



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248152

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 11 11 83
(21) PV 8380-83

(51) Int. Cl.⁴

H 01 M 4/52

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 16 11 87

(75)

Autor vynálezu

WILCZEK BRONISLAV ing., BOHUMÍN, CENEK MIROSLAV RNDr., BRNO

(54) Negativní železná akumulátorová hmota a způsob její výroby

Negativní železná akumulátorová hmota je určena zejména k výrobě nikl-železných akumulátorů. Obsahuje železo zpravidla ve formě jeho oxidů, uhlík ve vodivé formě, například ve formě sazí popřípadě upraveného grafitu, hydroxid alkalického kovu a aktivátor, kterým je lithium zpravidla ve formě hydroxidu lithného monohydrátu a sulfidické síry, například ve formě sulfidu sodného v celkovém množství 0,4 až 0,7 % hmotnosti a ve vzájemném hmotnostním poměru 1:1 až 1,5.

Vynález se týká negativní železné akumulátorové hmoty, určené zejména k výrobě nikl-železných akumulátorů, obsahující železo zpravidla ve formě jeho oxidů, uhlík ve vodivé formě, například ve formě sazí nebo popřípadě upraveného grafitu, hydroxid alkalického kovu a aktivátor, a způsobu výroby této hmoty.

K výrobě železné elektrodové hmoty nikl-železných akumulátorů se používají převážně přírodní železné rudy, jež se před vlastním použitím v elektrodovém systému železné elektrody upravují různými technologickými operacemi. Tyto operace zahrnují především odstranění příměsí flotačním nebo gravitačním způsobem a následnou redukci za zvýšené teploty pomocí vodíku, popřípadě metanem, práškovým železem nebo sazemi na konečné složení železné elektrodové hmoty, jež představuje směs práškového železa a oxidu železnatoželezitého s přísadou sulfidu železnatého.

Ke zlepšení elektrochemických vlastností se k železným elektrodovým hmotám přidávají různé příměsi. Z nich nejúčinnější se jeví použití sulfidových iontů ve formě sulfidu sodného, a to buď v elektrolytu, nebo aktivací železné elektrodové hmoty roztokem sulfidu sodného. Vedle toho lze použít i síru v elementární formě nebo ve formě sulfidu železnatého, jež se jako přísada do vlastní železné hmoty používá nejčastěji. Přítomnost sulfidových iontů příznivě ovlivňuje mechanismus funkce železné elektrody jak z hlediska kapacity, tak i nabíjecího procesu a samovybíjení železné elektrody.

Příznivý vliv na funkci železné elektrody mají též nikl, měď a rtuť.

Soli lithia, používané jako přísady v elektrolytu jak nikl-železných, tak i nikl-kadmiových článků, jak je uvedeno v celé řadě prací, ovlivňují především kapacitu niklové elektrody a tím i životnost článků.

O vlivu solí lithia na funkci železné elektrody nikl-železných akumulátorů existují v literatuře pouze skromné odkazy, které navíc vysvětlují vliv této přísady na funkci nikl-železného článku různě. Jedna z těchto prací (Falk S.M., Salkind A.J., Alkaline Storage Batteries, John Wiley and Sons, I. díl, s. 616, 1969) uvádí negativní vliv železa na funkci niklové elektrody, jež je eliminován právě přítomností lithia v elektrolytu nikl-železných článků. Tento eliminační účinek vysvětluje vznikem slitin lithia s železem. Uváděný mechanismus však nebyl potvrzen.

V jiné práci (Hills S., J. Electrochem. Soc. 112, 1048, 1965) je popisován pozitivní vliv lithia na funkci niklové i železné elektrody, zatímco v další (Crenell. J.T. and Lea F.M., Alkaline Accumulators, Longmaus, Green and Co., London, s. 103, 1928) je pouze uvedeno, že vliv lithia na funkci železné elektrody nelze vyloučit.

Skutečností je, že lithium se v železných elektrodových hmotách dosud nepoužívá. Pokud je hydroxid lithný přidáván do elektrolytu nikl-železných článků, děje se tak výlučně za účelem prodloužení životnosti niklových elektrod, jež limitují celkovou životnost nikl-železných i nikl-kadmiových článků.

Publikované práce z daného oboru dokumentují, že chemická aktivace železné elektrodové hmoty zůstává nadále otevřeným problémem a současně jednou z významných cest dalšího zlepšování funkčních vlastností železné elektrody v akumulátoru jako elektrochemickém systému. Potvrzují to i výsledky autorem provedených experimentálních prací, zaměřených na studium účinku známých aktivačních přísad na funkci železné elektrody, a to při jejich použití jednotlivě i v různých kombinacích, jejichž cílem bylo především dosažení dokonalejšího využití teoretické kapacity železa.

Uvedené nedostatky odstraňuje negativní železná akumulátorová hmota, určená zejména k výrobě nikl-železných akumulátorů, obsahující železo ve formě jeho oxidů, uhlík ve vodivé formě, například ve formě sazí nebo popřípadě upraveného grafitu, hydroxid alkalického kovu a akti-

vátor podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že takto určená negativní železná akumulátorová hmota obsahuje jako aktivátor lithium a sulfidickou síru v celkovém množství 0,4 až 0,7 % hmotnosti a ve vzájemném hmotnostním poměru 1:1 až 1,5:1.

Nejvhodnější formou, v níž je možno aplikovat lithium, je hydroxid lithný jako monohydrát - $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ze sulfidů nejlépe vyhovují ve vodě rozpustné sulfidy alkalických kovů, jmenovitě sulfid sodný a sulfid draselný. Negativní železná akumulátorová hmota podle vynálezu v tomto složení obsahuje s výhodou 1,2 až 2 % hmotnosti hydroxidu lithného $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 0,5 až 0,7 % hmotnosti sulfidu sodného Na_2S .

Podstata způsobu výroby negativní železné akumulátorové hmoty podle vynálezu spočívá v tom, že obě komponenty aktivátoru se přidávají společně v prostředí roztoku hydroxidu sodného o teplotě v rozmezí 50 až 90 °C a za míchání k základní železné složce.

Negativní železná akumulátorová hmota připravená způsobem podle vynálezu je s výhodou použitelná ve stávajících typech nikl-kadmiových akumulátorů, v nichž nahrazuje kadmium v plném rozsahu. Fyzikálně-chemické vlastnosti této hmoty dovolují její zpracování u výrobce akumulátorů na stávajících typech zařízení.

Synergický účinek obou komponent aktivátoru, tj. lithia a sulfidické síry, velmi dobře dokládají výsledky měření praktického využití teoretické kapacity železa v 1. až 5. cyklu vybíjení-nabíjení u celkem 8 typů železné hmoty, provedených usanční páskovou zkouškou pro systém sypané nikl-kadmiové elektrody a uspořádaných v tabulce 1.

Tabulka 1
Využití teoretické kapacity železa v %
(C_T značí teoretickou kapacitu 1 g Fe = 0,96 Ah)

Vzorek	g Fe v 1 g hm.	$C_T \cdot g^{-1} \text{hm.}$ Ah	% využití C_T při cyklu					Aktivátor
			1.	2.	3.	4.	5.	
20483	0,610	0,5856	9,37	24,90	20,75	19,85	18,35	-
20483/1	0,610	0,5856	46,92	32,15	29,16	28,33	27,51	Li
20483/2	0,610	0,5856	22,47	27,56	29,78	28,35	28,31	Na_2S
20483/A2	0,601	0,5770	30,40	37,53	37,47	35,36	35,30	Li + Na_2S
10183	0,600	0,5760	28,40	26,31	36,60	36,60	36,60	dtto
80583	0,565	0,5424	38,66	32,49	30,11	30,08	30,05	Li + K_2S
80583/A2	0,556	0,5338	34,08	33,97	33,85	33,86	33,82	dtto
90583	0,622	0,5971	39,01	38,03	37,95	37,92	37,94	Li + Na_2S

Chemická složení negativních železných hmot, které byly podrobeny shora uvedenému měření, jsou uvedena v tabulce 2.

Tabulka 2
Chemické složení vzorků v % hmotnosti

Vzorek	Fe	C	H_2O	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Na_2S	K_2S	Li+S	Li:S
20483	61,00	5,02	3,15	-	-	-	-	-
20483/1	59,30	4,98	3,00	1,57	-	-	-	-
20483/2	60,07	5,01	3,10	-	0,60	-	-	-
20483/A2	60,09	5,18	2,71	1,75	0,66	-	0,56	1,07
10183	60,01	4,80	5,41	1,87	0,62	-	0,56	1,24
80583	56,46	4,72	10,01	1,93	-	0,90	0,58	1,23
80583/A2	55,64	3,72	9,78	1,51	-	0,82	0,49	1,04
90583	62,17	3,10	6,06	1,81	0,60	-	0,55	1,20

Poznámka: U vzorku 90583 bylo jako základní železné složky použito oxidu železnato-železitého Fe_3O_4 , ve všech ostatních případech oxidů železa Fe_xO_y o různém poměru $\text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3}$, získaných po redukci nitrobenzenu železem podle autorského osvědčení č. 218 931.

Příklady provedení

P ř í k l a d 1

Do homogenizační míchačky se předloží 5 000 g Fe_xO_y , získaného po redukci nitrobenzenu železem, za míchání se provede aktivace roztokem hydroxidu sodného o specifické hmotnosti $1\,200\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ v množství 450 ml s přídavkem 100 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 40 g Na_2S . Aktivační roztok se před aktivací zahřeje na 85°C a pak se přidává po kapkách na míchaný obsah míchačky. Po 40 minutách homogenizace od skončení aktivace se jako vodivá složka přidají saze v množství 260 g a směs se znovu zhomogenizuje.

Získá se hmota o složení a parametrech, odpovídajících vzorku 20483/A2 a sypné hmotnosti $940\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

P ř í k l a d 2

Postupuje se analogicky jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že se jako aktivátoru použije 100 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 55 g K_2S , aktivační roztok se před přidáváním k železné komponentě zahřeje na 60°C a po skončení homogenizace se jako vodivá složka přidá 220 g grafitu.

Získá se hmota o složení a parametrech odpovídajících vzorku 80583/A2 a sypné hmotnosti $960\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Negativní železná akumulátorová hmota, určená zejména k výrobě nikl-železných akumulátorů, obsahující železo zpravidla ve formě jeho oxidů, uhlík ve vodivé formě, například ve formě sazí, nebo upraveného grafitu, hydroxid alkalického kovu a aktivátor, vyznačená tím, že jako aktivátor obsahuje lithium a sulfidickou síru v celkovém množství 0,4 až 0,7 % hmotnosti a ve vzájemném hmotnostním poměru 1:1 až 1,5:1.
2. Negativní železná akumulátorová hmota podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje 1,2 až 2,0 % hmotnosti hydroxidu lithného $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 0,5 až 0,7 % hmotnosti sulfidu sodného Na_2S .
3. Způsob výroby negativní železné akumulátorové hmoty, vyznačený tím, že obě komponenty aktivátoru se přidávají společně v prostředí roztoku hydroxidu sodného o teplotě v rozmezí 50 až 90°C a za míchání k základní železné složce.