

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

Кафедра физической химии  
наименование кафедры

**Реализация замкнутых газовых циклов в свинцово-кислотном  
аккумуляторе с сепаратором на основе абсорбтивно-стеклянной  
матрицы и полимерной мембраны**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТА**

студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»  
код и наименование направления

Институт химии

наименование факультета

Кирдяновой Анны Николаевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

К.Х.Н., доцент  
должность, уч. степень, уч. звание



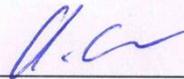
подпись, дата

М.М.Бурашникова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

Д.Х.Н., профессор  
должность, уч. степень, уч. звание



подпись, дата

20.06.18

И.А. Казаринов

инициалы, фамилия

Саратов 2018 г.

## **ВВЕДЕНИЕ**

На данный момент, среди аккумуляторных систем первое место занимает свинцово-кислотные аккумуляторы(СКА). СКА имеют прочные позиции в атомной и тепловой энергетике, системах связи, военной технике. Для того, чтобы сохранить за собой ведущую позицию требуется улучшение их эксплуатационных характеристик. Среди основных проблем, над которыми работают не только российские фирмы, но и заграничные, является: увеличение срока службы; герметичное исполнение аккумулятора; а также, снижение объема работ по обслуживанию аккумуляторов.

Решением вышеописанных проблем служит переход к герметизированным СКА(ГСКА).Герметизированные СКА не требуют особого обслуживания в составе батареи, тем самым позволяя исключить ряд вспомогательных систем, а также безопасны в эксплуатации и имеют низкую стоимость.

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, но наибольший интерес представляет возможность ионизации выделяющихся газов на самих токообразующих электродах – кислорода на свинцовых, водорода на диоксидносвинцовых.

При создании условий для вхождения газа в поры электрода, необходимо учитывать, что пористая структура сепаратора должна соответствовать пористой структуре электрода, потому что именно в этом случае будут создаваться условия для вхождения газа в поры электрода.

Следовательно, сепаратор является ключевым компонентом герметизированного СКА, а его характеристики должны не только соответствовать всем требованиям, предъявляемым к открытому свинцово-кислотному аккумулятору, но и выполнять ряд дополнительных функций таких как:

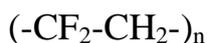
- абсорбировать электролит,
- обеспечивать легкий транспорт ионов  $H^+$  и молекул  $H_2O$ ,
- способствовать реализации газовых циклов (совокупности процессов выделения и поглощения газа в аккумуляторе) с помощью рабочих электродов.

На данный момент, в качестве сепараторов в ГСКА широко применяются абсорбтивно-стеклянные матрицы (АСМ). Однако их эксплуатационные характеристики не целиком соответствуют всем требованиям, предъявляемым к сепараторам ГСКА. Поэтому, поиск модифицированных или новых материалов сепараторов для герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов весьма актуален и в настоящее время.

Целью нашего исследования является получение и изучение свойств полимерной мембраны для последующего применения в СКА.

В качестве объектов исследования были использованы образцы сепараторов такой торговой марки, как «Hollingsworth&Vose» с толщиной 2.8 мм.

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



Также использовался продукт полимеризации стирола (винилбензола), термопластичный полимер линейной структуры-полистирол ТУ 2214-126-05766801-2003.



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

Работа состоит из Введения, трёх глав (Литературного обзора, экспериментальной части, полученных результатов и их обсуждения), Выводов, Списка используемой литературы.

Введение содержит краткое обозначение исследуемой темы, описания научной значимости дальнейшего изучения свинцово-кислотных аккумуляторов, постановку темы и задач, решаемых в ходе выполнения выпускной квалификационной работы; описание объекта, предмета и материала исследования; описание структуры работы.

Первая глава представляет обзор теоретической литературы, освещающей основные тенденции в развитие сепараторов, их структуру, свойства, а также наиболее перспективные материалы для их изготовления. Помимо прочего, в данной главе рассматривается процесс электроформования, как один из методов получения нановолокон и материалов на их основе. Преимущественно, роль идет о бескапиллярном электроформовании, а также о параметрах, влияющих на данный процесс.

Вторая глава демонстрирует основные объекты исследования и методики экспериментов, на основе которых производилась исследовательская работа.

В третьей главе представлены результаты проделанной исследовательской работы (данные по характеристикам растворов полимеров, физические характеристики полимерных пленок, данные по скорости капиллярного подъема электролита и эффективности ионизации газовых циклов). Графически представлены данные по эффективности ионизации кислородного и водородного циклов при использовании полимерных мембран на основе ПВДФ и полистирола, полученных из растворов полимеров с различной концентрацией.

Заключение содержит в себе основные выводы, представляющие собой обобщенное изложение результатов, полученных в ходе подготовки выпускной квалификационной работы.

Список использованной литературы включает 32 наименований работ.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ**

**В первой главе** рассматриваются основные функции сепаратора с микропорами в аккумуляторах: отделение пластин с противоположной полярностью, а также устранение электронного контакта между ними. На данный момент, АСМ-сепаратор, используемый в ГСКА аккумуляторах, имеет ряд дополнительных функций:

- он абсорбирует электролит (третье активное вещество в аккумуляторе) и тем самым иммобилизует его;
- обеспечивает создание газовых транспортных каналов в виде относительно больших пор для диффузии кислорода и водорода и, следовательно, облегчает работу замкнутых газовых циклов;
- обеспечивает перенос ионов по каналам, где ионные потоки могут проходить между двумя типами пластин для протекания окислительно-восстановительных реакций, т. е. обеспечивает высокую ионную проводимость;
- находясь под давлением в активном блоке, АСМ сепаратор минимизирует негативное влияние изменения объема положительного активного материала во время циклирования, ограничивая его расширение в объеме.

Эксплуатационные характеристики герметизированных свинцово-кислотных ячеек во многом зависят от капиллярных свойств АСМ сепаратора, т. е. от их способности сохранять все поры по высоте сепаратора, заполненные электролитом, для предотвращения осушения кислоты, что

могло бы привести к расслоению электролита. Эти свойства АСМ сепаратора связаны с его структурой и особенно с распределением пор по размерам.

Замечено, что пористость АСМ-сепараторов достаточно высока и может составлять около 90%. Высокий процент пористости в совокупности с достаточной смачиваемостью дает начало таким явлениям, как: поглощение кислоты и низкое электрическое сопротивление. Помимо этого можно отметить такие исключительные особенности, как: химическая и, конечно же, окислительная стойкость, а также чистота материалов.

Еще одним свойством АСМ-сепараторов является сжимаемость. Благодаря данному свойству облегчается процесс производства батареи, так как стек достаточно легко помещается в ячейку после сжатия до той толщины, которая будет меньше габаритов ячейки. Как и везде, у сжимаемости есть и отрицательные характеристики. К ним мы относим то, что АСМ-сепаратор не может развить высокое сопротивление расширению положительной пластины в течение всей циклической работы этой батареи. Данное расширение известно в приложениях с достаточно глубокими циклами, что может вызвать раннюю потерю емкости (ППЕ) в связи с сокращением внутрочастичной проводимости, оно еще известно как явление - "ППЕ-2" [1]. В различных литературных источниках трактуются две причины, которые связаны с ППЕ-2: во-первых это уменьшение АСМ-сепараторов при первом смачивании электролитом, а во-вторых дезинтеграция стекловолокон при достаточно высоком давлении [2-3]. Такие характерные черты обычно приводят к понижению упругости сепаратора, иными словами к сокращению способности вызывать такое явление как эффект обратной пружины.

АСМ-сепараторы, которые сформированы из смеси стекловолокон и ~10 вес.% полимерных волокон, применялись в промышленности многие годы [4-6]. Большую роль в них играют массовые доли полимерных волокон, благодаря которым гибридные сепараторы вполне могут запаиваться в своего рода карманы. Важно помнить, что полимерные

волокна (например, состоящие из полиэтилена) вмещают в себя гидрофобные участки, которые дают возможность применять явление "заполни и слей", где батареи сначала заполняются кислотой, а по окончании процесса остатки лишней кислоты сливаются. Подобные гидрофобные участки в данном примере обеспечивают O<sub>2</sub> проход к самой отрицательной пластине [7].

Рассматривая процесс электроформования для изготовления полимерных мембран, можно сказать о том, что он включает в себя формование жидких нитей из растворов или расплавов полимеров, перенос образуемых из них при испарении растворителя или отверждении расплава волокон на осадительный электрод (коллектор) и формирование на нём готового к использованию волокнистого материала с заданными эксплуатационными и функциональными свойствами.

Процесс бескапиллярного электроформования является более востребованным и применимым для промышленного получения волокнистых материалов, так как в нем сочетается как простота исполнения, так и высокая производительность нановолокон. Самыми популярными компаниями, запатентовавшими бескапиллярное электроформование являются ElmarNanospider™. Огромным плюсом в получении нановолокон по технологии Nanospider™ является узкое распределение диаметра волокон, которое позволяет производить изделия с заданными воспроизводимыми свойствами [8].

**Во второй главе** рассматриваются объекты исследования, в качестве которых были использованы образцы сепараторов такой торговой марки «Hollingsworth&Vose» с толщиной 2.8 мм.

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



Также использовался продукт полимеризации стирола (винилбензола), термопластичный полимер линейной структуры-полистирол ТУ 2214-126-05766801-2003.



Выбор материала для полимерной мембраны обуславлился такими свойствами полимера, как наличие гидрофобных групп, химическая и термическая стабильность.

Помимо вышесказанного, в работе описываются такие методики, как:

- методика приготовления растворов полимеров
- методика получения мембраны методом электроформования
- методика определения вязкости растворов
- методика определения электропроводности растворов
- методика определения воздухопроницаемости
- методика определения общей пористости
- методика определения скорости капиллярного подъема электролита
- методика определения эффективности ионизации.

**Третья глава** работы включает в себя анализ растворов полимеров для изготовления полимерных мембран, рассмотрение основных физических характеристик полимерных пленок и анализ зависимости скорости капиллярного подъема электролита от времени при поджимах электродного блока в 10 и 50 кПа.

Особое внимания в главе уделяется эффективности ионизации газовых циклов.

Скорость реакции электрохимического восстановления кислорода определялась потенциостатическим методом по изменению тока катодной поляризации заряженного свинцово электрода при подаче в систему сепаратор-электрод газообразного кислорода в специальной ячейке.

Из полученных результатов мы видим, что для сепаратора АСМ/полимерная мембрана при приложении к газогенерирующему и газопоглощающему электродам полимерной пленки на основе Ф-2М,

полученной из раствора полимера с концентрацией 10 и 12 % и поджиге электродного блока в 10кПа наблюдается увеличение эффективности процесса ионизации кислорода.

При давлении поджига электродного блока в 50кПа увеличение эффективности процесса ионизации кислорода наблюдается для сепаратора АСМ/полимерная мембрана при приложении к газогенерирующему и газопоглощающему электродам полимерной пленки на основе Ф-2М, полученной из раствора полимера с концентрацией 12 и 15%.

При двусторонней обработке сепаратора полимерными мембранами улучшение процесса ионизации кислорода наблюдается только при поджиге электродного блока в 50кПа и обработке сепаратора полимерной пленкой на основе Ф-2М, полученной из раствора полимера с концентрацией 10%.

Помимо вышесказанного, из полученных данных можно прийти к выводу о том, что при односторонней обработке шероховатой стороны сепаратора для сепаратора АСМ/полимерная мембрана при приложении к газогенерирующему и газопоглощающему электродам полимерной пленки на основе PS, полученной из раствора полимера с концентрацией 18 % и поджиге электродного блока в 50кПа наблюдается увеличение эффективности процесса ионизации кислорода.

В остальных случаях полимерная мембрана не улучшает показатели эффективности ионизации кислорода. Причиной низкой эффективности процесса ионизации кислорода может быть несоответствие структуры крупнопористой модифицированной матрицы с мелкопористым электродом, что существенно влияет на газонаполнение свинцового электрода. Если размеры пор матрицы намного больше размера пор электродов, то газ проходя через поры сепаратора, не создает давления, достаточного для преодоления капиллярного давления в порах электрода. В данном случае поглощение газа происходит лишь на фронтальной поверхности электрода, а не поглощенный газ уходит в газовое пространство аккумулятора (происходит выхлоп). В данных условиях при небольшом значении поджига

электродного блока использование жесткого крупнопористого сепаратора приводит к «крупнотруйному» течению газа и не реализуется единый газо-жидкостный поток в межэлектродном пространстве[9].

При заряде СКА на отрицательном свинцовом электроде происходит выделение водорода. Его выделение с разной интенсивностью происходит почти с самого начала заряда. Таким образом, возникает задача организации водородного цикла для обеспечения нормальной работы герметизированного СКА с использованием для этой цели токообразующего диоксидно-свинцового электрода. Изучение скорости ионизации водорода на положительном электроде СКА проводилось при сжатии электродного блока давлением 10 и 50 кПа.

Из полученных результатов следует, что при давлении поджима электродного блока 10 кПа и 50 кПа наблюдается улучшение эффективности ионизации водорода в макете СКА при использовании сепаратора Hollingsworth & Vose с полимерной мембраной из Ф-2М, полученной из растворов с концентрацией 8 и 10%, при приложении ее к газогенерирующему и газопоглощающему электродам при потенциалах диоксидно-свинцового электрода 2.1, 2.2, 2.3 В.

Нужно отметить, что при давлении поджима электродного блока 50 кПа наблюдается увеличение величины ионизации водорода для всех исследуемых образцов. При таком давлении происходит необходимое уплотнение межэлектродного зазора, создается определенное давление и вместе с тем не снижается в сепараторе количество крупных пор, необходимых для транспортировки газа.

В случае двусторонней обработки сепаратора полимерной мембраной из Ф-2М, полученной из растворов с концентрацией 8 и 12% при давлении поджима электродного блока в 10 и 50 кПа и потенциалах диоксидно-свинцового электрода 2.1, 2.2., 2.3 В также наблюдается повышение эффективности ионизации водорода.

В случае использования сепаратора Hollingsworth&Vose с полимерной мембраной из PS, полученной из растворов с концентрацией 15 и 18%, при приложении ее к газогенерирующему и газопоглощающему электродам при потенциалах диоксидносвинцового электрода 2.1, 2.2, 2.3 В при малых токах (50-300 мА) и давлении поджима электродного блока 10 кПа и 50 кПа наблюдается улучшение эффективности ионизации водорода в макете СКА. Это может быть связано с изменениями компрессионных свойств модифицированных сепараторов. Причиной незначительного улучшения эффективности процесса ионизации водорода может быть несоответствие структуры крупнопористой модифицированной АСМ-матрицы с полимерными мембранами с мелкопористым электродом, что существенно влияет на газозаполнение свинцового электрода.

Нужно отметить, что при давлении поджима электродного блока 50 кПа наблюдается увеличение величины ионизации водорода для всех исследуемых образцов. При таком давлении происходит необходимое уплотнение межэлектродного зазора, создается определенное давление и вместе с тем не снижается в сепараторе количество крупных пор, необходимых для транспортировки газа.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что повышение потенциала диоксидносвинцового электрода от 2.1 до 2.3 В приводит к некоторому повышению эффективности процесса поглощения водорода.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что водород, выделяющийся при заряде герметизированного СКА, может окисляться на его положительных электродах из диоксида свинца. Скорость процесса определяется как условиями подвода газа, так и состоянием поверхности электрода (величиной потенциала). Использование полимерной мембраны обеспечивает газозаполнение электродов водородом, что во многом позволяет повысить скорость ионизации водорода на диоксидносвинцовом электроде.

**Выводы:**

1. Разработана методика получения полимерной мембраны методом бескапиллярного электроформования для двухслойного сепаратора.

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

3. Получено, что наиболее высокие значения эффективности ионизации кислорода в макете СКА наблюдались при использовании мембраны на основе Ф-2М, полученной при следующих условиях: концентрация формовочного раствора 10 и 12%, напряжение процесса электроформования 82 кВ, скорость вращения электрода 4 об/мин (электрод - цилиндр).

4. Для мембраны на основе PS наблюдалось увеличение эффективности ионизации кислорода только для образцов с мембраной из 18% полимерного раствора.

5. Показано, что применение полимерной мембраны на основе Ф-2М, полученной из формовочного раствора с концентрациями 8 и 10%, также приводит к увеличению эффективности процесса ионизации водорода при давлении поджима электродного блока 10 и 50 кПа.

6. Использование полимерной мембраны на основе PS с АСМ-сепаратором практически не влияет на улучшение эффективности ионизации водорода, кроме случая использования пленки, полученной из раствора полимера с концентрациями 15 и 18% при малых токах выделения (50-300 мА).

#### **Список используемой литературы:**

1. A.F. Hollenkamp, When is capacity loss in lead/acid batteries 'premature'? / A.F. Hollenkamp// J. Power Sources. 1996. V.59, I. 1-2, P. 87-98.

2. K. McGregor, A.F. Hollenkamp, M. Barber, T.D. Huynh, H. Ozgun, C.G. Phylant, A.J. Urban, D.G. Vella, L.H. Vu, Effects of Compression on Recombinant Battery Separator Mats in Valve-Regulated Lead-Acid Batteries/ K. McGregor,

A.F. Hollenkamp, M. Barber, T.D. Huynh, H. Ozgun, C.G. Phyland, A.J. Urban, D.G. Vella, L.H. Vu // J. Power Sources. 1998. V.13, P. 65-73.

3. K. Peters, Review of factors that affect the deep cycling performance of valve-regulated lead/acid batteries/ K. Peters // J. Power Sources, 1996. V.59, I. 1-2, P. 9-13.

4. Patent 4373015 U. S. Electric storage batteries/ K. Peters, B. Culpin. Опубл. 1980.

5. Patent 4908282U. S. Recombinant battery and plate separator therefor/ J.P. Badger. Опубл. 12.11.1987.

6. G.C. Zguris// The Battery Man. 2000. V.42, I. 8, P. 14-25.

7. G.C. Zguris//The Battery Man. 1992. V.34, I. 9, P. 42-48.

8. Филатов Ю.Н., Перминов Д.В., Косович Л.Ю. Электроформование микро– и нановолокнистых материалов в России/Тезисы докладов II–й научно–практической конференции “Нанотехнологии в текстильной и лёгкой промышленности” (12 – 14 апреля 2011 г.). – М., 2011. С. 4–6.

9. Kazarinov I.A. A universal way for gas-liquid flow control in the design of hermetical lead-acid batteries / I.A. Kazarinov, M.M. Burashnikova, E.A. Khomskaya, N.V. Kadnikova // J. Power Sources. 2012.V. 209. P. 289-294.