



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 261 732 A3

4(51) H 01 M 4/62

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP H 01 M / 290 987 1	(22)	05.06.86	(45)	09.11.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Grubenlampen- und Akkumulatorenwerke, Reichenbacher Straße 62–68, Zwickau, 9502, DD

(72) Ackermann, Roland, Dipl.-Chem.; Christian, Karl-Heinz, Dipl.-Chem.; Katzer, Jürgen, Dipl.-Phys., DD

(54) Bleiakкумулятор mit erhöhter Lagerfähigkeit

(57) Die Erfindung betrifft einen Bleiakкумулятор mit antimonhaltigen Bleigittern als Aktivmassträger, bei dem durch Verringerung der Selbstentladung eine verbesserte Lagerfähigkeit erzielt wird. Solche Akkumulatoren werden als Starterbatterien für Fahrzeuge eingesetzt. Ziel der Erfindung ist eine Verlängerung der zulässigen Lagerdauer der gefüllten und geladenen Batterien, wobei die Aufgabe darin besteht, die bei der Selbstentladung an den Elektroden ablaufenden chemischen Reaktionen so zu verlangsamen, daß die elektrischen Kennwerte nach Ablauf einer bestimmten Lagerfrist das geforderte Niveau erfüllen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Aktivmasse der positiven Elektrode gleichzeitig eine definierte Menge einer Kobaltverbindung und ein organischer oder anorganischer kolloider Stoff zugesetzt werden.

Erfindungsanspruch:

Bleiakkumulator mit erhöhter Lagerfähigkeit im gefüllten und geladenen Zustand der Batterie und hergestellt unter Verwendung antimonhaltiger Gitterbleilegierungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die aktive Masse der positiven Elektrode 0,002–0,005 % einer Co^{2+} -Verbindung und 0,02–0,50 % Carboxylmethylzellulose bzw. ihre Derivate oder Kieselsäure als kolloide Stoffe enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen gefüllten und geladenen Bleiakkumulator mit antimonhaltigen Bleigittern als Aktivmassträger, bei dem durch Verringerung der Selbstentladung eine verbesserte Lagerfähigkeit erzielt wird. Solche Akkumulatoren werden beispielsweise als Starterbatterien eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Konventionelle Bleiakkumulatoren erfordern während des Betriebes, aber auch im Ruhezustand, wegen der in ihnen ablaufenden chemischen Reaktionen eine umfangreiche Kontrolle und Wartung. Insbesondere die Selbstentladung ist eine Reaktion, die sich negativ auf die Lagerfähigkeit gefüllter und geladener Batterien auswirkt. Aus diesem Grund beschränkt sich die Lieferung von gefüllten und geladenen Batterien durch die Batteriehersteller zumeist nur auf Erstausrüster der Fahrzeugindustrie und auf Kunden, die aufgrund ihrer Spezifik eine kurzfristige Inbetriebnahme der Batterien garantieren. Eine umfassende Auslieferung gefüllter und geladener Batterien war bisher aufgrund der Vertriebsbedingungen des Ersatzbedarfes und der Notwendigkeit der Gewährleistung einer längeren Lagerfähigkeit nicht möglich.

Um diesen Nachteil der geringen Lagerfähigkeit geladener Batterien zu beheben, ist man international dazu übergegangen, Batterien in einer sogenannten „trocken vorgeladenen“ Ausführung herzustellen. Aufgrund des fehlenden Elektrolyten konnte damit die Selbstentladung während der Lagerung auf ein Minimum reduziert werden.

Mit dieser trocken vorgeladenen Ausführung, für die es die unterschiedlichsten Fertigungsverfahren gibt, wurden die Bedingungen der Anwender zur Lagerfähigkeit und zur Beibehaltung des geladenen Zustandes erfüllt.

Der hohe technische und ökonomische Aufwand für diesen Aufbereitungsprozeß war jedoch Anlaß, nach neuen Verfahren zur Herstellung von lagerfähigen geladenen und gefüllten Bleiakkumulatoren zu suchen, wobei jedoch gleichzeitig die weitere Nutzung modernster Fertigungstechnologien erfolgen sollte.

Es hat sich gezeigt, daß durch den Einsatz von antimonfreien Gitterbleilegierungen, z. B. Blei-Zinn-Kalzium-Legierungen, solche Bedingungen geschaffen wurden, die eine Lagerfähigkeit geladener und gefüllter Batterien garantieren.

Der Nachteil dieser Bleiakkumulatoren mit Aktivmassträgern aus antimonfreien Bleilegierungen besteht jedoch in ihrer geringen Zyklenbeständigkeit und einer damit verbundenen unbefriedigenden Gebrauchsdauer sowie in der erhöhten Empfindlichkeit gegen Tiefentladung. Außerdem sind die erforderlichen Herstellungsverfahren sehr aufwendig.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Bleiakkumulator mit erhöhter Lagerfähigkeit im gefüllten und geladenen Zustand, der sich dadurch auszeichnet, daß nach der Formation der Elektroden keine gesonderten technologisch aufwendigen Maßnahmen zur längeren Aufrechterhaltung des Ladezustandes der Elektroden erforderlich sind und außerdem die weitere Verwendung einer bekannten antimonhaltigen Gitterbleilegierung möglich ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst werden muß, besteht darin, die Selbstentladung des Bleiakkumulators zu reduzieren, indem die an den Elektroden ablaufenden chemischen Reaktionen durch geeignete Zusatzstoffe so verlangsamt werden, daß der Ladezustand der gefüllten und geladenen Batterie über einen vorgegebenen Zeitraum aufrechterhalten wird und eine Verlängerung der Lagerung ohne Zwischen- bzw. Nachladung möglich ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch den gleichzeitigen Zusatz einer geringen Menge einer Kobaltverbindung und eines organischen oder anorganischen kolloiden Stoffes zur Aktivmasse der positiven Elektroden die bei der Lagerung der Bleiakkumulatoren auftretende Selbstentladung um ca. 20 bis 40 % verringert wird.

Erfindungswesentlich dabei ist, daß der Anteil der Kobaltverbindung in der Aktivmasse der positiven Elektroden von 0,002 bis 0,005 % Co^{2+} beträgt und der Anteil des kolloiden Stoffes in der Aktivmasse je nach Art zwischen 0,02 und 0,50 %.

Dieses erfindungsgemäße Ergebnis konnte in keiner Weise erwartet werden, da durch zahlreiche wissenschaftliche Veröffentlichungen bekannt ist, daß der zeitweilig in der Akkumulatorindustrie üblich gewesene Zusatz von Kobaltverbindungen zu den Aktivmassen oder dem Elektrolyten des Bleiakkumulators die Sauerstoffüberspannung der positiven Elektroden herabsetzt und wegen der dadurch auch im Ruhezustand erhöhten Sauerstoffentwicklung die Selbstentladung der Pluselektroden und damit des Akkumulators erhöht.

Aus diesem Grund ist beispielsweise in entsprechenden Normativen als maximal zulässige Verunreinigung ein Gehalt von 0,0001 % Co festgelegt.

Um so unerwarteter war daher die erfindungsgemäße Feststellung, daß die Kombination eines kolloiden Stoffes und einer Kobaltverbindung als Zusatz zur positiven Aktivmasse nachweisbar die Selbstentladung der Bleiakkumulatoren verringert.

Als mögliche Ursachen können ein verringerter Umsatz zwischen Aktivmasse und dem Gitterblei des Aktivmassträgers an den positiven Elektroden und/oder eine Verminderung der Wasserstoffentwicklung an den negativen Elektroden infolge Depolarisation durch Co^{2+} -Ionen angenommen werden.

Ausführungsbeispiel

Nachfolgend soll an einem Beispiel die Anwendung und die Wirkung der erfindungsgemäßen Lösung aufgezeigt werden: Bleistarterbatterien, deren positive Bleidioxidelektroden und negative Bleielektroden unter Verwendung einer Hartbleilegierung mit 2,5% Antimon hergestellt werden, enthalten als Elektrolyt Schwefelsäure der Dichte 1,28 g/cm.

Zur Realisierung der erfindungsgemäßen Lehre werden während der Mischung der positiven Aktivmasse außer den üblichen Bestandteilen der Mischung zusätzlich 0,1% Natriumcarboxymethylzellulose als kolloider Stoff und 0,003% Co^{2+} in Form von Kobaltsulfat zugesetzt.

Die mit diesen Mischungen hergestellten Batterien werden nach dem Verfahren der Containerformation inbetriebgesetzt und zeigen gegenüber Batterien ohne den erfindungsgemäßen Zusatz eine wesentlich geringere Selbstentladung nach einer Lagerung von 3 Monaten.

Zum Nachweis der erhöhten Lagerfähigkeit sind in der Tabelle 1 die Meßwerte von 6 Musterbatterien 12V 135Ah mit 0–0,003–0,006% Co-Gehalt und 0,1% Natriumcarboxymethylzellulose als kolloiden Stoff aufgezeigt. Entsprechend den in der Akkumulatorenindustrie üblichen Prüfvorschriften wurde dabei die verringerte Selbstentladung im Anschluß an eine bei 40°C vorgenommene dreimonatige Lagerung gemessen. Die Entladung erfolgte mit 405 A bei 25°C.

Tabelle 1:

Batt. Nr.	Co-Gehalt [%]	Spannung n. 30 s	Entladedauer t 60 s	Entladedauer bis 6,0 V
1	0,0001	8,83 V	8,32 V	105 s
2	0,0001	8,71 V	8,11 V	96 s
3	0,0030	8,91 V	8,51 V	125 s
4	0,0030	9,15 V	8,82 V	148 s
5	0,0060	8,76 V	8,13 V	104 s
6	0,0060	8,05 V	7,45 V	85 s