

УДК 541.136, 621.355

Ю.В. Полищук, В.М. Серебритский, Т.А. Зверева

СЕПАРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ БАТАРЕЙ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск

Экспериментальным путем определены значения относительного сопротивления и пористости сепарационных материалов для стартерных свинцово-кислотных батарей. Для сепаратора стекломат пористость составляет около 77%. Относительное сопротивление стекломата возрастает по мере уменьшения толщины сепаратора.

Введение

Эффективность работы и срок службы любого химического источника тока, среди прочего, в значительной степени зависит от выбора сепарационного материала. В современных батареях сепарационные материалы редко выполняют только функцию разделения межэлектродного пространства. Они также могут осуществлять другие функции, например, электролита (полимерные электролиты в литиевых системах) или обеспечение замкнутого кислородного цикла в герметичных аккумуляторах. В любом случае тип аккумулятора и область его применения обуславливают требования к сепарационным материалам.

Сепараторы, как правило, представляют собой тонкие пористые листы. Малые поры сепаратора позволяют электрическому заряду переходить между пластинами без короткого замыкания. Сепараторы специальной формы создают необходимый для обеспечения электрической емкости запас электролита в межэлектродном пространстве. Кроме того, сепараторы фиксируют зазор между электродами и исключают вероятность

их сдвига при тряске и вибрации.

В течение всей истории развития современных аккумуляторов в качестве сепараторов использовались как природные (каучук; древесина), так и синтетические материалы (стекло, различные полимеры). В табл. 1 показаны наиболее часто используемые типы сепараторов для свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА) различного назначения.

При выборе сепарационного материала следует учитывать такие характеристики, как:

- конфигурацию ребер и толщину основного слоя;
- пористость и структуру пор;
- электрическое сопротивление (определяется основной толщиной сепаратора, структурой пор и извилистостью);
- кислотостойкость;
- химическую чистоту;
- стойкость к компонентам электролита и активных масс.

В табл. 2 приведено сравнение некоторых сепарационных материалов для свинцово-кислот-

ных батарей [5–9].

Следует отметить, что микропористый дюропластик выпускается всего двумя специализированными немецкими компаниями, у которых их закупают все производители СКА. В литературе отмечается [10], что этот материал обладает низким внутренним сопротивлением, высокой вибропрочностью и температурной стабильностью. Такие свойства обусловлены введением специаль-

ных присадок из алюминия.

Несмотря на большое количество публикаций о разработке VRLA батарей, информация носит больше рекламный и декларативный характер. Конкретные значения физико-химических параметров сепарационных материалов отсутствуют, как и другие важные характеристики конструкции и активных масс, представляющие собой закрытую коммерческую информацию.

Таблица 1

Наиболее часто используемые типы сепараторов в зависимости от области применения аккумуляторной батареи

Назначение аккумуляторной батареи	Тип используемого сепаратора
Стартерные АКБ	Сепараторы-конверты из микропористого полиэтилена (ПЭ) [1]
	Листовые сепараторы из поливинилхлорида – мипласт (ПВХ) [1]
	Листовые сепараторы из целлюлозы [1]
	Стекломаты (AGM*) [2]
	Микропористый дюропластик (GEL*) [3]
Тяговые АКБ	Рукавные или листовые сепараторы из каучука/полиэтилена [1]
	Стекловолок/перфорированный винипласт. Между электродами дополнительно может быть положен ребристый мипластовый сепаратор [4]
	Листовые сепараторы из каучука (жесткие) [1]
	Листовые сепараторы из ПВХ [1]
АКБ глубокого цикла разрядки (гольф-машины, погрузчики)	Листовые сепараторы из каучука / микропористого полиэтилена [1]
	Сепараторы-конверты из ПЭ [1]
Стационарные АКБ (источники бесперебойного питания, телекоммуникации)	Листовые сепараторы из каучука / микропористого полиэтилена [1]
	Листовые сепараторы из микропористого полиэтилена [1]
	Листовой сепаратор на основе феноловых смол [1]

Примечание: * – в последнее время широкое применение находят два типа батарей – «герметичные» SLA (sealed lead acid battery – герметичные свинцово-кислотные батареи) или VRLA (Valve Regulated Lead Acid – свинцово-кислотные батареи с клапанным регулированием). В них иммобилизация электролита происходит двумя путями. В первом – за счет использования электролита в виде геля (GEL-технология), приготовленного с использованием мелкодисперсной пудры двуокиси кремния. Этот гель превращается в пространственную решетку, не участвующую в химической реакции, но обладающую большой поверхностью, сорбирующей молекулы воды и кислоты. Постепенно эта структура начинает разрастаться, в ней возникают напряжения, образуются микротрещины – каналы для прохождения заряженных ионов. Выделяющийся кислород мигрирует на отрицательный электрод. Во втором случае жидким электролитом пропитывают сепаратор, выполненный из пористого инертного материала, похожего на стекловату. Этот сепаратор в виде губки, заполняющей пространство между пластинами, удерживает в себе электролит за счет капиллярных сил поверхностного натяжения, обеспечивая качественную изоляцию пластин друг от друга и препятствует их механическому разрушению (AGM-технология, от англ. Absorbed Glass Material).

Таблица 2

Показатели сепараторов свинцовых аккумуляторов из разных материалов

Показатель	Мипор	Мипласт	Пластипор	Поровинил	Винипор	Дарамик	Стекломат
Объемная пористость, %	50–55	39–42	80–85	80–85	77–85	50–68	?90
Максимальный диаметр пор, мкм	3–5	30–40	15–25	25–50	1,5–4		?18
Средний диаметр пор, мкм	0,1–0,2	10,0–14,0	5,0–6,0	5,0–12,0	0,3–0,5	0,5	2–4; 10–25*
Относительное электросопротивление	4,5–5,5	4,0–5,0	2,5–3,5	3,5–4,0	3,0–5,0	3,8	–
Коэффициент извилистости пор	1,60	1,30–1,40	1,70	1,68–1,73	1,76–2,06	–	–
Сопротивление разрыву, Н/см ²	150–400	180–400	180–300	200–500	более 220	–	низкое
Эластичность	при изгибе ломается	хрупкий	удовлетворительно эластичен	эластичен	весьма эластичен	весьма эластичен	удовлетворительно эластичен

Примечание: * – абсорбирующий сепаратор должен иметь поры двух типов: одни для транспорта газа размером 2–4 мкм, другие – для транспорта ионов электролита размером 10–25 мкм [патент].

В настоящей работе определяли относительное электрическое сопротивление и пористость промышленных образцов сепарационных материалов, используемых в производстве стартерных свинцово-кислотных батарей на аккумуляторных заводах г. Днепропетровска:

- микропористого полихлорвинила «мипласт» (толщина 0,59 мм);
- микропористого полиэтиленового сепаратора «дарамик» (толщина 0,2 мм);
- стекломата (толщина 2, 1,2, 0,6 мм).

Методика эксперимента

Измерение относительного электрического сопротивления сепарационных материалов проводили с использованием четырехэлектродной ячейки. Электрическая схема установки приведена на рис. 1. Измерительная ячейка состоит из двух полуячеек, выполненных из плексигласа. Между ними с помощью специальной струбины зажимается испытуемый сепарационный материал. Края сепарационного материала предварительно пропитывали парафином, а сам сепарационный материал – исследуемым раствором. Ток подводили с помощью платиновых электродов. Токи фиксированы: 2; 5; 10; 15; 20 мА.

В результате предварительных испытаний [11, 12] было установлено, что такая ячейка не подходит для материалов, которые меняют свою толщину в результате деформации или по мере пропитки электролитом (стекломаты). В результате этих неконтролируемых изменений структуры сепаратора погрешность измерений достигала 17%. Специально для мягких деформирующихся сепараторных материалов была разработана конструкция ячейки, показанная на рис. 2. Расстояние между хлорсеребряными электродами сравнения составляло 10 мм. В данном варианте используются платиновый и никелевый электрод.

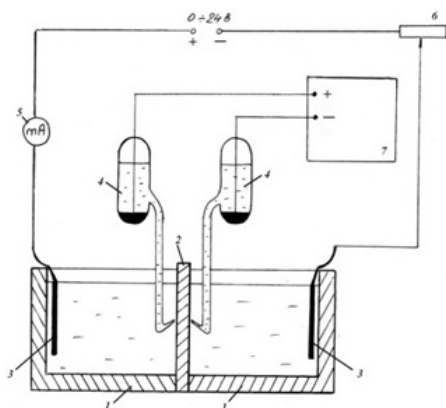


Рис. 1. Схема для измерения электрического сопротивления сепаратора. Цифрами обозначены: 1 – полуячейки; 2 – сепарационный материал; 3 – платиновые электроды; 4 – измерительные электроды; 5 – миллиамперметр; 6 – реостат; 7 – цифровой вольтметр

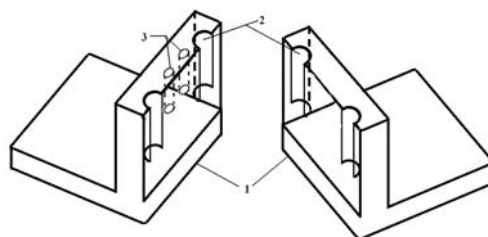


Рис. 2. Схематическое изображение ячейки для измерения электрического сопротивления мягких сепараторов. Цифрами обозначены: 1 – полуячейки; 2 – отверстия для ввода полярizingующих электродов; 3 – отверстия для ввода электродов сравнения

В отличие от первой ячейки, в которой электрический ток проходит поперек мембраны (фактически, путь тока определяется толщиной мембраны), во втором варианте ток идет вдоль сепаратора на расстояние, которое определяется положением полярizingующих электродов.

При выполнении измерений на сепараторах большой толщины из-за повышенного сопротивления наблюдалось увеличение температуры в области сепаратора. Поэтому для работы с мягкими диафрагмами во второй ячейке устанавливали меньшие токи – 0,25; 0,5; 0,75; 1 мА.

В качестве электролита в обоих случаях использовался 0,1 н. КСI.

Относительное сопротивление рассчитывали по формуле

$$R_{\text{отн}} = \frac{R_c}{R_{\text{эл-та}}}, \tag{1}$$

где $R_c = \frac{\Delta u}{\Delta I}$ – сопротивление сепарационного

материала, Ом; $R_{\text{эл-та}} = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\delta}{S}$ – сопротивление

электролита, Ом; χ – электропроводность электролита 0,1 н КСI; δ – толщина материала образца, среднее значение из измеренных в нескольких точках, см; S – площадь сепарационного материала, см²; $S=a \cdot h$; h – высота образца сепарационного материала, погруженного в раствор 0,1 н. КСI; a – ширина образца сепарационного материала, погруженного в раствор КСI 0,1 н.

Сопротивление сепаратора определяли по линейной зависимости $DU=f(DI)$. Каждую экспериментальную зависимость $DU=f(DI)$ измеряли не менее 5 раз.

Для определения пористости P образцов им придавали правильную геометрическую форму. После взвешивания образцы пропитывали водой, после чего фиксировали изменение массы. Рассчитывали пористость по формуле:

$$П = \frac{P_n - P_c}{\gamma \cdot V_c}, \quad \%, \quad (2)$$

где: P_n, P_c – вес пропитанного и сухого образца, соответственно, г; γ – плотность воды, 0,997 г/см³; V_c – объем сепаратора, см³.

Для каждого образца эксперимент проводили не менее 6 раз.

Экспериментальная часть

Как отмечалось ранее, толщина образцов стекломата составляла 2; 1,2 и 0,6 мм. Такие значения достигались путем сжатия исходного материала с толщиной 2 мм в ячейке за счет уменьшения зазора между полужайчками. Толщина мембраны оставалась постоянной в течение всего эксперимента. В табл. 3 представлены усредненные значения относительного электрического сопротивления для исследуемых образцов сепарационных материалов, полученных в ячейках разной конструкции. Величины, полученные для мипласта и дарамика, хорошо согласуются с литературными данными (табл. 2), несмотря на некоторые отличия величин, полученных в разных ячейках. Погрешность измерений составила 6%.

Таблица 3

Усредненные значения относительного сопротивления сепарационных материалов стартерных СКА

Тип сепаратора	Толщина, мм	Относительное сопротивление сепаратора	
		ячейка 1	ячейка 2
Мипласт	0,59	3,75	4,68
Дарамик	0,2	3,49	3,54
Стекломат	2,0	–	1,18
	1,2	–	1,47
	0,6	–	3,14

Увеличение относительного сопротивления стекломата по мере уменьшения толщины обусловлено уменьшением пористости. Если толщину сепаратора уменьшить согласно условию

$$a = \delta' / \delta (a < 1),$$

где: a – степень сжатия; δ', δ – толщина сепаратора после сжатия и исходная, соответственно, тогда для пористости можно записать выражение

$$П = V_{OP} / (V_{OP} + V_T), \quad (3)$$

где V_{OP} и V_T – соответственно объем порового пространства и твердой фазы исходного материала.

После сжатия до уровня a пористость материала станет равной

$$П' = a \cdot V_{OP} / (a \cdot V_{OP} + V_T) < П. \quad (4)$$

Из (4) легко видеть, что сжатие сепаратора уменьшает его пористость не пропорционально

степени сжатия a . Причем эффект от сжатия будет незначительным при большой начальной пористости. Этот вывод подтверждается данными табл. 3: при сжатии мембраны вдвое сопротивление увеличилось не вдвое, а только на 25%. По данным табл. 3 можно было бы определить пористость сепаратора.

При экспериментальном определении пористости стекломата было обнаружено, что жидкость вытекает из образца из-за наличия пор большого диаметра, вследствие чего погрешность измерения достигала 25%. Для повышения точности измерений собирали пакет из трех образцов материала. При этом погрешность измерения уменьшилась до 5%. Для образцов мипора и дарамика величина погрешности составляет около 3%. Значения пористости для последних (табл. 4) хорошо согласуются с литературными данными (табл. 2). Несмотря на относительно высокие значения пористости стекломата, полученные в экспериментах, их следует считать несколько заниженными из-за описанного выше эффекта «вытекания» жидкости.

Таблица 4

Пористость сепарационных материалов стартерных СКА

Тип сепаратора	Толщина, мм	Среднее значение пористости, %
Мипласт	0,59	31–34
Дарамик	0,20	64–66
Стекломат	5,30	74–79

Выводы

1. Разработана конструкция ячейки для измерения относительного сопротивления сепарационных материалов свинцово-кислотных батарей, склонных к деформации. Данная конструкция позволяет проводить измерения с погрешностью до 6%.

2. Величины относительного сопротивления микропористых мипласта и дарамика хорошо согласуются с литературными данными и находятся в пределах 3,8–4,7 и 3,5–3,55, соответственно. Для стекломата по мере деформации (толщина с 2 мм уменьшается до 0,6 мм) образца за счет уменьшения пористости происходит увеличение относительного сопротивления примерно в 2,5 раза.

3. Пористость мипласта и дарамика также хорошо согласуется с литературными данными. Для стекломата пористость в среднем составляет около 77%. Это значение несколько занижено из-за частичного вытекания жидкости из пор крупного диаметра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сепараторы для аккумуляторных батарей. Режим

доступа: <http://marlyrussia.ru/articles-19.php>

2. Тяговые свинцово-кислотные аккумуляторы для электровелосипедов: Часть 1 – устройство. Режим доступа: <http://www.e-bike.com.ua/viewarticle/id/44/>

3. Гелевые аккумуляторы GEL. Helios resource. Режим доступа: <http://helios-resource.ru/gelevye-akkumuljatory-gel.html>

4. Технические характеристики на свинцовые тяговые аккумуляторы «Курск ЭН-400-У2». Режим доступа: http://www.aist-co.ru/akkumuljatori/akkumuljatori_1_2.html

5. Егоров П.В., Ульянов С.Л. Аккумуляторные батареи. РАЗДЕЛ 2. Назначение и условия эксплуатации // Электрическое и электронное оборудование современных автотранспортных средств. Режим доступа: http://grachev.distudy.ru/Uch_kurs/avtoelektrinica/A/A.htm.

6. Пат. 2249884 Россия. МПК7 Н01М2/16, Н01М10/10. Сепаратор-стекломат для герметичных свинцовых аккумуляторов с абсорбированным электролитом / В.И. Барковский, В.В. Панкратов, Н.В. Кашанова, Р.Н. Кибардин, Л.Ф. Иртегова, И.Н. Тупицын (Россия). – № 2002107029/09; Заявлено 20.03.2002; Опубл. 10.09.2003. – 5 с.

7. Животинский П.Б. Пористые перегородки и мем-

браны в электрохимической аппаратуре. – Л.: Химия. – 1978. – 144 с.

8. Дасоян М.А., Новодержкин В.В., Томашевский Ф.Ф. Производство электрических аккумуляторов. – М.: Высш. шк. – 1977. – 381 с.

9. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. – М.: Энергоиздат. – 1981. – 360 с.

10. Гуревич В. Свинцово-кислотные аккумуляторы: устройство, принцип действия, применение // Силовая электроника. – 2012. – № 5. – С.38-44.

11. Полищук Ю.В., Зверева Т.А. Сепарационні матеріали для сучасних акумуляторів // Хімічні проблеми сьогодення: П'ята Всеукраїнська наукова конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. – Донецьк. – 2011. – С.143.

12. Зверева Т.А., Полищук Ю.В. Характеристики сепарационных материалов для свинцово-кислотных аккумуляторов // ДІПОпром-2011: від теорії до практики: V студентська науково-практична конф. – Дніпропетровськ. – 2011. – С.26-30.

Поступила в редакцію 11.07.2013