

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57073

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 21 b, 12/02

Zgłoszono: 03.I.1966 (P 112 321)

Pierwszeństwo: _____

MKP H 01 m

23/04

Opublikowano: 25.III.1969

UKD

Twórca wynalazku: dr Jerzy Wojcieszek

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

Sposób wytwarzania płytkowych ogniw i baterii oświetleniowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania płytkowych ogniw i baterii oświetleniowych poprzez zmiany receptur i przygotowania elektrolitów międzyelektrodowych oraz mieszanek depolaryzacyjnych jak również przez zmianę dotychczasowego procesu technologicznego.

Znane i powszechnie produkowane ogniwa i baterie z depolaryzatorem braunsztynowym typu płytkowego znajdują zastosowanie przede wszystkim jako wysokonapięciowe źródła zasilania obwodów elektronowych, które wymagają prądów rzędu maksimum 10—20 miliamperów. Ze względu na wysoką oporność wewnętrzną nie można pobierać z nich prądów o natężeniach np. 150—300 miliamperów, które z kolei są konieczne w przypadku stosowania tych ogniw i baterii jako elementów energetycznych dla celów oświetleniowych przy jednocześnie niskich napięciach rzędu 3—4,5 V. Dalszą wadą tych baterii, to brak zabezpieczeń przed wysychaniem w zestawach po 2 lub 3 ogniwa, oraz brak konstrukcyjnych, dobrych rozwiązań zapewniających odpowiedni kontakt w połączeniach szeregowych dla uzyskania napięć 3—4,5 V i prądów 150—300 mA.

Według danych literaturowych — dotychczasowe znane próby stosowania braunsztynowych ogniw płytkowych do celów oświetleniowych ograniczały się do konstruowania pojedynczych ogniw w obudowie metalowej, które umieszczano w latarkach elektrycznych po dwa względnie trzy ogniwa w

2

połączeniu szeregowym. Poza bardzo drogą konstrukcją i niską pojemnością elektryczną, wynoszącą średnio 0,1—0,15 Ah, ogniwa te szybko wysychały i nie przedstawiały po krótkim stosunkowo czasie użytkowania czy magazynowania żadnej wartości praktycznej. Z tych powodów nie przyjęły się one w masowym użyciu.

Celem wynalazku jest wytwarzanie poprzez zmianę dotychczasowej technologii pełnowartościowych, płytkowych baterii oświetleniowych, gwarantujących efektywną pracę w granicach 0,75—0,9 Ah przy poborze prądów o natężeniach 150—300 miliamperów, a więc zwiększoną od 150% do 250% w stosunku nawet do baterii typu kubkowego o tych samych wymiarach objętościowych, oraz dobre magazynowanie bez strat wynikających z wysychania czy samorozładowania.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania polegający na tym, że zmniejsza się w mieszkankach depolaryzacyjnych ilości braunsztynu o 15—25%, a zwiększa się jednocześnie ilości zawartości salmiaku oraz grafitu i sadzy, następnie mieszanki te uplastycznia się i wytłacza z nich aglomeraty dodatnie o zwiększonych powierzchniowo i wyso-
kościowo uwypukleniach stykowych, a do przestrzeni międzyelektrodowych ogniw wprowadza się przy użyciu gazu jako nośnika elektrolit samoczynnie żelatynizujący i ochrania się aglomeraty dodatnie przed rozkruszeniem w ogniwach cienkimi przekładkami z papieru drzewnego, oraz że

po złożeniu elementów czynnych w ogniwie i obciągnięciu ich np. pierścieniem igielitowym, według znanych technologii, skleja się obrzeża tego pierścienia lakierem bitumicznym z elektrodą ujemną, podobnie jak i obrzeża osłony plastikowej obejmującej pełne baterie 3- lub 4,5 V z zewnętrznymi elektrodami: dodatnią i ujemną, które to elektrody stanowią jednocześnie bieguny wyjściowe baterii.

Przedmiotem wynalazku jest ogniwo płytkowe uwidocznione w przykładach wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia przekrój poprzeczny i widok z góry tego ogniwa płytkowego, fig. 2 widok aksonometryczny i przekrój baterii płytkowej o napięciu 4,5 V, a fig. 3 widok aksonometryczny oraz przekrój poprzeczny baterii płytkowej o napięciu 3 V.

Cechami oryginalnymi nowej technologii — zgodnie z kolejnością poszczególnych operacji wytwarzania ogniw i baterii oświetleniowych typu płytkowego — są najpierw zmiany dokonywane w składzie ilościowym mieszanek depolaryzacyjnych, w których obniża się zawartości braunsztynu do 45—52%, zwiększając jednocześnie ilości soli dobrze przewodzących jonowo, przede wszystkim salmiaku do 12—15%, oraz węgla o przewodnictwie elektronowym — sadzy i grafitu nawet do 19%. Zmienia się również sposób przygotowania tych mieszanek, wprowadzając ich uplastycznianie przed wytłaczaniem aglomeratów dodatnich z prostokątnym uwypukleniem stykowym, podwyższonym o ca 0,5—1,0 mm w stosunku do obecnie produkowanych i zajmującym do 70% powierzchni aglomeratu 1 i 2, fig. 1. Wykonany według wynalazku dodatni aglomerat gwarantuje dużą pojemność elektryczną, prawidłowy przebieg reakcji elektrochemicznych i niski opór na styku ogniw w połączeniu szeregowym.

Z kolei do przestrzeni międzyelektrodowej ogniwa — pomiędzy elektrodą ujemną 6, a aglomerat dodatni 1 i 2, fig. 1, wprowadza się elektrolit o recepturze np. 10—15% NH_4Cl , 4—8% ZnCl_2 , 10—15% CaCl_2 , 0,1—0,2% HgCl_2 , 10—20% mąki pszennej i 50—55% H_2O . Elektrolit ten samorzutnie zestala się w temperaturach otoczenia, np. w 15—25°C, bez jakiegokolwiek podgrzewania i odparowywania zawartej w nim wody, koniecznej dla efektywnej pracy — w przeciwieństwie do obecnej produkcji ogniw płytkowych. Elektrolit ten przygotowuje się i przechowuje w temperaturach bliskich lub nawet nieco poniżej 0°C.

Jako mechanicznego nośnika elektrolitu używa się usztywnionej, grubowłóknistej gazy 5, fig. 1, skutecznie zabezpieczającej samorzutnie zestalony w jej oczkach elektrolit przed wylewem czy wyciskaniem podczas montażu ogniwa czy baterii, oraz jego ilość konieczną dla efektywnej wymiany elektronotwórczej. Gaza gwarantuje również swobodną dyfuzję roztworów czynnych w trakcie poboru wysokich prądów oraz nie przyczynia się do krystalizacji elektrolitu podczas magazynowania baterii.

Dla zabezpieczenia aglomeratu dodatniego przed rozkruszeniem i mechanicznym zwarcie w ogniwie stosuje się cienką, o grubości max. 0,05—0,1 mm

przekładkę 4 z papieru drzewnego bez apretury, fig. 1. Warstwa zestalonego w gazie elektrolitu o grubości min. 1 mm, oraz wspomniana przekładka z papieru drzewnego, zapobiegają skutecznie mechanicznemu przenikaniu pojedynczych ziaren aglomeratu dodatniego w kierunku elektrody ujemnej a jednocześnie stanowią niskooporowy i wysoce sprzyjający wymianie jonowej ośrodek w ogniwie.

Ogniwa płytkowe zabezpiecza się dodatkowo przed ewentualnym zwarcie międzyogniowym w ten sposób, że na obrzeże 3 pierścienia igelitowego przylegającego do elektrody cynkowej 6 i 7 nanosi się warstewkę lakieru bitumicznego 8, fig. 1, np. 50% asfaltu + 50% benzenu. Dzięki wytworzonej przestrzeni kapilarnej, pomiędzy masą elektroprowadzącą 7, a pierścieniem igelitowym 3, fig. 1, lakier przemieszcza się szybko pod ten pierścień, rozpuszcza częściowo powierzchnię masy i wiąże ściśle elektrodę ujemną z pierścieniem.

Z ogniw wykonanych sposobem według wynalazku składa się baterie 3 — lub 4,5 V, przedstawione na rysunku fig. 2 i 3, obejmuje odpowiednio przygotowaną osłonę plastikową 1, i zapobiega ich wysychaniu przez nałożenie na obrzeża osłony, tak od strony elektrody dodatniej, jak i ujemnej, warstewek lakieru bitumicznego 4. Sposób ten, zupełnie prosty w wykonawstwie, skutecznie chroni baterie przed utratą koniecznej do wydajnej pracy wilgotności.

Baterie zbudowane według wynalazku, fig. 2 i 3, nie mają żadnych opakowań zewnętrznych, ponieważ osłona plastikowa 1, utrzymująca ogniwa w bezpośrednim styku, jest jednocześnie dobrą zaporą przed samorzutnym odparowywaniem wody z ogniw, jak również estetyczną, izolacyjną obudową zewnętrzną baterii. Ten sposób wykańczania konstrukcyjnego baterii oświetleniowych typu płytkowego jest również nowy i zastępuje z powodzeniem stosowane zanurzanie w roztopionej parafinie lub innej kompozycji izolacyjnej, oraz zewnętrzne opakowania papierowe.

Bieguny zewnętrzne baterii stanowią nie zakryte osłoną plastikową powierzchnie elektrody dodatniej i ujemnej, fig. 2 i 3 — (+) i (—), przez co eliminuje się wszelkie operacje lutowania, związane z tym szkodliwe, miejscowe przegrzewania elektrod, zaoszczędza duże ilości metali kolorowych, a ponadto nie dopuszcza się do powstawania przypadkowych zwarc kontaktów wyprowadzanych na zewnątrz baterii.

Szczegółowy opis montażu ogniw i baterii oświetleniowych typu płytkowego podaje się na podstawie niżej podanego przykładu wykonania.

Przykład. Składniki aglomeratu dodatniego w ilościowym zestawie: 50 kg braunsztynu rozdrobionego do ziaren o średnicy poniżej 0,1 mm; 10,1 kg sadzy wysokochłonnej; 6,4 kg grafitu; 14,1 kg salmiaku; 6,9 kg chlorku cynku; oraz 12,5 kg wody, miesza się dokładnie aż do otrzymania jednorodnej masy, następnie przegniata celem uplastycznienia np. na walcach kamiennych i przesiewa przez sito o średnicy oczek np. 4—5 mm. Z otrzymanej w ten sposób mieszanki depolaryzacyjnej wytłacza się aglomeraty dodatnie z uwypukle-

niami stykowymi 1 i 2, fig. 1. Aglomeraty te, jeżeli nie są bezpośrednio stosowane do montażu ogniów, należy przechowywać w pomieszczeniach zamkniętych o wilgotności względnej powyżej 95%.

Elektrolit międzyelektrodowy o składzie: 10,2% salmiaku; 5,0% chlorku cynku, 11,0% chlorku wapnia; 0,1% chlorku rtęci; 19,5% mąki pszennej oraz 54,1% wody, przygotowuje się przez dokładne wymieszanie i przechowywanie w naczyniach obłożonych lodem w pomieszczeniach o temperaturze bliskiej 0°C. Celowym jest przygotowanie elektrolitu raczej w mniejszych ilościach, ponieważ przy nieprzestrzeganiu temperatur następuje jego samorzutna żelatynizacja i zestalanie się w naczyniu, a w tej postaci stanowi on wyłącznie nieodwracalny odpad.

Przygotowanie dalszych poszczególnych elementów do montażu odbywa się następująco: z cienkiego papieru drzewnego o grubości 0,05 mm bez apretury wycina się przekładki osłaniające 4, (fig. 1), o wymiarach liniowych zwiększanych w stosunku do aglomeratów o 8—12 mm.

Przekładki te zabezpieczają aglomeraty dodatnie 1 i 2, w ogniwach przed rozkruszeniem, a przed samym montażem nawilża się je w 25% roztworze salmiaku. Elektrody ujemne 6, tzw. bipolarne, wycina się z blachy cynkowej o grubości 0,7—1,0 mm i pokrywa jednostronnie masą elektroprowadzącą 7, chemicznie bierną. Z gazy usztywnionej 5 przygotowuje się prostokątne wycinki odpowiadające wymiarowo elektrodom ujemnym. Gaza stosowana jako nośnik mechaniczny elektrolitu, powinna posiadać włókna o grubości ca 0,4—0,5 mm przeplatane w odstępach 2—3 mm.

Oslonę igielitową 3, do obciągania pojedynczych ogniów, przycina się z wężu igielitowych o dobranych średnicach przekroju i grubościach ścianek.

Budowa ogniwa przebiega zgodnie ze schematem i kolejnością nakładania poszczególnych elementów według fig. 1. Tak więc na metaliczną powierzchnię elektrody ujemnej, bipolarnej 6 i 7, nakłada się: wycinek gazy 5 zanurzony uprzednio w przygotowanym elektrolicie międzyelektrodowym, przekładkę papierową 4 nawilżoną w 25%-owym roztworze salmiaku oraz aglomerat dodatni 2 uwypukleniem stykowym 1 do góry.

Ułożone w takiej kolejności elementy ogniwa obejmuje się osłoną igielitową 3, nagrzaną do temperatury ca 90°C, w ten sposób, by przekładka papierowa 4, zawinęła się wokół ścianek bocznych aglomeratu dodatniego 2 a sama osłona igielitowa zachodziła i przylegała do elektrody bipolarnej 6—7, oraz do aglomeratu dodatniego 1—2 zgodnie z fig. 1.

Na obrzeża osłony igielitowej 3, przylegające do elektrody ujemnej bipolarnej, nanosi się np. pędzlem warstwę lakieru bitumicznego 8, który skleja ujemną elektrodę z osłoną i skutecznie zapobiega ewentualnym zwarciom wewnętrznym.

Z przygotowanych ogniów montuje się baterie oświetleniowe typu płytkowego o napięciach: 3 V i 4,5 V, według fig. 2 i 3. Dla baterii 3-voltowej łączy się dwa ogniwa szeregowo fig. 3 przy czym na uwypuklenia stykowe ogniwa końcowego nakłada się elektrodę bipolarną 3, masą elektro-prze-

wodzącą w kierunku do uwypuklenia i obciąga całość osłoną plastyczną 1.

Obrzeża osłony zachodzące i przylegające do elektrody ujemnej, oraz dodatniej skleja się z tymi elektrodami warstwą 4 lakieru bitumicznego, zabezpieczając ostatecznie baterię przed wysychaniem. W analogiczny sposób przebiega montaż baterii 4,5-voltowej, (fig. 2), w tym jednak przypadku łączy się szeregowo trzy ogniwa płytkowe wykonane według opisu.

Można w odniesieniu do przygotowania mieszanki depolaryzacyjnej i elektrolitu międzyelektrodowego stosować nieco odmienne procesy, które w przypadku braku odpowiedniej aparatury, np. dobrego mieszalnika lub urządzeń chłodniczych, stanowią zastępcze i dość dobre rozwiązanie tych problemów technicznych.

Składniki stałe i niehydroskopijne mieszanki depolaryzacyjnej: braunsztyn, sadza, grafit i salmiak, w ilościach przedstawionych w opisie, można początkowo mieszać na sucho a następnie nawilżyć równomiernie roztworem chlorku, cynku, przygotowanym w ilościach podanych wyżej i w końcu uplastyczyć przez przegniecenie na walcach oraz przesiać przez sito.

Również elektrolit międzyelektrodowy można sprecparować w warunkach normalnych, np. w temperaturze +20°C, w ten sposób, że oddzielnie przygotowuje się roztwór wszystkich podanych soli oraz wodną mieszaninę mąki pszennej, którą bezpośrednio przed montażem ogniów zlewa się razem w małych ilościach, ale przy zachowaniu odpowiednich proporcji, miesza i stosuje do nawilżania prostokątnych wycinków gazy, jako mechanicznych nośników.

Oczywiście, w tym wypadku należy się liczyć ze znacznymi stratami elektrolitu, ponieważ w ciągu 10—15 min. następuje jego samorzutna żelatynizacja i zestalanie.

Z szeregu dokonanych doświadczeń wynika, że płytkowe baterie oświetleniowe, zbudowane według wynalazku, wykazują się pracą zwiększoną 1,5—2,5 razy w porównaniu z kubkowymi o tych samych wymiarach objętościowych. Doświadczenia porównawcze przeprowadzono przy zastosowaniu obu typów baterii — płytkowych i kubkowych — pobierając z nich prądy rzędu 150—300 miliamperów w sposób ciągły, jak również periodyczny w ciągu dłuższego okresu czasu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania płytkowych ogniów i baterii oświetleniowych **znamienny tym**, że stosuje się do mieszanek depolaryzacyjnych **zmniejszone** o 15—25% ilości braunsztynu a zwiększa zawartości przede wszystkim salmiaku, następnie mieszanki te uplastycznia się i wytłacza z nich aglomeraty dodatnie o zwiększonych powierzchniowo i wysokościowo uwypukleniach stykowych, z kolei do przestrzeni międzyelektrodowych wprowadza się przy użyciu gazy jako nośnika elektrolit samorzutnie żelatynizujący, aglomerat dodatni w ogniwie ochrania się przed rozkruszeniem oraz zwarcie wprowadzając między zestalony elektrolit i aglomerat cienką

przekładkę z papieru drzewnego, oraz że po złożeniu elementów czynnych ogniwa i obciążeniu ich np. pierścieniem igelitowym, skleja się obrzeża tego pierścienia lakierem bitumicznym z elektrodą ujemną, podobnie jak i obrzeża osłony plastikowej obejmującej pełne baterie 3- lub 4,5 V z ich zewnętrznymi elektrodami dodatnią i ujemną, które to elektrody stanowią jednocześnie bieguny baterii.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że mieszkankę depolaryzacyjną zawierającą 45—52% braunsztynu z rozdrobnionych ziaren do średnicy poniżej 0,1 mm, 12—15% salmiaku, 6—8% chlorku cynku, 8—12% sadzy wysoko-chłonnej, 5—7% grafitu oraz 12—16% wody, ujednoradnia się dokładnie w mieszalniku, przegniata celem uplastycznienia i przesiewa przez sito o średnicy oczek 3—5 mm, a w końcu wytłacza z niej aglomeraty dodatnie z prostokątnymi uwypukleniami stykowymi, zajmującymi min. 60% powierzchni płaskiej każdego aglomeratu oraz wysokimi 2,0—2,5 mm, które to aglomeraty zapewniają wysoką sprawność elektrochemiczną i niski opór stykowy międzyogniowy.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że samoczynnie żelatynizujący i zestalający się w temperaturach dodatnich elektrolit międzyelektrodowy o składzie 10—15% salmiaku, 4—8%

chlorku cynku, 10—15% chlorku wapnia, 0,1—0,2% chlorku rtęci, 10—20% mąki pszennej i 50—55% wody — przygotowuje się w temperaturze około 0°C przez dokładne wymieszanie połączone z pełnym rozpuszczeniem soli oraz wprowadzeniem do roztworu mąki w postaci zawiesiny, po czym elektrolit ten umieszcza się stosując gazę grubowłóknistą, jako mechaniczny nośnik, między elektrodami ujemnymi i dodatnimi w ogniwach, gdzie samorzutnie zestala się bez podgrzewania czy przesuszania tworząc niewylewną, dobrze przewodzącą masę, której wilgotność podtrzymywana dodatkowo przez hydroskopijskie sole elektrolitu, gwarantuje łatwość i dostateczną szybkość procesów elektronotwórczych przy poborze prądów rzędu 150—300 miliamperów.

4. Sposób według zastrz. 1—3 **znamienny tym**, że płytkowe baterie oświetleniowe o kontaktach bocznych stanowiących jednocześnie elektrody, buduje się poprzez szeregowie łączenie dwóch lub trzech ogniów płytkowych, nałożenie na uwypuklenie stykowe końcowego ogniwa elektrody bipolarnej masą elektroprzewodzącą w kierunku do uwypuklenia oraz przez umieszczenie ogniów i elektrody bipolarnej w osłonie plastikowej, która stanowi izolacyjną obudowę zewnętrzną baterii i utrzymuje w dobrym kontakcie jej poszczególne ogniwa.

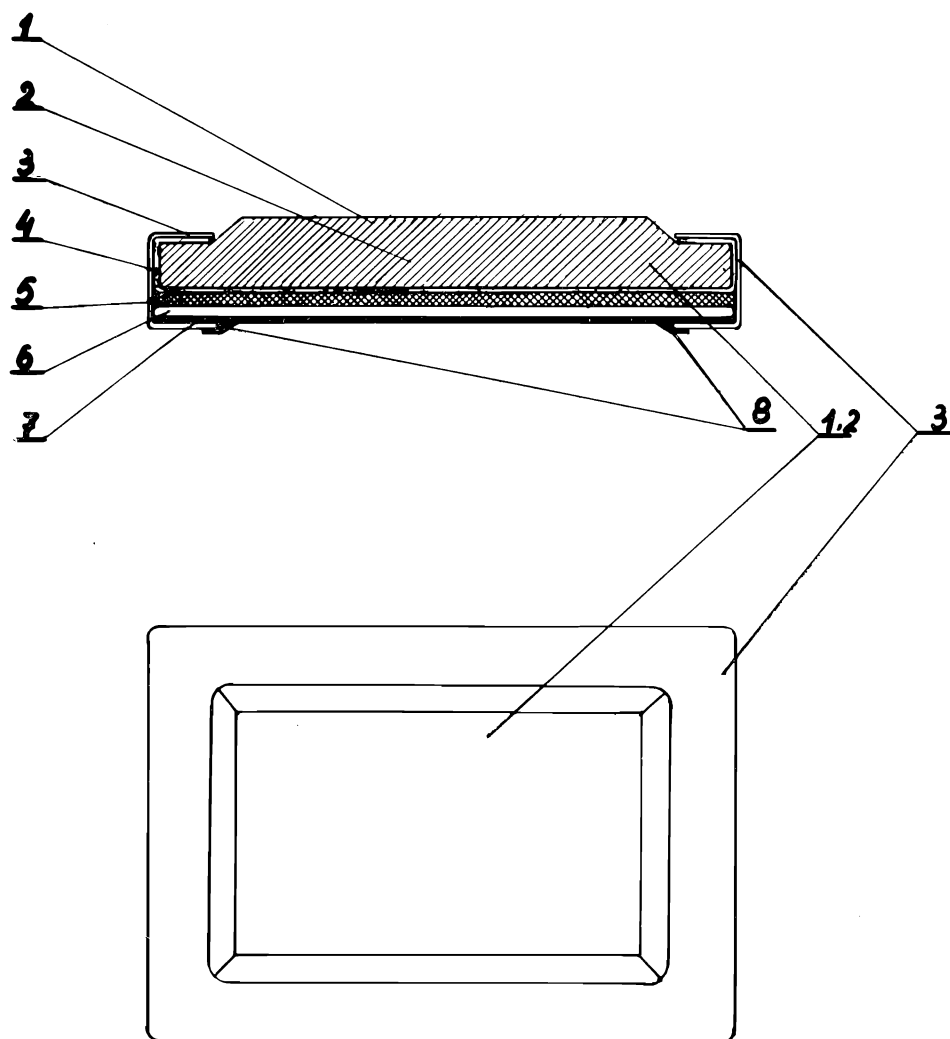


fig 1

