



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215401
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
H 01 M 4/02

(22) Přihlášeno 23 09 78
(21) (PV 6152-78)

(40) Zveřejněno 31 01 80

(45) Vydáno 01 01 85

(75)

Autor vynálezu

VANÁČEK JOSEF ing., Šlapanice u Brna, ŠANDERA JOSEF doc. ing. CSc.,
SPOUSTA EDUARD ing. CSc., CALÁBEK MILAN prom. chem., Brno

(54) Akumulátorová elektroda a způsob její výroby

Vynález se týká elektrod pro akumulátory. Životnost akumulátoru je především určena životností kladných elektrodových mřížek (elektrod), které za provozu podléhají rychlé korozi, ztrácejí mechanickou pevnost a nakonec se rozpadnou, což je jedna z nejčastějších příčin ukončení života akumulátoru jako celku.

Při výzkumu, jak zabránit tomuto ději, bylo zjištěno, že tenká vrstva plastu na bázi polyfenylenoxidu na mřížce kladné elektrody její korozi podstatně zpomaluje, aniž by ovlivňovala kvantitativně nebo kvalitativně průběh elektrodových dějů. Životnost kladných elektrod a tím i článků lze tedy tímto způsobem prodloužit.

Předmětem vynálezu je akumulátorová elektroda z kovové mřížky vyplněné aktivní hmotou na bázi kovů a jejich sloučenin, jejíž podstata spočívá v tom, že kovová mřížka je pokryta vrstvou polyfenylenoxidu nebo jeho kopolymeru tenčí než 10 μm . Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby této elektrody, jehož podstata spočívá v tom, že se kovová mřížka anodicky oxiduje v kyselině sírové a potom se impregnuje roztokem obsahujícím 0,001 až 0,5 hmotnostních % polyfenylenoxidu nebo jeho kopolymerů.

Podle druhu použitého polymeru předchozí úpravou mřížky povrchu elektrody (před nanese-

ním aktivní hmoty elektrody) lze životnost kladné elektrody prodloužit o více než dvojnásobek.

Polymer lze na mřížku elektrody nanést různým způsobem. Nejúčinnější způsob je máčení mřížky elektrody v roztoku plastu za podtlaku. Vyhovuje však i máčení za tlaku normálního, natírání, stříkání apod. Podstatné při této úpravě je, aby celý povrch byl pokryt a vrstva plastu byla tenčí než 10 μm . Takové velmi tenké vrstvy polyfenylenoxidu nezhoršují vodivost. Polyfenylenoxidem a jeho kopolymery pro tyto účely se rozumí především polymery na bázi polyfenyleneterů a z nich zejména na poly-2,6-dimetyl-1,4-fenylenoxid, poly(2,6-difeny-1,4-fenylenoxid), kopolymery na bázi 2,6-dimetylfenolu a 2,6-difenyfenolu, dále polymery uvedeného typu upravené sulfonací a podobně modifikované.

Vrstvu polymeru lze nanášet buď přímo na neupravený povrch mřížky nebo lépe na předem upravený povrch. Úprava spočívá buď v mechanickém zdrsnění povrchu mřížky, na kterém je zachycení filmu snadnější, nebo chemické úpravě povrchu, při které se na povrchu kovu tvořícím mřížku vytvoří sloučeniny tohoto kovu, například oxidy, sírany, basické sírany atd., ke kterým má plast větší afinitu a která zprostředkuje vyšší soudržnost mezi materiálem mřížky a plastem.

Z následujících příkladů, ve kterých je popsán způsob úpravy i zkoušení odolnosti vůči korozi, vyplývají výhody akumulátorových elektrod podle vynálezu proti stávajícím elektrodám, zejména prodloužení životnosti z nich sestavených článků a akumulátorů.

% uváděná v příkladech jsou hmotnostní.

Příklad 1

Zvážené a odmaštěné mřížky pro kladné elektrody byly ponořeny na 30 minut do 0,1% roztoku (2,6-dimetyl-1,4-fenyleneoxidu), stabilizovaného 0,2% morfolinu. Po této době byly vysušeny nejprve volným uložením na vzduchu a dosušeny 4 hodiny sušením při 75 °C ve vakuové sušárně.

Pak byly mřížky vyplněny pastováním běžnou aktivní hmotou na bázi Pb-sloučenin, používanou pro kladnou elektrodu olověného akumulátoru při komerční výrobě elektrod.

Z elektrod takto připravených a běžných záporných elektrod byly sestaveny články. Stejným způsobem byly sestaveny články pomocí kladných elektrod s mřížkami neupravovanými. Oba typy článků byly po naformování dány do cyklovaného provozu s režimem pětihodinového vybíjení a proces byl přerušen, jakmile kapacita u některého článku poklesla na 0,9 jmenovité kapacity. Ve všech zkoušených případech se pokles kapacity projevil nejdříve u článků sestavených z neimpregnovaných mřížek. Baterie byly rozebrány, z mřížek odstraněna aktivní elektrodová hmota a postup koroze hodnocen hmotnostním úbytkem mřížky. Všechny impregnované mřížky měly nižší hmotnostní úbytky ve srovnání s neimpregnovanými. Mřížky neimpregnované byly podstatně více zkorodovány (viz tabulka 1).

Tabulka 1: Porovnání vlastností upravovaných a neupravovaných mřížek kladných elektrod

Mřížky		Hmotnost mřížky g		Hmotnostní úbytky		Průměrné hmotnostní úbytky	
		počáteční	konečné	(g)	(%)	(g)	(%)
impregnované	1	211,3	210,6	0,7	0,33	0,94	0,44
	2	211,6	210,2	1,4	0,66		
	3	210,8	209,9	0,9	0,43		
	4	212,3	211,0	1,3	0,61		
	5	211,0	210,7	0,3	0,14		
	6	211,2	210,4	0,8	0,38		
	7	210,9	210,1	0,8	0,38		
	8	211,8	210,5	1,3	0,61		
neimpregnované	1	210,5	206,8	3,7	1,76	8,13	3,89
	2	212,7	200,7	12,0	5,6		
	3	210,2	202,0	8,2	3,9		
	4	210,5	204,5	6,0	2,85		
	5	210,8	201,4	9,4	4,5		
	6	212,3	200,1	12,2	6,09		
	7	210,0	206,1	3,9	1,86		
	8	210,9	201,3	9,6	4,55		

Následující příklad ukazuje, že většího efektu lze dosáhnout, upraví-li se před impregnací povrch mřížky například elektrooxidací.

Příklad 2

Zvážené a odmaštěné mřížky, určené pro kladné elektrody, jejichž povrch byl upraven elektrooxidací v kyselině sírové a impregnované roztokem polyfenyleneoxidu podle příkladu 1, byly zabudová-

ny do článků postupem podle příkladu 1 a články podrobeny zátěži. Vyhodnocení bylo provedeno stejným způsobem jako v příkladu 1.

Hmotnostní změny mřížek kladných elektrod byly opět vyhodnoceny po odstranění elektrodové hmoty a jsou souhrnně uvedeny v tabulce 2. Souběžně byl proveden stejný pokus s kladnými elektrodami, ve kterých byly zabudované mřížky upravené pouze elektrooxidací.

Tabulka 2: Porovnání vlastností impregnovaných a neimpregnovaných mřížek kladných elektrod po předchozí upravě povrchu mřížky elektrooxidací

Mřížka		Hmotnost mřížky		Hmotnostní úbytky		Průměrné hmotnostní úbytky	
		počáteční	konečná				
		(g)	(g)	(g)	(%)	(g)	(%)
impregnovaná s oxidovaným povrchem	1	211,3	211,0	0,3	0,14	0,55	0,26
	2	212,0	211,7	0,3	0,14		
	3	211,1	210,1	1,0	0,47		
	4	210,6	210,2	0,4	0,19		
	5	212,2	211,7	0,5	0,24		
	6	211,4	210,4	1,0	0,47		
	7	210,2	209,6	0,6	0,29		
	8	211,5	211,2	0,3	0,14		
neimpregnovaná s oxidovaným povrchem	1	211,3	206,8	4,5	2,13	4,2	1,99
	2	210,9	205,4	5,5	2,61		
	3	212,4	207,1	5,3	2,5		
	4	210,3	207,5	2,8	1,33		
	5	210,3	203,2	7,1	3,38		
	6	209,1	206,2	2,9	1,39		
	7	210,2	206,7	3,5	1,67		
	8	212,0	210,0	2,0	0,94		

Příklad 3

Byl opakován příklad 1 s tím, že na povrchy mřížek byly nanášeny polymery podle tabulky

3 různou technikou. Výsledky hodnocení hmotnostních úbytků postupem uvedeným rovněž v příkladě 1 jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Porovnání impregnovaných a neimpregnovaných mřížek kladných elektrod v závislosti na druhu polymeru a způsobu impregnace

Mřížka impregnována	Způsob impregnace	Hmotnost mřížky		Hmotnostní úbytky		Průměrné hmotnostní úbytky	
		počát.	koneč.				
		g	g	g	%	g	%
2,6 dimetylfenylenoxid	1 máčení za podtlaku	211,4	210,5	0,9	0,43	0,5	0,24
	2 v roztoku	212,7	212,5	0,2	0,09		
	3	210,0	209,7	0,3	0,14		
	4	210,6	210,0	0,6	0,28		
2,6 dimetylfenylenoxid	1 máčení za norm.	211,3	210,6	0,7	0,33	0,81	0,38
	2 tlaku v roztoku	211,6	210,2	1,4	0,66		
	3	210,8	209,9	0,9	0,43		
	4	212,3	211,0	1,3	0,61		
		211,0	210,7	0,3	0,14		
		211,2	210,4	0,8	0,38		
		210,9	210,1	0,8	0,38		
		211,8	210,5	0,3	0,14		
2,6 dimetylfenylenoxid	1 natírání roztokem	211,8	210,6	1,2	0,57	1,18	0,55
	2	222,5	221,2	1,3	0,58		
	3	213,2	211,6	1,5	0,75		
	4	212,5	211,9	0,6	0,28		

Mřížka impregnována	Způsob impregnace	Hmotnost mřížky		Hmotnostní úbytky		Průměrné	
		počát. g	koneč. g	g	%	hmotnostní úbytky g %	
2,6 dimetylfenyleneoxid	1 stříkáním roztoku	210,4	208,6	1,8	0,86	1,72	0,82
	2	208,5	206,0	2,5	1,2		
	3	212,3	211,0	1,3	0,61		
	4	211,4	210,1	1,3	0,61		
Kopolymer na bázi 2,6-xylenolu 2,6-difenylfenolu	1 natíráním roztoku	212,6	210,6	2,0	0,94	1,23	0,59
	2	200,9	199,4	1,5	0,75		
	3	211,3	—	—	—		
	4	212,0	211,8	0,2	0,09		
Polyfenyleneoxid sulfonovaný	1 máčením za pod- tlaku	205,3	205,0	0,3	0,15	0,25	0,12
	2	206,7	206,6	0,1	0,05		
	3	211,7	211,2	0,5	0,24		
	4	211,5	211,4	0,1	0,047		

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Akumulátorová elektroda z kovové mřížky vyplněné aktivní hmotou na bázi kovů a jejich sloučenin, vyznačená tím, že kovová mřížka je pokryta vrstvou polyfenyleneoxidu nebo jeho kopolymerů tenčí než 10 μm .

2. Způsob výroby akumulátorové elektrody podle bodu 1, vyznačený tím, že se kovová mřížka anodicky oxiduje v kyselině sírové a potom se impregnuje roztokem obsahujícím 0,001 až 0,5 hmotnostního % polyfenyleneoxidu nebo jeho kopolymerů.