

УДК 621.355.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ГРАФИТА  
В ОТРИЦАТЕЛЬНУЮ АКТИВНУЮ МАССУ  
НА РАБОТУ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА  
В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИРОВАНИЯ С ПОСТОЯННЫМ НЕДОЗАРЯДОМ**

**Ю. Б. Каменев, Н. И. Чунц, Г. А. Штомпель, Ю. В. Скачков<sup>1</sup>**

*Научно-технический центр ЗАО «Электротяга», Санкт-Петербург, Россия*

<sup>1</sup>ФГУП «1 ЦНИИ МО РФ», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Lushina@mail.wplus.net

Поступила в редакцию 15.08.11 г.

Изучено влияние добавки графита в отрицательную активную массу (ОАМ) на ресурс свинцово-кислотных аккумуляторов, работающих в режиме постоянного недозаряда. Подтверждён экстремальный характер зависимости скорости деградации ОАМ от содержания в ней графита. Показана перспективность введения добавки графита в отрицательные электроды свинцовых аккумуляторов, работающих при постоянном недозаряде.

*Ключевые слова:* свинцово-кислотный аккумулятор, добавка графита, постоянный недозаряд, отрицательная активная масса.

Influence of the carbon additive in negative active material (NAM) on a resource of the lead-acid batteries working in a partial state of charge mode is studied. Extreme character of dependence of speed of degradation NAM from the maintenance in it of carbon is confirmed. Perceptivity of introduction of the carbon additive in negative electrodes of the lead-acid batteries working at partial state of charge mode is demonstrated.

*Key words:* lead-acid battery, carbon additives, partial state of charge, negative active material.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в основном зарубежными компаниями проводятся работы по повышению потребительских характеристик свинцово-кислотных аккумуляторов с целью сохранения ими конкурентоспособности в традиционных для них областях применения. Так, например, инвестиции международного консорциума по исследованиям в области свинцовых аккумуляторов (ALABC) в течение последних 10–15 лет привели к 5–10 кратному увеличению срока службы свинцовых аккумуляторов. Другой важной проблемой является сокращение длительности заряда свинцовых аккумуляторов и обеспечение их работы в условиях частично заряженного состояния.

При эксплуатации свинцово-кислотного аккумулятора в режиме частичного заряда последний ускоренно деградирует, что связано в первую очередь с сульфатацией отрицательной активной массы (ОАМ). Так, в работе [1] показано, что при эксплуатации свинцовых батарей в составе гибридного электромобиля после пробега 32000 км аккумуляторы теряют не менее 50% начальной ёмкости. Было установлено, что такие потери ёмкости связаны с накоплением сульфата свинца в составе ОАМ. Для замедления процесса необратимой сульфатации необходимо повысить равномерность токораспределения по объёму отрицатель-

ного электрода. Это может быть достигнуто как за счёт оптимизации конструкции токоотвода [2–4], так и за счёт введения в состав ОАМ электропроводных добавок, например, графита [5–8].

В настоящей работе было исследовано влияние добавки графита в составе ОАМ на работоспособность свинцового аккумулятора при эксплуатации его в условиях постоянного недозаряда.

## 1. МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ

Для проведения испытаний были изготовлены макеты аккумуляторов с ёмкостью  $C_{10} = 1500$  А·ч. Макеты имели по 5 положительных и 4 отрицательных электрода, с тем, чтобы их ёмкость ограничивалась работой отрицательного полублока.

Отрицательные токоотводы были намазаны пастой с добавкой 0, 0.3, 0.7 и 1.5% графита марки PRINTEX XE2B фирмы DEGUSSA. Используемый графит имеет следующие характеристики: 1) размер частиц – 30 нм; 2) удельная поверхность (ВЕТ) – 600 м<sup>2</sup>/г; 3) чистота – примерно 98%; 4) содержание серы – менее 0.8 %; 5) содержание ванадия – 5000 ppm; 6) содержание никеля – 2000 ppm; 7) содержание железа – 1500 ppm.

Плотность паст составляла 4.30–4.50 г/см<sup>3</sup>. Всего было изготовлено по три макета на каждую концентрацию добавки графита.

Испытания проводили в два этапа.

Цель *первого этапа* – набор ёмкости макетами. Этап включал в себя 9 циклов чередования зарядов и разрядов. Заряд проводили 3-ступенчатым гальваностатическим режимом с переходом со ступени на ступень по достижении напряжения 2.45 В. На последней ступени заряд проводили до 2-часового постоянства напряжения. Плотность тока на ступенях заряда составляла 0.175, 0.087 и 0.038 А/см<sup>2</sup> соответственно. Разряд проводили током 20-часового режима ( $C_{20}$ ) до конечного напряжения 1.80 В.

На 10-м цикле был проведен контрольный разряд током 10-часового режима ( $C_{10}$ ) до конечного напряжения 1.70 В. По результатам контрольного разряда была определена номинальная ёмкость макетов аккумуляторов, которая составила 1520–1585 А·ч.

*Второй этап* испытаний проводили с целью исследования влияния добавки графита в ОАМ на работоспособность свинцово-кислотного аккумулятора в режиме постоянного недозаряда. После контрольного разряда был проведен 3-ступенчатый заряд с коэффициентом перезаряда 1.2. После заряда макеты разряжали до снятия разрядной ёмкости, равной 0.8  $C_{НОМ}$  током  $C_{10}$ , т.е. до 20%-ной степени заряженности макетов. Далее макеты циклировали путем чередования зарядов и разрядов в режиме постоянного недозаряда в диапазоне степени заряженности 20–80%. Длительность заряда выбиралась таким образом, чтобы зарядная ёмкость составляла 0.6  $C_{НОМ}$ . В этом случае в конце заряда аккумуляторы имели расчётную степень заряженности, равную примерно 80%. Разряд проводили током  $C_{20}$ . Длительность разряда выбиралась таким образом, чтобы разрядная ёмкость составляла 0.6  $C_{НОМ}$ , т.е. аккумуляторы разряжались расчётно до 20%-ной степени заряженности. Если в процессе разряда напряжение на каком-либо макете аккумулятора достигало значения 1.70 В, разряд на нем прекращали. В рамках одной серии циклирования с постоянным недозарядом (СЦПН) проводили 12 циклов. После СЦПН макеты заряжали с перезарядом 1.2 и проводили контрольный 10-часовой разряд до напряжения 1.70 В. Далее проводили лечебный цикл, включающий 3-ступенчатый заряд с перезарядом 1.2 и разряд током 20-часового режима. После лечебного цикла контрольный разряд повторяли. Всего в рамках второго этапа было проведено три серии циклирования с постоянным недозарядом. Номинальная ёмкость не корректировалась.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

На рис. 1 показана зависимость разрядной ёмкости на контрольном цикле после проведения серий циклирования с недозарядом от содержания графита в ОАМ. Видно, что циклирование в условиях постоянного недозаряда приводит к заметной деградации аккумуляторов. Причем деградация носит прогрессирующий характер по мере последовательного проведения СЦПН. Однако также видно, что добавка графита способствует снижению скорости деградации испытанных макетов. Так, после первой серии циклирования макеты без добавки графита снизили разрядную ёмкость примерно на 30%, тогда как макеты с 0.7% графита в ОАМ на 21%. После второй серии циклирования с постоянным недозарядом макеты без графита снизили ёмкость на 35%, а макеты с 0.7% графита на 22%. На рис. 1 также видно, что зависимость разрядной ёмкости макетов после СЦПН от содержания добавки графита в ОАМ носит экстремальный характер с максимумом в области 0.7% содержания добавки графита.

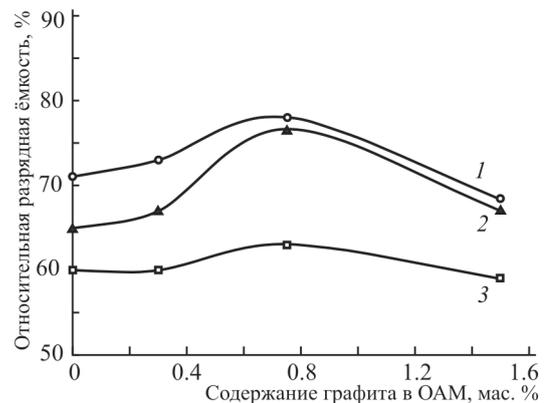


Рис. 1. Зависимость относительной ёмкости макетов после 1 – первой, 2 – второй и 3 – третьей серий циклирования в условиях постоянного недозаряда от содержания графита

На рис. 2 показана зависимость относительной разрядной ёмкости от содержания графита в ОАМ после проведения серий циклирования с недозарядом и лечебных циклов. Видно, что после проведения лечебного цикла аккумуляторы с 0.7% графита в ОАМ имели самую высокую разрядную ёмкость. Так, лечебный цикл после первой СЦПН повысил ёмкость макетов без графита до 82%, а с 0.7% графита до 89%. Аналогичные значения, полученные после второго циклирования, равны соответственно 70 и 83%. Таким образом, добавка графита повышает эффективность лечебного цикла.

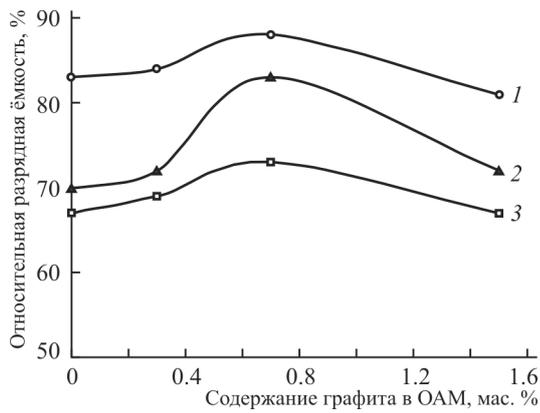


Рис. 2. Зависимость относительной ёмкости макетов после лечебного цикла, проводимого после 1 – первой, 2 – второй и 3 – третьей серий циклирования с постоянным недозарядом, от содержания графита

Представленные выше результаты показывают, что добавка графита в состав ОАМ снижает деградацию аккумуляторов при циклировании их в режиме постоянного недозаряда.

На рис. 3, а показано изменение напряжения в конце разряда в процессе первой СЦПН (11–25-й цикл). Из рисунка видно, что при циклировании с недозарядом напряжение в конце разряда, начиная с 5-го цикла, непрерывно снижалось. К 10-му циклу серии конечное разрядное напряжение достигало значения 1.70 В и разряд прекращали. Такой характер изменения конечного разрядного напряжения указывает на снижение разрядной ёмкости аккумуляторов при циклировании с постоянным недозарядом. Влияние концентрации графита в ОАМ на данном этапе практически не отмечается. Можно лишь указать, что макеты с содержанием 1.5% графита достигли критического значения разрядного напряжения на более раннем цикле.

На рис. 3, б показано изменение конечного разрядного напряжения в процессе второй СЦПН. Видно, что макеты аккумуляторов без добавки графита в ОАМ достигли конечного разрядного напряжения через 8 циклов. Аккумуляторы с 0.3% графита, через 10 циклов. Аккумуляторы с 0.7% графита не достигли критического конечного разрядного напряжения в течение всей серии (12 циклов). Аккумулятор с 1.5% графита достиг напряжения 1.70 В уже через 4 цикла. Таким образом, наблюдается экстремальная зависимость снижения разрядной ёмкости при циклировании с постоянным недозарядом от содержания графита в ОАМ.

На рис. 3, в показано изменение конечного разрядного напряжения в процессе третьей СЦПН. Видно, что аккумуляторы с содержанием 0, 0.3 и 1.5% графита в ОАМ достигли критическо-

го разрядного напряжения уже на первом разряде, что указывает на высокую степень их деградации. Аккумулятор с 0.7% графита имел снижение значения конечного разрядного напряжения в процессе циклирования, но не достиг критического его значения.

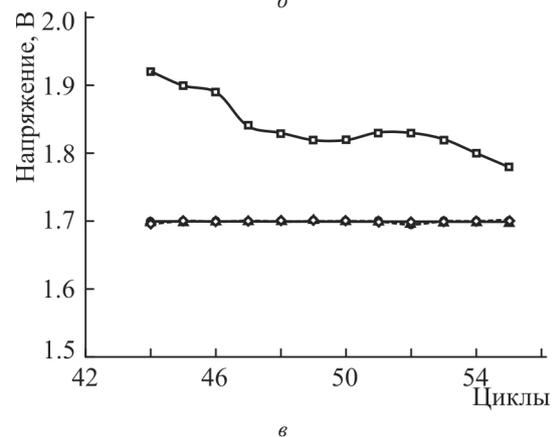
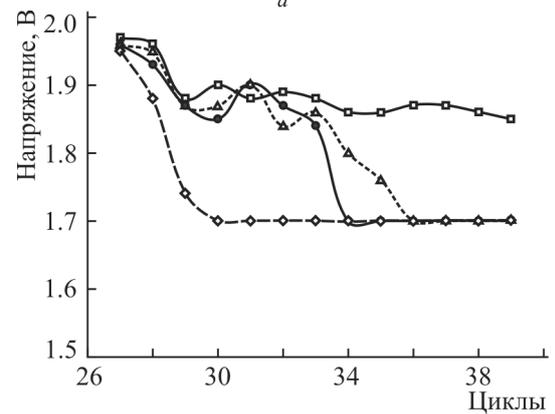
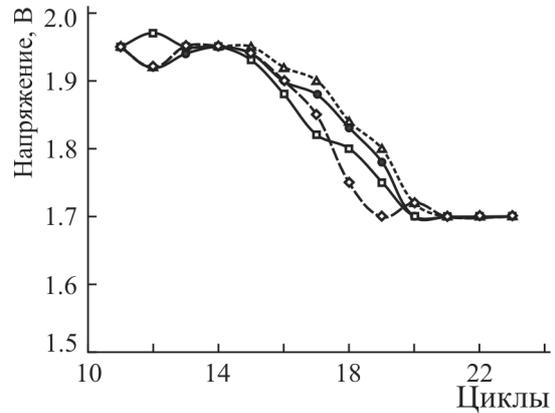


Рис. 3. Изменение конечного разрядного напряжения в процессе первой (а), второй (б) и третьей (в) серий циклов с постоянным недозарядом (СЦПН). Содержание графита: 0% (●), 0.3% (Δ), 0.7% (□) и 1.5% (◇)

Таким образом, можно говорить о том, что циклирование аккумуляторов в режиме постоянного недозаряда приводит к их ускоренной дегра-

дации и что добавка графита в ОАМ в пределах 0.7% замедляет этот процесс.

Полученные результаты подтверждаются данными, представленными на рис. 4. На этом рисунке показано изменение разрядной ёмкости аккумуляторов в процессе циклирования в рамках серий 1–3. За 100% принята номинальная разрядная ёмкость. Как отмечалось выше, если макет при разряде достигал напряжения 1.7 В, то разряд прекращали досрочно и в этом случае разрядная ёмкость была ниже заданной по условиям циклирования.

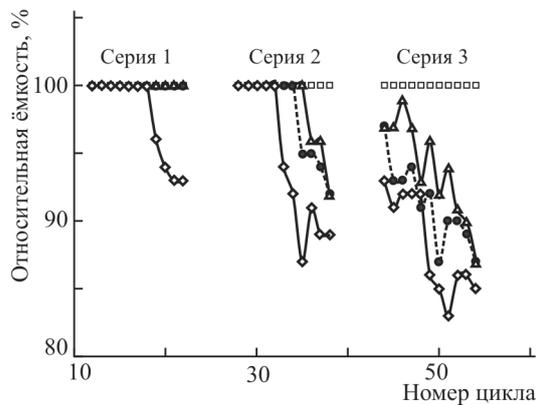
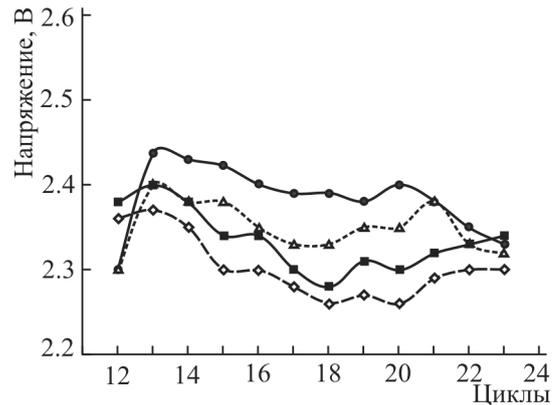


Рис. 4. Зависимость изменения разрядной ёмкости в процессе циклирования в рамках серий 1–3 от числа проведенных циклов и содержания графита в ОАМ. Содержание графита: 0% (●), 0.3% (Δ), 0.7% (■) и 1.5% (◇)

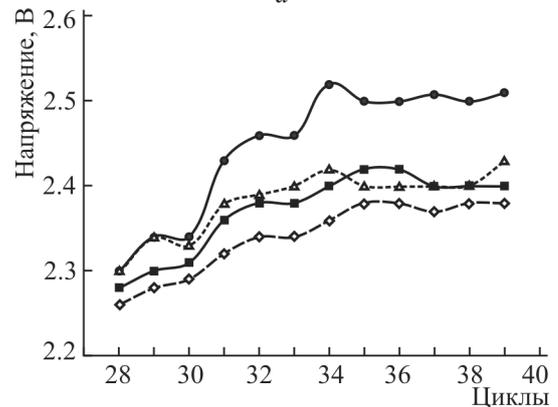
Видно, что на первой серии макеты аккумуляторов с 0, 0.3 и 0.7% отдали при циклировании заданную номинальную ёмкость, тогда как аккумулятор с 1.5% графита после 7-го цикла стал снижать разрядную ёмкость. Во время второй серии только аккумуляторы с 0.7% графита отдавали заданную ёмкость. Аккумуляторы без графита перестали отдавать заданную ёмкость после 7-го цикла, и далее разрядная ёмкость непрерывно снижалась. Аккумуляторы с 0.3% графита перестали отдавать ёмкость после 8-го цикла, а аккумуляторы с 1.5% графита, после 4-го цикла. При циклировании в рамках третьей серии была отмечена еще более сильная деградация аккумуляторов. Только макеты с 0.7% графита отдали заданную номинальную ёмкость. Все остальные макеты с первого цикла имели ёмкость ниже заданной, и их фактическая ёмкость непрерывно снижалась.

Уменьшение разрядной ёмкости при циклировании при постоянной зарядной ёмкости должно приводить к повышению степени заряженности аккумулятора и превышать заданное значение (80%). Рост степени заряженности аккумулятора при циклировании будет приводить к росту значения напряжения при заряде.

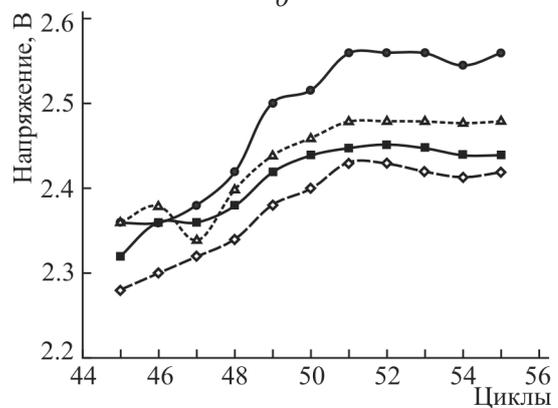
На рис. 5 показано изменение напряжения в конце заряда макетов в зависимости от числа проведенных циклов и содержания графита в ОАМ. Из рисунка видно, что при проведении первой серии напряжение в конце заряда находится на уровне 2.3–2.45 В, что указывает на состояние недозаряда аккумуляторов. При проведении второй и третьей серий напряжение также постепенно растет, что свидетельствует о росте степени заряженности макетов при циклировании.



а



б



в

Рис. 5. Зависимость изменения напряжения в конце заряда при циклировании в рамках серий 1, 2, 3 (а, б, в) от числа проведенных циклов и содержания графита в ОАМ. Содержание графита: 0% (●), 0.3% (Δ), 0.7% (■) и 1.5% (◇)

С целью оценки напряжения в конце заряда при полной заряженности аккумуляторов, отрицательная масса которых содержит добавку 0, 0.3, 0.7 и 1.5% графита, были изготовлены аккумуляторы с номинальной ёмкостью 13 А·ч. Аккумуляторы были полностью заряжены и были определены значения конечных зарядных напряжений. На рис. 6 показана зависимость конечного зарядного напряжения полностью заряженных аккумуляторов от содержания графита в ОАМ. Видно, что значения напряжения снижаются с ростом содержания графита в ОАМ.

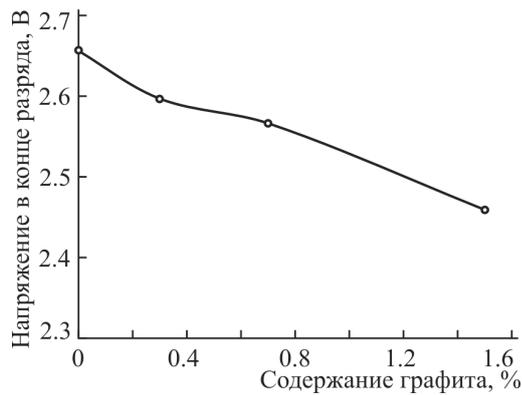


Рис. 6. Зависимость напряжения в конце заряда полностью заряженного аккумулятора от содержания графита в ОАМ

На рис. 7 представлены поляризационные кривые, полученные для электродов, ОАМ которых содержала 0, 0.3, 0.8 и 1.2% графита. Кривые снимались на потенциостате Elins P-150I в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Потенциалы даны относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Плотность тока рассчитывалась на видимую поверхность электрода. Из рисунка следует, что добавка графита снижает перенапряжение выделения водорода на отрицательном электроде.

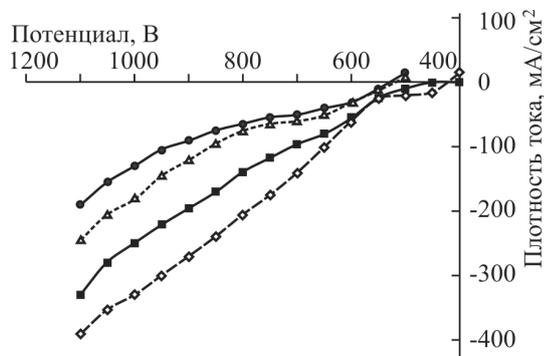


Рис. 7. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные для электродов с ОАМ, содержащей 0% (●), 0.3% (Δ), 0.8% (■) и 1.2% (◇) графита

Причину деградации аккумуляторов в процессе циклирования их в режиме постоянного недозаряда можно оценить на основе анализа изменения плотности кислоты в конце заряда при циклировании в рамках серий 1–3.

На рис. 8, а видно, что в процессе циклирования в рамках первой серии плотность электролита непрерывно снижалась от плотности 1.23–1.26 до плотности 1.10–1.15 г/см<sup>3</sup>. При этом после 7-го цикла степень снижения плотности кислоты в макетах с 0 и 0.3% графита в ОАМ снижалась значительней. Снижение плотности кислоты в конце заряда указывает на необратимую сульфатацию ОАМ, так как часть кислоты связывается в сульфат с низкой реакционной способностью. Ранее было показано, что в пределах первой серии макеты отдавали заданную разрядную ёмкость и, следовательно, заряд шёл примерно до 80% степени заряженности. Это приводило к значительной сульфатации ОАМ. Повышенное значение плотности кислоты в конце заряда указывает на то, что добавка графита снижает сульфатацию.

На рис. 8, б видно, что плотность кислоты в аккумуляторах с 0 и 0.3% графита в процессе циклирования в рамках второй серии снижалась с 1.24 до 1.18–1.20 г/см<sup>3</sup>, тогда как в аккумуляторах с 0.7 и 1.5% графита плотность сначала снижалась с 1.28 до 1.24 г/см<sup>3</sup>, а затем повышалась с 1.24 до 1.26 г/см<sup>3</sup>. Можно предположить, что повышение степени заряженности макетов в присутствии графита в составе ОАМ более интенсивно препятствует развитию необратимой сульфатации, что повышает плотность электролита в конце заряда.

Из рис. 8, в следует, что в процессе циклирования макетов в рамках 3 СЦПН плотность кислоты в конце заряда непрерывно возрастает. Это может быть связано с уменьшением разрядной ёмкости макетов за счёт сульфатации, что в условиях использования постоянной зарядной ёмкости может приводить к их перезаряду.

Обобщая данные, представленные на рис. 8, можно отметить, что плотность кислоты в конце заряда в аккумуляторах с 0 и 0.3% графита была заметно ниже, чем плотность кислоты в аккумуляторах с 0.7 и 1.5% графита, это может свидетельствовать о более высоком уровне сульфатации ОАМ в первых двух аккумуляторах. Рост плотности кислоты в процессе циклирования указывает на увеличение уровня заряженности аккумуляторов при циклировании.

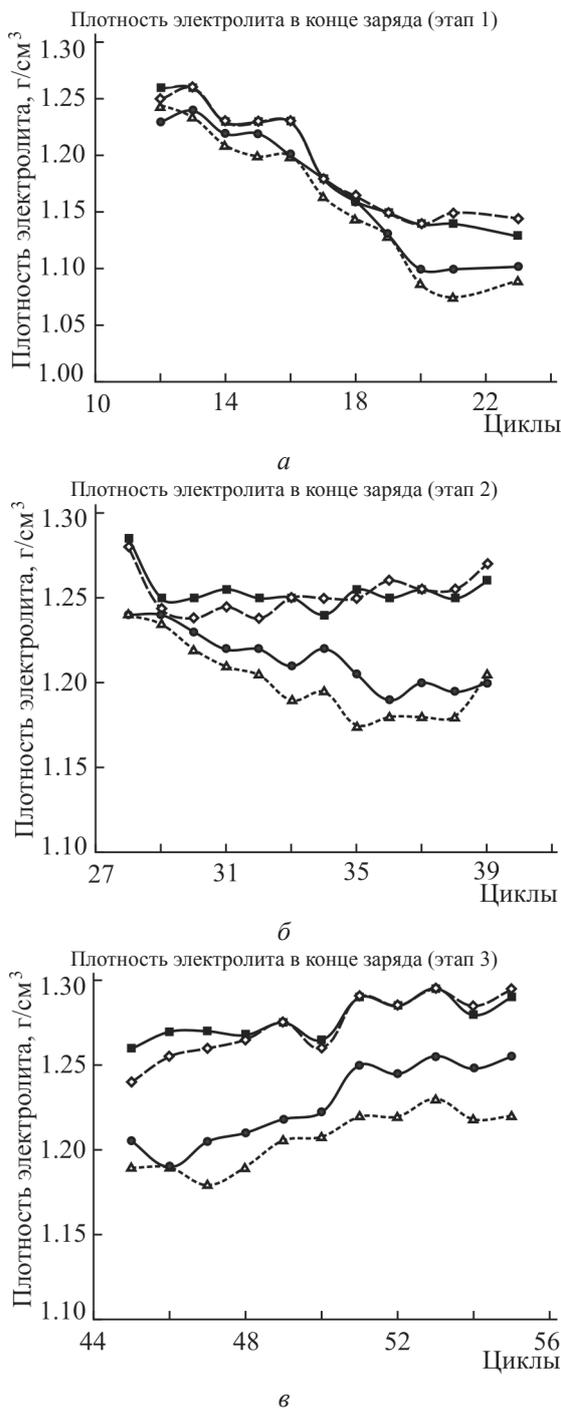


Рис. 8. Зависимость изменения плотности электролита в конце заряда в рамках серий 1, 2, 3 (а, б, в) от числа проведенных циклов и содержания графита в ОАМ. Содержание графита: 0% (●), 0.3% (Δ), 0.7% (■) и 1.5% (◇)

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ

Результаты испытаний показали, что добавка графита неоднозначно влияет на работоспособность ОАМ при её циклировании в условиях

постоянного недозаряда. Зависимость эта носит экстремальный характер, с максимумом в области 0.7%. Это указывает на наличие, по крайней мере, двух факторов, противоположно влияющих на рассматриваемую закономерность.

Механизм процессов, протекающих в ОАМ в условиях её циклирования с постоянным недозарядом, подробно рассмотрен в работе [12]. В этой работе показано, что циклирование с постоянным недозарядом приводит к сульфатации внутренних слоев ОАМ в результате локализации зарядно-разрядных процессов в поверхностных слоях электродов. При этом отмечена важная роль стадии переноса кислоты, во многом определяемая структурой ОАМ.

Графит положительно влияет на процесс заряда ОАМ. Так, в работе [9] было показано, что поляризация макетов аккумуляторов с избытком положительной активной массы и с ОАМ, не содержащей графит, возросла на 400 мВ в течение первых 300 циклов. Это указывает на то, что реакция восстановления  $Pb^{2+}$  затрудняется в процессе циклирования ОАМ. Небольшой срок службы таких макетов связан, очевидно, с тем, что в составе ОАМ относительно быстро накапливается сульфат свинца. Поляризация аналогичных макетов, но с ОАМ, содержащей графит, составляла около 50 мВ. Таким образом, добавка графита повышает эффективность процесса заряда ОАМ.

Растворенные ионы  $Pb^{2+}$  могут либо формировать новые центры кристаллизации и образовывать мелкие кристаллы сульфата, либо встраиваться в структуру существующих кристаллов и образовывать крупные, плохо растворимые кристаллы. Образование первых способствует высокой скорости заряда, а вторых – тормозит этот процесс. В последнем случае часть ОАМ постепенно выводится из зарядно-разрядного процесса. Соотношение между обратимым и необратимым процессами образования сульфата свинца будет определять срок службы аккумуляторов. Добавка графита сдвигает это соотношение в сторону обратимого процесса и увеличивает срок их службы. Для объяснения этого факта Д. Павловым с соавторами [9] был предложен параллельный механизм зарядного процесса. Согласно этому механизму восстановление  $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$  протекает как на ОАМ, так и на графите. При этом перенапряжение реакции восстановления на графите ниже, чем на свинце, и реакция восстановления будет идти преимущественно на графите. Снижение перенапряжения зарядного процесса на графите может быть связано с тем, что на поверхности свинца имеет место адсорбционный слой ионов  $HSO_4^-$ , от-

сутствующий на поверхности графита. Потенциал нулевого заряда свинца составляет примерно  $-0.67$  В (отн. н.в.э.) [11]. При заряде поверхность его заряжена положительно, что ускоряет адсорбцию отрицательных ионов  $\text{HSO}_4^-$ . С другой стороны, потенциал нулевого заряда графита составляет  $-0.07$ – $0.2$  В [11], и, следовательно, его поверхность в условиях заряда заряжена отрицательно, что препятствует адсорбции отрицательных ионов  $\text{HSO}_4^-$ . Адсорбция  $\text{HSO}_4^-$  через влияние на потенциал диффузной части двойного электрического слоя будет повышать сопротивление процесса восстановления  $\text{Pb}^{2+}$  и снижать долю зарядного тока, идущего через поверхность свинца. Следовательно, процесс восстановления  $\text{Pb}^{2+}$  на поверхности графита будет протекать с меньшим перенапряжением и меньшей поляризацией аккумуляторов. На рис. 6 показана зависимость напряжения в конце заряда для аккумуляторов с различным содержанием графита в ОАМ. Из рис. 5, 6 видно, что добавка графита приводит к снижению напряжения. Учитывая, что макеты имели избыток ПАМ, сдвиг напряжения аккумуляторов можно связать со снижением поляризации отрицательных электродов. Это подтверждает модель Д. Павлова.

После восстановления  $\text{Pb}^{2+}$  атомы свинца должны встроиться в кристаллическую решетку свинца. Поскольку встраивание атомов свинца в существующий кристалл протекает с меньшим перенапряжением, чем процесс формирования нового центра кристаллизации, атомы свинца будут диффундировать по поверхности графита, достигая поверхности свинца и встраиваться в структуру последнего. Таким образом, процесс заряда  $\text{Pb}^{2+}$  протекает преимущественно на поверхности графита, после чего атомы свинца «сползают» с его поверхности, являющейся для них чужеродной, и находят место на поверхности свинца. Естественно, возможно образование центров кристаллизации свинца на поверхности графита, что будет снижать поверхность последнего и повышать поляризацию отрицательного электрода, которая определяется во многом соотношением поверхности графита к поверхности свинца.

Выше было показано, что увеличение концентрации графита в ОАМ более  $0.7\%$  приводит к снижению зарядно-разрядных и ресурсных характеристик аккумуляторов. Таким образом, добавка графита, с одной стороны, повышает эффективность зарядного процесса и, как следствие этого, увеличивает ресурс аккумуляторов в условиях циклирования с постоянным недозарядом. С другой стороны, снижение эффективности добавки графита при увеличении его концентрации в ОАМ выше

$0.7\%$  указывает на наличие факторов, влияющих негативно на заряд отрицательного электрода.

На рис. 7 показано, что добавка графита в ОАМ приводит к снижению перенапряжения выделения водорода. На основании этого можно предположить, что рост концентрации графита в ОАМ приводит к снижению эффективности использования зарядного тока за счёт роста его доли, идущей на восстановление водорода, что приводит к увеличению степени недозаряда ОАМ и ускорению её деградации в условиях циклирования с постоянным недозарядом.

Кроме того, известно [9], что добавка графита влияет на структурные характеристики ОАМ. Так, с ростом содержания графита марки PRINTEX HE2 значительно снижается средний радиус пор ОАМ. При содержании графита  $0\%$  он составляет примерно  $2.8$  мкм, а при  $1.5\%$  –  $0.7$  мкм. Исходя из вышесказанного, можно полагать, что это будет приводить к затруднению процессов переноса кислоты в порах ОАМ и ускоренной деградации последней. В работе [9] показано, что при снижении радиуса пор ниже  $1.5$  мкм, что соответствует концентрации графита  $0.5\%$ , ресурс ОАМ значительно снижается.

Авторы работы [13] считают, что снижение размера пор ОАМ в результате добавки графита будет способствовать снижению размера кристаллов сульфата в результате пространственного ограничения их роста. Снижение же размеров кристаллов сульфата свинца будет способствовать увеличению эффективности заряда ОАМ.

Увеличение содержания графита в ОАМ приводит к росту её удельной поверхности [9]. Так, ОАМ, не содержащая графита (PRINTEX HE2B), имеет удельную поверхность примерно  $0.5$  м<sup>2</sup>/г [10], а при концентрации графита  $1.5\%$   $8$ – $10$  м<sup>2</sup>/г. По данным [9] оптимальное соотношение поверхности графита и ОАМ составляет примерно  $6/1$ . Расчёт показывает, что в наших испытаниях, при содержании  $0.7\%$  графита в ОАМ, это соотношение составляет примерно  $7/1$ , что близко к оптимальному значению. При увеличении содержания графита выше  $0.7\%$  оптимальное соотношение поверхностей графит/ОАМ нарушается.

И наконец, увеличение содержания графита выше некоторого предела может влиять на кинетику зарядного процесса. Такой процесс проходит через следующие стадии:

- 1) растворение сульфата свинца с образованием ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ;
- 2) восстановление  $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$ ;
- 3) поверхностная диффузия атомов свинца и встраивание их в решетку кристалла свинца.

Скорость этого процесса определяется скоростью его медленной стадии. Добавка графита увеличивает скорость стадии восстановления ионов свинца (стадия 2) и всего процесса заряда в целом. Можно предположить, что по мере увеличения концентрации графита в составе ОАМ все большая часть её поверхности закрывается частицами графита, увеличивая поверхность «графитовых пятен», что приводит к увеличению диффузионного пути восстановленных атомов свинца и приводит к тому, что они начинают формировать кристаллы на чужеродной им поверхности графита. При этом увеличивается перенапряжение кристаллизации и замедляется скорость стадии 3.

Все перечисленные выше механизмы могут быть причиной снижения ресурса ОАМ при увеличении в ней содержания добавки графита.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Испытания макетов аккумуляторов показали, что добавка графита марки PRINTEX XE2B позволяет снизить скорость деградации ОАМ в условиях непрерывного циклирования с постоянным недозарядом.

Добавка графита влияет также на эффективность лечебного цикла, проводимого после серии циклирования с постоянным недозарядом.

Влияние графита марки PRINTEX XE2B на характеристики ОАМ носит экстремальный характер с максимумом с области 0.7%. Увеличение концентрации графита в диапазоне 0 – 0.7% повышает

работоспособность ОАМ в условиях циклирования с постоянным недозарядом. При повышении концентрации графита выше 0.7% характеристики ОАМ снижаются.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Culpin B., Rand J.* // J. Power Sources. 1991. Vol. 36. P. 415–438.
2. *Lam L. T., Ceylan H., Haigh N. P., Lwin T., Phyland C. G., Rand J., Vella D. G.* // ALABC Project N3.1, Influence of residual elements on the oxygen- and/or hydrogen-gassing rates of lead-acid batteries, Final Report, July 2000 to June 2002, Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 2002.
3. *Lam L. T., Newnham R. H., Ozgun H., Fleming F. A.* // J. Power Sources. 2000. Vol. 88. P. 92–97.
4. Pat. 6555265 US, H01M 2/24 (09707753). Valve regulated lead acid battery.
5. Pat. 5691087 US, H01M 4/68 (08673149). Sealed lead-acid cells and batteries.
6. Pat. 5434025 US, H01M 4/68 (08144688). Battery grids and plates and lead-acid batteries made using such grids and plates.
7. *Jones W. E. M., Vanasse H. A., Sabotta C. E., Clapper J. E., Price E. F.* // Proceedings of the 20th Intern. Telecommunications Energy Conference. San Francisco, CA, USA, IEEE, 1998. P. 461–469.
8. *Lam L.T., Haigh N.P., Lim O.V., Rand J., Manders J.E.* // J. Power Sources. 1999. Vol. 78. P. 139–146.
9. *Pavlov D., Rogachev T., Nikolov P.* // J. Power Sources. 2009. Vol. 191. P. 58–75.
10. *Clive D.S., Lim E.H.* // Modern Battery Techn. New York ; London ; Toronto, 1991.
11. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1981.
12. *Rand D.* Valve-Regulated Lead-Acid Batteries. Amsterdam ; Boston ; London : Elsevier, 2004.
13. *Calabek M., Micka K.* // J. Power Sources. 2006. Vol. 158. P. 864–867.