



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 86510

(13) C2

(51) МПК (2009)
H01M 10/06МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ГЕРМЕТИЗОВАНА КЛАПАНОРЕГУЛЬОВАНА СВИНЦЕВО-КИСЛОТНА (VRLA) АКУМУЛЯТОРНА БАТАРЕЯ

1

2

(21) а200709172

(22) 10.08.2007

(24) 27.04.2009

(46) 27.04.2009, Бюл.№ 8, 2009 р.

(72) ДЗЕНЗЕРСЬКИЙ ВІКТОР ОЛЕКСАНДРОВИЧ,
UA, СКОСАР ЮРІЙ ІВАНОВИЧ, UA, БУРИЛОВ
СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA, СКОСАР ВЯЧЕ-
СЛАВ ЮРІЙОВИЧ, UA(73) ДЗЕНЗЕРСЬКИЙ ВІКТОР ОЛЕКСАНДРОВИЧ,
UA, СКОСАР ЮРІЙ ІВАНОВИЧ, UA, БУРИЛОВ
СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA, СКОСАР ВЯЧЕ-
СЛАВ ЮРІЙОВИЧ, UA(56) JP 63250066, H01M10/06, 10/10, 10/12,
17.10.1988

US 4382883, H01B1/08, 10.05.1983

US 4873161, H01M4/14, 10.10.1989

JP 4109558, H01M4/74, 4/72, 10.04.1992

US 5547783, H01M4/14, 4/62, 20.08.1996

US 2005/0084762, H01M10/10, 10/04, 21.04.2005

UA 76026, H01M10/06, 4/14, 15.06.2006

UA 79040, H01M10/06, 4/14, 10.05.2007

SU 1786546, H01M4/62, 10/06, 07.01.1993

(57) Герметизована клапанорегульована свинцево-кислотна VRLA-батарея, що складається з аку-

муляторів, струмоутворюючими елементами яких є позитивні електроди з активною масою - діоксидом свинцю (PbO_2), і негативні електроди з активною масою - губчатим свинцем (Pb), що чергуються і розділені сепараторами зі скловолокна з діаметром волокон 5-25мкм, та гелеподібний електроліт на основі розведеної сірчаної кислоти, загущеної дрібнодисперсним оксидом кремнію в кількості 3-7мас.%, струмовідводи електродів виготовлені з безсурм'яного свинцевого сплаву, ємність негативних електродів більше ємності позитивних електродів, батарея має щонайменше один запобіжний клапан для відведення надлишку газів, яка **відрізняється** тим, що ємність негативних електродів на 10-35% більше ємності позитивних електродів, у негативну активну масу введений розширник - сульфат барію ($BaSO_4$), у кількості 0,30-0,66мас.% від активної маси, у позитивну активну масу введене волокно з боросилікатного скла в кількості 0,2-2,1мас.% від активної маси, при цьому діаметр волокон становить 0,5-10мкм, а довжина волокон становить 2,5-1000мкм.

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

Сучасні виробники акумуляторних батарей у сьогоденні перейшли на випуск герметизованих клапано-регульованих свинцево-кислотних (valve-regulated lead-acid - VRLA) батарей. Ці батареї, які не обслуговують, - не потребують доливання води при експлуатації, тому що в процесі заряду кисень (O_2), що виділяється на позитивних електродах, зв'язується на негативних електродах з утворенням води, а водень на негативних електродах практично не виділяється. Крім того, з цих батарей електроліт не розливається при нахилах або перекиданні, що дає більші переваги при їхній експлуатації. Такий результат досягається завдяки наступним особливостям конструкції VRLA-батарей:

- струмовідводи електродів виготовлені з безсурм'яного свинцевого сплаву, звичайно це свинцево-кальцієво-олов'яний сплав;

- ємність негативних електродів більше ємності позитивних електродів;

- електроліт іммобілізований (зв'язаний) у вигляді загущеного гелеподібного електроліту або у вигляді абсорбованого в сепараторах електроліту.

Розглянемо по порядку, у чому суть зазначених особливостей конструкції.

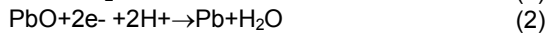
Завдяки використанню безсурм'яного свинцево-кальцієво-олов'яного сплаву в струмовідводах знижується до мінімуму можливість виділення газів на електродах у процесі заряду батареї, тому що підвищується перенапруга виділення кисню на позитивних електродах і перенапруга виділення водню на негативних.

(13) C2

(11) 86510

(19) UA

Завдяки тому, що ємність негативних електродів трохи більше ємності позитивних електродів, позитивні електроди повністю заряджаються раніше негативних. Тому активне виділення кисню на позитивних електродах починається до початку помітного виділення водню на негативних. Кисень (O_2), що виділяється, майже повністю зв'язується на негативних електродах, утворюючи так званий кисневий цикл:



Електроліт у батареях зв'язано або шляхом загушення його в гель або абсорбцією рідкого електроліту в скловолоконних сепараторах. У процесі експлуатації в гелі утворюються канали, по яких кисень (O_2) рухається від позитивних до негативних електродів через сепаратор. Так само через електроліт і сепаратор кисень рухається, якщо рідкий електроліт абсорбований у сепараторах. У конструкціях деяких батарей використовується одночасно й загушення електроліту в гель й абсорбція загушеного електроліту в сепараторах.

Позаяк в процесі експлуатації VRLA-батареї не вдається повністю уникнути виділення водню й не повністю зв'язується кисень, то в конструкції батареї передбачено запобіжний клапан, через який скидається надлишок газів. Тому такі батареї й називаються герметизовані клапано-регульовані батареї. Інформацію про такі батареї можна почерпнути, наприклад, з наступного джерела [Н.И.Курзуков, В.М.Ягнятинский. Аккумуляторные батареи. Краткий справочник. - М.: ЗАО КЖИ «Зарулем», 2003. - 88с. »].

Як прототип нами взято герметизована клапано-регульована свинцево-кислотна VRLA-батарея, що складається з акумуляторів, струмоутворюючими елементами яких є позитивні електроди з активною масою діоксид свинцю (PbO_2) і негативні електроди з активною масою губчатий свинець (Pb), що чергуються і розділені сепараторами зі скловолокна, та гелеподібний електроліт на основі розведеної сірчаної кислоти, батарея має щонайменше один запобіжний клапан для відведення надлишку газів [Заявка Японії (11) JP 6075406 B4, (22) 03.04.87, (21) 62-83584]. Струмівідводи електродів виготовлені з без сурм'яного свинцевого сплаву, ємність негативних електродів на кілька відсотків більше ємності позитивних електродів, діаметр волокон скловолокна сепараторів становить 5-25мкм, електроліт загущений дрібнодисперсним оксидом кремнію в кількості 3-7мас. %.

Відзначимо особливості батареї-прототипу.

Безсурм'яний свинцевий сплав у струмівідводах знижує до мінімуму можливість виділення газів на електродах у процесі заряду батареї. Завдяки тому, що ємність негативних електродів на кілька відсотків більше ємності позитивних електродів, організується кисневий цикл. Вдало підібрані діаметр скловолокон сепаратора й кількість дрібнодисперсного оксиду кремнію (SiO_2) в електроліті дозволяють, з одного боку, фіксувати електроліт у загущеному стані, з другого боку, домогтися проникнення електроліту в пори сепаратора, з третього боку, пухирцям кисню (O_2), що виділяється на позитивних електродах, проникати через сепара-

тор і досягати негативних електродів, з четвертого боку, утримувати частки позитивної активної маси (PbO_2) від опливання. Якщо діаметр волокон скловолокна менше 5 мкм, то зменшуються й розміри пор сепаратора, тоді загущений електроліт погано проникає в сепаратор, що різко збільшує електричний опір батареї; крім того пухирці кисню затримуються сепаратором, і не забезпечується кисневий цикл. Якщо діаметр волокон скловолокна більше 25мкм, то збільшуються й розміри пор сепаратора, тоді знижується здатність сепаратора утримувати частки позитивної активної маси (PbO_2) від опливання. Якщо кількість дрібнодисперсного оксиду кремнію (SiO_2) в електроліті менше 3мас.%, то можливе витікання електроліту при перекиданні батареї, оскільки гель стає занадто текучим. Якщо кількість дрібнодисперсного оксиду кремнію (SiO_2) в електроліті більше 7мас.%, то густина електроліту занадто велика для його ефективного проникнення в пори сепаратора, що істотно збільшує електричний опір батареї.

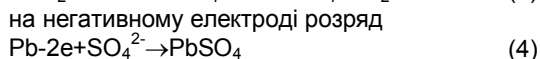
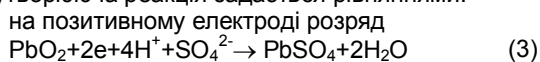
А тепер вкажемо на недоліки батареї-прототипу. Через те, що ємність негативних електродів більше ємності позитивних електродів усього на кілька відсотків, ефективність кисневого циклу недостатня, відбувається помітний електроліз води й батарея часто скидає надлишок газів через запобіжний клапан. Через втрату газів внаслідок електролізу води після 6-ти років експлуатації батареї загушення електроліту збільшується настільки, що сильно збільшується електричний опір батареї, що, у свою чергу, призводить до закінчення її терміну служби. Через те, що в негативній активній масі відсутній розширювач, питома поверхня негативних електродів у процесі експлуатації швидко знижується, що призводить як до зменшення питомої енергії батареї, так і до зниження ефективності кисневого циклу в ній. Крім того, загущений електроліт недостатньо добре проникає в пори позитивної активної маси, недостатньо її просочує, що також призводить до збільшення електричного опору батареї, знижуючи її питому енергію.

Нами ставилося завдання підвищення питомої енергії VRLA-батареї й збільшення строку її служби шляхом добору оптимального співвідношення між ємністю негативних й ємністю позитивних електродів, а також шляхом введення розширювача в негативну активну масу й введення добавки, що активує, у позитивну активну масу.

Поставлене завдання вирішувалося тим, що в герметизованій клапано-регульованій свинцево-кислотній VRLA-батареї, що складається з акумуляторів, струмоутворюючими елементами яких є позитивні електроди з активною масою діоксид свинцю (PbO_2) і негативні електроди з активною масою губчатий свинець (Pb), що чергуються і розділені сепараторами зі скловолокна з діаметром волокон 5-25мкм, та гелеподібний електроліт на основі розведеної сірчаної кислоти, загущеної дрібнодисперсним оксидом кремнію в кількості 3-7мас.%, струмівідводи електродів виготовлені з безсурм'яного свинцевого сплаву, ємність негативних електродів більше ємності позитивних електродів, батарея має щонайменше один запобіжний

клапан для відведення надлишку газів, відповідно до винаходу, ємність негативних електродів на 10-35% більше ємності позитивних електродів, у негативну активну масу введений розширник сульфат барію (BaSO_4) у кількості 0,30-0,66мас.% від активної маси, у позитивну активну масу введено волокно з боросилікатного скла в кількості 0,2-2,1мас.% від активної маси, при цьому діаметр волокон становить 0,5-10мкм, а довжина волокон становить 2,5-1000мкм.

Розкриємо сутність заявленого технічного рішення. Завдяки тому, що ємність негативних електродів на 10-35% більше ємності позитивних електродів, організується ефективний кисневий цикл у батареї. Якщо ємність негативних електродів перевищує ємність позитивних менш, ніж на 10%, то на негативних електродах починається помітне виділення водню ще до повного заряду позитивних, що веде до втрати води й неприпустимого загущення електроліту. Якщо ємність негативних електродів перевищує ємність позитивних більш, ніж на 35%, то кисневий цикл ефективний, але зате невиправдано великою стає кількість негативно активної маси в акумуляторах, що призводить до зниження питомої енергії в батареї. Перевищення ємності негативних електродів над ємністю позитивних електродів на зазначені 10-35% забезпечується відповідним співвідношенням кількостей негативно й позитивної активної маси, що задається конструктивно. Зробимо розрахунок. Створюючи реакція задається рівняннями:



Із цих рівнянь видно, що при рівній кількості моль позитивної й негативної мас ємності позитивних і негативних електродів рівні. Щоб домогтися 10-35% перевищення ємності негативних електродів над ємністю позитивних, необхідно 10-35% перевищення кількості моль негативної маси над кількістю моль позитивної маси. Це відповідає наступному співвідношенню між кількостями негативно й позитивної активних мас (виходячи з молярної маси речовин): негативно активної маси на електродах повинно бути в межах 95,27-116,92% від кількості позитивної маси на електродах. Таке співвідношення повинно бути задане конструктивно.

Завдяки тому, що в негативну активну масу введений розширник сульфат барію (BaSO_4) у кількості 0,30-0,66мас.% від активної маси, питома поверхня негативних електродів стає більшою й у процесі експлуатації зберігається, а значить зберігається висока питома енергія батареї. Ефект дії розширника на негативну активну масу полягає в тому, що його кристали слугують центрами кристалізації сульфату свинцю, що утворюється при розряді батареї, що призводить до збереження пористості й питомої поверхні негативних електродів при розряді й заряді. Якщо кількість розширника недостатня (менше 0,30мас.%), те зникає ефект його присутності. Якщо розширник введений у надлишку (більше 0,66мас.%), то збільшується омичний опір негативних електродів, тому що

сульфат барію діелектрик, а це призведе до зменшення питомої енергії батареї.

Обговоримо тепер ефект дії волокон боросилікатного скла в позитивній активній масі. Боросилікатне скло - це скло з високим вмістом SiO_2 , низьким вмістом лужного металу й значним вмістом оксиду бору B_2O_3 . Таке скло має високу хімічну стійкість і високу термостійкість, а також досить високу змочуваність електролітом. Внаслідок високої гідрофільності волокна з боросилікатного скла поліпшують змочуваність і просочення позитивної активної маси електролітом. Це дає вигоду в електричних характеристиках електродів. Скляні волокна сприяють підвищенню міцності позитивної активної маси, що призводить до зростання її довговічності. Таким чином, введення волокон боросилікатного скла в позитивну активну масу призводить до зростання питомої енергії й терміну служби батареї. При кількості скловолкна менше 0,2мас.% зникає ефект його добавки, при кількості скловолкна більше 2,1мас.% починає збільшуватися струмоопір позитивної активної маси. Оптимальний діаметр волокон 0,5-10мкм й їхня мінімальна довжина 2,5мкм визначаються їхньою міцністю й домірністю із середніми розмірами часток позитивної активної маси (які становлять порядку 0,05-1мкм). При меншому діаметрі (менше 0,5мкм) і меншій довжині (менше 2,5мкм) волокон помітно ослаблюється ефект поліпшення змочуваності й зміцнення активної маси. При більшому діаметрі (більше 10мкм) і більшій довжині (більше 1000мкм) волокон утруднюються умови перемішування пасти при виготовленні електродів і погіршується здатність пасти до намазування на струмовідводи.

Отже, співвідношення між ємністю негативних й ємністю позитивних електродів, кількості добавок в активну масу електродів підібрані емпірично з метою досягнення необхідного технічного результату.

За наявними в авторів відомостями, істотні ознаки, які пропонуються й характеризують винахід, не відомі в даній області техніки. Пропоноване технічне рішення може бути використане у виробництві свинцево-кислотних акумуляторів й акумуляторних батарей, зокрема стартерних акумуляторних VRLA-батарей для транспортних засобів. Технічне рішення може бути також ефективно використане у виробництві тягових акумуляторів і стаціонарних акумуляторів, що використовуються як накопичувачі енергії в автономних інтегрованих системах електропостачання на базі сонячних, вітрових та інших енергетичних установок.

Виготовлення свинцево-кислотної батареї, що заявляється, виконується в такий спосіб. На металургійних підприємствах по відомих технологіях отримують безсур'яний низьколегований свинцево-кальцієво-олов'яний сплав, кількість легуючих добавок у якому не перевищує 1,72мас.%, з них кальцій 0,02-0,11мас.%, олова 0,05-1,50мас.%, вісмуту не більше 0,03мас.% й алюмінію не більше 0,08мас.%. Сплав поставляється на акумуляторний завод. На акумуляторному заводі відбуваються певні технологічні операції: у ливарному цеху зі сплавів відливаються позитивні й негативні стру-

мовідводи; на ділянці пастопріготування готується свинцева паста для формування позитивної і негативної активних мас. Паста готується в такий спосіб: на виробничій установці одержання свинцевого порошку, млинові або установці рідкого диспергування типу «Бартон», одержують свинцевий порошок з необхідним вмістом PbO. Навішування для пасти роблять за допомогою вагових дозаторів. Для одержання пасти спочатку в змішувач подають сухі компоненти: свинцевий порошок, а також, якщо готується позитивна паста, волокно з боросилікатного скла (скловолокно), а якщо готується негативна паста, порошок сульфату барію (кількість добавок по формулі винаходу); потім додають дистильовану або демінералізовану воду й провадять змішування протягом не більше 3хв. Після чого подають рідкі компоненти: розчин сірчаної кислоти густини 1,40г/см³. При цьому неспинно роблять змішування протягом сумарного часу не більше 30хв. Точна кількісна рецептура позитивної й негативної паст і способи їхнього одержання встановлюються в технологічній документації, а вміст добавок витримується в повній відповідності з формулою винаходу. Потім, на ділянці пастономазування здійснюється намазування пасти на струмовідводи; на ділянці сушіння й дозрівання намазані позитивні й негативні електродні пластини піддаються термогідростатизуванню (сушінню й дозріванню) у спеціальних камерах. Далі з електродних пластин і скловолоконних сепараторів (з характеристиками по формулі винаходу) збираються батареї в складальному цеху; зібрані батареї піддаються формуванню (першому заряду) у цеху формування, у результаті чого формується активна маса позитивних і негативних електродів; після формування з батареї виливають рідкий електроліт і заливають електроліт із

загущувачем (дрібнодисперсним оксидом кремнію) у кількості, відповідно до формули винаходу. Після всього цього батареї надходять на склад готової продукції.

Приклад.

Були виготовлені дві VRLA-батареї ємністю 60А-год: одна з них батарея-прототип, інша - батарея, що заявляється. В обох батареях використані струмовідводи зі свинцево-кальцієво-оловяного сплаву: Ca 0,05мас.%, Sn 0,09мас.%, Bi 0,01мас.%, Al 0,02мас.%, інше свинець. В обох батареях ємність негативних електродів на 30% більше ємності позитивних електродів (кількість негативної активної маси на 12,6% більше кількості позитивної активної маси). В обох батареях електроліт загущений дрібнодисперсним оксидом кремнію в кількості 5мас.%. В обох батареях застосовано скловолоконний сепаратор з діаметром волокон 5-25мкм. Відмінність полягала в тому, що в батареї, яка заявляється, у негативну активну масу введений розширник сульфат барію (BaSO₄) у кількості 0,40мас.% від активної маси, у позитивну активну масу введене волокно з боросилікатного скла в кількості 0,9мас.% від активної маси, при цьому діаметр волокон становив 0,9-5,0мкм, а довжина волокон становила 5-350мкм.

Обидві батареї пройшли випробування по стандарту EN 50342. Величина питомої енергії батарей при 20-годинному режимі розряду наведена в таблиці. Там же наведені результати випробувань по довговічності й, виходячи з них, оцінений середній термін служби батарей. Як видно з таблиці, батарея, що заявляється перевершує батарею-прототип по питомій енергії й строку служби, тобто досягається необхідний технічний результат.

Таблиця

Порівняльні результати випробувань

Батарея	Питома енергія	Довговічність	Термін служби
Прототип	35Вт-год./кг	420 циклів	6 років (100%)
Батарея, що заявляється	42Вт-год./кг	560 циклів	8 років (133%)