



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132064

(51) Int. Cl.² H 01 M 10/36

(21) Paten/søknad nr. 3699/69

(22) Inngitt 16.09.69

(23) Løpedag 16.09.69

(41) Alment tilgjengelig fra 23.10.70

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 02.06.75

(30) Prioritet begjært 22.04.69, Italia, nr. 36614 A/69

(54) Oppfinnelsens benevnelse Brom-zink-akkumulatorcelle.

(71)(73) Søker/Patenthaver
CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE,
Piazzale delle Scienze 7,
Rom, Italia.

(72) Oppfinner
DE ROSSI, Mario,
Roma, Italia.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 2566114, 3057760, 3408232

Foreliggende oppfinnelse angår en brom-zink-akkumulator-celle med en zinkkatode, en kjemisk inert elektrode og en elektrolytt av en vannoppløsning av sinkbromid.

Det er allerede blitt foreslått akkumulatorer med høy spesifikk energi og kraft som har en utnyttelseskoeffisient av aktive anodiske og katodiske stoffer på omtrent 1, og som består av et antall celler hvorav hver inneholder en metallisk katode, en vandig elektrolytt av et salt av et katodisk metall, idet katoden er oppløselig i denne elektrolytt, og en anode oppløst i elektrolytten og dannet av massen av den metalliske katode.

Det har også vært foreslått å bruke zink som katodemetall

132064

og et halogen, fortrinnsvis brom eller jod, som den oppløste anode, idet elektrolyttsaltet består da av et zinkhalogenid.

Slike akkumulatorer har en høy spesifikk energi (nemlig i forhold til den aktive masse). Når det gjelder zink-brom-kombinasjon er den elektromotoriske kraft ca. 1,82 volt og den teoretiske spesifikke energi omtrent 360 Wh/kg.

Slike akkumulatorer har følgende ulempe: Den vandige oppløsning som inneholder en høy prosentmengde av halogen begynner å angripe kjemisk zinken både ved slutten av oppladningsprosessen og når kretsen er åpnet.

For å eliminere denne ulempe har det allerede vært foreslått, bortsett fra metoden bestående i å hindre at elektrolytt-oppløsningen kommer i kontakt med zink når sistnevnte ikke skal levere elektrisk strøm, å innføre i resirkuleringskretsen av elektrolytten et organisk oppløsningsmiddel som er uoppløselig i vann og som kan holde tilbake det under ladningsprosessen frigjorte halogen, hvilket halogen ved hjelp av forskjellige midler kan ledes tilbake til elektrolytten under utladningsprosessen. Slike oppløsninger er ikke alltid effektive og de krever en økning av massen som ikke deltar i den elektrokjemiske reaksjon, samt hjelpeorganer hvis vekt forårsaker en minskning av størrelsen av den oppnådde spesifikke energi. Når det gjelder zink-brom-kombinasjonen synker den teoretiske verdi fra 360 Wh/kg til en faktisk verdi på mindre enn 100 Wh/kg.

Ved foreliggende oppfinnelse har man løst problemet med å eliminere halogenet under ladningsprosessen og med å gjendanne det i elementær form under utladningsprosessen.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en brom-zink-akkumulatorcelle med en zinkkatode, en kjemisk inert elektrode og en elektrolytt av en vannoppløsning av zinkbromid, hvorved den inerte elektroden er i kontakt med en ledende dispersjon, og denne celle er kjennetegnet ved at dispersjonen er et pulver av et inert elektrisk ledende materiale blandet med ett eller flere alkylammoniumperklorater og fastholdt mellom elektroden og en porøs membran.

Som alkylammoniumperklorat kan anvendes tetrametylammoniumperklorat, tetrabutylammoniumperklorat og cetyltrimetylammoniumperklorat.

Blant de ovennevnte salter er spesielt tetrametylammonium-

perklorat effektivt, idet det har den viktige egenskap at det kombineres med halogenet i høyt mengdeforhold. I sluttproduktene er således forholdet mellom tetrametylammonium-gruppen og bromatomene 1:9.

Oppfinnelsen forklares i det følgende ved hjelp av praktiske eksempler som illustrerer oppfinnelsen, under henvisning til vedføyede tegninger, hvor:

Fig. 1 er et snitt av en serie flate celler ifølge oppfinnelsen.

Fig. 2 er et utspilt aksialriss av en av cellene vist på fig. 1.

Fig. 3 er et snitt av en serie flate celler i en annen form.

Fig. 4 er et utspilt aksialriss av celler vist i fig. 3.

Fig. 5 er et tverrsnitt av en kapselcelle.

Fig. 6 er et utspilt aksialriss av en del av den på fig. 5 viste celle.

Fig. 7 er et aksialriss av en serie kapselceller innsatt i et anlegg for resirkulering av elektrolytten.

Fig. 8 viser den elektriske krets som forbinder en serie kapselceller.

Som det kan ses på fig. 1, 2 og 7 består akkumulatoren som er utstyrt med elektroder, når det gjelder flate celler, av en rekke av reaksjonsceller 1, i hver av hvilke er anbragt en zinkkatode 3 og en nøytral grafitt-katode 4 nær forbundet med katoden 3 av tiliggende celler. I det på fig. 1 og 2 viste eksempel er katode-elektrode-komplekset utformet som en kretsformet skive og det holdes på plass innenfor pakninger 11 som er ikke-ledende, består fortrinnsvis av plastisk materiale, og har en sirkulær form med en fremspringende rand som omgir elektroder 4.

I pakningene 11 befinner seg ledninger 12 og 7 for innføring henholdsvis bortføring av elektrolytten som befinner seg i en beholder 8, hvilken beholder kan være dekket med et isolerende lag bestående av et organisk oppløsningsmiddel når akkumulatoren ikke skal levere elektrisk strøm (jfr. fig. 7).

Et rør 5 fører elektrolytten 2 fra beholderen 8 til pumpen 6 som fordeler elektrolytten gjennom ledningen 12 til den enkle celle 1 mens akkumulatoren er i drift.

132064

De positive nøytrale elektroder består av en ledende masse 4, fortrinnsvis bestående av grafitt som er ensidig i kontakt med elektrolytten 2. Denne ledende masse 4 er forsynt med riller eller spor 13 som ved siden av å øke den faktiske overflate av elektroden, inneholder en bestemt mengde av en dispersjon av alkylammoniumsaltet, fortrinnsvis tetrametylammonium, til hvilken er tilsatt det ledende pulver 14, fortrinnsvis pulverformet grafitt.

Den pulverformede grafitt og tetrametylammonium blir trykket mot rillene av en porøs membran 9, som på sin side holdes på plass av et diafragma 10, fortrinnsvis laget av perforert plast.

En zink-brom-akkumulator virker på følgende måte:

Under ladningsprosessen, mens Zn^{++} blir avsatt på katoden, kommer den elektrolyttiske oppløsning som inneholder Br^- -ioner i kontakt med overflaten av den positive elektrode, hvor oppløsningen etter å ha avgitt sine ioner forandrer seg til elementær Br_2 som med en gang kombinerer seg med tetrametylammoniumsaltet som hefter til platen. Elektrolytten blir gradvis svakere og forandrer seg til ZnBr_2 inntil den til slutt danner H_2O og understøtter ledende ioner som ikke deltar i den elektrokjemiske reaksjon.

Under utladningsprosessen omdanner seg Zn til en oppløsning og danner med Br_2 ZnBr_2 som blir avsatt på overflaten av den positive elektrode og kan nå begynne å virke.

Som det kan ses unngår man ved denne prosess en sirkulasjon av Br_2 gjennom hele katodeoverflaten hvor det kunne forårsake en korrosjon. På den annen side har prosessen følgende fordel: Gjendannelsen av brom under utladningsprosessen skjer ytterst hurtig.

Den på fig. 1 og 2 viste akkumulator har en lav innvendig motstand og kan brukes for å tilveiebringe en høy strømstyrke.

De nøytrale positive elektroder av utførelsen vist på fig. 3 og 4 består av et ledende legeme 4, fortrinnsvis bestående av grafitt, hvis side er i kontakt med elektrolytten 2 gjennom de åpne kanaler på overflaten av elektroder, og på hvis bunn blir frigjort en dispersjon 14 av et alkylammonium-salt, fortrinnsvis tetrametylammmonium, i slike mengder at den ikke fullstendig fyller kanalene 15. Et isolerende gitter 16 dannet fortrinnsvis av plastisk materiale beskytter den tilsynelatende overflate av den positive elektrode 4.

Den på fig. 3 og 4 viste utførelsesform virker på lignende måte som den som er vist på fig. 1 og 2, og den eneste forskjell består

132064

i at tetrametylammonium-pastaen kan utvides til et punkt hvor den absorberer halogen og tillater å gi akkumulatoren en større kapasitet og samtidig å øke litt den innvendige motstand.

Cellene som vist på fig. 5, 6 og 7 kan være av kapseltypen. Disse celler kan bestå av en rekke vugger 17 dannet av inert ikke ledende materiale, som er anbragt under hverandre og understøttet på alle sider av to fester 18 av et ledende materiale, f.eks. grafitt, dekket på den innvendige side (dvs. på siden vendende mot cellene) av et isolerende lag 19. Innenfor vuggene 17 ligger de ledende staver 20 som utgjør de nøytrale positive elektroder. De ledende staver er av grafitt, eventuelt med en innvendig metallkjerne, og de er alle både elektrisk og mekanisk forbundet med seksjoner 18 av festene. En dispersjon av alkylammoniumsalter, fortrinnsvis tetrametylammonium, ligger fritt på innersiden av alle vugger 17 i slike mengder at den bare fyller bunnen på hver vugge 17. De to sidevegger 21 av kapselen tjener som understøttelse for zinkkatoder 3 som derfor er fordoblet og vender mot hverandre. Topp- og bunn-elementer 22 lukker hermetisk hver celle. En innføringsledning 12 for elektrolytten passerer gjennom bunnelementet 22, og en bortføringsledning 7 passerer gjennom toppelementet 22.

Ved hjelp av kapselceller kan man oppnå et bedre volum for kombinasjonen av halogener med alkylammonium-dispersjonen, hvilket tillater å konstruere akkumulatorer med høyere kapasitet. Det store overflateareal av katoden 3 tillater å minske tykkelsen av Zn^{++} -avsetningen, og avsetningen skjer sikrere uten at det kan danne seg bladformede utvekster.

Det er klart at for å konstruere en akkumulator med kapselceller anordnet i serie, må cellene forbindes elektrisk enten med de to katoder 3 eller med de to seksjoner 18 av festene, idet katoder 3 av en celle blir koblet til seksjoner 18 av den tiliggende celle, og så videre. (Se fig. 8). En slik elektrisk krets kan også brukes i tilfelle av flate celler, hvor det ikke finnes noen elektrisk kontinuitet mellom tiliggende celler.

P a t e n t k r a v

1. Brom-zink-akkumulatorcelle med en zinkkatode (3), en kjemisk inert elektrode (4) og en elektrolytt (2) av en vannoppløsning av zinkbromid, hvorved den inerte elektroden (4) er i kontakt med en ledende dispersjon (14), k a r a k t e r i s e r t v e d at disper-

132064

sjonen er et pulver av et inert, elektrisk ledende materiale blandet med ett eller flere alkylammoniumperklorater og fastholdt mellom elektroden og en porøs membran (9).

2. Celle ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at alkylammoniumperkloratene utgjøres av tetrametylammoniumperklorat, tetrabutylammoniumperklorat eller cetyltrimetylammoniumperklorat.

3. Celle ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inerte elektrode (4) har spor (13) beregnet på å oppta den ledende dispersjonen (14) og ved at cellen også har et perforert diafragma (10) for å feste den porøse membran (9) anordnet for å dekke sporene (13) og for å holde på dispersjonen (14).

4. Celle ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inerte elektrode (4) er forsynt med åpne kanaler (15) på sin overflate, hvorved dispersjonen (14) er plassert i bunnen av kanalene (15), og et isolerende gitter (16) er plassert slik at det dekker den overflate av elektroden som vender mot elektrolytten.

6. Celle ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inerte elektrode er i form av parallelle, ledende staver (20), hver og en elektrisk tilkoblet til minst et feste (18), og med en oppover åpen renne (17) inneholdende dispersjonen (14) anordnet rundt hver stav (20).

132064

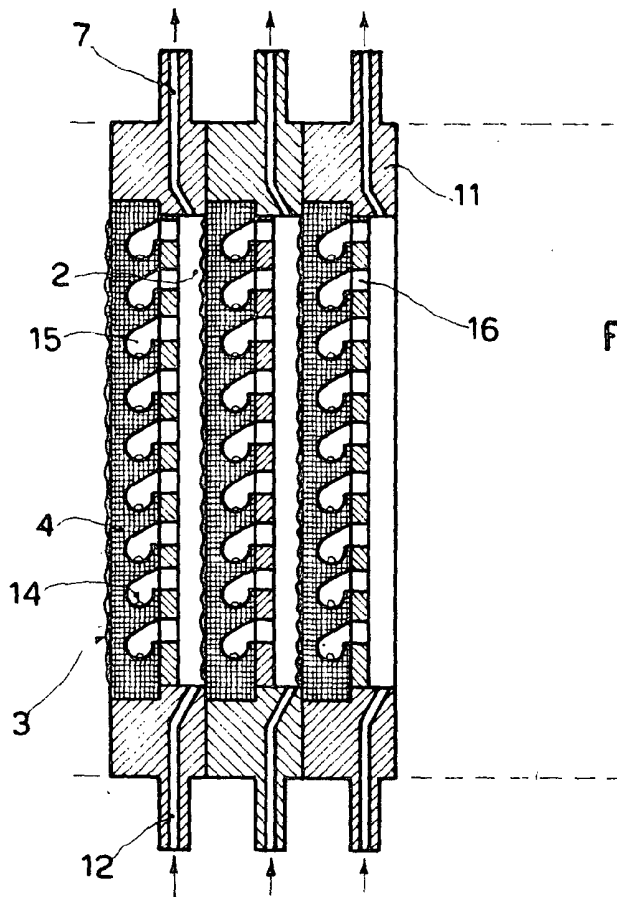


Fig. 3

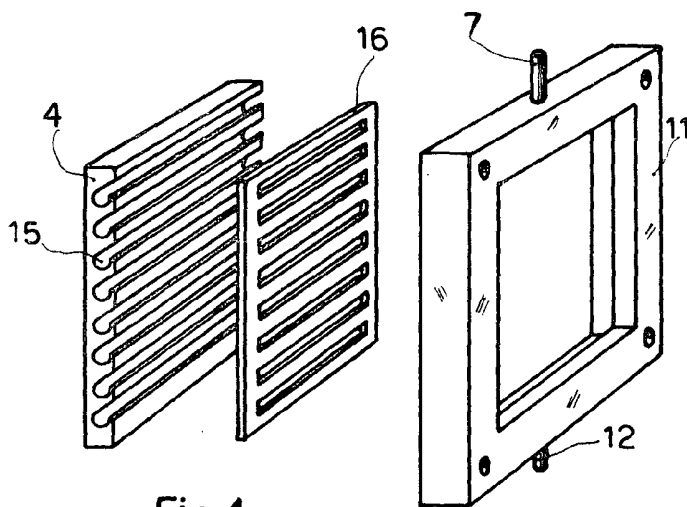


Fig. 4

132064

Fig. 5

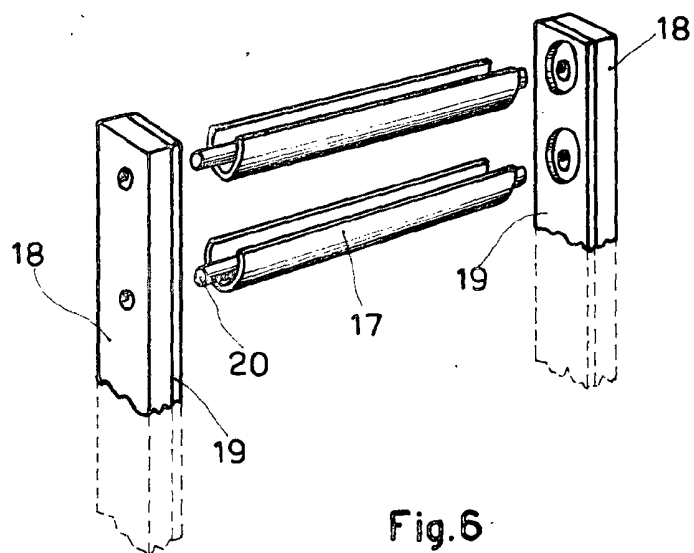
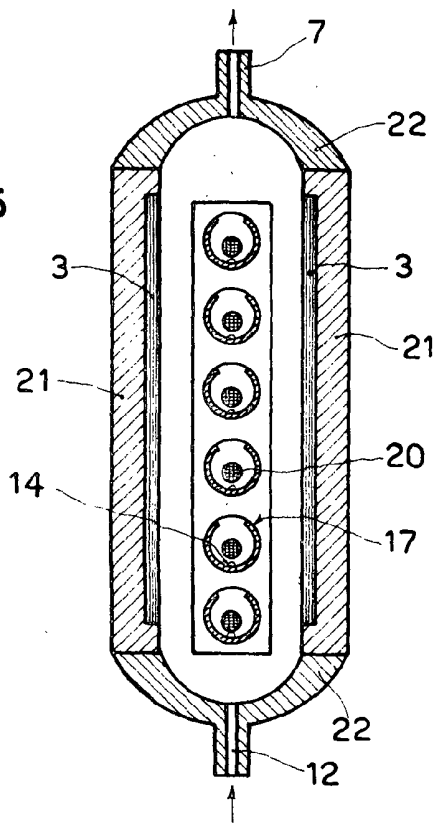


Fig. 6

132064

