



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.02.79 (P. 213618)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.12.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982

Int. Cl.²

H01M 6/04

H01M 4/24

H01M 4/58

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczypospolitej Litewskiej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: VARTA Batterie Aktiengesellschaft, Hannover
(Republika Federalna Niemiec)

Element galwaniczny z ujemną elektrodą cynkową

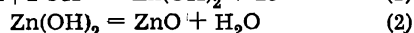
1

Przedmiotem wynalazku jest element galwaniczny z ujemną elektrodą cynkową, oraz elektrodą dodatnią, stykającymi się z wodnym, silnie alkalicznym elektrolitem.

Znany element tego rodzaju stanowi ogniwo zasadowo-manganowe. Jako materiał na elektrodę ujemną stosuje się na ogół proszek cynkowy. Krytycznym, aktywnym składnikiem jest tu elektroda cynkowa, ponieważ ma właściwość pasywowania przy dłuższym poborze prądu, oraz stosunkowo szybko przy wysokim obciążeniu. Próbowano przeciwdziałać tej niekorzystnej zdolności do pasywacji, najczęściej przez zwiększenie powierzchni właściwej, dla zmniejszenia gęstości prądu przypadającego na jednostkę powierzchni, stosując proszkowe materiały elektrod.

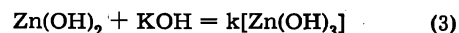
W przypadku jednak blach lub pojemników cynkowych, które w przypadku zwykłej techniki stosowanej dla ogniw Leclanche'a pozwalałyby na bardziej racjonalne wytwarzanie pierwotnych elementów galwanicznych, problem pasywowania występuje w całej rozciągłości. Uwolnienie cynkowej elektrody blaszanej od powstawania pasywujących warstw kryjących w czasie procesu wyładowania jest wobec tego problemem do rozwiązania.

Przy obciążeniu anodowym na elektrodzie cynkowej w elektrolicie alkalicznym zachodzą następujące reakcje:



2

Przy dużym nadmiarze ługu następuje najpierw rozpuszczenie utworzonego wodorotlenku cynku lub tlenku z utworzeniem cynkanu.



Przy małym stężeniu ługu lub przesyceniu ługu cynkanem, przy dalszym obciążeniu wytrąca się cynk ponownie jako wodorotlenek lub tlenek. Takie wytrącanie następuje przy spokojnym lub ustalonym elektrolizie w bezpośrednim sąsiedztwie najwyższego wzbogacenia cynkiem, a więc na elektrodzie. Pokrycie elektrody jest również zależne od gęstości prądu, ponieważ przy wyższych gęstościach prądu rozpuszcza się więcej, a wyrównanie stężenia z sąsiednim elektrolitem o mniejszej zawartości cynku nie jest współmierne z rozpuszczaniem cynku.

Z polskiego opisu patentowego nr 5810 znane jest ogniwo galwaniczne z elektrolitem ługowym z dodatkiem soli na przykład soli kuchennej, co powoduje osadzanie wodorotlenku metalu. Roztwór ten chroni od nasycania się, a elektrolit zachowuje nie zmieniony stan.

Z francuskiego opisu patentowego nr 2 033 501 znany jest alkaliczny elektrolit buforowany kwasem ortoborowym, który oprócz kwasu ortoborowego zawiera jeszcze sulfaminiany, chlorki lub korzystnie nadchlorany. Wartość pH takiego elektrolitu jest przesunięta silnie w kierunku odczynu obojętnego, skąd wynikają różne trudności. Tak

więc w takim elektrolicie $\text{Zn}(\text{OH})_2$ jest słabo rozpuszczalny. Dalej przez neutralizowanie ługu alkalicznego kwasem ortoborowym otrzymuje się elektrolit o mniejszej przewodności, niż gdyby użyto samego ługu alkalicznego.

W opisie patentowym RFN nr 690 105 zaleca się w takim przypadku stosowanie elektrod o niewielkiej rezystancji, przy czym korzystne są zwłaszcza elektrody cynkowe, w których cynk jest w znaczny stopniu rozdrobniony i przykładowo umieszczony w porowatej płycie metalowej.

Zastosowanie silnie alkalicznego elektrolitu prowadzi w przeciwieństwie do słabo alkalicznego lub wręcz obojętnego elektrolitu do innych trudności. Z powodu niedogodnego oddziaływania wodoru na cynk musi być on amalgamowany, a do elektrolitu trzeba dodawać określoną ilość tlenku cynku. Wadliwe jest także to, że w roztworach alkalicznych cynk po przekroczeniu określonego natężenia prądu na jednostkę powierzchni ulega bardzo silnej pasywacji. Temu jednak dotychczas można przeciwstawić jedynie powiększenie powierzchni cynku.

Celem wynalazku jest opracowanie elementu galwanicznego, w którym utrzymuje się cynk w stanie czynnym również przy wyższych obciążeniach anodowych.

Istota wynalazku polega na tym, że elektrolit i/lub jedna lub dwie elektrody zawierają jako dodatek rozpuszczalny siarczan, przy czym sól dodana do elektrolitu i/lub do dodatniej elektrody stanowi sól metalu alkalicznego, sól amonowa lub sól cynku. Elektrode ujemną stanowi blacha cynkowa. Elektroda dodatnia jest wykonana z tlenku metalu grupy MnO_2 , Ag_2O , AgO i HgO lub stanowi elektrodę zdepolaryzowaną powietrzem albo O_2 .

Wartość stężenia dodatku soli w elektrolicie jest zawarta między 0,2% wagowych a przesyleniem, korzystnie w pobliżu nasycenia.

Korzystnie elektrolit ponad nasycenie zawiera dodatkowo 0,05 do 10% wagowych, a zwłaszcza 0,5 do 3% wagowych dodatku soli. Elektrolit jest ustalany za pomocą środka zagęszczającego.

Ujemna elektroda jest korzystnie wykonana z proszku cynkowego i zawiera dodatkowo jedną z soli K_2SO_4 , Na_2SO_4 , KCl , NaCl , ZnSO_4 i ZnCl_2 lub ich mieszaninę. Taka elektroda ujemna umożliwia dłuższe utrzymanie obciążenia w obszarze granicznym. Korzystny wpływ tych dodatków niespodziewanie jest szczególnie widoczny przy dużych stężeniach ługu np. 8n KOH lub NaOH.

Ponieważ bardzo często pracuje się z elektrolitami zasadowymi zawierającymi cynk, wówczas szczególnie korzystne jest stosowanie soli cynku ZnCl_2 i ZnSO_4 , którymi można zastąpić stosowany dotychczas ZnO .

Utrzymywanie zdolności obciążenia w obszarze granicznym, to jest przy stałej wartości potencjału elektrody nieco przed dającym się jeszcze zwiększyć prądem maksymalnym, kończy się załamaniem napięcia elektrod (np. mierzonego w stosunku do elektrody Hg/HgO).

W tablicy przedstawiono wpływ różnych dodatków stosowanych według wynalazku na trwałość obciążalności przy granicznym uprzednio ok-

reślonym pomiarami napięcia natężeniu prądu. Jako elektrody pomiarowe zastosowano blachę cynkową z cynku hutniczego o obustronnej powierzchni roboczej, wynoszącej 27,83 cm^2 . Elektrolit był oprócz tego nasycony ZnO obok zwykłych dodatków.

Tablica

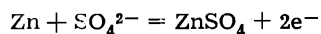
Dodatek do 365 ml elektrolitu (8n KOH, nasycony ZnO)	Trwałość obciążalności przy granicznym natężeniu prądu 90 mA/cm min
bez	8,75
10 g KCl	10,85
160 g kwasu etylenodwuaminoczworoocowego	0,35
10 g K_2SO_4 nasycony	7,60
10 g NH_4Cl	1 obciążenie 17,90
	2 obciążenie 19,85
	3 obciążenie 25,13
10 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1 obciążenie 11,12
	2 obciążenie 13,11
	3 obciążenie 13,83
10 g mieszaniny 1:1	1 obciążenie 13,71
	2 obciążenie 16,37
1 g mieszaniny 1:1 KCl + K_2SO_4	1 obciążenie 14,50
	2 obciążenie 15,27
	3 obciążenie 18,80
1 g mieszaniny 1:1 KCl + K_2SO_4	1 obciążenie 18,80
	2 obciążenie 19,61
1 g mieszaniny 1:1 KCl + K_2SO_4	3 obciążenie 19,62

W przypadku braku w elektrolicie dodatków według wynalazku, blacha elektrod wykazuje biały nalot, który ma charakterystyczne ciemne zabarwienie i oprócz tego jest porowaty. Po przerwaniu przepływu prądu nalot ten opada. Przy ponownym włączeniu obciążenia prądem o tej samej wartości granicznej niespodziewanie, jak to uwidoczniło w tablicy, obserwuje się dłuższe czasy pracy, niż przy pierwszym obciążeniu. Dowodzi to, że nie występuje żadna utrzymująca się pasywacja powierzchni cynku.

Luźny, porowaty charakter i łatwa rozpuszczalność ciemnego nalotu dowodzi obecności pewnych zasadowych soli cynku, które tworzą „siatkę dwuwarstwową”, w której „podstawowe warstwy” są zbudowane z $\text{Zn}(\text{OH})_2$, zaś „warstwy pośrednie” zawierają jony soli w części regularnie osadzone w miejscach siatki. Często jednak również są odłożone w rozkładzie nieuporządkowanym.

Wtrącenia w warstwach pośrednich przenikają poprzez warstwy podstawowe, przez co następuje wzajemne przesunięcie warstw podstawowych, powodujące spulchnienie warstwy osadu. Oprócz tego wiadomo, że świeżo osadzony wodorotlenek cynku łatwo adsorbuje obce jony. Skutkiem tego osady ulegają również spulchnieniu, lub na blasze cynkowej nie występuje osad. Dodatki te mogą również służyć jako zarodki krystalizacji w elektrolicie. Z pewnością z luźnego połączenia między blachą elektrodową i jej ciemnym nalotem można wywnioskować, że powstanie swe nie zawdzięcza

on procesowi epitaktycznemu. Co więcej, można przyjąć, że zgodnie ze wzorem:



pierwotne pokrycie dokonuje się przez osadzenie siarczanu cynku, który ponieważ jest łatwo rozpuszczalny, to utrzymuje się na powierzchni cynku tylko przez ograniczony czas i następnie wraz z równolegle utworzonym Zn(OH)_2 i ewentualnie ZnO wytrąca się z alkalicznego elektrolitu. Jony siarczanowe zostają przy tym ponownie uwolnione, ewentualnie natychmiast związane w K_2SO_4 , ponieważ ich rozpuszczalność w 8n KOH jest bardzo słaba (około 0,5 g/l według własnych pomiarów).

Podobne działanie jak przy dodatkach według wynalazku można by oczekiwać po czteroocianie etylenodwuaminy, znanym jako „Komplexon”, ponieważ tworzy on zespolone, rozpuszczalne związki cynku. Jak to jednak wynika z tablicy 1 zachowanie się w obszarze granicznym jest przeciwnie temu oczekiwaniu gorsze. Prawdopodobnie tworzą się tu warstwy inhibujące, które również pokrywają powierzchnię cynku.

Zastosowanie dodatków według wynalazku następuje przy stężeniu elektrolitu, korzystnie w pobliżu nasycenia. Do pewnego osiągnięcia stężenia nasycenia w elektrolicie znajduje się jeszcze nadmiarowy korpus denny, tak że zawsze pracuje się w obszarze przesycenia. Przy zastosowaniu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lub NH_4Cl korzystne jest dodawanie soli amonowej nie bezpośrednio do elektrolitu, lecz przez domieszanie do czynnego materiału dodatniej elektrody, o ile jest ona wykonana z tlenku metalu grupy MnO_2 , Ag_2O , AgO i HgO .

Również jednak inne dodatki soli według wynalazku można, co najmniej częściowo i niezależnie od tego korzystnie wprowadzać do elektrody dodatniej, jeśli elektrolit jest nimi już nasycony. Ponieważ elektroda ta jest najczęściej wykonana jako prasowana elektroda proszkowa, to dodatki przechodzą w sposób ciągły do elektrolitu. W ten sposób dodatnia elektroda działa jako zasobnik.

Ważnym obszarem zastosowań dodatków według wynalazku są, przede wszystkim również alkaliczne elementy cynk/powietrze ewentualnie cynk/tlen. Ich elektrody dodatnie są najczęściej budowane wielowarstwowo, przy czym na przykład po stronie gazowej znajduje się porowata, hydrofobowa folia z polichlorofluoroetyleny, zwrócona do elektrolitu warstwą węglową, aktywowaną katalitycznie. Elektrolit jest unieruchamiany korzystnie środkami zagęszczającymi, takimi jak karboksymetyloceluloza lub polimer karboksylowy.

Zagęszczony elektrolit sam może służyć jako zasobnik dla dodatków soli, jeśli domiesza się do niego, oprócz ilości już zawartej, nadmiar odpowiedniej soli w ilości od 0,05 do 10% wagowych, korzystnie od 0,5 do 3% wagowych. Zastosowanie soli cynku nie przedstawia problemu, gdyż w alkalicznym środowisku o wysokiej lepkości nie może osadzać się żaden zwarty osad Zn(OH)_2 . Najczęściej odkłada się on w postaci drobnej zawiesiny w całej objętości elektrolitu.

Dodatki według wynalazku są korzystne przede wszystkim w elektrolitach alkalicznych, dzięki ich

działaniu depasywującemu, zwłaszcza z uwagi na zastosowanie zwężonych elektrod cynkowych, ponieważ ich zdolność wykorzystywania elektrochemicznego była dotychczas niezadowalająca. Można za pomocą analizy ilościowej częściowo wyładowanych blach cynkowych stwierdzić, że ilości cynku wprowadzone do ciemnego nalotu i następnie opadłe z elektrody odpowiadają w przybliżeniu uzyskanym przy wyładowaniu kulombom. Tym sposobem można stwierdzić, że w obecności dodatków według wynalazku cynk nie podlega korozji.

Zazwyczaj w blachach cynkowych obserwuje się w silnym ługu alkalicznym korozję w postaci dziur, której przyczyna leży w znacznym pokryciu powierzchni cynku przez warstwy pasywujące, przez co obciążenie nieosłoniętych obszarów stosunkowo bardzo silnie wzrasta. Przez zastosowanie dodatków według wynalazku zapobiega się temu zjawisku.

Szczególne zalety dodatku soli nie są jednak ograniczone do efektów w zwartych elektrodach cynkowych. Również aktywowane elektrochemicznie cynkowe proszkowe elektrody prasowane wykazują wyraźne działanie depasywujące. Wykazują to również testy, w którym dostępne w handlu alkaliczne ogniwa manganowe z tego rodzaju elektrodami, jakie znajdują zastosowanie przykładowo w aparatach błyskowych, poddaje się trwałemu wyładowaniu poprzez rezystory próbne o rezystancji 1 i 2 omy. W przypadku dodatku K_2SO_4 czas wyładowania ogniwa wydłuża się o około 1/3 w stosunku do wartości znamionowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Element galwaniczny z ujemną elektrodą cynkową i elektrodą dodatnią, stykającymi się z wodnym, silnie alkalicznym elektrolitem z dodatkiem chlorków, **znamienny tym**, że elektrolit i/lub jedna lub obie elektrody zawierają jako dodatek rozpuszczalny siarczan, przy czym sól dodana do elektrolitu i/lub do dodatniej elektrody stanowi sól metalu alkalicznego, sól amonowa lub sól cynku, elektrodę ujemną stanowi blacha cynkowa, a elektroda dodatnia jest wykonana z tlenku metalu grupy MnO_2 , Ag_2O , AgO i HgO lub stanowi elektrodę zdepolaryzowaną powietrzem albo O_2 .

2. Element galwaniczny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wartość stężenia dodatku soli w elektrolicie jest zawarta między 0,2% wagowych a przesyceniem, korzystnie w pobliżu nasycenia.

3. Element galwaniczny według zastrz. 2, **znamienny tym**, że elektrolit ponad nasycenie zawiera dodatkowo 0,05 do 10% wagowych, korzystnie 0,5 do 3% wagowych dodatku soli.

4. Element galwaniczny według zastrz. 3, **znamienny tym**, że elektrolit jest ustalony za pomocą środka zagęszczającego.

5. Element galwaniczny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ujemna elektroda jest wykonana z proszku cynkowego i zawiera dodatkowo jedną z soli K_2SO_4 , Na_2SO_4 , KCl , NaCl , ZnSO_4 i ZnCl_2 lub ich mieszaninę.