

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

208 596 B

(51) Int. Cl.⁵

H 01 M 10/52

(21) A bejelentés száma: 395/89

(22) A bejelentés napja: 1988. 10. 25.

(30) Elsőbbségi adatok:

550 335 1987. 10. 27. CA

234 922 1988. 08. 22. US

(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 88/03810

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 89/04070

(40) A közzététel napja: 1991. 07. 29.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 11. 29. SZKV 93/11

(72) Feltalálók:

Tomantschger, Klaus, Mississauga, Ontario (CA)
Kordesch, Karl V., Lakewood, Ohio (US)

(73) Szabadalmas:

Battery Technologies Inc., Mississauga,
Ontario (CA)

(74) Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

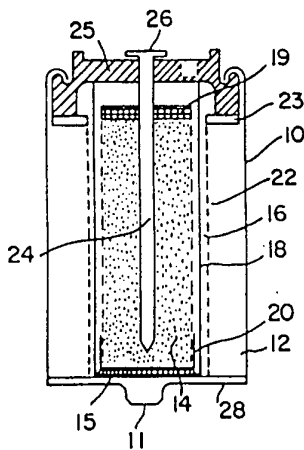
(54)

Újratölthető elektrokémiai cella

(57) KIVONAT

Újratölthető elektrokémiai cella, amelynek hengeres fémoxid katódja (12), hengeres cink anódja (14), az anódot és a katódot elválasztó szeparátora (16), az anód belsejébe nyúló áramvezetője, az anóddal és a katóddal érintkező vizes alkáli elektrolitja és harmadik elektródja van, a harmadik elektród az anódnál (14)

elhelyezett, attól szeparátorral elválasztott, de azzal elektromos és ionos vezetéssel összekapcsolt kisegítő elektródként (19) van kialakítva, amelyet az elektrolit legalább részben nedvesít, és a kisegítő elektród (19) politetrafluor-etilénnel kötött porózus szén aktív anyagot tartalmaz.



1. ábra

A találmány tárgya újratölthető elektrokémiai cella, amelynek hengeres fémoxid katódja, hengeres cink anódja, az anódot és a katódot elválasztó szeparátora, az anód belsejébe nyúló áramvezetője, az anóddal és a katóddal érintkező vizes alkáli elektrolitja és harmadik elektródja van.

Az oxigén rekombinációja csökkenti a vízvesztéset és a nyomás túlzott mértékű növekedésének veszélyét. Ez a veszély különösen vonatkozik az újratölthető, ezért hermetikusan lezárt cellákra, például a cink/mangán-dioxid tartalmú cellákra, ahol az elektrolitot kálium-hidroxid alkotja. Ezért fontos az oxigén mennyiségének csökkentése, amihez például az oxigén vízzel vagy a hidroxid csoportokká való redukciója használható. Természetesen az anód aktív anyaga szintén oxidálható.

A vizes elektrolitot tartalmazó cellákban tehát a víztartalom csökkenése és a fokozatosan növekvő belső gáznyomás jelenti a két legfontosabb megoldandó problémát. A cellában oxigén gáz fejlődik túltöltéskor vagy a cella polaritásának megfordulásakor.

Az oxigén eltávolításának egyik hatékony módszere a rekombináció. Erre különböző elrendezések ismeretesei, amelyeknél azonban a rekombináció üteme sok esetben a kívánalmak alatt marad. Így például az oxigén rekombinációja viszonylag gyors az ólom-dioxidot és ólmot, illetve a nikkelt és kadmiumot tartalmazó celláknál. Ezzel szemben a cink anóddal készült lúgos celláknál, amelyekben a cink mellett nikkelt, mangán-dioxidot vagy higany-oxidot használunk, a folyamat igen lassú. Az ólmos és savas cellák esetében az oxigén rekombinációjára vonatkozóan például a K. Kordescher szerkesztette „Batteries, Vol. 2., Lead-Acid Batteries and Electric Vehicles” című kiadvány (Marcel Dekker Inc. New York, 1977) 69–71. oldalai adnak útmutatást, míg a nikkelt-kadmium cellákra az A. Salkind „Alkaline Storage Batteries” című könyve (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1969). Maga a rekombináció feltételeinek biztosítása azonban nem egyszerű feladat, és különböző problémákról számos beszámoló olvasható. Ezek között szerepelnek a tömítettség problémák, a negatív kadmium elektród fokozatos passzíválódása, a negatív jellegű aktív anyag hatékonyságának fokozatos leromlása, különösen, ha ez utóbbitól a töltéskor és túltöltéskor keletkező hidrogén mennyiségének minimalizálására, esetleges teljes mértékű megkötésére tartaleket képeznek, a nem sztöchiometriai arányban keletkező oxigén és hidrogén rekombinációjával járó nehézségek stb.

Az említett problémák megoldására három alapvető közelítés vált ismeretessé. Ezek lényege a következő:

Oxigénküst hoznak létre, amikor is a hidrogén keletkezését korlátozzák és a keletkezett oxigént (a keletkezés töltéskor és túltöltéskor következik be) a mindig részlegesen kisült negatív elektródnál rekombinálják (ilyen megoldás ismerhető meg például az 1966-ban engedélyezett 3 258 360 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásból). Ezeknél a megoldásoknál a rekombinációs sebesség kicsi, ezért nem alkalmasak az oxigénfejlődéssel járó problémák megoldására.

A cellán belül vagy kívül a hidrogén és az oxigén katalitikus rekombinációjának feltételeit teremtik meg, és ennek során a cél olyan megoldás kidolgozása, hogy a keletkezett víz visszatérjen az elektrolitba (l. például az 1971-ben engedélyezett 3 637 778, a 3 598 653, a 3 622 398 és az 1972-ben engedélyezett 3 701 691 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokat). Ezek a megoldások hermetikusan zárt cellák esetében nem használhatók, hiszen a zárt, például hengeres szerkezeti kialakítású cellában a javasolt módon a rekombináltatás és a víz visszavezetése nem volt megoldható.

Harmadik, kisegítő elektród beépítése, amely a túltöltés során biztosítja a rekombinációt, mint ezt P. Rutschi és J. B. Ockerman ismerteti (Electrochem. Technol. 4, 383, 1966). Ilyen megoldást ismertet a 4 246 326 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalom. Itt két kisegítő elektródot használnak, amelyek elektromos és ionos vezető kapcsolatban állnak egy gommelem negatív elektródjával. A szerkezet érzékeny a cella fizikai helyzetére, és ezért van szükség két külön kisegítő elektród használatára. A kisegítő elektródot kettős réteggel szeparátorral látják el, amelyek egyike hidrophil, a másik pedig hidrophób. Külön ionszelektív ioncserélő membránt használnak, amely az OH⁻ ionok részére szelektív permeabilitást biztosít.

Ide sorolható a 3 438 812 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalom szerinti megoldás, amelynél aktív katalizátorként platinát, kobaltot vagy ezüstöt használnak. Az ilyen katalizátoroknak egyrészt magas az ára, másrészt oxidjaik legalább részlegesen oldódnak az elektrolitban és a cink korrózióját, ezzel pedig a hidrogén fejlődését fokozzák.

A találmány feladata olyan újratölthető elektrokémiai cella kialakítása, amelyben az oxigén rekombinációja az ismert megoldásokhoz képest megnövelt hatékonysággal biztosítható.

A különböző anyagok vizsgálata során észleltük, hogyha politetrafluor-etilénal kötött szénből álló pórusos szerkezetű korongot elektrokémiai transzferáló elektródként használunk az anód mellett, akkor az anódnál az oxigén rekombinációs folyamata jelentősen felgyorsul.

A kitűzött feladat megoldásaként olyan újratölthető elektrokémiai cellát dolgoztunk ki, amelynek hengeres fémoxid katódja, hengeres cink anódja, az anódot és a katódot elválasztó szeparátora, az anód belsejébe nyúló áramvezetője, az anóddal és a katóddal érintkező vizes alkáli elektrolitja és harmadik elektródja van, melyre jellemző, hogy a harmadik elektród az anódnál elhelyezett, attól szeparátorral elválasztott, de azzal elektromos és ionos vezetéssel összekapcsolt kisegítő elektródként van kialakítva, amelyet az elektrolit legalább részben nedvesít, és a kisegítő elektród politetrafluor-etilénal kötött porózus szén aktív anyagot tartalmaz. A politetrafluor-etilén szerepe a finom szénszemcsék megkötése, ezért mennyisége igen széles határok között változtatható. Alsó határként a kötéshez minimálisan szükséges mennyiséget adhatjuk meg, amely mintegy 5 tömeg% a kisegítő elektród aktív anyagára vonatkoztatva, a maximális mennyiségnek pedig az aktív

anyag csökkenése szab határt. A felső határ 75 tömeg% körül van, de ennél nagyobb kötőanyag mennyiség mellett is hatékony kisegítő elektródot készíthetünk. Előnyös például 37,5 tömeg% politetrafluor-etilén választása.

Előnyös, ha a katódban a fénoxidot 5–20 tömeg% grafitot tartalmazó mangán-dioxid, illetve ezüst-oxid, nikkel-oxid, vasoxid, továbbá tiszta mangán-dioxid vagy 10–20 tömeg% nikkel-oxidot tartalmazó mangán-dioxid képezi.

Az anódot célszerű géles cink anódként kialakítani.

A találmány szerinti megoldás révén az újratölthető elektrokémiai cellákban keletkező oxigén hatásos megkötése olcsó eszközökkel biztosítható.

A találmány tárgyát a továbbiakban példakénti kiviteli alakok kapcsán, a mellékelt rajzra hivatkozással ismertetjük részletesen. A rajzon az

1. ábra a találmány szerinti újratölthető elektrokémiai cella hosszmeteszete, míg a
2. ábra a találmány szerinti elektrokémiai cella és ismert felépítésű elektrokémiai cella működési paramétereinek összehasonlító görbéi.

A találmány szerinti újratölthető elektrokémiai cella egy előnyös kiviteli alakját az 1. ábra mutatja. Ennek a cellának acélból készített hengeres (10) serlege van, amelyben fénoxid (12) katód helyezkedik el. A (10) serleg alsó (28) zárólapijának közepéből hengeres (11) csúcs nyúlik ki, és ez képezi a cella pozitív (katód) kivezetését. A cella (14) anódja a (12) katód által meghatározott hengeres térben helyezkedik el és annak alsó vége a (11) csúcs közelébe esik.

A (12) katódot például mangán-dioxid és grafit por keveréke, a (14) anódot pedig cink port tartalmazó gél képezi. A (12) katódot a (14) anódtól az alkalmazott vizes kálium-hidroxid elektrolit számára átjárható (16) szeparátor választja el. A (12) katód a cellában fejlődő hidrogén megkötésére további kiegészítő összetevőket is tartalmazhat.

A (14) anódot (18) kosár fogja körül, amely például polivinil-acetátból készül. A (18) kosár felső része (19) kisegítő elektródot tart. A (19) kisegítő elektród pórusos felépítésű, és politetrafluor-etilénnel kötött szénporból áll. A pórusos elektródotestet az elektrolit nedvesíti. A (18) kosár alját például sárgarézéből készített (20) zárókupakkal zárja le, amely (15) szigetelő tárcsával van a (10) serlegtől elszigetelve. A hengeres (12) katód mechanikai összefogását hengeres (22) rács és gyűrű alakú műanyag (23) fedél segíti.

A cellát felül lezáró (25) fedélen keresztül a (14) anód belsejébe áramvezető (24) tűske nyúlik be, amelynek (26) fejrésze a (25) fedélből kiáll és ez képezi a cella negatív (anód) érintkezőjét. A (25) fedél a (10) serleg szélénél visszahajtott peremézése révén a cella belső terét hermetikusan elzárja.

A találmány tárgyát a továbbiakban a megvalósítási példán mutatjuk be.

Példa

A primer vagy újratölthető mangán-dioxid-cink celláknál szokásos immobilizált vagy géles cink (14)

anódot készítettünk, amelyet polietilénből készült távtartó közbeiktatásával az 1. ábrán bemutatott módon a katódtér belsejébe helyeztünk. Az anód gél extrudálásal juttattuk a (Chicopee Rayon cég által gyártott polivinil-acetátból álló) (16) szeparátor belső terébe. A cella szabványos „C” méretű volt. A (14) anódot az alábbi példakénti összetételekben készítettük el:

(A) 61,4 tömeg% 3 vagy 6 tömeg% Hg-tartalmú New Jersey 1205 jelű cink, amely a Zinc Corporation of America of Monaca, Pennsylvania cég terméke
 2,0 tömeg% ZnO,
 1,0 tömeg% MgO,
 0,8 tömeg% 70/30 CMC/940 (vagy Carbopol márkanevű termék), melyek a B. F. Goodrich Chemical Group of Cleveland, Ohio cég gyártmányai
 34,8 tömeg% 8 tömeg% ZnO-tartalmú 9 n KOH
 A keverék összetömege: 8,7 g.

(B) 50,0 tömeg% amalgámozott Zn,
 20,0 tömeg% Ca(OH)₂,
 30,0 tömeg% 8 tömeg% ZnO tartalmú 9 n KOH.
 A keverék összetömege: 8,7 g.

Az oxigént redukáló (19) kisegítő elektródot az alábbiak szerint készítettük: a kereskedelemben kapható karbon fekete porból 62,5 tömeg% és politetrafluor-etilén porból 37,5 tömeg% mennyiséget összekevertünk és a keverékből sajtolással 400 mikrométer vastag lemezt készítettünk. A lemezt szendvicsszerűen egyik oldalon szeparátor lemezzel (például a Dexter Corporation of Windsor Locks, Connecticut cég C 1235 típusú lemezével), másik oldalánál pedig vékony nikkelhálalóval fogtuk közre. Az így kapott háromrétegű lemezből 11 mm átmérőjű korongokat vágtunk ki és egy ilyen korongot az 1. ábrán vázolt módon (19) kisegítő elektródként a (14) anód tetejére helyeztünk, ahol a szeparátorréteg nézett a (14) anód felé. A (14) anód a példában megadott összetételeknek megfelelően készült. Az áramvezető (24) tűske a (19) kiegészítő elektródon keresztül mélyen a (14) anód belsejébe nyúlt.

A háromrétegű szerkezetben a nedvszívó anyagú szeparátor réteget az elektrolit átítatja és ezáltal a felette lévő porózus szénréteget is nedves állapotban tartja. Az áramvezető (24) tűske fémesen érintkezik a (19) kisegítő elektróddal és a (14) anóddal és ezáltal rövidrezárt „cink-oxigén” cellát képez.

Annak bizonyítása céljából, hogy a jelen találmány szerinti megoldás alkalmas oxigén rekombinációjára, két félcellát szokásos (C) cellaméretben hoztunk létre, ahol csak az egyik félcella tartalmazta a (19) kisegítő elektródot. Mindkét nyitott cellát függőleges helyzetben egy-egy csőbe helyeztük, a katódnak megfelelő térbe a polietilén (23) fedél magasságáig 9 n kálium-hidroxidot öntöttünk. A cellákat 20 órán keresztül 50 mA terhelés mellett galvanosztatikusan kisütöttük, ami a negatív elektródból 1 Ah elektromos energia kivételét jelentette (a teljes cellakapacitás mintegy 4 Ah-ra is tehető). A cellák felső részét olyan fedéllel zártuk le, amelyhez vízzel töltött U alakú csövek csatlakoztak és lehetővé tették a lezárt cellák belső nyomá-

sának mérését. A cellalezárás után kialakult hermetikusan zárt belső térben lévő nyomás alakulását nyomásmérővel figyeltük.

A cellákat szobahőmérsékleten 50 mA árammal 3 órán keresztül galvanosztatikusan töltöttük. A negatív elektródnál lejátszódó reakció során a cink-oxid fém cinkké redukálódott. Az ellenreakció során a (10) serleg felülete mentén óránként 10 ml mennyiség oxigén fejlődött (50 mA áramerősség mellett). A cellák belső nyomásának alakulását a 2. ábra diagramjai mutatják.

A 2. ábra (A) görbéje a nyomás növekedését ábrázolja a (19) kisegítő elektródot nem tartalmazó hagyományos felépítésű cella esetében. A (B) görbe a katalitikusan aktív korongot, tehát a (19) kisegítő elektródot tartalmazó cella belső nyomásának alakulását szemlélteti. Ebben a cellában a lezárást követően a belső nyomás jelentős mértékben csökkent, amit a cella belső terében jelen lévő oxigén redukálása okozott. Amikor a cellát 3 órán keresztül 50 mA árammal túltöltöttük, a (19) kisegítő elektród minden cm²-es felülete 30 ml oxigéngázt rekombinált és így a cella belsejében a légkörinél kisebb nyomás alakult ki. Ha a túltöltés áramát 100 mA-re növeltük (amikor is óránként 20 ml oxigén szabadult fel), a nyomás valamivel nagyobb értéken stabilizálódott, de még mindig a légköri nyomás alatt maradt. A nyomás értéke lényegében nem változott egy további 2 órás időszak alatt, amikor mintegy 40 ml oxigéngáz rekombinációjára volt szükség, hiszen a cellában az adott körülmények között ennyi oxigén keletkezett. A mérések azt mutatták, hogy a (19) kisegítő elektród maximális oxigén rekombinációs sebessége az aktív felület egy cm²-es részére óránként 25 ml, ami az adott cellaméretek mellett 120 mA-es áramnak felel meg. Ez az érték azonban sokkal nagyobb, mint ami a szokásos felhasználói feltételek mellett előfordul.

A találmány szerinti megoldás az elektrokémiai cellákban keletkező oxigént gazdaságosan és hatékonyan képes lekötöni. Alkáli elektrolitok esetében a szén általában elegendően nagy katalitikus aktivitást biztosít a fejlődő oxigén lekötéséhez. Hasonló elektródok építhetők fel nemes és nem nemes fémekből is, amelyek nagyobb rekombinációs áramsűrűségnél használhatók.

Az elektród hosszútávú tulajdonságainak szemléltetése céljából a (19) kisegítő elektródot tartalmazó félcellát 365 órán keresztül folyamatosan 20 mA/cm² árammal működtettük, és ezt követően az áramsűrűséget 50 mA/cm²-re növeltük. A kísérletet akkor szakítottuk meg, amikor már mintegy 3,5 l normál állapotú oxigén elfogyott. Az 1. táblázat a kísérlet során 6 n KOH-ból álló elektrolit felhasználása mellett szobahőmérsékleten kapott értékeket mutatja, amikor a reakciógáz normál állapotú levegő volt. Ha oxigént használtunk volna, akkor ez a potenciál mintegy 40–50 mV-os növekedésével járt volna.

A belső ellenállás nélküli cellafeszültség méréséhez ismert laboratóriumi módszereket használtunk, és ezt a feszültséget a reverzibilis hidrogén referencia elektródra vonatkoztatva mV-ban fejeztük ki.

1. táblázat

Idő, óra	Oxigénfogyasztás, ml	Áramsűrűség, mA/cm ²	Szabad potenciál, mV, cinkkel szemben
0	0	20	1126
24	100	20	1191
48	199	20	1183
96	398	20	1179
145	602	20	1174
194	805	20	1190
290	1203	20	1168
338	1406	20	1163
365	1519	50	1217
365	1519	50	1164
389	1768	50	1163
413	2015	50	1128
461	2515	50	1130
509	3012	50	1100
565	3593	50	1066

Az 1. táblázat adataiból látható, hogy az összesen 565 óráig tartó kísérlet alatt 3,5 l oxigén fogyott el, ennek ellenére a cellafeszültség mindvégig lényegében változatlan értéken maradt, tehát a cella működésében zavartalan volt. A 3,5 l gáz olyan mennyiség, amely egyetlen cella élettartama alatt sem képes fejlődni, ezért a (19) kisegítő elektród a cella teljes élettartama alatt működőképes.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Újratölthető elektrokémiai cella, amelynek hengeres fémoxid katódja, hengeres cink anódja, az anódot és a katódot elválasztó szeparátora, az anód belsejébe nyúló áramvezetője, az anóddal és a katóddal érintkező vizes alkáli elektrolitja és harmadik elektródja van, *azzal jellemezve*, hogy a harmadik elektród az anódnál (14) elhelyezett, attól szeparátorral elválasztott, de azzal elektromos és ionos vezetéssel összekapcsolt kisegítő elektródként (19) van kialakítva, amelyet az elektrolit legalább részben nedvesít, és a kisegítő elektród (19) aktív anyaga politetrafluor-etilénnel kötött porózus szén.

2. Az 1. igénypont szerinti újratölthető elektrokémiai cella, *azzal jellemezve*, hogy a fémoxid katódban 5–20 tömeg% grafitot tartalmazó mangán-dioxid van.

3. Az 1. igénypont szerinti újratölthető elektrokémiai cella, *azzal jellemezve*, hogy a kisegítő elektród (19) aktív anyaga 37,5 tömeg% politetrafluor-etilénnel tartalmazó porózus szén.

4. A 2. igénypont szerinti újratölthető elektrokémiai cella, *azzal jellemezve*, hogy géles cink anódja (14) van.

Jelölésjegyzék

10 serleg

11 csúcs

12 katód

14 anód

15 szigetelő tárcsa

16 szeparátor

18 kosár

5

19 kisegítő elektród

20 zárókupak

22 rács

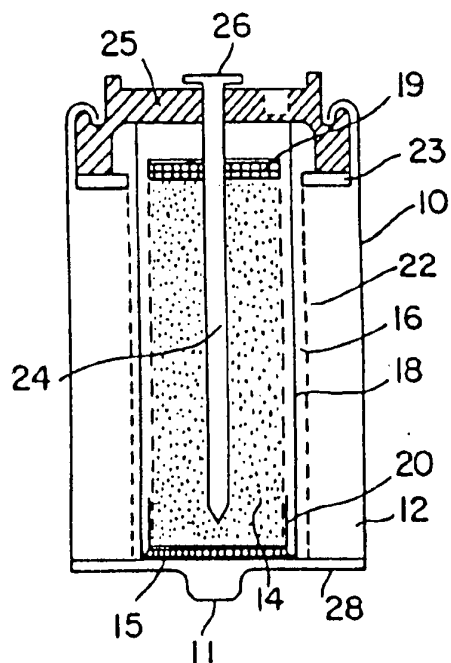
23 fedél

24 tűske

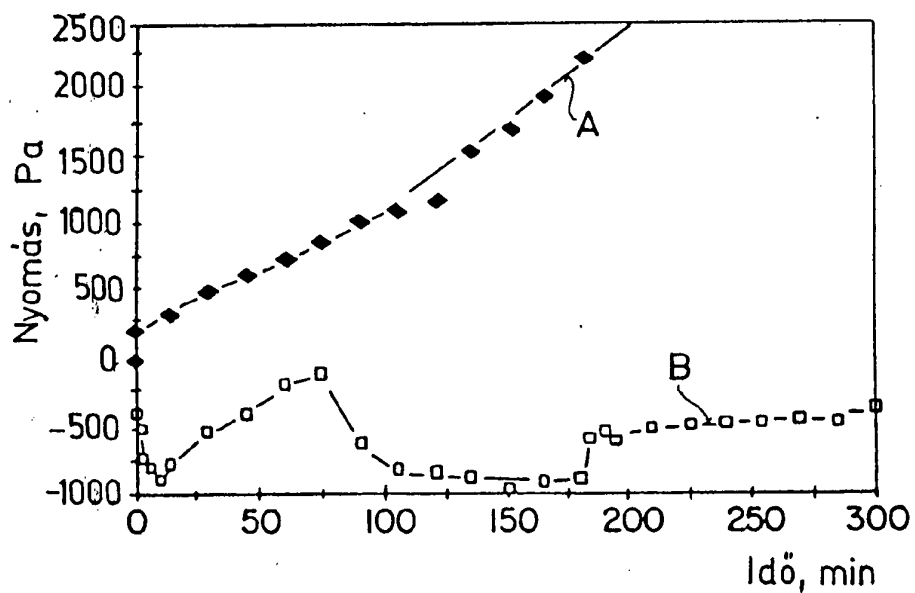
25 fedél

26 fejrész

28 zárólap



1. ábra



2. ábra