

Новые технологии получения материалов электродов свинцово-кислотной аккумуляторной батареи с повышенной надежностью (обзор) / С.Н. Сергеенко, А.Н. Васильев, Д.В. Василенко, А.Н. Яценко // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2021. – Т. 23, № 4. – С. 56–67. DOI: 10.15593/2224-9877/2021.4.07

Sergeenko S.N., Vasiliev A.N., Vasilenko D.V., Yatsenko A.N. New technologies for producing electrode materials of lead-acid battery with increased reliability (review). *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2021, vol. 23, no. 4, pp. 56-67. DOI: 10.15593/2224-9877/2021.4.07

---

**ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение**  
**Т. 23, № 4, 2021**  
**Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science**  
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

---

DOI: 10.15593/2224-9877/2021.4.07  
УДК 621.355

**С.Н. Сергеенко, А.Н. Васильев, Д.В. Василенко, А.Н. Яценко**

Южно-Российский государственный политехнический университет  
им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОДОВ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОЙ  
АККУМУЛЯТОРНОЙ БАТАРЕИ С ПОВЫШЕННОЙ НАДЕЖНОСТЬЮ (ОБЗОР)**

Представлены результаты анализа процессов деградации электродов свинцово-кислотных аккумуляторов и рассмотрены современные технологии по предотвращению разрушения электродов и продлению срока их службы. Показана взаимосвязь надежности аккумуляторных батарей и их эксплуатационных характеристик. Описаны технологии получения электродов методами порошковой металлургии (холодное и горячее формование), обеспечивающие получение консолидированных порошковых композиционных материалов с однородной структурой, повышенной относительной плотностью 0,9–0,98 для материала сетки и около 0,5–0,6 для активной массы, а также трещиностойкостью. Рассмотрена эффективность применения технологии искрового плазменного спекания, обеспечивающая получение электродов аккумуляторных батарей, с возможностью задавать широкий спектр эксплуатационных свойств при минимальных затратах времени. Также способы искрового плазменного спекания позволяют изготавливать композиционные материалы, содержащие углерод или имеющие высокую степень окисления.

Рассмотрены преимущества пористой структуры материала, способствующей глубокому проникновению электролита и активной массы в сетку электрода. Выявлено, что введение акриловых волокон позволяет повысить механическую прочность материала сетки без увеличения стоимости готового изделия.

Изучена возможность применения различных углеродсодержащих компонентов, позволяющих повысить сохраняемость, долговечность и безотказность аккумуляторных батарей, а также возможность применения процессов спекания под давлением в ходе уплотнения порошкового материала. На основе результатов ранее проведенных исследований проведена многокритериальная оптимизация и установлено содержание 0,46–0,78 мас. % углеродсодержащих компонентов в шихте, обеспечивающее повышенные значения электропроводности композиционного материала Pb–C сетки аккумуляторных батарей, скорости заряда и емкости отрицательного электрода.

**Ключевые слова:** свинцово-кислотный аккумулятор, свинец, аккумуляторная батарея, деградация электрода, электрод, искровое плазменное спекание, надежность, порошковая металлургия, сетка электрода, композиционный материал, накопитель энергии.

**S.N. Sergeenko, A.N. Vasiliev, D.V. Vasilenko, A.N. Yatsenko**

Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, Russian Federation

**NEW TECHNOLOGIES FOR PRODUCING ELECTRODE MATERIALS  
OF LEAD-ACID BATTERY WITH INCREASED RELIABILITY (REVIEW)**

The results of the analysis of the processes of degradation of electrodes of lead-acid batteries are presented and modern technologies for preventing the destruction of electrodes and extending their service life are considered. The relationship between the reliability of storage batteries and their performance is shown. The technologies for producing electrodes by methods of powder metallurgy (cold and hot forming) are described, which ensure the production of consolidated powder composite materials with a homogeneous structure, an increased relative density of 0.9–0.98 for the mesh material and about 0.5–0.6 for the active mass, as well as crack resistance. The efficiency of the application of the spark plasma sintering technology, which ensures the production of electrodes of storage batteries, with the ability to set a wide range of operating properties with minimal time consumption, is considered. Also, the methods of spark plasma sintering make it possible to produce composite materials containing carbon or having a high oxidation state.

The advantages of the porous structure of the material, which facilitates deep penetration of the electrolyte and active mass into the electrode grid, are considered. It was revealed that the introduction of acrylic fibers allows to increase the mechanical strength of the mesh material without increasing the cost of the finished product.

The possibility of using various carbon-containing components has been studied, which makes it possible to increase the preservation, durability and reliability of storage batteries, as well as the possibility of using sintering processes under pressure on the processes of compaction of powder material. Based on the results of previous studies, the work carried out multicriteria optimization and established the content of 0.46–0.78 mass% of carbon-containing components in the charge, providing increased values of electrical conductivity of the Pb-C composite material of the battery grid, charge rate and capacity of the negative electrode.

**Keywords:** lead acid battery, lead, storage battery, electrode degradation, electrode, spark plasma sintering, reliability, powder metallurgy, electrode grid, composite material, energy storage.

## Введение

Цель работы – установить взаимосвязь надежности свинцово-кислотных аккумуляторных батарей и методов ее повышения технологиями порошковой металлургии и нанесением покрытий на основе анализа научно-технической и патентной литературы.

В настоящее время наблюдается рост спроса на аккумуляторы, необходимые не только в быту, но и в промышленности [1–5]. Все аккумуляторы в основном можно разбить на три основные группы: с жидким электролитом (свинцово-кислотные, литий-ионные и др.), твердотельные и гибридные. Свинцово-кислотные аккумуляторные батареи (АКБ) являются наиболее распространенными. Такие аккумуляторы обладают большим количеством циклов «заряд-разряд» и имеют энергоемкость 60 Вт·ч/кг. Литийно-ионные химические источники тока (ХИТ) имеют повышенную энергоемкость 250 Вт·ч/кг, но их недостатки в низкой эффективности при отрицательных температурах, циклах «заряд-разряд» и повышенной взрывоопасности [4, 5]. В настоящее время производителями аккумуляторных батарей проводятся работы по улучшению эксплуатационных характеристик свинцово-кислотных АКБ с целью повышения конкурентоспособности.

По данным компании BCC Research, доля литий-ионных ХИТ в 2020 г. составила ~600 млн долл., а свинцово-кислотных АКБ ~337 млн долл. [6]. На основе результатов аналитического обзора, подготовленного компанией [7] Tebiz Group, прогнозируется рост объемов производства свинцово-кислотных АКБ до 2026 г. и дальнейшее усовершенствование конструкции и технологии изготовления. В 2019 г. объем мирового рынка свинцово-кислотных аккумуляторов оценивался как растущий и составлял 58,95 млрд долл. [8].

## Анализ причин деградации электрода

Свинцово-кислотная аккумуляторная батарея (АКБ) состоит из корпуса, электролита, сепараторов, металлической токоотводящей сетки (решетки), токоотводов и активной массы. Главная проблема при эксплуатации таких батарей – деградация электродов, снижающая эффективность свинцово-кислотных АКБ.

Сетка электрода в АКБ является основой, на которой расположена активная масса и которая является частью токоотводящей системы. Скорость деградации электродов зависит:

- от качества формования в процессе литья, прессования и нанесения покрытий;
- состава материала;

- качества сборки в аккумуляторной батарее;
- условий работы аккумуляторной батареи;
- химических процессов, протекающих на поверхности электрода (сульфатация, десульфатация, окисление и др.) [9].

Наиболее часто встречаемый процесс – это коррозия электрода, вызванная следующими причинами и имеющая следующие последствия:

- выделение кислорода на поверхности сетки, приводящее к окислению и разрушению материала токоотвода;
- расплавление кристаллов сульфата свинца и переход его в аморфное состояние, разрушение активной массы и сетки при специальной обработке переменным током [9, 10].

Необходимо также выделить локальные наросты, являющиеся следствием процессов глубокой коррозии, а также деформацию сетки. При этом возможно возникновение короткого замыкания при контакте с отрицательным электродом, пассивация отрицательного электрода, малый ток подзаряда – снижение напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) на заряженном аккумуляторе ниже 2,10 В/эл и сульфатация – постепенный переход мелкокристаллического сульфата свинца в плотный твердый слой сульфата с крупными кристаллами. Образующийся сульфат свинца плохо растворим в воде, что ведет к ограничению емкости аккумулятора и способствует выделению водорода при заряде [9, 11].

*Активная масса (АМ) электрода состоит из смеси активного (токообразующего, отдающего во внешнюю цепь электроны) вещества химического источника тока и веществ, улучшающих ее проводимость и физико-химические свойства.* В процессе эксплуатации наблюдается ее разрушение путем оплывания, сульфатации, характеризующейся появлением на поверхности электрода кристаллов сернокислого свинца, выкрашиванием, разрыхлением и уменьшением количества активной массы. Можно выделить основные характеристики таких дефектов:

- *оплывание* – избыточный слой активной массы, нарушение режимов сушки и эксплуатации АКБ, длительный перезаряд, разложение воды с выделением кислорода и водорода. Повышение давления внутри пор вызывает разрыхление и выпадение АМ и ускоренную коррозию пластин;
- *сульфатация* на сетке электрода снижает емкость при контрольном разряде;
- *выкрашивание*, связанное со снижением прочности сцепления частиц активной массы, изменит объем АМ при разряде-заряде;
- *разрыхление* приводит к потере контакта между частицами двуокиси свинца;

- *разрушение*, связанное с отделением от АМ пластин мелких кристаллов двуокси свинца, приводит к снижению емкости электрода;

- *электрофоретический перенос частиц PbO<sub>2</sub>* – короткое замыкание по кромкам пластин, через сепараторы;

- *характер окисной пленки* – ослабление сцепления АМ с материалом пластины;

- *деформация пластины свыше 5 %* – разрушение активной массы, зазор между АМ и пластиной [11, 13].

### **Новые технологии получения материалов электродов свинцово-кислотной аккумуляторной батареи с повышенной надежностью**

Разработаны новые технологии, позволяющие частично уменьшить деградацию АКБ [14–28]. Внедрение перспективных технологий наиболее актуально при утилизации старых АКБ. Утилизация и последующая рециркуляция свинцово-кислотных аккумуляторов происходит на специализированных предприятиях. При переработке вторичного свинца положительный электрод и отрицательный электрод батареи с остатками активной массы состоят из PbO<sub>2</sub> / PbSO<sub>4</sub> и Pb / PbSO<sub>4</sub>. Электроды подвергают пирометаллургической или гидromеталлургической очистке [14].

Следует учитывать, что рециркуляцию анодного (Pb / PbSO<sub>4</sub>) и катодного (PbO<sub>2</sub> / PbSO<sub>4</sub>) электродов целесообразно проводить раздельно. Поскольку свинец из отработанного АКБ уже очищен от вредных примесей и содержит только ранее добавленные примеси, оксиды и сульфиды свинца, пирометаллургический процесс включает в себя плавку электродов при температуре 673–723 К с добавлением натриевой соды [15]. Соду вводят для удаления сульфидов. Этой температуры достаточно для выделения всех примесей в шлак и последующего его удаления с поверхности расплава.

Известны три группы технологий изготовления электродов АКБ – композиционное литье, порошковая металлургия и нанесение покрытий [1–5, 9–30, 42–45]. Наиболее часто применяется метод композиционного литья. Для устранения таких видов дефекта, как окисление, глубокая коррозия или пассивация, в расплав свинца вводят легирующие компоненты: Sn, Cu, Ca, Sb, Se или Mn. В зависимости от выбора легирующего материала будет зависеть и температура при смешивании расплава.

При изготовлении электродов методами порошковой металлургии используют углерод в качестве легирующей добавки, обеспечивающей экс-

плуатационную надежность АКБ. Введение графита в электрод производят как в шихту [16–19], так и в активный материал [19, 20]. При введении разных форм графита было выявлено, что вид графита практически не влияет на проводимость материала электрода, но продлевает срок службы электродов, увеличивает их емкость [16, 17, 21]. Еще одна немаловажная цель введения графита в шихту – это повышение коррозионностойкости электрода, его устойчивость к деградации [17]. Чаще всего наиболее результативные показатели дают электроды, в которых графита (коллоидный, высокочистый, искусственный малозольный) содержится от 0,15 до 0,78 мас. % [16–19]. Следовательно, введение графита свыше 1 мас. % нецелесообразно.

Одним из основных условий для графита в АКБ является его чистота, которая обеспечит улучшенные свойства [19, 21]. Введение графита в шихту исключает такие виды процессов и дефектов, как сульфатация (АМ и сетки), коррозия (АМ и сетки), выкрашивание, оплывание, также наблюдается повышение емкостных характеристик.

Известны работы, где для предотвращения деградации электродов проводили исследование горячего прессования порошкового материала на основе свинца. Было выявлено, что теоретические результаты расчета пористости заготовки после горячей обработки давлением превышают экспериментальные значения [16, 22, 28].

При нанесении покрытий преимущественно используют углеродсодержащие материалы [23–27]. Такие материалы, как сажа, графит, коллоидный графит или активированный уголь, наносят в воздушной атмосфере, а углеродные нанотрубки, высокочистый графит, графит – в вакууме (10<sup>-6</sup> – 10<sup>-3</sup> торр). Углеродное покрытие способствует лучшему сцеплению АМ и токоотводящей сетки пластины электрода, а также предотвращает коррозию сетки и ее окисление от выделяющихся газов кислорода и водорода [37–39].

Рассмотрим влияние технологий изготовления электродов на эксплуатационную надежность, связанную с безотказностью, долговечностью и сохраняемостью<sup>1</sup>. Безотказность и долговечность определяются механическими свойствами электродов, их устойчивостью к коррозии и оплыванию активной массы.

Весьма актуальным направлением повышения эксплуатационной надежности электродов является применение методов порошковой металлургии. Пластинчатая сетка из свинцового волокна или волокна свинцового сплава, имеющая повы-

<sup>1</sup> ГОСТ 27.002–2015. Надежность в технике (ССНТ). Термины и определения. 2015. 35 с.

шенную электропроводность, рассмотренная в работе [28], представляет собой активированную основу – пористую пластину, состоящую из волокон, переплетенных между собой. Волокна содержат 2 мас. % Sb, 2 мас. % Cd и 96 мас. % Pb. Положительное влияние на повышение механической прочности сотовой ячейки оказало введение акриловых волокон и высокочистого графита в количестве 0,1 мас. %. Было выявлено, что чем меньше длина и диаметр используемой проволоки, тем выше электропроводность материала. Применяемая технология искрового плазменного спекания (ИПС) позволила консолидировать материал электрода, сохранив повышенную пористость, что положительно повлияло на емкость аккумулятора. Формирование пористой структуры материала способствует глубокому проникновению электролита и активной массы в сетку электрода. Введение акриловых волокон повышает механическую прочность, а введение 0,1 мас. % графита замедляет скорость кристаллизации сульфатов. Повышение электропроводности и механической прочности сетки электрода повышает безотказность и долговечность АКБ.

С целью уменьшения общих размеров электрода и повышения его коррозионной стойкости приготовленную свинцовую пластину подвергали обработке давлением в 294,2 МПа на гидравлическом прессе, после чего устанавливали сетку электрода и подвергали электрохимической обработке в растворе серной ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ) и азотной кислот (1,5–2 г/л). В результате подобной комбинированной технологии наблюдалось образование пористой структуры сетки электрода, уменьшение размеров токоотвода на 11 % и уменьшение величины коррозии на 8 % [20]. При проведении дальнейших исследований при 490,3 МПа (уменьшение толщины сетки на 19 %, уменьшение величины коррозии на 14 %) авторами работы [20] было выявлено, что уменьшение толщины сетки электрода и повышение пористости структуры улучшает коррозионную стойкость, а также объемную удельную емкость, повышая при этом ресурс работы и сохраняемость АКБ.

В работе [17] было рассмотрено влияние углеродных добавок в материал положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора. В качестве исходных порошков использовались два типа сажи (0,2 мас. % одностенная (SWCNT) и 0,5 мас. % многостенная (MWCNT)) и порошок  $\alpha\text{-PbO}_2$  в качестве основы. Добавление CNT увеличивало удельную начальную емкость разряда за счет увеличения количества  $\beta\text{-PbO}_2$  в поверхностном активном веществе и в то же время продлевало срок службы цикла за счет увеличения удельной емкости и снижения

сопротивления ячейки по причине того, что на единицу веса SWCNT содержал больше дискретных нанотрубок, чем MWCNT. Введение обоих видов углеродных нанотрубок положительно повлияло на прочностные показатели электродов, а следовательно, и на долговечность.

В работе [23] исследовано влияние содержания графита (природного, малозольного, измельченного) в материале электрода на напряжение, емкость, циклы «разряд-заряд». Установлено, что с увеличением графита от 0,2 до 0,75 мас. % происходит рост количества циклов «заряд-разряд» с 2800 до 7300 раз, дальнейшее повышение содержания графита только ухудшает эту характеристику. Наиболее оптимальное содержание графита для циклов составляет 0,7–0,75 мас. %. Также выявлено, что введение порошкообразного углерода препятствует кристаллизации сульфата. Д. Павловым и соавторами [31] было обнаружено явление, которое показало, что электрохимическое восстановление сульфата свинца на электродах с различным содержанием углеродсодержащих компонентов происходит при более низком напряжении, чем на электродах с чистым свинцом. Так происходит потому, что частицы углерода модифицируют пористую структуру отрицательного электрода, уменьшая поры, предотвращая тем самым образование более крупных кристаллов сульфата свинца.

С целью повышения безотказности и долговечности АКБ предложено использовать графит, поливинилхлорид и стекловолокно [24]. Способ включает изготовление двух сеток толщиной 0,4 мм из двухслойного материала (поливинилхлорид и стекловолокно). Сетки накладывали друг на друга, предварительно нагревали (443 К) и производили сварку с последующим нанесением слоя графита. На заключительной стадии наносили активную массу, рубку плит и сушку. В данной работе основа из стекловолокна и поливинилхлорида выступала как основа, устойчивая к механическому воздействию, графит же выполнял роль защитного покрытия токоотвода, находящегося между двух пластин. Графитовое покрытие и внешние сетки с высокой адгезией обеспечивали наилучшее сцепление активной массы с сеткой электрода. Технология обеспечивает повышение прочности и удельных электрических характеристик.

В работе [25] рассмотрена перспективная технология, включающая нанесение высокочистого графита на электрод АКБ. Электрод состоит из диоксида свинца, его помещали в вакуумную камеру (давление в камере менее  $1 \cdot 10^{-6}$  торр) и производили нанесение углерода методом конденсации. Итоговая толщина слоя углерода составила 100 нм. В результате наблю-

далось повышение коррозионной стойкости и срока службы электрода. Было установлено, что структура пленки может быть однородной и неоднородной в зависимости от толщины покрытия, местами наблюдалась аморфная структура. Применение данного вида УСК привело к повышению сохраняемости электрода.

С целью уменьшения габаритов электрода при сохранении емкости была рассмотрена технология с применением просечно-вытяжных сеток RVC на углеродной основе [19, 26]. Для изготовления анода использовалась RVC-сетка (просечно-вытяжная сетка) из графита с пористостью 30 p.p.i. (количество пор на дюйм). Технология включала резку сетки (118×100×5 мм), нанесение свинца толщиной 10 мкм на отрицательную пластину и 100 мкм – на положительную методом электроосаждения в ванне в среде метансульфата. Вес пластин составил 190 г. Электрод, полученный по данной технологии, показал номинальную емкость 145 А·ч для отрицательной и 120 А·ч для положительной пластин. Пластина после нанесения свинца и активной массы имела размеры 120×102×5,5 мм. Гальванический свинец на сетчатом стекловидном углероде имеет трехмерную ретикулярную структуру (трехмерная сетчатая структура с поперечными нитевидными сечениями) и распределен равномерно. Такая технология положительно сказывается на повышении долговечности.

С целью повышения безотказности АКБ в работе [14] предложено использовать в качестве материала сетки электрода высокопористый (~50 %) композит Pb–C с нанесенным на него углеродным покрытием. Размер частиц основы электрода составляет от 100 мкм до нескольких десятых миллиметров. Пористая структура сетки усиливает ионный перенос. На приготовленную сетку электрода Pb–C наносили RННРС методом осаждения. Структура полученного материала показала, что осажденный слой на композите Pb–C может быть тонким и однородным, что положительно сказывается на электропроводности и повышенной коррозионной стойкости. Изотермы композиций Pb–C с нанесенным покрытием представляют собой комбинацию типов I/IV с гистерезисными петлями, демонстрируя иерархические структуры пор с высоким содержанием микропор и мезопор.

Авторы работы [27] показали возможность применения углеродных добавок для повышения динамической зарядки свинцово-углеродных электродов с целью обеспечения долговечности АКБ. Исходными материалами выступали: органические водные суспензии частиц резорцина-формальдегида, реагенты резорцин (R) и формальдегид (F), углерод. На первом этапе органические водные

суспензии частиц резорцина-формальдегида синтезировали в процессе образования золь в водном растворе при очень низкой концентрации реагентов резорцин (R) и формальдегид (F) (масса (R + F) / общая масса раствора <20). После выдерживания раствора в течение 86,4 кс при 358 К частицы экстрагировали из суспензии путем конвективной сушки при температуре окружающей среды в течение нескольких дней. Органический порошок пиролизировали при 1073 К в среде аргона. Нанесение полученного порошка углерода на электродную пластину проводили вручную с последующей сушкой при 318 К. Пять аморфных углеродных порошков с отчетливыми различиями в их средних размерах частиц от примерно 20 до 400 нм были синтезированы золь-гель-обработкой. Физическое исследование порошков показало аналогичную удельную площадь поверхности по БЭТ, равную примерно  $750 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  для всех порошков. Исследование отрицательного электрода, содержащего 1,6 мас. % соответствующего аморфного углеродного порошка, показало, что электрохимический отклик свинцово-углеродных электродов изменяется с внешней площадью поверхности добавки. Чем меньше частицы углерода, т.е. чем выше площадь внешней поверхности, тем выше электрохимическая активность свинцово-углеродных электродов.

С целью улучшения сцепления активной массы и сетки электрода в работе [18] проводили исследования по влиянию нанесенного слоя УНТ на адгезионные свойства. Слой многослойных УНТ наносили на сетку электрода в вакуумной среде. Анализ модифицированного электрода показал, что УНТ равномерно и полностью покрывают отрицательную сетку, которая действует как адгезионный слой между токоприемником и отрицательным активным материалом и улучшает электропроводность. Кроме того, на сетке с МУНТ-покрытием, по сравнению с непокрытой сеткой, наблюдали повышенную зарядку, отличные электрохимические характеристики и стабильность при циклировании. Полученные результаты показывают, что покрытие МУНТ влияет на надежность в сторону улучшения.

#### **Многокритериальная оптимизация технологических параметров влияния графита на эксплуатационные свойства**

При многокритериальной оптимизации технологических параметров, обеспечивающих повышенные эксплуатационные свойства, перспективным является использование комплексного показателя качества. Количественной оценкой такого показателя может служить обобщенная

функция желательности  $D$  [32]. Оптимизацию технологии производили, используя следующую шкалу «желательности»:  $D = 0,70 \dots 1$  – превосходный;  $D = 0,60 \dots 0,70$  – высокий;  $D = 0,55 \dots 0,60$  – допустимый, менее 0,55 – недопустимый уровень качества. Показатель  $D$  представляет собой среднее геометрическое желательностей:

- для четырех выходных параметров

$$D = (d_1 d_2 d_3 d_4)^{1/4},$$

где  $d_1, d_2, d_3, d_4$  – значения желательностей, определяемых по формуле

$$d_i = \exp - (\exp - y_i'),$$

где  $y_i'$  – безразмерные величины, линейно связанные с  $i$ -ми выходными параметрами.

### Полученные результаты

На основе результатов экспериментальных исследований технологии получения композиционного материала Pb–C для электродов свинцово-кислотных АКБ [23] проведена многокритериальная оптимизация содержания графита ( $C_{гр}$ , мас. %) в материале, обеспечивающая повышенные значения эксплуатационных свойств при испытаниях на напряжение ( $U$ ) (конечное напряжение на ячейку после 66 циклов «разряд-заряд»), время до полного заряда электрода ( $t$ ), количество циклов «разряд-заряд» ( $K_{Ц}$ ) и емкость ( $Q$ ) (26 циклов, каждый из которых состоял из зарядки 0,2 А в течение 4 ч и выдержки в течение 2 ч) (табл. 1).

Анализ полученных результатов экспериментальных исследований показал, что при оптималь-

ных значениях графита в шихте (0,46–0,78 мас. %) обеспечивается превосходный уровень качества  $D = 0,719 \dots 0,709$ .

На основе результатов экспериментальных исследований для трех типов электродов [14] проведена многокритериальная оптимизация технологических параметров: типа электрода ( $T$ ), отношения катодных токов к анодным ( $O_T$ ), сопротивления на электроде ( $R_s$ ), диаметра пор ( $d$ ) и емкости при глубоких разрядах ( $Q$ ) (табл. 2).

Анализ полученных результатов экспериментальных исследований показал, что применение углеродного покрытия на электрод (RHHPC) обеспечивает превосходный уровень качества ( $D = 0,81$ ). Применение электрода из композиционного материала Pb–C имеет также превосходный уровень качества ( $D = 0,76$ ).

На основе проведенного анализа научно-технической и патентной литературы установлена взаимосвязь надежности АКБ и методов ее повышения (табл. 3).

Проведенный анализ влияния графита на надежность сетки и электрода (рис. 1) позволил установить следующее. Введение графита в шихту или его нанесение (100 нм) методами конденсации и электроосаждения на поверхность сетки повышает коррозионную стойкость. При введении графита до 1 мас. % зависимость влияния содержания графита на коррозионную стойкость носит линейный характер [23–27]. Повышение коррозионной стойкости здесь связано с повышенной стойкостью графита к агрессивным средам, а также его способностью препятствовать образованию сульфатов [23, 33, 40–45].

Таблица 1

Многокритериальная оптимизация содержания графита в электроде

$C_{гр}$	Параметры оптимизации [23]				Значения желательности				Уровень качества	
	$U$ , В	$K_{Ц}$ , шт	$t$ , ч	$Q$ , А·ч	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$D$	Шкала «желательности»
0,46	2,719	4200	17,8	2,03	0,73	0,67	0,80	0,68	0,719	Превосходный
0,78	2,709	7300	30,1	2,36	0,70	0,82	0,54	0,82	0,709	
0,15	2,752	2800	16	1,54	0,82	0,58	0,83	0,37	0,617	Высокий
2,65	2,726	3500	33	2,01	0,75	0,63	0,46	0,67		
1,4	2,68	3850	35,1	2,1	0,58	0,65	0,40	0,72	0,572	Допустимый
5,15	2,635	0	36	1,73	0,37	0,37	0,37	0,50	0,398	Недопустимый

Таблица 2

Многокритериальная оптимизация типа электрода, обеспечивающего наилучшие эксплуатационные показатели

$T$	Параметры оптимизации [14]				Значения желательности				Уровень качества	
	$O_T$	$R_s$ , $\Omega$	$d$ , нм	$Q$ , А·ч	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$D$	Шкала «желательности»
RHHPC	0,84	19,6	2,3	4,75	0,82	0,82	0,79	0,82	0,81	Превосходный
Pb–C	0,82	42,5	2,5	4,4	0,80	0,74	0,82	0,70	0,76	
Pb	0,53	114,6	0	3,75	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	Недопустимый

Связь надежности аккумуляторной батареи с методами ее повышения

Надежность		
Безотказность	Долговечность	Сохраняемость
Увеличение цикловой наработки в заданных режимах за счет улучшения емкости, механической прочности и коррозионной стойкости электрода к среде электролита и газообразованию	Задерживает разрушение и оплывание АМ за счет лучшего сцепления с основной и внутри АМ. Уменьшает размеры образованных кристаллов сульфата свинца за счет их слабой агломерации. Увеличение циклов «разряд-заряд». Сопrotивление окислению	Снижает саморазряд АКБ в условиях хранения за счет снижения интенсивности протекания процессов коррозии в неэксплуатируемом состоянии
Методы повышения надежности		
Легирование материала (Sn, Cu, Ca, Sb, Se, Mn) при композиционном литье; применение методов горячего прессования, обеспечивающих получение высокопористого консолидированного материала; введение графита в шихту	Уменьшение размеров ячейки сетки электрода, нанесение углеродного покрытия, введение углеродсодержащих компонентов в активную массу электрода	Введение углеродсодержащих компонентов в шихту и активную массу; нанесение углеродного покрытия; уменьшение размеров электродов



Рис. 1. Влияние введения графита на показатели электрода

Введение графита в шихту в количестве 0,15–1 мас. % и нанесение углеродного покрытия до 10 мкм на материал сетки и электрода обеспечивает ускорение заряда отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора. Повышение содержания графита свыше 1 мас. % или толщины слоя напыления более 10 мкм не ускоряет зарядку АКБ [14, 23, 28, 33].

Графит улучшает емкостные характеристики и повышает напряжение на электроде [23, 34, 42–45], и его влияние может быть описано экстремальной графической зависимостью (рис. 2, а) на участке от 0,15 до 1,4 мас. %, а при увеличении содержания графита от 1,4 до 5,15 мас. % зависимость носит линейный вид (рис. 2, б). Максимальные значения емкости обеспечиваются при введении 0,8 мас. % графитовой добавки. Графическая зависимость построена на основе результатов экспериментальных исследований [34].

При введении графита в порошковую шихту (~0,20 мас. %) или напыления на поверхность материала электрода и сетки наблюдается ускорение ионного переноса. Зависимость влияния содержания графита на емкость носит экстремальный характер – до 0,20 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания графита снижает скорость ионопереноса. Ускоренный ионоперенос способствует повышению скорости зарядки электрода [14, 20, 18].

Введение графита в шихту до 1 мас. % или напыление углеродного покрытия на поверхность сетки улучшает сцепление активной массы с материалом сетки АКБ. При этом снижается угол смачиваемости и уменьшается гидрофобность свинца, обеспечивая повышение КПД АКБ [18, 23–27]. Введение графита в активную массу повышает качество консолидации материала, предотвращая выкрашивание при эксплуатации АКБ. Графит также повышает сопротивление сульфатации [23–27, 31].

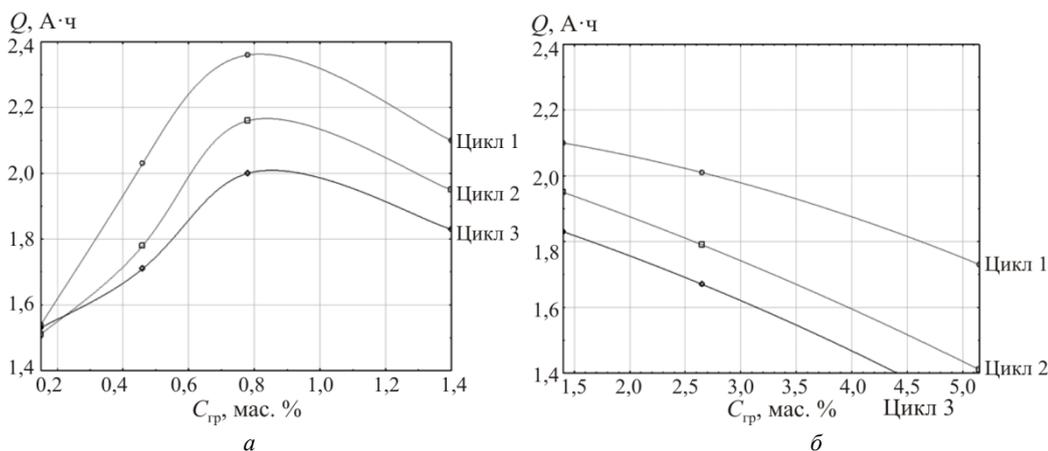


Рис. 2. Влияние содержания графита на емкость электрода: а – содержание графита 0,15–1,4 мас. %; б – содержание графита 1,4–5,15 мас. %

Выявленные закономерности можно объяснить тем, что частицы углерода модифицируют пористую структуру отрицательного электрода, уменьшая размер пор, предотвращая образование крупных кристаллов сульфата свинца. Также установлено, что с увеличением графита от 0,2 до 0,75 мас. % происходит увеличение числа циклов «заряд-разряд» с 2800 до 7300 раз [23, 33].

На коррозионную стойкость положительно влияет пористость материала сетки электрода АКБ. Увеличение пористости до 19 % приводит к повышению коррозионной стойкости на 14 %, а при формировании мезопористой структуры обеспечивается расширение диапазона значений пористости до 50 %, приводящее к повышению коррозионной стойкости [20]. При этом наблюдается ускорение заряда отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора. Увеличение пористости материала сетки приводит к повышению полезной площади, ускорению ионопереноса, увеличению скорости зарядки, растворению образующихся кристаллов  $Pb(SO_4)_2$  за счет проникновения активной массы и электролита в поры сетки, при этом увеличивается площадь контакта с активной массой и электролитом [14, 18, 20].

### Выводы

В работе проведен анализ новых технологий (композиционного литья, искрового плазменного спекания, горячего и холодного прессования, нанесения углеродных покрытий) получения материалов с повышенной надежностью электродов свинцово-кислотных аккумуляторных батарей.

Повышение надежности свинцово-кислотных аккумуляторных батарей на сегодняшний день является важной задачей в сфере возобновляемых химических источников тока. На смену технологии литья приходят перспективные способы порошковой металлургии, из которых все чаще начинают применять

искровое плазменное спекание. Технология искрового плазменного спекания (ИПС) при минимальных затратах времени (0,3–0,4 кс на партию) позволяет получить готовые электроды АКБ с требуемыми эксплуатационными характеристиками. Технология ИПС обеспечивает получение консолидированных порошковых композиционных материалов с высокими показателями относительной плотности и трещиностойкости и образование однородной морфологии по объему материала токоотводящей сетки. Улучшенные характеристики по коррозионной стойкости, скорости зарядки, величины емкости и напряжения, ионопереноса, сцепления сетки с АМ, смачиваемости, адгезии и образования целостного материала (консолидации), сопротивления сульфатации, увеличения циклов жизни сетки электрода АКБ можно получить введением графита в шихту, нанесением углеродного покрытия и повышением пористости материала сетки и электрода.

Применение различных углеродсодержащих компонентов позволяет увеличить сохраняемость, долговечность и безотказность АКБ, обеспечивая большее напряжение в аккумуляторной батарее, количество циклов «разряд-заряд», сопротивление сульфатации [23], скорость заряда, а также положительно влияет на процессы усадки порошкового материала в процессе спекания под давлением как для сетки электрода, так и для активной массы [33]. К наиболее часто применяемым УСК для электродов относятся искусственные малозольные графиты, графит карандашный, высокочистый графит, коллоидный, углеродные нанотрубки, а также природные измельченные графиты. При содержании 0,1–0,5 мас. % УСК в шихте наблюдается повышение электропроводности композиционного материала Pb–C электродов АКБ [28]. Введение 0,5–1,0 мас. % графита обеспечивает повышенную скорость заряда свинцово-кислотного аккумулятора. Максимальный срок

службы АКБ можно обеспечить введением в шихту 0,78 мас. % графита [23].

На основе анализа научно-технической и патентной литературы установлена взаимосвязь надежности свинцово-кислотных аккумуляторных батарей и новых методов получения материалов электродов. Показано, что все рассмотренные технологии положительно повлияли на надежность свинцово-кислотного аккумулятора. Применение композиционного материала Pb–C для нанесения графитового покрытия и формирования пористой структуры консолидированного материала сетки и активной массы электрода обеспечивает повышение надежности аккумуляторных батарей.

С целью исследования возможности утилизации свинцово-кислотных АКБ в ЮРГПУ(НПИ) предложена технология переработки отработанных электродов в стружку с дальнейшим повторным использованием [35, 36].

*Исследование не имело спонсорской поддержки. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Список литературы

- Кузнецова Н.Д., Митрофанов С.В. Анализ эффективности применения различных типов аккумуляторных батарей в автономных системах электроснабжения // *Электротехника, информационные технологии, системы управления*. – 2018. – № 25. – С. 48–57.
- Степаненко В.П. К вопросу повышения ресурсосбережения на автономных электростанциях в республике Саха Якутия // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2018. – № 6. – С. 62–68.
- Митрофанов С.В., Зубова Н.В. Автономные системы электроснабжения: метод. пособие. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – 72 с.
- A review of rechargeable batteries for portable electronic devices / Y. Liang, C.-Zi Zhao, H. Yuan, Y. Chen, W. Zhang // *Wiley*. – 2019. – No. 1. – P. 6–32.
- Демидов Д.И., Пугачев В.В. Прогноз глобального развития электротранспорта и инфраструктуры электрических заправочных станций // *Изв. Оренбург. гос. аграр. ун-та*. – 2019. – № 5 (79). – С. 173–178.
- BCC Research: market research reports & industry analysis. – URL: <https://www.bccresearch.com/> (accessed 20 November 2020).
- Tebiz group – исследовательская компания [Электронный ресурс]. – URL: <https://tebiz.ru/> (дата обращения: 20.11.2020).
- Lead acid battery market size, share & trends analysis report product (SLI, Stationary, Motive), by construction method (Flooded, VRLA), by application, by region, and segment forecasts. – 2020–2027. – URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lead-acid-battery-market> (accessed 20 October 2020).
- Картуков А.Г. О проблемах разрушения положительных электродов свинцовых кислотных аккумуляторов // *Изв. Моск. гос. техн. ун-та МАМИ*. – 2011. – № 1. – С. 40–46.
- Машовец В.П. Испытание опытных образцов аккумуляторов с решетками из сплавов, содержащих примеси. – М., 1958. – 1360 с.
- Белогуров И.Г. Стартерные кислотные аккумуляторы. – М.: Воениздат, 1960. – 168 с.
- Семелов Л.Г. Электромонтер-аккумуляторщик. – 3-е изд. – М.: Высшая школа, 1973. – 248 с.
- Дасоян М.А., Агуф И.А. Современная теория свинцового аккумулятора. – Л.: Энергия, 1975. – 312 с.
- Yina J., Linb N., Zheqi W. Highly reversible lead-carbon battery anode with lead grafting on the carbon surface // *J. of Ener. Chem.* – 2018. – No. 27. – P. 1674–1683.
- Шпекина В.И., Савельева Е.А., Горбачева Е.Ю. Положительный электрод для резервного источника тока // *Электрохимическая энергетика*. – 2014. – № 4. – С. 214–217.
- Wislei R. Osotio. Electrochemical corrosion of Pb–1 wt % Sn and Pb–2.5 wt % Sn alloys for lead-acid battery applications // *J. of Power Sour.* – 2009. – No. 194. – P. 1120–1127.
- A review of the positive electrode additives in lead-acid batteries / H. Hao, K. Chen, H. Liu, H. Wang, J. Liu // *Int. J. of Electrochem. Sci.* – 2018. – No. 13. – P. 2329–2340.
- Saravanan M., Ganesan M., Ambalavanan S. Enhanced electrochemical performance of a lead-acid battery by a surface modified negative grid with multiwall carbon nanotube coating // *RSC Advances*. – 2015. – No. 5. – P. 26081–26091.
- Czerwiński A., Wróbel J., Lach J. Positive plate for carbon lead-acid battery // *Int. J. of Electrochem. Sci.* – 2014. – No. 9. – P. 4826–4839.
- Способ изготовления электрода свинцово-кислотного аккумулятора: пат. 2583447 Рос. Федерация, МПК: H01M4/18, H01M10/12, H01M4/76 / Емельянов С.Г., Коновалов М.Б., Крипачев А.В.; заяв. и патентообл.: ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет». – заявл. 25.11.14.; опубл. 10.05.16, Бюл. № 13.
- Wang H., Li J.-F., Nan C.-W. High-performance Ag<sub>0.8</sub>Pb<sub>18+x</sub>SbTe<sub>20</sub> thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – No. 88 (9). – P. 092104.
- Mackie A.J., Dean J.S., Coodall R. Material and magnetic properties of Sm<sub>2</sub> (Co, Fe, Cu, Zr) permanets processed by Spark Plasma Sintering // *J. of Alloys and Comp.* – 2018. – No. 770. – P. 765–770.
- Vaca P., Micka K., Krivik P. Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes // *J. of Power Sourc.* – 2011. – No. 196. – P. 3988–3992.
- Отрицательный электрод для свинцово-кислотного аккумулятора и способ его изготовления: пат. 2377705 Рос. Федерация, МПК H01M4/20, H01M10/06 / Беляков А.И., Алехин В.Г., Звягинцев М.С. Заяв. и патентообл. ООО «Элитех». – Заявл. 12.12.08; опубл. 27.12.09.
- Электроды аккумуляторной батареи с углеродным покрытием: пат. 2314599 США, МПК H01M4/82, H01M10/06 / Килли Куртис С., Тэйлор Стивен С.; заяв. и патентообл.: «ФайэфлайЭнеджи ИНК» (US). – Заявл. 27.06.05; опубл. 10.01.08, Бюл. № 1.
- Czerwiński A., Wróbel J., Lach J. The charging-discharging behavior of the lead-acid cell with electrodes based on carbon matrix // *J. of Solid State Electrochem.* – 2018. – No. 22. – P. 2703–2714.

27. The external surface area of carbon additives as key to enhance the dynamic charge acceptance of lead-carbon electrodes / J. Settlein, B. Oehm, H. Bozkaya, M. Leicht // *J. of Energy Chem.* – 2018. – No. 15. – P. 196–204.

28. Электродная пластина свинцового кислотного аккумулятора и способ ее изготовления: пат. 2152111 КНР, МПК H01M 4/16, H01M 4/14 / Жао Юннуо; заяв. и патенто-обл.: Баотон Саэнс Энд Текнолоджи Сервис Корпорейшн (CN). – Заявл. 13.08.96; опубл. 27.06.00, Бюл. № 18.

29. Способ непрерывного изготовления токоотводов для свинцово-кислотных аккумуляторов: пат. 2299499 Рос. Федерация, МПК H 01 M 4/74 / Дзензерский Д.В., Скосарь Ю.И., Бурьлов С.В.; Заявл.: 09.08.05; опубл.: 20.05.07, Бюл. № 14.

30. Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries / D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, G. Petkova // *J. of Power Sour.* – 2009. – No. 1. – P. 58–75.

31. Новик Ф.С., Арсов Я.Б. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов. – М.: Машиностроение, 1980. – 298 с.

32. Особенности применения нетрадиционных углеродсодержащих компонентов в технологии порошковых сталей. Сообщение 2. Влияние нетрадиционных углеродсодержащих компонентов на процессы спекания в технологии порошковой стали / В.И. Костиков, Ю.Г. Дорофеев, Ж.В. Еремеева, Н.Н. Жердицкая, А.П. Ульяновский, Г.Х. Шарипзянова // *Известия вузов ПМ и ФП.* – 2008. – № 4. – С. 5–8.

33. Кочуров А.А., Гумелев В.Ю. Анализ существующих механизмов токообразующих процессов в свинцовом кислотном аккумуляторе [Электронный ресурс] // *Исследования в области естественных наук.* – 2013. – № 4. – URL: <http://science.snauka.ru/2013/04/4576> (дата обращения: 20.12.2020).

34. Сергеенко С.Н., Васильев А.Н., Василенко Д.В. Многокритериальная оптимизация технологических параметров получения композиционного материала Pb–C и углеродного покрытия // *Информационно-технологический вестник.* – 2020. – № 3 (25). – С. 166–174.

35. Многокритериальная оптимизация получения горячекомпактированных композиционных материалов Pb–C на основе стружки утилизированных электродов аккумуляторных батарей / С.Н. Сергеенко, А.Н. Васильев, А.Н. Яценко, М.А. Мараховский // *Цветные металлы.* – 2020. – № 11. – С. 63–69.

36. Oluwaseun John Dada. Higher capacity utilization and rate performance of lead acid battery electrodes using graphene additives // *J. of Energy Storage.* – 2019. – No. 23. – P. 579–589.

37. Wagner R. Positive active-materials for lead-acid battery plates // *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles.* – 2017. – P. 235–267.

38. Positive electrode active material development opportunities through carbon addition in the lead-acid batteries: A recent progress / Sandip Mandala, Sadhasivam Thangarasu, Pham Tan Thong, Sang-Chai Kim, Jin-Yong Shim, Ho-Young Jung. – 2021. – No. 485. – P. 229336.

39. Lopes P.P., Stamenkovic V.R. Past, present, and future of lead-acid batteries // *Science.* – 2020. – No. 369. – P. 923–924.

40. Developments in electrochemical processes for recycling lead-acid batteries / Sze-yin Tan, D.J. Payne, J.P. Hallett, G.H. Kelsall // *Cur. Opin. in Electrochem.* – 2019. – No. 16. – P. 83–89.

41. Mahajan V., Bharj R.S., Bharj J. Role of nano-carbon additives in lead-acid batteries: a review // *Bull Mater Sci.* – 2019. – No. 42 (21).

42. Enhancing cycle performance of lead-carbon battery anodes by lead-doped porous carbon composite and graphite additives / Leying Wangab, Hao Zhangb, Wenfeng Zhangb, Gaoping Caob, Hailei Zhaoa, Yusheng Yang // *Materials Let.* – 2017. – No. 206. – P. 113–116.

43. Understanding function and performance of carbon additives in lead-acid batteries / D.G. Enos, S.R. Ferreira, H.M. Barkholtz, W. Baca, S. Fenstermacher // *J. of the Electrochem. Soc.* – 2017. – No. 164 (13).

44. Novel core-shell structure of a lead-activated carbon (Pb@AC) for advanced lead-acid battery systems / K. Dhanabalan, T. Sadhasivam, Sang Chai Kim, Jin Jae Eun, Jinyoung Shim, Donghoon Jeon, Sung-Hee Roh & Ho-Young Jung // *J. of Materials Sci.: Materials in Electronics.* – 2017. – No. 28. – P. 10349–10356.

45. Rahmanifar M.S. Enhancing the cycle life of lead-acid batteries by modifying negative grid surface // *Electrochimica Acta.* – 2017. – No. 235. – P. 10–18.

## References

1. Kuznetsova N.D., Mitrofanov S.V. Analiz effektivnosti primeneniia razlichnykh tipov akkumulirovannykh batarei v avtonomnykh sistemakh elektrosnabzheniia [Analysis of the effectiveness of different types of batteries in autonomous power supply systems]. *Elektrotehnika, informatsionnye tekhnologii, sistemy upravleniia*, 2018, no. 25, pp. 48–57.

2. Stepanenko V.P. K voprosu povysheniia resursoberezeniia na avtonomnykh elektrostantsiakh v respublike Sakha Iakutiia [On the issue of increasing resource saving at autonomous power plants in the Republic of Sakha Yakutia]. *Gornyi informatsionno-analiticheskii biulliten'*, 2018, no. 6, pp. 62–68.

3. Mitrofanov S.V., Zubova N.V. Avtonomnye sistemy elektrosnabzheniia [Autonomous power supply systems]. Novosibirsk: Izdatelstvo NGTU, 2017, 72 p.

4. Liang Y., Zhao C.-Zi, Yuan H., Chen Y., Zhang W. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *Wiley*, 2019, no. 1, pp. 6–32.

5. Demidov D.I., Pugachev V.V. Prognoz global'nogo razvitiia elektrotransporta i infrastruktury elektricheskikh zapravochnykh stantsii [Forecast of the global development of electric transport and electric charging station infrastructure]. *Izvestiia Orenburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2019, no. 5 (79), pp. 173–178.

6. BCC Research: market research reports & industry analysis. URL: <https://www.bccresearch.com/> (accessed 20 November 2020).

7. Tebiz group – issledovatel'skaia kompaniia [Elektronnyi resurs]. URL: <https://tebiz.ru/> (data obrashcheniia: 20.11.2020).

8. Lead acid battery market size, share & trends analysis report product (SLI, Stationary, Motive), by construction method (Flooded, VRLA), by application, by region, and seg-

ment forecasts. 2020–2027. URL: <https://www.grandview-research.com/industry-analysis/lead-acid-battery-market> (accessed 20 October 2020).

9. Kartukov A.G. O problemakh razrusheniia polozhitel'nykh elektrodov svintsovykh kislotnykh akkumulyatorov [On the Problems of Destruction of Positive Electrodes of Lead Acid Batteries]. *Izvestiia Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta MAMI*, 2011, no. 1, pp. 40–46.

10. Mashovets V.P. Ispytanie opytnykh obraztsov akkumulyatorov s reshetkami iz splavov, sodержashchikh primesi: zhurnal prikladnoi khimii [Testing prototypes of batteries with alloy grids containing impurities: Journal of Applied Chemistry]. Moscow, 1958, 1360 p.

11. Belogurov I.G. Starternye kislotnye akkumulyatory [Starter acid batteries]. Moscow: Voenizdat, 1960, 168 p.

12. Semelov L.G. Elektromonter-akkumulyatorshchik [Battery electrician]. 3rd. Moscow: Vysshiaia shkola, 1973, 248 p.

13. Dasoian M.A., Aguf I.A. Sovremenniaia teoriia svintsovogo akkumulyatora [Modern Lead Battery Theory]. Leningrad: Energiia, 1975, 312 p.

14. Yina J., Linb N., Zheqi W. Highly reversible lead-carbon battery anode with lead grafting on the carbon surface. *Journal of Ener. Chem.*, 2018, no. 27, pp. 1674–1683.

15. Shpekina V.I., Savel'eva E.A., Gorbacheva E.Iu. Polozhitel'nyi elektrod dlia rezervnogo istochnika toka [Positive electrode for backup current source]. *Elektrokhimicheskaiia energetika*, 2014, no. 4, pp. 214–217.

16. Wislei R. Osotio. Electrochemical corrosion of Pb–1 wt % Sn and Pb–2.5 wt % Sn alloys for lead-acid battery applications. *Journal of Power Sour.*, 2009, no. 194, pp. 1120–1127.

17. Hao H., Chen K., Liu H., Wang H., Liu J. A Review of the Positive Electrode Additives in Lead-Acid Batteries. *Int. Journal of Electrochem. Sci.*, 2018, no. 13, pp. 2329–2340.

18. Saravanan M., Ganesan M., Ambalavanan S. Enhanced electrochemical performance of a lead–acid battery by a surface modified negative grid with multiwall carbon nanotube coating. *RSC Advances*, 2015, no. 5, pp. 26081–26091.

19. Czerwiński A., Wróbel J., Lach J. Positive plate for carbon lead-acid battery. *Int. Journal of Electrochem. Sci.*, 2014, no. 9, pp. 4826–4839.

20. Emel'ianov S.G., Konovalov M.B., Kripachev A.V. Sposob izgotovleniia elektroda svintsovo-kislotnogo akkumulyatora [Method of manufacturing lead-acid battery electrode]. Patent Rossiiskaia Federatsiia, no. 2583447 (2016).

21. Wang H., Li J.-F., Nan C.-W. High-performance Ag<sub>0.8</sub>Pb<sub>18</sub>+xSbTe<sub>20</sub> thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Applied Physics Letters*, 2006, no. 88 (9), p. 092104.

22. Mackie A.J., Dean J.S., Coodall R. Material and magnetic properties of Sm<sub>2</sub> (Co, Fe, Cu, Zr) permanets processed by Spark Plasma Sintering. *Journal of Alloys and Comp.*, 2018, no. 770, pp. 765–770.

23. Baca P., Micka K., Krivik P. Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes. *Journal of Power Sour.*, 2011, no. 196, pp. 3988–3992.

24. Beliakov A.I., Alekhin V.G., Zviagintsev M.S. Otritsatel'nyi elektrod dlia svintsovo-kislotnogo akkumulyatora i sposob ego izgotovleniia [Negative electrode for lead-acid battery and method of making it]. Patent Rossiiskai Federatsiia, no. 2377705 (2009).

25. Killi Kurtis S., Teilor Stiven S. Elektrody akkumuliatomoi batarei s uglirodnyim pokrytiem [Carbon coated battery electrodes]. Patent Rossiiskai Federatsiia, no. 2314599 (2008).

26. Czerwiński A., Wróbel J., Lach J. The charging-discharging behavior of the lead-acid cell with electrodes based on carbon matrix. *Journal of Solid State Electrochem.*, 2018, no. 22, pp. 2703–2714.

27. Settelein J., Oehm B., Bozkaya H., Leicht M. The external surface area of carbon additives as key to enhance the dynamic charge acceptance of lead-carbon electrodes. *Journal of Energy Chem.*, 2018, no. 15, pp. 196–204.

28. Elektrodnaia plastina svintsovogo kislotnogo akkumulyatora i sposob ee izgotovleniia [The electrode plate of a lead acid battery and the method of its manufacture]. Patent Rossiiskaia Federatsiia, no. 2152111 (2000).

29. Dzenzerskii D.V., Skosar' Iu.I., Burylov S.V. Sposob nepreryvnogo izgotovleniia tokootvodov dlia svintsovo-kislotnykh akkumulyatorov [Method for continuous manufacturing of current leads for lead-acid batteries]. Patent Rossiiskaia Federatsiia, no. 2299499 (2007).

30. 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. *Journal of Power Sour.*, 2009, no. 1, pp. 58–75.

31. Novik F.S., Arsov Ia.B. Optimizatsiia protsessov tekhnologii metallov metodami planirovaniia eksperimentov [Optimization of metal technology processes by experiment planning methods]. Moscow: Mashinostroenie, 1980, 298 p.

32. Kostikov V.I., Dorofeev Iu.G., Eremeeva Zh.V., Zherditskaia N.N., Ul'ianovskii A.P., Sharipzianova G.Kh. Osobnosti primeneniia netraditsionnykh ugle-rodsoderzhashchikh komponentov v tekhnologii poroshkovykh stali. Soobshchenie 2. Vliianie netraditsionnykh uglirodsoderzhashchikh komponentov na protsessy spekaniia v tekhnologii poroshkovoi stali [Peculiarities of application of non-traditional carbon-containing components in technology of powder steels. Message 2. Effect of unconventional carbon-containing components on sintering processes in powder steel technology]. *Izvestiia vuzov PM i FP*, 2008, no. 4, pp. 5–8.

33. Kochurov A.A., Gumelev V.Iu. Analiz sushchestvuiushchikh mekhanizmov tokoobrazuiushchikh protsessov v svin-tsovom kislotnom akkumulyatore [Analysis of existing mechanisms of current-forming processes in a lead acid battery]. *Issledovaniia v oblasti estestvennykh nauk*, 2013, no. 4. URL: <http://science.snauka.ru/2013/04/4576> (accessed 20 Desember 2020).

34. Sergeenko S.N., Vasil'ev A.N., Vasilenko D.V. Mnogokriterial'naia optimizatsiia tekhnologicheskikh parametrov polucheniia kompozitsionnogo materiala Pb–C i uglirodnogo pokrytiia [Multicriteria Optimization of Technological Parameters for Production of Pb–C Composite Material and Carbon Coating]. *Informatsionno-tekhnologicheskii vestnik*, 2020, no. 3 (25), pp. 166–174.

35. Sergeenko S.N., Vasil'ev A.N., Iatsenko A.N., Marakhovskii M.A. Mnogokriterial'naia optimizatsiia polucheniia goriachekompaktirovannykh kompozitsionnykh materialov Pb–C na osnove struzhki utilizirovannykh elektrodov akkumulyatornykh batarei [Multicriteria optimization of production of hot-packed Pb–C composite materials based on shavings of recycled battery electrodes]. *Tsvetnye metally*, 2020, no. 11, pp. 63–69.

36. Oluwaseun John Dada. Higher capacity utilization and rate performance of lead acid battery electrodes using graphene additives. *Journal of Energy Storage*, 2019, no. 23, pp. 579–589.

37. Wagner R. Positive active-materials for lead–acid battery plates. *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*, 2017, pp. 235–267.

38. Sandip Mandala, Sadhasivam Thangarasu, Pham Tan Thong, Sang-Chai Kim, Jin-Yong Shim, Ho-Young Jung. Positive electrode active material development opportunities through carbon addition in the lead-acid batteries: A recent progress, 2021, no. 485, p. 229336.

39. Lopes P.P., Stamenkovic V.R. Past, present, and future of lead-acid batteries. *Scienc*, 2020, no. 369, pp. 923–924.

40. Szeyin Tan, Payne D.J., Hallett J.P., Kelsall G.H. Developments in electrochemical processes for recycling lead-acid batteries. *Cur. Opin. in Electrochem.*, 2019, no. 16, pp. 83–89.

41. Mahajan V., Bharj R.S., Bharj J. Role of nano-carbon additives in lead-acid batteries: a review. *Bull Mater Sci.*, 2019, no. 42 (21).

42. Leying Wangab, Hao Zhangb, Wenfeng Zhangb, Gaoping Caob, Hailei Zhaoa, Yusheng Yang. Enhancing cycle performance of lead-carbon battery anodes by lead-doped porous carbon composite and graphite additives. *Materials Let.*, 2017, no. 206, pp. 113–116.

43. Enos D.G., Ferreira S.R., Barkholtz H.M., Baca W., Fenstermacher S. Understanding function and performance of carbon additives in lead-acid batteries. *Journal of the Electrochem. Soc.*, 2017, no. 164 (13).

44. Dhanabalan K., Sadhasivam T., Sang Chai Kim, Jin Jae Eun, Jinyoung Shim, Donghoon Jeon, Sung-Hee Roh & Ho-Young Jung Novel core-shell structure of a lead-activated carbon (Pb@AC) for advanced lead–acid battery systems. *Journal of Materials Sci.: Materials in Electronics*, 2017, no. 28, pp. 10349–10356.

45. Rahmanifar M.S. Enhancing the cycle life of lead-acid batteries by modifying negative grid surface. *Electrochimica Acta.*, 2017, no. 235, pp. 10–18.

Получено 9.08.2021

Принято 10.11.2021

Опубликовано 30.12.2021

## Сведения об авторах

**Сергеенко Сергей Николаевич** (Новочеркасск, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий машиностроения, технологических машин и оборудования, старший научный сотрудник Южно-Российского государственного политехнического университета, e-mail sergeenko@gmail.com.

**Васильев Александр Николаевич** (Новочеркасск, Россия) – аспирант кафедры технологий машиностроения, технологических машин и оборудования Южно-Российского государственного политехнического университета, e-mail sasha\_vasilev55@mail.ru.

**Василенко Денис Вячеславович** (Новочеркасск, Россия) – аспирант кафедры технологий машиностроения, технологических машин и оборудования Южно-Российского государственного политехнического университета, e-mail Den.vasilenko2018@yandex.ru.

**Яценко Алексей Николаевич** (Новочеркасск, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры физики и фотоники Южно-Российского государственного политехнического университета, e-mail alexyats-npi@yandex.ru.

## About the authors

**Sergey N. Sergeenko** (Novocherkassk, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Senior Researcher, Associate Professor, Department of Mechanical Engineering, Technological Machines and Equipment, Platov South-Russian State Polytechnic University, e-mail: sergeenko@gmail.com.

**Alexander N. Vasiliev** (Novocherkassk, Russian Federation) – Graduate Student, Department of Engineering Technology, Technological Machines and Equipment, Platov South-Russian State Polytechnic University, e-mail: sasha\_vasilev55@mail.ru.

**Denis V. Vasilenko** (Novocherkassk, Russian Federation) – Graduate Student, Department of Engineering Technology, Technological Machines and Equipment, Platov South-Russian State Polytechnic University, e-mail: Den.vasilenko2018@yandex.ru.

**Alexey N. Yatsenko** (Novocherkassk, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Physics and Photonics, Platov South-Russian State Polytechnic University, e-mail: alexyats-npi@yandex.ru.