



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233764

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 07 05 82
(21) (PV 3332-82)

(51) Int. Cl.³

~~H-01-V-5/46~~

H01M 4/56

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

BALŽANKA PAVEL ing., BANSKÁ ŠTIAVNICA, CENEK MIROSLAV RNDr., BRNO,
WILCZEK BRONISLAV ing., BOHUMÍN

(54) Aktivní akumulátorová hmota a způsob její výroby

Vynález řeší problém možnosti úspory v aktivní hmotě olověné akumulátorové baterie při současném zlepšení jejich funkčních vlastností.

Podstatou vynálezu je, že olověná aktivní akumulátorová hmota obsahuje 0,1 až 50 % hmotnosti aniontů slabé organické kyseliny, například kyseliny jantarové a/nebo šťavelové a/nebo vinné. Reakce mezi touto komponentou a přítomnými kyslíčnými olova se iniciuje přívodem vody a/nebo tepla.

Vynálezu je možno s výhodou využít při výrobě olověných akumulátorových baterií, zejména baterií startovacího typu.

Vynález se týká aktivní akumulátorové hmoty na bázi olova a jeho kysličníků, vhodné zejména k výrobě záporných elektrod startovacích olověných akumulátorových baterií, a způsobu její výroby.

Olověné aktivní akumulátorové hmoty se v současné době vyrábějí většinou ze směsi olověného prachu a kysličníků olova o různém stupni oxidace. K některým hmotám se zejména k zajištění mechanického zpevnění elektrod přidává armovací inert tvořený střížím nebo fibrilkami například polypropylenu.

K dosažení dobrých vybíjecích schopností hlavně za nízkých teplot se do záporných hmot přimíchávají některé druhy expanderů, které sice s aktivní hmotou nereagují, ale vytvářejí kolem olověných částic obal propouštějící kyselinu sírovou, přičemž vzájemný srůst částic zamezují, stabilizují pórovitost aktivní hmoty. Může se projevit i dispergační účinek těchto expanderů, což v konečném důsledku zlepšuje difuzi elektrolytu do pórů aktivní hmoty při práci elektrody.

Nevýhodou dosud používané zejména záporné olověné aktivní akumulátorové hmoty je její poměrně malá pracovní schopnost při nízkých teplotách, což nutí konstruktéra olověných akumulátorových baterií zabudovávat je v značném přebytku vůči teoreticky vypočítanému množství.

K odstranění shora zmíněných nedostatků přispívá aktivní akumulátorová hmota na bázi olova a jeho kysličníků podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že tato hmota obsahuje 0,1 až 50 % hmotnosti aniontů slabé organické kyseliny, například kyseliny jantarové a/nebo štelové a/nebo vinné.

Kromě uvedených organických kyselin může aktivní akumulátorová hmota podle vynálezu obsahovat také expander například seze, síran barnatý, disodnou sůl kyseliny dinaftylmethan-disulfonové a armovací inert například fibrylovaný propylen, popřípadě jiné přísady. Koncentrace expanderů se pohybují v rozmezí 0,01 - 3 % u aktivního uhlíku, 0,01 - 5 % síranu barnatého, 0,01 - 1 % u organického expanderu. Koncentrace armovacího inertu je 0,01 - 15 %.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby aktivní akumulátorové hmoty reakcí kysličníků olova s komponentou obsahující ionty slabé organické kyseliny při udržování reakčních složek v pohybu, spočívající v tom, že reakce se iniciuje přívodem vody a/nebo tepla.

Vzájemný pohyb reakčních složek je možno zajistit například mícháním nebo setrváním složek ve fluidní vrstvě.

K iniciaci a průběhu reakce je možno s výhodou využít též vody, krystalicky vázané na některou z přítomných reakčních složek v kombinaci s počátečním krátkodobým ohřevem.

Aktivní akumulátorová hmota a způsob její výroby podle vynálezu se projevuje zvýšenou pracovní schopností elektrod při nízkých teplotách, čehož je dosaženo zejména rozvinutím povrchu aktivní hmoty. Vzhledem k tomu, že interakcí suchých komponent aktivní hmoty s komponentou, obsahující anionty slabé organické kyseliny, dochází hned nebo po přidání vody k exothermní reakci modifikující aktivní hmotu při současném zvýšení její konečné pevnosti, vzniká možnost odstranění části přebytku aktivní hmoty vůči teoreticky vypočítanému množství při zechování funkčních vlastností baterie, zejména její životnosti. Hotová elektroda při tom získá vlastnosti, blízké se vlastnostem sintrovaných elektrod.

Další předností aktivní hmoty a způsobu její výroby podle vynálezu je lepší říditelnost tepelného režimu v celém procesu výroby olověných akumulátorových elektrod v důsledku příznivějšího rozdělení uvolněného reakčního tepla.

Z hlediska využití akumulátorové baterie se jako další výhoda plynoucí z vynálezu projevuje podstatné zlepšení nabíjecí schopnosti této baterie při nízkých teplotách. Při laboratorních zkouškách se baterii s využitím hmoty podle vynálezu podařilo při teplotě $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dodat náboj potřebný k nastartování vozidla za 15 minut.

Příklady provedení

P ř í k l a d 1

Olověná aktivní akumulátorová hmota o hmotnostním složení

100,00 kg olověného prachu mletého
 0,40 kg síranu barnatého
 0,20 kg aktivních sazí
 0,10 kg Kortamolu MNO
 30,00 kg kyseliny šťavelové

P ř í k l a d 2

Olověná aktivní akumulátorová hmota o hmotnostním složení

100,00 kg olověného prachu mletého
 0,30 kg síranu barnatého
 0,30 kg aktivních sazí
 0,20 kg Kortamolu MNO
 1,00 kg kyseliny vinné
 0,50 kg fibrilované polypropylenové stříže

P ř í k l a d 3

Olověná aktivní akumulátorová hmota o hmotnostním složení

100,00 kg olověného prachu mletého
 50,00 kg amonné soli kyseliny jantarové
 50,00 kg oxidu olovnatého

P ř í k l a d 4

Do homogenizátoru se vnese 100 kg olověného prachu mletého, 95 kg krystalické kyseliny šťavelové, složky se homogenizují po dobu 20 minut a poté se reakce zahájí přidávkem 2 litrů vody. Průběh exothermní reakce je ukončen v okamžiku, kdy skončí vývoj páry v reakční soustavě. Požadované konsistence hmoty se docílí dalším mícháním do vzniku sypké, práškovité formy.

P ř í k l a d 5

Do homogenizátoru se vnese 80 kg olověného prachu mletého, 20 kg oxidu olovnatého, 5 kg kyseliny vinné, složky se homogenizují za současného ohřívání až na teplotu směsi $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, poté se reakce zahájí přidávkem 5 litrů vody. Dále se postupuje stejně jako v příkladu č. 4.

P ř í k l a d 6

Postupuje se stejně jako v příkladu č. 4. Po docílení sypké práškovité formy při konečném míchání se do systému vnese 0,20 kg síranu barnatého, 0,10 kg aktivních sazí a 0,10 kg disodné soli kyseliny dinaftylmethandisulfonové. Po přidání uvedených komponent se v míchání pokračuje dalších 15 minut.

Pod pojmem olověný prach mletý, použitým v případech provedení, se rozumí šupinkovité částice, tvořené kovovým olověným jádrem a obalem z kysličníků olova.

Při důkladném laboratorním a poloprovozním ověření vynálezu bylo při nejhodnějším použití složení olověné aktivní akumulátorové hmoty ve vzorkových akumulátorových člancích dosaženo statistického průměru trvání rychlovybíjecí zkoušky podle podmínek ČSN 36 4310 při -18°C 6,935 minut a při $+20^{\circ}\text{C}$ 15,43 minut. Zkoušené vzorky bylo možno po ukončení rychlovybíjecí zkoušky dobít na požadovanou kapacitu při -25°C ve vymrazovacím boxu za 15 minut při proudové hustotě 200 až 400 A/m^2 kladné elektrody.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Aktivní akumulátorová hmota na bázi olova a jeho kysličníků, vyznačující se tím, že obsahuje 0,1 až 50 % hmotnosti aniontů slabé organické kyseliny, například kyseliny jantarové a/nebo šťavelové a/nebo vinné.
2. Aktivní akumulátorová hmota podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje expander, například saze v množství 0,01 až 1 %, síran barnatý v množství 0,01 až 5 %, nebo disodnou sůl kyseliny dinaftylmethadisulfonové v množství 0,01 až 1 %.
3. Aktivní akumulátorová hmota podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že obsahuje armovací inert v množství 0,01 až 15 %, například fibrilovaný polypropylen.
4. Způsob výroby aktivní akumulátorové hmoty podle bodů 1 až 3 reakcí kysličníků olova s komponentou, obsahující ionty slabé organické kyseliny při udržování reakčních složek v pohybu vyznačující se tím, že reakce se iniciuje přívodem vody a/nebo tepla.