DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 274 710 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) H 01 M 10/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 M / 318 621 8 (22) 03.08.88 (44) 27.12.89

(71) Technische Universität Dresden, Mommsenstraße 13, Dresden, 8027, DD
(72) Dietz, Hartmut, Dr. rer. nat., DD; Radwan, Mohammed, Dipl.-Chem., SA; Döring, Harry, Dipl.-Ing., DD; Garche, Jürgen, Dr. sc., DD; Wiesener, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines Bleiakkumulators

(55) gasrekombinierender Bleiakkumulator, Wartungsfreiheit, thixotroper Gelelektrolyt, Fülltechnologie, effektiver Sauerstoffzykius, erster und zweiter Füllschritt, gelbildnerreiches Primärelektrolytgel, Füllpause, Evakuierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines gasrekombinierenden Bleiakkumulators mit einem aus Schwefelsäure und einem Gelbildner bestehenden thixotropen Gelelektrolyten. Aufgabe der Erfindung ist, eine neue Fülltechnologie zu entwickeln, die den technischen Anforderungen an einen wartungsfreien Bleiakkumulator gerecht wird, Typ-variabel ist und gleichzeitig einen effektiveren Sauerstoffzyklus gestattet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einem ersten Füllschritt unmittelbar in der Zelle ein gelbildnerreiches Primärelektrolytgel hergestellt und in einem zweiten Schritt die Zelle, insbesondere der Elektrolytraum zwischen den Elektroden, mit dünnflüssigem gelbildnerarmen Elektrolyten aufgefüllt wird. Zur Ausbildung der Erfindung erweist sich die Zwischenschaltung einer Füllpause (Gelstabilisierungsphase) nach dem ersten Füllschritt als vorteilhaft.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Bleiakkumulators mit einem aus Schwefelsäure und einem Gelbildner bestehendem thixotropen Gelelektrolyten, **gekennzeichnet dadurch,** daß in einem ersten Schritt ein gelbildnereiches Primärelektrolytgel unmittelbar in der Zelle hergestellt und in einem zweiten Schritt die Zelle, insbesondere der Elektrolytraum zwischen den Elektroden, mit dünnflüssigem gelbildnerarmen Elektrolyten aufgefüllt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß im ersten Füllschritt 60–70% der Gesamtmasse des Gelbildners als trockenes Pulver eingefüllt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß im ersten Füllschritt nach Einbringen des Gelbildners in die Zelle soviel Schwefelsäure der gewünschten Betriebsäuredichte, in die Elektrodenzwischenräume gefüllt wird, so daß ein thixotropes Elektrolytprimärgel mit einer Gelbildnerkonzentration größer 6%, vorzugsweise 7ß7,5%, entsteht.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß nach dem ersten Schritt einer Füllpause (Gelstabilisierungsphase) zwischengeschaltet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, **gekennzeichnet dadurch,** daß im zweiten Füllschritt ein dünnflüssiges Restgel, mit einer Gelbildnerkonzentration kleiner 6%, vorzugsweise 4,5–5%, in die Elektrodenzwischenräume gefüllt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß als Gelbildner feinverteilte trockene auf pyrogenem Wege hergestellte Kieselsäure mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 0,1 µm und einer Oberfläche von 100–400 m^2/g verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, 3, 4 und 5, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Füllung der Zelle nach Einbringung trockener vorgeladener Elektroden unter Evakuierung erfolgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines gasrekombinierenden Bleiakkumulators mit einem aus Schwefelsäure und einem Gelbildner bestehenden thioxotropen Gelelektrolyten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der CH-PS 391807 ist ein lageunabhängiger im Betrieb gasdichter Bleiakkumulator beschrieben, in dem die Immobilisierung der Schwefelsäure mittels Gelbildnerzusatz unter Ausbildung eines thixotropen H_2SO_4-Gel-Elektrolyten erreicht wird. Dabei wird das Gel für den Einfüllvorgang vorübergehend verflüssigt.
Nach der DE-PS 1671693 erfolgt die Einfüllung des Schwefelsäuregels in die Zelle, ausgehend von trocken eingesetzten Elektroden, unter Evakuierung. Dadurch werden der Füllvorgang beschleunigt und die Geleigenschaften verbessert.
Die genannten Patente CH- 391807 und DE- 1671693 besitzen jedoch den Nachteil, daß das Gel bereits während des Einfüllvorganges wieder zunehmend viskoser wird, wodurch keine homogene Elektrolytverteilung zwischen den Elektroden erreicht und die Ah-Kapazität verringert wird. Dadurch kommt eine Anwendung dieser Patente für Akkumulatoren größerer Kapazitäten mit großflächigen Platten, geringen Plattenabständen und großen Füllhöhen nicht in Betracht.
Es erweist sich also von praktischem Interesse, daß die Gelbildung erst im Akkumulator erfolgt. Dies läßt sich zum Beispiel gemäß DE 3539834A1 und DE 3603196A1 dadurch erreichen, daß eine Mischung aus gelöster oder dispergierter Kieselsäure mit Schwefelsäurelösung in Solform in den Akkumulator eingefüllt wird, wobei erst später die Gelbildung erfolgt. Die Gelierung kann relativ schnell verlaufen oder durch den verzögerten Vernetzungsprozeß zweier Gelbildnerkomponenten zeitlich gesteuert werden (DE 3539834A1). In der DE 3041953 wird die Begrenzung der Fließwege durch Einfüllung viskoser Gele dadurch vermieden, daß ausgehend von teilentladenen Elektroden ein flüssiger Füllelektrolyt niedrigerer H_2SO_4-Konzentration, der den gesamten Gelbildner in zur Ausbildung eines festen Gels ausreichender Menge enthält, verwendet wird. Da die Viskosität des Elektrolytgels mit steigender Schwefelsäurekonzentration steigt, erfolgt die Ausbildung des thixotropen Gels erst im Zuge des Ladeprozesses, indem gebundene Schwefelsäure freigesetzt wird.
Ein gemeinsamer Nachteil der Patente DE 3539834A1, DE 3603196A und DE 3041953 ist jedoch das Eindringen der kaum assoziierten Gelbildnerteilchen des dünnflüssigen Füllelektrolyten in die Poren der Aktivmassen, was zur Abdeckung der Porenoberfläche führen kann. Dies hat verminderte elektrochemische Leistungsfähigkeit sowie ungenügende Sauerstoffrekombination an der negativen Elektrode zur Folge.
Ein weiteres Herstellungsverfahren für einen wartungsfreien Akkumulator, das die Elektrolytgeleinbringung unabhängig von Zell- und Plattendimensionen gestattet und gleichzeitig das Eindringen der Gelbildnerteilchen in die Aktivmasseporen weitestgehend verhindert ist, in der DE- 3521200A1 beschrieben. Nach diesem Patent erfolgt der Füllvorgang in zwei getrennten Schritten mit unterschiedlichen Elektrolyten. Im ersten Schritt werden die Poren der Aktivmassen und Separatoren mit

gelbildnerfreier Schwefelsäure in Elektrolytüberschuß getränkt. In einem zweiten Schritt werden die verbleibenden Räume der Zelle, insbesondere zwischen den Elektroden, mit einem verflüssigten thixotropen Schwefelsäuregel so gefüllt, daß sich dieses Gel weitestgehend zwischen den die Aktivmassen bedeckenden Separatoren und nicht in direktem Kontakt mit der Aktivmassenoberfläche befindet. Zur Sicherung einer gleichmäßigen Füllung unabhängig vom Zelltyp wird die Schwefelsäurekonzentration im ersten Füllschritt erhöht und in der als thixotropes Gel vorliegenden zweiten Phase herabgesetzt. Zur Gewährleistung des notwendigen Säurekonzentrationsausgleiches wird eine abschließende Teilentladung mit nachfolgender Wiederaufladung vorgeschlagen.
Neben den genannten Vorteilen kann der in der DE-3521200A1 beschriebene Bleiakkumulator aber keinen Anspruch auf genügende Effektivität des Sauerstoffzyklus erheben. Dies läßt sich auf den Einsatz säuregetränkter Elektroden, d.h. fehlenden Kapillarkraftsaugeffekt evakuierter Aktivmasseporen (s. Abb. 1) zurückführen. Für viele zeitgemäße Anwendungen kommt aber der Beherrschung des Druckverhaltens in gasdichten Bleiakkumulatoren zentrale Bedeutung zu.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Bleiakkumulators der eingangs aufgeführten Art zu finden, das die bekannten Vorteile wie Wartungsarmut, Kippsicherheit, Typvariabilität hohe Ah-Kapazität und Zyklenfestigkeit mit einem effektiven Sauerstoffzyklus verbindet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine neue Zellfülltechnologie zu entwickeln, die den technischen Forderungen an einen wartungsfreien Bleiakkumulator gerecht wird, unabhängig von der Baugröße anwendbar ist (Ah-Kapazität, Zyklenlebensdauer) dabei jedoch gleichzeitig günstigere Bedingungen für die Sauerstoffrekombination an der negativen Elektrode bietet. Zur Realisierung der Aufgabe mußte auf die Veränderung der Gelbildnerkonzentration im Betriebselektrolyten verzichtet werden, da durch erhöhten Gelbildnereinsatz zwar der Sauerstoffverzehr begünstigt, aber häufig auch die Ah-Kapazität bei der Hochstromentladung reduziert wird. Überraschenderweise zeigte sich jedoch, daß ein gelbildnerreiches (rißreiches) und stabiles Schwefelsäuregel seine guten Sauerstoffrekombinationseigenschaften auch nach Zugabe einer begrenzten Menge an dünnflüssigem, gelbildnerarmen Gel kaum einbüßt.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe deshalb dadurch gelöst, daß die Herstellung des Bleiakkumulators mit thixotropem Schwefelsäureelektrolyten (Zellfülltechnologie) in zwei getrennten Schritten abläuft, wobei in einem ersten Schritt ein gelbildnerisches Primärelektrolytgel unmittelbar in der Zelle hergestellt und in einem zweiten Schritt mit gelbildnerarmen Elektrolyten aufgefüllt wird.
Von besonderer Bedeutung im Sinne der Erfindung ist, daß die Ausbildung des Primärgels unmittelbar in der Zelle erfolgt, was eine homogene Elektrolytverteilung, insbesondere zwischen den Elektroden, garantiert und daß im ersten Schritt eine gasporenreiche Elektrolytgelprimärstruktur mit günstigen Rekombinationsbedingungen für den Sauerstoffverzehr geschaffen wird, die im zweiten Schritt nach der zur Gewährleistung ausreichender Ah-Kapazität notwendigen Auffüllung mit dünnflüssigem Schwefelsäuregel aufrechterhalten wird.
Es hat sich gezeigt, daß ein Elektrolytprimärgel mit einer Gelbildnerkonzentration größer als im Finalgel von vorzugsweise 7–7,5%, das durch Einbringen von etwa 60–70% der Gesamtmasse an trockenem Gelbildner und anschließender Zugabe der entsprechenden Menge an Schwefelsäure in die Elektrodenzwischenräume erhalten werden kann, den Anforderungen des zweischrittigen Füllregimes genügt. Das heißt, daß nach Abschluß des zweiten Füllschrittes, bei dem ein dünnflüssiges Restgel mit einer Gelbildnerkonzentration kleiner als im Finalgel, von vorzugsweise 4,5–5%, in die Elektrodenzwischenräume gefüllt wird, das entstandene Finalgel gegenüber einem üblicherweise hergestellten Gel gleicher Gelbildnerkonzentration vergleichbare Ah-Kapazität, aber die besseren Sauerstoffrekombinationseigenschaften aufweist.
Zur Aufrechterhaltung der vorteilhaften Sauerstoffrekombinationsbedingungen im Finalgel hat es sich als günstig erwiesen, wenn sich die gasporenreiche Elektrolytgelprimärstruktur durch eine Standzeitphase im Zuge einer Füllpause zwischen erstem und zweiten Füllschritt zusätzlich stabilisieren bzw. verfestigen kann (s. Abb. 1).
Eine weitere Verbesserung des Sauerstoffverzehrs läßt sich durch Evakuierung des Zellgefäßes während der Einfüllung von Schwefelsäure (1. Schritt) und dünnflüssigem Gel (2. Schritt) in die Zelle erreichen (s. Abb. 1). Ursache dafür ist die Fähigkeit der evakuierten Aktivmasseporen trocken eingesetzter vorgeladener Elektrolyten, über Kapillarkräfte H_2SO_4 aus dem Gelelektrolyten in die Elektrode einzusaugen, was zu einer effektiven Erhöhung der Gelbildnerkonzentration des Elektrolyten in Elektrodennähe führt und den Sauerstofftransport beschleunigt.
Als Gelbildner eignet sich feinverteilte trockene auf pyrogenem Wege hergestellte reine Kieselsäure mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 0,1 µm und einer spezifischen Oberfläche von 100–400 m^2/g. Die zu verwendende verdünnte chemisch reine Schwefelsäure kann in ihrer Konzentration dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an einem Ausführungsbeispiel für die Herstellung eines verschlossenen 2V-, 3-Ah-Akkumulators erläutert werden. Ein aus PVC bestehendes Zellengehäuse ist mit einem aufgeschweißten Zellendeckel versehen, der eine Einfüllöffnung aufweist. Die elektrischen Anschlüsse einer trocken vorgeladenen positiven 3-Ah-Gitterelektrode und zweier miteinander verbundener trocken vorgeladener negativer Elektroden gleichen Typs sind durch den Zellendeckel gasdicht nach außen geführt. Die Masseträger bestehen aus antimonfreien Bleilegierungen, als Abstandshalter dienen 2 mm dicke Wellseparatoren.

Das Füllverfahren erfolgt erfindungsgemäß in zwei Schritten. Der erste Füllschritt besteht darin, daß

- soviel trockener Gelbildner (auf pyrogenem Wege hergestellte Kieselsäure der spezifischen Oberfläche 300 m^2/g) in die Elektrodenzwischenräume zwischen die elektrodenabgewandten Separatorseiten gefüllt wird, daß die Elektrodenzwischenräume, begrenzt durch Ober- und Unterkante der Platten, zu etwa 90% gefüllt sind und die Hauptmenge des Gelbildners, vorzugsweise 60–70%, enthalten,
- vorzugsweise unter Evakuierung der Zelle soviel Schwefelsäure (ρ = 1,28 g/cm^3) in die Elektrodenzwischenräume eingefüllt wird, daß ein 7–7,5%iges, thixotropes Elektrolytprimärgel entsteht.

Nach Belüftung der Zelle schließt sich eine etwa 24stündige Gelstabilisierungsphase an.
Im zweiten Füllschritt wird das dünnflüssige Restgel, welches vorher unter Einrühren von Schwefelsäure in den vorgelegten Gelbildner hergestellt wurde, mit einer Gelbildnerkonzentration 4,5–5%, in die Elektrodenzwischenräume, vorzugsweise unter Evakuierung, gefüllt. Die Gesamtmenge des Betriebselektrolyten beträgt 60 g Schwefelsäuregel bei einer Gelbildnerfinalkonzentration von 6%. Nach Hermetisierung ist die Zelle in Verbindung mit einem Überdrucksicherheitsventil betriebsbereit.

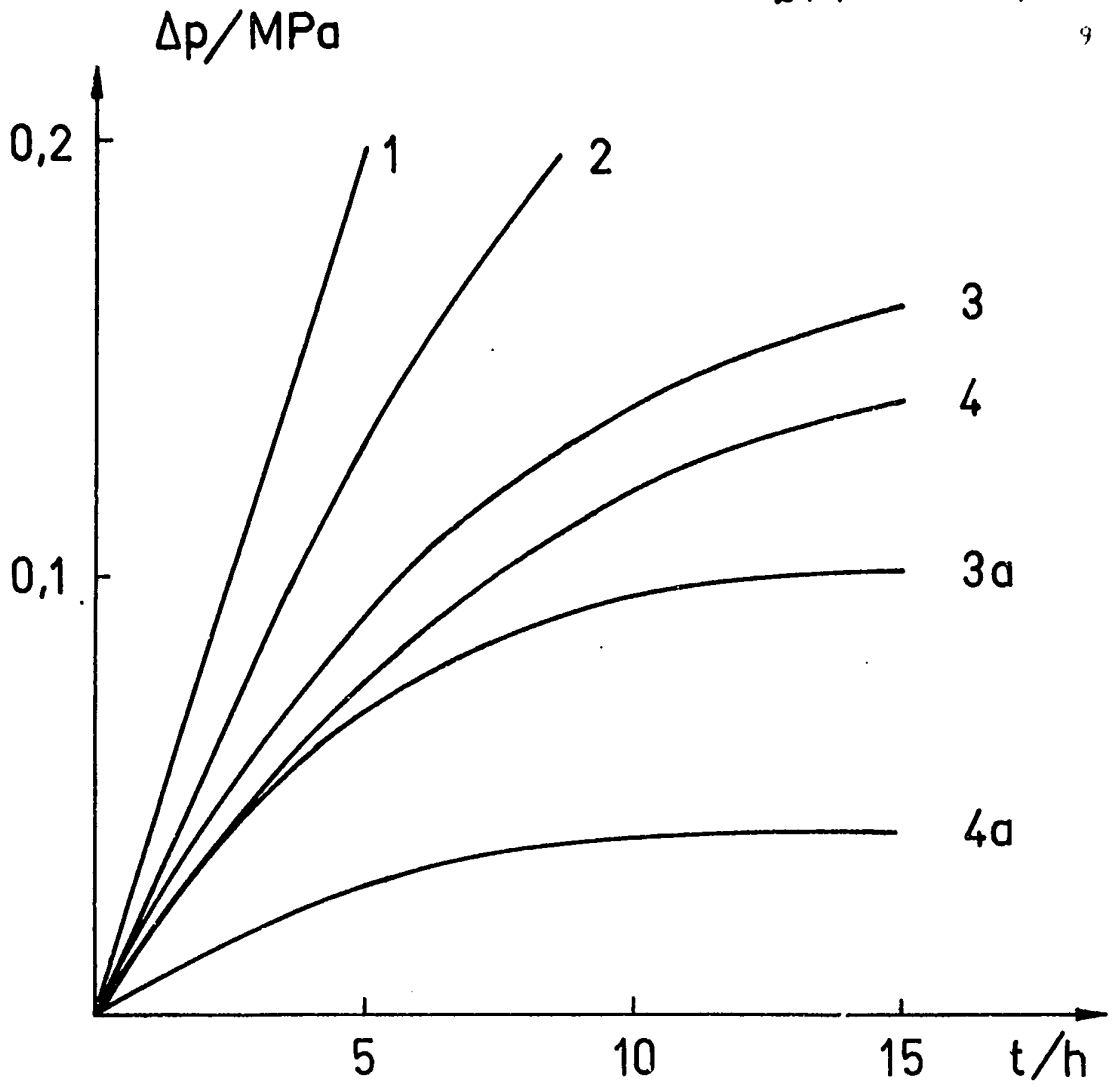

Abb. 1: Galvanostatische Überladedruckzeitkurven (I_{10}) gasdichter 2V-3Ah-Modellzellen mit 6 % Aerosil in thixotropen Betriebselektrolyten

1 100 % Aerosil + 100 % Säure

2 60 % Aerosil + 100 % Säure + 40 % Gelbildner

3 60 % Aerosil + 50 % Säure + Restgel (5%ig)

(quasi 7 %iges Primärgel)

4 wie 3, aber mit 24 h Pause nach der Säurezugabe

(a) mit Evakuierung