



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30. 10. 78 (P. 210 607)

Pierwszeństwo: 04. 11. 77 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 30. 07. 79

Opis patentowy opublikowano: 15. 03. 1983

Int. Cl.³ H01M 10/38

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Mechanikai Művek, Budapeszt (Węgry)

Akumulator energii elektrycznej z neutralnym elektrolitem

1

Przedmiotem wynalazku jest akumulator energii elektrycznej z neutralnym elektrolitem.

Jak wiadomo, energia elektryczna magazynowana jest bezpośrednio przez kondensatory, pośrednio jednak przez elektrochemiczny proces zachodzący w akumulatorze.

Dotychczas znane są i stosowane akumulatory z kwasem siarkowym, ponadto żelazowo-niklowe, względnie kadmowo-niklowe akumulatory z alkalicznym elektrolitem.

Najnowsze typy akumulatorów to akumulatory cynkowo-srebrowe. Ich części składowe i substancje czynne względnie reagenty są z powodu masowej produkcji coraz droższe, co jest szczególnie niekorzystne.

Akumulatorom stawiane są różne warunki w zależności od rodzaju zastosowania, jak na przykład możliwość poboru z akumulatora dużej energii w temperaturze powyżej 20°C, zamknięta obudowa i brak czynności konserwacyjnych, jak największa ilość cykli i żywotność oraz to, że stosowane materiały i produkcja powinny być tanie.

Pierwszy z wymienionych warunków jest szczególnie ważny głównie w eksploatacji impulsowej, na przykład przy uruchamianiu silników samochodowych, przy spawaniu punktowym itp.

Znane akumulatory ługowe i kwasowe spełniają te warunki jedynie w ograniczonym stopniu.

Akumulator energii elektrycznej z neutralnym elektrolitem, do wielokrotnego ładowania, który

2

w obudowie zawiera ujemnie i dodatnie elektrody zdolne do odwracalnej przemiany elektrochemicznej, elektrolit oraz element zamykający, według wynalazku charakteryzuje się tym, że podstawowym elektrolitem jest roztwór nadchloranu metalu stosowanego na elektrodę ujemną, korzystnie cynku lub też kationu bardziej dodatniego, elektrodę dodatnią stanowi obojętny przewodnik, korzystnie sztuczny węgiel, ewentualnie w połączeniu z wyższymi tlenkami i/lub roztworami nadchloranów metalu posiadającego kilka wartościowości, korzystnie manganu, a elementem zamykającym jest pokrywa przepuszczająca powietrze.

Elektrody oddzielane są od siebie przesłoną korzystnie z celofanu. Elektrolit zawiera wodorotlenek lub jego związki metalu użytego na elektrodę ujemną, lub bardziej dodatnie kationy. Elektrolit znajduje się w warstwie chłonej wilgoć, korzystnie w papierze.

Elektrody korzystnie stanowią foliowe płytki lub taśmy tworzące wraz ze znajdującymi się pomiędzy nimi warstwami higroskopijnymi ogniwa akumulatora. Ponadto ogniwa położone jedno na drugim lub zwinięte w rolkę tworzą żądane szeregowe lub równoległe połączenie elektryczne.

W akumulatorze według wynalazku stosuje się na elektrolit w najprostszym przypadku nadchlorany o najniższej wartościowości tego metalu, którego użyto jako elektrodę ujemną czyli anodę, które jednak muszą być uzupełnione nadchloranami

kationów bardziej dodatnich niż metal anody, lub występować samodzielnie, w celu poprawienia przewodności i higroskopijności. W tym wypadku metal anody przechodzi do roztworu tylko w czasie wyładowywania.

W celu utrzymania w roztworze wystarczającej rezerwy metalu anody podczas rozładowywania, wprowadza się go uprzednio do elektrolitu w formie wodorotlenku, lub jego związków. Taki system dzięki zastosowanej blokowej, porowatej elektrodzie, gwarantuje wydłużoną żywotność i ułatwia produkcję tanich, kompletnych, łatwo przenośnych akumulatorów, zamiast baterii suchych, na przykład do sprzętu radiofonicznego.

Zastosowanie wyżej wymienionych elektrolitów gwarantuje następujące zalety.

Elektrolit jest silnie higroskopijny, dzięki czemu akumulator nie wyschnie także bez gazoszczelnego zamknięcia.

Elektrolit nie reaguje z gazami atmosferycznymi.

Z elektrolitu w obu wypadkach osadza się na elektrodach materiał aktywny — metal lub tlenek metalu, bez znaczącego wydzielania gazów.

Elektrolit w trakcie ładowania staje się lekko kwaśny, co zwiększa napięcie ogniwa i zmniejsza prąd ładowania oraz ewentualnie tworzenie się gazów.

Z powyższych rozważań, wynika, że ogniwo akumulatora energii elektrycznej może być zamknięte prostą, hydrofobową, porowatą płytką bez niebezpieczeństwa wyschnięcia napęczenia lub wypływu. Pod koniec ładowania koncentracja wprowadzonego w nadmiarze do elektrolitu metalu anodowego maleje, obniża się wartość pH i zwiększa się napięcie. Przy rozładowaniu tworzy się wodorotlenek lub jego związki w takiej samej ilości i następuje powrót do stanu wyjściowego. Napięcie ogniwa na początku rozładowywania jest wyższe, co jednak dla większości odbiorników nie ma znaczenia.

Na elektrody ujemne a więc anody, stosuje się następujące metale: cynk, kadm, żelazo, kobalt, ołów, cynę i miedź, ze względu na ich potencjał charakterystyczny. Metal może być umieszczony samodzielnie, lub w formie warstwy obojętnej na płycie.

Elektroda dodatnia jest blokiem, lub warstwą węgla aktywnego na obojętnym wyprowadzeniu, który stanowi sztuczny węgiel, kantal, względnie ich stopy z manganem, rtęcią, kobaltem, tlenkiem ołowiu nasączonymi elektrolitem.

Elektrodą dodatnią nasacza się specjalnym elektrolitem. Do tego nadają się nadchlorany metali wielowartościowych. W takim wypadku bywa elektrolity oddzielane są od siebie przesłoną, korzystnie z celofanu.

Jeśli metal anody jest metalem wielowartościowym, jak np. ołów, cyna, lub elektrolit podstawowy zawiera nadchlorany tego typu np. mangan, stosowanie dwóch typów elektrolitów nie jest konieczne, ale umieszczenie przesłony jest także w takim wypadku celowe.

Przedmiot jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. Elektrodami są obojętne, dostęp-

ne w handlu wycinane z poliizobutylenowo-grafitowych folii płytki lub taśmy o grubości 0,1 mm z izolacją lakierową na brzegu, o grubości 2 mm. Pomiędzy dwoma foliami umieszczona jest kwasoodporna bibuła nieco wyższa niż elektroda i nasączona nadchloranem ołowiu. Takie ogniwo może być ładowane do napięcia 1,8 V. W celu osłabienia wyższych napięć, tego typu bibuły i folie nakłada się na siebie. Jedna strona folii jest ujemną elektrodą następnego ogniwa tak, że połączenie szeregowo ogniwa zachodzi samoistnie. Na dwie wolne powierzchnie nakłada się folię metalową korzystnie folię aluminiową.

Następnie nanosi się warstwę izolacyjną i tworzy przez nawijanie zwarty blok z taśmą. Po włożeniu bloku do odpowiedniego pojemnika zamykającego porowatą płytką. Przez płytkę porowatą mogą ulatniać się gazy i pary, powstające w czasie pracy, lub może być pobierana przez akumulator woda z atmosfery. Przy ładowaniu na elektrodzie pasywnej wydziela się warstwa ołowiu, lub tlenku ołowiu, zapewniająca na krótki okres czasu bardzo duży pobór prądu.

Ten typ akumulatora energii elektrycznej nadaje się przede wszystkim do obciążeń impulsowych w układzie połączenia szeregowego za źródłem prądu o niewielkiej mocy na przykład do uruchamiania samochodów, spawania punktowego, urządzeń sygnalizacyjnych dużej mocy, itp.

Napięcie ogniwa w zależności od stopnia naładowania wynosi:

1,5—1,8 V

Maksymalne obciążenie: 50 mA/cm²

Właściwa zdolność

składowania: 10 J/cm²

Czas ładowania-

-rozładowania kilka sekund — minut

Przykład II. Elektryczny akumulator o napięciu ogniwa 1,6—2,1 V jest w podobny sposób wykonany, przy czym na stronę ujemną nałożono bibułę nasączoną nadchloranem cynku, na stronę dodatnią bibułę nasączoną nadchloranem manganu, a pomiędzy nimi umieszczono rozdzielającą warstwę celofanu. Zdolność składowania zwiększyła się, gdy ujemną stronę elektrody pokryto warstwą cynku, a dodatnią stronę warstwą rozdrobnionego polioctanu winylu połączonego z warstwą węgla aktywnego. Elektrolit składa się z nadchloranu manganu ze związkami metalu anody. Odwracalność systemu jest dobra, tak że ilość cykli jest nieograniczona.

Przykład III. Akumulator elektryczny dla mniejszych obciążeń, ale o dłuższym czasie trwania, o wyższym właściwym czasie składowania ma konstrukcję podobną do baterii suchych. Elektroda dodatnia składa się z pręta węglowego otoczonego piroluzytem, węglem aktywnym, grafitem lub mieszkanką sadzy. Są one nasączone roztworem nadchloranu cynku lub manganu, po czym wraz z bibułą i celofanem całość zostaje silnie zwinięta.

Ujemna elektroda składa się z kubka cynkowego pokrytego z zewnątrz tworzywnym sztucznym, w którym wstawiona elektroda dodatnia otoczona jest papkowatym roztworem nadchloranu cynku zawierającego wodorotlenek cynku, do którego w celu

lepszej higroskopijności dodaje się nadchloranu wapnia. Zamknięcie tworzy hydrofobowe porowate tworzywo sztuczne lub pierścień papierowy. W tym wykonaniu akumulator elektryczny — podobnie jak baterie suche — może być długo składowany, przy czym jest stale zdolny do wyładowania.

Po całkowitym rozładowaniu akumulator może być doładowany źródłem o napięciu około 2 V osiągając znowu pierwotną zdolność składowania. W ten sposób osiągnięto, że baterie suche po wyładowaniu dają się naładować ponownie.

Ponieważ koszty produkcji nie są wiele wyższe niż koszty produkcji konwencjonalnych baterii suchych, oznacza to dla użytkownika wydatne oszczędności.

Szczególnie korzystna jest możliwość ponownego użycia materiałów, co oznacza oszczędność w zużyciu surowców i w przeciwieństwie do znanych baterii suchych, w których po wyładowaniu materiał wyrzucano.

Przedmiotowy akumulator elektryczny może być wytwarzany w każdym znormalizowanym wymiarze.

Napięcie ogniwa w zależności
od stopnia naładowania wynosi: 1,5—2 V
Właściwa zdolność składowania: 0,36 MJ/dm³
Obciążalność 0,11 MJ/kg

Zastrzeżenia patentowe

1. Akumulator energii elektrycznej z neutralnym elektrolitem, do wielokrotnego ładowania, który

w obudowie zawiera ujemne i dodatnie elektrody zdolne do odwracalnej przemiany elektrochemicznej, elektrolit oraz element zamykający, **znamienny tym**, że podstawowym elektrolitem jest roztwór nadchloranu metalu stosowanego na elektrodę ujemną, korzystnie cynku, lub też kationu bardziej dodatniego, a elektrodę dodatnią stanowi obojętny przewodnik, korzystnie sztuczny węgiel, ewentualnie w połączeniu z wyższymi tlenkami i/lub roztworami nadchloranów metalu posiadającego kilka wartościowości, korzystnie manganu, a elementem zamykającym jest pokrywa przepuszczająca powietrze.

2. Akumulator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrody oddzielone są od siebie przesłoną, korzystnie celofanem.

3. Akumulator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolit zawiera wodorotlenek lub związki metalu użytego na elektrodę ujemną lub bardziej dodatnie kationy.

4. Akumulator według zastrz. 3, **znamienny tym**, że elektrolit znajduje się w warstwie chłonej wilgoć, korzystnie w papierze.

5. Akumulator według zastrz. 4, **znamienny tym**, że elektrody stanowią foliowe płytki lub taśmy tworzące wraz ze znajdującym się pomiędzy nimi warstwami higroskopijnymi ogniwa akumulatora, a ponadto ogniwa położone jedno na drugim lub zwinięte w rolkę tworzą żądane szeregowo lub równoległe połączenie elektryczne.