

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 241

ISSN 1213-418X

Petr Bača

**STUDIUM JEDNOTLIVÝCH FOREM
PŘEDČASNÉ ZTRÁTY KAPACITY
BEZÚDRŽBOVÝCH OLOVĚNÝCH
AKUMULÁTORŮ VRLA**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
Ústav elektrotechnologie

Ing. Petr Bača, Ph.D.

**STUDIUM JEDNOTLIVÝCH FOREM PŘEDČASNÉ ZTRÁTY
KAPACITY BEZÚDRŽBOVÝCH OLOVĚNÝCH
AKUMULÁTORŮ VRLA**

STUDY OF PARTICULAR FORMS
OF THE PREMATURE CAPACITY
LOSS IN THE VRLA ACCUMULATORS

Zkrácená verze habilitační práce



BRNO 2007

Klíčová slova:

Předčasná ztráta kapacity, PCL, kontaktní odpor, odpor aktivní hmoty, kladná elektroda, záporná elektroda, separátor, olověný akumulátor, VRLA

Key Words:

Premature capacity loss, PCL, contact resistance, active mass resistance, positive electrode, negative electrode, separator, lead-acid accumulator, VRLA

Rukopis habilitační práce je uložen na Ústavu elektrotechnologie.

OBSAH

1	ÚVOD.....	5
2	CHEMICKÉ REAKCE PROBÍHAJÍCÍ V OLOVĚNÉM AKUMULÁTORU.....	6
3	PŘEDČASNÁ ZTRÁTA KAPACITY VRLA AKUMULÁTORŮ.....	9
4	PŘÍČINY JEDNOTLIVÝCH FOREM PCL A SNAHA O JEJICH ODSTRANĚNÍ.....	10
4.1	Složení žeber.....	10
4.2	Kladná hmota.....	10
4.3	Separátor.....	11
4.4	Design mřížky.....	11
4.5	Záporná hmota.....	12
5	METODIKA MĚŘENÍ.....	13
5.1	Vnitřní odpor olověného akumulátoru a jeho složky.....	13
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	15
6.1	Zjišťování vlivu složení žeber.....	15
6.2	Degradace kladné hmoty.....	21
6.2.1	<i>Změny kapacit a odporů testovaných elektrod během cyklování.....</i>	<i>22</i>
6.2.2	<i>Změny tlaku během cyklování.....</i>	<i>25</i>
6.3	Aditiva záporných elektrodových hmot.....	27
7	ZÁVĚRY.....	29
8	LITERATURA.....	30

Ing. Petr Bača, Ph.D. (1970)



Dosažené vzdělání:

V letech 1988–1993 absolvoval vysokoškolské studium na Fakultě elektrotechniky a informatiky VUT v Brně, obor elektrotechnologie. Zde od roku 1990 působil jako pomocná vědecká síla v laboratoři elektrochemických zdrojů. Od roku 1994 byl přijat k postgraduálnímu doktorskému studiu v oboru Elektrotechnická a elektronická technologie. V roce 2001 úspěšně dokončil doktorské studium a byl přijat na místo odborného asistenta na Ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně. Od roku 2002 zastává funkci tajemníka UETE.

Odborné zaměření:

Odborně se profiluje do problematiky elektrochemických zdrojů elektrické energie a problematiky CAD/CAM aplikací. Podílí se na výzkumu a vývoji v oblasti technologie, diagnostiky a speciálních aplikací chemických zdrojů elektrické energie.

Je členem výboru ústřední odborné skupiny pro chemické zdroje elektrické energie při České elektrotechnické společnosti. Od roku 2005 je zvolen do výboru České elektrotechnické společnosti.

Od roku 1998 působí v organizačním výboru konference Chemické zdroje elektrické energie, v letech 2006 a 2007 byl hlavním organizátorem mezinárodní konference Nekonvenční zdroje elektrické energie.

Podílí se na výuce povinného předmětu bakalářského studia Materiály a technická dokumentace, kde vede laboratorní a počítačová cvičení. Je garantem volitelného oborového předmětu Grafické systémy 1. V roce 2005 zavedl nový volitelný oborový předmět Návrhové systémy plošných spojů v bakalářském studijním programu EEKR a o rok později zavedl distanční vzdělávání tohoto předmětu. Je autorem, či spoluautorem řady učebních textů, elektronických skript a dalších multimediálních pomůcek.

Podílel se na řešení jak českých grantových projektů a výzkumných záměrů GA ČR (GA102/96/0963, GA102/98/1170, GA102/02/0794), GA AV (B2813305), VZ (MSM 262200010, MSM0021630516), tak zahraničních ALABC (a Program of the International Lead Zinc Research Organisation, Inc.): c2.2, N4.2, B-001.1. Byl řešitelem projektu FRVŠ č. 2347/2005.

O uznání mezinárodní vědeckou komunitou svědčí řada publikací v renomovaných časopisech (J. Power Sources 62, 161–166, J. Power Sources 64, 123–129, J. Power Sources 67, 85–91, J. Power Sources 78, 94–98, J. Power Sources 85, 145–148, J. Power Sources 95, 97–107, J. Power Sources 105, 35–44 J. Power Sources 154, 518–522, J. Power Source J. Power Sources 158, 864–867), stejně jako desítky citací těchto článků.

1 ÚVOD

Olověný akumulátor je v současné době nejpoužívanějším sekundárním zdrojem elektrické energie. To je způsobeno zejména jeho přijatelnou cenou, dobrou spolehlivostí, dostatečnou měrnou energií a vysokou elektrochemickou účinností. Poskytuje velké a stálé napětí, které se málo mění s teplotou a zátěžovými proudy. Životnost se pohybuje od několika set cyklů nabití/vybití až k tisícům cyklů. Historie olověného akumulátoru se datuje již více než 120 let a za tuto dobu se vyvinul od nespolehlivého sekundárního zdroje elektrické energie s krátkou životností do dnešní podoby, kdy má nezastupitelné místo na poli sekundárních elektrochemických zdrojů pro výkonové aplikace. První koncepce olověného akumulátoru byla navržena jeho objevitelem Gastonem Plante. Jednalo se o zaplavenou konstrukci, kdy kladná i záporná elektroda byly ponořeny v přebytku roztoku kyseliny sírové. Plyny vznikající při přebíjení mohly unikat přímo do okolní atmosféry, čímž docházelo k zahušťování elektrolytu a poklesu hladiny. Bylo proto nutno pravidelně doplňovat destilovanou vodu. Tato zaplavená konstrukce olověného akumulátoru se dočkala velkého uplatnění především v automobilovém průmyslu a jako záložní zdroj ve staničních aplikacích.

Historie bezúdržbového olověného akumulátoru s přetlakovým ventilem (VRLA) se datuje ke konci 70. let minulého století. Důvodem k vývoji VRLA akumulátorů byla snaha o vytvoření bezúdržbového akumulátoru, který by po celou dobu svého „života“ nevyžadoval zásah obsluhy a mohl by pracovat v libovolné poloze. Splněním těchto podmínek by se zvětšila jeho bezpečnost a rozšířil okruh použití. VRLA akumulátor se liší od svého předchůdce, který je v zaplaveném stavu, řadou důležitých detailů [1]. Ve VRLA akumulátoru je elektrolyt imobilizován a tak je možnost úniku kyseliny sírové značně omezena. Vývin plynného vodíku na záporné elektrodě je redukován vyloučením antimonu ze slitiny používané k výrobě mřížek. Článek je uzavřen a od okolní atmosféry oddělen přetlakovým ventilem. Díky vnitřnímu kyslíkovému cyklu se vytváří jen velmi malé množství plynu (kyslík, vodík nebo obojí), který se při překročení mezního tlaku uvnitř článku dostává přetlakovým ventilem do okolní atmosféry. VRLA akumulátor nabízí řadu výhod. Mezi nejdůležitějšími můžeme jmenovat libovolnou pracovní polohu, vyšší měrnou energii a vyšší vybíjecí rychlosti. Od svého představení tak VRLA akumulátor postupně nahradil svého zaplaveného předchůdce v mnoha aplikacích.

Potřeba vývoje prakticky použitelných silničních elektrických vozidel je v posledních letech stále naléhavější, neboť v mnoha velkých městských aglomeracích již dnes překračují koncentrace škodlivin jejich maximální bezpečné hodnoty a navíc jsou pocíťovány obavy v souvislosti se škodlivými efekty trvalého masivního uvolňování oxidu uhličitého do globální atmosféry.

Velice intenzivně se vyvíjejí nové akumulátorové systémy s cílem dosáhnout většího dojezdu na jedno nabití, není však pravděpodobné, že by byly schopny v nejbližší době dosáhnout přijatelných cen. Východiskem při volbě akumulátoru zůstává akumulátor olověný, protože je vyráběn v etablovaném průmyslovém odvětví, pravděpodobně bude po mnoho dalších let variantou s nejnižšími náklady a je dobře recyklovatelný.

Omezený dojezd mezi nutným dobíjením akumulátoru vedl k návrhu tzv. hybridních elektrických vozidel jakožto přijatelného kompromisu. Hybridní vozidla jsou, resp. budou vybavena jednak relativně malým spalovacím motorem pracujícím v optimálním režimu s vysokou účinností, jednak proti elektromobilu podstatně menším akumulátorem. Toto řešení umožní značné zvýšení dojezdu ve srovnání s čistě elektrickým vozidlem. Navíc v takovém uspořádání je spotřeba paliva i výfukové emise výrazně nižší.

Akumulátor sloužící v hybridním elektrickém vozidle jako pomocný zdroj energie tedy pracuje ve zcela odlišném režimu, než je režim akumulátoru čistě elektrického vozidla. Tento akumulátor musí trvale pracovat v režimu částečného nabití a musí mít schopnost dodávat i absorbovat relativně vysoké proudové pulsy v nepravidelných intervalech po dlouhou dobu života. Navíc

musí být řídicí systém vozidla schopen zjistit stav nabití akumulátoru a udržovat jej v dostatečně úzkém provozním intervalu tak, aby zabránil silnému přebití nebo nadměrnému vybití.

V roce 1992 bylo s podporou průmyslových odvětví olova, olovených akumulátorů a jejich dodavatelů vytvořeno The Advanced Lead Acid Battery Consortium (ALABC), které koordinuje velký objem vývojových prací v celosvětovém měřítku. Je součástí The International Lead Zinc Research Organization, Inc. (ILZRO) se sídlem v Research Triangle Park v Severní Karolině v USA (založeno roku 1958). ALABC 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 olovenými akumulátory, pracujících ve výzkumných a vývojových pracovištích státních, univerzitních i podnikových z celého světa. Do tohoto týmu se počínaje rokem 1994 účinně zapojilo i naše pracoviště.

Jako východisko všech aktivit konsorcia ALABC bylo zvoleno stanovisko, že akumulátor pro elektrická vozidla nesmí vyžadovat žádnou údržbu. Proto byla koncepce zaplaveného oloveného akumulátoru (navrženého Gastonem Plantem již kolem roku 1860) nahrazena koncepcí bezúdržbového akumulátoru s regulačním ventilem (VRLA), jehož historie sahá nazpět pouze do konce 70. let minulého století. Smyslem založení a práce ALABC bylo tedy především překonat nedostatky ve výkonnostních parametrech tohoto „bezúdržbového“ akumulátoru.

Cílem vertikálně integrované skupiny sdružené v rámci ALABC je realizovat ústřední vědeckovýzkumný program tak, aby jej bylo možno používat jako „výzkumný zásobník“, který by pomáhal při aktivitách souvisejících s vývojem akumulátorů jak pro elektromobily, 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 posledních cca 15 letech byl intenzivně vyvíjen olovený akumulátor s regulačním ventilem použitelný pro aplikace v elektrických vozidlech. Díky zapojení do programu ALABC se na jeho vývoji podílelo i pracoviště chemických zdrojů elektrické energie Ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně. Akumulátor, který na začátku tohoto období nebyl pro tyto účely životaschopným, se rychle stal přijatelným. Výzkum byl v rámci projektů ALABC doveden do stavu, kdy se cyklovací životnost zvýšila cca 10×, kapacita téměř 2× a doba opětovného dobití byla snížena asi o jeden řád.

2 CHEMICKÉ REAKCE PROBÍHAJÍCÍ V OLOVENÉM AKUMULÁTORU

ZAPLAVENÝ STAV

Olovený akumulátor je v nabitém stavu tvořen kladnou elektrodou z porézního oxidu olovičitého (PbO_2) a zápornou elektrodou z houbovitého olova. Elektrolytem je roztok kyseliny sírové. Základní vybíjecí reakce oloveného akumulátoru jsou následující:

Kladná elektroda:



Proudotvornou reakcí kladné elektrody je redukce oxidu olovičitého, přičemž vzniká síran olovnatý a voda. Nabíjecí reakce probíhá v opačném směru. Ke konci nabíjení dochází k vylučování kyslíku.

Záporná elektroda:



Na záporné elektrodě se při vybíjení olovo oxiduje na dvojmocný iont, který se v prostředí kyseliny sírové vyloučí jako nerozpustný síran olovnatý. Při nabíjení probíhá děj opačný. Přitom pomalu narůstá potenciál elektrody směrem k zápornějším hodnotám, až dojde k překročení vylučovacího potenciálu vodíku.

Je tedy vidět, že nabíjením se tvoří H_2SO_4 , na kladné elektrodě PbO_2 a na záporné Pb . Při vybíjení se H_2SO_4 spotřebovává, vzniká voda a na obou elektrodách $PbSO_4$. Vodivost $PbSO_4$ je velmi malá, menší než 10^{-8} Scm^{-1} .

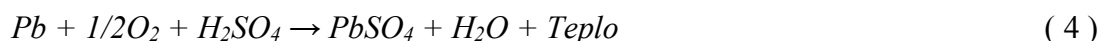
Během nabíjení dochází také k elektrolyze vody, kdy se na záporné elektrodě vylučuje vodík a na kladné elektrodě kyslík. Na konci nabíjení záporné elektrody po přeměně většiny síranu prudce vzroste elektrodový potenciál (a napětí akumulátoru) a začne se vyvíjet vodík. Na kladné elektrodě se uvolňuje malé množství kyslíku již v průběhu nabíjení. Proto účinnost akumulátoru činí pouze 85 až 90 % kapacity. K získání plně vybíjecí kapacity je nutno dodat po vzrůstu napětí ještě další náboj (cca 10–20 % kapacity). Toto přebíjení je doprovázeno mohutným vývinem kyslíku a vodíku. Mohutné plynování je však pro akumulátor nepříznivé a výrazně snižuje jeho životnost.

VRLA AKUMULÁTORY

Bezúdržbové, ventilem řízené akumulátory jsou navrženy k podpoře rekombinace kyslíku na záporné elektrodě s cílem minimalizovat úbytek vody. Kyslík vyvíjený v posledních stádiích nabíjení a při přebíjení na kladné elektrodě



se dostává přes volné póry v separátoru k záporné elektrodě, kde je redukován na vodu:



Kyslík vybíjí zápornou elektrodu a depolarizuje její potenciál k méně záporným hodnotám, na kterých je vývoj vodíku velmi malý (zanedbatelný oproti zaplavenému stavu). Jelikož jsou elektrody průběžně nabíjeny, síran olovnatý je ihned redukován na olovo:



Tím je chemická rovnováha článku obnovena. Celková suma reakcí (3) až (5) je nula. Elektrická energie vložená do článku během nabíjení je tak přeměněna na teplo [2]. Když však kyslíkový cyklus pracuje s příliš velkou efektivitou, je vytvářeno příliš velké množství tepla, nabíjení záporné elektrody se stává obtížné a nastupuje progresivní sulfatace záporné elektrody. Funkce kyslíkového cyklu je závislá na mikrostruktuře separátoru a na aplikovaném nabíjecím algoritmu – zvláště blízko plnému stavu nabití.

Existují dva alternativní návrhy, které umožňují přestup kyslíku z kladné elektrody na zápornou. V prvním je elektrolyt nasáknut v separátoru ze skelných vláken, ve druhém je elektrolyt imobilizován ve formě gelu. Když je článek poprvé naplněn kyselinou sírovou, článek se chová jako konvenční zaplavený akumulátor a kyslíkový cyklus neprobíhá, protože transport kyslíku ve vodném roztoku je přibližně o čtyři řády pomalejší než transport kyslíku ve volných prostorách separátoru. V posledních stádiích nabíjení se začne vyvíjet nejdříve kyslík na kladné elektrodě a později vodík na záporné. Při dostatečném přetlaku uvnitř článku oba plyny unikají do okolní atmosféry přes přetlakový ventil. Tento úbytek vody vytváří volné póry v separátoru a umožňuje nastartování kyslíkového cyklu. Množství plynů vyvíjených v článku poté klesá k velmi malým hodnotám.

Obr. 1 ukazuje hlavní elektrochemické reakce, které mohou na základě termodynamiky jednotlivých reakcí nastat v oloveném akumulátoru v normálním rozsahu napětí [3]. Kromě dvou základních reakcí, které probíhají při vybíjení a nabíjení, existují další čtyři sekundární reakce, které se mohou při vzrůstu potenciálů významně prosazovat. Jsou to:

1. Vývoj kyslíku na pozitivní elektrodě (vz 3) je umožněn při potenciálu vyšším než 1,23 V, ale stává se významným, pokud se blíží rovnovážnému potenciálu kladné elektrody (1,75 V proti standardní vodíkové elektrodě).

2. Koroze mřížky. Olovo, které tvoří mřížku obou elektrod, je stabilní jen pod rovnovážným potenciálem záporné elektrody. Při vyšších potenciálech se mění na síran olovnatý nebo oxid olovičitý.



Na záporné mřížce nabíjení může odstraňovat korozní produkty, na kladné může být korozní rychlost extrémně pomalá díky ochranné pasivační vrstvě PbO_2 na povrchu kovu. Tato vrstva také efektivně brání oxidaci vodíku na kladné elektrodě [3].

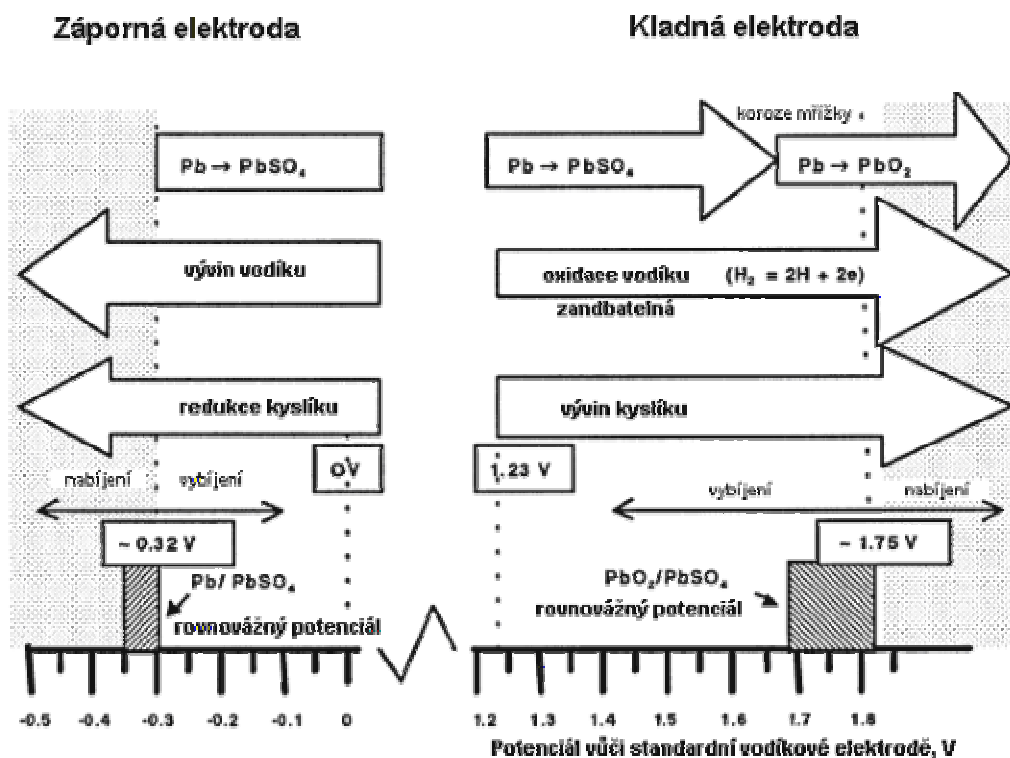
3. Vývoj vodíku na záporné elektrodě je termodynamicky podmíněn potenciálem nižším než 0 V, viz obr. 1. Probíhá ale velmi pomalu, dokud potenciál nevzroste k rovnovážnému potenciálu záporné elektrody



4. Redukce kyslíku na záporné elektrodě (viz 4) je možná při potenciálech pod 1,23 V [4]. Tato reakce se využívá k dosažení kyslíkového cyklu ve VRLA akumulátorech.

V průběhu nabíjení z plně vybitého článku se dodávaný proud spotřebovává nejprve pouze nabíjecími reakcemi a nevyvíjí se žádný plyn. Toto trvá do doby, než článek přijme cca 60 % odebrané kapacity. V dalších stádiích nabíjecího procesu potenciály elektrod vzrůstají a kromě nabíjecích reakcí se začínají uplatňovat i „plynovací“ reakce. V zaplaveném článku je kyslík a vodík produkovan ve stechiometrických poměrech, ale ve VRLA článku kyslíkový cyklus posouvá potenciál záporné elektrody k méně záporným hodnotám. Tudíž hlavní reakce při přebíjení jsou vývoj kyslíku na kladné elektrodě a redukce kyslíku na záporné. Rovnováha mezi proudem spotřebovaným žádoucími nabíjecími reakcemi a sekundárními plynovacími reakcemi ve VRLA akumulátorech je kompletní funkcí uspořádání článku, provozních podmínek a nabíjecího režimu.

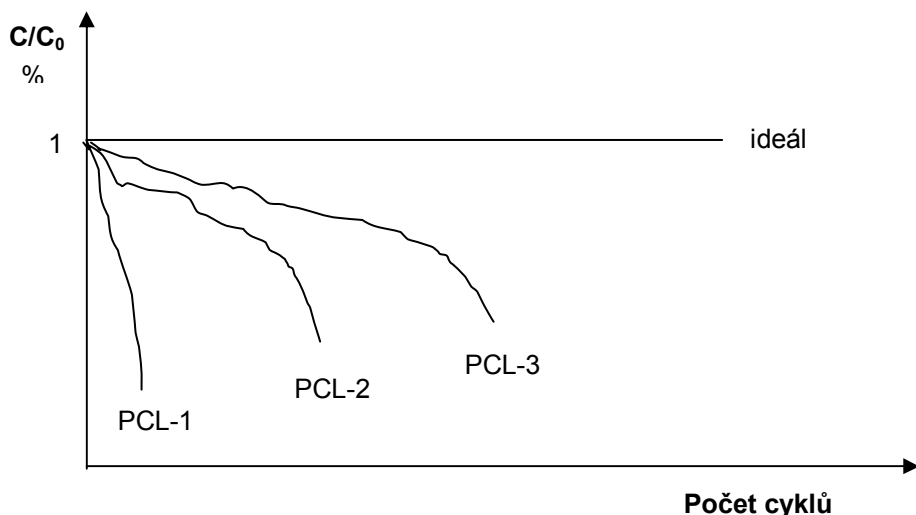
Nabíjení akumulátoru, který pracuje v režimu cyklování s hlubokým vybíjením, je komplikovanější, protože relativní kinetika několika soupeřících reakcí se mění s tím, jak akumulátor postupně dosahuje plného nabití. Za určitých okolností může být nabíjecí proud ustavičně spotřebováván prostřednictvím vnitřního kyslíkového cyklu tak, že záporná elektroda nikdy nedosáhne stavu plného nabití.



Obr. 1: Termodynamicky přípustné reakce v olověném akumulátoru za normálních rozsahů potenciálů. Rovnovážné potenciály (-0,32 V a 1,75 V) záporné a kladné elektrody odpovídají hustotě kyseliny sírové $1,23\text{g/cm}^3$ a rovnovážnému napětí 2,07 V [3]

3 PŘEDČASNÁ ZTRÁTA KAPACITY VRLA AKUMULÁTORŮ

Výsledkem jednoho nebo kombinací více degradačních mechanismů u VRLA akumulátorů (především při hlubokém cyklování, kdy jsou akumulátory vytěžovány ke 100% DOD) je velmi krátká životnost, viz obr. 2. Pro tento jev se vžilo označení předčasná ztráta kapacity, zkratka PCL (premature capacity loss) [2].



Obr. 2: Schematické znázornění závislosti kapacity na životnosti olověného akumulátoru

PCL-1

Výsledky prvních pokusů VRLA akumulátorů, které byly podrobeny hlubokému cyklování se 100% DOD, končily katastrofálním nezdarem. Docházelo ke ztrátě kapacity již po několika málo cyklech nabití/vybití, viz obr. 2. Důvody tohoto předčasného selhání byly spjaty s tvorbou vysokohmové vrstvy na rozhraní aktivní hmoty a povrchu žebra kladné elektrody [1]. Selhání se zdálo být spojeno se změnami ve složení nově používaných bezantimonových slitin pro VRLA akumulátory. Ve světle následujících nálezů se stalo běžnou praxí označovat tento fenomén jako PCL-1.

PCL-2

Když byl problém s PCL-1 vyřešen, VRLA akumulátory cyklované 100% DOD vytěžováním dosahovaly životnosti několika stovek cyklů. Ukázalo se, že existují nové degradační mechanismy, které limitují jejich životnost. VRLA se stále nepřiblížily ani na polovinu životnosti svým zaplaveným předchůdcům. Problém byl úzce spjat s kladnou aktivní hmotou (PAM). Během vybíjení PAM podstupuje velké zvětšení objemu jako důsledek konverze PbO_2 na PbSO_4 a ačkoliv tyto objemové změny jsou reverzibilní během nabíjení, celkový důsledek procesů probíhajících při hlubokém cyklování je progresivní rozpínání a ztráta soudržnosti kladné aktivní hmoty. Stejně jako u zaplavených akumulátorů může být tento problém vyřešen aplikováním přtlaku ve směru kolmém na rovinu elektrod [5]. Tato taktika ale přináší u VRLA horší výsledky, jelikož separátory ze skelných vláken, které plní funkci rezervoáru elektrolytu, jsou stlačitelné a mohou absorbovat většinu z aplikovaného přtlaku, který má sloužit k zamezení rozpínání aktivní hmoty. Tuto předčasnou ztrátu kapacity označujeme jako PCL-2.

PCL-3

Při testování VRLA akumulátorů, které pracovaly v hybridních elektrických vozidlech (HEV), se nedávno objevil další degradační mechanismus, který je určující pro životnost VRLA akumulátorů. V některých akumulátorech, ve kterých byl PCL-2 efekt překonán a životnost se při

100% DOD blížila k 1 000 cyklů, se v režimu částečného stavu nabití s velkým proudovým zatížením (HRPSoC) objevil prudký pokles kapacity. Tento pokles kapacity je dáván do souvislosti s progresivní sulfatací záporných elektrod, která narůstá zejména směrem ke spodním částem elektrod. Jelikož po celou dobu HRPSoC režimu akumulátor nedosáhne plného stavu nabití, neexistuje možnost, jak vznikající sulfáty odstranit [7]. V případě HRPSoC toto selhání může nastat již brzy na začátku života. Převládají názory, že tyto procesy jsou urychlovány, když příliš mnoho kyslíku, který se při nabíjení vyvíjí na kladné elektrodě, přechází na elektrodu zápornou. Zde se kyslík redukuje, vyvíjí se teplo a snižuje se potenciál záporné elektrody směrem ke kladnějším hodnotám a tudíž nedochází k úplnému nabití záporné elektrody [6]. Za normálních podmínek je nabíjecí schopnost záporné elektrody vysoká, dokud elektroda není téměř nabita. HRPSoC režim by tedy měl být pro zápornou elektrodu příznivý. Nicméně zdá se, že při vysokých rychlostech nabíjení, které se používají při HRPSoC, je nabíjecí účinnost zmenšená.

4 PŘÍČINY JEDNOTLIVÝCH FOREM PCL A SNAHA O JEJICH ODSTRANĚNÍ

4.1 SLOŽENÍ ŽEBER

Během snahy o překonání PCL-1 se díky přidavku cínu k bezantimonovým slitinám podařilo významně omezit korozi mřížky kladné elektrody. Bylo možno redukovat navýšení hmotnosti (a tedy prodloužení životnosti), se kterým bylo nutno počítat z důvodu koroze mřížky. Je tedy možné využít výhod těchto slitin k návrhu nových a lehčích mřížek a zlepšit tak měrnou energii akumulátorů. Na druhou stranu je však nutno používat slitiny odolné korozi s nejvyšší opatrností, neboť vykazují problematickou adhezi mezi mřížkou a kladnou aktivní hmotou [12].

Při nízkém obsahu cínu se totiž vápník rychle ukládá na hranicích zrn jako Pb_3Ca . Při vyšším obsahu cínu a obsahu vápníku pod 0,08 hm % dostáváme slitinu $(PbSn)_3Ca$ s omezeným množstvím Sn_3Ca . To stechiometricky odpovídá hmotnostnímu poměru Sn:Ca jako 9:1. Hodnota tohoto poměru má významný vliv na vývoj mikrostruktury a mechanické vlastnosti slitiny [8].

Koncentrace vápníku a cínu také dramaticky ovlivňuje korozní vlastnosti slitiny. Při obsahu vápníku, který se předpokládá pro použití ve VRLA akumulátorech (0,02–0,1 hm %), vzrůst koncentrace vápníku odpovídá vzrůstu korozní rychlosti. Cín má opačný efekt, tedy vzrůst obsahu cínu ve slitině v používaném rozmezí 0,5–1,5 hm % přináší s sebou pokles rychlosti koroze [9]. Dá se tedy shrnout, že rychlost koroze slitiny Pb-Ca-Sn je funkcí množství obou příměsí [10].

Na druhou stranu podle některých autorů [11], [12] při testování slitin se zvýšenou korozní odolností se PCL-1 efekt objevil opět, přičemž nebyla nalezena koroze kolektoru, nýbrž byla zjištěna formace krystalů $PbSO_4$ v nejbližším prostoru mřížky kladné elektrody. Toto svědčí o špatné adhezi mezi mřížkou a kladnou aktivní hmotou. Podle Moseleyho [12] snad lze nalézt korelaci mezi poměrem Sn:Ca a životností těchto korozi odolných slitin.

Ze současného stavu poznání problému PCL-1 tedy plyne, že používaná slitina pro VRLA akumulátory musí být dostatečně korozně odolná, aby v průběhu života nedošlo k prokorodování mřížky, ale nesmí být zase odolná příliš, aby se vytvořila dostatečná adheze mezi mřížkou a aktivní hmotou. Poměr Sn:Ca může být užitečný pomocník k dosažení rovnováhy, neboť podle [12] čím vyšší je tento poměr, tím vyšší je korozní odolnost.

4.2 Kladná hmota

Zvětšování objemu a následná degradace mikrostruktury kladného aktivního materiálu ve směru kolmém na povrch elektrody zůstává vážným problémem VRLA akumulátorů.

Otázka, zda kladné elektrody expandují při vybíjení a smršťují se při nabíjení, nemohla být jednoznačně zodpovězena, jak je zřejmé z rozdílných výsledků měření různých autorů. Micka a Pavlov [37], [38] zjistili expanzi kladné elektrody při vybíjení a kontrakci při nabíjení, což lze

očekávat. Naproti tomu Winsel [39] odvodil z poněkud komplikovaných měření, že vybíjení vede ke kontrakci a nabíjení k expanzi, což je v rozporu s faktem, že při vybíjení vzniká objemný PbSO_4 .

Vlivem přítlaku na užité vlastnosti elektrod olověných akumulátorů se zabývalo mnoho autorů. Důležitou oblastí výzkumu bylo zkoumání vlivu přítlaku na životnost desek. Atlung a kolektiv [40] zjistili, že životnost při cyklování jejich experimentální baterie obsahující mřížky ze slitiny Pb-Ca-Sn bylo možno zvýšit 3–4× stlačením systému tlakem 14 kPa. Tsubota a kol. [41] navrhli stlačené, ventilem regulované olověné baterie pro užití v elektrických vozidlech za hlubokého vybíjení, které dosahovaly při stlačení 0.5-1 N/cm² životnosti 125 cyklů, ale při zvětšení přítlaku na 2–3 N/cm² už životnost dosahovala 200 cyklů. Landfors [42] použil ve své práci konstantního přítlaku 100 kPa a zvýšil tak životnost jeho baterie s třívrstvou separací a olověnými mřížkami s obsahem 2.5 % Sb z 90 na 1 150 cyklů při hloubce vybíjení 75 %. K. McGregor a kol. [18] dosáhli zvýšení životnosti pokusných článků z 50 na 400 cyklů při zvýšení komprese pokusného článku z 15 na 50 kPa.

Takahashi se spoluautory [35] ve svém pokusném článku vybíjeném do napětí 1.7 V dosáhl životnosti 400 cyklů při přítlaku 2 N/cm², ale už 800 cyklů při přítlaku 10 N/cm². U pokusných článků zatížených od 0.5 do 40 N/cm² měřil též změny tlaku v pokusných člancích během vybíjení a nabíjení. U všech článků došlo během vybíjení k růstu tlaku (a tedy i objemu aktivní hmoty) a během nabíjení k poklesu tlaku. Zjistil také, že v průběhu cyklování díky strukturálním změnám v aktivní hmotě postupně narůstá tloušťka kladných elektrod. Navrhl, že tento nárůst může být značně zpomalen až zastaven užitím přítlaku na celý svazek elektrod v rozmezí 4 až 10 N/cm².

Naše experimentální práce podrobně popsané v dalších kapitolách ukazují, že dochází k expanzi aktivní hmoty během vybíjení a kontrakci během nabíjení [14], [15]. Tendence kladné aktivní hmoty k expanzi s opakovaným cyklováním je jasně prokázána v naší práci [16] a demonstuje souvislost mezi úbytkem kapacity a vzrůstem odporu aktivního materiálu s počtem cyklů.

4.3 SEPARÁTOR

Materiál používaný jako separátor ve VRLA člancích může mít zásadní vliv na vlastnosti obou elektrod. Tendence ke snadnému zborcení separátoru povede k PCL-2 efektu, zatímco mikrostruktura separátoru nasyceného elektrolytem, která nebude dostatečnou bariérou pro transport kyslíku, otevírá cestu PCL-3 efektu.

Z výzkumného programu prováděného u společnosti CSIRO (Austrálie) [18] vyplynul důkaz, že aplikace vysokých tlaků na separátory ze skelných vláken (AGM), které jsou v současné době komerčně používány, vede ke zborcení separátoru, takže značná část přítlačné síly aplikované na soubor je v důsledku zhroucení separátoru rozptýlena a nikoliv aplikována na aktivní hmotu, jak bylo zamýšleno. Další laboratorní experimenty [20] ukázaly, že síly vyvíjené díky expanzi aktivních materiálů během nabíjení a vybíjení se při použití AGM separátoru ztrácejí a jsou tímto separátorem absorbovány. Na našem pracovišti jsme též prokázali, že při stlačení dochází při použití separátorů AGM k nezanedbatelným mezielektrodoým svodům [19]. Proto je vývoj adekvátních materiálů pro separátory aplikovaný optimálním způsobem významnou oblastí vyžadující optimalizaci.

4.4 DESIGN MŘÍŽKY

Je dlouhodobě známo, že vlastnosti olověného akumulátoru jsou nepříznivě ovlivňovány nestejným rozložením proudu plochou elektrody v důsledku ohmických ztrát [22]. Rozložení proudu je významně ovlivňováno designem olověné mřížky (kolektoru), ale optimalizace konstrukce mřížky byla založena především na zkušenostech vývojových pracovníků, bez ověření výsledného proudového rozložení.

Efekt nejednotného rozložení proudu elektrodou bude tím výraznější, čím je větší nabíjecí/vybíjecí rychlost a čím je větší plocha elektrody [23]. Zjednodušenou teorii tohoto fenoménu, který snižuje využití aktivního materiálu, vypracoval Dasoyan [58]. Další autoři vyvinuli za tímto účelem precizní matematickou metodu [59], [60].

Jak bylo zjištěno kolektivem výzkumníků soustředěných kolem Lama a Newnhamy [24], druhý proudový přívod (praporec) na spodní části elektrody přináší značné prodloužení životnosti VRLA akumulátorů pracujících v režimu HRPSoC. Proud procházející přes zdvojené proudové vývody je poloviční a navíc je umožněn lepší tepelný odvod z článku, což umožňuje udržovat elektrody na nižší teplotě. Životnostní testy článků vyrobených podle této strategie ukázaly, že spirálové elektrody se zdvojeným proudovým přívodem, které se vybíjely proudem 31 C, měly více než dvojnásobnou kapacitu ve srovnání s totožnými elektrodami s jedním proudovým praporcem. Navíc 36V modul složený ze článků s jedním přívodem a testovaný velmi náročným HEV režimem vydržel pouhých 18 minut provozu, zatímco druhý 36V modul se zdvojeným proudovým přívodem dokázal za totožných podmínek nepřetržitě pracovat 39 hodin [25].

4.5 ZÁPORNÁ HMOTA

Záporná aktivní hmota (NAM) má menší velikost aktivního povrchu než kladná aktivní hmota (PAM). Klíčem k zachování velké kapacity NAM po celou dobu života je zachování jejího co největšího aktivního povrchu. Jak již bylo uvedeno dříve, aplikace přtlaku na článek z důvodu omezení expanze PAM a minimalizace PCL-2 zároveň působí na NAM a snižuje její aktivní povrch. Důležitou roli zde hrají organické expandéry, které jsou běžně přidávány do NAM. Aktivní povrch NAM by bez expandérů rychle degradoval a došlo by ke zhroucení záporných elektrod. Adsorpce těchto organických materiálů na elektrochemicky aktivním povrchu elektrody má důležitý vliv na krystalizaci a redukci síranu olovnatého a na kinetiku vývoje vodíku.

Je zřejmé, že expandéry by měly zůstat aktivní po celou dobu života akumulátoru. Během nabíjení a přebíjení VRLA článků se dostává určité množství kyslíku na zápornou elektrodu, kde se redukuje za vývinu tepla. Pavlovem [21] byla otevřena diskuze, zda za těchto podmínek není snížena trvanlivost tradičních organických expandérů.

Důsledkem PCL-3 je zasulfátování záporných elektrod. Tvorba tzv. „tvrdého sulfátu“ je způsobena rekystalizací, kdy původní malé krystalky síranu olovnatého se stávají většími a jejich zpětná redukce je problematická. Hromadění množství síranu olovnatého na záporné elektrodě je zdůrazněno faktem, že část nabíjecího proudu je spotřebovávána kyslíkovým cyklem, kde kyslík vyvíjený na kladné elektrodě je redukován na vodu na záporné [7], [48].

Nejsnazší cestou k vyřešení tohoto problému se zdá být aplikace nabíjecích pulsů, které minimalizují tvorbu „tvrdého sulfátu“ [49]. Nicméně větší pozornost je v současné době věnována objevu japonských autorů [50], [51], kteří zjistili, že přídavek malého množství uhlíku do záporné aktivní hmoty se projevuje snižováním množství síranů. Tato myšlenka byla dále rozvíjena výzkumným týmem Hollenkampa [13] s pozoruhodným výsledkem: přidání více než 2% uhlíkové černi, nebo lépe práškového grafitu, snižuje sulfataci záporných elektrod.

Mechanismus tohoto viditelného efektu ještě stále není zcela jasný. Nakamura a spolupracovníci našli po 400 cyklech standardních VRLA článků 20 % síranů v kladných elektrodách a kolem 40 % síranů v záporných elektrodách. Při vzrůstu obsahu uhlíku v záporné elektrodě desetinásobně články po 1 100 cyklech vykazovaly obsah síranu v záporné elektrodě jen 10 %. Autoři připisovali pozitivní vliv uhlíku formaci vodivých můstků částic uhlíku kolem krystalů síranu. To by znamenalo, že krystaly síranu jsou příliš velké na to, aby rozpouštěcí mechanismus probíhal přijatelnou rychlostí. Uhlík tak vytvořil další vodivé dráhy k zajištění přísunu elektronů blíže k povrchu krystalu. Nicméně zůstává nezodpovězena otázka, proč není pozorován obdobný problém u kladných elektrod, které neobsahují uhlík [50], [52], [53].

Hollenkamp a spol. [13] pozorovali, že přidání uhlíku do záporné aktivní hmoty v nenaformovaném stavu zvyšuje její vodivost a tak předpokládali, že podobný efekt může nastat v aktivní hmotě i po formaci, zvláště když je elektroda silně zasulfátována. Naše předchozí výzkumy se zabývaly zápornou aktivní hmotou v nabitém i vybitém stavu při různých mechanických přítlacích a různém stádiu života (různém počtu cyklů 100% DOD) [46]. Odpor aktivní hmoty mezi sousedními žebry v nabitém nebo vybitém stavu se pohyboval mezi 0,2 až 0,5 mΩ, evidentně z důvodu přítomnosti dostatečného množství olova v obou případech. (Na rozdíl od kladné aktivní hmoty, která měla odpor v nabitém stavu 7–8 mΩ a ve vybitém 20–50 mΩ). S ohledem na tato fakta nelze očekávat zvýšení vodivosti záporné hmoty přidáním grafitu (který má horší vodivost než záporná aktivní hmota, byť ve vybitém stavu).

Samozřejmě, že efektivita tohoto procesu je menší, když krystaly síranu jsou větší než několik mikrometrů. U kladných elektrod velikost krystalů PbSO₄ nereprezentuje žádný problém, jelikož porozita PAM je velká, velikost pórů se pohybuje mezi 0,05 až 2 μm [54] a krystaly síranů jsou limitovány touto velikostí [54]. U záporné elektrody je tomu jinak, póry jsou znatelně větší, což plyne z jejich specifického povrchu, který je typicky mezi 0,5 a 0,8 m²/g [55], což je o řád méně než u kladných, pro které je typická hodnota 6,4 m²/g [54]. To znamená, že při rekrystalizaci (která nastává, když je akumulátor v PSoC režimu, nebo v dlouhodobém stavu nečinnosti) mají krystaly síranu olovnatého v záporné elektrodě mnohem více místa pro svůj růst.

Přidáním grafitu do záporné aktivní hmoty budou velké póry méně nebo více zaplněny částicemi grafitu a růst krystalů síranu bude omezen. Tudíž během nečinnosti zůstanou krystaly síranu malé. Podobná myšlenka stála za experimentem Petkove a spol. [56], která přidávala organický polymer do záporné hmoty.

5 METODIKA MĚŘENÍ

5.1 VNITŘNÍ ODPOR OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU A JEHO SLOŽKY

Vnitřní odpor olověného akumulátoru je možné uvažovat jako součet jeho jednotlivých dílčích složek:

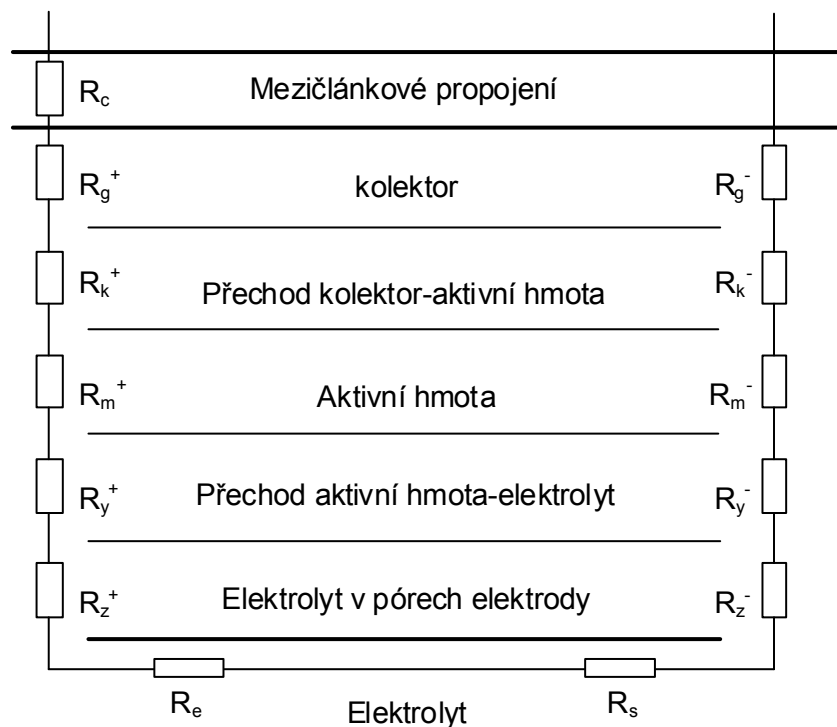
1. Odpor vývodů, pólů, spojek a můstků – tj. odpor mezičlánekového propojení.
2. Odpor elektrod – tj. mřížek, aktivních hmot, korozní vrstvy mezi mřížkou a aktivní hmotou a elektrolytu v pórech aktivní hmoty.
3. Odpor elektrolytu v mezielektrodovém prostoru a separátorech.
4. Odpor rozhraní mezi aktivní hmotou a elektrolytem.

První tři složky jsou ohmického charakteru a řídí se ohmovým zákonem, čtvrtá složka má charakter impedance (s převažující kapacitní složkou, dle [26] dosahuje kapacita elektrodové dvojvrstvy kladné aktivní hmoty řádově jednotky F/cm³) a její hodnota je přibližně přímo úměrná logaritmu proudové hustoty. Na obr. 3 jsou schematicky znázorněny jednotlivé složky vnitřního odporu olověného akumulátoru, jež mají ohmický charakter.

Metoda vyvinutá na našem pracovišti poprvé dokázala rozlišit odpor kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota od odporu aktivní hmoty samotné [27]. Tato metoda je vázána na elektrodu s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žebor. Kolektor je tvořen deseti vzájemně planparalelními žebry fixovanými ve svých polohách dvěma pruhy epoxidové pryskyřice, viz obr. 4. Náhradní schéma této elektrody je na obr. 5, kde R_{mi-i+1} značí odpor aktivního materiálu mezi sousedními žebry, R_{ki} je kontaktní odpor i -tého žebra a R_{pi} je odpor přívodu i -tého žebra.

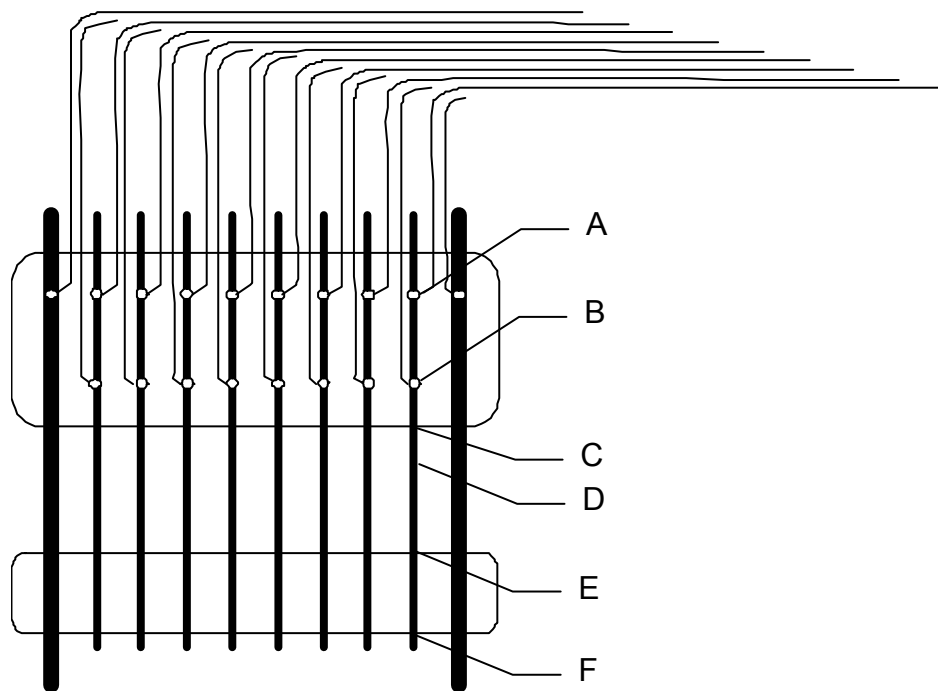
Teoretické výpočty rozložení proudové hustoty v elektrodové hmotě [39] ukazují, že hodnota R_{pi} je přibližně rovna $\frac{1}{3}$ odporu aktivní části žebra (bod D na obr. 4):

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} \quad (12)$$

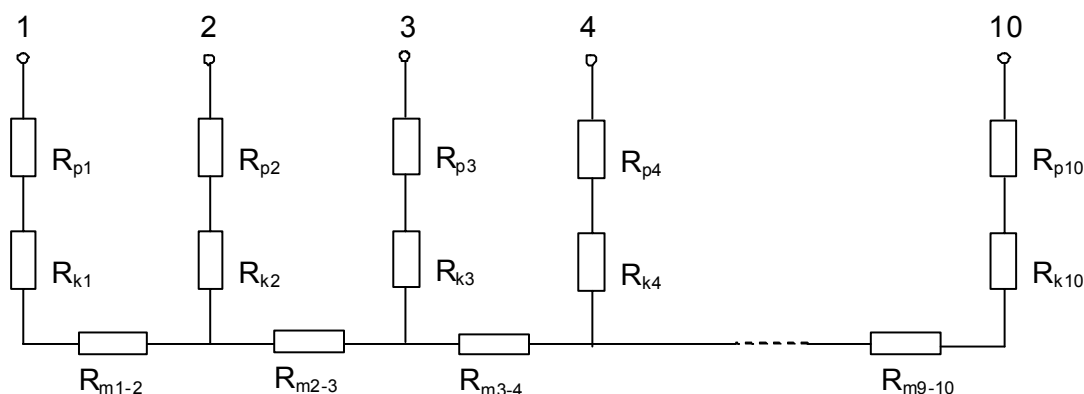


Obr. 3: Složky vnitřního odporu olověného akumulátoru

Tento odpor se zjišťuje čtyřbodovou ohmovou metodou, kdy se proud přivádí jedním pólem na proudový kontakt – bod A a druhý pól je přiveden do bodu F na konci žebra. Úbytek napětí měříme mezi bodem B a body C a E. Snímány jsou tedy odpory R_1 (odpovídá úseku B-C) a R_2 (odpovídá úseku B-E), z nich se vypočítá R_3 ($=R_2-R_1$) a podle výše uvedeného vztahu se vyčíslí odpor přívodu R_p . Odpory přívodů všech žebírek se zjišťují ještě před nanesením aktivní hmoty.



Obr. 4: Kolektor s nespojitým systémem rovnoběžných žebírek. A – proudové přívody, B – napěťové přívody



Obr. 5: Náhradní schéma elektrody s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žeber

Rozdílová metoda měření odporu kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota umožňuje na elektrodě s nespojitým systémem rovnoběžných žeber nezávislé měření kontaktních odporů (R_k) osmi nekrajových žeber a odporů aktivní hmoty mezi nimi (R_m). Přitom R_k žeber č. 3 až 8 a R_m úseků mezi žebry 2 až 9 je možno měřit nezávisle dvakrát, a to jak proudem tekoucím směrem k vyšším číslům žeber, tak proudem opačným.

Každé měření daného žebra probíhá ve třech krocích. Pro měření libovolného žebra i :

1. krok: Měřicí proud protéká mezi žebrem i a žebrem $i+2$. Napětí U_1 se snímá mezi žebry i a $i+1$. Z náhradního schématu:

$$U_1 = I(R_{p_i} + R_{k_i} + R_{m_{i,i+1}}), \quad i=2,3,\dots,8 \quad (13)$$

2. krok: Měřicí proud stejné velikosti jako v kroku 1. se připojí mezi žebrem $i-1$ a žebrem $i+2$. Napětí U_2 se snímá mezi žebry i a $i+1$ a je:

$$U_2 = IR_{m_{i,i+1}}, \quad i=2,3,\dots,8 \quad (14)$$

3. krok: Měřicí proud stejný jako v kroku 1. a 2. zůstává připojen k žebřům $i-1$ a $i+2$. Napětí U_3 se snímá z bočnicku, který slouží ke stanovení velikosti měřicího proudu I .

Kontaktní odpor R_k daného žebra se poté vypočte podle vzorce:

$$R_k = \frac{(U_1 - U_2)R_B}{U_3} - R_p \quad (15)$$

kde R_p je odpor přívodu daného žebra a R_B je odpor bočnicku. Odpor aktivní hmoty R_m je pak:

$$R_m = \frac{U_2 R_B}{U_3} \quad (16)$$

Série tří po sobě jdoucích kroků se opakuje pro každé měření každého žebra, takže měření všech žeber elektrody se skládá celkem z 42 kroků. Celé měření je plně automatizováno a trvá asi minutu a půl.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 ZJIŠŤOVÁNÍ VLIVU SLOŽENÍ ŽEBER

Tato měření byla provedena na elektrodách s kolektory ze sedmi rozdílných olověných slitin vypreparovaných z nenapastovaných kolektorů startovacích baterií, dodal A. F. Hollenkamp (CSIRO Austrálie). Složení jednotlivých slitin, viz tabulka 1. Napastovaná plocha elektrody, která se účastnila elektrochemických reakcí, měla rozměry 55×20 mm a tloušťku 7 mm. Aktivní hmota (pasta) měla běžné průmyslové složení (firma Bären Batterie, Rakousko). Kompletní testované články obsahovaly velký přebytek elektrolytu a záporné aktivní hmoty. Záporné elektrody byly umístěny po obou stranách testované kladné elektrody ve vzdálenosti 25 mm. Nebyl použit žádný

separátor. Elektrody byly formovány standardním procesem (přerušovaným nabíjením po dobu 120 hodin proudem $0,02 \cdot C_{20}$ – po 4 hodiny nabíjení 2 hodiny stání).

Kolektor	Složení [hm.%]		
	Ca	Sb	Sn
Pb	-	-	-
Pb-Ca	0,09	-	-
Pb-Ca-Sn-1	0,09	-	0,32
Pb-Ca-Sn-2	0,09	-	0,70
Pb-Sb-1	-	1,61	0,37
Pb-Sb-2	-	1,68	0,05
Pb-Sb-3	-	2,19	0,20
Pb-Sb-4	-	5,73	0,27

Tabulka 1: Složení kolektorových slitin použitých při experimentech

Testované elektrody byly rozděleny do dvou skupin, každá po osmi elektrodách s různým složením kolektorů. První skupina byla (dle [28]) cyklována „špatným“ režimem a druhá „dobrým“ režimem. Při „špatném“ režimu byly elektrodové systémy nabíjeny do následujícího dne (po dobu cca 18 hodin) takovým proudem konstantní velikosti, aby jim byl dodán celkový náboj rovnající se 150 % náboje odebraného při předchozím vybíjení. V „dobrém“ režimu byly elektrodové systémy nabíjeny proudem 0,5 A, dokud článek nedosáhl napětí 2,4 V. Poté byl nabíjecí proud snižován na hodnotu 0,25 A a článek byl nabíjen, dokud nepřijal 125 % náboje odevzdaného v předchozím vybíjení.

Všechny měřicí elektrody byly vybíjeny každý den konstantním proudem 1,25 A (odpovídá jednodinové vybíjecí rychlosti) do konečného napětí na článku 1,60 V (100% hloubka vybití). Z důvodu přihlídnutí k „time effectu“ bylo nutno zachovávat naprosto pravidelný rytmus jak cyklování, tak měření odporů kontaktní vrstvy a odporů aktivní hmoty. Testované články byly umístěny v termostatu nastaveném na konstantní teplotu 35° C.

Z fyzikálních důvodů (s ohledem na vedení proudu paralelně s povrchem elektrody) byly elektrody vyráběny relativně silné (6–7 mm). Distribuce proudu v porézních elektrodách je tím více nestejněměrná, čím je elektroda širší [29] a množství elektrochemicky přeměněného materiálu klesá od povrchu elektrody směrem ke kolektoru. Experimentální potvrzení těchto předpokladů plyne např. z práce kolektivu autorů soustředěných kolem Hollenkampa [30]. Nejednotné proudové rozložení může ovlivnit výsledky měření kontaktních odporů R_k , zatímco měření odporu aktivního materiálu R_m odpovídá průměru získaného z průřezu elektrody.

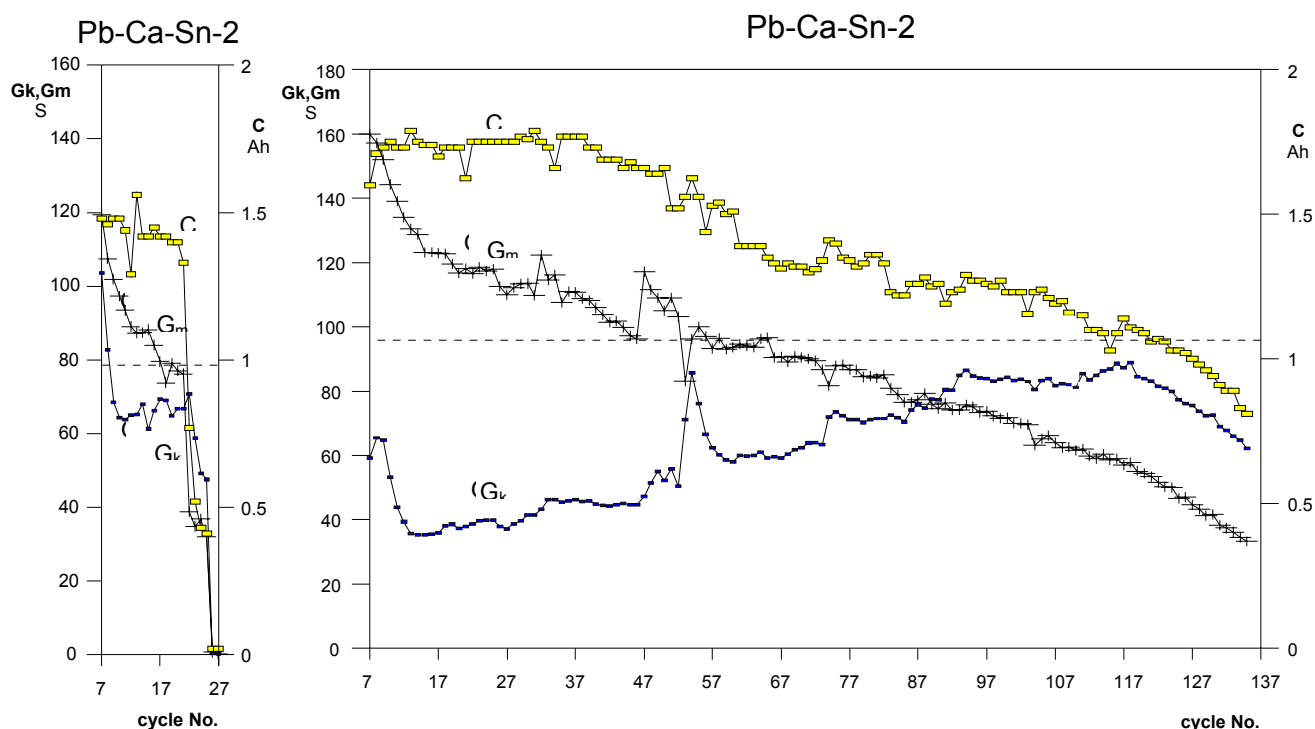
Ke kontrole vlivu rychlosti vybíjení na hodnoty kontaktních odporů byl tedy experiment zopakován s nižší, čtyřhodinovou vybíjecí rychlostí, což zajistilo rovnoměrnější distribuci proudu objemem elektrody. Články byly tentokrát vybíjeny konstantním proudem o velikosti 0,5 A.

Odpory kontaktní vrstvy jednotlivých žebor (R_k) a odpory aktivní hmoty mezi nimi (R_m) byly měřeny vždy před začátkem vybíjení, naměřené hodnoty R_k jednotlivých žebor i R_m mezižeborních ploch dané elektrody byly zprůměrovány. Vzhledem k tomu, že jak R_k , tak R_m na konci života elektrod výrazně roste (až o 3 řády), ukázalo se pro znázorňování výsledků výhodné používat hodnot vodivosti G_k i G_m .

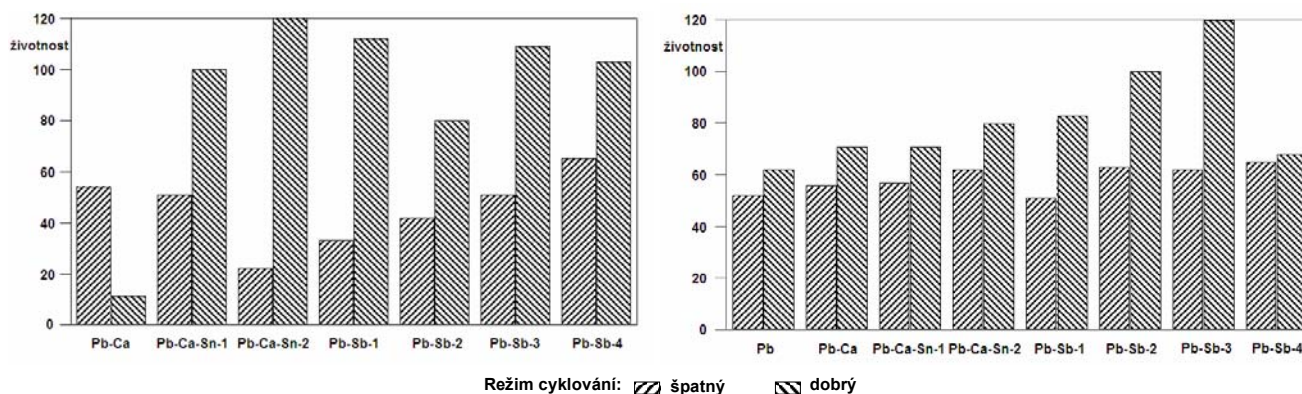
Typické závislosti kapacity C, průměrné vodivosti kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota G_k a průměrné vodivosti aktivní hmoty G_m na počtu cyklů pro elektrodu se žebry ze slitiny Pb-Ca-Sn-2 jsou znázorněny na obr. 6. Pro porovnání jsou zobrazeny grafy pro danou elektrodu cyklovanou „špatným“, resp. „dobrým“ režimem. Horizontální čárkovaná čára vždy indikuje 66 % maximální kapacity a určuje nám konec života dané elektrody. Kompletní sadu grafů lze nalézt např. ve

výzkumné zprávě [31]. Celkové srovnání dosažených životností pro všechny režimy pro všechny elektrody je na obr. 7.

Nápadný úbytek kapacity všech elektrod (kromě elektrod s kolektorem z čistého olova) je zřejmým projevem PCL-2 efektu v důsledku „špatného“ cyklovacího režimu. Životnost elektrod s kolektorem z čistého olova při jednod hodinové vybíjecí rychlosti byla extrémně nízká – kapacita klesla pod 66 % maximální hodnoty v průběhu prvních 6 kondicovacích cyklů. Toto svědčí o PCL-1 efektu. Na konci života všech ostatních elektrod bylo možno opět pozorovat vypadávání aktivního materiálu (způsobující pokles hodnot G_m), přičemž nebyly pozorované žádné známky koroze kolektorů.



Obr. 6: Závislost kontaktní vodivosti, G_k , vodivosti aktivní hmoty, G_m , a kapacity, C , na počtu cyklů pro elektrodu s kolektorem z Pb-Ca-Sn-2 (vlevo „špatný“ režim cyklování, vpravo „dobrý“ režim cyklování) pro jednod hodinovou vybíjecí rychlost



Obr. 7: Životnost elektrod cyklovaných „dobrým“ a „špatným“ režimem, vlevo jednod hodinová vybíjecí rychlost, vpravo čtyřhodinová vybíjecí rychlost

Vodivost kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota:

S výjimkou elektrod s kolektory z čistého olova při jednohodinové rychlosti vybíjení byly naměřeny nejnižší hodnoty G_k od 10. do 20. cyklu pro kolektory z antimonových slitin Pb-Sb-1 až Pb-Sb-4 v „dobrém“ režimu – kolem 20 S a pro kolektory s čistým olovem – pod 10 S. Ve „špatném“ režimu nebo pro ostatní kolektorové slitiny v obou režimech se hodnoty G_k pohybovaly od 40 S do 80 S. Další výjimkou byl kolektor Pb-Ca-Sn-2 ve „špatném“ režimu, kde se G_k pohybovalo mezi 80–120 S. Toto je pozoruhodné vzhledem k tomu, že Simon [32] našel pozitivní vliv cínu na vodivost oxidové vrstvičky na povrchu kolektoru pouze pokud množství cínu v kolektoru bylo v rozmezí 0,8–1,5 %, což právě odpovídá slitině Pb-Ca-Sn-2. Tento pozitivní vliv cínu vysvětluje Albert sníženou rychlostí koroze slitiny [9]. Vývoj vodivosti kontaktního odporu kolektor-aktivní hmota tedy není možno dát žádným způsobem do souvislosti s životností elektrod.

Elektrody s kolektorem z čistého olova pro jednohodinové vybíjení vykazují nejhorší chování: jejich kapacita se propadla k nulovým hodnotám během prvních šesti náběhových cyklů, což je zřejmá přítomnost PCL-1. Pokles jejich kapacit byl doprovázen poklesem obou vodivostí G_k i G_m . Výsledky silně ukazují na přítomnost nějaké formy pasivace kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota, což je patrné z velmi malých hodnot G_k , kdy ve 4. cyklu bylo $G_k = 0,25$ S. Takové chování je typickým projevem pasivace způsobené formací vysokoodporové vrstvy na rozhraní kolektor-aktivní hmota [33]. Podobný nálezný byl učiněn i dvojicí Dimitrov, Pavlov [34].

Potvrzení přítomnosti pasivace kolektoru bylo získáno i ze záznamů vybíjecích křivek, které byly obvyklého tvaru, ale posunuté k nižším hodnotám napětí o 0,5 V. Lze odvodit, pokud hodnota kontaktní vodivosti kolektor-aktivní hmota jednoho žebra je G_k , pak hodnota pro celou elektrodu je přibližně $10 \times G_k$ a úbytek napětí na celém kolektoru je $IR = 0,1 \times I/G_k$, kde I odpovídá vybíjecímu proudu. V našem případě pro kolektory z čistého olova a jednohodinovou vybíjecí rychlost obdržíme $G_k = 0,25$ S ve 4. cyklu a $I = 1,25$ A. Úbytek napětí na přechodu kolektor-aktivní hmota je potom $IR = 0,50$ V, což skutečně odpovídá zjištěným vybíjecím křivkám. Na druhou stranu pro nejnižší hodnotu G_k ostatních elektrod, $I = 0,5$ A a pro $G_k = 10$ S dostaneme $IR = 0,005$ V, což je zanedbatelná hodnota. Můžeme tedy tvrdit, že důvodem PCL-1 efektu na elektrodách s mřížkou z čistého olova byla tvorba bariérové vrstvy na rozhraní kolektor-aktivní hmota.

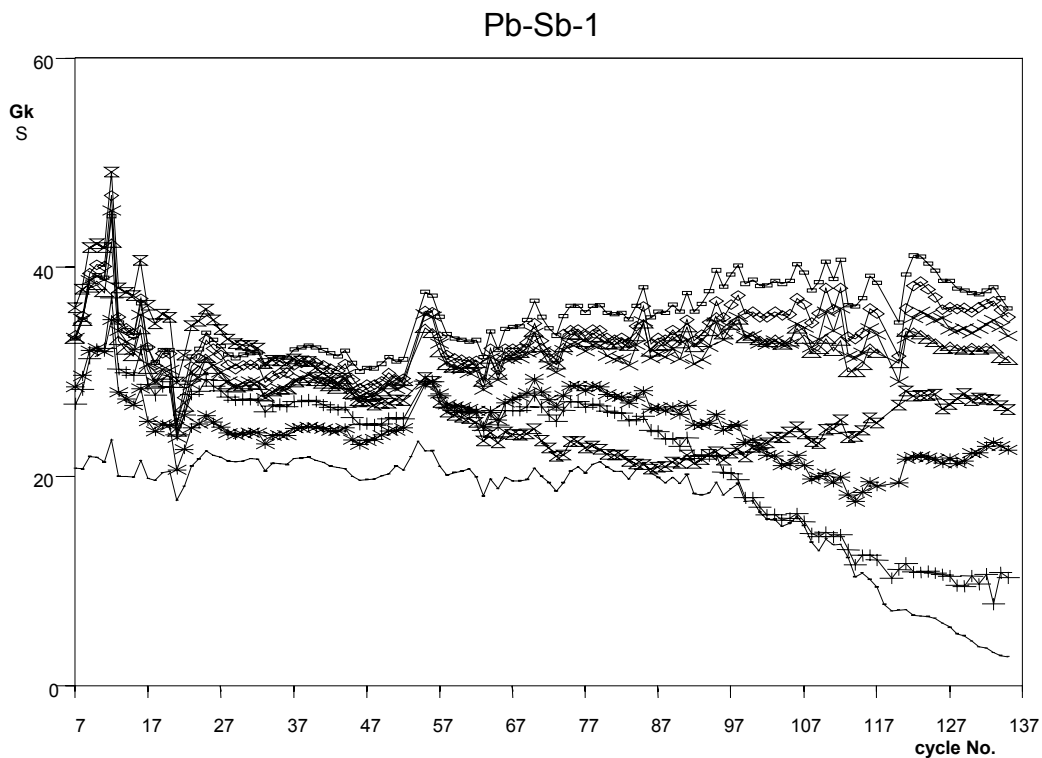
Hodnoty vodivosti kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota jsou na obr. 6 udávány jako průměry spočítané z aritmetických průměrů kontaktních odporů osmi měřících žeberek tvořících kolektor. Ve skutečnosti jsou hodnoty kontaktních odporů jednotlivých žeberek značně rozptýleny [38], což je možno matematicky popsat následujícím kritériem K_{rel} .

$$K_{rel} = \frac{\sqrt[4]{\frac{1}{N} \sum D_i^4}}{\bar{R}_k} \quad (22)$$

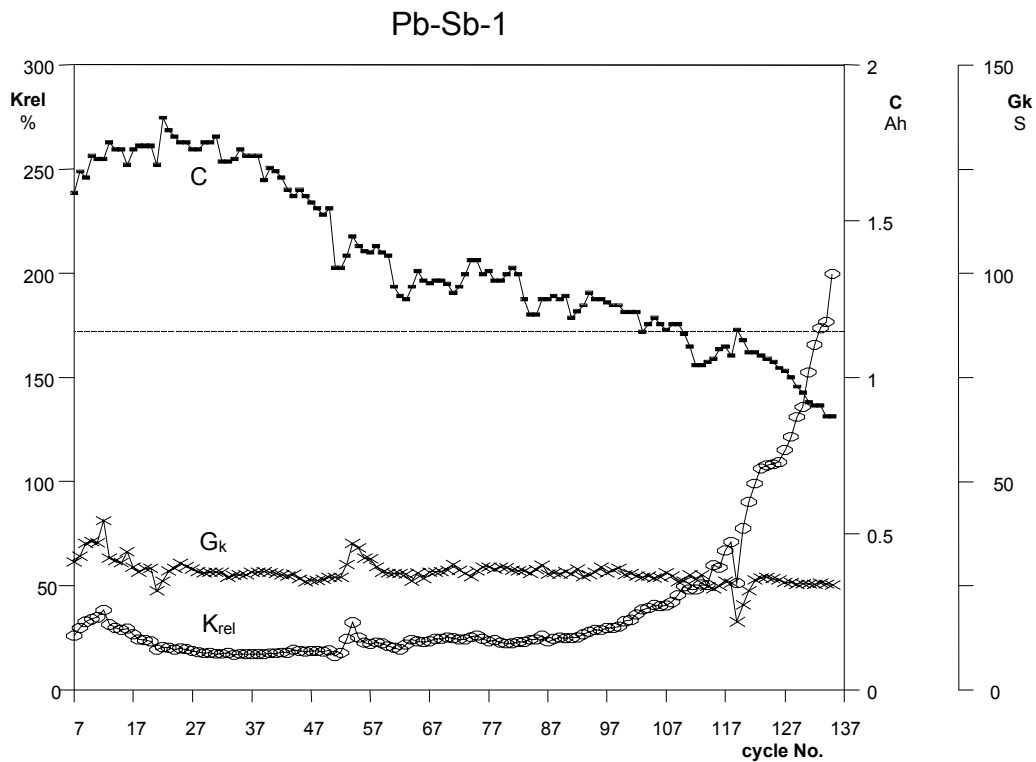
$$\text{kde } \bar{R}_k = \frac{1}{N} \sum R_{ki}$$

$$D_i = \bar{R}_k - R_{ki}$$

a N udává počet naměřených hodnot kontaktních odporů, R_{ki} , jednotlivých žeberek. Toto kritérium v porovnání se směrodatnou odchylkou zdůrazňuje větší odchylky oproti menším. Pro ilustraci obr. 8 udává pro elektrodu s Pb-Sb-1 kolektorem (jednohodinová vybíjecí rychlost, „dobrý“ režim) závislost naměřené vodivosti všech žeberek na počtu cyklů a obr. 9 ukazuje pro tutéž elektrodu kritérium K_{rel} , průměrnou kontaktní vodivost kolektor-aktivní hmota a kapacitu jako funkci počtu cyklů.



Obr. 8: Změny kontaktní vodivosti jednotlivých žebířů, G_k , s počtem cyklů pro Pb-Sb-1 kolektor, „dobrý“ režim, jednohodinová vybíjecí rychlost



Obr. 9: Kritérium K_{rel} korespondující s obr. 8, spolu s kapacitou C a vodivostí kontaktní vrstvy G_k

K objasnění otázky, zda větší rozptýlení hodnot R_{ki} (způsobující nejednotné rozložení proudu plochou elektrody) může ovlivňovat životnost kladné elektrody, byly vypočteny pro všechny elektrody hodnoty K_{rel} . Bylo zjištěno, že značná nehomogenita kontaktních odporů, tzn. vysoké hodnoty K_{rel} , se objevuje před koncem života především u elektrod s kolektory obsahujícími Ca (celkem v 10 případech), kdežto u ostatních elektrod se tato nehomogenita projevuje buď až po ukončení života, nebo se neprojevuje vůbec (ve třech případech). Nejmenší hodnoty K_{rel} během celého života ukazovaly elektrody s kolektory obsahujícími Sb (K_{rel} bylo méně než 50 % po celou dobu života).

Porovnáním kritérií K_{rel} s životnostmi jednotlivých elektrod nelze nalézt žádnou souvislost. Je tedy možno vyslovit závěr, že strmý vzrůst nehomogenity kontaktní vodivosti (resp. odporu) kolektor-aktivní hmota nezpůsobuje exitus elektrody, ale oba tyto jevy vycházejí z téže příčiny, tzn. z degradace struktury aktivního materiálu kladné elektrody, která je způsobena dlouhodobým hlubokým cyklováním.

Vodivost aktivní hmoty:

Nebyla nalezena jednoznačná souvislost mezi počátečními hodnotami G_m a složením kolektorové slitiny. Poněkud nižší hodnoty (80110 S mezi 10. a 20. cyklem) byly nalezeny pro kolektory z čistého olova a částečně i pro Pb-Sb-4 slitinu. Ačkoliv cín nemá zjevný vliv na počáteční hodnoty G_m , „brzdí“ pokles jejich hodnot s počtem cyklů v „dobrém“ režimu. Je to zřejmě v relaci s mírným vzrůstem životnosti těchto elektrod. Může to být způsobeno stopami cínu, který se uvolní z kolektorů v průběhu života. Pozitivní vliv cínu na vodivost PbO_2 byl prokázán mnoha autory [45], [44]. Nicméně chování G_m závisí značně na způsobu cyklování: zatímco v „dobrém“ režimu hodnoty G_m ukazují vzestupný (nebo alespoň neklesající) trend během prvních cca 20 cyklů, ve „špatném“ režimu hodnoty G_m vždy klesají. Tento jev teoreticky vysvětlil Winsel a kol. [28] na základě jejich modelu, který počítá s elektrickým odporem „krčků“ spojujících částice PbO_2 .

Kromě elektrod s kolektorem z čistého olova, které byly vybíjeny jednohodinovou rychlostí, je možné pozorovat značnou podobnost mezi křivkami kapacity a vodivosti aktivního materiálu. Podobná zjištění korelace mezi G_m a C byla potvrzeny i u dalších autorů [28], [35]. Závislost mezi hodnotami G_m a kapacitou pro „dobrý“ režim indikuje určité uplatňování vlivu složení kolektorové slitiny. Velmi podobný graf jsme obdrželi i pro jednohodinovou vybíjecí rychlost, kde slitiny Pb-Sb-1, Pb-Sb-2, Pb-Sb-4, Pb-Ca-Sn-1 a Pb-Ca-Sn-2 zaujímají stejné relativní umístění. Tedy určitý vliv kolektorové slitiny je patrný pro obě vybíjecí rychlosti použité v „dobrém“ cyklovacím režimu. Úbytek vodivosti aktivní hmoty v nabitém stavu během cyklování koresponduje s úbytkem relativní hustoty aktivní hmoty potvrzené dvojicí Dittmann a Sams [36], což se projeví expanzí elektrody [37], [38], resp. úbytkem mechanické soudržnosti. Pokles hodnot G_m ve vybitém stavu je ještě mnohem příkřejší, tudíž vliv hodnot G_m v nabitém stavu na hodnoty kapacity je nepřímý.

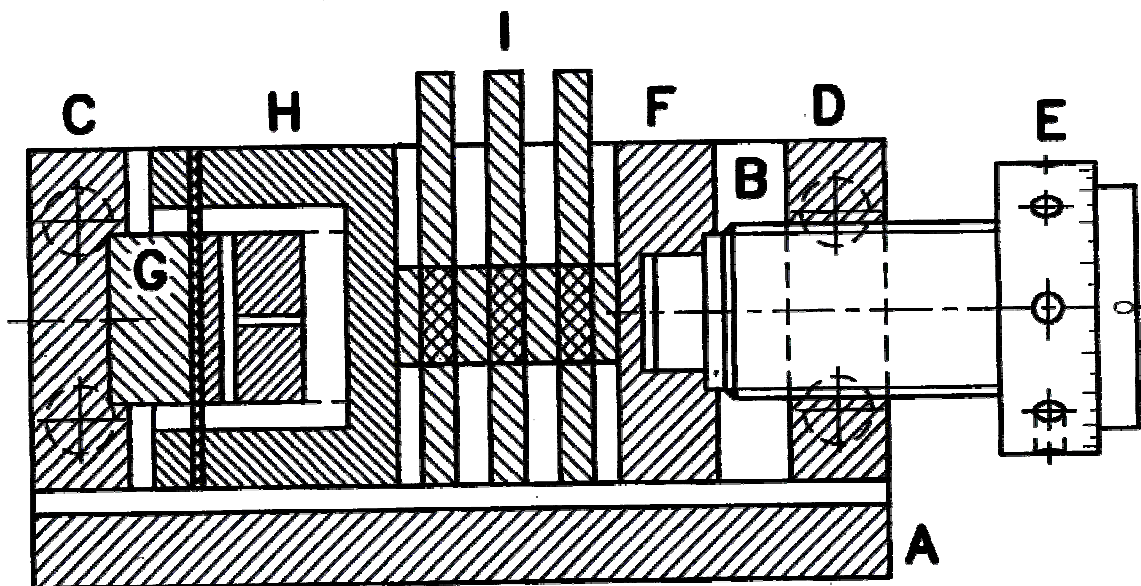
Výsledky obdržené pro jednohodinovou rychlost vybíjení jsou odlišné v tom, že pokles hodnot G_m s počtem cyklů je rychlejší, což odpovídá teorii, kterou rozpracoval Winsel a kol. [28], podle níž se krčky spojující částice aktivní hmoty (PbO_2) mnohem dříve poruší při vyšších vybíjecích proudech. Toto chování spolu s exitem kolektorů z čistě olovené slitiny (pro oba režimy cyklování) a kolektoru z Pb-Ca (pro dobrý režim) ukazuje, že jednohodinová vybíjecí rychlost reprezentuje velmi tvrdé podmínky pro testované elektrody.

Souhrnně se dá říci, že hodnoty G_m měřené v nabitém stavu udávají „zdraví“, či mechanickou soudržnost porézni elektrody, které se rapidně zhoršuje při hlubokém cyklování. To vede k paralele mezi úbytkem kapacity a vodivosti aktivní hmoty, přestože se částečně projevuje i vliv složení kolektorové slitiny.

6.2 DEGRADACE Kladné HMOTY

Cílem tohoto experimentu bylo získání spolehlivých informací o vlivu přítlačku na užité vlastnosti kladných elektrod olověných akumulátorů a učinit tak jasno v problematice objemových změn aktivních hmot olověného akumulátoru. Výsledky publikované na světovém fóru si do této chvíle často protřečily, viz kapitola 4.2.

Pro sledování tlakových změn a vyvozování přesně definovaného přítlačku bylo nutno vyvinout nový přípravek, jeho schéma je na obr. 10.



Obr. 10: Zařízení na vyvozování přítlačku na aktivní část elektrod ve vertikální poloze

Nový měřicí přípravek umožňuje aplikovat přítlak na pokusný článek (I) pomocí přítlačného šroubu (E). Šroub je opatřen závitem se stoupáním 2 mm. Na hlavě 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 měřicím přístroji MVD 2510. Ten umožňuje měřit změny v přítlačné síle s přesností 0,1 N. Vzhledem k tomu, že plocha aktivní hmoty pokusných elektrod se pohybuje okolo 10 cm², přesnost měřeného přítlačku je 0,01 N/cm² [19].

Napastované elektrody vyrobené obdobným způsobem jako v předchozím experimentu byly složeny z 8 nespojitých rovnoběžných žeber ze slitiny Pb 2,19 % Sb 0,2 % Sn. Pastování aktivní hmoty proběhlo průmyslově vyrobenou pastou v podniku AKUMA Mladá Boleslav.

Elektrody byly umístěny do nového měřicího přípravku na vyvozování definovaného tlaku na aktivní hmotu elektrod (viz. obr. 10). K separaci elektrod byly použity nově vyvinuté málo stlačitelné separátory. Separátor firmy DARAMIC – AJS (Německo) 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 (Lucembursko) umístěný mezi separátory DARAMIC a protielektrodami tuto aktivní oblast přesahoval a tím zabraňoval vytváření elektronově vodivých můstků. Takto vytvořené elektrodové systémy byly umístěny do měřicího přípravku, vloženy do PP nádob s velkým přebytkem elektrolytu o hustotě 1,24 g/cm³ a termostatovány na konstantní teplotu 35° C.

Poněkud rozdílné články byly vytvořeny pro zjišťování tlakových změn v průběhu jednoho cyklu nabití/vybití. Hlavním úkolem bylo zjistit roli kladných, stejně jako záporných elektrod

v celkových objemových změnách. Protielektrody byly nahrazeny tenkými olověnými plechy. Tlakové změny pak byly dány objemovými změnami středové elektrody. I když došlo během experimentu k určitému formování olověných plechů, experimenty proběhly během prvních 20 cyklů, a proto koroze neměla na celkové objemové změny v pokusném článku prakticky žádný vliv.

Po formaci (viz předchozí experiment) a několika náběhových cyklech byly pokusné články podrobeny pravidelnému cyklovacímu režimu řízenému počítačem až do ukončení jejich života, který představoval pokles kapacity pod 66 % jmenovité kapacity naměřené v 7. cyklu. Přitom byly vybíjeny 4 hodiny proudem do konečného vybíjecího napětí 1,6 V. Poté byly nabíjeny konstantním proudem 0,4 A s napěťovým omezením 2,45 V přibližně 8 hodin (u článků s protielektrodami s tenkým olověným plechem bylo vybíjení prováděno 4 hodiny vnučeným proudem do záporných hodnot napětí a nabíjení po dobu 8 hodin takovým proudem, aby článek obdržel 150 % odevzdaného náboje v předchozím vybíjení). Takový cyklovací režim umožňoval provádět 2 cykly denně. Před začátkem vybíjení v ranním cyklu byly vždy u všech elektrod změřeny kontaktní odpory R_k všech žeborů, odpory aktivních hmot R_m mezi sousedními žebory a přítlak působící na elektrodové systémy byl korigován na původní požadované hodnoty.

V průběhu experimentu byly sledovány změny odporů a kapacit u 6 kladných a 6 záporných elektrod zatížených každá jiným přítlakem, a sice 0, 1, 2, 4, 6 a 8 N/cm² v průběhu jejich exploatace. U článků s protielektrodami s tenkým olověným plechem byly sledovány změny odporů a kapacit u 4 kladných a 4 záporných elektrod zatížených každá jiným přítlakem, a to 1, 4, 6 a 8 N/cm², což odpovídá tlaku 10, 40, 60 a 80 kPa.

6.2.1 Změny kapacit a odporů testovaných elektrod během cyklování

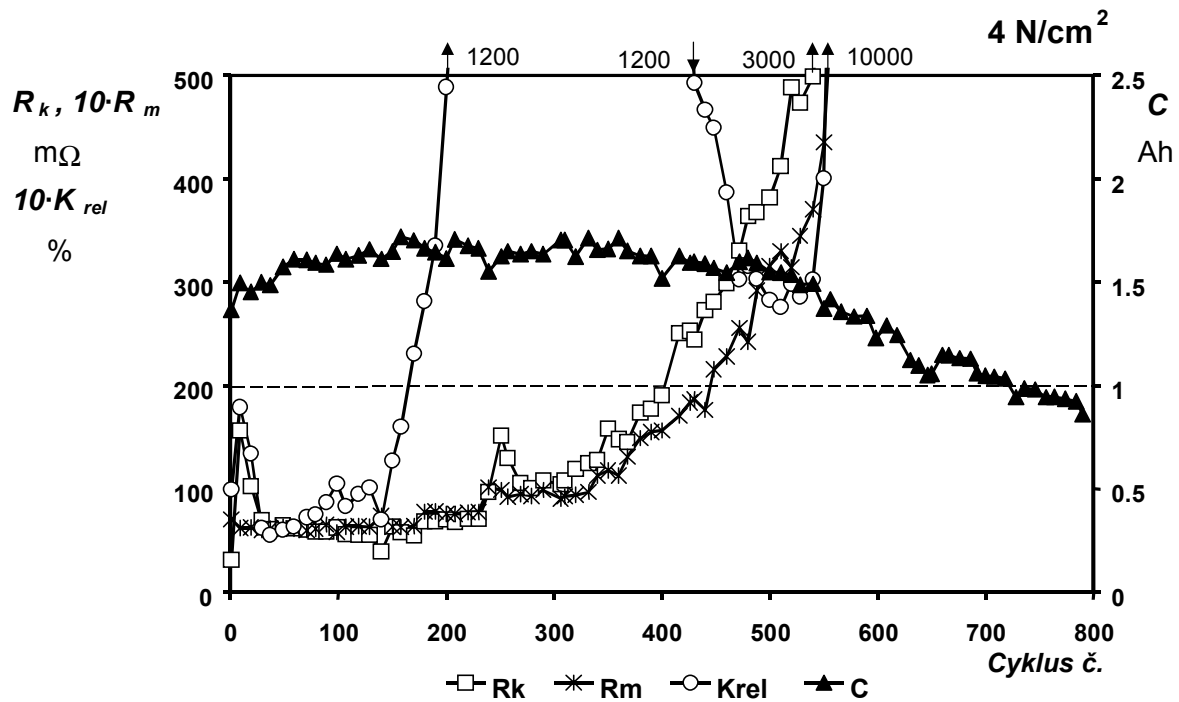
Kladné elektrody

Výsledné grafické závislosti středních hodnot R_m a R_k , koeficientu rozptylu kontaktních odporů K_{rel} a kapacity C na počtu cyklů pro elektrodu s přítlakem 4 N/cm² jsou patrné z obr. 11. Další grafické závislosti pro všechny přítlaky jsou uvedeny v [44]. Na obr. 12 jsou porovnány průběhy relativní kapacity C_{rel} (100 % odpovídá kapacitě v 10. cyklu). Za konec života elektrody byl považován pokles kapacity pod 66 % (v grafu vyznačeno přerušovanou čarou).

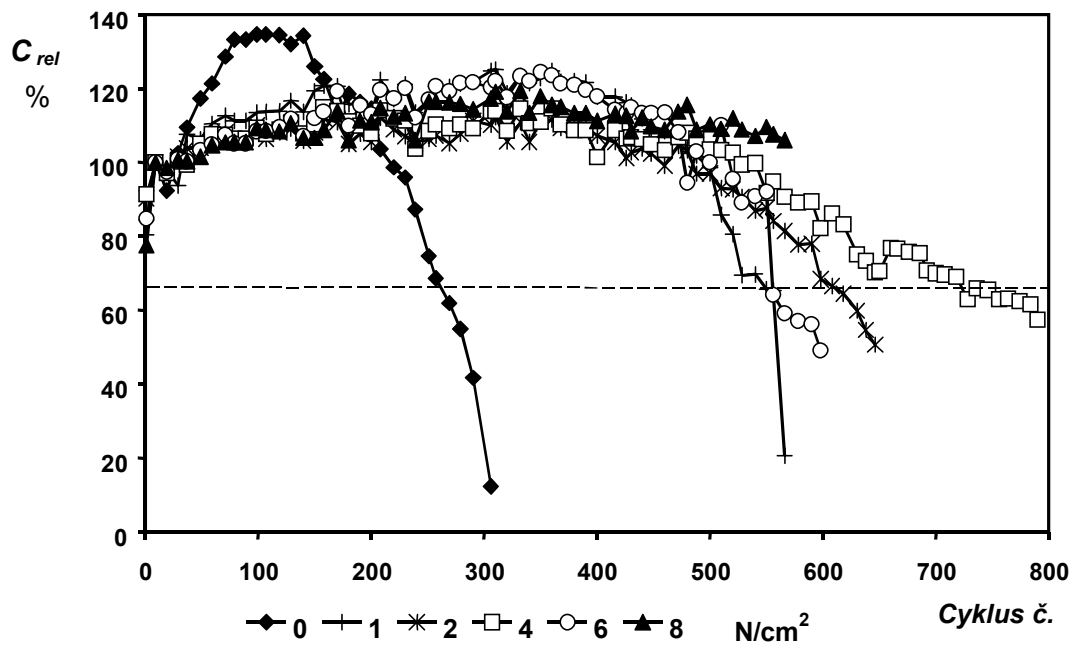
Je možno vidět, že počáteční velikost kapacity není ovlivněna velikostí aplikovaného přítlaku, což odpovídá našim předchozím poznatkům [17], [19]. Kapacita u většiny elektrod pomalu roste až do plochého maxima okolo 350. cyklu, poté začíná zvolna klesat až do ukončení životnosti. Výjimkou je elektroda bez přítlaku, kde kapacita prudce rostla do 150. cyklu a poté 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, což vyústilo v pokles kapacity, vzrůst odporu aktivní hmoty a v konečném důsledku v ukončení životnosti. Toto chování odpovídá našim zjištěním v předchozí sérii experimentů, viz kapitola 6.1.

Je patrné, že s rostoucím přítlakem životnost sledovaných elektrod roste do maxima okolo přítlaku 4 N/cm² a pak mírně klesá. Příčiny ukončení životnosti se různí v závislosti na aplikovaném přítlaku. Při nižších tlacích do 4 N/cm² převažuje expanze aktivní hmoty s následnou ztrátou kontaktů mezi částicemi aktivní hmoty a vzrůstem odporu aktivní hmoty. Při vyšších tlacích nad 4 N/cm² převažuje spíše koroze mřížky a roste nebezpečí zborcení separátorů. Příliš vysoké tlaky spolu s korozí mřížek mohou vést až k mechanickému poškození elektrod i separátorů, k čemuž došlo u 570. cyklu u elektrody zatížené přítlakem 8 N/cm².

Lze tvrdit, že u elektrod s přítlakem začal růst odporů aktivní hmoty později než odporů kontaktních (což ovšem neplatí pro elektrodu bez přítlaku), a tedy došlo k větší nebo menší stabilizaci kontaktů mezi částicemi aktivní hmoty.



Obr. 11: Závislost kontaktního odporu R_k , rozptylu kontaktních odporů K_{rel} , odporu aktivní hmoty R_m a kapacity C kladné elektrody s přtlakem 4 N/cm^2 na počtu cyklů



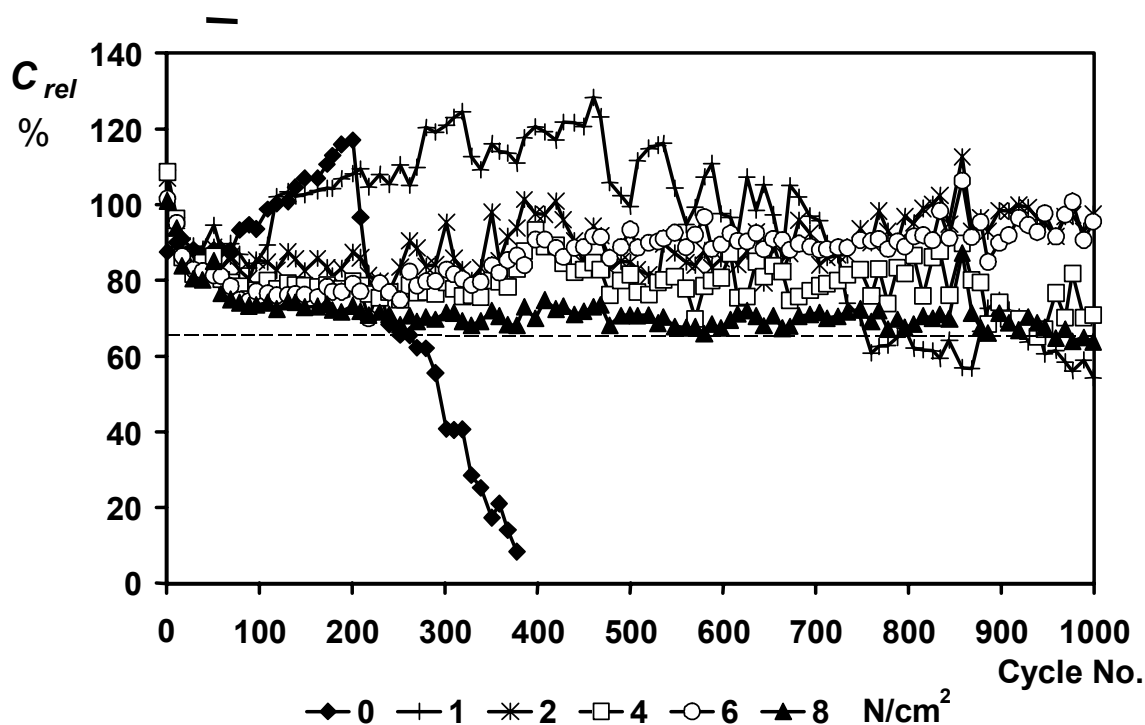
Obr. 12: Závislost relativní kapacity C_{rel} vztažené k 10. cyklu na počtu cyklů pro všechny sledované kladné elektrody

Záporné elektrody

Průběhy závislostí R_k , R_m , C , K_{rel} na počtu cyklů pro všechny elektrody s definovanými přitlaky jsou obdobné a jsou uvedeny v [45]. Kapacity C všech elektrod jsou souhrnně uvedeny na obr. 13.

Je zřejmé, že kapacity záporných elektrod na rozdíl od kladných vykazují pokles s nárůstem aplikovaného přitlaku. U elektrody bez přitlaku je kapacita na počátku nejvyšší a v průběhu exploatace vykazuje další růst (podobný trend byl nalezen u elektrody s přitlakem 1 N/cm^2). U ostatních záporných experimentálních elektrod kapacita výrazně klesá během prvních 100 cyklů a poté dosahuje stabilních hodnot.

Kapacitní pokles je více výrazný při vyšších mechanických tlacích. Tento fenomén je pravděpodobně způsoben úbytkem porozity záporné elektrody způsobené relativně malou mechanickou odolností vysoce porézní struktury houbového olova záporné elektrody. Odpor záporné aktivní hmoty R_m při aplikovaném přitlaku je více než o řád menší než u kladné aktivní hmoty a je prakticky nezávislý na počtu cyklů při přitlaku větším než 2 N/cm^2 (hodnoty R_m ve vybitém stavu byly nalezeny jen o málo vyšší než v nabitém stavu [46]). Kontaktní odpor R_k u elektrod stlačených nejméně 2 N/cm^2 je také téměř neměnný v průběhu celého života elektrod. Nicméně u elektrody bez přitlaku oba dva odpory ukazují výrazný vzrůstající trend. Toto indikuje vzrůstající poruchy v aktivní hmotě a konec života elektrody.



Obr. 13: Závislost relativní kapacity C_{rel} vztažené k 10. cyklu na počtu cyklů pro všechny sledované záporné elektrody

6.2.2 Změny tlaku během cyklování

Výsledek měření pro kladnou elektrodu na systémech s tenkými olověnými plechy jako protielektrodami je uveden na obr. 14 pro přítlak elektrodového systému 6 N/cm^2 . Průběhy všech sledovaných přítlaků jsou např. v [44]. Tlustou čarou jsou zde znázorněny změny tlaku během vybíjení a nabíjení, tenkou čarou pak pro snadnější orientaci odpovídající průběhy napětí článků. 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 (část A) narůstá prakticky lineárně, během nabíjení (část B) pak prudce klesá. To odpovídá vytváření a následné redukci objemnějšího PbSO_4 v celém objemu kladné elektrody. Tyto výsledky jsou v souladu s prací Pavlova a Bashtavelovy [38] a Perrin [43], ale v rozporu s ne příliš jasnými výsledky Winsela [39]. Podle očekávání je relativní vzrůst tlaku (v procentech) uvnitř elektrod při vybíjení nejvyšší při nejnižším aplikovaném přítlaku na elektrodový systém (kolem 40 %) a klesá při vyšších přítlacích (8 %–10 %).

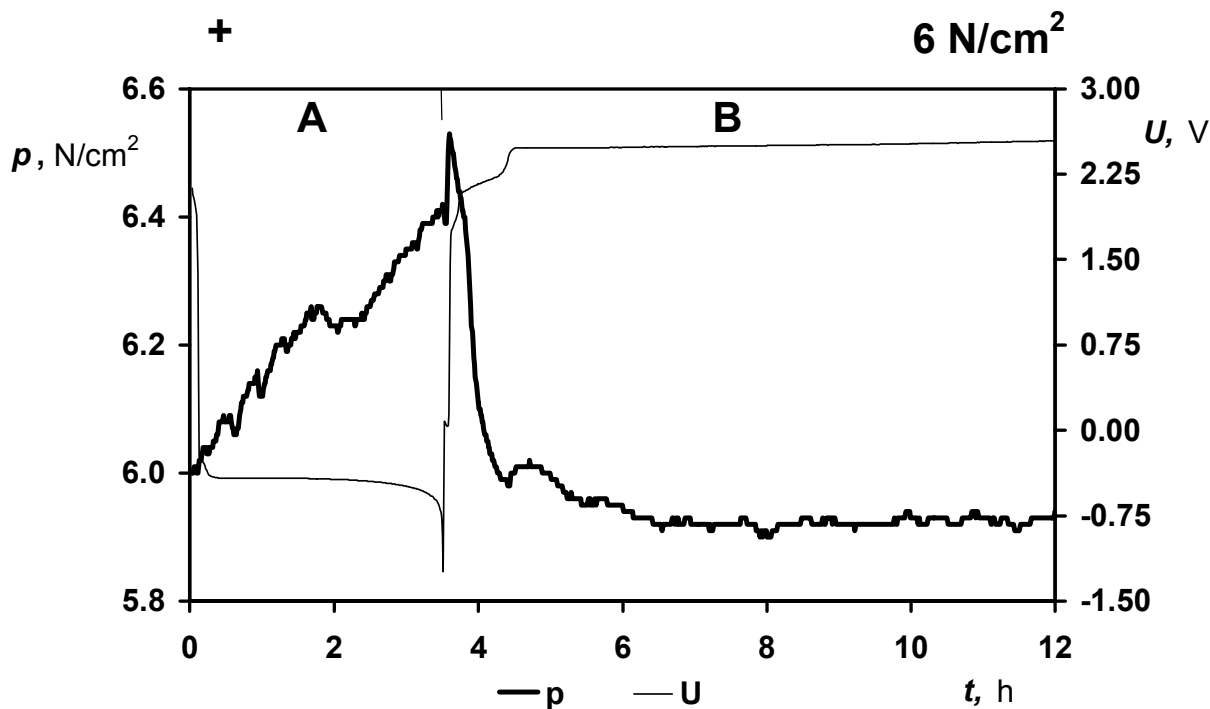
Změny tlaku uvnitř článku během cyklování u záporných elektrod jsou znatelně vyšší než u kladných elektrod, viz obr. 15. Na počátku vybíjení dochází jen ke krátkodobému malému nárůstu tlaku, pravděpodobně formací PbSO_4 , a poté následuje jeho překvapivě prudký pokles. Je zřejmé, že vysoce porézní záporná elektrodová hmota je schopná velkou část objemnějších krystalů vznikajícího síranu olovnatého absorbovat. Úbytek tlaku je možno připsat 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. Tento nárůst se u systémů s počátečním přítlakem 6 N/cm^2 projevil méně výrazně a u systémů s počátečním tlakem 8 N/cm^2 již neprojevil vůbec.

Na začátku nabíjení dochází k rychlému poklesu tlaku, což souvisí s redukcí 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 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 – dochází k přeměně zbytků krystalů PbSO_4 v aktivní hmotě a nabíjecí reakce se zastavuje.

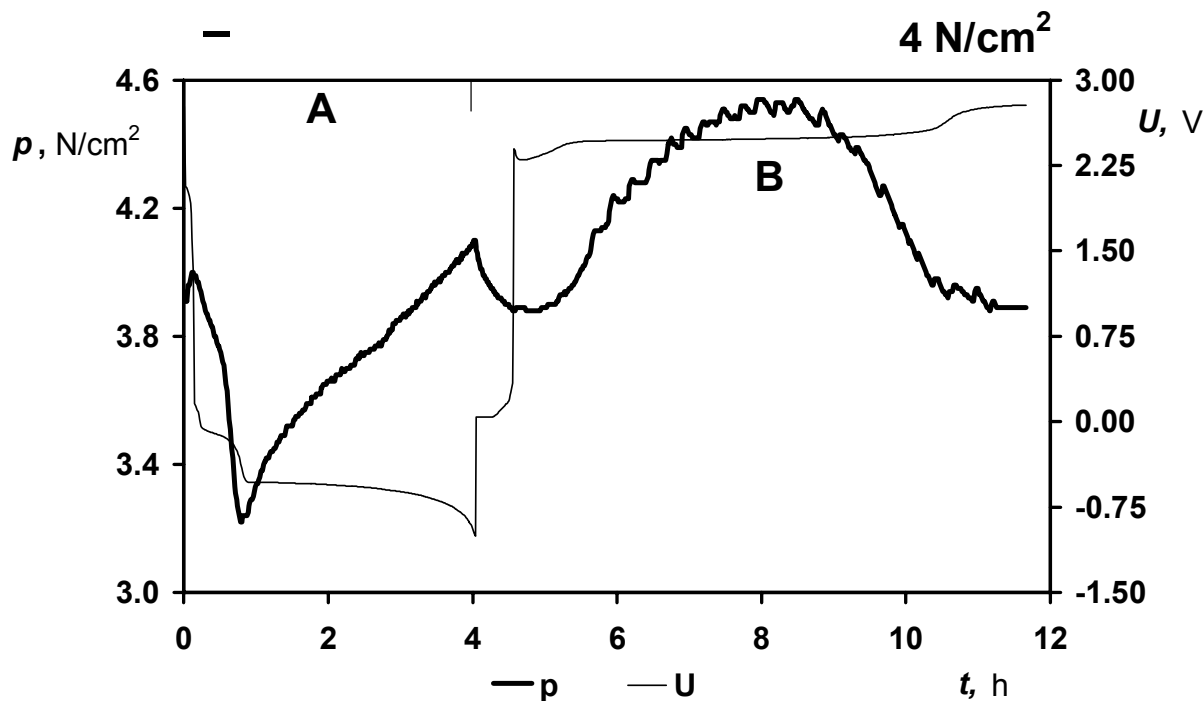
Hodnota rozdílu tlaku uvnitř elektrodového systému na konci nabíjení ku tlaku na začátku vybíjení je faktor, který indikuje stabilitu záporných elektrod. Zatímco při malém počátečním přítlaku (1 N/cm^2) byl tlak na konci cyklu výrazně větší než na počátku (došlo tedy k expanzi aktivní hmoty), při počátečním přítlaku 6 N/cm^2 a ještě více při 8 N/cm^2 došlo naopak ke zmenšení tlaku (tedy ke kontrakci aktivní hmoty). Z praktického hlediska je tedy zřejmé, že existuje přítlak (kolem 4 N/cm^2), při kterém jsou objemové změny záporné elektrody potlačeny a jeho kapacita zůstává zachována při maximální životnosti.

Vzhledem k vysoké porezitě olověné houby elektroda může absorbovat většinu krystalů síranu olovnatého ve svých pórech. Pokles tlaku během vybíjení naznačuje pokles mechanické odolnosti olověných dendritů, které tvoří kostru záporné elektrody, což vyústí v mírnou kompresi. Toto je zřejmě vysvětlení nálezu, kdy kapacita záporných elektrod neočekávaně klesá se vzrůstem tlaku, viz obr. 13. Tento jev nebyl pozorován v našich předchozích pracích [47], kde byly použity měkké, snadno stlačitelné AGM separátory, které zřejmě pohltily část objemových změn záporných elektrod.

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



Obr. 14: Změny tlaku v článku s 1 kladnou elektrodou a 2 zápornými olověnými plechy v průběhu 1 cyklu vybití/nabití pro přitlak 6 N/cm^2



Obr. 15: Změny tlaku v článku s 1 zápornou elektrodou a 2 kladnými olověnými plechy v průběhu 1 cyklu vybití/nabití pro přitlak 4 N/cm^2

6.3 ADITIVA ZÁPORNÝCH ELEKTRODOVÝCH HMOT

Cílem tohoto experimentu bylo ověřit vliv aditiv záporné aktivní hmoty na životnost elektrodového systému v PSoC režimu, tj. navodit podmínky pro vznik PCL-3 efektu. Bylo tedy nutno modifikovat dříve vyvinuté zařízení na vyvozování definovaného přítlaku (obr. 10) tak, abychom přešli ze zaplavené konstrukce článku k VRLA konstrukci (elektrolyt byl nasáknut pouze v pórech separátoru) a celý elektrodový systém mohl být hermeticky oddělen od okolní atmosféry. Výsledkem je hermeticky oddělená pracovní komora s elektrodovým systémem. Toto zařízení nám umožňuje v elektrodovém systému nastartovat kyslíkový cyklus a zjišťovat aktuální změny tlaku v pracovní komoře, tj. efektivitu kyslíkového cyklu.

Zkušební články byly sestaveny ze dvou kladných elektrod rozměrů $55 \times 20 \times 7$ mm a střední tenčí záporné testovací elektrody rozměrů $55 \times 20 \times 2$ mm. K pastování byla použita standardní pasta z podniku AKUMA Mladá Boleslav. Počáteční kapacita elektrod se pohybovala okolo 1,5 Ah. Separátor byl použit ze skleněných vláken od firmy Hollingsworth & Vose BG089GB180 (89 g/m^2 , tl. 1,80 mm). Elektrolyt v článku tvořil roztok H_2SO_4 $1,28 \text{ g/cm}^3$.

Byly použity dva typy příměsí do záporných elektrodových hmot:

1. Práškový grafit CR2996 (Maziva Týn nad Vltavou., Czech Republic) s velikostí zrn cca $4 \mu\text{m}$.

2. TiO_2 (Lach-Ner s. r. o., Czech Republic) s velikostí zrn cca $1\text{--}3 \mu\text{m}$.

Režim náběhového cyklování spočíval ve vybíjení konstantním proudem 0,5 A do napětí 1,6 V a nabíjení proudem 0,5 A s napěťovým omezením 2,45 V po dobu 8 hodin, tj. 2 cykly denně.

Po formaci a několika náběhových cyklech byly články umístěny do hermeticky uzavřených nádob. Hustota kyseliny sírové $1,28 \text{ g/cm}^3$.

PSoC cyklovací režim: články byly nejdříve vybity na 50 % kapacity dosažené v předchozím náběhovém cyklu. Poté byl nabíjecí, stejně jako vybíjecí proud nastaven na 1 A. Čas pro vybíjení byl stejný jako pro nabíjení, a to 20 s. Mezi každým nabíjením a vybíjením byly 2 s stání. Cyklovací režim: nabíjení – stání – vybíjení – stání. Když napětí na článku kleslo pod 1,6 V, byl na článek aplikován náběhový cyklus a opět pokračoval PSoC cyklus. Tímto způsobem bylo dosaženo 300 000 cyklů.

Průběh napětí na hermetizovaných člancích v prvním PSoC běhu je ukázán na obr. 16. Články obsahují jako aditivum záporné elektrody různá množství uhlíku nebo oxidu titaničitého. Z grafu je patrné, že v průběhu prvních 40 000 cyklů si elektroda s 1 % grafitu vede velmi dobře, zatímco elektroda s 1 % TiO_2 si vede hůře a nejhorší je elektroda bez příměsí.

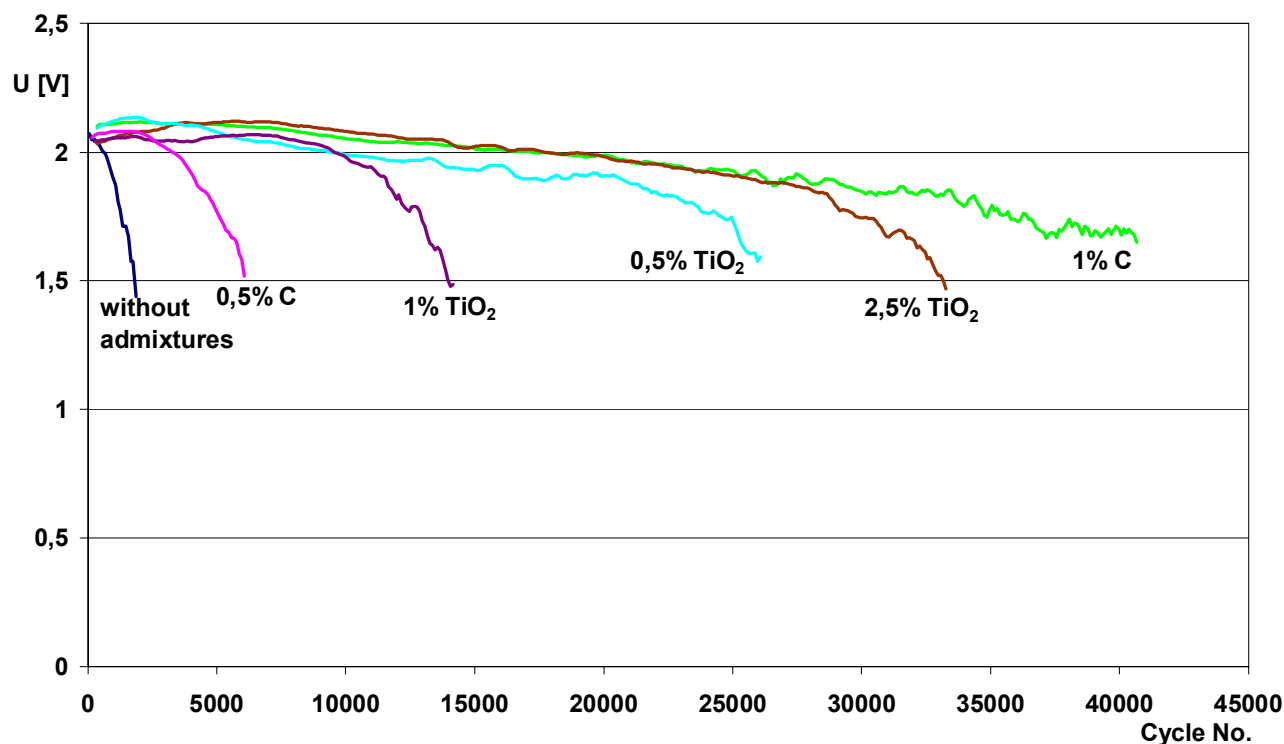
Při druhém PSoC běhu elektrody dosáhly cca 100 000 cyklů s obdobnými výsledky jako v prvním běhu, s výjimkou elektrody s 0,5 % TiO_2 , která se v počtu cyklů přiblížila elektrodě s 1 % grafitu. Vzrůst počtu cyklů v druhém běhu přičítáme vzrůstu aktivní plochy elektrod, což odpovídá našim předchozím pozorováním, kdy kapacita článků s aplikovaným přítlakem při cyklování nejprve vzrůstá, až dosáhne plochého maxima, viz kapitola 6.2, resp. [57].

Ve třetím PSoC běhu stejných elektrod bylo dosaženo opět kolem 100 000 cyklů. V porovnání s předchozími grafy je patrné, že elektroda s obsahem 1 % grafitu postupně ztrácí „kondici“ a nejlepší se ve třetím běhu jeví elektroda s 0,5 % TiO_2 .

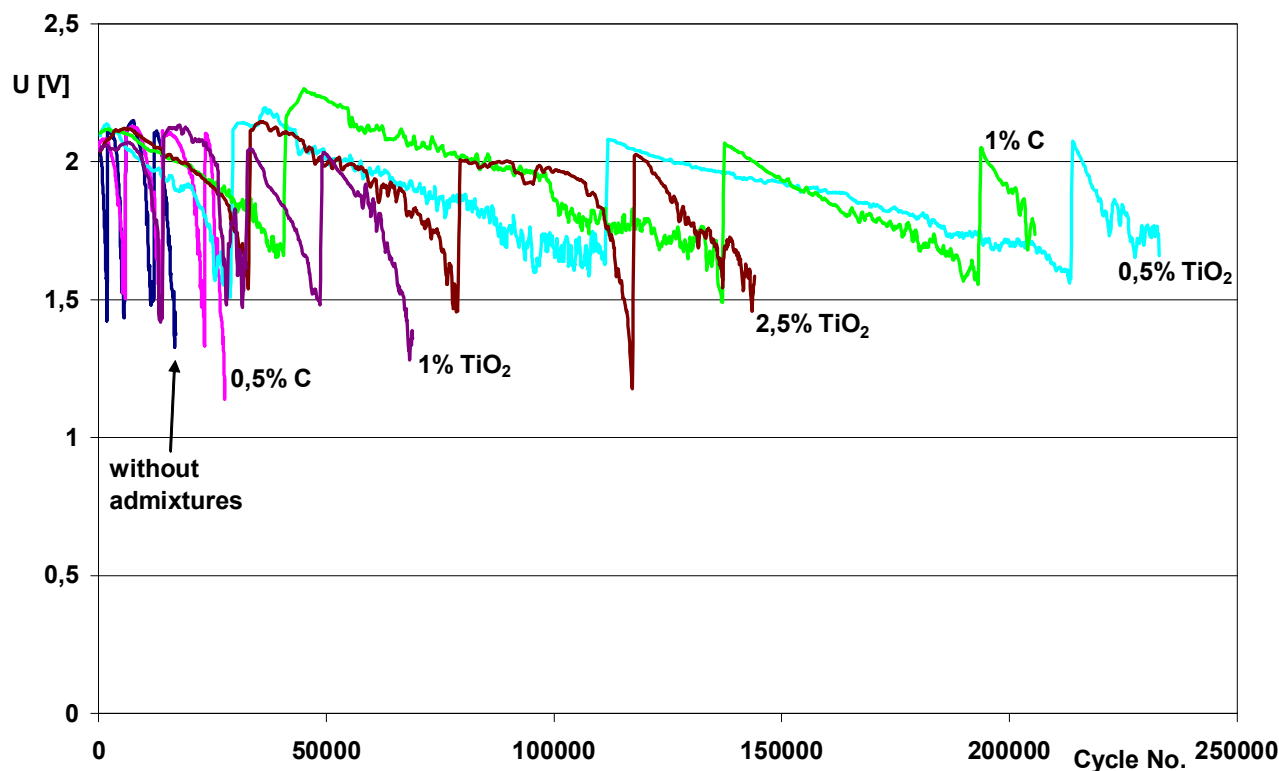
Čtvrtý PSoC běh obsahuje dalších 25 000. Tento závěrečný běh ukazuje, že elektrody s příměsí TiO_2 mají delší životnost než tytéž s grafitem. Po ukončení života byly články podrobeny analýze na důvody konce života a byly objeveny jak koroze mřížek kladných elektrod, tak především vysoká sulfatace záporných elektrod u všech testovaných elektrod (kolem 40 % PbSO_4 u elektrod s aditivu a ještě poněkud vyšší obsah síranů – 55 % u elektrody bez příměsí), což svědčí o ukončení života z důvodu PCL-3 efektu. Celkový přehled všech experimentů je patrný z obr. 17.

Dokázali jsme tedy, že je zde možnost nahradit grafit oxidem titaničitým v záporných elektrodách operujících v PSoC režimu. Jeho velmi malá elektrická vodivost nehraje roli. Výhody tohoto

aditiva jsou v tom, že je dostupné v dostatečně velkém množství, je jasně fyzikálně i chemicky definované a není příliš drahé.



Obr. 16: První PSoC běh elektrod s různými příměsemi



Obr. 17: Celkový přehled PSoC cyklování elektrod s různými příměsemi v hermetizovaném stavu

7 ZÁVĚRY

- Ověřili jsme, že nejhorší forma předčasné ztráty kapacity – PCL-1 úzce souvisí s korozní vrstvou rozhraní kolektor-aktivní hmota kladné elektrody olověného akumulátoru a lze ji ovlivnit složením kolektorové slitiny. Ze vzorků různých slitin, které jsme měli k dispozici, se PCL-1 vyskytla pouze u čistě olověného kolektoru a souvisela s rychlou pasivací mřížky, což je evidentní z extrémně vysokých hodnot kontaktního odporu, stejně jako z vybíjecích křivek. Tento náález podporuje zjištění dalších výzkumných pracovišť, která dokládají, že korozní vlastnosti bezantimonových slitin lze ovlivnit vhodnými poměry množství vápníku a cínu v kolektorové slitině, stejně jako technologií výroby kolektorů.
- Druhá forma předčasné ztráty kapacity PCL-2 je jednoznačně spjata s úbytkem vodivosti kladného aktivního materiálu. Winsel svojí teorií AOS nabízí vysvětlení tohoto jevu, kdy dává do souvislosti úbytek kapacity s degradací kladné aktivní hmoty olověného akumulátoru. Při cyklování dochází ke změnám objemu aktivní hmoty a redistribuci částic na malé i velké vzdálenosti. Důsledkem je přerušování nadkritického množství vodivých kontaktů mezi jednotlivými částicemi aktivní hmoty, které tvoří proudotvornou síť. To má za následek rozpad této sítě a nemožnost částic aktivní hmoty podílet se na elektrochemických dějích. Teorie AOS také nabízí řešení tohoto problému aplikací vhodného přitlaku na elektrodový systém.
- Ověřili jsme možnost překonání PCL-2 efektu aplikováním vhodného přitlaku v další sérii experimentů, kdy jsme sledovali vliv různé velikosti přitlaku na životnost pro totožné elektrodové systémy. Z výsledků vyplývá, že optimální přitlak se pohybuje okolo hodnoty 4 N/cm^2 , kdy dochází ke stabilizaci většiny kontaktů mezi částicemi kladné aktivní hmoty. 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 více koroze mřížky kladné elektrody a roste nebezpečí elektronově vodivých svodů mezi elektrodami. Příliš vysoké tlaky mohou vést až k mechanickému poškození jak separátorů, tak i elektrod. Vyšší tlaky také negativně působí na strukturu záporné elektrody, kdy dochází k borcení olověného skeletu elektrody s následným snížením aktivního povrchu a tím i její kapacity.
- Díky experimentům s půlčlánky (jako protielektroda sloužila elektroda z tenkého olověného plechu) jsme vnesli jasno do problematiky objemových změn, které probíhají jak na kladné, tak na záporné elektrodě v průběhu jednoho cyklu nabití/vybití. Ve shodě s teorií AOS u kladné elektrody dochází při vybíjení ke zvětšení a při nabíjení ke zmenšení objemu aktivní hmoty. U záporné elektrody je průběh složitější a spíše opačný, kdy do hry zřejmě vstupuje menší stabilita struktury záporné aktivní hmoty. V celkovém článkovém uspořádání se z důvodu mnohem větších objemových změn budou dominantně projevovat záporné elektrody.
- Prokázali jsme, že původní typy AGM separátorů, které byly vyvinuty pro VRLA akumulátory, nebyly zcela vhodné. Při aplikovaném přitlaku na sestavený článek docházelo k absorpci aplikovaného tlaku uvnitř tohoto separátoru. Důsledkem nevratné komprese separátoru bylo zmenšení tloušťky separátoru až na polovinu, což vedlo ke zmenšení celkového objemu kyseliny (který mohl pojmout), stejně jako zmenšení velikosti pórů separátoru. Docházelo také ke vzniku mezielektrodových svodů. Tyto neduhy se podařilo odstranit novými typy separátorů.
- V našich experimentálních elektrodách jsme zjistili nestejně rozložení proudové v jednotlivých žebrech téže elektrody. Tento poznatek jsem ověřili měřením i matematickou modelací na skutečných, v praxi vyráběných člancích olověného akumulátoru. Zjistili jsme nestejně vytěžování jednotlivých částí elektrody se zjevnými dopady na výtěžnost i životnost článků. Navrhli jsme a provedli matematickou modelaci článku s ideálním proudovým

rozložením. Praktické zkoušky výzkumného ústavu CSIRO (Austrálie) na obdobném článku přinesly několikanásobné zvýšení životnosti.

- Mechanismy PCL-3 efektu, který vzniká při používání VRLA akumulátorů v režimu HRPSoC, nejsou ještě zcela objasněny, nicméně v současném stavu poznání je zjevné, že úzce souvisejí se sulfatací záporné aktivní hmoty a lze je potlačit přidáním aditiv. Přesná role aditiv a hledání optimálního typu i množství bude předmětem dalších výzkumů, které by v konečném důsledku měly vést k výrobě bezúdržbového olověného akumulátoru vhodného pro použití v hybridních elektrických vozidlech.

8 LITERATURA

- [1] D. A. J. Rand, R. Woods, R. M. Dell, Batteries for Electric Vehicles, Research Studies Press, 1998, ISBN 0-86380-205-0.
- [2] D. A. J. Rand, R. Woods, R. M. Dell, Batteries for Electric Vehicles, Research Studies Press, Taunton, UK, 1998.
- [3] D. Berndt, Maintenance Free Batteries, 2nd edn., Research Studies Press, Taunton, UK, 1997.
- [4] L. T. Lam, N. P. Haigh, C. G. Phyland, N. C. Wilson, D. G. Vella, L. H. Vu, D. A. J. Rand, J. E. Manders, C. S. Lakshmi, in: Proceedings INTELEC '98, 4–8 October, 1998, San Francisco, USA, 1998, pp. 452–460.
- [5] K. McGregor, A. F. Hollenkamp, M. Barber, T. D. Huynh, H. Ozgun, C. G. Phyland, A. J. Urban, D. G. Vella, L. H. Vu, J. Power Sources 73, (1998) 65.
- [6] P. T. Moseley, J. Power Sources 95 (2001) 218.
- [7] B. Culpin, D. A. J. Rand, J. Power Sources 36 (1991) 415.
- [8] R. Miraglio, L. Albert, A. El. Ghachcham, J. Steinmetz, J. P. Hilger, J., Power Sources 53 (1995) 53–61.
- [9] L. Albert, A. Chabrol, L. Torcheux, Ph. Steyer, J. P. Hilger, J. Power, Sources 67 (1997) 257.
- [10] R. D. Prengaman, J. Power Sources 67 (1997) 267–287.
- [11] D. Pavlov, ALABC Project BE-97-4085, Annual Report 2000.
- [12] P. T. Moseley, R. D. Prengaman, J. Power Sources 107 (2002) 240–244
- [13] A. F. Hollenkamp, W. G. A. Baldsing, S. Lau, O. V. Lim, R. H. Newnham, D. A. J. Rand, J. M. Rosalie, D. G. Vella, L. H. Vu, ALABC Project N1.2, Final Report, 2002.
- [14] E. Meissner, J. Power Sources 78 (1999) 99.
- [15] M. Calabek, K. Micka, P. Boca, P. Krivak, L. Sacha, J. Power Sources 78 (1999) 94.
- [16] M. Calabek, K. Micka, P. Boca, P. Krivak, V. Šmarda, J. Power Sources 62 (1996) 161.
- [17] M. Calábek, K. Micka, P. Bača, P. Křivák, V. Šmarda, J. Power Sources, 67 (1997) 85
- [18] K. McGregor, M. Barber, A. F. Hollenkamp, T. D. Huynh, A. J. Urban, J. Power Sources, 73 (1998) 65
- [19] M. Calábek, K. Micka, P. Bača, P. Křivák, L. Šácha, J. Power Sources, 78 (1999) 94
- [20] University of Kassel, EALABC project, Strategies for the further improvement of performance and life of lead–acid batteries for electric vehicles, BE97-4085, Task 1a.
- [21] D. Pavlov, S. Gancheva, P. Andreev, J. Power Sources 46 (1993) 349.
- [22] P. Kral, P. Krivak, P. Baca, M. Calabek, K. Micka, J. Power Sources, 105 (2002) 35
- [23] M. Calabek, K. Micka, P. Baca, P. Krivak, J. Power Sources 85, (2000) 145.
- [24] L. T. Lam, R. H. Newnham, H. Ozgun, F. A. Fleming, J. Power Sources, 88 (2000) 92.
- [25] A. Cooper, L. T. Lam, P. T. Moseley and D. A. J. Rand in Valve-regulated Lead–acid Batteries, Elsevier Amsterdam, London, New York 2004.

- [26] W. Tiedmann, J. Newmann, *Electrochem. Soc.*, 122 (1976) 70.
- [27] M. Calábek, K. Micka, *Proc. Symp. on Advances in Lead/Acid Batteries*, Vol. 84–14, p. 288–301, The Electrochemical Society Inc. Pennington (USA) 1984.
- [28] A. Winsel, E. Voss, *Hullmeine, J. Power Sources*, 30 (1990) 209.
- [29] I. Roušar, K. Micka and A. Kimla *Electrochemical Engineering*, II. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [30] A. F. Hollenkamp, K. K. Constanti, M. J. Koop, L. Apiiteenu, M. Calabek and K. Micka, *J. Power Sources*, 48 (1994) 195.
- [31] M. Calabek, K. Micka, P. Baca and V. Smarda, ALABC Project AMC-010, *Prog. Rep. No. I*, Oct.–Dec. 1995, Technical University of Bmo, 662 09 Bmo, Czech Republic, Febr. 1996.
- [32] P. Simon, N. Bui, F. Dabosi, *J. Power Sources*, 50 (1994) 141.
- [33] H. Döring, J. Garche, H. Dietz, K. Wiesener, *J. Power Sources*, 30 (1990) 41.
- [34] M. K. Dimitrov, D. Pavlov, *J. Power Sources*, 46 (1993) 203.
- [35] K. Takahashi, M. Tsubota, K. Yonezu, K. Ando, *Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2144.
- [36] J. F. Dittmann, J. F. Sams, *Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 553.
- [37] K. Micka, M. Svatá, V. Koudelka, *J. Power Sources*, 4 (1979) 43.
- [38] D. Pavlov, E. Bashtavelova, *Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 214.
- [39] E. Bashtavelova a A. Winsel, *J. Power Sources* 46 (1993), s. 219
- [40] S. Atlung a B. Zachau-Christiansen, *J. Power Sources* 30 (1990), s. 131–141.
- [41] M. Tsubota, S. Osumi a M. Kosai, *J. Power Sources* 33 (1991), s. 105.
- [42] J. Landfors, *J. Power Sources* 52 (1994), s. 99.
- [43] M. Perrin a kol., *J. Power Sources* 95 (2001), s. 85–96.
- [44] P. Křivák, *disertační práce VUTIUM Brno*, 2001.
- [45] L. Šácha, *disertační práce VUTIUM Brno*, 2002.
- [46] M. Calábek, K. Micka, P. Bača, P. Křivák, L. Šácha, ALABC Project No. AMC-010, *Final report*, December 1997.
- [47] M. Calábek, K. Micka, P. Bača, P. Křivák, L. Šácha, ALABC Project No. B-001.1, *Annual report*, January 1999.
- [48] A. Cooper, P. T. Moseley, *J. Power Sources* 113 (2003) 200.
- [49] L. T. Lam, C. G. Phyland, D. A. J. Rand, A. J. Urban ALABC Project C 2.0, *Progress Report*, August 2001 – January 2002.
- [50] K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota, *J. Power Sources* 59 (1996) 153.
- [51] M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota, *J. Power Sources* 64 (1997) 147.
- [52] P. T. Moseley, R. F. Nelson, A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* 157 (2006) 3.
- [53] M. L. Soria, F. Trinidad, J. M. Lacadena, A. Sánchez, J. Valenciano, *J. Power Sources* 168 (2007) 12.
- [54] P. Ekdunge, D. Simonsson, *Proc. Advan. Lead-Acid Batteries*.
- [55] K. Micka, I. Roušar, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 599.
- [56] G. Petkova, P. Nikolov, D. Pavlov, *J. Power Sources* 158 (2006) 841.
- [57] M. Calábek, K. Micka, P. Bača, P. Křivák, *J. Power Sources* 95 (2001) 97.
- [58] M. A. Dasoyan, I. A. Aguf, *Sovremennaya teoriya svincovogo akkumulyatora*, Energiya, Leningrad, 1975, p. 84.
- [59] W. H. Tiedemann, J. Newman, F. DeSua, *Power Sources*, Vol. 6, 1977, p. 15.
- [60] W. G. Sunu, B. W. Burrows, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1.

Abstrakt

Tato práce shrnuje pokrok ve zlepšování užitečných vlastností bezúdržbových olověných akumulátorů (VRLA), ve snaze o jejich použití jako sekundárního zdroje elektrické energie v elektromobilech a hybridních elektrických vozidlech (HEV). Pracoviště elektrochemických zdrojů elektrické energie na ústavu elektrotechnologie Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií se od poloviny 90. let zapojilo do programu mezinárodní spolupráce výzkumu VRLA, který byl koordinován konsorciem ALABC. Výsledky výzkumů, které byly uskutečněny na tomto pracovišti se velkou měrou podílely na objasnění mechanismů limitujících životnost VRLA akumulátorů za různých provozních stavů a ověřovaly další možné směry vývoje bezúdržbového olověného akumulátoru s vyššími užitečnými vlastnostmi, který by byl konkurenceschopný akumulátorům pracujícím na jiných principech.

Zvláštní pozornost byla při výzkumech věnována studiu vlastností kontaktních vrstev mezi kolektorem a aktivní hmotou elektrod a samotných aktivních hmot olověného akumulátoru v průběhu jeho exploatace. Byly získány nové informace o vlivu opakovaného cyklování (nabíjení, vybíjení) na kritické oblasti elektrod. Pozornost byla zaměřena jak na hluboké cyklování se 100% vytěžováním aktivních hmot (100% DOD), tak na dlouhodobé cyklování akumulátoru velkými proudy v částečném stavu nabití s vytěžováním cca 2% v každém cyklu (tzv. HRPSoC režim). Měření byla prováděna na speciálně připravených experimentálních elektrodách stejnosměrnou rozdílou metodou, což umožnilo získávat data in situ.