



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58426

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 21 b, 25/03

Zgłoszono: 23.II.1967 (P 119 138)

Pierwszeństwo: 23.II.1966 Francja

Opublikowano: 30.X.1969

MKP H 01 m



Właściciel patentu: Societe des Accumulateurs Fixes et de Traction, Ro-
mainville (Francja)

Generator elektrochemiczny

1
Przedmiotem wynalazku jest generator elektrochemiczny, posiadający co najmniej jedną elektrodę dodatnią i jedną elektrodę ujemną, oddzielone jedna od drugiej separatorem, przy czym zespół tych trzech części pozostaje w kontakcie i/lub jest nasycony elektrolitem. Wynalazek może być stosowany szczególnie do generatorów elektrochemicznych, w których transport produktów elektrolizy, utworzonych pod koniec ładowania i podczas przeciążenia na elektrodzie odbywa się w kierunku elektrody o biegunowości przeciwnej, najkorzystniej w stanie rozpuszczonym, w warunkach, w których odległość między elektrodami pozostaje mniejsza niż kilka dziesiątków milimetrów, na przykład rzędu 0,2 milimetry i nie przekracza 0,3 milimetra. Takie generatory powinny pozostać szczelnie zamknięte, co ma szczególnie duże znaczenie dla akumulatorów.

W znanych generatorach separator ukształtowany jest przeważnie w postaci wkładki tkaniny lub filcu z włókien z tworzywa sztucznego. Wkładka najczęściej giętka i porowata, posiada albo wymiary odpowiadające wymiarom elektrod i jest między nimi wstawiona, albo kształt taśmy owiniętej, względnie wygiętej w zygzak dookoła elektrod.

Znane są generatory elektrochemiczne, w których separator utworzony jest na samej powierzchni elektrod pod postacią powłoki porowatej, ziarnistej lub włóknistej, lub też stanowi warstwę

2
z tworzywa sztucznego ziarnistego nałożoną na elektrodę na przykład za pomocą pistoletu, przy czym połączenie między ziarenkami tworzywa sztucznego z jednej strony i między tymi ziarenkami oraz elektrodą z drugiej strony można polepszyć przez zastosowanie odpowiednich rozpuszczalników lub ciepła. Znane są także takie generatory, w których separator wykonany jest w postaci nałożonych równolegle na powierzchnię elektrod włókien z tworzywa sztucznego.

Do najważniejszych cech, które określają separator można zaliczyć szczególnie jego grubość i porowatość. Grubość separatora, raz wstawionego do akumulatora pracującego bez wydzielania gazu, powinna być mniejsza od 0,3 mm w celu umożliwienia transportu produktów elektrolizy pod koniec ładowania i w czasie przeciążenia, jak również ażeby uniknąć silnego gazowania akumulatora. Zmiany stężenia, które przy elektrolizie wytwarzają się w pobliżu każdej elektrody, spowodowane są przemieszczaniem i wyładowaniem jonów, zapewniających przewodzenie prądu.

Znaczenie tych zmian stężeniowych zwiększa się, gdy ilość elektrolitu między elektrodami zmniejsza się we względnych wartościach, to znaczy w pierwszym przybliżeniu, gdy odległość między elektrodami zmniejsza się. Niemniej rozpraszanie się produktów elektrolizy, jak i przemieszczanie samego elektrolitu, na przykład przez konwekcję zmierzają do wyrównania tych zmian stężeniowych.

Istnieje inna przyczyna tych zmian wiążąca się z ilością elektrolitu, znajdującego się między elektrodami i dla określonej odległości elektrod, przy czym ilość ta zależy od porowatości środowiska separującego.

W istocie hydratacja materiałów czynnych zmienia się pomiędzy stanem ładowania a stanem wyładowania, co powoduje zmiany stężenia elektrolitu, tym większe w wartościach względnych im objętość elektrolitu jest mniejsza, a pojemność elektrod większa. Zatem w akumulatorze zasadowym powstaje wzbogacenie elektrolitu w wodę podczas ładowania a jego zubożenie podczas wyładowania, w ten sposób, że jeżeli separator nie zawiera dość elektrolitu, wyładowanie jest utrudnione z powodu braku wody. Nawet wtedy, gdy przewiduje się dostateczną ilość elektrolitu, współczynnik zmian stężenia mimo wszystko istnieje, co powoduje względne zmiany rezystancji wewnętrznej akumulatora. Separatory znanych typów, których używa się nadal, chociaż są jeszcze odpowiednie w wielu rozwiązaniach, mają ograniczone zastosowanie w przypadku bardzo szybkich wyładowań, spowodowanych zmianami stężenia elektrolitu. Dane grubości i porowatości okazują się niedostateczne dla określenia separatora, w szczególności dla elektrochemicznych generatorów, posiadających najwyższą możliwą moc dla danej energii.

Należy wziąć po uwagę pewne nowe współczynniki, których znaczenie nie zostało dotychczas wykryte.

Rezystancja wewnętrzna R generatora elektrochemicznego powinna zawsze wypaść możliwie najmniejsza. Otóż można ją uważać w pierwszym przybliżeniu za sumę trzech składników $R = R_r + R_p + R_c$, przy czym R_r — jest opornością chemiczną, R_p — przedstawia straty na jednostkę natężenia prądu, spowodowane polaryzacją, R_c — przedstawia straty na jednostkę natężenia prądu, spowodowane zmianami stężenia.

Zostały podjęte prace w celu zmniejszenia strat na jednostkę natężenia prądu spowodowane polaryzacją R_p , — wartością oporności chemicznej R_r i wartością strat R_c , w szczególności przez zastosowanie elektrolitu o wysokiej przewodności właściwej między bardzo zbliżonymi elektrodami. Wykryto obecnie, że można jeszcze zmniejszyć oporność wewnętrzną w trakcie pracy generatora, oddziałując na straty spowodowane zmianami stężenia R_c przez zastosowanie separatora o odpowiedniej strukturze.

Na skutek przepływu prądu w generatorze i zmienności ilości wody między stanem naładowania, a stanem wyładowania czynnych materiałów wytwarza się niejednorodność stężenia elektrolitu, w którym można wyróżnić trzy warstwy. Jedną w zekłnięciu z anodą, w której elektrolit rozpuszcza się z powodu wyładowania jonów hydroksylowanych, które tworzą wodę, drugą przyległą do katody, w której zachodzi stężenie elektrolitu i trzecią warstwę pośrednią.

Te trzy warstwy są zawarte w przestrzeni między elektrodami, która częściowo zajęta jest przez separator. Zdarza się, że warstwa pośrednia jest bardzo cienka, albo wcale jej nie ma ale w każdym przypadku istnieje gradient stężenia, który powiększa średnią rezystancję właściwą elektrolitu. Poza tym mogą powstać siły przeciwelektromotoryczne stężenia. W celu lepszego wyznaczenia zmiany rezystancji w zależności od stężenia elektrolitu, w przypadku akumulatorów zasadowych, został przykładowo wykreślony na fig. 1 załączonego rysunku, wykres przedstawiający rezystancję właściwą w omo-centymetrach roztworu wodorotlenku potasowego w funkcji jego stężenia K .

Z uwagi na to, że elektrolit posiada w stanie spoczynku stężenie, które w przybliżeniu odpowiada minimum rezystancji właściwej roztworu, widoczne jest, że wzrost i spadek stężenia tego elektrolitu powoduje wzrost jego rezystancji właściwej. Z powodu wklęsłego charakteru przebiegu krzywej dla każdego jej punktu, poza punktem odpowiadającym minimum rezystancji, wzrost rezystancji właściwej z jednej strony tego punktu jest szybszy niż spadek rezystancji, właściwej z drugiej strony punktu.

Jednorodność elektrolitu można przywrócić tylko dzięki zjawisku rozpraszania i przesunięcia przez konwekcję elektrolitu.

Wkładki, zastosowane dla wytwarzania znanych separatorów, jak również same włókna, które tworzą te wkładki, są praktycznie równoległe do elektrod w ten sposób, że małe kanaliki separatora napełnione elektrolitem są wypaczone, ukośne w stosunku do powierzchni elektrod i posiadają nie jednakowe długości. Poza tym, jeżeli separatory składają się z zaplątanych włókien, końce tych włókien są ustawione na brzegu wkładki z tkaniny, albo też są rozmieszczone dowolnie w filcu.

Celem wynalazku jest skonstruowanie generatora elektrochemicznego zawierającego separator nie posiadający wyżej wymienionych wad. Cel ten został osiągnięty przez to, że separator generatora według wynalazku zawiera włókna izolacyjne które są zorientowane prawie prostopadle do elektrod przylegających do tego separatora, przy czym włókna te są zamocowane jednymi końcami na co najmniej jednej powierzchni, co najmniej jednej z elektrod.

Separator taki ułatwia przepływ produktów elektrolizy, przenoszonych przez dyfuzję oraz ruchy elektrolitu, przez to, że droga tego przepływu jest najkrótsza i najprostsza ze wszystkich możliwych przy jednoczesnym zwiększeniu do maksimum czynnego przekroju przepływu. Prostopadłe ustawienie włókien posiada poza tym tę przewagę, że ułatwia przepływ produktów elektrolizy przez warstwę, adsorbowaną na powierzchni włókien.

Fig. 2 załączonego rysunku pokazuje przykładowo w powiększonej skali przekrój częściowy zespołu elektrod i separatorów generatora według wynalazku, stanowiącego akumulator kadmowo-niklowy.

Poszczególne elektrody dodatnia I i ujemna II tworzą część zespołu elektrod akumulatora zasa-

dowego kadmowo-niklowego. Wspornikiem tych elektrod jest perforowana bednarka 1 ze stali niklowanej. Wspornik ten jest pokryty spiekany nikiem 2, który jest odpowiednio nasycony wodorotlenkiem, zależnie od żądanej biegunowości, przy czym na przykład wodorotlenek niklu zawiera wodorotlenek kobaltu dla elektrody dodatniej, a wodorotlenek kadmu dla elektrody ujemnej. Elektrody te pokryte są cienką warstwą 3, najkorzystniej jednorodną warstwą roztworu na bazie alkoholu poliwinylowego, przy czym wspomniana warstwa jest nałożona przez zanurzenie elektrody w roztworze i staje się bardziej jednolita przez odwodnienie w polu elektrostatycznym.

Włókna 4 są usytuowane prostopadłe do elektrod i przymocowane są do warstwy 3 elektrod znanym sposobem przy zastosowaniu znanego przyrządu elektrostatycznego.

Włókna separatora są przymocowane na całej lub części powierzchni elektrody i są wykonane z tworzywa sztucznego nieprzewodzącego, odporne na działanie elektrolitu i praktycznie obojętne na warunki pracy generatora. Włókna te mogą być kolorowe, przy czym dysponuje się całą gamą kolorów dla oznaczenia na przykład biegunowości, rodzaju elektrod, okresu produkcji albo dla oznaczenia innych danych.

Cienka warstwa kleju, która pokrywa elektrody może odgrywać także rolę przeszkody półprzewodzącej, o ile taki charakter jest specjalnie pożądanym. Zastosowane włókna z tworzywa sztucznego w separatorze według wynalazku posiadają w przybliżeniu średnicę poniżej kilka dziesiętnych milimetrów i długość w przybliżeniu poniżej kilku milimetrów. Średnica włókna najkorzystniej posiada kilka setnych milimetra, a długość nie przekracza 0,5 milimetra, przy czym tę długość można wybrać korzystnie przybliżoną do odstępu, który elektrody posiadają między sobą, biorąc pod uwagę fakt, że podczas zwartego montażu elektrod wytworzy się pewne zaginanie czy przyplaszczanie włókien.

Gęstość włókien na powierzchni elektrod warunkuje objętość między elektrodami, pozostawiona wolną dla elektrolitu. Można zauważyć, że jeżeli włókna pokrywającą przeciwnie powierzchnie

nie dwóch elektrod posiadają długość równą odstępowi między tymi dwoma elektrodami, gęstość włókien wynikająca z połączenia tych dwóch elektrod będzie dwukrotna od gęstości istniejącej na każdej elektrodzie, wziętej oddzielnie. Poza tym nakładanie się włókien powoduje wzajemne ząbkowanie obu elektrod, praktycznie nie pozwalając im na względne przesunięcie boczne. Jest to zjawisko, które może okazać się interesujące w produkcji, albo w magazynowaniu, ponieważ można stosować stosy elektrod mechanicznie stabilnych.

Inna korzyść wynalazku, w przypadku, kiedy włókna są przymocowane na elektrodach, polega na tym, że ułatwiona jest automatyzacja produkcji i uproszczony montaż akumulatorów, ponieważ nie stosuje się tkaniny czy filcu, wymagających układania, przy czym elektrody nie ślizgają się jedno o drugie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Generator elektrochemiczny zawierający co najmniej jedną elektrodę dodatnią i jedną elektrodę ujemną oddzielone od siebie porowatym separatorem składającym się z izolacyjnych włókien oraz zawierający elektrolit, **znamienny tym**, że włókna izolacyjne separatora posiadają kierunek prawie prostopadły do elektrod przylegających do separatora, przy czym włókna są zamocowane jednymi końcami na co najmniej jednej powierzchni co najmniej jednej z elektrod.
2. Generator według zastrz. 1 **znamienny tym**, że włókna izolacyjne są zamocowane na przeciwnych powierzchniach przylegających elektrod dodatnich i ujemnych w taki sposób, że zachodzą jedno na drugie.
3. Generator według zastrz. 1 **znamienny tym**, że włókna izolacyjne są zamocowane na co najmniej jednej powierzchni elektrody o z góry założonej biegunowości.
4. Generator według zastrz. 1 **znamienny tym**, że włókna izolacyjne posiadają długość do pół milimetra.

