

УДК 541.136

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПОДЖИМА НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕПАРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИОНИЗАЦИИ КИСЛОРОДА В ЭЛЕКТРОДНОМ БЛОКЕ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

М. М. Бурашникова ✉, **Т. С. Храмова**, **И. А. Казаринов**

*Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83*

✉ E-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2013 г.

Изучено влияние давления в электродном блоке макета свинцово-кислотного аккумулятора на наиболее важные физико-химические свойства (удельная поверхность, распределение пор по радиусам, компрессионные свойства, скорость капиллярного подъёма электролита) сепарационных материалов из абсорбтивно-стеклянных матриц торговых марок «Hollingsworth» (США) и «Bernard Dumas» (Франция) и на эффективность кислородного цикла. Показано, что наиболее высокими компрессионными свойствами обладают сепараторы с высокой удельной поверхностью (7–10 м²/г). Увеличение давления в электродном блоке ведёт к перераспределению пор сепараторов по радиусам в сторону снижения доли пор с радиусом 10–15 мкм и увеличению доли более мелких пор с радиусом 1–5 мкм. Наблюдаемое уменьшение доли крупных пор объясняет снижение высоты и скорости подъёма электролита при более высоком давлении в электродном блоке. Увеличение давления в электродном блоке до 50 кПа приводит к снижению эффективности поглощения кислорода на свинцовом электроде.

Ключевые слова: абсорбтивно-стеклянная матрица, сепаратор, пористая структура, свинцово-кислотный аккумулятор, кислородный цикл.

INFLUENCE OF PRESSURE ON STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SEPARATION MATERIALS AND OXYGEN IONIZATION RATE IN THE ELECTRODE BLOCK OF THE LEAD-ACID ACCUMULATOR

M. M. Burashnikova ✉, **T. S. Khramkova**, and **I. A. Kazarinov**

Saratov State University named after N. G. Chernishevsky, Russia, 410012, Saratov, Astrakhanskaya St., 83

✉ E-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Received 03.06.2013

In this article was studied pressure influence in the electrode block of the model of the lead-acid accumulator on the most important physical properties (a specific surface, pore size distribution, compression properties, speed of capillary lifting of electrolyte) of absorbent glass mat separators of the trademarks «Hollingsworth» (USA) and "Bernard Dumas"(France) and on efficiency of an oxygen cycle. It is shown that the highest compression properties separators with a high specific surface (7-10 m²/g) possess. The increase of pressure in the electrode block conducts to pores size redistribution towards decrease in a share of a pore with a radius of 10-15 microns and increase in a share of smaller pore with radius of 1-5 microns. Observed reduction of a share of a large pore explains decrease in height and speed of lifting of electrolyte with higher pressure in the electrode block. The increase of pressure in the electrode block to 50 kPa leads to decrease oxygen ionization rate on a lead electrode.

Key words: absorptive glass matrixes, separator, porous structure, lead-acid battery, oxygen cycle.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в качестве сепараторов для герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора (ГСКА) широко используются микроволоконные стекломатричные сепарационные материалы [1]. Эти материалы состоят из волокон боросиликатного стекла различной толщины, а также содержат некоторое количество полимерных волокон, например, из полиэтилена или полипропилена. Как правило, стекломатричные сепарационные материалы обладают высокими компрессионными свойствами,

что позволяет поддерживать электродные пластины при некотором избыточном давлении. Это, в свою очередь, приводит к снижению осыпания активной массы и к увеличению циклируемости батарей [2–4]. Изменение физико-химических характеристик стекломатричных сепараторов при сжатии зависит от целого ряда параметров, которые включают природу стекла, массу, соотношение между тонкими и грубыми волокнами, площадь поверхности, размер пор. Поэтому целью данной работы явилось изучение наиболее важных физико-химических характеристик сепарационных материалов при различных давлени-

ях и влияния этих характеристик на эффективность процесса ионизации кислорода в макете электродного блока свинцово-кислотного аккумулятора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись стекломатричные сепарационные материалы двух торговых марок – «Hollingsworth» (США) и «Bernard Dumas» (Франция) (табл. 1).

Таблица 1

Объекты исследования

№ образца	Название сепарационного материала	Толщина, мм
1	Hollingsworth&Vose (HV)	3.0
2	Hollingsworth&Vose (HV)	2.8
3	Bernard Dumas (BD)	3.1
4	Bernard Dumas (BD)	3.0

Степень сжатия (K) сепарационных материалов рассчитывалась по формуле [5]

$$K = (1 - d_p/d_{10}) \cdot 100\%,$$

где d_p и d_{10} – соответственно толщина сепаратора при давлениях p и $p = 10$ кПа.

Для определения величины остаточной деформации (ОД) применялась следующая формула [5]:

$$\text{ОД} = (1 - d_{10,p}/d_{10}) \cdot 100\%,$$

где d_{10} и $d_{10,p}$ – толщина сепаратора при давлении 10 кПа соответственно до и после предварительного сжатия сепаратора после нагрузки в 50 кПа.

Для определения скорости капиллярного подъёма электролита использовались полоски сепараторов шириной 1.5 см и высотой 8 см. Ячейка представляла собой две пластины из оргстекла, которые сжимались болтами и гайками до давления 10 и 50 кПа. Полоска сепаратора зажималась между пластинами, и собранный блок помещался нижним концом в лоток с электролитом (серная кислота $\rho=1.28$ г/см³, 4.8М), предварительно подкрашенный метиловым оранжевым. Высота подъёма электролита фиксировалась с помощью линейки, прикреплённой к блоку (рис. 1).

Значения удельной поверхности сепараторов определялись по методу *Brunauer–Emmet–Teller* (BET). Для расчёта распределения пор по радиусам до 0.05 мкм использовался метод *Barrett–Joyner–Halenda* (BJH). Изотермы адсорбции снимались на быстродействующем анализаторе сорбции газов *Quantachrome NOVA 1200e* (США).

Для исследования пористой структуры сепарационных материалов в области крупных пор исполь-

зовался метод контактной эталонной порометрии [6] при различных давлениях на сепаратор.

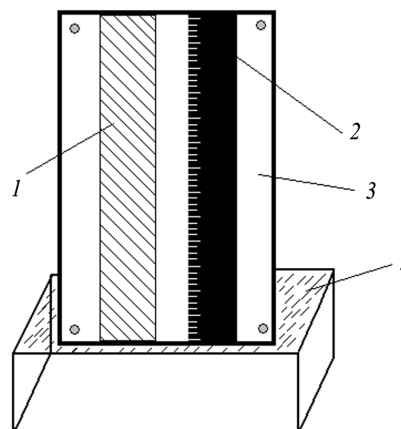


Рис. 1. Схема ячейки для определения скорости капиллярного подъёма электролита: 1 – исследуемый сепарационный материал; 2 – линейка; 3 – ячейка из оргстекла; 4 – поддон с подкрашенным электролитом

Изучение процесса поглощения кислорода на отрицательном электроде проводилось по методике, описанной в [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства стекломатричных сепарационных материалов

Определение удельной поверхности образцов сепараторов методом BET показало, что её значения для исследуемых образцов сильно различаются. Для образцов HV (образцы 1, 2) эти значения составляют 1.5 и 7.3 м²·г⁻¹, для образцов BD (образцы 3, 4) – 0.61 и 10.0 м²·г⁻¹ соответственно. Это, скорее всего, связано с различным соотношением волокон малого и большого диаметра в сепарационных материалах. Увеличение доли волокон с малым диаметром приводит к увеличению удельной поверхности образцов сепарационных материалов [8]. Увеличение доли волокон с малым диаметром также приводит к уменьшению размера пор.

Сепараторы с более высокой удельной поверхностью (образцы 2, 4) показали более высокие компрессионные свойства – меньшее снижение их толщины при приложенном давлении (рис.2), что определяется низкой величиной остаточной деформации (ОД) по сравнению с образцами 1 и 3 (табл. 2). Таким образом, увеличение удельной поверхности образцов повышает компрессионные свойства сепараторов, что может позволить поддерживать заданное давление в межэлектродном блоке на протяжении всего срока службы батареи.

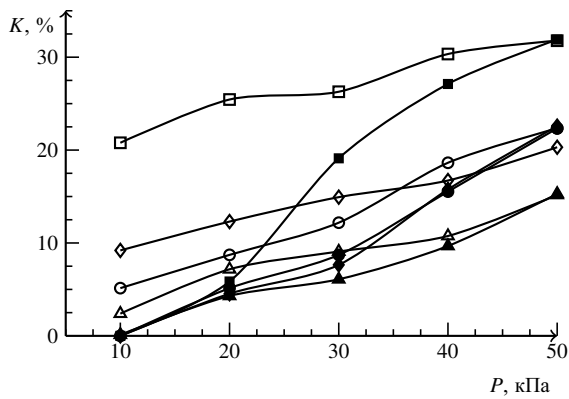


Рис. 2. Зависимость степени сжатия исследуемых сепараторов от величины приложенного давления. Прямой ход: \blacklozenge — обр. 1 ($HV_{3.0}$ мм), \blacktriangle — обр. 2 ($HV_{2.8}$ мм), \blacksquare — обр. 3 ($BD_{3.1}$ мм), \bullet — обр. 4 ($BD_{3.0}$ мм); обратный ход: \diamond — обр. 1 ($HV_{3.0}$ мм), \triangle — обр. 2 ($HV_{2.8}$ мм), \square — обр. 3 ($BD_{3.1}$ мм), \circ — обр. 4 ($BD_{3.0}$ мм)

Важным свойством сепараторов являются скорость и высота капиллярного подъёма электролита. В работе [5] было показано, что скорость подъёма жидкости в капилляре растёт с ростом его радиуса и снижается с увеличением вязкости и плотности электролита. Высота подъёма жидкости в капилляре при малых временах линейно зависит от времени и увеличивается при росте радиуса капилляра, тогда как максимальная высота подъёма электролита увеличивается при уменьшении плотности электролита и радиуса капилляра. На рис. 3, 4 представлены зависимости высоты и скорости подъёма электролита от времени при давлении поджима 10 и 50 кПа.

Из рис. 3 видно, что при малых временах наибольшей высотой и скоростью подъёма электролита характеризуется образец 4 (BD). Этот матери-

Таблица 2

Значения остаточной деформации исследуемых сепарационных материалов

№ образца	Образец 1 ($HV_{3.0}$ мм)	Образец 2 ($HV_{2.8}$ мм)	Образец 3 ($BD_{3.1}$ мм)	Образец 4 ($BD_{3.0}$ мм)
ОД, %	9.2	2.5	20.6	5.2

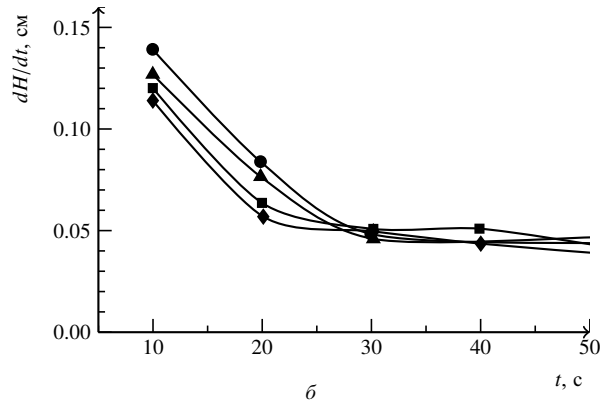
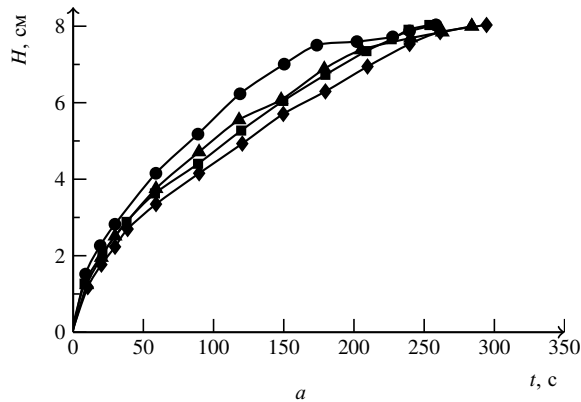


Рис. 3. Зависимость высоты (а) и скорости подъёма электролита (б) от времени в растворе серной кислоты ($\rho=1.28$ г/см³) при давлении 10кПа в исследуемых сепарационных материалах: \blacklozenge — обр. 1 ($HV_{3.0}$ мм); \blacktriangle — обр. 2 ($HV_{2.8}$ мм); \blacksquare — обр. 3 ($BD_{3.1}$ мм); \bullet — обр. 4 ($BD_{3.0}$ мм)

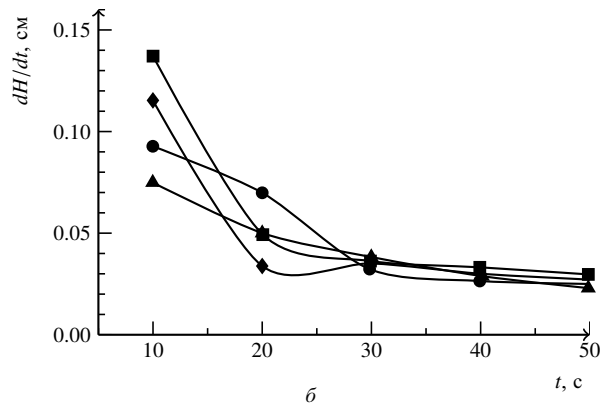
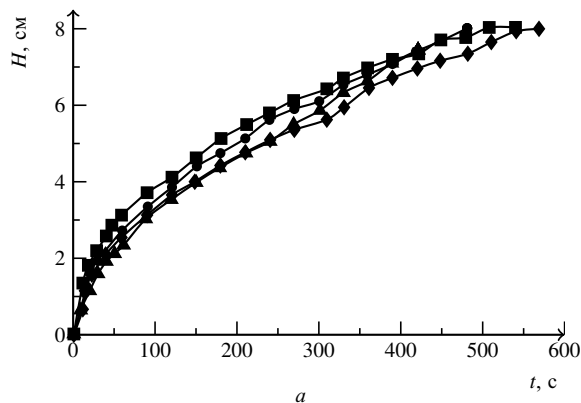


Рис. 4. Зависимость высоты (а) и скорости подъёма электролита (б) от времени в растворе серной кислоты ($\rho=1.28$ г/см³) при давлении 50 кПа в исследуемых сепарационных материалах: \blacklozenge — обр. 1 ($HV_{3.0}$ мм); \blacktriangle — обр. 2 ($HV_{2.8}$ мм); \blacksquare — обр. 3 ($BD_{3.1}$ мм); \bullet — обр. 4 ($BD_{3.0}$ мм)

ал имеет наибольшее значение удельной поверхности и, следовательно, достаточно большое количество тонких волокон, которые формируют мелкопористую структуру. Однако более высокое значение скорости капиллярного подъёма по сравнению с другими сепараторами можно объяснить наличием определённого количества крупных пор.

При увеличении давления поджима до 50 кПа (см. рис. 4) наблюдается снижение высоты подъёма электролита для всех образцов, т. е. для поднятия электролита на ту же величину требуется большее время. Кроме того, снижается скорость подъёма электролита. Наиболее высокие значения этих величин наблюдаются у образца 3 (BD), который имеет наиболее низкое значение удельной поверхности. То есть можно предположить, что в результате сжатия произошло перераспределение размеров пор по радиусам и поры наиболее оптимального размера для быстрого поднятия электролита оказались задавлены.

Поэтому далее было проведено изучение структурных характеристик исследуемых сепарационных материалов при давлении 10 и 50 кПа методом контактной эталонной порометрии. На рис.5 представлены интегральные структурные кривые для исследуемых сепарационных материалов, а в табл. 3 — распределение пор по радиусам.

Из представленных результатов видно, что исследуемые сепарационные материалы имеют широкий диапазон распределения пор по размерам.

Расчёт распределения пор по размерам для образцов исследуемых сепарационных материалов, рассчитанное по методу ВЈН, в области мелких пор, показало, что для сепарационных материалов с более высокой удельной поверхностью (образцы 2 и 4) наблюдается увеличение доли пор с радиусом, составляющий менее 0.05 мкм.

При давлении 10 кПа на долю пор с радиусом 10–15 мкм приходится свыше 60%. При давлении 50 кПа происходит перераспределение пор по радиусам: наблюдается снижение доли пор с радиусом

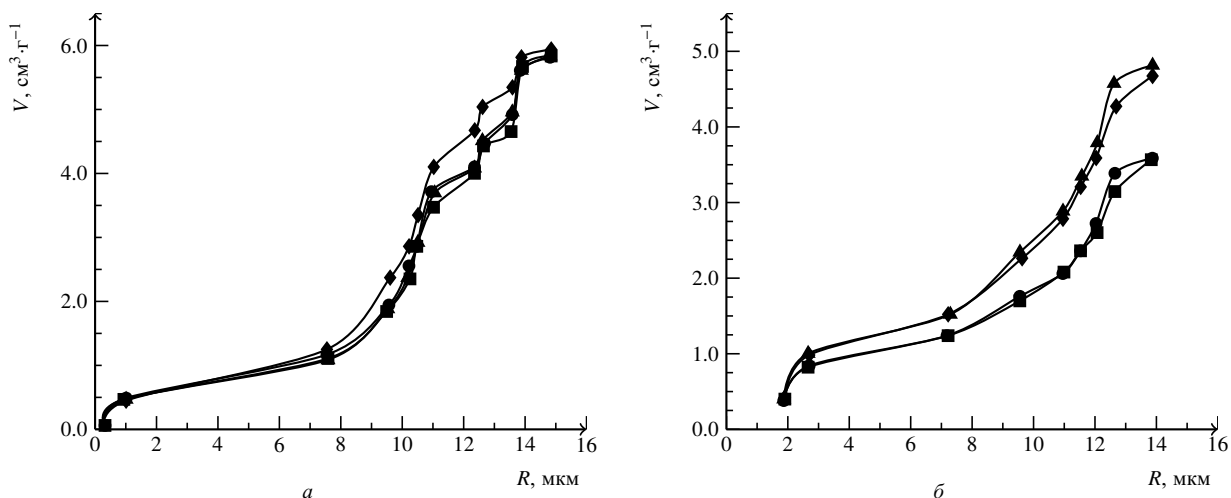


Рис. 5. Интегральные кривые зависимости объёма пор (влагосодержания) от радиуса пор для исследуемых сепараторов: \blacklozenge — образец 1 (HV_3.0 мм); \blacktriangle — образец 2 (HV_2.8 мм); \blacksquare — образец 3 (BD_3.1 мм); \bullet — образец 4 (BD_3.0 мм) при давлениях 10 кПа (а) и 50 кПа (б)

Таблица 3

Распределение пор по радиусам исследуемых сепарационных материалов, полученное методом КЭП и ВЈН

Образец, мм	$P = 10 \text{ кПа}$				$P = 50 \text{ кПа}$			
	Радиус пор, мкм				Радиус пор, мкм			
	до 0.05	0.05–5	5–10	10–15	до 0.05	0.05–5	5–10	10–15
	Относительный объём пор, %				Относительный объём пор, %			
1. HW_3.0	0.045	8.41	30.99	60.55	0.07	20.35	27.16	52.44
2. HW_2.8	0.13	7.98	24.65	67.25	0.17	20.56	27.73	51.55
3. BD_3.1	0.018	7.93	23.25	68.81	0.023	22.25	25.23	52.49
4. BD_3.0	0.18	8.07	25.00	66.74	0.29	22.73	25.16	51.82

10–15 мкм и увеличение доли более мелких пор с радиусом 1–5 мкм. Таким образом, наблюдаемое уменьшение доли крупных пор объясняет снижение высоты и скорости подъёма электролита при более высоком давлении в электродном блоке.

Влияние структуры сепарационных материалов на скорость процесса ионизации кислорода

В [9] показано, что при реализации газовых циклов в герметичных аккумуляторах большое значение придаётся подбору сепараторов. В данных условиях они, помимо своих обычных функций, выполняют важную роль в формировании структуры межэлектродного пространства и, как следствие, — в управлении газожидкостным потоком. Поэтому в настоящей работе исследуемые сепарационные материалы были протестированы в макетах блока свинцово-кислотных аккумуляторов на эффективность процесса поглощения кислорода на свинцовом электроде и влияние на него давления поджима сепаратора в электродном блоке.

На рис. 6 приведена зависимость эффективности процесса поглощения кислорода на свинцовом электроде в зависимости от скорости его выделения на диоксидносвинцовом электроде. Из полученных данных видно, что при давлении поджима в 10 кПа (рис. 6, а) наибольшая эффективность поглощения кислорода наблюдается в блоках СКА, в которых использовались сепараторы, имеющие высокую удельную поверхность, большую долю пор крупного размера (10–15 мкм) и низкие значения остаточной деформации — образцы 2 и 4 (эффективность процесса ионизации кислорода определялась как отно-

шение тока поглощения ($I_{\text{полл}}$) к току выделения кислорода ($I_{\text{выд}}$) на диоксидносвинцовом электроде). В этих условиях эффективность процесса поглощения кислорода при низких скоростях его выделения достигает 85%. Однако необходимо отметить, что увеличение скорости выделения кислорода на диоксидносвинцовом электроде приводит к снижению эффективности поглощения кислорода. Таким образом, в условиях хорошего уплотнения межэлектродного зазора и достаточного количества крупных пор в сепараторах снижается вероятность выхлопа газа в надэлектродное пространство, увеличивается газозаполнение пор рабочего электрода и, как следствие, повышается эффективность поглощения кислорода [9].

При увеличении давления поджима до 50 кПа (рис. 6, б) наблюдается снижение эффективности поглощения кислорода, и её значение не превышает 30%. Скорее всего, это связано с уменьшением доли крупных пор в сепарационных материалах. Причём зависимость эффективности поглощения кислорода от тока выделения кислорода носит экстремальный характер: при увеличении тока выделения кислорода до 300 мА она сначала падает, а затем увеличивается. Такой характер зависимости эффективности поглощения от скорости выделения газа позволяет предположить, что при малых скоростях подачи газа давление в межэлектродном пространстве невелико, происходит накопление кислорода в порах сепаратора и доля восстановления газа уменьшается. При повышении скорости выделения кислорода давление в межэлектродном зазоре растёт, тем самым облег-

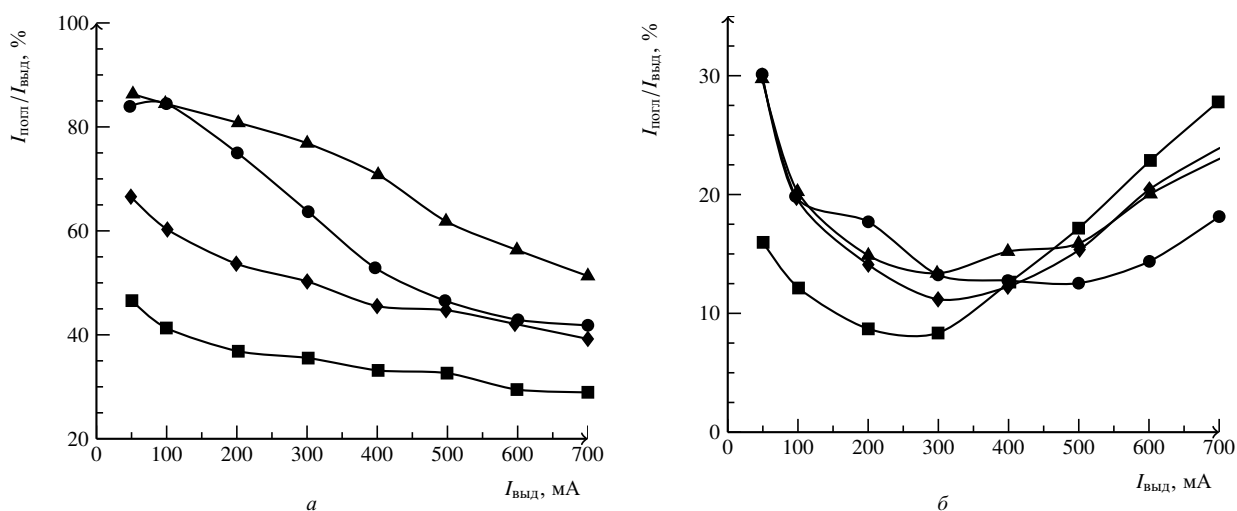


Рис. 6. Эффективность процесса ионизации кислорода на свинцовых электродах в макетах блоков СКА на прямом ходе 1-го опыта при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепараторами из абсорбтивно-стеклянных матриц при давлениях поджима: а — 10 кПа; б — 50 кПа. ♦ — образец 1 ($HV_{3.0}$ мм); ▲ — образец 2 ($HV_{2.8}$ мм); ■ — образец 3 ($BD_{3.1}$ мм); ● — образец 4 ($BD_{3.0}$ мм)

чается фильтрация газа к противоэлектроду, и доля восстановленного кислорода увеличивается.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что увеличение удельной поверхности стекломатричных сепарационных материалов до 7–10 м²/г приводит к повышению их компрессионных свойств. Для повышения удельной поверхности до 7–10 м²/г необходимо формировать полидисперсную структуру сепарационного материала, имеющую поры с радиусом менее 0.05 мкм.

2. Изучение структурных характеристик исследуемых сепарационных материалов методом контактной эталонной порометрии показало, что эти материалы имеют широкий диапазон распределения пор по размерам. При давлении поджима 10 кПа на долю пор с радиусом 10–15 мкм приходится свыше 60%. При давлении 50 кПа происходит перераспределение пор по радиусам: наблюдается снижение доли пор с радиусом 10–15 мкм и увеличение доли

более мелких пор с радиусом 1–5 мкм. Наблюдаемое уменьшение доли крупных пор объясняет снижение высоты и скорости подъёма электролита при более высоком давлении в электродном блоке.

3. Исследование влияния давления поджима в макете электродного блока СКА на эффективность поглощения кислорода на свинцовом электроде показало, что при давлении поджима 10 кПа исследуемые сепарационные материалы с высокой удельной поверхностью обеспечивают хорошее уплотнение межэлектродного зазора, а достаточное количество крупных пор в сепараторах повышает фильтрацию газа через межэлектродный зазор, увеличивая тем самым газонаполнение пор рабочего электрода и, как следствие, повышает эффективность поглощения кислорода, которая достигает 85%.

При увеличении давления поджима сепаратора до 50 кПа наблюдается снижение эффективности поглощения кислорода, и её значение в этих условиях не превышает 30%. Это связано с уменьшением в сепараторах доли крупных пор с радиусом 10–15 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valve-regulated Lead-Acid Batteries / eds. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker. ELSEVIER, 2004.
2. Hollenkamp A. F. // J. Power Sources. 1996. Vol. 59. P. 87–98.
3. Takahashi K., Tsubota M., Yonezu K., Ando K. // J. Electrochem. Soc. 1983. Vol. 130. P. 2144.
4. Alzieu J., Robert J. // J. Power Sources. 1984. Vol. 13. P. 93–100.
5. Камнев Ю. Б. // Электрохим. энергетика. 2002. Т. 2, № 1. С.27–34.
6. Вольфович Ю. М., Багоцкий В. С., Сосенкин В. Е., Школьников Е. И. // Электрохимия. 1980. Т. 16, вып. 8. С. 1620–1653.
7. Бурашникова М. М., Денисова Т. С., Казаринов И. А. // Электрохим. энергетика. 2012. Т. 12, № 3. С. 117–123.
8. Weighall M.J. Encyclopedia of electrochemical power sources / ed. J. Garche. Elsevier B.V., 2009. Vol. 4. P. 715.
9. Хомская Е. А., Казаринов И. А., Семькин А. В., Горбачева Н. Ф. Макрокинетика газовых циклов в герметичных аккумуляторах. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2008.

REFERENCES

1. Valve-regulated Lead-Acid Batteries. Eds. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker, ELSEVIER, — 2004.
2. Hollenkamp A. F. *J. Power Sources*, 1996, vol. 59, pp. 87–98.
3. Takahashi K., Tsubota M., Yonezu K., Ando K. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 130, pp. 2144.
4. Alzieu J., Robert J. *J. Power Sources*, 1984, vol. 13, pp. 93–100.
5. Kamenev Yu. B. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*, 2002, vol. 2, no. 1, pp. 27–34 (In Russian).
6. Volkovich Yu. M., Bagockij V. S. Sosenkin V. E., Shkolnikov E. I. *Elektrokhimiya*, 1980, vol. 16, no. 8, pp. 1620–1653 (In Russian).
7. Burashnikova M. M., Denisova T. S., Kazarinov I. A. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*, 2012, vol. 12, no. 3, pp. 117–123.
8. M. J. Weighall. *Encyclopedia of electrochemical power sources*. Ed. J. Garche. Elsevier B.V, 2009, vol. 4, p. 715.
9. Khomskaya E. A., Kazarinov I. A., Semykin A. V., Gorbacheva N. F. *Makrokinetika gazovyh ciklov v germetichnyh akkumuljatorah [Macrokinetics of gas cycles in hermetically-sealed batteries]*. Saratov University Press, 2008.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Бурашникова Марина Михайловна** — канд. хим. наук, доцент, ФГБОУ «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: burashnikova_mm@mail.ru.
- Храмкова Татьяна Сергеевна** — аспирант, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: tanaden@gmail.com
- Казаринов Иван Алексеевич** — д-р хим. наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: KazarinovIA@mail.ru.