



УКРАЇНА

(19) UA (11) 66069 (13) C2
(51) МПК (2006)
H01M 4/64
H01M 4/66
H01M 10/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СВИНЦЕВО-КИСЛОТНА АКУМУЛЯТОРНА БАТАРЕЯ ДЛЯ РОБОТИ ПРИ ВИСОКИХ ТЕРМІЧНИХ НАВАНТАЖЕННЯХ

1

(21) 2003076833
(22) 21.07.2003
(24) 15.02.2007
(46) 15.02.2007, Бюл. № 2, 2007 р.
(72) Білий Олександр Петрович, Зимін Олег Петрович, Привалов Володимир Миколайович
(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ОБЕРОН-ЦЕНТР"
(56) UA 41790, A, 17.09.2001
UA 47915, A, 15.07.2002
JP 5059548, B, 31.08.1993
US 6267923, B1, 31.07.2001
EP 1264907, A1, 11.12.2002
WO 9905732, A1, 04.02.1999

2

(57) Свинцево-кислотна акумуляторна батарея для роботи при високих термічних навантаженнях, що містить набір позитивних і негативних електродів, які складаються зі струмовідводів і активної маси, і електроліт з добавкою фосфорної кислоти, яка відрізняється тим, що струмовідвід позитивного електрода виконаний зі сплаву, що містить, мас. %: 0,04-0,06 кальцію; 0,6-1,5 олова; 0,01-0,015 барію; 0,005-0,03 алюмінію; свинець - решта, а струмовідвід негативного електрода виконаний зі сплаву, що містить, мас. %: 0,08-0,12 кальцію; 0,1-0,25 олова; 0,005-0,05 алюмінію; 0,005-0,015 барію; свинець - решта.

Винахід відноситься до електротехнічної промисловості, до виробництва хімічних джерел струму, зокрема, свинцево-кислотних акумуляторних батарей.

Сучасні аеродинамічні форми автомобілів ізолюють підкапотний простір від повітряних потоків. Через це збільшується температура під капотом, особливо в літню пору. Весь моторний відсік нерідко нагрівається до 100°C і на акумуляторну батарею накладається додаткове термічне навантаження.

При високих температурах, що перевищують 60°C, процеси зносу акумуляторів прискорюються настільки, що термін служби скорочується в кілька разів. Зростає струм саморозряду. Значно активізуються процеси електроерозії пластин. Швидше витрачається вода, підвищується щільність електроліту, розпушується активна маса, прискорюються процеси корозії струмовідводів електродів акумуляторної батареї. Корозія струмовідводів, особливо позитивного струмовідводу, є однією з головних причин, що приводить до скорочення терміну служби акумуляторів. Підвищені температури збільшують швидкість корозії. На кожні 20°C збільшення температури, швидкість корозії збіль-

шується в 2 рази. Тому, у світлі нових вимог до автомобільних батарей, що працюють при більш високих температурах, вибір складу сплаву для струмовідводів має одну з першорядних значень при розробці конструкції.

Відома свинцево-кислотна акумуляторна батарея [Аз Японії №5059548, МКИ: H01M4/68, заявл. 11.07.86, опубл. 31.08.93], що містить декілька пар різноманітних електродів, розміщених в електроліті, водяному розчині сірчаної кислоти, зі струмовідводами, виготовленими на основі свинцевого сплаву, що містить, мас. %:

сурми	0,5-3,0
бора	0,05-0,5
кадмію	0,01-0,3
олова	0,01-1,0
міді	0,01-0,07
свинець	решта.

Недоліками відомої свинцево-кислотної батареї є висока швидкість саморозряду і газовиділення в процесі експлуатації, що вимагає частого доливання води в електроліт і знижує термін експлуатації акумулятора.

Найбільш близької по технічній сутності і результату, що досягається, є свинцево-кислотна

(13) C2

(11) 66069

(19) UA

аккумуляторна батарея [Патент України №41790А, МПК7: Н01М4/68,4/74, заявл. 15.01.01., опубл. 17.09.01], що містить набір позитивних і негативних електродів, що знаходяться в електроліті, що включає струмовідводи і шари пасти активної маси. Струмовідвід позитивного електрода виконаний зі сплаву, що містить, у мас. %:

сурми	0,11-0,16
олова	0,6-0,9
арсену	0,1-0,18
міді	0,05-0,09
срібла	0,025-0,03
вісмуту	0,03-0,04
селену	1,1-1,8
кадмію	0,01-0,1
свинець	решта.

Струмовідвід негативного електрода виконаний зі сплаву, що містить у мас. %:

кальцію	0,06-0,09
олова	0,5-1,1
алюмінію	0,01-0,05
кобальту	0,003-0,0032
свинець	решта.

В електроліт додається фосфорна кислота (орто) з розрахунку 0,2-0,7мас. % до маси електроліту.

Недоліком даної свинцево-кислотної аккумуляторної батареї є низька корозійна стійкість при підвищених температурах, що скорочує термін служби батареї. Свинцево-сурм'яністі сплави володіють гарними ливарними властивостями. Однак сурма впливає на електроліз води, що міститься в електроліті. Присутність сурми, навіть у невеликих кількостях, у струмовідводах позитивних електродів приводить, з одного боку, до збільшення інтенсивності виділення кисню, а з іншої сторони до електрохімічного переносу й осадження сурми на поверхню негативного електрода. Саме присутність сурми на поверхні негативного електрода сприяє помітному зниженню перенапруги водню і відповідно зростанню газовиділення. У результаті, в батареї інтенсивно знижується рівень електроліту, виділяється вибухонебезпечна киснево-воднева суміш, що приводить до необхідності контролю рівня електроліту, періодичного додавання в нього дистильованої води і створення інтенсивної вентиляції. Гази, що виділяються, викликають корозію струмовідводів позитивних електродів, полюсних виводів і металевих деталей автомобіля. Термін служби аккумуляторної батареї скорочується. При експлуатації автомобіля в літню пору, коли аккумуляторна батарея працює при високих термічних навантаженнях, швидкість корозії збільшується, інтенсивність газовиділення зростає в кілька разів. Використання арсену в сплаві струмовідводу позитивного електрода обмежує області застосування відомої аккумуляторної батареї через виділення токсичного арсину. Додаток міді в межах 0,05-0,06мас. % практично не впливає на властивості сплаву, що містить 0,1-0,18мас. % арсену. Зміст вісмуту в межах 0,03-0,04мас. % не впливає на такі характеристики батарей як: термін служби, саморозряд, загальну мікроструктуру чи зернистість сплаву. Застосування кадмію створює значні екологічні проблеми на стадіях відливики струмовідводів і утилізації відпрацьованих аккумуляторів.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення свинцево-кислотної аккумуляторної батареї для роботи при високих термічних навантаженнях, у якій за рахунок використання для струмовідводів позитивного і негативного електродів свинцево-кальцієво-оловянистих сплавів з оптимальним співвідношенням легуючих компонентів, досягається зниження швидкості корозії при високих температурах за рахунок утворення захисного шару окислів на поверхні поділу струмовідвід/активна маса. Це, у свою чергу, приводить до малої швидкості саморозряду, зменшення газовиділення в процесі експлуатації, що дозволяє виключити необхідність доливання води в електроліт. Термін служби аккумуляторної батареї збільшується.

Поставлена задача зважується тим, що у свинцево-кислотній аккумуляторній батареї для роботи при високих термічних навантаженнях, що містить набір позитивних і негативних електродів, що складаються зі струмовідводів і активної маси, і електроліту з добавкою фосфорної кислоти, відповідно до винаходу, струмовідвід позитивного електрода виконаний зі сплаву, що містить, у мас. %:

кальцій	0,04-0,06
олово	0,6-1,5
барій	0,01-0,015
алюміній	0,005-0,03
свинець	решта,
а струмовідвід негативного електрода виконаний зі сплаву, що містить, у мас. %:	
кальцій	0,08-0,12
олово	0,1-0,25
алюміній	0,005-0,05
барій	0,005-0,015
свинець	решта.

Основна перевага сплавів системи свинець-кальцій-олово, з яких виготовлені струмовідводи електродів свинцево-кислотної аккумуляторної батареї, що заявляється, полягає у високому значенні водневої і кисневої перенапруги. Дані сплави по величині катодного й анодного потенціалів практично не відрізняються від чистого свинцю. Це обумовлює малу швидкість саморозряду аккумуляторів. Якщо в аккумуляторах зі свинцево-сурм'яним сплавом середньодобовий саморозряд досягає 1% і більше, то для аккумуляторів, у яких використовується склад свинцево-кальцієвих сплавів, що заявляється, саморозряд не перевищує 0,1-0,2% за добу. Характерною відмінністю для аккумуляторів зі свинцево-кальцієвими струмовідводами є відсутність електролітичного переносу легуючого компонента Са на негативний електрод, оскільки кальцій не може бути відновлений з водяних розчинів. Тому значення кінцевого зарядного потенціалу негативного електрода досить стабільно в процесі експлуатації аккумулятора. Для аккумулятора зі струмовідводом позитивного електрода зі свинцево-сурм'яного сплаву (прототип) спостерігається прогресуюче зниження катодного потенціалу при циклюванні, викликане нагромадженням сурми на поверхні негативного електрода, і відповідне збільшення швидкості саморозряду. Кальцієві сплави з яких виготовлені струмовідводи свинцево-кислотної аккумуляторної батареї, що

заявляється, не мають цих властивостей і акумуляторна батарея зберігає заряд у часі. Швидкість саморозряду є мінімальною. Зміст кальцію 0,04-0,06 і олова 0,6-1,5, у сплаві струмовідводу позитивного електрода і 0,08-0,12 кальцію і 0,1-0,15 олова у сплаві струмовідводу негативного електрода є оптимальним. Швидкість корозії знижується. Таке зниження обумовлене утворенням інтерметалевого сполучення Sn_3Ca . Пасивована провідна плівка, що утвориться на сплавах струмовідводів, є корозійностійкою. Уведення барію в сплав свинець-кальцій-олово в межах 0,01-0,015 (струмовідвід позитивного електрода) і 0,005-0,015 (струмовідвід негативного електрода) приводить до різкого поліпшення механічних властивостей. Зміцнення сплавів відбувається за рахунок утворення обмежених твердих розчинів і хімічних сполук типу PbBa . Це сприяє стабілізації кристалічної структури сплавів, зменшенню часу старіння, збереженню властивостей протягом усього терміну роботи батареї, особливо при підвищених температурах. Додаток алюмінію в межах 0,005-0,03 у сплав струмовідводу позитивного електрода є дуже ефективною і надійно забезпечує стабільність складу Pb-Ca-Sn сплаву протягом усього терміну роботи батареї.

За наявними у авторів відомостями передбачувані істотні ознаки, що характеризують сутність винаходу, не відомі з рівня техніки, отже, винахід відповідає критерію «новизна».

Сутність винаходу, що заявляється, не впливає для фахівця явно з відомого рівня техніки. Сукупність ознак, що характеризують відомо свинцево-кислотну акумуляторну батарею, не забезпечує досягнення нових властивостей і тільки наявність відмінних ознак дозволяє одержати новий технічний результат. Отже, запропонований винахід відповідає критерію «винахідницький рівень».

Запропонована акумуляторна батарея може використовуватися в якості стартерної у транспо-

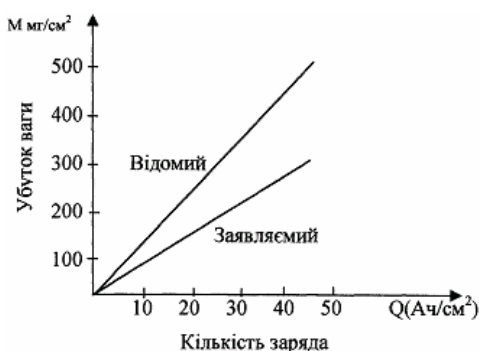
ртних засобах, що працюють при високих термічних навантаженнях.

Результати іспитів корозійної стійкості зразків струмовідводів при анодній поляризації при 60°C , виготовлених зі сплавів, використовуваних у відомій свинцево-кислотній акумуляторній батареї та у батареї, що заявляється, показані на діаграмі (Фіг.).

Порівняння отриманих значень показує, що швидкість корозії (убуток зразків у вазі) сплаву, використовуваного в акумуляторній батареї, що заявляється, менше, ніж відомого сплаву. Зниження анодної корозії запропонованого сплаву сприяє утворення захисного шару окислів, на поверхні позитивного струмовідводу, що зменшує кількість свинцю, що переноситься на негативний електрод (катод).

Були зібрані спробні акумулятори, що подавалися випробуванню на термін служби методом «життєвої проби», що полягає в чергуванні циклів заряд - розряд. Через кожні 20 циклів визначався час розряду при 20-хвилинних режимах розряду. Акумулятор вважався таким, що вийшов з ладу, як тільки час розряду ставало менше 12 хвилин. Іспити показали, що термін служби спробних акумуляторів зі струмовідводами, виготовленими зі сплавів акумуляторної батареї, що заявляється, на 15-30% вище терміну служби акумуляторів зі струмовідводами, виготовленими зі сплавів, використовуваних у відомій акумуляторній батареї.

Свинцево-кислотна акумуляторна батарея, що заявляється, для роботи при термічних навантаженнях у порівнянні з відомою має підвищену стійкість до корозії, що забезпечує мінімальне газовиділення при заряді, а також малу швидкість саморозряду. Термін служби батареї збільшується. Запропонована батарея відрізняється недефіцитністю вихідних матеріалів.



Фіг.