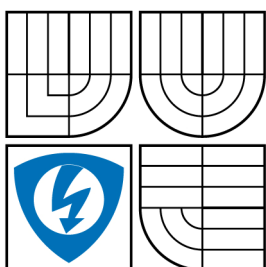




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

STUDIUM OBJEMOVÝCH ZMĚN AKTIVNÍCH
HMOT ELKTROD OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU
STUDY OF ACTIVE MASS VOLUME CHANGES OF LEAD ACID BATTERY ELECTRODES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MIROSLAV NEVORAL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PETR KŘIVÍK, Ph.D.

BRNO 2009

Abstrakt:

Tato bakalářská práce je věnována podrobnému studiu vlivu přítlaku na vlastnosti kladných a záporných elektrodových hmot olověného akumulátoru, s hlavním důrazem na vysvětlení naměřených charakteristik. Byly sestaveny tři druhy elektrodových systémů, na kterých se provádělo měření. U každého systému byly naměřené charakteristiky změn přítláčné síly v průběhu vybíjení a nabíjení přepočteny na změny celkové tloušťky systému.

Abstract:

This bachelor's thesis deals with detailed study of influence of thrust on attributes of positive and negative electrode masses of lead acid battery electrodes with main accent on explanation of measured characteristics. Three kinds of electrode systems were put together and measured. Measured characteristics of changes of thrust power were recalculated during charging and discharging to changes of total thickness of system.

Klíčová slova:

Přítlak, síla, elektroda, systém, vnitřní síla, objem, aktivní hmota, olověný akumulátor.

Keywords:

Thrust, power, electrode, systém, internal power, content, aktive mass, lead acid battery

Bibliografická citace díla:

NEVORAL, M. *Studium objemových změn aktivních hmot elektrod olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 29 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Křivík, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 19. 5. 2009.

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Křivíkovi, Ph.D. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na bakalářskou práci a za pomoc při řešení teoretických a technických problémů.

OBSAH

1	ÚVOD DO PROBLEMATIKY	6
2	OLOVNĚNÉ AKUMULÁTORY	6
2.1	ZÁKLADNÍ CHEMICKÉ REAKCE.....	6
2.2	FYZIKÁLNÍ VELIČINY	7
2.3	STAVEBNÍ PRVKY OLOVNĚNÝCH AKUMULÁTORŮ.....	9
2.4	KONSTRUKČNÍ PROVEDENÍ OLOVNĚNÝCH AKUMULÁTORŮ	10
2.4.1	<i>Elektrické oddělování elektrod v člancích.....</i>	<i>10</i>
2.4.2	<i>Nádoby a víka.....</i>	<i>10</i>
2.4.3	<i>Zátky a ventily</i>	<i>10</i>
2.5	ZÁVADY VZNIKAJÍCÍ PŘI PROVOZU OLOVNĚNÝCH AKUMULÁTORŮ	12
2.6	MODEL AOS.....	13
2.6.1	<i>Podrobný popis AOS modelu.....</i>	<i>14</i>
2.6.2	<i>Mechanická komprese v AOS modelu</i>	<i>15</i>
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	16
3.1	POPIS MĚŘICÍHO PRACOVIŠTĚ.....	16
3.2	PRAKTICKÁ ČÁST A VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	18
3.2.1	<i>Systém kladné elektrody a záporných olověných plechů</i>	<i>19</i>
3.2.2	<i>Systém kladné a záporné elektrody.....</i>	<i>23</i>
3.2.3	<i>Systém záporné elektrody a kladných olověných plechů</i>	<i>25</i>
3.2.4	<i>Dodatečný experiment dlouhodobého cyklování systému kladné a záporné elektrody</i>	<i>26</i>
4	ZÁVĚR	27
5	POUŽITÁ LITERATURA	29

1 Úvod do problematiky

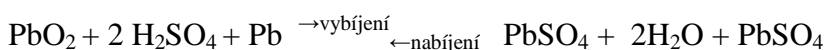
První pozorování akumulace elektrické energie chemickou cestou uskutečnil Johann Wilhelm Ritter v roce 1802. Vliv stejnosměrného elektrického proudu na olovené elektrody ponořené do roztoku kyseliny sírové poprvé podrobněji prozkoumal Dr. J. Sinstender v roce 1854, ale vůbec první prakticky použitelný akumulátor stříbro-zinkový sestavil Francouz Henri André a svoji práci zveřejnil v roce 1941. Nárůst výroby olovněných akumulátorů byl a stále ještě je zapříčiněn výrobou stále většího počtu osobních i nákladních automobilů.

Záměrem této práce je zjistit, jak se mění objem aktivních hmot olovněných akumulátorů v důsledku přitlaku. Budou sestaveny pokusné systémy elektrod. Bude to systém kladné a záporné elektrody, dále systém kladné elektrody a záporných olovněných plechů a poslední bude záporná elektroda s kladnými olovnými plechy. Budeme zjišťovat jak se mění přitlačná síla a napětí na elektrodách při vybíjení a následném nabíjení článků.

2 Olovněné akumulátory

2.1 Základní chemické reakce

Reakce probíhající při vybíjení olovněných akumulátorů popisuje rovnice:

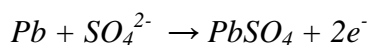


Kyselina sírová H_2SO_4 reaguje při vybíjení aktivními materiály elektrod za vzniku síranu olovnatého PbSO_4 . během vybíjení klesá hustota elektrolytu v akumulátoru současně se stupňuje jeho vybití a při nabíjení zvyšuje elektrolyt opět svou hustotu na původní hustotu.

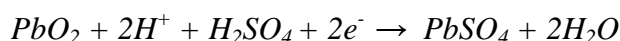
Vybíjení:

- a) K záporným elektrodám při uzavřeném proudovém obalu (vybíjení) postupují ionty SO_4^{2-} a reagují s aktivní hmotou elektrod, kterou je porézní olova,

za vzniku síranu olova a uvolnění dvou záporných (elektronů) podle chemické reakce:



- b) Ke hladkým elektrodám postupují kromě vodíkových iontů z elektrolytu, též elektrony uvolněné zápornými elektrodami a probíhají uzavřeným vnějším proudovým okruhem. Tím nastává redukce olova elektrod umožňující vznik síranu olova



Dílejší chemické reakce při nabíjení a vybíjení olověného akumulátoru jsou navzájem opačné. Po ukončení přeměny aktivních hmot nabíjením se další dodávaná elektrická energie spotřebovává k elektrolýze vody obsažené v elektrolytu na kyslík a vodík a na přeměnu olověné kostry kladných elektrod na oxid olovičitý PbO_2 - zvýšení nároků na údržbu a snížení životnosti.

Během vybíjení jsou elektrody mechanicky namáhány tvořícím se síranem olovnatým, který má větší objem než původní aktivní materiály. S postupujícím vybíjením se zmenšuje i poréznost elektrod a zpomaluje se difúze iontů H_2SO_4 do aktivních hmot – hustota kyseliny v aktivních hmotách klesá proti hustotě kyseliny v elektrolytu – závislé na velikosti vybíjecího proudu, tloušťce elektrod, vybití akumulátoru. Vyrůstá vnitřní odpor akumulátoru v důsledku velmi špatné vodivosti $PbSO_4$ S postupujícím nabitím se póry aktivních hmot následkem úbytku síranu zvětšují a tím klesá celkový vnitřní odpor akumulátoru. Při přebíjení dochází k poškození + elektrod v důsledku malé soudržnosti PbO_2 kladných elektrod utrhávají plyny unikající z póru kladné aktivní hmoty její částice. Více plynů=větší poškození + elektrod.

2.2 Fyzikální veličiny

Napětí olověného akumulátoru

Jmenovité napětí - udává se jako 2V na článek

Napětí akumulátoru v klidu - skutečná hodnota napětí, kterou lze měřit v době, kdy akumulátor není nabíjen ani vybíjen;

- naměřená hodnota je závislá na hustotě elektrolytu a částečně i na teplotě

$$U_{\epsilon_1} = \delta + 0,84$$

kde U_{ϵ_1} je napětí článku v klidu
 δ je hustota elektrolytu

Nabíjecí napětí akumulátoru - je vždy vyšší než napětí akumulátoru v klidu
- platí, že čím vyšší je nabíjecí proud a čím má akumulátor větší odpor, tím vyšší je nabíjecí napětí akumulátoru

Vybíjecí napětí - vždy vyšší než napětí akumulátoru v klidu
- pokles napětí je závislý na vnitřním odporu, teplotě a intenzitě elektrického proudu

Po odpojení zátěže se začne napětí zvyšovat (tzv. zotavování) na hodnotu úměrnou hustotě elektrolytu. Nesmí se překročit konečné vybíjecí napětí určené výrobcem, jinak by došlo k hlubokému vybití akumulátoru.

Kapacita akumulátoru

-nejčastěji v ampér-hodinách C_{Ah} - součin vybíjecího proudu a vybíjecí doby $C_{Ah} = I \cdot t$
(C_{Ah} – kapacita článku v Ah, I – proud v A, t – čas v h)
-závislá na intenzitě vybíjecího proudu a na teplotě

Účinnost akumulátoru

-udává s jakou efektivností je akumulátor schopen akumulovat elektrický proud
-klesá se zvýšením nabíjecího a vybíjecího proudu a poklesem teplot
-u olovněných akumulátorů se dosahuje Ah účinnosti při C_{10} až 85% a Wh 65%

Měrná energie

-udává kolik elektrické energie můžeme získat z 1 kg nebo 1dm^3 chemického zdroje proudu při jeho vybití za jmenovitých podmínek

2.3 Stavební prvky olovených akumulátorů

Elektrody- nejdůležitější část celkové konstrukce.

-**kladné elektrody**: více namáhavé než záporné, pro dobré plnění funkce mají jiné aktivní hmoty a jinou konstrukci než záporné



Obr. 1: Kladná elektroda

Druhy kladných elektrod:

velkopovrchové: -elektrody Plantého; složení je olovo 99,99%, povrch je žebrován pro zlepšení elektrických parametrů, aktivní hmotou je PbO_2 , vytváří se na povrchu elektrod formováním ve zředěné H_2SO_4
-velká hmotnost, malá účinnost, už se nepoužívají

mřížkové - odlévání mřížek z olova s příměsí antimonu pro zlepšení pevnosti a licích vlastností; strojně se vmazávají aktivní hmoty PbO_2 , H_2SO_4 a látky podporující soudržnost; formování
-výhodou je vyšší poměr aktivních hmot k olovněné mříži oproti předcházejícímu typu
-nevýhodou je menší účinnost

trubkové - uzavření aktivních hmot do kyselinovzdorných trubek, které brání k opadávání aktivní hmoty z povrchu elektrod

-životnost je závislá na době, kdy dojde k prokorodování olovněné kostry elektrod

-záporné elektrody - méně namáhány než kladné elektrody, jednodušší

2.4 Konstrukční provedení olovněných akumulátorů

2.4.1 Elektrické oddělování elektrod v člancích

- 1) Žebrováním bočních stěn článkových nádob - výhodou je jednoduchost, nižší cena a menší elektrický odpor akumulátoru; nevýhodou jsou větší rozměry v důsledku udržení mezery mezi elektrodami a možné riziko zkratu mezi + a – elektrodou při deformaci.
- 2) Tyčinkami nebo trubičkami - svisle umístěné tyčinky nebo trubičky mezi elektrodami, ale opět větší rozměry a hmotnost a nelze zabránit migraci kovových iontů z elektrod jedné polarity na druhou
- 3) Plošné separátory - tenké, porézní, kyselinovzdorné a nevodivé fólie, které se dávají mezi elektrody; jejich životnost je větší než životnost akumulátorů

Z nových typů separátorů plošných např. Yumicron z Japonska, tloušťka 0,1 až 0,2 mm, mechanicky odolné, odolné proti elektrooxidaci a kyselině, pórovitost 60 % při velikosti pórů 0,1 – 1mm => účinně zamezují migraci kovových iontů z elektrod.

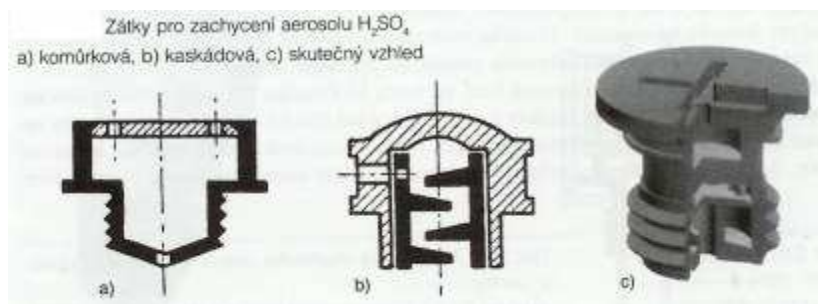
2.4.2 Nádobý a víka

Nejvíce se na celém světě používá tvrzená pryž. Používání plastických hmot umožnilo snížit hmotnost nádob, zlepšila se mechanická odolnost a kontrola elektrolytu. Provedení nádob je závislé na konstrukci akumulátorů. U 200 Ah akumulátoru se jedná většinou o bateriové bloky se 2, 3, 6 články s napětími 4,6,12 V. Nad 200 Ah jsou konstruovány jako jednočlánkové.

2.4.3 Zátky a ventily

Zátky slouží k zabránění úniku aerosolu H_2SO_4 , snižují odpařování vody a brání vzníkaní prachu atd.

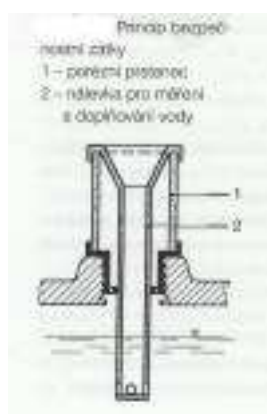
Zátky s mechanickým zachycováním aerosolu elektrolytu jsou nejjednodušší a nejrozšířenější



Obr. 2: Zátka s mechanickým zachycováním aerosolu

Zátky pro odvádění plynů a aerosolu mimo pracovní prostor pomocí hadiček slouží k zamezení úniku aerosolu *kyseliny sírové* a plynů H_2 a O_2 do okolního prostředí.

Zátky bezpečnostní. Pro velkokapacitní staniční akumulátory nebo pro akumulátory menší kde je větší riziko výbuchu směsi H_2 a O_2 .



Obr. 3: Bezpečnostní zátka

Dále máme zátky pro rekombinaci plynů H_2 a O_2 , zátky s katalyzátorem, zátky s pomocnými elektrodami.

Zátky zabráňující vytékání elektrolytu z akumulátorů

U některých typů akumulátorů je třeba dbát na to, aby při překlopení nebo obrácení nedocházelo k vytékání elektrolytu (modely dopravních prostředků, letadla, fotoblesky, kamery...). Jedno z možných a nejpoužívanějších řešení je, že se plynovací prostor v člancích zvětší tak, aby při překlopení o 180° se do něj s dostatečnou mezerou vměstnal všechny elektrolyt. Proto musí být v člancích při normální poloze udržována

hladina elektrolytu jen těsně nad elektrodami. Zátka má stonek tak dlouhý, aby jeho konec s otvory byl ve všech polohách nad kladinou elektrolytu. Zátkou tedy nemůže vytékat elektrolyt v žádné poloze akumulátoru.

Dále se používají zátky s ventily (závažíčka) a pojistné přetlakové ventily.

Kyselina sírová a elektrolyty olověných akumulátorů

-je silná anorganická kyselina, čirá bez barvy a pachu

-v konečném stavu odnímá vodu z okolí a zuhelnjuje organické látky - žloutnutí a hnědnutí

-jako elektrolyt se ředí na hustotu udávanou výrobcem

-nutno dbát na čistotu nádob a pomůcek které přišly do styku s kyselinou

2.5 Závady vznikající při provozu olověných akumulátorů

a) Hluboké vybíjení

1) První příčinou může být vybíjení pod konečné vybíjecí napětí, stanovené výrobcem pro příslušný typ, a intenzitu vybíjecího proudu.

2) Druhou příčinou může být vybíjení velmi malými proudy, kdy je pokles napětí vybíjených akumulátorů nevýrazný nebo vybíjení probíhá přerušovaně. Při přerušovaném vybíjení dochází v době regenerace napětí, i když jsou akumulátory plně vybité. Není to spolehlivý údaj o vybití a proto se raději používá měření konečné hustoty elektrolytu, kdy se u mezních podmínek musí akumulátor odpojit. Pro zvýšení životnosti akumulátoru by se mělo vždy ponechat ještě 10 - 20 % kapacity.

b) Nevratná sulfatace - vzniká přeměnou drobných krystalků síranu olovnatého na krystalky větší. Protože má síran olovnatý větší objem než původní aktivní hmoty, klesá s přibýváním sulfátu poréznost elektrod a nespolehlivěji proniká elektrolyt póry do aktivních hmot. Nízká el. vodivost sulfátu zvyšuje podstatně vnitřní odpor akumulátoru.

Příčinami jsou: hluboké vybíjení, dlouhodobé samovolné vybíjení akumulátoru, znečištěním elektrolytu, mezi-elektrodovým zkratem, atd.

c) **Přebíjení** - je to nabíjení akumulátoru po dosažení znaků plného nabití, je-li akumulátoru dodáváno více elektrické energie, než potřebuje ke krytí ztrát vznikajících samovolným vybíjením.

d) **Velmi rychlé nabíjení** – vysoké nabíjecí proudy je možné použít bez poškození akumulátoru na počátku nabíjení tak, aby nebylo překročeno napětí 2,40V na článek a teplota nestoupla nad 40°C. Pokud se toto nedodrží výrazně se snižuje životnost akumulátoru.

e) **Vliv teploty na olověné akumulátory** - vysoké teploty opět výrazně snižují životnost akumulátoru a doporučuje se nepracovat s akumulátory nad teplotu elektrolytu přesahující +40°C. vyšší teploty zrychlují všechny vedlejší chemické reakce v akumulátoru, jako je samovolné vybíjení, koroze elektrodových mřížek a větší ztrátu vody z elektrolytu

f) **Nízká kapacita olověného akumulátoru**

příčinou může být:

- 1) soustavné neúplné nabíjení nebo nízká hodnota konstantního napětí při trvalém dobíjení olověných akumulátorů
- 2) nízká provozní teplota
- 3) ztráty kapacity vlivem snížení izolačního elektrického odporu akumulátoru
- 4) vysoké samovolné vybíjení akumulátoru jako následek znečištění elektrolytu

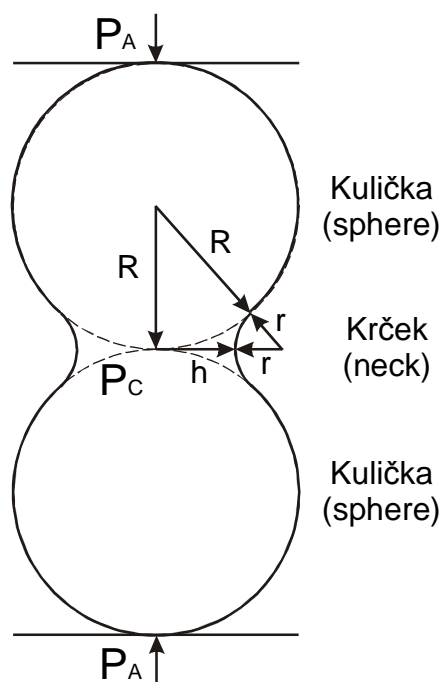
2.6 Model AOS

Už 20 let je známo, že aplikace mechanického tlaku na aktivní hmotu kladných elektrod olověných akumulátorů pomáhá zabránit nebo alespoň značně zpomalit opadávání aktivní hmoty a zvyšuje životnost baterií. Opadávání kladné aktivní hmoty je obvyklá příčina kolapsu hluboce cyklovaných baterií a objevuje se tehdy, když kladná aktivní hmota změkne a ztratí elektrický kontakt s elektrodou. Z mnoha studií vyplývá, že aplikace relativně malé velikosti komprese (4 – 10 N/cm²) na povrch aktivních hmot kladných elektrod může dramaticky zvýšit životnost baterií, což je překvapující zjištění. Aby bylo možno porozumět efektu komprese, nejprve je nutno porozumět tomu, jak

dochází k opadávání kladné aktivní hmoty. K tomuto objasnění výrazně přispěla teorie AOS (agglomerate of spheres), pomocí které bylo možno popsat a podrobně vysvětlit jak opadávání aktivní hmoty, tak příčinu příznivého vlivu mechanického tlaku na životnost kladných elektrod.

2.6.1 Podrobný popis AOS modelu

AOS model (zkratka z anglického agglomerate of spheres = spečení kuliček) byl vyvinut v roce 1990 Winselem. Vychází z předpokladu, že aktivní hmota kladných elektrod je složena převážně z kuliček vzájemně spojených pomocí krčků. Tato struktura se vytváří při formaci aktivní hmoty, kdy po prvních několika hodinách formace dochází k prudkému snížení vnitřního odporu aktivní hmoty, což souvisí s vytvářením vodivých spojení (krčků) mezi původně izolovanými částicemi (kuličkami) aktivní hmoty. Obr. 4 ilustruje zjednodušený model struktury kladné aktivní hmoty, který se stal podkladem pro teoretické výpočty objasňující její vlastnosti.



Obr. 4: Geometrie AOS modelu

Obr. 4 zobrazuje 2 kuličky spojené krčkem. Ačkoli elektroda se skládá z kuliček a krčků různé velikosti, povrch a struktura elektrody může být popsána rozdílnými poloměry zakřivení. AOS model poskytuje systém, pomocí kterého tato zakřivení

a povrchová napětí spojená s těmito zakřiveními mohou být blíže popsány a analyzovány.

AOS model dokazuje, že každá kulička má určitý potenciál vycházející z poloměru dané kuličky. Tudíž mezi dvěma kuličkami ležícími blízko sebe existuje jistý potenciálový rozdíl. Krček mezi kuličkami je stabilní pouze v případě nepřliš velkého potenciálového rozdílu. Pokud se stane poměr poloměru kuličky k poloměru krčku příliš velkým, vytvoří se velký potenciálový rozdíl a to způsobí rozpad krčku.

Je vidět, že region kuličky má vyšší potenciál než region krčku. To způsobí, že při vybíjení je region kuličky zvýhodněný oproti regionu krčku. Proto jsou při vybíjení vybíjeny přednostně kuličky a krčky zůstávají zachovány. Protože odpor aktivní hmoty je určován převážně krčky, v průběhu vybíjení narůstá vnitřní odpor kladné aktivní hmoty jen velmi zvolna. Teprve na konci vybíjení, kdy povrch většiny kuliček je obalen krystaly PbSO_4 se začnou krčky více vybíjet a v souvislosti s tím prudce narůstá vnitřní odpor kladné elektrody.

2.6.2 Mechanická komprese v AOS modelu

V této kapitole budou blíže vysvětleny prospěšné efekty mechanické komprese na životnost kladných elektrod. Vysvětlení vychází z centrální vlastnosti AOS modelu – že existuje maximální hodnota pro poměr kuličky ke krčku $(R/h)_{max}$. V předchozí kapitole byly vysvětleny fyzikální procesy, při kterých se během nabíjení když R/h přesáhne $(R/h)_{max}$ krček rozpadne. To má za následek opadávání aktivní hmoty, postupné snižování kapacity a tedy i životnosti článku. Nyní bude vysvětleno, jak mechanická komprese pomáhá stabilizovat krček tak, aby $R/h \leq (R/h)_{max}$.

Protože poloměr kuličky PbO_2 se pohybuje většinou mezi 1 a $0.09 \mu\text{m}$, komprese potřebná ke stabilizaci většiny krčků se pohybuje mezi 1 a 10 N/cm^2 .

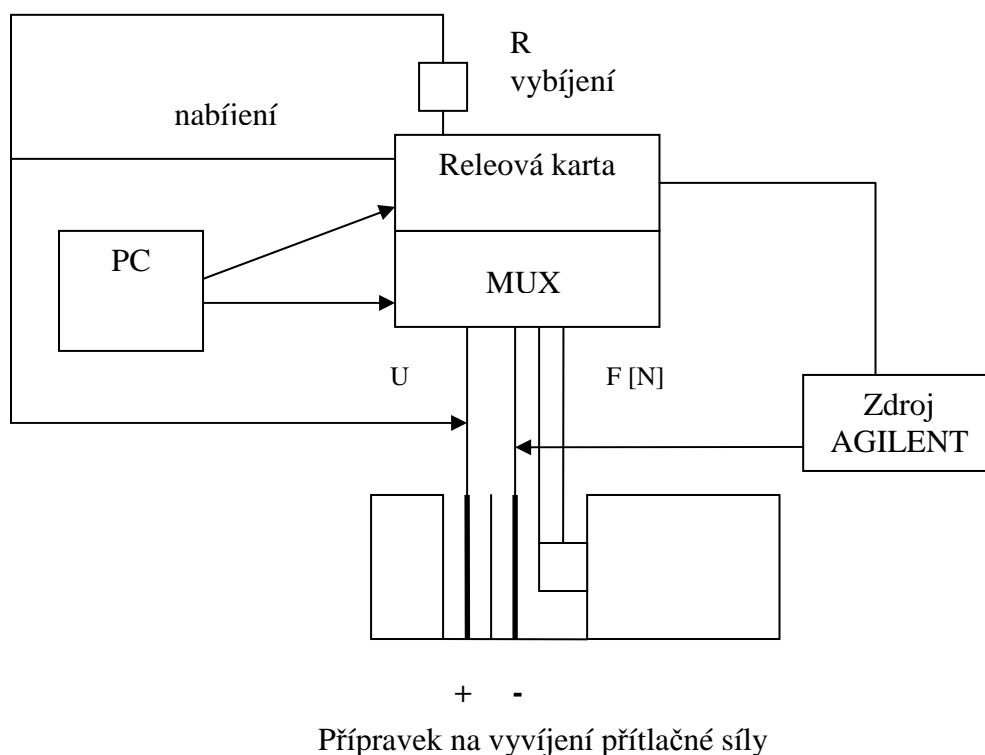
Lze tedy říct, že relativně malá velikost komprese může podstatně zvýšit životnost olověných baterií. Analýza také předpovídá, že se vzrůstem mechanické komprese dále roste životnost baterií, dokud většina krčků kladné aktivní hmoty není stabilizována.

3 Experimentální část

3.1 Popis měřicího pracoviště

Cílem tohoto experimentu zabývajícího se studiem vlivu přítlaku na užité vlastnosti kladných a záporných elektrod olověných akumulátorů bylo získání informací o vlastnostech systémů vysoce porézních elektrod olověných akumulátorů.

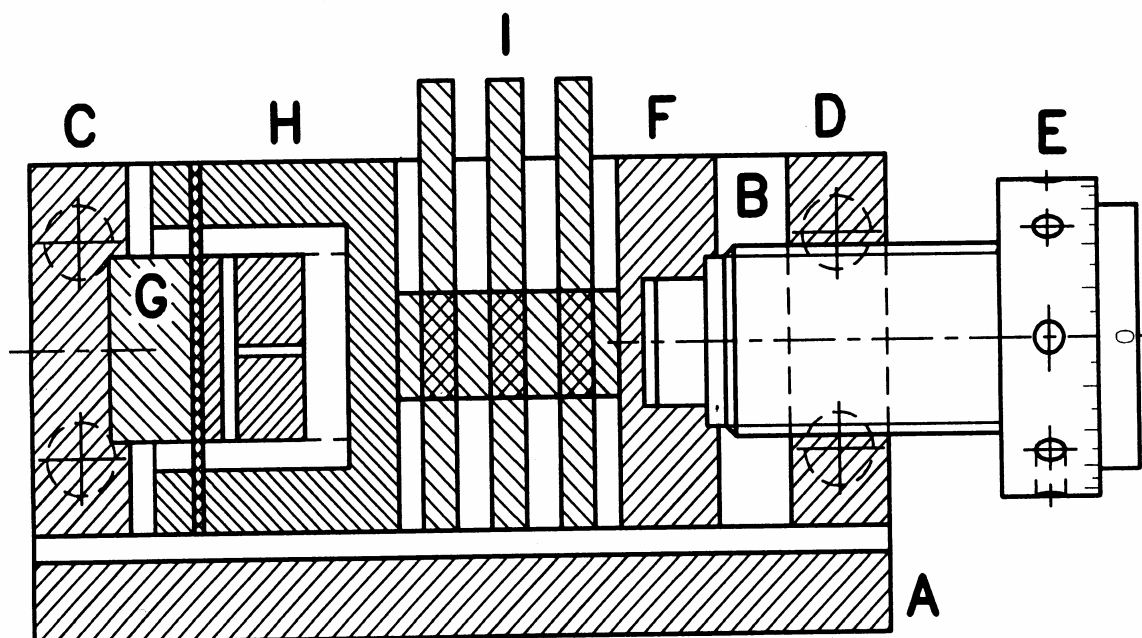
Ze všeho nejdříve jsme museli sestavit měřicí pracoviště. Základem je počítač s programem, který řídí cyklování při nabíjení a vybíjení článku. Dále bylo zapotřebí měřicího přístroje pro měření tlaku eventuelně síly, kterou působíme na daný systém elektrod. Vytvořili jsme celkem tři systémy elektrod, které budou dále podrobně popsány. Schématické znázornění pracoviště je zachyceno na obr. 5.



Obr. 5: Schématické uspořádání měřicího pracoviště

Další nedílnou součástí byl přípravek, do kterého se celý systém elektrod vložil ve vertikální poloze a bylo možno na systém pomocí tohoto přípravku působit různými

přítlačnými silami za pomoci přítlačné matice. Schématické zobrazení přípravku je na obr.6.



Obr. 6: Zařízení na vyvozování přítlaku na aktivní část elektrod 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 | |

Měřicí přípravek umožňuje aplikovat přítlak na pokusný článek (I) pomocí přítlačného šroubu (E). Šroub je opatřen závitem se stoupáním 2 mm. Na hlavičce šroubu je stupnice se 40 dílky – 1 dílek tedy odpovídá 0,05 mm. K přesnému zjištění velikosti přítlačné síly slouží tlakový senzor (H). Ten obsahuje 4 tenzometrická čidla zapojená do Wheatstoneova můstku. Elastická deformace čidel způsobená přítlakem vyvozovaným na membránu senzoru způsobí změnu odporů tenzometrických čidel. Změny odporů jsou převedeny na změny napětí a zaznamenávány na digitálním

měřícím přístroji MVD 2510. Ten umožňuje měřit změny v přítláčné síle s přesností 0,1 N. Vzhledem k tomu, že plocha aktivní hmoty pokusných elektrod se pohybuje okolo 10 cm², přesnost měřeného přítlaku je 0,01 N/cm².

Celý tento přípravek musel být umístěn v nádobě z materiálu odolávajícímu kyselině sírové, aby jednak se kyselina nemohla dostat do okolního prostředí a taky aby bylo možno mít elektrody ponořené v elektrolytu. Jenže po určité době elektrody vyschnou a mění se jejich parametry. Proto bylo nutné celý systém elektrod z přípravku vyjmout, dát do PE sáčku, aby elektrody nemohly úplně vyschnout a opětovně vložit do měřícího přípravku.

3.2 Praktická část a vyhodnocení výsledků

Byly sestaveny tři typy článků a jeden dodatečný experiment:

1. Systém kladné elektrody a záporných olověných plechů
2. Systém kladné a záporné elektrody
3. Systém záporné elektrody a kladných olověných plechů
4. Dodatečný experiment dlouhodobého cyklování systému kladné a záporné elektrody

První systém byl složen z kladné elektrody o povrchu 20cm², záporných olověných plechů a dvou separátorů od firmy **Amer-Sil** typ **Low Silica content FC065 profile** s porezitou 80%, tloušťka 0,792 mm, stlačitelnost 5,7% v suchém a 5,2% v mokřem stavu. Separátory byly vloženy mezi každou elektrodu, aby se zabránilo vzniku zkratu.

Druhým systémem byl systém kladné a záporné elektrody a jednoho separátoru, který byl opět vložen mezi elektrody, aby nemohlo dojít ke zkratu a aby se přítláčná síla rovnoměrně rozkládala po celém povrchu elektrod. Sestavili jsme zápornou a kladnou elektrodu, každou o ploše aktivní hmoty přibližně 10cm². Stejně jako předešlý systém jsme vertikálně vložili elektrodový systém do měřícího přípravku, pomocí kterého jsme mohli vyvíjet přítláčnou sílu na celý systém a sledovat jeho chování.

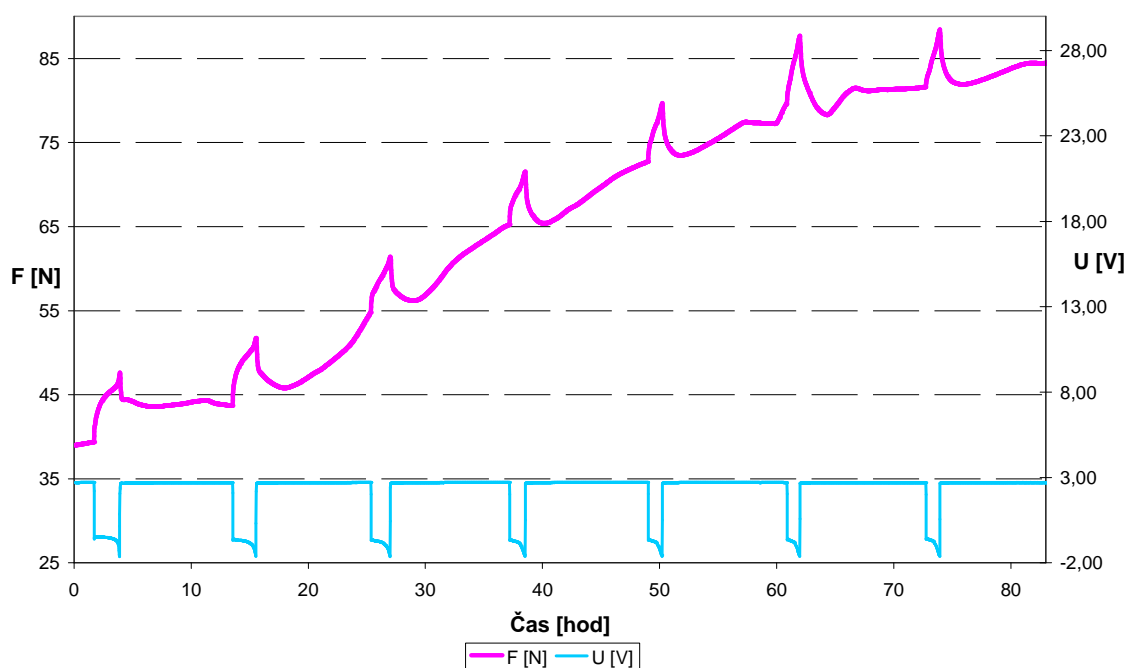
Třetím a zatím posledním systémem byl systém záporné elektrody a kladných olověných plechů se separátory (o povrchu 10cm², stejné konstrukce jako v prvním systému).

Všechny elektrodové systémy byly sestaveny z bezpříměsových elektrod. V současné době se začínají používat příměsové elektrody, převážně s příměsí uhlíku.

Všechny systémy jsme podrobili několika desítkám cyklů nabíjení a vybíjení a získané hodnoty napětí a přítláčné síly, změřené počítačem jsme vyhodnotili do grafů.

Vybíjeno a nabíjeno bylo proudem 0,2 A, nabíjeno bylo s napětovým omezením 2,55 V.

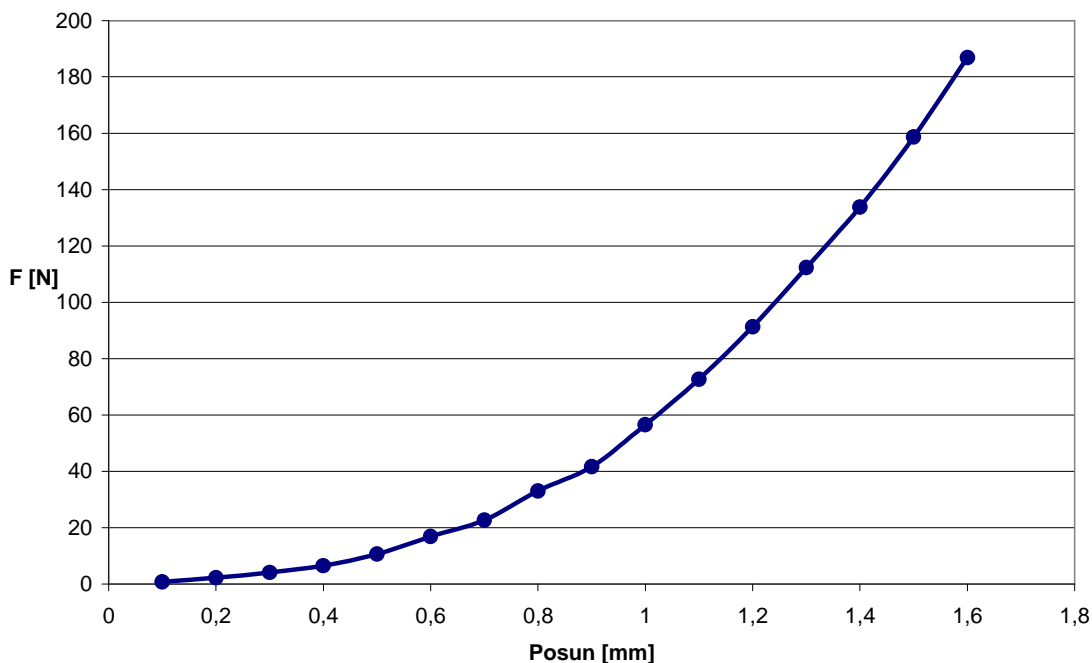
3.2.1 Systém kladné elektrody a záporných olověných plechů



Obr. 7: Časová závislost napětí a přítláčné síly pro systém kladné elektrody a záporných olověných plechů

Zde je uveden typický průběh přítláčné síly na kladné elektrodě. Je vidět, že ze začátku cyklování **vnitřní síly** (vytváření aktivních hmot a rozpouštění síranu olovnatého při nabíjení a vytváření síranu olovnatého a rozpouštění aktivních hmot při vybíjení) uvnitř elektrody převažují nad silami přítláčné matice měřicího přípravku. Přítláčná síla na začátku cyklování roste rychle, ale od hodnoty této síly 80 N se začínají

vnitřní síly elektrody a síla přítlačné matice měřicího přípravku vyrovnávat a tlak se ustaluje na konstantní hodnotě.



Obr. 8: Grafická závislost přítlačné síly na plochu 10 cm^2 na pootočení matice pokusného přípravku

Ze změřené závislosti změn přítlačné síly na změnách tloušťky elektrodového systému (viz. obr. 8) je možno částečnou linearizací křivky v oblasti sledované síly odvodit pro jednotlivé velikosti síly vztah mezi změnou síly uvnitř elektrodového systému a změnou tloušťky elektrody. Výsledné převodní koeficienty jsou následující:

$$\text{Pro } 10 \text{ N} \dots 10 \text{ N} = 0.154 \text{ mm}$$

$$\text{Pro } 20 \text{ N} \dots 10 \text{ N} = 0.100 \text{ mm}$$

$$\text{Pro } 40 \text{ N} \dots 10 \text{ N} = 0.057 \text{ mm}$$

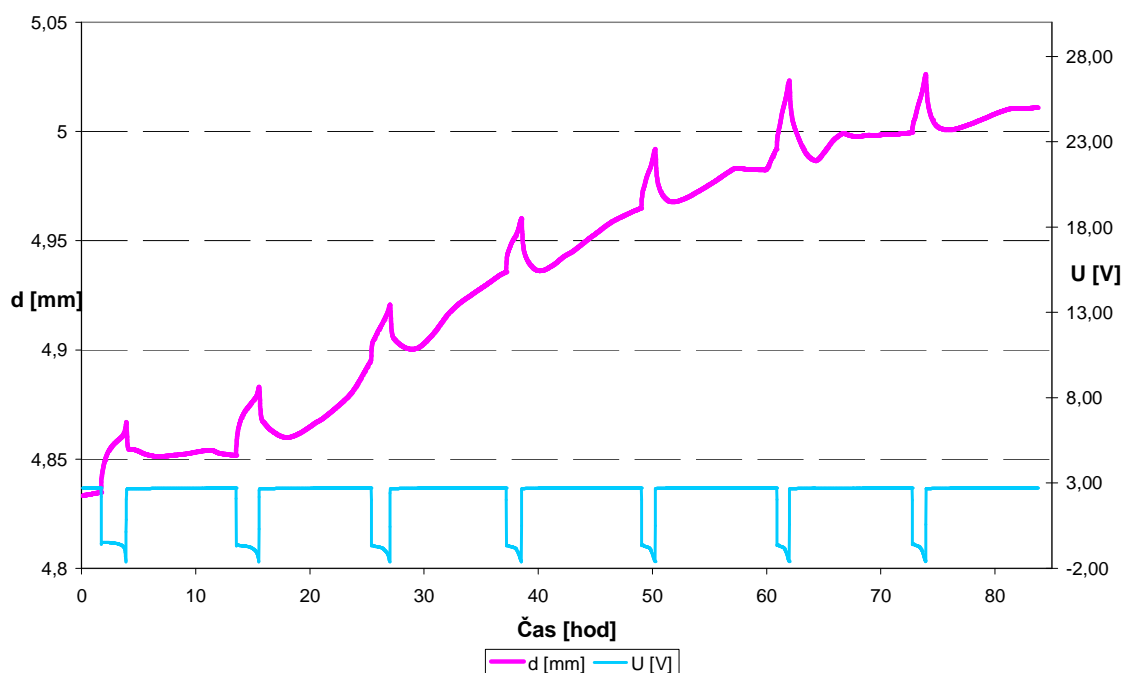
$$\text{Pro } 60 \text{ N} \dots 10 \text{ N} = 0.045 \text{ mm}$$

$$\text{Pro } 80 \text{ N} \dots 10 \text{ N} = 0.039 \text{ mm}$$

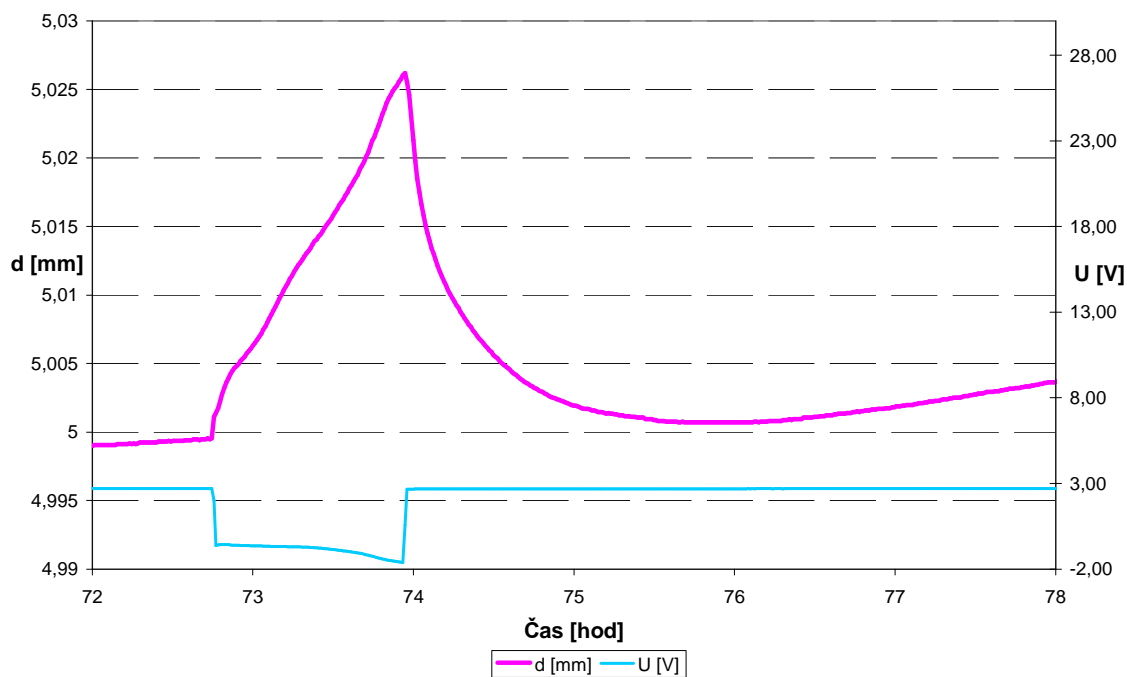
Přepočet se provádí tak, že se odečte změna přítlačné síly a k ní odpovídající změna tloušťky elektrodového systému a díky tomuto postupu bylo možno přepočítat jednotlivé závislosti změn přítlačné síly pro různé elektrodové systémy na změny v tloušťkách elektrodového systému.

Při přepočtu se musí uvažovat základní tloušťka celého systému, která se změří před započítáním experimentu, avšak není stěžejním údajem, protože nás zajímají převážně změny tloušťky.

Tato skutečnost byla využita k přepočtu všech naměřených závislostí změn přítláčné síly na změny tloušťky elektrodového systému. Výsledný graf po přepočtu změn přítláčné síly uvedené na obr. 7 na změny tloušťky elektrodového systému je znázorněn na obr. 9.



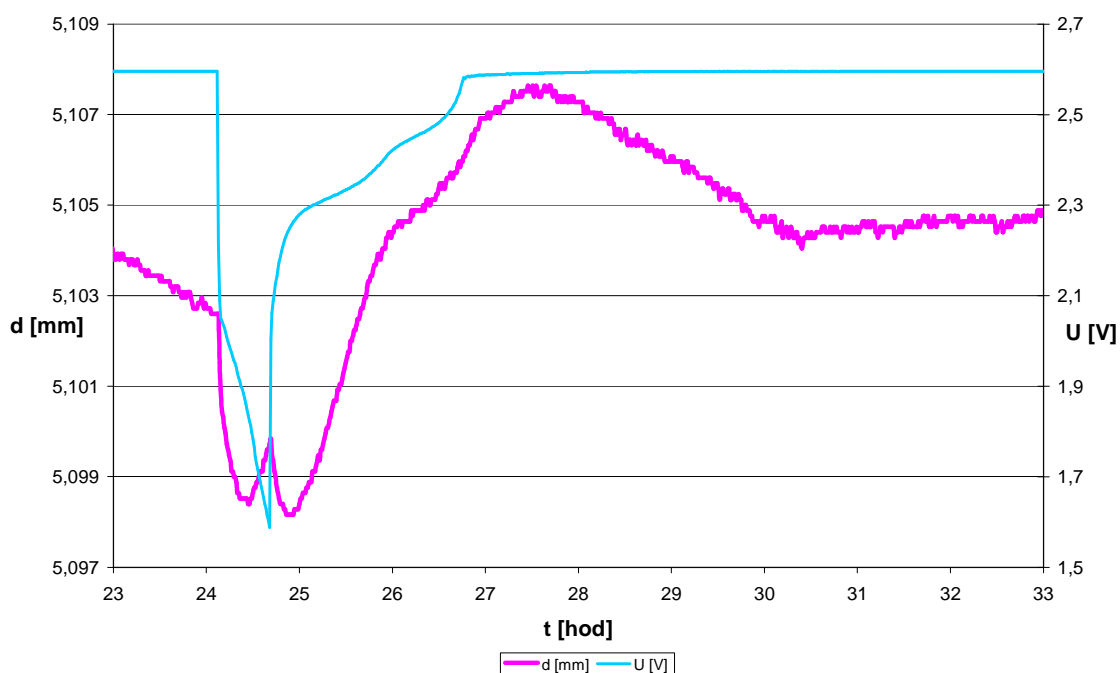
Obr. 9: Časová závislost napětí a tloušťky pro systém kladné elektrody a záporných olověných plechů



Obr. 10: Časová závislost napětí a tloušťky pro systém kladné elektrody a záporných olověných plechů (1 cyklus) pro přítlačnou sílu o velikosti 80 N

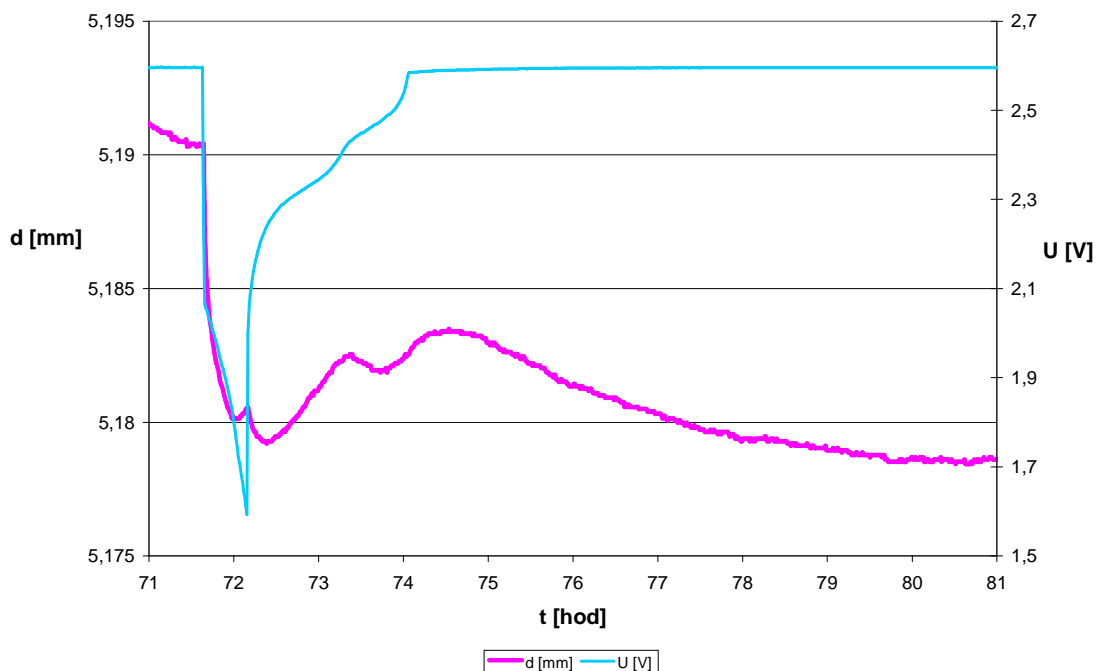
Na obr.10 je zobrazen jeden cyklus téhož systému pro názornější vysvětlení jevů probíhajících uvnitř elektrody a vůbec chování celého sestaveného systému. Při vybíjení se hodnota napětí dostává i do záporných hodnot, což je způsobeno nepatrnou kapacitou olověných protielektrod. Prakticky je jev poklesu napětí do záporných hodnot možný pouze v případě, když přídatným zdrojem vybíjíme elektrodu konstantním proudem. Tlak uvnitř článku během vybíjení narůstá prakticky lineárně, během nabíjení pak prudce klesá. To je způsobeno vytvářením (při vybíjení) a následnou redukcí (při nabíjení) objemnějšího PbSO_4 v celém objemu kladné elektrody. Rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou tohoto systému během jednoho cyklu je cca 0,025 mm.

3.2.2 Systém kladné a záporné elektrody



Obr. 11: Časová závislost napětí a tloušťky pro systém kladné a záporné elektrody pro přítlačnou sílu o velikosti 25 N

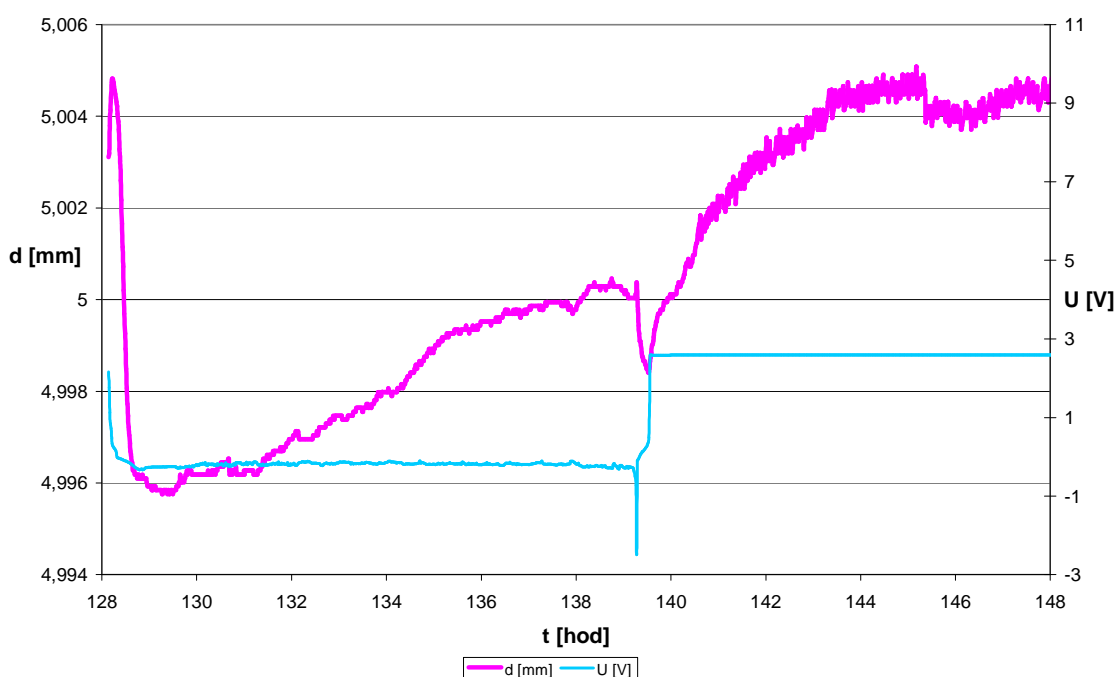
Dalším systémem je *systém kladné a záporné elektrody* pro hodnoty přítlačné síly 25N. Při vybíjení dochází k rozpouštění olověných elektrod a tím pádem i k jejich měknutí a proto klesá tlak. Dochází k ukládání síranu jak ve vnitřních strukturách elektrody tzn. v pórech tak i na povrchu. Zaplnění pórů má za následek zvýšení tlaku. V závěrečné části vybíjení se začíná ukládat převážně na povrchu olověné elektrody. Při nabíjení je naopak rozpouštěn síran na povrchu elektrody a to způsobí pokles tlaku. Nárůst tlaku v pozdější fázi nabíjení je způsoben vytvářením aktivní hmoty - kladné (PbO_2) a zejména záporné (Pb) na povrchu elektrod. Je vidět, že hodnota tloušťky elektrodového systému na začátku vybíjení a konci nabíjení je podobná. Dochází zde k vyrovnání vnitřních sil elektrody a přítlačné síly, kterou vytváří přítlačná matice měřicího přípravku. Rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou tohoto systému během jednoho cyklu je cca 0,009 mm.



Obr. 12: Časová závislost napětí a tloušťky pro systém kladné a záporné elektrody pro přítlačnou sílu o velikosti 45 N

Na tomto obrázku je uveden graf téhož systému, ale pro jiné hodnoty přítlačné síly a to 45N. Hodnota tloušťky elektrodového systému síly na začátku vybíjení a na konci nabíjení je v tomto případě rozdílná. Došlo ke zmenšení tloušťky elektrodového systému o cca 0,01 mm. Z grafu je patrné, že dochází ke kompresi aktivních hmot. Přítlačná síla matice je větší než vnitřní síly elektrody. Rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou tohoto systému během jednoho cyklu je cca 0,01 mm.

3.2.3 Systém záporné elektrody a kladných olověných plechů



Obr. 13: Časová závislost napětí a přítlačné síly pro systém záporné elektrody a kladných olověných plechů pro přítlačnou sílu o velikosti 40 N

Posledním systémem, který jsme sestavili byl *systém záporné elektrody a kladných olověných plechů*. pro hodnoty přítlačné síly 40N. Průběh změn tloušťky 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 PbSO_4 na povrchu kladných olověných plechů, 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 PbSO_4 jak uvnitř tak na povrchu záporné elektrody.

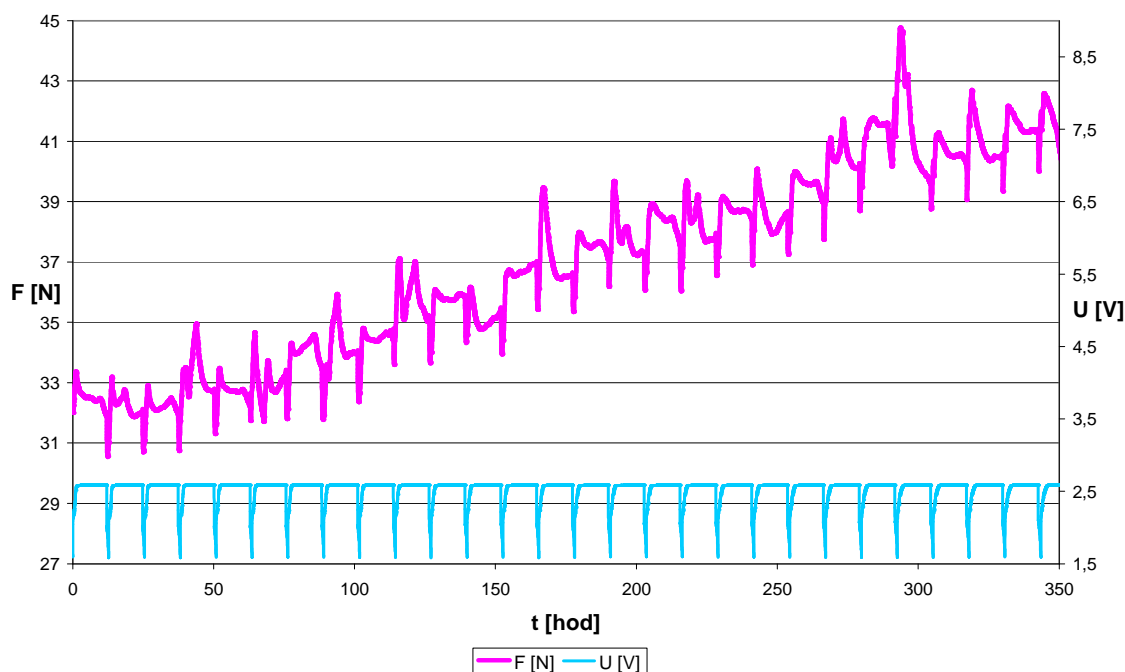
Na začátku nabíjení dochází k rychlému poklesu tlaku, což souvisí s redukcí PbSO_4 na povrchu elektrod. Poté tlak v elektrodovém systému narůstá až do určitého maxima, což je možno připsat efektu expandérů a vytvářením záporné aktivní hmoty zejména v povrchových vrstvách záporné elektrody.

Rozdíl mezi maximální a minimální tloušťkou tohoto systému během jednoho cyklu je cca 0,008 mm.

Z naměřených průběhů tlaků všech třech typů článků vyplývá, že na změnách tlaku v článku se dominantně projevují záporné elektrody (změny tloušťky v systému kladná a záporná elektrody na obr. 10 a 11 více odpovídají průběhům v systému záporná elektroda, kladné plechy). 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 (rychlost vybíjení a nabíjení, teplota, stáří a stav elektrod, tloušťka, chemické složení a porezita aktivních hmot, způsob formování, hustota a přísady v elektrolytu, typ použitých separátorů apod.). 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.

3.2.4 Dodatečný experiment dlouhodobého cyklování systému kladné a záporné elektrody

Dodatečným experimentem v této práci bylo **dlouhodobé cyklování systému kladné a záporné elektrody**.



Obr. 14: Grafická závislost napětí a přítláčné síly při dlouhodobém cyklování systému na konci života kladné a záporné elektrody

Na obr.14 je vidět, že postupnou sulfatací aktivních hmot dochází ke zvětšování objemu – přítláčná síla vzrostla během 30 cyklů z 30N na cca 40N. Tento experiment byl prováděn na elektrodovém systému, na kterém byly prováděny experimenty uvedené výše. Z naměřených hodnot zaznamenaných v grafické závislosti se ukázalo, že nabíjecí cykly trvaly v průměru 11,5 hodin a vybíjecí cykly trvaly pouze 0,5 hodiny. V našem případě byl při tomto experimentu nastaven vybíjecí proud 0,2A, nabíjecí proud 0,2A, napěťové omezení 2,55V. Pomocí jednoduchého vztahu lze vypočítat výslednou kapacitu:

$$C_{ah} = I * t_{vyb} = 0,2 * 0,5 = \mathbf{0,1 Ah}$$

Na konci života elektrodových systémů dochází k zmenšení kapacity článku, která se projevuje zmenšením vybíjecí doby. Ztráta kapacity je způsobena nevratnými změnami uvnitř systému, např. nevratnou sulfatací, opadáváním aktivní hmoty, což může způsobit zkraty uvnitř článku. Mezi další změny patří i redistribuce aktivní hmoty, což znamená, že aktivní hmota se nevytváří na stejném místě jako se rozpustila a tím dochází ke změnám vnitřní struktury elektrod.

4 Závěr

Cílem této práce bylo studovat vliv přítláčné síly na objemové změny aktivních hmot olověného akumulátoru. Měření byla prováděna na třech sestavených systémech.

První systém byl složen z kladné elektrody o povrchu 20cm², záporných olověných plechů a dvou separátorů. Po vynesení naměřených hodnot do grafů bylo zjištěno, že se tloušťka během jednoho cyklu změní o 0,025 mm

Druhým systémem byl systém kladné a záporné elektrody a jednoho separátoru. O ploše aktivní hmoty přibližně 10cm². Po vyhodnocení naměřených hodnot změn tloušťky elektrodového systému a napětí grafických závislostí byla zjištěna změna tloušťky elektrodového systému mezi 0,009mm a 0,01mm. U tohoto systému by se měla na změnách tloušťky elektrodového systému dominantně podílet záporná elektroda.

Třetím a zatím posledním systémem byl systém záporné elektrody a kladných olověných plechů s plochou 10cm². Podle grafického znázornění přepočtu přítláčné síly

na tloušťku elektrodového systému byla vypočítána hodnota změny tloušťky na 0,008 mm.

Všechny elektrodové systémy byly sestaveny z bezpříměsových elektrod. V současné době se začínají používat příměsové elektrody, převážně s příměsí uhlíku.

U každého elektrodového systému byl uveden do grafických závislostí přepočet přítláčné síly na celkovou tloušťku systémů

Záměrem přepočtu bylo ověřit si, jak se mění objem, nebo jak elektrody „dýchají“ při nabíjení a vybíjení. U systému s kladnou a zápornou elektrodou bylo zjištěno, že pokud roste velikost přítláčné síly, zmenšuje se i tloušťka celého elektrodového systému, a tím pádem i objem elektrod. Naopak při poklesu přítláčné síly dochází ke zvětšování objemu elektrod.

Objem elektrod zůstává konstantní při přítláčné síle cca 25 N, kdy vnitřní síly elektrod a vnější přítláčná síla šroubu jsou v rovnováze.

Na konci této práce byl uveden ještě dodatečný experiment dlouhodobého cyklování systému kladné a záporné elektrody. Po sestavení grafických závislostí, je vidět nepravidelnost průběhu, což je způsobeno tím, že elektroda se při tomto experimentu nacházela na konci života, což bylo signalizováno minimální kapacitou pohybující se kolem 0,1 Ah.

Z výzkumů vyplývá, že jistá velikost přítlaku je důležitá také pro životnost článků olověného akumulátoru. Výzkum v této oblasti by mohl být pokračováním této práce.

5 Použitá literatura

- [1] KŘIVÍK, Petr. *Studium vlivu přtlaku na vlastnosti kladných elektrod olověného akumulátoru*. Brno : FEKT VUT Brno, 2001. 94 s. Dizertační práce. ISBN 80-214-2352-8.

- [2] KOZUMPLÍK, Josef. *Chemické zdroje proudu ve sdělovací technice*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství dopravy a spojů, 1981. 231 s. ISBN 80-302-5326-8.

- [3] GERYK. *Akuservis* [online]. AKUSERVIS Geryk, c2005 , 7.3.2009 [cit. 2009-04-18]. Dostupný z WWW: <<http://www.akuinfo.cz/index.php?id=4&subid=11>>.