

Separátory pro alkalické akumulátory

D. Pléha, P. Dvořák, M. Kunovjánek, M. Musil, O. Čech

Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií,

VUT v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, ČR

E-mail : david.pleha@phd.feec.vutbr.cz

Anotace:

I přes snahu většiny výzkumných center zabývajících se vývojem a výrobou akumulátorů se ještě nikomu nepovedlo nalézt „ideální“ separátor, který by bylo možné použít v jakémkoliv typu alkalického akumulátoru. Díky přesycení tuzemského i zahraničního trhu firmami nabízejícími velké množství materiálů, pro použití jako separátory, máme možnost vybírat z celé škály vzorků ten nejvhodnější pro použití v námi navrhovaném akumulátoru. Výběr se může odvíjet od základních faktorů, jako je cena nebo dostupnost, až přes specifické vlastnosti jako jsou nasákavost, pórovitost, elektrické vlastnosti a v neposlední řadě mechanická a chemická stabilita. Se zvyšováním životnosti a výkonu akumulátorů jsou na separátory kladeny stále vyšší požadavky.

Despite the effort of research centres concerning development and production of batteries all over the world, no ideal separator for all types of alkaline batteries is designed. Thanks wide range of offered materials suitable for battery separators, it can be selected the most convenient one for application in our designed alkaline accumulator. Selection depends on plenty specific features: wettability, swelling, ionic conductivity, electric resistivity, mechanical durability, chemical stability, furthermore availability on the market and price. Improvement of batteries depends apart from other things on advancing separators qualities.

ÚVOD

Separátory hrají klíčovou roli ve všech používaných alkalických bateriích a akumulátorech. Jejich hlavní funkcí je zabránit zkratu mezi kladnou a zápornou elektrodou, a zároveň musí umožnit přesun iontových nosičů náboje, obsažených v elektrolytu, které jsou potřebné k uzavření obvodu při průchodu proudu v elektrochemické cele. Separátory pro alkalické akumulátory by měly mít velmi dobré izolační vlastnosti, dobrou schopnost vedení iontů a výbornou odolnost vůči agresivnímu alkalickému prostředí.

Separátory se v akumulátoru neúčastní žádné elektrochemické reakce, nicméně jeho vlastnosti ovlivňují energetickou hustotu, životnost a bezpečnost akumulátoru. Výběr materiálu separátoru závisí na chemickém složení akumulátoru a jeho použití. Ve srovnání s primárními bateriemi jsou požadavky na sekundární baterie přísnější na chemickou a elektrochemickou stabilitu, je požadována dlouhá životnost, mechanická pevnost a zamezení prorůstání dendridů. Separátor by měl také zamezit samovybíjení při delším uložení. Pro vysokou hustotu energie a výkon by měl být separátor tenký, vysoce porézní, schopný odolávat vyšším teplotám.

TYPY SEPARÁTORŮ

Separátory pro akumulátory mohou být rozděleny do několika skupin v závislosti na jejich fyzikálních a chemických vlastnostech. Mohou být lisované, tkané, netkané, mikroporézní, lepené, papírové nebo laminátové. V uplynulých letech byl trend v rozvoji

pevných a gelových elektrolytů, které měly kombinovat funkci separátoru a elektrolytu v jednom prvku. Existuje celá řada materiálů a technologií pro výrobu separátorů pro akumulátory. Ve většině akumulátorů jsou separátory vyrobeny z netkané textilie nebo mikroporézní polymerní membrány. Akumulátory pracující při teplotě okolí obvykle používají separátory na bázi organických materiálů jako je celulózový papír, polymery a další tkaniny, ale i anorganických materiálů jako je azbest, skelná vata a oxid křemičitý.

V alkalických akumulátorech se většinou používá mikroporézní polymerní membrána nebo netkaná textilie. Mikroporézní membrány se vyznačují svou malou tloušťkou (méně než 25 μm), malou velikostí pórů (méně než 1 μm) a nízkou pórovitostí (~ 40 %). Netkané textilie jsou charakteristické tloušťkou v rozmezí 80 – 300 μm , velkou velikostí pórů (10 – 50 μm) a vysokou pórovitostí (60 – 80 %) [1].

EXPERIMENT

Cílem práce bylo shromáždit vhodné druhy materiálů, které by mohli být použity jako separátory v alkalickém akumulátoru. Stanoviskem pro výběr ideálních separátorů byly pořizovací náklady, rozměry, elektrické a chemické a mechanické vlastnosti.

Stárnutí v alkalickém prostředí

Působení alkalického prostředí na separátor patří mezi základní stanoviska pro výběr vhodného materiálu. Do alkalického elektrolytu 5,6 mol/l KOH byly vloženy vybrané separátory a ty následně uloženy do sušárny, kde probíhalo zrychlené stárnutí

při teplotě 50 °C. U vzorků byly kontrolovány mechanické vlastnosti a strukturální změny.

Smáčivost

Metoda kapky konstantního objemu se obecně používá pro stanovování povrchové energie materiálu pomocí smáčecího úhlu s různými kapalinami o známých vlastnostech. My jsme se spokojili s porovnáním smáčecích úhlů a jeho časových průběhů, tzn. rychlosti smáčení. Za tímto účelem byl použit mikroskop s možností záznamu videa. Cílem bylo stanovit rozdíl ve smáčení polypropylenových a celulósových separátorů a stanovit vliv potahování těchto separátorů smáčedly.

Způsob výpočtu smáčecího úhlu vychází z následujícího vzorce:

$$tg\theta = \frac{2 \cdot \rho \cdot h}{\rho^2 - h^2}$$

, kde h je výška kapky a ρ je poloměr kapky.

Měření odporu

Měření propustnosti OH^- iontů bylo provedeno v 4 elektrodové skleněné cele. Pracovní a protielektrody byly tvořeny z platinových drátků, jako referenční elektrody byly použity Hg/ HgO elektrody.

Vzorky byly před měřením 24 hodin namočený v 5,6 mol/l KOH, aby proběhlo dostatečné nasáknutí elektrolytem. Měření probíhalo metodou elektrochemické impedanční spektroskopie v rozsahu frekvence 100 mHz – 1 kHz.

Naměřená data byla vyhodnocena jednak fitováním průběhů, ale také výpočtem absolutní hodnoty impedance pro různé frekvence.

Měření elektrického odporu

Měření elektrického odporu probíhalo v 3-elektrodové cele, měřící napětí bylo stanoveno na 300 V po dobu 60 sekund. Přítlak na kruhový separátor byl nastaven na hodnotu 8 000 g, průměr vzorku byl 26 mm. Touto metou byly změřeny hodnoty vnitřního a povrchového odporu a následně podle rovnice:

$$\rho_p = \pi \frac{(D_1 + c)}{c} R_p$$

kde D_1 je průměr měřící elektrody a c je šířka mezery, spočtena velikost měrného povrchového odporu vzorku. Vzorky byly měřeny v suchém stavu při okolní teplotě [2].

VYHODNOCENÍ

V práci bylo provedeno měření komerčně dostupných separátorů. Byla měřena jejich odolnost vůči louhu po dobu 30 dnů při zvýšené teplotě, iontová vodivost, vnitřní a povrchový odpor a rezistivita. Do budoucna bude na zvolených separátorech proměřena nasákavost a smáčivost.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporovaná grantem č. FEKT-S-11-7 a projektem CVVOZE CZ.1.05/2.1.00/01.0014.

LITERATURA

- [1] Zhang, ShengShui (2008, July 22). BatterySeparator. SciTopics. Retrieved July 21, 2011, from http://www.scitopics.com/Battery_Separator.html
- [2] Agilent 16008B Bias RESISTIVELY CELL Operation and ServiceManual, Dostupný z: <http://cp.literature.agilent.com/litweb>
- [3] Brilmyer, G. H.: Impact of separator design on battery performance in traction applications, Journal of Power Sources 78 (1999) 68–72
- [4] Arora, P., Zhang, Z.: Battery Separators, Chem. Rev. 104 (2004) 4419–4462