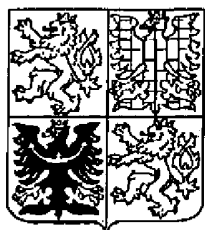


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 1069-93

(13) A3

5(51)

H 01 M 4/62

H 01 M 4/14

(22) 03.06.93

(32) 22.07.92

(31) 92/4224134

(33) DE

(40) 16.02.94

(71) VARTA Batterie Aktiengesellschaft, Hannover, DE;

(72) Borger Waldemar dr., Oberursel, DE;
Jostes Rainer dr., Hattersheim, DE;
Voss Heinz-Joachim, Frankfurt am Main, DE;

(54) Rozpínací prostředek pro záporné elektrody
olověných akumulátorů

(57) Rozpínací prostředek zahrnuje pouze takové organické složky materiálu expanderu, tvořeného nejčastěji obsahujícími látkami dřeva jako např. ligninem, které se dají vysrážet z roztoku nebo disperze originálního produktu pomocí kovových iontů jako olova Pb^{2+} , baria Ba^{2+} , magnezia Mg^{2+} , hliníku Al^{3+} , vápníku Ca^{2+} , stroncia Sr^{2+} . Frakce, která sestává asi ze 60 až 90 % originálního expanderu se oddělí od zbytkové kapaliny a pro čištění se rozpustí v polárním rozpouštědle, a převede na adsorpční sloupec. Adsorbované organické složky se extrahují nepolárním rozpouštědlem, usuší a po novém rozpouštění ve vodě se vyrobí smísením s olověným prachem pasta.

Rozpínací prostředek pro záporné elektrody olověných akumulátorů

Oblast techniky

Vynález se týká rozpínacího prostředku pro záporné elektrody olověných akumulátorů.

Dosavadní stav techniky

Jak je známo slouží rozpínací prostředky nebo expandery v záporných olověných elektrodách k tomu, aby zabránily vzniku hrubých dentritů při skladování a díky zachování jemné krystalické struktury povrchu elektrod stabilizovaly jejich kapacitu na vysoké úrovni chodu cyklů, tím že se na místech kde dochází především k růstu krystalů olova právě tak jako k tvorbě síranu olovnatého absorbuje rozpínací prostředek, v důsledku čehož ustupuje při vybíjení reakce s pevnými látkami do pozadí ve prospěch reakce pomocí roztoku. Tím vznikne porézní struktura síranu olovnatého, která umožňuje velké využití hmoty.

U organických rozpínacích prostředků používaných u elektrod akumulátoru se zpravidla jedná o deriváty ligninu a jiných obsahových látek dřeva, které odpadají jako vedlejší produkty při získávání buničiny ze dřeva.

Rozpínací prostředky, které lze získat na trhu, nejsou jako technické produkty jednotné, přičemž se zejména u technických ligninů liší ještě s ohledem na jejich původ z toho kterého způsobu rozkladu.

V jednom případě se dřevo vaří s kyselým roztokem kalciumsulfitu /" sulfitovým louhem "/. Při tom přechází průvodní látky dřeva /pryskyřice, hemicele-

lózy, lignin / do roztoku, zatím co dojde jen ztěží k narušení celulózy. Po zkvašení alkoholu se sulfidový odpadní louh silně zalkalizuje a nechá se v přítomnosti katalyzátorů /Cu / pod tlakem zoxidovat. Ligninsulfonová kyselina přítomná v roztoku se při tom částečně desulfonuje a část methoxyskupin vysokomolekulárního ligninu se odštěpí jako methanol. Při tomto pochodu se vyloučí i několik procent vanilinu. Zbývající roztok se potom odpaří až na prášek nebo se předem čistí přesrážením s kyselinou sírovou aby se zbavil různých doprovodných látek. Konečný produkt se obecně označuje jako "sulfitlignin" nebo "oxylignin" a prodává se ve formě sodné sole pod obchodním označením "Vanisperse" popřípadě "Marasperse" /Borregaard Ind. Ltd., Sarpsborg, Norsko /.

Technický lignin označovaný jako "kyselina ligninová" nebo "sůl ligninu", známá pod komerčním označením "Indulin" /West Virginia Pulp and Paper Comp. USA/, pochází naproti tomu z jiného procesu odbourání dřeva, při kterém se rozvlákněné dřevo rozkládá pod tlakem a za horka natronovým louhem a sirníkem sodným / výroba natronové buničiny /. Při tom přechází lignin a pryskyřice rovněž do roztoku. Roztok / černý louh / se okyselí při zvýšené teplotě kyselinou sírovou a vyloučená "ligninová kyselina" se oddělí. Pro čištění se může provést opakované přesrážení s natronovým louhem a kyselinou sírovou.

Ze třetího zdroje technického ligninu, zeukerení dřeva, se získá lignin dřevného cukru, rovněž "kyselina ligninová".

Zejména významný je způsob působení organických

rozpínacích prostředků při hlubokých teplotách a s ohledem na jejich použití ve startovacích bateriích, které musí být schopny i při nízkých teplotách spolehlivě nastartovat vozidlo.

Při tom dochází podle všeobecných zkušeností odborníků v oboru baterií a bylo prokázáno četnými pokusy, ke konfliktní situaci, která spočívá v tom, že dobrý rozpínací prostředek v záporné elektrodě jednak zvyšuje kapacitu studeného startu, jednak zhoršuje nabíjení při hlubokých teplotách. Snížením množství expanderu se dá sice nabíjení zlepšit, ale děje se to potom na újmu kapacity studeného startu.

Inhibici nabíjecí reakce lze odvozovat od množství rozpuštěného PbSO_4 sníženého v důsledku přítomnosti rozpínacího prostředku, buď v důsledku větších krystalů PbSO_4 nebo v důsledku silné adsorpce rozpínacího prostředku na síranu olovnatém. Tím se záporná elektroda obsahující rozpínací prostředek stává pomalu elektrodou s omezenou kapacitou, až konečně baterie úplně vypoví.

Jiná opatření, například zvýšení hustoty kyseliny elektrolytu rovněž zlepšují výkon při studeném startu, tyto jsou ale opět nepříznivé pro nabíjení.

Bylo již navrhováno, dosáhnout kompromis mezi těmito antagonistickými tendencemi tím, že se do elektrod záporné skupiny desek vpraví různé dávky expanderu nebo že se k elektrodám přimísí různé druhy expanderů /DE-OS 3828374/. Podle jiného návrhu se má rozpínací prostředek rozdělit homogenně v rozpuštěné nebo dispergované formě pouze na vnitřní povrch již formované záporné elektrody a tak se vázat

adsorpci na olovo /DE-OS 3929307/.

Na základě zprávy W.S. Mip. G.Verwille a P.R. Ro-
berge /Power Sources 13 /1991/ str. 1 až 12 / je zná -
mo, že je možné charakterizovat "dobré " a špatné"
typy expanderů pomocí určitých podmínek pH , za kte -
rých se vyloučí z vodných roztoků.

Vynález si klade za základní úlohu uvést rozpína-
cí prostředek pro záporné olověné elektrody, který bez
odporu splňuje požadavky dobrého studeného startu a
stálost cyklů na jedné straně a na druhé straně vysoký
příkon nabíjení.

Podstata vynálezu

Úloha je vyřešena rozpínacím prostředkem, který je
definován v patentovém nároku 1.

Jak ukázaly výzkumy nejsou obvykle prodávané ma-
teriály expanderů na základě jejich nejednotného lát-
kového složení jako celém účinnými rozpínacími prostřed-
ky ve smyslu, který je podle úlohy požadován.

Bylo ale zjištěno, že se látka rozpínacího pro -
středku podporující jak studený start tak i odběr.
proudu může stát použitelnou tím, že se z technické-
ho materiálu expanderu, který sestává z celé řady ob-
sahových látek dřeva vedle vlastního ligninu, selek-
tují ty složky, které se s ohledem na oba požadavky
projevují jako účinné. To se stane tím, že se spojí roz-
tok nebo disperze originálního expanderu s roztokem
nebo disperzí, která obsahuje ionty kovu, které mohou
vyvolat srážení. Kovové ionty jsou, jednotlivě nebo
v kombinaci více kovových iontů, vybrány s výhodou
z řady vícemocných kationtů Pb^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} ,
 Ca^{2+} , Sr^{2+} . Srážecí činidlo může tedy sestávat i ze

suspense jedné nebo více sloučenin z jednoho nebo více uvedených kovů.

Rozpouštědlo nebo dispergační prostředek pro materiál expanderu je s výhodou voda, popřípadě polární organické rozpouštědlo nebo oboje. Stejně platí i pro srážecí činidlo, které kromě toho může sestávat i z kombinace suspence a roztoku, který obsahuje stejné nebo rozdílné kovy.

Případ od případu jde tedy o čistě vodný, čistě organický nebo smíšený vodněorganický srážecí systém.

Při tom by měl hmotnostní poměr mezi materiálem expanderu a rozpouštědlem popřípadě dispergačním prostředkem v předloze činit asi 1 : 1000 a hmotnostní poměr mezi kovem vyvolávajícím srážení a rozpouštědlem popřípadě dispergačním prostředkem ve srážecím prostředku rovněž asi 1 : 1000.

Přísada srážecího činidla vytváří, vždy podle jeho povahy, v oblasti pH 3 až 14 a při teplotách mezi 30 až 80 °C, s výhodou mezi 50 až 70 °C sraženinu, která se oddělí od zbyvající kapaliny sedimentací, filtrací nebo odstředěním a potom se usuší.

Zejména výhodně se srážecí produkt ale čistí po oddělení. Pro tento účel se sraženina promyje zředěnou kyselinou octovou a za použití polárního organického rozpouštědla se převede zpět do roztoku. Potom se roztok převede na adsorpční sloupec, který jako stacionární fáze adsorbuje organické složky expanderu. Materiál adsorpčního sloupce je s výhodou silikagel modifikovaný chemicky skupinami oktadecylsilylu./RP-18 sloupec, reversed phase-extraction/.

Pro následující desorpci se adsorpční sloupec

zpracuje nepolárním rozpouštědlem a extrakční kapalinou za účelem získání organických složek. Jak bude ještě uvedeno, zahrnuje srážecí produkt v podstatě takové složky výchozího materiálu, které splňují požadované požadavky chování za studena, neboť se přísada rozpínacího prostředku k záporné olověné elektrodě speciálně z tohoto selektovaného materiálu projevuje při elektrickém pokusu jako účinná jak ve vztahu k výkonu za studena tak i ve vztahu k příkonu nabíjení.

Podle vynálezu je tedy možné, frakcionací technického organického expanderu tento rozložit tak, že frakce, která se získá srážením pomocí vícemocných iontů kovu v důsledku tvorby komplexu, zahrnuje v podstatě pouze složky expanderu s požadovanými vlastnostmi, zatím co ve frakci, která se nevysráží jsou obsaženy všechny ty složky, které jsou neúčinné nebo se při provozu akumulátoru projevují jako škodlivé.

U nejčastěji používaných technických expanderů na bázi ligninu připadá asi 60 až 90 % materiálu na frakce, které se dají vysrážet.

Schopnost materiálu expanderu se rozkládat na eficientní, srážitelné složky na jedné straně a na druhé straně neúčinné rozpustné složky, je zdůvodněna mnohočetností obsahových látek spojených v tomto produktu odbourání dřeva. Tyto všechny podléhají společně ataku použitého chemického rozkládacího činidla a tímto se více nebo méně změní. Tak obsahuje originální kalciumsulfitový odpadní louh z rozkladu kalcium-sulfitu popřípadě jeho znečištěný zbytek odparku nejen ligninsulfonovou kyselinu nýbrž m.j. i cukry, alkoholy, sole, nízkomolekulární fenolové sloučeniny jakož i

pryskyřice.

Složka původního materiálu expandéru /= součet složek, které lze srážet /, účinná podle vynálezu, se používá jako rozpínací prostředek v koncentraci 0,05 až 0,3 % hmot., vztaženo na aktivní hmotu záporné olověné elektrody.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je dále vysvětlen pomocí příkladu.

Příklad

Typická hmota pro záporné olověné elektrody z běžné výroby sestává z

84,0 % hmot. olověného prachu

9,0 % hmot. vody

6,7 % hmot. kyseliny sírové
/d= 1,40 g/ml /

0,12 % hmot. oxyligninu

zbytek až 100 % hmot. syntetických
vloček, baryumsulfátu, sazí

Pasta se vyrábí běžným způsobem. Nejdříve se olověný prach smísí za sucha s vločkami, sazí a baryumsulfátem. Potom se přidá voda a roztok rozpínacího prostředku / vodný a vodněalkalický roztok / a intenzivním mícháním a hnětením se smísí s pevnými látkami. Nakonec se pomalu za dalšího míchání přidá kyselina sírová.

Hotová pasta se známým způsobem ručně nebo strojně nanese natíráním do mřížek. Takto vyrobené desky projdou pak procesem zrání a po 2 až 3 dnech se mohou tvarovat.

Tvarování se provádí podle osvědčeného schématu v po sobě následujících časových intervalech a odstupňovanými proudy. Po ukončení tvarování se desky promývají vodou až do zbavení se kyseliny a pak se usuší ve vakuu.

Podle vynálezu se místo oxy ligninu, který se podle receptury hmoty používá pro zápornou olověnou elektrodu, a který je běžně prodáván jako materiál expanderu /Vanisperse/, jako frakce, kterou lze vysrážet kovovými ionty. Jako srážecí činidlo se jednou dá používat například sůl olova po druhé sůl barya. Při tom se dopodrobna postupuje následovně:

1. Srážení solí olova

Z roztoku lg oxy ligninu, který se dá běžně koupit, ve 200 ml vody se účinný podíl vysráží roztokem 2g octanu olovnatého a 1 ml kyseliny octové ve 400 ml vody za horka /50 až 60 °C/. Po 10 až 20 hodinách se horní část roztoku zdekantuje a sraženina se oddělí od zbytku roztoku filtrací / filtr s černou páskou /, potom se usuší a rozpustí ve vodném roztoku natriumkarbonátu, popřípadě za přísady organického rozpouštědla, jako například methanolu. Organické složky se potom adsorbují na stacionární fázi adsorpčního sloupce / jak je popsáno dále /. Adsorbovaný produkt se může promýt vhodným rozpouštědlem / například methanolem /. Potom se roztok odpaří do sucha a produkt zbavený iontů srážecího činidla se převede běžným způsobem do vodného roztoku a přidá se olověný prach.

2. Srážení solí barya

Proces srážení a čištění sraženiny odpovídá na-prosto způsobu, který byl popsán u solí olova. Sráže-

cí činidlo sestává v tomto případě z 1,86 g octanu barnatého.

Olověné elektrody opatřené rozpínacím prostředkem podle vynálezu byly testovány při elektrickém pokusu na kapacitní chování při teplotě místnosti a vybíjení 10tihodinovým proudem $/K_{10}, \text{Ah/kg}/$, kapacitu studeného startu $/\text{Ah/kg}/$ a odběr proudu $/\text{A/kg}/$.

V dále uvedené tabulce jsou shrnuty výsledky

Zkoušení frakcí oxyligninu

	K_{10} Ah/kg	kapacita studeného startu Ah/kg	odběr proudu A/kg
komerční produkt	170	38	48
srážení Pb	174	45	51
srážení Ba	170	37	64

Při tom se ukazuje u podílů komerčního produktu sráženého octanem barnatým a octanem olovnatým oproti výchozímu produktu zvýšený odběr proudu, především v případě srážení baryem, aniž by se zhoršila kapacita studeného startu. V případě látky srážené octanem olovnatým se kapacita studeného startu pohybuje dokonce podstatně pod kapacitou komerčního produktu.

03 51 91	č.j.
03 VI 93	veřejně
PŘÍJÍMKA VLÁŠSKÉHO PŘÍJÍMKA	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Rozpínací prostředek pro záporné elektrody olověných akumulátorů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že sestává ze složek materiálu expanderu, vysrážitelných kovovými kationty z roztoku nebo disperze, přičemž materiál expanderu sestává v podstatě z obsahových látek dřeva.

2. Rozpínací prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že kationty způsobující vysrážení jsou vybrány z řady vícemocných kovových iontů Pb^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .

3. Způsob výroby rozpínacího prostředku podle nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se materiál expanderu, tvořený v podstatě obsahovými látkami dřeva rozpustí v rozpouštědle nebo se v něm disperguje, načež se k roztoku popřípadě disperzi přidá roztok nebo disperze, která obsahuje kovové ionty z řady Pb^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , které jsou schopny srážet a vysrážený produkt se zbaví zbývajících kapaliny a usuší se.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že rozpouštědlo nebo dispergační prostředek je voda.

5. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že rozpouštědlo nebo dispergační prostředek je polární organické rozpouštědlo.

6. Způsob podle jednoho z nároků 3 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hmotnostní

poměr mezi materiálem expanderu a rozpouštědlem nebo dispergačním prostředkem činí asi 1 : 1000.

7. Použití rozpínacího prostředku podle nároku 1 a 2 v množství 0,05 % hmot. až 0,3 % hmot. v aktivní hmotě záporné olověné elektrody.