

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**Разработка сепарационного материала для герметизированного
свинцово-кислотного аккумулятора**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 251 группы

направления

04.04.01 – «Химия»,

профиль Химия синтетических и природных веществ

Институт химии

Шалаевой Виктории Сергеевны

Научный руководитель

к.х.н., доцент

Бурашникова М.М.

подпись, дата

Зав. кафедрой

д.х.н., профессор

Казаринов И.А.

подпись, дата

Саратов 2017 г.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время среди аккумуляторных систем первое место занимает свинцово-кислотный аккумулятор (СКА). СКА имеют прочные позиции в таких областях техники, как транспорт (наземный, морской, авиационный), атомная и тепловая энергетика, системы связи, военная техника.

Сохранение свинцово-кислотными аккумуляторами лидирующих позиций требует качественного повышения их эксплуатационных характеристик.

Основной мировой тенденцией развития СКА является переход на их герметизированное исполнение. Это позволяет значительно увеличить срок службы и циклируемость. Герметизированные СКА не требуют специального обслуживания в составе батареи и позволяют исключить ряд вспомогательных систем. Они безопасны в эксплуатации, имеют высокое качество энергии и сохраняют самую низкую стоимость (0.2 евро/Вт·ч).

Основными задачами при создании научно-технической базы для проектирования герметизированных аккумуляторов следует считать:

- оптимизацию условий протекания кислородного цикла;
- минимизацию выделения водорода и реализацию замкнутого водородного цикла;
- обеспечение оптимального теплового режима аккумулятора.

Для ионизации газов в герметичных аккумуляторах в патентной литературе широко предлагаются вспомогательные электроды [1-8], но наибольший интерес представляет возможность ионизации выделяющихся газов на самих токообразующих электродах – кислорода на свинцовых, водорода на диоксидосвинцовых.

Дело в том, что пористая структура сепаратора должна соответствовать пористой структуре электрода, поскольку в этом случае будут создаваться условия для вхождения газа в поры электрода. Таким образом, сепаратор является ключевым компонентом герметизированного СКА. Его назначение многофункционально. Применяемый сепарационный материал должен не только соответствовать всем требованиям, предъявляемым к открытому

свинцово-кислотному аккумулятору, но и выполнять ряд дополнительных функций таких как:

- абсорбировать электролит,
- обеспечивать легкий транспорт ионов H^+ и молекул H_2O ,
- способствовать реализации газовых циклов (совокупности процессов выделения и поглощения газа в аккумуляторе) с помощью рабочих электродов.

Сепаратор должен быть достаточно гидрофильным, чтобы обеспечить легкий транспорт H^+ и H_2O , однако часть его пор должна иметь достаточно большой размер и быть свободна от электролита для переноса кислорода и водорода.

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 главных 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 нашего исследования является разработка сепарационного материала для герметизированного 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 были образцы сепараторов таких торговых марок, как «Hollingsworth&Vose» (толщиной 2.8 мм) и «Bernard Dumas» (толщиной 3.0 мм), модифицированные путем пропитки абсорбтивно-стеклянных матриц полимерными эмульсиями на основе поливинилиденфторида (KYNAR) с

концентрацией 0.35-0.90 об. %, сополимера поливинилпирролидона со стиролом (PVS) с концентрацией 0.25 - 0.65 об. %, политетрафторэтилена (Tf) с концентрацией 0.31 - 0.78 об. %. На шероховатую сторону сепаратора наносилась полимерная эмульсия с меньшей концентрацией, на гладкую сторону - с большей концентрацией (таблица 6).

Таблица 6

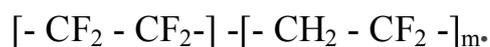
Объекты исследования

Вид обработки		Название образца	
Без обработки		HV	BD
KYNAR	Двухсторонняя ропитка	HV (KYNAR - 35-0.90)	BD (KYNAR - 0.35- 90)
PVS	Двухсторонняя ропитка	HV (PVS- 0.25- 62)	BD (PVS- 0.25-0.62)
Tf	Двухсторонняя ропитка	HV (Tf- 0.31- 78)	BD (Tf- 0.31-0.78)

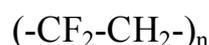
Также к объектам моего исследования относятся:

- 1) Образцы АСМ сепараторов торговой марки «Hollingsworth&Vose» (HV).
- 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:



Также использовался фторполимер Ф-2М, который представляет собой модифицированный полимер винилиденфторида:



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

Получение полимерной мембраны осуществлялось методом электроформования.

В таблице 7 приведены варианты исследуемых полимерных мембран, полученных на ИТЦ "Перспективные материалы".

Таблица 7 - Варианты исследуемых сепарационных материалов

Вариант 1	HV+мембрана Ф-42Л (C=6%, U=82 кВ, 1 об/мин, цилиндр, 2 прогона)
Вариант 2	HV+мембрана Ф-42Л (C=6%, U=82 кВ, 16 об/мин, струна, 2 прогона)
Вариант 3	HV+мембрана Ф-42Л(C=8%, U=82 кВ, 1 об/мин, цилиндр, 2 прогона)
Вариант 4	HV+мембрана Ф-42Л(C=8%, U=82 кВ, 4 об/мин, цилиндр, 2 прогона)
Вариант 5	HV+мембрана Ф-42Л(C=8%, U=82 кВ, 16 об/мин, струна, 2 прогона)
Вариант 6	HV+мембрана Ф-42В(C=6%, U=65 кВ, 4 об/мин, цилиндр, 2 прогона)
Вариант 7	HV+мембрана Ф-42В (C=6%, U=82 кВ, 4 об/мин, цилиндр, 2 прогона)
Вариант 8	HV+мембрана Ф-42В (C=7%, U=65 кВ, 4 об/мин, цилиндр, 2 прогона)
Вариант 9	HV+мембрана Ф-42В(C=7%, U=82 кВ, 4 об/мин, цилиндр, 2 прогона)
Вариант 10	HV+мембрана Ф-42 В(C=8%, U=65 кВ, 4 об/мин, цилиндр, 2 прогона)
Вариант 11	HV+мембрана Ф-42 В(C=8%, U=82 кВ, 4 об/мин, цилиндр, 2 прогона)
Вариант 12	HV+мембрана Ф-42 М(C=12%, U=80 кВ, 4 об/мин, цилиндр, 10 прогонов)
Вариант 13	HV+мембрана Ф-42 М(C=15%, U=80 кВ, 4 об/мин, цилиндр, 5 прогонов)
Вариант 14	HV+мембрана Ф-42 М(C=12%, U=80 кВ, 4 об/мин, цилиндр, 5 прогонов)

2. Методика исследования

2.2.4 Методика определения эффективности ионизации кислорода и водорода

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.

Для водорода –водородгенерирующим служил отрицательный электрод, газопоглощающими – два положительных электрода идентичных размеров. Далее собиралась ячейка, схема которой приведена на рисунке 5.

Скорость реакции электрохимического восстановления кислорода (водорода) определялась потенциостатическим методом по изменению тока катодной поляризации заряженного электрода при подаче в систему газообразного кислорода (водорода). Скорость выделения газа в межэлектродный зазор задавалась гальваностатическим включением генерирующего кислород (водород) диоксидносвинцового (свинцового) 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 (водород). При этом ток потенциостатической поляризации свинцового электрода возрастал на величину, соответствующую скорости восстановления кислорода (водорода).

Для исследования газопоглощения кислорода ячейки собирались в двух вариантах: исследуемые сепарационные материалы располагались обработанной стороной к газогенерирующему (положительному) электроду (1вариант) и необработанной стороной к газогенерирующему электроду (2 вариант). Перед каждым опытом с новым сепарационным материалом рабочие электроды подвергались разрядно-зарядному циклу.

Для исследования ионизации водорода, были отобраны сепараторы, которые имели наилучшие характеристики по кислороду. Изучение процесса поглощения водорода проводилась при потенциалах 2.1, 2.2, 2.3В.

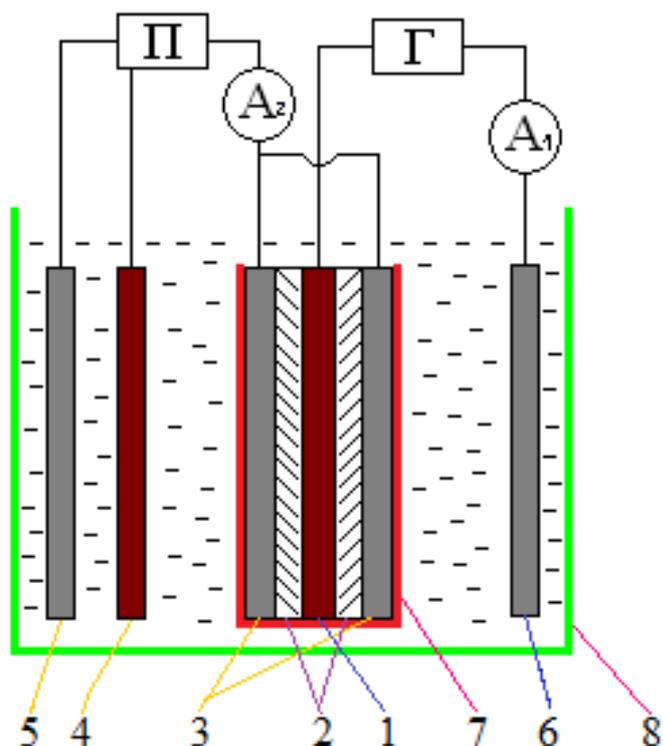


Рисунок 5 - Схема ячейки для исследования реакции ионизации (поглощения) кислорода (водорода) на свинцовых (диоксидносвинцовых) электродах СКА: Г - гальваностат; П - потенциостат; A_1 , A_2 - амперметры; 1 – диоксидносвинцовый (свинцовый) газогенерирующий электрод ($S=1.5 \times 3.5 \text{ см}^2$); 2 – исследуемый сепарационный материал; 3 – свинцовые (диоксидносвинцовые) электроды для поглощения газа ($S=4 \times 4.5 \text{ см}^2$; 2 шт.); 4 – вспомогательные электроды для потенциостатической цепи ($S=2 \times 7 \text{ см}^2$; 2 шт.); 5 – электрод сравнения для потенциостатической цепи ($S=3 \times 4 \text{ см}^2$); 6 – вспомогательный электрод для гальваностатической цепи ($S=2 \times 7 \text{ см}^2$; 4 шт.); 7 – винилпластовая ячейка, которая зажималась болтами до давления 10 кПа и 50 кПа; 8 – ячейка с электролитом.

2.2.5 Процесс электроформования растворов полимеров

Методика получения полимерной мембраны

Получение полимерной мембраны на основе фторопласта осуществляется на установке NSLAB 200S. Общий вид установки NSLAB 200S и принципиальная схема процесса бескапиллярного электроформования представлены на рисунках 6 и 7 соответственно.



Рисунок 6– Внешний вид установки NS LAB 200S со стороны панели управления

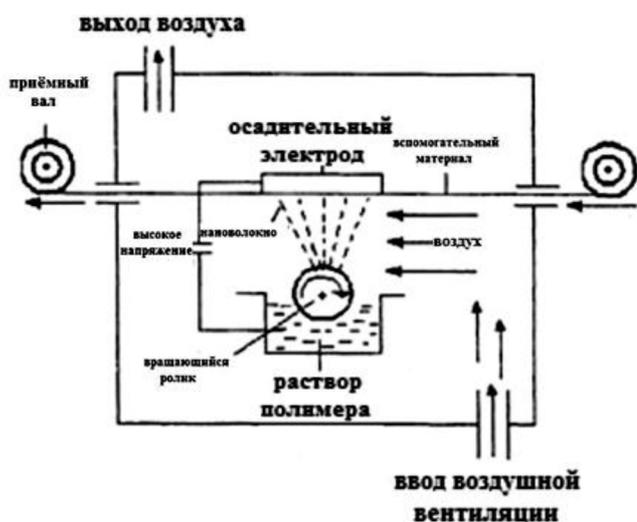
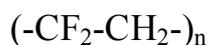


Рисунок 7 – Принципиальная схема процесса бескапиллярного электроформования нетканых материалов на установке NS LAB 200S

Для получения полимерной мембраны использовался фторполимер марки ВФ-2М ТУ 6-05-1781-84. ВФ-2М – представляет собой модифицированный полимер винилиденфторида.



Фторопласт-2М – отличается от других фторопластов самой большой прочностью, твердостью (до 90 МПа по Бринеллю), обладает повышенной упругостью, стойкостью к абразивному износу, истиранию, прорезанию,

устойчивостью к воздействию ультрафиолетовой и ионизирующей радиации, а также гидрофобностью. При выборе материала для полимерной мембраны необходимо учитывать все выше указанные свойства полимера.

Получение полимерной мембраны на основе фторопласта основано на механизме образования волокон из раствора полимера под действием электростатического поля высокого напряжения между двумя электродами. Под действием высокого напряжения, из тонкого слоя полимерного раствора, создающегося на поверхности струнного или цилиндрического электрода при его вращении в ванне с формовочным раствором, формируются многочисленные тонкие струи, которые движутся в направлении осадительного электрода. При этом по мере процесса испарения растворителя, струи отверждаются, и образующиеся полимерные волокна беспорядочно осаждаются на подложке (вспомогательном материале), расположенной перед осадительным электродом, формируя слой нетканого материала. Толщина нетканого материала задается скоростью перемотки подложки с одного на другой валы, которые расположены в верхней части установки NS LAB 200S.

Электроформование осуществляли при фиксированных значениях напряжения 80-85 кВ при межэлектродном расстоянии 16-18 см. Формование волокон осуществляли с поверхности цилиндрического электрода, частично погруженного в прядильный состав. Скорость вращения формовочного электрода составляла, в зависимости от вязкости раствора, 1-16 об/мин. Скорость движения подложки была минимальной (0,08 м/мин). В качестве подложки применяли спанбонд – полипропиленовый нетканый материал плотностью 60 г/м². Для получения образцов с достаточно высокой поверхностной плотностью каждый образец формовали в 5 и более прогонов.

Заключение:

1. Показано, что обработка АСМ сепараторов полимерными эмульсиями приводит к перераспределению размеров пор по радиусам. Исследование пористой структуры сепараторов методом КЭП при давлении поджима электродного блока 10 кПа показало, что для модифицированных сепараторов

наблюдается увеличение доли пор с радиусом менее 5 мкм, уменьшается доля пор с радиусом 5-15 мкм, вместе с тем в сепараторах формируются поры с радиусом 15-20 мкм. Увеличение давления поджима в электродном блоке до 50 кПа приводит к снижению доли пор радиусом 10-15 мкм и увеличению доли пор с радиусом 0.05-5 мкм для немодифицированных сепараторов и увеличивает долю пор с радиусом 15-20 мкм для модифицированных сепараторов.

2. Показано, что обработка АСМ сепараторов полимерными эмульсиями приводит к снижению эффективности процесса ионизации кислорода и водорода при давлении поджима электродного блока 10 кПа, тогда как при давлении 50 кПа пропитка сепараторов полимерными эмульсиями повышает эффективность кислородного и водородного циклов.

3. Отработаны условия получения пористой мембраны методом электроформования из растворов фторполимеров Ф-42Л, Ф-42В, Ф-42М. Исследовано влияние концентрации формовочного раствора и напряжения процесса электроформования на пористую структуру полимерной мембраны.

Получено, что к увеличению размера пор мембраны приводит увеличение концентрации раствора полимера и увеличение напряжения процесса электроформования.

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

Показано, что наиболее высокие значения эффективности ионизации кислорода и водорода в макете СКА наблюдались при использовании пористых полимерных мембран, полученных на основе Ф-42В (концентрация формовочного раствора 8 мас.%), и Ф-42М (концентрация формовочного раствора 12мас.%).

Основная часть магистерской работы представлена в следующих статьях :

1) **Бурашникова М.М., Т.С. Храмкова., В.С. Иванникова , И.А. Казаринов** Влияние модифицированных абсорбтивно-стекляных матричных сепараторов на эффективность ионизации водорода в макетах свинцово-

кислотных аккумуляторов / Журнал электрохимическая энергетика. - 2014.- Т.14.- №4. - С.206-213.

2) **Сапишева А.А., Бурашникова М.М., Шалаева ., И.А. Казаринов** Влияние пористой структуры полимерной мембраны на основе фторопласта Ф-42 на процесс ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора / Журнал электрохимическая энергетика.- 2016.- Т. 16.- №1.-С.17-23.

3) **Бурашникова М.М., Т.С. Храмкова., В.С. Иванникова** Структурные характеристики модифицированных абсорбтивно-стеклянных матричных сепараторов и их влияние на эффективность ионизации водорода в макетах свинцово-кислотных аккумуляторов / Тезисы докладов 7 Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах" .- г. Воронеж.-2015. -С. 467-469.

4) **Сапишева А.А., Бурашникова М.М., Иванникова В.С.** Разработка двухслойного сепаратора стекловолоконная матрица/полимерная мембрана для герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора / Тезисы докладов 7 Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах" .- г. Воронеж.-2015. -С. 548-550.

5) **Сапишева А.А., Бурашникова М.М., Шалаева В.С.** Разработка Формовочных растворов для получения нетканых материалов методом электроформования /Тезисы докладов 8 Всероссийской научной конференции "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии" . - г. Плес.- 2016.- С.54.

6) **Сапишева А.А., Бурашникова М.М., Шалаева В.С** Получение волокнистой полимерной мембраны методом бескапиллярного электроформования для герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора / Тезисы докладов 4 интернациональной конференции " New Functional Materials and High Technology" /.-г.Тиват Черногория.- 2016.- С.19

7) **Сапишева А.А., Шалаева В.С., Бурашникова М.М.** ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА Ф-42 ДЛЯ ГЕРМЕТИЗИРОВАННЫХ СВИНЦОВО- КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ / Тезисы докладов 20 менделеевского съезда по общей и прикладной химии.- г. Екатеринбург.- 2016.- С.437

8) **Бурашникова М.М., Т.С. Храмкова., В.С. Иванникова** Структурные характеристики модифицированных абсорбтивно-стеклянных матричных сепараторов и их влияние на эффективность ионизации водорода в макетах свинцово-кислотных аккумуляторов / Тезисы докладов 25 менделеевской конференции молодых ученых. - г.Томск.-2015.-С.54.

9) **Сапишева А.А., Бурашникова М.М., Шалаева В.С** РАЗРАБОТКА ФОРМОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ / Тезисы докладов Объединенной молодежной конференции: «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИЗА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ».- г. Плес.-2016-С.29.

10) **Сапишева А.А., Бурашникова М.М., Шалаева В.С.** Исследование свойств растворов полимеров для получения волокнистых материалов методом электроформования / Тезисы докладов VII международной конференции "Перспективные полимерные композиционные материалы". - г.Энгельс.-2016.- С. 255-259