



# АВТОМОБИЛЬНАЯ АККУМУЛЯТОРНАЯ БАТАРЕЯ

Д. Соснин

**Сразу заметим: из всех электротехнических устройств современного высоконадежного и долговечного легкового автомобиля аккумуляторная батарея — самое ненадежное и недолговечное. Низкая надежность наиболее отчетливо проявляется зимой при попытке запустить промерзший двигатель, в те дни, когда температура воздуха не превышает  $-30^{\circ}\text{C}$ . К сожалению, двигатель может и не завестись. Виной тому, как правило, аккумуляторная батарея. Недолговечность всем хорошо известна: любой самый современный автомобильный аккумулятор работает не более трех-пяти лет. В чем же здесь дело? Давайте разберемся.**

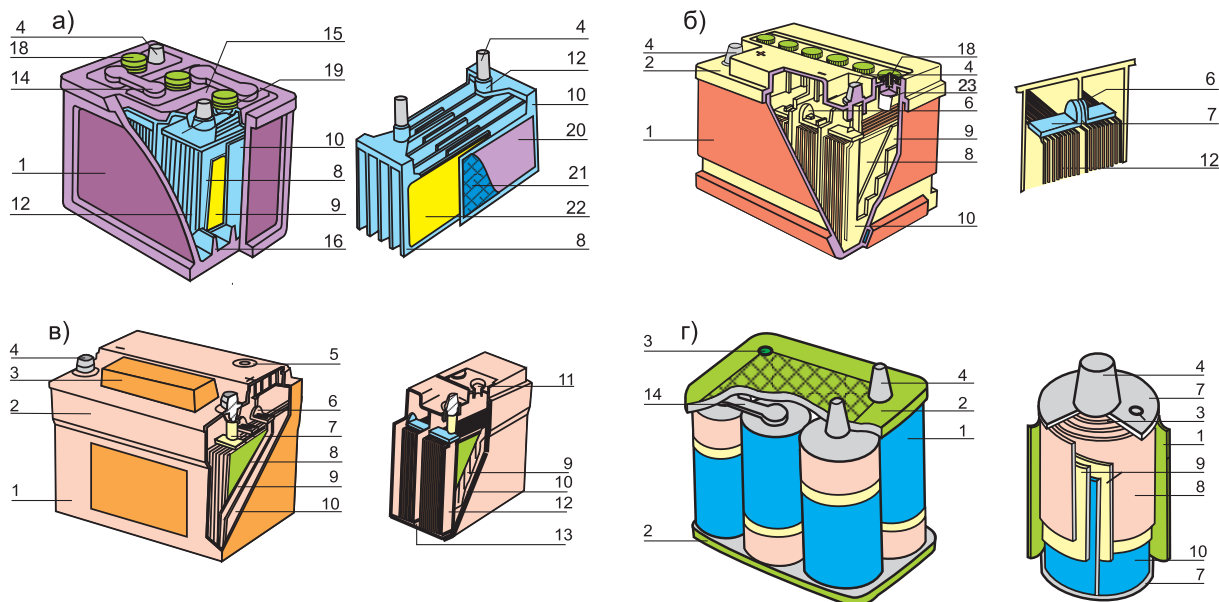


Рис. 1. Стартерные аккумуляторные батареи: а — обслуживаемая АКБ; б — малообслуживаемая АКБ; в — необслуживаемая АКБ; г — монолитная АКБ; 1 — моноблок; 2 — крышка; 3 — устройство вентиляции; 4 — клемма АКБ; 5 — индикатор заряженности; 6 — внутреннее соединение аккумуляторов (АК); 7 — соединительный мостик; 8 — положительный электрод; 9 — сепаратор; 10 — отрицательный электрод; 11 — заливное отверстие; 12 — блок электродов АК; 13 — опора на дно; 14 — перемычка для наружного соединения АК; 15 — заливочная масса; 16 — опорная призма; 18 — пробка; 19 — прокладка под заливку; 20 — активная масса электрода; 21 — свинцовая решетка электрода; 22 — сепаратор; 23 — измеритель уровня электролита, помещенный в пробку.

## 1. Общие сведения

Автомобильная аккумуляторная батарея (АКБ)\* — это обратимый (многократно заряжаемый) химический источник электрического тока, состоящий из шести отдельных кислотно-свинцовых аккумуляторов, электрически соединенных последовательно и конструктивно скомпонованных в единый моноблок.

\* Автомобильная аккумуляторная батарея в повседневной речи чаще называется автомобильным аккумулятором. В научно-технической литературе под термином «аккумулятор» принято понимать один отдельно взятый аккумуляторный элемент, входящий в состав батареи.

По конструктивному исполнению (рис. 1) стартерные АКБ подразделяют на: обслуживаемые (рис. 1, а); малообслуживаемые (рис. 1, б); необслуживаемые (рис. 1, в) и монолитные (рис. 1, г).

Основное назначение АКБ на борту автомобиля — это работа на электростартер при пуске двигателя внутреннего сгорания (ДВС). Именно поэтому ее часто называют стартерной аккумуляторной батареей.

В исправной автомобильной стартерной батарее отдельные аккумуляторы совершенно идентичны. Это позволяет рассматривать устрой-

ство и работу батареи на примере одного аккумулятора.

Каждый аккумулятор в АКБ представляет собой активную электрохимическую систему:

$[-\text{Pb}] [\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}] [+ \text{PbO}_2]$ , (1) включающую в себя пластины из губчатого свинца  $\text{Pb}$  и пластины из двуокиси свинца  $\text{PbO}_2$ , которые разделены друг от друга сепараторами, помещены в кислотостойкую аккумуляторную банку и залиты серноокислотным электролитом  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

В общем случае электролит — это жидкое, желеобразное или даже твердое химическое соединение, об-



ладающее ярко выраженной ионной электропроводностью. В таких веществах имеет место электролитическая диссоциация, т.е. полный или частичный распад растворенного вещества на ионы вследствие его взаимодействия с растворителем.

В автомобильных аккумуляторах электролитом является 30%-ный водный раствор серной кислоты  $H_2SO_4$  в дистиллированной воде  $H_2O$  с массовой концентрацией в 28...40 % и с плотностью 1,21...1,31 г/см<sup>3</sup>. Рабочая температура для такого сернокислотного электролита лежит в интервале -30...+50°C.

Конструктивно каждый аккумулятор содержит несколько положительных и несколько отрицательных пластин, которые по знаку полярности собраны в полублоки. Таким образом, каждый полублок представляет собой аккумуляторный электрод, набранный из параллельно соединенных пластин. При сборке аккумулятора полублоки вдвигаются друг в друга и тем самым образуют аккумуляторный моноблок. Внутри моноблока все пластины разделены сепараторами.

Классическая конструкция аккумуляторного моноблока показана в правой части рис. 1, а. Аналогичную конструкцию пластинчатых электродов имеют все современные батареи (рис. 1, б, в), кроме монолитных. Известные конструкции электродов монолитных аккумуляторов представляют собой длинные тонкие свинцовые ленты, между которыми проложены пропитанные электролитом ленточные сепараторы, и все это свернуто в трубку (рис. 1, г).

## 2. Устройство аккумулятора

Как положительные, так и отрицательные пластины аккумулятора содержат внутри жесткий каркас, выполненный в виде тонкой сетчатой решетки из легированного сурьмой, мышьяком, кадмием, оловом или кальцием свинцового сплава, что делает решетку жесткой. Свинцовые решетки выполняют также роль внутренних электросоединителей. Оптимальная толщина свинцовых решеток в современных аккумуля-

торах не превышает 1,2 мм для отрицательных и 1,5 мм для положительных электродных пластин. Масса решеток составляет около половины от полной массы электродов.

В ячейки решеток вмазываются пастообразные активные массы.

Активная масса отрицательных пластин — губчато-пористый свинец Pb с диаметром пор не более 5 мкм, а положительных пластин — мелкопористая двуокись свинца  $PbO_2$  с ячейками 10...15 мкм.

Активные массы для электродных пластин формируются из свинцовых порошков сурика  $Pb_3O_4$  и глета PbO, которые растираются в слабом водном растворе (5...8%) серной кислоты до пастообразного состояния. Приготовленные таким образом пасты вмазываются в ячейки свинцовых решеток. Решетки сушатся и формируются постоянным электрическим током, в результате чего на пластинах с суриком образуется красно-коричневая положительно сухозаряженная двуокись свинца  $PbO_2$ , а на пластинах с глетом — серобурая, отрицательно заряженная свинцовая губчатая поверхность. Адгезия (сцепление) активных масс с решетками достаточно высокая и при заливке аккумулятора электролитом еще несколько повышается за счет химического спекания.

Для увеличения площади соприкосновения электролита с электродами активные массы имеют пористую структуру. Такая структура на положительных пластинах  $PbO_2$  создается добавлением в сурик  $Pb_3O_4$  расширительных волокон, например, из полипропилена. Помимо расширения, волокна армируют двуокись свинца. На отрицательных пластинах пористость создается вепениванием микрочастиц порошкового глета PbO при его электротермическом преобразовании в губчатый свинец в присутствии микрозернистого, например гуматного, расширителя и сернокислого бария  $BaSO_4$ .

Сразу после изготовления электродных пластин пористые ячейки в активных массах непроницаемы, так как между пустотами остаются тонкие пленочные перегородки. После

первичной заливки аккумулятора пленочные перегородки протравливаются серной кислотой, что приводит к образованию микроканалов для проникновения электролита в глубину активных масс. При этом в губчатом свинце образуются микроканалы с проходным сечением в 20...25 мкм<sup>2</sup>, а в массе двуокиси свинца, наполненной волокнистым расширителем, каналы достигают сечений в 250 мкм<sup>2</sup>. Микроканалы увеличивают рабочую поверхность электродных пластин в 50-80 раз по сравнению с их геометрическими размерами. Технология изготовления ленточных электродов для трубчатых аккумуляторов аналогична производству оксидных конденсаторов. Однако состав свинцовых сплавов для электродных лент и состав веществ для активных реагентов разработчиком и фирмами-изготовителями не публикуются.

Сепаратор, расположенный между электродными пластинами, — это легко проникаемая для электролита и легко им смачиваемая сетчатая или крупно-пористая пластина из кислотостойкого изоляционного материала. В качестве сепараторов используются, например, полихлорвиниловые пористые пластины (мипласт), сетчатые пластины из тонкого листового эбонита (мипор). Для монолитных аккумуляторов в качестве сепараторов применяют натуральный шелк-сырец на стекловолоконной подоснове или стекловолок. Такие сепараторы обладают высокой гигроскопичностью и легко сворачиваются в трубки.

## 3. Электрохимические процессы в аккумуляторе

Электрохимическую систему  $[-Pb] [H_2SO_4 + H_2O] [+PbO_2]$  свинцово-кислотного аккумулятора конструктивно можно представить в виде двух электродных пластин  $+PbO_2$  и  $-Pb$ , опущенных в банку с сернокислотным электролитом  $H_2SO_4$  (рис. 2).

Из химии хорошо известно, что если свинцовую пластину опустить в раствор серной кислоты, то на ее поверхности начнет протекать химическая реакция растворения. Отход-

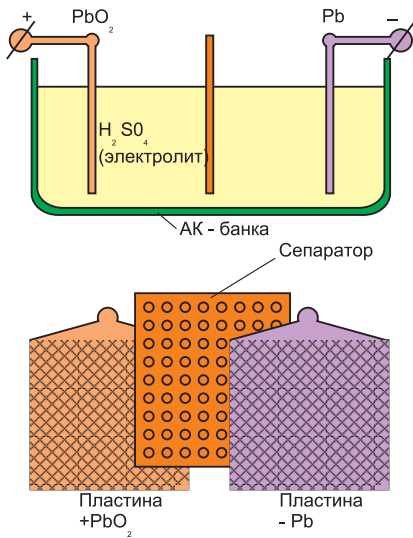


Рис. 2

ными продуктами этой реакции станут сульфат свинца  $PbSO_4$  и атомарный водород  $H$ :



Аналогичная реакция растворения будет иметь место и на поверхности пластины, которая покрыта двуокисью свинца:



Здесь отходные продукты — все тот же сульфат свинца, вода и свободный кислород. Стрелки вверх ( $\uparrow$ ) указывают на наличие газовой выделения.

Однако, химические уравнения (2) и (3) не содержат информации о промежуточных электрохимических процессах, которые приводят к появлению электрических потенциалов на электродных пластинах аккумулятора.

Восполним этот пробел следующими замечаниями.

Появление электрической разности потенциалов в любом химическом источнике тока связано с протеканием в нем окислительно-восстановительной реакции, при которой активное вещество отрицательного электрода отдает электроны, т.е. окисляется, а активное вещество положительного электрода принимает электроны и тем самым восстанавливается. Вещество, отдающее электроны, называется восстановителем электрохимической системы, а вещество, принимающее электроны — окислителем. При этом и окисли-

тель, и восстановитель предварительно растворяются электролитом.

На положительной пластине (на окислителе) последовательность процесса растворения и появления электрического потенциала связана с восстановлением ионов свинца  $Pb^{4+}$  из двуокиси  $PbO_2$  свинца. Сначала серная кислота, взаимодействуя с дистиллированной водой, диссоциирует, т.е. распадается на положительные ионы  $H^+$  водорода и на отрицательные ионы  $HSO_4^-$  серной кислоты:  $(H_2SO_4)H_2O \rightarrow (HSO_4^- + H^+)H_2O$ . При этом электролитическая диссоциация кислоты приводит

к появлению свободных носителей зарядов в электролите:  $H_2SO_4 + H_2O = HSO_4^- + 3H^+ + 2e + O$ .

Ионизированный раствор серной кислоты  $HSO_4^-$  является активным растворителем металлов и их оксидов. Поэтому на пластине  $[+PbO_2]$  частично растворяется двуокись свинца с образованием сульфата свинца и двух молекул химически активной воды:  $PbO_2 + (HSO_4^- + 3H^+ + 2e) = PbSO_4 + 2H_2O$ .

Молекулы  $H_2O$ , только что вышедшие из химической реакции, обладающие свойствами агрессивного растворителя, интенсивно взаимо-

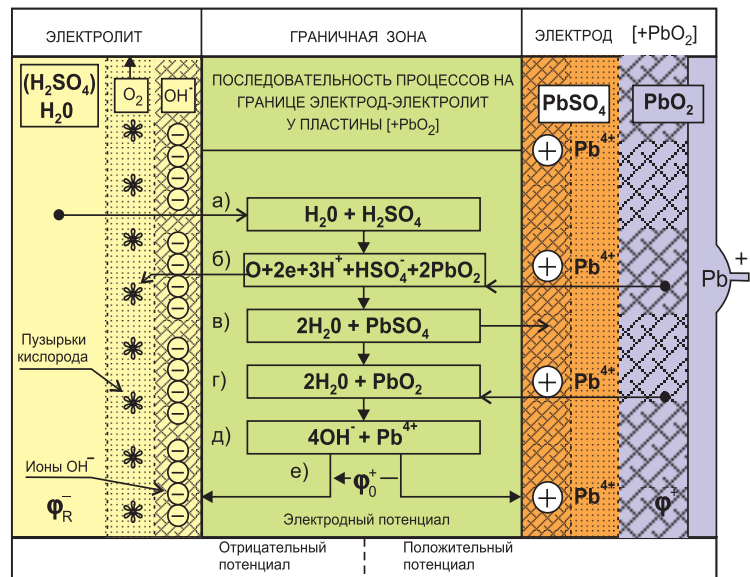


Рис. 3

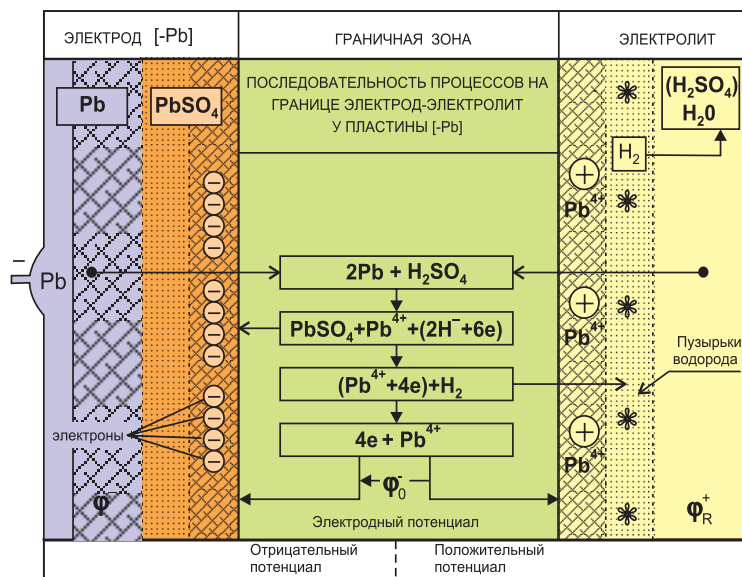
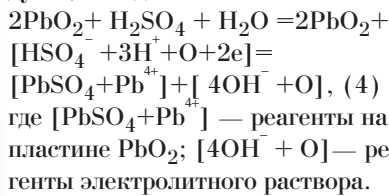


Рис. 4



действуют с двуокисью свинца, в результате чего образуются четырехвалентные ионы  $Pb^{4+}$  свинца и одновалентные ионы  $OH^-$  гидроксидов:  $PbO_2 + 2H_2O = Pb^{4+} + 4OH^-$ . Тяжелые ионы свинца не покидают пластину  $PbO_2$  и заряжают ее положительно, а ионы  $OH^-$ , оставаясь в растворе, заряжают граничную зону электролита отрицательно.

Общее уравнение, описывающее электрохимические процессы и равновесие электрических зарядов на положительной пластине, имеет следующий вид:



Из уравнения (4) видно, что в процессе электролитического растворения пластина  $PbO_2$  получает положительный заряд, а раствор электролита относительно пластины  $PbO_2$  — отрицательный.

Возникающая таким образом разность потенциалов, достигая определенных значений, прекращает растворение активной массы  $PbO_2$ , так как при этом наступает нейтрализация сил электролитического растворения силами электростатического поля. Энергия химических реакций растворения двуокиси свинца переходит в энергию электрического потенциала  $\Phi^+$ . Уравнение (4) наглядно проиллюстрировано рис. 3, который представляет собой топограмму граничной зоны у положительной пластины  $+PbO_2$  и отображает следующее:

- Электролит ( $H_2SO_4 + H_2O$ ) смачивает поверхность положительного электрода (блок а).
- Происходит диссоциация кислоты, и ионизированная серная кислота  $HSO_4^-$  растворяет активную массу  $2PbO_2$ . Свободный кислород  $O$  пузырьками выделяется в электролит (блок б).
- При растворении активной массы образуются молекулы воды  $H_2O$  и сульфат свинца  $PbSO_4$ . Сульфат оседает на поверхность пластины  $PbO_2$  (блок в).

● Молекулы воды, только что вышедшие из реакции, активно растворяют двуокись свинца  $PbO_2$  на поверхности положительной пластины (блок г).

● При растворении из двуокиси  $PbO_2$  свинца восстанавливается чистый свинец в виде четырехвалентных ионов  $Pb^{4+}$ , которые остаются на поверхности пластины  $PbO_2$  и заряжают ее положительно; ионы  $OH^-$  гидроксильных групп образуют условную поверхность граничной зоны и тем самым заряжают электролит отрицательно (блок д).

● Возникшая разность потенциалов (блок е) называется равновесным потенциалом положительного электрода или просто электродным потенциалом  $\Phi_+ = \Phi_o^+ - \Phi_R^-$ .

На отрицательной пластине (на восстановителе) имеет место электролитическое растворение свинца, при котором губчатый свинец окисляется до четырехвалентного иона  $Pb^{4+}$ . В растворении участвует серная кислота. Свинец расщепляется на положительные ионы  $Pb^{4+}$ , которые выпадают в раствор электролита и заряжают его положительно. Образовавшиеся свободные электроны остаются на поверхности свинцовых пластин, которые таким образом приобретают отрицательный заряд. Возникает разность потенциалов  $\Phi_- = \Phi_o^- - \Phi_R^+$  в граничной зоне у отрицательных пластин аккумулятора, которая называется равновесным потенциалом отрицательного электрода, или электродным потенциалом  $\Phi_-$ . Когда потенциал  $\Phi_-$  уравнивает силы растворения, электролитический процесс прекращается. Энергия химической реакции растворения губчатого свинца переходит в энергию электрического потенциала  $\Phi_-$ .

Общее уравнение химической реакции и электрического равновесия у отрицательных пластин имеет вид:  $2Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2e^- + 2H^+ + Pb^{4+} + 4e^- \rightarrow [PbSO_4 + 4e^-] + [Pb^{4+} + H_2]$ , (5)

где  $[PbSO_4 + 4e^-]$  — реагенты на отрицательно заряженной пластине  $Pb$ ;  $[Pb^{4+} + H_2]$  — реагенты в поло-

жительно заряженном электролитном растворе.

Уравнение (5) графически пояснено топограммой граничной зоны у отрицательной пластины  $-Pb$  (рис. 4).

Так происходит первичное накопление положительных электрических зарядов на пластинах  $PbO_2$  и отрицательных зарядов — на пластинах  $Pb$  после первичной заливки аккумулятора сернокислотным электролитом.

Разность потенциалов между электродами — есть электродвижущая сила (ЭДС)  $E_a$  аккумулятора. Она определяется как разность значений электродных потенциалов  $E_a = \Phi_+ - \Phi_-$  у противоположных пластин, которая для свинцово-кислотных аккумуляторов в обычных условиях в среднем равна 2,1 В. Так как число аккумуляторов в АКБ равно шести, ЭДС залитой сухозаряженной автомобильной батареи равна 12,6 В.

Из сказанного ясно, что первично сформированная ЭДС аккумуляторной батареи не является следствием ее заряда от внешнего источника электрической энергии, а есть результат начальных электрохимических превращений в сухозаряженной АКБ при ее заливке электролитом. Спустя два-три часа после заливки батарея набирает 80...90 % номинальной емкости и готова к эксплуатации без подзарядки. Получается так: в аккумуляторе при его заливке электролитом часть активных масс и серной кислоты расходуется на первичное формирование разности потенциалов между электродами, и тем самым аккумулятор приводится в рабочее состояние. На это затрачивается часть от номинальной емкости аккумулятора (не более 5%), которая быстро восстанавливается в первом зарядном цикле. В необслуживаемых и монолитных АКБ заправка электролитом производится в заводских условиях, где после этого емкость батареи доводится до номинальной.

#### 4. Первичный разряд аккумулятора

В каждом аккумуляторе полностью заряженной батареи еще до подключения ее к внешней нагрузке, на положительных электродах сосредоточено зна-





чительное количество четырехвалентных ионов  $Pb^{4+}$  свинца (см. уравнение 4), а на отрицательных электродах — значительное количество свободных электронов (уравнение 5). В электролите в граничных зонах электродов сосредотачиваются ионы гидроксильных групп  $OH^-$  (у пластин  $PbO_2$ ) и ионы свинца  $Pb^{4+}$  (у пластин  $Pb$ ). Такое состояние является состоянием устойчивого электрохимического равновесия, и может сохраняться в аккумуляторе достаточно долго. Но как только внешняя электрическая цепь будет замкнута, под действием ЭДС аккумулятора начнется движение свободных электронов через нагрузку от минусовой клеммы аккумулятора к плюсовой, а также свободных ионов внутри аккумулятора через электролит.

Так возникает электрический ток  $I_p$  разряда аккумулятора. На положительных электродах под действием излишка приходящих электронов начинается восстановление четырехвалентных ионов свинца до двухвалентного состояния:  $Pb^{4+} + 2e = Pb^{2+}$ . На отрицательных электродах под действием истечения уходящих электронов будет иметь место окисление губчатого свинца:  $Pb - 2e = Pb^{2+}$ .

Образовавшиеся под действием разрядного тока двухвалентные ионы свинца и на положительных, и на отри-

цательных пластинах вступают в химическую реакцию сульфатации с ионизированной серной кислотой электролита. На положительных пластинах сульфатация протекает в присутствии ионов гидроксильных групп с образованием сернокислого свинца и воды:  $Pb^{2+} + HSO_4^- + OH^- \rightarrow Pb^{2+} + H^+ + SO_4^{2-} + OH^- = PbSO_4 + H_2O$ .

На отрицательных пластинах аналогичная химическая реакция начинается после того, как на их поверхность поступят свободные ионы  $OH^-$  гидроксидов от положительных пластин, т.е. после возникновения разрядного ионного тока в электролите аккумулятора. Таким образом, при разряде и на положительном, и на отрицательном электродах предварительно скапливаются положительные двухвалентные ионы  $Pb^{2+}$  свинца, которые затем легко вступают в ковалентные связи с отрицательными двухвалентными ионами кислотного основания  $SO_4^{2-}$ , что и приводит к образованию сульфата свинца:  $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$ .

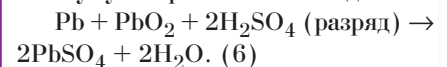
Так как электронный ток  $I_p$  разряда протекает по внешней электрической цепи под действием установившегося на клеммах АКБ напряжения  $U_{бр} = 6 U_{ар}$ , то батарея за время  $t_p$  разряда совершит работу, равную электрической энергии, от-

данной АКБ во внешнюю цепь:

$$W_{бр} = \int I_p(t) U_{бр}(t) dt$$

Отдавая энергию, батарея разряжается и ее напряжение  $U_{бр}$  постепенно падает. Однако если падающее во времени значение напряжения  $U_{бр}(t)$  в подинтегральном выражении заменить средним значением  $U_{бр}$  за время  $t_p$  разряда, то при постоянном токе  $I_p$  разряда ( $I_p = \text{const}$ ) можно определить энергию разряда батареи:  $W_{бр} = U_{бр} I_p t_p = U_{бр} C_p$ , где  $C_p = I_p t_p$  — разрядная емкость батареи. Интересно отметить, что разрядная емкость батареи равна разрядной емкости одного отдельно взятого аккумулятора, т.е.  $C_p = C_{ра}$ . Это имеет место потому, что емкость батареи есть токо-временной, а не энергетический показатель, и ток батареи не может быть больше тока, протекающего через один аккумулятор.

Из сказанного ясно — во время разряда АКБ отдает электрическую энергию во внешнюю цепь и при этом электроды всех ее аккумуляторов «обрастают» сульфатом свинца, а плотность электролитного раствора в аккумуляторных банках падает:



*(Окончание следует)*

&

## РЕМОНТ ЭЛЕКТРОННЫХ КОММУТАТОРОВ ЗАЖИГАНИЯ

А. Родин

Системы зажигания для бензиновых двигателей отечественных легковых автомобилей ВАЗ-2108, ВАЗ-2109, ЗАЗ-1102 содержат в своем составе электронный коммутатор. Он предназначен для формирования импульсов тока в цепи первичной обмотки катушки зажигания.

В электронных коммутаторах отечественного производства (серии

3620.3734; 36.3734; 78.3734) функции выходного токового ключа выполняет мощный транзистор, а функции управления параметрами токовых импульсов (нормирование скважности запускающих импульсов, программное регулирование времени накопления энергии в катушке зажигания, ограничение уровня тока в ее первичной обмотке и амплитуды импульсов первичного

напряжения) выполняет слаботочная электронная схема, чаще в интегральном исполнении.

Первый отечественный электронный коммутатор с управляемыми параметрами импульсов зажигания (серия 36.3734) был разработан для автомобиля ВАЗ-2108. В коммутаторе использовались микросхема К1401УД1, мощный ключевой транзистор КТ848А и другие