Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 7

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И Na-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ СЕПАРАЦИОННЫХ ЦЕЛЕЙ

© Г. Г. Аракелов¹, К. С. Смирнова², А. Г. Ничволодин², С. Д. Хижняк¹, А. В. Соколов^{1*}, П. М. Пахомов¹

> ¹ Тверской государственный университет, 170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35
> ² АО «Электроисточник», 410071, г. Саратов, ул. Рабочая, д. 205
> * E-mail: cokolav@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 июля 2019 г. После доработки 20 ноября 2019 г. Принята к публикации 5 марта 2020 г.

Рассмотрена возможность использования композиционных пленок на основе поливинилового спирта (ПВС) и Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-KMЦ) в качестве сепарационного материала для никель-цинковых и серебряно-цинковых аккумуляторов. Исследованы сорбционные свойства и пористая структура композиционных пленок ПВС/Na-KMЦ, обработанных гидроксидом калия, а также электрохимические характеристики никель-цинковых элементов аккумулятора (напряжение разомкнутой цепи, среднеразрядное напряжение, сохраняемость заряда). Показана принципиальная возможность использования композиционных пленок ПВС/Na-КМЦ вместо гидратцеллюлозной пленки в качестве сепарационного материала для никель-цинковых и серебряно-цинковых аккумуляторов.

Ключевые слова: композиционные пленки; поливиниловый спирт; Na-карбоксиметилцеллюлоза; cenaрационный материал; никель-цинковые, серебряно-цинковые аккумуляторы DOI: 10.31857/S0044461820070063

Серебряно-цинковые и никель-цинковые аккумуляторы с начала своего промышленного производства (1948 г.) представляют большой интерес. Их удельные электрические характеристики в несколько раз превышают характеристики всех известных химических источников тока с водным электролитом. Серебряно-цинковые аккумуляторы способны обеспечивать энергию до 140 Вт.ч.кг⁻¹ и отдавать большую мощность за короткое время в интервале температур –40÷+50°С [1].

Важную роль в конструкции никель-цинкового и серебряно-цинкового аккумуляторов играет сепаратор, разделяющий положительный и отрицательный электроды. В качестве основного сепарационного материала в таких аккумуляторах преимущественно используют пленки из гидратцеллюлозы, обладающие целым рядом уникальных свойств. Основные преимущества гидратцеллюлозных пленок — быстрое набухание в водных растворах щелочей с увеличением толщины и небольшое электрическое сопротивление набухшей пленки. Толщина гидратцеллюлозной пленки в концентрированных растворах щелочи (КОН) увеличивается в 2–3 раза (в реальных условиях от 20–30 до 50–60 мкм). Набухший сепаратор содержит адсорбированный электролит и приобретает ионную проводимость, что позволяет обеспечить обратимую работу отрицательного электрода в растворе щелочи. Другим достоинством гидратцеллюлозной пленки является то, что набухающая сепарационная пленка препятствует прорастанию дендритов цинка от отрицательного электрода к положительному и обратному проникновению соединений серебра от положительного электрода [2]. Однако гидратцеллюлозные пленки обладают и существенными недостатками:

 Пленка довольно легко подвергается окислению в процессе работы аккумулятора, что приводит к структурным изменениям и способствует большей проницаемости ионов металлов сквозь сепаратор. Повышенное

УДК 678.5

прорастание сквозь сепаратор дендритов цинка может привести к короткому замыканию в аккумуляторе.

2. Относительно низкая термическая стойкость гидратцеллюлозной пленки является причиной узкого температурного диапазона работоспособности никель-цинковых и серебряно-цинковых аккумуляторов.

Тем не менее гидратцеллюлозные пленки обеспечивают стабильную эксплуатацию аккумуляторов, чем и объясняется их широкое применение в данных устройствах. В последние годы повышенное внимание уделяется пленкам на основе композиции поливинилового спирта (ПВС) и Naкарбоксиметилцеллюлозы (Na-KMЦ) [3–6]. Однако исследования свойств пленок, получаемых из водных растворов ПВС/Na–KMЦ, для возможного их использования в качестве сепаратора в аккумуляторах с щелочным электролитом в литературе не встречаются.

Цель работы — изучение сорбционных свойств и пористой структуры композиционных пленок ПВС/ Na-КМЦ, обработанных гидроксидом калия, а также электрохимических характеристик никель-цинковых элементов аккумулятора.

Экспериментальная часть

В работе изучали композиционные пленки ПВС/ Na-КМЦ различного состава, а также пленки исходных поливинилового спирта и Na-KMЦ, их поведение в никель-цинковых электрохимических элементах (табл. 1). В качестве исходных полимеров использовали поливиниловый спирт марки В1-н производства ОАО «Невинномысский Азот» с молекулярной массой MM = $7 \cdot 10^4$ и Na-КМЦ марки 70/420 «О» (очищенная) со степенью замещения 70% и степенью полимеризации 420 (MM = 9.9·10⁴) производства АО «Владимирский химический завод». Пленки для исследований получали совместным растворением поливинилового спирта и Na-КМЦ при перемешивании в течение 30 мин при 25°С и в течение 60-90 мин при 90-95°С. Полученный раствор охлаждали, фильтровали сквозь слой нетканого полипропилена с размером пор 35 мкм, разбавляли до концентрации 1.2-2.5% и отливали пленки на стеклянную подложку путем полива водного раствора. Высушивание проводили при комнатной температуре до постоянной массы пленки.

Возможность применения композиционных пленок ПВС/Na-КМЦ в качестве сепарационного материала в никель-цинковых аккумуляторах оценивалась путем сравнения электрохимических характеристик никель-цинковых элементов (напряжение разомкнутой цепи, среднее разрядное напряжение, сохраняемость заряда) с аналогичными характеристиками элементов серийных никель-цинковых аккумуляторов.

Абсолютное электрическое сопротивление пленок определяли методом импедансной спектроскопии. Пленки предварительно выдерживали в 40%-ном водном растворе КОН в течение 3 ч. Степень набухания композиционной пленки (*X*, %) определяли измерением толщины сухой и набухшей пленки после выдержки в течение 15 сут в водном растворе КОН с помощью микрометра типа МК по формуле

$$X = (L_2 - L_1)/L_1,$$

где L_1 и L_2 — толщина (мкм) сухого и набухшего образцов соответственно.

Для сравнения анализировали набухание гидратцеллюлозной пленки ГЦ-100 толщиной 25 мкм по ТУ 6-41-743–94.

Морфологию поверхности полученных пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа JEOL 6610LV. Для предотвращения скапливания заряда на поверхности анализируемых образцов последние помещали на специальные проводящие подложки и покрывали тонким слоем платины (не более 10 нм) путем катодного распыления. Для уменьшения деградирующего воздействия на полимерные образцы сканирующего электронного зонда исследования проводили при ускоряющем напряжении не более 5 кВ.

ИК-спектры пленок регистрировали на Фурье-ИКспектрометре Vertex 70 фирмы Bruker в режиме пропускания в диапазоне 400–7000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, количество сканов — 64.

Для проведения микроскопических и спектроскопических исследований образцы пленок, выдержанные в растворе КОН, промывали в 100%-ном изопропиловом спирте (в течение 1 ч) и высушивали при температуре 400°С до постоянной массы.

Для получения электрохимических характеристик никель-цинковых элементов собирали пять элементов, каждый из которых имел в своем составе два положительных электрода НЦ-16 и один отрицательный электрод НЦ-16. В элементах № 1–4 отрицательный электрод заворачивали в композиционный материал ПВС/Na-КМЦ, а элемент № 5 имел серийный сепаратор — гидратцеллюлозную пленку ГЦ-100. Сборку электродов и проведение электрохимических испытаний осуществляли в АО «Электроисточник» (г. Саратов) в соответствии с технологией, принятой на предприятии. В качестве электролита использовался раствор КОН концентрацией 400 ± 10 г · л⁻¹ с добавкой LiOH в количестве 10 г · л⁻¹.

Обсуждение результатов

С ростом содержания Na-КМЦ в образце до 15% степень набухания образца увеличивается на ~30%, электрическое сопротивление пленки уменьшается на ~18% (табл. 1).

В результате испытаний установлено, что пленочные материалы на основе композиции водорастворимых полимеров ПВС/Na-КМЦ с соотношением 90/10 и 85/15 (мас%) устойчивы в концентрированном растворе КОН не менее 15 сут. После выдержки в растворе КОН пленки ПВС/Na-КМЦ приобретают

Таблица 1
Состав и характеристики пленочных сепарационных материалов на основе поливинилового спирта
и Na-карбоксиметилцеллюлозы

Состав образца, мас%		Характеристика пленок			
поливиниловый спирт	Na-КМЦ	толщина, мкм	степень набухания, %	электрическое сопротивление, Ом см ²	
100		20–45	60–65	0.108	
100		30–35	65–75	0.093	
90	10	15–30	85	0.090	
90	10	20–35	90–95	0.093	
85	15	25–30	95	0.093	
85	15	10–25	95	0.089	
Пленка ГЦ-100		23–27	110–160	0.100-0.130	



Рис. 1. Микроснимки пленочных образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии с различным увеличением, после выдержки в 40%-ном растворе КОН. *а*, *б* — поливиниловый спирт (100%); *в*, *г* — ПВС/Na-КМЦ (85/15).

способность к ионной проводимости. Абсолютное электросопротивление пленок ПВС/Na-КМЦ ниже, чем электросопротивление стандартной пленки гидратцеллюлозы.

Изучение морфологии пленок поливинилового спирта и ПВС/Na-КМЦ (85/15), выдержанных в растворе КОН (40%), с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) обнаружило существенные различия в структуре поверхности образцов. На микроснимках пленки поливинилового спирта с разным увеличением (рис. 1, a, δ) отчетливо видно, что образец имеет относительно однородную поверхность. Композитная пленка ПВС/Na-КМЦ (85/15) (рис. 1, e, c) характеризуется иной структурой, много структурных образований большого размера, что, видимо, и обеспечивает высокую степень набухания композитной пленки.

При сравнении ИК-спектров пропускания композитных пленок ПВС/Na-КМЦ (рис. 2) наблюдаются два эффекта — снижение пропускания и изменение угла наклона спектра по отношению к оси ординат. Заметное снижение пропускания в спектре образца (рис. 2, спектр 2) может происходить за счет рассе-



Рис. 2. Фурье-ИК-спектры пропускания композитной пленки ПВС/Na-КМЦ (90/10) до (1) и после выдержки в 40%-ном растворе КОН (2).

яния излучения на дефектах поверхности и в порах, образовавшихся в результате выдержки образца в растворе щелочи. Ранее было установлено [7, 8], что угол наклона ИК-спектра в диапазоне ~7000–4000 см⁻¹ определяется распределением рассеивающих центров в образце по размерам. Таким образом, следствием выдержки пленок в 40%-ном растворе КОН является

№ элемента	Зарядная емкость 1 цикл	Разрядная емкость 1 цикл	Зарядная емкость 2 цикл	Разрядная емкость 2 цикл	Зарядная емкость 3 цикл	Разрядная емкость 3 цикл	Саморазряд после хранения, %	
	мас%							
1	840	716	1200	1179	924	847	8.3	
2	840	798	840	772	924	817	11.6	
3	924	840	840	767	924	790	14.5	
4	840	1075	840	781	924	808	12.5	
5	838	692	840	682	923	723	21.6	

Таблица 2 Данные зарядно-разрядной емкости никель-цинковых элементов

Таблица 3

Изменение напряжения разомкнутой цепи для никель-цинковых элементов в зависимости от времени хранения

Время хранения,	Напряжение разомкнутой цепи, В, для никель-цинковых элементов					
сут	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	№ 5	
1	1.82	1.83	1.84	1.83	1.81	
2	1.81	1.82	1.81	1.81	1.80	
3	1.80	1.80	1.80	1.80	1.79	
4	1.80	1.80	1.80	1.80	1.79	
5	1.79	1.79	1.78	1.79	1.78	
6	1.79	1.78	1.77	1.79	1.77	
7	1.77	1.77	1.77	1.78	1.76	



Рис. 3. Разрядные кривые элементов № 1–5 с никель-цинковыми электродами: *а* — для первого, *б* — для второго цикла.

изменение не только концентрации рассеивающих центров, но и их размера, что согласуется с данными метода сканирующей электронной микроскопии.

Саморазряд никель-цинковых элементов аккумулятора (табл. 2), содержащих композиционную пленку ПВС/Na-КМЦ в качестве сепаратора, после хранения в течение 7 сут составил 8.3–12.5% (21.6% у гидратцеллюлозной пленки ГЦ-100), а напряжение разомкнутой цепи для всех никель-цинковых элементов в заряженном состоянии — 1.78–1.85 В (табл. 3), что соответствует требованиям технологической документации на никель-цинковые аккумуляторы.



Рис. 4. Разрядные кривые элементов № 1–5 с никельцинковыми электродами после хранения в течение 7 сут в заряженном состоянии.

Элемент № 5, изготовленный с использованием в качестве сепаратора гидратцеллюлозной пленки ГЦ-100, показывает стабильные электрохимические характеристики — время разряда и среднее напряжение разряда — на первом и втором циклах заряда– разряда, в то время как элементы с композиционным пленочным сепаратором № 1–4 по данным параметрам имеют незначительный разброс (рис. 3, 4). Сходные характеристики получены и для элементов после хранения в течение 7 сут в заряженном состоянии, при этом элементы с опытными пленочными материалами изменяли емкость на 8–15% больше, чем элемент № 5 с гидратцеллюлозной пленкой.

Выводы

Пленочные материалы из композиции водорастворимых полимеров на основе поливинилового спирта и Na-карбоксиметилцеллюлозы при соотношении ПВС/Na-КМЦ = 90/10–85/15 (мас%) устойчивы в концентрированных растворах КОН в течение не менее 15 сут. Электрохимические испытания опытных образцов пленочного сепаратора в составе элементов никель-цинкового аккумулятора показали принципиальную возможность их использования в никель-цинковых и серебряно-цинковых аккумуляторах.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Аракелов Георгий Гургенович, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6262-3543

Хижняк Светлана Дмитриевна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6617-0841

Соколов Александр Викторович,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5666-2113 Смирнова Клавдия Сергеевна,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8093-6316 Ничволодин Алексей Геннадиевич,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4780-4108 Пахомов Павел Михайлович, д.х.н., проф.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2303-1913

Список литературы

- Kainthla R., Coffe B. Long life, high energy Silver/Zink batteries // NASA Aerospace Workshop. Huntsville AL. November 19. 2002. P. 14–24.
- [2] Arora P., Zhan Zh. Battery separators // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4419–4462. https://doi.org/10.1021/cr020738u
- [3] Gupta Bh., Agarwal R., Alam S. M. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-polyethylene

oxide-carboxymethyl cellulose blend membranes // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 126. P. 1301–1309. https:// doi.org/10.1002/app.37665

- [4] Agarwal R., Alam S. M., Gupta Bh. Polyvinyl alcohol-polyethylene oxide-carboxymethyl cellulose membranes for drug delivery // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129. P. 3728–3736. https://doi.org/10.1002/app.39144
- [5] El-Salmawi K. M., Abu Zaid M. M., Ibraheim S. M., El-Naggar A. M., Zahran A. H. Sorption of dye wastes by poly(vinyl alcohol)/poly(carboxymethyl cellulose) blend grafted through a radiation method // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. P. 136–142.
- [6] Dai H., Huang Y., Huang H. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue // Carbohydrate Polym. 2018. V. 185. P. 1–31. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.073

[7] Sitnikova V. E., Khizhnyak S. D., Moskalyuk O. A., Tsobkallo E. S., Yudin V. E., Pakhomov P. M. Optical spectroscopy characterization of carbon nanofiber orientation in polypropylene film. A new approach // Fibre Chem. 2015. V. 47. N 3. P. 220–226. https://doi.org/10.1007/s10692-015-9669-y

[8] Pakhomov P. M., Khizhnyak S. D., Sitnikova V. E. IR spectroscopy for the analysis of scattering polymeric materials // J. Appl. Spectrosc. 2017. V. 84. N 5. P. 837– 842. https://doi.org/10.1007/s10812-017-0553-9