

(19)



(10)

LT 4233 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **4233**

(51) Int. Cl.⁶: **H01M 10/24**
H01M 10/36

(21) Paraiškos numeris: **96-143**

(22) Paraiškos padavimo data: **1996 10 08**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 06 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1997 10 27**

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/CA95/00128**

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1995 03 08**

(85) Nacionalinės procedūros pradžia: **1996 10 08**

(31, 32, 33) Prioritetas: **207629, 1994 03 09, US**

(72) Išradėjas:

Klaus Tomantschger, CA
R. James Book, CA
Josef Daniel-Ivad, CA

(73) Patent savininkas:

BATTERY TECHNOLOGIES INC., 30 Pollard Street, Richmond Hill, Ontario
L4B 1C3, CA

(74) Patentinis patikėtinis:

Reda Žabolienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Didelės talpos įkraunamas elementas su mangano dioksido elektrodu

(57) Referatas:

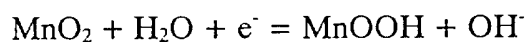
Išradimas skirtas elektrocheminių elementų gamybai. Jame aprašytas įkraunamas mangano dioksido/cinko elementas (1), turintis didelę talpą, didelius tūrio ir gravimetrinės energijos tankius, ilgą ciklinio tarnavimo laiką, atlaikantis nepertaukiamus įkrovos-iškrovos ciklus.

Elementą sudaro neigiamas cinko elektrodas (4), teigiamas mangano dioksido elektrodas (3), separatorius (5) ir elektrodų išvadai (8,9). Elementas turi elektrolito vandeninį tirpalą, į kurį sudėtį įeina natrio hidroksidas arba cinko chlorido/amonio chlorido mišinys. Elektrodų balansas, kurį lemia cinko teorinės iškrovos talpos santykis su mangano dioksido vieno elektrono teorine iškrovos talpa, siekia nuo 65% iki 110%. Penkioliktos iškrovos metu elemento iškrovos talpa sudaro mažiausiai 20% pirmos iškrovos talpos. Šis elementas gali būti nepertraukiamai cikliškai įkraunamas-iškraunamas ir nebijo per didelių iškrovų.

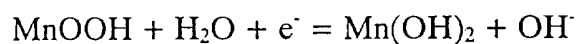
Išradimas skirtas elektrocheminių elementų gamybai, būtent - įkraunamiems elementams su teigiamu mangano dioksido elektrodu, kalio hidroksido ar cinko chlorido/amonio chlorido elektrolitu ir neigiamu cinko elektrodu. Teorinė cinko, esančio neigiamame elektrode, iškrovos talpa siekia 65-110% MnO_2 , esančio teigiamame elektrode, vieno elektrono iškrovos talpos. Plačiausiai paplitę yra cilindriniai elementai, tačiau šis išradimas gali būti pritaikytas ir spiraliniuose, sagos ar monetos pavidalo bei plokščiuose elementuose.

Diskusijos tikslu MnO_2 , esančio teigiamame elektrode tarp MnO_2 būvio ir MnOOH būvio, pirmos iškrovos talpa apibrėžta ar nustatyta kaip teorinė mangano dioksido elektrodo vieno elektrono iškrovos talpa, kuri lygi 308 mAh/g mangano dioksido. Jei teigiamo MnO_2 elektrodo iškrovos procesas nenutrūksta ir virš MnOOH lygio, įvyksta negrįžtamas fazės pokytis ir mangano dioksido elektrodas jau nebegali būti pilnai įkrautas.

Sekanti lygybė apibūdina iškrovos reakciją, kurios metu MnO_2 pereina į MnOOH būvį elektrolito vandeninio tirpalo aplinkoje:



Tokios reakcijos metu iškrovos fazė nesikeičia. Jei mangano dioksido teigiamo elektrodo iškrovos procesas tęsiasi virš MnOOH lygio, įvyksta negrįžtamas fazės pokytis ir mangano dioksido elektrodas jau nebegali būti pilnai įkrautas. Toks fazės pokytis yra nepageidaujamas. Priklausomai nuo fazės pokyčio vyksta sekanti reakcija:



Tačiau mangano dioksido/cinko elementuose iškrova pagal šią reakciją vyksta ir esant žemesnei nei 0,8 V įtampai, o tai sutrumpina elemento tarnavimo laiką.

Įkraunamų šarminių mangano dioksido/cinko elementų gamybą sudaro keli etapai. Jų metu griežtai apribojama MnO_2 iškrova iki vieno elektrono iškrovos dalies, atitinkamai apribojant cinko elektrodo galingumą.

Įkraunami šarminiai MnO_2/Zn elementai, pasirodę rinkoje 1960-ųjų metų pabaigoje ir 1970-ųjų pradžioje, nebuvo tobuli dėl kai kurių jų naudojimo ypatybių. Buvo reikalingi elektroniniai kontrolės prietaisai, nutraukiantys ilgalaikę elementų iškrovą ir neleidžiantys iškrauti jų virš MnOOH lygio. Paprastai tariant, šie elementai buvo tik modifikuoti pirminiai šarminiai mangano dioksido/cinko elementai, kurie turėjo tokį patį santykį Zn, esančio neigiamame elektrode, su MnO_2 teigiamame elektrode, kaip ir pirminiai elementai, todėl jų tarnavimo laikas buvo labai ribotas. Jei sudaryta iš kelių elementų baterija būdavo visiškai iškraunama, iš naujo įkrauti jos jau nebebuvo įmanoma. Tokie elementai taip pat turėjo labai žemą energijos tankį, pavyzdžiui, D tipo elementas galėjo būti įkrautas tik iki 2 Ah. Tokių elementų savybės išsamiau aprašytos 1969 metais Niujorke publikuotame John Wiley & Sons leidinyje "FALK and SALKIND Alkaline Storage Batteries".

Norint įveikti aukščiau minėtas elementų iškrovos problemas, susijusias su MnO_2 , buvo išrasti elementai, kurių iškrovos talpa buvo apribota, atitinkamai apribojant neigiamo cinko elektrodo iškrovos laipsnį. Šio apribojimo dėka tapo neįmanoma iškrauti MnO_2 labiau nei iki neigiamo elektrodo vieno elektrono iškrovos talpos dalies. Pavyzdžiui, neigiamo cinko elektrodo iškrovos talpa buvo apribota taip, kad neviršytų 30% MnO_2 , esančio teigiamame elektrode, vieno elektrono iškrovos talpos. Šio apribojimo dėka nepakito elemento įkrovimo charakteristikos, bet ryškiai sumažėjo elementų atiduodamos energijos talpa ir tankis. Tokių elementų komercinė paklausa, savaime aišku, buvo ribota.

US 3 530 496 patente aprašytas AMANO elementas, pasižymintis ribotu MnO_2 elektrodo iškrovos laipsniu, nes turi cinko elektrodą, kurio talpa apribota iki 20-30% MnO_2 , esančio teigiamame elektrode, vieno elektrono iškrovos talpos. Reikia pažymėti, kad elektrodų balanso sąvoka yra gerai žinoma, ir šiuo atveju ji

reiškia santykį tarp metalo cinko, esančio neigiamame elektrode, teorinės iškrovos talpos ir mangano dioksido, esančio teigiamame elektrode, teorinės vieno elektrono iškrovos talpos. Šio patento fig.8 pavaizduotas D tipo AMANO elementų talpos kritimas tais atvejais, kuomet MnO_2 elektrodo iškrovos laipsnis siekia 100%, 50%, 30%, 20% ir 10% MnO_2 teorinės vieno elektrono iškrovos talpos. Tikslinis MnO_2 elektrodo iškrovos laipsnis nustatomas, keičiant teorinį neigiamo elektrodo talpumą. Visi D tipo AMANO elementai buvo cikliška testuojami tol, kol jų iškrovos talpa krito žemiau 0,5 Ah, t.y. energijos tankis buvo žemesnis nei 4 Wh/elemento svorio kg. Kuomet buvo testuojama, esant 50% elektrodų balansui, pradinė 4,5 Ah elemento talpa po 15 ciklų nukrito iki 0,5 Ah. Kitaip tariant, 15-toji ciklo talpa tesudarė tik 11% pirmosios ciklo talpos. Po šio eksperimento buvo padaryta išvada, kad elementas, kurio elektrodų balansas viršija MnO_2 vieno elektrono teorinės iškrovos talpos 30% ribą, yra neperspektyvus komercine prasme. 1 Lentelėje išvardinti keli ciklai, gauti eksperimentų metu ties 0,5 Ah - t.y. 3,6Ah/kg - iškrovos talpos riba, kaip elemento balanso funkcija. Iš čia matyti, kad AMANO elemento tarnavimo laikas yra 6 ciklai, esant 100% balansui, 15 ciklų, esant 50% balansui, 35 ciklai, esant 30% balansui, 84 ciklai, esant 20% balansui ir virš 99 ciklų, esant 10% balansui. Šių rezultatų dėka buvo padaryta išvada, kad AMANO elementas, kurio elektrodų balansas viršija MnO_2 vieno elektrono teorinės iškrovos talpos 30% ribą, turi prastas charakteristikas.

US 3 716 411 patente aprašytas OGAWA įkraunamas šarminis mangano elementas, kurio cinko elektrodo iškrovos talpa valdoma taip, kad MnO_2 elektrodas galėtų būti pakartotinai įkrautas. Cinko ir MnO_2 elektrodus skiria laidus dujoms ir nelaidus dendritui separatorius. Tačiau OGAWA elementuose neigiamo cinko elektrodo talpa yra griežtai apribota ir negali viršyti mangano dioksido, esančio teigiamame elektrode, vieno elektrono iškrovos 40% ribos. Jei mangano dioksido/cinko elementas yra iškrautas žemiau 0,9 V ir net iki 0,75 V, ir jei neigiamo cinko elektrodo talpa yra lygi ar nežymiai mažesnė už teigiamo mangano dioksido elektrodo talpą, tuomet mangano dioksido sąvybė būti įkrautam smarkiai pablogėja.

Iš to išplaukia išvada, kad cinko elektrodo iškrovos laipsnis jokių būdu negali viršyti 60% teigiamo mangano dioksido elektrodo vieno elektrono teorinės iškrovos talpos.

US 4 091 178 patente aprašytas KORDESCH įkraunamas MnO_2/Zn elementas, kurio neigiamo cinko elektrodo teorinė iškrovos talpa apribota iki 33% teigiamo elektrodo vieno elektrono iškrovos talpos. Šiame išradime figūruoja taip vadinama “krūvio atsargos masės” sąvoka, apibrėžianti cinko oksido kiekį, kuris yra lygus mažiausiai 50% metalo cinko neigiamame elektrode iškrovos talpos. Šio KORDESCH elemento energijos tankis yra gana žemas.

JAV patentinėje paraiškoje Nr.07/893 793 aprašyti įkraunami šarminiai mangano/cinko elementai, turintys MnO_2 teigiamą elektrodą ir Zn neigiamą elektrodą, kuriuose cinko elektrodo iškrovos talpa siekia 60-100% MnO_2 vieno elektrono teorinės iškrovos talpos. Toks įkraunamas šarminis mangano elementas turi didesnę talpą ir energijos tankį, lyginant su žinomais elementais.

Šio išradimo tikslas - įkraunamas šarminis mangano dioksido/cinko elementas, turintis sekančias ypatybes:

- didelę pirmos iškrovos talpą;
- ilgą ciklinį tarnavimo laiką;
- gebą atsistatyti po didelės iškrovos, neprarasdamas savo sąvybių sekančių ciklų metu; ir
- galimybę būti panaudotam prietaisuose, neturinčiuose elemento iškrovą ties tam tikra nustatyta riba nutraukiančių įtaisų.

Šie tikslai šiame išradime įgyvendinti optimaliu elektrodų balansu, kurį apibrėžia Zn, esančio neigiamame elektrode, teorinės iškrovos talpos santykis su MnO_2 , esančio teigiamame elektrode, vieno elektrono teorine iškrovos talpa. Buvo nustatyta įvairių elektrodų balansų įtaka pradinei iškrovos talpai ir ciklų skaičiui, o taip pat ir geba atsistatyti po didelio iškrovimo. To priežastimi buvo tai, kad baterijų vartotojai kartais užmiršta išjungti bateriją maitinamą įtaisą ir srovė teka tol, kol baterijos įtampa nukrinta iki 0 voltų. Dažniausiai bateriją sudaro keli sujungti elementai, pavyzdžiui, keturi nuosekliai sujungti elementai 6 V baterijoje. Smarkiai

iškraunant 6 V bateriją, srovė teka per silpnąjį elementą (ar elementus) ir iš visiškai iškrautų cinko ir/arba mangano dioksido elektrodų išsiskiria deguonis. Dėl tokio didelio iškrovimo elementas dažniausiai išsipučia, ir/arba išteka iš jo elektrolitas, ir/arba praranda savybę būti pakartotinai įkrautas.

Šiame išradime yra atskleistas įkraunamas mangano dioksido/cinko elementas su elektrolito vandeniniu tirpalu, kuris yra žymiai talpesnis, lyginant su ankstesniais. Šiame elemente yra įrengtas separatorius tarp cinko ir mangano dioksido elektrodų, o taip pat ir atitinkami cinko ir mangano dioksido elektrodų išvadai. Kaip jau buvo minėta, mangano dioksido elektrodo iškrovos talpa tarp MnO_2 būvio ir MnOOH būvio apibrėžta kaip šio elektrodo vieno elektrono teorinė iškrovos talpa.

Šiame išradime taip pat aprašytas elektrolito vandeninis tirpalas, turintis kalio hidroksido ar cinko chlorido/amonio chlorido mišinį.

Siekiant sumažinti cinkato judrumą šarminiame elektrolite nusodinimu, neigiamo elektrodo sudėtyje gali būti 5-25% priedo iš mangano, bario ir kalcio, jų oksidų ir hidroksidų grupės.

Šis išradimas pagrįstas ta idėja, kad neigiamo cinko elektrodo teorinė iškrovos talpa siekia 65-110% mangano dioksido elektrodo vieno elektrono teorinės iškrovos talpos.

Šio išradimo elementų elektrolitą sudaro 4N-12N natrio hidroksido vandeninis tirpalas.

Elementų sudėtyje turi būti keli priedai, skirti padidinti MnO_2 teigiamo elektrodo laidumą ir struktūrinį vientisumą arba slopinti deguonies ar vandenilio išsiskyrimą. Pavyzdžiui, į MnO_2 elektrodo sudėtį turi įeiti bent vienas priedas, parinktas iš grupės, susidedančios iš 5-15 sv.% grafito, 0,1-15 sv.% suodžių, neorganinio ir/arba organinio rišiklio. Rišiklių kiekis gali siekti 0,1-15% MnO_2 elektrodo svorio. Suodžiai yra aktyoji medžiaga ir jos kiekis MnO_2 elektrode siekia 0,1-15 sv.%.

Į elementų, pagamintų pagal šį išradimą, teigiamo elektrodo sudėtį įeina 3-25% bario priedo. Bario junginys pailgina elemento ciklinį tarnavimo laiką. Tokiu bario junginiu gali būti BaSO_4 , BaO ir Ba(OH)_2 .

Siekiant suaktyvinti vandenilio dujų rekombinaciją teigiamame elektrode, į pastarojo sudėtį turi įeiti vandenilio dujų rekombinacijos katalizatoriai, paminėti, pavyzdžiui, US 5 162 169 patente. Deguonies rekombinacijos būdai, aprašyti US 5 043 234 patente, leidžia perkrauti elementus. Siekiant pagerinti mangano dioksido elektrodo sąvybę būti perkrautam, į jį turi būti pridėti katalizatoriai, palengvinantys deguonies išsiskyrimą. Katalizatorius turi būti stabilus net ir svyruojant įtampai nuo 0,9 V iki 2,0 V, o temperatūrai - nuo -40°C iki $+70^\circ\text{C}$, t.y. elemento sąvybės negali kisti. Tokiu katalizatoriumi gali būti nikelio, kobalto, aliuminio, cinko, geležies, mangano, chromo, vanadžio, titano ar sidabro oksidas, špinelis ar perovskitas.

Siekiant pagerinti vandenilio perdavimą, į teigiamo elektrodo sudėtį dar gali įeiti 0,1-15% tokio hidrofobinio priedo, kaip PTFE, polietilenas ar polipropilenas, kartu su papildomu aktyviuoju priedu, tokiu, kaip suodžiai, kurio kiekis gali siekti 0,1-15%. Tokie priedai pagerina teigiamo elektrodo dujų perdavimo charakteristikas ir padidina vandenilio rekombinacijos greitį.

Į mangano dioksido elektrodo sudėtį gali įeiti 0,1-5% vandenilio rekombinacijos katalizatoriaus, parinkto, pavyzdžiui, iš grupės, susidedančios iš sidabro, sidabro oksidų ir sidabro komponentų.

Priklausomai nuo elemento paskirties, teigiamas elektrodas gali būti išlietas granulių pavidalu ir sudėtas į konteinerį. Teigiamas elektrodas taip pat gali būti ekstruduotas tiesiai į konteinerį arba jis gali būti išvalcuotas ar išlietas plokštelės pavidalu ir panaudotas plokščiuose mygtuko ar monetos pavidalo elementuose.

Toliau išradimas bus aprašytas su nuoroda į brėžinį.

Fig.1 parodytas tipinis cilindrinis elementas 1. Elementą sudaro konteineris 2, kurio viduje yra teigiamas mangano dioksido elektrodas 3 ir neigiamas cinko elektrodas 4. Konteineris 2 yra išpresuotas iš nikeliu dengto geležies lakšto, tačiau jis gali būti pagamintas ir iš kitokio tinkamo metalo. Siekiant pagerinti kontaktą ir

laidumą tarp teigiamo elektrodo 3 ir konteinerio 2, o tuo pačiu sumažinti elemento vidinę varžą, konteinerio 2 vidinis paviršius gali būti padengtas laidžiu anglies apvalkalu, tokiu, kaip LONZA™.

Teigiamas mangano dioksido elektrodas 3 gali būti patalpintas konteineryje 2 įprastais elemento gamybos būdais, pavyzdžiui, teigiamas elektrodas gali būti išlietas atskiromis granulėmis, kurios po to sudedamos į konteinerį 2, arba tiesiog ekstruduotas į konteinerį. Teigiamą elektrodą sudaro mangano dioksidas, į kurį gali būti pridėta įvairių priedų, kaip jau minėta anksčiau. Dažniausiai MnO_2 yra elektrolitinis mangano dioksidas, į kurį turi būti pridėtas bent vandenilio rekombinacijos katalizatorius. Taip pat gali būti panaudotas sintetinis MnO_2 .

Tinkamas naudoti įkraunamuose elementuose teigiamas mangano dioksido elektrodas yra aprašytas US 5 300 371 patente. Į tinkamų aktyvių medžiagų, naudojančių mangano oksidus, sudėtį įeina, pavyzdžiui, elektrolitiškai ar chemiškai sintezuotas mangano dioksidas, turintis daugiau nei 90% keturvalenčio mangano ir mažesnius kiekius žemesnio valentingumo oksidų. Mangano oksidai gali turėti ir mangano dioksido bei $MnOOH$ mišinį arba bismutu modifikuotus mangano oksidus. Jei mangano oksidai yra naudojami kaip aktyvi teigiamo elektrodo medžiaga, tuomet į jį yra pridėdama 1-15% grafito ar suodžių ir nedaug hidrofobinio tepalo, tokio, kaip politetrafluoretilenas ar stearatas. Siekiant pagerinti mangano dioksido elektrodo ciklinio panaudojimo savybę, į jį pridėdama 3-15% tokių komponentų, kaip bario oksidas, hidroksidas ar sulfatas.

Tam, kad vandenilis galėtų rekombinuotis, į teigiamą elektrodą gali būti pridėta 0,01-10% tinkamo vandenilio rekombinacijai katalizatoriaus. Į efektyvių katalizatorių sudėtį įeina sidabras, jo oksidai ir komponentai, o taip pat metalų, sugebančių absorbuoti vandenilį - nikelio, geležies, lantano, titano - lydiniai.

Tarp teigiamo ir neigiamo elektrodų yra separatorius 5. Elementas yra uždarytas uždoriu 6, per kurį srovės kolektorius 7 įsiskverbia į neigiamą elektrodą 4. Srovės kolektorius ar vinis 7 kontaktuoja su neigiamu metaliniu dangteliu 8, kuris yra privirintas prie vinies galvutės ir uždengia uždorį 6. Taip yra suformuotas

neigiamas elemento 1 išvadas. Kitame elemento 1 gale yra suformuota atkyša 9, kuri yra elemento teigiamas išvadas. Yra akyvaizdu, kad konteineris 2 kontaktuoja su teigiamu elektrodu 3, ir tik dangtelis 8 per vinį 7 kontaktuoja su neigiamu elektrodu 4. Siekiant išvengti trumpo susijungimo elemento viduje, atkyša 9 yra izoliuota nuo neigiamo elektrodo 4 izoliacine žiedine tarpine ar apatiniu dangteliu 10.

Uždoris 6 paprastai yra pagamintas iš plastmasės ir turi neparodytą ventiliacinį vožtuvą, kuriuo gali būti sutrūkstanti membrana ar atidaroma ventiliacinė anga. Plastmasinis uždoris yra išlietas iš tokios termoplastinės medžiagos, kaip polietilenas ir/arba polipropilenas, talku užpildytas polipropilenas, polisulfonas, neilonas ir kt.

Akyvaizdu, kad panaši konstrukcija, turinti teigiamą ir neigiamą elektrodus, sujungtus su elemento teigiamu ir neigiamu išvadais ir atskirtus separatoriumi, gali būti pritaikyta ir spiraliniuose, plokščiuose, mygtuko ar monetos pavidalo elementuose.

Elemento viduje esantis elektrolito vandens tirpalas užtikrina joninius takus, todėl elementas gali būti įkrautas ir iškrautas.

Separatorius 5 yra sudėtinė lanksti struktūra, kuri nepraleidžia cinko dendritų, bet praleidžia jonus, ir kuri praleidžia deguonies ir vandenilio dujas, susidarancias elemento viduje per daug jų įkrovus, ilgai nenaudojant ar per daug iškrovus. Separatorius turi absorberį, pagamintą iš celiuliozės, dirbtinio pluošto, polipropileno poliamido ar polivinilalkoholio pluoštų, ir pertvarą, kurią sudaro jonams laidžios membranos, pagamintos iš celiuliozės, CELLOPHANE™ ar spinduliavimu apdoroto polietileno, polipropileno ar pan. Separatorius gali būti pagamintas ir iš kitokių medžiagų, pavyzdžiui, CELGARD™, ZAMM™ ir PERMION™, o taip pat jo gamybai gali būti panaudoti ir daugiakomponenčiai dariniai, turintys absorberį ir pertvarą, sluoksniuotos konstrukcijos ir t.t.

Neigiamą elektrodą 4 sudaro metalo cinko milteliai, sumaišyti su tinkamu agentu, tokiu, kaip karboksimetilceliulioze, poliakrilo rūgštimi, krakmolu ir jų dariniais. Krūvio rezervu masė - ZnO - sudaro 1-20% visos neigiamo elektrodo

masės ir skirtas kompensuoti nuostolius, susidariusius dėl cinkatų migracijos iš elemento neigiamo į teigiamą elektrodą.

Iki šio laiko vandenilio generacija cinko elektrode buvo slopinama, amalgamuojant cinko miltelius gyvsidabriu, kurio kiekis elemente siekdavo iki 3%. Dabar reikalaujama kurti neteršiančius aplinkos elementus, todėl gyvsidabrio kiekis elemente sumažintas iki 0,025%. Tačiau yra pageidaujama visiškai nebenaudoti gyvsidabrio. Siekiant sumažinti vandenilio dujų išsiskyrimą, į neigiamo elektrodo sudėtį įeina mažiausiai vienas priedas, kurio kiekis siekia 0,01-0,5% cinko miltelių svorio, šis priedas yra parinktas iš grupės, į kurios sudėtį įeina švinas, galis, bismutas, kadmis, indis ar šių metalų junginiai. Šie metalai gali įeiti į cinko lydinio sudėtį arba cinko milteliai gali būti apdoroti, nusodinant jų paviršiuje pageidaujamus metalus. Pasirinktas metalas ar metalai ir/arba jų junginiai gali būti įterpti į neigiamo elektrodo sudėtį gelio apdorojimo metu. Pasirinkti metalų junginiai gali būti įterpti ir per elektrolitą. Gali būti panaudota 0,01-0,5% organinių priedų kaip paviršiaus aktyviųjų medžiagų, siekiant sumažinti dendritų susiformavimą ir/arba vandenilio dujų išsiskyrimą cinko elektrode.

Cinkato judrumas elemento viduje gali būti sumažintas, apdorojant neigiamą elektrodą tokiais priedais, kaip 1-15% magnio, bario ir kalcio junginiais, būtent - jų oksidais, hidroksidais ar mišiniais. Į neigiamą cinko elektrodą taip pat gali būti pridėta rekombinuojančių deguonies dujas agentų, kaip aprašyta US 5 043 234 patente.

Elektrolitas yra 4N-12N natrio hidroksido šarmo vandeninis tirpalas. Į elektrolito sudėtį gali įeiti priedai, pavyzdžiui, ištirpintas cinko oksidas, sumažinantys dujų išsiskyrimą iš neigiamo elektrodo, kurio priežastimi yra aktyvusis cinkas, ir leidžiantys perkrauti elementus be neigiamų padarinių jiems. Be to, kas jau minėta anksčiau, 1-20% ZnO, esančio elemente, sudaro krūvio rezervą masę.

Kiti efektyvūs su cinko elektrodais elektrolitai yra natrio hidroksidas arba ZnCl_2 ir NH_4Cl mišinys.

Elementų elektrinis funkcionalumas dažnai palyginamas iškvos talpos ampervalandomis, kurias atiduoda vienodo dydžio elementai per nustatytą iškvos laiką, pavyzdžiui, per 10 val. Dažniausiai elementų funkcionalumas palyginamas energijos Wh, kuriuos atiduoda vienodo dydžio elementai. Siekiant palyginti skirtingų dydžių elementų funkcionalumą, yra palyginami energijos Wh vienam elemento svorio kilogramui arba vienam elemento tūrio litrai.

I Pavyzdys: Elementų, turinčių sekančias elektrodų sudėtis, testas:

<u>Teigiamo elektrodo sudėtis</u>		<u>Neigiamo elektrodo sudėtis</u>	
MnO ₂	79,01	Zn	56,95
Grafitas, (Anglis PTFE, Ag ₂ O)	14,49	CARBOPOL™	0,52
		ZnO	9,00
9N KOH	6,50	9N KOH, 5% ZnO	33,53

Tokios sudėties neigiamą elektrodą paprastai sudaro gelis, turintis cinko metalo miltelių ir cinko oksido. Cinko oksidas yra įterptas į gelį, arba iki 10% jo yra ištirpinta elektrolite ir/arba 20% neigiamo elektrodo svorio sudaro kieti cinko oksido milteliai.

Įvairių skirtingų cilindrinų AA tipo šarminių mangano dioksido/cinko elementų grupės buvo pagamintos tokiu būdu, kad cinko elektrodo teorinė iškvos talpa siekė 65%, 80%, 100%, 110%, 120% ar 130% mangano dioksido elektrodo vieno elektrono teorinės iškvos talpos. Siekiant akomoduoti įvairius elektrodų balansus pastoviam elementu tūryje, buvo atitinkamai keičiami mangano dioksido ir cinko elektrodų svoriai.

Tuomet buvo testuotas kiekvieno balansų rinkinio vienas kontrolinių elementų rinkinys, nepertraukiamai iškraunant elementą per 10 Ω varžą, kas atitiko

15 mA/g MnO_2 eksploatacinę srovės iškrovą. Iškrovimas buvo nutrauktas, pasiekus 0,9 V įtampą. Po to kontroliniai elementai buvo iš naujo įkrauti.

Antrasis elementų rinkinys buvo nuosekliai sujungtas į keturių elementų bateriją. Baterija buvo savaitei sujungta su 39 Ω varža. Reikia pažymėti, kad paprastai naudinga elementų talpa išsemiama per pirmąsias 15 valandų, baterijos įtampai nukrintus iki 3,6 V. Tačiau, jei vartotojas užmiršta išjungti prietaisą, baterija išsikrauna iki 0 V. Kadangi visų elementų iškrovos talpos nėra vienodos, vieno baterijos elemento įtampa kitų, vis dar išsikraunančių, elementų dėka tampa neigiama. Šis silpnas elementas yra per daug iškrautas.

Praėjus vienai savaitei, baterija išardoma, kiekvienas elementas yra atskirai įkraunamas, sujungiamas su 10 Ω varža ir iškraunamas iki 0,9 V, nustatant, kaip skirtingų balansų grupių elementai išlaikė gebą cikliškaai atsistatyti.

Lentelėje 1 parodyta testuojamų elementų vidutinė iškrovos talpa, esant pradinei iškrovai, antrai iškrovai be periškrovimo ir su periškrovimu, prijungus 6 V bateriją prie varžos savaitei laiko, kaip aprašyta aukščiau. Paskutiniame stulpelyje E išreikšta elemento geba cikliškaai atsistatyti, apskaičiuota kaip stulpelio D procentinis santykis su stulpeliu C.

1 LENTELĖ: AA elementų su elektrodų balansu nuo 65% iki 130% funkcionalumo palyginimas su ir be periškrovimo, atliekant Walkman testą (prijungiant 10 Ω varžą ir iškraunant iki 0,9 V įtampos).

A	B	C	D	E
Elektrodų balansas [Zn:MnO ₂]e	Pradinis iškrovos galingumas iki 0,9 V [mAh]	Antrasis iškrovos galingumas iki 0,9 V be periškrovi- mo [mAh]	Antrasis iškrovos galingumas iki 0,9 V po periškrovi- mo [mAh]	Elementų ciklinio atsistatymo geba
130%	1614	1143	165	14%
120%	1583	1113	262	24%
110%	1571	1139	800	70%
100%	1547	1135	1310	115%
90%	1473	1079	1048	97%

80%	1353	998	862	86%
65%	1250	1125	1120	100%

Pasižiūrėjus į 1 Lentelę, matyti, kad, esant elektrodų balansui iki 110%, elementų ciklinio atsistatymo geba siekia 70-115%. Tik kuomet elektrodų balansas viršija 110%, elementų atsistatymas yra gana ribotas - 14% ir 24%.

Tuo būdu, yra akivaizdu, kad, kuomet elektrodų balansas neviršija 110% teorinės neigiamo elektrodo iškrovos talpos mangano dioksido vieno elektrono teorinės iškrovos talpos atžvilgiu, elementai turi naudingą talpą, yra įkraunami ir išlaiko gebą cikliška atsistatyti po gilaus iškrovimo.

II Pavyzdys:

Skirtingų konstrukcijų elementai skiriasi teorine elektrodų energijos talpa. Jau žinomų skirtingų konstrukcijų AA (LR06) tipo elementų charakteristikos buvo palygintos su elementų, sukonstruotų remiantis šiuo išradimu, testų rezultatais. 2 Lentelėje apskaičiuoti teoriniai energijos tankiai. Reikia pažymėti, kad palyginti tarpusavyje buvo elementai, kurių tūris yra 7,5 ml, svoris - 22,5 g, o vidutinė iškrovos įtampa - 1,25 V. Praktikoje teorinės talpos pasiekiamos esant mažiems iškrovos greičiams. 2 Lentelėje atvaizduoti teoriniai tiek gravimetriniai, tiek tūriniai atitinkamų analoginių elementų energijos tankiai, o taip pat 2 Lentelėje visose kategorijose atvaizduoti elementų, pagamintų pagal šį išradimą, rodikliai.

2 LENTELĖ:

	AA tipo elementų konstrukcijų palyginimai				
	Analogai			Šis išradimas	
	AMANO 3 530 496	KORDESCH 4 091 178	OGAWA 3 716 411	Šis išradimas	Šis išradimas
$\text{MnO}_2\{\text{Ah}\}1\text{e}^-$	2,234	2,261	2,136	2,760	2,136
$\text{Zn}\{\text{Ah}\}2\text{e}^-$	0,670	0,746	1,930	1,930	2,136

Elementas{Ah}	0,670	0,746	1,930	1,930	2,136
Elektrodų santykis	30%	33%	70%	70%	100%
Energija vienam elementui (Wh)	0,877	0,933	2,413	2,413	2,670
Energijos tankis (Wh/kg)	39	41	71	107	119
(Wh/l)	117	124	214	322	356

2 Lentelėje aiškiai matyti, kad pagal šį išradimą pagaminti elementai turi geresnį energijos tankį, lyginant su AMANO, KORDESCH IR OGAWA elementais.

III Pavyzdys

Teigiamo elektrodo ir neigiamo elektrodo sudėtys, pateiktos I Pavyzdyje, buvo pritaikytos vienodo dydžio AAA, AA, C ir D tipo įprastiems cilindriniam elementams. Buvo nustatyta kiekvieno elemento talpa ampervalandomis, kaip pažymėta žemiau 4 Lentelėje, ir elementai buvo optimizuoti atitinkamu cinko neigiamame elektrode ir MnO_2 teigiamame elektrode santykiu, kaip pažymėta 4 Lentelės 2 eilutėje. Santykis nustatytas atsižvelgiant į MnO_2 , esančio teigiamame elektrode, vieno elektrono teorinę iškrovos talpą.

3 Lentelėje matyti, kad gravimetriniai energijos tankiai svyruoja ribose tarp 115 Wh/kg ir 120 Wh/kg, o tūriniai energijos tankiai siekia iki 300 Wh/l. Lyginant su atitinkamais II Pavyzdžio 2 Lentelės duomenimis, matyti, kad elementų, pagamintų pagal šį išradimą, gravimetrinis energijos tankis yra geresnis daugiau nei 50%, o tūrinis - daugiau nei 43%. Keturi AAA, AA, C ir D tipo elementai buvo sujungti nuosekliai į bateriją, ir kiekviena baterija buvo iškraunama septynias dienas per 39 Ω varžą. Visi elementai buvo pakartotinai įkrauti ir po to įjungti į iškrovimo-įkrovimo ciklą. Visų elementų geba cikliška atsistatyti viršijo 70%. Tai dar vienas šio išradimo naudingumo įrodymas.

3 LENTELĖ

Cilindrinų RAM elementų energijos tankiai pagal šį išradimą

	AAA	AA	C	D
Galingumas [Ah]	1,02	2,14	5,67	13,30
Zn:1e ⁻ /MnO ₂ santykis	0,95	1,00	0,80	0,65
Energijos tankis {Wh/kg}	116	118	115	121
{Wh/l}	364	357	308	346

IV Pavyzdys

Šio pavyzdžio tikslas - pademonstruoti elementų, kurių teigiamų ir neigiamų elektrodų sudėtys parodytos 4 Lentelėje, ciklinio atsistatymo gebą. Tačiau viename AA elementų komplekte Zn iškrovos talpos santykis su MnO₂ vieno elektrono iškrovos talpa siekė apie 65%, o kitame AA elementų komplekte neigiamo elektrodo iškrovos talpos santykis su MnO₂ vieno elektrono iškrovos talpa sudarė apie 110%. Šie elementai būdavo iškraunami iki 0,8 V, prijungiant prie jų šešioms valandoms 3,9 Ω varžą. Po kiekvienos iškrovos jie tuoj pat būdavo iš naujo įkraunami.

4 LENTELĖ: Testuojamų IV Pavyzdyje elementų sudėtis.

Teigiamo elektrodo sudėtis		Neigiamo elektrodo sudėtis	
MnO ₂	83,03	Zn, ZnO	65,00
Grafitas, Anglis PTFE, Ag ₂ O	10,47	CARBOPOL™	0,50
9N KOH	6,50	9N KOH, 5% ZnO	34,50

5 Lentelėje pateikti AA tipo elementų ciklinio funkcionalumo rodikliai.

5 LENTELĖ: AA tipo elementų ciklinio funkcionalumo palyginimas, apkraunant juos 3,9 Ω varža, esant elektrodų balansui 70% ir 110% atitinkamai.

	1 testuojamas elementas 70% elektrodų balansas [mAh]	2 testuojamas elementas 110% elektrodų balansas [mAh]
1 Ciklas	1169	1536
5 Ciklas	943	980
10 Ciklas	767	790
15 Ciklas	680	650
20 Ciklas	436	511

Esant 15-tai iškrovai elementų iškrovos talpa buvo daugiau nei 20% didesnė už pradinę iškrovos talpą, t.y. gerokai aukščiau už AMANO nustatytą 11% ribą.

Kaip jau buvo minėta, šis išradimas gali būti pritaikytas ne tik įprastiems ritės pavidalo elementams, bet ir plokščiems, o taip pat mygtuko ar monetos pavidalo elementams.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Įkraunamas elektrocheminis elementas (1), susidedantis iš neigiamo cinko elektrodo (4), teigiamo mangano dioksido elektrodo (3), separatoriaus (5) tarp neigiamo cinko ir teigiamo mangano dioksido elektrodų, neigiamo ir teigiamo elektrodų išvadų (8, 9), elektrolito vandeninio tirpalo; mangano dioksido elektrodo pagrindinis aktyvusis komponentas yra mangano dioksidas, kurio pirmoji iškrovos talpa siekia iki 308 mAh/g MnO_2 bei yra lygi šio pagrindinio aktyvaus mangano dioksido komponento vieno elektrono teorinei iškrovos talpai; separatorius yra pusiau pralaidi membrana, nepralaidžianti cinko dendritų; neigiamo elektrodo pagrindinis komponentas yra metalas cinkas, turintis bent vieną grupę, susidedančią iš gyvsidabrio, indžio, švino, bismuto ir galio, legiruotų į šį cinką ar nusodintų jo paviršiuje, besiskiriantis tuo, kad:

neigiamo cinko elektrodo teorinė iškrovos talpa nustatyta tarp 65-110% teigiamo mangano dioksido elektrodo vieno elektrono teorinės iškrovos talpos, todėl net ir visiškai iškrautas elementas pasižymi geba atiduoti mažiausiai 50% pradinės elektros iškrovos talpos;

cikliška iškraunamo/įkraunamo elemento iškrovos talpa net ir 15-tos iškrovos metu yra ne mažesnė kaip 20% pirmos iškrovos talpos, jei po kiekvienos 6 valandų iškrovos jis būdavo tuoj pat įkrautas; ir

elektrolito vandeninis tirpalas yra parinktas iš grupės, susidedančios iš natrio hidroksido ir cinko chlorido/amonio chlorido tirpalo.

2. Elementas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad elektrolito vandeninis tirpalas yra 4N-12N natrio hidroksidas.

3. Elementas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad teigiamo elektrodo sudėtyje yra 3-25% bario.

4. Elementas pagal 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad mangano dioksido elektrodo sudėtyje yra mažiausiai vienas priedas, parinktas iš grupės, susidedančios iš 5-15 sv.% grafito, 0,1-15 sv.% suodžių, neorganinio arba organinio rišiklio.

5. Cilindrinis elementas pagal 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad teigiamą mangano dioksido elektrodą sudaro įleisti į rezervuarą atskiri suspausti žiedai, kontaktuojantys su cilindrinio metalinio rezervuaro vidiniu paviršiumi, arba granulės, išlietos tiesiogiai į rezervuarą pastarojo formą įgauti.

6. Elementas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad teigiamą mangano dioksido elektrodo sudėtyje yra 0,1-10% organinės medžiagos, parinktos iš grupės, susidedančios iš PTFE, polipropileno ir polietileno.

7. Elementas pagal 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad mangano dioksido elektrodo sudėtyje yra 0,1-5% vandenilio rekombinacijos katalizatoriaus, parinkto iš grupės, susidedančios iš sidabro, sidabro oksidų ir sidabro junginių.

8. Elementas pagal 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad elektrolito sudėtyje yra 1-20% cinko oksido.

9. Elementas pagal 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad elemento konteineris pagamintas iš nikeliu dengto plieno lakšto.

10. Elementas pagal 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad konteinerio vidus padengtas laidžiu anglies apvalkalu.

11. Elementas pagal 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad neigiamo elektrodo sudėtyje yra gelis, kurį sudaro metalo cinko ir cinko oksido milteliai, gelio agentas ir elektrolito vandeninis tirpalas.

12. Elementas pagal 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad jo sudėtyje yra gyvsidabrio, indžio, švino, bismuto ir galio, kurių kiekis sudaro 0,01-5% cinko svorio, ir organinio priedo, kurio kiekis siekia 0,01-0,5% cinko svorio, slopinančių cinko dendritų augimą.

13. Elementas pagal 11 punktą, besiskiriantis tuo, kad gelio agentas yra parinktas iš grupės, susidedančios iš karboksimetilceliuliozės, modifikuotų krakmolo, polimetakrilatų, poliakrilatų ir jų mišinių ar darinių.

14. Elementas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad neigiamo elektrodo sudėtyje yra 1-15% priedo, parinkto iš grupės, susidedančios iš mangano, bario ir kalcio ar jų mišinių hidroksidų.

15. Elementas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad separatorius turi mažiausiai vieną nelaidų dendritams barjerinį sluoksnį; šis barjerinis sluoksnis yra laidus jonams membrana, parinkta iš grupės, susidedančios iš celiuliozės, polivinilalkoholio, polipropileno, polietileno ir jų junginių,

16. Elementas pagal 15 punktą, besiskiriantis tuo, kad separatorius yra sluoksninis separatorius, turintis mažiausiai vieną elektrolito absorbento sluoksnį.

17. Elementas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad teigiamo elektrodo sudėtyje yra tokie deguonies išsiskyrimo katalizatoriai, kaip nikelio, kobalto, aliuminio, cinko, geležies, mangano, chromo, vanadžio, titano ir sidabro oksidai, špineliai ar perovskitai.

