



УКРАЇНА

(19) UA (11) 76026 (13) C2

(51) МПК (2006)

H01M 10/06

H01M 4/14

H01M 4/66

H01M 4/62

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СВИНЦЕВО-КИСЛОТНА АКУМУЛЯТОРНА БАТАРЕЯ

1

(21) 20040807032

(22) 25.08.2004

(24) 15.06.2006

(46) 15.06.2006, Бюл. № 6, 2006 р.

(72) Дзензерський Віктор Олександрович, Дзензерський Деніс Вікторович, Підлубний Василь Іванович

(73) Дзензерський Віктор Олександрович, Дзензерський Деніс Вікторович, Підлубний Василь Іванович

(56) UA 41790, C2, 15.01.1004

UA 44457, A, 15.02.2002

UA 43598, C2, 15.12.2003

UA 45041, C2, 15.04.2004

UA 56731, A, 15.05.2003

UA 57340, A, 15.06.2003

SU 199941, 29.07.1967

SU 1695790, A1, 30.01.1994

RU 2187864, C1, 20.08.2002

GB 733762, 20.07.1955

US 5169734, A, 08.12.1992

JP 01258361, A, 16.10.1989

(57) 1. Свинцево-кислотна акумуляторна батарея, струмоутворюючими елементами якої є позитивні та негативні електроди, які включають струмовідводи і шари пасти активної маси, і електроліт, що

2

містить водний розчин сірчаної кислоти з добавкою фосфорної кислоти, струмовідвід позитивного електрода виконаний зі сплаву, що містить свинець, сурму, олово, арсен, селен, домішки міді, срібла, вісмуту, яка **відрізняється** тим, що свинцева паста активної маси позитивного електрода містить фосфорну кислоту в кількості 2-4 мас. % від маси пасти, свинцева паста обох електродів містить поліпропіленовий ворс у кількості 0,1-0,15 мас. % від маси пасти, свинцева паста активної маси негативного електрода містить розширники - сульфат барію в кількості 0,3-0,55 мас. % від маси пасти та суспензію з технічного вуглецю в кількості 0,15-0,25 мас. % від маси пасти і лігносульфонату натрію "Vanisperse A" у кількості 0,15-0,25 мас. % від маси пасти, а струмовідводи позитивних і негативних електродів виконані зі сплаву, що містить, мас. %: 1,6-1,8 сурми, 0,15-0,25 олова, 0,1-0,14 арсену, 0,02-0,025 селену, 0,0001-0,05 міді, 0,0003-0,02 срібла, 0,0002-0,03 вісмуту, 0,002-0,008 сірки, решта - свинець.

2. Свинцево-кислотна акумуляторна батарея за п. 1, яка **відрізняється** тим, що свинцева паста активної маси позитивного електрода містить сульфат олова або сульфат вісмуту в кількості 0,05-0,1 мас. % від маси сухих компонентів пасти.

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

Для підвищення технічних характеристик свинцево-кислотних акумуляторних батарей у першу чергу модернізуються їх струмоутворюючі елементи: позитивні й негативні електроди (струмовідводи електродів, активна маса електродів), електроліт (водний розчин сірчаної кислоти). На цьому шляху знаходять застосування різні удосконалені свинцеві сплави для відливки струмовідводів, активуючі та зв'язуючі добавки у свинцеву пасту для формування активної маси, а

також активуючі добавки в електроліті, органічні та неорганічні розширники для свинцевої пасти, використовуваної для формування активної маси негативних електродів. Причому ефективних результатів можна досягти, не прибігаючи до нових добавок (що часто дає однобічний вигравш в одних характеристиках батареї за рахунок програву в інших), а вдало комбінуючи відомі широко застосовувані добавки в нових пропорціях, а також використовуючи оптимально підібраний склад сплаву струмовідводів. Як сплав струмовідводів можна використовувати низьколегований свинцево-сурм'яно-олов'янистий сплав, у якості

(13) C2

(11) 76026

(19) UA

активуючої добавки до пасти - фосфорну (ортофосфорну) кислоту, яка одночасно стає добавкою в електроліт за рахунок поступового вимивання її з електродів, а з розширників віддати перевагу сульфату барію (неорганічний розширник) і лігносульфанату натрію (органічний розширник). Як зв'язуючу добавку до пасти можна вибрати поліпропіленовий ворс.

З монографії [Дасоян М.А. Химические источники тока. Справочное пособие. Изд-во «Энергия», Ленингр. отд-ние, 1969. - 588 с.] ми знаємо про свинцево-кислотну батарею, яка складається з акумуляторів, струмоутворюючими елементами якої є позитивні електроди, негативні електроди і водяний розчин сірчаної кислоти (електроліт), причому у свинцеву пасту для формування позитивної активної маси додано фосфорну кислоту (у кількості 0,2-2 мас. % від маси пасти), а у свинцеву пасту для формування негативної активної маси додано розширники: сульфат барію (0,6 мас. %) і лігносульфонова кислота (0,4-0,75 мас. %). Як сплав для струмовідводів використаний свинцево-сурм'янистий сплав з 6-7 мас. % сурми або свинцево-сурм'яно-арсенові сплави з 6-7 мас. % сурми та 0,1-0,2 мас. % арсену чи з 4-5 мас. % сурми і 0,2-0,3 мас. % арсену.

Недоліками такої батареї є високий саморозряд, підвищене газовиділення і низька корозійна стійкість унаслідок високого змісту сурми в сплаві для струмовідводів; невисока віброміцність та довговічність позитивних електродів, що у загальному випадку визначається механічними й електрохімічними властивостями диоксида свинцю (активної маси), низькі технічні характеристики негативних електродів унаслідок використання лігносульфонової кислоти, ефективність якої як розширника нижче, ніж у лігносульфаната натрію.

З монографії [Русин А.И. Основы технологии свинцовых аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1987. - 184 с.] відома свинцево-кислотна батарея, яка складається з акумуляторів, струмоутворюючими елементами якої є позитивні електроди, негативні електроди та водяний розчин сірчаної кислоти (електроліт), причому у свинцеву пасту обох електродів додані деякі зв'язуючі добавки, а у свинцеву пасту для формування негативної активної маси додані розширники: сульфат барію (0,6-1 мас. %) і БНФ (0,25-0,30 мас. %). Як сплави для струмовідводів використано свинцево-сурм'янисті чи свинцево-сурм'яно-арсенові сплави з 4,5-8 мас. % сурми і до 0,3 мас. % арсену (інших домішок не більш 0,091 мас. %), чи свинцево-сурм'янистий сплав з 3 мас. % сурми. Винятково для позитивних струмовідводів може бути використано свинцево-сурм'яно-срібний сплав з 4,2-5,2 мас. % сурми і 0,5-0,6 мас. % срібла.

Корозійна стійкість позитивних електродів такої батареї вище при використанні свинцево-сурм'яно-срібного сплаву. Трохи підвищено віброміцність і довговічність за рахунок використання деяких зв'язуючих добавок, таких як порошки фторопластів, водяні суспензії фторопластів, суміші водяних суспензій фторопластів з полімерними волокнами.

Недоліками такої батареї є високий самороз-

ряд і підвищене газовиділення внаслідок усе ще високого змісту сурми в сплаві для струмовідводів; недостатня віброміцність та 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 та нерівномірному розподілу в 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), який не забезпечує розрядні характеристики негативних електродів на холоді; важкорозчинний 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 та створює екологічні проблеми.

Найбільш близьким технічним рішенням, узятим як прототип є свинцево-кислотна батарея, яка складається з акумуляторів, струмоутворюючими елементами якої є позитивні електроди, негативні електроди і водяний розчин сірчаної кислоти (електроліт), причому в електроліт додано фосфорну кислоту (у кількості 0,2-0,7 мас. % від маси електроліту); у якості сплаву для позитивних струмовідводів використано низьколегований свинцево-сурм'яно-олово-арсеново-селенистий сплав з 0,11-0,16 мас. % сурми, 0,6-0,9 мас. % олова, 0,1-0,18 мас. % арсену, 1,1-1,8 мас. % селену та інші домішки: 0,05-0,06 мас. % міді, 0,025-0,03 мас. % срібла, 0,03-0,04 мас. % вісмуту, 0,01-0,1 мас. % кадмію; як сплав для негативних струмовідводів використано свинцево-кальцієво-алюмінієво-кобальтовий сплав [Деклараційний патент України № 41790 А, бюл. №8, 2001р.].

Недоліками зазначеної батареї є: невисока віброміцність позитивних електродів, оскільки наявність фосфорної кислоти в електроліті менш ефективне, ніж уведення її безпосередньо до позитивної активної маси; підвищена токсичність через використання кадмію в позитивних струмовідводах; збільшена собівартість унаслідок застосування двох принципово різних сплавів для відливки позитивних і негативних електродів, а саме сплаву з групи свинцево-сурм'янистих і сплаву з групи свинцево-кальцієвих, що обумовлює відмінність технологій відливки. Крім того, зазначена батарея відрізняється нестабільністю технічних характеристик негативних електродів, оскільки не регламентується використання розширників для негативної активної маси.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення віброміцності й довговічності свинцево-кислотної батареї за рахунок оптимально підібраних: складу сплаву струмовідводів; активуючих і зв'язуючих добавок; розширників у свинцеву пасту для формування негативної активної маси.

Поставлена задача вирішується тим, що у свинцево-кислотній батареї, яка складається з акумуляторів, струмоутворюючими елементами якої є позитивні електроди, негативні електроди і

водний розчин сірчаної кислоти (електроліт), як активуючу добавку використано фосфорну кислоту, у якості сплаву для позитивних струмовідводів використано низьколегований свинцево-сурм'яно-олов'яно-арсеново-селенистий сплав з домішками міді, срібла, вісмуту, відповідно до винаходу, фосфорну кислоту введено до свинцевої пасти для формування позитивної активної маси в кількості 2,0-4,0 мас. % від маси пасти, у свинцеву пасту обох електродів додано поліпропіленовий ворс у кількості 0,10-0,15 мас. % від маси пасти, у свинцеву пасту для формування негативної активної маси введено розширники - сульфат барію в кількості 0,30-0,55 мас. % від маси пасти та суспензія з технічного вуглецю в кількості 0,15-0,25 мас. % від маси пасти і лігносульфаната натрію "Vanisperse A" у кількості 0,15-0,25 мас. % від маси пасти; у сплаві для позитивних і негативних струмовідводів містяться 1,6-1,8 мас. % сурми, 0,15-0,25 мас. % олова, 0,1-0,14 мас. % арсену, 0,02-0,025 мас. % селену, та інші елементи: 0,0001-0,05 мас. % міді, 0,0003-0,02 мас. % срібла, 0,0002-0,03 мас. % вісмуту, 0,002-0,008 мас. % сірки, інше - свинець.

Крім того, до свинцевої пасти для формування позитивної активної маси введено сульфат олова або сульфат вісмуту в кількості 0,05-0,1 мас. % від маси сухих компонентів пасти.

Розкриємо суть заявленого технічного рішення. Додавання фосфорної (ортофосфорної) кислоти (H_3PO_4) у свинцеву пасту для формування позитивної активної маси дозволяє збільшити механічну міцність свинцевої пасти й отриманої з неї позитивної активної маси, поліпшити адгезію пасти й активної маси до струмовідводу, а також зменшити імовірність пасивації позитивних електродів. Це приводить до збільшення віброміцності й довговічності батареї. Крім того, у зазначених межах (2-4 мас. %) фосфорна кислота збільшує пористість позитивної активної маси, що дає вираш в електричних характеристиках – ємності, стартерному розряді, розряді струмом холодного прокручування. При меншій кількості H_3PO_4 (менш 2 мас. %) послаблюється ефект введення фосфорної кислоти, при більшій кількості H_3PO_4 (більш 4 мас. %) надмірно зростає пористість активної маси, що приводить до зменшення її міцності. Введення у свинцеву пасту обох електродів зв'язуючої добавки - поліпропіленового ворсу вирішує задачу зміцнення позитивної і негативної активної маси, що також дає вираш у довговічності та віброміцності батареї. В оптимальних межах (0,10-0,15 мас. %) поліпропіленовий ворс не підданий коагуляції, рівномірно розподіляється в пасті, не погіршує електричні характеристики активної маси, електрохімічно стійкий в умовах анодного окислювання на позитивному електроді. Додавання розширників у свинцеву пасту для формування негативної активної маси дозволяє збільшити електричні характеристики негативного електрода, а також стабілізувати їх на високому рівні протягом усього терміну служби, що означає збільшення довговічності акумуляторної батареї. Механізм дії сульфату барію ($BaSO_4$) полягає в тому, що його кристали ізоморфні кристалам сульфату свинцю

($PbSO_4$), який виникає при розряді, й можуть служити для $PbSO_4$ зародками кристалоутворення, а це запобігає виникненню щільного шару сульфату свинцю і втраті електричних характеристик при експлуатації. При занадто малому вмісті (менш 0,30 мас. %) цього розширника послаблюється ефект його присутності, при занадто великому (більш 0,55 мас. %) – збільшується електроопір негативної активної маси, що приводить до зниження її електричних характеристик. Механізм дії суспензії з технічного вуглецю і лігносульфаната натрію "Vanisperse A" наступний: по-перше, водяна суспензія зазначених порошоків не піддана коагуляції, рівномірно розподіляється в негативній пасті; по-друге, технічний вуглець, маючи високу електропровідність, зменшує електроопір розрядженої негативної активної маси, насиченої діелектричним сульфатом свинцю, що дає вираш в електричних характеристиках і довговічності; по-третє, "Vanisperse A" забезпечує гомогенність негативної пасти, рівномірність її намазки на електродні пластини, запобігає відшаруванню пасти і негативної активної маси від струмовідводу при формуванні й експлуатації, запобігає самозапиранню негативної активної маси при надлишковому пороутворенні, збільшує питому поверхню активної маси, що істотно збільшує електричні характеристики, довговічність і віброміцність негативних електродів. Причому дію лігносульфаната натрію, у першу чергу, зв'язано з його гідрофільними та диспергуючими властивостями. При меншій кількості (менш 0,15 мас. %) у суспензії технічного вуглецю чи лігносульфаната натрію стає незначним ефект їхнього введення, при більшій кількості (більш 0,25 мас. %) технічного вуглецю відбувається видавлювання і вимивання вуглецю з пасти в процесі пастомазки електродних пластин, а при більшій кількості (більш 0,25 мас. %) лігносульфаната натрію "Vanisperse A" збільшується електроопір негативної активної маси.

Використання в позитивних і негативних струмовідводах низьколегованого свинцево-сурм'яно-олов'яно-арсеново-селенистого сплаву (з домішками) приводить до збільшення механічної міцності струмовідводів, підвищення корозійної стійкості (позитивних струмовідводів), що забезпечує збільшення віброміцності й довговічності акумуляторної батареї. Сурма (Sb) у сплаві збільшує механічну міцність, поліпшує ливарні властивості сплаву, сприяє адгезії позитивної активної маси до струмовідводу, перешкоджає утворенню пасивуючого шару між струмовідводом і позитивною активною масою, а також поліпшує морфологію часток позитивної активної маси. Усе разом це дає збільшення віброміцності, довговічності й електричних характеристик свинцево-кислотної батареї. При вмісті сурми менш 1,6 мас. % погіршуються ливарні властивості сплаву, що знижує якість і міцність струмовідводів, а також погіршується адгезія позитивної активної маси до струмовідводу. При вмісті сурми більш 1,8 мас. % збільшується газовиділення і саморозряд батареї в процесі експлуатації, а також зменшується корозійна стійкість позитивних струмовідводів, що скорочує

довговічність батареї. Крім того, збільшення вмісту сурми приводить до підвищеного виділення токсичного газу стибина (SbH_3) при заряді й експлуатації батарей. Олово (Sn) у сплаві знижує "гаряче" тріщиноутворення струмовідводів, поліпшує ливарні властивості сплаву, підвищує механічну міцність і корозійну стійкість струмовідводів. Крім того, олово перешкоджає пасивації електродів при експлуатації, підсилюючи електричний контакт між струмовідводом і позитивною активною масою за рахунок утворення в цій зоні кристалів напівпровідника n-типу з високою електропровідністю. Усе разом це збільшує довговічність, віброміцність і електричні характеристики батареї. При меншому вмісті (менш 0,15 мас. %) олова зникає ефект його присутності, при більшому вмісті (більш 0,25 мас. %) олова корисні його властивості змінюються незначно, зате відбувається збільшення собівартості сплаву. Арсен (As) підвищує механічні властивості й ливарні характеристики сплавів, а також збільшує їхню корозійну стійкість за рахунок модифікуючого впливу на зернисту структуру сплаву. Крім того, арсен перешкоджає деформаційному росту позитивних електродів у процесі експлуатації. Це збільшує віброміцність і довговічність батареї. Помітний ефект починається з концентрації 0,1 мас. % і вище, при концентрації понад 0,14 мас. % арсену в сплаві починає виявлятися його токсичність і виникають екологічні проблеми. Крім того, таке підвищення змісту арсену приводить до крихкості струмовідводів. Селен (Se) у сплаві помітно збільшує корозійну стійкість, особливо при високій густині струму, за рахунок модифікуючого впливу на зернисту структуру сплаву. Це також збільшує віброміцність і довговічність батареї. При зменшенні вмісту селену менш 0,02 мас. % його модифікуючий ефект різко знижується, а при збільшенні вмісту селену більш 0,025 мас. % корозійна стійкість починає зменшуватися, а також зростає крихкість струмовідводів і можливе утворення тріщин. Схожий із селеном ефект дає добавка до сплаву сірки (S) у кількості 0,002-0,008 мас. %. При меншій (менш 0,002 мас. %) кількості сірки зникає її модифікуючий вплив на сплав, при більшому (більш 0,008 мас. %) кількості сірка починає негативно впливати на властивості струмовідводів, збільшуючи їхню крихкість і приводячи до утворення тріщин. Срібло (Ag) у сплаві підвищує механічну міцність і корозійну стійкість за рахунок диспергування структури сплаву і збільшення щільності анодної окисної плівки, а також підвищує електропровідність, що дає виграш у довговічності, віброміцності й електричних характеристиках. При концентрації срібла менш 0,0003 мас. % його вплив невідчутний, при концентрації більш 0,02 мас. % срібло приводить до помітного зниження кисневої перенапруги, що підсилює газовиділення і саморозряд батареї. Схожий зі сріблом ефект дає добавка в сплав міді (Cu): мідь трохи підвищує корозійну стійкість, причому при вмісті міді меншому ніж 0,0001 мас. % її вплив невідчутний, при вмісті більшому ніж 0,05 мас. % мідь приводить до зниження кисневої перенапруги. Вісмут (Bi) у сплаві відіграє суперечливу роль: з одного боку, вісмут знижує водневу пе-

ренапругу і трохи знижує кисневу перенапругу за рахунок потрапляння іонів Bi^{3+} до електроліту; крім того, вісмут позитивно впливає на адгезію позитивної активної маси до струмовідводу; з іншого боку, починаючи з деяких концентрацій, вісмут зменшує корозійну стійкість сплаву. Таким чином, вісмут у сплаві трохи знижує газовиділення і саморозряд, хоча цей ефект виявляється не так сильно, як у випадку присутності вісмуту в активній масі. Крім того, у зазначених концентраціях вісмут підвищує довговічність, віброміцність і електричні характеристики батареї за рахунок поліпшення адгезії позитивної активної маси до струмовідводу. При меншому (менш 0,0002 мас. %) ефект вісмуту не виявляється. При більшому (більш 0,03 мас. %) вмісті вісмут приводить до зменшення корозійної стійкості струмовідводів, що, навпаки, знижує віброміцність і довговічність батареї.

Крім зазначених легуючих добавок, у сплаві струмовідводів можуть міститися нейтральні чи шкідливі домішки Fe , Ni , Zn у сумарній кількості не більшому ніж 0,007 мас. %. Однак, при такому малому сумарному вмісті зазначені домішки практично не впливають на властивості струмовідводів.

Обговоривши окремо вплив різних добавок до свинцевої пасти та легуючих домішок у сплаві струмовідводів, розглянемо спільний (синергічний) вплив зазначених речовин і елементів на характеристики свинцево-кислотної батареї. Почнемо зі сплаву для струмовідводів. Зазначений сплав, як й усі свинцево-сурм'янисті та свинцево-сурм'яно-арсенові сплави, має властивість старіння (дисперсійного твердіння) після відливки за рахунок виділення сурми в мелкодисперсному стані, що дуже важливо для успіху подальших технологічних операцій. Якісному протіканню процесу старіння (твердіння) сприяють добавки арсену, олова і міді, причому добавка арсену до свинцево-сурм'янистої основи приводить до більш швидкого твердіння, а добавки олова і міді до свинцево-сурм'яно-арсенової основи приводять до зменшення крихкості і збільшення пластичності струмовідводів. Важливе значення для збільшення механічної міцності сплаву і зменшення деформаційного росту позитивних струмовідводів у процесі експлуатації має утворення в сплаві різних інтерметалідів. Наприклад, добавка олова приводить до утворення інтерметаліда олова із сурмою, добавка срібла приводить до утворення інтерметаліда срібла із сурмою Ag_3Sb , збільшуючи міцність сплаву, а також впливаючи на процес дисперсійного твердіння. Синергічний вплив одночасно декількох елементів - арсену, олова, селену і міді проявляється в придушенні корозії позитивних струмовідводів.

Важливою особливістю, яку потрібно особливо відзначити, є схильність арсену до вигорання в процесі плавки свинцевих сплавів. Для захисту арсену від вигорання в сплаві має бути присутня необхідна кількість сурми, причому сурми повинно бути хоча б на порядок більше, ніж арсену. У батареї, що заявляється, ця вимога виконана: сурми міститься 1,6-1,8 мас. %, арсену 0,1-0,14 мас. %. У батареї-прототипі ця вимога не виконується: сурми міститься 0,11-0,16 мас. %, а арсену практично стільки ж - 0,1-0,18 мас. %. Ре-

альний же вміст арсену в струмовідводах батареї-прототипу значно менше, принаймні в 2 рази за рахунок його вигорання в процесі плавки й відливки, і складає не більш 0,09 мас. %. Цим відрізняється сплав струмовідводів батареї, що заявляється, по кількості арсену від батареї-прототипу при формальній подібності по арсену.

Розглянемо тепер спільний (синергічний) вплив добавок до свинцевої пасти. Ефект від введення до позитивної пасти фосфорної кислоти підсилюється в присутності сурми і арсену в позитивних струмовідводах. Спільний вплив фосфорної кислоти, сурми і арсену істотно поліпшує адгезію пасти й активної маси до струмовідводу, а також зменшує ймовірність пасивації позитивних електродів. Аналогічно проявляється спільний вплив фосфорної кислоти й олова, які перешкоджають пасивації електродів при експлуатації, утруднюючи утворення діелектричного шару сульфату свинцю між струмовідводом і позитивною активною масою.

Спільне додавання фосфорної кислоти і поліпропіленового ворсу до позитивної пасти дозволяє досягти більш рівномірного процесу сульфатації на позитивних електродах, а це сприяє збільшенню довговічності, віброміцності й електричних характеристик батареї. Аналогічно, спільне додавання розширників і поліпропіленового ворсу до негативної пасти дозволяє досягти більш рівномірного процесу сульфатації на негативних електродах. Спільне додавання до негативної пасти органічних і неорганічних розширників також має корисну дію: лігносульфанат натрію "Vanisperse A" разом із сульфатом барію BaSO_4 максимально збільшують питому поверхню негативних електродів за рахунок взаємодоповнюючих механізмів дії на негативну активну масу, а технічний вуглець, який має низький електроопір, нівелює електроопір лігносульфаната натрію і сульфату барію. Це приводить до росту електричних характеристик і довговічності батареї.

Таким чином, заявлені у формулі винаходу кількості добавок у свинцевій пасті для формування електродів, а також вмісту легуючих елементів у сплаві для струмовідводів ретельно підібрані один до одного та дозволяють досягти необхідного технічного результату. Свинцево-кислотна акумуляторна батарея, що заявляється, характеризується підвищеною віброміцністю і довговічністю (на 30-50 %), а також збільшеними електричними характеристиками (на 10-15 %) у порівнянні з батареєю-прототипом.

В окремому випадку виконання батареї, що заявляється, у свинцеву пасту для формування позитивної активної маси введено сульфат олова (SnSO_4) або сульфат вісмуту ($\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$) у кількості 0,05-0,1 мас. % від маси сухих компонентів пасти. Це не впливає на віброміцність і довговічність свинцево-кислотної батареї, тому є одним з варіантів реалізації заявленого технічного рішення. Зміст введення подібних добавок складається в зменшенні (на 4-6 %) газовиділення і саморозряду акумуляторних батарей за рахунок підвищення перенапруги виділення кисню на позитивному електроді. У випадку із сульфатом олова

це пов'язано з екрануючою дією олова на центри виділення кисню, у випадку із сульфатом вісмуту ефект досягається за рахунок потрапляння іонів Bi^{3+} до електроліту. В той же час введення зазначених добавок приводить до незначного зменшення (на 3-5 %) ємності батареї на перших циклах розряду, але в межах вимог, установлених стандартами, до того ж зберігається вигаш (на 5-12 %) щодо ємності батареї-прототипу. Тому, при необхідності досягти деякого зменшення газовиділення і саморозряду, допускаючи одночасне незначне зменшення початкової ємності, та зберігаючи незмінними підвищену віброміцність і довговічність акумуляторних батарей, до позитивної свинцевої пасти заявленої батареї 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, які характеризують аналогічні вироби, не забезпечує досягнення нових властивостей, і тільки наявність відмітних ознак дозволяє одержати новий технічний результат.

Пропоноване технічне рішення може бути використане у виробництві свинцево-кислотних акумуляторних батарей, особливо важких батарей великих типорозмірів від 90 А-год та вище (наприклад, 6СТ-90А3, 6СТ-92А3, 6СТ-135А3, 6СТ-140А3, 6СТ-150А3, 6СТ-160А3, 6СТ-180А3, 6СТ-190А3, 6СТ-200А3, 6СТ-210А3).

Виготовлення свинцево-кислотної акумуляторної батареї, що заявляється, проводиться в такий спосіб. Одержання низьколегованого свинцево-сурм'яно-олово-арсеново-селенистого сплаву з домішками, відповідно до формули винаходу, ведеться на металургійних підприємствах по відомих технологіях. При цьому в сплаві зберігається задана кількість арсену (As), на відміну від сплаву батареї-прототипу, у якому відбувається вигорання арсену, як на стадії одержання сплаву, так і пізніше - на акумуляторному підприємстві при відливці струмовідводів. Сплав поставляється на акумуляторне підприємство, де власне і відбувається виготовлення акумуляторних батарей. На акумуляторному заводі зі сплаву відплавляються позитивні і негативні струмовідводи в ливарному цеху і готується свинцева паста для формування позитивної та негативної активних мас. Паста готується в такий спосіб. На виробничій установці одержання свинцевого порошку, млині або установці рідкого диспергування типу "Бартон", одержують свинцевий порошок з необхідним вмістом PbO . Навішення для пасти роблять за допомогою вагових дозаторів. Для одержання пасти спочатку до змішувача подають сухі компоненти: свинцевий порошок і поліпропіленовий ворс, а також, якщо готується негативна паста, порошок сульфату барію і суспензію з технічного вуглецю і лігносульфаната натрію "Vanisperse A"; потім додають дистильовану чи демінералізовану воду і роблять змішування протягом не більш 3 хв. Після чого подають рідкі компоненти: розчин сірчаної кислоти густиною $1,40 \text{ г/см}^3$, а також, якщо готується позитивна паста, розчин фосфорної ки-

слоти HзР04 такої ж густини. При цьому неспинно роблять змішування протягом сумарного часу не більш 30 хв. Точна кількісна рецептура позитивної і негативної паст і способи їхнього одержання встановлюються в технологічній документації, а вміст добавок витримується в повній відповідності до формули винаходу. Потім здійснюється намазка пасти на струмовідводи в цеху пастонамазки; намазані позитивні і негативні електродні пластини піддаються термогідростатуванню (сушінню і дозріванню) у спеціальних камерах, після чого збираються акумуляторні батареї в складальному

цеху; після збирання акумуляторні батареї піддаються формуванню (першому заряду) у цеху батарейного формування, в результаті чого формується активна маса позитивних і негативних електродів; після формування батареї надходять до складу готової продукції.

Лабораторні випробування дослідних партій важких акумуляторних батарей великих типорозмірів підтвердили їх високі віброміцність і довговічність. Електричні характеристики батарей із запасом задовольняють вимогам стандарту.