

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

**«Поглощение кислорода на свинцовых электродах с добавкой в активную
массу наноструктурированного углерода»**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки IV курса 413 группы

направления 04.03.01 – «Химия»

Института химии

Кундрау Жанны Андреевны

Научный руководитель
д.х.н., профессор



И.А. Казаринов

подпись, дата

20.06.18

Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор



И.А. Казаринов

подпись, дата

20.06.18

Саратов 2018

Введение

В современной технике широко используют химические источники тока (ХИТ). Значительное место среди них занимают аккумуляторы, работающие на основе обратимых электрохимических систем. Существенным их преимуществом является возможность многократного использования. Одними из самых распространённых являются свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА), на долю которых 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.

Основной мировой тенденцией развития СКА является переход на их герметизированное исполнение. Это позволяет значительно увеличить срок службы и циклируемость. Герметизированные свинцово-кислотные аккумуляторы (ГСКА) не требуют специального обслуживания. Они безопасны в эксплуатации, имеют высокое качество энергии и сохраняют самую низкую стоимость (0.2 евро/Вт·ч).

Основные усилия исследователей сосредоточены на разработке ГСКА для новых видов транспорта (электромобили и гибридные электромобили), что обещает экономию топлива и экологическую чистоту

В настоящее время нерешенной является такая проблема ГСКА, как высокоскоростная частично-зарядная нагрузка, что особенно сильно проявляется при использовании ГСКА в автомобилях нового поколения. В условиях высокоскоростного заряда и постоянного недозаряда СКА происходит необратимая сульфатация отрицательной активной массы (ОАМ), что значительно ограничивает срок службы.

Актуальным направлением для решения проблемы необратимой сульфатации ОАМ является поиск добавок в активную массу, в частности добавок различных типов углерода.

Целью работы явилось изучение влияния концентрации наноструктурных углеродных добавок марки «АРТ-НАНО ГТ» в активную массу отрицательного

электрода на разрядные характеристики свинцовых электродов свинцово-кислотного аккумулятора, а также изучение эффективности газопоглощения кислорода на свинцовых электродах в макетах свинцово-кислотных аккумуляторов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. изучить влияние добавки углерода технического расширенного «АРТ-НАНО ГТ» на электрохимические характеристики свинцовых электродов;
2. провести изучение процесса ионизации кислорода на свинцовых электродах с добавкой наноструктурного углерода;
3. провести изучение процесса ионизации кислорода и водорода на рабочих электродах безуходных свинцово-кислотных аккумуляторов марки ССК.

Объектами исследования являлись отрицательные электроды и положительные электроды свинцово-кислотного аккумулятора марки ССК производства ООО «НПО ССК» (г. Москва).

Изучения влияния добавки углерода на электрохимические характеристики свинцовых электродов в лабораторных условиях изготавливались электроды с добавкой углерода технического расширенного «АРТ-НАНО ГТ» ТУ ВУ691460594.004-2017 ООО «ПЕРЕДОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ» г. Минск.

Основное содержание работы

Тестирование свинцовых электродов проводилось в свинцово-кислотных ячейках (макетах) с одним отрицательным и двумя положительными электродами, разделенных между собой стекловолоконными сепараторами марки BERNARDDUMAS (производства Франция). Электролитом служил раствор серной кислоты ($d=1.28 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Первый формировочный заряд проводился трехступенчатым гальваностатическим режимом. Режимы циклирования: 1-й заряд – токами 200 мА в течение 3-4 часов, 100 мА в течение 1,5-2 часов и 20 мА в течение 9-14 часов. На 2-м и 3-м циклах заряд проводился током 100 мА, задавая емкость, равную 120 % от разрядной емкости на предшествующем цикле. Разряд на 1-м, 2-м и 3-м циклах проводился током 100 мА до напряжения ячейки 1.7 В.

Сравнение разрядных характеристик исследуемых свинцовых электродов проводилось с контрольной серией свинцовых электродов, изготовленных по технологии ЗАО «Электроисточник», г. Саратов.

Сравнение полученных разрядных характеристик с добавками технического углерода с разрядными характеристиками свинцовых электродов контрольного варианта (таблица 1) указывает на то, что эти характеристики несколько ниже, чем у электродов с добавкой углерода 1 мас.% с механохимической активацией в течение 5 минут.

Таблица 1. Разрядные характеристики макетов свинцово-кислотных аккумуляторов, в активную массу которых введено различное количество наноструктурного углерода «АРТ-НАНО ГТ». (3-й цикл; $I_{зар} = I_{разр} = 100$ мА; $U_{разр} = 1.7$ В) для каждого электрода (механохимическая активация активной массы)

Кол-во углерода, мас. %	Номер электрода	Масса электрода, г	$Q_{теор}$, Кл	Разрядные характеристики								
				1-й цикл			2-й цикл			3-й цикл		
				Q_p , Кл	Q_p , Кл/г	$K_{исп}$, %	Q_p , Кл	Q_p , Кл/г	$K_{исп}$, %	Q_p , Кл	Q_p , Кл/г	$K_{исп}$, %
1.0 (5 мин)	1	-	-	-			-			-		
	2	4.195	3627	2310	550.7	63.7	2471	589.3	68.2	2508	597.3	69.1
	3	4.449	3847	2400	539.4	62.4	2472	555.6	64.3	2640	593.4	68.6
	ср.		3737		545.1	63.1		572.5	66.3		595.4	68.9
1.0 (10 мин)	1	5.268	4555	2490	472.7	54.7	1950	370.2	42.8	2928	555.8	64.3
	2	5.374	4647	2490	463.3	53.6	2682	499.1	57.7	2970	552.7	64.9
	3	5.110	4419	2280	446.2	51.6	2748	537.8	62.2	2784	554.8	63.0
	ср.		4540		460.7	53.3		469.0	54.2		554.4	64.5
0.2 (5 мин)	ср.	3.625	3135	2100	579.3	67.0	1980	546.2	63.2	1998	551.2	63.7
0.5 (5 мин)	ср.	4.578	3959	2508	547.8	63.3	2208	482.3	55.8	2268	495.4	57.3
Контр. вариант	1	3.964	3065				1800	507.9	58.7	1950	550.2	63.6
	2	3.7.15	2969	2070	602.8	69.7	1818	529.4	61.2	1902	553.9	61.2
	3	4.559	3018	2460	704.9	81.5	2238	641.3	74.2	2280	653.3	75.6
	ср.		3017		653.9	75.6		559.5	64.7		585.8	66.8

Таким образом, введение наноструктурного технического углерода в активную массу свинцовых электродов даёт положительный эффект, превышающий разрядные характеристики контрольного варианта электродов только при введении 1 мас. % с 5-ти минутной механохимической активацией.

Снижение концентрации углерода в активной массе свинцовых электродов приводит к снижению разрядных характеристик. Однако, для электродов с добавкой наноструктурного углерода 0.2 мас. % эти характеристики незначительно отличаются от характеристик электродов контрольного варианта.

Определение эффективности ионизации кислорода проводилось в специальной ячейке, схема которой приведена на рисунке 1.

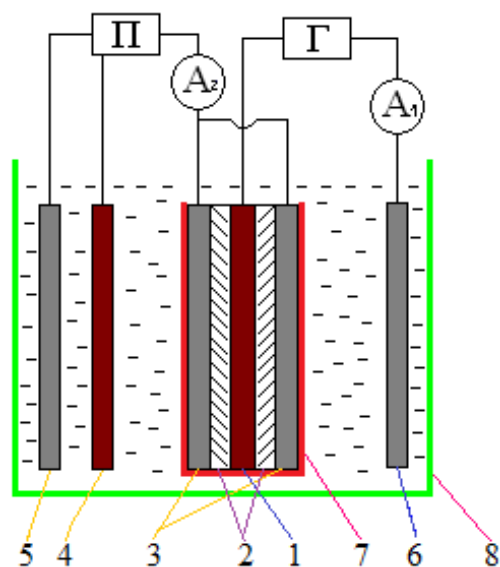


Рисунок 1. Схема ячейки для исследования реакции ионизации (поглощения) кислорода на свинцовых электродах: Г - гальваностат; П - потенциостат; A_1 , A_2 - амперметры; 1 – диоксидносвинцовый газогенерирующий электрод; 2 – сепарационный материал; 3 – свинцовые электроды для поглощения газа; 4 – вспомогательные электроды для потенциостатической цепи; 5 – электрод сравнения для потенциостатической цепи; 6 – вспомогательный электрод для гальваностатической цепи; 7 – винипластовая ячейка, которая зажималась болтами; 8 – ячейка с электролитом.

Положительный электрод служил кислородгенерирующим, отрицательные – газопоглощающими электродами. Скорость реакции электрохимического восстановления кислорода определялась потенциостатическим методом по изменению тока катодной поляризации заряженного свинцового электрода при подаче в систему газообразного кислорода. Скорость выделения газа в межэлектродный зазор задавалась гальваностатическим включением генерирующего кислород диоксидносвинцового электрода 1 (сначала ток увеличивали от 50 до 500 мА – прямой ход, затем уменьшали до 50 мА – обратный ход). Все электроды разделялись пористыми сепараторами – 2. Поглощающие газ электроды 3 включались в независимую потенциостатическую цепь. Подачей тока в «гальваностатическую цепь» в систему «сепаратор – электрод» с заданной

скоростью подавался кислород. При этом ток потенциостатической поляризации свинцового электрода возрастал на величину, соответствующую скорости восстановления кислорода.

Изучение процесса поглощения кислорода на свинцовом электроде проводилось при потенциалах 0,05 и 0,1 В.

На рисунках 2-5 приведены зависимости степени поглощения кислорода ($I_{\text{п}}/I_{\text{в}}$) в макетах СКА на исследуемых электродах. На электродах контрольного варианта эффективность поглощения мало зависит от скорости выделения кислорода и составляет 40-50%.

Введение в активную массу свинцового электрода наноструктурного технического углерода в количестве 1 мас. % практически не изменило эффективность. Снижение концентрации в активной массе свинцового электрода наноструктурного углерода до 0.5 мас. % привело к существенному увеличению эффективности поглощения кислорода, который достигает 75-90%. Дальнейшее снижение концентрации углерода в активной массе свинцового электрода до 0.2 мас. % приводит к увеличению эффективности поглощения кислорода до 90-95%.

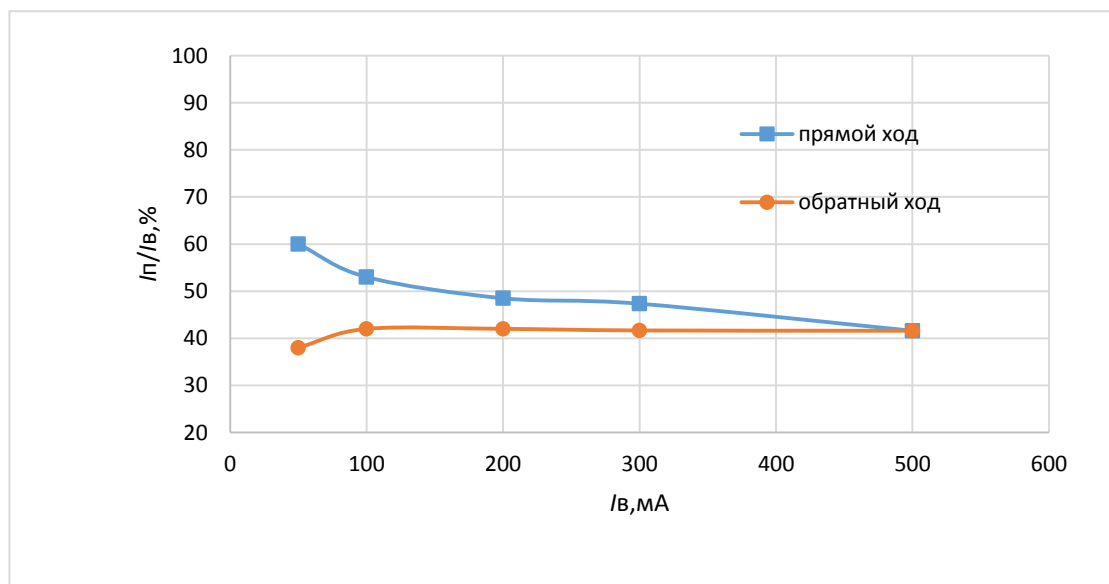


Рисунок 2. Эффективность поглощения кислорода на свинцовом электроде контрольной серии в макетах ГСКА: электролит - раствор H_2SO_4 ($d=1.28$ г/см³); $E=0.050$ В

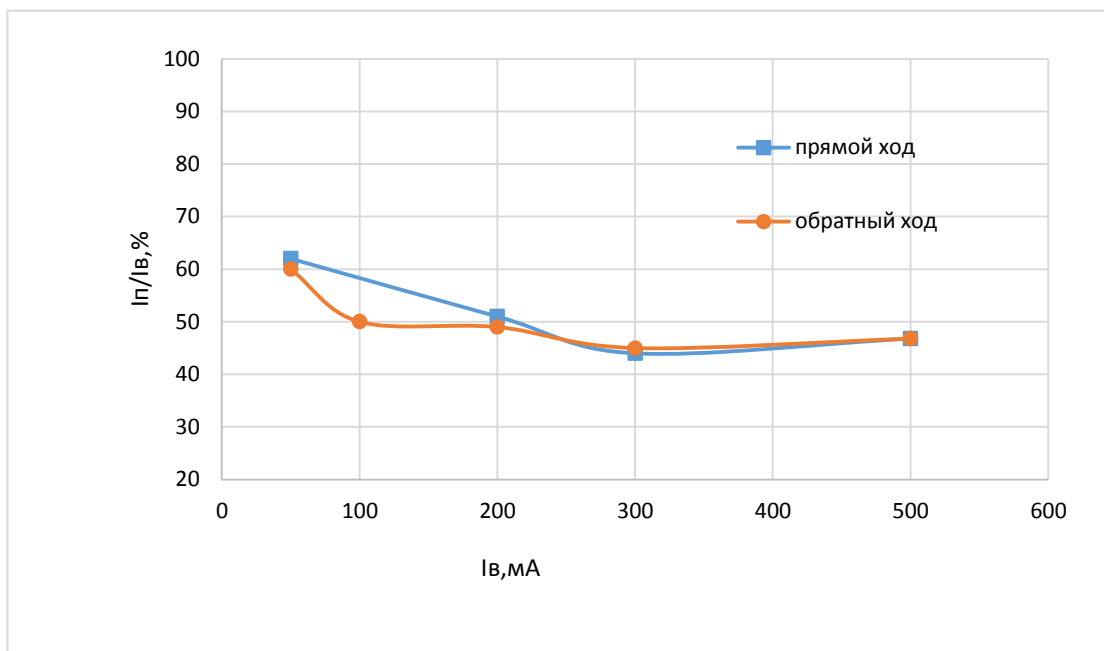


Рисунок 3. Эффективность поглощения кислорода на свинцовом электроде с добавкой 1.0 мас.% углерода «АРТ-НАНО ГТ» в макетах ГСКА: электролит - раствор H_2SO_4 ($d=1.28$ г/см³); $E=0.050$ В; время механохимической активации активной массы 5 мин.

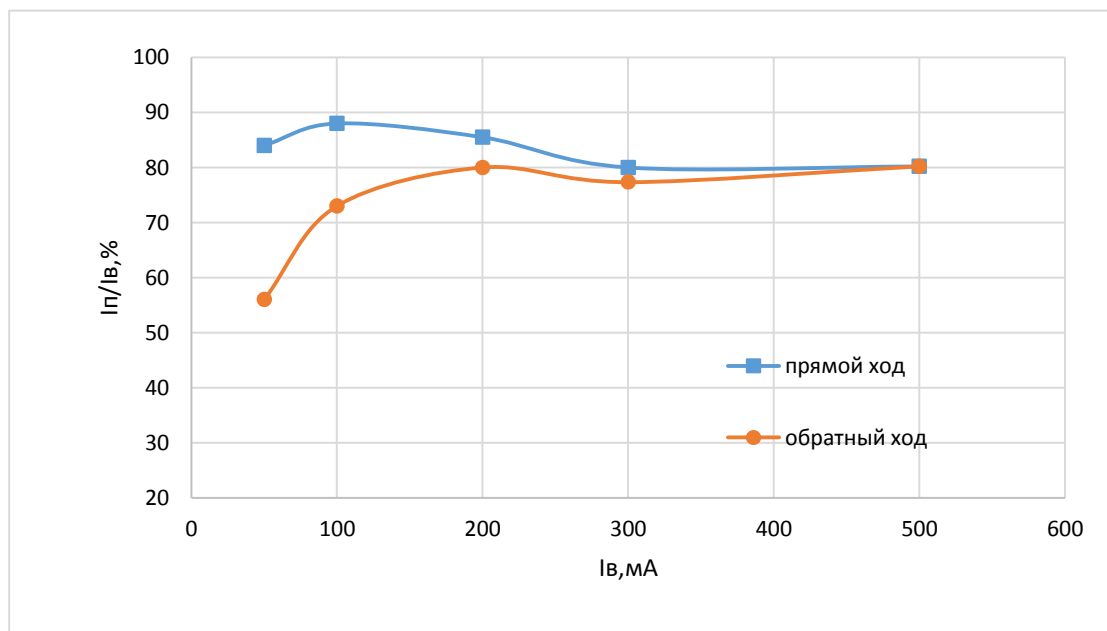


Рисунок 4. Эффективность поглощения кислорода на свинцовом электроде с добавкой 0.5 мас.% углерода «АРТ-НАНО ГТ» в макетах ГСКА: электролит - раствор H_2SO_4 ($d=1.28$ г/см³); $E=0.050$ В; время механохимической активации активной массы 5 мин.

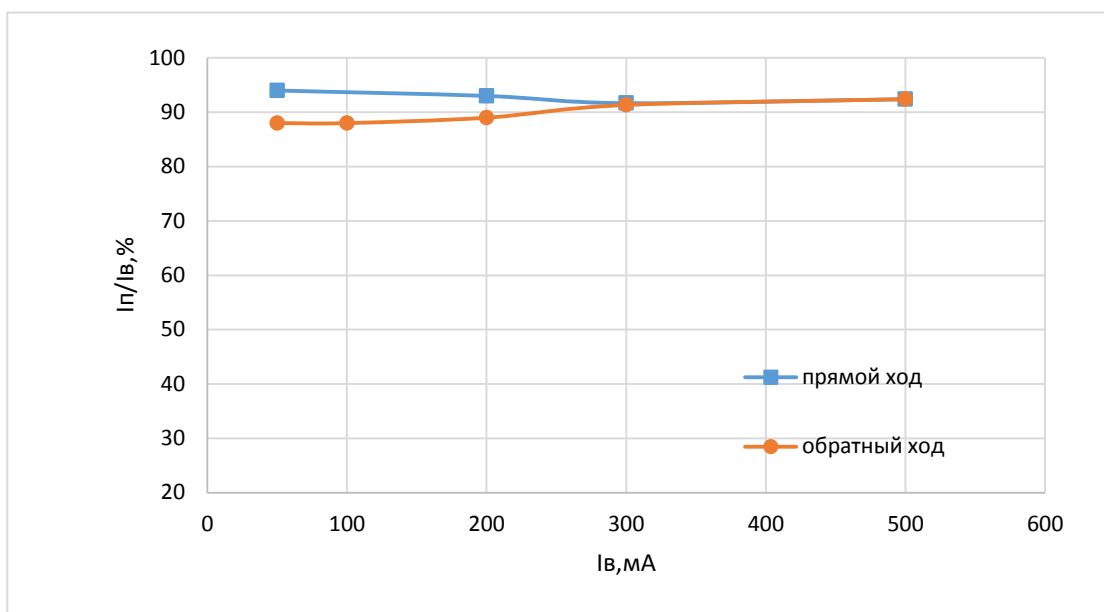


Рисунок 5. Эффективность поглощения кислорода на свинцовом электроде с добавкой 0.2 мас. % углерода «АРТ-НАНО ГТ» в макетах ГСКА: электролит - раствор H_2SO_4 ($d=1.28 \text{ г/см}^3$); $E=0.050 \text{ В}$; время механохимической активации активной массы 5 мин.

Такое сложное влияние концентрации углерода на эффективность процесса поглощения кислорода на свинцовых электродах может быть связано с влиянием наноструктурного углерода на пористую структуру активной массы электрода. При концентрации 0.2 мас. % в активной массе отрицательного электрода, по-видимому, формируется пористая структура электрода более близкая к пористой структуре используемого сепарационного материала, что способствует увеличению газонаполнения электрода и повышению скорости ионизации кислорода на отрицательном электроде.

Полученные в предыдущих разделах экспериментальные данные по поглощению кислорода на свинцовом электроде интересно сопоставить с данными, полученными в безуходных аккумуляторах, в которых кислородный цикл оптимизирован. В связи с этим, в качестве объекта сравнения нами были взяты свинцовые электроды и сепарационные материалы, используемые при изготовлении безуходных аккумуляторов марки ССК.

На рисунках 6 и 7 приведены результаты по определению эффективности поглощения кислорода на свинцовых электродах в макетах ГСКА. Как видно из рисунка 6, при часовой пропитке электродов и сепараторов электролитом, эффективность процесса ионизации изменяется от 90 до 100%. В случае, когда пропитка электродов и сепарационных материалов осуществлялась в течение суток (рисунок 7), эффективность несколько снизилась и изменялась от 70 до 80% в зависимости от величины тока выделения кислорода.

Такой эффект (влияние продолжительности пропитки электродов и сепараторов электролитом) может быть связан с изменением пористой структуры стекломатричного сепаратора при заполнении его пор электролитом. Эффект «усадки АСМ сепаратора» при заполнении аккумулятора электролитом часто обсуждается в литературе.

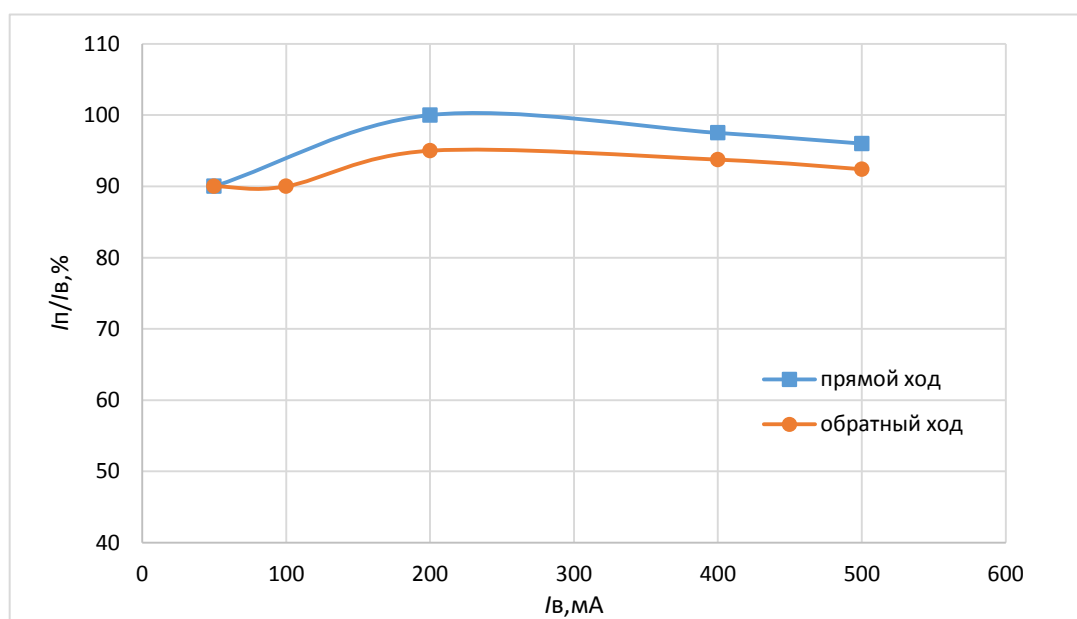


Рисунок 6. Эффективность поглощения кислорода в макетах ГСКА марки ССК: пропитка электродов в растворе H_2SO_4 ($d=1.24 \text{ г/см}^3$) в течение 1 часа; $E=0.050В$.

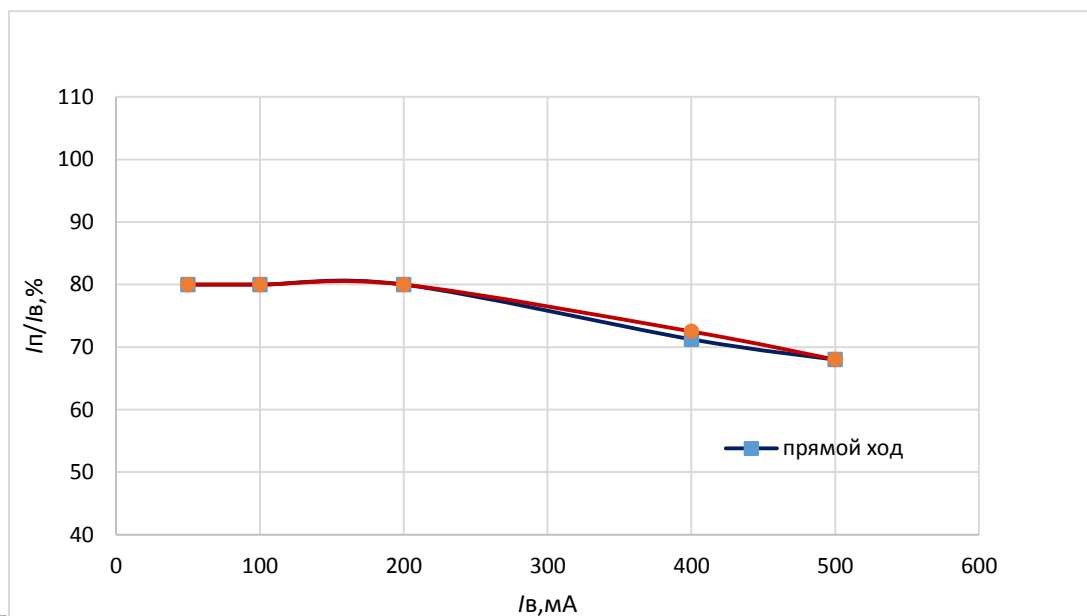


Рисунок 7. Эффективность поглощения кислорода в макетах ГСКА марки ССК: пропитка электродов в растворе H_2SO_4 ($d=1.24$ г/см³) в течение суток; $E=0.050$ В.

Таким образом, производство безуходных СКА марки ССК производства ООО «НПО ССК» кислородный цикл успешно оптимизирован, эффективность поглощения кислорода при выполнении режимов эксплуатации достигается 90-100%.

Заключение

1. Проведенные исследования показали, что введение 1 мас. % наноструктурного технического углерода «АРТ-НАНО ГТ» (г. Минск) в активную массу свинцовых электродов с 5-ти минутной механохимической активацией даёт положительный эффект: разрядные характеристики превышают разрядные характеристики контрольного варианта электродов. Снижение концентрации углерода в активной массе свинцовых электродов приводит к снижению разрядных характеристик. Однако, для электродов с добавкой наноструктурного углерода 0.2 мас. % эти характеристики незначительно отличаются от характеристик электродов контрольного варианта.

2. Изучение процесса поглощения кислорода на исследуемых свинцовых электродах показало влияние концентрации углерода на эффективность процесса поглощения кислорода, что может быть связано с влиянием наноструктурного углерода «АРТ-НАНО ГТ» на пористую структуру активной массы электрода. При концентрации 0.2 мас. % в активной массе отрицательного электрода, по-видимому, формируется пористая структура электрода более близкая к пористой структуре используемого сепарационного материала марки BERNARDDUMAS (производства Франция), что способствует увеличению газозаполнения электрода и повышению скорости ионизации кислорода на отрицательном электроде.

3. Изучение процесса поглощения кислорода в макетах безуходных СКА марки ССК производства ООО «НПО ССК» (г. Москва), в которых кислородный цикл оптимизирован, показало, что эффективность поглощения кислорода при выполнении режимов эксплуатации достигает 90-100%.