



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 145278

(51) Int. Cl.³ C 22 C 21/06, H 01 M 4/46

(21) Patentsøknad nr. 772511

(22) Inngitt 14.07.77

(23) Løpedag 14.07.77

(41) Alment tilgjengelig fra 17.01.78

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 09.11.81

(30) Prioritet begjært 15.07.76, 21.07.76, USA, nr. 705544, 707185

(54) Oppfinnelsens benevnelse Anvendelse av aluminiumlegering som anode i elektrisk primærelement.

(71)(73) Søker/Patenthaver SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG,
CH-3965 Chippis,
Sveits.

(72) Oppfinner WILLIAM H. ANTHONY, Guilford, CT,
ANDREW J. BROCK, Cheshire, CT,
DAMIAN V. GULLOTTI, Cheshire, CT,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Henrik Levkowetz,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 913833

Foreliggende oppfinnelse angår anvendelse av en spesiell korrosjonsbestandig aluminiumlegering som anode i et elektrisk primærelement som forøvrig omfatter katode, en elektrolytt og ytre beholder som også eventuelt kan bestå av vedkommende legering.

Ved fremstilling av elektriske primærelementer med fast elektrolytt anvendes gjerne sink som anodematerial, f.eks. i vanlige lommelyktbatterier. Det er imidlertid fremsatt tallrike forslag om å erstatte sink som anodematerial i sådanne tørrelementer med aluminium eller en aluminiumlegering, således at de tallrike gunstige materialegenskaper for aluminium og aluminiumlegeringer kan utnyttes. Aluminium og aluminiumlegeringer er vanligvis også billigere enn sink. Da verdens sinkforråd stadig blir knappere, er det å vente at denne prisforskjell skal bli enda høyere. Aluminium og aluminiumlegeringer lar seg også lettere bearbeide til tynne blikk, f.eks. for fremstilling av batteribeholdere for tørrelementer.

Tørrelementbatterier som inneholder aluminium, aluminium/sinklegeringer eller andre aluminiumlegeringer som anodematerial, oppviser imidlertid flere betydelige ulemper. Sådanne elementer gjør det vanligvis nødvendig å anbringe et semipermeabelt membran i batteribeholderen, for å forhindre dannelse av de store mengder hydrogen i gassform som oppstår ved reaksjon mellom aluminium og elektrolytten i tørrelementbatteriet. Beholdere for tørrelementbatterier som fremstilles av vanlige kommersielt tilgjengelige aluminiumlegeringer, slik som legeringen 1100 (Aluminium Association), medfører under anvendelse en sterk utvikling av hydrogen i gassform, som ikke kan godtas. En sådan hydrogenutvikling bevirker at batteribeholderne enten sveller eller, under ekstreme betingelser, brister. Ingen av disse to ulemper kan godtas av forbrukeren, da et svellende batteri vanligvis ikke lenger kan tas ut av den batteriholder det er satt inni, og et sprukket batteri kan utsette brukeren

145278

2

for farlige korroderende kjemikalier.

Som angitt ovenfor har denne hydrogenutvikling frembragt et problem som er forsøkt løst ved anvendelse av et semi-permeabelt membran i batteriet, således at elektrolytt-materialet holdes i avstand fra batteribeholderen. En sådan løsning har imidlertid ikke vært heldig i forbindelse med de vanlige handelslegeringer av aluminium. Sammensatte legeringsplater, som har vært anvendt for å overvinne den ulempe som er forbundet med gassutviklingen, har heller ikke vært helt tilfredsstillende og er dessuten ganske dyre.

Utvikling av hydrogen i gassform skriver seg fra lokale angrep fra den elektrolytt som anvendes i cellen på aluminiumlegeringen, f.eks. i anoden og utgjør således et klassisk eksempel på aluminiumkorrosjon. Av denne grunn oppviser en legering, som i denne sammenheng frembringer en nedsatt hydrogenutvikling, i sin alminnelighet også en forbedret korrosjonsbestandighet.

Formålet med foreliggende oppfinnelse er derfor å finne frem til en aluminiumlegering som nedsetter den ovenfor angitte ulempe til et minimum ved anvendelse som anode i et elektrisk primærelement.

Ved forsøk er da det overraskende funnet at aluminiumlegeringer med et visst lite innhold av magnesium og sink samt vanlig forurensningsinnhold av jern og silisium gir bemerkelsesverdig lav hydrogenutvikling.

Oppfinnelsen gjelder derfor anvendelse av en aluminiumlegering bestående av 0,5 - 2,0 vekt% magnesium, 0,4 - 0,8 vekt% sink, 0,001 - 0,1 vekt% jern, 0,001 - 0,05 vekt% silisium og resten rent aluminium som anode i et elektrisk primærelement som for øvrig omfatter en katode, en elektrolytt og en ytre beholder, som også kan bestå av den angitte

legering.

Aluminiumlegeringer av denne sammensetning er hovedsakelig i og for seg kjent fra britisk patentskrift nr. 913 833, men da for helt annen anvendelse.

Den anvendte aluminiumlegering i henhold til oppfinnelsen må inneholde mindre enn 0,1 vekt% jern. Jern danner sammen med aluminium katodisk reagerende, intermetalliske faser og har en tendens til å frembringe utskilt material langs korngrensene i strukturmatrisen. Det antas at hydrogenutvikling induseres på disse steder. Av denne grunn bør legeringens jerninnhold holdes så lavt som mulig. Aluminiumlegeringen med neglisjerbart jerninnhold er vel imidlertid neppe tilgjengelig på markedet, og på dette grunnlag ansees i henhold til foreliggende oppfinnelse en øvre grense på 0,1 vekt% jern som et optimalt kompromiss mellom økonomiske og tekniske fordringer til materialet.

Ved fremstilling av legeringer for foreliggende anvendelse kan det anvendes meget rent aluminium. Herunder bør det dog tas i betraktning at meget rent aluminium er vesentlig dyrere enn aluminium av vanlig handelskvalitet, som imidlertid i alminnelighet gjør samme nytte som meget rent aluminium i denne forbindelse.

I henhold til foreliggende oppfinnelse anvendes således fortrinnsvis aluminium av mindre høy renhet som grunnstruktur i legeringen. Sådant aluminium, som kan skaffes i handelen, inneholder vanligvis 0,001 - 0,1 vekt% silisum og 0,001 - 0,1% jern slik som angitt ovenfor.

For tørrelementer hvor det anvendes en aluminiumlegering i henhold til foreliggende oppfinnelse kan det anvendes enhver egnet katode, og konvensjonelle kull- eller grafittkatoder således godt kan benyttes. Disse katoder anvendes fortrinnsvis i forbindelse med en konvensjonell katodisk

depclisator, slik som mangandioksyd.

I elektriske primærelementer med aluminiumlegering i henhold til oppfinnelsen kan det hensiktsmessig anvendes forskjellige kjente elektrolytter for tørrelementer. Aluminiumklorid er den foretrukkede elektrolytt i denne forbindelse. Ammoniumklorid og sink-klorid, som anvendes i primærelementet av sink, blir mer korroderende i aluminium-primær-celler på grunn av fravær av aluminiumioner. Aluminiumlegeringer av sammensetning i henhold til oppfinnelsen kan fremstilles og bearbeides i samsvar med kjente fremgangsmåter.

Oppfinnelsen vil nå bli nærmere forklart ved hjelp av utførelseseksempler og under henvisning til de vedføyde skjematiske tegninger, hvorpå:

Fig. 1 viser et lengdesnitt gjennom en tørrelementkonstruksjon.

Fig. 2 er et forstørret utsnitt av fig. 1 (tilsvarende stiplet sirkel) og viser en tetnings- og gassutslippmekanisme, og

Fig. 3 viser delvis i snitt apparatur for måling av aluminiumlegeringers hydrogenutvikling under galvanostatisk polarisasjon.

I fig. 1 er det ytre hylster, som danner omhylningsmaterialet for tørrelementet, fremstilt av kartong eller et lignende material. Umiddelbart innenfor hylsteret 1, men i avstand fra dette ligger en metallbeholder 2 fremstilt av en aluminiumlegering i henhold til oppfinnelsen. Ved hjelp av ytterhylsteret fastholdes en skive 3 utført i metall i elektrisk kontakt med metallbeholderen av aluminiumlegering.

Bunnen av metallbeholderen er på innsiden dekket med en isolerende plastskive 4 og utenpå denne et flatt polymerbelagt kraft-papirbeger 5. Innsiden av metallbeholderen 2 er forøvrig foret med et ionegjennomtrengelig, fiberformet separatorsjikt 6. Det polymerbelagte kraft-papirbeger 5 er presset mot den nedre ende av separatorsjiktet 6 for å hindre vandring av katodiske partikler til beholderen 2 av aluminiumlegering i overgangssonen mellom den isolerende plastskive 4 og separatorsjiktet 6. Metallbeholderen som er belagt med separatorsjiktet fylles med en vanlig katodisk depolarisator 7, f.eks. en blanding av mangandioksyd og karbon fremstilt av acetylen. Vanligvis tilsettes så en flytende elektrolytt til depolarisatorblanding for å aktivisere tørrelementet. En kullstav 8 innføres i separatorblanding for å danne dellens katode. Ovenpå depolarisatorblanding 7 anbringes en plastskive 9, som strekker seg fra kullstaven 8 til ytterhylsteret. Tørrelementet tilkapsles til slutt vanligvis ved hjelp av en formskive 10 av metall, som tjener så vel som overtrekk for den katodiske kullstav 8 som til avtetting av tørrelementet langs overkanten av metallhylsteret 2 og ytterhylsteret 1.

Fig. 2 viser i forstørret målestokk en anordning for avtetting og avstandsholding i tørrelementet i fig. 1. mellom de øvre ender av beholderen 2 og ytterhylsteret 1 er det anordnet et mellomrom 30, for at den hydrogengass som eventuelt dannes ved reaksjon mellom elektrolytten 7 og metallbeholderen 2 gjennom separatorsjiktet 6, skal kunne oppfanges. For dette formål anvendes et plastdeksel 31 for tildekning av den øvre batteriende. Det sted hvor hydrogen kan unnsnippe fra batteriet under plastdekslet til mellomrommet 30, er betegnet med 32.

Fig. 3 viser et prøveapparat for måling av den relative mengdestrøm av hydrogen som utvikles fra aluminiumlegeringer i et simulert tørrbatteri under elektrisk strømføring.

145278

6

Dette apparat er forsynt med en sperreinnretning for den elektriske strøm.

Apparatet anvendes også for å måle elektrodepotensialet for prøvestykker av aluminiumlegeringen, hvilket er et mål for den tørrelementspenning som står til disposisjon når legeringen anvendes som batterihylster.

Prøvestykket 17 består av et rektangulært stykke av blikk-material fremstilt av vedkommende forsøkslegering på aluminiumbasis. En isolert ledertråd av kobber føres fra prøven 17 til klemmen 19 for motelektroden i en potensiostat 20. Den isolerte ledertråd 18 av kobber og hjørnene av sondene 17 dekkes med en elektrisk isolerende lakk, således at nøyaktig 10 cm^2 av det rektangulære prøvestykke av aluminiumlegeringen etterlates utildekket.

Prøvestykket 17 innspennes i en forut utformet uttagning i en gummipakning 21, som befinner seg på bunnen av en glass-skål 22. En nettformet katode 23 av platina innføres på sådan måte i glass-skålen at nettet omslutter prøven 17. Denne katode forbindes med en referanseklemme 24 på potensiostaten 20. Skålen fylles med en 12,5% aluminiumkloridløsning til et sådant nivå at prøven 17 befinner seg neddykket ca. 4 cm under løsningens overflate. Mettet Kalomel (Mg_2Cl_2) 26 fylles i en glasstrakt 11 forbundet med et kapillarrør 12 som ender i et punkt 1,5 mm fra prøvestykkets overflate. En glasskran 13 som er anbragt mellom trakten 11 og kapillarrøret 12 smøres med en agratoppslemming blandet med elektrisk ledende natriumklorid og bentonitt. En elektrisk molstand 27 på 17 ohm er innkoblet mellom en referanseklemme 24 og en arbeidsklemme 14 på potensiostaten 20. En gassbyrett 15 med en glasstrakt smeltet til sin nedre ende anbringes over prøvestykket. Luft pumpes ut av gassbyretten inntil væsken 25 fra glass-skåle har fylt byretten i sin helhet. I dette øyeblikk lukkes kranen 16 ved byrettens øvre ende. En elektrodeleder 28 med ytter-

ende neddykket i kalomel er forbundet med den positive side av et elektrometer 29 over en koaksialt avskjernet leder. Beskyttelsesavskjermingen av denne koaksiale leder forbindes med ledertråden 18 mellom prøvestykket 17 og klemmen 19.

Arbeidsfunksjonen for den apparatur som er vist i fig. 3, fordelene ved anvendelse av den spesifiserte legering så vel som de oppnådde forbedringer vil bli nærmere forklart ved følgende utførelseseksempler.

EKSEMPEL 1

En aluminiumlegering med 0,5% sink og 1,0% magnesium samt vanlige forurensninger støpes ved strengstøpning til en barre. Etter en varmebehandling i 24 timer ved $563,3^{\circ}\text{C}$ og etterfølgende avkjøling med vann avskjæres 63,5 mm på begge tverrsider av barren. Den således avskårne barre nedvalses ved $482,2^{\circ}\text{C}$ i 20% valsetrinn til en tykkelse på 5,1 mm, hvorefter den i kald tilstand og likeledes med 20% valse-trinn nedvalses til 2,5 mm. Etter varmebehandling i 15 minutter ved en ovnstemperatur på 510°C kaldvalses platen til en tykkelse på 0,51 mm og oppdeles i tre plateavsnitt. Disse avsnitt underkastes følgende respektive varmebehandlinger:

Avsnitt 1: 15 minutter ved $65,6^{\circ}\text{C}$

Avsnitt 2: 15 minutter ved $315,6^{\circ}\text{C}$

Avsnitt 3: 5 minutter ved $371,1^{\circ}\text{C}$

Ved hjelp av den apparatur som er vist i fig. 3, bestemmes hydrogenutviklingen fra prøvestykker av de tre plateavsnitt, idet hydrogengassen tas ut gjennom gassbyretten 15 og kranen 16. Disse resultater er oppstilt i tabell 1:

145278

8

TABELL 1Den avsluttende varmebehandlings innflytelse på hydrogenutviklingen

Avsnitt	Behandlings- betingelser	Hydrogenutvikling ($\text{cm}^2/10 \text{ cm}^2$)	
		3 t under strøm- belastning	1 t uten strøm- belastning
1	65,6°C/15 min.	14,6	0,9
2	315,6°C/15 min.	13,7	0,9
3	371,1°C/ 5 min.	13,8	0,1

De resultater som er angitt i tabell 1, viser at legeringen kan underkastes en avsluttende varmebehandling ved bare 65,6°C uten økning av hydrogenutviklingen i fravær av strøm-belastning, sammenlignet med en varmebehandlingstemperatur på 315,6°C.

EKSEMPEL 2

En rekke aluminiumlegeringer hvis legeringstilsatser er angitt i tabell 2, støpes som Durville-barrer, idet basis-materialet utgjøres av aluminium med forurensningsinnhold på 0,03 til 0,06 vekt% jern og 0,03 - 0,05 vekt% silisium. Disse barrer homogeniseres i 24 timer ved 593°C og bråkjøles så med vann. Barrerne avfreses på begge sider til en tykkelse på 38 mm, og nedvalses så i varm tilstand i trinn på 20% til en tykkelse på 2,5 mm samt derpå i kald tilstand til en slutt-tykkelse på 0,45 mm.

TABELL 2Nominell sammensetning av forsøkslegeringer.

(Rest hovedsakelig aluminium)

<u>Legering</u>	<u>% Sink</u>	<u>% Magnesium</u>
A	0	0
B	0,5	0

Tabell 2 forts.

C	1,0	0
D	5,0	0
E	0,5	0,5
F	1,0	0,5
G	1,5	0,5
H	0	1,0
I	0,3	1,0
J	0,5	1,0
K	0,7	1,0
L	1,0	1,0
M	1,5	1,0
N	0	2,5
O	0,3	2,5
P	0,5	2,5
Q	0,7	2,5
R	1,7	2,5
S	2,5	2,5
T	0	5,0
U	0,5	5,0
V	5,0	0

I denne tabell, liksom i de følgende tabeller, er alle prosentangivelser i vekt%.

EKSEMPEL 3

De blikkformede materialer som er beskrevet i eksempel 2, avfettes og anbringes hver for seg i den viste apparatur i fig. 3.

145278

10

Apparaturens potensiostat og elektrometer innkobles og kalibreres slik at den elektriske strøm som flyter gjennom den galvaniske celle som utgjøres av prøveblikket, elektrolytten og platina-gitterkatoden beløper seg til nøyaktig 100 mA. Det gassformede hydrogen som utvikles i løpet av 3 timer i en sådan strømbelastet galvanisk celle samt i et etterfølgende tidrom på 1 time uten strømbelastning, måles og de oppnådde måleresultater er angitt i tabell 3.

TABELL 3

Anodeytelse med og uten strømbelastning

Legering	<u>3 timer med strøm- belastning</u>		<u>1 time uten strøm- belastning</u>
	<u>Hydrogen- utvikling (cm³)</u>	<u>Elektrode- potensial (volt)</u>	<u>Hydrogen- utvikling (cm³)</u>
A	27,7	-0,539	1,9
B	16,9	-0,587	0,4
C	19,2	-0,648	2,8
D	29,6	-0,748	6,4
E	13,9	-0,595	0,2
F	16,1	-0,660	1,5
G	24,9	-0,705	3,7
H	20,0	-0,522	1,3
I	16,9	-0,552	0,5
J	13,8	-0,598	0,2
K	13,5	-0,610	0,3
L	16,0	-0,678	1,8
M	27,5	-0,693	4,9
N	19,5	-0,521	4,1
O	17,0	-0,610	0,6
P	14,7	-0,580	0,5

Tabell 3 forts.

Q	14,6	-0,627	0,6
R	26,5	-0,698	5,6
S	28,5	-0,728	5,8
T	19,4	-0,532	1,6
U	14,5	-0,608	0,2
V	29,6	-0,748	6,4

De angitte data tyder på at legeringer på aluminiumbasis som inneholder 0,4 til 0,8 vekt% sink og 0,5 - 2,0 vekt% magnesium, oppviser en lavere hydrogenutvikling enn de aluminiumlegeringer hvis innhold av sink og magnesium ligger utenfor de ovenfor angitte grenseverdier.

Selv om aluminiumlegeringer med sink- og magnesium-innhold innenfor de angitte områder er i og for seg kjent, f.eks. fra britisk patentskrift nr. 913.833, har sådanne legeringer ikke tidligere vært anvendt for å oppnå lav hydrogenutvikling i en kommersielt tilgjengelig aluminiumlegering. De angitte måledata i eksempel 2 og 3 viser at disse legeringer anvendt i et elektrisk primærelement i henhold til oppfinnelsen oppviser en kombinasjon av lav hydrogenutvikling og høyt elektrodepotensial, hvilket ikke kan sies om aluminium/sink/magnesiumlegeringer som utenfor de spesifiserte tilsats-områder i henhold til oppfinnelsen.

PATENTKRAV

Anvendelse av en aluminiumlegering bestående av 0,5 - 2,0 vekt% magnesium, 0,4 - 0,8 vekt% sink, 0,001 - 0,1 vekt% jern, 0,001 - 0,05 vekt% silisium og resten rent aluminium som anode i et elektrisk primærelement som for øvrig omfatter en katode, en elektrolytt og en ytre beholder, som også kan bestå av den angitte legering.

145278

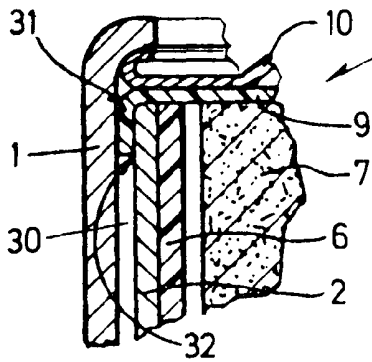


Fig. 2

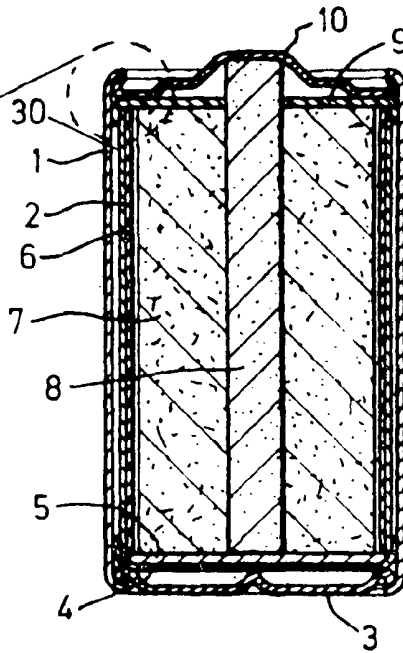


Fig. 1

Fig. 3

