

**Научно-практическая конференция
«Производство свинцово-кислотных аккумуляторов в России. Проблемы,
задачи, инновации»**

**Пути решения проблемы
создания герметичных
свинцово-кислотных батарей**

БУРАШНИКОВА МАРИНА МИХАЙЛОВНА

*Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского*
burashnikova_mm@mail.ru



механика

коррозия

Контактный коррозионный слой

Сплавы для решеток электродов

Перенапряжение выделения водорода на решетке отрицательного электрода

Перенапряжение выделения кислорода на решетке положительного электрода

Герметичный свинцово-кислотный аккумулятор

Ионизация водорода на положительном электроде

Ионизация кислорода на отрицательном электроде

Внутренний водородный цикл

Внутренний кислородный цикл

Транспорт H^+ и H_2O

Сепаратор

Торможение оплывания активной массы

Резервуар для электролита

Транспорт водорода

Пористая структура

Компрессионные и уплотняющие свойства

Транспорт кислорода

Управление газожидкостным потоком



**Механические, коррозионные и
электрохимические свойства
свинцовых сплавов**

Свинцово-сурьмяные сплавы

Pb-4.9Sb-0.2Sn
Pb-2.6Sb-0.2Sn
Pb-1.9Sb-0.2Sn
Pb-1.5Sb-3.0Sn
Pb-1.5Sb-4.0Sn
Pb-1.5Sb-1.5Cd

Свинцово-оловянные сплавы

Pb-1.0Sn
Pb-1.5Sn
Pb-2.0Sn
Pb-3.0Sn
Pb-10.0Sn

Свинцово-кальциевые сплавы

Pb-0.01Ca-1.25Sn-0.015Al
Pb-0.04Ca-1.0Sn-0.015Al
Pb-0.06Ca-1.0Sn-0.015Al
Pb-0.08Ca-1.0Sn-0.015Al
Pb-0.06Ca-1.15Sn-0.018Ag-0.015Al
Pb-0.06Ca-1.25Sn-0.023Ag-0.015Al
Pb-0.06Ca-1.0Sn-0.015Ba-0.015Al
Pb-0.06Ca-1.0Sn-0.03Ba-0.015Al
Pb-0.06Ca-1.0Sn-0.06Ba-0.015Al

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ:

циклическая вольтамперометрия
импедансно-спектроскопический метод
сканирующая электронная микроскопия
рентгенофазовый анализ
рентгенофлуоресцентный элементный анализ
гравиметрический метод
металлография
твердость, предел прочности на разрыв
анализ фазовых диаграмм

физико-механические
коррозионная
перенапряжения
кислорода

характеристики
стойкость,
выделения
водорода
и
величина
и

Pb-1.5 мас.% Sb-1.5 мас.% Cd
Pb - 0.06 мас.% Ca - 1.0 мас.% Sn
Pb - 0.06 мас.% Ca - 1.0 мас.% Sn - 0.015 мас.% Ba

ВЫВОДЫ

1. Разработан принцип подбора легирующих добавок в свинцовые сплавы.

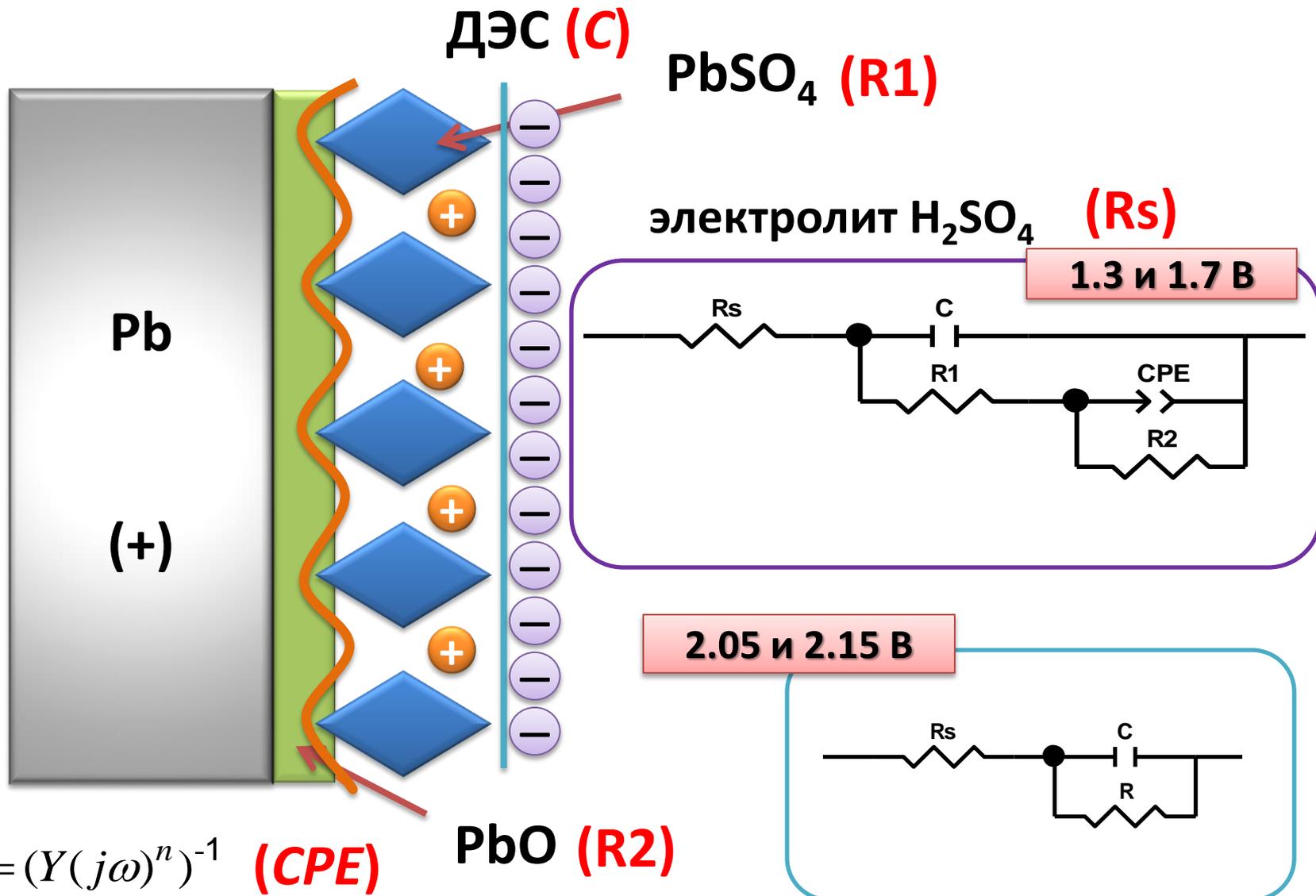
Для повышения механических и коррозионных характеристик свинцовых сплавов легирующие добавки должны оказывать влияние на фазовый состав и микроструктуру сплавов: образование интерметаллических соединений со свинцом увеличивает твердость сплавов, формирование крупнокристаллической структуры сплавов повышает коррозионную стойкость.

2. Показано, что наиболее перспективной добавкой для малосурьмяных сплавов является кадмий, который образует интерметаллическое соединение с сурьмой $CdSb$ и характеризуется крупнокристаллической структурой. Для свинцово-кальциево-оловянных сплавов увеличение кальциевого компонента приводит к повышению их механических свойств, что обусловлено уменьшением размера зерна сплава и образованием мелкодисперсной фазы $(PbSn)_3Ca$, наибольшую коррозионную стойкость имеют сплавы с содержанием олова 1-2 мас.%, что соответствует образованию твердого раствора с крупнокристаллической структурой; введение бария в свинцово-кальциево-оловянный сплав увеличивает твердость сплавов и коррозионную стойкость (эти сплавы отличаются крупнокристаллической структурой, свинец с барием образует интерметаллическое соединение).

3. Раскрыт механизм влияния олова на электрохимическое окисление свинцовых сплавов, что позволяет объяснить влияние этой добавки на свойства анодных плёнок. Установлено, что анодное растворение свинцово-оловянных сплавов не контролируется массопереносом в поверхностной зоне сплава, а лимитируется массопереносом по электролиту в порах анодной пленки, т.е. протекает с внутридиффузионным контролем. Растворение олова происходит через анодную пленку на поверхности электрода, что приводит к увеличению её пористости.



**ПРИРОДА КОНТАКТНЫХ
КОРРОЗИОННЫХ СЛОЕВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ
ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ СВИНЦА И
СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ**



ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОЛОВА, КАЛЬЦИЯ, СЕРЕБРА, БАРИЯ, СУРЬМЫ, КАДМИЯ

Значения элементов эквивалентной схемы, рассчитанные из импедансных спектров для электродов из свинца, свинцово-оловянного, свинцово-кальциевых, свинцово-сурьмяных сплавов с анодной пленкой, сформированной в течение 1 ч при потенциале $E=1.3\text{В}$

Элемент схемы	Pb	Состав сплава								
		Pb-1.0Sn	Pb-1.0Sn-0.04Ca-0.015Al	Pb-1.0Sn-0.06Ca-0.015Al	Pb-1.0Sn-0.06Ca-0.023Ag-0.015Al	Pb-1.0Sn-0.06Ca-0.015Ba-0.015Al	Pb-1.0Sn-0.06Ca-0.06Ba-0.015Al	Pb-4.9Sb-0.2Sn	Pb-1.5Sb-1.5Cd	
$E = 1.3 \text{ В}$										
$R_s, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	0.7	0.6	1.6	1.6	1.4	1.3	1.3	0.8	0.6	
$C \times 10^6, \Phi$	2.3	2.9	1.4	1.7	0.73	2.3	3.1	0.83	1.2	
$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	13	9	49	53	85	52	84	73	22	
CPE	$Y \times 10^5, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^n$	0.74	1.1	1.6	0.70	0.58	0.90	0.40	0.59	0.52
	n	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.6	0.8	0.8	0.7
$R_2 \times 10^{-3}, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	133	39	56	57	54	45	46	58	66	

ВЫВОДЫ

1. Изучена природа контактного коррозионного слоя (свойств анодных пленок, образующихся на поверхности свинцового электрода) методом импедансной спектроскопии. Для описания спектров импеданса свинцового электрода с анодной коррозионной пленкой на его поверхности, сформированной при различных потенциалах, разработаны электрические эквивалентные схемы, моделирующие образование двухслойной пленки, состоящей из внутреннего оксидного и внешнего сульфатного слоёв и однослойной диоксидной пленки.

2. Раскрыт механизм влияния олова на проводимость ККС, который состоит в уменьшении количества PbO фазы и образовании смешанных свинцово-оловянных оксидных фаз.

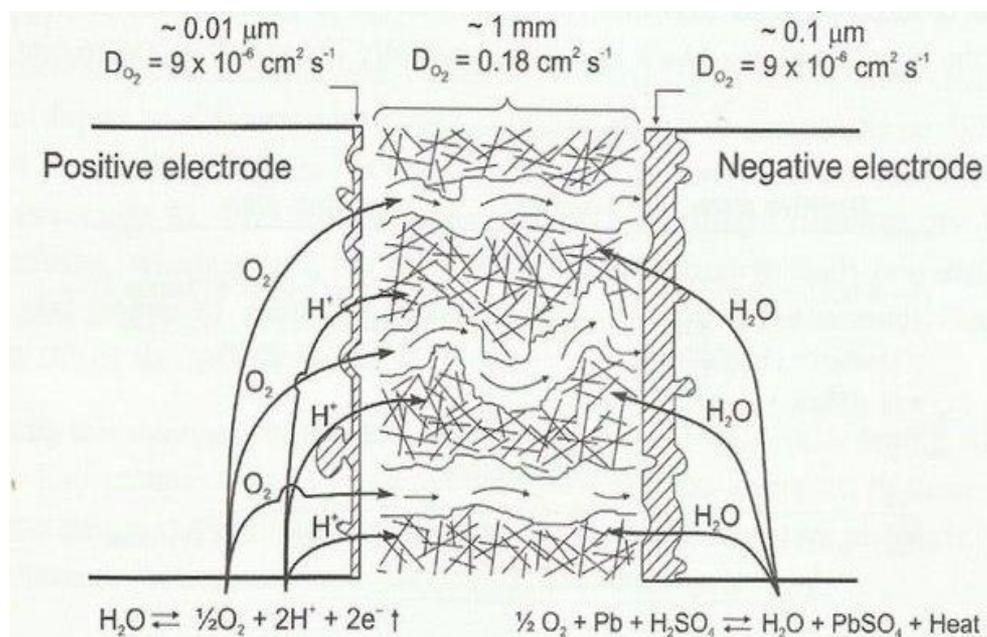
3. Предложенные эквивалентные схемы были использованы для оценки влияния компонентов сплавов на проводимость контактного коррозионного слоя.

4. Импедансный метод является экспрессным способом оценки проводимости контактного коррозионного слоя, образующегося на поверхности сплавов.

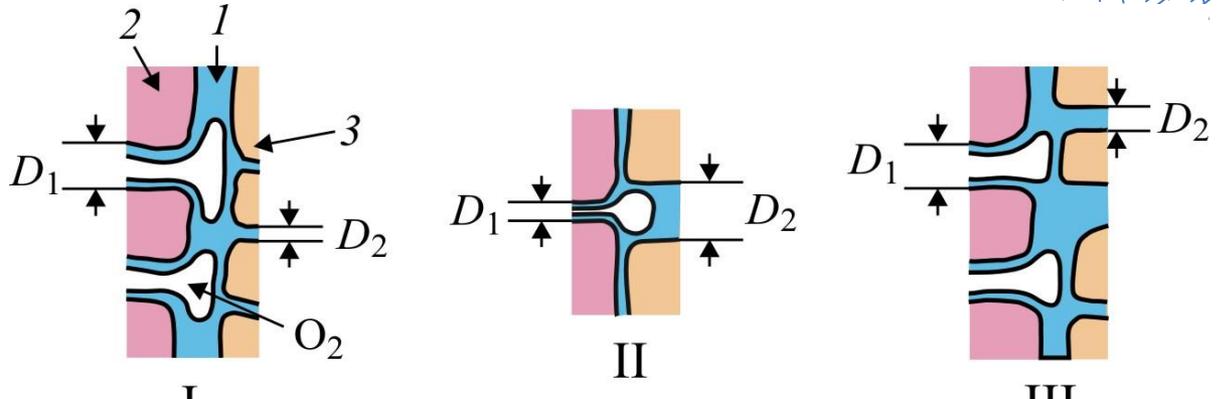
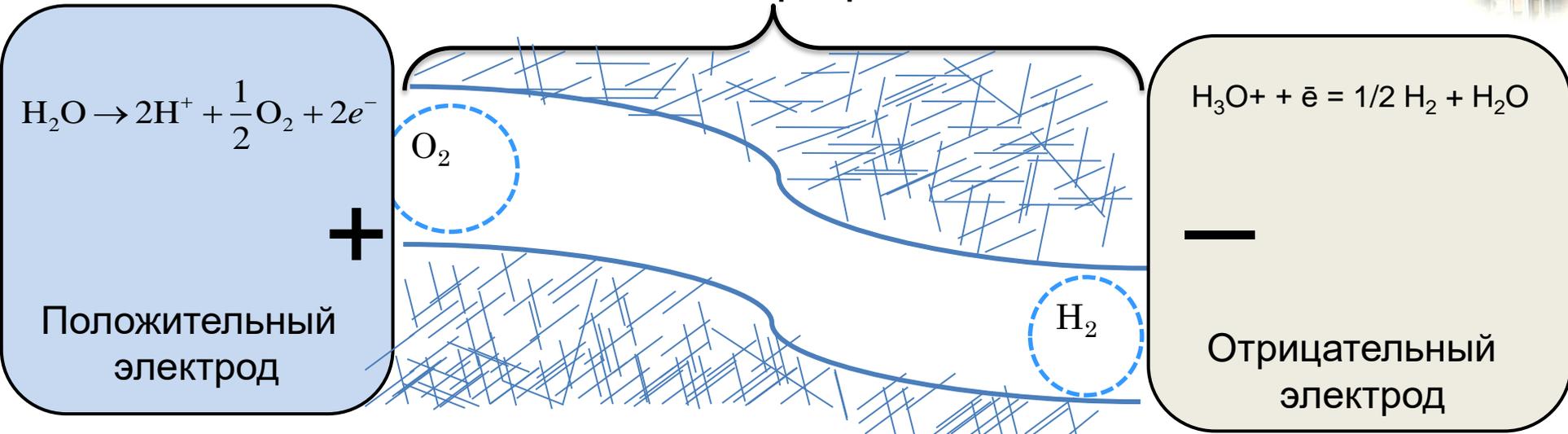


**ОПТИМИЗАЦИЯ ГАЗОВЫХ ЦИКЛОВ В
ГЕРМЕТИЧНОМ СВИНЦОВО-
КИСЛОТНОМ АККУМУЛЯТОРЕ**

Концептуальное представление внутреннего кислородного цикла в ГСА



R.F. Nelson // Proceeding of 4th Intl. Lead-Acid Battery Seminar, International Lead Zinc Research organization, Inc. San Francisco, USA. 1990. P. 31.



$$p = \frac{2\sigma}{D} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{32\mu l c \alpha}{\pi \sigma^2 D^2}} \right)$$

σ - коэффициент поверхностного натяжения,
 D - диаметр поры, μ - динамическая вязкость жидкости, l - длина поры, c - скорость поступления газа в газовую полость, $\alpha = \frac{RT}{M}$.

Рисунок 1 ¹. I – крупноструйный режим ($\Delta P \ll 4\sigma/D_2$; $D_1 \gg D_2$); II – мелкоструйный режим ($\Delta P \geq 4\sigma/D_2$; $D_2 \gg D_1$); III – смешанный механизм течения газа. D_1 – диаметр пор сепаратора; D_2 – диаметр пор электрода. 1 – электролит; 2 – сепаратор; 3 – электрод.

¹ В.М. Мохнаткин, Е.А. Хомская, Г.М. Кудряшова, Ю.Г. Чирков. Особенности переноса поглощения кислорода в герметичном аккумуляторе при заряде в зависимости от структуры межэлектродного пространства. Электрохимия. 1983. Т.19, №2. С.200-204

НЕДОСТАТКИ АСМ СЕПАРАТОРОВ

9

- Низкий предел прочности
- Высокая сжимаемость
- Изменения пористой структуры при сборке электродного блока
- Усадка при смачивании
- Расслоение кислоты и дренаж электролита

ТЕНДЕНЦИИ В РАЗРАБОТКЕ СЕПАРАТОРОВ ДЛЯ ГСКА

МОДИФИЦИРОВАННАЯ АСМ

АСМ –ВЫСОКАЯ ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ

АСМ –КОМПОЗИТ С ВЫСОКОЙ/НИЗКОЙ ПЛОЩАДЬЮ ПОВЕРХНОСТИ

АСМ –МЕМБРАННЫЙ СЭНДВИЧ

АСМ –С ПОЛИМЕРНЫМИ ВОЛОКНАМИ

АСМ –НАПОЛНЕННЫЕ КРЕМНЕЗЕМОМ

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СЕПАРАТОРЫ

ПОЛИМЕРНАЯ МИКРОВОЛОКОННАЯ МАТРИЦА

СИНТЕТИЧЕСКИЕ СЕПАРАТОРЫ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

КИСЛОТОГЕЛИРУЮЩИЙ СЕПАРАТОР

КЕРАМИЧЕСКИЙ СЕПАРАТОР

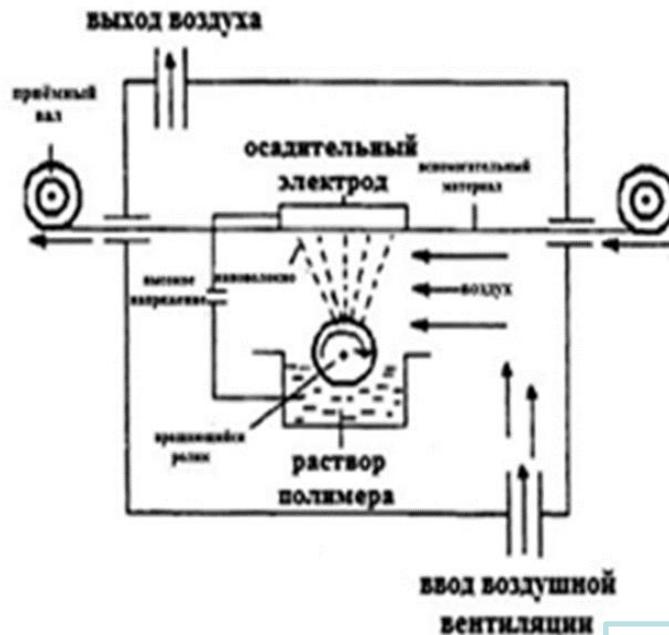


Рисунок 6. Внешний вид установки NS LAB 200S со стороны панели управления, принципиальная схема процесса бескапиллярного электроформования нетканых материалов

Общие параметры электроформования:
Концентрация полимера от 6 до 27 мас. %
Растворитель БА и ДМФА;
Электропроводящая добавка LiCl;
Напряжение от 65 до 82кВ;
Межэлектродное расстояние 160 -210 мм;
Электрод: струна и цилиндр;
Скорость вращения электрода от 1 до 16 об/мин;
Скорость движения подложки 0,08м/мин;
Подложка – спандбонд 60 г/м²

Ф-42 (TFE-VDF). Сополимер тетрафторэтилена с винилидендифторидом
Ф-2М (PVDF).Поливинилиденфторид
ПС. Полистирол

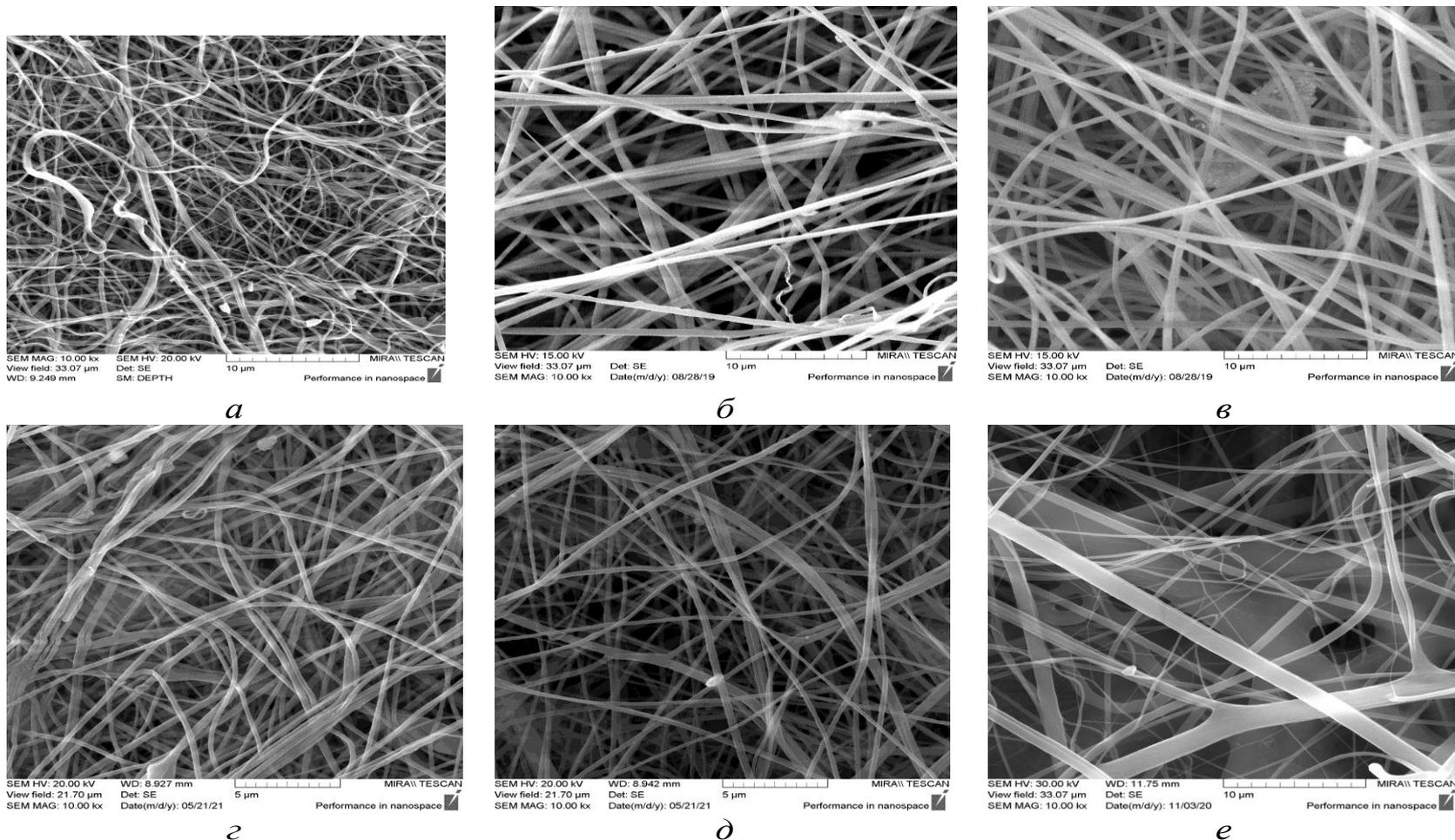


Рисунок 7. СЭМ- изображения волокнистых полимерных материалов: а - Φ -42В (8 мас.%); б - Φ -2М (15 мас.%); в – ПС (15 мас.%); г – Φ -2М:ПС (0.25:0.75)(15 мас.%), д – Φ -2М:ПС (0.5:0.5)(15 мас.%), е – Φ -2М:ПС (0.75:0.25)(12 мас.%).

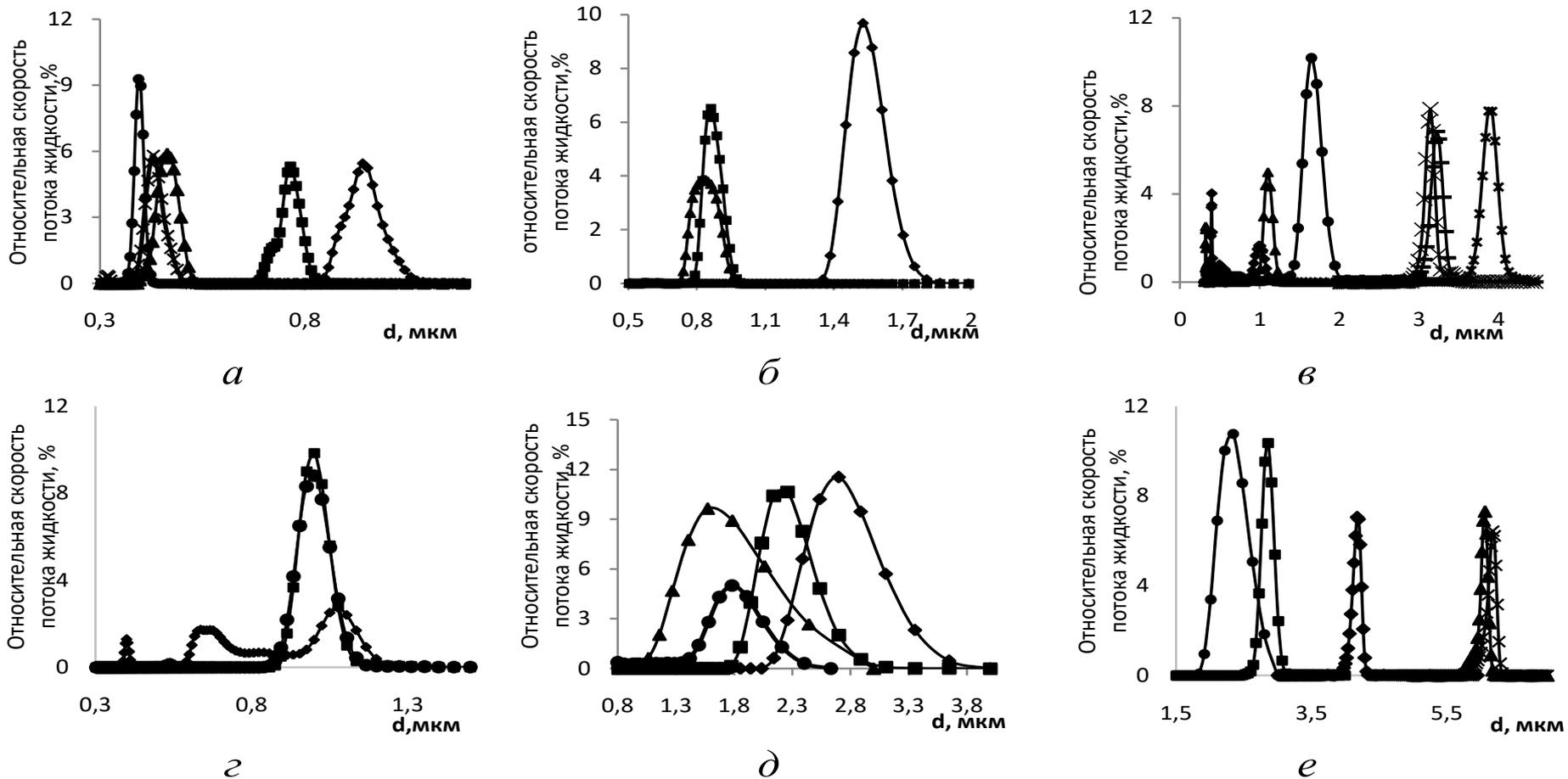
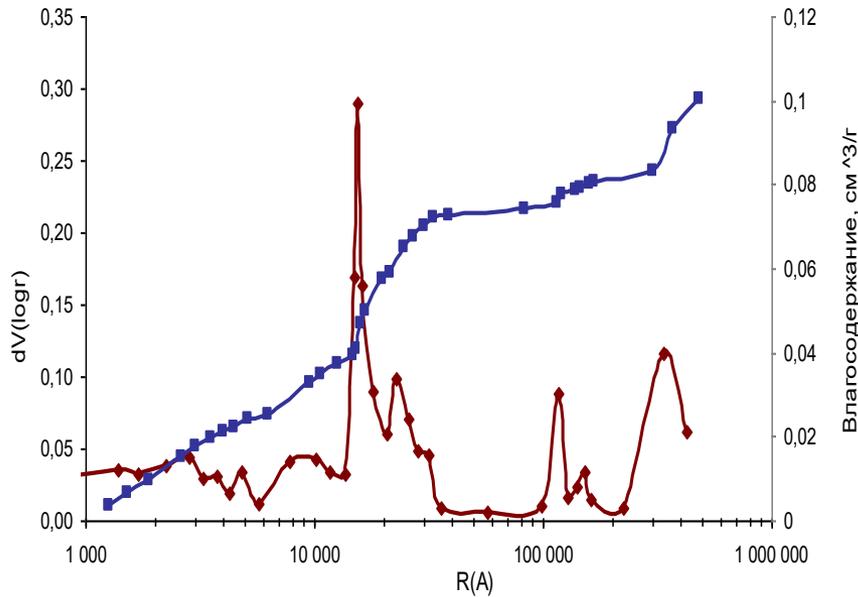
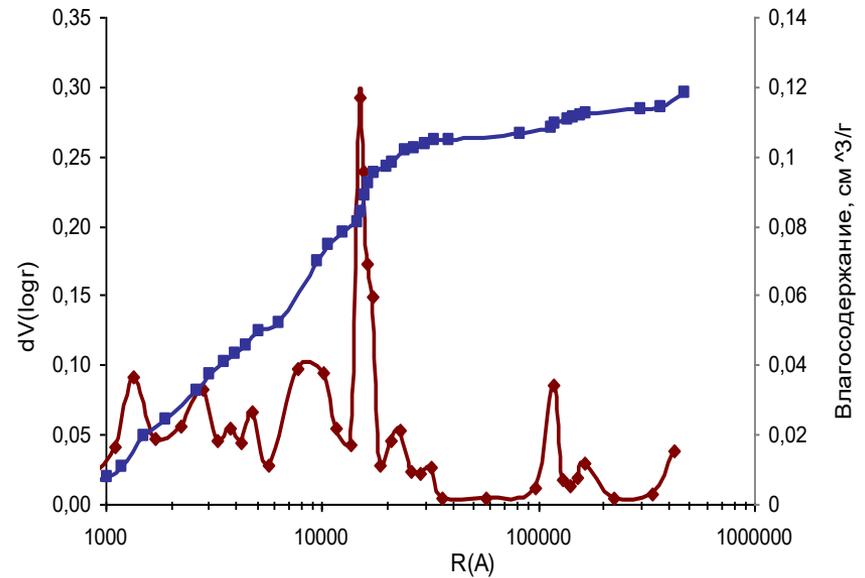


Рисунок 8. - Дифференциальные кривые распределения диаметра пор по размерам волокнистых материалов: а – Ф-42В, С, мас. %: ● – 5, × – 6, ▲ – 7, ■ – 8, ◆ – 9; б – Ф-2М, С, мас. %: ▲ – 10, ■ - 12, ◆ – 15; в – ПС, С, мас. %: ◆ – 12, ▲ – 15, ● – 18, × – 20, - - 25, × – 27; г – Ф-2М:ПС (0.25:0.75), С, мас. %: ◆ – 12, ● – 15, ■ – 17; д – Ф-2М:ПС (0.5:0.5), С, мас. %: × – 10, ◆ – 12, ● – 15, ■ – 17; е – Ф-2М:ПС (0.75:0.25), С, мас. %: ● – 8, ■ – 10, ◆ – 12, ▲ – 15, × – 17; Растворитель ДМФА:БА (1:1), напряжение процесса 82кВ.



а



б

Рисунок 11. Дифференциальные и интегральные кривые зависимости влагосодержания от радиуса пор, сформированных отрицательного (а) и положительного (б) электродов батареи 6СТ-55L, 55А ч, 12В.

Таблица 8. Распределение объемов пор по их радиусам, %.

Образец	Радиус пор, мкм								
	0.001-0.005	0.005-0.01	0.01-0.05	0.05-0.1	0.1-0.5	0.5-1	1-5	5-10	10-50
	Относительный объем пор, %								
Положительный электрод	0.85	1.08	1.89	3.47	14.82	10.38	39.91	1.81	25.79
Отрицательный электрод	0.53	0.18	0.74	1.24	35.67	20.36	29.84	1.07	10.38

СХЕМА ЯЧЕЙКИ

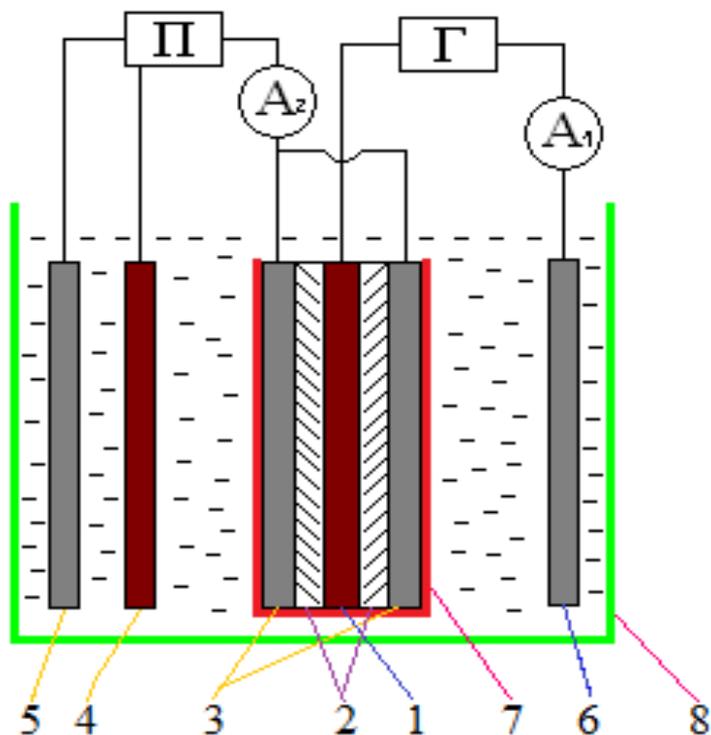


Рисунок 9. Схема ячейки для исследования реакции ионизации (поглощения) кислорода(водорода) на свинцовых электродах СКА

Г - гальваностат; П - потенциостат; A_1 , A_2 - амперметры;
 1 – диоксидносвинцовый (свинцовый) газогенерирующий электрод ($S=1.5 \times 3.5 \text{ см}^2$);
 2 – исследуемый сепарационный материал; АСМ марки: Hollingsworth- Vose, США и АО «Тюменский аккумуляторный завод», Россия.

3 – свинцовые (диоксидносвинцовые) электроды для поглощения газа ($S=4 \times 4.5 \text{ см}^2$; 2 шт.);

4 – вспомогательные электроды для потенциостатической цепи ($S=2 \times 7 \text{ см}^2$; 2 шт.);

5 – электрод сравнения для потенциостатической цепи ($S=3 \times 4 \text{ см}^2$);

6 – вспомогательный электрод для гальваностатической цепи ($S=2 \times 7 \text{ см}^2$; 4 шт.);

7 – винипластовая ячейка, которая зажималась болтами до давления 10 кПа и 50 кПа; 8 – ячейка с электролитом.

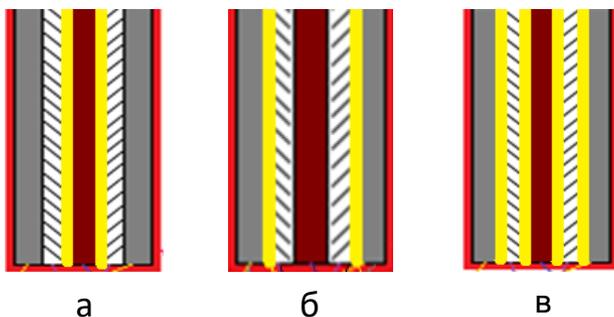


Рисунок 10. Схематичное изображение собранной ячейки в трех вариантах: волокнистый материал размещался между газогенерирующим (положительным) электродом и АСМ сепаратором (а), волокнистый материал размещался между газопоглощающим (отрицательным) электродом и АСМ сепаратором (б) и с двух сторон от АСМ сепаратора (в) (волокнистый материал обозначен желтым цветом).

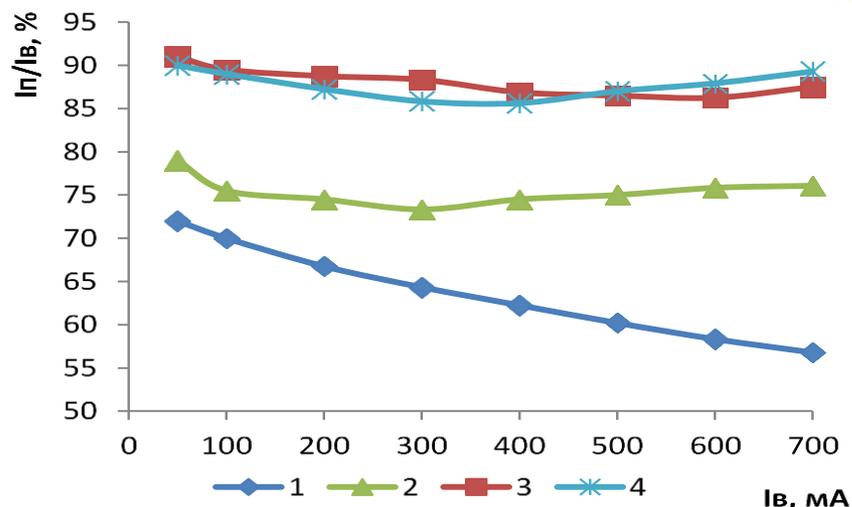
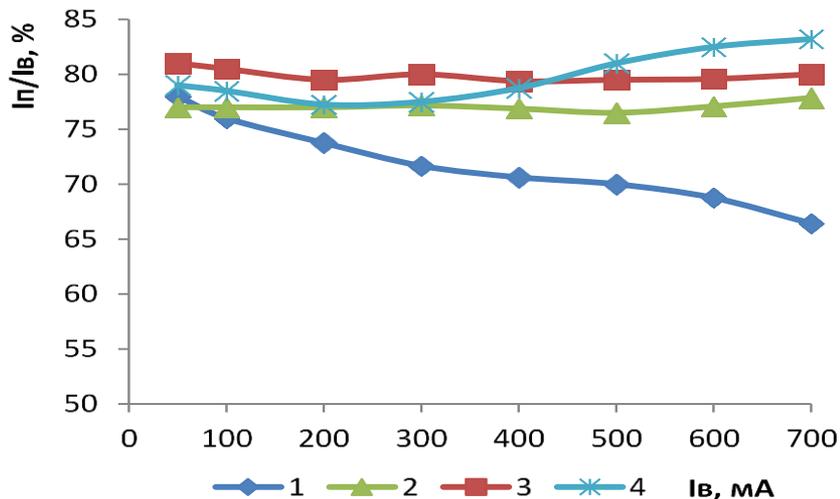


Рисунок 17. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 10кПа (а) и 50кПа (б) на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксид свинцовом электроде с сепаратором АСМ «ТАЗ»/ Ф-2М: ПС(0.75:0.25) (пленка расположена между газогенерирующим электродом и АСМ сепаратором). Пленка Ф-2М: ПС (0.75:0.25), получена из формовочных растворов с различной концентрацией полимера, мас. %: 1 – контрольный, 2 – 12, 3 – 15, 4 – 17. Растворитель ДМФА: БА (1:1). Напряжение процесса 82кВ. Электрод цилиндр. Электроды в макете СКА партия II

Давление поджима	10кПа	50кПа
АСМ «ТАЗ»	78-72-66	72-64-56
АСМ/ Ф-2М: ПС	К газогенерирующему	
Ф-2М: ПС (0.75:0.25)		
12%	77-77-78	79-73-76
15%	81-80-80	91-88-88
17%	79-77-83	90-86-89

Таблица 14. Эффективность ионизации кислорода в макетах СКА с сепаратором АСМ и двухслойным сепаратором АСМ «ТАЗ»/ Ф-2М: ПС(0.75:0.25). Первое значение соответствует наименьшему току (50мА), среднее значение соответствует току 300 мА, третье значение соответствует току 700мА. Электроды партия II.

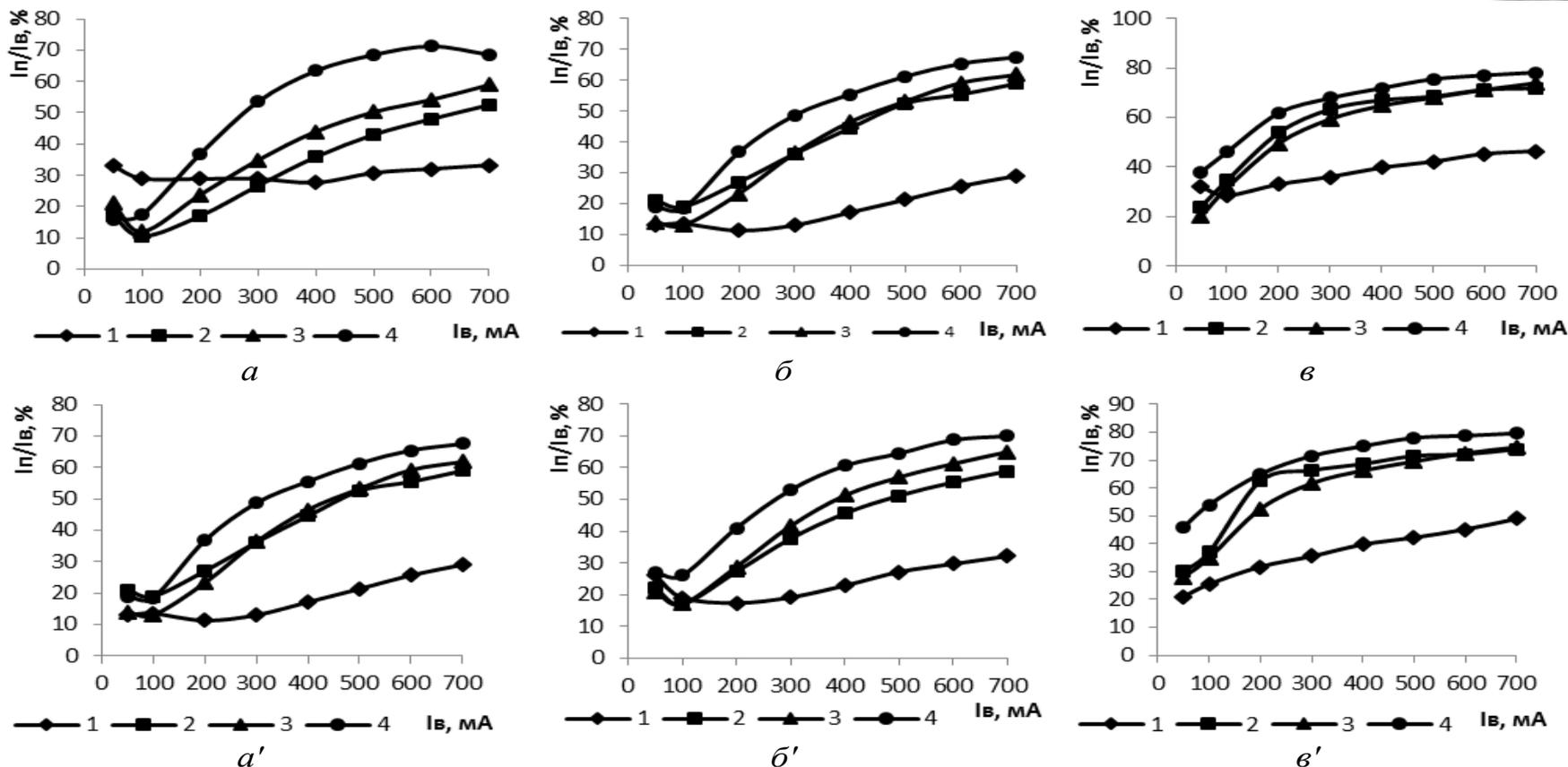


Рисунок 19. Эффективность поглощения водорода на положительном электроде в макете СКА при различных потенциалах: $E=2.1$ В (*а*; *а'*), $E=2.2$ В (*б*; *б'*), $E=2.3$ В (*в*; *в'*), и при различных давлениях поджатия электродного блока: 10 кПа (*а*, *б*, *в*) и 50 кПа (*а'*, *б'*, *в'*) на прямом ходе при различных скоростях его выделения с сепаратором АСМ «ТАЗ»/ $\Phi\text{-2M: ПС}$ (пленка расположена между газогенерирующим электродом и АСМ сепаратором). Пленка $\Phi\text{-2M: ПС}$ получена из формовочного раствора с концентрацией полимера 15 мас. %. С различным соотношением полимеров: 1 – контрольный, 2 - $\Phi\text{-2M: ПС}(0.25:0.75)$, 3 - $\Phi\text{-2M: ПС}(0.5:0.5)$, 4 - $\Phi\text{-2M: ПС}(0.75:0.25)$. Растворитель ДМФА: БА (1:1). Напряжение процесса 82кВ. Электрод цилиндр. Электроды в макете СКА партия II.

1. Оптимизированы технологические параметры процесса электроформования (напряжение процесса 82кВ, расстояние между электродами 16 см, цилиндрический тип формовочного электрода).
2. Исследовано влияние концентрации и состава полимерных растворов на структурные характеристики получаемых волокнистых материалов. Показано, что наиболее крупнопористый материал получен из смеси полимеров Ф-2М и полистирола в соотношении (0.75:0.25). Диаметр пор полученного волокнистого материала составляет 5-6 мкм. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что этот материал характеризуется появлением дефектов в виде ветвления волокон.
3. Разработаны двухслойный сепаратор (АСМ/волокнистый материал) и сепаратор типа «сэндвич» (волокнистый материал/АСМ/волокнистый материал) для герметичного свинцово-кислотного аккумулятора.
4. Изучена макрокинетика кислородного и водородного циклов в макете свинцово-кислотного аккумулятора с многослойными сепараторами на основе абсорбтивно-стеклянной матрицы и полученных полимерных волокнистых материалов. Показано, что наиболее высокая эффективность ионизации газов (увеличение на 20-30%) достигается при использовании сепараторов на основе АСМ и смешанного полимерного волокнистого материала Ф-2М:ПС (0.75:0.25).

НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ПОЛНОСТЬЮ ГЕРМЕТИЧНЫХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

- выбор свинцовых сплавов для электродных решеток с низким содержанием элементов, имеющих невысокое перенапряжение выделения водорода и кислорода, но при этом, обладающих высокими механическими, коррозионными характеристиками;
- особая роль при этом отводится влиянию модифицирующих компонентов сплавов на проводимость ККС, формирующегося на границе электродная решетка/активная масса;
- реализации обоих замкнутых газовых циклов (кислородного и водородного) с использованием рабочих электродов (свинцового и диоксидносвинцового);
- сепаратор является ключевым компонентом герметичного свинцово-кислотного аккумулятора, поскольку ответственен за управление газожидкостным потоком в межэлектродном пространстве. Эта функция сепаратора определяются его структурой и распределением пор по размерам, которая должна сохраняться при сборке электродных блоков и в процессе работы герметичного аккумулятора.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!