

УДК 541.135

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИОНИЗАЦИИ КИСЛОРОДА В МАКЕТЕ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕПАРАТОРА ИЗ АБСОРБТИВНО-СТЕКЛЯННОЙ МАТРИЦЫ И НЕТКАНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПОЛИСТИРОЛА

А. А. Избасарова, М. М. Бурашникова✉

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83

✉ E-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Поступила в редакцию: 30.04.2020 / Принята: 14.05.2020 / Опубликовано: 30.06.2020

Исследована эффективность ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием сепаратора из абсорбтивно-стеклянной матрицы (АСМ) и полимерных нетканых волоконистых материалов на основе поливинилиденфторида Ф-2М и полистирола. Волокнистый полимерный материал получен методом бескапиллярного электроформования. Исследованы технологические и структурные характеристики полимерного материала. Доказано, что использование сепаратора типа «сэндвич» полимер/АСМ/полимер значительно повышает эффективность ионизации кислорода.

Ключевые слова: сепаратор, электроформование, пористая структура, ионизация кислорода, герметизированный свинцово-кислотный аккумулятор.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Efficiency of Oxygen Ionization in the Mock-up of Lead-Acid Battery with Use Separator from Absorptive Glass Mat and Non-Woven Fibrous Materials Based on Polyvinylidene fluoride and Polystyrene

Aniia A. Izbasarova, <https://orcid.org/0000-0002-7783-3655>, anya.sapisheva@yandex.ru
Marina M. Burashnikova✉, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>, burashnikova_mm@mail.ru

Saratov State University
83, Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Received: 30 April 2020 / Accepted: 14 May 2020 / Published: 30 June 2020

The efficiency of oxygen ionization in a lead-acid mock-up was studied using a separator based on an absorptive glass mat (AGM) and polymer non-woven fibrous materials based on F-2M polyvinylidene fluoride and polystyrene. Fibrous material obtained by capillary-free electrospinning. The technological and structural characteristics of the polymer material are investigated. It was found that the use of a sandwich polymer/AGM/polymer separator significantly increases the efficiency of oxygen ionization.

Keywords: separator, electrospinning, porous structure, oxygen ionization, valve-regulated lead-acid battery.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-73-86>

ВВЕДЕНИЕ

При разработке и конструировании герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов очень важен подбор сепарационных материалов.

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;
- создавать заданное давление на группу электродных пластин для торможения процесса оплывания активных масс и для улучшения контакта между частицами активного материала;
- обеспечивать легкий транспорт ионов H^+ и молекул H_2O ;
- не препятствовать транспорту кислорода и водорода для их дальнейшей ионизации на рабочих электродах.

Транспорт H^+ , H_2O , H_2 и O_2 через сепаратор играет существенную роль для эффективности замкнутого кислородного и водородного циклов.

Таким образом, сепаратор герметичного аккумулятора выполняет очень важную роль в формировании структуры межэлектродного пространства и, как следствие, в управлении газожидкостным потоком.

В настоящее время в качестве сепараторов в этих системах используются абсорбтивно-стеклянные матрицы (АСМ). Однако их свойства не отвечают в полной мере требованиям, предъявляемым к сепараторам герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов [1].

Для реализации газовых циклов (совокупности процессов выделения и поглощения газа в аккумуляторе) с помощью рабочих электродов необходимо дальнейшее исследование по модифицированию абсорбтивно-стеклянных матриц, используемых в качестве сепараторов. Известны различные способы модифицирования сепараторов на основе АСМ [1–7]. 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 [8]. Электроформование обладает достаточной воспроизводимостью и удобством, позволяет прогнозировать и контролировать размер получаемых волокон и, соответственно, размер пор получаемого материала.

Цель данной работы – 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.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись растворы полимеров поливинилиденфторида марки Ф-2М (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», Россия; ТУ 2213-012-13693708-2004) и полистирол (ПАО «Нижекамскнефтехим», Россия; ТУ 2214-126-05766801-2003) и нетканые волокнистые материалы, полученные на их основе, а также макеты свинцово-кислотных аккумуляторов с сепараторами из абсорбтивно-стеклянной матрицы (Hollingsworth&Vose, США) и полученных волокнистых полимерных материалов. В качестве контрольного варианта использовали ячейки с применением только АСМ сепаратора без полимерной пленки.

Растворы индивидуальных полимеров Ф-2М и полистирола заданных концентраций в смеси растворителей диметилформамида и бутилацетата готовили по точным (± 0.0001) навескам сухих полимеров. Взвешивание проводилось с помощью весов OHAUS Pioneer PA114C (OHAUS, Швейцария). Растворение проводили при температуре $50^\circ C$ с использованием магнитной мешалки (400–600 об./мин) ИКА 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.

Вязкость растворов индивидуальных полимеров и их смесей определяли при помощи цифрового ротационного вискозиметра системы Брукфильда (HAAKEViscotesterD, Испания).

Определение поверхностного натяжения растворов проводили на тензиометре Kruss 20SEasyDyne (Германия) по методу пластины (метод Вильгельми).

Электропроводность растворов индивидуальных полимеров измеряли при помощи кондуктометра ЭКСПЕРТ-002 (НТФ «Вольта», Россия).

Получение волокнистого материала осуществлялось методом бескапиллярного электроформования на установке NSLAB 200S фирмы «Elmarco» (Чехия) при напряжении 82 кВ и межэлектродном расстоянии 16 см. Формование волокон осуществлялось с поверхности четырехструнного электрода, скорость вращения 16 об./мин, или цилиндрического электрода, скорость вращения 1 об./мин, частично погруженного в прядильный раствор. 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·м⁻². Для получения образцов с достаточно высокой поверхностной плотностью каждый образец формовали в 5 и более прогонов. Температура в камере установки, где проводилось электроформование, поддерживалась на уровне 20±3°C, относительная влажность – на уровне 10±5%, для чего применялась климатическая установка фирмы «Munters» (Швеция).

Для измерения толщины полученных материалов применяли толщиномер – индикатор AbsoluteDigimaticID-S 543-790 с точностью 0.001 мм (Mitutoyo Corp., Япония).

Поверхностную плотность волокнистого материала определяли путем точного взвешивания образца известной площади и вычисления отношения массы образца к его площади.

Измерение воздухопроницаемости полученных материалов производилось на установке TexTestAirPermeabilityTester FX 3300 (Швейцария).

Изучение морфологии поверхности исследуемых волокнистых материалов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (Чехия) на установке для определения TexTestAirPermeabilityTester FX 3300 (Швейцария).

Для определения пористой структуры нетканого материала использовался анализатор Porometer 3GzhQuantachrome (США).

При проведении исследования ионизации кислорода применялись положительные и отрицательные электроды свинцово-кислотного аккумулятора, изготовленные на ОАО «Электроисточник» (Россия).

В качестве кислородгенерирующего электрода использовался образец, вырезанный из положительного электрода. В качестве газопоглощающих электродов служили образцы, вырезанные из отрицательного электрода.

Для проведения эксперимента была применена специальная методика, которая описана в работе [9].

При исследовании газопоглощения кислорода электродный блок ячейки собирались в трех вариантах (рис. 1): полученный нетканый волокнистый материал размещался между АСМ-сепаратором и газогенерирующим (положительным) электродом (а), между АСМ-сепаратором и газопоглощающим отрицательным электродом (б), а также с двух сторон от АСМ-сепаратора (в).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики формовочных растворов

Основными параметрами электроформования, обеспечивающими стабильность процесса и образование бездефектных волокон, являются вязкость, электропроводность и поверхностное натяжение полимерных растворов. Поэтому было проведено изучение этих технологических параметров формовочных растворов в зависимости от концентрации полимеров. В качестве растворителя использовалась смесь диметилформа-

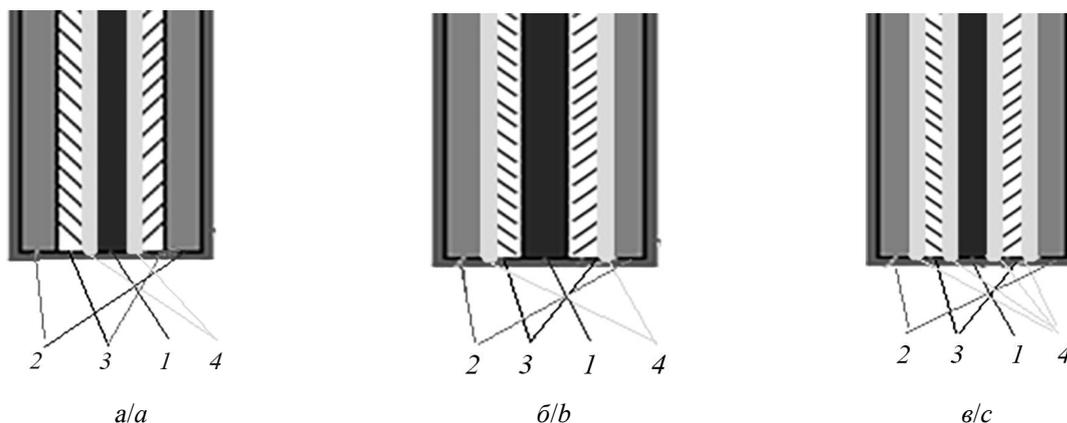


Рис. 1. Схематичное изображение электродного блока ячейки в трех вариантах размещения полимерного нетканого материала: нетканый волокнистый материал между АСМ-сепаратором и газогенерирующим электродом (а), нетканый волокнистый материал между АСМ-сепаратором и газопоглощающим электродом (б), нетканый волокнистый материал с двух сторон от АСМ-сепаратора (в); 1 – газогенерирующий электрод, 2 – газопоглощающий электрод, 3 – АСМ, 4 – нетканый волокнистый материал

Fig. 1. Schematic diagram of the cell's electrode unit in three polymeric non-woven material placement options: non-woven fibrous material between the AGM separator and the gas-generating electrode (a), non-woven fibrous material between the AGM separator and the gas-absorbing electrode (b), non-woven fibrous material on both sides of the AGM separator (c); 1 – gas-generating electrode, 2 – gas-absorbing electrode, 3 – AGM, 4 – non-woven fibrous material

мида (ДМФА) и бутилацетата (БА) в соотношении 1 : 1. Полученные данные представлены в табл. 1.

Из полученных данных следует, что увеличение концентрации полимера приводит к увеличению вязкости формовочных растворов, причем 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

Таблица 1 / Table 1

Физико-химические характеристики формовочных растворов
Physical-chemical characteristics of solutions for electrospinning

Полимер	Концентрация, мас. %	Динамическая вязкость, Па·с ($t = 25^{\circ}\text{C}$)	Электропроводность, $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ ($t = 25^{\circ}\text{C}$)	Поверхностное натяжение, $\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$
Ф-2М	8	0.058	0.0077	25
	10	0.136	0.0074	26
	12	0.214	0.0073	29
	15	0.660	0.0064	38
	18	1.330	0.0061	40
ПС	8	0.022	0.0075	27
	10	0.033	0.0067	28
	12	0.063	0.0076	32
	15	0.119	0.0049	34
	18	0.230	0.0038	38

на этот процесс. Электропроводность растворов снижается с увеличением концентрации полимера.

Технологические свойства полученных нетканых волокнистых материалов

Следующим этапом работы было получение волокнистых материалов методом бескапиллярного электроформования из исследуемых растворов полимеров. Из растворов Ф-2М (8 мас.%) и полистирола (ПС) (8 и 10 мас.%) при использовании цилиндрического формовочного электрода не наблюдалось устойчивого электроформования, а имело место электрораспыление с незначительным выходом материала.

В табл. 2 представлены данные по влиянию вязкости и концентрации формовочных растворов на технологические характеристики 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.

Структурные характеристики нетканых волокнистых полимерных материалов

Одной из важнейших характеристик сепарационных материалов, используемых в герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторах, является их пористая структура. Для эффективного поглощения кислорода в аккумуляторе необходимо, чтобы пористая структура сепаратора была согласована с пористой структурой рабочих электродов. При оптимальном соотношении структуры пор сепаратора и электродов формируется единая газожидкостная сеть в межэлектродном зазоре, обеспечивающая фильтрационный механизм переноса газа к поверхности электрода [10]. Для сформированных рабочих электродов 80% пор активного материала имеют диаметр порядка 1 мкм. Поэтому основная доля пор волокнистого полимерного материала должна иметь тот же размер, а некоторая доля пор должна иметь более высокие значения.

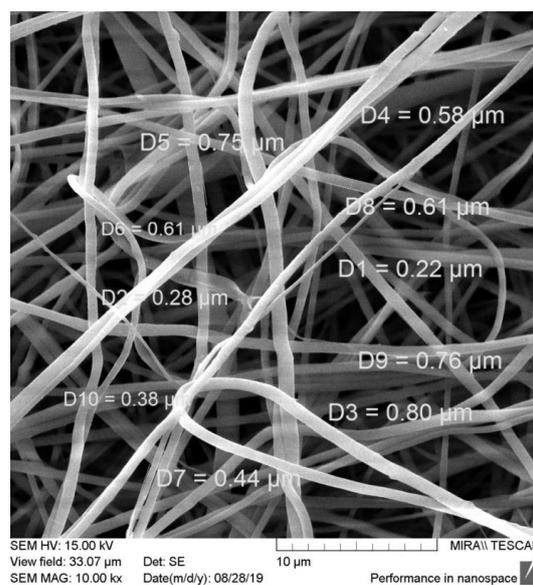
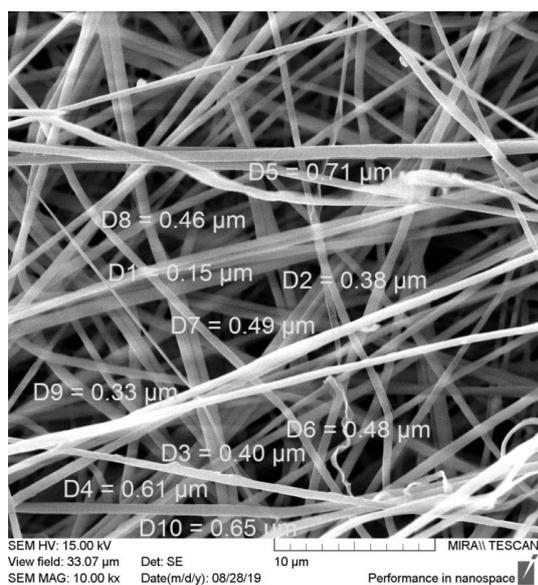
Таблица 2 / Table 2

Влияние вязкости формовочных растворов на технологические характеристики волокнистых материалов
The influence of viscosity of molding solutions on the technological characteristics of fibrous materials

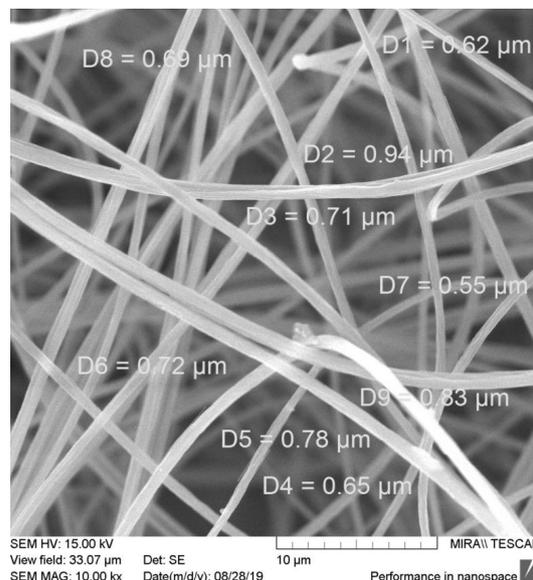
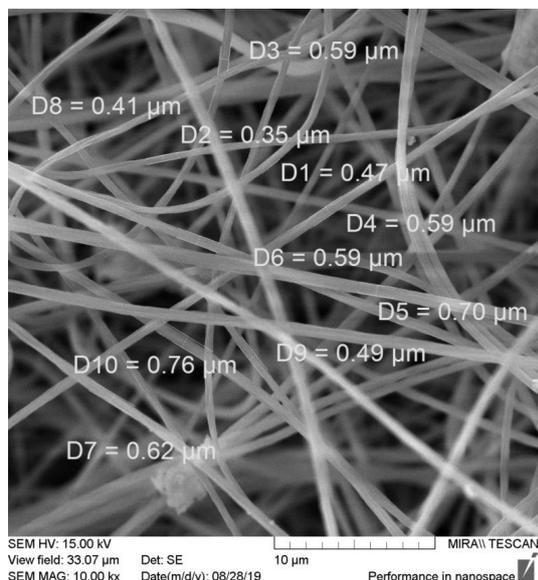
Полимер	Концентрация, мас. %	Динамическая вязкость, η , Па·с	Цилиндрический электрод			Струнный электрод		
			Толщина, мкм	Поверхностная плотность, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}$	Воздухопроницаемость, $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$	Толщина, мкм	Поверхностная плотность, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}$	Воздухопроницаемость, $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$
Ф-2М	8	0.058	–	–	–	40	12.0	–
	10	0.136	50	16.0	6.2	50	24.0	–
	12	0.214	100	24.0	5.7	100	28.0	6.7
	15	0.660	131	–	–	123	22.0	23.2
ПС	8	0.022	–	–	–	53	2.3	1.4
	10	0.033	–	–	–	54	2.5	1.4
	12	0.063	–	–	–	64	4.3	1.7
	15	0.119	176	13.5	3.1	102	7.0	2.5
	18	0.230	480	21.9	5.0	175	13.5	2.9

Одним из основных факторов, который влияет на процесс электроформования волокнистых материалов, а следовательно, и на их пористую структуру, является концентрация полимера в формовочном растворе. Поэтому было изучено влияние этого фактора на пористую структуру получаемого полимерного материала.

Морфология поверхности полученных материалов изучалась методом СЭМ. На рис. 2 в качестве примера представлены микрофотографии образцов полученных волокнистых материалов из растворов с концентрацией полимера 15 мас.%.
Из представленных данных видно, что полученные волокнистые материалы соче-



a/a



b/b

Рис. 2. Микрофотографии СЭМ образцов волокнистых материалов: *a* – Ф-2М ($\eta = 0.660$ Па·с), *б* – ПС ($\eta = 0.119$ Па·с). $C = 15$ мас.%, растворитель ДМФА : БА (1 : 1), напряжение процесса 82 кВ, электрод – цилиндр
Fig. 2. SEM micrographs of samples of fibrous materials: *a* – Ф-2М ($\eta = 0.660$ Pa·s), *b* – PS ($\eta = 0.119$ Pa·s). ($C = 15$ wt.%, Solvent DMF: BA (1 : 1), process voltage 82 kV, electrode cylinder)

тают в себе волокна с различным диаметром. Диапазон диаметров волокон для поливинилденфторида Ф-2М составляет от 0.15 до 0.80 мкм, а для полистирола – от 0.35 до 0.94 мкм.

Необходимо отметить, что для полистирола, имеющего более низкую вязкость раствора, по сравнению с поливинилденфторидом Ф-2М, было получено волокно с более высоким значением диаметра.

Сочетание волокон различной толщины позволяет формировать пористую структуру с определенными размерами пор и соответствующую этим порам величину удельной поверхности.

Влияние природы полимера и концентрации формовочного раствора на диаметр пор полученных волокнистых материала по-

казано на рис. 3–6, а в табл. 3 сведены обобщенные результаты по пористой структуре.

Из представленных данных видно, что полученные материалы с использованием цилиндрического электрода обладают невысокой пористостью. Для материала на основе Ф-2М она находится в пределах 14–23%, а для ПС – 9–10%. Увеличение концентрации раствора полимера и, соответственно, его вязкости приводит к снижению количества пор, площади поверхности и объема порового пространства, особенно для материала на основе ПС. Вместе с тем наблюдается увеличение диаметра пор. Наиболее крупные поры формируются при получении материала из раствора ПС с кон-

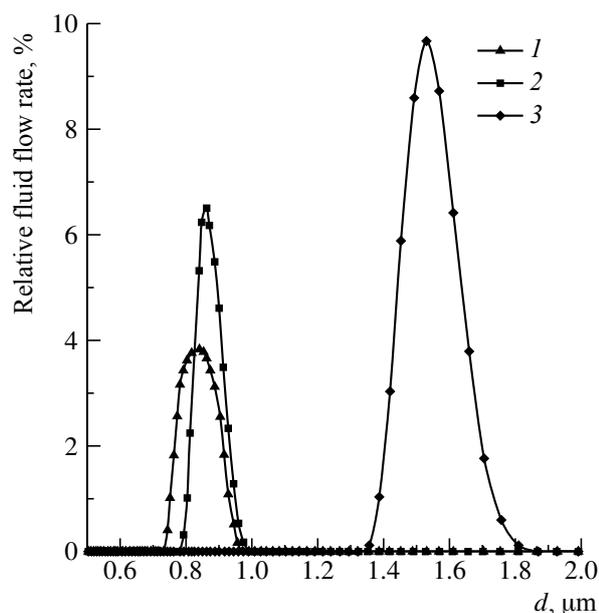


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения диаметра пор по размерам волокнистого материала на основе полимера Ф-2М, полученных из формовочных растворов с различной концентрацией полимера, мас. %: 1 – 10, 2 – 12, 3 – 15. Растворитель – ДМФА : БА (1 : 1), напряжение процесса – 82 кВ, электрод – цилиндр

Fig. 3. Differential curves of the distribution of pore diameter by size of fibrous material based on the polymer F-2M obtained from solutions with different polymer concentrations, wt. %: 1 – 10, 2 – 12, 3 – 15. Solvent DMFA : BA (1 : 1), process voltage 82 kV, electrode cylinder

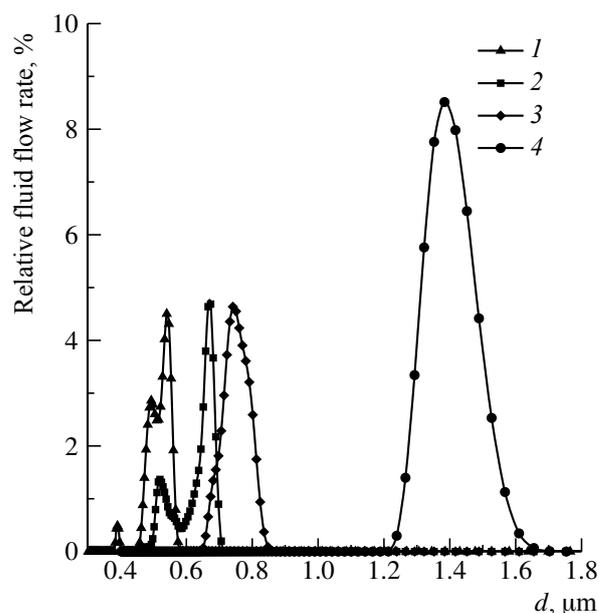


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения диаметра пор по размерам волокнистого материала на основе полимера Ф-2М, полученных из формовочных растворов с различной концентрацией полимера, мас. %: 1 – 8, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15. Растворитель – ДМФА : БА (1 : 1), напряжение процесса – 82 кВ, электрод – струна

Fig. 4. Differential curves of the distribution of pore diameter by size of fibrous material based on the polymer F-2M obtained from solutions with different polymer concentrations, wt. %: 1 – 8, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15. Solvent DMFA : BA (1 : 1), process voltage 82 kV, electrode string

центрацией 18 мас.%, их диаметр составляет 1.9–2.5 мкм.

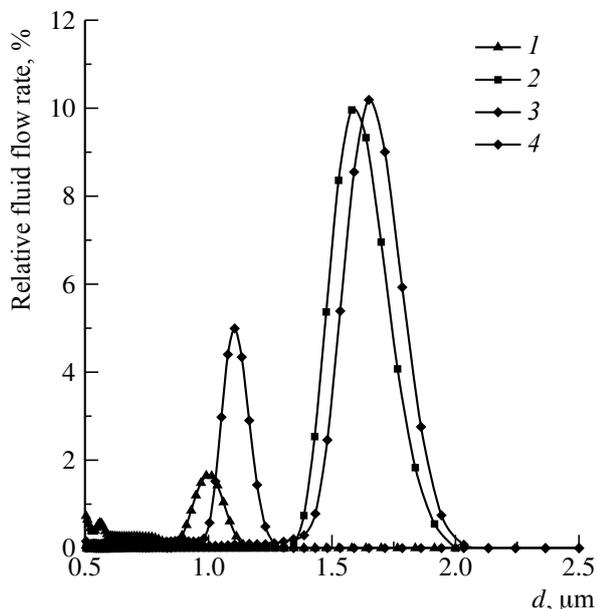


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения диаметра пор по размерам волокнистого материала на основе полимера ПС, полученных из формовочных растворов с различной концентрацией полимера, мас.%. 1 – 12, 2 – 15, 3 – 15, 4 – 18. Растворитель – ДМФА : БА (1 : 1), напряжение процесса – 82 кВ, электрод – струна (1, 3, 4), цилиндр (2)

Fig. 5. Differential curves of the distribution of pore diameter by size of a fibrous material based on PS polymer obtained from solutions with different polymer concentrations, wt.%. 1 – 12, 2 – 15, 3 – 15, 4 – 18. Solvent DMFA : BA (1 : 1), process voltage 82 kV, electrode string (1, 3, 4), cylinder (2)

Те же тенденции сохраняются при получении волокнистых материалов с использованием струнного формовочного электрода. Однако в данном случае наблюдаются более низкие значения пористости и диаметра пор.

Эффективность ионизации кислорода

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 гальваноста-

тическим включением генерирующего кислород диоксидно-свинцового 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.

Электродные блоки собирались с различным расположением полимерной волокнистой пленки, а также использовался только АСМ сепаратор (контрольный вариант).

Эффективность ионизации кислорода с использованием пленки из полимерного волокнистого материала на основе Ф-2М. Данные по эффективности процесса ионизации кислорода на свинцовых электродах в макете СКА при давлении поджима электродного блока 10 и 50 кПа на прямом ходе 1-го опыта при различных скоростях его выделения на диоксидно-свинцовом электроде для различных случаев расположения нетканого волокнистого материала на основе Ф-2М, полученного из растворов полимера с концентрацией 12 и 15 мас.%, представлены на рис. 6.

Из рис. 6, а видно, что при давлении поджима электродного блока 10 кПа и расположении волокнистого материала, полученного из 12 мас.% раствора полимера Ф-2М, между кислородгенерирующим электродом и АСМ эффективность ионизации кислорода снижается. Это связано с тем, что, как было показано выше, этот материал характеризуется мелкопористой структурой – размер пор меньше 1 мкм. Поскольку положительный диоксидно-свинцовый электрод основную долю пор имеет размером порядка 1 мкм, а некоторая доля пор даже больше 10 мкм, это затрудняет вход газа в поры сепаратора. Использование сепаратора АСМ/Ф-2М (волокнистый материал Ф-2М получен из 15 мас.% раствора) для случая расположения полимерной пленки между газогенерирующим электродом и АСМ, а также с двух сторон от АСМ (АСМ-полимерный сэндвич) привело к значительному повышению эффектив-

Таблица 3 / Table 3

Влияние вязкости формовочных растворов на пористость, количество пор $N \cdot \text{см}^{-2}$, площадь поверхности пор (S), объем пор (V), диаметр пор волокнистых материалов. Напряжение 82 кВ, расстояние между электродами 16 см, электрод – цилиндр, струна

The effect of viscosity of solutions on porosity, pore number $N \cdot \text{см}^{-2}$, pore surface area (S), pore volume (V), pore diameter of fibrous materials. Voltage 82 kV, distance between electrodes 16 cm, electrode – cylinder, string

Полимер	C, мас.%	η , Па·с	Пористость, $\text{см}^2 \cdot \text{см}^{-2}$	$N \cdot 10^{-7}$, см^{-2}	$S \cdot 10^4$, $\text{см}^2 \cdot \text{см}^{-2}$	$V \cdot 10^4$, $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-2}$	Диаметр пор, мкм		
							минимальный	средний	максимальный
Цилиндрический электрод									
Ф-2М	8	0.058	–	–	–	–	–	–	–
	10	0.136	0.231	5.21	5.41	2.31	0.49	0.82	0.93
	12	0.214	0.141	3.46	3.38	1.41	0.81	0.86	0.94
	15	0.660	0.181	0.98	2.12	1.81	1.45	1.49	1.65
ПС	15	0.119	0.088	0.45	1.00	0.88	1.11	1.53	1.76
	18	0.230	0.102	0.21	–	0.01	1.89	2.43	2.51
Струнный электрод									
Ф-2М	8	0.058	0.053	2.82	1.94	0.53	0.39	0.52	0.55
	10	0.136	0.060	2.51	1.94	0.60	0.40	0.65	0.68
	12	0.214	0.023	0.54	0.57	0.23	0.66	0.74	0.80
	15	0.660	0.135	0.89	1.75	1.35	1.21	1.35	1.53
ПС	15	0.119	–	–	–	–	0.32	0.83	1.16
	18	0.230	–	–	–	–	0.38	1.59	1.71

ности ионизации кислорода при токах его выделения более 400 мА. Этот волокнистый материал имеет размер пор порядка 1.5 мкм, что хорошо согласуется с пористой структурой электродов.

Необходимо отметить, что при расположении полимерной волокнистой пленки между АСМ и газопоглощающим электродом даже при использовании материала, полученного из раствора с концентрацией 15 мас.%, эффективность ионизации кислорода снижается. Это может быть связано с тем, что в данном случае нет хорошего уплотнения зазора между газогенирующим электродом и АСМ сепаратором, и выделяющийся газ частично уходит в надэлектродное пространство.

При давлении поджима электродного блока 50 кПа (рис. 6, б) эффективность ионизации кислорода в макете СКА с АСМ снижается, что связано с тем, что данный материал легко сжимаемый, при этом

происходит снижение доли крупных пор и общей пористости сепаратора [11]. Тогда как использование полимерной пленки, особенно при ее расположении между АСМ и газогенирующим электродом, а также с двух сторон от АСМ (АСМ-полимерный «сэндвич»), значительно повышает эффективность ионизации кислорода при всех токах его выделения. Полимерный материал несжимаемый, его пористая структура практически не зависит от степени сжатия, поэтому сохраняется соответствие пористых структур электрода и сепаратора и к тому же имеет место дополнительное уплотнение межэлектродного зазора.

Эффективность ионизации кислорода с использованием пленки из полимерного волокнистого материала на основе полистирола. На рис. 7, а приведены результаты по эффективности ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока

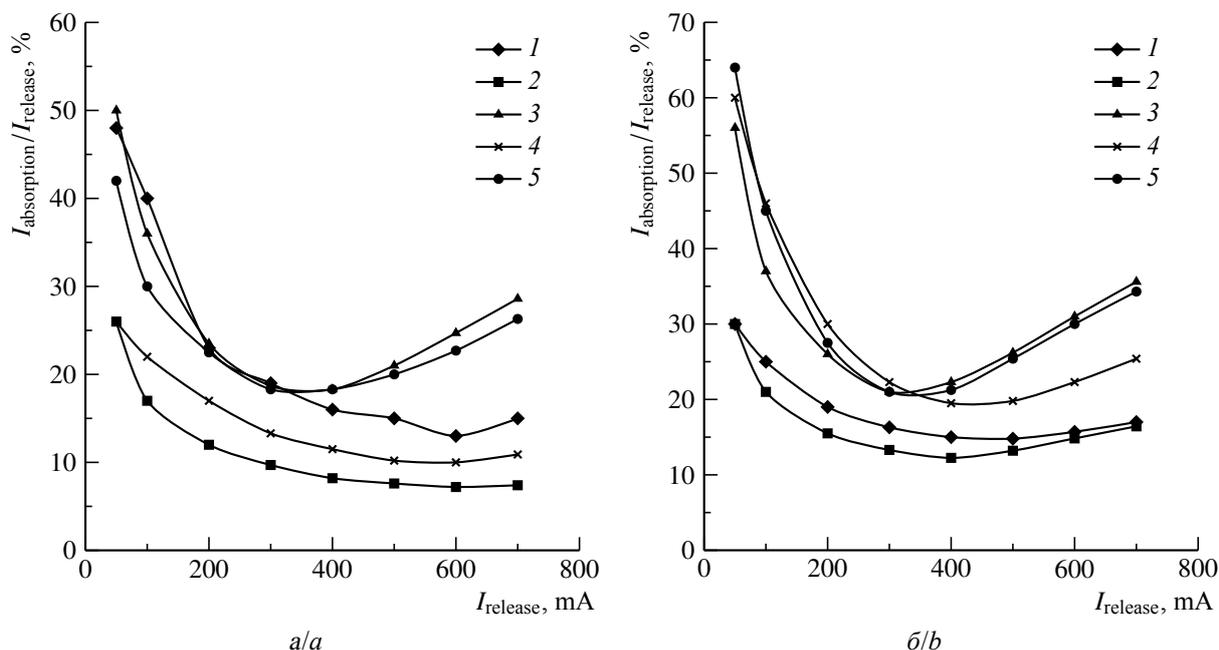


Рис. 6. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 10 кПа (а) и 50 кПа (б) на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ/Ф-2М с различным расположением пленки волокнистого материала Ф-2М: контрольный вариант (1), пленка между АСМ и газогенерирующим электродом (2, 3), пленка между АСМ и газопоглощающим электродом (4), пленка с двух сторон от АСМ (5). Концентрация раствора полимера для получения пленки, мас. %: 12 – 2, 15 – 3, 4, 5. Формовочный электрод – цилиндр

Fig. 6. The ionization efficiency of oxygen on a lead electrode in a LAB mock-up at an electrode block pressing pressure of 10 kPa (a) and 50 kPa (b) in the forward stroke at different rates of its release on a lead-dioxide electrode with an AGM/F-2M separator with a different arrangement of the film of fibrous material F-2M: control version (1), a film between the AGM and the gas-generating electrode (2, 3), a film between the AFM and the gas-absorbing electrode (4), a film on both sides of the AGM (5). The concentration of the polymer solution to obtain the film, wt. %: 12 – 2, 15 – 3, 4, 5. Forming electrode – cylinder

10 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ/ПС при расположении пленки волокнистого материала между АСМ и газогенерирующим электродом.

Эти данные показали, что увеличение концентрации раствора полистирола до 15 мас. % приводит к формированию волокнистого материала, который значительно повышает эффективность ионизации кислорода при токах его выделения выше 200 мА. Повышение концентрации формовочного раствора до 18 мас. % не оказывает существенного влияния на транспортные свойства полученного материала.

На рис. 7, б представлены результаты по эффективности ионизации кислоро-

да на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ/ПС для полимерных пленок, полученных из формовочных растворов с различными концентрациями (пленка волокнистого полимерного материала расположена между АСМ и газогенерирующим электродом).

В этом случае наблюдается повышение эффективности ионизации кислорода на всех токах его выделения, особенно для вариантов, в которых используется волокнистый материал, полученный из формовочных растворов с концентрацией 15 и 18 мас. %.

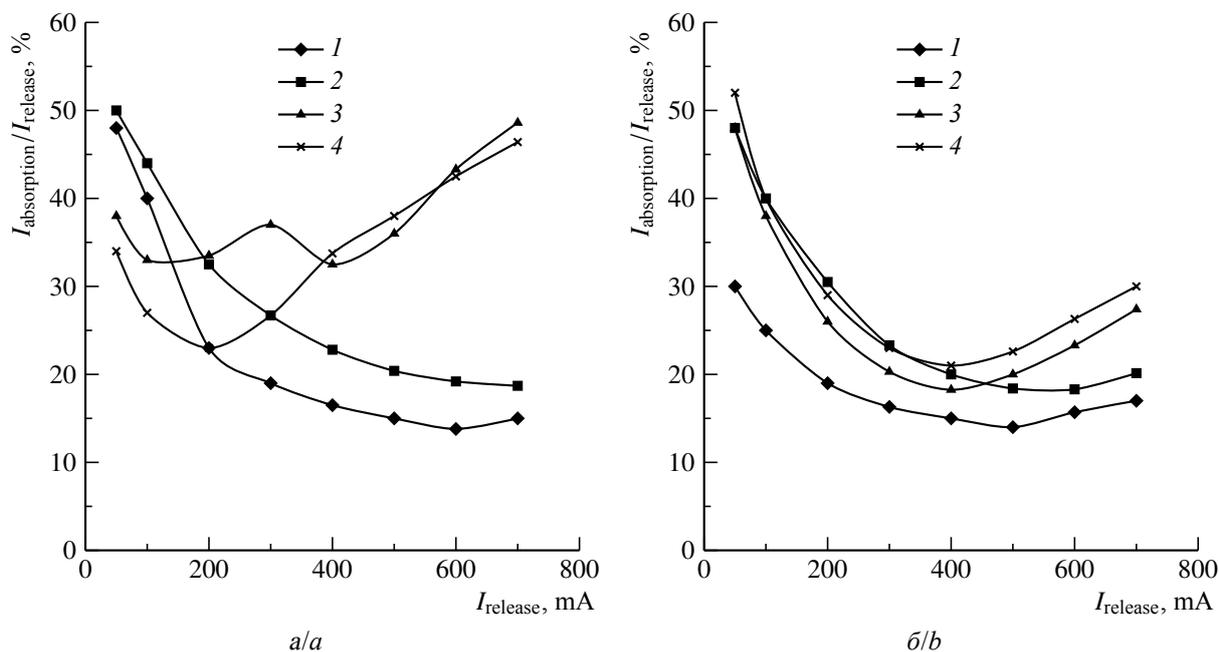


Рис. 7. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 10 кПа (а) и 50 кПа (б) на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ/ПС Концентрация раствора полимера для получения пленки, мас. %: 12 – 2, 15 – 3, 18 – 4. Расположение пленки волокнистого материала ПС: контрольный вариант (1), пленка между АСМ и газогенерирующим электродом (2, 3, 4). Формовочный электрод – цилиндр

Fig. 7. The efficiency of oxygen ionization on a lead electrode in a LAB mock-up at a pressing pressure of the electrode block of 10 kPa (a) and 50 kPa (b) in the forward stroke at different rates of its release on a lead-dioxide electrode with an AGM/PS separator. The concentration of the polymer solution to obtain the film, wt. %: 12 – 2, 15 – 3, 18 – 4. The location of the film of the fibrous material PS: control option (1), the film between the AGM and the gas-generating electrode (2, 3, 4). Forming electrode – cylinder

Влияние местоположения пленки на эффективность ионизации кислорода показано на рис. 8.

Из представленных результатов видно, что эффективность ионизации повышается в большей степени при расположении полимерной пленки между АСМ и газогенерирующим электродом, либо с двух сторон от АСМ сепаратора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом бескапиллярного электроформования получены и охарактеризованы технологические свойства и структурные характеристики волокнистых полимерных материалов на основе поливинилденфторида Ф-2М и полистирола. Увеличение концентрации полимера и, соответственно, вязкости раствора приводит к увеличению

толщины волокна и увеличению диаметра пор получаемого материалы. Наиболее оптимальными структурными характеристиками с точки зрения соответствия пористой структуре электродов СКА обладали волокнистые материалы, полученные из раствора Ф-2М с концентрацией 15 мас. % (цилиндрический и струнный формовочный электрод) и раствора полистирола с концентрацией раствора 15 мас. % (цилиндрический формовочный электрод) и 18 мас. % (струнный формовочный электрод)

Оценена эффективность ионизации кислорода в макетах СКА с использованием модифицированных сепарационных материалов на основе АСМ и пленки полученных волокнистых полимерных материалов. Показано, что использование сепаратора ти-

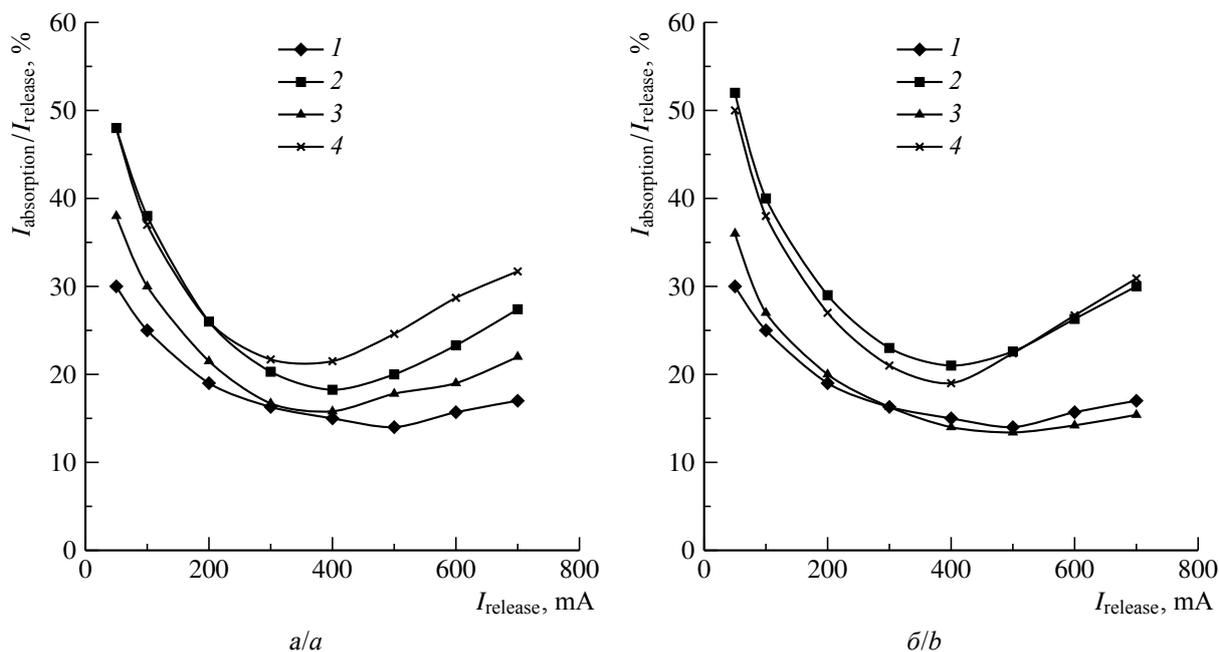


Рис. 8. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ/ПС. Концентрация раствора полимера для получения пленки, мас.‰: а – 15, б – 18. Расположение пленки волокнистого материала ПС: контрольный вариант (1), пленка между АСМ и газогенерирующим электродом (2), пленка между АСМ и газопоглощающим электродом (3), пленка с двух сторон от АСМ (4). Формовочный электрод – цилиндр

Fig. 8. Oxygen ionization efficiency on a lead electrode in a LAB mock-up at a pressing pressure of the electrode block of 50 kPa in the forward stroke at different rates of its release on a lead-dioxide electrode with an AGM/PS separator. The concentration of the polymer solution to obtain the film, wt.%: a – 15, b – 18. The location of the film of the fibrous material PS: the control version (1), the film between the AGM and the gas-generating electrode (2), the film between the AGM and the gas-absorbing electrode (3), the film on both sides of the AGM (4). Forming electrode – cylinder

па «сэндвич» (полимерное волокно/АСМ/полимерное волокно) повышает эффективность ионизации кислорода на 10–15% в за-

висимости от тока его выделения, особенно при давлении поджима электродного блока 50 кПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valve-regulated Lead-Acid Batteries / eds. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker. ELSEVIER, 2004. 602 p.
2. Oldham France, Amer-Sil, Hollingsworth & Vose, University of Kassel, BE97-408S Task 1(a), 3 Months Periodic Progress Report, 10 August 1998, Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 1998.
3. Oldham France, Amer-Sil, Hollingsworth & Vose, University of Kassel, BE97-4085 Task 1(a), Periodic Progress Report Six Months, 22 August 2000, Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 2000.

4. Valve-regulated lead-acid cells and batteries and separators used in such cells and batteries : Pat. USA 6509118, H01M2/16 / Pavlov D., Ruvski S. I., Naidenov V. B., Mircheva V. V., Petkova G. A., Dimitrov M. K., Rogachev T. V., Cherneva-Vasileva M. H. Filed 18.01.2000. Appl. № 09/423026. Publ. 21.01.2003.
5. Pavlov D., Naidenov V., Raevski S., Mircheva V., Cherneva M. New modified AGM separator and its influence on the performance of VRAL batteries // J. Power Sources. 2003. Vol. 113. P. 209–227.
6. Naidenov V., Pavlov D., Cherneva M. Three-layered absorptive glass mat separator with membrane

for application in valve-regulated lead-acid batteries // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 192. P. 730–735.

7. Gas recombinant battery separator : Pat. USA 5928811, H01M2/16 / Khavari M. Filed 11.04.1997. Appl. № 839391. Publ. 27.07.99.

8. Филатов И. Ю., Филатов Ю. Н., Якушкин М. С. Электроформование волокнистых материалов на основе полимерных микро- и нановолокон. История, теория, технология, применение // *Тонкие химические технологии*. 2008. Т. 3, № 5. С. 3–18.

9. Бурашникова М. М., Денисова Т. С., Захаревич А. М., Казаринов И. А. Структурные характеристики абсорбтивно-стеклянных сепараторов

и их влияние на эффективность ионизации кислорода в макетах свинцово-кислотных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2012. Т. 12, № 3. С. 117–123.

10. 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. 132 с.

11. Burashnikova M. M., Kazarinov I. A., Khramkova T. S., Shmakov S. L. Pressure influence on the structural characteristics of modified AGM separators : A standard contact porosimetry study // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 291. P. 1–13.

REFERENCES

1. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker, eds. *Valve-regulated Lead-Acid Batteries*. ELSEVIER, 2004. 602 p.

2. Oldham France, Amer-Sil, Hollingsworth & Vose, University of Kassel, *BE97–408S Task 1(a), 3 Months Periodic Progress Report, 10 August 1998*, Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 1998.

3. Oldham France, Amer-Sil, Hollingsworth & Vose, University of Kassel, *BE97–4085 Task 1(a), Periodic Progress Report Six Months, 22 August 2000*, Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 2000.

4. Pavlov D., Ruvski S. I., Naidenov V. B., Mircheva V. V., Petkova G. A., Dimitrov M. K., Rogachev T. V., Cherneva-Vasileva M. H. *Valve-regulated lead-acid cells and batteries and separators used in such cells and batteries*. Patent USA, no. 6509118, 2003.

5. Pavlov D., Naidenov V., Raevski S., Mircheva V., Cherneva M. New modified AGM separator and its influence on the performance of VRAL batteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 113, pp. 209–227.

6. Naidenov V., Pavlov D., Cherneva M. Three-layered absorptive glass mat separator with membrane

for application in valve-regulated lead-acid batteries. *J. Power Sources*, 2009, vol. 192, pp. 730–735.

7. Khavari M. *Gas recombinant battery separator*. Patent USA, no. 5928811, 1999.

8. Filatov I. Y., Filatov Y. N., Yakushkin M. S. Electrospun fibrous materials from polymer micro- and nanofibers. History, theory, technology, application. *Fine Chemical Technologies*, 2008, vol. 3, no. 5, pp. 3–18 (in Russian).

9. Burashnikova M. M., Denisova T. S., Zakharevich A. M., Kazarinov I. A. Structural Characteristics of Absorbent Glass Mat Separators and their Influence on Oxygen Ionization Rate in Models of Lead-Acid Accumulators. *Electrochemical Energetics*, 2012, vol. 12, no. 3, pp. 117–123 (in Russian).

10. Homskaja E. A., Kazarinov I. A., Semykin A. V., Gorbacheva N. F. *Макрокинетика газовых циклов в герметичных аккумуляторах* [Macrokinetics of gas cycles in sealed batteries]. Saratov, Izdatelstvo Saratovskogo universiteta, 2008, 132 p. (in Russian).

11. Burashnikova M. M., Kazarinov I. A., Khramkova T. S., Shmakov S. L. Pressure influence on the structural characteristics of modified AGM separators: A standard contact porosimetry study. *J. Power Sources*, 2015, vol. 291, pp. 1–13.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Избасарова Ания Айдаровна – аспирант кафедры физической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: +7 (452) 51-64-13, e-mail: anya.sapisheva@yandex.ru

Бурашникова Марина Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: +7 (452) 51-64-13, e-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Избасарова А. А., Бурашникова М. М. Эффективность ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием сепаратора из абсорбтивно-стеклянной матрицы и нетканого волокнистого материала на основе поливинилиденфторида и полистирола // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 2. С. 73–86. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-73-86>

For citation

Izbasarova A. A., Burashnikova M. M. Efficiency of Oxygen Ionization in the Mock-up of Lead-Acid Battery with Use Separator from Absorptive Glass Mat and Non-Woven Fibrous Materials Based on Polyvinylidene fluoride and Polystyrene. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 73–86 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-73-86>