РЯЗАНСКОЕ ВЫСШЕЕ ВОЗДУШНО-ДЕСАНТНОЕ КОМАНДНОЕ
УЧИЛИЩЕ (ВОЕННЫЙ ИНСТИТУТ)
ИМЕНИ ГЕНЕРАЛА АРМИИ В.Ф. МАРГЕЛОВА

А.А. Кочуров, В.Ю. Гумелёв, Н.П. Шевченко

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКОВ СЛУЖБЫ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ ПРИ ХРАНЕНИИ И ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПОСОБОВ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Рязань

2012

РЯЗАНСКОЕ ВЫСШЕЕ ВОЗДУШНО-ДЕСАНТНОЕ КОМАНДНОЕ
УЧИЛИЩЕ (ВОЕННЫЙ ИНСТИТУТ)
ИМЕНИ ГЕНЕРАЛА АРМИИ В.Ф. МАРГЕЛОВА

А.А. Кочуров, В.Ю. Гумелёв, Н.П. Шевченко

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКОВ СЛУЖБЫ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ ПРИ ХРАНЕНИИ И ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПОСОБОВ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Рязань 2012

ББК 31.251
Т 33

Рецензенты:
доктор технических наук, профессор С.Д. Полищук
кандидат технических наук, профессор Б.А. Данов

Кочуров А.А.

Т 33 Теоретические основы решения проблемы увеличения сроков службы аккумуляторных батарей при хранении и повышения эффективности способов их восстановления [Текст]: монография / А.А. Кочуров, В.Ю. Гумелёв, Н.П. Шевченко; под общ. ред. А.А. Кочурова. – Рязань: Ряз. высш. возд.-дес. ком. уч-ще (воен. ин-т), 2012. – 252 с.

ISBN 978-5-98942-024-7

Монография посвящена исследованиям процессов, протекающих в свинцовом кислотном аккумуляторе при его работе, с целью уточнения их механизма и выработки предложений, направленных на улучшение характеристик работы аккумуляторных батарей, разработку эффективных способов их восстановления и продления сроков службы.

Анализ состояния проблемы позволил сформулировать основные противоречия, имеющие место в технической литературе при описании токообразующих процессов в свинцовом аккумуляторе. Выполненные авторами теоретические и экспериментальные исследования процессов, протекающих в свинцовом аккумуляторе, позволили выработать конкретные предложения, направленные на решение проблемы увеличения сроков службы аккумуляторных батарей при хранении и повышения эффективности способов их восстановления.

Монография предназначена для научных и инженерно-технических работников автомобильного транспорта. Может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам технических вузов соответствующих специальностей.

ISBN 978-5-98942-024-7

ББК 31.251

РВВДКУ, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Свинцовые кислотные аккумуляторные батареи в настоящее время являются основными источниками электрической энергии на военной автомобильной технике (ВАТ), обеспечивающими пуск двигателей, а, следовательно, и готовность ВАТ к использованию по назначению.

Специфика использования ВАТ в Вооруженных Силах Российской Федерации (ВС РФ) предполагает длительное нахождение значительного их количества в состоянии режима хранения, в течение которого аккумуляторные батареи находятся в состоянии бездействия и требуют проведения комплекса мероприятий по поддержанию их работоспособности. Однако, как показывает практика, именно в режиме бездействия зачастую в аккумуляторах протекают негативные процессы, приводящие к сокращению их срока службы и отказу.

Вместе с тем аккумуляторная батарея является достаточно дорогостоящим элементом на ВАТ и заменяется по истечении установленного срока службы, в связи с чем задача поддержания аккумуляторных батарей в работоспособном состоянии при их хранении с залитым электролитом является актуальной для ВС РФ.

По статистике до 90% отказов аккумуляторных батарей при эксплуатации происходит по причине разрушения положительных электродов. При этом существующие способы восстановления вышедших из строя аккумуляторных батарей, применяемые в воинских частях и на автотранспортных предприятиях, остаются трудоемкими и недостаточно эффективными, а восстановленные аккумуляторы имеют низкую емкость, повышенный саморазряд и малый срок службы.

Разработка эффективных методов и режимов хранения, способов восстановления аккумуляторных батарей базируется на глубоком понимании процессов, протекающих на их электродах. Однако с момента изобретения французским ученым G. Plante в 1859 г. свинцового кислотного аккумулятора и разработки в 1882 г. английскими исследователями Gladstone и Tribe химической

теории, описывающей токообразующие реакции, протекающие на электродах свинцового аккумулятора при его разряде и заряде, известной как теория "двойной сульфатации", и до настоящего времени предпринимались неоднократные попытки пересмотреть эту теорию, предложить иной механизм протекания реакций.

Причины такого положения заключаются в том, что, невзирая на общее признание исследователями теории "двойной сульфатации" как наиболее точно теоретически описывающей термодинамические процессы в свинцовом аккумуляторе, до настоящего времени существуют противоречия в количественной оценке веществ, участвующих в токообразующих реакциях, выполненной теоретически и установленной по результатам эксперимента, а также в описании механизма протекания реакций на электродах аккумулятора и оценке состава веществ, образующихся па положительном электроде при разряде аккумулятора.

В связи с этим, по мнению М.А. Дасояна, теорию свинцового кислотного аккумулятора в существующем на настоящий момент времени виде признать завершенной не представляется возможным, а процессы, протекающие в свинцовом аккумуляторе при его работе, требуют дальнейшего исследования.

В настоящей работе авторами на основе выполненного ими анализа состояния вопроса, теоретических и экспериментальных исследований предложен механизм протекания токообразующих процессов в аккумуляторе, отличающийся от существующего, на основе которого разработан и обоснован рациональный режим хранения и способ восстановления свинцовых аккумуляторных батарей, повышающие их эксплуатационные характеристики и срок службы.

Глава 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОБЛЕМЫ. АНАЛИЗ И ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Теоретические основы работы химических источников тока

Выполненный анализ литературных источников [1−11] показал, что толкование в них основных понятий, связанных с формированием электродных потенциалов и работой гальванических элементов, являющихся химическими источниками тока (ХИТ), не противоречат друг другу и сводятся к следующему.

1.1.1 Формирование электродных потенциалов

Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, состоящую из двух электродов (любого типа), соединенных между собой с помощью солевого мостика (электролита).

При этом электродами называют электронные проводники, электрически соединенные с одним из выводов гальванического элемента и контактирующие с электролитом.

Обычно электроды выполняются в виде металлических пластинок или сеток (решеток), на которые нанесены реагенты *(активные вещества,* то есть вещества, непосредственно участвующие в токообразующей реакции): на один электрод – окислитель, на другой – восстановитель. В качестве электролитов в химических источниках тока используются водные растворы солей, отдельных кислот и оснований, обладающих ионной проводимостью. Например, электроды серебряно-цинкового элемента состоят из металлических сеток, на одну из которых нанесена окись серебра, на вторую – цинк, а электролитом служит водный раствор КОН [1].

Механизм возникновения электродного потенциала

При погружении электрода $М_{тв}$ в водный раствор соли того же металла (электролит) на границе раздела фаз между электродом и электролитом проте-

кает электрохимическая электродная реакция, сопровождающаяся переходом зарядов (электронов и ионов) через фазовую границу раздела электрода с электролитом. При этом положительные ионы металла (M^{z+}), находящиеся на поверхности электрода, гидратируются ($M(H_2O)_n^{z+}$) и некоторое их количество переходит в раствор (электролит). В результате этого перехода на электроде образуется избыток электронов, он заряжается отрицательно.

В то же время гидратированные ионы металла ($M(H_2O)_n^{z+}$), находящиеся в водном растворе его соли (электролите), отбирая у металлического электрода электроны (***e***), образуют атомы металла ($M_{тв}$), которые осаждаются на поверхности металла и становятся частью его кристаллической решетки. Этот процесс приводит к дефициту электронов и возникновению на электроде положительного заряда.

В конечном итоге в результате протекания электродной реакции между металлическим электродом и раствором электролита (на границе раздела фаз) устанавливается состояние равновесия [2]

$$M_{тв} + nH_2O - ze \rightarrow M(H_2O)_n^{z+}. \qquad (1.1)$$

В зависимости от того, какой из двух рассмотренных процессов преобладает, от положения приведенного равновесия находится знак и величина заряда поверхности электрода.

Электрическое поле, возникающее вокруг электрода, вызывает неравномерное распределение ионов (катионов и анионов) в растворе электролита вблизи электрода. Если металлический электрод заряжается отрицательно (рисунок 1.1), то катионы электролита, притягиваясь к поверхности электрода, концентрируются вблизи нее [2]. В то же время анионы электролита отталкиваются от поверхности электрода, и их концентрация вблизи электрода будет понижена.

В результате раствор вблизи поверхности электрода приобретает заряд, противоположный по знаку заряду поверхности электрода − образуется двойной электрический слой (рисунок 1.1) и в конце концов устанавливается состояние равновесия, при котором электрическое поле в пределах двойного

электрического слоя компенсирует разность химических сил, действующих на электроны и ионы, а электродный потенциал, устанавливающийся на поверхности электрода при погружении в раствор соли того же металла, называется равновесным потенциалом ($\varphi_р$) [3].

Значение $\varphi_р$ зависит от концентрации ионов металла в растворе $c_м^{z+}$. Эта зависимость приближенно выражается уравнением

$$\varphi_р = \varphi_0 + (\theta/z)\, lgc_м^{z+}\,, \qquad (1.2)$$

где φ_0 – стандартный потенциал данного металла, равный равновесному потенциалу при $c_м^{z+} = 1$;

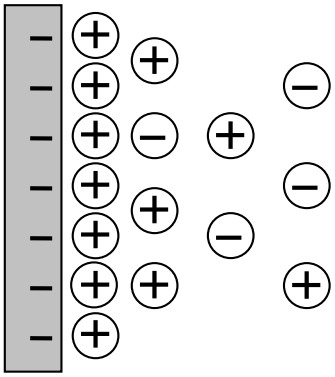


Рисунок 1.1 – Образование двойного электрического слоя

θ – константа, зависящая от температуры и равная 0,058 при t = 25°C;

z – валентность металла.

Возникающую разность потенциалов между любой точкой поверхности электрода ($\varphi_м$) и любой точкой поверхности электролита ($\varphi_э$) в пределах двойного электрического слоя $\varphi_{м,э} = \varphi_м - \varphi_э$ называют гальвани-потенциалом данной границы раздела фаз. Знак гальвани-потенциала зависит от условного расположения соприкасающихся фаз, то есть $\varphi_{м,э} = -\varphi_{э,м}$.

Двойной слой имеет диффузное строение [2], в связи с чем избыток катионов и недостаток анионов в электролите уменьшается по мере удаления от поверхности электрода постепенно. Этому способствует тепловое движение частиц и взаимное отталкивание одноименных зарядов.

Если поверхность металла заряжена положительно, наблюдается картина, обратная представленной на рисунке 1.1.

Таким образом, при погружении металла в раствор, содержащий ионы этого же металла, на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой и возникает определенный скачок потенциала (гальвани-потенциал), в результате чего электрод приобретает равновесный электродный потенциал относительно раствора электролита.

Гальвани-потенциал между двумя разнородными проводниками хотя и является физически реальной величиной, никакими средствами не может быть измерен. Кроме того, на современном этапе развития науки гальвани-потенциал также не может быть вычислен теоретически, так как совокупность всех химических сил, действующих на электроны или другие заряженные частицы, пока не поддается количественному расчету [1].

В связи с этим для определения значения потенциала электрода относительно электролита используют величину – электродный потенциал E_I. Электродный потенциал – это напряжение (НРЦ) правильно разомкнутой электрохимической цепи из данного электрода и условного электрода сравнения [1]. В качестве электрода сравнения может быть использован нормальный водородный электрод. В этом случае электродный потенциал являются алгебраической суммой гальвани-потенциалов всех границ раздела фаз в цепи: электрод – электрод сравнения.

Электродвижущая сила гальванического элемента

При погружении двух электродов в электролит на каждом из них формируется равновесный электродный потенциал, а между ними устанавливается определенная разность электрических потенциалов, называемая напряжением разомкнутой цепи $U_{рц}$ [1], которая для случая равновесных электродных потенциалов равна электродвижущей силе Е (ЭДС) гальванического элемента. Более отрицательным будет потенциал электрода с восстановителем, так как у него сильнее тенденция к отдаче электронов.

Например, в серебряно-цинковом гальваническом элементе протекает токообразующая электрохимическая реакция

$$Ag_2O + Zn \rightarrow 2Ag + ZnO, \qquad (1.3)$$

причем отрицательным электродом является сетка с цинком, положительным – сетка с окисью серебра, а его ЭДС $E = U_{рц} = 1{,}60$ В.

1.1.2 Механизм токообразующих электрохимических реакций в гальванических элементах

При соединении электродов гальванического элемента между собой с помощью внешней проводящей цепи через нее из-за наличия ЭДС начнется переток электронов от отрицательного электрода к положительному, что равносильно прохождению электрического тока в обратном направлении.

При этом одновременно на погруженных в электролит поверхностях электродов начинаются реакции. Например, [1], в серебряно-цинковом гальваническом элементе на отрицательном электроде цинк окисляется

$$Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e, \quad (1.4)$$

а на положительном − окись серебра восстанавливается

$$Ag_2O + H_2O + 2e \rightarrow 2Ag + 2OH^-. \quad (1.5)$$

Такие химические реакции, в которых участвуют или в ходе которых в металле образуются свободные электроны, называют электрохимическими или электродными реакциями.

Обе электродные реакции являются *сопряженными* − их скорости всегда равны, то есть *количество электронов, освобождающихся в единицу времени* в одной из них, равно количеству электронов, вступающих за то же время в другую.

Электродные реакции поддерживают продолжительный переток электронов во внешней цепи. Ионы $(OH)^-$, образующиеся в результате реакции (1.5) вблизи положительного электрода, переходят по электролиту к отрицательному электроду, где вступают в реакцию. При этом ионы электролита K^+ в реакции не участвуют [1]. Таким образом, в целом получается замкнутая электрическая цепь. Во всех ее звеньях течет один и тот же электрический ток, нигде заряды не накапливаются.

Как только внешняя цепь размыкается, протекание обеих электродных реакций прекращается. Ток прекращается также после израсходования запаса хотя бы одного из реагентов.

Суммарная электрохимическая реакция на обоих электродах гальванического элемента − общая токообразующая реакция − совпадает с реакцией (1.3). В ХИТ она протекает в виде двух пространственно разделенных частичных (парциальных) реакций.

Протекание окислительно-восстановительной электродной реакции по описанному электрохимическому механизму стало возможным благодаря тому, что в конструкции ХИТ соблюдены два основных принципа [1]:

а) реагенты − окислитель и восстановитель − пространственно разделены между собой, что приводит к пространственному разделению электродных реакций;

б) каждый из реагентов контактирует с электролитом, что позволяет протекать электродным реакциям и одновременно обеспечить замкнутость общей цепи, необходимую для беспрепятственного прохождения тока.

Электродные реакции, легко протекающие как в одну, так и в другую сторону, называют обратимыми, а гальванические элементы, в которых эти реакции реализованы, называют аккумуляторами.

При наличии ЭДС в аккумуляторе возможны два направления прохождения тока между электродами: естественное – при разряде, когда во внешней цепи ток течет от положительного к отрицательному электроду, и вынужденное – при заряде, когда под действием постороннего (внешнего) напряжения ток течет в обратном направлении.

Первый случай соответствует разряду ХИТ, то есть процессу, при котором ХИТ отдает энергию во внешнюю цепь, второй − их заряду, то есть процессу превращения электрической энергии в химическую энергию активных веществ.

Электрод, на котором протекает окислительный процесс (с выделением электронов) и через который, следовательно, ток переходит из внешней цепи в электролит, называют анодом, а второй электрод с обратным направлением тока, на котором протекает восстановительный процесс, − катодом. Соответст-

венно электродные реакции окисления и восстановления называют анодными и катодными реакциями.

При разряде ХИТ анодом является отрицательный электрод, катодом − положительный. При заряде ХИТ, а также при работе электролизеров анодом, наоборот, является положительный электрод, а катодом − отрицательный.

Таким образом, термины "анод" и "катод" определяются не полярностью электродов (положительный или отрицательный), а направлением тока между ними [1].

Примерами аккумулятора являются серебряно-цинковый, свинцово-кислотный и другие химические источники тока, которые после разряда могут быть вновь заряжены пропусканием тока в обратном направлении.

Электрохимические реакции в гальванических элементах сопровождаются превращением веществ на катоде и аноде. При этом количество окисленного и восстановленного веществ на электродах, а также ток, протекающий в электролите при работе аккумулятора, представляющий направленное движение катионов и анионов электролита под действием электрического поля между электродами аккумулятора, подчиняются законам Фарадея [1, 2, 3, 7]. Используя законы Фарадея, представляется возможным рассчитать количество реагентов, необходимое для протекания заданного количества электричества в аккумуляторе.

Прямым следствием законов Фарадея является то, что ток, проходящий через ХИТ, прямо пропорционален скорости общей токообразующей и отдельных электродных реакций. Поэтому ток может рассматриваться как количественная мера скорости этих реакций, выраженная в электрических единицах. Рассмотренный механизм протекания электрохимических токообразующих реакций, по мнению большинства авторов [1–11], применим ко всем типам ХИТ. Вместе с тем следует отметить, что в качестве примеров для пояснения существа протекающих на электродах электрохимических процессов в ХИТ с жидкими электролитами в литературе чаще используют наиболее простые из них, например, медно-цинковые, серебряно-цинковые.

При этом описание электрохимических процессов, имеющих место в свинцовом аккумуляторе, ограничивается чаще всего записью химических реакций, протекающих как на отдельных его электродах, так и суммарной токообразующей химической реакции [1,2, 4 – 7].

1.1.3 Принцип работы свинцового кислотного аккумулятора

Свинцовые аккумуляторы являются вторичными химическими источниками тока, которые могут использоваться многократно. Активные материалы, израсходованные в процессе разряда, восстанавливаются при последующем заряде аккумулятора.

Электроды свинцово-кислотного аккумулятора (рисунок 1.2) состоят из свинцовых решеток, на одну из которых нанесена двуокись свинца PbO_2 (положительный электрод), а на вторую − губчатый свинец Pb (отрицательный электрод), при этом электролитом служит водный раствор серной кислоты H_2SO_4.

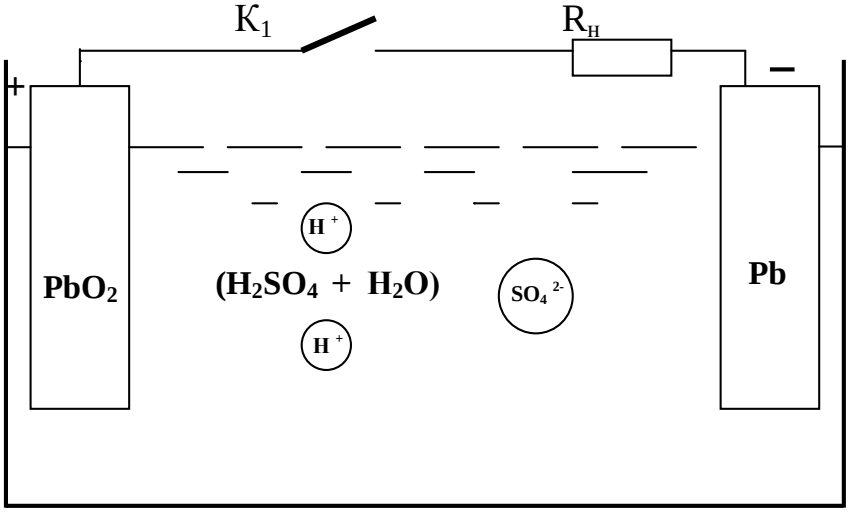


Рисунок 1.2 – Схема свинцово-кислотного аккумулятора

Согласно существующим на настоящий момент представлениям, в технической и научной литературе описываются несколько механизмов работы

свинцового аккумулятора [1–11], при этом общий принцип его работы трактуется всеми авторами одинаково.

При погружении отрицательного свинцового электрода в раствор электролита от свинца начнут отщепляться положительно заряженные ионы свинца и переходить в раствор, при этом электрод будет заряжаться отрицательно относительно раствора электролита. По мере протекания процесса возрастает разность потенциалов раствора и электрода, следовательно, возрастает и осмотическое давление положительных ионов раствора. Вследствие этого переход ионов свинца в раствор не может продолжаться долго и при какой-то определенной разности потенциалов электрода и раствора наступит равновесие между силой электролитической упругости растворения свинца, с одной стороны, и силами электростатического поля и осмотического давления – с другой. В результате растворение свинца прекратится.

При погружении положительного электрода в раствор серной кислоты происходит то же явление, но результат получается иной. Двуокись свинца положительного электрода в ограниченном количестве переходит в раствор, где при соединении с водой ионизируется на четырехвалентные ионы свинца Pb^{4+} и одновалентные ионы гидроксила OH^{-}. Четырехвалентные ионы свинца, осаждаясь на электроде, создают положительный потенциал относительно раствора.

В свинцовом аккумуляторе в токообразующих процессах участвуют двуокись свинца (диоксид свинца) PbO_2 (окислитель) положительного электрода, губчатый свинец Pb (восстановитель) отрицательного электрода и электролит (водный раствор серной кислоты H_2SO_4) [6]. Активные вещества электродов представляют собой относительно жесткую пористую электронопроводящую массу с диаметром пор 1,5–2 мкм у PbO_2 и 5–10 мкм у губчатого свинца. Объемная пористость активных веществ в заряженном состоянии – около 50%.

Часть серной кислоты в электролите диссоциирована на положительные ионы водорода H^{+} и отрицательные ионы кислотного остатка SO_4^{2-}, являющиеся носителями электрического тока в электролите. Губчатый свинец при разря-

де аккумулятора выделяет в электролит положительные ионы двухвалентного свинца Pb^{2+}.

При замыкании внешней цепи аккумулятора избыточные электроны отрицательного электрода по внешнему участку замкнутой электрической цепи перемещаются к положительному электроду, где восстанавливают четырехвалентные ионы свинца Pb^{4+} до двухвалентного свинца Pb^{2+}. Положительные ионы свинца Pb^{2+} соединяются с отрицательными ионами кислотного остатка SO_4^{2-}, образуя на обоих электродах сернокислый свинец $PbSO_4$ (сульфат свинца).

При подключении аккумулятора к зарядному устройству электроны движутся к отрицательному электроду, нейтрализуя двухвалентные ионы свинца Pb^{2+}. На электроде выделяется губчатый свинец Pb. Отдавая под влиянием напряжения внешнего источника тока по два электрона, двухвалентные ионы свинца Pb^{2+} у положительного электрода окисляются в четырехвалентные Ионы Pb^{4+}. Через промежуточные реакции ионы Pb^{4+} соединяются с двумя ионами кислорода и образуют двуокись свинца PbO_2.

В соответствии с общепринятой теорией "двойной сульфатации" обратимая химическая реакция в свинцовом аккумуляторе при его разряде и заряде описывается уравнением

$$Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O. \qquad (1.6)$$

Содержание в электролите серной кислоты и плотность электролита уменьшается при разряде и увеличивается при заряде. По изменению плотности электролита судят о степени разряженности аккумулятора

$$\Delta C_p = 100 \cdot (\rho_3 - \rho_{25}) / (\rho_3 - \rho_p), \qquad (1.7)$$

где ρ_3 и ρ_p – плотность электролита соответственно полностью заряженного и полностью разряженного аккумулятора при температуре 25°С, г/см^3;

ρ_{25} – измеренная плотность электролита, приведенная к температуре 25°С, г/см^3.

Но, несмотря на признание в научном мире теории "двойной сульфатации" в качестве основной, наиболее точно описывающей термодинамические

процессы, протекающие в свинцовом кислотном аккумуляторе при его работе, до настоящего времени она считается незаконченной и вызывает возражения со стороны ряда исследователей [10].

1.2 Анализ существующих теорий работы свинцового аккумулятора

Процессы, протекающие на электродах свинцового аккумулятора, отличаются значительной сложностью, в связи с чем с момента его изобретения и до настоящего времени в технической литературе ряд вопросов теории свинцового аккумулятора остаются недостаточно изученными [10].

Разработкой и изучением теоретических вопросов работы свинцового аккумулятора в разное время занимались Планте (Plante), Гладстон (Gladstone), Трайб (Tribe), Томсон (Thomson), Чельцов (Tscheltzow), Штрейнц (Streintz), Эльбс (Elbs), Даррье (Darrieus), Жюмо (Jumau), Долецалек (Dolezalek), Ризенфельд (Riesenfeld), Засс (Sass), Фери (Fery), Кособрюхов, Лоренц, Кабанов, Дасоян, Агуф, Багоцкий, Скундин и многие другие исследователи.

По многим вопросам у исследователей отсутствует единая точка зрения. Отдельные вопросы теории аккумулятора вообще должным образом не освещены. При этом, по мнению Дасояна [10], результаты исследований, посвященных различным аспектам работы свинцового аккумулятора, широко обсуждаются в современной технической литературе, но теорию свинцового аккумулятора нельзя считать завершенной, а изложенные авторами положения по многим вопросам ни в коей мере не могут рассматриваться как нечто бесспорное и окончательное. Сказанное относится и к материалу монографии [10].

Возникновение свинцового аккумулятора связано с именем французского ученого G. Plante [10, 11], который изложил свои взгляды на этот предмет в своем труде: "Recherches sur 1'Electricite". По мнению Plante, химический процесс в свинцовом аккумуляторе в основном состоит из окисления и восстановления свинцовых пластин. При заряде под действием электрического тока происходит разложение воды на ее составные части. Выделяющийся кислород

окисляет при этом положительный свинцовый электрод в перекись свинца, в то время как отрицательный электрод, состоящий из окиси свинца, восстанавливается в губчатый металлический свинец. При разряде перекись свинца снова переходит в низший окисел, а металлический свинец превращается в окись свинца.

Этот взгляд принципиально отличался от выводов, которые сделали английские исследователи Gladstone и Tribe, подробно изучавшие химические процессы вторичных элементов. Результаты их работ изложены в монографии "Химическая теория вторичных батарей Plante и Faure" [11].

По их наблюдениям оказалось, что плотность находящейся в аккумуляторе кислоты понижается при разряде и, наоборот, повышается при заряде и что количество образующейся и расходуемой кислоты приблизительно пропорционально прошедшему через элемент количеству электричества. Из этого факта они заключили, что при разряде кислота входит в соединение с пластинами, и обосновали это предположение анализами, показавшими, что образование сульфата свинца при разряде происходит пропорционально протекающему количеству электричества.

Этим самым Gladstone и Tribe обосновали тогда новую теорию, получившую название "сульфатной", которая и до настоящего времени признается основной, наиболее точно описывающей химические процессы, протекающие в свинцовом аккумуляторе при его работе. В настоящее время эта теория известна как теория "двойной сульфатации".

Согласно этой теории, электролитический процесс при разряде состоит в образовании сульфата свинца на обоих полюсах, а при заряде − в окислении и восстановлении сульфата свинца соответственно в перекись свинца на положительном электроде и губчатый свинец − на отрицательном [11].

В частности, процессы, происходящие на отдельных электродах, можно представить следующим образом: при заряде разведенная серная кислота разлагается электрическим током на составляющие $2H^-$ и SO_4^{2-}. Первая выделяется на отрицательном электроде, а вторая на положительном.

Реакция при этом протекает по уравнениям:

- на отрицательном электроде

$$PbSO_4 + 2H^- = Pb + H_2SO_4, \quad (1.8)$$

- на положительном электроде

$$PbSO_4 + SO_4^{2-} + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4. \quad (1.9)$$

При разряде ток идет через элемент в обратном направлении, и теперь $2H^-$ направляются к положительному электроду, а SO_4^{2-} − к отрицательному, и вступают в следующие реакции:

- на отрицательном электроде

$$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4, \quad (1.10)$$

- на положительном электроде

$$PbO_2 + 2H^- + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O, \quad (1.11)$$

так что после разряда поверхности обоих электродов снова превращаются в сульфат, что и является причиной прекращения электрического тока.

Если сложить все эти четыре уравнения для выражения химического процесса, связанного с прохождением электрического тока через аккумулятор, то получится основное уравнение (1.6) для токообразующего процесса по механизму теории "двойной сульфатации".

Направление реакции слева направо соответствует разряду, а обратное направление − заряду аккумулятора.

Однако теория "двойной сульфатации" вызвала активную дискуссию в научном мире, имела как активных сторонников, так и откровенных ее противников [11].

В связи с большой теоретической значимостью данного вопроса представляется целесообразным систематизировать имеющие место в технической литературе различные взгляды на существо протекающих в свинцовом аккумуляторе процессов.

Анализ всех существовавших на тот момент теоретических взглядов выполнил в 1900 г. Ф. Долецалек в своем труде "Теория свинцового аккумулятора", переведенном на русский язык и изданном в России в 1934 г. [11].

По мнению Долецалека, для подтверждения или опровержения теории "двойной сульфатации" необходимо и достаточно доказать, что:

- участвующие в уравнении (1.6) вещества образуются или расходуются согласно закону Фарадея;

- потребление или образование этих веществ имеет непосредственное отношение, в соответствии с содержащейся в них энергии, к образованию электрического тока;

- эти вещества не являются продуктом вторичных превращений.

Для системного рассмотрения имеющихся в технической литературе работ, посвященных теоретическому исследованию процессов, протекающих в свинцовом аккумуляторе, целесообразно объединить их в группы по рассматриваемой проблематике.

1.2.1 Анализ веществ, участвующих в токообразующем процессе в свинцовом аккумуляторе

Вопросы качественного и количественного состава веществ, участвующих в химической реакции в свинцовом аккумуляторе, рассматривались в работах значительного числа авторов, причем высказываемые ими мнения зачастую противоречат друг другу.

1.2.1.1 Образование и потребление перекиси свинца и свинца

Образование перекиси свинца и губчатого свинца при электролизе разбавленной серной кислоты на свинцовых электродах было доказано уже в 1850 г. [11]. При этом факт образования губчатого свинца не подвергался в дальнейшем никаким сомнениям, признан всеми исследователями, поскольку он непосредственно наблюдается на отрицательном электроде аккумулятора при его заряде и хорошо согласуется с положениями теории "двойной сульфатации". Образование же перекиси свинца воспринимается различными иссле-

дователями не так однозначно. Так, многие исследователи считали, что на аноде имеет место образование гидрата перекиси (H_2PbO_3) [11].

Ответ на этот вопрос можно получить либо путем определения физических свойств этих веществ, пользуясь различным содержанием в них энергии, что лучше всего можно сделать, определяя их электродные потенциалы, или непосредственным определением элементного состава образующихся в ходе реакции веществ.

Определением электродных потенциалов занимались Streintz [12, 13], Strecker [14]. В своих исследованиях они убедительно доказали, что заряженная положительная аккумуляторная пластина имеет потенциал по отношению к цинку 2,4 В, а свинцовая пластина, покрытая перекисью, полученной химическим путем, и погруженная и раствор серной кислоты, имеет тот же потенциал, что и положительная аккумуляторная пластина, что, по их мнению, несомненно служит доказательством наличия на положительном электроде перекиси, а не ее гидрата. Подробные аналитические исследования активной массы выполнили Ayrton, Lamb и Smith [15]. В процессе исследований ими от положительной аккумуляторной пластины во время заряда и разряда отбирались многочисленные пробы, в которых определялось содержание PbO_2. Было установлено, что содержание PbO_2 на положительном электроде при заряде аккумулятора возрастает, а при его разряде падает почти пропорционально прошедшему через элемент количеству электричества.

Вместе с тем следует отметить, что выполненные ими исследования убедительно доказали лишь факт образования при заряде аккумулятора на положительном электроде диоксида свинца (PbO_2) и изменения его содержания в процессе "разряд – заряд" почти пропорционально прошедшему через аккумулятор количеству электричества. Однако они не раскрывают механизма протекающей при этом на положительном электроде электродной реакции, не дают ответа на вопрос о его соответствии механизму, предполагаемому теорией "двойной сульфатации".

1.2.1.2 Образование и потребление сульфата свинца и серной кислоты

Количественные соотношения, имеющие место при образовании сульфата свинца, выясняли, анализируя активную массу электродов аккумулятора, Gladstone и Tribe, высказавшие также соображение, впоследствии подвергшееся сомнениям, что образование сульфата происходит на обеих пластинах пропорционально полученному количеству электричества [11]. К тем же выводам пришли Ayrton, Lamb и Smith [15].

Иную точку зрения по данному вопросу имел Frankland. Он оспаривал образование на электродах сульфатов свинца ($PbSO_4$) и предполагал наличие соединений серной кислоты другого состава, например, $Pb_5S_3O_{14}$ и других [11].

Однако Gladstone и Hibbert провели подробные исследования и установили [16], что сульфаты, которые обнаружил Frankland представляют не химические соединения, а смеси сульфата с перекисью. К такому же результату пришли Ayrton и Robertson [17], которые, анализируя состав активной массы положительной пластины, разряженной до 1,6 В, установили, что в ней содержится 47,3% PbO_2 и 50,74% $PbSO_4$, что полностью согласуется с утверждением Gladstone и Tribe.

По мнению Ф. Долецалека [11], наиболее точным и простым способом установления количества сульфата, образующегося при разряде, по сравнению с аналитическим определением состава активной массы, является определение расхода кислоты при разряде.

Еще Gladstone и Tribe установили пропорциональность расхода кислоты полученному количеству электричества при разряде аккумулятора. Количественное же определение расхода кислоты в процессе работы аккумулятора выполнили Aron [18], а затем W. Kohirausch и C. Heim [19]. Однако до настоящего времени существуют расхождения в количественной оценке образования сульфата свинца на обоих электродах. Ими в процессе заряда и разряда аккумулятора фирмы A.F.A. измерялась плотность электролита, а также его объем в конце

заряда и разряда. Установлено, что плотность электролита падала и возрастала почти пропорционально прошедшему через элемент количеству электричества.

Основываясь на том, что химический процесс в аккумуляторе протекает согласно основному уравнению теории "двойной сульфатации" (1.6), W. Kohirausch и C. Heim рассчитали процентное содержание воды и серной кислоты в электролите, а также его плотность в конце заряда, которая оказалась практически равной измеренной. Определенное таким образом количество серной кислоты, образующееся в аккумуляторе при его заряде из расчета на 1 А·ч емкости, составило почти точно 3,66 г, что соответствует требованию теории "двойной сульфатации".

Позднее (в 1899 г.) вопрос об образовании сульфата свинца на электродах аккумулятора исследовал Mugdan [20]. Для этого небольшие хорошо сформированные и заряженные Pollak-пластины разряжались током плотностью 0,02 А/см^2 в сернокислом электролите различной концентрации и растворе сульфата натрия, после чего определялось количество образовавшегося на электродах сульфата свинца.

В результате им было установлено, что при полном (в техническом смысле) разряде аккумулятора в 26% растворе серной кислоты и даже в ее 10% растворе количество образовавшегося сульфата свинца $PbSO_4$ на обеих пластинах почти соответствует теории "двойной сульфатации". Разряд же аккумулятора в растворе сульфата натрия сопровождался образованием окиси свинца PbO на положительной пластине и сульфата свинца $PbSO_4$ на отрицательной. При этом остается неясным, почему механизм электрохимической реакции восстановления Pb^{4+} до Pb^{2+} на положительном электроде аккумулятора при его разряде в различных электролитах, содержащих в своем составе ионы SO_4^{2-}, приводит к образованию различных конечных продуктов реакции.

Вместе с тем Ф. Долецалек [11] считает, что вышеуказанные работы [19, 20] устраняют всякие сомнения в факте образования сульфата на обоих электродах и подтверждают тем самым справедливость теории "двойной сульфатации". По его мнению, остается лишь доказать, что образование сульфата

свинца (и именно на обоих электродах) и связанное с ним изменение энергии имеет непосредственное отношение к возникновению электрического тока и *ни полностью, ни частично не является продуктом вторичной реакции, не имеющей отношения к явлениям электрического характера*.

По его мнению, это положение доказано многочисленными и точными работами. Прежде всего, Tscheltzow [21] и Streintz [22], исследуя термохимические процессы в аккумуляторе, доказали, что вычисленная из теплоты реакции (1.6) электродвижущая сила совпадает с наблюдаемой в эксперименте лишь при допущении непосредственного образования сульфата на обоих электродах. Кроме того, установлено [11], что изменение ЭДС аккумулятора в зависимости от концентрации кислоты в электролите в точности соответствует изменению свободной энергии, сопровождающему переход двух молекул кислоты от одной концентрации к другой.

Таким образом, по мнению Ф. Долецалека [11], характер изменения потенциалов электродов аккумулятора во всех возможных пределах концентрации электролита является доказательством того, что химический процесс в аккумуляторе протекает согласно основному уравнению теории "двойной сульфатации", а зависимость изменения величины электродвижущей силы от изменения плотности электролита также является хорошим доказательством того, что образование на обоих электродах сульфата свинца есть первичная, то есть связанная с возникновением электрического тока, а не вторичная реакция.

Вместе с тем следует отметить, что данное утверждение лишь констатирует факт возможности расчетным путем на основе термодинамических параметров химической реакции (1.6), протекающей без образования электрического тока, определить значение ЭДС аккумулятора, близкое по величине к значению, наблюдаемому в эксперименте. Однако из этого вовсе не следует, что токообразующий процесс в реальном аккумуляторе протекает по механизму химической реакции "двойной сульфатации" (1.6).

1.2.1.3 Образование воды

Для более полного исследования процессов, протекающих в аккумуляторе, необходимо установить, насколько образование воды соответствует уравнению химической реакции "двойной сульфатации" и какова ее роль в возникновении электродвижущих сил в аккумуляторе [11].

Факт образования воды при разряде аккумулятора установили Kohlrausch и Heim [19] на основе проведенных в ходе исследований измерений и выполненных вычислений.

Кроме того Streintz [23], измеряя ЭДС отдельных электродов по отношению к водородному электроду при различных концентрациях кислоты, установил, что для получения тока при протекании токообразующей реакции между электродами аккумулятора расходуются две молекулы серной кислоты H_2SO_4 и образуются две молекулы воды, в связи с чем им высказано предположение о том, что ЭДС аккумулятора при различных концентрациях электролита должна отличаться на величину, соответствующую энергии образования воды в кислоте различных концентраций. А так как вычисленная на основании этого соображения ЭДС совпадает с измеренной, по его мнению, это является убедительным доказательством того, что образование воды из перекиси свинца играет определенную роль в возникновении тока в аккумуляторе.

По мнению Ф. Долецалека [11], приведенные выше результаты исследований являются безусловным доказательством того, что химические процессы в свинцовом аккумуляторе протекают в соответствии с уравнением теории "двойной сульфатации", а образование и потребление участвующих в реакции веществ *происходит в одну фазу* и не является результатом каких-либо *вторичных реакций*.

Вместе с тем следует отметить, что при соблюдении в целом пропорциональности изменения плотности электролита степени разряженности аккумулятора, участвующее в этом процессе количество воды, рассчитанное из процентного весового соотношения серной кислоты и воды в составе электролита оди-

накового объема, но различной плотности, не согласуется с ее теоретическим количеством, обусловленным механизмом реакции "двойной сульфатации".

1.2.2 О противоречиях в теории работы свинцового аккумулятора

Как отметил С.В. Парижский в дополнениях к труду Ф. Долецалека [11], *"...теория "двойной сульфатации" сразу после своего появления получившая признание у подавляющего большинства исследователей, казалось бы неоспоримо установленная теоретическими обоснованиями в труде Ф. Долецалека, тем не менее на протяжении всего времени своего существования вызывала возражения против себя. Эти возражения касались главным образом наиболее слабого места теории "двойной сульфатации" − анодного процесса, в котором многие авторы находили значительные расхождения между теоретическим и фактическим расходом серной кислоты".*

В 1892 г. во многих печатных трудах Darrieus [11, 24, 25, 26] возражал против сульфатной теории Gladstone и Tribe и предложил новую теорию химических процессов в свинцовом аккумуляторе.

Исходя из установленного Berthelot факта образования надсерной кислоты при электролизе с высокой плотностью тока концентрированной серной кислоты, Darrieus предположил, что при заряде аккумулятора в разбавленной кислоте первоначально также образуется надсерная кислота, которая в дальнейшем реагирует с сульфатом свинца с образованием перекиси и серной кислоты по уравнению

$$H_2S_2O_8 + PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 3H_2SO_4. \qquad (1.12)$$

Процесс на отрицательном электроде Darrieus считает, как и Gladstone и Tribe, состоящим в восстановлении сульфата в металлический свинец.

О разрядном процессе Darrieus также иного мнения.

По его мнению, на отрицательном электроде в первую фазу образуется закись, на положительном − окись свинца, которые дальше взаимодействуя с кислотой, образуют сульфат согласно уравнениям

$$Pb_2O + H_2SO_4 = Pb + PbSO_4 + H_2O, \quad (1.13)$$

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O. \quad (1.14)$$

Darrieus пытался также обосновать свою теорию опытным путем. Но результаты опытов в значительной степени оказались противоречащими друг другу.

Однако Gladstone и Hibbert [16], Elbs и Schonherr [27, 28] , Mugdan [29], проведя теоретические и экспериментальные исследования убедительно доказали теоретическую несостоятельность данной теории и опровергли результаты опытов, которые получил Darrieus для подтверждения справедливости своей теории.

Отличные от теории "двойной сульфатации" представления о процессах, протекающих в свинцовом аккумуляторе на аноде, имел Elbs [30]. Основываясь на возможности электролитического получения тетрацетата свинца [Pb $(CH_3COO)_4$] из диацетата свинца [Pb $(CH_3COO)_2$], в 1896 году он высказал предположение, что и в свинцовом аккумуляторе первоначально образуется сульфат четырехвалентного свинца $Pb(SO_4)_2$, который далее разлагается водой на перекись и кислоту. Таким образом, при заряде на аноде первоначально протекает реакция

$$PbSO_4 + SO_4, = Pb(SO_4)_2, \quad (1.15)$$

а затем реакция

$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4. \quad (1.16)$$

Разряд аккумулятора, по его мнению, протекает в соответствии с теорией "двойной сульфатации", и на обоих электродах происходит образование сульфата свинца из перекиси и металлического свинца.

Однако Ф. Долецалек [11], основываясь на утверждении Нернста [31] о том, что самопроизвольный распад дисульфата свинца представляет необратимый процесс, который может протекать лишь при довольно значительной потере свободной энергии, утверждает, что своей теорией Elbs таким образом ставит аккумулятор в ряд необратимых элементов, что не соответствует действительности и обосновывает ее несостоятельность.

C. Fery и его сотрудники также предложили новую теорию свинцового аккумулятора [32].

Сравнение физико-химических свойств перекиси свинца, полученной химическим путем, и активной массы заряженной положительной пластины аккумулятора (электролитической перекиси свинца) привело их к заключению, что это различные вещества. В связи с чем ими было сделано заключение, что активной массой разряженной положительной пластины аккумулятора является PbO_2, а активная масса заряженной положительной пластины аккумулятора представляет собой какой-то более высокий окисел, который соответствует формуле Pb_2O_5.

В этом случае при допущении протекания процессов на отрицательном электроде в соответствии с теорией "двойной сульфатации", химический процесс, протекающий в работающем аккумуляторе, мог быть выражен таким уравнением

$$Pb + Pb_2O_5 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2PbO_2 + H_2O. \qquad (1.17)$$

Позднее Fery в сотрудничестве с Cheneveau в ряде трудов дополнил и развил свою теорию, пересмотрев процессы, происходящие на отрицательном электроде аккумулятора [33].

В ходе проведенных им опытов было установлено, что разряженная отрицательная пластина имеет темно-серый цвет, в то время как сульфат свинца белого цвета. Кроме того, при разрядке специально изготовленного лабораторного аккумулятора он наблюдал, как зона темно-серого цвета образуется сначала на поверхности и постепенно проникает вглубь активной массы отрицательного электрода, а при его зарядке восстановление свинца, начавшееся на поверхности, проникает затем вглубь активной массы, возвращает ей светло-серый цвет металлического свинца. Кроме того, разряженная отрицательная пластина имеет проводимость более высокую, чем сульфат свинца, а на воздухе быстро принимает белый цвет.

С другой стороны, изменение веса пластины при разряде аккумулятора происходило пропорционально отдаваемой им емкости, но в то же время отда-

ваемая емкость не соответствовала расходу металлического свинца, требуемого теорией "двойной сульфатации". Так, если по теории на 1 А·ч емкости требуется 3,86 г свинца, то практически расходовалось 11−12 г. Промытая водой разряженная пластина в изломе, исследованном под микроскопом, не показывает наличия металлического свинца, хотя чешуйки его можно обнаружить, раздавливая массу лезвием ножа.

Сопоставляя полученные результаты, Fery заключил, что разряженная пластина представляет собой не нормальный сульфат свинца, а сульфат его недокиси Pb_2O (вещества черного цвета), то есть Pb_2SO_4, в связи с чем уравнение реакции, протекающей в аккумуляторе, приняло другой вид

$$2Pb + H_2SO_4 + Pb_2O_5 = Pb_2SO_4 + H_2O + 2PbO_2. \qquad (1.18)$$

Таким образом, по мнению Fery, при нормальной работе аккумулятора на электродах сульфат свинца ($PbSO_4$) не образуется, а он может появиться на отрицательной пластине при продолжении разряда за обычный предел напряжения, и на положительной − при таких же условиях вследствие частичного восстановления PbO_2 до PbO. При этом, как отмечает сам Fery, отсутствие данных о теплоте образования веществ Pb_2O_5 и Pb_2SO_4 лишает возможности обосновать его теорию термодинамически.

Однако ряд исследователей: Vinal, Ritchie, Jumeau, Le B1anc, Eberius, Mazza, Liagre, Crenell, проведя проверку основных положений теории Fery, отвергли ее, подтвердив теорию "двойной сульфатации", отмечая, "… что теория Fery даже и частично ни в коем случае не сможет претендовать на научную обоснованность и способность интерпретировать сложную совокупность физико-химических явлений, имеющих место в аккумуляторе" [11].

Исследованием анодного процесса, являющегося наиболее слабым местом в классической теории "двойной сульфатации", дающего иногда пониженный против теории расход серной кислоты, занимались Riesenfeld и Sass [34].

Эти авторы, основываясь на том, что вычисленная по уточненным термохимическим данным теплота основной реакции (1.6) классической теории оказалась значительно ниже указанной Ф. Долецалеком, что приводит к расхо-

ждению между найденными и вычисленными величинами ЭДС, и на наблюдаемых отклонениях в расходе серной кислоты на аноде, сделали предположение, что в процессе разряда на положительной пластине сульфат свинца образуется не сразу, *а вначале образуются основные сульфаты "изменчивого" состава*, переходящие затем в нормальный сульфат под действием электролита, при этом ЭДС аккумулятора определяется уравнением [11]

$$Pb + PbO_2 + H_2SO_4 = Pb\,SO_4, PbO + H_2O. \qquad (1.19)$$

Так как эти промежуточные основные сульфаты ($PbSO_4$, PbO) обладают известной устойчивостью, то в *полуразряженных или в свежеразряженных* положительных пластинах химически *можно обнаружить значительные количества PbO и в то же время нельзя ожидать при рентгеноскопическом исследовании появления линии сульфата свинца*.

Произведенные ими химические анализы анодной массы показали действительно *большее (до 40%) содержание PbO в активной массе свежеразряженных положительных пластин и, наоборот, очень малое его содержание (до 5%) в пластинах засульфатированных*. Рентгеноскопические исследования активной массы *свежеразряженных пластин* показали, что во всяком случае *непосредственный переход от PbO_2 к $PbSO_4$, как это требует классическая теория "двойной сульфатации", не имеет места.* Отсутствие в рентгеновском спектре линий основных сульфатов, как предположили авторы, вызвано губчатым некристаллическим строением этих сульфатов.

Следует отметить, что результаты исследования состава активной массы положительных электродов, которые получили Riesenfeld и Sass, отличаются от аналогичных результатов исследования состава активной массы электродов аккумуляторов методом получения рентгенограмм при освещении кристаллических порошков пучком монохроматических Х-лучей, выполненных L. Mazza [35, 36]. Сопоставляя спектры рентгенограмм порошков PbO_2 и $PbSO_4$, полученных химическим путем, со спектрами рентгенограмм кристаллических порошков, проиготовленных из активной массы разряженной положительной пластины, Mazza установил, что разряженная положительная активная масса

дает спектр, совершенно совпадающий со спектром смеси PbO_2 и $PbSO_4$, причем в ее составе доля PbO_2 составляет более 40%, что согласуется с положениями теории "двойной сульфатации".

Однако Riesenfeld и Sass разногласия между полученными ими результатами и рентгеноскопическими исследованиями Mazza объяснили предположением, что Mazza, в отличие от них, работал с засульфатированными пластинами.

Таким образом, по мнению С. Парижского [11], *"…Riesenfeld и Sass вносят существенную поправку в классическую теорию свинцового аккумулятора, включая в продукты реакции новые вещества − основные сульфаты. Если признать эту новую теорию анодного процесса справедливой, то течение процесса является еще более сложным и усложняется также термодинамическая сторона дела, но в то же время отступления в расходе серной кислоты объясняются просто".*

Кроме того, С. Парижский [11] отмечает, что наблюдаемый в повседневной практике факт получения емкости от аккумулятора, содержание кислоты в котором ниже соответствующей данной емкости по классической теории, может получить удовлетворительное объяснение лишь в случае признания образования основных сульфатов при разряде аккумулятора.

Таким образом, Riesenfeld и Sass, предложив свою теорию анодного процесса, еще раз подтвердили значительную сложность и противоречивость физико-химических явлений, имеющих место в аккумуляторе.

1.3 К вопросу термодинамического обоснования работы свинцового аккумулятора

Для разрешения научного спора о справедливости той или иной теории работы свинцового аккумулятора различные авторы пользовались термодинамическим расчетом ЭДС, который, по мнению большинства из них, служит одним из лучших способов проверки правильности теоретических представлений

о механизме процессов, протекающих в свинцовом аккумуляторе при его разряде [37].

Так, термодинамический расчет ЭДС использовали Tscheltzow, Streintz, Долецалек для доказательства правильности теории "двойной сульфатации". Riesenfeld и Sass, наоборот, использовали эти расчеты для опровержения этой теории. Долецалек также использовал термодинамические обоснования для доказательства несостоятельности теорий Darrieus, Jumau, Fery [37].

Со времени изобретения свинцового аккумулятора было проведено большое количество исследований для выяснения *"химизма" процесса, обусловливающего ЭДС аккумулятора*. *Однако до сих пор нет единства взглядов на природу химического процесса в аккумуляторе [10, 38]*.

Однако надежность термодинамических расчетов ЭДС определяется, с одной стороны, правильностью термохимических измерений, на которых построены эти расчеты, с другой стороны, правильностью самих расчетов. *В существующей аккумуляторной литературе все термодинамические расчеты построены на сравнении теплот образования веществ реагирующих и веществ образующихся.* Эти теплоты в разное время определили Thomsen, Tscheltzow, Streintz [37].

Появление новых данных о термохимических измерениях и их последующее применение для термодинамического обоснования процессов, протекающих в работающем аккумуляторе, зачастую приводит к результатам, значительно отличающимся от прежних. Так, пользуясь этими новыми данными, Riesenfeld и Sass произвели перерасчет ЭДС аккумулятора и получили результаты, значительно отличающиеся от полученных ранее по результатам прежних измерений, чем вновь поставили под сомнение справедливость теории "двойной сульфатации". Таким образом, *наличие различных термохимических измерений создает известную неуверенность в результатах расчетов, увеличивающуюся еще и потому, что и сами расчеты различными авторами ведутся различно, иногда в явном противоречии друг с другом, с учетом или без учета некоторых тепловых факторов* [37].

Критический анализ имеющих место в технической литературе термодинамических обоснований различных теорий работы свинцового аккумулятора выполнялся Б. Кособрюховым в 1935 г. [37], Б. Кабановым в 1938 г. [38], А. Лоренцем в 1939 г. [39], М. Дасояном и И. Агуфом в 1975 г. [10]. В целом, полученные ими результаты подтвердили справедливость основных положений теории "двойной сульфатации" для термодинамического обоснования процессов, протекающих при работе свинцового аккумулятора.

Так, Б. Кособрюхов [37] по результатам выполненных им термодинамических расчетов делает вывод о том, что в тех случаях, когда термодинамический расчет ЭДС в отношении тепловых поправок на разбавление электролита ведется правильно, то величина ЭДС на участке, для которого температурный коэффициент определен, получается близкой к измеренной. Однако колебания получаются все же довольно заметные − до 3,5% по старым термохимическим измерениям и 5,5% по новым. Кроме того, и общий характер зависимостей ЭДС, измеренных и расчетных, заметно между собой различается.

По его мнению, результаты расчетов, которые получили Riesenfeld и Sass, приводят к полному опровержению теории "двойной сульфатации" только потому, что проведены неправильно. В действительности пересчеты по новым термохимическим данным не дают больших оснований против теории "двойной сульфатации", чем их можно усмотреть в расчетах по старым данным. Гораздо более убедительным доказательством особенностей анодного процесса, исследованного ими, служат не термодинамические расчеты, а их аналитические исследования, по-новому осветившие характер разрядных реакций положительного электрода [37].

Позднее Б. Кабанов [38], основываясь на имеющих место экспериментальных и расчетных данных, также подтверждает, что в обычных условиях ЭДС свинцового аккумулятора определяется классической химической реакцией в соответствии с теорией "двойной сульфатации"

$$Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2 = 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Вместе с тем он отмечает, что при большой плотности тока, особенно при повышенной концентрации кислоты, при работе аккумулятора возникает целый ряд побочных явлений и возможны частичные отклонения от нормального протекания основной химической реакции.

А. Лоренц [39], признавая справедливость протекания в обратимо действующем свинцовом аккумуляторе химической реакции в соответствии с теорией "двойной сульфатации", констатирует, *что "...этот вывод не дает оснований утверждать, что и реальный процесс обычного разряда свинцового аккумулятора тоже сопровождается данной химической реакцией"*. Кроме того, следует учитывать, что химическая реакция в обратимо действующем свинцовом аккумуляторе сопровождается тепловым эффектом Q и обусловливает получение ЭДС E только при условии ее протекания *без образования электрического тока*, то есть полностью необратимо.

Таким образом, сделанный А. Лоренцем вывод лишь еще раз обостряет сомнения в адекватности механизма протекания токообразующих процессов в реальном свинцовом кислотном аккумуляторе механизму, предполагаемому теорией "двойной сульфатации".

1.4 О механизме токообразующих процессов в свинцовом аккумуляторе

Современные взгляды на термодинамическую теорию свинцового аккумулятора изложены М. Дасояном и И. Агуфом в монографии [10]. При этом процессы, протекающие на электродах свинцового аккумулятора, объясняются ими на основе основных положений теории "двойной сульфатации".

Справедливость теории "двойной сульфатации" для описания процессов, протекающих в свинцовом кислотном аккумуляторе, признается и другими современными авторами [1, 4−8, 40, 41].

Вместе с тем для правильного понимания электрохимических процессов в работающем свинцовом аккумуляторе представляется целесообразным уточ-

нить существо отдельных физико-химических процессов, протекающих на электродах химического источника тока.

1.4.1 Токообразующие процессы в свинцовом кислотном аккумуляторе

В случае описания потенциалообразующих процессов на электродах и токообразующих процессов в целом в свинцовом аккумуляторе, авторы [3,8−11] рассматривают их протекание с позиции соответствия механизму, описываемому химической реакцией "двойной сульфатации" (1.6).

1.4.1.1 Токообразующие процессы при разряде аккумулятора

Активными веществами заряженного аккумулятора, участвующими в токообразующих процессах, являются диоксид свинца PbO_2 на положительном электроде, губчатый свинец Pb на отрицательном электроде и электролит − водный раствор серной кислоты H_2SO_4. Серная кислота является сильным электролитом. Она частично диссоциирована на положительные и отрицательные ионы: H^+ и SO_4^{2-}.

На отрицательном электроде свинец, частично растворяясь в электролите, выделяет в раствор положительные ионы Pb^{2+}. При этом на электроде остаются избыточные электроны, которые сообщают ему отрицательный заряд и движутся по внешнему участку замкнутой электрической цепи в направлении к положительному электроду.

Ионы двухвалентного свинца вступают в реакцию с сульфатными ионами серной кислоты, в результате чего образуется сернокислый свинец, который, обладая очень малой растворимостью в сернокислотном электролите, осаждается на поверхности отрицательного электрода. Таким образом, в процессе разряда активная масса отрицательного электрода превращается из губчатого свинца в сернокислый свинец.

На положительном электроде потенциал образуется в результате перехода четырехвалентных ионов свинца Pb^{4+} из электролита на поверхность электрода. Диоксид свинца PbO_2 растворяется в электролите в очень малой степени, образует с водой химическое соединение $Pb(OH)_4$ − гидрат диоксида свинца, молекула которого в электролите распадается на четырехзарядный ион свинца Pb^{4+} и четыре однозарядных иона гидроксила $4OH^-$.

Так как диоксид свинца обладает в растворе серной кислоты высоким положительным потенциалом, то он принимается в качестве положительной активной массы свинцовых аккумуляторов. Ионы четырехвалентного свинца Pb^{4+} переходят на поверхность электрода, сообщая ему положительный заряд, а отрицательные ионы гидроксила $4OH^-$ остаются в электролите. Таким образом, на границе между электродом и электролитом образуется двойной электрический слой. В этом случае электрод будет заряжен положительно, а прилегающий к нему слой электролита отрицательно.

Концентрация ионов четырехвалентного свинца также зависит от плотности электролита. Чем выше плотность электролита, тем выше потенциал электрода. При обычных плотностях электролита потенциал положительного электрода в заряженном состоянии равен примерно 1,68 В.

Если замкнуть внешнюю цепь, то под действием ЭДС аккумулятора в ней потечет электрический ток по направлению от положительного электрода к отрицательному. Электроны, накопившиеся на отрицательном электроде, будут перетекать по внешней цепи в противоположном направлении [8].

Каждые два электрона, поступившие с отрицательного электрода, будут восстанавливать положительный ион четырехвалентного свинца до двухвалентного иона свинца Pb^{2+}, который переходит в электролит и соединяется с ионом SO_4^{2-}, образуя молекулу сульфата свинца. Сульфат свинца, обладая малой растворимостью, отлагается на поверхности положительного электрода в виде мелких кристаллов. Наряду с этим процессом происходит взаимодействие гидроксильных ионов ($4OH^-$), образовавшихся в результате распада гидроксила свинца $Pb(OH)_4$ на ионы, с четырьмя ионами водорода ($4H^+$) − продуктами

диссоциации серной кислоты, в результате чего образуются четыре молекулы воды. Следовательно, на каждые две израсходованные молекулы серной кислоты и две молекулы воды образуются вновь четыре молекулы воды. Таким образом, плотность электролита в процессе разряда аккумулятора будет постоянно понижаться.

На отрицательном электроде, по мере перехода электронов во внешнюю цепь, происходит окисление свинца до двухвалентных ионов Pb^{2+}. Эти ионы свинца будут переходить в раствор серной кислоты − электролит − и взаимодействовать с ионами SO_4^{2-}, образуя также сульфат свинца, который будет осаждаться на поверхности отрицательного электрода. Процесс разряда свинцового аккумулятора записывается следующим уравнением:

$$PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O. \qquad (1.20)$$

Схематическое изображение электродных процессов, протекающих при разряде свинцового аккумулятора, представлено на рисунке 1.3 [8].

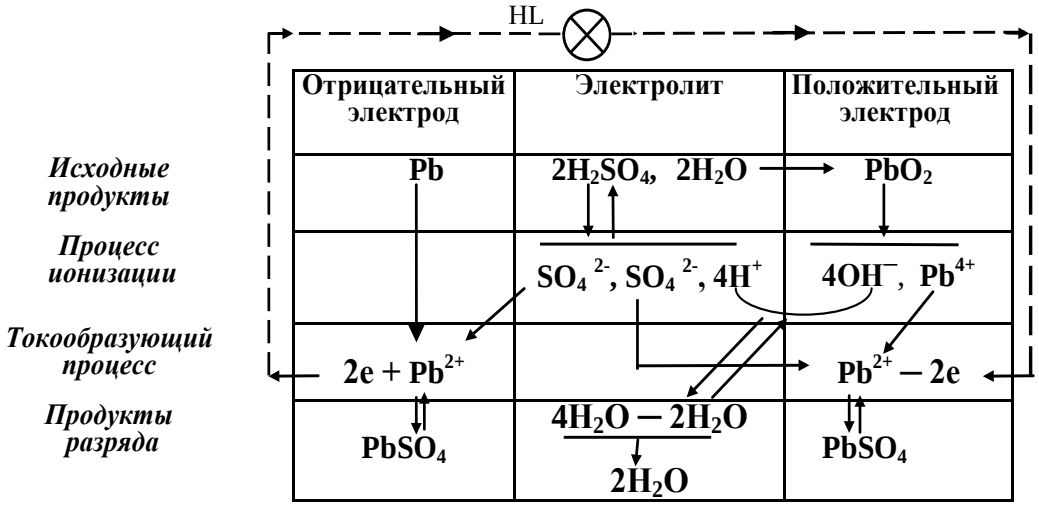


Рисунок 1.3 − Схема электрохимических процессов при разряде свинцового аккумулятора

Как видно из рассмотренных электродных процессов, при разряде аккумулятора в сульфат свинца переходят активные массы как положительного, так и отрицательного электродов, то есть происходит "двойная сульфатация".

1.4.1.2 Токообразующие процессы при заряде аккумулятора

При заряде аккумулятора необходимо к его электродам присоединить источник тока, напряжение которого превышает ЭДС аккумулятора. При этом положительный полюс подключается к положительным электродам, а отрицательный полюс − к отрицательным электродам. Ток будет протекать через аккумулятор в направлении, обратном току разряда. Электроны будут перетекать с положительных на отрицательные электроды. Изменится также направление движения ионов в электролите. Ионы свинца Pb^{2+} будут переходить из электролита на электроды, а четырехвалентные ионы свинца Pb^{4+} − в электролит.

Схематическое изображение электродных процессов, протекающих при заряде свинцового аккумулятора, представлено на рисунке 1.4 [8].

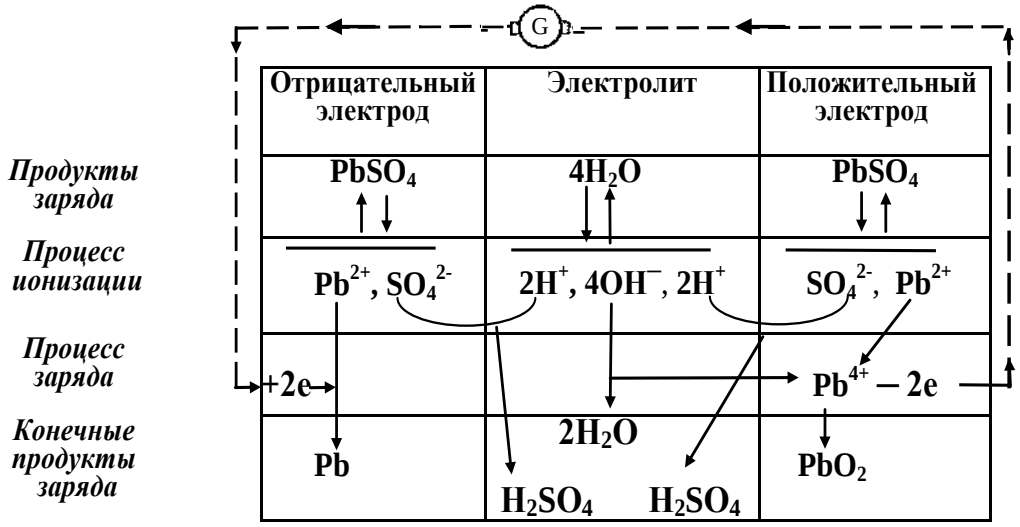


Рисунок 1.4 − Схема электрохимических процессов при заряде свинцового аккумулятора

Образовавшийся на положительном и отрицательном электродах в процессе разряда сульфат свинца переходит при заряде в электролит и распадается на ионы Pb^{2+} и SO_4^{2-}. Вода же диссоциирует частично на ионы водорода H^+ и ионы гидроксила OH^-.

При прохождении электрического тока ионы свинца Pb^{2+} на положительном электроде будут окисляться до четырехвалентного свинца Pb^{4+}, отдавая два электрона во внешнюю цепь. В свою очередь, ионы Pb^{4+} будут соединяться с четырьмя гидроксильными ионами, полученными при диссоциации воды, образуя молекулу диоксида свинца PbO_2. В результате взаимодействия ионов водорода H^+ с ионами SO_4^{2-} образуется молекула серной кислоты H_2SO_4.

На отрицательном электроде ионы свинца Pb^{2+} получают из внешней цепи по два электрона и восстанавливаются до губчатого свинца, а ионы водорода H^+, соединяясь с ионами сульфата SO_4^{2-}, образуют молекулу серной кислоты.

Согласно теории "двойной сульфатации" процессы заряда в свинцовом аккумуляторе протекают по уравнению

$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4. \qquad (1.21)$$

Таким образом, при заряде свинцового аккумулятора на обоих электродах происходит образование исходных веществ: на положительном электроде образуется диоксид свинца, на отрицательном − губчатый свинец, а вода заменяется на серную кислоту, в результате чего повышается концентрация электролита.

При этом по существующим представлениям о протекании электрохимических процессов в аккумуляторе, повышение концентрации серной кислоты происходит больше у положительных электродов, чем у отрицательных [8]. Это объясняется тем, что ионы SO_4^{2-} движутся в данном случае от отрицательного к положительному электроду. Исходя из скоростей движения ионов H^+ и SO_4^{2-} в электролите, установлено, что прирост концентрации серной кислоты у положительных электродов приблизительно в 1,4 раза выше, чем у отрицательных электродов. При разряде картина будет обратной. Поэтому, учитывая это обстоятельство, на практике принимают меры к улучшению циркуляции электролита у положительных электродов. Так, например, в автомобильных стартерных аккумуляторных батареях используют сепараторы, имеющие на стороне, обращенной к поверхности положительного электрода, специальные ребра для увеличения объема электролита у этого электрода.

Плотность электролита при заряде аккумулятора повышается до тех пор, пока весь сульфат свинца не преобразуется в активные вещества. Прекращение повышения плотности электролита при заряде служит признаком окончания заряда аккумулятора. При дальнейшем заряде происходит разложение воды на водород и кислород, которые, выделяясь из электролита в виде газовых пузырьков, вызывают его кипение.

Несколько отличается от описанного выше механизм работы свинцового аккумулятора согласно [9].

Основное отличие предложенного механизма работы свинцового аккумулятора заключается в механизме образования двойного электрического слоя на поверхности положительного электрода аккумулятора и связанных с этим особенностей протекания токообразующих реакций в аккумуляторе.

Так, предполагается, что в результате взаимодействия молекул перекиси свинца с электролитом некоторое количество молекул перекиси свинца ионизируется. При этом двухзарядные отрицательные ионы кислорода (O^{2-}) переходят в электролит, а четырехзарядные положительные ионы свинца (Pb^{4+}) остаются на поверхности пластины. Положительные ионы свинца, остающиеся на пластине, притягивают к себе отрицательные ионы кислорода и не дают им возможности распространяться в глубь раствора. Таким образом, на границе пластины с раствором возникает двойной электрический слой: положительные ионы свинца на поверхности пластины и отрицательные ионы кислорода на границе соприкосновения электролита с пластиной. При этом общий токообразующий процесс в аккумуляторе протекает согласно уравнению (1.6) теории "двойной сульфатации"

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Таким образом, в технической литературе [6, 8, 9, 10, 42] в настоящее время имеет место различное толкование механизма токообразующих процессов, протекающих на электродах свинцового аккумулятора, хотя все они и базируются на положениях теории "двойной сульфатации". При этом в работе [39] делается вывод о том, что *химическая реакция в обратимо действующем*

свинцовом аккумуляторе протекает в соответствии с уравнением (1.6), *"... однако этот вывод совершенно не дает оснований утверждать, что и реальный процесс обычного разряда свинцового аккумулятора тоже сопровождается химической реакцией (1.6)*".

Вместе с тем из изложенного материала не вполне понятно, каким образом при протекании токообразующих сопряженных электродных реакций при разряде аккумулятора по уравнению (1.20) на отрицательном и положительном электродах выделяется различное количество участвующих в реакции активных веществ, обладающих разными по величине зарядами. Кроме того, в известных механизмах [1, 8, 9, 10] в первичной токообразующей электродной реакции на положительном электроде в одном электрическом поле одновременно участвуют как положительно, так и отрицательно заряженные ионы электролита. Это не согласуется с положениями о протекании тока в электролитах, в соответствии с которыми заряды ионов, образующих электрический ток в электролите под действием приложенного к нему электрического поля, должны быть равны по величине, но противоположны по знаку, а электродные реакции должны быть сопряженными [1]. Обозначенные противоречия требуют дальнейшего изучения и обоснования.

1.4.2 Потенциалообразующие процессы на электродах свинцового аккумулятора

Аккумулятор является обратимым химическим источником тока, в котором в результате протекания окислительно-восстановительных химических реакций на электродах происходит превращение работы химической реакции в электрическую энергию источника тока. При этом выделяющаяся при разряде во внешнюю электрическую цепь электрическая энергия W равна произведению величины заряда, прошедшему через электрическую цепь, на разность потенциалов между электродами [1]. Величина максимальной электрической энергии W_{max} в этом случае будет равна

$$W_{max} = A_{max} = nFE_{т}, \quad (1.22)$$

где A_{max} – максимальное значение совершенной работы в обратимо протекающей химической реакции при разряде аккумулятора;

n – число электронов, участвующих в одном элементарном акте реакции;

F – число Фарадея, равное 9500 Кл/моль или 26,8 (А·ч)/моль;

$E_{т}$ – разность потенциалов между электродами, В.

В соответствии с законами термодинамики максимальная работа химической реакции равна уменьшению свободной энергии G компонентов реакции

$$W_{max} = -\Delta G.$$

А тогда с учетом (6) можно записать

$$E_{т} = -\Delta G/nF. \quad (1.23)$$

Это основное уравнение термодинамики позволяет связать электродные потенциалы и ЭДС аккумулятора с природой токообразующих реакций в нем.

Для таких ХИТ токообразующая реакция в общем виде может быть записана так [1]:

$$v_o O + v_R R + v_x X \rightarrow v_p P + v_Q Q + v_y Y, \quad (1.24)$$

а отдельные электродные реакции следующим образом:

$$v_o O + v_x X' + ne \rightarrow v_p P + v_Y Y'; \quad (1.25)$$

$$v_R R + v_x X'' \rightarrow v_Q Q + v_y Y'' + ne, \quad (1.26)$$

где O и R − исходные окислитель и восстановитель;

P и Q − продукты их превращения, то есть восстановленная форма окислителя и окисленная форма восстановителя;

X, Y − прочие участники реакции (ионы гидроксила, молекулы воды);

v − стехиометрические коэффициенты компонентов реакции;

n − число электронов, участвующих в одном элементарном акте реакции.

По законам, установленным М. Фарадеем, общее количество электричества, проходящее через электрохимическую ячейку, прямо связано с количеством прореагировавших веществ. При взаимодействии по уравнению (1.24) v_O молей окислителя и v_R молей восстановителя через цепь проходит заряд nF.

Потенциал φ каждого из электродов ХИТ связан с термодинамическими параметрами протекающих электродных реакций и зависит от активности *a* каждого из компонентов реакций. Эта зависимость может быть выражена уравнением Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + (2{,}3RT/nF) \cdot \lg [(a_o^{\nu_o} \cdot a_x^{\nu_x})/(a_p^{\nu_p} \cdot a_y^{\nu_y})], \quad (1.27)$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал;

2,3 – коэффициент перевода натуральных логарифмов в десятичные.

В случае протекания токообразующей реакции в свинцовом кислотном аккумуляторе по механизму химической реакции "двойной сульфатации"

$$PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O,$$

возникающая в нем ЭДС Е будет определяться разностью потенциалов его электродов

$$E = (\varphi_{PbO_2} - \varphi_{Pb}). \quad (1.28)$$

Потенциалообразующий процесс, протекающий на отрицательном электроде, обусловлен окислением свинца ($Pb - 2e \rightarrow Pb^{2+}$) и согласно [10, 43] может быть представлен в виде

$$Pb - 2e + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2H^+, \quad (1.29)$$

а потенциал отрицательного электрода с учетом того, что при протекании реакции (1.20) активности PbO_2, Pb и $PbSO_4$ равны единице, будет определяться из уравнения

$$\varphi_{Pb} = \varphi^{\circ}_{Pb} + (2{,}3RT/nF) \cdot \lg a_{Pb^{2+}}. \quad (1.30)$$

Величину активности ионов $a_{Pb^{2+}}$ можно выразить через активность сульфат-ионов $a_{SO_4^{2-}}$ [43]

$$a_{Pb^{2+}} = L_{PbSO_4} / a_{SO_4^{2-}}, \quad (1.31)$$

где L_{PbSO_4} – произведение растворимости сульфата свинца, равное $2{,}2 \cdot 10^{-8}$.

Потенциалообразующий процесс, протекающий на положительном электроде, обусловлен восстановлением двуокиси свинца ($Pb^{4+} + 2e \rightarrow Pb^{2+}$)

$$PbO_2 + 2e + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O + SO_4^{2-}, \quad (1.32)$$

при этом потенциал положительного электрода

$$\varphi_{PbO_2} = \varphi^{o}_{PbO_2} + (2{,}3RT/nF) \cdot lg\ [(a^4_{H^+}\ a_{SO_4^{2-}}) / a^2_{H_2O}]. \qquad (1.33)$$

Подставив (1.30), (1.31) и (1.33) в выражение (1.28), получим

$$E = \varphi^{o}_{PbO_2} - \varphi^{o}_{Pb} + (2{,}3RT/nF) \cdot lg\ [(a^4_{H^+}\ a^2_{SO_4^{2-}}) / (L_{PbSO_4}\ a^2_{H_2O})] =$$

$$= \varphi^{o}_{PbO_2} - \varphi^{o}_{Pb} - (2{,}3RT/nF) \cdot lg\ L_{PbSO_4} + (2{,}3RT/nF) \cdot lg\ (a^2_{H_2SO_4}/a^2_{H_2O}). \qquad (1.34)$$

Первые три члена в выражении (1.34) постоянны и соответствуют стандартному значению ЭДС аккумулятора E^0 [43]

$$E^0 = \varphi^{o}_{PbO_2} - \varphi^{o}_{Pb} - (2{,}3RT/nF) \cdot lg\ L_{PbSO_4},$$

а тогда в окончательном виде выражение (1.34) примет вид

$$E = E^0 + (2{,}3RT/nF) \cdot lg\ (a^2_{H_2SO_4}/a^2_{H_2O}). \qquad (1.35)$$

Значения стандартных электродных потенциалов свинцового кислотного аккумулятора экспериментально измерены с достаточной точностью и составляют [10]: $\varphi^{o}_{Pb} = -0{,}356$ В, $\varphi^{o}_{PbO_2} = 1{,}69$ В при температуре электролита 25^0С. При этом стандартное значение ЭДС аккумулятора составит $E^0 = 2{,}046$ В. Вместе с тем в литературных источниках для практических целей чаще используется значение $E^0 = 2{,}041$ В.

Анализ выражения (1.35) показывает, что в конечном итоге ЭДС свинцового кислотного аккумулятора определяется стандартным значением E^0 и соотношением активностей серной кислоты и воды в составе электролита ($a^2_{H_2SO_4}/a^2_{H_2O}$), определяющим с учетом стехиометрических коэффициентов компонентов реакции фактическую плотность раствора электролита.

Это выражение часто использовалось различными исследователями для оценки адекватности механизма химической реакции "двойной сульфатации" (1.6) реальным потенциалообразующим процессам в свинцовом аккумуляторе [10, 38, 39, 43]. При этом убедительным для доказательства аргументом считается хорошая сходимость результатов расчетов ЭДС по уравнению (1.35) со значениями ЭДС, полученными экспериментальным путем. Однако в качестве примеров, подтверждающих адекватность выражения (1.35) реальным процессам в свинцовом аккумуляторе [10, 43], приводятся расчетные значения ЭДС при плотности электролита, близкой к значению ρ=1,2 г/см^3

(m = 3,65÷3,83 моль/кг), то есть при отношении активностей ($a^2_{H_2SO_4}/a^2_{H_2O}$), близких к единице.

Вместе с тем в работах [38, 39] уравнение Нернста использовалось для проверки соответствия механизма протекания токообразующих химических реакций в свинцовом аккумуляторе, предлагаемого теорией "двойной сульфатации", реальным процессам в нем в широком диапазоне изменения концентрации раствора электролита. Полученные результаты расчетов, выполненные на основе химической реакции "двойной сульфатации" (1.6), подтвердили возможность применения уравнения Нернста для расчета ЭДС аккумулятора во всем диапазоне изменения плотности электролита в нем. При этом расчетные значения ЭДС отличались от экспериментальных значений на величину $\Delta E \approx 0{,}57\%$. Вместе с тем, по мнению А. Лоренца, утверждать, что и реальные процессы в аккумуляторе протекают в соответствии с уравнением (1.6), не представляется возможным [39].

1.5 Выводы

Выполненный анализ литературных источников позволяет сделать следующие выводы.

1 Результаты исследований, посвященных различным аспектам работы свинцового аккумулятора, широко обсуждаются в современной технической литературе, но при этом изложенные авторами положения по многим вопросам значительно различаются, зачастую противоречат друг другу и не могут рассматриваться как бесспорные и окончательные, а теорию свинцового аккумулятора нельзя считать завершенной.

2 По мнению большинства авторов, наиболее близкими к экспериментальным получаются результаты расчетов ЭДС аккумулятора, выполненные при условии признания справедливым протекания в нем химической реакции в соответствии с теорией "двойной сульфатации"

$$Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

При этом считается, что химическая реакция протекает необратимо при отсутствии электрического тока, а вся выделяющаяся теплота реакции полностью расходуется на получение ЭДС аккумулятора, в связи с чем возникают сомнения в ее адекватности реальным процессам, протекающим на электродах при прохождении электрического тока при работе аккумулятора.

3 В технической литературе в качестве основных и достаточных аргументов, подтверждающих состоятельность теории "двойной сульфатации", принимаются пропорциональность зависимости изменения величины ЭДС работающего аккумулятора от плотности электролита при его разряде и заряде, при которых количество образующейся и расходуемой кислоты приблизительно пропорционально прошедшему через аккумулятор количеству электричества, а также получение расчетных значений ЭДС аккумулятора, при использовании для расчетов уравнения токообразующей реакции в соответствии с теорией "двойной сульфатации", наиболее близких к экспериментальным результатам ее измерений.

4 Gladstone и Tribe предложили механизм протекания химической токообразующей реакции на электродах аккумулятора при его разряде, заключающийся в том, что электрический ток в электролите в соответствии с химической реакцией обеспечивают два иона водорода $2H^+$, перемещающиеся к положительному электроду, и ион сульфатного остатка SO_4^{2-}, перемещающийся к отрицательному электроду, где они вступают в следующие электродные реакции

$$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 \text{ (на отрицательном электроде),}$$

$$PbO_2 + 2H^+ + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O \text{ (на положительном электроде).}$$

Таким образом, в *первичной токообразующей* реакции между двумя электродами участвует одна молекула серной кислоты, при этом роль и механизм участия второй молекулы серной кислоты в токообразующей реакции на положительном электроде остаются необъясненными.

В связи с этим однозначно утверждать, что токообразующие процессы в работающем аккумуляторе протекают по механизму химических реакций, предлагаемых теорией "двойной сульфатации", не представляется возможным.

5 Применение закона Фарадея для расчета количества реагирующих и образующихся при работе аккумулятора веществ в соответствии с химической реакцией "двойной сульфатации" можно считать допустимым лишь в случае однозначного доказательства того, что все входящие в реакцию вещества участвуют в первичной токообразующей реакции, а не являются продуктами вторичных реакций. Однако на настоящий момент по данному вопросу у различных исследователей нет единства взглядов.

6 В технической литературе нет единства взглядов по вопросу состава веществ в активной массе положительного электрода при протекании процессов разряда в аккумуляторе. Это в первую очередь обусловлено сложностью прямых измерений элементного состава активной массы электродов работающего аккумулятора, а также существенными различиями реализованных методик определения состава веществ в активной массе электродов аккумулятора, обусловившими существенные отличия полученных результатов.

7 В технической литературе при убедительном термодинамическом обосновании механизма протекания химической реакции "двойной сульфатации", отсутствуют столь же убедительные доказательства того, что эта реакция является токообразующей в работающем аккумуляторе, хотя в современной литературе это положение и принимается как доказанное и не вызывающее сомнений.

8 До настоящего времени у различных авторов нет единства взглядов по вопросу образования сульфата свинца на положительном электроде при разряде аккумулятора.

9 В настоящее время имеет место различное толкование механизма токообразующих процессов, протекающих на электродах свинцового аккумулятора, хотя все они и базируются на положениях теории "двойной сульфатации". При этом допускается участие в токообразующей электродной реакции на положительном электроде под действием приложенного электрического поля одновременно как положительно, так и отрицательно заряженных ионов, что не согласуется с принятыми положениями о протекании тока в электролитах и требует уточнения.

Сформулированные выводы, на наш взгляд, подтверждают актуальность проведения дальнейших научных исследований процессов, протекающих в свинцовом кислотном аккумуляторе при его работе, с целью уточнения их механизма и выработки предложений, направленных на улучшение характеристик работы аккумуляторных батарей, разработку эффективных способов их восстановления и продления сроков службы.

Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В СВИНЦОВОМ КИСЛОТНОМ АККУМУЛЯТОРЕ ПРИ ЕГО РАБОТЕ

С целью разрешения противоречий в работе свинцового кислотного аккумулятора, сформулированных в главе 1, были спланированы и выполнены исследования процессов, протекающих в свинцовом кислотном аккумуляторе при его работе.

2.1 Экспериментальное исследование процессов, протекающих на электродах аккумулятора при его работе

В качестве объекта исследования была выбрана свинцовая кислотная стартерная аккумуляторная батарея (АКБ) 6МТС-9 номинальным напряжением 12 В, изготовленная ЗАО "Курский завод "Аккумулятор" в июне 2003 г. и отвечающая требованиям технических условий ТУ 16-563.029−85. До марта 2004 г. аккумуляторная батарея находилась на хранении в сухозаряженном состоянии. Экспериментальные исследования с ее использованием проведены в период с 03.2004 по 09.2007 г. Конструкция аккумуляторной батареи аналогична конструкциям современных автомобильных аккумуляторных батарей марок 6СТ-55, 6СТ-60, 6СТ-75, 6СТ-90 и других, выпускаемых в моноблоке с общей крышкой, а компактность ее изготовления в большей степени отвечала задачам спланированных экспериментальных исследований.

2.1.1 Анализ процессов, протекающих в сухозаряженной аккумуляторной батарее при ее заливке электролитом

Первичная заливка АКБ осуществлена электролитом плотностью $\rho = 1{,}255$ г/см^3 объемом $V = 500$ мл. В конце заливки АКБ имела электродвижущую силу (ЭДС) $E = 12{,}4$ В.

Пропитка АКБ осуществлялась в течение 3,5 ч. В конце пропитки АКБ имела характеристики: $\rho = 1{,}225$ г/см^3, $E = 12{,}53$ В при температуре электролита $t = 25^0$C. После пропитки в исследовательских целях электролит был слит из АКБ и имел параметры: $\rho = 1{,}235$ г/см^3, $V = 347$ мл при неизменной температуре электролита $t = 25^0$C. Таким образом, в процессе пропитки сухозаряженной АКБ плотность электролита ρ понизилась на 0,03 г/см^3, при этом ЭДС возросла на 0,13 В. На пропитку пластин АКБ израсходовано 153 мл электролита с исходной плотностью $\rho = 1{,}255$ г/см^3. При этом плотность слитого электролита оказалась выше его плотности в аккумуляторе на величину $\Delta\rho = 0{,}01$ г/см^3.

Такое изменение параметров электролита при пропитке АКБ можно объяснить его расходованием на формирование электродных потенциалов электродов аккумуляторов и заполнение их пор. Отличие в величине плотности ($\Delta\rho = 0{,}01$ г/см^3) "слитого" и "залитого" в АКБ электролита, на наш взгляд, обусловлено участием ионов электролита, диффундирующих из свободного объема электролита в приэлектродные слои, в формировании двойного электрического слоя на границе "электрод − электролит" внутри аккумулятора.

Увеличение *E* в процессе пропитки электродов АКБ (на 0,13 В) свидетельствует о зависимости формируемых электродных потенциалов, а, следовательно, и *E*, от параметров электролита (его плотности) и времени пропитки.

2.1.2 Анализ процессов, протекающих в аккумуляторе при проведении цикла "заряд – разряд – заряд"

При заряде АКБ 6МТС-9 током величиной $I = 0{,}1C = 0{,}9$ А в конце заряда его параметры составили (при выключенном источнике тока): $\rho = 1{,}27$ г/см^3, $E = 13{,}26$ В при температуре электролита $t = 25^0$C. В конце заряда наблюдалось обильное газовыделение из электролита.

После выдержки АКБ в течение 1 часа в отключенном состоянии его ЭДС снизилась до значения $E = 12{,}85$ В, а слитый электролит имел параметры: $\rho = 1{,}28$ г/см^3, $V=340$ мл при неизменной температуре электролита $t = 25^0$C.

Таким образом, плотность слитого электролита также оказалась выше его плотности в аккумуляторе на величину $\Delta\rho = 0{,}01$ г/см^3.

В процессе заряда уровень электролита в различных аккумуляторах батареи независимо друг от друга повышался, но достигнув определенного значения (в исследуемой АКБ − соответствующего отметке "max" на корпусе моноблока), резко снижался, после чего вновь начинал повышаться. В результате в конце заряда в аккумуляторах батареи устанавливался уровень электролита, отличающийся друг от друга на 3 − 5 мм. Резкое снижение уровня электролита в аккумуляторах (АК) батареи сопровождалось выбросом пузырьков газа из придонной части аккумулятора вдоль боковых стенок моноблока на поверхность электролита.

При разряде аккумуляторной батареи 6МТС-9 током I = 0,37 А на величину, равную 60% его номинальной емкости, плотность электролита снизилась до значения $\rho = 1{,}152$ г/см^3. В процессе разряда при снижении плотности электролита до $\rho = 1{,}23$ г/см^3 при температуре электролита t=24^{0}С установившееся значение ЭДС составило Е=12,5 В.

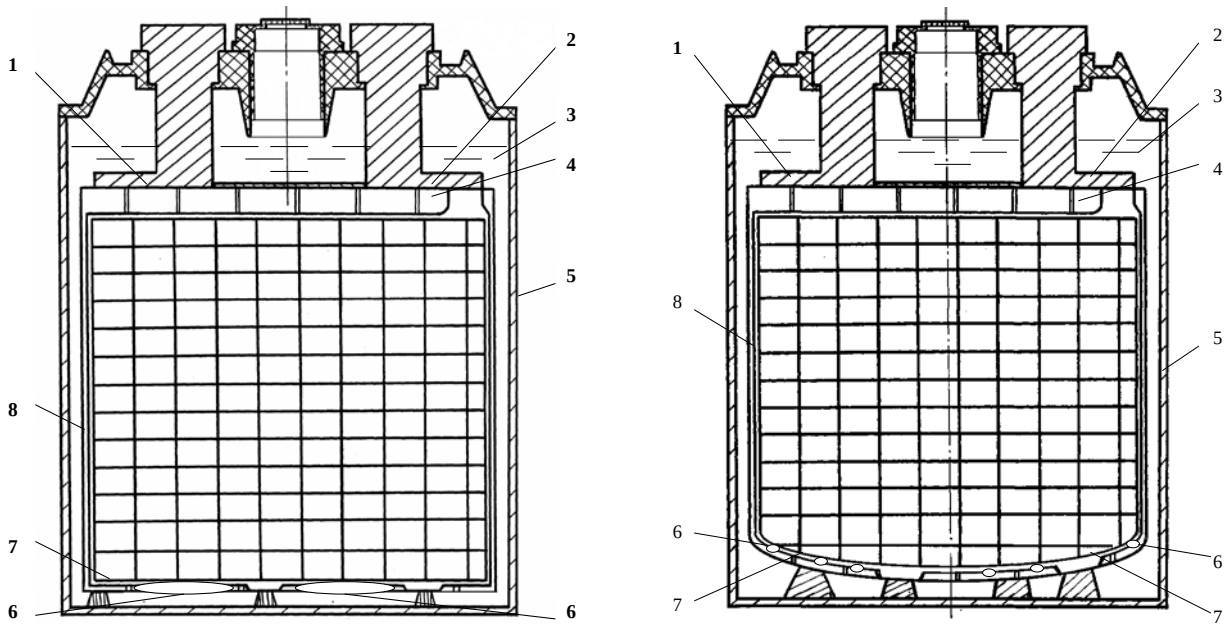
В конце разряда (через 30 мин после его прекращения) при контроле АКБ имела параметры: $\rho = 1{,}152$ г/см^3, Е = 12,09 В при температуре электролита t = 24^{0}С.

После контроля параметров электролит был слит из АКБ в мерный сосуд и имел параметры: V = 358 мл, $\rho = 1{,}162$ г/см^3 при температуре электролита t = 24^{0}С. Сопоставление значений плотностей электролита показало, что плотность слитого электролита на 0,01 г/см^3 выше, чем его плотность внутри аккумуляторов, то есть характер изменения плотности электролита аналогичен тому, как она изменялась в процессе пропитки и заряда АКБ.

Наблюдение за изменением уровня электролита в процессе заряда, разряда и хранения аккумуляторной батареи показало, что во всех аккумуляторах батареи уровень повышался до отметки "max", после чего резко снижался. При этом также наблюдался выброс пузырьков газа из придонной части аккумулятора вдоль боковых стенок моноблока на поверхность электролита.

Изучение этого явления показало, что в процессе работы аккумулятора, особенно при его разряде (саморазряде) и заряде, на положительных электродах выделяется в виде пузырьков газообразный кислород, а на отрицательных электродах – газообразный водород, причем интенсивность этого процесса при заряде аккумулятора выше, чем при его разряде и саморазряде.

Недостатком конструкций автомобильных аккумуляторов является затрудненный отвод выделяющихся в процессе их работы газов (рисунок 2.1а), обусловленный плотным прижатием друг к другу электродов и сепараторов аккумулятора при их установке после сборки в моноблок, следствием чего является накопление пузырьков газа (6) в придонных слоях электролита, прилегающих к нижним граням электродов аккумулятора, и как следствие этого –



а) б)

а − аккумулятор обычной конструкции; б − аккумулятор предлагаемой конструкции; 1 – блок отрицательных электродов; 2 – блок положительных электродов; 3 – электролит; 4 – сепаратор; 5 – моноблок; 6 – пузырьки газа; 7 – нижние грани электродов и сепараторов аккумулятора; 8 – боковые грани электродов

Рисунок 2.1 – Схема свинцового кислотного аккумулятора

снижение безопасности работы аккумулятора, обусловленное возможностью взрыва или воспламенения газа при смешении с кислородом воздуха на поверхности электролита.

Вместе с тем, при наклоне корпуса моноблока аккумулятора на угол более 15 град от вертикальной оси пузырьки газа активно поднимаются на поверхность из придонных слоев электролита, проходя между боковыми гранями электродов 8 и боковой стенкой моноблока 5.

Аналогичного эффекта можно достичь, изменив конструкцию электродов и сепараторов аккумулятора (рисунок 2.1б), выполнив нижние грани 7 положительных, отрицательных электродов и сепараторов аккумулятора полукруглой формы, образованной кривой линией, выпуклой книзу [44].

Такое конструктивное исполнение электродов и сепараторов обусловливает возникновение под действием выталкивающей силы $F_в$, направленной вертикально вверх, боковой составляющей выталкивающей силы $F_б$, действующей на пузырьки 6 образующегося газа по касательной к образующим линиям нижних граней электродов и перемещающей их от центра к боковым граням электродов 8, после чего под действием выталкивающей силы $F_в$ пузырьки газа свободно вдоль боковых стенок моноблока 5 поднимаются на поверхность и удаляются из аккумулятора (рисунок 2.2). Это исключает накопление значительного количества газа, в частности водорода, в придонных слоях электролита и возможность его взрыва или воспламенения при смешении с кислородом воздуха на поверхности электролита.

Неоднократно проведенные циклы заряда и разряда аккумуляторной батареи с целью исследования характера изменения ее параметров позволили установить, что при разряде зависимость изменения емкости аккумулятора от плотности электролита не является строго линейной (рисунок 2.3) и имеет три характерных участка.

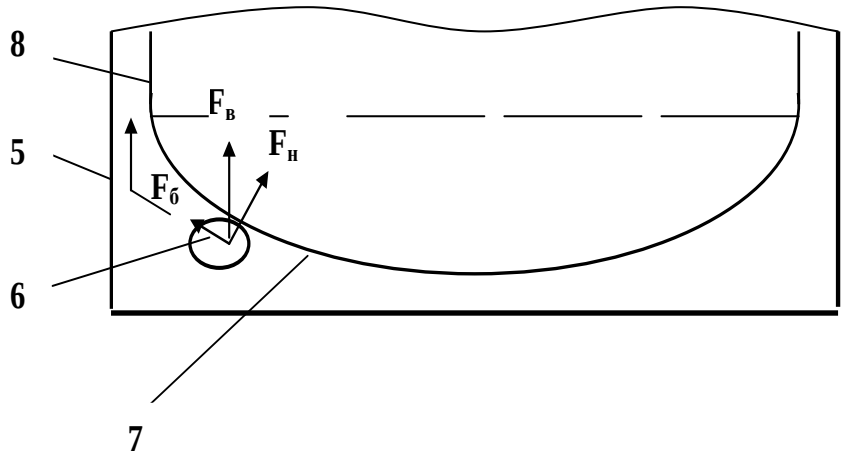


Рисунок 2.2 – Схема сил, действующих на пузырьки газа

Так, в начале разряда (до 80% от номинальной емкости $C_{ном}$) интенсивность разряда высокая, при этом снижение емкости аккумулятора $\Delta C_{уд}$ составляет около 7% $C_{ном}$ на каждую 0,01 г/см^3 изменения плотности электролита, после чего наблюдается замедление процесса разряда до значения $\Delta C_{уд}$ = 4,35% при снижении плотности электролита на 0,01 г/см^3.

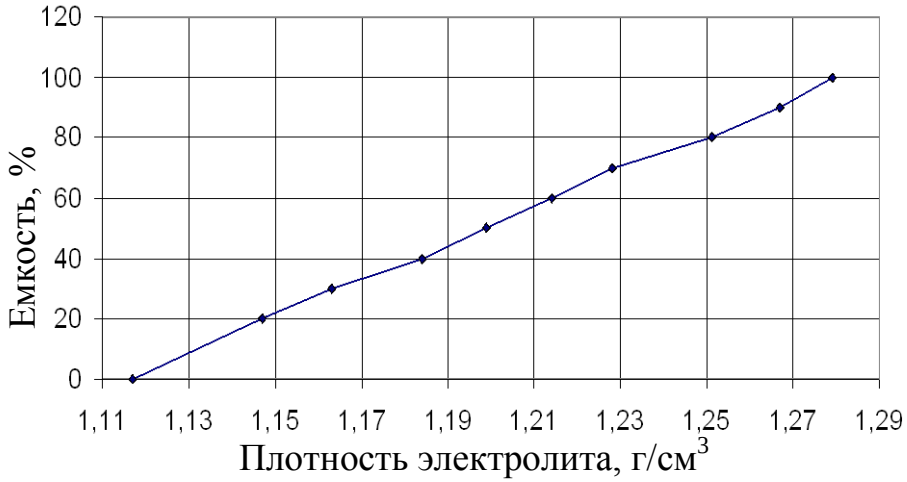


Рисунок 2.3 – Изменение емкости аккумуляторной батареи 6МТС-9 при разряде током, равным 0,1 $C_{ном}$

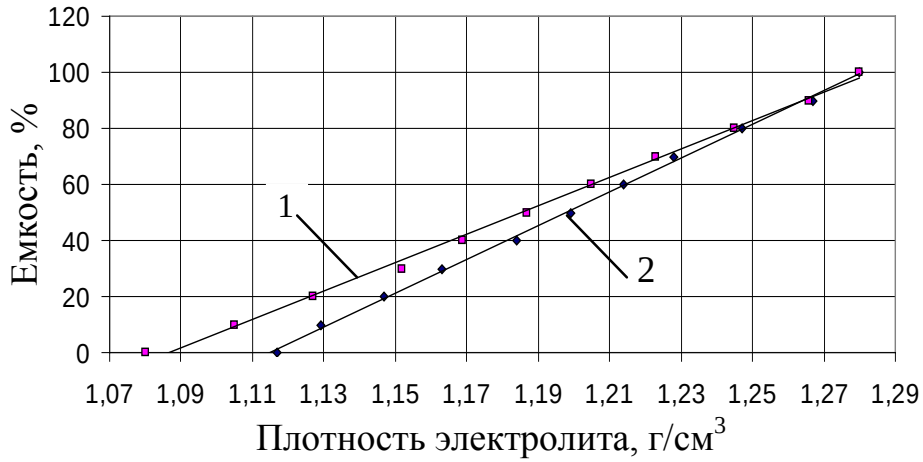
На участке снижения емкости батареи от 70 до 40% от $C_н$ интенсивность разряда вновь возрастает до значения $\Delta C_{уд} \approx 6{,}8\%$, после чего вновь наблюда-

ется замедление процесса разряда до значения $\Delta C_{уд} \approx 4{,}75\%$ на каждую 0,01 г/см^3 изменения плотности электролита.

И, наконец, в конце разряда на участке снижения емкости батареи от 35 до 0% от $C_{ном}$ интенсивность разряда вновь возрастает до значения $\Delta C_{уд} \approx 6{,}5\%$ на каждую 0,01 г/см^3 изменения плотности электролита.

Следует отметить, что аналогичный характер изменения емкости имеет место и при разряде аккумуляторной батареи 6СТ-190ТМ, а также и аккумуляторной батареи 6МТС-9 при уменьшении объема электролита в ней. Однако абсолютные значения $\Delta C_{уд}$ на отмеченных участках зависимости отличаются по величине, что в первую очередь объясняется различием объемов электролита в этих батареях в пересчете на единицу отдаваемой емкости.

На рисунке 2.4 представлены экспериментальные зависимости изменения емкости аккумуляторной батареи 6МТС-9 от плотности электролита при разряде, полученные при различных исходных значениях объема электролита.



1 – при исходном объеме электролита $V_{эл} = 522$ мл;

2 – при исходном объеме электролита $V_{эл} = 606$ мл

Рисунок 2.4 – Изменение емкости аккумуляторной батареи 6МТС-9 при разряде током, равным 0,1 $C_{ном}$

Анализ изменения емкости аккумуляторной батареи при разряде (рисунок 2.4) показывает, что интенсивность ее снижения при меньшем исходном объеме электролита ниже ($\Delta C_{ср} \approx 5\%$ на каждые 0,01 г/см^3 изменения плотности), чем при большем исходном объеме электролита ($\Delta C_{ср} \approx 6{,}2\%$ на каждые 0,01 г/см^3 изменения плотности).

Это, на наш взгляд, объясняется тем, что при большем исходном объеме электролита в аккумуляторе для изменения плотности электролита в нем на 0,01 г/см^3 расходуется большее количество содержащейся в электролите серной кислоты.

В связи с этим можно утверждать, что для обеспечения более высокой точности оценки степени разряженности аккумулятора по изменению плотности электролита в нем существующими способами [42, 45] необходимо учитывать величину исходного объема электролита в аккумуляторе.

2.1.3 Замена электролита в разряженной аккумуляторной батарее на электролит более высокой плотности с последующим ее зарядом

В исследовательских целях в разряженную АКБ вместо слитого электролита V = 358 мл, ρ = 1,162 г/см^3 при температуре электролита t = 24^{0}C был залит электролит объемом V = 360 мл, ρ = 1,26 г/см^3 при температуре t = 24^{0}C.

В течение 30 мин после заливки электролита ЭДС АКБ повысилась с E = 12,09 В до E = 12,52 В с одновременным повышением температуры электролита до t = 24,5^{0}C. При этом плотность залитого электролита понизилась до значения ρ = 1,225 г/см^3, но осталась выше значения плотности электролита в АКБ в конце разряда перед его заменой (ρ = 1,152 г/см^3).

После замены электролита аккумуляторную батарею зарядили до 100% емкости током величиной $I = 0{,}1C_{ном} = 0{,}9$ А. Через 5 часов после отключения зарядного устройства аккумуляторная батарея имела параметры: ρ =1,328 г/см^3, E = 13,34 В при температуре электролита t = 24,5^{0}C. После этого электролит был слит и имел параметры: ρ=1,34 г/см^3, t = 24,5^{0}C. Таким образом, и в этом случае плотность слитого электролита оказалась на 0,012 г/см^3 выше его плотности внутри аккумулятора. Как следует из результатов эксперимента, замена электролита в разряженной АКБ на электролит большей плотности приводит к

возрастанию ЭДС (в данном случае на 0,43 В), что аналогично эффекту ее "заряда" до уровня плотности электролита $\rho = 1{,}225$ г/см^3.

По завершении эксперимента с заменой электролита, слитый электролит меньшей плотности ($V = 358$ мл, $\rho = 1{,}162$ г/см^3 при температуре $t = 24^0$C) и электролит, слитый из АКБ после ее заряда ($V = 362$ мл, $\rho = 1{,}34$ г/см^3 при температуре $t = 24{,}5^0$C), были перемешаны. Параметры получившегося электролита оказались следующими: $V = 720$ мл, $\rho = 1{,}265$ г/см^3 при температуре $t = 26^0$C, то есть почти такими же, как у электролита заряженного после пропитки аккумулятора. Результаты выполненного экспериментального исследования позволяют сделать следующие выводы.

1 Процессы заряда и разряда сопровождаются обильным газовыделением в придонных слоях электролита аккумуляторов, приводят к накоплению газа в виде пузырьков непосредственно под электродами с последующим выбросом их на поверхность электролита, что сопровождается изменением уровня электролита в аккумуляторах. На наш взгляд, это обусловлено плотным прилеганием электродов и сепараторов аккумуляторов друг к другу при их сборке и установке в моноблок и конструктивными особенностями изготовления электродов. Сам факт накопления газа в значительных количествах в придонных слоях электролита с последующим его выбросом на поверхность отрицательно сказывается на безопасности работы аккумуляторных батарей. При этом даже небольшой наклон корпуса батареи исключает накопление газа в придонных слоях аккумулятора и обеспечивает его вывод на поверхность.

Кроме того, наличие газообразного кислорода в придонных слоях электролита способствует коррозионному разрушению решеток токоотводов положительных электродов аккумуляторов.

2 Плотность электролита, залитого в аккумуляторную батарею, ниже плотности слитого из аккумулятора электролита при прочих равных условиях на величину $\Delta\rho \approx 0{,}01$ г/см^3 в процессе его пропитки, заряда и разряда.

Отличие в величине плотности ($\Delta\rho \approx 0{,}01$ г/см^3) "слитого" и "залитого" в АКБ электролита, на наш взгляд, обусловлено участием ионов электролита в формировании двойного электрического слоя на границе: электрод−электролит, а значение величины изменения плотности $\Delta\rho \approx 0{,}01$ г/см^3 обусловлено геометрическими размерами электродов и их количеством, а также объемом электролита в аккумуляторах.

3 Замена электролита в разряженном аккумуляторе на электролит большей плотности приводит к повышению текущего значения величины его ЭДС,

а также к увеличению плотности электролита в конце заряда по сравнению с плотностью перед его разрядом. При этом плотность получившегося смешанного электролита оказалась практически равной его плотности в заряженном аккумуляторе после его приведения в рабочее состояние. На наш взгляд, это свидетельствует о полном переходе химически активных веществ, участвующих в токообразующем процессе в аккумуляторе, с поверхностей электродов аккумуляторов в электролит в процессе заряда аккумулятора.

4 При разряде зависимость изменения емкости аккумулятора от плотности электролита не является строго линейной. Интенсивность снижения емкости аккумулятора при понижении плотности электролита в нем на 0,01 г/см^3 более высокая в начале разряда, а затем она несколько снижается. При этом абсолютные значения величины снижения емкости аккумулятора при разряде при понижении плотности электролита в нем на 0,01 г/см^3 отличаются для разных типов аккумуляторов и зависят в первую очередь от объема электролита в них.

2.2 Результаты экспериментального исследования способов восстановления электрических характеристик свинцового аккумулятора

При хранении и длительной эксплуатации аккумуляторные батареи по различным причинам по прошествии определенного времени разряжаются. Кроме того, в них могут возникать неисправности, приводящие к снижению электрической активности электродов аккумуляторов, замыканию между ними и, как следствие, к повышенному саморазряду и потере электрической емкости АК. Все эти процессы ухудшают электрические характеристики свинцовых аккумуляторов в целом.

Исходя из физических основ работы свинцовых кислотных аккумуляторов, при их эксплуатации целесообразными могут быть следующие способы восстановления электрических характеристик:

- заряд аккумулятора;
- замена электролита;

- промывка аккумулятора дистиллированной водой с заменой электролита.

Первые два способа чаще применяются для восстановления характеристик разряженного АК или в случае загрязнения электролита посторонними примесями, повышающими саморазряд аккумулятора.

Вместе с тем одной из распространенных неисправностей при эксплуатации АК является замыкание между разноименными электродами через образующиеся токопроводящие "мостики" из свинцовой губки на их нижних и боковых кромках, а также вследствие "прорастания" сепараторов.

Следует отметить, что указанные неисправности не всегда приводят к короткому замыканию между разноименными электродами аккумулятора, но всегда ухудшают его электрические характеристики.

Одним из возможных способов восстановления электрической активности аккумуляторных электродов в аккумуляторах, не выслуживших установленные сроки службы, может быть замена электролита с предварительной промывкой поверхности электродов дистиллированной водой.

В целях проверки эффективности данного способа нами были выполнены экспериментальные исследования с использованием аккумуляторных батарей марок 6СТ-60, 6СТ-75.

Методика экспериментального исследования предполагала проведение серии циклов разряда и заряда аккумуляторов в четырех режимах.

1 режим. Аккумулятор с исходными характеристиками циклично нагружался нагрузочной вилкой с нагрузочным сопротивлением 45 Ом до момента достижения значения напряжения под нагрузкой Uн = 1,2 В. Продолжительность режима нагружения составляла 5 с с интервалом 30 с. Контроль параметров аккумулятора осуществлялся в начале и конце каждого цикла нагружения, а их сравнение проводилось по первым семи циклам.

2 режим. Из аккумулятора после проведения испытаний на первом режиме был слит электролит и залит новый плотностью 1,27 г/см^3, после чего без

заряда по истечении 4 часов "пропитки" был проведен разряд аккумулятора по методике 1-го режима.

3 режим. Вновь был слит электролит и аккумулятор был промыт дистиллированной водой. Залитый дистиллированной водой аккумулятор выдержан в течение 2 часов, после чего вода была слита и заменена на новый электролит плотностью 1,27 г/см^3. Через 4 часа после заливки электролитом без заряда был проведен разряд аккумулятора по методике 1-го режима.

4 режим. Аккумулятор был поставлен на заряд, который продолжался до момента повышения плотности электролита до значения, равного плотности электролита в конце 1-го режима испытаний. После этого был проведен разряд аккумулятора по методике 1-го режима.

Результаты экспериментального исследования представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 − Результаты экспериментального исследования

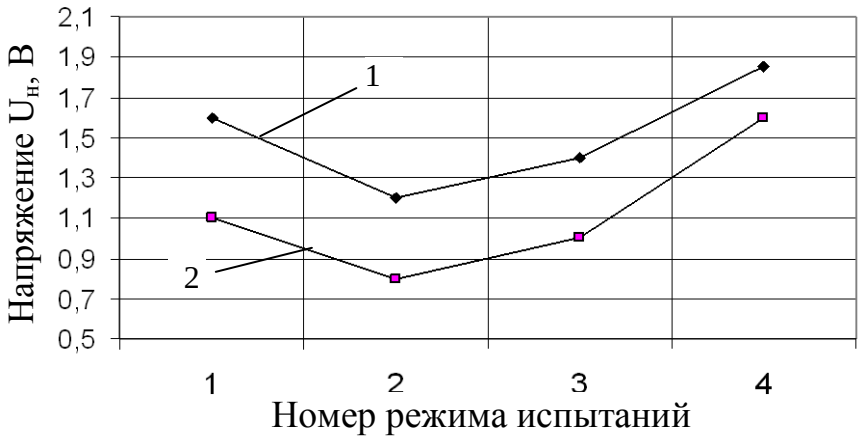
Режим испытаний	Значения параметров перед разрядом аккумулятора			Значения параметров в конце седьмого цикла разряда аккумулятора		
	Uн, В	Е, В	ρ, г/см^3	Uн, В	Е, В	ρ, г/см^3
1	1,6	2,1	1,20	1,1	1,98	1,19
2	1,2	2,05	1,22	0,8	1,8	1,21
3	1,4	2	1,15	1	1,7	1,14
4	1,85	2,15	1,20	1,6	2,05	1,19

Анализ результатов исследования показывает, что замена электролита на новый более высокой плотности (1,27 г/см^3) без промывки АК дистиллированной водой (режим 2) хотя и повышает значение плотности электролита – ρ (рисунок 2.7), но не улучшает его электрических характеристик, о чем свидетельствует снижение значений ЭДС – Е (рисунок 2.6) и напряжения под нагрузкой – $U_н$ (рисунок 2.5) аккумулятора.

На наш взгляд, это объясняется тем, что все продукты токообразующих химических реакций, протекающих при его разряде, после замены электролита остались на поверхности электродов и в приэлектродном слое, сохранив неизменным внутреннее сопротивление аккумулятора.

Иная картина наблюдается в случае промывки аккумулятора дистиллированной водой с последующей заливкой в него свежего электролита (режим 3).

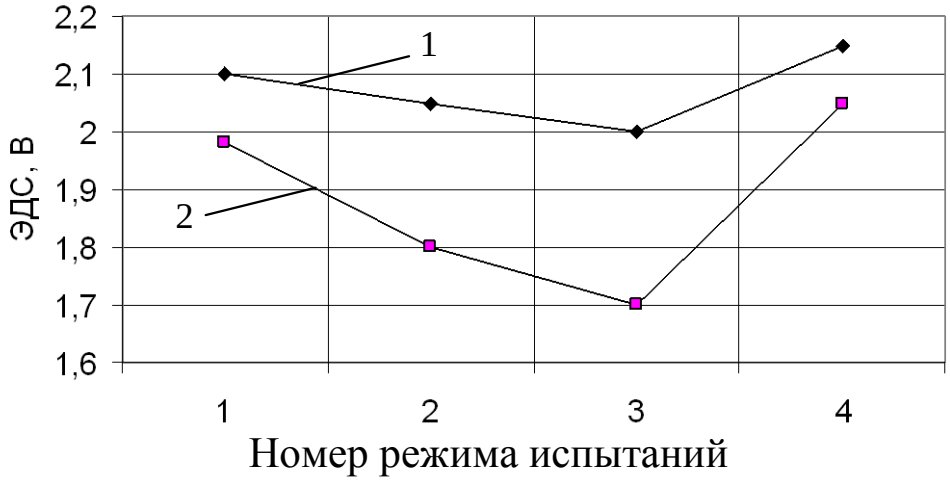
В данном режиме испытаний, несмотря на некоторое снижение значения E (рисунок 2.6), обусловленное значительным снижением плотности электролита ρ в связи с промывкой АК дистиллированной водой даже после заливки электролита более высокой плотности (1,27 г/ см ^{3}) (рисунок 2.7), напряжение между электродами аккумулятора $U_н$ (рисунок 2.5) возрастает относительно показателей, имевших место на втором режиме испытаний.



1 – в начале режима; 2 – в конце режима

Рисунок 2.5 − Изменение значений напряжения $U_н$ в зависимости от режима испытаний

Кроме того, сравнение значений $U_н$ в начале и конце второго и третьего режимов испытаний показывает, что степень снижения величины $U_н$ за семь циклов нагружения аккумулятора на третьем режиме меньше, чем на втором. Это также свидетельствует об улучшении электрических характеристик аккумулятора после его промывки дистиллированной водой.



1 – в начале режима; 2 – в конце режима

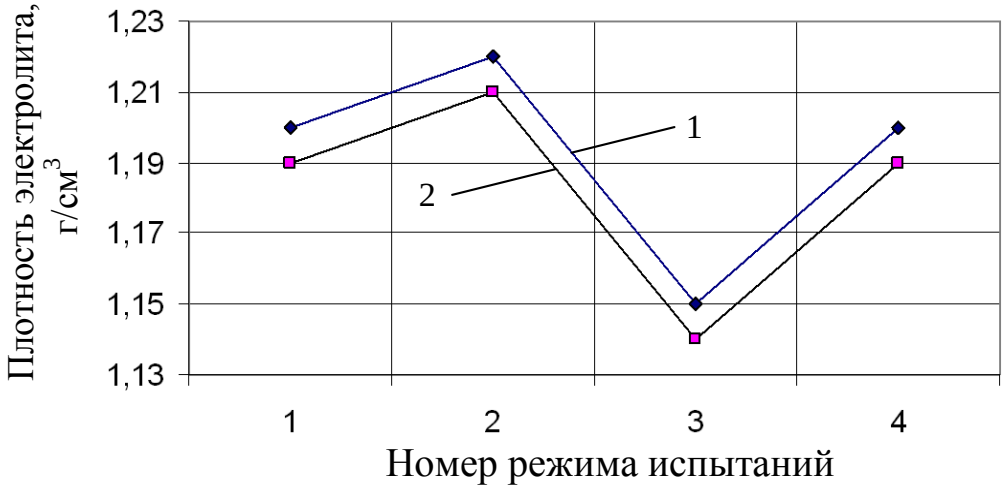
Рисунок 2.6 − Изменение значений ЭДС аккумулятора
в зависимости от режима испытаний

На наш взгляд, такой характер изменения характеристик аккумулятора обусловлен тем, что при промывке его дистиллированной водой с поверхности электродов и из приэлектродных слоев электролита были удалены продукты электролитического переноса и загрязняющие примеси, в результате чего был обеспечен свободный доступ ионов электролита к активным веществам поверхностей электродов, снижено внутреннее сопротивление аккумулятора.

В случае заряда аккумулятора (режим 4) до значения плотности электролита, равной его плотности в начале испытаний на режиме 1, электрические характеристики ($U_н$, ρ, E – рисунки 2.5 – 2.7) значительно улучшаются даже по сравнению с их значениями в исходном состоянии перед началом испытаний.

С целью экспериментальной проверки полученных результатов в условиях войсковой эксплуатации нами по предложенной методике была обработана аккумуляторная батарея 6СТ-75, находящаяся в эксплуатации 3 года, у которой в исходном состоянии значения E во всех аккумуляторах изменялись от 0,6 до 1,0 В, что свидетельствовало о наличии замыканий между разноименными

электродами через образующиеся токопроводящие "мостики" из свинцовой губки на их нижних и боковых кромках, а также вследствие "прорастания" сепараторов.



1 – в начале режима; 2 – в конце режима

Рисунок 2.7 − Изменение значений плотности электролита ρ в зависимости от режима испытаний

В результате выполненной промывки аккумуляторной батареи дистиллированной водой при активном ее перемешивании в течение 30 мин и последующей выдержке в течение 2 часов, после заливки электролита плотностью 1,27 г/см^3 и полного заряда аккумуляторная батарея восстановила электрические характеристики во всех аккумуляторах до уровня номинальных значений. При этом сливаемая после промывки аккумулятора дистиллированная вода имела ярко коричневый оттенок, свидетельствующий о наличии в ее составе продуктов токообразующей электрохимической реакции, образующихся на поверхности положительных электродов.Таким образом, выполненные исследования позволяют сделать вывод о том, что для поддержания электрических характеристик аккумуляторных батарей при их использовании наиболее целесообразным способом является их периодический заряд.

Промывка аккумуляторных батарей дистиллированной водой по предложенной методике целесообразна при повышенном их саморазряде и наличии

отмеченных выше неисправностей и является эффективным способом восстановления работоспособности батарей, находящихся в эксплуатации 1−2 года.

2.3 Исследование состава и количества веществ, участвующих в токообразующих реакциях в свинцовом кислотном аккумуляторе

Для уяснения механизма работы свинцового кислотного аккумулятора представляется целесообразным оценить количественный и качественный состав участвующих в токообразующих химических реакциях активных веществ.

Оценку состава и количества активных веществ выполним теоретическим и экспериментальным методами.

2.3.1 Расчет количества активных веществ, теоретически участвующих в токообразующей химической реакции по механизму "двойной сульфатации"

В соответствии с теорией "двойной сульфатации" химический процесс, связанный с прохождением электрического тока через аккумулятор, протекает на поверхностях электродов аккумулятора в соответствии с уравнением (1.6)

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Направление реакции слева направо соответствует разряду и обратное направление − заряду аккумулятора. При этом на электродах аккумулятора происходит превращение активных веществ в соответствии с уравнениями электродных реакций [10, 43]:

- на положительном электроде

$$PbO_2 + 2e + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O + SO_4^{2-}, \quad (2.1)$$

- на отрицательном электроде

$$Pb - 2e + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2H^+. \quad (2.2)$$

Количество активных веществ электродов и электролита, участвующих в токообразующей химической реакции, пропорционально количеству электричества, прошедшему через аккумулятор при его разряде или заряде, и подчиня-

ется законам Фарадея. При этом в электролите наблюдается направленное движение катионов и анионов под действием электрического поля между электродами.

Согласно этим законам [7, 10, 43] превращение одного грамм-эквивалента активного вещества, участвующего в токообразующей химической реакции, происходит при протекании одного и того же количества электричества, равного 96 500 Кл. Причем это количество электричества эквивалентно емкости, равной 26,8 А·ч.

Грамм-эквивалент активного вещества равен атомному весу ионов, участвующих в токообразующих электродных реакциях, деленному на величину зарядов этих ионов.

Так как атомный вес свинца равен 207,2 г, а его валентность (величина заряда иона) в реакции на отрицательном электроде (Pb^{2+}) равна 2, то масса одного грамм-эквивалента свинца составит 207,2 /2 = 103,6 г. Отсюда вычисляем количество грамм свинца, перешедших в сульфат свинца ($PbSO_4$) при отданной аккумулятором емкости, равной 1 А·ч: 103,6/26,8 = 3,866 г/(А·ч).

В токообразующей химической реакции как у отрицательного, так и у положительного электродов участвуют две молекулы серной кислоты, в связи с чем масса одного ее грамм-эквивалента будет равна $2\cdot(32 + 16\cdot4 + 2\cdot1)/2 = 98$ г. Отсюда следует, что для получения 1А·ч электричества при разряде аккумулятора согласно токообразующей реакции (1.6) требуется масса кислоты, равная 98/26,8 = 3,66 (г/А·ч).

Аналогичным образом рассчитывается количество остальных участвующих в токообразующей реакции активных веществ.

Таким образом, при протекании токообразующей реакции между электродами свинцового аккумулятора согласно уравнению (1.6) для получения количества электричества, эквивалентного емкости в 1 А·ч, расход активных веществ составит:

- свинца (Pb) – 3,866 г/(А·ч);
- серной кислоты (H_2SO_4) – 3,66 г/(А·ч);

- двуокиси свинца (PbO_2) – 4,46 г/(А·ч).

При этом образуется:

- воды (H_2O) – 0,67 г/(А·ч);

- сульфата свинца ($PbSO_4$) – 11,6 г/(А·ч).

Электродные реакции (2.1) и (2.2) при разряде аккумулятора обусловливают токообразующий процесс в нем, сопровождающийся электрическим током как во внешней цепи, так и в электролите.

Так, при замыкании внешней цепи под действием ЭДС аккумулятора в ней потечет электрический ток по направлению от положительного электрода к отрицательному, а электроны, накопившиеся на отрицательном электроде, будут перетекать по внешней цепи в противоположном направлении.

При этом электрический ток в электролите будет обусловлен направленным движением положительно и отрицательно заряженных ионов электролита под действием приложенного к нему электрического поля.

В этом случае, согласно токообразующему процессу по теории "двойной сульфатации", электрический ток в электролите будут обеспечивать в одном и том же электрическом поле положительно заряженные ионы водорода H^+, перемещающиеся к положительному электроду, и отрицательно заряженные ионы SO_4^{2-}, одновременно перемещающиеся как к положительному, так и к отрицательному электродам, что противоречит существующим представлениям о протекании тока в электролите и нарушает сопряженность электродных реакций.

Таким образом, предлагаемый механизм токообразующей реакции (1.6) согласно теории "двойной сульфатации" противоречит законам протекания тока в электролите и требует уточнения.

2.3.2 Расчет количества серной кислоты и воды, фактически участвующих в токообразующей реакции при разряде свинцового аккумулятора

Экспериментально установлено, что плотность электролита при разряде и заряде аккумулятора изменяется почти пропорционально прошедшему через него количеству электричества [11]. При этом плотность электролита снижается при разряде аккумулятора в результате уменьшения количества серной ки-

слоты H_2SO_4, расходуемой при протекании токообразующей реакции, и одновременного увеличения количества образующейся воды в его составе.

Вместе с тем различные авторы [6, 8, 9, 10], отмечая в целом пропорциональность изменения плотности электролита при разряде и заряде протекшему через аккумулятор количеству электричества, подтверждают, что количество расходуемой при этом серной кислоты приблизительно соответствует ее теоретическому электрохимическому эквиваленту $m_{к\ теор} = 3{,}66$ г/(А·ч), однако вопрос количественной оценки образующейся воды остается без должного внимания.

Электролит аккумулятора представляет собой водный раствор серной кислоты, в связи с чем каждому значению его плотности для конкретного объема при одинаковой температуре соответствует вполне конкретное соотношение по весу кислоты и воды.

Соотношение между плотностью электролита и процентным содержанием в нем серной кислоты установлено экспериментально и приводится в справочниках [11, 46].

В связи с этим рассчитать количество серной кислоты $m_к$, соответствующее заданной плотности электролита, для любого аккумулятора при его разряде можно по зависимости

$$m_к = V_{эл.\ аб} \cdot \rho_{эл} \cdot K_к\ , \qquad (2.3)$$

где $V_{эл.\ аб}$ − объем электролита в одном аккумуляторе батареи, см^3;

$\rho_{эл}$ − замеренная плотность электролита в аккумуляторе, приведенная к 25^0С, г/см^3;

$К_к$ − коэффициент, соответствующий весовому проценту содержания кислоты в объеме электролита заданной плотности (определяется по справочным таблицам [11, 46]).

Допуская, что общий объем электролита остается неизменным, количество воды в составе электролита заданной плотности можно определить по зависимости

$$m_в = V_{эл.аб} \cdot \rho_{эл} - m_к = V_{эл.аб} \cdot \rho_{эл} \cdot (1 - K_к). \qquad (2.4)$$

Рассчитав количество кислоты и воды в электролите заданной плотности, не представляет труда определить удельные показатели расхода кислоты $\Delta m_{к\ уд}$ и воды $\Delta m_{в\ уд}$ при снижении плотности электролита на величину $\Delta\rho_{уд} = 0{,}01$ г/см^3, после чего определить удельные показатели их расхода в пересчете на 1А·ч отдаваемой емкости:

$$\Delta m_{к\ уд} = \frac{\left(m_{к\ н} - m_{к\ к}\right)\cdot \Delta\rho_{уд}}{\Delta\rho_{1,2}}, \qquad (2.5)$$

$$\Delta m_{в\ уд} = \frac{\left(m_{в\ к} - m_{в\ н}\right)\cdot \Delta\rho_{уд}}{\Delta\rho_{1,2}}, \qquad (2.6)$$

где $m_{к\ н}$, $m_{к\ к}$ и $m_{в\ н}$, $m_{в\ к}$ – соответственно масса кислоты и воды в составе электролита при начальном и конечном значениях плотностей электролита в процессе разряда аккумулятора, г;

$\Delta\rho_{1,2}$ – величина изменения плотности электролита в аккумуляторе при его разряде, г/см^3.

Принимая тот факт, что снижение плотности электролита в процессе разряда аккумулятора на величину, равную $\Delta\rho_{уд} = 0{,}01$ г/см^3 приводит к снижению его емкости на (5−6)% от номинального значения [45], удельный расход кислоты $m_{к\ уд}$ и образования воды $m_{в\ уд}$ в пересчете на 1(А·ч) емкости аккумулятора составит

$$m_{к\ уд} = \Delta m_{к\ 1,2} / \Delta C_{1,2} = \Delta m_{к\ 1,2} \cdot \Delta\rho_{уд} / (C_{ном} \cdot K_c \cdot \Delta\rho_{1,2}), \qquad (2.7)$$

$$m_{в\ уд} = \Delta m_{в\ 2,1} / \Delta C_{1,2} = \Delta m_{в\ 2,1} \cdot \Delta\rho_{уд} / (C_{ном} \cdot K_c \cdot \Delta\rho_{1,2}), \qquad (2.8)$$

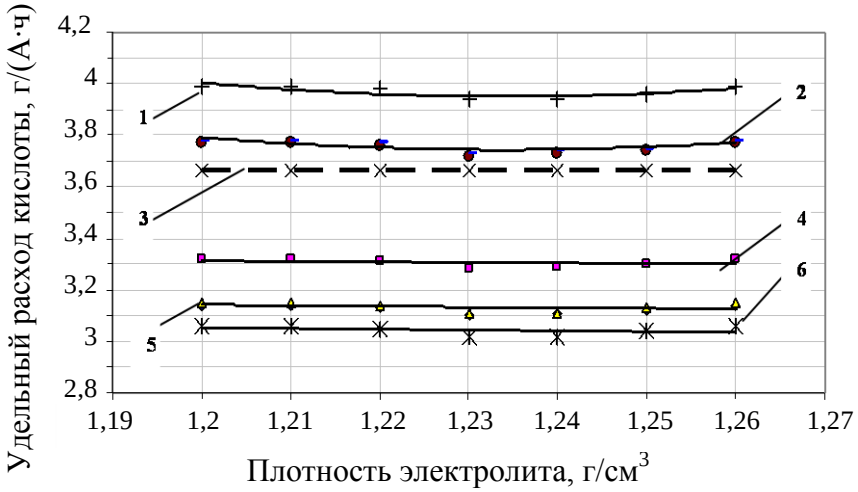
где $\Delta C_{1,2}$ – величина изменения емкости аккумулятора при его разряде, А·ч;

$\Delta m_{к\ 1,2}$ – изменение количества кислоты в электролите при разряде аккумулятора, г;

$\Delta m_{в\ 2,1}$ – изменение количества воды в электролите при разряде аккумулятора, г;

$K_c = 0{,}05 \div 0{,}06$ – коэффициент, учитывающий величину снижения емкости аккумулятора от номинального значения при снижении плотности электролита в нем на величину $\Delta\rho_{уд} = 0{,}01$ г/см^3.

Используя зависимости (2.7) и (2.8), были выполнены расчеты изменения удельных показателей расхода кислоты и воды в аккумуляторах разных типов при их разряде, графики которых представлены на рисунках 2.8 и 2.9.



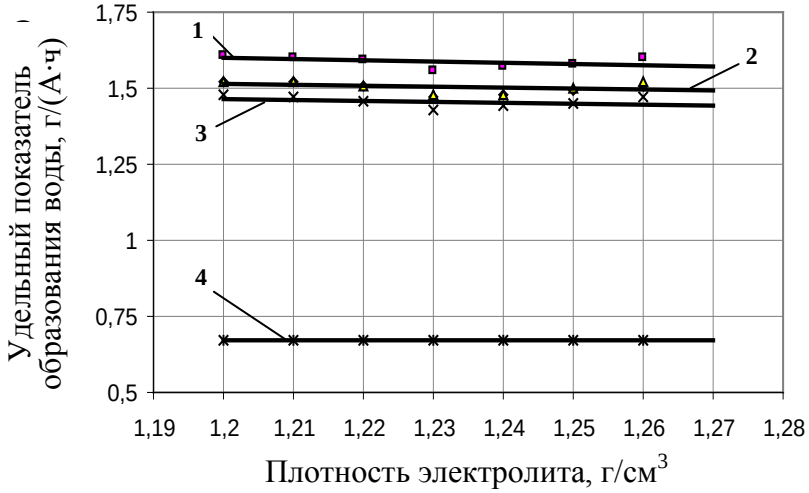
1, 2 − $m_{к\ уд}$ аккумуляторов 6СТ- 90, 6СТ-190 при $К_с = 0,05$; 3 − $m_{к\ теор}$;

4, 5, 6 − $m_{к\ уд}$ аккумуляторов 6СТ- 90, 6СТ-190, 6МТС-9 при $К_с = 0,06$

Рисунок 2.8 – Изменение величины удельного расхода кислоты при разряде аккумуляторных батарей разных типов

Анализ представленных на рисунке 2.8 зависимостей показывает, что значения фактического удельного расхода кислоты при разряде аккумуляторов близки к их теоретическому значению и изменяются для разных типов аккумуляторных батарей в пределах от 3,05 до 3,95 г/см^3, а применение для их расчета способа оценки степени разряженности аккумуляторов по изменению плотности электролита в них, основанного на использовании коэффициента $К_с = 0,05 \div 0,06$, учитывающего величину снижения емкости аккумулятора от номинального значения при снижении плотности электролита в нем при разряде на величину $\Delta\rho_{уд} = 0,01$ г/см^3, не обеспечивает высокой точности оценки степени разряженности аккумуляторных батарей разных типов и требует уточнения.

Анализ изменения удельных показателей образования воды $m_{в\ уд}$ при разряде аккумуляторов разных типов (рисунок 2.9) показал, что фактические их значения в 2,5 ÷ 3 раза превышают величину теоретического, составляющего $m_{в\ теор} = 0{,}67$ г/(А·ч), что также свидетельствует о противоречии, имеющем место в объяснении токообразующих процессов в аккумуляторе по механизму теории "двойной сульфатации", и требует уточнения.



1 − $m_{в\ уд}$ в аккумуляторе 6СТ- 90 при $К_с = 0{,}055$; 2 − $m_{в\ уд}$ в аккумуляторах 6СТ- 60, 6СТ- 190 $К_с = 0{,}055$; 3 − $m_{в\ уд}$ в аккумуляторе 6МТС- 9 при $К_с = 0{,}055$; 4 – теоретический показатель $m_{в\ теор}$

Рисунок 2.9 – Изменение величины удельного показателя образования воды $m_{вуд}$ при разряде аккумуляторных батарей разных типов

2.3.3 Методика оценки степени разряженности аккумуляторов

Различные авторы [6, 8, 9, 10], отмечая в целом пропорциональность изменения плотности электролита при разряде и заряде протекшему через аккумулятор количеству электричества, подтверждают, что количество расходуемой при этом серной кислоты приблизительно соответствует ее теоретическому электрохимическому эквиваленту $m_{к\ теор} = 3{,}66$ г/(А·ч).

В связи с этим, по их мнению, способ оценки степени разряженности аккумулятора по изменению плотности электролита в нем является наиболее предпочтительным в эксплуатации.

Вместе с тем разные авторы для этих целей предлагают отличающиеся друг от друга оценочные показатели.

Так, в работах [42, 45] рекомендуется оценивать степень разряженности аккумулятора, используя величину снижения его емкости ΔС = 6,25% при падении плотности электролита на 0,01 г/см^3.

Вместе с тем в большинстве литературных источников [8, 9, 45] для практической оценки степени заряженности аккумулятора рекомендуется руководствоваться соотношением: снижение плотности электролита на 0,01 г/см^3 соответствует потере емкости ΔС = 5−6% от номинальной. При этом считается, что снижение плотности электролита на величину Δρ = 0,04 г/см^3 соответствует потере аккумулятором 25% емкости, а снижение Δρ на 0,08 г/см^3 соответствует 50% потери емкости, при этом зависимость изменения емкости аккумулятора от плотности электролита носит линейный характер.

Все предлагаемые оценочные показатели разряженности рекомендуется применять ко всем типам автомобильных свинцовых кислотных аккумуляторных батарей без учета их конструктивных особенностей, что, видимо, сказывается и на точности оценки фактической емкости батареи в эксплуатации.

Различия в значениях удельного расхода кислоты в зависимости от типа аккумулятора (рисунок 2.8) обусловлены разным количеством электролита в аккумуляторах в пересчете на единицу емкости (рисунок 2.4), которое можно оценить величиной удельного объема электролита $V_{эл.уд}$ аккумулятора

$$V_{эл.\,уд} = V_{эл.\,аб} / C_{ном}, \qquad (2.9)$$

где $V_{эл.\,аб}$ – объем электролита в одном аккумуляторе батареи, см^3;

$C_{ном}$ – номинальная емкость аккумуляторной батареи, А·ч.

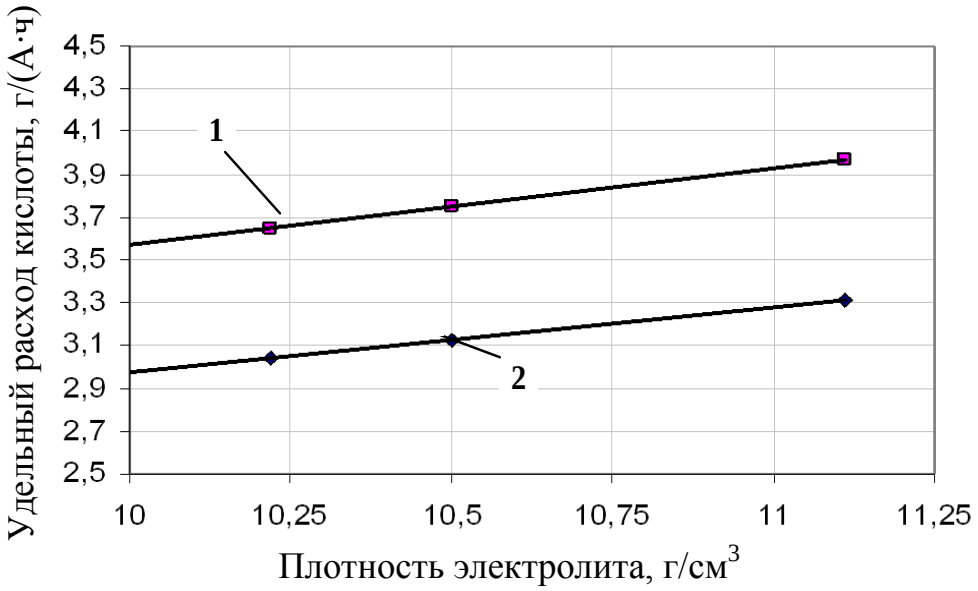
Расчетные значения величин удельных объемов электролита $V_{эл.\,уд}$ для аккумуляторных батарей разных типов представлены в таблице 2.2, а расчетные зависимости изменения значений фактического удельного расхода кислоты $\Delta m_{к\,уд}$ от $V_{эл.\,уд}$ представлены на рисунке 2.10.

Из графиков на рисунке 2.10 следует, что расчетная величина фактического удельного расхода кислоты $\Delta m_{к\,уд}$ больше в аккумуляторах, имеющих

большее значение $V_{эл.\ уд}$, что в общем противоречит основам протекающих в аккумуляторе физико-химических процессов.

Таблица 2.2 – Расчетные значения удельных объемов электролита в аккумуляторах разных типов

Параметры	Тип аккумуляторной батареи										
	6МТС-9	6СТ-45	6СТ-50	6СТ-55	6СТ-60	6СТ-68	6СТ-75	6СТ-90	6СТ-140	6СТ-190	12СТ-70
удельный объём электролита, $см^3/(А·ч)$	10,19	11,11	11,67	11,52	10,56	12,25	11,11	11,11	9,52	10,53	10,71



1 – при $К_с = 0,05$; 2 − при $К_с = 0,06$

Рисунок 2.10 − Зависимости изменения величины удельного расхода кислоты $\Delta m_{к\ уд}$ от величины удельного объёма электролита в аккумуляторе $V_{эл.\ уд}$

На наш взгляд, это противоречие обусловлено примененной методикой расчета $\Delta m_{к\ уд}$, предполагающей использование при расчетах значения фактического удельного показателя разряженности $\Delta C_{уд\ ф}$, равного (5÷6)% от $C_{ном}$ при снижении плотности электролита на 0,01 $г/см^3$, в качестве единого для всех типов аккумуляторных батарей. В связи с этим при определении значения

коэффициента снижения емкости аккумулятора (коэффициента $К_с$) при снижении плотности электролита в нем на величину 0,01г/см^3 следует принимать во внимание значения фактической величины удельного объема электролита $V_{эл.\ уд}$ аккумуляторов.

Учитывая, что значение теоретического электрохимического эквивалента расхода кислоты в аккумуляторе $m_{к\ теор}$ = 3,66 г/(А·ч) занимает промежуточное положение между значениями удельных расходов кислоты $m_{к\ уд}$, рассчитанных при условии потери емкости аккумулятором на 5 или 6 % при снижении плотности электролита в нем в процессе разряда на величину $\Delta\rho_{уд}$ = 0,01 г/см^3 (рисунок 2.8), представляется возможным, взяв его за исходный удельный универсальный показатель, связать с показателями, имеющими место в аккумуляторах различных типов, отличающихся конструктивными особенностями, и, в первую очередь, с удельным объемом электролита $V_{эл.\ уд}$, приходящимся на еди-ницу номинальной емкости аккумулятора.

Для сопоставления показателей работы аккумуляторных батарей разных типов требуется определить величину минимально необходимого удельного объема электролита $V_{уд\ min}$, при которой обеспечивается возможность получения номинальной емкости аккумулятора $С_{ном}$.

Для этих целей можно использовать зависимость определения объема электролита аккумулятора $V_н$, необходимого для получения заданной его номинальной емкости $С_{ном}$, предложенную Дасояном [47], которая составлена при условии протекания в аккумуляторе токообразующего процесса по механизму теории "двойной сульфатации"

$$V_н \cong \frac{(2{,}988 - \rho_к)\cdot C_{ном}}{\rho_н - \rho_к} \quad , \qquad (2.10)$$

где $\rho_к$ – плотность электролита в разряженном аккумуляторе, г/см^3;

$\rho_н$ – плотность электролита в заряженном аккумуляторе, г/см^3.

Преобразовав выражение (2.10), получим

$$\frac{V_н}{C_{ном}} \cong \frac{(2{,}988 - \rho_к)}{\rho_н - \rho_к} \cong V_{уд\ min}\ , \qquad (2.11)$$

где $V_{уд\ min}$ − удельный минимальный объем электролита, теоретически достаточный для получения 1А·ч емкости аккумулятора, $см^3/(А·ч)$.

Вычисления по зависимости (2.10) показывают, что величина $V_н$ зависит от значений плотности электролита $\rho_н$ и $\rho_к$. Так, при условии ограничения $\rho_к$ значением 1,05 $г/см^3$ для аккумулятора, плотность электролита в котором в заряженном состоянии $\rho_н$ = 1,28 $г/см^3$, величина $V_н \approx 8{,}4 \cdot C_{ном}$, а при $\rho_н$ =1,27 $г/см^2$ величина $V_н \approx 8{,}8 \cdot C_{ном.}$

Из этого следует, что теоретический удельный минимальный объем электролита, достаточный для обеспечения номинальной емкости аккумулятора, составит $V_{уд\ min}$ = 8,4 $см^3$ / (А·ч) или $V_{уд\ min}$ = 8,8 $см^3$ /(А·ч) для принятых значений $\rho_н$ соответственно.

В этом случае, используя таблицы весового содержания кислоты в растворах электролитов различной плотности [11, 46], представляется возможным определить удельный показатель степени разряженности аккумулятора ΔC_{min} при снижении плотности электролита в нем на 0,01 $г/см^3$.

Так, для аккумуляторных батарей, значение удельного объема электролита в которых равно $V_{эл.\ уд} = V_{уд\ min}$ = 8,4 ($см^3$/А·ч), удельный показатель разряженности аккумулятора ΔC_{min} составит 4,2%.

Тогда расчетную величину фактического изменения удельного показателя степени разряженности $\Delta C_ф$ аккумулятора любого типа можно определить по зависимости

$$\Delta C_ф = \Delta C_{min} \cdot K_V\ , \qquad (2.12)$$

где $K_V = V_{эл.\ уд} / V_{уд\ min}$ −.коэффициент, определяющий соотношение между значениями фактического и минимального удельных объемов электролита в аккумуляторах.

Расчетная зависимость изменения величины $\Delta C_ф$ от величины $V_{эл.\ уд}$ аккумуляторных батарей различных типов (таблица 2.2) представлена на рисунке 2.11.

Анализ изменения удельного показателя разряженности аккумуляторов $\Delta C_ф$ показывает, что имеет место возрастание его значений при увеличении $V_{эл.\ уд}$, но при этом диапазон изменения $\Delta C_ф$ для большинства типов аккумуляторов находится в пределах (4,7÷6,1)% от номинальной емкости аккумулятора при изменении плотности электролита в нем на 0,01 г/см^3, что необходимо учитывать при оценке степени разряженности аккумуляторных батарей в эксплуатации.

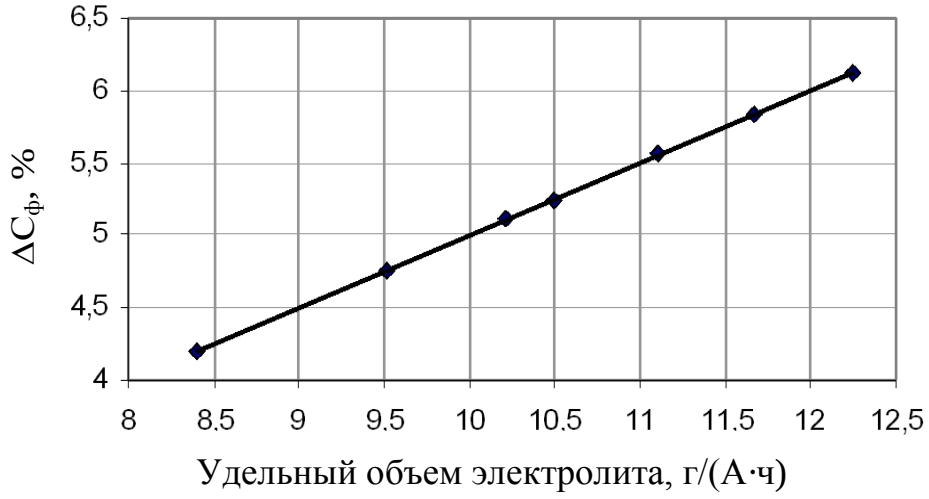


Рисунок 2.11 – Изменение удельного показателя разряженности $\Delta C_ф$ в зависимости от величины удельного объёма электролита в аккумуляторе $V_{эл.\ уд}$

При таком способе определения величины $\Delta C_ф$ представляется возможность учитывать влияние конструктивных особенностей батарей разных типов, а, следовательно, повысить и точность оценки степени их разряженности.

Следует отметить, что полученная зависимость $\Delta C_ф$ от $V_{эл.\ уд}$ (рисунок 2.11), рассчитанная для начальной плотности электролита $\rho_н$ = 1,28 г/см^3, остается справедливой и для других значений начальной плотности электролита в аккумуляторе, в связи с чем может быть применена для оценки показателя

разряженности $\Delta C_ф$ свинцовой кислотной аккумуляторной батареи любого типа.

Предлагаемый способ определения степени разряженности свинцового кислотного аккумулятора в процентах от номинальной емкости по величине снижения плотности электролита в нем заключается в том, что измеряют плотность и температуру электролита в аккумуляторе, приводят измеренное значение плотности к температуре 25^0С, вычитают полученное значение плотности из значения плотности электролита полностью заряженного аккумулятора, приведенного к температуре 25^0С, делят полученную разность на величину удельной плотности электролита, равную 0,01г/см^3, и умножают полученное значение на величину удельного показателя разряженности аккумулятора, при этом для определения величины удельного показателя разряженности аккумулятора величину теоретического показателя разряженности, равную 4,2%, умножают на величину удельного объема электролита в аккумуляторе, приходящуюся на единицу его номинальной емкости, и полученное значение делят на величину удельного теоретического объема электролита, равную 8,4см^3, необходимую для получения от аккумулятора 1А·ч емкости.

Математически предлагаемый способ определения степени разряженности аккумулятора в % от его номинальной емкости по изменению плотности электролита в нем можно представить выражением

$$\Delta C = (\rho_н^{25} - \rho_к^{25}) / \Delta\rho_{уд} \cdot \Delta C_{min} \cdot V_{эл.уд} / V_{уд\,min}, \qquad (2.13)$$

где $\rho_н^{25}$ – плотность электролита полностью заряженного аккумулятора, приведенная к температуре 25^oС;

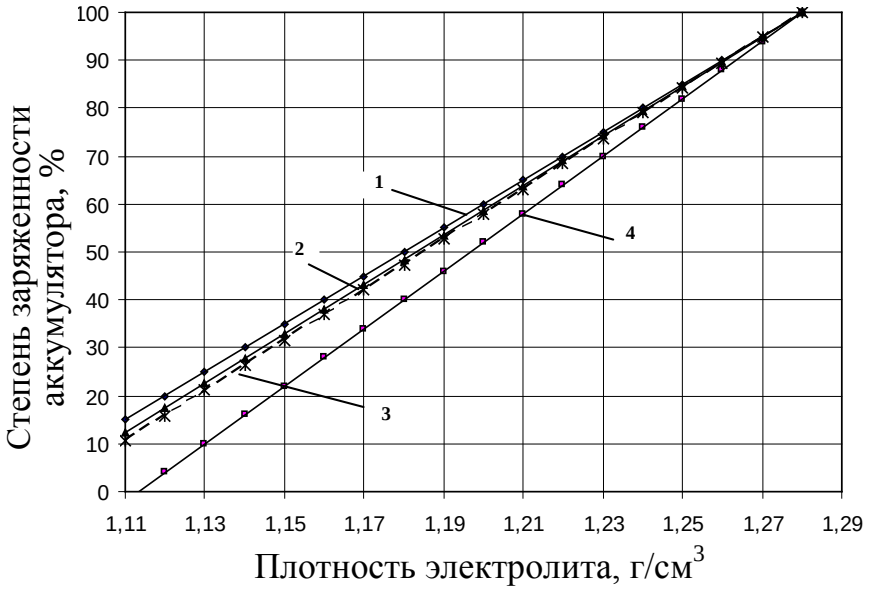
$\rho_к^{25}$ – измеренная плотность электролита в аккумуляторе, приведенная к температуре 25^oС, в момент оценки степени его разряженности;

ΔC – величина фактической разряженности аккумулятора в % от его номинальной емкости.

Для проверки применимости предлагаемого способа для оценки степени разряженности кислотных аккумуляторов нами были сопоставлены результаты, полученные при применении разных методик определения удельного показате-

ля разряженности $\Delta C_{уд}$ аккумулятора при снижении плотности электролита в нем на величину 0,01 г/см^3, с результатами эксперимента применительно к аккумуляторной батарее 6СТ-190ТМ. Графические зависимости изменения степени разряженности батареи 6СТ-190ТМ от плотности электролита в ней представлены на рисунке 2.12.

Анализ графических зависимостей показывает, что наиболее близкий к экспериментальным значениям результат (зависимость 2) получается при использовании для оценки степени разряженности аккумулятора предлагаемого способа расчета ΔС по уравнению 2.13 (зависимость 3), что свидетельствует о его большей адекватности реальному процессу в аккумуляторе по сравнению с известными [6, 8, 42, 45] способами расчета ΔС (зависимости 1 и 4).



1 − при $К_с$ = 0,05, принятом в существующих способах; 2 − при $К_с$ = 0,0516, определенном по результатам эксперимента; 3 − при $К_с$ = 0,0525, определенном по предлагаемой методике; 4 − при $К_с$ = 0,06, принятом в существующих способах

Рисунок 2.12 – Зависимость изменения степени разряженности аккумулятора 6СТ-190 от плотности электролита

2.4 Исследование элементного состава поверхности электродов свинцового аккумулятора

2.4.1 Расчет площади активной поверхности электродов аккумулятора

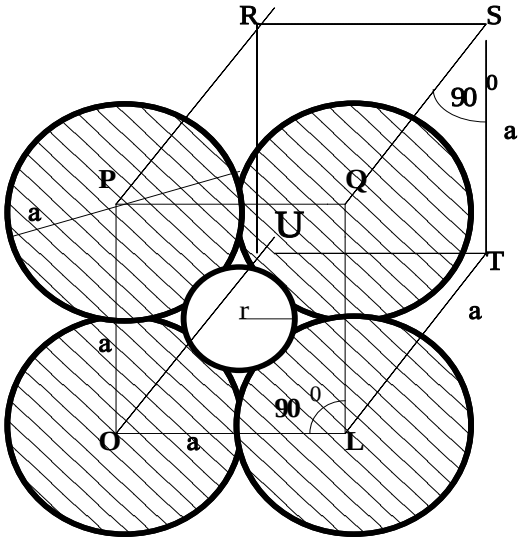
Теория "двойной сульфатации" предполагает поверхностный механизм протекания токообразующей химической реакции при работе аккумулятора, в

связи с чем площадь полной активной поверхности аккумуляторных электродов должна соответствовать отдаваемой аккумулятором емкости при его полном разряде.

Учитывая, что согласно теории "двойной сульфатации" в результате протекания токообразующей химической реакции на обоих электродах образуется сульфат свинца, для подтверждения ее состоятельности необходимо оценить величину полной поверхности аккумуляторных электродов по критерию возможности размещения на ней продуктов ($PbSO_4$) токообразующей химической реакции полностью разряженного аккумулятора.

Известно, что пористость аккумуляторных электродов составляет приблизительно 50 − 56% от объема активной массы положительного электрода и 65 – 67% от объема активной массы отрицательного электрода, при этом диаметр пор активной массы положительного электрода в среднем составляет 1−2 мкм, а отрицательного электрода − 8−10 мкм [8, 47].

Из работы [48] следует, что такую пористость можно смоделировать в пористом теле из шаров, расположенных в кубической симметрии (рисунок 2.13).



L, O, P, Q, R, S, T, U − центры сферических частиц ячейки пористого тела;
a − диаметры сферических частиц; r − радиус сферы, вписанной между сферическими частицами пористого тела

Рисунок 2.13 − Кубическая укладка сферических частиц при образовании ячейки пористого тела

В этом случае объемную пористость электрода (γ) можно определить из выражения [47]

$$\gamma = V_{пор} / V_{ам}, \qquad (2.14)$$

где $V_{пор}$ – объем пор в активной массе электрода, см^3;

$V_{ам}$ – объем активной массы электрода с учетом пор (полный объем электрода), см^3.

При кубической модели укладки активных элементов в активной массе активная поверхность электрода будет определяться суммой поверхностей шаров, диаметр которых D равен диаметру элементарных частиц, составляющих активную массу. Тогда площадь элементарной частицы $S_{ед}$ определяется из выражения

$$S_{ед} = \pi D^2, \qquad (2.15)$$

а занимаемый ею объем $V_{ед}$ кубического пространства внутри активной массы составит

$$V_{ед} = D^3. \qquad (2.16)$$

Количество элементарных частиц $n_{уд}$, расположенных в объеме кубического пространства $V_{уд}$= 1см^3, можно определить по зависимости

$$n_{уд} = V_{уд} / V_{ед} = V_{уд} / D^3. \qquad (2.17)$$

В этом случае площадь активной поверхности $S_{уд}$ в удельном объеме активной массы составит

$$S_{уд} = S_{ед} \cdot n_{уд} = n D^2 \cdot V_{уд} / D^3 = \pi \cdot V_{уд} / D = \pi / D. \qquad (2.18)$$

Занимаемый элементарными частицами объем $V'_{ам}$ в удельном объеме активной массы $V_{уд}$ (равном 1 см^3) можно рассчитать по зависимости

$$V'_{ам} = n_{уд} \cdot V'_{ед} = V_{уд} \pi D^3 / 6V_{ед} = V_{уд} \pi D^3 /6 D^3 = \pi/6 , \qquad (2.19)$$

где $V'_{ед}$ – фактический объем, занимаемый элементарной частицей в активной массе электрода, см^3.

Тогда

$$V_{пор} = V_{уд} - V'_{ам}, \qquad (2.20)$$

а $\gamma = (V_{уд} - V'_{ам}) / V_{уд} = 1 - V'_{ам} / V_{уд}$ или $\gamma = 1 - \pi/6 = (1 - 0{,}52) = 0{,}48$.

Таким образом, выполненные расчеты показали, что при кубической укладке элементарных частиц, составляющих активную массу пористого тела, независимо от их размера пористость тела соответствует приблизительно 50%. Такая геометрическая модель позволяет получить площадь поверхности пористого материала с известным размером пор и значением пористости, близким к его эмпирически определенному значению.

Для выбранной модели строения активной массы электродов аккумулятора (рисунок 2.13) диаметр пор в узком месте (сечении) между элементарными частицами пасты будет определяться зависимостью [48] $d_{пор} \approx 0{,}42\ D$, а в наиболее широком сечении – $d_{пор} \approx 0{,}73\ D$.

Данная зависимость позволяет по известной величине $d_{пор}$ рассчитать диаметр элементарных частиц активной массы D и определить полную площадь активной поверхности электрода $S_{эл}$

$$S_{эл} = S_{уд} \cdot V_{эл} = \pi V_{эл} / D, (см^2). \qquad (2.21)$$

Объем электрода аккумулятора рассчитывается, исходя из его геометрических размеров

$$V_{эл} = \ell \cdot h \cdot b, (см^3), \qquad (2.22)$$

где ℓ , h , b – соответственно ширина, высота и толщина электрода, см.

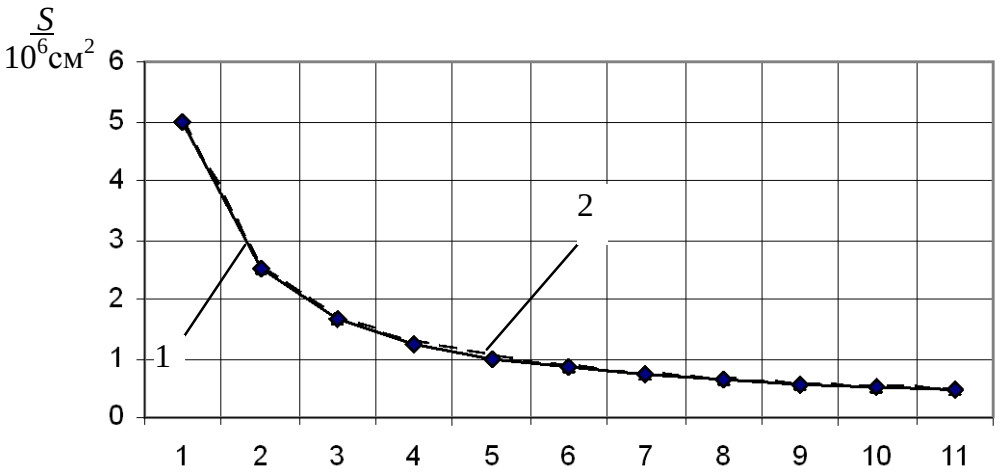
Известно, что диаметр пор сформированных положительных электродов аккумулятора составляет $d^{+}_{пор}$=1÷16 мкм, а отрицательных электродов $d^{-}_{пор}$=8÷20 мкм [42, 47]. Вместе с тем в литературе при проведении расчетов чаще используются значения $d^{+}_{пор} = 1 \div 4$ мкм и $d^{-}_{пор} = 4 \div 10$ мкм.

Используя приведенные выше зависимости, представляется возможным рассчитать величину площади полной активной поверхности электродов S аккумулятора.

На рисунке 2.14 представлены расчетные зависимости изменения полной площади активной поверхности полублоков электродов аккумуляторной батареи 6СТ-75 от диаметра пор активной массы, полученные при следующих ис-

ходных данных [45]: ℓ= 14,3 см.; h = 13,35 см, b^+ = 0,23 см, b^- = 0,19 см, число электродов в полублоке $n^+ = 5$, $n^- = 6$, $D \approx d_{пор}/0{,}73$.

Анализ зависимостей показывает, что величина площади активной поверхности аккумуляторных электродов возрастает при уменьшении диаметра пор. При этом величина площади полной активной поверхности активной массы полублока положительных электродов аккумуляторной батареи 6СТ-75 может составить от $1{,}25 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^6$ см^2, а полублока отрицательных электродов − от $0{,}5 \cdot 10^6$ до $1{,}25 \cdot 10^6$ см^2 в установленном для них диапазоне изменения диаметра пор.



1 – полублок положительных электродов;

2 – полублок отрицательных электродов

Рисунок 2.14 – Зависимость полной площади активной поверхности полублока электродов от диаметра пор активной массы

2.4.2 Оценка поверхностной концентрации серы на электродах аккумулятора

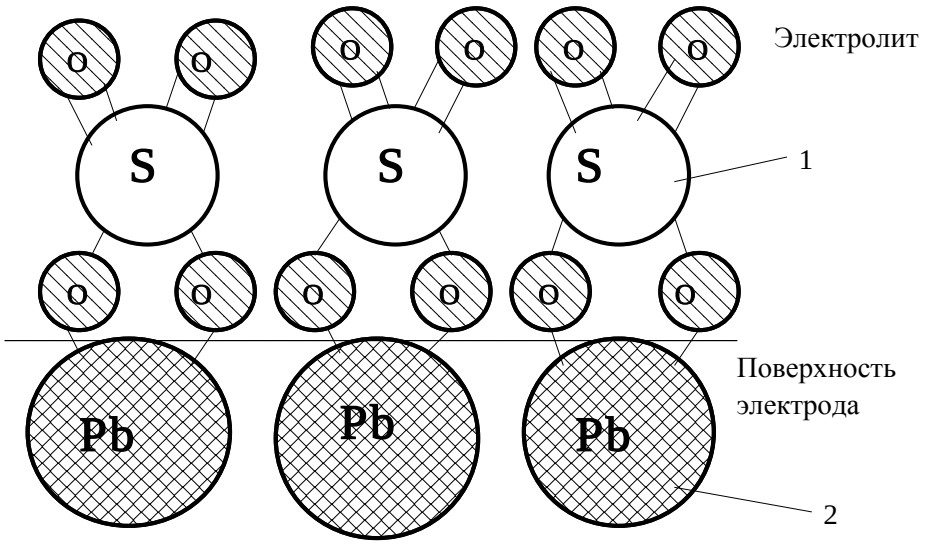
В соответствии с теорией "двойной сульфатации" токообразующая химическая реакция в свинцовом кислотном аккумуляторе протекает на поверхности активной массы электродов, при этом продуктом реакции при разряде аккумулятора на обоих электродах является сульфат свинца. Таким образом, по коли-

честву образовавшегося на электродах сульфата свинца можно судить о величине отдаваемой аккумулятором емкости.

Для количественной оценки отдаваемой аккумулятором емкости в качестве расчетной используем модель сплошной монослойной пленки сульфата свинца на поверхности его электродов [43, 49], структурная схема которой представлена на рисунке 2.15.

Модель предполагает формирование при разряде аккумулятора на его электродах поверхностного монослоя из сульфатов свинца с ориентированными плотноупакованными молекулами.

При работе аккумулятора согласно общепринятой теории "двойной сульфатации" определяющую роль играет контакт реагентов непосредственно на границе "электролит − активная масса электрода", так как протекание реакций заряда и разряда, саморазряда через слой сульфата свинца маловероятны. В связи с этим, оценив концентрацию серы на поверхности активной массы электродов аккумулятора, можно сделать заключение о величине отданной аккумулятором емкости.



1 − радикалы SO_4^{2-}; 2 − атомы свинца

Рисунок 2.15 − Модель сплошной монослойной пленки сульфата свинца на поверхности электродов

Оценку поверхностной концентрации серы можно выполнить несколькими способами [50]:

- рассчитав величину заряда атомов серы, которые должны разместиться в монослойной пленке сульфата свинца на поверхности электродов аккумулятора при его разряде на 1А·ч, – электронная модель;

- рассчитав массу атомов серы, которые должны разместиться в монослойной пленке сульфата свинца на поверхности электродов аккумулятора при его разряде на 1А·ч, – массовая модель;

- рассчитав величину отдаваемой емкости аккумулятором при условии образования сплошной монослойной пленки сульфата свинца на поверхности электродов аккумулятора – модель сплошного слоя.

Проведем оценку поверхностной концентрации атомов серы на электродах аккумулятора 6СТ-75, используя электронную модель.

Расчёт количества атомов серы выполним для режима разряда аккумулятора при условии, что при его разряде по механизму теории "двойной сульфатации" на поверхности отрицательного электрода адсорбируется атом серы при отборе заряда, равного 2е [51], а на положительном электроде атом серы адсорбируется при приеме двух электронов свинцом диоксида его активной массы. Причем обе протекающие при этом электродные реакции являются сопряженными [1], а величины электрических зарядов, реализуемых на каждом из них, равны.

Полагая поверхностный монослойный механизм протекания токообразующей химической реакции на электродах, можно ожидать, что отдаваемая аккумулятором емкость будет ограничена величиной общей площади активной поверхности активной массы его электродов. В этом случае, рассчитав количество электронов, участвующих в переносе заряда на каждом электроде при отборе у аккумулятора емкости в 1А·ч, можно рассчитать количество атомов серы и их поверхностную концентрацию на электродах.

При отборе заряда в 1 А·ч количество отданных электродом электронов n_e

определится из соотношения [52]

$$n_e = I \cdot t/e, \qquad (2.23)$$

где I − ток разряда, А;

t − время разряда (саморазряда), с;

e − величина заряда электрона, $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Тогда в переносе заряда между электродами величиной 1 А·ч будут участвовать электроны в количестве

$$n_e = 1 \cdot 3600/1{,}6 \cdot 10^{-19} = 2{,}25 \cdot 10^{22}.$$

В токообразующей химической реакции на электродах аккумулятора участвуют по два электрона каждого атома серы, в связи с чем общее количество атомов серы определим из выражения

$$n_s = n_e/2 = 2{,}25 \cdot 10^{22}/2 = 1{,}125 \cdot 10^{22}.$$

В этом случае удельная концентрация атомов серы (на 1 $см^2$) n_{0S} при их диаметре $d_s \approx 3$Å [53] составит $n_{os} \approx 1{,}1 \cdot 10^{15}$.

Тогда при разряде аккумулятора на величину ΔC = 1 А·ч атомы серы могут закрыть сплошным монослоем на каждом из полублоков электродов поверхность площадью

$$S_{Sуд} = n_s/n_{os} = 10{,}2 \cdot 10^6 \text{ см}^2.$$

Применительно к аккумуляторной батарее 6СТ-75, площадь поверхности и положительного и отрицательного полублоков электродов которой меньше площади $S_{Sуд}$, это означает, что уже при ее разряде на величину 1 А·ч поверхность полублока положительных электродов покроется приблизительно двумя монослоями, а отрицательных электродов – восемью монослоями атомов серы.

Но согласно теории "двойной сульфатации" протекание зарядоообразования и разряда предполагается при прямом электронном взаимодействии свинца и радикалов SO_4^{2-} [54]. При наличии буферного слоя серы второй и последующие за ним слои диоксида свинца активной массы положительного электрода (на отрицательном электроде − свинца) в прямое взаимодействие с радикалами

серной кислоты в электролите не вступают. А это значит, что в этом случае состояние аккумулятора практически будет соответствовать полному его разряду.

Результаты расчетов [50], выполненных для оценки поверхностной концентрации серы на электродах аккумулятора 6СТ-75 при реализации в нем токообразующего процесса по механизму "двойной сульфатации" с использованием "массовой модели" и "модели сплошного слоя", согласуются с результатами, полученными при расчетах с использованием "электронной модели". Во всех случаях при разряде в 1А·ч поверхность отрицательного полублока электродов должна покрываться не менее чем 8, а положительного полублока электродов – не менее чем 2 монослоями сульфата.

Выполненные расчеты позволяют предположить: так как монослойный процесс сульфатации не обеспечивает получение ожидаемой величины отдаваемой свинцовым аккумулятором емкости, то образование заряда обусловлено не только поверхностными процессами, но и объемными. При этом могут рассматриваться несколько вариантов, обеспечивающих фактическую ёмкость аккумуляторов при монослойном процессе сульфатации:

1) ёмкость аккумулятора обеспечивается поверхностными процессами, но не одноразовой, а многоразовой сульфатацией за цикл "разряд − заряд", то есть "челночными" переходами кластеров SO_4^{2-} границы "электролит − поверхность электрода" с переносом заряда в одну сторону;

2) микрокристаллы активной массы имеют более тонкую микроструктуру, которая обеспечивает более развитую поверхность, чем активная масса с зерном в 2,75 мкм;

3) механизм токообразующих реакций в реальном аккумуляторе отличается от механизма, предлагаемого теорией "двойной сульфатации".

Полученная при расчётах интенсивность сульфатации электродов свинцового аккумулятора при его разряде оказывается слишком высокой, что свидетельствует о том, что поверхностный процесс зарядообразования, протекающий согласно общепринятой теории "двойной сульфатации" не обеспечивает фактическую ёмкость реального аккумулятора. Это означает, что в случае про-

текания реакций разряда в свинцовом аккумуляторе в соответствии с теорией "двойной сульфатации" при снижении емкости на величину, не более 1% от фактической, происходил бы его полный разряд. *Следовательно, теория "двойной сульфатации" не полностью объясняет протекание процессов зарядо- и токообразования, саморазряда в свинцовом кислотном аккумуляторе.*

Таким образом, проведённый расчёт площади сульфатированной поверхности полублоков аумуляторных электродов поднимает ряд вопросов, для решения которых необходима постановка физических экспериментов.

Во-первых, необходимо экспериментально определить наличие серы и её количество, образующееся на поверхности активной массы электродов при разряде аккумулятора.

Во-вторых, исследовать поведение свинца и двуокиси свинца в составе активной массы электродов аккумулятора и изменения в их элементном составе при циклировании.

Так как процессы зарядообразования согласно общепринятой физико-химической модели работы свинцового аккумулятора происходят на монослойном уровне, то необходимо выполнить физические эксперименты по определению элементного состава поверхности электродов, используя приборы с чувствительностью к монослою поверхности.

2.4.3 Экспериментальное определение элементного состава активной массы электродов аккумулятора

В соответствии с теорией "двойной сульфатации" [10, 11] продуктом токообразующей химической реакции, протекающей на поверхности электродов в свинцовом кислотном аккумуляторе при его разряде на внешнюю нагрузку и саморазряде в процессе хранения, является сульфат свинца – $PbSO_4$, образующийся на поверхностях положительных и отрицательных электродов. Причем процесс сульфатации при определенных условиях хранения приобретает необратимый характер и приводит к сокращению срока службы аккумуляторной батареи, ухудшению ее электрических характеристик.

В целях экспериментального исследования процесса образования сульфата свинца ($PbSO_4$) на поверхности активной массы электродов аккумуляторов ***на первом этапе*** были отобраны образцы электродов из аккумуляторных батарей 6СТ-60, характеристика которых представлена в таблице 2.3, а анализ состава активной массы осуществлялся по методике определения фазового состава активной массы электродов аккумулятора применением селективных растворителей [55]. Результаты исследования состава активной массы образцов аккумуляторных электродов, полученные при реализации предложенной методики, представлены на рисунках 2.16 и 2.17.

Следует отметить, что опытные образцы электродов (таблица 2.3) после разборки свинцового аккумулятора подсушивались на воздухе и *не промывались в дистиллированной воде.*

В результате анализа состава активной массы положительных электродов аккумуляторов 6СТ-60, имеющих различные сроки хранения и эксплуатации и различные степени заряженности, по методике [55] установлено, что во всех исследуемых образцах отмечается наличие в составе активной массы значительного количества сульфатов свинца ($PbSO_4$), причем его количество возрастает по мере увеличения срока эксплуатации или хранения батарей с 0,75 до 48 % (рисунок 2.16).

Таблица 2.3 − Характеристика образцов аккумуляторных электродов

№ образца	Характеристика образца
1	Активная масса положительного электрода (не работавшего)
2	Активная масса положительного электрода, разрушенного в результате коррозии, срок службы 3 года
3	Активная масса положительного электрода, полностью разряженного, срок службы более 5 лет
4	Активная масса положительного электрода, полностью разряженного, срок службы более 6 лет
5	Порошок из активной массы положительного электрода, выслужившего установленный срок службы (более 7 лет)

Такой характер изменения $PbSO_4$ в процессе эксплуатации и хранения аккумуляторов с залитым электролитом объясняется в значительной степени неправильным выбором режима использования и хранения батарей, допускающего их разряд на величину 25−40 % от номинальной емкости и более. Вместе с тем, как показывают проведенные исследования [50], с целью предотвращения сульфатации целесообразно не допускать разряда аккумуляторных батарей при хранении и в процессе использования на величину более 10−15 % от номинальной емкости.

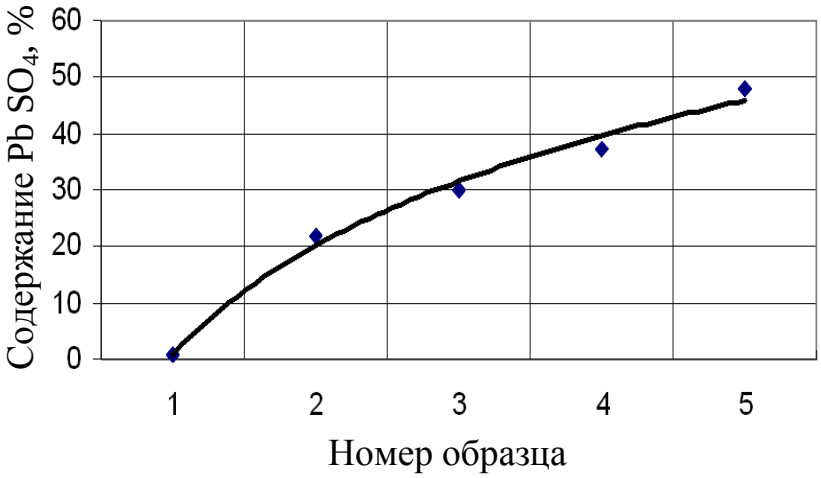


Рисунок 2.16 − Изменение содержания $PbSO_4$ в составе активной массы положительных электродов аккумулятора

Кроме того, в процессе исследования установлено, что помимо сульфатов на поверхности электродов накапливаются и гидраты свинца − $Pb(OH)_4$, которые изолируют активную массу поверхностного слоя аккумуляторных электродов от электролита и снижают электрические характеристики батареи, причем с увеличением срока эксплуатации батареи содержание $Pb(OH)_4$ увеличивается с 0,55 до 21,7 % от общей массы электрода (рисунок 2.17).

Однако следует отметить, что методика [55] основана на извлечении окиси свинца 5%-м раствором уксусной кислоты, а сернокислого свинца – 15%-м раствором ацетата аммония с последующим растворением остатка пробы, содержащей двуокись свинца и металлический свинец, в азотной кислоте в при-

сутствии перекиси водорода и позволяет определять наличие сульфатов и гидратов свинца лишь косвенным путем.

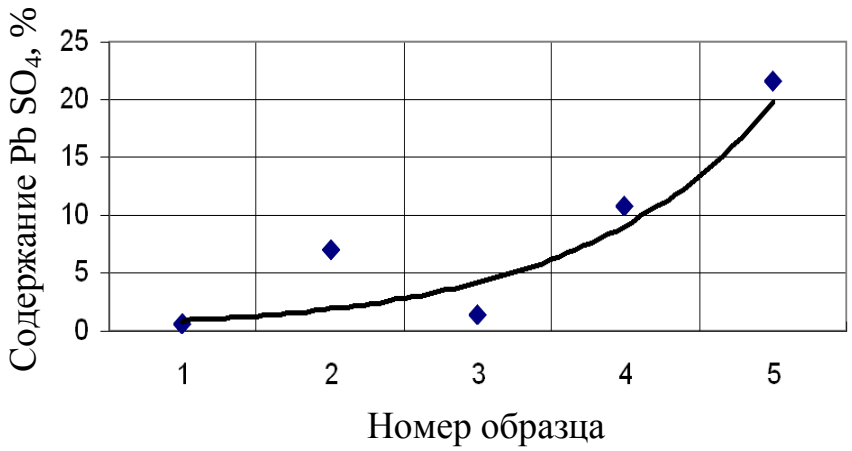


Рисунок 2.17 − Изменение содержания $Pb(OH)_4$ в составе активной массы положительных электродов аккумулятора

На втором этапе были проведены экспериментальные исследования состава поверхности положительных электродов аккумуляторных батарей 6СТ-75 методами атомно-эмиссионной спектроскопии [50].

В результате исследования установлено, что атомы серы в составе поверхности положительных электродов, равно как и в глубинных слоях их активной массы, в количествах, необходимых для образования сульфата свинца $PbSO_4$ в соответствии с механизмом протекания токообразующих химических реакций согласно теории "двойной сульфатации", отсутствуют.

В ходе исследования было установлено, что количество серы на поверхности положительных электродов в среднем составляет от 0,2 до 2 % в течение всего срока эксплуатации и не меняется в процессе разряда аккумулятора (рисунок 2.18), что не согласуется с результатами, полученными при реализации методики [55]. При этом накопление серы на поверхности отрицательных электродов аккумулятора при его хранении с залитым электролитом в 2 – 10 раз больше.

Следует отметить, что *опытные образцы активной массы* исследуемых методами атомно-эмиссионной спектроскопии электродов сразу после разборки аккумулятора *предварительно подвергались тщательной промывке в дистил-*

лированной воде, что в итоге могло повлиять на результаты исследований, которые противоречат результатам, полученным по методике [55].

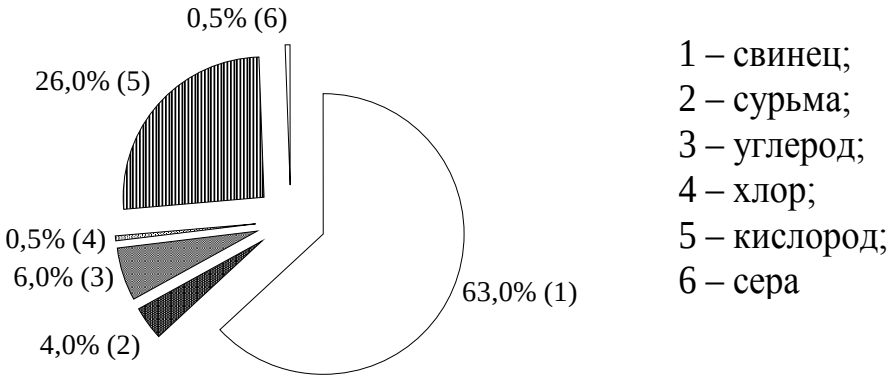


Рисунок 2.18 – Усредненное относительное содержание активных элементов на поверхности активной массы положительных электродов аккумуляторов батареи 6СТ-75 после пяти лет эксплуатации

Для разрешения возникшего противоречия были спланированы и проведены экспериментальные исследования по определению наличия сульфатов свинца и характера их связи с поверхностью положительного и отрицательного электродов аккумуляторов батареи 6МТС-9.

2.4.4 Экспериментальное определение продуктов токообразующей реакции на электродах аккумулятора

Исследования основывались на положениях теории "двойной сульфатации" о протекании процессов заряда и разряда в свинцовом аккумуляторе, в соответствии с которыми [10] при полном его заряде все ионы SO_4^{2-} переходят с поверхностей электродов в электролит, плотность которого прекращает повышаться, а при его разряде ионы SO_4^{2-} при взаимодействии с ионами свинца Pb^{2+} образуют на поверхности электродов сульфат свинца $PbSO_4$, при этом происходит снижение плотности электролита пропорционально отдаваемой аккумулятором емкости.

Таким образом, изменение плотности электролита в аккумуляторе в процессах его разряда и заряда может служить объективным критерием оценки

степени участия серной кислоты из состава электролита в электродных реакциях на обоих электродах.

Методика проведения экспериментов предусматривала несколько этапов исследований, в ходе которых ожидалось получить ответы на следующие вопросы:

- образуются ли сульфаты свинца на обоих электродах при разряде аккумулятора и в каком количестве;

- являются ли образующиеся сульфаты свинца продуктом химической реакции "двойной сульфатации", прочно связанными с поверхностью активной массы электродов аккумулятора;

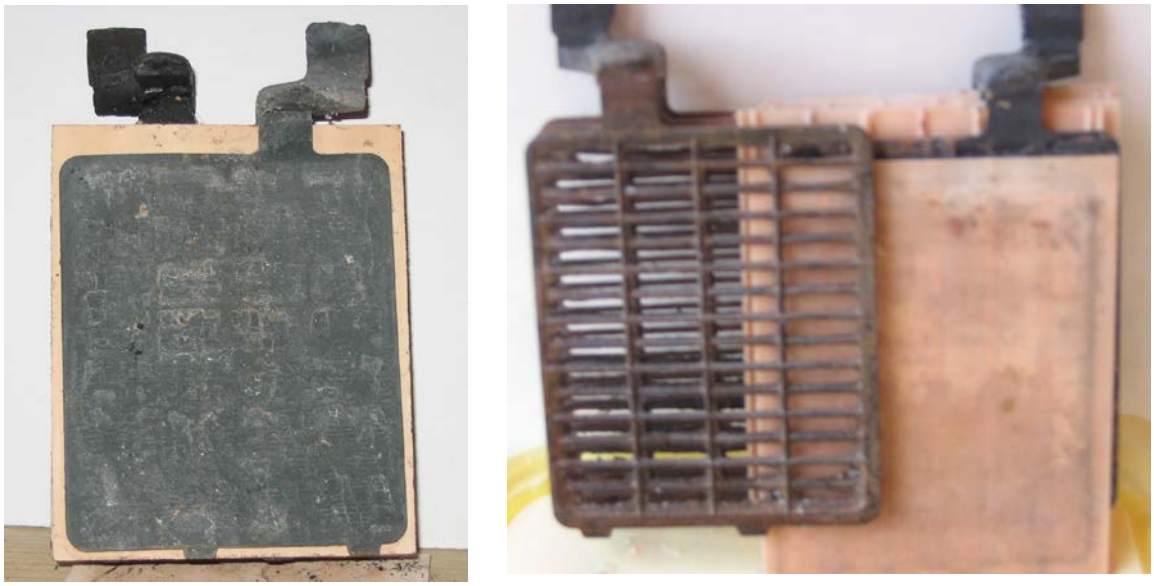
- являются ли образующиеся сульфаты свинца продуктом первичной токообразующей реакции в аккумуляторе.

В качестве объекта исследования была использована аккумуляторная батарея 6МТС-9. Все аккумуляторы, задействованные в проводимых экспериментах, в исходном состоянии в составе аккумуляторной батареи 6МТС-9 имели одинаковое техническое состояние: в заряженном состоянии значения ЭДС – E = 2,12 − 2,14 В и значения плотности электролита – ρ = 1,28 − 1,29 г/см^3. Кроме того, их разряд завершался при снижении плотности электролита до значения ρ = 1,20 г/см^3. Это обеспечивало сопоставимость и достоверность результатов экспериментов.

Методика эксперимента предполагала поэтапную разборку аккумуляторной батареи 6МТС-9 на отдельные аккумуляторы, из которых в соответствии с задачами на этапах эксперимента комплектовались опытные образцы аккумуляторов, отдельные из которых представлены на рисунке 2.19.

На первом этапе исследовался вопрос образования сульфатов свинца на положительных и отрицательных электродах аккумулятора при его разряде.

Методика эксперимента основывалась на положении теории "двойной сульфатации" о том, что при разряде на обоих электродах аккумулятора образуется равное количество сульфата свинца, который при заряде переходит в состав электролита, в равной степени влияя на повышение его плотности.



а) б)

а – образец № 1; б – образец № 4

Рисунок 2.19 − Образцы аккумуляторов батареи 6МТС-9, подготовленные для испытаний

Характер изменения плотности электролита в процессе разряда и заряда исследовался в двух специально подготовленных аккумуляторах.

Для эксперимента были выбраны два аккумулятора, которые были полностью заряжены и имели следующие характеристики: ЭДС аккумуляторов E=2,14 В; плотность электролита $\rho = 1{,}29$ г/см^3.

Один из аккумуляторов был разряжен и имел плотность электролита $\rho = 1{,}20$ г/см^3.

После этого из обоих аккумуляторов был слит электролит и они были разобраны на полублоки электродов, после чего из полублоков электродов были вновь собраны два аккумулятора. При этом в аккумулятор № 1 были установлены положительные электроды заряженного аккумулятора и отрицательные электроды разряженного аккумулятора, а в аккумулятор № 2 – положительные электроды разряженного и отрицательные электроды заряженного аккумуляторов.

После сборки оба собранных аккумулятора были залиты электролитом плотностью $\rho = 1{,}20$ г/см^3 и полностью заряжены (до прекращения повышения плотности электролита).

Предполагалось, что при их заряде плотность электролита будет повышаться только за счет разряженных электродов в каждом из аккумуляторов, а по результатам ее изменения можно будет судить о количестве ионов SO_4^{2-}, находящихся на поверхности каждого из разряженных электродов аккумулятора.

После проведения измерений оказалось, что в аккумуляторе № 1 плотность электролита повысилась до $\rho = 1{,}24$ г/см^3, а в аккумуляторе № 2 до $\rho = 1{,}25$ г/см^3, что свидетельствует о приблизительном равенстве количества находившихся на отрицательном и положительном электродах ионов SO_4^{2-}.

Для дополнительной проверки полученных результатов эксперимент был повторен в несколько измененном виде.

Исследовался характер изменения плотности электролита в процессе заряда в двух также специально подготовленных аккумуляторах.

Первый из них (№ 3) в исходном состоянии был собран из полублока положительных электродов предварительно разряженного аккумулятора и полублока отрицательных электродов, из которых предварительно была механическим путем удалена активная масса, а второй аккумулятор (№ 4) – из полублока отрицательных электродов предварительно разряженного аккумулятора и полублока отрицательных электродов, из которых предварительно была механическим путем удалена активная масса, используемого в качестве положительного полублока электродов в собранном аккумуляторе.

Такая комплектация аккумуляторов при их заряде позволяла выявить степень влияния одного из полублоков на изменение плотности электролита, исключая при этом влияние другого.

По завершении полного заряда плотность электролита в аккумуляторе № 3 повысилась до значения 1,245 г/см^3, а в аккумуляторе № 4 – до значения

1,25 г/см^3, что также свидетельствует о приблизительном равенстве количества находящихся на обоих электродах ионов SO_4^{2-}.

Таким образом, полученные результаты выполненных экспериментов подтвердили наличие ионов SO_4^{2-} на поверхности как положительного, так и отрицательного электродов в приблизительно равных количествах, но не дали ответа на вопрос: находятся ли они в составе химического соединения вещества, например $PbSO_4$, прочно связанного с активной массой поверхности электродов?

На втором этапе исследовался характер связи ионов SO_4^{2-} с активной массой поверхности положительного и отрицательного электродов.

Методика эксперимента основывалась на предположении о том, что в случае наличия прочных химических связей продуктов токообразующей реакции с поверхностью электродов, например, в составе химического соединения $PbSO_4$, они не будут переходить в раствор электролита при промывке ("полоскании") электродов в нем без применения механических воздействий.

С целью определения характера связи ионов SO_4^{2-} с активной массой поверхности положительного и отрицательного электродов был разобран еще один разряженный аккумулятор.

Внешний осмотр положительных электродов сразу после разборки аккумулятора показал, что их поверхность покрыта сплошным и ровным слоем жидкой пасты темно-коричневого цвета. Поверхность электродов отрицательного полублока была ровной, плотной, серого цвета и не имела, как в случае с положительным электродом, рыхлого пастообразного покрытия.

При помещении положительных электродов в электролит объемом 125 мл, плотностью 1,13 г/см^3, промывке ("полоскании") их в нем и перемешивании раствора после удаления из него промытых электродов электролит потерял прозрачность и приобрел насыщенный темно-коричневый цвет, при этом его плотность повысилась до значения 1,17 г/см^3. При увеличении объема электролита и перемешивании в нем смытого с поверхностей положительных электродов слоя активной массы его цвет также менялся на темно-коричневый (ри-

сунок 2.20а), а плотность возрастала пропорционально количеству активной массы.

а) б)

а – при перемешивании раствора; б – после осаждения осадка

Рисунок 2.20 − Раствор активной массы положительного электрода в электролите

Однако уже через 30 мин, когда электролит отстоялся, он вновь стал прозрачным (рисунок 2.20б), а его плотность понизилась до исходного значения − 1,13 г/см^3. При этом на дне сосуда образовался осадок темно-коричневого цвета, который после удаления из сосуда электролита имел структуру, аналогичную пасте на поверхности электрода перед его промывкой.

Опыты были повторены с заливкой в сосуд 125 мл электролита большей плотности (1,17 и 1,27 г/см^3). Во всех случаях отмечалось изменение цвета раствора при его перемешивании и повышение плотности раствора на величину $\Delta \rho = 0{,}04$ г/см^3. После отстаивания в течение 30 мин электролит каждый раз приобретал прозрачность и исходную плотность.

Вместе с тем промывка электродов отрицательного полублока в таком же количестве электролита даже с использованием механических способов воздействия на поверхность вызвала лишь некоторое помутнение электролита без изменения его цвета при повышении плотности на величину 0,005 г/см^3. После отстаивания в течение 30 мин электролит приобрел прозрачность и исходную плотность, а на дне сосуда образовался в небольшом количестве крупнозернистый осадок серого цвета.

Проведенные эксперименты позволяют, на наш взгляд, сделать вывод о том, что ионы SO_4^{2-} не имеют прочной химической связи с активными элементами поверхности положительного электрода, не входят в состав прочного химического соединения $PbSO_4$, а связаны с активной массой положительного электрода силами электростатического взаимодействия и легко удаляются с поверхности при промывке в растворе электролита или дистиллированной воде.

По внешнему виду смытого с поверхности положительных электродов осадка, его взаимодействию с ионами электролита при перемешивании и последующем осаждении, сопровождающихся изменением плотности электролита, можно предположить, что он представляет из себя кристаллогидрат, образованный из продуктов токообразующей электрохимической реакции при разряде аккумулятора.

Характер же изменения плотности электролита на одну и ту же величину (0,04 г/см^3) при перемешивании осадка в электролитах равного объема, но разной концентрации, свидетельствует о том, что плотность электролита в аккумуляторе при разряде может изменяться не только в результате расхода кислоты и образования воды в его составе, но и в результате изменения концентрации ионов SO_4^{2-} в объеме электролита, обусловленного их перераспределением по объему при образовании кристаллогидратов на поверхности положительных электродов. При этом образования новых молекул воды в электролите не происходит.

Этим, на наш взгляд, и объясняется тот факт, что при проведении экспериментального исследования состава поверхности положительных электродов [50, 56] в составе поверхности положительных электродов в большом количестве атомы серы не обнаружены.

Вместе с тем ионы SO_4^{2-} находятся в прочной связи с поверхностью отрицательных электродов, предположительно в составе химического соединения $PbSO_4$.

Для проверки сформулированного предположения ***на третьем этапе*** эксперимента исследовался характер изменения плотности электролита в про-

цессе заряда ещё в двух специально подготовленных аккумуляторах, которые предварительно были разряжены, разобраны на полублоки и промыты в дистиллированной воде, после чего из полублоков были собраны два новых аккумулятора.

Первый из них (№ 5) в исходном состоянии был собран из полублока положительных электродов предварительно разряженного аккумулятора, которые перед установкой в аккумулятор были тщательно промыты в дистиллированной воде, в результате чего на дне сосуда в значительном количестве образовался осадок насыщенного темно-коричневого цвета, и полублока отрицательных электродов, из которых предварительно была механическим путем удалена активная масса.

Второй аккумулятор (№ 6) в исходном состоянии был собран из полублока отрицательных электродов предварительно разряженного аккумулятора, которые перед установкой в аккумулятор также были тщательно промыты в дистиллированной воде, в результате чего на дне сосуда в очень малом количестве образовался крупнокристаллический осадок светло-серого цвета, и полублока отрицательных электродов, из которых предварительно была механическим путем удалена активная масса.

После сборки оба аккумулятора были залиты электролитом исходной плотностью 1,20 г/см^3, которая понизилась при их пропитке в связи с предварительной промывкой электродов в дистиллированной воде, но затем была откорректирована до значения ρ = 1,20 г/см^3.

По завершении полного заряда плотность электролита в аккумуляторе № 5 повысилась до значения 1,205 г/см^3, а в аккумуляторе № 4 – до значения 1,25 г/см^3.

Это свидетельствует о том, что в результате промывки в дистиллированной воде с поверхности положительных электродов были удалены практически все продукты токообразующей электрохимической реакции, в результате чего при заряде аккумулятора № 5 плотность электролита практически не повысилась.

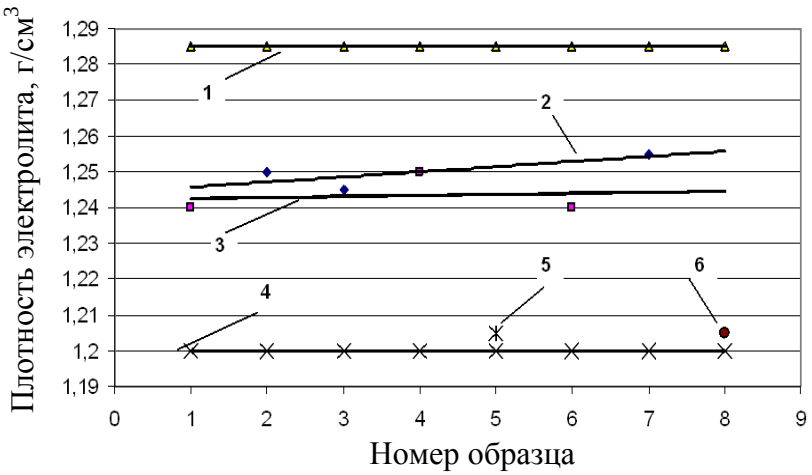
Плотность же электролита в аккумуляторе № 6 повысилась значительно, что свидетельствует о том, что при промывке отрицательных электродов продукты токообразующей электрохимической реакции с их поверхности удалены не были, а перешли в состав электролита только в результате заряда аккумулятора.

На четвертом этапе исследовался характер изменения плотности электролита при его активном перемешивании в сосуде с помещенным в него осадком, смытым с поверхности электродов положительного полублока разряженного аккумулятора № 5 (образец № 7), и в сосуде с помещенным в него осадком, смытым с поверхности электродов отрицательного полублока разряженного аккумулятора № 6 (образец № 8).

Результаты всех проведенных экспериментов представлены на рисунке 2.21.

В результате проведенного экспериментального исследования установлено, что при заряде аккумулятора повышение плотности электролита происходит за счет перехода в его состав приблизительно равного количества ионов SO_4^{2-} кислотного остатка с поверхностей как положительных, так и отрицательных электродов (графики 2, 3). При этом по завершении циклов заряда испытуемых образцов (№ 1, 2, 3, 4, 6, 7) значения установившейся в них плотности электролита занимают приблизительно среднее положение между значениями плотности в заряженном (график 1) и разряженном (график 4) аккумуляторах.

Образовавшийся после промывки разряженного полублока положительных электродов в дистиллированной воде осадок (образец № 7) при перемешивании в электролите плотностью $\rho = 1{,}20$ г/см^3 повысил его плотность до значения $\rho = 1{,}255$ г/см^3. Это, на наш взгляд, означает то, что с поверхности разряженного полублока положительных электродов при его промывке практически были удалены все участвовавшие в процессе разряда ионы SO_4^{2-}, причем не электрохимическим путем, как в процессе заряда аккумулятора, а механическим способом.



1 – заряженный аккумулятор; 2 – положительный электрод; 3 – отрицательный электрод; 4 – разряженный аккумулятор; 5 – промытый положительный электрод; 6 – смытый осадок отрицательного электрода

Рисунок 2.21 – Изменение плотности электролита в экспериментальных образцах аккумуляторов при заряде

Это является свидетельством того, что образующиеся на поверхности положительных электродов при разряде аккумулятора ионы SO_4^{2-} не являются продуктом непосредственно первичной токообразующей электрохимической реакции, как на отрицательном электроде, а предположительно являются вторичным продуктом взаимодействия образующейся при разряде на поверхности положительных электродов окиси свинца с электролитом.

Несколько большее возрастание при этом плотности электролита по сравнению с образцами № 2, 3, на наш взгляд, объясняется накоплением на поверхности положительных электродов в процессе работы аккумулятора элементов их активной массы, образовавшихся в циклах разряда аккумулятора и не восстановленных при последующем его заряде. Накоплению таких элементов на поверхности положительных электродов способствует оплывание активной массы в процессе длительной работы аккумулятора, а также его эксплуатация при степенях разряженности более 25% от номинальной емкости.

Следует отметить, что последующий заряд собранного аккумулятора (образец № 5) не привел к значительному повышению плотности электролита (точка 5 на рисунке), что свидетельствует о практически полном удалении ионов SO_4^{2-} с поверхности положительных электродов механическим путем при их промывке.

Осадок, смытый в незначительном количестве с поверхности разряженных отрицательных электродов аккумулятора (образец № 8), при перемешивании в электролите плотностью $\rho = 1{,}20$ г/см^3 не привел к существенному изменению плотности электролита (точка 6 на рисунке). Вместе с тем при заряде аккумулятора с промытыми отрицательными электродами (образец № 6) плотность электролита повысилась до значения, равного плотности в образце № 1, *что свидетельствует об устойчивой химической связи ионов SO_4^{2-} с активной массой отрицательных электродов, возникшей в результате протекания первичной токообразующей электрохимической реакции при разряде аккумулятора*.

Кроме того, при интенсивном перемешивании в электролите "смытый" с поверхности разряженного положительного электрода слой активной массы повышает плотность электролита практически пропорционально внесенному в электролит ее количеству (рисунок 2.22).

Для оценки и сравнения между собой по степени влияния на изменение плотности электролита других компонентов активной массы электродов аккумулятора (PbO_2, Pb, $PbSO_4$) из промытой в дистиллированной воде активной массы разряженного положительного электрода и активной массы разряженного отрицательного электрода были приготовлены пасты, которые в различных количествах вносились в раствор электролита объемом 100 мл и плотностью 1,15 г/см^3, после чего перемешивались в нем. Результаты экспериментов представлены на рисунке 2.23.

Анализ изменения плотности электролита аккумулятора при перемешивании в нем паст, приготовленных из различных компонентов активной массы электродов, показал, что их активность в электролите различна.

Большую активность (зависимость 1) имеет активная масса из пассивированной части положительного электрода, отслужившего установленные сроки службы, которая сформировалась в нижней части электродов и при разборке аккумуляторных электродов отделилась от решеток в виде пасты. По внешним признакам эта активная масса аналогична пасте, используемой для последующего формирования активной массы положительного электрода при его изготовлении.

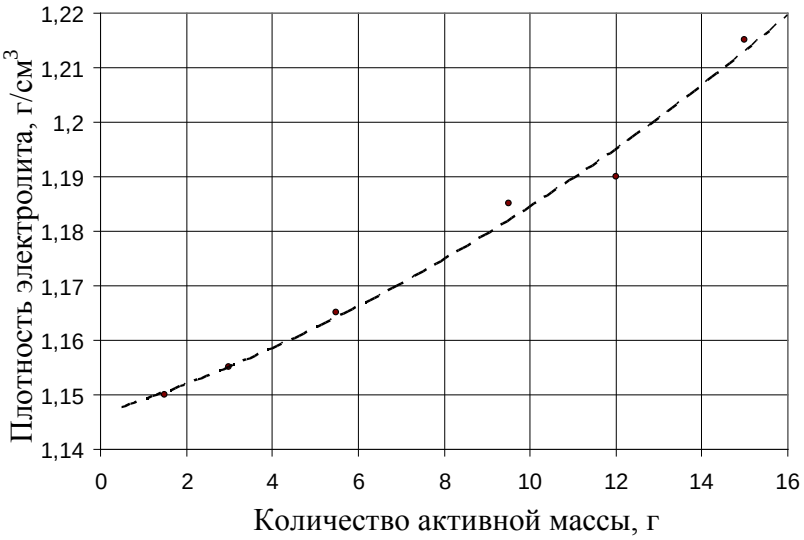
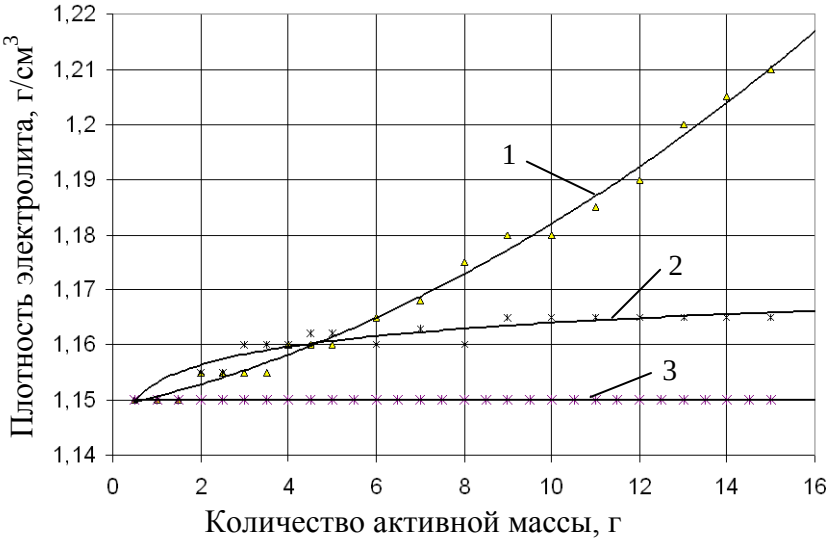


Рисунок 2.22 − Зависимость изменения плотности электролита при разведении в нем активной массы поверхностного слоя положительного электрода

Перемешивание в электролите пасты, приготовленной из диоксида свинца (PbO_2) положительного электрода (зависимость 2), повышает плотность электролита менее активно и при введенной массе пасты, близкой к 30 г, достигает предельного значения.

Перемешивание в электролите пасты, приготовленной из активной массы отрицательного электрода (Pb, $PbSO_4$), практически не вызывает повышения плотности электролита (зависимость 3).



1 – активная масса из пассивированной части положительного электрода, отслужившего установленные сроки службы (отделившаяся от решеток в виде пасты); 2 – измельченная активная масса положительного электрода (PbO_2); 3 – измельченная активная масса отрицательного электрода (Pb, $PbSO_4$)

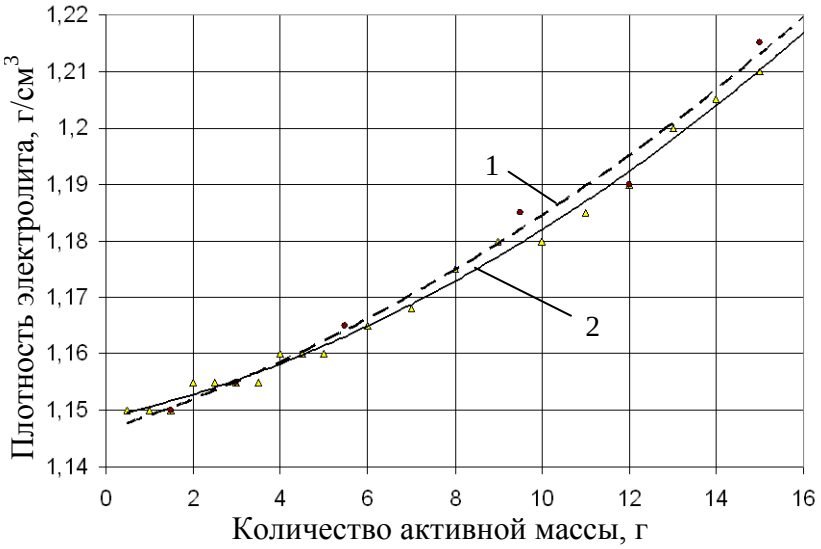
Рисунок 2.23 − Изменение плотности электролита при перемешивании активной массы электродов в нем

Вместе с тем результаты выполненных экспериментов (рисунок 2.22, 2.23) показали, что наибольшую активность в электролите имеет активная масса поверхностного слоя положительных электродов, смытая с электродов методом их промывки ("полосканием") в электролите, и активная масса из пассивированной части положительного электрода (рисунок 2.24).

Таким образом, по результатам выполненных экспериментов можно утверждать, что смытый с поверхности разряженных положительных электродов аккумулятора слой активной массы образуется на поверхности электродов в результате протекания токообразующей электрохимической реакции в аккумуляторе.

При этом по составу он не является химическим веществом PbO_2, Pb или $PbSO_4$ в чистом виде, а его активность при разведении в электролите сопоставима с активностью выработавшей установленный ресурс активной массы положительного электрода, потерявшей механическую прочность, перешедшей в состояние пасты, состав которой предположительно аналогичен

составу пасты, приготовленной для последующего формирования положительных электродов при их производстве.



1 − активная масса поверхностного слоя положительного электрода;
2 − активная масса из пассивированной части положительного электрода

Рисунок 2.24 – Изменение плотности электролита при перемешивании активной массы положительных электродов в нем

На наш взгляд, результаты экспериментов показали, что при протекании первичной токообразующей электрохимической реакции в свинцовом кислотном аккумуляторе продуктом первичной токообразующей реакции на положительном электроде предположительно является окись свинца PbO, которая в последующем, взаимодействуя с электролитом аккумулятора, сольватируется с образованием основных сульфатов типа $4PbO \cdot PbSO_4$, осаждаемых на поверхности положительных электродов, но не имеющих прочной химической связи с их активной массой. На отрицательных электродах при этом образуется сульфат свинца $PbSO_4$.

Данный вывод согласуется с результатами исследований [10], посвященных изучению основных сульфатов, в соответствии с которыми они образуются в процессе приготовления электродной пасты для формирования активной массы электродов. Кроме того, в работе отмечается, что образование основных сульфатов имеет место в активной массе положительных электродов и в процессе работы аккумулятора.

В этом случае в общем виде протекающие в аккумуляторе обратимые сопряженные электродные реакции можно выразить уравнением

$$PbO_2 + H_2SO_4 + Pb \leftrightarrow PbO + PbSO_4 + H_2O. \quad (2.24)$$

2.5 Исследование механизма электрохимических процессов в свинцовом кислотном аккумуляторе

2.5.1 Механизм формирования двойных электрических слоев на электродах аккумулятора

Результаты выполненных экспериментальных исследований позволяют предположить, что токообразующий процесс в свинцовом кислотном аккумуляторе при его разряде и заряде протекает по механизму, описываемому уравнением (2.24).

Вместе с тем выполненные исследования растворимости и механизма растворения четырехвалентного свинца [57] показали, что диоксид свинца ионизируется в растворе электролита по схеме

$$PbO_2 + H_2O = PbO(OH)_2, \quad (2.25)$$

$$PbO(OH)_2 + H^+ = PbO(OH)^+ + H_2O. \quad (2.26)$$

Кроме того, в водных растворах электролитов серная кислота полностью диссоциирует по схеме [10]

$$H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^-. \quad (2.27)$$

С учетом отмеченного характера поведения двуокиси свинца (2.25) и серной кислоты в электролите (2.27) можно предположить, что двойной электрический слой на положительных электродах аккумулятора будет формироваться ионами PbO^{2+} на поверхности электродов и ионами $2OH^-$ в приэлектродном слое электролита, серная кислота диссоциирует на ионы H^+ и HSO_4^-, а сам процесс формирования электродных потенциалов в аккумуляторе можно представить в виде схемы (рисунок 2.25).

При погружении положительного электрода (PbO_2) в электролит (H_2SO_4) в результате взаимодействия молекул двуокиси свинца (PbO_2) с электролитом некоторое их количество растворяется и гидратируется по механизму (2.25).

При этом на поверхность положительного электрода (рисунок 2.25) осаждаются положительные ионы окиси свинца (PbO^{2+}), сообщая ему положительный заряд, а однозарядные отрицательные ионы $2OH^-$ переходят в электролит, заряжая его отрицательно. В результате на поверхности положительного электрода формируется двойной электрический слой из ионов PbO^{2+} / $2OH^-$, которые находятся под воздействием сил взаимного притяжения разноименных зарядов и уравновешиваются концентрацией ионов в электролите.

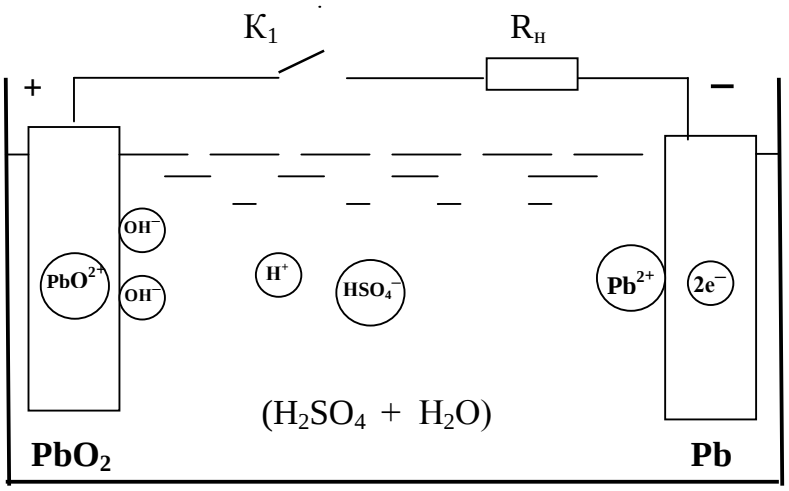


Рисунок 2.25 – Схема предлагаемого процесса формирования электродных потенциалов

Количество перешедших в раствор электролита ионов (OH^-) уравновешивает по величине заряда оставшиеся на поверхности ионы PbO^{2+}. В результате образовавшийся двойной электрический слой является электронейтральным и его можно представить в виде заряженного плоского конденсатора C_1 (рисунок 2.26) при разомкнутой внешней цепи, положительной обкладкой которого является поверхность положительного электрода, обладающая в этом случае положительным зарядом (потенциалом), а отрицательной – прилегающий к электроду слой электролита, сформировавшийся из перешедших в него отрицательно заряженных ионов (OH^-).

Формирование электродных потенциалов отрицательных электродов аккумулятора происходит в соответствии с механизмом, предлагаемым теорией "двойной сульфатации" [10, 11, 43]. При погружении отрицательного электрода

(Pb) в раствор электролита (H_2SO_4) в результате взаимодействия электролита с атомами свинца отрицательного электрода некоторое их количество также ионизируется. При этом положительные двухзарядные ионы свинца (Pb^{2+}) переходят в раствор электролита, а на поверхности электрода от каждого атома свинца остаются по 2 электрона. В результате у поверхности отрицательного электрода также образуется двойной электрический слой из ионов Pb^{2+} в растворе электролита, заряженных положительно, и электронов (2e) на поверхности электрода, заряженных отрицательно, который можно представить в виде плоского конденсатора C_2 (рисунок 2.26) при разомкнутой внешней цепи, а сам электрод относительно электролита при этом приобретает отрицательный заряд (потенциал).

В свою очередь, электролит представляет собой водный раствор серной кислоты, в котором молекулы кислоты диссоциированы на положительные ионы водорода (H^+) и отрицательные ионы (HSO_4^-), при этом сумма положительных и отрицательных зарядов в растворе равна и он остается в целом электрически нейтральным при разомкнутой внешней цепи.

Таким образом, при разомкнутой внешней цепи в результате взаимодействия активной массы электродов с электролитом на обоих электродах образовались электрические заряды: на положительном электроде − положительные ионы окиси свинца (PbO^{2+}), а на отрицательном – свободные электроны (2e). При этом в результате формирования у поверхностей электродов электрически нейтральных двойных электрических слоев оба электрода обладают различными электродными потенциалами относительно электролита.

Схематично такое состояние аккумулятора можно представить в виде эквивалентной схемы из двух последовательно соединенных между собой через сопротивление R_1 (электролит) плоских конденсаторов (C_1 и C_2) при разомкнутой внешней электрической цепи (рисунок 2.26).

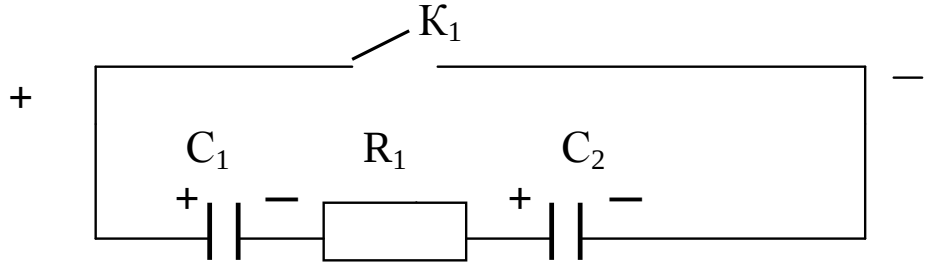


Рисунок 2.26 − Эквивалентная электрическая схема аккумулятора

2.5.2 Механизм токообразующих реакций при разряде и заряде аккумулятора

При замыкании внешней цепи между электродами аккумулятора через внешнюю нагрузку $R_н$ протекает электрический ток, обусловленный разностью потенциалов соединенных электродов (рисунок 2.26). При этом свободные электроны (2e) отрицательного электрода по проводнику поступают на положительный электрод, а электрическая нейтральность двойных электрических слоев положительного и отрицательного электродов нарушается.

В результате перетекания 2-х электронов с отрицательного электрода на положительный двойной электрический слой отрицательного электрода приобретает положительный заряд относительно электролита, равный заряду иона свинца (Pb^{2+}) в этом слое, при этом нарушается равновесие двойного электрического слоя на границе "отрицательный электрод – электролит". Под действием кулоновских сил ион свинца (Pb^{2+}) притягивает к себе отрицательно заряженный ион (HSO_4^-), образуя молекулу сульфата свинца ($PbSO_4$), которая осаждается на его поверхности, восстанавливая равновесный потенциал отрицательного электрода и обеспечивая направленное движение отрицательных ионов (HSO_4^-) электролита к отрицательному электроду. При этом высвобождается положительный ион водорода H^+.

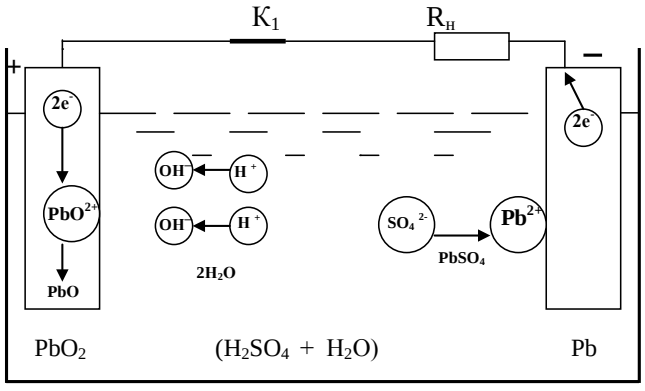


Рисунок 2.27 − Токообразующий процесс при замыкании внешней цепи

На положительном электроде ион окиси свинца PbO^{2+} поглощает 2 поступивших электрона и восстанавливается до окиси свинца (PbO), в результате чего двойной электрический слой теряет электронейтральность и заряжается отрицательно относительно электролита на величину заряда двух ионов (OH^-), находившихся во взаимодействии с положительным ионом окиси свинца (PbO^{2+}). В результате освободившиеся отрицательные ионы (OH^-) притягивают к себе два положительных иона водорода (H^+), находящиеся в электролите, восстанавливая равновесный потенциал положительного электрода и обеспечивая направленное движение положительных ионов (H^+) электролита к положительному электроду. При этом образуются две молекулы воды (H_2O).

Таким образом, в электролите осуществляется направленное движение ионов: H^+ к положительному электроду и HSO_4^- к отрицательному электроду, обеспечивающее электрический ток в электролите. При этом отрицательный электрод окисляется до $PbSO_4$, а положительный электрод восстанавливается до PbO.

В результате в аккумуляторе протекает ток по замкнутому контуру между отрицательными и положительными электродами, причем носителями тока во внешней цепи являются высвободившиеся электроны отрицательного электрода, а во внутренней – положительно и отрицательно заряженные ионы (H^+) и (HSO_4^-) соответственно. При этом общее выражение для токообразующей электрохимической реакции при разряде аккумулятора можно записать в следующем виде:

$$PbO_2 + H_2SO_4 + Pb \rightarrow PbO + PbSO_4 + H_2O. \qquad (2.28)$$

Процесс ионизации положительного и отрицательного электродов при замкнутом состоянии внешней цепи будет продолжаться до тех пор, пока концентрация раствора электролита не достигнет уровня, при котором силы кулоновского взаимодействия между всеми заряженными частицами на электродах и в приэлектродных слоях не уравновесят друг друга или все молекулы одного из электродов (или обоих сразу) будут ионизированы.

С этого момента ток во внешней цепи прекратится.

Таким образом, продолжительность тока во внешней цепи аккумулятора (его емкость) будет определяться концентрацией электролита и массой активных элементов электродов.

Из уравнения (2.28) следует, что при разряде аккумулятора в каждом элементарном акте реакции из состава электролита расходуется одна молекула серной кислоты и образуется одна молекула воды, что обусловливает снижение плотности электролита по мере разряда аккумулятора.

Предложенное уравнение протекания токообразующей электрохимической реакции (2.28) между электродами аккумулятора при его разряде предполагает следующий механизм протекания окислительно-восстановительной реакции.

Отрицательный электрод аккумулятора (Pb) выступает в реакции в роли анода – восстановителя, при этом он теряет электроны и окисляется до ионов свинца Pb^{2+} с образованием сульфата свинца ($PbSO_4$).

Положительный электрод аккумулятора (PbO_2), выступает в реакции в роли окислителя – катода, при этом, приобретая электроны, свинец (Pb^{4+}) восстанавливается до Pb^{2+} с образованием окиси свинца PbO.

Такое толкование механизма реакции может объяснить ее с позиции окислительно-восстановительной реакции.

Предложенный механизм токообразующей электрохимической реакции в целом согласуется и с существующими представлениями о формировании изначально положительных и отрицательных электродов из одного и того же материала – окиси свинца [10].

В этом случае процесс разряда можно рассматривать как обратный процессу формирования положительного электрода и возврату к исходному составу материала электрода – окиси свинца.

Кроме того, предложенный механизм протекания токообразующей электрохимической реакции между электродами аккумулятора при его разряде делает понятным механизм протекания тока в электролите. Так, при замыкании внешней цепи между электродами в электролите создается электрическое поле,

в котором положительным относительно электролита потенциалом обладает отрицательный электрод, а отрицательным − положительный электрод аккумулятора.

Под действием разности этих потенциалов в электролите появляется направленное перемещение ионов, при котором отрицательно заряженные ионы (HSO_4^-) перемещаются к отрицательному электроду аккумулятора, а положительные ионы водорода (H^+) перемещаются к положительному электроду аккумулятора, тем самым образуя ток во внутренней цепи аккумулятора (в электролите).

Такое протекание процесса объясняет протекание тока по замкнутому контуру в аккумуляторе при его разряде и не противоречит законам физики [5].

При заряде аккумулятора ток будет протекать в направлении, обратном току разряда. Электроны будут перетекать с положительных на отрицательные электроды. Изменится на противоположное направление движения ионов в электролите, а электрохимическая реакция в аккумуляторе будет протекать в соответствии с уравнением

$$PbO + PbSO_4 + H_2O \rightarrow PbO_2 + H_2SO_4 + Pb. \quad (2.29)$$

Таким образом, в предлагаемом механизме электрохимические реакции при разряде и заряде аккумулятора протекают обратимо в соответствии с уравнением

$$PbO_2 + H_2SO_4 + Pb \leftrightarrow PbO + PbSO_4 + H_2O. \quad (2.30)$$

2.5.3 Механизм потенциалообразующих процессов на электродах аккумулятора

В случае протекания токообразующей электрохимической реакции в свинцовом кислотном аккумуляторе по уравнению (2.28), возникающая в нем ЭДС будет определяться разностью потенциалов его электродов

$$E = (\varphi_{PbO_2} - \varphi_{Pb}). \quad (2.31)$$

Потенциалообразующий процесс, протекающий на отрицательном электроде, обусловлен окислением свинца и согласно [10, 43] может быть представлен в виде

$$Pb - 2e \rightarrow Pb^{2+}.$$

Потенциалообразующий процесс на положительном электроде обусловлен восстановлением двуокиси свинца до ее окиси

$$PbO_2 + H_2O = PbO^{2+} + 2OH^-,$$

а электрохимическую цепь свинцового кислотного аккумулятора схематически можно изобразить в виде

$$- Pb \mid 2H^+ + SO_4^{2-} \mid PbO^{2+}. \quad (2.32)$$

В этом случае совокупные электродные реакции, протекающие при формировании электродных потенциалов и разряде аккумулятора, можно выразить уравнениями

- на положительном электроде

$$PbO_2 + H_2O = PbO^{2+} + 2OH^-, \quad (2.33)$$

$$PbO^{2+} + 2e + 2OH^- + H^+ = PbO + 2H_2O; \quad (2.34)$$

- на отрицательном электроде

$$Pb - 2e \rightarrow Pb^{2+},$$

$$Pb^{2+} + HSO_4^- = PbSO_4 + H^+. \quad (2.35)$$

В результате под воздействием разности потенциалов электродов в аккумуляторе при разряде протекает электрохимическая токообразующая реакция

- на положительном электроде

$$PbO_2 + 2e + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbO + H_2O + SO_4^{2-}, \quad (2.36)$$

- на отрицательном электроде

$$Pb - 2e + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2H^+, \quad (2.37)$$

- суммарная реакция в аккумуляторе

$$PbO_2 + 2H^+ + SO_4^{2-} + Pb \rightarrow PbO + H_2O + PbSO_4. \quad (2.38)$$

В этом случае уравнение Нернста для расчета ЭДС свинцового аккумулятора примет вид

$$E = E^0 + (2{,}3RT/nF) \cdot lg\ (a_{H_2SO_4} / a_{H_2O}). \quad (2.39)$$

При таком механизме формирования электродных потенциалов стандартный потенциал положительного электрода будет определяться реакцией восстановления иона четырехвалентного свинца Pb^{4+} до двухвалентного Pb^{2+}, а его величина [46] $\varphi_{Pb^{4+}/Pb^{2+}} = 1{,}694$ В.

Учитывая, что потенциал отрицательного электрода $\varphi_{Pb} = -0{,}356$ В, стандартное значение ЭДС аккумулятора в случае проекания токообразующей реакции по уравнению (2.38) составит $E^0 = 2{,}05$ В.

Анализ выражения (2.39) показывает, что в конечном итоге ЭДС свинцового кислотного аккумулятора определяется стандартным значением E^0 и соотношением активностей серной кислоты и воды в составе электролита ($a_{H_2SO_4} / a_{H_2O}$), определяющим с учетом стехиометрических коэффициентов компонентов реакции фактическую плотность раствора.

В работах [38, 39] уравнение Нернста использовалось для проверки соответствия токообразующей химической реакции " двойной сульфатации " реальным процессам в свинцовом аккумуляторе в широком диапазоне изменения концентрации раствора электролита. Полученные результаты расчетов подтвердили возможность применения уравнения (1.6) химической токообразующей реакции по теории "двойной сульфатации" для термодинамического расчета ЭДС аккумулятора во всем диапазоне изменения плотности электролита в нем с использованием уравнения Нернста.

Так, А.К. Лоренц [39] для проверки адекватности уравнения токообразующей реакции (1.6) реальным процессам в свинцовом аккумуляторе использовал метод активности для расчета ЭДС свинцового аккумулятора

$$E = A/2F + (RT/F) \cdot \ln (a_{H_2SO_4} / a_{H_2O}), \qquad (2.40)$$

где А – максимальная работа химической реакции (1.6).

После проведенных преобразований и подстановки постоянных величин, приведенных к температуре 25°С, им получено основное уравнение для расчета ЭДС свинцового аккумулятора в виде

$$E = 2{,}0222 + 0{,}05915 \cdot lg (a_{H_2SO_4} / a_{H_2O}). \qquad (2.41)$$

Для выполнения расчетов по уравнению (2.41) вычисления значений активностей серной кислоты и воды производились с использованием уравнений

$$a_{H_2SO_4} = 4(m \cdot \gamma)^3; \quad (2.42)$$

$$lg\ a_{H_2SO_4} = lg\ 4 + 3\ lg\ m + 3\ lg\ \gamma; \quad (2.43)$$

$$\partial\ lg\ a_{H_2SO_4} = 3\ \partial\ lg\ m + 3\ \partial\ lg\ \gamma; \quad (2.44)$$

$$\partial\ lg\ a_{H_2O} = -\ m/55{,}51 \cdot \partial\ lg\ a_{H_2SO_4}, \quad (2.45)$$

где γ − коэффициент активности серной кислоты в растворе электролита, определенный экспериментально различными авторами разными существующими на тот момент способами;

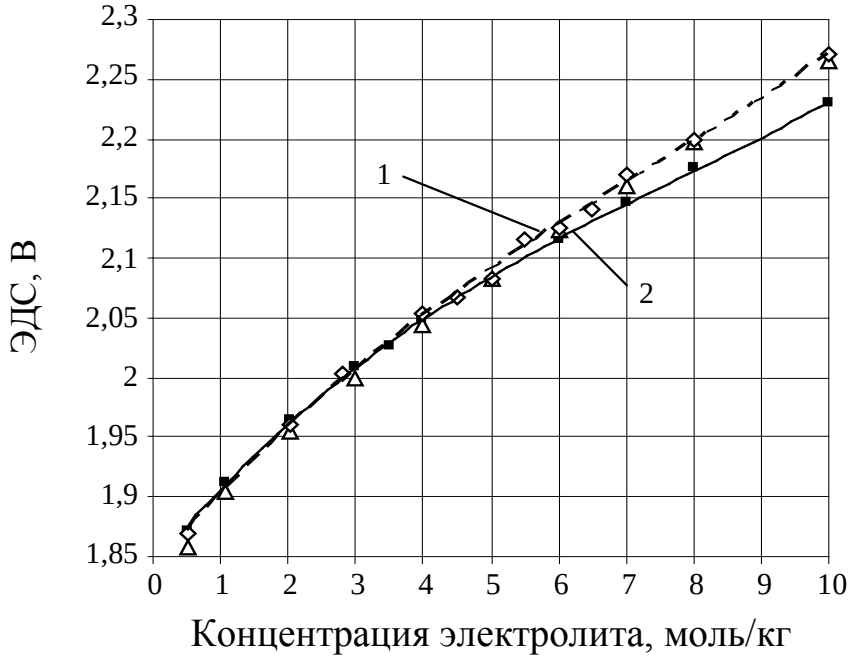
m − моляльная концентрация серной кислоты в растворе электролита, моль/кг.

Таким образом, расчет ЭДС свинцового аккумулятора по уравнению (2.41) практически сводился к вычислению логарифмов активностей серной кислоты и воды, выраженных через известные значения γ и m. Результаты расчетов представлены в таблице 2.4 [39].

Сопоставление результатов расчета ЭДС аккумуляторов (таблица 2.4) с экспериментально полученными авторами значениями ЭДС аккумуляторов аккумуляторной батареи 6МТС-9 в процессе ее циклирования показали (рисунок 2.21), что имеет место некоторое расхождение результатов, особенно в области высоких концентраций электролита.

Таблица 2.4 − Результаты расчета ЭДС свинцового аккумулятора

$m_{H_2SO_4}$, моль/кг	γ	lg $a_{H_2SO_4}$	- lg a_{H_2O}	E, В
0,1	0,313	-3,9113	0,001642	1,7909
0,2	0,244	-3,3327	0,00316	1,8253
0,5	0,178	-2,5498	0,00782	1,8718
1	0,150	-1,8797	0,01672	1,9120
2	0,147	-0,9929	0,03993	1,9685
3	0,166	-0,3063	0,07121	2,0083
4	0,203	+0,3307	0,11117	2,0483
5	0,242	+0,8504	0,15317	2,0816
10	0,66	+3,06069	0,44688	2,2365



1 – экспериментальная зависимость; 2 – расчетная зависимость

Рисунок 2.28 − Изменение ЭДС аккумулятора в зависимости от концентрации раствора электролита

Как следует из рисунка, наилучшее совпадение значений ЭДС, полученных экспериментально 1 и расчетом 2, имеет место в диапазоне концентраций электролита от m = 1 моль/кг до m = 4 моль/кг, а при дальнейшем увеличении концентрации точность расчета снижается.

Вместе с тем следует отметить, что в качестве примеров, подтверждающих адекватность выражения (1.35) реальным процессам в свинцовом аккумуляторе [10, 43], приводятся расчетные значения ЭДС при плотности электролита, близкой к значению ρ = 1,2 г/см^3 (m = 3,65 ÷ 3,83 моль/кг), то есть при отношении активностей $a_{H_2SO_4}/a_{H_2O}$, близких к единице. При этом значения активностей воды в растворе электролита разной концентрации выбираются из справочных данных [46], а для определения активности серной кислоты используется выражение [43]

$$a_{H_2SO_4} = m \cdot \gamma \qquad (2.46)$$

и приведенные в справочной литературе [11] экспериментально определенные в зависимости от m значения γ.

В связи с этим, учитывая то обстоятельство, что в настоящее время значения коэффициента активности кислоты и активности воды в составе электролита хорошо известны и приведены в справочных таблицах [46], представляется целесообразным, используя выражение (1.35), рассчитать термодинамические значения ЭДС аккумулятора в широком диапазоне изменения плотности электролита в нем.

Для выполнения вычислений преобразуем выражение (1.35) , введя в его состав значения постоянных величин, соответствующих температуре раствора электролита t = 25^0C. В окончательном виде получим

$$E = 2{,}041+(0{,}05915/n)\cdot lg\,(a^{\nu x}_{H_2SO_4}/a^{\nu y}_{H_2O}). \quad (2.47)$$

Для формирования массива необходимых исходных данных использовались справочные таблицы, приведенные в [46].

Расчетным путем на основании сформированных исходных данных определялись значения моляльной концентрации раствора m и активности кислоты в растворе электролита $a_{H_2SO_4}$ из выражений

$$m = C_м / [\rho - (C_м \cdot M/1000)], \quad (2.48)$$

$$a_{H_2SO_4} = m \cdot \gamma,$$

где $C_м$ − молярная концентрация раствора электролита;

M − молекулярный вес серной кислоты;

γ − коэффициент активности серной кислоты в растворе электролита.

Зависимости изменения выбранных по справочным таблицам и полученных расчетным путем исходных данных от плотности электролита в аккумуляторе представлены на рисунках 2.29 и 2.30.

Подставив исходные данные в выражение (2.47) и выполнив вычисления для каждого из значений плотности электролита в пределах установленного диапазона ее изменения, была получена расчетная зависимость 1 изменения

ЭДС свинцового кислотного аккумулятора от плотности электролита, представленная на рисунке 2.31.

Для проверки адекватности полученной зависимости реальным потенциалообразующим процессам в аккумуляторе были использованы экспериментальные данные об изменении ЭДС свинцового аккумулятора в зависимости от плотности электролита, полученные Глэдстоном и Хиббертом [11], графическое изображение которых (2) также представлено на рисунке 2.31.

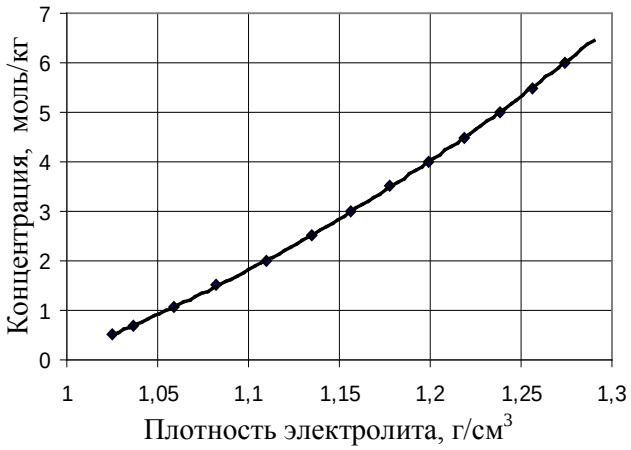


Рисунок 2.29 – Изменение моляльной концентрации серной кислоты в электролите

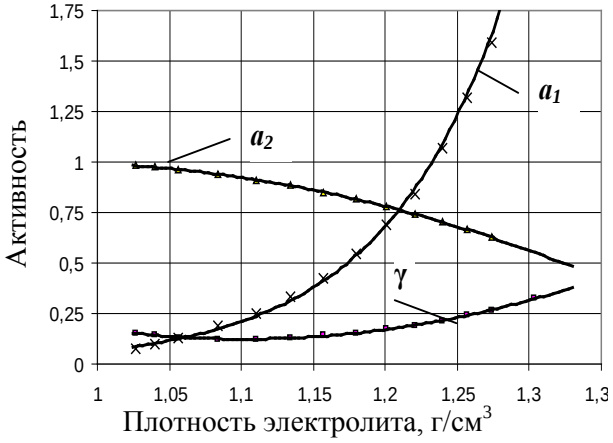


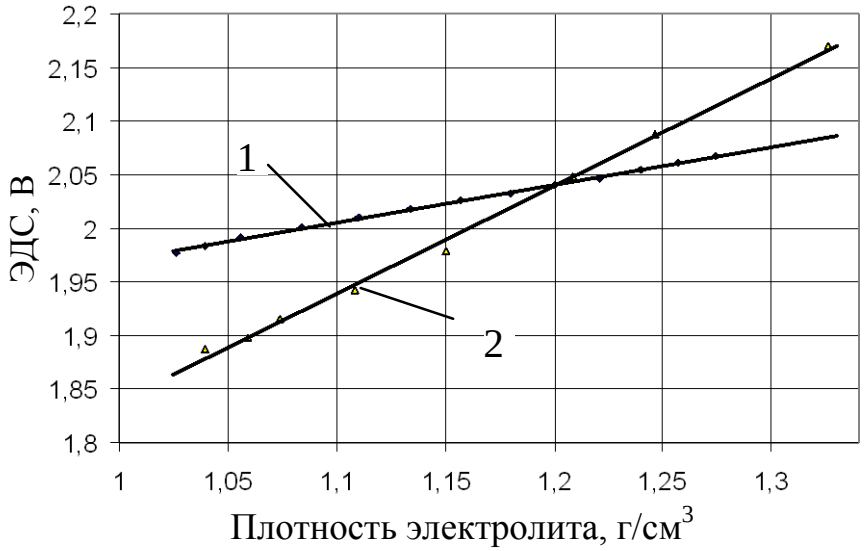
Рисунок 2.30 – Изменение активностей кислоты a_1, воды a_2 и коэффициента активности кислоты γ в электролите

Анализ представленных зависимостей показывает, что обе они имеют линейный характер, но разный угол наклона. При этом они имеют точку пересечения при значениях $\rho \sim 1{,}21$ г/см^3 и $E \sim 2{,}045$ В, что хорошо согласуется с данными других источников информации [10, 11, 39].

Вместе с тем теоретическая зависимость 1 не является адекватной экспериментальной зависимости 2 во всем диапазоне изменения плотности электролита в аккумуляторе, а лишь имеет общую точку пересечения с ней.

Анализ выражения (2.47) показывает, что изменить наклон расчетной графической зависимости 1 при обязательном условии сохранения значений E и ρ, являющихся общими для зависимостей 1 и 2 (рисунок 2.31), можно путем

изменения значений стехиометрических коэффициентов участвующих в реакции (1.6) кислоты ν_x и воды ν_y.



1 – расчетная зависимость; 2 – экспериментальная зависимость

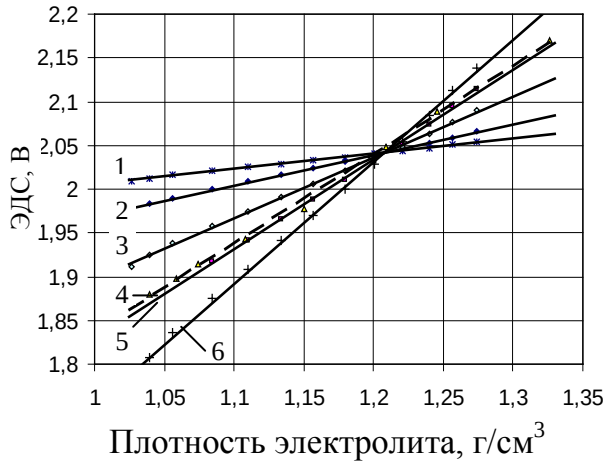
Рисунок 2.31 – Изменение ЭДС аккумулятора в зависимости от плотности электролита

С целью проверки сформулированного предположения нами были выполнены вычисления величины Е по уравнению (2.47) при варьировании значений коэффициентов ν_x и ν_y от 1 до 8. Результаты расчетов в виде графических зависимостей представлены на рисунке 2.32. На этом же рисунке отображена и экспериментальная зависимость 4 изменения Е от ρ.

Анализ представленных зависимостей свидетельствует о том, что изменение значений ν_x и ν_y от 1 до 8 приводит к изменению угла наклона расчетных зависимостей для ЭДС аккумулятора при сохранении общей точки пересечения с оговоренными ранее параметрами, приближая его к углу наклона экспериментальной зависимости 4 изменения Е от ρ.

Вместе с тем на основании результатов выполненных расчетов можно утверждать, что наилучшее совпадение теоретической зависимости изменения ЭДС аккумулятора с экспериментальной имеет место при значениях стехиометрических коэффициентов ν_x и ν_y, равных 6 (рисунок 2.33).

Таким образом, на основании выполненных расчетов нами установлено,



1, 2, 3, 5, 6 – расчетные зависимости (при значениях $v_x = v_y$ и равных 1, 2, 4, 6 и 8 соответственно); 4 – экспериментальная зависимость

Рисунок 2.32 – Изменение ЭДС аккумулятора в зависимости от плотности электролита

1 – экспериментальная зависимость; 2 – расчетная зависимость при $v_x = v_y = 6$

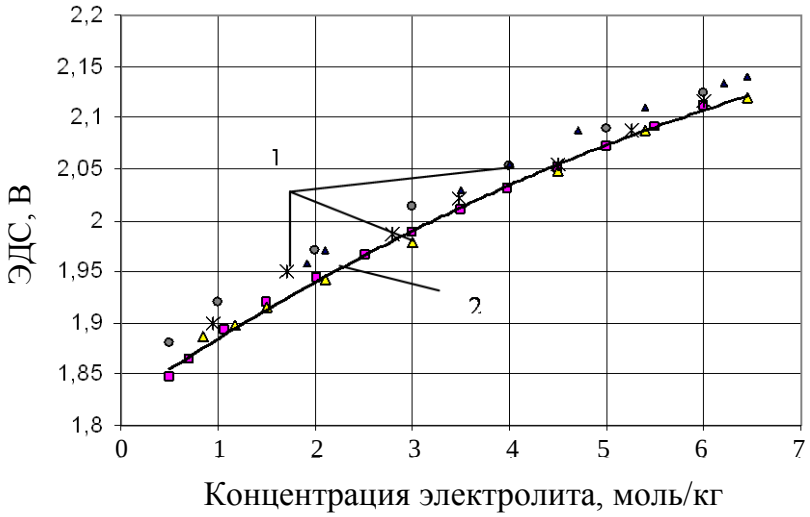
Рисунок 2.33 – Изменение ЭДС аккумулятора в зависимости от плотности электролита

что уравнение (2.47) наиболее адекватно отражает потенциалообразующие процессы в аккумуляторе в случае использования в нем значений стехиометрических коэффициентов кислоты v_x и воды v_y, равных 6.

Для проверки справедливости данного утверждения нами дополнительно были обобщены результаты экспериментальных исследований изменения ЭДС аккумуляторов от концентрации раствора электролита в них, выполненные Стейнтцем [11], используемые для анализа термодинамических процессов в аккумуляторе Лоренцем [39], а также полученные авторами при проведении испытаний аккумуляторных батарей 6МТС-9 и 3МТ-18. Обобщенные экспериментальные зависимости изменения Е от моляльной концентрации раствора электролита представлены на рисунке 2.34.

Для удобства сравнения полученных теоретических данных с экспериментальными на рисунке 2.34 дополнительно отображена теоретическая графи-

ческая зависимость изменения E от m, полученная расчетным путем по уравнению (2.47) при значениях $v_x = v_y = 6$.



1 – экспериментальные значения ЭДС; 2 – расчетная зависимость ЭДС

Рисунок 2.34 – Изменение ЭДС аккумуляторов в зависимости от концентрации электролита

Сопоставление расчетной характеристики изменения ЭДС с экспериментальными значениями E и характером их изменения в зависимости от концентрации раствора электролита в аккумуляторе свидетельствует о хорошем их совпадении.

Таким образом, полученные результаты расчетов показали, что уравнение Нернста применимо для термодинамического расчета ЭДС свинцового кислотного аккумулятора во всем диапазоне изменения плотности электролита в нем в случае определения значений активностей серной кислоты из уравнения (2.46) при условии использования значений стехиометрических коэффициентов кислоты v_x и воды v_y, равных 6

$$E = 2{,}041+(0{,}05915/n) \cdot lg\ (a^{6}_{H_2SO_4} / a^{6}_{H_2O}). \qquad (2.49)$$

Имеющее место некоторое превышение абсолютных значений ЭДС аккумуляторов, полученных экспериментально разными исследователями, по сравнению со значениями, полученными расчетным путем, по нашему мнению, объясняется отличиями в составе электролита в экспериментальных аккумуля-

торах, погрешностями измерений, обусловленными различными условиями проведения испытаний, применяемыми измерительными приборами и методиками измерений.

Для сравнения предложенного способа расчета ЭДС аккумулятора со способом, используемым А.К. Лоренцем [39], нами были выполнены расчеты ЭДС аккумулятора по уравнениям (2.46) и (2.49) с использованием исходных данных, приведенных в таблице 2.4. Результаты выполненных расчетов в виде графических зависимостей представлены на рисунках 2.35 и 2.36.

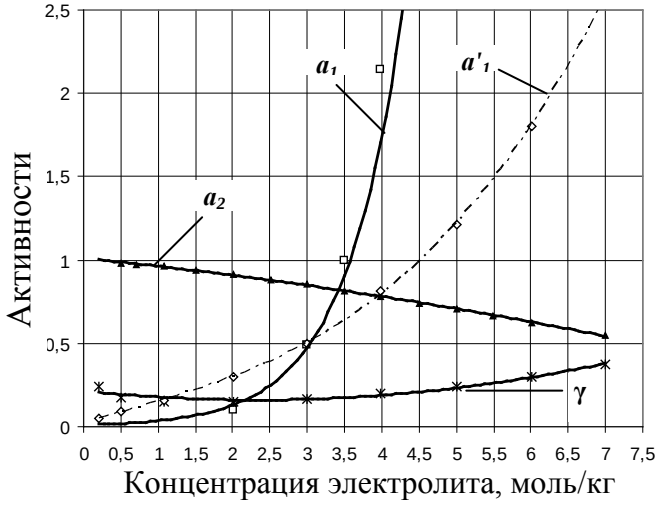


Рисунок 2.35 – Изменение активностей кислоты a_1 и a'_1, воды a_2 и коэффициента активности кислоты γ в электролите

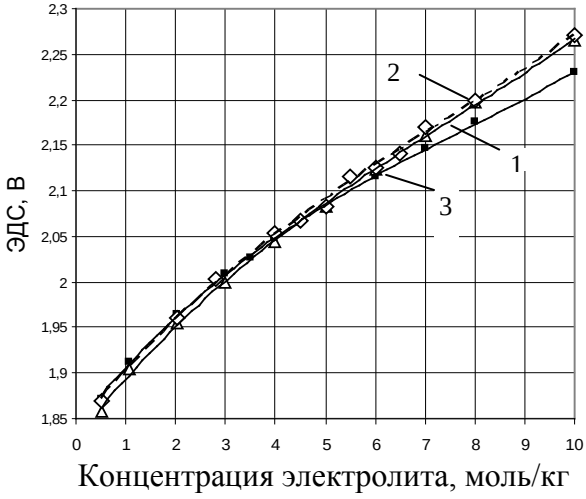


Рисунок 2.36 – Изменение ЭДС аккумулятора в зависимости от концентрации электролита

Анализ графиков на рисунке 2.35 показывает, что при использовании предлагаемого способа расчета зависимость изменения активности кислоты a'_1 от концентрации электролита протекает более полого. При этом значение концентрации электролита, соответствующее отношению ($a_{H_2SO_4}$ /a_{H_2O}) = 1, по сравнению с расчетом по способу [39], смещается в сторону увеличения и составляет m ≈ (3,8 – 3,9) моль/кг, что хорошо согласуется с данными других источников информации [10, 43].

Такой характер изменения a'_1 обеспечивает большую сходимость расчетных 1 и экспериментальных 2 значений ЭДС аккумулятора (рисунок 2.36) в широком диапазоне изменения концентрации электролита по сравнению с расчетом 3 по способу [39], что подтверждает возможность применения предла-

гаемого способа для расчета ЭДС аккумулятора с использованием уравнения Нернста во всем диапазоне изменения плотности электролита в нем.

2.6 Выводы

1 Процессы заряда и разряда сопровождаются обильным газовыделением в придонных слоях электролита аккумуляторов, приводят к накоплению газа в виде пузырьков непосредственно под электродами с последующим выбросом их на поверхность электролита, что сопровождается изменением уровня электролита в аккумуляторах. Предлагаемое конструктивное изменение формы нижних граней электродов аккумулятора исключает накопление газов в придонных слоях электролита аккумулятора.

2 Плотность электролита, залитого в аккумуляторную батарею, ниже плотности слитого из аккумулятора электролита при прочих равных условиях на величину $\Delta\rho \approx 0{,}01$ г/см^3 в процессе его пропитки, заряда и разряда.

Отличие в величине плотности ($\Delta\rho \approx 0{,}01$ г/см^3) "слитого" и "залитого" в АКБ электролита, на наш взгляд, обусловлено участием ионов электролита в формировании двойного электрического слоя на границе "электрод–электролит", а значение величины изменения плотности $\Delta\rho \approx 0{,}01$ г/см^3 обусловлено геометрическими размерами электродов и их количеством, а также объемом и уровнем электролита в аккумуляторах.

3 При разряде зависимость изменения емкости аккумулятора от плотности электролита не является строго линейной. Интенсивность снижения емкости аккумулятора при понижении плотности электролита в нем на 0,01 г/см^3 более высокая в начале разряда, а затем она несколько снижается. При этом абсолютные значения величины снижения емкости аккумулятора при разряде при понижении плотности электролита в нем на 0,01 г/см^3 отличаются для разных типов аккумуляторов и зависят в первую очередь от объема электролита в них, в связи с чем при оценке степени заряженности аккумулятора по плотности

электролита в нем необходимо учитывать фактическую величину объема электролита.

4 *Образующиеся на поверхности положительных электродов при разряде аккумулятора ионы SO_4^{2-} не являются продуктом непосредственно первичной токообразующей электрохимической реакции, как на отрицательном электроде, а предположительно являются вторичным продуктом взаимодействия образующейся при разряде на поверхности положительных электродов окиси свинца с электролитом.*

При этом по составу образующийся при разряде поверхностный слой активной массы положительного электрода не является химическим веществом PbO_2, Pb или $PbSO_4$ в чистом виде, а его активность при разведении в электролите сопоставима с активностью выработавшей установленный ресурс активной массы положительного электрода, потерявшей механическую прочность, перешедшей в состояние пасты, состав которой предположительно аналогичен составу пасты, приготовленной для последующего формирования положительных электродов при их производстве.

В этом случае в общем виде протекающие в аккумуляторе обратимые сопряженные электродные реакции можно выразить уравнением

$$PbO_2 + H_2SO_4 + Pb \leftrightarrow PbO + PbSO_4 + H_2O.$$

5 Уравнение Нернста применимо для термодинамического расчета ЭДС свинцового кислотного аккумулятора во всем диапазоне изменения плотности электролита в нем в случае определения значений активностей серной кислоты из уравнения (2.46) при условии использования значений стехиометрических коэффициентов кислоты ν_x и воды ν_y, равных 6:

$$E = 2{,}041+(0{,}05915/n) \cdot \lg (a^6_{H_2SO_4} / a^6_{H_2O}).$$

Глава 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКОВ СЛУЖБЫ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ ПРИ ХРАНЕНИИ С ЗАЛИТЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

3.1 Факторы, влияющие на срок службы аккумуляторных батарей при их хранении с залитым электролитом

3.1.1 Классификация факторов

Анализ литературных источников [1, 8, 58−76] показал, что основные факторы, определяющие срок службы свинцовых стартерных аккумуляторных батарей, хранящихся с залитым электролитом, можно классифицировать по следующим признакам (рисунок 3.1):

- конструкционные, обусловленные особенностями конструкции как отдельных аккумуляторов, так и аккумуляторной батареи в целом;

- технологические, обусловленные особенностями технологии производства;

- организационно-технические, обусловленные организацией хранения и обслуживания аккумуляторных батарей, а также квалификацией обслуживающего персонала и состоянием технологического оборудования.

На первые две группы факторов нельзя оказать непосредственное влияние при эксплуатации аккумуляторных батарей в условиях воинских частей. Возможно только опосредованное воздействие через требования, предъявляемые заказчиком (МО РФ) к продукции заводов, производящих АКБ.

Факторы же третьей группы существенно влияют на техническое состояние и срок службы АКБ в процессе их эксплуатации, в связи с чем их анализ представляется наиболее значимым в контексте рассматриваемого вопроса.

Рисунок 3.1 – Классификация факторов, определяющих срок службы аккумуляторных батарей, хранящихся с залитым электролитом

3.1.2 Методы и режимы хранения

В Вооружённых Силах РФ установлен и применяется метод хранения батарей с компенсацией саморазряда [45], при котором саморазряд компенсируется в следующих режимах: постоянно − малыми токами; периодически − в зависимости от заданной степени заряженности или через директивно установленный период времени нахождения на хранении без учёта степени заряженности.

Подзаряд малыми токами не нашел широкого применения для аккумуляторных батарей, устанавливаемых на ВАТ, так как для войск характерна многотипажность парка автомобильных аккумуляторных батарей, имеющих различные сроки службы, а также неодинаковые условия их работы в зависимости от группы эксплуатации машин.

При имеющемся штатном оборудовании (устройство для подзаряда малыми токами − УПМТ [45]) затрудняется выбор оптимального режима подзаряда, так как необходим подбор батарей в группы по типам и по их техническому состоянию. В результате часть батарей перезаряжается, а часть − имеет постоянный недозаряд, что значительно сокращает их срок службы [58, 77].

Существенный недостаток подзаряда малыми токами и в том, что при его применении требуется поддерживать в аккумуляторе положительную температуру, так как при отрицательных температурах внутреннее сопротивление батареи может увеличиться в 4 и более раза [58], в результате чего подзаряд малыми токами станет невозможным.

При компенсации саморазряда по степени заряженности крайне важно выбрать оптимальное значение допустимой степени заряженности батарей, так как авторами [62, 63] отмечается, что понижение степени заряженности аккумуляторов значительно ускоряет деструкцию их электродов. В работах [64, 45, 78−80] приведены различные значения допустимой степени заряженности аккумуляторных батарей (от 50 до 75%), которые определяются ёмкостью, необходимой для гарантированного пуска двигателя. При этом влияние минималь-

ной допустимой степени заряженности на срок службы батарей при хранении их с залитым электролитом не рассматривалось, то есть *минимальная допустимая степень заряженности*, позволяющая выслужить аккумуляторным батареям при хранении максимальный срок службы, не определена и научно не обоснована.

На сроки службы батарей существенно влияет способ их заряда. В работе [64] Б. Данов проанализировал достоинства и недостатки способов заряда при постоянном напряжении и при постоянной силе тока, являющихся согласно [45] основными для аккумуляторных батарей военной автомобильной техники (ВАТ). Автор отмечает, что оба способа инициируют процессы коррозии положительного токоотвода, скорость которых определяется параметрами зарядного режима.

По мнению авторов работы [65], процессы коррозии в результате перезаряда можно исключить, если заряжать аккумулятор по закону ампер-часов

$$I_{зар} = A_e \cdot e^t, \qquad (3.1)$$

где $I_{зар}$ − ток заряда, А;

A_e − количество ампер-часов, отданных к каждому моменту времени заряда, А·ч;

e − основание натурального логарифма;

t − время заряда, ч.

Однако сложность применяемого оборудования затрудняет использование данного способа заряда для стартерных батарей. По той же причине нецелесообразно применение и способа ступенчатого заряда [66].

В работах [45, 67] установлено, что заряд асимметричным током продлевает срок службы аккумуляторных батарей. Но исследование [66] показало, что при этом способе заряда срок службы батарей не увеличивается, что противоречит выводам авторов работ [45, 67].

Таким образом, разработка новых и улучшение известных способов заряда и зарядных устройств является перспективным направлением работы по

продлению срока службы аккумуляторных батарей и требует дальнейших углубленных исследований.

В НИИСТА и некоторых других научно-исследовательских учреждениях проводились работы по определению возможности применения *метода консервации стартерных аккумуляторных батарей, обработанных 5 %-м водным раствором борной кислоты,* в том числе и в условиях войсковой эксплуатации [68, 69]. Результаты выполненных исследований показали, что:

- применение данного метода целесообразно на батареях, имеющих небольшой износ электродов (от 12 до 18 месяцев эксплуатации);

- батареи в процессе эксплуатации могут быть подвергнуты консервации этим методом на срок до 18 месяцев и возможна повторная консервация батарей;

- метод увеличивает календарный срок службы батарей на 25 % и более;

- батареи не требуют заряда перед сдачей в эксплуатацию после расконсервации.

Основными недостатками этого метода являются:

- высокая трудоемкость работ по консервации и расконсервации с необходимостью корректировки плотности электролита в аккумуляторах после расконсервации;

- большой расход дорогостоящих материалов; необходимость проведения природоохранительных мероприятий;

- хранение батарей допускается только при положительных температурах.

В работе [68] среди прочих исследовался *метод хранения с добавлением расширителя ГКД*. Результаты исследования показали, что его нельзя рекомендовать для свинцовых аккумуляторов, так как после расконсервации их электрические характеристики значительно ухудшались.

В техническом отчете [70] утверждается, что срок службы аккумуляторных батарей может быть продлен в результате применения средства "Импульс", являющегося водным раствором неорганических солей, способным уменьшить

скорость коррозии положительных электродов. Но требуются дополнительные широкомасштабные исследования с целью определения эффективности предлагаемого средства, так как, к примеру, в отчёте [82] утверждается, что применение различных добавок к электролиту не может принципиально изменить характер и скорость протекания анодной коррозии свинца токоотводов, обусловленной термодинамической неустойчивостью металлического свинца в условиях работы положительного электрода.

Хранение свинцового аккумулятора *со сливом электролита и просушкой электродов* рассматривалось в работах [1, 68], и был сделан вывод, что хранить аккумуляторы со слитым электролитом более 2-х месяцев нецелесообразно, так как при большем сроке ухудшаются их электрические характеристики и снижается срок службы. В отчёте [83] также утверждается, что продолжительное хранение аккумуляторных батарей со слитым электролитом приводит к их преждевременному выходу из строя. Недостатками этого метода хранения являются большой расход дорогостоящих материалов, необходимость организации природоохранительных мероприятий, высокая трудоемкость работ по консервации и расконсервации аккумуляторных батарей.

В работе С.Ф. Селицкой [71] рассмотрен *метод хранения аккумуляторных батарей при низких температурах,* при котором, как утверждает автор, отпадает необходимость в проведении периодических зарядов в процессе хранения из-за отсутствия саморазряда. Хранение аккумуляторных батарей при оптимальном температурном режиме (от -15 до +5°С) рекомендуется и в [58]. Применение этого метода считают целесообразным авторы работ [10, 77]. Однако понижение температуры требует повышения плотности электролита в аккумуляторе, что в свою очередь приводит к увеличению скорости деструкции активной массы отрицательного электрода [10].

Рассматриваемый метод хранения батарей не применяется в войсках по следующим причинам: из-за трудности поддержания оптимального температурного режима; необходимости разогрева аккумуляторных батарей перед установкой на машины, с целью увеличения емкости, отдаваемой при стартерном

разряде; из-за опасности размораживания батарей, имеющих большой износ аккумуляторов, в связи с падением плотности электролита в результате саморазряда.

Анализ состояния вопроса показал, что, исходя из необходимости поддержания высокой боевой готовности войск при наименьших затратах, с учётом имеющегося дефицита времени в войсках на приведение батарей в рабочее состояние, наибольшую готовность их к применению обеспечивает *метод хранения батарей с компенсацией саморазряда* в режимах постоянной компенсации и компенсации по степени заряженности. При этом для повышения эффективности метода хранения аккумуляторных батарей с компенсацией саморазряда по степени заряженности и в целях увеличения их срока службы необходимо научно обосновать минимальную допустимую степень заряженности аккумуляторов, при достижении которой батареи следует отправлять на заряд.

3.1.3 Диагностирование и техническое обслуживание аккумуляторных батарей при хранении с залитым электролитом

Диагностирование аккумуляторных батарей проводится в процессе их хранения, при заряде или разряде или путем организации специальных тестовых воздействий [73]. В работах [63, 74] приведён сравнительный анализ различных устройств для измерения электрических параметров свинцового аккумулятора с целью определения его технического состояния и обнаружения возможных неисправностей.

Для объективной оценки работоспособности аккумулятора необходимо знать потери ёмкости при саморазряде, состояние активной массы и токоотводов электродов.

Состояние аккумуляторных электродов оказывает определяющее влияние на величину потери ёмкости при саморазряде. Понятие "состояние активной массы электродов" включает в себя и такую характеристику, как степень заряженности. Если аккумулятор неработоспособен, то надо, во-первых, опре-

делить его состояние − "заряжен − разряжен", а затем при необходимости уточнить природу дефекта.

Согласно классификации, принятой в работе [63], дефекты по механизму влияния на аккумулятор разбиваются на два больших класса:

- дефекты, уменьшающие площадь истинной поверхности электродов;

- дефекты, увеличивающие ток утечки.

Но, прежде всего, необходимо определить степень заряженности аккумуляторов, существенно влияющую на скорость развития процессов, ограничивающих их срок службы [10, 72].

Все диагностические параметры условно можно систематизировать по трем направлениям:

- определению степени заряженности;

- поиску дефектов, уменьшающих площадь истинной поверхности электродов;

- поиску дефектов, увеличивающих ток утечки.

Производителями и пользователями аккумуляторных батарей уделяется большое внимание созданию и внедрению принципиально новых способов и устройств диагностирования. Это обусловлено тем, что существующие в том числе и штатные приборы, применяемые при диагностировании аккумуляторных батарей ВАТ [45], и средства диагностирования, нашедшие массовое применение на автотранспортных предприятиях [8, 58, 64, 84], несовершенны и не обеспечивают необходимой точности измерений. Так, например, при измерении плотности электролита ареометр дает погрешность до 10% [74].

Кроме того, диагностирование аккумуляторных батарей может проводиться также и при их разборке. Цель диагностирования в этом случае − определить процессы, протекающие в свинцовом аккумуляторе, в первую очередь на его электродах, и приводящие к отказу аккумулятора. То есть найти причины дефектов, уменьшающих площадь активной поверхности электродов, увеличивающих ток утечки, повышающих внутреннее сопротивление аккумулятора.

Согласно ОСТ 16 0.686.354–76 для определения фазового состава активной массы аккумуляторных электродов применяется многоступенчатый процесс, состоящий из заданной последовательности химических реакций со специальными реагентами (селективными растворителями). В ходе этих химических реакций анализируемое вещество подвергается также и ряду физических воздействий, к примеру, − нагреванию. Затем взвешивается остаток (химический состав его считается известным) и по аналитическим зависимостям, представленным в отраслевом стандарте, определяется процентное содержание искомого вещества в анализируемом образце. В связи с этим данный метод диагностирования позволяет определять состав активной массы лишь косвенным путем, так как отсутствуют прямые измерения элементного состава, а ошибка при определении химического состава вещества электродов может быть достаточно велика.

Существующие же современные методы спектрального анализа элементного состава и структуры поверхности различных материалов для определения состава активной массы электродов, процессов, протекающих на электродах свинцового аккумулятора и приводящих к его отказу, не применялись и в литературе не рассматривались.

Опыт эксплуатации АКБ показывает, что зависимость их срока службы от качества диагностирования и технического обслуживания очень велика и по прогнозам специалистов сохранится еще длительное время [58, 72]. Поэтому по рассмотренным выше причинам для аккумуляторных батарей в настоящее время применяется принудительно-профилактическая система технического обслуживания [45].

В войсках работы, проводимые при техническом обслуживании хранящихся с залитым электролитом аккумуляторных батарей, и их периодичность директивно определены Руководством [45]. В других источниках даны лишь отдельные рекомендации по объёму и периодичности работ при техническом обслуживании батарей [8, 45, 71, 79].

Сроки службы аккумуляторных батарей ВАТ, определённые в работе [78], при существующей системе диагностирования и технического обслуживания хранящихся батарей [45] являются предельными и достижимыми только при строгом соблюдении периодичности и полном выполнении объема установленных работ.

Вместе с тем ряд авторов [8, 73, 74,] считает, что продление сроков службы батарей возможно как за счёт внедрения нового оборудования для их диагностирования, так и при выборе рационального объёма работ и их периодичности при техническом обслуживании.

3.2 Влияние особенностей конструкции аккумулятора на процессы его старения

3.2.1 Срок службы свинцовых стартерных аккумуляторных батарей, залитых электролитом, и причины их отказов

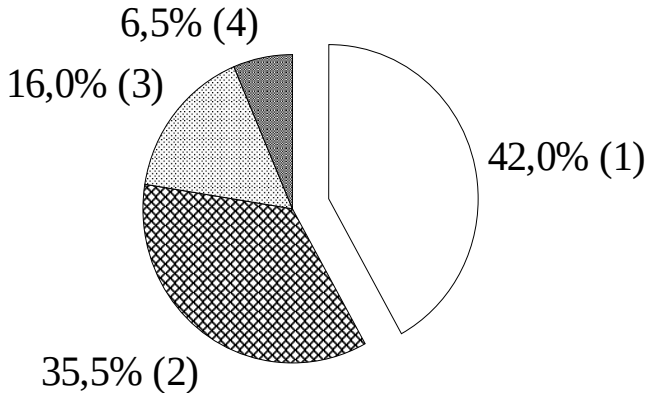
Сроки службы и хранения аккумуляторных батарей, залитых электролитом, определены при проведении исследовательских работ [60, 78] и в настоящее время составляют 4−5 лет [45, 85].

На срок службы батарей согласно [60, 67, 75] определяющее влияние оказывают следующие процессы и факторы:

- коррозия токоотводов положительных электродов;
- оплывание активной массы положительных электродов;
- качество сепараторов;
- особенности конструкции блока электродов.

Для отечественных батарей обычной конструкции, устанавливаемых на ВАТ, имеет место соотношение числа различных неисправностей в соответствии с рисунком 3.2 [78]. При этом образование и развитие отдельных неисправностей свинцовых аккумуляторов протекает в их тесной взаимосвязи [10, 58, 76, 84, 86].

Основные неисправности аккумуляторов так или иначе связаны с процессами, протекающими на их электродах, то есть с процессами старения металлов, под которыми [87] следует понимать "…изменение механических, физических и химических свойств металлов и сплавов, обусловленное термодинамической неравновесностью исходного состояния и постепенным приближением к равновесному состоянию в условиях достаточной диффузной подвижности атомов".



1 − коррозия токоотводов положительных электродов; 2 – оплывание активной массы; 3 − разрушение сепараторов; 4 − прочие неисправности

Рисунок 3.2 – Основные причины отказов отечественных свинцовых стартерных аккумуляторных батарей, устанавливаемых на ВАТ

Поэтому можно утверждать, что при хранении с залитым электролитом аккумулятор выходит из строя в результате сложного неуправляемого и необратимого процесса − *старения аккумулятора*, а коррозия токоотводов положительных электродов − его наиболее характерное проявление.

В работе [60] проанализирована зависимость срока службы свинцовых стартерных аккумуляторных батарей от следующих факторов: материала и конструкционного исполнения электродов на их основе; свойств сепараторов; линейных размеров электродов и качества сборки блока электродов. Проведённый анализ позволил авторам утверждать, что продление срока службы до пяти лет свинцовых стартерных батарей обычной конструкции даже для условий малоинтенсивной эксплуатации, характерной при использовании ВАТ [78], *техни-*

чески невозможно при существующей системе диагностирования и технического обслуживания батарей. При этом предельные значения сроков службы свинцовых батарей, хранящихся с залитым электролитом, определенные разными авторами [42, 60, 78] при проведении исследовательских работ, хорошо согласуются друг с другом.

Выполненный анализ позволяет сделать следующие выводы:

- срок службы батарей, хранящихся с залитым электролитом, при существующей системе диагностирования и технического обслуживания не превышает 5 лет;

- отказ батарей происходит в результате процесса *старения их аккумуляторов*, представляющего совокупность нескольких необратимых процессов, скорость протекания которых определяется рядом физико-химических и эксплуатационных факторов.

В связи с этим представляется целесообразным более подробно рассмотреть процессы, протекающие на электродах свинцовых аккумуляторов при их хранении с залитым электролитом.

3.2.2 Физические основы процесса старения свинцового аккумулятора

Уравнение (1.6) лежит в основе теории "двойной сульфатации", согласно которой состав двуокиси свинца точно соответствует стехиометрической формуле PbO_2. Однако состав этого соединения зависит от вида кристаллической модификации, способа ее получения, состава контактирующего раствора и т.п. Данные о составе двуокиси свинца [10, 88−90] весьма противоречивы. Многочисленные попытки получить двуокись, точно соответствующую формуле PbO_2, не привели к успеху. Во всех образцах, которые, в частности, анализировались в работах [91, 92], содержание кислорода не превышало 98% от теоретического значения. Таким образом, *термодинамическая теория двуокисно-свинцового электрода, основанная на предположении о постоянстве состава окисла и точном соответствии его формуле PbO_2, является приближенной.*

Вместе с тем, как показал проведённый анализ литературных источников [60−83], исследованию процессов, протекающих в бездействующем аккумуляторе, учёными уделено сравнительно мало внимания.

Снижение степени заряженности при хранении аккумулятора в результате его саморазряда вызывает необходимость периодического заряда с целью восстановления работоспособности. При этом циклирование происходит по схеме "саморазряд − заряд". Без периодического заряда аккумулятора, то есть без компенсации потерь емкости при саморазряде, отказ наступает раньше − в пределах 6 месяцев такого режима хранения [83].

Основные реакции саморазряда активной массы положительного и отрицательного электродов являются следствием зарядообразующих процессов. Большинство исследователей считает, что скорость саморазряда положительного электрода столь мала по сравнению со скоростью саморазряда отрицательного электрода, что ею можно практически пренебречь [10, 93, 94].

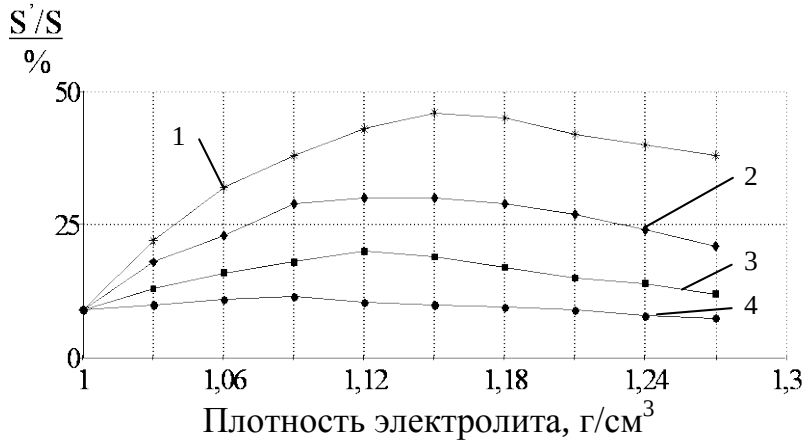
Противоположного мнения придерживается Д. Вайнел, по данным которого саморазряд положительного электрода происходит со значительной скоростью [76]. Он объясняет это явление химической реакцией между свинцом решётки токоотвода и активной массой, протекающей согласно уравнению (1.6).

Исследованиями [75, 94] установлено, что скорость саморазряда положительного электрода существенно зависит от концентрации серной кислоты в её водном растворе и имеет резко выраженный максимум, положение которого отличается у различных сплавов, используемых при литье электродных токоотводов (рисунок 3.3). Для области концентраций кислоты, используемой в стартерных батареях, саморазряд положительных электродов аккумуляторов увеличивается с уменьшением плотности электролита.

Саморазряд изолированной двуокиси свинца обусловлен реакцией [10]

$$PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O + 1/2O_2, \qquad (3.2)$$

скорость которой возрастает с уменьшением концентрации H_2SO_4 в электролите.



S − площадь поверхности положительного электрода;
S' − площадь сульфатированной поверхности положительного электрода.
Время выдержки: 1 − 16 недель; 2 − 8 недель; 3 − 4 недели; 4 − 2 недели.
Состав сплава: Pb + 5,76%Sb + 0,48%As + 0,51%Sn + 0,106%Ag + 0,005%Cu

Рисунок 3.3 – Зависимость скорости сульфатации активной массы положительных электродов от плотности электролита и времени выдержки при температуре $+35^0$C

Контакт положительной активной массы с решеткой токоотвода может обусловливать протекание саморазряда по механизму, описываемому реакцией (1.1), а также по механизму, рассмотренному в [10]

$$3PbO_2+2Sb+4H_2SO_4 \rightarrow (SbO)_2\,SO_4+3PbSO_4+4H_2O. \qquad (3.3)$$

Поскольку электролит имеет ограниченный доступ к токоотводу, образование сульфата свинца существенно тормозит протекание реакций саморазряда по механизму (1.1) и (3.3). С уменьшением концентрации серной кислоты возрастает растворимость сульфата свинца и, следовательно, увеличивается скорость саморазряда положительного электрода.

Различный характер зависимости растворимости сульфатов свинца и сурьмы от концентрации серной кислоты обусловливает экстремальную зависимость скорости саморазряда положительного электрода, представленную в соответствии с [95] на рисунке 3.3. Для свинцово-сурьмяных сплавов с содержанием сурьмы от 2 до 8%, применяемых при изготовлении токоотводов аккумуляторов батарей обычной конструкции, экстремум скорости сульфатации

положительного электрода находится в диапазоне плотностей электролита от 1,1 до 1,2 г/см^3 [10].

Коррозия положительного токоотвода обусловлена термодинамической нестабильностью свинца и свинцовых сплавов в области потенциалов, реализующихся на двуокисном свинцовом электроде. Принципиальный характер процессов, вызывающих коррозионное разрушение, значительно затрудняет возможность эффективной борьбы с ними.

Различные механизмы протекания коррозии положительного электрода предложены М. Дасояном, Н. Разиной, С. Изидиновым, Д. Павловым. Большинство авторов считает, что продукты окисления образуются в результате постепенного внедрения кислорода в кристаллическую решетку металла по схеме [10, 96]

$$Pb \rightarrow PbO \rightarrow PbO_X \rightarrow \alpha\text{-}PbO_2, \text{ при } 1 < x < 2.$$

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 2OH^- + 2e,$$

$$2OH^- \rightarrow H_2O + O,$$

$$2O \rightarrow O_2.$$

Причем все основные процессы протекают в твердой фазе, хотя Б. Кабановым допускается возможность частичного окисления металла в результате проникновения электролита между кристаллами и агломератами [95]. Авторы единогласны в том, что в диапазоне изменения плотности электролита в свинцовом аккумуляторе с повышением концентрации серной кислоты в электролите скорость коррозии положительного токоотвода уменьшается.

Растворение свинца в электролите при саморазряде отрицательного электрода обусловлено протеканием следующих реакций [10, 76]

$$Pb + HSO_4 \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e; \qquad 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \tag{3.4}$$

$$Pb + 1/2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O. \tag{3.5}$$

Как показывают исследования [10], повышение плотности электролита ρ в аккумуляторе с 1,27 до 1,32 г/см^3 приводит к росту скорости саморазряда отрицательного электрода приблизительно на 40%. Наличие примесей различных

металлов на поверхности отрицательного электрода оказывает значительное влияние на скорость растворения свинца вследствие изменения величины водородного перенапряжения.

Практически все металлы, встречающиеся в качестве примесей в аккумуляторном сырье или вводимые в виде специальных добавок, обладают меньшим значением перенапряжения выделения водорода, чем чистый свинец. Поэтому их присутствие на поверхности отрицательного электрода даже в весьма малом количестве приводит к значительному возрастанию скорости саморазряда. Чем ниже водородное перенапряжение на металле, тем более вредным оказывается его действие.

В аккумуляторе процессы саморазряда его электродов и коррозия положительного токоотвода взаимосвязаны. Так, при более высоких плотностях электролита скорость саморазряда будет определяться процессами на отрицательном электроде. Но по мере растворения свинца его активной массы и снижения в результате этого концентрации водного раствора серной кислоты скорость растворения свинца отрицательного электрода уменьшается при одновременном увеличении скорости саморазряда положительного электрода. Причем в рабочем интервале изменения плотности электролита аккумулятора (от 1,10 до 1,30 г/см^3) с ее понижением интенсивнее происходит саморазряд положительного электрода, что вызывает увеличение концентрации воды в электролите и ведет к интенсивному образованию кислорода на поверхности положительного электрода. При этом из-за стехиометрического недостатка кислорода в двуокиси свинца положительного электрода кислород внедряется в кристаллическую решетку активной массы, а затем в твердой фазе вступает в реакцию со свинцом положительного токоотвода, приводя к его разрушению.

Скорость протекания рассмотренных процессов существенным образом зависит от температуры хранения аккумуляторов и наличия в них активных материалов, то есть пористости электродов и концентрации водного раствора серной кислоты.

*Температура хранения***.** Чем она выше, тем интенсивнее идут процессы саморазряда и коррозии. Для одной природно-климатической зоны, с учётом заданных Руководством [45] условий хранения, температура не может оказывать дифференцированного влияния на срок службы батарей, а оказывает лишь только обобщающее интегральное влияние [58, 71].

Пористость электродов задается конструкцией аккумулятора. Чем выше пористость, тем лучше массогабаритные показатели батарей, но интенсивнее саморазряд аккумуляторов и коррозия положительного токоотвода, а, значит, меньше [61, 94] срок службы батарей.

Номинальная плотность электролита выбирается из условия получения максимальной ёмкости аккумулятора при оптимальных значениях его электрических и эксплуатационных характеристик. Чем выше концентрация серной кислоты в электролите, тем интенсивнее саморазряд отрицательного электрода, но медленнее протекает коррозия положительного токоотвода. Повышенная плотность электролита приводит к оплыванию активной массы отрицательного электрода и разрушению его токоотводов, что значительно (от 10 до 20%) снижает срок службы аккумулятора [10, 58]. В связи с этим для каждой природно-климатической зоны в зависимости от средней годовой температуры и влажности воздуха эмпирическим путем определено оптимальное значение величины номинальной плотности, обеспечивающее наибольший срок службы аккумуляторов.

Степень заряженности аккумулятора. Интенсивность коррозии положительного токоотвода возрастает при разряде аккумулятора. В связи с этим ее можно регулировать поддержанием рациональной допустимой степени заряженности аккумулятора при хранении. При этом *минимальной допустимой степенью заряженности (м.д.с.з.) аккумулятора* будем считать такую заданную степень заряженности, при которой старение аккумулятора, хранящегося с залитым электролитом, происходит со скоростью, позволяющей ему выслужить директивно установленные сроки службы. *Однако рациональная величина минимальной допустимой степени заряженности, позволяющая выслужить ак-*

кумулятору при хранении максимальный срок службы, до сих пор не определена и научно не обоснована.

В литературных источниках [10, 94, 98, 99] рассматривались процессы старения аккумуляторных электродов, протекающие на их поверхности, но несовершенство экспериментальных средств не позволило осветить достаточно глубоко суть многих явлений. По этой же причине работ, посвященных исследованию протекания процессов старения на поверхности электродов аккумулятора на моноатомном уровне, практически не опубликовано.

С целью продления срока службы аккумуляторов необходимо установить процессы, протекающие на их электродах, особенно на границе между электролитом и поверхностью активной массы, где собственно и происходит зарядообразование и протекают реакции саморазряда его электродов.

Особый интерес представляет вопрос влияния токопрохождения на срок службы свинцового аккумулятора, и, в частности, его положительного электрода. Этот вопрос возникает в связи с тем, что срок службы аккумуляторных батарей (в годах) как при эксплуатации на машинах, так и при хранении батарей, залитых электролитом, практически одинаков [72].

Причины деструкции положительного токоотвода аккумулятора, циклирование которого происходит по схеме "разряд − заряд", принципиально отличаются от процессов, имеющих место при циклировании по схеме "саморазряд − заряд". Хотя в обоих случаях аккумуляторы выходят из строя в основном из-за коррозии положительного токоотвода и оплывания его активной массы. При интенсивной работе за срок службы через аккумулятор протекает заряд в десятки и сотни тысяч ампер-часов, а при хранении − только в сотни и тысячи ампер-часов.

Большой интерес для исследователей представляют процессы обратимой и необратимой или "вредной" сульфатации [10, 67, 100], характеризующие: первая − работоспособность аккумулятора, вторая − его выход из строя.

Трудноразрешимые противоречия, возникающие при объяснении явления необратимой сульфатации, подробно рассмотрены в работе [100] и некоторых

других исследованиях. Но из них не ясно, какие именно причины приводят к необратимой сульфатации аккумулятора.

Предварительный анализ показал, что распределение токовой нагрузки положительного электрода аккумулятора без учёта токоотводов принципиально отличается от реального. Используемое для объяснения физической модели разрушения положительного токоотвода токораспределение [48, 101, 102] во многом противоречиво. Так, например, максимальной токовой нагрузке по высоте положительного электрода аккумулятора при учете проводимостей сплава рамки токоотвода, активной массы и электролита должна подвергаться верхняя часть электрода. Кроме того, упомянутая выше модель деструкции положительного токоотвода рассматривалась для свинцового аккумулятора, циклирование которого происходило по схеме "разряд − заряд", но процессы, протекающие при таком циклировании, принципиально отличаются от процессов при циклировании по схеме "саморазряд − заряд".

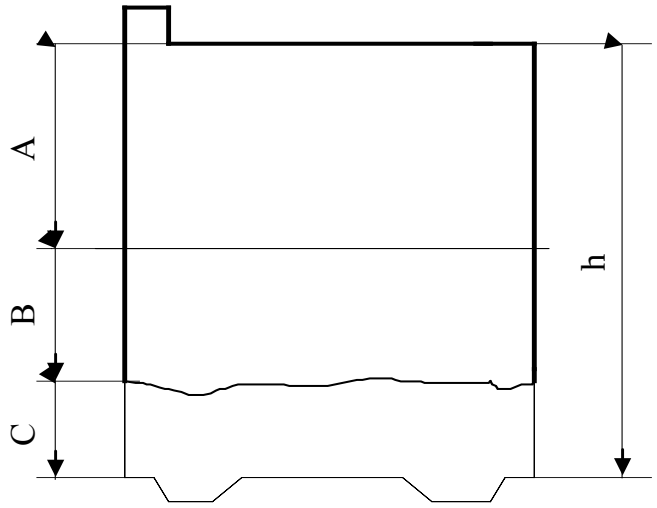
Для анализа токопрохождения при саморазряде свинцового аккумулятора необходимо выполнить теоретическое исследование процессов старения свинцового аккумулятора.

3.2.3 Причины существующего характера деструкции решётки положительного токоотвода

Согласно теории "двойной сульфатации" протекание потенциалообразующих процессов в аккумуляторе определяется количеством участвующей в них серной кислоты, в связи с чем целесообразно проведение исследования приэлектродного слоя электролита в реальных аккумуляторах.

В ходе выполнения исследований нами были проанализированы причины выхода из строя аккумуляторов, хранившихся с залитым электролитом, по литературным источникам [61, 63, 78, 86] и непосредственно при разборке отказавших батарей (было разобрано и осмотрено свыше 60 аккумуляторов, хранившихся с залитым электролитом и выслуживших установленный срок службы) [50].

Установлено, что практически все аккумуляторы, достигшие предельного состояния, имели коррозию положительного токоотвода. Причем наиболее подверженной коррозии оказалась нижесредняя часть решетки токоотвода, зачастую приводящая к полному разрушению решётки, в результате чего часть активной массы положительного электрода отделялась от токоотвода и в виде шлама оседала на дно аккумулятора. Схема разрушений токоотвода положительного электрода представлена на рисунке 3.4 [50].



h − высота аккумуляторного электрода; A − зона, в которой токоотвод не разрушен (приблизительно 1/2 от h); B − зона локальных разрушений токоотвода (приблизительно 1/4 от h); C −зона полного разрушения токоотвода (приблизительно 1/4 от h)

Рисунок 3.4 – Схема разрушений положительного электрода аккумулятора, хранившегося с электролитом и пришедшего в негодность

Из анализа литературных источников [1, 10, 49, 75, 103, 104], результатов выполненных нами исследований (разделы 2.4, 2.5) следует, что при хранении аккумулятора образуется некий слой электролита, прилегающий к поверхности электродов (назовем его приэлектродным). *Приэлектродный слой* − совокупность слоев электролита, находящихся в непосредственном взаимодействии с

поверхностью электрода (прямой контакт атомов и молекул, взаимодействие полей и т.п.).

Рассмотренные особенности характера размещения на положительном электроде участков с наибольшим коррозионным разрушением решётки токоотвода могут быть объяснены исходя из следующих соображений.

Реакции саморазряда отрицательного и положительного электрода протекают по всей их поверхности. Так как диаметр пор активной массы сравним с величиной кристаллов сернокислого свинца, то доступ свежего электролита в поры затрудняется. Плотность электролита в порах электродов уменьшается за счет образования воды на положительном электроде и за счет уменьшения количества молекул серной кислоты (ее концентрации) в водном растворе на отрицательном электроде.

Свинцовый стартерный аккумулятор обычной конструкции выполнен с плотной посадкой блока электродов в ячейку моноблока батареи. В связи с этим к поверхности электрода имеет доступ лишь ограниченное количество электролита, содержащееся в порах сепаратора, так как в аккумуляторах обычной конструкции свободного электролита (вне пор электродов и сепараторов), за исключением верхнего и придонного слоев, нет [51, 76, 105]. Скорость диффузии молекул серной кислоты из верхнего (выше блока электродов) и придонного (ниже блока электродов) слоев электролита к поверхности электродов будет в значительной мере определяться конструкцией и материалом сепараторов.

Через определенное время плотность слоя электролита, непосредственно контактирующего с электродами, в результате реакций саморазряда снижается на какую-то величину и становится отличной от плотностей электролита верхнего и придонного слоев.

Молекулы серной кислоты электролита верхнего слоя начинают под действием сил межмолекулярного (межатомного) взаимодействия и гравитации диффундировать в приэлектродный слой. Молекулы серной кислоты придонного слоя электролита аккумулятора также диффундируют в приэлектродный

слой, но скорость этого процесса, так как гравитация ему препятствует, ниже, чем для молекул верхнего слоя.

При таком пополнении серной кислотой *плотность электролита по высоте столба приэлектродного слоя распределяется неравномерно.* Причем в верхней части электрода она выше, чем в его нижней части.

В силу отмеченного характера диффузии электролита, в области нижесредней части положительного электрода аккумулятора образуется зона электролита с меньшим значением плотности и увеличивается скорость коррозии положительного токоотвода [10, 96]. Именно такое распределение электролита в приэлектродном слое по высоте положительного электрода определяет характерный вид деструкции его токоотвода (рисунок 3.4).

В случае изготовления решетки положительного электрода из свинцово-кальциевого сплава, токоотвод практически не разрушается в течение всего срока службы, однако активная масса в его нижесредней части подвержена наибольшему разрушению (рисунок 3.5)

Рисунок 3.5 – Состояние положительного электрода аккумулятора батареи 6СТ-50 фирмы "RENAULT", выслужившего установленный срок службы

Кислород, выделяющийся на поверхности диоксидной свинцовой активной массы по рассмотренному ранее механизму, диффундирует в поры активной массы в нижней части положительного электрода и частично выходит через поры сепаратора в верхний слой электролита. Но скорость диффузии ки-

слорода из нижесредней части аккумулятора в поры активной массы положительного электрода будет больше, чем скорость диффузии через поры сепараторов, в результате которой он выходит на поверхность электролита, что и приводит к существующему характеру коррозийного разрушения положительного токоотвода.

Но в предлагаемой схеме деструкции токоотвода положительного электрода требуют уточнения некоторые физико-химические процессы, протекающие в свинцовом аккумуляторе, хранящемся с залитым электролитом.

С учетом вышеизложенного целесообразно провести экспериментальное исследование и установить усреднённое значение разности плотностей электролита поверхностного и приэлектродного слоев, что позволит определить причины и объяснить характер деструкции положительного токоотвода.

Отметим, что именно выбранный режим хранения с компенсацией саморазряда должен во многом определять значение разности между плотностями верхнего, придонного и приэлектродного слоев электролита, а, значит, характер и скорость деструкции решётки токоотвода положительного электрода аккумулятора.

3.3 Результаты экспериментального исследования влияния режима хранения на срок службы аккумуляторных батарей

3.3.1 Методика экспериментального исследования и оборудование для его проведения

С целью проверки результатов теоретического исследования процессов старения свинцового аккумулятора и их возможного уточнения были спланированы и выполнены экспериментальные исследования, задачей которых являлось изучение протекания процессов старения в аккумуляторах, хранившихся с залитым электролитом в течение различных сроков − от 1 года до 5 лет при его продолжительности в пределах 1 года**.**

Методика проведения исследований включала общую и частные методики.

Общая методика предусматривала выбор и обоснование диагностических параметров, позволяющих с достаточной достоверностью судить о протекании процессов старения; обоснование выбранного количества испытуемых аккумуляторов; формирование подконтрольных групп хранения аккумуляторов; организацию хранения подконтрольных групп; выбор периодичности и частных методик контроля изменения диагностических параметров; контроль выбранных диагностических параметров и обработку полученных результатов.

В ходе эксперимента для решения конкретных задач, определённых при проведении теоретического исследования, применялись *частные методики*: измерение плотности электролита приэлектродного слоя; определение влияния степени заряженности на срок службы аккумулятора.

Для получения объективных результатов были установлены границы исследования и приняты следующие ограничения и допущения:

- исследовались технически исправные свинцовые стартерные аккумуляторы батарей обычной конструкции, залитые электролитом после 2 и 5 лет хранения в сухозаряженном состоянии, а также поверхность конструкционных элементов электродов исследуемых аккумуляторов;

- техническое обслуживание аккумуляторов до начала исследований проводилось согласно действующему в ВС РФ Руководству по свинцовым стартерным аккумуляторным батареям [45];

- аккумуляторы хранились при температуре 18±3°С.

С целью объективного контроля динамики изменения выбранных диагностических параметров старения аккумуляторов для сравнения в качестве исходных принимались характеристики, предусмотренные технической документацией завода-изготовителя, а также полученные в ходе экспериментального исследования эталонной аккумуляторной батареи заводской комплектации.

Для экспериментального исследования было выбрано оборудование, использование которого по предложенной методике позволяло достичь цели экс-

перимента. Оборудование применялось для решения задачи экспериментального исследования комплексно и поэтому являлось единой экспериментальной установкой**.** При этом в ней использовалось как оборудование для компенсации саморазряда и поддержания работоспособности свинцовых аккумуляторов (зарядные устройства), так и диагностическое оборудование.

3.3.2 Выбор диагностических параметров для оценки процессов старения в аккумуляторных батареях и формирование подконтрольных групп

Процессы старения электродов определяют техническое состояние аккумулятора в целом. Их проявлением является изменение электрических и эксплуатационных характеристик аккумуляторных батарей [8, 42, 45, 58, 64, 72−74, 76, 86, 106].

К электрическим характеристикам свинцового аккумулятора относятся (ГОСТ 959−2002): электродвижущая сила; напряжение; внутреннее сопротивление; показатели стартерного разряда при -18^0С (сила тока, напряжение в начале разряда, время разряда до конечного напряжения) и сила тока 10- или 20-часового режима разряда, регламентируемые техническими условиями.

Эксплуатационными характеристиками аккумулятора согласно этому же документу являются ёмкость; потеря ёмкости при саморазряде; удельная мощность и ёмкость, а также массогабаритные показатели.

Номинальная ёмкость аккумулятора $C_Н$ задана конструктивно количеством активных материалов.

Фактическая ёмкость $C_Ф$ показывает, какая часть активных материалов от их количества, заданного конструкцией, реально вступает при разряде в токообразующую реакцию. Закономерности изменения фактической ёмкости в зависимости от срока службы и заданного режима хранения аккумуляторов представляют значительный практический интерес.

Степень заряженности аккумулятора показывает, какая часть активных материалов от их количества, обеспечивающего фактическую емкость на дан-

ный момент времени при номинальной плотности электролита в начале разряда, может потенциально вступить в зарядообразующую реакцию.

О степени заряженности наиболее целесообразно судить по плотности электролита аккумулятора ρ. Несмотря на все недостатки использования плотности электролита при диагностировании аккумулятора, отмеченные ранее, главное её достоинство как диагностического параметра в том, что ёмкость, а, значит, и степень заряженности линейно зависят от концентрации серной кислоты в электролите.

Объектом экспериментальных исследований являлись аккумуляторные батареи обычной конструкции типа 6СТ-75ЭМ Подольского и Свирского аккумуляторных заводов с различными сроками хранения в сухозаряженном состоянии (2 года и 5 лет) и с различными сроками хранения с залитым электролитом (от 1 года до 5 лет) и их конструкционные элементы.

В соответствии с задачей экспериментальных исследований подконтрольные группы формировались с целью объективного контроля динамики изменения выбранных диагностических параметров старения *при продолжительности физического эксперимента в пределах 1 года*.

Для проведения исследования аккумуляторы были разбиты на 5 групп с одинаковым сроком службы в каждой подконтрольной группе. Каждая группа состояла из 5 подгрупп по 6 аккумуляторов в каждой (таблица 3.1).

При проведении эксперимента для исследуемых аккумуляторов применялся метод хранения с компенсацией саморазряда в режимах постоянной компенсации и компенсации по степени заряженности при различной выбранной для каждой подгруппы минимальной допустимой степени заряженности. Диагностическим параметром для определения величины минимальной допустимой степени заряженности являлась плотность электролита.

Подгруппы формировались из батарей с разными сроками хранения, но с условием обеспечения одного из режимов хранения по критерию минимальной допустимой степени заряженности, что должно было позволить получить при экспериментальном исследовании объективные результаты динамики изменения выбранных диагностических параметров старения свинцового аккумулятора, так как сроки хранения аккумуляторов в ходе проведения эксперимента перекрывались.

Таблица 3.1 – Характеристика подконтрольных групп аккумуляторов, режимов их хранения и диагностирования

Номер группы	Тип батареи	Дата изготовления / Срок хранения в сухозаряженном состоянии	Дата приведения в рабочее состояние / Срок хранения с залитым электролитом (на начало эксперимента)	Количество аккумуляторов в группах с различной допустимой минимальной степенью заряженности ($\Delta\rho$, г/см^3)						Режим заряда	Периодичность проведения спектрального анализа и измерения сопротивлений электродов
				0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10		
1	**6СТ-75ЭМ**	1990/2	1992/1	12	6	6	6	6	6	$I_{зар}=0,1C_н$, подзаряд малыми токами	2 месяца
2	6СТ-75ЭМ	1983/5	1988/5	__	6	6	6	6	6	$I_{зар}=0,1C_н$	2 месяца
3	6СТ-75ЭМ	1984/5	1989/4	__	6	6	6	6	6	$I_{зар}=0,1C_н$	2 месяца
4	6СТ-75ЭМ	1985/5	1990/3	__	6	6	6	6	6	$I_{зар}=0,1C_н$	2 месяца
5	6СТ-75ЭМ	1987/5	1992/1	__	6	6	6	6	6	$I_{зар}=0,1C_н$	2 месяца

Для подгрупп допускалось снижение плотности электролита в результате саморазряда аккумуляторов на величину $\Delta\rho_к$, г/см^3, равную

$$\Delta\rho_к = \rho_н - \rho_к, \qquad (3.6)$$

где $\rho_н$ − номинальное значение плотности электролита аккумулятора при температуре +25^{0}С, г/см^3;

$\rho_к$ − критическое значение плотности электролита, приведенное к температуре +25^{0}С, при котором аккумулятор отправляется на заряд, г/см^3.

При проведении эксперимента были выбраны следующие величины снижения плотности электролита аккумулятора в результате его саморазряда: 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 г/см^3, причём для каждой подгруппы на одну определенную величину из приведённых выше значений в течение всего подконтрольного периода хранения. В каждой такой подгруппе находилось на хранении 30 аккумуляторов.

Кроме того, 6 аккумуляторов в группе № 1 были поставлены на хранение с подзарядом от устройства подзаряда малыми токами, являющегося штатным средством поддержания готовности батарей в Вооруженных Силах РФ [45], а другие 6 аккумуляторов − с подзарядом от устройства для компенсации саморазряда аккумуляторных батарей [107], то есть для этих 12 аккумуляторов $\Delta\rho_к = 0$.

3.3.3 Организация хранения и периодичность контроля диагностических параметров

При постановке на хранение перед началом эксперимента для всех аккумуляторов были проведены контрольно-тренировочные циклы (КТЦ) на штатном оборудовании мастерской СРЗ-А с целью определения их фактического технического состояния. В ходе проведения исследований заряд аккумуляторов осуществлялся на штатных зарядных средствах (ВСА-5К) при постоянном зарядном токе $I_{зар} = 0{,}1C_н = 7{,}5$ А.

Аккумуляторные электроды для исследования извлекались из аккумуляторов при разборке с периодичностью через каждый месяц хранения, затем

промывались в дистиллированной воде и в течение десяти часов просушивались при температуре хранения.

Продолжительность проведения эксперимента составляла для всех групп аккумуляторов 7 месяцев, за исключением группы № 1, для которой продолжительность проведения эксперимента составляла 13 месяцев. Срок в 7 месяцев позволил определить основные особенности и тенденции при протекании процессов старения. Для более углубленного их изучения исследовались аккумуляторы группы хранения № 1 (таблица 3.1). В начале и конце эксперимента, а также перед разборкой для всех аккумуляторов проводились контрольно-тренировочные циклы с целью определения их фактической ёмкости.

3.3.4 Образование приэлектродного слоя электролита и процесс деструкции положительных электродов аккумулятора

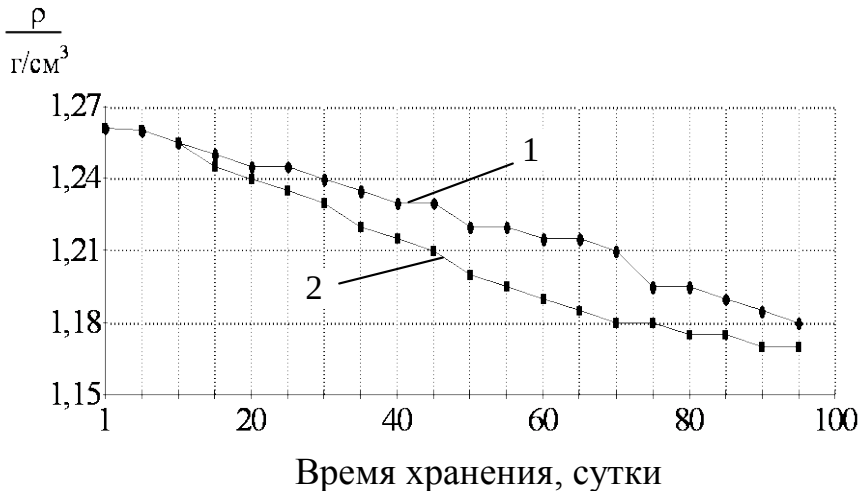
Результаты исследования плотности электролита приэлектродного слоя, представленные на рисунке 3.6, получены при контроле диагностических параметров аккумуляторов группы № 1 (таблица 3.1) подгруппы, хранившейся с минимальной допустимой степенью заряженности, определяемой падением плотности электролита аккумулятора на величину 0,06 г/см^3, и являются усреднённым значением изменения плотности электролита в 6 аккумуляторах. Аналогичный характер изменения разности плотностей верхнего и усреднённой плотности приэлектродного слоев электролита $\Delta\rho'=\rho-\rho'$, г/см^3, отмечается у аккумуляторов всех подконтрольных групп.

Величина разности плотностей верхнего ρ и приэлектродного слоя ρ' становится отличной от нуля через некоторый период хранения, затем с увеличением времени хранения начинает возрастать, на определённое время стабилизируется (в рассматриваемом случае на величине $\Delta\rho'=0{,}03$ г/см^3), и, наконец, величина разности плотностей начинает постепенно убывать.

Основываясь на закономерностях протекания диффузионных процессов [108, 109], можно утверждать, что характер изменения величины $\Delta\rho'$ по времени определяется как равнодействующая влияния концентрации водного раство-

ра серной кислоты и его температуры на скорость выравнивания химического потенциала раствора.

О влиянии приэлектродного слоя на ёмкость аккумулятора при его разряде в форсированном режиме токами, близкими по величине стартерным, можно судить по тому, что ЭДС аккумулятора после разряда падает и уже больше не восстанавливается до исходного значения перед разрядом, хотя величина плотности электролита верхнего слоя электролита не меняется. После разряда в форсированном режиме величина разности плотности между верхним и приэлектродным слоями электролита возрастает и стабилизируется на каком-то новом уровне на определенный относительно продолжительный период времени.



1 − плотность электролита поверхностного слоя ρ; 2 − плотность электролита приэлектродного слоя ρ'

Рисунок 3.6 − Изменение по времени плотности верхнего и приэлектродного слоев электролита аккумулятора, хранящегося с залитым электролитом

По результатам исследования образования приэлектродного слоя [55] можно сделать следующие **выводы**:

- при хранении аккумуляторов в результате саморазряда происходит более быстрое, по сравнению с верхним слоем, уменьшение плотности электролита приэлектродного слоя, плотность которого распределяется по высоте аккумуляторных электродов неравномерно (снижается в нижесредней части), чем и объясняется характер коррозийного разрушения положительного токоотвода и

активной массы. Такой характер деструкции вызван тем, что основное направление диффузии серной кислоты, приводящее к выравниванию химического потенциала электролита, определяется проникновением молекул кислоты из верхнего слоя в приэлектродный;

- величина разности плотностей верхнего и приэлектродного слоев электролита зависит от времени и температуры хранения аккумулятора, его конструкции и начальной (номинальной) плотности и объема электролита;

- образование приэлектродного слоя электролита с плотностью, меньшей плотности электролита верхнего слоя, ухудшает характеристики аккумуляторов, в том числе снижает их срок службы в результате разрушения нижесредней части положительного токоотвода. При диагностировании хранящихся аккумуляторных батарей для получения объективной информации об их техническом состоянии необходимо учитывать образование приэлектродного слоя;

- для улучшения электрических характеристик аккумулятора целесообразно стремиться к максимально возможному, исходя из его конструкции, увеличению ёмкости приэлектродного слоя.

3.3.5 Влияние выбранной минимальной допустимой степени заряженности на срок службы аккумуляторов

С целью установления закономерности изменения фактической ёмкости аккумуляторов $C_ф$ в зависимости от их срока службы и заданного режима хранения было выполнено исследование влияния выбранных режимов хранения метода с компенсацией саморазряда на срок службы свинцовых стартерных аккумуляторов [50, 110]. При этом за показатель изменения фактической ёмкости аккумулятора выбрано изменение относительной потери ёмкости аккумулятором $\Delta C_{отн}$, %, которое определялось из выражения

$$\Delta C_{отн} = [(C_{фн}-C_{фк})/C_{фн}]\cdot 100, \qquad (3.7)$$

где $C_{фн}$ и $C_{фк}$ − фактическая ёмкость полностью заряженного аккумулятора перед началом и по окончании эксперимента соответственно, А·ч.

По изменению величины относительной ёмкости можно определить, какой из выбранных режимов хранения обеспечит максимальный срок службы аккумуляторов. Критерием оценки степени заряженности аккумуляторов являлась плотность его электролита.

Исследование показало, что величина $\Delta C_{отн}$ увеличивается в одной подконтрольной группе в зависимости от выбранного режима хранения. Так, в соответствии с рисунком 3.7 за 13 месяцев хранения аккумуляторов $\Delta C_{отн}$ в первой подконтрольной группе в подгруппе с $\Delta\rho_К$ = 0,10 г/см^3 (таблица 3.1) оказалась выше в 2,7 раза, чем у подгруппы с $\Delta\rho_К$ = 0,02 г/см^3 этой же группы хранения. Относительные потери ёмкостей аккумуляторов группы № 1, хранившихся с подзарядом малыми токами от устройства для компенсации саморазряда [107], составили 3%, а это в 2,1 раза меньше, чем относительные потери ёмкости за время проведения эксперимента у аккумуляторов той же группы, но хранившихся с разной степенью заряженности.

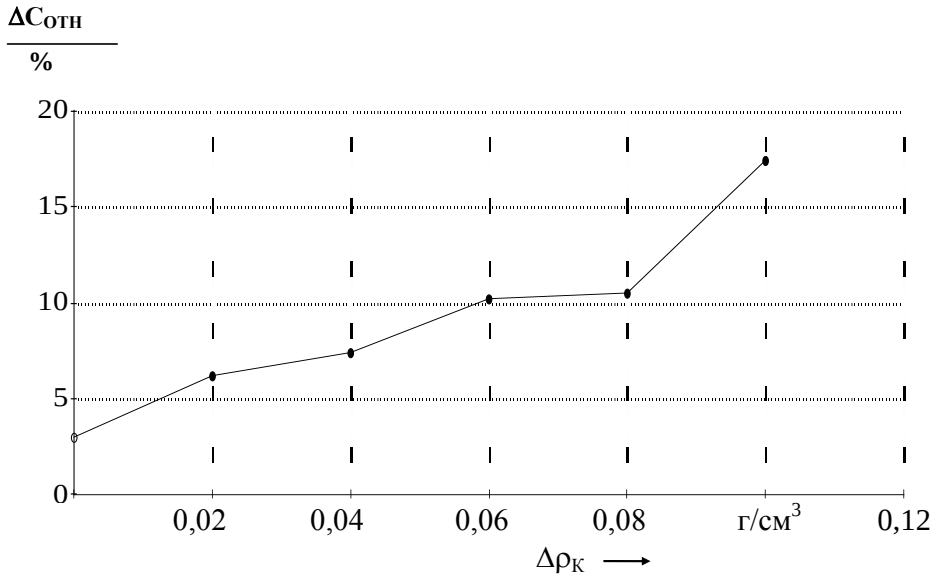
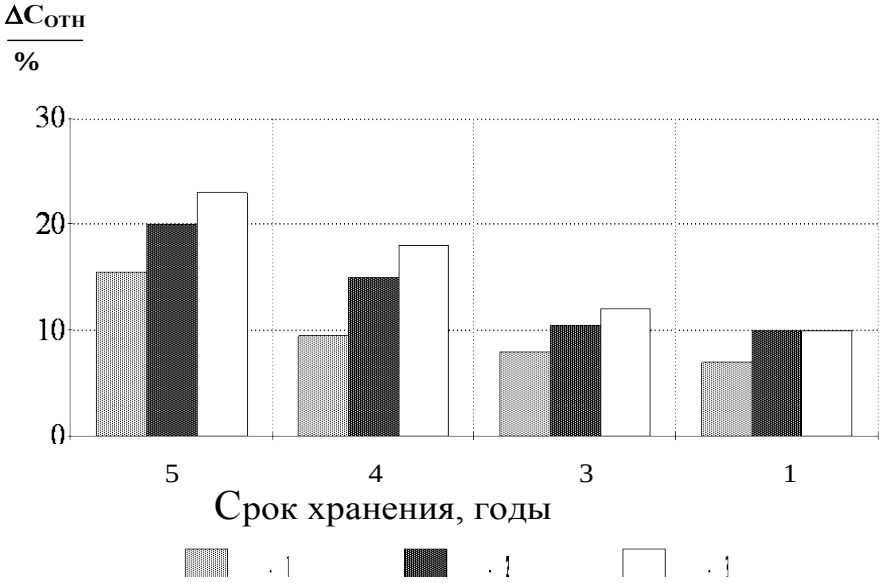


Рисунок 3.7 − Изменение величины относительной потери ёмкости аккумуляторов при их хранении с различной минимальной допустимой степенью заряженности

При этом в случае хранения аккумуляторов с одинаковой степенью заряженности относительные потери ёмкости $\Delta C_{отн}$ за один и тот же срок хранения

оказались (рисунок 3.8) выше у аккумуляторов с большим сроком хранения (службы).

Результаты исследования также позволили оценить влияние срока службы (хранения) и режима хранения, обусловленного выбранной величиной допустимой степени заряженности, на скорость саморазряда аккумуляторов. Полученные экспериментальные данные изменения времени падения плотности электролита аккумулятора при хранении на величину 0,02 г/см^3 в зависимости от срока хранения позволили рассчитать прогнозируемое изменение относительной остаточной ёмкости аккумуляторов в зависимости от их срока службы и режима хранения.



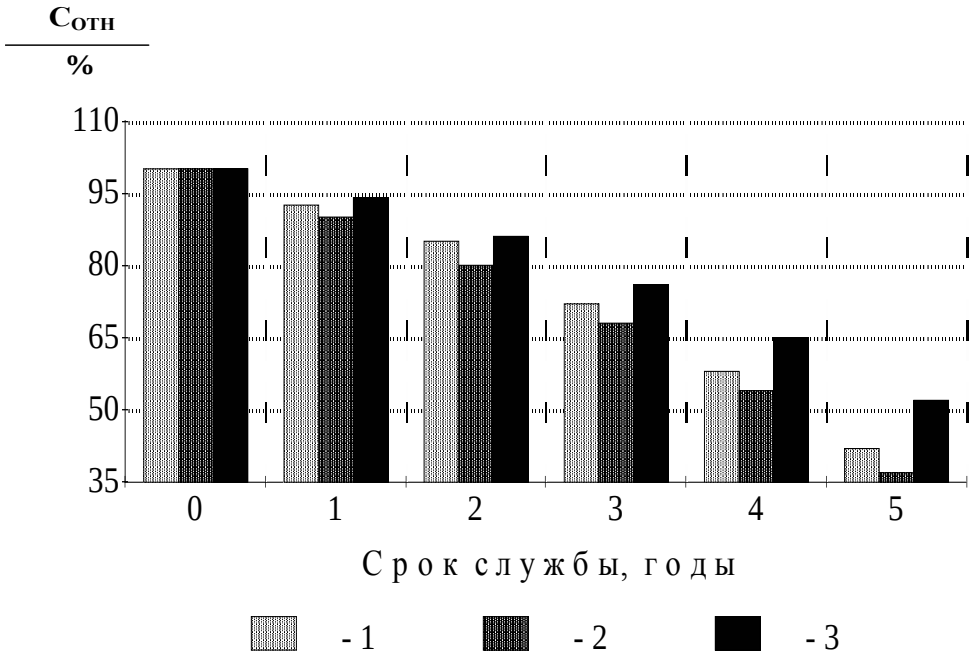
1 − при $\Delta\rho_к$= 0,02 г/см^3; 2 − $\Delta\rho_к$= при 0,04 г/см^3; 3 − $\Delta\rho_к$= при 0,06 г/см^3

Рисунок 3.8 – Изменение величины относительной потери ёмкости аккумуляторов в зависимости от срока и режима хранения

Так, в соответствии с рисунком 3.9 потеря величины относительной остаточной ёмкости аккумулятора $C_{отн}$, равной отношению остаточной емкости аккумулятора $C_{ост}$ к его номинальной емкости $C_н$, взятое в процентах, возрастает с увеличением срока службы аккумуляторов.

Кроме того, только в случае хранения аккумуляторов в режиме, не допускающем снижения плотности электролита в результате саморазряда на величи-

ну $\Delta\rho_к$ более 0,02 г/см^3, можно ожидать увеличения срока службы аккумуляторов более 5 лет.



1 − при $\Delta\rho_к = 0{,}04$ г/см^3; 2 − при $\Delta\rho_к = 0{,}06$ г/см^3; 3 − при $\Delta\rho_к = 0{,}02$ г/см^3

Рисунок 3.9 – Прогнозируемое изменение относительной остаточной ёмкости аккумуляторов в зависимости от их срока службы и режима хранения

Таким образом:

- чем меньше величина выбранной при хранении аккумуляторов степени заряженности, тем хуже техническое состояние аккумуляторов по сравнению с теми, что хранятся при большей степени заряженности;

- исходя из результатов экспериментального хранения можно прогнозировать, что при значениях $\Delta\rho_к \leq 0{,}02$ г/см^3 срок службы аккумуляторов будет максимальным по сравнению с остальными режимами хранения и позволит выслужить батареям срок 5 и более лет.

3.4 Выводы

Полученные в ходе проведения исследования научные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1 Поверхностный процесс зарядообразования согласно общепринятой теории "двойной сульфатации" не обеспечивает существующую фактическую емкость, отдаваемую аккумуляторами при разряде.

2 Причиной существующего характера разрушения положительного токоотвода аккумулятора при его хранении с залитым электролитом является то, что плотность электролита приэлектродного слоя распределяется по высоте аккумуляторных электродов неравномерно (снижается в нижесредней части), чем и объясняется ускоренная деструкция нижесредней части положительного токоотвода.

3 Срок службы аккумуляторных батарей при хранении с залитым электролитом может быть увеличен в случае поддержания их степени заряженности на уровне не ниже 85−90% от номинальной емкости.

Глава 4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПОСОБОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

4.1 Анализ факторов, определяющих износ и срок службы свинцовых аккумуляторных батарей

Изучение процесса износа аккумулятора необходимо как для разработки методов замедления износа аккумуляторов, так и для определения возможности использования элементов отработавшего аккумулятора при восстановлении батарей.

Природа неисправностей тесно связана с физико-химическими превращениями в элементах конструкции аккумулятора и характеризует их необратимую или труднообратимую в обычных условиях эксплуатации сторону. В целом существуют причинно-следственные связи между процессами износа аккумулятора и условиями эксплуатации, приводящие к ухудшению их характеристик:

- суммарное количество электричества, отданное аккумулятором в процессе эксплуатации во внешнюю цепь, определяет количество оплывшей активной массы положительных электродов [111];

- суммарный перезаряд аккумулятора оказывает влияние на разрушение решетки положительного электрода (анодная коррозия и повреждения, возникающие вследствие механических напряжений корродирующей решетки) [112];

- температурный режим аккумулятора определяет скорость коррозии решетки и оплывания активной массы положительного электрода, возникновение вредной сульфатации электродов [10];

- вибрационные нагрузки способствуют оплыванию активной массы положительного электрода и нарушению структуры пластин электродов, в результате чего возможно образование локальных гальванических элементов и электронно-проводящих мостиков между пластинами источника тока [10];

- величина токов заряда и разряда оказывает влияние на скорость разрушения решетки и оплывание активной массы положительного электрода, а также на возникновение вредной сульфатации электродов [10];

- деформация (коробление) решетки положительного электрода в процессе ее коррозии приводит к образованию электронно-проводящих шунтирующих мостиков и локальных элементов, а компоненты анодного сплава, попадающие в электролит, способствуют протеканию побочных электрохимических реакций [113];

- вредная сульфатация оказывает влияние на скорость коррозии решетки положительного электрода, изменяя ее характер, на оплывание активной массы положительного электрода, меняя ее структуру, и вызывает отклонение концентрации электролита от нормальной. Коробление и деформация пластин в результате их сульфатации вызывает образование электронно-проводящих мостиков и локальных гальванических элементов, которые образуются также и в результате отложения крупных кристаллов сульфата свинца непосредственно на решетке положительного электрода [114];

- снижение уровня электролита определяется в основном перезарядом аккумулятора, является одной из причин вредной сульфатации пластин и отклонения концентрации электролита от нормальной;

- отклонение концентрации электролита от нормальной влияет на оплывание активной массы, разрушение решетки положительного электрода, образование вредной сульфатации и протекание побочных электрохимических реакций [10];

- действие локальных гальванических элементов направлено на разрушение решетки положительного электрода;

- на величину электрической емкости аккумулятора оказывает влияние пассивация электродов примесями, снижение уровня электролита, отклонение концентрации электролита от нормальной, оплывание активной массы;

- скорость саморазряда определяется величиной сопротивления электронно-проводящих мостиков, скоростью протекания побочных электрохимических реакций и действием локальных элементов;

- зарядные и разрядные напряжения зависят от наличия примесей и вредной сульфатации пластин. В свою очередь зарядные напряжения влияют на перезаряд аккумулятора;

зарядные и разрядные напряжения влияют на токовые нагрузки аккумулятора;

- токовые нагрузки аккумулятора оказывают влияние на его температурный режим.

При этом скорость процесса износа на протяжении всего периода эксплуатации возрастает, то есть износ аккумулятора идет тем интенсивнее, чем больше срок его службы.

Таким образом, на практике свинцовые стартерные аккумуляторные батареи имеют ограниченный срок службы (около 4 лет) и выходят из строя по следующим основным причинам:

- коррозии токоотводов положительных электродов;

- деструкции и оплывания активной массы положительных электродов;

- повышенного саморазряда.

Образование и развитие отдельных неисправностей протекает не обособленно друг от друга, а в тесной взаимосвязи. В связи с этим целесообразно считать, что аккумулятор выходит из строя в результате сложного процесса износа.

4.1.1 Причины износа и разрушения положительных электродов свинцово-кислотных аккумуляторов и их анализ

Основной причиной выхода аккумуляторов из строя является износ и разрушение их положительных электродов вследствие коррозии токоотводов, деструкции и оплывания активной массы.

В настоящее время у исследователей нет единства взглядов на процесс износа положительного электрода аккумулятора. При этом работы, посвященные исследованию *коррозии токоотвода* свинцового аккумулятора, можно условно разделить на две группы.

Работы первой группы посвящены изучению коррозии в процессе хранения (бездействия) аккумулятора при потенциалах ниже равновесного основной реакции. Эти работы более известны, как посвященные вопросу саморазряда диоксидсвинцового электрода, и их анализ был представлен в разделе 3.1.

Работы второй группы относятся к исследованию закономерностей коррозии электрода при потенциалах более положительных равновесного основной токообразующей реакции $PbO_2 - PbSO_4$.

Вопросы коррозии свинца и свинцовых сплавов наиболее отработаны как в экспериментальном, так и в теоретическом плане при потенциалах выше равновесного. При этом теоретическая интерпретация экспериментальных данных по анодной коррозии свинца в работах разных авторов существенно различается.

В работах В.Н. Кабанова и его сотрудников последовательно развивается точка зрения на анодную коррозию как на окисление металла кислородом, выделяющимся на поверхности двуоксидносвинцовой пленки [112]. Эта точка зрения получила дальнейшее развитие и уточнение в работах, проводимых Академией наук Болгарии под руководством Б. Павлова [116−118].

Павлов и его сотрудниками считают, что оксидная пленка на корродирующем свинце состоит из трех слоев. Первый, прилегающий к металлу, нестехиометрический оксид tet-PbO_n, показатель нестехиометрии которого плавно изменяется от n = 1,0 на границе с металлом до n = 1,4. Следующий за ним слой состоит из α-PbO_k, нестехиометрия которого плавно меняется от k = 1,4 на границе с tet-$PbO_{1,4}$ до k = 2. Последний наружный слой состоит из α-PbO_2.

Вайнел установил [114], что если отрицательные пластины сульфатируются быстрее с увеличением концентрации кислоты, то саморазряд положи-

тельных пластин уменьшается с повышением концентрации. Он рассматривает саморазряд положительной пластины как результат реакции металла решетки с активной массой, которая подобна реакции, протекающей в свинцовом аккумуляторе согласно теории "двойной сульфатации".

В работах, посвященных созданию теории коррозийных деформаций [120, 121] игнорируется многослойная структура оксидных пленок. Причиной коррозийных деформаций считается давление продуктов коррозии на металл.

Процессы, протекающие на положительном электроде свинцового аккумулятора, отличаются значительной сложностью и к настоящему времени еще недостаточно изучены. Не известен, в частности, детальный механизм зарядно-разрядного процесса, выражаемого суммарным уравнением (1.6).

В работах [57, 122] было высказано предположение об участии в электродных процессах сложных, комплексных ионов и соединений четырехвалентного свинца. Так, изучение зависимости растворяемости двуокиси свинца от концентрации H_2SO_4 в растворе приводит к выводу [57] о переходе в раствор ионов $PbO(OH)^+$ в результате реакций

$$PbO_2 + H_2O \rightarrow PbO(OH)_2; \qquad (4.1)$$

$$PbO(OH)_2 + H^+ \rightarrow PbO(OH)^+ + H_2O \ . \qquad (4.2)$$

Восстановление этих ионов при разряде может быть представлено в виде

$$[PbO(OH)]^+ + 3H^+ + 2e \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O \, . \qquad (4.3)$$

С учетом предлагаемого механизма токообразующей реакции (глава 2) можно предположить, что восстановление ионов $[PbO(OH)]^+$ будет происходить в соответствии с реакцией

$$[PbO(OH)]^+ + H^+ + 2e \rightarrow PbO \ + H_2O. \qquad (4.4)$$

По данным работы [122], электродные процессы протекают с участием ионов $[Pb(OH)_2(SO_4)_2]^{2-}$

$$PbSO_4 + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow [Pb(OH)_2(SO_4)_2]^{2-} + 2H^+ + 2e \qquad (4.5)$$

$$[Pb(OH_2)(SO_4)_2]^{2-} \rightarrow PbO_2 + H_2SO_4 + SO_4^{2-} \qquad (4.6)$$

Возможно также образование четырехвалентного сульфата свинца, подвергающегося затем гидролизу

$$PbSO_4 + SO_4^{2-} \rightarrow Pb(SO_4)_2 + 2e; \quad (4.7)$$

$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 2H_2SO_4. \quad (4.8)$$

По данным японских исследователей [123], зарядно-разрядные процессы на двуокисном электроде протекают путем образования непрерывного ряда твердых растворов, содержащих ионы Pb^{4+}, Pb^{2+} и O^{2-} в различных соотношениях.

В работе [124] показано, что при заряде окисление активной массы происходит по следующей схеме:

1) $PbO \rightarrow PbOH^+ \rightarrow Pb(OH)^+$ – на границе "металл – активная масса";

2) $PbOH^+$ диффундирует к поверхности свинца, где происходит его окисление в α-PbO_2;

3) α-PbO_2 в виде волокон прорастает в область основного сульфата свинца;

4) образование α-PbO_2 происходит за счет потребления PbO, в результате чего быстро падает значение pH;

5) падение pH приводит к образованию β-PbO_2 в порах $PbSO_4$;

6) далее $PbSO_4$ переходит в β-PbO_2.

Павлов предложил механизм, действующий в порах слоя $PbSO_4$

$$PbO \underset{фаза}{\overset{твердая}{\rightarrow}} PbO_n \rightarrow \alpha\text{-}PbO_2, \quad (4.9)$$

$$PbSO_4 \underset{фаза}{\overset{жидкая}{\rightarrow}} \beta\text{-}PbO_2. \quad (4.10)$$

Некоторые закономерности пассивации двуокисносвинцового электрода при катодной поляризации (разряде) изучены в работе [47, 125]. Установлено, что толщина пассивирующего слоя $PbSO_4$, определяющая разрядную емкость, снижается с ростом концентрации H_2SO_4.

В работе [115] отмечается, что образование двуокиси свинца при анодной поляризации намазных электродных пластин начинается на поверхности раздела решетка − активная масса, постепенно распространяясь к наружной поверхности пластины. При этом α-PbO_2 локализована, в основном, в центре пластины, а β-PbO_2 − в наружных частях активной массы. Разряд положительных электродов начинается с поверхности и распространяется вглубь параллельно поверхности. Значительная часть α-PbO_2 остается разряженной.

Таким образом, обзор современных представлений о кинетике зарядно-разрядных процессов на положительном электроде свинцового аккумулятора показывает, что механизм этих процессов сложен, неоднозначен и требует дополнительных исследований.

Противоречив и *механизм разрушения активной массы* положительных электродов.

В работах [126−130] высказано предположение о влиянии фазового состава, а также морфологии частиц активной массы на скорость ее оползания. Осадки α-PbO_2 (орторомбическая модификация) отличаются большей механической прочностью, чем β-PbO_2 (тетрагональная двуокись свинца обычно образуется в виде мелких игольчатых кристаллов, слабо связанных между собой, что обусловлено значительной необратимой адсорбцией серной кислоты на β-PbO_2). При определенных условиях кристаллы α-PbO_2 образуют прочную ячеистую структуру, мало изменяющуюся в процессе циклирования. Эта структура играет роль пространственной решетки, в ячейках которой удерживаются частицы β-PbO_2 [130]. Наименьшие объемные и морфологические изменения происходят при окислении 4-основного сульфата $4PbO{\cdot}PbSO_4$ в β-PbO_2 [128].

В процессе циклирования плотность активного вещества значительно уменьшается. Симон и Коулдер [130] пришли к выводу, что характер осаждения в форме кристаллов сульфата свинца изменяется в процессе циклирования. Они установили наличие "электрохимически инертной" формы PbO_2, концен-

трация которой увеличивается по мере роста числа циклов. Рассматриваются два типа предельных структур активной массы:

1) "агломератный тип", определяющий срок службы электрода;

2) "кристаллический тип", определяющий емкость электрода.

Во время циклирования необратимые процессы протекают в следующем порядке:

тип 1 $\rightarrow$ тип 2 $\rightarrow$ отдельные кристаллы $\rightarrow$ размягчение и разрушение $\rightarrow$ выход из строя.

Данный порядок процессов сводится к общепринятому, по которому емкость положительного электрода уменьшается по мере разрушения и оползания активной массы. А наличие "электрохимически инертной" формы PbO_2 относится только к тем частицам, которые отделились от электрода.

Описанный в литературе механизм разрушения активной массы дает основание предположить, что при восстановлении положительных электродов для получения первоначальной емкости необходимо собрать неразрушенную часть активной массы и нанести ее в первоначальном количестве на токоотвод.

Вместе с тем в проанализированных нами работах нет ответа на вопрос: *являются ли продукты разрушения положительных электродов аккумулятора электроактивными* и можно ли их использовать при восстановлении положительных электродов?

4.1.2 Способы улучшения электрических характеристик и повышения срока службы положительных электродов

Большое влияние на электрические характеристики и срок службы положительных электродов оказывают *добавки к активной массе.*

За последние годы было изучено большое количество добавок, вводимых в активную массу, в сплав решетки или в электролит готового аккумулятора с целью улучшения характеристик работы аккумулятора. Большинство этих веществ запатентовано.

Анализ литературы [97,132−139] позволяет систематизировать добавки по группам, влияющим:

- на структуру коррозийной пленки посредством воздействия на строение переходного слоя на границе раздела "решетка − активная масса";

- морфологию двуокиси свинца, образующейся при окислении $PbSO_4$, в результате образования дисперсионных осадков, увеличивающих активную поверхность электрода и снижающих истинную плотность тока;

- объемную пористость и структуру пор активной массы;

- механическую прочность активной массы и скорость ее оплывания.

Добавки первого типа предназначены для воздействия на строение переходного слоя на границе раздела "решетка − активная масса". Структура пленки, образующейся на поверхности решетки при анодной поляризации электрода, оказывает заметное влияние на емкость электрода. Электрическое сопротивление у рыхлых пленок выше, чем у плотных. К наиболее эффективным добавкам первого типа относится сульфат кобальта [97]. Предполагается, что ионы Co^{3+} окисляют свинец в порах пленки из PbO_2, увеличивая тем самым ее плотность.

Действие добавок, влияющих на морфологию активной массы, носит адсорбционный характер. Адсорбируясь на кристаллах PbO_2, эти добавки приводят к образованию дисперсионных осадков, увеличивающих активную поверхность электрода и снижающих истинную плотность тока. Выбор добавок ограничен, так как органические вещества окисляются, а многие неорганические вещества либо бесполезны, либо оказывают весьма сильное разрушающее действие ($BaSO_4$, $SrSO_4$).

К добавкам, влияющим на морфологию активной массы, относятся соли ряда металлов: мышьяка, сурьмы, кобальта. Аналогичное влияние оказывает сурьма анодного сплава. После нескольких зарядно − разрядных циклов активная масса положительного электрода содержит 0,03−0,04% сурьмы. Адсорбция сурьмы способствует диспергированию структуры PbO_2 и заметному повышению ее активной поверхности [137].

Сурьма является катализатором для образования зародышей PbO_2 и ингибитором процесса кристаллизации. При циклировании на электродах из сплавов образуется слой $PbSO_4/PbO_2$, более толстый, чем на электроде из чистого свинца [136]. Слой, образованный на электроде из Pb-Sb сплава имеет сильно выраженную пористость. Присутствие в положительном электроде сурьмы вызывает образование в активной массе во время формировки значительного количества α-PbO_2, способствует сохранению структуры массы и емкости при циклировании, а также образованию призматических кристаллов двуокиси свинца. При отсутствии сурьмы в активной массе образуется только небольшое количество α-PbO_2, в результате чего она при циклировании размягчается и теряет емкость. Максимальное значение емкости достигается при содержании в активной массе 0,1% Sb_2O_3 и уменьшается с увеличением или уменьшением количества добавки [136].

Таким образом, применение свинцово-сурьмянистого анодного сплава не только обусловливается уменьшением контактного сопротивления на границе решетки с активной массой за счет уплотнения структуры двуокисносвинцовой пленки, но и улучшает морфологию кристаллов, образующих активную массу, повышая емкость и срок службы активной массы.

Добавки третьего типа вводятся в электродную пасту. В процессе формировки пластин они переходят в электролит, увеличивая тем самым объемную пористость активной массы и повышая содержание в ней серной кислоты. Величина пор существенно зависит от дисперсности вводимых веществ. К добавкам относятся $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, инфузорная земля, сода, гранит, каолин и др.

Для уменьшения скорости оплывания активной массы применяются связующие вещества. Вводятся они совместно с порообразователем. В настоящее время известно применение порошков фторопластов, полимерных волокон, суспензий фторопластов.

Емельяновым [137] разработана высокопористая активная масса на основе бескислотной пасты с порообразователем и номерным связующим (раствор

Ф-42 в ацетоне). Эта активная масса имеет высокий коэффициент использования и не подвержена "оплыванию".

На отечественных заводах применяются синтетические волокна (перхлорвиниловые, полипропиленовые, нитроновое) из расчета 0,1% к весу сухих окислов [138]. Волокно предварительно разрезается на отрезки длиной 3−5 мм. Применение волокон позволило уменьшить плотность пасты на 6−7%, вес электродной пластины на 5−6%.

При этом срок службы батарей повышается на 30−50% при сохранении емкостных характеристик.

К добавкам, улучшающим работу положительного электрода, относится фосфорная кислота. Она уменьшает сульфатацию активной массы, снижает скорость ее оплывания, уменьшает скорость коррозии решетки [134, 139]. Аккумуляторы, содержащие в электролите 0,2−0,3% H_3PO_4, при всех режимах разряда не отличаются по емкости от аккумуляторов без H_3PO_4, в то же время их срок службы выше на 10−15%.

У аккумуляторов с добавкой 0,75% H_3PO_4, вплоть до 600 циклов емкость не снижается. Срок службы у этих аккумуляторов вдвое больше. В результате введения H_3PO_4 активная масса положительного электрода становится более прочной. После 300 циклов вес шлама в два раза меньше, а коррозия решеток составила 11,3% по сравнению с 20,8% без H_3PO_4.

На срок службы и электрические характеристики свинцовых аккумуляторов большое влияние оказывает и *технология изготовления положительных электродов* [140−142], которая должна обеспечивать приготовление активной массы электродов с заданной прочностью, пористостью и требуемыми электрическими характеристиками. При этом особую значимость имеют режимы приготовления и сушки активной массы.

Упрочнение активной массы положительного электрода можно достигнуть путем подбора рецептуры пасты и способа ее приготовления. Паста должна перемешиваться достаточное время после добавления кислоты для того, чтобы большая часть выделяющегося тепла рассеялась. Температура ее не

должна превышать максимального значения, в противном случае имеется опасность схватывания пасты. Выше критической температуры протекают некоторые побочные реакции, делающие пасту "мертвой". Такая "мертвая" паста снижает качество электродов, разрушает соответствующую связь при сушке, электроды не обладают необходимой физической прочностью [140].

В связи с этим при изготовлении паста должна перемешиваться до тех пор, пока часть теплоты реакции не рассеется и паста не охладится, при этом продолжительность перемешивания должна быть ограничена, так как плотность пасты имеет тенденцию повышаться с повышением продолжительности перемешивания.

В работе [140] приведены результаты исследований возможности увеличения начальных электрических характеристик положительного электрода путем изменения технологии изготовления пасты.

При изготовлении водных паст одинаковой консистенции путем введения в порошок воды, а затем раствора серной кислоты плотностью 0,40 г/см^3 (способ № 1) пасты получаются наименее плотными. Плотность их значительно снижается также с увеличением количества серной кислоты.

Способ введения жидких фаз в порошок − в начале слабого раствора серной кислоты плотностью 1,07 г/см^3, а затем более концентрированного плотностью 1,4 г/см^3 (способ № 2) - даст несколько более плотные пасты, чем способ 1.

Если же в порошок вначале вводить раствор кислоты высокой концентрации, а затем воду (способ № 3), то при той же консистенции пасты и том же количестве моногидрата серной кислоты плотность пасты значительно повышается.

Таким образом, в зависимости от способа изготовления плотность пасты при данном содержании моногидрата серной кислоты в рецепте может изменяться в значительных пределах.

Способ № 3 позволяет получить пасту с нормальной консистенцией и плотностью, но со значительно большим содержанием серной кислоты. Из та-

ких паст можно получить положительные активные пасты с повышенным коэффициентом использования на начальных циклах [140]. Увеличение содержания моногидрата серной кислоты в пасте при сохранении ее плотности способствует увеличению поверхности активной массы вследствие диспергирования зерен свинцового порошка и уменьшения диаметра пор при увеличении их количества. Это позволяет увеличить коэффициент использования активной массы не только на коротких режимах разряда, но и на первых циклах длительного режима.

4.1.3 Причины саморазряда отрицательных электродов свинцово-кислотных аккумуляторов и их анализ

Определяющим в *саморазряде* аккумуляторов является саморазряд отрицательного электрода [135], а основной причиной саморазряда отрицательных электродов являются металлические примеси на их поверхности.

Основным источником попадания металлических примесей на поверхность отрицательного электрода является электролитический перенос легирующих компонентов сплава токоотвода положительного электрода. Это явление связано с коррозией решеток и переходом в раствор отдельных составляющих сплава. Поскольку в состав сплава решеток входит от 2,5 до 8% сурьмы, она является главным источником загрязнения поверхности отрицательного электрода. Электроосаждение сурьмы (Sb) происходит в поверхностном слое активной массы, причем 99% Sb оседает в слое толщиной менее 1 мм [143]. Количество перенесенной сурьмы возрастает с увеличением содержания ее в анодном сплаве и с ростом количества электричества, пропущенного в процессе заряда аккумулятора.

Скорость переноса сурьмы может быть уменьшена при освинцовке решеток положительных электродов, уменьшении общей поверхности решеток и применении решеток с "утопленными" в активной массе жилами, при применении микропористых сепараторов, выполненных в виде конвертов, а также уменьшении содержания Sb в сплаве решетки.

На электрические характеристики аккумулятора и процессы старения *отрицательных электродов* большое влияние оказывают добавки к активной массе [1,43,99,144,145]. Поверхностно-активные добавки необходимы для обеспечения нормальной работы отрицательного электрода. Электроды, не содержащие добавки, показывают сравнительно быстрое падение разрядной емкости в процессе работы аккумулятора. Снижение емкости вызвано рекристаллизацией губчатого свинца, ведущей к уменьшению истинной поверхности.

Для борьбы с этим явлением применяют противоусадочные органические добавки-расширители и сернокислый барий ($BaSO_4$). Они обеспечивают противоусадочный эффект, вызванный адсорбцией органических молекул на свинце и соответствующим снижением свободной энергии на межфазовой границе "электрод − раствор". Кроме этого эти вещества оказывают существенное влияние на процесс анодной пассивации свинца. В присутствии добавок-депассиваторов возрастает пористость и эффективная толщина сульфатной пленки, а введение в активную массу отрицательного электрода 0,5−1% $BaSO_4$ приводит к значительному уменьшению или даже полному устранению начального сдвига разрядного потенциала, который затрудняет возникновение центров кристаллизации $PbSO_4$. В качестве органических расширителей могут использоваться гуминовые и лигносульфоновые кислоты, сульфокислота фенола и нафталина, дубитель № 4, дубитель БНФ, литейный крепитель (лигносульфанат калия).

В производстве свинцовых аккумуляторов применяют $BaSO_4$, органические расширители: гуминовую кислоту, дубитель № 4, дубитель БНФ и лигносульфонат натрия, а также ингибиторы атмосферной и кислотной коррозии свинца: α-оксинафтойную кислоту, α-нафтол, β-нафтол, α-нитрозо-β-нафтол, β-нитрозо-α-нафтол, сульфанол и борную кислоту.

4.2 Анализ методов восстановления свинцовых аккумуляторных батарей

Учитывая обратимость процесса по выражению (1.6), можно предположить, что активная масса электродов практически не изнашивается в процессе эксплуатации, а переходит из одного состояния в другое, и этот процесс в батарее теоретически бесконечен, что дает основания для поиска способов восста-

новления вышедших из строя аккумуляторных батарей с использованием заложенных в них активных элементов.

В 50-х годах на аккумуляторных заводах и авторемонтных базах для восстановления свинцовых аккумуляторов применяли способ [146], состоящий в том, что после разборки блоков активную массу положительных электродов отделяли от решеток, размалывали, к полученному порошку добавляли шлам, активную массу отрицательных электродов, а также различные связующие вещества − битум, коллодий, нафталин, нитролак и т.п. Все это размешивали на рабочем электролите до пастообразного состояния и намазывали полученную пасту на решетку, сушили, собирали в блоки, заряжали.

Данный способ не позволял получить хорошие электрические характеристики восстановленных аккумуляторов по причине наличия в составе активной массы положительных электродов значительного количества материала, не участвующего в электрохимическом процессе и по этой причине уменьшающего удельную емкость электродов. Кроме того, примеси увеличивают саморазряд аккумуляторов.

В 1956 году А.Н. Афанасьев [146] попытался улучшить данный способ восстановления аккумуляторов. Он предложил для изготовления пасты использовать активную массу положительных электродов в чистом виде − без шлама, без массы отрицательных электродов и посторонних связующих. После прессования электродные пластины вторично промазывались и повторно прессовались.

Отрицательные электроды восстанавливали без удаления массы из решеток путем опрессовки с брезентовыми прокладками.

Восстановленные по методу А.Н. Афанасьева аккумуляторные батареи имели емкость в среднем 76% от номинальной, а стоимость ремонта одной батареи составила 80% от стоимости новой батареи. При этом за 13 месяцев испытаний при максимальном пробеге 48 тыс. км у отремонтированных батарей наблюдалось оползание 60−80% активной массы положительных электродов. Наблюдался повышенный саморазряд аккумуляторов (3% в сутки), что практи-

чески исключало возможность использования таких батарей на объектах с малоинтенсивной эксплуатацией.

Афанасьев исходил из того, что если собрать положительную массу в чистом виде без примесей и нанести на токоотводы, то электрод, учитывая обратимость процесса по уравнению (1.6), будет работать, как новый. Однако при этом не учитывалось, что:

- в процессе работы аккумулятора произошли структурные изменения в составе как заряженной составляющей активной массы (PbO_2), так и разряженной ($PbSO_4$);

- паста, изготовленная из отработавшей активной массы по технологии завода, имеет химический состав и свойства, отличные от пасты, изготовленной из окисленного свинцового порошка. Она плохо сцепляется с решеткой, в процессе работы быстро оползает;

- не были проработаны режимы уплотнения пасты и сушки электродов, и поэтому не получена необходимая пористость электродов;

- в процессе восстановления не использовались добавки к активной массе, улучшающие ее структуру и сцепляемость с решеткой.

Кроме этого:

- отрицательные электроды не подвергались никакой обработке с целью уменьшения примесей, накопившихся в процессе работы аккумулятора. По этой причине восстановленные аккумуляторы имели недопустимо высокую скорость саморазряда;

- сепараторы, кроме промывки, не подвергались никакой обработке.

Известно, а также подтверждено авторами в ходе проведения экспериментальных исследований, что при выходе из строя свинцового аккумулятора отрицательные электроды практически не изношены, служат они в 3−4 раза дольше положительных. В связи с этим на предприятиях по ремонту аккумуляторов, в аккумуляторных воинских частей и в настоящее время предпринимаются попытки переформировать отрицательные электроды в положительные, а на их основе восстановить вышедшие из строя аккумуляторы.

Так, в [147] описана технология восстановления свинцовых аккумуляторов, по которой из двух батарей собирается одна. Суть метода восстановления состоит в том, что разрушенные положительные электроды заменяют на отрицательные, и в процессе длительного заряда нормальным током переформировывают губчатый свинец отрицательных электродов в двуокись свинца. При этом отрицательные электроды становятся положительными.

Восстановленные батареи таким способом имеют малую емкость и выходят из строя в течение 4−6 месяцев по причине замыкания электродов из-за чрезмерного разбухания и оползания активной массы положительных электродов. При восстановлении батарей положительные электроды не используются, а утилизируются, загрязняя окружающую среду.

Известен также метод восстановления свинцовых аккумуляторных батарей с использованием электролитического восстановления свинца из отходов [148].

Данный способ восстановления не нашел применения на практике по следующим причинам:

- дефицитности материалов, используемых при восстановлении свинца;
- большой энергоемкости процесса;
- невозможности восстановления замкнутых аккумуляторов;
- необходимости наличия дорогостоящего оборудования, аналогичного оборудованию аккумуляторных заводов.

Наибольшее распространение в настоящее время нашел метод восстановления свинцовых батарей, основанный на полной переработке свинцовосодержащих элементов батареи с последующим использованием полученного свинцового сплава на аккумуляторном заводе.

Все работы, связанные с переработкой свинцовосодержащего сырья, направлены на повышение прямого извлечения свинца и сурьмы и уменьшение выделения газов [149].

Данный способ переработки отработавших батарей применяется в промышленности, имеет бесспорные преимущества в вопросах технологичности, однако ему присущи следующие недостатки:

- аккумуляторные батареи на переработку принимаются без электролита. Электролит в огромных количествах не используется повторно, выливается, загрязняя окружающую среду;

- моноблоки, крышки, сепараторы батарей повторно не используются и не перерабатываются с целью повторного использования;

- стоимость новой батареи в 100 раз больше цены, по которой принимаются на переработку отработавшие батареи. По этой причине водители личных автомобилей выбрасывают негодные батареи, загрязняя окружающую среду, а огромное количество свинца не находит своего повторного использования;

- способ переработки не может найти применения на автотранспортных предприятиях, воинских частях и ремонтных заводах.

Таким образом, выполненный анализ причин износа и способов восстановления аккумуляторов показал, что основными причинами, ограничивающими срок их службы, является коррозия токоотводов и оплывание активной массы положительного электрода, то есть аккумуляторы выходят из строя из-за износа положительных электродов. Отрицательные же электроды служат в 3−4 раза дольше. *Однако в настоящее время нет единого мнения при описании процессов износа, обусловливающих основные причины выхода из строя батарей, существуют противоречия в обосновании процессов износа электродов и сепараторов.*

Результаты исследований возможности повышения электрических характеристик положительного электрода путем изменения технологии его изготовления приведены в работах [140−143]. Их важно знать и использовать при восстановлении аккумуляторов, однако исходный состав активной массы при изготовлении и восстановлении электродов различный и соответственно известные режимы могут оказаться неприемлемыми.

Отрицательные электроды в силу протекающих на них процессов и использования при изготовлении поверхностно-активных добавок не разрушаются. Они могут служить значительно дольше, однако в какой степени при этом могут быть обеспечены заданные электрические характеристики, не известно. Необходимо также выяснить природу саморазряда, пути и способы его уменьшения.

Исследователями у нас в стране и за рубежом проводится активная исследовательская работа по поиску рациональных способов восстановления аккумуляторов, что говорит об актуальности данного вопроса. Однако предложенные до настоящего времени способы восстановления в силу присущих им недостатков не могут быть использованы для массового восстановления аккумуляторных батарей. Самым простым был бы способ восстановления, при котором изношенные положительные электроды заменялись бы на отрицательные с последующей их переформировкой [147]. Способ распространен среди владельцев личных автомобилей. Однако срок службы восстановленных аккумуляторов мал, а электрические характеристики не удовлетворяют водителей. Необходимо ответить на вопрос: возможна ли модернизация данного способа с целью увеличения срока службы и улучшения электрических характеристик восстановленных аккумуляторов и может ли найти подобный способ восстановления широкое применение.

Способ восстановления аккумуляторов [146], предложенный А.Н. Афанасьевым, более трудоемкий, хотя и более совершенный, однако и при реализации этого способа срок службы восстановленных аккумуляторов не превышает 1,5 лет, а емкость не превышает 70% от номинальной. Для увеличения срока службы и емкости аккумуляторов, восстанавливаемых данным способом, необходимо провести исследование по оптимизации технологических процессов, применению добавок, поиску путей повышения электрической активности активной массы, в результате которого определить:

- как и до какого состояния измельчать отработавшую активную массу;
- как изготовить качественную пасту;

- как и до какого состояния очистить токоотводы отрицательных электродов;
- каким образом втереть пасту в токоотводы;
- как добиться качественного сцепления активной массы с токоотводом;
- какими должны быть режимы сушки.

Кроме того, при восстановлении аккумуляторов как первым, так и вторым способом не учитывался повышенный саморазряд восстановленных аккумуляторов, не определены способы восстановления отрицательных электродов и сепараторов, не решены вопросы защиты окружающей среды от загрязнения отходами и полного повторного использования свинцовосодержащих элементов аккумуляторов.

Таким образом, с целью разработки технологии восстановления изношенных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей в войсковых условиях, обеспечивающей номинальные емкость, ресурс и допустимый саморазряд восстановленных аккумуляторов, необходимо решить научную задачу, заключающуюся в разработке рациональных способов восстановления отработавших электродов и сепараторов на основе установления закономерностей процессов износа свинцово-кислотного аккумулятора.

4.3 Обоснование процессов износа элементов свинцового кислотного аккумулятора

4.3.1 Износ положительных электродов аккумулятора

4.3.1.1 Теоретическое обоснование процесса разрушения токоотвода

Коррозия решеток положительного электрода является одной из основных причин выхода из строя современных свинцовых аккумуляторов. Это явление обусловлено термодинамической нестабильностью свинца и свинцовых сплавов в области потенциалов, реализуемых на диоксидсвинцовом электроде.

Вопросы коррозии свинца и свинцовых сплавов наиболее полно отработаны как в экспериментальном, так и в теоретическом плане при потенциалах выше равновесного [57, 111-113, 120,121].

Выделение кислорода происходит на поверхности оксидной пленки и включает три последовательные стадии

$$2H_2O \rightarrow 2OH + 2H + 2e; \quad (4.11)$$

$$2OH \rightarrow O + H_2O; \quad (4.12)$$

$$2O \rightarrow O_2. \quad (4.13)$$

При этом некоторая часть атомов кислорода диффундирует в оксидную пленку, достигает поверхности металла и реагирует с ним по твердофазному механизму с образованием тетрагонального оксида свинца

$$Pb + O \rightarrow tet\text{-}PbO. \quad (4.14)$$

Насыщение кислородом tet-PbO приводит к образованию нестехиометрического оксида с тетрагональной решеткой

$$tet\text{-}PbO + O \rightarrow tet\text{-}PbO_n. \quad (4.15)$$

Дальнейшее насыщение кислородом приводит к образованию нестехиометрического оксида α-PbO_k

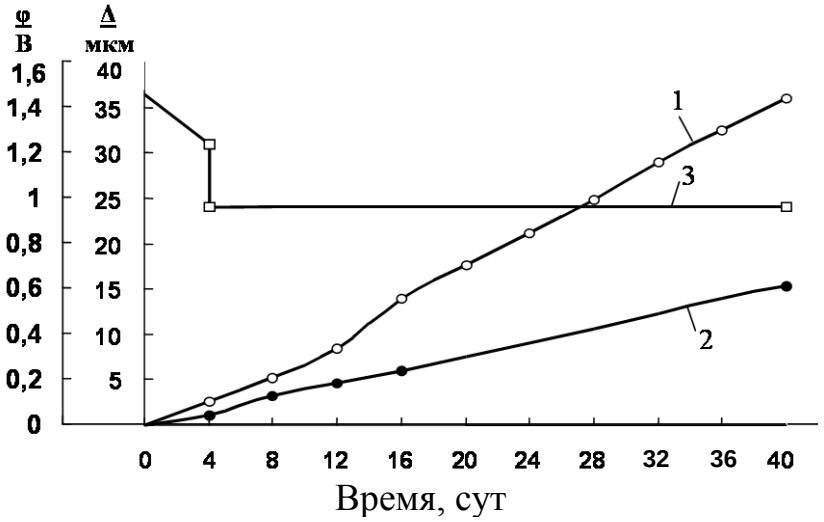
$$tet\text{-}PbO_n \rightarrow \alpha\text{-}PbO_{(2-X)}. \quad (4.16)$$

Выделение кислорода на поверхности α-$PbO_{(2-X)}$ приводит к образованию β-PbO_2

$$\alpha\text{-}PbO_{(2-X)} \rightarrow \beta\text{-}PbO_2. \quad (4.17)$$

Важными факторами, определяющими характер и скорость коррозии свинца и свинцовых сплавов, являются механические напряжения и связанные с ними деформации корродирующей конструкции.

Зависимости коррозии свинцовых стержней от времени, часть поверхности которых коаксиально покрыта активной массой, приведены на рисунке 4.1 [47].



1 – оголенная поверхность электрода; 2 – под слоем активной массы;
3 – потенциал электрода

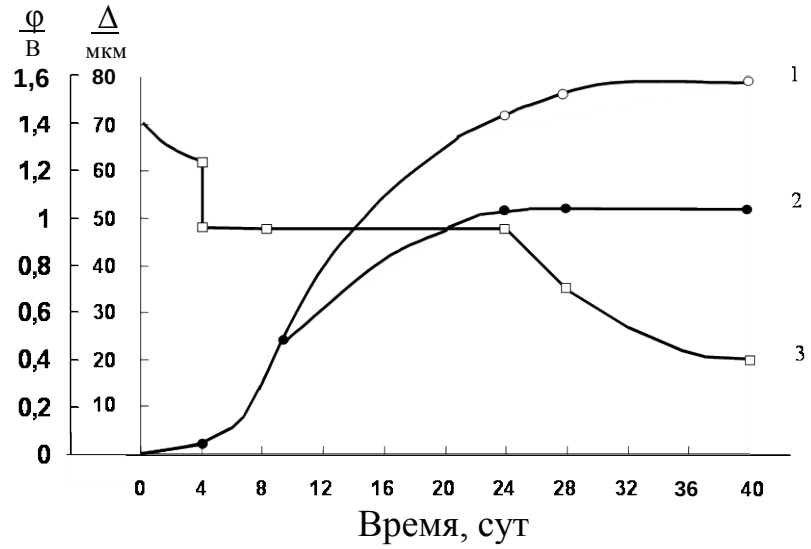
Рисунок 4.1 – Зависимость потенциала φ и глубины коррозии свинцового электрода Δ от времени

Аналогичные зависимости для стержней, изготовленных из свинцово-сурьмянистого сплава, приведены на рисунке 4.2. Зависимости, приведенные на рисунках 4.1 и 4.2, получены при хранении стержней в отсутствии внешней поляризации. Кривым 2 соответствует коррозия стержней на участках поверхности, покрытых активной массой, а кривым 1 − на оголенных участках поверхности стержней. Кривым 3 соответствуют потенциалы электродов с момента начала формировки активной массы.

Снижение потенциалов электрода на пятые сутки обусловлено отключением тока формировки и кратковременным разрядом электродов плотностью тока 10 мА/см^2 габаритной поверхности активной массы.

Анализ зависимостей рисунков 4.1 и 4.2 показывает, что хранение частично разряженных электродов характеризуется высокой скоростью коррозии и стационарным потенциалом. При этом скорость коррозии стержня из свинцово-сурьмянистого сплава существенно превышает аналогичную величину для стержней из чистого свинца. Сравнение скоростей коррозии поверхности стержней, покрытых активной массой и оголенных, показывает, что оголенная

поверхность стержней корродирует более чем в два раза быстрее − для стержней из чистого свинца, и в 1,5 раза быстрее − для стержней из сплава свинца и сурьмы.



1 – оголенная поверхность электрода; 2 – под слоем активной массы; 3 – потенциал электрода

Рисунок 4.2 – Зависимость потенциала и глубины коррозии свинцового электрода из сплава 93% Pb + 7% Sb от времени

Большими защитными свойствами обладают рыхлые поверхности пленки, состоящие из PbO_2 и $PbSO_4$, а не плотные кристаллические осадки. Как видно из рисунков 4.1 и 4.2, защитными свойствами обладает также и активная масса, прилегающая к электроду.

Растворенный в электролите кислород восстанавливается до оксианионов и образует с сульфатом свинца комплексы основных сульфатов. В отсутствии оксидной пленки PbO_n на поверхности электрода образование этих комплексов не вызывает заметного изменения скорости анодного окисления металла. Если поверхность свинцового электрода покрыта оксидной пленкой α-PbO_n, то появление сульфата свинца на наружной поверхности электродов при потенциале +0,8 − 1,0 В ведет к существенному увеличению скорости коррозии металла.

Таким образом, в процессе работы аккумулятора решетка положительного электрода окисляется. Процесс окисления может быть замедлен технологи-

ческим путем при изготовлении электродов и значительно ускорен при неправильной эксплуатации батареи. На практике к четвертому году эксплуатации батареи появляется сквозная коррозия решеток. Положительные электроды значительно увеличиваются в объеме, происходит их замыкание с отрицательными электродами.

У 100% аккумуляторов со сроком службы более четырех лет, исследованных нами, положительные электроды удерживались на месте только за счет плотной посадки между отрицательными электродами и сепараторами, их решетки были практически разрушены.

При восстановлении аккумуляторов решетки положительных электродов не могут быть использованы повторно как токоотводы. Невозможно их и восстанавливать до первоначальных размеров и качества. Вместе с тем продуктами разрушения токоотводов являются окислы свинца, и прежде всего это α-PbO_2 и β-PbO_2, которые входят в состав активной массы положительных электродов. *Следовательно, при восстановлении аккумуляторов разрушенные токоотводы можно использовать для изготовления положительной активной массы*.

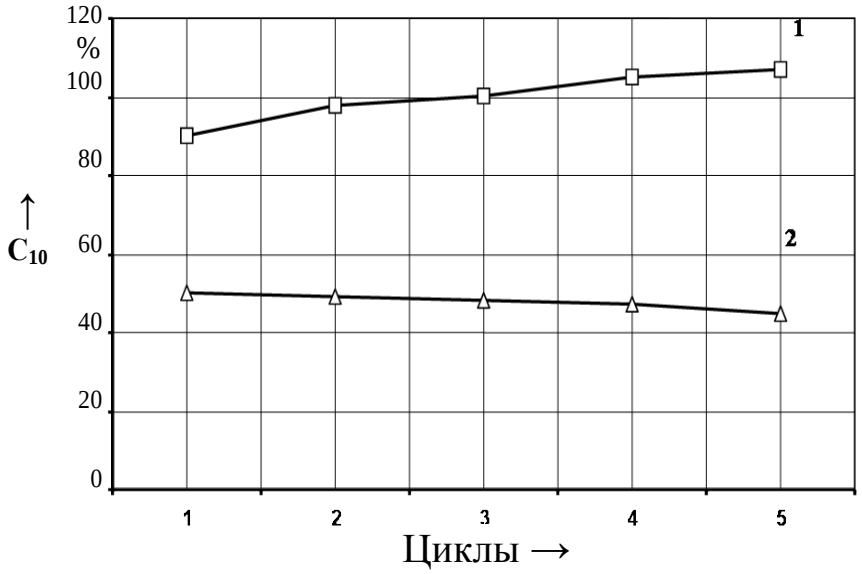
Однако проведенные нами исследования продуктов разрушения токоотводов положительных электродов аккумуляторов свидетельствуют об их низкой электрической активности (рисунок 4.3). Электрохимический эквивалент продуктов разрушения токоотводов составляет 0,1 − 0,12 (А·ч)/г по сравнению с 0,224 (А·ч)/г для новой активной массы, поэтому *использование изношенных токоотводов в качестве активной массы без предварительной обработки не даст положительного результата.*

4.3.1.2 Теоретическое обоснование процессов износа активной массы

Теория Леблана [115] предполагает участие в электродных реакциях ионов Pb^{4+}. Заряд положительного электрода может быть с этой точки зрения представлен в виде

$$Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2e, \qquad (4.18)$$

$$Pb^{4+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+. \qquad (4.19)$$



1 – положительные электроды с новой активной массой; 2 – положительные электроды с активной массой из окисленных токоотводов

Рисунок 4.3 – Характеристика электроактивности окисленных токоотводов положительных электродов

Согласно представлениям Либенова, этот процесс протекает с промежуточным образованием ионов PbO_2^{2-} [115]

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2^{2-} + 4H^+; \qquad (4.20)$$

$$PbO_2^{2-} \rightarrow PbO_2 + 2e. \qquad (4.21)$$

В обеих схемах предполагается участие ионов Pb^{2+}. Изучение кривых изменения потенциала свинцового анода во времени при поляризации постоянным током показало наличие двух задержек, отвечающих окислению $PbSO_4$ в PbO_2. Когда значения потенциалов, соответствующих этим задержкам, были сопоставлены с термодинамическими данными, выяснилось, что наряду с реакцией

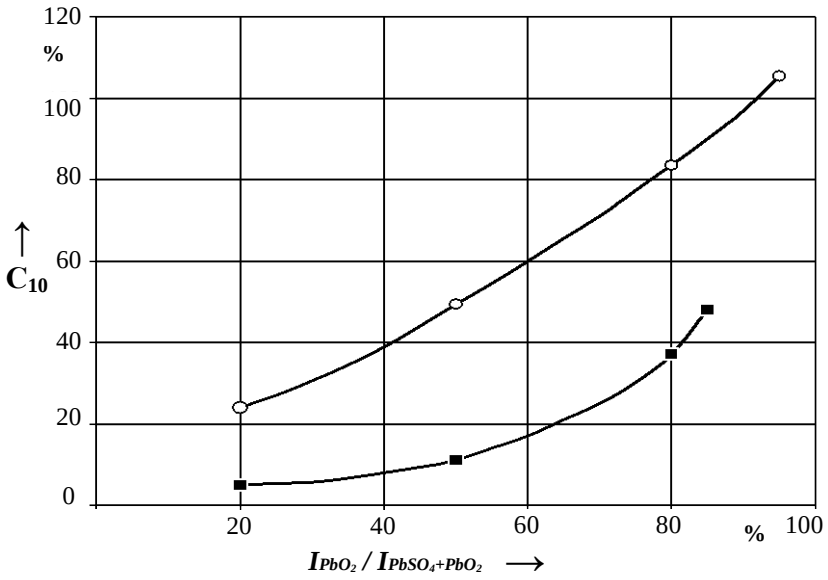
$$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \qquad (4.22)$$

происходит также процесс

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e\,. \qquad (4.23)$$

Последняя реакция протекает в порах PbO_2 и служит дополнительным источником активной массы при заряде (формировке) положительного электрода.

Нет противоречий в химическом составе как заряженной, так и разряженной составляющих активной массы. Это было подтверждено в ходе проведенных нами исследований. Однако результаты испытаний электродов свидетельствуют о том, что при совершенно одинаковом химическом составе активной массы их электрические характеристики существенно отличаются (рисунок 4.4).



1 − новые положительные электроды; 2 − положительные электроды со сроком службы 4 года

Рисунок 4.4 – Влияние состава активной массы положительного электрода на емкость аккумулятора

Это дает основание сделать предположение о том, что в процессе работы положительного электрода происходят структурные изменения активной массы, в связи с чем она перестает быть электроактивной, но, в целом, даже через 4−5 лет эксплуатации она не утрачивает способности обеспечивать протекание токообразующих процессов в аккумуляторе. *Следовательно, повторное исполь-*

зование активной массы вышедшего из строя аккумулятора возможно при проведении мероприятий по восстановлению ее электроактивности.

4.3.1.3 Механизм разрушения активной массы положительного электрода

Разрушение и оплывание активной массы положительного электрода происходит в первую очередь по причине потери связи и отделения мелких частиц двуокиси свинца [1, 113]. Это приводит к снижению емкости электрода или выходу из строя аккумулятора. Мелкие частицы выпадают на дно моноблока, часть из них переносится на кромки отрицательных электродов, восстанавливаются там до металлического свинца, который в виде губки или дендритов образует "мостики", замыкающие электроды разной полярности, что вызывает преждевременный выход из строя аккумулятора.

Скорость эрозии, то есть непрерывный переход мелких частиц PbO_2 в раствор, возрастает с увеличением концентрации кислоты и падает с ростом температуры.

Основное влияние на скорость оплывания активной массы положительного электрода оказывают условия его разряда, то есть условия кристаллизации сульфата свинца [82].

Самые благоприятные условия для роста кристаллов возникают в растворе серной кислоты плотностью 1,04 г/см^3, в котором растворимость сульфата свинца имеет максимальное значение и он образуется в виде рыхлого осадка крупных кристаллов на поверхности электродов.

Напротив, при разряде электрода в растворе плотностью 1,28 г/см^3 вследствие уменьшения растворимости сульфат свинца образуется на поверхности электродов в виде плотного осадка мелких кристаллов. Более рыхлые слои кристаллов образуются также при повышенных температурах. С повышением температуры при разряде до 50^{0}С вне зависимости от температуры при заряде, разрушение активной массы сильно замедляется. Повышение температуры электролита при заряде от 25 до 50^{0}С не оказывает влияние на срок службы актив-

ной массы. Систематический перезаряд также не оказывает никакого влияния на разрушение активной массы.

Наиболее значимое влияние на срок службы положительной активной массы оказывает конечная стадия разряда и плотность тока, при которой он ведется.

Подтверждением кристаллизационной теории разрушения положительной активной массы является влияние добавки в активную массу сульфата бария. Способствуя уменьшению величины кристаллов сульфата свинца, добавка сульфата бария даже в количестве 0,01% приводит к резкому сокращению срока службы активной массы положительного электрода [1].

На срок службы активной массы оказывает влияние материал токоотвода. Характер окисной пленки, образующейся на границе "металл − активная масса", во многом определяет прочность сцепления активной массы с токоотводом, следовательно, электрические характеристики и срок службы электрода. На токоотводах из чистого свинца при анодной коррозии образуется очень рыхлая окисная пленка, способствующая сокращению срока службы.

Деформация токоотводов, превышающая 5% от первоначальных размеров, приводит к разрушению активной массы.

Исходя из существующего механизма разрушения активной массы, а также учитывая анализ, выполненный в разделе 4.1, нами путем нанесения неразрушенной части активной массы в первоначальном количестве на новый токоотвод было изготовлено более 200 электродов и собрано 6 батарей типа 6СТ-75. В результате удалось получить емкость восстановленных аккумуляторов не более 76% от номинальной.

Это свидетельствует о том, что в процессе работы аккумулятора его емкость уменьшается *не только по причине оплывания активной массы*, а, прежде всего, по причине увеличения "*электрохимически инертной*" *формы* PbO_2.

Следовательно, при восстановлении положительных электродов потребуется дополнительное воздействие на отработавшую активную массу с целью увеличения её электрической активности.

4.3.1.4 Коэффициент использования положительной активной массы

Согласно закону Фарадея на 1А·ч емкости положительного электрода требуется 4,46 г двуокиси свинца. Практически запас активного материала в электродах АБ значительно больше необходимого для получения заданной емкости АБ, следовательно, активный материал полностью не используется.

Коэффициент использования активной массы α можно определить из выражения [115]

$$\alpha = \frac{Q}{Q_{теор}}, \tag{4.24}$$

где Q − емкость, полученная при разряде;

$Q_{теор}$ − теоретическая емкость, вычисленная по электрохимическому эквиваленту.

Емкость свинцового аккумулятора на длительных режимах разряда лимитируется емкостью положительного электрода, для которого определяющим емкость процессом является скорость диффузии серной кислоты в зону реакции.

При восстановлении аккумуляторов увеличения коэффициента использования положительной активной массы, а, следовательно, и номинальной емкости аккумуляторных батарей можно добиться за счет изменения трех факторов:

- увеличения содержания PbO_2 в активной массе;
- повышения рабочей концентрации H_2SO_4 в электролите;
- увеличения объемной пористости и достижения оптимальной морфологии активной массы.

Первый и третий факторы, в основном, зависят от технологии восстановления положительного электрода: условий измельчения порошка, рецептуры и технологии приготовления пасты, намазки, сушки и выдержки, режима формирования готовых электродов, и, следовательно, являются предпочтительными при восстановлении аккумуляторных батарей. Второй фактор − повышение концентрации рабочего электролита − приводит к сокращению срока службы.

4.3.1.5 Полиморфизм двуокиси свинца и его влияние на характеристики электрода

Явление полиморфизма двуокиси свинца было впервые обнаружено российскими учеными. Установлено, что кроме ранее известной тетрагональной формы двуокиси свинца (β-PbO_2) существует ее ромбическая разновидность (α-PbO_2) [88−90, 95, 115].

Положительная активная масса содержит обе модификации PbO_2. Соотношение количества α и β-PbO_2 в активной массе зависит от конструкции электродов и условий изготовления положительного электрода. Обычно после формирования в составе активной массы присутствует 50 − 60% β-PbO_2. Емкость β-PbO_2 существенно превосходит емкость α-PbO_2 (таблица 4.1).

Повышенная разрядная емкость β-PbO_2 является результатом ее рыхлой монокристаллической структуры, резко увеличивающей величину ее истинной поверхности по сравнению с истинной поверхностью α-PbO_2. Так, истинная поверхность порошкообразной β-PbO_2 составляет 9,53 $м^2/г$, а α-PbO_2 – 0,48 $м^2/г$.

В процессе циклирования электродов, содержащих смесь α- и β-PbO_2, количество α-PbO_2 убывает. При этом α-PbO_2, превращается в β-PbO_2 по схеме

$$\alpha - PbO_2 \overset{разряд}{\rightarrow} PbSO_4 \overset{заряд}{\rightarrow} \beta - PbO_2 . \qquad (4.25)$$

Из практики эксплуатации аккумуляторных батарей известно, что емкость на первых циклах возрастает. Увеличение емкости объясняется "разработкой" активной массы (имеется в виду увеличение дисперсности активной массы). Увеличение емкости можно объяснить увеличением относительного количества β-PbO_2. Если положительные электроды содержат большое количество α-PbO_2, то уже на втором цикле происходит заметное возрастание емкости. Следовательно, достаточно повысить начальное содержание β-PbO_2, чтобы

сделать возможной эксплуатацию аккумуляторных батарей с минимальным количеством тренировочных циклов.

Таблица 4.1 – Разрядные характеристики кристаллических модификаций двуокиси свинца

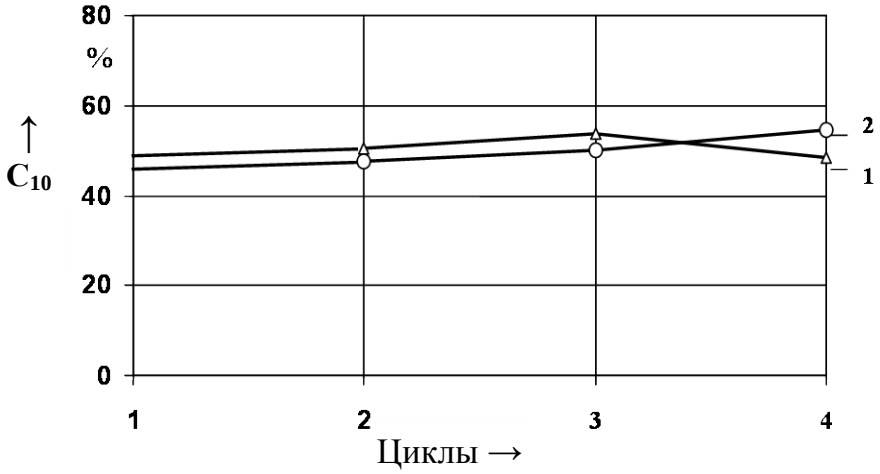
Модификация PbO_2	Плотность тока, А/дм^2	Емкость, А·мин/ч	Коэффициент использования, %
α	17,4	2,17	16,2
β	17,4	3,73	28,9
α	12,2	2,49	18,5
β	12,2	4,01	30,0
α	5,2	2,99	22,3
β	5,2	5,17	38,6
α	1,7	6,94	33,6
β	1,7	11,10	51,6

Итак, на сегодняшний день известны только две содержащиеся в активной массе модификации PbO_2. Известно также, что α-PbO_2 в процессе работы электрода преобразуется в β-PbO_2. Дальнейшие преобразования не известны. Учитывая то, что емкость β-PbO_2 больше емкости α-PbO_2, с течением времени емкость аккумулятора должна также увеличиваться. Однако этого не происходит. После "разработки" активной массы емкость начинает уменьшаться.

Дасоян и другие исследователи объясняют уменьшение емкости оплыванием активной массы. При проведении предварительного эксперимента нами были восстановлены электроды до исходной массы, причем при восстановлении использовалась чистая масса без примесей решеток. В результате емкость удалось поднять незначительно (рисунок 4.5).

Выполненные расчеты отдаваемой аккумулятором емкости с учетом массы электродов новых и изношенных также свидетельствуют о том, *что причиной уменьшения емкости положительных электродов в процессе работы является не только оплывание активной массы, а и структурные изменения PbO_2 до электронеактивного состояния.*

Учитывая результаты выполненного нами эксперимента, проведенные расчеты и результаты химического анализа отработавшей активной массы, можно сделать предположение о наличии в активной массе положительных электродов третьей модификации PbO_2, имеющей сравнительно малую электрическую емкость.



1 − электрод со сроком службы 4 года (масса 285 г); 2 − восстановленный электрод со сроком службы 4 года, (масса 350 г)

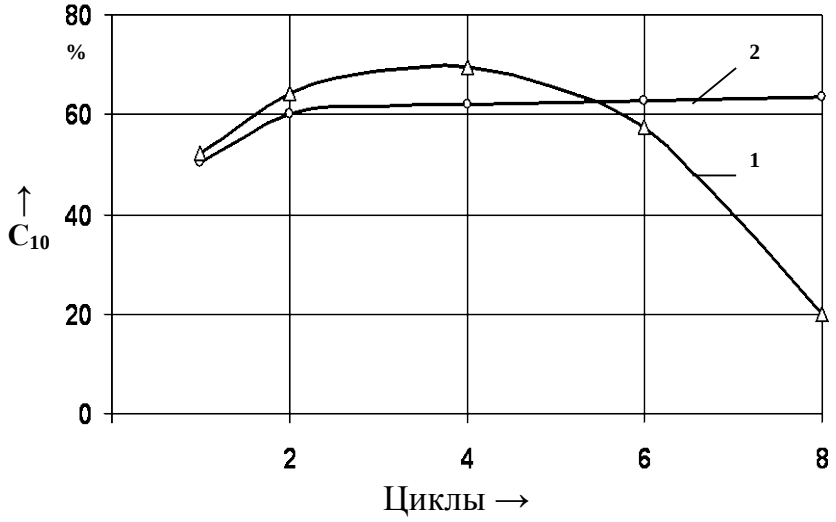
Рисунок 4.5 – Влияние количества активной массы положительного электрода на емкость аккумулятора

4.3.1.6 Влияние добавок к активной массе на электрические характеристики и срок службы электрода

Коэффициент использования активной массы положительного электрода в современных свинцовых аккумуляторах не превышает 45−50%. Одним из возможных направлений в улучшении его работоспособности является введение в активную массу активирующих добавок.

С учетом анализа, проведенного в разделе 4.1 по действию добавок на характеристики положительного электрода, нами были предприняты попытки увеличить емкость восстановленных аккумуляторов путем введения в активную массу положительных электродов добавок фосфорной кислоты, увеличивающих объемную пористость и структуру пор активной массы. В результате емкость удалось повысить незначительно, но скорость оплывания активной

массы положительного электрода при этом резко возросла (рисунок 4.6). Это свидетельствует о низкой эффективности данного способа в повышении электроактивности активной массы.



1 − активная масса с добавкой 1% H_3PO_4; 2 − активная масса без добавки H_3PO_4

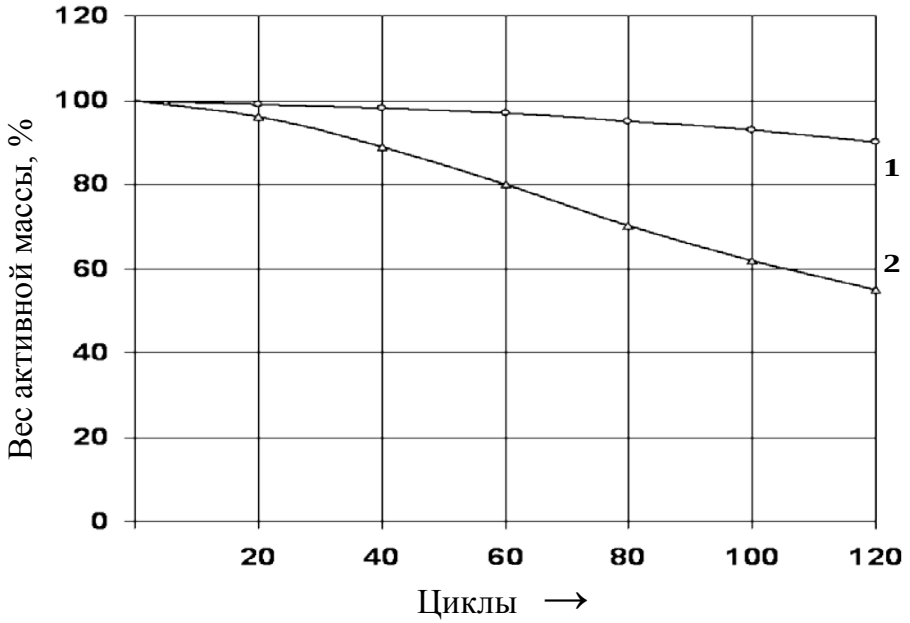
Рисунок 4.6 – Влияние добавок фосфорной кислоты к активной массе восстановленного положительного электрода на емкость аккумулятора

Хороший результат был получен при использовании в качестве добавки к активной массе положительного электрода синтетического волокна.

Так, добавка измельченного волокна в количестве 1 грамма на 1 килограмм порошка уменьшила скорость оползания активной массы на 40% при сохранении емкостных характеристик (рисунок 4.7).

Таким образом, теоретические исследования и выполненные предварительные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что с целью улучшения электрических характеристик и увеличения срока службы положительных электродов при восстановлении аккумуляторных батарей целесообразными являются технологии, позволяющие сохранить присутствующее первоначальное количество сурьмы в активной массе положительного электрода и ввести в состав активной массы добавки измельченного синтетического волокна, с целью

снижения скорости оплывания активной массы при сохранении её электроактивности.



1 − активная масса с добавкой 0,1% нитронового волокна;
2 − активная масса без добавки волокна.

Рисунок 4.7 – Влияние добавок синтетического волокна к активной массе восстановленного положительного электрода на скорость оплывания активной массы

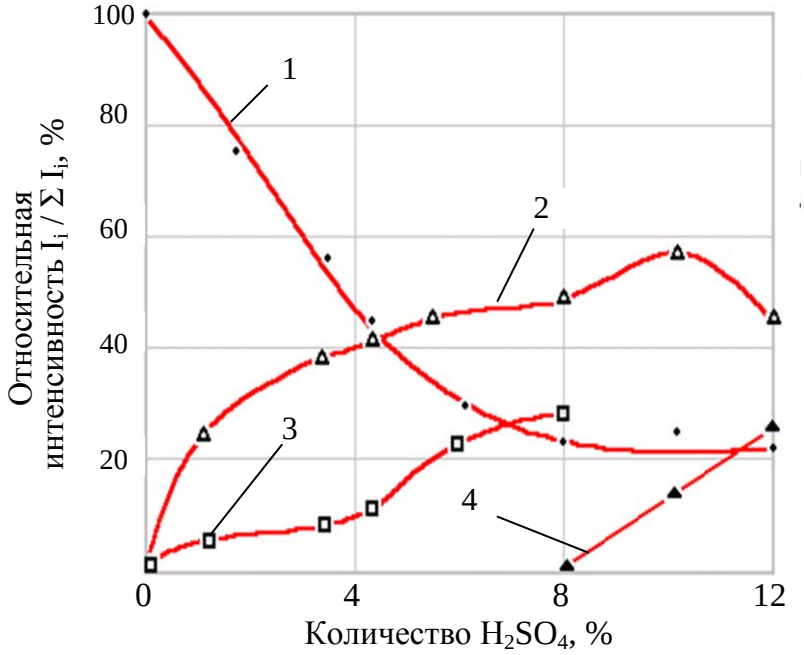
4.3.1.7 Влияние технологических факторов

На электрические характеристики и срок службы свинцовых аккумуляторов большое влияние оказывают режимы приготовления пасты.

Фазовый состав паст изменяется в зависимости от температуры приготовления пасты и количества H_2SO_4 [141]. При температуре 30^0C и количестве H_2SO_4 до 8% образуется соединение $3PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$, его количество возрастает с увеличением H_2SO_4. Когда паста содержит выше 8% H_2SO_4, в ней образуется и $PbO{\cdot}PbSO_4$, количество которого возрастает за счет уменьшения $3PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$ (рисунок 4.8).

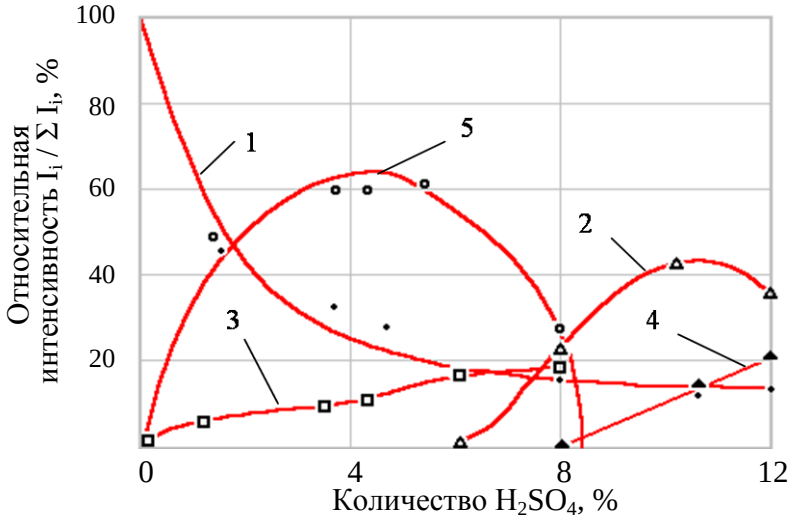
На рисунке 4.9 приведена зависимость фазового состава паст от количества H_2SO_4 при температуре 80^0C. При этой температуре при содержании 8%

H_2SO_4 в пасте образуется $4PbO \cdot PbSO_4$, количество которого достигает максимума при 5−6% H_2SO_4. При содержании H_2SO_4 выше 8% в пасте нет $4PbO \cdot PbSO_4$, паста представляет собой смесь $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ и $PbO \cdot PbSO_4$.



1 – PbO (тетрагональная); 2 – $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$; 3 – PbO (ромбическая); 4 – $PbO \cdot PbSO_4$

Рисунок 4.8 – Зависимость фазового состава паст от количества H_2SO_4 при температуре 30^0C



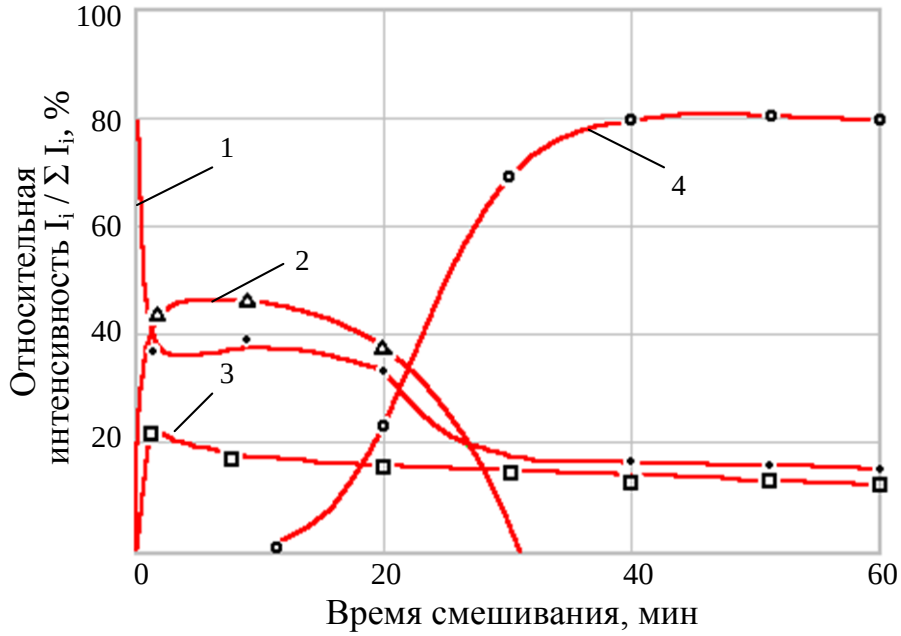
1 – PbO (тетрагональная); 2 – $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$; 3 – PbO (ромбическая); 4 – $PbO \cdot PbSO_4$; 5 – $4PbO \cdot PbSO_4$

Рисунок 4.9 – Зависимость фазового состава паст от количества H_2SO_4 при температуре 80^0C

Как при температуре 30^0C, так и при температуре 80^0C в пастах содержится некоторое количество не прореагировавшего тетрагонального PbO, которое уменьшается с увеличением H_2SO_4, а также небольшое количество ромбической окиси свинца.

Большое значение имеет время перемешивания пасты. Так, при смешивании свинцового порошка с 6% H_2SO_4 при 80^0C в начале перемешивания в пасте образуется $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ и орторомбическая окись свинца. После 10 мин перемешивания начинается реакция между $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ и тетрагональным PbO, в результате чего образуется $4PbO \cdot PbSO_4$. Постоянный состав достигается к 30-й минуте перемешивания (рисунок 4.10).

По результатам испытания электродов, изготовленных из различных паст, установлено, что емкость электродов возрастает с повышением концентрации H_2SO_4 в пастах независимо от температуры перемешивания пасты (рисунок 4.11).



1 – PbO (тетрагональная); 2 – $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$; 3 – PbO (ромбическая); 4 – $4PbO \cdot PbSO_4$

Рисунок 4.10 – Зависимость фазового состава паст от времени

смешивания

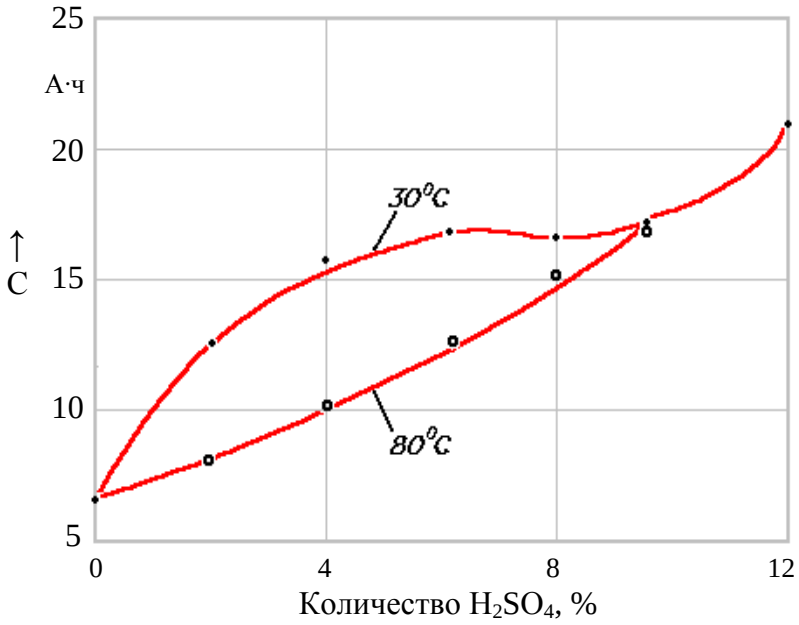


Рисунок 4.11 – Зависимость емкости электродов от температуры перемешивания и количества H_2SO_4 в пасте

В результате получается паста с содержанием моногидрата серной кислоты 5,6%, плотностью 4,3−4,4 г/см^3, влажностью пасты 9,7%.

После намазки электроды подвергаются сушке, при этом происходит процесс схватывания и высыхания пасты. Если паста первоначально не содержит значительного количества свободного свинца, процесс отвердения должен проводиться в присутствии водяного пара. После затвердевания паста является компактной смесью гидратных окислов одно и более основных сульфатов свинца: $PbO{\cdot}PbSO_4$, $3PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$, $4PbO{\cdot}PbSO_4$, PbO и Pb. Затем происходит процесс "созревания" пасты, в результате которого образуется прочное пористое тело. *Вода почти полностью испаряется из пасты, происходят процессы рекристаллизации, которые приводят к образованию основных сульфатов:* $3PbO{\cdot}PbSO_4{\cdot}H_2O$, $4PbO{\cdot}PbSO_4$.

Доступ кислорода и удаление водных паров должны быть согласованы со скоростью окисления свинца и скоростью рекристаллизации основных сульфатов. При этом температура определяет, какие виды основного сульфата преимущественно образуются в пасте.

Сушка положительных электродов для "необслуживаемых" аккумуляторных батарей должна осуществляться в 2 этапа в камере выдержки и сушки. При этом электроды не позднее 2 часов после намазки помещаются в камеру, где на 1 стадии осуществляется выдержка при температуре $(45-50)^0$С и влажности не менее 95% в течение 16 часов, далее при этой же температуре и уменьшении влажности с 95 до 75% еще в течение 20 часов. На второй стадии осуществляется сушка электродов при температуре $(68-70)^0$С, влажности не более 20% в течение 12−14 часов. После сушки до формирования электроды могут храниться не более 30 суток.

С целью выявления рациональных технологий восстановления положительных электродов без предварительной обработки отработавшей активной массы нами были выполнены предварительные эксперименты, в которых проработаны все приведенные выше способы приготовления пасты и дополнительные с использованием электролита различной плотности без добавления воды. Результаты исследований позволяют сделать следующие выводы:

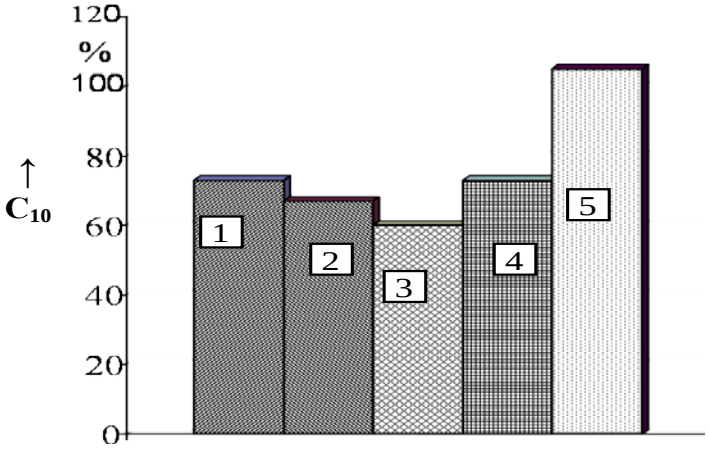
1) процессы, протекающие при приготовлении пасты из свинцового порошка и порошка, полученного из отработавшей активной массы без предварительной её обработки, существенно отличаются. Так, во втором случае температура пасты не повышается, паста не схватывается, имеет другой цвет, плотность, химический состав;

2) значительного различия в электрических характеристиках восстановленных аккумуляторов при использовании различных способов приготовления пасты не установлено (рисунок 4.12);

3) низкотемпературная сушка $(65-70^0$С) восстановленных пластин не обеспечивает сцепления пасты с решеткой (рисунок 4.13). Удовлетворительные результаты получены только при температуре сушки $120-150^0$С. Для уменьшения растрескивания поверхности пластин необходим способ предварительного смачивания пластин концентрированной серной кислотой.

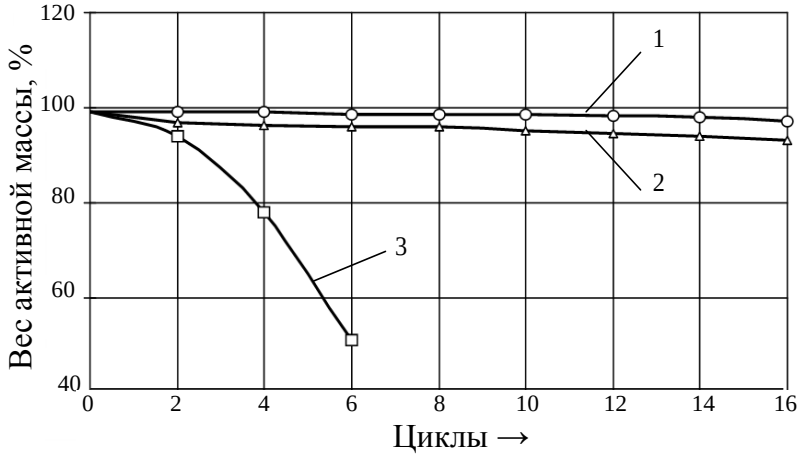
Предварительная выдержка свеженамазанных пластин в условиях помещения улучшения характеристик не дает.

При восстановлении положительных электродов с использованием заводского (окисленного) порошка температурные режимы приготовления пасты, а также рецепт для получения необходимых свойств (плотность, влажность, содержание моногидрита серной кислоты) практически не отличаются от заводских. Электрические характеристики электродов, изготовленных с использованием такой пасты, близки к характеристикам новых электродов (рисунки 4.12, 4.13).



1 − способ № 1 (порошок + вода + кислота ρ=1,40г/см^3); 2 − спо- соб № 2 (порошок + кислота ρ=1,07г/см^3 +кислота ρ=1,40г/см^3); 3 − способ № 3 (порошок + кислота ρ=1,40г/см^3 + вода); 4 − спо- соб № 4 (порошок + кислота ρ=1,26г/см^3); 5 − способ № 1 (окисленный порошок + вода + кислота ρ=1,40г/см^3)

Рисунок 4.12 – Зависимость емкости аккумулятора от способа приготовления пасты



1 – высокотемпературная сушка электродов; 2 – низкотемпературная сушка электродов с окисленным порошком; 3 – низкотемпературная сушка электродов

Рисунок 4.13 – Влияние режимов сушки электродов на качество сцепления пасты с решеткой

4.3.1.8 Изменение пористости активной массы

Эффективные средние диаметры пор электродов изменяются в зависимости от состава паст, технологических факторов приготовления пасты, режимов сушки электродных пластин, температуры при циклировании и режимов циклирования.

Характеристики пористости электродов серийного производства представлены в таблице 4.2 [150].

Таблица 4.2 − Характеристики пористости положительных пластин серийного производства

Параметр	Формированные	Заряженные	Разряженные после 15 циклов режимами		
			5− минутным	10− часовым	20− часовым
Объем пор, $см^3$	17,0	18,7	16,1	12,5	11,3
Объемная пористость, %	50,5	55,6	48,0	37,0	33,6
Коэффициент извилистости пор	1,54	1,43	1,44	1,75	1,86
Средний эффективный диаметр пор, $см \cdot 10^{-4}$	4,3	5,4	3,6-4,7	2,5-5,3	4,6
Конечная плотность электролита в баке, $г/см^3$	-	1,28	1,215	1,095	1,04

Нами расчетным путем и по результатам проведенных экспериментов были определены характеристики пористости восстановленных различными способами положительных электродных пластин.

Расчетное значение среднего эффективного диаметра пор активной массы восстановленных положительных электродов составило $4{,}2\cdot10^{-4}$ см, а значение, полученное экспериментально для аккумуляторных электродов, изготовленных из прошедшей предварительную обработку активной массы, составило $4{,}6\cdot10^{-4}$ см. При этом значение среднего эффективного диаметра пор активной массы нового электрода серийного производства составляет $5{,}4\cdot10^{-4}$ см.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о необходимости проведения предварительной обработки активной массы при восстановлении положительных электродов для повышения их пористости с целью обеспечения высоких электрических характеристик аккумулятора.

4.3.1.9 Изменение структуры активной массы в результате термического воздействия

Двуокись свинца является термоустойчивой формой и разлагается при температуре выше 280^0С [152]. Однако установлено значительное понижение емкости аккумуляторов при условии сушки заряженных положительных электродов уже при температуре 80−90^0С. При этом емкость восстанавливается после подзаряда. Предполагается, что причиной потери емкости положительных электродов является пассивация двуокиси свинца, вызываемая изменением ее активной поверхности при термическом воздействии.

Двуокись свинца разлагается при температуре 280^0С с образованием сурика

$$3PbO_2 \rightarrow 2PbO \cdot PbO_2 + O_2\,, \qquad (4.26)$$

который при дальнейшем нагревании до 580^0С образует окись свинца по реакции

$$2Pb_3O_4 \rightarrow 6PbO + O_2\,. \qquad 4.27)$$

Реакция термического распада протекает по следующей схеме:

$$\begin{aligned} &\alpha PbO_2 \xrightarrow{400^0C} \beta PbO_2 \xrightarrow{460^0C} Pb_3O_4 \xrightarrow{560^0C} PbO; \\ &\alpha PbO_2 \xrightarrow{300^0C} PbO_{1,53} \xrightarrow{400^0C} PbO_{1,4} \xrightarrow{460^0C} PbO_{1,2} \xrightarrow{560^0C} PbO. \end{aligned} \qquad 4.28)$$

Результаты проведенной нами термической обработки отработавших электродов представлены в таблице 4.3 и на рисунке 4.14. Испытание химического состава проводилось в соответствии с ОСТ16 0.686.354−76 [55].

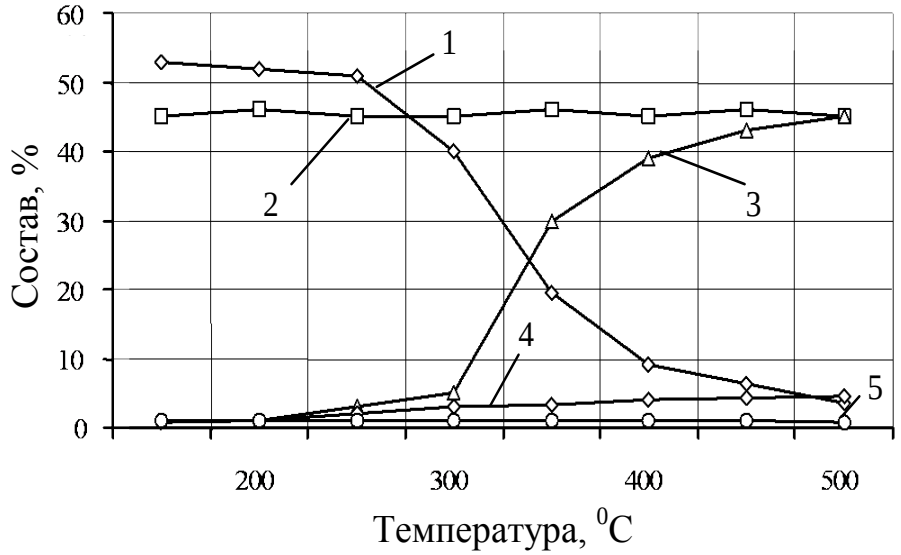
Известно, что при изготовлении положительных электродов широко используется сурик. *Учитывая реакции (4.26−4.28), можно предположить возможность восстановления первоначальных качеств отработавшей активной массы путем нагревания ее до преобразования в сурик с последующим переформированием в электроактивную двуокись свинца*.

Таблица 4.3 − Результаты испытаний химического состава активной массы отработавших положительных электродов

Наименование образцов активной массы	Химический состав, %					
	PbO	PbO_2	Pb_3O_4	$PbSO_4$	Sb	Fe
№ 1 (отработавшая, без термической обработки)	0,8	53,0	-	45,0	1,1	0,008
№ 2 (отработавшая, прошедшая термическую обработку при t = 400°С, цвет светло-коричневый)	3,29	10,78	39,48	45,25	1,1	0,008
№ 3 (отработавшая, прошедшая термическую обработку при t = 500°С, цвет желтый)	4,68	3,16	45,05	46,67	0,88	0,008

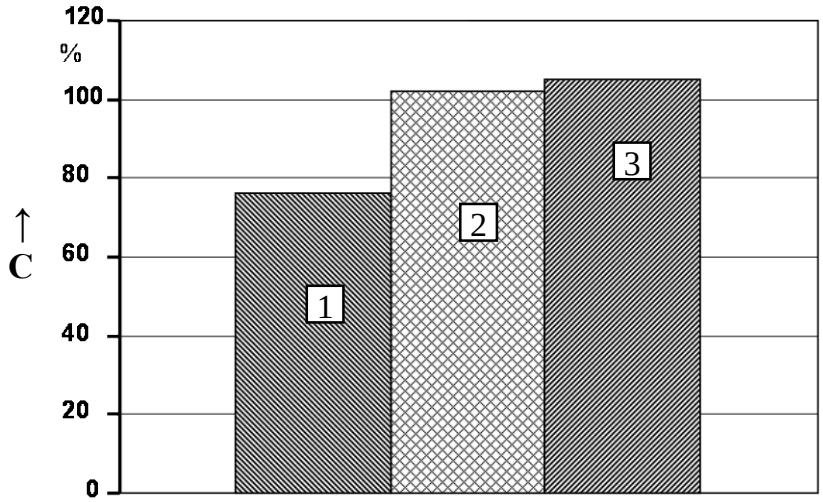
Анализ результатов испытаний показал, что при термической обработке в составе отработавшей активной массы положительных электродов значительно возрастает доля сурика (Pb_3O_4) при одновременном уменьшении доли двуокиси свинца (PbO_2), что способствует повышению электрохимических свойств активной массы положительных электродов, приготовленной из порошка, прошедшего термическую обработку. При этом предпочтительным является режим термической обработки при 450^0С. Предварительные эксперименты показали высокую эффективность термической обработки активной массы отработавших положительных электродов (рисунок 4.15). Положительные электроды, изготовленные из порошка, прошедшего термическую обработку при температуре

500^0C, на пятом цикле "заряд − разряд" отдавали емкость, практически равную отдаваемой емкости новыми электродами.



1 – PbO_2, 2 – $PbSO_4$, 3 – Pb_3O_4, 4 – PbO, 5 – Sb

Рисунок 4.14 – Изменение состава активной массы положительных электродов аккумулятора в зависимости от режимов температурной обработки



1 – активная масса положительных электродов без термической обработки; 2 − активная масса положительных электродов с термической обработкой (500^0C); 3 – новые положительные электроды

Рисунок 4.15 − Емкость восстановленного аккумулятора на пятом цикле

4.3.2 Теоретическое обоснование процессов износа отрицательного электрода

4.3.2.1 Пассивация поверхности электрода

В процессе разряда отрицательного электрода свинцового аккумулятора на его поверхности в соответствии с уравнением реакции [10]

$$Pb + HSO_4^- \longleftrightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e, \qquad (4.29)$$

образуется сульфат свинца. Он практически не обладает электрической проводимостью: удельное сопротивление $PbSO_4$ составляет около 10^{10} Ом·см. Поэтому возникновение сульфатной пленки ведет к насыщению поверхности электрода.

Толщина пассивирующего слоя, наличие которого обусловливает сдвиг анодного потенциала свинцового электрода на 0,1 − 0,2 В, возрастает с ростом температуры и уменьшается с увеличением концентрации H_2SO_4. Зависимость между временем пассивации τ и плотностью тока j удовлетворительно описывается уравнением Пейкерта [115]

$$\tau j^n = k, \qquad (4.30)$$

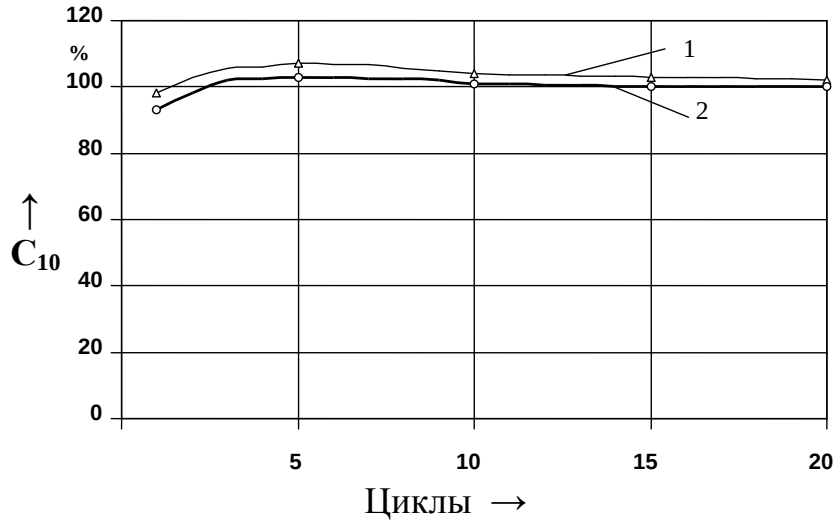
где n – постоянная величина, изменяется в пределах от 1,1 до 1,4, возрастая с увеличением концентрации кислоты.

Изучение сульфатной пленки, образующейся при анодной поляризации свинца, показало, что снижение концентрации H_2SO_4 ведет к росту размера кристаллов $PbSO_4$. Так, уменьшение плотности электролита от 1,28 до 1,12 г/см^3 приводит примерно к 3-кратному возрастанию размера кристаллов $PbSO_4$, образующихся на поверхности свинцового электрода при j=175 мА/(гсм^3). Это обусловливает повышение эффективной толщины пассивирующей пленки по мере снижения концентрации H_2SO_4, то есть рост емко-

сти электрода, которая составляет 2,3−3,3 Кл/см^2 в растворе плотностью 1,12 г/см^3 и 0,4−0,6 Кл/см^2 в растворе плотностью 1,28 г/см^3.

Зарядно-разрядный процесс на отрицательном электроде аккумулятора протекает, в основном, через раствор, то есть с участием ионов свинца. В полностью заряженной активной массе имеется небольшое количество сульфата свинца (несколько процентов). Концентрация $PbSO_4$ в активной массе возрастает с увеличением срока службы.

Таким образом, срок службы отрицательных электродов должен ограничиваться предельной концентрацией $PbSO_4$ в активной массе. Нами были изучены электрические характеристики отрицательных электродов отработавших аккумуляторов. При общем относительном увеличении $PbSO_4$ в активной массе заряженных отрицательных электродов наличие электрически активного материала в них обеспечивает токообразующий процесс аккумулятора с новыми положительными электродами на 100% (рисунок 4.16). Это означает, что отрицательные электроды при восстановлении батарей можно использовать повторно без воздействия на них с целью получения более высокой емкости или разрядного тока.



1 – отрицательные электроды со сроком службы два года; 2 – отрицательные электроды из отработавшего аккумулятора (срок службы четыре года)

Рисунок 4.16 – Влияние срока службы отрицательного электрода на емкость восстановленного аккумулятора с новыми положительными электродами

4.3.2.2 Влияние добавок на характеристики электрода

С учетом проведенного анализа по действию добавок на характеристики отрицательных электродов, можно сделать выводы: противоусадочные добавки-расширители существенно улучшают характеристики отрицательных электродов, широко используются при производстве батарей.

4.3.2.3 Саморазряд отрицательного электрода

Саморазряд отрицательного электрода происходит в результате самопроизвольного растворения свинца в растворе серной кислоты

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2. \qquad (4.31)$$

Уравнение (4.31) представляет собой суммарную запись двух сопряженных процессов

$$\begin{aligned} &Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e, \\ &2H^+ + 2e \rightarrow H_2. \end{aligned} \qquad (4.32)$$

Стационарный потенциал саморастворения свинца в серной кислоте равен потенциалу равновесия $Pb \underset{\longleftarrow}{\longrightarrow} PbSO_4$. Учитывая это и используя выражения для потенциала, отвечающего равновесию (4.32), измеренного относительно нормального водородного электрода [10, 115]

$$\varphi_p = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \lg a_{H_2SO_4}, \qquad (4.33)$$

можно записать, что

$$\varphi_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H_2SO_4} = -\eta_H, \qquad (4.34)$$

где η_H − перенапряжение выделения водорода на электроде.

Поскольку

$$\eta_H = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln j, \qquad (4.35)$$

подставляя (4.35) в уравнение (4.34), получим выражение для удельной скорости саморастворения свинца

$$j = a_{H_2SO_4}^{\alpha/2} \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT} (\varphi^0 + a) \right], \qquad (4.36)$$

где a − константа, равна η_H при j = 1 А/см^2;

α − коэффициент переноса.

Подставляя в (4.36) численные значения φ^0,α, R и F, можно переписать это выражение в виде

$$j = a_{H_2SO_4}^{1/4} e^{\frac{5815(0,356-a)}{T}}. \qquad (4.37)$$

Уравнения (4.36) и (4.37) выражают скорость реакции образования сульфата или равную ей скорость процесса выделения водорода, рассчитанную на единицу поверхности электрода. В процессе саморазряда активная поверхность электрода S непрерывно уменьшается вследствие экранирования ее сульфатом свинца, при этом и скорость саморазряда уменьшается.

Скорость саморазряда возрастает с ростом концентрации кислоты и температуры. Так, повышение плотности электролита от 1,27 до 1,32 г/см^3 приводит к росту скорости саморазряда электрода на 40%, а возрастание температуры на 1^{0}С увеличивает скорость выделения водорода из свинцового аккумулятора при саморазряде на 12%.

Существенное влияние на скорость саморастворения свинца оказывают примеси различных металлов на поверхности электрода вследствие изменения величины водородного перенапряжения. Чем ниже водородное перенапряжение на металле, тем более вредным оказывается его действие на отрицательный электрод.

Металлические примеси, осажденные на поверхности отрицательного электрода, вызывают рост скорости саморазряда в соответствии с зависимостью [10]

$$V_в' = V_в e^{\frac{\alpha F}{RT}\Delta a} = V_в e^{\frac{5815\Delta a}{T}}, \qquad (4.38)$$

где $V_в'$ − объем водорода, выделяющегося при саморазряде "загрязненного" электрода;

$V_в$ − объем водорода, выделившегося за то же время на чистом свинцовом электроде;

Δa − сдвиг константы в уравнении Тафеля, вызванный появлением примеси, характеризующейся пониженным значением водородного перенапряжения.

При использовании в аккумуляторе двухкомпонентного свинцово-сурьмяного сплава [153], когда единственной металлической примесью на отрицательном электроде является сурьма, можно записать:

$$\Delta a = \frac{RT}{\alpha F}\ln(S_{Sb} e^{\frac{\alpha F}{RT}(a_{Pb} - a_{Sb})} + 1, \qquad (4.39)$$

где S_{Sb} − доля поверхности электрода, занятая сурьмой;

a_{Pb} и a_{Sb} − константы в уравнении Тафеля для водородного перенапряжения на свинце и сурьме.

Подставив значение Δa из (4.39) в (4.38), получим

$$\frac{\Delta V_в}{V_в} = S_{Sb} e^{\frac{\alpha F}{RT}(a_{Pb} - a_{Sb})}, \qquad (4.40)$$

где $\Delta V_в = V_в' - V_в$ - увеличение объема водорода в результате появления фазовой примеси сурьмы.

Это уравнение показывает, что относительное изменение скорости саморазряда отрицательного электрода, вызванное электролитическим переносом сурьмы, прямо пропорционально поверхностной концентрации этого металла.

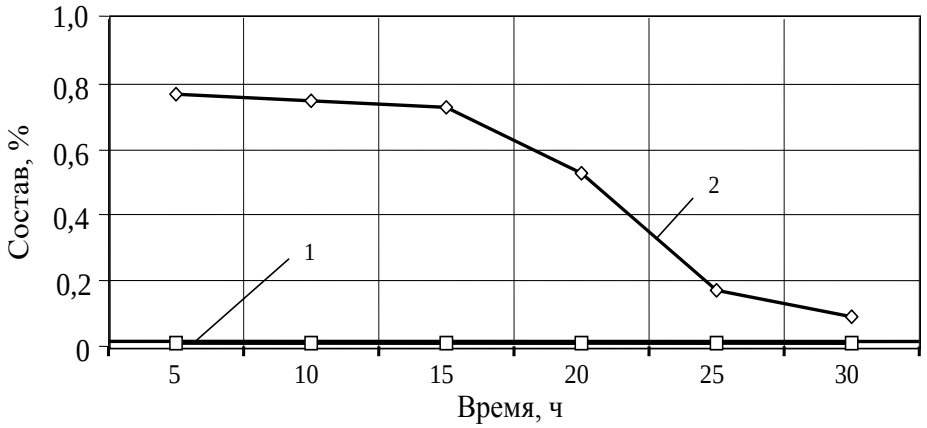
У исследованных нами отработавших отрицательных электродов содержание сурьмы в составе активной массы составило (0,8−1,1)%. Расчеты показывают, что при таком содержании сурьмы увеличение скорости саморазряда аккумуляторов составит до 5% в сутки. *А это значит, что при повторном использовании отрицательных электродов отработавших аккумуляторов для восстановления батарей необходима операция по очистке активной массы отрицательных электродов от сурьмы.*

Нами были проверены различные способы очистки электродов. Только выдержка в концентрированной серной кислоте дала положительный результат (таблица 4.4, рисунок 4.17).

Таблица 4.4 − Результаты исследования химического состава отрицательных электродов

Наименование образцов отработавших отрицательных электродов	Химический состав, %			
	Pb	$PbSO_4$	Sb	Fe
№ 1 (после выдержки в кислоте 5 ч)	52,1	46,7	0,75	0,008
№ 2 (после выдержки в кислоте 20 ч)	51,8	47,1	0,53	0,008
№ 3 (после выдержки в кислоте 25 ч)	52,4	46,9	0,17	0,008
№ 4 (после выдержки в кислоте 30 ч)	53,0	46,2	0,09	0,008

Исследование химического состава проводилось в соответствии с ОСТ16 0.686.354−76 [55].



1 – количество железа; 2 – количество сурьмы

Рисунок 4.17 − Изменение количества сурьмы и железа в активной массе отрицательных электродов при выдержке их в концентрированной серной кислоте

4.3.3 Теоретическое обоснование процессов износа сепараторов

В зависимости от свойств сепараторы влияют на срок службы, емкость аккумулятора, а также на продолжительность его разряда в стартерном режиме.

Сепараторы должны выполнять следующие основные функции:

- предупреждать короткие замыкания, предохраняя положительные и отрицательные электроды как от непосредственного соприкосновения друг с другом, так и от образования между ними проводящих ток мостиков из положительной или отрицательной активной массы;

- фиксировать расстояние между электродами, предупреждая их сдвиг при тряске и создавая необходимый запас кислоты между ними;

- препятствовать излишнему разбуханию отрицательной активной массы;

- уменьшать оплывание положительной активной массы;

- обеспечивать наличие достаточного количества электролита между электродами для осуществления разрядных процессов, особенно в стартерном режиме, и его доступ к поверхности электродов.

Короткие замыкания вокруг сепараторов или сквозь поры уменьшают срок службы аккумуляторов. Образование токопроводящих мостиков происходит в результате трех процессов:

1) активная масса, оплывая с положительного электрода, профильтровывается сквозь поры сепараторов, заполняет некоторые из них на всю его толщину и, контактируя с отрицательным электродом, восстанавливается до металлического свинца;

2) сульфат свинца попадает в поры сепараторов и восстанавливается там при контакте с отрицательным электродом;

3) при циклировании происходит рост дендридов свинца по направлению к положительному электроду.

Наибольшую опасность из перечисленных процессов создает проникновение сквозь сепараторы двуокиси свинца, оплывающей с положительного электрода.

Сепаратор тем лучше предупреждает появление коротких замыканий, чем мельче и извилистей его поры.

Структурные свойства материала сепаратора можно охарактеризовать его эквивалентным слоем [115]

$$Э = \frac{\beta^2}{\gamma_c} l \quad , \tag{4.41}$$

где β − коэффициент извилистости пор сепаратора;

γ_c − объемная пористость сепаратора в долях единицы;

l − толщина сепаратора, см.

Однако повышение извилистости и уменьшение диаметров пор сепараторов увеличивают их электрическое сопротивление и снижают емкость аккумуляторов. Чем крупнее поры, тем выше емкость в начале и тем быстрее она снижается к концу срока службы.

Влияние сепараторов на доступ кислоты к электродам зависит от конструкции сепараторов, типа сборки аккумуляторов и от пористости сепараторов. Сепараторы обращены ребрами к положительным электродам и доступ кислоты

к ним зависит, в основном, от высоты ребер сепараторов. Отрицательные электроды в процессе циклирования разбухают, плотно прижимаясь к сепараторам. Кислота может проникать к активной массе, в основном, сквозь поры сепараторов либо посредством диффузии, либо под действием пузырьков газа, которые, проталкиваясь наружу сквозь поры активной массы и поры сепараторов, заставляют перемещаться и жидкость.

Количество кислоты, диффундирующей сквозь сепаратор к отрицательному электроду за время разряда, может быть вычислено по формуле [115,151]

$$Q = \frac{DS\gamma_c T\Delta C}{l\beta\beta} = \frac{DST\Delta C}{Э}, \qquad (4.42)$$

где D − коэффициент диффузии;

S − площадь сепараторов с двух сторон электродов;

T − продолжительность разряда, с;

ΔC − величина изменения среднего значения концентрации серной кислоты у поверхности электрода по сравнению с её концентрацией в сосуде.

$$\Delta C = C_{ср} - C'_{ср},$$

где $C_{ср}$ *и* $C'_{ср}$ − средние значения за время разряда концентрации H_2SO_4 соответственно в сосуде и у поверхности электродов, г/см^3.

Расчеты показывают, что при разрядах длительными режимами отрицательные электроды не ограничивают емкости. Достаточно небольшой разницы в концентрации кислоты у поверхности электродов и в сосуде (0,027 г/см^3), чтобы диффузия перенесла все необходимое количество кислоты.

При стартерном режиме разряда для полного использования отрицательной активной массы необходимо конвективное поступление кислоты сквозь поры сепараторов.

Условия протекания кислоты сквозь поры сепараторов и электросопротивление сепараторов в разной мере зависят от диаметра пор сепараторов.

Количество электричества, проходящего сквозь единицу площади сепараторов в единицу времени, равно [151]

$$K_0 = \frac{K}{ST} = \frac{U}{\rho} \cdot \frac{1}{Э}, \tag{4.43}$$

где К − количество электричества, проходящего через сепаратор;

U − напряжение, под действием которого осуществляется прохождение тока, В;

ρ − удельное электросопротивление электролита, Ом·см.

Движение ионов под влиянием градиента концентрации аналогично движению их под влиянием градиента напряжения. Количество вещества, переносимого диффузией сквозь единицу площади сепаратора в единицу времени, равно

$$Q_0 = \frac{Q}{ST} = \frac{\Delta C \cdot D}{1} \cdot \frac{1}{Э}. \tag{4.44}$$

Количество жидкости, протекающей в единицу времени сквозь единицу площади сепаратора, равно

$$V_0 = \frac{U}{ST} = \frac{\pi r^4 pn}{8\eta l\beta} = \frac{p}{8\eta} \cdot \frac{r^2}{Э}, \tag{4.45}$$

где r − средний радиус пор сепараторов;

p − давление протекающей сквозь сепаратор жидкости;

n – количество пор на единице площади сепаратора;

η − вязкость жидкости;

l − толщина сепаратора.

Поскольку

$$\frac{1}{Э} = \frac{b}{l\beta^2} = \frac{\pi r^2 n\beta}{l\beta^2}, \tag{4.46}$$

то прохождение тока и диффузия зависят от квадрата радиуса пор, а протекание жидкости − от четвертой степени радиуса, то влияние пор сепараторов на диффузию электролита при стартерных разрядах, когда емкость зависит от количества кислоты, переносимой к отрицательному электроду посредством протекания электролита, оказывается существенным.

Таким образом, для восстановления характеристик сепараторов необходимо в первую очередь очистить их поверхность от продуктов электролитического переноса и очистить поры.

Проведенное теоретическое исследование показало, что при использовании технологии обработки элементов вышедших из строя аккумуляторных батарей возможно их восстановление при практически полной утилизации продуктов разрушения с повышением эксплутационных характеристик на уровне новых. Причем предлагаемые технологии восстановления могут быть реализованы в условиях воинской части или автотранспортного предприятия.

4.4 Рациональные способы восстановления изношенных свинцовых кислотных аккумуляторных батарей

Разработка рациональных способов восстановления изношенных свинцовых аккумуляторных батарей осуществлялась на основе результатов теоретических исследований и результатов, полученных в ходе проведенных экспериментальных исследований различных способов восстановления отдельных элементов аккумуляторов.

Методика экспериментальных исследований предусматривала следующие этапы:

- проведение предварительных экспериментов;

- разработку технологии восстановления отдельных элементов аккумуляторов и аккумуляторной батареи в целом;

- изготовление по предлагаемой технологии экспериментальных образцов аккумуляторных батарей;

- проведение лабораторных и натурных испытаний восстановленных аккумуляторных батарей.

4.4.1 Описание предварительных экспериментов

Предварительные эксперименты проводились одновременно с теоретическими исследованиями для проверки отдельных положений теории процессов износа электродов и сепараторов с целью выработки рациональных направлений и путей восстановления аккумуляторов, для определения возможностей использования отдельных технологических процессов изготовления электродов при их восстановлении, а также проверки способов нейтрализации загрязняющих примесей, накапливаемых в процессе работы аккумулятора [115].

Для проведения экспериментов положительные электроды изготавливались с использованием активной массы положительных электродов аккумуляторов, проработавших от трех до пяти лет, а также хранящихся с залитым электролитом три года после выхода из строя с общим временем от приведения их в рабочее состояние восемь лет.

В качестве токоотводов использовались новые решетки, полученные путем выбивания активной массы отслуживших отрицательных электродов, причем часть решеток тщательно очищалась от окислов, другая часть не очищалась. Отслужившие положительные электроды, как правило, разрушенные до отдельных ячеек, промывались в дистиллированной воде, высушивались, измельчались в изготовленном измельчителе до порошкообразного состояния. Порошок просеивался через сито. Далее готовилась паста путем смешивания порошка с электролитом различной плотности и дистиллированной водой в определенных пропорциях. Часть пасты готовилась с добавлением полипропиленового волокна, часть − с добавлением фосфорной кислоты различной плотности и количества. Часть пасты готовилась с добавлением различного количества соды. Паста втиралась в решетки, уплотнялась различными способами: с использованием груза, прессованием, прокатыванием между роликами. Изготовленные таким образом пластины высушивались различными режимами:

- с предварительным выдерживанием на воздухе и без выдержки;

- при различных температурах;

- с предварительным погружением в концентрированную серную кислоту и без погружения.

Было изготовлено более 250 электродных пластин.

Отрицательные электроды после промывки сортировались по внешнему виду. Для восстановления аккумуляторов использовались электроды:

- без вспучивания активной массы и следов сульфатации, а также со следами сульфатации;

- со вспученной активной массой с предварительным опрессованием и без прессования;

- с механической очисткой поверхности от сурьмы и без очистки;

- с выдержкой в концентрированной серной кислоте различное время и при различной температуре и без выдержки.

Сепараторы промывались отдельно. После этого обрабатывались различными способами:

- механической очисткой поверхности от налета;

- кипячением в воде различное время;

- кипячением в воде с добавлением соды.

При восстановлении аккумуляторов использовались и необработанные сепараторы.

Результаты предварительных экспериментов были использованы для теоретического обоснования процессов износа элементов свинцового кислотного аккумулятора и представлены в разделе 4.3.

4.4.2 Разработка технологии восстановления отдельных элементов аккумуляторов и аккумуляторной батареи в целом

4.4.2.1 Способ восстановления положительных электродов аккумулятора

С учетом результатов исследований (раздел 4.3) и установленного рационального режима восстановления электроактивности активной массы изношенных положительных электродов был разработан технологический процесс восстановления положительных электродов, схема которого представлена на ри-

сунке 4.18, который предполагает восстановление всех составляющих электрод элементов.

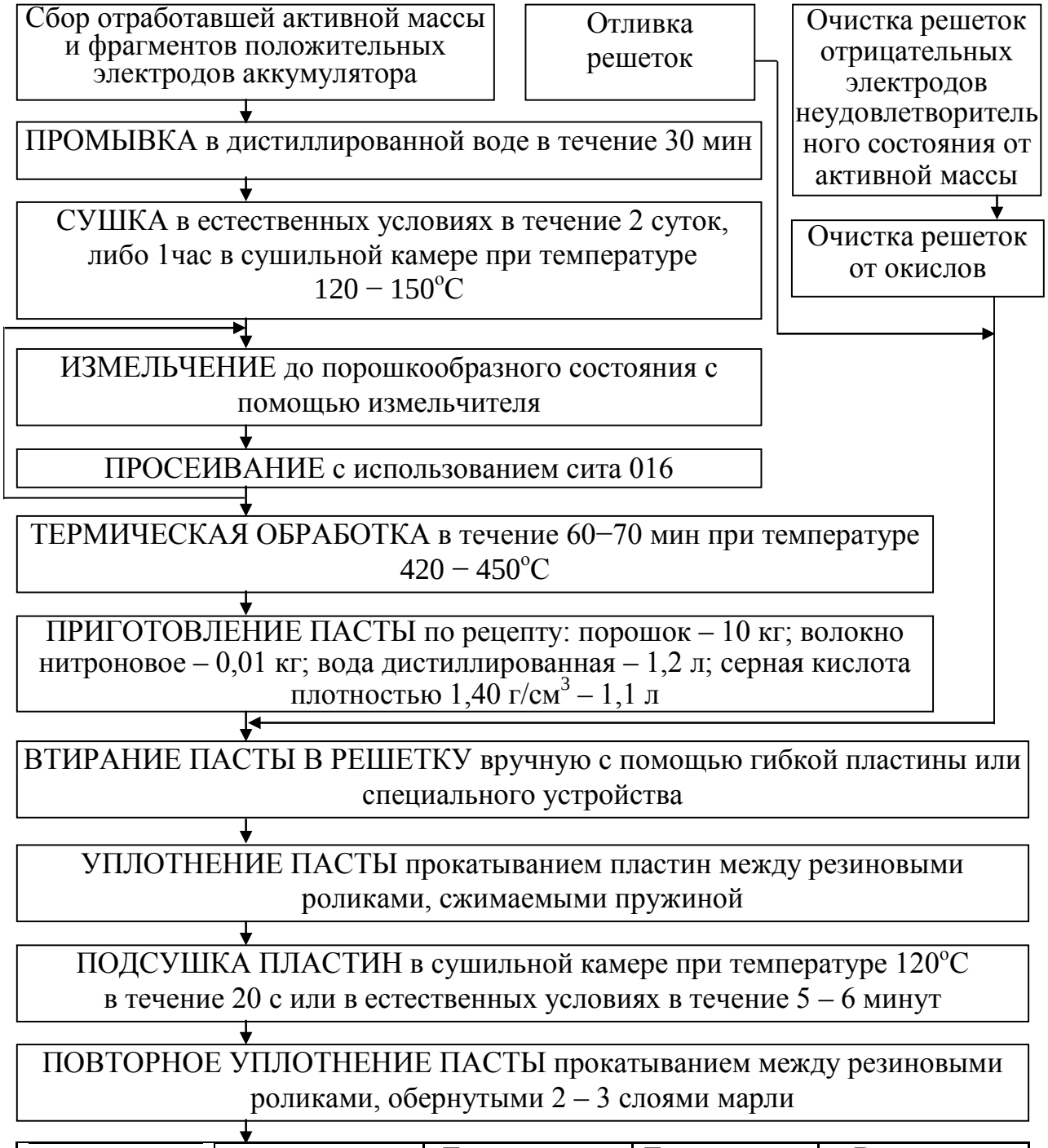
4.4.2.1.1 Приготовление пасты для формирования активной массы

При разборке аккумуляторов положительные электроды, как правило, частично или полностью разрушены.

Остатки электродов собираются, промываются в дистиллированной воде, сушатся в естественных условиях или сушильной камере, измельчаются до порошкообразного состояния. Для измельчения могут использоваться шаровые мельницы или специально изготовленный измельчитель, работающий по принципу кофемолки.

Порошок просеивается, отсевы повторно измельчаются. Просев порошка осуществляется ситом с сеткой 016 (ГОСТ3584−73) при частоте колебаний сита 80 Гц, амплитуде до 2 мм.

Далее порошок подвергается термической обработке.



	Процесс	Длительность стадии, ч	Температура воздуха, °С	Влажность воздуха, %
ВЫДЕРЖКА И СУШКА	- выдержка:			
	1 стадия	16	45 – 50	не менее 95%
	2 стадия	20	45 – 50	95 – 20%
	- сушка	12	68 – 70	не более 20%

Рисунок 4.18 – Схема технологического процесса восстановления положительных электродов аккумуляторов

Рациональным режимом обработки является:

температура − 425^{0}С;

время − 1,1 ч.

Термообработка порошка проводится в термошкафу.

Обработанный порошок до использования должен храниться в закрытой таре (резинотканевой, полиэтиленовой) не более 20 суток.

Паста готовится вручную или в специально изготовленном смесителе.

Рецепт пасты в расчете на 10 кг порошка приведен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Рецепт положительной пасты

Наименование компонентов	Количество, кг
Порошок	10
Волокно нитроновое	0,01
Вода дистиллированная	1,2
Раствор серной кислоты плотностью 1,40±0,1 г/см^3 при 20^{0}С	1,1

Для приготовления пасты в смеситель загружается необходимое количество порошка, добавляется соответствующее количество волокна, включается смеситель (производится перемешивание вручную). Затем добавляется вода и в течение трех минут производится перемешивание при низком числе оборотов смесителя. Раствор серной кислоты вводится медленно в течение шести минут с одновременным интенсивным (на высоких оборотах смесителя) перемешиванием. После введения раствора серной кислоты перемешивание продолжается на низких оборотах еще четыре минуты.

Максимальная температура пасты при ее изготовлении поднимается до 65−68^{0}С и в конце приготовления составит около 40^{0}С. Плотность пасты должна составлять 4,30−4,40 г/см^3 (определение плотности в соответствии с ОСТ16 0.686.071−73, а пенерация − 22±2 дел. (определяется с помощью пенетрометра). Свежеприготовленную пасту необходимо выгрузить на влажное полотно и укрыть. Срок хранения пасты не более 48 часов.

4.4.2.1.2 Изготовление решеток

Решетки для положительных электродов можно отлить в матрице с использованием свинцовых сплавов межэлементных соединений, борнов и полюсных выводов отработавших батарей.

При восстановлении аккумуляторов можно использовать решетки отрицательных электродов, предварительно очищенных от активной массы и окислов. Очистку решеток от активной массы можно выполнить вручную путем выбивания с помощью пружинной пластины или с помощью специально изготовленного устройства. Очистка решеток от окислов осуществляется с помощью наждачной бумаги.

Срок хранения отлитых решеток до изготовления электродов не менее двух, но не более 15 суток, очищенных решеток − не более 15 суток.

4.4.2.1.3 Изготовление электродных пластин

Электродные пластины изготавливаются путем втирания пасты в решетку с последующим ее уплотнением и сушкой.

Втирание пасты в решетку можно выполнить вручную с помощью лопатки из кислотостойкого материала или на специально изготовленной намазочной машине.

Наиболее эффективным и простым способом уплотнения пасты является способ уплотнения прокатыванием пластин между резиновыми роликами, поджатыми с помощью пружины.

Подсушка пластин после первого прокатывания может осуществляться в сушильной камере при температуре 120^0C в течение 20 секунд или в естественных условиях в течение 5−6 минут.

Повторное прокатывание пластины выполняется между роликами, обернутыми 2−3 слоями марли.

После повторного прокатывания пластины помещаются в камеру выдержки и сушки. В условиях помещения они могут храниться не более двух часов.

В камере выдержки и сушки пластин происходит дозревание пасты в условиях пересыщенного пара (без доступа кислорода воздуха) и окончательная сушка.

Режимы выдержки и сушки пластин приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 − Режимы выдержки и сушки пластин

Наименование процесса	Длительность стадии, ч	Температура воздуха в камере, ^{0}C	Влажность воздуха в камере, %
1 Выдержка			
I стадия	16	45−50	не менее 95
II стадия	20	45−50	снижается с 95 до 20
2 Сушка	12	68−70	не более 20

Время нахождения электродных пластин после выдержки и сушки до формирования должно быть не более 30 дней.

Формирование пластин выполняется после сборки аккумуляторов путем заряда нормальным током ($I_з = 0{,}1C_{20}$) в течение 20 часов при исходной плотности электролита 1,10 − 1,12 г/см^3.

4.4.2.2 Способ восстановления отрицательных электродов аккумулятора

Отрицательные электроды отработавших аккумуляторов, по внешнему виду годные к повторному использованию: без выкрашенных ячеек, вспучивания активной массы и обширных следов сульфатации, используются повторно при восстановлении аккумуляторов, показывая электрические характеристики на уровне новых электродов, однако они определяют скорость саморазряда восстановленных аккумуляторов и подлежат очистке от загрязняющих примесей, прежде всего сурьмы.

Очистка электродов осуществляется химическим путем. В кислотостойкие емкости (моноблоки батарей) электроды устанавливаются с небольшим зазором и заливались серной кислотой, температура кислоты при этом увеличивается до 60^0С. Процесс растворения сурьмы в кислоте протекает с обильным газовыделением, поэтому емкости должны быть установлены под вытяжными зондами или в вытяжных шкафах.

После выдержки в кислоте электроды промываются в дистиллированной воде, сушатся в условиях помещения в течение 1−2 часов, поступают на сборку аккумуляторов.

Таким образом, предлагаемый способ восстановления отработавших отрицательных электродов [154] заключается в том, что отрицательные электроды с разбухшей активной массой восстанавливают без удаления массы из решеток путем прессовки их с брезентовыми прокладками, при этом восстанавливаемые отрицательные электроды до прессовки их с брезентовыми прокладками выдерживают в концентрированной серной кислоте плотностью 1,83 г/см^3 при температуре 55−60^0С в течение 25−26 часов, промывают в дистиллированной воде, подсушивают на воздухе в течение 1−2 часов, после чего аккумулятор собирают и заряжают.

4.4.2.3 Способ восстановления сепараторов аккумулятора

Известно, что в процессе эксплуатации поверхность сепараторов, включая поры, загрязняется продуктами электролитического переноса, уменьшая количество протекающего электролита, а, следовательно, емкость аккумулятора и величину силы отдаваемого тока, и увеличивая саморазряд [10,153].

Кроме того, короткие замыкания вокруг сепараторов или сквозь поры увеличивают саморазряд и уменьшают срок службы аккумуляторов. Поэтому повторное использование при восстановлении аккумуляторов сепараторов, полученных в результате разборки отработанных аккумуляторов, требует их предварительной специальной обработки.

Наибольшую опасность из перечисленных процессов создает проникно-

вение сквозь сепараторы двуокиси свинца, оплывающей с положительного электрода.

Сепаратор тем лучше предупреждает появление коротких замыканий, чем мельче и извилистей его поры. Однако повышение извилистости и уменьшение диаметров пор сепараторов снижают емкость аккумуляторов. Чем крупнее поры, тем выше емкость в начале и тем быстрее она снижается к концу срока службы.

Влияние сепараторов на доступ кислоты к электродам в значительной степени обусловлено их пористостью. Отрицательные электроды в процессе циклирования разбухают, плотно прижимаясь к сепараторам. Кислота может проникать к активной массе в основном сквозь поры сепараторов, либо посредством диффузии, либо под действием пузырьков газа, которые проталкиваясь наружу сквозь поры активной массы и поры сепараторов заставляют перемещаться и жидкость.

В связи с этим предварительной обработке должна подвергаться как наружная поверхность сепараторов, так и их поры.

Очистка поверхности сепараторов осуществляется механическим путем, при этом удаляются продукты электролитического переноса, устраняются короткие замыкания вокруг сепараторов или сквозь поры, что снижает саморазряд и увеличивает срок службы аккумуляторов.

После механической обработки для завершения процесса восстановления сепараторы подвергают кипячению в дистиллированной воде, после чего их повторно используют при сборке восстанавливаемых аккумуляторов, обеспечивая при этом их высокие электрические характеристики.

Выполненные экспериментальные исследования показали, что рациональный способ восстановления характеристик сепараторов для их повторного использования при восстановлении аккумуляторных батарей заключается в очистке их поверхности от продуктов электролитического переноса механическим путем и последующем кипячении в дистиллированной воде в течение 5 минут [155].

4.4.2.4 Технологический процесс восстановления свинцовых кислотных аккумуляторных батарей

На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований были определены рациональные способы восстановления электродов и сепараторов, разработана рациональная технология восстановления изношенных свинцово-кислотных батарей в войсковых условиях, проведены эксплуатационные испытания восстановленных батарей.

Предлагаемый способ восстановления свинцовых аккумуляторов заключается в следующем [156].

Отработанные аккумуляторы разбирают. Активную массу положительных электродов с решеткой промывают в дистиллированной воде, сушат, размалывают, подвергают термической обработке при температуре 450−500°С до желтого цвета. После этого готовится паста путем смешивания порошка с дистиллированной водой с последующим добавлением раствора серной кислоты плотностью 1,40 г/см^3 из расчета на 1 кг порошка 120 мл воды и 77 мл кислоты.

Пасту втирают в решетку, уплотняют прокатыванием пластин между резиновыми валиками. После этого пластины подсушивают при температуре 120°С в течение 20−25 секунд или выдерживают на воздухе 4-6 минут, повторно прокатывают между валиками, обернутыми марлей. Далее пластины выдерживают при температуре 45−50°С и влажности воздуха не менее 95% 16−18 часов, затем при этой же температуре с уменьшением влажности до 75% еще 20 часов. После выдержки пластины сушат при температуре 68-70°С и влажности не более 20% в течение 12−14 часов.

Отрицательные электроды восстанавливают без удаления массы из решеток путем прессовки их с брезентовыми прокладками. При этом восстанавливаемые отрицательные электроды до прессовки их с брезентовыми прокладками выдерживают в концентрированной серной кислоте плотностью 1,83 г/см при температуре 55−60°С в течение 25−26 ч, промывают в дистиллированной

воде, подсушивают на воздухе в течение 1−2 ч. Восстановленные отрицательные электроды собирают с положительными в блок.

Для сборки блоков электродов повторно используют сепараторы, восстановленные после разборки отработанных аккумуляторов путем очистки их поверхности от продуктов электролитического переноса механическим путем и кипячения в дистиллированной воде в течение 5 минут.

Собранный аккумулятор заливается электролитом плотностью 1,12 г/см^3, заряжается при нормальной величине тока.

Предлагаемый способ обеспечивает увеличение срока службы аккумуляторов в 2−2,5 раза, повышает отдаваемую аккумулятором емкость с 70 до 100% от номинальной.

Предлагаемая технология восстановления свинцовых кислотных аккумуляторных батарей заключается в следующем.

Восстановлению подлежат батареи любой конструкции, в том числе с общей крышкой, с любым сроком службы, с различными причинами выхода из строя и с любым сроком хранения батарей после выхода из строя при условии, что батареи после выхода из строя залиты и хранятся при положительной температуре.

Батареи не требуют предварительного заряда, разделения аккумуляторов на работоспособные и замкнутые.

В процессе хранения батарей до восстановления необходимо следить только за уровнем электролита, не допускается оголение электродов. Доливку осуществлять дистиллированной водой. Плотность электролита в отдельных аккумуляторах может быть различной.

Батареи разбираются на моноблоки, блоки электродов, крышки.

Активная масса положительных электродов вместе с остатками решеток промывается в дистиллированной воде, высушивается, размалывается, просеивается, подвергается термической обработке при температуре 420−450^{0}С в течение 1−1,5 часов до желтого цвета. Порошок смешивается с дистиллированной водой с последующим добавлением раствора серной кислоты плотностью

1,40 г/см^3 в соответствующей пропорции. Паста втирается в решетку, уплотняется, подсушивается, снова уплотняется. Далее пластины выдерживаются в пересыщенном пару в течение 36 часов и сушатся.

Решетки для положительных электродов можно отлить либо использовать решетки отрицательных электродов (при этом из двух батарей можно восстановить одну).

Отрицательные электроды для повторного использования предварительно выдерживаются в концентрированной серной кислоте и хорошо промываются в дистиллированной воде.

При отсутствии новых сепараторов старые промываются, очищаются от темного налета механическим путем, кипятятся в течение 5 минут, сушатся в естественных условиях.

Моноблоки после проверки их на герметичность и крышки без трещин и сколов используются повторно.

Собранная батарея заливается электролитом плотностью 1,12 г/см^3, заряжается нормальным током в течение 20 часов. После этого сливается электролит, заливается новый электролит плотностью 1,28 г/см^3. Аккумуляторы заряжаются еще 1−2 часа нормальным током с корректировкой плотности электролита до 1,28 г/см^3. Далее батарея сдается в эксплуатацию.

4.4.3 Результаты испытаний восстановленных свинцовых кислотных аккумуляторных батарей

Для оценки различных способов изготовления положительных электродов, а также способов обработки отрицательных электродов и сепараторов было собрано 48 аккумуляторов по схеме − 6 положительных плюс 6 отрицательных электродов, из которых изготовлено 8 аккумуляторных батарей типа 6СТ-75. Для сравнения характеристик использовались также новые положительные и отрицательные электроды заводского изготовления и новые сепараторы.

Сравнение характеристик проводили в соответствии с [157−165].

Параметрами оптимизации при проведении предварительных экспериментов являлись:

1) электрические

- потенциал электрода относительно кадмия;

- электродвижущая сила и напряжение восстановленного аккумулятора;

- емкость аккумулятора при 10-часовом режиме разряда;

- стартерный ток;

- скорость саморазряда аккумулятора

2) технологические

- содержание PbO_2;

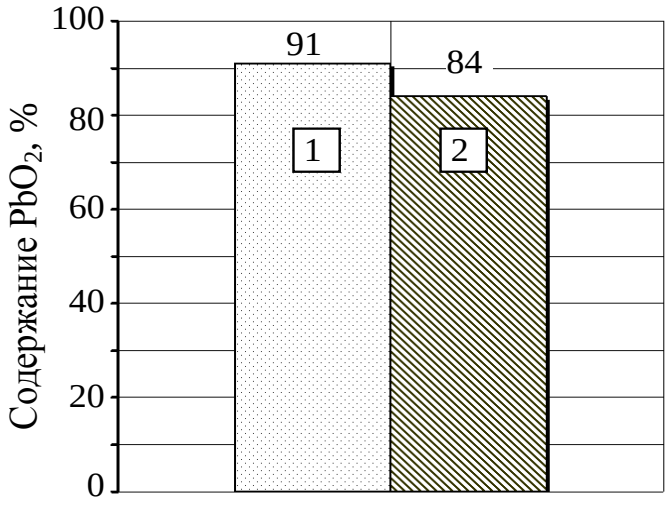
- содержание $PbSO_4$;

- содержание Sb

3) ресурсные

- скорость оплывания активной массы.

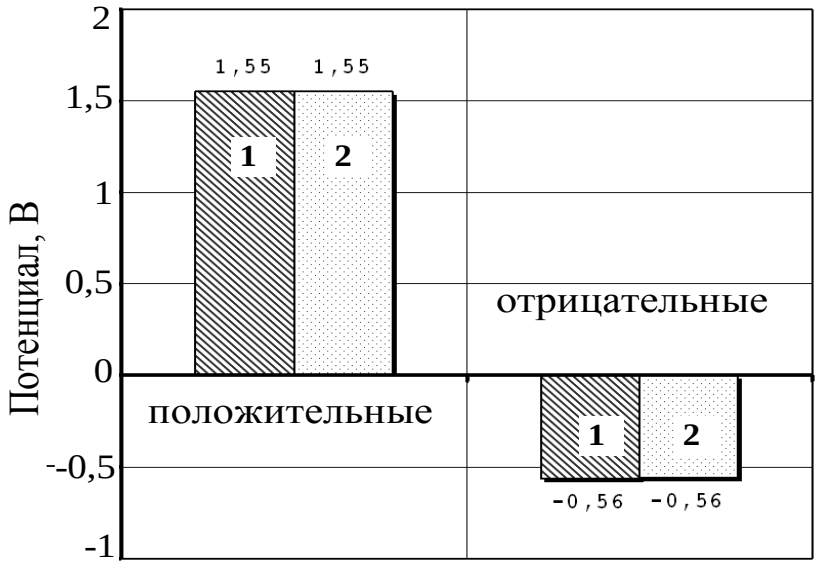
Химический состав активной массы восстановленных и заряженных положительных электродов определялся в соответствии с методикой [55]. При испытаниях восстановленных положительных электродов содержание PbO_2 в их активной массе оказалось выше, чем у новых заводских (рисунок 4.19).



1 – восстановленные электроды; 2 – новые электроды

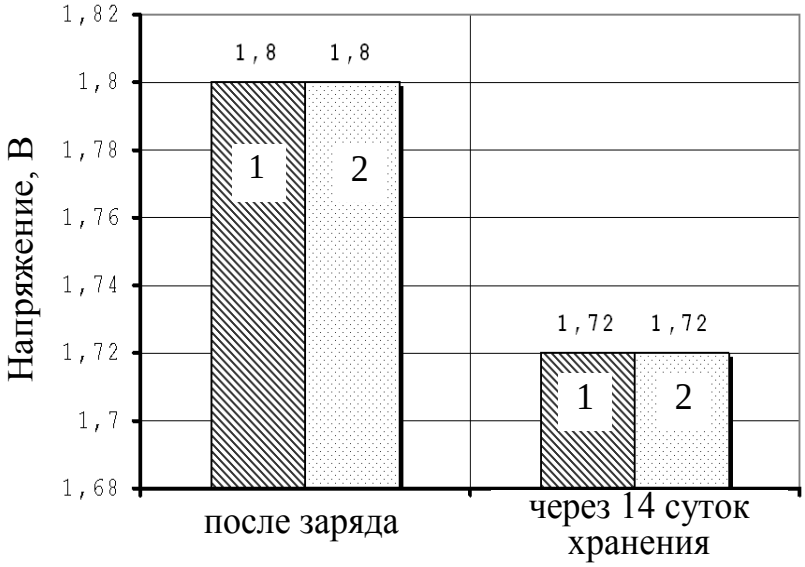
Рисунок 4.19 – Содержание PbO_2 в активной массе заряженных положительных электродов

Электродные потенциалы восстановленных электродов практически не отличаются от новых электродов (рисунок 4.20).

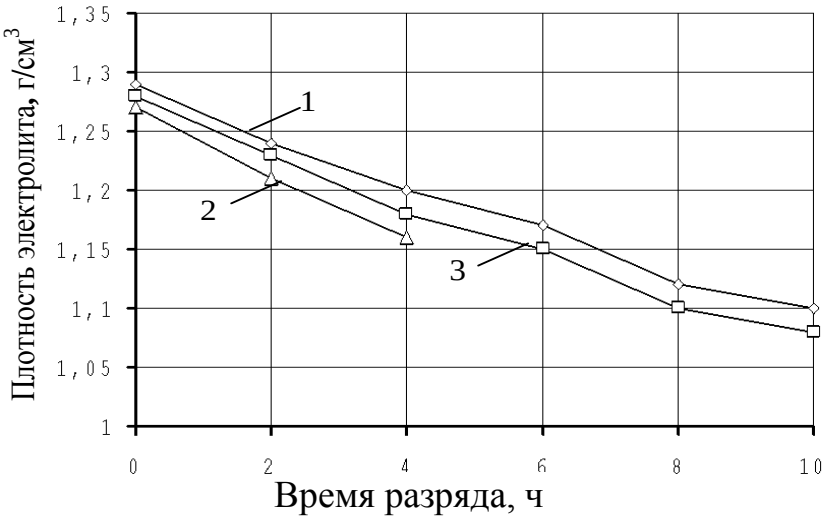


1 – восстановленные электроды; 2 – новые электроды
Рисунок 4.20 – Потенциалы электродов относительно кадмия

При проведении лабораторных испытаний восстановленных аккумуляторов установлено, что напряжение стартерного режима разряда у восстановленных и новых аккумуляторов не отличается (рисунок 4.21).



1 – восстановленные электроды; 2 – новые электроды
Рисунок 4.21 – Напряжение стартерного режима разряда аккумуляторов на 10 секунде

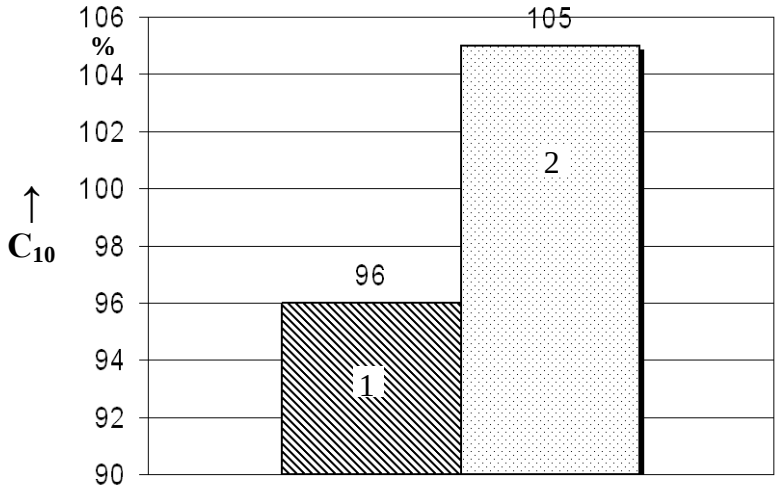


1 – восстановленные аккумуляторы; 2 – аккумуляторы, восстановленные без обработки активной массы электродов; 3 – новые аккумуляторы

Рисунок 4.22 – Изменение плотности электролита при разряде аккумулятора по 10-часовому циклу

При разряде аккумуляторов 10-часовым режимом плотность электролита в восстановленных и новых аккумуляторах изменяется практически одинаково (рисунок 4.22).

Емкость восстановленных аккумуляторов на первых циклах выше, чем у заводских (рисунок 4.23).



1 – новые электроды; 2 – восстановленные электроды

Рисунок 4.23 – Отдаваемая аккумуляторами емкость на первом цикле разряда

Три восстановленные аккумуляторные батареи типа 6СТ-75 прошли эксплуатационные испытания на автомобилях интенсивной эксплуатации в течение трех лет, в ходе которых установлено следующее:

- на первых циклах восстановленные аккумуляторы имели емкость выше по сравнению с новыми за счет более высокой степени окисленности активной массы. С течением времени скорость снижения емкости у восстановленных аккумуляторов выше, чем у заводских, однако к концу третьего года эксплуатации их емкость при 10-часовом режиме разряда составляет не менее 60% от номинальной (рисунок 4.24);

- разрядный стартерный ток восстановленных и заводских аккумуляторов при отрицательных температурах к концу третьего года практически не отличается;

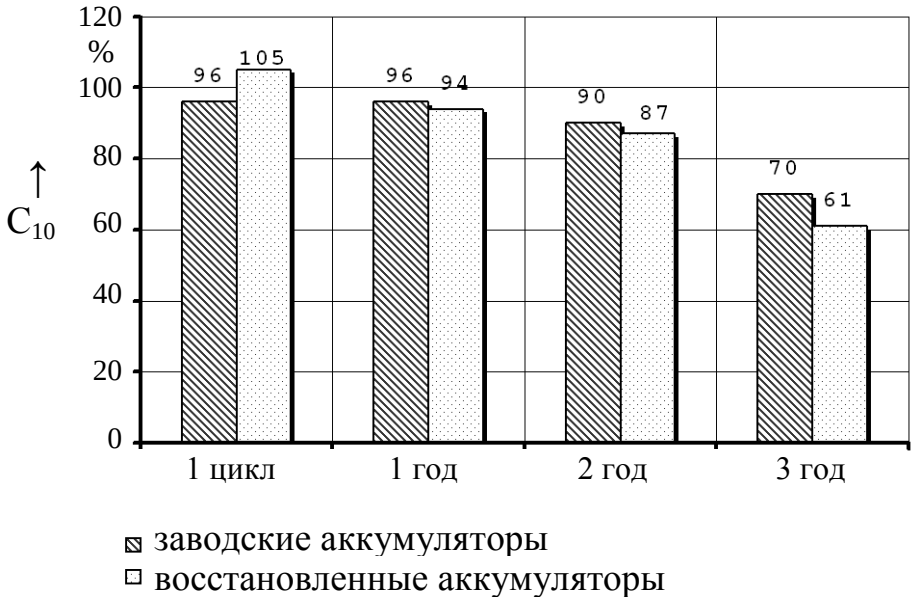
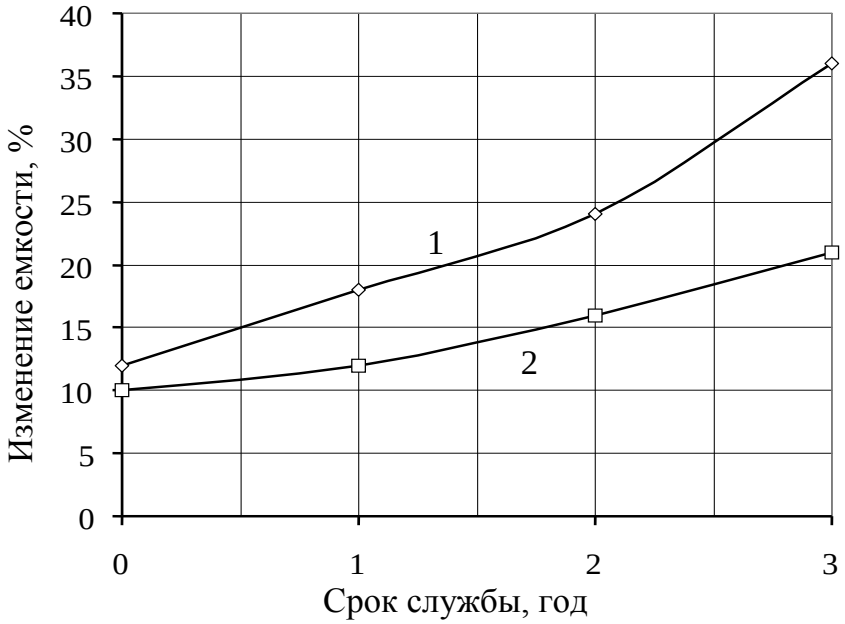


Рисунок 4.24 – Изменение емкости аккумуляторов в ходе эксплуатационных испытаний

- скорость саморазряда восстановленных аккумуляторов выше, чем у новых и составляет 12% за 28 суток. В процессе эксплуатации к концу третьего года она увеличивается до 37% по сравнению с 22% у заводских, что незначительно выше 1% за сутки (рисунок 4.25).



1 – восстановленные аккумуляторы; 2 – заводские аккумуляторы

Рисунок 4.25 – Саморазряд аккумуляторов разных сроков службы за 28 суток хранения

4.5 Выводы

Результаты выполненных теоретических и экспериментальных исследований позволяют сделать следующие выводы.

1 Около 90% случаев выхода из строя аккумуляторов происходит по причине низкой коррозийной стойкости сплава токоотвода и оплывания активной массы положительного электрода.

2 Физического износа элементов активной массы не происходит, хотя происходит потеря ее электроактивности.

3 Процесс разрушения токоотвода положительного электрода при современной технологии его изготовления неизбежен.

4 Современные токоотводы с содержанием сурьмы в сплаве в количестве 2,5% подвержены анодной коррозии в меньшей степени, однако к концу срока службы токоотвод настолько разрушен, что активная масса удерживается только за счет плотного прижатия через сепараторы к отрицательным электродам и перегородкам в моноблоке.

5 При восстановлении аккумуляторов токоотводы положительных электродов не могут быть использованы повторно в качестве токоотводов. Невозможно их и восстановить до первоначальных размеров и свойств. Однако продуктами разрушения токоотводов являются окислы свинца и их можно повторно использовать для изготовления положительной активной массы. Поскольку электрическая активность окислов мала, потребуется их дополнительная обработка. При восстановлении положительных электродов необходимо использовать новые токоотводы или тщательно очищенные решетки отрицательных электродов.

6 В соответствии с существующей теорией активная масса положительного электрода разрушается и оплывает на дно моноблока обычной конструкции, заполняя шламовое пространство, специально предусмотренное в конструкции батареи. Причем емкость аккумулятора уменьшается пропорционально количеству оплывшей массы и к концу срока службы составляет 50% от номинальной. Нами установлено, что скорость оплывания не является определяющей в уменьшении емкости. В процессе работы положительного электрода происходят структурные изменения активной массы, в связи с чем она теряет электроактивность.

Электрохимический эквивалент положительного активного материала при неизменном химическом составе в процессе эксплуатации аккумулятора изменяется и в конце срока службы достигает 7−8 г/А·ч (нового – 4,463 г/А·ч), что свидетельствует о наличии наряду с известными α и β-модификациями PbO_2 другой или других модификаций, имеющих относительно малую электрическую емкость. Это означает, что без предварительной обработки отработавшей активной массы не удастся получить первоначальную емкость аккумулятора при его восстановлении.

При восстановлении аккумуляторов без воздействия на отработавшую активную массу, в зависимости от способов изготовления положительных электродов, емкость аккумуляторов может изменяться в 1,5−2 раза и не может быть выше 70−78% от номинальной.

При термической обработке отработавшей активной массы ее электроактивность восстанавливается, емкость восстановленных аккумуляторов практически не отличается от емкости аккумуляторов, изготовленных на аккумуляторном заводе.

7 Для изготовления пасты при использовании необработанного порошка оптимальным является рецепт: на 1 кг порошка добавляется 97 г электролита плотностью 1,26 г/см^3. А добавление дополнительно 1 г полипропиленового волокна улучшает качество сцепления активной массы с решеткой и уменьшает скорость ее оплывания в 2 раза. Добавление соды ухудшает электрические характеристики электродов, добавление фосфорной кислоты увеличивает емкость, но при этом значительно увеличивается скорость оплывания активной массы.

Процессы, протекающие при изготовлении пасты из порошка, изготовленного из свинца в заводских условиях, и порошка, изготовленного из активной массы необработанных отслуживших положительных электродов, отличаются: температура не повышается, паста не схватывается, имеет другой цвет, плотность, химический состав. Паста из термически обработанного порошка по протекающим процессам и свойствам не отличается от заводской.

Лучшим способом уплотнения пасты является прокатывание пластин между резиновыми роликами при усилии прижатия 3 тонны.

Положительные результаты по сцеплению активной массы при использовании необработанного порошка дает только высокотемпературная сушка пластин (свыше 100^{0}С). Меньше растрескивается активная масса при предварительном погружении пластин в серную кислоту. Выдержка пластин на воздухе перед сушкой улучшения результатов не дает. При использовании термообработанного порошка лучшие результаты дает сушка, применяемая при изготовлении электродов для необслуживаемых батарей.

8 Отрицательные электроды служат в 3−4 раза дольше положительных. Специальные добавки-расширители в их активную массу обеспечивают сохранение электрических характеристик на протяжении всего срока службы. Вместе

с тем на поверхности электродов накапливается сурьма, играющая первостепенное значение в процессе саморазряда. Повторное использование отрицательных электродов целесообразно только после очистки их от загрязняющих примесей и прежде всего сурьмы.

9 Использование отрицательных электродов вместо вышедших из строя положительных недопустимо, поскольку $BaSO_4$, входящий в состав активной массы отрицательных электродов, попав в состав положительной активной массы даже в небольшом количестве, оказывает сильное разрушающее действие. По этой причине способ восстановления, описанный в [166], крайне неэффективен.

10 Для восстановления аккумуляторов пригодны отрицательные электроды без оплывания активной массы. Электрические характеристики отрицательных электродов отслуживших аккумуляторов, исправных по внешнему виду, практически не отличаются от характеристик новых электродов. Сульфат свинца на поверхности электродов легко преобразуется в губчатый свинец при заряде. Значительно труднее преобразуется сульфат свинца, образованный в результате сухого хранения пластин в моноблоке, поэтому до восстановления электроды должны быть погружены в электролит или дистиллированную воду.

11 Скорость саморазряда восстановленных аккумуляторов без обработки отрицательных электродов составляет не менее 3% в сутки, что соответствует расчетам. Механическая очистка поверхности электродов незначительно уменьшает саморазряд. Положительный результат дает погружение электродов в концентрированную серную кислоту. Количество растворенной сурьмы увеличивается с увеличением температуры кислоты и времени выдержки.

12 Сепараторы в процессе работы изменяют свою проводимость за счет образования токопроводящих мостиков через поры в результате оплывания положительной и разбухания отрицательной активных масс. С увеличением проводимости увеличивается и саморазряд аккумулятора. Мостики через поры сепараторов уменьшают общий объем электролита, диаметр пор и в конечном счете емкость аккумулятора.

Повторное использование сепараторов без их обработки приведет к повышенному саморазряду и уменьшению емкости восстановленных аккумуляторов, в связи с чем при восстановлении аккумуляторов необходима специальная обработка сепараторов либо замена их на новые.

Рациональным способом восстановления характеристик сепараторов является их кипячение в дистиллированной воде в течение 5 минут после предварительной механической очистки поверхности.

13 Реализация рационального технологического режима восстановления электроактивности порошка для формирования активной массы позволила получить активную массу положительных электродов с необходимыми свойствами и разработать технологическую схему восстановления положительных электродов.

14 Проведенные лабораторные и эксплуатационные испытания восстановленных электродов и аккумуляторов подтверждают высокую эффективность разработанных способов их восстановления.

Предложенная технология восстановления аккумуляторных батарей может применяться в условиях воинской части или автотранспортного предприятия.

Электрические характеристики восстановленных батарей к концу третьего года незначительно ниже, чем у батарей, изготовленных в заводских условиях, и отвечают предъявляемым требованиям по электрическому пуску двигателя и потере емкости при хранении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные теоретические и экспериментальные исследования позволили предложить направления решения научной проблемы, заключающейся в необходимости совершенствования характеристик свинцовых кислотных аккумуляторов, методов и режимов их хранения и восстановления, с одной стороны, и имеющими место противоречиями в теории "двойной сульфатации", используемой для этих целей, − с другой.

По результатам работы было установлено, что поверхностный процесс зарядообразования, протекающий по механизму общепринятой теории "двойной сульфатации", не обеспечивает существующую фактическую емкость, отдаваемую аккумуляторами. В связи с этим предложен и обоснован механизм протекания токообразующих процессов в аккумуляторе, отличающийся от принятого в теории "двойной сульфатации", на основе которого разработаны и обоснованы рациональный режим хранения и способ восстановления свинцовых аккумуляторных батарей.

Разработанный режим хранения аккумуляторных батарей с залитым электролитом способствует поддержанию аккумуляторных батарей в постоянной готовности к использованию по назначению и увеличению срока их службы.

Предложенный способ оценки технического состояния аккумуляторных батарей по изменению плотности электролита в них учитывает конструктивные особенности батарей различных типов, повышает точность оценки их технического состояния.

В ходе исследований установлено, что одной из основных причин потери емкости аккумуляторами при эксплуатации, помимо оплывания активной массы, является изменение структуры двуокиси свинца, приводящее к потере электрической активности положительных электродов, и предложен способ восстановления свинцовых аккумуляторов, основанный на восстановлении электрической активности активной массы положительных электродов аккумулятора путем ее термической обработки.

Разработанная технология восстановления аккумуляторных батарей и необходимое для этого оборудование позволяют организовать восстановление аккумуляторных батарей в условиях воинской части или автотранспортного предприятия. При этом ресурс работы восстановленных аккумуляторов по результатам эксплуатационных испытаний составил не менее 80% от установленного для новых аккумуляторных батарей.

Предложенные технические решения, направленные на исключение накопления газа в придонных слоях электролита в аккумуляторе, повышают их пожаро- и взрывобезопасность, способствуют замедлению процессов коррозионного разрушения решеток токоотводов положительных электродов и увеличению срока службы аккумуляторных батарей.

ЛИТЕРАТУРА

1 **Багоцкий, В.С.** Химические источники тока [Текст] / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. − М.: Энергоиздат, 1981. − 360 с.

2 **Гельфман, М.И.** Химия [Текст]: учебник для вузов. 3-е изд., стер. / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. − СПб.: Издательство «Лань», 2003. − 480 с.

3 **Дасоян, М.А.** Производство электрических аккумуляторов [Текст]: уч. пособие / М.А. Дасоян, В.В. Новодережкин, Ф.Ф. Томашевский; под ред. М.А. Дасояна. − М.: Высшая школа, 1965. – 468 с.

4 Химия [Текст]: уч. пособие / под ред. В. В. Денисова. − М.: ИКЦ «МарТ»; Ростов н/Д: Издательский центр «МарТ», 2003. − 464 с.

5 **Калашников, С.Г.** Электричество [Текст]: уч. пособие / С.Г. Калашников. − М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. − 624 с.

6 **Акимов, С.В.** Электрооборудование автомобилей [Текст]: учебник для вузов / С.В. Акимов, Ю.П. Чижков. − М.: ЗАО КЖИ «За рулем», 2003. − 384 с.

7 **Ипполитов, Е.Г.** Физическая химия [Текст]: учебник для студ. высш. учеб. заведений / Е. Г. Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков; под общ. ред. Е. Г. Ипполитова. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 448 с.

8 **Болотовский, В.И.** Эксплуатация, обслуживание и ремонт свинцовых аккумуляторов [Текст] / В.И. Болотовский, З.И. Вайсгант. − Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1988. − 208 с.

9 **Белогуров, И.Г.** Стартерные кислотные аккумуляторы [Текст] / И.Г. Белогуров. − М.: Воениздат, 1960. −168 с.

10 **Дасоян, М.А.** Современная теория свинцового аккумулятора [Текст] / М.А. Дасоян, И.А. Агуф. − Л.: «Энергия», 1975. − 312 с.

11 **Долецалек, Ф.** Теория свинцового аккумулятора [Текст] / Ф. Долецалек. – М. – Л.: ОНТИ «Энергоиздат», 1934. – 155 с.

12 Streintz. Wied. Ann. 38, p. 344, 1889.

13 Streintz. Wied. Ann. 46, p. 449, 1892.

14 Strecker. Elektrotechn. Zeitschr., 1891, S. 435, 513, 524.

15 Ayrton, Lamb, Smith. Elektrotechn. Zeitschr., 1891, S. 66.

16 Gladstone, Hibbert. Chem. News, 65, 1892, p. 309.

17 Ayrton, Robertson. Proc. Roy, Soc., 50, 1891, p. 105.

18 Aron. Elektrotechn. Zeitschr., 1883, S. 58, 100.

19 W. Kohirausch, C. Heim. Elektrotechn. Zeitschr., 1889, S. 327.

20 Mugdan. Zeitschr. f. Elektrochem., 1899. H. 23.

21 Tscheltzow. Lumiere electriques, т. XVI. p. 576.

22 Streintz. Wied. Ann. 53, 1894, p. 608.

23 Streintz. Wied. Ann. 50, 1893, p. 504.

24 Darrieus . Lum. electr., 44, 1892, S. 513.

25 Darrieus. Zeitschr. f. Elektrochem., 1894, S. 293.

26 Darrieus. Handbuch der Accumulatoren, 1898, S. 487.

27 Elbs. Zeitschr. f. Elektrochem., 1895, S. 417, 473.

28 Schonherr. Zeitschr. f. Elektrochem., 1896, S. 245, 471.

29 Mugdan. Zeitschr. f. Elektrochem., 1899, S. 309.

30 Elbs. Zeitschr. f. Elektrochein., 3, 1896, S. 70.

31 Nernst. Zeitschr. f. Elektrocliem., 3, 1896, S. 78.

32 Fery. Revue General de L'Electricite, 1917, I, p. 10].

33 Fery. Soc. de chemie de France, 1919, XXV, p. 223

34 Riesenfeld, Sass. Zeitschr Elektrochem. und ang. phys. Chem., Bd. 39, № 4, § 219,1933.

35 L.Mazza. Rendiconli della Reale Accademia nazionale dei Lincei, 1926, p. 215.

36 L.Mazza. Rendiconli della Reale Accademia nazionale dei Lincei, 1927, p. 117, 688.

37 **Кособрюхов, Б.А.** К вопросу о термодинамике свинцового аккумулятора [Текст]: сб. науч.-исслед. раб. по химич. источн. тока / Б.А. Кособрюхов. − М. −Л.: ЦАЛ, 1935. − Вып. 2. − С. 28−40.

38 **Кабанов, Б.Н.** К теории свинцового аккумулятора [Текст]: сб. науч.-исслед. раб. по хим. ист. тока / Б.Н. Кабанов. − М. −Л.: ЦАЛ, 1938. − Вып. 3. − С. 41−57.

39 **Лоренц, А.К.** К вопросу о термодинамическом обосновании теории двойной сульфатации [Текст]: сб. науч.-исслед. раб. по химич. источн. тока / А.К. Лоренц. − М. − Л.: ЦАЛ, 1939. − Вып. 4. − С. 35−54.

40 **Хрусталев, Д.А.** Аккумуляторы [Текст] / Д.А. Хрусталев. − М: Изумруд, 2003. − 224 с.

41 **Бутиков, Е.И.** Физика [Текст]: уч. пособие: Кн. 3: Строение вещества / Е.И. Бутиков, А.С. Кондратьев, В.М. Уздин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 336 с.

42 **Ютт, В.Е.** Электрооборудование автомобилей [Текст]: учебник для автодор. вузов / В.Е. Ютт. – М.: Транспорт, 1989. – 287 с.

43 **Скорчеллетти, В.В.** Теоретическая электрохимия [Текст] / В.В. Скорчеллетти. – М.: "Химия", 1969. – 608 с.

44 **Пат. № 2325013 Российская Федерация, МПК H 01 M 10/06.** Свинцовый аккумулятор [Текст] / Кочуров А. А.; заявитель и патентообладатель Ряз. воен. автомоб. ин-т. – № 2007108817/09; заявл. 09.03.2007; опубл. 20.05.2008, Бюл. № 14. – 5 с. : ил.

45 Свинцовые стартерные аккумуляторные батареи [Текст]: руководство. – М.: Воениздат, 1983. – 170 с.

46 **Никольский, Б.П.** Справочник химика [Текст]. В 5 т. Т. 3 / Б. П. Никольский. – М.: "Химия", 1965. – 1008 с.

47 **Дасоян, М.А.** Основы расчета, конструирования и технологии производства свинцовых аккумуляторов [Текст] / М.А. Дасоян, И.А. Агуф. – Л.: Энергия, 1978. 152 с.

48 **Кошолкин, В.Н.** Распределение тока в аккумуляторах [Текст] / В.Н. Кошолкин, О.С. Ксенжек // Исследования в области химических источников тока: сб. науч. тр. / Саратовский университет. – 1971. – С. 43–57.

49 **Мелвил-Хьюз, Э.А.** Физическая химия [Текст]. Кн.2. / Э.А. Мелвил-Хьюз. – М.: Наука, 1962. – 807 с.

50 **Гумелев, В.Ю.** Рациональный режим хранения свинцовых стартерных батарей, основанный на результатах исследования процессов старения их аккумуляторов [Текст]: дис. … канд. техн. наук : 20.02.17 : защищена 01.06.01 : утв. 20.07.01 / Гумелев Василий Юрьевич. – Рязань, 2001. – 257 с. – Библиогр.: С. 248–257.

51 Аккумуляторные батареи [Текст] / под ред. П.И. Устинова. – М. –Л.: Госэнергоиздат, 1952. – 462 с.

52 **Лыков, А.В.** Тепломассообмен [Текст]: справочник / А.В. Лыков. – М.: Энергия, 1978. – 480 с.

53 **Лурье, Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю.Ю. Лурье. – М.: Мир, 1962. – 682 с.

54 **Гиббс, Дж.** Термодинамические работы [Текст] / Дж. Гиббс. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1950. – 556 с.

55 **ОСТ 16 0.686.354-76 ЕСТП.** Аккумуляторы кислотные. Анализ материалов, растворов и электролитов [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1976.

56 **Кочуров, А.А.** Результаты экспериментального исследования элементного состава активной массы электродов свинцового аккумулятора [Текст] / А.А. Кочуров // Научно-педагогическая деятельность профессорско-преподава-тельского состава на пути развития образования в высшем военно-техническом учебном заведении: сб. статей. – М.: Компания Спутник$^{+}$, 2006. – С. 45–51.

57 **Ванюкова, Л.В.** Растворимость и механизм растворения 4-валентн. свинца [Текст] / Л.В. Ванюкова, М.М. Исаев, Б.Н. Кабанов: Доклады АН СССР. – 1962, т. 143, № 2. – С. 377–379.

58 **Дасоян, М.А.** Стартерные аккумуляторные батареи [Текст]. Устройство, эксплуатация и ремонт / под общ. ред. М. А. Дасояна – М.: Транспорт, 1991. – 255 с.

59 Henderson M. Developments in Lead-acid Battaries// Electrocar and Power. – 1977. – Vol. 23, № 6. – P. 491–493.

60 Исследование возможности повышения гарантийного срока хранения батарей до 7 лет и срока их эксплуатации до 7 лет [Текст]: отчет о НИР / Предприятие п/я Г-4036; рук. А.Г. Герасимов. – Подольск, 1985. – 60 с.

61 Исследование технического уровня стартерных свинцовых аккумуляторных батарей ведущих зарубежных фирм [Текст]: отчет о НИР / Науч.-исслед. ин-т стартерных аккумуляторов; рук. В.В. Титов. – Подольск, 1988. – 74 с.

62 **Хаммуд, М.Х.** Совершенствование методов технической эксплуатации аккумуляторных батарей на автотранспортных предприятиях [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / Хаммуд М.Х. – М., 1984. – 184 с.

63 **Зрелов, В.И.** Разработка методов совершенствования технической эксплуатации автомобильных аккумуляторных батарей [Текст]: дис. … канд. техн. наук / Зрелов В.И. – Харьков, 1985. –192 с.

64 **Данов, Б.А.** Электрооборудование военной автомобильной техники [Текст] / Б.А. Данов. – М.: Воениздат, 1988. – 331 с.

65 Силовые установки и системы электрооборудования армейской автомобильной техники [Текст] / под общ. ред. В.Р. Бурячко. – Л.: ВОЛАТТ, 1980. – 493 с.

66 Оптимизация основных зарядных режимов автомобильных стартерных аккумуляторных батарей [Текст] : техн. отчет / в/ч 63539; рук. В.П. Каштанов. – Бронницы, 1987. – 57 с.

67 Исследования в области улучшения технико-эксплуатационных характеристик стартерных аккумуляторных батарей на основе совершенствования их технического обслуживания [Текст] : отчет о НИР / Новочеркасский политехн. ин-т; рук. Ф.И. Кукоз. – Новочеркасск, 1981. – 101 с.

68 Испытания на определение способа консервации стартерных аккумуляторных батарей [Текст]: науч.-техн. отчет / НИИ автоприборов; рук. О.С. Тютрюмов. – М., 1987. – 24 с.

69 Отчет о проведении работ по определению возможности применения способа консервации стартерных аккумуляторных батарей, обработанных вод-

ным раствором борной кислоты, в условиях войсковой эксплуатации [Текст]: техн. отчет / НИИ стартерных аккумуляторов; рук. Е.С. Аранчук. – Подольск, 1985. – 52 с.

70 Разработка технологии производства и внедрения на Уральском заводе химреактивов добавки "Импульс" к электролиту аккумуляторов [Текст]: техн. отчет / ПТБ ПО "Литбытхим"; рук. В.Н. Цецене. – Вильнюс, 1989. – 51 с.

71 **Селицкая, С.Ф.** Оптимальные условия эксплуатации и хранения автомобильных аккумуляторов [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / Селицкая С.Ф. – М., 1959. – 133 с.

72 **Ютт, В.Е.** Повышение эффективности работы автомобильного транспорта методами диагностирования электрооборудования подвижного состава [Текст]: дис. … докт. техн. наук / Ютт В.Е. – М., 1981. –513 с.

73 **Резник, А.М.** Исследование эксплуатационных характеристик стартерных батарей с целью разработки методов их определения [Текст]: дис. … канд. техн. наук / Резник А.М. – М., 1975. –193 с.

74 **Вайлов, А.М.** Автоматизация контроля и обслуживания аккумуляторных батарей [Текст] / А.М. Вайлов, Ф.И. Эйгель. – М.: Связь, 1985. – 156 с.

75 **Черемных, Ю.М.** Исследование влияния некоторых факторов на интенсивность и характер износов свинцовых стартерных аккумуляторных батарей [Текст]: дис. … канд. техн. наук / Черемных Ю.М. – Л., 1958. – 176 с.

76 **Вайнел, Дж.** Аккумуляторные батареи [Текст] / Дж. Вайнел. – М. –Л.: Госэнергоиздат, 1960. – 480 с.

77 **Дасоян, М.А.** Коррозия свинцовых сплавов в кислотном аккумуляторе [Текст] / М.А. Дасоян. – М.: Энергия, 1958. – 95 с.

78 Определение среднего ресурса аккумуляторных батарей после 2–3 лет их работы на машинах [Текст]: техн. отчет / в/ч 63539; рук. В.П. Каштанов. – Бронницы, 1984. – 57 с.

79 **Колодкин, С.И.** Исследование процесса износа и разработка режимов рационального использования ресурса свинцовых аккумуляторов [Текст]: дис. … канд. техн. наук / Колодкин С.И. – Новочеркасск, 1978. – 105 с.

80 Bird K. Testing Battaries − Recent Advances in Equipment // European Power News. − 1990. − № 4.−P. 10.

81 **Здрок, А.Г.** Выпрямительные устройства стабилизации напряжения и заряда аккумуляторов [Текст] /А.Г. Здрок. – М.: Энергоиздат, 1988. – 144 с.

82 Выяснение причин деструкции положительной активной массы свинцового аккумулятора и разработка методов повышения срока службы положительного электрода [Текст]: отчет о НИР / НИИ стартерных аккумуляторов; рук. В.С. Янченко. – Подольск, 1987. – 58 с.

83 Освоение лицензии на производство необслуживаемых свинцовых батарей [Текст]: отчет о НИР / НИИ стартерных аккумуляторов; рук. В.И. Барковский. – Подольск, 1985. – 158 с.

84 Rüetschi P., Angstadt R.T. Reactions of the Lead Accumulator Self-discharge//Journal of Electrochemical Society. – 1973. – Vol. 117, № 3. – P. 299–305.

85 Министерство обороны РФ. Приказы. Об утверждении Руководства о нормах наработки (сроках службы) до ремонта и списания автомобильной техники и имущества в Вооруженных Силах Российской Федерации: приказ министра обороны РФ от 29 сентября 2006 года № 300.

86 **Дасоян, М.А.** Химические источники тока [Текст] /М.А. Дасоян. – Л.: Энергия, 1969. – 587 с.

87 Большая советская энциклопедия [Текст]: в 30 т.; т. 24, кн. 1, 3-е изд / гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия, 1979. – 27 см.

88 **Агуф, И.А.** Полиморфизм PbO_2 и его влияние на работу свинцовых аккумуляторов [Текст] / И.А. Агуф // Электротехническая промышленность. – 1963. – № 2. – С. 48–53.

89 **Киселева, И.Г.** Об образовании и электрохимических свойствах кристаллических модификаций PbO_2 [Текст] / И.Г. Киселева, Б.Н. Кабанов // Доклады АН СССР. – 1958. – Т.122, № 6. – С. 1042–1045.

90 **Киркинский, В.А.** Полиморфные модификации PbO_2 [Текст] / В.А. Киркинский // Журнал неорганической химии. – 1965. – Т.10, № 9. – С. 1966–1970.

91 **Лившиц, Е.С.** Исследование процессов, протекающих на свинцовом электроде в присутствии поверхностно-активных веществ в растворах серной кислоты при различных температурах [Текст]: дис. … канд. техн. наук / Лившиц Е.С. – М., 1980. – 131 с.

92 Rao P.V.V., Udupa H.V.K. Coulombmetrical Definition Oxygen of PbO_2 at Alkaline Solution//Electrochimica Acta. –1965. – Vol. 10, № 7. – P. 651–656.

93 Lander J.J. Self-discharge of Lead Accumulator Positive Electrode//Journal of Electrochemical Society. – 1952. – Vol. 99, № 9. – P. 339−342.

94 **Герасимов, А.Г.** Свинцовые аккумуляторные батареи с длительным сроком хранения в заряженном состоянии [Текст]: дис. … канд. техн. наук / Герасимов А.Г. – Подольск, 1984. – 224 с.

95 **Панфилов, А.В.** Электрические свойства окислов свинца [Текст] / А.В. Панфилов // Журнал физической химии. – 1967. – Т.41, № 5. – С. 418–425.

96 Papazov G., Rogatchev T., Pavlov D., Garche I., Wiesnes K. Influence of the Lead Dioxid Active Mass on the Corrosion Rate of the Spines of the Positive Lead-acid Battary Plates // Journal of Power Sources. –1981. – Vol. 6, № 4. – P. 15–24.

97 **Криволапова, Е.В.** Влияние добавки соли кобальта, температуры и других факторов на срок службы положительного электрода свинцового аккумулятора [Текст] / Е.В. Криволапова, Б.Н. Кабанов // Труды совещания по электрохимии / Академия Наук СССР. – 1953. – С. 549–557.

98 **Хаустов, В.Л.** Микроскопические исследования кристаллической структуры засульфатированных пластин свинцово-кислотных аккумуляторов [Текст] / В.Л. Хаустов, А.Г. Молчан // Кристаллизация и свойства кристаллов: сб. Новочеркасского политехн. ин-та. – 1977. – Вып. 4. – С. 108.

99 **Гордянова, Г.Н.** Изучение свойств свинцово-сурьмяных сплавов с малым содержанием сурьмы [Текст] / Г.Н. Гордянова: сб. раб. по хим. ист. тока. – Л.: Энергия. –1974. – Вып. 9. – С. 11.

100 **Попова, Т.И.** Механизм сульфатации свинцового аккумулятора и методы ее устранения [Текст] / Т.И. Попова, Б.Н. Кабанов // Журнал прикладной химии. −1959. − Т. 32, № 2. − С. 326–336.

101 **Ямпольская, Э.Г.** Влияние поверхностно-активных веществ на структуру пассивирующего слоя $PbSO_4$ [Текст] / Э.Г. Ямпольская // Электрохимия.−1966. − Т. 2, № 11. − С. 1327−1330.

102 **Беренд, В.В.** Общие закономерности распределения тока в электродах источника тока [Текст] / В.В. Беренд, В.Е. Дмитренко// Электротехника. −1965. − № 2. − С. 59−60.

103 **Левич, В.Г.** Курс теоретической физики [Текст]. Т.1. / В.Г. Левич. – М.: Наука, 1969. – 910 с.

104 **Кочуров, А.А**. Плотность электролита приэлектродного слоя и ее влияние на степень заряженности аккумулятора и коррозию положительного токоотвода [Текст] / А.А. Кочуров, В.Ю. Гумелев, Н.П. Шевченко: науч.-техн. сб. / Воен. автомоб. ин-т. – Рязань, 1995. – Вып. № 4. – С. 237 – 242.

105 **Калашников, М.Г.** Системы электроснабжения транспортных машин [Текст] / М.Г. Калашников. – Л.: Машиностроение, 1982. – 132 с.

106 **Резник, А.М.** Электрооборудование автомобилей [Текст] / А.М. Резник, В.П. Орлов. – М.: Транспорт, 1988. – 215 с.

107 **Пат. 2006133 Российская Федерация, Н 02 Н7/18.** Устройство для компенсации саморазряда аккумуляторных батарей / В. Д. Рогачев, В. Ю. Гумелев; заявитель и патентообладатель Ряз. воен. автомоб. ин-т. – опубл. 15.01.94, Бюл. №1. – 4 с. : ил.

108 **Ксенжек, О.С.** Диффузионные режимы работы пористых электродов [Текст] / О.С. Ксенжек // Журнал физической химии. – 1962. – Т. 36, № 2. – С. 243–248.

109 **Гиршфельдер, Дж.** Молекулярная теория газов и жидкостей [Текст] / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. – М.: Наука, 1961. – 564 с.

110 **Шувиков, В.И.** Определение минимальной допустимой степени заряженности свинцового аккумулятора при его хранении с залитым электролитом [Текст] / В.И. Шувиков, А.А. Кочуров, В.Ю. Гумелев: науч.-техн. сб. / Воен. автомоб. ин-т. – Рязань, 1995. – Вып. № 4. – С. 222 – 232.

111 Voss E., Husher G. Влияние глубины разряда на срок службы положительных пластин свинцового аккумулятора [Текст]. North Atlantic Treaty organization consultative Group. J. Meeting 29-th. – liege, 1967. – 18p.

112 **Астахов, Н.Н.** Анодная коррозия свинца в серной кислоте [Текст] / Н.Н. Астахов, Э.С. Вейсберг, Б.Н. Кабанов: доклады АН СССР. – 1964, т. 154, № 6. – С. 1414–1416.

113 **Агуф, И.А.** К исследованию переноса некоторых составляющих анодного сплава на отрицательный электрод свинцового аккумулятора [Текст]: сб. "Аккумуляторы" / И.А. Агуф, М.А. Дасоян, Т.М. Рожанская. – М.: ЦНТИ Электропр. и приборостр., 1961. – С. 94−103.

114 **Вайнел, К.** Аккумуляторные батареи [Текст] / К. Вайнел, Д. Вуд. – М.- Л.: Госэнергоиздат, 1960. – 480 с.

115 **Шевченко, Н.П.** Метод и средства восстановления изношенных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей [Текст]: дис. … канд. техн. наук: 20.02.17: защищена 18.11.2000: утв. 26.01.2001 /Шевченко Николай Павлович. – Рязань, 2000. – 256 с. – Библиогр.: С. 247–256.

116 Papazov G., Rogatchev T., Pavlov D., Garche I., Wiesenes K. Influence of the Lead Dioxid Active Mass on the Corrosion Rate of the Spines of Positive Lead // Acid Battery Plates in Power Sources. − 1981. − vol. 6, P. 15−24.

117 Rogatchev T., Papazov G., Pavlov D. The effect of current density and Thickness of the active mass on the corrosion Rate of the Spines of Lead //Acid Battery In Power Sources. – 1983. – vol. 10, № 3, P. 291–303.

118 Pavlov D., Rogatchev T. Mechanism of the action of Ag and As on the anodic corrosion of tead and oxigen evolution at the $Pb/PbO_{(2-x)}/H_2O/O_2/H_2SO_4$ electrode system // Electrochim Actd. – 1986. – № 2, P. 241–249.

119 Исследование возможности создания современных способов и средств диагностики для оценки технического состояния свинцовых аккумуляторных батарей [Текст]: отчет о НИР / НПИ; рук. Ф.И. Кукоз. – Новочеркасск, 1991. – 120 с.

120 **Агуф, И.А.** К теории коррозийной деформации аккумуляторных решеток [Текст] / И.А. Агуф, Л.М. Левинзон. // Защита металлов. – 1965. – № 5 – С. 590.

121 **Агуф, И.А.** О коррозионной деформации свинца в процессе анодной поляризации [Текст] / И.А. Агуф, Л.М. Левинзон. // Защита металлов. – 1966. – № 5– С. 592–594.

122 Bode, H., Voss, E. Фосфат 4-валентного свинца; вклад в изучен. реакц. на PbO_2 [Текст] / H. Bode, E. Voss // "Elektrohim. Acta", 1962, vol. 6, № 1/4, P. 11–16.

123 Ikari S., S. Ioshizawa. Исследов. повед. анодн. металла в свинц. аккумуляторе // "J. Elektroh. Soc. Jap.", 1959, vol. 27, № 10–12, p. E247–E249.

124 ER Ellis, Wickinson F. Двуокисно-свинцовый электрод [Текст] // J. Applied Electrochem. –1986. – Т. 16, № 2. – С. 159–167.

125 **Кабанов, Б.Н.** Механизм катодной пассивации электрода из PbO_2 [Текст] / Б.Н. Кабанов, Д.И. Лейкис, Е.И. Крепанова: доклады АН СССР. – 1954, Т. 98, № 6. – С. 989–992.

126 Burbank J. Морфология PbO_2 в положительной пластине свинцового аккумулятора [Текст] // Electrochem Soc. – 1964. – Т. 111, № 7. – С. 765–768.

127 Bogshow N.E., Wilson K.P. Микроскопическое изучение активных материалов свинцового аккумулятора [Текст] // Electrorem. Acta. – 1965. – Т. 10, № 8. – С. 867–873.

128 Burbank J. Анодное окисление свинцовых сульфатов свинца [Текст] // J. Electrochem Soc. – 1966. – Т. 113, № 1. – С. 10–14.

129 **Дасоян, М.А.** Анодные процессы в свинцовом аккумуляторе [Текст] / М.А. Дасоян, И.А. Агуф, Русин А.И. // Сб. работ по хим. ист. тока. – Л., 1968. – С. 47–83.

130 **Simon, A.C.** Факторы, влияющие на восстановление активной массы положительного электрода свинцового аккумулятора [Текст] / A.C. Simon // Batteries. – 1965. –№ 4 – С. 63–80.

131 **Агуф, И.А.** Элементарный расчет некоторых характеристик пассивирующих сульфатных пленок и предельных коэффициентов использования активных масс свинцового аккумулятора [Текст] / И.А. Агуф // Сб. работ по хим. ист. тока. – Л.: Энергия, 1975. – С. 49–56.

132 Azim A., Ysmail A. Влияние некоторых неорганических добавок на срок службы положительного электрода [Текст] // J. Appl. electrochem. – 1977. – Т. 7, № 2. – С. 119–125.

133 Delmastro A., Maya M. Харктеристики PbO_2 с различными добавками [Текст] // J. Electrochem Soc. – 1984. – Т. 131, № 12. – С. 2756–2760.

134 **Агуф, И.А.** Влияние ионов фосфата на некоторые электрохимические свойства PbO_2-электрода [Текст] / И.А. Агуф // Журнал прикладной химии. – 1972. – Т. 45, № 5. – С. 984–988.

135 Ritchic E.J., Burbank J. Циклирование и перезаряд аккумуляторов с решетками из чистого и сурьмянистого свинца [Текст] // J. Electrochem Soc. – 1970. – Т. 117, № 3. – С. 299–305.

136 Burbank J. Роль сурьмы в положительном электроде свинцового аккумулятора [Текст] // J. Electrochem Soc. – 1964. – Т. 111, № 10. – С. 1112–1115.

137 **Емельянов, Н.М.** Повышение стартерной емкости положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора [Текст] / Н.М. Емельянов. – Подольск, 1966. – 199 с.

138 **Бабаева, Л.Н.** Влияние добавки полипропиленового волокна на прочность массы положительного электрода свинцового аккумулятора [Текст] / Л.Н. Бабаева, В.Г. Васильев // Сб. работ по хим. ист. тока. – Л.: Энергия, 1975. – С. 96–104.

139 Tudor S., Weisstuch A., Darvoug S.H. Аккумуляторы со свинцово-кальциевыми решетками и добавкой H_3PO_4 [Текст] // Electroch. Technol. – 1966. – Т. 4, № 7 – 8, С. 406–411.

140 **Нечипоренко, Э.С.** Высокоактивные плотные пасты из свинцового порошка [Текст] / Э.С. Нечипоренко, В.В. Новодережкин, М.А. Дасоян // Сб. работ по хим. ист. тока. – Л.: Энергия, 1970. – С. 38–43.

141 **Павлов, Д.** Получение, фазовый состав и микроструктура аккумуляторных паст [Текст] / Д. Павлов, В. Илиев, Г. Папазов // Сб. работ по хим. ист. тока. – Л.: Энергоатомиздат, 1984. – С. 18–22.

142 **Папазов, Г.** Влияние фазового состава пасты на энергетические характеристики положительного электрода свинцового аккумулятора [Текст] / Г. Папазов, В. Илиев, Д. Павлов // Сб. работ по хим. ист. тока. – Л.: Энергоатомиздат, 1987. – С. 11–16.

143 Усовершенствование свинцовых аккумуляторов для электромобилей [Текст]: отчет о НИР / НИИСТА; рук. В. С. Янченко. – Подольск, 1980. – 71 с.

144 **Паршикова, Е.В.** Влияние некоторых поверхностно-активных веществ на отрицательный электрод свинцового аккумулятора [Текст] / Е.В. Паршикова // Электротехника. – 1964. – № 10. – С. 53 – 54.

145 **Вайсберг, Э.С.** Исследование влияния сурьмы на характер пассивации свинца в растворах серной кислоты [Текст] / Э.С. Вайсберг // Журнал прикладной химии. – 1959. – Т. 32, № 10. – С. 2354 – 2357.

146 **А.С. № 112833 СССР, МПК Н 01М 10/12.** Способ восстановления свинцовых аккумуляторов / Афанасьев А.Н. − 2 с.

147 **Горюнов, А.** Из двух − один [Текст] / А. Горюнов // За рулем. – 1995. – № 5. – С. 65–67.

148 **Герасимов, А.Г.** Маршрутная технология переработки свинцовых аккумуляторных батарей [Текст] / А.Г. Герасимов. – Подольск, 1986. –9 с.

149 Переработка свинцово-сурьмянистых отходов методом восстановления [Текст]: отчет о НИР / НИИСТА; рук. Н.М. Емельянов. – Подольск, 1978. – 11 с.

150 Типовой технологический процесс [Текст] / Батареи аккумуляторные свинцовые. Токоотводы. Электродные пластины. Изготовление. − П/я А-7224, п/я Г-4398. – 1981. – 192 с.

151 **Животинский, П.Б.** Сепаратор "мипор" [Текст] / П.Б. Животинский, Т.М. Бессонова // Сб. работ по химич. ист. тока. – Л.: Энергия, 1972. – С. 81-87.

152 **Маноим, Г.И.** Причины пассивации положительного электрода в результате термического воздействия на него и способы ее устранения [Текст] / Г.И. Маноим, В.В. Новодержкин, М.А. Дасоян, И.И. Круглова // Сб. работ по химич. ист. тока. – Л.: Энергия, 1972. – С. 22–27.

153 **Агуф, И.А.** К теории саморазряда отрицательного электрода свинцового аккумулятора [Текст] / И.А. Агуф // Сб. работ по хим. ист. тока. – Л.: Энергия, 1972. – С. 27–31.

154 **Пат. № 2302059 Российская Федерация, МПК H 01 M 10/06, H 01 M 10/12.** Способ восстановления свинцовых аккумуляторов [Текст] / Шевченко Н.П., Кочуров А.А., Гуменный В.З.; заявитель и патентообладатель Ряз. воен. автомоб. ин-т. – № 2005136109/09; заявл. 21.11.2005; опубл. 27.06.2007, Бюл. № 18. – 4 с.

155 **Пат. № 2294582 Российская Федерация, МПК H 01 M 10/54, H 01 M 10/12.** Способ восстановления свинцовых аккумуляторов [Текст] / Кочуров А.А., Шевченко Н.П.; заявитель и патентообладатель Ряз. воен. автомоб. ин-т. – № 2004136082/09; заявл. 09.12.2004; опубл. 27.02.2007, Бюл. № 6. – 4 с.

156 **Пат. № 2158047 Российская Федерация, МПК H 01 M 10/12.** Способ восстановления свинцовых аккумуляторов [Текст] / Шевченко Н.П., Кочуров А.А.; заявитель и патентообладатель Ряз. воен. автомоб. ин-т. – № 99111699/09; заявл. 01.06.1999; опубл. 20.10.2000, Бюл. № 29. – 5 с.

157 **Адлер, Ю.П.** Введение в планирование эксперимента [Текст] / Ю.П. Адлер. – М.: Металлургия, 1969. – 155 с.

158 **ГОСТ 8.207-76.** Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений [Текст]. − М.: Изд-во стандартов, 1978. – 9 с.

159 **Адлер, Ю.П.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий [Текст] / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 279 с.

160 **Спиридонов, А.А.** Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов [Текст] / А.А. Спиридонов. – М.: Машиностроение, 1981. – 184 с.: ил.

161 Организация металлургического эксперимента [Текст]: уч. пособие для вузов / Г.Е. Белай, В.В. Дембовский, О.В. Соценко; под редакцией В.В Дембовского. – М.: Металлургия, 1993. – 256 с.

162 Основы научных исследований [Текст]: учебник для техн. вузов. / В.И. Крутов, И.М. Глушко, В.В. Попов и др.; под. ред. В.И. Крутова и В.В. Попова. – М.: Высшая школа, 1989. – 400 с.: ил.

163 **Ступин, Ю.В.** Методы автоматизации физических экспериментов и установок на основе ЭВМ [Текст] / Ю.В. Ступин. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 288 с.: ил.

164 Автоматизация измерений и контроля электрических величин [Текст]: уч. пособие для вузов / Н.Д. Дубовой, В.И. Осокин, В.Н. Поротов, А.Д. Толчинский; под. ред. д-ра технических наук А.А. Сазонова. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 328 с.: ил.

165 **Брюханов, В.А.** Методы повышения точности измерений в промышленности [Текст] / В.А. Брюханов. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 108 с.

166 Dittman J.F. $BaSO_4$ как вредная примесь в положительной активной массе [Текст] / J.F. Dittman, G.R. Garner // J. Electrochem Soc. – 1954. – Т. 101, № 11. – С. 533–535.

Содержание

Введение……. 3

Глава 1. Характеристика проблемы. Анализ и обобщение результатов исследований……..….. 5

1.1 Теоретические основы работы химических источников тока…… 5

1.1.1 Формирование электродных потенциалов…… 5

1.1.2 Механизм токообразующих электрохимических реакций в гальванических элементах ……... 9

1.1.3 Принцип работы свинцового кислотного аккумулятора….. 12

1.2 Анализ существующих теорий работы свинцового аккумулятора 15

1.2.1 Анализ веществ, участвующих в токообразующем процессе в свинцовом аккумуляторе……... 18

1.2.2 О противоречиях в теории работы свинцового аккумулятора……. 24

1.3 К вопросу термодинамического обоснования работы свинцового аккумулятора……. 29

1.4 О механизме токообразующих процессов в свинцовом аккумуляторе…… 32

1.4.1 Токообразующие процессы в свинцовом кислотном аккумуляторе……. 33

1.4.2 Потенциалообразующие процессы на электродах свинцового аккумулятора……. 39

1.5 Выводы……. 43

Глава 2. Исследование процессов, протекающих в свинцовом кислотном аккумуляторе при его работе…… 47

2.1 Экспериментальное исследование процессов, протекающих на электродах аккумулятора при его работе…… 47

2.1.1 Анализ процессов, протекающих в сухозаряженной аккумуляторной батарее при ее заливке электролитом……. 47
2.1.2 Анализ процессов, протекающих в аккумуляторе при проведении цикла "заряд – разряд – заряд"……. 48
2.1.3 Замена электролита в разряженной аккумуляторной батарее на электролит более высокой плотности с последующим ее зарядом…… 54
2.2 Результаты экспериментального исследования способов восстановления электрических характеристик свинцового аккумулятора ... 56
2.3 Исследование состава и количества веществ, участвующих в токообразующих реакциях в свинцовом кислотном аккумуляторе……. 62
2.3.1 Расчет количества активных веществ, теоретически участвующих в токообразующей химической реакции по механизму "двойной сульфатации"……. 62
2.3.2 Расчет количества серной кислоты и воды, фактически участвующих в токообразующей реакции при разряде свинцового аккумулятора……. 64
2.3.3 Методика оценки степени разряженности аккумуляторов.. 68

2.4 Исследование элементного состава поверхности электродов свинцового аккумулятора……. 75
2.4.1 Расчет площади активной поверхности электродов аккумулятора…….. 75
2.4.2 Оценка поверхностной концентрации серы на электродах аккумулятора…….. 79
2.4.3 Экспериментальное определение элементного состава активной массы электродов аккумулятора…… 84
2.4.4 Экспериментальное определение продуктов токообразующей реакции на электродах аккумулятора…… 88

2.5 Исследование механизма электрохимических процессов в свинцовом кислотном аккумуляторе……... 102
2.5.1 Механизм формирования двойных электрических слоев на электродах аккумулятора…….. 102
2.5.2 Механизм токообразующих реакций при разряде и заряде аккумулятора…….. 105
2.5.3 Механизм потенциалообразующих процессов на электродах аккумулятора……... 108
2.6 Выводы……. 119
Глава 3. Теоретическое обоснование увеличения сроков службы аккумуляторных батарей при хранении с залитым электролитом…….. 121
3.1 Факторы, влияющие на срок службы аккумуляторных батарей при их хранении с залитым электролитом…….. 121
3.1.1 Классификация факторов……. 121
3.1.2 Методы и режимы хранения…… 123
3.1.3 Диагностирование и техническое обслуживание аккумуляторных батарей при хранении с залитым электролитом…… 127
3.2 Влияние особенностей конструкции аккумулятора на процессы его старения…… 130
3.2.1 Срок службы свинцовых стартерных аккумуляторных батарей, залитых электролитом, и причины их отказов…… 130
3.2.2 Физические основы процесса старения свинцового аккумулятора…….. 132
3.2.3. Причины существующего характера деструкции решётки положительного токоотвода……. 139
3.3 Результаты экспериментального исследования влияния режима хранения на срок службы аккумуляторных батарей……. 143

3.3.1 Методика экспериментального исследования и оборудование для его проведения……. 143
3.3.2 Выбор диагностических параметров для оценки процессов старения в аккумуляторных батареях и формирование подконтрольных групп…….. 145
3.3.3 Организация хранения и периодичность контроля диагностических параметров…… 148
3.3.4 Образование приэлектродного слоя электролита и процесс деструкции положительных электродов аккумулятора……. 149
3.3.5 Влияние выбранной минимальной допустимой степени заряженности на срок службы аккумуляторов……... 151
3.4 Выводы……. 154
Глава 4. Теоретическое обоснование повышения эффективности способов восстановления свинцовых аккумуляторных батарей……... 156
4.1 Анализ факторов, определяющих износ и срок службы свинцовых аккумуляторных батарей…….. 156
4.1.1 Причины износа и разрушения положительных электродов свинцово-кислотных аккумуляторов и их анализ…… 158
4.1.2 Способы улучшения электрических характеристик и повышения срока службы положительных электродов…… 163
4.1.3 Причины саморазряда отрицательных электродов свинцово-кислотных аккумуляторов и их анализ…….. 168
4.2 Анализ методов восстановления свинцовых аккумуляторных батарей…… 169
4.3 Обоснование процессов износа элементов свинцового кислотного аккумулятора……. 175
4.3.1 Износ положительных электродов аккумулятора…… 175

4.3.2 Теоретическое обоснование процессов износа отрицательного электрода…… 199
4.3.3 Теоретическое обоснование процессов износа сепараторов 205
4.4 Рациональные способы восстановления изношенных свинцовых кислотных аккумуляторных батарей……... 208
4.4.1 Описание предварительных экспериментов…….. 209
4.4.2 Разработка технологии восстановления отдельных элементов аккумуляторов и аккумуляторной батареи в целом…….. 211
4.4.3 Результаты испытаний восстановленных свинцовых кислотных аккумуляторных батарей……... 220
4.5 Выводы …… 225
Заключение…… 230
Литература…… 232
Содержание…… 247