



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208934

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 11 04 78

(21) (PV 2368-78)

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 01 11 82

(51) Int. Cl.³
H 01 M 4/32

(75)

Autor vynálezu

MRHA JIŘÍ ing. CSc., PRAHA, KREJČÍ IVAN ing., CHOTĚBOŘ,
KOUDELKA VOJTĚCH ing. CSc. a MALÍK JIŘÍ RNDr., MLADÁ
BOLESLAV

(54) Způsob výroby elektrody elektrochemických zdrojů proudu

Vynález se týká způsobu výroby elektrody elektrochemického zdroje proudu, s výhodou plastem pojené nikloxidové elektrody nikl-kadmiového akumulátoru.

U v současné době vyráběných nikloxidových elektrod je aktivní hmota nalisována do tablet podlouhlého tvaru, které se poté uzavírají do galvanicky poniklovaných perforovaných ocelových kapes a vždy několik těchto kapes se pak mechanicky spojuje do pásů požadované šíře. Ty se pak nastříhají na potřebnou délku a posléze se uzavřou s obou stran galvanicky poniklovanými ocelovými lodičkami, z nichž vždy jedna je opatřena kontaktním praporcem, nebo jsou sevřeny ocelovými profily U bodově přivařenými k praporci. Ocelová kapsa tudíž plní současně funkci jak obalu elektrody, tak i proudového sběrače. Nevýhodou této elektrody je nutnost použití perforovaného kovového obalu, což způsobuje zvýšenou pracnost výroby a značné stísnění vlastní aktivní hmoty, vedoucí k snížení proudové zatížitelnosti příslušné elektrody.

U nikloxidové elektrody dalšího používaného typu je místo perforovaného kovového obalu a současně i sběrače proudu použito předem práškově metalurgickým způsobem připraveného porézního niklového tělesa, do jehož pórů je pak chemickým srážením uložena aktivní hmota. Nevý-

hodou této nikloxidové elektrody jsou vysoké materiálové náklady a pracnost jak při přípravě porézního proudového sběrače a nosiče aktivní hmoty, tak při jeho často několikasupňové impregnaci roztokem aktivních látek.

Dále je též známa nikloxidová elektroda, u které je na blíže nedefinovaný proudový sběrač naválcována v jednom nebo více stupních aktivní hmota s přísadou plastického pojidla. U této elektrody jsou do určité míry odstraněny dosud uvedené nedostatky avšak při použití galvanicky poniklované ocelové či přímo niklové mřížky jako sběrače proudu, ať již ve formě jedno- nebo oboustranně perforovaného plechu, tahokovu či sítě, popřípadě mřížky jiné konstrukce, dochází při dlouhodobém cyklování elektrody k postupné ztrátě elektrického kontaktu mezi sběračem a na něm naválcovanou aktivní vrstvou, což vede postupně ke snižování proudové zatížitelnosti příslušné elektrody.

Všechny uvedené nevýhody jsou odstraněny u elektrod elektrochemických zdrojů proudu vyrobených postupem podle vynálezu. Podstatou vynálezu je, že se před nanesením aktivní hmoty povrch proudového sběrače zdrsní na drsnost odpovídající faktoru zvětšení plochy 10 až 10⁴, přičemž skutečný povrch proudového sběrače je vždy větší než 100 cm²/A.h jmenovité kapacity elektrody. Několikanásobným zvětšením původního povrchu sbě-

rače se dosahuje větší styčné plochy a lepší přilnavosti mezi aktivní hmotou a zmíněným sběračem.

Oproti dnešnímu stavu techniky vyniká elektroda s proudovým sběračem s rozvinutým povrchem podle vynálezu zejména tím, že je u ní zvětšena přilnavost aktivní vrstvy k povrchu sběrače, což je i podmínkou pro zvětšení její proudové zatížitelnosti a životnosti a i vyššího využití aktivní hmoty. Elektroda podle vynálezu odevzdává např. při rychlém vybíjení proudovou hustotou 100 mA/cm^2 proti referentní elektrodě Hg/HgO v téměř elektrolytu (21% KOH) nejméně dvojnásobnou kapacitu proti elektrodě se sběračem bez úpravy a po provedení několika desítek těchto vybíjení se tento rozdíl zvětšuje na 4 až 6 násobek ve prospěch elektrody podle vynálezu.

Výhoda úpravy povrchu proudového sběrače podle vynálezu je také v tom, že stupeň rozvinutí tohoto povrchu lze řídit např. vhodným vedením galvanického nebo metalizačního způsobu nebo procesu mechanického, chemického či elektrochemického zdrsnění již existující niklové vrstvy nebo ocelového sběrače. U galvanického způsobu toho lze dosáhnout vhodným složením lázně, její teplotou, dále pak proudovou hustotou a dobou elektrolýsy, u metalizačního způsobu nebo procesu mechanického otryskání pak volbou výchozího materiálu, vzdáleností mezi tryskou a povrchem sběrače, rychlostí posunu sběrače pod příslušnou tryskou apod.

Potřebné drsnosti povrchu se dosáhne buď mechanickým otryskáním niklového povrchu nebo jeho zdrsněním mořením ve vhodné kyselině nebo elektrochemickou korosí nebo nanesením tenké hrubé vrstvy niklu či jeho slitiny s vhodným kovem, např. kobaltem, na ocelový či niklový povrch sběrače a na tento sběrač s rozvinutým povrchem se pak naválcuje vlastní aktivní hmota.

Jako vhodného materiálu pro mechanické otryskání niklového povrchu sběrače lze použít např. jemného korundového prachu, křemičitého písku, ocelové či slitinové drti nebo jiného vhodného abrasiva. Nanesení hrubého povlaku niklu či jeho slitiny s vhodným kovem, např. kobaltem, na ocelový podklad lze realizovat galvanickým nebo metalizačním způsobem nebo nanesením práškového niklu nebo jeho směsi s jiným vhodným kovem, např. kobaltem, vhodné zrnitosti v nestálém nosiči na sběrač s následujícím vypálením. Dále lze hrubý povlak niklu nebo jeho slitiny s vhodným kovem realizovat nanesením elektrostaticky nabitých částic kovu na uzemněnou síť nebo magnetickým přichycením částic kovu na síť

a následujícím slinutím nebo termickým rozkladem sloučeniny niklu (popřípadě ve směsi se sloučeninou jiného kovu) na proudovém sběrači a následujícím vyžiháním a slinutím. Dále lze hrubý povlak niklu také nanášet plasmově nebo vakuově napařovat.

Vynález používá poznatku, že vysoce rozvinutý povrch sběrače umožní sledovat objemové změny, ke kterým dochází u aktivní vrstvy v průběhu cyklování, čímž se snižuje možnost mechanického oddělení této vrstvy od povrchu sběrače. Dále je přitom také použito poznatku, že vysoce rozvinutý povrch sběrače zaručuje zapojení většího počtu zrn aktivního materiálu do proudotvorného procesu, a tím se proudová zátěž jednotlivých zrn tohoto materiálu snižuje, což vede i ke zlepšenému elektrochemickému využití aktivní hmoty a ke zvětšení proudové zatížitelnosti a životnosti elektrody opatřené sběračem podle vynálezu.

Přednosti elektrody elektrochemických zdrojů proudu podle vynálezu nejlépe vyplynou z dále uvedených praktických příkladů využití vynálezu, které však nikterak tento vynález neomezuji.

Příklad 1

Niklová síť o velikosti oka 0,5 až 5 mm o volné ploše 20 až 80 % se kontinuálním způsobem oboustranně mechanicky otryská korundovým práškem o velikosti zrna 20 až $100 \mu\text{m}$ a na tento sběrač se pak naválcuje aktivní vrstva, jejíž hlavními složkami jsou hydroxid nikelnatý, grafit a elektricky zvodivý plast. Takto připravená elektroda je schopna po 30 rychlých vybíjecích cyklech při proudové hustotě 100 mA/cm^2 odevzdat při kombinaci s kadmiovou elektrodou do 0,7 V ještě 40 % jmenovité kapacity.

Příklad 2

Ocelová síť těch parametrů jako niklová v příkladě 1 se kontinuálním způsobem oboustranně mechanicky otryská korundovým práškem o velikosti zrna 20 až $100 \mu\text{m}$, načež se na takto upravený povrch sběrače metalizačním způsobem nanese tenká hrubá vrstva niklu nebo jeho slitiny s vhodným kovem, např. kobaltem, která činí 2 až 20 % hmotnosti sběrače, a posléze se naválcuje aktivní vrstva téhož složení jako v příkladě 1. Takto připravená elektroda je schopna po 30 rychlých vybíjecích cyklech při proudové hustotě 100 mA/cm^2 odevzdat při kombinaci s kadmiovou elektrodou do 0,7 V ještě 65 % jmenovité kapacity. Elektroda se sběračem bez rozvinutého povrchu podle vynálezu odevzdá za týchž podmínek jen cca 10 % jmenovité kapacity.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby elektrody elektrochemických zdrojů proudu nanesením aktivní hmoty na proudový sběrač pastováním, lisováním nebo válcováním vyznačený tím, že se před nanesením aktivní hmoty povrch proudového sběrače zdrsňuje na

drsnost odpovídající faktoru zvětšení plochy 10 až 10^4 , přičemž skutečný povrch proudového sběrače je vždy větší než $100 \text{ cm}^2/\text{A.h}$ jmenovité kapacity elektrody.

2. Způsob výroby elektrody podle bodu 1 vy-

značený tím, že zdršňování se u ocelového nebo niklového sběrače proudu provádí galvanickým vyloučením tenké hrubé vrstvy niklu, nebo jeho směsi s jiným kovem, např. kobaltem.

3. Způsob výroby elektrody podle bodu 1, případně též 2 vyznačený tím, že se na povrchu ocelového nebo niklového sběrače proudu galvanicky vyloučí hladká, případně hrubá vrstva niklu, která se v další operaci zdrsní mechanickým způsobem, např. pískováním, nebo chemickým či elektrochemickým způsobem, např. mořením.

4. Způsob výroby elektrody podle bodu 1 vyznačený tím, že povrch ocelového nebo niklového sběrače proudu se zdrsní nastříkáním tenké hrubé vrstvy niklu.

5. Způsob výroby elektrody podle bodu 1 vyznačený tím, že se povrch ocelového nebo niklového proudového sběrače zdrsní nanesením, např. nastříkáním, práškového niklu nebo jeho směsi s jiným kovem, např. kobaltem, ve směsi s pojivem, které se v další operaci vypálí.

6. Způsob výroby elektrody podle bodu 1 vyznačený tím, že se povrch ocelového nebo niklového sběrače proudu zdrsní nanesením sloučeniny niklu, případně ve směsi s jiným kovem, např.

nastříkáním roztoku nebo namáčením do roztoku, která se v další operaci tepelně rozloží a slinuje.

7. Způsob výroby elektrody podle bodu 1 vyznačený tím, že se povrch ocelového nebo niklového proudového sběrače zdrsní elektrostatickým nebo magnetickým přichycením částic niklu nebo jeho směsi s jiným kovem, např. kobaltem, které se v následující operaci tepelně slinují.

8. Způsob výroby elektrody podle bodu 1 vyznačený tím, že se povrch ocelového nebo niklového sběrače proudu zdrsní nanesením vrstvy niklu nebo jeho směsi s jiným kovem, např. kobaltem, plasmovým způsobem.

9. Způsob výroby elektrody podle bodu 1 vyznačený tím, že se povrch ocelového nebo niklového sběrače proudu zdrsní vakuovým napařením vrstvy niklu nebo jeho směsi s jiným vhodným kovem, např. kobaltem.

10. Způsob výroby elektrody podle bodu 1 až 10 vyznačený tím, že se povrch ocelového nebo niklového sběrače proudu před nanášením vrstvy niklu nebo jeho směsi s jiným kovem zdrsní mechanicky, např. pískováním, nebo chemicky či elektrochemicky, např. mořením.