



УКРАЇНА

(19) UA (11) 71075 (13) C2
(51) 7 H01M10/12МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ПОЛІПШЕННЯ ТЕХНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЗИТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ СВИНЦЕВО-КИСЛОТНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

1

(21) 2004020890

(22) 09.02.2004

(24) 15.11.2004

(46) 15.11.2004, Бюл. № 11, 2004 р.

(72) Дзензерський Віктор Олександрович, Дзензерський Деніс Вікторович, Підлубний Василь Іванович, Касян Сергій Григорович, Васильєв Сергій Владімірович, RU, Фількін Михайло Петрович

(73) Дзензерський Віктор Олександрович, Дзензерський Деніс Вікторович, Підлубний Василь Іванович, Касян Сергій Григорович, Васильєв Сергій Владімірович, RU, Фількін Михайло Петрович

(56) UA 56731, H01M10/12, 15.05.2003, бюл.№5.

2

(57) Спосіб поліпшення технічних характеристик позитивних електродів свинцево-кислотних акумуляторів, при якому пасту, використовувану для формування позитивних електродів, готують зі свинцевого порошку, отриманого змішуванням двох вихідних свинцевих порошків I і II у масовому співвідношенні (0,3-0,7):(0,7-0,3) із середнім розміром часток, визначеним за допомогою седиментометричного аналізу: I - 2,6-2,8мкм, II - 3,2-3,4мкм і окисленістю: I - 75-85%, II - 60-70%, при цьому в пасту вводять фосфорну кислоту H_3PO_4 у кількості 2-4мас.% від маси пасти, який відрізняється тим, що в пасту вводять сульфат олова $SnSO_4$ у кількості 0,1-0,7мас.% від маси сухих компонентів пасти.

Винахід відноситься до електротехнічної промисловості, а саме - до виробництва свинцево-кислотних акумуляторів.

Основними недоліками свинцево-кислотних акумуляторів є мала енергоємність і невеликий термін служби. Крім того, свинцево-кислотні акумулятори мають потребу у тривалому формуванні (першому заряді) у процесі виробництва; заряд свинцево-кислотних акумуляторів при експлуатації також досить тривалий. Зазначені недоліки в більшості випадків визначаються властивостями позитивних електродів, а саме: неефективним процесом формування і заряду позитивної активної маси через побічну реакцію виділення кисню; опливанням позитивної активної маси в процесі експлуатації; випаданням активної маси через слабку механічну міцність чи через погане зчеплення зі струмовідводами; швидкою пасивацією при збереженні і глибоких розрядах через утворення діелектричного шару сульфату свинцю між струмовідводами й активною масою.

Одним з найбільш ефективних шляхів рішення цих проблем є удосконалення рецептури готування свинцевої пасти для позитивних електродів (у тому числі при використанні добавок, що активують, у пасту). Незважаючи на великий перелік пропонованих способів удосконалення ре-

цептури, лише деякі з них знаходять дійсне практичне застосування. Справа в тім, що в більшості випадків ці способи поліпшують одні характеристики позитивних електродів за рахунок погіршення інших. Удосконалена рецептура повинна, по-перше, значно збільшувати енергоємність акумуляторів за рахунок збільшення питомої поверхні активної маси позитивних електродів. По-друге, додавати активній масі позитивних електродів необхідну механічну міцність і істотно знижувати її опливання. По-третє, забезпечувати гарне зчеплення активної маси зі струмовідводом і запобігати утворенню діелектричного шару між ними. По-четверте, така рецептура повинна підвищувати ефективність процесу формування і заряду позитивної активної маси за рахунок зменшення виділення кисню.

Отже, найважливіші характеристики активної маси позитивних електродів: питома поверхня, пористість, механічна міцність, фазовий склад (кількість α - і β - PbO_2) дуже залежать від рецептури готування свинцевої пасти і її фазового складу. Відомо, що активна маса, сформована з пасти, що складається з чотирьохосновного сульфату свинцю, має підвищений термін служби, але знижені початкові електричні характеристики, ніж активна маса, сформована з пасти, що

(19) UA (11) 71075 (13) C2

складається з трьохосновного сульфату свинцю. Шляхом удосконалення фазового складу паст, наприклад, оптимальним сполученням трьохосновного сульфату свинцю і чотирьохосновного сульфату свинцю можна збільшити як енергоємність активної маси, так і її довговічність. Аналогічних результатів можна домогтися, використовуючи для готування свинцевої пасту суміш двох свинцевих порошків з різними параметрами: дисперсністю (у першу чергу - середнім розміром часток) і окисленістю (масовою часткою оксиду свинцю PbO). Необхідно відзначити, що середній розмір часток може бути визначений різними методами, що, у силу особливої специфіки дисперсних середовищ, дають різні результати для того самого порошку. Тому, розмір часток необхідно вказувати разом з методом його визначення. У заводських лабораторіях середній розмір часток свинцевого порошку зручніше визначати за допомогою седиментометричного аналізу (седиментаційним методом).

Відомий спосіб поліпшення технічних характеристик позитивних електродів свинцево-кислотних акумуляторів, при якому пасту, виготовлену зі свинцевого порошку окисленістю 67-70%, і використовувану для формування електродів, готують у вигляді механічної суміші трьохосновного і чотирьохосновного сульфатів свинцю [Влияние фазового состава пасты на энергетические характеристики положительного электрода свинцового аккумулятора./Г.Папазов, В.Илиев, Д.Павлов, А.И.Русин, Э.М.Захаров, З.И.Живилова, А.П.Батин // Сб. научн. трудов «Химические источники тока». Л., Энергоатомиздат, 1987. -С.11-16]. Спочатку зі свинцевого порошку і розчину сірчаної кислоти за певних умов одержують окремо трьохосновний і окремо чотирьохосновний сульфати свинцю. Потім роблять змішування цих сульфатів свинцю в заданих пропорціях у межах (0,4-0,6):(0,6-0,4). Готову пасту використовують для намазування електродних пластин з наступним формуванням електродів. Такий спосіб дозволяє зберегти практично незмінними початкові електричні характеристики (енергоємність) позитивного електрода і приблизно на 30% підвищити його термін служби. Недоліком такого способу є підвищена трудомісткість і недостатній вигравш у технічних характеристиках позитивного електрода. Виявилось також, що якість позитивних електродів нестабільна і дуже залежить від умов готування використовуваного чотирьохосновного сульфату свинцю. Крім того, не вирішується проблема слабкої ефективності процесу формування і заряду позитивної активної маси через побічну реакцію виділення кисню. Не знімається також питання про швидку пасивацію позитивних електродів при зберіганні і глибоких розрядах, особливо при використанні в струмовідводах свинцево-кальцієвих сплавів.

Найбільш близьким технічним рішенням, обраним як прототип, є спосіб поліпшення технічних характеристик позитивних електродів свинцево-кислотних акумуляторів при якому пасту, використовувану для формування позитивних електродів, готують зі свинцевого порошку, отриманого змішуванням двох вихідних свинцевих порошків I

і II у масовому співвідношенні (0,3-0,7):(0,7-0,3) із середнім розміром часток, визначеним за допомогою седиментометричного аналізу: I - 2,6-2,8мкм, II - 3,2-3,4мкм і окисленістю: I - 75-85%, II - 60-70%, при цьому в пасту додають фосфорну кислоту H_3PO_4 у кількості 2-4мас.% від маси паст [Деклараційний патент України №56731 А, МПК⁷ H01M10/12, бюл. №5, 2003р.].

Такий спосіб, за рахунок збільшення питомої поверхні позитивних електродів і підвищення міцності позитивної активної маси, дозволяє збільшити енергоємність свинцево-кислотних акумуляторів на 10-20% і продовжити термін їхньої служби на 30-40%. Однак на ефективність процесу формування і заряду позитивної активної маси зазначений спосіб практично не впливає. Крім того, при використанні в струмовідводах низьколегованих сур'янистих або свинцево-кальцієвих сплавів усе ще спостерігається пасивація позитивних електродів при зберіганні і глибоких розрядах.

В основу запропонованого винаходу поставлена задача удосконалення способу-прототипу з метою поліпшення технічних характеристик позитивних електродів свинцево-кислотних акумуляторів, зокрема, підвищення ефективності процесу формування і заряду, а також зниження імовірності пасивації при зберіганні і глибоких розрядах.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що в запропонованому способі поліпшення технічних характеристик позитивних електродів свинцево-кислотних акумуляторів, при якому пасту, використовувану для формування позитивних електродів, готують зі свинцевого порошку, отриманого змішуванням двох вихідних свинцевих порошків I і II у масовому співвідношенні (0,3-0,7):(0,7-0,3) із середнім розміром часток, визначеним за допомогою седиментометричного аналізу: I - 2,6-2,8мкм, II - 3,2-3,4мкм і окисленістю: I - 75-85%, II - 60-70%, при цьому в пасту вводять фосфорну кислоту H_3PO_4 у кількості 2-4 мас. % від маси паст, відповідно до винаходу, у пасту вводять сульфат олова $SnSO_4$ у кількості 0,1-0,7мас.% від маси сухих компонентів паст.

Розкриємо суть винаходу. Заявлений спосіб зберігає всі переваги способу-прототипу, а саме - забезпечує збільшену питому поверхню позитивних електродів і підвищену міцність позитивної активної маси. Підвищена механічна міцність активної маси і знижена схильність її до опливання досягається за рахунок оптимального співвідношення розмірів часток порошку, а також завдяки вдало підібраним кількостям мало- і високоокислених часток, що сприяє оптимальному протіканню хімічних реакцій у пастах і утворенню стійкого каркасу активної маси. Причому максимальний ефект досягається при масовому співвідношенні (0,3-0,7):(0,7-0,3) вихідних свинцевих порошків. Збільшена пористість і питома поверхня позитивної активної маси досягається за рахунок певної кількості фосфорної кислоти в пасті.

Завдяки наявності в пасті сульфату олова $SnSO_4$ у кількості 0,1-0,7мас.% від маси сухих компонентів паст, досягається підвищення ефективності технологічного процесу формування

позитивних електродів при виготовленні і процесу заряду акумуляторів при експлуатації. Одночасно, що важливо, зберігаються висока питома поверхня позитивних електродів і підвищена міцність позитивної активної маси. Підвищення ефективності процесів формування і заряду позитивних електродів зв'язане з підвищенням перенапруги виділення кисню, що, у свою чергу, зв'язане з уповільненням мимовільного відновлення діоксиду свинцю PbO_2 до $PbSO_4$ в об'ємі активної маси. У результаті цих електрохімічних процесів пригнічується побічна реакція газовиділення і зменшується кількість кисню, що виділяється. Такий технічний результат, зокрема, може знайти застосування в герметичних свинцево-кислотних акумуляторах, організованих за кисневим циклом. Іншим застосуванням зазначеного технічного результату є скорочення тривалості формування і заряду свинцево-кислотних акумуляторів. У цьому перше достоїнство присутності в пасті сульфату олова. Друге достоїнство присутності в пасті сульфату олова міститься в зниженні імовірності пасивації позитивних електродів при зберіганні і глибоких розрядах. Як відомо, пасивація позитивних електродів виявляється в швидкому зростанні їхнього електричного опору через утворення діелектричного шару сульфату свинцю на границі струмовідвід - активна маса. Особливо пасивація виявляється в процесі експлуатації при глибоких розрядах акумуляторів, виготовлених з використанням у струмовідводах низьколегованих сур'янистих або свинцево-кальцієвих сплавів. Крім того, пасивація виявляється при зберіганні сухозаряджених або залитих електролітом акумуляторів. Це обмежує термін зберігання і термін служби свинцево-кислотних акумуляторів. Олово ж і його оксиди в процесі роботи акумулятора концентруються на границі струмовідвід - активна маса, що істотно підвищує провідність корозійного шару. Причини сприятливого впливу олова такі: олово зменшує товщину і електричний опір корозійного шару на поверхні струмовідводу; утворюються кристали сполуки $Sn_{1-x}Pb_xO_n$ у корозійному шарі, що створюють електричний контакт між струмовідводом і активною масою (напівпровідник n-типу з високою провідністю); олово в корозійному шарі PbO_2 відіграє роль донора, створюючи високу провідність. Позитивний вплив олова ще більш підсилюється в присутності фосфорної кислоти, яка також утруднює утворення діелектричного шару сульфату свинцю між струмовідводом і позитивною активною масою. Емпірично встановлено, що оптимальним змістом сульфату олова $SnSO_4$ у пасті, що заявляється, є 0,1-0,7 мас.% від маси сухих компонентів пасті. Крім того, у зазначених межах не встановлено негативного впливу $SnSO_4$ на негативні електроди акумуляторів. При концентрації сульфату олова менш 0,1% зникає ефект його присутності. Концентрація сульфату олова більш 0,7% недоцільна, оскільки не приводить до подальшого істотного зменшення побічної реакції виділення кисню при заряді.

За наявними в авторів відомостями, істотні ознаки, що пропонуються і характеризують сутність винаходу, невідомі з рівня техніки.

Пропоноване технічне рішення може бути використане на заводах з виробництва свинцево-кислотних акумуляторів.

Спосіб поліпшення технічних характеристик позитивних електродів, що заявляється, здійснюється таким чином. На виробничій установці одержання свинцевого порошку, млині або установці рідкого диспергування «Бартон», поперемінно при різних технологічних режимах одержують два свинцевих порошки з параметрами, заданими у формулі винаходу. Якщо виробник володіє двома однотипними установками одержання порошку, то можливо одночасне одержання двох порошків, кожного - на своїй установці, налаштованій на відповідний режим. Середній розмір часток порошку контролюють за допомогою седиментометричного аналізу. Окисленість - за допомогою стандартної проби на зміст PbO . Отримані свинцеві порошки направляють у бункери-накопичувачі свинцевих порошків, відкідля періодично подають у ваги-дозатори порошку за допомогою системи транспортування порошків.

Суспензію розширника Vanisperse A готують шляхом змішування сухої речовини розширника з демінералізованою водою до отримання концентрації в межах 5-10%, у залежності від рецептури пасті. Отриману суспензію Vanisperse A зберігають у працюючому змішувачі при постійному перемішуванні і періодично подають у ваги-дозатори рідких компонентів. Час зберігання готової суспензії в змішувачі обмежено технологічною документацією, після чого роблять відновлення суспензії.

Навіску для пасті роблять за допомогою ваг-дозаторів порошку, а також за допомогою ваг-дозаторів рідких компонентів. Для отримання пасті в працюючий змішувач спочатку подають сухі компоненти: свинцеві порошки (з ваг-дозаторів порошку), з дотриманням масового співвідношення вихідних свинцевих порошків I і II, зазначеного у формулі винаходу, зв'язувальні добавки (наприклад, поліпропіленовий ворс), а також сульфат олова $SnSO_4$ у кількості, відповідно до формули винаходу, які піддають сухому перемішуванню протягом 1-2хв. Потім з ваг-дозаторів рідких компонентів у змішувач під тиском додають демінералізовану воду і роблять вологе змішування протягом не більш 3хв. Після чого подають інші рідкі компоненти; розчин сірчаної кислоти щільності $1,40\text{г/см}^3$ і розчин фосфорної кислоти H_3PO_4 такої ж щільності, причому фосфорну кислоту додають у кількості, відповідно до формули винаходу. Роблять наступне вологе змішування протягом не більш 30хв в умовах часткового вакууму. Готова паста вивантажується в прийомний бункер.

Для одержання позитивної пасті на один кг змішаного, відповідно до формули винаходу, свинцевого порошку додають 100-150г демінералізованої води, 100-120г розчину сірчаної кислоти, 1-2г поліпропіленового ворсу, у залежності від рецептури пасті. В іншому кількісна рецептура позитивної пасті і спосіб її одержання встановлюються в технологічній документації. Щільність отриманої пасті повинна бути в межах $4,0-4,5\text{г/см}^3$.

Для одержання негативної пасти на один кг звичайного свинцевого порошку із середнім розміром часток 2,8-3,2мкм і окисленістю 65-80% додають 50-90г демінералізованої води, 50-80г розчину сірчаної кислоти, 30-45г суспензії Vanisperse A, 3-9г сульфату барію, 1-2г поліпропіленового ворсу, у залежності від рецептури пасти. В іншому кількісна рецептура і спосіб одержання негативної пасти встановлюються в технологічній документації. Щільність отриманої пасти повинна бути в межах 4,3-5,3г/см³.

Спосіб, що заявляється, пройшов випробування в заводських умовах.

Приклад 1.

При формуванні акумуляторних батарей 6СТ-60А3 (номінальна напруга $U_{ном}=12В$; номінальна ємність $C_{ном}=60А\cdot год$; стартерний струм $I=280А$, тривалість стартерного розряду $t_{ст}$ не менш 150с) у кількості 9шт., струмовідводи яких відлиті з низьколегованого свинцево-сурм'янистого сплаву, позитивна паста в який виготовлена із суміші двох порошків I і II у масовому співвідношенні 0,5:0,5 (50%:50%), із середнім розміром часток: I - $2,75\pm 0,05\text{мкм}$, II - $3,35\pm 0,05\text{мкм}$ і окисленістю: I - $78\pm 2\%$, II - $67\pm 2\%$, з додаванням у пасту фосфорної кислоти 3,1%, зафіксований об'єм газів, що виділилися, у середньому $0,155\text{м}^3$ на одну батарею, а тривалість процесу формування склала 44год. Батареї показали на випробуваннях за ГОСТ 959 на перших циклах ємність у середньому 66,7А·год, тривалість стартерного розряду на холоді в середньому 182с; об'єм газу, що виділився при заряді, склав у середньому $0,025\text{м}^3$ на одну батарею, а тривалість заряду в середньому склала 15,5год. З зазначеної вибірки 6 батарей були випробувані на довговічність і показали кількість тижневих циклів наробітку - 8,5 (3 батареї показали 8 циклів, 3 батареї - 9 циклів). Технічний огляд витягнутих з батарей блоків електродів показав часткове розм'якшення й опливання позитивної активної маси, випадання якої зі струмовідводів склало приблизно 13-17% площі електродів. Інші 3 батареї пройшли випробування на саморозряд шляхом зберігання при нормальних умовах, з наступним зарядом і перевіркою ємності. Саморозряд цих батарей виявився в середньому рівним 0,26% (від ємності) у добу, а пасивація у формі втрати ємності повністю заряджених батарей

у середньому 7% - після 6міс зберігання, 22% - після 12міс зберігання.

Приклад 2.

При формуванні акумуляторних батарей 6СТ-60А3 ($U_{ном}=12В$; $C_{ном}=60А\cdot год$; $I=280А$, $t_{ст}$ не менш 150с) у кількості 9шт., зі струмовідводами з такого ж сплаву, позитивна паста в який використовувалася така ж, як у прикладі 1, але з додаванням сульфату олова $SnSO_4$ у кількості 0,4мас.% від маси сухих компонентів пасти, зафіксований об'єм газів, що виділилися, у середньому $0,110\text{м}^3$ на одну батарею, а тривалість процесу формування склала 33год. Батареї показали на випробуваннях за ГОСТ 959 на перших циклах ємність у середньому 66,5А·год, тривалість стартерного розряду на холоді в середньому 184 з, об'єм газу, що виділився при заряді, склав у середньому $0,017\text{м}^3$ на одну батарею, а тривалість заряду в середньому склала 13,4год. З зазначеної вибірки 6 батарей були випробувані на довговічність і показали кількість тижневих циклів наробітку - 8,7 (2 батареї показали 8 циклів, 4 батареї - 9 циклів). Технічний огляд витягнутих з батарей блоків електродів показав часткове розм'якшення й опливання позитивної активної маси, випадання якої зі струмовідводів склало приблизно 12-17% площі електродів. Інші 3 батареї пройшли випробування на саморозряд шляхом зберігання при нормальних умовах, з наступним зарядом і перевіркою ємності. Саморозряд цих батарей виявився в середньому рівним 0,21% (від ємності) на добу, а пасивація у формі втрати ємності цілком заряджених батарей після 6 і 12міс зберігання не виявлена.

Таким чином, отримані дані свідчать про те, що при використанні зазначеного способу виготовлення позитивної пасти, відповідно до формули винаходу, зменшуються газовиділення і саморозряд за рахунок властивостей позитивної активної маси, що підвищує ефективність процесу формування і заряду позитивних електродів, а також знижується імовірність пасивації при збереженні і глибоких розрядах. Це призводить до зниження витрат на експлуатацію свинцево-кислотних акумуляторів, а також до помітного збільшення терміну їхнього зберігання і терміну служби в умовах глибоких розрядів.