

Povećanje specifičnog kapaciteta trakcionih olovnih akumulatora zamenom konstrukционih materijala rešetke negativne elektrode

Dr Obrad Šupić, dipl.inž.¹⁾
Dr Miodrag Stojanović, dipl.inž.¹⁾

Izvršen je izbor sistema zaštite bakarne rešetke koja se koristi kao nosač aktivne mase i kao kolektor struje negativne elektrode trakcionih olovnih akumulatora. U sistemu zaštite za prevlaku podsloja izabrana je legura PbSnZn, a za pokrivnu prevlaku olovo. Koroziona ispitivanja u atmosferi SO_2 i u H_2SO_4 , kao i praktična ispitivanja na modelima akumulatora potvrdila su efikasnost izabranog sistema zaštite. Komparativna ispitivanja modela sa rešetkama negativne elektrode od olovo-antimon legure, odnosno ekspandiranog bakra prethodno zaštićenog navedenim sistemom zaštite, pokazala su povećanje specifične energije za oko 15 % i odsustvo korozije rešetke na modelima s rešetkama od ekspandiranog bakra.

Ključne reči: olovni akumulator, bakarna rešetka, zaštita, koroziona ispitivanja, električne karakteristike.

Uvod

POVEĆANJE specifičnog kapaciteta akumulatora moguće je postići većim iskorišćenjem aktivne mase elektroda ili primenom novih lakših materijala za izradu nosača aktivne mase, umesto olova. Kao realno primenljiv materijal za izradu rešetke negativne elektrode koristi se elektrolitički bakar. U odnosu na olovo, elektrolitički bakar ima:

- bolju električnu provodljivost i
- znatno bolja mehanička svojstva, zbog čega debljina rešetke može biti manja za iste ili čak i za veće gustine struje pražnjenja.

Izrada bakarne rešetke prema tzv. tehnologiji razvlačenja je i ekološki opravdanija, a pravilnim izborom dimenzija rešetke može se postići i znatna ekonomičnost proizvodnje [1].

Međutim, primena bakra bi bila moguća jedino uz obezbeđenje njegove prethodne efikasne zaštite od rastvaranja u koncentrovanom rastvoru H_2SO_4 , koji se koristi kao elektrolit. U suprotnom, prisustvo Cu^{2+} jona na negativnoj elektrodi bi otežalo proces električnog punjenja i povećalo samopražnjenje.

Jedan od načina za sprečavanje rastvaranja bakra, odnosno pojave bakarnih jona u elektrolitu, je zaštita bakra metalnom prevlakom postojanom na dejstvo elektrolita. U ovom slučaju prevlaka olova bi mogla biti dobar izbor, da se ne mora naneti u debljinama većim od $80 \mu\text{m}$, kako bi se eliminisala pojava poroznosti [2]. Ovako debela prevlaka bi s jedne strane znatno uticala na povećanje mase rešetke i produženje vremena izrade rešetke, a s druge strane teško bi se osvarila i dobra adhezija između prevlake olova i osnovnog materijala zbog različitih kristalnih rešetki ova dva metala.

U nedostatku dobre katodne zaštite pri formiranju elektroda, posle 10 do 12 h na izloženim poolovljenim rešetkama u rastvoru H_2SO_4 počinje intenzivno da se rastvara ba-

kar. Intenzitet rastvaranja se povećava s porastom temperature i uz prisustvo kiseonika.

Pri električnom ciklusiranju, na elektrodama nastaju različite faze olova sulfata, sto je praćeno nastajanjem različitih zapremina pojedinih jedinjenja i morfološkim promenama elektrodnog materijala. Posledice ovih promena su pojava pora u sloju koji je najbliži osnovnom materijalu i rastvaranje bakra uz jako izdvajanje gasa.

Nanošenjem prevlake podsloja, debljina prevlake olova može da se smanji za 3 do 4 puta, uz zadržavanje zaštitne sposobnosti ili čak njeno povećanje. Kao prevlakte podsloja mogu se naneti prevlaka legure Pb-Sn ili prevlaka legura: PbSnAg, PbSnBi, PbSnZn, PbSnCd i dr. koje u potpunosti mogu da zadovolje postavljene zahteve [3-5].

Debljinom prevlake podsloja od $7 \mu\text{m}$ do $10 \mu\text{m}$ i pokrivenom prevlakom olova debljine od $25 \mu\text{m}$ do $30 \mu\text{m}$ gotovo u potpunosti se rešava problem zaštite bakarne rešetke u realnim uslovima eksploatacije [6].

Uporedna ispitivanja brzine korozije prevlaka olova, olovo-kalaj, olovo-kalaj-cink, ili olovo-kalaj-kadmijum legura, pokazala su da trokomponentne prevlake legura poseduju bolja zaštitna svojstva u H_2SO_4 u odnosu na prevlaku olova i prevlaku legure Pb-Sn. Kao posebna prevlaka legura pominje se prevlaka legure Pb-Sn-Zn, sa 0,5 do 1 % cinka.

Eksperimentalni deo

Elektroliti i radni uslovi za taloženje prevlaka

Elektrolitičko taloženje prevlake olova i legure PbSnZn u laboratorijskim uslovima vršeno je na uzorcima od elektrolitičkog bakra dimenzija $50 \times 20 \times 0,5 \text{ mm}$, a u realnim uslovima (poluindustrijskim) na ekspandiranoj bakarnoj rešetki dimenzija $400 \times 180 \times 0,5 \text{ mm}$. Sastav elektrolita i reži-

¹⁾ Vojnotehnički institut VJ, 11000 Beograd, Katanićeva 15

mi rada za taloženje prevlake olova kao i legure Pb93Sn6Zn1 dati su u tabeli 1.

Tabela 1. Sastavi elektrolita i režimi rada za taloženje prevlake olova i legure olova

Komponente	Sadržaj, g/dm ³	
	1	2
Pb(BF ₄) ₂	220	50
Sn(BF ₄) ₂	-	7
H ₃ BO ₃	13,3	
HBF ₄ sl.	50	110
Osnovni dodatak	15 cm ³ /dm ³	-
Zn u obliku ZnO		0,6
Dodatak za finoću zrna		1-2
Režim rada:		
- temperatura	20°C	18-25°C
- katodna gust. struje	1 A/dm ³	1-1,5 A/dm ³
- anode	elektroličko olovo	Pb93Sn6Zn1
- brzina taloženja	0,4 µm/min	0,4 µm/min

Metode ispitivanja prevlaka i rešetki

Kvalitet istaloženih prevlaka je proveravan ispitivanjem:

- adhezije,
- poroznosti podsloja i celog sistema,
- korozione postojanosti u H₂SO₄ i atmosferi SO₂,
- debljine,
- vizuelnog izgleda i
- sastava legure.

Ispitivanje adhezije vršeno je metodom rešetke i metodom savijanja pod uglom od 90°, dok je ispitivanje poroznosti vršeno u skladu sa standardima: JUS-ISO 10308/97, JUS-ISO 6988/94 i JUS C.A.5.030/74.

Koroziona postojanost je ispitivana na uzorcima zaštićenim prevlakom podsloja legure PbSnZn i pokrivnom prevlakom Pb debljine 8 µm, odnosno 25 µm, respektivno, u trajanju od 10 ciklusam, prema JUS-ISO 6988/94.

Debljina prevlaka određivana je mikroskopskom metodom, a hemijski sastav prevlaka legura spektrofotometrijskom metodom.

Rešetke akumulatora, koje su takođe bile predmet ispitivanja, prošle su sve faze proizvodnje akumulatora: pastiranje, sazrevanje, električno punjenje i cikluisanje. Tokom formiranja elektroda redovno je vršena analiza elektrolita na prisustvo tragova bakra i antimona.

Pored ovoga, ispitivanje izdržljivosti odabranog sistema zaštite rešetki vršeno je na realnim modelima trakcionih olovnih akumulatora u uslovima punjenja i pražnjenja akumulatora. Istovremeno su ova ispitivanja imala za cilj da se izvrše i komparativna ispitivanja električnih karakteristika modela s olovnim elektrodama i elektrodama kod kojih je rešetka negativne elektrode urađena od ekspandiranog bakra, naknadno zaštićenog navedenim sistemom zaštite. Za ova ispitivanja urađeno je 8 modela i to: 4 modela s olovnim elektrodama i 4 modela s rešetkama negativne elektrode od bakarnog lima debljine 0,55 mm. Svaki od modela imao je po 3 negativne i 2 pozitivne elektrode dimenzija 400x180 mm.

U toku ispitivanja modeli s olovnim elektrodama označeni su kao blok I i nosili su oznake I₁-I₄, dok su modeli s bakarnim rešetkama predstavljeni kao blok II nosili oznake II₁-II₄.

Karakteristike i hemijski sastav pozitivne i negativne peste za izradu elektroda su sledeći:

	Pozitivna	Negativna
Vлага paste, mas %	23,21	9,6
Zapreminska masa	2,97 g/dm ³	4,67 g/dm ³
Penetracija po DIN-u 51582	nemerljiva	0,6
PbO, mas %	79,89	79,13
Pb, mas %	4,96	8,44
PbSO ₄ , mas %	14,37	11,85

Električne karakteristike su analizirane na osnovu određivanja električnog kapaciteta modela pri različitim strujama pražnjenja. Izabrani su režimi pražnjenja od 5, 20 i 50 časova, sa strujama pražnjenja od 25,4 A, 7 A i 3 A respektivno, do određenog napona. U toku kapacitivnih proba praćena je promena napona i promena gustine struje elektrolita. Takođe, mereni su i naponi pojedinačnih elektroda prema kadmijumskoj elektrodi radi ustanavljanja (ukoliko nastane) koja je od elektroda u nezadovoljavajućem stanju.

Rezultati ispitivanja

Ispitivanja otpornosti prema koroziji u atmosferi SO₂ uz istovremeno ispitivanje poroznosti prevlaka trajala su do pojave vidnih vizuelnih promena na prevlakama i pojave tragova korozije osnovnog materijala. Ova ispitivanja su pokazala da se na uzorcima zaštićenim prevlakom olova prve vidljive promene u obliku beličastih fleka javljaju posle 4 ciklusa, i da se one posle 7 ciklusa transformišu u produkte korozije u obliku crnih tački (PbS) i belog praškastog sloja (PbSO₄).

Istovremeno, na uzorcima zaštićenim prevlakom legure PbSnZn dolazi samo do promene početne svetlosive boje u tamnosivu, dok se na uzorcima zaštićenim sistemom prevlaka PbSnZn + Pb promene manifestuju samo u blagoj promeni polazne nijanse pokrivne prevlake od olova.

U tabelama 2 i 3 date su mase pozitivnih rešetki i pozitivnih elektroda s aktivnom masom za izradu modela, a u tabelama 4 i 5 mase negativnih olovnih rešetki, odnosno mase poolovljenih bakarnih rešetki. Mase pastiranih negativnih elektroda s bakarnom rešetkom date su u tabeli 6.

Tabela 2. Masa pozitivnih rešetki

1.	688,93	9.	689,24	$\Sigma G=11015,47 \text{ g}$
2.	689,00	10.	689,16	$G_{sr}=688,466 \text{ g}$
3.	688,73	11.	688,71	$G_{min}=686,85 \text{ g}$
4.	688,76	12.	688,79	$G_{max}=689,36 \text{ g}$
5.	689,36	13.	687,30	$\Delta G_{min}=1,616 \text{ g}$
6.	688,82	14.	687,63	$\Delta G_{max}=0,9 \text{ g}$
7.	687,49	15.	687,65	
8.	689,05	16.	686,85	

Tabela 3. Masa pozitivnih elektroda sa aktivnom masom za izradu modela

Redni broj	Masa elektroda (g)	Masa potpuno osušenih elektroda u laboratoriji (g)	Vлага ploča (mas.%)
1.	1821	1805	1,41
2.	1847	1781	5,69
3.	1740	1738	0,19
4.	1831	1797	2,97
5.	1743	1699	4,17
6.	1766	1764	0,18
7.	1713	1675	3,71
8.	1847	1756	7,85
9.	1777	1725	4,77
10.	1747	1745	0,19
11.	1737	1734	0,28
12.	1765	1756	0,93
13.	1853	1779	6,35
14.	1734	1701	3,15
15.	1660	1656	0,41
16.	1754	1751	0,28

$$\Delta G_{max}=1165,7-972,35=193,35 \text{ g}$$

Tabela 4. Masa negativnih olovnih rešetki (g)

1.	632,54	7.	633,56
2.	628,86	8.	630,84
3.	631,15	9.	630,10
4.	631,06	10.	632,10
5.	630,97	11.	631,37
6.	629,62	12.	627,71

Tabela 5. Masa poolovljenih bakarnih rešetki (g)

1.	188,04	7.	191,86
2.	182,85	8.	187,58
3.	182,36	9.	186,00
4.	164,36	10.	183,43
5.	201,22	11.	197,78
6.	187,39	12.	173,12

Tabela 6. Masa pastiranih negativnih elektroda sa Cu rešetkom

Redni broj	Masa rešetke (g)	Masa namazane elektrode posle kjuringa (g)	Masa namazane elektrode posle potpunog sušenja (g)	Procenat vlage posle dosušivanja (mas %)	Suva masa (g)
1.	188,04	888,64	880,00	1,23	691,96
2.	182,85	927,14	926,00	0,15	743,15
3.	182,36	903,30	902,00	0,18	719,64
4.	164,36	904,30	903,00	0,17	738,64
5.	201,22	904,30	903,00	0,17	701,78
6.	187,39	887,61	886,00	0,23	698,61
7.	191,86	891,34	885,00	0,91	693,14
8.	187,58	862,97	859,00	0,59	671,42
9.	186,00	857,70	852,00	0,85	666,00
10.	183,43	857,23	852,00	0,78	668,57
11.	197,78	882,50	875,00	1,09	677,22
12.	173,19	858,64	852,00	0,97	678,81

Rezultati ispitivanja kapacitivnih proba dati su u tabelama 7-12, a zavisnosti kapaciteta od napona pri režimima

pražnjenja od 5, 20 i 50 h na slikama 1-6.

Tabela 7. Kapacitivna proba modela pri pražnjenju strujom za 5 h režim. Struja pražnjenja 25,4 A

	Br. el.	U_o (V)	ρ_o (g/cm ³)	U	10min	10%	30%	50%	70%	80%	90%	100%	110%	120%	130%	140%	150%	ρ (g/cm ³)
BI Pb	1.	2,31	1,270	2,01	2,01	1,98	1,97	1,95	1,93	1,92	1,91	1,88	1,87	1,84	1,79	1,71	1,150	
	2.	2,30	1,270	2,00	2,00	1,98	1,96	1,94	1,93	1,92	1,90	1,89	1,87	1,84	1,78	1,71	1,150	
	3.	2,32	1,270	2,02	2,01	1,99	1,97	1,95	1,94	1,93	1,91	1,89	1,88	1,86	1,80	1,73	1,150	
	4.	2,29	1,250	1,99	1,98	1,96	1,94	1,92	1,91	1,90	1,88	1,86	1,83	1,79			1,140	

	Br. el.	U_o (V)	20%	40%	60%	80%	100%	120%	Br. el.	U_o (V)	20%	40%	60%	80%	100%	120%	
BII Cu	1.	2,45	1,270	2,01	2,00	1,98	1,96	1,95	1.	2,38	2,13	2,11	2,09	2,09	2,09	2,03	
	2.	2,28	1,250	1,98	1,98	1,95	1,94	1,92	1.	1,90	1,88	1,86	1,83	1,80	1,71		1,140
	3.	2,30	1,250	1,98	1,98	1,96	1,94	1,92	1.	1,90	1,89	1,87	1,85	1,82	1,76		1,140
	4.	2,30	1,250	1,99	1,99	1,95	1,94	1,92	1.	1,91	1,89	1,87	1,84	1,82	1,77		1,140

Tabela 8. Naponi pojedinačnih elektroda pri pražnjenju u 5 h režimu u odnosu na Cd elektrodu

	Br. el.	U_o (V)	20%	40%	60%	80%	100%	120%
BI Pb	1.	+	2,37	2,13	2,11	2,09	2,08	2,07
		-	0,08	0,13	0,13	0,15	0,15	0,17
	2.	+	2,37	2,13	2,11	2,09	2,08	2,07
		-	0,09	0,14	0,14	0,15	0,12	0,18
BII Cu	3.	+	2,39	2,14	2,12	2,07	2,09	2,08
		-	0,08	0,14	0,14	0,16	0,14	0,17
	4.	+	2,37	2,11	2,09	2,09	2,06	2,05
		-	0,09	0,13	0,14	0,16	0,15	0,16

	Br. el.	U_o (V)	20%	40%	60%	80%	100%	120%
BII Cu	1.	+	2,38	2,13	2,11	2,09	2,09	2,09
		-	0,07	0,13	0,13	0,15	0,15	0,18
	2.	+	2,35	2,12	2,11	2,10	2,09	2,09
		-	0,09	0,16	0,17	0,19	0,19	0,24
3.	+	2,37	2,12	2,11	2,11	2,11	2,10	2,09
		-	0,09	0,16	0,16	0,19	0,18	0,23
	4.	+	2,37	2,12	2,11	2,11	2,10	2,05
		-	0,09	0,16	0,16	0,19	0,18	0,22

Tabela 9. Kapacitivna proba modela pri pražnjenju strujom za 20 h režim. Struja pražnjenja 7 A

	Br. el.	U_o (V)	ρ_o (g/cm ³)	U	10 min	10%	30%	50%	70%	80%	90%	100%	110%	120%	130%	140%	150%	160%	ρ (g/cm ³)
BI Pb	1.	2,10	1,275	2,07	2,07	2,05	2,03	2,01	2,01	1,99	1,98	1,97	1,91	1,89	1,88	1,84	1,79	1,100	
	2.	2,11	1,275	2,07	2,07	2,06	2,04	2,02	2,02	2,00	1,98	1,98	1,92	1,90	1,89	1,86	1,82	1,110	
	3.	2,11	1,275	2,08	2,08	2,06	2,04	2,02	2,01	2,00	1,98	1,98	1,92	1,91	1,90	1,86	1,81	1,110	
	4.	2,12	1,275	2,09	2,09	2,07	2,05	2,04	2,02	2,02	1,99	1,99	1,94	1,93	1,91	1,87	1,84	1,110	
BII Cu	1.	2,11	1,275	2,05	2,07	2,06	2,04	2,02	2,01	2,00	1,99	1,98	1,93	1,92	1,90	1,87	1,83	1,110	
	2.	2,11	1,275	2,03	2,08	2,06	2,04	2,02	2,02	2,00	1,99	1,98	1,92	1,91	1,90	1,86	1,81	1,110	
	3.	2,12	1,275	2,08	2,08	2,07	2,05	2,03	2,02	2,01	1,99	1,99	1,93	1,92	1,90	1,86	1,82	1,110	
	4.	2,11	1,275	2,03	2,08	2,06	2,04	2,02	2,02	2,00	1,99	1,98	1,92	1,91	1,90	1,86	1,80	1,100	

Tabela 10. Naponi pojedinačnih elektroda pri pražnjenju u 20 h režimu u odnosu na Cd elektrodu

	Br. el.	U_o (V)	10 min	10%	30%	50%	70%	80%	90%	100%	110%	120%	130%	150%	160%	
BI Pb	1.	+	2,20	2,18	2,18	2,17	2,16	2,13	2,13	2,12	2,12	2,09	2,07	2,02	2,01	1,93
		-	0,09	0,11	0,10	0,11	0,11	0,12	0,12	0,13	0,11	0,15	0,13	0,15	0,17	0,17
	2.	+	2,20	2,18	2,18	2,17	2,16	2,13	2,13	2,12	2,11	2,12	2,10	2,08	2,03	1,95
		-	0,09	0,11	0,10	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,11	0,15	0,13	0,14	0,18	0,17
	3.	+	2,20	2,18	2,18	2,17	2,16	2,14	2,13	2,12	2,13	2,10	2,07	2,03	2,00	1,95
		-	0,09	0,10	0,10	0,10	0,11	0,12	0,12	0,13	0,11	0,15	0,13	0,15	0,18	0,17
	4.	+	2,21	2,19	2,19	2,18	2,17	2,15	2,13	2,12	2,14	2,12	2,09	2,04	2,02	1,97
		-	0,09	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,12	0,14	0,11	0,15	0,13	0,14	0,15	0,16

	Br. el.	U_o (V)	10 min	10%	30%	50%	70%	80%	90%	100%	110%	120%	130%	150%	160%	
BII Cu	1.	+	2,20	2,18	2,18	2,16	2,16	2,14	2,13	2,12	2,13	2,11	2,08	2,03	2,05	1,98
		-	0,09	0,13	0,10	0,11	0,11	0,13	0,12	0,14	0,12	0,16	0,11	0,13	0,16	0,18
	2.	+	2,20	2,19	2,19	2,17	2,17	2,15	2,14	2,13	2,14	2,12	2,09	2,04	2,07	2,01
		-	0,09	0,16	0,10	0,11	0,11	0,13	0,13	0,16	0,13	0,17	0,12	0,15	0,20	0,20
	3.	+	2,21	2,19	2,19	2,18	2,17	2,16	2,15	2,14	2,16	2,14	2,08	2,04	2,07	2,01
		-	0,09	0,11	0,10	0,11	0,11	0,12	0,13	0,16	0,13	0,17	0,12	0,15	0,20	0,21
	4.	+	2,21	2,19	2,19	2,18	2,17	2,16	2,14	2,14	2,14	2,13	2,09	2,04	2,05	2,01
		-	0,09	0,16	0,10	0,11	0,11	0,12	0,14	0,14	0,13	0,15	0,13	0,15	0,19	0,20

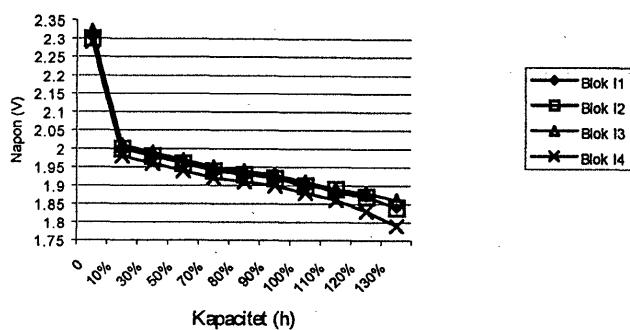
Tabela 11. Naponi elektroda pri pražnjenju 50 h režimom u odnosu na Cd elektrodu

	Br. el.	U_o (V)	10%	30%	50%	70%	80%	90%	100%	110%	120%	130%	140%	
BI Pb	1.	+	2,31	2,18	2,16	2,13	2,11	2,09	2,07	2,05	2,04	2,02	1,98	1,93
		-	0,09	0,10	0,10	0,11	0,12	0,13	0,16	0,15	0,16	0,17	0,18	0,18
	2.	+	2,31	2,18	2,16	2,13	2,11	2,10	2,08	2,06	2,04	2,03	2,01	2,00
		-	0,09	0,10	0,10	0,11	0,12	0,13	0,16	0,15	0,16	0,17	0,18	0,18
	3.	+	2,32	2,19	2,16	2,13	2,13	2,10	2,09	2,06	2,04	2,03	2,01	2,00
		-	0,09	0,10	0,10	0,11	0,13	0,13	0,15	0,15	0,16	0,17	0,18	0,18
	4.	+	2,32	2,19	2,17	2,14	2,12	2,11	2,10	2,07	2,05	2,04	2,04	2,04
		-	0,09	0,10	0,10	0,11	0,12	0,14	0,14	0,14	0,15	0,17	0,18	0,18

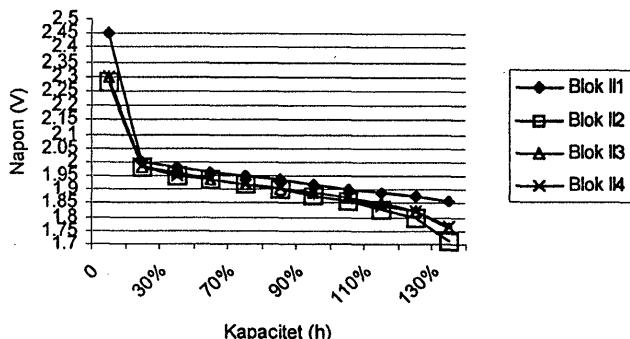
	Br. el.	U_o (V)	10%	30%	50%	70%	80%	90%	100%	110%	120%	130%	140%	
BII Cu	1.	+	2,32	2,18	2,16	2,14	2,12	2,10	2,09	2,07	2,05	2,04	2,02	2,01
		-	0,09	0,10	0,10	0,11	0,12	0,12	0,15	0,14	0,15	0,15	0,17	0,19
	2.	+	2,30	2,19	2,17	2,14	2,12	2,12	2,11	2,08	2,07	2,06	2,06	2,06
		-	0,09	0,10	0,11	0,12	0,12	0,15	0,15	0,17	0,18	0,19	0,19	0,19
	3.	+	2,31	2,19	2,17	2,14	2,13	2,13	2,12	2,09	2,08	2,08	2,08	2,08
		-	0,09	0,10	0,11	0,11	0,13	0,16	0,15	0,16	0,17	0,19	0,19	0,19
	4.	+	2,31	2,19	2,17	2,14	2,13	2,13	2,13	2,09	2,09	2,09	2,08	2,08
		-	0,09	0,10	0,11	0,11	0,13	0,15	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,19

Tabela 12. Kapacitivna proba modela pri pražnjenju strujom za 50 h režim. Struja pražnjenja 3 A

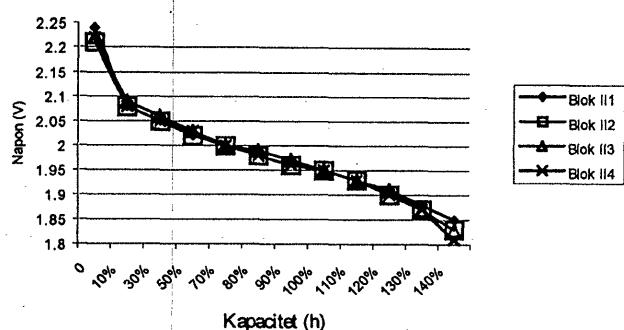
	Br. el.	U_o (V)	ρ_o (g/cm ³)	10%	30%	50%	70 %	80 %	90 %	100%	110%	120%	130%	140%	ρ_o (g/cm ³)
BI Pb	1.	2,22	1,275	2,08	2,05	2,02	2,00	1,99	1,97	1,95	1,93	1,88	1,80	1,72	1,110
	2.	2,22	1,275	2,08	2,05	2,02	2,00	1,98	1,96	1,94	1,92	1,90	1,87	1,82	1,120
	3.	2,23	1,275	2,08	2,05	2,02	2,00	1,98	1,96	1,94	1,92	1,89	1,85	1,80	1,120
	4.	2,23	1,275	2,09	2,07	2,04	2,01	1,99	1,97	1,95	1,93	1,92	1,89	1,86	1,250
BII Cu	1.	2,24	1,275	2,08	2,05	2,02	2,00	1,99	1,97	1,95	1,93	1,91	1,88	1,85	1,120
	2.	2,21	1,275	2,08	2,05	2,02	2,00	1,98	1,96	1,95	1,93	1,90	1,87	1,83	1,120
	3.	2,22	1,275	2,09	2,06	2,03	2,00	1,99	1,97	1,95	1,93	1,91	1,87	1,83	1,120
	4.	2,22	1,275	2,08	2,05	2,03	2,00	1,98	1,96	1,95	1,93	1,90	1,87	1,81	1,115



Slika 1. Resultati kapacitivne probe pri 5 h režimu pražnjenja



Slika 2. Resultati kapacitivne probe pri 5 h režimu pražnjenja



Slika 6. Resultati kapacitivne probe pri 50 h režimu pražnjenja

Analiza rezultata

Uvođenje bakarne rešetke u olovni trakcioni akumulator umesto rešetke od olovo-antimon legure imalo je za cilj povećanje specifične energije ćelije. Zamena olovo-antimon legure bakrom ima opravdanje s obzirom da bakar ima:

- bolju električnu provodljivost (za bakar na 20°C iznosi $K_{20\text{Cu}}=5,6 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^{-1}$, a za olovo $K_{20\text{Pb}}=0,4 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^{-1}$,
- bolja mehanička svojstva, pa dimenzije rešetke mogu biti manje za iste ili čak veće gustine struje i
- izrada bakarne rešetke tehnologijom razvlačenja ekološ-

karne elektrode iznosi: 3 elektrode po 880 g / 2 elektrode po 1766 g = 6,172 kg. U modelima se nalazilo po 4,6 dm³ H₂SO₄ gustine 1,275 kg/dm³, tako da je masa kiseline u modelima iznosila 5,865 kg/modelu. Ukupna masa modela s kućištem bila je 12,5 kg.

Pri struji pražnjenja od 25,4 A za 5 h režim, srednji napon pražnjenja kod 70 % ispražnjenosti iznosi 1,95 V. Na osnovu ovih podataka i relacije 1, za model s bakarnim rešetkama dobija se za specifičnu energiju 23,76 Wh/kg.

Prema istoj metodologiji, za isti režim pražnjenja modela s olovnim rešetkama, za specifičnu energiju se dobija 20,84 Wh/kg.

Specifične energije izračunate za realne uslove gde je upotrebljena masa elektrolita 2 kg, kod modela s bakarnim rešetkama zavisno od režima pražnjenja su:

$$\begin{aligned}E_{spCu\ 5} &= 1,95 \times 25,4 \times 6 / 9,098 = 32,66 \text{ Wh/kg} \\E_{spCu\ 20} &= 2,02 \times 7 \times 32 / 9,098 = 49,73 \text{ Wh/kg} \\E_{spCu\ 50} &= 2,00 \times 3 \times 70 / 9,098 = 46,16 \text{ Wh/kg}\end{aligned}$$

Za iste režime pražnjenja kada su upotrebljene rešetke elektroda od olovo-antimon legure, dobijaju se sledeće specifične energije:

$$\begin{aligned}E_{spPb\ 5} &= 1,93 \times 25,4 \times 6 / 10,375 = 28,35 \text{ Wh/kg} \\E_{spPb\ 20} &= 2,02 \times 7 \times 32 / 10,375 = 43,61 \text{ Wh/kg} \\E_{spPb\ 50} &= 2 \times 3 \times 70 / 10,375 = 40,48 \text{ Wh/kg}\end{aligned}$$

Upoređujući vrednosti specifičnih energija za modele s bakarnom i olovnom rešetkom dolazi se do podatka da je ona za oko 14-15 % veća u korist modela s bakarnom elektrodom, što je još jedna potvrda o prednosti upotrebe bakra nad olovom za izradu rešetki elektroda.

Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata i njihove analize, mogu da se izvuku sledeći zaključci:

- Ekspandirani bakar može da se upotrebi za izradu rešetke negativne elektrode trakcionalih olovnih akumulatora, uz prethodnu zaštitu prevlakom olova debljine 25 μm do 30 μm i podslojem legure PbSnZn debljine 5 μm do 8 μm.
- Upotrebljeni sistem zaštite pokazao je zadovoljavajuću otpornost na agresivno dejstvo SO₂ i H₂SO₄. Analiza elektrolita na prisustvo bakra je pokazala njegovo odsustvo, što je još jedna potvrda o postojanosti primenjenih prevlaka u toku razrade, ciklusiranja i za vreme kapacitivnih proba ispitivanih modela.
- Upotrebljena debljina bakarnog lima od 0,55 mm pokazala se vrlo pogodnom za ekspandiranje i prilikom pastiranja. Kada je reč o aktivnoj masi, pretpostavka je da se može raditi i sa količinom znatno manjom od korističene, čime bi se stvorili uslovi za povećanje specifične energije do 30 % u odnosu na postignutu.

Literatura

- [1] KIESSLING,R. Cooper - stretch- Metal technology and application. *Power sours*, 1987, vol.19, no.2-3, pp.147-150.
- [2] ŠUPIĆ,O, ROKNIĆ,M. Određivanje brzine korozije olova i olovnih legura različitog hemijskog sastava praćenjem gubitka mase pri anodnoj polarizaciji konstantnim naponom. *Izvori električne energije*, 1994, no.2-3, pp.139-146.
- [3] FEDOEV,N.P. *Elektrolyticheskie splavi*. Mašgiz,1962, Moskva.
- [4] BRENNER,A. *Electrodeposition of Alloys*. Academic Press, New York, 1963, vol.2.
- [5] KORPUIN,J. Zur elektrolytischen abscheidung von Blei-Zinn-schichten. *Galvanotechnick*, 1971, heft 9, pp.751-756.
- [6] LUSTINA,M.V., KOLNIKOVA,G.A. NPO "Istočnik" : *Himičeskie istočniki toka*. Energoatomizdat, St.Peterburg, 1993.

Rad primljen: 9.7.2002.god.

Specific capacity of traction lead batteries growth through constitutional change of negative electrode lattice materials

This paper presents the selected copper lattice protective system used as base for the active mass and the negative electrode flow collector in the traction lead batteries. This protective system uses PbSnZn alloy as coating for the sub – layer and lead for the top layer. The efficiency of the selected protective system is confirmed through corrosion tests in SO₂ atmosphere and H₂SO₄, as well as through practical tests on model batteries. The comparative testing of the model with negative electrode lattice made of lead-antimony alloy, i.e. expanded copper on which the given protective system has been applied beforehand, has demonstrated the specific energy growth by 15% and the absence of corrosion on the models with expanded copper lattice.

Key words: lead batteries, copper lattice, protection, corrosion tests, electric characteristics.

Augmentation de la capacité spécifique des accumulateurs au plomb et de traction par le remplacement des matériaux de construction du réseau de l'électrode négative

On a choisi un système de protection du réseau de cuivre qui est utilisé comme porteur de la masse active et comme collecteur du courant de l'électrode négative chez les accumulateurs au plomb et de traction. L'alliage PbSnZn est choisi pour le revêtement de la sous-couche et le plomb pour le revêtement de la couverte. Les essais de corrosion dans l'atmosphère du SO₂ et H₂SO₄ et les essais empiriques sur les modèles d'accumulateurs ont confirmés l'efficacité du système de protection choisi. Les investigations comparatives des modèles aux réseaux de l'électrode négative faits d'alliage plomb-antimoine ou de cuivre expansé préalablement protégé par le système de protection donné ont démontré l'augmentation de l'énergie spécifique pour 15% et l'absence de la corrosion du réseau chez les modèles aux réseaux de cuivre expansé.

Mots-clés: accumulateurs au plomb, réseau de cuivre, protection, essais de corrosion, caractéristiques électriques.