

EFFECT OF CARBON MATERIALS ON THE ELECTROTECHNICAL CHARACTERISTICS OF STARTER LEAD ACID ACCUMULATORS

Nefedov V.G., Vashnevsky I.V., Posadna N.I., Polishchuk Yu.V.

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro 49005, Ukraine

The effect of the addition of carbon nanomaterials and graphite introduced into the active masses of lead-acid battery electrodes on their charge-discharge and energy characteristics has been studied. The addition of carbon nanomaterials in the amount of 0.5mass% increases the capacity of the electrodes by 6-8%, and the addition of an equivalent amount of conventional electrode graphite reduces it by about 5%. The effect of the structure of the carbon material on the discharge characteristics of the lead-acid battery has been proved.

Keywords: lead-acid battery, carbon materials, active mass, capacity, energy, power.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАРТЕРНЫХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Нефедов В.Г., Вашневский И.В., Посадная Н.И., Полищук Ю.В.

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, г. Днепро, 49005, Украина

Эксплуатация стартерных свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА) показывает, что использование активной массы колеблется в пределах 50-65%. Это связано с затруднениями в проникновении тока и кислоты к внутренним слоям активной массы из-за относительно невысокой пористости электродов.

Еще одной особенностью работы аккумулятора является то, что активная масса положительного электрода в процессе эксплуатации осыпается с электрода. Это приводит не только к дальнейшему понижению емкости

аккумулятора, но и к короткому замыканию положительных и отрицательных электродов по кромкам пластин и через сепараторы. Оплывание активной массы также приводит к оголению решеток и последующей их коррозии. Разрушение и оплывание анодной массы положительного электрода заключается в отделении от пластин мелких кристаллов диоксида свинца. Прочность активной массы и величина коэффициента ее использования зависят от ряда факторов.

Структура частиц активной массы и характер их сцепления друг с другом. Структура исходного слоя сульфата свинца влияет на структуру образующегося при заряде PbO_2 . Так, наличие плотного слоя $PbSO_4$, образовавшегося при разряде аккумулятора, в начале заряда приводит к образованию дендритообразных кристаллов PbO_2 . В результате сцепление с токоотводом ухудшается. Дендриты PbO_2 в конце заряда могут легко отпадать от основы под влиянием механического воздействия пузырьков выделяющегося газа.

Еще одной причиной осыпания активной массы при чередующихся зарядах и разрядах являются изменения объема, что приводит к потере механических и электрических связей между частицами с последующим оплыванием активной массы. Уменьшение концентрации электролита, повышение температуры и снижение плотности тока при разряде снижают скорость разрушения активной массы. Так, уменьшение концентрации электролита от 10 до 2 н увеличивает срок службы активной массы в $8\div 10$ раз и является наиболее сильно действующим фактором. Уменьшение плотности разрядного тока от 1,8 до 0,65 А/дм² увеличивает срок службы примерно на 50%. Повышение температуры электролита от 25 до 50°C увеличивает срок службы активной массы более чем в 22,5раза [1, 2].

Материал токоотвода. Характер оксидной пленки, образующейся на поверхности токоотводов, во многом определяет прочность сцепления активной массы с ними и, следовательно, срок службы электрода. Например, в

результате работы электрода могут образовываться осадки диоксида свинца в α - и β -модификации.

β -PbO₂ образуется преимущественно в виде игольчатых кристаллов небольшого размера. Такие осадки характеризуются плохим контактом между частицами. Осадки α -PbO₂ наоборот, имеют прочную ячеистую структуру, которая практически не изменяется при многократном циклировании. α -PbO₂ обладает большей механической прочностью по сравнению с β -PbO₂. Экспериментальным путем доказано, что на свинцово-сурьмяных сплавах скорость оплывания активной массы меньше, чем на свинцово-кальциевых.

Наличие и концентрация примесей. Ускоренному оплыванию активной массы положительного электрода способствуют примеси железа, хлора и сульфата бария, переносимого с отрицательного электрода. Напротив, введение в электролит добавок поверхностно-активных веществ, например, метаванадата аммония NH₄VO₃ и бихромата аммония (NH₄)₂Cr₂O₇ в количестве 0,03 моль/л примерно вдвое увеличивают срок службы активной массы.

Одной из возможностей активного воздействия снижение скорости разрушения положительных электродов является введение в активную массу различного рода упрочняющих добавок: полимерных волокон, порошков, суспензий. В качестве связующих веществ, совместно с порообразователями вводятся сополимеры винилиден-хлорида, акрилонитрила, поливинилового спирта, полиэтилен тетрафталата и т.д. Еще в 1970х годах Дасояном и Агуфом было показано [3], что введение порошкообразного фторопласта в пасты стартерных батарей увеличивает срок их службы на 50%; тепловозные батареи прослужили дольше с увеличением емкости на 30%. При этом примерно в 1,5 раза увеличивается количество циклов заряда-разряда. Большинство современных производителей вводит связующие компоненты в виде волокнистых материалов. Для качественного и равномерного распределения волокон по всему объему пасты волокна вводятся в свинцовый порошок перед введением всех остальных компонентов. Длина нарезанного волокна обычно составляет 4-5 мм.

Достаточно интересным предложением для уменьшения разрушения и оплывания положительного электрода является введение добавок, повышающих прочность самой массы за счет формирования скелетной структуры. Такой способ подразумевает введение в активную массу высокоупорядоченных кластеров углерода (ВУК) – фуллеренов или углеродных нанотрубок (УНТ) [4-6]. Основным элементом ВУК является графитовая поверхность, выложенная правильными шестиугольниками с атомами углерода в вершинах. Предполагается, что адсорбируясь на поверхности растущих кристаллов, ВУК могут существенно влиять на перенапряжение кристаллизации отдельных граней в зависимости от адсорбирующей способности последних и влиять, в конечном итоге, на форму образующихся кристаллов.

В этих же работах отмечается, что введение в пасту электропроводных волокнистых материалов – углеродных нанотрубок, не только способствует большей глубине проработки активной массы, доступу электролита к ее внутренним слоям, но и позволяет сократить срок режима формирования и заряда аккумулятора. Целью данной работы было исследование влияния углеродных материалов разной природы на заряд-разрядные и энергетические характеристики свинцово-кислотных аккумуляторов.

1. Методика эксперимента

1.1. Изготовление электродов

При проведении данной работы были изготовлены положительные и отрицательные электроды трех типов: стандартные, соответствующие составу промышленно выпускаемых аккумуляторов; электроды с дополнительным введением углеродных материалов: графита и наноуглеродных трубок.

Процесс изготовления электродов полностью соответствовал этапам промышленной технологии производства аккумуляторных батарей: получение свинцового порошка, приготовление пасты, пастирование токоотводов, их созревание, сушка и формирование.

Фракционный состав порошка свинца, используемого при изготовлении электродов, приведен в таблице 1.

Таблица 1. Фракционный состав порошка свинца, получаемого на мельнице Sovema

Размер частиц при степени окисленности 70%, мкм	Количество, %
Средний размер, менее 2,2	100
Из них, более 7,0	10
Из них, более 5,0	25
Из них, менее 2,0	50

Активная масса для стандартных положительных и отрицательных электродов готовилась отдельно, что обусловлено ее разным составом:

Положительный электрод: $Pb_{\text{порошок}} + H_2SO_4 + H_2O + \text{волокно}$

Отрицательный электрод: $Pb_{\text{порошок}} + H_2SO_4 + H_2O + BaSO_4 + \text{расширители} + \text{волокно}$.

Паста готовилась при ручном смешивании компонентов в следующей последовательности. В смеситель заливается некоторое количество серной кислоты плотностью 1,07-1,09 г/см³. Небольшими порциями при постоянном перемешивании в кислоту вводится свинцовый порошок. Далее в порошок добавляется серная кислота плотностью 1,4 г/см³. Общее время перемешивания 30-35 минут. После этого, в активную массу отрицательных электродов вводится сернокислый барий и дубитель БНФ. После приготовления пасты, ее часть отбиралась и к ней при перемешивании добавлялись углеродные материалы в количестве 0,5% массовых. Для проверки влияния природы углеродных материалов, к части пасты добавлялся электродный графит (ГСМ), а к другой - УНТ свыше количества, приведенного в таблице 2. Объем пасты соответствовал потребности для приготовления аккумулятора емкостью 45 А·час. Доля компонентов для изготовления пасты стандартных электродных пластин приведена в таблице 2.

Углеродные нанотрубки были получены во Владимирском техническом университете методом каталитического пиролиза пропан-бутана на катализаторе NiO/MgO при температурах 600-650°C. Полученный углеродный наноматериал представляет собой длинные полые волокна, сформированные графеновыми плоскостями, определенным образом ориентированных по отношению к продольной оси волокна. Средний диаметр нановолокон составляет 30-40 нм, а длина – единицы мкм. Следует отметить, что из-за избыточной поверхностной энергии, углеродные наночастицы склонны к агрегированию и, зачастую, представляют массив плотно переплетенных объектов – глобул, размером от 20 до 200 мкм [7]. Насыпная плотность УНМ составляет около 560 кг/м³, при этом количество структурированного углерода в материале не менее 95%.

Таблица 2. Расход компонентов для приготовления одного замеса активной массы стандартных положительного и отрицательного электрода

№ п/п	Наименование компонента	Доля компонента, %	
		В положительной массе	В отрицательной массе
1	Свинцовый порошок	80,2	86,2
2	Серная кислота в пересчете на плотность 1,25г/см ³	8,6	4,0
3	Вода обессоленная	11,1	6,7
4	Волокно полипропиленовое	0,1	0,1
5	Сульфат бария		0,4
6	Дубитель БНФ		2,6

Для проверки влияния природы углеродных материалов в часть готовой пасты вводили 0,5% масс. графита или УНТ, сверх указанных в таблице количеств компонентов.

Намазка пасты на токоотводы производилась вручную. Количество пасты, нанесенной на токоотводы, соответствовало емкости 45А·час при коэффициенте использования активной массы 65%.

Следующими этапами изготовления электродов являются выдержка и сушка.

Выдержка – процесс, при котором в активной массе происходят химические взаимодействия, в результате которых паста срастается с токоотводом. Выдержка осуществлялась в течение 36 часов при влажности воздуха 90-100% и температуре 30°C.

При сушке производится окончательное высушивание пластин перед формированием. Режим сушки приведен в таблице 3.

Таблица 3. Режим сушки пластин после вызревания

Наименование параметра	Значение параметра	
	Положительный электрод	Отрицательный электрод
Температура сушки, °С	75-80	120-125
Температура охлаждения, °С	70	110
Температура конца сушки, °С	50	50
Время цикла сушки, мин	75	60
Время цикла охлаждения, мин	3	3

Еще одним обязательным этапом изготовления СКА является формирование пластин – процесс, при котором происходит формирование свинцовой губки и РЬО из паст под действием электрического тока. Режим формирования электродов для аккумулятора емкостью 45 А·час в кислоте плотностью 1,16 г/см³ осуществляется ступенчато в несколько этапов. Параметры каждого из этапов формирования пластин приведены в таблице 4.

1.2. Методика испытаний

Свойства пасты (плотность и пенетрация) положительных и отрицательных электродов, приготовленной по стандартной технологии, а также с добавками УНТ и графита оценивались по стандартным методикам. Возможное влияние углеродных добавок на протекающие на электродах процессы исследовали путем оценки распределения потенциалов по поверхности положительных и

отрицательных электродов в заряженном, разряженном состоянии и в процессе разряда током C_5 . Электродные пластины устанавливались на расстоянии 2 см одна от другой. Потенциалы измерялись относительно хлор-серебряного электрода при перемещении капилляра Гебера-Луггина по 9 фиксированным точкам на поверхности каждого электрода.

Таблица 4. Режим формирования АКБ 6СТ-45, свинцово-кислотного аккумулятора, состоящего из 4 положительных и 4 отрицательных пластин.

Наименование параметра		Величина параметра
1	Ток, А	0,53
	Время, мин	5
2	Ток, А	2
	Время, мин	5
3	Ток, А	3,8
	Время, мин	5
4	Ток, А	5,3
	Время, мин	5
5	Ток, А	10
	Время, мин	3
6	Ток, А	6,7
	Время, мин	3
7	Ток, А	3,3
	Время, мин	1

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

2.1. Свойства пасты

Величины плотности и пенетрации (вязкости) пасты положительных и отрицательных электродов приведены в таблице 5.

Таблица 5. Свойства пасты активных масс положительных и отрицательных электродов

Тип электрода / Тип добавки		Плотность, (г/см ³)		Пенетрация, (ед)	
		Исходная паста	Паста с углеродным материалом	Исходная паста	Паста с углеродным материалом
Отрицательный электрод	УНТ	4,63	4,46	30	24
	ГСМ	4,63	4,63	30	29
Положительный электрод	УНТ	4,25	4,33	29	26

Можно отметить, что плотность и пенетрация пасты отрицательного электрода с добавкой УНТ меньше стандартной. Плотность пасты положительного электрода с добавкой УНТ несколько выше, а пенетрация – ниже стандартной. Уменьшение плотности возможно связано с тем, что несмотря на незначительное массовое содержание УНТ, их насыпной вес мал, а объем достаточно велик (УНТ скручены в глобулы).

2.2. Измерение потенциалов положительного электрода

Изменение потенциалов положительного электрода с добавкой УНТ в 5-часов разрядном режиме показано на рис.1. Из рисунка видно, что даже при режиме разряда C_5 величины потенциалов в разных точках пластины отличаются незначительно, в пределах погрешности измерений. Это может быть связано с большой электропроводностью активной массы электрода и незначительным омическим падением напряжения при прохождении тока от нижней части электрода к ушку-токоотводу. Изменение потенциалов электродов, с разным составом активных масс во времени в любой точке их поверхности представлено на рисунке 2. По данному рисунку можно сказать, что потенциалы электродов практически совпадают, что свидетельствует о равномерном распределении тока по поверхности электрода.

На втором этапе производились измерения напряжения и потенциалов электродов в процессе заряда и разряда режимами, от C_{20} до $C_{0,56}$. Емкость при заряде вели до конечного напряжения 2,4 В, что соответствует конечному напряжению на батарее 14,4 В.

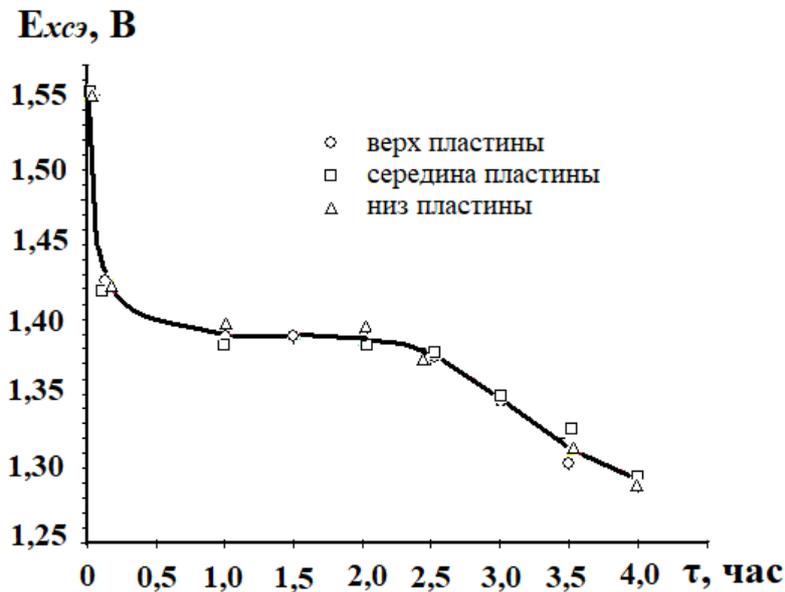


Рис.1. Разрядная кривая катода с добавлением УНТ при 5-часовом режиме разряда

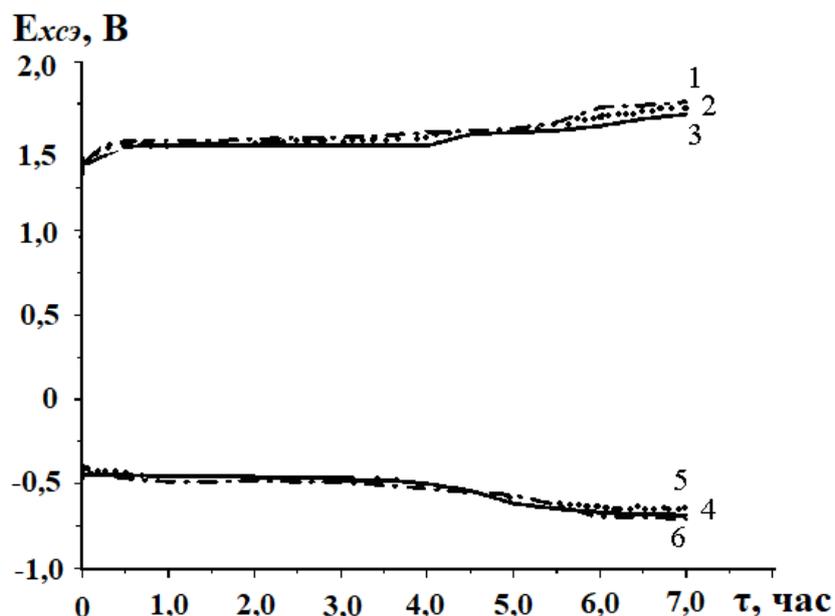


Рис. 2. Изменение потенциалов положительного (1-3) и отрицательного (4-6) электродов в процессе заряда током C_5 (1,125А): 1, 4 – электроды с добавкой УНТ, 2,5 – электроды, изготовленные по стандартной технологии; 3, 6 – электроды с добавкой ГСМ

2.3. Заряд-разрядные характеристики

Типичная зарядная кривая аккумулятора током C_5 в гальваностатическом режиме (рис.3) имеет классический вид: на начальном участке наблюдается рост напряжения, связанный с накоплением у поверхности электрода кислоты из-за диффузионных ограничений.

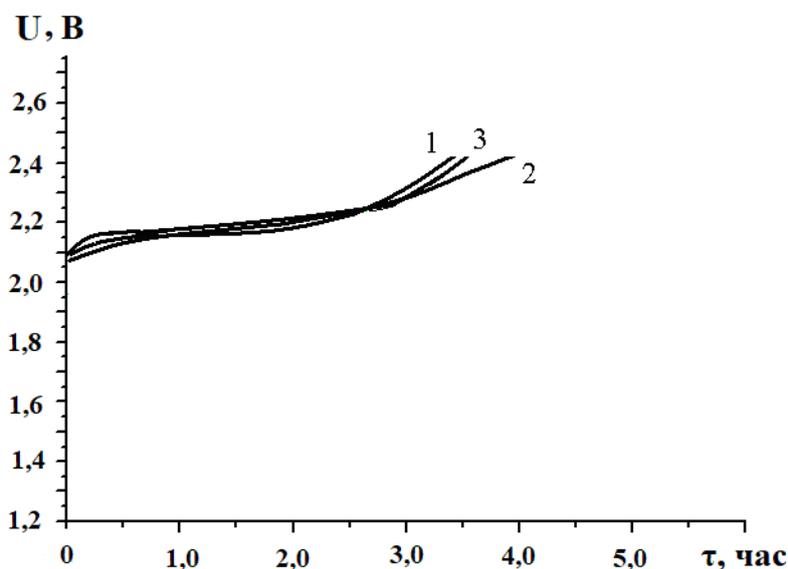


Рис. 3. Зарядные кривые сухозаряженных аккумуляторов со стандартным составом пасты (3) и добавкой УНТ 0,5% (1) и графита (2). Зарядный ток C_5

Плато на зарядной кривой при потенциале около 2,25 – 2,3 В отвечает за прохождение основной токообразующей реакции, причем не только на поверхности электрода, но и в глубине, в порах. Последующий скачек потенциала выше 2,3 В связан с началом электролиза воды. Разрядные кривые циклируемых аккумуляторов приведены на рисунках 4 – 7.

Из рисунка 4 видно, что время разряда аккумулятора и его электродов с добавкой УНТ током C_{20} примерно на 3 часа больше стандартных и на 5 часов больше, чем с добавками графита. Еще более наглядным является разряд аккумуляторов при токовой нагрузке $C_{0,75}$ и $C_{0,56}$, рис.6 и 7.

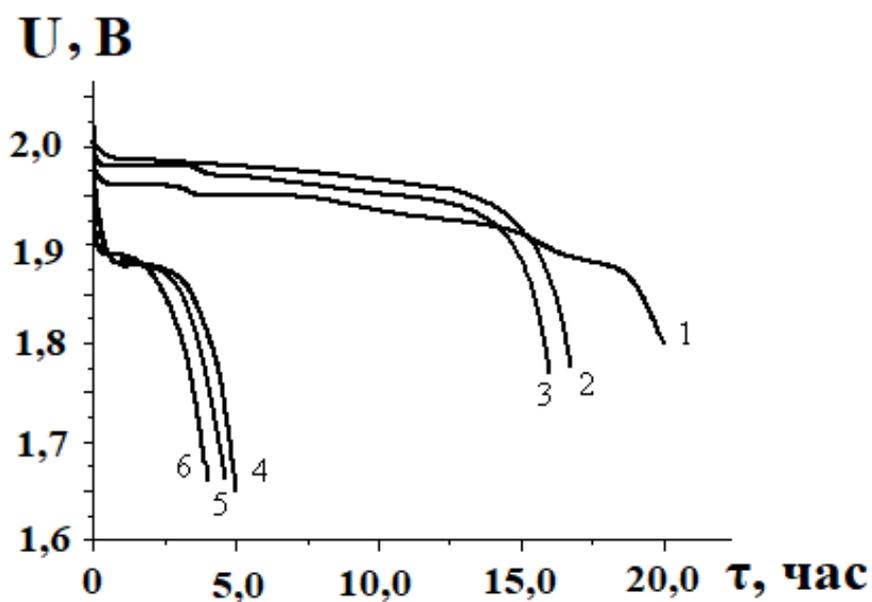


Рис.4. Разрядные кривые аккумуляторов с добавкой в активную массу УНТ (1, 4), приготовленных по стандартной технологии (2, 5) и с добавкой электродного графита ГСМ (3, 6). Режим разряда соответствует: 1, 2, 3 – C₂₀; 4, 5, 6 – C₅

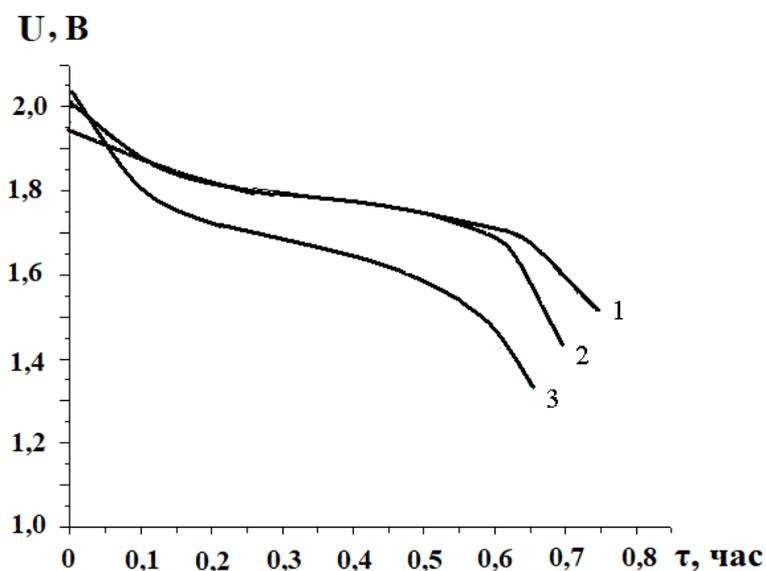


Рис. 5. Разрядные кривые аккумуляторов с добавкой в активную массу УНТ (1) и электродного графита ГСМ (3) Электроды, изготовленные по стандартной технологии (2). Режим разряда соответствует C₁

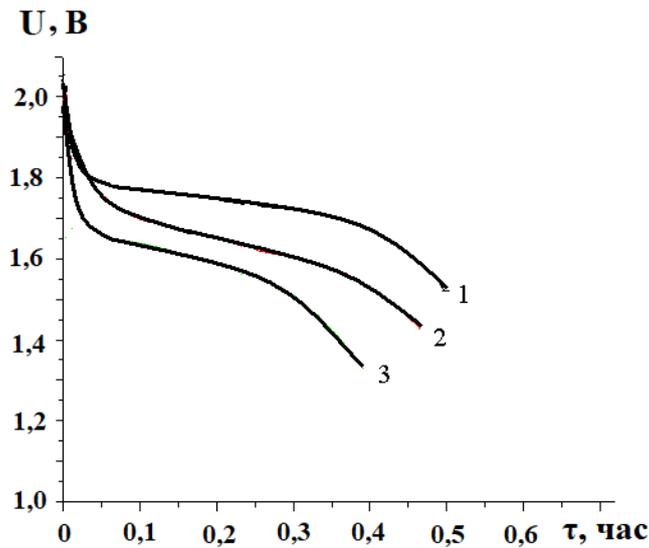


Рис. 6. Разрядные кривые аккумуляторов с добавкой в активную массу УНТ (1) и электродного графита ГСМ (3) Электроды, изготовленные по стандартной технологии (2). Режим разряда соответствует $C_{0,75}$

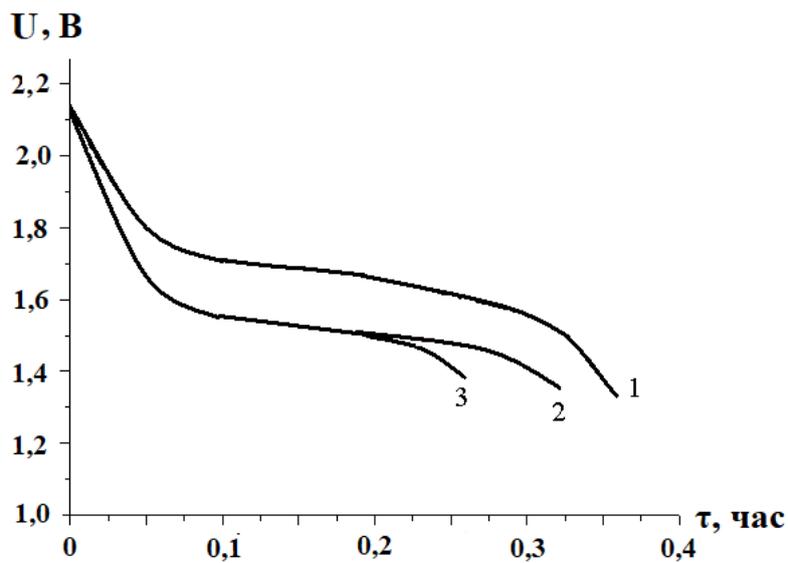


Рис.7. Разрядные кривые аккумуляторов с добавкой в активную массу УНТ (1) и электродного графита ГСМ (3) Электроды, изготовленные по стандартной технологии (2). Режим разряда соответствует $C_{0,56}$

На основании полученных кривых были рассчитаны разрядная емкость Q_p , энергия W и средняя мощность N_c . Разрядная емкость определялась, как

$$Q_p = I\tau,$$

где Q_p – разрядная емкость, А·час, I – разрядный ток, А; τ – время разряда до напряжения 1,75В, час.

W , Вт·час – средняя энергия, значения которой рассчитывали по формуле:

$$W = Q_p U_c,$$

где U_c – среднее разрядное напряжение, В.

Для расчета среднего напряжения разрядная кривая условно разбивалась на 10 участков. На каждом из них определялась величина напряжения и среднее напряжение рассчитывалось по формуле:

$$U_c = \frac{U_1 + U_2 + \dots + U_N}{N}.$$

Средняя мощность, Вт, определялась, как

$$N_c = IU_c.$$

Зависимость емкости от разрядного тока аккумуляторов с добавками графита и УНТ в активную массу приведена на рис.8.

Из рисунка следует, что емкость аккумулятора с добавками УНТ в активную массу превышает емкость стандартного аккумулятора на 6-8%, аккумулятора с графитом в 1,2 раза при малых токах разряда и в 1,4 раза при больших.

Средняя разрядная энергия (рис.9) у аккумулятора с УНТ также превышает разрядную энергию стандартного аккумулятора в 1,1 раза при малых токах, а аккумулятора с графитом в 1,2 раза при малых токах и в 1,5 раза при разрядном токе $C_{0,56}$ (ток 10А).

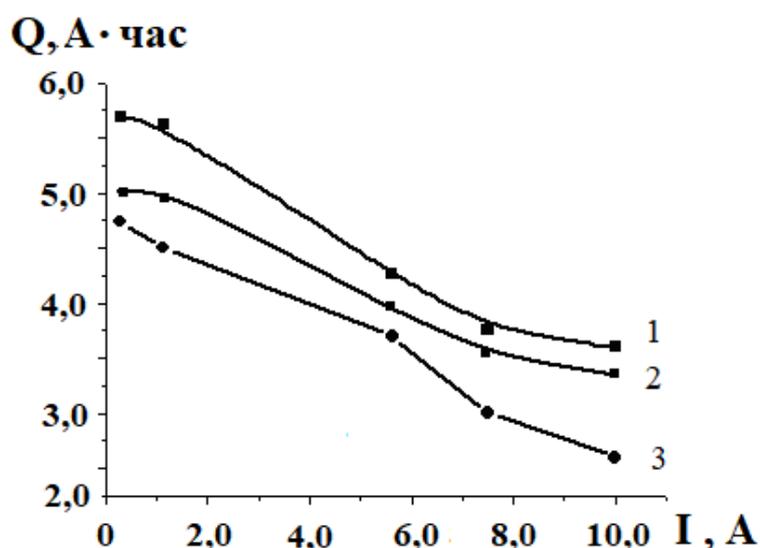


Рис.8. Зависимость емкости от разрядного тока аккумуляторов, изготовленных по стандартной технологии (2) а также с добавками нанотрубок (1) и углерода (3) в активную массу

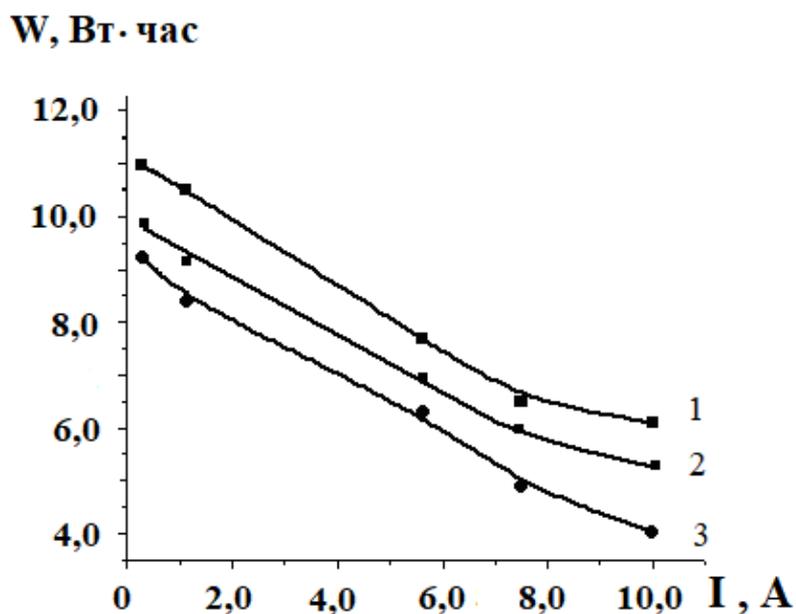


Рис. 9. Зависимость средней энергии от разрядного тока аккумуляторов с добавками нанотрубок (1) и углерода (2) в активную массу

Средняя разрядная мощность аккумуляторов с разными добавками отличается незначительно, рис.10.

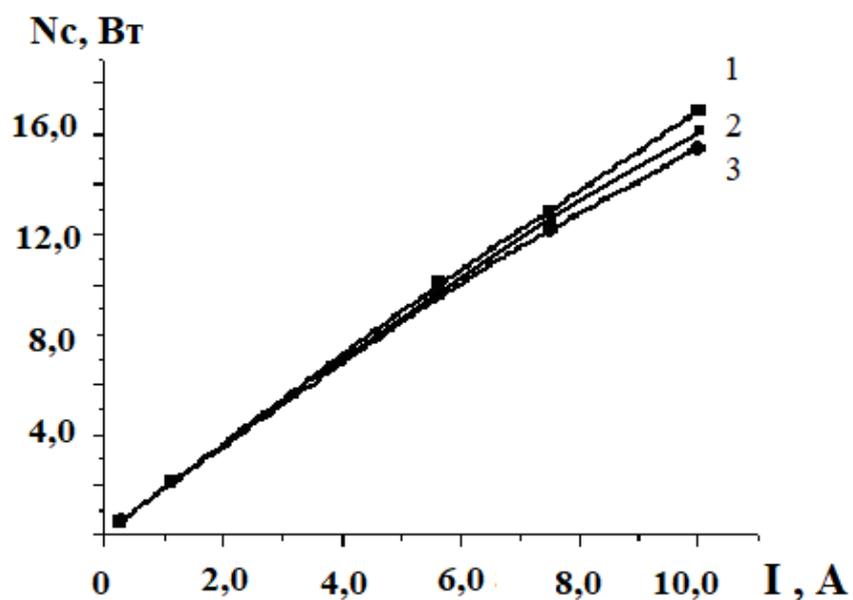


Рис.10. Зависимость средней мощности от разрядного тока аккумуляторов с электродами, изготовленными по стандартной технологии (2) с добавками нанотрубок (1) и углерода (3) в активную массу

3. Выводы

Уменьшение плотности и вязкости пасты положительных и отрицательных электродов при введении УНТ в количестве 0,5% масс. позволяет предположить увеличение пористости активных масс электродов.

Увеличение разрядной емкости и энергии аккумуляторов при введении в активную массу УНТ на 6-8% по сравнению со стандартной также свидетельствует об увеличении пористости электродов и проникновении тока и кислоты на большую глубину в электроды.

Добавление в активную массу графита в количестве 0,5% масс приводит к снижению эксплуатационных характеристик аккумуляторов. Это подтверждает, что на разрядные характеристики влияет не материал добавки, а именно структура этого материала.

Литература

- [1] Дасоян М.А. Химические источники тока. Справочное пособие. Л.: Энергия, 1969, 585 с.
- [2] Химические источники тока. Справочник / Под ред. Н.В.Коровина, А.М. Скундина. -М.:Издат. МЭИ, 2003, 740 с.
- [3] Дасоян М.А., Агуф И.А. Современная теория свинцового аккумулятора. Л.: Энергия, 1975, 312 с.
- [4] Sh. Ikeda, M. Yoshida, S. Iwata, Sakuragi S., Sh. Kita, R. Yamamoto, Liu Yu, H. On, Sh. Ono, A. Kozawa, J. of Asian Electric Vechicles, 3, No 2 (2005) 767-770.
- [5] Ю.Б. Каменев, Н.И. Чунц, А.В. Киселевич, В.Н. Леонов, Электрохимическая энергетика 7, № 4 (2007) 188-195.
- [6] Ю.Б. Каменев, Н.И. Чунц, Г.А. Штомпель, Ю.В. Скачков, Электрохимическая энергетика 11, № 3 (2011) 146-153.
- [7] В.Г. Нефедов, В.С. Гевод, В.Е. Ваганов, В.Д. Захаров, Вопросы химии и химической технологии 5 (2010) 120-124.