



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 151644

(51) Int. Cl.⁴ H 01 M 10/36, 4/66

(21) Patentsøknad nr. 813061
(22) Inngivelsesdag 09.09.81
(24) Løpedag 09.01.81
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. PCT/DK81/00002
(86) Internasjonal inngivelsesdag 09.01.81
(85) Videreføringsdag 09.09.81
(41) Alment tilgjengelig fra 09.09.81
(44) Utlegningsdag 28.01.85
(72) Oppfinner PETER OLAF HENK, Ølstykke,
Danmark.

(71)(73) Søker/Patenthaver PETER OLAF HENK,
Cedervej 14, DK-3650 Ølstykke,
VAGN BREMERKOV JENSEN,
Nybrogade 26, DK-1203 København K,
Danmark.

(74) Fullmektig Siv.ing. Henrik Levkowetz,
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.

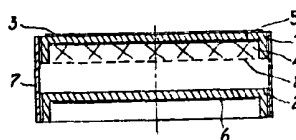
(30) Prioritet begjært 10.01.80, Danmark, nr 117/80.

(54) Oppfinnelsens benevnelse ELEKTRISK AKKUMULATORBATTERI AV
BLYSALTTYPE.

(57) Sammendrag

(56) Anførte publikasjoner Ingen

I et elektrisk akkumulatorbatteri av blysalttype med én eller flere celler og elektroder av første orden omfatter anoden i hver celle et aktivt anodelegeme (4) som består av grafittfibre i tekstil-struktur. Dette aktive anodelegeme er forbundet med et elektrisk ledende cellehylster (1) som er ugjennomtrengelig for elektrolytt og består av støpt syntetisk harpiks med innleirede, jevnt fordelte korte grafittfibre. Forbindelsen mellom det aktive anodelegemet og cellehylstret er opprettet enten ved liming med harpikslim (5) med iblandede korte grafittfibre, eller ved å bringe fibre i overflaten i det aktive anodelegeme til innleiring i det syntetiske harpiksmaterialet (1) ved midlertidig mykning av harpiksmaterialets overflate ved hjelp av varme eller anvendelse av et flyktig løsningsmiddel. Batteriets elektrolytt består av blysilisiumfluorid (PbSiF_6) med eller uten tilsats av blymetansulfonat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) oppløst i vann. De grafittfibre som anvendes i anodelegemet samt de syntetiske harpiksmaterialer med iblandende korte grafittfibre er av sådan art at de er istand til å motstå den gassutviklingsprøve som er definert i beskrivelsen. Viktige eksempler er grafittfibre på bek-basis og med en faststoff-densitet over $1,8 \text{ g/cm}^3$. Hver celle i batteriet kan være permanent hermetisk lukket da ingen gass noensinne vil utvikles inne i batteriet.



Foreliggende oppfinnelse utgjør en videreutvikling av den oppfinnelsesgjenstand som er omtalt i den internasjonale patentansøkning PCT/DK-79/00021 og i australsk patentansøkning nr. 54.470/80, slik det vil bli nærmere forklart nedenfor.

Oppfinnelsen angår et elektrisk akkumulatorbatteri av blysalt-type og med elektroder av første orden, hvilket vil si et batteri hvor de aktive materialer avleires som belegg på elektrodene under batteriets oppladning og atter oppløses i elektrolytten under utladning av batteriet. Sådanne batterier er kjent i og for seg.

Elektriske batterier med elektroder av første orden og andre elektrolytter enn blysalter er også kjent i et stort antall varianter, og mange av disse har tilfredsstillende egenskaper for forskjellige anvendelser. Foreliggende oppfinnelse er imidlertid spesielt rettet mot visse problemer ved blysalt-batterier, som har den iboende fordel at de utgjør et forholdsvis prisbillig medium for reversibel lagring av elektrisk energi for generell anvendelse.

Elektriske akkumulatorbatterier av vedkommende blysalt-type er kjent fra de vest-tyske offentliggjorte patentansøknings nr. 2. 451.017 og 2. 532.512. Disse batterier inneholder som elektrolytt vandige løsninger av blysalter av perklor-syre, tetrafluorbor-syre, hexafluor-kiselsyre og/eller amino-sulfonsyre. Fra elektrolyttene avsettes under oppladningen blyoksyd og metallisk bly, henhv. på anoden og katoden i form av belegg, som atter oppløses under utladning av batteriet.

Med anode forstås i hele den følgende beskrivelse den elektrode som danner den positive pol under utladningen. I de ovenfor angitte kjente batterier består anoden av porøs, grafitt-fylt syntetisk harpiks med et porevolum på 20-70% og med et grafittinnhold på 50-80 vekt%. Formålet for foreliggende oppfinnelse er å frembringe et elektrisk batteri av blysalt-type og med elektroder av første orden samt utstyrt med et anodelegeme som inneholder grafitt, idet batteriet er utført slik at enhver gassutvikling, selv midlertidig, unngås i hver battericelle, samtidig som det oppnås en kompakt konstruksjon, høy mekanisk, elektrisk og kjemisk stabilitet samt høy amperetime-kapasitet i forhold til volum og vekt. Et sådant blysaltbatteri i henhold til oppfinnelsen omfatter i kombinasjon følgende særtrekk:

- a) Det aktive anodelegeme består av grafitt-fibre i tekstil-struktur,
- b) Det aktive anodelegeme er forbundet med et elektrisk ledende celle-hylster som er ugjennomtrengelig for elektrolytt og består av støpt syntetisk harpiks med innleirede, jevnt fordelte korte grafitt-fibre,
- c) Forbindelsen mellom det aktive anode-legeme og celle-hylstret er opprettet enten ved liming med harpiks-lim med iblandede korte grafitt-fibre, eller ved å bringe fibre i overflaten av det aktive anode-legeme til innleiring i det syntetiske harpiks-materialet i celle-hylstret ved midlertidig mykning av harpiksmaterialets overflate ved hjelp av varme eller anvendelse av et flyktig løsningsmiddel,

d) Batteriets elektrolytt består av blysilisiumfluorid (PbSiF_6) med eller uten tilsats av blymetansulfonat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) oppløst i vann,

e) De grafitt-fibre som er omtalt under a), b) og c) og de syntetiske harpiksmaterialer med innleirede korte grafitt-fibre er av sådan art at de er istand til å motstå en gassutviklingsprøve som består i at et prøvestykke av vedkommende materialer og en blystrimmel nedsenkes i en syrlig vannløsning av blysilisiumfluorid og tilsluttes en elektrisk strømkilde, idet prøvestykket forbindes med strømkildens positive pol og blystrimmelen med dens negative pol inntil prøvestykket er belagt med et tynt overflatesjikt, hvorpå det således behandlede prøvestykke føres inn i et reagensrør av polystyren fylt med samme væske som angitt ovenfor og reagensrøret lukkes hermetisk samt lagres i omvendt stilling, idet det overvåkes at det ikke forekommer spor av gassutvikling i røret innenfor en observasjonsperiode på opptil fire uker.

Ved tekstil-struktur forstås gjennom hele denne beskrivelse ikke bare et vevet eller på annen måte spesielt fremstilt tekstilstoff, men også en ikke-vevet tekstilstruktur.

Ved den gassutviklingsprøve som er nevnt under punkt e) utført på anodematerialet kan den syrlige vannløsning f.eks. ha $\text{pH} = 0,2$, og det påførte overflatesjikt er så tynt at anodematerialets tekstilstruktur fremdeles er synlig.

Eventuell gassutvikling vil være synlig som gassbobler på prøvestykket, og hvis større bobler dannes og frigjøres fra prøvestykket, vil disse bli samlet opp ved den oppovervendte bunn av prøverøret.

Hvis det minste spor av gassutvikling kan påvises i løpet av 4 uker, anses materialet som uegnet.

De grafitt-fibre som skal anvendes i celle-hylstret og i limet utprøves på samme måte. Som prøvestykker kan fibermatter anvendes.

Den syntetiske harpiks i celle-hylstret utprøves i form av en strimmel av vedkommende material med innleirede grafitt-fibre som er blitt utprøvet på forhånd.

Limet utprøves likeledes ved iblanding av grafitt-fibre som er blitt utprøvet på forhånd. Et passende prøvestykke kan f.eks. fremstilles ved å påføre et sjikt av limet på en aluminiumsplate, som derpå etses bort ved hjelp av kaustisk soda.

Ved systematisk utprøving av grupper av grafitt-materialer er det funnet som en generell regel at gassutviklingen avtar med økende densitet og/eller grafittiseringstemperatur, således at det ved å utføre parallelle prøver er forholdsvis lett og raskt å velge ut grafittmaterialer som er egnet for anvendelse i aktivt anodematerial, i cellehylstret samt for ledende lim i et akkumulator-batteri i henhold til oppfinnelsen.

Det er funnet at ved den ovenfor angitte kombinasjon av konstruksjonsmaterialer, konstruktiv oppbygning og elektrolytt kan gassutvikling i cellen helt unngås og en høy kjemisk stabilitet oppnås. En viktig faktor for å oppnå dette resultat er at det eneste elektrisk ledende material som elektrolytten har tilgang til på cellens anodeside, er grafitt som er istand til å

motstå den beskrevde gassutviklingsprøve.

Et grafittmaterial med grafittfibre i tekstilstruktur utmerker seg ved å ha et stort porevolum, f.eks. omkring 85%, og tekstil-strukturen gir en særlig stor pore-overflate i forhold til porevolumet. Denne overflate består av rent karbon i grafitt-form til forskjell fra anodeoverflaten av kombinert karbon og syntetisk harpiks i de kjente blysaltbatterier som det er henvist til ovenfor. Dette bidrar til oppnåelse av en høy amperetime-kapasitet for et gitt volum og en gitt vekt av en batteri-celle. På tross av det store porevolum vil et sådant grafitt-material ha tilfredsstillende mekanisk styrke. Grafittmaterialer med grafittfibre i tekstil-struktur er tilgjengelig på markedet og anvendes f.eks. som armering for syntetiske harpikser. Som et eksempel på et egnet grafitt-material kan nevnes grafitt-fibre på bek-basis, som selges under handelsnavnet THORNEL av UNION CARBIDE CORPORATION. Det er tilgjengelig i forskjellige typer som hver for seg utmerker seg f.eks. med hensyn til fibrenes faststoff-densitet. Denne varierer mellom 1,7 og 2,1 g/cm³. Et material som markedsføres under THORNEL type P fabric grade VCB-45 har vært anvendt for fremstilling av batterier i henhold til oppfinnelsen med gode resultater. Dette material er blitt fremstilt av grafitiserte fibre på bek-basis og har en faststoff-densitet 2,0 g/cm³. Det kan være mulig å utvikle andre grafittmaterialer som er særlig tilpasset anvendelse som anodematerial, forutsatt at disse materialer er istand til å motstå den beskrevde gassutviklingsprøve. I henhold til undersøkelser som er utført, er denne betingelse oppfylt for de fleste tilgjengelige grafitt-materialer, og særlig for grafitt-fibre på bek-basis med faststoff-densitet omkring 1,8 g/cm³. Grafittfibre på bek-basis er beskrevet

på mange steder i litteraturen. Som et eksempel skal det henvises til US-Patentskrift nr. 3.976.729. Grafitt-materialets porevolum bør fortrinnsvis være omkring 40-70% av det totale elektrolyttvolum.

I den tidligere internasjonale ansøking PCT/DK79/00021 og australsk patentansøking nr. 54.470/80 er den samme generelle oppbygning av anoden omtalt, men de eneste grafitt-fibermaterialer som er angitt som egnet som anvendelse i de forskjellige anode-elementer er sådanne fibre som er blitt grafitisert ved en temperatur på minst 2500°C og de eneste spesifiserte materialer som er angitt er SIGRATEx-produktene fra Sigri Elektrographit GmbH, særlig SIGRATEx GDS 8-30, og disse produkter er alle fremstilt på basis av akryl-tekstiler. I henhold til foreliggende oppfinnelse er således omfanget av anvendbare grafittfiber-materialer blitt betraktelig utvidet og et almengyldig kriterium for valg av sådanne materialer er blitt fastlagt, og videre er nye og spesielle praktiske eksempler på egnede grafitt-materialer blitt angitt.

Anodelegemet kan hvis nødvendig bestå av fler enn ett lag av grafitt-material med grafitt-fibre i tekstilstruktur. Det ovenfor nevnte kommersielle produkt THORNEL type "P" fabric grade VCB-45 er f.eks. tilgjengelig i en sjikt-tykkelse på 0,7 mm, og ved anvendelse av dette material er det funnet passende og anvende mer enn ett lag, f.eks. fire lag av dette grafitt-material i et batteri i henhold til oppfinnelsen. Når to eller flere lag anvendes, kan disse hensiktsmessig syes sammen, fortrinnsvis ved hjelp av grafitt-garn og/eller polyetylen-eller polypropylen-garn. Derved oppnås

en meget intim elektrisk forbindelse mellom de forskjellige lag.

Som en ytterligere mulighet kan flere lag tråklès sammen før grafitiseringen, således at sygarnet grafitiseres sammen med lagene, eller ved spesielle vevemetoder kan det fremstilles et material som består av flere sammenvevede lag som derpå grafitiseres i sin helhet. Det vil også være mulig å anvende en stabelvevnað.

Når flere lag av grafitisert material anvendes, kan disse som en alternativ fremgangsmåte sammenføyes ved punktvis liming ved hjelp av et elektrisk ledende lim eller klebemiddel av samme art som angitt ovenfor. Dette er en enkel fremgangsmåte, og den vil føre til noe nedsatt batterikapasitet og noe øket kontaktmotstand mellom de forskjellige lag.

Eksempler på syntetiske harpikser som er istand til å motstå gassutviklingsprøven og er egnet for støpning av cellehylstret er polyetylen, polypropylen og polystyren, som iblandes korte grafittfibre før støpingen. Grafittfibrene er ovenfor betegnet som korte, men kan vanligvis også beskrives som "kortskårede", og en måte å fremstille sådanne grafittfibre på er å knuse et grafitisert fibermaterial, f.eks. av den art som anvendes i anodelegemet. Det er imidlertid fordelaktig at de partikler som fremstilles på denne måte fremdeles bør ha langstrakt fiberform, da dette bidrar til å øke cellehylstrets ledningsevne. Grafittinnholdet kan f.eks. være omkring 30%. For grafittfibrene kan også andelsproduktet THORNEL MAT VDM og VME anvendes.

For oppfinnelsens formål er det ikke av vesentlig betydning at det element som er betegnet som cellehylster i seg selv har tilstrekkelig mekanisk styrke

for konstruksjonsformål. Dets arbeidsfunksjon er å lukke cellen kjemisk på anodesiden og det vil være istand til å utføre denne funksjon selv om det skulle foreligge i form av en elektrolytt-ugjennomtrengelig film eller et belegg på en flate med større mekanisk styrke.

Eksempel på syntetiske harpikslim eller klebemiddel som er istand til å motstå gassutviklingsprøven samt er egnet for å forbinde det aktive anodelegemet med cellehylstret eller for sammenliming av flere lag av grafittmaterial for å danne anodelegeme er polyisobutylen-løsning og polystyren-løsning, som iblandes grafittfibre slik som nevnt ovenfor. Limingen kan finne sted over hele anodeflaten, men det er viktig at limet ikke i vesentlig grad trenger inn i det grafitiserte material, da porevolumet da vil bli ned-satt.

Med den alternative fremgangsmåte for sammenføyning av anodelegemet og cellehylstret ved at fibre i overflaten av det aktive anodelegeme innleires i den syntetiske harpiks i cellehylstret, kan den midlertidige mykning av overflaten av det syntetiske harpiks utføres ved å påføre et flyktig løsningsmiddel slik som kloroform, på overflaten av cellehylstret, således at det syntetiske harpiksmaterial i cellehylstret oppløses på overflaten, hvorefter anodelegemet trykkes mot cellehylstret, f.eks. ved vektbelastning, således at fibre i anodelegemets overflate kan trenge inn i den myknede harpiks. Når løsningsmidlet er dampet bort vil den syntetiske harpiks atter bli fast og derved stivt fastholde fibre i tekstilet.

materialet, samtidig som en ideell elektrisk forbindelse er opprettet mellom fibre i anodelegemet og grafittfibre i det syntetiske harpiksmaterial.

En alternativ fremgangsmåte som gir hovedsakelig samme resultat er å sveise anodelegemet til det grafittholdige syntetiske harpiksmaterial under anvendelse av varme som helt eller delvis smelter eller mykner overflaten av det syntetiske harpiksmaterial.

Anodelegemet kan fortrinnsvis være dekket mot elektrolytten av et væskegjennomtrengelig bærende diafragma eller en separator som består av et ikke-gassutviklende syntetisk harpiksmaterial fortrinnsvis i splittet fiberform. Et egnet material er det som selges under betegnelsen polypropylen-papir. Separatoren tjener til å bære anodematerialet og hindre enhver avspalting av grafittpartikler fra anodelegemet fra å trenge inn i elektrolytten. Diafragmaet kan være forbundet med anodelegemet ved fastsyng ved hjelp av et ikke-gassutviklende garn og den samme syng kan tjene til sammenføyning av flere lag i anodelegemet når sådanne anvendes. I det tilfellet må imidlertid sytråden ikke bestå av- eller inneholde grafitt.

Mellom katoden og det bærende diafragma, kan det hensiktsmessig anordnes isolerende, ikke-gassutviklende materialer. Derved oppnås en mekanisk sterk oppbygning av battericellen og en permanent dimensjonsstabilitet oppnås. Avstandsstykkene kan også være ført igjennom det aktive anodelegemet og festet til cellehylstret, eller de kan være rørformet og fastlimt til cellehylstret rundt hull i dette, således at de kan anvendes som passasje for festebolter.

I de kjente blysaltbatterier med elektroder av første orden er det vanlig å anordne elektrodene i vertikal stilling samt å sirkulere elektrolytten langs elektrodene ved hjelp av spesielle pumpeinnretninger. Disse øker imidlertid batteriets vekt, forbruker energi og nedsetter batteriets pålitelighet, fordi de er sårbare og kompliserte innretninger.

I motsetning til dette og i samsvar med en foretrukket utførelse av oppfinnelsen, er hver celle i batteriet permanent og hermetisk lukket og er i det minste under oppladningen anordnet med elektrodene i horisontal stilling og med anoden øverst. Et sådant arrangement er gjort mulig pga. all gassutvikling i battericellen er fullstendig unngått, og som er følge av den horisontale anordning av elektrodene kan den nødvendige bevegelse av elektrolytten finne sted ved diffusjon således at pumping ikke er nødvendig. Ved å plassere katoden på bunnen av cellen under oppladningen, unngås faren for dannelse av dentriter under ladningen samt den derav følgende fare for kortslutning.

Det material eller de materialer som anvendes i katoden, og hvorpå metallisk bly avsettes under ladning av batteriet, er ikke gjenstand for noen kritiske betingelser. forutsatt at vedkommende material er elektrisk ledende og ikke altfor tungt. I enforetrukket utførelse består katoden av en plan plate eller hette av samme material som anvendes i cellehylstret. I henhold til oppfinnelsen foreslås det å utstyre den side av katoden som vender mot elektrolytten med et tynt lag av påsprøytet grafitt, som derpå poleres lett. Dette gir katoden en jevn elektrisk ledende overflate, hvorpå det metalliske bly avsettes under ladningen som et finkornet nesten glatt belegg.

Herunder undertrykkes blyets tendens til å danne dentritter ytterligere i sådan grad at det blir mulig å bygge opp battericellene med smale katode-avstandsstykker, ned til en avstand på 1,2 mm mellom katoden og det bærende diafragma, hvilket ikke kunne oppnås uten påsprøytet grafitt, idet dette ville medføre fare for kortslutning. Når katode-avstanden gjøres mindre, nedsettes battericellenes indre motstand, således at cellene kan utlades ved høyere strømverdier. Et eksempel på en sprøytegrafitt som kan anvendes er det produkt som selges under varemerket GRAPHIT 33 av Kontakt Chemie.

De hermetisk lukkede celler kan fylles med elektrolytt ved innsprøyting gjennom et hull som derpå lukkes ved hjelp av en propp. Hvis nødvendig kan hver enkelt celle være utstyrt med et ekspansjonskammer eller en utvidbar vegg. I det tilfellet et antall celler er omgitt av en felles vegg, kan denne f.eks. være utført i form av en belg.

Når det gjelder et batteri med flere celler, kan disse hensiktsmessig være anordnet i form av en stabel av bi-polare elektroder, idet det grafitt-holdige cellehylster danner katode for den nærmest overliggende celle. En katode som nøyaktig tilsvare anodens cellehylster, men uten noe anodehylster festet til seg kan da danne bunnen av stabelen, og da denne liksom cellehylstret er elektrisk ledende, kan ytre ledere være direkte koblet til disse elementer. Forskjellige eksempler på forbindelse av ytre ledere til endeelementet for et batteri vil bli beskrevet i det følgende.

Et flercelle-batteri kan også bygges opp ved å stable cellene enkeltvis eller to og to ovenpå hverandre med ekspansjonsstykker mellom påfølgende enkeltceller eller cellepar. Dette kan oppnås ved å utstyre hver enkelt celle eller hvert cellepar med aksialt utragende kravepartier i inn-grep med hverandre. Den elektriske forbindelse fra celle til celle kan f.eks. oppnås ved hjelp av ledende belegg som rager ut over de innbyrdes inn-gripende plater av kravepartiene, eller ved hjelp av ettergivende elektriske ledere montert i ekspansjonsstykkene. Cellene kan være klemmt sammen ved hjelp av bolter som strekker seg gjennom de tidligere nevnte rørformede avstandsstykker mellom katoden og cellehylstret.

Anvendelse av blysilisiumfluorid (PbSiF_6) som elektrolytt er kjent i og for seg, men ikke i kombinasjon med den konstruktive celleutførelse som er beskrevet ovenfor. Som nevnt kan blymetansulfonat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) anvendes som et alternativ til blysilisiumfluorid, skjønt batterikapasiteten derved vil bli noe nedsatt. De beste resultater kan oppnås ved å anvende en blanding av blysilisiumfluorid og blymetansulfonat i vann. Ved å tilsette blymetansulfonat til blysilisiumfluorid kan det observeres en økning av elektrolyttens ledningsevne og en nedsettelse av dens densitet. Den fordel som oppnås ved anvendelse av blymetansulfonat opptrer allerede med en relativ liten tilsetning av dette material og øker med tilsetningsandelen opp til en viss grense. I henhold til utførte prøver oppnås optimale resultater ved å anvende en vandig løsning på omkring 1,8 molar med hensyn til blysilisiumfluorid og omkring 1,2 molar med hensyn på blymetansulfonat. Videre kan elektrolytten med fordel inneholde et overskudd,

f.eks. på 0,8 molar, av de tilsvarende syrer. I den tidligere internasjonale ansøking PCT/DK79/00021 og den australske patentansøking nr. 54470/80 er det bare angitt et lite syreoverskudd, slik som 0,15 molar, men det er nå funnet at enda bedre resultater kan oppnås ved å øke syreoverskuddet tilnærmet opp til den verdi som er angitt ovenfor, eller t.o.m. høyere.

Oppfinnelsen vil nå bli nærmere beskrevet under henvisning til noen utførelseseksempler som er vist på tegningene, hvorpå:

Fig. 1 viser skjematisk et snitt gjennom et en-celle batteri som representerer et første og et annet utførelseseksempel,

Fig. 2 viser et avbrutt lengdesnitt gjennom et batteri på 7 celler og som representerer et tredje utførelseseksempel,

Fig. 3 viser, sett fra siden, et batteri med 60 celler som utgjør et fjerde utførelseseksempel,

Fig. 4 viser, i større målestokk, et vertikalt delsnitt gjennom batteriet i fig. 3, og

Fig. 5 viser batteriet i fig. 3 sett ovenfra.

Eksempel I: En-celle batteri, fig. 1.

To elementer fremstilles ved støpning under varme og trykk av en blanding som består av en vektdel polyetylen og 2 vektdeler kortskårne, f.eks. knuste grafitt-fibre. De to elementer, som hver utgjør en sirkulær plate med

en tykkelse på 0,4 mm og en diameter på 50 mm samt med et utragende kraveparti, betegnet henhv. som anodehette 1 og katodehette 2. Anodehetten 1 er elektrolytisk forkobret , på utsiden i form av et tynt sjikt 3, mens et anodelegeme 4 bestående av grafittmaterial med grafitt-fibre i tekstilstruktur er limt til innsiden av anodehetten 1 over hele anleggsflaten ved hjelp av et elektrisk ledende lim 5 som består av polyisobutylen og kortskårne grafitt-fibre. Som grafittmaterial kan det tidligere kommersielle produkt THORNEL, type "p" fabric grade VCB-45 anvendes. Anodelegemet har en tykkelse på 2,8 mm og et porevolum på 85%. Katodehetten 2 er elektrolytisk forkobret på utsiden til dannelse av et sjikt 6. Et stykke væskegjennomtrengelig polypropulenpapir 8 er limt til en tynnvegget polyvinylklorid-ring 7, således at den forløper jevnt og i strukket tilstand over tverrsnittsområdet av ringen 7. Anodehetten 1 er innført i ringen 7 på den ene side av polypropylen-papiret 8, således at anodelegemet 4 bringes i kontakt med polypropylen-papiret 8, hvorefter hetten 1 settes til ringen 7 ved liming. På den annen side av polypropylen-papiret innføres katodehetten 2 i ringen 7 og festes ved liming i sådan stilling at en fri avstand fra polypropylen-papiret 8 til hetten 2 er 2 mm. Et hull bores i siden av ringen 7, elektrolytten sprøytes inn og hullet lukkes ved hjelp av en propp av silisium-gummi. Elektrolytten er en vandig løsning av 3 molar med hensyn på bly-silisium-fluorid og som i tillegg inneholder et overskudd, f.eks. 0,8 molar av den tilsvarende syre. Med en sådan celle er følgende prøveresultater oppnådd. Ved ladning med 0,5 A tar cellen opp 0,69 Ah. Ved utladning med 0,35 A avgir cellen 0,67 Ah i løpet av 115 minutter, mens klemme-spenningen i løpet av samme

tid faller fra 1,8 V til 1,4 v. Den midlere spenn-
ing under utladningen er 1,66 V og det spesifikke
energi-innhold er 48 Wh/kg.

Eksempel 2: En-celle batteri, fig. 1.

Oppbygningen av batteriet er den samme som i eksempel 1, men elektrolytten utgjøres i dette tilfellet av en vandig løsning på 1,8 molar med hensyn på blysilisiumfluorid og 1,2 molar med hensyn på blymetan-sulfonat. Videre foreligger det et overskudd av de tilsvarende syrer på 0,8 molar.

Følgende prøveresultater er oppnådd:

Ved oppladning med 0,5 A tar cellen opp 0,69 Ah. Ved utladning med 0,35 A avgir cellen 0,67 Ah i løpet av 115 minutter, mens samtidig klemmespenningen faller fra 1,8 V til 1,4 V. Den midlere spenning under utladning er 1,70 V og det spesifikke energiinnhold er 51 Wh/kg.

Eksempel 3: En-celle batteri, fig. 1.

Batteriets oppbygning er den samme som i eksempel 1, men elektrolytten utgjøres i dette tilfellet av en vandig løsning på 3,7 molar med hensyn på blysilisiumfluorid og uten innhold av blymetansulfonat. Videre foreligger det et overskudd på 0,4 molar av den tilsvarende syre.

Følgende prøveresultater er oppnådd:

Ved ladning med 0,5 A tar cellen opp 0,68 Ah. Ved utladning med 0,4 A avgir cellen 0,82 Ah i løpet av 123 minutter, mens samtidig klemmespenningen faller fra 1,85 til 1,4 V. Den midlere spenning under utladning er 1,75 V og det spesifikke energiinnhold er 55 Wh/kg.

Eksempel 4: Batteri med 7 celler, fig. 2.

6 identiske hetter 11 fremstilles ved støpning under varme og trykk av et material bestående av 15 vekt-deler poly-styren og 10 vekt-deler knuste grafitt-fibre. Disse hetter har en tykkelse på 0,5 mm og en diameter på 150 mm samt er utført med et utragende kraveparti. Videre fremstilles en topphette 12 og en bunnhette 13, hver med en tykkelse på 1 mm. For-tinnede stålplater, henhv. 14 og 15, med en tykkelse på 0,25 mm, samt påsveisede for-tinnede ståltrådnettinger, henhv. 16 og 17, presses henhv. inn i topphetten 12 og bunnheten 13. Et anodelegeme 19 med en tykkelse på 2,8 mm og bestående av et grafitt-material med grafitt-fibre i tekstil-struktur samt med et porevolum på 85% er festet til hver av hettene 11 og 12 ved et granseflatesjikt 18 frembragt ved hjelp av kloroform-damp. Hettene innføres i- og limes fast til et tynnvegget polyvinylklorid-rør 20 i følgende rekkefølge med begynnelse fra bunnen: 13, 11,, 11, 12. Umiddelbart under hvert anodelegeme 19 er det montert et stykke væskegjennomtrengelig polypropylen-papir 21 i en avstand på 2,5 mm fra nærmest nedenforliggende hette 13, 11....., 11 ved hjelp av 2,5 mm høye avstandsringer fordelt over tverrsnittsområdet.

Elektrolytt sprøytes inn gjennom hull som bores i veggen av røret 20, og disse hull lukkes så ved hjelp av propper av silisium-gummi. Elektrolytten er en vandig løsning på 1,8 molar med hensyn på bly-silisium-fluorid og 1,2 polar med hensyn på blymetansulfonat. Videre foreligger det et overskudd på f.eks. 0,8 molar av de tilsvarende syrer.

Følgende prøveresultater er blitt oppnådd:

Ved ladning med 4,5 A tar batteriet opp 6,2 Ah. Ved utladning med 3,5 A avgir det 3,9 Ah i løpet av 110 minutter, men samtidig klemmespenningen faller fra 12,6 V til 9,8 V. Midlere spenning under utladning er 12,0 V og det spesifikke energiinnhold er 52 Wh/kg.

Eksempel 5: Batteri med 60 celler, fig. 3, 4 og 5.

59 like hetter 41 fremstilles ved støpning under varme og trykk fra et material bestående av 11 vektdeler polystyren og 10 vektdeler knuste grafitt-fibre. Disse hetter har en tykkelse på 0,5 mm, er kvadratiske med en sidelengde på 55 mm samt er utført med utragende kraveparti. En topphette 42 er fremstilt fra samme polystyren/grafitt-fiber blanding og har en tykkelse på 1,5.

Et toppdeksel 43 av aluminium ble videre fremstilt ved sprøyttestøping i form av en kvadratisk plate, som på oversiden er utført med armeringsribber 53 samt en oppoverrettet kant 54. En sirkulær 52 av stål presses inn i et hull i toppdekslet 43 ved krympning. Pluggen 52 er for-tinnet på oversiden. Den tjener til forbindelse av en ytre tilførselleader ved hjelp av en magnet. Toppdekslet 43 av aluminium er for-tinnet på undersiden, og en fortinnet stål-netting 44 er festet til dekslet ved hjelp av tallrike punktloddinger. Toppdekslet av aluminium presses inn i topphetten 42 under påvirkning av varme.

En bunnhette 45 med en tykkelse på 1,5 mm er fremstilt av samme polystyren/grafitt-fiber-blanding. Et bunn-deksel 46 bestående av en stålplate, som er utstyrt med

en krave og en flens 56, passer inn i bunnheten. Flensen 56 strekker seg utover bunnhettens ytre kontur og er utstyrt med hull 47 for elektrisk ledende feste av batteriet. Stålplaten er for-
tinnnet på oversiden og en fortinnnet stålnetting er festet til platen ved hjelp av tallrike punkt-
loddinger. Bunndekslet 46 presses inn i bunnheten 45 under påvirkning av varme. Et anodelegeme 48 med en tykkelse på 3,5 mm og bestående av grafitt-material med grafitt-fibre i tekstil-struktur samt med et pore-
volum på 85% sveises til hver av de 59 hetter 41 ved hjelp av kloroform-damp. Hettene innføres i et kvadratisk polyvinylklorid-rør 49 og limt fast til dette i følgende rekkefølgende rekkefølge regnet fra bunnen: 45, 41,, 41, 42. Umiddelbart under hvert anode-
legeme 48 er det montert et stykke av væskegjennomtrengelig polypropylen-papir 50 i en avstand på 3,3 mm fra den nærmest underliggende 45, 41,41 ved hjelp av små avstandsringer (ikke vist) fordelt over tverrsnittsområdet og med en høyde på 3,3 mm.

Elektrolytten føres inn gjennom et hull utboret for hver celle i veggen av røret 49, hvoretter disse hull tettes ved hjelp av propper av silisium-gummi. Elektrolytten er en vandig løsning på 2 molar med hensyn på blysilisium-fluorid og en molar med hensyn på blymetan-sulfonat. Videre foreligger det et overskudd på f.eks. 0,8 molar av de tilsvarende syrer.

Uttrykket "syntetisk harpiks" slik det er brukt i foreliggende ansøknings beskrivelse og patentkrav bør forstås i sin mest omfattende betydning, nemlig hovedsakelig synonymt med "plastmaterialer" (på tysk "Kunststoffe").

PATENTKRAV

1. Elektrisk akkumulatorbatteri av blysalttype og med elektroder av første orden samt utstyrt med et aktivt anodelegeme som inneholder grafitt,

k a r a k t e r i s e r t v e d kombinasjon av følgende trekk:

a) det aktive anodelegeme (4, 19, 48) består av grafitt-fibre i tekstil-struktur,

b) det aktive anodelegeme (4, 19, 48) er forbundet med et elektrisk ledende cellehylster (1, 12, 41, 42) som er ugjennomtrengelig for elektrolytt og består av støpt syntetisk harpiks med innleirede, jevnt fordelte korte grafitt-fibre,

c) forbindelsen mellom det aktive anodelegeme (4, 19, 48) og cellehylstret (1, 11, 12, 41, 42) er opprettet enten ved liming med harpikslim (5) med iblandede, korte grafitt fibre, eller ved å bringe fibre i overflaten av det aktive anodelegemet til innleiring i det syntetiske harpiksmaterial i cellehylstret ved midlertidig mykning av harpiksmaterialets overflate ved hjelp av varme eller anvendelse av et flyktig løsningsmiddel,

d) batteriets elektrolytt består av blysilisiumfluorid (PbSiF_6) med eller uten tilsats av blymetansulfonat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) oppløst i vann,

e) de grafitt-fibre som er omtalt under a), b) og c) og de syntetiske harpiksmaterialer med innleirede korte grafitt-fibre er av sådan art at de er istand til å motstå en gassutviklingsprøve som består i at et prøvestykke av vedkommende materialer og en blystrimmel nedsenkes i en syrlig vannløsning av blysilisiumfluorid og tilsluttes en elektrisk strømkilde, idet prøvestykket forbindes med strømkildens positive pol og blystrimmelen med dens nega-

tive pol inntil prøvestykket er belagt med et tynt overflatesjikt, hvorpå det således behandlede prøvestykke føres inn i et reagensrør av polystyren fylt med samme væske som angitt ovenfor og reagensrøret lukkes hermetisk samt lagres i omvendt stilling, idet det overvåkes at det ikke forekommer spor av gassutvikling i røret innenfor en observasjonsperiode på opptil fire uker.

2. Elektriske akkumulatorbatterier av blysalttype som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at grafitt-fibrene har en faststoff-densitet høyere enn $1,8 \text{ g/cm}^3$.

3. Elektrisk akkumulatorbatteri av blysalttype som angitt i krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at grafitt-fibrene er av en type som er fremstilt på bek-basis.

4. Elektrisk akkumulatorbatteri av blysalttype som angitt i krav 1 - 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at hver celle i batteriet er permanent hermetisk lukket og i det minste under oppladning er anordnet med elektrodene i horisontal stilling samt med anoden øverst.

5. Elektrisk akkumulatorbatteri av blysalttype som angitt i krav 1 - 4,

k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolytten er en vandig løsning på omkring 1,8 molar med hensyn på PbSiF_6 og omkring 1,2 molar med hensyn på $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2)$.

6. Elektrisk akkumulatorbatteri av blysalttype som angitt i krav 5,

k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolytten inneholder et overskudd, f.eks. på 0,8 molar, av de tilsvarende syrer.

7. Elektrisk akkumulatorbatteri av blysalttype som angitt i krav 1 - 6, karakterisert ved at katoden består av samme material som cellehylstret.

8. Elektrisk akkumulatorbatteri av blysalttype som angitt i krav 7, karakterisert ved at den siden av katoden som vender mot elektrolytten er forsynt med et tynt grafitt-lag som er påsprøytet og derpå lett polert.

151644

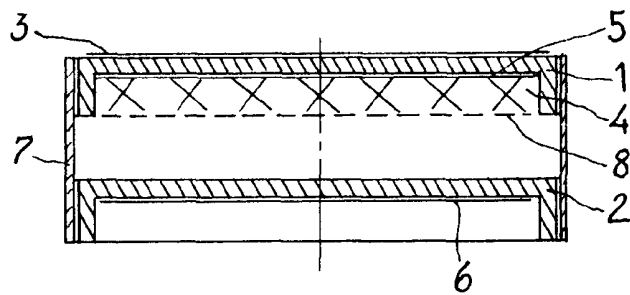


FIG. 1

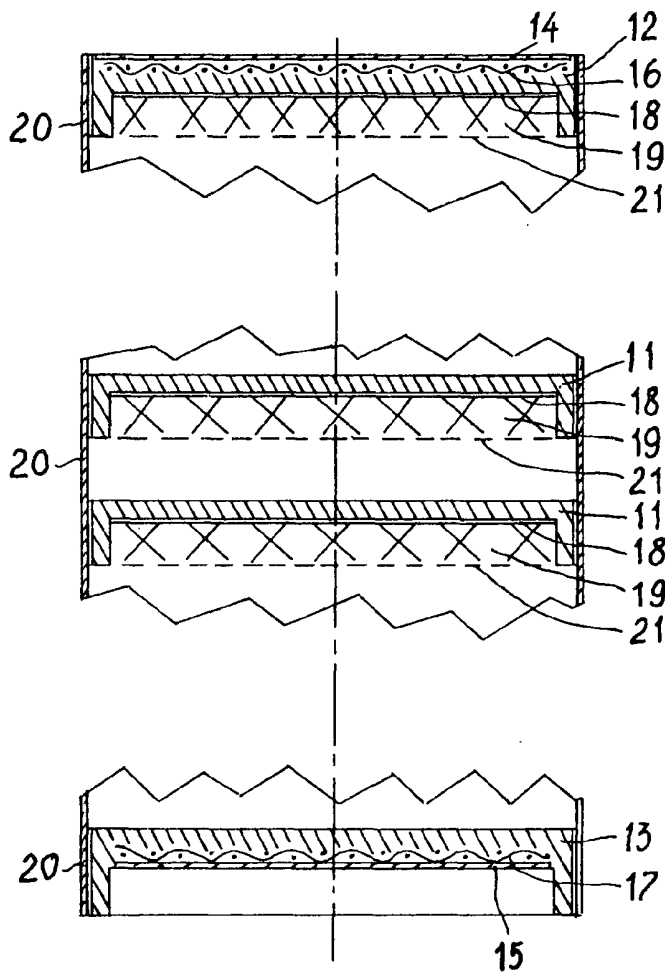


FIG. 2

151644

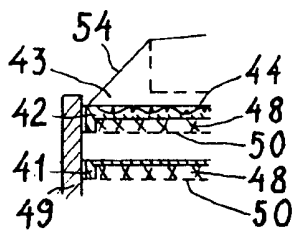


FIG. 4

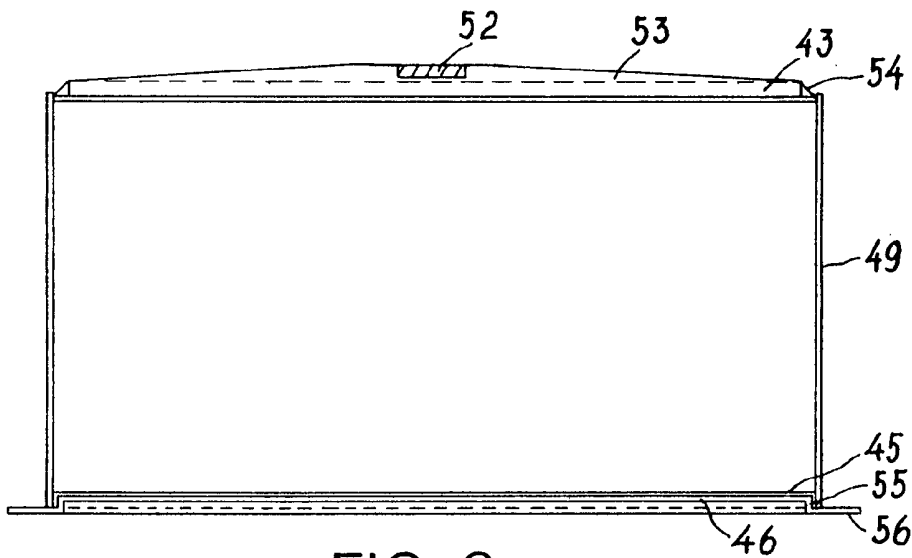


FIG. 3

151644

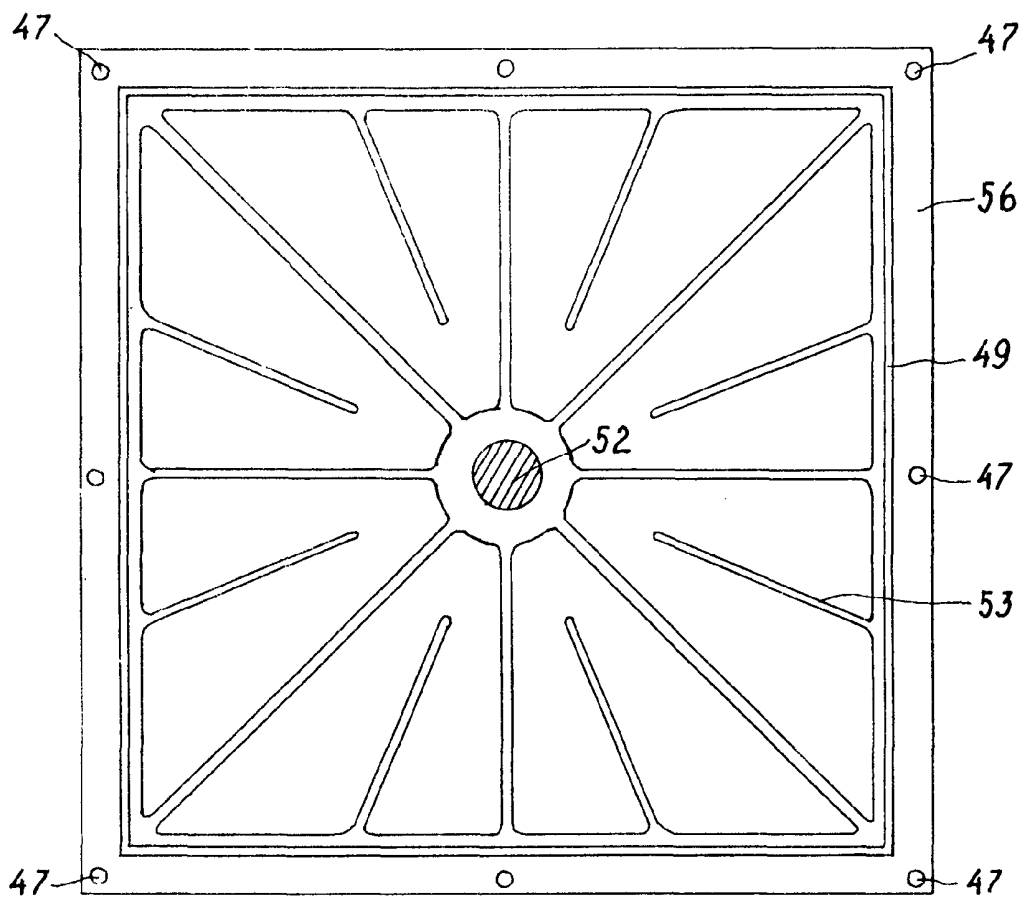


FIG. 5