



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208943

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 04 08 78

(21) (PV 5129-78)

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 01 11 82

(51) Int. Cl.³

H 01 M 4/34

(75)

Autor vynálezu

FIEDLER VLASTIMIL, PÍSKOVÁ LHOTA, KALÁB FRANTIŠEK,
KOUDELKA VOJTĚCH ing. CSc.,
MALÍK JIŘÍ RNDr., MLADÁ BOLESLAV, KADLEC JAN ing. a
MARKES RUDOLF ing. CSc., LIBEREC

(54) **Plastem pojené elektrody elektrochemických zdrojů proudu a způsob jejich výroby**

Vynález se týká plastem pojených elektrod elektrochemických zdrojů proudu a způsobu jejich výroby.

Jedním ze základních požadavků, kladených na elektrochemické zdroje proudu je požadavek maximální životnosti. Zvláště důležitý je u sekundárních elektrochemických zdrojů proudu, například u z nich dnes nejpoužívanějšího olověného akumulátoru. Je známa řada postupů jak zvýšit životnost elektrody elektrochemického zdroje vytvořením nosného skeletu z plastické hmoty propustujícího její aktivní hmotou, tj. vyrobením tak zvané plastem pojené elektrody. Použitý plast musí být odolný proti fyzikálně chemickým vlivům pracovního prostředí zdroje proudu.

Vnesení plastu do elektrody představuje zvětšení jejího objemu, zhorší se elektrický odpor aktivní hmoty i odpor elektrolytu v jejích pórech. Pro minimalizaci těchto nepříznivých vlivů je nutný co nejmenší objem vyztužujícího skeletu. Maximální pevnost, nejmenší snížení elektrického odporu aktivní hmoty, nejmenší snížení porosity aktivní hmoty (a tím i elektrického odporu elektrolytu) se dosáhne vyrobením nosného skeletu z plastické hmoty vláknité struktury, přičemž vlákna mohou nebo nemusí být navzájem spojena slinutím, slepením nebo jiným vhodným způsobem. Používaná vlákna mají obvykle kruhový nebo oválný průřez,

tím, dosahují minimální styčnou plochu s aktivní hmotou, což je z hlediska mechanické pevnosti celku nevýhodné.

Je známa řada postupů výroby skeletu plastem pojené elektrody sintrováním práškových plastů, například patent NSR č. 946 298 nebo DAS č. 1 204 720. Jsou známy též vlákny vyztužené kladné elektrody olověných akumulátorů, jejichž povrch je tepelně a tlakově zpracován, takže je zpevněn v důsledku deformace, případně slinutím vláken např. DOS č. 2 046 014. Je znám též postup, kdy jsou částice plastu a aktivní hmoty spojeny sloučeninami ligninsulfonové kyseliny.

Je dále známo, že fibrilací orientovaných fólií vláknitých polymerů, kopolymerů a směsí polymerů je možno získat vláknité útvary s obdélníkovým tvarem průřezu se srovnatelnou pevností s vlákny kruhového průřezu.

Lze je řezat na vložky, při tom jejich délka je s výhodnou řádově shodná s tloušťkou elektrody zpevněné z nich vyrobeným skeletem. Lze použít i vložky vzniklé fibrilací orientovaných dvouvrstevných nebo vícevrstevných fólií, jednotlivé vrstvy jsou tvořeny polymery různých vlastností. Vložky dvou – nebo vícevrstevných fólií vykazují při působení teploty efekt zkadeření, při vyšší teplotě pak separátní tání jednoho z polymerů. Použitím vlo-

ček z polymerových fólií se díky jejich plochému průřezu zvětší styčné plochy vyztužovacího skeletu s aktivní hmotou i pevnost vzájemného propojení, získají se elektrody výhodnějších mechanických (pevnostních) vlastností při optimalizaci elektrických a elektrochemických parametrů. V případě použití i vícevrstvých orientovaných fibrilovaných fólií je možno nadto využít efektu zkrácení vložek jejich kadeřením a tím docílit větší efektivní adheze.

Přídavek vláken do aktivní hmoty v malém množství (obvykle v hmotnostní koncentraci pod nebo kolem 0,1 %) se používá běžně pro zpevnění aktivní hmoty při zpracování, pro zamezení vypadávání aktivní hmoty v suchém neformovaném stavu.

Elektroda této konstrukce nevykazuje zlepšené životnostní parametry a není tedy elektrodou plastem pojenou. Příkladem pro tuto elektrodu s použitím výše zmíněných vložek fibrilovaných fólií je čs. autorské osvědčení č. 183 497.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje plastem pojená elektroda podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že armatura je tvořena rozptýlenými vložkami fibrilovaných orientovaných jedno nebo vícevrstvých polymerů, kopolymerů nebo směsi polymerů plastických hmot, odolných v prostředí a pracovních podmínkách elektrochemického zdroje proudu, např. polyetylen, polypropylen, v množství od 0,1 do 20 % hmotnosti aktivní hmoty elektrody.

Výhodou vynálezu je oproti ostatním způsobům výroby plastem pojených elektrod především nižší obsah plastu v aktivní hmotě, jednoduchá výroba vložek fibrilovaných fólií a zvláště jednoduchá technologie výroby plastem pojených elektrod, která umožňuje využít běžné postupy výroby klasických elektrod.

Kromě zvýšení mechanické pevnosti a elektrochemických parametrů je použití vložek z fibrilovaných fólií výhodné i ekonomicky.

Výrobní zařízení na fibrilovaná vlákna z orientovaných fólií je investičně méně náročné než pro vlákna o kruhovém průřezu, zejména u vláken ze dvou a více polymerů. Technologie výroby fibrilovaných vláken umožňuje na výrobní lince operativně využít širší obor složení výchozích termoplastických granulátů, volit vstupní tloušťku fólie z extruderu, výstupní tloušťku fibrilovaných fólií podle volitelného stupně vydloužení v rozsahu od poměru 1 : 4 do 1 : 10, teoreticky i výše. Nastavením parametrů fibrilace může být řízena šířka vláken z fólií v širokém rozmezí.

Návazná výroba vložek může být prováděna řízeně z paralelně uložených pásků na přibližně stejně dlouhé vložky nebo neřízeně na vložky různých délek (tak zvaný vložkový stapl). Uvedená operativnost změny geometrických rozměrů vložek a jejich složení umožňuje nastolení vhodného souladu mezi charakterem aktivní hmoty a armovacím skeletem, to znamená regulovat poremní strukturu plastem pojené elektrody (porositu, roz-

dělení průměrů pórů, délku pórů, jejich vzájemné propojení atd).

Vlastní výrobní proces elektrody spočívá podle vynálezu ve vytvoření směsi z aktivní hmoty a vložek fibrilovaných fólií homogenizací na suché nebo mokré cestě a ve vytvoření tělesa elektrody nanesením této směsi na proudový kolektor (mřížku) například pastováním (vtíráním pasty) nebo válcováním, lisováním apod. Takto vyrobená elektroda je pro některá použití již dostatečně pevná, pro náročnější aplikace je vhodné jednotlivá vlákna vyztuženého skeletu propojit buď mezi sebou nebo i s aktivní hmotou. Toho lze dosáhnout například natavením vložek fibrilovaných fólií ohřevem na vhodnou teplotu nebo propojením přidaným pojivem například termoplastem se slinovací teplotou nižší nebo blízkou vložkám do výchozí směsi a slinutím pojiva při vhodné teplotě nebo tepelným smrštěním vložek z dvouvrstvých (nebo vícevrstvých) orientovaných fólií. Jinou možností je přídavek rozpuštěného pojiva do výchozí směsi a následné odstranění rozpustidla (např. odpařením) nebo s výhodou přidáním látky (rozpuštěného rozpustidla), která naleptá vložky fibrilovaných pásků a v některé z následujících operací se odstraní. Tepelné zpracování elektrody je možné provést různými způsoby, např. povrchovým ohřevem plamenem, elektroindukcí, převodem tepla z vyhřátých desek nebo válců apod. Působení tepla je vhodné kombinovat s působením tlaku, je možné použít buď vnějších sil (lisování, válcování), nebo vytvořit tlak uvnitř elektrody v plynové nebo kapalné fázi buď odpařením některých látek, nebo jejich tepelnou roztažností nebo jejich tepelným rozkladem.

Vytvoření tlaku v nitru elektrody je zvláště výhodné, používáme-li přídavku látek pro řízení struktury pórů aktivní hmoty, tak zvaných zporezňovačů. Jejich funkce spočívá v tom, že v průběhu přípravy elektrody zaujímají prostor budoucích pórů, které se vytvoří následně odstraněním zporezňovačů. Jako zporezňovač může působit též zbytková vlhkost.

Příklady:

1. Do kladné aktivní hmoty oloveného akumulátoru připravené ze 100 kg suchých oxidů olova běžně známými způsoby se v závěrečné fázi technologické přípravy aktivní hmoty přidá 2 kg vložek fibrilovaných fólií ze směsi polymerů o hmotnostní koncentraci polypropylen 80 % a polyetylen 20 %, délka vláken 1 až 10 mm, šířka vláken 40 μm , tloušťka vláken 15 μm , a homogenizuje se 5 minut. Aktivní hmota se nanese na kolektor pastováním, lisováním, nebo jiným známým způsobem.

2. Elektroda vyrobená podle příkladu 1 se v další operaci podrobí termickému propojení vložek zahřátím na teplotu 140 $^{\circ}\text{C}$.

3. Vyrobí se aktivní hmota shodně s příkladem 1 s tím rozdílem, že přidané vložky jsou vyrobeny z orientované dvouvrstvé fólie, jedna vrstva je

složena z polypropylenu, druhá z nízkotlakého polyetylenu, obě vrstvy jsou hmotnostně v poměru 1 : 1.

4. Vyrobí se aktivní hmota podle příkladu 3, nanese na elektrodu pastováním a podrobí tepelnému zpracování při teplotě 110 až 130 °C, při které dojde ke zkadeření vloček.

5. Vyrobí se aktivní hmota shodně podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se do aktivní hmoty přidá v hmotnostní koncentraci 3 % turbinový olej, což je destilát z parafinických surovin se středotlakou hydrogenací a odparafinováním s následným čištěním a úpravou. Turbinový olej naleptá povrch vloček, které se tak propojí. Leptací olej se automaticky odstraní při formaci a následném sušení.

6. Vyrobí se aktivní hmota podle příkladu

1 s tím rozdílem, že se k propojení vloček použije amorfni polypropylen ve formě pasty nebo roztoku v cyklohexanolu v množství 5 % hmotnosti vloček. Rozpuštědlo se odstraní při sušení po pastování.

Životnost elektrod podle vynálezu byla proměřena testem normalizačního doporučení RVHP RC 846-73. (36 cyklů nabíjení 0,1 C₂₀ 5 hodin, to je proudem v hodnotě desetiny jmenovité kapacity baterie vyjádřeno v ampérech a vybíjení 1 hodinu proudem 0,1 C₂₀, 96 hodin klid a kontrolní vybíjení proudem 3 C₂₀ do 1,33 V/čl. – vše při 40 ± 3 °C).

Baterie s kladnými elektrodami podle vynálezu vykazaly životnost o 20 % vyšší v provedení s jednoduchou separací a o více než 30 % vyšší v provedení s dvojitou mezielektrodivou separací.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Platem pojené elektrody elektrochemických zdrojů proudu sestávající z aktivní hmoty a proudového kolektoru, vyztužené vláknennou armaturou, vyznačené tím, že armatura je tvořena rozptýlenými vločkami fibrilovaných orientovaných jedno nebo vícevrstvých polymerů, kopolymerů nebo směsi polymerů plastických hmot, odolných v prostředí a pracovních podmínkách elektrochemického zdroje proudu, například polyetylenu, polypropylenu, v množství od 0,1 do 20 % hmotnosti aktivní hmoty elektrody.

2. Způsob výroby platem pojených elektrod elektrochemických zdrojů proudu podle bodu 1 vyznačený tím, že se homogenizací suchou cestou, nebo mokrou cestou, kdy obsah kapaliny se pohybuje v rozmezí 0 až 50 % hmotnosti suché směsi, vytvoří směs aktivní hmoty s vločkami fibrilovaných fólií a tato směs se nanese na proudový kolektor pastováním, válcováním nebo lisováním.

3. Způsob výroby platem pojených elektrod podle bodu 2, vyznačený tím, že se jednotlivé vločky při nanášení aktivní hmoty nebo následně propojí vzájemně nebo i s aktivní hmotou například slinutím nebo natavením.

4. Způsob výroby platem pojených elektrod podle bodu 2 vyznačený tím, že se při nanášení směsi aktivní hmoty a fibrilovaných vloček na

kolektor nebo v následné operaci působí na elektrodu teplotou vyšší než je teplota nutná pro srážení vláken z fólií a nižší než je teplota jejich tání, případně se současně působí tlakem v rozmezí od 0,2 do 1 MPa.

5. Způsob výroby platem pojených elektrod podle bodu 2 případně 4, vyznačený tím, že se při homogenizaci přidá termoplastické pojivo slinující při teplotě nižší než je teplota tání vloček, například amorfni polypropylen pro vločky vyrobené z polypropylenu, v množství od 5 do 20 % hmotnosti vloček a v průběhu nanášení na kolektor nebo v následné operaci se pojivo sline s vločkami při teplotě slinování tohoto pojiva.

6. Způsob výroby platem pojených elektrod podle bodu 2 případně 4, vyznačený tím, že se při homogenizaci přidá do směsi rozpustidlo, které naleptává povrchové vločky, například turbinový olej, v množství od 1 do 10 % hmotnosti aktivní hmoty a po nanesení směsi na kolektor se rozpustidlo odstraní odpařením.

7. Způsob výroby platem pojených elektrod podle bodu 3, případně 4 až 6, vyznačený tím, že při slinování nebo jiném propojování vloček s aktivní hmotou nebo mezi sebou se potřebný tlak vyvozuje lisováním elektrody, nebo se působí na elektrodu tlakem kapaliny nebo plynu, které jsou obsaženy i v pórech aktivní hmoty.