



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 19 468 T2** 2004.08.26

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 947 015 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 19 468.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/05276**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 910 471.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/048468**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.03.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **29.10.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.08.2004**

(51) Int Cl.⁷: **H01M 4/68**
C22C 11/06

(30) Unionspriorität:

839302 18.04.1997 US

(73) Patentinhaber:

Exide Corp., Reading, Pa., US

(74) Vertreter:

Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, PT

(72) Erfinder:

ANDERSON, J., Carl, Lake Orion, US; FERES, F., Fred, Rochester Hills, US

(54) Bezeichnung: **LEGIERUNGEN FÜR POSITIVE ELEKTRODENGITTER EINES BLEI-SÄUREAKKUS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND**

[0001] In Blei-Säure-Batterien wird Blei zur Herstellung des Oxids verwendet, das das positive und negative aktive Material bildet. Blei wird auch für die tragenden und leitenden Strukturen für das aktive Material verwendet, d. h. für die positiven und negativen Gitterplatten. In seiner reinen Form ist Blei jedoch zu weich für den Herstellungsprozeß zum Ausbilden der Platten und für den nachfolgenden Zusammenbau in das fertige Batterieprodukt.

[0002] Zum Verstärken der Gitterplatten wurden verschiedene Bleilegierungen vorgeschlagen und verwendet. Zum Beispiel werden bei herkömmlichen Auto-Blei-Säure-Batterien Gitter aus einer Antimon-Blei-Legierung verwendet, bei der der Antimongehalt im Bereich von etwa 3 bis 42 Gew.-% der Legierungszusammensetzung liegt. Diese Legierungen können mit akzeptablen wirtschaftlichen Raten durch Standgußtechniken in die Form von Batteriegittern gebracht werden. Wenn eine Blei-Antimon-Legierung verwendet wird, verursacht diese jedoch ein Gasen, mit der Folge eines Wasserverlustes. Mit einer Erhöhung des Anteils an Antimon erhöht sich auch das Ausmaß des Gasens.

[0003] Eine Hybridbatterie besteht aus einer Antimon-Blei-Legierung für das positive Gitter (mit im allgemeinen etwa 1,3% bis 1,6% Antimon) und einer Calcium-Blei-Legierung für das negative Gitter. Da das Gasen von der Menge des Antimons im negativen Gitter beeinflusst wird, verringert der Wechsel zu einer Calcium-Blei-Legierung für das negative Gitter das Ausmaß des Gasens. Es ist jedoch wichtig festzuhalten, daß während der Lebensdauer der Batterie das Antimon von der positiven Platte zur negativen Platte wandert, so daß immer etwas Gasen auftritt, auch wenn es viel geringer ist als wenn das negative Gitter aus Antimon besteht.

[0004] Um das Ausmaß des Gasens weiter zu verringern, wurde das positive Gitter aus einer Blei-Calcium-Legierungszusammensetzung gebildet. Diese Legierung enthält oft weitere Elemente wie Zinn und Silber. Außerdem werden verschiedene andere Additive zur Unterstützung der Kornverfestigung verwendet, etwa Arsen, Schwefel und Kupfer. Batterien mit einer solchen Ausbildung der Gitterplatte zeigen zwar immer noch ein Gasen, das Ausmaß davon beträgt jedoch nur etwa 30% bis 40% des Gasens einer Batterie mit einer Blei-Antimon-Legierung.

[0005] In den US-Patenten Nr. 4 125 690; 2 860 969; 3 287 165 und 5 298 350 sind verschiedene Blei-Calcium-Legierungen für die Gitterplatten von Batterien beschrieben.

[0006] Die JP-60 220561 betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer auf Blei basierenden Legierung mit Ca und Sn. Die Legierung wird mit einem Alterungs-Härtungs-Prozeß behandelt, um eine ausreichende mechanische Festigkeit zu erhalten.

[0007] Die JP-56 036866 betrifft eine verbesserte Blei-Calcium-Legierung. Um die Legierung zu verbessern, werden Zinn, Silber, Aluminium und Thallium hinzugefügt.

[0008] Die JP 62-177869 betrifft ein Verfahren zum Erhalten einer extrem dünnen, geschlossenen Blei-Speicher-Batterie. Es wird eine Pb-Ca-Sn-Legierung verwendet und Silber hinzugefügt.

[0009] In dem Artikel "Lead Alloys: Past, Present and Future" im Journal of Power Sources 53 (1995) 25-30 werden die Entwicklungen in den Legierungszusammensetzungen für das Gitter von Blei/Säure-Batterien zusammengefaßt. Um die vorhandenen Legierungen zu verbessern, wird vorgeschlagen, den Zinngehalt in Blei-Calcium-Legierungen zu erhöhen, zu Blei-Calcium-Legierungen Silber hinzuzufügen, und Blei-Strontium-, Blei-Lithium- oder -Antimonlegierungen mit einem sehr geringen Antimongehalt zu verwenden.

[0010] Dabei bleiben jedoch Probleme offen, die im folgenden beschrieben werden.

[0011] In den letzten zehn Jahren hat sich das Aussehen der Autos stark verändert. Der Trend geht zu runderen, aerodynamisch besseren Karosserien. Als Folge davon hat die Größe des Frontgrills erheblich abgenommen, er wird wahrscheinlich ganz verschwinden. Dieser Grillbereich war der einzige Bereich, in dem frische Kühlluft in den Motorraum gelangt ist, was zur Beibehaltung einer niedrigen Batterietemperatur beigetragen hat.

[0012] Zusätzlich zu (oder in manchen Fällen in der Folge von) stilistischen Änderungen hat auch die Größe des Motorraums im typischen Auto abgenommen, wodurch alle Komponenten näher an den Motor gerückt sind. In manchen Fahrzeugen befinden sich in der Nähe des Auspuffkrümmers eng angebaute Katalysatoren, EGR-Ventile oder andere Komponenten, die viel Wärme erzeugen. Die intensive Wärmeabgabe von solchen Katalysatoren hat zur Folge, daß es im Motorraum viel heißer wird.

[0013] Das kompakte Design hat zusammen mit den Fahrgewohnheiten der Bevölkerung in den Wüsten des Südwestens und in einem Band entlang der südlichen Reihe von Staaten bis Florida zu einer Erhöhung der mittleren Temperatur für die Batterie von bis zu 160EF und mehr geführt. Es wurden auch bereits Elektrolytttemperaturen von über 200EF in Batterien gemessen.

[0014] Das Batterie Council International (BCI) führt periodisch eine Untersuchung an einer großen Anzahl von Batterien unter Garantie aus. Eine solche Untersuchung hat gezeigt, daß die Bereiche des Landes mit der durchschnittlich höchsten Mitteltemperatur auch die niedrigste Batterie-Lebensdauer aufweisen. Unter anderem hat sich gezeigt, daß einer der primären Ausfallgründe eine kurze Batterie-Lebensdauer aufgrund von Gasen mit dem daraus folgenden Wasserverlust (der die Korrosion und das Wachsen des positiven Gitters erhöht) ist. Der Übergang zur reinen Blei-Calcium-Batterie hat die Lebensdauer der

Batterien in diesen Bereichen des Landes durch Verringern des Gasens und damit des Wasserverlustes erhöht, es wird jedoch immer noch nach weiteren Verbesserungen gesucht.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0015] Es gibt gegenwärtig zwei Wege, um positive Gitter aus einer Blei-Calcium-Legierung herzustellen. Der erste Weg ist das Gießen mit aufklappbarer Form. Der andere Weg ist ein Streckmetallprozeß, wobei sowohl geschmiedete als auch gegossene Bahnen verwendet werden. Diese Techniken unterscheiden sich komplett und erfordern zwei etwas verschiedene Blei-Calcium-Legierungen.

[0016] Bei dem System mit aufklappbarer Form ist das damit hergestellte Gitter relativ starr mit einer vollständigen Einfassung längs den Seiten, oben und unten. Dadurch wird das Gitter starr und trägt zur Verhinderung des vertikalen Gitterwachstums bei. Da die Struktur bereits an sich starr ist, kann der Calciumgehalt geringer sein (was die Härte weiter erhöht), damit das Gitter bei den hohen Temperaturen, der die Batterie unterliegen kann, ausreichend fest ist. Zur Erhöhung der Festigkeit wird Silber hinzugefügt. Der wichtigste Teil in der Legierung ist jedoch der Zinngehalt. Bei den gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Mengen sorgt das Zinn bei hohen Temperaturen dadurch für eine höhere Festigkeit, daß es die intergranuläre Korrosion und das allmähliche Gitterwachstum verhindert. Das Zinn dient auch zur Unterstützung des Wiederaufladens der Batterie bei einer extremen Tiefentladung, insbesondere einer solchen, die auf dem Fließen eines geringen Stroms (in der Regel Milliampere) beruht.

[0017] Streckmetall ergibt ein Gitter mit einer oberen Einfassung, aber ohne Seitenrahmen und im wesentlichen ohne untere Einfassung. Da das Gitter gestreckt ist, sind bei dem Muster Probleme mit dem Gitterwachstum vorprogrammiert. Um dies zu überwinden, muß die Legierung gegenüber der Legierung für das Gußverfahren mit aufklappbarer Form modifiziert werden. Insbesondere sorgt ein höherer Calciumgehalt für die erforderliche Härte, während der Zinngehalt im wesentlichen gleich bleibt. Der Silbergehalt ist jedoch verringert, da zu hohe Konzentrationen davon das Gittermaterial zu hart machen. Beim Streckmetallprozeß können sowohl geschmiedete als auch gegossene Bahnen verwendet werden, wobei die erfindungsgemäße Legierung für beide Arten des Streckmetallprozesses im wesentlichen die gleiche bleibt.

[0018] In den beispielhaften Ausführungsformen sind bestimmte Blei-Calcium-Legierungen mit bestimmten Mengen an Zinn und Silber beschrieben, die sich als wirkungsvoll zum Verringern des Gasens und damit für eine Verlängerung der Batterie-Lebensdauer gezeigt haben.

[0019] Gemäß einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung für eine Batterie-

gitterplatte mit, in Gewichtsprozent:

Calcium	0,035–0,085
Zinn	1,2–1,55
Silber	0,002–0,0049
Blei	Rest.

[0020] Gemäß einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine nach einem Streckmetallprozeß hergestellte Batteriegitterplatte, die im wesentlichen, in Gewichtsprozent besteht aus

Calcium	0,045–0,085
Zinn	1,20–1,55
Silber	0,002–0,0049
Blei	Rest.

[0021] Andere Gegenstände und Vorteile gehen aus der folgenden genauen Beschreibung hervor.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0022] **Fig. 1** ist eine Seitenansicht einer herkömmlichen Gitterplatte, die durch einen Gußprozeß mit aufklappbarer Form hergestellt wird; und

[0023] **Fig. 2** eine Seitenansicht einer herkömmlichen Gitterplatte, die durch einen Metallstreckprozeß hergestellt wird.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0024] In der **Fig. 1** ist ein positives Gitter **10** der Art dargestellt, wie es im allgemeinen durch ein herkömmliches System mit aufklappbarer Form hergestellt wird. Das Gitter **10** ist mit vollständigen oberen, unteren und seitlichen Einfassungsabschnitten **12**, **14**, **16** und **18** versehen und umfaßt ein inneres Gitter **20**, das durch gegenseitig senkrechte Stege oder Gitterelemente **22**, **24** gebildet wird.

[0025] In der **Fig. 2** ist ein positives Gitter **26** dargestellt, das von der Art ist, wie es durch den herkömmlichen Streckmetallprozeß gebildet wird. In diesem Fall ist das Gitter **26** mit einer oberen Einfassung **28** und einer unteren Einfassung **30** versehen, es gibt jedoch keine diskreten seitlichen Einfassungen. Darüberhinaus besitzt die untere oder Boden-Einfassung **30** eine geringere Dicke oder Breite als die obere Einfassung **28**. Das innere Gitter **32** wird von einer Vielzahl von entgegengesetzt gerichteten, diagonalen Stegen oder Gitterelementen **34** und **36** gebildet. Von Natur aus weist das durch den herkömmlichen Streckmetallprozeß (unter Verwendung von entweder gegossenen oder geschmiedeten Bahnen) inhärent Gitterwachstumsprobleme auf und ist weniger starr als das oben beschriebene Gitter **10**.

[0026] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung weist eine positive Gitterplatte für eine Batterie die folgende Zusammensetzung, in Gewichtsprozent, auf:

% Calcium	0,035–0,085
% Zinn	1,20–1,55
% Silber	0,002–0,0049
% Blei	Rest.

[0027] In Abhängigkeit von dem jeweiligen Formprozeß für die positive Gitterplatte zeigt das folgende Beispiel eine der bevorzugten Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung.

BEISPIEL

[0028] Gemäß einer anderen beispielhaften Ausführungsform der Erfindung weist das durch einen Streckmetallprozeß geformte Gitter die folgende Zusammensetzung, in Gewichtsprozent, auf:

% Calcium	0,045–0,085
% Zinn	1,20–1,55
% Silber	0,002–0,0049
% Aluminium	Ohne
Blei	Rest.

[0029] Die vorliegende Erfindung wurde in Verbindung damit beschrieben, was gegenwärtig als die praktischste und bevorzugte Ausführungsform betrachtet wird, sie ist jedoch nicht auf die beschriebene Ausführungsform beschränkt, sondern soll im Gegenteil die verschiedenen Modifikationen und äquivalenten Anordnungen umfassen, die innerhalb des Umfangs der anhängenden Ansprüche liegen.

Patentansprüche

1. Batteriegitter mit einer Zusammensetzung, in Gewichtsprozent:

Calcium	0,035–0,085
Zinn	1,2–1,55
Silber	0,002–0,0049
Blei	Rest.

2. Batteriegitter nach Anspruch 1, wobei das Batteriegitter (**26**) nach einem Streckmetallprozeß hergestellt wird und im wesentlichen besteht aus, in Gewichtsprozent:

Calcium	0,045–0,085
Zinn	1,20–1,55
Silber	0,002–0,0049
Blei	Rest.

3. Batteriegitter nach Anspruch 2, das aus einem gegossenen Band gebildet wird.

4. Batteriegitter nach Anspruch 2, das aus einem geschmiedeten Band gebildet wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

