



H01m 35/30

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 37653

Kl. 21 b, 25/03

VEB Grubenlampenwerke VVB-IKA Zwickau

Zwickau, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób aktywowania elektrod akumulatora alkalicznego

Udzielono patentu z mocą od dnia 13 października 1953 r.

W celu podniesienia wydajności akumulatora należy przede wszystkim podnieść aktywność masy elektrodowej. W alkalicznych akumulatorach niklowo-kadmowych, lub żelazo-niklowych pojemność elektrod dodatnich, przeliczona na jednostkę ciężaru lub objętościową, jest mniejsza, niż elektrod ujemnych, tak iż o pojemności akumulatora decyduje pojemność anody. Aktywowanie elektrod ujemnych wpływa jednak również na podniesienie wydajności akumulatora i umożliwia użycie mniejszej ilości materiału, przez co osiąga się oszczędność i potaniecie końcowego produktu.

Jak wiadomo, wodorotlenek niklu, stosowany zazwyczaj do wytwarzania dodatniej masy aktywnej, jest złym przewodnikiem prądu tak, iż już od początku rozwoju tego rodzaju akumulatorów alkalicznych do masy tej dodawano domieszki, które miały na celu tę niedogodność usunąć, przy czym przede wszystkim dodawane były kłaczki grafitowe, niklowe lub kobaltowe, które miały umożliwić lepsze wykorzystanie masy przy ładowaniu i wyładowywaniu akumulatora.

W celu dalszego zwiększenia skuteczności tego zabiegu, proponowano również wodorotlenek niklu szlamować w koloidalnym roztworze substancji dobrze przewodzącej, np. grafitu, niklu lub kobaltu i w ten sposób wywołać skłaczkanie koloidu. Działanie polega tu jednak, podobnie jak i przy mieszaniu mechanicznym, głównie na polepszaniu przewodności masy aktywnej, czyli na obniżaniu oporu wewnętrznego anody.

Stosowano również związki tlenowe niklu i kobaltu, jako aktywny materiał wyjściowy na anody akumulatorów alkalicznych, należało jednak przy tym dodawać oprócz tego katalitycznie działające związki jednego lub więcej metali takich jak cyrkon, tor, cer itp., aby osiągnąć żądane podwyższenie wydajności akumulatora. Sposób ten wiązał się ze znacznymi trudnościami i był droższy, przy czym zamierzonego działania nie osiągnięto w pełni, jak tego dowodzi brak praktycznych wyników.

Znane są ponadto porowate płyty spiekane jako nośniki aktywnego materiału elektrodowego, nasycone roztworami soli metali, tworzących właści-

wą masę aktywną, przy czym następnie w porach tych wytwarzają się odpowiednie tlenki lub wodorotlenki przez wytrącanie substancjami zasadowymi. Jeśli przy tym chodzi, traktując sprawę z punktu widzenia masy aktywnej, również o związki niklu i kobaltu, występujące ostatecznie dzięki wspólnemu strąceniu jako masa wodorotlenkowa, to masę tę otrzymuje się w stanie czystym lub w postaci mieszaniny w zależności od użytego stopu; sposób ten jest zależny od rodzaju płyt spiekanych, przy czym ułatwia on przede wszystkim wprowadzanie masy aktywnej do ciała porowatego i zapewnia ściśle połączenie nośnika z masą.

We wszystkich tych przypadkach można stwierdzić stosowanie środków, mających na celu zwiększenie pojemności akumulatorów alkalicznych, zwłaszcza pojemności elektrod dodatnich, przy czym obok właściwego materiału anodowego, a mianowicie wodorotlenku niklu, pewną rolę odgrywają związki kobaltu; powyższe nie dotyczy jednak istotnego działania kobaltu w połączeniu z właściwym aktywnym materiałem anodowym, a wprowadzanie stale jednego lub innego materiału, z wyjątkiem dodatku wspomnianych kłaczek, jako wypróbowanego materiału przewodzącego, nie wykazując odpowiedniego działania takiego dodatku metalowego. W związku z tym należy jednak podkreślić, iż kobalt stale towarzyszy niklowi i jest z nim zmieszany w małych ilościach, posiadających postać zanieczyszczeń, co czyni zrozumiałym łączenie obu tych metali i ich wzajemne zastępowanie.

Znane jest również dodawanie do elektrod ujemnych środków aktywujących, które mają zapobiegać spiekaniu się masy elektrodowej, a tym samym zmniejszaniu wydajności akumulatora. W tym celu dodawano dotychczas do masy kadmowej głównie żelazo sproszkowane, tlenek żelaza, grafit lub inne podobne środki, co jednak nie mogło doprowadzić do wyniku całkowicie zadowalającego, gdyż cząsteczki tych substancji są w porównaniu z cząsteczkami kadmu, podlegającymi aktywowaniu, stosunkowo duże, na skutek czego nie są w stanie otoczyć ze wszystkich stron tych ostatnich i przyczynić się tym samym do zwiększenia spoiwości masy aktywnej.

Proponowano również dodawanie do masy aktywnej żelaza, niklu, miedzi lub rtęci w postaci nierozpuszczalnych lub trudno rozpuszczalnych soli, przy czym jako materiał aktywny stosowano trudno rozpuszczalną sól kadmową, otrzymywaną z roztworu związku kompleksowego kadmu i amoniaku, która dopiero podczas formowania akumu-

latora przechodzi w kadm gąbczasty. Wymienione dodatki zostają przy tym strącone razem z trudno rozpuszczalnymi solami kadmu. Pomijając już, że tego rodzaju sposób otrzymywania kadmu gąbczastego jest znacznie trudniejszy, niż sposób według wynalazku, dodatek soli metali ma tu właśnie na celu przeciwdziałanie spiekaniu się użytego jako materiał wyjściowy węgla kadmu, wykazującego znaczną skłonność do spiekania. W ten sposób można wprawdzie otrzymać jako produkt końcowy materiał stosunkowo aktywny, jednak efekt ten nie występuje tak wyraźnie jak w sposobie według wynalazku, gdzie zapobiega się całkowicie spiekaniu masy elektrodowej podczas użytkowania akumulatora tj. po wielu ładowaniach i wyładowaniach.

Podobnie przedstawia się sprawa przy innym znanym sposobie tego rodzaju, w myśl którego materiał elektrodowy otrzymuje się z kadmu na drodze elektrolitycznej. Niedogodności, związane z tym sposobem, miały być usunięte w ten sposób, że kadm wytrącono z jego kompleksowego roztworu soli amoniakalnej, a do elektrolitów dodawano kompleksowe sole amoniakalne niklowe, miedziowe itp. Pomijając okoliczność, że sposób ten jest kłopotliwy, nie osiągnięto zamierzonego efektu, a mianowicie utrzymania na stałym poziomie początkowej pojemności akumulatora po dłuższym okresie jego użytkowania, co przeciwnie uzyskuje się w myśl wynalazku.

Przedmiot wynalazku opiera się na stwierdzeniu, że odpowiedni dodatek związku kobaltowego (w niewielkiej ilości procentowej), zamiast czystego kobaltu metalicznego, do masy wodorotlenku niklu i (lub) dodatek soli metalu, zwłaszcza soli metalu ciężkiego do mialko rozdrobionej masy kadmowej, otrzymanej przez chemiczne strącenie, zwiększa znacznie wydajność masy elektrodowej lub gotowej elektrody i przedłuża jej trwałość.

Najbardziej odpowiednim związkiem kobaltu, dodawanym do dodatniej masy elektrodowej, jest wodorotlenek kobaltu, a jeszcze korzystniej sól kobaltowa, np. siarczan kobaltu lub chlorek kobaltu, a jako sól metalowa, dodawana do elektrody ujemnej — siarczan niklu.

Dodawanie metalu dodatkowego można przy tym przeprowadzać w najrozmaitszy sposób i w rozmaitych stadiach procesu wytwarzania masy aktywnej lub gotowych elektrod. I tak dodawanie to może następować bezpośrednio po strąceniu wodorotlenku niklu lub kadmu gąbczastego, można jednak powyższe składniki dodawać również

do wysuszonej i ponownie zwilżonej masy lub do zawiesiny wodorotlenku niklu lub kadmu.

Najskuteczniejsze i najbardziej celowe pod względem gospodarczym jest jednak dodawanie w myśl wynalazku związku kobaltowego lub soli metalu do gotowej masy aktywnej, czyli w ostatniej fazie procesu mieszania, a jeszcze korzystniej do gotowej elektrody, która zostaje wówczas przed uformowaniem zanurzona w roztworze lub w zawiesinie związku kobaltu bądź siarczany niklu lub spryskana bądź nawilżona taką cieczą.

Opisany powyżej sposób dodawania substancji aktywującej do gotowych elektrod nadaje się również do regenerowania zużytych elektrod na skutek czego może być ponownie przywracana wydajność znamionowa starych baterii akumulatorowych.

Masy elektrodowe, obrobione sposobem według wynalazku, wykazują obok wspomnianego już powyżej zwiększenia pojemności tę korzyść, iż zachowują one nawet przy wyladowaniach prądem o dużym natężeniu pojemność wyjściową i są niemal zupełnie niewrażliwe na ładowanie w kierunku odwrotnym i zbyt daleko posunięte wyladowywanie. Ponadto wydajność akumulatora nie cierpi z powodu karbonizacji ługu potasowego, która na skutek pochłaniania dwutlenku węgla z powietrza postępuje samo przez się bardzo szybko, co ułatwia wydawnie konserwację akumulatora.

Sposób według wynalazku można stosować do elektrod dodatnich, utworzonych z dowolnych dodatnich mas aktywnych, a więc i mas, zawierających grafit. Również elektrody ujemne mogą być utworzone z masy, składającej się z czystego kadmu lub z kadmu z dodatkiem żelaza sproszkowanego, grafitu, kłaczków niklowych itp. Ilość dodawanego materiału jest nieznaczna i powinna stanowić w przypadku związku kobaltowego co najwyżej 1,5% całości. Rodzaj elektrod nie odgrywa żadnej roli przy stosowaniu sposobu we-

dług wynalazku. Nadaje się on do elektrod w postaci taśm złożonych, rurek, pochwów itp.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób aktywowania elektrod akumulatora alkalicznego znamieny tym, że do dodatniej masy elektrodowej dodaje się związku kobaltu takiego jak wodorotlenek kobaltu lub sól kobaltowa a/lub do ujemnej masy elektrodowej soli metalu takiej jak siarczan niklu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że dodawanie przeprowadza się podczas procesu wytwarzania masy aktywnej, a mianowicie bezpośrednio po jej strąceniu lub po wysuszeniu, bądź też po ponownym nawilżeniu.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że dodatki dodaje się do gotowej masy aktywnej lub do gotowej elektrody.
4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że dodatki dodaje się do gotowej elektrody przed jej uformowaniem przez zanurzenie jej w roztworze lub zawiesinie, zawierającej kobalt, lub też w roztworze odpowiedniej soli metalu, bądź przez spryskanie lub nawilżenie jej tego rodzaju cieczą.
5. Sposób według zastrz. 4 w zastosowaniu do regeneracji zużytych elektrod, znamieny tym, że jako dodatek stosuje się związek kobaltu lub odpowiednią sól metalu.
6. Sposób aktywowania ujemnych elektrod akumulatora alkalicznego według zastrz. 1, znamieny tym, że masę elektrodową tworzy się z mialko rozdrobnionego proszku kadmowego, otrzymanego przez strącenie chemiczne z dodatkiem lub bez dodatku sproszkowanego żelaza lub innej podobnej substancji.

VEB Grubenlampenwerke VVB-IKA
Zwickau

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych