

УДК 541.136

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АБСОРБТИВНО-СТЕКЛЯННЫХ СЕПАРАТОРОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИОНИЗАЦИИ КИСЛОРОДА В МАКЕТАХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

М. М. Бурашникова, Т. С. Денисова, А. М. Захаревич, И. А. Казаринов

Саратовский государственный университет, Россия

E-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Поступила в редакцию 01.09.2012 г.

Изучены наиболее важные структурные и физико-механические свойства сепарационных материалов на основе абсорбтивных стеклянных матриц «Hollingswoth and Vose», «Bernard Dumas», «BMSK AT Nippon», предназначенных для свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА). Показано, что на распределение пор по радиусам сильное влияние оказывает приложенное давление: при сжатии 50 кПа происходит значительное уменьшение размера пор. Однако для сепарационного материала «BMSK AT Nippon» доля пор с радиусом от 5 до 10 мкм значительно выше, чем для сепарационных материалов «Hollingswoth and Vose» и «Bernard Dumas». Изучение процесса поглощения кислорода на отрицательном электроде в макетах СКА показало, что наиболее эффективно процесс поглощения кислорода происходит в макетах СКА с сепарационным материалом «BMSK AT Nippon».

Ключевые слова: свинцово-кислотные аккумуляторы, абсорбтивностеклянные матрицы, пористая структура, кислородный цикл.

The most important structural and physicochemical properties of absorbent glass mat separators «Hollingswoth and Vose», «Bernard Dumas», «BMSK AT Nippon» intended for lead-acid battery (LAB) are studied. It is shown that on pore size distribution strong influence puts the enclosed pressure: at compression 50 kPa there is a considerable reduction of the size of a pore. However for the separation material «BMSK AT Nippon» the share of pores with radius from 5 to 10 microns is much higher, than for the separation materials «Hollingswoth and Vose» and «Bernard Dumas». Studying of process of oxygen absorption on negative an electrode in the LAB models showed that most effectively process of absorption of oxygen occurs in the LAB models to the separation material «BMSK AT Nippon».

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

ВВЕДЕНИЕ

Важную роль в работе герметизированного свинцового аккумулятора (ГСА) играет сепаратор. Это связано с тем, что назначение его многофункционально. Применяемый сепарационный материал должен не только соответствовать всем требованиям, предъявляемым к открытому свинцовому аккумулятору (химическая стойкость в кислой среде, электронная изоляция, достаточно высокая пористость для низкого ионного сопротивления в среде электролита, высокая стабильность параметров, высокая прочность для предотвращения пробоя дендритами свинца), но помимо этого он должен создавать заданное давление на группу электродных пластин для торможения процесса оплывания активных масс и для улучшения контакта между частицами активного материала, иммобилизовывать электролит и обеспечивать достаточный транспорт кислорода от положительной пластины к отрицательной. Последнее требует наличия газовых каналов между пластинами, поскольку коэффициент диффузии кислорода по электролиту приблизительно на четыре порядка меньше, чем в газовой среде [1].

В конечном итоге, свойства сепарационного

материала во многом определяют срок службы и ёмкостные характеристики ГСА.

Разработано два основных подхода для обеспечения особой комбинации иммобилизации электролита и пористости, требующихся для ГСА. По одному способу [2] электролит фиксируется как гель посредством добавления 5–8%-ного пирогенного кварца. Подсушка геля открывает газовые каналы для прохода кислорода, а в остатках геля остается кислота для участия в электродных реакциях. Обычно вставляют еще лист микропористого материала для защиты от металлических коротких замыканий и фиксации сепаратора внутри пластин. По другому способу [3] используют микростекловолоконный сепаратор с очень высокой пористостью, абсорбирующий большой объём электролита. Батареи на основе абсорбтивной стеклянной матрицы (АСМ) используются более широко, чем гелевые, ввиду меньшей стоимости и более высоких пределов изменения мощности источника тока.

Мировыми лидерами в производстве стеклянных микроволоконных сепараторов для герметизированных свинцовых аккумуляторов являются компании «Amer-Sil» (США), «Nippon Sheet Glass Co LTD» (Япония), «Bernard Dumas» (Франция),

«Hollingsworth and Vose» (США), которые выпускают сепарационные материалы с различной площадью поверхности и массой на единицу площади.

Многофункциональность сепарационных материалов требует наличия определённых физических свойств, которые, в свою очередь, связаны с их структурными характеристиками.

Целью работы явилось изучение взаимосвязи структурных характеристик некоторых микро-стекловолоконных сепарационных материалов и эффективности кислородного цикла в макетах свинцово-кислотного аккумулятора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были исследованы микро-стекловолоконные сепарационные материалы производства «Hollingsworth and Vose» (США), «Bernard Dumas» (Франция), «BMSK AT Nirron» (Япония) с толщиной 2.82, 3.15, 1.07 мм соответственно (при давлении 10 кПа).

Степень сжатия (K) сепарационных материалов рассчитывалась по формуле

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

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

Величины остаточной деформации (ОД) рассчитывались по формуле

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

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.

Значения удельной поверхности сепараторов определялись по методу БЭТ на быстродействующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA (США).

Морфология поверхности сепарационных материалов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU.

Для исследования пористой структуры сепарационных материалов использовался метод контактной эталонной порометрии [4] при различных давлениях на сепаратор.

Общая пористость определялась методом гидростатического взвешивания.

Изучение процесса поглощения кислорода на отрицательном электроде проводилось в ячейке, схема которой приведена на рис. 1. Скорость реакции электрохимического восстановления кислорода определялась потенциостатическим ме-

тодом по изменению тока катодной поляризации заряженного свинцового электрода при подаче на него газообразного кислорода. Скорость выделения кислорода в межэлектродный зазор задавалась гальваностатическим включением генерирующего кислород (диоксидно-свинцового) электрода 1 (сначала ток увеличивали от 50 до 700 мА – прямой ход, затем уменьшали до 50 мА – обратный ход). Далее эта операция повторялась еще два раза. Таким образом, на отрицательном электроде без предварительной его подзарядки осуществлялось три опыта по определению скорости ионизации (поглощения) кислорода. Все электроды разделялись пористыми сепараторами – 2. Поглощающие газ свинцовые электроды 3 включались в независимую потенциостатическую цепь. Подачей тока в «гальваностатическую цепь» в систему сепаратор – электрод с заданной скоростью подавался кислород. При этом ток потенциостатической поляризации свинцового электрода возрастал на величину, соответствующую скорости восстановления кислорода.

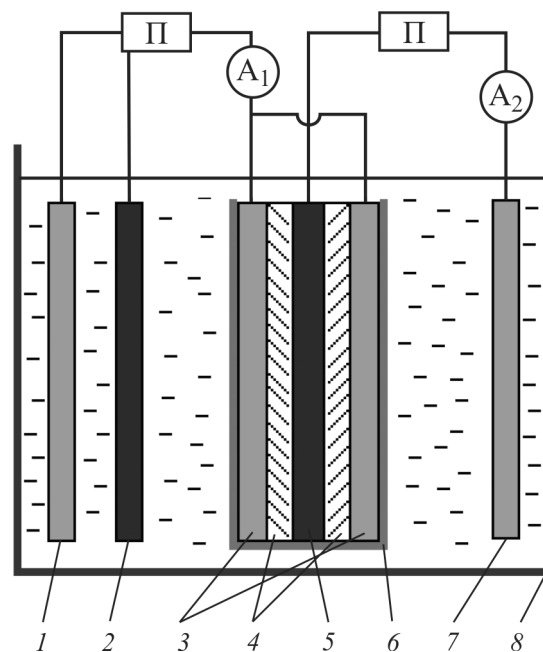


Рис. 1. Схема ячейки для исследования реакции ионизации (поглощения) кислорода на свинцовых электродах СКА: Г – гальваностат; П – потенциостат; А₁, А₂ – амперметры; 1 – электрод сравнения для потенциостатической цепи ($S = 3 \times 4 \text{ см}^2$); 2 – вспомогательные электроды для потенциостатической цепи ($S = 2 \times 7 \text{ см}^2$; 2 шт.); 3 – свинцовые электроды для поглощения газа ($S = 4 \times 4.5 \text{ см}^2$; 2 шт.); 4 – исследуемый сепарационный материал; 5 – диоксидно-свинцовый газогенерирующий электрод ($S = 1.5 \times 3.5 \text{ см}^2$); 6 – винилпластовая ячейка, которая зажималась болтами до давления 10 кПа; 7 – вспомогательный электрод для гальваностатической цепи ($S = 2 \times 7 \text{ см}^2$; 4 шт.); 8 – ячейка с электролитом

В этих опытах использовались положительные и отрицательные электроды свинцово-кислотного аккумулятора марки 12 САМ-40 производства ОАО «НИИСТА» (г. Подольск, Московской обл.)¹.

Перед каждым опытом с новым сепарационным материалом проводилось циклирование рабочих электродов с целью приведения их в глубоко заряженное состояние.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из важных характеристик сепарационных материалов является величина их общей пористости. Высокая пористость – необходимое условие для эффективного заполнения кислотой и транспорта кислорода. В табл. 1 приведены результаты по измерению общей пористости исследуемых сепараторов. Из таблицы видно, что все материалы имеют высокую пористость, которая составляет порядка 94–95%. Только при давлении 50 кПа эта величина снижается до 90–92%.

Важной характеристикой сепараторов является его компрессионные свойства. Микроволоконные стекломатричные сепараторы, используемые в ГСА, легко сжимаемые, и это свойство обеспечивает уплотнение межэлектродного зазора. Однако при циклировании с глубоким разрядом положительная пластина подвергается структурным изменениям. Расширение активного материала связано с тем, что твёрдый продукт реакции разряда $PbSO_4$ занимает больший молярный объём, чем PbO_2 , кроме того, происходит увеличение размеров в плоскости пластины вследствие растягивания решетки растущим коррозионным слоем. Не испытывая внешних ограничений, активный материал размягчается, контакты между частицами становятся более слабыми, что приводит к осыпанию активного материала и, как следствие, к потере ёмкости и снижению срока службы.

Если активный материал поджимается сепаратором, расширение и осыпание активного материала находятся под контролем, и срок службы

Таблица 1

Общая пористость сепараторов при различных давлениях

p, кПа	Общая пористость, %		
	«Hollingsworth and Vose»	«Bernard Dumas»	«BMSK AT Nippon»
10	94	94	94
20	95	95	94
30	94	94	94
50	90	91	92

аккумулятора продлевается. Фактически стекловолокна в АСМ-сепараторе действуют как пружины в сдерживании расширения активного материала положительной пластины при циклировании. При изучении факторов, обуславливающих отказ ГСА [5], было установлено, что сжатие активного материала положительных пластин сепаратором является критическим фактором для борьбы с преждевременной потерей ёмкости. В работе [6] было показано, что для контроля за ростом пластин необходимо давление в блоке пластин более 40 кПа.

На рис. 2 показана зависимость степени сжатия исследуемых сепараторов от величины приложенного давления в диапазоне 10–50 кПа. Из

рис. 2 видно, что исследуемые сепараторы обладают различными компрессионными свойствами. Наиболее низкое значение коэффициента сжатия имеет сепаратор «Hollingsworth and Vose». Его величина при давлении 50 кПа составляет 20.2% от толщины сепаратора при давлении 10 кПа. Для сепаратора «BMSK AT Nippon» это значение составляет 25.2%. Более высокое значение коэффициента сжатия практически при всех нагрузках имеет сепаратор «Bernard Dumas», при давлении 50 кПа его значение составляет 31.7%. Также видно, что для этого сепаратора даже при небольших степенях сжатия имеет место необратимая потеря толщины сепаратора: при снижении нагрузки до исходного значения 10 кПа величина остаточной деформации составила 20.6%. Сепаратор «BMSK AT Nippon» характеризуется наименьшей вели-

¹ Авторы благодарят коллег из ОАО «НИИСТА» за предоставленные электродные пластины.

чиной необратимой потери толщины (величина остаточной деформации – 6.5%). Для сепаратора «Hollingsworth» значение ОД составляет 9.2%.

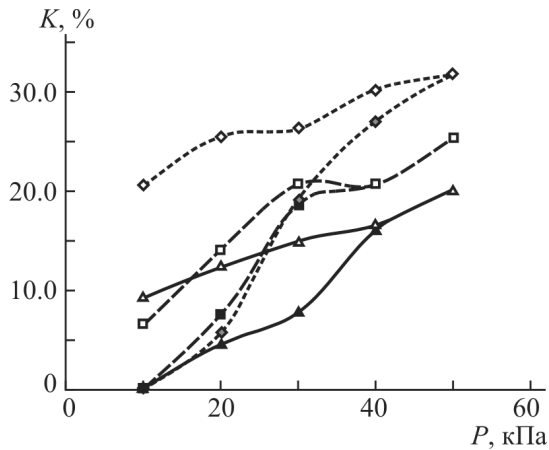


Рис. 2. Зависимость степени сжатия исследуемых сепараторов от величины приложенного давления: прямой ход (увеличение прикладываемой нагрузки): ▲ – «Hollingsworth and Vose»; ◆ – «Bernard Dumas»; ■ – «BMSK AT Nippon»; обратный ход (уменьшение прикладываемой нагрузки): Δ – «Hollingsworth»; ◇ – «Bernard Dumas»; □ – «BMSK AT Nippon»

Таким образом, образцы сепараторов «Hollingsworth and Vose» и «BMSK AT Nippon» обладают достаточными упругими свойствами, их остаточная деформация даже после нагрузки в 50 кПа не превышает 10%.

На рис. 3 показаны электронные микрофотографии поверхности исследуемых образцов, снятые с поверхности сепаратора и с поперечного среза. Из приведённых микрофотографий видно, что размер пор в направлении, перпендикулярном плоскости листа сепаратора (поверхность), имеют большие значения, чем в плоскости, перпендикулярной срезу сепаратора (торец).

Сепарационные материалы сочетают в себе волокна с различным диаметром – от 0.3 до 3 мкм, что и позволяет формировать пористую структуру с определенными размерами пор и соответствующую этим порам величину удельной поверхности (рис. 4, табл. 2).

Из полученных данных видно, что при давлении 10 кПа доля пор с радиусом менее 1 мкм и более 50 мкм невелика для всех сепараторов. Основная доля пор приходится на размеры 1–5 мкм, 5–10 мкм, 10–50 мкм. Однако сепаратор

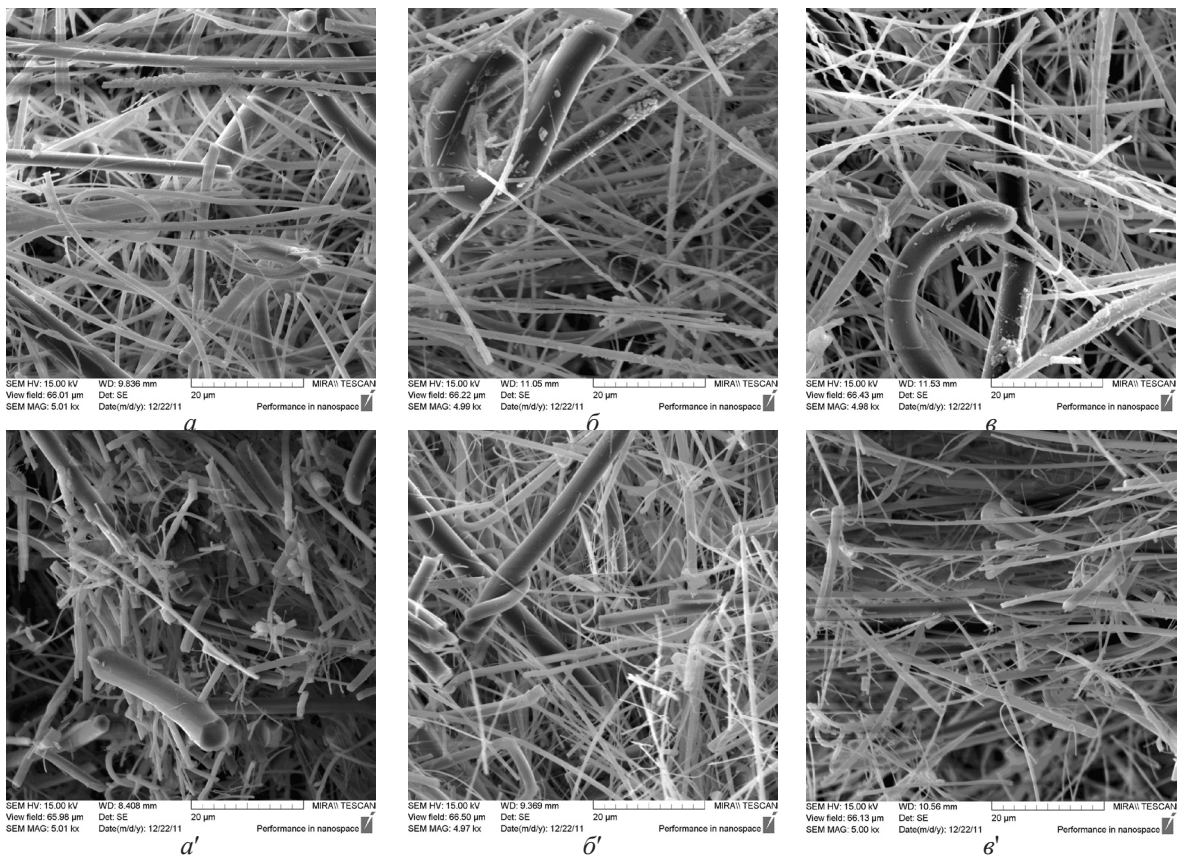


Рис. 3. Электронные микрофотографии исследуемых сепарационных материалов: «Hollingsworth and Vose» (а, а'), «Bernard Dumas» (б, б'), «BMSK AT Nippon» (в, в'); а, б, в – съёмка с поверхности, а', б', в' – съёмка с поперечного среза

«Bernard Dumas» является более крупнопористым. Доля пор с радиусом в диапазоне 10–50 мкм составляет 25% (при давлении 10 кПа), тогда как для сепарационных материалов «Hollingswoth and Vose» и «BMSK AT Nirpon» эта величина порядка 15%. Соответственно сепаратор «Bernard Dumas» имеет меньшее значение удельной поверхности, которое составляет $0.61 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ по сравнению с двумя другими образцами сепарационных материалов (1.46 и $2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для «Hollingswoth and Vose» и «BMSK AT Nirpon» соответственно).

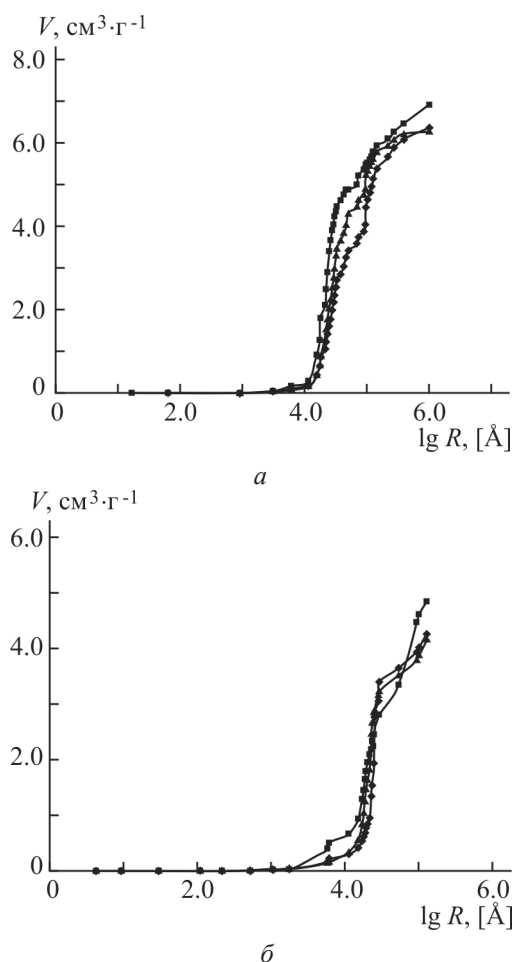


Рис. 4. Интегральные кривые зависимости объёма пор (влажесодержания) от радиуса пор для сепараторов: \blacktriangle – «Hollingswoth and Vose»; \blacklozenge – «Bernard Dumas»; \blacksquare – «BMSK AT Nirpon» при давлениях 10 кПа (а) и 50 кПа (б)

При увеличении давления до 20 кПа и особенно до 30 кПа наблюдается увеличение доли пор с радиусом более 50 мкм. Это, возможно, связано с тем, что в данных условиях имеет место смещение волокон стеклянной матрицы. Дальнейшее увеличение давления до 50 кПа приводит к тому, что для всех сепараторов поры с радиусом более

50 мкм отсутствуют, доля пор с радиусом 10–50 мкм уменьшается. Их количество становится меньше 10 %. Соответственно доля пор с радиусом 5–10 мкм увеличивается, особенно для сепаратора «BMSK AT Nirpon». Но для этого сепаратора характерно уменьшение доли пор с размером 1–5 мкм. Напротив, для сепараторов «Hollingswoth and Vose» и «Bernard Dumas» наблюдается увеличение доли пор с этим радиусом. Таким образом, при таком сжатии происходит уменьшение размеров пор. Необходимо отметить, что при давлении 50 кПа пористая структура сепарационных материалов «Hollingswoth and Vose» и «Bernard Dumas» становится близкой (доля пор с радиусом 1–5 мкм составляет порядка 75%, доля пор радиусом 5–10 – 13%), тогда как для сепарационного материала «BMSK AT Nirpon» доля пор с радиусом от 5 до 10 мкм значительно выше (34%).

Изучение процесса поглощения кислорода на отрицательном электроде в макете СКА проводилось при сжатии электродного блока давлением 10 кПа. На рис. 5 приведены зависимости эффективности процесса ионизации кислорода $I_{\text{п}}/I_{\text{в}}$ на свинцовых электродах в макете СКА с исследуемыми сепараторами от скорости выделения кислорода $I_{\text{в}}$ на диоксидосвинцовом электроде на первом и третьем циклах. Из рис. 5, а видно, что с ростом интенсивности выделения кислорода эффективность процесса ионизации кислорода снижается для всех исследуемых сепарационных материалов. Наилучшие характеристики показал сепаратор «BMSK AT Nirpon». Эффективность поглощения кислорода в зависимости от его тока выделения составляла от 86 до 50%. Для сепаратора «Hollingswoth and Vose» эта величина составляет от 66 до 40%, а для сепаратора «Bernard Dumas» – от 46 до 30%. На обратном ходе (рис. 5, б) наблюдается некоторое снижение эффективности поглощения кислорода на отрицательном электроде в случае использования сепаратора «BMSK AT Nirpon». Напротив, для сепараторов «Hollingswoth and Vose» и «Bernard Dumas» наблюдается увеличение эффективности этого процесса.

На третьем цикле (рис. 5, в, г) для сепаратора «Bernard Dumas» наблюдается увеличение эффективности поглощения кислорода при всех токах в прямом и обратном направлениях. Для сепаратора «Hollingswoth and Vose» имеет место увеличение этой величины на всех токах в прямом направлении, а в обратном – на больших токах, а для сепаратора «BMSK AT Nirpon» наблюдается увеличение эффективности поглощения кислорода на прямом и обратном ходе только на больших токах. Повышение эффективности поглощения кислорода на третьем цикле, особенно для сепараторов

Таблица 2

Распределение пор по радиусам для исследуемых сепарационных материалов и их удельная поверхность

Сепарационный материал	Давление, кПа	Радиус пор, мкм				
		0.001–1	1–5	5–10	10–50	50–100
		Относительный объём пор, %				
«Hollingswoth and Vose» ($S_{уд} = 1.46 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)	10	1.6	62.8	19.0	15.5	1.1
	20	1.6	60.9	4.8	19.1	13.6
	30	2.8	61.2	4.4	9.0	22.6
	50	4.0	73.5	13.1	9.4	0
«Bernard Dumas» ($S_{уд} = 0.61 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)	10	1.8	49.1	19.0	25.5	4.5
	20	2.2	36.8	11.5	37.1	12.4
	30	2.9	38.4	6.5	25.1	27.1
	50	4.9	74.9	12.8	7.3	0
«BMSK AT Nippon» ($S_{уд} = 2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)	10	2.4	68.4	8.4	14.3	6.5
	20	4.3	64.0	9.7	17.9	4.1
	30	6.4	54.8	3.7	14.7	20.4
	50	10.4	47.7	34.3	7.6	0

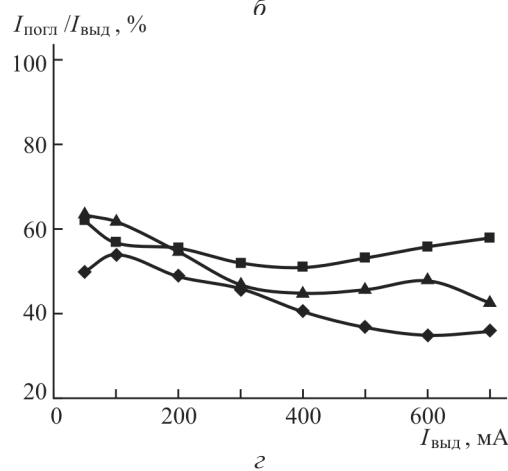
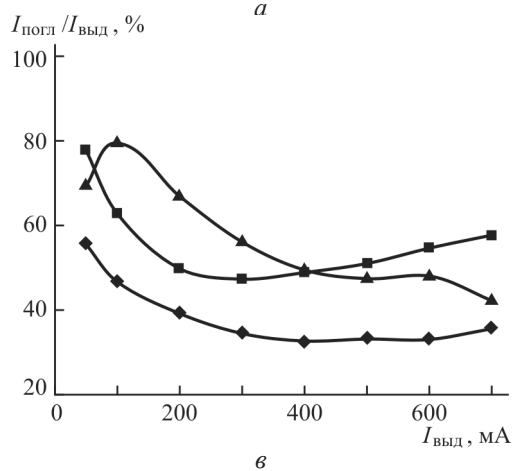
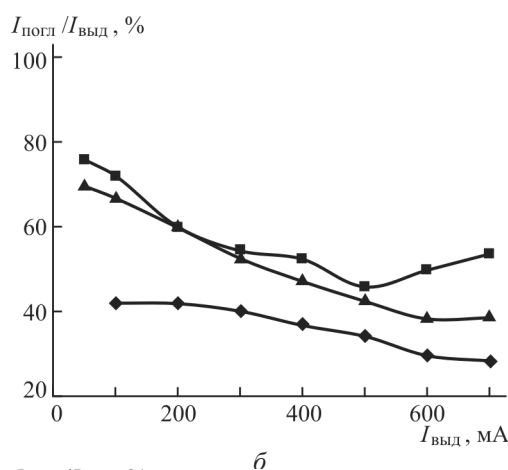
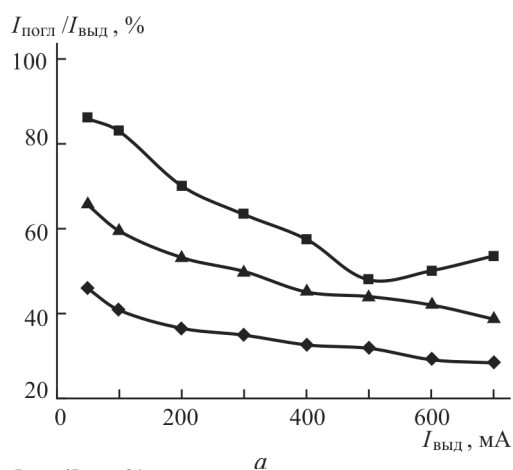


Рис. 5. Эффективность процесса ионизации кислорода на свинцовых электродах в макетах СКА в 1-м опыте (прямой (а) и обратный (б) ход) и 3-м опыте (прямой (е) и обратный (z) ход) при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепараторами из абсорбтивно-стеклянных матриц ($p = 10 \text{ кПа}$): \blacktriangle – «Hollingswoth and Vose»; \blacklozenge – «Bernard Dumas»;

\blacksquare – «BMSK AT Nippon»

«Hollingswoth and Vose» и «Bernard Dumas», видимо, связаны с тем, что на первом цикле формируется газожидкостная система, которая сохраняется и на последующих циклах, облегчая тем самым доставку газа в поры свинцового электрода.

В целом более высокая эффективность поглощения кислорода в макете СКА наблюдается при использовании сепарационного материала «BMSK AT Nippon», что связано с некоторыми особенностями его структуры. Этот сепаратор более мелкопористый и имеет наименьшую толщину (см. табл. 2). Известно, что для свинцового электрода СКА доля пор с размером менее 5 мкм составляет порядка 85% [7]. Поэтому мелкопористый хорошо прилегающий к электроду сепарационный материал способен создавать условия для формирования единой газожидкостной системы в межэлектродном зазоре, обеспечивая высокую скорость подачи кислорода в поры электрода, что и приводит к более высокой эффективности его поглощения [1].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что все исследуемые образцы сепарационных материалов на основе абсорбтивных стеклянных матриц «Hollingswoth and Vose», «Bernard Dumas», «BMSK AT Nippon» являются высокопористыми объектами: даже при давлении 50 кПа величина их общей пористости составляет свыше 90 %. Образцы сепараторов «Hollingswoth and Vose» и «BMSK AT Nippon» обладают достаточными упругими свойствами, их остаточная деформация после нагрузки в 50 кПа не превышает 10%.

2. Исследование пористой структуры сепарационных материалов методом КЭП при давлении 10кПа показало, что наиболее крупнопористым объектом является образец сепаратора «Bernard Dumas».

Показано, что на распределение пор по радиусам сильное влияние оказывает приложенное давление: при сжатии 50 кПа происходит значительное уменьшение размера пор. При этом давле-

нии пористые структуры сепарационных материалов «Hollingswoth and Vose» и «Bernard Dumas» становятся близкими (доля пор с радиусом 1–5мкм составляет порядка 75%, доля пор с радиусом 5–10 – 13%), тогда как для сепарационного материала «BMSK AT Nippon» доля пор с радиусом от 5 до 10 мкм значительно выше (34%).

3. Изучение процесса поглощения кислорода на отрицательных электроде в макетах СКА показало, что эффективность поглощения кислорода с помощью исследуемых сепараторов изменяется от 30 до 86% в зависимости от скорости его выделения. Наиболее эффективно процесс поглощения кислорода происходит в макетах СКА с сепарационным материалом «BMSK AT Nippon», что обусловлено некоторыми особенностями его структуры (более мелкопористый и имеет наименьшую толщину).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хомская Е. А., Казаринов И. А., Семькин А. В., Горбачева Н. Ф. Макрокинетика в газовых циклах в герметичных аккумуляторах. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2008. 132 с.
2. Пат. 3257237. US, H01M 10/06 (20060101); H01M 10/10 (20060101); H01M 2/12 (20060101); H01M 10/34 (20060101). Lead acid type storage battery / Jache O; заявл.: 27.01.1961 г.; опубл. 21.06.1966 г.
3. Пат. 3862861. US, H01M 10/34 (20060101); H01M 10/34 (20060101); H01M 4/68 (20060101); H01M 4/66 (20060101); H01M 4/66 (20060101); H01M 2/16 (20060101); H01M 2/16 (20060101); H01M 4/68 (20060101). Maintenance-free type lead acid. / McClelland D. H., Devitt J. L.; заявл.: 30.05.1972 г.; опубл. 28.01.1975 г.
4. Вольфович Ю. М., Багоцкий В. С., Сосенкин В. Е., Школьников Е. И. // Электрохимия. 1980. Т. 16, вып. 8. С. 1620–1653.
5. Hollenkamp A. F. // J. Power Sources. 1996. Vol. 59. P. 87–98.
6. Takahashi K., Tsubota M., Yonezu K., Ando K. // J. Electrochem. Soc. 1983. Vol. 130. P. 2144.
7. Кадникова Н. В., Бурашникова М. М., Зотова И. В., Шишова М. А., Луцкова Т. А., Казаринов И. А. // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9, № 4. С.199–208.