

URZĄD PATENTOWY



HO1 m 39/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33555

Kl. 21 b, 23 03

Moises Malki
(Buenos Aires, Argentyna),

Boris Matzkin
(Buenos Aires, Argentyna)

i Aron Luis Goldman
(Buenos Aires, Argentyna)

Akumulator elektryczny z unieruchomionym elektrolitem

Zgłoszono 22 listopada 1946 r.

Udzielono 30 października 1948 r.

Wynalazek dotyczy akumulatorów elektrycznych, a w szczególności akumulatorów o galaretowatym elektrolicie, zawierającym zjonizowany roztwór wodny kwasu siarkowego oraz poniżej wymienione substancje unieruchamiające, i ma na celu usunięcie licznych wad, spowodowanych stosowaniem takiego elektrolitu.

Wiadomo, że elektrolity, zawierające kwas siarkowy (H_2SO_4), niepożądanie zmniejszają swą gęstość wskutek działania kwasu, a poza tym umożliwiają powstawanie dwutlenku siarki, który, jak wiadomo,

jest gazem uciążliwym dla obsługi i po połączeniu się z wodą ma znaczną zdolność nagryzania płyt, a pęcherzyki gazu, tworzące się w dużych ilościach przy nagryzaniu, mogą zablokować elektrody akumulatora, co w najlepszym razie zmniejsza jego pojemność, o ile nie spowoduje polaryzacji elektrod. Poza tym wiadomo, że dwutlenek siarki ma własności silnie trujące i niszczące.

Oprócz wad, wymienionych wyżej, akumulatory kwasowe mają jeszcze i tę wadę, że woda z roztworu kwasu siarkowego

wyparowuje sama przez się z biegiem czasu oraz pod wpływem wzrostu temperatury wskutek ładowania i wyładowywania akumulatora. Zmniejszenie się ilości wody na skutek wyparowywania jej z elektrolitu, zwiększa jego stężenie, co obniża pojemność elektrod.

Według wynalazku wprowadza się do powyższego elektrolitu jedną lub więcej substancji utleniających oraz zaopatruje się akumulator w zamknięcie, zapobiegające uchodzeniu pary wodnej z elektrolitu, a jednocześnie pozwalające na ułatwienie się gazów o prężności, większej niż prężność pary wodnej, przy czym zamknięcie to stanowi ciecz, nie wchodząca w reakcję ze składnikami elektrolitu i umieszczona w zbiorniku elektrolitu w ten sposób, że zamyka całkowicie ten zbiornik.

W akumulatorze według wynalazku osiąga się możliwość utrzymania gęstości elektrolitu w odpowiednim i zasadniczo niezmiennym stanie, wykluczenie lub ograniczenie do minimum wydzielania dwutlenku siarki, a to dla zapobiegania szkodliwemu oddziaływaniu tego gazu na elektrody oraz w celu usunięcia innych wad, związanych z jego właściwościami, zwiększenie pojemności akumulatora przy ładowaniu i wyładowywaniu; poza tym w akumulatorze według wynalazku unika się wzrostu temperatury przy procesie ładowania, osiąga konieczne utlenianie elektrod w czasie ładowania, krótszym niż zazwyczaj, oraz umożliwia akumulatorowi przetrwanie ładowań zbyt dużym prądem bez uszkodzenia elektrod.

Dla lepszego zrozumienia tych ulepszeń pożądane jest rozpatrzyć je w pierwszym rzędzie na przykładzie jednego z najczęściej stosowanych zasadniczych składów elektrolitu, utworzonego ze zjonizowanego roztworu wodnego jednego lub więcej krzemianów i jednej lub więcej nieczynnych substancji porowatych.

Jako zjonizowany roztwór wodny stosuje się najlepiej kwas siarkowy, którego

gęstość winna być w przybliżeniu 33°Bé. Z krzemianów stosuje się przeważnie krzemian sodowy lub krzemian potasowy, jednak można stosować także krzemiany metali ziem alkalicznych, np. krzemiany baru lub wapnia. Jako składnik pozostały, utworzony z jednej substancji porowatej lub z większej liczby substancji porowatych, stosuje się przeważnie azbest, pastę celulozową lub ich mieszaninę.

Poniżej podano dwa przykłady omówionego zasadniczo składu elektrolitu.

Przykład I.

Wodny roztwór kwasu siarkowego o gęstości 33°Bé — 10 cz. wagowych.

Krzemian sodowy — 5 cz. wagowych

Azbest sproszkowany — 1 cz. wagowa.

Przykład II.

Wodny roztwór kwasu siarkowego o gęstości 33°Bé — 20 cz. wagowych

Krzemian sodowy — 10 cz. wagowych

Azbest sproszkowany — 1 cz. wagowa

Pasta celulozowa — 1 cz. wagowa.

Udoskonalenia, objęte wynalazkiem, polegają na dwóch zasadniczych faktach, a mianowicie na zastosowaniu utleniacza, wprowadzonego wprost do masy elektrolitu oraz na zastosowaniu zamknięcia za pomocą cieczy, które może działać jako samoczynny zawór selekcyjny, przepuszczający pewne substancje i uniemożliwiający przejście innym.

Jako wspomniany utleniacz stosuje się najlepiej nadmanganian lub dwuchromian potasowy. Każdy z tych związków może być użyty w ilości 5 g na 1000 g zasadniczego elektrolitu. W przypadku zastosowania nadmanganianu potasowego, np. gdy trzeba dodać go do roztworu kwasu siarkowego, najlepiej jest nadmanganian dodawać po rozpuszczeniu go w trzykrotnie przedystylowanej wodzie, choć można stosować wodę zwykłą lub nawet każdy inny odpowiedni rozpuszczalnik.

Wspomniany utleniacz, obecny w roztworze o wymaganym stężeniu objętościowym, ma za zadanie utlenić dwutlenek

siarki i w ten sposób odtworzyć cząsteczkę kwasu siarkowego, z której ten dwutlenek powstał. W ten sposób unika się w elektrolizie znanych ujemnych objawów, wywołanych stosowaniem kwasu siarkowego.

W wyniku tego można zapobiec zmniejszeniu się gęstości elektrolitu, wywołanej stratą cząsteczek kwasu siarkowego w elektrolizie, co oznacza w przypadku działania takiego elektrolitu na płytę ołowianą, zapobieganie stracie pojemności płyty, a tym samym utrzymanie jej w stanie naładowanym przez dłuższy okres czasu.

Wprowadzenie substancji utleniającej, pozwalające na szybkie utlenianie elektrod i zapobiegające powstawaniu temperatury wyższej niż normalna, umożliwia całkowite usunięcie, a co najmniej zmniejszenie do minimum wydzielania dwutlenku siarki.

Ilość substancji utleniającej, np. nadmanganianu potasowego, nie zmniejsza się, a to dzięki temu, że jest w czasie elektrolizy odtwarzana przez działanie tlenu, wydzielanego na płycie dodatniej, przez co elektrolit zachowuje żadaną moc. Działanie utleniacza stanie się bardziej jasne, gdy rozważymy np. że nadmanganian potasowy w roztworze elektrolitycznym, oparty na kwasie siarkowym, w obecności kwasu siarkowego z tego roztworu, tworzy cząsteczki kwasu nadmanganowego, związku bardzo nietrwałego i rozkładającego się z uwolnieniem atomów tlenu „in statu nascendi”, które utleniają dwutlenek siarki (SO_2) tworząc trójtlenek siarki (SO_3) dający z wodą, zawartą w roztworze, kwas siarkowy (H_2SO_4).

Jeżeli chodzi o czynnik, uzupełniający działanie środka utleniającego w celu zapewnienia niezmienności masy elektrolitu, to, jak wspomniano, składa się on z zamknięcia za pomocą cieczy, umieszczonego bezpośrednio lub pośrednio na masie elektrolitu, mogącego zapobiec ułatwianiu się pary wodnej, zapewniając jednocześnie przejście w każdym kierunku gazom o

prężności większej oraz samej masie elektrolitu. W tym celu musiano zastosować ciecz, niezdolną do reagowania ze składnikami elektrolitu.

Są trzy główne sposoby stosowania takiej substancji.

Pierwszy sposób polega na utworzeniu warstwy bezpośrednio na całej wolnej powierzchni elektrolitu. W tym przypadku należy stosować substancję, która nie tylko musi być niezdolna do reakcji ze składnikami elektrolitu, ale też, jak to wyżej już powiedziano, musi mieć również mniejszy ciężar właściwy niż elektrolit, tak że jeżeli nawet przejściowo zatraci się normalny rozdział cieczy, to jednak ciecz pokrywająca powinna powrócić zawsze do pierwotnego położenia aby pokryć wolną powierzchnię elektrolitu. Zarówno ciekła wazelina, jak i gliceryna w stanie czystym nadają się doskonale do tego celu. Przykładowo określić można ilość ciekłej wazeliny, koniecznej do utworzenia opisanej warstwy pokrywającej na 100 cm^2 na każde 1000 cm^2 powierzchni, która ma być pokryta.

Przy stosowaniu drugiego zasadniczego sposobu tworzenia zamknięcia za pomocą cieczy elektrolit musi być umieszczony w naczyniu w ten sposób, aby nie wypełniał go całkowicie, gdyż w tym przypadku stosuje się ciecz, zawartą w substancji porowatej, niezbyt zwartej, jak np. wata szklana. Ta wata utrzymuje ciecz przez utworzenie wraz z nią masy ciągłej tak, aby nie przepuszczając pary wodnej pozwalała jednocześnie na otwarcie warstwy w różnych punktach dla łatwego przepuszczenia gazów o prężności, wyższej od prężności pary wodnej, a po przejściu tych gazów wracała natychmiast do normalnej postaci.

Trzecim głównym sposobem umieszczania zamknięcia za pomocą cieczy jest połączenie dwóch pierwszych sposobów; mianowicie warstwę odpowiedniej cieczy umieszcza się bezpośrednio na wolnej powierzchni elektrolitu i nad tą warstwą umieszcza się substancję porowatą o małej

gęstości i wystarczająco nasyconą cieczą, tworzącą zamknięcie.

Zamknięcie za pomocą cieczy, opisane wyżej szczegółowo, uniemożliwia uchodzenie na zewnątrz pary wodnej, ulatniającej się zazwyczaj z elektrolitu w warunkach normalnych oraz pod wpływem przejściowego wzrostu temperatury podczas ładowania i wyładowywania, a przez to zapobiega wzrostowi stężenia i wysychaniu elektrolitu, które spowodowałoby w rezultacie zmniejszenie powierzchni czynnej elektrod.

W celu sporządzenia kompletnego elektrolitu z zamknięciem w postaci warstwy cieczy, umieszczonej bezpośrednio na wolnej powierzchni elektrolitu, stosuje się sposób podany niżej. Najpierw sporządza się skład zasadniczy elektrolitu. O ile jest on taki, jak wyżej podano, to roztwór kwasu siarkowego, wodę i krzemian lub krzemiany miesza się wolno w temperaturze pokojowej lub lekko chłodząc, przez co unikną się strącenia krzemianów. Następnie dodaje się substancję utleniającą należycie rozpuszczoną i całość starannie miesza, po czym mieszankę studzi się i dodaje składnik bierny, który również należy wymieszać dobrze z pozostałymi składnikami. Przygotowaną w ten sposób masę umieszcza się w odpowiednim zbiorniku lub w naczyniu akumulatora, w którym są już umieszczone elektrody i wreszcie zazwyczaj górną wolną powierzchnię elektrolitu pokrywa się odpowiednią ilością cieczy tak, aby ciecz ta rozpostarła się na całej powierzchni i pływała na niej stale w postaci cienkiej warstwy. Jak bowiem wyżej powiedziano, gęstość cieczy pokrywającej musi być mniejsza od gęstości elektrolitu.

Gdy zamknięcie za pomocą cieczy umieszcza się na elektrolicie w ten sposób, że odpowiednia ilość cieczy, mającej służyć za zamknięcie, wsiąka w substancję porowatą, wówczas w opisanym wyżej procesie zmienia się tylko czynność układania warstwy pokrywającej elektrolit w ten

sposób, że zastępuje się ją umiejscowieniem substancji porowatej, która ewentualnie może być uprzednio nasycona cieczą zamykającą.

Przy stosowaniu połączonego sposobu zamknięcia przez utworzenie warstwy cieklej i zastosowaniu substancji porowatej, sporządza się zasadniczą masę elektrolitu i umieszcza ją w naczyniu akumulatora, pokrywa się wolną powierzchnię elektrolitu warstwą cieczy zamykającej, po czym niezwłocznie daje się uzupełnienie w postaci substancji porowatej, przeznaczonej do utrzymania odpowiedniej ilości tej samej cieczy zamykającej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Akumulator elektryczny z unieruchomionym elektrolitem, złożonym ze zjonizowanego roztworu wodnego oraz z substancyj unieruchamiających, znamienny tym, że zawiera co najmniej jedną substancję utleniającą, wprowadzoną do elektrolitu, oraz zamknięcie, uniemożliwiające przejście pary wodnej, uchodzącej z elektrolitu, a jednocześnie dające przejście gazom o prężności większej niż prężność pary wodnej i utworzone przez ciecz nie działającą na składniki elektrolitu, a umieszczone w naczyniu mieszczącym elektrolit tak, aby zamykało elektrolit całkowicie.
2. Akumulator elektryczny według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję utleniającą zawiera nadmanganian potasowy.
3. Akumulator elektryczny według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję utleniającą zawiera dwuchromian potasowy.
4. Akumulator elektryczny według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że substancja utleniająca zawarta jest w elektrolicie w ilości 0,5% w stosunku wagowym.

5. Akumulator elektryczny według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że substancję zamykającą stanowi czysta ciekła wazelina.
6. Akumulator elektryczny według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że substancję zamykającą stanowi czysta ciekła gliceryna.
7. Akumulator według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że zawiera ciekłą substancję zamykającą, umieszczoną bezpośrednio na wolnej powierzchni elektrolitu w postaci cienkiej warstwy.
8. Akumulator według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że zawiera ciekłą substancję zamykającą, wcieloną w substancję porowatą.
9. Akumulator elektryczny według zastrz. 8, znamienny tym, że substancja porowata, zawierająca w sobie ciecz zamykającą, jest umieszczona jako dopełnienie na warstwie cieczy zamykającej, umieszczonej na wolnej powierzchni elektrolitu.

Moises Malki
Boris Matzkin
Aron Luis Goldman
Zastępca: Inż. Jerzy Hanke
rzecznik patentowy