
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7907896**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Elektrode voor een loodaccumulator.**
- ⑤1 Int.Cl³: H01M4/62.
- ⑦1 Aanvrager: Compagnie Générale d'Electricité Société Anonyme te Parijs.
- ⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7907896.
- ②2 Ingediend 26 oktober 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 27 oktober 1978.
- ③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7830951 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 29 april 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Aanvraagster : Société Anonyme dite: COMPAGNIE GENERALE D'
ELECTRICITE te Parijs, Frankrijk.

Titel : Elektrode voor een loodaccumulator.

De uitvinding heeft betrekking op een elektrode voor een lood-accumulator, en in het bijzonder op de positieve elektrode van de accumulator.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor
5 voor de vervaardiging van deze elektrode.

Zoals bekend wordt bij de vervaardiging van een dergelijke elektrode eerst uit loodmonoxyde, water en zwavelzuur een pasta bereid, die men op een rooster aanbrengt, waarna men het geheel bij een bepaalde temperatuur laat rijpen. In dit stadium bezit de elektrode de
10 vorm van een rooster bekleed met een poreuze cement met een bevredigende mechanische weerstand.

Men heeft echter vastgesteld dat na een bepaald aantal malen laden en ontladen de mechanische weerstand van het cement aanzienlijk minder wordt, waardoor materiaal op de bodem van de houder valt en
15 de capaciteit van de elektrode sterk afneemt.

Om dit nadeel te ondervangen heeft men voorgesteld aan de pasta een bindmiddel toe te voegen, in het bijzonder polytetrafluoretheen (PTFE), dat in de structuur een driedimensionaal netwerk van draden vormt, waardoor de materiaaldeeltjes vastgehouden worden en in
20 mindere mate op de bodem van de bak terecht komen.

De hoeveelheid aldus toegevoegde PTFE moet echter beperkt blijven tot ongeveer 1   5 gew%, daar anders de capaciteit van de elektrode nadeling beïnvloed wordt.

Bij een dergelijk gehalte wordt echter het bezinken van het
25 materiaal in de bak alsmede de daaruit voortvloeiende vermindering van het vermogen van de elektrode onvoldoende tegengegaan.

Men zou ervan kunnen uitgaan dat als alle materiaaldeeltjes door een kunststofhuidje omgeven zijn, de bovengenoemde nadelen vermeden worden, maar in dit geval wordt de ionenuitwisseling met de
30 elektrolyt zeer geremd of zelfs onmogelijk gemaakt, terwijl het elektrische contact tussen de korrels onderling praktisch onmogelijk wordt.

Aanvraagster heeft gezocht naar een materiaal dat de werking van

PTFE versterkt door vorming van een membraan of huidje om de korrels dat de elektrolyt doorlaat en een geringe elektrische weerstand bezit, waardoor het loslaten van korreltjes vermeden of vertraagd wordt, terwijl het elektrochemische proces niet gestoord wordt, waarbij deze 5 voordelige eigenschappen na een bepaald aantal malen laden en ontladen behouden blijven.

De uitvinding beoogt derhalve een elektrode voor loodaccumulatoren te verschaffen, bestaande uit een elektrisch geleidende kern omgeven door een actief materiaal dat loodoxydekorrrels, loodsulfaat en een 10 driedimensionaal netwerk van draden vormend bindmiddel bevat, met het kenmerk dat de elektrode bovendien een in zwavelzuur onoplosbaar de geleidende ionen doorlatend materiaal bevat dat in staat is om de korrels een huidje te vormen, bestaande uit polyacrylzuur of hydroxyethylmethacrylaat, dat in een hoeveelheid van 0,25 15 tot 2 gew.% berekend op het loodoxyde toegevoegd wordt.

Verder voorziet de uitvinding in een werkwijze voor de vervaardiging van de elektrode waarbij de volgend trappen worden toegepast:

- bereiden van een pasta door mengen van loodoxydepoeder, 20 zwavelzuur en water waarin men te voren ongeveer 0,25 tot 2 gew.% polyacrylzuur of hydroxyethylmethacrylaat berekend op het loodoxyde, heeft opgelost,

- na het mengen toevoegen aan de pasta van 1 tot 5 gew.% polytetrafluorethyleen berekend op het loodoxyde,

- 25 - bekleden van een elektrisch geleidende kern met deze pasta,
- rijpen van de elektrode.

Verdere eigenschappen en voordelen van de uitvinding volgen uit de verdere beschrijving waarin een voorbeeld wordt gegeven met betrekking tot de grafieken in fig. 1 en 2.

30 Uitgaande van de bovenstaande overwegingen heeft aanvraagster een aantal materialen onderzocht waarbij gebleken is dat polyacrylzuur en hydroxyethylmethacrylaat de bovengenoemde nadelen voorkomen.

Deze produkten worden in de beschrijving aangeduid met APA en HEMA.

Deze in water oplosbare verbindingen, vormen na verdampen een 35 huidje om de korrels van het elektrodenmateriaal. Dit huidje is niet alleen onoplosbaar in een zwavelzuur maar laat SO_4^{2-} -ionen en in het algemeen geleidende ionen door.

Voor de vervaardiging van de elektrode volgens de uitvinding bereidt men op bekende wijze een pasta uit poedervormig PbO , zwavel-

zwavelzuur en water waarin men van te voren 0,25 tot 2 gew.%,
bij voorkeur 1% APA of HEMA, berekend op het gewicht van lood-
oxyde, oplost. Na het mengen voegt men aan de pasta ongeveer 1/5 gew.%
bij voorkeur 2,5 gew.% PTFE toe, berekend op het gewicht van het
5 loodoxyde

Op bekende wijze bestrijkt men een geleidende kern of rooster
hiermee en laat de elektrode rijpen, bijvoorbeeld door een warmte-
behandeling bij 60°C in een vochtige atmosfeer om in het bijzonder
het water zoveel mogelijk te verwijderen, het resterende vrije lood
10 te oxyderen en een basisch sulfaatrooster te vormen waarmee de
pasta bij elkaar wordt gehouden. De elektrode kan nu in een accu-
mulator worden aangebracht.

De elektrode bezit de vorm van een rooster, bekleed met een
actief materiaal dat loodoxydekorrels, loodsulfaat en basische
15 sulfaten, PTFE en APA of HEMA in de hierbovengenoemde hoeveelheden
bevat.

Om de voordelen van de uitvinding beter toe te lichten zijn
in fig. 1 de verschillen in capaciteit C uitgedrukt in willekeurige
eenheden, als functie van het aantal ladingen en ontladingen N
20 weergegeven. Kromme A toont aan dat bij een bekende elektrode de
capaciteit na 250 maal laden en ontladen zeer sterk afneemt. Daar
staat tegenover dat uit kromme B van de elektrode volgens de uit-
vinding blijkt dat de capaciteit na 1000 maal laden en ontladen nog
hoog is.

25 Fig. 2 toont in willekeurige eenheden de hoeveelheid materiaal
P dat op de bodem van de houder terecht komt als functie van het
aantal ladingen en ontladingen N. Oppervlak C heeft betrekking op
een bekende elektrode terwijl oppervlak D betrekking heeft op de
elektrode volgens de uitvinding. Het blijkt dat na 1000 maal laden
30 en ontladen de elektrode volgens de uitvinding weinig materiaal
verloren heeft in tegenstelling tot de bekende elektrode waarvan
het verlies na slechts 250 maal laden en ontladen zeer hoog is.

Hieruit blijkt dus dat de elektrode volgens de uitvinding een
groot aantal malen laden en ontladen verdraagt en zijn oorspronke-
35 lijke capaciteit behoudt bij een minimaal verlies aan materiaal.

De uitvinding wordt toegepast bij loodaccumulatoren.

C O N C L U S I E S

1. Elektrode voor loodaccumulatoren bestaande uit een elektrisch geleidende kern bekleed met een actief materiaal dat loodoxydekorrrels, loodsulfaat en een driedimensionaal netwerk van draden vormend bindmiddel bevat, met het kenmerk, dat de
5 elektrode bovendien een in zwavelzuur onoplosbaar geleidende ionen doorlatend materiaal bevat dat in staat is om de korrels een huidje te vormen, bestaande uit polyacrylzuur of hydroxyethylmethacrylaat, dat een hoeveelheid van 0,25 tot 2 gew.% berekend op het gewicht van de loodoxyde wordt toegevoegd.
- 10 2. Elektrode volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het bindmiddel uit polytetrafluorethyleen bestaat en in een hoeveelheid van 1 tot 5 gew.% berekend op de loodoxyde gebruikt wordt.
3. Werkwijze voor de bereiding van de elektrode volgens de conclusies 1 en/of 2, met het kenmerk, dat men
15 achtereenvolgens een pasta vormt uit poedervormige loodoxyde, zwavelzuur en water waarin men tevoren ongeveer 0,25 tot 2 gew.% polyacrylzuur of hydroxyethylmethacrylaat berekend op het loodoxyde heeft opgelost; aan de pasta na het mengen polytetrafluorethyleen toevoegt in een hoeveelheid van 1 tot 5 gew.% berekend op het gewicht
20 van de loodoxyde; een elektrisch geleidende kern met deze pasta bekleedt en de elektrode laat rijpen.
4. Accumulator voorzien van ten minste één elektrode volgens conclusie 1 of 2.
5. Accumulator voorzien van ten minste één elektrode vervaar-
25 digd volgens de werkwijze van conclusie 3.

FIG.1

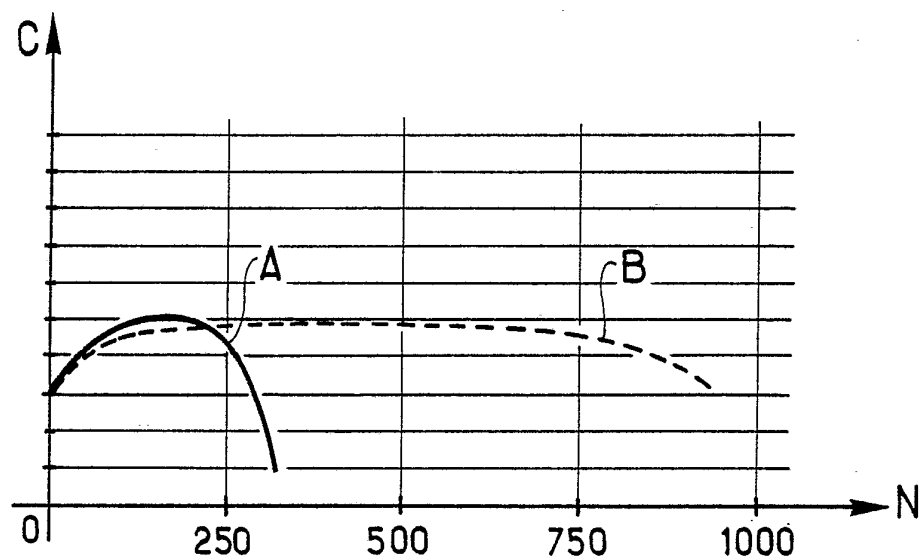


FIG.2

