

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 166057 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4611/83

(51) Int.Cl.5

H 01 M 2/32

(22) Indleveringsdag: 06 okt 1983

(41) Alm. tilgængelig: 19 jun 1984

(44) Fremlagt: 01 mar 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 dec 1982 DE 3246957

(71) Ansøger: *VARTA BATTERIE AKTIENGESELLSCHAFT; Am Leineufer 51; D-W-3000 Hannover 21, DE

(72) Opfinder: Margarete *Jung; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Galvanisk element

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 2101734

GB off.g.skrift nr. 2064209

Andre publikationer: Chem. Abs. nr. 182022 c, vol 83, 1975 side 184

Chem. Abs. nr. 148519 a, vol 91, 1979 side 511

(57) Sammen drag:

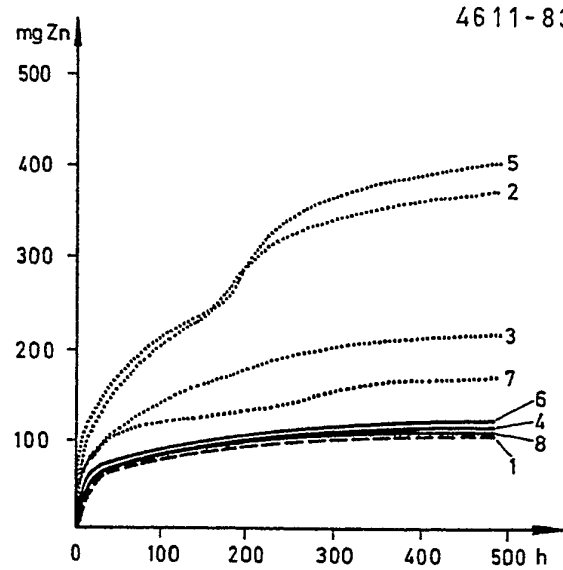
4611-83

Den i galvaniske celler med negativ zinkelektroder spredte og af H₂-gasning ledsagede zinkkorrosion kan effektivt forhindres, hvis elektrodeaflederen kun amalgeres ved anvendelse af en anodezink, der enten er kviksølvfri eller højst indeholder 1 vægt% Hg. Elektrodeaflederen har i almindelighed form som en nåle, en tråd eller ved knapceller form som et daksel til et hus og kan bl.a. bestå af kobber, messing, forkobberet jern, legeret stål eller et Cu Fe Ni-trimetal. Amalgeringen af aflederen kan ske inden en forzinkning.

DK 166057 B

fortsættes

4611-83



Opfindelsen angår et galvanisk element med en negativ zinkelektrode, der har en metallisk afleder og en alkalisk elektrolyt.

5 Som følge af termodynamisk instabilitet af zink, fortrinvis i et alkalisk medium, undergår en zinkelektrode i en galvanisk celle en korrosion, der forkorter cellens levetid. Opløsningen af zink forringes af fremmedmetaller på zinkoverfladen, hvilket skyldes, at de fleste ædelmetalurenheder danner et galvanisk element med zinken således, at zinken korroderer ved berøringsstederne med fremmedmetallet og udvikler brint, hvorved, 10 der vil kunne ske en udbulning af cellerne - jf. z.B.H. Remy, Lehrbuch der Anorganischen Chemie II, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Porting K.G., Leipzig 1961, side 512/13.

15 Selvom det til batteriformål almindeligt anvendte finzink tilvejebringes ved en omdestillering af slaggerørzink, ligger dets urenhedsindhold, især af tungmetaller Pb, Cd, Sn og Fe, af hvilke især Fe er ødelæggende, stadig ved tiendedele af en procent.

20 For at reducere den ødelæggende virkning af urenhederne er det almindeligt at amalgere zinken (med et kviksølvindhold på 3-8 vægt%). Den amalgerede zink har en væsentlig højere brintoverspænding end kviksølvfri zink. Det ovennævnte galvaniske element, eller de ovennævnte lokalelementer, vil derved ikke læn- 25 gere kunne dannes på den ensartet amalgerede elektrodeoverflade.

Af sundhedsmæssige årsager har man tidligere søgt at 30 erstatte kviksølvet med andre stoffer af tilsvarende undertrykkende virkning, for derved at tilvejebringe zinkelektroder med i hovedsagen samme elektrokemiske egenskaber. De kendte forslag omfattede bl.a. tilsætninger af legeringer indeholdende metaller, der selv har en høj brintoverspænding, derudover 35 tilsætninger til elektrolytten, eksempelvis Na_2S eller $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, der i stabile dæklag omsættes af ZnS , henholdsvis Cr_2O_3 på zinkoverfladen. Ved Anvendelse af organiske inhibi-

torer i alkaliske elektrolytter, såsom p-dicyklohexylbenzol ifølge US patentskrift nr. 3.281.176, dannes der sandsynligvis ligeledes monomolekylære dæklag på metallet, hvilket kan føres tilbage til adsorption eller kemisorption af de organiske forbindelser ved metaloverfladen. Derved kan der imidlertid ske en blokering af elektrodens aktivitet.

Bortset fra at anvendelsen af organiske inhibitorer ikke er uden betænkeligheder, anfører litteraturen også, at der er visse begrænsninger i deres virksomhed. Eksempelvis kan det af tysk patentskrift nr. 2.246.753 udledes, at f.eks. ethylenoxidpolymere som inhibitorer, i en koncentration på 0,1-1 vægt%, med hensyn til zink åbenbart ikke er tilstrækkeligt til, at der kan gives afkald på en amalgering. Kviksølvindholdet kan imidlertid sænkes fra 8 til 4 vægt%.

En vurdering af korrosionsforholdene for ikke-amalgeret zink i det alkaliske medium, ud fra den udviklede brintmængde, gav en korrosionshastighed, der ligger under de værdier, der kendes fra litteraturen, hvilke værdier gælder for amalgeret eller på anden måde inhiberet zink (jf. f.eks. F. Mansfeld og S. Gilman: J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 588 eller R.N. Snyder og J.J. Lander: Electrochem. Technol. 3, 1/2 (1965) 161). En korrektionshastighed af ubeskyttet zink på $0,0065 \text{ mg Zn/cm}^2 \times 24 \text{ h}$ står således overfor vidt fordelte værdier fra litteraturen på $0,146-4200 \text{ mg Zn/cm}^2 \times 24 \text{ h}$ for beskyttede zinkprøver.

I batteriindustrien har man tidligere anvendt amalgeret eller inhiberet zink, idet det ikke er muligt at undgå afgasning i cellen på anden måde. Erfaringerne ved tidligere forsøg på at opnå en god og langvarig korrosionsstabilitet af zinkelektroder, i såvel alkaliske som svagt sure elektrolytter, er således dårlige.

Formålet med opfindelsen er derfor at tilvejebringe foranstaltninger til understrykkelse af korrosion, og som også tager miljøhensyn.

Et galvanisk element af den indledningsvis nævnte art er ifølge opfindelsen ejendommeligt ved, at det aktive materiale af den negative elektrode foreligger som zinkpulver eller zinkpasta, der er kviksølvfrit eller har et kviksølvindhold på
5 højst 1 vægt%, og at overfalden af den metalliske afleder er amalgeret. Den indsatte anodezink skal være kviksølvfri og kan i givet fald indeholde 0,05-0,5 vægt% kviksølv.

Det har vist sig, at zink uafhængigt af den metalliske renhed
10 og uafhængigt af, om det er amalgeret eller kviksølvfrit, korroderer særlig meget i berøring med afledere, idet brintoverspændingen gennem dannelse af lokalelementer reduceres ved berøringsstedet zink/afleder. Gennem foranstaltningerne ifølge opfindelsen opnås en kvasi-homogenisering af det elektroke-
15 miske potentiale fra afledere og anodezink således, at cellen bliver mindre sårbar overfor brintaftgasning. Dette sker formentligt ved, at den i forhold til anodezinken ringere brintoverspænding af afledermetallet ophæves ved dannelsen af amalgam.

20 Forsøg har vist, hvor stærk zinkkorrosionen er under indvirkning af forskellige afledermaterialer. Der er konstateret en afhængighed af korrosionshastigheden af zinken, idet den tiltager svarende til rækkefølgen af forsøgsmaterialerne guld, kobber, nikkel og messing.
25

Til udførelse af forsøgene indføres i en 300 ml-Erlen-Meyerkolbe 500 g New Jersey-zinkpulver af en kornstørrelse på 200-500 μm under argon som beskyttelsesgas og dækket af 300 ml
30 8 n KOH og derefter kontamineret i flere uger med en blikplade af et af de nævnte materialer (i tilfælde af guld en forgyldt nikkel blikplade) af en størrelse på 1 cm^2 . Gennem en parallel forsøgsrække med amalgerede blikprøver - under anvendelse af foranstaltningerne ifølge opfindelsen - registreres en tydelig
35 reduktion af den anodiske zinkopløsningsproces gennem en stærkt reduceret eller næsten indstillet gasudvikling. Den zinkmængde, der forbruges, af det til opløsningen tilsatte

zinkpulver, bestemmes analytisk med en 1/10 molar komplexon III-opløsning, under tilstedeværelse af Eriochrom-sort T som indikator.

- 5 Nedenstående tabel angiver forsøgsresultaterne med de forskellige afledermaterialer, idet Zn står for rent zinkpulver uden berøring med et fremmedmetal (overtræksmateriale), og tilsætningen Hg står for amalgeret metalblik. Amalgeringen sker ved at lade en vandrig kviksølv II-chloridopløsning (27,1 g Hg Cl₂/1 l H₂O) indvirke på det tidligere 0,2 normal HCl afbejdsede blik. Som amalgeringsopløsning kan også anvendes en 1-10% kviksølv (II)-nitratopløsning, der til undgåelse af hydrolyse med saltpetersyre danner syre.
- 10
- 15 Forskellige afledermetallers indvirkning på korrosionshastigheden af zinkpulveret i 8 nKOH er:

FORSØGSNR.	AFLEDERMATERIALE	mg OPLØST ZINK/50 g TABSVÆGT				
		FORSØGSTID (timer)				
		24	48	168	240	484
20	1 Zn.....	45,1	49,7	68,7	79	102
	2 Ni.....	113,8	148,5	225,6	305	360
	3 Cu.....	68,7	85,7	143,2	175	210
	4 Cu (Hg).....	47,1	49,7	68,7	79	102
25	5 Messing.....	98,1	150,3	229,5	325	399
	6 Messing (Hg)	45,1	49,7	68,7	85	115
	7 Au.....	78,5	87,0	107,9	120	153
	8 Au (Hg).....	45,1	49,7	68,7	79	102

- 30 Tegningen viser korrosionen (opløst Zn i mg/50 g Zn) som funktion af tiden (i h) efter talværdierne af ovenstående tabel i en grafisk afbildning med de forskellige afledermetaller som parameter. Numrene af kurverne svarer til forsøgsmumrene i tabellen.

35

Det væsentlige er, at zinkkorrosionen ved forureningen med det amalgerede blik (de optrukne kurver), sammenlignet med de ikke-

amalgerede (punkterede kurver), er stærkt reduceret, og under næsten hele forsøgsperioden bliver på det samme lave niveau af overtræksprøven (uden blik).

5 Separate undersøgelser gør det muligt at fastslå, at et med 6% kviksølv amalgeret zinkpulver i henseende til korrosion ikke adskiller sig fra det kviksølvfri New Jerseyzink af overtræksprøven. Denne konstatering er af betydning for foranstaltningerne ifølge opfindelsen, idet amalgeringen af zinkelektroden
10 i sig selv har vist sig at være overflødig, idet den ikke bidrager til den tilstræbte korrosionsundertrykkelse. Den dertil svarende kviksølv-mængde kan derfor spares.

15 Da kviksølvet i zinken ikke deltager i afledningen og således ikke bidrager til kapaciteten, kan zinkelektroden i tilfælde af, at der gives afkald på kviksølvet, gøres lettere, samtidigt med at man undgår risikoen for kortslutning via rullende kviksølvdråber. Amalgering eller korrosionsundertrykkelse med eksotiske tilsætninger fordyrer zinken unødigt.

20 Lægger man de efter 484 timer opløste 102 mg Zn af 50 g ikke forurenede zinkpulver til grund (kurve 1), så andrager den i samme tidsrum opløste Zn-mængde ved anvendelse af en forgyldt afleder den 1,5 dobbelte mængde (kurve 7), ved anvendelse af en
25 Cu-afleder den dobbelte mængde (kurve 3), ved anvendelse af en Ni-afleder ca. den 3,5 dobbelte mængde (kurve 2) og ved anvendelse af en messingafleder den 4-dobbelte mængde (kurve 5).

30 Ved de i elektrokemiske celler anvendte afledere drejer det sig for det meste om søm (tørceller), metaltråde (sammen med celleforbindere i flercellede tørbatterier) eller dele af en knapcelles hus (f.eks. låget). Amalgeringen sker ved høje styktalet ved hjælp af transportindretninger, eksempelvis et endeløst bånd, der er perforeret til forsyning med nitter,
35 hvilket bånd under sit gennemløb passerer forskellige behandlingsstationer, idet dog nittehovedet ikke deltager i amalgeringen.

Behandlingerne omfatter følgende:

1. Ætsning med HNO_3 eller HCl
2. Amalgering med HgCl_2 - eller $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -opløsning
- 5 3. Afvaskning i modstrøm
4. Tørring.

Som alternativ til en sådan befugtning kan en pådampning i vakuum af f.eks. zink og kviksølv komme på tale.

10

Den først efterviste fordel ved en amalgering af aflederen til kviksølvfrie zinkelektroder, kan bekræftes ved en afprøvning af celler fra en pilotfremstilling. For 20 celler af et bestemt fremstillingsparti blev, som mål for lagerbestandigheden ved 45°C , den såkaldte drivrate målt, hvilken drivrate angiver størrelsen, henholdsvis væksten af det indre celledtryk, der opbygges under korrosion af zink. Da dette tryk inden for visse grænser er korreleret med den samlede højde h_t af cellen, og en ændring af cellehøjden på 0,1 mm svarer til en ændring af cellens indre tryk på ca. 1,2 bar, er drivraten ($h_t - h_0$)/ Δt bestemt ved hjælp af to måleværdier. Den androg 0,0009 mm pr. dag = $1,89 \times 10^{-2}$ bar pr. dag for celler med Hg fattige (0,1% Hg) pastaagtige zinkelektroder under tilstedeværelse af ætsede og amalgerede messingafledere. Den androg derimod 0,017 mm pr. dag = $24,6 \times 10^{-2}$ bar pr. dag for celler med blanke messingafledere.

25

Det er også muligt, at hæmme korrosionen ved indsætning af forud amalgerede afledere, hvilket samtidigt er en bestyggende med, at en undertrykkelse af korrosionen af zink allerede opnås ved selv de mindste kviksølv-mængder. Udover de ovennævnte afledermaterialer kommer også nikkel, forkobberet jern, forniklet jern, forgyldt jern, legeret stål eller trimetal, ihvertfald som materiale af det grundlag, der skal amalgeres, på tale. Ved et trimetal med lagfølgen Cu-Fe-Ni, der f.eks. danner kobbercelledækslet, er kun Cu-siden amalgeret og vendt mod zink. Ifølge opfindelsen kan alle de nævnte afledere også amalgeres på basis af en forudgående forzinkning.

30

35

I en særlig hensigtsmæssig udførelsesform er der tilvejebragt en korrosionsundertrykkende forsølvet anodezink; det være sig i pulverform eller som pasta. Forsølvningen af et kviksølvfrit rent zinkpulver kan ske på følgende måde:

5

I den til 8-10°C nedkølede vandige opløsning af 50 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ i 100 cm^3 bliver 0,23 g AgO opløst og 100 g zinkpulver, tilsat og rystet i ca. 3 min. Den forsølvede zink afvaskes, så den ikke står tilbage, og opvarmes i mindst 90 timer til 60°C i 30% KOH indeholdende 3% ZnO. Dernæst følger en afvaskning med destilleret vand og eventuelt en hurtig tørring ved rumtemperatur i vakuum.

10

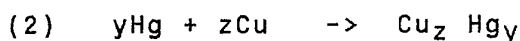
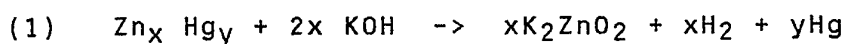
Efter længere tids drift af en zinkcelle med ikke-amalgerede negative strømafledere konstateres et fald i korrosionshastigheden, samtidigt med at der aflejres zink i form af et meget glat lag. Ved en intermitterende afladning af cellen, men også ved en periodisk drift, opløses dette zinklag påny således, at en stærkere afgasning sætter ind. Der er desuden risiko for, at oxidlaget, såsom CuO , der til at begynde med sidder på aflederen, opløses i elektrolytlaugen for senere at blive udskilt på zinken, hvorved der vil kunne dannes lokalelementer.

15

20

Anvender man desuden amalgeret anodezink i cellen, så bliver reaktionen i området af den negative elektrode øjensynlig

25



30

Dette er ensbetydende med, at der inden dannelsen af det beskyttede amalganlag går en ækvivalent del af zinken i opløsning under udvikling af brint. Dette er for det første ensbetydende med et forbrug af zink (celleafladning). Dertil kommer, at der er risiko for, at der ved en hurtig lukning af cellen kan ske en opbygning af et indre tryk, hvorved cellen let vil kunne sprænges.

35

De nævnte ulemper afhjælpes ved hjælp af foranstaltningerne ifølge opfindelsen. Med aflederamalgeringen er driftssikkerheden af en alkalisk zinkcelle med kviksølvfri anodezink, såvel som en sekundær celle, i stor udstrækning sikret. Den hertil
5 nødvendige kviksølv-mængde andrager brøkdele af den kviksølv-mængde, der findes i almindelige zinkelektroder. Et galvanisk element ifølge opfindelsen er derved miljøvenligt og samtidigt prismæssigt attraktivt.

10 P a t e n t k r a v .

1. Galvanisk element med en negativ zinkelektrode, der har en metallisk afleder, og en alkalisk elektrolyt, k e n d e -
15 t e g n e t ved, at det aktive materiale af den negative elektrode foreligger som zinkpulver eller zinkpasta, der er kviksølvfrit eller har et kviksølvindhold på højst 1 vægt%, og at overfladen af den metalliske afleder er amalgeret.

20 2. Galvanisk element ifølge krav (1), k e n d e t e g n e t ved, at zinken indeholder mellem 0,05 og 0,5 vægt% kviksølv.

3. Galvanisk element ifølge krav (1) eller (2), k e n d e t e g -
n e t ved, at zinken er doteret med sølv.

25 4. Galvanisk element ifølge et eller flere af kravene (1)-(3), k e n d e t e g n e t ved, at afledermetallet er kobber, messing, nikkel, forkobberet jern, forniklet jern, forgyldt jern, legeret stål eller trimetal.

30 5. Galvanisk element ifølge krav (4), k e n d e t e g n e t ved, at afledermetallet er forzinket inden amalgeringen af overfladen af aflederen.

35 6. Galvanisk element ifølge et eller flere af kravene (1)-(5), k e n d e t e g n e t ved, at den metalliske afleder er en nitte.

