

①9



Octrooiraad
Nederland

①1 194184

①2 C OCTROOI

②1 Aanvraag om octrooi: 8600928

⑤1 Int.Cl.⁷
H01M4/06, H01M2/14

②2 Ingediend: 11.04.1986

③0 Voorrang:
22.04.1985 US 0000726443

④3 Ter inzage gelegd:
17.11.1986 I.E. 1986/22

④4 Openbaargemaakt:
02.04.2001 I.E. 2001/04

④7 Dagtekening:
03.08.2001

④5 Uitgegeven:
01.10.2001 I.E. 2001/10

⑦3 Octrooihouder(s):
Duracell International Inc. te Tarrytown, New
York, Verenigde Staten van Amerika (US).

⑦4 Gemachtigde:
Dr. R. Jorritsma c.s. te 2517 KZ Den Haag.

⑤4 Met lucht gedepolariseerde cel.

Met lucht gedepolariseerde cel

De uitvinding heeft betrekking op een met lucht gedepolariseerde cel, die een metalen anode, een hydrofobe katalytische kathode, een separator daartussen en een vloeibare alkalische elektrolyt omvat,

5 waarbij de separator aan de kathode is gebonden.

Een dergelijke met lucht gedepolariseerde cel is bekend uit Patent Abstract of Japan, Vol. 9 nr. 143 (1-322)[1866], waarbij de separator en de kathode aan elkaar zijn gehecht met behulp van een inhomogene, uit drukgevoelig hechtmiddel zoals een butylrubber, acrylester, polybuteen of polyamide opgebouwde hechtlaag. Daar deze genoemde hechtmiddelen een hydrofoob karakter bezitten, kunnen deze de in de cel

10 aanwezige elektrolyt niet absorberen, hetgeen bij vochtverlies van de cel of "uitdrogen" van de cel tot een verstoorde elektrolytevenwicht in de cel leidt, c.q. tot een voortijdige deactivering van de cel kan leiden.

Gevonden werd, dat het bovenvermelde probleem kan worden opgelost, wanneer de separator op hechtende wijze is gelamineerd aan de kathode door middel van een materiaal dat geïntegreerd is met het oppervlak van de kathode naast de separator, en dat in staat is zowel de elektrolyt te absorberen als de

15 separator aan de kathode te hechten, waarbij het materiaal met het oppervlak van de kathode is geïntegreerd door de kathode en het materiaal samen te persen, voorafgaand aan het lamineren van de kathode met de separator.

Voor de uitvinding geschikte materialen voor gebruik als absorberend materiaal bij deze uitvinding zijn gelerende materialen die in anodes van elektrochemische cellen worden gebruikt voor het in stand houden

20 van de homogeniteit daarvan. (Voor kathodes, vooral die in met lucht gedepolariseerde cellen die constrictieve integriteit hebben, is er tot nu toe echter geen reden voor het toevoegen van een geleermiddel, dit in tegenstelling tot uit poeder opgebouwde anodes.) In het bijzonder dient het tussen de kathode en de separator gebruikte gelerende materiaal zoveel mogelijk hetzelfde te zijn als hetgeen in de anode is gebruikt. Zo niet, dan moet dat gelerende materiaal wezenlijk dezelfde vochtabsorberende eigenschappen

25 hebben als het gelerende materiaal in de anode, teneinde de verdeling van elektrolyt in de cel in evenwicht te helpen brengen.

Het verdient de voorkeur, dat het gelerende materiaal nagenoeg onoplosbaar is in de celelektrolyt en niet migreert uit een positie tussen de kathode en de separator. Gelerende materialen, zoals carboxymethylcellulose (CMC), die enigszins in alkalische elektrolytoplossing oplosbaar zijn, zijn dan ook minder gewenst,

30 terwijl zetmeel-entocopolymeren zoals Water-Lock A 221 van Grain Processing Corp., xanthaangom, verknoopte polyacrylamiden, verknoopt CMC, cross-linked polyacrylzuur zoals Carbopol van B.F. Goodrich Co., alkalisch verzeept polyacrylonitril zoals Water-Lock A 400 van Grain Processing Corp. en polyacrylzuur, zoals de natriumzouten Water Lock J 500 en J 550 van Grain Processing Corp. e.d., die minder goed of niet oplosbaar zijn in dergelijke elektrolyten, meer de voorkeur verdienen.

Het absorberend vermogen van dergelijke materialen wordt in verschillende media, zoals gedeïoniseerd water en zoutoplossingen gemeten zoals doorgaans beschreven in de productliteratuur. Volgens de productliteratuur hebben bijvoorbeeld lagen van in lucht gelegd papier en weefsel, gelamineerd met Water Lock J 500 en J 550 (32 g/m²) absorptievermogens in gedestilleerd water en 1% zoutoplossing van respectievelijk 17,2 en 3,2, en 15,1 en 2,8 kg/m². Overeenkomstig de onderhavige uitvinding worden die

40 absorptievermogens waarin deze materialen worden geplaatst, terwijl die absorptievermogens in alkalische oplossingen lager zijn dan voor de zoutoplossingen.

De gebruikte hoeveelheid absorberend materiaal zoals gelmateriaal is afhankelijk van de vloeistof-absorptiesnelheid en van de wijze van gebruik, dat wil zeggen of het met de kathode is bijgemend dan wel met het oppervlak daarvan is geïntegreerd. Omdat de kathode in een met lucht gedepolariseerde cel een

45 katalytische en geen actieve kathode is, kunnen zonder verlaging van de celcapaciteit grote hoeveelheden gelerend materiaal aan de kathode worden toegevoegd. Al te grote hoeveelheden moeten echter om andere redenen dan alleen economische beperkt worden. De kathode mag niet de vorm krijgen van een geleidend materiaal waarbij de structurele integriteit verloren gaat en de overvloedige hoeveelheden absorberend materiaal in de kathode de neiging hebben grotere hoeveelheden elektrolyt vast te houden met als mogelijk

50 gevolg een schadelijke overbevochtiging ("flooding") van de met lucht gedepolariseerde kathode.

De minimale hoeveelheid gelerend materiaal bij integratie met het kathode-oppervlak moet voldoende zijn om een continue bedekking van het oppervlak van de kathode naast de separator te vormen, terwijl de separator daarmee aan de kathode is gehecht. De voorkeur heeft een hoeveelheid die voldoende is om voldoende elektrolyt vast te houden en die werkt als elektrolytreservoir voor de kathode zonder dat deze

55 wordt overstroomd. Grotere hoeveelheden gelerend materiaal tussen kathode en separator laten, naast dat daardoor teveel elektrolyt in die positie wordt gehouden, een kleiner volume voor het actieve anodemateriaal over zonder dat dat voordelen biedt.

Deze uitvinding is vooral van nut voor cellen van het knooptype met doorsneden van meer dan 1,27 cm, omdat separators voor die doorsneden een grotere kans hebben om van een kathode-oppervlak gedelamineerd te raken. In cellen met andere configuraties en afmetingen heeft het absorberende materiaal nog een andere belangrijke functie namelijk als elektrolytreservoir voor de hydrofobe kathode dat de effecten van

5 "uitdroging" van de cel kan minimaliseren.

Als separatormaterialen in metaal/luchtcellen worden onder meer gebruikt het eerdergenoemde microporeuze polypropreen en verder andere scheidingsmaterialen zoals microporeus polyetheen, polyvinylchloride (PVC), cellofaan, polyacrylonitril en dergelijke.

Voor het integreren van het gelerende materiaal met het kathodeoppervlak zijn verschillende methoden
10 bruikbaar zoals het aanbrengen van het gelerende materiaal (doorgaans in poedervorm) op een gereed katkodelvel voordat dit met de separator wordt gelamineerd en het oppersen van het gelerende materiaal op het kathodeoppervlak door middel van kalenderen. De meest de voorkeur verdienende methode die de beste resultaten oplevert, omvat het aanbrengen van het gelerende materiaal op een werkoppervlak, bijvoorbeeld een stalen band en het vervolgens daarop aanbrengen van het koolstof bevattende kathode-
15 materiaal. De twee materialen worden vervolgens samengeperst in een rooster, onder vorming van de kathode, die vervolgens wordt gelamineerd met de separator aan de gelmateriaalkant van de kathode.

Om de doeltreffendheid van de onderhavige uitvinding duidelijker in beeld te brengen worden de volgende vergelijkende voorbeelden gegeven. Het spreekt echter vanzelf dat dergelijke voorbeelden alleen ter illustratie dienen en daaruit niet mag worden afgeleid dat deze uitvinding beperkt is tot de bijzonderhe-
20 den van die voorbeelden.

Voorbeeld I

Er worden identieke zink/lucht-cellen van het knooptype gemaakt, elk met een doorsnede van 1,55 cm en een hoogte van 0,60 cm met 1,34 g van een met 3% kwik geamalgameerde zinkelektrode met daarin
25 Waterlock J-550 (van Grain Processing Corp.) als gelerend materiaal. De hoogte van de anode is 0,50 cm en de hoogte van de loze ruimte is 0,089 cm. De kathode is van met PTFE gebonden koolstof, gekatalyseerd met mangaandioxide en ingebed in een nikkelrooster als stroomafnemer. Op het kathode-oppervlak tegenover de anode is een separator van een microporeuze polypropreenfilm gelamineerd en op het andere oppervlak van de kathode is een ongesinterde PTFE-film gelamineerd als luchtdoorlatende hydrofobe
30 elektrolytbarriere. De cellen bevatten ieder 410 mg van een 30-procents KOH-oplossing als elektrolyt. Een groep van 32 cellen (GROEP I) heeft kathodes die zijn gemaakt door Waterlock J-550 op een stalen band te sprenkelen, het kathodemengsel voor koolstof, PTFE en MnO_2 daarop aan te brengen en het nikkelrooster in de kathode te persen. Bij dat persen worden de Waterlock J-550 en het kathode-oppervlak geïntegreerd. De tweede groep van 32 cellen (GROEP II) wordt gemaakt zonder sprenkelprocedure en is
35 kenmerkend voor de celconstructie volgens de stand der techniek. De cellen worden getest door verwarming in een oven op 66°C bij kamervochtigheid gedurende een maand. In de loop van die maand worden de cellen uit de oven gehaald en getest op impedantie, begrenzingsstroom en capaciteit (alle cellen worden ontladen via een weerstand van 50 ohm naar een afsnijspanning van 1,1 volt) met de in tabel A aangegeven gemiddelde resultaten:

40

TABEL A

Dagen	GROEP II (stand der techniek)		GROEP I (gesprenkeld met J-550)	
	Begrenzingsstroom (mA)	Capaciteit (mAh)	Begrenzingsstroom (mA)	Capaciteit (mAh)
45				
3	31,629	937	32,139	930
7	31,416	943	32,979	961
14	31,050	948	32,816	950
50				
21	30,829	927	32,646	966
28	29,909	938	31,665	920

Uit bovenstaande gegevens blijkt duidelijk dat de begrenzingsstroom voor de cellen van de onderhavige
55 uitvinding steeds hoger is dan die van cellen volgens de stand der techniek en dat de capaciteit van de cellen volgens de uitvinding ongeveer gelijk is aan die van cellen volgens de stand der techniek. De verwachte overstrooming van de kathode met het gebruik van het absorberend materiaal J-550 trad niet

merkbaar op aangezien zich geen daling van de celprestaties voordeed.

Voorbeeld II

- 5 Er wordt nog een reeks cellen (32 in elke groep) gemaakt als in voorbeeld I en deze worden getest bij een relatieve vochtigheid van 0% ter simulering van de ongunstigste omstandigheid, dat wil zeggen celuitleiding. De cellen worden gewogen en gedurende een maand bewaard in een exsiccator en daar op gezette tijden gedurende die maand uitgenomen en gewogen ter bepaling van het percentage waterverlies; de ontlading wordt getest onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld I. Het waterverlies van gedurende dezelfde tijd gedroogde cellen is vrijwel hetzelfde (binnen 4 mg). De gemiddelde resultaten zijn vermeld in tabel B:

TABEL B

15 Dagen	GROEP I (stand der techniek)			GROEP II (gesprenkeld met J-550)	
	%H ₂ O-verlies	Begrenzingsstroom (mA)	Capaciteit (mAh)	Begrenzingsstroom (mA)	Capaciteit (mAh)
2	6%	27,486	933	28,331	911
8	20%	8,253	103	30,689	890
20 11	22%	9,391	108	25,813	855
15	35%	4,239	-0-	22,484	588
22	39%	5,933	-0-	18,166	488

- 25 Zowel de begrenzingsstroom als de capaciteit zijn voor de cellen volgens de uitvinding aanzienlijk hoger dan die voor de cellen volgens de stand der techniek ondanks het verlies van ongeveer dezelfde hoeveelheid water.

Voorbeeld III

- 30 Cellen vervaardigd als in voorbeeld I (8 in elke groep) worden gedurende 10 minuten aan trilling onderworpen ter simulering van transportcondities. De cellen worden vervolgens opgeslagen en gecontroleerd op impedantie; de gemiddelde resultaten zijn vermeld in tabel C:

TABEL C

35 Dagen	GROEP I (stand der techniek)	GROEP II (gesprenkeld met J-550)
	Impedantie (ohm)	Impedantie (ohm)
7	6,924	4,586
40 27	10,868	5,344
40	10,195	5,564

- 45 De waarden van de impedantie voor de cellen volgens de uitvinding zijn zonder dat van belangrijke degradatie sprake is duidelijk beter dan die voor cellen volgens de stand der techniek.

Conclusies

- 50 1. Met lucht gedepolariseerde cel, die een metalen anode, een hydrofobe katalytische kathode, een separator daartussen en een vloeibare alkalische elektrolyt omvat, waarbij de separator aan de kathode is gebonden, met het kenmerk, dat de separator op hechtende wijze is gelamineerd aan de kathode door middel van een materiaal dat geïntegreerd is met het oppervlak van de kathode naast de separator, en dat in staat is zowel de elektrolyt te absorberen als de separator aan de kathode te hechten, waarbij het materiaal met het oppervlak van de kathode is geïntegreerd door de kathode en het materiaal samen te

persen, voorafgaand aan het lamineren van de kathode met de separator.

2. Cel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het geleermiddel in de anode en het absorberende materiaal van de kathode hetzelfde zijn.