

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**Изучение эффективности ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием сепаратора из абсорбтивно-стеклянной матрицы и нетканого волокнистого материала на основе поливинилиденфторида и полистирола**

### **АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки 4 курса 413 группы  
направления 04.03.01 - Химия  
Института химии  
Тарабан Кристины Олеговны

Научный руководитель:  
профессор кафедры физической химии  
д.х.н., доцент

М.М.Бурашникова

Заведующий кафедрой физической химии  
д.х.н., профессор

И.А.Казаринов

Саратов 2020

## **ВВЕДЕНИЕ**

Свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) являются бесспорными лидерами в области автомобильных, стационарных и тяговых аккумуляторов. Свинцово-кислотные батареи имеют высокую мощность, надежны и легко производятся. Сохранение за свинцово-кислотными аккумуляторами лидирующих позиций требует качественного повышения их эксплуатационных характеристик, что может быть достигнуто путем перехода к герметизированным и полностью герметичным СКА.

Одними из основных задач при создании научно-технической базы для проектирования герметизированных аккумуляторов следует считать:

- оптимизацию условий протекания кислородного цикла;
- минимизацию выделения водорода и реализацию замкнутого водородного цикла.

Для ионизации газов в герметичных аккумуляторах в патентной литературе широко предлагаются вспомогательные электроды, но наибольший интерес представляет возможность ионизации выделяющихся газов на поверхности самих токообразующих электродов – кислорода на свинцовом, водорода на диоксидносвинцовом.

Для интенсификации процессов ионизации газов необходимо увеличить реакционную поверхность, что достигается в случае вхождения газа в поры электрода. Для этого необходимо, чтобы пористая структура сепаратора, разделяющего электроды, соответствовала пористой структуре электродов, потому что именно в этом случае осуществляется заполнение газом некоторой части порэлектрода. Кроме того сепаратор должен уплотнить межэлектродный зазор для того, чтобы препятствовать выхлопу газа в надэлектродное пространство.

Следовательно, одной из основных задач при совершенствовании герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов (ГСКА) является направленный выбор сепарационных материалов. Свойства сепарационного

материала во многом определяют срок службы и емкостные характеристики ГСКА.

В настоящее время в качестве сепаратора 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 весьма актуален.

Одним из путей модифицирования АСМ является использование многослойного сепаратора на основе стекловолоконной матрицы и полимерной мембраны.

Перспективным методом получения полимерных волокнистых материалов, является процесс электроформования. Электроформование обладает достаточной воспроизводимостью и удобством, позволяет прогнозировать и контролировать размер получаемых волокон, и, соответственно, размер пор получаемого материала.

**Целью** данной работы являлось разработка методики получения полимерных волокнистых материалов на основе поливинилиденфторида и полистирола с определенной пористой структурой методом бескапиллярного электроформования и исследование эффективности ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием абсорбтивно-стеклянной матрицы и полученного волокнистого материала.

## **Объем и структура работы:**

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, списка обозначений и сокращений, литературного обзора, практической части, заключения и списка используемых источников. Работа изложена на 50 страницах, содержит 15 таблиц и 15 иллюстраций.

## **Основное содержание работы:**

Первая глава ВКР посвящена литературному обзору. В пункте 1.1 подпункте 1.1.1 рассматриваются современные тенденции в развитии сепараторов и их структура. В нем говорится о том, что в аккумуляторах основной функцией сепаратора с микропорами является отделение пластин с противоположной полярностью, а также устранение электронного контакта между ними. АСМ-сепаратор, используемый в ГСКА аккумуляторах, имеет ряд дополнительных функций таких как:

- 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.

Подпункт 1.1.2 посвящен свойствам сепараторов на основе АСМ. Эксплуатационные характеристики герметизированных свинцово-кислотных ячеек во многом зависят от свойств АСМ сепаратора, таких как пористость,

смачиваемость, сжимаемость. Обращаем внимание на такое явление как эффект обратной пружины.

Пункт 1.1.3 посвящен рассмотрению новых разработок в области сепараторов. Было выдвинуто предложение включающие в себя создание многослойных сепараторов с полимерными мембранами. Подходящие полимеры должны иметь удовлетворительную химическую стойкость к используемому сернокислотному электролиту, а также быть термически стабильными при относительно высоких температурах, например, 50 ° С. и выше[1]. Таким образом, было обнаружено, что могут быть использованы конкретные полимеры, такие как полиолефины, поливинилхлориды, полиакрилонитрилы и полиэферы, амфифильные сополимеры, привитые сополимеры и гидрофильные азотсодержащие водорастворимые полимеры.

Пункт 1.2 посвящен изучению метода получения нановолокон и материалов на основе полимеров процессом электроформования. Способность к волокнообразованию определяет вязкотекучее состояние раствора. Данное состояние можно модифицировать за счет изменения концентрации раствора, температуры, а также за счет добавления поверхностно активных веществ. Отверждения приготовленных нановолокон происходит за счет охлаждения полимера ниже температуры стеклования, либо путем удаления растворителя (путем его испарения или замещения)[2-3]. Самым экономически выгодным и простым в реализации способом получения нановолокон является процесс электроформования. Из расплавов или растворов полимеров образуются жидкие нити в процессе электроформования.

В пункте 1.2.1 находится описание метода бескапиллярного электроформования нетканых материалов. Установка для бескапиллярного электроформования состоит из изолированной от электродов вентилируемой камеры, внутри которой содержатся формовочный и осадительный электроды. Формовочный электрод частично погружен в полимерный раствор и производит непрерывное вращение в горизонтальной плоскости.

Формовочный электрод может представлять собой цилиндрическое тело с гладкой или рельефной поверхностью, помимо этого он может содержать в себе струны, которые натягиваются на каркас. Высокое напряжение подводится к полимерному раствору за счет подключенного к нему источника напряжения. В ванне с полимерным раствором вращается формовочный электрод и покрывается слоем полимерного раствора, который постоянно перемешивается при вращении электрода. Благодаря этому на поверхности постоянно возникают конические образования, называемые «конусами Тейлора» которые, в свою очередь, образуют струи. При их отверждении и расщеплении образуются нановолокна, которые под действием электрического поля смещаются и укладываются плотным слоем на осадительный электрод. Следует отметить, что лист нетканого материала при этом процессе должен протягиваться над осадительным электродом для удобства его покрытия слоем нановолокон, делая процесс электроформования усовершенствованным и непрерывным.

В пункте 1.2.1 речь идет о параметрах, влияющих на процесс электроформования, структуру и свойства получаемых нановолокон.

Наиболее значимые факторы, влияющие на конечный результат процесса электроформования и характерные свойства получаемых нановолокон можно условно поделить на 3 группы: свойства полимерного раствора, технологические параметры и параметры окружающей среды [4].

Изучение всех значимых параметров процесса электроформования начинается с рассмотрения динамической вязкости полимерных растворов. Недостаточная вязкость зависит от концентрации раствора полимера и его молекулярной массы, и тогда вместо процесса электроформования возможно распыление нашего формовочного раствора. А при повышенной вязкости производительность процесса электроформования будет существенно снижаться. Чаще всего используют растворы полимеров с молекулярной массой последних порядка нескольких десятков или сотен тысяч, массовой концентрацией до 20% и соответствующей динамической вязкостью от 0,05 до 1

Па·с. Однако, для некоторых низкомолекулярных полимеров, возможны более высокие массовые концентрации, а для высокомолекулярных - более низкие вязкости [5]. Удельная объемная электропроводность полимерного раствора является еще одним определяющим фактором в процессе электроформования. Ее ограничивает время релаксации в растворе свободных электрических зарядов под воздействием электрического поля. Чем быстрее требуется производить деформацию, тем выше нужна электропроводность раствора. Значение электропроводности принимаются в диапазоне от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>, верхний предел ограничивается порогом возникновения газового разряда со струи, нарушающего ее устойчивость. Электропроводность полимерных растворов можно повысить за счет добавления электролитов, вследствие чего происходит снижение величины напряжения и формирование более упорядоченных волокон прямой формы [6]. Другим путем увеличения электропроводности полимерного раствора являются вариации pH. Например, при увеличении концентрации ОН<sup>-</sup> ионов происходит сильное растяжение струи.

Во 2 главе находится экспериментальная часть ВКР. Пункт 2.1 описывает выбор объектов исследования. Объектом исследования являлись растворы полимеров модифицированного поливинилиденфторида  $(-CF_2-CH_2-)_n$  (марка Ф-2М, ВТУ 6-05-1781-84) и полистирола  $[C_8H_8]_n$  (ТУ 2214-126-05766801-2003) и нетканые волокнистые материалы на их основе. А также макеты свинцово-кислотных аккумуляторов с сепараторами на основе абсорбтивно-стеклянной матрицы (АСМ) («Hollingsworth & Vose» (HV) с толщиной 2.8 мм) и полученных волокнистых полимерных материалов.

В пункте 2.2 подпункте 2.2.1 говорится о методиках эксперимента и методике приготовления растворов полимеров. Растворы индивидуальных полимеров Ф-42М и полистирола заданных концентраций в смеси растворителей диметилформамида и бутилацетата готовили по точным ( $\pm 0,0001$ ) навескам сухих полимеров. Растворение проводили при температуре 50С° с

использованием магнитной мешалки (400-600 об/мин) IKA RCT BASIC (ИКА, Германия). Время растворения 120 мин. Далее в полученные растворы вводили добавку хлорида лития ( $0.2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) для повышения электропроводности. Подпункт 2.2.2 посвящен методике определения динамической вязкости растворов ее определяли при помощи цифрового ротационного вискозиметра системы Брукфильда (HAAKE Viscotester D, Испания).

В Пункте 2.2.3 рассмотрим методику определения поверхностного натяжения растворов на тензиометре Kruss 20SEasyDyne (Германия) по методу пластины (метод Вильгельми).

В Пункте 2.2.4 рассмотрим методику определения электропроводности растворов. Измерение основано на ГОСТ Р 53120-2008 Мед. Метод определения электропроводности [7]. Принцип работы кондуктометра основан на способности растворов полимеров проводить электрический ток. Электропроводность растворов индивидуальных полимеров измеряли при помощи кондуктометра ЭКСПЕРТ-002 (НТФ Вольта, Россия).

В Пункте 2.2.5 рассмотрим методику определения получения мембраны методом электроформования. Получение волокнистого материала осуществлялась методом бескапиллярного электроформования на установке NSLAB 200S фирмы Elmarco (Чехия) [8].

В Пункте 2.2.6 рассмотрим методику определения толщины волокнистых материалов. Ее измеряют как расстояние между измерительной площадкой, на которой лежит образец, и параллельной измерительной площадкой в виде круглой прижимной лапки, которая оказывает заданное давление на площадь испытуемого образца, через определенный промежуток времени. Для проведения испытания применяют толщиномер – индикатор Absolute Digimatic ID-S 543-790 с точностью 0.001 мм (Mitutoyo Corp., Япония).

В Пункте 2.2.7 рассмотрим методику определения поверхностной плотности волокнистых материалов. Определяли путём точного взвешивания образца известной площади на аналитических весах и вычисления отношения массы образца к его площади.



В Пункте 2.2.8 рассмотрим методику определения воздухопроницаемости волокнистых материалов. Измерение производится на установке для определения воздухопроницаемости TexTestAirPermeabilityTester FX 3300 (Швейцария). Принцип работы используемой установки основан на измерении скорости проницаемости воздушного потока через испытуемый образец при заданном перепаде давления. Максимальная случайная погрешность измерения по данной методике характеризуется относительным стандартным отклонением не выше 20%.

В Пункте 2.2.9 рассмотрим методику СЭМ волокнистых материалов. Изучение морфологии поверхности исследуемых волокнистых материалов проводилось в лаборатории диагностики наноматериалов и структур Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (Чехия), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergy. Разрешающая способность микроскопа достигает 5 нм, а чувствительность детектора INCAEnergy – 133 эВ/10мм<sup>2</sup>. Исследования проводились в режиме высокого вакуума.

В Пункте 2.2.10 рассмотрим методику определения пористой структуры волокнистых материалов для определения которой использовался анализатор Porometer 3GzhQuantachrome (США). Он используется для определения размеров пор материалов со сквозными порами по методу капиллярной порометрии.

В Пункте 2.2.11 рассмотрим методику определения эффективности ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора. В качестве кислородгенерирующего электрода использовался образец, вырезанный из положительного электрода. В качестве газопоглощающих электродов служили образцы, вырезанные из отрицательного электрода.

Пункт 2.3 подпункт 2.3.1 описывает полученные результаты и физико-химические характеристики формовочных растворов. Из полученных

данных следует, что увеличение концентрации полимера приводит к увеличению вязкости формовочных растворов, при чем необходимо отметить, что для раствора полимера Ф-2М характерно резкое повышение вязкости при концентрации выше 12 мас.%. Повышение концентрации полимера приводит к возрастанию поверхностного натяжения растворов, однако природа полимера практически не оказывает влияния на этот процесс. Электропроводность растворов снижается с увеличением концентрации полимера.

Пункт 2.3.2 показывает технологические свойства полученных нетканых волокнистых материалов. Повышение вязкости и поверхностного натяжения формовочного раствора привело к увеличению толщины и поверхностной плотности материала, т.е. возрастает массовая производительность процесса электроформования. Это можно объяснить тем, что увеличение вязкости и поверхностного натяжения формовочного раствора повышает устойчивость струй, которые формируются на поверхности электрода, частично погруженного в раствор, и движутся в направлении осадительного электрода.

В пункте 2.3.3 описываются структурные характеристики нетканых волокнистых полимерных материалов. Увеличение концентрации раствора полимера и соответственно его вязкости приводит к снижению количества пор, площади поверхности и объема порового пространства, особенно для материала на основе полистирола. Вместе с тем наблюдается увеличение диаметра пор. Наиболее крупные поры формируются при получении материала из раствора полистирола с концентрацией 18 мас.%, их диаметр составляет 1.9-2.5 мкм.

Данные по эффективности ионизации кислорода представлены в пункте 2.3.4. 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.

В Пункте 2.3.4.1 рассмотрим эффективность ионизации кислорода с использованием пленки из полимерного волокнистого материала на основе Ф-

2М. Увеличение эффективности ионизации кислорода так же имеет место при токах выделения кислорода выше 400мА при давлении поджима электродного блока 10 и 50 кПа в случае, если пленка волокнистого материала Ф-2М располагается по обе стороны от АСМ сепаратора

В Пункте 2.3.4.2 рассмотрим эффективность ионизации кислорода с использованием пленки из полимерного волокнистого материала на основе ПС. Из представленных результатов видно, что эффективность ионизации кислорода возрастает при токах его выделения свыше 300 мА в случае использовании сепаратора АСМ/ПС для волокнистой пленки ПС, полученной из раствора с концентрацией полимера 15 и 18 мас.%. Наиболее высокие значения по эффективности ионизации кислорода наблюдаются для случая расположения полимерной волокнистой пленки между АСМ и газогенерирующим электродом и по обе стороны АСМ.

## **Выводы**

1. Исследованы физико-химические свойства растворов полимеров поливинилиденфторида Ф-2М и полистирола. С увеличением концентрации увеличивается вязкость растворов, особенно значительное увеличение характерно для Ф-2М. Повышение концентрации полимера приводит к возрастанию поверхностного натяжения растворов, однако природа полимера практически не оказывает влияния на этот процесс. Электропроводность растворов снижается с увеличением концентрации полимера. Значение электропроводности растворов определяется в основном добавкой хлорида лития. Значения вышеуказанных технологических параметров формовочных растворов находится в пределах значений рекомендуемых для процесса ЭФ.

2. Исследование пористой структуры полученных материалов показало, что увеличение концентрации раствора полимера и соответственно его вязкости приводит к снижению количества пор, площади поверхности и объема порового пространства, особенно для материала на основе полистирола. Вместе с тем наблюдается увеличение диаметра пор.

3. Исследована эффективность ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием сепаратора на основе стекловолоконной матрицы и полимерной пленки. Получено, что наиболее высокие значения эффективности ионизации кислорода в макете СКА наблюдались при использовании пленки на основе Ф-2М, полученной из раствора с концентрация 15мас.%(напряжение процесса электроформования 82 кВ). Для мембраны на основе ПС наблюдалось увеличение эффективности ионизации кислорода для образцов с пленкой, полученной из 15 и 18мас.% полимерного раствора.