



Patent dodatkowy
do patentu _____

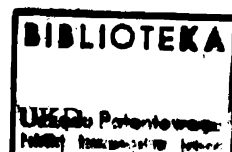
Zgłoszono: 25.IV.1966 (P 114 257)

Pierwszeństwo: 25.V.1965 dla zastrz. 1—4 i 11
—14;
21.II.1966 dla zastrz. 5—10
Francja

Opublikowano: 31.X.1968

Kl. 21 b, 25/03

MKP H 01 m 43/dh



Twórca wynalazku: inż. Jean Pierre Louis Rodolphe Harivel

Właściciel patentu: Société des Accumulateurs Fixes et de Traction,
Romainville (Seine), (Francja)

**Ogniwo elektrochemiczne szczelne lub półuszczelne zawierające
elektrolit zasadowy i sposób wytwarzania warstwy porowatej
stosowanej w tych ogniwach**

1

Przedmiotem wynalazku jest ogniwo elektrochemiczne szczelne lub półuszczelne zawierające elektrolit zasadowy i sposób wytwarzania porowatej warstwy stosowanej w tych ogniwach.

Znane są obecnie ogniwa zasadowe, kadmowo-niklowe, w których tlen wydzielany na elektrodach dodatnich w końcowej fazie ich ładowania wchłaniany jest na elektrodach ujemnych na skutek reakcji wtórnych (ubocznych). Począwszy od tego momentu proces ładowania nie powinien powodować wzrostu polaryzacji elektrod ujemnych, a ponieważ zawierają one ogólnie nadmiar substancji czynnej, to znaczy pojemność ładowania większą niż elektrody dodatnie, to nie mogą osiągnąć stopnia całkowitej polaryzacji, tak że praktycznie nie występuje wydzielanie się wodoru.

Ponieważ wydzielanie się gazu w końcowej fazie ładowania jest w ten sposób ograniczone, obudowa takiego ogniwa może być zamknięta w sposób szczelny lub być wyposażona w zawór nie otwierający się do momentu, gdy ciśnienie gazu nie przekroczy w obudowie pewnej określonej, ustalonej wartości.

W niektórych ogniwach zasadowych kadmowo-niklowych przepływ tlenu z elektrod dodatnich na ujemne w końcowej fazie ładowania odbywa się w stanie gazowym, dzięki umieszczeniu między elektrodami separatora, zawierającego pory wystarczająco duże, aby nie napełniły się całkowicie elektrolitem na podstawie zjawiska kapilary,

2

i tworzące w ten sposób kanały wolne dla tlenu w stanie lotnym.

W innych ogniwach zasadowych separatory zawierają tylko pory włoskowate, które napełnione są elektrolitem, przez co uniemożliwiają przepływ tlenu w stanie lotnym, a umożliwiają go w stanie rozpuszczonym.

Elektrody, które utworzone są ogólnie przez bardzo cienką siatkę z niklu spiekanego i zawierają w porach substancję czynną, są tak cienkie, że przy jednakowej pojemności ogniwa takie wykazuje duże powierzchniowe rozwinięcie elektrod, gęstość stosunkowo małą, co ma wpływ na prąd ładowania, a poza tym ogniwa takie mają przerwę, rzędu kilku dziesiątych milimetra, między elektrodami utrzymywaną przez cienkie separatory i przez ściśnięcie bloku utworzonego przez elektrody i separatory, które są czynnikami ułatwiającymi przepływ tlenu w stanie rozpuszczonym.

Jednakże niezależnie od ich konstrukcji ogniwa obecnie znane, szczelne lub półuszczelne, w których dąży się do uniknięcia, w końcowej fazie ładowania, zjawisk nieodwracalnych, muszą być ładowane prądem, który stanowi mały ułamek ich nominalnej pojemności, co powoduje konieczność znacznego czasu ładowania, co oczywiście stanowi poważną niedogodność dla użytkownika.

Jeżeli ładowania prowadzi się prądem o dużym natężeniu, wówczas następuje wydzielanie gazo-

wego tlenu w znacznych ilościach w końcowej fazie ładowania z bloku, utworzonego przez elektrody i separatory. Tlen ten, który nie jest wchłaniany, powoduje, że szybkość zużywania tlenu w przedziale katodowym lub przy zetknięciu z katodą jest znacznie mniejsza niż szybkość wytwarzania tlenu na anodzie. Może się nawet zdarzyć, że na elektrodzie ujemnej wytwarza się wodór, ponieważ nagromadzenie tlenu pod ciśnieniem wywołuje opóźnienie w depolaryzacji elektrody ujemnej.

Ulepszenie, stanowiące przedmiot wynalazku, pozwala w sposób bardzo wydajny zwiększyć gęstość prądu ładowania ogniwa, mianowicie w końcowej fazie ładowania i w wyniku tego skrócić czas procesu ładowania bez wydzielania się szkodliwego gazu w obudowie ogniwa.

Ulepszenie to ma zastosowanie do ogniw szczelnych lub półszczelnych wszelkich typów, szczególnie do ogniw kadmowo-niklowych lub kadmowo-srebrnych.

Zgodnie z wynalazkiem w ogniwie umieszcza się, przylegającą do powierzchni co najmniej jednej elektrody ujemnej, warstwę porowatą, zawierającą w stanie rozdrobnionym metal bardziej elektrododatni niż metal zawarty w substancji aktywnej elektrody ujemnej, przy czym powierzchnie wewnętrzne porów tej porowatej warstwy zawierają substancję wodoodporną lub nieprzemakającą i/lub węgiel.

W przypadku, gdy elektrody ujemne są wykonane na bazie kadmu jako warstwę porowatą można stosować korzystnie srebro jako metal bardziej elektrododatni niż kadm. Inne metale, takie jak miedź, nikiel, kobalt, platyna lub pallad, mogą być również stosowane.

Metal bardziej elektrododatni niż metal zawarty w substancji czynnej elektrody ujemnej może być zastąpiony całkowicie lub częściowo, co najmniej w przypadku, gdy substancją aktywną elektrody ujemnej jest kadm — węglem w stanie rozdrobnionym.

Warstwa metalu bardziej elektrododatniego niż kadm może być nałożona na szkielet porowaty, korzystnie włóknisty, taki jak filc lub tkanina, wykonane z materiałów syntetycznych, takich jak przykładowo poliamidy, azbest, węgiel a nawet żelazo, na przykład w drodze dysocjacji soli wybranego metalu z wytrąceniem osadu tego metalu lub przez natryskiwanie pistoletem Schoop, lub przez nałożenie elektrolityczne, lub w inny dowolny sposób.

Można również wykonać porowatą warstwę z elastycznej podkładki z włókien wybranego metalu lub z innego materiału pokrytego wybranym metalem, przykładowo z węgla lub żelaza pokrytego srebrem, niklem, miedzią itd. Jeżeli stosuje się węgiel, to zaleca się stosować go w postaci grafitu, a szczególnie korzystnie jako splecione grafitowe włókna, przykładowo jako tkanina lub filc sprężysty i łatwo ściśliwy. Grubość tej tkaniny lub filcu grafitowego może wynosić w stanie wolnym, nie ściśniętym, kilka dziesiętnych milimetra.

Odmienne — z uwagi na zwiększenie właściwości katalitycznych — włókna mogą być, w

drodce korzystnego pokrywania metalem — pokryte wybranym metalem, przykładowo włókna grafitowe mogą w drodze korzystnej metalizacji, być pokryte całkowicie lub częściowo metalem bardziej elektrododatnim niż substancja czynna elektrody ujemnej, przykładowo w przypadku elektrod ujemnych z kadmu, mogą być pokryte srebrem lub niklem, palladem, platyną itd.

Rozumie się, że jeżeli warstwa porowata umieszczona jest między elektrodą dodatnią a ujemną, należy ją izolować od elektrody dodatniej. Izolacją tą może być porowaty separator z substancji izolującej, którą zwykle umieszcza się między elektrodami w ogniwach.

Zalety włóknistej struktury szkieletu warstwy porowatej lub samej warstwy polegają na tym, że włókna, nawet metalowe, zachowują pewien stopień swobody ruchu i mogą ugiąć się lub odkształcać, ułatwiając swobodne przemieszczanie się elektrolitu, a szczególnie wody biorącej udział w reakcjach elektrochemicznych.

Substancją wodoodporną może być przykładowo polistyren lub czterofluoropolietylen (związek znany pod nazwą „teflon”).

Substancja ta powinna być wchłaniana w małych ilościach przez porowatą warstwę z metalu elektrododatniego, gdyż konieczne jest, aby przy przyleganiu tej warstwy do elektrody ujemnej, drobne ziarna metaliczne tej powłoki miały styk elektryczny z drobnymi ziarnami kadmu lub metalu, stanowiącego szkielet elektrod ujemnych, w sposób taki, aby utworzone w ten sposób termoogniwa mogły oddawać energię podczas zwarcia.

Funkcja substancji wodoodpornej polega na zapobieganiu całkowitemu zatykaniu porów warstwy porowatej z metalu elektrododatniego przez elektrolit, tak że w warstwie tej może istnieć gaz przy jednoczesnym istnieniu płynu.

Twórca stwierdził, że uzyskuje się zadowalające rezultaty w przypadku, gdy substancja wodoodporna wprowadzona zostanie do porowatej powłoki w postaci rozcieńczonego roztworu tej substancji w rozpuszczalniku, który można później usunąć drogą suszenia.

Korzystne jest, jakkolwiek nie niezbędne, jeżeli warstwa porowata z porowatego węgla, stanowiąca tkaninę lub filc z włókien grafitowych, pokryta lub nie pokryta metalem, może być wykonana również jako wodoodporna, jak opisano powyżej w odniesieniu do warstwy porowatej z metalu bardziej elektrododatniego od metalu zawartego w substancji czynnej elektrody ujemnej.

Inną cechą wynalazku jest takie usytuowanie warstwy porowatej, służącej do przyspieszenia pochłaniania tlenu, aby warstwa ta, wykonana z metalu elektrododatniego, lub z węgla, mogła wystawać w gazowej atmosferze obudowy lub stanowić w tej atmosferze powierzchnię wolną. Ponieważ atmosfera ta zawiera tlen pod ciśnieniem mniejszym lub większym, zależnym od aktualnego stanu pracy ogniwa, część warstwy porowatej zanurzonej w atmosferze obudowy będzie mogła ułatwić jonizację tlenu, dzięki istnieniu trzech faz: stały przewodnik — płynny elektrolit — gaz.

Na skutek tego szybkość pochłaniania tlenu zwiększy się.

Dlatego szkielec warstwy porowatej z metalu elektrododatniego lub z węgla powinien mieć wymiar lub wymiary większe niż wymiary lub wymiar odpowiadającej mu elektrody w tym celu, aby część tej warstwy lub tej tkaniny wystawała w atmosferze obudowy.

Wynalazek opisano szczegółowo w oparciu o załączony rysunek, pokazujący przykłady wykonania w sposób nie ograniczający zakresu wynalazku, ułatwiające zrozumienie wynalazku, przy czym oczywiste jest, że szczegóły, które wynikają tak z opisu jak i z rysunku, stanowią część wynalazku.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania na rysunku, na którym fig. 1, 2, 3 i 3a przedstawiają schematyczne przekroje trzech odmian wykonania ogniwa według wynalazku, a fig. 4 — wykresy obrazujące wyniki jakie można uzyskać przy pomocy wynalazku.

Ogniwo przedstawione schematycznie na fig. 1 w szczelnej obudowie 1, posiada sześć dodatnich elektrod 2 połączonych równolegle i siedem ujemnych elektrod 3 połączonych również równolegle, w ten sposób, że zespół elektrod ograniczony jest przez dwie elektrody ujemne oraz że można odizolować go od obudowy, zwykle metalowej, dwoma płytami 4 z substancji izolującej. Zrozumiałe jest, że fig. 1 nie uwidacznia licznych szczegółów konstrukcyjnych znanych fachowcowi, w celu polepszenia czytelności rysunku.

Elektrody są wykonane ze spiekanych płytek niklowych, powleczonych substancją czynną, mianowicie: dla elektrod dodatnich — wodorotlenkiem niklu z ewentualnym dodatkiem wodorotlenku kobaltu, a dla elektrod ujemnych wodorotlenkiem kadmu. Spiekane płyty są bardzo cienkie. Ich grubość wynosi około 0,9 mm dla elektrod dodatnich, a 0,8 mm dla ujemnych.

W odmianie sposobu wykonania substancję czynną elektrody dodatniej stanowi związek czynnego srebra, taki jak tlenek srebra.

Miedzy elektrodami znajduje się porowaty izolujący separator 5' (pokazany — linią kreskowaną) wykonany z filcu, bibuły lub tkaniny z włókna syntetycznego np. takiego jak „nylon”. Separator ten mogą stanowić dwie różne warstwy przylegające do siebie, jedna z tkaniny takiej jak np. „nylon”, a druga — z filcu. Grubość separatora powinna być rzędu 0,1 do 0,3 mm. Jak pokazano na rysunku, separatorem może być ciągła taśma zagięta w zygzak między elektrodami lub pocięte odcinki umieszczone po jednym w odstępach między elektrodami.

Z każdą elektrodą ujemną styka się porowata warstwa 6 zawierająca metal w stanie miało rozdrobnionym, bardziej elektrododatni niż kadm, taki jak srebro.

W opisywanym przykładzie każda z tych warstw wykonana jest w następujący sposób: szkielec — podpórę lub ramkę — takich samych wymiarów co elektrody ujemne, wykonany z filcu nylonowego o szerokości rzędu 0,1—0,2 mm w stanie niespraszonym nasyca się 50% — wagowo roz-

tworem azotanu srebra, następnie po szybkim odwodnieniu na powietrzu zanurza się go na okres 1 minuty w 50% — objętościowo roztworze hydrazyny w temperaturze pokojowej (około 20°C) jednocześnie mieszając roztwór. Azotan srebra ulega dysocjacji z osadem srebra zredukowanym według wzoru:



Srebro osadza się w stanie rozdrobnionym i porowatym na powierzchni włókien.

Szkielec następnie wyjmuję się z roztworu hydrazyny, obficie płucze wodą i osusza.

Po osuszeniu opisany cykl może być powtarzany kilkakrotnie dla zwiększenia pokładu srebra osadzonego na szkielecie.

Dla osiągnięcia prawidłowych wyników, korzystne jest, gdy ilość pokładu srebra wynosi od 1g do 4g na 1 dm² powierzchni szkieletu.

Po opisanych cyklach następuje ostateczne suszenie w ciągu piętnastu godzin w temperaturze około 70°C.

W ten sposób otrzymany szkielec posiadający warstwę porowatą osadu srebra miało rozdrobnionego, wykazuje bardzo mały opór elektryczny, taki, że gdy szkielec umieści się przykładowo między dwoma płytami metalowymi, tworzy on między tymi dwiema płytami mostek przewodzący o oporności praktycznie pomijalnej. Badanie mikroskopowe wykazuje, że srebro przenika grubość szkieletu.

Ostatnią fazą obróbki tego szkieletu jest nasywanie go substancją wodoodporną, taką jak polistyren lub czterofluoropolietylen, w tak małej ilości aby zachować małą oporność szkieletu. Można, na przykład szkielec posiadający warstwę srebra porowatego zanurzyć w 1%-owym wagowo roztworze polistyrenu w tróchloroetylenie (lub butanie-2), w temperaturze pokojowej, a następnie usunąć rozpuszczalnik przez odparowanie, przesuwając szkielec przez suszarkę ogrzaną do temperatury poniżej 50°C przez okres około 6 godzin. Proces ten nie podwyższa oporności elektrycznej szkieletu, ponieważ polistyren osiada jako warstwa bardzo, cienka, porowata lub gładka na wewnętrznych ściankach porów warstwy srebra, które dzięki temu nie są zamknięte.

Szkielec wykonany w ten sposób stanowi warstwę porowatą i szczególnie nadaje się do ogniwa według wynalazku.

Stężenie roztworu polistyrenu może być podniesione bez szkody aż do 15% — wagowo.

Większa liczba tak przygotowanych warstw porowatych 6 zostaje umieszczona w ogniwie, przy czym każda z nich umieszczona jest między czynną powierzchnią ujemnej elektrody i separatora 5, w taki sposób, że dzięki obecności separatora 5, powłoka rozdrobnionego srebra która stała się wodoodporna styka się z powierzchnią czynną odpowiedniej elektrody ujemnej bez jednoczesnego przylegania do elektrody dodatniej.

Dla dwóch elektrod ujemnych skrajnych można zawsze umieścić warstwę 6a przylegającą do powierzchni odkrytych, oddziaływującą na tlen wydzielający się w obudowie wokół elektrod.

Przed szczelnym zamknięciem ogniwo jest na-

pełnione odpowiednią ilością elektrolitu, niezbędnego dla zapewnienia wszystkich porów zarówno w elektrodach, jak i w separatorze 5, oraz tych, które materiał wodoodporny pozostawi wolne w warstwach 6, lecz nie dopuszcza się do obecności wolnego elektrolitu przed wchłonięciem go przez pory.

Blok utworzony przez elektrody, separatory i warstwy porowate posiadające rozdrobnione srebro jest utrzymywany w stanie zwartym w obudowie wskutek działania jej ścian zewnętrznych, równoległych do elektrod w taki sposób, aby przyleganie wzajemne różnych powierzchni było tak szczelne, jak to jest tylko możliwe. Izolujące płyty 4 mogą pomagać w ściskaniu bloku, jeżeli nada im się korzystną grubość. Ponadto zewnętrzne ściany obudowy, równoległe do elektrod, mogą być połączone ze środkami zewnętrznego nacisku na obudowę. Ściany te z blachy o małej grubości są wystarczająco podatne dla przenoszenia tego nacisku na blok elektrod. Tymi środkami nacisku może być przykładowo opaska 7 obejmująca obudowę z zastosowaniem resorowej sprężyny 8 między opaską i zewnętrznymi ścianami obudowy. Środki te są znane.

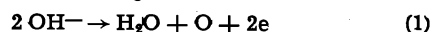
Na skutek tego, że każda z porowatych warstw 6, zawierających szkielec z filcu nylonowego i srebro w stanie rozdrobnionym, wykazuje również pewną elastyczność — co występuje również w odmiennym sposobie wykonania wynalazku, gdzie warstwa ta utworzona jest przez włókna metalowe bez izolującego podłoża — warstwy te mogą przystosować się do ewentualnych nierówności ujemnych elektrod, z którymi muszą się stykać i w ten sposób dokładnie przylgnąć do tej elektrody na skutek ściśnięcia bloku.

Ogniwo wykonane w ten sposób, posiadając nominalną pojemność C , może być naładowane prądem równym $\frac{C}{2}$ amperów, a nawet C amperów i nie wytwarza się niebezpieczne ciśnienie w obudowie szczelnej w końcowej fazie ładowania lub przy przeładowaniu.

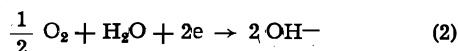
Jeżeli warstwy 6 lub 6a wykazywałyby uszkodzenie, to przy takich prądach ładowania wzrastałoby ciśnienie do wartości niebezpiecznych.

Jak widać, efekt uzyskany dzięki wynalazkowi jest zaskakujący i doniosły, jeżeli uwzględnić, że dotąd prąd ładowania ogniwa tego typu musiał być ograniczony w końcowej fazie ładowania do poniżej 1/10 nominalnej ich pojemności. Dla wytłumaczenia tego efektu można sformułować następującą hipotezę, co jednak w żadnym wypadku nie znaczy, że wynalazek jest uwarunkowany lub związany jest z tą hipotezą.

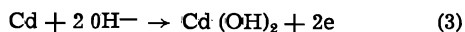
Tlen uwolniony w końcowej fazie ładowania z elektrody dodatniej ogniwa przenika i redukuje się na elektrodzie ujemnej, zawierającej jednocześnie cząsteczki kadmu i srebra. Ten kadm metaliczny uzyskany jest przez redukcję spowodowaną prądem ładowania ogniwa. Biorąc pod uwagę stan rozdrobnienia metalicznego srebra nałożonego chemicznie i utworzenie się termoogniwa między tym metalem a kadmem, tlen wydzielony na elektrodzie dodatniej, głównie przez przeładowanie, według wzoru:



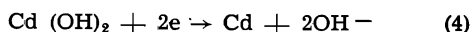
zostanie zredukowany na katodzie pary srebro-kadm lub rozpocznie się redukcja zgodnie z wzorem:



Na anodzie tego lokalnego termoogniwa kadm ulegnie utlenieniu dzięki jonom grupy wodorotlenowej wytworzonej w czasie reakcji według wzoru:



Na skutek tworzenia się lokalnych termoogniw złożonych ze srebra i kadmu zwiększa się wydajność szybkość redukcji tlenu zgodnie z wzorem (2). Pozwala to uzyskać równowagę szybkości reakcji według wzoru (3), która jest równa absorpcji tlenu uwolnionego na elektrodzie dodatniej, na elektrodzie ujemnej i szybkości reakcji według wzoru:



która odpowiada ładowaniu elektrody ujemnej.

W wyniku dobrego styku elektrycznego między kadmem ujemnej elektrody i srebrem przyległej warstwy, małe termoogniwa srebro-kadmowe oddają energię elektryczną z maksymalnym natężeniem i szybkość wchłaniania tlenu dopływającego z dodatniej elektrody może być bardzo duża, pozwalając na stosowanie dużego natężenia prądu ładowania.

Fakt, że zjawisko to towarzyszące działaniu ogniwa wykazuje działanie szybsze niż małe ogniwa utworzone przez drobiny niklu i kadmu, jest wytłumaczalne, gdyż procesy powlekania płytek przed złożeniem ogniwa powodują powierzchniowe trawienie drobin niklu, ułatwiając dobry jego styk z kadmem.

Prawdopodobne jest, że substancja wodoodporna, pokrywająca cienką powłoką pory warstwy jest bardzo porowata i powoduje istnienie w porach małych przestrzeni, które nie napełniają się elektrolitem, w ten sposób ułatwiając lokalnie współistnienie trzech faz w równowadze reakcji.

Wynalazek umożliwia różne odmiany wykonania ogniwa opisanego w niniejszym opisie. Szkielec może zawierać jednocześnie większą liczbę metali bardziej elektrododatnich niż kadm, które stykają się z elektrodą ujemną.

Zamiast wprowadzenia rozdrobnionego metalu w styk z każdą z ujemnych elektrod, można również pokryć rozdrobnionym metalem tylko jedną lub kilka ujemnych płyt, pod warunkiem, że tlen uwolniony na płytach dodatnich będzie miał do nich dostęp.

Przykładowo można — tak jak pokazuje fig. 2 — ograniczyć się do przyłożenia porowatej warstwy 6a, zawierającej srebro i wodoodpornej, do powierzchni jednej ujemnej elektrody 3, znajdującej się w obudowie na skraju bloku elektrod, pod warunkiem, że na powierzchni tej metal elektrododatni będzie stykał się z cząstkami substancji czynnej ujemnej podczas odtleniania w końcowej fazie ładowania.

W tym przypadku tlen, który może zostać wydzielony w końcowej fazie ładowania ogniwa i przejść do atmosfery obudowy, przechodzi, rozpuszczając się w elektrolicie zawartym w porowatej warstwie, na powierzchnię graniczną między metalem rozdrobnionym pokrywającym szkielet i elektrodę ujemną. Następnie zostaje on pochłonięty i ciśnienie wewnątrz obudowy pozostaje w ten sposób utrzymane w granicach wartości, przy której istnieje równowaga między tlenem wydzielonym, a wchłoniętym.

Wynalazek dotyczy również ogniów, w których płytki nie zawierają substancji czynnych. W tym przypadku lokalnymi parami są pary utworzone między drobinami metalu szkieletu elektrody spolaryzowanej ujemnie i drobinami metalu nałożonego sposobem według wynalazku.

Fig. 3 i 3a przedstawiają odmianę wykonania ogniwa według wynalazku, którego elektrody i separator są zwinięte spiralnie. Ta odmiana wykonania posiada jedną ujemną elektrodę 10 i jedną dodatnią elektrodę 11, każdą utworzoną z cienkiej elastycznej taśmy spiekanego niklu, pokrytego substancją czynną, której grubość jest mniejsza lub równa 0,8—0,9 mm. Między elektrodami znajduje się porowaty izolujący separator 12; pokazany schematycznie linią przerywaną, wykonany z filcu, bibuły lub tkaniny z syntetycznego włókna, o grubości rzędu 0,1 do 0,3 mm.

Elektrody i separator są zwinięte w spiralę, jak pokazuje fig. 3, przy czym elektroda ujemna jest nieco dłuższa niż elektroda dodatnia z tego powodu, że łuk spirali opisany przez ujemną elektrodę jest dłuższy niż opisany przez elektrodę dodatnią. Fig. 3 jest rysunkiem schematycznym i pokazuje w dużym powiększeniu odstępy między odpowiednimi zwojami dwóch elektrod i separatora, co czyni rysunek bardziej czytelnym.

W rzeczywistości zwinięcie w spiralę jest przeprowadzone tak ściśle, jak to jest tylko możliwe w taki sposób, że separator jest ściśnięty między elektrodami, a zwinięty ostatecznie zespół posiada średnicę tak zredukowaną, że można go wcisnąć siłą do metalowej obudowy 13 o kształcie walca o średnicy również tak małej, jak to jest tylko możliwe. W tym zwoju ostatni skręt elektrody ujemnej niepokryty separatorem styka się bezpośrednio z wewnętrzną ścianką obudowy, która stanowi zacisk ujemny, podczas gdy zacisk dodatni usytuowany pośrodku izolowanej elektrycznie pokrywy obudowy jest połączony wewnętrznym przewodem do dodatniej elektrody 11.

Dla uzyskania lepszego połączenia elektrycznego korzystne jest przewidzieć również przewód łączący ujemną elektrodę z obudową. Separator 12 pokrywa całkowicie obie strony dodatniej elektrody przed zwinięciem w taki sposób, że zapewnia dobre odizolowanie skrętów ujemnych i dodatnich.

Warstwa porowata 14 posiada powłokę srebra porowatego i substancji wodoodpornej i jest usytuowana na zewnętrznej powierzchni ostatniego skrętu elektrody ujemnej wzdłuż łuku x-y, który — po ściśnięciu zwoju — pozostaje odkryty i na skutek tego dokładnie odpowiada wewnętrznemu

obwodowi obudowy 13. Warstwa ta jest wcisnięta między zwinięte elektrody i obudowę.

Ogniwo, przed szczelnym zamknięciem zawiera ilość elektrolitu niezbędną dla napełnienia wszystkich porów, znajdujących się tak w elektrodach jak i w separatorze 5 i w warstwie 14, przy czym elektrolit z wykluczeniem wolnego elektrolitu, zostaje zatrzymany w porach.

Fig. 4 ułatwia zrozumienie efektów jakie pozwala uzyskać wynalazek. Jest to wykres kształtowania się ciśnienia w ogniwie o elektrodach spiralnych opisanym w odniesieniu do fig. 3 i 3a, dla prądu ładowania równemu C amperów, przy czym C jest pojemnością nominalną ogniwa, wyrażoną w amperogodzinach. Ciśnienie podane w barach, mierzone za pomocą manometru połączonego z wewnętrzną przestrzenią obudowy, zostało naniesione na osi rzędnych, podczas gdy ładunek elektryczny dostarczany do ogniwa w określonym czasie został naniesiony na osi odciętych.

Krzywe a, b, c, d, e, f, pokazują ciśnienie w funkcji ładunku — krzywa a dla ogniwa, w którym warstwa 14 zawiera powłokę srebra w ilości 1,30 g/dcm², bez substancji wodoodpornej; — krzywa b dla takiego samego ogniwa, którego warstwa 14 po nałożeniu srebra zanurzona została w roztworze czterofluoropolietyleny; — krzywa c — dla ogniwa, w którym warstwa 14 po nałożeniu srebra w ilości 1,30 g/dcm² została następnie zanurzona w 1% roztworze polistyrenu; krzywa d — dla takiego samego ogniwa, w którym warstwa 14 została kolejno dwukrotnie nasyciona 1% roztworem polistyrenu; krzywa e — dla ogniwa, którego warstwa 14 zawiera srebro w ilości 4 g/dcm² i kolejno raz lub dwukrotnie została nasyciona roztworem polistyrenu; krzywa f — dla ogniwa, którego warstwę 14 pokryto 3,3 g srebra na 1 dcm², a następnie poddano jednokrotnemu lub dwukrotnemu nasyceniu polistyrenem.

Widać, że obecność warstwy zawierającej porowate srebro, stykające się z ujemną elektrodą, powoduje, że przy prądzie ładowania i przeładowania o natężeniu równym C amperów, ciśnienie w obudowie ogniwa ustala się poniżej 4 barów, co jest wartością całkowicie do przyjęcia.

Ponadto widać, że powłoka substancji nasycającej warstwę także obniża ciśnienie, które spada do poniżej 3 barów.

Wynalazek można stosować nie tylko do ogniów kadmowo-niklowych, lecz również do ogniów kadmowo-srebrnych i do ogniów bez substancji czynnych.

Zastrzeżenia patentowe

- Ogniwo elektrochemiczne szczelne lub półszczelne zawierające elektrolit zasadowy posiadające elektrody dodatnie i ujemne oddzielone od siebie cienkim, izolującym, porowatym separatorem i warstwą porowatą, zawierającą w stanie rozdrobnionym co najmniej jeden metal bardziej elektrododatni niż metal zawarty w substancji czynnej elektrod ujemnych, stykającą się co najmniej z jedną z elektrod ujemnych, **znamiennie tym, że wewnętrzne powierzchnie**

11

porów warstwy porowatej zawierają substancję wodoodporną i/lub węgiel zastępujący przynajmniej częściowo metal elektrododatni.

2. Ogniwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że metal elektrododatni występuje w postaci warstwy włókien.
3. Ogniwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawiera porowatą warstwę wciśniętą między ujemną elektrodę i metalową obudowę ogniwa, która stanowi zacisk ujemny ogniwa.
4. Ogniwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że elektrolit unieruchomiony jest w porach elektrod i separatora, jak również w porach niewypełnionych substancją wodoodporną warstwy lub warstw metalu elektrododatniego.
5. Ogniwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że węgiel stosowany jest w postaci grafitu.
6. Ogniwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że węgiel stosowany jest w postaci włókien grafitowych.
7. Ogniwo według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że włókna grafitu stanowią tkaninę lub filc.
8. Ogniwo według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że włókna grafitu pokryte są całkowicie lub częściowo metalem bardziej elektrododatnim niż substancja czynna ujemna.
9. Ogniwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że

12

porowata warstwa składa się z węgla w stanie rozdrobnionym i zawiera w porach porowatą powłokę substancji wodoodpornej lub impregnującej.

10. Ogniwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że warstwa porowata posiada powierzchnię wolną w atmosferze gazowej obudowy ogniwa.
11. Sposób wytwarzania porowatej warstwy z metalu elektrododatniego nadającej się do umieszczenia na czynnej powierzchni ujemnej elektrody ogniwa elektrochemicznego według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że wybrany metal osadza się na włóknach szkieletu, następnie pokryty metalem szkielet powleka się roztworem warstwy wodoodpornej, po czym usuwa się rozpuszczalnik przez suszenie, przy czym warstwa substancji wodoodpornej utworzona w ten sposób jest tak cienka, aby oporność elektryczna styku porowatej warstwy była pomijalnie mała.
12. Sposób według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że substancją wodoodporną jest polistyren.
13. Sposób według zastrz. 12, **znamiennie tym**, że polistyren stanowi roztwór w lotnym rozpuszczalniku o stężeniu między 1 a 15%.
14. Sposób według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że substancją wodoodporną jest czterofluoropolietylen.

Fig.:1

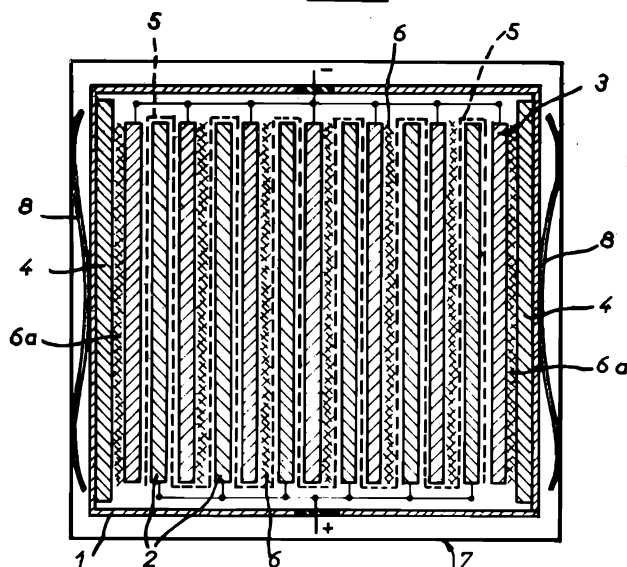
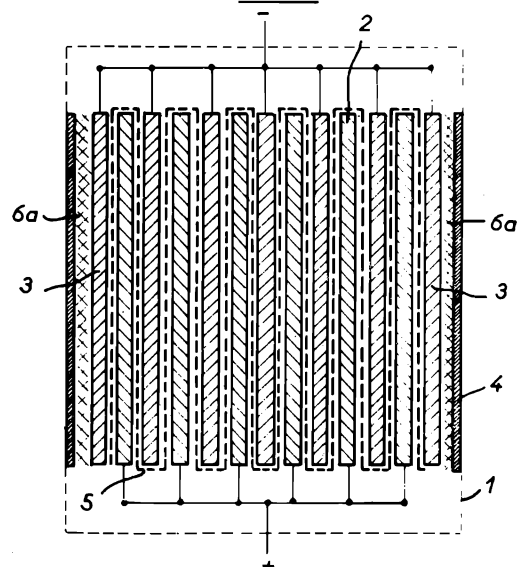


Fig.:2



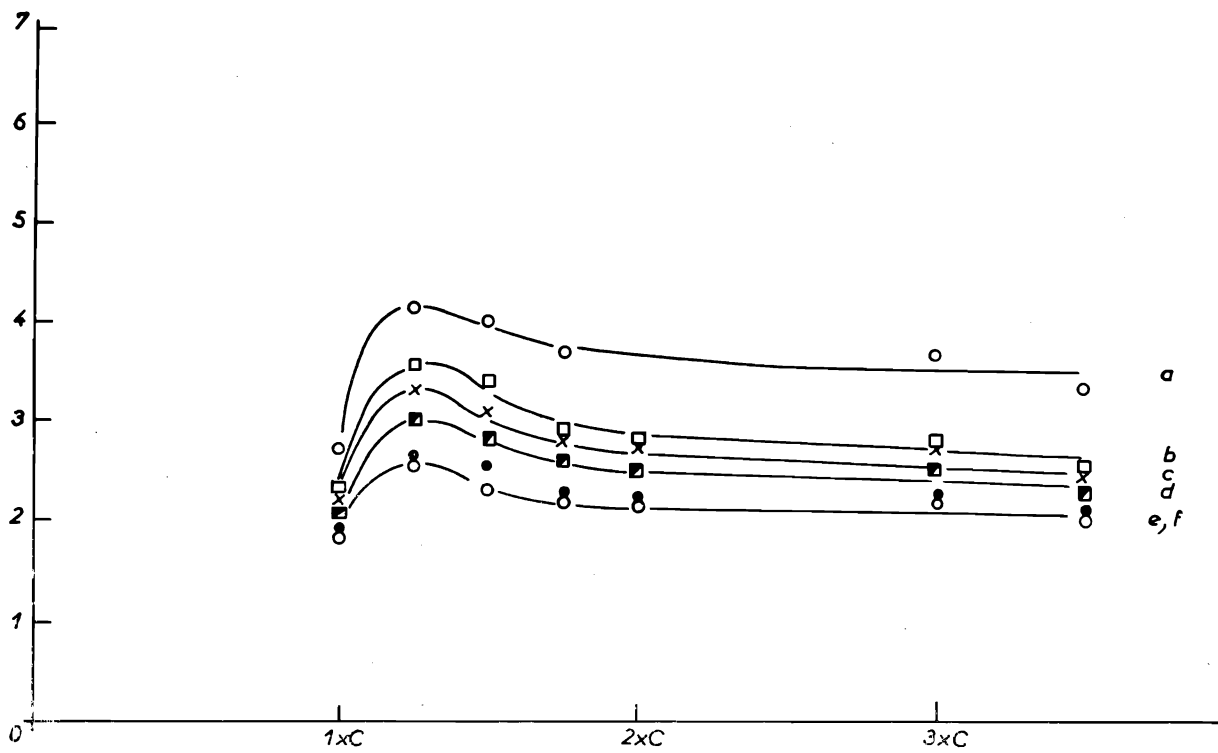


Fig. 4