

# EZÜST (I) OXID ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) FÁZISBAN MŰKÖDŐ LÉGMENTESEN LEZÁRT EZÜST-CINK AKKUMULÁTOR

HAJDU LÁSZLÓ\*

és

ZAHORÁN JÁNOS\*\*

[Beérkezett 1972. március 24-én]

A közlemény röviden összefoglalja a légmentesen lezárt, miniatűr ezüst-cink rendszerű akkumulátorok tulajdonságait, külön kiemelve azokat a problémákat, amelyek elsősorban a légmentes lezárásból adódnak. Részletesen foglalkozik a gázképződés kérdésével légmentesen lezárt ezüst-cink akkumulátorokban, külön kiemelve azokat a tényezőket, amelyekkel a gázképződés mértékét befolyásolni lehet. Elemzi az ezüst struktúra befolyását a töltés közben kialakuló  $\text{Ag}_2\text{O}$  (ezüstmonoxid) fázis nagyságára, majd azt a konstrukciós, kísérleti munkát, amellyel sikerült tisztán  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban működő légmentesen lezárt miniatűr ezüst-cink akkumulátorokat kialakítani. Tájékoztatót nyújt az ilyen akkumulátorok villamos, élettartam és tárolási tulajdonságairól, végül összehasonlítást közöl egyéb akkumulátorokkal, kiemelve, hogy az eddigi nagyon pozitív eredmények alapján milyen irányban szükséges további kutató-fejlesztőmunka.

## 1. Bevezetés

A miniatűr hordozható műszerek és híradástechnikai készülékek alapproblémája a táplálásukra szolgáló áramforrások viszonylag nagy súlya és térfogata. A nagy fajlagos energiatárolóképeségű légmentesen lezárt miniatűr ezüst-cink akkumulátorok, — amelyeket a magyar Medicor Művek már évek óta sorozatban gyárt, és amelyeknek gyártását a közelmúltban az angliai Medicharge közös angol–magyar vállalat is megkezdte — már rendelkeznek azokkal az előnyökkel, amelyet az ezüst-cink rendszer éppen a nagy fajlagos energiatárolóképeség vonatkozásában lehetővé tesz.

Szerzők korábbi publikációi [1], [2] az ezüst-cink akkumulátorrendszer lényegéről, fejlődéséről részletesen számot adnak. Ezen a helyen csupán a fajlagos energiatárolóképeség összehasonlítására szolgáljon az I. táblázat, amelyből világosan érzékelhetők az ezüst-cink rendszer adta lehetőségek. Az ezüst-cink rendszer további nagy előnye a rövid ideig tartó nagy terhelhetőség (starter jelleg).

A két, előzőekben említett előny ma már a felhasználás számtalan területén egyeduralgódóvá tette az ezüst-cink akkumulátorokat, mint áramforrásokat. A Medicor Művek fémházban, légmentesen lezárt miniatűr ezüst-cink gombakkumulátorai emellett éppen a légmentes lezárást révén tetszőleges

\* Hajdu László, 1026 Budapest, Szilágyi E. fasor 107.

\*\* Dr. Zahorán János, 1204 Budapest, Sajó u. 6.

## I. Táblázat

*A hagyományos és a korszerű ezüst-cink akkumulátorok energiasűrűségének összehasonlítása*

Sorsz.	Rendszer	Aó/kg	Wó/kg	Aó/dm <sup>3</sup>	Wó/dm <sup>3</sup>
1.	Savas ólomakkumulátor	10 ÷ 15	20 ÷ 30	20 ÷ 30	40 ÷ 60
2.	Lúgos nikkel-kadmium akkumulátor	15 ÷ 20	18 ÷ 24	30 ÷ 50	36 ÷ 60
3.	Ezüst-cink akkumulátor	40 ÷ 60	60 ÷ 75	80 ÷ 100	120 ÷ 150

helyzetben helyezhetők be a fogyasztókészülékekbe akár, mint egyedi cellák, akár mint a cellákból összeépített telepek.

Az ezüst-cink akkumulátoroknak azonban előnyös tulajdonságaik mellett bizonyos hátrányaik is vannak, amelyekről beszélni kell.

Az egyik ilyen tulajdonság, hogy a pozitív elektród alapanyagát képező ezüst világpiaci ára, és ezzel az akkumulátorok ára is, viszonylag nagy. Igaz ugyan, hogy elméletileg 1 Aó előállításához csak, 2,02 gr ezüstre van szükség, de a gyakorlatban ennek többszörösét használják fel. Az ezüst az akkumulátor tönkremenetelével nem semmisül meg, és kis veszteséggel vissza is nyerhető színezüst formájában, mégis a felhasználó szempontjából az új akkumulátor beszerzési ára az érdekes.

A viszonylag magas árhoz párosul még az a tulajdonság, hogy még a legjobb minőségű ezüst-cink akkumulátorok ciklusélettartama is csak 60 ÷ 100 ciklusra tehető [3], minden ciklusban teljes kisütést és ezt követően teljes feltöltést feltételezve. Így egy ezüst-cink akkumulátorból teljes élettartama során visszanyerhető összes Aó-k, vagy helyesebben Wó-k figyelembevételével is magas az 1 Wó-ra eső költség.

Kezelhetőségüket tekintve, ha a használati előírásokban foglaltakat megtartják, lényegileg nincs különbség az ezüst-cink és egyéb (ólom, nikkel-kadmium) akkumulátorok között. Arra azonban fel kell hívni a figyelmet, hogy az ezüst-cink akkumulátorok mind a túltöltéssel, mind — sorbakapcsolt cellákból kialakított telepek esetében — az átpolarizálódással szemben fokozottan érzékenyek.

Szerzők irányítása alatt álló kutató csoport éppen ez utóbbi tények alapján állította munkája középpontjába első lépésként az átpolarizálódást kiküszöbölő kutatási-fejlesztési tevékenységet, amelynek eredményéről a már hivatkozott helyen [1], [2] részletesen be is számoltak. Ugyanezen közlemény 6. fejezetében már olyan lehetőségről számolnak be, amely azzal a reménnyel kecsegtet, hogy sikerülni fog olyan légmentesen lezárt miniatűr ezüst-cink akkumulátort előállítani, amelybe változatlan ezüst-súly felhasználás mellett a névleges kapacitásnak megfelelő töltésmennyiséget az ezüst (I) oxidnak (Ag<sub>2</sub>O) megfelelő potenciálszinten lehet betölteni. Az ilyen töltési karakterű ezüst-cink akkumulátor előnyei egy normál kivitelűhöz mérten elvitathatatlanok [1], [2]. Nyilvánvaló volt, hogy a feltárt lehetőség gyakorlati megvaló-

sítása érdekében szisztematikus kutatást — fejlesztést kellett megvalósítani, amely a problémakör minden kérdésének tisztázására ki kellett, hogy terjedjen. Jelen közleményben szerzők részletesen beszámolnak a tisztán ezüst (I) oxid fázisban működő légmentesen lezárt miniatűr ezüst-cink akkumulátor előállítására irányuló kutató-fejlesztő tevékenységről, amelynek alapján már sorozatgyártásban folyik az ilyen jellegű miniatűr ezüst-cink akkumulátorok előállítása.

## 2. Gázképződés a légmentesen lezárt ezüst-cink akkumulátorokban

Azok a folyamatok, amelyek az akkumulátorok működését jellemzik és az energia felhasználása (tárolása) valamint az energiaszolgáltatás során végbemennek, és amelyeket a már hivatkozott publikációkban [1], [2] részletesen ismertettünk, lényegében olyan kémiai reakciók, amelyek során elméletileg semmilyen gáz nem fejlődhet. Már ott történt azonban utalás arra, hogy a rendszert működés közben nagyon sok mellékfolyamat is jellemzi. Ezek a folyamatok, amelyek egy része gázfejlődéssel jár, a hermetikus rendszerre nézve igen károsak. A mellékreakciók közül ezen a helyen csak gázképződéssel járó folyamatokat tárgyalunk. Ezek lényegében két okra vezethetők vissza: 1. Az alapanyagok tulajdonságaira és 2. Az akkumulátor működésének körülményeire.

1. *Az alapanyagok tulajdonságaira* visszavezethető gázképző mellékfolyamatok általában a legkárosabbak, mivel ún. „spontán” folyamatok, nem szükséges az akkumulátort működtetni, az összeszerelés után tárolás közben is végbemennek és extrém esetben a hermetikus lezárás teljes destruálásához vezethetnek.

Ezüst-cink akkumulátorokban (de úgy gondoljuk ez minden elektrokémiai áramforrásra is érvényes) a feltöltött állapot aktív anyagainak vizsgálata a kritikus, nemcsak azért, mert a használatnak alapvető feltétele, hogy az aktív anyagok ebben az állapotban tartósan stabilak legyenek, hanem azért is, mert lényegében azonos elektrolitban valamilyen — többé-kevésbé tökéletes szeparációval — két energetikailag nagyon különböző állapotú anyag van jelen: az ezüst oxidjainak keveréke és a fémcink.

Az ezüstoxidok stabilitása lúgos elektrolitokban sok kutatónak volt az utóbbi években témája [4], [5].

Az oldhatóság általában nem jár gázfejlődéssel és az ezüstoxidok általában kolloid oldatot képeznek. Ha elegendő redukálóanyag van jelen az elektrolitban (pl. celofánszeparátorok többértékű alkohol lágyítói), akkor az oxidok redukálódnak és az ezüst mint fémkolloid oldódik.

Gázképződés ez esetben sincs, hiszen a redukáló anyag az oxigént megköti.

Más a helyzet akkor, ha az ezüst lehető maximális kihasználása érdekében az akkumulátorok pozitív elektródjait úgy méretezik, hogy a névleges kapacitáson történő üzemeltetéshez mindig az ún. peroxidfázist (AgO) is használni kell. Ez esetben ugyanis az ezüstoxid-keverék jelentős mennyiségben tartalmazhat olyan, magasabb oxidokat is, amelyek spontán bomlás során adnak le oxigént, pl.



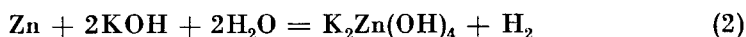
Ez a jelenség összefüggésben van az ezüst alapanyag tisztaságával is. Ha az ezüst olyan szennyezéseket tartalmaz, melyek csökkentik az oxigénleválás túlfeszültségét az aktív anyagon, akkor a megfelelő fajlagos töltést el sem lehet érni az ezüstrrel (nem lehet megfelelő arányú AgO/Ag<sub>2</sub>O keveréket előállítani), hiszen az oxid-keverék előállítása rendszerint anódos oxidációval történik és már ezen folyamat közben tapasztalható oxigénfejlődés.

TVARUSKO [4] szerint ezek a fémszennyezések főként a következők: Co, Ni, Zr, Ce, Pd, W.

A felsorolás sorrendje tükrözi az oxigéntúlfeszültség csökkentésének sorrendjét is. Bizonyos esetekben előfordulhat (szennyezőkoncentráció és anódos áramsűrűség megfelelő értékeinél) hogy az AgO elő sem állítható, hanem csak az alacsonyabb oxid (Ag<sub>2</sub>O).

A pozitív hatóanyag viselkedését illetően nem vonatkoztathatunk el a működtetés (töltés, kisütés) körülményeitől sem, amire később visszatérünk.

A cinkelektrod viselkedése KOH elektrolitban kedvezőtlenebb az ezüstről is, ennél az anyagnál komoly mértékű gázfejlődéssel kell számolni. A közismert



reakció szerint a cink oldódik az elektrolitban. A folyamat tulajdonképpen a felhasznált cink szennyezéseivel van összefüggésben. Az abszolút tiszta cink nem oldódik. A szennyezések, amelyek a cinknél általában elektropozitívabbak, a cinkelektrodon belül rövidrezárt galvánelemet képeznek a cinkkel, ahol a szennyezés viselkedik katódként és a cink oldódik anódosan. Lényegében a cink elektrokémiai korróziójáról van szó. A folyamat sebessége függ a szennyezések minőségétől. Minél elektropozitívabb a szennyezés a cinkhez képest ebben az oldatban, annál nagyobb a folyamat sebessége. Az oldódási sebességek különbségének szennyezésektől függő mértékét egyszerű kísérlettel vizsgáltuk:

Anódalapanyagként használatos 4 különféle vastartalmú (de közelítően azonos egyéb szennyezőtartalommal rendelkező) cinklemez azonos geometriájú és súlyú darabját helyeztük el az elektrolitban és azonos idő eltelte után mértük az oldódé ny fölött elhelyezett hidrogéngázgyűjtő burettában felfogott gáz térfogatát. A kísérlet közben a hőmérséklet állandó volt, a nyomást pedig a barometrikus nyomásnak megfelelően korrigáltuk.

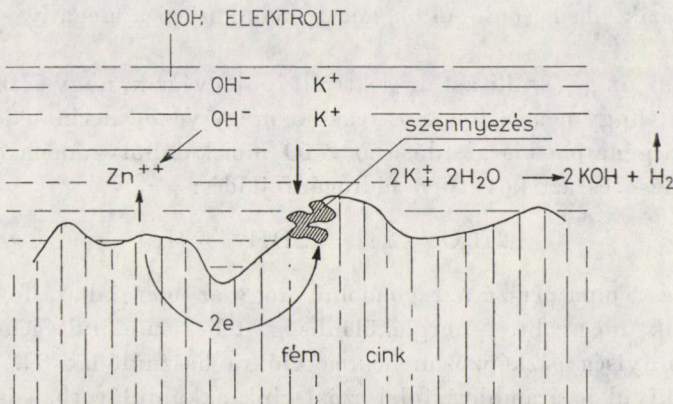
Vasszennyezés (%)	Azonos idő alatt fejlődött H <sub>2</sub> (mm <sup>3</sup> )
0,0004	80
0,001	155
0,0018	195
0,0025	280

A H<sub>2</sub> gáz könnyebb leválása szempontjából egy másik tényező is káros hatású, amit feltétlenül ki kell hangsúlyozni. A szennyezések nagy részének az a tulajdonsága, hogy csökkentik a H<sub>2</sub> leválás túlfeszültségét a cinken. Az előforduló leggyakoribb szennyezések közül alig van ez alól kivétel.

Ez a folyamat tehát kötelezően előírja az anódalapanyagok lehető legnagyobb tisztaságát. A szennyezések közül általában a cinknél elektropozitívabbak mind károsak, így pl. Fe, Cr, Na, Cu, Pt, C.

Néhány kivétel van ez alól, amelyek a H<sub>2</sub> leválás potenciálját növelik a cinken.

Így különleges a higany szerepe, amely a fenti hatáson kívül az elektropozitív szennyezésekkel amalgámot képezve azokat eloszlatja az aktív anódban, ezzel az 1. ábra jellegzetességével ellentétben (ahol is a szennyező koncentrált) diszpergálja a szennyezést, elősegítve azonos potenciálú felület létrehozását. Ily módon a potenciálhomogenitás fokozásával a folyamat csökkenthető. A higanyt ezért a legtöbb cinkanódot alkalmazó áramforrásnál céltudatosan alkalmazzák a szennyezések hatásának kompenzálására. Ez a lehetőség azonban sohasem csökkentheti a nagytisztaságú anód anyagok iránti követelményeket. Példaként elmondhatjuk, hogy a hermetikus ezüst-cink akkumulátorok cinkanódjainak kritikus szennyező koncentrációi nem haladják meg a 10<sup>-3</sup>%-ot, emellett 2÷4% higanyal történik a benmaradó szennyezés amalgámozása.

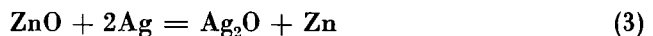


1. ábra. A szennyezés káros hatása a cinkelektrodában

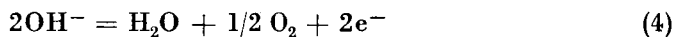
2. Az akkumulátorok működésének körülményeivel kapcsolatos mellékfolyamatok ugyancsak vezethetnek gázfejlődéshez. A működés körülményein itt elsősorban a töltés-kisütés mikéntjét kell érteni.

Ha feltételezzük, hogy az alapvető áramtermelő vagy akkumuláló folyamat a szerzők korábbi publikációiban [1], [2] leírtak szerint megy végbe, akkor ez azzal a fenntartással érvényes csak, hogy mind a töltésnél, mind a kisütésnél a villamos és kémiai energiák közötti átalakulás hatásfoka az áramsűrűség csökkenésével növekszik. Mivel pedig az áramsűrűség vég nélkül nem csökkenthető hiszen ez az áramforrás jellegének megszűnésével járna, mindenképpen kompromisszumra van szükség a hatásfokot illetően. Az ezüst-cink rendszer hatásfoka egyike a legjobbaknak, mégis a hatásfok által meghatározott energia-különbség egy része gázképződéshez vezető mellékfolyamatokra használandó el.

Töltésnél és kisütésnél is — mint erről korábban szó volt — az aktív anyagok oxidációjáról és redukciójáról beszélünk. Ráadásul — az alapfolyamatokból láthatóan — a redukált állapotú aktív anyag (Ag) oxigénfelvétele közvetett úton, (az elektrolit közvetítésével) az oxidált aktív anyagból (ZnO) származik. Pl. a töltés folyamatában a cinkoxid (áttételes folyamatokon keresztül) az ezüstnek adja át oxigénjét (kapjuk az ezüstoxidot és cinket) és fordítva történik a kisütés folyamatában. Extrém kis áramsűrűséggel végezve a töltést, a keletkezett ezüstoxidokban levő oxigén mennyisége pontosan megfelel a töltésre felhasznált coulombok számának. Ha a töltés valamilyen véges (de a gyakorlat számára elfogadható) áramsűrűséggel történik, akkor a hasznos



folyamat mellett egy gázt, még hozzá oxigéngázt fejlesztő



folyamat is lejátsszódik.

A diffúziós és határfelületi gátlások miatt ez elsősorban a pozitív elektródon jelentkezik, de hasonló okok miatt keletkezhet a negatív elektródon a hidrogén.

Mivel az oxigén szállítást az elektrolit ionjai végzik, nagy áramsűrűségnél előfordulhat, hogy nem a hasznos reakció megy végbe a cinkoxidelektrodon (tehát az oxigénatom kiszakadása az ZnO molekulából) hanem a  $\text{K}^+$  ionok semlegesítődése és azt követően hidrogénfejlődés:



Tévedés volna persze azt gondolni, hogy az energiahatásfok, de még az áramhatásfok megszabta energiakülönbség teljes mennyiségének megfelelő töltésmennyiség gázképző mellékreakciókra használandó fel. Ez ugyanis még a rendkívül jó áramhatásfokú ezüst-cink akkumulátorban is olyan gázmennyiségeket eredményezne, ami kizárttá tenné a hermetizálást.



További, a használat körülményeivel kapcsolatos gázképző folyamattal jár minden olyan használati mód, amikor az aktív anyagok túltöltéséről vagy mélykisütéséről beszélhetünk. A túltöltésen és mélykisütésen e fejezetben azt értjük, hogy az aktív anyagok a kívánt reakció irányában mennyiségileg már teljesen átalakultak, nincs több átalakítható (oxidálható v. redukálható) aktív anyag, ezért gázfejlesztéssel járó mellékfolyamat (vízbontás) játszódik le.

Ennek elkerülésére minden akkumulátorrendszerrel az aktív anyagok mennyiségét nagyobbra méretezik, mint az akkumulátor névleges kapacitása, továbbá a töltés és kisütés körülményeit olyan feltételekhez kötik (végfeszültségek), ami áramsűrűségtől függően lehetőséget teremt arra, hogy az akkumulátorban „feltöltött” és „kisütött” állapotban is megfelelő mennyiségű, az ellentétes állapotnak megfelelő aktív anyagtartalékok maradjanak. Ezek a technikai fogások különösen hermetikus rendszereknél fontosak.

A gázfejlődés hermetikus rendszereknél nemcsak azért kerülendő el feltétlenül, mert a nyomásnövekedés következtében mechanikus sérülések, deformálódás és a hermetikus zárás megszűnése következik be, hanem azért is, mert ha mindezen hatásoknak a konstrukció képes is ellenállni, a keletkező gázok zárványokat képeznek az aktív, rendszerint igen nagy porozitású anyagban. Ezek a működő felületek egy részét „árnyékolják” oly módon, hogy a felületekről kiszorítják az elektrolitot. Ennek az a további következménye, hogy a ténylegesen működő felület csökken és a használat feltételeként szereplő előírt áramerősség a csökkent felületen áramsűrűség növekedést okoz. Ez fokozza mindazokat a következményeket amit a működés körülményei közt létrejövő gázképző folyamatokról az előzőekben leírtunk.

Ezért a gázfejlődés az akkumulátorok tönkremenetelét hatványozott mértékben sietteti.

Mindazon lehetőségek (anyagtisztaság, működés körülményének pontos rögzítése, méretezés), amelyek a gázképző folyamatok lehető minimálisra csökkentésére rendelkezésre állnak, (a gázképződést teljesen megszüntetni nem lehet) a Medicor Művek hermetikus ezüst-cink gombakkumulátorainál alkalmazást is nyernek.

Az [1], [2] publikációkban ismertetett, az átpolarizálást megakadályozó kettős depolarizátor alkalmazásakor egyik feltétel volt olyan anyagot választani, amely (ha nem is ez az irányta támasztott legfontosabb követelmény) lehetőség szerint csökkenti a pozitív elektródon a gázfejlődést. Ezt az ott alkalmazásra kerülő kadmiumoxid valóban elősegíti.

TVARUSKO [4] mérései szerint a teljesen tiszta (99,99%) ezüsből készült ezüstoxid elektród gázfejlesztése  $23 \mu\text{l/g/nap}$ , ugyanakkor a 0,1% fém kadmiummal ötvözött ezüsből készített elektródon  $16 \mu\text{l/g/nap}$ .

Érdekes módon a fenti spontán gázfejlődés csökkenés mellett csökkent gázfejlődést észleltünk a működtetett akkumulátorokban is. Hasonlóképpen a gázfejlődés további csökkentését sikerült elérni egy olyan anyaggal, amely

## II. Táblázat

Hagyományos, kettős depolarizátoros és ólomadalékos akkumulátorokban keletkező gázmennyiségek összehasonlítása

Kivitel	Állapot	Gázmennyiség (mm <sup>3</sup> )	
		+ elektród	— elektród
I. Hagyományos	Végtöltés után	150	50
	60 ciklus után	200	500
II. Kettős depolarizátoros	Végtölt. után	50	50
	100 cikl. után	200	200
III. Ólomadalékos	Végtöltés után	35	35
	150 cikl. után	35	50

Megjegyzés: A táblázatban szereplő adatok min. 6—6 db cella bontásából származó átlagok. A cellák kezdeti deformálódása (néhány  $\times 0,1$  mm<sup>3</sup>) kb.  $5 \div 600$  mm<sup>3</sup> gázmennyiségnél kezdődik el.

elsődlegesen ugyancsak nem ezt a célt szolgálta, hanem az ezüst jobb kihasználását, ez pedig az ólomadalék. A hermetikus akkumulátorban keletkező gázok csökkentését szemléltetően mutatja a II. táblázat melyben hagyományosan, kettős depolarizátorral és ólomadalékkal készült akkumulátorok adatait (6—6 db cella átlaga) hasonlítjuk össze. Az eredmények értékét csak növeli, hogy a felsorolás sorrendjében növekvő ciklusszámokat lehetett elérni.

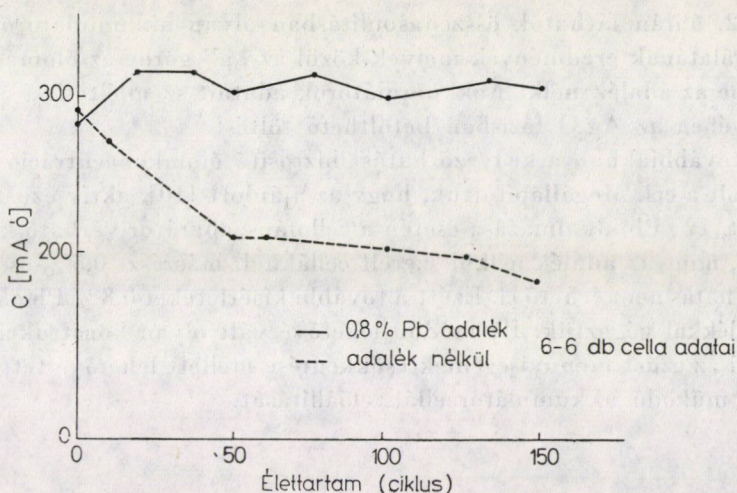
A negatív elektródban az elektrokémiai raffinálás, az amalgamozás, továbbá a kiindulási anyagok nagy tisztasága azok a tényezők, melyek a gázfejlődést elfogadható szintre szorítják vissza. E téren azonban nem állítható, hogy a további kutatások feleslegesek volnának, annak ellenére, hogy nem várható látványos, nagyságrendeket befolyásoló eredmény.

3. Az ezüst struktúra befolyása az Ag<sub>2</sub>O fázis nagyságára

Irodalmi adatok és saját tapasztalatok is azt igazolták, hogy ha az ezüst aktív anyag szemcseméretét az elektródporozitás szükséges értékének (50 ÷ 60%) fenntartása mellett csökkenteni lehet, akkor az Ag<sub>2</sub>O fázisban betölthető töltésmennyiség nő azonos áramsűrűség alkalmazásával. Ez természetes következménye annak, hogy a tényleges áramsűrűség az aktív szemcsék nagyságának csökkenésével (felületnövekedés) csökken.

Azt tapasztaltuk azonban, hogy az ezüstpor szemcseméretének csökkenésével nem arányosan nő az Ag<sub>2</sub>O-ban betölthető töltésmennyiség, hanem az átlagos szemcseméret 40 ÷ 50%-ra való csökkentése csak 10 ÷ 15%-kal nagyobb töltésmennyiség betöltését eredményezte az Ag<sub>2</sub>O fázisban.





2. ábra. A pozitív elektródban ólomadalékos és adalék nélküli akkumulátorok töltésének összehasonlítása

Ennek megfelelően aktivitásvizsgálataink során a jó minőségű ezüstporokra szemcsemérettől csak kismértékben függően 140 mAó/g körüli értékeket kaptunk az  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban betölthető töltésmennyiség vonatkozásában. A próbaelektródok sajtolási körülményei állandóak voltak.

Nem ez a helyzet az intakt ezüsthuzalmagon kialakított aktív ezüstenél [6], [7], ahol az aktív anyag nincsen önsajtolva, hanem a kialakulásnak (klórozási folyamat) megfelelő sűrűségű. Az így kialakított aktív ezüstre vonatkozó  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban tölthető fajlagos töltés 157 mAó/g, tehát lényegében nagyobb a por  $\text{Ag}_2\text{O}$ -ban mutatkozó fajlagos töltési értékénél.

Ezüst-cink rendszernél közismert, hogy az ezüstelektród ciklusok során bekövetkező ezüst (I) oxid kapacitás csökkenését nagymértékben az aktív szemcsék agglomerálódása (fajlagos felület csökkenése) okozza.

Ez a folyamat áramsűrűségfüggő [8], de függ az adalékanyagoktól is. Ólomtartalmú ezüst vizsgálatok kiderült, hogy többszöri ciklusvizsgálat során az  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban kezdetben betölthető töltésmennyiség aktív porból sajtolt elektródnál nem volt fenntartható, csökkent, ugyanakkor a huzalelektródon kialakított aktív ezüstenél sok ciklus elvégzése után sem változott a kezdeti értékhez képest. Az irodalom [9] ezt a jelenséget azzal magyarázza, hogy már a formálás során ezüstplumbátok keletkeznek az ezüstszemcsék felületén, amelyek mint valami „védőhártya” a szemcsék agglomerálódását megakadályozzák és hosszú időn keresztül biztosítják az állandó fajlagos felületet.

A jelenség érdekessége az, hogy kezdetben az ólomadalék nem feltétlenül javítja a fajlagos értékeket, sőt úgy tűnik, hogy a formálási ciklusokban kismértékben rontja (vesd össze a 2. ábrán az a. és b. görbét!)

A 2. ábrán láthatók összehasonlításban olyan akkumulátorok élettartamvizsgálatának eredményei, melyek közül az „a” görbe az ólomadalékos, a „b” görbe az adalék nélküli akkumulátorok adatait szemlélteti, a ciklusszám függvényében az  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban betölthető töltést.

A továbbiakban a kedvező hatást biztosító ólomkoncentráció meghatározása volt a cél. Megállapítottuk, hogy az ajánlott [10], aktív ezüstre vonatkoztatott, 1% Pb alkalmazása esetén a cellofánszeparátor várható károsodása nagyobb, mint az adalék nélkül szerelt celláknál, másrészt 0,5%-os adalékkal a kívánt hatás nem érhető el. Ezért a további kísérleteket 0,8% Pb aktív ezüst-súly adalékkal végeztük. Ily módon lehetővé vált olyan konstrukció kialakítása, ami az ezüst mennyiségeinek csökkentése mellett lehetővé tette az  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban működő akkumulátorcellák előállítását.

#### 4. Kísérleti munka

A kísérleti munka megkezdése előtt, az előző fejezetekben ismertetett elveknek megfelelően ki kellett dolgozni azokat a konstrukciós alapelveket, amelyek alapján kilátás nyílt arra, hogy a tisztán ezüst (I) oxid fázisban működő miniatűr ezüst-cink akkumulátorokat biztonsággal sorozatban lehessen gyártani. Az alapelvek a következők voltak:

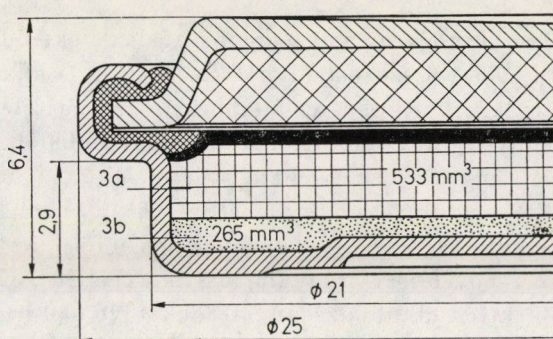
a) Ne legyen szükség olyan *alapvető* konstrukciós módosításra, amely az évek óta sorozatban gyártott akkumulátorokhoz mérten jelentős változást jelent. Ez vonatkozik mind az egyes cellatípusok főalkatrészeinek (ház, fedél, tömítőgyűrű, szeparátor stb.) változatlanságára, mind a fő technológiai folyamatokra.

b) A konstrukciós módosítás ne okozzon a termék előállítása során többlet-költséget. Ez elsősorban a felhasznált ezüstmennyiségre vonatkozik, mert a beépített ezüstmennyiség növelésével — bizonyos határok között — az ezüst(I)-oxid fázis aránya természetesen növekszik, de az jelentős költségtöbbletet is eredményez.

c) A konstrukciós módosítás ne csak azt eredményezze, hogy az akkumulátorokban a névleges kapacitásuknak megfelelő törtésmennyiséget valóban ezüst (I) fázisba lehessen betölteni és az akkumulátorok ezt a kedvező tulajdonságukat gyakorlatilag egész élettartamuk során megtartsák, hanem — lehetőséghez mérten — egyéb paramétereik is javuljanak. Vonatkozik ez mind a ciklus élettartamra, mind az akkumulátorok tárolhatóságára.

d) A konstrukciós módosítás ne befolyásolja a korábbi fejlesztések során elért igen kedvező eredményeket (ezüstelektrod egyedülálló konstrukciója és technológiája, a cinkelektrod kedvező sajátosságai, a másodlagos depolarizátor át-polarizálódást kiküszöbölő hatása stb.) amelyek a módosítás előtti akkumulátorokat a maguk területén egyedülállókká tették.





3. ábra. Az ólomadalékos B300 DP tip. gombakkumulátor metszeti rajza

Ezen alapelvek figyelembevételével a konstrukció kialakítása a már másodlagos depolarizátorral ellátott akkumulátorok konstrukciós elveinek felhasználásával, de a megvalósítandó célt szolgáló kiegészítésekkel történt. Most — éppen a szisztematikus kutatómunka eredményeinek a gyakorlatban való jó alkalmazhatóságát bizonyítandó — kissé részletesebben foglalkozunk a konstrukció kialakításának gyakorlatibb jellegű kérdéseivel is.

Minden (ezüst-cink) akkumulátornak jellegzetessége, hogy a működéshez elméletileg szükséges hatóanyagok mennyiségét lényegesen túlméretezik. Ez az elv valósult meg gyakorlatilag a Medicor Művek ezüst-cink akkumulátoraiban is. Itt az aktív anyagok túlméretezése még annál is inkább indokolt, mert a légmentesen lezárt állapotban való üzemeltetés megkívánja, hogy az elektródokon számottevő gázfejlődés semmilyen körülmények között ne jöhessen létre (lásd a 2. fejezetet).

A konstrukció részleteit egy 300 mAó névleges kapacitású gombakkumulátor cellán mutatjuk be (3. ábra). Az ábrán látható sematikus konstrukció — ahol azonban jól láthatók a főméretek, a két elektródtér térfogata is jelölve van — már a tiszta ezüst(I)oxid fázisban működő cella konstrukciója. A normál kivitelű cellában a 3/a, és a 3/b jelzésű pozitív elektródtér 2,95 g tiszta ezüst súlyú  $d$  0,14 mm ezüsthuzalból készített [11] és aktivált [6], [7] ezüstelektrodot tartalmaz. Az ezüstelektrod áltagos porozitása redukált állapotban:

$$P_{\text{red}} = \frac{1 - \gamma_{\text{látszólagos}}}{\gamma_{\text{valóságos}}} = \frac{1 - 3,7}{10,4} = 0,645 = 64,5\% ,$$

ahol:

$$\gamma_{\text{látszólagos}} = \frac{2,95}{0,8} = 3,7 \text{ g/cm}^3 ,$$

$$\gamma_{\text{valóságos}} = 10,4 \text{ g/cm}^3$$

az ezüstanyag fajsúlya.

Meg kell jegyezni, hogy az átlagos porozitás az elektród beszerelési állapotában, amikor a 2,95 g összezüstsúlyból kb. 56% AgO állapotban oxidálva van kb. 57%-ra csökken. Ebben az állapotban az ezüstelektrodból visszanyerhető töltésmennyiség kb. 780 mAó. A másodlagos depolarizátor beépítése révén lehetővé vált, hogy az ezüstelektrod túlkapacitáltságát a cinkelektrodhoz képest meg lehetett szüntetni. Így lehetővé vált a huzalelektrod súlyának csökkentése, ami a kutatási munkával párhuzamosan folytatott, az ezüst fajlagos kihasználásának növelésére irányuló kísérletekkel [6], [7] együtt 2,05 g súlyú ezüsthuzal elektród alkalmazását tette lehetővé 650 mAó átlagos kapacitással (kb. 65%-os kihasználás). A huzalelektrod súlyának csökkentése lehetővé tette, hogy gyakorlatilag változatlan porozitás mellett azt kisebb térfogatra lehessen összesajtolni és ilyen módon helyet biztosítani a másodlagos depolarizátor számára.

A másodlagos depolarizátor szükséges mennyiségeinek meghatározásánál a korábbi kutatómunkánál már részletesen vizsgált [1], [2] szempontokat kellett szem előtt tartani, nevezetesen azt, hogy a beépített CdO hatóanyag olyan mennyiségű legyen, hogy az 3 ÷ 4 órán keresztül képes legyen biztosítani a 0,4 V körüli feszültséglépcsőt, és hogy a vezetői adalékként alkalmazott aktív ezüstpor mennyisége annyi legyen, hogy a kellő vezetőképesség biztosítása mellett, mint Ag<sub>2</sub>O-ban is tölthető ezüst, egészítse ki a huzalelektrod Ag<sub>2</sub>O fázisát a cella névleges kapacitásáig.

A cella névleges kapacitásának 1/3 részét (100 mAó) minimálisan biztosító CdO mennyiség, a CdO redukciója során általában ismert kb. 75% elektrokémiai hatások figyelembevételével:

$$\frac{0,100}{0,75 \cdot 0,418} = 0,32 \text{ g,}$$

ahol a 0,418 Aó/g a CdO elméleti egyenértéke. Biztonsági okokból a CdO mennyiséget felfelé kerekítve 0,35 g-ra választottuk, ami gyakorlatilag 110 mAó-nak felel meg.

A korábbi munka során már igazolódott, hogy a CdO-hoz 30 : 70%—40 : 60% arányban vezetői adalékanyagként aktív ezüstport keverve, az a szükséges vezetőképességet már biztosítja. Az adott esetben tehát az volt a feladat, hogy fenti szóbjághető arányok között olyan mennyiségű aktív ezüstpor kerüljön alkalmazásra, hogy azzal a töltések során a huzalelektrod Ag<sub>2</sub>O fázisa a névleges kapacitásra egészüljön ki. Korábbi vizsgálataink, amelyeket ezüsthuzal elektródokkal végeztünk, az irodalmi adatokkal jól megegyezően azt mutatták, hogy az elektródba, annak teljes kapacitása kb. 1/3 része, pontosabban átlagosan 31,4%-a volt az első ciklusok során Ag<sub>2</sub>O fázisban betölthető. Az ezüsthuzal elektród teljes kapacitására vonatkoztatott 31,4% átlagosan

$$0,314 \cdot 650 = 205 \text{ mAó}$$

Ag<sub>2</sub>O fázisban visszatölthető kapacitást jelent a 650 mAó teljes kapacitású huzalelektrodra vonatkoztatva.

Az aktív ezüstporba ezüst (I) oxid fázisban betölthető kapacitás kis-mértékben ugyan függvénye az Ag:CdO aránynak, de a szóbajöhető arányok környékén 140 mAó/g körüli érték.

Ismét csak a biztonság irányába kerekítve 0,75 g ezüstport választottunk, amely elméletileg

$$0,75 \cdot 140 = 105 \text{ mAó}$$

Ag<sub>2</sub>O fázist biztosít. Így elméletileg az összes ezüst (I) fázisban betölthető kapacitás:

$$\text{Ag}_2\text{O} = 205 + 105 = 310 \text{ mAó}.$$

Az így kialakult porkeverék 68% ezüstöt és 32% CdO-t tartalmaz. Ennek a porkeveréknek számított fajsúlya: 9,5 g/cm<sup>3</sup>. Ezzel a fajsúllyal az adott térfogatba (2b) összesajtolts második depolarizátor porozitása:

$$P_{\text{másodl.}} = 1 - \frac{\gamma_{\text{látsz.}}}{\gamma_{\text{val.}}} = 1 - \frac{4,15}{9,5} = 0,565 = 56,5\%,$$

ahol

$$\gamma_{\text{látszólagos}} = \frac{G_{\text{másodl.}}}{V_{\text{másodl.}}} = \frac{1,1}{0,265} = 4,15 \text{ g/cm}^3.$$

Látható, hogy a másodlagos depolarizátor porozitása gyakorlatilag megegyezik az oxidált huzalelektrod porozitásával. Ezzel a pozitív elektródtér átlagos porozitása is változatlan maradt az eredeti konstrukcióhoz képest.

A módosított konstrukcióhoz azonban a cink elektród hatóanyag tartalmát is módosítani, mégpedig növelni kellett olyan mértékben, hogy az elektród fémcink tartalma lehetővé tegye mind az oxidált formába épített ezüsthuzal elektród, mind a CdO hatóanyag teljes redukcióját. Az alkalmazásra kerülő cinkelektrod [12] redukciója során annak elektrokémiai hatásfoka a korábbi vizsgálataink alapján min. 95%, így

$$\frac{650 + 110}{0,95} 1,22 = 975 \text{ mg}$$

átlagos cinktartalmú cinkelektrodot valósítottunk meg. Az összes cinkmennyiségnek a cellák gyártását követő úgynevezett „nullkísütése” során, amikor csak az oxidált állapotban beépített ezüsthuzalelektrod kapacitását sütik ki, csak mintegy 85%-a alakul át Zn(OH)<sub>2</sub>-vé, 15%-a fémcink formájában marad meg. Ez a megmaradó fémcink a következő töltés során, mint visszaválási mag szerepel és a tapasztalatok szerint javítja a cinkelektrod működését.

Az előzőekben ismertetett konstrukció alapján előállított kísérleti cellák már a „nullkisütést” követő — még a gyártási folyamat szerves részét képező első — formáló töltés során  $280 \div 290$  mAó töltést vettek fel  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban, ami egyes celláknál az ezt követő néhány ciklusban  $300 \div 310$  mAó-ra növekedett, a további ciklusok során azonban valamennyi cellánál jelentős csökkenés következett be az  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban betölthető töltésmennyiséget illetően (2. ábra „b” vonal). A kísérlet egyértelműen igazolta, hogy ésszerűen kialakított konstrukcióval el lehet érni, hogy kettős depolarizátoros celláknál gyakorlatilag a névleges kapacitás ezüst (I) oxid fázisban legyen betölthető, de ugyanezen cellák azt is bizonyították, hogy a ciklusok során, a 3. fejezetben részletezett ezüststruktúra változás következtében szükségszerűen csökkent az  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban betölthető töltésmennyiség.

Viszont az ólomadaléknak a 3. fejezetben ismertetett az ezüststruktúrára gyakorolt hatása kézenfekvővé tette, hogy a ciklusok során bekövetkező előnytelen struktúraváltozást megfelelően megválasztott ólomadalék hatásával kísérjük meg úgy kompenzálni, hogy a kezdeti kedvező  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázis gyakorlatilag a cella teljes élettartama során fenntartható legyen. A szükséges ólomadalék mennyiségének meghatározása és az ólomadalék pozitív elektródba való bevitelének módja már a 3. fejezetben közreadottakból ismert.

Miután a szóbajöhető ólomadalék mennyiségek esetén az ólom az elektrolitban biztosan oldható és struktúra-befolyásoló hatását az oldatból az ezüst felületre kiváló ólom okozza, technológiai szempontból célszerű volt a szükséges mennyiségű ólmot ólomoxid ( $\text{PbO}$ ) formában a másodlagos depolarizátor porkeverékéhez adagolni és ezzel homogén módon elkeverni. A mennyiség meghatározása a huzalelektrod aktivált részének és a másodlagos depolarizátor aktív ezüstjének arányában történt, és a mennyiség gyakorlatilag az összes aktív ezüst 0,8%-a. Az így adalékolt cellák „nullkisütést” követő formáló ciklusánál érdekességként azt tapasztaltuk, hogy az adalék nélkül készített cellákhoz mérten az  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisba betölthető töltésmennyiség csökkent (2. ábra) és az ezt követő ciklusok során is lassabban érték el a névleges kapacitásnak megfelelő  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázist, de a későbbi ciklusok során betölthető  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázis a névleges kapacitás körüli értéken stabilizálódott, és nem következett be az a lényeges csökkenés, amely a korábbi adalék nélküli celláknál már  $20 \div 30$  ciklus után csak  $200 \div 220$  mAó közötti  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisú töltésmennyiséget tett lehetővé.

Ennek igazolására szolgáljon a III. táblázat, mely összehasonlításban tartalmazza a hagyományos, kettős depolarizátoros és ólomadalékos cellák  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban betölthető kapacitását a ciklusok függvényében. A táblázatból jól látható, hogy a hagyományos akkumulátorokban az  $\text{Ag}_2\text{O}$  kihasználása amiatt igen alacsony, mert a hermetikus lezárás eredményessége érdekében a cellát ezüstben kellett nagyobb kapacitására méretezni.

Lényegesen jobb a kihasználás a kettős depolarizátorral szerelt celláknál, mivel itt a negatív (cink) elektród kapacitása meghaladja az ezüstét, ily



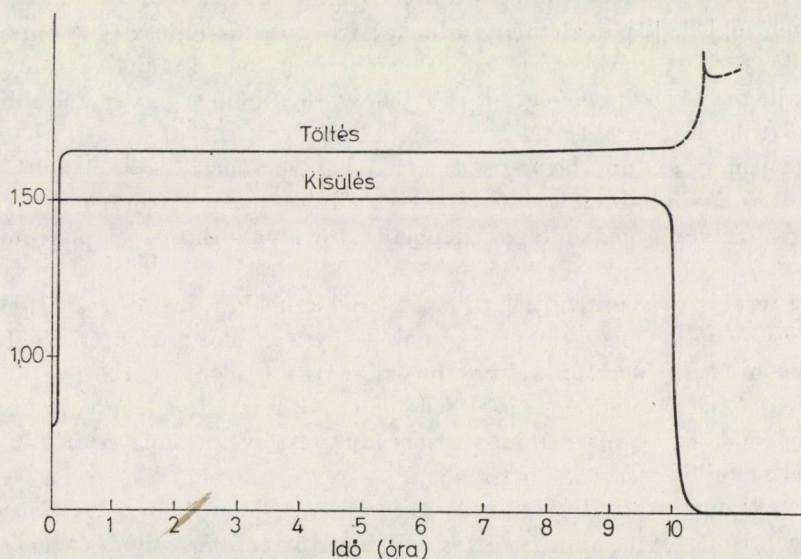
## III. Táblázat

*Az  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban betölthető töltésmennyiség hagyományos, kettős depolarizátoros és ólomadalékos B300 tip. akkumulátorokba, a ciklusok függvényében*

Ciklus	Hagyományos	Kettős depolarizátoros	Ólomadalékos
1	130	290	280
10	125	247	273
20	125	229	293
30	115	234	281
40	105	235	304
50	100	192	290
60	80	205	293
70		204	290
80		195	305
90		193	304
100		194	290
130			291
150			300

módon az ezüst mindig teljesen kisül, töltéskor pedig a teljes  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázis működik. Ez önmagában jelentős többletkapacitást eredményezett az  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban. Az agglomerálódás okozta kapacitáscsökkenés azonban itt is jelentős.

Egészen más a helyzet az ólomadalékos tartalmú akkumulátoroknál, mivel itt a kezdeti néhány ciklusban kialakult nagy  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázis az egész élet-tartam során állandó marad. A 4. ábra mutatja az ezüst (I) oxid fázisban működő akkumulátor töltési és kisütési jelleggörbéit.



4. ábra. Az ólomadalékos akkumulátorok karakterisztikái



### 3. Az ezüst (I) oxid fázisban működő ezüst-cink akkumulátorok villamos, élettartam és tárolási tulajdonságai

Az előző fejezetben részletesen ismertetett kutatási-fejlesztési munka eredményeként ma már a magyar Medicor Művek és angliai székhelyű Medicharge közös magyar–angol vállalat a légmentesen lezárt miniatűr gombakkumulátorok egész sorát gyártja.

A IV. sz. táblázat tájékoztatásul közli ezt a sort, a legfontosabb villamos és mechanikai adatokkal.

#### IV. Táblázat

*A Medicor Művekben gyártott hermetikus ezüst-cink gombakkumulátorcsalád*

Típus	Névl. fesz. V	Névleges kapac. mAó	Átmérő mm	Magasság mm
B300	1,5	300	25,0	6,4
B200	1,5	200	20,0	7,0
B150	1,5	150	20,0	6,3
B80	1,5	80	15,5	7,0
B50	1,5	50	11,5	6,4

A gombakkumulátor cellákból a gyártó vállalatok különféle — nagyobb feszültségű és nagyobb kapacitású — akkumulátortelepeket is összeépítenek. Figyelemmel ezek nagy választékára, részletes ismertetésüktől ezen a helyen eltekintünk.

A légmentesen lezárt miniatűr ezüst-cink gombakkumulátorok a jelen és ezt megelőző [1], [2] közleményünkben leírt kutatás-fejlesztési eredmények gyártásba történt bevezetése következtében eredeti kiváló tulajdonságaik (nagy fajlagos tárolóképeség, starter jelleg stb.) mellett egy sor újabb rendkívüli jó tulajdonságra tettek szert.

A bármely akkumulátor-rendszerre jellemző a sorba kapcsolt cellák révén kialakított nagyobb feszültségű telepek kisütése során létrejövő — átpolarizálódás veszélyét a másodlagos depolarizátor gyakorlati szempontból megszüntette.

Ez természetesen nem jelenti azt, hogy ha — akár szándékosságból, akár feledékenységéből — egy telepet, annak teljes (az előírt kisütési végfeszültségig történő) kisütése után nagyon hosszú ideig a kisütő áramkörben hagyják, ne kelljen a telep rongálódásával számolni. Mint minden légmentesen lezárt áramforrásnál az átpolarizálódás elsőrendű veszélye a meg nem engedhető mértékű gázfejlődés a cella belsejében.

Az akkumulátornak tisztán  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban való működése a 2. fejezetben részletesen ismertetett okok miatt a cellában történő gázfejlődés szempontjából is rendkívül jelentős. Miután a kutatás alapján megvalósult akkumulá-

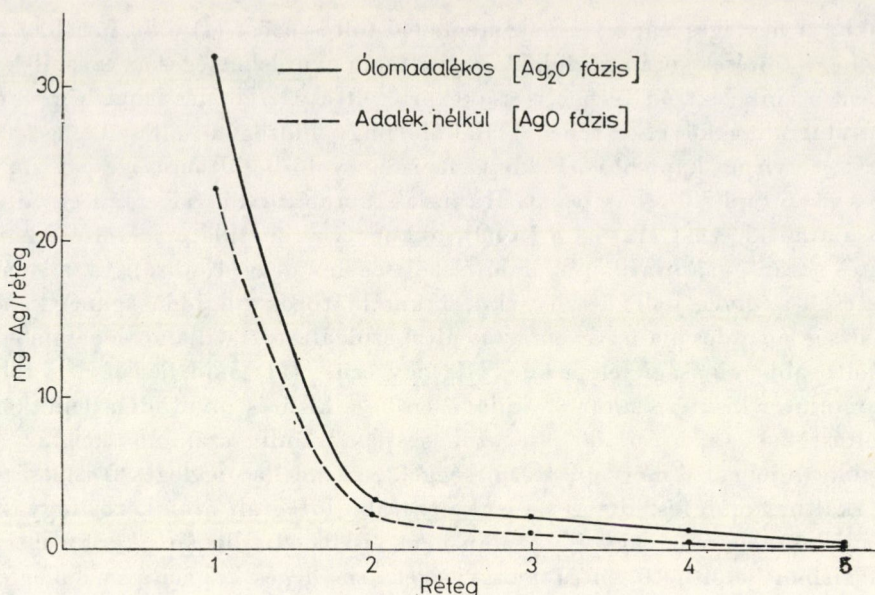
torokba a névleges kapacitásnak megfelelő töltés ezüst (I) oxid fázisban tölthető be, a töltések során gázfejlődés egyáltalán nem lehetséges az ezüstelektrod térben, a cinkelektrod térben is csak korlátolt a gázfejlődés lehetősége a cink higanytartalma következtében kialakuló nagy hidrogén túlfeszültség miatt.

A névleges kapacitásnak  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban való betölthetősége egy sor villamos üzemtani előnyt is jelent. Ha az akkumulátor töltése során egyáltalán nem alakul ki ezüst (II) oxid ( $\text{AgO}$ ), akkor az akkumulátor a töltést követő kisütés során gyakorlatilag állandó feszültségen sül ki (4. ábra). Ez a sajátossága csak az ilyen jellegű ezüst-cink akkumulátorok tulajdonsága. A kapcsolófeszültség állandósága az áramforrás által szolgáltatott villamos energia egyik legfontosabb minőségi jellemzője. Míg egy ezüst (II) oxid fázisban is töltött akkumulátor kisütése során — különösen ha a kisütés rövid időn belül követi a töltést — a kisütési idő első szakaszában mindig számolni kell az  $\text{AgO}$  vegyületre jellemző nagyobb feszültséggel. Ezt a cella névleges feszültségénél 20%-kal nagyobb feszültséget a legkorszerűbb integrált áramkörös fogyasztókészülékek nehezen, vagy egyáltalán nem viselik el. Miután sikerült az ezüst (I) fázisban betölthető töltés mennyiségét a névleges kapacitásnak megfelelő töltésmennyiség környezetébe beállítani, és a cellák ezt a tulajdonságukat gyakorlatilag teljes élettartamuk során megtartják, lehetővé vált olyan töltőkészülékek kialakítása, amelyekbe beépített egyszerű automatika érzékeli a cella kapcsolófeszültségének az ezüst (I) oxid és ezüst (II) oxid fázis határán bekövetkező kb. 0,3 V-os ugrást és ekkor a töltőáramot megszünteti. Miután a két fázis határa gyakorlatilag a cella névleges kapacitása, lehetséges az akkumulátor szempontjából legkedvezőbb üzemmódot ilyen fajta töltő alkalmazása esetén úgy beállítani, hogy az akkumulátort a kisütési üzemben (fogyasztókészülékbe helyezve mint áramforrás) a felhasználási körülményektől függően használják és függetlenül attól, hogy mekkora töltésmennyiség került kisütésre, ismét töltésre kapcsolják.

Ekkor a töltő ismét feltölti az akkumulátort névleges kapacitásra és az a következő kítűzési periódusra ilyen állapotban áll rendelkezésre. Az ilyen üzemmód a fogyasztókészülékhez helyesen megválasztott akkumulátor esetén az optimális üzemmódot jelenti.

Kissé részletesebben kell foglalkozni a ciklusélettartamban elért eredmények kérdésével. Eddig a legjobb minőségű ezüst-cink akkumulátorok [3] ciklusélettartama is  $60 \div 100$  ciklusra volt tehető, teljes töltést és kisütést feltételezve. Az összes ismert irodalmi adat és szerzők saját tapasztalata is az, hogy az ezüst-cink akkumulátorok tönkremenetelének legjellegzetesebb oka az alkalmazott szeparátor tönkremenetele. Ezért az élettartam eredmények ismertetése előtt foglalkozni kell az ezüst-cink akkumulátorok szeparációjának problémáival általában is.

Mint már korábban jeleztük [1], [2], azt tapasztaltuk, hogy a különféle ezüst oxidációs fokozatokra feltöltött akkumulátorok szeparátorának visel-



5. ábra. Ezüstbehatalás a szeparátorrétegekbe 140 ciklus után

kedése lényegesen eltérő képet mutat. Számtalan irodalmi tanulmányból, valamint sok hazai előkísérletből, megállapíthatjuk, hogy a jelenleg ismert fóliák közül legalkalmasabbak és a legnagyobb mennyiségben azok használtak, amelyek lágyítómentes cellofánok, acetátcellulóz-fóliák és bennük a cellulóz-lánc a leghosszabb, vagyis legnagyobb a polimerizációs fokuk.

A Medicor Művek lágyítómentes cellofánt használ. Ennek oka az, hogy számtalan kísérlet során beigazolódott, bármely egyéb, különösen műanyag-bázisú fóliák használata — azok tömörsége, kis porozitásának lényeges, meg nem engedhető növekedéséhez vezetett anélkül, hogy az élettartamban számottevő az előbbi hátrányt kompenzáló javulás következett volna be.

Ezek után kézenfekvőnek látszott feltételezni, hogy amennyiben az akkumulátor üzemmódjában egy állandó alacsonyabb oxidációs fokú ezüst biztosítható, ennek kedvező hatásának kell lennie a szeparátorok állékony-ságára is és ezen keresztül az újfajta akkumulátoroktól jelentős élettartam-növekedés várható. Ez a feltevésünk az alábbiak szerint realizálódott.

Hosszú idő óta a szeparátorok meghibásodási mérőszámául a bizonyos ciklusszám után a szeparátorrétegekben redukálódott ezüst mg-jait alkalmazuk rétegenkénti analízis útján. A mérőszám realitását két dolog támasztja alá:

1. A szeparátorban redukált állapotban jelentkező ezüst a szeparátor anyagait oxidálva a cellulózmolekula szaccharóz gyűrűit felnyitja és láncszakadásokat, depolimerizációt idéz elő.

## V. Táblázat

Szeperatorrétegek ezüsttartalma a tárolási idő függvényében (mg. Ag/réteg)

Tárolási idő	R é t e g e k					Összesen:
	1	2	3	4	5	
Friss cellák	0,06	0,01	∅	∅	∅	0,07
2 hónap után	2,50	0,20	0,20	0,01	∅	2,72
4 hónap után	9,00	0,50	0,15	0,05	0,01	9,71
6 hónap után	9,40	0,37	0,09	0,05	0,01	0,01
9 hónap után	8,10	1,90	0,14	0,03	0,01	10,17
150 ciklust teljesített, zárás után ciklusvizsgált cellák	15,70		2,15	0,14	0,05	18,04

2. Az ezüstelektrodtól távolodva a többi rétegben megjelenve fokozza az átvezetési zárlatok (lassú zárlatok) lehetőségét, mivel az ezüsttel telítődött szeperator fémes vezetőként szerepel, szeperator hatását elveszti.

A vizsgálatokat a különböző élettartamot elért akkumulátorok és különböző ideig tárolt akkumulátorok felbontásával és szeperatorrétegek analízisével végeztük (5. ábra). A diagramból látható, hogy az Ag<sub>2</sub>O fázisban működtetett akkumulátorokban a szeperator minden rétege nagyobb ezüstmennyiséget tartalmaz, mint azok, amelyek az AgO fázisban is töltve voltak. Mégis a cellák felbontása során beigazolódott, hogy ezek a szeperatorok mechanikailag stabilabbak, nem roncsolódtak és ami a legfontosabb, nagyobb élettartamot teljesítettek.

Általában a tönkremenetel szempontjából kedvező „átvezetéssé válás”-t idézték elő gázfejlődés és a cella deformálódása nélkül, általában 120-150 ciklus környezetében.

A tárolási vizsgálatok során 2, 4, 6, 9 hónap tárolás után bontottunk fel akkumulátorokat, melyek szeperatoraiban talált ezüsttartalmakat az V. táblázat tartalmazza. Ezekből az adatokból egyrészt az állapítható meg, hogy a tárolás során az ezüstbehatolás lényegesen kisebb, mint a működés során, másrészt pedig az, hogy az egyes rétegek ezüsttel való „telítődése” időfolyamat és a második réteg károsodása csak az első réteg telítődése után következik be. Az első rétegben való jelentős ezüstfeldúsulás a 2÷4 hónap közötti, míg a második rétegben való feldúsulás a 6÷9 hónap közötti tárolási időszaban következik be.

A szeperatorok vizsgálatával tapasztaltakat tehát úgy összegezzük, hogy a magasabb oxidációs fokú ezüstoxid (AgO) kiküszöbölésével kismértékben ugyan nőtt az ezüstmigráció veszélye (ez az Ag<sub>2</sub>O nagyságrendekkel jobb



## VI. Táblázat

## Teljesített ciklus tönkremenetelig

Friss cellák	156
2 hónap tárolás után	159
4 hónap tárolás után	147
6 hónap tárolás után	162
9 hónap tárolás után	151

Megjegyzés: A ciklusszámok minden tárolási fázisban 6—6 db B300 DP tip. cella átlagértékei.

kolloid oldhatóságának a következménye lehet) ugyanakkor lényegesen csökkent a szeparátorok oxidatív károsodása, ami egyértelműen jelentős élettartamnövekedést eredményezett, nyilvánvalóan azért, mert az  $\text{Ag}_2\text{O}$  roncsoló hatása a szeparátorra lényegesen kisebb, mint az  $\text{AgO}$  hatása.

Az  $\text{Ag}_2\text{O}$  fázisban tölthető akkumulátorok tárolási paramétereit igen kedvezőek. A teljesített ciklusszámok tekintetében frissen vizsgált és 9 hónapig tárolt akkumulátorok élettartam eredményei nem különböznek számottevően egymástól (VI. táblázat).

## 6. Összefoglalás

Az ismertetésre került kutatási-fejlesztési munka eredményeként sikerült olyan légmentesen lezárt miniatűr (gomb) ezüst-cink akkumulátor típusort kialakítani, amely eddig világszínvonalat jelentő [3] ezüst-cink akkumulátorokhoz mérten is egy sor jelentős fejlődést mutat.

A fajlagos tárolóképeség nagyságának érzékeltetésére szolgáljon az alábbi kis összehasonlítás: a Yardney amerikai cég LR 2 típusú 1,5 V 2 Aó kapacitású — nem légmentesen lezárt — műanyagházas cellájának névleges méretei a kivezető szorítókkal együtt:  $15 \times 43,5 \times 64$  mm. Ezekkel a méretekkel a befoglaló térfogat  $41,66 \text{ cm}^3$ . Az egy  $\text{cm}^3$ -re vonatkoztatott fajlagos névleges töltéstárolóképeség pedig:

$$\frac{2000}{41,66} = 48 \text{ mAó/cm}^3$$

(Kivezető szorítók nélkül a méretek:  $15 \times 43 \times 55$  mm, a térfogat:  $35,89 \text{ cm}^3$  és a fajlagos tárolóképeség:  $56 \text{ mAó/cm}^3$ ) A Medicor gyártmányú B 300 DP típusú, 1,5 V, 0,3 Aó kapacitású gombakkumulátor névleges méretei  $\varnothing 25 \times 6,4$  mm (befoglaló méretek). Az ennek megfelelő térfogat:  $3,14 \text{ cm}^3$ . Az egy  $\text{cm}^3$ -re vonatkoztatott fajlagos névleges tárolóképeség:

$$\frac{300}{3,14} = 95,5 \text{ mAó/cm}^3.$$

A gyakorlatilag kétszeres fajlagos tárolóképeség különösen figyelemre méltó ha meggondoljuk, hogy egy 0,3 Aó kapacitású akkumulátor belső működő térfogatához képest a tokozat aránya feltétlenül nagyobb, mint egy 2 Aó kapacitású akkumulátornál. A légmentes lezárásnak az a kritériuma, ami szerint sem a töltések, sem a kisütések során gázfejlődés nem jöhet létre, a hatóanyagok kisebb mértékű kihasználását indokolják a nyitott kivitelű akkumulátorokhoz mérten. E két tény tükrében még nagyobb jelentőségűnek látszik a miniatűr akkumulátornál elért nagy fajlagos tárolóképeség.

A légmentes lezárás egy sor felhasználási területen különlegesen nagy előnyt biztosít. A légmentes lezárás azonban azt is megköveteli, hogy a beépített aktív anyagok már „felformált” állapotban kerüljenek beépítésre és az akkumulátorba a működéshez szükséges elektrolit mennyiség is már a gyártás során belekerüljön. Ez viszont azzal az előnnyel jár, hogy ha egy ilyen akkumulátort használatba kívánunk venni, nem kell az elektrolittal való feltöltés és formáló ciklusokkal járó sok kellemetlen, kényelmetlen munkát elvégezni, hanem az akkumulátor a kicsomagolás után azonnal használható. Mivel a gyártó az akkumulátorokat feltöltve szállítja, azok használata rögtön a fogyasztó készülékbe helyezve kisütéssel (áramtermelő folyamattal) kezdődik.

A másodlagos depolarizátor gyakorlatilag megoldja soros telepek esetén az át-polarizálódás problémáját, ami a kezelési tevékenységet nagymértékben egyszerűsíti. Az ezüst (I) oxid fázisnak gyakorlatilag a névleges kapacitásig való kiterjesztése különösen nagy előnyökkel jár:

a) megakadályozza, hogy a névleges kapacitásig való töltés esetén az ezüstelektrodon gázfejlődés *egyáltalán* létrejöhessen.

b) az ezüst (II) oxid kialakulásának teljes elmaradása következtében csökken a szeparátor igénybevétele, ami a ciklusszám növekedésén túl a tárolhatóság idejét is megnöveli.

c) lehetővé teszi, olyan egyszerű automata töltőkészülékek alkalmazását, amelyek segítségével az akkumulátorokat ill. telepeket abszolút túltöltés biztosan lehet közel névleges kapacitásukig feltölteni, függetlenül attól, hogy a töltést megelőzően, azok milyen töltöttségi állapotban voltak.

A sorozatgyártás megindulása óta rendkívül nagy darabszámú akkumulátoron elvégzett különféle vizsgálatok alapján szerzők meggyőződése, hogy megfelelő hatékony további kutatás megteremtheti az elért jelenlegi előnyökön túl azoknak a kutatók elé már régen kitűzött céloknak a megvalósítását, ami röviden az ezüst-cink akkumulátorok ciklusélettartamának több száz ciklusig való kiterjesztését jelenti.

Ehhez azonban rendkívül kiterjedt és szívós munkát végezni kell a szeparáció, és a cinkelektrod reverzibilitásának javítása vonatkozásában. Ezek a területeken sok helyütt folyik jelenleg is kutatómunka, de ezek hatékonysága végül is kizárólag a ciklusélettartam jelentős emelése révén lesz lemérhető.

## IRODALOM

1. HAJDU—dr. ZAHORÁN: Újabb kutatási eredmények légmentesen lezárt miniatűr ezüst-cink akkumulátorok terén. Műszaki Tudomány 1972. 45. 3—4.
2. HAJDU—dr. ZAHORÁN: Recent Research Results in the Field of Hermetically Sealed Miniature Zinc-Silver Storage Batteries. Acta Technica 1972. 73. 1—2.
3. Service and Operating Instructions for the Yardney Silvercel Yardney Electric Corp. (N. Y. 1970).
4. A. TVARUSKO: The Decomposition of AgO in Alkaline Solution Journ. of the El. Chem. Soc. 116. No. 8. 1070 08 1969.
5. L. GAINES: Secondary Silver-Zinc Battery Technology. Journ. of the El. Chem. Soc. 116. No. 2. 61 02 1969.
6. HEGYESSY: Akkumulátorok ezüstelektrodjának aktiválása I. Magyar Kémikusok Lapja 1970. 3.
7. HEGYESSY: Akkumulátorok ezüstelektrodjának aktiválása II. Magyar Kémikusok Lapja 1970.
8. T. P. DIRKSE: The Cathodic Behavior of AgO in Alkaline Solution. Journ. of the El. Chem. Soc. 9. 1969.
9. P. RUETSCHI: 3.085. 186 sz. USA szabadalom.
10. 905.603. sz. angol szabadalom.
11. HA 1386 és 1459. sz. magyar szabadalom.
12. HA 662 sz. magyar szabadalom.

**Hermetically Sealed Silver-Zinc Storage Battery Operating in the Silver(I) Oxide ( $Ag_2O$ ) Phase.** The paper briefly reviews the characteristics of the hermetically sealed miniature silver-zinc storage battery, enhancing the problems which are due in the first order to the hermetical sealing. It deals in detail with the problem of gas development in hermetically sealed silver-zinc batteries, pointing out the factors which permit to influence the amount of gas formation. It analyzes the influence of the silver structure on the size of the  $Ag_2O$  (silver monoxide) phase developing on charging, then discusses the design and experimental work which has resulted in hermetically sealed silver-zinc storage batteries operating purely in the  $Ag_2O$  phase. The paper gives information on the electrical, life and storage characteristics of such batteries. Finally it compares them with other storage batteries, insisting on the direction in which further research and development work, based on the very positive results obtained so far, is needed.

**Hermetisch verschlossener, in der Silber(I)-oxyd ( $Ag_2O$ ) Phase arbeitender Silber-Zink-Akkumulator.** Die Arbeit faßt kurz die Eigenschaften des hermetisch verschlossenen Miniatur-Silber-Zink-Akkumulators zusammen und hebt besonders diejenigen Probleme hervor, die sich in erster Reihe aus dem luftdichten Abschluß ergeben. Eingehend werden die Fragen der Gasbildung in luftdicht verschlossenen Silber-Zink-Akkumulatoren besprochen, unter besonderer Berücksichtigung der Faktoren, die das Ausmaß der Gasbildung beeinflussen können. Weiterhin werden der Einfluß der Struktur des Silbers auf die Größe der während des Ladens sich bildenden  $Ag_2O$  (Silbermonoxyd)-Phase untersucht und die konstruktive und experimentelle Arbeit besprochen, durch die erreicht wurde, ausschließlich in der  $Ag_2O$ -Phase funktionierende, luftdicht verschlossene, Miniatur Silber-Zink-Akkumulatoren zu entwickeln. Die Verfasser informieren über die elektrischen Eigenschaften, die Lebensdauer und die Lagerfähigkeit solcher Akkumulatoren. Zum Schluß werden diese mit sonstigen Akkumulatoren verglichen, wobei hervorgehoben wird, in welcher Richtung eine weitere Forschungs- und Entwicklungstätigkeit erforderlich ist.