

УДК 541.136

ИОНИЗАЦИЯ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА НА РАБОЧИХ ЭЛЕКТРОДАХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

Н. В. Кадникова, М. М. Бурашникова, И. В. Зотова, М. А. Шишова¹, Т. А. Луцкова¹, И. А. Казаринов

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Россия

¹ОАО «Электроисточник», Саратов, Россия

E-mail: kazarinovIA@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 17.11.09 г.

Изучены практические важные параметры сепараторов из абсорбтивно-стеклянных матриц, выпускаемых различными фирмами и предназначенных для герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов: сжимаемость, электролитная ёмкость (впитываемость), скорость капиллярного подъема электролита, скорость поглощения кислорода на свинцовом электроде, скорость поглощения водорода на диоксидносвинцовом электроде. Показано, что использование исследуемых сепараторов обеспечивает принудительную подачу выделяющихся газов (кислорода или водорода) в поры поглощающего электрода и позволяет повысить скорость ионизации кислорода или водорода.

Ключевые слова: герметизированный свинцово-кислотный аккумулятор, ионизация кислорода и водорода, свинцовый и диоксидносвинцовый электроды, сернокислотный электролит, сепаратор, абсорбтивно-стеклянная матрица.

Some useful characteristics of the separators from glass-absorptive matrices produced by several manufacturers and intended for valve-regulated lead-acid batteries were studied, namely, compressibility, electrolyte capacity, capillary rise speed, oxygen absorption rate on the lead electrode, and hydrogen absorption rate on the lead-dioxide one. The usage of these separators provides forced pumping of the gases released (oxygen and hydrogen) to the absorptive electrode's pores and allows the oxygen and hydrogen ionization rates to be raised.

Key words: valve-regulated lead-acid battery, oxygen and hydrogen ionization, lead and lead-dioxide electrodes, sulfuric electrolyte, separator, glass-absorptive matrix.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность создания герметичных аккумуляторов нового поколения, не уступающих открытым системам по ёмкостным характеристикам и ресурсу, основывается на реализации в этих аккумуляторах газовых циклов (совокупности процессов выделения и поглощения газа в аккумуляторе) с помощью рабочих электродов, действующих по принципу газодиффузионных электродов топливных элементов. В этом случае поглощение газов осуществляется на рабочих электродах, противоположных по знаку тем, на которых газы выделяются. В кислородном цикле в качестве поглощающего электрода используется отрицательный свинцовый электрод, в водородном — положительный диоксидносвинцовый.

Для эффективного управления газожидкостным потоком в процессе заряда аккумулятора необходимо создать оптимальное соотношение пористых структур газопоглощающих электродов и межэлектродного пространства [1]. Структура межэлектродного пространства формируется структурой сепарационного материала и его компрессионными свойствами. Сепаратор является системой фиксации электролита, который находится в «жидкостных» порах и который должен иметь легкий доступ к активному веществу положительных и отрицательных

пластин. Кроме того, в герметичных аккумуляторах структура сепаратора должна способствовать выделяющимся газам свободно перемещаться от газовыделяющего электрода к противоположному, газопоглощающему. Последнее требует наличия газовых каналов, поскольку коэффициент диффузии кислорода и водорода в жидкости на несколько порядков меньше, чем в газовой среде. То есть в сепараторе должны быть «газовые» поры, обеспечивающие транспорт молекулярного кислорода и водорода. Для предотвращения транспорта выделяющегося газа вверх вдоль поверхности электрода свободные зазоры в межэлектродном пространстве следует уменьшить до размеров крупных пор газопоглощающих электродов. Для этого материал сепараторов должен быть достаточно пластичным, плотно прилегающим к поверхности аккумуляторных пластин.

Таким образом, направленный выбор сепарационных материалов, обеспечивающих создание единого межэлектродного пространства, позволяющего эффективно управлять газодиффузионным потоком, является одной из основных задач при совершенствовании герметизированных и создания герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов. Целью настоящей работы являлась оптимизация кислородного и водородного циклов в герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторах (СКА)

с использованием в качестве сепараторов некоторых образцов абсорбтивно-стеклянных матриц, производимых различными фирмами.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Электроды и сепарационные материалы, методы исследования их физико-химических свойств

В качестве рабочих газогенерирующих и газопоглощающих электродов использовались формированные пластины свинцовых (толщина 1.00 мм) и диоксидносвинцовых (толщина 1.16 мм) электродов авиационных свинцово-кислотных батарей производства ОАО «Электроисточник». Из пластин вырезались рабочие электроды площадью (3x4) см².

Кроме того, в целях обеспечения равномерности уплотнения межэлектродного зазора для получения кислорода или водорода использовался отформированный гладкий свинцовый электрод (свинцовая пластинка толщиной 1 мм), который моделировал идеально ровный по толщине диоксидносвинцовый или свинцовый электроды, функционирующие в режиме перезаряда. Это позволило предельно сократить количество электричества, идущее на восстановление сульфата свинца (II) (на отрицательном электроде) и образование высших оксидов свинца (на положительном электроде), и увеличить соответственно выход по току водорода и кислорода.

В качестве электрода сравнения в потенциостатических измерениях использовался заряженный свинцовый электрод площадью (1x3) см², который помещался в межэлектродном зазоре. Фактически используемый электрод сравнения представлял собой сульфатосвинцовый электрод сравнения, находящийся в том же растворе серной кислоты, что и рабочие электроды. Все потенциалы в данной работе приведены относительно этого электрода сравнения.

В качестве сепараторов использовались образцы абсорбтивно-стеклянных матриц нескольких типов:

сепаратор № 1 «Holling worth», толщиной 0.80 мм;

сепаратор № 2 «Keratech group», толщиной 0.58 мм;

сепаратор № 3 «Amer — Sil», толщиной 0.88 мм;

сепаратор № 4 «Amer — Sil», толщиной 0.96 мм;

сепаратор № 5 «Amer — Sil», толщиной 1.01 мм.

Элементный состав исследуемых сепарационных материалов изучался методом массспектроскопии на масс-спектрометре МИ-1305 с универсальной приставкой, включающей в себя ионную пушку и камеру мишени. Случайная погрешность метода составляет 0.001%, систематическая — 1%.

При исследовании пористой структуры образцов определялись следующие параметры: общая пористость, удельная поверхность, распределение пор по радиусам. Общая пористость определялась методом гидростатического взвешивания в декане: по разнице веса образца до и после пропитки (насыщения) его деканом [2]. Взвешивание проводилось на аналитических весах 1-го класса точности. Объем порового пространства, удельная поверхность, распределение пор по их радиусам определялись двумя методами: методом контактной эталонной порометрии (КЭП) в испарительном варианте [3] и методом Брунауера—Эммета—Теллера (БЭТ). Принцип метода КЭП состоит в том, что проводятся измерения равновесной зависимости влагосодержания исследуемого пористого тела от влагосодержания эталонного образца с известной интегральной структурной кривой (порометрической зависимостью). Метод БЭТ основан на процессе низкотемпературной адсорбции газа (азота) на поверхности пористых материалов. Изотерма адсорбции снималась на быстродействующем анализаторе Quantachrome NOVA, совмещенном с персональным компьютером.

1.2. Методика электрохимических измерений

Рабочая электрохимическая ячейка представляла собой макет герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора — трехэлектродный блок с плотной сборкой, состоящий из одного газогенерирующего (по центру) и двух газопоглощающих (по краям) электродов, между которыми размещался слой сепарационного материала. Кроме того, в качестве вспомогательных использовались по два симметрично расположенных диоксидносвинцовых и свинцовых электродов большой ёмкости во избежание нежелательного дополнительного газовыделения. Блок электродов, собранный в указанной последовательности, располагался между двумя пластинами из винипласта с постоянным поджимом. Электролитом служила аккумуляторная кислота серная (водный раствор H_2SO_4 $d = 1.28 \text{ г}/\text{см}^3$ + добавки Na_2SO_4 до $d = 1.30 \text{ г}/\text{см}^3$).

Скорость реакции электрохимического восстановления кислорода определялась потенциостатическим методом по изменению тока катодной поляризации заряженного электрода при подаче в системе

му «сепаратор—электрод» газообразного кислорода в ячейке, схема которой приведена на рис. 1.

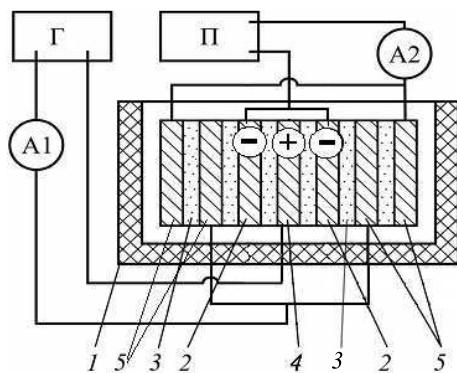


Рис. 1. Схема ячейки для исследования восстановления кислорода на свинцовом электроде: 1 — ячейка; А1, А2 — амперметры; Г — гальваностат; П — потенциостат; 2 — пористые свинцовые электроды для поглощения кислорода; 3 — сепаратор; 4 — диоксидносвинцовый электрод, генерирующий кислород; 5 — вспомогательные электроды

Сущность использованного метода, предложенного в работе [1], заключалась в следующем. Скорость выделения кислорода в межэлектродный зазор задавалась гальванистическим включением генерирующего кислород диоксидносвинцового электрода 4. Поглощающие газ отрицательные электроды 2 включались в независимую потенциостатическую цепь. После достижения постоянного значения фонового тока в систему «сепаратор — исследуемый отрицательный электрод» с заданной скоростью подавался кислород включением гальванистической цепи. При этом ток потенциостатической поляризации свинцового электрода возрастал на величину, соответствующую скорости восстановления кислорода.

Аналогично определялась скорость окисления водорода на диоксидносвинцовом электроде, с той лишь разницей, что в представленной схеме менялись местами положительный и отрицательный электроды.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Физико-химические параметры исследуемых сепарационных материалов и электродов

Элементный состав. Сепараторы на основе абсорбтивно-стеклянной матрицы изготавливают из кислотоупорной стекловаты без органических компонентов или полимерных стекловолокон. Для определения элементного состава исследуемых сепарационных материалов были сняты их полные масс-спектры, которые показали, что массовые числа элементов, входящих в их состав, находятся в основном в пределах от 1 до 60. В этой связи были сняты масс-спектры с более высоким разрешением в указанном интервале массовых чисел, которые показали, что исследуемые сепараторы имеют практически одинаковый качественный состав. В их составе обнаружены следующие элементы: бор, углерод, кислород, натрий, магний, алюминий, кремний, калий, кальций, железо.

По данным масс-спектров были рассчитаны концентрации элементов и их оксидов в исследуемых образцах сепарационных материалов, которые приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, исследуемые сепараторы имеют практически одинаковый

Таблица 1

Концентрация элементов и их оксидов в исследуемых образцах сепарационных материалов из абсорбтивно-стеклянных матриц

Сепаратор	Элемент	B	C	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
№1	C _{эл-та} , %	3.14	5.96	1.48	7.23	2.23	19.39	0.65	0.71	4.68
	C _{окс} , %	9.97	21.86	2.00	12.01	4.21	41.50	0.78	0.99	6.69
№2	C _{эл-та} , %	6.56	4.01	2.20	5.70	2.72	16.06	1.43	0.80	6.75
	C _{окс} , %	20.86	14.71	2.97	9.46	5.15	34.36	1.72	1.12	9.65
№3	C _{эл-та} , %	3.14	6.28	1.69	7.42	2.27	20.01	0.48	0.61	2.68
	C _{окс} , %	9.99	23.05	2.28	12.32	4.29	42.82	0.58	0.85	3.83
№4	C _{эл-та} , %	14.75	3.53	2.43	1.54	1.27	14.02	0.76	0.08	0.63
	C _{окс} , %	46.90	12.94	3.28	2.55	2.39	29.99	0.91	0.12	0.90
№5	C _{эл-та} , %	12.81	3.40	4.51	1.44	0.93	15.66	0.90	0.10	1.22
	C _{окс} , %	40.75	12.49	6.10	2.39	1.77	33.52	1.08	0.14	1.74

качественный состав; все они изготовлены из боратных стекломатериалов без органических компонентов.

Компрессионные свойства. Известно, что деформация сепараторов, изготовленных из абсорбтивно-стеклянных матриц, при сжатии не является упругой. С целью оптимизации условий эксплуатации исследуемых сепараторов в герметизированных аккумуляторах были изучены параметры их сжимаемости. Зависимость степени сжатия сепаратора от величины применяемой нагрузки определялась в диапазоне 10–60 кПа при шаге увеличения, а затем снижения нагрузки в 12.5 кПа.

Степень сжатия сепаратора (K) и величина его остаточной деформации (ОД) рассчитывались по формулам (1) и (2) [4]:

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

$$\text{ОД} = (1 - d_{10,p}/d_{10}) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где d_p и d_{10} – соответственно толщина сепаратора при давлении p и 10 кПа; $d_{10,p}$ – толщина сепаратора при давлении 10 кПа после предварительного сжатия сепаратора при давлении p .

Зависимость степени сжатия исследуемых сепараторов от величины приложенной нагрузки показана на рис. 2.

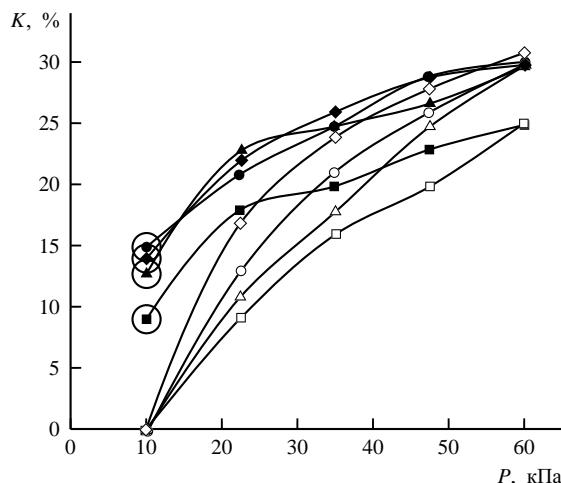


Рис. 2. Зависимость степени сжатия исследуемых сепараторов: № 2 – \diamond –, № 3 – \square –, № 4 – \triangle –, № 5 – \circ –, от величины сжимающей нагрузки при ее увеличении (пустые маркеры) и снижении (закрашенные маркеры). Кружками помечены значения ОД после максимальной сжимающей нагрузки в 60 кПа

Из рис. 2 видно, что исследуемые сепараторы обладают достаточно близкими деформационными свойствами. Кроме того, для всех сепараторов даже при относительно небольших степенях сжатия имеет место необратимая потеря толщины, возрастающая по мере увеличения нагрузки. Наименьшее

значение коэффициента сжатия практически при всех нагрузках имеет сепаратор № 3, его остаточная деформация даже после нагрузки в 60 кПа не превышает 9%.

Впитываемость и скорость капиллярного подъема электролита в исследуемых сепараторах. Изучение впитываемости исследуемыми сепараторами сернокислого электролита ($d=1.30 \text{ г}/\text{cm}^3$) проводилось для сепараторов размером $(2 \times 2) \text{ см}^2$. Результаты измерений впитываемости серной кислоты исследуемыми сепараторами приведены в табл. 2. Из результатов, приведенных в таблице, видно, что удельная массовая впитываемость кислоты выше для более тонкого сепаратора № 2, для сепаратора № 3 она наименьшая. Удельная поверхностная впитываемость, рассчитанная на единицу видимой поверхности сепаратора, для исследуемых образцов № 4 и 5 наибольшая и составляет $0.19\text{--}0.21 \text{ г}/\text{cm}^3$, для образцов № 2 и № 3 она значительно ниже. Анализируя полученные результаты с учетом толщины сепараторов, можно сделать вывод о лучшей впитываемости сепарационного материала фирмы «Keratech group», № 2.

Таблица 2

Удельная впитываемость серной кислоты исследуемыми сепараторами

№ сепаратора	Масса кислоты/1 г сепаратора	Масса кислоты/ cm^2 сепаратора
2	13.12	0.13
3	8.27	0.15
4	10.50	0.19
5	12.15	0.21

Скорость подъема электролита является важным технологическим параметром, так как определяет продолжительность процесса заполнения электродного блока электролитом при его пропитке. Испытания проводились на свободно подвешенных, несжатых сепараторах размером $(2 \times 10) \text{ см}^2$. На рис. 3 приведена зависимость высоты подъема электролита от времени в растворе серной кислоты плотностью $1.30 \text{ г}/\text{cm}^3$ для исследуемых сепараторов. Видно, что сепаратор № 3 обладает более высокой скоростью капиллярного подъема электролита: электролит на высоту в 10 см поднимается в среднем за 350 с (средняя скорость подъема электролита составляет около 2 см/мин). Для сепаратора № 2 для этого понадобилось в среднем 550 с. Известно, что скорость подъема жидкости в капиллярных системах растет с увеличением радиуса капилляров и снижается с увеличением вязкости и плотности электролита. Поэтому различия в скорости капиллярного подъема серной кислоты

исследуемыми сепараторами следует искать в различиях их пористых структур.

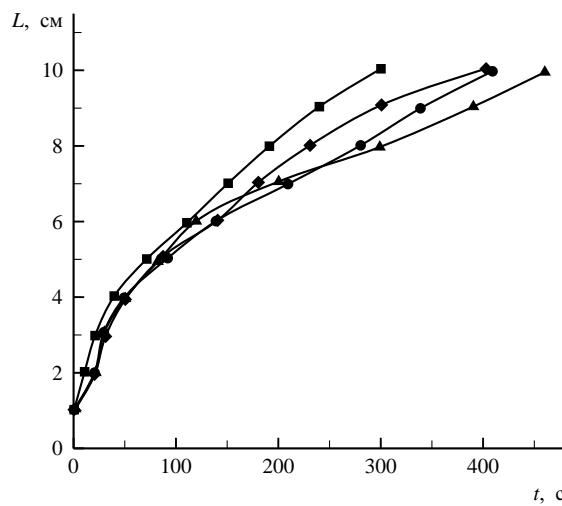


Рис. 3. Зависимость высоты подъема электролита исследуемыми сепараторами: № 2 — ромб, № 3 — квадрат, № 4 — треугольник, № 5 — кружок, от времени

Структурные характеристики сепараторов и электролов. При изучении пористой структуры сепарационных материалов и электролов были получены изотермы адсорбции по методу КЭП и БЭТ, из них строились дифференциальные и интегральные кривые распределения объемов пор по их радиусам. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам, построенные по методу КЭП, представлены на рис. 4.

Из полученных кривых рассчитывался объем порового пространства и удельная поверхность для каждого из образцов, значения которых приведены в табл. 3. Здесь же приведена пористость, которая определялась методом гидростатического взвешивания. Как видно из табл. 3, исследуемые образцы сепараторов являются высокопористыми системами, общая пористость которых составляет 93–95%. Формированные электроловы — менее пористые системы, общая пористость которых не превышает 40–50%.

Объем порового пространства, рассчитанный методом КЭП, значительно превышает таковой, рассчитанный по БЭТ. Это связано с тем, что метод БЭТ позволяет определять объем порового пространства, приходящийся на долю мелких пор радиусом до 1000 Å, а по методу КЭП возможно определение порового пространства и для крупных пор радиусом выше 1000 Å. Метод БЭТ не позволяет определять радиусы крупных пор, так как этот метод воспринимает их как плоскую поверхность. Также этими методами была определена удельная поверхность для сепараторов и формированных

электролов. Удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ, значительно превышает таковую, полученную по методу КЭП.

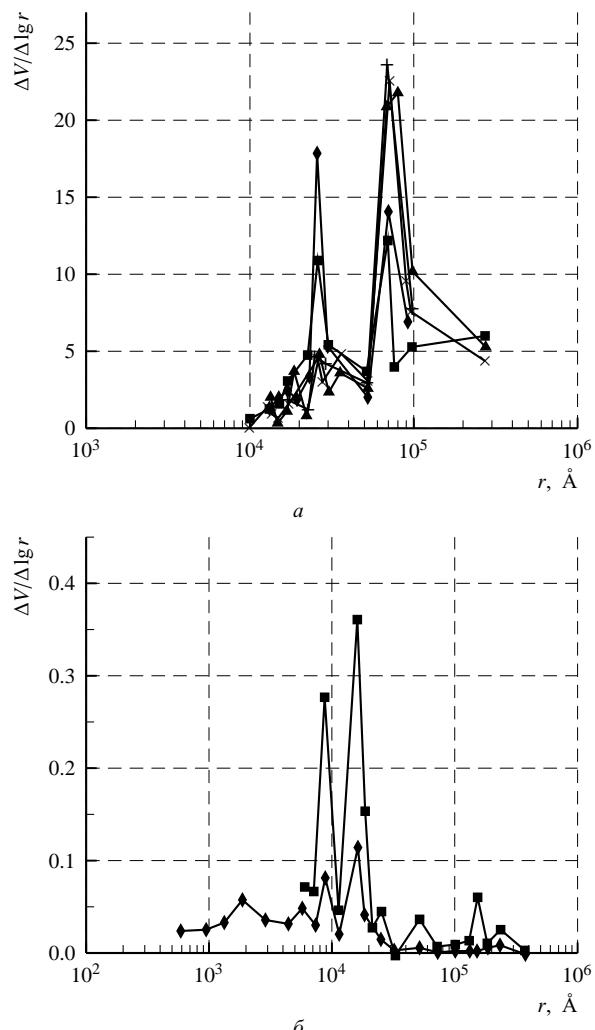


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по их радиусам, рассчитанные из результатов исследований методом КЭП: а — сепараторов: № 1 — ромб, № 2 — квадрат, № 3 — треугольник, № 4 — кружок, № 5 — крестик; б — электролов: положительного — квадрат, отрицательного — ромб

В табл. 4 приведены данные по распределению пор по их радиусам, полученные методами КЭП и БЭТ, для положительного и отрицательного электроловов и некоторых исследуемых сепараторов из абсорбтивно-стеклянных матриц.

Из таблицы видно, что доля мелких пор во всех объектах исследования невелика. Сепараторы являются крупнопористыми объектами, основная доля пор приходится на поры радиусом от 10000 Å и выше. Формированные электроловы свинцового аккумулятора имеют набор «средних пор». Отрицательный электролит является более крупнопористым, чем положительный электролит, так как у него основная доля пор приходится на поры радиусом

Таблица 3

Структурные характеристики исследуемых сепараторов из абсорбтивно-стеклянных матриц и формированных электродов СКА

Образец		Объем порового пространства, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Общая пористость, %
Положительный электрод	КЭП	0.08	0.4	43
	БЭТ	0.010	1.3	
Отрицательный электрод	КЭП	0.10	0.1	51
	БЭТ	0.002	1.1	
Сепаратор №1	КЭП	7.50	3.1	94
	БЭТ	0.005	2.1	
Сепаратор №2	КЭП	7.90	2.9	95
	БЭТ	0.002	0.8	
Сепаратор №3	КЭП	7.20	2.4	94
	БЭТ	0.001	0.3	

Таблица 4

Распределение объема пор по их радиусам для исследуемых сепараторов из абсорбтивно-стеклянных матриц и формированных электродов СКА

Образец	Радиус пор, Å								
	10–50	50–100	100–500	500–1000	1000–5000	5000–10000	10000–50000	50000–100000	100000–500000
	Относительный объем пор, %								
Положительный электрод	1.0	0.9	1.4	6.5	42.0	23.0	19.0	2.2	4.6
Отрицательный электрод	1.2	0.3	0.5	0	0	24.0	54.0	8.7	12.0
Сепаратор №1	0	0	0	0	0	0.2	20.0	23.0	57.0
Сепаратор №2	0	0	0	0.5	0	0	22.0	19.0	59.0
Сепаратор №3	0	0	0	0	0	0	14.0	19.0	67.0

10000–50000 Å, а у положительного — на поры радиусом 1000–5000 Å.

Таким образом, исследуемые сепараторы являются высокопористыми объектами, основная доля пор приходится на поры радиусом от 10000 Å. Поры такого радиуса являются транспортными для переноса газа при реализации газовых циклов в герметичных аккумуляторах [5]. Размер крупных пор в электродах СКА хорошо согласуется с пористой структурой исследуемых сепарационных материалов, что позволяет надеяться на эффективное поглощение газов (кислорода и водорода) на рабочих электродах при заряде свинцово-кислотных аккумуляторов [1].

2.2. Изучение процесса поглощения кислорода на свинцовом электроде в условиях принудительной подачи газа

Типичная кривая изменения катодного тока на пористом свинцовом электроде при подаче кислорода в систему «сепаратор — электрод» во времени приведена на рис. 5. Ионизация кислорода на заряженном свинцовом электроде сопровождается сдвигом его потенциала в положительную сторону. Для поддержания постоянного потенциала электронный потенциостат увеличивает ток катодной поляризации рабочего электрода до тех пор, пока он не станет равным току восстановления кислорода. Таким образом, скорость ионизации кислорода определялась как разница между фоновым током при данном потенциале и стационарным током,

регистрируемым после включения гальваностатической цепи (см. рис. 5).

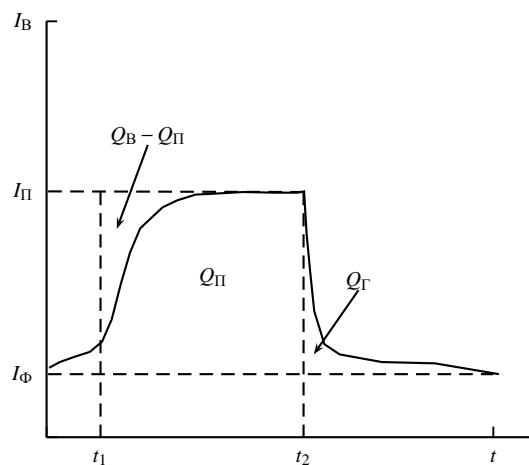


Рис. 5. Изменение катодного тока на пористом свинцовом электроде при подаче кислорода в систему «сепаратор—электрод»: t_1 — начало выделения кислорода; t_2 — момент отключения гальваностатической цепи выделения кислорода; Q_B — количество электричества, затраченное на выделение кислорода; Q_{Π} — количество электричества, затраченное на поглощение (ионизацию) кислорода; Q_G — количество электричества, затраченное на выделение кислорода, находящегося в порах сепаратора и свинцового электрода

Для проведения измерений скорости ионизации кислорода на частично заполненных газом свинцовых электродах может быть использована область потенциалов от 0 до -0.05 В относительно сульфатносвинцового электрода сравнения. Границные значения потенциалов отвечают условиям хранения и начальным стадиям заряда аккумулятора соответственно, обычно насыщенного водородом. Смещение потенциала в более отрицательную сторону не приводит к интенсификации процесса поглощения кислорода, а величина фонового тока, связанного с выделением водорода, резко возрастает, что снижает точность измерений.

На рис. 6 приведены в качестве примера усредненные потенциостатические кривые восстановления кислорода, полученные на макетах герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора с использованием в качестве сепарационного материала исследуемых образцов абсорбтивно-стеклянных матриц при потенциале -0.02 В. Из рисунка видно, что токи ионизации (поглощения) кислорода I_{Π} почти на два порядка выше, чем предельные диффузионные токи восстановления кислорода на полностью погруженных пористых свинцовых электродах [6]. Наблюдаемое увеличение тока в условиях плотной сборки электродных пластин можно объяснить с помощью представлений о фильтрации кислорода по свободным от электролита порам сепаратора и электрода. Характер

изменения тока восстановления во времени указывает на то, что стационарные состояния в системе устанавливаются довольно быстро. Вероятно, это связано с тем, что распространение газа в слоистой пористой среде (межэлектродном зазоре) осуществляется в виде струи, движущейся по направлению к электроду. Таким образом, в слоистой пористой среде формируется единая газожидкостная сеть, обеспечивающая фильтрацию газа к поверхности электрода. Это создаёт благоприятные условия для ускорения процесса ионизации кислорода, протекающего, главным образом, на стенках газовых пор свинцового электрода под микронными по толщине пленками раствора электролита с интенсивностью порядка нескольких миллиампер на квадратный сантиметр.

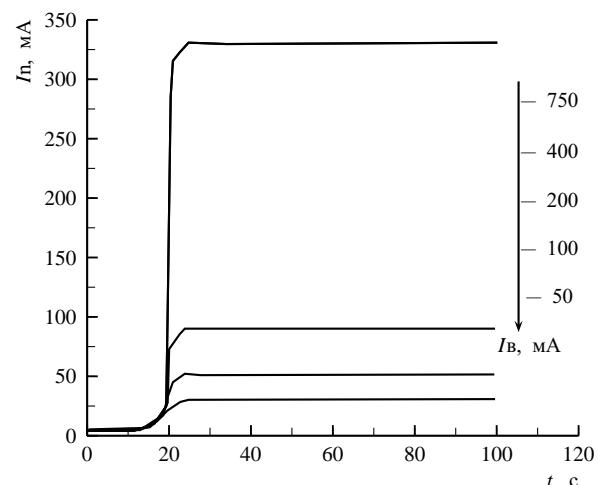


Рис. 6. Усредненные потенциостатические кривые восстановления кислорода на свинцовом электроде, полученные на макетах СКА с исследуемыми сепараторами из абсорбтивно-стеклянных матриц при различных токах выделения кислорода на диоксидносвинцовом электроде

На рис. 7 приведены зависимости скорости ионизации (поглощения I_{Π}) кислорода и эффективности этого процесса (I_{Π}/I_B) на свинцовых электродах в макетах СКА с исследуемыми сепараторами из абсорбтивно-стеклянных матриц от скорости выделения кислорода (I_B) на диоксидносвинцовом электроде. Как видно из рис. 7, *a*, с ростом интенсивности выделения кислорода скорость его ионизации на свинцовом электроде практически линейно возрастает. В условиях, моделирующих перезаряд аккумулятора большими токами, эффективность процесса ионизации кислорода, рассчитываемая как отношение тока восстановления к току выделения, для лучших образцов сепараторов достигает 40–60% (для образцов №1–4) (рис. 7, *b*).

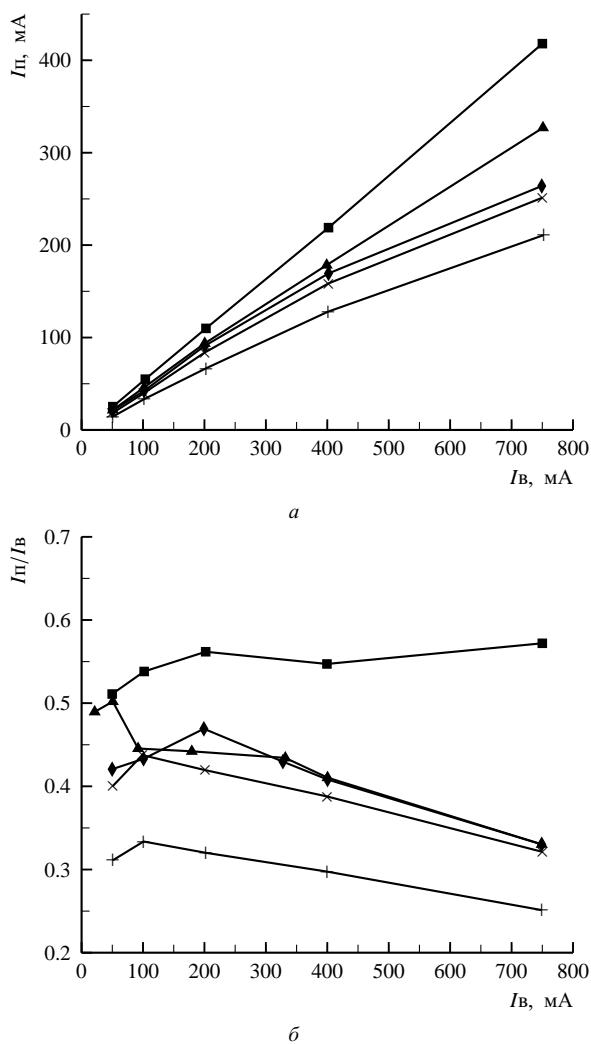


Рис. 7. Скорость ионизации кислорода (а) и эффективность процесса ионизации кислорода (б) при различных скоростях его выделения в макетах СКА при плотной сборке электродов с исследуемыми сепараторами: № 1 —♦—, 2 —■—, 3 —▲—, 4 —×—, 5 —+-

Более высокая эффективность поглощения кислорода в макетах герметизированных СКА с образцом сепаратора № 2, по-видимому, связана с его меньшей толщиной (0.58 мм) и с наличием в его структуре пор с размерами 0.5 — 1 мкм.

Таким образом, все исследуемые стеклянно-матричные материалы могут быть применимы в качестве сепараторов для реализации кислородного цикла в герметизированных СКА, но наиболее технологичными для применения в качестве сепаратора являются образцы № 2 и 3. При этом скорость ионизации кислорода на свинцовом электроде может быть увеличена на два порядка в условиях принудительной подачи газа в поры электрода. Интенсивность восстановления кислорода растёт с увеличением газозаполнения активной массы электрода (оценка величины газозаполнения пор свинцового электрода при использовании сепараторов из абсорбтивно-стеклянных матриц дает 5–10% [7]).

2.3. Изучение процесса ионизации водорода на диоксидносвинцовом электродре в условиях принудительной подачи газа

При заряде СКА кроме кислорода на положительном, может выделяться и водород на отрицательном (свинцовом) электроде. Его выделение с разной интенсивностью происходит почти с самого начала заряда. Такая ситуация ставит задачу обеспечения и водородного цикла при разработке полностью герметичных свинцовых аккумуляторов с использованием для этой цели токообразующего диоксидносвинцового электрода.

Типичная кривая изменения во времени анодного тока ионизации водорода на пористом диоксидносвинцовом электродре при гальваниостатическом выделении его в межэлектродный зазор приведена на рис. 8.

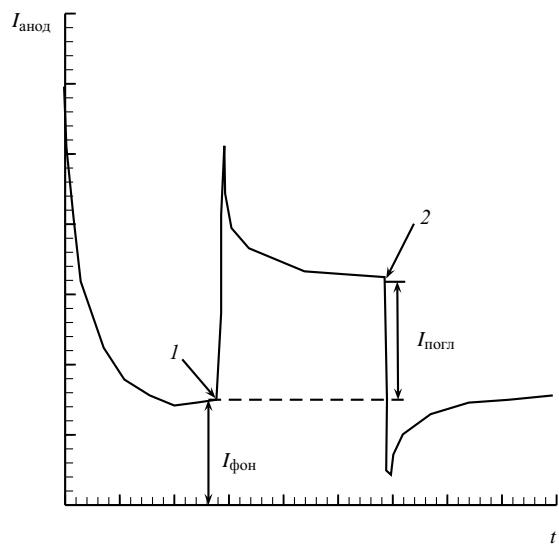


Рис. 8. Типичная потенциостатическая кривая ионизации водорода на диоксидносвинцовом электродре при его гальваниостатическом выделении в межэлектродный зазор. Стрелками обозначены моменты начала генерации (1) и прекращения подачи (2) газа

Результаты эксперимента по поглощению водорода на диоксидносвинцовом электродре в макетах СКА с различными сепараторами из абсорбтивно-стеклянных матриц представлены на рис. 9. Видно, что скорость окисления водорода на пористых диоксидносвинцовых электродах при их газозаполнении возрастает более чем на порядок по сравнению с токами в открытых системах. Их величины зависят от скорости подачи водорода к положительному электроду и при увеличении последней от 25 до 750 mA растут с 6 до 370 mA при потенциале 2.35 В.

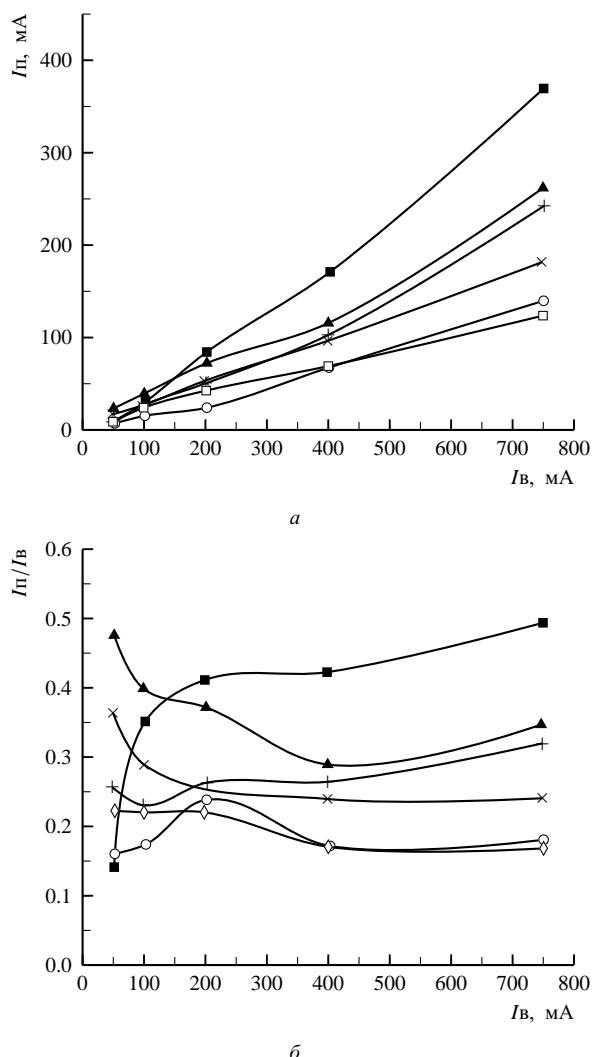


Рис. 9. Скорость ионизации водорода (а) и эффективность этого процесса (б) при различных скоростях его выделения в макетах СКА при плотной сборке электродов с исследуемыми сепараторами: № 2 —■—, 3 —▲—, 4 —×—, 5 —+— при потенциалах 2.15 В и сепаратора №3 при потенциалах 2.15 —□— В и 2.25 В —○—

Проведенные эксперименты показали, что скорость процесса окисления водорода на диоксидно-свинцовом электроде зависит от условий подвода газа к электроду, которые, в свою очередь, определяются свойствами сепарационного материала. Макеты с сепаратором № 2 показали более высокие скорости поглощения водорода. Этот образец сепаратора характеризуется наличием в его пористой структуре большего количества пор с радиусом 0.5–1 мкм. Это же обстоятельство приводило и к более эффективному поглощению кислорода в макетах СКА с сепаратором № 2.

В целом следует отметить, что эффективность водородного цикла в исследуемых макетах СКА несколько ниже эффективности кислородного цикла. Она не превышает 50% для лучшего образца

(см. рис. 9, б). Но и эта величина степени поглощения водорода обусловлена частичным заполнением пор диоксидно-свинцового электрода водородом и показывает принципиальную возможность реализации водородного цикла в герметизированных СКА.

Другим фактором, влияющим на скорость ионизации водорода на диоксидно-свинцовом электроде, является состояние его поверхности, определяемое поляризацией электрода. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что повышение потенциала диоксидно-свинцовового электрода от 2.15 до 2.35 В приводит к повышению эффективности процесса поглощения водорода.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что водород, выделяющийся при заряде герметичного кислотного аккумулятора, может окисляться на его положительных электродах из диоксида свинца. Скорость процесса определяется как условиями подвода газа (пористой структурой сепаратора), так и состоянием поверхности электрода (величиной потенциала). Использование исследуемых сепараторов из абсорбтивно-стеклянных матриц обеспечивает газозаполнение электродов водородом, позволяет повысить скорость ионизации водорода на диоксидно-свинцовых электродах. Для полной ионизации выделяющегося водорода при заряде необходимы дальнейшая оптимизация структуры абсорбтивно-стеклянных матриц в сторону повышения доли мелких пор (менее 1 мкм) и увеличение пластичности абсорбтивно-стеклянных матриц с целью снижения величины зазора в системе «электрод—матрица». Для «выглаживания» поверхности электродных пластин необходимо оптимизировать технологию их изготовления и сборки электродных блоков: должна быть введена обязательная двухсторонняя намазка пластин с сортировкой пластин по толщине и массе, по шероховатости поверхности (отклонения в профиле поверхности не должны превышать 50 мкм). В то же время установленные закономерности подтверждают возможность бифункциональной работы положительных электродов кислотного аккумулятора для реализации и водородного цикла.

ВЫВОДЫ

- Изучены практические важные параметры абсорбтивно-стеклянных сепараторов, предназначенных для герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов: сжимаемость, электролитная ёмкость (впитываемость), скорость капиллярного подъема электролита. Показано, что образец сепаратора №2 обладает достаточными упругими свойствами, его остаточная деформация да-

же после нагрузки в 60 кПа не превышает 9–11%. Сепаратор №3 обладает более высокой скоростью капиллярного подъема электролита: электролит на высоту в 10 см поднимается за 300 с (средняя скорость подъема электролита плотностью 1.30 г/см³ составляет около 2 см/мин). Оптимальной величиной сжимающей нагрузки в электродном блоке, обеспечивающей надежный контакт между электродами и сепаратором, является 20–40 кПа/см².

2. Изучение процесса поглощения кислорода на свинцовом электроде в макете блока СКА с сепараторами из абсорбтивно-стеклянных матриц показало, что скорость ионизации кислорода на свинцовом электроде действительно может быть увеличена на два порядка в условиях принудительной подачи газа в поры электрода (оценка величины газозаполнения пор свинцового электрода при использовании сепараторов из абсорбтивно-стеклянных матриц дает 5–10%). Характер изменения тока восстановления во времени указывает на то, что стационарные состояния в системе «электрод–матрица» устанавливаются довольно быстро.

В условиях, моделирующих перезаряд аккумулятора большими токами, эффективность процесса ионизации кислорода, рассчитываемая как отношение тока восстановления к току выделения, достигает 40–60%. Более высокая эффективность поглощения кислорода в макетах СКА с сепаратором №2, по-видимому, связана с его меньшей толщиной (0.58 мм) и с наличием в его структуре пор с размерами 0.5–1 мкм.

3. Изучен процесс поглощения водорода на диоксидносвинцовом электроде в макете бло-

ка герметизированного СКА с сепараторами из абсорбтивно-стеклянных матриц. Скорость процесса ионизации водорода определяется как условиями подвода газа (структурой матрицы), так и состоянием поверхности электрода (величиной потенциала). Использование исследуемых сепараторов из абсорбтивно-стеклянных матриц обеспечивает принудительную подачу водорода в поры положительного электрода и позволяет повысить скорость ионизации водорода. Установленные закономерности подтверждают принципиальную возможность бифункциональной работы положительных электродов кислотного аккумулятора для реализации водородного цикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», государственный контракт № П-2273).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хомская Е. А., Казаринов И. А., Семыкин А. В., Горбачёва Н. Ф. Макрокинетика газовых циклов в герметичных аккумуляторах. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2008.
2. Иоффе И. И., Решетов В. А., Добротворский А. М. Расчетные методы в прогнозировании активности гетерогенных катализаторов. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1977.
3. Вольфович Ю. М., Сосенкин В. Е., Школьников Е. И. // Электрохимия. 1977. Т.13, №12. С.1835–1838.
4. Каменев Ю. Б. // Электрохим. энергетика. 2002. Т. 2, № 1. С.27–34.
5. Мохнаткин В. М., Хомская Е. А., Кудряшова Г. М., Чирков Ю. Г. // Электрохимия. 1983. Т.19, № 2. С. 200–204.
6. Хомская Е. А., Горбачёва Н. Ф., Архипова Т. В., Бурданова Н. Ф. // Электрохимия. 1985. Т.21, № 3. С. 363–365.
7. Хомская Е. А., Бурданова Н. Ф. // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1980. С. 95–98.