



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196572

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 26 11 75
(21) (PV 8011-75)

(51) Int. Cl.³
H 01 M 12/00

(40) Zveřejněno 31 07 79
(45) Vydáno 30 06 82

(75)

Autor vynálezu

MRHA JIŘÍ ing. CSc.,
BRAUNSTEIN BOHUMIL, PRAHA,
JANOUSEK BEDŘICH, KOSTELEČ NAD LABEM,
JINDRA JIŘÍ RNDr. CSc., PRAHA,
KOUDELKA VOJTĚCH ing. CSc.,

MALÍK JIŘÍ RNDr., MLADÁ BOLESLAV a
ZÁBRANSKÝ ZDENĚK RNDr. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby plástem pojených dvoufázových elektrod elektrochemických zdrojů proudu s řízenou porozitou

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby plástem pojených dvoufázových elektrod elektrochemických zdrojů proudu s řízenou porozitou válcováním.

Válcovací metoda je vhodná pro přípravu porézních elektrod akumulátorů, zejména potom kadmiové elektrody alkalických akumulátorů.

Podle dosavadní technologie přípravy elektrod akumulátorů se aktivní hmota buď uzavírá do perforovaného ocelového pouzdra, nebo se ukládá do pórů porézního niklového skeletu. V prvním případě se vychází z nalisovaných podlouhlých obdélníkových briketek přepravených lisováním aktivní hmoty, které se poté uzavírají do perforovaných ocelových kapes, které se později pertlováním spojují do elektrod žádaného tvaru. V druhém případě se vychází z porézního niklového skeletu, připraveného spékáním práškového niklu, který se několikanásobně impregnuje roztoky solí příslušných elektrochemických aktivních kovů, které se poté vysrážejí ve formě hydroxydů nebo oxydů.

Nevýhodou prvního způsobu výroby je vysoká pracnost. Elektrody jím vyrobené vykazují malou proudovou zatížitelnost, což je způsobeno zejména nízkým stupněm perforace obalu elektrody. Nevýhodou druhého způsobu výroby elektrod jsou vysoké materiálové náklady na výrobu porézního niklového skeletu a nutnost několikanásobné impregnace tohoto skeletu roztokem solí elektrochemicky aktivních kovů a jejich následujícího srážení do formy hydroxydů nebo oxydů.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby plástem pojených dvoufázových elektrod podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se zhomogenizuje směs aktivní hmoty a plastické hmoty, načež se rovnoměrně smísí s plastifikačním činidlem za účelem získání sypké směsi, která se potom naválcuje na proudový sběrač. Přísadou plastifikačního s výhodou kapalného činidla se usnadní jednak tečení válcované směsi v průběhu naválcovacího procesu, jednak toto působí jako pórotvorné činidlo, jehož množstvím lze řídit porozitu válcovaného materiálu v širokých mezích, a které lze po skončení válcovací operace prostým odpařením odstranit. Vlastní nanášení speciální hmoty válcováním na proudový sběrač se provede například tak, že jeden z okrajů sběrače zůstane nepokryt aktivní vrstvou a slouží potom k připojení ke kontaktnímu praporci.

Vynález používá poznatků, že přípravou směsi práškovitých elektrochemicky aktivních materiálů a materiálů vhodných k nanášení válcováním smočených na povrchu přísadou kapalného činidla se získá hmota s vysokou schopností tečení nutnou k nanášení válcováním za teploty 10 až 50 °C.

Proces tečení je kladně ovlivněn přítomností částic pojivého materiálu vykazujících vhodný tvar a velikost. Tečení materiálu je žádoucí zejména v přípravě elektrody se zaválcovaným proudovým sběračem, který jinak znemožňuje tečení práškového materiálu. Využitím těchto vlastností lze připravit elektrodu s rovnoměrnou porozitou a tloušťkou. Uvedeným způsobem se vytváří příznivá porézní struktura elektrody z aktivního materiálu se širokým spektrem velikosti zrn vyztuženého rozptýleným plastem tak, že tvoření pevný skelet elektrody.

Způsob výroby elektrod podle vynálezu dále využívá poznatku, že přísadou různého množství kapalného činidla se řídí výsledná porozita elektrody tak, že po provedeném nanesení hmoty válcováním se činidlo jednoduchým způsobem, například odpařením, odstraní. Získaná elektroda po ponoření do alkalického elektrolytu pracuje jako dvoufázová, přičemž možností řízené porozity lze optimalizovat plochu styku obou fází, tj. kapalného elektrolytu a pevného, elektrochemicky aktivního materiálu.

Pro vytvoření optimální porézní struktury je možno do výchozí směsi přidat další pórtvorné činidlo, zporézňovač, jehož funkce spočívá v tom, že v průběhu přípravy elektrody zaujímá objem budoucích pórů. V průběhu výroby nebo až při uvádění elektrody do činnosti se zporézňovač odstraní například odpařením, termickým rozkladem, chemickou nebo elektrochemickou reakcí v článku.

Válcování elektrody je možno provést také mezi vytápěnými válci, případně je možné válcovat ve dvou stupních, v prvním mezi nevyhřívány a v druhém mezi vyhřívány. Při vhodně volené teplotě dojde k natavení částí plástu, k pevnějšímu propojení s aktivní hmotou i slinutí částic mezi sebou.

Výhoda způsobu přípravy elektrody se značně menší pracností a s optimalizovanou porézní strukturou spočívá v časově prakticky neměnné kapacitě elektrody, v možnosti snížit množství aktivní hmoty, v její větší využitelnosti a ve vysoké proudové zatížitelnosti. Tyto skutečnosti jsou podmíněny zvýšenou plochou styku porézní elektrody s kapalným elektrolytem.

Elektrody podle vynálezu jsou proto zvláště vhodné pro elektrochemické zdroje proudu s vysokou proudovou zatížitelností a vysokou hodnotou měrné hmotnosti energie. Přednosti výrobního způsobu nejlépe vyplynou z praktických příkladů využití vynálezu, které však nikterak tento vynález neomezuji.

Příklad 1

4,5 dílu práškové kadmiové aktivní hmoty se důkladně promísí s 0,5 dílu práškového polytetrafluorethylenu vhodného typu, a poté se za stálého míchání přidá jeden díl ethylalkoholu. Vzniklá směs se volně nanese na proudový sběrač, jímž je železný tahokov, jehož síla a velikost oka se řídí podle požadované tloušťky elektrody. Směs uložená na sběrači se nechá projít mezi dvěma rotujícími paralelními válci nastavenými na požadovanou tloušťku elektrody. Vzniklý pás se poté nechá volně na vzduchu a po odpaření kapalného činidla se nastříká na požadovaný rozměr elektrody. Po odstranění aktivní hmoty z jednoho okraje tahokovu se připojí kontaktní praporec.

Příklad 2

Příprava směsi a válcovací proces se provede jako v příkladě 1. Vzniklý pás se suší při zvýšené teplotě za současného odtahu par kapalného činidla, které v chladiči zpětně kondenzují, čímž je činidlo schopné opětového použití. Elektrodový pás se dále zpracuje jako v příkladě 1.

Příklad 3

Příprava směsi se provede jako v příkladě 1. Následující válcování se provede tak, že jeden z okrajů proudového sběrače zůstane během válcování nepokryt aktivní hmotou. Další zpracování se provede jako v příkladech 1 nebo 2.

Příklad 4

Ze směsi připravené podle bodu 1 se mezi válci válcovací stolice vyrobí fólie tak, aby byla schopna dalšího přetváření. Tato fólie se potom přiloží z jedno nebo obou stran k proudovému sběrači, do kterého se mezi válci zaválcuje. Vzniklý elektrodový pás se dále zpracuje jako v případě 1 až 3.

Příklad 5

Připraví se směs ze 4 dílů práškové aktivní kadmiové hmoty a 1 dílu práškového polytetrafluorethylenu vhodného typu a přidá se 1 díl ethylalkoholu. Směs se volně nasype na proudový sběrač, například železný tahokov a mezi dvěma válci vyhřátými na teplotu 300 °C se naválcuje na sběrač.

Příklad 6

Směs se připraví jako v příkladě 1 při použití 4 dílů práškové kadmiové aktivní hmoty a jednoho dílu práškového polyethylenu. Další postup je jako v příkladu 5, teplota válců je v rozmezí 100 až 170 °C podle typu použitého polyethylenu.

Elektrody připravené podle příkladů 1 až 3 vykazují při tloušťce 1,2 mm v průběhu cyklování po 1000 nabíjecích a vybíjecích cyklech ještě 60 % teoretické kapacity (1 g akt. Cd hmoty = 0,3 Ah). Směrnice lineární části voltamperické charakteristiky odpovídá hodnotě $R = 0,02 \text{ Ohm}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby plástem pojených dvoufázových elektrod elektrochemických zdrojů proudu s řízenou porozitou, sestávajících z aktivní hmoty vyztužené porózním skeletem z plástu a proudového sběrače válcováním, vyznačený tím, že se zhomogenizuje směs aktivní hmoty a plastické hmoty, načež se rovnoměrně smísí s plastifikačním činidlem za účelem získání sypké směsi, která se potom naválcuje na proudový sběrač.

2. Způsob výroby plástem pojených dvoufázových elektrod podle bodu 1, vyznačený tím, že při homogenizaci aktivní hmoty a plastické hmoty se přidává zporézňovač, které se po naválcování směsi na proudový sběrač následně odstraní.

3. Způsob výroby plástem pojených dvoufázových elektrod podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že se naválcování směsi na proudový sběrač provádí za teploty 10 °C až 50 °C.

4. Způsob výroby plástem pojených dvoufázových elektrod podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že se naválcování směsi na proudový sběrač provádí za teploty, při níž dochází ke slinování plástu.

5. Způsob výroby plástem pojených dvoufázových elektrod podle některého z bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se nejprve připraví válcováním směsi samostatná folie, která se přiloží z jedné nebo obou stran na proudový sběrač nebo vloží mezi proudové sběrače a znovu válcuje.

6. Způsob výroby plástem pojených dvoufázových elektrod podle bodu 1 až 5, vyznačený tím, že směs se válcuje pouze na část proudového kolektoru a k nepokryté části se v další operaci připojí proudový praporec.