

Винахід відноситься до електротехніки і може бути використаний у виробництві свинцево-кислотних акумуляторів і акумуляторних батарей.

Одним з найефективніших шляхів підвищення технічних характеристик свинцево-кислотних акумуляторів є удосконалення активної маси електродів. Для цього використовуються різні активуючі та зв'язуючі добавки у свинцеву пасту для формування активної маси, а також органічні і неорганічні розширники для свинцевої пасти негативних електродів. На практиці найкращі результати досягаються при використанні як розширників сульфату барію (неорганічний розширник) і лігносульфонату натрію (органічний розширник); як зв'язуючу добавку в пасту - поліпропіленового ворсу.

Підвищенню питомої енергії і надійності акумуляторів послужило б введення такої добавки в пасту, що одночасно б поліпшувала змочування і просочення активної маси електролітом, а також підвищувала міцність активної маси. У зв'язку з цим як перспективну добавку в пасту передбачається волокно з боросилікатного скла - скла з високим вмістом SiO_2 , низьким вмістом лужного металу і значним вмістом оксиду бору B_2O_3 , оскільки таке скло має високу хімічну стійкість і високу термостійкість, а також досить високе змочування електролітом (водяним розчином сірчаної кислоти).

Відомий свинцево-кислотний акумулятор [Дасоян М.А. Химические источники тока. Справочное пособие. Изд-во "Энергия", Ленингр. отд-ние, 1969. - 588с.], струмоутворюючими елементами якого є позитивні електроди, негативні електроди і водяний розчин сірчаної кислоти (електроліт), причому у свинцеву пасту для формування негативної активної маси додані розширники: сульфат барію (0,6мас.%) і лігносульфонова кислота (0,4-0,75мас.%).

Недоліками такого акумулятора є: невисока віброміцність і довговічність позитивних електродів, що у загальному випадку визначається механічними й електрохімічними властивостями діоксиду свинцю (активної маси); низькі технічні характеристики негативних електродів унаслідок використання лігносульфонової кислоти, ефективність якої як розширника нижче, ніж у лігносульфоната натрію.

Відомий свинцево-кислотний акумулятор [Русин А.И. Основы технологии свинцовых аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1987. - 184с.], струмоутворюючими елементами якого є позитивні електроди, негативні електроди і водяний розчин сірчаної кислоти (електроліт), причому у свинцеву пасту обох електродів додані деякі зв'язуючі добавки (порошки фторопластів, водяні суспензії фторопластів, суміші водяних суспензій фторопластів з полімерними волокнами), а у свинцеву пасту для негативних електродів додані розширники: сульфат барію (0,6-1мас.%) і БНФ (0,25-0,30мас.%).

Перевагами такого акумулятора є трохи підвищена віброміцність і довговічність за рахунок використання зв'язуючих добавок, таких як порошки фторопластів, водяні суспензії фторопластів, суміші водяних суспензій фторопластів з полімерними волокнами.

Недоліками такого акумулятора є: недостатня віброміцність і довговічність позитивних електродів; низькі технічні характеристики негативних електродів. Недостатня віброміцність і довговічність позитивних електродів зв'язана з особливостями використовуваних зв'язуючих добавок, наприклад, водяні суспензії фторопласта піддаються коагуляції і нерівномірному розподілу у пасті, а суміші водяних суспензій фторопластів з полімерними волокнами також не завжди виходять однорідними. Низькі технічні характеристики негативних електродів визначаються недоліками органічного розширника БНФ (дубителя синтетичного), що не забезпечує розрядні характеристики негативних електродів на холоді. БНФ є важкорозчинним у воді, що створює додаткові технологічні ускладнення, і не зберігається при температурі вище 30°C . Крім того, БНФ у силу своєї високої токсичності погіршує умови безпеки праці і створює екологічні проблеми.

Найбільш близьким технічним рішенням, узятим як прототип, є свинцево-кислотний акумулятор, струмоутворюючими елементами якого є позитивні електроди, негативні електроди і водяний розчин сірчаної кислоти (електроліт), причому в пасту для позитивних електродів додане скловолокно (або волокно з міцного синтетичного матеріалу з високою температурою плавлення), вкрите свинцем, у кількості до 2 об'єм. %; діаметр вкритих свинцем волокон перевищує діаметр вихідного волокна не менше, ніж у 1,5 рази, а довжина волокон перевищує їхній діаметр у 10 разів [Патент США №4873161, МКИ⁴ H01M4/14, опубл. 10.10.1989.].

Перевагою такого акумулятора є висока питома енергія на початку терміну служби, а також трохи підвищена надійність. Підвищення питомої енергії досягається за рахунок підвищення електропровідності позитивної активної маси на початку терміну служби, а надійність збільшується за рахунок деякого зміцнення активної маси волокном.

Однак свинець, що покриває скловолокно, в умовах роботи позитивного електрода швидко піддається корозії і окисляється до діоксиду свинцю (PbO_2), що не зберігає цілної конструкції уздовж ниток волокна, а утворює на нитках окремі острівці. У результаті цього втрачаються переваги добавки, як струмопровідного каркаса.

В основу винаходу поставлена задача підвищення питомої енергії і надійності (безвідмовності, довговічності і зберігаємості) свинцево-кислотного акумулятора за рахунок оптимально підібраних активуючих і зв'язуючих добавок у пасту; розширників у свинцеву пасту для формування негативної активної маси.

Поставлена задача вирішується тим, що у свинцево-кислотному акумуляторі, струмоутворюючими елементами якого є позитивні електроди, негативні електроди і водяний розчин сірчаної кислоти, відповідно до винаходу, у свинцеву пасту обох електродів доданий поліпропіленовий ворс у кількості 0,10-0,15мас.% від маси пасти, у свинцеву пасту для формування позитивної активної маси уведене волокно з боросилікатного скла в кількості 0,2-2,0мас.% від маси пасти, при цьому діаметр волокон складає 0,5-10мкм, а довжина волокон складає 2,5-1000мкм, у свинцеву пасту для формування негативної активної маси введені розширники - сульфат барію в кількості 0,30-0,55мас.% від маси пасти і суспензія з технічного вуглецю в кількості 0,15-0,25мас.% від маси пасти і лігносульфонату натрію "Vanisperse A" у кількості 0,15-0,25мас.% від маси пасти.

В окремому випадку виконання у свинцеву пасту для формування позитивної активної маси введений сульфат олова або сульфат вісмуту в кількості 0,01-0,05мас.% від маси пасти.

Розкриємо суть заявленого технічного рішення. Введення у свинцеву пасту обох електродів зв'язуючої

добавки - поліпропіленового ворсу вирішує задачу зміцнення позитивної і негативної активної маси, що також дає вигаш у довговічності і віброміцності акумулятора. Поліпропіленовий ворс є електрохімічне, стійким в умовах анодного окислювання на позитивному електроді; поліпропіленові нитки досить еластичні, що важливо для збільшення міцності активної маси. В оптимальних межах (0,10-0,15мас.%) поліпропіленовий ворс не підданий коагуляції, рівномірно розподіляється в пасті, не погіршує електричні характеристики активної маси. При вмісті ворсу менше 0,10мас.% ефективність його дії помітно знижується; при вмісті ворсу більш 0,15мас.% погіршуються електричні характеристики електродів.

Добавка волокна з боросилікатного скла (скловолокна) у свинцеву пасту для формування позитивної активної маси дозволяє поліпшити адгезію пасти, а потім і активної маси до струмовідводу, причому цей ефект особливо виражений для товстих електродних пластин і електродів для стаціонарних і тягових акумуляторів, а також стартерних акумуляторних батарей великих типорозмірів. Поліпшення адгезії призводить до підвищення безвідмовності і довговічності позитивних електродів. Скловолокно створює умови для більш рівномірного розподілу вологи в пасті, забезпечуючи рівномірне окислювання пасти і її гомогенність при формуванні активної маси. Унаслідок високої гідрофільності скловолокна поліпшує змочування і просочення позитивної активної маси електролітом. Це дає вигаш в електричних характеристиках електродів. Крім того, висока змочуваність сприяє підвищенню зберігаємості сухозаряджених акумуляторів, оскільки такі акумулятори після збереження приводяться в робочий стан шляхом просочення електролітом. Скляні волокна сприяють підвищенню міцності позитивної активної маси, що призводить до росту її віброміцності і довговічності. Перераховані вище ефекти сприяють підвищенню енергоємності і надійності акумуляторів у цілому. При кількості скловолокна менше 0,2мас.% зникає ефект його добавки, при кількості скловолокна більш 2,0мас.% починає збільшуватися струмоопір позитивної активної маси. Оптимальний діаметр волокон 0,5-10мкм і їхня мінімальна довжина 2,5мкм визначаються їхньою міцністю і домірністю із середніми розмірами часток позитивної активної маси (які складають порядку 0,05-1мкм). При меншому діаметрі (менше 0,5мкм) і меншій довжині (менше 2,5мкм) волокон помітно послаблюється ефект поліпшення змочування і зміцнення активної маси. При більшому діаметрі (більш 10мкм) і більшій довжині (більш 1000мкм) волокон утрудняються умови перемішування пасти і погіршується її здатність до намазування на струмовідводи.

Добавка розширників у свинцеву пасту для формування негативної активної маси дозволяє збільшити електричні характеристики (питому енергію) негативного електрода, а також стабілізувати їх на високому рівні протягом усього терміну служби, що означає збільшення довговічності акумулятора. Механізм дії сульфату барію (BaSO_4) полягає в тому, що його кристали ізоморфні кристалом сульфату свинцю (PbSO_4), які виникають при розряді, і можуть служити для PbSO_4 зародками кристалотворення, а це запобігає виникненню щільного шару сульфату свинцю і втраті електричних характеристик при експлуатації. При занадто малому вмісті (менше 0,30мас.%) цього розширника послаблюється ефект його присутності, при занадто великому (більш 0,55мас.%) - збільшується електроопір негативної активної маси, що призводить до зниження її електричних характеристик. Механізм дії суспензії з технічного вуглецю і лігносульфонату натрію "Vanisperse A" такий: по-перше, водяна суспензія зазначених порошків не піддається коагуляції, рівномірно розподіляється в негативній пасті; по-друге, технічний вуглець, володіючи високою електропровідністю, зменшує електроопір розрядженої негативної активної маси, насиченої діелектричним сульфатом свинцю, що дає вигаш в електричних характеристиках і довговічності; по-третє, "Vanisperse A" забезпечує гомогенність негативної пасти, рівномірність її намазування на електродні пластини, запобігає відшарування пасти і негативної активної маси від струмовідводу при формуванні й експлуатації, запобігає самозапирання негативної активної маси при надлишковому пороутворенню, збільшує питому поверхню активної маси, що істотно збільшує електричні характеристики, довговічність і віброміцність негативних електродів. Причому дія лігносульфонату натрію, у першу чергу, зв'язано з його гідрофільними і диспергуючими властивостями. При вмісті в суспензії технічного вуглецю менше 0,15мас.% або лігносульфонату натрію менше 0,15мас.% стає незначним ефект введення цих добавок; при вмісті технічного вуглецю більш 0,25мас.% відбувається видавлювання і вимивання вуглецю з пасти в процесі пастонамазування електродних пластин, а при вмісті лігносульфонату натрію "Vanisperse A" більш 0,25мас.% збільшується електроопір негативної активної маси.

Обговоривши по окремоті вплив різних добавок у свинцевій пасті, розглянемо спільний (синергичний) вплив зазначених речовин на характеристики свинцево-кислотного акумулятора.

Спільна добавка поліпропіленового ворсу і скловолокна в позитивну пасту дозволяє досягти більш рівномірного процесу сульфатації на позитивних електродах, а це сприяє збільшенню довговічності, віброміцності й електричних характеристик батареї. Крім того, гідрофільні властивості скловолокна компенсують гідрофобні властивості поліпропіленового ворсу в пасті; а крижість волокон з боросилікатного скла компенсується еластичністю волокон з поліпропілену. Аналогічно, спільна добавка розширників і поліпропіленового ворсу в негативну пасту дозволяє досягти більш рівномірного процесу сульфатації на негативних електродах. Спільна добавка в негативну пасту органічних і неорганічних розширників також має корисну дію: лігносульфонат натрію "Vanisperse A" разом із сульфатом барію BaSO_4 максимально збільшують питому поверхню негативних електродів за рахунок взаємодоповнюючих механізмів дії на негативну масу, а технічний вуглець, який має низький електроопір, нівелює електроопір лігносульфонату натрію і сульфату барію. Це призводить до зростання електричних характеристик і довговічності батареї.

Таким чином, заявлені у формулі винаходу кількості добавок у свинцевій пасті для формування електродів ретельно підібрані одна до одної і дозволяють досягти необхідного технічного результату. Свинцево-кислотний акумулятор, що заявляється, характеризується підвищеною віброміцністю і довговічністю, а також збільшеними електричними характеристиками в порівнянні з акумулятором-прототипом.

В окремому випадку виконання акумулятора, що заявляється, у свинцеву пасту для формування позитивної активної маси введений сульфат олова (SnSO_4) або сульфат вісмуту ($\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$) у кількості 0,01-0,05мас.% від маси пасти. Це не впливає на питому енергію і довговічність свинцево-кислотного акумулятора, тому є одним з

варіантів реалізації заявленого технічного рішення. Сенс же введення подібних добавок складається в зменшенні газовиділення і саморозряду акумуляторів за рахунок підвищення перенапруги виділення кисню на позитивному електроді. У випадку із сульфатом олова це пов'язано з дією олова, що екранує, на центри виділення кисню, у випадку із сульфатом вісмуту ефект досягається за рахунок влучення іонів Bi^{3+} в електроліт. У той же час введення зазначених добавок призводить до незначного підвищення собівартості акумуляторів. Тому, при необхідності досягти деякого зменшення газовиділення і саморозряду, допускаючи одночасне незначне збільшення собівартості, і зберігаючи незмінними підвищену питому енергію і довговічність акумуляторів, у позитивну свинцеву пасту заявленого акумулятора вводяться або SnSO_4 або $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$.

За наявними в авторів відомостями, істотні ознаки, що пропонуються і характеризують винахід, не відомі в даній області техніки. Сутність винаходу, що заявляється, не випливає для фахівця явно з відомого рівня техніки. Сукупність ознак, що характеризують аналогічні вироби, не забезпечує досягнення нових властивостей, і тільки наявність відмінних ознак дозволяє одержати новий технічний результат.

Пропоноване технічне рішення може бути використане у виробництві свинцево-кислотних акумуляторів і акумуляторних батарей, особливо стаціонарних акумуляторів, що використовуються як накопичувачі енергії в автономних інтегрованих системах електропостачання на базі сонячних, вітрових і інших енергетичних установок. Технічне рішення може бути також ефективно використане у виробництві тягових акумуляторів і стартерних акумуляторних батарей великих типорозмірів.

Виготовлення свинцево-кислотного акумулятора, що заявляється, виконується в такий спосіб. На металургійних підприємствах по відомих технологіях одержують низьколеговані свинцево-сурм'янисті або свинцево-кальцієві сплави, кількість легуючих добавок у який не перевищує: 2,5мас.% для свинцево-сурм'янистих (куди можуть входити Sb, Sn, As, Se, Cu, Ag, Bi, S) і 1,7мас.% для свинцево-кальцієвих (куди можуть входити Sn, Ca, Ag, Al, Bi). Сплави поставляються на акумуляторний завод. На акумуляторному заводі відбуваються визначені технологічні операції: у ливарному цеху зі сплавів відпиваються позитивні і негативні струмовідводи; на ділянці пастопріготування готується свинцева паста для формування позитивної і негативної активних мас. Паста готується в такий спосіб: на виробничій установці одержання свинцевого порошку, млині або установці рідкого диспергування типу "Бартон", отримують свинцевий порошок з необхідним вмістом PbO . Навішування для пасти роблять за допомогою вагових дозаторів. Для отримання пасти спочатку в змішувач подають сухі компоненти: свинцевий порошок і поліпропіленовий ворс, а також, якщо готується позитивна паста, волокно з боросилікатного скла (скловолокно), а якщо готується негативна паста, порошок сульфату барію і суспензію з технічного вуглецю і лігносульфонату натрію "Vanisperse A"; потім додають дистильовану або демінералізовану воду і роблять змішування протягом не більш 3хв. Після чого подають рідкі компоненти: розчин сірчаної кислоти щільності $1,40\text{г/см}^3$. При цьому неспинно роблять змішування протягом сумарного часу не більш 30хв. Точна кількісна рецептура позитивної і негативної паст і способи їхнього одержання встановлюються в технологічній документації, а вміст добавок витримується в повній відповідності з формулою винаходу. Потім, на ділянці пастонамазування здійснюється намазування пасти на струмовідводи; на ділянці сушіння і дозрівання намазані позитивні і негативні електродні пластини піддаються термогідростатуванню (сушінню і дозріванню) у спеціальних камерах. Далі можливі два варіанти наступних технологічних операцій. Перший: з електродних пластин збираються акумулятори в складальному цеху; акумулятори, які минули зборку, піддаються формуванню (першому заряду) у цеху формування, у результаті чого формується активна маса позитивних і негативних електродів; після формування акумулятори надходять на склад готової продукції. Другий: електродні пластини піддаються формуванню в цеху формування; зі сформованих електродів збираються акумулятори в складальному цеху; після зборки акумулятори надходять на склад готової продукції.

Лабораторні випробування дослідних партій стаціонарних акумуляторів і важких акумуляторних батарей великих типорозмірів підтвердили їх високі електричні характеристики (питому енергію) і довговічність.