



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.12.76 (P. 194357)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.78

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1981

Int. Cl.²

H01M 4/08

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Maria Cyrankowska, Janusz Downarowicz, Jerzy
Kwaśnik, Jadwiga Sobkowiak

Uprawniony z patentu: Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw,
Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania dyfuzyjnych elektrod węglowych, tlenowych lub powietrznych

1

Dziedzina techniki. Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dyfuzyjnych elektrod węglowych, tlenowych lub powietrznych do elektrochemicznych źródeł prądu.

Stan techniki. Elektrody dyfuzyjne o budowie warstwowej złożone są głównie z przepuszczalnej dla gazów powłoki hydrofobowej, warstwy katalizatora i warstwy przewodzącej, przeważnie z siatki lub spieku niklowego.

Warstwa zewnętrzna, hydrofobowa, przepuszczalna dla gazów, musi być nieprzenikalna dla elektrolitu. Elektrochemicznie czynna warstwa elektrody tlenowej zawiera składniki o charakterze katalizatorów elektroredukcji tlenu i jest częściowo hydrofobizowana.

W tej warstwie zwilżonej przez elektrolit, na granicy trzech faz, następuje jonizacja tlenu. W węglowych elektrodach katalizatorem jest sam węgiel, względnie służy on jako nośnik dodatkowych katalizatorów.

Elektrody dyfuzyjne omawianego typu umożliwiają pobieranie prądu o dużych gęstościach, przy stosunkowo niskiej polaryzacji.

Znane sposoby wytwarzania warstw aktywnych elektrod węglowych oparte są najczęściej na technice proszkowej, w której mieszaninę, zawierającą rozdrobniony węgiel aktywny, katalizator i ewentualnie inne składniki, jak czynnik porotwórczy, środek hydrofobowy i wiążący sprasowuje się ze so-

2

bą i ewentualnie praży lub poddaje obróbce rozpuszczalnikami.

Inny znany sposób polega na formowaniu elektrod przez pastowanie wilgotnej mieszaniny hydrofobizowanego węgla (zwilżonej wodą lub rozpuszczalnikiem niewodnym) i ewentualnie czynnika porotwórczego oraz obróbce mechanicznej i termicznej w celu utwardzenia elektrod. Tymi znanymi metodami otrzymuje się stosunkowo grube warstwy węglowe rzędu 1 mm lub więcej, nie zawsze jednolicie sprasowane wskutek trudności z równomiernym rozproszaniem proszku względnie pasty w formie. Grube warstwy węglowe ulegają łatwo trwałemu zalaniu elektrolitem, co powoduje zniszczenie elektrody, zwłaszcza przy większych gęstościach prądu, praktycznie powyżej 10 mA/cm². Wymagają one również dużej ilości czynnika hydrofobizującego np. policzterofluoroetyleny, co nie tylko powoduje zwiększenie zużycia materiału nieaktywnego elektrochemicznie, ale pogarsza strukturę i własności katalityczne węgla. Dlatego w procesie wytwarzania elektrod węglowych istotnym problemem jest odpowiednie hydrofobizowanie węgla w celu zabezpieczenia go przed całkowitym zalaniem porów.

Znane sposoby uzyskania efektu zmniejszonej zwilżalności polegają na hydrofobizowaniu całej masy węgla przez dodawanie wodnej zawiesiny tworzywa o silnych własnościach hydrofobowych, najczęściej policzterofluoroetyleny lub nasycaniu

węgla i katalizatorów tworzywem hydrofobowym w rozpuszczalnikach organicznych przed lub po sprasowaniu elektrody. Ilość dodawanego tworzywa jest uwarunkowana nie tylko uzyskaniem odpowiedniego stopnia zhydrofobizowania węgla, ale uzależniona jest również od jego własności wiążących i wynosi najczęściej 20—50%.

Istota wynalazku. Sposób według wynalazku polega na hydrofobizowaniu części węgla przeznaczonego na elektrody, zmieszaniu na mokro lub na sucho z pozostałą częścią węgla aktywnego i ewentualnie dodatkami, a następnie sprasowaniu suchej mieszaniny, po czym uzyskane wypraski walcuje się na zimno lub na ciepło do pożądanej grubości.

Ilość węgla przeznaczonego do skoagulowania środka hydrofobizującego i jednocześnie wiążącego jest tak dobrana (20—50%), żeby z jednej strony była wystarczająco duża dla zapewnienia całej masy węgla odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej (plastyczności) w toku dalszej obróbki oraz odporności na nasiąkanie elektrolitem, a z drugiej strony jest maksymalnie ograniczona w celu usprawnienia procesów elektrodowych, zachodzących na granicy fazy ciekłej i gazowej wewnątrz elektrody.

W tym celu do wodnej zawiesiny części 20—50% korzystnie 30%, węgla aktywnego, przeznaczonego na elektrody dodaje się wodną zawiesinę środka hydrofobizującego, na przykład policzterofluoroetyleny, zawierającą 3—15%, korzystnie 10% suchej masy tego środka hydrofobizującego w stosunku do całej masy węgla.

Mieszanie węgla, zawierającego skoagulowany środek hydrofobowy z pozostałymi składnikami elektrody, to jest pozostałą częścią węgla aktywnego i ewentualnie innymi dodatkami, np. dwutlenkiem manganu osadzonym na sadzy jako dodatkową substancją katalityczną, prowadzi się albo na mokro dodając te składniki do roztworu zawierającego węgiel i skoagulowany środek hydrofobizujący, a następnie suszy się aż do zawartości 0,5—4% wody i rozdrabnia albo miesza na sucho, po odsączeniu i wysuszeniu węgla hydrofobizowanego.

Uzyskaną w wyniku mieszania na mokro lub na sucho mieszaninę o zawartości 0,5—4% wody, prasuje się na ciepło w temperaturze poniżej 100°C na cienkie płytki lub taśmę, przy czym następuje lepsze niż na zimno ujednolicenie porowatości i grubości płytki względnie taśmy, a także częściowa hydrofobizacja węgla aktywnego.

Otrzymane wypraski węglowe walcuje się na zimno lub ciepło w temperaturze poniżej 100°C jednorazowo lub kilkakrotnie, zależnie od pożądanej grubości.

Walcówki węglowe po przycięciu na odpowiedni wymiar, sprasowuje się z jednej strony z odprowadzeniem prądowym, a z drugiej strony z warstwą zaporową.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się dyfuzyjne elektrody tlenowe lub powietrzne o cienkiej warstwie aktywnej i porowatej strukturze oraz dobrych własnościach dyfuzyjnych. Takie elektrody można obciążać dużymi gęstościami prądu

do 80 mA/cm² bez nadmiernych strat polaryzacyjnych, a ich trwałość wynosi co najmniej 1000 godzin.

Zaletą sposobu według wynalazku jest jednolita grubość i możliwość regulacji grubości taśm węglowych, jednorodna gęstość i porowatość masy węglowej, łatwa przyczepność do hydrofobowej warstwy zaporowej oraz siatki kolektorowej. Dużą zaletą taśmy węglowej, otrzymanej sposobem według wynalazku, jest jej elastyczność i możliwość wycinania z niej elektrod dowolnego kształtu.

Ważną korzyścią sposobu według wynalazku jest możliwość wybitnego obniżenia zawartości czynnika hydrofobizującego i jednocześnie wiążącego w elektrodzie aż do 3%, powodując jednocześnie mniejsze ograniczenie powierzchni właściwej węgla aktywnego i tym samym pozwalając wykorzystać w szerszym stopniu jego własności katalityczne.

Przykład I. Do wodnego roztworu zawiesiny węgla aktywnego, uzyskanego przez zmieszanie 700 cm³ wody destylowanej i 16 g węgla, odmierza się po kropli 4,5 g 60% emulsji policzterofluoroetyleny, rozcieńczonej wodą w stosunku wagowym, jak 1:10, mieszając nieprzerwanie. Po 20 minutach od momentu dodania ostatniej porcji policzterofluoroetyleny wsypuje się 35 g węgla aktywnego oraz dwutlenek manganu, osadzony na sadzy, jako dodatkowy katalizator. Po wymieszaniu zawiesinę sący się pod próżnią, przemywa i następnie suszy w temperaturze 70°C aż do uzyskania zawartości wody w granicach 0,5—4,0%.

Suchą mieszaninę rozdrabnia się w młynku udarowym i przenosi do formy do prasowania, biorąc około 60 mg mieszanki na 1 cm² powierzchni jej dna.

Mieszaninę sprasowuje się na ciepło w temperaturze 45°C pod ciśnieniem 300 kG/cm². Otrzymaną wypraskę przewalcowuje się w temperaturze pokojowej, dobierając odstęp między walcami zależnie od żądanej grubości walcówki węglowej. Z tak otrzymanej walcówki węglowej wycina się kształtki o żądanej wielkości elektrod i sprasowuje je w formie pod ciśnieniem 300 kG/cm² z jednej strony z odprowadzeniem prądowym, a z drugiej strony z warstwą zaporową.

Przykład II. Do wodnego roztworu zawiesiny węgla aktywnego, uzyskanego przez zmieszanie 700 cm³ wody destylowanej i 16 g węgla, odmierza się po kropli 15 g emulsji policzterofluoroetyleny, rozcieńczonej wodą w stosunku wagowym, jak 1:10, mieszając nieprzerwanie. Po wymieszaniu zawiesiny sący się pod próżnią, przemywa a następnie suszy w temperaturze 70°C aż do uzyskania zawartości wody w granicach 0,5—4,0%. W celu uformowania wyprasek miesza się w młynku udarowym 1/3 węgla teflonowanego i 2/3 węgla wyjściowego z dodatkowym katalizatorem, po czym uzyskaną w ten sposób mieszaninę przenosi się do formy w ilości około 60 mg mieszanki na 1 cm² powierzchni jej dna. Następnie mieszaninę sprasowuje się na ciepło w temperaturze 45°C pod ciśnieniem 300 kG/cm².

Otrzymaną wypraskę przewalcowuje się w tem-

peraturze pokojowej, jednorazowo lub kilkakrotnie, dobierając odstęp między wałkami zależnie od żądanej grubości walcówki węglowej. Z tak otrzymanej walcówki węglowej wycina się kształtki o żądanej wielkości elektrod i sprasowuje je w formie pod ciśnieniem 300 kG/cm^2 z odprowadzeniem prądowym z jednej strony i warstwą zaporową z drugiej strony.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dyfuzyjnych elektrod węglowych, tlenowych lub powietrznych, polegający na hydrofobizowaniu węgla i mieszaniu go z innymi składnikami, a następnie suszeniu i prasowaniu otrzymanej mieszaniny, **znamienny tym**, że część, stanowiącą 20—50%, korzystnie 30% rozdrobnionego węgla aktywnego, przeznaczonego na elektrody, hydrofobizuje się za pomocą wodnej zawiesiny środka hydrofobizującego, zawierającej 3—15%, korzystnie 10%, suchej masy środka hydrofo-

bizującego w stosunku do całej masy węgla, po czym pozostałą część węgla aktywnego oraz inne dodatki miesza się na mokro ze zhydrofobizowaną częścią węgla, a uzyskane z mieszaniny sprasowane płytki lub taśmę poddaje się procesowi walcowania.

2. Sposób wytwarzania dyfuzyjnych elektrod węglowych, tlenowych lub powietrznych, polegający na hydrofobizowaniu węgla i zmieszaniu go z innymi składnikami, a następnie suszeniu i prasowaniu otrzymanej mieszaniny, **znamienny tym**, że część, stanowiącą 20—50%, korzystnie 30%, rozdrobnionego węgla aktywnego, przeznaczonego na elektrody hydrofobizuje się za pomocą wodnej zawiesiny środka hydrofobizującego, zawierającej 3—15%, korzystnie 10% suchej masy środka hydrofobizującego w stosunku do całej masy węgla, po czym pozostałą część węgla aktywnego oraz inne dodatki miesza się na sucho z wysuszoną częścią węgla zhydrofobizowanego, a uzyskane z mieszaniny sprasowane płytki lub taśmy poddaje się procesowi walcowania.