ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210109
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
H 01 M 4/26

/22/ Přihlášeno 05 07 78
/21/ /PV 4471-78/

(40) Zveřejněno 30 04 81

(45) Vydáno 15 07 82

(75)
Autor vynálezu
MRHA JIŘÍ ing. CSc., JINDRA JIŘÍ RNDr. CSc., MUSILOVÁ MIROSLAVA RNDr. CSc., PRAHA, KOUDELKA VOJTĚCH ing. CSc. a MALÍK JIŘÍ RNDr., MLADÁ BOLESLAV

(54) Způsob výroby dvouvrstevných záporných elektrod hermeticky uzavřených elektrochemických zdrojů proudu

1

Vynález se týká způsobu výroby záporných elektrod hermeticky uzavřených elektrochemických zdrojů proudu, zejména negativních elektrod hermeticky uzavřených Ni-Cd akumulátorů. Dosavadní způsob výroby spočívá buď v použití briketek různého tvaru, připravovaných lisováním z práškovité aktivní hmoty, které se poté opatří obalem z perforovaného plechu, nebo kovové sítě, nebo se elektrochemicky aktivní substance připraví srážením přímo v porézním niklovém tělese, které je předem připraveno práškově-metalurgickým způsobem.

Tyto oba dosud používané způsoby výroby elektrod hermeticky uzavřených akumulátorů jsou spojeny s některými nevýhodami, které vylučují aplikaci jednoho z obou způsobů u všech typů hermeticky uzavřených elektrochemických zdrojů. Výroba elektrod lisovací technologií je obecně značně pracná, v případě obalu z perforovaného plechu je vlastní aktivní hmota vlivem nízkého stupně perforace značně stísněna, v případě kovové síťky je hlavní nevýhodou její vysoká cena a malá možnost mechanizace a automatizace výrobního postupu. Elektrody připravené druhým způsobem, tj. kombinací práškově-metalurgického způsobu a několikanásobné impregnace, se sice vyznačují vysokou proudovou zatížitelností, ale vysoké materiálové náklady a nutnost několikanásobné impregnace zvyšují nadměrně cenu těchto elektrod a omezují jejich použití pouze na speciální účely.

Za účelem co největšího využití vnitřního prostoru hermeticky uzavřených akumulátorů, a to zejména válcového typu, je

2

výhodné cívkové uspořádání elektrodového systému. V tomto případě musí elektrody být natolik elastické, aby byly schopné stáčení do tvaru cívky. Podle dosavadního stavu výroby elektrod hermeticky uzavřených akumulátorů vyhovují tomuto požadavku pouze elektrody vyrobené práškově-metalurgickým způsobem, které však jsou pro masový způsob výroby ekonomicky nevýhodné.

Uvedené problémy do určité míry řeší způsob přípravy elektrod spočívající v tom, že se směs aktivní hmoty, plastického pojidla u plastifikačního činidla homogenizuje za tvorby mírně zvlhčené práškovité směsi a tato směs se v jednom stupni naválcuje za normální teploty na proudový sběrač ve formě perforovaného plechu nebo kovové mříže. Tento způsob výroby lze s výhodou použít při výrobě elektrod otevřených akumulátorů, které pracují s přebytkem elektrolytu, a dále potom při výrobě pozitivních elektrod hermeticky uzavřených akumulátorů, pracujících s elektrolytem kapilárně vázaným pouze v elektrodách obou polarit a nosiči elektrolytu ve formě tkaniny, které zároveň plní funkci separátoru. Od nosiče elektrolytu odvrácená, tj. zadní strana negativní elektrody hermeticky uzavřeného akumulátoru potom slouží k rekombinaci kyslíku, vzniklého na pozitivní elektrodě v průběhu nabíjecí periody a tímto tzv. kyslíkovým okruhem je znemožněno plné nabití záporné elektrody, spojené s nežádoucím vývinem vodíku.

Rekombinační, tj. pohlcovací reakce kyslíku, probíhá díky dostatečně negativnímu potenciálu záporné elektrody s dostatečnou

rychlostí především na kovových částech obalu negativní elektrody, tj. na kovové síťce, perforovaném plechu nebo spékaném niklovém nosiči aktivní hmoty. Jsou také například známy způsoby přípravy, kterými se zvyšuje rekombinační rychlost kyslíku na Cd-elektrodě. Například podle čs. patentu č. 136952 je k Cd-elektrodě vodivě přiloženo porézní těleso na bázi aktivního uhlí nebo vhodného kovu, usnadňující redukci kyslíku. Tento způsob je však technologicky příliš náročný, neboť vyžaduje jednak oddělenou přípravu příslušného porézního tělesa, jednak je tím znesnadněna montáž příslušného akumulátoru. Je však znám způsob, který uvedené nedostatky řeší tím, že využívá vrstvy rekombinující kyslík na záporné elektrodě, přičemž tato vrstva je pevně vázána k této elektrodě.

Nedostatkem tohoto řešení je však skutečnost, že tato tenká vrstva pokrývá podle čs. patentu č. 129448 celý povrch elektrody, avšak z hlediska rekombinace kyslíku zůstává účinná pouze ta část této vrstvy, která není ve styku s nosičem elektrolytu a separátorem a je v přímém styku s plynovým prostorem článku. Plastem pojené záporné elektrody používané pro články s přebytkem elektrolytu sice nedostatky co do náročnosti technologie a montáže odstraňují, ale jejich nevýhodou je, že mají proudový sběrač plně zaválcován do tělesa elektrody, takže na něm uvedená rekombinační reakce kyslíku nemůže probíhat a na vlastní elektrodové hmotě probíhá s nedostatečnou rychlostí, takže nabíjení a přebíjení hermeticky uzavřeného akumulátoru je provázeno vzestupem přetlaku kyslíku uvnitř akumulátoru a při nedostatečném kapacitním přebytku záporné elektrody proti kladné elektrodě může dojít až k nežádoucímu vývinu vodíku na záporné elektrodě.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob výroby záporných elektrod hermeticky uzavřených elektrochemických zdrojů proudu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se na proudový kolektor nanese směs aktivní hmoty a plastického pojidla, která se za normální teploty vyválcuje do vrstvy pokrývající obě strany kolektoru, v bezprostředně následující operaci se na jednu stranu takto vytvořeného pásu nanese tenká vrstva katalyzátoru, například aktivního uhlí, sazí, grafitu, ocelové vlny a za normální teploty se na ni jednostupně naválcuje, načež se z takto vzniklého pásu vystřihnou elektrody žádaného rozměru.

Výhodnost způsobu výroby záporných elektrod podle vynálezu spočívá v tom, že přetlak uvnitř hermeticky uzavřeného elektrochemického zdroje nedosahuje ani při dlouhodobém přebíjení nadměrně vysokých hodnot, což zajišťuje bezpečnost při jeho komerčním využití.

Záporné elektrody podle vynálezu neztrácejí ani po naválcování katalytické vrstvy svou elasticitu a schopnost stáčení do tvaru cívky, a lze proto je s výhodou použít i pro válcové typy těchto elektrochemických zdrojů proudu. Pro knoflíkové a prizmatické hermeticky uzavřené elektrochemické zdroje proudu je výhodné zařadit přímo za druhý válcovací stupeň mechanické nůžky nebo vysekávat elektrody kotoučového tvaru, čímž se zvýší možnost automatizace výrobního procesu.

Z ekonomických důvodů jsou výhodné i další uhlíkové materiály, jako saze nebo grafit, které jsou nadto v alkalickém elektrolytu při potenciálech Cd-elektrody korozně vysoce odolné a stálé.

Pro urychlení redukce kyslíku je výhodné realizovat na plynové straně záporné elektrody elektrodu pracující s maximálně rozvinutým třífázovým rozhraním, je proto výhodné zvýšit maximální plochu styku plynu s elektrolytem a katalyzátorem jeho redukce. K tomuto účelu je výhodné použít k pojení tenké katalytické vrstvy hydrofobního plastu, který potom plní funkci jak pojidla, tak i hydrofobizačního činidla, a tímto způsobem se vytvoří plynem zaplněné póry v kyslík rekombinující vrstvě.

Proces rekombinace lze rovněž urychlit naválcováním další kovové mříže nebo perforovaného plechu anebo kovových vláken, například ve formě kovové vlny, na povrch pásu záporné elektrody.

Zpětné pohlcení kyslíku na záporné elektrodě možno dále urychlit tím, že se jedna strana elektrodového pásu přímo za válcovačkou mechanicky opracuje například rýhováním tak, že se část aktivní hmoty odstraní a odkryje se v tělese elektrody zaválcovaný kolektor, a tím se vytvoří povrch vhodný pro rekombinační reakci.

Naválcování tenké vrstvy katalyzátoru přímo na plynovou stranu negativní elektrody podle vynálezu zajišťuje dokonalý elektrický kontakt obou vrstev a tím je zaručen dostatečně negativní potenciál rovněž u katalytické vrstvy. Tímto způsobem je realizován lokální galvanický článek kov-kyslík, tj. článek pracující v elektrickém zkratu a zajišťující tak vysokou schopnost pohlcování kyslíku.

Vynález využívá poznatku, že k zajištění jednoduchého způsobu přípravy záporné elektrody a snadné montáže příslušného článku je výhodné, aby porézní vrstva zvyšující rekombinační rychlost kyslíku ve formě tenké vrstvy byla jednostranně nanesena přímo naválcováním v následném kroku po zhotovení první vrstvy Cd-elektrody. Vytvoří se tak dvouvrstevná elektroda ve formě kompaktního celku, ve kterém jsou obě vrstvy maximálně vodivě propojeny.

Vynález využívá dále poznatku, že redukci kyslíku lze katalyzovat například použitím aktivního uhlí, buď v čisté formě, nebo opatřeného dalšími katalytickými přísadami, které usnadní přenos elektronu k adsorbovanému kyslíku a katalyticky působí při heterogenním rozpadu peroxidu vodíku, který je meziproduktem redukce kyslíku.

Přednosti způsobu výroby záporných elektrod hermeticky uzavřených elektrochemických zdrojů nejlépe vyplynou z praktických příkladů využití vynálezu, které však nikterak tento vynález neomezují.

P ř í k l a d 1

9 hmotnostních dílů práškového aktivního uhlí se smísí s 1 dílem polytetrafluoretylénem PTFE ve formě disperze a po filtraci, promytí, vysušení a přemletí této směsi se přidávají 2 hmotnostní díly etylalkoholu. Vzniklá mírně ovlhčená směs se poté naválcuje na plynovou stranu válcováním právě připravené kadmiové plastem pojené elektrody. Vzniklý pás se poté vysuší a nastříká na požadovaný rozměr elektrody.

P ř í k l a d 2

Příprava směsi se provede jako v případě 1, avšak s tím rozdílem, že se místo PTFE disperze použije práškovitého PTFE.

P ř í k l a d 3

Na plynovou stranu plastem pojené kadmiové elektrody se jako katalyzátor naválcuje jemná ocelová tkanina drátu 0,15 mm, vzniklý pás se poté vysuší a nastříká

na požadovaný rozměr elektrody.

Příklad 4

Na plynovou stranu plastem pojené kadmiové elektrody se jako katalyzátor naválcuje ocelová vlna, vzniklá například jako odpad při mechanickém obrábění kovů, vzniklý pás se dále zpracovává jako příklad 3.

Příklad 5

Rekombinační vrstva jako v příkladech 1 až 4 se naválcuje na plynovou stranu zinkové elektrody hermeticky uzavřených Ni-Zn nebo Ag-Zn akumulátorů.

Proces rekombinace kyslíku na záporné elektrodě vyrobené válcováním lze dále urychlit tím, že se válcováním připraví elektrodový pás o tloušťce, která odpovídá polovině tloušťky výsledné elektrody, a v následující operaci se z příslušného pásu vystřihne elektroda o výšce, která je dvojnásobná oproti potřebné výšce elektrody. Vzniklá elektroda se potom v polovině výšky ohne tak, že vznikne elektroda žádané výšky avšak dvouvrstevná. Obě vnější plochy jsou poté v kontaktu s nosičem elektrolytu, obě vnitřní plochy potom slouží k rekombinaci kyslíku, popřípadě je možné tento vnitřní prostor zvětšit vložkou z porézního materiálu, například z mřížky z libovolného materiálu, nebo je možné použít jinou libovolnou distanční vložku.

Příklad 6

Plastem pojená elektroda se vyrobí přeložením elektrodového pásu o poloviční tloušťce a vznikne tak dvouvrstevná elektroda s možností rekombinace kyslíku na vnitřních plochách.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby dvouvrstevných záporných elektrod hermeticky uzavřených elektrochemických zdrojů proudu, jejichž základní vrstvu tvoří aktivní hmota pojená plastickým pojidlem a druhou tvoří tenká vrstva rekombinující kyslík, vyznačený tím, že se na proudový kolektor nanese směs aktivní hmoty a plastického pojidla, která se za normální teploty vyválcuje do vrstvy pokrývající obě strany kolektoru, v bezprostředně následující operaci se na 1 stranu takto vytvořeného pásu nanese tenká vrstva katalyzátoru, například aktivního uhlí, sazí, grafitu, ocelové vlny a za normální teploty se na ni jednostupňově naválcuje, načež se z takto vzniklého pásu vystřihnou elektrody žádaného rozměru.

2. Způsob výroby dvouvrstevných záporných elektrod hermeticky uzavřených elektrochemických zdrojů proudu podle bodu 1, vyznačený tím, že se válcováním vyrobí elektrodový pás poloviční tloušťky, než je žádaná tloušťka elektrody, z pásu se vystřihne elektroda dvojnásobné výšky, než je žádaná výška elektrody a poté přeložením této elektrody v polovině její výšky vrstvou katalyzátoru dovnitř se vyrobí zdvojená dvouvrstevná elektroda.

3. Způsob výroby dvouvrstevných záporných elektrod hermeticky uzavřených elektrochemických zdrojů proudu podle bodu 2, vyznačený tím, že před přeložením elektrody se mezi vrstvy katalyzátoru vloží distanční vložka.

4. Způsob výroby dvouvrstevných záporných elektrod hermeticky uzavřených elektrochemických zdrojů proudu podle bodu 1, vyznačený tím, že se v katalytické vrstvě vytvoří plynové kanály přísadou 3 až 30 hmotnostních procent polytetrafluoretylénu PTFE k základnímu katalyzátoru, načež se zhomogenizovaná vrstva ovlhčí plastifikátorem a jednostranně naválcuje na plynovou stranu záporné elektrody.

5. Způsob výroby dvouvrstevných záporných elektrod hermeticky uzavřených elektrochemických zdrojů proudu podle bodu 1, vyznačený tím, že se plynová strana negativní elektrody mechanicky opracuje například rýhováním tak, že se rýhováním částečně odstraní aktivní hmota a okryje zaválcovaný proudový kolektor.

Severografia, n. p., závod 7, Most