

SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 695 232 A5**

(51) Int. Cl.: **H01M 4/20** (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Gesuchsnummer: 00107/05
(22) Anmeldedatum: 25.01.2005
(24) Patent erteilt: 31.01.2006
(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.01.2006

(73) Inhaber:
Hassan Moussalli, Oerlikon Stationär-Batterien AG
Dornacherstrasse 110
4147 Aesch BL (CH)
(72) Erfinder:
Hassan Moussalli, 4056 Basel (CH)

(54) Verfahren zur Herstellung von Bleiakkumulatoren.

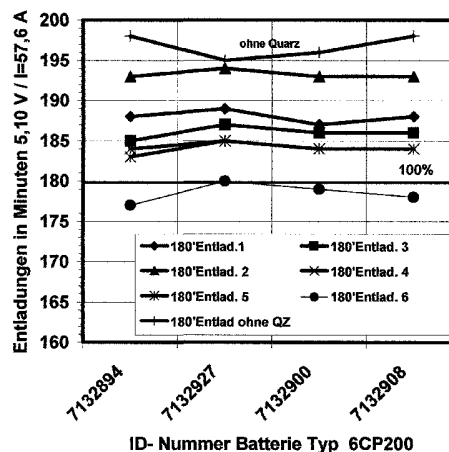
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuer Pastenzusammensetzung. Die nach den üblichen Rezepturen hergestellten Massen wurden mit einem Zusatz von Quarz gemischt. Der Quarz wirkt als zusätzlicher Expander insbesondere für die negative Masse.

Eine solche Beimischung beeinflusst die Morphologie des Bleis und Bleisulfats während der Lade- und Entladezyklen. Der Quarz verleiht den pastierten Platten die nötige mechanische Festigkeit, ist aber am chemischen Prozess nicht beteiligt. Der Nutzeffekt der aktiven Masse wird verbessert.

Gleichzeitig werden das Ladepotential sowie die Entladungskapazität erhöht.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Einsparung an Blei ohne eine totale Änderung aller Werkzeuge und Designs der Gitter ermöglicht wird. Dies erfolgt ohne Einbusse an Kapazität. Das Verfahren wurde auf die stationäre Batterie EB4 6CP200 Typ mit üblichen Rezepturen durchgeführt, da der Erfüllungsgrad der Kapazität von EB 6CP200 ca. 100% beträgt. Zusätzlich kann man sich bei dieser Batterie auf eine umfangreiche Langzeitstatistik stützen.

Entladung von 6CP 200 in Minuten bis 5,10 V und 57,6 A, mit Quarz hergestellten Platten



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Akkumulatoren, indem man bei der Herstellung der Pasten einen Anteil an Quarzsand nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 beimischt.

Mit den Verfahren nach Anspruch 2 und 3 wurden die aktiven Massen der positiven und negativen Platten hergestellt.

Der Bleistaub und Quarzsand (Quarzdichte $2,65 \text{ g/cm}^3$ und Schüttgewicht $1,30 \text{ g/cm}^3$) werden gewogen und im «Eirich»-Mischer mit Wasser, Zusätzen und Schwefelsäure (Dichte $1,4 \text{ g/cm}^3$) zu einer Paste gut vermischt. Die Säure muss langsam addiert werden, während das Mischen fortgesetzt wird. Der Zusatz für die positive Masse besteht aus Polyesterfasern.

Die Zusätze für die negative Masse bestehen aus Indulin, Flammruss, Bariumsulfat (BaSO_4) und Polyesterfasern. Diese Pasten sind die Grundlage für die elektrochemisch aktiven Massen im Akkumulator

[0002] Charakteristik der positiven Masse am Ende des Mischens:

Dichte	= $4,06 \text{ g/cm}^3$
Penetration	19,5
Temperatur	44°C
H_2O nach dem Ofen	10,8%
Pastierte Masse nass pro Platte	333–343 g

[0003] Charakteristik der negativen Masse am Ende des Mischens

Dichte,	= $4,55 \text{ g/cm}^3$
Penetration	19,0
Temperatur	44°C
H_2O nach dem Ofen	8,91%
Pastierte Masse nass pro Platte	245 g

[0004] Die Massen werden mittels Pastiermaschine in Gitter gedrückt und anschliessend in einem Durchlaufofen an der Oberfläche getrocknet. So gestaltet sich der Plattenherstellprozess.

Als nächster Schritt werden die Platten gereift und getrocknet. Die Reifung von pastierten Platten für Akkumulatoren besteht in der Bindung der Masse, der Oxydation der Restmengen von Blei der Masse sowie in der kontrollierten Trocknung der abgebundenen Masse.

[0005] Formation positiver Platten:

Die Paste wird bei der weiteren Herstellung der Platte auf elektrochemischem Wege (Formation) in Bleidioxid (PbO_2) verwandelt und stellt die wirksame Masse der Platte dar.

[0006] Formation negativer Platten:

Die Paste wird bei der Herstellung der Platte auf elektrochemischem Wege (Formation) in fein verteiltes schwammiges Blei (Pb) verwandelt.

Da die Formation der negativen Platten wirksamer ist, wird die Formationsladung unter Berücksichtigung von der positiven getrockneten Masse bestimmt.

Die im untenstehenden Beispiel eingesetzte Formationsladung beträgt 621 Ah/kg getrockneter positiver Masse.

– Gewicht der positiv formierten Platte = 566 g ; $3s = 21$

$\text{PbO}_2 = 97\%$

Dicke = $3,3\text{--}3,4 \text{ mm}$

– Gewicht der negativ formierten Platte = 314 g ; $3s = 18\text{g}$

$\text{Pb} = 96\%$

Dicke = $1,9\text{--}2,0 \text{ mm}$

[0007] Die Bildung von Plattenstapel besteht in der Zusammenstellung neun positiver und zehn negativer Platten, neun Glasfaserabsorber zu einem verschweissbereiten Elementpaket.

Die Schweissung von Elementen besteht in der H_2/O_2 Schweissttechnik der einzelnen Platten mit dem «Durch-die-Wandverbinder» und dem Pol unter Bildung der so genannten Serienleiste.

[0008] Eine stationäre Batterie 6CP200 besteht aus drei solchen Paketen, die in Serie verbunden sind.

[0009] Die Optimierung der Platten und Herabsetzung der eingesetzten Bleimenge durch Beifügen von Quarz (Qz):

Netto aktive Masse mit Quarzbeimischung hergestellt = $4673 \text{ g} \times 3 = 13320 \text{ g}$

Netto aktive Masse ohne Quarzbeimischung hergestellt = $4895 \text{ g} \times 3 = 14694 \text{ g}$

Differenz = 1374 g oder

9.35% weniger Gewicht in dem Monoblock mit aktiver Masse aus Quarzbeimischung.

[0010] Säure Füllen

Die Füllmenge für den 6CP200 Monoblock war die gleiche wie bei normaler Produktion ca. 6600 g

- Beim Füllen der Säure wurde festgestellt, dass die Platten und die Separatoren den Elektrolyt innert kürzester Zeit vollständig absorbieren.

Der Elektrolyt kann in das aktive Material ungehindert eindringen.

Die Porosität der positiven Platten wurde verbessert auf ca. 60%.

[0011] Entladungskapazität:

Die Kapazitätssprobe (3h Rate- U_{Ende} 1,70 V) wurde nach der Norm 60896-21 IEC:2003 geprüft (siehe Zeichnungen Fig. 1 und Fig. 2)

Die Figuren zeigen:

Fig. 1

Entladung in Minuten bis 5,10 V mit 57.6 A.

Die Batterien 6CP200 mit den ID-Nummern 7132894, 7132927, 7132900 und 7132908 sind mehrmals entladen und nachgeladen. Die positiven und negativen Platten sind mit Quarzanteil hergestellt. Die Entladungsmesspunkte sind eingetragen. Bei allen Messpunkten ist die Norm 60896-21 IEC:2003 erfüllt.

Fig. 2

Entladung in Minuten bis 5,10 V mit 57.6 A.

Die Batterien 6CP200 mit den ID-Nummern 7132839 und 7131844 sind mehrmals entladen und nachgeladen. Die positiven Platten sind ohne Quarzanteil hergestellt, aber die negativen Platten sind mit Quarzanteil hergestellt. Die Entladungsmesspunkte sind eingetragen. Bei allen Messpunkten ist die Norm 60896-21 IEC: 2003 erfüllt.

Fig. 3 und 4

die Leerspannungen der Batterien 6C200 mit den entsprechenden ID-Nummern sind eingetragen. Man stellt fest, dass die Leerspannungen der mit Quarz hergestellten Batterien höher sind als bei der üblichen Herstellung ohne Quarz-Beimischung.

Spannungsverhalten beim Nachladen

[0012] Die Ladespannung nach der Aktivierung der Batterien mit Quarzmischung war höher als bei der normalen Produktion. Siehe Zeichnungen Fig. 3 und 4. Dies bedeutet, dass das Spannungsverhalten verbessert wurde, durch die Zunahme der gesamten spezifischen Fläche der Platten.

Die gesamte spezifische Fläche beträgt 3,03 m²/g (bei normaler Produktion 2,51 m²/g) d.h. die Zunahme beträgt 20%.

Der Nutzeffekt der aktiven Masse wurde mit einem Faktor 1.10 erhöht.

$$73,47 \text{ g Ah}^{-1} / 66,60 \text{ g Ah}^{-1} = 1.10$$

[0013] Solche Beimischung beeinflusst die Morphologie des Bleis und Bleisulfats während der Lade- und Entladezyklen.

[0014] Durch Vergleich des Spannungsverhaltens von drei Batterietypen

1. Ohne Quarzmischung (normale Produktion)
2. Mit Quarzmischung in den positiven und negativen Platten
3. Mit Quarzmischung nur in den negativen Platten

kann man feststellen, dass eine eindeutige Verbesserung des Potentials von negativen Platten zu verzeichnen ist.

[0015] Recycling:

Bei Temperaturen von rund 1200°C wird der Quarz mit den vorhandenen Oxiden in der Schmelze verbunden und wegen der tiefen Dichte des Quarzes im Vergleich zur Dichte des Bleis an der Oberfläche der Schmelze als Schlacker obenauf schwimmen. Bleioxid setzt die Schmelztemperatur von Quarz herunter.

Das Entfernen von Quarz aus der Bleischmelze sollte kein Problem geben.

Es gibt verschiedene Methoden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Akkumulatoren, dadurch gekennzeichnet, dass die positive und negative Masse mit Quarzsand als Zuschlagstoff gemischt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die positive Masse mit folgender Dosierung hergestellt wird.

30 kg Quarzsand

600 kg Kugelmühle Bleistaub

69 kg H₂O

CH 695 232 A5

50,4 kg H_2SO_4 , Dichte $1,4 \text{ g/cm}^3$
0,5 kg Polyesterfasern

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die negative Masse mit folgender Dosierung hergestellt wird.

30 kg Quarzsand
600 kg Kugelmühle Bleistaub
60 kg H_2O
5,7 kg Expander aus Flammruss 0,9 kg, Indulin 1,2 kg und BaSO_4 3,6 kg
1,1 kg Polyesterfasern
33,6 kg H_2SO_4 , Dichte $1,4 \text{ g/cm}^3$

Fig . 1

**Entladung von 6CP 200 in Minuten bis
5,10 V und 57,6 A, mit Quarz
hergestellten Platten**

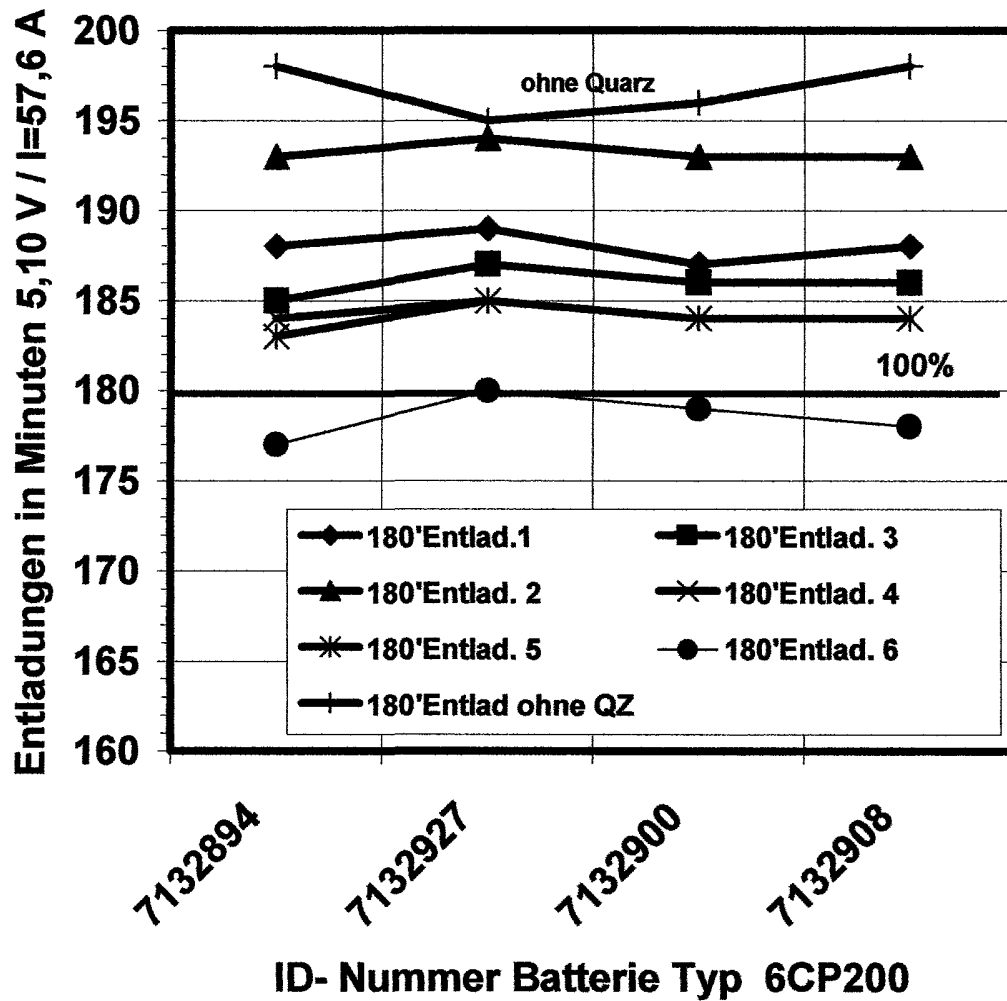


Fig. 2

Entladung von 6CP200 in Minuten bis 5,10V mit 57,6 A
negative Platten mit Quarz/positive Platten ohne Quarz

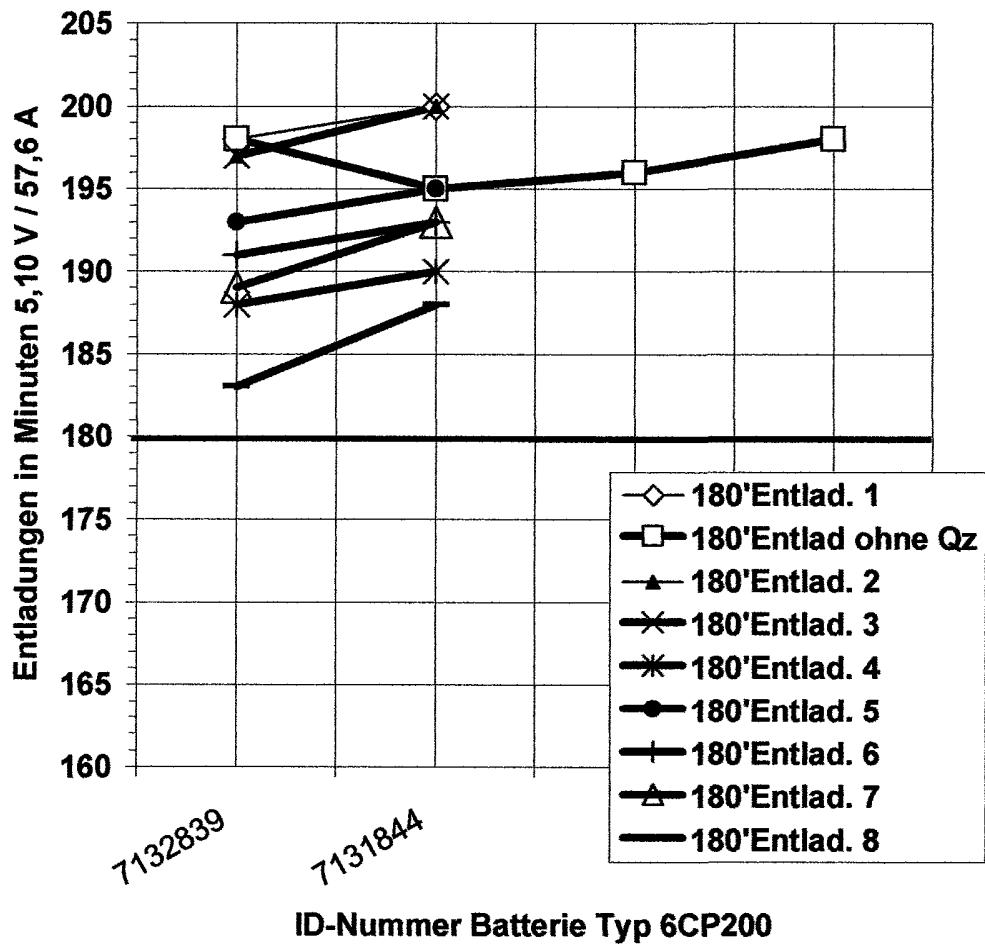


Fig. 3

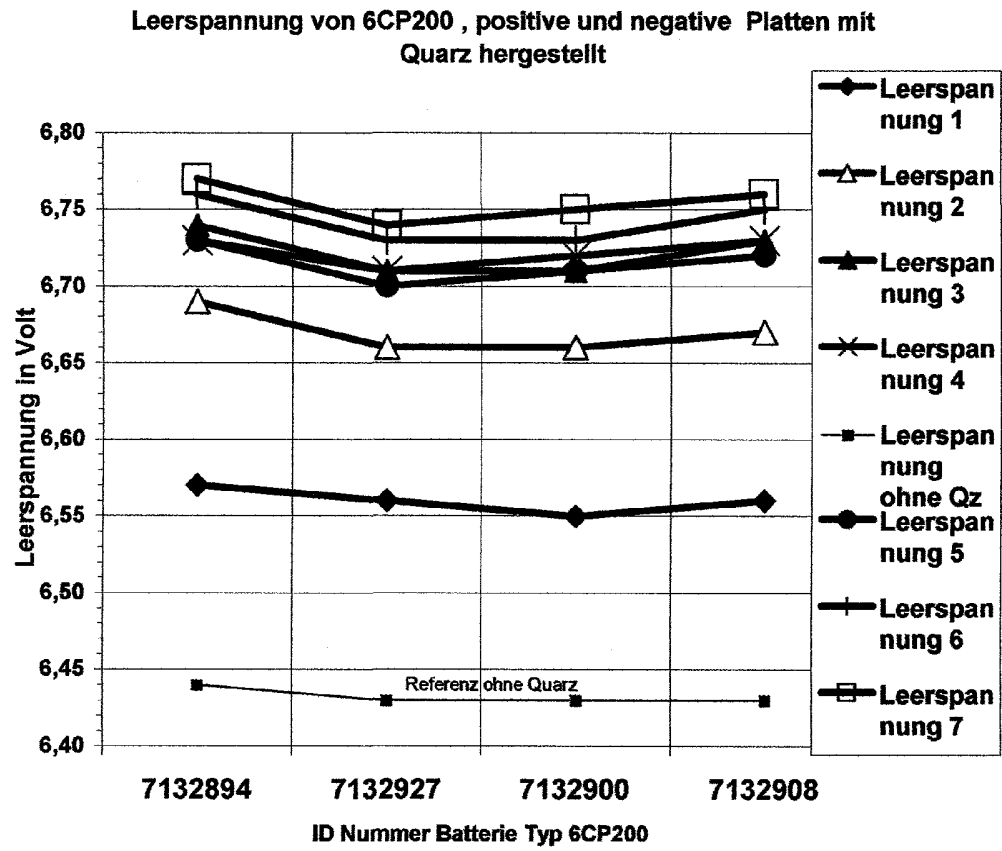


Fig. 4

Leerspannung 6CP200, negative Platten mit Quarz, positive Platten ohne Quarz hergestellt

