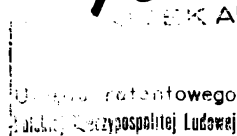


H01 m 35/18



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47863

Kl. 21 b, 2/02
Kl. internat. H 01 m

Otto Metzler

Offenbach/Menem Niemiecka Republika Federalna
Willy Kaus

Frankfurt/Menem Niemiecka Republika Federalna

Elektroda do ogniów galwanicznych i akumulatorowych, sposób jej wyrobu oraz narzędzie do wytwarzania nośnika masy tej elektrody

Patent trwa od dnia 25 kwietnia 1962 r.

Wynalazek dotyczy elektrody do ogniów galwanicznych i akumulatorowych oraz sposobu jej wyrobu, jak również narzędzia do wytwarzania nośnika masy tej elektrody.

Dla jasnego przedstawienia obecnego stanu techniki należy wziąć pod uwagę, że nakładanie masy czynnej do tzw. kratownicy z tworzywa sztucznego było już omawiane w szeregu publikacjach.

Dla realizacji zadania zgodnie z wynalazkiem proponowano różne sposoby wyrobu elektrod, które jednak ze względów podanych niżej nie wykazały w praktyce żadnych zalet w porównaniu z tradycyjnymi elektrodami.

Poniżej opisane będą tylko takie elektrody i sposoby ich wytwarzania, które są zbliżone w

pewnym stopniu do elektrod i sposobu ich wytwarzania według niniejszego wynalazku. Wymienione więc będą i poddane analizie tylko takie publikacje, które dotyczą projektów umieszczania substancji czynnej masy w gotowym nośniku z tworzywa sztucznego, gdzie zostają uaktywnione.

Znane jest np. umieszczanie masy czynnej w przygotowanej uprzednio konstrukcji nośnej z gąbczastego tworzywa sztucznego o mniejszej lub większej sprężystości przez zastosowanie podciśnienia, strącania lub nanoszenia tej masy w inny sposób. W związku z powyższym opisano poniżej otwarte ustroje piankowe, a mianowicie omówiona jest pianka kulista lub pianka wielościenna z pęcherzykami połączonymi ze

sobą za pomocą powierzchni wielościągów i z połączonymi porami, przy czym poszczególne pęcherzyki wypełnione są masą czynną. Chodzi przy tym tylko o pęcherzyki pianki, wytworzone za pomocą sztucznych otworów. Taki ustrój nie wykazujący odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej lub odporności elektrochemicznej nie nadaje się zupełnie jako nośnik do masy czynnej, zwłaszcza dla elementów wtórnych, gdyż wiązanie piankowe o bardzo małym ciężarze właściwym nie może utrzymywać dostatecznie pewnie ciężkiego proszku ołowiu, jak również nie jest odporne na naprężenia dynamiczne. Już przy najmniejszych wstrząsach ciężki proszek ołowiany wysypuje się z cienkich jak papier błon pęcherzyków pianki i opada. Omówione nośniki piankowe nie wchodzi więc w rachubę przy omawianiu postępu technicznego w tej dziedzinie.

Poza tym znane jest stosowanie jako nośników masy w ogniach akumulatorowych mikroporowatych, przepuszczających kwas, rurek z tworzywa sztucznego, które są umieszczone w ramach nośnych prostopadle do powierzchni płyty. Płyty tego rodzaju są kosztowne w produkcji. Ponadto niekorzystną okolicznością jest jeszcze to, że pręty kratki umieszczone swobodnie w kwasie ulegają szybkiej korozji i tym samym zmniejszają trwałość płyty.

Znane jest również naprasowywanie na obie strony kraty przekątnej mikroporowatych płytek z tworzywa sztucznego, mających prostopadle do powierzchni płytki i regularnie rozmieszczone otwory o kształcie kołowym lub wielobocznym, przeznaczone do umieszczenia masy czynnej.

Również i to rozwiązanie nie ma praktycznego zastosowania, ponieważ masa czynna w takich cylindrycznych wgłębieniach nie utrzymuje się należycie wskutek niepowiązania tych wgłębień ze sobą, powodującego bardzo szybkie wypadanie z tych otworów dodatniej masy czynnej, posiadającej postać mułu. W konstrukcji tej brak również bezpośredniego styku elektrycznego z sąsiednimi cząstkami, jak również z układem odprowadzenia prądu. Również i ta konstrukcja nośna nie odpowiada wszystkim wymaganiom, jakie powinien spełniać dobry nośnik masy.

W przeciwieństwie do znanych elektrod i sposobu ich wytwarzania istota niniejszego wynalazku polega na tym, że jako nośnik masy czynnej zastosowany jest nośnik z tworzywa sztucznego, najkorzystniej z etylów polimeryzowanych, dostosowany do kształtu elementów elek-

trodowych i utworzony najlepiej na skutek bezciśnieniowego działania cieplnego z pojedynczych cząstek aglutynujących albo aglomerujących między sobą, jak również z elementów służących do odprowadzania prądu, przy czym nośnik ten ma objętość porów wystarczającą dla przyjęcia niezbędnej masy czynnej i zależną od struktury cząstek tworzywa sztucznego i tym samym dającą się regulować. Jako nośnik i element do odprowadzania prądu stosuje się stosunkowo lekką, ubogą w antymon konstrukcję kratową, której przedziały są wypełnione cząstkami aglomerowanej lub aglutynowanej porowatej masy z tworzywa sztucznego, która obejmuje również częściowo powierzchnię kraty. Ustrój z tworzywa sztucznego, powstający pod wpływem działania ciepła jako porowaty i samonośny, składa się np. z ziarn lub mieszanin polietylenu, czterofluoroetylenu, trójfluorochloroetylenu, polipropylenu lub innych tworzyw, przy czym wielkości ziarna są dostosowane do wymaganej objętości porów, a ziarna są ze sobą spojone punktowo. Pożądaną wielkość ziarna, obok innych znanych sposobów, można również otrzymać jako aglomerat sproszkowanych cząstek tworzywa sztucznego. Można pasma nitki z tworzywa sztucznego, o pożądanej średnicy około 0,4 — 0,5 mm pociąć lub posiekać na odcinki wymaganej długości około 1 mm, w celu otrzymania możliwie jednorodnej struktury ziarna, nadającej się do celów według wynalazku.

Korzystnie jest dodawać do tych tworzyw sztucznych substancji opóźniających topnienie, np. dwutlenek tytanu lub inny związek. Dla uzyskania procesów aglomeracji i aglutynacji, dających się łatwo kontrolować, można na nośnik z tworzywa sztucznego zastosować według wynalazku różne ziarna o różnych punktach topliwości, przy czym ziarna z tworzywa sztucznego o niższym punkcie topliwości stanowią jak gdyby mostki spojeniowe.

Pory tego nośnika z tworzywa sztucznego, rozgałęziające się we wszystkich kierunkach i połączone ze sobą, są przeznaczone do umieszczenia masy czynnej, którą wprowadza się przez zapastowanie, zamulenie, nafiltrowanie, naprasowanie lub za pomocą innych znanych sposobów. Masa czynna, mająca być wprowadzoną do porów nośnika, może być rozcieńczona wodą destylowaną lub kwasem siarkowym.

Gotowy spieczony nośnik z tworzywa sztucznego może być również przed napełnieniem masą czynną powleczony gęstą, przewodzącą koloidalną powłoką grafitową. Warstewka ta nadaje

cząstkom tworzywa sztucznego przewodnictwo elektryczne i chroni je przed szkodliwym działaniem elektrolitów, a zwłaszcza przez kwas. Podobne przygotowanie wstępne można przeprowadzić również w stosunku do elementu do odprowadzania prądu, dzięki czemu jest on zabezpieczony przed korozją anodową.

Według wynalazku pył ołowiony, wprowadzany do porów, poddaje się dodatkowemu jeszcze związaniu ze sobą i w tym celu podczas formowania, zwłaszcza dodatniej masy czynnej, wytwarza się kryształy, mające stanowić dobrze elektrycznie przewodzące mostki między jedną cząstką masy a drugą. W związku z tym można stosować roztwory błyszczu ołowianego, octanu ołowiu i ewentualnie dwutlenku tytanu, które dodaje się do masy czynnej i poddaje odparowaniu. Jest rzeczą oczywistą, że substancje te mogą być również dodawane do masy czynnej w stanie dużego rozdrobnienia. Konieczne jest jednak, ażeby tak utworzone krystaliczne mostki prądu nie były rozpuszczalne w elektrolitach.

Wytwarzanie tych elektrod odbywa się w ten sposób, że ziarna tworzywa sztucznego nasypuje się luźno, w przybliżeniu na grubość elementu do odprowadzania elektronów i wyrównuje, a element do odprowadzania elektronów wraz z ziarnami tworzywa sztucznego zostaje poddawany ogrzaniu dopóki nie osiągnie się stopnia plastyczności niezbędnej do zespolenia, przy czym poszczególne cząstki zachowują w przybliżeniu pierwotną strukturę. Spieczony w ten sposób nośnik masy i element do odprowadzania prądu zostaje następnie wypłukany przy użyciu środków rozpuszczających tłuszcze lub środków zwilżających. Wykonany w ten sposób korpus 1 ze sztucznego tworzywa, służący jako nośnik masy, dzięki dużej objętości porów zapewnia przenikanie do rozgałęzionych porów połączonych ze sobą masy czynnej o dowolnym stanie rozdrobnienia, a więc również w stanie koloidalnym, a jednocześnie masa utrzymuje się w tych porach wystarczająco mocno, wskutek czego reaguje ona bez zakłóceń z elektrolitami. Należy przy tym podkreślić, że nośnik z tworzywa sztucznego, dzięki swej strukturze, może odbierać i wytrzymywać naprężenia rozciągające, występujące przy ładowaniu i rozładowaniu, bez obawy powstawania szkodliwych zjawisk rozszerzalności.

Jest również możliwe nanoszenie siarczanu ołowiu bezpośrednio do swobodnej objętości porów, gdy nośnik masy z tworzywa sztucznego, wykonany w sposób powyżej opisany, stanie się

przewodnikiem elektrycznym przez wprowadzenie grafitu koloidalnego. W ten sposób powstaje w elektrodzie dodatniej przy procesie formowania przemiana $PbSO_4$ na PbO_2 . Pozwala to na uniknięcie znanych szkodliwych sił tnących przy przemianie PbO_2 na $PbSO_4$. Najlepiej jest do siarczanu ołowiu, który jest złym przewodnikiem elektryczności, dodać grafit lub inne materiały zwiększające przewodność elektryczną.

Okazało się, że dodane cząstki czynne uczestniczą w znacznym procencie w przemianie elektrochemicznej, dzięki czemu zostaje również znacznie zwiększona wydajność elektrod w stosunku do ciężaru. Ponieważ stykające się ze sobą cząstki masy oraz mostki krystaliczne, na skutek formowania wzajemnie się przenikają i łączą, porowate zaś przejścia, przebiegające we wszystkich kierunkach, utrzymują zwarte cząstki masy, osiąga się większą trwałość elektrod wykonanych sposobem według wynalazku.

Nośniki masy według wynalazku posiadają więc wielką liczbę otwartych kapilar, do których masa czynna, zdolna również do dyfuzji, może być wprowadzona przy pomocy znanych maszyn do nakładania pasty. Napięcie powierzchniowe, występujące przy zanurzaniu elektrod do elektrolitów, powstaje na skutek znanego zjawiska włoskowatości, powodując przenikanie elektrolitu do kapilar elektrody i jego działanie.

Stosując elektrycznie przewodzące porowate płyty z tworzywa sztucznego można również wytworzyć elektrodę anodową w ten sposób, że pomiędzy dwiema elektrycznie przewodzącymi porowatymi płytkami z tworzywa sztucznego umieszcza się folię ołowianą, wskutek czego powstaje element trójwarstwowy. Do tej elektrody można sposobem galwanicznym, przy pomocy roztworu azotanu ołowiu jako elektrolitu i płyt ołowianych jako katod, wprowadzić tlenek ołowiu do porów i wzbogacić je tlenkiem. W ten sposób można otrzymać stały stateczny ustrój płytowy z wystarczającym usztywnieniem uzyskiwanym przez tworzywo sztuczne na powierzchni, przy czym wypłukanie masy czynnej jest utrudnione. Sposób ten przewiduje się przede wszystkim w zastosowaniu do elektrod specjalnych.

W celu sztucznego powiększenia objętości porów elementu z tworzywa sztucznego, służącego jako nośnik masy, dno formy, w którym umieszcza się kratę i wsypaną masę sztucznego tworzywa, może posiadać pionowe, dostosowane do

struktury kraty trzpienie w kształcie igieł lub podobne elementy, przechodzące przez kratę i masę sztucznego tworzywa podczas procesu spiekania.

Należy jeszcze zaznaczyć, że sposób wytwarzania elektrod według wynalazku jest prosty i tani, a nieznaczny dodatek tworzywa sztucznego zostaje w nadmiarze wyrównany przez osiągniętą przy tym oszczędność na ołowiu.

Na załączonym rysunku fig. 1 przedstawia kratę do oprowadzania prądu częściowo napełnioną aglomerowaną masą tworzywa sztucznego i częściowo wolną od masy, fig. 2 — w powiększonej podziałce część gotowej elektrody i fig. 3 — przekrój tej elektrody.

Na fig. 1 cyfra 1 oznacza kratę wyjściową z prętami podłużnymi i poprzecznymi 2, natomiast cyfra 3a oznacza aglomerat tworzywa sztucznego związany z kratą 1, 2.

Na fig. 2 i 3 cyfry 4 i 5 oznaczają spojone ze sobą cząstki z tworzywa sztucznego, posiadające różne kształty lecz wielkości pozostające w określonym stosunku wzajemnym, a pomiędzy cząsteczkami znajduje się masa czynna 3. Jak uwidoczniło na fig. 3, tworzywo 4 i 5 wypełniające kratę może również wystawać nieco poza jej grubość. Wykroj X kraty według fig. 1 jest przedstawiony na fig. 2 w znacznym powiększeniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektroda do ogniw galwanicznych i akumulatorowych, znamienna tym, że jako nośnik masy czynnej stanowi w niej element z tworzywa sztucznego, otrzymanego najlepiej z polimeryzacji etyli, utworzony z poszczególnych cząstek aglutynowanych lub aglomerowanych działaniem ciepła dowolnego rodzaju, najlepiej bez ciśnienia, dostosowany do kształtu elementu służącego do odprowadzania elektronów, odporny na działanie kwasów i elektrolitów, który to element z tworzywa sztucznego ma wystarczającą dla przyjęcia masy czynnej objętość porów, zależną od struktury cząstek z tworzywa sztucznego i tym samym dającą się regulować.
2. Elektroda do ogniw galwanicznych i akumulatorowych według zastrz. 1, znamienna tym, że jako nośnik masy i element do odprowadzania elektronów zastosowana jest konstrukcja kratowa stosunkowo lekka i uboga w antymon, której przedziały są wypełnione cząstkami aglomerowanej i aglutynowanej porowatej masy sztucznego tworzywa, częściowo obejmującej również powierzchnię kraty.
3. Elektroda do ogniw galwanicznych i akumulatorowych według zastrz. 1 i 2, znamienna tym, że element do odprowadzania elektronów jest zaopatrzony w koloidalną powłokę grafitową hamującą korozję.
4. Elektroda do ogniw galwanicznych i akumulatorowych według zastrz. 1—3, znamienna tym, że porowaty element z tworzywa sztucznego, tworzący się pod wpływem ciepła, składa się z ziarn lub mieszaniny ziarn polietylenu, czterofluoroetylen, trójfluorojednochloroetylen, polipropylenu lub podobnych tworzyw.
5. Elektroda do ogniw galwanicznych i akumulatorowych według zastrz. 1—4, znamienna tym, że mieszanina z tworzywa sztucznego podlegająca aglomeracji składa się z dwóch polimeryzatów, wykazujących różne punkty topliwości, przy czym ziarna tworzywa sztucznego o niższym punkcie topliwości są przeznaczone do wytwarzania mostków spojenia.
6. Elektroda do ogniw galwanicznych i akumulatorowych według zastrz. 1—5, znamienna tym, że do tworzywa sztucznego, przeznaczonego do wytwarzania nośnika masy, dodane są materiały opóźniające topliwość, np. dwutlenek tytanu lub inne związki.
7. Elektroda do ogniw galwanicznych i akumulatorowych według zastrz. 1 i 6, znamienna tym, że pory elementu tworzywa sztucznego, przeznaczone na masę czynną są napełnione drogą napastowania, namulenia, nafiltrowania, wprasowania lub innym znanym sposobem.
8. Elektroda do ogniw galwanicznych i akumulatorowych według zastrz. 1—7, znamienna tym, że do masy czynnej dodane są roztwory błyszczu ołowianego, octanu ołowiu lub dwutlenku tytanu, albo też substancje te, w stanie miążkiego rozdrobnienia, dodane są do substancji czynnej i służą do utworzenia krystalicznych mostków przewodzących prąd od jednej cząstki masy do drugiej.
9. Elektroda do ogniw galwanicznych i akumulatorowych według zastrz. 7 i 8, zna-

mienna tym, że element z tworzywa sztucznego służący jako nośnik masy, pokryty jest koloidalną powłoką grafitową w celu zwiększenia przewodności elektrycznej.

10. Elektroda do ogniów galwanicznych i akumulatorowych według zastrz. 9, znamienne tym, że do nośnika masy elektrod dodatnich dodany jest siarczan ołowiu, którego przewodność jest zwiększona przez dodanie grafitu, sadzy lub podobnej substancji.

11. Sposób wytwarzania elektrod do ogniów galwanicznych i akumulatorowych, znamienne tym, że proszek tworzywa sztucznego o wybranej wielkości ziarna nasypuje się do formy w stanie luźnym i wyrównuje w przybliżeniu na grubość elementu służącego do odprowadzania elektronów od tego elementu, a następnie ten element do odprowadzania elektronów wraz z ziarnami tworzywa sztucznego poddaje się ogrzewaniu aż do osiągnięcia niezbędnego do spojenia stopnia plastyczności tworzywa sztucznego i wzajemnego spieczenia, przy czym poszczególne cząstki wyjściowe zachowują w przybliżeniu swoją pierwotną strukturę.

12. Sposób wytwarzania elektrod do ogniów galwanicznych i akumulatorowych według zastrz. 11, znamienne tym, że spieczony

nośnik masy i element do odprowadzania elektronów wypłukuje się najlepiej na gorąco, środkami rozpuszczającymi tłuszcze i środkami zwilżającymi.

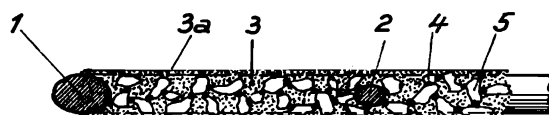
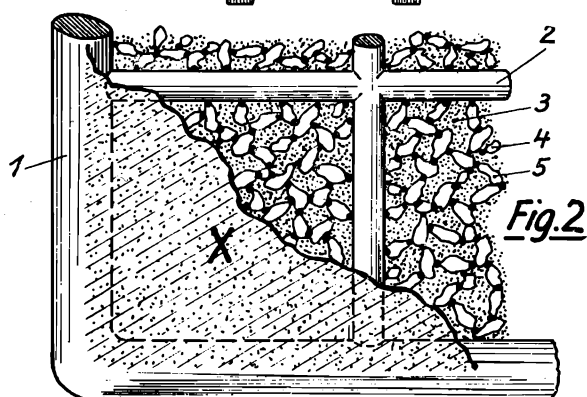
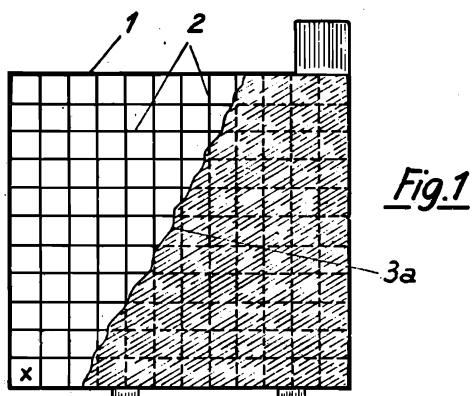
13. Sposób wytwarzania elektrody anodowej według zastrz. 1, znamienne tym, że dwie porowate płyty tworzywa sztucznego po nadaniu im przewodności elektrycznej łączy się w jeden element elektrodowy wraz z umieszczoną między nimi folią ołowianą, przy czym tę elektrodę wypełnia się galwanicznie tlenkiem ołowiu i wzbogaca w tlenek w roztworze azotanu ołowiu wraz z dwiema katodami wykonanymi z ołowiu.

14. Narzędzie do wytwarzania nośnika z tworzywa sztucznego, znamienne tym, że dno formy, w którym umieszcza się kratę i wysypywaną masę tworzywa sztucznego, jest zaopatrzone w pionowe, dostosowane do struktury kraty trzpienie w kształcie igieł lub podobne elementy, które służą do sztucznego powiększania naturalnej objętości porów, przechodząc przez kratę i masę tworzywa sztucznego podczas procesu spiekania.

Otto Metzler

Willy Kaus

Zastępca: inż. Józef Felkner
rzecznik patentowy



BIBLIOTEKA
Urząd patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej