

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Arminas Ilginis**

**ŠVINO RŪGŠTINIO AKUMULIATORIAUS ELEKTRODŲ  
GAMYBOS IŠ MODIFIKUOTO GRAFITO VELTINIO  
TECHNOLOGINĖS PRIELAI DOS**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

doc. dr. Egidijus Griškoni s

**KAUNAS, 2018**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**ŠVINO RŪGŠTINIO AKUMULIATORIAUS ELEKTRODŲ  
GAMYBOS IŠ MODIFIKUOTO GRAFITO VELTINIO  
TECHNOLOGINĖS PRIELAIDOS**

Baigiamasis magistro projektas

**Chemijos Inžinerija (621H81004)**

**Vadovas**

doc. dr. Egidijus Griškonis

**Recenzentas**

prof. dr. Algirdas Šulčius

**Projektą atliko**

Arminas Ilginis

**KAUNAS, 2018**

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETA

Tvirtinu:

Suderinta:

Cheminės technologijos fakulteto dekanas Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros vedėja  
prof. E. Valatka prof. dr. Ingrida Ancutienė

Dekano įsakymas Nr.

2018 m. .... d.

2018 m. .... d.

*Mokslinio-tiriamojo pobūdžio*

**MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS**

Išduota studentui Arminui Ilginiui

1. Projekto tema: švino rūgštinio akumulatoriaus elektrodų gamybos iš modifikuoto grafito veltinio technologinės prielaidos.
2. Darbo tikslas ir uždaviniai.

Darbo tikslas: Panaudoti grafito veltinį palengvintų rūgštinių švino akumuliatorių elektrodų gamybai taikant cheminį ir elektrocheminį elektrodų aktyvių medžiagų formavimą.

Darbo uždaviniai:

Ištirti grafito veltinio modifikavimo procesus sočiuose švino karboksilatų tirpaluose; iš švino karboksilatais modifikuoto grafito veltinio suformuoti rūgštinio švino akumulatoriaus elektrodus; ištirti grafito veltinio modifikavimą švino rūgštinio akumulatoriaus elektrodų aktyviosiomis medžiagomis srautiniame elektrocheminiame reaktoriuje; remiantis geriausiais gautais tiriamojo darbo rezultatais pasiūlyti technologinę schemą ir pateikti esminius technologinius parametrus bei sąlygas; numatyti priemones saugiam darbui užtikrinti.

3. Projekto sudėtinės dalys:

Literatūros analizė

Metodika

Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Rekomendacijos

Darbuotojų sauga ir sveikata

Išvados

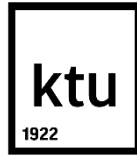
Literatūros sąrašas

Užduoties išdavimo data 2018 m. .... d.

Užbaigto projekto pateikimo terminas 2018 m. .... d.

Vadovas: doc. dr. Egidijus Griškonis 2018-...-...

Užduotį gavau, studentas: Arminas Ilginis 2018-...-...



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Arminas Ilginis

**Chemijos Inžinerija (621H81004)**

„Švino rūgštinio akumulatoriaus elektrodų gamybos iš modifikuoto grafito veltinio technologinės prielaidos“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

Patvirtinu, kad mano, Armino Ilginio, baigiamasis projektas tema „Švino rūgštinio akumulatoriaus elektrodų gamybos iš modifikuoto grafito veltinio technologinės prielaidos“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

*(vardą ir pavardę įrašyti ranka)*

---

*(parašas)*

## SANTRUMPOS

RŠA – rūgštinis švino akumuliatorius

PEŠA – pratekančio elektrolito švino akumuliatorius

SVE – standartinis vandenilio elektrodas

UŠDA – užvedimo, šviesų, degimo akumuliatorius

GV – grafito veltinis

GV\_FORM\_1K – įmirkant 1 kartą sočiuoju Pb(II) formiato tirpalu (20°C) modifikuotas grafito veltinis

GV\_ACT\_1K – įmirkant 1 kartą sočiuoju Pb(II) acetatu modifikuotas grafito veltinis

GV\_FORM\_1K\_T – įmirkant 1 kartą sočiuoju Pb(II) formiatu modifikuotas ir iškaitintas grafito veltinis

GV\_ACT\_1K\_T – įmirkant 1 kartą sočiuoju Pb(II) acetatu modifikuotas ir iškaitintas grafito veltinis

GV\_FORM\_3K – įmirkant 3 kartus sočiuoju Pb(II) formiatu modifikuotas grafito veltinis

GV\_ACT\_3K – įmirkant 3 kartus sočiuoju Pb(II) acetatu modifikuotas grafito veltinis

GV\_FORM\_3K\_T – įmirkant 3 kartus sočiuoju Pb(II) formiatu modifikuotas ir iškaitintas grafito veltinis

GV\_ACT\_3K\_T – įmirkant 3 kartus sočiuoju Pb(II) acetatu modifikuotas ir iškaitintas grafito veltinis

GV\_ACT\_60 - įmirkant 1 kartą sočiuoju Pb(II) acetato tirpalu (60°C) modifikuotas grafito veltinis;

GV\_ACT\_60\_T - įmirkant 1 kartą sočiuoju Pb(II) acetato tirpalu (60°C) modifikuotas ir iškaitintas grafito veltinis;

RSDA – rentgeno spindulių difrakcinė analizė

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija arba skenuojantis elektroninis mikroskopas

VTA – vienalaikė terminė analizė

## TURINYS

<b>IVADAS</b> .....	<b>9</b>
<b>1. LITERATŪROS ANALIZĖ</b> .....	<b>10</b>
1.1. Rūgštiniai švino akumulatoriai .....	10
1.1.1. RŠA vykstantys elektrocheminiai procesai .....	10
1.1.2. RŠA tipai ir konstrukcija .....	11
1.1.3. RŠA gamyba .....	14
1.1.4. RŠA palyginimas su kitomis technologijomis .....	16
1.2. Švinas ir jo junginiai .....	16
1.2.1. Švinas .....	16
1.2.2. Švino oksidai .....	17
1.2.3. Organinių rūgščių švino druskos .....	18
1.2.4. Švino(II) nitratas .....	19
1.2.5. Švino(II) sulfatas .....	19
1.2.6. Grafito veltnis .....	19
1.3. Elektrocheminė analizė .....	20
1.3.1. Ciklinė voltamperometrija .....	20
1.3.2. Akumuliatorių tyrimai .....	20
<b>2. METODIKA</b> .....	<b>22</b>
2.1. Naudotos medžiagos .....	22
2.2. Tyrimų metodika .....	22
2.2.1. Elektrodo sintezė .....	22
2.2.2. Teorinės akumulatoriaus talpos skaičiavimas .....	23
2.2.3. Srovinės išeigos skaičiavimas .....	24
2.2.4. Rentgeno difrakcinė analizė .....	25
2.2.5. Paviršiaus tyrimai skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu .....	25
2.2.6. Vienalaikė terminė analizė .....	25
2.2.7. Elektrocheminiai tyrimai .....	25
<b>3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</b> .....	<b>27</b>
3.1. GV modifikavimas .....	27
3.2. Modifikuoto GV analizė .....	30
3.3. Modifikuoto GV elektrocheminiai tyrimai .....	47
<b>4. REKOMENDACIJOS (INŽINERINĖ DALIS)</b> .....	<b>53</b>
<b>5. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA</b> .....	<b>56</b>
5.1. Izopropanolis .....	56
5.2. Švino(II) acetatas .....	57
5.3. Sieros rūgštis .....	58
5.4. Vandenis .....	59
5.5. Elektros srovė .....	59
5.6. Karšti paviršiai .....	60
5.7. Fizinis veiksnys .....	60
<b>IŠVADOS</b> .....	<b>61</b>
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b> .....	<b>62</b>

Arminas Ilginis. Švino rūgštinio akumulatoriaus elektrodų gamybos iš modifikuoto grafito veltinio technologinės prielaidos. Baigiamasis magistro projektas / vadovas doc. dr. Egidijus Griškonis; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Chemijos inžinerija, inžinerijos mokslai

Reikšminiai žodžiai: švinas, akumulatorius, grafito veltinis

Kaunas, 2018. 65 p.

## SANTRAUKA

Šiame darbe buvo tiriama galimybė rūgštinių švino akumuliatorių elektrodų sunkius švino rėmelius pakeisti grafito veltiniu, kuris yra lengvesnis, pasižymi maža savitąja elektrine varža ( $2,7 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ m}$ ), dideliu savituoju paviršiaus plotu ( $0,8\text{--}2,8 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ), bei didele stiprumo riba ( $2,21\text{--}3,58 \text{ GPa}$ ). Taip pat buvo pasiūlyta tokių elektrodų gamybos technologinė schema ir sąlygos.

Buvo tirti du modifikavimo būdai: elektrocheminis nusodinimas iš Pb(II) nitrato elektrolito ir cheminis-terminis, naudojant sočiuosius Pb(II) formiato ir acetato tirpalus. Elektrocheminis nusodinimas buvo atliktas galvanostatinėmis arba potenciostatinėmis sąlygomis, pratekančiame reaktoriuje arba maišomame elektrolite, naudojant nuolatinę bei impulsinę srovę. Cheminio-terminio modifikavimo metu GV buvo įmirkomas sočiuoju Pb(II) formiato arba acetato tirpalu esant 20 arba 60 °C temperatūrai, o vėliau iškaitinamas 300 arba 350 °C.

Gauti modifikuoti elektrodai buvo tiriami taikant rentgeno difrakcinės analizės metodą, skenuojančią elektroninę mikroskopiją, vienalaikę terminę analizę bei elektrocheminius tyrimo metodus.

Nustatyta, kad vykdant elektrocheminį modifikavimą pratekančiame reaktoriuje bei naudojant impulsinę srovę, elektrochemiškai aktyvi medžiaga nebuvo linkusi nusėsti ant grafito veltinio vidinių siūlelių, o šių medžiagų srovinės išeigos buvo mažos. Elektrodai modifikuoti cheminiu-terminiu metodu pasižymėjo dideliu užneštos chemiškai aktyvios medžiagos kiekiu, gamybos paprastumu. Taip pat nustatyta, kad elektrochemiškai aktyvi medžiaga sudarė apie 86 % viso elektrodo masės, o akumulatoriaus, sudaryto iš dviejų vienodo dydžio elektrodų (katodo ir anodo), savitoji talpa siekė 16,11 mAh/g.

Arminas Ilginis. Technological assumptions for the production of lead-acid battery electrodes from modified graphite felt. Master's Final Degree Project / supervisor PhD Egidijus Griškonis; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Chemical engineering, engineering studies

Keywords: lead, battery, graphite felt

Kaunas, 2018. 65 pages.

## SUMMARY

In this study the possibility of replacing heavy lead grids in lead acid battery electrodes with graphite felt was investigated. Graphite felt is a material which is light, has low specific electrical resistance ( $2,7 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$ ), high specific surface area ( $0,8-2,8 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) and high tensile strength (2,21-3,58 GPa). Also, suggestions for production scheme and parameters of such electrodes were proposed.

Two types of modification were investigated: electrochemical deposition from lead nitrate electrolyte and chemical-thermal using saturated solutions of lead acetate and formate. Electrochemical deposition was carried out using galvanostatic or potentiostatic modes in a stirred bath or flow-through reactor. Electric current impulse effect on efficiency and morphology of crystals during electrochemical deposition was also determined. For chemical-thermal deposition, impregnation was carried out in a saturated solution of lead acetate and formate at 20 and 60 °C temperature. Second step – thermal decomposition was done at 300 or 350 °C temperature.

Produced electrodes were analyzed using x-ray diffraction analysis method, scanning electron microscope, simultaneous thermal analysis and electrochemical analysis methods.

It was determined that electrochemical modification of graphite felt in flow-through reactor and using electric current impulses did not increase deposited material on the inner filaments of graphite felt while also decreasing total deposited material. On the other hand, electrodes produced using chemical-thermal method showed high amount of deposited material (up to 86 % of the total mass of electrode) and production simplicity. A rechargeable battery made from 2 same size electrodes had specific electrical capacity of 16,11 mAh/g.



## ĮVADAS

Rūgštiniai švino akumulatoriai yra viena populiariausių elektros energijos kaupimo priemonių, kurie randami visuose vidaus degimo variklius turinčiuose automobiliuose, kai kuriose elektra varomose transporto priemonėse, atsarginiuose srovės šaltiniuose ir kitur. Ši technologija atrasta dar 1860 m., kai Gastonas Plante panaudojo dvi švino plokštes panardintas į sieros rūgšties elektrolitą, kurias galėjo įkrauti ir vėliau iškrauti. Tai buvo pirmasis įkraunamas srovės šaltinis. Visą savo egzistavimo laiką ši technologija tobulėjo, todėl jie dar naudojami iš šiais laikais. Rūgštiniai švino akumulatoriai pasižymi nedidele kaina, didelėmis perdirbimo galimybėmis, didele maksimalia iškrovimo srove.

Platesnį šių akumuliatorių panaudojimą riboja jų svoris, todėl dabar daug dėmesio yra skiriama šių akumuliatorių palengvinimui. Vienas iš siūlomų šios problemos sprendimo būdų yra sunkaus švino rėmelio elektrode keitimas lengvesnėmis medžiagomis pvz. grafitu. Taip pat yra tyrinėjamos galimybės dalį arba visą neigiamą elektrodą pakeisti grafitu, taip suteikiant geresnes krūvio priėmimo sąlygas atsirandančias pvz. regeneratyvaus stabdymo metu hibridiniuose arba visiškai elektriniuose automobiliuose.

Pasaulyje vyrauja tendencija pereiti prie elektra varomų automobilių, kuriems reikės daug akumuliatorių, todėl yra skiriama daug pastangų tobulinti akumuliatorių technologijas, kurios suteiks energiją ateities transportui.

### **Darbo tikslas.**

Panaudoti grafito veltinį palengvintų rūgštinių švino akumuliatorių elektrodų gamybai taikant cheminį ir elektrocheminį elektrodų aktyvių medžiagų formavimą.

### **Darbo uždaviniai:**

Ištirti grafito veltinio modifikavimo procesus sočiuose švino karboksilatų tirpaluose; iš švino karboksilatais modifikuoto grafito veltinio suformuoti rūgštinio švino akumulatoriaus elektrodus.

Ištirti grafito veltinio modifikavimą švino rūgštinio akumulatoriaus elektrodų aktyviosiomis medžiagomis srautiniame elektrocheminiame reaktoriuje.

Remiantis geriausiais gautais darbo rezultatais pasiūlyti technologinę schemą ir pateikti esminius technologinius parametrus bei sąlygas; numatyti priemones saugiam darbui užtikrinti.

## 1. LITERATŪROS ANALIZĖ

### 1.1. Rūgštiniai švino akumulatoriai

Rūgštinių švino akumuliatorių (toliau – RŠA) išradimu yra laikomas mokslininko Gastono Plante 1860 metais kovo 26 dieną Prancūzijos mokslų akademijoje dėstyta paskaita, kurios metu buvo demonstruojamas įkraunamas RŠA sudarytas iš 9 celių, sujungtų lygiagrečiai. Gan ilgai šie akumulatoriai buvo tik mokslinių tyrimų objektas, nes praktinio pritaikymo žmonių gyvenime dar nebuvo. Kaitrinės lemputės išradimas sužadino mokslininkų susidomėjimą RŠA. Nauji gamybos išradimai ir konstrukciniai pakeitimai pakankamai pagerino šių akumuliatorių savybes ir jie tapo pirmojo automobilio, viršijusio 100 km/h greitį, energijos šaltiniais 1899 m, dirižabliams, 1886 m. povandeniniams laivams, miestų apšvietimui ir t. t. RŠA tapo labai svarbiu įrankiu tiekiant elektros energiją įvairioms pramonės šakoms [1].

Šiais laikais RŠA galima rasti visuose automobiliuose su vidaus degimo varikliais, tačiau visam pasauliui stengiantis pereiti prie elektrinių automobilių ir atsiriboti nuo iškastinio kuro, daug dėmesio yra skiriama RŠA pritaikymui hibridiniuose automobiliuose. Šiuo metu yra tiriami būdai kaip pagerinti dalinio įkrovimo būsenos darbą, maksimalios įkrovimo srovės padidinimą, įkrovimo ciklų skaičiaus didinimą ir t. t. Šie tikslai gali būti pasiekti tiriant galimas alternatyvias chemines reakcijas vykstančias celėje, keičiant akumulatoriaus celės struktūrą, komponentus, gerinant naudojamų medžiagų savybes [2].

#### 1.1.1. RŠA vykstantys elektrocheminiai procesai

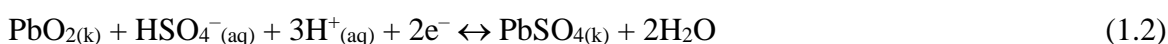
RŠA yra elektrocheminė sistema sudaryta iš dviejų elektrodų: Pb/PbSO<sub>4</sub> sistemos (neigiamas elektrodas) ir PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> sistemos (teigiamas elektrodas), kuriuos jungia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitas. Ant šių elektrodų vykstančios reakcijos:

Neigiamo elektrodo:



$$E^0 = -0,358 \text{ V}$$

Teigiamo elektrodo:



$$E^0 = +1,690 \text{ V}$$

Iškrovimo metu ant abiejų elektrodų esančios elektrochemiškai aktyvios medžiagos pradeda reaguoti su elektrolitu ir formuoti PbSO<sub>4</sub>, o krovimo metu vyksta priešingos reakcijos 1.1 ir 1.2.

Įkrovimo metu gali vykti šalutinės reakcijos:

Ant neigiamo elektrodo



Ant teigiamo elektrodo

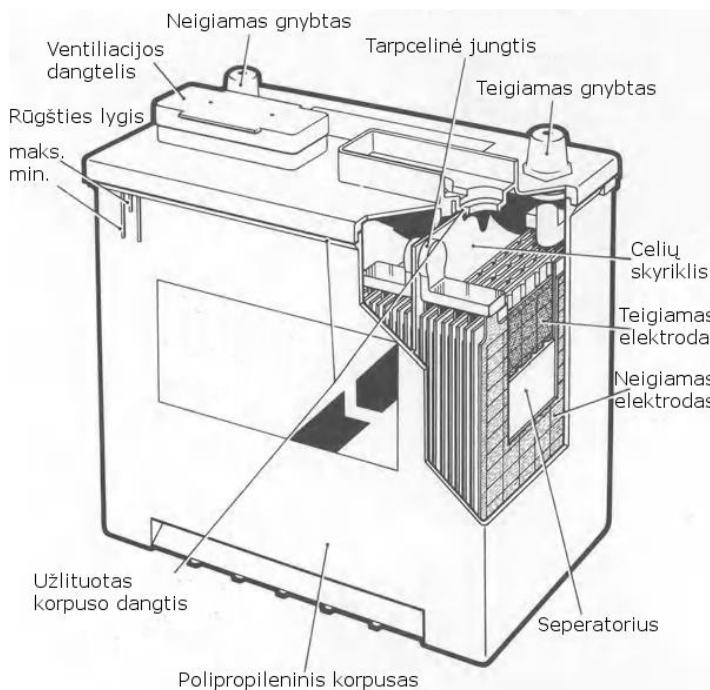


1.3 ir 1.4 reakcijos vyksta, kai įkrovimo metu yra viršijama dujų išsiskyrimo įtampa, kuri yra apie 2,5 V [3].

### 1.1.2. RŠA tipai ir konstrukcija

Tobulinant RŠA technologiją atsirado daug skirtingų konstrukcijų ir specifinio pritaikymo akumuliatorių. Juos pagal naudojimo paskirtį galime grupuoti taip:

- Užvedimo, šviesų, degimo akumuliatoriai (toliau – UŠDA). Tai akumuliatoriai, kurie yra naudojami automobiliuose su vidaus degimo varikliais (žr. 1.1 pav.)
- Stacionarūs akumuliatoriai. Šie akumuliatoriai yra naudojami kaip atsarginis srovės šaltinis dingus elektrai tinkle (pvz. duomenų serveriuose).
- Traukos akumuliatoriai. Tai industriniai akumuliatoriai skirti suteikti energijos įrangai, kuri yra naudojama viduje: keltuvuose, transporte, kasimo įrangoje.
- Specialios paskirties. Jų pritaikymas yra skirtams specialiajai įrangai: laivams, povandeniams laivams, karinei pramonei.
- Skirtos hibridiniams arba visiškai elektriniams automobiliams, sunkvežimiams ir t.t.



1.1 pav. UŠDA pjūvis [4]

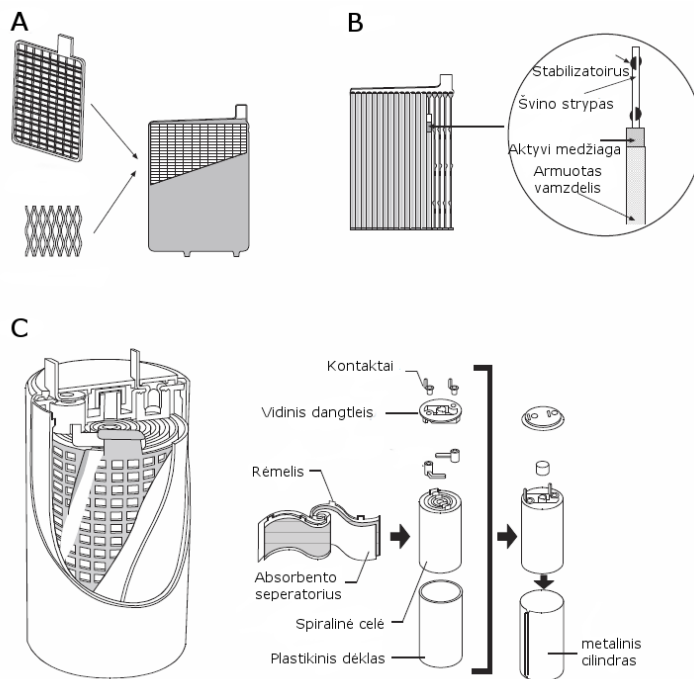
Priklausomai nuo RŠA savybių, jų priežiūra tarnavimo metu yra skirtinga ir skirstoma į:

- Panardintus akumuliatorius, kurių rėmeliai yra iš lydinio, turinčio daug Sb. Jiems reikalinga dažna priežiūra.

- Priežiūros nereikalaujantys akumuliatoriai, kurių rėmeliai yra iš PbCaSn arba iš lydinių su mažai Sb, As, Sn teigiamuose rėmeliuose, o PbCa lydinio neigiamuose rėmeliuose.
- Vožtuvais reguliuojami rūgštiniai švino akumuliatoriai (toliau – VRRŠA). Šiuose akumuliatoriuose yra naudojami PbSnCa rėmeliai bei stiklo pluošto skyrikliai. Dėl esančių vožtuvų, darbo metu nėra prarandamas vanduo, todėl nereikia jokios priežiūros [1].

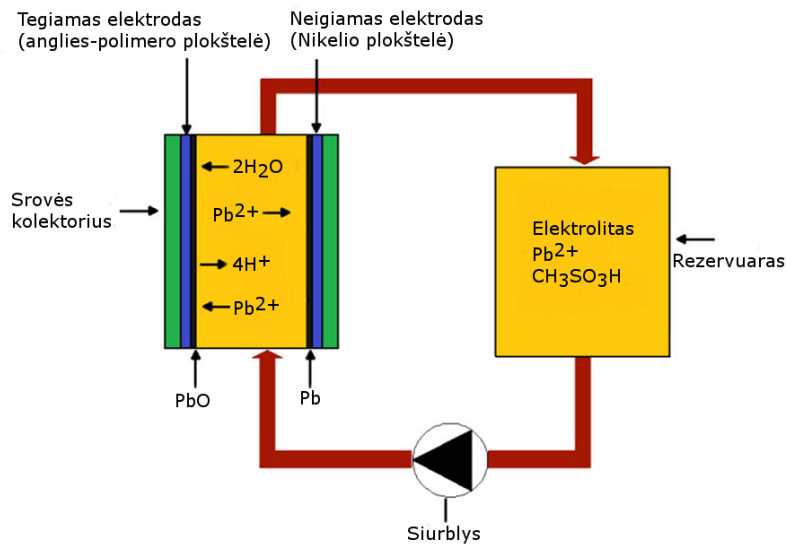
Siekiant išgauti maksimalią srovę ir elektrinę talpą iš RŠA buvo sukurta daug skirtingų elektrodų konstrukcijų, kurios skiriasi savo forma, naudojamomis medžiagomis, savybėmis ir todėl gali būti skirstomos į:

- Pasta padengtas plokštes. Tai tradicinės konstrukcijos akumuliatoriai, kuriuose vienas po kito yra sudedamos teigiamos ir neigiamos plokštės, kurių tarpuose įdedami separatoriai (žr. 1.2 pav. A).
- Vamzdinio tipo. Ši konstrukcija naudojama stacionariems akumuliatoriams, ne šie pasižymi ilgu darbo ciklu esant didelėms apkrovoms (žr. 1.2 pav. B).
- Spiralines plokštes. Šiuo atveju elektrodai yra susukami į spiralę sudarant cilindrą, o tai leidžia pasiekti didelę momentinę galią, tačiau yra sudėtingesnės konstrukcijos (žr. 1.2 pav. C).
- Pagerintus panardintus akumuliatorius. Šie akumuliatoriai savo konstrukcijoje turi keletą elementų, kurie nėra tradicinės konstrukcijos RŠA: teigiamas elektrodas yra sutvirtinamas poliesteriu, o neigiamame elektrode yra pridėdama anglies priemaišų. Taip pat yra įdedami papildomi elementai maišantys elektrolitą automobiliui judant.
- „UltraBattery™“. Dėl problemų, kylančių tradicinės konstrukcijos akumuliatoriams dirbant dalinio įkrovimo sąlygomis ir staigiems įkrovimams naudojant regeneratyvų stabdymą hibridiniuose automobiliuose, buvo sukurta ši technologija, kuri dalį tradicinio neigiamo elektrodo pakeičia angliniu elektrodu, kuris veikia, kaip kondensatorius ir sumažina apkrovą tenkantį neigiamam elektrodui.
- Superkondensatoriaus hibridas. Šiuose akumuliatoriuose neigiamas elektrodas yra pakeičiamas anglies elektrodu, kuris šioje sistemoje veikia kaip kondensatorius. Šie akumuliatoriai turi didelį maksimalų įkrovimo ciklų skaičių, didelę maksimalią įkrovimo srovę, tačiau savitoji elektrinė talpa yra mažesnė lyginant su tradicinės konstrukcijos RŠA [3].



1.2 pav. Skirtingos RŠA konstrukcijos. Čia: A – plokštinė, B – vamzdinė, C – spiralinė.

Atskiras tipas yra pratekančios elektrolito švino akumuliatoriai (toliau – PEŠA). Pratekantys akumuliatoriai yra panašaus veikimo principo, kaip ir tradiciniai, tačiau aktyvi medžiaga esanti elektrolite yra transportuojama iš rezervuaro į elektrocheminės reakcijos celę, kurioje vyksta elektros srovės generacija (žr. 1.3 pav.) [5].



1.3 pav. PŠA schema

Šio tipo akumuliatoriuje vyksta tokie elektrocheminiai virsmai:

Ant neigiamo elektrodo:



$E^0 = -0.130 \text{ V}$  lyginant su SVE

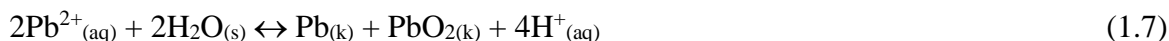
Ant teigiamo elektrodo:



$\alpha$ -PbO<sub>2</sub>  $E^0 = +1,468$  V lyginant su SVE

$\beta$ -PbO<sub>2</sub>  $E^0 = +1,460$  V lyginant su SVE

Suminė lygtis:



$E^0_{\text{celės}} = +1,598$  V

Kaip matyti iš lygčių, abiejų reakcijų metu dalyvauja  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$  jonas, o tradiciniuose RŠA bendras junginys yra netirpus  $\text{PbSO}_4$  [6]. PŠA privalumas lyginant su kitais pratekančiais akumuliatoriais yra mažesnė rizika, kad elektrolitai susimaišys mažindami efektyvumą, nes elektrolitas yra tas pats abejose elektrodų sistemose [7]. Šių akumuliatorių privalumas – labai lengvai pakeičiama jų elektrinė talpa: pvz. esant didesniam poreikiui, prijungiamas dar vienas elektrolito rezervuaras. Tačiau šie akumuliatoriai nepasižymi didele savitąją elektrine talpa [8].

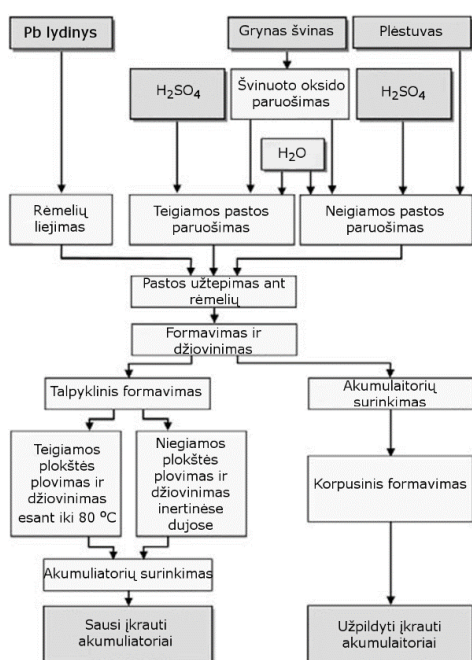
### **1.1.3. RŠA gamyba**

Tipinė RŠA gamybos schema yra pateikta 1.4 pav. Šią gamybą galima suskirstyti į šiuos pagrindinius etapus [1]:

1. Rėmelių liejimas. Šio žingsnio metu švino lydiniai yra išliejami į rėmelių bei pagalbinių komponentų (jungčių, gnybtų ir pan.) formas. Šis žingsnis yra automatizuotas, naudojama efektyvi liejimo įranga.
2. Dalinai oksiduoto švino gamyba. Galimos dvi technologijos: tuo pačiu metu malami gryno švino luitai ir jų paviršius oksiduojamas (rutulinio malūno metodas) arba išlydytas švinas yra oksiduojamas drėgnu oru (Bartono puodo metodas). Gaunama miltelinė masė su tinkamo dydžio dalelėmis, kurioje 60–80 % švino yra oksiduotos formos.
3. Pastų paruošimas. Į maišyklę su dalinai oksiduotu švinu yra įpilama sieros rūgšties ir vandens. Reaguojant dalinai oksiduotam švinui su rūgštimi formuojasi baziniai švino sulfatai. Po tam tikro laiko susidariusi pasta gali būti panaudota tolimesniame gamybos žingsnyje. Į neigiamiems elektrodams skirtą pastą yra papildomai įdedamas plėtiklis. Paminėtina, kad siekiant užtikrinti kokybę, reikia nuolatos stebėti ir palaikyti pastų tinkamą tankį ir konsistenciją.
4. Rėmelių tepimas pasta. Specialiame įrenginyje išlieti rėmeliai yra padengiami atitinkama (teigiama arba neigiama) pasta, tuomet gautos plokštės yra džiovinama tunelinėje džiovyklėje, po to sudedamos į paletes.
5. Plokščių kietinimas. Paletės yra nugabenamos į didelės drėgmės patalpą ir ten paliekama 48–72 valandoms esant 35 °C temperatūrai. Šio proceso metu likęs švinas

oksiduojasi, o bazinis sulfatas iš naujo kristalizuojasi. Po to plokštės yra išdžiovinamos iki <0,5 % drėgmės pagal masę.

6. Plokščių elektrocheminis formavimas. Naudojant talpyklinį formavimą sukietintos plokštės įleidžiamos į talpyklas su sieros rūgšties elektrolitu ir tada yra leidžiama srovė. Leidžiant srovę ant neigiamos plokštės pradeda formuotis švinas, o ant teigiamos plokštės formuojasi švino(IV) oksidas. Tuomet teigiamos plokštės yra nuplaunamos vandeniu ir išdžiovinamos 80 °C temperatūroje. Neigiamos plokštės yra apdorojamos taip pat, tik džiovinimo metu naudojama bedegūonė aplinka. Naudojant kitą metodą, pagamintos plokštės yra surenkamos į akumulatorius ir jų elektrocheminis formavimas vyksta jau visiškai surinktuose akumulatoriuose. Šio žingsnio metu prateka 130-250 % teoriškai apskaičiuoto krūvio, reikalingo paversti elektrodų medžiagą (oksiduotą šviną) į šviną ir švino(IV) oksidą. Pasirenkant elektrocheminio formavimo parametrus galima kontroliuoti susidarantių aktyviųjų medžiagų kristalų dydį: didinant temperatūrą, srovės tankį arba elektrolito koncentraciją, gaunami mažesni kristalai [9].
7. Akumuliatorių korpuso, dangčio, vožtuvų ir kitų dalių gamyba. Plastikinės akumuliatorių dalys yra gaminamos ekstruzijos būdu naudojant atitinkamas formas.
8. Akumuliatorių surinkimas. Išdžiovinotos plokštės yra pakaitomis sudedamos, tarp jų įterpiant separatorių. To pačio poliškumo plokštės yra sujungiamos į blokus, suvirinant jų kontaktus. Tuomet šie blokai dedami į akumulatoriaus korpusą, nuosekliai sujungiami tarpusavyje ir uždedamas dangtis. Akumulatorius elektrolitu užpildomas prieš pat naudojimą, kai naudojami sausai laikomi akumulatoriai, arba surinkimo metu, jeigu tai – užpildyti akumulatoriai.



1.4 pav. Pasta užteptų tipo RŠA gamybos technologinė schema

### 1.1.4. RŠA palyginimas su kitomis technologijomis

RŠA lyginant su kitomis technologijomis yra gerokai pigesnė alternatyva, jos gali teikti visą galingumą iš karto, todėl puikiai tinka užvedimo sistemoms. Tačiau šie akumuliatoriai yra sunkūs, negeba priimti didelės srovės įkrovimo metu ir turi palyginti mažą maksimalų įkrovimo-iškrovimo ciklų skaičių (žr. 1.1 lentelė) [10].

1.1 lentelė. Įvairių akumuliatorių technologijų palyginimas

Tipas	Specifinė energija, Wh/kg	Specifinė galia, W/kg	Celės įtampa, V	Įkrovimo-iškrovimo ciklų skaičius	Eksploatacijos trukmė, metai	Maksimalus iškrovimo lygis, %	Savaiminis išsikrovimas, %/mėnesį	Efektyvumas
Rūgštinis švino	35-50	150-400	2,1	250-1000	5	20-80	2-8 20-30	75-85
Nikelio-geležies	50-60	80-150	1,5	2000	20	80	20-40	
Nikelio-kadmio	30-60	80-150	1,2	1000-50000	10-15	60-80	5-15	60-70
Nikelio-vandenilio	50	220	1,4	1500-6000	15	-	Labai didelis, išskyrus žemas temperatūras	-
Nikelio-metalohidrido	60-80	200-300	1,2	300-600	2-5	-	15-25	-
Nikeli-cinko	70-100	170-260	1,6	iki 500	-	100	<20	-
Ličio jonų	80-180	200-1000	3,05 4,2	3000	+5	100	2-10	-
Natrio-sieros	150-240	230	2,71	2500-40000	-	100	-	86-89
ZEBRA	90-120	130-160	2,58	-	-	-	-	-
Pratekantis vanadžio redokso	0-30	100	1,2	10000	7-15	100	-	85
Pratekantis cinko-bromo	65-85	90-110	1,8	2000	-	100	-	75-80
Cinko-oro	200	100	1,6	300	-	-	-	50

Verta paminėti, kad RŠA technologija pasižymi dideliu perdirbimo potencialu. Tai yra vienas labiausiai perdirbamų produktų pasaulyje, kuris pažengusiose šalyse pasiekia virš 95 % visų akumuliatorių [11].

## 1.2. Švinas ir jo junginiai

### 1.2.1. Švinas

Tai – vienas seniausiai žmonijai žinomų elementų. Retai randamas gamtoje metalo formos, dažniausiai aptinkamas šių mineralų pavidalu: galenito ( $PbS$ ), anglezito ( $PbSO_4$ ) ir cerusito ( $PbCO_3$ ). Švinas ir jo lydiniai naudojami lydmetaliui, vamzdžiams, amunicijai, laidams, apsaugai nuo radiacijos, rūgštims atsparioms talpykloms. Švinas yra pilkos spalvos metalas, kuris turi centruoto paviršiaus kubinius kristalus, yra labai minkštas, lengvai apdirbamas ir formuojamas įvairiais būdais. Švino lydymosi temperatūra yra  $327,46\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o virimo  $1749\text{ }^{\circ}\text{C}$  [12]. Švino savitoji elektrinė varža yra



20,65  $\Omega/\text{cm}$  esant 20  $^{\circ}\text{C}$  [13]. Švinas dažniausiai išgaunamas po flotacijos išgrynintą galenitą (PbS) iškaitinant ore, o vėliau redukuojant iki metalo [14]:



Naudojant švino druskų (pvz. nitrato) elektrolitus galima nusodinti šviną ant neigiamai poliarizuoto elektrodo elektrolizės metu, kai nusodinimas vykdomas esant -1,5 V lyginant su Hg/HgSO<sub>4</sub> elektrodu [15]:



Naudojant nitratinus elektrolitus gaunamos švino dangos, sudarytos iš dendritinių lapelių formos kristalų. Jų paviršinė koncentracija auga didinant nusodinimo įtampą arba mažinant švino jonų koncentraciją [16].

### 1.2.2. Švino oksidai

Pb(IV) oksidas yra randamas gamtoje, kaip mineralas platneritas. Šis oksidas naudojamas kaip oksidatorius gaminant dažus, pirotechnikoje, degtukuose, sprogmenyse. Didžiausias panaudojimas yra akumuliatoriuose. Praktiškai netirpus vandenyje. Gaunamas švino monoksidą bazinėje terpėje oksiduojant chloru, natrio hipochloritu [12]. Švino(IV) oksidas turi dvi kristalines formas: juodos spalvos  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (ortorombinę) ir kaštoninės spalvos  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (terragoninę) [14]. Naudojant švino druskų elektrolitus (pvz. 0,1 M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ir 1 M HNO<sub>3</sub> sudėties) galima nusodinti švino(IV) oksidą ant teigiamai poliarizuoto elektrodo vykdant elektrolizę [17]:

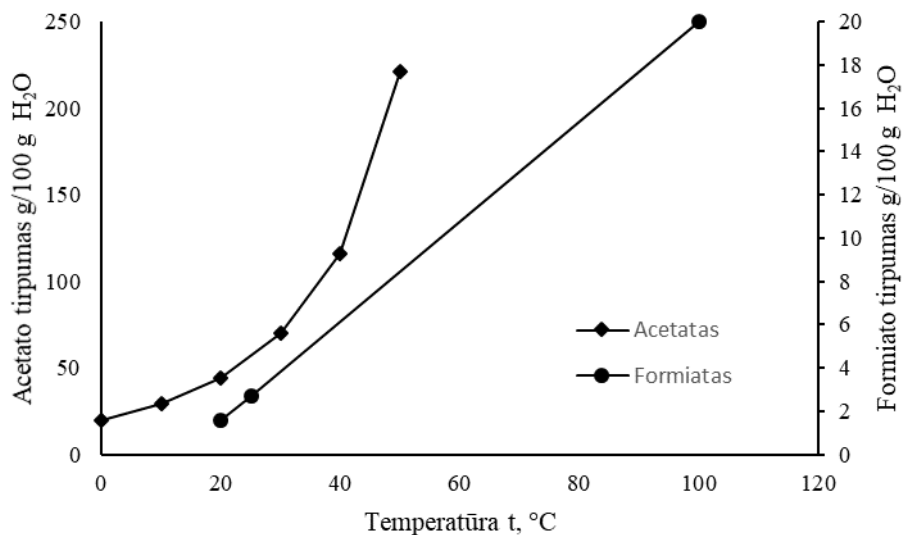


Vykdant nusodinimą rūgštinėje terpėje, vyksta tetragoninio  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> nusodinimas, tuo tarpu vykdant nusodinimą šarminėje terpėje, vyksta ortorombinio  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> nusodinimas. RŠA pageidautinas yra tetragoinis  $\beta$  švino(IV) oksidas, nes jo savitoji varža yra apie 10 kartų mažesnė [19].

Galimi ir cheminiai švino(IV) oksido nusodinimo metodai, pvz. modakriliniai siūleliai buvo padengti naudojant šį mišinį: 12 ml 0,8 M švino acetato, 15 ml 3M amonio acetato, 10 ml 0,2 kalio persulfato [20].

Švino(II) oksidas gali būti dviejų atmainų: raudonos/rusvos  $\alpha$ -PbO modifikacijos (gletas) ir geltonos  $\beta$ -PbO modifikacijos (masikotas). Virsmas iš  $\alpha$ -PbO į  $\beta$ -PbO galimas pakaitinus iki 489  $^{\circ}\text{C}$ . Abi atmainos yra labai menkai tirpios vandenyje (17 ir 23 mg/L atitinkamai). Abiejų atmainų švino(II) oksidai dažniausiai naudojami švino akumuliatorių gamybai, tačiau galima juos sutikti ir dažų, emalių, gumos, plastikų gamyboje. Švino(II) oksidas gaminamas per išlydytą šviną leidžiant

orą, kuris oksiduoja šviną iki švino oksido [12]. Švino(II) oksidas, reaguodamas su sieros rūgštimi, gali sudaryti švino(II) sulfatą  $PbSO_4$  bei bazinius švino(II) sulfatus  $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$  (toliau – 3BS) ir  $4PbO \cdot PbSO_4$  (toliau – 4BS) [21]. Elektros srovės veikiami baziniai sulfatai gali būti oksiduojami iki švino(IV) oksido ant teigiamai poliarizuoto elektrodo, o poliarizavus neigiamai redukuoti iki švino, o tai yra rūgštinio švino akumulatoriaus aktyviosios medžiagos [9].



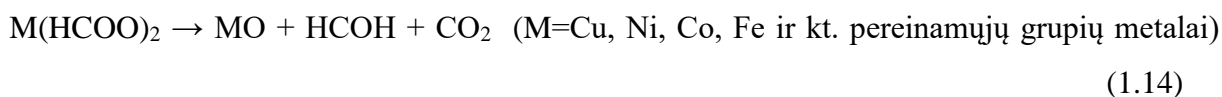
1.5 pav. Kai kurių organinių rūgščių švino(II) druskų tirpumas vandenyje

### 1.2.3. Organinių rūgščių švino druskos

Švino(II) formiatas  $Pb(HCOO)_2$  ir švino(II) acetatas  $Pb(CH_3COO)_2$  yra tirpūs vandenyje ir jų tirpumas auga didinant temperatūrą (1 pav.). Literatūroje rasta, kad  $Pb(CH_3COO)_2$  tirpumas esant 20 °C yra 44,39 g/100 g  $H_2O$ , o esant 50 °C siekia net 208,6 g/100 g  $H_2O$  [13], o švino(II) acetato trihidrato  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  tirpumas lygus 221 g/100g  $H_2O$  [12].  $Pb(HCOO)_2$  tirpumas vandenyje yra daugiau kaip 10 kartų mažesnis nei  $Pb(CH_3COO)_2$ , ir pvz. esant 100 °C temperatūrai jo tirpumas yra tik 20 g/ 100g  $H_2O$  [22].

Švino(II) formiatas turi dvi kristalines būsenas:  $\alpha$ - $Pb(HCOO)_2$  (ortorimbinę) ir  $\beta$ - $Pb(HCOO)_2$  (tetragoninę). Virsmas iš  $\alpha$ - $Pb(HCOO)_2$  į  $\beta$ - $Pb(HCOO)_2$  stebimas esant didesnei nei 125 °C temperatūrai [23].

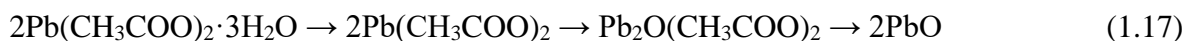
Pereinamųjų grupių metalų formiatų kaitinami ore skyla iki metalų oksidų,  $H_2O$ ,  $CO_2$  ir kt. junginių. Vario(II) ir nikelio(II) formiatų skilimas prasideda esant 200 °C temperatūrai, o kobalto(II) ir geležies(II) formiatų skyla atitinkamai esant 240 °C ir 260 °C temperatūrai [24]:



Švino(II) formiato skilimas pradamas fiksuoti esant apie 155 °C temperatūrai, o visiškai jis suskyla pasiekus 245 °C temperatūrą. 1.15 ir 1.16 lygtys aprašo formiato skilimo reakcijas ore [23].



Švino acetato trihidratas nuo 60 °C iki 160 °C praranda kristalizacinį vandenį, iki 280 °C vyksta skilimas iki bazinio acetato, o viršijus 280 °C temperatūrą pradeda vykti skilimas iki švino(II) oksido [25]:



#### **1.2.4. Švino(II) nitratas**

Jis gaunamas šviną, PbO ar PbCO<sub>3</sub> tirpinant praskiestoje azoto rūgštyje. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> naudojamas medvilnės dažyme, flotacijos agentas, poliesterio sintezėje, kaip katalizatorius ir kitur. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> formuoja bespalvius kubinius arba monoklininius kristalus. Jis skyla 470 °C temperatūroje, o tirpumas vandenyje yra 127 g/100g H<sub>2</sub>O esant 100 °C. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pasižymi didesniu toksiškumu, lyginant tu kitomis švino druskomis, dėl gero tirpumo vandenyje [12].

#### **1.2.5. Švino(II) sulfatas**

Tai balti monoklininės arba rombinės struktūros kristalai, kurie yra labai mažai tirpūs vandenyje (42,5 mg/L esant 25 °C), jų lydimosi temperatūra yra 1170 °C. Gamtoje randamas mineralo anglezito pavidalu. Didžiausias šio junginio apnaudojimas yra akumulatoriuose, tačiau gali būti naudojamas ir molio stabilizavimui, fotografijoje, kaip pigmentas. Šis junginys pažymi nedideliu toksiškumu prarijus. [12]. PbSO<sub>4</sub> yra nelaidus elektrai, o RŠA formuojasi vykstant iškrovimui, todėl dažniausiai šio tipo akumuliatorių gedimo priežastis – neigiamo elektrodo sulfatizacija [26].

#### **1.2.6. Grafito veltinis**

Tai medžiaga sudarytas iš daug plonų (apie 15 μm) grafito siūlelių. Dėl tokios struktūros ši medžiaga pasižymi didele stiprumo riba (2,21–3,58 Pa · 10<sup>6</sup>), dideliu paviršiaus plotu (0,8–2,8 · 10<sup>6</sup> m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>), geromis adsorbcinėmis savybėmis, maža savitąja elektrine varža (2,7 · 10<sup>-3</sup> Ω m) [27]. Grafito veltinis (toliau – GV) yra gaunamas iškaitinant polimerinių medžiagų (poliakrilnitrilo, viskozės) veltinį aukštoje temperatūroje, bedeguoninėje aplinkoje (azoto, argono atmosfera) [28].

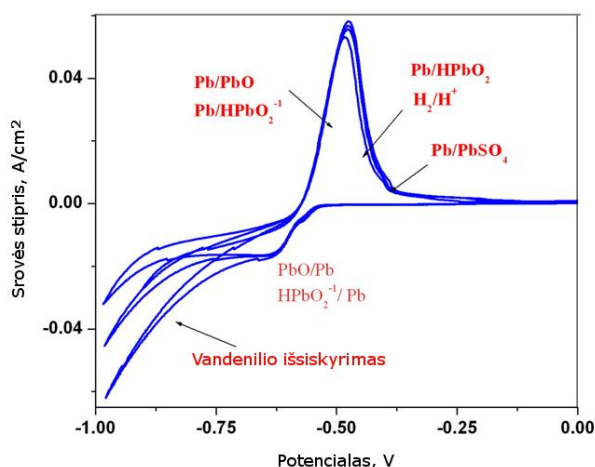
GV pasižymi hidrofobinėmis savybėmis, todėl esant vandeniniams elektrolitams oras, esantis GV viduje, nėra išstumiamas. Dėl to yra taikomas GV drėkinimas organinių junginių tirpalais pvz.: etanolio (>25 %), metanolio (>40 %), 1-propanolio (>10 %), 2-propanolio (>15 %), propanono (>30 %) [29].

GV, : padengtas švino(IV) oksidu, naudojamas nustatyti vandenyje ištirpusių kai kurių organinių junginių koncentracijai [30], išsiliejusių naftos produktų adsorbicijai [31], vanadžio redokso baterijų elektrodams [32].

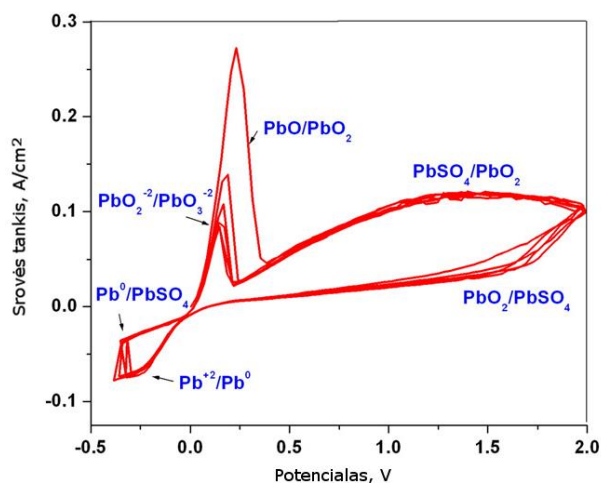
### 1.3. Elektrocheminė analizė

#### 1.3.1. Ciklinė voltamperometrija

Ant elektrodų vykstančioms reakcijoms identifikuoti, charakterizuoti yra naudojama ciklinė voltamperometrija. Tiriant RŠA elektrodus naudojamas šiems akumuliatoriams būdingas elektrolitas – sieros rūgštis. Dažniausiai naudojama koncentracija yra 38 % (masės) (5 mol/l). Kadangi elektrodai akumuliatoriuje iškrovimo ir įkrovimo metu įgyja skirtingus potencialus, todėl švino ir švino(IV) oksido elektrodai (kiekvienas atskirai) yra tiriami skirtinguose potencialų intervaluose. Akumuliatoriuje neigiamas elektrodas yra tiriamas potencialą cikliška keičiant nuo -1 iki 0 V, lyginant su sočiuoju kalomelio elektrodu (žr. 1.6 pav.). Tuo tarpu anodas yra tiriamas intervale nuo -0,5 iki 2 V, lyginant su kalomelio elektrodu (žr. 1.7 pav.) [33].



**1.6 pav.** Švino elektrodo ciklinės voltamperograma 38% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, kai naudojamas kalomelio lyginamasis elektrodas



**1.7 pav.** Švino(IV) oksido ciklinės voltamperograma 38% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, kai naudojamas kalomelio lyginamasis elektrodas

#### 1.3.2. Akumuliatorių tyrimai

Akumuliatorių darbui įvertinti įvairios organizacijos : IEC, CENELEC, BCI/SAE, SAC, BAJ ir kiti – yra sudarę metodikas, kuriomis yra tiriami rūgštiniai švino. Ištvėrmės bandymai yra dažniausiai vykdomi cikliška įkraunant ir po to iškraunant akumuliatorių ir tai kartojant nustatytą ciklų skaičių. Savaiminio išsikrovimo metu tiriamas akumuliatoriaus gebėjimas sukauptą krūvį išlaikyti jam nedirbant pvz. jeigu transporto priemonė ilgai stovėjo. Krūvio priėmimas tai gebėjimas tam tikromis sąlygomis (įtampa, įkrovimo lygis, temperatūra) priimti ir kaupti energiją, o tai yra itin

svarbus parametras, kai kalbame apie hibridinius automobilius, kurie trumpą laiko momentą turi gebėti didele srove įkrauti akumuliatorių. Mechaniniai testai skirti nustatyti akumulatoriaus komponentų patvarumą esant vibracijoms ar smūgiams, kurie pasitaiko jas naudojant automobiliuose, sunkiojoje įrangoje. Virškrūvio testai yra atliekami, siekiant nustatyti sąlygas, kuriose akumulatorius gali dirbti netrumpinant jo eksploatacijos laiko. Kadangi RŠA naudoja labai agresyvų elektrolitą – sieros rūgštį, todėl svarbu ištirti šio akumulatoriaus saugumą, kad pvz. elektrolitas neišbėgtų akumuliatoriui pasvirus [34].

Be prieš tai paminėtų bandymų, RŠA svarbu yra nustatyti akumulatoriaus talpą, kuomet akumulatorius pilnai iškraunamas per 20 val., rezervinę talpą, bei užvedimo srovę. Prieš atliekant šiuos bandymus akumulatorius ar jų baterija turi būti įkraunami laikantis tam tikrų sąlygų. Pvz. šešių nuosekliai sujungtų ventiliuojamų RŠA baterija įkraunama 24 val. esant 16 V įtampai ribojant srovę iki  $5I_n$ , ir palaikant 25–35 °C temperatūrą. Jeigu prieš tai buvo tiriamas akumulatoriaus ar jų baterijos užvedimo pajėgumas, tuomet įkrovimas gali būti vykdomas tik 16 val. Tuo tarpu jeigu tiriamas RŠA baterija yra vožtuvinio tipo, įkrovimas vykdomas 20 val. esant pastoviai 14,4 V įtampai, ribojant srovę iki  $5 I_n$ , o po to dar 4 val. pastovia  $0,5 I_n$  srove, palaikant temperatūrą nuo 25 iki 35 °C.  $I_n$  tai srovė, kuria akumulatorius išsikraus per  $n$  valandų. Dažniausiai iškrovimas tiriamas 20 valandų, todėl visur minima  $I_n$  vertė yra  $I_{20}$ .  $I_n$  vertė yra apskaičiuojama RŠA talpą ampervalandėmis dalinant iš valandų skaičiaus (pvz. 100 Ah akumulatoriaus  $I_{20}$  vertė yra 5 A). Po įkrovimo praėjus 1-5 val. yra nustatomas RŠA 20 valandų talpa iškraunant akumuliatorių pastovia  $I_{20}$  srove, kol akumulatoriaus įtampa nukris iki 10,5 V, ir fiksuojamas laikas, per kurį tai įvyko. Rezervinė talpa yra nustatoma praėjus 1-5 valandoms po įkrovimo, iškraunant akumuliatorių pastovia 25 A srove iki kol įtampa tarp akumulatoriaus gnybtų nukris žemiau 10,5 V. Užvedimo pajėgumas nustatomas praėjus 24 val. po įkrovimo. RŠA yra atšaldomas iki -18 °C, tuomet yra vykdomas iškrovimas pastovia  $I_{us}$  (nurodo gamintojas) srove 10 sekundžių ir pabaigoje matuojama įtampa, kuri neturėtų būti mažesnė už 7,5 V. [35].

## 2. METODIKA

### 2.1. Naudotos medžiagos

Švino acetato trihidratas („Reachim“, Rusija)

Švino formiatas („Reachim“, Rusija)

Izopropanolis („Reachim“, Rusija)

Švino nitratas („Lach – Ner“, Čekija) 98%

Azoto rūgštis („Reachem“, Slovakija) 66%

Grafito veltinis („Wale Aparatus“, JAV)  $4,3 \pm 0,2$  mm storio

Nafion membrana N117 („Chemours“, JAV) 183  $\mu\text{m}$  storio

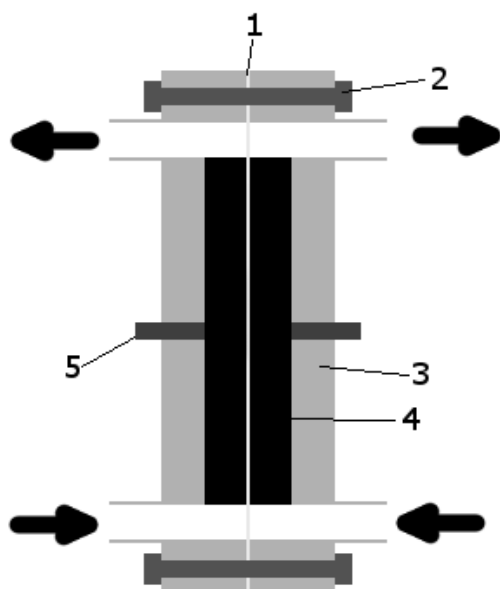
### 2.2. Tyrimų metodika

#### 2.2.1. Elektroduų sintezė

Atpjautas GV bandinys (3 cm ilgio ir pločio) yra pasveriamas. Kadangi GV vanduo nevilgo, todėl GV pirma yra sudrėkinamas 20 % izopropanolio tirpalu, po to GV yra gausiai plaunamas distiliuotu vandeniu. Modifikavimo bandymai buvo atliekami sudrėkintą GV bandinį dedant į stiklinėlę su 20 °C arba 60 °C temperatūros sočiuoju švino(II) druskos (formiato arba acetato) tirpalu ir leidžiant bandiniui jame įmirkti 5 min. Kiekvieno bandinio įmirkymas 20 °C temperatūros sočiuoju švino(II) formiato arba acetato tirpalu buvo kartojamas 3 kartus, o 60 °C temperatūros sočiuoju švino(II) formiato arba acetato tirpaluose – tik vieną kartą. Praėjus minėtam laikui, iš tirpalo ištraukti bandiniai buvo džiovinami elektrinėje džiovykloje esant 80 °C temperatūroje. Džiovinimo trukmė: ne mažiau kaip 12 val. . Po džiovinimo bandiniai buvo kaitinami krosnyje, kurioje temperatūra buvo keliama 2 °C/min greičiu nuo kambario temperatūros iki 300 arba 350 °C. Pasiekus šią temperatūrą, bandiniai buvo išlaikomi 1 arba 12 val.

Elektrochemiškai modifikuojant elektrodus pratekančiame reaktoriuje buvo naudojami 4 cm ilgio ir 1 cm pločio GV bandiniai, kurie buvo sudrėkinti 20% izopropanolio tirpalu tam, kad būtų išstumti visi oro burbuliukai esantys GV viduje. Elektrolitas, kurį sudaro 0,5 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ir 0,1 M  $\text{HNO}_3$ , buvo gaminamas matavimo kolboje, į ją pripilant vandeninio tirpalo, turinčio reikiamą kiekį grynos  $\text{HNO}_3$ , ir jame ištirpinant pasvertą reikiamą kiekį  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  bei pripilant distiliuoto vandeniu iki matavimo kolbos žymės. Elektrocheminio nusodinimo maišymo reaktoriuje metu buvo palaikomas pastovus 80 mA srovės stipris arba pastovus 2,5 V potencialas tarp elektrodų. Vykdamas nusodinimą esant impulsiniam režimui, įjungtos/išjungtos srovės periodai buvo vienodi ir lygūs po 250 ms arba po 1000 ms. Naudojamas srovės šaltinis – „AIM-TTI MX180TP“. Impulsai buvo

kuriami naudojant rėlę, kuri buvo valdoma mikrovaldikliu. Per sistemą pratekanti srovė buvo matuojama, stebint įtampos kritimą ant žinomos varžos šunto. Įtampos kritimas buvo registruojamas naudojant duomenų kaupiklį „Pico Technology TC-08“. Elektrolito srautas, kurio debitas 100 ml/min. per visą reaktorių arba po 50 ml/min per anodinį ir katodinį skyrių, buvo sudaromas naudojant peristaltinę pompą „Watson-Marlow“. Srauto kryptis buvo keičiama kas 10 min.



Čia:

1. Nafion membrana
2. Varžtas suveržiantis reaktorių
3. Organinio stiklo reaktoriaus korpusas
4. Grafito veltinio elektrodas
5. Platininis kontaktas

Rodyklės rodo srautų kryptis

**2.1 pav.** Pratekančio reaktoriaus schema

Sumaišymo reaktoriuje buvo naudojami 6 arba 7 cm ilgio ir 1 cm pločio GV bandiniai, tačiau reakcijos metu buvo panardintas tik 4 cm bandinio, kad dalyvaujančio elektrocheminiame nusodinime elektrodo plotas būtų toks pat, kaip pratekančiame reaktoriuje. Bandiniai buvo apskami kas 30 min., kad abi elektrodo pusės būtų vienodai padengtos nusodintomis medžiagomis. Likusi metodika (elektrolitas, įtampos arba srovės fiksavimas, impulsai) yra identiška pratekančio reaktoriaus metodikai.

### 2.2.2. Teorinės akumulatoriaus talpos skaičiavimas

Akumuliatorių talpos dažniausiai yra išreiškiamos ampervalandėmis (Ah), todėl perskaičiuojame Faradėjaus konstantą:

$$Q = \frac{96485 \text{ C}}{3600 \text{ s}} = 26,8 \text{ Ah} \cdot \text{ekv.}^{-1}$$

Švino atominė masė yra 207,21 g mol<sup>-1</sup>, o elektrocheminėse reakcijose švino (II) jonai prisijungia arba elementinis švinas atiduoda 2 elektronus, todėl jo ekvivalento molinė masė yra:

$$M_{Pb}^{eq} = \frac{207,21 \text{ g/mol}}{2} = 103,61 \text{ g/mol}$$

Tuomet švino elektrocheminio ekvivalento masė vienai ampervalandei yra:

$$k_{Pb}^0 = \frac{103,61 \text{ g/mol}}{26,8 \text{ Ah g} \cdot \text{ekv.}^{-1}} = 3,866 \text{ g Ah}^{-1}$$

Švino oksido molekulinė masė yra 239,21 g mol<sup>-1</sup>, o elektrocheminėse reakcijose švino (IV) oksidas virsdamas švino (II) sulfatu prisijungia arba, vykstant grįžtamajai reakcijai, atiduoda 2 elektronus, todėl jo ekvivalento molinė masė yra:

$$M_{PbO_2}^{eq} = \frac{239,21 \text{ g/mol}}{2} = 119,605 \text{ g/mol}$$

Tuomet elektrocheminis ekvivalento masė vienai ampervalandei yra:

$$k_{PbO_2}^0 = \frac{119,605 \text{ g/mol}}{26,8 \text{ Ah g} \cdot \text{ekv.}^{-1}} = 4,463 \text{ g Ah}^{-1}$$

Teorinė akumulatoriaus talpa, priimant, kad elektrolito yra perteklius, yra apskaičiuojama pagal tą medžiagą, kurios ekvivalentų skaičius akumulatoriuje yra mažiausias:

$$Q = m_{PbO_2} / k_{PbO_2}^0 \text{ arba } Q = m_{Pb} / k_{Pb}^0$$

Kadangi ne visa aktyvi medžiaga dalyvauja elektrocheminiuose procesuose, todėl įvedamas aktyvios masės panaudojimo koeficientas:

$$\eta = \frac{G_e}{G}, \eta < 1$$

Čia:  $\eta$  – aktyvios masės panaudojimo koeficientas,  $G_e$  – elektrochemiškai aktyvios medžiagos masė, g,  $G$  – viso elektrodo masė, g.

Tuomet akumulatoriaus elektrinė talpa apskaičiuojama:

$$C = \frac{G g}{k^0 \text{ g Ah}^{-1}} \cdot \eta$$

### 2.2.3. Srovinės išėigos skaičiavimas

Prieš ir po elektrocheminio nusodinimo elektrodai buvo pasveriami, ir iš masių skirtumo buvo surandama nusėdusios medžiagos masė. Teorinė nusėdusios medžiagos masė buvo apskaičiuojama pagal bandymo metu pratekėjusios elektros kiekį (krūvį) kulonais, pritaikius Faradėjaus dėsnį:

$$m = \frac{Q \cdot M}{F \cdot z}$$

Čia:  $m$  – teorinė nusėdusios medžiagos masė, g;  $Q$  – pratekėjęs krūvis, C;  $M$  – nusėdusios medžiagos molinė masė, g mol<sup>-1</sup>;  $F$  – Faradėjaus konstanta ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ );  $z$  – elektrocheminėje reakcijoje dalyvaujančių elektronų skaičius.

Tuomet srovinė išėiga paskaičiuojama:

$$\eta = \frac{m_1 - m_0}{m_t} \cdot 100 \%$$

Čia:  $\eta$  – srovinė išėiga, %;  $m_1$  – elektrodo masė po elektrolizės, g;  $m_0$  – elektrodo masė prieš elektrolizę, g;  $m_t$  – pagal Faradėjaus dėsnį apskaičiuota nusėdusios medžiagos masė, g.



#### **2.2.4. Rentgeno difrakcinė analizė**

Analizė atlikta naudojant „Bruker D8 Advance“. Naudota  $\text{CuK}\alpha$  spinduliuotė, Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis –  $0,02^\circ$ , intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa  $U_\alpha = 40\text{kV}$ , srovės stiprumas  $I = 40\text{ mA}$ .

#### **2.2.5. Paviršiaus tyrimai skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu**

Bandymai buvo atlikti skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu (toliau – SEM) „Hitachi S-3400N“. Naudotas didinimas nuo 100 iki 50000 kartų esant 15kV greitinančiajai įtampai. Taip pat atlikta antrinių bei atsispindėjusių elektronų analizė (toliau – EDS) naudojant „Bruker Quad 5040 EDS“ detektorių.

#### **2.2.6. Vienalaikė terminė analizė**

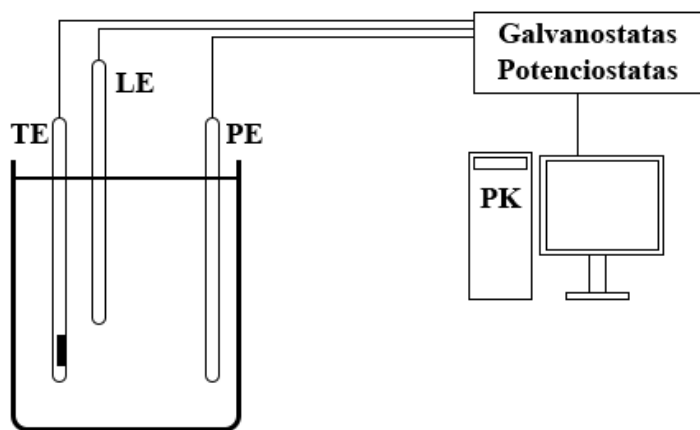
Vienalaikės terminės analizės (toliau – VTA) tyrimai buvo atlikti „Netzsch STA 409 PC Luxx“ (Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis –  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , temperatūros intervalas –  $30\text{--}570^\circ\text{C}$ , Al tiglio, atmosfera krosnyje – oras. Bandiniai paruošti juos po džiovinimo  $80^\circ\text{C}$  sutrynus grūstuvėlėje ir prasijojus naudojant  $100\ \mu\text{m}$  sietą.

#### **2.2.7. Elektrocheminiai tyrimai**

Visi tyrimai buvo atliekami 38%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolite naudojant galvanostatą-potenciostatą „BioLogic SAS SP-150“ (Prancūzija), o procesai valdomi EC-Lab® v10.39 programine įranga.

Talpos matavimo bandymai buvo atliekami naudojant švinu ir švino(IV) oksidu modifikuotus GV elektrodus atitinkamai, kaip neigiamą ir teigiamą elektrodus. Kuomet buvo tiriami GV elektrodai modifikuoti Pb(II) oksidu, tuomet abu elektrodai buvo vienodi. Tyrimo metodikai buvo naudojamas LST EN 50342-1 standartas, išsamiau aprašyta teorinėje dalyje.

Ciklinė voltamperometrijos tyrimai buvo atliekami naudojant trijų elektrodų elektrocheminę celę, sudarytą iš: pagalbinio – platinos, lyginamojo – sočiuoju KCl tirpalu užpildyto Ag/AgCl ( $0,201\text{ V vs. SHE}$ ) ir  $12,5\text{ mm}^2$  ploto tiriamojo modifikuoto GV elektrodų (2.1 pav.).



**2.1 Pav.** Ciklinės voltamperometrijos bandymams naudotos įrangos schema. Čia: TE – tiriamasis elektroda, LE – lyginamasis elektroda, PE – pagalbinis elektroda, PK – personalinis kompiuteris

### 3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. GV modifikavimas

Įmirkant GV bandinius kambario temperatūros sočiajame Pb(II) acetato tirpale, o po to juos išdžiovinus 80 °C temperatūroje bei 1 val. iškaitinus 300 °C temperatūroje pastebėta, kad bendroji jų masė padidėjo beveik 3,4 karto (nuo 0,2810 iki 0,9506 g). Tačiau atlikus kiekvieną papildomą įmirkymą ir iškaitinimą bandinio masės prieaugis tolygiai mažėjo. Jeigu po pirmo įmirkymo ir iškaitinimo bandinio masė padidėjo beveik 2,6 karto (nuo 0,2810 g iki 0,7228 g), tai po antrojo bandinio masė padidėjo apie 1,3 karto (nuo 0,7228 g iki 0,9250 g), o po trečiojo – tik apie 1,03 karto (nuo 0,9250 g iki 0,9506 g). (žr. 3.1 lentelė.). Atitinkamai atlikus GV bandinių modifikavimą naudojant švino(II) formiatą buvo pastebėtas 0,0364 g (apie 1,1 karto) masės prieaugis, kuris yra daugiau nei 10 kartų mažesnis nei gautas su acetatu. Vykdam antrą įmirkymą ir iškaitinimą masės prieaugis labai sumažėjo (0,0044 g), o vykdant trečią matomas masės nuostolis. Tai rodo, kad vykdant daugiau nei 2 įmirkymus su acetatu, o naudojant formiatą daugiau nei 1, būtų gaunamas mažas masės prieaugis.

3.1 lentelė. GV modifikavimo 20 °C temperatūroje švino organinėmis druskomis rezultatai

Druska	Įmirkymo Nr.	GV masė prieš įmirkymą $m_{pr}$ , g	GV masė po džiovavimo $m_{dž}$ , g	Nusėdusios druskos masė $m_{dr}$ , g	GV masė po iškaitinimo $m_{kait.}$ , g	Masės pokytis po kaitinimo $\Delta m$ , g	PbO masės prieaugis ant GV $m_{PbO}$ , g
Acetatas	1	0,2810	0,8732	0,5922	0,7228	0,1505	0,4418
	2	0,7243	1,1051	0,3808	0,9250	0,1801	0,2007
	3	0,9250	1,1147	0,1897	0,9506	0,1641	0,0256
Formiatas	1	0,2844	0,3368	0,0524	0,3208	0,0160	0,0364
	2	0,3108	0,3291	0,0182	0,3152	0,0138	0,0044
	3	0,3152	0,3292	0,0139	0,3141	0,0151	-0,0012

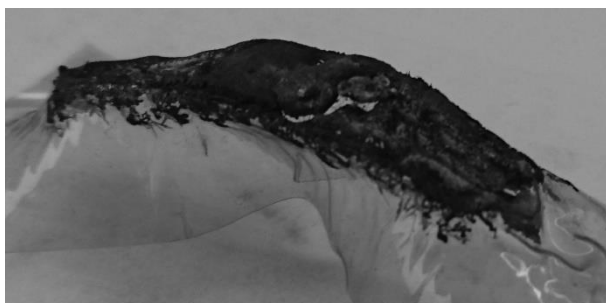
Vykdam GV bandinių įmirkymą 60 °C temperatūros sočiajame Pb(II) acetato tirpale buvo pastebėta, kad po išdžiovinimo 80 °C ir iškaitinimo 300 °C temperatūroje jų masės padidėjo apie 7,4 karto. Tai atitinka apie 4,6 karto didesnę ant GV siūlelių paviršiaus nusodinto Pb(II) oksido masę, nei buvo gauta po trijų įmirkymų 20°C temperatūros sočiajame Pb(II) acetato tirpale bei iškaitinimų 300 °C temperatūroje.

3.2 lentelė. GV modifikavimo 60 °C temperatūroje švino organinėmis druskomis rezultatai

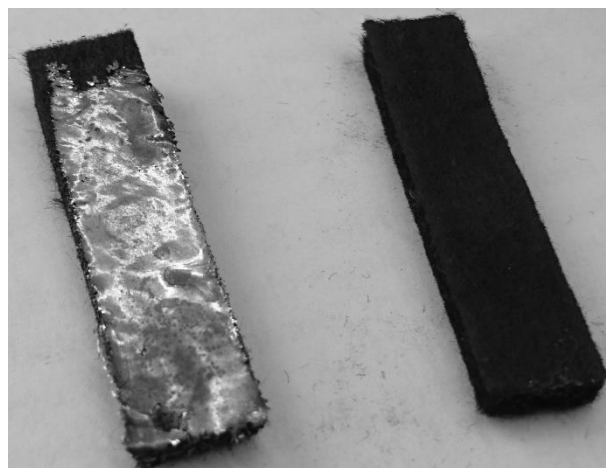
Druska	Įmirkymo Nr.	GV masė prieš įmirkymą $m_{pr}$ , g	GV masė po džiovavimo $m_{dž}$ , g	Nusėdusios druskos masė $m_{dr}$ , g	GV masė po iškaitinimo $m_{kait.}$ , g	Masės pokytis po kaitinimo $\Delta m$ , g	PbO masė ant GV $m_{PbO}$ , g
Acetatas	1	0,4819667	4,8497667	4,3678	3,5659	1,2838667	3,0839333
Formiatas	1	0,4707667	0,5788333	0,1080667	0,5489	0,0299333	0,0781333

Tuo tarpu palyginus po įmirkymo 20°C ir 60 °C temperatūros sočiuose Pb(II) formiato tirpaluose gautus masių pokyčius buvo pastebėti panašūs nusėdusios druskos bei po iškaitinimo susidariusio Pb(II) oksido masės prieaugiai (žr. 3.2 lentelė).

Vykdamas GV elektrocheminį modifikavimą pratekančiame reaktoriuje jau pirmojo bandymo metu pastebėta, kad besiformuojantys Pb ir Pb(IV) oksido kristalai pažeidė tarp elektrodų buvusią Nafion membraną, todėl įvyko trumpas jungimas ir nusodinimas toliau nebevyko (žr. 3.1 pav).



**3.1 pav.** Pratekančio reaktoriaus 1 bandymo sugadinta Nafion membrana



**3.2 pav.** Pratekančio reaktoriaus 2 bandymo modifikuoti elektrodai. Čia: kairėje neigiamai poliarizuotas elektrodas, dešinėje teigiamai poliarizuotas elektrodas

Taip pat dėl tos pačios priežasties ant GV nusėdo tik dalis elektrochemiškai nusodinamų medžiagų, todėl pirmojo bandymo metu ant modifikuojamų GV elektrodų nusėdusių medžiagų (metalinio Pb ir Pb(IV) oksido) išėigos yra labai mažos. Siekiant ant GV elektrodų nusodinti daugiau medžiagų bei proceso metu išvengti membranos pažeidimo, buvo pakeistos nusodinimo sąlygos iš potenciostatinių į galvanostatines. Pakeitus sąlygas, membrana buvo apsaugota, tačiau ir toliau formavosi švino plėvelės ties neigiamai poliarizuoto GV elektrodo ir membranos sąlyčio paviršiumi (žr. 3.2 pav.), todėl gautos labai mažos nusėdusio švino srovinės išėigos vertės (žr. 3.3 lentelė).

**3.3 lentelė.** GV elektrocheminio modifikavimo pratekančiame reaktoriuje rezultatai, kai nusodinimo laikas 1 val.

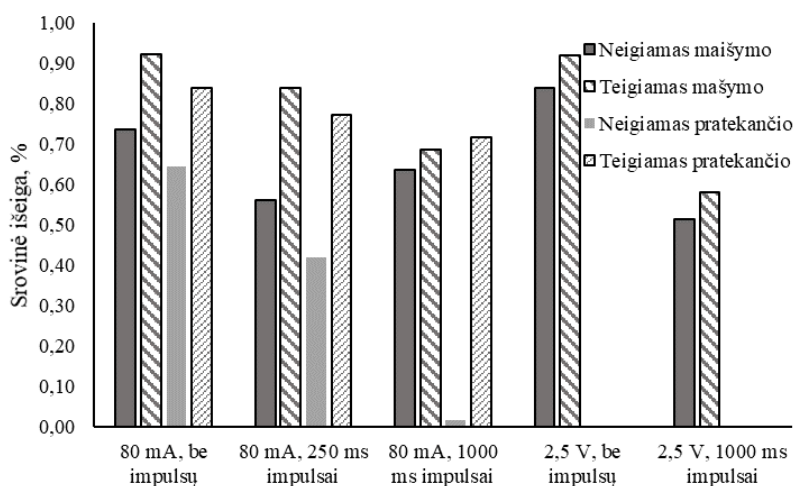
Bandymo	Impulsas	Režimas	Elektrodas	Pavadinimas	Prieaugis, g/cm <sup>3</sup>	Q, C/cm <sup>3</sup>	m <sub>teor.</sub> , g/cm <sup>3</sup>	Išėiga
1	Ne	Potencio- statinis, U	+	GV_P_1_(+)	0,82431	7196,03	8,9125	0,09
			-	GV_P_1_(-)	0,26694			
2	Ne	Galvano- statinis, I = 80 mA (25 mA/cm <sup>2</sup> )	+	GV_P_2_(+)	0,19394	186,75	0,2313	0,84
			-	GV_P_2_(-)	0,1295			
3	250 ms	Galvano- statinis, I = 80 mA (25 mA/cm <sup>2</sup> )	+	GV_P_3_(+)	0,17856	186,75	0,2313	0,77
			-	GV_P_3_(-)	0,08413			
4	1000 ms	Galvano- statinis, I = 80 mA (25 mA/cm <sup>2</sup> )	+	GV_P_4_(+)	0,16569	186,75	0,2313	0,72
			-	GV_P_4_(-)	0,00331			

Be to pastebėta, kad didinant impulsų trukmę mažėjo tiek švino, tiek švino oksido išeišos. Šie masės nuostoliai galėjo vykti elektrochemiškai nusodintoms medžiagoms reaguojant su elektrolite esančia azoto rūgštimi, kai impulsų metu celė buvo atviros grandinės būsenoje.

Vykdamas elektrocheminį nusodinimą galvanostatinėmis sąlygomis intensyviai maišomame elektrolite pastebėta, kad impulsai taip pat mažino ant abiejų elektrodų nusėdusių medžiagų srovinių išeišų vertes, tačiau jos buvo didesnės lyginant su atitinkamais bandymų pratekančiame reaktoriuje rezultatais (žr. 3.3 pav.). Atlikus bandymus potenciostatinėmis sąlygomis matome, kad ir šiuo atveju impulsai sumažino srovines išeišas (žr. 3.4 lentelė).

**3.4 lentelė.** GV elektrocheminio modifikavimo maišymo reaktoriuje rezultatai, kai proceso trukmė 1 val.

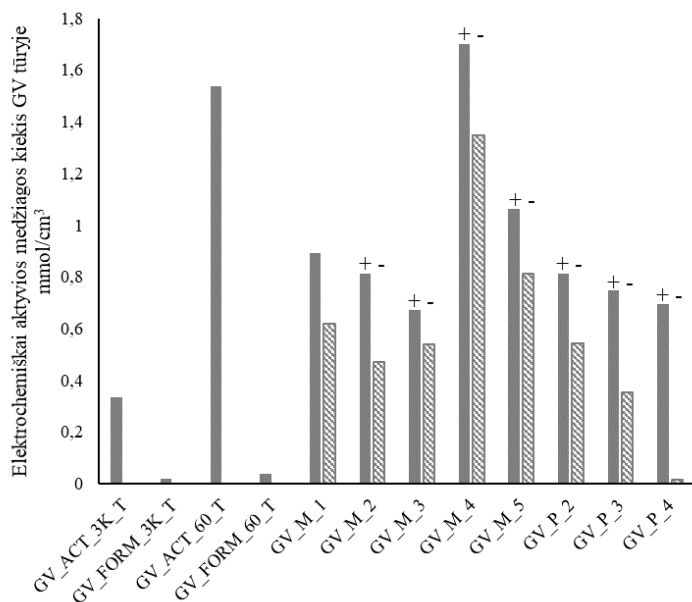
Bandymo	Impulsas	Režimas	Elektrodas	Pavadinimas	Prieaugis, g/cm <sup>3</sup>	Q, C/cm <sup>3</sup>	m <sub>teor.</sub> , g/cm <sup>3</sup>	Išeiša
1	Ne	Galvano- statisis,	+	GV_M_1_(+)	0,21351	186,75	0,2313	0,92
			-	GV_M_1_(-)	0,14757			0,2003
2	250 ms	I = 80 mA (25 mA/cm <sup>2</sup> )	+	GV_M_2_(+)	0,19405	188,001	0,2328	0,84
			-	GV_M_2_(-)	0,11273			0,2017
3	1000 ms	Potencio- statisis, U = 2,5V	+	GV_M_3_(+)	0,16015	357,401	0,4427	0,69
			-	GV_M_3_(-)	0,12829			0,2017
4	Ne	Potencio- statisis, U = 2,5V	+	GV_M_4_(+)	0,40669	351,705	0,4356	0,92
			-	GV_M_4_(-)	0,32206			0,3834
5	1000 ms	Potencio- statisis, U = 2,5V	+	GV_M_5_(+)	0,2535	351,705	0,3773	0,58
			-	GV_M_5_(-)	0,19369			0,3773



**3.3 pav.** GV elektrocheminio modifikavimo maišymo reaktoriuje rezultatai

Iš gautų duomenų atlikus GV modifikavimą naudojant organinių švino druskų sočius tirpalus matome, kad naudojant švino(II) acetato 60 °C temperatūros tirpalą užnešame daugiausiai medžiagos ant GV (GV\_M\_4(+)) turėjo šiek tiek didesnę kiekį elektrochemiškai aktyvios medžiagos, tačiau GV\_M\_4(-) turėjo mažiau, o vidurkis yra panašus į GV\_ACT\_60\_T žr. 3.4 pav.). Taip pat šis metodas yra paprastesnis už įmirkymą 20 °C temperatūroje. Elektrocheminio GV modifikavimo

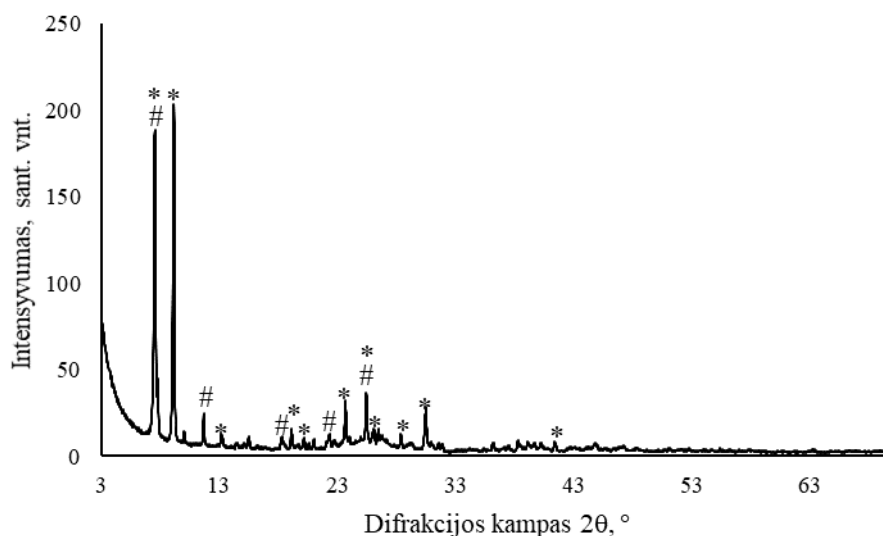
švino(II) nitrato elektrolite rezultatai rodo, kad šiuo metodu galime vienu žingsniu užnešti šviną ir švino(IV) oksidą, tačiau gaunamas užneštos medžiagos kiekis yra mažesnis lyginant su įmirkymo 60 °C temperatūroje, taip pat reikalauja daugiau įrangos (srovės šaltinis, maišyklė arba pratekantis reaktorius).



3.4 pav. GV modifikavimo švino junginiais metodų palyginimas

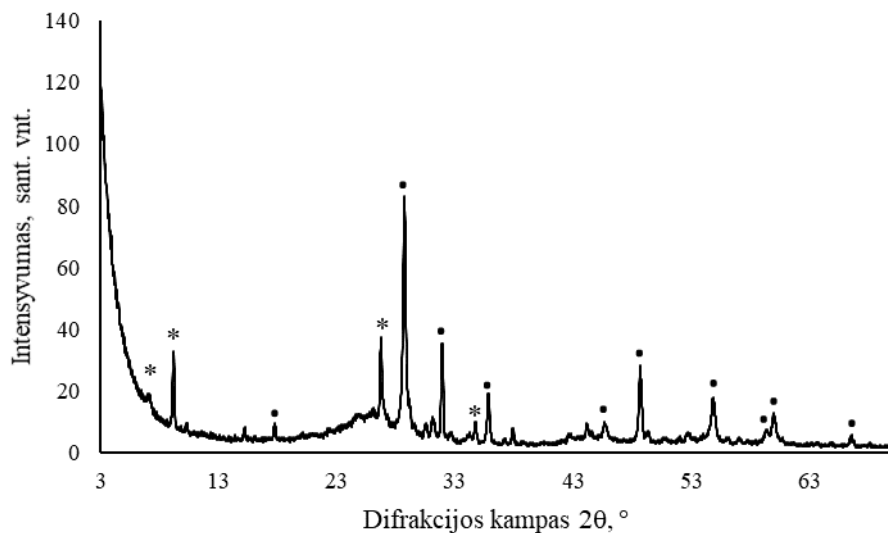
### 3.2. Modifikuoto GV analizė

Atlikus GV modifikuoto švino acetatu (toliau – GV\_ACT) rentgeno spektrinės difrakcinės analizę (toliau – RSDA) pastebėta, kad po džiovavimo 80 °C dalis kristalhidračio vandens išgaravo sudarant bevandenį švino acetatą ( $d = 0,967; 0,375; 0,294$  nm), tačiau stebimos ir švino(II) trihidrato smailės ( $d = 1,168; 0,756; 0,293$  nm) (žr. 3.5 pav.).



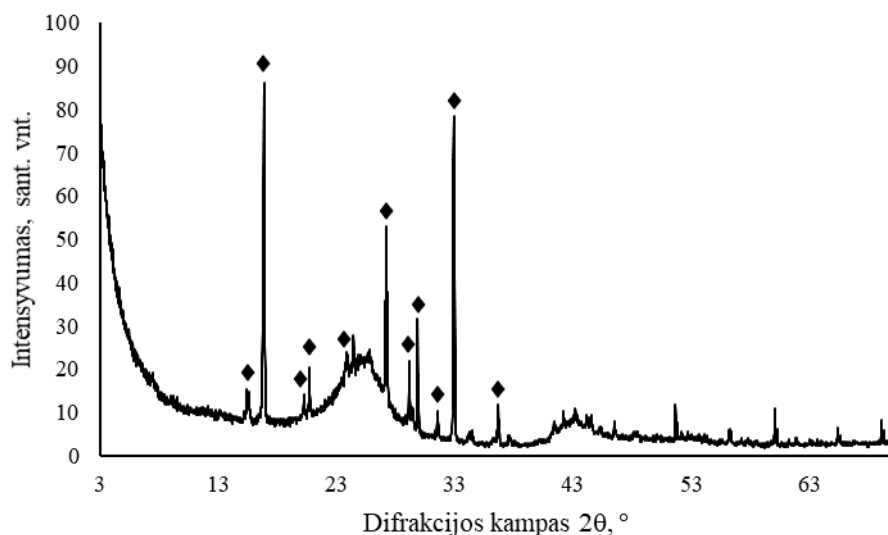
3.5 pav. GV\_ACT rentgeno spindulių difraktograma. Čia: # –  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ , \* –  $Pb(CH_3COO)_2$

Iš rentgeno spindulių difraktogramos matyti, kad iškaitinus 300 °C temperatūroje 1 val. GV modifikuotą švino(II) acetatą, jis skilo sudarydamas  $\alpha$ -švino(II) oksidą ( $d = 0,312; 0,281; 0,167$  nm), tačiau aptinkamos ir likusio švino acetato smailės ( $d = 0,967; 0,342; 0,294$  nm) (žr. 3.6 pav.). Norint suskaidyti visą acetatą reikėtų didinti iškaitinimo temperatūrą arba trukmę.



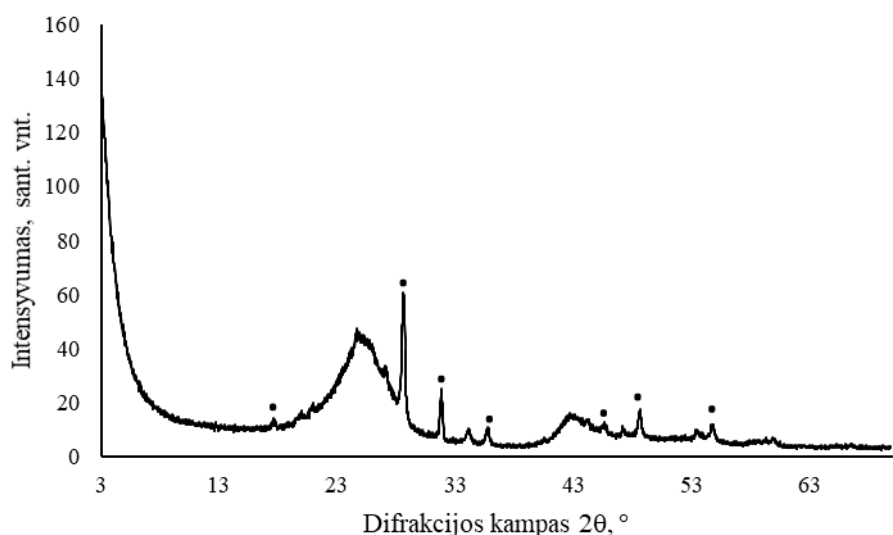
**3.6 pav.** GV\_ACT, 1 h iškaitinto 300 °C temperatūroje, rentgeno spindulių difraktograma. Čia: \* –  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , • –  $\alpha\text{-PbO}$

GV modifikuoto švino formiatu (toliau – GV\_FORM) ir išdžiovintas 80 °C temperatūroje rentgeno spindulių difraktograma rodo tik švino formiatui būdingas smailes ( $d = 0,527; 0,328; 0,272$  nm) (žr. 3.7 pav.).



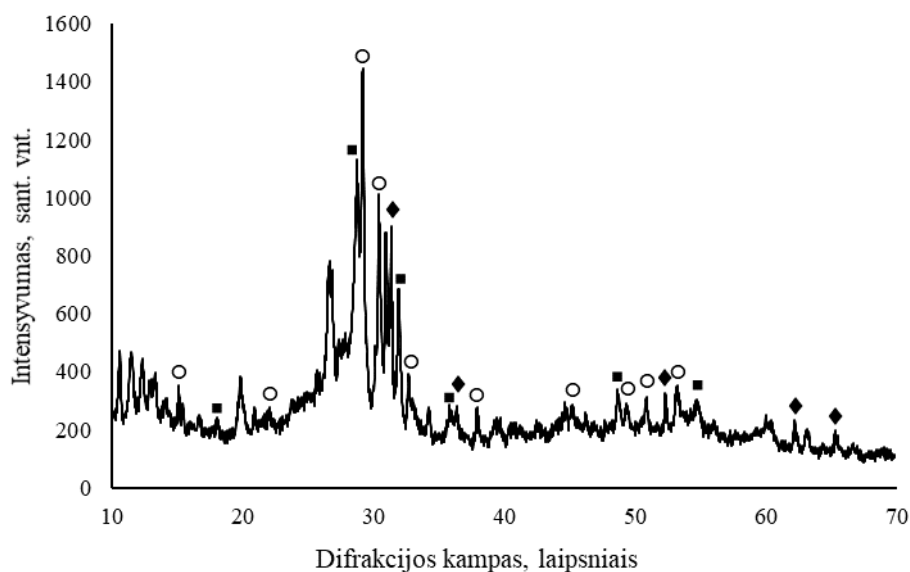
**3.7 pav.** GV\_FORM rentgeno spindulių difraktograma. Čia: ◆ –  $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$

Iškaitinus GV\_FORM bandinį 300 °C 1 val. matyti, kad visas formiatas suskilo sudarydamas  $\alpha$ -švino(II) oksidą ( $d = 0,312; 0,281; 0,167$  nm) (žr. 3.8 pav.).



**3.8 pav.** GV\_FORM, 1 h iškaitinto 300 °C temperatūroje, rentgeno spindulių difraktograma. Čia: • –  $\alpha$ -PbO

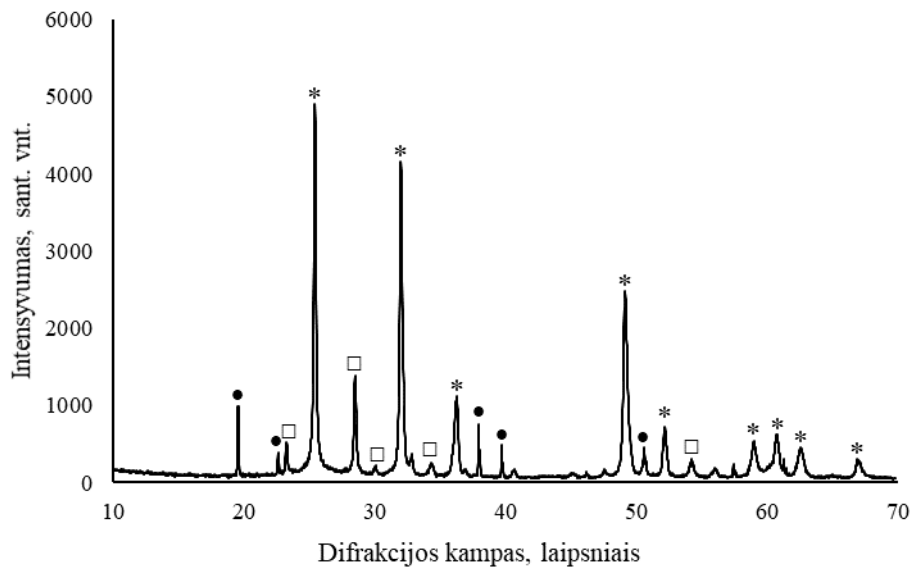
Išanalizavus elektrocheminio nusodinimo metu neigiamai poliarizuoto GV bandinį RSDA metodu matome, kad ant jo nusėdo  $\alpha$  ir  $\beta$ -švino(IV) oksidų mišinys ( $d = 0,285; 0,343; 0,506$  ir  $d = 0,254; 0,320; 0,491$  nm atitinkamai), taip pat matome elektrolito – švino nitrato, smailes ( $d = 0,453; 0,237; ,0227$  nm) (žr. 3.9 pav.) [36].



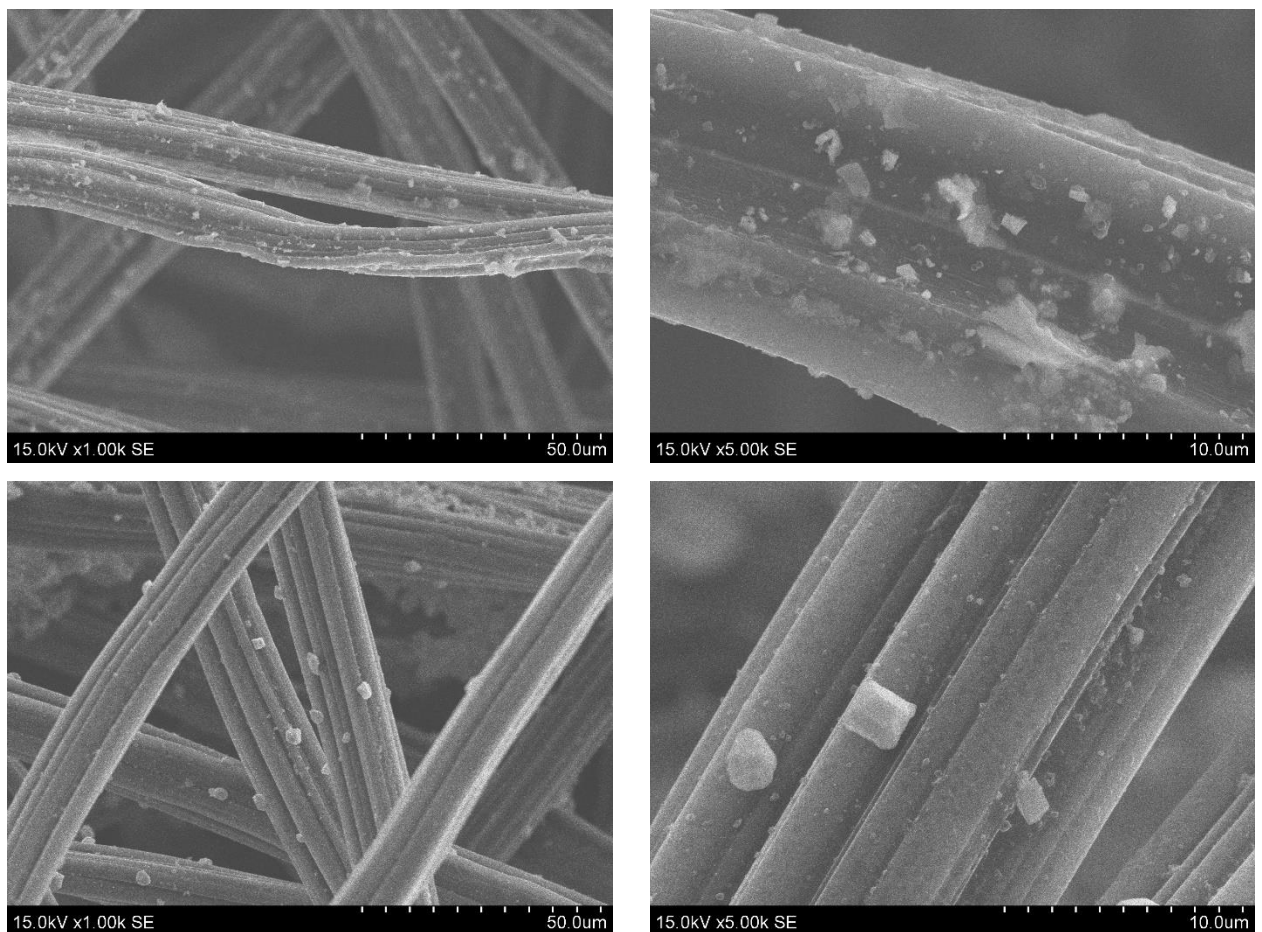
**3.9 pav.** Ant neigiamai poliarizuoto grafito elektrodo nusėdusių produktų rentgeno spindulių difraktograma, kai nusodinimas vyko intensyviai maišant nitratinį švino elektrolitą, o įtampa tarp elektrodų buvo 2,5 V. Čia: ♦ – Pb, ○ –  $\beta$ -PbO [36]

Ištyrus elektrocheminio nusodinimo metu teigiamai poliarizuoto GV bandinį, iš jo RSDA kreivės (3.10 pav.) matome švinui būdingas smailes ( $d = 0,286; 0,248; 0,175$  nm), taip pat dalis švino oksidavosi sudarydamas  $\alpha$  ir  $\beta$ -švino(II) oksidus ( $d = 0,312; 0,281; 0,167$  ir  $d = 0,307; 0,295; 0,275$  nm atitinkamai) [36].





**3.10 pav.** Ant teigiamai poliarizuoto grafito elektrodo nusėdusių produktų rentgeno spindulių difraktograma, kai nusodinimas vyko intensyviai maišant nitratinį švino elektrolitą, o įtampa tarp elektrodų buvo 2,5 V. Čia: \* –  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , □ –  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ , ● –  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  [36]

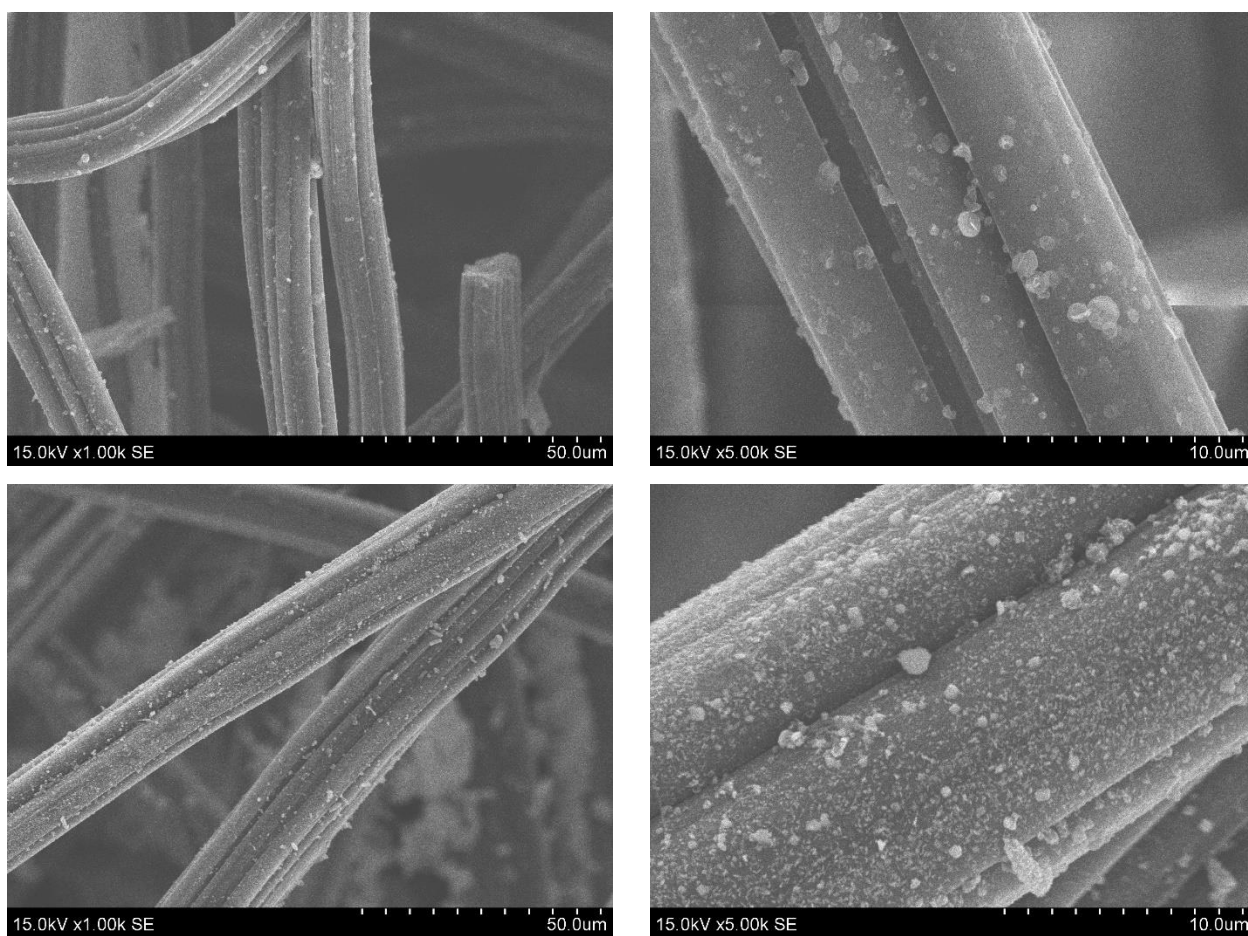


**3.11 pav.** Modifikuoto GV SEM nuotraukos. Čia: viršutinėje eilėje – GV\_ACT, apatinėje eilėje – GV\_ACT\_T, esant 1000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje) didinimui

Naudojant skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (toliau – SEM) metodą buvo tyrinėjamos gautos dangos. Iš nuotraukų matyti, kad ant GV\_ACT\_1K bandinio išorėje esančių siūlelių paviršiaus formavosi maži, netaisyklingos formos kristalai (žr. 3.11 pav.).

Tuo tarpu GV\_ACT\_1K\_T pasižymėjo lygesniu pasidengimu ir matomi didesni pavieniai ir maži sferiniai kristalai (žr. 3.11 pav.).

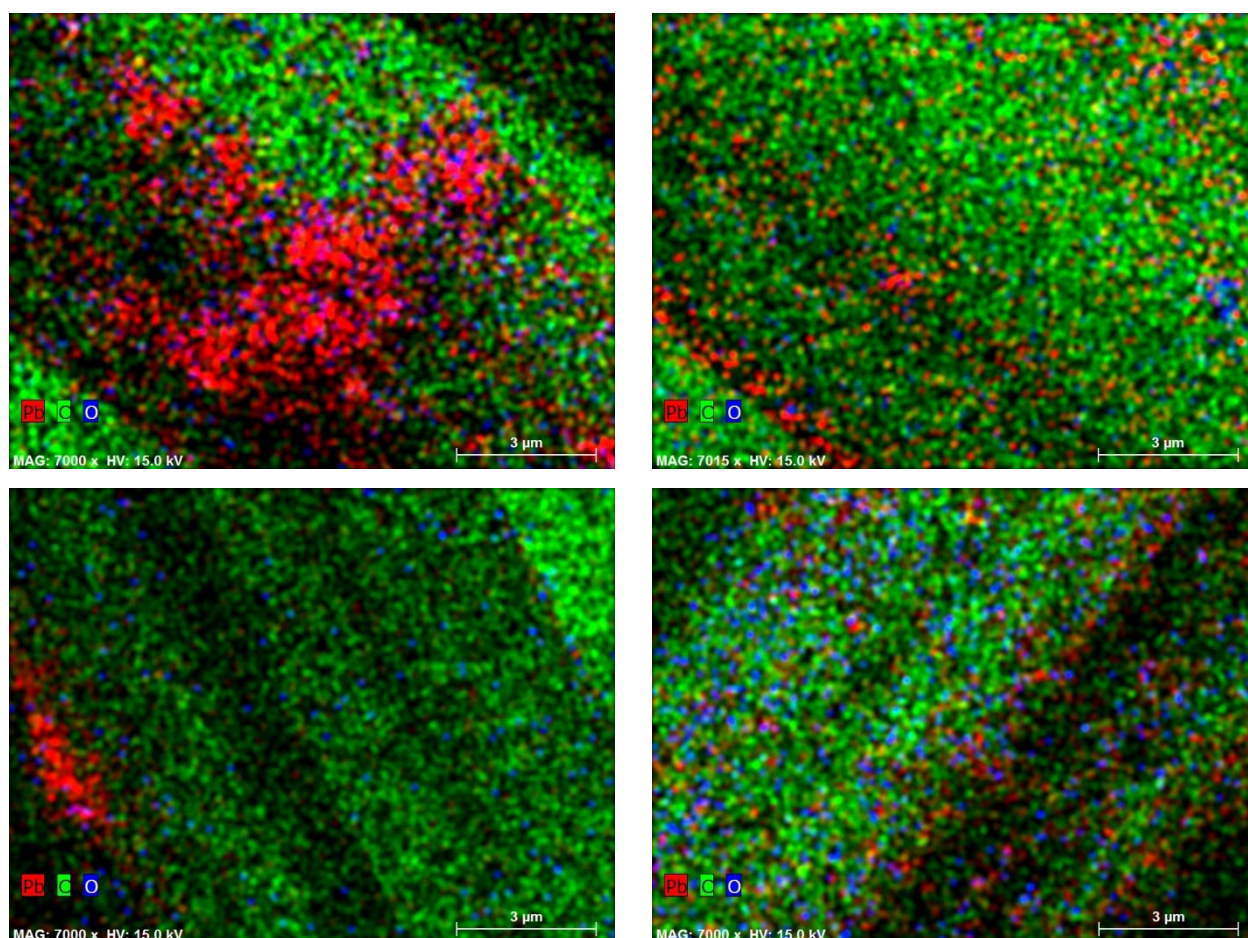
Iš SEM nuotraukų matyti, kad GV\_FORM\_1K bandinyje susidarė maži, netaisyklingos formos formiato kristalai. GV\_FORM\_1K\_T bandinyje pastebėta, kad suskilus formiatui iki  $\alpha$ -švino(II) oksido, atsirado struktūra sudaryta iš daug mažų, plonų kristalų, kurie yra tolygiai pasidengę visame paviršiuje (žr. 3.12 pav.). Tokios dangos formavimasis yra naudingas, nes suteikia bandiniui didelį paviršiaus plotą, kuris yra naudingas vykdant elektrocheminius procesus.



**3.12 pav.** Modifikuoto GV SEM nuotraukos. Čia: viršutinėje eilėje – GV\_FORM\_1K, apatinėje eilėje – GV\_FORM\_1K\_T, esant 1000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje) didinimui

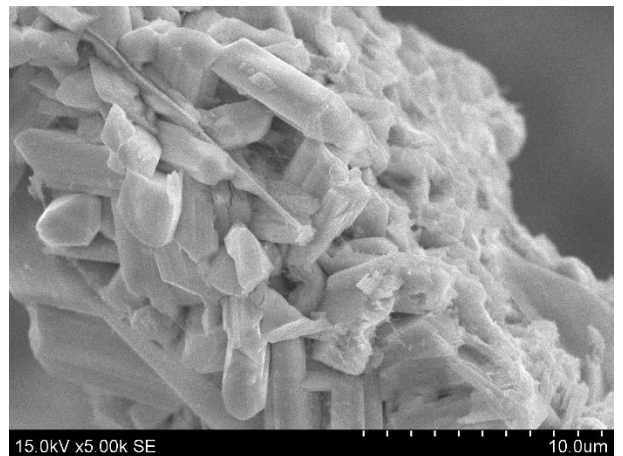
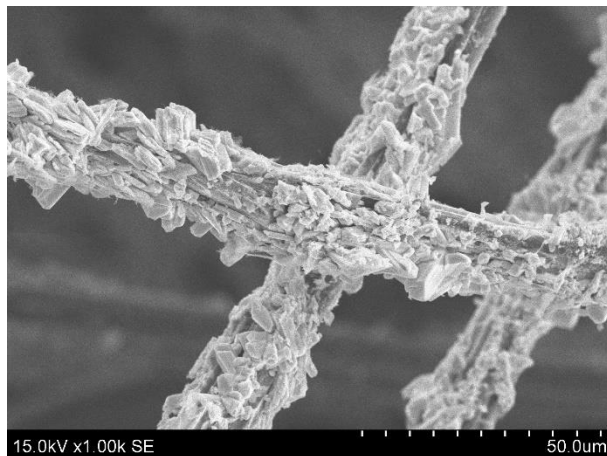
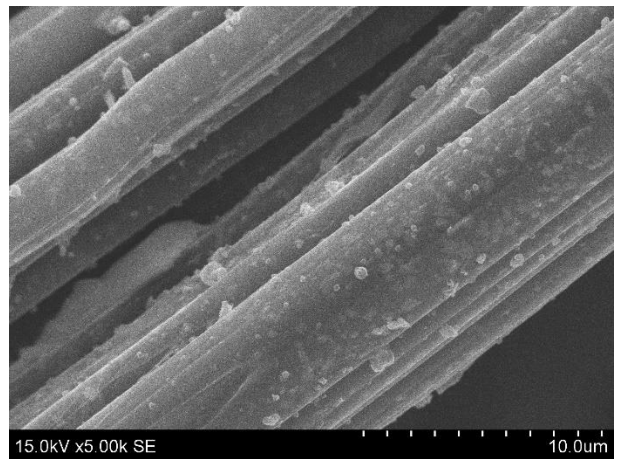
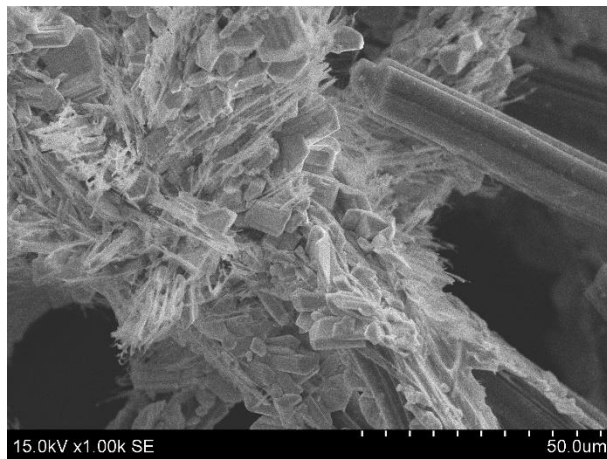
Atlikus elementinės sudėties nustatymą EDS metodu nustatyta, kad GV\_ACT\_1K, ir GV\_FORM\_1K bandiniuose švino junginiai nėra tolygiai pasiskirstę ant viso paviršiaus ir randami tik suformuotuose kristaluose (žr. 3.13 pav. kairėje). Tuo tarpu GV\_FORM\_1K\_T ir GV\_ACT\_1K\_T bandinyje matyti, kad švino junginiai yra tolygiai pasiskirstę ant viso paviršiaus, nematyti koncentruotų vietų (žr. 3.13 pav. dešinėje). Taip galėjo atsitikti, nes iškaitinimo metu pirma druska išsilydė ir jos skysta fazė vilgė GV siūlelius, todėl atitinkama druska tolygiai pasiskirstė GV

siūlelių paviršiuje ir tik po to suskilo iki Pb(II) oksido. Pagal elementinę sudėtį masės dalimis, švinas GV\_FORM\_1K\_T bandinyje sudarė 11,82%, o GV\_ACT\_1K\_T – 4,45%.



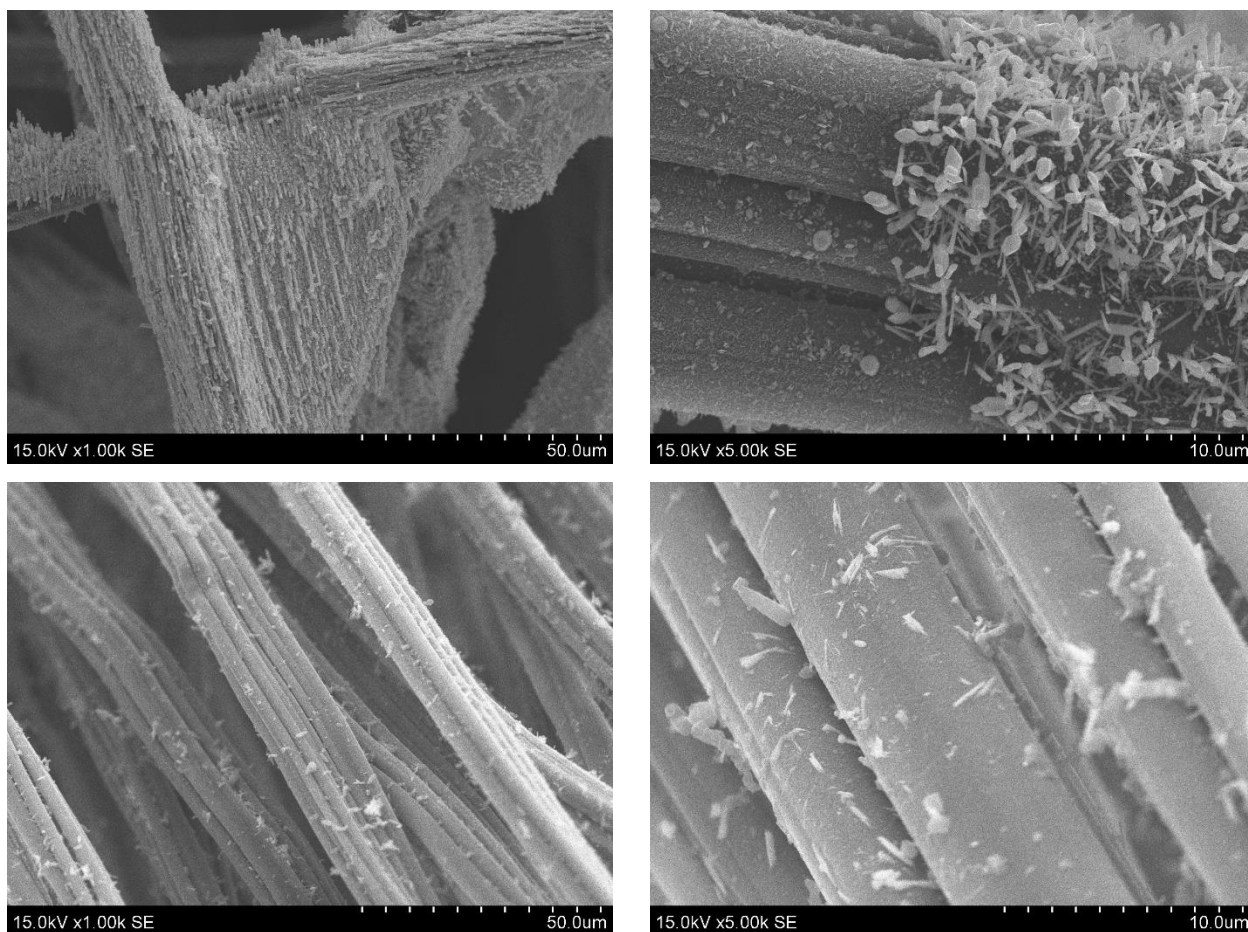
**3.13 pav.** Modifikuoto GV elementinės sudėties „žemėlapiai“, gauti EDS metodu esant 7000 kartų didinimui. Čia: viršutinėje eilėje atitinkamai GV\_ACT\_1K ir GV\_ACT\_1K\_T, apatinėje eilėje atitinkamai GV\_FORM\_1K ir GV\_FORM\_1K\_T

SEM bandymai buvo pakartoti atlikus 3 įmirkymus. Šį kartą SEM nuotraukos buvo atliktos ir modifikuotų GV bandinio paviršiuje ir atpjovus pusę bandinio storio, kad būtų matomi vidiniai siūleliai. Vidinių sluoksnių analizė atskleidė, kad acetato bandinyje didžioji masės dalis buvo gilesniuose sluoksniuose, kuriuose GV siūleliai buvo pasidengę beveik vientisu sluoksniu sudarytu iš daug pailgų vienetų (žr. 3.14 pav.).

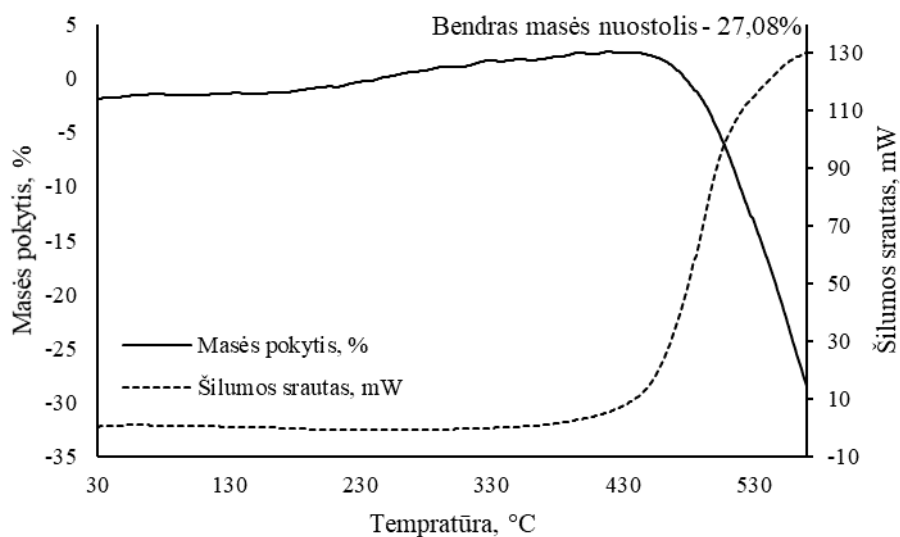


**3.14 pav.** GVACT3K\_T SEM nuotraukos. Čia: viršutinėje eilėje – išorė, apatinėje eilėje – vidus, esant 1000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje) didinimui

Formiavo bandinyje stebima, kad didžioji medžiagos dalis yra nusėdusi GV išorėje, kurioje medžiaga nusėdo mažų adatėlių forma, arba sudarė didesnius klasterius, kurie primena varveklių struktūrą. Tuo tarpu gilesniuose sluoksniuose buvo aptikti tik pavieniai adatų formos kristalai (žr. 3.15 pav.).



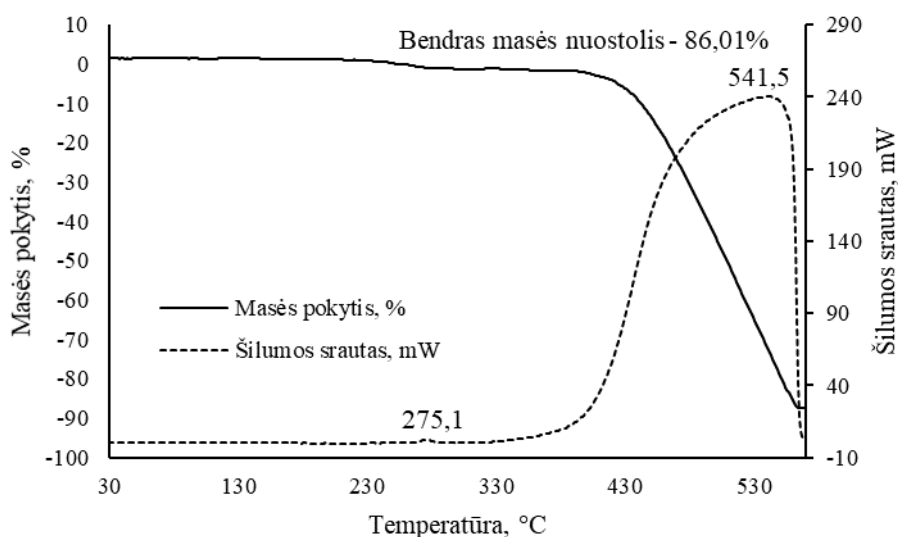
**3.15 pav.** GVFORM3K\_T SEM nuotraukos. Čia: viršutinėje eilėje – išorė, apatinėje eilėje – vidus, esant 1000 kartų (kairėje) ir 5000 kartų (dešinėje) didinimui



**3.16 pav.** GV VTA grafikas. Temperatūros kėlimo greitis 5 °C/min.

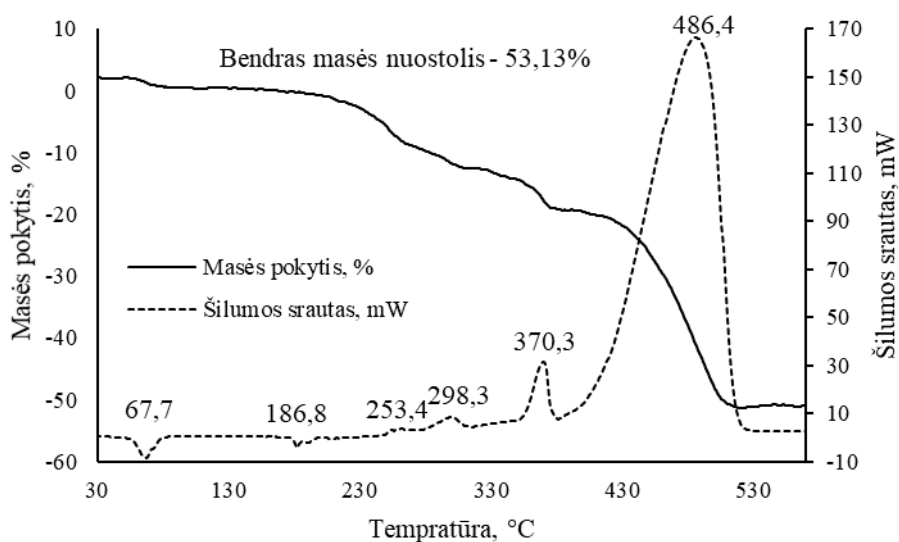
Organinių švino druskų skilimas buvo tiriamas naudojant VTA. Pirmas bandymas buvo atliktas aliuminio tigliuke turint tik GV miltelius. Iš grafiko matyti, kad iki ~350 °C GV yra termiškai stabilus ore, o po to pradeda degti (žr. 3.16 pav.). Keliant temperatūrą iki 570 °C GV bandinys prarado tik 27,08 % pradinės masės, tai reiškia, kad ne visas GV spėjo sudegti.

Atlikus bandymą su įmirkyto GV švino formiatu stebimas vienas mažas egzoterminis virsmas esant 275,1 °C, kuris rodo formiato skilimą į švino(II) oksidą. Šio skilimo metu išmatuotas masės nuostolis remiantis DTA duomenimis yra 0,4 % nuo viso bandinio, arba 2,64 % nuo švino formiato masės. Nuo ~350 °C galime stebėti GV degimą, kaip ir bandinyje, kuriame buvo tik GV. Bendras masės nuostolis buvo 86,01%, o GV šiame bandinyje sudarė 84,44 % , todėl galime teigti, kad visas GV sudegė šio bandymo metu (žr. 3.17 pav.). Iš bendro masės nuostolio atėmus GV masės dalį lieka 1,57 % masės nuostolio, kuris galėjo įvykti tik skylant švino formiatui. Teorinis masės pokytis nuo formiato masės yra 24,92 %, kuris yra beveik 10 kartų didesnis, negu išmatuotasis. Šie neatitikimai galėjo būti nulemti šių veiksnių: formiato druska nėra tolygiai pasiskirsčiusi visame GV tūryje ir paimtame analizei bandinyje buvo mažiau medžiagos. Dėl pasirinkto temperatūrinio režimo skilimo procesas nevyko tiksliai apibrėžtame intervale, todėl pagal diferencinės terminės analizės nustatytą intervalą apskaičiuotas masės nuostolis yra mažesnis.



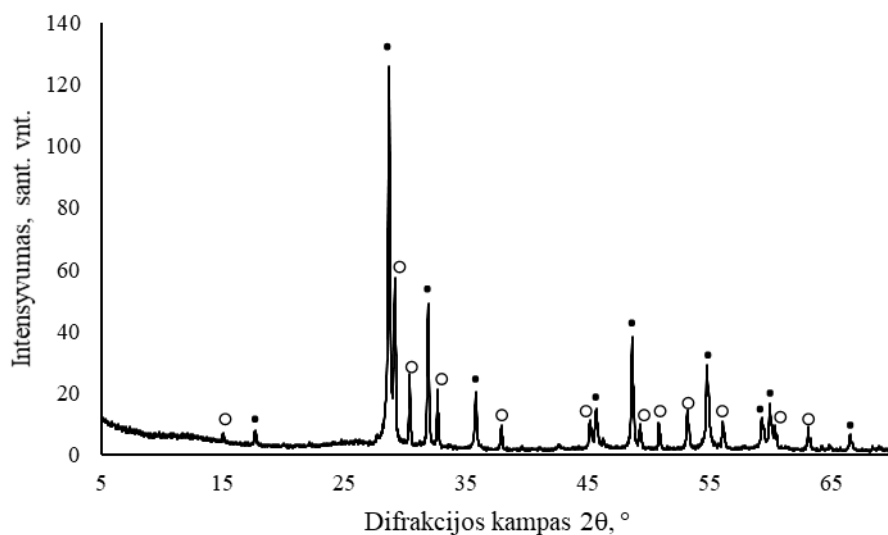
**3.17 pav.** GV+PbFORM VTA grafikas. Temperatūros kėlimo greitis 5 °C/min.

GV įmirkyto švino acetatu VTA grafikas rodo 2 endoterminius ir 4 egzoterminius procesus. Esant 62,1 °C galime stebėti endoterminį procesą, kuris yra Pb(II) acetato kristalinės struktūros pokytis iš  $\alpha$  į  $\beta$  konfigūraciją. Arba hidratinio vandens atskilimas. Esant 186,8; 253,4; 298,3 °C temperatūroms vyksta švino acetato skilimas į įvairios sudėties bazinius švino acetatus. Egzoterminis procesas, vykstantis esant 370,3 °C yra tarpinių junginių skilimas į švino(II) oksidą. Skilimo temperatūros atitinka literatūroje rastus duomenis [37]. Esant 486,4 °C matoma GV degimo smailė, o masės nuostolis yra 32,02 %, tuo tarpu GV sudaro 32,18 bandinio masės, todėl galime teigti, kad visas GV sudegė bandymo metu (žr. 3.18 pav.). O likęs masės nuostolis atitinka teoriškai apskaičiuotą vertę – 31,38 % teoriškai, 31,13 % išmatuota ir perskaičiuavus pagal acetato masę (išeliminavus GV bandinio masę, kaip nekintančią) .



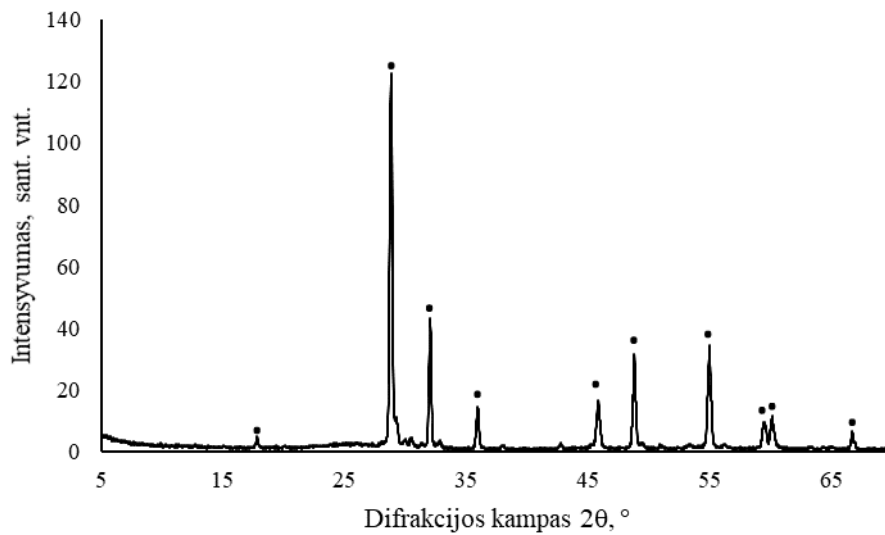
**3.18 pav.** GV+PbACT VTA grafikas. Temperatūros kėlimo greitis 5 °C/min.

Ištyrus GV modifikuoto švino acetatų ir iškaitinto 300 °C temperatūroje, 1 val. RSDA metodu buvo nustatyta, kad ne visas švino acetatas suskilo, todėl buvo nuspręsta iškaitinimą pabandyti atlikti kitokiose sąlygose: padidinus temperatūrą, o kitu atveju padidinus iškaitinimo trukmę. Remiantis rezultatais iš VTA analizės, buvo nuspręsta iškaitinimo temperatūrą didinti iki 350 °C, nes esant didesnėms temperatūroms buvo stebimas GV oksidavimas. Tuo tarpu trukmė buvo padidinta iki 12 val., kad būtų pakankamai laiko suskilti visam acetatui, jeigu 300 °C temperatūra yra pakankama.



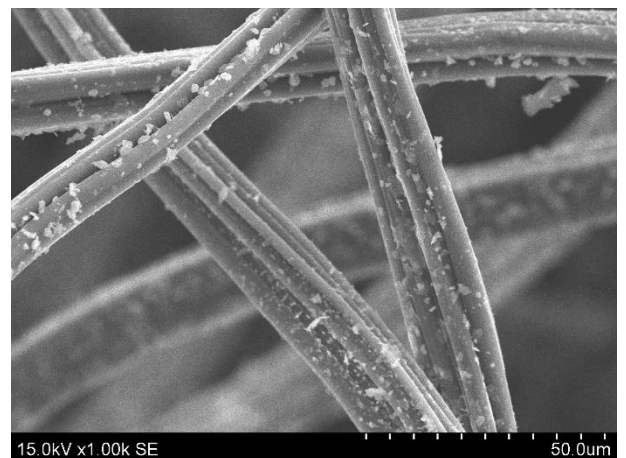
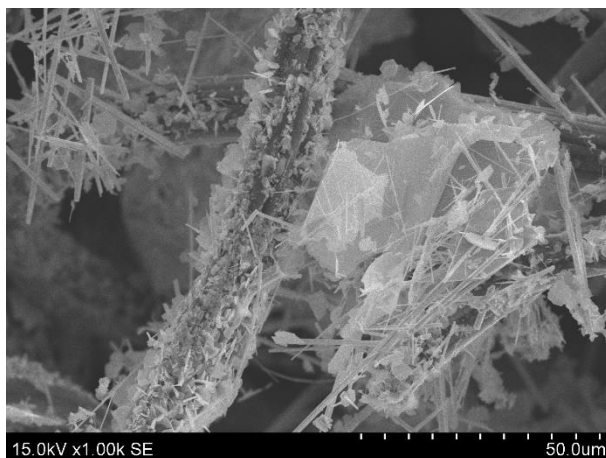
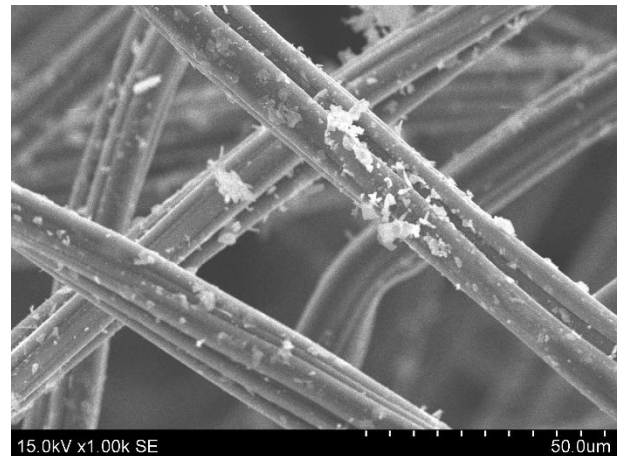
**3.19 pav.** GV\_ACT\_60, 12 h iškaitinto 300 °C temperatūroje, rentgeno spindulių difraktograma. Čia: ● –  $\alpha$ -PbO, ○ –  $\beta$ -PbO

Kaip matome iš RSDA grafiko (žr. 3.19 pav.) padidinus iškaitinimo trukmę iki 12 val., tačiau palikus 300 °C temperatūrą, visas švino acetatas suskyla ir stebimos  $\alpha$ -PbO smailės ( $d = 0,312; 0,281; 0,167$  nm), tačiau atsiranda  $\beta$ -PbO fazė ( $d = 0,307; 0,295; 0,275$  nm). Tokia pati tendencija buvo rasta literatūroje [38], kuri nėra geidžiama rūgštinio švino akumulatoriaus elektroduose.

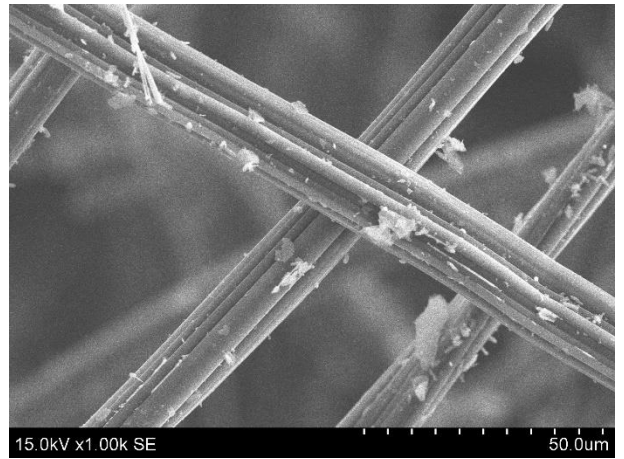
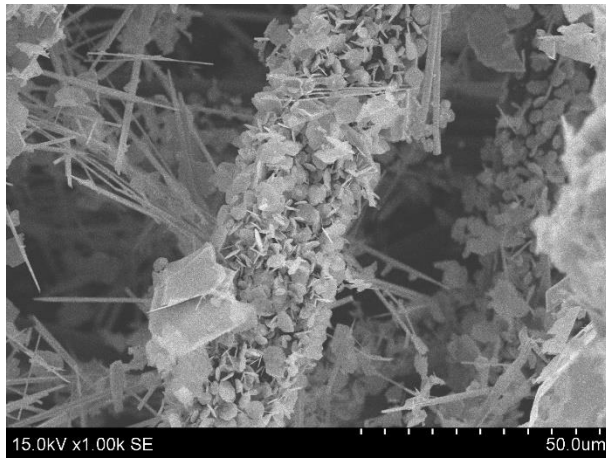


**3.20 pav.** GV\_ACT\_60, 1h iškaitinto 350 °C temperatūroje, rentgeno spindulių difraktograma. Čia: • –  $\alpha$ -PbO

Padidinus GV\_ACT\_60 bandinio iškaitinimo temperatūrą iki 350 °C, o trukmę palikus 1 val., matome, kad visas acetatas suskilo į  $\alpha$ -PbO ( $d = 0,312; 0,281; 0,167$  nm) (žr. 3.20 pav.). Todėl norint užtikrinti, kad visas acetatas suskiltų, užtenka iškaitinimo temperatūrą padidinti iki 350 °C ir iškaitinimą vykdyti 1 val.



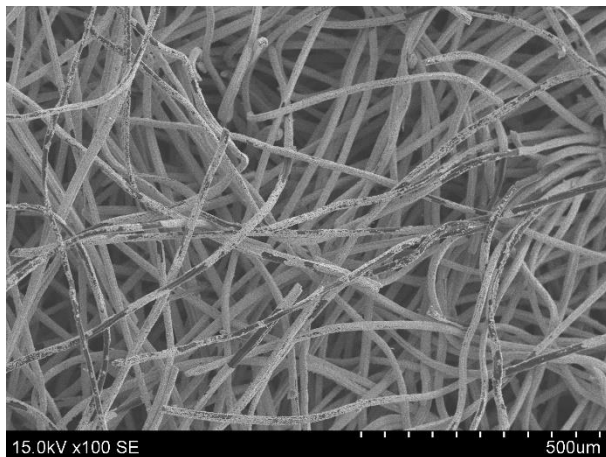


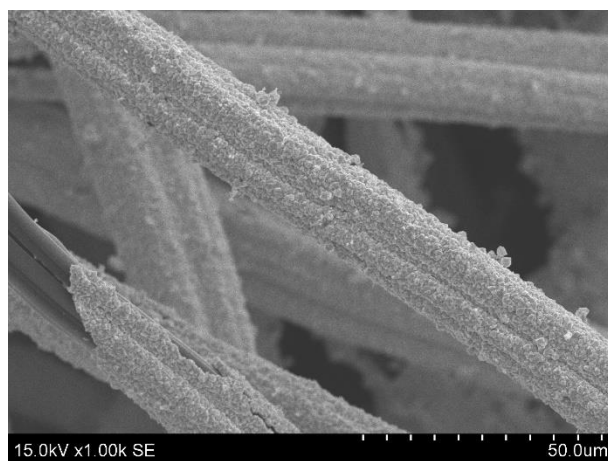
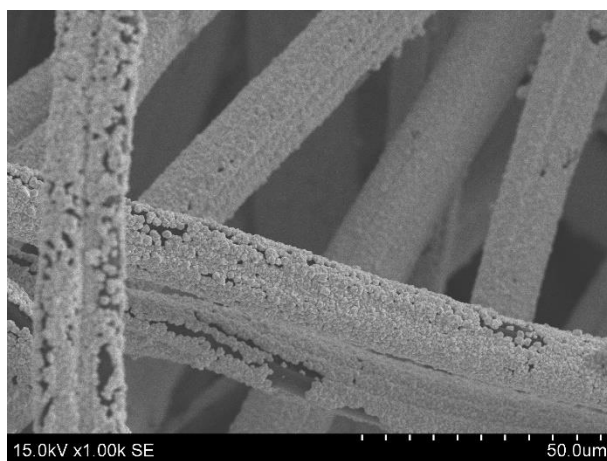


**3.21 pav.** Maišymo reaktoriuje neigiamai poliarizuotų GV elektrodų išorės ir vidaus SEM nuotraukos. Čia, iš viršaus žemyn, bandymai: Nr. 1, Nr. 2 ir Nr.3.

Ant išorėje esančių GV siūlelių paviršiaus nematome jokių žymių skirtumų tarp skirtingomis nusodinimo sąlygomis modifikuotų GV. Švinas formuoja plonus lapelių (2,1  $\mu\text{m}$  diametro) arba storesnius (iki 38  $\mu\text{m}$  ilgio, 1,4  $\mu\text{m}$  diametro) ir plonesnius (18  $\mu\text{m}$  ilgio, 0,2  $\mu\text{m}$  diametro) dentritų formos kristalus. Taip pat švinas yra linkęs tam tikrose vietose suformuoti didelius klasterius. Viduje esančių siūlelių paviršiuje matome labai mažai švino visuose bandiniuose, o kristalų diametras yra apie 1,3  $\mu\text{m}$ . Todėl galime teigti, kad pulsuojanči srovė nedarė įtakos elektrocheminiam švino nusodinimui ant vidinių GV siūlelių (žr. 3.21 pav.).

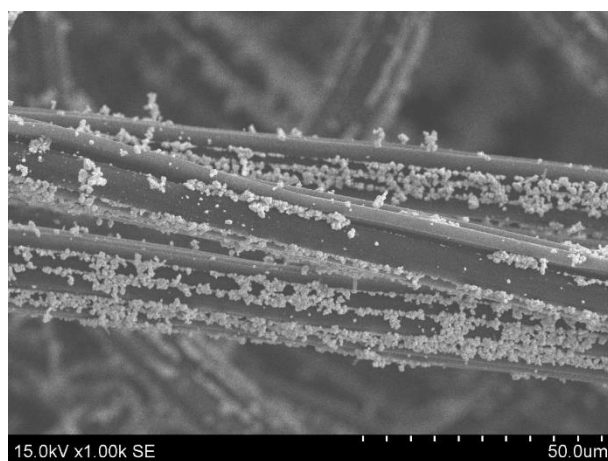
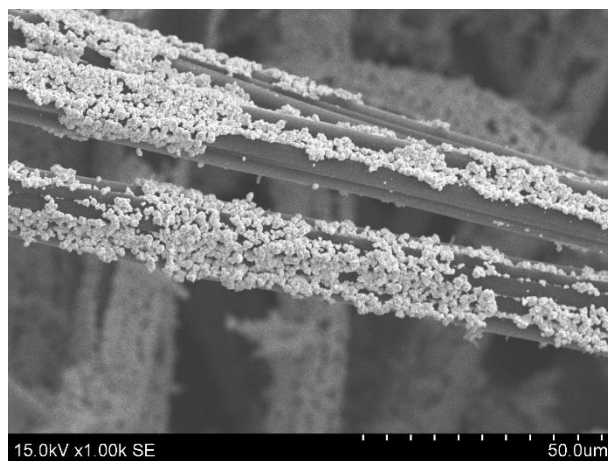
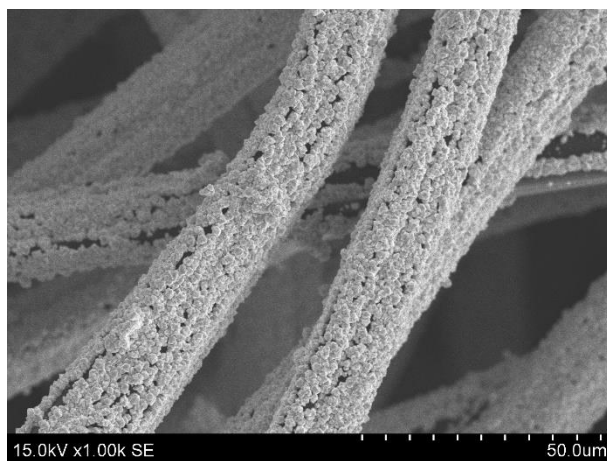
Iš 3.22 pav. matome, kad švino(IV) oksidas nusėdo padengdamas praktiškai visą siūlelių plotą. Gautų švino dioksido kristalų dydis yra apie 1,5  $\mu\text{m}$ , kuris yra šiek tiek didesnis, nei rasta literatūroje [39]. Taip pat nėra didelio skirtumo tarp išorinių sluoksnių ir vidinių, todėl pasirinkus tokį galvanostatinį nusodinimo maišant režimą nebereikia papildomų priemonių (priverstinio elektrolito pratekėjimo, impulsinio nusodinimo) norint gauti tolygiai pasidengusį GV.





**3.22 pav.** Maišymo reaktoriuje teigiamai poliarizuoto GV elektrodo (bandymas Nr. 1) išorės (kairėje) ir vidaus (dešinėje) SEM nuotraukos.

Pažvelgus į nuotraukas gautas tiriant bandinius nusodintus su impulsiniu režimu matome, kad padengimas švino(IV) oksidu yra netolygus: turi daugiau nepadengto ploto, taip pat oksidas yra linkęs formuotis GV siūlelių grioveliuose (žr. 3.23 pav.).

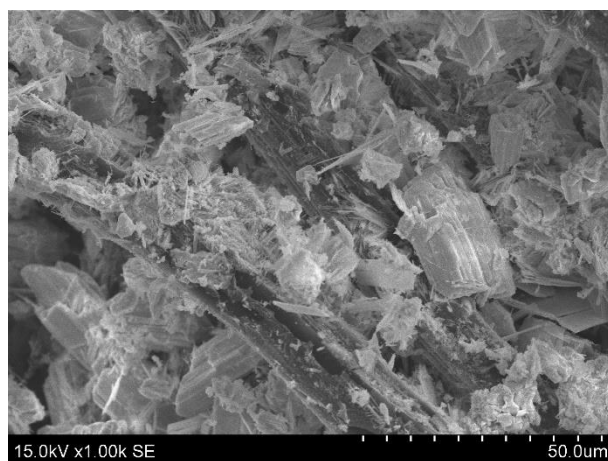
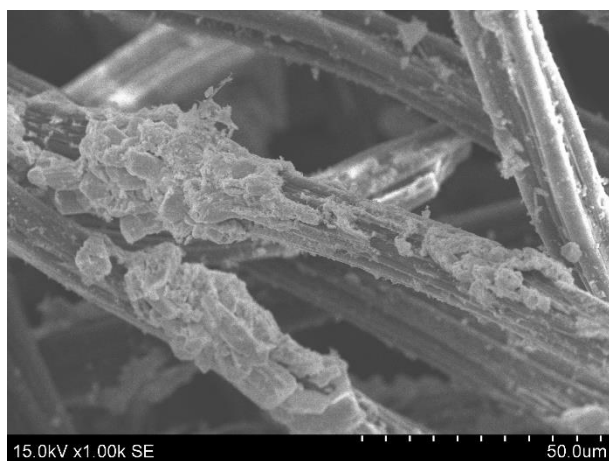
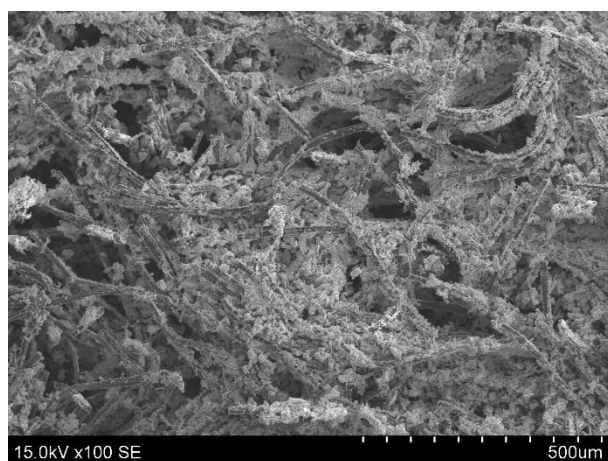
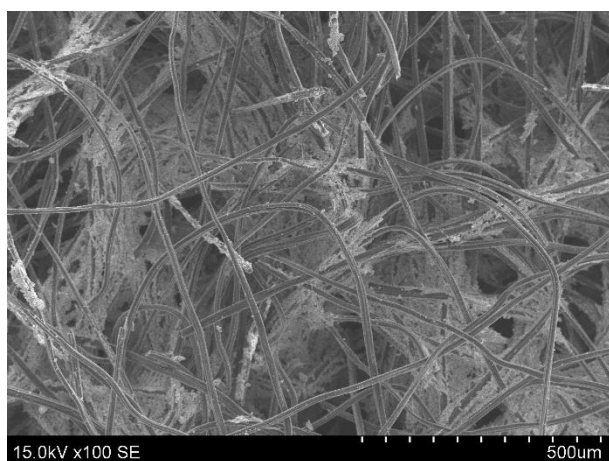


**3.23 pav.** Maišymo reaktoriuje teigiamai poliarizuotų GV elektrodų (viršuje bandymas Nr. 2, apačioje bandymas Nr. 3) išorės (kairėje) ir vidaus (dešinėje) SEM nuotraukos.

Elektroniniu mikroskopu ištyrus iš pratekančio reaktoriaus gautus elektrodus galime teigti, kad tai nepadėjo nusodinti daugiau medžiagų GV vidiniuose sluoksniuose (žr. 3.24 pav.).



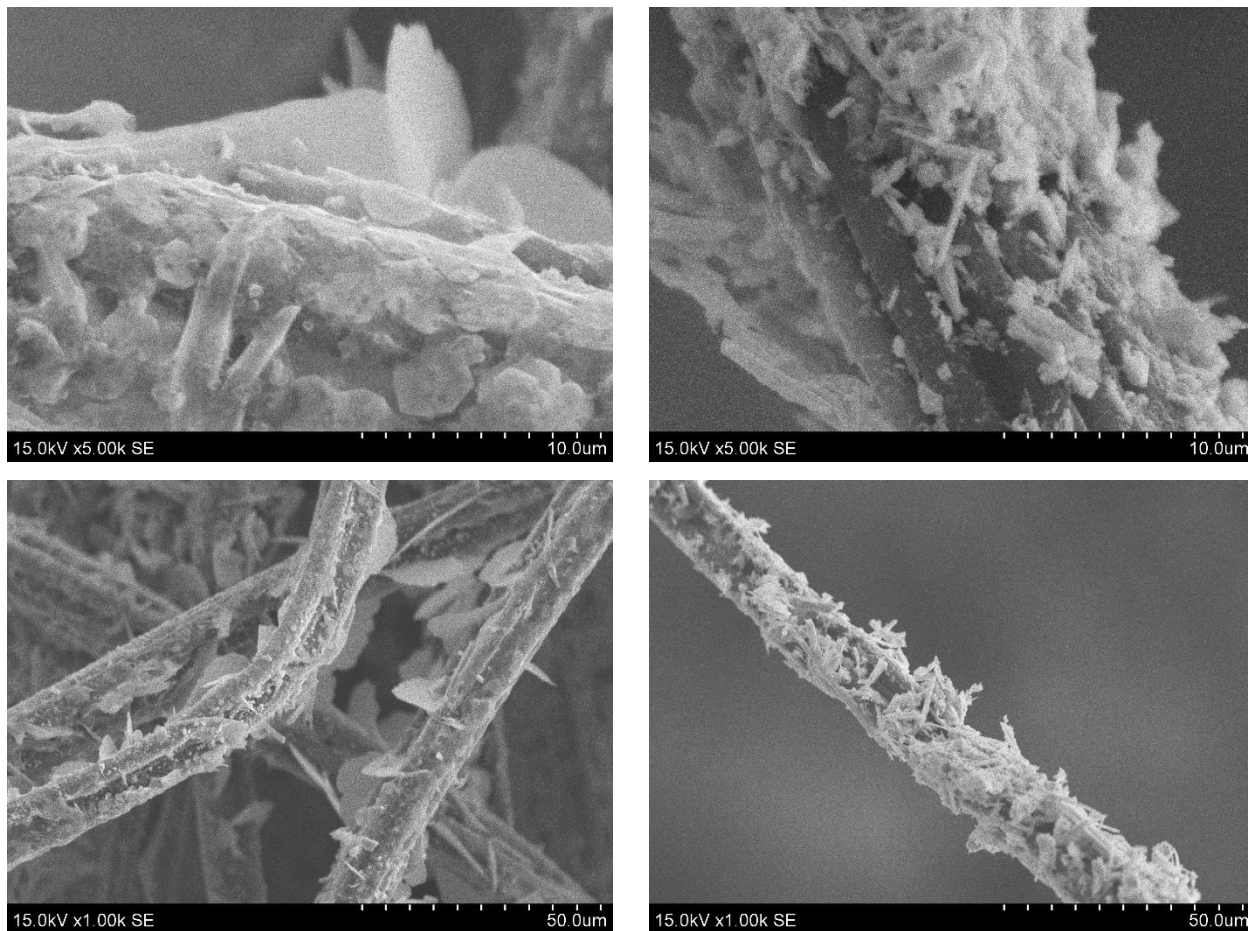
**3.24 pav.** Pratekančiame reaktoriuje teigiamai (kairėje?) ir neigiamai (dešinėje?) poliarizuoto GV elektrodo (bandymas Nr. 2) vidaus SEM nuotraukos.



**3.25 pav.** GV\_ACT\_60\_T vidaus (dešinėje) ir išorės (kairėje) SEM nuotraukos.

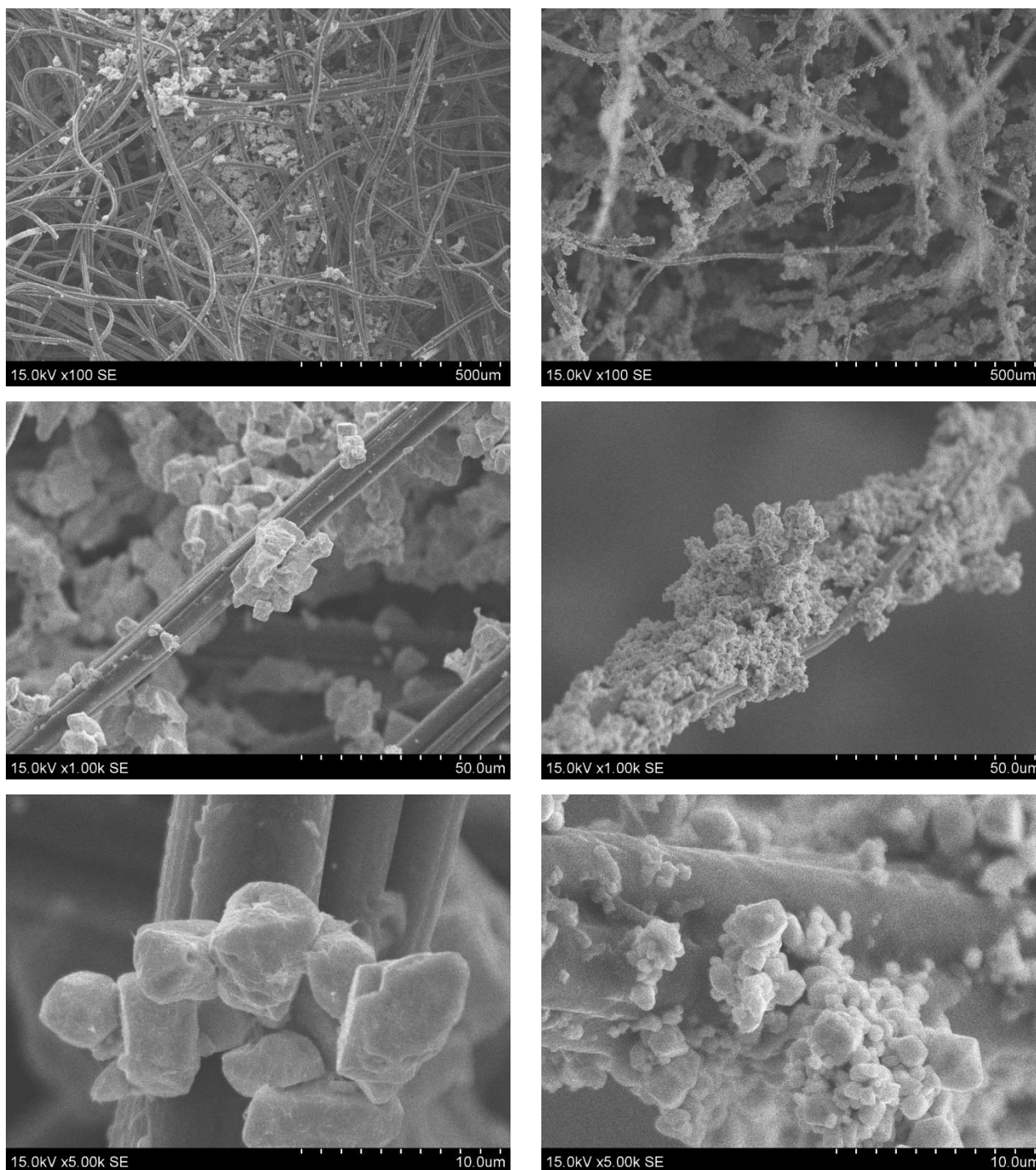
Įkrovus akumulatoriaus sudaryto iš GV modifikuoto sočių švino acetato tirpalu esant  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ir iškaitintas  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje vieną valandą (toliau – GV\_ACT\_60\_T) matome, kad neigiamo modifikuoto GV išorėje ant padengto siūlelio paviršiaus susiformavusius aiškios šešekampio formos plokščiu kristalus, kurių dydis yra apie  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  (žr. 3.25 pav. viršuje kairėje). Išorėje taip pat stebimi ploni lapeliai (žr. 3.25 pav. apačioje kairėje). Matyti, kad išorėje nemažai išlikusios medžiagos, tai

parodo gerą neigiamos aktyvios medžiagos adheziją su grafito veltinio siūleliais. Vidiniuose sluoksniuose švinas ir švino(II) oksidas formavo nereguliarios formos ir dydžio kristalus (žr. 3.25 pav. dešinėje).



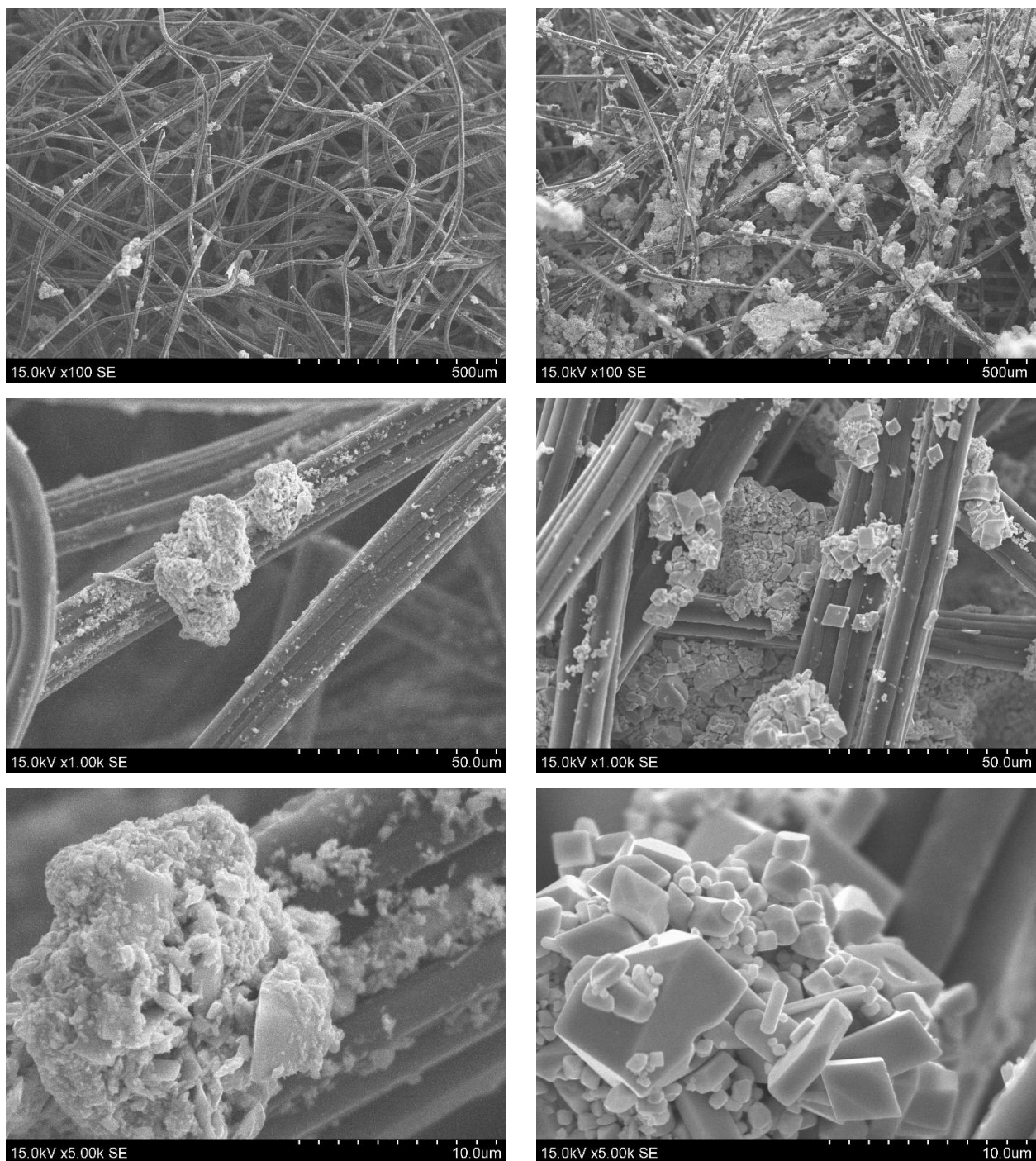
**3.26 pav.** Iš GV\_ACT\_T\_60 elektrodų sudaryto ir įkrauto akumulatoriaus neigiamo elektrodo išorė (kairėje) ir vidus (dešinėje).

Tuo tarpu ant GV\_ACT\_60\_T elektrodo įkrauto poliarizavus teigiamai, stebima struktūra yra visiškai kitokia. Stebima mažiau medžiagos išlikusios ant GV išorėje esančių siūlelių, kuri nukrito įkrovimo metu dėl išsiskiriančių deguonies dujų, bei plovimo distiliuotu vandeniu atlikus įkrovimo ir iškrovimo bandymus. Taip pat matyti, kad kristalai yra suformuoti iš daug mažų ( $0,3 \mu\text{m}$ ) suaugusių kristalų į vieną struktūrą. Taip pat matyti nemažai nepadengto GV (žr. 3.26 pav.).



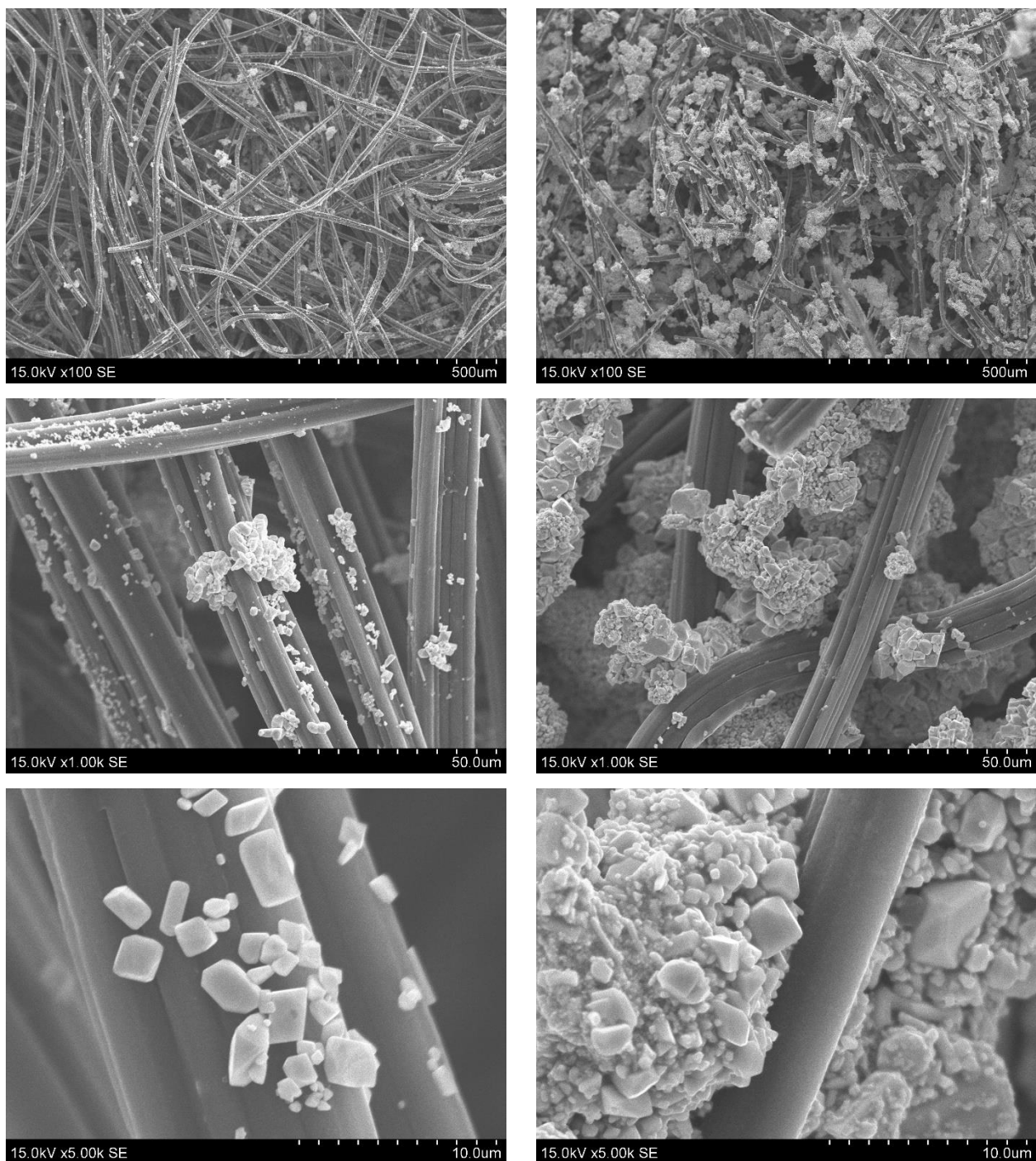
**3.27 pav.** Akumulatoriaus sudaryto iš GV\_ACT\_60\_T elektrodų, įkrauto teigiamo elektrodo vidus ir išorė. Čia: kairėje išorė, dešinėje vidus. Iš GV\_ACT\_60\_T elektrodų sudaryto ir įkrauto akumulatoriaus neigiamo elektrodo išorė (kairėje) ir vidus (dešinėje)

Atlikus GV\_ACT\_60\_T iškrauto neigiamo elektrodo SEM nuotraukas matyti dideli skirtumai tarp GV viduje ir išorėje esančių siūlelių. Ant išorinių randama mažai medžiagos, stebimi tik keli didesni kristalai, o jų struktūra netaisyklinga. Tuo tarpu ant vidinių siūlelių matome daugiau medžiagos, kristalai turi aiškias briaunas, tačiau dydis labai kintantis nuo 0,5  $\mu\text{m}$  mažiausių dalelių, vidutinio dydžio 1,8  $\mu\text{m}$  ir didžiausių iki 10  $\mu\text{m}$  dydžio kristalų (žr. 3.28 pav.).



**3.28 pav.** Akumulatoriaus sudaryto iš GV\_ACT\_60\_T elektrodų, iškrauto neigiamo elektrodo vidus ir išorė. Čia: kairėje išorė, dešinėje vidus.

GV\_ACT\_60\_T iškrauto teigiamo elektrodo SEM nuotraukos rodo daug panašumu į katodą, tik matome žymiai taisyklingsnės formos kristalus elektrodo išorėje (žr. 3.29 pav.).

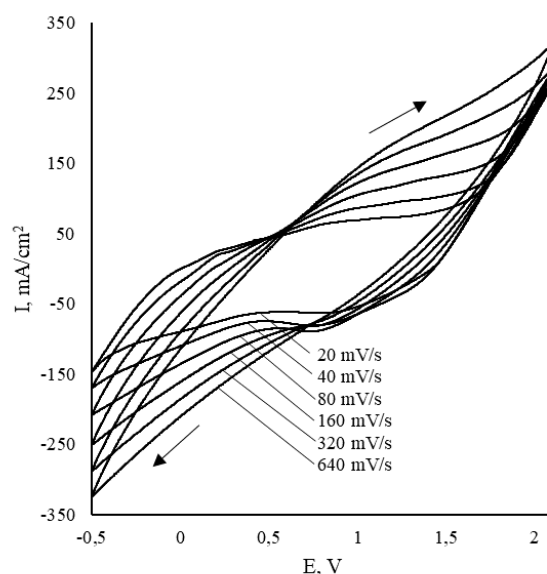
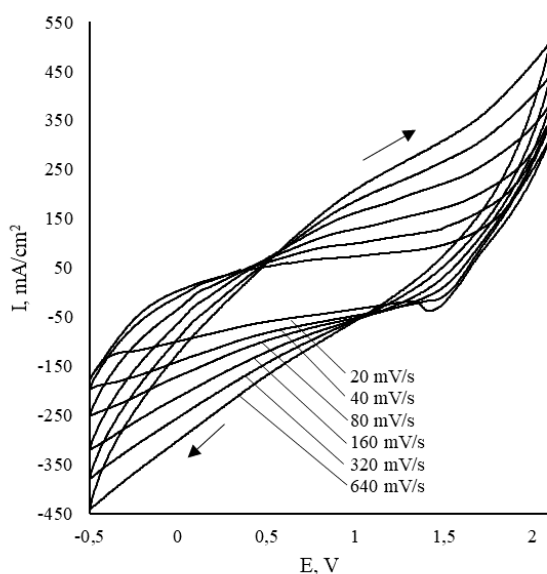


**3.29 pav.** Akumulatoriaus sudaryto iš GV\_ACT\_60\_T elektrodų, teigiamo elektrodo vidus ir išorė. Čia: kairėje išorė, dešinėje vidus.

### 3.3. Modifikuoto GV elektrocheminiai tyrimai

Vykiant cikline voltamperometrija (CV) su bandiniais GV\_ACT\_3K\_T ir GV\_ACT\_60\_T potencialų intervale nuo -0,5 iki 2,1 V, bei keičiant potencialo kitimo greitį nuo 20 iki 640 mV/s nebuvo pastebėta aiškių anodinių ar katodinių smaيليų, kurios rodytų atskirus šios sistemos virsmus (žr. 3.30 pav., 3.31 pav.). Smaيليų nebūvimą galėjo nulemti specifinė GV struktūra. Esant didesniems

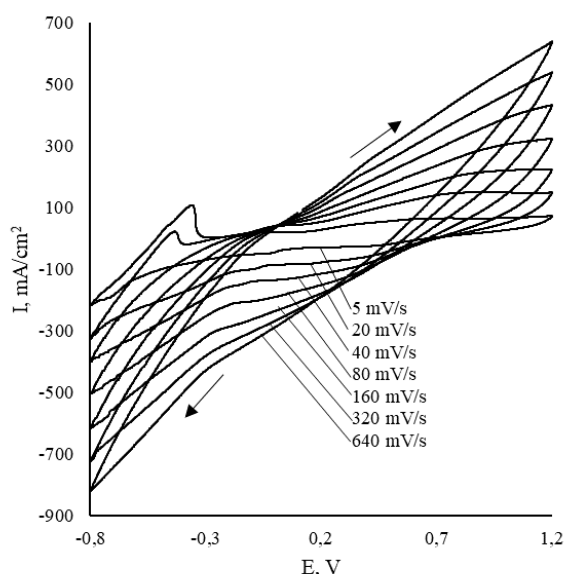
skenuavimo greičiams vyksta radialioji difuzija, kuri išplečia smailes. Mažinant skenuavimo greitį sistema panašėja į klasikinę plonasluoksnę sistemą [40].



**3.30 pav.** GV\_ACT\_3K\_T elektrodo 38% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite ciklinės voltamperogramos potencialų intervale nuo -0,5 iki 2,1 V, lyginant su sočiuoju Ag(k),AgCl(k)|KCl(aq) elektrodu

**3.31 pav.** GV\_ACT\_60\_T elektrodo 38% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite ciklinės voltamperogramos potencialų intervale nuo -0,5 iki 2,1 V lyginant su sočiuoju Ag(k),AgCl(k)|KCl(aq) elektrodu

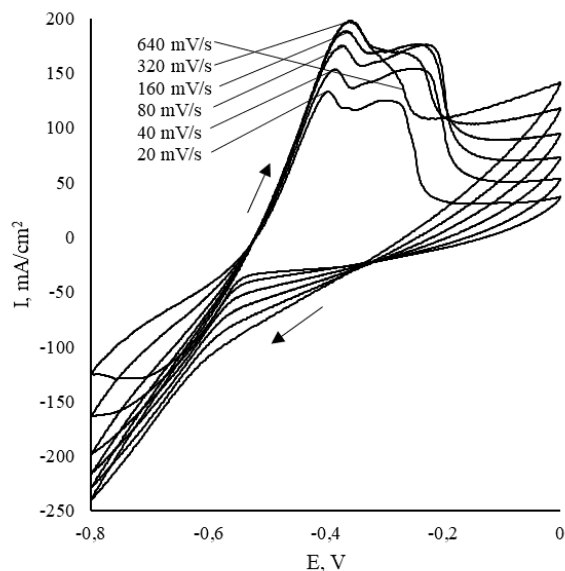
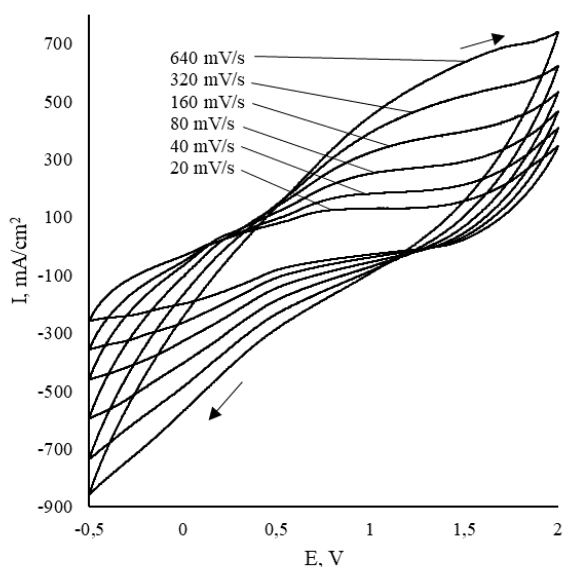
Pasirinkus katodinių potencialų intervalą (nuo -0,8 iki 1,2 V) ir esant mažiems potencialo sklaidimo greičiams 5 ir 20 mV/s, matome anodinę smailę esant -0,360 V ir -0,430 V atitinkamai, kuri parodo švino oksidaciją iki švino sulfato [41]. Tačiau padidinus skenuavimo greitį, anodinė smailė neaptinkama. Esant 5 mV/s srovės sklaidimo greičiui matome vieną nedidelę katodinę smailę esant -0,710 V, kuri rodo švino sulfato redukciją atgal į šviną [1] (žr. 3.32 pav.). Kaip ir prieš tai minėta, dėl radialiosios difuzijos esant didesniems skenuavimo greičiams nematome aiškių anodinių ir katodinių smailių [40].





**3.32 pav.** GV\_ACT\_60\_T elektrodo 38% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite ciklinės voltamperogramos potencialų intervale nuo -0,5 iki 2,1 V lyginant su sočiuoju Ag(k),AgCl(k)|KCl(aq) elektrodu

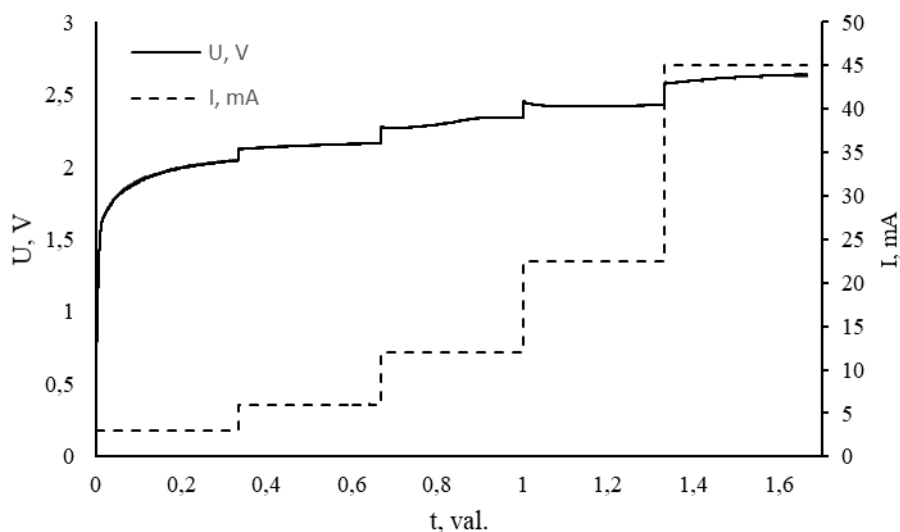
Ciklinę voltamperometriją atliekant su GV\_M\_5\_(+) elektrodu, kuris yra pasidengęs PbO<sub>2</sub>, nematome ryškių anodinių ar katodinių smailių keičiant skenavimo greitį nuo 20 iki 640 mV/s (žr. 3.33 pav.), tai rodo vykstančią radialinę difuziją [40].



**3.33 pav.** GV\_M\_5\_(+) elektrodo 38% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite ciklinės voltamperogramos potencialų intervale nuo -0,5 iki 2,1 V lyginant su sočiuoju Ag(k),AgCl(k)|KCl(aq) elektrodu

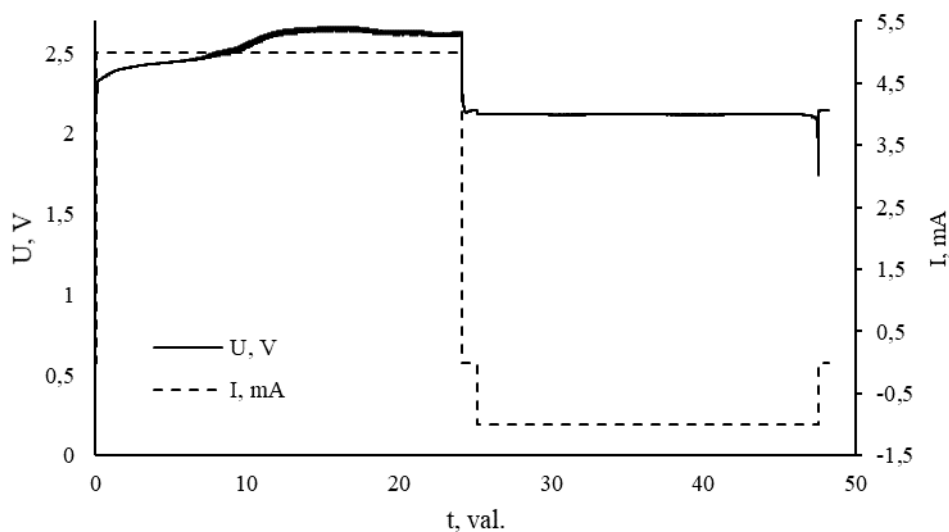
**3.34 pav.** GV\_M\_5\_(-) elektrodo 38% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite ciklinės voltamperogramos potencialų intervale nuo -0,5 iki 2,1 V lyginant su sočiuoju Ag(k),AgCl(k)|KCl(aq) elektrodu

Vykdam ciklinę voltamperometriją su GV\_M\_5\_(-) elektrodu, potencialų intervale nuo -0,8 iki 0 V ir keičiant skenavimo greičius matome anodinės smailės augimą esant apie -0,4 V potencialui kuri rodo švino oksidaciją iki PbSO<sub>4</sub>. Tačiau 320 mV/s ir 640 mV/s smailės aukštis susivienodina. Tai rodo, kad atsiranda reakciją ribojantis veiksnys: lėta elektronų pernaša arba lėta jonų difuzija. Kita anodinė smailė esant apie -0,25 V didėjo didinant skenavimo greitį nuo 20 iki 80 mV/s, bet po to pradėjo mažėti (žr. 3.34 pav.). Apie -0,7 V plati katodinė srovės smailė esant 20 mV/s skenavimo greičiui, kuri atitinka PbSO<sub>4</sub> redukciją iki Pb [41]. Tokią jos formą nulėmė anksčiau minėta radialioji difuzija [40].



**3.35 pav.** Akumulatoriaus sudaryto iš dviejų GV\_ACT\_60\_T elektrodų formavimo grafikas 38% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite

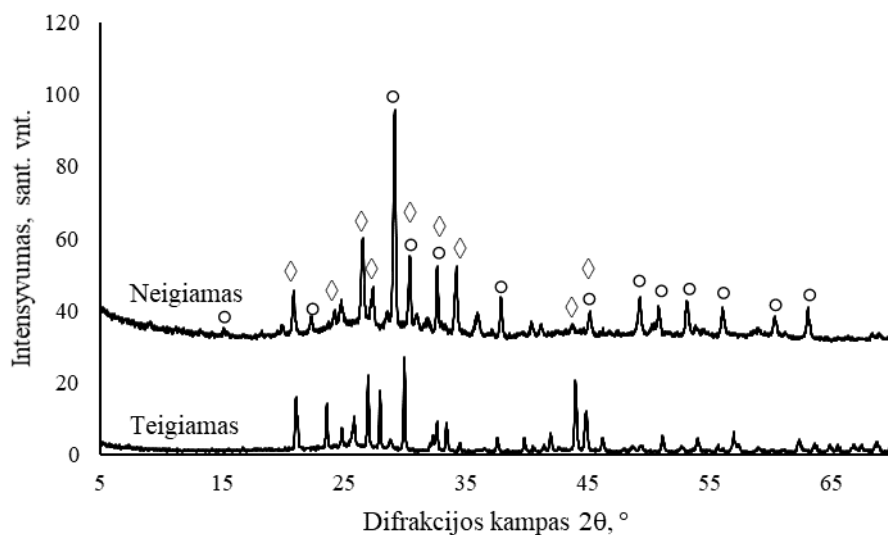
Akumulatoriaus, sudaryto iš dviejų 2×1×0,4 cm dydžio GV\_ACT\_60\_T elektrodų, formavimas buvo vykdomas galvanostatiškai, penkiais žingsniais didinant srovę: 3, 6, 12, 22,5, 45 mA (atitinkamai 0,02; 0,04; 0,08; 0,15; 0,3 teorinės talpos, mAh) (žr. 3.35 pav.). Iš viso formavimo metu pratekėjo 29 mAh.



**3.36 pav.** Akumulatoriaus, sudaryto iš dviejų GV\_ACT\_60\_T elektrodų, įkrovimo ir iškrovimo grafikas 38% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite

Surinktas akumulatorius, sudarytas iš dviejų GV\_ACT\_60\_T elektrodų, po elektrocheminio formavimo buvo įkrautas, o įkrovimo grafikas pateiktas 3.36 pav. Atliekant įkrovimą buvo ribojama įtampa iki 2,67 V, o srovė iki 5 mA. Šio proceso metu pratekėjo 120,17 mAh elektros srovės. Tuo tarpu iškrovimas buvo vykdomas galvanostatinėmis sąlygomis palaikant pastovią 1 mA iškrovimo srovę, o iškrovimo pabaiga fiksuojama, kai įtampa tarp akumulatoriaus elektrodų nukrito žemiau 1,75 V. Šio žingsnio metu pratekėjo 22,23 mAh. Akumulatoriaus elektrodų pagamintų modifikuoto GV teorinė elektrinė talpa buvo apskaičiuota pagal ant elektrodo esančių elektrochemiškai aktyvių

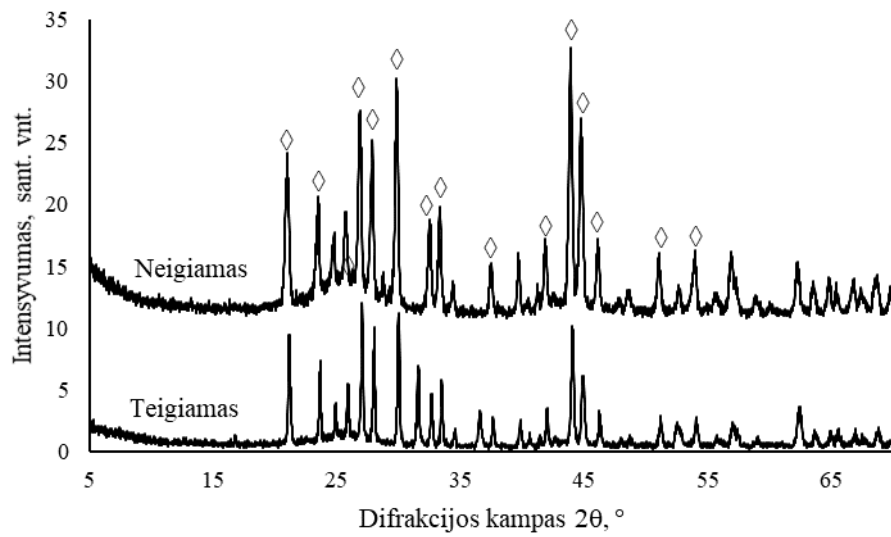
medžiagų masę pritaikant Faradėjaus dėsnį, o apskaičiuotas talpos dydis buvo apie 143,3 mAh. Tai reiškia, kad iškrovimo metu dalyvavo tik apie 15,5% visos elektrochemiškai aktyvios medžiagos. Akumulatoriaus efektyvumas tokiomis įkrovimo ir iškrovimo sąlygomis – 18,5%, tačiau tokia vertė gauta bandant maksimaliai įkrauti akumuliatorių. Po įkrovimo ir iškrovimo palikus akumuliatorių būti atviroje grandinėje valandą, jo įtampa nusistovėdavo apie 2,14 V, o iškrovimo metu laikydavosi apie 2,12 V.



**3.37 pav.** Įkrauto akumulatoriaus neigiamo ir teigiamo elektrodų iš GV\_ACT\_60\_T rentgeno spindulių difraktogramos. Čia:  $\diamond$  –  $\text{PbSO}_4$ ,  $\circ$  –  $\beta\text{-PbO}$

Atlikus įkrauto neigiamo elektrodo RSDA matyti, kad įkrovimo metu susiformavęs švinas buvo oksiduotas ore esančio deguonies iki  $\beta\text{-PbO}$ . Taip aptiktos ir  $\text{PbSO}_4$  smailės, rodančios nepilnai įkrautą elektrodą. Tuo tarpu teigiamo akumulatoriaus elektrodo rentgenograma rodo tik  $\text{PbSO}_4$  smailės. Tai reiškia, kad elektrodas nebuvo pilnai įkrautas, o įkrovimo metu susiformavęs  $\text{PbO}_2$  buvo pasidengęs  $\text{PbSO}_4$ , todėl jo smailių neaptinkama (žr. 3.37 pav.).

Iškrauto akumulatoriaus elektrodų RSDA rentgenogramos yra labai panašios tarpusavyje (žr. 3.38) ir rodo tik  $\text{PbSO}_4$  fazę. Tai parodo, kad visos elektrochemiškai aktyvios medžiagos iškrovimo metu sureagavo ir sudarė  $\text{PbSO}_4$ .

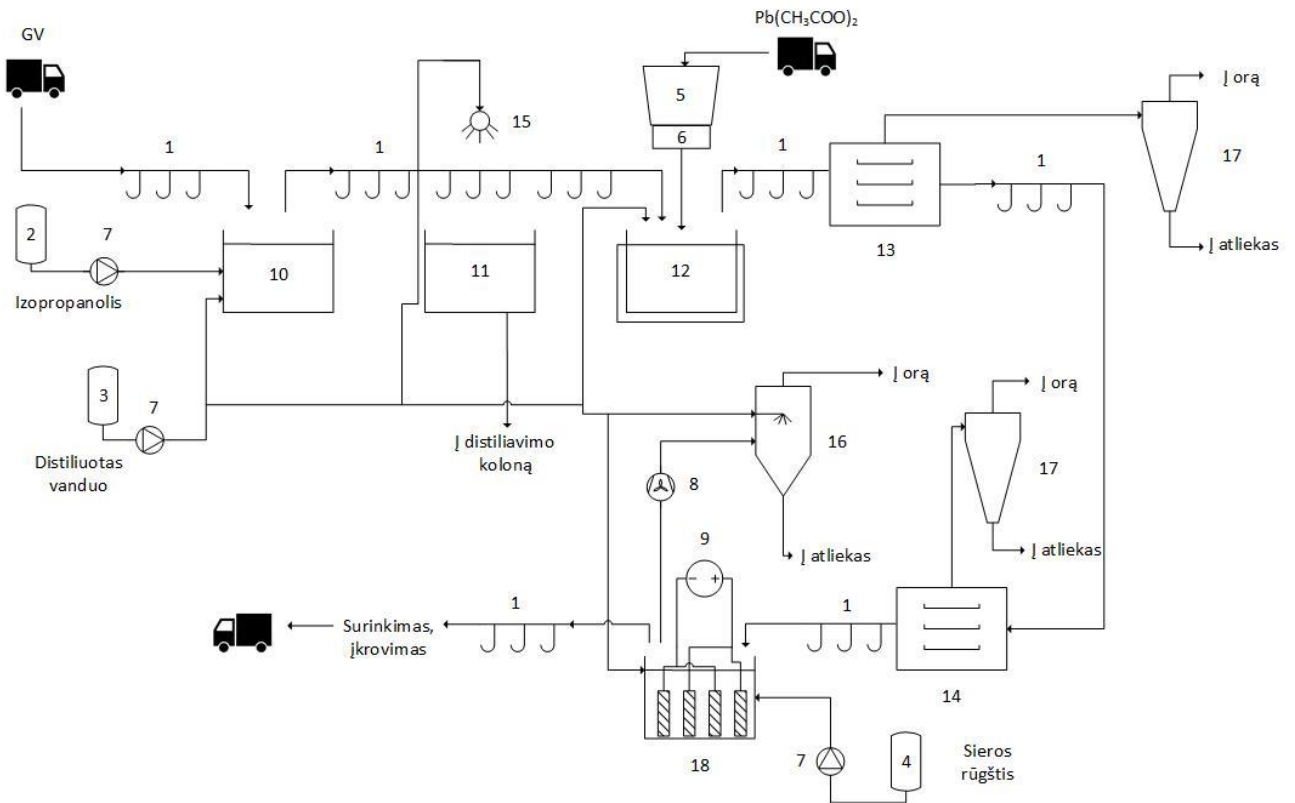


**3.38 pav.** Iškrauto akumulatoriaus neigiamo ir teigiamo elektrodų iš GV\_ACT\_60\_T rentgeno spindulių difraktogramos.

Čia: ◊ – PbSO<sub>4</sub>

#### 4. REKOMENDACIJOS (INŽINERINĖ DALIS)

Remiantis geriausiais tiriamojo darbo metu gautais rezultatais siūloma RŠA elektrodų iš GV ir Pb(II) acetato gamybos schema (žr. 4.1 pav.) Skaičiavimams pasirenkt 100 m<sup>2</sup>/val. GV gamybos apimtis. Esant tokiai gamybos apimčiai per 1 val. būtų pagaminama 111 akumuliatorių, kurių kiekvieno talpa būtų 50 Ah.



**4.1 pav.** Siūloma palengvinto RŠA elektrodų iš modifikuoto GV technologinė schema. 1 – tranporteriai; 2 – izopropanolio talpykla; 3 – distiliuoto vandens talpykla; 4 – koncentruotos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> talpykla; 5 – švino acetato bunkeris; 6 – dozatorius; 7 – siurbliai; 8 – ventiliatorius; 9 – elektros srovės šaltinis; 10 – įmirkymo rezervuaras, 11 – plovimo rezervuaras; 12 – įmirkymo rezervuaras; 13 – džiovykla; 14 – iškaitinimo krosnis; 15 – purkštuvai; 16 – skruberis; 17 – ciklonai; 18 – formavimo rezervuaras.

#### Drėkinimas

Šio žingsnio metu iš GV tūrio yra išstumiamas oras. Kadangi vandens paviršiaus įtempis yra per didelis, kad šis prasiskverbtų į gilumą ir išstumtu ten esantį orą, todėl naudojamas 10% izopropanolio tirpalas. Įmirkymas vykdomas 20 °C temperatūroje.

Drėkinimo metu su įmirkytu GV išsineštų dalis izopropanolio ir vandens, todėl norint palaikyti vienodą rezervuaro (10) užpildymo lygį, bei pastovią 10% izopropanolio tirpalo koncentraciją reikia nuolatos siurbliais (7) tiekti: 47,4 l/val. 100 % izopropanolo iš rezervuaro (2) ir 332,5 l/val. distiliuoto vandens iš rezervuaro (3).

## **Plovimas**

Šiame etape GV viduje esantis izopropanolis yra išplaunamas apipurškiant GV distiliuotu vandeniu, kuris iš rezervuaro į purkštuvą (15) yra tiekiamas siurbliu (7). Izopropanoliui pašalinti reiktų bent 47,3 l/val. distiliuoto vandens. Plovimo rezervuare (11) likęs praskiestas izopropanolio tirpalas yra leidžiamas į distiliacijos koloną, kurioje yra sukoncentruojamas, kad galėtų būti ir vėl panaudotas drėkinime.

## **Įmirkymas**

Šis proceso metu vykdoma GV modifikacija švino acetatu. Veltinis po drėkinimo ir plovimo yra panardinamas į 60 °C temperatūros sotų švino acetato tirpalo rezervuarą (12), kuriame išbūna 5 min. Po to modifikuotas GV iš įmirkymo rezervuaro yra ištraukiamas, o švino acetato tirpalui greitai vėstant ore pradeda kristalizuotis pastaroji organinė druska.

Įmirkymo metu su GV išsineša švino acetatas ir vanduo, todėl palaikyti vienodą rezervuaro (12) lygį ir koncentraciją reikalinga papildyti: 510,3 kg/val. acetatu, kuris yra reikiamu kiekiu dozatoriumi (6) tiekiamas iš bunkerio (5) ir 183,5 l/val. distiliuotu vandeniu tiekiamu siurbliu (7) iš rezervuaro (3).

## **Džiovinimas**

Džiovinimo metu yra pašalinama visa drėgmė iš GV, kuri liko susikristalizavus švino acetatui. Džiovinimas vykdomas 80 °C temperatūroje 1 valandą, jo metu pašalinama 23 kg/val. drėgmės. Iš džiovyklės (13) išeinantis oras yra vėsinamas ir valomas ciklonu (17), nes džiovimo metu yra tikimybė susidaryti švino junginių dulkėms.

## **Iškaitinimas**

Vykdomas 350 °C temperatūroje 1 valandą. Šio žingsnio metu švino acetatas skyla sudarydamas švino(II) oksidą ir lakius junginius. Iškaitinimo metu iš oro sunaudojama 201 kg/val. deguonies, o išskiriama 276,4 kg/val. anglies dioksido ir 84,8 kg/val. vandens garų. Iš iškaitinimo krosnies (14) išeinantis oras yra vėsinamas ir valomas ciklonu (17), nes džiovimo metu yra tikimybė susidaryti švino junginių dulkėms.

## **Formavimas**

Pirma leidžiama Pb(II) oksidu modifikuotam GV įmirkti 2 valandas rezervuare (18) su 38% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kurio metu susidaro švino sulfatas, baziniai švino sulfatai. Visam švino oksidui sureaguoti reikalinga 93,7 l/val. 98 % rūgšties, kuri yra tiekiamas siurbliu (7) iš talpyklos (4).

Toliau formavimas vykdomas naudojant elektros srovės šaltinį (9) galvanostatinėmis sąlygomis penkiais 20 min. trukmės žingsniais šiomis fiksuotomis srovėmis: 71 A, 143 A, 286 A, 537 A ir 1075 A. Įtampa ribojama iki 2,6 V, kad nevyktų gausus vandenilio ir deguonies dujų išsiskyrimas ant elektrodų. Ribojant įtampa sumažinami energijos ir vandens nuostoliai, taip pat sumažinama rizika, kad išsiskyrę dujų burbuliukai atplėštų elektrochemiškai aktyvią medžiagą nuo elektrodų. Taip pat

išsiskyrę dujų burbuliukai gali į orą išnešti mažus elektrolito (sieros rūgšties) lašelius, todėl virš rezervuaro (18) yra ventiliatorius, kuris užterštą orą tiekia į skruberį (16). Viso formavimo metu prateka 7381,5 Ah krūvio.

### **Įkrovimas**

Po formavimo gauti suformuoti modifikuoti GV elektrodai yra supjaustomi į reikiamų matmenų elektrodus, kurie panaudojami surenkant RŠA. Įkrovimas vykdomas ribojant įtampą iki 16 V akumuliatoriui (2,67 V celei) ir ribojant srovę iki 1/4 akumulatoriaus talpos (pvz. 50 Ah akumulatorius bus įkraunamas iki 12,5 A srove). Įkrovimo metu prateka 30000 Ah. Po įkrovimo patikrinama sieros rūgšties elektrolito lygis ir koncentracija, reikalui esant papildomas elektrolitas arba pakoreguojama jo koncentracija iki 38 %.

## 5. DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

### 5.1. Izopropanolis

Koncentracijų ribinės vertės: ilgalaikio poveikio 350 mg/m<sup>3</sup>, trumpalaikio 600 mg/m<sup>3</sup>[42].

#### Pavojingumo frazės:

H225: Labai degus skystis.

H319: Sukelia smarkų akių dirginimą.

H336: Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.

#### Atsargumo frazės:

P210: Laikyti atokia nuo šilumos šaltinių/žiežirbų/atviros liepsnos/karštų paviršių. Nerūkyti.

P233: Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.

P243: Imtis atsargumo priemonių statinei iškrovai išvengti.

P305 + P351 + P338: Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.

P337 + P313: Jeigu akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją.

P403 + P235: Laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Laikyti vėsioje vietoje.



GHS02



GHS07

5.1 pav. Izopropanolio įspėjamieji ženklai

#### Pirmosios pagalbos priemonės:

Įkvėpus išnešti į gryną orą, jeigu kvėpavimas sustojo – taikyti dirbtinį kvėpavimą, kreiptis į gydytoją.

Patekus ant odos gausiai plauti muilu ir vandeniu, kreiptis į gydytoją.

Patekus į akis gausiai plauti vandeniu 15 min. , kreiptis į gydytoją.

Prarijus neskatinėti vėmimo, kreiptis į gydytoją.

#### Priešgaisrinės priemonės:

Labai degi medžiaga, sprogumo riba 2 % – 12,7 %. Gali užsidengti nuo atviros liepsnos, žiežirbų, elektrostatinės iškvėvos, karšto paviršiaus. Tinkamos gesinimo priemonės: vanduo, alkoholinės putos, anglies dioksidas.

#### Individualios apsaugos priemonės:



Veido skydas ir apsauginiai akiniai.

Guminės, PVC, chloropreninės ar kitos atsparios alkoholiams pirštinės.

Antistatiniai darbo rūbai, visą pėda dengianti guminė arba odinė avalynė.

Apsisaugojimui nuo garų turi būti naudojamos puskaukės su filtru A1 pagal LST EN 141, respiratoriai FFA1 pagal LST EN 405 [43].

## 5.2. Švino(II) acetatas

Neorganiniams švino junginiams leidžiamos ilgalaikės koncentracijų vertės: įkvepiamoji frakcija 0,15 mg/m<sup>3</sup>, alveolinė frakcija 0,07 mg/m<sup>3</sup>. Klasė R (reprodukcijai toksiškas poveikis). Poveikis per darbo dieną IPRD 0,05 mg/m<sup>3</sup> [42].

### Pavojingumo frazės:

H360FD: Gali pakenkti vaisingumui. Gali pakenkti negimusiam kūdikiui.

H373: Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba pakartotinai.

H410: Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.

### Atsargumo frazės:

P281: Naudoti reikalaujamas asmenines apsaugos priemonės.

P273: Saugoti, kad nepatektų į aplinką.

P308 + P313: Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją.

P314: Pasijutus blogai, kreiptis į gydytoją.



GHS08



GHS09

5.2 pav. Švino acetato įspėjamieji ženklai

### Pirmosios pagalbos priemonės:

Įkvėpus išnešti į gryną orą, kreiptis į gydytoją.

Patekus ant odos gausiai plauti, pakeisti susitepusius rūbus, kreiptis į gydytoją.

Patekus į akis gausiai plauti vandeniu, kreiptis į gydytoją.

Prarijus gerti daug vandens (bent 2 stiklines) ir kreiptis į gydytoją.

### Priešgaisrinės priemonės:

Nedegus, tačiau aplinkinio gaisro metu gali išskirti pavojingus garus. Naudoti tinkamas aplinkai gesinimo priemonės.

### **Individualios apsaugos priemonės:**

Rankų apsaugai tinka pirštinės iš nitrilo.

Akių/veido apsaugoti naudojami apsauginiai akiniai.

Kvėpavimo takų apsaugai tinkamas filtras P2.

Darbo rūbai parenkami pagal darbo specifiką ir darbo metu pasitaikančios pavojingos medžiagos kiekį [44].

### **5.3. Sieros rūgštis**

Ilgalaikio poveikio koncentracijos ribinė vertė 0,05 mg/m<sup>3</sup>, o trumpalaikė 3 mg/m<sup>3</sup> [42].

#### **Pavojingumo frazės:**

H290: Gali ėsdinti metalus.

H314: Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.

#### **Atsargumo frazės:**

P280: Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių apsaugos priemones/veido apsaugos priemones.

P273: Saugoti, kad nepatektų į aplinką.

P301 + P330 + P331: Prarijus: išskalauti burną. Neskatinti vėmimo.

P303 + P361 + P353: Patekus ant odos (arba plaukų): nusivilkite visus užterštus drabužius. Nuplaukite odą vandeniu/po dušu.

P305 + P351 + P338: Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.

P310: Skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą/kreiptis į gydytoją.



GHS05

5.3 pav. Sieros rūgšties įspėjamasis ženklas

#### **Pirmosios pagalbos priemonės:**

Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius.

Išnešti į gryną orą, kreiptis į gydytoją.

Patekus ant odos, gausiai plauti vandeniu, kreiptis į gydytoją.

Patekus į akis, gausiai plauti tekančiu vandeniu 10-15 min, kreiptis į gydytoją.

Prarijus nedelsiant išskalauti burną, išgerti daug vandens, kreiptis į gydytoją.

**Priešgaisrinės priemonės:**

Nedegus, tačiau aplinkinio gaisro metu gali išskirti sieros oksidai. Naudoti tinkamas aplinkai gesinimo priemones.

**Individualios apsaugos priemonės:**

Rankų apsaugai tinka pirštinės patikrintos pagal EN 374.

Akims apsaugoti naudojami apsauginiai akiniai su šoniniais skydais.

Kvėpavimo takų apsaugai tinkamas filtras P2 [45].

#### **5.4. Vandenilis**

Įkrovimo ir formavimo metu išsiskiriantis vandenilis ir deguonis gali sudaryti sprogų mišinį, todėl reikalinga gera ventiliacija, bei vandenilio detektoriai ant lubų, kurie fiksuotų jo koncentraciją ore, kad nebūtų pasiektas sprogaus mišinio riba (žemutinė 4%, o aukštutinė 75 %).



GHS02

5.4 pav. Vandenilio įspėjamasis ženklas

**Priešgaisrinės priemonės:**

Naudoti vandens rūko gesintuvą.

Negesinti gaisro nesustabdžius nuotėkio priežastį.

Vandenilis dega bespalve liepsna.

#### **5.5. Elektros srovė**

Įkrovimo, formavimo metu naudojama elektros srovė (iki 2,66V celei) nuosekliai sujungus daug celių nuosekliai.

RŠA akumulatoriai pasižymi didele maksimalia iškrovimo srove, todėl esant neuždengtiems gnybtams galimas trumpas jungimas, kurio metu galimos kibirkštys, elektrošokas, nudegimai. Jeigu sandėliuojant RŠA yra dedami keliais sluoksniais, tuomet tarp sluoksnių privalu įterpti kartono lakštus.



5.5 pav. Elektros srovės įspėjamasis ženklas

### 5.6. Karšti paviršiai

Šio gamybos proceso metu yra žingsnių kurių metu pasiekiamos aukštos temperatūros (iki 350 °C), todėl džiovinimo ir iškaitimo metu yra didelė nudegimų rizika. Todėl esantys karšti paviršiai turi būti pažymėti 5.5 pav. ženklu, darbuotojai apręti karščiui atsparia apranga.



5.6 pav. Karštų paviršių žymėjimas

### 5.7. Fizinis veiksnys

RŠA akumulatoriai yra sunkūs. Vidutinis automobilinis akumulatorius gali sverti 17 kg, o skirti suteikti energiją transporto priemonei iki 680 kg. Dėl šios priežasties keliant, nešant reikia teisingai tai daryti:

- Laikyti akumuliatorių kuo arčiau savo kūno prieš keliant arba nuleidžiant
- Šiek tiek sulenkti kelius prieš keliant arba nuleidžiant
- Nešant neversti akumulatoriaus [46]

## IŠVADOS

1. Buvo ištirtas grafito veltinio modifikavimo metodas naudojant švino(II) karboksilatus. Buvo nustatyta, kad naudojant formiatą buvo užnešama labai mažos medžiagos lyginant su acetatu. Naudojant sotų 60 C° tirpalą buvo gaunami geresni rezultatai, nei atliekant įmirkymą 20 C° temperatūroje 3 kartus. Elektrochemiškai aktyvi medžiaga sudarė 86 % viso elektrodo masės, kai modifikavimas buvo atliktas naudojant sotų acetato tirpalą esant 60 C° temperatūrai.
2. Iškaitinus švino(II) karboksilatus 300 C° temperatūroje 1 val. gaunamas  $\alpha$ -PbO, tačiau ne visas acetatas spėja suskilti. Pailginus iškaitimo trukmę iki 12 val., pradeda formuotis  $\beta$ -PbO, o padidinus temperatūrą iki 350 C° paliekant iškaitinimo trukmę 1 val. matomas visiškas acetato suskilimas iki  $\alpha$ -PbO.
3. Nustatyta, kad vykdant elektrocheminį nusodinimą pratekančiame reaktoriuje nebuvo nusodinta daugiau medžiagos ant gilumoje esančių grafito veltinio siūlelių lyginant su nusodiniu maišant. Taip pat pastebėta, kad vykdant nusodinimą impulsine srove, nusėdusių medžiagų srovinė išeiga mažėjo, o jų pasiskirstymas tarp paviršiuje ir gilumoje esančių grafito veltinio siūlelių nesikeitė.
4. Akumulatoriaus, sudaryto iš dviejų grafito veltinio elektrodų (2×1×0,4 cm; 0,69 g), modifikuotų sočiuoju švino(II) acetato tirpalu ir po to iškaitintu 350 C° temperatūroje, elektrinė talpa 38 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite buvo 22,23 mAh (savitoji abiejų elektrodų talpa 16,11 mAh/g).
5. Remiantis gautais tiriamojo darbo rezultatais pasiūlyta RŠA elektrodų iš GV ir švino(II) acetato gamybos technologinė schema bei pateikti esminiai technologiniai parametrai ir sąlygos, numatytos būtinos priemonės darbuotojų saugiam darbui.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Pavlov, D. *Lead – Acid Batteries: Science and Technology*. Elsevier, 2011. ISBN: 9780444528827.
2. Kwiecien M.; Schroer P.; Kuipers M.; Sauer D.U. Current research topics for lead-acid batteries. *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*. 2017, 133-146. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63700-0.00004-0>
3. Rand D. A. J.; Moseley P. T. Lead-acid battery fundamentals. *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*. 2017, 97-132. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63700-0.00003-9>
4. Pletcher D.; Walsh F. C. *Industrial electrochemistry*. Springer Netherlands, 1993. ISBN 978-0-7514-0148-6
5. Cunha A.; Martins J.; Rodrigues N.; Brito F. P. Vanadium redox flow batteries: a technology review. *International journal of energy research*. 2015, 39, 889-918. DOI: 10.1002/er.3260
6. Krishna M.; Fraser E. J.; Wills R. G. A.; Walsh F. C. Developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review. *Journal of Energy Storage*. 2018, 15, 69-90. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.10.020>
7. Weber A. Z.; Mench M. M.; Meyers J. P.; Ross P. N.; Gostick J. T.; Liu Q. Redox flow batteries: a review. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2011, 41, 1137-1164. DOI: 10.1007/s10800-011-0348-2
8. Vanysek P.; Novak V. Redox flow batteries as the mean for energy storage. *Journal of Energy Storage*. 2017, 13, 435-441. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.07.028>
9. Wagner R. Secondary Batteries – Lead-acid Systems Curing and Formation. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier, 2009, 662-676. ISBN: 978-0-444-52745-5
10. Morris M.; Tosunoglu S. Comparison of Rechargeable Battery Technologies. *ASME Early Career Technical Journal*. Prieiga per: <https://www.researchgate.net/publication/281931837>
11. Stevenson M. Recycling Lead-Acid batteries: Overview. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. 2009, 165-178. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00402-0>
12. Patnaik P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. JAV: McGraw-Hill Companies, 2002. ISBN 0-07-049439-8
13. Bellussi G. ir kiti. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th edition*. 2011. ISBN 978-3-527-32943-4
14. Maksymiuk K.; Stroka J.; Galus Z. Lead. Chemistry, Electrochemistry, and Electrochemical Applications Lead. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. 2009, 762-771. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00898-4>

15. Cericola, D.; Spahr, M. Nucleation and electrolytic deposition of lead on model carbon electrodes. *Journal of Power Sources*. 2016, 324, 41-44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.046>
16. Djokic S. *Electrodeposition and Surface Finishing*. JAV: Springer. 2014. ISBN 978-1-4939-0288-0
17. Gonzalez-Garcia, J., Iniesta, J., Aldaz, A., Montiel, V. Effects of ultrasound on the electrodeposition of lead dioxide on galssy carbon electrodes. *New Journal of Chemistry*. 1998, 4, 343-347. DOI: 10.1039/A708754C
18. Pasullean B.; Cooksey B. G.; Littlejohn D. Electrodeposition of Lead on to a Graphite Probe for Electrothermal Atomic Absobtion Spectrometry. *Mikrochimica Acta*. 1990, 102, 213-220. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01244763>
19. Devilliers D.; Devos B.; Groult H. Dimensionally Stable PbO<sub>2</sub> Electrodes for Lead Acid batteries. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2007, 10, 187-193.
20. Patankar S. N.; McAllister S. D.; Cheng I. F.; Edwards D. B. Conductive ceramic coating on polyacrylonitrile-vinyl chloride (modacrylic) discontinuous fibers via electroless deposition. *Journal of Power Sources*. 2010, 195, 362-366. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.07.010
21. Liu Y.; Gao P.; Bu X.; Kuang G.; Liu W.; Lei L. Nanocrosses of lead sulphate as the negative active material of lead acid batteries. *Journal of Power Sources*. 2014, 263, 1-6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.135>
22. Б. А. Никольский. *Справочник химика*. ХИМИЯ, 1964. ISBN: 978-5458509121
23. Baraldi P. Thermal behavior of metal carboxylates – II. Lead formate. *Spectrochimica Acta*. 1979, 35, 1003-1007. DOI: [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(79\)80027-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(79)80027-6)
24. Y. I. Khimchenko, V. P. Vasilenko ir kiti. Decomposition of iron, cobalt, nickel, and copper formats. *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1972, 5, 7-13.
25. F. J. Martinez-Cascado; M. Ramos-Riesco ir kiti. Unraveling the Decompostion Process of Lead(II) Acetate: Anhydrous Polymorphs, Hydrates, and Byproducts and Room Temperature Phosphoresence. *Inorganic Chemistry*. 2016, 55, 8576-8586. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01116
26. Rahmanifar M. S. Enhancing the cycle life of Lead-Acid batteries by modifying negative grid surface. *Electrochimica Acta*. 2017, 235, 10-18. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.057>
27. González-García, J.; Bonete, P.; Expósito, E.; Montiel, V.; Aldaz, A.; Torregrosa-Maciá, R. Characterization of a carbon felt electrode: structural and physical properties. *Journal of Materials Chemistry*. 1999, 9, 419–426 <http://dx.doi.org/10.1039/a805823g>

28. Chiang Y.; Lee C.; Lee H. Surface chemistry of polyacrylonitrile- and rayon-based activated carbon fibers after post-heat treatment. *Materials Chemistry and Physics*. 2007, 101, 199-210. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2006.03.007
29. Macijauskienė, B., Griškonis, E. Investigation of graphite felt wetting with aqueous mixtures of some organic solvents. *58th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences*. 2015, 101. ISSN 2029-4425
30. Mo H. ir kiti. Development of a Three-Dimensional Structured Carbon Fiber Felt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> Electrode and Its Application in Chemical Oxygen Demand Determination. *Electrochimica Acta*. 2015, 176, 1100–1107. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.126>
31. Inagaki M.; Kawahara, A.; Nishi, Y.; Iwashita N. Heavy oil sorption and recovery by using carbon fiber felts. *Carbon*. 2002, 40, 1487–1492. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00319-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00319-0)
32. Xiao-gang L.; Ke-long H.; Su-qin L.; Ning T.; Li-quan C. Characteristics of graphite felt electrode electrochemically oxidized for vanadium redox battery application. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2007, 17, 195-199. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60071-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60071-5)
33. Rada S.; Unguresan M. L.; Bolundt L.; Rada M.; Vermesan H.; Pica. M; Culea E. Structural and electrochemical investigation of the electrodes obtained by recycling of lead acid batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016, 780, 187-196. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.09.025>
34. Hildebrandt, T., Osada, A., Peng, S., Moyer, T.J. Standards and tests for lead-acid batteries in automotive applications. *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*. 2017, 551-573. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63700-0.00019-2>
35. Rūgštinės paleidiklių baterijos. 1 dalis. Bendrieji reikalavimai ir bandymo metodai. Lietuvos standartas LST EN 50342-1. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2016. 28 psl.
36. Ilginis. A. Modifikuoto grafito veltinio panaudojimas rūgštinio švino akumulatoriaus elektrodams. Baigiamasis bakalauro darbas. 2016.
37. Leontyev V. G.; Ivanova L. D.; Bente K.; Gremenok V. F. Preparation of PbTe-Based Materials through Thermal Decomposition of Lead Acetate. *Inorganic materials*. 2012, 48 , 563-568. DOI: 10.1134/S002016851206009X
38. Martos M.; Morales J.; Sanchez L.; Ayouchi R. Leinan D.; Martin F.; Ramos Barrado J. R. Electrochemical properties of lead oxide films obtained by spray pyrolysis as negative electrodes for lithium secondary batteries. *Electrochimica Acta*. 2001, 46, 2939-2948. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00512-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00512-6)



39. Chen. S.; Hu W.; Hong J.; Sandone S. Electrochemical disinfection of simulated ballast water on PbO<sub>2</sub>/graphite felt electrode. *Marine Pollution Bulletin*. 2016, 105, 319-323. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.02.003>
40. Le Ouay B.; Coradin T.; Laberty-Robert C. Mass Transport Properties of Silicified Graphite Felt Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry*. 2013, 117, 15918-15923. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp403990m>
41. Visscher W. Cyclic voltammetry on lead electrodes in sulphuric acid solution. *Journal of Power Sources*. 1976/77, 1, 257-266. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(76\)81003-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(76)81003-8)
42. HN 23:2011 „Cheminių medžiagų profesinio poveikio ribiniai dydžiai. Matavimo ir poveikio vertinimo bendrieji reikalavimai“. Prieiga per: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.8012ED3EA143>
43. Saugos duomenų lapas Izopropilo alkoholis. Pagal reglamentą (EB) Nr. 1907/2006.
44. Saugos duomenų lapas Švino(II) acetatas. Pagal reglamentą (EB) Nr. 1907/2006.
45. Saugos duomenų lapas Sieros rūgštis. Pagal reglamentą (EB) Nr. 1907/2006.
46. Concordia universiteto leidinys „Lead acid batteries“, prieiga per: [https://www.concordia.ca/content/dam/concordia/services/safety/docs/EHS-DOC-146\\_LeadAcidBatteries.pdf](https://www.concordia.ca/content/dam/concordia/services/safety/docs/EHS-DOC-146_LeadAcidBatteries.pdf)