

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145979 B

-
- (21) Ansøgning nr. 3287/76 (51) Int.Cl.³ H 01 M 4/06
(22) Indleveringsdag 21. jul. 1976
(24) Løbedag 21. jul. 1976
(41) Alm. tilgængelig 8. feb. 1977
(44) Fremlagt 2. maj 1983
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 7. aug. 1975, 2535269, DE
- (71) Ansøger VARTA BATTERIE AKTIENGESELLSCHAFT, 3000 Hannover 21, DE.
- (72) Opfinder Hans Sauer, DE: Dieter Spahrbier, DE.
- (74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.
-
- (54) Primærelement med en alkalisk elektrolyt og en hydrofob luft=elektrode.

DK 145979 B

Opfindelsen angår et primærelement med en alkalisk elektrolyt og en hydrofob luftelektrode, der via et separatorsystem står i forbindelse med en af zinkpulver bestående negativ elektrode, hvorhos den negative elektrode er anbragt i et metallisk celledæksel, og den positive elektrode er anbragt i et metallisk cellebæger med en lufttilgangsåbning, og dækslet via en tætning er forbundet elektrolyttæt med bægereget.

Da der ved praktisk taget alle kemiske og elektrokemiske reaktioner indtræder en volumenændring af den aktive masse, har de fleste elektrokemiske primær- og sekundærelementer et udvidelseskammer eller lignende til kompensation for eventuelle volumenændringer.

Man behøver dog ikke at kompensere for mindre volumenændringer. F. eks. ændres volumenet af den aktive masse i en HgO/Zn-celle under afladning kun ca. 3,5 volumen% og i en AgO/Zn-celle kun ca. -2,7 volumen%. Ved gastætte HgO/Zn og AgO/Zn-knapceller er der derfor ikke truffet særlige forholdsregler til udligning af volumenændringerne, eftersom disse forholdsvis små volumenændringer vil kunne optages af knapcellens hus, der så blot bliver en ubetydelighed tykkere eller tyndere.

Under cellereaktioner, der giver anledning til volumenændringer på mere end 3%, må der imidlertid træffes særlige forholdsregler, idet volumenændringerne ellers vil kunne overskride de tilladelige grænser og derved medføre visse ulemper. Eksempelvis kan der ved en forøgelse af volumenet opstå utætheder, og ved en formindskelse af volumenet kan den indre modstand forøges.

Ved åbne elektrokemiske systemer er det let at tage hensyn til reaktionsbestemte volumenændringer. Ved akkumulatorer vil rummet oven over elektroderne kunne tjene som udvidelses-

rum, hvorved den reaktionsbestemte volumenændring af elektrolytten højst ytrer sig som en ændring af elektrolytniveauet i den enkelte celle. På grund af tyngdekraften holdes elektrolytten alligevel i god elektrisk kontakt med elektroden. Også i forbindelse med åbne, primære systemer er konstruktioner af denne art kendte. Til disse hører også elementer af typen luft/zink. Disse systemer har en særlig stor reaktionsbestemt volumenændring. Ved alkaliske luft/zink-celler udvides zinkvolumenet under oxidation til zinkoxid rundt regnet 62%. I et luft/zink-knapcellesystem tages der hensyn til denne volumenforøgelse ved hjælp af et passende udvidelsesrum til zinkelektroden.

Der kendes forskellige luft/zink-knapceller med udvidelsesrum - jf. f. eks. britisk patentskrift nr. 1.319.780. Den heri beskrevne knapcelle er imidlertid ikke driftsikker, idet udvidelsesrummet er utilstrækkeligt.

Også fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.252.803 kendes en knapcelle med et udvidelsesrum. Knapcellen omfatter et plastbæger indeholdende en luftelektrode, en elektrolyt og noget zinkpulver. Bægerets bund er udstyret med lufthuller, der står i forbindelse med luftelektroden. Bægeret er lukket af et plastdæksel indeholdende sammentrykkelige lag. Disse lag, der virker som et udvidelsesrum trykker via et kontaktgitter mod zinkelektroden. Kontaktgitteret er på sin side forbundet med en fleksibel tråd, der er ført ud gennem plastdækslet. Udvidelsesrummet ligger således mellem den negative zinkelektrode og plastdækslet. Afledningen kompliceres derved i en sådan grad, at elementet ikke vil kunne massefabrikeres.

Det er vanskeligt at føre strømafløderen gennem plastdækslet til den negative elektrode, eftersom en sådan gennemføring er vanskelig at udføre elektrolyttæt som følge af forskellige udvidelseskoefficienter af plast og metal. Dertil kommer,

at cellekonstruktionen ikke er beskyttet mod eventuel udtrædende elektrolyt.

Fra fransk patentskrift nr. 2.193.364 kendes desuden en zink/luft-celle, hvor anodemassen udgøres af zinkpulver i form af en cylinder. Denne cylinder er igen omgivet af en luftkatode i form af et metalgitter med kulstofafdækning. Mellem elektroderne ligger der en alkalisk elektrolyt. Anodemassen har et aksialt, cylindrisk kammer indeholdende et sammentrykkeligt materiale, såsom polyurethan.

Formålet med opfindelsen er at tilvejebringe en celle, der har det nødvendige udvidelsesrum, og som samtidigt er driftsikker og egnet til massefabrikation. Derudover skal cellen have en upåklagelig elektrodekontakt til cellens hus.

Dette formål er ifølge opfindelsen opnået ved, at der i den negative elektrode er anbragt mindst ét udvidelseslegeme med lukkede sammentrykkelige porer. Udvidelseslegemet kan med fordel udgøres af fiberformede, kugleformede eller uregelmæssige partikler, der er blandet op i zinkpulveret. Ved cellens konstruktion er det af særlig betydning, at den positive luftelektrode er fast forbundet med et hydrofobt luftgennemtrængeligt lag via et rasteragtigt organ, at dette lags randområde presses elektrolyttæt mod en skulder på cellebægeret, og at det sammentrykkelige udvidelseslegemes specifikke kompressionstryk er mindre end kompressionstrykket for elementets øvrige porøse lag.

Opfindelsen skal nærmere forklares i det følgende under henvisning til tegningen, hvor

fig. 1-3 viser eksempler på luft/zink-knapceller ifølge opfindelsen, set i snit,

fig. 4 cellernes katalytisk aktive lag, og

fig. 5 cellernes afladningskurver.

Den i fig. 1 viste celle er anbragt i et metallisk cellebæger 1. Bægeret er lukket af et metallisk celledæksel 5, der ved hjælp af en plasttætning i forbindelse med en ombertling er elektrolyttæt forbundet med bægeret. I dækslet 5 findes den negative elektrode i form af en alkalisk elektrolyt med zinkpulver 8.

I zinkpulveret er der anbragt et sammentrykkeligt udvidelseslegeme 9, der kompenserer for reaktionsbestemte volumenførøgelser af zinkpulveret 8. Af hensyn til driftsikkerheden må dette legeme have lukkede, sammentrykkelige porer. Legemet er fortrinsvis hydrofobt.

Zinkpulveret 8 står i kontakt med et elektrolytlag, der tilvejebringer den elektriske forbindelse mellem den positive og negative elektrode. Derefter følger et separatorsystem 12, der formindsker egenafladningen af luft/zink-systemet og forhindrer, at der sker en indre kortslutning.

Endelig følger en luftelektrode bestående af et katalytisk aktivt lag 15, der til strømefledning indeholder et metalgitter 13, som gennemtrænges af det aktive lag 15. Metalgitteret 13 står via en metalring 14 i elektrisk forbindelse med bægeret 1.

Ved den side af det katalytisk aktive lag 15, der vender ind mod lufttilførselsåbningen, er der anbragt et porøst hydrofobt lag 16. Dette lag er ved tryk forbundet med laget 15. Laget 16's permeabilitet må ikke være mindre end $0,1 \text{ cm}^2/(\text{h} \times \text{bar})$ og ikke større end $10 \text{ cm}^2/(\text{h} \times \text{bar})$ for hverken at hæmme lufttilførselen for meget eller gøre stofudvekslingen mellem den aktive celle og omgivelserne unødigt stor. På denne måde

undgås en unødigt stor instrømning af CO_2 eller udveksling af H_2O .

5 For at opnå en tilstrækkelig fastgørelse mellem det hydrofobe lag 16 og det katalytisk aktive lag 15, kan laget 16 med fordel presses mod laget 15 ved hjælp af et rasteragtigt stempel - se fig. 4b. Fig. 4a viser lufttelectroden i tværsnit.

10 Cellen indeholder desuden et porøst lag 17, der tjener til at etablere en ensartet fordeling af luften til lufttelectroden og afstive lufttelectrodens fleksible lag 13, 14, 15 og 16. Lufttilførselen til cellen sker igennem en åbning 4 i bægerets bund.

15 Det i fig. 1 viste udvidelseslegeme 9 er kvadratisk. Udvidelseslegemet kan imidlertid også være kugleformet - se fig. 2. En særlig fordelagtig udformning er vist i fig. 3, hvor de sammentrykkelige legemer udgøres af flere sammentrykkelige partikler, der f. eks. er kugleformede 9a eller trådformede 9b. Udvidelsesrummet er derved ensartet fordelt over zinkpulveret, således at den negative elektrodes masseforøgelse
20 altid kompenseres i nærheden af oprindelsesstedet.

25 Det er også muligt at anvende hule zinkpulverkugler med et hulrum på mellem 50 og 60%. Hver zinkkugle får derved sit eget udvidelsesrum, således, at et særligt udvidelseslegeme ikke er nødvendigt. Placeringen af udvidelseslegemet inde i zinkelectroden har den fordel, at hele dækslet 5's indre metalliske overflade forbliver i elektrisk kontakt med den negative zinkpulver-elektrode. Derved får den negative elektrode en meget lille modstand. Derudover undgås unødigt
30 høje tryk ved cellens lukning som følge af udvidelseslegeme. Faren for elektrolytutrædning ved en bertleproces er samtidigt reduceret. Det er desuden karakteristisk for

cellen, at bageret 1 er præget således, at der fremkommer en skulder 2. Denne skulder optager den lukkekraft, der ved bertleprocessen overføres via dækslets skulder 6 til tætningen 10 og dermed til randzonen af cellens skyggeelementer. Under indvirkning af denne lukkekraft fremkommer der mellem det hydrofobe lag 16's randzone og skulderen 2 en elektrolyttæt forsegling, således at der ikke kan trænge elektrolyt ind i det porøse lag 17. Derudover giver skulderen 2 en yderligere mekanisk stabilitet af bageret 1. Det er også muligt at indpræge en koncentrisk rille i skulderen, hvilken rille kan gøre tætningen mellem laget 16 og skulderen 2 endnu bedre.

Laget 17 har en luftfordelende og afstivende funktion. I tilfælde af, at der som følge af materialefejl i laget 16 udtræder elektrolyt, kan det porøse lag 17 optage den udflydende elektrolyt. Under disse omstændigheder vil der ikke kunne tilføres luft til den positive elektrode. Faren for elektrolytudtrædning gennem luftlåsen 4 bliver derved også reduceret.

For at sikre en problemfri drift af cellen er det nødvendigt at afpasse sammentrykkeligheden, henholdsvis porøsiteten af cellens enkelte elementer efter hinanden, idet lufttilførslen under afladning ellers kunne blive mere og mere hæmmet.

Derudover sikrer udvidelseslegemerne, at zinkpulverets mekaniske tryk og dermed den elektriske kontaktmodstand ved dækslet 5 og den elektriske kontaktmodstand ved kildelagseparatorsystemet 11, 2 ikke bliver for stor i afladningens start. På den anden side må udvidelseslegemernes mekaniske tryk ikke være for stort, da der ellers under afladning kan opstå fare for, at luftelektroden deformeres i retning af bagerets bund 3. Derved kan luftelektroden ligesom f. eks. laget 17 blive så stærkt sammenpresset, at lufttilførslen

hæmmes som følge af manglende porøsitet. Cellens binding kan som følge heraf bryde sammen allerede ved en lille afladestrøm.

5 Udvidelseslegemet 9's sammentrykkelighed samt lagene 15, 16 og 17 lader sig beskrive ved det specifikke kompressions- tryk P^* . Derhos bliver det inden for et begrænset område af volumenændringen af et porøst legeme af fast materiale antaget, at dette legeme har en sammentrykkelighed svarende til sammentrykkeligheden af gas, således at $V \times P$ i dette område 10 næsten kan anses for at være konstant. Følgelig gælder for det specifikke kompressionstryk, at

$$P^* = V_0 \times \frac{\Delta P}{\Delta V}, \text{ hvor}$$

15 V_0 er legemets oprindelige volumen, og ΔV er volumenændringen ved en trykændring på ΔP . Ved forskellige sammentrykkelige legemer er de specifikke kompressionstryk følgelig forskellige, medens trykket er konstant for et bestemt legeme. Forholdet mellem volumenændringen ΔV og ændringen af det på legemet virkende tryk $P \times P^*$ måles i N/cm^2 . For en funktionsdygtig celle gælder, at

20 $P^*(9) < P^*(17) \leq P^*(16) \leq P^*(15)$ svarende til at det specifikke kompressionstryk for udvidelseslegemet må være mindre end det specifikke kompressionstryk af lagene 17, 16 og 15, hvor laget 15 (det katalytiske lag) udviser det største kompressionstryk. Derved opnås et tilstrækkeligt kontakt- 25 tryk ved afladningens start. Dertil kommer, at kontakttrykket inde i cellen til stadighed tiltager under afladning, således at den reaktionsbestemte forøgelse af polarisationen ved en formindskelse af kontaktmodstanden delvist kompenseres. Derved fremkommer der ved en given belastning en 30 stabil spænding under afladning. Celler af denne art har strømtætheder 4 mA/cm^2 og et energiindhold, der er omkring 4% større end HgO/Zn -celler af samme størrelse.

For at undgå at der under lagring afgives f. eks. vand og optages CO_2 gennem cellen og for at undgå egenafledning, lukkes luftlåsen eksempelvis ved hjælp af en klæbefolie, der først fjernes umiddelbart inden anvendelsen af cellen.

- 5 Ved fremstilling af knapcellen er cellebægeret f. eks. fremstillet af forniklet stål, medens celledækslet udgøres af tre lag, hvor det inderste er af kobber, og det yderste er af nikkel.

10 Den katalytisk aktive masse 15 består af en blanding af polytetrafluorethylenpulver og aktivt kul, der er katalyseret med sølv. I denne aktive masse er et strækmetalgitte, der f. eks. udgøres af nikkel eller sølv indpresset. Det katalytisk aktive lag 15's porøsitet er på ca. 50%. I tilslutning dertil er polytetrafluorethylenfolien 16 fast forbundet med det katalytisk aktive lag 15. Randzonen 16a - se 15 fig. 4 - der er elektrolyttæt forsejlet med bægeret 1's skulder 2, indeholder ikke rasteraktive organer.

Laget 16 er eksempelvis en ca. 200 μ tyk, usintret polytetrafluorethylenfolie med en porøsitet på ca. 40%. Dets specifikke kompressionstryk er på mellem 30 og 100 N/cm^2 , og 20 det har en permeabilitet på 20 til 80 $\text{cm}^2/(\text{h} \times \text{bar})$, fortrinsvis 40 til 60 $\text{cm}^2/(\text{h} \times \text{bar})$. Af disse dele er luftelektroden opbygget. Denne elektrode har en tykkelse på ca. 0,5 mm. Det tilstødende porøse lag 17 har en tykkelse på 0,1 til 25 0,2 mm og udgøres af et materiale med en stor sugsevne, især papir med en kompressionsevne på 10 til 50 N/cm^2 , fortrinsvis 30 N/cm^2 . Inden luftelektrodens montering anbringes laget 17 på bægeret 1's bund 3. Luftelektroden og kontaktringen 14 indlægges derefter og presses i bægeret med et tryk på 1 30 til 3 kN/cm^2 . På den sammenpressede luftelektrode anbringes en polypropylenseparator, der f. eks. har en tykkelse på 0,05 mm. I cellens negative del tjener zinkpulveret som ak-

5 tivt materiale. Dette pulver har en rumvægt på 3,5 til 4
g/cm³ og indeholder 3 til 8 vægt% Hg. Derved undgås hydro-
genudvikling med tilsætning af pulveret. Ved en celle med
en højde på 5,3 mm og en diameter på 11,6 mm anvendes ca.
10 500 mg amalgeret zinkpulver tilsat 40 til 60 µl opskummet
polystyrol med en sammentrykkelighed på 1 til 30 N/cm².
Dette materiale tilsættes fortrinsvis som fine korn med
en diameter på ca. 1 mm. Materialets specifikke kompres-
sionstryk tiltager ved aftagende porøsitet under aflad-
ning fra ca. 30 N/cm². Materialet blandes med den alkali-
ske elektrolyt, fortrinsvis KOH, og anbringes i celledæks-
15 let 5. På massen lægges et skind med gode suge- og opsvulm-
ningsegenskaber og en tilstrækkelig ludstabilitet. Derefter
føres cellehalvdelen ind i hinanden under anvendelse af
en plasttætning, fortrinsvis en polyamid-tætning 10 og for-
20 bindes med hinanden ved ombøjning.

Cellens afladecurve (kapacitet 300 mAh) er vist i fig. 5
(kurve A). Cellen blev belastet i 12 timer pr. dag i 7 dage
pr. uge med en modstand på 625 Ω. Efter 170 driftstimer
20 faldt spændingen U_B meget kraftigt. Kurve B viser belast-
ningskurven for en luft/zink-celle uden udvidelsesrum. Al-
lerede efter 40-50 timers drift falder spændingen markant.
Kurve C viser afladecurven for en HgO/Zn-celle (kapacitet
220 mAh). Det ses, at der indtræder et kraftigt spændings-
25 fald efter 90 til 100 driftstimer.

En væsentlig fordel ved cellen ifølge opfindelsen er, at
den har en meget stabil spænding over en periode på 170
timer.

P a t e n t k r a v

30 1. Primærelement med en alkalisk elektrolyt og en hydrofob
luftelektrode (13,14,15,16), der via et separatorsystem
(12) står i forbindelse med en af zinkpulver bestående ne-

gativ elektrode (8), hvorhos den negative elektrode (8) er anbragt i et metallisk celledæksel (15), og den positive elektrode (13,14,15,16) er anbragt i et metallisk cellebæger (1) med en lufttilgangsåbning (4), og dækslet via en tætning (10) er forbundet elektrolyttæt til bægeret (1), k e n d e t e g n e t ved, at der i den negative elektrode (8) er anbragt mindst ét udvidelseslegeme (9) med lukkede sammentrykkelige porer.

2. Primærelement ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det sammentrykkelige udvidelseslegeme (9) udgøres af en porøs plast med lukkede porer, hvis volumen udgør 80-90%.

3. Primærelement ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved et sammentrykkeligt legeme (9) i form af partikler med en gennemsnitsstørrelse på 0,3-3 mm, og som er blandet med det nævnte zinkpulver.

4. Primærelement ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at porevolumenet i det sammentrykkelige legeme andrager 50-65% af zinkpulvervolumenet, hvorhos legemets specifikke kompressionstryk andrager 10-30 N/cm².

Fremdragne publikationer:

DK patent nr. 65926
DE offentliggørelsesskrift nr. 2252803
FR offentliggørelsesskrift nr. 2193264
US patenter nr. 3108908, 3697326.

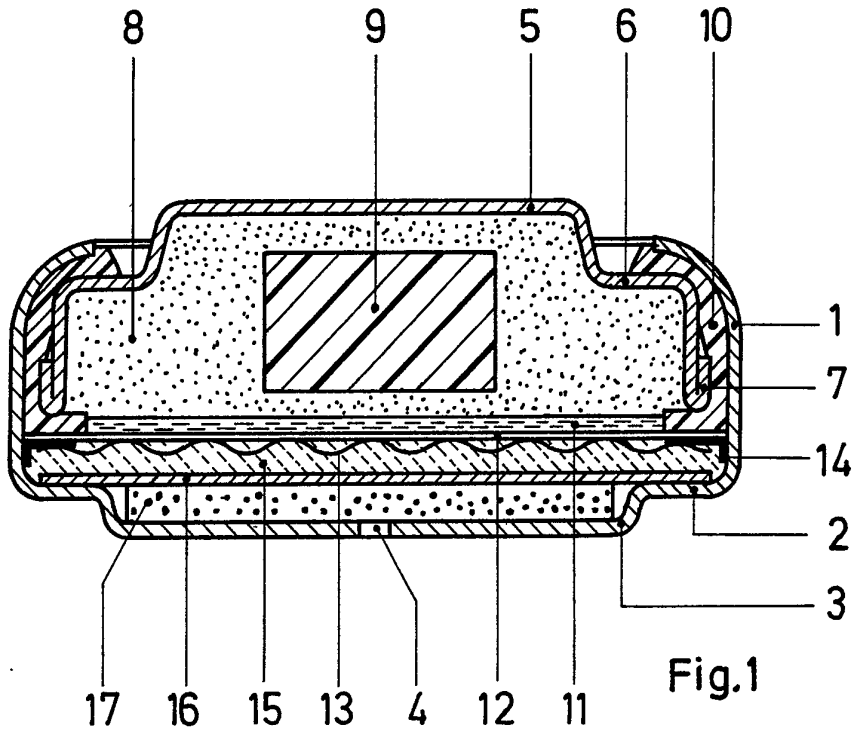


Fig.1

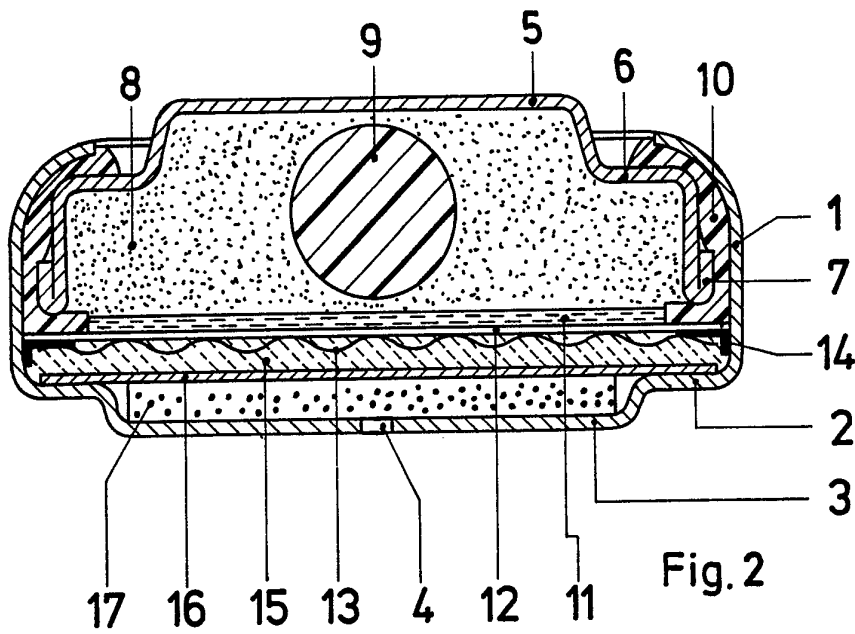


Fig.2

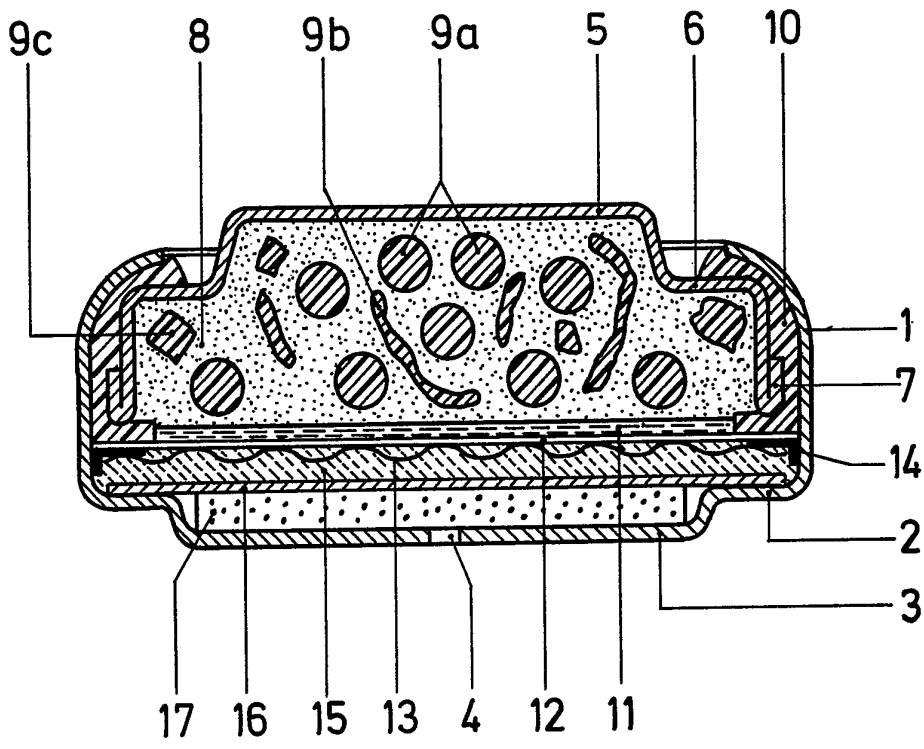


Fig. 3

A - B

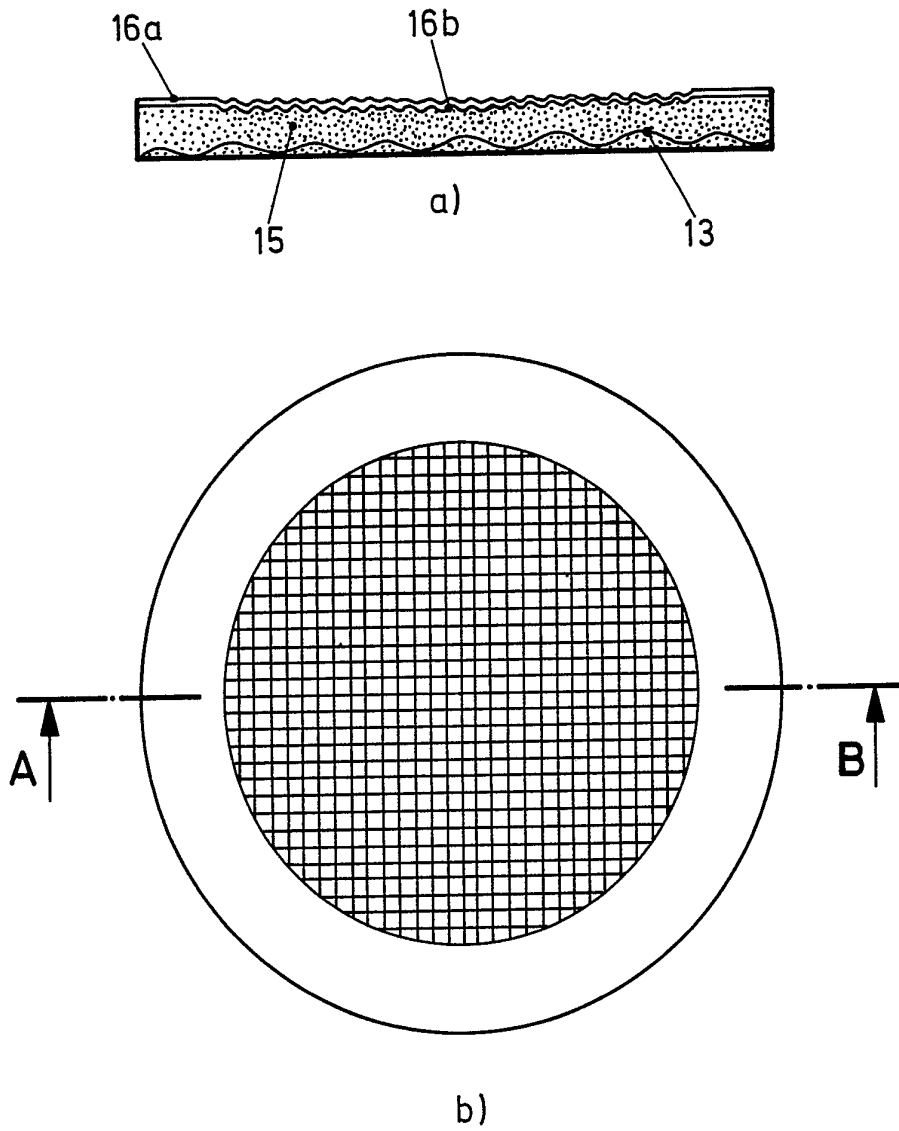


Fig. 4

Fig. 5

