DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **252 925 A1**

4(51) **H 01 M 4/22**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 M / 294 656 2 (22) 25.09.86 (44) 30.12.87

(71) Technische Universität Dresden, Direktorat Forschung, Mommsenstraße 13, Dresden, 8027, DD
(72) Garche, Jürgen, Dr. sc. nat.; Möller, Uwe, Dipl.-Chem.; Döring, Harry, Dipl.-Ing.; Wiesener, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Christian, Karl-Heinz, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zum Reifen und Formieren der aktiven Masse

(55) Reifen, Formieren, aktive Masse, Bleistaub, Elektrode, Akkumulator, Lagerfähigkeit, Containerverfahren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reifen und Formieren der aktiven Masse von aus Bleistaub hergestellten Elektroden, die in feuchtem Zustand, z. B. in halbfeuchten (semi-wet) Akkumulatoren, eine hohe Lagerfähigkeit aufweisen. Ziel der Erfindung ist es, die Lagerfähigkeit der im produktiven Containerverfahren formierten Elektroden zu erhöhen. Aufgabe der Erfindung ist es, die aktive Masse einer aus Bleistaub mit 50–70 % PbO und 30–50 % freiem Blei hergestellten Elektrode so zu reifen und zu formieren, daß die Elektrode auch in feuchtem Zustand eine hohe Lagerfähigkeit aufweist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Reifungsprozeß bei einem Restgehalt an freiem Blei von über 5 %, vorzugsweise 5–10 %, beendet, die aktive Masse wie an sich bekannt formiert, dann fremdstromlos entladen und ein zweites Mal formiert wird.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Reifen und Formieren der aktiven Masse von aus Bleistaub mit 50–70% PbO und 30–50% Pb hergestellten Elektroden, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Reifungsprozeß bis zu einem Restgehalt an freiem Blei von über 5% die aktive Masse wie an sich bekannt formiert, dann fremdstromlos entladen und ein zweites Mal formiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Reifungsprozeß bis zu einem Restgehalt an freiem Blei von 5–10% geführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Entladen in Schwefelsäure geringer Dichte durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Entladen in Schwefelsäure der Dichte 1,01 bis 1,05 g/cm^3 erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reifen und Formieren der aktiven Masse von aus Bleistaub hergestellten Elektroden, die in feuchtem Zustand, z. B. in halbfeuchten (semi-wet) Akkumulatoren, eine hohe Lagerfähigkeit aufweisen.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Elektroden für Bleiakkumulatoren werden aus Bleistaub mit 50–70% PbO und 30–50% Pb hergestellt. Der Bleistaub wird mit Schwefelsäure, Wasser und ggf. Zusätzen gemischt und in Masseträger pastiert. Anschließend folgt das Reifen und die Formation der aktiven Masse.
Die Reifung erfolgt u. a. bei Temperaturen von 20–50 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80–95% über 50–100 h. Im Prozeß der Reifung wird das PbO in basische Sulfate umgewandelt und das freie Blei durch Luftsauerstoff oxidiert, wobei durch Luft-CO_2 auch teilweise Bleikarbonat gebildet wird. Die durch die exotherm verlaufenden Reaktionen entstehende Prozeßwärme führt gleichzeitig zur Trocknung der Masse. Die Prozeßparameter sind so ausgelegt, daß der Restgehalt an freiem Blei unter 5% liegt, um eine hohe Anfangskapazität zu sichern. (s. z. B. Bode, H.: Lead-Acid-Batteries, John Wiley & Sons New York 1977, S. 222) oder Barah, M.: Electrochemical Power Sources, Peter Peregrinus Ltd, Stevenage, New York, 1980, S. 234)
In der Praxis werden sogar Werte von unter 0,5% Restgehalt an freiem Blei angestrebt und realisiert.
Im Formationsprozeß erfolgt die anodische Oxidation bzw. kathodische Reduktion der Paste zu vorzugsweise PbO_2 bzw. Pb. Als Elektrolyt dient hauptsächlich verdünnte Schwefelsäure. Der Formationsprozeß kann kontinuierlich oder diskontinuierlich (1–4stündige Formationsunterbrechung) vorzugsweise galvanostatisch erfolgen.
Die Formation kann als Einzelplattenformation und als Formation von Plattenblocks außerhalb des Akkumulatorgefäßes oder nach dem vollständigen Zusammenbau der Batterie im Akkumulator (Containerformation) ausgeführt werden, wobei die Produktivität der Verfahren in der angegebenen Reihenfolge steigt. Der Vorteil der ersten beiden Formationsverfahren ist die bessere Möglichkeit der Plattentrocknung zur Herstellung trocken vorgeladener (dry-charged) Akkumulatoren, die in diesem Zustand mindestens 1 Jahr lagerfähig sind.
Containerformierte Elektroden lassen sich schwerer trocknen. Der höhere apparative Aufwand, Auszentrifugieren und Vakuumtechnik sollen hier zum Erfolg führen.
Durch einfaches Ausgießen des Elektrolyten können ca. 2/3 des im Container enthaltenen Elektrolyten entfernt werden. Diese sogenannten halbfeuchten (semi-wet) Akkumulatoren haben jedoch nur eine maximale Lagerfähigkeit von 3–4 Monaten. Wird der Elektrolyt nicht ausgegossen (wet-Akkumulatoren) wird nur eine Lagerfähigkeit von etwa 2 Monaten erreicht.
Die Containerformation kann man in niedriger (1,01 bis 1,10 g/cm^3) und in höherer (1,23 bis 1,26 g/cm^3) Schwefelsäurekonzentration durchführen. Im ersten Fall ist der Kapazitätsverlust der positiven Elektrode, durch die Wechselwirkung PbO_2 Elektrolyt (Selbstentladung) geringer als im zweiten, jedoch wird ein stärkerer Entladespannungsabfall (Passivation) beobachtet, dessen Ursache in der Ausbildung einer passivierenden Korrosionsschicht liegt, die auf eine PbO_2/Pb-Wechselwirkung zurückgeht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Lagerfähigkeit der im produktiven Containerverfahren formierten Elektroden zu erhöhen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die aktive Masse einer aus Bleistaub mit 50–70% PbO und 30–50% freiem Blei hergestellten Elektrode so zu reifen und zu formieren, daß die Elektrode auch im feuchten Zustand eine hohe Lagerfähigkeit aufweist.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Reifungsprozeß bei einem Restgehalt an freiem Blei von über 5%, vorzugsweise 5–10% beendet, die aktive Masse wie an sich bekannt formiert, dann fremdstromlos entladen und ein zweites Mal formiert wird.
Nach der ersten Formation kommt es zu einer starken Wechselwirkung der verbliebenen Freibleiinseln und des formierten PbO_2 unter Verbrauch von Schwefelsäure. Der damit verbundene Anstieg des *p*H-Wertes in der Masse und damit auch an der Phasengrenze Gitter/Masse beschleunigt die Wechselwirkung Pb/PbO_2. In Schwefelsäure geringer Dichte, vorzugsweise 1,01 ... 1,05 g/cm^3, ist die positive Elektrode bereits nach 6 h stromloser Standzeit entladen.

Es wurde überraschend gefunden, daß eine derart „vorbehandelte" Elektrode nach erneuter Formation auch im feuchten Zustand eine wesentlich höhere Lagerfähigkeit aufweist. Nach der erneuten anodischen Behandlung der fremdstromlos entladenen Elektrode wandelt sich das Produkt dieser Selbstentladungsreaktion in der Korrosionsschicht in eine solche Modifikation um, die sich während der anschließenden Lagerzeit nur sehr langsam abbaut. Die Anfangskapazität des Akkumulators liegt dabei in der Größenordnung derjenigen von Akkumulatoren mit Elektroden, die einen Restfreibleigehalt unter 0,5% aufweisen. Für den Formationsprozeß kann das produktive Containerverfahren eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel

Es wird eine Masse, bestehend aus 1 kg Pb Staub (50–70% PbO, 30–50% PbO, 60–89 ml H_2SO_4 $\rho = 1{,}4\,g/cm^3$, 130–150 ml H_2O hergestellt und in Masseträger der Legierung PbSb 2,5 einpastiert. Die pastierten Elektroden werden bei 25°C und einer relativen Luftfeuchte von 60–70% über einen Zeitraum von 80–100 h gereift. Sie haben einen Restgehalt an freiem Blei von 7,5%.
Die Formation erfolgt in H_2SO_4 der Dichte $\rho = 1{,}005–1{,}01\,g/cm^3$, bei einem Stromäquivalent von 15–20 A/kg Masse und T = 25–30°C über 24–30 h.
Daran anschließend verbleiben die Elektroden für 6–10 h in diesem Formationselektrolyt bei T = 35–40°C im außenstromlosen Zustand. Nach dieser Standzeit werden die Elektroden unter den oben genannten Formationsbedingungen 6–8 h erneut geladen. Diese Elektroden weisen eine Lagerfähigkeit von mindestens 6 Monaten in H_2SO_4 $\rho = 1{,}01\,g/cm^3$, gegenüber 2–3 Monaten von auf herkömmlichen Wege hergestellten Elektroden auf. Nach 6monatiger Lagerung beträgt die Polarisation der positiven Elektrode bei Entladung in H_2SO_4 $\rho = 1{,}28\,g/cm^3$ mit einer Stromstärke von $I \triangleq 3K_{20}$ (Hochstromentladung) 400 mV und die verfügbare Kapazität noch 50–60% der Ausgangskapazität. Für herkömmlich hergestellte Elektroden beträgt die Polarisation 1350 mV und die Kapazität weniger als 10%.