



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 79421  
**UTLÄGNINGSSKRIFT**

C Patentti myönnetty  
(45) Patentti julkaistu 11.12.1989

(51) Kv.lk./Int.Cl.<sup>4</sup> H 01 M 10/48 // G 01 K 7/16,  
G 01 R 31/36

## SUOMI-FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning	851436
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	11.04.85
(24) Alkupaivä - Giltighetsdag	11.04.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	19.10.85
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.89
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	18.04.84
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) P 3414664.4 Toteennäytetty-Styrkt	

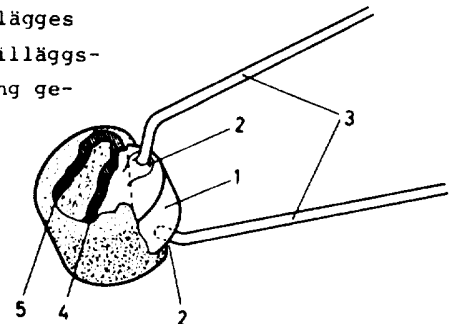
- (71) VARTA Batterie Aktiengesellschaft, Am Leineufer 51, Hannover, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Klaus Gummelt, Garbsen, Jürgen Schultz, Hünstetten, Klaus Salamon, Kelkheim, Heinrich Rabenstein, Frankfurt, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Leitzinger Oy
- (54) Laite sähköakun täyden lataustilan osoittamiseksi - Anordning för angivning av en elektrisk ackumulators fulla laddnings-tillstånd

### (57) Tiivistelmä

Laite sähköakun täyden lataustilan osoittamiseksi. Latauksen lopussa akkukaasujen katalyyttiseen rekombinaatioon kuuluva lämpötilannousu voidaan muuntaa latauksen tarkkailuun ja-ohjaukseen suoraan sopivaksi sähköiseksi signaaliksi, kun päällystetään lämpöherkkä elektroninen rakenne-elementti, esim. tavallinen NTC- tai PTC-vastus (1) PTFE:iin sidotulla palladium/aktiivihiliseoksella (4). Lisäkerros aktiivihililtä (5) suojaa katalysaattoria saastumiselta, jonka aikaansaa akkukaasujen mukana seuraava antimonivety.

### (57) Sammandrag

Anordning för angivning av en elektrisk ackumulators fulla laddningstillstånd. Den temperaturstegring som vid slutet av laddningen följer med ackumulatorgasernas katalytiska rekombination kan överföras till en direkt för laddningskontroll och -styrning lämplig elektrisk signal, då ett värmekänsligt elektroniskt byggelement, t.ex. ett vanligt NTC- eller PTC-motstånd (1) belägges med en PTFE-bunden palladium/aktivkolblandning (4). Ett tilläggs-skikt av aktivt kol (5) skyddar katalysatorn mot förorening genom med ackumulatorgaserna följande antimonväte.



Laite sähköakun täyden lataustilan osoittamiseksi - Anordning för angivning av en elektrisk ackumulators fulla laddnings-tillstånd

Keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdanto-osan mukaista laitetta sähköakun, erityisesti lyijyakun, täyden lataustilan osoittamiseksi rekombinaatiokatalysaattorin lämpötilaa tarkkailemalla.

Sekä liian suuri että liian pieni latausvirta alentaa lyijyakun kestoikää. Starttiakkujen latausta ohjataan yleensä jännitteellä. Tämä ei kuitenkaan ole luotettava merkki täydestä lataustilasta, koska siihen vaikuttaa mm. akun iästä johtuva kunto.

Varmuudella sitävastoin on lyijyakku aina silloin ladattu täyteen, kun positiivisessa ja negatiivisessa elektrodissa kehittyy happea ja vetyä stökiometrisessä suhteessa. Tätä tapahtumaa seuraa se, että happi- ja vetyrekombinoivassa katalyyttisessä laitteessa havaitaan lämpenemistä. Sen vuoksi on tällaista lämpösignaalia jo käytetty lataustapahtuman säätämiseen.

DE-hakemusjulkaisun 26 38 899 mukaan puuttuu lyijyakusta kaasuuntumisen alkamisajankohtana vielä n. 10 % täyteen lataukseen kuluvasta virtamäärästä. Tätä täydennetään jälkilatausvirralla, jonka kesto ja voimakkuus on sovitettu ennalta valittavissa olevassa suhteessa alkuperäisen virran parametreihin, jolloin rekombinaatiolaitteen lämpötilannousu määrää säätösuureena siirtymishetken päälatausvaiheesta jälkilatausvaiheeseen.

DE-hakemusjulkaisusta 20 30 606, joka koskee auton toiminnasta tietoja keräävää laitetta, tunnetaan samoin katalyyttisen muuntajan antaman lämpötilasignaalin syöttäminen ohjauskytkentään akkujännitesignaalin ohella.

Keksintö on siinä, että aikaansaadaan kaasurekombinaatioperiaatteella toimiva laite, joka mahdollistaa rekombinaatin kautta vapautuneen muutoslämmön lukemisen tarkasti ilman suuria mitausjärjestelyjä ja sen muuttamisen signaaliksi, jonka jännitteensäätäjä voi vastaanottaa.

Tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaan siten, että laitteeseen kuuluu lämpöherkkä elektroninen rakenne-elementti, jonka pinta ainakin osittain on päällystetty katalysaattorimateriaalilla ja asetettu alttiiksi akkukaasuille, jolle laitteelle on tunnusomaista se, että katalysaattorimateriaali on peitetty anti-moniadsorboivalla kerroksella.

Periaatteessa koko joukko elektronisia rakenne-elementtejä täyttää esillä olevan tarpeen. Eimerkkeinä mainittakoon lämpöherkät diodit, transistorit, termistorit tai kuumajohteet, jotka ovat puolijohteita, joiden sähkövastus riippuu sillä tavalla lämpötilasta, että ne johtavat paremmin kuumassa, huommin kylmässä tilassa, kuin päinvastaisella tavalla toimivat ns. kylmäjohteet, ja edelleen huonosti johtaviin kuparinikkeli-lejeerinkeihin (konstantaani) perustuvat termoelementit, tai "Platina 100"-nimellä kutsuttu platinavastus, jolla on 100°C:ssa tietty 20 :n vastus. Sellaisilla lämpösähköisillä "sensoreilla" on kuitenkin usein käyttörajoituksia kemiallisesti aggressiivisesta ympäristöstä johtuen.

Eräs erittäin hyvin soveltuva on kuumajohdin, jolle on tunnusomaista kasvava elektroninen läpäisy lämpötilan noustessa, myös NTC-johtimeksi (Negative Temperature Coefficient) nimitetty. Vaihtoehtoisesti käytettävä kylmäjohdin (PTC) toimii päinvastoin lämpötilan kohotessa sähkövastuksena ja katkaisee senmukaisesti latausvirran rekombinaationreaktion alkaessa. Tällöin on erityisen edullista PTC-johtimissa pitää yllä peruslämmitystä, joka huolehtii siitä, että rekombinaationkatalysaattori pysyy ainakin kuivana ja että se latauksen lopussa välittömästi käynnistyy.

Näiden rakenneosien päällystäminen katalyyttisesti vaikuttavalla aineella voi tapahtua monella tavalla. Aina on kuitenkin pidettävä huoli siitä, että ainakin yksi kontaktikohtien välissä oleva yläpinnan alue pidetään vapaana metallijohtavasta materiaalista, varsinkin sopivasta palladium-katalyysaattorista, jotta estettäisiin oikisulkusillan syntyminen. Tämä vaara on olemassa esimerkiksi jalometalleilla tapahtuvassa galvaanisessa päällystämässä, jos nimittäin päällystäminen tapahtuu sellaisissa olosuhteissa, jotka suosivat suurta kiteytymisnopeutta, ts. suuri virtatiheys, suuri liuosväkevyys, korkea lämpötila. Tällaisessa tapauksessa suositellaan mainitun pinnan peittämistä lakalla.

Muita katalyysaattoripäällystysmenetelmiä edeltää sopivasti kuumajohtimen, tai kylmäjohtimen, päällystäminen ei-johtavalla keinoaineella.

Keksinnön mukaisesti on edullista peittää katalyysaattorin sisältävä kerros puolestaan antimoniadsorboivalla kerroksella, jotta estettäisiin katalyysaattorin ennen aikainen saastuminen ottamalla antimonia akkukaasujen mukana väistämättä seuraavasta antimonivedystä. Erittäin tehokkaana adsorptioaineena tulee kysymykseen aktiivihiili. Aktiivihiili voi olla myös jalometallikatalyysaattorin varsinan kantaja-aine. Aktiivihiililisäkerros toimii edelleen diffuusiosulkuna räjähdysten estämiseksi (sytytyksen läpimeno sulku).

Kuumajohtimen katalyysaattorinpäällystä selitetään seuraavassa lähemmin parin esimerkin avulla.

#### Esimerkki 1

Kuumajohdin päällystetään ensivaiheessa ohuella eristekerroksella upottamalla keinohartsiin. Vaihtoehtoisesti on mahdol-

lista myös esim. PTFE:n tai PVC:n laittaminen suihkeena.

Toisessa vaiheessa kuumajohdin upotetaan pastaan, joka on valmistettu sekoittamalla 75 g aktiivihiiltä ja 25 g PTFE:tä 100 ml:aan vettä ja lisäämällä 10 ml 5 %:sta  $\text{PdCl}_2$ -liuosta. Kontaktikohdan ympärillä olevan alueen saastuminen vältetään näin.

Kolmas vaihe muodostuu kuumajohtimen upottamisesta voimakkaasti pelkistäväseen aineeseen, esim. natriumboranaatti-liuokseen. Tällöin Pd erottuu hyvin hienoksi kerrokseksi.

Neljäntenä vaiheena seuraa kuumajohtimen upottaminen aktiivihiilitahnaan, joka on tehty 100 g:sta aktiivihiilijauhetta ja 160 ml:sta 0,7 %:sta karboksimeetyyliselluloosan (Tyloosin) vesiliuosta. Sopivan kuivauksen jälkeen, n. 2 h  $110^\circ\text{C}$ :ssa, on keksinnön mukainen kuumajohdin käyttövalmis.

### Esimerkki 2

Kuumajohdin päällystetään esimerkin 1 vaiheen 1 mukaan keinoainekerroksella.

Tästä erillään valmistetaan seos 100 g:sta aktiivihiiltä, 135 ml:sta vettä ja 11 ml:sta 5 %:sta  $\text{PdCl}_2$ -liuosta, ja  $\text{PdCl}_2$ :n pelkistämiseksi laimennetaan 10 ml:lla 30 %:sta natronlipeää, johon on liuotettu 0,5 g natriumboranaattia. Tähän tahnaan upotetaan kuumajohdin jättäen vapaaksi kontaktikohtien ympärillä olevat alueet.

### Esimerkki 3

Katalysaattoripitoinen päällystysmateriaali liimataan pilleri-muodossa keinoaineella päällystetyn kuumajohtimen pinnalle.

Kuvio 1 esittää keksinnön mukaan valmistettua NTC-johdinta, voimakkaasti suurennettuna.

Kuvio 2 esittää sulcutulppaa läpivietyine NTC-johtimineen.

Tavanomaisen NTC-johtimen toteutusmuoto on matala lieriö, 4 mm halkaisijaltaan ja 1,5 mm korkea, jonka ylä- ja alapinnalle on tuote liitântälangat. Kuvion 1 mukaan on tämä alkuperäinen ja vain ohuella keinoaine- tai lakkapäällyksellä peitetty kuumajohdin 1 liitântälankojen 3 ulostulokohtien 2 koko alueella vapaa katalysaattorimetallista, estääkseen oikosulkusiltojen syntymisen. Kuumajohtimen jäljelle jäävässä osassa on keksinnön mukaisesti hiili/palladiumkerros 4, joka puolestaan on peitetty antimoniadsorboivalla aktiivihiili-kerroksella.

Lämpöherkän rakenne-elementin sijoittamiseksi oikein akkuun on yksinomaan tärkeää latauskaasun hyvä pääsy, jolloin tulisi kuitenkin pitää loitolla happosumu. Kuvion 2 mukaan on esimerkiksi kuumajohdin tarkoituksenmukaisesti viety kaasunpoistotulpan 6 alapuolelle siten, että tulpassa on läpiviennit liitântälangoille. Liitântälangat menevät - ei esitettyyn - lataussäättimeen. Erittäin hyvin keksinnönmukaiset NTC-johtimet sopivat kaasunkeräysputkiin, joihin on usein liitetty monia paristokokonaisuudessa olevia akkukennoja.

Rekombinaation ja lämpötilanäytön yhdistämisellä pieneen rakenneosaan on se etu, että se on halpaa valmistaa ja ennen kaikkea tämä rakenneosa paikalleen pantuna on tilaasäästävä. Yhtä suuri merkitys on sillä seikalla, että vähäisestä lämpökapasiteetista ja pienestä lämmönsiirtovastuksesta johtuen rekombinaatioelementin ja lämpöherkän osan väliset reagointiajat ovat hyvin lyhyitä.

Patenttivaatimukset

1. Laite sähköakun, erityisesti lyijyakun, täyden lataustilan osoittamiseksi rekombinaatiokatalysaattorin lämpötilaa tarkkailemalla, johon laitteeseen kuuluu lämpöherkkä, elektroninen rakenne-elementti (1), jonka pinta ainakin osittain on varustettu katalysaattorimateriaalilla (4) ja asetettu alttiiksi akkukaasuille, t u n n e t t u siitä, että katalysaattorimateriaali (4) on peitetty antimoniadsorboivalla kerroksella (5).
2. Vaatimuksen 1 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että elektroninen rakenne-elementti on lämpöherkkä vastus.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että katalysaattori on hiilen ja palladiumin seos.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että antimoniadsorboiva kerros muodostuu aktiivihielestä.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että elektroninen rakenne-elementti (1) on päällystetty johtamattomalla materiaalilla ainakin elektronisen rakenne-elementin liittimien alueella.

Patentkrav

1. Anordning för att påvisa en elektrisk ackumulators, speciellt en blyackumulators fullständiga laddningstillstånd genom observation av en rekombinationskatalysators temperatur, vilken anordning omfattar ett värmekänsligt, elektroniskt konstruktionselement (1), vars yta åtminstone delvis försetts med ett katalysatormaterial (4) och utsatts för påverkan av ackumulatorgaserna, k ä n n e t e c k n a d därav, att katalysatormaterialet (4) är övertäckt med ett antimonadsorberande skikt (5).
2. Anordning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att konstruktionselementet är ett värmekänsligt motstånd.
3. Anordning enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att katalysatorn är en blandning av kol och palladium.
4. Anordning enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att det antimonadsorberande skiktet består av aktivt kol.
5. Anordning enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att det elektroniska konstruktionselementet (1) är övertäckt med ett icke-ledande material åtminstone i området av konstruktionselementets klämmor.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patent Abstracts of Japan, vol. 6, nro 91, (E-109), p. 102 E 109, tiivistelmä JP-hakemusjulkaisusta 57-25678.

Fig. 1

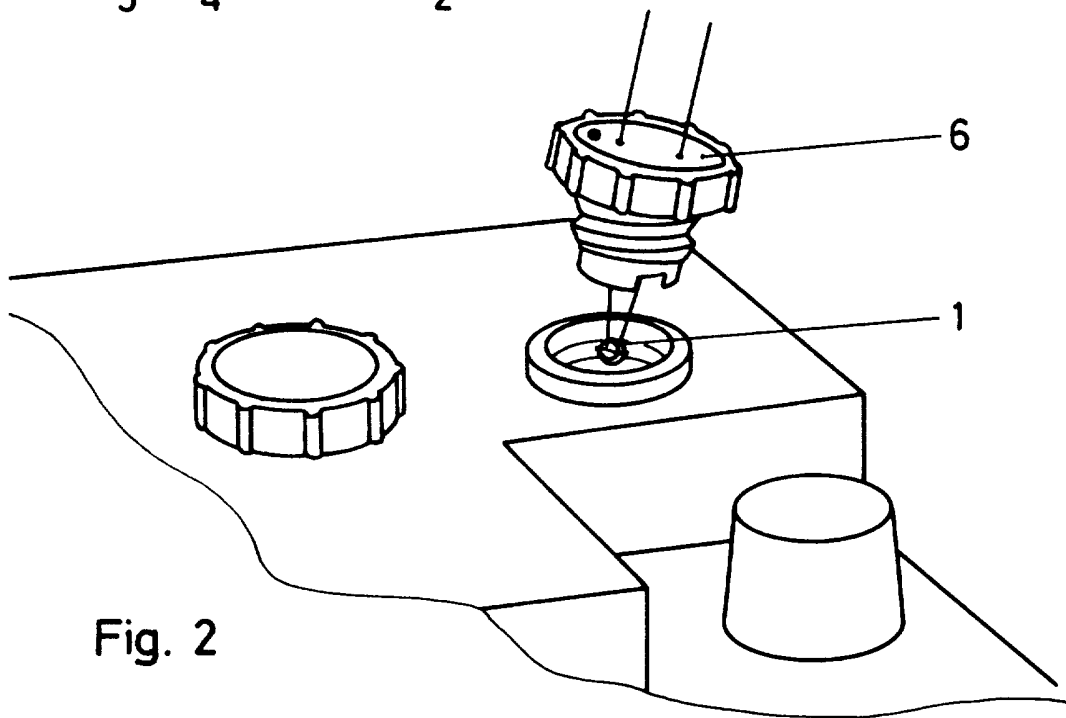
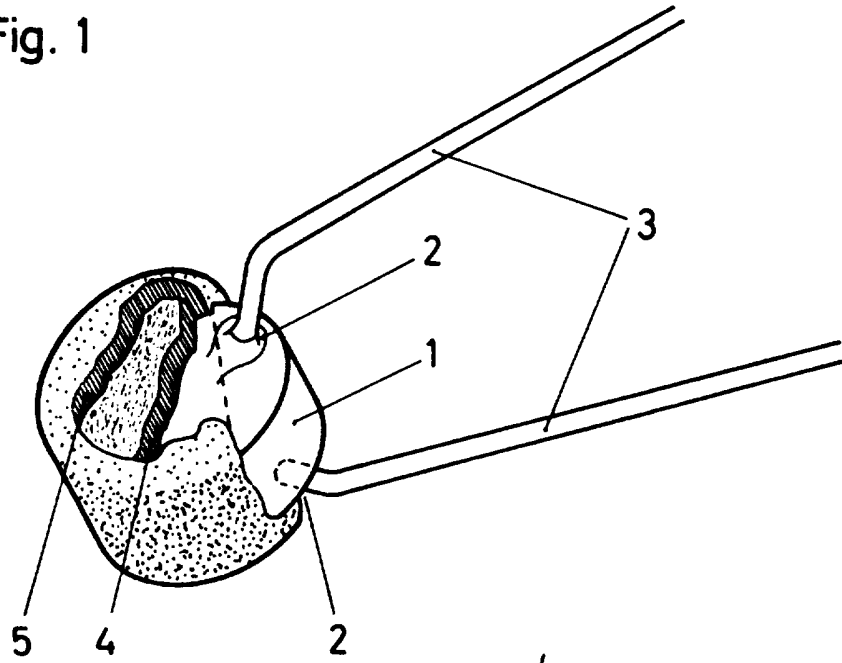


Fig. 2