

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

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДА В АКТИВНОЙ МАССЕ
ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО
АККУМУЛЯТОРА НА ЕГО РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В УСЛОВИЯХ
ПОСТОЯННОГО НЕДОЗАРЯДА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Самсонова Максима Александровича

Научный руководитель

д.х.н., доцент

дата, подпись

М.М. Бурашникова

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

дата, подпись

Казаринов И.А.

2017г.

ВВЕДЕНИЕ

Основной мировой тенденцией развития свинцово-кислотных аккумуляторов (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 газыделения 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).

В настоящее время нерешенной является такая проблема ГСА, как высокоскоростная частичнозарядная 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.

Целью данного исследования явилось изучение влияния добавок углерода в активную массу отрицательного электрода на его разрядные характеристики в условиях высокоскоростного заряда и постоянного недозаряда.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объектами исследования являлись отрицательные электроды свинцово-кислотного аккумулятора с различными добавками углерода. Для исследования влияния на электрохимические свойства отрицательной активной массы (ОАМ) свинцово-кислотных аккумуляторов в качестве добавок были выбраны графит для изготовления активных масс щелочных аккумуляторов «ГАК-2» (ГОСТ 10273-79), RFL - 99,95, Langheinrichstr.194051 Hauzenberg и HCY "C", ООО «Перспективные исследования и технологии (Технические условия РБ:ТУ ВУ 690654933.001-2011)

Варианты углеродных добавок, вводимых в ОАМ, приведены в таблице 2.1.

Таблица 1 - Варианты активных масс без механической активации

($I_{зар}=I_{разр}=110$ мА)

Добавка	Контрольн ый вариант	ГАК-2			RFL-99.95			HCY «C»		
		0.5	1	1.5	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5
Концентрация добавки,%	-	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5

Таблица 2 - Варианты активных масс без механической и с механической активацией 5 минут ($I_{зар}=I_{разр}=50$ мА)

Добавка	ГАК-2	RFL-99.95	HCY «C»
Концентрация добавки,%	2	2	2

Таблица 3 - Варианты активных масс без активации ($I_{зар}=I_{разр}=40$ мА)

Добавка	Контроль ный вариант	ГАК-2	RFL-99.95	НСУ «С»
Концентрация добавки, %	-	1	1	1

Приготовление отрицательной пасты осуществлялось в соответствии с ГОСТ 3.1105–84.

Рецепт приготовления отрицательной пасты приведен в таблице 2.2.1

Таблица 4 – Рецепт приготовления 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

В фарфоровую чашку добавляли компоненты смеси:

1. свинцовый порошок;
2. углерод;
3. волокно;
4. расширитель;
5. стеариновая кислота;
6. вода (температура заливаемой воды составляла 20°C);
7. раствор серной кислоты (температура заливаемого раствора 20°C).

После добавления всех компонентов и её перемешивания определялись плотность пасты и температура.

Измерение температуры производилось путем погружения термометра в пасту на 30 с. Температура пасты должна быть в пределах 30–40 °С.

Плотность определялась следующим образом: фарфоровый стакан емкостью 10см³ плотно наполняли пастой, при этом непрерывно постукивая. Излишки пасты удалялись шпателем. Взвешивали стакан с пастой. Плотность рассчитывали по формуле:

$$P = (A - B) / 10,$$

где A – масса стакана с пастой, г;

B – масса пустого стакана, г;

10 – объем стакана, см³.

Затем отрицательная активная масса наносилась на решетку из Pb–Са сплава.

После намазки электроды выдерживались над водой в термостате при $t = 60^\circ\text{C}$ в течение 48 часов и далее высушивались на воздухе. Масса отрицательной активной массы составляла ~ 3-5 г. Плотность массы составляла ~3.0–4.15 г/см³.

Процентное содержание свинца в пересчете на металлический свинец в порошке вычисляется по формуле:

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

$$M(Pb) = 207 \text{ г/моль}$$

$$M(PbO) = 223 \text{ г/моль}$$

$$Pb(\%) = \frac{207}{223} \times 67\% + 33\% = 95.2\% = 0.952$$

Масса свинца в активной массе вычисляется по формуле:

$$g_{Pb} = m_a \times x_{Pb} \times 0.952 \text{ (г)},$$

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

x_{Pb} – массовая доля свинцового порошка в активной массе.

Масса свинцового порошка содержащегося в отрицательной пасте рассчитывается из общего содержания всех компонентов пасты (Pb+C+волокно+расширитель+стеариновая кислота+H₂O+H₂SO₄).

Количество электричества практического рассчитывается по формуле:

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

где I – ток, А;

t – количество времени за которое происходит разряд электрода, ч.

Количество электричества теоретического рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{теор.}} = \frac{g_{Pb}}{q} \text{ (A} \cdot \text{ч)}, \text{ где } q \text{ – электрохимический коэффициент} = 3.87 \frac{\text{г}}{\text{A} \cdot \text{ч}}$$

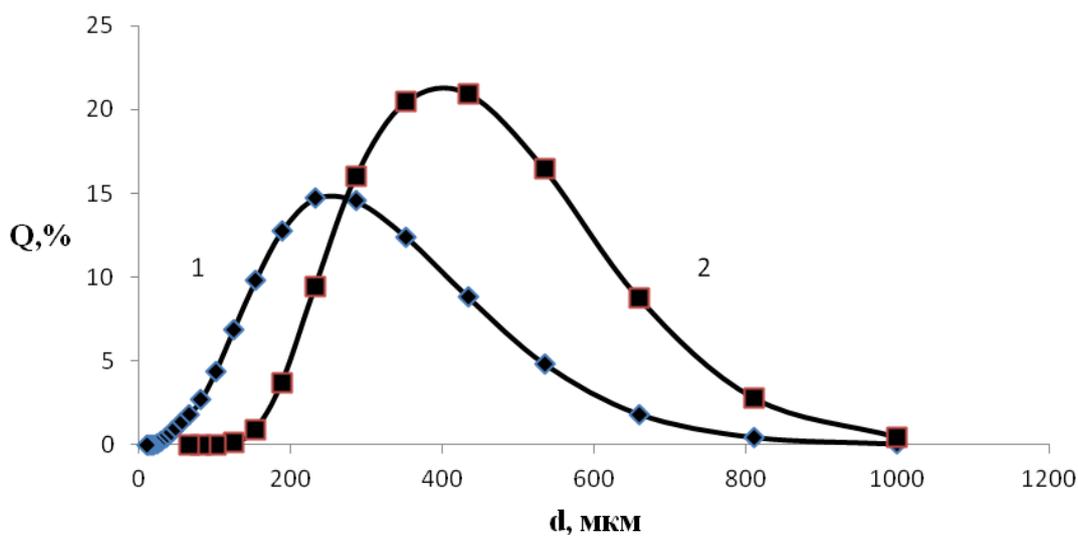
Коэффициент использования вычисляется по формуле:

$$\text{Коэффиц. использ.} = \frac{Q_{\text{практ.}}}{Q_{\text{теор.}}} \times 100\% .$$

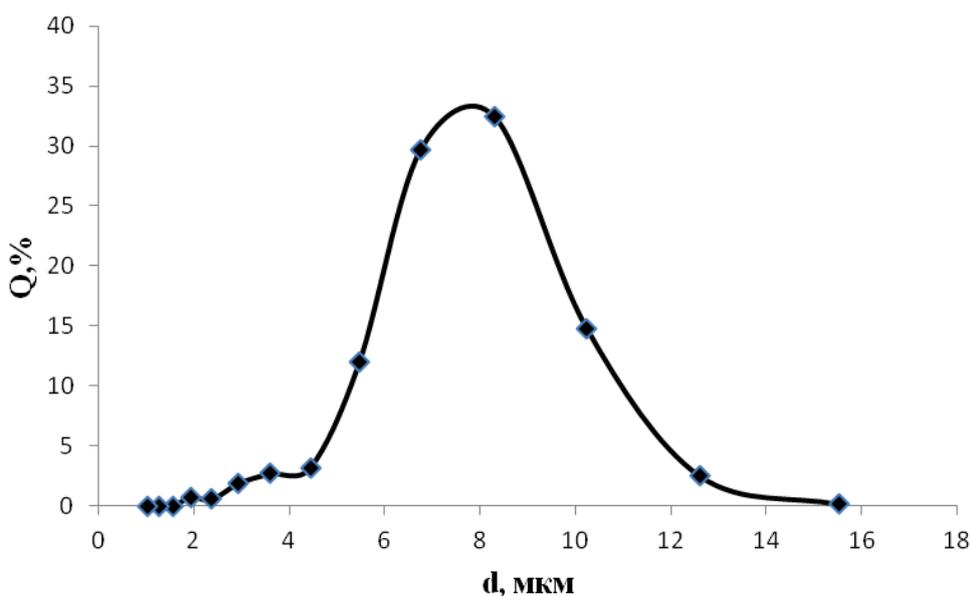
Тестирование свинцовых электродов проводилось в свинцово-кислотных ячейках с одним отрицательным и двумя положительными электродами, разделенных между собой стекловолоконными сепараторами марки BERNARDDUMAS(производства Франция). Электролитом служил раствор серной кислоты ($d=1.28 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Ячейки подключались к пульту циклирования (Pultcicle, версия 100.0.0.23). Первый заряд проводился трехступенчатым гальваностатическим режимом. Геометрическая площадь для вариантов электродов 1 таблицы составляла 21.6 см², 2 таблицы – 19.6 см², а для 3 таблицы – 19.6 см². Режимы циклирования: 1 - заряд током 110 мА на 120% от Q разряда и разряд током 110 мА, 2 – заряд током 30 мА 120% от Q разряда и разряд током 50 мА, 3 - заряд током 40 мА 120% от Q разряда и разряд током 40 мА до напряжения 1.7 В.

Для характеристики образцов углеродных материалов использовались два основных параметра: размер частиц и величина удельной поверхности. Кривые распределения частиц порошков исследуемых углеродных

материалов по размерам представлены на рисунке 2.3.1.1(а,б)



а



б

Рисунок 2.3.1.1 (а,б) - Кривые распределения частиц по размерам исходных исследуемых углеродных материалов: а - 1 - графит «ГАК-2», 2 - графит «RFL-M 99.5»; б - углерод НСУ«С».

Из представленных данных видно, что образцы графитов RFL 99.5 М и ГАК-2 характеризуются крупным размером частиц, и основная доля их приходится на размеры 300-500 мкм и 200-350 мкм, соответственно. Образец

углерода HCY «С» значительно более мелкодисперсный и размер частиц в основном приходится на диапазоны 6-10 мкм. RFL – 99.95

Были изготовлены макеты СКА, где использовались отрицательные электроды с добавками углеродов RFL – 99,95 и HCY «С» и электроды контрольного варианта. Электроды заряжались на 50% током 100 мА. Затем циклировались током 400 мА до потенциала 1,83В и 2,83В, $I_{зар}=I_{разр}=1$ минуте.

Таблица 5 - Результаты по высокоскоростному заряду с недозарядом

Тип углеродной добавки	Контрольный вариант	RFL 99.95	HCY «С»
Количество циклов	300	442	610

Из полученных данных видно, что углеродная добавка HCY «С» увеличивает количество циклов, что увеличивает обратимость сульфатации ОАМ.

Заключение

1. Показано, что введение добавок ГАК-2 и RFL 99.95 в активную массу отрицательного электрода приводит к увеличению его разрядных характеристик после предварительной механической активации свинцового порошка и углеродной добавки.

2. Проведено тестирования макетов свинцово-кислотных аккумуляторов в режиме высокоскоростного заряда с постоянным недозарядом. Показано, что введение исследуемых углеродных добавок, особенно, добавки НСУ «С», в отрицательную активную массу снижает сульфатацию отрицательной активной массы.