

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 150608 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 5296/77

(51) Int.Cl.⁴: H 01 M 4/14

(22) Indleveringsdag: 29 nov 1977

(41) Alm. tilgængelig: 16 aug 1978

(44) Fremlagt: 13 apr 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 feb 1977 US 768909 28 mar 1977 US 781763

(71) Ansøger: *SOLARGEN ELECTRONICS LTD.; 562 Fifth Avenue, New York, New York 10036, US.

(72) Opfinder: Rudolf *Hradcovsky; US, Otto R. *Kozak; US.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

(54) Elektroder til blyakkumulatorer og fremgangsmå-
de til deres fremstilling

DK 150608 B

0

Opfindelsen angår elektroder til blyakkumulatorer. Kendte pladetyper er Planté-plader og pastabelagte plader.

Kendt blyakkumulatorer har en for ringe kapacitet og en for høj indre modstand. Dertil kommer, at lade- og
5 afladningshastigheden er for lav.

Det er formålet med opfindelsen at tilvejebringe en elektrode, med hvilken problemerne med de kendte elektroder elimineres, og hvormed der kan fremstilles en akkumulator, der udviser en højere kapacitet samt en lavere indre
10 modstand og kan oplades betydelig hurtigere.

Dette formål opfyldes ifølge opfindelsen med en elektrode til blyakkumulatorer, bestående af en ledende bærer, der er belagt med blydioxid, hvilken elektrode er ejendommelig ved, at der foruden den gængse krystalform af blydioxid foreligger blydioxid i krystaller med forskellige
15 vækst- og udviklingsstadier.

Denne elektrode anvendes som positiv elektrode i blyakkumulatorer. Den negative elektrode fremstilles ved formation af denne positive elektrode.

Formålet opfyldes ifølge opfindelsen endvidere med
20 en fremgangsmåde til fremstilling af den omhandlede elektrode, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at en bærer belægges med en bly-cadmium-legering, hvorefter blyet i legeringen ved anodisk oxidation i svovlsyre omdannes til blydioxid, hvorved cadmium i det væsentlige opløses i svovlsyren, og der som katode anvendes bly.

Ved denne fremgangsmåde opnås den ovenfor nævnte blanding af forskellige krystalformer af blydioxid, der giver de nævnte fordele ved opfindelsen.

30 Til fremstilling af den aktive masse anbringes en blanding af bly og cadmium som et ensartet, vedhæftende lag på en bærelade af bly, en legering af bly og antimon eller et egnet, indifferent og ikke-ledende materiale, der er belagt med bly eller med en legering af bly med antimon.
35 Bly-cadmium-blandingen kan afsættes på bæreladen ved varm-påsprøjtning, ved pulvermetallurgiske metoder eller galvanisk.

0

Bærepladen, der er blevet belagt med bly og cadmium som ovenfor nævnt, nedsænkes derefter i en beholder, der indeholder fortyndet svovlsyre og en blyplade, der tjener som katode. Bærepladen forbindes derefter til den positive pol af en spændingskilde, og blypladen forbindes til den negative pol af denne spændingskilde. Passagen af den elektriske strøm gennem pladerne bevirker oxidation af bly (i bly-cadmium-laget) til blydioxid i form af en krystallinsk og polykrystallinsk masse, medens cadmium reagerer med svovlsyre til dannelse af cadmiumsulfat, der afsættes på blypladen som et svampeformigt materiale. Bærepladen fjernes derefter fra opløsningen, skylles ren med vand og tørres.

Tre bæreplader, der er fremstillet som ovenfor beskrevet, nedsænkes derefter i en anden beholder, der indeholder fortyndet svovlsyre. Den midterste bæreplade forbindes til den positive pol af en spændingskilde, medens de to andre bæreplader i fællesskab forbindes til den negative pol af den samme spændingskilde. Ved passagen af den elektriske strøm vil den midterste bæreplade blive positivt opladet, og blydioxiden vil forblive uændret, medens blydioxiden på de to andre bæreplader reduceres til bly og bliver negativt ladet.

Efter nogle få minutter fjernes spændingskilden, og cellens elektromotoriske kraft falder fra 2,9 volt til ca. 2,4 volt og forbliver i det væsentlige konstant ved denne værdi. Cellen er nu opladet.

Tre eller flere af disse celler kan forbindes i serie.

Opfindelsen beskrives nærmere i det følgende under henvisning til den vedføjede tegning.

Fig. 1 viser skematisk fremgangsmåden til fremstilling af den aktive masse, dvs. blandingen af krystallinsk og polykrystallinsk blyoxid ifølge opfindelsen.

Fig. 2 viser skematisk fremstillingen af den positive og negative plade og cellen indeholdende sådanne

0

plader.

Fig. 3 viser to kurver til sammenligning af afladningsegenskaberne af en blyakkumulator, der er fremstillet med elektroder ifølge opfindelsen, og en konventionel blyakkumulator.

5

Ved udtrykket "polykrystallinsk" forstås der sædvanligvis en uensartet ophobning af små krystaller, se f.eks. Römpps Chemie-Lexikon, 7. oplag, side 1871.

Udtrykket polykrystallinsk, som det anvendes i den foreliggende beskrivelse, betegner derimod et aggregat af enkelte krystallinske masser af blydioxid, hvori krystallerne findes i forskellige stadier af vækst og udvikling, dvs. hvori krystallerne endnu ikke er udvoksede. Den aktive masse i elektroden ifølge opfindelsen er således en blanding af enkelte krystallinske masser af blyoxid sammen med sådanne polykrystallinske aggregater.

15

Ifølge en udførelsesform for opfindelsen (se især fig. 1) nedsænkes en bæreplade 1, der er fremstillet af rent bly eller en legering af bly med antimon, og som er belagt med et lag af bly og cadmium, i fortyndet svovlsyre i en beholder 3. Den anvendte bæreplade er hensigtsmæssigt en folie med en tykkelse på ca. 0,2 mm og er fremstillet af en legering af bly og antimon. Bærepladens tykkelse kan imidlertid variere noget afhængigt af akkumulatorens særlige konstruktion og tilsigtede anvendelse.

25

Før nedsænkningen af bærepladen 1 i svovlsyren sprøjtes en varm smelte af bly og cadmium på foliens overflade ved hjælp af en konventionel sprøjtepistol eller et andet hensigtsmæssigt sprøjteapparat, således at der afsættes et ensartet og vedhæftende lag af bly og cadmium på begge sider af folien. Påsprøjtningen af den varme smelte på foliens overflade sker i en reducerende gas, f.eks. hydrogen, og sprøjtningen afbrydes, når tykkelsen af det afsatte lag er ca. 0,5 mm på begge overflader. Denne tykkelse kan igen variere noget afhængigt af akkumulatorens særlige opbygning, den ønskede modstand og den tilsigtede an-

35

0

vendelse. Tykkelsen af laget af bly og cadmium på hver overflade kan sædvanligvis være fra ca. 0,1 til 2 mm, fortrinsvis fra ca. 0,5 til 1,2 mm og er især ca. 1 mm.

5 Bly-cadmium-smelten fremstilles ved at belægge en cadmiumtråd med et blylag med en tykkelse på ca. 1 mm galvanisk eller ved plettering til opnåelse af et vægtforhold mellem bly og cadmium på ca. 1:1, og den fremkomne tråd smeltes derefter og sprøjtes på overfladen af den ovenfor beskrevne folie ved en temperatur, der er højere end smeltepunkterne af bly og cadmium, men lavere end den 10 temperatur, der vil bevirke væsentlig smeltning af den legering af bly og antimon, hvoraf bæreladen er fremstillet, således at der fås en påsintring af bly-cadmium-blandingen på overfladen af bæreladen.

15 For at forbedre vedhæftningen af bly-cadmium-laget til overfladen af bæreladen 1, kan man først sandblæse bæreladen (bærefolien) i flere minutter til dannelse af ru overflade, således at den påsintrede bly-cadmium-blanding bindes bedre til foliens overflade. Betegnelserne folie og bærelade refererer i det følgende til bly- 20 -antimon-bæreladen.

I fig. 1 er der vist en beholder 3, der er fremstillet af ikke-ledende materiale (f.eks. glas, plast) og indeholder fortyndet svovlsyre (elektrolyt) med omtrent 25 samme vægtfylde som de svovlsyreopløsninger, der anvendes i konventionelle blyakkumulatorer. Beholderen 3 er også forsynet med en blyplade eller en blyfolie 5, der tjener som negativ elektrode (katode). Bæreladen 1, der er fremstillet som ovenfor beskrevet, nedsænkes i elektrolytten 30 som vist i fig. 1 og forbindes til den positive pol af en spændingskilde 7 med en elektromotorisk kraft på 3 volt (f.eks. en akkumulator), medens blyfolien 5 forbindes til den negative pol af den nævnte spændingskilde. Selv om mere end en bærelade kan nedsænkes i elektrolytten og på 35 passende måde forbindes med spændingskilden, vil opfindelsen i det følgende for nemheds skyld blive beskrevet med

0

henvisning til fremstillingen af kun én positiv plade.

Når kredsløbet sluttet som ovenfor beskrevet, reagerer det i bly-cadmium-laget på bærepladen tilstedeværende cadmium med svovlsyren til dannelse af cadmiumsulfat, der
5 afsættes som en porøs, svampeformig masse på blyfolien 5. Vand spaltes i hydrogen og oxygen. Hydrogenet fremkommer som gasbobler ved overfladen af den negative elektrode, medens oxygenet reagerer hurtigt og kontinuerligt med blyet til dannelse af blydioxid i form af en krystallinsk og polykrystallinsk masse. Dannelsen af den aktive masse er således tilendebragt i løbet af få minutter, og bærepladen fjernes, skylles ren og tørres. Den er nu parat til anvendelse ved fremstilling af en bly-akkumulator eller -celle.

Den krystallinske og polykrystallinske, aktive
15 masse af blydioxid er et mørkebrunt til sort materiale. Det er hårdt, homogent, meget porøst og har en bemærkelsesværdig lav, indre modstand.

Ved fremstillingen af en bæreplade, der indeholder krystallinsk og polykrystallinsk blydioxid som den aktive
20 masse, er det kritisk for dannelsen af en sådan masse, at bly-antimon-pladen belægges med bly-cadmium, der er påsintrret. Det må således påses, at der undgås en dannelse af bly-cadmium-legering under påsintringen eller varmpåsprøjtningen på bærepladen. Tilstedeværelsen af cadmium i den påsintrede masse er også kritisk, da den fremmer dannelsen af krystaller og polykrystaller af blydioxid. Desuden skal det bemærkes, at selv om cadmium reagerer med svovlsyren i beholderen 3 til dannelse af cadmiumsulfat og fjernes fra denne beholder, forbliver spor af cadmium ikke desto mindre i den aktive masse.

Til fremstilling af en bly-celle ifølge opfindelsen nedsænkes tre identiske bæreplader la, lb og lc, der er fremstillet ved den ovenfor beskrevne procedure, i en beholder 9 som vist i fig. 2. Beholderen 9 har omtrent samme struktur som cellen i en gang blyakkumulator og indeholder
35 fortyndet svovlsyre, der sædvanligvis anvendes i sådanne

0
akkumulatorer. Bærepladerne la og lc forbindes indbyrdes
med en leder ll og forbindes med hjælp af en leder l3 til
den negative pol af en strømkilde l5 med en elektromoto-
risk kraft på 3 volt (f.eks. en akkumulator, en akkumula-
5 toroplader), medens bærepladen lb forbindes med den posi-
tive pol af strømkilden l5 via en ledning l7. Når kreds-
løbet på denne måde sluttet, reduceres blydioxidet på bæ-
repladerne la og lc til bly, og pladerne bliver negativt
ladede, medens blydioxidet på bærepladen lb forbliver ke-
10 misk uændret og bliver positivt ladet. Blypladerne tjener
således som negative elektroder (katoder), og blydioxid-
pladen tjener som positiv elektrode (anode).

Efter nogle få minutter, når cellen er fuldt op-
ladet, fjernes strømkilden l5, og den elektromotoriske
15 kraft i cellen falder derved fra 2,9 volt til ca. 2,4 volt
og forbliver i det væsentlige konstant ved denne værdi.
Cellen er nu opladet og oplagrer energi til senere afgi-
velse.

Når en celle, der er fremstillet som ovenfor be-
20 skrevet, forbindes i serie med andre celler (f.eks. ialt
3 celler), der hver indeholder flere plader (sædvanligvis
17 eller 19) forbundet parallelt, dannes der en blyakku-
mulator, der kan indeholde 51 eller 57 plader afhængigt af
antallet af celler og antallet af pladerne i hver celle.
25 Det er imidlertid indlysende, at mere end 3 celler (f.eks.
6 celler osv.) kan forbindes i serie, såfremt det ønskes.

Blyakkumulatorerne fremstillet med elektroder iføl-
ge opfindelsen udviser en bedre ydelses-karakteristik end
gængse blyakkumulatorer. På grund af dens lavere indre
30 modstand kan en blyakkumulator af den omhandlede art, der
indeholder 51 eller 57 plader, tåle ca. 10 til ca. 15 gan-
ge så stor en elektrisk strøm som en gængs blyakkumulator.
Som følge heraf kan en blyakkumulator af den omhandlede
art oplades meget hurtigere end en gængs blyakkumulator.
35 På lignende måde forbedres afladningen af en blyakkumula-
tor af den omhandlede art betydeligt, da den kan afgive

0 elektrisk strøm med en betydelig større hastighed end en
gængs blyakkumulator.

Afladningskurven for en bly-celle, der er frem-
stillet med elektroder ifølge opfindelsen, sammenlignes i
5 fig. 3 med en afladningskurve for en gængs bly-celle. Den
optrukne kurve i denne figur viser afladningskurven for
den her omhandlede bly-celle, og den stiplede kurve viser
afladningskurven for en gængs bly-celle. Det fremgår af
disse to kurver, at den elektromotoriske kraft af den her
10 omhandlede bly-celle forbliver konstant i de første 16
minutter (dvs. i ca. 80% af afladningsperioden) og derefter
falder ganske svagt fra 2,32 til ca. 2,3 volt, medens
den elektromotoriske kraft af den gængse bly-celle falder
konstant i den samme periode fra 2,1 til ca. 2,0 volt.
15 Denne forskel er af særlig betydning ved akkumulatorer, der
er fremstillet af sådanne celler, og viser, at den her om-
handlede blyakkumulator kan holde en højere elektromotorisk
kraft end den gængse blyakkumulator og derfor kan overleg-
ne anvendelsesegenskaber.

20 Desuden har den her omhandlede blyakkumulator en
ca. 25 til ca. 30% højere kapacitet end konventionelle bly-
akkumulatorer. Endvidere kan den her omhandlede bly-celle
oplades og aflades langt mere fuldstændigt uden nogen ef-
terreaktion eller selvopladning i sammenligning med en gængs
25 bly-celle. Som følge heraf udviser den her omhandlede bly-
akkumulator en langt større oplagringskapacitet end en gængs
blyakkumulator med tilsvarende vægt og volumen. Celler, der
er fremstillet med elektroder ifølge opfindelsen, kan frem-
bringe en elektromotorisk kraft der er ca. 0,1 til ca. 0,2
30 volt højere end hos konventionelle akkumulatorceller.

Der er beskrevet ovenfor, hvorledes sintret bly og
cadmium anbringes på overfladen af bærepladerne ved varm-
sprøjtning, således at der afsættes en homogent, ensartet
og vedhæftende lag af bly-cadmium derpå. I det følgende
35 beskrives to yderligere metoder til afsætning af et sådant
lag af bly-cadmium på overfladen af bly-antimon-bærepladen.

0

Ifølge en anden udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen forarbejdes en blød, kornformig blanding af bly og cadmium i forholdet 1:1, hvor størrelsen af kornene er ca. 100 til omtrent 500 μ , i en egnet, organisk væske, f.eks. methanol (eller ethanol), til en pasta, der derefter afsættes på overfladen af bæreladen ved hjælp af en egnet sigte. Derefter afdampes methanolen, pladen tørres, og bly-cadmium-blandingen sintres i en presse ved en temperatur på ca. 300 til ca. 400°C i ca. 3 sekunder. Igen må 10 temperaturen og trykket under sintringen kontrolleres omhyggeligt for at forhindre en dannelse af bly-cadmium-legering.

Tykkelsen af bly-cadmium-laget på bæreladen kan reguleres ved at vælge en passende sigte og ved at afsætte 15 en passende mængde af pastaen ensartet på overfladen af pladen. Der kan således afsættes et bly-cadmium-lag på ca. 0,5 mm's tykkelse på begge sider af bæreladerne. Efter afsætning af en belægning med den ønskede tykkelse nedsænkes bæreladen i en beholder, der indeholder fortyndet svovlsyre og en blyplade som ovenfor beskrevet i forbindelse 20 med fig. 1, og der dannes igen krystallinsk og polykrystallinsk blydioxid på overfladen af bæreladen på samme måde. Det i bly-cadmium-laget tilstedeværende cadmium reagerer med svovlsyre og udskilles i form af cadmiumsulfid, fra 25 hvilket cadmium kan genvindes og genanvendes, og bæreladen eller -pladerne anvendes derefter til fremstilling af en blyakkumulatorcelle som ovenfor beskrevet i forbindelse med fig. 2.

Ved en anden udførelsesform for fremgangsmåden 30 ifølge opfindelsen afsættes en hård, kompakt legering af bly og cadmium på bæreladen ved elektroplettering i et fluorboratbad. Til dette formål anbringes to elektroder, en fremstillet af en legering af bly og antimon (katode) og en fremstillet af en legering af bly og cadmium i forholdet 35 1:1 (anode), i et fluorboratbad med følgende sammensætning:

0	Blyfluoroborat, $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$	3370 g
	Bly, Pb	1840 g
	Fluoroborsyre HBF_4	28 g
	Borsyre	227 g
5	Cadmiumfluoroborat $\text{Cd}(\text{BF}_4)$	921 g
	Cadmium, Cd	340 g
	Ammoniumfluoroborat	227 g
	Vand	3,78 liter

10 Elektroderne forbindes derefter med de positive og negative poler af en spændingskilde med en elektromotorisk kraft på 5 volt i 1 time, indtil der er dannet et ensartetlag af bly og cadmium med en tykkelse på ca. 0,1 mm på begge overflader af katoden. Spændingskilden fjernes der-
 15 efter, og katoden fjernes fra badet, skylles ren med vand og tørres.

Til fremstilling af tre bæreplader med krystal-
 linsk og polykrystallinsk blydioxid på overfladerne nedsæn-
 kes tre katode-bæreplader, der er fremstillet ved denne pro-
 20 cedure, i fortyndet svovlsyre og underkastes den samme pro-
 ces som beskrevet ovenfor i forbindelse med fig. 1. De frem-
 komne bæreplader anvendes til fremstilling af en blyakkumu-
 latorcelle som ovenfor beskrevet i forbindelse med fig. 2.

Det fremgår af det ovenfor anførte, at den her om-
 25 handlede blyakkumulator har overlegne egenskaber i forhold
 til en gængs blyakkumulator. Foruden de særlige fordele,
 der er beskrevet ovenfor, har den her omhandlede blyakku-
 mulator sædvanligvis en ca. 15 til ca. 30% lavere vægt end
 en gængs blyakkumulator med tilsvarende størrelse og kapa-
 30 citet og har en ca. 25 til ca. 30% større kapacitet end en gængs
 blyakkumulator med tilsvarende størrelse og vægt. Evnen til
 at afgive væsentlig større mængder energi i løbet af betyde-
 ligt kortere tidsrum som følge af den væsentlig lavere indre
 modstand og den højere aktivitet gør den her omhandlede ak-
 35 kumulator særlig anvendelig i køretøjer der kræver hurtig ac-
 celeration, f.eks. elektriske køretøjer og automobiler, og

0

andre elektrisk drevne maskiner.

Desuden udviser blyakkumulatorerne, der fremstilles med elektroderne ifølge opfindelsen, ringe eller ingen sulfatering. Dette betyder i praksis, at disse akkumulatorer
5 kan aflades til et punkt nær en elektromotorisk kraft på 0. I modsætning hertil er sulfatering et sædvanligt fænomen i gængs blyakkumulatorer, og som følge heraf kan gængse blyakkumulatorer ikke aflades under en elektromotorisk kraft på 1,5-1,8 volt, da der ellers vil foregå en næsten irreversibel sulfatering i blygitrene, der holder pastaen af den aktive masse.
10

I stedet for bly-antimon-bæreplader kan der anvendes indifferente, ikke-ledende bæreplader (f.eks. fremstillet af et egnet plastmateriale, såsom polypropylen, eller
15 et cellulosemateriale), hvorpå der afsættes bly eller en blanding af bly og antimon som ovenfor beskrevet. Sådanne bæreplader har en betydelig lavere vægt end bly-antimon-bæreplader, og som følge heraf vil de fremstillede akkumulatorer blive tilsvarende lettere.

Selv om opfindelsen i det foregående er beskrevet med anvendelse af et vægtforhold mellem bly og cadmium på 1:1, kan dette forhold varieres fra ca. 30 til ca. 70 vægtprocent og fortrinsvis fra ca. 45 til ca. 55 vægtprocent. Der opnås imidlertid optimale resultater, når der anvendes
25 et omtrent lige vægtforhold mellem de to komponenter. Hvis blandingen overvejende består af bly, f.eks. indeholder 70 vægtprocent bly, vil bly-cadmium-laget være blødere og mindre porøst, medens det resulterende bly-cadmium-lag vil være mere hårdt og porøst, når cadmium er den overvejende komponent, f.eks. til stede i en mængde på 70 vægtprocent. Der
30 opnås optimal og hårdhed og porøsitet af bly-cadmium-laget, når blandingen har et vægtforhold på ca. 1:1.

0

P a t e n t k r a v .

1. Elektrode til blyakkumulatorer, bestående af en ledende bærer, der er belagt med blydioxid, k e n d e t e g - n e t ved, at der foruden den gængse krystalform af blydi-
5 oxid foreligger blydioxid i krystaller med forskellige vækst- og udviklingsstadier.

2. Negativ elektrode til blyakkumulatorer, k e n - d e t e g n e t ved, at den er fremstillet ved formation af elektroden ifølge krav 1.

10 3. Fremgangsmåde til fremstilling af en elektrode ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at en bærer belægges med en bly-cadmiumlegering hvorefter blyet i legeringen ved anodisk oxidation i svovlsyre omdannes til blydioxid, hvorved cadmium i det væsentlige opløses i svovlsyren, og der
15 som katode anvendes bly.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g - n e t ved, at bly-cadmiumlaget påsprøjtes varmt i reducerende atmosfære.

20 5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g - n e t ved, at der påføres en pasta af bly og cadmium i en reducerende, organisk væske, hvorefter væsken afdampes.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g - n e t ved, at bly-cadmiumlaget påføres galvanisk.

25 7. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g - n e t ved, at smelten indeholder 30 til 70 vægtprocent bly, fortrinsvis 45 til 55 vægtprocent bly.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 4 eller 7, k e n d e - t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem bly og cadmium i smelten er 1:1.

Fremdragne publikationer:

Fig. 1.

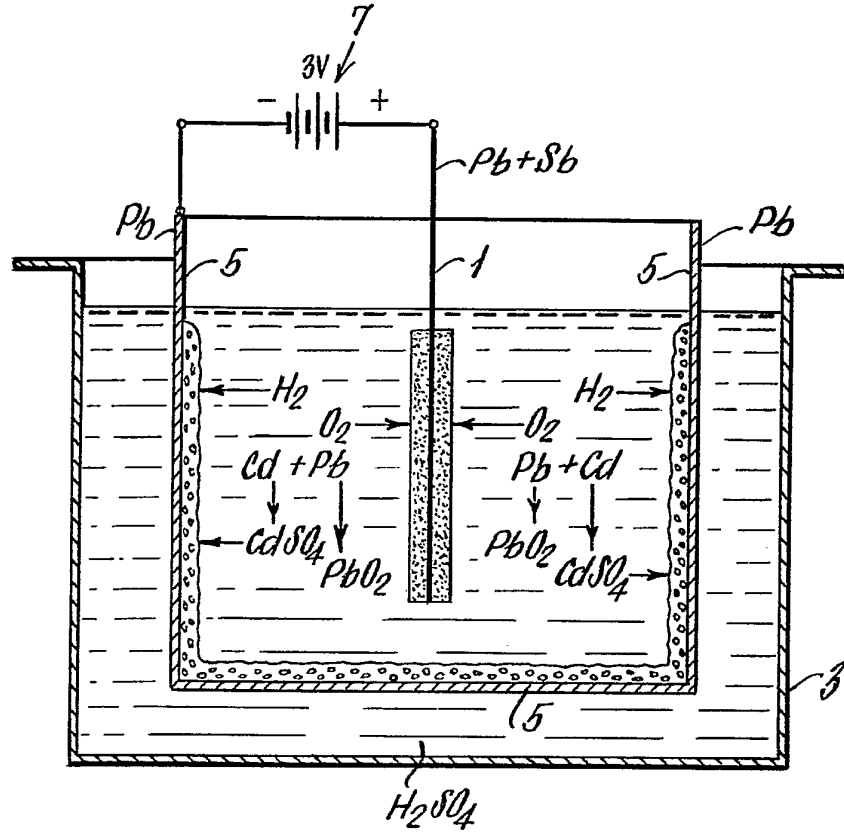


Fig. 2.

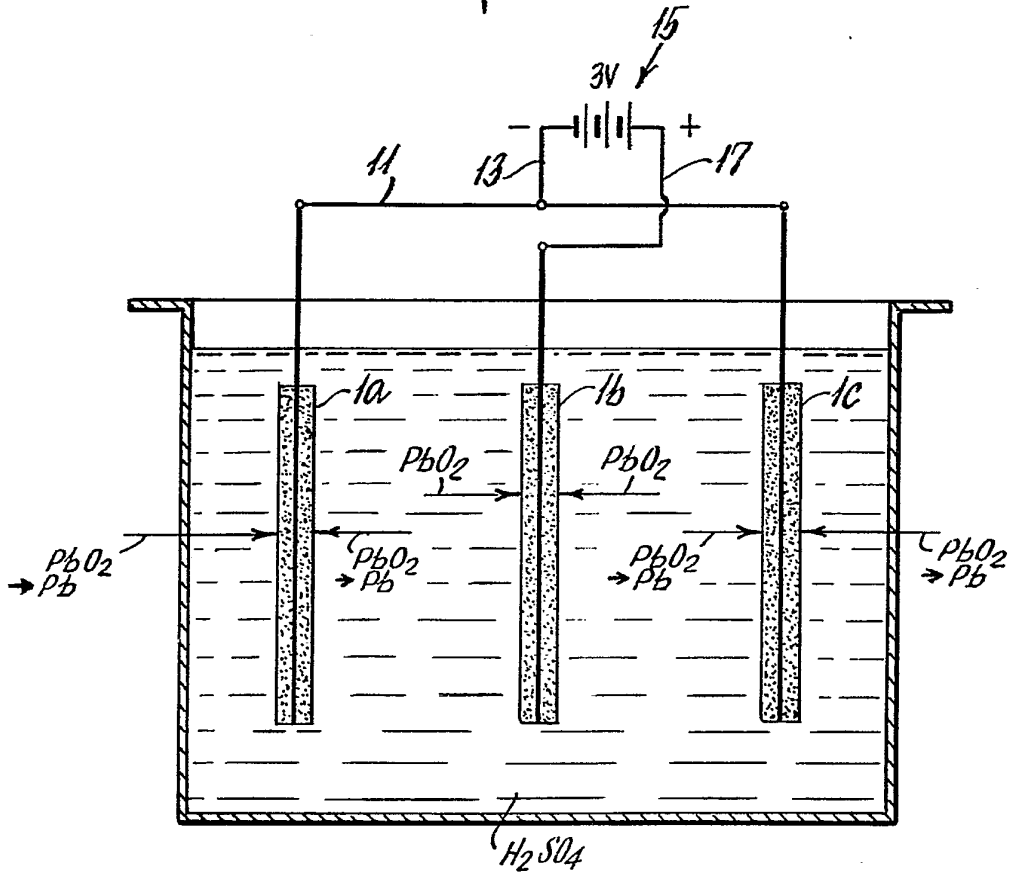


Fig. 3.

