



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.09.76 (P.192750)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.78

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1981

Int. Cl.²

H01M 4/62
B29D 27/08

Twórca wynalazku: Jerzy Kunicki

Uprawniony z patentu: Centralne Laboratorium Akumulatorów i Og-
niw, Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania elastycznych elektrod kadmowych do akumulatorów szczelnie zamkniętych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastycznych elektrod kadmowych do akumulatorów szczelnie zamkniętych, zwłaszcza do akumulatorów rurkowych.

Znane są sposoby wytwarzania elastycznych elektrod ujemnych przez nasycanie solami kadmu porowatej, elastycznej taśmy ze spieku niklowego, wytrącanie wodorotlenku kadmu w porach nośnika za pomocą ługu, a następnie płukanie w wodzie destylowanej i suszenie. Proces nasycania, wytrącania, płukania i suszenia powtarza się kilkakrotnie.

Według innych znanych sposobów masę czynną wraz z dodatkami wprasowuje się lub nawalcowuje na siatkę lub blachę niklową stanowiącą nośnik elektrody. W znanym z polskiego opisu patentowego nr 47 863 sposobie wytwarzania elektrod, masę czynną wprasowuje się lub napastowuje w pory nośnika z tworzywa sztucznego otrzymanego z polimeryzacji związków winylowych.

Znany jest również z opisu patentowego RFN nr 1 187 698 sposób wytwarzania elektrod polegający na zmieszaniu elektrochemicznie czynnego materiału elektrody z dwoma rodzajami żywicy termoplastycznych, z których jedna jest rozpuszczalna w rozpuszczalniku a druga nie. Po uformowaniu tych elektrod umieszcza się je w rozpuszczalniku usuwając w ten sposób z elektrod rozpuszczalną żywicę, dzięki czemu otrzymuje się porowatą strukturę elektrody. Zagadnienie wy-

2

tworzania elastycznych elektrod o dużej porowatości, a w związku z tym o pojemności elektrochemicznej nie zostało dotychczas rozwiązane w sposób zadowalający. Wprawdzie przez spiekanie i nasycanie porowatych płyt z proszku niklu otrzymuje się elastyczne porowate elektrody, lecz proces ten jest bardzo pracochłonny i kosztowny ze względu na szereg operacji jednostkowych takich jak przygotowanie pasty do wykonania spiekanego nośnika, spiekanie nośnika, kilkakrotne nasycanie nośnika solami kadmu i wytrącanie wodorotlenku kadmu oraz kilkakrotne płukanie i suszenie elektrod.

Natomiast w przypadku elektrod otrzymywanych metodą prasowania mas czynnych z porofoarami i innymi dodatkami nie udało się dotychczas dobrać rodzaju i ilości składników, żeby otrzymać elastyczne cienkie elektrody o dużej porowatości. Przy otrzymywaniu elektrod o dużej porowatości dzięki dużej średnicy porów uzyskuje się mniejszą wytrzymałość mechaniczną. Powoduje to powstawanie dużej ilości braków w toku produkcji, a również odporność mechaniczna ogniwa zmontowanego z takich elektrod jest często niezadowalająca w warunkach wstrząsów i uderów. Zwiększenie wytrzymałości mechanicznej elektrody otrzymywanej metodą prasowania odbywa się przeważnie kosztem zmniejszenia porowatości i pojemności elektrochemicznej. Zastosowanie wymywalnego środka porotwórczego w postaci roz-

puszczalnych polimerów jest uciążliwe w produkcji i nie zapewnia równomiernego rozkładu porów ani elastyczności elektrody.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania elektrody ujemnej o dużej porowatości i pojemności elektrochemicznej w oparciu o technologię prasowania odpowiednio dobranych materiałów elektrochemicznie czynnych, środków wiążących i porotwórczych. Własności elektrochemiczne i mechaniczne elektrod prasowanych uzależnione są przede wszystkim od wielkości i równomierności rozkładu porów w elektrodzie, przy czym wielkość porów powinna oscylować w granicach od 0,5–3 μm . Za pomocą ogólnie znanych poroforów i środków wiążących nie otrzymuje się równomiernego rozkładu porów i pożądanej porowatości oraz elastyczności elektrody. Podczas prowadzonych badań nieoczekiwanie stwierdzono, że dobre wyniki daje zastosowanie mrówczanu amonu jako poroforu w połączeniu z polietylenem w postaci proszku o wielkości ziarna około 0,1 mm jako środkiem wiążącym użytym w obecności alkoholu poliwinylowego.

Według wynalazku do tlenku kadmu jako materiału elektrochemicznie czynnego dodaje się 13% wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego o stężeniu 3%, 4% proszku polietylenu o uziarnieniu 0,1 mm i 5–15% mrówczanu amonu. Po sprasowaniu, elektrodę ogrzewa się przez 15 minut w temperaturze 140°C podnosząc temperaturę do tej wysokości z prędkością 7°C na minutę zapewniając w ten sposób równomierny rozkład porów. Następnie elektrodę formuje się przez 5 godzin prądem stałym o gęstości 10 mA/cm², płucze, walcuje na mokro i suszy. Zastosowany według wynalazku porofor jest hygroskopijny i zwilża cząsteczki tlenku kadmu, dzięki czemu po jego rozłożeniu powstaje subtelna i równomierna struktura porów. Natomiast ziarna użytego według wynalazku polietylenu są hydrofobowe i dzięki temu nie są izolowane i może nastąpić proces zlepiania i spiekania cząstek mieszaniny. Otrzymana według wynalazku mieszanina materiału elektrochemicznie czynnego, środka wiążącego i poroforu charakteryzuje się dobrą sypkością umożliwiającą równomierne rozprowadzenie proszku w formie.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się elastyczne, prasowane elektrody o dużej i równomiernej porowatości zapewniającej dobre charakterystyki elektryczne przy wyładowaniu dużymi prądami. Następną zaletą tych elektrod jest niewielkie gazowanie w czasie ładowania, co umożliwia zastosowanie ich do szczelnie zamkniętych akumulatorów niklowo-kadmowych.

Przykład. Do 4,5 g tlenku kadmu dodaje się stale mieszając w temperaturze pokojowej 0,8 cm³ 3% wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego oraz 0,25 g proszku polietylenu o uziarnieniu 0,1 mm. Po dokładnym wymieszaniu składników przez jedną godzinę dodaje się 0,420 g mrówczanu amonu. Całość miesza się przez dalsze 15 minut. Otrzymaną mieszaninę wysypuje się do formy i rozprowadza równomiernie, a następnie kładzie na wierzch siatkę niklową o gęstości oczek 200/cm². Mieszaninę prasuje się w formie pod ciśnieniem 3,6 at. do grubości 0,6 mm. Otrzymaną wypraskę wygrzewa się w suszarce w temperaturze 140°C przez 15 minut podnosząc temperaturę do tej wysokości z prędkością 7°C na minutę. Następnie wygrzaną elektrodę formuje się przez 5 godzin w wodnym roztworze ługu potasowego o gęstości 1,21 g/cm³ prądem stałym o gęstości 10 mA/cm². Uformowaną elektrodę płucze się w wodzie destylowanej i poddaje procesowi walcowania przy szczelinie między walcami 0,5 mm, a następnie suszy w temperaturze 40°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania elastycznych elektrod kadmowych do akumulatorów szczelnie zamkniętych zwłaszcza do akumulatorów rurkowych, polegający na sprasowaniu z siatką niklową masy czynnej zmieszanej ze sproszkowanym polietylenem, alkoholem poliwinylowym i poroforem, **znamienny tym**, że jako porofor stosuje się mrówczan amonu w ilości 5–15% korzystnie 7% przy wielkości ziaren polietylenu około 0,1 mm, po czym po sprasowaniu mieszaniny otrzymaną elektrodę wygrzewa się przez 15 minut w temperaturze 140°C podnosząc temperaturę do tej wysokości z prędkością 7°C na minutę.