

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**Влияния углеродных золь на электрохимические и структурные
характеристики отрицательного электрода свинцово-кислотного
аккумулятора**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

Института химии

Самсоновой Ксении Александровны

Научный руководитель:

профессор кафедры физической химии

д. х. н., доцент

М. М. Бурашникова

Заведующий кафедрой физической химии

д. х. н., профессор

И. А. Казаринов

Саратов 2021

ВВЕДЕНИЕ

Среди аккумуляторных систем в настоящее время свинцово-кислотный аккумулятор занимает первое место. На долю свинцовых аккумуляторов приходится не менее 70-80% рынка вторичных источников тока. Свинцово-кислотные аккумуляторы имеют прочные позиции в таких областях техники, как транспорт (наземный, морской, авиационный), атомная и тепловая энергетика, системы связи, военная техника.

Основной мировой тенденцией развития свинцово-кислотного аккумулятора является переход на их герметизированное исполнение. Это позволяет обеспечить безуходность аккумулятора (нет эффекта памяти и необходимости доливать электролит), повысить срок службы аккумуляторной системы, увеличить циклируемость. Так же герметизированные свинцово-кислотные аккумуляторы имеют высокое качество энергии и самую низкую стоимость (0.2 евро/Вт·ч).

Основные силы исследователей сосредоточены на разработке герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов для новых видов транспорта, таких как электромобили, гибридные электромобили. Это должно обеспечить экономию топлива и экологическую чистоту.

На данный момент нерешенной является такая проблема герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов, как высокоскоростная частичнозарядная нагрузка, которая особенно сильно сказывается при использовании герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов в автомобилях нового поколения. В условиях высокоскоростного заряда и постоянного недозаряда (high-rate partial-state-of-charge (HRPSoC)) свинцово-кислотного аккумулятора происходит необратимая сульфатация отрицательной активной массы, что значительно ограничивает срок службы герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов.

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

Влияние углерода на отрицательную пластину аккумулятора зависит от количества и типа углерода, от метода его изготовления, площади поверхности и пористости, чистоты. Некоторые типы углерода могут улучшать работу отрицательной пластины, тогда как другие будут оказывать «отравляющий» эффект.

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

Основное содержание работы

1 Объекты исследования

Варианты исследуемых зольей представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Варианты исследуемых зольей

| Маркировка углеродных зольей | Концентрация углерода, г/л | Вид стабилизатора |
|--|----------------------------|--------------------------|
| Золь_2.5 (ультрадисперсные углеродные нанотрубки УДУНТ) | 2.5 (водный раствор) | нафталинсульфонат натрия |
| Золь_5 (монодисперсные углеродные нанотрубки МДУНТ) | 5.0 (водный раствор) | нафталинсульфонат натрия |
| Золь_35 (монодисперсные углеродные нанотрубки МДУНТ) | 35.5 (водный раствор) | лигносульфонат |

2 Методика эксперимента

2.1 Методика изготовления отрицательных электродов

Первым этапом изготовления отрицательных электродов служило приготовление отрицательной пасты. Приготовление отрицательной активной массы проводилось по двум технологическим регламентам: с использованием комплексной добавки «Элеконт» и путем отдельного введения компонентов.

Состав отрицательной активной массы с использованием комплексной добавки «Элеконт» состоял из: свинцового порошка, комплексной добавки «Элеконт», волокна, серной кислоты, дистиллированной воды.

Состав отрицательной активной массы с отдельным введением компонентов состоял из: свинцового порошка, ванисперса, сажи, сульфата бария, фибры, серной кислоты, дистиллированной воды.

Сухие компоненты взвешивались на аналитических весах. Взвешенные компоненты смешивались в фарфоровой чашке и, при интенсивном перемешивании, добавлялась дистиллированная вода и серной кислоты.

Углеродные добавки вводились либо в состав ОАМ, либо в состав электролита.

Для того чтобы определить плотность отрицательной пасты, стеклянный стаканчик взвешивали на аналитических весах и плотно наполняли отрицательной пастой, непрерывно постукивая. Излишки пасты удалялись шпателем. Затем стеклянная крышка снова взвешивалась. Расчет плотности ρ , г/см³ велся по формуле (1.1):

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{V}, \quad (1.1)$$

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 – 4.5 г/см³.

Отрицательная паста наносилась равномерным слоем на решетки из Рв-Са сплава, которые предварительно взвешивались на весах. Площадь решеток варьировалась в пределах 19.7 ± 0.5 см². Решетки, с нанесенной отрицательной пастой, повторно взвешивались и выдерживались в водяном термостате при температуре 60⁰С в течении двух часов, после чего высушивались на воздухе и снова взвешивались. Масса отрицательной активной массы находилась по разности и лежала в пределах от 3 до 5 г.

Масса свинца в ОАМ_{мРв}, 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.

2.2 Формировка и циклирование электродов

Тестирование исследуемых отрицательных электродов проводилось в свинцово-кислотных ячейках, которые формировались из одного отрицательного и двух положительных электродов, разделенных между

собой абсорбтивно-стеклянно-матричным сепаратором (фирма-производитель Hollingsworth&Vose, США), (АО "Тюменский аккумуляторный завод") или полиэтиленовым anpei. Положительные электроды вырезались из производственных отформированных электродов аккумуляторных батарей 6СТ-55L (ОАО «Электроисточник», г. Саратов). Циклирование ячеек проводилось гальваностатическим способом.

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

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

где m_{Pb} – масса свинца в ОАМ, г;

q – электрохимический эквивалент, г/А·ч.

Первый заряд проводился трехступенчатым гальваностатическим режимом (1 ступень током 200 мА ($0.65 Q_{\text{теор}}$), 2 ступень током 100 мА ($0.15 Q_{\text{теор}}$), 3 ступень током 20 мА ($0,2 Q_{\text{теор}}$). Далее циклирование тестовых ячеек проводилось в следующем режиме: разряд током 100 мА до напряжения 1.7 В, заряд током 100 мА на 120% от емкости разряда.

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 , %:

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

2.3 Сканирующая электронная микроскопия исследуемых отрицательных электродов

Исследование морфологии поверхности исследуемых отрицательных 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, который оснащен системой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergy. Разрешающая способность микроскопа MIRA 2 LMU достигает 5 нм, а чувствительность детектора INCAEnergy – 133 эВ/10мм². Исследования проводились в режиме высокого вакуума.

2.4 Методика определение гранулометрического состава

Для определения гранулометрического состава жидких сред используется лазерный дифракционный анализатор размера частиц SALD–m2201 производства SHIMADZU.

Лазерный дифракционный анализатор размеров частиц SALD – 2201 позволяет определять размеры частиц в диапазоне от 0,03 до 1 000 мкм. Точное определение размеров частиц обеспечивается за счет единой оптической системы.

Основные требования для реализации корректного измерения:

1. Показатель преломления среды и частиц не должны совпадать;
2. Среда должна пропускать лазерный луч, то есть фактор пропускания должен быть $\leq 90\%$;
3. Среда должна содержать только те частицы, которые являются целью измерения;
4. Среда, которая не содержит частиц, должна быть подвергнута измерению для компенсации фона;
5. Концентрация частиц должна иметь приемлемый уровень.

В основу метода положено рассеивание частицами лазерного луча. Анализ размера частиц основан на изменении интенсивности рассеянного света. Свет, рассеянный маленькими частицами, фиксируют сенсоры задней и боковой области рассеянного света. Свет, рассеянный большими частицами, концентрируется в передней области.

2.5 Методика определения структурных характеристик методом Брунауэра – Эммета – Теллера

Для измерения площади поверхности твердых материалов используется метод Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ).

Линейная форма изотермы адсорбции (уравнения БЭТ (2.4)) имеет вид:

$$\frac{p/p_0}{a(1 - p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C - 1)p/p_0}{a_m C}, \quad (2.4)$$

где p/p_0 — отношение давления в системе к давлению конденсации;

a — величина адсорбции;

a_m — объем монослоя на поверхности адсорбента;

C — отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Основной практической целью применения метода БЭТ является нахождение площади поверхности пористого твердого тела. Для этого получают экспериментальную зависимость адсорбции a от давления p/p_0 при постоянной температуре (изотерма адсорбции), после чего по уравнению БЭТ вычисляют величину a_m и, затем, число молекул в монослое. Зная площадку, занимаемую одной молекулой, можно рассчитать суммарную площадь поверхности адсорбента любой формы и пористости. Принято считать, что метод БЭТ можно использовать для определения площади поверхности с точностью 5–10% в интервале значений относительного давления (p/p_0) 0,05–0,35.

Образец исследуемого вещества предварительно дегазировался под вакуумом при температуре 100⁰С в течение двух часов. Затем снималась изотерма адсорбции на быстродействующем анализаторе сорбции газов QuantachromeNOVA, совмещенным с персональным компьютером со специальным программным обеспечением. В качестве абсорбата использовался азот. Все вычисления проводились на персональном компьютере, совмещенным с анализатором QuantachromeNOVA.

2.6 Методика определения структурных характеристик методом контактной эталонной порометрии

Структурные характеристики исследуемых образцов определялись методом контактной эталонной порометрии в испарительном варианте [23]. Для того чтобы снять структурные кривые исследуемых образцов, использовались эталоны с известной интегральной структурной кривой, которые представлены на рисунке 1. Рабочей жидкостью был октан.

На первом этапе эталоны и образцы сушились до постоянного веса. Далее их заливают рабочей жидкостью в чашке Петри и вакуумируют в течение 30 минут. Затем собирается комплект (ячейка) при давлении 10 кПа так, чтобы исследуемые образцы находились между эталонами. Ячейку вакуумируют 5 минут и помещают в бокс, который устанавливают в эксикатор, на дно которого наливают немного рабочей жидкости и плотно закрывают крышкой на сутки до достижения капиллярного равновесия. В ячейке осуществлялось периодическое испарение жидкости. Критерием достижения равновесия являлось равенство максимальных радиусов затопленных пор у эталонов на каждом этапе измерений. Через сутки комплект разбирался, образцы и эталоны размещались по индивидуальным закрытым боксам и взвешивались. Затем снова собиралась ячейка и повторялась процедура вакуумирования и хранения, до тех пор, пока масса образцов и эталонов не будут постоянными и равными весу образца до насыщения октаном. По изменению веса образцов определялась жидкостная пористость (влагосодержание) по формуле (2.1), а из калибровочной кривой эталона – радиус пор, соответствующий данной точке капиллярного равновесия.

$$V = \frac{m_{\text{нас}} - m_{\text{сух}}}{\rho_{\text{октана}} m_{\text{сух}}}, \quad (2.1)$$

где ρ – плотность октана;

$m_{\text{сух}}$ – вес образца до насыщения октаном;

$m_{\text{нас}}$ – вес образца насыщенного октаном.

По этим данным строились интегральные порометрические кривые, по которым были рассчитаны удельные поверхности образцов $S_{\text{пор}}$ [24] с помощью уравнения (2.2):

$$S_{\text{пор}} = 2 \int_r^{\infty} \frac{dV}{r} = \frac{2}{2.3} \sum^{(i)} \frac{\Delta V_i}{\Delta \lg r_i} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_{i-1}} \right), \quad (2.2)$$

где V – жидкостная пористость (влажность), $\text{см}^3/\text{г}$;
 r – радиус пор.

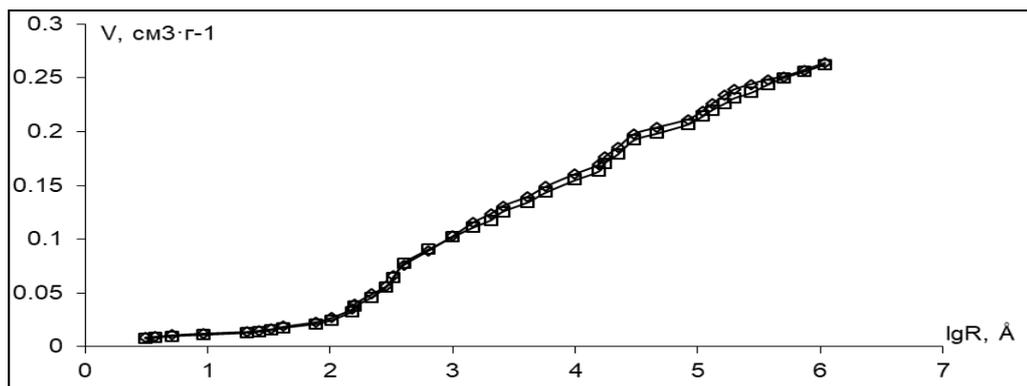


Рисунок 1 – Эталонные интегральные порометрические кривые для 10 кПа: \diamond – эталон 16, \square – эталон 17, Δ – эталон 34, \circ – эталон 35

2.7 Методика определения общей пористости

Для определения объема твердой фазы и общей пористости образцов проводилось гидростатическое взвешивание [25] каждого образца в октане. Для этого вакуумируют сосуд ($V=150\text{мл}$) с октаном в течение 30 минут. Затем в этот сосуд помещают эталоны и образцы и еще 30 минут вакуумируют. Далее каждый образец взвешивают в толще предварительно вакуумируемой рабочей жидкости – получают гидростатическую массу образца. Затем образец взвешивают вне рабочей жидкости, удалив с поверхности излишки жидкости. Расчет величины общей пористости проводился по уравнению (2.3):

$$n = \frac{m_{\text{нас}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{нас}} - m_{\text{гидр}}} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

где $m_{\text{сух}}$ – вес образца до насыщения октаном;

$m_{\text{нас}}$ – вес образца насыщенного октаном;

$m_{\text{гидр}}$ – вес образца в жидкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение водных золей наноструктурированного углерода в состав отрицательной активной массы.

1. Введение в отрицательную активную массу углеродного «золя_2.5» и «золя_5» повышает коэффициент использования активной массы на первых трех циклах по сравнению с контрольным вариантом. При дальнейшем циклировании активирующее действие углеродного золя сохраняется только при использовании «золя 2.5», введенного в ОАМ вместо воды в объеме равным $\frac{1}{2}$ от контрольного рецептурного объема воды (III вариант). Наихудший результат показал вариант IV в котором вода полностью заменялась на «золь 5».

Изучение морфологии поверхности электродов в заряженном состоянии после 10-го цикла показало, что III вариант характеризуется наличием дендритных структур.

Введение различных золей наноструктурированного углерода в состав электролита.

Водные растворы углеродных золей:

1. После пересборки электродов в плотный блок и замене электролита на чистый электролит после 3-го цикла наблюдается повышение $K_{исп}$ активной массы всех вариантов электродов. Наиболее высокие значения $K_{исп}$ наблюдаются у электродов варианта D (0.625 г/л), который показал наиболее высокие и стабильные характеристиками при высокоскоростном циклировании. Высокие электрохимические характеристики обусловлены мелкопористой структурой ОАМ.

2. 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.

Кислотный раствор углеродного золя

1. Введение добавки «золь_30_кислотный» в электролит снижает

разрядные характеристики отрицательных электродов. При чем четко прослеживается снижение разрядных характеристик при увеличении концентрации золя в электролите.

2. Изучение морфологии поверхности электродов методом СЭМ показало, что углеродный золь не способствуют разветвлению металлического каркаса отрицательной активной массы. После циклирования на 11-ом заряде внешний вид свинцовых кристаллов контрольного варианта изменяется незначительно, тогда как для ОАМ электродов, которые циклировались в электролите с добавкой золя «30_кислотного» наблюдается образование на поверхности крупных хорошо окристаллизованных кристаллов сульфата свинца.

3. В результате циклирования наблюдается изменение пористой структуры электродов. Происходит снижение общей пористости электродов как контрольного варианта, так и электродов, циклирование которых проводилось в электролите с добавкой углеродного золя, практически в два раза.