



Opublikowano dnia 20 maja 1955 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

401m 35/18

Nr 37404

Kl. 21 b, 25/01

Société des Accumulateurs Fixes et de Traction

Romainville, Francja

Płyta ujemna do akumulatora alkalicznego **i sposób jej wytwarzania**

Udzielono patentu z mocą od dnia 17 stycznia 1951 r.

Pierwszeństwo: 14 grudnia 1950 r. (Francja)

Znane jest, że płyty ujemne akumulatorów alkalicznych posiadają jako substancję czynną żelazo lub kadm, bądź ich mieszaninę. Wymieniając te pierwiastki opuszczono umyślnie użycie cynku, który działa jako elektroda rozpuszczalna i wskutek tego nie ma nic wspólnego z tym, co opisano poniżej.

Przez długi czas produkcja płyt ujemnych obejmowała a nawet i obecnie jeszcze obejmuje dwa różne etapy: część chemiczną polegającą na przygotowaniu substancji czynnej we właściwej formie, na ogół w postaci sproszkowanej, oraz część mechaniczną, polegającą na umieszczeniu substancji czynnych wewnątrz płaskich naczyń, zwanych kieszonkami, o cienkich ścianach ze stali niklowej, posiadających małe otworki, oraz na osadzeniu pewnej liczby wypełnionych kieszonek w metalowej ramie, tworzącej płytę. Poza znacznymi kosztami tego dość długiego i uciążliwego

postępowania, poważna jego wada wynika z zamknięcia substancji czynnych za ścianą stalową, w której sumaryczna powierzchnia otworów nie osiąga na ogół nawet 10% całej powierzchni. Poza tym stan stłoczenia substancji czynnej, uzyskany przy montażu płyty, nie utrzymuje się, a na skutek tego powstaje szereg niedoskonałych styków elektrycznych między poszczególnymi ziarnami substancji czynnej, jak również między tymi ziarnami a metalową obudową płyty. Te wady, charakteryzujące opisany sposób wytwarzania płyt, przyczyniają się do utrudniania wymiany między wnętrzem kieszonek a powierzchnią płyty, wyrażającego się znacznym oporem wewnętrznym. Z punktu widzenia elektrycznego wady te ujawniają się w postaci zbyt wysokiego napięcia ładowania, a zwłaszcza zbyt niskiego napięcia wyładowania, które spada gwałtownie w przypadku szybszego wyładowania. Jeśli chodzi o zastoso-

wanie akumulatorów do trakcji, gdzie wyładowanie nie następuje zbyt gwałtownie, wynikiem wymienionych wad jest tylko mała wydajność energetyczna i niemożność osiągnięcia dość dużego przyspieszenia. Natomiast jeśli chodzi o uruchamianie silników spalinyowych, kiedy akumulator winien dawać prąd o bardzo dużym natężeniu, wówczas powstający przy tym spadek napięcia jest szczególnie szkodliwy.

Starano się uprościć budowę i poprawić ten stan rzeczy przez odstąpienie od stosowania naczyń z otworkami. Po wielu próbach jedynie dwa sposoby okazały się możliwe do zastosowania w praktyce.

Jeden z nich dotyczący wykonywania tzw. „płyt spiekanych”, polega w zasadzie na następujących głównych etapach: rozciągnięcie rusztu z drutu metalowego w ramie metalowej, pokrycie go cienką, jednostajnej grubości warstwą rozdrobnionego metalu obojętnego o małym pozornym ciężarze właściwym i wyżarzenie w atmosferze redukcyjnej do temperatury niezbędnej do spieczenia, czyli do powierzchniowego nadtopienia ziarn i ich wzajemnego powiązania się oraz przytopienia do części metalowych, to jest do rusztu i ramy. W ten sposób otrzymuje się płytę obojętną o porowatości, sięgającej 70 do 80%. Należy następnie jedynie wypełnić jej pory substancją czynną. Osiąga się to przez wielokrotne napuszczanie stężonym roztworem danego metalu i wytrącanie wodorotlenku działaniem zasad, przy użyciu prądu elektrycznego lub bez jego użycia oraz przemycie i wysuszenie.

Ten sposób jest stosowany w przemyśle do wytwarzania płyt dodatnich. W tym przypadku pyłem metalicznym o małym pozornym ciężarze właściwym jest pył niklowy, otrzymany przez rozkład karbonylku. Używa się go też do wytwarzania płyt ujemnych o podstawie kadmowej. W tym przypadku jako pył metalowy może być również stosowany pył niklowy jak wyżej, lub mieszanina pyłu niklowego z miedziowym.

Drugi sposób służy do wytwarzania płyt ujemnych o podstawie kadmowej. Sposób ten również pomija użycie naczyń o ściankach dziurkowanych i odznacza się znacznie większą prostotą i taniością niż wytwarzanie „płyt spiekanych”. Przygotowuje się starannie mieszaninę substancji czynnych sproszkowanych, np. o podstawie kadmu i żelaza, oraz proszek miedziowy. Składniki winny mieć postać fizyczną ściśle określoną, a mianowicie kryształy igiełkowe lub pierzaste. Miedź winna koniecznie posiadać tę postać, jednak pożądaną jest, aby ją również posiadała mieszanina żelaza i kadmu. Tego rodzaju proszek układa się

warstwą grubości paru milimetrów na ruszcie z cienkiego drutu metalowego rozciągniętego w ramie. Następnie stłacza się go silnie na zimno. Dzięki specjalnej postaci kryształy zaczepiają się pod ciśnieniem i otrzymuje się płytę o dostatecznej porowatości, silnie związaną i w pewnym stopniu elastyczną. Płyta tak otrzymana zachowuje w trakcie pracy jako ujemna płyta akumulatora alkalicznego spoiwość i pierwotny stan sprasowania. Doskonale styki elektryczne, powstałe przy stłoczeniu zachowują się nadal, dzięki czemu płyta przewyższa pod względem stałości napięcia przy gwałtownym wyładowaniu płyty z kieszonkami, jak również płyty spiekane, mimo swej prostoty i taniości wykonania.

Jak wspomniano wyżej, proponowano stosowanie żelaza, zamkniętego w płaskich kieszonkach. Jedyne sposoby przyrządzania go, praktycznie wykonalny, polegał na redukcji tlenku żelaza wodorem w niskiej temperaturze (500°C). Na początku stulecia, gdy powstały akumulatory alkaliczne, Edison zauważył, że gdy w podówdczas używanych kieszonkach używano sam proszek żelazny napięcie wyładowania spadało szybko nawet przy pobieraniu prądu o niezbyt dużym natężeniu. W roku 1903 stwierdził on, że należy proszek żelazny mieszać z innymi substancjami łatwo podlegającymi redukcji, bądź w postaci metalicznej, bądź w postaci redukujących się tlenków. Edison wyjaśnia, że tą drogą zwiększa się przewodność substancji czynnej. Prawie że w tym samym czasie wynalazcy szwedzcy doradzali użycie mieszaniny żelaza z kadmem (lub tlenkiem kadmu). W praktyce przemysłowej zastosowano oba sposoby. Jeden z nich, dominujący i stale używany przez firmę Edison w Ameryce, polega na mieszanii zredukowanego żelaza z 7% żółtego tlenku rtęci, drugi stosowany gdzieś tam w Europie, polega na zastąpieniu tlenku rtęci przez 20% wodorotlenku kadmu.

Niezależnie od tego jakie jest pochodzenie tych sposobów, substancja czynna, składająca się z żelaza, była zawsze zamknięta w dziurkowanych kieszonkach i posiadała wyraźne i stałe cechy, z których dwie podstawowe, ze sobą związane są: skłonność do nadmiernego zmniejszania napięcia przy szybkim wyładowaniu oraz niezdolność zachowania dostatecznego napięcia i pojemności przy pracy w niskich temperaturach, np. w zimie.

Z powodu tej ostatniej właściwości stało się klasycznym powiedzenie, że „żelazo staje się nieaktywnym” na skutek niskiej temperatury. To zdanie pozwalało przypuszczać, że ta wada żelaza jest jego cechą swoistą, wynikającą z praw przy-

rody, a nie jedynie wynikiem jego błędnego stosowania, którego nie potrafiono poprawić do dnia dzisiejszego.

W swym patencie, otrzymanym na zastosowanie żelaza, Edison podaje:

„Zwłaszcza korzystne jest dodawanie do żelaza dostatecznej ilości miedzi amoniakalnej i tlenku rtęci strąconego, aby otrzymać produkt końcowy, złożony z 64% żelaza, 30% miedzi i 6% rtęci”. Gdy mieszanina taka zostanie sporządzona, żelazo redukuje miedź i rtęć do stanu metalicznego, zaś miedź amalgamuje się z rtęcią. „W wyniku tego postępowania każda cząsteczka substancji czynnej jest pokryta porowatą powłoczką amalgamatu miedzi w stanie subtelnego rozdrobnienia”.

Cel, do którego zmierzano, tj. „lepszy styk elektryczny” nie został osiągnięty z trzech przyczyn: przede wszystkim wytwarzanie miedzi w stanie zbyt wielkiego rozdrobnienia w postaci nieregularnej jest bardzo niekorzystne dla styków elektrycznych. Następnie wytwarzanie amalgamatu daje ciało gorzej przewodzące niż czysta miedź. W końcu niezdolność tej mieszaniny do zachowania spoistości, którą jej nadano przy umieszczeniu w kieszonkach, z powodu zniszczenia własności wiążących żelaza przez obecność miedzi zbyt rozdrobnionej, którą to własność posiada żelazo po redukcji tlenku.

Przedmiot wynalazku ma na celu poprawę opisanego powyżej stanu rzeczy i dotyczy w zasadzie sposobu wytwarzania płyt ujemnych do akumulatorów alkalicznych, które nie wykazują opisanych wad.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się zwłaszcza tym, że posługuje się jako podstawową substancją miedzią rozdrobnioną, lecz posiadającą określoną budowę krystaliczną, a mianowicie miedzią w postaci mikrokryształów pierzastych, igielkowych i dendrytycznych. Miedź taką miesza się z żelazem sproszkowanym lub związkiem żelaza, ulegającym redukcji podczas ładowania akumulatora i tworzy się w ten sposób substancję czynną, którą stłacza się na zimno pod bardzo wysokim ciśnieniem na nośnikach lub dookoła nośników, które mogą lecz nie muszą wchodzić w skład gotowej płyty.

Stwierdzono, że można wytwarzać płyty ujemne według wynalazku, które nie posiadają żadnej z charakterystycznych wad żelaza, a między innymi nie wykazują niepożądanego zmniejszania się napięcia przy szybszym wyładowaniu lub przy niskich temperaturach.

Wynalazek wskazuje drogę do wytwarzania w wymieniony sposób płyty ujemnej, która skła-

da się z mieszaniny pyłu żelaza (lub związku żelaza redukującego się przy ładowaniu) z miedzią rozdrobnioną w postaci mikrokryształów igielkowych, dendrytycznych lub pierzastych, sprasowanej bardzo silnie na zimno.

Jeden z ważnych składników mieszaniny tworzącej płytę, drobny pył miedziany, który winien koniecznie posiadać postać kryształów igielkowych lub pierzastych, bądź obie te postacie łącznie, posiada zaletę, polegającą na tym, że kryształy te pod ciśnieniem dają nawet na zimno (bez spiekania) spoistą substancję stałą, gdyż zczepiają się wzajemnie na podobieństwo filcu. Znanе jest, że tego rodzaju postać fizyczna miedzi może być otrzymana przez elektrolizę soli miedzi przy dużej gęstości prądu. Również znane jest, że można ją otrzymać przez rugowanie miedzi z roztworów przy pomocy sproszkowanych metali bardziej elektroujemnych. Szczególnie glin nadaje się do tego celu. Sposoby otrzymywania miedzi o odpowiedniej postaci nie ograniczają się do powyższych dwóch, które podano tu jako przykłady.

Drugim składnikiem mieszaniny jest pył żelaza lub związek żelaza, ulegającego przemianie na żelazo metaliczne w warunkach redukcyjnych, które panują na ujemnej elektrodzie podczas ładowania akumulatora. Żelazo sproszkowane o różnej postaci fizycznej nadaje się w różnym stopniu do zastosowania. Postać, która wydaje się najodpowiedniejsza można otrzymać np. przez redukcję wodorem lub tlenkiem węgla sproszkowanego tlenku żelaza. Tak otrzymane ziarna o postaci bardzo nieregularnej i zniekształcone łączą się pod znacznym ciśnieniem. Żelazo sproszkowane o innej postaci mniej odpowiedniej, pochodzące np. z rozkładu karbonylku, z mielenia żelaza elektrolitycznego dendrytycznego lub spoistego, z mielenia wiórów itp. może być użyte w mieszaninie z pyłem miedzianym. Jako związki żelaza nadające się do zastosowania, należy wymienić magnetytowy tlenek żelaza Fe_3O_4 , bardzo drobno sproszkowany. Jeżeli postać fizyczna sprzyja związaniu go pod ciśnieniem jak to ma miejsce w przypadku żelaza zredukowanego, stosunek składników żelaza i miedzi może być zmieniany w szerokich granicach. Przeciwnie zaś, jeżeli postać żelaza nie jest korzystna, wówczas składnikiem dominującym w mieszaninie winien być pył miedzi, ponieważ zdolność wiązania się pod ciśnieniem ma wówczas mieszanina jedynie dzięki korzystnej postaci miedzi.

Mieszaninę wykonywa się na sucho w mieszalniku typu Werner-Pfleiderer, lub w innym urządzeniu nadającym się do tego celu. Zmieszanie

winno być dokładne, jednak należy je przeprowadzać z zachowaniem ostrożności, aby nie pokruszyć kryształów miedzi. W ten sposób, jeśli używa się żelazo zredukowane, skład mieszaniny może się zmieniać w szerokich granicach, umożliwiając doskonałe związanie. Praktycznie można zmieniać ten skład od 25 do 75% miedzi z tym, że wartości te bynajmniej nie stanowią wartości granicznych. Dobre wyniki otrzymano z mieszania około 50% miedzi i 50% żelaza zredukowanego. Przy mniej korzystnych postaciach żelaza lub związków żelaza należy użyć miedzi w większej ilości: np. między 40 i 80%, przy czym również te wartości nie są granicznymi.

W celu wykonania płyty według wynalazku bierze się ramę metalową odpowiedniego kształtu, do której jest przypawana siatka z cienkich drutów np. niklowych. Następnie zanurza się tę siatkę do warstwy mieszaniny proszków, przygotowanej w opisany powyżej sposób. Warstwa ta winna być możliwie jednorodna. Jej grubość możliwie równomierna, zależy od tego, jaką grubość płyty chce się otrzymać; i tak np. warstwa grubości czterech milimetrów po stłoczeniu jej pod ciśnieniem 3 t/cm^2 daje płytę grubości około 1,2 mm.

Następnie stłacza się ją silnie przy użyciu prasy. Ciśnienie winno wynosić co najmniej 1 t/cm^2 , jednak nie jest możliwe ścisłe wyznaczenie granic tego ciśnienia. W każdym razie, jeżeli zastosuje się zbyt niskie ciśnienie, zarówno osiągnięta spójność, jak i wytworzone styki elektryczne mogą okazać się niewystarczające. Ciśnienie zbyt wysokie może spowodować zbyt małą porowatość. Np. stosując ciśnienia od 1 do 3 t/cm^2 do stłaczania mieszaniny, zawierającej 50% miedzi i 50% żelaza, zredukowanego wodorem w 500°C , otrzymywano dobre wyniki. Tym nie mniej liczb tych nie należy traktować jako wartości graniczne, a jedynie jako wartości orientacyjne ilustrujące rząd wielkości.

Postępując w sposób wyżej opisany, otrzymuje się płytę o dobrej spójności, która nie pęka przy różnego rodzaju manipulacjach i zachowuje swą spójność oraz stan stłoczenia, nie wykazując jakiegokolwiek skłonności do rozpadania się podczas ładowań i wyładowań akumulatora.

Opisany powyżej sposób stłaczania mieszaniny proszków dokoła rusztu, rozpiętego w ramie, był podany jako przykład szczególnie korzystnej formy realizacji wynalazku. Istotę wynalazku można jednak również zachować, stosując następujące odmiany postępowania: zamiast użycia ramy me-

talowej oraz rozpiętej w niej i przyspawanej siatki metalowej można użyć siatkę metalową bez ramy. Można siatkę tę prosto przyspawać do zwykłej głowicy płyty metalowej. Można również obejść się bez nośnika, a mianowicie wytwarzać płyty, wykonane jedynie ze stłoczonego proszku. Tak otrzymane płyty należy następnie zmontować według jednego ze znanych sposobów. Stwierdzono jednakże, że użycie w myśl wynalazku siatki metalowej, która jest przyspawana do ramy lub do głowicy płyty, jak opisano wyżej, jest najkorzystniejsze. Korzyść, wynikająca stąd polega nie na lepszym przewodzeniu prądu, lecz prosto na istnieniu zbrojenia, które podobnie jak to ma miejsce w przypadku szkła zbrojonego zapobiega rozpryskiwaniu się płyty w razie przypadkowego jej rozbicia.

Stłaczanie pod wysokim ciśnieniem wymaga użycia silnych i kosztownych pras. Jeżeli wytwarza się płyty bardzo dużych rozmiarów, celowe jest wykonywanie ich częściami, w celu uniknięcia konieczności stosowania wielkich pras. W tym przypadku płytę akumulatora zestawia się z szeregu elementów, oddzielnie tłoczonych. Można podać tytułem przykładu następujący sposób: każdy element ma np. kształt prostokątny i jest wykonany z siatki metalowej, obłożonej masą ze stłoczonego proszku i rozpiętej na ramie lub wykonanej bez ramy. Posiada on wystające przedłużenia nośnika, które następnie służą do oprawiania lub spawania elementów z ramą metalową odpowiedniego kształtu, co w wyniku daje gotową płytę.

Zgodnie z powyższymi uwagami płyty ujemne, otrzymane sposobem według wynalazku, poza prostotą wytwarzania, odznaczają się następującymi zaletami: zwiększona masa żelaza rozdrobnionego w porównaniu z masą, która może być umieszczona w kieszonkach, niskie napięcie ładowania, znacznie podwyższone napięcie wyładowania nawet przy gwałtownym jego prowadzeniu (baterie do rozruszników) i zachowanie tych właściwości w niskich temperaturach. Przez porównanie akumulatorów, w których płyty dodatkowo były identyczne, a ujemne różne, stwierdzono, że te akumulatory, które posiadały płyty ujemne, wykonane sposobem według wynalazku, wykazywały najkorzystniejsze charakterystyki wyładowania spośród wszystkich typów, posiadających jakiegokolwiek płyty ujemne z żelazem lub kadmem. Na uwagę zasługuje okoliczność, że przewaga płyt według wynalazku, zawierających żelazo, nad płytami zawierającymi kadm, zachowuje się również w niskich temperaturach.

Do mieszaniny żelaza i miedzi, służącej do wytwarzania płyt według wynalazku, można ewentualnie wprowadzić również inny odpowiedni pierwiastek, np. kadm, jeśli okazałoby się to celowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Płyta ujemna do akumulatora alkalicznego, zawierająca substancje czynną i obojętną, utrzymywane przez nośnik, znamienna tym, że składa się z mieszaniny proszku żelaza lub związku żelaza jako materiału czynnego, który ulega redukcji do żelaza metalicznego w czasie ładowania akumulatora oraz drobno sproszkowanej miedzi jako materiału podstawowego, złożonego z mikrokryształów o budowie dendrytycznej, przy czym mieszanina ta znajduje się w stanie sprasowania.
2. Płyta ujemna według zastrz. 1, znamienna tym, że mieszanina miedzi z żelazem zawiera praktycznie od 20% do 80% miedzi.
3. Płyta ujemna według zastrz. 1, znamienna tym, że zawiera 50% miedzi i 50% żelaza zredukowanego.
4. Płyta ujemna według zastrz. 1, znamienna tym, że zawiera 40% do 80% miedzi.
5. Płyta ujemna według zastrz. 1, znamienna tym, że nośnik, służący do jej wzmocnienia, stanowi siatka metalowa wykonana np. z cienkiego drutu niklowego.
6. Płyta ujemna według zastrz. 5, znamienna tym, że zawiera ramę, służącą do naciągnięcia siatki nośnika.
7. Płyta ujemna według zastrz. 5, znamienna tym, że posiada głowicę służącą do bezpośredniego przymocowania siatki nośnika.
8. Odmiana płyty ujemnej według zastrz. 1—7, znamienna tym, że zawiera oprócz miedzi i żelaza pewną ilość kadmu.
9. Sposób wytwarzania płyt ujemnych do akumulatorów alkalicznych według zastrz. 1—8, znamienny tym, że jako podstawową substancję stosuje się miedź rozdrobnioną, lecz posiadającą budowę krystaliczną w postaci mikrokryształów pierzastych, w postaci igiełek lub w postaci dendrytycznej, mieszając ją dokładnie z drobno rozdrobnionym żelazem lub związkiem żelaza, który ulega redukcji do żelaza metalicznego w warunkach, panujących przy ładowaniu akumulatora, następnie mieszaninę tę stłacza się na zimno pod bardzo wysokim ciśnieniem na nośnikach lub dokoła nośników.
10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że mieszanina miedzi z żelazem zostaje stłoczona pod ciśnieniem, wynoszącym co najmniej 1 t/cm^2 .
11. Sposób według zastrz. 9, 10, znamienny tym, że stosuje się żelazo w proszku, otrzymane przez redukcję odpowiedniego związku żelaza, np. tlenku żelaza za pomocą wodoru lub tlenku węgla albo przez rozkład karbonylku żelaza, albo przez mielenie żelaza elektrolitycznego lub wiórów żelaznych.
12. Sposób według zastrz. 9, 10, znamienny tym, że stosuje się 20% do 80% miedzi w zależności od rodzaju żelaza.
13. Sposób według zastrz. 9, 10, znamienny tym, że stosuje się około 50% miedzi i 50% żelaza zredukowanego.
14. Sposób według zastrz. 9, 10, znamienny tym, że stosuje się 40% do 80% miedzi.

Société des Accumulateurs Fixes
et de Traction

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych