

Министерство образования и науки РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**Исследование процесса ионизации кислорода в макете  
свинцово-кислотного аккумулятора с двухслойным  
сепаратором на основе стекловолоконной матрицы и  
полимерной мембраны на основе фторопласта Ф-42**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы  
направления 04.03.01 – Химия

Института химии

Топорищевой Дарьи Александровны

Научный руководитель

Кандидат хим. наук, доцент \_\_\_\_\_ М.М. Бурашникова

Зав. кафедрой

доктор хим. наук, профессор \_\_\_\_\_ И.А. Казаринов

Саратов 2016

## Введение

Одной из основных задач при совершенствовании герметизированных и создании герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов (ГСКА) является направленный выбор сепарационных материалов, обеспечивающих создание единого межэлектродного пространства, позволяющего эффективно управлять газодиффузионным потоком. Сепаратор является ключевым компонентом в ГСКА, поскольку он должен обеспечивать легкий доступ электролита к активному веществу положительных и отрицательных пластин, а так же свободное перемещение кислорода от положительной пластины к отрицательной при заряде. Свойства сепарационного материала во многом определяют срок службы и емкостные характеристики ГСКА.

В настоящее время в качестве сепараторов в ГСКА широко применяются абсорбтивно-стеклянные матрицы (АСМ). Однако их эксплуатационные характеристики не отвечают полностью всем требованиям, предъявляемым к сепараторам ГСКА. Поэтому поиск модифицированных или новых материалов сепараторов для герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов весьма актуален. Одним из способов модифицирования АСМ сепараторов с целью управления транспортом кислорода и улучшения компрессионных свойств сепаратора является использование многослойных сепараторов АСМ-мембранный "сэндвич" с полимерной мембраной.

Целью данного исследования было изучение влияния двухслойного сепаратора на основе абсорбтивно-стеклянной матрицы и полимерной мембраны на основе фторопласта Ф-42 на эффективность ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора.

Данная работа состоит из двух глав.

Глава 1: Литературный обзор

Глава 2: Экспериментальная часть

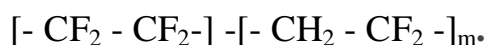
## Основное содержание работы

### 1. Объекты исследования

Объектами исследования являлись:

- 1) Образцы АСМ сепараторов торговой марки «Hollingsworth&Vose»
- 2) Двухслойный сепаратор АСМ/полимерная мембрана.

Для получения полимерной мембраны использовался фторполимер двух марок Ф-42Л и Ф-42В (производитель ООО «Галополимер» (Россия)). Ф-42 - сополимер тетрафторэтилена и фторвинилидена:



Выбор материала для полимерной мембраны обуславливается следующими свойствами полимера: наличие гидрофобных групп, химическая и термическая стабильность.

Получение полимерной мембраны на основе фторполимера Ф-42 осуществляется методом электроформования.

В таблице 1 приведены варианты исследуемых полимерных мембран, полученных на ИТЦ "Перспективные материалы".

Таблица 1 - Варианты исследуемых сепарационных материалов

Вариант 1	HV+мембрана Ф-42Л (С=6%, U=82 кВ, 1 об/мин, цилиндр)
Вариант 2	HV+мембрана Ф-42Л (С=6%, U=82 кВ, 16 об/мин, струна)
Вариант 3	HV+мембрана Ф-42Л(С=8%, U=82 кВ, 1 об/мин, цилиндр)
Вариант 4	HV+мембрана Ф-42Л(С=8%, U=82 кВ, 4 об/мин, цилиндр)
Вариант 5	HV+мембрана Ф-42Л(С=8%, U=82 кВ, 16 об/мин, струна)
Вариант 6	HV+мембрана Ф-42В(С=6%, U=65 кВ, 4 об/мин, цилиндр)
Вариант 7	HV+мембрана Ф-42В (С=6%, U=82 кВ, 4 об/мин, цилиндр)
Вариант 8	HV+мембрана Ф-42В (С=7%, U=65 кВ, 4 об/мин, цилиндр)
Вариант 9	HV+мембрана Ф-42В(С=7%, U=82 кВ, 4 об/мин, цилиндр)
Вариант 10	HV+мембрана Ф-42 В(С=8%, U=65 кВ, 4 об/мин, цилиндр)
Вариант 11	HV+мембрана Ф-42 В(С=8%, U=82 кВ, 4 об/мин, цилиндр)

## **2. Методы исследования**

### **2.1 Методика определения эффективности ионизации кислорода**

В этих опытах использовались готовые положительные и отрицательные электроды свинцово-кислотного аккумулятора, изготовленные на ОАО «Электроисточник».

Из положительного электрода вырезался образец площадью  $2.5 \times 4 \text{ см}^2$  – он служил кислородгенерирующим электродом. Из отрицательного электрода вырезались два образца размером  $4 \times 5.5 \text{ см}^2$  – они служили газопоглощающими электродами.

Далее собиралась ячейка для определения эффективности ионизации кислорода.

Скорость реакции электрохимического восстановления кислорода определялась потенциостатическим методом по изменению тока катодной поляризации заряженного электрода при подаче в систему газообразного кислорода. Скорость выделения газа в межэлектродный зазор задавалась гальваностатическим включением генерирующего кислород диоксидносвинцового электрода *I* (сначала ток увеличивали от 50 до 700 мА – прямой ход, затем уменьшали до 50 мА – обратный ход). Все электроды разделялись пористыми сепараторами – 2. Поглощающие газ электроды 3 включались в независимую потенциостатическую цепь. Подачей тока в «гальваностатическую цепь» в систему «сепаратор – электрод» с заданной скоростью подавался кислород. При этом ток потенциостатической поляризации свинцового электрода возрастал на величину, соответствующую скорости восстановления кислорода.

Для исследования газопоглощения кислорода ячейки собирались следующим образом: полимерная мембрана на основе фторопласта располагалась к газогенерирующему (положительному) электроду, а необработанный сепаратор марки HV к газопоглощающему (отрицательному) электроду. Перед каждым опытом с новым сепарационным материалом рабочие электроды подвергались разрядно-зарядному циклу.

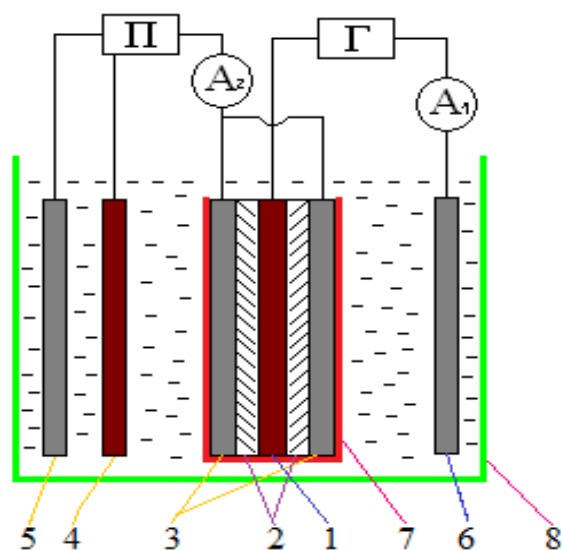


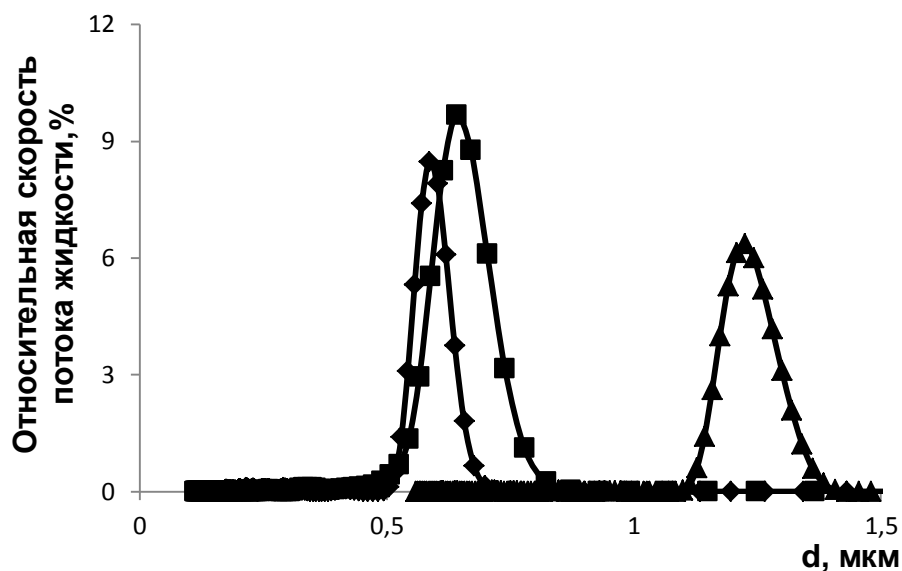
Рисунок 1 - Схема ячейки для исследования реакции ионизации кислорода на свинцовых электродах СКА: Г - гальваностат; П - потенциостат;  $A_1$ ,  $A_2$  - амперметры; 1 – диоксидносвинцовый газогенерирующий электрод ( $S=2.5 \times 4 \text{ см}^2$ ); 2 – исследуемый сепарационный материал; 3 – свинцовые электроды для поглощения газа ( $S=3,5 \times 5.5 \text{ см}^2$ ; 2 шт.); 4 – вспомогательные электроды для потенциостатической цепи ( $S=3 \times 7,5 \text{ см}^2$ ; 3 шт.); 5 – электрод сравнения для потенциостатической цепи ( $S=4,5 \times 4,5 \text{ см}^2$ ); 6 – вспомогательный электрод для гальваностатической цепи ( $S=3 \times 9 \text{ см}^2$ ; 4 шт.); 7 – винипластовая ячейка, которая зажималась болтами до давления 10 кПа и 50 кПа; 8 – ячейка с электролитом.

### 3. Полученные результаты и их обсуждение

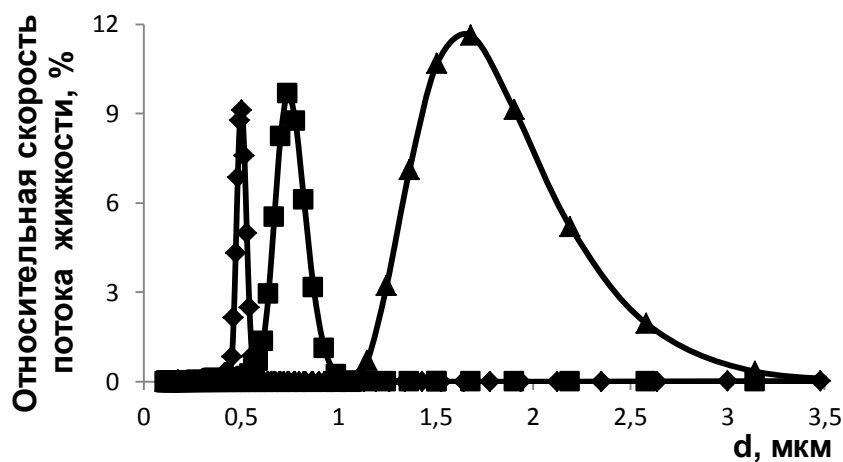
Одной из важнейших характеристик сепарационных материалов, используемых в герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторах, является их пористая структура.

Одним из основных факторов, который влияет на процесс электроформования волокнистых материалов, а следовательно и на их пористую структуру, является концентрация полимера в формовочном растворе и напряжение процесса электроформования. Поэтому было изучено влияние этих факторов на пористую структуру получаемой полимерной мембраны.

На рисунках 2 и 3 представлены дифференциальные кривые распределения пор по радиусам исследуемых волокнистых материалов, полученных из растворов полимеров Ф-42В и Ф-42Л с различной концентрацией.



а



б

Рисунок 2 - Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам волокнистых материалов на основе Ф-42В, полученных при напряжении процесса электроформования 65кВ (а) и 82 кВ (б) при различных концентрациях формовочного раствора, мас.% : 6 (◆), 7 (■), 8 (▲).

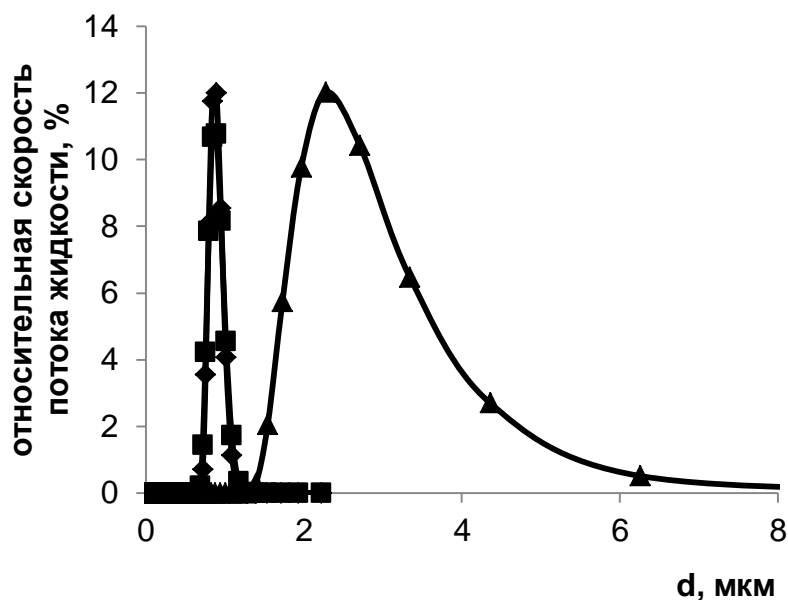


Рисунок 3 - Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам волоконистых материалов на основе Ф-42Л, полученных при напряжении процесса электроформования 82 кВ при различных концентрациях формовочного раствора, мас.% : 6 (◆), 8 (■), 12 (▲).

Из полученных данных видно, что увеличение концентрации полимера приводит к увеличению диаметра пор полимерной мембраны. Для полимерной мембраны на основе Ф-42В, полученной из раствора с концентрацией 8 мас.%, основной размер пор приходится на диапазон от 1.5 до 2.5 мкм при напряжении электроформования 82 кВ. Для полимерной мембраны на основе Ф-42Л, полученной из раствора с концентрацией 12 мас.%, основной размер пор приходится на диапазон от 2 до 4 мкм при напряжении электроформования 82 кВ. Таким образом для получения мембраны с необходимым размером пор необходимо использовать формовочные растворы с вязкостью не менее 2.5 Па·с. Увеличение вязкости раствора приводит к увеличению диаметра волокна, что в свою очередь повышает размер пор получаемого материала.

Влияние напряжения процесса электроформования на размер пор получаемого волоконистого материала представлено на рисунке 4.

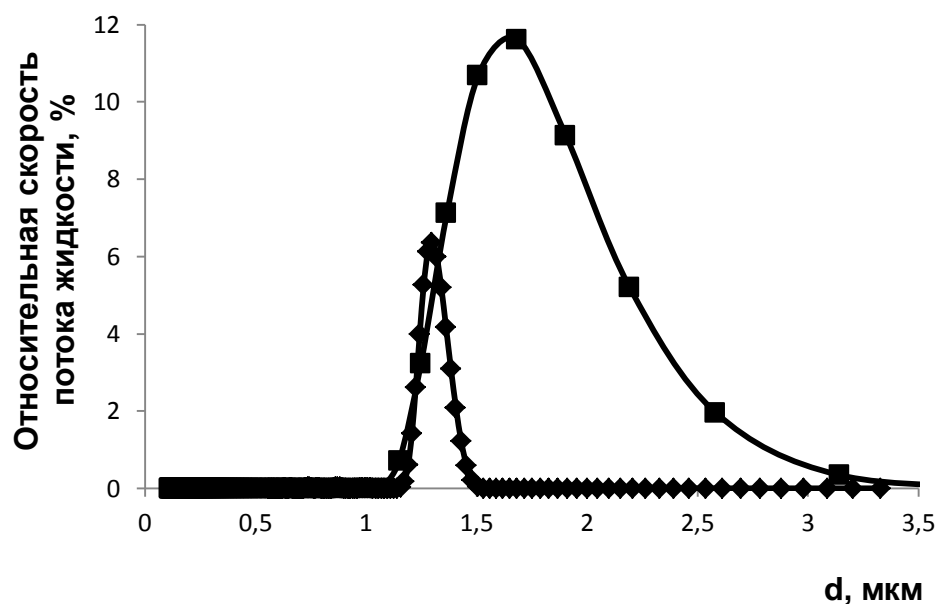


Рисунок 4 - Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам волоконистых материалов на основе Ф-42В для концентрации 8 мас.%

полученных при разном напряжении процесса электроформования, кВ:  
65 (◆), 82 (■).

Из графика видно, что увеличение напряжения процесса электроформования приводит к увеличению размера пор.

### 3.1 Изучение процесса ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора.

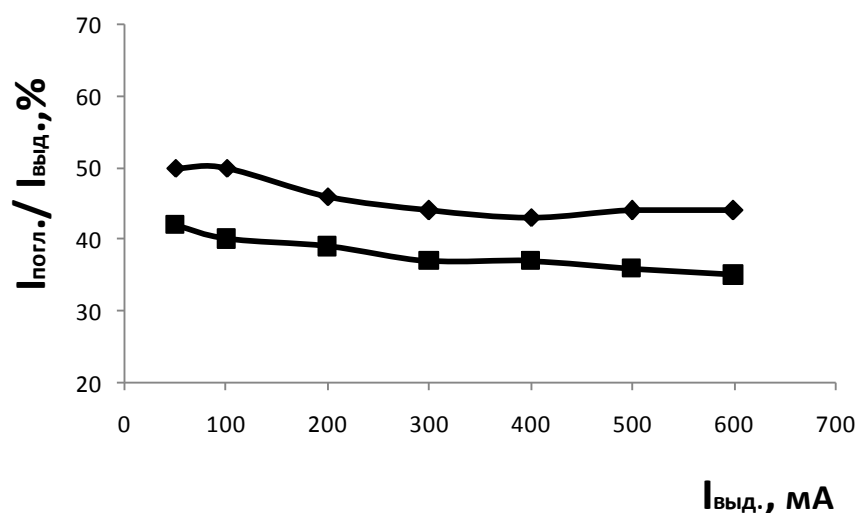
Скорость реакции электрохимического восстановления кислорода ( $I_{\text{погл}}$ ) определялась потенциостатическим методом по изменению тока катодной поляризации заряженного свинцового электрода при подаче в систему газообразного кислорода. Скорость выделения кислорода ( $I_{\text{выд}}$ ) в межэлектродный зазор задавалась гальваностатическим включением генерирующего кислород диоксидносвинцового электрода.

Эффективность ионизации кислорода оценивалась как отношение тока восстановления кислорода ( $I_{\text{погл}}$ ) на свинцовом электроде в потенциостатических условиях к току выделения кислорода ( $I_{\text{выд}}$ ), который подается в систему сепаратор-электрод.

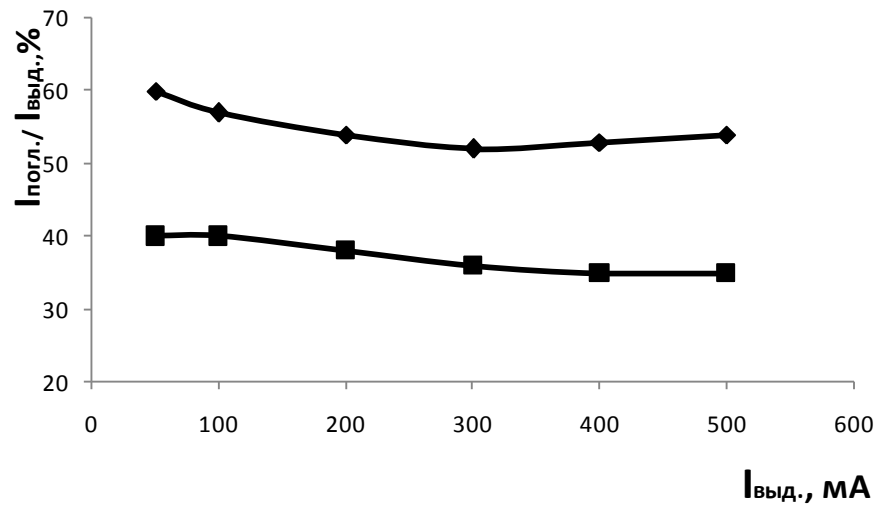


На рисунке 5 представлены графики, отображающие эффективность ионизации кислорода на прямом ходе первого опыта при увеличении тока выделения при использовании двухслойного сепаратора АСМ/полимерная мембрана Ф-42В.

Из графика видно, что в данном случае использование полимерной мембраны, полученной при более высокой концентрации (8 мас.%) приводит к увеличению эффективности ионизации кислорода. Это можно объяснить тем, что в данном случае произошло формирование мембраны с размером пор 1.5-2.5 мкм. Необходимо отметить, что увеличение напряжения процесса электроформования также приводит к увеличению размера пор. Использование мембраны, полученной в этих условиях, привело к увеличению эффективности ионизации кислорода до 60%.



а



б

Рисунок 5 - Эффективность процесса ионизации кислорода на свинцовых электродах в макетах СКА при давлении поджима электродного блока 10 кПа на прямом ходе 1-го опыта при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с двухслойным сепаратором АСМ/полимерная мембрана Ф-42В.

Напряжение процесса электроформования, кВ : 65 (а), 82 (б)

Концентрация формовочного раствора, масс.% : 6 (■), 8 (◆)

Тип электрода – цилиндр, скорость вращения 4 об/мин.

## Заключение

1. Исследовано влияние концентрации формовочного раствора на основе фторполимеров Ф-42Л и Ф-42В и напряжения процесса электроформования на размер пор полимерной мембраны.

Получено, что к увеличению размера пор приводит увеличение концентрации раствора полимера Ф-42В до 8 мас.%, а Ф-42Л до 12 мас.%.

Увеличение напряжения процесса электроформования также приводит к увеличению размера пор.

2. Изучена эффективность ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием двухслойного сепаратора на основе стекловолоконной матрицы и полимерной мембраны.

Получено, что наиболее высокие значения эффективности ионизации кислорода в макете СКА наблюдались при использовании мембраны на основе ФП-42В, полученной при следующих условиях: концентрация формовочного раствора 8 мас.%, напряжение процесса электроформования 82 кВ, скорость вращения электрода 4 об/мин (электрод - цилиндр).