



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 42906

Kl. 21 b, 25/03

**VEB Grubenlampenwerke Zwickau/Sachsen**

Zwickau Sachsen,

Niemiecka Republika Demokratyczna

**Akumulator zasadowy w zamkniętej obudowie i sposób wytwarzania elektrochemicznie czynnej masy elektrodowej**

Patent trwa od dnia 16 stycznia 1958 r.

Wynalazek dotyczy akumulatora zasadowego w zamkniętym naczyniu, w szczególności gazoszczelnego, stale zamkniętego akumulatora kadmowo-niklowego o całkowitej lub częściowo porowatej pochwie i unieruchomionym elektrolicie w masie elektrodowej oraz sposobu wytwarzania takiego akumulatora.

Gazy tworzące się w elektrodach są wchłaniane lub wiązane przez reakcje chemiczne głównie na elektrodach zabezpieczających, względnie tworzenie się gazów w ogóle nie zachodzi.

Znane są już i używane różne sposoby i środki zapobiegające tworzeniu się i gromadzeniu gazów w ogniwach akumulatorów i ich obudowie. Pojemność i stan naładowania elektrod są w określonym stosunku względem siebie. Jako dodatki do masy elektrodowej stosuje się specjalne masy lub takie konstrukcje i wykonanie elektrod względnie przekładek, że gazy tworzące się w procesie łado-

wania i wyladowania będą wchłaniane względnie wiązane chemicznie. Te środki i metody nie zawsze przynoszą pożądane wyniki a najczęściej wprowadzają dodatkowe trudności w konstrukcji lub sposobie wytwarzania akumulatorów.

Rozwiązanie według wynalazku jest zupełnie nowe i polega na wstrzymaniu tworzenia się gazów w akumulatorach zasadowych przeważnie niklowo-kadmowych i umożliwieniu bezpiecznego, stałego i gazoszczelnego zamknięcia ich. Wynalazek polega na dodaniu określonych materiałów do elektrochemicznie czynnej masy elektrodowej i sposobie jej wytwarzania, przez co wytwarzające się w elektrodach gazy tlen i wodór są wiązane na skutek reakcji chemicznych względnie wytworzenie gazów jest w ogóle wstrzymane.

Elektrochemicznie czynną masę elektrodową według wynalazku otrzymuje się przez dodanie znikomej ilości materiału czynnego i, elek-

trycznie przewodzącego oraz absorbującego elektrolit, którego zdolność absorpcyjna jest przynajmniej równa, a przeważnie większa od zdolności absorpcyjnej obecnych mas elektrodowych. Jako materiały absorbujące elektrolit nadają się na przykład żel krzemionkowy, żelatyna, sól sodowa karboksymetylocelulozy, odzyskana celuloza i poliakol winylowy, które mogą być dodane pojedynczo lub po kilka składników razem.

Wymienione materiały posiadają wysoką właściwość absorpcji elektrolitycznej i są dlatego szczególnie przydatne jako dodatki do masy elektrodowej. Dodaje się je celowo w minimalnej ilości 1% względnie po 1% w stosunku wagowym. Dodawanie ich w większej ilości jest nie wskazane z ekonomicznego punktu widzenia, ponieważ te dodatki jako obojętne i elektrochemicznie bierne masy tylko niepotrzebnie podwyższająby objętość i ciężar elektrod.

Dodawanie tych materiałów absorbujących elektrolit do elektrochemicznie czynnej masy elektrodowej wywołuje przeważnie korzystne rozdzielenie unieruchomionego w separatorze i w masie elektrodowej elektrolitu gazoszczelnie i stale zamkniętego akumulatora zasadowego. Zostało stwierdzone, że główna cecha tych akumulatorów polega na tym, że masy elektrodowe pobierają określoną ilość elektrolitu, a więc przy pracy akumulatorów zawierają nie za dużo, ale także nie za mało elektrolitu. Jeżeli w masie elektrodowej znajduje się za dużo elektrolitu, to resorpcja gazów jest za mała i przeciwnie o ile masa elektrodowa zawiera za mało elektrolitu wówczas przewodność jest za mała i moc akumulatora szybko maleje. Jest wiadomym, że w masie elektrodowej utworzonej według wynalazku zachodzi połączenie chemiczne między powstającym wodorem i tlenem, na granicy trzech faz utworzonej z masy elektrodowej, elektrolitu i gazów, przy czym zachodzi momentalna reakcja co znowu gwarantuje natychmiastowe i bezpieczne połączenie gazów. Tworzenie się gazów zostanie więc w zarodku przerwane.

Zaobserwowano również, że na ujemnej elektrodzie kadmowej masa kadmowa tworzy wodorotlenek kadmowy, który w gazoszczelnie i stale zamkniętym akumulatorze niklowo-kadmowym nie może ulec reakcji odwrotnej.

Przypuszczalnie reakcja odwrotna nie zachodzi, ponieważ w masie elektrodowej znajduje się za mało elektrolitu i dlatego jego

przewodność do poszczególnych części masy jest za mała. Z rozważania powyższego wynika, że dodatek materiałów absorbujących elektrolit jest szczególnie doniosły dla elektrochemicznie czynnej ujemnej masy kadmowej.

Oprócz dodatku masy absorbującej elektrolit do elektrochemicznie czynnej masy elektrodowej, jest korzystnym uniknięcie wytworzenia się gazów w gazoszczelnie i stale zamkniętym akumulatorze, przez dodanie do masy elektrodowej dalszych dodatków.

I tak przez dodanie znikomej ilości kadmu rzędu od 0,01 do 0,1% w stosunku wagowym, przeważnie w postaci roztworu soli kadmowej przesyca się wnętrze masy elektrodowej co ułatwia wchłanianie gazów na dodatniej elektrodzie względnie w ogóle wstrzymuje wydzielanie gazów. Dodanie proszku kadmowego wywołuje przede wszystkim to, że skutecznie zabezpiecza akumulator w czasie jego długiej pracy przed tworzeniem się gazów a więc przedłuża żywot trwałych i gazoszczelnych ogniw.

Jest również celowym ażeby ujemne elektrochemicznie czynna masa kadmowa dla podniesienia swych właściwości w gazoszczelnym akumulatorze zawierała dodatek bardzo dokładnie rozmieszczonego w masie proszku niklowego, który tworzy się w masie elektrodowej przez wymienienie jonów z roztworem soli niklowej. Udział dodatku jest także bardzo znikomy i wynosi około 0,1 do 3% w stosunku wagowym. Dodatek proszku niklowego powoduje oprócz tego uaktywnienie elektrochemicznie czynnej masy kadmowej i utrzymanie przez długi okres pracy sprawności akumulatora.

Oprócz tego do elektrochemicznie czynnej masy kadmowej może być jeszcze dodany znikomy dodatek (około 0,5 — 3% w stosunku wagowym) dokładnie rozdrobnionego tworzywa sztucznego np. poliamidu lub polistyrolu. Dodatki te zapobiegają spiekaniu się cząsteczek masy. Proszek kadmowy skłonny jest do szybkiego spiekania się i dlatego miesza się go z elektrochemicznie nieczynnym proszkiem żelaznym. W gazoszczelnie i stale zamkniętym akumulatorze niklowo-kadmowym dodatek proszku żelaznego jest niepożądany, ponieważ powoduje on silne wydzielanie się gazów w końcowej fazie ładowania akumulatorów. Przez dodanie rozdrobnionego tworzywa sztucznego zastępuje się w ten sposób szkodliwy dla gazoszczelnych ogniw proszek żelazny.

Przez dodatnie tych materiałów dodatkowych, które są dodawane do elektrochemicz-

nie czynnej masy elektrodowej pojedynczo lub wspólnie, osiąga się — jak wykazały szczegółowe badania, prawie całkowite przerwanie wydzielania się gazów w gazoszczelnie zamkniętych akumulatorach niklowo-kadmowych. Nie występuje przy tym szkodliwie dla wnętrza gazoszczelnego ogniwa ciśnienie gazów a moc elektrotechnicznie czynnej masy elektrodowej jest jeszcze bardzo dobra i pozostaje nadal dobra podczas wielu procesów ładowania i wyładowywania.

Sposób wytwarzania tego rodzaju elektrochemicznie czynnej masy elektrodowej gazoszczelnie stale zamkniętych zasadowych akumulatorów polega na tym, że wodorotlenek niklu względnie proszek kadmowy bez lub z dodatkami przewodzących i czynnych materiałów po jej wytworzeniu i przed lub po nałożeniu tej masy na płyty nośne elektrod zwilża się roztworem lub emulsją jednego lub kilku absorbujących elektrolit materiałów jak na przykład żelazem krzemionkowym, żelatyną, solą sodową karboksymetylocelulozy, regenerowaną celulozą i poliakiem winylowym lub dodaje się do określonej masy elektrodowej zwilżony wodą drobny proszek z materiału absorbującego elektrolit lub mieszaniny takich materiałów przed lub po nałożeniu na płyty nośne elektrod oraz że na końcu usuwa się rozpuszczalnik względnie emulsuje lub ciecz nasycającą w miarę możliwości przez suszenie, przy czym udział materiału absorbującego elektrolit wynosi około 1% w stosunku wagowym gotowej masy elektrodowej. Obok dodatku jednego lub więcej materiałów absorbujących elektrolit, może być jeszcze dodana do wodorotlenku niklu nieznaczna ilość związków kadmu zawierająca roztwór lub emulsję na przykład roztworu soli kadmowej a przeważnie roztwór siarczany kadmu. Proszek kadmowy zawierający materiał absorbujący elektrolit może być zawilżony przed lub przeważnie po nałożeniu na płyty nośne elektrod przy pomocy roztworu soli niklowych a przeważnie roztworem siarczany niklu lub do proszku kadmowego dodaje się sól niklową przeważnie siarczan niklu, przy czym mieszaninę tę zwilża się przeważnie wodą przed lub po nałożeniu na płyty nośne elektrod.

Naastępnie proszek kadmowy może być przepojony przed lub po nałożeniu na płyty nośne elektrod i przed, podczas lub po dodaniu jednego lub kilku materiałów absorbujących elektrolit za pomocą roztworu lub emulsji z two-

rzywa sztucznego, na przykład roztworu lub emulsji poliaku winylowego lub polistyrylowego lub do proszku kadmowego dodaje się drobno sproszkowane tworzywo sztuczne, przy czym mieszaninę tę można ewentualnie nawilżać przed lub po nałożeniu na płyty nośne elektrod. Wreszcie rozpuszczalnik względnie ciecz emulsji lub spoiwa nasycającego usuwa się przez suszenie. Obróbkę masy elektrodowej można ostatecznie zakończyć przez jeszcze jedno nawilżenie roztworem soli niklowej w sposób wyżej już opisany. Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej akumulator zasadowy według wynalazku.

**P r z y k ł a d I.** Stale i gazoszczelnie zamknięty akumulator niklowo-kadmowy posiada dodatnią elektrodę z masy grafitowo-wodorotlenkowo-niklowej, którą uaktywnia się przez napojenie roztworem siarczany kobaltu i wykonuje się jako absorbującą elektrolit przez dodanie żelatyny oraz ujemną elektrodę z masy kadmowej, która zawiera obok żelatyny żel krzemionkowy. Elektrody są rozdzielone przez wysysającą porowatą przekładkę obłożone chropowatym tworzywem i umieszczone w stale gazoszczelnym i zamkniętym zbiorniku.

**P r z y k ł a d II.** Stale i gazoszczelnie zamknięty akumulator niklowo-kadmowy posiada dodatnią elektrodę z masy z wodorotlenku niklu, która nasycona roztworem siarczany kobaltu staje się czynną a przez dodatnie soli sodowej karboksymetylocelulozy absorbuje elektrolit natomiast przez dodanie znikomej ilości roztworu siarczany kadmu zabezpiecza przed tworzeniem się gazów, oraz ujemną elektrodę z masy kadmowej, która obok proszku niklowego zawiera drobno rozdzieloną regenerowaną celulozę i poliakol winylowy. Elektrody są rozdzielone przez rozdzielacz i umieszczone w gazoszczelnie stale zamkniętym zbiorniku.

**P r z y k ł a d III.** Do wytworzenia elektrochemicznej czynnej dodatniej masy elektrodowej stosuje się następujący sposób:

Wodorotlenek niklu otrzymuje się za pomocą wodorotlenku sodowego z roztworu siarczany niklu przez filtrowanie, rozdzielanie i suszenie. Wytrącanie może być przeprowadzone wspólnie z grafitem, który jest materiałem o dobrym przewodnictwie elektrycznym. Ta elektrochemiczna czynna masa wodorotlenku niklu jest na-

stępnie nawilżana roztworem siarczynu kobaltu co znacznie uaktywnia masę. Masę wodorotlenku niklu zwilża się następnie roztworem żelatyny a rozpuszczalnik usuwa się przez suszenie. W końcu nasycza się masę rozcieńczonym roztworem siarczynu kadmu, traktuje ługiem potasowym, suszy i rozkłada na płyty nośne elektrod.

**Przykład IV.** Do wytworzenia elektrodynamicznie czynnej ujemnej masy elektrodowej stosuje się na przykład następujący sposób:

Drobnopiękny proszek kadmowy, który otrzymuje się przez wytrącenie lub na drodze elektrolitycznej nasycza się roztworem polialkoholu winylowego w fenolu i w końcu odparowuje się rozpuszczalnik. Następnie masę prasuje się w zwykły sposób i napełnia dziurkowane metalowe pudełka, które składa się razem z elektrodami. Dalej gotową elektrodę zwilża się roztworem siarczynu niklu, ponownie suszy i w końcu formuje się (pierwsze ładowanie) w zwykły sposób.

Dodatki i sposób wytwarzania masy według wynalazku mogą być różne i różnie użyte i zestawione. Przede wszystkim należy mieć na uwadze, że elektrochemicznie czynna ujemna masa elektrodowa posiada rozstrzygający wpływ na funkcjonowanie stałe i gazoszczelnie zamkniętego akumulatora zasadowego przede wszystkim obróbki tej masy elektrodowej jest szczególnie skuteczny dla całego akumulatora. Konstrukcyjna budowa elektrody nie jest decydująca dla akumulatora według wynalazku. Mogą więc być użyte wszystkie znane rodzaje elektrod, jak elektrody kieszonekowe, z fałdowanej taśmy, rurkowe i elektrody spiekane względnie elektrochemicznie czynną masą elektrodową umieszcza się bezpośrednio w małych pudełeczkach.

Dla osiągnięcia odpowiedniej zawartości elektrolitu w masie elektrodowej jest korzystnym wytworzenie między elektrodami i nasyczoną elektrolitem przekładką, odpowiednio prawidłowego połączenia. Osiąga się to najlepiej za pomocą chłonnej i porowatej przekładki, która przynajmniej na jednej stronie jest szorstka, przy czym szorstka powierzchnia przekładki leży na powierzchni elektrody.

#### Zastrzenia patentowe

1. Akumulator zasadowy w zamkniętej obudowie, zwłaszcza stale gazoszczelnie

zamknięty akumulator niklowo-kadmowy z elektrolitem całkowicie lub w przeważającej części unieruchomionym w porowatych chłonnych przekładkach i masach elektrodowych, znamienny tym, że elektrochemicznie czynne masy elektrodowe z dodatkiem lub bez dodatku materiałów czynnych i elektrycznie przewodzących zawierają niewielki dodatek wynoszący około 1% albo po 1% w stosunku wagowym, materiałów absorbujących elektrolit, których zdolność absorpcyjna jest przynajmniej równa, a najkorzystniej większa od zdolności absorpcyjnej mas elektrodowych, jak na przykład żel krzemionkowy, żelatyna, celuloza sodowo-karboksymetylowa, regenerowana celuloza i polialkohol winylowy.

2. Akumulator zasadowy według zastrz. 1, znamienny tym, że elektrochemicznie czynna dodatnia masa elektrodowa, zwłaszcza masa z wodorotlenku niklu z dodatkiem lub bez dodatku materiałów przewodzących i aktywujących, zawiera niewielki dodatek bardzo rozdrobnionego kadmu w ilości około od 0,01 do 0,1% w stosunku wagowym, przeważnie w postaci związku kadmu.
3. Akumulator zasadowy według zastrz. 1, znamienny tym, że elektrochemicznie czynna ujemna masa elektrodowa, zwłaszcza masa kadmowa, zawiera dodatek bardzo rozdrobnionego proszku niklowego w ilości około od 0,1 do 3% w stosunku wagowym, który tworzy się sam w masie elektrodowej przez wymianę jonów z roztworami soli niklowej.
4. Akumulator zasadowy według zastrz. 1, znamienny tym, że elektrochemicznie czynna ujemna masa elektrodowa, zwłaszcza masa kadmowa, zawiera dodatek bardzo rozdrobnionych drobnopięknych tworzyw sztucznych w ilości około od 0,5 do 3% w stosunku wagowym, na przykład poliamid (nylon) lub polistyrol, które zapobiegają spiekaniu się cząstek masy.
5. Akumulator zasadowy według zastrz. 1—2, znamienny tym, że dodatnia elektrochemicznie czynna masa wodorotlenku niklu, zwłaszcza przewodząca na skutek dodatku grafitu i uaktywniona za pomocą związku kobaltu, zawiera dodatek jednego lub kilku materiałów absorbujących elektrolit np. żel krzemionkowy, żelatyna, celuloza sodowo-karboksymetylowa, regenerowana celuloza i polialkohol winylowy, oraz dodatek mia-

- kiego proszku kadmowego, a elektrochemicznie czynna, ujemna masa kadmowa zawiera dodatek jednego lub kilku materiałów absorbujących elektrolit, np. żel krzemionkowy, żelatyna, celuloza sodowo-karboksymetylowa, regenerowana celuloza i polialkohol winylowy, oraz dodatek tworzyw sztucznych zapobiegających piekaniu np. poliamid (nylon) lub polistyrol, oraz dodatek miążkiego proszku niklowego.
6. Sposób wytwarzania elektrochemicznie czynnej masy elektrodowej akumulatorów zasadowych według zastrz. 1—5, znamieny tym, że wodorotlenek niklu względnie proszek kadmowy bez dodatku lub z dodatkiem przewodzących i aktywujących materiałów po wytworzeniu masy i przed lub po nałożeniu jej na płyty nośne elektrod zwilża się roztworem lub emulsją jednego lub kilku materiałów absorbujących elektrolit, np. żelem krzemionkowym, żelatyną, celulozą sodowo-karboksymetylową, regenerowaną celulozą i polialkohołem winylowym lub dodaje się do masy elektrodowej miążkiego zwilżonego wodą proszku materiału lub mieszaniny materiałów absorbujących elektrolit, np. żelu krzemionkowego, żelatyny, celulozy sodowo-karboksymetylowej, regenerowanej celulozy lub polialkoholu winylowego i że wreszcie w miarę możliwości usuwa się przez suszenie rozpuszczalnik względnie emulsję lub ciecz nasycającą przy czym zawartość materiału absorbującego elektrolit gotowej masy elektrodowej wynosi około 1% w stosunku wagowym.
  7. Sposób wytwarzania elektrochemicznie czynnej dodatniej masy elektrodowej akumulatorów zasadowych według zastrz. 1 i 5, znamieny tym, że do wodorotlenku niklu bez lub z dodatkiem przewodzących i aktywujących materiałów po jego wytworzeniu i przed lub po nałożeniu na płyty nośne elektrod obok dodatku jednego lub kilku materiałów absorbujących elektrolit, np. żelu krzemionkowego, żelatyny, celulozy sodowo-karboksymetylowej, regenerowanej celulozy lub polialkoholu winylowego, dodaje się roztworu lub emulsji o nieznacznej zawartości związku kadmowego na przykład roztworu soli kuchennej a zwłaszcza roztworu siarczanu kadmu.
  8. Sposób wytwarzania elektrochemicznie czynnej ujemnej masy elektrodowej akumulatorów zasadowych według zastrz. 1 i 5, znamieny tym, że proszek kadmowy zmieszany z jednym lub kilkoma materiałami absorbującymi elektrolit, np. żelem krzemionkowym, żelatyną, celulozą sodowo-karboksymetylową, regenerowaną celulozą lub polialkohołem winylowym przed lub najkorzystniej po nałożeniu na płyty nośne elektrod zwilża się roztworem soli niklowej, zwłaszcza roztworem siarczanu niklu, lub dodaje się do proszku kadmowego soli niklowej, zwłaszcza siarczanu niklu, przy czym mieszaninę tę zwilża się, w szczególności wodą, przed lub po nałożeniu na płyty nośne elektrod.
  9. Sposób wytwarzania elektrochemicznie czynnej ujemnej masy elektrodowej akumulatorów zasadowych według zastrz. 1 i 5, znamieny tym, że proszek kadmowy nasycony przed lub po nałożeniu na płyty nośne elektrod przed, podczas lub po dodaniu jednego lub kilku materiałów absorbujących elektrolitem np. żelu krzemionkowego, żelatyny, celulozy sodowo-karboksymetylowej, regenerowanej celulozy lub polialkoholu winylowego, nasyca się roztworem lub emulsją tworzywa sztucznego, na przykład roztworem lub emulsją poliamidu (nylonu) lub polistyrolu, albo też do proszku kadmowego dodaje się miążkiego proszku z tworzywa sztucznego np. poliamidu (nylonu) lub polistyrolu, przy czym mieszaninę tę nawilża się przed lub po nałożeniu na płyty nośne elektrod, po czym w miarę możliwości usuwa się przez suszenie rozpuszczalnik względnie emulsję lub spoiwo nasycające.
  10. Sposób wytwarzania elektrochemicznie czynnej ujemnej masy elektrodowej akumulatorów zasadowych, według zastrz. 1, 3, 4, 6, znamieny tym, że proszek kadmowy przed lub po nałożeniu na płyty nośne elektrod nasyca się roztworem lub emulsją jednego lub kilku materiałów absorbujących elektrolit np. żelu krzemionkowego, żelatyny, celulozy sodowo-karboksymetylowej, regenerowanej celulozy lub polialkoholu winylowego, oraz roztworem lub emulsją tworzywa sztucznego np. poliamidu (nylonu) lub polistyrolu, zapobiegającego spiekaniu się cząstek masy, albo do proszku kadmowego dodaje się miążkiego proszku jednego lub kilku z wymienionych

materiałów absorbujących elektrolit oraz  
miałkiego proszku jednego z wymienionych  
tworzyw sztucznych, przy czym mieszaninę  
tę nasycy się przed lub po nałożeniu na  
płyty nośne elektrod, po czym po wysusze-  
niu i przed lub najkorzystniej po nałoże-  
niu tej masy na płyty nośne elektrod na-

sycy się masę elektrodową roztworem soli  
nikłowej.

VEB Grubenlampenwerke  
Zwickau/Sachsen  
Zastępca: mgr Józef Kamiński,  
rzecznik patentowy