



(19) **RU**<sup>(11)</sup> **2 168 808**<sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>7</sup> **H 01 M 10/04, 10/34, 4/26**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2000102474/09, 03.02.2000

(24) Дата начала действия патента: 03.02.2000

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2001

(46) Дата публикации: 10.06.2001

(56) Ссылки: ТЕНЬКОВЦЕВ В.В. и др. Основы теории и эксплуатации герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов. - Л.: Энергоатомиздат, 1985, с.44-47. RU 95111962 A1, 25.07.1995. RU 94032967 A1, 21.09.1994. RU 94038101 A1, 10.08.1996. WO 96/05627 A1, 20.02.1996.

(98) Адрес для переписки:  
107086, Москва, ул. Стромьнка 20, МГАПИ,  
ком.315, Широковой Т.К.

(71) Заявитель:  
Закрытое акционерное общество "ЭЛТОН"

(72) Изобретатель: Варакин И.Н.,  
Степанов А.Б., Кильганова Е.А.

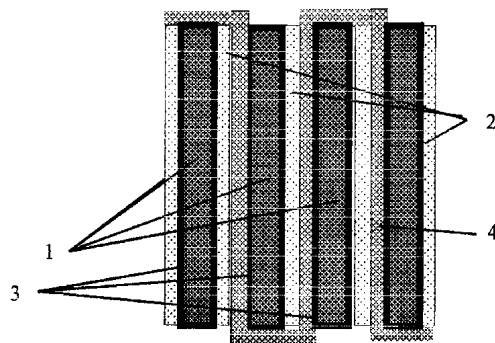
(73) Патентообладатель:  
Закрытое акционерное общество "ЭЛТОН"

### (54) ВТОРИЧНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ С НИЗКИМ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМ

(57) Реферат:

Предлагаемое изобретение относится к области электротехнической промышленности и может быть использовано в производстве вторичных химических источников электрической энергии, в частности никель-кадмиевых, никель-железных, никель-металлгидридных и свинцовых аккумуляторов, а также электрохимических конденсаторов с водным электролитом. В предлагаемом изобретении вспомогательный электрод изготавливают из материала, выполненного из активированных углеродных волокон, и размещают между сепаратором и отрицательным электродом, при этом его устанавливают на поверхности отрицательного электрода, причем размер преобладающих пор вспомогательного электрода больше, чем размер преобладающих пор сепаратора. Техническим результатом изобретения является создание аккумулятора с низким уровнем газыделения при заряде, уменьшение частоты контроля уровня электролита и частоты доливки электролита.

Вспомогательный электрод может быть выполнен в виде ткани или нетканого материала, картона или бумаги. Он может быть расположен на одной или обеих сторонах пластин отрицательного электрода. Во вторичном химическом источнике электрической энергии общий объем электролита в порах сепаратора и электродов меньше суммарного объема пор в них. 4 з.п. ф-лы, 2 ил.



Фиг.1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 168 808** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **H 01 M 10/04, 10/34, 4/26**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000102474/09, 03.02.2000  
(24) Effective date for property rights: 03.02.2000  
(43) Application published: 10.06.2001  
(46) Date of publication: 10.06.2001  
(98) Mail address:  
107086, Moskva, ul. Stromynka 20, MGAPI,  
kom.315, Shirokovoj T.K.

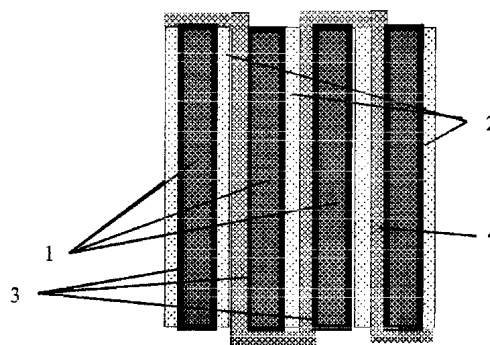
(71) Applicant:  
Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "EhLTON"  
(72) Inventor: Varakin I.N.,  
Stepanov A.B., Kil'ganova E.A.  
(73) Proprietor:  
Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "EhLTON"

(54) **SECONDARY LOW-GAS-EMISSION CHEMICAL POWER SUPPLY**

(57) Abstract:

FIELD: electrical engineering; secondary power supplies and electrochemical aqueous-electrolyte capacitors. SUBSTANCE: power supply (it may be nickel-cadmium, nickel-iron, nickel-metal-hydride, or lead storage cell) has its auxiliary electrode manufactured from material made of activated carbon fibers and placed between separator and negative electrode; it is mounted on negative-electrode surface; size of most pores of auxiliary electrode is greater than that of most separator pores. Auxiliary electrode may be made in the form of fabric or non-woven material, pressboard, or paper. It may be placed on one or both sides of negative-electrode plates. Total volume of electrolyte in pores of separator and electrodes is smaller than total volume of

their pores. EFFECT: reduced gas-emission level in the course of charge; reduced electrolyte level check and replenishment intervals. 5 cl, 2 dwg



Фиг. 1

RU 2 168 808 C1

RU 2 168 808 C1

Изобретение относится к области электротехнической промышленности и может быть использовано в производстве вторичных химических источников электрической энергии, в частности никель-кадмиевых, никель-железных, никель-металлгидридных и свинцовых аккумуляторов, а также электрохимических конденсаторов с водным электролитом.

Известен герметичный аккумулятор, включающий положительный электрод, отрицательный электрод, пористый сепаратор и электролит.

В герметичном аккумуляторе отсутствует газовыделение. Это обеспечивается тем, что электролит частично заполняет поры сепаратора и положительного электрода, а кислород, образующийся в конце заряда на положительном электроде, проникает по порам сепаратора, в которых нет электролита, к отрицательному электроду и на нем ионизируется.

Недостатком такой конструкции является то, что при токе заряда, превышающем номинальный, и длительном перезаряде возможен рост давления газа в сосуде до такой величины, когда происходит разрушение сосуда аккумулятора или срабатывание аварийного клапана с необратимой потерей электролита.

Известен аккумулятор с низким газовыделением, содержащий положительный электрод, отрицательный электрод, вспомогательный электрод, находящийся в электрическом контакте с отрицательным электродом, сепаратор и электролит, причем положительный и отрицательный электроды и сепаратор плотно сжаты. (Теньковцев В. В., Центр Б.И., "Основы теории и эксплуатации герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов", Л. Энергоатомиздат., 1985 г., с. 20-21).

Для ускорения газопоглощения кислорода в известной конструкции вспомогательный электрод размещен выше уровня электролита. Недостатком такой конструкции является необходимость частичной гидрофобизации вспомогательного электрода.

Практика показывает, что при работе аккумулятора вспомогательный электрод постепенно теряет гидрофобность и перестает работать.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением, содержащий положительный электрод, отрицательный электрод, вспомогательный электрод, находящийся в электрическом контакте с отрицательным электродом, сепаратор и электролит (Теньковцев В. В., Центр Б.И. "Основы теории и эксплуатации герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов", Л. Энергоатомиздат., 1985 г., с. 44-47).

Причем положительный и отрицательный электроды и сепаратор плотно сжаты.

В данном решении вспомогательный электрод выполнен из активированного угля, электрически соединен с отрицательным электродом аккумулятора и размещен в донной части аккумулятора.

Недостатком такой конструкции является необходимость точного дозирования количества электролита, а также низкая скорость поглощения кислорода вследствие

того, что электрическое сопротивление электролита в направлении, параллельном плоскости рабочих электродов, достаточно велико.

5 Техническими задачами, на решение которых направлено предлагаемое изобретение, являются:

- создание вторичного химического источника электрической энергии с низким уровнем газовыделения при заряде;
- 10 - уменьшение частоты контроля уровня электролита и частоты доливки электролита;
- достижение высокой скорости переноса кислорода от положительного электрода к отрицательному электроду;
- 15 - обеспечение высокой скорости ионизации.

Технический результат достигают в предлагаемом изобретении созданием вторичного химического источника электрической энергии с низким газовыделением, содержащего  
20 положительный электрод, отрицательный электрод, вспомогательный электрод, находящийся в электрическом контакте с отрицательным электродом, пористый сепаратор и электролит, в котором, согласно изобретению, вспомогательный электрод изготавливают из материала, выполненного из активированных углеродных волокон, и размещают между сепаратором и отрицательным электродом, при этом его  
30 устанавливают на поверхности отрицательного электрода, причем размер преобладающих пор вспомогательного электрода больше, чем размер преобладающих пор сепаратора.

Изобретение характеризуется также тем, что вспомогательный электрод выполнен в виде или ткани, или нетканого материала, или картона, или бумаги.

Изобретение характеризуется также тем, что вспомогательный электрод расположен на обеих сторонах или на одной стороне отрицательного электрода.

40 Если вспомогательный электрод размещен только с одной стороны каждой из пластин отрицательного электрода, то это не влияет существенно образом на эффективность поглощения кислорода, потому что при ионизации кислорода потенциал  
45 вспомогательного электрода смещается в анодную область и процесс выделения кислорода локализуется преимущественно на сторонах пластин положительного электрода, обращенных к вспомогательному электроду.

Эффективность восстановления кислорода еще более повышается, если общий объем электролита в порах сепаратора и электродов  
50 меньше суммарного объема пор в них.

Когда на положительном электроде  
55 начинает выделяться кислород, он частично вытесняет электролит из пор сепаратора, причем поток электролита направлен во вспомогательный электрод и далее к его торцам.

Такой характер течения электролита обусловлен указанным выше соотношением  
60 размеров пор сепаратора и вспомогательного электрода. Кислород вслед за потоком электролита проникает к отрицательному электроду. При этом электролит вытесняется из крупных пор вспомогательного электрода.

Это связано с тем, что при указанном соотношении размеров преобладающих пор

вспомогательного электрода и сепаратора капиллярное давление электролита в порах вспомогательного электрода меньше, чем в порах сепаратора.

Частичное заполнение вспомогательного электрода кислородом приводит к тому, что площадь границы раздела жидкости и газа становится во много раз больше геометрической площади вспомогательного электрода.

В свою очередь это создает условия, при которых становится возможным большой поток диффузии растворенного кислорода к поверхности углеродного материала. Наконец, вследствие того, что углеродный материал является активированным, на нем с высокой скоростью происходит ионизация кислорода.

Сущность предлагаемого изобретения поясняется нижеследующими примерами и чертежами, где на:

на фиг. 1 показан вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением, в котором вспомогательный электрод размещен только с одной стороны отрицательного электрода;

на фиг. 2 показан вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением, в котором вспомогательный электрод размещен на обеих сторонах отрицательного электрода.

Пример 1. Вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением, а именно никель-кадмиевый аккумулятор, содержит 17 пластин положительного электрода (1) и 18 пластин отрицательного электрода (2). Габариты рабочей части пластин 110x70 мм, толщина пластин кадмиевого электрода 0,9 мм, оксидно-никелевого 1,3 мм. Кадмиевый электрод прессованной конструкции, оксидно-никелевый электрод изготовлен путем заполнения никелированного полипропиленового войлока сферическим гидроксидом никеля.

Пластины положительного электрода (1) обернуты двумя слоями полипропиленового сепаратора (3) с преобладающими размером пор 20 мкм.

На пластины кадмиевых электродов (отрицательный электрод 2) с каждой стороны установлен вспомогательный электрод (4), выполненный в виде ленты из ткани из углеродных активированных волокон (фиг. 1). Толщина волокон 10 мкм, удельная поверхность 800 - 1200 м<sup>2</sup>/г, более 50% порового объема ткани занимают нити с размерами пор свыше 100 мкм. Толщина ткани 0,3 мм.

Блок электродов помещают в пластмассовый бак с крышкой. Электролитом служит раствор КОН (350 г/л) с добавлением 20 г/л LiOH.

Масса вторичного химического источника электрической энергии с низким газовыделением составляет 4 кг.

Заряд вторичного химического источника электрической энергии проводят током 30 А с сообщением 120 - 150 Ач, разряд - током 30 А до напряжения 1,0 В. После выполнения 200 зарядно-разрядных циклов источник электрической энергии взвешивают и определяют эффективность поглощения кислорода К на вспомогательном электроде по формуле

$$K = \left[ 1 - \frac{\Delta m \cdot F}{(\sum Q_3 - \sum Q_p) E} \right] \cdot 100\% \quad (1),$$

где  $\Delta m$  - изменение массы вторичного химического источника электрической энергии из-за потери воды при циклировании, г,

F - число Фарадея, 26,8

ампер-час/эквивалент,

E - электрохимический эквивалент воды, 9 г/F,

$\sum Q_3$  - суммарное количество электричества при всех зарядах,

$\sum Q_p$  - суммарное количество электричества при всех разрядах

Эффективность поглощения кислорода составляет 96%, удельная энергия вторичного химического источника электрической энергии 34 Втч/кг, емкость около 113 Ач.

Пример 2.

Вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением собирали и испытывали, как в примере 1.

При этом вспомогательный электрод (4) из того же материала, как в примере 1, разместили так, как показано на фиг 2. Удельная энергия вторичного химического источника электрической энергии составила 37 Втч/кг, эффективность поглощения кислорода 93%.

Пример 3.

Вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением собирали и испытывали, как в примере 1. При этом вспомогательный электрод (4) был выполнен из нетканого материала, выполненного из активированных углеродных волокон. Размеры преобладающих пор вспомогательного электрода составляли 110 мкм, удельная поверхность 500 - 700 м<sup>2</sup>/г. Удельная энергия вторичного химического источника электрической энергии составила 38 Втч/кг, эффективность поглощения кислорода 94%.

Пример 4.

Вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением собирали и испытывали, как в примере 1.

При этом вспомогательный электрод (4) был изготовлен из картона, выполненного преимущественно из активированных углеродных волокон. Размеры преобладающих пор вспомогательного электрода составляли 60 мкм, удельная поверхность 500 - 600 м<sup>2</sup>/г. Удельная энергия вторичного химического источника электрической энергии составила 32 Втч/кг, эффективность поглощения кислорода 93%.

Пример 5.

В пластмассовый сосуд помещают оксидно-никелевый электрод (1), обернутый полипропиленовым сепаратором (3).

Характеристики электрода, сепаратора и электролита, как в примере 1. Отрицательный электрод (2) с активным материалом на основе водородсорбирующего сплава имеет емкость 12 Ач и также обернут сепаратором (3). Между электродами установлен вспомогательный электрод (4) по примеру 1.

Токоотводом вспомогательного электрода служит медная сетка, обращенная к отрицательному электроду. Токоотводы отрицательного электрода и вспомогательного электрода электрически соединены

последовательной цепью, включающей амперметр.

Потенциал вспомогательного электрода измеряют относительно оксидно-ртутного электрода сравнения.

Макет вторичного химического источника электрической энергии с низким газовыделением электрохимически циклируют до стабилизации электрической емкости, которая составила 8,5 Ач. Затем проводят заряд током 2 А с сообщением 15 Ач. Уже после сообщения 8 Ач емкости потенциал вспомогательного электрода достигал значения 0,85 В, то есть был положительнее равновесного потенциала выделения водорода.

Таким образом, единственными процессами на вспомогательном электроде были восстановление кислорода и зарядание двойного электрического слоя.

Эффективность поглощения кислорода оценивали по отношению тока в цепи, соединяющей отрицательный и вспомогательный электроды (в разных циклах от 1,82 А до 1,95 А) и зарядного тока (2 А), с поправкой на ток зарядания двойного слоя.

Последний оценивали по скорости смещения потенциала вспомогательного электрода и величине его электростатической емкости, которая была известна.

Эффективность поглощения кислорода составила от 90% до 94%.

Пример 6.

В пластмассовый сосуд помещают электроды (1,2) свинцового аккумулятора с размерами 130x70 мм. Электроды обернуты полипропиленовым сепаратором (3). Характеристики сепаратора, как в примере 1. Между электродами установили вспомогательный электрод (4) по примеру 1.

Токоотводом вспомогательного электрода служила свинцовая сетка, обращенная к отрицательному электроду. Токоотводы отрицательного электрода и вспомогательного электрода электрически соединены последовательной цепью, включающей амперметр. Потенциал вспомогательного электрода измеряли относительно свинцового электрода сравнения.

Макет вторичного химического источника электрической энергии с низким газовыделением электрохимически циклировали до стабилизации электрической емкости, которая составила 5,5 Ач. Затем проводили заряд током 0,2 А с сообщением 7 Ач.

После сообщения 5 Ач емкости потенциал вспомогательного электрода достигал стационарного значения и был положительнее стационарного потенциала выделения водорода на нем.

Таким образом, единственным процессом на вспомогательном электроде могло быть восстановление кислорода.

Эффективность поглощения кислорода оценивали, как в примере 3. Эффективность поглощения кислорода составила от 86% до 94%.

Пример 7.

Вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением, например электрохимический конденсатор, содержит оксидно-никелевый электрод (1) емкостью 60 Ач, состоящий из 25 пластин с габаритами

рабочей части 70x160 мм. В данном примере вспомогательный электрод используют как отрицательный электрод (2). Его выполняют в виде углеродной ткани толщиной 1,2 мм, пропущенной в виде гармошки вокруг токоотводов отрицательного электрода так, как показано на фиг. 1.

Сепаратор (3) был выполнен, как описано в примере 1.

Электролитом служит раствор КОН плотностью 1,3 г/мл. Блок электродов находится в пластмассовом сосуде с клапаном.

Конденсатор заряжают током 120 А в течение 15 минут, разряжают на постоянное сопротивление 0,03 Ом до напряжения 0,8 В. Количество циклов заряда - разряда составило 1100. Средняя разрядная емкость за время испытаний составила 22 Ач. Уменьшение массы конденсатора вследствие электролиза воды составило 33 г.

Эффективность поглощения кислорода, рассчитанная по уравнению (1), составила 99%.

Пример 8.

Вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением, например аккумулятор, изготовлен так же, как и в примере 1.

После формировки и заряда аккумулятор поворачивают и выливают избыток электролита.

Вместо клапана через переходной штуцер присоединяют манометр.

При электрических испытаниях заряд проводят током 30 Ач в течение 4,5 часов, разряд - током 30 А до напряжения 1,0 В. Разрядная емкость аккумулятора составляет 105 Ач.

В конце заряда избыточное давление внутри сосуда аккумулятора не превосходит 10 кПа, в паузах между циклами и во время разряда давление в сосуде становится ниже атмосферного.

Из приведенных примеров следует, что при реализации данного изобретения скорость выделения кислорода при заряде вторичного химического источника электрической энергии с низким газовыделением может быть снижена в десятки раз. В такой же степени снижается скорость потери электролита.

Очевидно, что в соответствии с предлагаемым изобретением могут быть изготовлены вторичные химические источники электрической энергии с низким газовыделением, например аккумуляторы или конденсаторы, и на основе других электрохимических систем, если в их конструкции выделение кислорода на положительном электроде происходит раньше, чем выделение водорода на отрицательном электроде или же оба газа выделяются одновременно.

К таким источникам электрической энергии относятся, например, цинк-серебряный, кадмий-серебряный, железоникелевый аккумуляторы, а также электрохимические конденсаторы со щелочным или кислотным электролитом.

### Формула изобретения:

1. Вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением, содержащий положительный электрод, отрицательный электрод, вспомогательный электрод, выполненный из

активированного угля и находящийся в электрическом контакте с отрицательным электродом, пористый сепаратор и электролит, отличающийся тем, что вспомогательный электрод изготавливают из углеродных волокон и размещают между сепаратором и отрицательным электродом, при этом его устанавливают на поверхности отрицательного электрода, причем размер преобладающих пор вспомогательного электрода больше, чем размер преобладающих пор сепаратора.

2. Вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением по п.1, отличающийся тем, что вспомогательный электрод выполнен в виде или ткани, или нетканого материала, или картона, или бумаги.

5

3. Вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что вспомогательный электрод расположен на обеих сторонах отрицательного электрода.

10

4. Вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением по любому из пп.1 - 3, отличающийся тем, что вспомогательный электрод расположен на одной стороне отрицательного электрода.

15

5. Вторичный химический источник электрической энергии с низким газовыделением по любому из пп.1 - 4, отличающийся тем, что общий объем электролита в порах сепаратора и электродов меньше суммарного объема пор в них.

20

25

30

35

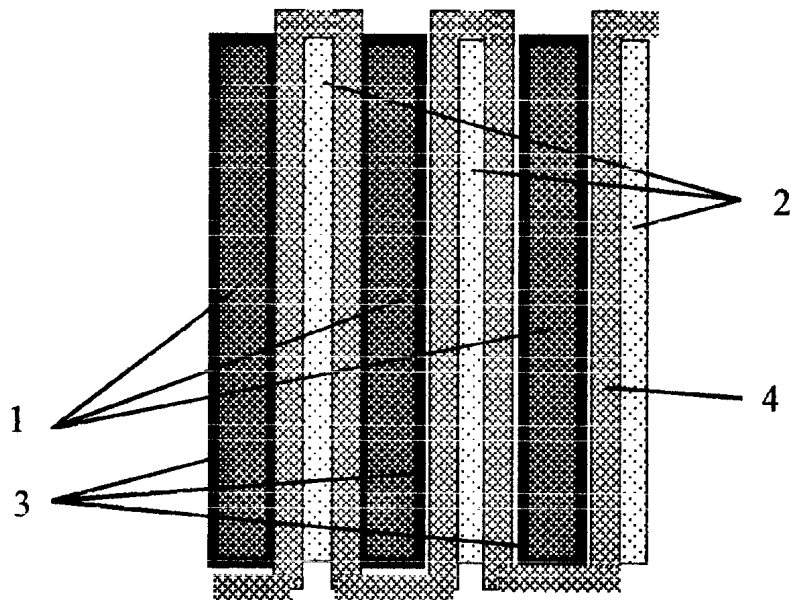
40

45

50

55

60



Фиг.2