

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií  
Ústav elektrotechnologie

**Ing. Petr Křivák**

**STUDIUM VLIVU PŘÍTLAKU NA VLASTNOSTI KLADNÝCH  
ELEKTROD OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU**

**STUDY OF THE EFFECTS OF COMPRESSION ON THE  
PERFORMANCE OF POSITIVE ELECTRODES  
IN LEAD-ACID BATTERIES**

ZKRÁCENÁ VERZE PHD THESIS

Obor: Elektrotechnická a elektronická technologie

Školitel: Doc. RNDr. Milan Calábek, CSc.

Oponenti: Prof. RNDr. Boleslav Gross, DrSc.  
Ing. Jiří Mrha, DrSc.

Datum obhajoby: 31. 10. 2001

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

přítlak, separátor, životnost, kapacita, kontaktní odpor, odpor aktivní hmoty, kladná elektroda, olověný akumulátor

## **KEYWORDS**

compression, AOS, separator, lifetime, capacity, contact layer resistance, active mass resistance, positive electrode, lead-acid battery

Práce je k dispozici na Ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně, Údolní 53

# OBSAH

1 ÚVOD.....	5
1.1 Úvod do problematiky .....	5
1.2 Současné směry vývoje olověných akumulátorů .....	5
2 AUTOMATIZOVANÉ MĚŘÍCÍ PRACOVNÍŠTĚ .....	7
3 PODROBNÝ POPIS A VÝSLEDKY PROVEDENÝCH EXPERIMENTŮ .....	9
3.1 Úvod do problematiky .....	9
3.2 Experiment č. 1.....	10
3.3 Experiment č. 2.....	13
3.4 Experiment č. 3.....	16
3.5 Dodatečný experiment.....	20
4 ZÁVĚR.....	25
5 POUŽITÁ LITERATURA.....	26
6 CURRICULUM VITAE .....	26
7 ABSTRACT .....	27



# 1 ÚVOD

## 1.1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Olověný akumulátor jako první zhotovil roku 1859 francouzský badatel Gaston Planté. Díky pokroku takřka ve všech oblastech vědy a techniky a obzvláště technologie se od svého vzniku neustále zdokonaloval - důraz byl kladen zejména na zvětšování jeho životnosti, snižování vnitřního odporu, zvyšování objemové kapacity, snižování hmotnosti, zjednodušování, automatizaci a zlevnění jeho výroby a v neposlední řadě také snížení nároků na jeho údržbu.

Cílem rozsáhlých a důkladných výzkumů bylo najít pokud možno nejvhodnější chemické složení mřížek, aktivních hmot jak kladné tak záporné elektrody (zejména množství a typ použitých expandérů v záporné aktivní hmotě), co nejlepší způsob vybíjení a zejména nabíjení elektrod, vhodnou teplotu, koncentraci elektrolytu, vhodné přísady do elektrolytu, co možná nejlepší separátor a taktéž správnou geometrii článků. V poslední době se také stále více do popředí dostává výzkum přítlaku aplikovaného na aktivní hmotu, který výrazně zlepšuje užité vlastnosti (zejména životnost) elektrod.

Olověný akumulátor má oproti svým konkurenčním elektrochemickým zdrojům řadu předností. Mezi ně patří mimo jiné nízká cena a dostupnost olova, dobrá spolehlivost, vysoké jmenovité napětí, dostatečná měrná energie, vysoká elektrochemická účinnost, životnost se pohybuje od několika set až k tisícům cyklů nabití - vybití. Díky těmto vlastnostem je v současné době nejpoužívanějším sekundárním zdrojem elektrické energie. Vzhledem ke své perspektivnosti (zejména v automobilovém průmyslu) se počítá s jeho dalším zdokonalováním.

## 1.2 SOUČASNÉ SMĚRY VÝVOJE OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

I když byl olověný akumulátor vynalezen před téměř 150 lety, jeho vývoj stále pokračuje. Už téměř 30 let se pracuje na vývoji startovacích akumulátorů, které by vyžadovaly jen nepatrnou nebo vůbec žádnou údržbu (tzv. bezúdržbové akumulátory – VRLA=“valve regulated lead acid batteries“).

Nepříznivou vlastností kladných mřížek, která omezuje jejich životnost, je koroze. I když po formačním nabíjení kladných elektrod vzniká na povrchu mřížky vodivá vrstva  $PbO_2$ , která zabraňuje další oxidaci mřížky, během cyklování však rozdíl v měrných objemech způsobuje periodické obnažování jednotlivých částí povrchu kovové mřížky, které pak podléhají další korozi. Pasivační vrstvu též narušují některé nečistoty z elektrolytu. Korozi mřížek kladných elektrod se zmenšuje průřez jejich žebér a zvyšuje se ohmický odpor. Akumulátor se nespolehlivě nabíjí, roste sulfatace, při nabíjení dochází k většímu plynování a opadávání aktivní hmoty. To pak vede k snížení kapacity akumulátoru a následně k ukončení životnosti. Koroze mřížek má v podstatě mezikrystalický charakter a závisí do značné míry na struktuře olova nebo slitiny - hrubozrnná struktura je mnohem citlivější ke korozi než jemnozrnná struktura. Charakter koroze závisí též na složení slitiny. Slitina olovo-antimon koroduje více než čisté olovo, ale rovnoměrněji po celém povrchu. Je tedy zřejmé, že při použití vhodné slitiny s vhodnou

technologii výroby (zejména licím režimem) lze korozi mřížek zpomalit. Z tohoto důvodu se často ke slitině přidává stříbro nebo arsen, což vede k tvorbě jemnozrnných struktur s vysokou korozní odolností. Zlepšení životnosti kladných mřížek lze dosáhnout m.j. novým postupem nanášení vrstvy SnO<sub>2</sub> na jejich povrch, čímž se zcela zabrání jejich korozi, pokud ovšem nedojde k hlubokému vybíjení.

Dalším nepříznivým faktorem, který snižuje životnost olověných akumulátorů je opadávání aktivní hmoty z kladné elektrody. Při nabíjení plyny vznikající v pórech kladné elektrody uvolňují částičky kladné aktivní hmoty. Uvolněné částičky už nemají možnost zúčastnit se chemických reakcí a tím nevratně snižují kapacitu a tedy i životnost akumulátoru. Opadávání aktivní hmoty závisí do značné míry na tom, jak byla vytvořena vrstva PbSO<sub>4</sub> při vybíjení. Za nízkých teplot při velkých vybíjecích proudech nebo velkých koncentracích H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vzniká hutná vrstva PbSO<sub>4</sub>. Při nabíjení prudce roste lokální proudová hustota na částech nepokrytých nebo málo pokrytých síranem a tvoří se PbO<sub>2</sub>, který lne špatně k mřížce (kolektoru). Navíc při konci nabíjení se na kladné elektrodě uvolňuje kyslík a ten strhává uvolněný PbO<sub>2</sub>, který pak padá ke dnu nádoby, kde tvoří kal.

K zamezení opadávání aktivní hmoty se do mřížek přidává antimon. Povrchová vrstva antimonu příznivě ovlivňuje adhezi PbO<sub>2</sub> k mřížce, zlepšuje elektrický kontakt a zmenšuje kontaktní odpor mezi mřížkou a aktivní hmotou. K potlačení vypadávání aktivní hmoty se též používá syntetických vláknitých materiálů (např. polytetrafluoretylen, polypropylen aj.) do aktivní hmoty kladné elektrody [1].

Opadávání se zpomalí též použitím separační vrstvy ze skelných vláken (AGM), přilísované k aktivní hmotě. Nevýhodou separátorů ze skelných vláken je však jejich snadná kompresibilita a navíc aplikace vysokých tlaků na separátory ze skelných vláken vede ke zborcení separátoru, takže značná část přitlačné síly je v důsledku zhroucení separátoru rozptýlena a nikoli aplikována na aktivní hmotu, jak bylo zamýšleno. Bylo prokázáno, že při stlačení dochází při použití separátorů AGM k nezanedbatelným mezielektrodovým svodům. V poslední době se proto začíná používat separátorů z polyetylenu s obsahem silikagelu, minerálního oleje a aditiva (jehož výrobcem je firma DARAMIC), které spolu s definovaným přitlakem vyvozovaným na aktivní části elektrod snižují expanzi aktivní hmoty v průběhu cyklování, zabraňují vypadávání aktivní hmoty a podstatně tím prodlužují životnost olověného akumulátoru.

Je také užitečné plynování omezit například úpravou nabíjecího režimu – místo nabíjení konstantním proudem je lépe užít nabíjení s napěťovým omezením o velikosti blízké plynovacímu napětí okolo 2.45 V.

K zamezení vývinu vodíku je možno využít kyslíkového cyklu, kdy kyslík uvolněný na kladné elektrodě reaguje se zápornou elektrodou – elektroda se tím částečně vybíjí a její potenciál nedosáhne vylučovacího potenciálu vodíku. Pro dobrou účinnost kyslíkového cyklu je třeba mít článek s přebytkem záporné elektrody (aby bylo zajištěno, že se nejprve začne na kladné elektrodě vylučovat kyslík), je nutno použít vhodný vysoce porézní separátor o velikosti pórů přes 2 μm (pro snadný transport bublinek kyslíku k záporné elektrodě) a článek vystavit vhodné kompresi, aby byly elektrody co nejblíže u sebe a usnadnil se tak transport kyslíku od kladné elektrody k záporné. Aby se zrychlilo dodávání kyslíku k záporné elektrodě, je objem volného elektrolytu v separátoru omezen,

čímž se poněkud zmenší kapacita akumulátoru. Vhodnými separátory pro nabíjecí režim využívající kyslíkového cyklu se jeví vysoce porézní separátory ze skelných vláken.

Další možností je použití gelových elektrolytů, umožňující funkci elektrolytu v libovolné poloze. Ke znehybnění elektrolytu se používají silikagel, alumogel, síran vápenatý, atd. Zvlhčením kyselinou sírovou tvoří tyto sloučeniny tixotropní gely.

K vylepšení chování kladné elektrody je možno použít přísadu  $H_3PO_4$  do elektrolytu (kolem 2 hm. %). Pozorování prokázala, že  $H_3PO_4$  způsobí stabilizaci krystalitů  $PbO_2$  v průběhu cyklování. Velmi se tím sníží opadávání a zvětší životnost. Nevýhodou je ztráta kapacity kolem 10 %. Tato vlastnost je spojena s elektrochemickým chováním  $H_3PO_4$  – přítomnost této sloučeniny v elektrolytu limituje kinetiku vybíjecí reakce. Jak kapacita tak i životnost kladných desek je také závislá na způsobu přípravy pasty (tzv. tetrabasického sulfátu) a tím na velikosti jejich krystalků (resp. dle Pavlova [2] na její „energetické struktuře“).

Významné zvětšení životnosti přineslo zavedení expandérů v záporných elektrodách (např.  $BaSO_4$ , kyselina huminová, Vanisperse A atd.). Přídavkem expandérů (např.  $BaSO_4$  a organických látek) do pasty záporné elektrody se dosáhne toho, že  $PbSO_4$  vznikající při vybíjení se vylučuje více na částicích  $BaSO_4$  než přímo na povrchu olova.  $BaSO_4$  současně s organickými vysokomolekulárními látkami také brání případné rekrytalizaci  $PbSO_4$  během nečinnosti akumulátorů, kdy větší krystalky  $PbSO_4$  rostou na úkor menších. Expandéry tak zabraňují slinování olovené houby a zároveň zvyšují počet zárodků krystalů  $PbSO_4$  vznikajících při nabíjení, čímž přispívají k tvorbě kypřejší vrstvy a zabraňují tím předčasnému stárnutí záporných elektrod [1].

Jedním z důležitých cílů vývoje olovených akumulátorů je zvýšit jejich měrnou energii, což je zvláště důležité u trakčních akumulátorů určených pro elektromobil. Toho lze dosáhnout jak konstrukčním zdokonalením, tak zlepšením využitelnosti aktivních hmot. Pro zvětšení měrné energie je potřeba zmenšit hmotnost akumulátoru při zachování jeho kapacity. Toho může být dosaženo použitím lehčích materiálů u záporných mřížek (místo olova je možno použít měď, hliník a pod.). Ebonitové nádoby se nahrazují lehčími nádobami z plastu, např. polypropylenu, snížení hmotnosti lze dosáhnout také zmenšením hmotnosti proudových vývodů, mezičláňkové spojky je možno umístit pod víkem mezi jednotlivými články a pod. Bohužel zvýšením měrné energie se ve většině případů sníží životnost akumulátoru. Proto hlavním cílem výzkumu a vývoje je zvýšit měrnou energii se současným zachováním životnosti akumulátorů [1].

## 2 AUTOMATIZOVANÉ MĚŘÍCÍ PRACOVNÍŠTĚ

K provádění rozsáhlých experimentů, týkajících se sledování vlastností experimentálních elektrod olovených akumulátorů, bylo nutno vyvinout automatizované měřicí pracoviště. To pak umožnilo mnohonásobně zvětšit množství a přesnost získávaných dat, zautomatizovat měření a cyklování pokusných elektrod a vyloučit (nebo alespoň značně omezit) chyby obsluhy. Sestavené automatizované měřicí pracoviště umožňuje automatické měření a zápis napětí, proudů a tlaků až 16 pokusných článků.

Automatizované měřicí pracoviště se skládá z několika funkčních celků:

- PC AT 486 DLC s klávesnicí, monitorem a tiskárnou
- měřicí program pro automatické cyklování (v Turbopascalu 6.0)
- 2 digitální I/O karty PCL 720 umístěné na ISA sběrnících v PC
- 2 multiplexerové reléové karty PCLD 788
- 2 reléové výstupní karty PCLD 885
- digitální multimetr METRA M1T 390 se sériovým rozhraním RS-232C
- digitální měřicí přístroj MVD 2510
- 4 – pólový přepínač tlaků
- 2 měřicí panely s vybíjecími a nabíjecími zdroji
- vodní nádrž s termostatem a pokusnými články

Experimentální články jsou umístěny do zařízení na vyvozování přitlaku spolu s tlakovým čidlem, ve kterém je zjišťován tlak pomocí 4 tenzometrů. Jejich odpor se mění v závislosti na vyvozovaném přitlaku a je zaznamenáván v digitálním měřicím přístroji MVD 2510. Odporů tenzometrů zapojené tak, že tvoří Wheatstoneův můstek jsou zde převedeny na napětí, které je přímo úměrné vyvozovanému přitlaku. Výsledné napětí je přivedeno přes multiplexerovou kartu PCLD 788 na multimetr M1T 390, který je dále propojen přes sériové rozhraní RS 232C s COM2 portem v PC. Měřicí program čte data z COM2 portu, následně je zpracovává a převádí na požadovanou hodnotu tlaku. Pomocí tohoto zapojení je možno měřit a zaznamenat měřicím programem v 1 cyklu průběh tlaku u 1 sledovaného článku.

Vybíjení a nabíjení experimentálních článků je prováděno vybíjecími a nabíjecími zdroji, umístěnými v měřicím panelu. Zdroje umožňují automatické (počítačové) nebo ruční ovládání nabíjení / vybíjení / stání. Měřicí panel je spojen jak s pokusnými články, tak s reléovými kartami PCLD 788 a PCLD 885. Na vstup reléové karty PCLD 788 je přivedeno napětí z pokusných článků a proud procházející články (resp. napětí na bočnicích přímo úměrné procházejícímu proudu). Výstup karty PCLD 788 je propojen s multimetrem M1T 390 a ten přes sériové rozhraní RS 232C s PC. Reléová karta PCLD 885 provádí přepínání vybíjení / nabíjení. Reléové karty PCLD 788 a PCLD 885 jsou ovládány digitální I/O kartou PCL 720. Propojení mezi jednotlivými kartami umožňují 20 – pinové kabely. Každá měřicí karta je identifikována adresou v operační paměti počítače, která je nastavena hardwarově pomocí přepínače přímo na kartě.

Měřicí program v PC posílá povely na port I/O karty PCL 720 buď k přepnutí vstupních svorek multiplexerové karty PCLD 788 nebo k přepnutí výstupních svorek reléové karty PCLD 885. Následně pak čte výstupní data z multimetru M1T 390 prostřednictvím COM2 portu. Zjišťovaná data jsou u každého článku zaznamenávána v minutových intervalech. Měřicím programem je možno měřit a zaznamenat průběh napětí a proudů až u 16 experimentálních článků.

Pozn.: Měřicí program je po restartu počítače spouštěn z posledního řádku souboru autoexec.bat. To zajistí automatické nastartování programu po dočasném výpadku elektrického proudu. V tomto případě program spustí automatické cyklování experimentálních článků bez zásahu obsluhy.



### 3 PODROBNÝ POPIS A VÝSLEDKY PROVEDENÝCH EXPERIMENTŮ

#### 3.1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Naše pracoviště zabývající se výzkumem v oblasti olověných akumulátorů vedené Doc. RNDr. Milanem Calábkem, CSc. se počínaje rokem 1994 účinně zapojilo do programu ALABC (The Advanced Lead Acid Battery Consortium se sídlem v Research Triangle Park v Severní Karolíně v USA). To zahrnuje 90 % světových výrobců olova, 85 % výrobců akumulátorů a společností z příbuzných průmyslových sektorů. Shromáždilo pro společnou práci nejmohutnější tým technologů a vědců zabývajících se olověnými akumulátory, pracujících ve výzkumných a vývojových pracovištích státních, univerzitních i podnikových z celého světa.

Cílem ALABC je realizovat vědeckovýzkumný program tak, aby jej bylo možno používat jako "výzkumný zásobník", který by pomáhal při aktivitách souvisejících s vývojem akumulátorů jak pro elektrická vozidla, tak i pro jiné aplikace a nikoliv přímo navrhovat finální akumulátor. Výsledky výzkumu jsou rozšiřovány bez omezení a přinášejí užitek průmyslovému odvětví jako celku. V tomto ohledu přebírají evropští a američtí členové a členové z oblasti pacifického kruhu výsledky výzkumných programů a spolupracují s cílem vytvořit novou generaci olověných akumulátorů.

V rámci programu ALABC se náš výzkumný tým zapojil do řešení jednoho z primárních a velmi naléhavých směrů vývoje olověných akumulátorů pro nezávislou trakci - zlepšení cyklovací životnosti. Předčasná ztráta kapacity akumulátorů pro pohon vozidel, kde dochází k jejich relativně hlubokému vybíjení, je způsobena degradací mikrostruktury kladné aktivní hmoty. Tento degradační proces vzniká v důsledku tendence aktivní hmoty k bobtnání při každém vybíjení. To proto, že molární objemy produktů vybíjení jsou podstatně vyšší než molární objemy nabitých materiálů. Ukazuje se, že tuto příčinu poruchy olověného akumulátoru lze překonat tak, že se omezí změny objemu aktivního materiálu během cyklování aplikací přítláčné síly působící ve směru kolmém k rovině elektrod. Klíčovým problémem je přitom separátor. Z výzkumů provedených na našem pracovišti je zřejmé, že aplikace vysokých tlaků na separátory ze skelných vláken (AGM), které jsou v současné době u trakčních akumulátorů komerčně používány, vede ke zborcení separátoru, takže značná část přítláčné síly aplikované na soubor je v důsledku zhroucení separátoru rozptýlena a nikoli aplikována na aktivní hmotu, jak bylo zamýšleno.

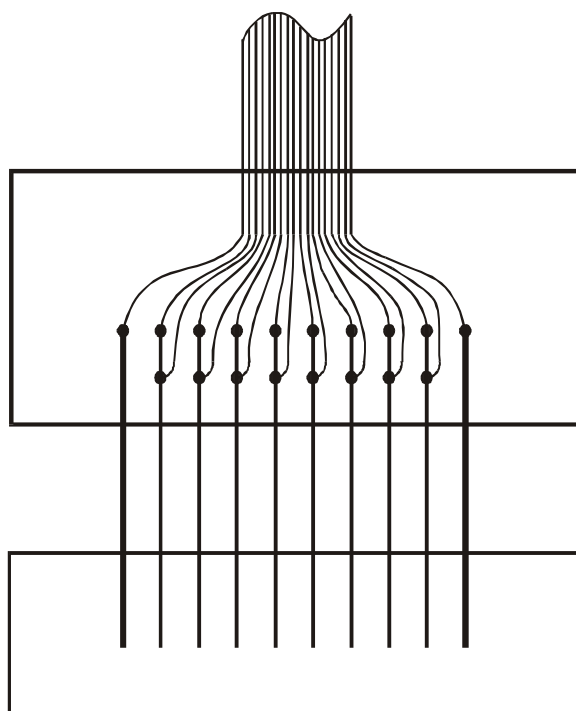
Proto byl na našem pracovišti v posledních dvou letech realizovány rozsáhlé experimenty s cílem ověřit chování elektrodových systémů s různě velkým přítlakem (0, 1, 2, 4, 6 a 8 N/cm<sup>2</sup>) za použití nově vyvinutých vysoce porézních málo stlačitelných separátorů zhotovených na bázi polyetylenu. Přitom byly sledovány po dobu života těchto systémů (u kladných elektrod až 750 cyklů úplným kapacitním vytěžováním) změny kapacity, odporu aktivní hmoty, kontaktního odporu mezi aktivní hmotou a mřížkou (kolektorem) a také rozptyl této posledně jmenované hodnoty. Mimo to byly zkoumány nezávisle změny tlaku v kladných a v záporných elektrodách během nabíjení a vybíjení umístěných v pevně vymezeném prostoru za použití výše uvedených tlaků nastavených na počátku vybíjení. Dále byly sledovány postupné nevratné změny v objemech aktivních hmot během dlouhodobého cyklování pokusných článků. Výsledky těchto experimentů jsou blíže popsány a rozebrány v této práci.

### 3.2 EXPERIMENT Č. 1

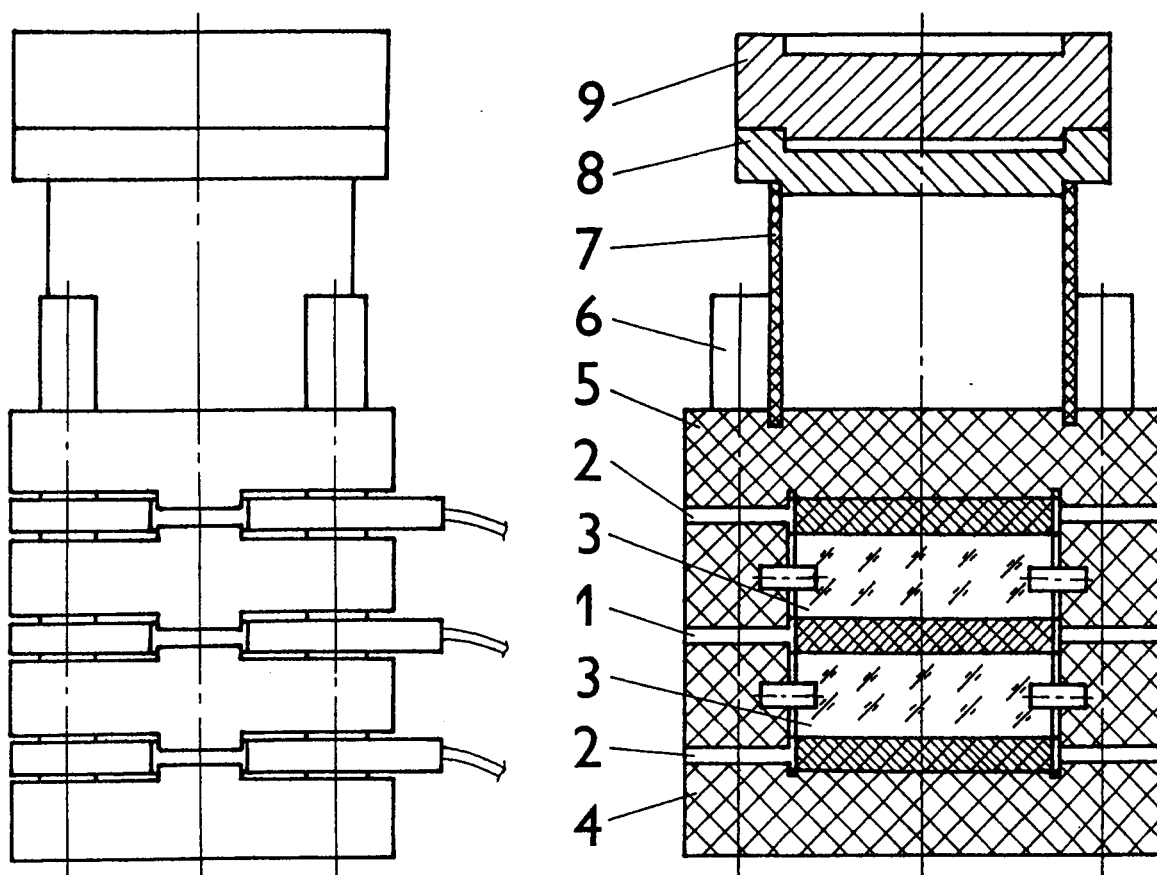
Experiment týkající se sledování vlivu přítlaku na vlastnosti kladných elektrod olověných akumulátorů byl proveden na pokusných elektrodách (viz. obr. 1). Elektrody byly složeny z 8 nespojitých rovnoběžných žebér ze slitiny Pb s obsahem 0.2 % Sn a 2.19 % Sb. Ke každému žebru byl připojen jak napěťový, tak proudový vodič. Na okrajích byla umístěna silnější žebra s připojeným proudovým vodičem. Všechna 10 žebér bylo fixováno na koncích dvěma pruhy z epoxidové pryskyřice. V prostřední (aktivní) části žebér byla nanášena aktivní hmota ve formě pasty.

Napastované elektrody byly umístěny do měřicího přípravku (viz. obr. 2). Měřicí (kladná) elektroda umístěná uprostřed byla z obou stran obklopena zápornými protielektrodami. K separaci elektrod byla použita tělíska speciálně pro tento účel vyrobená ve sklárnách KAVALIER z chemicky odolného porézního skla SIMAX, sloužící zároveň jako přenašeč přítlačné síly na povrch elektrod. Pomocí závaží kladených na distanční vložku měřicího přípravku bylo možno jednoduše nastavit předem definovaný přítlak. Celý přípravek s vodorovně umístěnými elektrodami byl zasazen do polyetylenové nádoby s velkým přebytkem elektrolytu (roztok  $H_2SO_4$  o koncentraci  $1.24 \text{ g/cm}^3$ ) a termostátován ve vodní lázni na  $35^\circ\text{C}$  [3, 4].

Měření experimentálních elektrod bylo plně automatizováno a zpracovávalo na počítači. Pomocí speciálně vyvinuté rozdílové metody bylo možno měřit jak kontaktní odpor  $R_k$  každého měřicího žebra, tak i odpor aktivní hmoty  $R_m$  mezi sousedními žebry.



**Obr. 1:** Obecné schéma měřicí elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žebér. V horní části je naznačen vývod 18-ti žilovým kabelem



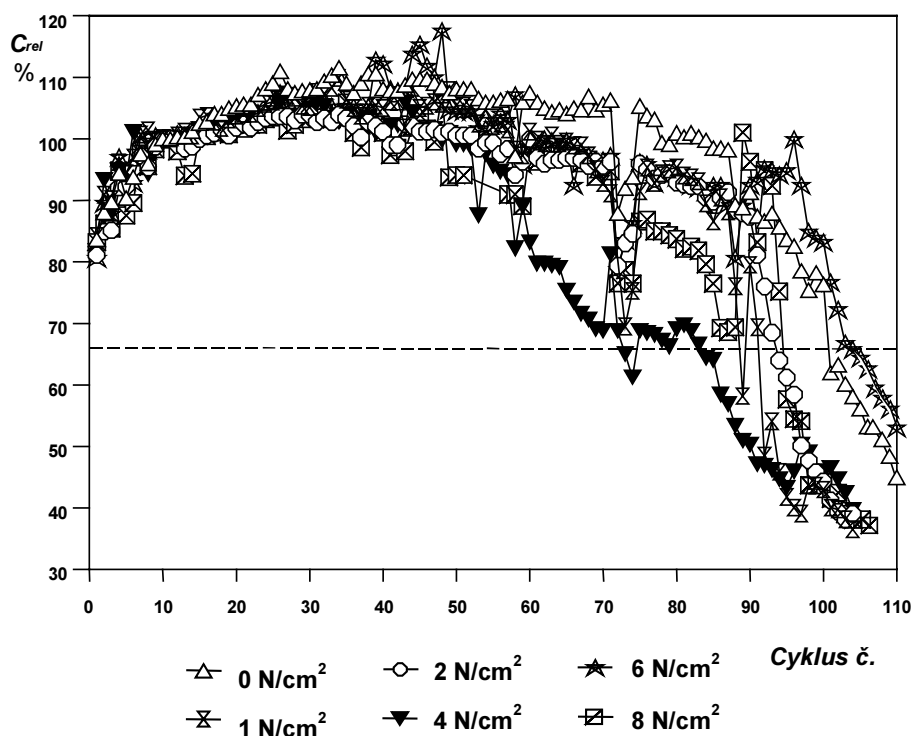
**Obr. 2:** Zařízení na měření přtlaku vyvozovaného na aktivní část elektrody – sestava, boční pohled (vlevo) a řez kolmý na tento pohled (vpravo)

- |  |                           |
|--|---------------------------|
| (1) měřená elektroda                             | (5) horní přítlačná deska |
| (2) pomocná elektroda opačné polarity - 2 ks     | (6) vodící tyče           |
| (3) vložka s porézním přítlačným tělískem - 2 ks | (7) distanční vložka      |
| (4) základní deska                               | (8 a 9) závaží 0.5 a 1 kg |

V experimentu byly sledovány změny odporů a kapacit u 6 elektrod zatížených každá jiným přtlakem a sice 0, 1, 2, 4, 6 a 8 N/cm<sup>2</sup> v průběhu jejich exploatace.

Při tomto experimentu byly různě zatížené elektrody cyklovány úplným kapacitním vytěžováním v každém cyklu až do ukončení jejich života. Přitom byly vybíjeny pětihodinovým proudem do konečného vybíjecího napětí 1.6 V. Poté byly dvoustupnově nabíjeny nejprve proudem 0.5 A a po dosažení napětí 2.42 V byl proud snížen na polovinu (0.25 A) a nabíjení pokračovalo tak dlouho, až elektrody získaly 125 % náboje zjištěného z předchozího vybíjení. Vždy bezprostředně před začátkem vybíjení byly u všech elektrod změřeny pomocí počítače kontaktní odpory  $R_k$  všech žebířů a odpory aktivních hmot  $R_m$  mezi sousedními žebry.

Za konec života elektrody byl považován okamžik, kdy kapacita poklesla pod 66 % své hodnoty v 10. cyklu (v grafu vyznačeno přerušovanou čarou). Na obr. 3 jsou porovnány průběhy relativní kapacity  $C_{rel}$  (100 % je jejich kapacita na 10. cyklu).



**Obr. 3:** Závislost relativní kapacity  $C_{rel}$  vztažené k 10. cyklu na počtu cyklů pro všechny testované kladné elektrody

### *Zhodnocení experimentu*

Rozdíl v životnosti různě zatížených elektrod je malý a prakticky nepřevyšuje rozptyl výsledků při obdobných měřeních bez aplikovaného přítlaku. Příčinu abnormálního průběhu kapacity elektrody s přítlakem  $4 \text{ N/cm}^2$  se nepodařilo objasnit. Náhlý kapacitní skok v 70. cyklu byl způsoben poruchou termostatu spojenou s poklesem konstantní teploty  $35^\circ\text{C}$  na pokojovou teplotu.

Po ukončení života byly všechny sledované elektrody podrobeny analýze na obsah síranu olovnatého. Obsah  $\text{PbSO}_4$  u všech sledovaných elektrod se pohyboval okolo 40 hm. %, což je nečekaně vysoká hodnota. To je zřejmě zapříčiněno nutností použití jako separátorů tělísek z porézního skla, pomocí kterých se přenášela přítlaková síla rovnoměrně na aktivní plochu elektrody. Tato tělíska vzhledem k jejich poměrně malé porezitě (cca 20 %) tvořila překážku pohybu iontů elektrolytu v blízkosti povrchu elektrod. Mimo to horizontální poloha elektrod v článku způsobovala zachytávání bublinek plynů vznikajících při nabíjení, což transport iontů dále komplikovalo. Nabíjení bylo proto v průběhu experimentu stále více omežováno a rostla sulfatace elektrod, což vedlo k ukončení života elektrod. K tomu došlo ještě před uplatněním vlivu přítlaku na životnost elektrod [3].

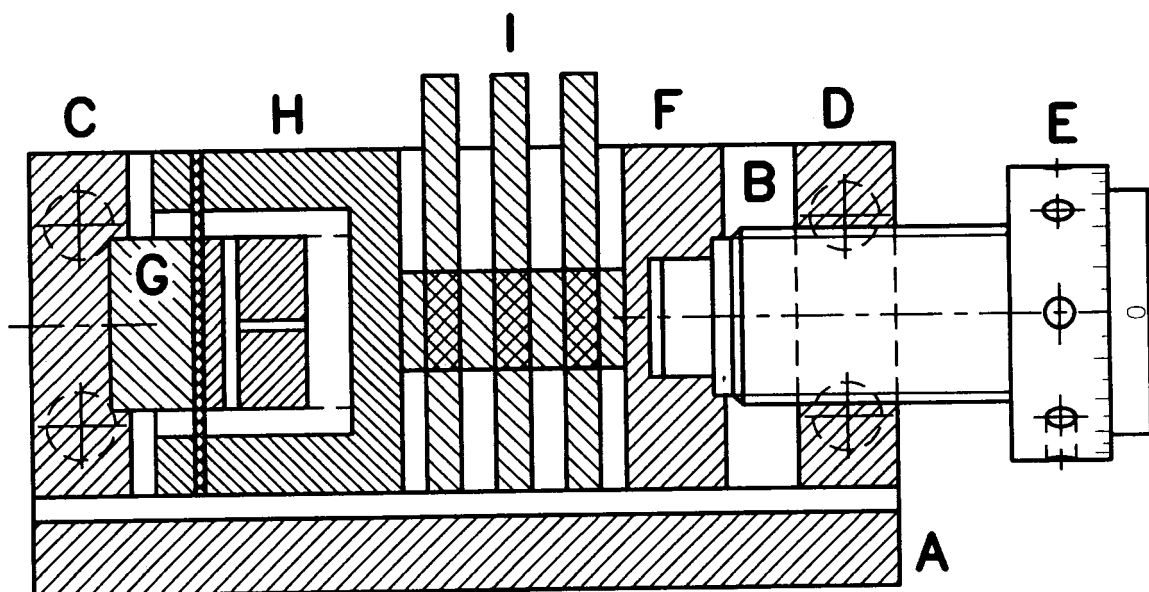
Příčinou ukončení životnosti kladných elektrod nebyla tedy ztráta soudržnosti aktivní hmoty nebo koroze mřížky, ale sulfatace elektrod způsobená vzrůstem vnitřního odporu článku z důvodu ucpání málo porézního separátoru a zejména horizontální polohy elektrod. Odstraněním těchto nedostatků, tedy použitím separátoru s větší porezitou a vertikálním umístěním elektrod vystaveným definovanému přítlaku by pravděpodobně bylo možno snížit vnitřní odpor a zvýšit jak elektrochemickou účinnost, tak i životnost článku.

### 3.3 EXPERIMENT Č. 2

Cílem následného experimentu zabývajícího se studiem vlivu přítlaku na užité vlastnosti kladných elektrod olověných akumulátorů bylo získání nových spolehlivých informací o komplexu vlastností nerovnovážných systémů vysoce porézních elektrod olověných akumulátorů. Tyto informace jsou potřebné pro vývoj nové generace akumulátorů s lepšími užitnými vlastnostmi.

Pro nalezení přesvědčivých pozitivních výsledků bylo nutno nejprve zamezit problémům vzniklým při počátečním experimentu:

1. K separaci pokusných elektrod bylo nutno použít separátorů s mnohem větší porezitou. Těmto požadavkům vyhověly separátory ze skelných vláken s porezitou okolo 95 %.
2. Bylo nutno vyvinout nový přípravek umožňující měření vlivu přítlaku vyvozovaného na pokusné elektrody ve vertikální poloze. (Schéma přípravku – viz. obr. 4)



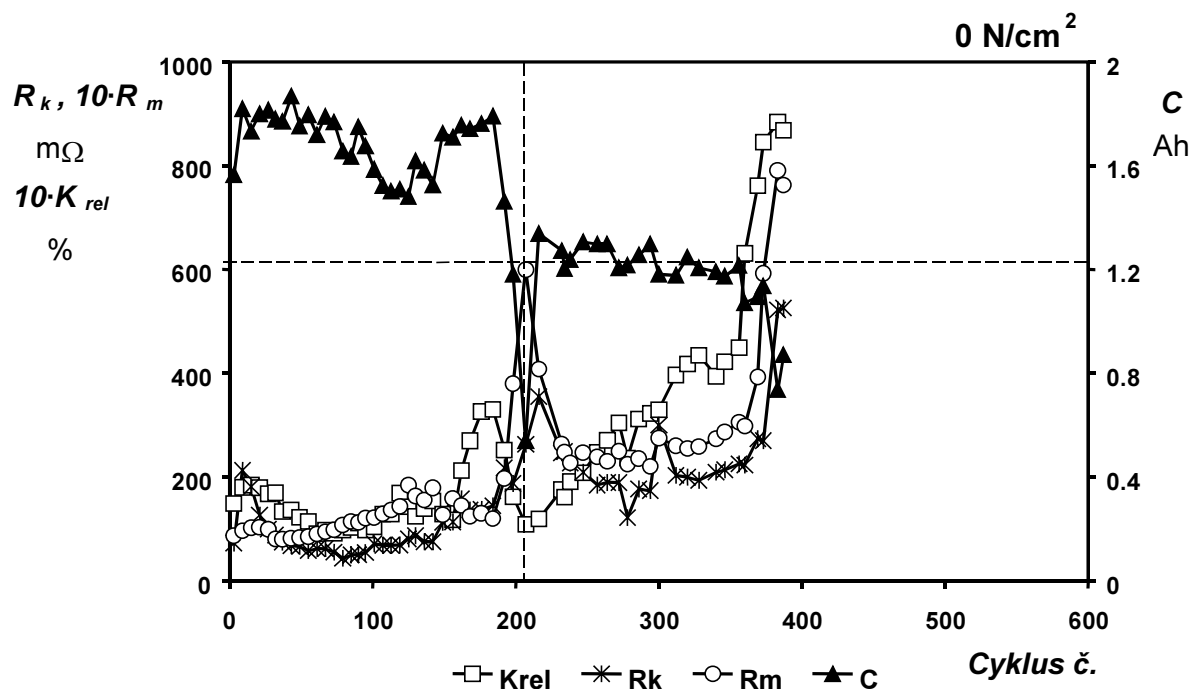
**Obr. 4:** Zařízení na vyvozování přítlaku na elektrody ve vertikální poloze

- |  |                            |
|--|----------------------------|
| (A) základní deska   | (B) boční deska            |
| (C) zadní deska  | (D) čelní deska se závitem |
| (E) přítlačný šroub  | (F) pohyblivá deska        |
| (G) přítlačná kostka   | (H) tlakový senzor         |
| (I) sestava elektrod se separátory s měřící elektrodou uprostřed |                            |

Po formaci (viz. 1. experiment) a několika náběhových cyklech byly pokusné články podrobeny pravidelnému cyklovacímu režimu řízenému počítačem až do ukončení jejich života. Přitom byly vybíjeny 4-h proudem do konečného vybíjecího napětí 1.6 V. Poté byly nabíjeny konstantním proudem 0.4 A s napětovým omezením 2.45 V přibližně 8

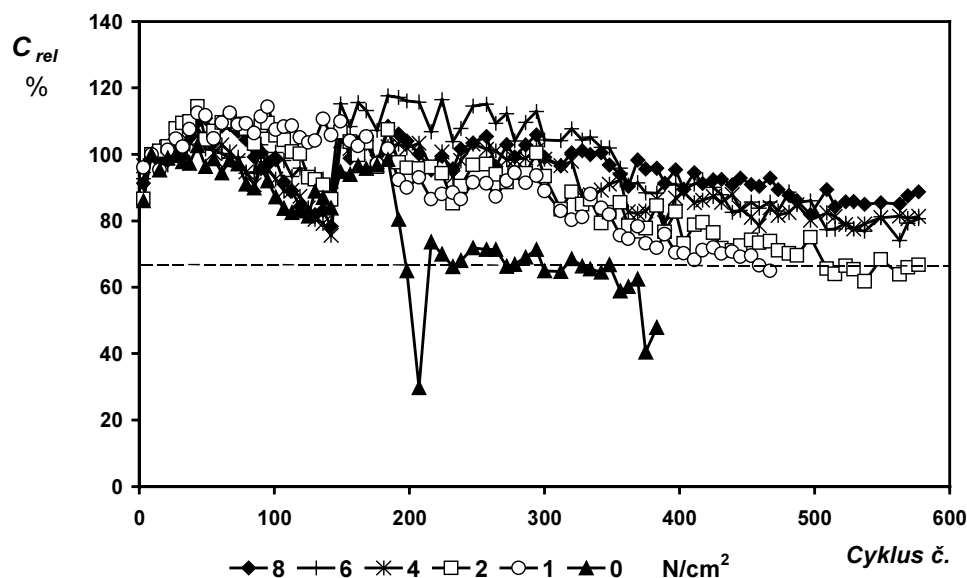
hodin. Takový cyklovací režim umožňoval provádět 2 cykly denně. Před začátkem vybíjení v ranním cyklu byly vždy u všech elektrod změřeny pomocí počítače kontaktní odpory  $R_k$  všech žebër, odpory aktivních hmot  $R_m$  mezi sousedními žebry a přítlak působící na elektrodové systémy byl korigován na původní požadované hodnoty. Změny tlaku v elektrodových systémech byly zjišťovány pomocí tlakových senzorů spojených jednak s měřícím přístrojem, jednak s počítačem.

U elektrody bez přítlaku došlo od 183. cyklu k poklesu kapacity s analogickým vzrůstem odporu aktivní hmoty, signalizujícím konec života elektrody. Po 209. cyklu byl na elektrodu aplikován přítlak  $4 \text{ N/cm}^2$  (tomu odpovídá vertikální přerušovaná čára na obr. 5). To způsobilo během několika cyklů výrazný pokles odporu aktivní hmoty a částečné obnovení kapacity elektrody. Vzrůst odporu aktivní hmoty je způsoben ztrátou soudržnosti jednotlivých částecek aktivní hmoty vedoucí k expanzi aktivní hmoty. Aplikovaný přítlak tedy přispěl k částečnému obnovení soudržnosti částecek aktivní hmoty a tím ke snížení odporu a zvýšení kapacity pokusné elektrody. Tento příklad názorně dokumentuje příznivý vliv komprese na životnost kladných elektrod [5].



**Obr. 5:** Závislost kontaktního odporu  $R_k$ , rozptylu kontaktních odporů  $K_{rel}$ , odporu aktivní hmoty  $R_m$  a kapacity  $C$  kladných elektrod s přítlakem  $0 \text{ N/cm}^2$  na počtu cyklů

Na obr. 6 jsou porovnány průběhy relativní kapacity  $C_{rel}$  (100 % je jejich kapacita na 10. cyklu) pro všechny sledované elektrody v nabitěm stavu. Za konec života elektrody byl považován pokles kapacity pod 66 % své hodnoty v 10. cyklu (v grafu vyznačeno přerušovanou čarou).



**Obr. 6:** Závislost relativní kapacity  $C_{rel}$  vztažené k 10. cyklu na počtu cyklů pro všechny sledované kladné elektrody

### *Zhodnocení experimentu*

Oproti předcházejícímu experimentu bylo dosaženo při podobných cyklovacích podmínkách neporovnatelně vyšších životností článků, a to zejména díky použití separátorů ze skelných vláken s velkou porezitou a použitím nového přípravku na vyvozování tlaku ve vertikální poloze [5]. Kyslík vznikající na konci nabíjení jednak zčásti rekombinoval na záporné elektrodě, jednak stoupal na hladinu a opouštěl elektrodivý prostor, nezpůsobil tedy překážku v pohybu iontů mezi elektrodami a tím výrazně přispěl ke zvýšení životnosti pokusných článků.

Z výsledků na obr. 6 je také zřejmý výrazně pozitivní vliv přítlaku na životnost elektrod, kdy u nezátížené elektrody životnost dosahuje okolo 200 cyklů a u elektrody zatížené přítlakem  $2 \text{ N/cm}^2$  už přes 500 cyklů. U více zatížených elektrod dokonce nebylo do ukončení experimentu v 580. cyklu dosaženo konce životnosti.

Výsledky ukazují, že i když separátory ze skelných vláken se ukázaly mnohem lepšími než tělíska z porézního skla, měly některé nežádoucí vlastnosti:

1. Podléhaly snadno kompresi (při přítlaku  $8 \text{ N/cm}^2$  až 50 %).
2. Při provozu docházelo k vytváření nežádoucích elektronově vodivých můstků s neblahými následky pro pokusný článek.
3. Aplikace vysokých tlaků na separátory ze skelných vláken vedla ke zborcení separátoru, takže značná část přítlačné síly aplikované na aktivní hmotu byla v důsledku zhroucení separátoru rozptýlena a nikoli aplikována na aktivní hmotu, jak bylo zamýšleno.

Proto bylo nutno v následujícím experimentu použít v pokusných člancích nově vyvinutý typ vysoce porézních málo stlačitelných separátorů zhotovených na bázi

polyethylenu obsahujících silikagel, minerální olej a aditivum (výrobce jsou firmy DARAMIC a AMER-SIL).

### 3.4 EXPERIMENT Č. 3

Cílem dalšího experimentu bylo vedle odstranění problémů vzniklých při předcházejícím experimentu také potvrzení dříve dosažených výsledků, ještě větší optimalizace elektrodového systému a podrobné studium změn v objemech aktivních hmot experimentálních elektrod, a to jak dlouhodobých, tak krátkodobých během jednoho cyklu vybití a nabití.

Napastované elektrody stejného chemického složení vyrobené obdobným způsobem jako v 1. a 2. experimentu byly odděleny nově vyvinutými málo stlačitelnými separátory. Separátor firmy DARAMIC - AJS přiléhající k aktivní hmotě sledované elektrody přesně kopíroval její povrch a zajišťoval rovnoměrný přenos tlaku na ni. Separátor firmy AMERSIL - Low Silica Content FC065 profile umístěný mezi separátory DARAMIC a protielektrodami tuto aktivní oblast přesahoval a tím zabraňoval vytváření elektronově vodivých můstků. Takto vytvořené elektrodové systémy byly umístěny do zařízení umožňujícího vytváření definovaného tlaku na aktivní hmotu elektrod (viz. obr. 4), vloženy do nádob s velkým přebytkem elektrolytu o hustotě  $1.24 \text{ g/cm}^3$  a termostatovány na konstantní teplotu  $35^\circ\text{C}$ .

Oproti 2. experimentu bylo možné díky úpravě měřícího programu podrobné zaznamenávání časového průběhu změn přitlaku vyvozovaného na elektrodový systém během vybíjení a nabíjení pomocí počítače.

Na obr. 7 jsou porovnány průběhy relativní kapacity  $C_{\text{rel}}$  (100 % je jejich kapacita na 10. cyklu) a odporů aktivních hmot pro všechny sledované elektrody v nabitěm stavu. Za konec života elektrody byl považován pokles kapacity pod 66 % své hodnoty v 10. cyklu (v grafu vyznačeno přerušovanou čarou). Na obr. 8 je uvedena závislost životnosti sledovaných elektrod na aplikovaném přitlaku.

Kapacita u většiny elektrod pomalu roste až do plochého maxima okolo 350. cyklu, poté začíná zvolna klesat až do ukončení životnosti. Vyjímkou je elektroda bez přitlaku, kde kapacita prudce rostla do 150. cyklu a poté její následoval prudký pokles až do ukončení životnosti v 260. cyklu. Pokles kapacity byl spojen se vzrůstem velikosti odporu aktivní hmoty. Toto chování bylo způsobeno expanzí aktivní hmoty – vzrůst porozity způsobil nejprve zvětšení kapacity, ale později došlo ke ztrátě kontaktů mezi částicemi a k vypadávání aktivní hmoty. To vyústilo v pokles kapacity, vzrůst odporu aktivní hmoty a v konečném důsledku v ukončení životnosti.

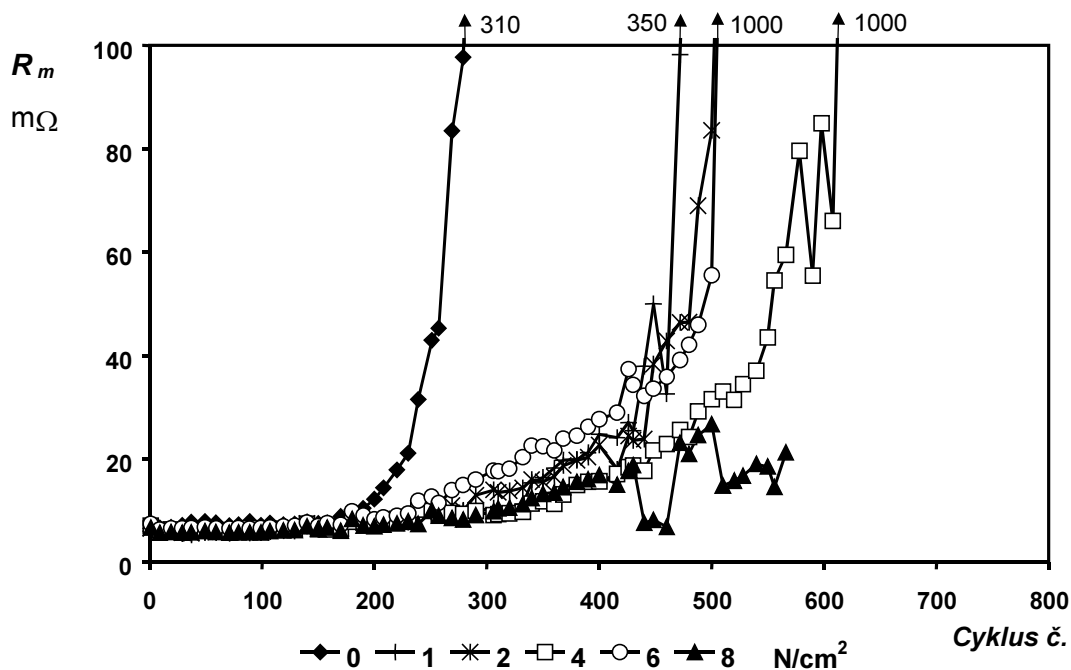
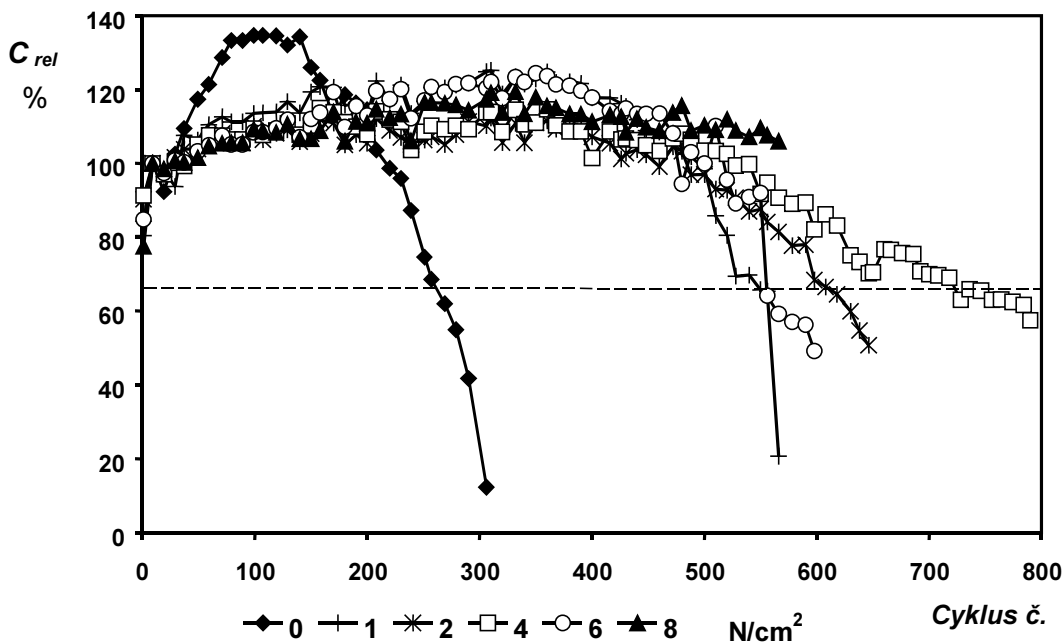
Je zřejmé, že u elektrod s přitlakem začal pokles kapacity a tedy i růst odporů aktivní hmoty později, což souvisí s příznivým účinkem komprese na stabilizaci kontaktů mezi částicemi aktivní hmoty.

Jak je možno vidět na obr. 7 velikost odporu aktivní hmoty je až do zhruba 150. cyklu u všech sledovaných elektrod velmi podobná a nezávisí na aplikovaném přitlaku, což opět potvrzuje výsledky z předchozího experimentu.

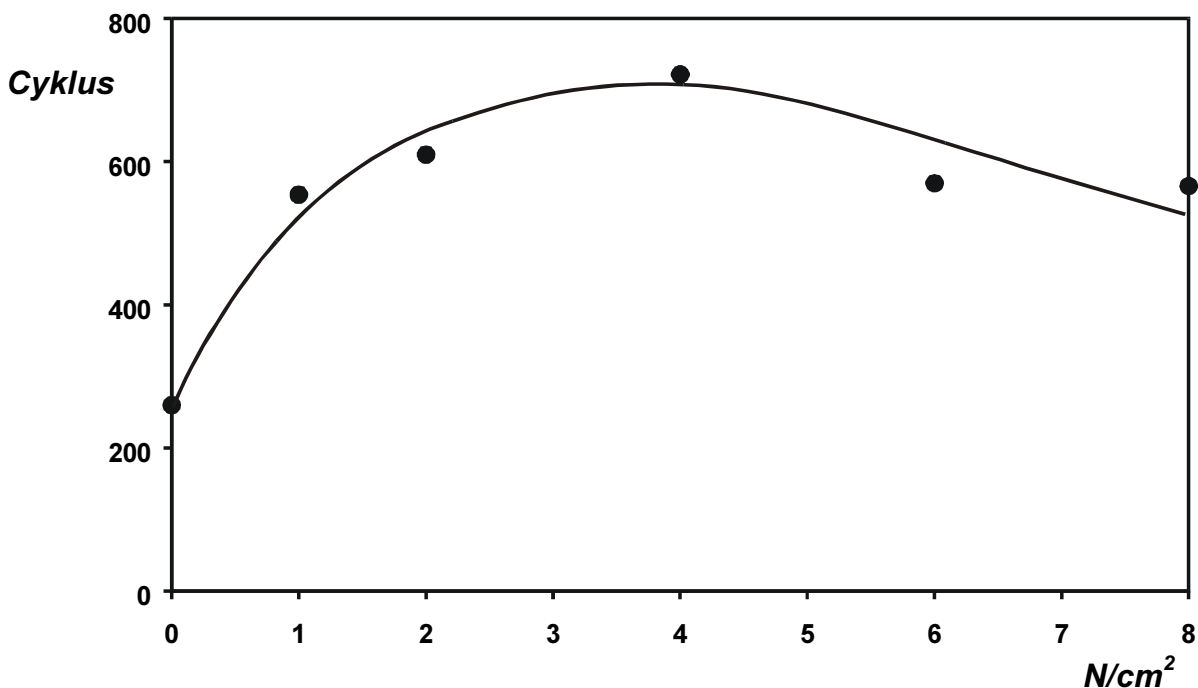
Z obr. 8 je zřejmé, že s rostoucím přitlakem životnost roste do maxima okolo přitlaku  $4 \text{ N/cm}^2$  a pak mírně klesá. Příčiny ukončení životnosti se různí v závislosti na aplikovaném přitlaku. Při nižších tlacích do  $4 \text{ N/cm}^2$  převažuje expanze aktivní hmoty s následnou ztrátou kontaktů mezi částicemi aktivní hmoty a vzrůstem odporu aktivní



hmoty. Při vyšších tlacích nad  $4 \text{ N/cm}^2$  převažuje spíše koroze mřížky a roste nebezpečí elektronově vodivých svodů mezi elektrodami. Velké tlaky totiž způsobují příliš velké namáhání separátorů zvláště na styku hrany přitlačného separátoru s oddělovacím separátorem. To vede při dlouhodobém cyklování k porušení oddělovacího separátoru s neblahými důsledky pro článek. Příliš vysoké tlaky spolu s korozí mřížek mohou vést až k mechanickému poškození elektrod i separátorů, k čemuž došlo u elektrody zatížené přitlakem  $8 \text{ N/cm}^2$ . Z těchto důvodů se optimálním přitlakem jeví přitlak  $4 \text{ N/cm}^2$ .



**Obr. 7:** Závislost relativní kapacity  $C_{rel}$  vztažené k 10. cyklu (nahore) a odporů aktivní hmoty  $R_m$  v nabitém stavu (dole) na počtu cyklů pro všechny sledované kladné elektrody



**Obr. 8:** Závislost životnosti sledovaných elektrod na aplikovaném přitlaku

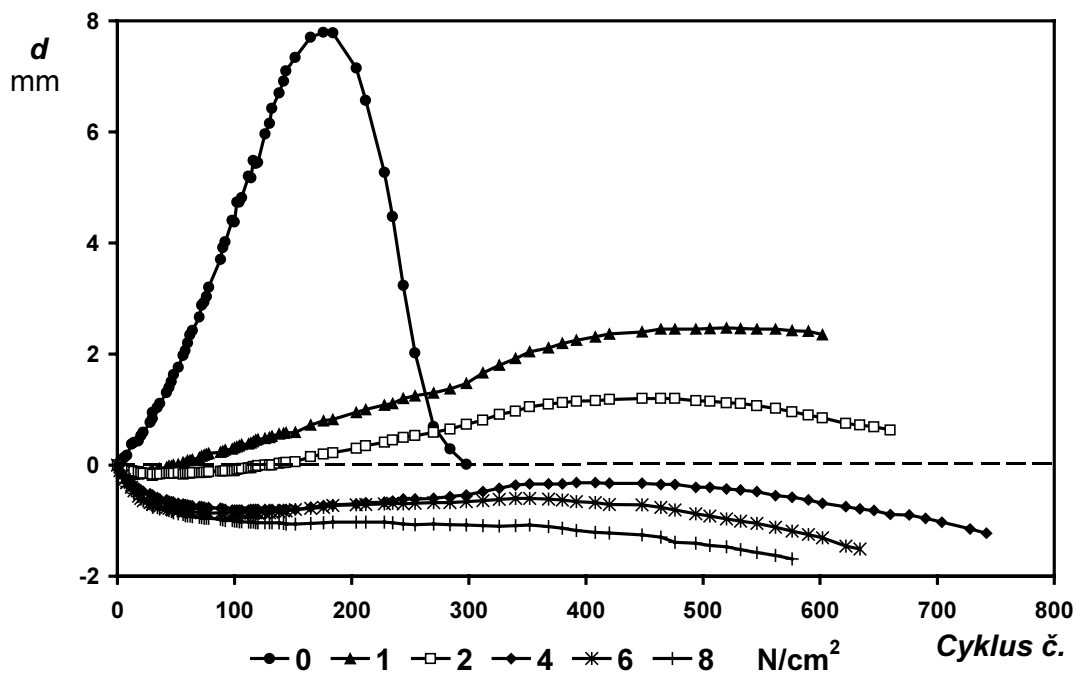
### *Změny objemů aktivních hmot během dlouhodobého cyklování*

Během cyklování pokusných elektrod docházelo k nevratným změnám v jejich objemech, což bylo signalizováno změnami tloušťky elektrodového systému. Ty bylo možno sledovat pomocí zařízení na vyvozování přitlaku opatřeného tlačným šroubem. V důsledku opakovaných korekcí přitlaku během cyklování bylo možno přesně odečíst změnu tloušťky článku na počátku ranního cyklu s přesností 0.01 mm a zjištěné změny šířky článků zaznamenat do grafických závislostí.

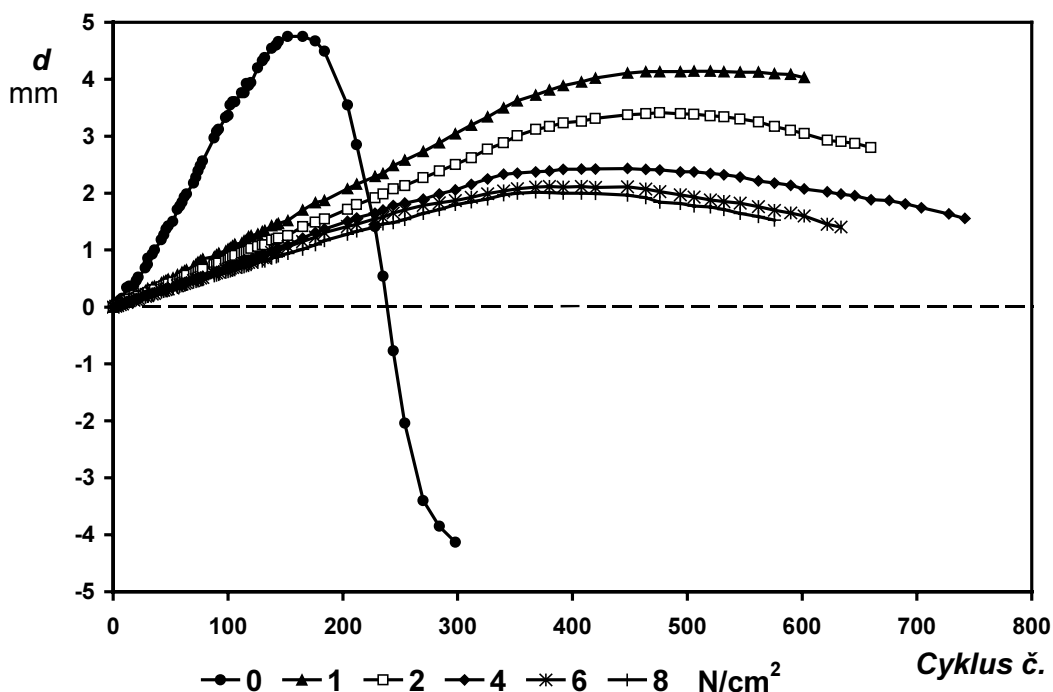
Bohužel tento způsob umožnil odečítání pouze aktuální tloušťky celého článku. Je evidentní, že výsledný průběh změn tloušťky článku je tvořen součtem průběhů jak kladné elektrody, tak záporných protielektrod. Na konci života elektrod bylo proto provedeno přesné změření tloušťky jak středových kladných elektrod, tak záporných protikusů všech sledovaných článků. Ze zjištěných hodnot a ze znalosti chování elektrod během cyklování bylo možno odhadnout změny v tloušťce jak kladných elektrod, tak záporných protikusů během cyklování. Výsledné grafické závislosti je možno vidět na obr. 8 – 9.

Ze závislostí je evidentní výrazný vliv přitlaku na změny tloušťky elektrod. V případě kladných elektrod je možno pozorovat se zvětšujícím se přitlakem výrazné zpomalení nárůstu tloušťky elektrody, u záporných protielektrod dochází dokonce ke kontrakci, která se zvětšuje s rostoucím přitlakem. U kladných elektrod dochází 200 – 300 cyklů před koncem životnosti k zastavení nárůstu tloušťky a následně k mírnému poklesu, což pravděpodobně souvisí s mírným opadáváním aktivní hmoty.

Pozn. U elektrody s nulovým přitlakem došlo po zhruba 200. cyklu ke zhroucení aktivní hmoty, která postupně opadávala na dno přípravku. Po skončení života byla její tloušťka menší než na počátku cyklování a proto dosahuje záporných hodnot (viz obr. 9).



**Obr. 8:** Změna tloušťky elektrodového systému s 1 kladnou a 2 zápornými elektrodami během dlouhodobého cyklování



**Obr. 9:** Změna tloušťky kladných elektrod během dlouhodobého cyklování pro všechny sledované články

### 3.5 DODATEČNÝ EXPERIMENT

K experimentu zabývajícímu se zkoumáním změn v objemech aktivních hmot kladných a záporných elektrod během 1 cyklu vybití - nabití byly vytvořeny elektrodové systémy s jednou elektrodou (kladnou nebo zápornou) umístěnou uprostřed (shodné konstrukce jako v předcházejících experimentech). Jako protielektrody byly v tomto případě použity tenké olověné plechy. To proto, aby změny tlaku uvnitř článku byly dány prakticky pouze sledovanou středovou elektrodou. I když došlo během experimentu k určitému formování olověných plechů na aktivní hmotu, její kapacita byla velmi malá a proto během prvních cyklů neměla na celkové objemové změny v pokusném článku prakticky žádný vliv. Tyto plechy umístěné po obou stranách sledované elektrody byly odděleny separátory firmy DARAMIC a AMERSIL obdobně jako v předcházejícím experimentu. Takto vytvořené elektrodové systémy byly umístěny podobně jako v předcházejícím experimentu do zařízení umožňujícího vytváření definovaného tlaku na aktivní plochu elektrod a pak vloženy do nádob s velkým přebytkem elektrolytu o hustotě  $1.24 \text{ g/cm}^3$  a termostatovány na konstantní teplotu  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Po několika formačních a náběhových cyklech byly takto vytvořené články vybíjeny a nabíjeny režimem řízeným PC. Vybíjeno bylo vždy 4–hodinovým proudem. Aby přitom došlo k úplnému kapacitnímu vytěžování sledovaných středních elektrod, bylo nutno tyto systémy vybíjet vnuceným proudem. Poté následovalo nabíjení po dobu osmi hodin takovým konstantním proudem, aby elektroda získala 150 % náboje odevzdaného při vybíjení. Změny tlaku v elektrodových systémech byly zjišťovány pomocí tenzometrických čidel spojených jednak s měřícím přístrojem, jednak s PC.

Zkoumání bylo podrobeno 8 takto sestavených článků, 4 s kladnými a 4 se zápornými sledovanými elektrodami. Na počátku každého vybíjení byl pomocí tlačného šroubu na jednotlivé elektrodové systémy nastaven požadovaný přítlak. V průběhu vybíjení a nabíjení pak již nebylo s tlačným šroubem manipulováno, takže objem elektrodového prostoru zůstal konstantní (před každým dalším vybíjením byla však síla působící na elektrodové systémy korigována na původně nastavené hodnoty) [6].

#### *Rozbor dosažených výsledků experimentu*

Výsledky nezávislého sledování změn tlaků na kladné a záporné elektrodě při počátečním tlaku  $1 \text{ N/cm}^2$  jsou na obr. 10 - 11. Tlustou čarou jsou zde znázorněny změny tlaku během vybíjení a nabíjení, tenkou čarou pak pro snadnější orientaci odpovídající průběhy napětí článků. Úsek A odpovídá vybíjení a úsek B nabíjení konstantním proudem. Dramatický pokles napětí až do záporných hodnot na počátku vybíjení je způsoben nepatrnou kapacitou protielektrod.

U systému se sledovanými kladnými elektrodami tlak uvnitř článku během vybíjení narůstá prakticky lineárně, během nabíjení pak prudce klesá. To odpovídá vytváření (při vybíjení) a následné redukci (při nabíjení) objemnějšího  $\text{PbSO}_4$  v celém objemu kladné elektrody. Tyto výsledky jsou v souladu s prací Pavlova a Bashtavelovy [7] a Perrin [8], ale v rozporu s ne příliš jasnými výsledky Winsela [9].

Velmi ostré maximum objevující se krátce po začátku nabíjení je spojeno s přeměnou tenké vrstvy  $\text{PbO}_2$  vytvořené při převelybívání na povrchu záporných protielektrod na

objemnější  $\text{PbSO}_4$ . Po překročení plynovacího napětí při přechodu na 2. nabíjecí stupeň dojde k nárůstu tlaku v důsledku vylučování plynů. V poslední části nabíjení se tlak mění už jen nepatrně.

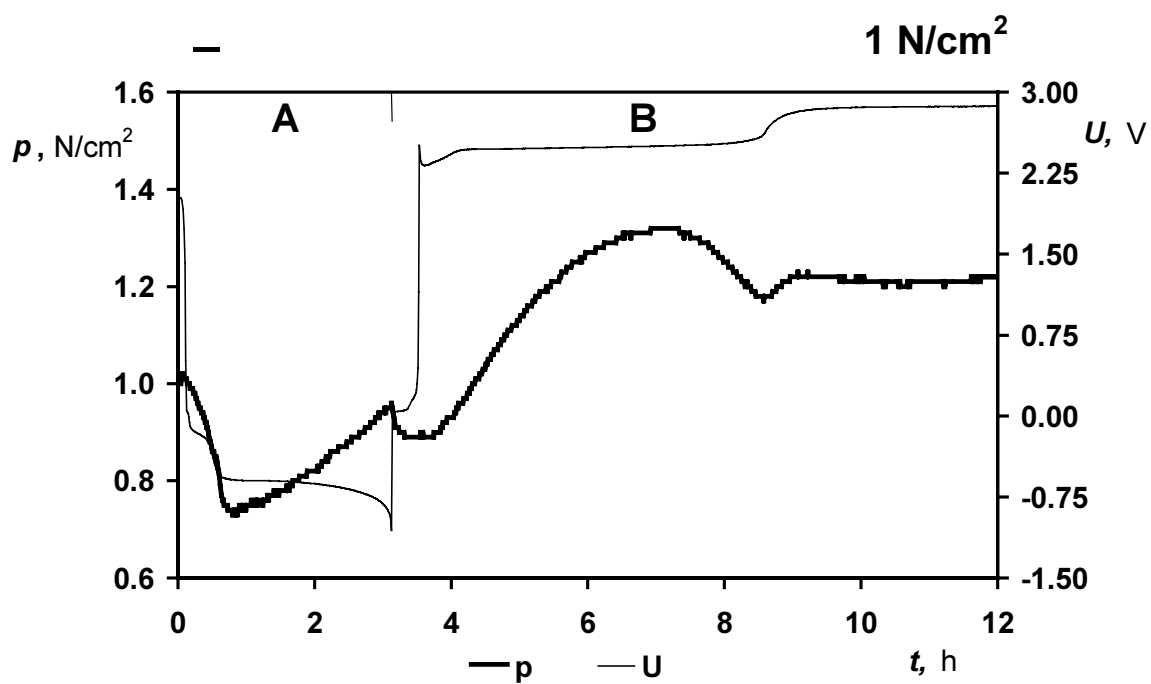
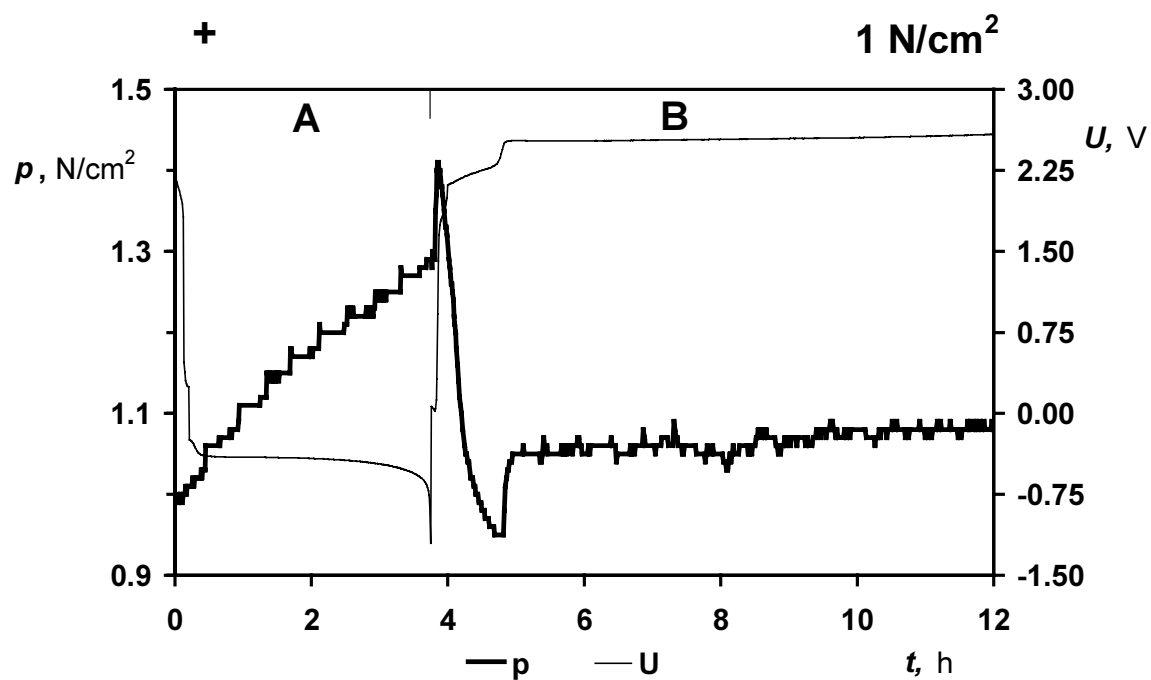
Průběh změn tlaku během vybíjení a nabíjení u záporných elektrod je oproti kladným elektrodám značně rozdílný. Na počátku vybíjení dochází jen ke krátkodobému malému nárůstu tlaku, pravděpodobně formací  $\text{PbSO}_4$ , a poté následuje jeho překvapivě prudký pokles. Je zřejmé, že vysoce porézní záporná elektrodová hmota je schopná velkou část objemnějších krystalů vznikajícího síranu olovnatého absorbovat. Úbytek tlaku je možno připsat rozpouštění a poklesu mechanické pevnosti olověné houby. Po zaplnění většiny pórů dochází postupně k expanzi záporné elektrody způsobené růstem krystalů  $\text{PbSO}_4$  jak uvnitř tak na povrchu záporné elektrody.

Na začátku nabíjení dochází k rychlému poklesu tlaku, což souvisí s redukcí  $\text{PbSO}_4$ . Poté tlak v elektrodovém systému narůstá až do určitého maxima, což je možno připsat efektu expandérů. Pokles tlaku v pozdějších fázích nabíjení souvisí zřejmě s poklesem koncentrace tvrdých krystalů  $\text{PbSO}_4$  pod kritickou mez a jejich přeměnou na poměrně měkkou olověnou houbu. K zastavení tohoto poklesu a k mírnému nárůstu tlaku dochází po překročení plynovacího napětí. V poslední části nabíjení se podobně jako u kladných elektrod tlak mění už jen nepatrně.

U záporných elektrod přítlak značně ovlivňuje nevratné změny probíhající během cyklu vybití – nabití. Zatímco při malém počátečním přítlaku ( $1 \text{ N/cm}^2$ ) byl tlak na konci cyklu výrazně větší než na počátku (došlo tedy k expanzi aktivní hmoty), při počátečním přítlaku  $6 \text{ N/cm}^2$  a ještě více při  $8 \text{ N/cm}^2$  došlo naopak ke zmenšení tlaku (tedy ke kontrakci aktivní hmoty). Jen při středně velkém přítlaku ( $4 \text{ N/cm}^2$ ) byla hodnota přítlaku na počátku a na konci cyklu prakticky shodná.

Rozdíly mezi minimální a maximální hodnotou tlaku jsou u záporných elektrod výrazně větší (u většiny elektrod zhruba 3 x) než u kladných. V článkovém uspořádání se tedy na změnách tlaku dominantně projevují záporné elektrody.

Je možno předpokládat, že průběh tlaku během vybíjení a nabíjení elektrod olověného akumulátoru bude do určité míry vedle vlivu počátečního přítlaku ovlivňován i jinými faktory (jako je rychlost nabíjení a vybíjení, teplota, stáří a stav elektrod, jejich toušťka, chemické složení a perezita aktivních hmot, hustota a přísady v elektrolytu, typ použitých separátorů atd.). Tyto všechny parametry mohou mít vliv na způsob a rychlost tvorby a rozpouštění kladné a záporné aktivní hmoty s důsledky na průběh tlaku uvnitř článku. Přesto je možno předpokládat, že změny tlaku uvnitř elektrodových systémů během vybíjení a nabíjení budou v zásadě obdobné a pro kladné i záporné elektrody charakteristické.

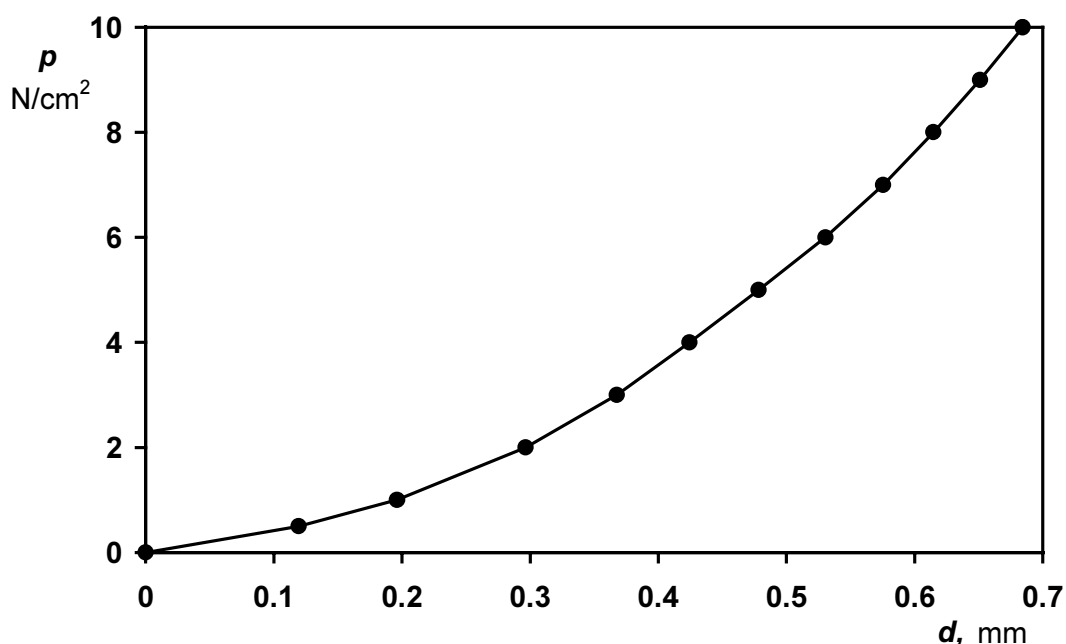


**Obr. 10:** Změny tlaku v článku s 1 kladnou elektrodou a 2 zápornými olověnými plechy (nahore) a s 1 zápornou elektrodou a 2 kladnými olověnými plechy (dole) v průběhu 1 cyklu vybití - nabití pro přítlak 1 N/cm<sup>2</sup>

### *Převod tlaku na tloušťku elektrod*

Ze změřené závislosti velikosti přítlaku na stlačení elektrodového systému (viz. obr. 11) bylo možno částečnou linearizací křivky v oblasti sledovaného tlaku odvodit pro jednotlivé velikosti tlaku vztah mezi změnou tlaku uvnitř elektrodového systému a změnou tloušťky elektrod. Výsledné převodní koeficienty jsou následující:

Pro  $1 \text{ N/cm}^2 \dots 1 \text{ N} = 0.154 \text{ mm}$     Pro  $2 \text{ N/cm}^2 \dots 1 \text{ N} = 0.100 \text{ mm}$   
Pro  $4 \text{ N/cm}^2 \dots 1 \text{ N} = 0.057 \text{ mm}$     Pro  $6 \text{ N/cm}^2 \dots 1 \text{ N} = 0.045 \text{ mm}$   
Pro  $8 \text{ N/cm}^2 \dots 1 \text{ N} = 0.039 \text{ mm}$



**Obr. 11:** Velikost přítlaku v závislosti na stlačení elektrodového systému

Díky těmto znalostem bylo možno přepočítat jednotlivé závislosti změn tlaku na změny v tloušťce elektrodového systému.

To dále umožnilo vytvořit souhrnnou tabulku, která sumarizuje změřené hodnoty rozdílů maximálních a minimálních hodnot přítlaků ze kterých jsou odvozeny příslušné hodnoty změn tloušťky aktivních hmot pokusných elektrod, a to jak kladných, tak záporných během 1 cyklu.

**Tab. 1:** Absolutní a relativní změny tlaku a tloušťky pokusných elektrod během 1 cyklu při různých počátečních přitlacích. U kladných elektrod je uveden rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou tlaku (tloušťky), u záporných také rozdíl mezi počáteční a koncovou hodnotou tlaku (tloušťky)

kladné elektrody			záporné elektrody			
Přítlak	$p_{\max}-p_{\min}$	$d_{\max}-d_{\min}$	$p_{\max}-p_{\min}$	$d_{\max}-d_{\min}$	$p_{\text{zac}}-p_{\text{kon}}$	$d_{\text{zac}}-d_{\text{kon}}$
N/cm <sup>2</sup>	N/cm <sup>2</sup>	m	N/cm <sup>2</sup>	m	N/cm <sup>2</sup>	m
1	0.46	70.8	0.59	89.3	0.22	33.9
4	0.42	23.8	1.31	73.8	-0.11	-6.2
6	0.62	31.9	1.58	82.6	-0.51	-26.1
8	0.79	30.6	2.74	107.5	-2.65	-105.2
kladné elektrody			záporné elektrody			
Přítlak	$p_{\max}-p_{\min}$	$d_{\max}-d_{\min}$	$p_{\max}-p_{\min}$	$d_{\max}-d_{\min}$	$p_{\text{zac}}-p_{\text{kon}}$	$d_{\text{zac}}-d_{\text{kon}}$
N/cm <sup>2</sup>	%	%	%	%	%	%
1	46.0	1.01	59.0	1.28	22.0	0.48
4	10.5	0.34	32.8	1.05	-2.8	-0.09
6	10.3	0.46	26.3	1.18	-8.5	-0.37
8	9.9	0.44	34.3	1.54	-33.1	-1.50

Z výsledné tabulky je zřejmé, že u kladných elektrod dochází podle předpokladů k největším objemovým změnám při nejmenším přitlaku (1 N/cm<sup>2</sup>). Při vyšších přitlacích dochází k částečnému omezení objemových změn kladných elektrod [8].



## 4 ZÁVĚR

- K dlouhodobým experimentům zaměřeným na výzkum vlastností pokusných elektrod olověných akumulátorů bylo vyvinuto a sestaveno automatizované měřicí pracoviště řízené měřicím programem. To umožnilo dlouhodobá měření a cyklování pokusných článků bez zásahu obsluhy. Zdokonalením měřicího programu bylo možno v intervalu 1 minuty přesně zaznamenávat jak napětí a proud, tak i aktuální tlak uvnitř elektrodového systému.
- Z uvedených výsledků vyplývá, že aplikovaný přítlak výrazněji neovlivňuje počáteční kapacitu ani vnitřní odpor kladných elektrod.
- Byl zjištěn neblahý vliv kombinace málo porézního separátoru s horizontální polohou elektrod, která způsobovala zachytávání bublinek plynu vznikajících při nabíjení v mezielektrodovém prostoru a způsobovala nárůst vnitřního odporu s následnou sulfatací pokusných elektrod, což vyústilo v rychlé ukončení jejich životnosti.
- Byl potvrzen výrazný vliv přítlaku na životnost kladných elektrod umístěných vertikálně při použití jak separátorů ze skelných vláken, tak separátorů na bázi polyetylénu. Z výsledků vyplývá, že optimální přítlak se pohybuje okolo hodnoty  $4 \text{ N/cm}^2$ . Při nižších tlacích převažuje expanze aktivní hmoty s následnou ztrátou kontaktů mezi částicemi aktivní hmoty a vzrůstem odporu aktivní hmoty. Při vyšších tlacích se uplatňuje spíše koroze mřížky a roste nebezpečí elektronově vodivých svodů mezi elektrodami. Příliš vysoké tlaky mohou vést až k mechanickému poškození jak separátorů, tak i elektrod a spolu s korozí mřížek mohou vést až k ukončení životnosti experimentálních článků.
- Během dlouhodobého cyklování pokusných článků byly sledovány a zaznamenávány postupné změny v objemech aktivních hmot pokusných článků v průběhu cyklování. Z výsledných závislostí je vidět výrazný vliv přítlaku na postupné změny tloušťky elektrod. V případě kladných elektrod je možno pozorovat se zvětšujícím se přítlakem výrazné zpomalení postupného nárůstu tloušťky během života elektrody. Na konci života pak dochází k zastavení nárůstu tloušťky a následně k mírnému poklesu, což pravděpodobně souvisí s mírným opadáváním aktivní hmoty.
- Taktéž byly zaznamenávány změny v objemech aktivních hmot pokusných článků během 1 cyklu vybití – nabití. Výsledné průběhy se u kladných a záporných elektrod výrazně liší. U kladné elektrody dochází při vybití ke zvětšení a při nabíjení ke zmenšení objemu aktivní hmoty. U záporné elektrody je průběh složitější a spíše opačný. U kladných elektrod dochází podle předpokladů k největším objemovým změnám při nejmenším přítlaku ( $1 \text{ N/cm}^2$ ). Při vyšších přítlacích dochází k částečnému omezení objemových změn kladných elektrod. V celkovém článkovém uspořádání se z důvodu mnohem větších objemových změn dominantně projevují záporné elektrody.

Na základě výše uvedených závěrů lze konstatovat:

Bylo prokázáno, že aplikace přítlaku v rozmezí od 1 do  $10 \text{ N/cm}^2$  na aktivní hmotu kladných elektrod má výrazně pozitivní vliv na životnost desek olověných akumulátorů. Z této skutečnosti je možno vycházet při dalších výzkumech zaměřených na optimalizaci konstrukce a užitných vlastností elektrod a v neposlední řadě při výrobě nových typů olověných akumulátorů.

## 5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] V.S. Bagockij, A.M. Skundin, *Elektrochemické zdroje proudu, Praha 1987*
- [2] D. Pavlov, S. Ruevski, *sborník 7th ALABC Members and Cotractors Conference, Dublin, Ireland 2000, s. 5.3-1*
- [3] Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P., Šácha L., *Abstracts, 6th European Lead Battery Conference, Prague 1998, s. 3.7-1-3.7-2*
- [4] Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P., Šmarda V., *J. Power Sources 67, (1997), s. 85 - 91*
- [5] Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P., Šácha L., *J. Power Sources 78, (1999), s. 94-98*
- [6] Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P., *J. Power Sources 95, (2001), s. 97-107*
- [7] D. Pavlov a E. Bashtavelova, *J. Electrochem. Soc. 133 (1986), s. 241*
- [8] M. Perrin a kol., *J. Power Sources 95 (2001), s. 85-96*
- [9] E. Bashtavelova a A. Winsel, *J. Power Sources 46 (1993), s. 219*

## 6 CURRICULUM VITAE

**Jméno:** Petr Křivák  
**Narozen:** Narozen 25.3.1971 v Uherském Hradišti  
**Adresa:** Hradišťská 1208, Staré Město, 686 03  
**Zaměstnání:** Akademický pracovník na UETE FEKT VUT v Brně, Údolní 53  
**E-mail:** krivak@feec.vutbr.cz  
**Telefon:** (+420-5) 4114 6189

### Vzdělání:

1985-1989 Gymnázium Uherské Hradiště  
1989-1994 FEI VUT v Brně, obor elektrotechnologie  
1994-1997 PDS na UETE FEI VUT v Brně

## 7 ABSTRACT

The subject of this thesis is a detailed study of the impact of compression (exerted both vertically and horizontally) upon the properties of positive electrode masses of the lead-acid accumulator. The main emphasis is laid upon the lifetime of positive electrodes, with the aim to find the optimum compression in this respect.

The introductory part of the thesis presents and describes the scheme of the measurement workplace. This part also involves the measurement software used for the automatic cycling of test cells.

In all experiments described in the thesis, the tests were each time performed on 6 electrodes exposed to compressions in the range 0 to 8 N/cm<sup>2</sup>. After that, graphical analysis was carried out on the plots of capacity  $C$ , contact layer resistance  $R_k$ , active mass resistance  $R_m$  and scattering coefficient of contact layer resistances  $K_{rel}$ . The results indicate that the optimum compression for the positive electrode lies closely to the value 4 N/cm<sup>2</sup>.

In order to illustrate the topographical features of the positive active mass at the lifetime end of electrodes tested, images of positive active mass are also presented. These images were made using the environmental scanning electron microscope.

The monitoring and graphical analysis concerned the changes of active mass volumes both in the course of the long-term cycling and within a single charge - discharge cycle, for different values of compression exerted. The explanation of the observed phenomena is presented.

The thesis does not miss to provide the theoretical substantiation of the positive effect of the compression exerted upon the active mass, through the AOS model (aggregate of spheres) and also addresses the determination and theoretical justification of the magnitude of the optimum compression.