

Министерство образования и науки РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**Влияние концентрации углерода в активной массе  
отрицательного электрода свинцово-кислотного  
аккумулятора на его разрядные характеристики**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки 4 курса                    Института химии СГУ

направления                            04.03.01 – Химия

Института химии

Щегловой Яны Алексеевны

Научный руководитель

Кандидат хим. наук, доцент                    \_\_\_\_\_                    М.М. Бурашникова

Зав. кафедрой

доктор хим. наук, профессор                    \_\_\_\_\_                    И.А. Казаринов

Саратов 2016

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время среди аккумуляторных систем первое место занимает свинцово-кислотный аккумулятор (СКА) на долю которого приходится не менее 80-85% рынка вторичных источников тока. СКА имеют прочные позиции в таких областях техники, как транспорт (наземный, морской, авиационный), атомная и тепловая энергетика, системы связи, военная техника. Сегодня практически все аккумуляторы емкостью выше 500 А·ч являются свинцово-кислотными. Основной мировой тенденцией развития СКА является переход на их герметизированное исполнение. Это позволяет значительно увеличить срок службы и циклируемость. Современные стационарные герметизированные СКА имеют срок службы 15-20 лет, а циклируемые аккумуляторы – ресурс до 1500-2000 циклов. Применение герметизированных аккумуляторов позволяет снизить скорость газовыделения в режиме постоянного подзаряда до  $0.3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{А} \cdot \text{ч}$ , а саморазряд – до 1-3% в месяц. Герметизированные СКА не требуют специального обслуживания в составе батареи и позволяют исключить ряд вспомогательных систем. Они безопасны в эксплуатации, имеют высокое качество энергии и сохраняют самую низкую стоимость (0.2 евро/Вт·ч).

Основные усилия исследователей сосредоточены на разработке ГСА для новых видов транспорта (электромобили и гибридные электромобили), что обещает экономию топлива и экологическую чистоту [1]. Прогресс в этом направлении не обошел и такие области, как телекоммуникация и электроснабжение удаленных районов [2].

В настоящее время **нерешенной является такая проблема ГСА**, как высокоскоростная частично зарядная нагрузка, что особенно сильно проявляется при использовании ГСА в автомобилях нового поколения. В условиях высокоскоростного заряда и постоянного недозаряда (high-rate partial-state-of charge (HRPSoC)) СКА происходит необратимая сульфатация отрицательной активной массы (эффект преждевременной потери

емкости PCL-3), что наряду с такими явлениями как коррозия положительных решеток, рост сопротивления контактного коррозионного слоя (эффект PCL-1), оплывание положительной активной массы (эффект PCL-2) значительно ограничивает срок службы ГСКА.

**Актуальным направлением** для решения проблемы необратимой сульфатации отрицательной активной массы является поиск добавок в активную массу, в частности добавок различных типов углерода [3-5].

**Целью** данного исследования явилось изучения влияния концентрации добавок углерода в активную массу отрицательного электрода на его разрядные характеристики.

Данная работа состоит из двух глав.

Глава 1: Литературный обзор

Глава 2: Экспериментальная часть

## Основное содержание работы

### 1 Объекты исследования.

Объектами исследования являются отрицательные электроды свинцово-кислотного аккумулятора с различными углеродными добавками. В качестве добавок для исследования влияния на электрохимические свойства отрицательной активной массы (ОАМ) свинцово-кислотных аккумуляторов были выбраны: ГАК-2, RFL-99,95, НСУ с 0.5% 1% и 1.5% и 2% содержанием углерода.

Варианты состава ОАМ приведены в таблице 3:

Таблица 3-Варианты приготовленных ОАМ

№ варианта	Тип углеродной добавки	Процентное содержание %
1	Без «С» контрольный вариант	-
2	ГАК-2	0.5
3	RFL-99,95	0.5
4	НСУ «С»	0.5
5	ГАК-2	1
6	RFL-99,95	1
7	НСУ «С»	1
8	ГАК-2	1.5
9	RFL-99,95	1.5
10	НСУ «С»	1.5

## 2 Методика эксперимента

### 2.1 Методика приготовления отрицательной пасты

Отрицательная паста была приготовлена в соответствии с ГОСТ 3.1.105-84.

Состав для приготовления отрицательной пасты представлен в таблице 4.

Таблица 2.2 Рецепт отрицательной пасты

Наименование компонентов, параметры приготовления пасты	Концентрация углеродной добавки, %		
	0.5	1	1.5
1. Свинцовый порошок, г (степень окисленности 67%)	25	25	25
2. Раствор серной кислоты ( $d=1,400 \text{ г/см}^3$ ), мл	1.750	1.750	1.750
3. Вода рецептурная (дистиллированная), мл	2.5	2.5	2.5
4. Расширитель «Элеконт-08», г	0.1945	0.1945	0.1945
5. Углерод, г	0.125	0.250	0.375
6. Стеариновая кислота, г	0.025	0.025	0.025
7. Волокно, г	0.025	0.025	0.025

Для приготовления отрицательной активной массы в стеклянную пробирку при перемешивании засыпали 25 г свинцового порошка, изготовленного из свинца марки «С1» (степень окисленности 67%), и добавляли исследуемой углеродной добавки (0.5%, 1%, 1.5% мас. % по отношению к свинцовому порошку),

В фарфоровую чашку добавляли компоненты смеси:

1. Свинцовый порошок
2. Расширитель «Элеконт»
3. Волокно
4. Углерод
5. Стеариновая кислота

6. Вода дистиллированная (температура заливаемой воды составляла 20°C)
7. Раствор серной кислоты ( $d=1.4 \text{ г/см}^3$ ) (температура заливаемого раствора 20°C)

После добавления данных компонентов и их тщательного перемешивания определяли плотность пасты. Плотность определялась следующим образом: стеклянную пробку емкостью  $1.9 \text{ см}^3$  плотно наполняли пастой, при этом непрерывно постукивая. Излишки пасты удалялись шпателем. Взвешивали стеклянную крышку с пастой. Плотность рассчитывали по формуле:

$$P = (A-B)/1.9,$$

где A – масса крышки с пастой, г;

B – масса пустой крышки, г;

1,9 – объем стеклянной крышки,  $\text{см}^3$ .

Плотность пасты составляла  $3.09-4.15 \text{ г/см}^3$ .

После отрицательную активную массу наносили на решетку из Pb–Ca сплава. Электроды после нанесения на них активной массы выдерживались над водой в термостате при  $t=60^\circ\text{C}$  в течение 48 часов и далее высушивались на воздухе. Масса отрицательной активной массы составила для варианта без С 4.2-6.1, для ГАК-2 от 3.4-6.4, для RFL 99.95 от 3.8-6.0 и для НСУ «С» от 4.2-5.8. Плотность массы составила  $2.73-4.15 \text{ г/см}^3$

Процентное содержание свинца вычислялось по данной формуле:

$$Pb(\%) = \frac{M(Pb)}{M(PbO)} \times 67\%(PbO) + 33\%(Pb)$$

$$M(Pb) = 207 \text{ г/моль}$$

$$M(PbO) = 223 \text{ г/моль}$$

$$Pb(\%) = \frac{207}{223} \times 67\% + 33\% = 0.952$$

Масса свинца в активной массе после сушки, г;

$$g(\text{Pb}) = m_a \times x_{\text{pb}} \times 0.952 \text{ (г)}$$

где  $m_a$  – масса отрицательной активной массы после сушки, г;

$x_{\text{pb}}$  – доля свинцового порошка в активной массе.

Масса свинцового порошка содержащегося в отрицательной пасте рассчитывается из общего содержания всех компонентов (свинец+углерод+расширитель+волокно+ вода+ серная кислота+стеариновая кислота)

Количество практического выхода электричества рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{практ}} = I \times t (A \cdot \text{ч}),$$

Где  $I$  – ток, А;

$t$ -количество времени разряда электрода, ч.

Количество теоретического электричества рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{теор}} = \frac{g(\text{Pb})}{q} (A \cdot \text{ч}),$$

Где  $q$ - электрохимический коэффициент  $= 3.87 \frac{\text{ч}}{\text{А} \cdot \text{г}}$

Коэффициент использования вычисляется по формуле:

$$K_{\text{исп.}} = \frac{Q_{\text{практ.}}}{Q_{\text{теор}}} \times 100\%$$

## 2.2 Методика формирования электродов и циклирование

Тестирование исследуемых электродов проводилось в свинцово-кислотных ячейках с одним отрицательным и двумя положительными электродами, разделенных между собой сепараторами. Электролитом служил раствор серной кислоты ( $d=1.28 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ). Циклирование ячеек проводилось гальваностатическим способом. Первый заряд проводился трехступенчатым гальваностатическим режимом, для каждой ступени был выбран свой то(

общее время заряда около 20 часов). Далее циклирование тестовых ячеек проводилось в следующем режиме: разряд током 110 мА до напряжения 1.7 В, заряд током 110 мА на 120% от емкости разряда).

### 2.3 Методика определения гранулометрического состава

Определение гранулометрического состава порошков было проведено при помощи лазерного дифракционного анализатора размера частиц SALD-2201 (SHIMADZU, Япония). Лазерный дифракционный анализатор размера частиц SALD-2201 позволяет определять частицы в размере от 0,03 до 1000 мкм.

## 3. Полученные результаты и их обсуждение

### 3.1 Характеризация углеродных материалов.

Для характеристики образцов углеродных материалов использовались следующие параметры: размер частиц, удельная поверхность, качественный состав примесей. Кривые распределения частиц порошков исследуемых углеродных материалов по размерам представлены на рисунке 2.1(а, б):

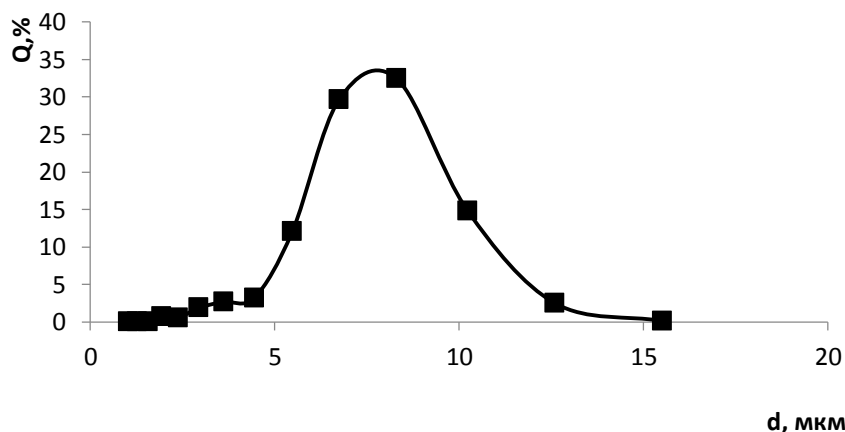
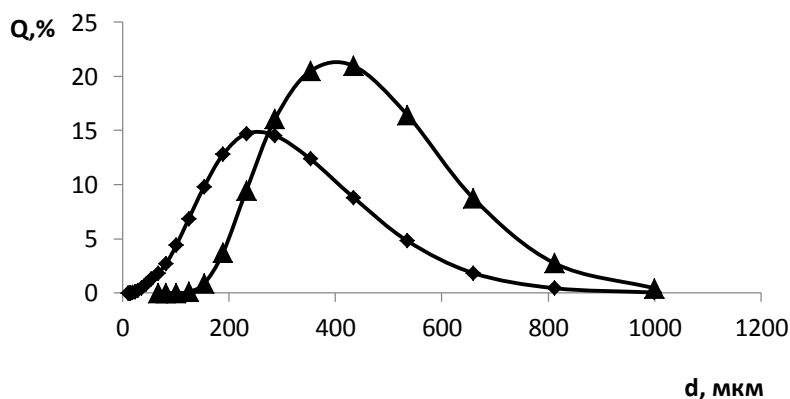




Рис.2.1. Кривые распределения частиц по размерам исходных исследуемых углеродных материалов: графит «Г АК-2» (◆), графит «RFL-M 99.95» (▲) (а); углерод НСУ«С» (■) (б).

Исходя из выше представленных данных видно , что образцы графитов RFL -99.95 М и Г АК-2 характеризуются крупным размером частиц, и основная доля их приходится на размеры 300-500 мкм и 200-350 мкм, соответственно. Образец НСУ «С» имеет более мелкодисперсный размер частиц, в диапазоне 6-10 мкм.

Методом БЭТ определены величины удельной поверхности углеродных материалов, представленные в таблице 2.4:

Таблица 2.4

Величины удельной поверхности углеродных материалов

Тип углеродной добавки	RFL-M 99.95	НСУ «С»	Г АК-2
$S_{уд}, м^2 \cdot г^{-1}$	1	65	4

Из данных, представленных в таблице видно, что величины удельных поверхностей материалов различны. Наибольшей высокой удельной поверхностью характеризуется образец углерода НСУ «С».

### **3.2 Влияние добавки углерода на разрядные характеристики отрицательного электрода.**

Проводилось изучение влияния углеродных добавок, вводимых в отрицательную активную массу на электрохимические свойства отрицательного электрода свинцово–кислотного аккумулятора.

На рисунке 2.2 представлены зарядно-разрядные кривые для различных вариантов исследуемых электродов на II цикле.

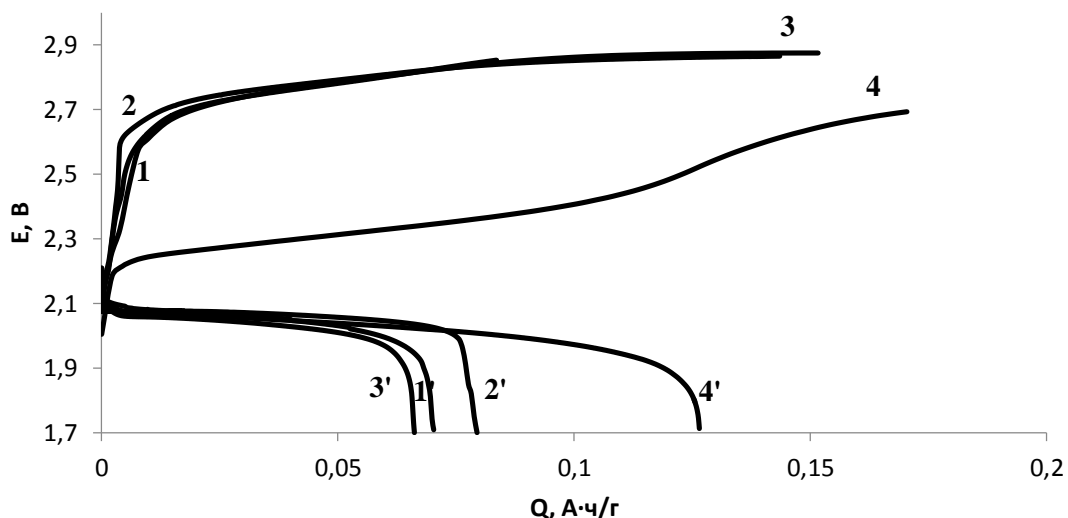


Рисунок 2.2. Зарядно-разрядные кривые отрицательного электрода с различными углеродными добавками на 2 цикле: 1, 1' – контрольный вариант; 2, 2'- ГАК-2; 3, 3'- RFL- 99,95; 4, 4' – НСУ «С циклирования:  $I_{зар}=I_{раз}=110$  мА. Заряд составлял 120% от разрядной емкости.

На рисунке видно, что наименьшей поляризуемостью обладают электроды с добавкой углерода НСУ «С».

Так же мы определяли зависимость емкости и коэффициента использования от номера цикла(3 цикла).

На рисунке 2.3 представлена зависимость емкости ОАМ с 1% содержанием углерода от номера цикла:

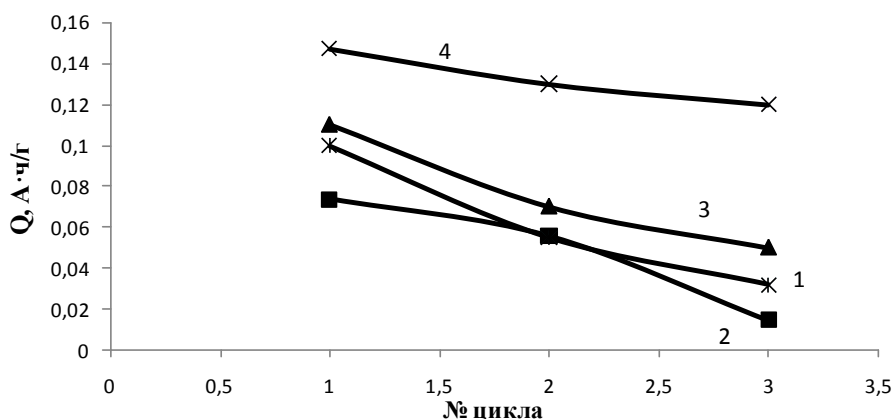


Рисунок 2.3. Зависимость емкости использования ОАМ от номера цикла: 1- контрольный вариант, 2 - 1% ГАК-2, 3- 1%RFL-99.95, 4- 1% НСУ «С».

Мы видим что введение добавки ГАК-2 снижает емкость особенно на первом цикле, добавка RFL-99.95 незначительно больше по емкости по сравнению с контрольным вариантом. А наиболее высокие значения емкости при добавлении НСУ

Кривые влияние добавок углерода на величину коэффициента использования активной массы отрицательных электродов представлен на рисунке.

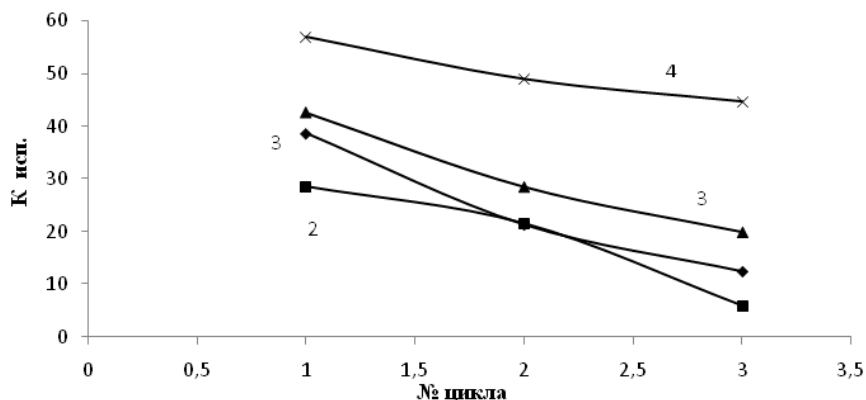


Рисунок 2.4 Зависимость коэффициента использования ОАМ от номера цикла: 1-контрольный вариант, 2 - 1% ГАК-2, 3- 1% RFL-99.95, 4- 1% НСУ «С».

Здесь так же видно что добавка НСУ имеет наибольший коэффициент использования , в сравнении с другими добавками

Таблица 3.2 - Разрядные емкости и коэффициенты использования исследуемых отрицательных электродов на различных трех циклах для контрольного варианта, углеродных добавок ГАК-2, RFL-99.95, НСУ «С».

№		1 ЦИКЛ		2 ЦИКЛ		3 ЦИКЛ	
		Q A* ч/Г	K, %	Q A* ч/Г	K, %	Q A* ч/Г	K, %
Контрольный вариант		0.1046	40.49	0.0936	36.22	0.0722	27.95
		0.0908	35.14	0.0566	21.90	0.0348	13.46
ГАК-2							
0.5		0.0817	31.63	0.0837	32.39	0.0671	25.98

1	0.0657	25.43	0.0478	18.50	0.0252	9.76
1.5	0.0625	24.20	0.0507	19.62	0.0307	11.88
RFL-99.95						
0.5	0.0472	18.25	0.0869	33.65	0.0458	17.71
1	0.0907	35.11	0.0662	25.61	0.0483	18.70
1.5	0.0686	26.54	0.0289	11.17	0.0449	17.36
НСУ «С»						
0.5	0.1170	45.26	0.1328	51.40	0.0670	25.92
1	0.1603	62.06	0.1267	49.02	0.1118	43.28
1.5	0.1255	48.56	0.1195	46.24	0.1177	45.55

### **Заключение.**

1. Проведена характеристика углеродных добавок по гранулометрическому составу и удельной поверхности. Показано, что образец НСУ «С» имеет высокую удельную поверхность  $65 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и наименьший размер частиц 6-10 мкм.
2. Изучено влияние углеродных добавок на ёмкость отрицательного электрода и коэффициент использования активной массы. Получено, что введение 1% углерода НСУ «С» приводит к увеличению разрядной ёмкости отрицательного электрода и увеличению коэффициента использования активной массы по сравнению с контрольным вариантом и вариантами с другими углеродными добавками.