

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

Кафедра физической химии

**Исследование добавки углерода в отрицательную
активную массу свинцово-кислотного аккумулятора
методом импедансной спектроскопии**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 – Химия

Института химии

Гриценко Станислава Дмитриевича

Научный руководитель:

к.х.н., доцент

М.М. Бурашникова

Заведующий кафедрой физической химии:

д.х.н., профессор

И.А. Казаринов

Саратов 2017

Введение

Свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) занимают 70-80% рынка химических источников тока и являются бесспорными лидерами в области автомобильных, стационарных и тяговых аккумуляторов. По комплексному показателю основных характеристик аккумуляторов, а именно, по разрядному напряжению 1.8 - 2.1 В, удельной энергии 30 - 50 Втч/кг, 60 - 110 Втч/л, ресурсу при глубине разряда 80% в 600-1000 циклов, саморазряду при 20°C 0.1 - 0.2 % в сутки, диапазону рабочих температур от минус 40 до 50°C, отдаче по энергии 70 – 80 %, по номинальному току разряда 0.1 - 0.2 С и максимальному току разряда 3 – 5 С, свинцово-кислотная система остается перспективной электрохимической системой, на базе которой целесообразно проектировать новые аккумуляторы. Кроме того, СКА характеризуются высокой безопасностью эксплуатации и самой низкой стоимостью.

Однако постоянно возрастающие требования, предъявляемые к автономным энергетическим системам и комплексам, делают необходимым качественное повышение характеристик свинцово-кислотных аккумуляторов.

Основной эксплуатационной характеристикой аккумуляторной батареи является ее емкость. Одна из причин преждевременной потери емкости свинцово-кислотного аккумулятора связана сульфатацией активной массы отрицательного электрода. Актуальным направлением для решения проблемы необратимой сульфатации является введение добавок углерода в активную массу.

Методы оперативной оценки состояния аккумуляторной батареи основываются на характеристиках, полученных косвенно, в результате анализа параметров, которые можно измерить достаточно быстро. Одним из таких методов является спектроскопия электрохимического импеданса.

Поэтому целью данного исследования явилось изучение влияния добавки углерода в активную массу отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора на его электрохимические характеристики методом импедансной спектроскопии.

Данная работа состоит из двух глав.

Глава 1: Литературный обзор

Глава 2: Экспериментальная часть

Основное содержание работы

1 Объекты исследования

Объектами исследования являлись гладкие свинцовые электроды с площадью рабочей поверхности 2 см^2 , а также пористые отрицательные электроды с различным процентным содержанием углеродной добавки. В качестве добавки использовался углерод наноструктурированный технический активированный «Арт-нано» марки НСУ «С» (ТУ ВУ 690654933.001-2011) с основным эффективным размером частиц 5-10 мкм и удельной площадью поверхности $65 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание добавки составляло 0.5, 1.0 и 1.5 масс. % по отношению к массе свинцового порошка.

2 Методика эксперимента

2.1 Методика циклической вольтамперометрии гладкого свинцового электрода

Для изучения общей характеристики электрохимического поведения исследуемых образцов в серной кислоте были сняты циклические потенциодинамические поляризационные кривые методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Поляризация электродов осуществлялась с использованием электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемого персональным компьютером.

Образцы гладкого свинцового электрода были изготовлены в виде пластины с геометрической поверхностью $1 \times 1 \text{ см}^2$. Перед измерениями поверхность рабочего электрода механически шлифовалась наждачной бумагой различной зернистости. Затем образцы тщательно промывались дистиллированной водой и химически полировались в растворе следующего состава: 1.5 мл 50 % перекиси водорода, 48.5 мл ледяной уксусной кислоты. После чего электрод полировали войлоком, еще раз промывали дистиллированной водой и обезжиривали этиловым спиртом.

Электрохимические исследования проводились в растворе серной кислоты (марка «осч», $d = 1.28 \text{ г/см}^3$) при комнатной температуре ($22 \pm 1^\circ\text{C}$), с

использованием стандартной стеклянной трехэлектродной ячейки. Вспомогательным электродом служила платиновая спираль, обернутая платиновой сеткой. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод ($E = 0.201\text{ В}$ относительно стандартного водородного электрода).

Непосредственно перед измерением образцы выдерживались при катодном потенциале минус 1.2 В в течение 5 минут для удаления с поверхности электрода оксидов. Для каждого электрода циклические вольтамперные кривые снимались при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в течение пяти циклов в интервале потенциалов от минус 1.2 до минус 0.2 В, после чего выставлялся стационарный потенциал (минус 0.6 В или минус 0.5 В).

2.2 Методика импедансной спектроскопии гладкого свинцового электрода

Сразу после вольтамперометрических измерений проводилось изучение границы Pb/PbSO₄ в растворе серной кислоты методом импедансной спектроскопии. Оборудование и условия проведения эксперимента оставались неизменными (см. часть **Ошибка! Источник ссылки не найден.** настоящей работы).

Импедансный спектр снимался в области частот от 100 кГц до 1 МГц с амплитудой потенциала 5 мВ при стационарных потенциалах минус 0.6 В (спектр снимался сразу и с выдержкой на этом же потенциале в течении 10 минут) и минус 0.5 В (для формирования коррозионной пленки проводилась выдержка на этом потенциале в течение 10, 30 и 60 минут). Каждое измерение проводилось с несколькими параллельными опытами.

Полученные импедансные спектры обрабатывались с помощью программы ZView[®] 3.0a (Scribner Associates, Inc.), которая позволяет проводить подбор эквивалентных схем, а также рассчитывать значения элементов этих схем.

2.3 Методика изготовления отрицательных электродов

Первым этапом изготовления отрицательных электродов служило приготовление отрицательной пасты. Отрицательная паста была приготовлена в соответствии с ГОСТом 3.1.105-84. Ее состав приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Состав отрицательной пасты

Компонент		Масса, г
Свинцовый порошок марки «С1» (степень окисленности 67%)		25.0000
Полимерное волокно		0.0250
Расширитель «Элеконт-08»		0.1945
Стеариновая кислота		0.0250
Вода рецептурная (дистиллированная)		2.5000
Раствор серной кислоты ($d = 1.4 \text{ г/см}^3$)		2.4500
Углеродная добавка	0.5%	0.1250
	1%	0.2500
	1.5%	0.3750

Сухие компоненты пасты взвешивались на лабораторных весах, после чего смешивались в фарфоровой чашке. Далее, при интенсивном перемешивании, вливались дистиллированная вода и раствор серной кислоты. Плотность полученной пасты определяли следующим образом: стеклянную крышку взвешивали на весах, плотно наполняли пастой и снова взвешивали. Расчет плотности ρ , г/см^3 велся по формуле (2.1):

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{V}, \quad (2.1)$$

где m_1 – масса пустой стеклянной крышки, г;

m_2 – масса стеклянной крышки, заполненной пастой, г;

V – объем стеклянной крышки, мл.

Значения плотности отрицательной пасты лежали в интервале $3.5 - 4.5 \text{ г/см}^3$.

Следующим этапом приготовления электродов являлось равномерное нанесение отрицательной пасты на решетки из свинцово-кальциевого сплава площадью 19.5 см^2 , которые предварительно взвесили на весах. После нанесения пасты решетки повторно взвешивались и выдерживались в водянном

термостате при температуре 60 °С в течении двух часов, после чего высушивались на воздухе и снова взвешивались. Масса отрицательной активной массы (ОАМ) после сушки находилась по разности и лежала в пределах от 3.5 до 4.5 г. Масса свинца в ОАМ m_{Pb} , г находилась по формуле (2.2):

$$m_{Pb} = m_a \cdot W_{пор} \cdot W_{Pb}, \quad (2.2)$$

где m_a – масса ОАМ после сушки, г;

$W_{пор}$ – массовая доля свинцового порошка в ОАМ;

W_{Pb} – массовая доля свинца в свинцовом порошке.

2.4 Методика формировки и циклирования электродов

Тестирование исследуемых электродов проводилось в свинцово-кислотных ячейках с одним исследуемым отрицательным и двумя положительными электродами. Положительные электроды вырезались из производственных отформированных электродов аккумуляторных батарей 6СТ-55L (ОАО «Электроисточник», г. Саратов). В качестве сепаратора использовался абсорбтивно-стеклянно-матричный сепаратор (Hollingsworth&Vose, США). Электролитом служил раствор серной кислоты (марка «осч», $d = 1.28 \text{ г/см}^3$). Циклирование ячеек проводилось гальваностатическим способом.

Для расчета теоретического количества электричества $Q_{теор}$, А·ч использовалась формула (2.3):

$$Q_{теор} = \frac{m_{Pb}}{q}, \quad (2.3)$$

где m_{Pb} – масса свинца в ОАМ, г;

q – электрохимический эквивалент, г/А·ч.

Первый заряд проводился трехступенчатым гальваностатическим режимом, для каждой ступени которого был выбран свой ток: $I_1 = 200 \text{ мА}$ ($0.65 Q_{теор}$), $I_2 = 100 \text{ мА}$ ($0.15 Q_{теор}$), $I_3 = 20 \text{ мА}$ ($0,2 Q_{теор}$). Последующее циклирование тестовых ячеек осуществлялось следующим режимом: разряд – током 40 мА до

потенциала 1.7 В, заряд – током 40 мА на 120% от разрядной емкости. Время отдельно взятого зарядно-разрядного цикла составляло порядка 40 часов.

Количество практического выхода электричества $Q_{\text{практ}}$, А·ч рассчитывалось из формулы (2.4):

$$Q_{\text{практ}} = I \cdot t, \quad (2.4)$$

где I – сила тока, А;

t – время разрядного цикла, ч.

С помощью формулы (2.5), для оценки эффективности протекания процесса, был рассчитан коэффициент использования K , %:

$$K_{\text{исп}} = \frac{Q_{\text{практ}}}{Q_{\text{теор}}} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

2.5 Методика сканирующей электронной микроскопии отрицательного электрода

Изучение морфологии поверхности исследуемых электродов проводилось в лаборатории диагностики наноматериалов и структур Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergy. Разрешающая способность микроскопа достигает 5 нм, а чувствительность детектора INCAEnergy – 133 эВ/10мм². Исследования проводились в режиме высокого вакуума.

2.6 Методика рентгенофазового анализа отрицательной активной массы

Фазовый состав отформированных отрицательных электродов в заряженном состоянии определялся рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K_α излучение).

Для установления фазового состава производилось сопоставление набора экспериментальных отражений с карточками базы данных PCPDFWIN, v. 2.02, 1999, Международного Центра по дифракционным данным (JCPDS).

Обработка дифрактограмм осуществлялась с помощью инструментов программы WinPLOTR пакета FullProf. Уточнение параметра полной ширины на половине высоты (FWHM) производилось путём аппроксимации отдельных групп пиков функцией псевдо-Войта (линейной комбинацией функций Гаусса и Лоренца) с применением встроенной в программу процедуры Profile fitting.

Анализ уширения пиков с целью оценки размеров кристаллитов, которые тождественны областям когерентного рассеяния (ОКР) в первом приближении, проводился с использованием формулы (2.6), которая также известна как уравнение Шеррера:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_D \cdot \cos \theta}, \quad (2.6)$$

где D – размер ОКР, нм;

$K = 2 \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \approx 0.94$ – безразмерный форм-фактор частиц;

$\lambda \approx 0,154$ – длина волны используемого в эксперименте $\text{CuK}\alpha$ излучения, нм;

β_D – уширение пика, вызванное малым размером частиц (их ОКР) анализируемой фазы, рад;

θ – брэгговский угол, ° или рад.

Для исключения эффекта, вызванного наложением нескольких близко расположенных пиков, выбирались однозначно индицированные отражения.

Уширение, связанное с расходимостью рентгеновского пучка из-за конечной ширины щелей (инструментальное уширение), исключалось с помощью формулы (2.7):

$$\beta_D^2 = \beta^2 - \beta_{\text{инст}}^2, \quad (2.7)$$

где β – уширение пика, рад;

$\beta_{\text{инст}}$ – инструментальное уширение пика, рад.

В случае, когда значения β_D были отрицательными или равными нулю, принималось, что уширение вызвано исключительно размерным эффектом, и за размер ОКР принималось усредненное значение D , для нескольких хорошо разрешенных пиков.

2.7 Импедансная спектроскопия пористого свинцового электрода

Основным этапом исследования в данной работе послужил метод электрохимического импеданса на отрицательном электроде свинцово-кислотного аккумулятора, измерение которого производилось между зарядными и разрядными циклами на электрохимическом комплексе AUTOLAB PGSTAT302N. В трехэлектродной ячейке находились рабочий (отрицательный электрод), вспомогательный (положительный электрод) и электрод сравнения (насыщенный хлоридсеребряный электрод). Измерения проводились в растворе серной кислоты (марка «осч», $d = 1.28 \text{ г/см}^3$) при комнатной температуре ($22 \pm 1^\circ\text{C}$).

Импедансный спектр снимался в заданном спектре частот от 100 кГц до 1 мГц при стационарном потенциале (порядка минус 0.53 В) с амплитудой 5 мВ. Каждое измерение проводилось с несколькими параллельными опытами.

Полученные импедансные спектры обрабатывались по тому же принципу, что и спектры гладкого электрода (см. часть **Ошибка! Источник ссылки не найден.** настоящей работы).

Выводы

Методом импедансной спектроскопии изучены процессы, протекающие на границе свинцовый электрод/раствор серной кислоты.

Получено, что импеданс пористого свинцового электрода в заряженном состоянии может быть представлен эквивалентной схемой, включающей в себя сопротивление электролита R_1 , элемент CPE, соединенный параллельно с сопротивлением R_2 и блоком, состоящим из параллельно соединенных ёмкости C и сопротивления R_3 . Ёмкость C представляет собой ёмкость двойного электрического слоя на границе электрод/электролит, R_3 – сопротивление переносу заряда через плотно прилегающую пленку сульфата свинца. Блок CPE- R_2 отвечает за вклад неоднородного возмущения тока на макропористой поверхности электрода.

Получено, что импеданс пористого свинцового электрода в разряженном состоянии может быть представлен эквивалентной схемой, включающей в себя сопротивление электролита R_1 , блок CPE- R_2 и W_1 - R_3 . Сопротивление R_2 можно отнести к сопротивлению переноса заряда через пленку сульфата свинца, R_3 – к сопротивлению кристаллизации сульфата свинца, W_1 – к диффузии соединений свинца в растворе.

Рассчитаны элементы предложенных эквивалентных схем. Показано, что добавка углерода в активную массу пористого свинцового электрода снижает сопротивление переноса заряда через пленку сульфата свинца, повышает коэффициент диффузии соединений свинца и облегчает процесс кристаллизации сульфата свинца.