



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 41790

(13) A

(51) 7 H01M4/68, 4/74

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СВИНЦЕВО-КИСЛОТНА АКУМУЛЯТОРНА БАТАРЕЯ

1

2

(21) 2001053265

(22) 15.05.2001

(24) 17.09.2001

(46) 17.09.2001, Бюл. № 8, 2001 р.

(72) Дзензерський Віктор Олександрович, Васильєв Сергій Володимирович, Касян Сергій Григорович, Підлубний Василь Іванович, Привалов Володимир Миколайович

(73) НАУКОВО-ПРОМИСЛОВА КОРПОРАЦІЯ "ІС-ТА", ІНСТИТУТ ТРАНСПОРТНИХ СИСТЕМ І ТЕХНОЛОГІЙ НАНУ "ТРАНСМАГ"

(57) Свинцево-кислотна акумуляторна батарея, що містить набір позитивних і негативних електро-

дів, що знаходяться в електроліті, і включають яка струмовідводи і шари пасти активної маси, яка **відрізняється** тим, що струмовідвід позитивного електрода виконаний зі сплаву, що містить, мас.%, сурму 0,11-0,16, олово 0,6-0,9, миш'як 0,1-0,18, мідь 0,05-0,06, срібло 0,025-0,03, вісмут 0,03-0,04, селен 1,1-1,8, кадмій 0,01-0,1, інше свинець, струмовідвід негативного електрода виконаний зі сплаву, що містить, мас.%, кальцій 0,06-0,09, олово 0,5-1,1, алюміній 0,01-0,05, кобальт 0,003-0,0032, інше свинець, а в електроліт додається фосфорна кислота (орто) з розрахунку 0,2-0,7 мас.% до маси електроліту.

Винахід відноситься до електротехніки, а саме - до хімічних джерел струму, наприклад, до конструкцій свинцево-кислотних акумуляторних батарей.

Відома свинцево-кислотна акумуляторна батарея, що містить декілька пар різноименних електродів, розміщених в електроліті - водянному розчині сірчаної кислоти, зі струмовідводами, виготовленими на основі свинцево-кальцієвого сплаву, що містить, мас. %: кальцію 0,06, олова 0,3-0,7, срібла 0,015-0,045, інше свинець (патент США №5298350, опубл. 1991 р.).

Акумуляторна батарея зі струмовідводами, виготовленими зі сплаву, що містить зазначені інгредієнти, характеризується великим терміном служби, допускає тривале збереження; газовиділення в них незначне, однак такі акумуляторні батареї надмірно критичні до рівня розряду і при глибоких розрядах швидко втрачають ємність. Це обумовлено, насамперед, неоптимальністю використаного сплаву для виготовлення струмовідводів позитивних електродів. При практичному використанні зазначених акумуляторних батарей потрібен ретельний контроль вихідної напруги акумулятора, щоб забезпечити автоматичне відключення навантаження і уникнути виходу акумуляторної батареї з ладу або підзаряд від автономного джерела струму. Природно, це ускладнює і здорожчує

експлуатацію таких акумуляторних батарей.

Найбільш близькою по технічній суті і по результату, що досягається (прототипом), є свинцево-кислотна акумуляторна батарея, що містить набір позитивних і негативних електродів, що знаходяться в електроліті і включають струмовідводи і шари пасти активної маси, причому струмовідводи виконані двошаровими: один із них (внутрішній) виконаний на основі сплаву, що містить мас. % кальцій 0,03-1,2, олово 0,1-10, інше свинець, другий (зовнішній) - на основі сплаву, що містить 0,2-10% сурми, 1,0-10 олова, інше свинець (патент США №4906540, опубл. 06.03.90). Присутність у складі сплаву зовнішнього шару струмовідводів сурми забезпечує значні терміни служби, але не допускає тривалого збереження акумуляторних батарей. Виготовлення струмовідводів із зазначених вище сплавів доцільно лише для виготовлення позитивного електрода, тому електричні й експлуатаційні характеристики свинцево-кислотних акумуляторних батарей, струмовідводи в яких виготовлені за зазначеною технологією, неоптимальні. Крім того, саме виготовлення струмовідводів складне в технічному і технологічному відношенні: виникає необхідність на сітку, виготовлену з катаного листа Pb-Ca-Sn-сплаву, накочувати шар Pb-Sb-Sn-сплаву, внаслідок чого неминучі ушкодження сі-

(13) A

(11) 41790

(19) UA

тки-основи. При цьому пропонується у технічному рішенні-прототипі досить значний інтервал значень вмісту сурми в сплаві струмовідводів (0,2-10 мас. %) робить невизначеним відтворення зазначеної технології, а введення сурми в сплав по верхній межі (10 мас. %) представляється неприпустимим через значні обсяги газовиділення; великих витрат води, високого темпу саморозряду, що обмежує можливості використання зазначеної технології для виготовлення струмовідводів у малодоглядових і герметичних акумуляторних батареях. Незважаючи на настільки складну технологію виготовлення струмовідводів не виключаються часті випадки пасивації позитивних струмовідводів, що скорочує терміни служби акумуляторних батарей і знижує надійність їх функціонування.

В основу винаходу, що пропонується, поставлена задача удосконалення свинцево-кислотної акумуляторної батареї, у якій за рахунок використання сплавів, що розрізняються між собою, для виготовлення струмовідводів для позитивних і негативних електродів і добавок в електроліт досягається збільшення термінів збереження, підвищення термінів служби і підвищення надійності функціонування акумуляторних батарей.

Поставлена задача вирішується тим, що у свинцево-кислотній акумуляторній батареї, що містить набір позитивних і негативних електродів, що знаходяться в електроліті, і включають струмовідводи і шари пасти активної речовини, відповідно до винаходу, струмовідвід позитивного електрода виконаний зі сплаву, що містить, мас. %, сурму 0,11-0,16, олово 0,6-0,9, миш'як 0,1-0,18, мідь 0,05-0,06, срібло 0,025-0,03, вісмут 0,03-0,04, селен 1,1-1,8, кадмій 0,01-0,1, інше свинець, струмовідвід негативного електрода виконаний зі сплаву, що містить, мас. %, кальцій 0,06-0,09, олово 0,5-1,1, алюміній 0,01-0,05, кобальт 0,003-0,0032, інше свинець, а в електроліті додається фосфорна кислота (орто) з розрахунку 0,2-0,7 мас. % до маси електроліту.

Виконання струмовідводів позитивних і негативних електродів зі сплавів з істотно відмінним вмістом інгредієнтів обумовлено значним розходженням у функціонуванні зазначених електродів у складі свинцево-кислотних акумуляторів, і зазначені сплави є оптимальними для позитивних і негативних електродів, що працюють у синергетичній єдності. Структура сплавів, що заявляється, була встановлена в результаті ретельних експериментальних досліджень як самих сплавів, так і акумуляторних батарей, у яких використовувалися струмовідводи з зазначених сплавів. При цьому виконання струмовідводу позитивного електрода переважно зі свинцево-сурм'янистого сплаву, а негативного - переважно зі свинцево-кальцієвого сплаву з зазначеними легуючими добавками спрямовано на використання переваг кожного зі сплавів у конкретному застосуванні з урахуванням міграції хімічних елементів з електродів в електроліт. При цьому кожний з елементів, що вводяться, у зазначених співвідношеннях виконує ви-

значену роль: введення в сплав для позитивного електрода миш'яку прискорює затвердіння сплаву, введення кадмію поліпшує його механічні характеристики, олово поліпшує ливарні властивості, введення селенів, міді і вісмуту запобігає розтріскуванню, введення срібла в зазначених дозах підвищує пластичність сплаву. Комбінація Pb-Ca-Sn у сплаві для струмовідводів негативних електродів володіє високою корозійною стійкістю і пластичністю, обумовленою динамічною рекристалізацією, а введення миш'яку запобігає "лущенню" поверхні струмовідводу, отриманого методом гравітаційного лиття, і знижує омичні втрати, у результаті чого поліпшується перезаряджають акумуляторної батареї. Введення в сплав алюмінію запобігає окислюванню кальцію як у процесі готування сплаву, так і при литті, а також у процесі експлуатації акумуляторної батареї. Причому, кількість алюмінію, що вводиться, пропорційна кількості кальцію в сплаві, що пригтовлюється зокрема, верхні показники зазначених меж по кальцію і алюмінію повинні в точності збігатися. Введення алюмінію поліпшує і зчеплення активної маси з струмовідводом. Уведення кобальту обумовлене необхідністю підвищення механічної міцності сплаву.

Додавання в електроліт фосфорної кислоти (орто) з розрахунку 0,2-0,75 мас. % до маси електроліту запобігає пасивації струмовідводів як позитивних, так і негативних електродів, знижує швидкість корозії і швидкість опливання активної маси. Фосфорна кислота змінює і фазовий склад активної маси - збільшує частку α -PbO₂-фази. Щоб уникнути надлишкового підвищення частки α -PbO₂-фази, на шкоду β -PbO₂-фази, що володіє більшою ємністю в порівнянні з α -фазою, кількість фосфорної кислоти, що вводиться, повинна бути строго дозованою і зв'язаною з температурою навколишнього середовища: при температурі в інтервалі 25-27°C вміст фосфорної кислоти повинен бути в межах 0,2-0,32 мас. % до маси електроліту, при температурі 40-60°C вміст фосфорної кислоти не повинен перевищувати 0,75 мас. %. Вірогідно встановлено, що додавання фосфорної кислоти в електроліт при температурі +27°C збільшує термін служби акумуляторної батареї (по циклуванню) на 15%, при температурі +50°C - удвічі.

Виконання струмовідводів позитивних і негативних електродів з істотно відмінних між собою сплавів і введення в електроліт фосфорної кислоти завдяки синергетичному ефекту приводить до того, що свинцево-кислотні акумуляторні батареї володіють одночасно і великими термінами служби, великими термінами збереження, і високою надійністю функціонування; вони малочутливі до глибоких розрядів, газовиділення і витрати води істотно нижче в порівнянні із серійними акумуляторними батареями, у яких струмовідводи і для позитивних і для негативних електродів виготовлені з одного сплаву. Так, в експериментальних стартерних акумуляторних батареях типу 6СТ-60 добавка води здійснювалась лише 2 рази в рік (у серійних - щомісяця). В аналогічних батареях при дода-

ванні в електроліт щільністю 1,28 г/см³ хімічно чистої фосфорної кислоти (щільністю 1,65 г/см³) у зазначених дозах після п'ятого тренувального циклу (це оптимальний час уведення) вдається майже вдвічі підвищити циклуємість у порівнянні із серійними акумуляторними батареями цього ж типу. Дослідження стану електродів після 145-150 циклів заряд-розряд показали, що сульфатація свинцю не відбувається. Сульфатація не спостерігалася і після тривалого збереження (у режимі бездіяльності), внутрі-

шній опір акумуляторної батареї практично не збільшився, цілком виключалися короткі замикання різнополярних електродів. Безсумнівно, це дозволяє збільшити гарантійні терміни збереження.

Пропоноване технічне рішення може бути використане як стартерний акумулятор в транспортних засобах із двигунами внутрішнього згоряння, а також як тяговий акумулятор в електромобілях.