

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 95–106

*Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 95–106

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-95-106>, EDN: WHYSRI

Научная статья

УДК 541.136

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ГРАФЕНА В АКТИВНУЮ МАССУ  
ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА  
НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

**М. М. Бурашникова<sup>✉</sup>, Е. В. Паньшин**

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83*

**Бурашникова Марина Михайловна**, доктор химических наук, доцент, профессор Института химии, [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto:burashnikova_mm@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>

**Паньшин Егор Викторович**, студент Института химии, [akhzirtoayanvip@yandex.ru](mailto:akhzirtoayanvip@yandex.ru), <https://orcid.org/0009-0003-2912-6205>

**Аннотация.** Исследованы электрохимические характеристики отрицательных электродов свинцово-кислотного аккумулятора с добавками углеродных нанотрубок и графена. Показано, что наиболее высокие значения емкостных характеристик электродов были получены при введении в отрицательную активную массу добавки углеродных нанотрубок. Методом импедансной спектроскопии исследованы процессы, происходящие на отрицательном электроде. Путем моделирования получена эквивалентная электрическая схема, адекватно аппроксимирующая полученные частотные зависимости. Рассчитаны элементы предложенной эквивалентной схемы. Установлено, что введение углеродных добавок увеличивает сопротивление R<sub>3</sub>, связанное с пористой структурой электродов.

**Ключевые слова:** свинцово-кислотный аккумулятор, отрицательная активная масса, углеродная добавка, разрядная ёмкость, импеданс

**Для цитирования:** Бурашникова М. М., Паньшин Е. В. Влияние добавок углеродных нанотрубок и графена в активную массу отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора на его электрохимические характеристики // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 95–106. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-95-106>, EDN: WHYSRI

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

**Influence of additives of carbon nanotubes and graphene to the active mass of the negative electrode of the lead-acid battery on its electrochemical characteristics**

**M. M. Burashnikova<sup>✉</sup>, E. V. Panshin**

*Saratov State University  
83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia*

**Marina M. Burashnikova**, [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto:burashnikova_mm@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>

**Egor V. Panshin**, [akhzirtoayanvip@yandex.ru](mailto:akhzirtoayanvip@yandex.ru), <https://orcid.org/0009-0003-2912-6205>

**Abstract.** The electrochemical characteristics of the negative electrodes of the lead-acid battery with additives of carbon nanotubes and graphene were studied. It was shown that the highest values of the capacitive characteristics of the electrodes were obtained by adding carbon nanotubes to the negative active mass. The processes occurring on the negative electrode were studied by the method of impedance spectroscopy. Applying simulation, an equivalent electrical circuit was obtained, which adequately approximated the obtained frequency

dependences. The elements of the proposed equivalent circuit were calculated. It was found that the injection of carbon additives increases the resistance  $R_3$  related to the porous structure of the electrodes.

**Keywords:** lead-acid battery, negative active mass, carbon additive, discharge capacity, impedance

**For citation:** Burashnikova M. M., Panshin E. V. Influence of additives of carbon nanotubes and graphene to the active mass of the negative electrode of the lead-acid battery on its electrochemical characteristics. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 95–106 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-95-106>, EDN: WHYSRI

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

При изготовлении активной массы отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора используется добавка «расширителя», который является комбинацией углерода, сульфата бария и органической добавки. Последняя обычно представляет собой древесный экстракт, например лигносульфонат.

В процессе разряда-заряда аккумулятора «расширитель» служит для предотвращения образования отдельных крупных кристаллов сульфата свинца и объединения их в плотную структуру с низкой площадью поверхности, что, в свою очередь, приводит к снижению разрядной емкости. Общая сумма расширителя, используемого в промышленных клапанно-регулируемых свинцово-кислотных батареях (VRLA) колеблется от 1.0 до 2.5 мас.% по отношению к массе оксида свинца в пастообразной смеси. Отдельные добавки углерода, бария сульфат и органический материал варьируются в зависимости от спецификации производителя [1]. Преимущества включения дополнительного количества углерода в отрицательную активную массу наряду с «расширителем» впервые продемонстрировано в работах Накамуры и Шиоми [2, 3], которые изготовили отрицательные электроды, содержащие до десяти раз больше углерода от его обычного уровня. Ими было показано, что в условиях циклирования с постоянным недозарядом (PSoC) батареи со стандартным уровнем углерода вышли из строя быстро из-за накопления сульфата свинца в отрицательной пластине. Тогда как батареи с отрицательными электро-

дами, содержащие дополнительное количество углерода, показали значительно более длительный срок службы. На сегодняшний день основная цель введения дополнительного количества углерода направлена на повышение эксплуатационных характеристик автомобильных аккумуляторов гибридных электромобилей с рекуперативным торможением, где имеет место низкая динамическая эффективность заряда. Разработки [4] показали, что дополнительный углерод увеличивает эффективность заряда в условиях высокой скорости заряда, которые возникают во время режим «стоп-старт» микро-ГЭМ.

Оптимальное количество дополнительного углерода составляет около 2 мас.% от отрицательного активного материала. Введение большего количества углерода затрудняет приготовление пасты. Кроме того, чем больше количество добавленного углерода, тем больше площадь поверхности, которая способствует процессу выделения водорода [5].

Существуют несколько способов введения дополнительного углерода [6]. Углерод можно тщательно смешать с отрицательным активным материалом при изготовлении пластин. В качестве альтернативы активную массу можно наносить на углеродную подложку или обычная отрицательная пластина может быть зажата между пластинами из углерода, как в конструкции UltraBattery™ [6].

Эффективность воздействия любой конкретной формы углерода на свойства отрицательного электрода будет зависеть от ряда свойств, которые включают в себя:

- наличие металлических загрязнений на поверхности углерода;
- поверхностные функциональные группы;
- перенапряжение выделения водорода;
- электронная проводимость;
- емкость;
- размер пор в углероде;
- сродство углерода к свинцу;
- взаимодействие с органической составляющей;
- смачиваемость водным раствором электролита;
- удельная площадь поверхности.

Задача процесса оптимизации состоит в том, чтобы выявить наиболее важные свойства, что может быть достигнуто только благодаря полному пониманию соответствующего механизма, с помощью которого эти свойства оказывают влияние. В [7] были предложены восемь различных функций, которые может выполнять добавка углерода. Однако можно выделить три основных механизма, каждый из которых, вероятно, оказывает значительное влияние на функцию отрицательной пластины при работе PSoC, а также на работоспособность аккумуляторов в батарее.

К этим основным механизмам действия углеродных добавок относятся следующие: во-первых, частицы углерода с высокой площадью поверхности имеют эффект суперконденсатора в ОАМ, второй эффект углерода заключается в увеличении площади поверхности электрода, третий способ заключается в том, что углерод может изменить поведение отрицательной активной массы посредством физических воздействий, например препятствуя росту кристаллов сульфата свинца, поддерживая каналы для доступа раствором электролита на всю глубину электрода или путем ограничения расслоения кислоты в батареях.

Согласно первому механизму углерод служит емкостным буфером для принятия зарядного тока с более высокими скоростями, чем может обеспечить фарадеевская (т. е. электрохимическая) реак-

ция [6]. Обычный отрицательный электрод сам имеет двойной электрический слой, но его емкость обычно находится в диапазоне 0.06–0.08  $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  [8]. Его емкость заметно увеличивается при добавлении соответствующей формы углерода. Когда заряд прекращается, двойной электрический слой остается заряженным и это приводит к локальному току между компонентами отрицательного активного материала [9]. Ток возникает из-за разряда двойного электрического слоя. Величина заряда может быть существенной, если площадь поверхности электродного материала увеличена за счет включения соответствующих форм углерода.

Второй эффект добавки углерода заключается в увеличении площади поверхности электрода, на которой происходят электрохимические реакции заряда и разряда. Циклические испытания ячеек в условиях высокоскоростного заряда с постоянным недозарядом (HRPSoC), содержащих дополнительные количества углерода, предоставили убедительные доказательства [10], что электрохимический и химические процессы могут протекать не только на поверхности свинца, но и на поверхности углерода. Последующие исследования [11] подтвердили, что две электрические системы работают на углеродной частице на отрицательной пластине, а именно: емкостная система, которая включает в себя высокоскоростную зарядку и разрядку двойного электрического слоя, и обычная свинцовая электрохимическая система, которая включает окисление свинца до сульфата свинца при разряде и обратный процесс во время заряда. Как было замечено в [11], доминирующий процесс в электродной реакции за счет емкости двойного слоя (нефарадеевская процесс) имеет место, когда циклы заряда и разряда ограничены продолжительностью 5 с. Однако, если продолжительность заряда и разряда находится между 30 и 50 с, то доминирующими реакциями являются фарадеевские процессы, связанные с растворением сульфата свинца или об-

разованием металлического свинца. Рабочий цикл, который завершается за несколько секунд, определяется первым (емкостным) механизмом, а более длительные периоды разряда и заряда требуют участия фарадеевских реакций.

Третьим механизмом, по которому углерод может изменить поведение отрицательной активной массы, являются физические воздействия, и в данном случае нет необходимости в том, чтобы углерод находился в проводящей форме.

Исследования показали [12, 13], что углерод, добавленный к отрицательной активной массе, может действовать как стericкое препятствие для кристаллизации сульфата свинца и, таким образом, помогает поддерживать высокую площадь поверхности, препятствуя росту крупных кристаллов сульфата свинца. В поддержку этой теории, сообщалось [14], что срок службы аккумуляторов, работающих в условиях HRPSoC, увеличивается, когда диоксид титан (более плохой электронный проводник), а не графит используется в качестве добавки. Следовательно, в то время как срок службы улучшается за счет использования либо диоксида титана, либо графита (в разной степени), эффект последнего проявляется необязательно только из-за его проводимости. Более длительный срок службы в режиме HRPSoC был достигнут благодаря частицам углерода большего размера (т. е. микронного размера, а не нанометрового) [14]. Эта информация привела к мнению [4], что мелкие частицы углерода могут постепенно зарастать кристаллами сульфата свинца и, соответственно, их эффективность будет теряться. Другие исследователи [11] сообщили, что некоторые добавки активированного угля могут уменьшить пористость отрицательного электрода, что противоречит данным других исследователей [15, 16]. Следствием уменьшения размера пор является то, что доступ ионов  $SO_4^{2-}$  во внутренние поры затруднен. С другой стороны, ионы  $H^+$  все еще могут диффундировать из пор, что может приводить

к локальному повышению pH до значения, при котором образуется фаза  $\alpha$ -PbO, что может отрицательно сказаться на функции отрицательного активного материала.

Утверждается [14, 15], что добавление углерода увеличивает пористость отрицательного электрода за счет образования дополнительного структурного каркаса, облегчающего диффузию раствора электролита от поверхности к внутренней части пластины. В результате к внутренней поверхности пластины подается достаточное количество серной кислоты, что обеспечивает протекание электродной реакции в условиях циклирования в режиме HRPSoC.

Еще один возможный механизм улучшенного проникновения кислоты в глубь электрода заключается в том, что многие углеродные материалы с высокой удельной поверхностью взаимодействуют посредством специфической адсорбции с водными растворами кислот. В результате некоторые углероды могут давать эффект электроосмотической помпы, благодаря чему имеет место поток раствора электролита в или из пластины [17, 18]. Такие эффекты могут активно способствовать движению серной кислоты внутрь отрицательной пластины, тем самым противодействуя неблагоприятному распределению раствора электролита. Это, в свою очередь, позволяет уменьшить первоначальную неравномерность распределения сульфата свинца в отрицательной активной массе. Однако в настоящее время не было каких-либо наблюдений этого эффекта во время HRPSoC операции.

Наливные аккумуляторы, которые подвергаются циклическому глубокому разряду, могут выйти из строя, когда более плотная серная кислота, образующаяся при заряде, опускается в нижнюю часть ячейки. Конструкции аккумуляторов с углеродным листом рядом с поверхностью пластины и в контакте с ней (как в UltraBattery™) способны ограничивать процесс расслоения и тем самым продлить жизнь аккумулятора. Механизм можно объяснить следующим обра-

зом. В целом отрицательная пластина состоит из сравнительно крупных пор, средний диаметр которых около 1 мкм. Во время заряда высококонцентрированный раствор серной кислоты, образующийся в порах, сливается в крупные капли, вытекающие из отрицательной пластины [19]. Затем тяжелые и крупные капли быстро оседают на дно ячейки и тем самым вызывают расслоение. Отрицательная пластина UltraBattery™ покрыта слоем углеродного материала, средний диаметр пор которого на порядок меньше, чем у свинцово-кислотной отрицательной пластины, поэтому, когда высококонцентрированная серная кислота образуется в отрицательной пластине во время зарядки, она проходит через этот углеродный слой в виде множества мелких капель. Так как маленькие капли будут оседать медленнее, есть достаточно времени для диффузии и смешивания с окружающим раствором электролита с относительно меньшей плотностью. Следовательно, эффект стратификации сдерживается.

Очевидные преимущества введения дополнительного количества углерода в активную массу отрицательного электрода не уменьшили интерес исследователей к этой тематике. Такие знания дадут более глубокое понимание механизма влияния углеродных добавок, что необходимо для будущего развития и разработки аккумуляторов для новых приложений свинцово-кислотной технологии.

Целью данной работы было изучение влияния добавок углеродных нанотрубок и графена на электрохимические свойства отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Методика изготовления электродов*

В качестве углеродных добавок в отрицательную пасту свинцового электрода использовались углеродные нанотрубки TUBALL (ООО «ОКСИАЛ.ру», Новоси-

бирск) и графен IG-GNP-1 (Институт графена, Москва). Объектами исследования являлись отрицательные электроды свинцово-кислотного аккумулятора с добавками углерода. Для приготовления отрицательной активной массы при перемешивании в смеситель засыпали 25 г свинцового порошка, изготовленного из свинца марки «С1» (степень окисленности 67%), 0,2, 0,5, 1,0 мас.% исследуемой углеродной добавки по отношению к свинцовому порошку), 0,025 г волокна, 0,1945 г расширителя «Элеконт», 0,025 г стеариновой кислоты, 2,5 мл воды (температура заливаемой воды 20°C), 1,75 мл раствора серной кислоты ( $d = 1,4 \text{ г/см}^3$ ) (температура заливаемого раствора 20°C). Затем отрицательная активная масса наносилась на решётку из Pb-Sn сплава. Площадь электрода  $S$  составляла  $19,5 \text{ см}^2$ . После намазки электроды выдерживались над водой в термостате при  $t = 60^\circ\text{C}$  в течение 2 ч и далее высушивались на воздухе. Электроды без добавки углерода также были приготовлены и использовались в качестве контрольного варианта.

### *Методика гальваностатических измерений*

Тестирование исследуемых электродов проводилось в свинцово-кислотных ячейках с одним отрицательным и двумя положительными электродами, разделённых между собой абсорбтивно-стеклянными матричными сепараторами. Электролитом служил раствор серной кислоты ( $d = 1,28 \text{ г·см}^{-3}$ ). Циклирование ячеек проводилось гальваностатическим способом с использованием анализатора батарей NEWARE BTS (NEWARE, Китай). Первый заряд проводился трёхступенчатым гальваностатическим режимом (1-я ступень током 200 мА, 2-я ступень током 100 мА, 3-я ступень током 20 мА). Далее циклирование тестовых ячеек проводилось в следующем режиме: разряд током 100 мА до напряжения 1,7 В, заряд током 100 мА на 120% от ёмкости разряда.

### *Методика импедансно-спектроскопических измерений*

Для поляризации электродов использовался электрохимический комплекс AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемый персональным компьютером. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Импедансный спектр снимался в области частот от 100 кГц до 0.1 Гц при стационарном потенциале. Полученные импедансные спектры обрабатывались с помощью программы ZView® 3.0 а (Scribner Associates, Inc., США), которая позволяет проводить подбор эквивалентных схем, а также рассчитывать значения элементов этих схем.

### *Сканирующая электронная микроскопия*

Изучение морфологии поверхности исследуемых образцов углеродных материалов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (TESCAN, Чехия), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergy. Разрешающая способность микроскопа достигает 5 нм, а чувствительность детектора INCAEnergy – 133 эВ/10 мм<sup>2</sup>. Исследования проводились в режиме высокого вакуума.

### *Методика определения структурных характеристик*

Для измерения площади поверхности твердых материалов использовался метод Brunauer—Emmet—Teller (BET), для определения распределения пор по радиусам метод Barrett—Joyner—Halenda (BJH).

Образец исследуемого вещества предварительно дегазировался под вакуумом при температуре 100<sup>0</sup>С в течение двух часов. Затем снималась изотерма адсорбции на быстродействующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA (США), совмещенным с персональным компьютером со специальным программным обеспечением.

В качестве абсорбата использовался азот.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Характеризация углеродных материалов*

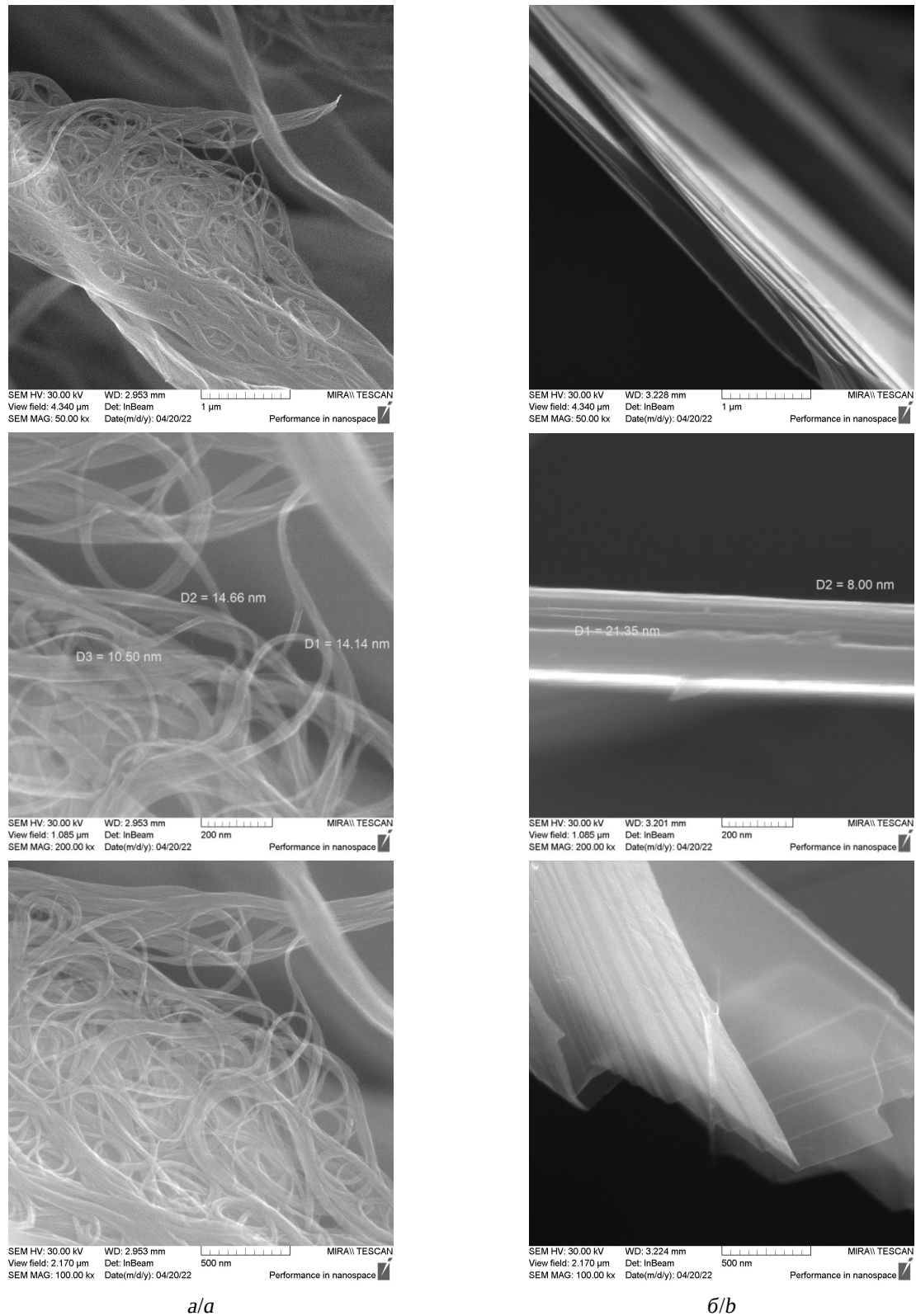
На рис. 1 представлены СЭМ изображения морфологии поверхности исследуемых углеродных материалов. Видно, что диаметр нанотрубок составляет 10–15 нм (рис. 1, а), толщина слоя графена – 8–20 нм.

Исследование пористой структуры углеродных материалов показало (табл. 1), что нанотрубки имеют высокую удельную поверхность, величина которой составляет 1007 м<sup>2</sup>/г, и объем порового пространства 0.466 см<sup>3</sup>/г. Таким образом, данный материал является высокопористым объектом. Напротив, графен характеризуется низким значением объема порового пространства – 0.003 см<sup>3</sup>/г и, соответственно, низкой удельной поверхностью – 1.1 м<sup>2</sup>/г.

### *Электрохимические характеристики отрицательных электродов с углеродными добавками*

На рис. 2 представлены типичные зарядно-разрядные кривые отрицательных электродов с исследуемыми углеродными добавками. Видно, что электроды контрольного варианта заряжаются при более высоком напряжении по сравнению с электродами с углеродными добавками. Наиболее низкое напряжение заряда наблюдается у электродов с добавкой нанотрубок. Это связано с тем, что активная масса этого электрода имеет более высокую электропроводность.

Данные по коэффициенту использования активной массы отрицательных электродов с углеродными добавками в процессе циклирования представлены на рис. 3. Из полученных данных следует, что введение углеродных добавок повышает коэффициент использования активной массы отрицательного электрода. На первом цикле



a/a

b/b

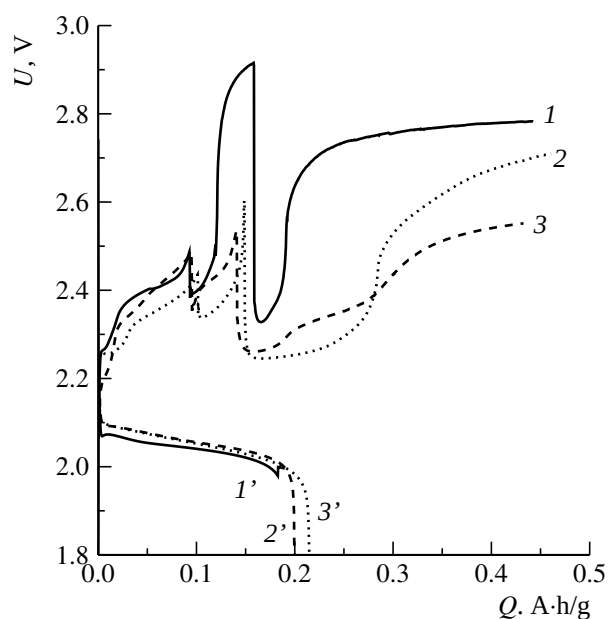
Рис. 1. СЭМ микрофотографии морфологии поверхности образцов углеродных нанотрубок (а) и графена (б) при различных увеличениях

Fig. 1. SEM micrographs of the surface morphology of carbon nanotubes (a) and graphene (b) samples at various magnifications

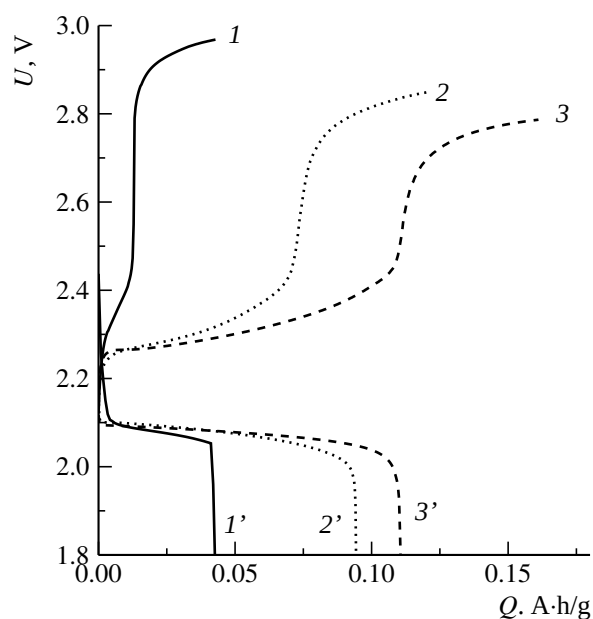
Таблица 1 / Table 1

Структурные характеристики углеродных материалов  
Structural characteristics of carbon materials

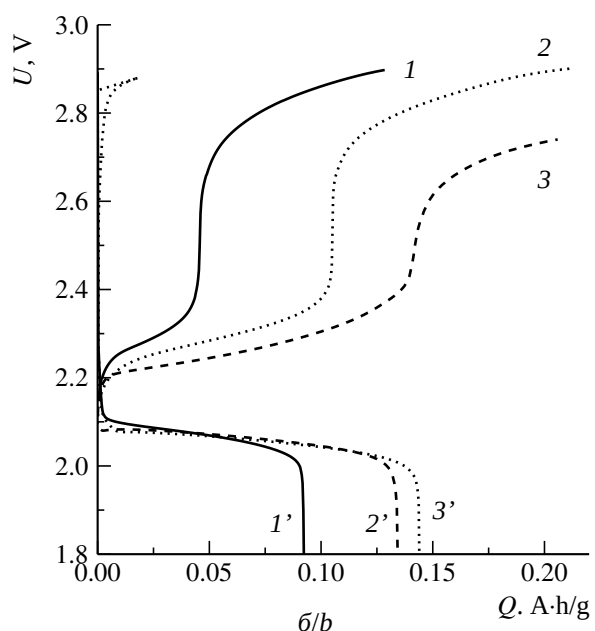
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем порового пространства, см <sup>3</sup> /г	Диапазон пор, Å						
		16–20	20–31	31–45	45–57	57–77	77–130	130–500
		Распределение пор по размерам, %						
1007	0.466	9.5	10.9	9.7	6.3	10.2	15.3	38.6
1.1	0.003	8.7	8.3	11.8	8.9	9.4	17.7	35.1



a/a



b/b



c/c

Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые отрицательного электрода с углеродными добавками на 1-м (а), 5-м (б), 10-м (в) циклах: 1, 1' – контрольный вариант; 2, 2' – добавка нанотрубок (1.0 мас.%), 3' – добавка графена (0.5 мас.%)

Fig. 2. Charge-discharge curves of the negative electrode with carbon additives on the 1st (a), 5th (b), 10th (c) cycles: 1, 1' – control variant; 2, 2' – additive of nanotubes (1.0 wt%), 3' – graphene additive (0.5 wt%)



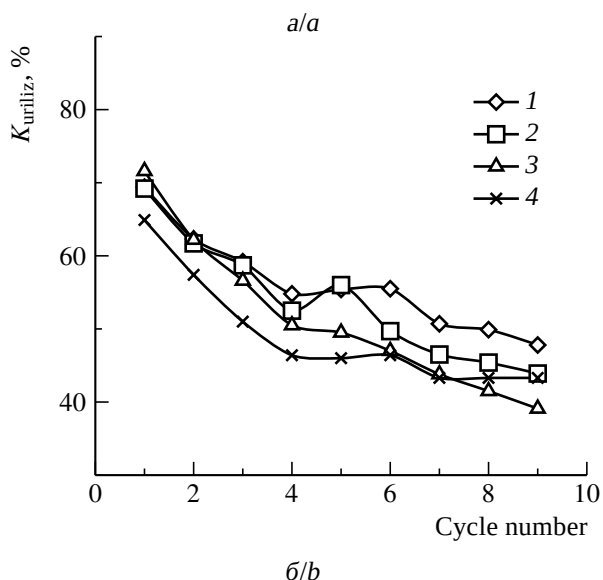
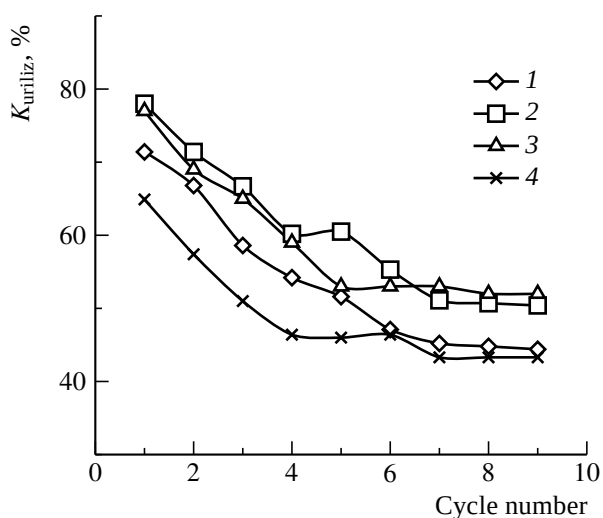


Рис. 3. Зависимость коэффициента использования ( $K_{исп}$ ) активной массы отрицательных электродов с добавками нанотрубок (а) и графена (б) от номера цикла. Содержание добавок в активной массе электрода, мас. %: 1 – 0.2, 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 0 (контрольный вариант)

Fig. 3. Dependence of the utilization factor ( $K_{utiliz}$ ) of the active mass of negative electrodes with nanotubes (a) and graphene (b) additives on the cycle number. The content of additives in the active mass of the electrode, wt%: 1 – 0.2, 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 0 (control variant)

для электродов с добавкой нанотрубок в количестве 0.5 и 1.0 мас. % его значение достигает 78%, тогда как для контрольного варианта – 65%. Это говорит об активирующем воздействии данной добавки на работу отрицательного электрода. С циклированием коэффициент использования сни-

жается до пятого цикла, потом выходит на постоянное значение. Причем коэффициент использования активной массы электродов с добавкой нанотрубок в количестве 0.5 и 1.0 мас. % на 10% выше, чем для контрольного варианта. Добавка графена в активную массу отрицательного электрода также повышает его коэффициент использования по сравнению с контрольным вариантом, хотя в меньшей степени, чем добавка нанотрубок. Наибольший эффект добавки графена наблюдался при введении ее в активную массу электрода в количестве 0.2 мас. %.

### Импедансная спектроскопия

Процессы, протекающие на исследуемых электродах, были изучены методом импедансной спектроскопии. На рис. 4 представлены графики Найквиста для электродов контрольного варианта и с добавками нанотрубок и графена. Импедансный спектр характеризуется двумя емкостными полуокружностями. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что имеет место различная интерпретация импедансных спектров свинцово-кислотных систем, а также большое количество предлагаемых эквивалентных схем для их моделирования [20]. Импедансный спектр отрицательного электрода в области частот 0.001–100000 Гц наиболее точно аппроксимируется эквивалентной схемой, представленной на рис. 5. Предложенную эквивалентную схему можно интерпретировать следующим образом. Отсечка на оси абсцисс (сопротивление  $R1$ ) соответствует омическому сопротивлению электролита. Первый емкостной полукруг (блок  $C1-R2$ ) можно связать с тонкой плотно прилегающей пленкой сульфата свинца, образующегося на поверхности электрода. Второй емкостной полукруг (блок  $CPE1-R3$ ) является особенностью пористого электрода, которая отличает его от гладкого свинцового, и связан с вкладом неоднородного возмущения тока на макропористой поверхности электрода, вследствие неэквипотенциальности по-

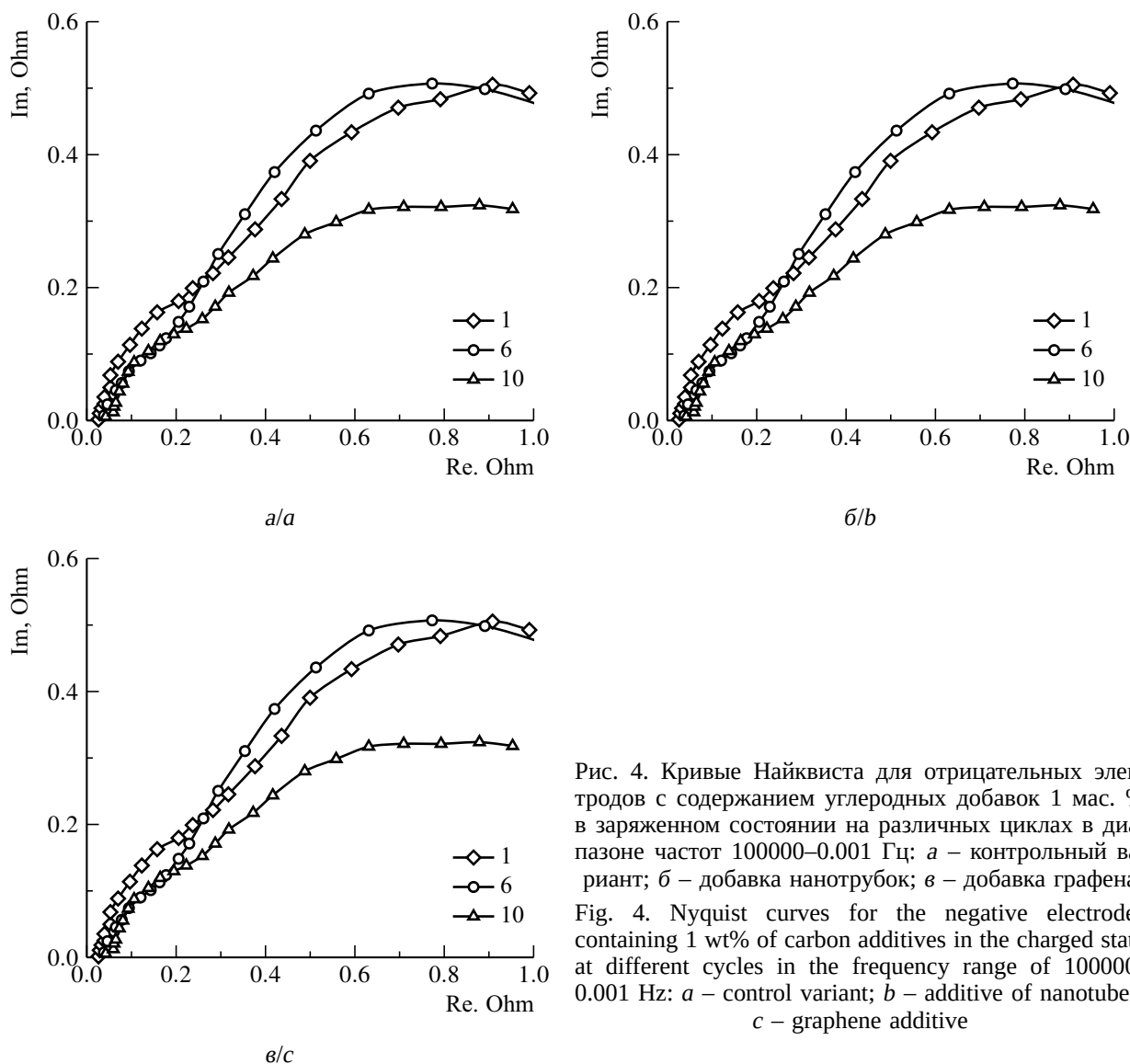


Рис. 4. Кривые Найквиста для отрицательных электродов с содержанием углеродных добавок 1 мас. % в заряженном состоянии на различных циклах в диапазоне частот 100000–0.001 Гц: а – контрольный вариант; б – добавка нанотрубок; в – добавка графена  
 Fig. 4. Nyquist curves for the negative electrodes containing 1 wt% of carbon additives in the charged state at different cycles in the frequency range of 100000–0.001 Hz: a – control variant; b – additive of nanotubes; c – graphene additive

верхности электрода по толщине. Расчетные значения элементов предложенной эквивалентной схемы приведены в табл. 2. Анализируя полученные значения элементов и кривые Найквиста, можно заметить, что сопротивление R3 значительно возрастает для варианта электродов с добавкой нанотрубок, особенно на первом цикле. Это можно объяснить различием в пористой структуре электродов. Возрастание сопротивления R3, которое мы связываем с пористой структурой отрицательной активной массы, может быть связано с обра-

зованием в мелких порах оксида свинца  $\alpha$ -PbO, который обладает высоким сопро-

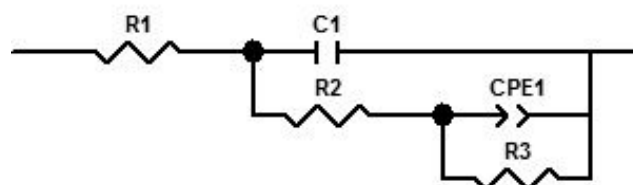


Рис. 5. Эквивалентная схема, используемая для аппроксимации спектров отрицательных электродов в заряженном состоянии

Fig. 5. The equivalent circuit used to approximate the spectra of the negative electrodes in the charged state

Таблица 2 / Table 2

Значения элементов эквивалентной схемы, рассчитанные из импедансных спектров, для отрицательных электродов с содержанием углеродных добавок 1 мас. % в заряженном состоянии на различных циклах

The values of the equivalent circuit elements, calculated from the impedance spectra, for the negative electrodes with a carbon additives of 1 wt% at various cycles in the charged state

Элементы схемы	Варианты электродов							
	контрольный			нанотрубки			графен	
	Номер цикла							
	1	6	10	1	6	10	5	10
R1, Ом·см <sup>2</sup>	0.67	0.94	1.10	1.11	1.79	1.90	0.78	0.78
C1, Ф	0.012	0.010	0.009	0.009	0.008	0.005	0.006	0.007
R2, Ом·см <sup>2</sup>	4.7	2.2	2.9	0.25	0.15	0.70	4.9	4.8
CPE1-T, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	0.11	0.10	0.11	0.15	0.12	0.28	0.079	0.11
CPE1-P, n	0.65	0.68	0.58	0.67	0.67	0.37	0.54	0.61
R3, Ом·см <sup>2</sup>	32	32	25	86	47	22	29	15

тивлением. Механизм образования  $\alpha$ -PbO в мелких порах отрицательной активной массы был предложен Павловым и Николовым [11].

При циклировании пористая структура электрода меняется, происходит укрупнение частиц активной массы, доля мелких пор снижается и образование фазы  $\alpha$ -PbO не происходит.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были охарактеризованы образцы углеродных материалов нанотрубок и графена.

Изучение разрядных характеристик свинцовых электродов в макетах СКА показало, что исследуемые углеродные добавки повышают ёмкостные характеристики и ко-

эффициент использования активной массы отрицательного электрода. Наилучшие характеристики показали электроды с добавкой углеродных нанотрубок. Коэффициент использования активной массы для электродов с этой добавкой на 10% выше, чем у контрольного варианта.

Методом импедансной спектроскопии исследованы процессы, происходящие на отрицательном электроде. Путем моделирования получена эквивалентная электрическая схема, адекватно аппроксимирующая полученные частотные зависимости. Рассчитаны элементы предложенной эквивалентной схемы. Установлено, что введение углеродных добавок увеличивает сопротивление R3, связанное с пористой структурой электродов.

### REFERENCES

1. Peters K. Negative plates in valve-regulated lead-acid batteries. In: Rand D. A. J., Moseley P. T., Garche J., Parker C. D., eds. *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2004, pp. 135–162. <https://doi.org/10.1016/B978-044450746-4/50007-6>
2. Nakamura K., Shiomi M., Takahashi K., Tsubota M. Failure modes of valve-regulated lead-acid batteries. *J. Power Sources*, 1996, vol. 59, pp. 153–157. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02317-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)02317-8)
3. Shiomi M., Funato T., Nakamura K., Takahashi K., Tsubota M. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead-acid batteries. *J. Power Sources*, 1997, vol. 64, pp. 147–152. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02515-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02515-3)
4. Kogure K., Tozuka M., Shibahara T., Minoura S., Saka M. Development of lead-acid

- batteries for idling stop–start system (ISS) use. *Proc. 9th International Conference on Lead–Acid Batteries, LABAT’2014*. Albena, Bulgaria, 2014, article no. 36.
5. Moseley P. T., Rand D. A. J., Peters K. Enhancing the performance of lead–acid. batteries with carbon – in pursuit of an understanding. *J. Power Sources*, 2015, vol. 295, pp. 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.009>
6. Settelein J., Oehm J., Bozkaya B., Leicht H., Wiener M., Reichenauer G., Sextla G. The external surface-area of carbon additives as key to enhance the dynamic charge-acceptance of lead–carbon electrodes. *J. Energy Storage*, 2018, vol. 15, pp. 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.11.016>
7. Moseley P. T. Consequences of including carbon in the negative plates of valveregulated lead–acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2009, vol. 191, pp. 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.084>
8. Karden E., Buller S., Doncker R. W. De Frequency domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 2347–2356. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00091-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00091-9)
9. Srinivasan V., Wang G. Q., Wang C. Y. Mathematical modelling of current-interrupt and pulse operation of VRLA cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, pp. A316–A325.
10. Pavlov D., Rogachev T., Nikolov P., Petkova G. Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead–acid batteries. *J. Power Sources*, 2009, vol. 191, pp. 58–75. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.056>
11. Pavlov D., Nikolov P. Capacitive carbon and electrochemical lead electrode systems at the negative plates of lead–acid batteries and elementary processes on cycling. *J. Power Sources*, 2013, vol. 242, pp. 380–399. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.065>
12. Bača P., Micka K., Křivík P., Tonar K., Tošer P. Study of the influence of carbon on negative lead–acid battery electrodes. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 3988–3992. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.046>
13. Micka K., Calábek M., Bača P., Křivík P., Lábús R., Bilko R. Studies of doped negative valve-regulated lead–acid battery electrodes. *J. Power Sources*, 2009, vol. 191, pp. 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.014>
14. Křivík P., Micka K., Bača P., Tonar K., Tošer P. Effect of additives on the performance of negative lead–acid battery electrodes during formation and partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2012, vol. 209, pp. 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.058>
15. Xiang J., Ding P., Zhang H., Wu X., Chen J., Yan Y. Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead–acid battery electrode for high-rate partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, pp. 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.106>
16. Tong P., Zhao R., Zhang R., Yi F., Shi G., Li A., Chen H. Characterization of lead(II)-containing activated carbon and its excellent performance of extending lead–acid battery cycle-life for high-rate partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2015, vol. 286, pp. 91–102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.150>
17. Baker S. V., Moseley P. T., Turner A. D. The role of additives in the positive active mass of the lead–acid cell. *J. Power Sources*, 1989, vol. 27, pp. 127–143. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)80127-2](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)80127-2)
18. Hollenkamp A. F. Carbon additives. In: Garche J., Dyer C., Moseley P. T., Ogumi Z., Rand D. A. J., Scrosati B., eds. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2009, vol. 4, pp. 638–647. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52745-5.00152-0>
19. Furukawa J., Smith K., Lam L. T., Rand D. A. J. Towards sustainable road transport with the UltraBattery™. In: Garche J., Karden E., Moseley P. T., Rand D. A. J., eds. *Lead–Acid Batteries for Future Automobiles*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017, pp. 349–391. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63700-0.00012-X>
20. Borger A., Ebner E., Calles S., Budde-Meiwes H., Schulte D., Kowal J., Sauer D. U. Impedance spectra of enhanced flooded batteries for micro-hybrid applications. *J. Energy Storage*, 2017, vol. 13, pp. 457–462. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.07.007>

Поступила в редакцию 29.05.2023; одобрена после рецензирования 05.06.2023; принята к публикации 20.06.2023  
The article was submitted 29.05.2023; approved after reviewing 05.06.2023; accepted for publication 20.06.2023