

УДК 541.138

СВИНЦОВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ**М. Б. Коновалов, В. А. Шлыков, С. Г. Емельянов***Курский государственный технический университет, Россия*

E-mail: vashlikov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.10 г.

Для повышения удельных характеристик поверхностных электродов, используемых в свинцовых аккумуляторах, необходимо исключить влияние внутреннего напряжения в активной массе, получаемой электрохимически. Одним из вариантов решения этой задачи является электрохимическое получение активной массы под давлением, направленным к поверхности образующейся массы.

Ключевые слова: аккумулятор, электрод, удельная ёмкость, поверхностный электрод, панцирь, пористость, активная масса.

To increase the specific characteristics of the surface electrodes, used in the lead accumulators it is necessary to exclude the influence of the internal stress in the paste which is obtained by the electrochemical way. One of the variants of the solutions of this problem is the electrochemical obtaining the paste under the pressure directed to the surface of the forming paste.

Key words: accumulator, electrode, permittivity, surface electrode, shell, porosity, active mass.

ВВЕДЕНИЕ

Свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) в настоящее время являются наиболее используемыми вторичными источниками тока, что обусловлено целым рядом их достоинств, в том числе большой надёжностью и сравнительно низкой себестоимостью их производства.

Свинцово-кислотная система в источниках тока была известна уже в XIX веке и с тех пор непрерывно исследовалась и совершенствовалась. Тем не менее ряд теоретических и практических вопросов остаются до сих пор недостаточно изученными. Так, недостаточно исследованы СКА с поверхностными положительными электродами (типа Планта), активную массу которых получают электрохимическим окислением поверхности свинцового токоотвода. Подобные известные электроды обладают низкой удельной ёмкостью, что обусловлено низким соотношением величин активной массы и массы токоотвода. В известных поверхностных электродах это связано с тем, что по существующей технологии толщина образующейся на поверхности токоотвода активной массы не превышает 0.30–0.35 мм. При дальнейшем повышении толщины активной массы происходит нарушение её механического и электрического контакта с поверхностью токоотвода, сопровождающееся её частичным оползанием. Активная масса такой толщины имеет существенно меньшую удельную поверхность (порядка 0.62 м² на 1 г осадка [1]) и значительно меньше защищает токоотвод от коррозии в процессе зарядно-разрядного циклирования. Поэтому для создания достаточного ресурса работы электрода (а также исключения коробления) токоотвод в известных поверхностных электродах имеет толщину 8–

10 мм, что резко снижает удельные характеристики электродов.

Проведённые экспериментальные исследования показали, что причиной ограничения толщины получаемого электрохимически осадка на поверхности токоотвода является наличие внутреннего напряжения в осадке, возрастающего с ростом толщины осадка. Согласно расчётам при толщине осадка 0.3 мм величина сил внутреннего напряжения в осадке находится в интервале 600–1000 Н/см², что, очевидно, достаточно для отрыва покрытия от поверхности токоотвода.

В настоящей работе изучалась возможность получения поверхностных электродов, имеющих достаточную толщину активной массы, а также оптимальное соотношение активной массы и массы токоотвода без нарушения механического и электрического контакта с токоотводом, что позволяет существенно повысить удельные характеристики поверхностных электродов.

Для решения этой задачи необходимо получать массу с низким внутренним напряжением, не влияющим на её контакт с токоотводом, либо компенсировать силы внутреннего напряжения, отрывающие покрытие от основы. В данной работе рассмотрена возможность реализации второго направления решения проблемы. Компенсация сил внутреннего напряжения при электрохимическом получении активной массы на свинцовом токоотводе достигается, если электрохимическое формирование активной массы проводить под давлением, направленным к поверхности образующейся массы [2, 3].

Основы исследуемых электродов были выполнены из свинца С1 в виде плоского листа

и круглого стержня. Давление на образующуюся массу осуществлялось с помощью упруго растягивающегося пористого панциря из коррозионно-стойкого материала, в который помещали формируемую основу электрода. Формирование проводили в сернокислом электролите [4]. Зарядно-разрядное циклирование осуществляли в растворе серной кислоты (хч) плотностью 1.28 г/см³ при температуре 20–22°C. Удельные электрические характеристики рассчитывали по результатам измерений, выполненных на 5-м цикле при разряде током 20-часового режима до конечного потенциала положительного электрода 1.95 В относительно кадмиевого электрода сравнения. Воспроизводимость результатов была не хуже ±3%. Заряд электродов проводили током, равным 0.1 ёмкости 10-часового режима разряда до постоянства электродного потенциала. Длительное циклирование электродов осуществляли по методике [5] в аккумуляторах, ёмкость которых лимитировалась положительным электродом. В таблице представлены некоторые технические характеристики положительных электродов СКА, полученных электрохимическим формированием под давлением.

Как следует из данных, приведенных таблице, опытные электроды по основным параметрам заметно превосходят известные поверхностные электроды и не уступают электродам намазного типа. В результате рентгеноструктурного анализа активной массы электрода после 5 и 300 зарядно-разрядных циклов выявлено, что фазовый состав соответствует β-PbO₂. Пористость активной массы в процессе циклирования изменялась от 46 до 51%. Об эффективности активной массы опытных электродов свидетельствует сравнительно высокий коэффициент использования. При толщине массы 2.6 мм он составляет: при 20-часовом режиме 56, 5-часовом — 49, 1-часовом — 37, 5-минутном разряде — 19%.

Полученный описанным выше способом (под давлением) электрод далее формировался в качестве отрицательного электрода в растворе серной кислоты до потенциала — 0.2 В относительно кадмиевого электрода сравнения. Для стабилизации ёмкости в массу вводили расширители. По результатам испытаний отрицательный поверхностный электрод по удельным характеристикам не уступал положительному, проработал при циклировании более 300 циклов, полный ресурс электрода пока не установлен.

Для получения оптимальных значений удельной разрядной ёмкости опытных поверхностных электродов выполнен конструктивный расчёт некоторых параметров, необходимых для практического изготовления электродов.

На рис. 1 показана упрощённая модель трубчатого элемента поверхностного панцирного электрода после формирования.

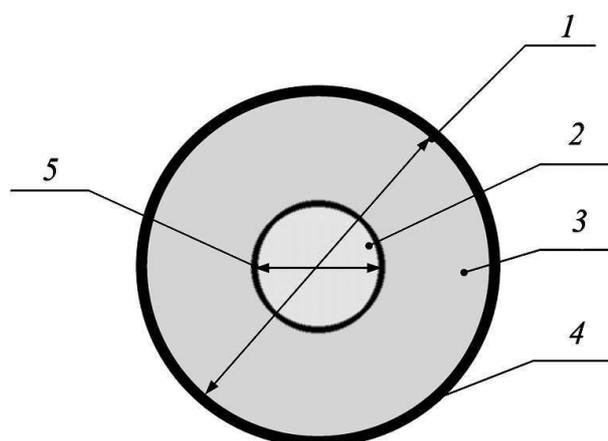


Рис. 1. Упрощённая модель трубчатого элемента поверхностного панцирного электрода после формирования: 1 — диаметр исходного электрода, 2 — свинцовый токоотвод, 3 — активная масса, 4 — панцирь после образования активной массы, 5 — диаметр токоотвода.

Сравнительные характеристики опытных образцов

Характеристика электродов	Средняя толщина, мм		Удельная ёмкость, А·ч/кг	Удельный расход свинца, кг/А·ч	Коэффициент использования активной массы, %	Ориентировочный ресурс, циклы
	Активная масса	Основа				
Исходная основа — плоский лист, формирование под давлением	2.8	1.1	62	14.6	47	Более 160
Исходная основа — круглый стержень, формирование под давлением	2.6	1.0	83	11.2	56	Более 300
Промышленный поверхностный электрод И-1	0.35	11.5	13	60.0	-	-

Согласно [6] при оптимальной величине удельной ёмкости соотношение диаметра электрода (без учёта толщины панциря) и диаметра токоотвода равняется:

$$D_3 \approx 2.8D_T$$

Это соотношение справедливо для готового панцирного электрода с набивной активной массой. Для панцирного электрода поверхностного типа в исходном состоянии (до формирования) это соотношение является иным, так как определённая часть исходной поверхности токоотвода перейдёт в активную массу. Исходный трубчатый элемент поверхностного панцирного электрода показан на рис. 2.

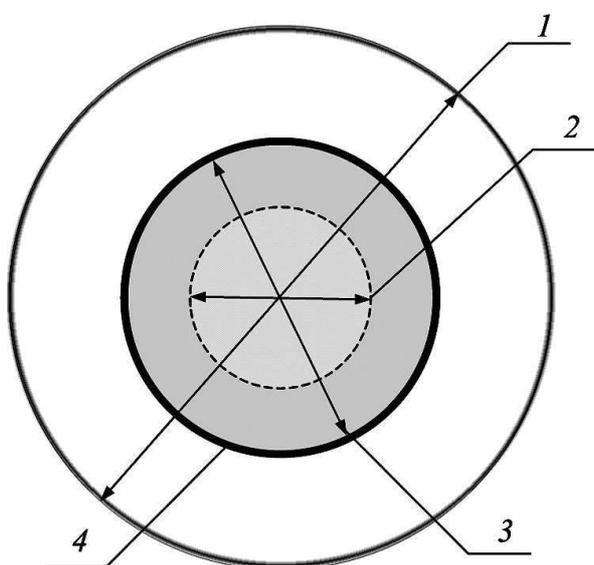
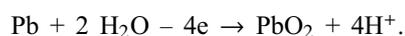


Рис. 2. Трубчатый элемент поверхностного панцирного электрода до формирования: 1 — диаметр элемента электрода после формирования, 2 — диаметр токоотвода после формирования, 3 — диаметр исходного токоотвода, 4 — исходный панцирь

Рассчитаем соотношение диаметров элемента готового (отформированного) панцирного электрода и исходного токоотвода для условий оптимальной удельной ёмкости положительного электрода.

Уравнение электрохимической реакции окисления свинцового токоотвода при формировании поверхностного положительного электрода в упрощённом виде имеет вид



Элементарный расчёт показывает, что из 1 г свинца образуется 1.15 г PbO_2 .

Количества свинца, содержащиеся в активной массе и растворяемой части исходного токоот-

вода, равны, что может быть выражено следующим уравнением:

$$\left(\frac{\pi D_3^2}{4} - \frac{\pi D_T^2}{4} \right) \frac{d_{\text{PbO}_2} \cdot (1 - \gamma)}{1.15} = \left(\frac{\pi D_{\text{и}}^2}{4} - \frac{\pi D_T^2}{4} \right) d_{\text{Pb}}, \quad (1)$$

где D_3 — диаметр круглого элемента готового панцирного электрода (без учёта толщины панциря), D_T — диаметр токоотвода элемента готового панцирного электрода, d_{PbO_2} — плотность PbO_2 (9.7 г/см³), γ — пористость массы, $D_{\text{и}}$ — диаметр исходного токоотвода круглого элемента панцирного электрода, d_{Pb} — плотность свинца (11.3 г/см³), $\pi = 3.14$.

Согласно [6] $D_T = \frac{D_3}{2.8}$.

Принимая пористость активной массы (γ), равной 0.56, преобразуем уравнение (1) к виду

$$\left(D_3^2 - \left(\frac{D_3}{2.8} \right)^2 \right) \frac{d_{\text{PbO}_2}}{1.15} \cdot (1 - 0.56) = \left(D_{\text{и}}^2 - \left(\frac{D_3}{2.8} \right)^2 \right) d_{\text{Pb}}. \quad (2)$$

Решая уравнение (2) относительно D_3 имеем:

$$D_3 = 1.15D_{\text{и}} \quad \text{или} \quad D_{\text{и}} = 0.64D_3. \quad (3)$$

То есть для получения положительного трубчатого элемента панцирного электрода, обладающего оптимальной удельной ёмкостью, необходимо, чтобы исходный токоотвод составлял 0.64 диаметра готового электрода (без учёта толщины панциря).

Для обеспечения подобного соотношения при необходимости получения оптимальной объёмной удельной ёмкости составим уравнение

$$D_3^2 + \frac{D_3^2}{1.82} \left(\frac{d_{\text{Pb}} \cdot 1.15}{d_{\text{PbO}_2} \cdot (1 - \gamma)} - 1 \right) = \frac{d_{\text{Pb}} \cdot 1.15}{d_{\text{PbO}_2} \cdot (1 - \gamma)} \cdot D_{\text{и}}^2, \quad (4)$$

с учётом того, что $D_T = \frac{D_3}{1.8}$ [6],

$$D_3 = 1.36D_{\text{и}} \quad \text{или} \quad D_{\text{и}} = 0,74D_3. \quad (5)$$

Это значит, что исходный диаметр токоотвода в этом случае должен составлять 0.74 диаметра элемента готового панцирного поверхностного электрода (без учёта толщины панциря).

Проведённые исследования подтвердили эффективность беспорошковой технологии изготовления электродов СКА и её перспективность для производства аккумуляторов различного назначения. В частности, это позволяет значительно упростить технологию производства СКА (исключение операций приготовления порошка, пасты, намазки, литья решёток и т. д.), существенно понизить себестоимость производства и капитальные затраты. При этом также решаются многие экологические проблемы производства СКА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП

«Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», государственный контракт № П-2284).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривченко Г. В., Филиппова И. Л., Мишин А. В. // Сб. науч. трудов ВНИАИ. Химические источники тока. СПб.: Энергоатомиздат, 1991. С.18–22.
2. Пат. 1734526 Российская Федерация, МПК H01M4/18, H01M10/12, H01M4/76. Способ изготовления электрода свинцового аккумулятора.
3. Пат. 5228586 USA, МПК H01M4/16. Process for the manufacture of lead-acid battery electrode and lead-acid storage battery.
4. Овари Ф., Кербасов Б. Г. // ЖПХ, 1988. Т.21. №11. С.2556–2557.
5. Международный стандарт МЭК 1056–1,1-е изд., Женева: Изд. Междунар. электротехнической комиссии, 1991, С. 22.
6. Азиф И. А. // Химические источники тока. Сб. научных трудов ВНИАИ. СПб.: Энергоатомиздат. 1991. С. 4–8.