

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра физической химии

**Оценка активирующей способности водных суспензий  
наноструктурированного углерода, введенного в состав электролита, на  
работу отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы  
направления 04.03.01 «Химия»

Института химии  
Ивановой Елизаветы Анатольевны

Научный руководитель

д.х.н., доцент \_\_\_\_\_ М.М. Бурашникова  
дата, подпись

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор \_\_\_\_\_ И.А. Казаринов  
дата, подпись

Саратов 2020 год

## ВВЕДЕНИЕ

Свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) являются самыми распространенными химическими источниками тока. Несмотря на более чем полутора вековую свою историю, на рынке химических источников тока (ХИТ) они, по-прежнему, занимают первое место. На их долю приходится более 80 % вырабатываемой химическими источниками тока энергии и 100 % рынка аккумуляторов емкостью выше 500А·ч.

Их применение очень разнообразно:

- стартерные батареи и батареи для освещения, используемые в автомобилях;
- стационарные батареи, предназначенные для генерации и накопления электрической энергии;
- тяговые батареи для грузоподъемников, электрокаров, оборудования горной промышленности;
- батареи специального назначения: для авиации, подводных лодок, специального военного оборудования;
- батареи для гибридных автомобилей и электромобилей. На развитие этого направления в настоящее время в основном сфокусированы научные исследования.

Основной проблемой при эксплуатации герметизированных свинцово-кислотных батарей в современных транспортных средствах, в частности в гибридных электромобилях, является потеря емкости и снижение срока службы, связанные с сульфатацией активной массы отрицательного электрода. Одним из способов снижения сульфатации является введение добавок углерода в активную массу отрицательного электрода.

Целью данного исследования явилось изучение влияния добавок углеродных суспензий в электролит на электрохимические и структурные характеристики отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора.

## Основное содержание работы

В первой главе выпускной квалификационной работы описывается литературный обзор, в котором представлены основные электрохимические процессы, происходящие в свинцово-кислотном аккумуляторе. Были представлены некоторые виды углеродных добавок, описано их влияние на электрохимические и структурные характеристики электродов.

Во второй главе предоставляются объекты исследования с различными добавками углеродных суспензий в электролит.

Были исследованы следующие варианты макетов свинцово-кислотных аккумуляторов:

*A* - плотная сборка электродов в блок с одним отрицательным и двумя положительными электродами. В качестве сепаратора использовался абсорбтивно-стеклянно-матричный сепаратор (АСМ) (Hollingsworth&Vose, США). В качестве электролита - раствор серной кислоты (марка «осч»,  $d=1.28 \text{ г/см}^3$ , концентрация 4.8М).

*B* - свободная сборка электродов с одним отрицательным и двумя положительными электродами (в сепаратор полиэтиленовый *anprei* помещался отрицательный электрод) и циклирование в течение 3 циклов (баковая формировка).

После 3 разряда электроды собирали в плотный блок с абсорбтивно-стеклянно-матричным сепаратором (АСМ) (Hollingsworth&Vose, США). В качестве электролита – раствор серной кислоты (марка «осч»,  $d=1.28 \text{ г/см}^3$ , концентрация 4.8М).

*C* - свободная сборка электродов с одним отрицательным и двумя положительными электродами (в сепаратор полиэтиленовый *anprei* помещался отрицательный электрод) и циклирование в течение 3 циклов. В качестве электролита - смесь раствора серной кислоты с концентрацией 6.4М

в количестве 375 мл и углеродный золь («5г/л») в количестве 125 мл (концентрация углерода в электролите - 1.25г/л)(баковая формировка).

После 3 разряда электроды собирали в плотный блок с абсорбтивно-стеклянно-матричным сепаратором (АСМ) (Hollingsworth&Vose, США). Далее циклирование проводилось в растворе серной кислоты ( $d=1.28 \text{ г/см}^3$ , концентрация 4.8М).

*D)* Свободная сборка электродов с одним отрицательным и двумя положительными электродами (в сепаратор полиэтиленовый *anpei* помещался отрицательный электрод) и циклирование в течение 3 циклов. В качестве электролита - смесь раствора серной кислоты с концентрацией 6.4М в количестве 375 мл, углеродный золь («5г/л») в количестве 62,5 мл и воды 62.5 мл (концентрация углерода в электролите - 0.625г/л)(баковая формировка).

После 3 разряда электроды собирали в плотный блок с абсорбтивно-стеклянно-матричным сепаратором (АСМ) (Hollingsworth&Vose, США). Далее циклирование проводилось в растворе серной кислоты ( $d=1.28 \text{ г/см}^3$ , концентрация 4.8М).

*E* -свободная сборка электродов с одним отрицательным и двумя положительными электродами (в сепаратор полиэтиленовый *anpei* помещался отрицательный электрод) и циклирование в течение 3 циклов. В качестве электролита - смесь раствора серной кислоты с концентрацией 6.4М в количестве 375 мл и углеродный золь («2.5г/л») в количестве 125 мл (концентрация углерода в электролите - 0.625г/л)(баковая формировка).

После 3 разряда электроды собирали в плотный блок с абсорбтивно-стеклянно-матричным сепаратором (АСМ) (Hollingsworth&Vose, США). Далее циклирование проводилось в растворе серной кислоты ( $d=1.28 \text{ г/см}^3$ , концентрация 4.8М).

*F* -свободная сборка электродов с одним отрицательным и двумя положительными электродами (в сепаратор полиэтиленовый *anpei* помещался отрицательный электрод) и циклирование в течение 3 циклов. В

качестве электролита - смесь раствора серной кислоты с концентрацией 6.4М в количестве 375 мл, углеродный золь («2.5г/л») в количестве 62,5 мл и воды 62.5 мл (концентрация углерода в электролите - 0.3125г/л)(баковая формировка).

После 3 разряда электроды собирали в плотный блок с абсорбтивно-стеклянно-матричным сепаратором (АСМ) (Hollingsworth&Vose, США). Далее циклирование проводилось в растворе серной кислоты ( $d=1.28 \text{ г/см}^3$ , концентрация 4.8М).

*G* -плотная сборка электродов в блок с одним отрицательным и двумя положительными электродами. В качестве сепаратора использовался абсорбтивно-стеклянно-матричный сепаратор (АСМ) (Hollingsworth&Vose, США). Электролит – смесь раствора серной кислоты с концентрацией 6.4М в количестве 75 мл, углеродный золь («2.5г/л») в количестве 5 мл и воды 20 мл (концентрация углерода в электролите - 0.125г/л). Формировка и циклирование в электролите с углеродным золев.

*H* -плотная сборка электродов в блок с одним отрицательным и двумя положительными электродами. В качестве сепаратора использовался абсорбтивно-стеклянно-матричный сепаратор (АСМ) (Hollingsworth&Vose, США). Электролит – смесь раствора серной кислоты с концентрацией 6.4М в количестве 75 мл, углеродный золь («2.5г/л») в количестве 2 мл и воды 23 мл (концентрации углерода в электролите - 0.05г/л).Формировка и циклирование в электролите с углеродным золев.

Описываются методики изготовления отрицательных электродов, формировка и циклирования исследуемых вариантов. Описаны методы определения структурных характеристик, методика изучения морфологии поверхности электродов.

В третьей главе представлены результаты данной работы.

Был проведен гранулометрический анализ состава зольей и было установлено, что для «золя 2.5» основной средний размер частиц приходится на величину

0.2 мкм, а также присутствуют более крупные частицы, размер которых составляет 0.4-0.5 мкм. «Золь 5.0» – полидисперсный, и размеры частиц находятся в диапазоне от 0.1 до 0.6 мкм.

Из полученных данных емкостных характеристик и  $K_{исп}$  можно сделать вывод, что на первых трех циклах наиболее высокие значения коэффициента использования активной массы отрицательного электрода имеют электроды контрольного варианта *Ас* плотной сборкой электродов. Наиболее низкими значениями  $K_{исп}$  характеризуется контрольный вариант *В* с баковой формировкой электродов. После пересборки электродов в плотный блок и замены электролита, в процессе дальнейшего циклирования  $K_{исп}$  контрольного варианта *А* снижается, тогда как для остальных вариантов наблюдается повышение  $K_{исп}$  и, соответственно, емкости электродов. Спад емкости после 8-го цикла связан с перерывом в циклировании.

Из полученных данных для вариантов *Г* и *Н*, которые были в плотной сборке электродного блока и при циклировании в электролите с добавкой углеродного золя «2.5г/л» в электролит без пересборки электродного блока и замены электролита следует, что в процессе циклирования  $K_{исп}$  и, соответственно, емкость электродов падает. Введение углеродного золя в электролит в данном случае не привело к повышению емкостных характеристик электродов.

Необходимо отметить, что введение углеродной суспензии («5г/л» в электролит (концентрация углерода в электролите  $0.625\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ ) привело к наиболее высоким результатам по емкости отрицательных электродов.

Так же для вариантов, которые показали наилучшие результаты, а именно *В* (контрольный), *С* и *Д* проводилось высокоскоростное циклирование в следующем режиме: ячейки разряжались до потенциала 1.75 В, а затем заряжались ( $I_{заряда}=100\text{мА}$ ) на 50% по времени. Далее циклирование

проводилось током 500мА,  $t_{\text{заряда}} = t_{\text{разряда}} = 0.5$  мин до достижения на ячейке напряжения либо 2.83 В, либо 1.83 В.

По полученным данным следует сделать вывод, что наиболее высокими и стабильными характеристиками обладают ячейки варианта *С* и *D*.

Так же были получены кривые Найквиста для исследуемых отрицательных электродов. Они представляют собой две полуокружности: в высокочастотной области наблюдается полуокружность небольшого радиуса, а в низкочастотной – деформированная полуокружность большего радиуса.

Ранее проведенные исследования позволили следующим образом интерпретировать полученные частотные спектры: высокочастотный полукруг связан с образованием тонкой поверхностной пленки сульфата свинца, и в эквивалентной схеме он представлен как параллельное соединение двухслойной емкости и сопротивления переноса заряда (C-R1), а низкочастотный полукруг связан с пористой структурой электрода, и ему на эквивалентной схеме отвечает блок CPE-R2. CPE представляет собой элемент с постоянным углом сдвига фаз (CPE – constant phase element). Импеданс CPE-элемента имеет вид:

$$Z_{(CPE)} = (Y(j\omega)^n)^{-1},$$

где  $Y$  – комбинация свойств, связанных как с поверхностью, так и с электроактивной частью. Показатель степени  $n$  лежит в пределах от -1 до 1. Значение  $n$ , равное 1, соответствует емкости;  $n=0,5$  – процессам диффузии;  $n=0$  отвечает сопротивлению. Из таблицы 5 видно, что для всех вариантов электродов показатель  $n$  имеет значение близкое к 0.5, что говорит о диффузионных затруднениях в порах электрода.

Сопротивление  $R_s$  соответствует омическому сопротивлению электролита.

Из представленных результатов видно, что для всех вариантов электродов все элементы за исключением R2 имеют близкие значения. Наиболее высокое значение R2 наблюдается у электродов варианта *D*. Это

может быть связано с тем, что в данном случае формируется мелкопористая структура и увеличивается доля пор с размером менее 0.1 мкм. Увеличение сопротивления объясняется механизмом, предложенным Д. Павловым. В узких порах происходит значительное повышение pH из-за миграции ионов  $H^+$  в объем раствора, что приводит к образованию  $\alpha$ -PbO. Данный оксид обладает очень высоким сопротивлением, что и наблюдается на импедансном спектре электрода варианта *D*.

Изучение морфологии поверхности электродов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy. Разрешающая способность микроскопа достигает 5 нм, а чувствительность детектора INCA Energy – 133 эВ/10мм<sup>2</sup>.

Сравнительный анализ представленных микрофотографий показал, морфология поверхности электродов варианта *D* имеет наиболее мелкодисперсную структуру, которая отличается наличием мелких игольчатых кристаллов. Данные результаты коррелируют с результатами, полученными методом импедансной спектроскопии.

При изучении структурных характеристик отрицательных электродов было выявлено, что при введении добавок углеродных золь происходит перераспределение пор по радиусам: увеличивается доля пор с радиусом от 0.05 мкм до 0.1 мкм и уменьшается доля пор в диапазоне 0.1-1.0 мкм. Также наблюдается увеличение общей пористости и удельной поверхности электродов.



## ВЫВОДЫ

1. Проведена оценка активирующей способности водных суспензий наноструктурированного углерода «золь 2.5г/л» и «золь 5г/л», введенных в состав электролита, на работу отрицательных электродов свинцово-кислотного аккумулятора, изготовленных по заводской технологии АО «Электроисточник».

2. Показано, что для введения наноструктурированного углерода в свинцовый электрод через электролит необходимо формирование электродов на первых циклах проводить в свободном (не блочном) состоянии электродов.

3. Формировка электродов после 3-го цикла при плотной сборке электродов в блок привела к повышению  $K_{исп}$  активной массы всех вариантов электродов, обработанных в электролите, содержащем наноструктурированный углерод, и его значения превысили значение для электродов контрольного варианта, который изначально циклировался при плотной сборке электродов.

4. Наиболее высокие значения  $K_{исп}$  наблюдаются у электродов варианта *D* («золь 5г/л», концентрация углерода в электролите  $0.625\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ ).

Этот вариант электродов показал наиболее высокие характеристики и при дальнейшем циклировании (на 10-ом цикле значение коэффициента использования активного материала  $K_{исп}$  составило 59 %). К 10-му циклу наиболее низкие характеристики наблюдались у электродов вариантов *E* и *F* с добавкой в электролит углеродной суспензии «золь 2.5г/л».

5. Снижение концентрации углерода в электролите до 0.125 г/л и 0.05 г/л и циклирование электродов с первого цикла при плотной сборке

электродов в блок с АСМ сепаратором (варианты *G* и *H*) не привели к повышению разрядных характеристик отрицательных электродов.

6. Высокоскоростное циклирование ячеек, изготовленных из исследуемых вариантов свинцовых электродов показало, что наиболее высокими и стабильными характеристиками обладают ячейки вариантов *C* и *D*.

7. Наиболее высокие электрохимические характеристики свинцовых электродов варианта *D* (концентрация наноструктурированного углерода «золь 5 г/л» в электролите - 0.625 г/л) обусловлены мелкопористой структурой ОАМ с высокой долей пор с размером менее 0.1 мкм, что подтверждено результатами СЭМ, импедансных и морфологических исследований.