

ÖZET**YÜKSEK YÜZEY ALANLI KARBONLU MADDELER İÇEREN AKTİF MADDE
BİLEŞİMLERİN YAPIMI İÇİN USUL**

Burada, en az 250 m²/g yüzey alanına sahip bir karbonlu madde (6') ve bir organik molekül genişletici (4') içeren negatif aktif madde bileşimleri açıklanmakta olup, burada karbonlu maddenin genişleticiye oranı 5:1 ila 1:1 aralığındadır ve burada bileşim, 0.8 µm ila 4 µm aralığında bir medyan gözenek boyutuna sahiptir. Ayrıca bu tip bileşimler içeren 5 elektrotlar ve aküler, ve bunların yapımı için usuller açıklanmaktadır.

İSTEMLER

1. Bir kurşun asitli akü için, en az 250 m²/g yüzey alanına sahip bir karbon karası ve bir organik molekül genişletici içeren bir negatif elektrot aktif madde bileşiminin yapımı için bir usul olup, burada karbon karasının genişleticiye oranı 5:1 ila 1:1 aralığındadır ve 5 söz konusu usul aşağıdakileri içerir:
 - bir kuru toz karışımı oluşturmak üzere bir kurşun oksit, organik molekül genişletici ve BaSO₄'ü bir araya getirme;
 - en az 250 m²/g yüzey alanına sahip olan önceden ıslatılmış bir karbon karasını kuru toz karışımına ilave etme;
- 10 sülfürik asit ve suyu, bir bulamaç oluşturmak için karbon karasını içeren karışımla bir araya getirme;
 - negatif elektrot aktif madde bileşiminin bir macun ara ürününü oluşturma; ve
 - katı bir negatif elektrot aktif madde bileşimi oluşturmak için macun ara ürününü kurutma,
- 15 burada negatif elektrot aktif madde bileşimi, 0.8 µm ile 4 µm aralığında medyan gözenek boyutuna sahip, gözenekli bir katı maddedir.
2. İstem 1'e uygun usul olup, burada karbon karası 250 m²/g ila 2100 m²/g aralığında bir yüzey alanına sahiptir.
3. İstem 1 veya 2'ye uygun usul olup, burada karbon karası, bileşimin toplam 20 ağırlığına göre ağırlıkça %0.05 ila %3 aralığında bir miktarda ilave edilir, organik molekül genişletici ise ağırlıkça %0.1 ila %1.5 aralığında bir miktarda ilave edilir.

TARİFNAME

YÜKSEK YÜZEY ALANLI KARBONLU MADDELER İÇEREN AKTİF MADDE BİLEŞİMLERİN YAPIMI İÇİN USUL

Açıklama

BULUŞUN ALANI

Burada, kurşun asitli akülerde elektrot malzemeleri olarak kullanılabilen, yüksek yüzey alanlı karbon karaları içeren negatif aktif madde bileşimlerinin yapımı için usuller açıklanmaktadır.

5 BİLİNEN HUSUSLAR

Kurşun asitli akülerin performansının arttırmasına sürekli ihtiyaç duyulmaktadır. Akü performansı ile ilgili ölçüler, döngü ömrünü, dinamik şarj kabulünü (DCA), su kaybını ve soğuk krank kabiliyetini kapsar. Soğuk krank kabiliyeti "soğuk krank süresi" olarak ölçülebilir ve aşağıdaki şekilde belirlenir: akü sıcaklığının 24 saat boyunca -18°C 'ye düşürülmesinin ardından, akü, yüksek oranda (5-14C) deşarj edilir. Akü voltajını başlangıçtaki 14.4 V'den 6 V'ye düşürmek için gereken süre, soğuk krank süresi olarak tanımlanır. Kurşun asitli akülerin uygulamalarının sürekli genişlemesinden dolayı, soğuk krank kabiliyetini korurken veya arttırırken ve/veya su kaybını azaltırken, DCA ve döngü ömrünün arttırılması dahil olmak üzere, akü performansının geliştirilmesine hâlâ ihtiyaç duyulmaktadır.

JP 2008-152955 A'da, $250\text{ m}^2/\text{g}$ veya daha fazla yüzey alanına sahip karbon karası ve bir organik molekül genişletici içeren bir negatif elektrot aktif madde bileşiminin yapımı için bir usul açıklanmaktadır.

JP H05-174825 A'da, 240 ila $800\text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip ağırlıkça %0.2 karbon karası ve ağırlıkça %0.2 linyin içeren bir negatif elektrot aktif madde bileşiminin yapımı için bir usul açıklanmakta olup, söz konusu usul, bir kuru toz karışımı oluşturmak üzere bir kurşun oksit, organik molekül genişletici ve BaSO_4 'ü bir araya getirme; bu kuru toz karışımını bir bulamaç oluşturmak üzere suyla bir araya getirme ve ardından buna sülfürik asit ilave etme; bulamacı karbon karasına ilave etme ve negatif aktif madde bileşiminin bir macun ara ürününü oluşturma aşamalarını içerir.

ÖZET

Mevcut buluş, bir kurşun asitli akü için, en az 250 m²/g yüzey alanına sahip bir karbon karası ve bir organik molekül genişletici içeren bir negatif elektrot aktif madde bileşiminin yapımı için bir usul sağlamakta olup, burada karbon karasının genişleticiye oranı 5:1 ile 1:1 aralığındadır ve söz konusu usul aşağıdakileri içerir:

bir kuru toz karışımı oluşturmak üzere bir kurşun oksit, bir organik molekül genişletici ve BaSO₄'ü bir araya getirme;

en az 250 m²/g yüzey alanına sahip olan önceden ıslatılmış bir karbon karasını kuru toz karışımına ilave etme;

10 sülfürik asit ve suyu, bir bulamaç oluşturmak için karbon karasını içeren karışımla bir araya getirme;

negatif elektrot aktif madde bileşiminin bir macun ara ürününü oluşturma; ve

katı bir negatif elektrot aktif madde bileşimi oluşturmak için macun ara ürününü kurutma,

15 burada negatif elektrot aktif madde bileşimi, 0.8 µm ile 4 µm aralığında medyan gözenek boyutuna sahip, gözenekli bir katı maddedir.

Mevcut buluşun tercih edilen düzenlemeleri bağımlı istemlerde ortaya konmaktadır.

ÇİZİMLERE YÖNELİK ÖZET AÇIKLAMALAR

20 Şekil 1A'da (önceki teknik), bir NAM maddesi için kurşun içeren bir türün bir yüzeyinin yapısı şematik olarak gösterilmektedir;

Şekil 1B'de, burada açıklandığı gibi negatif elektrot aktif madde bileşimleri için kurşun içeren bir türün bir yüzeyinin yapısı şematik olarak gösterilmektedir; ve

25 Şekil 2, karbon karasını linyosülfonatla karıştırma usulü ve karbon karasının miktarı (x eksen, ağırlıkça %) ile gözenek boyutu (y eksen, medyan gözenek yarıçapının (hacim, µm)) korelasyonunu gösteren bir grafiktir.

DETAYLI AÇIKLAMA

Burada, kurşun asitli aküler için elektrotlarda kullanılabilen negatif elektrot aktif madde bileşimlerinin (örneğin, negatif aktif kütle veya NAM) yapımı için usuller açıklanmaktadır.

Bir kurşun asitli akünün deşarj edilmesi üzerine, negatif kurşun elektrotun üzerinde pürüzsüz bir PbSO₄ katmanı oluşabilir. Bu katman, akım akışı için gereken Pb²⁺ iyonlarının salımını bloke ederek elektrotu pasifleştirir ve akü kapasitesinde ve güç çıkışında bir düşüşe yol açar. Bu sorun, kurşun yüzeyine adsorbe edilme ve onu kaplama yoluyla PbSO₄ filmi gelişmesini geciktirebilen genişleticilerin (örneğin, linyosülfonat gibi organik moleküller) eklenmesiyle hafifletilebilir. Linyosülfonat, gözenekli bir PbSO₄ katı maddesinin oluşumunu destekler ve pürüzsüz bir PbSO₄ katmanının gelişmesini önler. Ek olarak, sertleşme ve oluşum sırasında kurşun yüzeyinde linyosülfonat mevcut olmaması halinde, kurşun, gözeneksiz/az gözenekli tek bir parça oluşturmak üzere sinterlenebilir; bu da düşük soğuk krank kabiliyetine neden olur.

İletkenlik, kristalit gelişimi kontrolü ve NAM'de elektron transferi süreçlerini geliştirmek için genişletici bileşimine tipik olarak karbon maddeleri de ilave edilir (karbon yüzeyinde şarjda ve deşarj da gerçekleşebilir). Bununla birlikte, linyosülfonatın karbon yüzeyini kaplama eğilimine sahip olması, PbSO₄ pasifleştirici katmanın oluşumunu önlemeye yardımcı olan kurşun yüzeyin kaplanması için kullanımını azaltır. Ayrıca, küçük partiküllü karbon, bileşimin gözeneklerini doldurarak daha az medyan gözenek boyutuna yol açabilir.

Su kaybının denetlenmesi, az bakım gerektiren veya bakım gerektirmeyen kurşun asitli akülerin tasarımında dikkate alınan bir diğer konudur. Kurşun asitli akülerde su kaybı, şarj ve aşırı şarj sırasında meydana gelir ve negatif plakada hidrojenin çıkışından ve pozitif plakada oksijen çıkışından kaynaklanır. Kurşun asitli akülerde su kaybı, şarj sırasındaki pozitif ve negatif plaka potansiyellerinden etkilenir, ve asit elektroliti, ızgaralar ve elektrot bileşenlerinde belirli metal katışıkları mevcudiyetinden etkilenebilir. Negatif plakalara karbon ilave edilmesi, karbonun miktarına ve tipine (yüzey alanı ve morfoloji) bağlı olan artan su kaybına neden olur. Elektrot yüzey alanı ile negatif plaka potansiyeli arasındaki bir ilişki, hidrojen indirgemesi için, aşağıda denklem (1) olarak gösterilen Butler-Vollmer ile ortaya konabilir:

$$I = -A \cdot i_0 \cdot \exp[-\alpha_c n F / RT (E - E_{eq})] \quad (1)$$

burada, I = katodik akım; A = elektrot yüzey alanı; E = negatif plaka potansiyeli.

Karbonun kurşun asitli akülerde su kaybı üzerindeki etkisinin kesin mekanizması halen araştırılmakta olduğu halde, denklem (1)'e göre, negatif plakaya karbon ilave edilmesinin negatif elektrotun artan yüzey alanına ve dolayısıyla negatif elektrotun depolarizasyonuna

yol açması yönünde bir etki muhtemeldir. Negatif elektrotun depolarizasyonu da elektrot potansiyelinde daha düşük değerlere yol açabilir ve böylece hem kurşundan hem karbon yüzeylerinden hidrojen çıkış hızlarını arttırabilir. Negatif plakanın depolarizasyonu, pozitif plakanın polarizasyonuna ve dolayısıyla pozitif elektrotta artan oksijen çıkış hızlarına yol açabilir. Hem negatif elektrotta artan hidrojen çıkışı, hem de pozitif plakada artan oksijen çıkışı, artan su kaybına katkı yapabilir.

Yüksek yüzey alanlı karbonlu maddeler içeren bir negatif aktif maddenin kullanılması, artan DCA ve döngü ömrüne yol açar. Bununla birlikte, yüksek yüzey alanlı karbonlu maddeler, soğuk krank kabiliyetini zararlı bir şekilde azaltabilir ve/veya aşırı şarjda su kaybını arttırabilir. Genişletici konsantrasyonunun arttırılmasının ve/veya negatif aktif maddelerin porozitesinin arttırılmasının, soğuk krank kabiliyetini arttırdığı ve/veya su kaybı miktarını azalttığı bulunmuştur. Burada açıklanan düzenlemeler, diğer avantajlarından yararlanmak için yüksek yüzey alanlı karbonlu maddelerin ilave edilmesine imkan verebilir. Buna göre mevcut buluş, ekteki İstem 1'e uygun olarak bir negatif elektrot aktif madde bileşiminin yapımı için bir usul sağlamaktadır.

"Karbon karası"; lamba isi, fırın karası, asetilen karası, kanal karası ve benzerleri gibi her formdaki maddeyi kapsar.

Burada tanımlandığı şekilde "organik molekül genişletici", kurşun içeren türlerin yüzeyinde düz bir PbSO₄ katmanı oluşumunu engelleyen veya bunun oluşma hızını önemli ölçüde azaltan gözenekli bir ağ meydana getirmek için, kurşun içeren bir türü adsorbe etme veya yüzeyine eşdeğerli bir şekilde bağlanma kabiliyetine sahip bir moleküldür. Bir düzenlemede organik molekül genişletici, 300 g/mol'den yüksek bir molekül ağırlığına sahiptir. Örnek organik molekül genişleticiler; linyosülfonatlar, linyinler, odun talaşı, kağıt hamuru, hümitik asit ve ağaç ürünleri ile bunların türevlerini veya dekompozisyon ürünlerini kapsar. Bir düzenlemede, genişletici, linyin yapısı içeren büyük bir bölüme sahip bir molekül olarak linyosülfonatlardan seçilir. Linyinler, birkaç metoksi, fenolik, kükürt (organik veya inorganik) ve karboksilik asit grubuyla birlikte esas itibariyle fenil propan grupları içeren polimerik türlerdir. Tipik olarak linyosülfonatlar, sülfonlanmış linyin molekülleridir. Tipik linyosülfonatlar, Borregard Lignotech ürünleri UP-393, UP-413, UP-414, UP-416, UP-417, M, D ve VS-A'yı (Vanisperse A) kapsar. Diğer yararlı örnek linyosülfonatlar, "Lead Acid Batteries" (Pavlov, Elsevier Publishing, 2011) kapsamında verilmektedir.

Bir başka düzenlemede karbon karası, 250 m²/g ila 2100 m²/g aralığında bir yüzey alanına (BET), örneğin 400 m²/g ila 1800 m²/g, 700 m²/g ila 1700 m²/g, 1000 m²/g ila 2600 m²/g, veya 1000 m²/g ila 1700 m²/g aralığında yüzey alanına sahiptir.

5 Bir diğer düzenlemede karbon karasının yapısı DBP ile ölçülebilir. Bir düzenlemede, bu karbon karaları için DBP, 32 mL/100 g ila 500 mL/100g aralığında, örneğin 80 ila 350 mL/100 g, veya 110 ila 250 mL/100 g aralığında bir DBP olabilir.

Mevcut kurşun asitli akülerde, kabul edilebilir soğuk krank süreleri elde edebilen düşük yüzey alanlı karbon karaları kullanılmaktadır. DCA ve döngü ömrünü arttırmaya yönelik bir çalışmada, önceki tekniğe ait standart konfigürasyonun kullanıldığı yüksek yüzey alanlı 10 bir karbon karası dahil edilmiştir. Bununla birlikte, genişleticinin karbon karasına yapışma eğilimine sahip olması nedeniyle, yüksek yüzey alanlı karbon karasıyla adsorpsiyon rekabetinden dolayı kurşun içeren türlerin yüzeyi için daha az genişleticinin kullanılabilirdiği bulunmuştur. Bunun ardından, kurşun içeren yüzeyin üzerinde, pasif PbSO₄ filmi oluşumunu engellemek üzere daha az miktarda genişletici film mevcut olmuş 15 ve deşarj üzerine oluşan sonuçtaki PbSO₄ filmi daha düşük medyan gözenek boyutları (veya pürüzsüz film oluşumu) ortaya koyarak Pb²⁺ salımını önlemiştir. Sonuç olarak, soğuk krank süreleri, zararlı bir şekilde, standart akü ile elde edilen değere kıyasla %50 ila %70'e varan bir oranda azalır. Burada açıklanan negatif aktif madde bileşimlerinin, daha büyük miktarda genişleticinin kurşun içeren yüzeye (karbon yüzeyine kıyasla) yapışmasına 20 imkan vererek yüksek yüzey alanlı karbon karaları içerebildiği ve böylece gözenekli PbSO₄ film oluşumuna yol açabildiği bulunmuştur. Burada açıklanan maddeleri içeren aküler, standart akü ile karşılaştırılabilir soğuk krank süreleri elde ederken, gelişmiş DCA ve döngü ömrü ortaya koymaktadır.

Herhangi bir teoriye bağlı kalmak istenmeden, Şekiller 1A ve 1B'de, önceki tekniğe ait 25 konfigürasyona sahip yüksek yüzey alanlı karbonlu madde (karbon karası) içeren bir NAM maddesinde (Şekil 1A), ve burada açıklandığı gibi bileşimde (Şekil 1B) kurşun içeren bir türün (örneğin, Pb/PbO/PbSO₄) bir yüzeyinin yapısı şematik olarak gösterilmektedir. Şekiller 1A ve 1B'de, organik molekül genişletici (4 ve 4') (kesik çizgiler) ve karbonlu maddeler (6 ve 6'), sırasıyla kurşun içeren yüzeylere (2 ve 2') yapışmış durumdadır. 30 Bununla birlikte, Şekil 1A'da, genişleticinin (4) önemli bir bölümü, karbonlu maddeyi (6) kaplarken, kurşun içeren yüzeyin (2) büyük bir bölümünü genişleticiyle (4) kaplanmamış halde bırakarak, yüzeyi az gözenekli veya gözeneksiz, pürüzsüz bir PbSO₄ katmanının gelişimine açık hale getirmektedir.

Açıklanan maddeler, genişleticinin (4') önemli bir bölümünün kurşun içeren yüzeyi (2') kaplamak üzere kullanılabilmesi için yüksek yüzey alanlı karbonlu madde (6') içerecek, ve böylece hızlı deşarj üzerine pasifleştirici $PbSO_4$ katmanının gelişmesini engelleyecek şekilde hazırlanmaktadır. Yüksek konsantrasyonda genişletici (4') mevcudiyeti, kurşun içeren yüzeyin (2') artan bir bölümünün genişletici (4') ile kaplanmasına imkan verebilir. Ek olarak, bu bileşim, yüksek dış yüzey alanlı bir karbonlu madde mevcudiyetinde yeterli medyan gözenek boyutuna sahiptir. Tipik olarak, yüksek dış yüzey alanlı bir karbonlu maddenin mevcudiyeti, cıva porozimetrisiyle ölçüldüğü şekilde 1.0 μm 'den küçük veya 1.5 μm 'den küçük bir medyan gözenek boyutuna sahip olan daha az gözenekli bir elektrot meydana getirecektir. Bir düzenlemede, bileşimdeki organik molekül genişleticinin en az %20'si, kurşun içeren türün bir yüzeyini kaplamaktadır. Bir başka düzenlemede, bileşimdeki genişleticinin en az %30'u, en az %40'ı veya en az %50'si, kurşun içeren türün bir yüzeyini kaplamaktadır.

Elde edilen negatif aktif madde, kabul edilebilir soğuk krank kabiliyeti elde etmek için yeterli bir medyan gözenek boyutuna sahiptir. Bir organik molekül genişletici katmanının, negatif aktif maddenin porozitesini arttırmasına rağmen, $PbSO_4$ partikülleri, gözenekleri bloke ederek Pb^{2+} salımını da engelleyebilir. Bu nedenle, daha büyük gözeneklerin mevcudiyeti, $PbSO_4$ partikülleri tarafından blokajı önleyecektir. Buna göre, burada açıklanan negatif aktif maddeler, 0.8 μm ile 4 μm , 0.8 μm ile 3.5 μm , veya 0.8 μm ile 3.5 μm aralığında medyan gözenek boyutuna, örneğin 1.2 μm ile 4 μm , 1.2 μm ile 3.5 μm , 1.2 μm ile 3 μm , 1.5 μm ile 4 μm , 1.5 μm ile 3.5 μm , 1.5 μm ile 3 μm , 1.8 μm ile 4 μm , 1.8 μm ile 3.5 μm , veya 1.8 μm ile 3 μm aralığında medyan gözenek boyutuna sahiptir.

Yüksek yüzey alanlı karbon karası kullanımı, yüksek yüzey alanlı (BET) negatif aktif maddelerin oluşumuna imkan verir.

Burada açıklanan negatif aktif madde ayrıca, kurşun içeren bir madde ve $BaSO_4$ içerebilir. Kurşun içeren madde; kurşun, PbO , Pb_3O_4 , Pb_2O , ve $PbSO_4$, bunların hidrositleri, bunların asitleri ve bunların diğer polimetallik kurşun kompleksleri arasından seçilebilir. Kurşun içeren madde kaynağı, esas olarak PbO ve kurşun içeren kurşun oksit olabilir. Negatif aktif maddenin üretimi sırasında, kurşun oksit ile H_2SO_4 arasındaki bir reaksiyonda $PbSO_4$ üretilir.

Karbon karasının ve/veya organik molekül genişleticinin miktarının gözenek boyutunu etkileyebildiği bulunmuştur. Karbon karasının genişleticiye oranı 5:1 ile 1:1, örneğin 4:1 ile 1:1 veya 3:1 ile 1:1 aralığındadır. Bir başka düzenlemede karbon karası, bileşimin

toplam ağırlığına göre ağırlıkça %0.05 ila %3 aralığında bir miktarda mevcuttur; organik molekül genişletici ise ağırlıkça %0.1 ila %1.5, ağırlıkça %0.2 ila %1.5, veya ağırlıkça %0.3 ila %1.5 aralığında bir miktarda mevcuttur. Bir düzenlemede karbon karası, bileşimin toplam ağırlığına kıyasla ağırlıkça %0.15 ila %3 aralığında bir miktarda, örneğin ağırlıkça

5 %0.15 ila %2, ağırlıkça %0.15 ila %1.2, ağırlıkça %0.15 ila %1, ağırlıkça %0.25 ila %3, ağırlıkça %0.25 ila %2, ağırlıkça %0.25 ila %1.5, ağırlıkça %0.25 ila %1.2, ağırlıkça %0.25 ila %1, ağırlıkça %0.4 ila %3, ağırlıkça %0.4 ila %2, ağırlıkça %0.4 ila %1.5, ağırlıkça %0.4 ila %1.2, ağırlıkça %0.4 ila %1, ağırlıkça %0.5 ila %3, ağırlıkça %0.5 ila %2, ağırlıkça %0.5 ila %1.5, ağırlıkça %0.5 ila %1.2, ağırlıkça %0.5 ila %1, ağırlıkça

10 %0.6 ila %3, ağırlıkça %0.6 ila %2, ağırlıkça %0.6 ila %1.5, ağırlıkça %0.6 ila %1.2, veya ağırlıkça %0.6 ila %1 aralığında bir miktarda mevcuttur.

Bir düzenlemede, organik molekül genişletici, negatif aktif madde bileşiminin içinde, bileşimin toplam ağırlığına göre ağırlıkça %0.1 ila %1.5 aralığında, örneğin ağırlıkça %0.2 ila %1.5, ağırlıkça %0.2 ila %1, ağırlıkça %0.3 ila %1.5, ağırlıkça %0.3 ila %1, veya

15 ağırlıkça %0.3 ila %0.8 aralığında bir miktarda mevcuttur.

Bir düzenlemede hem karbon karası hem organik molekül genişletici, negatif aktif madde bileşiminin içinde, bileşimin toplam ağırlığına göre ağırlıkça %0.1 ila %2, örneğin ağırlıkça %0.1 ila %1.5 miktarında mevcuttur. Bir başka düzenlemede karbon karası, bileşimin toplam ağırlığına göre ağırlıkça %0.2 ila %1.5, örneğin ağırlıkça %0.3 ila %1.5

20 aralığında bir miktarda mevcuttur; organik molekül genişletici ise ağırlıkça %0.2 ila %1.5, ağırlıkça %0.3 ila %1.5, ağırlıkça %0.2 ila %1, veya ağırlıkça %0.3 ila %1 aralığında bir miktarda mevcuttur.

Mevcut buluş, bir kurşun asitli akü için bir negatif elektrot aktif madde bileşiminin yapımına yönelik, aşağıdakileri içeren bir usul sağlamaktadır:

25 bir kuru toz karışımı oluşturmak üzere bir kurşun oksit, bir organik molekül genişletici ve BaSO₄'ü bir araya getirme;

en az 250 m²/g yüzey alanına sahip olan önceden ıslatılmış bir karbon karasını kuru toz karışımına ilave etme;

30 sülfürik asit ve suyu, bir bulamaç oluşturmak için karbon karasını içeren karışımla bir araya getirme;

negatif elektrot aktif madde bileşiminin bir macun ara ürününü oluşturma; ve

katı bir negatif elektrot aktif madde bileşimi oluşturmak için macun ara ürününü kurutma,

burada negatif elektrot aktif madde bileşimi, 0.8 µm ile 4 µm aralığında medyan gözenek boyutuna sahip, gözenekli bir katı maddedir.

- 5 Bir düzenlemede, sülfürik asit ve suyu karbon karası içeren karışımla bir araya getirme aşaması herhangi bir sırayla gerçekleştirilebilir; örneğin ilk olarak su, ardından sülfürik asit, veya ters sırayla ilave edilir, ya da birleştirme aşaması, sülfürik asit ve suyun bir macun oluşturmak üzere eşzamanlı bir şekilde ilave edilmesini içerir.

- 10 Macun ara ürününü kurutma işlemi, kontrollü nem koşulları ve kontrollü nem altında orta seviyede ısı (örneğin, 30°C ila 80°C veya 35°C ila 60°C) altında olduğu gibi, yavaş sertleştirme ile gerçekleştirilir ve gözenekli bir katı madde meydana getirilir. Sertleştirme aşamasını daha sonra, son derece düşük nemde, hatta sıfır nemde yüksek bir sıcaklıkta (örneğin, 50°C ila 140°C veya 65°C ila 95°C) ikinci bir ısıtma aşaması (kurutma) izler. Bir düzenlemede, bileşim tek parça halindedir. Diğer macun haline getirme, sertleştirme ve
- 15 oluşturma prosedürleri "Lead Acid Batteries" (Pavlov, Elsevier Publishing, 2011) kapsamında açıklanmaktadır.

- Bir düzenlemede macun ara ürünü, ızgara gibi bir alt tabaka üzerine çöktürülür (yapıştırılır) ve elektrotu oluşturmak üzere alt tabaka üzerinde kurumaya bırakılır. Bir düzenlemede, ızgara, aktif madde için katı, kalıcı bir destek olarak görev yapan, çok sayıda
- 20 tasarım veya biçimle sağlanan (örneğin, delikli veya tabakalardan genişletilmiş) metal bir yapıdır. Bu ızgara ayrıca elektriği veya elektronları aktif maddeye ve aktif maddeden uzağa iletir. Izgaralar saf metaller (örneğin, Pb) veya bunların alaşımlarını içerir. Bu alaşımların bileşenleri, "Lead Acid Batteries" (Pavlov, Elsevier Publishing, 2011) kapsamında açıklanan diğer metaller arasından, Sb, Sn, Ca, Ag içerebilir.

- 25 Bu usulde, karbon karasının ilave edilmesinden önce organik molekül genişleticinin kurşun oksitle birleşmesine izin verilir, böylece macunun kurutulması sırasında daha büyük gözenek boyutlarının oluşması desteklenir.

- Burada açıklanan bileşimlerin ve usullerin, negatif elektrot aktif maddesinin gözenek boyutunu arttırarak gelişmiş akü performansı (DCA, döngü ömrü) sağlarken, önceki
- 30 tekniğe ait kurşun asitli akülere kıyasla soğuk krank kabiliyetini muhafaza edebildiği, hatta geliştirebildiği görülebilmektedir.

ÖRNEKLER

Örnekler 1-4

Bu Örnekte, önceden ıslatılmış karbon karasının kurşun oksit, BaSO₄ ve Vanisperse A'dan oluşan kuru bir karışıma ilave edildiği bir NAM macununun hazırlanması açıklanmaktadır.

- 5 Macun karıştırıcısına kurşun oksit (1000 g, %75 oksidasyon derecesi, Monbat PLC'den (Bulgaristan) Barton oksit) ilave edildi. 2 dakika karıştırıldıktan sonra, önceden suyla ıslatılmış karbon karasıyla (PBX51®, Cabot Corporation) birlikte BaSO₄ (8 g) ve Vanisperse A ilave edildi. Kuru karışım, 3 dakika daha karıştırma yoluyla macun karıştırıcıda homojenleştirildi, ardından su (140 g) ilave edildi. Macun, 5 dakika
- 10 karıştırıldı; bu noktada H₂SO₄ (80 mL, spesifik yoğunluk = 1.4 g/cm³) ilave edildi ve 15 dakika karıştırıldı. Macun reolojisini ayarlamak için daha fazla su eklenebilir, ancak, bu örnek için gerekli değildi.

Aşağıdaki Tablo 1'de her Örnek için Vanisperse ve karbon karasının miktarları verilmektedir.

15

Tablo 1

	Örnek 1	Örnek 2	Örnek 3	Örnek 4
Vanisperse A (g)	2	2	4	6
karbon karası (g)	5	10	10	10
önceden suda ıslatılmış (g)	11	22	22	22

Örnek 5

- Bu Örnekte, bir NAM macununun hazırlanması için, önceden ıslatılmış karbon karasının, sülfürik asit ilave edildikten sonra macun karışımına eklendiği alternatif bir usul
- 20 açıklanmaktadır.

- Kurşun oksit (1000 g, %75 oksidasyon derecesi, Monbat PLC'den (Bulgaristan) Barton oksit), gevşek toprakların parçalanması için 2 dakika boyunca bir macun karıştırıcıda tek başına karıştırıldı. Bu kuru toza linyosülfonat (2 g, Vanisperse A) ve BaSO₄ (8 g) ilave edildi ve kuru toz olarak 3 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra su (140 g) ilave edildi ve 5
- 25 dakika daha karıştırıldı; ardından sülfürik asit (80 mL, spesifik yoğunluk = 1.4 g/cm³) ilave

edildi, sonra 15 dakika karıştırıldı. Karbon karası (10 g, PBX51®, Cabot Corporation, yüzey alanı 1400 m²/g) suyla (22 g) önceden ıslatıldı, karışıma katıldı ve 15 dakika karıştırıldı. Arzu edilen macun kıvamını elde etmek için ilave su eklenebilir; ancak, bu durumda ilave su gerekli değildi.

5 **Örnek 6 (Referans)**

Bu Örnekte bir NAM macunu ara ürününün hazırlanması açıklanmaktadır.

Kurşun oksit (1000 g, %75 oksidasyon derecesi, Monbat PLC'den (Bulgaristan) Barton oksit), gevşek toprakların parçalanması için 2 dakika boyunca bir macun karıştırıcıda tek başına karıştırıldı. Bu kuru toza linyosülfonat (2 g, Vanisperse A) ve BaSO₄ (8 g) ilave edildi ve bir kuru toz olarak 3 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra su (140 g) ilave edildi ve 5 dakika daha karıştırıldı; ardından sülfürik asit (80 mL, spesifik yoğunluk = 1.4 g/cm³) ilave edildi, sonra 15 dakika karıştırıldı. Bu ürün, arzu edilen miktarlarda karbon karasının ilave edilebildiği bir NAM macunu ara ürünüdür.

Örnek 7

15 Bu Örnekte bir macun ara ürününden bir elektrotun hazırlanması açıklanmaktadır.

NAM macunu bir kurşun ızgara üzerine çöktürüldü ve kontrollü bir atmosferde sertleştirildi, ardından kurutuldu. Kurutulmuş elektrot plakası, sülfürik asit elektroliti mevcudiyetinde elektrokimyasal olarak işlem gördü ve negatif elektrotta %85 ila %100 kurşun içeren, oluşmuş bir Negatif Aktif Madde (NAM) meydana getirildi.

20 **Örnek 8**

Bu Örnekte, soğuk krank sürelerinin ve su kaybının test edilmesi için kullanılan 4.8 Ah kurşun asit test hücrelerinin konfigürasyonu açıklanmaktadır.

Bu test, 4.8 Ah kapasiteli 2 negatif ve 3 pozitif plakaya sahip kurşun asit hücrelerinde yürütüldü. Hücrelerin nominal kapasitesi, negatif aktif maddenin %50 kullanımında hesaplandı. %20 sıkıştırma altında, 3 mm (425 g m⁻²) kalınlığa sahip AGM ayırıcılar (H&V, A.B.D.) kullanıldı. Bu elektrolit, 1.28 g cm⁻³ H₂SO₄ solüsyon idi.

Örnek 9

Negatif elektrotlar Örnekler 1 ila 6'nın malzemelerinden hazırlandı, Örnek 7'nin usulü ile üretildi ve Örnek 8'de tarif edildiği gibi hücreler içinde bir araya getirildi. Pozitif elektrotlar her durumda aynıydı ve %90 ila %100 PbO'dan oluşuyordu.

- Deutches Institut für Normung veya DIN test 43539'un düzenlenmiş bir versiyonu vasıtasıyla -18°C'de soğuk krank süreleri elde edilmiştir ve aşağıdaki Tablo 2'de verilmektedir. Tipik DIN 43539'un 5C'de gerçekleştirilmesine rağmen, spesifik olarak bu usul, 10 saniye boyunca 10C'lik daha yüksek bir C oranına, ardından testin geri kalanı
- 5 boyunca 6C'ye ulaşmak üzere modifiye edildi. 5C'deki sonuçlar, Tablo 2'de bildirilen değerlere benzer bir eğilim göstermiştir. Bu testlerin dolu akülerde değil hücreler üzerinde gerçekleştirildiğine, bu nedenle voltajların 6 kat indirildiğine dikkat edilmelidir. Başlangıç voltajı hücre için 2.4 V'dir (14.4 V değil) ve arıza voltajı 1.0 V'dir (dolu akü için 6 V'ye karşılık).
- 10 Hücreler için su kaybı, hücreleri 60°C'de bir su banyosuna yerleştirme ve 3 hafta boyunca 2.4 V sabit voltaj uygulama yoluyla test edildi. Su kaybı, testin başlatılmasından önce ve 2.4 V'de (dolu akü için mütakabil aşırı şarj voltajı 14.4 V'dir) 3 haftalık aşırı şarjdan sonra, hücre ağırlığındaki fark ile ölçüldü. Ağırlık kaybı (su kaybı) Ah olarak hücrelerin nominal kapasitesine göre normleştirilmiş olup, Tablo 2'de [g/Ah] olarak sunulmaktadır.

15

Tablo 2

	10 sn sonra voltaj[V]	40 sn sonra voltaj[V]	Toplam süre [sn]	Su kaybı [g/Ah]
%0.5 PBX51P (Örnek 1)	1.33	1.51	91	4.12
%0.2'de %1.00 PBX51P VS-A (Örnek 2)	1.28	1.45	71	7.78
%1.00 PBX51P + %0.4 VS-A (Örnek 3)	1.27	1.45	86	3.00
%1.00 PBX51P + %0.6 VS-A (Örnek 4)	1.31	1.50	117	3.43
%1.00 PBX51P (Örnek 5)	1.39	1.55	102	--
%0 karbon (Örnek 6)				1.26

Örnek 6 (%0 karbon), Örnek 1 (%0.5 karbon) ve Örnek 2'nin (%1 karbon) NAM macunlarıyla test edilen hücrelerin sonuçlarından, karbon karası yüklemesi arttıkça su

kaybının arttığı görülebilmektedir. Örnek 2'nin maddesi de en düşük soğuk krank süresini sağlamaktadır. Ancak, ilave organik molekül genişleticinin mevcudiyeti (Örnekler 3 ve 4), Örnek 2'ye kıyasla azalan su kaybına ve artan soğuk krank süresine yol açmıştır.

Örnek 10 (Referans)

5 Bu Örnekte bir kuru karışım vasıtasıyla bir NAM macununun hazırlanması açıklanmaktadır.

Macun karıştırıcısına kurşun oksit (1000 g, %75 oksidasyon derecesi, Monbat PLC'den (Bulgaristan) Barton oksit) ilave edildi. 2 dakika karıştırıldıktan sonra BaSO₄ (8 g), Vanisperse A (2 g) ve karbon karası (10 g, PBX51®, Cabot Corporation) ilave edildi. Kuru 10 karışım, 3 dakika daha karıştırma yoluyla macun karıştırıcıda homojenleştirildi, ardından su (140 g) ilave edildi. Macun, 5 dakika karıştırıldı; bu noktada sürekli karıştırılarak yavaşça H₂SO₄ (80 mL, spesifik yoğunluk = 1.4 g/cm³) ilave edildi. 15 dakika boyunca karıştırmaya devam edilirken, karışım 60°C'nin altında muhafaza edildi. Macun reolojisini ayarlamak için daha fazla su eklenebilir, ancak, bu örnek için gerekli değildi.

15 **Örnek 11**

Bu Örnekte, önceden ıslatılmış bir genişletici ve karbon karası karışımı ilave etme yoluyla bir NAM macununun hazırlanması açıklanmaktadır.

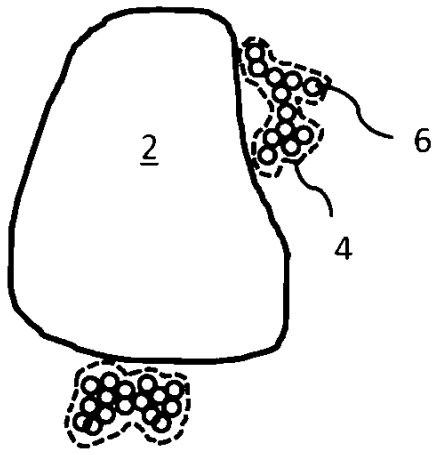
Macun karıştırıcısına kurşun oksit (1000 g, %75 oksidasyon derecesi, Monbat PLC'den (Bulgaristan) Barton oksit) ilave edildi. 2 dakika karıştırıldıktan sonra, suyla (22 g) 20 önceden ıslatılmış bir Vanisperse A (2 g) ve karbon karası (10 g, PBX51®, Cabot Corporation) karışımıyla birlikte BaSO₄ (8 g) ilave edildi. Kuru karışım, 3 dakika daha karıştırma yoluyla macun karıştırıcıda homojenleştirildi, ardından su (140 g) ilave edildi. Macun, 5 dakika karıştırıldı; bu noktada H₂SO₄ (80 mL, spesifik yoğunluk = 1.4 g/cm³) ilave edildi ve 15 dakika karıştırıldı. Macun reolojisini ayarlamak için daha fazla su 25 eklenebilir, ancak, bu örnek için gerekli değildi.

Şekil 2, karbon karasını linyosülfonatla karıştırma usulü ve karbon karasının miktarı (x eksen, ağırlıkça %) ile gözenek boyutu (y eksen, medyan gözenek yarıçapının (hacim, µm)) korelasyonunu gösteren bir grafik olup, burada: ◆ linyosülfonat (LS) + PbO + karbonun kuru karışımı (Örnek 10); ■ önceden ıslatılmış LS + karbon karışımı (Örnek 11); 30 ▲ önceden ıslatılmış karbon (Örnek 2); × önceden ıslatılmış karbon (2. çalışma, Örnek 2); * linyosülfonat + PbO + H₂SO₄, ardından önceden ıslatılmış karbon ilavesidir (Örnek 5).

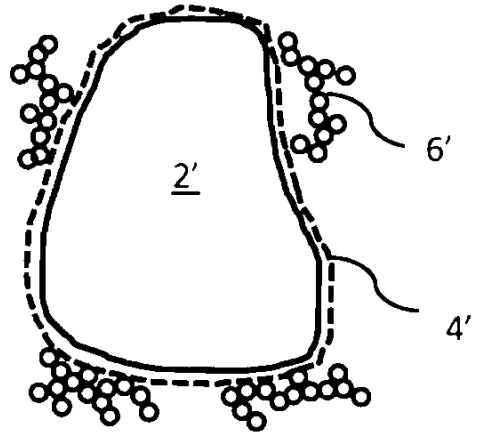
Şekil 2'den, açıklanan miktarlardaki açıklanan usullerin en büyük medyan gözenek boyutunu sağladığı görülebilmektedir.

"İçeren", "sahip olan", "kapsayan" ve "dahil" terimleri, başka türlü belirtilmedikçe açık uçlu terimler olarak (yani, "içerir, ancak bunlarla sınırlı değildir" anlamında) yorumlanacaktır. Burada değer aralıklarının belirtilmesi, burada başka yerde aksi belirtilmedikçe, sadece o aralığa giren ayrı ayrı her değeri ifade etmeye yönelik kısa bir yöntem olarak kullanılmakta, ve ayrı ayrı her bir değer, burada tek tek belirtilmiş gibi tarifnameye dahil edilmektedir. Burada açıklanan tüm usuller, burada başka türlü belirtilmediği veya bağlamla açıkça çelişmediği sürece herhangi bir uygun sırayla gerçekleştirilebilir. Örneklerin her birinin ve tümünün kullanımı, veya burada sunulan örneklendirme dili (örneğin, "gibi"), sadece buluşun daha iyi açıklanmasına yöneliktir ve başka türlü istemde bulunulmadığı sürece, buluşun kapsamı üzerinde bir sınırlama getirmez. Tarifnamedeki hiçbir ifade, istemde bulunulmayan herhangi bir elemanın, buluşun uygulanması için zorunlu olduğu şeklinde yorumlanmamalıdır.

15

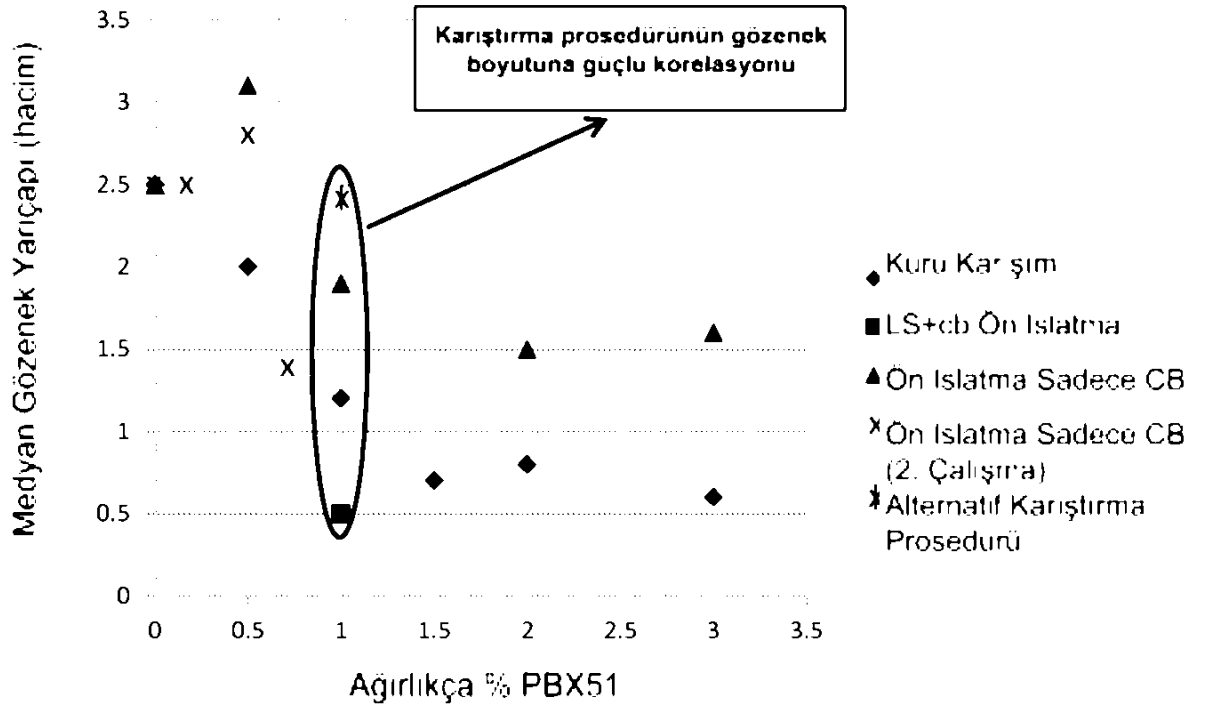


ŞEKİL 1A
(ÖNCEKİ TEKNİK)



ŞEKİL 1B

EP 2 901 515 B1



ŞEKİL 2