ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 668

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 09 80
(21) PV 6267-80

(51) Int. Cl.³
H 01 M 4/26

(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 01 07 85

(75)
Autor vynálezu

MICKA KAREL RNDr. CSc., PRAHA,
WILCZEK BRONISLAV ing., BOHUMÍN,
ZÁBRANSKÝ ZDENĚK RNDr. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy aktivní hmoty pro kladné elektrody alkalických akumulátorů

Vynález se týká způsobu přípravy aktivní hmoty pro kladné elektrody alkalických akumulátorů sražením roztoků nikelnatých solí.

Dosud známé způsoby přípravy aktivní hmoty pro kladné elektrody alkalických akumulátorů spočívají ve výrobě hydroxidu nikelnatého vnášením roztoků nikelnatých solí, zpravidla síranu nikelnatého, do roztoku hydroxidu sodného za řízené teploty, a to 40 až 105 °C. Roztok hydroxidu sodného může obsahovat vhodné přísady, zpravidla grafit a popř. též smáčedlo. Získaná sraženina se zbavuje roztoku solí a zbytkového louhu dekantací a filtrací, promývá se vodou a suší při teplotě 80 až 140 °C, rozemílá a znovu promývá vodou, opětovně se suší za stejné teploty jako v předešlém stupni, mísí a mele se s přidávaným grafitem, produkt se homogenizuje a plní do kapsových elektrod.

Protože takto připravené aktivní hmoty nevykazují optimální vybíjecí kapacitu a navíc při použití hrubšího grafitu nemají optimální elektronovou vodivost, která je důležitým parametrem uplatňujícím se zejména při vybíjení vyššími proudovými hustotami, je nutno pomocí dodatečné aktivace tyto nedostatky kompenzovat.

Zvýšení vybíjecí kapacity takto připravených elektrod se dosahuje aktivací, spočívající v dodatečném vpravování vhodných přídavků do aktivní hmoty; nejčastěji se jedná o sloučeniny kobaltu, které jsou doposud také nejefektivnější. Kobalt v malém nebo zcela nepatrném množství doprovází nikl ve všech jeho technicky používaných sloučeninách. Může být přidáván jako síran buď již do výchozího roztoku síranu nikelnatého, nebo až do hotového hydroxidu nikelnatého.

Druhý způsob, který lépe využívá dané množství kobaltu k aktivaci, spočívá buď ve zkrápění hydroxidu nikelnatého roztokem síranu kobaltnatého a následné alkalizaci roztokem sody nebo louhu sodného, anebo v prostém zkrápění hydroxidu nikelnatého s dostatečnou zbytkovou alkalitou roztokem síranu kobaltnatého.

Aktivace solemi kobaltu je po ekonomické stránce pochod velmi problematický, neboť cena kobaltu představuje několikanásobek ceny niklu. Množství potřebného kobaltu se pohybuje v rozmezí 1,5 až 5,0 % hmotnosti aktivované hmoty. Účinek aktivace není navíc zpravidla příliš výrazný.

K odstranění shora uvedených nedostatků směřuje způsob přípravy aktivní hmoty pro kladné elektrody alkalických akumulátorů srážením roztoku nikelnaté soli podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se 12 až 35% roztoku nikelnaté soli, např. 15% roztoku síranu nikelnatého krystalického, smísí s práškovitou, elektricky vodivou látkou, s výhodou grafitem nebo/a acetylenovými sazemi o velikosti částic menší než 100 μm, s výhodou menší než 20 μm a popřípadě smáčedlem typu sulfonátu nebo alkalických solí vyšších mastných kyselin, např. sulfonátem kyseliny lauryl-myristyl-valerové a potom se k němu postupně přidává 10 až 30% roztoku alkalického hydroxidu, např. 25% roztoku hydroxidu draselného, až do alkalické reakce suspenze, výhodně do hodnoty pH v rozmezí 10 až 13, vysrážený hydroxid nikelnatý se oddělí, zbaví alkalických solí a suší při teplotě nižší než 180 °C, s výhodou v rozmezí 50 až 90 °C.

Srážení je účelné provádět za horka při teplotě v rozmezí 90 °C až do bodu varu soustavy.

Na rozdíl od dosud známého obráceného způsobu přípravy aktivní hmoty, spočívajícího ve vnášení roztoku nikelnaté soli do roztoku alkalického hydroxidu, při němž dochází ke srážení v silně alkalickém prostředí a v důsledku toho k preferované tvorbě elektrochemicky méně aktivní modifikace beta-$Ni(OH)_2$, probíhá srážení podle vynálezu z největší části v neutrálním prostředí a sušení při teplotách pod 100 °C za vzniku elektrochemicky aktivnější modifikace alfa-$Ni(OH)_2$. Z literatury je známo, že $Ni(OH)_2$ vytváří právě již zmíněné dvě krystalografické modifikace, z nichž alfa-$Ni(OH)_2$ poskytuje elektrochemickou oxidací sloučeninu gama-$NiO_{1,75}$, zatímco beta-$Ni(OH)_2$ se za týchž podmínek oxiduje na beta-$NiO_{1,50}$, tedy sloučeninu o nižším oxidačním stupni; náboj předávaný touto beta-modifikací je proto zřetelně nižší. Je také známo, že alfa-$Ni(OH)_2$ přechází delším stykem s louhem při vyšší teplotě na beta-$Ni(OH)_2$. Z uvedeného je zřejmé, že beta-$Ni(OH)_2$ je pro použití v akumulátorech méně vhodný.

Neméně významnou předností aktivní hmoty připravené způsobem podle vynálezu je její vyšší elektronová vodivost, které se dosahuje použitím vysoce disperzní vodivé složky o velkém měrném povrchu. I když aktivitu této hmoty je samozřejmě možno dodatečnou aktivací solemi kobaltu, např. podle československého patentu číslo 89 342, ještě zvýšit, nevyžaduje již pro použití žádných dodatečných aktivačních úprav, protože její vybíjecí kapacita dosahuje nebo překračuje hodnoty aktivních hmot vyrobených dosud známými způsoby.

Příklady provedení:

Příklad 1

214 g krystalického síranu nikelnatého $NiSO_4 . 7 H_2O$ se rozpustí v 1 litru destilované vody, přidá se 3 g smáčedla (Empicol LXV), 24 g grafitu CR 12 (rozmezí velikosti zrn 4 až 20 μm, střední velikost zrna 12 μm), 6 g acetylenových sazí, roztok se suspenzí se uvede do varu

a za stálého míchání a varu se zvolna přidává (asi 30 min) roztok hydroxidu draselného KOH hustoty 1,2 g/cm^3, (t = 20 °C) celkem asi 380 ml, až je výsledná reakce roztoku nad sraženinou zřetelně alkalická (pH 10 až 13). Vyšší přebytek louhu není žádoucí, nižší pH způsobuje obtíže při dalším zpracování produktu. Po skončeném srážení se suspenze nechá stát v klidu 1 až 4 hodiny, dvakrát až třikrát se dekantuje destilovanou vodou a v dalším stupni se voda odstraní odstředěním. Získaný produkt kašovité konzistence se suší při teplotě 55 °C po dobu 5 až 16 hodin podle výšky vysušované vrstvy. Vysušený produkt, který je spečený v důsledku vyššího obsahu především síranu draselného K_2SO_4, se rozmělní, promývá na odsávacím filtračním zařízení destilovanou vodou o teplotě 70 až 90 °C až do vymizení reakce síranových iontů s chloridem barnatým. Promytý produkt se opět suší při teplotě 55 °C, vysušený se homogenizuje v mlecím zařízení. Získaný produkt je prostý hrudek, kyprý, homogenní. Obsah niklu Ni, přepočítaný na $Ni(OH)_2$, je minimálně 65 %, měrný povrch měřený metodou adsorpce dusíku podle Haula a Dümbgena 60 až 100 m^2/g.

Měření elektrochemické aktivity: z homogenizované směsi 2,40 g aktivní hmoty s 0,27 g práškového vytlačovacího teflonu (výrobní označení Fluon CD-1, firma ICI, Velká Británie) se tlakem 100 MPa vylisuje zkušební elektroda ve tvaru kotoučku o průměru 31 mm a tloušťce 1,8 až 2,0 mm, k němuž se současně přilisuje po obou stranách niklová síťka (průměr drátu 0,175 mm, velikost oka 1,08 mm), která funguje jako proudový sběrač. Pomocí distanční vložky a ocelových per je zkušební elektroda s protielektrodou z niklového plechu a separátorem stlačena v nádobce tlakem kolem 50 kPa. Nádobka se naplní roztokem 5 N hydroxidu draselného KOH (hustoty 1,2 g/cm^3) a elektroda se nabíjí proudem 50 mA po dobu asi 16 hodin, poté následuje vybíjení proudem 70 mA, přičemž se kontinuálně zapisuje potenciál elektrody měřený proti merkurioxidové elektrodě v témže roztoku. Doba, po které tento potenciál klesne na nulu, se označuje jako vybíjecí doba.

Aktivní hmota připravená podle výšky uvedeného pracovního postupu, poskytla v prvních čtyřech cyklech vybíjecí dobu postupně 6,30 - 6,20 - 6,07 - 6,10 hodin, z čehož vyplývá průměrná kapacita 180 Ah/kg hmoty. Pro srovnání byla připravena hmota podle československých patentů číslo 87 481 a 89 537 srážením v alkalickém prostředí, sušením při 110 °C a aktivací roztoky hydroxidu lithného LiOH, barnatého $Ba(OH)_2$ a síranu kobalnatého $CoSO_4$, přičemž ostatní podmínky byly stejné jako u nově vyvinuté hmoty a rovněž přidaná vodivá složka byla stejná. Tato hmota vykázala v prvních třech zkušebních cyklech vybíjecí dobu 6,25 - 5,85 - 5,78 hodin, což odpovídá průměrné kapacitě 174 Ah/kg, tedy nižší, než vykazuje navrhovaná hmota bez aktivačních přísad.

Hmota, připravená podle příkladu 1 byla dostatečně aktivována tak, že byla navlhčena 50% roztokem síranu kobaltnatého podle československého patentu číslo 89 342, zalkalizována a usušena. Zkušební elektroda z této aktivované hmoty poskytla v prvních pěti zkušebních cyklech vybíjecí doby 6,31 - 6,46 - 6,52 - 6,60 - 6,43 hodin, což odpovídá průměrné kapacitě 188 Ah/kg. Tuto hodnotu lze ještě o několik procent zvýšit tím, že se poněkud sníží obsah grafitu a sazí, např. z 30 na 25 % v hotové aktivní hmotě. Tak lze získat hmoty, které dávají kapacity kolem 200 Ah/kg.

Příklad 2

Postupem stejným jako v příkladu číslo 1 se připraví stejně aktivní hmota s tím, že místo 214 g krystalického síranu nikelnatého $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$ se použije alikvotní množství chloridu nikelnatého, to jest 181 g $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$ (u dekantace se sleduje obsah chloridů) a jako smáčedla se použije roztoku 1 g mýdlových vloček, rozpuštěných ve 100 ml destilované vody při teplotě 80 °C.

Příklad 3

6 kg krystalického síranu nikelnatého $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$ se rozpustí ve 28 l demineralizované vody, přidá se 0,72 kg grafitu CR 12, 0,18 kg acetylenových sazí, roztok se za míchání uvede k varu (cca 96 až 98 °C) a po dobu asi 30 minut se přidává roztok hydroxidu sodného hustoty 1,2 g/cm^3 (asi 8,5 l ohřátého na 60 °C) do alkalické reakce (pH 10 až 13). Po ukončeném srážení se obsah homogenizuje alespoň 1 hodinu, načež se provede filtrace. Filtrační koláč se suší v sušárně při teplotě 88 °C do poklesu obsahu vlhkosti pod 1,5 % hmotnosti. Následnou dekantací demineralizovanou vodou na 70 až 90 °C se produkt zbavuje síranových iontů do hmotnostního obsahu SO_3 pod 1,0 %. Nato se provede druhé sušení při teplotě do 90 °C, do poklesu vlhkosti pod 1,5 % hmotnosti. Konečná úprava hmoty, pokud je hrudkovitá, se provede mletím na kolíkovém mlýnku. Získaný produkt obsahuje 41,87 % Ni, v přepočtu jako $Ni(OH)_2$ 66,13 %, 31,20 % C, 0,57 % SO_3.

Takto připravená hmota vykazuje při měření elektrochemické účinnosti podle TPD 16 051 74 (16 hodin nabíjení proudem 0,15 A, vybíjení proudem 0,17 A do 1 V proti Zn, podle předpisu A 500), elektrochemickou účinnost na 1 cyklu 179 mAh/g (hmotnost pastilky 5,79 g), přičemž hmota připravená opačným srážením přibližně stejného složení, vykázala účinnost 65 mAh/g (hmotnost pastilky 7,05 g).

Příklad 4

6 kg krystalického síranu nikelnatého $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$ se rozpustí ve 28 l demineralizované vody, přivede se k varu (cca 96 °C), za míchání a stálého ohřevu se provede srážení roztokem hydroxidu sodného (hustota 1,2 g/cm^3, 20 °C) po dobu minimálně 30 minut do konečného pH v rozmezí 10 až 13. Po 1 hodině homogenizace mícháním se filtrací oddělí suspenze hydroxidu nikelnatého $Ni(OH)_2$, která se suší při teplotě maximálně 90 °C, do poklesu vlhkosti pod 1,5 % hmotnosti. Nato se produkt dekantuje do poklesu obsahu síranů pod 0,5 % SO_3 a provede se další sušení při teplotě maximálně 90 °C do poklesu vlhkosti pod 1,5 % hmotnosti. Získaný hydroxid nikelnatý se upraví semletím.

Do homogenizátoru se vpraví 2,62 kg získaného hydroxidu nikelnatého, 1 kg grafitu CR 12, 0,26 kg acetylenových sazí a směs se 1 hodinu intenzívně homogenizuje.

Příklad 5

Způsobem podle příkladu číslo 4 se připraví aktivní hmota tak, že ve fázi homogenizace se použije místo směsi grafitu CR 12 a acetylenových sazí jen grafit CR 12 v množství 1,26 kg.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy aktivní hmoty pro kladné elektrody alkalických akumulátorů srážením roztoku nikelnaté soli, vyznačený tím, že se k 12 až 35% roztoku nikelnaté soli, například 15% roztoku krystalického síranu nikelnatého, postupně přidává 10 až 30% roztok alkalického hydroxidu, například 25% roztok hydroxidu draselného, až do alkalické reakce suspenze, výhodně do hodnoty pH v rozmezí 10 až 13, vysrážený hydroxid nikelnatý se oddělí, zbaví alkalických solí a suší při teplotě nižší než 180 °C, s výhodou v rozmezí 50 až 90 °C.

2. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačený tím, že se k roztoku nikelnaté soli ještě před započetím srážení přidá práškovitá elektricky vodivá látka, například grafit, nebo/a acetylenové saze o velikosti částic menší než 100 μm, s výhodou menší než 20 μm.

3. Způsob přípravy podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se práškovitá elektricky vodivá látka přidá až k usušenému hydroxidu nikelnatému

4. Způsob přípravy podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se k soustavě v mokré fázi přípravy aktivní hmoty před přidáním nebo v průběhu přidávání elektricky vodivé látky přidá popř. přidává smáčedlo typu sulfonátu nebo alkalických solí vyšších mastných kyselin, např. sulfonát kyseliny lauryl-myristyl-valerové.

5. Způsob přípravy podle bodu 1 až 4, vyznačený tím, že se srážení provádí za horka, při teplotě v rozmezí 90 °C až bodu varu soustavy.