



(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)



1-0043500

(51)<sup>2020.01</sup> H01M 4/14; H01M 4/62; H01M 10/06

(13) B

(21) 1-2021-08211

(22) 25/05/2020

(86) PCT/JP2020/020487 25/05/2020

(87) WO2020/241547 03/12/2020

(30) JP2019-103302 31/05/2019 JP

(45) 25/02/2025 443

(43) 25/04/2022 409A

(73) GS Yuasa International Ltd. (JP)

1, Inobaba-cho, Nishinosho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto 601-8520 Japan

(72) Chihiro OBAYASHI (JP); Hiroki KAGOHASHI (JP); Yasuyuki HAMANO (JP).

(74) CÔNG TY LUẬT TRÁCH NHIỆM HỮU HẠN AMBYS HÀ NỘI (AMBYS HANOI)

(54) ẮC QUY CHỈ-AXIT

(21) 1-2021-08211

(57) Sáng chế đề cập đến ắc quy chì-axit bao gồm tấm điện cực dương, tấm điện cực âm và dung dịch điện phân, trong đó tấm điện cực dương bao gồm bộ gom dòng điện dương và vật liệu điện cực dương, vật liệu điện cực dương chứa antimon với hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng, tấm điện cực âm bao gồm vật liệu điện cực âm, vật liệu điện cực âm chứa hợp chất polyme, hợp chất polyme có đỉnh P1 trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 3,2 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8 ppm trong sự chuyển dịch hóa học của phổ  $^1\text{H-NMR}$  hoặc hợp chất polyme có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen, và hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm nhỏ hơn 500 ppm trên cơ sở khối lượng.

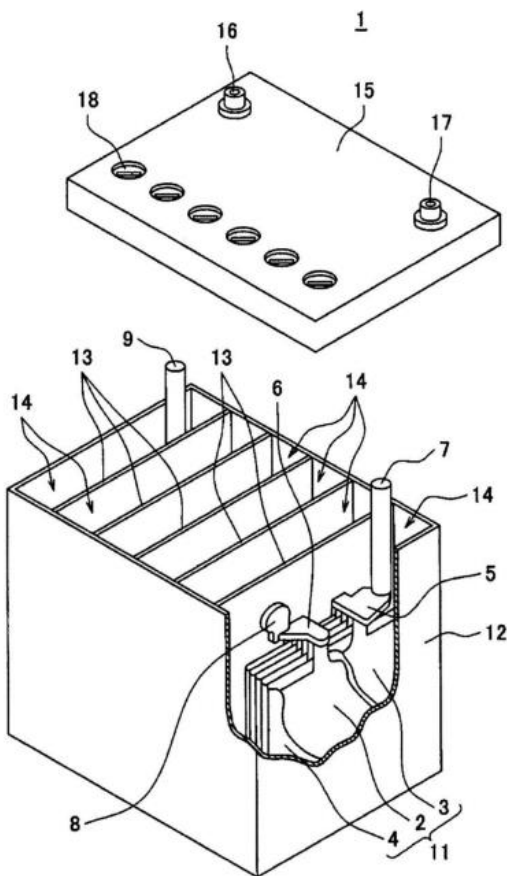


Fig. 1

## **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến ắc quy chì-axit.

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

Các ắc quy chì-axit được sử dụng cho các ứng dụng khác nhau, bao gồm các ứng dụng ô tô và công nghiệp. Ắc quy chì-axit bao gồm tấm điện cực âm, tấm điện cực dương, tấm ngăn (hoặc tấm lót), dung dịch điện phân, và tương tự. Chất phụ gia có thể được thêm vào các chi tiết cấu thành của ắc quy chì-axit theo quan điểm truyền đạt các chức năng khác nhau.

Tài liệu sáng chế 1 đề xuất ắc quy chì-axit trong đó chất đồng trùng hợp của propylen oxit và etylen oxit được thêm vào vật liệu hoạt tính tấm điện cực âm kết hợp với lignin sulfonat.

Tài liệu sáng chế 2 đề xuất ắc quy chì-axit trong đó chất hoạt hóa có chứa polyme hữu cơ được bao bọc trong hộp nhỏ kín có cơ chế phân cắt thành vật chứa, và hộp nhỏ kín được gắn vào vật chứa hoặc phản nắp.

Tài liệu sáng chế 3 đề xuất tấm lót bằng sợi có chứa nhiều sợi được phủ với thành phần kích thước, thành phần chất kết dính và một hoặc nhiều chất phụ gia, trong đó các chất phụ gia bao gồm một hoặc nhiều phụ gia cao su, dẫn xuất cao su, andehit, muối kim loại, chất đồng trùng hợp khối etylen-propylen oxit, este axit sulfuric, este axit sulfonic, este axit photphoric, axit polyacrylic, rượu polyvinyl, lignin, nhựa phenol fomanđehit, xenluloza, bột gỗ, v.v. và các chất phụ gia có thể hoạt động để giảm việc thất thoát độ ẩm trong ắc quy chì-axit.

Mặt khác, như được thể hiện trong tài liệu sáng chế 4, lớp vật liệu hoạt tính có thể chứa, ngoài vật liệu chứa chì, vật liệu gia cố như sợi polyeste, chất hoạt động bề mặt như lignin, bari sulfat, và các loại tương tự, và các chất phụ gia được chọn từ các oxit, hydroxit, hoặc sulfat của antimon, kẽm, cadimi, bạc và bitmut cũng được sử dụng.

Cần phải có ắc quy chì-axit để có tuổi thọ cao. Các yếu tố làm giảm tuổi thọ của ắc quy chì-axit bao gồm, ví dụ, sự làm mềm vật liệu điện cực dương, sự giảm độ ẩm

trong dung dịch điện phân (sau đây có thể được gọi đơn giản là giảm chất lỏng) và các loại tương tự.

Tài liệu tham khảo

Tài liệu sáng chế 1: JP-A-60-182662

Tài liệu sáng chế 2: JP-A-2000-149980

Tài liệu sáng chế 3: JP-W-2017-525092

Tài liệu sáng chế 4: JP-A-2016-54091

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

Một khía cạnh của sáng chế đề cập đến ắc quy chì-axit bao gồm tấm điện cực dương, tấm điện cực âm và dung dịch điện phân, trong đó tấm điện cực dương bao gồm bộ gom dòng điện dương và vật liệu điện cực dương, vật liệu điện cực dương chứa antimon với hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng, tấm điện cực âm bao gồm vật liệu điện cực âm, vật liệu điện cực âm chứa hợp chất polyme, hợp chất polyme có đỉnh P1 trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 3,2 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8 ppm trong sự dịch chuyển hóa học của phổ  $^1\text{H-NMR}$ , và hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm nhỏ hơn 500 ppm trên cơ sở khối lượng.

Khía cạnh khác của sáng chế đề cập đến ắc quy chì-axit bao gồm tấm điện cực dương, tấm điện cực âm và dung dịch điện phân, trong đó tấm điện cực dương bao gồm bộ gom dòng điện dương và vật liệu điện cực dương, vật liệu điện cực dương chứa antimon với hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng, tấm điện cực âm bao gồm vật liệu điện cực âm, vật liệu điện cực âm chứa hợp chất polyme có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen và hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm là nhỏ hơn 500 ppm trên cơ sở khối lượng.

Hiệu quả của sáng chế

Tuổi thọ chu kỳ trong trường hợp sạc và xả ắc quy chì-axit được lặp lại nhiều lần (ví dụ, chu kỳ cạn) được cải thiện.

**Mô tả vắn tắt các hình vẽ**

FIG.1 là hình chiếu phối cảnh chi tiết tháo rời cắt ngang cho thấy hình dạng và cấu trúc bên trong của ắc quy chì-axit theo một khía cạnh của sáng chế.

FIG.2 là đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa hàm lượng hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm và lượng kết tủa Sb ở điện cực âm.

FIG.3 là đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa trọng lượng phân tử trung bình số của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm và lượng kết tủa Sb ở điện cực âm.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

[Ắc quy chì-axit]

Ắc quy chì-axit theo một khía cạnh của sáng chế bao gồm tấm điện cực dương, tấm điện cực âm và dung dịch điện phân. Tấm điện cực dương bao gồm bộ gom dòng điện dương và vật liệu điện cực dương. Tấm điện cực âm bao gồm vật liệu điện cực âm. Vật liệu điện cực dương chứa antimon với hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng. Vật liệu điện cực âm chứa hợp chất polyme. Hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm nhỏ hơn 500 ppm trên cơ sở khối lượng. Hợp chất polyme có đỉnh P1 trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 3,2 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8 ppm trong sự dịch chuyển hóa học của phổ  $^1\text{H-NMR}$ . Lưu ý rằng đỉnh P1 xuất hiện trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 3,2 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8 ppm trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  có nguồn gốc từ đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen. Ở đây, phổ  $^1\text{H-NMR}$  được đo bằng cách sử dụng clorofom được đơtêri hóa làm dung môi.

Ắc quy chì-axit theo khía cạnh khác của sáng chế bao gồm tấm điện cực dương, tấm điện cực âm và dung dịch điện phân. Tấm điện cực dương bao gồm bộ gom dòng điện dương và vật liệu điện cực dương. Tấm điện cực âm bao gồm vật liệu điện cực âm. Vật liệu điện cực dương chứa antimon với hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng. Vật liệu điện cực âm chứa hợp chất polyme có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen với lượng nhỏ hơn 500 ppm trên cơ sở khối lượng.

Khi vật liệu điện cực âm có chứa hợp chất polyme, quá áp hydro trong tấm điện cực âm có thể được tăng lên, và lượng sạc quá mức có thể giảm. Để có được tác dụng của hợp chất polyme, hợp chất polyme cần có mặt gần chì hoặc chì sulfat. Do đó, điều

quan trọng là vật liệu điện cực âm có chứa hợp chất polyme bất kể thành phần của ắc quy chì-axit khác với vật liệu điện cực âm có chứa hợp chất polyme hay không.

Nói chung, trong ắc quy chì-axit, phản ứng trong quá trình sạc quá mức bị ảnh hưởng rất nhiều bởi phản ứng khử của các ion hydro tại mặt phân cách giữa chì và dung dịch điện phân. Do đó, trong ắc quy chì-axit theo một khía cạnh và khía cạnh khác của sáng chế, lý do tại sao lượng sạc quá mức giảm được coi là do bề mặt của chì là vật liệu hoạt tính âm được bao phủ bởi hợp chất polyme, do đó quá áp hydro tăng lên và phản ứng phụ trong đó hydro được tạo ra từ proton trong quá trình sạc quá mức được ngăn chặn.

Tiếp theo, vật liệu điện cực dương chứa antimon (Sb) với hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng. Mặc dù xem xét rằng antimon ngăn cản sự làm mềm của vật liệu điện cực dương, nhưng thông thường, khi sử dụng antimon ngay cả với một lượng nhỏ, bất lợi lớn sẽ xảy ra. Cụ thể, antimon có trong vật liệu điện cực dương được rửa giải dần dần trong dung dịch điện phân và kết tủa trên tấm điện cực âm. Khi antimon được kết tủa trên tấm điện cực âm, quá áp hydro của tấm điện cực âm giảm, lượng sạc quá mức tăng, và sự giảm chất lỏng được xúc tiến.

Mặt khác, phát hiện ra rằng khi vật liệu điện cực âm chứa hợp chất polyme với lượng nhỏ hơn 500 ppm trên cơ sở khối lượng, thì quá trình rửa giải antimon từ vật liệu điện cực dương được ngăn chặn, tác dụng của việc ngăn chặn sự làm mềm của vật liệu điện cực dương được tăng cường, đồng thời việc khử và cố định antimon (tức là sự kết tủa của antimon) trên tấm điện cực âm được ngăn chặn. Kết quả là, lượng sạc quá mức được giảm đáng kể, và lượng sạc quá mức có thể giảm so với trường hợp không sử dụng antimon. Do đó, lượng đáng kể antimon có thể được thêm vào vật liệu điện cực dương, do đó, quá trình làm mềm vật liệu điện cực dương có thể được ngăn chặn rất nhiều. Việc giảm lượng sạc quá mức và ngăn chặn quá trình làm mềm vật liệu điện cực dương hoạt động hiệp đồng, do đó vòng đời của chu kỳ sạc-xả trong đó sạc-xả cần được lặp lại có thể tăng lên đáng kể. Điều bất ngờ là quá trình rửa giải antimon từ vật liệu điện cực dương được ngăn chặn bằng cách đưa hợp chất polyme vào vật liệu điện cực âm.

Bộ gom dòng điện có thể chứa antimon. Nghĩa là, bộ gom dòng điện dương có thể được tạo thành từ hợp kim chì (hợp kim gốc Pb-Sb) có chứa antimon. Trong trường

hợp này, antimon được rửa giải khỏi bộ gom dòng điện dương. Ít nhất một phần antimon chứa trong vật liệu điện cực dương có thể là antimon được rửa giải từ bộ gom dòng điện dương và có nguồn gốc từ bộ gom dòng điện dương được chuyển sang vật liệu điện cực dương. Hàm lượng của antimon trong bộ gom dòng điện dương có thể là, ví dụ, lớn hơn hoặc bằng 1% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 3% khối lượng.

Tất cả antimon chứa trong vật liệu điện cực dương có thể là antimon được rửa giải từ bộ gom dòng điện dương và di chuyển đến vật liệu điện cực dương (nghĩa là, có nguồn gốc từ bộ gom dòng điện dương). Trong trường hợp này, trong bước chuẩn bị tấm điện cực dương, vật liệu điện cực dương có thể không chứa antimon.

Ắc quy chì-axit có thể là ắc quy chì-axit được điều chỉnh van (kín) hoặc ắc quy chì-axit kiểu ngập nước (loại thông hơi).

Sau đây, ắc quy chì-axit theo phương án của sáng chế sẽ được mô tả cho từng phần tử cấu thành chính, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở phương án dưới đây.

[Ắc quy chì-axit]

Tấm điện cực âm

Tấm điện cực âm thường bao gồm bộ gom dòng điện âm ngoài vật liệu điện cực âm. Vật liệu điện cực âm được thu bằng cách tháo bộ gom dòng điện âm ra khỏi tấm điện cực âm. Lưu ý rằng chi tiết chẳng hạn như tấm lót hoặc giấy dán có thể bị dính vào tấm điện cực âm. Chi tiết như vậy (chi tiết dính) được sử dụng tích hợp với tấm điện cực âm và do đó được giả định là bao gồm trong tấm điện cực âm. Ngoài ra, khi tấm điện cực âm bao gồm chi tiết như vậy, vật liệu điện cực âm loại trừ bộ gom dòng điện âm và chi tiết dính. Tuy nhiên, khi chi tiết dính chẳng hạn như tấm lót được gắn vào tấm phân tách, thì độ dày của chi tiết dính được bao gồm trong độ dày của tấm phân tách.

Bộ gom dòng điện âm có thể được tạo thành bằng cách đúc chì (Pb) hoặc hợp kim chì, hoặc có thể được tạo thành bằng cách gia công tấm chì hoặc tấm hợp kim chì. Các ví dụ về phương pháp xử lý bao gồm gia công giãn nở và gia công đột dập. Tốt hơn là sử dụng lưới điện cực âm làm bộ gom dòng điện âm vì vật liệu điện cực âm được hỗ trợ dễ dàng.

Hợp kim chì được sử dụng cho bộ gom dòng điện âm có thể là bất kỳ hợp kim nào trong số hợp kim gốc Pb-Sb, hợp kim gốc Pb-Ca và hợp kim gốc Pb-Ca-Sn. Chì hoặc các hợp kim chì có thể còn chứa, như nguyên tố phụ gia, ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Ba, Ag, Al, Bi, As, Se, Cu, và tương tự. Bộ gom dòng điện âm có thể bao gồm lớp bề mặt. Lớp bề mặt và lớp bên trong của bộ gom dòng điện âm có thể có các thành phần khác nhau. Lớp bề mặt có thể được tạo thành trong vấu của bộ gom dòng điện âm. Lớp bề mặt của vấu có thể chứa Sn hoặc hợp kim Sn.

Vật liệu điện cực âm có chứa hợp chất polyme ở trên. Vật liệu điện cực âm còn chứa vật liệu hoạt tính âm (chì hoặc chì sulfat) thể hiện khả năng thông qua phản ứng oxy hóa khử. Vật liệu điện cực âm có thể chứa chất giãn nở, vật liệu carbon và/hoặc các chất phụ gia khác. Các ví dụ về chất phụ gia bao gồm bari sulfat, sợi (sợi nhựa và các loại tương tự), và các loại tương tự, nhưng không giới hạn ở đó. Lưu ý rằng vật liệu hoạt tính âm ở trạng thái được sạc là chì xốp, nhưng tấm điện cực âm chưa được tạo thành thường được chuẩn bị bằng cách sử dụng bột chì.

#### Hợp chất polyme

Hợp chất polyme có đỉnh P1 trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 3,2 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8 ppm trong sự dịch chuyển hóa học của phổ  $^1\text{H-NMR}$ . Các hợp chất polyme như vậy có các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen. Các ví dụ về đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen bao gồm đơn vị oxyetylen, đơn vị oxypropylen, đơn vị oxytrimetylen, đơn vị oxy 2-metyl-1,3-propylen, đơn vị oxy 1,4-butylen, đơn vị oxy 1,3-butylen, và các loại tương tự. Hợp chất polyme có thể có một hoặc hai hoặc nhiều hơn hai loại đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen như vậy.

Hợp chất polyme tốt hơn là chứa cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen. Cấu trúc lặp lại có thể chứa một loại đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen, hoặc có thể chứa hai hoặc nhiều hơn hai loại đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen. Hợp chất polyme có thể chứa một loại cấu trúc lặp lại hoặc hai hoặc nhiều hơn hai loại cấu trúc lặp lại.

Hợp chất polyme dễ dàng có cấu trúc tuyến tính do có các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen, và do đó kì vọng rằng hợp chất polyme hầu như không còn lại trong vật liệu điện cực âm và dễ dàng khuếch tán vào dung dịch điện phân. Tuy nhiên, các tác giả sáng chế hiện nay đã thực sự phát hiện ra rằng ngay cả khi một lượng rất nhỏ hợp chất polyme được



chứa trong vật liệu điện cực âm, vẫn có thể thu được hiệu quả giảm lượng sục quá mức. Từ đó, xem xét rằng khi hợp chất polyme được chứa trong vật liệu điện cực âm, hợp chất polyme có thể có mặt gần chì, do đó tác dụng hấp phụ cao của đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen trên chì được thực hiện. Vì tác dụng làm giảm lượng sục quá mức được thu ngay cả với một lượng rất nhỏ hợp chất polyme, nên còn xem xét rằng hợp chất polyme trải mỏng trên bề mặt chì và phản ứng khử của các ion hydro trong vùng rộng của bề mặt chì được ngăn chặn. Điều này không mâu thuẫn với việc hợp chất polyme dễ dàng có cấu trúc tuyến tính. Vì việc ngăn chặn quá trình tạo hydro trong quá trình sục quá mức có thể làm giảm việc giảm chất lỏng, nên nó có lợi cho việc kéo dài tuổi thọ của ắc quy chì-axit.

Nói chung, trong ắc quy lưu trữ, vì dung dịch nước axit sulfuric được sử dụng làm dung dịch điện phân, nên khi chất phụ gia hữu cơ (dầu, polyme, chất giãn nở hữu cơ, v.v.) được chứa trong vật liệu điện cực âm, rất khó để cân bằng sự rửa giải vào dung dịch chất điện li và sự hấp phụ lên chì. Ví dụ, khi sử dụng chất phụ gia hữu cơ có độ hấp phụ lên chì thấp, việc rửa giải vào dung dịch chất điện ly trở nên dễ dàng, do đó lượng sục quá mức hầu như không giảm. Mặt khác, khi sử dụng chất phụ gia hữu cơ có độ hấp phụ lên chì cao, phụ gia hữu cơ này khó bám mỏng trên bề mặt chì và phụ gia hữu cơ có xu hướng phân bố không đều trong các lỗ rỗng của chì.

Nói chung, khi bề mặt chì được phủ chất phụ gia hữu cơ, phản ứng khử của các ion hydro hầu như không xảy ra, và do đó lượng sục quá mức có xu hướng giảm. Khi bề mặt chì được bao phủ bởi chất phụ gia hữu cơ, chì sulfat sinh ra trong quá trình xả hầu như không được rửa giải trong quá trình sục, do đó khả năng chấp nhận sục bị giảm sút. Do đó, việc ngăn chặn sự suy giảm khả năng chấp nhận sục và giảm lượng sục quá mức nằm trong mối quan hệ cân bằng, và thông thường rất khó để đạt được cả hai cùng một lúc. Ngoài ra, khi phụ gia hữu cơ phân bố không đều trong các lỗ rỗng của chì, cần phải tăng hàm lượng phụ gia hữu cơ trong vật liệu điện cực âm để đảm bảo đủ hiệu quả giảm lượng sục quá mức. Tuy nhiên, khi hàm lượng của phụ gia hữu cơ tăng lên, khả năng chấp nhận sục bị giảm đi đáng kể.

Khi phụ gia hữu cơ phân bố không đều trong các lỗ rỗng của chì, chuyển động của các ion (như ion chì và ion sulfat) bị hạn chế bởi sự cản trở không gian của phụ gia

hữu cơ phân bố không đều. Do đó, hiệu suất tốc độ cao (high rate - HR) ở nhiệt độ thấp cũng bị giảm sút. Khi hàm lượng của phụ gia hữu cơ được tăng lên để đảm bảo có đủ tác dụng giảm lượng sục quá mức, chuyển động của các ion trong các lỗ rỗng sẽ bị hạn chế hơn nữa và hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp cũng bị giảm sút.

Mặt khác, hợp chất polyme có đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen được chứa trong vật liệu điện cực âm, do đó bề mặt chì được bao phủ bởi hợp chất polyme ở trạng thái trải mỏng như mô tả ở trên. Do đó, so với trường hợp sử dụng các chất phụ gia hữu cơ khác, ngay cả khi hàm lượng trong vật liệu điện cực âm nhỏ, vẫn có thể đảm bảo hiệu quả tuyệt vời trong việc giảm lượng sục quá mức. Vì hợp chất polyme bao phủ mỏng trên bề mặt chì, nên việc rửa giải chì sulfat, được tạo ra trong quá trình xả, trong quá trình sục ít có khả năng bị hạn chế, do đó sự suy giảm khả năng chấp nhận sục cũng có thể được ngăn chặn. Do đó, có thể ngăn chặn sự suy giảm khả năng chấp nhận sục trong khi giảm lượng sục quá mức. Vì sự phân bố không đồng đều của hợp chất polyme trong các lỗ rỗng của chì bị ngăn chặn, các ion dễ dàng di chuyển, và sự suy giảm hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp cũng có thể được ngăn chặn.

Trong ắc quy chì-axit theo sáng chế, hợp chất polyme có thể chứa nguyên tử oxy được liên kết với nhóm đầu cuối và nhóm  $-CH_2-$  và/hoặc nhóm  $-CH<$  được liên kết với nguyên tử oxy. Trong phổ  $^1H$ -NMR, tỷ lệ giữa giá trị tích hợp của đỉnh 3,2 ppm đến 3,8 ppm trên tổng giá trị tích hợp của đỉnh này, giá trị tích hợp của đỉnh của nguyên tử hydro của nhóm  $-CH_2-$  liên kết với nguyên tử oxy, và giá trị tích hợp của đỉnh của nguyên tử hydro của nhóm  $-CH<$  liên kết với nguyên tử oxy tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 85%. Các hợp chất polyme như vậy chứa nhiều đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen trong phân tử. Do đó, xem xét rằng trở nên dễ hấp phụ chì, và trở nên dễ dàng phủ mỏng bề mặt chì bằng cách lấy cấu trúc tuyến tính một cách dễ dàng. Do đó, lượng sục quá mức có thể được giảm hiệu quả hơn. Tác dụng ngăn chặn sự suy giảm khả năng chấp nhận sục và/hoặc hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp có thể được tăng cường hơn nữa.

Trong phổ  $^1H$ -NMR, hợp chất polyme có đỉnh trong khoảng dịch chuyển hóa học từ 3,2 ppm đến 3,8 ppm tốt hơn là chứa cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen. Khi hợp chất polyme chứa cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen được sử dụng, xem xét rằng nó trở nên dễ hấp phụ lên chì hơn, và nó trở nên dễ dàng phủ mỏng bề mặt

chỉ bằng cách lấy cấu trúc tuyến tính một cách dễ dàng. Do đó, lượng sặc quá mức có thể được giảm hiệu quả hơn. Tác dụng ngăn chặn sự suy giảm khả năng chấp nhận sặc và/hoặc hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp có thể được tăng cường hơn nữa.

Trong mô tả sáng chế, hợp chất polyme dùng để chỉ hợp chất có đơn vị lặp lại của các đơn vị oxy C<sub>2-4</sub> alkylen và/hoặc có một số trọng lượng phân tử trung bình số (Mn) lớn hơn hoặc bằng 500.

Trong mô tả sáng chế, một số trọng lượng phân tử trung bình số Mn được xác định bằng sắc ký thẩm gel (gel permeation chromatography - GPC). Chất chuẩn dùng để xác định Mn là polyetylen glycol.

Lưu ý rằng đơn vị oxy C<sub>2-4</sub> alkylen là đơn vị được biểu diễn bởi -O-R<sup>1</sup>- (R<sup>1</sup> biểu diễn nhóm C<sub>2-4</sub> alkylen).

Các ví dụ về hợp chất polyme bao gồm các hợp chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy C<sub>2-4</sub> alkylen (poly C<sub>2-4</sub> alkylen glycol, các chất đồng trùng hợp chứa cấu trúc lặp lại của oxy C<sub>2-4</sub> alkylen, các sản phẩm cộng oxit C<sub>2-4</sub> alkylen của polyol, và các chất tương tự), các sản phẩm ete hóa hoặc este hóa của các hợp chất hydroxy này, và các chất tương tự. Khi hợp chất polyme như vậy được sử dụng, sự suy giảm khả năng chấp nhận sặc có thể được ngăn chặn hơn nữa. Vì hiệu quả của việc giảm lượng sặc quá mức cao, việc tạo ra khí hydro có thể được ngăn chặn hiệu quả hơn, và có thể đạt được hiệu quả ngăn chặn giảm chất lỏng cao.

Các ví dụ về chất đồng trùng hợp bao gồm chất đồng trùng hợp chứa các đơn vị oxy C<sub>2-4</sub> alkylen khác nhau, poly C<sub>2-4</sub> alkylen glycol alkyl ete, poly C<sub>2-4</sub> alkylen glycol este của các axit carboxylic, và các loại tương tự. Chất đồng trùng hợp có thể là chất đồng trùng hợp khối.

Polyol có thể là bất kỳ chất nào trong số polyol béo, polyol vòng no, polyol thơm, polyol dị vòng, và các chất tương tự. Theo quan điểm cho rằng hợp chất polyme dễ dàng trải mỏng trên bề mặt chì, các polyol béo, polyol vòng no (ví dụ, polyhydroxycyclohexan, polyhydroxynocbocnane, và các chất tương tự), và các chất tương tự được ưu tiên hơn, và trong số đó, các polyol béo được ưu tiên hơn. Các ví dụ về polyol béo bao gồm các diol béo và các polyol từ triol trở lên (ví dụ, glyxerin,

trimethylolpropan, pentaerythritol, rượu đường, và các chất tương tự) và các chất tương tự. Các ví dụ về diol béo bao gồm glycol alkylen có từ 5 nguyên tử carbon trở lên. Ví dụ, alkylen glycol có thể là  $C_{5-14}$  alkylen glycol hoặc  $C_{5-10}$  alkylen glycol. Các ví dụ về rượu đường bao gồm erythritol, xylitol, mannitol, sorbitol, và các loại tương tự. Trong sản phẩm cộng alkylen oxit của polyol, alkylen oxit tương ứng với đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen của hợp chất polyme và chứa ít nhất  $C_{2-4}$  alkylen oxit. Từ quan điểm rằng hợp chất polyme dễ dàng lấy cấu trúc tuyến tính, polyol ưu tiên là diol.

Sản phẩm ete hóa có nhóm  $-OR^2$  thu được bằng cách ete hóa các nhóm  $-OH$  (các nhóm  $-OH$  bao gồm nguyên tử hydro của nhóm đầu cuối và nguyên tử oxy liên kết với nguyên tử hydro) tại ít nhất một phần của các đầu cuối của hợp chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen (trong đó  $R^2$  là nhóm hữu cơ). Trong số các đầu cuối của hợp chất polyme, một số đầu cuối có thể được ete hóa, hoặc tất cả các đầu cuối có thể được ete hóa. Ví dụ, một đầu cuối của chuỗi chính của hợp chất polyme mạch thẳng có thể là nhóm  $-OH$ , và đầu cuối còn lại có thể là nhóm  $-OR^2$ .

Sản phẩm este hóa có nhóm  $-O-C(=O)-R^3$  thu được khi este hóa các nhóm  $-OH$  (các nhóm  $-OH$  bao gồm nguyên tử hydro của nhóm đầu cuối và nguyên tử oxy liên kết với nguyên tử hydro) tại ít nhất một phần của các đầu cuối của hợp chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen (trong đó  $R^3$  là nhóm hữu cơ). Trong số các đầu cuối của hợp chất polyme, một số đầu cuối có thể được este hóa, hoặc tất cả các đầu cuối có thể được este hóa. Ví dụ, một đầu cuối của chuỗi chính của hợp chất polyme mạch thẳng có thể là nhóm  $-OH$ , và đầu cuối còn lại có thể là nhóm  $-O-C(=O)-R^3$ .

Các ví dụ về mỗi nhóm hữu cơ  $R^2$  và  $R^3$  bao gồm nhóm hydrocarbon. Nhóm hydrocarbon có thể có một nhóm thế (ví dụ, một nhóm hydroxy, một nhóm alkoxy và/hoặc một nhóm carboxy, và các loại tương tự). Nhóm hydrocarbon có thể là bất kỳ dạng nào trong số béo, vòng no và thơm. Nhóm hydrocarbon béo được ưu tiên, và nhóm alkyl đặc biệt được ưu tiên hơn, theo quan điểm rằng hợp chất polyme dễ dàng bám dính mỏng lên bề mặt chì. Các ví dụ về nhóm alkyl bao gồm nhóm  $C_{1-14}$  alkyl, và có thể là nhóm  $C_{1-10}$  alkyl hoặc nhóm  $C_{1-8}$  alkyl hoặc có thể là nhóm  $C_{1-6}$  alkyl hoặc nhóm  $C_{2-6}$  alkyl. Các ví dụ cụ thể về nhóm alkyl bao gồm metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, s-butyl, t-butyl, n-pentyl, neopentyl, i-pentyl, s-pentyl, 3-pentyl, t-pentyl, n-

hexyl, 2-ethylhexyl, n-octyl, n-decyl, i-decyl, lauryl, myristyl, và các chất tương tự. Nhóm alkyl có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh.

Khi sản phẩm ete hóa của hợp chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy C<sub>2-4</sub> alkylen và/hoặc sản phẩm este hóa của hợp chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy C<sub>2-4</sub> alkylen được sử dụng trong số các hợp chất polyme, nó được ưu tiên hơn vì tác dụng ngăn chặn sự suy giảm khả năng chấp nhận sạc có thể được nâng cao hơn nữa. Ngay cả khi các hợp chất polyme này được sử dụng, vẫn có thể đảm bảo hiệu quả ngăn chặn việc giảm chất lỏng cao.

Vật liệu điện cực âm có thể chứa một loại hoặc hai hoặc nhiều hơn hai loại hợp chất polyme.

Từ quan điểm tăng cường hơn nữa hiệu quả của việc giảm lượng sạc quá mức và tăng cường hiệu quả của việc ngăn chặn sự suy giảm khả năng chấp nhận sạc và/hoặc hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp, tốt hơn là cấu trúc lặp lại của oxy C<sub>2-4</sub> alkylen bao gồm ít nhất là cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxypropylen (-O-CH(-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-). Hợp chất polyme như vậy dễ dàng trải mỏng trên bề mặt chì trong khi chì có độ hấp phụ cao và được coi là có sự cân bằng tuyệt vời giữa nó. Do đó, lượng sạc quá mức có thể được giảm thiểu hiệu quả hơn. Hiệu quả ngăn chặn sự suy giảm khả năng chấp nhận sạc và/hoặc hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp có thể được tăng cường hơn nữa.

Hợp chất polyme chứa đơn vị oxypropylen có các đỉnh xuất phát từ -CH< và -CH<sub>2</sub>- của đơn vị oxypropylen trong khoảng từ 3,2 ppm đến 3,8 ppm trong sự dịch chuyển hóa học của phổ <sup>1</sup>H-NMR. Vì mật độ electron xung quanh hạt nhân của nguyên tử hydro trong các nhóm này là khác nhau, nên đỉnh bị tách ra. Hợp chất polyme như vậy có các đỉnh, ví dụ, trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 3,2 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,42 ppm và phạm vi lớn hơn 3,42 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8 ppm trong sự dịch chuyển hóa học của phổ <sup>1</sup>H-NMR. Đỉnh trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 3,2 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,42 ppm có nguồn gốc từ -CH<sub>2</sub>-, và đỉnh trong khoảng lớn hơn 3,42 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8 ppm có nguồn gốc từ -CH< và -CH<sub>2</sub>-.

Các ví dụ về hợp chất polyme như vậy bao gồm polypropylen glycol, chất đồng trùng hợp chứa cấu trúc lặp lại của oxypropylen, sản phẩm cộng propylen oxit của polyol, các sản phẩm ete hóa hoặc este hóa của chúng, và các chất tương tự. Các ví dụ

về chất đồng trùng hợp bao gồm các chất đồng trùng hợp oxypropylen-oxyalkylen (với điều kiện oxyalkylen là C<sub>2-4</sub> alkylen khác với oxypropylen), polypropylen glycol alkyl ete, polypropylen glycol este của axit carboxylic, và các chất tương tự. Các ví dụ về chất đồng trùng hợp oxypropylen-oxyalkylen bao gồm chất đồng trùng hợp oxypropylen-oxyetylen, chất đồng trùng hợp oxypropylen-oxytrimetylen, và các chất tương tự. Chất đồng trùng hợp oxypropylen-oxyalkylen có thể là chất đồng trùng hợp khối.

Trong hợp chất polyme chứa cấu trúc lặp lại của oxypropylen, tỷ lệ của đơn vị oxypropylen là, ví dụ, lớn hơn hoặc bằng 5 %mol và có thể là lớn hơn hoặc bằng 10 %mol hoặc lớn hơn hoặc bằng 20 %mol.

Tốt hơn là hợp chất polyme chứa lượng lớn đơn vị oxy C<sub>2-4</sub> alkylen theo quan điểm tăng cường khả năng hấp lên chì và dễ dàng lấy cấu trúc tuyến tính. Hợp chất polyme như vậy bao gồm, ví dụ, nguyên tử oxy được liên kết với nhóm đầu cuối và nhóm -CH<sub>2</sub>- và/hoặc nhóm -CH< được liên kết với nguyên tử oxy. Trong phổ <sup>1</sup>H-NMR của hợp chất polyme, tỷ lệ giữa giá trị tích hợp của đỉnh từ 3,2 ppm đến 3,8 ppm trên tổng giá trị tích hợp của đỉnh này, giá trị tích hợp của đỉnh của các nguyên tử hydro của nhóm -CH<sub>2</sub>-, và giá trị tích hợp của đỉnh của nguyên tử hydro của nhóm -CH< tăng lên. Tỷ lệ này, ví dụ, là 50% trở lên hoặc có thể là 80% trở lên, và từ quan điểm tăng cường hơn nữa tác dụng giảm lượng sặc quá mức và tăng cường hơn nữa tác dụng ngăn chặn sự suy giảm khả năng chấp nhận sặc và/hoặc hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp, tỷ lệ trên tốt hơn là 85% trở lên. Ví dụ, khi hợp chất polyme có nhóm -OH ở đầu cuối và cũng có nhóm -CH<sub>2</sub>- hoặc nhóm -CH< được liên kết với nguyên tử oxy của nhóm -OH, trong phổ <sup>1</sup>H-NMR, các đỉnh của các nguyên tử hydro của nhóm -CH<sub>2</sub>- và -CH< có sự chuyển dịch hóa học trong khoảng lớn hơn 3,8 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 4,0 ppm.

Hợp chất polyme có thể chứa hợp chất có Mn lớn hơn hoặc bằng 500, hợp chất có Mn lớn hơn hoặc bằng 600 hoặc hợp chất có Mn lớn hơn hoặc bằng 1000. Mn của hợp chất như vậy, ví dụ, là nhỏ hơn hoặc bằng 20000, và có thể nhỏ hơn hoặc bằng 15000 hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 10000. Mn của hợp chất tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 5000 và có thể nhỏ hơn hoặc bằng 4000 hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 3000, theo quan điểm dễ dàng giữ lại hợp chất trong vật liệu điện cực âm và dễ dàng dàn trải hợp chất mỏng hơn trên bề mặt chì.

Hợp chất polyme tốt hơn là chứa ít nhất hợp chất có Mn lớn hơn hoặc bằng 1000, và tốt hơn nữa là chứa hợp chất có Mn lớn hơn hoặc bằng 2000. Mn của hợp chất như vậy có thể lớn hơn hoặc bằng 1000 (hoặc lớn hơn hoặc bằng 2000) và nhỏ hơn hoặc bằng 20000, lớn hơn hoặc bằng 1000 (hoặc lớn hơn hoặc bằng 2000) và nhỏ hơn hoặc bằng 15000, hoặc lớn hơn hoặc bằng 1000 (hoặc lớn hơn hoặc bằng 2000) và nhỏ hơn hoặc bằng 10000. Mn của hợp chất tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1000 (hoặc lớn hơn hoặc bằng 2000) và nhỏ hơn hoặc bằng 5000, có thể là lớn hơn hoặc bằng 1000 (hoặc lớn hơn hoặc bằng 2000) và nhỏ hơn hoặc bằng 4000, hoặc có thể lớn hơn hoặc bằng 1000 (hoặc lớn hơn hoặc bằng 2000) và nhỏ hơn hoặc bằng 3000 theo quan điểm có thể nâng cao tác dụng ngăn chặn sự kết tủa của antimon trên tấm điện cực âm càng nhiều càng tốt, dễ dàng giữ lại hợp chất trong vật liệu điện cực âm, và dễ dàng dàn trải hợp chất mỏng hơn trên bề mặt chì. Khi hợp chất có Mn như vậy được sử dụng, ngay cả khi vật liệu điện cực dương chứa lượng đáng kể (ví dụ, lớn hơn hoặc bằng 0,01% khối lượng, hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,03% khối lượng) antimon, thì việc rửa giải antimon từ vật liệu điện cực dương có thể được ngăn chặn nhiều, và lượng kết tủa của antimon trong tấm điện cực âm có thể giảm đáng kể. Điều này được coi là do hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm được rửa giải trong dung dịch điện phân và kết hợp với antimon trong tấm điện cực dương, do đó antimon dễ dàng vẫn còn trong vật liệu điện cực dương, và chì hoặc hợp chất chì trong vật liệu điện cực âm điện được bao phủ một cách hiệu quả bằng hợp chất polyme. Như đã mô tả ở trên, có thể dễ dàng giảm lượng sạc quá mức trong khi hạn chế tốt việc làm mềm vật liệu điện cực dương. Xem xét rằng khi trọng lượng phân tử của hợp chất polyme tăng lên, thì hợp chất polyme có xu hướng ở lại trong vật liệu điện cực âm, và tác dụng ngăn chặn sự kết tủa antimon và giảm lượng sạc quá mức tăng lên. Bằng cách giảm lượng sạc quá mức, sự thay đổi cấu trúc của vật liệu hoạt tính âm do va chạm của khí hydro với vật liệu hoạt tính âm cũng có thể được ngăn chặn. Do đó, hiệu quả của việc ngăn chặn sự suy giảm của hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp sau khi thử nghiệm tải trọng nhẹ ở nhiệt độ cao có thể được nâng cao. Như hợp chất polyme, hai hoặc nhiều hơn hai hợp chất có Mn khác nhau có thể được sử dụng. Nghĩa là, hợp chất polyme có thể có nhiều đỉnh Mn trong sự phân bố trọng lượng phân tử.

Ví dụ, hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm là lớn hơn 8 ppm, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 13 ppm, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 15 ppm hoặc lớn hơn hoặc bằng 16 ppm trên cơ sở khối lượng. Khi hàm lượng của hợp chất polyme nằm trong khoảng như vậy, điện áp tạo hydro có thể dễ dàng tăng lên, và hiệu quả giảm lượng sạc quá mức có thể được tăng cường hơn nữa. Từ quan điểm dễ dàng đảm bảo hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp ở mức cao hơn, hàm lượng (cơ sở khối lượng) của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm có thể lớn hơn hoặc bằng 50 ppm hoặc lớn hơn hoặc bằng 80 ppm. Ví dụ, hàm lượng (cơ sở khối lượng) của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm là nhỏ hơn 500 ppm và có thể là nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm, hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 200 ppm. Khi hàm lượng của hợp chất polyme là nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm (hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 200 ppm), bề mặt chỉ sẽ không bị bao phủ quá mức bằng hợp chất polyme, do đó, sự suy giảm hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp có thể được ngăn chặn một cách hiệu quả. Hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm có thể là, ví dụ, lớn hơn hoặc bằng 15 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm, và có thể là lớn hơn hoặc bằng 50 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm, lớn hơn hoặc bằng 15 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm, hoặc lớn hơn hoặc bằng 50 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 ppm. Đặc biệt, khi hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương là lớn hơn hoặc bằng 0,01% khối lượng (hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,03% khối lượng), thì hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm khuyến khích lớn hơn hoặc bằng 15 ppm (hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 50 ppm). Khi hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương là nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% khối lượng, thì hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm khuyến khích nhỏ hơn hoặc bằng 200 ppm. Theo quan điểm của việc ổn định hơn nữa khả năng chấp nhận sạc của tấm điện cực âm, hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm được khuyến khích, ví dụ, nhỏ hơn hoặc bằng 200 ppm. Các giá trị giới hạn dưới và các giá trị giới hạn trên này có thể được kết hợp tùy ý.

Hàm lượng (cơ sở khối lượng) của hợp chất polyme có thể lớn hơn 8 ppm (ví dụ, lớn hơn hoặc bằng 15 ppm) và nhỏ hơn 500 ppm, lớn hơn 8 ppm (ví dụ, 15 ppm lớn hơn hoặc bằng) và nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm, lớn hơn 8 ppm (ví dụ, lớn hơn hoặc bằng 15 ppm) và nhỏ hơn hoặc bằng 200 ppm, lớn hơn hoặc bằng 50 ppm (hoặc lớn hơn hoặc



bằng 80 ppm) và nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm, hoặc lớn hơn hoặc bằng 50 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 ppm.

Hợp chất polyme có thể được chứa trong vật liệu điện cực âm là đủ, và nguồn của hợp chất polyme chứa trong vật liệu điện cực âm không bị giới hạn cụ thể. Hợp chất polyme có thể được chứa trong bất kỳ thành phần nào (ví dụ, tấm điện cực âm, tấm điện cực dương, dung dịch điện phân và/hoặc tấm phân tách, và những thứ tương tự) của ắc quy chì-axit khi điều chế ắc quy chì-axit. Hợp chất polyme có thể được chứa trong phần tử cấu thành, hoặc có thể chứa trong hai hoặc nhiều hơn hai phần tử cấu thành (ví dụ, tấm điện cực âm, dung dịch điện phân, và các loại tương tự).

Hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm được xác định đối với ắc quy chì-axit ở trạng thái sạc đầy.

Trong mô tả sáng chế, trạng thái được sạc đầy của ắc quy chì-axit được điều chỉnh bằng van là trạng thái mà ắc quy chì-axit sau khi tạo thành phải chịu quá trình sạc điện áp không đổi dòng điện không đổi là 2,23 V/bình điện ở dòng điện (A) lớn gấp 0,2 lần giá trị số được mô tả bằng dung lượng định mức trong bình chứa không khí là  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , và quá trình sạc hoàn thành khi dòng điện sạc (A) trong quá trình sạc điện áp không đổi trở nên lớn gấp 0,005 lần giá trị số được mô tả trong dung lượng định mức. Trạng thái đã sạc đầy của ắc quy chì-axit kiểu ngập nước được xác định theo định nghĩa của JIS D 5301:2006. Cụ thể hơn, trạng thái sau được định nghĩa là trạng thái đã sạc đầy: ắc quy chì-axit được sạc trong nồi cách thủy ở  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  ở dòng điện (A) lớn gấp 0,2 lần giá trị số được mô tả là dung lượng định mức cho đến khi điện áp đầu cuối trong quá trình sạc được đo sau mỗi 15 phút hoặc mật độ dung dịch điện phân được hiệu chỉnh nhiệt độ đến  $20^{\circ}\text{C}$  thể hiện giá trị không đổi ở ba chữ số có nghĩa liên tục ba lần. Lưu ý rằng giá trị số được mô tả là dung lượng định mức là giá trị số trong đó đơn vị là Ah. Đơn vị của cường độ dòng điện dựa trên giá trị số được biểu thị là dung lượng định mức là A.

Ắc quy chì-axit ở trạng thái sạc đầy đề cập đến loại ắc quy thu được bằng cách sạc đầy ắc quy chì-axit được tạo thành. Việc sạc đầy ắc quy chì-axit có thể được thực hiện ngay sau khi tạo thành miễn là được thực hiện sau khi tạo thành hoặc có thể được thực hiện sau một khoảng thời gian kể từ khi tạo thành (ví dụ, ắc quy chì-axit đang được

sử dụng (tốt hơn là ở giai đoạn đầu sử dụng) sau khi tạo thành có thể được sạc đầy). Ấc quy ở giai đoạn đầu sử dụng đề cập đến ắc quy đã không được sử dụng trong một thời gian dài và hầu như không bị suy giảm chất lượng.

#### Chất giãn nở

Vật liệu điện cực âm có thể chứa chất giãn nở. Như chất giãn nở, chất giãn nở hữu cơ được ưu tiên. Như chất giãn nở hữu cơ, lignin và/hoặc chất giãn nở hữu cơ tổng hợp có thể được sử dụng. Ví dụ về lignin bao gồm lignin, các dẫn xuất của lignin, và các chất tương tự. Ví dụ về dẫn xuất lignin bao gồm lignin sulfonic axit hoặc muối của chúng (chẳng hạn như muối kim loại kiềm (muối natri và các chất tương tự)), và các chất tương tự. Các chất giãn nở hữu cơ thường được phân loại đại khái thành lignin và chất giãn nở hữu cơ tổng hợp. Cũng có thể nói rằng chất giãn nở hữu cơ tổng hợp là chất giãn nở hữu cơ khác với lignin. Chất giãn nở hữu cơ tổng hợp là polyme hữu cơ có chứa nguyên tố lưu huỳnh, và thường chứa nhiều vòng thơm trong phân tử và nguyên tố lưu huỳnh là nhóm chứa lưu huỳnh. Trong số các nhóm chứa lưu huỳnh, nhóm axit sulfonic hoặc nhóm sulfonyl ở dạng ổn định được ưu tiên. Nhóm axit sulfonic có thể tồn tại ở dạng axit, hoặc có thể tồn tại ở dạng muối như muối Na. Vật liệu điện cực âm có thể chứa một loại hoặc hai hoặc nhiều hơn hai loại chất giãn nở.

Như chất giãn nở hữu cơ, tốt hơn là sử dụng chất ngưng tụ chứa ít nhất đơn vị hợp chất thơm. Các ví dụ về chất ngưng tụ như vậy bao gồm chất ngưng tụ của hợp chất thơm với hợp chất anđehit (các anđehit (ví dụ, fomanđehit) và/hoặc các chất ngưng tụ của chúng, và các chất tương tự). Chất giãn nở hữu cơ có thể chứa đơn vị của một loại hợp chất thơm hoặc đơn vị của hai hoặc nhiều hơn hai loại hợp chất thơm. Lưu ý rằng đơn vị của hợp chất thơm dùng để chỉ đơn vị có nguồn gốc từ hợp chất thơm được kết hợp trong chất ngưng tụ.

Như chất giãn nở hữu cơ, một chất được tổng hợp bằng phương pháp đã biết có thể được sử dụng, hoặc sản phẩm bán sẵn trên thị trường có thể được sử dụng. Ví dụ, chất ngưng tụ chứa đơn vị hợp chất thơm được thu bằng cách cho hợp chất thơm với hợp chất anđehit phản ứng. Ví dụ, bằng cách thực hiện phản ứng này với sự có mặt của sulfite hoặc sử dụng hợp chất thơm chứa nguyên tố lưu huỳnh (ví dụ, bisphenol S hoặc chất tương tự), có thể thu được chất giãn nở hữu cơ có chứa nguyên tố lưu huỳnh. Ví

dụ, hàm lượng nguyên tố lưu huỳnh trong chất giãn nở hữu cơ có thể được điều chỉnh bằng cách điều chỉnh lượng sulfit và/hoặc lượng hợp chất thơm có chứa nguyên tố lưu huỳnh. Ngoài ra, khi sử dụng các nguyên liệu thô khác, có thể thu được chất ngưng tụ chứa đơn vị hợp chất thơm theo phương pháp này.

Các ví dụ về vòng thơm của hợp chất thơm bao gồm vòng benzen, vòng naphtalen, và các chất tương tự. Khi hợp chất thơm có nhiều vòng thơm, nhiều vòng thơm có thể được liên kết bằng liên kết trực tiếp, nhóm liên kết (ví dụ, nhóm alkylen (bao gồm nhóm alkyliden), nhóm sulfon, và các nhóm tương tự), hoặc các loại tương tự. Các ví dụ về cấu trúc như vậy bao gồm các cấu trúc bisaren (biphenyl, bisphenylalkan, bisphenylsulfon, và các chất tương tự). Các ví dụ về hợp chất thơm bao gồm các hợp chất có vòng thơm và nhóm hydroxy và/hoặc nhóm amin. Nhóm hydroxy hoặc nhóm amin có thể được liên kết trực tiếp với vòng thơm, hoặc có thể được liên kết dưới dạng chuỗi alkyl có nhóm hydroxy hoặc nhóm amin. Lưu ý rằng nhóm hydroxy cũng bao gồm các muối của nhóm hydroxy (-OMe). Nhóm amin cũng bao gồm các muối của nhóm amin (muối với anion). Các ví dụ về Me bao gồm các kim loại kiềm (Li, K, Na, và các kim loại tương tự), các kim loại nhóm 2 trong bảng tuần hoàn (Ca, Mg, và các loại tương tự), và các ví dụ tương tự.

Như hợp chất thơm, các hợp chất bisaren (các hợp chất bisphenol, hợp chất hydroxybiphenyl, hợp chất bisaren có nhóm amin (hợp chất bisarylalkan có nhóm amin, hợp chất bisarylsulfon có nhóm amin, hợp chất biphenyl có nhóm amin và các hợp chất tương tự), hợp chất hydroxyaren (hợp chất hydroxynaphtalen, hợp chất phenol và các hợp chất tương tự), hợp chất aminoaren (hợp chất aminonaphtalen, hợp chất anilin (axit aminobenzensulfonic, axit alkylaminobenzensulfonic, và các hợp chất tương tự), và các hợp chất tương tự), và các hợp chất tương tự được ưu tiên hơn. Hợp chất thơm có thể còn có nhóm thế. Chất giãn nở hữu cơ có thể chứa một hoặc nhiều hoặc rất nhiều dư lượng của các hợp chất này. Như hợp chất bisphenol, bisphenol A, bisphenol S, bisphenol F, và các loại tương tự được ưu tiên.

Chất ngưng tụ ưu tiên chứa đơn vị hợp chất thơm có ít nhất nhóm chứa lưu huỳnh. Cụ thể, khi sử dụng chất ngưng tụ chứa ít nhất đơn vị hợp chất bisphenol có nhóm chứa lưu huỳnh, có thể tăng cường tác dụng ngăn chặn sự suy giảm hiệu suất xả HR ở nhiệt

độ thấp sau thử nghiệm tải nhẹ ở nhiệt độ cao. Theo quan điểm tăng cường tác dụng ngăn chặn sự giảm chất lỏng, tốt hơn là sử dụng chất ngưng tụ của hợp chất naphtalen có nhóm chứa lưu huỳnh và có nhóm hydroxy và/hoặc nhóm amin với hợp chất andehit.

Nhóm chứa lưu huỳnh có thể được liên kết trực tiếp với vòng thơm có trong hợp chất, và ví dụ, có thể được liên kết với vòng thơm dưới dạng chuỗi alkyl có nhóm chứa lưu huỳnh. Nhóm chứa lưu huỳnh không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về chúng bao gồm nhóm sulfonyl, nhóm sulfonic axit hoặc muối của chúng, và các nhóm tương tự.

Ngoài ra, như chất giãn nở hữu cơ, ví dụ, ít nhất chất ngưng tụ có chứa ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm các đơn vị của hợp chất bisaren và các đơn vị của hợp chất thơm đơn vòng (hợp chất hydroxyaren và/hoặc hợp chất aminoaren, hoặc hợp chất tương tự) có thể được sử dụng. Chất giãn nở hữu cơ có thể chứa ít nhất chất ngưng tụ chứa đơn vị hợp chất bisaren và đơn vị hợp chất thơm đơn vòng (trong số đó, hợp chất hydroxyaren). Ví dụ về chất ngưng tụ như vậy bao gồm chất ngưng tụ của hợp chất bisaren và hợp chất thơm đơn chức với hợp chất andehit. Như hợp chất hydroxyaren, hợp chất phenol sulfonic axit (phenol sulfonic axit, sản phẩm thay thế của chúng, hoặc chất tương tự) được ưu tiên. Như hợp chất aminoaren, axit aminobenzensulfonic, axit alkylaminobenzensulfonic, và các chất tương tự được ưu tiên. Như hợp chất thơm đơn vòng, hợp chất hydroxyaren được ưu tiên. Chất ngưng tụ như vậy có lợi hơn trong việc ngăn chặn sự suy giảm hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp sau thử nghiệm tải nhẹ ở nhiệt độ cao vì hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp không bị suy giảm ngay cả khi chất ngưng tụ gặp môi trường cao hơn nhiệt độ bình thường.

Ví dụ, hàm lượng của chất giãn nở hữu cơ có trong vật liệu điện cực âm là lớn hơn hoặc bằng 0,01% khối lượng và có thể lớn hơn hoặc bằng 0,05% khối lượng. Ví dụ, hàm lượng của chất giãn nở hữu cơ là nhỏ hơn hoặc bằng 1,0% khối lượng và có thể nhỏ hơn hoặc bằng 0,5% khối lượng. Các giá trị giới hạn dưới và các giá trị giới hạn trên này có thể được kết hợp tùy ý.

Hàm lượng chất giãn nở hữu cơ có trong vật liệu điện cực âm có thể nằm trong khoảng từ 0,01% đến 1,0% khối lượng, từ 0,05% đến 1,0% khối lượng, từ 0,01% đến 0,5% khối lượng hoặc từ 0,05% đến 0,5% khối lượng.

Vật liệu carbon

Như vật liệu carbon có trong vật liệu điện cực âm, có thể sử dụng muội than, graphit, carbon cứng, carbon mềm và các chất tương tự. Ví dụ về muội than bao gồm muội axetylen, muội Ketjen, muội lò, muội đèn, và các chất tương tự. Graphit có thể là vật liệu carbon bao gồm cấu trúc tinh thể kiểu graphit và có thể là graphit nhân tạo hoặc graphit tự nhiên. Một loại vật liệu carbon có thể được sử dụng một mình, hoặc hai hoặc nhiều hơn hai loại của chúng có thể được sử dụng kết hợp.

Ví dụ, hàm lượng của vật liệu carbon trong vật liệu điện cực âm là lớn hơn hoặc bằng 0,05% khối lượng và có thể lớn hơn hoặc bằng 0,10% khối lượng. Ví dụ, hàm lượng của vật liệu carbon là nhỏ hơn hoặc bằng 5% khối lượng và có thể nhỏ hơn hoặc bằng 3% khối lượng. Các giá trị giới hạn dưới và các giá trị giới hạn trên này có thể được kết hợp tùy ý.

Hàm lượng của vật liệu carbon trong vật liệu điện cực âm có thể nằm trong khoảng từ 0,05% đến 5% khối lượng, từ 0,05% đến 3% khối lượng, từ 0,10% đến 5% khối lượng hoặc từ 0,10% đến 3% khối lượng.

#### Bari sulfat

Ví dụ, hàm lượng bari sulfat trong vật liệu điện cực âm là lớn hơn hoặc bằng 0,05% khối lượng và có thể lớn hơn hoặc bằng 0,10% khối lượng. Hàm lượng bari sulfat trong vật liệu điện cực âm là nhỏ hơn hoặc bằng 3% khối lượng và có thể nhỏ hơn hoặc bằng 2% khối lượng. Các giá trị giới hạn dưới và các giá trị giới hạn trên này có thể được kết hợp tùy ý.

Hàm lượng bari sulfat trong vật liệu điện cực âm có thể nằm trong khoảng từ 0,05% đến 3% khối lượng, từ 0,05% đến 2% khối lượng, từ 0,10% đến 3% khối lượng hoặc từ 0,10% đến 2% khối lượng.

#### (1) Phân tích hợp chất polyme

Trước khi phân tích, ắc quy chì-axit sau khi tạo thành được sạc đầy và sau đó được tháo rời để thu được tấm điện cực âm cần phân tích. Tấm điện cực âm thu được được rửa bằng nước để loại bỏ axit sulfuric trên tấm điện cực âm. Việc rửa bằng nước được thực hiện cho đến khi xác nhận rằng màu của giấy thử pH không thay đổi bằng cách ấn giấy thử pH lên bề mặt của tấm điện cực âm đã được rửa bằng nước. Tuy nhiên,

việc rửa bằng nước được thực hiện trong vòng hai giờ. Tấm điện cực âm rửa bằng nước được làm khô ở  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  trong môi trường áp suất giảm trong khoảng sáu giờ. Sau khi làm khô, khi chi tiết dính được bao gồm trong tấm điện cực âm, chi tiết dính được lấy ra khỏi tấm điện cực âm bằng cách bóc tách. Tiếp theo, vật liệu điện cực âm được tách ra khỏi tấm điện cực âm để thu được mẫu (sau đây gọi là mẫu A). Mẫu A được nghiền nhỏ cẩn và được phân tích.

#### (1-1) Phân tích định tính hợp chất polyme

150,0  $\pm$  0,1 mL clorofom được thêm vào 100,0  $\pm$  0,1 g mẫu A đã nghiền thành bột, và hỗn hợp này được khuấy ở  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  trong 16 giờ để chiết xuất hợp chất polyme. Sau đó, phần rắn được loại bỏ bằng cách lọc. Đối với dung dịch clorofom trong đó hợp chất polyme thu được bằng cách phần chiết xuất được hòa tan hoặc hợp chất polyme thu được bằng cách làm khô dung dịch clorofom, thông tin thu được từ phổ hồng ngoại, phổ hấp thụ tử ngoại nhìn thấy được, phổ NMR, LC-MS và/hoặc GC-MS nhiệt phân, và các loại tương tự để định rõ hợp chất polyme.

Clorofom được chưng cất dưới áp suất giảm từ dung dịch clorofom, trong đó hợp chất polyme thu được bằng cách phần chiết tách được hòa tan để thu hồi thành phần hòa tan trong clorofom. Thành phần hòa tan trong clorofom được hòa tan trong clorofom được đơtêr hóa, và phổ  $^1\text{H-NMR}$  được đo trong các điều kiện sau. Từ phổ  $^1\text{H-NMR}$  này, đỉnh có độ dịch chuyển hóa học trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 3,2 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8 ppm được xác nhận. Ngoài ra, từ đỉnh trong khoảng này, loại đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen được định rõ.

Thiết bị: máy đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân loại AL400, do JEOL Ltd. sản xuất.

Tần số quan sát: 395,88 MHz

Độ rộng xung: 6,30  $\mu\text{s}$

Thời gian lặp lại xung: 74,1411 giây

Số lượng tích hợp: 32

Nhiệt độ đo: nhiệt độ phòng (20 đến  $35^\circ\text{C}$ )

Chuẩn: 7,24 ppm

Đường kính ống mẫu: 5 mm

Từ phổ  $^1\text{H-NMR}$ , giá trị tích hợp ( $V_1$ ) của đỉnh mà tại đó sự dịch chuyển hóa học xuất hiện trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 3,2 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8 ppm được xác định. Ngoài ra, đối với mỗi nguyên tử hydro của nhóm  $-\text{CH}_2-$  và  $-\text{CH}<$  liên kết với nguyên tử oxy liên kết với nhóm đầu cuối của hợp chất polyme, tổng ( $V_2$ ) của các giá trị tích hợp của các đỉnh trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  được xác định. Sau đó, từ  $V_1$  và  $V_2$ , tỷ lệ của  $V_1$  với tổng của  $V_1$  và  $V_2$  ( $= V_1/(V_1 + V_2) \times 100$  (%)) được xác định.

Khi giá trị tích hợp của đỉnh trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  được xác định trong phân tích định tính, hai điểm không có tín hiệu quan trọng sẽ được xác định để kết hợp đỉnh tương ứng trong phổ  $^1\text{H-NMR}$ , và mỗi giá trị tích hợp được tính bằng cách sử dụng đường thẳng nối hai điểm làm đường cơ sở. Ví dụ, đối với đỉnh mà sự dịch chuyển hóa học xuất hiện trong khoảng từ 3,2 ppm đến 3,8 ppm, đường thẳng nối hai điểm 3,2 ppm và 3,8 ppm trong phổ được sử dụng làm đường cơ sở. Ví dụ, đối với đỉnh trong đó sự dịch chuyển hóa học xuất hiện trong khoảng lớn hơn 3,8 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 4,0 ppm, đường thẳng nối hai điểm 3,8 ppm và 4,0 ppm trong phổ được sử dụng làm đường cơ sở.

#### (1-2) Phân tích định lượng hợp chất polyme

Lượng thích hợp của thành phần hòa tan clorofom được hòa tan trong clorofom được đơteri hóa cùng với tetrachloroetan (TCE) của  $m_r$  (g) được đo với độ chính xác  $\pm 0,0001\text{g}$  và phổ  $^1\text{H-NMR}$  được đo. Giá trị tích hợp ( $S_a$ ) của đỉnh trong đó độ dịch chuyển hóa học xuất hiện trong khoảng từ 3,2 đến 3,8 ppm và giá trị tích hợp ( $S_r$ ) của đỉnh thu được từ TCE được xác định, và hàm lượng dựa trên khối lượng  $C_n$  (ppm) của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm được xác định theo công thức sau.

$$C_n = S_a/S_r \times N_r/N_a \times M_a/M_r \times m_r/m \times 1000000$$

trong đó  $M_a$  là trọng lượng phân tử của cấu trúc có đỉnh trong khoảng dịch chuyển hóa học từ 3,2 ppm đến 3,8 ppm (cụ thể hơn, trọng lượng phân tử của cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen), và  $N_a$  là số nguyên tử hydro liên kết với nguyên tử carbon của chuỗi chính của cấu trúc lặp lại.  $N_r$  và  $M_r$  lần lượt là số lượng hydro có trong

phân tử của chất chuẩn và trọng lượng phân tử của chất đối chiếu, và  $m$  (g) là khối lượng của vật liệu điện cực âm được sử dụng để chiết xuất

Vì chất chuẩn trong phân tích này là TCE,  $N_r = 2$  và  $M_r = 168$ . Ngoài ra,  $m = 100$ .

Ví dụ, khi hợp chất polyme là polypropylen glycol,  $M_a$  là 58, và  $N_a$  là 3. Khi hợp chất polyme là polyetylen glycol,  $M_a$  là 44 và  $N_a$  là 4. Trong trường hợp chất đồng trùng hợp,  $N_a$  là giá trị thu được bằng cách tính trung bình các giá trị  $N_a$  của mỗi đơn vị monome sử dụng tỷ lệ mol (%mol) của mỗi đơn vị monome có trong cấu trúc lặp lại, và  $M_a$  được xác định theo loại của mỗi đơn vị monome.

Trong phân tích định lượng, giá trị tích hợp của đỉnh trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  được xác định bằng cách sử dụng phần mềm xử lý dữ liệu “ALICE” do JEOL Ltd. sản xuất.

### (1-3) Phép đo $M_n$ của hợp chất polyme

Phép đo GPC của hợp chất polyme được thực hiện bằng thiết bị sau đây trong các điều kiện sau đây. Một cách riêng biệt, đường cong hiệu chuẩn (đường chuẩn) được lập từ đồ thị  $M_n$  của chất chuẩn và thời gian rửa giải.  $M_n$  của hợp chất polyme được tính toán dựa trên đường chuẩn và kết quả đo GPC của hợp chất polyme.

Hệ thống phân tích: Hệ thống 20A (do Shimadzu Corporation sản xuất)

Cột: hai cột GPC KF-805L (do Shodex sản xuất) mắc nối tiếp

Nhiệt độ cột:  $30^\circ\text{C}$

Pha động: tetrahydrofuran

Tốc độ dòng: 1 mL/phút.

Nồng độ: 0,20% khối lượng

Lượng phun: 10  $\mu\text{L}$

Chất chuẩn: polyetylen glycol ( $M_n = 2000000, 200000, 20000, 2000, 200$ )

Máy dò: máy dò chỉ số khúc xạ vi sai (Shodex RI-201H, do Shodex sản xuất)

Khác



Tấm điện cực âm có thể được tạo thành theo cách mà bộ gom dòng điện âm được phủ hoặc lấp đầy bằng bột nhão điện cực âm, sau đó được đóng rắn và làm khô để chuẩn bị tấm điện cực âm chưa được tạo thành, và sau đó, tấm điện cực âm không được tạo được tạo thành. Bột nhão điện cực âm được chuẩn bị bằng cách thêm nước và axit sulfuric vào bột chì, chất giãn nở hữu cơ, và nếu cần, các chất phụ gia khác nhau và trộn hỗn hợp. Tại thời điểm đóng rắn, tốt hơn là đóng rắn tấm điện cực âm chưa được tạo thành ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phòng và độ ẩm cao.

Quá trình tạo thành có thể được thực hiện bằng cách sạc phần tử ở trạng thái mà phần tử bao gồm tấm điện cực âm chưa được tạo thành được ngâm trong dung dịch điện phân có chứa axit sulfuric trong bình chứa của ắc quy chì-axit. Tuy nhiên, quá trình tạo thành có thể được thực hiện trước khi ắc quy chì-axit hoặc phần tử được lắp ráp. Sự tạo thành tạo ra chì xốp.

#### Tấm điện cực dương

Tấm điện cực dương của ắc quy chì-axit có thể được phân loại thành kiểu dán, loại phủ và các loại tương tự. Tấm điện cực dương của ắc quy chì-axit bao gồm bộ gom dòng điện dương và vật liệu điện cực dương, vật liệu điện cực dương chứa vật liệu hoạt tính dương (chì dioxit hoặc chì sulfat) thể hiện dung lượng thông qua phản ứng oxy hóa khử. Vật liệu điện cực dương chứa ít nhất antimon (Sb) như chất phụ gia với hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng, và có thể chứa các chất phụ gia khác nếu cần.

Mặc dù antimon có thể cải thiện đáng kể tuổi thọ chu kỳ vì nó ngăn chặn sự làm mềm của vật liệu điện cực dương, khi antimon kết tủa trên tấm điện cực âm từ vật liệu điện cực dương qua dung dịch điện phân, quá áp hydro của tấm điện cực âm sẽ giảm, và do đó, lượng sạc quá mức tăng. Mặt khác, khi hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm kết hợp với antimon ở tấm điện cực dương qua dung dịch điện phân, sự rửa giải antimon từ vật liệu điện cực dương được ngăn chặn đáng kể. Kết quả là, không chỉ tác dụng ngăn chặn sự mềm của vật liệu điện cực dương được tăng cường, mà sự kết tủa của antimon trên tấm điện cực âm cũng được ngăn chặn, và giảm bớt đáng kể sự biến chất của antimon. Ngoài ra, hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm còn có tác dụng ngăn chặn sự khử và bảo toàn antimon. Do đó, vì có thể đạt được hiệu quả giảm lượng

sạc quá mức trong khi thu được tác dụng ngăn chặn sự làm mềm vật liệu điện cực dương do antimon, tuổi thọ chu kỳ được cải thiện đáng kể.

Khi hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương lớn hơn hoặc bằng 0,5% khối lượng, trong khi tác dụng của Sb là bão hòa, thì rất khó để ngăn chặn sự rửa giải antimon khỏi vật liệu điện cực dương, và sự tạo thành đủ không có xu hướng tiếp tục trong quá trình tạo thành của tấm điện cực dương. Do đó, quá trình sulfat hóa có xu hướng tiếp tục và rất khó để cải thiện tuổi thọ chu trình. Khi hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương lớn, việc làm mềm vật liệu điện cực dương được ngăn chặn ngay cả khi một phần antimon được rửa giải. Tuy nhiên, lượng antimon được rửa giải trong dung dịch điện phân và được di chuyển đến tấm điện cực âm tăng lên. Mặt khác, khi lượng hợp chất polyme có trong vật liệu điện cực âm tăng lên, quá trình khử và bảo toàn antimon trên tấm điện cực âm có thể được ngăn chặn.

Hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương có thể nhỏ hơn 0,5% khối lượng, và theo quan điểm ngăn chặn quá trình rửa giải antimon vào dung dịch điện phân, hàm lượng antimon mong muốn là nhỏ hơn hoặc bằng 0,4% khối lượng và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% khối lượng. Để tăng cường hiệu quả ngăn chặn sự làm mềm của vật liệu điện cực dương, hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương khuyến khích lớn hơn hoặc bằng 0,01% theo khối lượng, và theo quan điểm làm tăng đáng kể tuổi thọ chu kỳ, thì hàm lượng antimon được khuyến khích lớn hơn hoặc bằng 0,03% theo khối lượng. Các giá trị giới hạn dưới và các giá trị giới hạn trên này có thể được kết hợp tùy ý.

Hàm lượng antimon có thể lớn hơn hoặc bằng 0,01% khối lượng và nhỏ hơn 0,5% khối lượng, lớn hơn hoặc bằng 0,01% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 0,4% khối lượng, lớn hơn hoặc bằng 0,01% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% khối lượng, lớn hơn hoặc bằng 0,03% khối lượng và nhỏ hơn 0,5% khối lượng, lớn hơn hoặc bằng 0,03% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 0,4% khối lượng, hoặc lớn hơn hoặc bằng 0,03% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% khối lượng.

Phương pháp phân tích định lượng antimon được trình bày dưới đây.

Đầu tiên, tấm điện cực dương được đưa ra khỏi ắc quy chì-axit ở trạng thái đã sạc đầy, và axit sulfuric được loại bỏ bằng cách rửa bằng nước. Việc rửa bằng nước

được thực hiện cho đến khi xác nhận rằng màu của giấy thử pH không thay đổi bằng cách ấn giấy thử pH lên bề mặt của tấm điện cực dương đã rửa bằng nước. Tuy nhiên, việc rửa bằng nước được thực hiện trong vòng hai giờ. Tấm điện cực dương được rửa sạch bằng nước được làm khô bằng cách thổi không khí ở  $60 \pm 5^\circ\text{C}$ . Sau khi làm khô, khi chi tiết dính được bao gồm trong tấm điện cực dương, chi tiết dính được lấy ra khỏi tấm điện cực dương bằng cách bóc tách. Tiếp theo, mẫu với lượng thích hợp của vật liệu điện cực dương (hoặc bộ gom dòng điện dương) ở trạng thái đã làm khô được thu từ tấm điện cực dương, và khối lượng của mẫu được đo. Tiếp theo, toàn bộ lượng mẫu được hòa tan trong dung dịch nước hỗn hợp có chứa axit tataric, axit nitric và hydro peroxit. Dung dịch thu được được pha loãng với nước trao đổi ion nếu cần để xác định thể tích, và sau đó, cường độ phát xạ của Sb trong dung dịch được đo bằng phổ phát xạ plasma ghép cảm ứng (inductively coupled plasma - ICP). Khối lượng Sb có trong dung dịch thu được bằng cách sử dụng đường cong hiệu chuẩn đã chuẩn bị trước. Tỷ lệ (phần trăm) khối lượng của Sb trên khối lượng của mẫu vật liệu điện cực dương (hoặc bộ gom dòng điện dương) được phân tích được xác định là hàm lượng của Sb.

Tấm điện cực dương kiểu dán bao gồm bộ gom dòng điện dương dạng lưới và vật liệu điện cực dương. Vật liệu điện cực dương được giữ bởi bộ gom dòng điện dương. Trong tấm điện cực dương kiểu dán, vật liệu điện cực dương thu được bằng cách tháo bộ gom dòng điện dương ra khỏi tấm điện cực dương.

Bộ gom dòng điện dương có thể được tạo thành bằng cách đúc chì (Pb) hoặc hợp kim chì, hoặc có thể được tạo thành bằng cách xử lý tấm chì hoặc tấm hợp kim chì. Các ví dụ về phương pháp xử lý bao gồm gia công giãn nở và gia công đột dập. Tốt hơn là sử dụng bộ gom dòng dạng lưới làm bộ gom dòng điện dương vì vật liệu điện cực dương được hỗ trợ dễ dàng. Như hợp kim chì được sử dụng cho bộ gom dòng điện dương, hợp kim Pb-Sb, hợp kim Pb-Ca, hoặc hợp kim Pb-Ca-Sn được ưu tiên về khả năng chống ăn mòn và độ bền cơ học. Hợp kim gốc Pb-Sb thích hợp khi bộ gom dòng điện dương được tạo thành bằng cách đúc hợp kim chì. Bộ gom dòng điện dương có thể bao gồm lớp bề mặt. Lớp bề mặt và lớp bên trong của bộ gom dòng điện dương có thể có các thành phần khác nhau. Lớp bề mặt có thể được tạo thành trong một phần của bộ gom dòng điện dương. Lớp bề mặt có thể chỉ được tạo thành trên phần lưới, chỉ trên phần vấu, hoặc chỉ trên phần sườn khung của bộ gom dòng điện dương.

Chi tiết như tấm lót hoặc giấy dán có thể được dính vào tấm điện cực dương. Chi tiết như vậy (chi tiết dính) được sử dụng tích hợp với tấm điện cực dương và do đó được giả định là được bao gồm trong tấm điện cực dương. Khi tấm điện cực dương bao gồm chi tiết như vậy, vật liệu điện cực dương thu được bằng cách tháo bộ gom dòng điện dương và chi tiết dính ra khỏi tấm điện cực dương.

Tấm điện cực dương kiểu phủ bao gồm nhiều ống xốp, cạnh sắc được chèn vào mỗi ống, bộ gom dòng điện kết hợp nhiều cạnh sắc, vật liệu điện cực dương mà ống được chèn cạnh sắc được lấp đầy, và khớp nối để ghép nhiều ống. Trong tấm điện cực dương kiểu phủ, vật liệu điện cực dương là vật liệu thu được bằng cách loại bỏ ống, cạnh sắc, bộ gom dòng và khớp nối. Trong tấm điện cực dương kiểu phủ, cạnh sắc và bộ gom dòng điện có thể được gọi chung là bộ gom dòng điện dương. Hợp kim chì được sử dụng cho bộ gom dòng điện dương (cạnh sắc và bộ gom dòng điện) ưu tiên là hợp kim gốc Pb-Sb.

Khi sử dụng hợp kim gốc Pb-Sb, nghĩa là khi bộ gom dòng điện dương có chứa antimon, thì antimon được rửa giải khỏi bộ gom dòng điện dương. Vì bộ gom dòng điện dương về cơ bản được bao phủ hoàn toàn bằng vật liệu điện cực dương nên antimon sẽ bị vật liệu điện cực dương giữ lại. Antimon bị vật liệu điện cực dương giữ lại cũng có tác dụng ngăn chặn sự mềm hóa của vật liệu điện cực dương. Trong trường hợp này, ít nhất một phần antimon chứa trong vật liệu điện cực dương là antimon được rửa giải từ bộ gom dòng điện dương và xuất phát từ bộ gom dòng điện dương.

Hàm lượng antimon trong bộ gom dòng điện dương (nghĩa là, hàm lượng antimon trong hợp kim gốc Pb-Sb) có thể là, ví dụ, lớn hơn hoặc bằng 1% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 3% khối lượng, hoặc lớn hơn hoặc bằng 1,5% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 2,5% khối lượng.

Hợp kim gốc Pb-Sb có thể chứa asen (As) theo quan điểm làm tăng thêm độ bền cơ học. Hàm lượng antimon trong hợp kim gốc Pb-Sb có thể lớn hơn hoặc bằng 0,1% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 0,5% khối lượng, hoặc lớn hơn hoặc bằng 0,2% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 0,3% khối lượng.

Tấm điện cực dương kiểu dán chưa được tạo thành được thu bằng cách lấp đầy bộ gom dòng điện dương bằng bột nhão điện cực dương, và đóng rắn và làm khô bột

nhão. Bột nhão điện cực dương được chuẩn bị bằng cách nhào bột chì, chất phụ gia, nước và axit sulfuric. Tấm điện cực dương loại phủ chưa được tạo thành được tạo thành bằng cách lấp đầy ống xóp, trong đó cạnh sắc được nối bởi bộ gom dòng được chèn vào bằng bột chì hoặc bột chì dạng sền sệt, và nối nhiều ống bằng khớp nối. Sau đó, tấm điện cực dương thu được bằng cách tạo thành các tấm điện cực dương chưa được tạo thành.

Quá trình tạo thành có thể được thực hiện bằng cách sạc phân tử ở trạng thái trong đó phân tử bao gồm tấm điện cực dương chưa được tạo thành được ngâm trong dung dịch điện phân có chứa axit sulfuric trong bình chứa của ắc quy chì-axit. Tuy nhiên, quá trình tạo thành có thể được thực hiện trước khi ắc quy chì-axit hoặc phân tử được lắp ráp.

#### Tấm phân tách

Tấm phân tách có thể có dạng tấm hoặc có thể được tạo thành ở dạng túi. Tấm phân tách dạng tấm có thể được bố trí giữa tấm điện cực dương và tấm điện cực âm. Hơn nữa, tấm điện cực có thể được bố trí để được kẹp bởi một tấm phân tách dạng tấm ở trạng thái gấp lại. Trong trường hợp này, tấm điện cực dương được kẹp bởi tấm phân tách dạng tấm gấp và tấm điện cực âm được kẹp bởi tấm phân tách dạng tấm gấp có thể được chồng lên nhau, hoặc một trong số tấm điện cực dương và tấm điện cực âm có thể được kẹp bởi tấm phân tách dạng tấm gấp và chồng lên tấm điện cực khác. Ngoài ra, tấm phân tách dạng tấm có thể được gấp lại thành hình ống thổi, và tấm điện cực dương và tấm điện cực âm có thể được kẹp bởi tấm phân tách hình ống thổi sao cho tấm phân tách được xen vào giữa. Khi sử dụng tấm phân tách được gấp theo hình ống thổi, tấm phân tách có thể được bố trí sao cho phần gấp khúc nằm dọc theo phương ngang của ắc quy chì-axit (ví dụ, sao cho phần uốn cong có thể song song với phương ngang), và tấm phân tách có thể được bố trí sao cho phần gấp khúc nằm dọc theo phương dọc (ví dụ, sao cho phần uốn cong song song với hướng thẳng). Trong tấm phân tách được gấp theo hình ống thổi, các hốc được tạo thành xen kẽ trên cả hai phía bề mặt chính của tấm phân tách. Vì các vấu thường được tạo thành ở phần phía trên của tấm điện cực dương và tấm điện cực âm, khi tấm phân tách được bố trí sao cho các phần gấp khúc nằm dọc theo phương ngang của ắc quy chì-axit, mỗi tấm điện cực dương và tấm điện cực âm chỉ

được bố trí trong hốc trên một phía bề mặt chính của tấm phân tách (tức là, tấm phân tách kép được đặt xen kẽ giữa các tấm âm và dương liền kề). Khi tấm phân tách được bố trí sao cho phần gấp khúc nằm dọc theo phương dọc của trục quy chi-axit, tấm điện cực dương có thể được đặt trong hốc trên một phía bề mặt chính, và tấm điện cực âm có thể được đặt trong hốc trên phía bề mặt chính khác (nghĩa là, tấm phân tách có thể được xen kẽ đơn lẻ giữa các tấm âm và dương liền kề). Khi sử dụng tấm phân tách hình túi, tấm phân tách hình túi có thể chứa tấm điện cực dương hoặc có thể chứa tấm điện cực âm.

Trong mô tả sáng chế, hướng lên xuống của tấm có nghĩa là hướng lên xuống của trục quy chi-axit theo phương dọc.

#### Dung dịch điện phân

Dung dịch điện phân là dung dịch nước có chứa axit sulfuric và có thể được keo hóa nếu cần.

Hợp chất polyme có thể được chứa trong dung dịch điện phân.

Ví dụ, nồng độ của hợp chất polyme trong dung dịch điện phân có thể là nhỏ hơn hoặc bằng 500 ppm, nhỏ hơn hoặc bằng 300 ppm, hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 200 ppm trên cơ sở khối lượng. Như đã mô tả ở trên, ngay cả khi lượng hợp chất polyme có trong dung dịch điện phân nhỏ, lượng sục quá mức có thể được giảm bớt, đồng thời có thể ngăn chặn sự suy giảm khả năng chấp nhận sục và hiệu suất xả HR ở nhiệt độ thấp. Nồng độ của hợp chất polyme trong dung dịch điện phân có thể lớn hơn hoặc bằng 1 ppm hoặc lớn hơn hoặc bằng 5 ppm trên cơ sở khối lượng. Các giá trị giới hạn trên và các giá trị giới hạn dưới này có thể được kết hợp tùy ý.

Nồng độ của hợp chất polyme trong dung dịch điện phân có thể lớn hơn hoặc bằng 1 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 500 ppm, lớn hơn hoặc bằng 1 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 300 ppm, lớn hơn hoặc bằng 1 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 ppm, lớn hơn hoặc bằng 5 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 500 ppm, lớn hơn hoặc bằng 5 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 300 ppm, hoặc lớn hơn hoặc bằng 5 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 ppm trên cơ sở khối lượng.

Nồng độ của hợp chất polyme trong dung dịch điện phân có thể là, ví dụ, lớn hơn hoặc bằng 100 ppm, có thể là lớn hơn hoặc bằng 200 ppm hoặc lớn hơn hoặc bằng 500 ppm, có thể lớn hơn 500 ppm, hoặc có thể lớn hơn hoặc bằng 600 ppm trên cơ sở khối lượng. Hợp chất polyme tốt hơn là chứa ít nhất hợp chất có Mn lớn hơn hoặc bằng 1000 và nhỏ hơn hoặc bằng 5000 (ví dụ, nhỏ hơn hoặc bằng 4000 hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 3000). Vì hợp chất polyme có Mn nhỏ hơn hoặc bằng 5000 dễ dàng hòa tan trong dung dịch điện phân và dễ dàng di chuyển trong dung dịch điện phân, nên hợp chất polyme di chuyển vào vật liệu điện cực âm và có thể nâng cao hơn nữa tác dụng giảm lượng sạc quá mức. Trong hợp chất polyme có Mn lớn hơn hoặc bằng 1000, xem xét rằng khả năng hấp phụ lên chỉ được tăng cường hơn nữa, và hiệu quả của việc giảm lượng sạc quá mức có thể được tăng cường hơn nữa. Khi hợp chất polyme được chứa trong vật liệu điện cực âm và dung dịch điện phân có chứa một số nồng độ hợp chất polyme, quá trình rửa giải hợp chất polyme từ tấm điện cực âm có thể được ngăn chặn, và hợp chất polyme có thể được bổ sung từ dung dịch điện phân đến tấm điện cực âm.

Nồng độ của hợp chất polyme trong dung dịch điện phân có thể là, ví dụ, nhỏ hơn hoặc bằng 5000 ppm, nhỏ hơn hoặc bằng 4000 ppm, nhỏ hơn hoặc bằng 3000 ppm, nhỏ hơn hoặc bằng 2500 ppm, hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 2400 ppm trên cơ sở khối lượng.

Nồng độ của hợp chất polyme trong dung dịch điện phân, trên cơ sở khối lượng, có thể lớn hơn hoặc bằng 100 ppm (hoặc lớn hơn hoặc bằng 200 ppm) và nhỏ hơn hoặc bằng 5000 ppm, lớn hơn hoặc bằng 100 ppm (hoặc lớn hơn hoặc bằng 200 ppm) và nhỏ hơn hoặc bằng 4000 ppm, lớn hơn hoặc bằng 100 ppm (hoặc lớn hơn hoặc bằng 200 ppm) và nhỏ hơn hoặc bằng 3000 ppm, lớn hơn hoặc bằng 100 ppm (hoặc lớn hơn hoặc bằng 200 ppm) và nhỏ hơn hoặc bằng 2500 ppm, lớn hơn hoặc bằng 100 ppm (hoặc lớn hơn hoặc bằng 200 ppm) và nhỏ hơn hoặc bằng 2400 ppm, lớn hơn hoặc bằng 500 ppm (hoặc lớn hơn 500 ppm) và nhỏ hơn hoặc bằng 5000 ppm, lớn hơn hoặc bằng 500 ppm (hoặc lớn hơn 500 ppm) và nhỏ hơn hoặc bằng 4000 ppm, lớn hơn hoặc bằng 500 ppm (hoặc lớn hơn 500 ppm) và nhỏ hơn hoặc bằng 3000 ppm, lớn hơn hoặc bằng 500 ppm (hoặc lớn hơn 500 ppm) và nhỏ hơn hoặc bằng 2500 ppm, lớn hơn hoặc bằng 500 ppm (hoặc lớn hơn 500 ppm) và nhỏ hơn hoặc bằng 2400 ppm, lớn hơn hoặc bằng 600 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 5000 ppm (hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 4000 ppm), lớn hơn hoặc

bằng 600 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3000 ppm (hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 2500 ppm), hoặc lớn hơn hoặc bằng 600 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 2400 ppm.

Về nồng độ của hợp chất polyme trong dung dịch điện phân, clorofom được thêm vào và trộn với một lượng xác định trước ( $m_1$  (g)) của dung dịch điện phân được lấy ra từ ắc quy chì-axit được tạo thành ở trạng thái sạc đầy, hỗn hợp được để yên để tách thành hai lớp và sau đó chỉ lớp clorofom được lấy ra. Sau khi lặp lại thao tác này nhiều lần, clorofom được chưng cất dưới áp suất giảm để thu được hàm lượng clorofom hòa tan. Một lượng thích hợp của thành phần hòa tan clorofom được hòa tan trong clorofom được đơteri hóa cùng với  $0,0212 \pm 0,0001$  g TCE, và phổ  $^1\text{H-NMR}$  được đo. Giá trị tích hợp ( $S_a$ ) của đỉnh trong đó độ dịch chuyển hóa học xuất hiện trong khoảng từ 3,2 ppm đến 3,8 ppm và giá trị tích hợp ( $S_r$ ) của đỉnh có nguồn gốc từ TCE được xác định, và hàm lượng  $C_e$  của hợp chất polyme trong dung dịch điện phân được xác định từ công thức sau đây.

$$C_e = S_a/S_r \times N_r/N_a \times M_a/M_r \times m_r/m_1 \times 1.000.000$$

trong đó  $M_a$  và  $N_a$  giống như mô tả ở trên.

Dung dịch điện phân có thể chứa các cation (ví dụ, các cation kim loại như ion natri, ion liti, ion magie và/hoặc ion nhôm) và/hoặc các anion (ví dụ, các anion khác với các anion sulfat chẳng hạn như ion phosphat) nếu cần.

Ví dụ, tỷ trọng của dung dịch điện phân trong ắc quy chì-axit ở trạng thái sạc đầy ở  $20^\circ\text{C}$  là lớn hơn hoặc bằng 1,20 và có thể lớn hơn hoặc bằng 1,25. Tỷ trọng của dung dịch điện phân ở  $20^\circ\text{C}$  là nhỏ hơn hoặc bằng 1,35 và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 1,32. Các giá trị giới hạn dưới và các giá trị giới hạn trên này có thể được kết hợp tùy ý. Tỷ trọng của dung dịch điện phân ở  $20^\circ\text{C}$  có thể lớn hơn hoặc bằng 1,20 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,35, lớn hơn hoặc bằng 1,20 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,32, lớn hơn hoặc bằng 1,25 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,35, hoặc lớn hơn hoặc bằng 1,25 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,32.

Ắc quy chì-axit có thể được thu bằng phương pháp sản xuất bao gồm bước lắp ráp ắc quy chì-axit bằng cách đặt tấm điện cực dương, tấm điện cực âm và dung dịch điện phân trong bình chứa. Trong quá trình lắp ráp ắc quy chì-axit, tấm phân tách thường được bố trí để nằm xen kẽ giữa tấm điện cực dương và tấm điện cực âm. Quá trình lắp



ráp ắc quy chì-axit có thể bao gồm bước tạo tấm điện cực dương và/hoặc tấm điện cực âm nếu cần sau bước đặt tấm điện cực dương, tấm điện cực âm và dung dịch điện phân trong bình chứa. Mỗi tấm điện cực dương, tấm điện cực âm, dung dịch điện phân và tấm phân tách đều được chuẩn bị trước khi cho vào thùng chứa.

FIG.1 thể hiện sự xuất hiện của ví dụ về ắc quy chì-axit theo phương án của sáng chế.

Ắc quy chì-axit 1 bao gồm bình chứa 12 chứa một phần tử 11 và dung dịch điện phân (không được thể hiện). Bên trong bình chứa 12 được ngăn bởi các vách ngăn 13 thành nhiều ngăn ô 14. Mỗi ngăn ô 14 chứa phần tử 11. Phần mở của bình chứa 12 được đóng bằng nắp 15 có đầu cuối cực điện âm 16 và đầu cuối cực điện dương 17. Nắp 15 được cung cấp nút thông hơi 18 cho mỗi ngăn ô. Tại thời điểm bổ sung nước, nút thông hơi 18 được tháo ra để cấp chất lỏng bổ sung nước. Nút thông hơi 18 có thể có chức năng xả khí sinh ra trong ngăn ô 14 ra bên ngoài ắc quy.

Phần tử 11 được tạo kết cấu bằng cách ghép nhiều tấm điện cực âm 2 và tấm điện cực dương 3 với tấm phân tách 4 được đặt xen kẽ giữa chúng. Ở đây, tấm phân tách hình túi 4 chứa tấm điện cực âm 2 được thể hiện, nhưng dạng của tấm phân tách không bị giới hạn đặc biệt. Trong ngăn ô 14 nằm ở một đầu của bình chứa 12, phần giá đỡ điện cực âm 6 để kết nối song song nhiều tấm điện cực âm 2 được kết nối với thân kết nối xuyên thấu 8, và phần giá đỡ điện cực dương 5 để kết nối song song nhiều tấm điện cực dương 3 với cực dương 7. Cực dương 7 được kết nối với đầu cuối điện cực dương 17 bên ngoài nắp 15. Trong ngăn ô 14 nằm ở đầu kia của bình chứa 12, cực âm 9 được kết nối với phần giá đỡ điện cực âm 6, và thân kết nối xuyên thấu 8 được kết nối với phần giá đỡ điện cực dương 5. Cực âm 9 được kết nối với đầu cuối cực điện âm 16 bên ngoài nắp 15. Mỗi thân kết nối xuyên thấu 8 đi qua lỗ xuyên được cung cấp trong vách ngăn 13 để kết nối các phần tử 11 của các ngăn ô liền kề 14 theo chuỗi.

Phần giá đỡ điện cực dương 5 được tạo thành bằng cách hàn các vấu, được cung cấp ở phần phía trên của các tấm điện cực dương tương ứng 3, với nhau bằng phương pháp đúc trên dây đeo hoặc phương pháp đốt. Phần giá đỡ điện cực âm 6 cũng được tạo ra bằng cách hàn các vấu, được cung cấp trên các phần phía trên của các tấm điện cực âm tương ứng 2, với nhau theo trường hợp của phần giá đỡ điện cực dương 5.

Nắp 15 của ắc quy chì-axit có cấu trúc đơn (nắp đơn), nhưng không bị giới hạn ở các ví dụ minh họa. Ví dụ, nắp 15 có thể có cấu trúc kép bao gồm nắp bên trong và nắp bên ngoài (hoặc nắp phía trên). Nắp có cấu trúc kép có thể có cấu trúc hồi lưu giữa nắp bên trong và nắp bên ngoài để quay trở lại dung dịch điện phân vào ắc quy (bên trong nắp bên trong) thông qua cổng hồi lưu được cung cấp ở nắp bên trong.

Ắc quy chì-axit theo một khía cạnh của sáng chế sẽ được mô tả bên dưới.

(1) Ắc quy chì-axit bao gồm tấm điện cực dương, tấm điện cực âm và dung dịch điện phân,

trong đó tấm điện cực dương bao gồm bộ gom dòng điện dương và vật liệu điện cực dương,

vật liệu điện cực dương chứa antimon với hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng,

tấm điện cực âm bao gồm vật liệu điện cực âm,

vật liệu điện cực âm có chứa hợp chất polyme,

hợp chất polyme có đỉnh P1 trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 3,2 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8 ppm trong sự dịch chuyển hóa học của phổ  $^1\text{H-NMR}$ , và

hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm nhỏ hơn 500 ppm trên cơ sở khối lượng.

(2) Trong mục (1) ở trên, hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương có thể lớn hơn hoặc bằng 0,01% khối lượng.

(3) Trong mục (2) ở trên, hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương có thể lớn hơn hoặc bằng 0,03% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% khối lượng.

(4) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (3) ở trên, bộ gom dòng điện dương có thể chứa antimon.

(5) Trong mục (4) ở trên, hàm lượng của antimon trong bộ gom dòng điện dương có thể lớn hơn hoặc bằng 1% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 3% khối lượng.

(6) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (4) ở trên, hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm có thể vượt quá 8 ppm, lớn hơn hoặc bằng 13 ppm,

lớn hơn hoặc bằng 15 ppm, lớn hơn hoặc bằng 16 ppm, lớn hơn hoặc bằng 50 ppm, hoặc lớn hơn hoặc bằng 80 ppm trên cơ sở khối lượng.

(7) Trong mục (6) ở trên, hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm có thể lớn hơn hoặc bằng 15 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm.

(8) Trong mục (6) hoặc (7) ở trên, hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm có thể lớn hơn hoặc bằng 200 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm.

(9) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (8) ở trên, hợp chất polyme có thể chứa nguyên tử oxy được liên kết với nhóm đầu cuối và nhóm  $-\text{CH}_2-$  và/hoặc nhóm  $-\text{CH}<$  được liên kết với nguyên tử oxy, và trong phổ  $^1\text{H-NMR}$ , tỷ số giữa giá trị tích hợp của đỉnh P1 với tổng giá trị tích hợp của đỉnh P1, giá trị tích hợp của đỉnh P2 của nguyên tử hydro thuộc nhóm  $-\text{CH}_2-$  và giá trị tích hợp của đỉnh P3 của nguyên tử hydro thuộc nhóm  $-\text{CH}<$  có thể lớn hơn hoặc bằng 50%, lớn hơn hoặc bằng 80%, hoặc lớn hơn hoặc bằng 85%.

(10) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (9) ở trên, hợp chất polyme có thể chứa cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen.

(11) Trong mục (10) ở trên, hợp chất polyme có thể chứa ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm sản phẩm ete hóa của hợp chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen và sản phẩm este hóa của hợp chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen, và

hợp chất hydroxy có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm poly  $\text{C}_{2-4}$  alkylen glycol, chất đồng trùng hợp có cấu trúc lặp lại của oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen, và sản phẩm cộng oxit  $\text{C}_{2-4}$  alkylen của polyol.

(12) Trong mục (10) hoặc (11) ở trên, cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen có thể chứa ít nhất cấu trúc lặp lại của đơn vị oxypropylen.

(13) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (12) ở trên, hợp chất polyme có thể chứa ít nhất hợp chất có trọng lượng phân tử trung bình số lớn hơn hoặc bằng 1000.

(14) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (13) ở trên, hợp chất polyme có thể chứa ít nhất hợp chất có trọng lượng phân tử trung bình số lớn hơn hoặc bằng 2000.

(15) Ấc quy chì-axit bao gồm tấm điện cực dương, tấm điện cực âm và dung dịch điện phân,

trong đó tấm điện cực dương bao gồm bộ gom dòng điện dương và vật liệu điện cực dương,

vật liệu điện cực dương chứa antimon với hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng,

tấm điện cực âm bao gồm vật liệu điện cực âm,

vật liệu điện cực âm chứa hợp chất polyme có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy C2-4 alkylen, và

hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm nhỏ hơn 500 ppm trên cơ sở khối lượng.

(16) Trong mục (15) ở trên, hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương có thể lớn hơn hoặc bằng 0,01% khối lượng.

(17) Trong mục (16) ở trên, hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương có thể lớn hơn hoặc bằng 0,03% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% khối lượng.

(18) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (15) đến (17) ở trên, bộ gom dòng điện dương có thể chứa antimon.

(19) Trong mục (18) ở trên, hàm lượng antimon trong bộ gom dòng điện dương có thể lớn hơn hoặc bằng 1% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 3% khối lượng.

(20) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (15) đến (19) ở trên, hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm có thể vượt quá 8 ppm, lớn hơn hoặc bằng 13 ppm, lớn hơn hoặc bằng 15 ppm, lớn hơn hoặc bằng 16 ppm, lớn hơn hoặc bằng 50 ppm, hoặc lớn hơn hoặc bằng 80 ppm trên cơ sở khối lượng.

(21) Trong mục (20) ở trên, hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm có thể lớn hơn hoặc bằng 15 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm.

(22) Trong mục (21) ở trên, hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm có thể lớn hơn hoặc bằng 200 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm.

(23) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (15) đến (22) ở trên, hợp chất polyme có thể chứa nguyên tử oxy được liên kết với nhóm đầu cuối và nhóm  $-CH_2-$  và/hoặc nhóm -

CH< được liên kết với nguyên tử oxy, và trong phổ  $^1\text{H-NMR}$ , tỷ số giữa giá trị tích hợp của đỉnh P1 với tổng giá trị tích hợp của đỉnh P1, giá trị tích hợp của đỉnh P2 của nguyên tử hydro thuộc nhóm  $-\text{CH}_2-$  và giá trị tích hợp của đỉnh P3 của nguyên tử hydro thuộc nhóm  $-\text{CH}<$  có thể lớn hơn hoặc bằng 50%, lớn hơn hoặc bằng 80%, hoặc lớn hơn hoặc bằng 85%.

(24) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (15) đến (23) ở trên, hợp chất polyme có thể chứa ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm sản phẩm ete hóa của hợp chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen và sản phẩm este hóa của hợp chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen, và

hợp chất hydroxy có thể là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm poly  $\text{C}_{2-4}$  alkylen glycol, chất đồng trùng hợp có cấu trúc lặp lại của oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen, và sản phẩm cộng oxit  $\text{C}_{2-4}$  alkylen của polyol.

(25) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (15) đến (24) ở trên, cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $\text{C}_{2-4}$  alkylen có thể chứa ít nhất cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxypropylen.

(26) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (15) đến (25) ở trên, hợp chất polyme có thể chứa ít nhất hợp chất có trọng lượng phân tử trung bình số lớn hơn hoặc bằng 1000.

(27) Trong mục (26) trên, hợp chất polyme có thể chứa ít nhất hợp chất có trọng lượng phân tử trung bình số lớn hơn hoặc bằng 2000.

(28) Trong mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (27) ở trên, hợp chất polyme có thể chứa ít nhất hợp chất có trọng lượng phân tử trung bình số ( $M_n$ ) lớn hơn hoặc bằng 500 (hoặc lớn hơn hoặc bằng 1000, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 2000).

(29) Trong mục (28) ở trên,  $M_n$  của hợp chất có thể nhỏ hơn hoặc bằng 5000, nhỏ hơn hoặc bằng 4000, hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 3000.

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả cụ thể trên cơ sở các ví dụ và các ví dụ so sánh, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ sau.

Các ắc quy chì-axit từ R1 đến R17 và A1 đến A16

(1) Điều chế ắc quy chì-axit

(a) Chuẩn bị tấm điện cực âm

Bột chì làm nguyên liệu thô, bari sulfat, muội than, hợp chất polyme (polypropylen glycol (PPG),  $M_n = 2000$ ), và chất giãn nở hữu cơ (natri lignin sulfonat) được trộn với một lượng thích hợp của dung dịch nước axit sulfuric để thu được bột nhão điện cực âm. Tại thời điểm này, các thành phần được trộn sao cho hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm, được xác định theo quy trình mô tả ở trên, là giá trị được thể hiện trong bảng 1, hàm lượng bari sulfat là 0,6% khối lượng, hàm lượng của muội than là 0,3% khối lượng và hàm lượng của chất giãn nở hữu cơ là 0,07% khối lượng. Phần lưới của lưới giãn nở làm bằng hợp kim Pb-Ca-Sn được lấp đầy bằng bột nhão điện cực âm, sau đó được đóng rắn và làm khô để thu được tấm điện cực âm chưa được tạo thành.

(b) Chuẩn bị tấm điện cực dương

Bột chì làm nguyên liệu thô và hợp chất antimon (antimon trioxit) được trộn với một lượng thích hợp của dung dịch nước axit sulfuric để thu được bột nhão điện cực dương. Tại thời điểm này, các thành phần tương ứng được trộn sao cho hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương, được xác định bằng quy trình được mô tả ở trên, là giá trị được thể hiện trong bảng 1 để thu được bột nhão điện cực dương. Phần lưới của lưới giãn nở làm bằng hợp kim Pb-Ca-Sn được lấp đầy bởi bột nhão điện cực dương, sau đó được đóng rắn và làm khô để thu được tấm điện cực dương chưa được tạo thành.

(c) Chuẩn bị ắc quy thử nghiệm

Ắc quy thử nghiệm có điện áp định mức là 2 V và dung lượng định mức trong 5 giờ là 32 Ah. Phần tử của ắc quy thử nghiệm bao gồm bảy tấm điện cực dương và bảy tấm điện cực âm. Tấm điện cực âm được đặt trong tấm phân tách hình túi và được xếp chồng lên nhau với tấm điện cực dương để tạo thành phần tử. Phần tử được đặt trong bình chứa polypropylen cùng với dung dịch điện phân (dung dịch nước axit sulfuric), và được tạo thành trong bình chứa để điều chế ắc quy chì-axit kiểu ngập nước. Tỷ trọng của dung dịch điện phân sau khi tạo thành là 1,28 (tính theo 20°C).

Trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  của hợp chất polyme được đo bằng quy trình được mô tả ở trên, đỉnh có nguồn gốc từ  $-\text{CH}<$  của đơn vị oxypropylen được quan sát trong khoảng dịch chuyển hóa học lớn hơn hoặc bằng 3,2 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,42 ppm, và đỉnh có nguồn gốc từ  $-\text{CH}_2-$  của đơn vị oxypropylen được quan sát trong khoảng dịch

chuyển hóa học lớn hơn 3,42 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8 ppm. Ngoài ra, trong phổ  $^1\text{H-NMR}$ , tỷ lệ giữa giá trị tích hợp của đỉnh 3,2 ppm đến 3,8 ppm trên tổng giá trị tích hợp của đỉnh này, giá trị tích hợp của đỉnh của nguyên tử hydro của nhóm  $-\text{CH}_2-$  liên kết với nguyên tử oxy, và giá trị tích hợp của đỉnh nguyên tử hydro của nhóm  $-\text{CH}<$  liên kết với nguyên tử oxy là 98,1%.

## (2) Đánh giá

### (a) Lượng sạc quá mức

Sử dụng ắc quy chì-axit, việc đánh giá được thực hiện trong các điều kiện sau.

Để thiết lập điều kiện sạc quá mức hơn so với thử nghiệm 4-10 phút bình thường được quy định trong JIS D 5301, thử nghiệm 1 phút xả và 10 phút sạc (thử nghiệm 1-10 phút) được thực hiện ở  $75^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  (kiểm tra tải nhẹ ở nhiệt độ cao). 1220 chu kỳ sạc và xả được lặp lại trong thử nghiệm tải nhẹ ở nhiệt độ cao. Tổng số lần sạc quá mức (lượng dung lượng sạc-xả) trong mỗi chu kỳ lên đến 1220 chu kỳ được tổng hợp và tính trung bình để thu được lượng sạc quá mức (Ah) trên mỗi chu kỳ. Lượng sạc quá mức được đánh giá bằng tỷ lệ (%) khi lượng sạc quá mức (Ah) trên mỗi chu kỳ của ắc quy chì-axit R1 là 100. Có thể nói rằng khi giá trị số càng nhỏ, thì lượng sạc quá mức càng nhỏ và độ giảm chất lỏng càng nhỏ. Các kết quả của các ắc quy chì-axit từ R1 đến R17 và A1 đến A16 được thể hiện trong bảng 1.

Xả: 25 A, 1 phút

Sạc: 2,47 V/bình điện, 25 A, 10 phút

Nhiệt độ bể nước:  $75^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$

### (b) Tuổi thọ chu kỳ (chu kỳ Sallow)

Sử dụng ắc quy chì-axit, việc đánh giá được thực hiện trong các điều kiện sau.

Trong bể nước ở  $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ , xả trong 12 phút ở dòng điện không đổi 32 A và sạc trong 12,6 phút ở dòng điện không đổi 32 A được lặp lại luân phiên, và khi điện áp đầu cuối ở giai đoạn đầu cuối xả đạt nhỏ hơn hoặc bằng 1,60 V/bình điện thì được xác định là đã hết tuổi thọ và xác định được số chu kỳ tại thời điểm đó.

Bảng 1 thể hiện giá trị tương đối khi kết quả của ắc quy R1 là 100. Có thể nói rằng giá trị số càng lớn, thì tuổi thọ chu kỳ càng tốt. Các kết quả của các ắc quy chì-axit từ R1 đến R17 và A1 đến A16 được thể hiện trong bảng 1.

(c) Lượng kết tủa antimon

Sử dụng ắc quy lưu trữ sau khi kiểm tra tuổi thọ chu kỳ, việc phân tích được thực hiện trong các điều kiện sau.

Ắc quy chì-axit được tháo rời, tấm điện cực âm được đưa ra ngoài, axit sulfuric được loại bỏ trong vòng 30 phút bằng cách rửa bằng nước, và tấm điện cực âm được sấy khô ở  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  trong môi trường áp suất giảm. Tiếp theo, mẫu với lượng thích hợp của vật liệu điện cực âm ở trạng thái đã sấy khô được thu từ tấm điện cực âm, và khối lượng của mẫu được đo. Tiếp theo, toàn bộ lượng mẫu được hòa tan trong dung dịch nước axit nitric. Dung dịch thu được bằng cách hòa tan toàn bộ lượng này được pha loãng với nước trao đổi ion nếu cần để xác định thể tích, và sau đó, cường độ phát xạ của Sb trong dung dịch được đo bằng phổ phát xạ ICP. Khối lượng Sb có trong dung dịch thu được bằng cách sử dụng đường cong hiệu chuẩn đã chuẩn bị trước. Tỷ lệ của vật liệu điện cực âm được phân tích so với khối lượng của mẫu được xác định là lượng kết tủa của Sb.

Các kết quả của các ắc quy R4, A9 đến A12 và R16 có hàm lượng antimon là 0,1% khối lượng trong vật liệu điện cực dương và các kết quả của ắc quy R7, A13 đến A16 và R17 có hàm lượng antimon là 0,4% khối lượng trong vật liệu điện cực dương được thể hiện trong bảng 2 và đồ thị trong FIG.2.

Bảng 1



| Ắc quy | Hàm lượng Sb<br>(wt%) | Hàm lượng PPG<br>(ppm) | Lượng sạc quá mức | Tuổi thọ chu kỳ |
|--------|-----------------------|------------------------|-------------------|-----------------|
| R1     | 0                     | 0                      | 100               | 100             |
| R2     | 0,01                  |                        | 105               | 123             |
| R3     | 0,03                  |                        | 109               | 128             |
| R4     | 0,1                   |                        | 115               | 140             |
| R5     | 0,2                   |                        | 121               | 139             |
| R6     | 0,3                   |                        | 127               | 135             |
| R7     | 0,4                   |                        | 130               | 131             |
| R8     | 0,5                   |                        | 134               | 87              |
| R9     | 0                     | 15                     | 84                | 99              |
| R10    |                       | 50                     | 75                | 98              |
| R11    |                       | 200                    | 63                | 95              |
| R12    |                       | 400                    | 48                | 93              |
| R13    |                       | 500                    | 45                | 91              |
| A1     | 0,01                  | 15                     | 85                | 126             |
| A2     |                       | 50                     | 77                | 135             |
| A3     |                       | 200                    | 65                | 138             |
| A4     |                       | 400                    | 52                | 132             |
| R14    |                       | 500                    | 46                | 84              |
| A5     | 0,03                  | 15                     | 87                | 134             |
| A6     |                       | 50                     | 78                | 142             |
| A7     |                       | 200                    | 68                | 146             |
| A8     |                       | 400                    | 54                | 138             |
| R15    |                       | 500                    | 47                | 89              |
| A9     | 0,1                   | 15                     | 90                | 151             |
| A10    |                       | 50                     | 82                | 157             |
| A11    |                       | 200                    | 70                | 161             |
| A12    |                       | 400                    | 57                | 154             |
| R16    |                       | 500                    | 51                | 97              |
| A13    | 0,4                   | 15                     | 95                | 148             |
| A14    |                       | 50                     | 88                | 154             |
| A15    |                       | 200                    | 76                | 157             |
| A16    |                       | 400                    | 64                | 150             |
| R17    |                       | 500                    | 57                | 109             |

Như được thể hiện trong bảng 1, khi hàm lượng Sb nằm trong khoảng từ 0,01% đến 0,4% khối lượng, tuổi thọ chu kỳ là tốt. Tuy nhiên, khi hàm lượng PPG bằng 0, lượng sạc quá mức (nghĩa là giảm chất lỏng) là lớn. Mặt khác, khi vật liệu điện cực âm có chứa PPG, lượng sạc quá mức sẽ được ngăn chặn đáng kể. Hàm lượng PPG càng lớn thì việc ngăn chặn lượng sạc quá mức càng đáng kể. Khi hàm lượng Sb trong vật liệu điện cực dương đạt 0,5% khối lượng, thì khó cải thiện tuổi thọ chu kỳ. Ngay cả khi hàm lượng PPG đạt đến 500 ppm, rất khó để cải thiện tuổi thọ chu kỳ. Điều này được coi là

do khả năng chấp nhận sạc của tấm điện cực âm giảm xuống, quá trình sulfat hóa có xu hướng tiếp tục, và tuổi thọ đạt được bằng cách điều chỉnh điện cực âm.

Bảng 2

| Ắc quy | Hàm lượng Sb (wt%) | Hàm lượng PPG (ppm) | Lượng kết tủa Sb (ppm) |
|--------|--------------------|---------------------|------------------------|
| R4     | 0,1                | 0                   | 185                    |
| A9     |                    | 15                  | 154                    |
| A10    |                    | 50                  | 143                    |
| A11    |                    | 200                 | 131                    |
| A12    |                    | 400                 | 113                    |
| R16    |                    | 500                 | 96                     |
| R7     | 0,4                | 0                   | 260                    |
| A13    |                    | 15                  | 217                    |
| A14    |                    | 50                  | 184                    |
| A15    |                    | 200                 | 169                    |
| A16    |                    | 400                 | 141                    |
| R17    |                    | 500                 | 126                    |

Bảng 2 và FIG.2 cho thấy rằng PPG bị hấp phụ vào vật liệu điện cực âm ngăn cản sự rửa giải Sb từ tấm điện cực dương vào dung dịch điện phân và ngăn cản sự kết tủa của antimon đến bản điện cực âm ở điện cực âm. Thấy rằng, ngay cả trong môi trường mà hàm lượng Sb trong vật liệu điện cực dương cao (ví dụ, hàm lượng Sb là 0,4% khối lượng) và Sb có khả năng bị rửa giải, bằng cách kiểm soát hàm lượng PPG trong vật liệu điện cực âm, sự kết tủa Sb có thể được ngăn chặn ở mức độ tương tự như trong trường hợp hàm lượng Sb là 0,1% khối lượng.

<< Ắc quy chì-axit A17 đến A24 >>

Để chuẩn bị tấm điện cực âm, hợp chất polyme có Mn được thể hiện trong bảng 3 được sử dụng. Bột nhão điện cực âm được thu sao cho hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm là 200 ppm. Trong quá trình chuẩn bị tấm điện cực dương, bột nhão điện cực dương được thu sao cho hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương là giá trị được thể hiện trong bảng 3 (0,1% khối lượng hoặc 0,4% khối lượng). Ngoại trừ những điều này, ắc quy thử nghiệm được chuẩn bị tương tự như các ắc quy chì-axit R4 và R7 và các loại tương tự, và lượng kết tủa antimon, lượng sạc quá mức và tuổi thọ chu kỳ được đánh giá. Kết quả của ắc quy chì-axit A17 đến A24 được thể hiện trong bảng 3, và kết quả của lượng kết tủa antimon được thể hiện trong đồ thị trên FIG.3.

Đối với hợp chất polyme, trong phổ  $^1\text{H-NMR}$ , tỷ lệ của giá trị tích hợp của đỉnh nằm trong khoảng từ 3,2 ppm đến 3,8 ppm trên tổng giá trị tích hợp của đỉnh này, giá trị tích hợp của đỉnh của nguyên tử hydro trong nhóm  $-\text{CH}_2-$  liên kết với nguyên tử oxy, và giá trị tích hợp của đỉnh của nguyên tử hydro trong nhóm  $-\text{CH}<$  liên kết với nguyên tử oxy nằm trong khoảng từ 90,8% đến 98,7%.

Bảng

3

| Ắc quy | Hàm lượng Sb (wt%) | Mn của PPG | Lượng kết tủa Sb (ppm) | Lượng sạc quá mức | Tuổi thọ chu kỳ |
|--------|--------------------|------------|------------------------|-------------------|-----------------|
| A17    | 0,1                | 500        | 166                    | 86                | 147             |
| A18    |                    | 1000       | 144                    | 79                | 156             |
| A19    |                    | 2000       | 131                    | 70                | 161             |
| A20    |                    | 5000       | 119                    | 66                | 164             |
| A21    | 0,4                | 500        | 187                    | 94                | 141             |
| A22    |                    | 1000       | 176                    | 90                | 146             |
| A23    |                    | 2000       | 169                    | 87                | 157             |
| A24    |                    | 5000       | 145                    | 80                | 163             |

Từ bảng 2 và FIG.3, có thể hiểu rằng tác dụng ngăn chặn sự kết tủa Sb trở nên đáng kể khi Mn của hợp chất polyme lớn hơn hoặc bằng 1000, và tác dụng trở nên đáng kể hơn khi Mn lớn hơn hoặc bằng 2000. Xem xét rằng hợp chất polyme chứa trong vật liệu điện cực âm có tác dụng ngăn chặn sự khử và bảo toàn antimon trên tấm điện cực âm khi antimon được rửa giải trong dung dịch điện phân. Xem xét rằng khi trọng lượng phân tử của hợp chất polyme lớn, thì lực hút tác dụng giữa các phân tử và giữa các phân tử với bề mặt của vật liệu điện cực âm tăng lên, do đó hợp chất polyme dễ dàng ở lại trong vật liệu điện cực âm, và tác dụng ngăn chặn Sb kết tủa tăng lên.

<< Ắc quy chì-axit A25 đến A27, R18 và A19 >>

Bột nhão điện cực âm thu được tương tự như A1 và tương tự ngoại trừ việc chuẩn bị tấm điện cực âm, hàm lượng của hợp chất polyme ( $\text{Mn} = 2000$ ) trong vật liệu điện cực âm được thay đổi như được thể hiện trong bảng 4.

Bột nhão điện cực âm thu được tương tự như A1 và tương tự ngoại trừ việc chuẩn bị tấm điện cực dương, hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương được thay đổi thành giá trị được thể hiện trong bảng 4 (0,2% khối lượng hoặc 0,5% khối lượng).

Bột nhão điện cực dương được lấp đầy trong phần lưới của lưới đúc làm bằng hợp kim Pb-Sb-As (hàm lượng Sb: 1,7% khối lượng, hàm lượng As: 0,25% khối lượng), và được đóng rắn và làm khô để thu được tấm điện cực dương chưa được tạo thành.

Ngoại trừ những điều này, ắc quy thử nghiệm được chuẩn bị tương tự như ắc quy chì-axit A1 và các loại tương tự, và lượng sạc quá mức cũng như tuổi thọ chu kỳ được đánh giá. Các kết quả được thể hiện trong bảng 4 cùng với dữ liệu so sánh. Các giá trị số trong bảng 4 là giá trị tương đối khi kết quả của ví dụ so sánh 1 là 100 như trong bảng 1.

Bảng 4

| Ắc quy | Hàm lượng Sb<br>bộ thu<br>dòng điện<br>(wt%) | Hàm lượng Sb<br>vật liệu<br>điện cực<br>(wt%) | Hàm lượng PPG<br>(ppm) | Lượng sạc<br>quá mức | Tuổi thọ<br>chu kỳ |
|--------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------|----------------------|--------------------|
| R1     | 0                                            | 0                                             | 0                      | 100                  | 100                |
| A13    |                                              | 0,4                                           | 15                     | 95                   | 148                |
| A15    |                                              |                                               | 200                    | 76                   | 157                |
| A16    |                                              |                                               | 400                    | 64                   | 150                |
| A25    | 1,7                                          | 0,2                                           | 15                     | 76                   | 144                |
| A26    |                                              |                                               | 200                    | 65                   | 165                |
| A27    |                                              |                                               | 400                    | 51                   | 160                |
| R18    |                                              |                                               | 500                    | 47                   | 112                |
| R19    |                                              | 0,5                                           | 400                    | 90                   | 80                 |

Bảng 4 cho thấy rằng khi bộ gom dòng điện dương chứa Sb và hàm lượng Sb của vật liệu điện cực dương là 0,2% khối lượng, các kết quả tốt bằng hoặc hơn các ví dụ từ ví dụ 13 đến ví dụ 16 và tương tự trong đó hàm lượng Sb của vật liệu cực dương là 0,4% khối lượng có thể thu được. Tuy nhiên, khi hàm lượng PPG đạt tới 500 ppm, rất khó để cải thiện tuổi thọ chu kỳ. Điều này được coi là do khả năng chấp nhận sạc của tấm điện cực âm giảm xuống, quá trình sulfat hóa có xu hướng tiếp tục, và tuổi thọ đạt được bằng cách điều chỉnh điện cực âm. Khi hàm lượng Sb trong vật liệu điện cực dương đạt 0,5% khối lượng thì khó cải thiện tuổi thọ chu kỳ.

Khả năng áp dụng công nghiệp

Ắc quy chì-axit theo sáng chế có thể được sử dụng một cách thích hợp, ví dụ, để làm nguồn điện để khởi động xe (ô tô, xe máy, v.v.) và nguồn điện cho thiết bị lưu trữ

năng lượng công nghiệp hoặc tương tự chẳng hạn như xe điện (xe nâng, v.v.). Lưu ý rằng các ứng dụng này chỉ mang tính chất minh họa và không giới hạn ở các ứng dụng này.

Các ký hiệu tham chiếu

- 1: ốc quy chì-axit
- 2: tấm điện cực âm
- 3: tấm điện cực dương
- 4: tấm phân tách
- 5: phần giá đỡ điện cực dương
- 6: phần giá đỡ điện cực âm
- 7: cực dương
- 8: thân kết nối xuyên thấu
- 9: cực âm
- 11: phần tử
- 12: bình chứa
- 13: vách ngăn
- 14: ngăn ô
- 15: nắp
- 16: đầu cuối điện cực âm
- 17: đầu cuối điện cực dương
- 18: nút thông hơi

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Ấc quy chì-axit bao gồm tấm điện cực dương, tấm điện cực âm và dung dịch điện phân,

trong đó tấm điện cực dương bao gồm bộ gom dòng điện dương và vật liệu điện cực dương,

vật liệu điện cực dương chứa antimon với hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng,

tấm điện cực âm bao gồm vật liệu điện cực âm,

vật liệu điện cực âm chứa hợp chất polyme,

hợp chất polyme có đỉnh P1 trong khoảng lớn hơn hoặc bằng 3,2 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 3,8 ppm trong sự dịch chuyển hóa học của phổ  $^1\text{H-NMR}$ , và

hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm nhỏ hơn 500 ppm trên cơ sở khối lượng.

2. Ấc quy chì-axit theo điểm 1, trong đó hàm lượng của antimon trong vật liệu điện cực dương lớn hơn hoặc bằng 0,01% khối lượng.

3. Ấc quy chì-axit theo điểm 2, trong đó hàm lượng của antimon trong vật liệu điện cực dương lớn hơn hoặc bằng 0,03% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% khối lượng.

4. Ấc quy chì-axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó bộ gom dòng điện dương chứa antimon.

5. Ấc quy chì-axit theo điểm 4, trong đó hàm lượng của antimon trong bộ gom dòng điện dương lớn hơn hoặc bằng 1% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 3% khối lượng.

6. Ấc quy chì-axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm lớn hơn 8 ppm trên cơ sở khối lượng.

7. Ấc quy chì-axit theo điểm 6, trong đó hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm lớn hơn hoặc bằng 15 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm.

8. Ấc quy chì-axit theo điểm 7, trong đó hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm lớn hơn hoặc bằng 50 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 ppm.

9. Ấc quy chì-axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó hợp chất polyme chứa nguyên tử oxy được liên kết với nhóm đầu cuối và nhóm  $-CH_2-$  và/hoặc nhóm  $-CH<$  được liên kết với nguyên tử oxy, và

trong phổ  $^1H-NMR$ , tỷ số giữa giá trị tích hợp của đỉnh P1 với tổng giá trị tích hợp của đỉnh P1, giá trị tích hợp của đỉnh P2 của nguyên tử hydro thuộc nhóm  $-CH_2-$  và giá trị tích hợp của đỉnh P3 của nguyên tử hydro thuộc nhóm  $-CH<$  lớn hơn hoặc bằng 85%.

10. Ấc quy chì-axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó hợp chất polyme chứa cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen.

11. Ấc quy chì-axit theo điểm 10, trong đó hợp chất polyme chứa ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm sản phẩm ete hóa của hợp chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen và sản phẩm este hóa của hợp chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen, và

hợp chất hydroxy là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm poly  $C_{2-4}$  alkylen glycol, chất đồng trùng hợp có cấu trúc lặp lại của oxy  $C_{2-4}$  alkylen, và sản phẩm cộng oxit  $C_{2-4}$  alkylen của polyol.

12. Ấc quy chì-axit theo điểm 10 hoặc 11, trong đó cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen chứa ít nhất cấu trúc lặp lại của đơn vị oxypropylen.

13. Ấc quy chì-axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12, trong đó hợp chất polyme chứa ít nhất hợp chất có trọng lượng phân tử trung bình số lớn hơn hoặc bằng 1000.

14. Ấc quy chì-axit theo điểm 13, trong đó hợp chất polyme chứa ít nhất hợp chất có trọng lượng phân tử trung bình số lớn hơn hoặc bằng 2000.

15. Ấc quy chì-axit bao gồm tám điện cực dương, tám điện cực âm và dung dịch điện phân,

trong đó tám điện cực dương bao gồm bộ gom dòng điện dương và vật liệu điện cực dương,

vật liệu điện cực dương chứa antimon với hàm lượng nhỏ hơn 0,5% khối lượng.

tấm điện cực âm bao gồm vật liệu điện cực âm,

vật liệu điện cực âm chứa hợp chất polyme có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy  $C_{2-4}$  alkylen, và

hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm nhỏ hơn 500 ppm trên cơ sở khối lượng.

16. Ấc quy chì-axit theo điểm 15, trong đó hàm lượng antimon trong vật liệu điện cực dương lớn hơn hoặc bằng 0,01% khối lượng.

17. Ấc quy chì-axit theo điểm 16, trong đó hàm lượng của antimon trong vật liệu điện cực dương lớn hơn hoặc bằng 0,03% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% khối lượng.

18. Ấc quy chì-axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 17, trong đó bộ gom dòng điện dương chứa antimon.

19. Ấc quy chì-axit theo điểm 18, trong đó hàm lượng của antimon trong bộ gom dòng điện dương lớn hơn hoặc bằng 1% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 3% khối lượng.

20. Ấc quy chì-axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 19, trong đó hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm lớn hơn 8 ppm trên cơ sở khối lượng.

21. Ấc quy chì-axit theo điểm 20, trong đó hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm lớn hơn hoặc bằng 15 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 400 ppm.

22. Ấc quy chì-axit theo điểm 21, trong đó hàm lượng của hợp chất polyme trong vật liệu điện cực âm lớn hơn hoặc bằng 50 ppm và nhỏ hơn hoặc bằng 200 ppm.

23. Ấc quy chì-axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 22, trong đó hợp chất polyme chứa nguyên tử oxy được liên kết với nhóm đầu cuối và nhóm  $-CH_2-$  và/hoặc nhóm  $-CH<$  được liên kết với nguyên tử oxy, và

trong phổ  $^1H-NMR$ , tỷ số giữa giá trị tích hợp của đỉnh P1 với tổng giá trị tích hợp của đỉnh P1, giá trị tích hợp của đỉnh P2 của nguyên tử hydro thuộc nhóm  $-CH_2-$  và giá trị tích hợp của đỉnh P3 của nguyên tử hydro thuộc nhóm  $-CH<$  lớn hơn hoặc bằng 85%.

24. Ấc quy chì-axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 23, trong đó hợp chất polyme chứa ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm sản phẩm ete hóa của hợp



chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy C<sub>2-4</sub> alkylen và sản phẩm este hóa của hợp chất hydroxy có cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy C<sub>2-4</sub> alkylen, và

hợp chất hydroxy là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm poly C<sub>2-4</sub> alkylen glycol, chất đồng trùng hợp có cấu trúc lặp lại của oxy C<sub>2-4</sub> alkylen và sản phẩm cộng oxit C<sub>2-4</sub> alkylen của polyol.

25. Ấc quy chì-axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 24, trong đó cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxy C<sub>2-4</sub> alkylen chứa ít nhất cấu trúc lặp lại của các đơn vị oxypropylen.

26. Ấc quy chì-axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 25, trong đó hợp chất polyme chứa ít nhất hợp chất có trọng lượng phân tử trung bình số lớn hơn hoặc bằng 1000.

27. Ấc quy chì-axit theo điểm 26, trong đó hợp chất polyme chứa ít nhất hợp chất có trọng lượng phân tử trung bình số lớn hơn hoặc bằng 2000.

Fig. 1

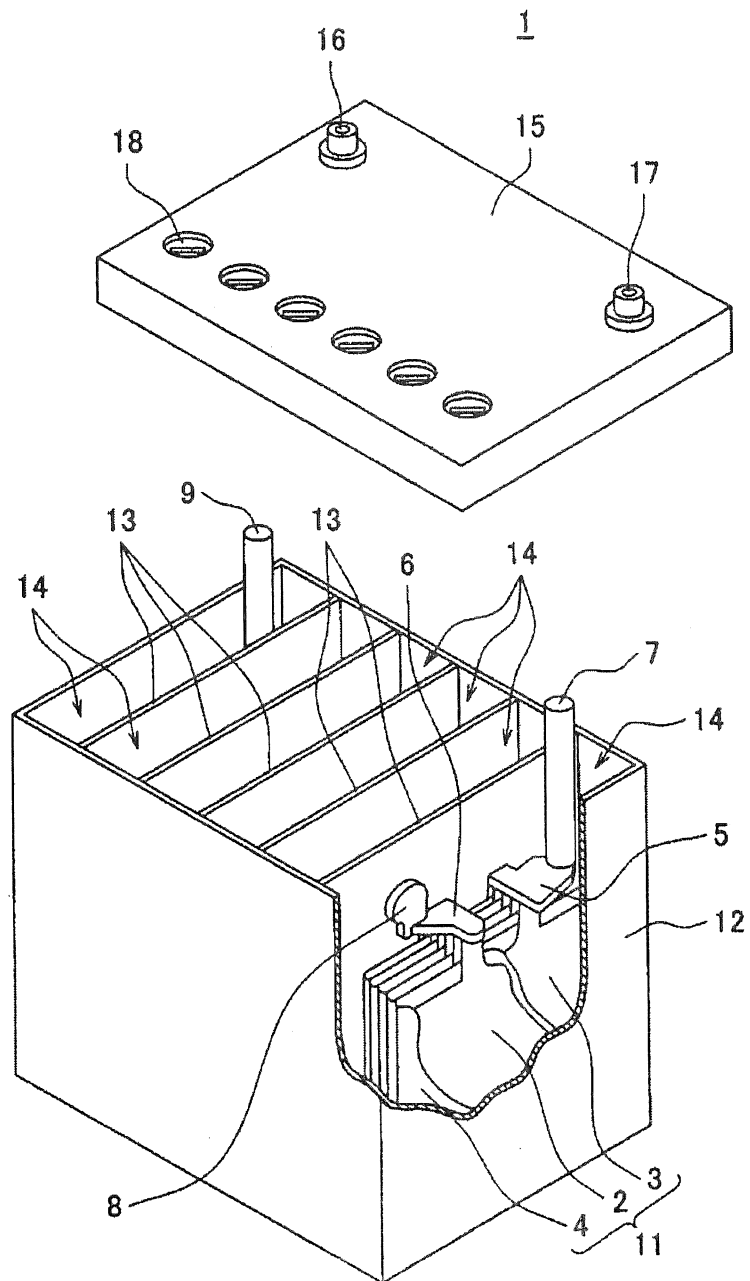


Fig. 2

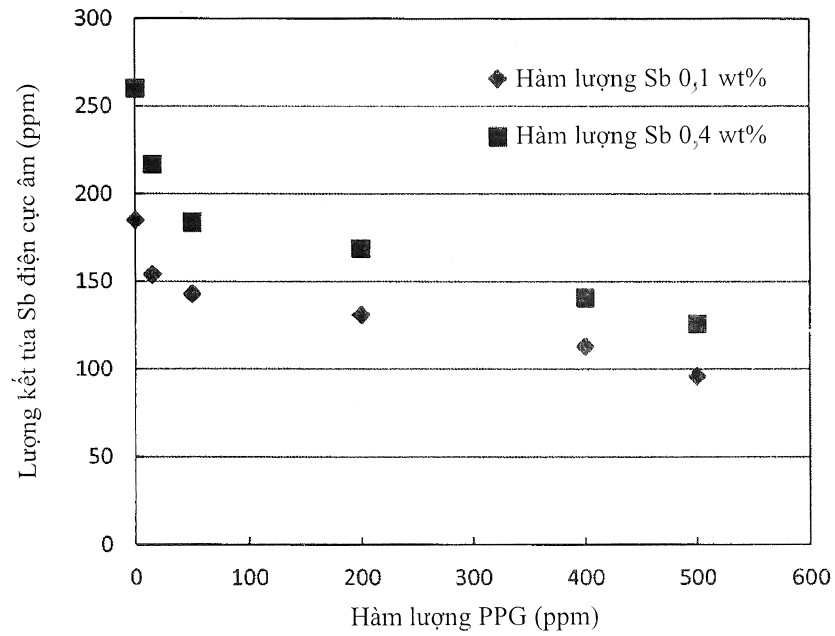


Fig. 3

