



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.III.1964 (P 103 938)

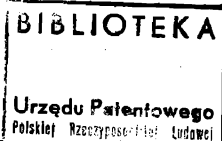
Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.II.1963

Kl 21b, 10/01

MKP H 01 m 21/00

UKD



Twórca wynalazku: Jerzy Wojcieszek

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych w Tarnowie, Tarnów
(Polska)

Sposób wytwarzania płytkowych ogni i baterii pracujących w szerokim zakresie temperatur

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania płytkowych ogni i baterii pracujących w szerokim zakresie temperatur od -40 do 40°C .

W znanych sposobach wytwarzania ogni płytkowych, przypominających konstrukcyjnie stos Volty, podstawowym składnikiem elektrolitów jest roztwór salmiaku. Elektrolit taki zamarza w temperaturze -23°C , na skutek czego następuje zanik zdolności oddawania energii elektrycznej, a ponadto rozsadzanie aglomeratów dodatnich w sposób wykluczający możliwość całkowitego odzyskania pierwotnej pojemności elektrycznej po doprowadzeniu baterii lub ogniwa do normalnej temperatury np. do $+20^{\circ}\text{C}$.

Znane są również eksperymenty nad zastąpieniem elektrolitu salmiakowego dość silnie stężonymi roztworami innych soli, które wprowadzicie nie zamarzają w temperaturach nawet -40°C , ale z kolei charakteryzują się bardzo znacznym oporem elektrycznym w niskich temperaturach. Do uzyskiwania takich elektrolitów stosowane były: chlorek wapnia, chlorek cynku, chlorek litu, chlorowodorek czterometyloaminy i inne.

Roztwory te w licznych przypadkach łączono ze sobą, spodziewając się uzyskania lepszych rezultatów, próbowano dla poprawy przewodnictwa dodawać stały salmiak tworząc zawiesiny, a w celu przeciwdziałania krystalizacji i zamarzaniu wprowadzano nawet substancje pochodzenia czysto organicznego, np. glicerynę.

2

Znane dotychczas sposoby nie przyniosły rozwiązań, które mogłyby znaleźć szersze zastosowania w skali produkcyjnej. Przyczyny tych niezadowolających rezultatów — jak stwierdzono — tkwiły przede wszystkim w nieodpowiednio dobieranych stosunkach ilościowych i jakościowych komponentów do wytwarzania elektrolitów nie zamarzających.

Okazywało się również, że w przypadku ogni i baterii płytkowych ze względu na brak „wolnych” przestrzeni ilość wprowadzonych, stężonych elektrolitów jest niewystarczająca dla zapewnienia normalnej pracy elementom składowym — elektronotwórczym — szczególnie w temperaturach minusowych, przy których następuje zawsze częściowa krystalizacja i podwyższenie lepkości, a tym samym poważne zwiększenie oporności elektrycznej i zakłócenia w podstawowych reakcjach elektrochemicznych.

Dodatknie aglomeraty wytwarzanych ogni płytkowych zawierają zwykle braunsztyny, sadzę, grafit i stały salmiak. Braunsztyń jest depolaryzatorem, grafit zapewnia przewodnictwo elektronowe, a sadza występuje w roli absorbenta elektrolitu płynnego, którym nawilża się suchą mieszkankę depolaryzacyjną przed wytłoczeniem aglomeratów. Zawarty tu salmiak, jako elektrolit w stanie stałym, wpływa na podwyższenie pojemności elektrycznej ogni w warunkach normalnych ale

przyspiesza krystalizację elektrolitów płynnych w obniżonych temperaturach.

Również stosowane w znanych sposobach diafragmy z grubego papieru pakowego powodują zwiększenie oporu wewnętrznego i sprzyjają krystalizacji, przede wszystkim w temperaturach minusowych. Ponadto, przy sporządzeniu ogniwi i baterii płytkowych znanymi sposobami, wprowadza się dwa roztwory o różnych składach, odrębnych dla nawilżania mieszanki depolaryzacyjnej, — tzw. elektrolit wewnętrzny, — i do przygotowania elektrolitu międzyelektrodowego, — tzw. elektrolit zewnętrzny.

Elektrolit wewnętrzny jest stężonym roztworem chlorku cynku i salmiaku z przewagą pierwszego składnika, natomiast elektrolit zewnętrzny zawiera przede wszystkim salmiak. W wytwarzanych bateriach i ogniwach płytkowych, w temperaturach podwyższonych do około $+30^{\circ}\text{C}$, pomiędzy poszczególnymi składnikami zachodzą reakcje czysto chemiczne, które przy otwartych obwodach zewnętrznych powodują samorozładowanie podczas magazynowania. Wszystkie te czynniki stanowią przyczynę, dla której baterie i ogniwa typu płytkowego, wytwarzane według znanych sposobów, wykazują optymalną wydajność w zakresie temperatur od $+15^{\circ}\text{C}$ do $+25^{\circ}\text{C}$, w związku z czym użyteczność ich jest w znacznym stopniu ograniczona.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu trójskładnikowego, jednorodnego roztworu soli nieorganicznych jako elektrolitu, zwiększeniu ilości tego elektrolitu w ogniwach, wyeliminowaniu stałego salmiaku i grafitu ze składu mieszanek depolaryzacyjnych, użyciu jako diafragm gazy i cienkiego papieru drzewnego, oraz na sposobie nanoszenia elektrolitu do przestrzeni międzyelektrodowych.

W ogniwach i bateriach konstruowanych sposobem według wynalazku zastosowano więc trójskładnikowy, jednorodny roztwór soli wapniowych, cynkowych i amonowych, jako elektrolit jednocześnie zewnętrzny i wewnętrzny, w takim zestawie ilościowym, który gwarantuje niezamarzanie i dobre przewodnictwo elektryczne w niskich temperaturach. Elektrolit ten o składzie: 23,5 — 25% CaCl_2 , 12,8 — 15% ZnCl_2 , 5,0 — 9,1% NH_4Cl , 54,0 — 55% H_2O , zapewnia dobrą pracę i magazynowanie baterii oraz ogniwi płytkowych zarówno w temperaturze -40°C jak i przy $+40^{\circ}\text{C}$, przy czym nie wprowadza się do ogniwi żadnych soli w stanie stałym ani też w postaci zawiesin. Zwiększono 2 — 2,5-krotnie objętości wprowadzanego do ogniwi elektrolitu płynnego w stosunku do objętości stosowanych według znanych sposobów.

Dotychczas w produkowanych ogniwach i bateriach typu płytkowego przypada na 1 kg suchej, czteroskładnikowej mieszanki depolaryzacyjnej 160—200 ml elektrolitów płynnych, natomiast w sposobie według wynalazku stosuje się ilość elektrolitu zwiększoną do 400 — 500 ml. Wyeliminowano grafit oraz stały salmiak i zastosowano w mieszanekach depolaryzacyjnych, suchy, obok aktywnego braunsztynu wyłącznie sadzę porowatą, wodochłonną, jako element absorbujący fazę płynną, spełniający jednocześnie rolę przewodnika pierwszej klasy i zabezpieczający w połączeniu z elektrolitem trójskładnikowym równoważną pra-

cę ogniwi i baterii, w porównaniu z dotychczas produkowanymi, w przeciętnych warunkach temperaturowych. Sadza, jak wykazały doświadczenia, może w pełni zastąpić grafit, natomiast zwiększona ilość jednorodnego, trójskładnikowego elektrolitu — stały salmiak, który wpływa przyspieszająco na krystalizację soli z wprowadzonych roztworów.

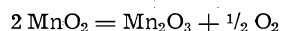
W celu zapobieżenia krystalizacji elektrolitów oraz dla zmniejszenia oporów wewnętrznych, szczególnie w niskich temperaturach, użyto diafragm sporządzonych z gazy i cienkiego papieru drzewnego bez apretury w przestrzeniach międzyelektrodowych. Stosowane obecnie kilkuwarstwowe przekładki z papieru pakowego nie spełniają odpowiednio swego zadania i hamują w sposób wyraźny swobodną wymianę jonów.

Elektrolit do przestrzeni międzyelektrodowych nanosi się inną metodą, według której powierzchnię blachy pokrywa się warstwą jednorodnego elektrolitu zagęszczonego mąką pszenną, następnie nakłada grubowłóknistą gazę i wypełnia oczka gazy nową warstwą tego elektrolitu tak, by jego grubość na powierzchni blachy wynosiła co najmniej 1 mm, po tym nakrywa całość cienkim, nawilżonym i omączonym od strony elektrolitu papierem drzewnym, a w końcu przesusza w podczerwieni i wycina elektrody łącznie z naniesionym oraz zeskalonym w oczkach gazy elektrolitem.

Sposób ten nie znajduje dotychczas odpowiednika w literaturze fachowej. Sposób według wynalazku, oparty na reakcjach elektrochemicznych zachodzących zarówno w temperaturach niskich jak i wysokich, przy pożądanej kierunkowości, pozwala na wytworzenie ogniwi i baterii płytkowych pracujących w zakresie temperatur od -40°C do $+40^{\circ}\text{C}$.

Baterie płytkowe zbudowane sposobem według wynalazku odznaczają się w porównaniu z dotychczas produkowanymi następującymi zaletami: w temperaturze otoczenia w granicach $+15^{\circ}\text{C}$ do $+25^{\circ}\text{C}$ pojemność elektryczna przyjęta relatywnie jako 100 jest w obydwu przypadkach równa; w temperaturze otoczenia -40°C pojemność elektryczna baterii i ogniwi wytwarzanych sposobem według wynalazku kształtuje się na poziomie 40, podczas gdy w bateriach według znanych sposobów następuje całkowity zanik pracy na skutek zamarznięcia elektrolitów i rozsadzenia aglomeratów na ogół już w temperaturze około -23°C ; w temperaturze otoczenia $+40^{\circ}\text{C}$ baterie wykonane sposobem według wynalazku charakteryzują się pojemnością elektryczną relatywnie 150, podczas gdy w bateriach wytwarzanych znanymi sposobami następuje samorozładowanie podczas magazynowania.

Odnosnie podstawowego składnika depolaryzującego — braunsztynu — należy zaznaczyć, że o jego wyborze nie decyduje wyłącznie zawartość MnO_2 , lecz przede wszystkim jego zachowanie w środowisku stosowanego elektrolitu oraz zdolność do elektrochemicznej redukcji według uproszczonego równania:



Te własności z kolei uzależnione są bezpośrednio od struktury krystalograficznej, uwodnienia,

oraz powierzchniowych jonów obcych uaktywniających podaną reakcją. Pod nazwą aktywny braunsztyn, z przeznaczeniem do produkcji ogniów i baterii typu płytkowego, może występować substancja naturalna lub wytworzona sztucznie nawet z zawartością zaledwie 60% MnO_2 , ale posiadająca przy odpowiednim rozdrobnieniu wartość i cechy dobrego depolaryzatora.

Również ilościowy stosunek MnO_2 do węgla w ogniwie suchym — podawany dość często ogólnikowo w literaturze fachowej — nie jest absolutnie wskaźnikiem lepszej względnie gorszej pracy ogniwa, ponieważ w tym przypadku decydują niemal wyłącznie własności fizyko-chemiczne tychże składników.

Ponadto składniki elektrolitu powinny charakteryzować się czystością przynajmniej techniczną. Montaż ogniów i baterii płytkowych, pracujących w szerokim zakresie temperatur, przebiega w sposób znany przy uwzględnieniu nowych założeń konstrukcyjnych i elektrochemicznych.

Przykład. Aktywny braunsztyn, rozdrobniony poniżej $\varnothing = 0,1$ mm oraz wysoko-chłonną sadzę w ilościach: 70 — 80 kg aktywnego braunsztynu i 20 — 30 kg sadzy, miesza się w mieszalniku najpierw na sucho a następnie, po zadaniu roztworem o składzie np.: 25% CaCl_2 , 15% ZnCl_2 , 5% NH_4Cl , 55% H_2O , w ilości 40 — 50 l, na mokro, aż do otrzymania mieszaniny depolaryzacyjnej o jednolitym składzie. Z tej mieszaniny wytłacza się przy nadciśnieniu około 25 — 30 kg/cm² aglomeraty dodatnie z uwypukleniem stykowym 1.

Aglomeraty te winny być przekazywane bezpośrednio do montażu, lub przechowywane w pomieszczeniach zamkniętych o wilgotności względnej około 92 — 96%. Elektrody ujemne sporządza się nanosząc na blachy cynkowe, — pokryte na odwrotnej stronie lakierem elektroprowadzącym i biernym chemicznie, — cienką warstwę elektrolitu podanego wyżej i zagęszczonego mąką pszenną w temperaturze około +80°C w ilości około 100 g/l. Następnie nakłada się uszytwnioną gazę o grubości włókien 0,3 — 0,5 mm, zapelnia dokładnie oczka gazy przez ponowne roztarcie elektrolitu w ten sposób, aby warstwa elektrolitu i gazy na powierzchni blachy miała łączną grubość minimum 1,0 mm.

W końcu nakrywa się cienkim papierem drzewnym nawilżonym w elektrolicie i omoczonym silnie po stronie bezpośredniego styku z warstwą elektrolitu na blasze cynkowej. Naniesiony na blachy cynkowe i pokryty papierem elektrolit poddaje się przesuszeniu w podczerwieni, a następnie wycina elektrody ujemne odpowiedniego kształtu 6, 7 i 8.

Elektrody te winny być użyte do budowy ogniów bezpośrednio po wycięciu. Następnie wycina się ramki z cienkiego papieru drzewnego bez apertury, o grubości 0,05 — 0,1 mm i o wymiarach zewnętrznych powiększonych w odniesieniu do wymiarów płaskich elektrody ujemnej 4 o około 8 — 12 milimetrów. Otwór wewnętrzny ramki powinien odpowiadać wymiarami powierzchni uwypuklenia stykowego znajdującego się na wytłoczonym aglomeracie dodatnim. Z węży igelitowego o dobranej grubości i średnicy wycina się określonej szerokości pierścienie 3.

Montaż ogniwa polega na układaniu w odpowiednio uformowanej kształtce z materiału nie przewodzącego kolejno: aglomerat dodatni uwypukleniem stykowym 1 i 2 ku dołowi, ramkę z papieru 4, nawilżoną silnie w wodnym elektrolicie stosowanym do nasycenia dwuskładnikowej; suchej mieszanki depolaryzacyjnej, następnie nakłada dokładnie na papier, przykrywający warstwę elektrolitu podsuchzonego na elektrodzie ujemnej 5, warstwę świeżego elektrolitu zagęszczonego mąką pszenną, a samą elektrodę ujemną 6, 7 i 8 umieszcza na poprzednich elementach elektrolitem w kierunku aglomeratu dodatniego, w końcu pierścieniem igelitowym 3, nagrzanym do temperatury 90 — 110°C obciąża się ułożone elementy tak, by nawilżona ramka papierowa zawinęła się wokół obrzeży aglomeratu dodatniego, a pierścień igelitowy zachodził — po ochłodzeniu równomiernie na brzegi aglomeratu od strony uwypuklenia stykowego, oraz na warstwę lakieru elektroprowadzącego pokrywającego elektrodę ujemną.

Pierścień igelitowy nie może jednak nawet częściowo zakrywać uwypuklenia stykowego 1 na aglomeracie dodatnim, a wolna, nie zakryta przestrzeń lakieru elektroprowadzącego 8 po zewnętrznej stronie elektrody ujemnej powinna być o około 10% większa od powierzchni uwypuklenia stykowego.

Zbudowane w ten sposób ogniwa układa się szeregowo w bloki w ilości zależnej od napięć wymaganych warunkami technologicznymi, zanurza w roztopionej kompozycji izolacyjnej o składzie np. asfalt + olej, parafina + oponal itp., a po wyjęciu i ochłodzeniu montuje się baterie płytkowe z kilku lub nawet kilkunastu bloków i umieszcza w opakowaniach zewnętrznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania płytkowych ogniów i baterii pracujących w szerokim zakresie temperatur, ~~znamienny tym, że jako elektrolit do dwuskładnikowych suchych mieszanek depolaryzacyjnych~~ oraz do przestrzeni międzyelektrodowych stosuje się ten sam jednorodny, wodny roztwór, zawierający: 23,5 — 25% chlorku wapnia, 12,8 — 15% chlorku cynku i 5,0 — 9,1% chlorku amonu, przy czym do suchych mieszanek depolaryzacyjnych dawkuje się wodny roztwór tego elektrolitu w ilościach 40 — 50 l na 100 kg mieszanki bezpośrednio przed wytłaczaniem aglomeratów dodatnich, natomiast po zagęszczeniu mąką pszenną w temperaturze 80 — 90°C w stosunku ilościowym 100 g mąki na 1 l elektrolitu, wprowadza się do przestrzeni międzyelektrodowych używając jako mechanicznego nośnika gazy grubowłóknistej.

2. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny tym, że do mieszanek depolaryzacyjnych stosuje się wyłączenie rozdrobniony do $\varnothing_{\text{max}} = 0,1$ mm, aktywny braunsztyn, zdolny w wysokim stopniu do elektrochemicznej redukcji w środowisku elektrolitu zgodnie z uproszczonym równaniem:~~ $2\text{MnO}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, przy czym zawartość MnO_2 wynosi minimum 60%, a ilość jego w mieszaninie waha się najkorzystniej w granicach

70 — 80 kg, oraz wysokochłonną zwilżalną sadzą w ilościach 20 — 30 kg.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, **znamienny tym**, że przy wprowadzaniu elektrolitu do przestrzeni międzyelektrodowych nanosi się na metaliczną powierzchnię blachy cynkowej, pokrytej na odwrotnej stronie lakierem elektroprowadzącym, chemicznie biernym, warstewkę zagęszczonego mąką pszenną elektrolitu, następnie nakłada usztywnioną gazę o grubości włókien 0,3 — 0,5 milimetrów, wypełnia dokładnie oczka gazy nową warstwą tego elektrolitu tak, by jego grubość na powierzchni blachy wynosiła minimum 1,0 mm, potem nakrywa cienkim papierem drzewnym nawilżonym w wodnym elektrolicie i omączonym od strony elektrolitu zagęszczone-

go pozostającego na blasze, a w końcu przesusza w podczerwieni i wycina elektrody ujemne razem z naniesionym oraz zestalonym w oczkach gazy elektrolitem.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że przy budowie pojedynczych ogniw na wytłoczony aglomerat dodatni, odwrócony uwypukleniem stykowym ku dołowi, nakłada się, w celu zapobieżenia przed rozkruszeniem i zwarciem w ogniwie, ramkę z papieru drzewnego nawilżoną elektrolitem wodnym, a następnie elektrodę ujemną pokrytą świeżą warstwą elektrolitu zagęszczonego od strony gazy i papieru, dla zapewnienia ścisłego powiązania elementów elektronotwórczych w ogniwie i zmniejszeniu oporu wewnętrznego ogniwa.

