

УДК 621.315

Рост электрических характеристик свинцово–кислотного аккумулятора под влиянием микроуглеродных добавок

© 2017 г. А. П. Кузьменко[§], Е. А. Гречушников, В. А. Харсеев, А. Н. Сальников

*Юго–Западный государственный университет,
ул. 50 лет Октября, д. 94, Курск, 305040, Россия*

Аннотация. Исследованы особенности и изменения микроструктуры электродного материала отрицательного электрода свинцово–кислотных стартерных аккумуляторных батарей, возникающие при добавлении двух различных образцов углерода: технического или гибридного. Проведен рентгенофазовый и электронно–микроскопический анализ материала электрода. Установлено, что использование технического или гибридного углерода в качестве добавки к материалу отрицательного электрода оказывает влияние на его структуру, вызывая изменения в процессах его пропитывания и формирования. На основании структурных исследований предложено качественное описание, в соответствии с которым гибридный углерод повышает дисперсность отрицательной активной массы, затрудняет диффузию сульфат–ионов. Проведены типовые испытания путем интенсивного циклирования в не полностью заряженном состоянии свинцово–кислотных стартерных батарей в режиме «заряд–разряд». Батареи изготовлены с использованием отрицательных пластин с добавками технического или гибридного углерода. Определено влияние каждого типа углеродной добавки на электрические характеристики стартерных батарей. Так, показано, что добавка гибридного углерода способствует увеличению срока службы стартерных батарей при эксплуатации в не полностью заряженном состоянии. Такая добавка повышает прием заряда в среднем на 9 % и устойчивость батареи к глубокому разряду, когда падение емкости составляет не более 4,4 %, а в случае использования технического углерода падение емкости составляет 7,2 %.

Ключевые слова: свинцово–кислотная батарея, электродные материалы, технический углерод, гибридный углерод, активная масса, циклический режим.

Введение

С целью снижения расхода топлива и выбросов CO₂ в атмосферу в 2007 г. компания BMW начала выпускать микрогибридные автомобили с автоматической системой Start–Stop и функцией регенерации энергии при торможении. Система интеллектуального управления энергией подобных автомобилей автоматически выключает двигатель внутреннего сгорания при его работе на холостых оборотах, например, при остановке на светофоре. Затем такая система снова запускает двигатель при отпускании водителем педали тормоза. Во время торможения автомобиля для ускоренного подзаряда аккумуляторной батареи (АБ) происходит повышение выходного напряжения генератора без увеличения оборотов двигателя и дополнительного расхода топлива [1].

Кузьменко Александр Павлович — доктор физ.–мат. наук, профессор, директор Регионального центра нанотехнологий, ark3527@mail.ru; **Гречушников Евгений Александрович** — кандидат хим. наук, доцент, g321kstu@yandex.ru; **Харсеев Виктор Алексеевич** — аспирант, harseev@yandex.ru; **Артем Николаевич Сальников** — магистрант, art.salnikoff@yandex.ru

[§] Автор для переписки

В аккумуляторной промышленности на протяжении многих лет используют различные добавки [2–16], влияющие на структуру и фазовый состав свинцовой пасты и активной массы электродов, а также улучшающие электрические характеристики АБ. Одной из таких добавок является углерод в различной форме. Углерод присутствует в различных модификациях: технический углерод [2–4] и углеродные наноструктуры. Он способен как изменять структуру электродного материала (ЭМ) на различных стадиях производства, так и оказывать влияние на эксплуатационные характеристики стартерной батареи. В последнее время ряд работ посвящен применению в качестве таких добавок углеродных наноструктур. Эти наноструктуры способствуют улучшению электрических характеристик свинцово–кислотного аккумулятора (СКА), в том числе в условиях частично заряженного состояния [5–7]. В процессе эксплуатации СКА может происходить образование соединений с диэлектрическими свойствами. Например, при разряде на электродах образуется сульфат свинца, который затрудняет протекание процессов токообразования с активной массы и последующий заряд АБ. Для

устранения нежелательных эффектов, связанных с присутствием соединений с диэлектрическими свойствами, и улучшения электрических характеристик АБ при эксплуатации в условиях неполного заряда в ЭМ вводят различные электропроводящие добавки [8—12].

Основным назначением СКА ранее был запуск двигателя. В связи с изменениями в энергетической системе современных автомобилей к традиционным СКА начали предъявлять новые требования. Эти требования связаны с работой в недозаряженном состоянии и улучшенным приемом заряда. Эксплуатация АБ в не полностью заряженном состоянии является актуальной темой исследований, поскольку такие режимы связаны с их преждевременным выходом из строя по причине сульфатации отрицательного электрода [13—16].

Преимущественно исследуют влияние структуры активной массы электродов вновь изготовленной АБ по результатам испытаний различными методиками на долговечность по емкости 20-часового режима разряда. Кроме того, определяют значения тока холодной прокрутки и устойчивости АБ к циклированию. Ниже предложен новый подход к исследованию структур ЭМ с добавкой различного микроуглерода на всех этапах изготовления. Начальный этап исследований — стадия приготовления ЭМ, когда при дозревании электродных пластин (ЭП) формируется кристаллический каркас и его соединение с токоотводом. Изучено поведение АБ со свободным электролитом при интенсивном циклировании в различной степени заряженности. Кроме того, исследовано влияние структуры и свойств микроуглеродных добавок в отрицательную активную массу (ОАМ) как на способность АБ принимать заряд, так и на устойчивость к глубокому разряду.

Образцы и методы исследований

Объектами исследований являлись отрицательные электродные материалы (ОЭМ), приготовленные из высокоокисленного свинцового порошка (76—78 % PbO), полученного методом истирания, и раствора H_2SO_4 (1,40 г/см³). Соотношение H_2SO_4 и свинцового порошка составляло 4,46 % (масс.). В качестве добавок вводили органический расширитель, $BaSO_4$ и углерод. Углеродную добавку вводили в электродную пасту в количестве 0,6 % относительно массы свинцового порошка в виде двух модификаций:

- технический углерод (ТУ) марки П803 (ГОСТ 7827–74), полученный термоокислительным разложением жидких углеводородов с низким показателем дисперсности и высоким показателем структурности;
- гибридный углерод (ГУ) марки TIMREX CyPbrid 1 производства фирмы IMERYS Graph-

ite & Carbon с повышенной гидрофильностью, сочетающий в себе свойства графита и ТУ.

Указанное выше количество углерода является оптимальным по результатам ранее выполненных исследований, подтвержденных электрическими испытаниями АБ в ООО «Исток+». Полученные ОЭМ с добавкой ТУ и ГУ использовали для изготовления ЭП. Процессы дозревания ЭП проводили в камере при относительной влажности воздуха ~95 % и температуре 40 ± 2 °С, а сушку — при 60—70 °С и относительной влажности воздуха 10—15 %. Для изготовления АБ номинальной емкостью 60 А·ч использовали ЭП. Формирование АБ осуществляли в ваннах с водяным охлаждением с применением импульсных режимов заряда.

Для оценки электрических характеристик АБ проводили испытания на определение емкости 20-часового режима разряда C_{20} , тока холодной прокрутки $I_{х.п}$ при -18 ± 1 °С и значения приема заряда при 0 ± 2 °С в соответствии с ГОСТ Р 53165–2008. Устойчивость к глубокому разряду определяли по изменению C_{20} после разряда батареи до 10,5 В током $I_{п} = 3$ А и далее лампочкой мощностью 10 Вт в течение 168 ч.

Для определения работоспособности АБ при циклировании в не полностью заряженном состоянии применяли следующие методики EN 50342–6:2015.

1. Циклирование при степени разряженности 17,5 % при 25 ± 2 °С:

- перед циклированием проводили 3 цикла испытаний на определение C_{20} и $I_{х.п}$ при -18 ± 1 °С;
- образцы АБ разряжали на 17,5 % током 12 А;
- выполняли циклирование, каждый период которого состоял из заряда при постоянном напряжении 14,4 В с ограничением тока $I_{max} = 21$ А в течение 2400 с и последующего разряда током $I_{разр} = 21$ А в течение 1800 с, которые повторяли 85 раз;
- между периодами в течение 18 ч осуществляли выравнивающий заряд при постоянном напряжении 14,4 В с ограничением тока $I_{max} = 6$ А и проверяли остаточную емкость C_{20} ;
- циклирование прекращали после снижения напряжения до 10,0 В.

2. Циклирование при 50%-степени разряженности при 40 ± 2 °С:

- перед циклированием определяли емкость АБ C_{20} и без подзаряда выполняли глубокий разряд при помощи лампочки мощностью 10 Вт в течение 168 ч;
- АБ заряжали при постоянном напряжении 14,4 В с ограничением тока $I_{max} = 15$ А в течение 24 ч;
- после периода покоя 24 ч определяли остаточную емкость C_{20} и $I_{х.п}$ при -18 ± 1 °С и заряжали АБ при постоянном напряжении 14,4 В с ограничением тока $I_{max} = 15$ А в течение 24 ч;

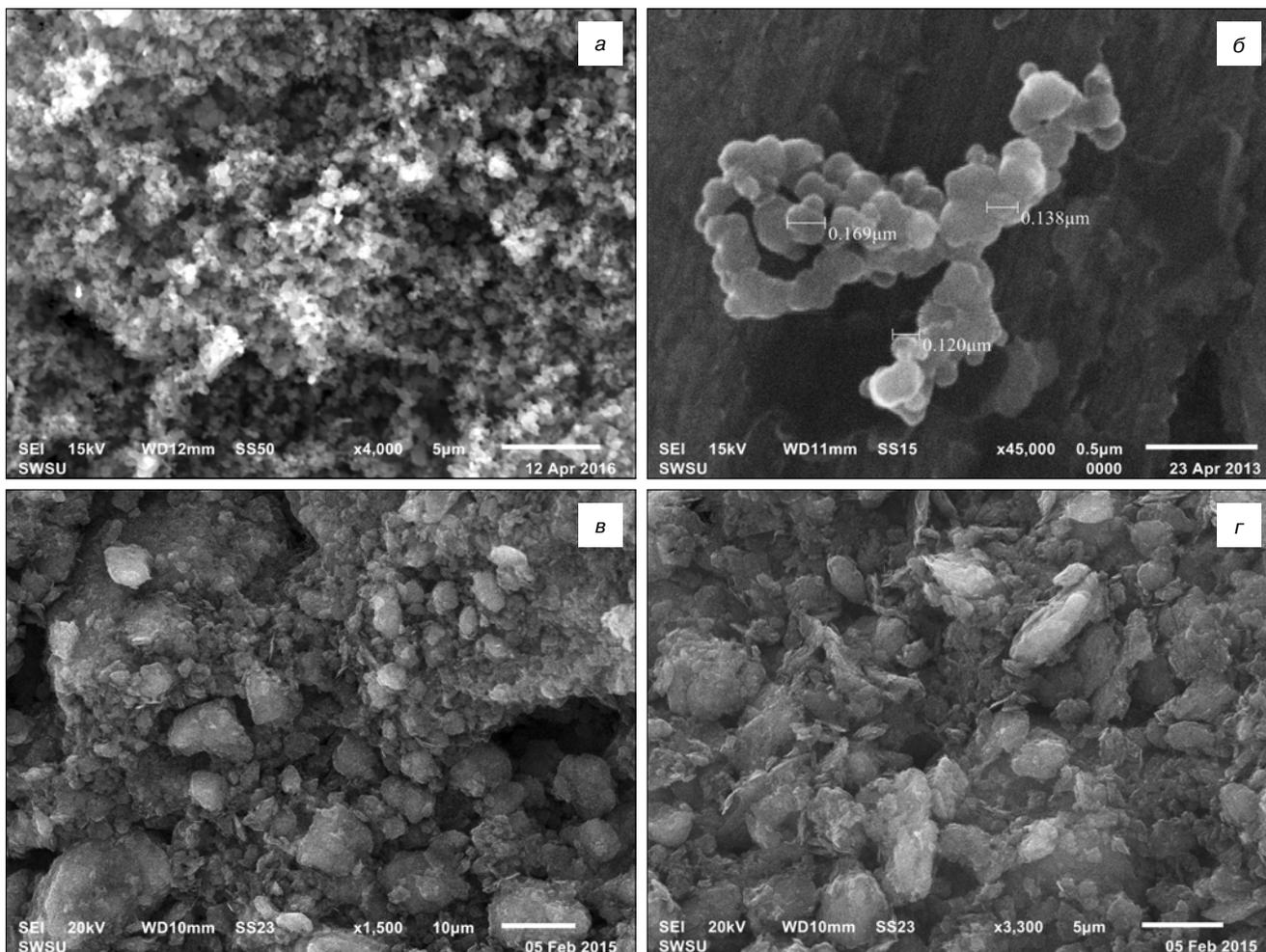


Рис. 1. Структура ТУ (а, б) и ГУ (в, г), использованного в качестве добавки для ОЭМ:
 а — $\times 4000$; б — $\times 45000$; в — $\times 1500$; г — $\times 3300$

Fig. 1. Structure of (a and б) carbon black (CB) and (в and г) hybrid carbon (HC) used as additive for negative active mass (NAM):
 (a) $\times 4000$; (б) $\times 45000$; (в) $\times 1500$; (г) $\times 3300$

– выполняли серию циклов, состоящую из разряда током 15 А в течение 2 ч и последующего заряда при постоянном напряжении 14,4 В с ограничением тока $I_{max} = 15$ А в течение 5 ч;

– испытание завершали при падении напряжения АБ до 10,0 В.

По завершении испытаний АБ в циклических режимах выполняли их вскрытие и исследование ОАМ. Для этого отрицательные электроды предварительно промывали водой и высушивали при температуре 90 ± 5 °С в атмосфере следующего состава: 0,5 % O_2 , не более 0,5 % CO и 12,5 % CO_2 , остальное — N_2 . Извлеченные ОАМ исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

Образцы ОЭМ исследовали методом РФА на порошковом рентгеновском дифрактометре ЕММА (ток 35 мА, напряжение 40 кВ, излучение CuK_{α} с длиной волны $\lambda = 1,54$ нм, интервал углов поворота счетчика $2\theta = 10-50^\circ$ с шагом $0,02^\circ$, размер фокального пятна $0,4 \times 12$ мм²). Для анализа структуры ЭМ использовали сканирующий электронный микро-

скоп JEOL JSM-6610LV (W, 3 нм, 0,3—30 кВ, в режимах низкого и высокого вакуума).

Структурные особенности использованных в качестве добавки углеродных материалов представлены на СЭМ-изображениях с разным пространственным разрешением на рис. 1. Из рис. 1 видно, что ТУ представляет собой пористые агломераты, состоящие из отдельных частиц размером от 90 до 170 нм. В то время как ГУ — это агрегаты размером в несколько микрометров, образованные субмикронными частицами углерода.

Анализ электродной пасты после дозревания методом РФА показал, что основными ее компонентами, независимо от углеродной добавки, являются оксид свинца α -PbO и трехосновный сульфат свинца $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ (3BS). В небольших количествах обнаружен гидроцеррусит $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (рис. 2).

В работе [18] отмечено, что присутствие углерода в ЭМ может приводить к изменению размеров кристаллов сульфатов свинца и его удельной поверхности. Исследования электродной пасты, выполненные

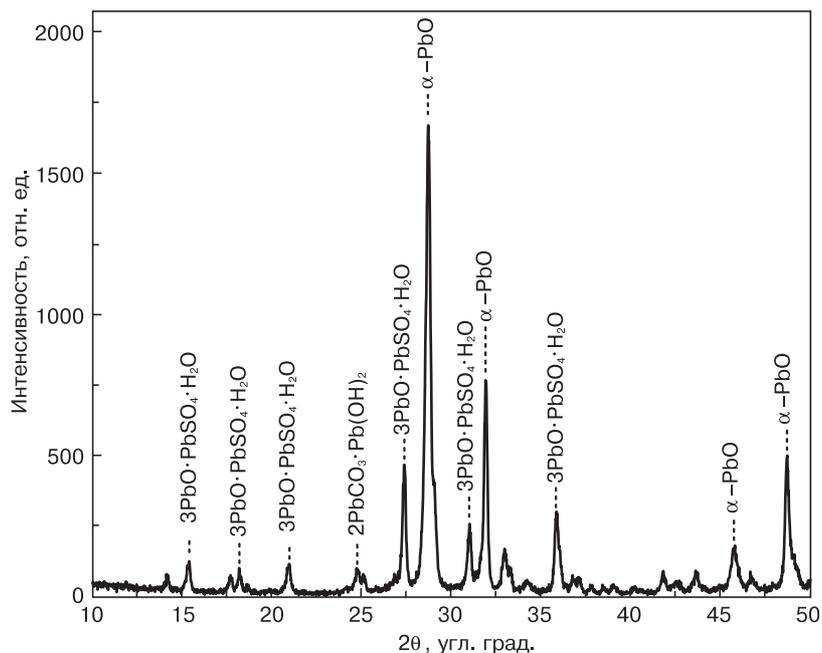


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма отрицательной электродной пасты с добавкой 0,6 % углерода после дозревания

Fig. 2. Phase composition of negative electrode paste with 0.6% carbon addition after curing

с помощью СЭМ, продемонстрировали различия в морфологии углерода, которые проявляются в структурных изменениях ОЭМ уже на стадии дозревания свинцовой пасты (рис. 3). В присутствии добавки ТУ в ее структуре можно выделить большое количество кристаллических образований ЗБС в виде слоистых частиц длиной до 5 мкм и в поперечном сечении ~1 мкм (см. рис. 3, а и б). Также присутствуют кристаллы ЗБС длиной не более 1 мкм. В то же время ГУ способствует образованию кристаллов ЗБС с линейными размерами не более 1—1,5 мкм, мало отличающихся по размерам от частиц PbO (см. рис. 3, в и г) [19]. Можно отметить, что при наличии ТУ в ОЭМ (см. рис. 3, б и г), когда кристаллиты ЗБС имеют большую длину, на поверхности ЭП наблюдаются поры большего размера. Для ОЭМ с ТУ их размер достигает 2 мкм, тогда как для ОЭМ с ГУ — менее 1 мкм.

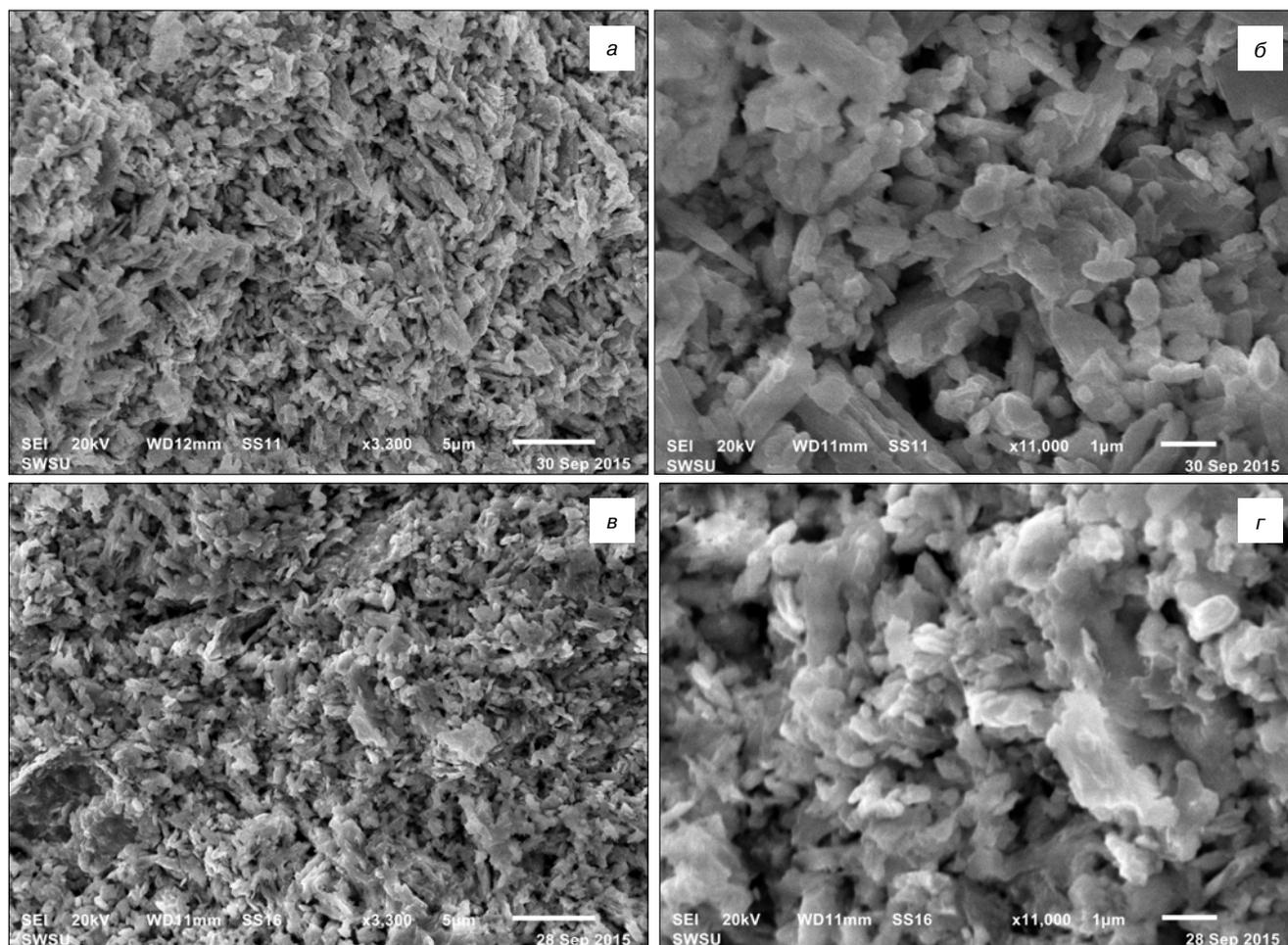
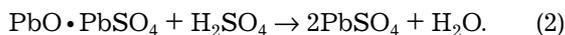
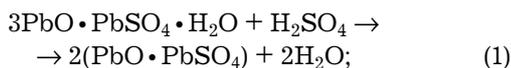


Рис. 3. Структура ОЭМ, содержащего добавку углерода различной модификации: а, б — ТУ; в, г — ГУ (а, в — $\times 3300$; б, г — $\times 11000$)

Fig. 3. NAM structure with different carbon additive modifications: (а and б) CB; (в and г) HC; (а and в $\times 3300$; б and г $\times 11000$)

Результаты и их обсуждение

Очевидно, что электродные пасты, имеющие отличия в размерах частиц и структуре в целом будут характеризоваться различной пористостью. Это в первую очередь повлияет на диффузионные процессы при пропитке ЭП в растворе H₂SO₄ перед формированием. Кроме того, превращение кристаллических образований ЗБС большего размера в сульфаты свинца при пропитывании будет протекать с меньшей скоростью. Такие химические процессы, как правило, начинаются с образования поверхностной пленки PbSO₄ на кристаллах ЗБС и протекают, согласно следующим уравнениям химических реакций [19]:



На рис. 4 схематично представлен процесс изменения размеров частиц ЗБС и свинцового порошка, происходящий при пропитывании ЭП в сернокислом электролите. Согласно СЭМ-изображениям (см. рис. 3), длинные кристаллы ЗБС при взаимном контакте образуют поры относительно большого размера (см. рис. 3, а и б). В то время как пористая система, сформированная частицами ЗБС меньшего размера, будет характеризоваться меньшим объемом (см. рис. 3, в и г). В результате химических превращений ЗБС и PbO при контакте с H₂SO₄ будет происходить увеличение объема ОЭМ и, как следствие, уменьшение пористости. Таким образом, будет происходить превращение ЗБС в PbSO₄, сопровождаемое увеличением объема материала в среднем на 23 %, а при реакции оксида свинца с H₂SO₄ — в два раза [20].

Для системы с большим объемом пор (см. рис. 4, а), характерной для рассматриваемого ОЭМ с добавкой ТУ, пропитывание ЭП приводит к определенному уменьшению размеров пор в результате сульфатации (см. рис. 4, б). Однако между частицами сульфатированного ОЭМ все еще остается достаточное пространство для проникновения H₂SO₄ во внутренние слои. Более мелкие поры (см. рис. 4, в), наблюдаемые в ОЭМ с добавкой ГУ, в результате суль-

фатации по реакциям (1) и (2) могут существенно уменьшаться (см. рис. 4, г), становясь проницаемыми лишь для ионов небольшого размера, например, H⁺ и OH⁻.

Наряду с этим, при пропитке раствором H₂SO₄ в отдельных поверхностных зонах ЭП столь мелкие поры вообще могут исчезать, препятствуя движению ионов во внутренние слои ОЭМ. Такие отличия пористости ОЭМ могут вызывать изменения фазового состава, по крайней мере, внутренних и промежуточных слоев (рис. 5). На рис. 5 схематично представлено сечение ЭП с добавкой ТУ (а) и ГУ (б) в растворе H₂SO₄. На рис. 5 выделены три характерные зоны: внутренняя (I), промежуточная (II) и внешняя (III). В этих зонах отображены основные компоненты (3PbO · PbSO₄ · H₂O, PbO · PbSO₄, PbO, Pb(OH)₂, PbSO₄) с указанием их предполагаемого количественного состава в зависимости от концентрации H₂SO₄ [19]. При этом поверхностные слои ЭМ и с ТУ, и с ГУ обладают одинаковым фазовым составом (см. рис. 5).

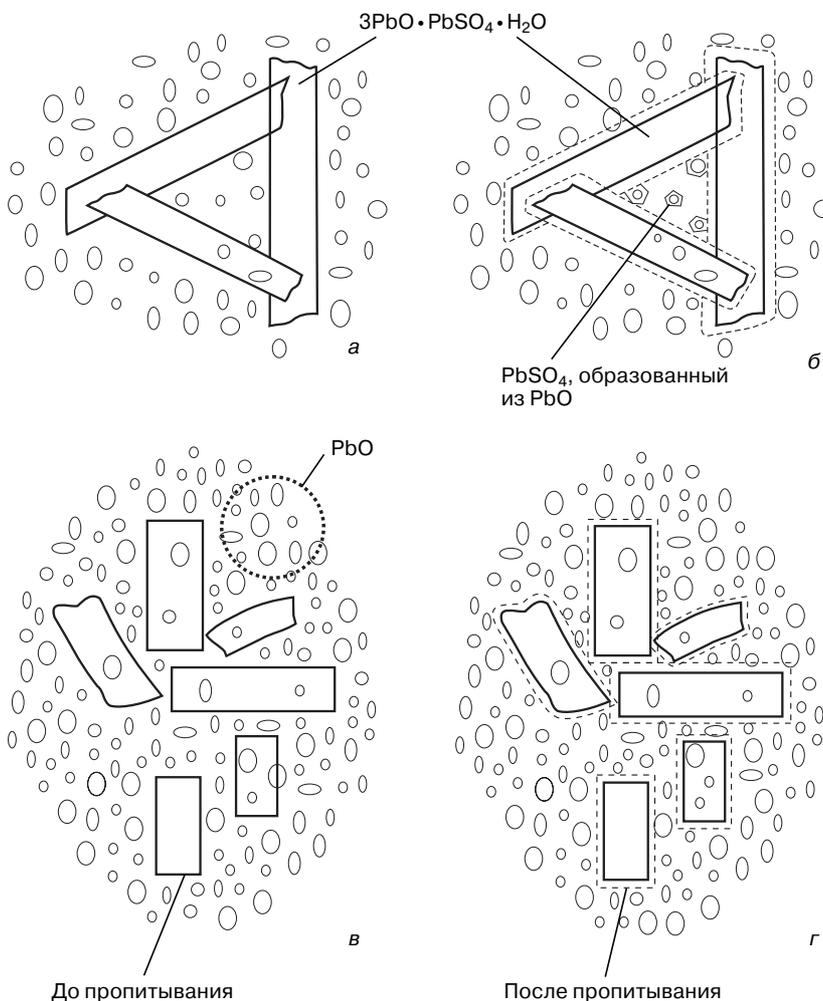


Рис. 4. Схема образования пористой структуры ОЭМ из ЗБС и PbO при дозревании (а, б) и пропитывании (б, г) в растворе H₂SO₄: а, б — для ТУ; в, г — для ГУ

Fig. 4. ZBS and PbO NAM porous structure formation schematic (а and в) for curing and (б and г) for soaking in H₂SO₄ solution: (а and б): CB; (в and г) HC

Внешний слой, имеющий непосредственный контакт с сернокислым электролитом, в конце пропитывания будет состоять в основном из кристаллов $PbSO_4$ различного размера [19]. Учитывая отличия в протекании процессов дозревания и пропитки (см. рис. 4), условно разделим поры в зависимости от исходных размеров на большие и малые и проведем анализ диффузионных явлений.

Для пор достаточно большого размера, как, например, в случае ТУ, возможно проникновение потока H_2SO_4 сначала в промежуточный и далее во внутренний, контактирующий с токоотводом слой ОЭМ (см. рис. 5, а). Содержащиеся в промежуточном слое 3BS и PbO в условиях низких значений рН будут реагировать с H_2SO_4 с образованием 1BS и $PbSO_4$, согласно реакциям (1) и (2). Образующаяся при этом вода приводит к повышению рН в порах и снижению степени сульфатации в направлении от внешних слоев ЭП к внутренним. Это обусловлено возникающим разбавлением электролита и уменьшением концентрации H_2SO_4 . Кроме того, происходит частичная гидратация 3BS и PbO .

Для кристаллов 3BS малых размеров зональные процессы во внутренних и промежуточных слоях ОЭМ отличаются. В этих условиях из-за уменьшения размера пор и их частичного исчезновения в поверхностных слоях ЭП уже на начальной стадии пропитывания проникновение сульфат-ионов во внутренние слои будет затруднено. Поэтому промежуточный слой ОЭМ, содержащий ГУ, будет характеризоваться меньшей степенью сульфатации по сравнению с ЭП с добавкой ТУ (см. рис. 5, а и б) и затрудненной диффузией сульфат-ионов в более глубокие слои. Поэтому для внутренних слоев ОЭМ с ГУ (см. рис. 5, б) на стадии пропитывания структура остается или неизменной, или с незначительной

гидратацией в результате проникновения через мелкопористую структуру ионов H^+ и OH^- .

Возникающие различия при введении ТУ или ГУ (см. рис. 5) в структуре ОЭМ на стадии пропитывания в растворе H_2SO_4 обуславливают различия ОАМ после формирования. Добавка ТУ способствует сульфатации (с образованием 1BS, 3BS, $PbSO_4$) на стадии пропитывания. При формировании она вызывает ускорение образования губчатого свинца в ЭП по сравнению с аналогичными превращениями из других соединений — PbO , $Pb(OH)_2$ при меньших энергетических затратах [21]. В этих условиях для достижения достаточного уровня сульфатации ЭП с ГУ потребуется увеличение времени, а для полного формирования — большие затраты электроэнергии.

Однако анализ результатов электрических испытаний АБ с добавкой как ГУ, так и ТУ указывает на их большую устойчивость к глубокому разряду (таблица). Помимо этого, улучшается прием заряда (см. таблицу) при одинаковых значениях начальной емкости C_{20} и токе холодной прокрутки при $-18^\circ C$. Присутствие ГУ в активной массе отрицательного электрода обеспечивает потерю емкости после глубокого разряда всего до 4,4 %, а при использовании добавки ТУ падение емкости составляет 7,2 %. Повышается также значение приема заряда при использовании ГУ (в среднем на 9 %).

Наиболее значимое влияние природы углерода было выявлено при выполнении серии циклов испытаний «заряд—разряд» при различных температурах и степенях заряженности АБ. При температуре $25 \pm 1^\circ C$ и степени разряженности 17,5 % образцы АБ (стандарт EN 50342–6:2015), содержащие ТУ, уже на первом периоде циклирования имеют тенденцию к более интенсивному падению напряже-

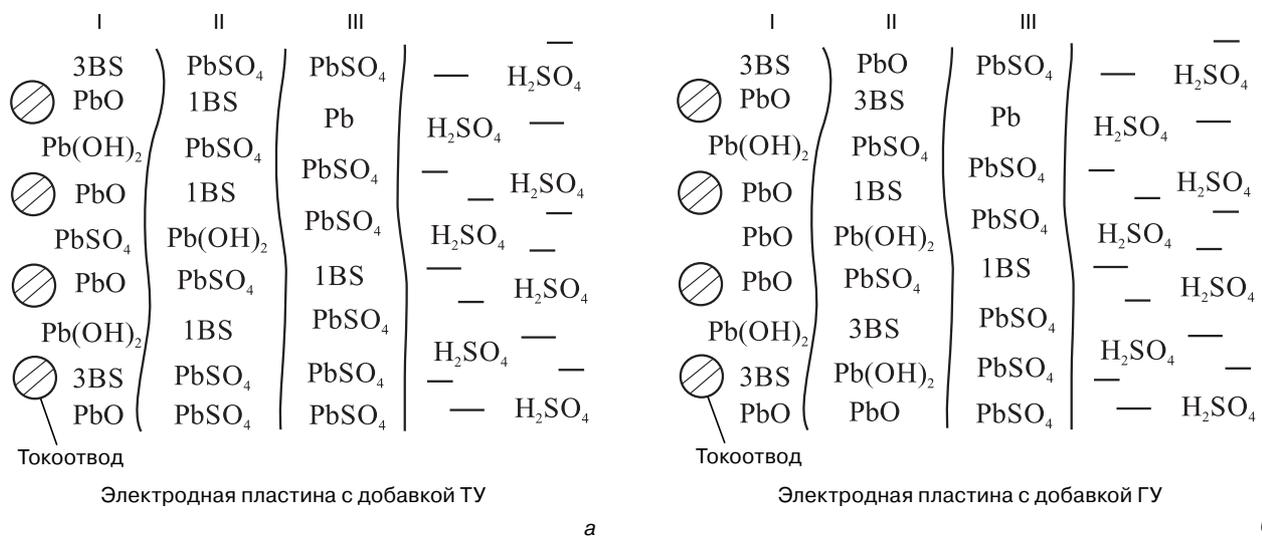


Рис. 5. Характеристика компонентного состава различных слоев ОЭМ, содержащего ТУ (а) и ГУ (б), после пропитывания: I, II, III — внутренняя, промежуточная и внешняя зоны соответственно

Fig. 5. Component composition characterization of different NAM layers containing (a) CB and (b) HC after soaking: (I, II and III): inner, intermediate and outer zones, respectively

Электрические характеристики исследуемых образцов аккумуляторных батарей с техническим и гибридным углеродом
 [Electrical parameters of battery samples with black and hybrid carbon additives]

Параметр	Технический углерод	Гибридный углерод
Изменение емкости C_{20} после глубокого разряда лампочкой, %	-7,2	-4,4
Прием заряда, А	22	24

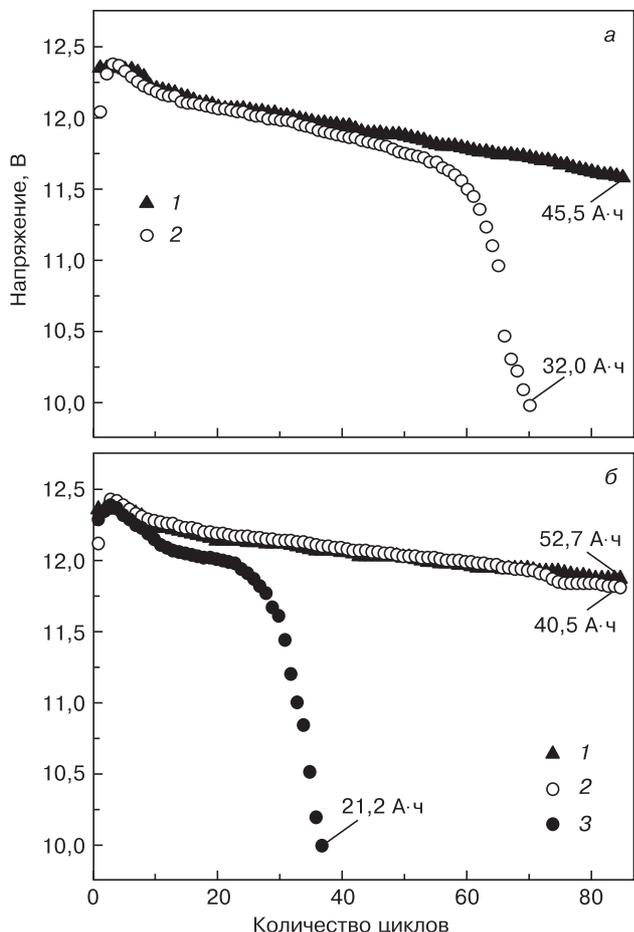


Рис. 6. Кинетические кривые изменения напряжения U (по EN 50342–6:2015) АБ при циклировании ($25 \pm 1^\circ\text{C}$, степень разряженности 17,5 %) с добавкой ТУ (а) и ГУ (б) в ОЭМ в течение первого (1), второго (2) и третьего (3) периодов

Fig. 6. Kinetic voltage curves U (EN 50342–6:2015) of battery for cycling ($25 \pm 1^\circ\text{C}$, 17.5 % discharge) for (a) CB and (b) HC additive to NAM during (1) first, (2) second and (3) third periods

ния (рис. 6, а). После 85 циклов напряжение снизилось на 0,76 В (с 12,34 до 11,58 В). В то же время АБ с добавкой ГУ при начальном напряжении 12,37 В за первый период теряют всего 0,49 В (рис. 6, б). Такие падения напряжения соответствуют потерям C_{20} в 7,8 и 5,6 А·ч для ТУ и ГУ соответственно. Как видно из рис. 6, а, после выравнивающего заряда образцы с ТУ уже на втором периоде циклирова-

ния достигали предельно допустимого напряжения 10,0 В. Поэтому их циклирование было прекращено. После приведения в полностью заряженное состояние определено, что C_{20} данных образцов АБ в момент прекращения испытания снизилась до 32 А·ч. Тогда как образцы с добавкой ГУ на втором периоде все еще сохраняли высокое напряжение, потеряв еще 12,2 А·ч за второй период. И только на третьем периоде после второго выравнивающего заряда их напряжение также снизилось до 10,0 В, а остаточная емкость составила 21,2 А·ч (см. рис. 6, б).

На рис. 7 приведены аналогичные кинетические зависимости для АБ с ГУ и ТУ в ОЭМ при $40 \pm 1^\circ\text{C}$ и степени разряженности 50 %. Следует отметить большую устойчивость к циклированию для образцов с ГУ. Из рис. 7 видно, что уже на начальных этапах данного испытания для образцов с ТУ наблюдается более высокая скорость падения напряжения $\omega_{\text{ср}}$:

$$\omega_{\text{ср}} = \Delta U/n, \tag{3}$$

где $\Delta U = U_{\text{нач}} - U_{\text{кон}}$, [В]; n — число циклов, соответствующее падению напряжения ΔU . Например, значение $\omega_{\text{ср}}$ для АБ, содержащих ТУ, составило 0,02—0,03 В/цикл, вплоть до 20-го цикла испытаний. Тогда как для АБ с ГУ ее значение на этом же этапе циклирования — 0,01—0,02 В/цикл. После 20-го цикла в АБ, согласно сложившимся представлениям [19], начинают протекать необратимые изменения структуры активной массы. Об этом свидетельствует увеличение расчетного значения $\omega_{\text{ср}}$ при добавке ТУ до 0,08—0,10 В/цикл, тогда как $\omega_{\text{ср}}$ при добавке ГУ составляет 0,03—0,04 В/цикл.

Состояние ОАМ после циклирования было удовлетворительным: наблюдали незначи-

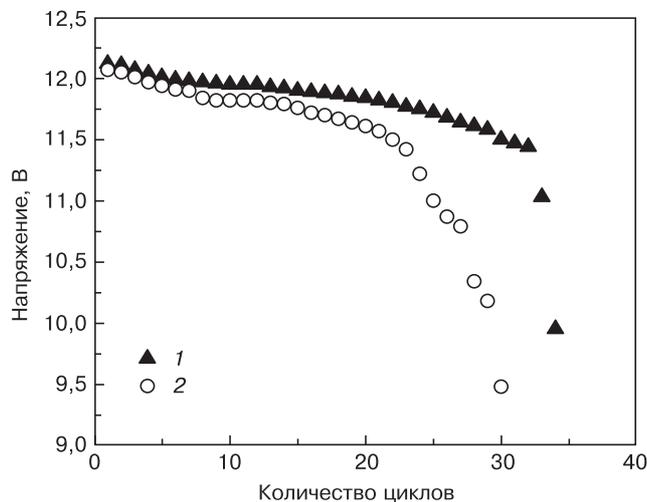


Рис. 7. Кинетические кривые изменения напряжения U (по EN 50342–6:2015) АБ при циклировании при температуре $40 \pm 1^\circ\text{C}$ и степени разряженности 50 % с добавкой ГУ (1) и ТУ (2) в ОЭМ

Fig. 7. Kinetic voltage curves U (EN 50342–6:2015) of battery for cycling at $40 \pm 1^\circ\text{C}$ and 50% discharge for (1) HC and (2) CB additive to NAM

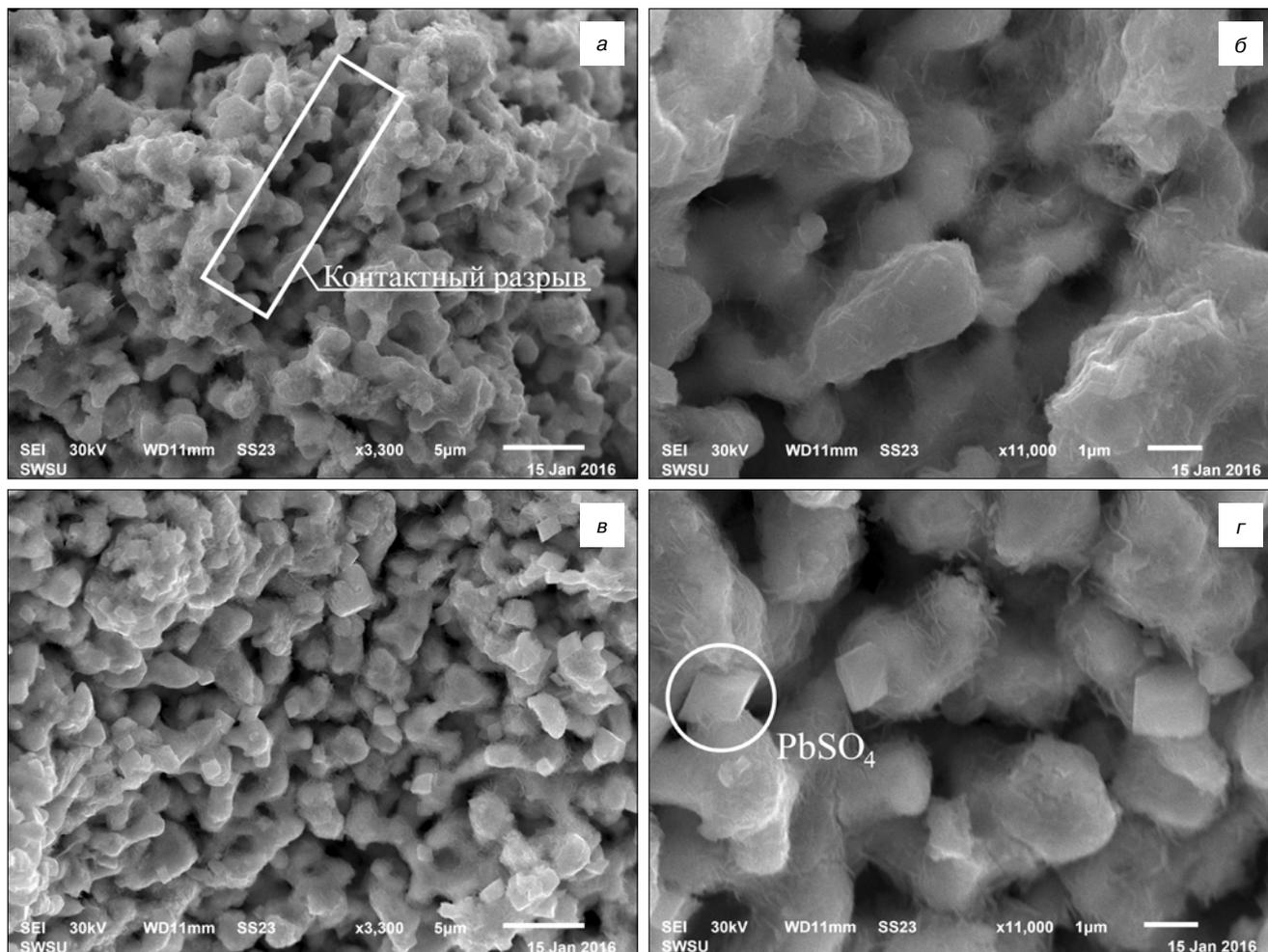


Рис. 8. Структура ОАМ после завершения испытаний АБ при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ и степени разряженности 17,5 % с добавками ТУ (а, б) и ГУ (в, г): а, в — $\times 3300$; б, г — $\times 11000$

Fig. 8. NAM structure after battery testing at $25 \pm 1^\circ\text{C}$ and 17.5 % discharge with (a and б) CB and (в and г) HC additives: (a and в) $\times 3300$; (б and г) $\times 11000$

тельное разбухание и увеличение объема губчатого свинца. Сравнительный анализ СЭМ-изображений структуры ОАМ с ТУ (рис. 8, а и б) и ГУ (рис. 8, в и г) показал, что первая из них обладала большей разрыхленностью. Более того, можно отметить возникновение контактных разрывов (см. рис. 8) между отдельными звеньями в структуре с ТУ. В целом, СЭМ-изображение структуры ОАМ с добавлением ГУ после циклирования характеризовалось большей однородностью. Наличие на некоторых частицах губчатого свинца в виде небольших кристаллов PbSO_4 (см. рис. 8, г) указывает на неполное восстановление ОАМ при заряде в процессе циклирования. Это требует дополнительных затрат электроэнергии при заряде АБ, как это предлагают авторы работ [21, 22].

Заключение

Показано, что физико-химическая природа углеродного материала, применяемого в качестве добавки в виде ТУ или ГУ в активную массу отри-

цательного электрода, влияет на структуру ЭМ как на этапе его приготовления, так и дозревания. Это вызывает изменения в процессах пропитывания и формирования отрицательного электрода и как следствие улучшает электрические характеристики АБ. Установлено, что добавка ГУ способствует увеличению срока службы стартерных батарей при эксплуатации в не полностью заряженном состоянии. Этого достигают за счет повышения значения приема заряда в среднем на 9 % и устойчивости батареи к глубокому разряду с падением емкости не более, чем на 4,4 %, а в случае добавки ТУ падение емкости составляет 7,2 %.

Библиографический список

1. Schaeck S., Stoermer A. O., Kaiser F., Koehler L., Albers J., Kabza H. Lead-acid batteries in micro-hybrid applications. Pt I. Selected key parameters // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196, iss. 3. – P. 1541–1554. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.077
2. Bača P., Micka K., Křivík P., Tonar K., Tošer P. Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196, iss. 8. – P. 3988–3992. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.046
3. Pavlov D., Nikolov P., Rogachev T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries

and on battery performance // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196, N 11. – P. 5155–5167. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.014

4. Кузьменко А. П., Гречушников Е. А., Харсеев В. А. Влияние углерода на структуру положительной пасты и технико-эксплуатационные характеристики свинцово-кислотных аккумуляторных батарей // *Будущее науки – 2013: материалы Междунар. молодежной науч. конф. – Курск: Университетская книга, 2013. – Т. 3. – С. 303–307.*

5. Swogger S. W., Everill P., Dubey D. P., Sugumaran N. Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance // *J. Power Sources*. – 2014. – V. 261. – P. 55–63. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.049

6. Saravanan M., Sennu P., Ganesan M., Ambalavanan S. Multi-walled carbon nanotubes percolation network enhanced the performance of negative electrode for lead–acid battery // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. – V. 160, iss 1. – P. A70–A76. DOI: 10.1149/2.062301jes

7. Srivastava S. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by oxidized carbon nanotubes and nanocages: A review // *Adv. Mater. Lett.* – 2013. – V. 4, iss. 1. – P. 2–8. DOI: 10.5185/amlett.2013.icnano.110

8. Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A., Dobromyslov M. B. Influence of electroconductive additives in the positive electrode material on morphology, structure and characteristics of the lead–acid batteries // *Ж. нано–электрон. физ.* – 2014. – Т. 6, № 3. – С. 03028–1–03028–4.

9. Кузьменко А. П., Степанов А. В., Ниязи Ф. Ф., Иванов А. М., Гречушников Е. А., Харсеев В. А. Взаимосвязь состава, структуры и свойств электродных аккумуляторных паст // *Изв. Юго–Западного гос. ун–та.* – 2012. – № 2(41), Ч. 1. – С. 102–109.

10. Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A., Dobromyslov M. B. Microstructural barrier–locking formation mechanism of dispersed current–forming components of current power supply // *Ж. нано–электрон. физ.* – 2014. – Т. 6, № 3. – С. 03025–1–03025–3. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/jnef_2014_6_3_27

11. Rand D. A. J., Garche J., Moseley P. T., Parker C. D. Valve-regulated lead–acid batteries. – Amsterdam : Elsevier, 2004. – 602 p. DOI: 10.1016/B978-0-44450746-4/50000-3

12. Morteza Moradi, Zargham Bagheri, Ali Bodaghi. Li interactions with the B40 fullerene and its application in Li–ion batteries: DFT studies // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2017. – V. 89. – P. 148–154. DOI: 10.1016/j.physe.2017.02.018

13. Li Zhao, Baishuang Chen, Dianlong Wang. Effects of electrochemically active carbon and indium (III) oxide in negative plates on cycle performance of valve–regulated lead–acid batteries during high–rate partial–state–of–charge operation // *J. Power Sources*. – 2013. – V. 231. – P. 34–38. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.083

14. Lam L. T., Louey R., Haigh N. P., Lim O. V., Vella D. G., Phyland C. G., Vu L. H., Furukawa J., Takada T., Monma D., Kano T. VRLA Ultrabattery for high–rate partial–state–of–charge operation // *J. Power Sources*. – 2007. – V. 174, iss. 1. – P. 16–29. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.047

15. Jiayuan Xiang, Ping Ding, Hao Zhang, Xianzhang Wu, Jian Chen, Yusheng Yang. Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead–acid battery electrode for high–rate partial–state–of–charge operation // *J. Power Sources*. – 2013. – V. 241. – P.150–158. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.106

16. Moseley P. T. High rate partial–state–of–charge operation of VRLA batteries // *J. Power Sources*. – 2004. – V. 127, iss. 1–2. – P. 27–32. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.005

17. Ebner E., Burow D., Börger A., Wark M., Atanassova P., Valenciano J. Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro–hybrid applications // *J. Power Sources*. – 2013. – V. 239. – P. 483–489. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.124

18. Atanassova P., Kossyrev P., Moeser G., Kyrlidis A., Oljaca M. Carbons in lead–acid batteries – structure and properties // 8–th Internat. Conf. on Lead–Acid Batteries. – Albena, 2011. – P. 5–8.

19. Pavlov D. Lead–acid batteries: Science and technology. A handbook of lead acid battery technology and its influence on the product. – Amsterdam ; Oxford : Elsevier Science, 2011. – 656 p. URL: <https://www.elsevier.com/books/lead-acid-batteries-science-and-technology/pavlov/978-0-444-52882-7>

20. Burbank J. Anodic oxidation of the basic sulfates of lead // *J. Electrochem. Soc.* – 1966. – V. 113, iss. 1. – P. 10–14. DOI: 10.1149/1.2423844

21. Prout L. Aspects of lead/acid battery technology. 4. Plate formation // *J. Power Sources*. – 1993. – V. 41, iss. 1–2. – P. 195–219. DOI: 10.1016/0378-7753(93)85012-D

22. Кузьменко А. П., Гречушников Е. А., Харсеев В. А. Влияние углеродных наноструктур в отрицательном электродном материале на эксплуатационные характеристики свинцово-кислотного аккумулятора // *Изв. Юго–Западного гос. ун–та. Сер. Техника и технологии.* – 2015. – № 1(14), Ч. 1. – С. 73–84.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения № 14.577.21.0181 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0181) и базовой части государственного задания (Проект № 39.13).

Статья поступила в редакцию 13 июня 2017 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2017, vol. 20, no. 1, pp. 67–76. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-67-76

Micro carbon additive for performance improvement of the lead–acid battery

A. P. Kuzmenko^{1,*}, E. A. Grechushnikov¹, V. A. Kharseev¹, A. N. Salnikov¹

¹Southwest State University, 94 50 let Oktyabrya Str., Kursk 305040, Russia

Abstract. The features and changes in the microstructure of the negative electrode material of a lead–acid battery appearing after adding of carbon black and hybrid carbon were investigated. As shown by X–ray phase analysis and scanning electron microscopy, carbon black and hybrid carbon additives influence the electrode material structure causing changes in soaking and formation processes. In accordance with the structural research, hybrid carbon increases the dispersity of the negative active material and impedes sulfate ions diffusion into its internal layers.

Alexander P. Kuzmenko¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of Department of Engineering Physics and Nanotechnology (apk3527@mail.ru); **Eugene A. Grechushnikov¹:** Cand. Sci. (Chem.) (g321kstu@yandex.ru); **Viktor A. Kharseev¹:** Post–Graduated Student (harseev@yandex.ru); **Artem N. Salnikov¹:** Master Student (art.salnikoff@yandex.ru)

* Corresponding author

Electrical tests of lead–acid batteries including high rate partial state of charge cycling were conducted and the roles of each kinds of carbon additives were estimated. It was shown that the addition of hybrid carbon increases the cycle life of the batteries at high rate partial state of charge operation, improving charge acceptance approximately by 9 % and deep discharge stability. Capacity loss after deep discharge is less than 4.4 % if hybrid carbon is used as an additive and 7.2 % in case of carbon black.

Keywords: lead–acid battery, electrode materials, carbon black, hybrid carbon, active mass, cycling

References

- Schaeck S., Stoermer A. O., Kaiser F., Koehler L., Albers J., Kabza H. Lead–acid batteries in micro–hybrid applications. Part I. Selected key parameters. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 3, pp. 1541–1554. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.077
- Bača P., Micka K., Křivík P., Tonar K., Tošer P. Study of the influence of carbon on the negative lead–acid battery electrodes. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 8, pp. 3988–3992. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.046
- Pavlov D., Nikolov P., Rogachev T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead–acid batteries and on battery performance. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 11, pp. 5155–5167. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.014
- Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A. Effect of carbon on structure of a positive paste and technical and operating characteristics of lead acid storage cells. *Budushchee nauki – 2013: materialy Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii = Future of Science – 2013: materials of the International Youth Scientific Conference*. Kursk: Universitetskaya kniga, 2013, vol. 3, pp. 303–307. (In Russ.)
- Swogger S. W., Everill P., Dubey D. P., Sugumaran N. Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance. *J. Power Sources*, 2014, vol. 261, pp. 55–63. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.049
- Saravanan M., Sennu P., Ganesan M., Ambalavanan S. Multi-walled carbon nanotubes percolation network enhanced the performance of negative electrode for lead–acid battery. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, no. 1, pp. A70–A76 DOI: 10.1149/2.062301jes
- Srivastava S. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by oxidized carbon nanotubes and nanocages: A review. *Adv. Mater. Lett.*, 2013, vol. 4, no. 1, pp. 2–8. DOI: 10.5185/amlett.2013.icnano.110
- Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A., Dobromyslov M. B. Influence of electroconductive additives in the positive electrode material on morphology, structure and characteristics of the lead–acid batteries. *J. Nano–Electron. Phys.*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 03028–1–03028–4.
- Kuzmenko A. P., Stepanov A. V., Niyazi F. F., Ivanov A. M., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A. Influence mix, structure and properties of battery electrode pastes. *Izvestiya Yugo–Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the South West State University*, 2012, no. 2, pt. 1, pp. 102–109. (In Russ.)
- Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A., Dobromyslov M. B. Microstructural barrier–locking formation mechanism of dispersed current–forming components of current power supply. *J. Nano–Electron. Phys.*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 03025–1–03025–3. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/jnef_2014_6_3_27
- Rand D. A. J., Garche J., Moseley P. T., Parker C. D. *Valve–regulated lead–acid batteries*. Amsterdam: Elsevier, 2004. 602 p. DOI: 10.1016/B978-044450746-4/50000-3
- Morteza Moradi, Zargham Bagheri, Ali Bodaghi. Li interactions with the B40 fullerene and its application in Li–ion batteries: DFT studies. *Physica E: Low–dimensional Systems and Nanostructures*, 2017, vol. 89, pp. 148–154 DOI: 10.1016/j.physe.2017.02.018
- Li Zhao, Baishuang Chen, Dianlong Wang. Effects of electrochemically active carbon and indium (III) oxide in negative plates on cycle performance of valve–regulated lead–acid batteries during high–rate partial–state–of–charge operation. *J. Power Sources*, 2013, vol. 231, pp. 34–38. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.083
- Lam L. T., Louey R., Haigh N. P., Lim O. V., Vella D. G., Phyland C. G., Vu L. H., Furukawa J., Takada T., Monma D., Kano T. VRLA Ultrabattery for high–rate partial–state–of–charge operation. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, no. 1, pp. 16–29. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.047
- Jiayuan Xiang, Ping Ding, Hao Zhang, Xianzhang Wu, Jian Chen, Yusheng Yang. Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead–acid battery electrode for high–rate partial–state–of–charge operation. *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, pp.150–158. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.106
- Moseley P. T. High rate partial–state–of–charge operation of VRLA batteries. *J. Power Sources*, 2004, vol. 127, no. 1–2, pp. 27–32. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.005
- Ebner E., Burow D., Börger A., Wark M., Atanassova P., Valenciano J. Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro–hybrid applications. *J. Power Sources*, 2013, vol. 239, pp. 483–489. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.124
- Atanassova P., Kossyrev P., Moeser G., Kyrilidis A., Oljaca M. Carbons in lead–acid batteries — structure and properties. *8–th International conference on lead–acid batteries*. Albena, 2011, pp. 5–8.
- Pavlov D. *Lead–acid batteries: Science and technology*. A handbook of lead acid battery technology and its influence on the product. Amsterdam; Oxford: Elsevier Science, 2011. 656 p. URL: <https://www.elsevier.com/books/lead-acid-batteries-science-and-technology/pavlov/978-0-444-52882-7>
- Burbank J. Anodic oxidation of the basic sulfates of lead. *J. Electrochem. Soc.*, 1966, vol. 113, no. 1, pp. 10–14. DOI: 10.1149/1.2423844
- Prout L. Aspects of lead/acid battery technology. 4. Plate formation. *J. Power Sources*, 1993, vol. 41, no. 1–3, pp. 195–219. DOI: 10.1016/0378-7753(93)85012-D
- Kuzmenko A. P., Grechushnikov E. A., Kharseev V. A. Effect of carbon nanostructures in a negative electrode material on the performance characteristics of the lead–acid battery. *Izvestiya Yugo–Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the South West State University. Technics and Technologies*, 2015, no. 1, pt. 1, pp. 73–84.

Acknowledgements. The work was carried out with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within agreement No. 14.577.21.0181 (unique agreement identifier RFMEFI57715X0181) and basic part of state assignment (Project No. 39.13).

Received June 13, 2017