

Влияние поверхностно-активных связей углеродных структур на разрядно-зарядные процессы источника тока

© А.П. Кузьменко, Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев

Юго-Западный государственный университет,
305040 Курск, Россия
e-mail: apk3527@mail.ru

(Поступило в Редакцию 27 декабря 2016 г.)

Проведено изучение влияния на разрядно-зарядные процессы источника тока поверхностно-активных связей углеродных структур, используемых в виде добавок в состав отрицательного электродного материала. Предложен механизм, основанный на выводах, вытекающих из молекулярно-кинетической теории Коссея–Странского, объясняющий рост кристаллов $3\text{PbOPbSO}_4\text{H}_2\text{O}$ при введении углеродных материалов. Установлено, что присутствие углеродных добавок в составе отрицательного электродного материала стартерных свинцово-кислотных батарей повышает емкость 20-ч режима разряда — до 5%, длительность разряда током холодной прокрутки до конечного напряжения 6 В при отрицательных температурах -18°C на 3–4.5% и при -30°C на 9–13%.

DOI: 10.21883/JTF.2017.09.44925.2151

Углеродные добавки в различных модификациях (аморфные или кристаллические [1–4], углеродные нанотрубки [5,6] и др.) в составе отрицательных электродных материалов (ОЭМ) за счет структурных особенностей и наличия поверхностно-функциональных групп повышают эксплуатационные характеристики свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА). В частности, на рост и развитость поверхности базовых для СКА кристаллов сульфатов свинца существенное влияние оказывают адсорбционные процессы с участием солей и ингибитора, значение pH, рельеф поверхности.

Настоящая работа посвящена анализу структурных и фазовых изменений в ОЭМ в зависимости от количества аморфной углеродной добавки (УД) в виде широко используемого углерода марки П803, получаемого термоокислительным разложением жидких углеводородов, характеризуемого высокой развитостью поверхности (удельная условная поверхность $14\text{--}18\text{ м}^2/\text{г}$), и установлению механизма влияния УД на электрические характеристики СКА.

Испытываемые ОЭМ готовились с использованием высокоокисленного свинцового порошка (77–79% PbO) и водного раствора H_2SO_4 (плотностью $1.4\text{ г}/\text{см}^3$), а также УД в виде технического углерода, BaSO_4 и органического расширителя на основе лигносульфоната.

На всех стадиях приготовления ОЭМ и с разным содержанием УД проводился рентгенофазовый анализ (РФА) (GBC EMMА, 2θ , 0.02°C , $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.54\text{ нм}$), изучались морфология поверхности ОЭМ на сканирующем растровом электронном микроскопе (СЭМ) (JEOL JSM-6610LV 3 nm, 30 kV) и колебательные возбуждения в диапазоне $500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ на ИК Фурье-спектрометре (Nicolet iS50, 0.125 см^{-1} с НПВО).

Основными фазовыми составляющими ОЭМ были трехосновный сульфат свинца (3BS)– $3\text{PbOPbSO}_4\text{H}_2\text{O}$ и оксид свинца — $\alpha\text{-PbO}$, что согласуется с данны-

ми [1], содержание которых не изменялось для всех исследованных составов с содержанием УД (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0%). Морфология поверхности ОЭМ проиллюстрирована СЭМ-изображениями (рис. 1), на основании которых были выявлены изменения размеров кристаллических структур (рис. 2). Характерные размеры призматической слоистой структуры 3BS как по длине L , так и по поперечному размеру D на микроном уровне изменялись явно нелинейно в зависимости от содержания УД $L(C)$ и $D(C)$. Так, при содержании УД от 0.2 до 0.6% L уменьшалась от 3 до $1.5\text{ }\mu\text{м}$, тогда как поперечные размеры этих же кристаллов оставались практически неизменными и лежали в пределах $1\text{ }\mu\text{м}$. Разность $L(C)\text{--}D(C)$, так же как и величина аспектного отношения L/D при содержании УД, увеличивались, достигая насыщения при 0.8%. Фактически все изменения размеров структуры 3BS в ОЭМ лежали в микроразмерной области.

Анализ ИК Фурье-спектров выявил различия в химической структуре исходной УД после щелочной или кислотной обработки в виде возбуждения поверхностных функциональных групп кислотной природы в диапазоне $800\text{--}1580\text{ см}^{-1}$.

В ИК Фурье-спектрах ОЭМ после дозревания помимо линий поглощения, характерных для 3BS ($596, 607, 960, 1034, 1087, 1129\text{ см}^{-1}$), возникла широкая полоса с максимумом на 1405 см^{-1} , отвечающая валентным антисимметричным колебаниям ν_3 группы CO_3^{2-} гидроцеррусита — $2\text{Pb}(\text{CO}_3)\text{Pb}(\text{OH})_2$ (рис. 3), содержание которого зависело от концентрации УД (вставка к рис. 3) [1,6], что также подтверждено данными РФА на характерной линии $2\theta = 24.7^\circ$. Наибольшая степень кристалличности 3BS достигалась при содержании УД 0.2%.

Обнаруженные структурно-фазовые изменения ОЭМ могут быть вызваны наличием на поверхности УД поверхностно-активных связей, которые даже в незначи-

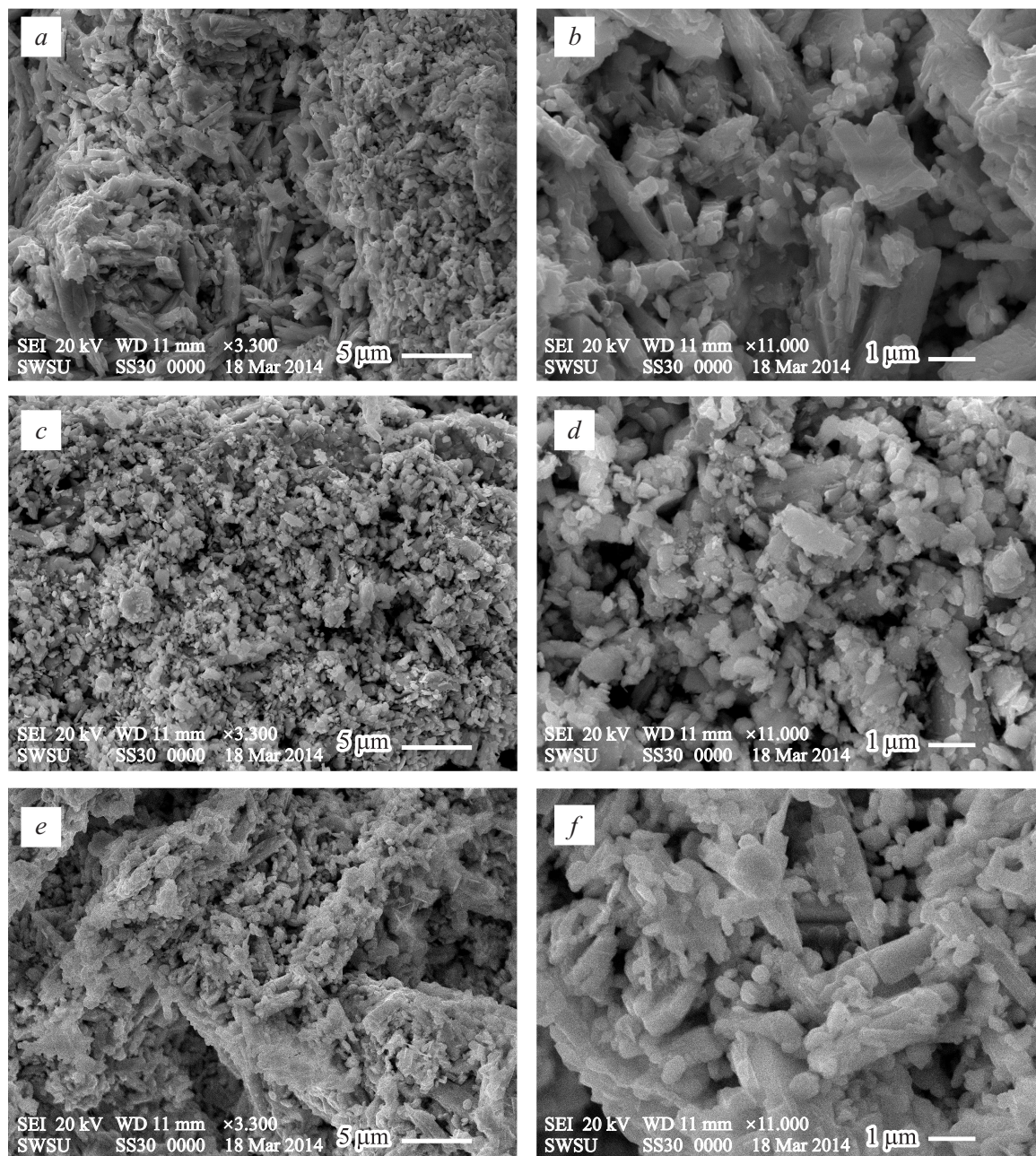


Рис. 1. Структура ОЭМ с различным содержанием углерода (%): *a, b* — 0.2; *c, d* — 0.6; *e, f* — 1.0%.

тельных количествах (всего в несколько ppm) способны оказывать ингибирующее воздействие на рост кристаллов [5], блокируя рост кристаллов как в ОЭМ, так и в положительных электродных материалах [4].

Анализ СЭМ изображений (рис. 1) схематично может быть представлен в виде следующих сценариев кристаллизации ЗБС на разных стадиях подготовки и дозревания ОЭМ как без, так и с УД (вставка к рис. 2, *a-c*), построенных с учетом выводов молекулярно-кинетической теории роста Косселя-Странского [8]. На рис. 2, *a* продемонстрировано энергетически выгодное послойное наращивание поверхностей с низкой развитостью кристаллов ЗБС без УД. Поверхностно-активные УД с

повышенной способностью к адсорбции на поверхностях кристаллов ЗБС препятствовало их росту и делало энергетически выгодным рост, по крайней мере, на 2 гранях, как это показано на рис. 2, *b* — положение 2. По мере заполнения этого канала роста кристаллов ЗБС энергетически выгодным становилось также образование нового слоя на их отдельных гранях (рис. 2, *b* — положение 3). Повышение адсорбции частиц УД на растущих гранях кристалла ЗБС сопровождалось разупорядочением и повышением шероховатости (рис. 2, *c*). Отметим, что рост содержания частиц УД способен как замедлять рост кристаллов ЗБС, так и препятствовать ему [1]. Из сопоставления СЭМ изображений ОЭМ

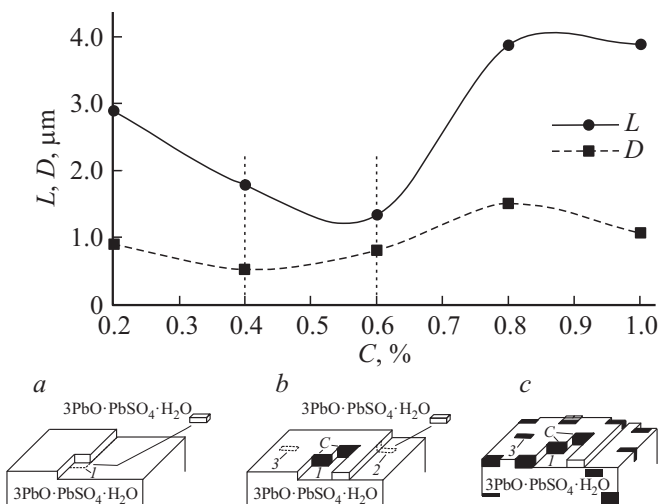


Рис. 2. Зависимость характерных размеров L и D кристаллов ЗБС от содержания УД. На вставке схематичное представление роста кристалла ЗБС при приготовлении и дозревании ОЭМ: без участия (а) и с участием УД (b, c).

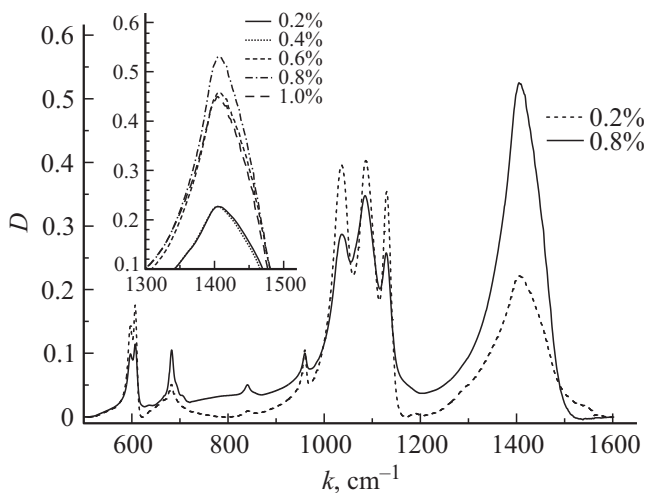


Рис. 3. ИК спектры сухого ЭМ после дозревания с разным содержанием УД. На вставке представлен фрагмент ИК спектра в области, соответствующей поглощению на кристаллах гидроцеррусита при всех исследованных содержаниях УД.

(рис. 1) можно видеть, что наиболее заметные изменения в строении кристаллов ЗБС возникали при введении УД от 0.6 до 1.0%.

Отмеченные особенности роста кристаллической структуры ЗБС в ОЭМ после его дозревания были подтверждены данными электрических испытаний СКА. Номинальная емкость образцов СКА по результатам испытаний (при токе разряда 3 А) линейно нарастала (до 5%) при росте концентрации УД от 0.2 до 0.8%, достигая насыщения при 1.0%. Положительное влияние углеродных включений было подтверждено также испытаниями СКА разрядом тока холодной прокрутки при отрицательных температурах: 600 А при -18°C и 400 А

при -30°C с ростом продолжительности разряда на 3–4.5 и на 9–13% соответственно. Следует отметить явно положительную динамику роста продолжительности разряда с понижением температуры.

Такие изменения номинальной емкости и продолжительности разряда, а также рост их значений, впервые выявленный в [6], при добавлении углеродных наноструктур могут быть объяснены с учетом классического уравнения Нернста применительно к СКА. Величина напряжения холостого хода аккумулятора приближается к электродвижущей силе только при условиях уменьшения потерь на внутреннем сопротивлении (JR) и на поляризацию (ε_{Σ}) [1]:

$$U = E - \varepsilon_{\Sigma} - JR, \quad (1)$$

где U , E и J — напряжение, ЭДС и ток, а $\varepsilon_{\Sigma} = \varepsilon_{\text{elch}} + \varepsilon_{\text{ch}} + \varepsilon_{\text{con}}$ учитывает все типы возможных поляризаций (электрохимическую — $\varepsilon_{\text{elch}}$, химическую — ε_{ch} , концентрационную — ε_{con}). Очевидно, значение J с учетом роста площади поверхности активной электродной массы, вызванного добавлением либо УД, либо углеродных наноструктур, сопротивление которых ($R = \rho l/S$) возрастает, будет уменьшаться. Возникающее в этих условиях уменьшение тока приведет к дополнительному снижению поляризации и приближению напряжения СКА к ЭДС согласно (1).

Таким образом, введение в качестве добавки технического углерода в состав отрицательного электродного материала свинцово-кислотного аккумулятора повышало на 5% емкость 20-часового режима разряда, увеличивало длительность разряда батареи током холодной прокрутки до конечного напряжения 6 В при отрицательных температурах -18°C на 3–4.5% и при -30°C на 9–13%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России в рамках соглашения № 14.577.21.0181 (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0181) и базовой части государственного задания (проект № 39.13).

Список литературы

- [1] Lead-acid batteries: Science and technology. A handbook of lead acid battery technology and its influence on the product. First edition s.l. / D. Pavlov. Elsevier science, 2011. 656 p.
- [2] Pavlov D., Nikolov P. // J. Power Sources. 2013. Vol. 242. P. 380.
- [3] Xiang J., Ding P., Zhang H., Wu X., Chen J., Yang Y. // J. Power Sources. 2013. Vol. 241. P. 150.
- [4] Kuzmenko A.P., Grechushnikov E.A., Kharseev V.A., Dobromyslov M.B. // J. Nano- and Electron. Phys. 2014. Vol. 6. N 3. P. 03025-1.
- [5] Sugumaran N., Everill P., Swogger S.W., Dubey D.P. // J. Power Sources. 2015. Vol. 279. P. 281.
- [6] Кузьменко А.П., Гречушников Е.А., Харсеев В.А. // Известия Юго-Западного государственного университета. Сер. техника и технологии. 2015. № 1(14). С. 73.