dla zapewnienia dodatkowej bariery fizycznej dla penetracji cząstek mieszaniny katodowej podczas montażu ogniwa, ogranicza wydajność powstającego żelu, ze względu na to, że nie ma on żądanej kleistości i nie zapewnia ścisłego i ciągłego, mokrego styku z anodą. Ponadto separator ulega wysychaniu, co objawia się jako spadek krzywej napięcia wyladowania przy próbie L.I.F. przy obciążeniu rezystancją 2,25 Ω /Próba L.I.F. polega na rozładowaniu przez 4 min co godzinę w czasie 8 h dziennie przez 7 dni w tygodniu/. Ponadto może się to również objawiać jako niskie natężenie prądu lub „opóźniony start”, zwłaszcza w ogniwach, które były składowane przez dłuższy czas lub w wysokiej temperaturze. Choć zachowanie takie zdarza się rzadko w ogniwach wytwarzanych laboratoryjnie to jest gdy mieszanina katodowa jest dobrze zwilżona i jest silnie i równomiernie ubita na sprężystość elastyczną masę, to stanowi to jednak poważny problem przy stosowaniu szybkich urządzeń produkcyjnych, gdy mieszanina fabryczna jest bardziej sucha i słabiej upakowana w ogniwie.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego separatora do ogniw z chlorkiem cynku, zawierającego mieszaninę poliakryloamidu i talku, w której cząstki skrobi są otoczone w osnowie z nierozpuszczającego się w elektrolicie, ale pęczniejącego poliakryloamidu.

Innym celem wynalazku jest opracowanie sepa-

ratora, zawierającego częściowo usieciowany poliakryloamid w mieszaninie ze zmodyfikowaną chemicznie skrobią i talkiem, do zastosowania w ogniwach z elektrolitami zawierającymi tylko chlorek cynku, przy czym separator taki powinien utrzymywać wilgotny styk z anodą i katodą przez cały okres żywotności ogniwa w warunkach normalnych i zaostrzonych.

Cel ten został osiągnięty według wynalazku przez to, że ogniwo suche z anodą cynkową, depolaryzotorem katodowym, zawierającym dwutlenek manganu, z węglowym materiałem przewodzącym i elektrolitem, z separatorem umieszczonym pomiędzy anodą i depolaryzatorem katodowym, również zawierającym część elektrolitu, przy czym elektrolit składa się zasadniczo z wodnego roztworu, zawierającego chlorek cynku, charakteryzuje się tym, że separator zawiera w przybliżeniu 5—30% wagowo usieciowanego poliakryloamidu i w przybliżeniu 70—95% wagowo mieszaniny talku i skrobi w stosunku w przybliżeniu 0,2—6,0 części wagowych talku na 1,0 części wagowej skrobi, korzystnie skrobi zbożowej eteryzowanej za pomocą środka eteryzującego, wybranego z grupy złożonej z tlenku etylenu, oraz tlenku propylenu, do stopnia podstawiania poniżej 0,2 oraz usieciowanej środkiem usieciowującym wybranym z grupy złożonej z formaliny, epichlorohydryny, mocznika i melaminy.

Skład separatora podany w opisie i w zastrzeżeniach odnosi się do proporcji wagowych w stosunku do ciężaru w stanie suchym trzech głównych składników separatora, to jest poliakryloamidu, talku i skrobi.

Wynalazek jest dokładniej opisany na podstawie rysunku, który przedstawia suche ogniwo w przekroju.

Na rysunku przedstawione jest cylindryczne ogniwo suche, zawierające kubek cynkowy 10 z depolaryzatorem 12, złożonym z mokrej mieszaniny elektrolitycznej cząstek dwutlenku magnezu i drobnoziarnistego materiału przewodzącego, takiego jak sadza lub grafit. Depolaryzator 12 z tej mieszaniny jest wtłaczany w wyłożony separatorem kubek cynkowy w zwykły sposób, po czym wkładana jest weń środkowa elektroda węglowa 14 w celu utworzenia konwencjonalnej struktury katodowej. Mieszanina katodowa spoczywa na podkładce izolującej 16 na dnie kubka cynkowego 10. W przedstawionym przykładzie rozwiązania wynalazku pomiędzy wewnętrznymi ściankami bocznymi kubka cynkowego 10 a depolaryzatorem 12 katody umieszczony jest cienkowarstwowy separator 18. Separator ten jest wykonany z cienkiego papieru bibułkowego, pokrytego po jednej lub po obu stronach mieszaniną zawierającą w przybliżeniu 5—30% wagowo, korzystnie w przybliżeniu 8—25% wagowo usieciowanego poliakryloamidu, a resztę stanowi w przybliżeniu 0,2—6,0 części wagowych obojętnego wypełniacza, korzystnie eteryzowanej, usieciowanej skrobi zbożowej, która została eteryzowana przez reakcję z tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu i która ma stopień podstawiania mniejszy niż 0,2.

Najbardziej korzystna mieszanina pokrywająca zawiera w przybliżeniu 12–22% wagowo usieciowanego poliakryloamidu, a resztę stanowi 78% do 88% mieszaniny talku i skrobi w stosunku 1,0–3,0 części talku na 1,0 części wagowych eteryzowanej skrobi usieciowanej.

Ogniwo jest ponadto wyposażone w uszczelnienie 20, przykładowo wykonane z wosku lub paku nalanego w stanie gorącym na wierzch szpulowej podkładki 22 w otwarty koniec kubka cynkowego 10. Uszczelnienie 20 i podkładka szpulowa 22 są usytuowane nad depolaryzatorem katodowym 12 w odległości od niego, tak aby utworzyć niewielką szczelinę powietrzną 24, w którą może się rozszerzać elektrolit po wyładowaniu ogniwa. Jak wspomniano poprzednio, separator 18 ma jako jeden ze swych składników usieciowany poliakryloamid.

Poliakryloamid nadający się do stosowania w ogniwie według wynalazku może mieć ciężar cząsteczkowy od poniżej 100 000 do powyżej 10 lub 20 milionów, ale korzystnie w zakresie 200 000–15 000 000.

Jednakże najbardziej korzystne separatory dla ogniwa ogólnego zastosowania wykonuje się z niejonowego homopolimeru akryloamidu o ciężarze cząsteczkowym w przybliżeniu 4–6 milionów. Materiał ten jest ogólnie dostępny w handlu pod nazwą handlową „Cyanamer” P 250 Polyacrylamide z firmy American Cyanamid Company.

Zwykle stosuje się 5–30% wagowo poliakryloamidu, korzystnie 8–25% wagowo, najkorzystniej 12–22% wagowo w stosunku do całkowitego ciężaru w stanie suchym trzech składników mieszaniny tworzącej pokrycie separujące.

Poliakryloamid jest usieciowany, a materiał usieciowany służy jako warstwa spoiwa do utrzymania obojętnego wypełniacza i skrobi na suchym separatorze. Poliakryloamid jest korzystnie usieciowany sposobem opisanym w zgłoszeniu patentowym USA No 252, 510 zgłoszonym dnia 8 maja 1972, zatytułowanym „Separatory do ogniwa”.

Opisany tam sposób przewiduje do usieciowania poliakryloamidu dodanie do wodnego roztworu poliakryloamidu związku zawierającego chrom, w którym główna część chromu występuje z wartościowością inną niż +3 i związku, który będzie reagował z tym związkiem zawierającym chrom, aby uzyskać jony chromu o wartościowości +3.

Ponadto okazuje się, że podczas gdy jon chromu może mieć wartościowość +3 lub +6, tylko jony o wartościowości +3 działają jako środki powodujące usieciowanie poliakryloamidu. Jest zatem możliwa obecność jonów chromu w roztworze poliakryloamidu bez powodowania usieciowania, pod warunkiem, że jony te mają wartościowość +6. Dodanie związku, który redukuje jony chromu +6 do wartościowości +3, zapoczątkowuje usieciowywanie poliakryloamidu. Usieciowanie postępuje tylko w takim stopniu, w jakim są dostępne jony chromu +3, dzięki czemu uzyskuje się możliwość kontrolowania stopnia i prędkości usieciowania przez kontrolowanie liczby i prędkości wytwarzania jonów chromu o wartościowości +3.

Jon chromu może mieć również wartościowość

+2, ale postać ta jest niestabilna i łatwo następuje utlenienie do +3 w obecności powietrza lub w roztworze kwaśnym. Z tego względu jony chromu +2 nie są zalecane.

Reakcja opisanego rodzaju nadaje się do produkcji masowej, ponieważ składniki, a mianowicie związek zawierający chrom o wartościowości +6, mogą być dodane do roztworu poliakryloamidu znacznie przed jego zastosowaniem. Drugi składnik, mianowicie związek, który reaguje redukując jony chromu +6 do wartościowości +3, może być dobierany pod względem swej prędkości reagowania, aby uzyskać żadaną prędkość wytwarzania jonów chromu o wartościowości +3.

Ponadto, dobranie najlepszego czasu na dodanie tego pojedynczego składnika, zapewni rozpoczęcie usieciowywania w najbardziej pożądanej chwili.

Do zastosowania nadaje się dowolny związek zawierający chrom o wartościowości +6, pod warunkiem, że jest on kompatybilny /zgodny/ z innymi składnikami ogniwa i zapewnia reakcję potrzebną w ogniwie. Korzystnymi związkami chromu są te, które zawierają jony Cr_2O_7 i przykładowo metal alkaliczny, metal ziem alkalicznych i dwuchromian amonu. Typowymi przykładami są dwuchromian sodu, dwuchromian potasu itd. Środkiem redukującym, powodującym przemianę jonów Cr^{+6} w Cr^{+3} może być dowolny związek kompatybilny, zawierający aniony, które są bardziej dodatnie w szeregu elektrochemicznym niż jony Cr_2O_7 .

Przykładami takich związków są siarczki, dwusiarczki i sole tiocyjanowe metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych i amonu.

Skrobia modyfikowana, korzystna jako jeden ze składników mieszaniny separatora według wynalazku może być przygotowywana przez przetwarzanie zwykłej skrobi naturalnej, takiej jak skrobia zbożowa w eter alkilowy i następnie poddawanie go polimeryzacji usieciowującej lub przez poddawanie skrobi kondensacji usieciowującej, po czym następuje obróbka alkiloeteryzująca. Skrobia może być molimeryzowana z takim środkiem usieciowującym jak formalina, epichlorohydryna, mocznik lub melamina i może być eteryzowana środkiem eteryzującym takim jak tlenek etylenu lub tlenek propylenu. Zmodyfikowany materiał skrobiowy najbardziej nadający się do stosowania według wynalazku jest wytwarzany przez firmę Nichiden Kagaku Company Ltd., Osaka, Japonia, pod nazwą handlową Rongum.

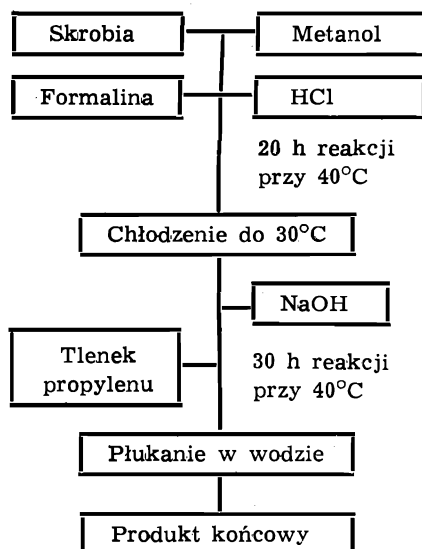
Pełny opis tej skrobi modyfikowanej i sposobu jej wytwarzania jest podany w patencie japońskim Nr 1962–5208, opublikowanym 20 czerwca 1962 r.

Poniższy wykres /z wymienionego patentu/ przedstawia przygotowywanie korzystnego materiału skrobiowego według wynalazku.

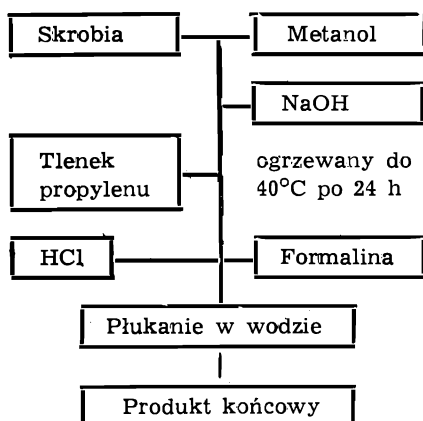
Należy zauważyć, że zakresy zawartości składników są bardzo szerokie. Faktycznie granice postawiono w pewnych przypadkach raczej na podstawie rozważań teoretycznych, a nie na podstawie pracy ogniwa.

Powyżej 25% zawartości usieciowanego poliakryloamidu pokrycie schnie bardzo powoli, a 30%

Eteryzacja po kondensacji



Kondensacja po eteryzacji



poliakryloamidu uważa się za praktyczną górną granicę dla normalnych procesów suszenia piecowego. Przy korzystnej dolnej granicy, to jest poniżej w przybliżeniu 8% poliakryloamidu, działanie spoiwa staje się czynnikiem krytycznym, z możliwością odpryskiwania lub kruszenia się pokrycia. Wartość 5% jako granica dolna może być stosowana z pewnymi skrobiami, wypełniaczami i papierami, ale nie jest pożądana ze względu na stosunkowo słabe wyniki otrzymywane przy dolnej granicy. Jeżeli chodzi o stosunek wypełniacza do skrobi, to może być stosowany w całym zakresie, ale przy obu granicach, to znaczy przy braku wypełniacza lub przy braku skrobi, występuje spadek stabilności przy składowaniu w wysokiej temperaturze.

Uważa się, że zakres stosunku wypełniacza do skrobi 6/1 do 0,2/1 stanowi bezpieczny zakres jeżeli chodzi o parametry pracy ogniwa.

Separator może być wytwarzany sposobami konwencjonalnymi. Według jednego z tych sposobów składniki wprowadza się do roztworu, równocześnie mieszając, a po uzyskaniu przez mieszaninę lepkości 6 000—10 000 cP pokrywa się nią odpowiednio obojętne podłoże. Odpowiednimi podłoża-

mi są papiery przepuszczalne dla elektrolitów, takie jak papier z celulozy alfa, papier pakowy siarczanowy, papier wytwarzany z włókien szklanych beta lub z włókien syntetycznych, oraz splatanne lub niesplatanne tkaniny obojętne.

Poniższe przykłady ilustrują wynalazek.

Przykład I. Przygotowano separator o następującym składzie. Inhibitory korozji zawarte były w ilościach zwykle stosowanych. Skład: wody 80 g, proszku poliakryloamidu „Cyanamer” P-250 produkcji American Cyanamide Company — 3 g, substancji pochłaniającej wilgoć /chlorek cynku/ — 2,15 g, organicznego inhibitora korozji — 1,65 g /glikol parafenylofenoksypolietylenowy/, rtęciowego inhibitora korozji /HgCl₂/ — 0,38 g, środków usieciowujących: dwuchromianu potasu /K₂Cr₂O₇/ — 0,28 g, rodanku potasu /KSCN/ — 0,28 g, proszku wypełniacza talkowego — 6 g, modyfikowanej skrobi eteryzowanej tlenkiem etylenu i mającej stopień podstawiania poniżej 0,2 /Rongum NA-2/ w postaci proszku — 6 g.

Powyższe składniki wprowadzono do roztworu mieszając aż do osiągnięcia lepkości 6 000—10 000, po czym roztwór był gotowy do pokrywania.

Pokrywanie. Podłoże: papier z celulozą alfa — grubość 0,1 mm, narzędzie: skrobak ze szczeliną 0,63—0,76 mm.

W przybliżeniu 46,5 mg/cm² powyższego roztworu nałożono na jedną powierzchnię papieru, który następnie suszono w piecu promiennikowym, aby uzyskać końcową grubość całego pokrytego arkusza 0,15 mm. Materiał był suchy w dotyku, ale dzięki obecności pochłaniającego wilgoć chlorku cynku zawierał wystarczająco dużo wilgoci, by pozostał elastyczny /niełamliwy/.

Drugi separator wykonano według powyższego sposobu, z tym, że zamiast modyfikowanej skrobi wprowadzono 6 g talkowego wypełniacza proszkowego.

Separator ten nie zawierał w ogóle skrobi modyfikowanej i użyto go do porównania /jako wzorzec/ z nowym separatorem zawierającym skrobię modyfikowaną.

Oba typy separatora zastosowano w konwencjonalnym urządzeniu fabrycznym do produkcji ogniwi, aby wykonać suche ogniwa cylindryczne o znormalizowanym wymiarze D. Mieszanina katodowa składała się ze zwykłej sadzy acetylenowej zmieszanej z dwutlenkiem manganu i zwilżonej wodnym elektrolitem na bazie chlorku cynku. Mieszaninę tę wtłoczono w wyłożony separatorem kubek anodowy z cynku sposobem konwencjonalnym.

Znormalizowaną próbą, na którą różnica separatorów ma największy wpływ, jest próba z obciążeniem 2,25 Ω na ogniwo, zwłaszcza po składowaniu ogniwa w wysokiej temperaturze, np. tydzień przy temperaturze 71°C. Dane dla tej próby zestawione są w poniższej tabeli.

Widać wyraźnie, że ogniwo wzorcowe było po składowaniu w wysokiej temperaturze w eksploatacji gorsze w porównaniu z ogniwem z ulepszonym separatorem.

W powyższym przykładzie doskonale wyniki uzyskano, gdy 50% talku zastosowanego w ogni-

Tabela

Minuty do przerywania próby L.I.F. przy temperaturze 20°C

Wzorzec	pierwsza próba			po 1 tygodniu w 71°C			% strat		
	1,1V 0,9V 0,65V			1,1V 0,9V 0,65V			1,1V 0,9V 0,65V		
	262	452	816	177	185	430	30	37	47
Separator ze skrobią modyfikowaną	287	468	782	223	400	723	23	15	8

wie wzorcowym zastąpiono modyfikowaną skrobią. Równoważne wyniki uzyskano, gdy 67% talku zastąpiono modyfikowaną skrobią. Jednakże zastąpienie 10% talku modyfikowaną skrobią w ogniwie z elektrolitem na bazie chlorku cynku dało porównawczo gorsze wyniki po składowaniu w temperaturze 71°C.

Przykład 2. Ogniwa wykonano tak samo jak w przykładzie 1, z tym, że badano ogniwa różniące się tylko procentowym stężeniem skrobi/talku. Wyniki podane są poniżej

Minuty do przerywania próby L.I.F. przy 20°C

Wzorzec „Roll 282” /5/19/72/	pierwsza próba			po tygodniu w temp. 71°C		
	1,1V 0,9V 0,65V			1,1V 0,9V 0,65V		
	253	400	676	192	334	620
17% skrobi	313	506	848	219	412	736
33% skrobi	309	516	836	222	436	789
67% skrobi	296	525	867	205	442	790

Przykład 3. Ogniwa wykonano tak samo jak w przykładzie 1, z tym, że zastosowano inny rodzaj skrobi, mianowicie skrobię produkcji Corn Products Corporation o nazwie Flotex-Waxy Maize i skrobię zbożową o nazwie Buffalo.

Wyniki podane są poniżej:

Minuty do przerywania próby L.I.F. przy 20°C

50% Flotex 50% skrobi zbożowej	pierwsza próba			po tygodniu w temp. 71°C		
	1,1V 0,9V 0,65V			1,1V 0,9V 0,65V		
	293	497	821	231	464	803
Buffalo	304	503	807	213	437	803
50% skrobi Corn Products Corporation	280	455	766	192	434	784

Oprócz powyższych przykładów, demonstrujących zalety wynalazku, poczyniono również inne obserwacje i wyciągnięto z nich poniższe wnioski.

Obserwacje optyczne za pomocą mikroskopu wykazują, że obecność modyfikowanej skrobi w separatorze występuje w postaci cząstek skrobi zamkniętych w osnowie z nierozpuszczalnego w elektrolicie poliakryloamidu. Gdy separator taki za-

stosuje się w ogniwie, oprócz absorbowania elektrolitu w poliakryloamidzie, cząstki skrobi żelatyinizują i pęcznią pod wpływem elektrolitu, a na skutek większej kleistości takiego żelu uzyskuje się polepszenie styku z anodą.

Stopień pęcznienia materiału skrobiowego był znacznie większy niż dla warstwy poliakryloamidu, z czego wynika że ilość elektrolitu wchłoniętego przez żel skrobiowy była znacznie większa.

W zwykłym stężeniu elektrolitu /32% roztwór chlorku cynku/ stosowanym w ogniwach $ZnCl_2$ opisana tu skrobia modyfikowana pęczniała do w przybliżeniu dziesięciokrotnej objętości cząstek suchych w porównaniu z w przybliżeniu dwukrotnym zwiększeniem objętości warstwy usieciowanego poliakryloamidu.

Jak już powiedziano poprzednio, istotnym zadaniem separatora jest utrzymanie wilgotnego styku z anodą i katodą przez cały czas żywotności baterii w warunkach normalnych jak również w warunkach utrudnionych. W przypadku stosowanego konwencjonalnie częściowo usieciowanego poliakryloamidu uważa się, że w warunkach niewłaściwego rozładowania ogniwa lub w warunkach długotrwałego składowania w podwyższonej temperaturze następuje stopniowe dodatkowe usieciowanie. Objawia się to w kurczeniu się struktury żelu poliakryloamidu, przy równoczesnym zmniejszeniu ilości absorbowanego elektrolitu i kleistości. Struktura zmodyfikowanej skrobi pozostaje jednak korzystnie spęczniała i nadal zachowuje ciśnienie i kleistość konieczne dla zapewnienia dobrego styku z anodą i katodą na odpowiedniej powierzchni. Powierzchnia międzyfazowa separator-anoda, badana po próbie rozładowania, ma wygląd równomiernie pocętkowany i wykazuje odpowiednio nierówne zużycie anody. Uważa się, że jest to wynik kurczenia się i odchodzenia poliakryloamidu od anody w wielu punktach, oraz utrzymywania pełnego styku w większości innych punktów przez granulki skrobi.

Postulowano, że charakterystyczne zachowanie się może w rzeczywistości być korzystne dla odprowadzenia wytwarzanego przy anodzie gazu do górnej przestrzeni powietrznej. W przeciwnym przypadku gaz wytwarzał by duże pęcherze lub pola, gdzie gaz odpychałby separator od anody. Połączenie usieciowanego poliakryloamidu i skrobi modyfikowanej oraz talku w separatorze ogniwa z chlorkiem cynku daje separator mający następujące zalety: 1/ Unieruchomione kieszenie żelowe. 2/ Nadzwyczajny wilgotny styk z anodą. 3/ Polepszone przyleganie do anody. 4/ Utrzymywanie styku podczas składowania i rozładowywania ogniwa. 5/ Odpowiednie rozdzielanie fizyczne. 6/ Dobre przenoszenie jonów. 7/ Odpowiednią stabilność. 8/ Znakomitą strukturę powierzchni. 9/ Kompensację nierównego upakowania mieszaniny katodowej i mieszanin suszących.

W praktycznym stosowaniu wynalazku można użyć skrobi innych niż „Rongum”, jednak skrobię tę badano najszerzej i jest ona uważana za korzystną, ze względu na to że przeprowadzone poprzednio badania jej podstawowych właściwości

wykazały, że jest ona bardziej odporna na utlenianie i hydrolizę niż inne skrobie stosowane do ogniów.

Zaskakujące jest jednak to, że nawet skrobie uważane za mniej wartościowe, takie jak skrobia zbożowa i skrobia „Flotex” /z firmy National Starch Co., uważane za skrobie woskowato-kukurydziane/ zachowywały się znacznie lepiej niż oczekiwano, przy użyciu z usieciowanym poliakryloamidem i talkiem według wynalazku jak podano w przykładzie 3. W sposób jeszcze niezrozumiały poliakryloamid wywiera działanie ochronne na skrobię, pozwalając na wykorzystanie kleistości i właściwości pęcznienia skrobi przy równoczesnym zmniejszeniu jej skłonności do degradacji w kwaśnym ośrodku ogniwa. Okazuje się zatem, że według wynalazku można stosować każdą skrobię zbożową nadającą się do ogniów. Skrobia nadająca się do ogniów, to taka, która pęcznieje w elektrolicie dając kleistą pastę, pozbawioną zanieczyszczeń, takich jak szkodliwe metale lub sole metali i redukujące cukry i która w rozsądnych granicach jest odporna na degradację w ogniwie w warunkach normalnego użytkowania.

Źródła pochodzenia i właściwości takich skrobi różnią się w różnych częściach świata i zależą od lokalnych warunków.

Zaskakujące było rzeczywiście odkrycie, że nowy separator według wynalazku jest szczególnie odpowiedni dla suchych ogniów z chlorkiem cynku jako elektrolitem. Wiadomym było poprzednio, że stosowanie skrobi w separatorach ogniów suchych z chlorkiem cynku daje pewne niepożądane zjawiska. Okazuje się, że po rozładowaniu duże stężenie chlorku cynku przy powierzchni anody rozkłada skrobię i powoduje przemianę w płyn a następnie wyciek. Chociaż nie można obecnie całkowicie wyjaśnić tego zjawiska, okazuje się jednak, że poliakryloamid wywiera ochronny wpływ na skrobię przeciw jej degradacji, dzięki czemu otrzymuje się suche ogniwo charakteryzujące się lepszymi właściwościami bez przeciekania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ogniwo suche, zawierające cynkową anodę, depolaryzator katodowy zawierający dwutlenek magnezu, węglowy materiał przewodzący i elektrolit, oraz separator umieszczony pomiędzy anodą a depolaryzatorem katodowym, również zawierający część elektrolitu, przy czym elektrolit składa się zasadniczo z wodnego roztworu zawierającego chlorek cynku, **znamiennie tym**, że separator (18) zawiera w przybliżeniu 5—30% wagowo usieciowanego poliakryloamidu i w przybliżeniu 70—95% wagowo mieszaniny talku i skrobi w stosunku w przybliżeniu 0,2—6,0 części wagowych talku na 1,0 części wagowej skrobi.

2. Ogniwo według zastr. 1, **znamiennie tym**, że skrobia jest usieciowaną skrobią zbożową, eteryzowaną środkiem eteryzującym z grupy złożonej z tlenku etylenu i tlenku propylenu do stopnia podstawiania poniżej 0,2.

3. Ogniwo według zastr. 1, **znamiennie tym**, że poliakryloamid jest zawarty w separatorze w ilości w przybliżeniu 8—25% wagowo, a mieszanina talku i skrobi jest zawarta w ilości w przybliżeniu 75—92% wagowo.

4. Ogniwo według zastr. 1, **znamiennie tym**, że usieciowany poliakryloamid jest zawarty w separatorze w ilości w przybliżeniu 12—22%, a mieszanina talku i skrobi jest zawarta w ilości w 78—88% wagowo.

5. Ogniwo według zastr. 4, **znamiennie tym**, że stosunek talku do skrobi jest 1—3 części talku na 1 część wagową skrobi.

6. Ogniwo według zastr. 1, **znamiennie tym**, że separator /18/ zawiera obojętne podłoże.

7. Ogniwo według zastr. 6, **znamiennie tym**, że usieciowany poliakryloamid, eteryzowana, usieciowana skrobia zbożowa i talk są nałożone na przynajmniej jedną stronę tego obojętnego podłoża.

8. Ogniwo według zastr. 6, **znamiennie tym**, że tym obojętnym podłożem jest papier.

9. Ogniwo według zastr. 1, **znamiennie tym**, że skrobia jest skrobią usieciowaną środkiem usieciującym wybranym z grupy złożonej z formaliny, epichlorohydryny, mocznika i melaminy.

