



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030731

(51)<sup>8</sup> H01M 4/62; H01M 4/68; H01M 4/14

(13) B

(21) 1-2018-00054

(22) 07/07/2016

(86) PCT/JP2016/070092 07/07/2016

(87) WO2017/006980 12/01/2017

(30) 2015-136483 07/07/2015 JP

(45) 25/01/2022 406

(43) 26/04/2018 361A

(73) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)

9-2, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 1006606, Japan

(72) MUKAITANI Ichiroh (JP).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) ĐIỆN CỰC ÂM CỦA ẮC QUY CHÌ-AXIT VÀ ẮC QUY CHÌ-AXIT

(57) Sáng chế đề cập tới ắc quy chì-axit có đặc tính tuổi thọ cao và tới điện cực âm của ắc quy chì-axit. Điện cực âm của ắc quy chì-axit được tạo ra bằng cách bằng cách điền đầy lưới hợp kim chì bằng vật liệu hoạt tính điện cực âm chứa muối bari sulfat của stronti. Muối bari sulfat này là muối kép của stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến điện cực âm của ắc quy chì-axit được tạo ra bằng cách điền đầy lưới làm bằng hợp kim chì bằng vật liệu hoạt tính điện cực âm chứa bari sulfat, và đến ắc quy chì-axit bao gồm điện cực âm này.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Đã có nhiều giải pháp kỹ thuật trong đó điện cực âm được tạo ra bằng cách bổ sung bari sulfat vào vật liệu hoạt tính điện cực âm nhằm cải thiện tính năng phóng điện và đặc tính tuổi thọ của ắc quy chì-axit. Ví dụ, JP 60-167266 A (Tài liệu sáng chế 1) và JP 2005-32617 A (Tài liệu sáng chế 2) bộc lộ giải pháp trong đó stronti sulfat được bổ sung vào vật liệu hoạt tính điện cực âm cùng với bari sulfat.

Tài liệu sáng chế 1: JP 60-167266 A

Tài liệu sáng chế 2: JP 2005-32617 A

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Trong các ắc quy axit-chì đã biết mà trong đó bari sulfat và stronti sulfat được bổ sung vào vật liệu hoạt tính điện cực âm, mặc dù tuổi thọ sử dụng (tuổi thọ ắc quy của ắc quy chì-axit mà đã được phóng nạp nhiều lần tại mọi thời điểm sử dụng) được kéo dài tới một mức độ nhất định, song tuổi thọ duy trì (tuổi thọ ắc quy của ắc quy chì-axit được duy trì ở trạng thái đã được nạp đầy tại mọi thời điểm trừ khi nguồn cấp điện thương mại bị gián đoạn do mất điện hoặc hiện tượng tự) bị giảm.

Mục đích của sáng chế là đề xuất điện cực âm của ắc quy chì-axit làm bằng vật liệu hoạt tính điện cực âm chứa muối bari sulfat và stronti và cho phép tạo ra chì sulfat dễ nạp điện lại được nhờ hoạt tính điện hoá, và đề xuất ắc quy chì-axit có sử dụng điện cực âm này.

Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất điện cực âm của ắc quy chì-axit và ắc quy chì-axit, có tuổi thọ sử dụng của nó có thể được kéo dài đồng thời vẫn đảm bảo tuổi thọ duy trì.

Điện cực âm của ắc quy chì-axit, nhằm mục đích theo sáng chế, được tạo ra bằng cách điền đầy lưới hợp kim chì bằng vật liệu hoạt tính điện cực âm chứa muối bari sulfat. Trong điện cực âm của ắc quy chì-axit theo sáng chế, muối bari sulfat của stronti. Muối bari sulfat này là muối kép của stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat. Thuật ngữ "muối kép" được sử dụng trong bản mô tả để chỉ muối kép gồm bari sulfat chứa stronti được tạo ra bằng cách kết tủa (đồng kết tủa) các ion stronti trong dung dịch nước cùng với các ion bari.

Việc sử dụng điện cực âm chứa muối bari sulfat của stronti như vậy trong vật liệu hoạt tính điện cực âm cho phép tạo ra chì sulfat để nạp điện lại được nhờ hoạt tính điện hoá. Ngoài ra, tuổi thọ sử dụng có thể được kéo dài đồng thời vẫn đảm bảo tuổi thọ duy trì của ắc quy chì-axit này. Do đó, khi ắc quy chì-axit được chế tạo bằng cách sử dụng điện cực âm của ắc quy chì-axit theo sáng chế, thì ắc quy chì-axit này có thể tuổi thọ cao mà không phụ thuộc vào tần suất sử dụng ắc quy này. Điều này dường như là do việc stronti có trong bari sulfat ở trạng thái muối kép làm cho các tinh thể chì sulfat đã được sinh ra khi ắc quy chì-axit này phóng điện, nhanh chóng và dễ dàng hoà tan vào chất điện phân.

Tốt hơn, nếu các ion stronti có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,02 đến 3,0% khối lượng cho 100% khối lượng muối bari sulfat tính theo lượng stronti sulfat. Đặc biệt, tốt hơn nếu các ion stronti có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,04 đến 2,4% khối lượng, hoặc từ 0,05 đến 2% khối lượng, trên 100% khối lượng muối bari sulfat tính theo lượng stronti sulfat. Khi hàm lượng của các ion stronti trong muối bari sulfat được điều chỉnh ở mức nằm trong khoảng nêu trên, thì tuổi thọ sử dụng có thể được kéo dài đồng thời vẫn đảm bảo một cách chắc chắn tuổi thọ duy trì.

Khi các ion stronti có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 2,0% khối lượng cho 100% khối lượng muối bari sulfat tính theo lượng stronti sulfat, tuổi thọ sử dụng có thể được kéo dài hơn nữa đồng thời vẫn đảm bảo tuổi thọ duy trì.

Khi các ion stronti có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% khối lượng cho 100% khối lượng muối bari sulfat tính theo lượng stronti sulfat, tuổi thọ sử dụng có thể được kéo dài một cách đáng kể đồng thời vẫn đảm bảo tuổi thọ duy trì.

Các tác giả sáng chế đã nghiên cứu mức độ ảnh hưởng của muối kép đến tuổi thọ sử dụng và tuổi thọ duy trì, và đã thấy rằng điện thế khử của muối bari sulfat cũng

có liên quan đến hiệu quả như vậy. Cụ thể, đã thấy rằng tuổi thọ được cải thiện một cách đáng kể đồng thời vẫn đảm bảo tuổi thọ duy trì khi muối kép này có điện thế khử cao hơn điện thế khử của hỗn hợp muối thu được bằng cách trộn thông thường bari sulfat và stronti sulfat 5mV hoặc cao hơn. Vì vậy, hiệu lực của bari sulfat có trong vật liệu hoạt tính điện cực âm có thể dễ dàng có được chỉ bằng cách kiểm tra điện thế khử của muối bari sulfat. Do đó, sáng chế cho phép dễ dàng sản xuất ác quy chì-axit (lựa chọn chất phụ gia cho vật liệu hoạt tính điện cực âm), tuổi thọ sử dụng của nó được cải thiện một cách đáng kể đồng thời vẫn đảm bảo tuổi thọ duy trì.

Khi mức chênh lệch điện thế nhỏ hơn 5mV thì ngay cả khi điện thế khử cao, tuổi thọ sử dụng không được cải thiện nhưng vẫn đảm bảo tuổi thọ duy trì, hoặc cả tuổi thọ duy trì lẫn tuổi thọ sử dụng có khả năng bị giảm.

Trong trường hợp điện thế khử của muối kép lớn hơn điện thế khử của hỗn hợp muối 5mV hoặc hơn, đặc biệt là khi mức chênh lệch điện thế giữa điện thế khử của muối kép và điện thế khử của hỗn hợp muối nằm trong khoảng từ 7mV đến 10mV, tuổi thọ sử dụng có thể được cải thiện một cách đáng kể đồng thời vẫn đảm bảo tuổi thọ duy trì.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Ắc quy chì-axit theo một phương án của sáng chế sẽ được mô tả dưới đây. Ắc quy chì-axit được sử dụng theo phương án này của sáng chế được chế tạo bằng cách sử dụng kỹ thuật đã biết, cho dù không được minh họa. Cụ thể là, ắc quy chì-axit được tạo ra bằng cách chế tạo cụm điện cực, trong đó mỗi điện cực dương được tạo ra bằng cách điền đầy bộ phận gom dòng điện dương bằng vật liệu hoạt tính điện cực dương và mỗi điện cực âm được tạo ra bằng cách điền đầy bộ phận gom dòng điện âm bằng vật liệu hoạt tính điện cực âm được xếp chồng lên nhau nhờ các vách ngăn cách điện, và chứa cụm điện cực trong vỏ ắc quy cùng với chất điện phân. Ắc quy chì-axit được sử dụng theo phương án của sáng chế được sản xuất, và các ví dụ theo sáng chế và các ví dụ so sánh về ắc quy chì-axit được đánh giá liên quan đến các đặc tính tuổi thọ.

Muối kép của stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat

Muối kép của stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat có thể được tạo ra bằng cách thay thế một phần bari trong mạng tinh thể của muối bari sulfat bằng stronti chẳng hạn. Muối kép này có thể có công thức  $Ba_xSr_{1-x}SO_4$ , trong đó tốt hơn nếu  $x$  nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,05, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,005 đến 0,03.

Muối kép của stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat, ví dụ, có thể được tạo ra như sau. Đầu tiên, nguyên liệu barit ( $BaSO_4$ ) chứa một ít stronti sulfat được nghiền thành bột với kích thước lọt sàng nằm trong khoảng từ 100 đến 200. 100 phần khối lượng barit đã được nghiền thành bột này được trộn với 30% khối lượng than cốc, và hỗn hợp thu được này được nung trong lò thổi hoặc lò quay hoặc lò ngang hai mặt ở  $930^\circ C$ . Sau khi nung, hỗn hợp trong lò này được chiết tách nhờ sử dụng nước nóng. Sau đó, dịch nổi trên bề mặt được lấy mẫu, và dung dịch nước bari sulfat đã được tinh chế được tạo ra. Tiếp đó, dung dịch nước bari sulfat đã được tinh chế này được bổ sung vào, và sau đó bari sulfat có tính chất sa lắng được kết tủa. Cụ thể là, các ion stronti có trong nguyên liệu này được đồng kết tủa cùng với các ion bari, và bari sulfat có tính chất sa lắng chứa các ion stronti dưới dạng muối kép được tạo ra dưới dạng chất kết tủa. Sau đó, chất kết tủa này được rửa bằng nước, được lọc, và được làm khô. Do vậy, muối kép của stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat được tạo ra.

Tốt hơn nếu hàm lượng của muối kép của stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat nằm trong khoảng từ 0,3 đến 3% khối lượng cho 100% khối lượng của vật liệu hoạt tính điện cực âm. Trong muối kép này, hàm lượng stronti được ưu tiên điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2,0% khối lượng tính theo lượng stronti sulfat, tốt hơn nữa là được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 0,2 đến 2,0% khối lượng tính theo lượng stronti sulfat, còn tốt hơn là được điều chỉnh để nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% khối lượng cho 100% khối lượng muối bari sulfat tính theo lượng stronti sulfat.

Điện cực âm

Đối với vật liệu hoạt tính điện cực âm, tốt hơn nếu 0,1 tới 0,5% khối lượng muối than (muội là, muội axetylen, v.v.) được bổ sung vào bột chì có thành phần chính là chì monoxit chứa 30% khối lượng của kim loại chì chẳng hạn. Muối kép của stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat và các sợi ngắn gia cường (sợi acrylic, sợi polypropylen, sợi polyetylen terephthalat, v.v.) được bổ sung vào vật liệu hoạt tính điện cực âm, và được ngào trộn để tạo ra hỗn hợp. Nước và chất phụ gia hữu cơ (natri lignin sulfonat, tổng hợp lignin, dẫn xuất bisphenol A, v.v.) được bổ sung vào hỗn hợp này. Hỗn hợp thu được này được trộn, và axit sulfuric loãng được bổ sung vào tiếp để tạo ra bột nhão dùng làm vật liệu hoạt tính điện cực âm. Tốt hơn nếu sợi polyetylen terephthalat được sử dụng làm các sợi ngắn gia cường. Tốt hơn nếu các sợi ngắn gia cường được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,3% khối lượng cho 100% khối lượng của vật liệu hoạt tính điện cực âm.

Tiếp theo, lưới gom dòng điện (lưới dùng để gom dòng điện) được điền đầy bằng bột nhão dùng làm vật liệu hoạt tính điện cực âm được tạo ra như nêu trên, và bột nhão dùng làm vật liệu hoạt tính điện cực âm được hóa già và sau đó được làm khô để chế tạo điện cực âm mà chưa bị chuyển hóa về mặt hoá học.

Lưới này có thể được làm một cách thông thường bằng hợp kim chì-canxi-thiếc, hợp kim chì-canxi, hoặc hợp kim chì-canxi-thiếc hoặc hợp kim chì-canxi có mức vi lượng của arsen, selen, bạc, hoặc bismut đã được bổ sung vào nó.

Tốt hơn, nếu việc hoá già được thực hiện trong môi trường ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 35 đến 85°C và độ ẩm nằm trong khoảng từ 50 đến 90% trong khoảng thời gian 40 tới 60 giờ. Tốt hơn, nếu việc làm khô được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 80°C trong khoảng thời gian 15 tới 30 giờ.

#### Điện cực dương

Điện cực dương có thể được tạo ra theo quy trình sau đây chẳng hạn. Trước tiên, nước và axit sulfuric loãng được bổ sung vào bột chì có thành phần chính là chì monoxit. Hỗn hợp thu được này được ngào trộn để tạo ra bột nhão dùng làm vật liệu hoạt tính điện cực dương. Lưới này được điền đầy bằng bột nhão dùng làm vật liệu hoạt tính điện cực dương, và bột nhão dùng làm vật liệu hoạt tính điện cực dương được hóa già và sau đó được làm khô để tạo ra điện cực dương chưa được chuyển hoá hoá

học. Tốt hơn nếu hàm lượng của các sợi ngắn gia cường trong bột nhão dùng làm vật liệu hoạt tính điện cực dương nằm trong khoảng từ 0,005 đến 0,3% khối lượng tính theo tổng khối lượng của vật liệu hoạt tính điện cực dương. Thành phần, các điều kiện hoá già, và các điều kiện làm khô lưới hầu như là tương tự như đối với điện cực âm.

#### Lắp ráp ắc quy chì-axit

Trong quy trình lắp ráp, ví dụ, các điện cực âm và các điện cực dương đã được chế tạo như nêu trên được xếp chồng nhờ các chi tiết giữ (các tấm ngăn cách), và các điện cực cùng cực tính được nối với nhau bởi các dải nối để tạo ra cụm điện cực. Cụm điện cực này được đặt trong vỏ ắc qui để chế tạo ắc qui chưa được chuyển hoá hoá học. Tiếp theo, axit sulfuric loãng được rót vào ắc qui chưa được chuyển hoá hoá học này, và ắc qui này được tiến hành chuyển hoá hoá học. Ngay sau khi axit sulfuric loãng đã được xả ra, chất điện phân (axit sulfuric loãng) được rót vào để tạo ra ắc quy chì-axit. Tốt hơn nếu tỷ trọng của axit sulfuric loãng (ở 20°C) nằm trong khoảng từ 1,25 đến 1,35. Vật liệu làm vỏ ắc qui không bị giới hạn một cách cụ thể. Nó thường là polypropylen, ABS, và PPE đã được cải biến (polyphenylen etc).

Dạng nắp không bị giới hạn một cách cụ thể miễn là miệng của vỏ ắc qui đã nêu trên được đóng kín. Vật liệu làm nắp này có thể là cùng loại hoặc khác loại với vật liệu làm vỏ ắc qui. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng các hệ số giãn nở nhiệt tương ứng của vỏ ắc qui và nắp này là gần như nhau để sao cho nắp không rời ra khi vỏ ắc qui và nắp này bị nung nóng và biến dạng.

Khi một ắc quy chì-axit có van khống chế được dùng làm ắc quy chì-axit theo phương án thực hiện sáng chế, thì van khống chế có thể được bố trí ở nắp. Van khống chế này có kết cấu để xả khí dư ra bên ngoài vỏ ắc qui, khí dư này không bị hấp thụ trong phản ứng hấp thụ khí tại điện cực âm ngoài khí oxy đã sinh ra trong khi nạp điện. Tốt hơn, nếu van khống chế này được làm bằng vật liệu có độ bền hoá học cao (độ bền chịu axit và độ bền chịu dầu silicon), tính chịu mòn, và độ bền nhiệt. Đặc biệt, cao su flo là được ưu tiên.

Ví dụ về các vật liệu làm chi tiết giữ (tấm ngăn cách) là các sợi thủy tinh. Các điều kiện chuyển hoá hoá học và tỷ trọng của axit sulfuric loãng có thể được điều chỉnh tùy theo lượng vật liệu hoạt tính, các tính chất phóng điện của ắc quy chì-axit,

hoặc các tính chất tương tự. Việc chuyển hoá hoá học có thể được thực hiện trong vỏ ốc qui hoặc trong bể dung dịch dùng để chuyển hoá hoá học.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Các ví dụ về các phương án thực hiện sáng chế sẽ được mô tả một cách cụ thể dưới đây.

#### **Ví dụ 1**

##### **Chế tạo điện cực âm**

0,2% khối lượng muối axetylen (tên sản phẩm: Denka Black, của hãng Denka Company Limited), 1,0% khối lượng muối bari sulfat, 0,03% khối lượng sợi polyetylen terephthalat (sợi PET), và 0,5% khối lượng natri lignin sulfonat (tên sản phẩm: Vanillex N, của hãng Nippon Paper Industries Co., Ltd.) được bổ sung vào 100% khối lượng bột chì làm vật liệu hoạt tính điện cực âm, và sau đó hỗn hợp thu được này được trộn khô.

Muối bari sulfat dùng trong ví dụ này là muối kép của stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat. Như được thể hiện trong bảng 1, hàm lượng stronti sulfat trong muối bari sulfat được điều chỉnh tới 0,1% khối lượng muối bari sulfat. Bari Sulfat kết tủa (tên sản phẩm: Precipitated Barium Sulfate, của hãng Sakai Chemical Industry Co., Ltd.) đã được sử dụng cho muối kép của stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat.

Tiếp theo, hỗn hợp này được ngào trộn trong khi bổ sung axit sulfuric loãng (tỷ trọng: 1,26 ở 20°C) và nước vào để tạo ra bột nhão dùng làm vật liệu hoạt tính điện cực âm. Hợp kim chì-canxi-thiếc được nấu chảy và đúc để chế tạo lưới gom dòng điện có chiều cao 245mm, chiều rộng 141mm, và độ dày 2,6mm. Lưới gom dòng điện này được điền đầy bằng bột nhão dùng làm vật liệu hoạt tính điện cực âm đã được tạo ra. Sau đó, điện cực âm được chế tạo trong các điều kiện hoá già và làm khô sau.

Điều kiện hoá già/nhiệt độ: 40°C, độ ẩm: 98%, thời gian: 16 giờ

Điều kiện làm khô/nhiệt độ: 60°C, thời gian: 24 giờ

##### **Chế tạo điện cực dương**



0,15% khối lượng sợi cắt ngắn từ sợi polyetylen và 6,0% khối lượng chì đỏ, tính theo tổng khối lượng bột chì, được bổ sung vào bột chì, và sau đó hỗn hợp thu được này được trộn khô. Tiếp theo, hỗn hợp này được ngào trộn cùng với axit sulfuric loãng (tỷ trọng: 1,26 ở 20°C) và nước được bổ sung vào để tạo ra bột nhão dùng làm vật liệu hoạt tính điện cực dương. Hợp kim chì-canxi-thiếc được nấu chảy và đúc để chế tạo lưới dùng để gom dòng điện có chiều cao 245mm, chiều rộng 141mm, và độ dày 4,3mm. Lưới gom dòng điện này được điền đầy bằng bột nhão dùng làm vật liệu hoạt tính điện cực dương. Sau đó, điện cực dương được chế tạo trong các điều kiện hoá già và làm khô sau.

Điều kiện hoá già 1/nhiệt độ: 80°C, độ ẩm: 98%, thời gian: 10 giờ

Điều kiện hoá già 2/nhiệt độ: 65°C, độ ẩm: 75%, thời gian: 11 giờ

Điều kiện làm khô/nhiệt độ: 60°C, thời gian: 24 giờ

#### Lắp ráp ắc qui

Tám điện cực âm chưa được chuyển hoá hoá học và bảy điện cực dương chưa được chuyển hoá hoá học được xếp chồng nhờ các chi tiết giữ (các tấm ngăn cách dùng cho ắc quy chì-axit) làm bằng sợi thuỷ tinh để sao cho các điện cực âm chưa được chuyển hoá hoá học và các điện cực dương chưa được chuyển hoá hoá học được xếp chồng xen kẽ nhau. Sau đó, các phần vấu của các điện cực cùng cực tính được nối với nhau bởi các dải nối để chế tạo cụm điện cực. Cụm điện cực này được đưa vào trong vỏ ắc qui. Chất điện phân axit sulfuric loãng có tỷ trọng 1,170 (20°C) được rót vào vỏ ắc qui. Ắc qui được chuyển hóa hoá học với lượng nạp là 260% dung lượng lý thuyết, trong khoảng thời gian chuyển hoá hoá học 100 giờ, và ở nhiệt độ môi trường là  $40 \pm 3^\circ\text{C}$ . Sau đó, van an toàn được lắp vào ắc quy chì-axit.

Ắc quy chì -axit nêu trong ví dụ 1 được tạo ra trong các điều kiện nêu trên chỉ khác là hàm lượng muối bari sulfat trong vật liệu hoạt tính điện cực âm là 1,0% khối lượng và hàm lượng stronti sulfat trong muối bari sulfat là 0,1% khối lượng như được thể hiện trong bảng 1.

Các ví dụ so sánh 1 tới 6 được thể hiện trong bảng 1 để so sánh. Các ắc qui axit-chì theo các ví dụ so sánh 1 tới 5 trong bảng 1 được tạo ra theo cùng một cách như ắc quy chì-axit nêu trong ví dụ 1 chỉ khác là duy nhất bari sulfat được sử dụng thay

cho muối bari sulfat (muối kép của stronti). Ấc quy chì -axit nêu trong ví dụ so sánh 6 nêu trong bảng 1 được tạo ra theo cùng một cách như ắc quy chì-axit nêu trong ví dụ 1 chỉ khác là hỗn hợp gồm bari sulfat và stronti sulfat được sử dụng thay cho muối bari sulfat (muối kép của stronti).

Khi ắc quy nêu trong các ví dụ so sánh và các ví dụ 1 tới 25 theo sáng chế được so sánh với nhau như được mô tả ở dưới, đã thấy rằng ắc quy nêu trong các ví dụ theo sáng chế cho phép có thể tạo ra được ắc quy chì-axit có thể tạo ra chì sulfat để nạp điện lại được nhờ hoạt tính điện hoá và có tuổi thọ bằng hoặc dài hơn so với tuổi thọ của các ắc quy thông thường.

#### Ví dụ 2 tới ví dụ 9

Các ắc qui axit-chì được tạo ra trong các điều kiện giống như các điều kiện ở ví dụ 1 chỉ khác là hàm lượng stronti sulfat trong muối bari sulfat được thay đổi như được thể hiện trong bảng 2. Ví dụ 4 là giống như ví dụ 1 trong bảng 1.

#### Ví dụ 10 tới ví dụ 17

Các ắc qui axit-chì được tạo ra trong các điều kiện giống như các điều kiện trong các ví dụ 2 tới 9 chỉ khác là hàm lượng muối bari sulfat trong vật liệu hoạt tính điện cực âm được thay đổi thành 0,3% khối lượng như được thể hiện trong bảng 2.

#### Ví dụ 18 tới ví dụ 25

Các ắc qui axit-chì được tạo ra trong các điều kiện giống như các điều kiện trong các ví dụ 2 tới 9 chỉ khác là hàm lượng muối bari sulfat trong vật liệu hoạt tính điện cực âm được thay đổi thành 3,0% khối lượng như được thể hiện trong bảng 2.

#### Đánh giá các đặc tính tuổi thọ

Các đặc tính tuổi thọ (tuổi thọ duy trì và tuổi thọ sử dụng) của các ắc qui axit-chì nêu trong bảng 1 và bảng 2 được đánh giá. Các đặc tính tuổi thọ (tuổi thọ duy trì và tuổi thọ sử dụng) của ví dụ so sánh 1 (bari sulfat và stronti sulfat) được đánh giá một cách tương đối. Các đặc tính ắc qui được đánh giá đối với các ắc qui axit-chì được chế tạo với dung lượng danh định 200 Ah - 2V.

#### Thử nghiệm tuổi thọ duy trì

Các ắc qui axit-chì của các ví dụ theo sáng chế và các ví dụ so sánh được nạp với điện thế 2,23V với dòng điện hạn chế ở mức 20A trong môi trường ở 60°C. Các ắc qui này được để yên trong bể ổn nhiệt ở nhiệt độ 25°C trong 24 giờ hoặc lâu hơn, và được xả với dòng xả 46A ở 25°C tới điện áp kết thúc xả 1,75V. Các ắc qui này được xác định để khi hết hạn sử dụng khi dung lượng của chúng giảm xuống còn 80% dung lượng danh định (dung lượng ban đầu). Trong các điều kiện như vậy, dung lượng được kiểm tra với thời gian cách nhau 30 ngày.

#### Thử nghiệm tuổi thọ sử dụng

Các ắc qui axit-chì của các ví dụ theo sáng chế và các ví dụ so sánh được nạp và để yên trong các điều kiện giống như đối với thử nghiệm tuổi thọ duy trì. Các ắc qui axit-chì này được xả với dòng xả 46A ở 25°C trong 72 phút, và được xả ở điện thế 2,45V với dòng điện hạn chế ở mức 46A. Các ắc qui này được xả với dòng xả 46A tới điện áp kết thúc xả 1,75V. Các ắc qui này được xác định để khi hết hạn sử dụng khi dung lượng của chúng giảm xuống còn 80% dung lượng danh định (dung lượng ban đầu).

Các kết quả được thể hiện trong bảng 1 và bảng 2.

Bảng 1

|                 | Dạng BaSO <sub>4</sub>        | Hàm lượng BaSO <sub>4</sub> | Hàm lượng SrSO <sub>4</sub> | Các đặc tính ắc quy |                  | Các tính chất điện hóa (mV đối với HgHg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> có tỷ trọng 1,320) |                  |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
|                 |                               | (% khối lượng)              | (% khối lượng)              | Tuổi thọ duy trì    | Tuổi thọ sử dụng | Điện thế khử                                                                            | Điện thế oxy hóa |
| Ví dụ so sánh 1 | đơn nhất BaSO <sub>4</sub>    | 0                           | -                           | 80                  | 50               | -1045                                                                                   | -945             |
| Ví dụ so sánh 2 | "                             | 0,3                         | -                           | 100                 | 100              | -1045                                                                                   | -945             |
| Ví dụ so sánh 3 | "                             | 1,0                         | -                           | 100                 | 100              | -1045                                                                                   | -945             |
| Ví dụ so sánh 4 | "                             | 3,0                         | -                           | 100                 | 100              | -1045                                                                                   | -945             |
| Ví dụ so sánh 5 | "                             | 5,0                         | -                           | 90                  | 80               | -1045                                                                                   | -945             |
| Ví dụ so sánh 6 | hỗn hợp với SrSO <sub>4</sub> | 1,0                         | 0,1                         | 100                 | 100              | -1044                                                                                   | -948             |
| Ví dụ 1         | muối kép chứa Sr              | 1,0                         | 0,1                         | 100                 | 120              | -1038                                                                                   | -945             |

": như trên

Bảng 2

|          | Dạng<br>$\text{BaSO}_4$ | Hàm<br>lượng<br>$\text{BaSO}_4$ | Hàm<br>lượng<br>$\text{SrSO}_4$ | Các đặc tính ắc qui |                     | Các tính chất điện<br>hóa (mV đối với<br>$\text{HgHg}_2\text{SO}_4$ có tỷ trọng<br>1,320) |                     |
|----------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
|          |                         | (% khối<br>lượng)               | (%<br>khối<br>lượng)            | Tuổi thọ<br>duy trì | Tuổi thọ<br>sử dụng | Điện<br>thế khử                                                                           | Điện thế<br>oxy hóa |
| Ví dụ 2  | muối kép<br>chứa Sr     | 1,0                             | 0,02                            | 100                 | 100                 | -1042                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 3  | "                       | "                               | 0,05                            | 100                 | 120                 | -1038                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 4  | "                       | "                               | 0,1                             | 100                 | 120                 | -1037                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 5  | "                       | "                               | 0,2                             | 100                 | 140                 | -1036                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 6  | "                       | "                               | 0,5                             | 100                 | 160                 | -1035                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 7  | "                       | "                               | 1,0                             | 100                 | 160                 | -1035                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 8  | "                       | "                               | 2,0                             | 100                 | 140                 | -1034                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 9  | "                       | "                               | 3,0                             | 90                  | 80                  | -1042                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 10 | "                       | 0,3                             | 0,02                            | 100                 | 100                 | -1045                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 11 | "                       | "                               | 0,05                            | 100                 | 120                 | -1038                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 12 | "                       | "                               | 0,1                             | 100                 | 120                 | -1038                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 13 | "                       | "                               | 0,2                             | 100                 | 140                 | -1037                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 14 | "                       | "                               | 0,5                             | 100                 | 160                 | -1037                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 15 | "                       | "                               | 1,0                             | 100                 | 160                 | -1036                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 16 | "                       | "                               | 2,0                             | 100                 | 140                 | -1036                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 17 | "                       | "                               | 3,0                             | 90                  | 80                  | -1042                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 18 | "                       | 3,0                             | 0,02                            | 100                 | 100                 | -1042                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 19 | "                       | "                               | 0,05                            | 100                 | 120                 | -1038                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 20 | "                       | "                               | 0,1                             | 100                 | 120                 | -1037                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 21 | "                       | "                               | 0,2                             | 100                 | 140                 | -1036                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 22 | "                       | "                               | 0,5                             | 100                 | 160                 | -1035                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 23 | "                       | "                               | 1,0                             | 100                 | 160                 | -1035                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 24 | "                       | "                               | 2,0                             | 100                 | 140                 | -1034                                                                                     | -945                |
| Ví dụ 25 | "                       | "                               | 3,0                             | 90                  | 80                  | -1042                                                                                     | -945                |

": như trên

Điều đã được xác nhận từ bảng 1 là cả tuổi thọ duy trì lẫn tuổi thọ sử dụng đều đạt 100 hoặc ít hơn khi 0% khối lượng tới 5,0% khối lượng của  $\text{BaSO}_4$  được bổ sung vào 100% khối lượng của vật liệu hoạt tính điện cực âm (các ví dụ so sánh 1 tới 5). Trong ví dụ so sánh 6 (hỗn hợp được tạo ra bằng cách trộn thông thường 100% khối lượng bari sulfat với 0,1% khối lượng stronti sulfat), có tham chiếu tới ví dụ so sánh 3 (1,0% khối lượng bari sulfat), cả tuổi thọ sử dụng lẫn tuổi thọ duy trì đều không vượt quá 100. Trái lại, trong ví dụ 1 (muối bari sulfat chứa 0,1% khối lượng stronti sulfat), tuổi thọ sử dụng được tăng lên 120 cùng với tuổi thọ duy trì vẫn được đảm bảo ở mức 100.

Từ mối liên quan giữa hàm lượng stronti và các đặc tính ác qui được thể hiện trong bảng 2, đã thấy rằng tuổi thọ duy trì đạt 100 và tuổi thọ sử dụng đạt 120 hoặc hơn trong các ví dụ 3 tới 8 (chứa 0,05 tới 2,0% khối lượng stronti sulfat). Hơn thế, trong các ví dụ 5 tới 8 (muối bari sulfat chứa 0,2 tới 2,0% khối lượng stronti sulfat), tuổi thọ duy trì được đảm bảo ở mức 100 và tuổi thọ sử dụng là 140 hoặc hơn. Ngoài các ví dụ này, trong các ví dụ 6 và 7 (muối bari sulfat chứa 0,5 tới 1,0% khối lượng stronti sulfat), tuổi thọ duy trì được đảm bảo ở mức 100 và tuổi thọ sử dụng được nâng cao tới 160.

Trong các ví dụ 2 và 9 (lần lượt chứa 0,02 % khối lượng và 3,0% khối lượng stronti sulfat), cả tuổi thọ duy trì lẫn tuổi thọ sử dụng đều đạt mức 100 hoặc ít hơn.

Cũng vậy trong các ví dụ 10 tới 17 (với hàm lượng muối bari sulfat trong vật liệu hoạt tính điện cực âm giảm xuống 0,3% khối lượng) và các ví dụ 18 tới 25 (với hàm lượng muối bari sulfat trong vật liệu hoạt tính điện cực âm được tăng lên 3,0% khối lượng), các đặc tính ác qui tương tự với các đặc tính ác qui trong các ví dụ 2 tới 9 (với hàm lượng muối bari sulfat trong vật liệu hoạt tính điện cực âm là 1,0% khối lượng) đã được xác nhận.

Từ thực tế này, đã thấy rằng tuổi thọ sử dụng được cải thiện đồng thời vẫn đảm bảo tuổi thọ duy trì của ác quy chì-axit nhờ việc sử dụng điện cực âm chứa muối bari sulfat theo sáng chế (muối kép chứa lượng đã định trước của stronti trong mạng tinh thể của muối bari sulfat).

Ngoài ra, mối liên quan giữa điện thế oxy hoá-khử (đặc biệt là, điện thế khử) và các đặc tính ắc qui (tuổi thọ sử dụng và tuổi thọ duy trì) được xác nhận. Điện thế oxy hoá-khử (điện thế oxy hóa và điện thế khử) được đo trong các điều kiện dưới đây (thử nghiệm điện hoá).

#### Thử nghiệm điện hoá

Các điện cực được tạo ra bằng cách điền đầy lưới làm bằng chì bằng vật liệu hoạt tính có dạng bột nhão theo các ví dụ 1 tới 25 và các ví dụ so sánh 1 tới 6 được thể hiện trong các bảng 1 và 2 và làm khô, lưới này được phân tích nhờ phép đo vôn ampe theo chu trình (CV). Đặc biệt, axit sulfuric có nồng độ axit sulfuric 39,84% (tỷ trọng: 1,300 ở 20°C) được sử dụng làm chất điện phân, điện thế được duy trì ở mức -1100mV đối với điện cực tham chiếu thủy ngân sulfat trong hai giờ. Sau đó, một chu kỳ được xác định là -980mV → -1400mV → -600mV → -980mV, mười chu kỳ (10mV/phút) được lặp lại, và điện thế oxy hoá-khử (điện thế oxy hóa và điện thế khử) trong chu kỳ thứ mười được đo.

Kết quả, đã thấy rằng muối kép của stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat (các ví dụ 1 tới 25) tạo ra chì sulfat dễ nạp điện lại được nhờ hoạt tính điện hoá. Đặc biệt, đã thấy rằng muối bari sulfat có điện thế khử đã được tăng cao hơn 5mV hoặc hơn so với điện thế khử của muối bari sulfat không được tạo ra bằng cách đồng kết tủa stronti sulfat (hỗn hợp muối được tạo ra bằng cách trộn thông thường bari sulfat với stronti sulfat). Nói cách khác, quá trình khử chì sulfat xảy ra trong muối kép của stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat dễ dàng hơn so với muối bari sulfat không được tạo ra bằng cách đồng kết tủa stronti sulfat.

Ngoài ra, đã thấy rằng, khi điện thế khử của muối kép cao hơn, 5mV hoặc hơn, so với điện thế khử của hỗn hợp muối, và khi mức chênh lệch điện thế về điện thế khử giữa muối kép và hỗn hợp muối nằm trong khoảng từ 7mV đến 10mV (các ví dụ 5 tới 8, 13 tới 16, và 21 tới 24), tuổi thọ sử dụng được cải thiện một cách đáng kể đồng thời vẫn đảm bảo tuổi thọ duy trì.

Để dùng cho ô tô, điện cực âm được chế tạo bởi phương pháp tương tự như đối với các ắc qui VRLA, và ắc qui có dung lượng 50Ah/5HR được chế tạo bằng cách sử dụng điện cực âm này và điện cực dương và tấm ngăn bằng thủy tinh cho

xe ô tô thông thường. Ấc qui ngăn đơn được kiểm tra bởi phương pháp được xác định theo tiêu chuẩn JIS D5301. Đặc biệt, ắc qui được xả với dòng 25A trong bốn phút. Sau đó, ắc qui được nạp với điện áp 2,45V/ngăn với dòng tối đa 25A trong mười phút. Việc xả và nạp như vậy được lặp lại 48 lần. Ấc qui được xả với dòng 356A với mỗi chu kỳ 30 giây trong 480 chu kỳ. Các đặc tính tuổi thọ (tuổi thọ duy trì và tuổi thọ sử dụng) được đánh giá theo cùng một cách như được mô tả ở trên. Đã thấy rằng các đặc tính tuổi thọ tương tự với các đặc tính tuổi thọ của các ắc qui axit-chì được mô tả ở trên đã đạt được ngay cả trong các điều kiện này.

Mặc dù phương án thực hiện sáng chế đã được mô tả cụ thể trên đây, song sáng chế không chỉ giới hạn ở phương án thực hiện này và các ví dụ. Tức là, tất nhiên rằng các khía cạnh mô tả liên quan tới phương án thực hiện sáng chế và các ví dụ nêu trên có thể được thay đổi dựa trên cơ sở sáng chế trừ khi được nêu cụ thể.

Theo sáng chế, muối kép gồm bari sulfat chứa stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat được sử dụng làm vật liệu hoạt tính điện cực âm. Do đó, chì sulfat mà dễ nạp điện lại được nhờ hoạt tính điện hoá có thể được tạo ra. Ngoài ra, tuổi thọ sử dụng có thể được kéo dài đồng thời vẫn đảm bảo tuổi thọ duy trì của ắc quy chì-axit.



**Yêu cầu bảo hộ**

1. Điện cực âm của ắc quy chì-axit được tạo ra bằng cách điện đầy lưới hợp kim chì bằng vật liệu hoạt tính điện cực âm chứa muối bari sulfat, trong đó: muối bari sulfat này là muối kép chứa các ion stronti nằm trong mạng tinh thể của muối bari sulfat; và các ion stronti có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2,0% khối lượng cho 100% khối lượng muối bari sulfat tính theo lượng stronti sulfat.
2. Điện cực âm của ắc quy chì-axit theo điểm 1, trong đó: muối kép có điện thế khử cao hơn điện thế khử của hỗn hợp muối thu được bằng cách trộn thông thường bari sulfat và stronti sulfat 5mV hoặc cao hơn.
3. Điện cực âm của ắc quy chì-axit theo điểm 2, trong đó: mức chênh lệch điện thế giữa điện thế khử của muối kép và điện thế khử của hỗn hợp muối nằm trong khoảng từ 7mV đến 10mV.
4. Điện cực âm của ắc quy chì-axit theo điểm 1, trong đó: các ion stronti có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 2,0% khối lượng cho 100% khối lượng muối bari sulfat tính theo lượng stronti sulfat.
5. Điện cực âm của ắc quy chì-axit theo điểm 1, trong đó: các ion stronti có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% khối lượng cho 100% khối lượng muối bari sulfat tính theo lượng stronti sulfat.
6. Ắc quy chì-axit bao gồm điện cực âm của ắc quy chì-axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5.