

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

Ing. Petr Bača

**STUDIUM SLOŽEK VNITŘNÍHO ODPORU KLADNÉ
ELEKTRODY S DŮRAZEM NA IDENTIFIKACI PROCESŮ
ZPŮSOBUJÍCÍCH PŘEDČASNOU ZTRÁTU KAPACITY
OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ**

**STUDY OF COMPONENTS OF INTERNAL RESISTANCE IN POSITIVE
ELECTRODE WITH EMPHASIS ON IDENTIFICATION OF PROCESSES
CAUSING PREMATURE CAPACITY LOSS IN LEAD-ACID ACCUMULATORS**

ZKRÁCENÁ VERZE PH.D. THESIS

Obor: Elektrotechnická a elektronická technologie

Školitel: Doc. RNDr. Milan Calábek, CSc.

Oponenti: Prof. RNDr. Boleslav GROSS, DrSc.

Ing. Jiří MRHA, DrSc.

Datum obhajoby: 18. 4. 2001

KLÍČOVÁ SLOVA

Předčasná ztráta kapacity, PCL, životnost, kapacita, kontaktní odpor, odpor aktivní hmoty, kladná elektroda, olověný akumulátor

KEYWORDS

Premature Capacity Loss, PCL, lifetime, capacity, contact resistance, active mass resistance, positive electrode, lead-acid battery

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

OBSAH

| | | |
|----------|---|----|
| <u>1</u> | <u>ÚVOD</u> | 5 |
| 1.1 | <u>Úvod do problematiky</u> | 5 |
| 1.2 | <u>Současné směry vývoje olověných akumulátorů pro trakční pohon</u> | 5 |
| <u>2</u> | <u>PROBLEMATIKA PCL</u> | 7 |
| <u>3</u> | <u>METODIKA MĚŘENÍ</u> | 9 |
| 3.1 | <u>Vnitřní odpor olověného akumulátoru a jeho složky</u> | 9 |
| 3.2 | <u>Elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žebér</u> | 10 |
| 3.3 | <u>Rozdílová metoda měření odporu kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota</u> | 11 |
| <u>4</u> | <u>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</u> | 12 |
| 4.1 | <u>Příprava elektrodových systémů a režim experimentů.</u> | 12 |
| <u>5</u> | <u>VÝSLEDKY</u> | 15 |
| 5.1 | <u>Sada přípravných experimentů</u> | 15 |
| 5.2 | <u>PCL efekt - Analýza odporů R_k a R_m</u> | 16 |
| 5.2.1 | <u>Měření při jednohodinové rychlosti vybíjení</u> | 16 |
| 5.2.2 | <u>Měření při čtyřhodinové rychlosti vybíjení</u> | 20 |
| <u>6</u> | <u>ZÁVĚR</u> | 25 |
| <u>7</u> | <u>POUŽITÁ LITERATURA:</u> | 27 |
| <u>8</u> | <u>CURRICULUM VITAE</u> | 28 |
| <u>9</u> | <u>ABSTRACT</u> | 28 |

1 ÚVOD

1.1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Snaha o zvýšení užitečných vlastností olověných akumulátorů naráží na nedostatek spolehlivých informací o komplexu vlastností vysoce porézních a nerovnovážných systémů, jakými jsou elektrody akumulátorů. Znalosti o jednotlivých složkách vnitřního odporu elektrod olověného akumulátoru jsou velmi významné zejména proto, že jejich změny zřetelně odrážejí fyzikální a chemické procesy, které zde probíhají. Za normálních podmínek tvoří kontaktní odpor jen asi 4 až 5% celkového vnitřního odporu akumulátoru. Za určitých nepříznivých okolností může však dojít z nejrůznějších příčin k pasivaci a odpor kontaktní vrstvy se výrazně zvýší, někdy až o několik řádů. Řešení tohoto problému je zvláště aktuální v souvislosti s vývojem akumulátorů určených pro pohon elektromobilů, ale svůj přínos má i při konstrukci výkonných startovacích a staničních olověných akumulátorů, či v neposlední řadě souvisí s vývojem nových typů, tzv. ventilem řízených akumulátorů (též VRLA, či nesprávně bezúdržbových akumulátorů).

Dosavadní práce kolektivu autorů kolem Doc. Calábka významně přispěly k rozlišení složek odporů uvnitř elektrod akumulátorů. Studie změn odporů elektrodových aktivních hmot čtyřbodovou stejnosměrnou metodou ukázaly, že hodnoty získané po vyprání, vysušení a vypreparování aktivní hmoty z elektrody (tj. způsobem dříve všeobecně používaným) nejsou v žádném vztahu ke skutečným elektrickým vlastnostem aktivní hmoty v akumulátoru, neboť závisí především na způsobu praní a sušení [1]. Proto byla vyvinuta metoda měření in situ. Tato metoda umožnila získávat nové, často neočekávané informace [1,2,3,4]. Byla však zdoluhavá, vyžadovala fyzickou přítomnost dvou lidí, kteří manipulovali s přístroji a zapisovali naměřené údaje. Vlastní vyhodnocování se provádělo graficky.

Bylo tedy nutno pozměnit metodiku měření, což zvětšilo přesnost měření, umožnilo automatizaci měřící procedury, vyloučilo chyby obsluhy. Následná automatizace celého měřícího procesu umožnila zvětšit množství experimentálních elektrod, zrychlit a zpřesnit měření i vyhodnocování. Toto vše v konečném důsledku umožnilo zapojit se do výzkumného programu nadnárodního konsorcia ALABC a podílet se na výzkumech, které nastiňují nejnovější trendy ve vývoji olověných akumulátorů.

1.2 SOUČASNÉ SMĚRY VÝVOJE OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ PRO TRAKČNÍ POHON

Mezinárodní spolupráce při výzkumu olověných akumulátorů s vyššími užitečnými vlastnostmi

V roce 1992 bylo s podporou průmyslových odvětví olova, olověných 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 Karolíně v USA (zal. 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 olověnými 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 výše uvedených aktivit bylo zvoleno stanovisko, že akumulátor pro elektrická vozidla nesmí vyžadovat žádnou údržbu. Proto byla koncepce zaplaveného olověného akumulátoru (navrženého Gastonem Plantem již kolem roku 1860), nahrazena koncepcí akumulátoru regulovaného ventilem (VRLA), jehož historie sahá nazpět pouze do 70. let tohoto století. Smyslem založení a práce ALABC bylo tedy především překonat nedostatky ve výkonnostních parametrech tohoto „bezúdržbového“ akumulátoru.

Pokrok v oblasti olověných akumulátorů VRLA

K hlavnímu pokroku ve vývoji akumulátorů VRLA pro aplikace v elektrických vozidlech došlo v oblastech cyklovací životnosti, hustoty energie a rychlého nabíjení.

Cyklovací životnost

Zlepšení životnosti bylo primární a naléhavou potřebou, na jejímž řešení se podílela i naše skupina. Pokud byl akumulátor VRLA provozován za podmínek hlubokého vybíjení, zjišťovalo se často, že cyklovací životnost je velice krátká. Pro tuto tzv. „předčasnou ztrátu kapacity“ byly vypracovány různé teorie, které byly jednak založeny na formování korozní vrstvy s velkým elektrickým odporem na povrchu proudového kolektoru a jednak na degradaci mikrostruktury kladné aktivní hmoty, jejímž výsledkem bylo přerušení spojení mezi částicemi. Předpokládalo se, že se tento jev podaří minimalizovat použitím nových legur do kolektorových slitin (omezení vzniku korozní vrstvy), případně zavedením zvodivujících přísad do kladné aktivní hmoty (zpomalení degradace). Na objasnění příčin vzniku předčasné ztráty kapacity se podílela i naše výzkumná skupina, kdy podrobný popis experimentů a detailní závěry budou uvedeny dále.

Nicméně lze konstatovat, dosažení dlouhodobé cyklovací životnosti v důsledku překonání předčasné ztráty kapacity vyžaduje, aby se věnovala pozornost těmto faktorům:

- stlačení souboru elektrod ve směru kolmém k rovině jejich povrchu,
- použití slitin s odolností proti tečení, která by zabránila nárůstu elektrod v rovině desky,
- použití málo stlačitelných separátorů

Měrná energie

Dva hlavní přístupy ke zvýšení měrné energie systému spočívají v redukci hmotnosti strukturálních složek článku a ve zlepšení využívání aktivních materiálů. Druhý faktor závisí na volbě koncepce článku s minimální difúzní délkou a možná i na rozmístění příměsí, které podporují zásobování elektrolytem. Gravimetrický problém je možno řešit použitím mřížek s menším rozestupem, v nichž je kombinován zlepšený odpor vůči korozi (takže je zapotřebí obětovat méně materiálu) s větší pevností. Naštěstí jsou u slitin, které byly vyvinuty se zvýšeným obsahem cínu, kombinovány oba dva přínosy.

Rychlé nabíjení

V programu ALABC je věnováno značné úsilí nabíjení hluboko vybitých olověných akumulátorů VRLA v co nejkratším čase. Zdánlivě v rozporu s konvenčními poznatky se brzo zjistilo, že akumulátory VRLA lze v podstatě nabít během několika minut. Opakované zacházení s akumulátorem tímto způsobem dokonce vede k podstatnému nárůstu cyklovací životnosti. Příčiny tohoto zlepšení jsou v probíhajících technických programech intenzívně hledány, avšak počáteční poznatky naznačují, že rychlé nabíjení produkuje aktivní materiál o malé velikosti částic a o daleko větším plošném povrchu než regulérní nabíjení.

Směr dalšího vývoje

Přes značný pokrok je zřejmé, že olověný akumulátor typu VRLA není ještě zcela zralým produktem a že má stále značný prostor pro vývoj. Zvláštní důraz bude kladen na zvyšování spolehlivosti a životnosti akumulátorů. V rámci těchto prací budou pokračovat studia nabíjecích postupů, materiálů (jako jsou aditiva, a vlivu nečistot v olovu apod.), spolehlivosti separátorů atd.

2 PROBLEMATIKA PCL

Zpočátku byl PCL znám jako „bezantimonový efekt“ („antimony-free effect“ či „AFE“) [5,6]. Bylo to z důvodu toho, že první případy vznikly z katastrofálního selhání baterií, ve kterých kolektory kladné elektrody založené na slitinách antimonu Pb-Sb byly nahrazeny slitinami olovo-vápník Pb-Ca.

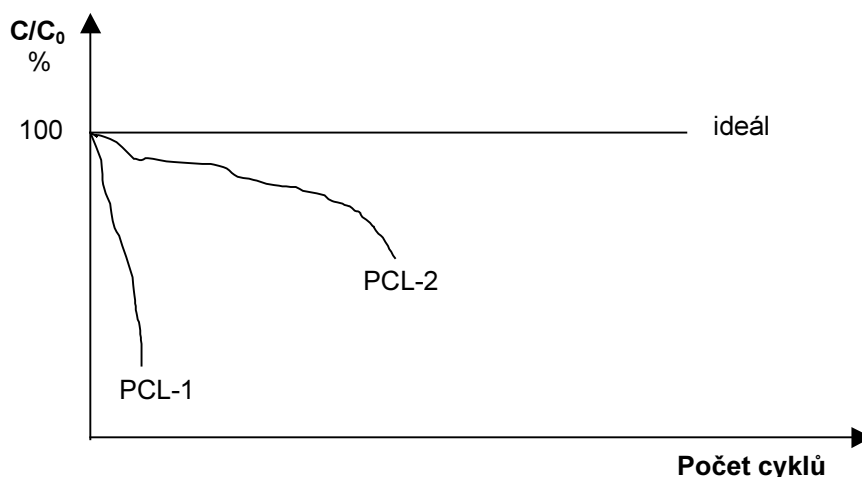
K odstranění AFE efektu byly navrženy další slitiny, např. Pb-Ca-Sn. Další výzkum však ukázal, že efekt se projevuje nejen při použití mřížek z čistého olova, nebo jeho slitin s vápníkem, ale i u slitin Pb-Sb s malým obsahem antimonu (do 2 hm.%). Nověji se zjistilo, že efekt AFE lze vyvolat i u akumulátorů klasické konstrukce, pokud je podrobíme speciálnímu režimu, kdy je rychle vybíjíme a pomalu nabíjíme se značným přebitím [7]. Proto byl zaveden v úvodu zmíněný termín PCL.

V současné době tedy problém PCL má, bohužel, mnohem méně jasné ohraničení. Hlavní důvody pro toto jsou:

- Životnost kladných elektrod je funkcí koncentrace jednotlivých legur v mřížce
- Některé problémy s rannými Pb-Ca elektrodami byli kvůli špatným mechanickým vlastnostem – nové slitiny a postupy tuto situaci zlepšili.
- Zlepšené metody zpracování elektrod a výroby baterií mají většinou nižší vnímavost k PCL

Důsledkem předchozích výzkumů je, že životnost kladných elektrod často končí někde mezi extrémy zaznamenanými v předchozích pracích. Co tedy klasifikujeme jako efekt předčasné ztráty kapacity? V současné době je nejrozšířenější názor, že existují dvě formy předčasné ztráty kapacity:

- PCL-1 “těžší” forma ztráty kapacity, která je spjata s procesy v korozní vrstvě na rozhraní mezi kolektorem a aktivní hmotou, jež mají za následek vzrůst odporu této vrstvy. Obecným synonymem pro PCL-1 je taktéž utváření bariérové vrstvy [8]. Pokles kapacity zde nastává během několika málo cyklů, viz Obr 1.
- PCL-2 “lehčí” forma ztráty kapacity souvisí s poruchou objemu porézního materiálu kladné aktivní hmoty, což má za následek pokles její vodivosti. O vysvětlení se snaží teorie, které vypracoval Winsel [7], Micka [9] a Hollenkamp [8]. K poklesu kapacity dochází po několika desítkách cyklů, viz Obr 1.



Obr. 1: Typické chování elektrod postižených PCL-1, PCL-2 a ideální stav

Změny vodivosti aktivní hmoty vysvětlují Winsel a spoluautoři [7] modelem agregátů kuliček („Kugelhaufen“), odvozeným z teorie slinování, kdy kladná aktivní hmota je znázorněna systémem kulovitých částic o stejné velikosti. V bodech dotyku částic dojde k vytvoření krčků, které zprostředkovávají vedení elektronů. Tyto krčky mají méně pozitivní potenciál, než vlastní částice. Při vybíjení dochází nejdříve k reakci s vlastními částicemi, krčky zůstávají nedotčeny – potenciál elektrody je dlouho přibližně stálý. Teprve ke konci vybíjení se krčky začnou rozpouštět, prudce stoupá elektrický odpor hmoty a potenciál začíná klesat. Taktéž při nabíjení elektrody se krčky rozpouštějí, protože anodický proces spotřebovává ionty olova z roztoku a ty se tedy dodávají rozpouštěním krčků.

Micka [9] předpokládá, že soudržnost aktivní hmoty je spíše způsobena vzájemným prorůstáním krystalitů PbO_2 , kdy při vybíjení je původní skelet PbO_2 nahrazen částečně skeletem PbSO_4 , což vyvolá nepatrnou, ale měřitelnou dilataci, která je jen částečně reversibilní. S přibývajícím počtem cyklů dochází k zvětšování dilatace. Se zvětšující se vzdáleností mezi jednotlivými částicemi aktivní hmoty přestává být jejich vzájemné propojování možné, dochází k měknutí hmoty spojené s poklesem elektrické vodivosti.

Hollenkamp [8] dovedl tuto teorii ještě dál, kdy poukázal na souvislost mezi postupnou expanzí aktivní hmoty, redistribucí (na malé vzdálenosti) aktivního materiálu při cyklování, přesunem částic aktivní hmoty (na velkou vzdálenost) od okolí kolektoru k rozhraní aktivní hmota – elektrolyt, spolu s pozitivním vlivem antimonu a jiných slitin na množství a velikost pórů aktivní hmoty v kontaktní vrstvě v blízkosti kolektoru.

Zdá se, že procesy v korozní vrstvě na rozhraní mezi kolektorem a aktivní hmotou mají značnou důležitost pro vznik PCL-1 efektu. Konkrétní údaje získali poprvé Tudor a kolektiv [10], kteří zjistili, že zhroucení akumulátorů s mřížkami ze slitiny Pb-Ca bylo doprovázeno tvorbou filmu PbSO_4 , případně v kombinaci s PbO , na povrchu mřížek. U předčasně zhroucených kladných elektrod se pozoruje nápadně zvýšený výskyt PbSO_4 v oblasti rozhraní kolektor-aktivní hmota. Tento jev lze vysvětlit sníženou elektronovou vodivostí aktivní hmoty, protože při dobré elektrické vodivosti by elektrodový děj musel přednostně probíhat v oblasti rozhraní mezi hmotou a vnějším elektrolytem [9].

Jak je vidět, problematika PCL se jeví z předchozích údajů značně složitá a závisící na mnoha faktorech. Naše výzkumná skupina, spolu s dalšími světovými pracovišti se zapojila do snah o potvrzení, či vyvrácení jednotlivých teorií vzniku PCL a případně o vznik nového jednotného modelu, jež by překlenul rozpory mezi formami PCL-1 a PCL-2 a ukázal směr pro vývoj bezúdržbových akumulátorů, které by byly svými parametry konkurenceschopné jak ostatním elektrochemickým zdrojům pro trakční pohon, tak klasickým spalovacím pohonným jednotkám.

3 METODIKA MĚŘENÍ

3.1 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 mezičlánkového 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. Polarizační složka odporu

První tři složky jsou ohmického charakteru, polarizační složka má charakter impedance s převažující kapacitní složkou, dle [11] dosahuje kapacita elektrodové dvojvrstvy kladné aktivní hmoty řádově jednotky F/cm³.

3.2 ELEKTRODA S NESPOJITÝM SYSTÉMEM ROVNOBĚŽNÝCH ŽEBER

Metoda vyvinutá na našem pracovišti poprvé dokázala rozlišit odpor kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota od odporu aktivní hmoty samotné [2]. Tato metoda je vázána na elektrodu s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žebër. Kolektor je tvořen deseti vzájemně planparalelními žebry, fixovanými ve svých polohách dvěma pruhy epoxidové pryskyřice. Dvě krajní žebra jsou nosná a současně slouží jako proudový kontakt. Zbylá žebra jsou opatřena jak proudovými, tak napěťovými kontakty a slouží k měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty. Ochranu pájených kontaktů před účinky elektrolytu zajišťuje horní epoxidový díl. Mezi pruhy epoxidové pryskyřice, která vymezuje pracovní oblast experimentální elektrody, je nanášena aktivní hmota ve formě čerstvé průmyslově vyrobené pasty.

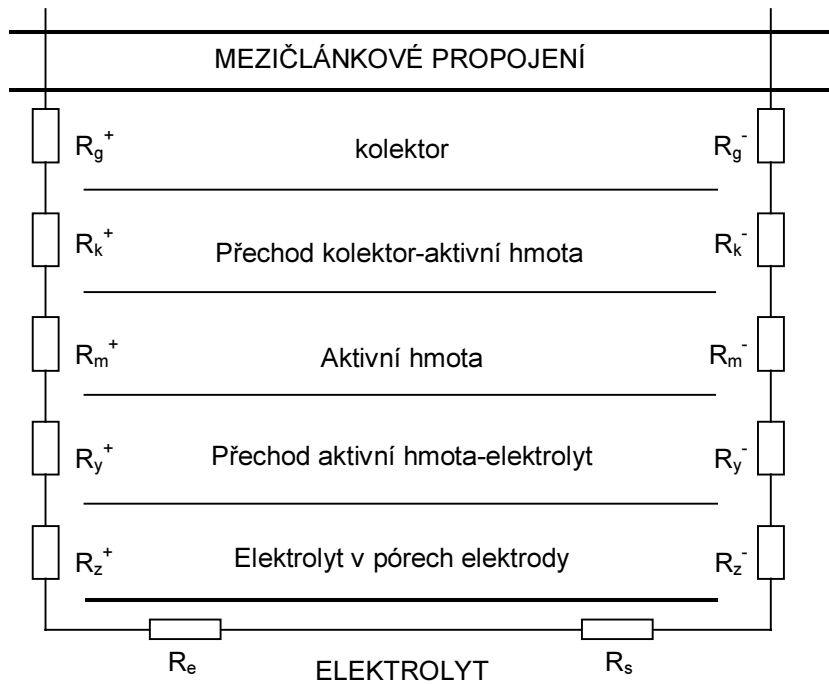
Náhradní schéma takové elektrody je na Obr. 2., kde R_{mi-i+1} značí odpor aktivního materiálu mezi sousedními žebry, R_{ki} je kontaktní odpor i -tého žebra a R_{pi} je odpor přívodu i -tého žebra.

Teoretické výpočty rozložení proudové hustoty v elektrodové hmotě [3] ukazují, že hodnota R_{pi} je přibližně rovna 1/3 odporu aktivní části žebra (bod D v Obr. 3).

Odpor přívodu daného žebra tedy vyjádříme vztahem:

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} \quad (1)$$

Kde R_1 odpovídá odporu úseku B-C a R_2 odpovídá odporu úseku B-E, z nich se vypočítá $R_3 = R_2 - R_1$ a podle výše uvedeného vztahu se vyčíslí odpor přívodu R_p . Odpor přívodů všech žebër se zjišťují ještě před nanášením aktivní hmoty.



Obr. 2: Náhradní schéma elektrody s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žebër

3.3 ROZDÍLOVÁ METODA MĚŘENÍ ODPORU KONTAKTNÍ VRSTVY KOLEKTOR-AKTIVNÍ HMOTA

Širší využití výpočetní techniky umožnilo využít dokonalejší metodu měření, která je mnohonásobně rychlejší a přesnější než předchozí, extrapoláční, metoda a umožňuje nezávislé měření kontaktních odporů (R_k) osmi nekrajových žebër a odporů aktivní hmoty mezi nimi (R_m). Přitom R_k žebër 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 žebër (\rightarrow), tak proudem směrem k číslům nižším (\leftarrow).

Pro měření se používá námi vyvinutý kolektor s nespojitým systémem rovnoběžných žebër s náhradním schématem na Obr. 2.

Každé jednotlivé měření daného žebra probíhá ve třech krocích. Pro měření libovolného žebra i (č. 2 až 8) ve směru \rightarrow je:

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

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

2. krok: Měřící 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:

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

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

Kontaktní odpor R_k daného žebra se poté vypočte podle vzorce:

$$R_k = \frac{(U_1 - U_2)R_B}{U_3} - R_p \quad (4)$$

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

$$R_m = \frac{U_2 R_B}{U_3} \quad (5)$$

Měření libovolného žebra č. 3 až 9 ve směru \leftarrow je zcela obdobné s tím, že v prvním kroku se proud připojuje k žebřím i a $i-2$ a ve druhém a třetím kroku k žebřím $i+1$ a $i-2$. Napětí U_1 v prvním kroku a U_2 v druhém kroku se snímá z žebříků i a $i-1$. Série tří po sobě jdoucích kroků se opakuje pro každé měření každého žebra, takže měření všech žebříků elektrody se skládá celkem z 42 kroků.

Celé měření je plně automatizováno a může být realizováno buď konstantním, předem zvoleným proudem, nebo proudem automaticky nastavovaným. Měření konstantním proudem je vhodné použít v případech, kdy je možno hodnotu napěťové odezvy předem dobře odhadnout a kdy rozptyl měřených odporů mezi jednotlivými žebřím je malý. V druhém případě je optimální proud pro každé jednotlivé měření vyhledáván automaticky, což prodlužuje dobu měření asi na 2 minuty.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 PŘÍPRAVA ELEKTRODOVÝCH SYSTÉMŮ A REŽIM EXPERIMENTŮ.

Testované elektrody byly připraveny ze sedmi rozdílných slitin olova. Napastovaná plocha elektrody, která se účastnila elektrochemických reakcí, měla rozměry 55x20 mm a tloušťku 7 mm. Aktivní hmota (pasta) měla běžné průmyslové složení (fy. Bären Batterie, Rakousko). Kompletní testované články obsahovaly velký přebytek elektrolytu a negativního aktivního materiálu.

Negativní 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 hod proudem 0,02.C₂₀ – po 4 hod. nabíjení 2 hod. stání).

Přípravné experimenty

V první fázi experimentů šlo částečně o zopakování již dříve provedených experimentů (které měli ověřit naši novou diferenční metodu porovnáním s výsledky již dříve dosaženými) a v návaznosti na ně sadou dalších experimentů rozšířit naše poznatky o chování jednotlivých složek vnitřního odporu kladné elektrody v různých pracovních stavech. Zjišťovali jsme změny R_k a R_m během:

- krátkodobé nečinnosti elektrod v různých pracovních stavech
- ponechání v dlouhodobé nečinnosti (cca 3000h)
- přerušovaného vybíjení a nabíjení
- změn teploty $-40 +40$ °C

Tyto experimenty jsme prováděli na elektrodách s kolektory z různých slitin získaných od nejrůznějších výrobců (AKUMA – Česká Republika, BÄREN BATTERIE – Rakousko, COMINCO – Kanada, CSIRO – Austrálie). Složení těchto slitin je uvedeno v Tab. 1. Testované články byly po celou dobu konání experimentů umístěny v termostatu s konstantní teplotou 25°C.

Při krátkodobé nečinnosti elektrod v různých pracovních stavech byly monitorovány hodnoty R_k a R_m kladné elektrody jednak ihned po ukončení nabíjení (elektrody obdržela 125% náboje, jež jí byl v předchozím vybíjení odebrán) a jednak při odebrání 20%, 40%, 60% a 80% z celkového náboje.

| Kolektor | Složení [hm.%] | | |
|-----------------|-----------------------|-----------|-----------|
| | Ca | Sb | Sn |
| Pb | - | - | 0.001 |
| PbCa | 0.036 | - | 0.001 |
| PbCaSn | 0,056 | - | 0,202 |
| PbSb2,2 | - | 2.19 | 0.076 |
| PbSb2,4 | - | 2.40 | - |
| PbSb5,3 | - | 5.32 | - |
| PbSb6,1 | - | 6.11 | - |

Tab. 1: Složení kolektorových slitin použitých při přípravných experimentech

Při sledování těchto změn při různém stavu vybití byla měřena závislost R_k a R_m na čase po dobu 50 hodin. Tato měření byla provedena pouze pro elektrodu s kolektorem ze slitiny PbCa – viz Tab. 1. Mezi jednotlivá měření časových závislostí byl vkládán vyrovnávací cyklus, který spočíval ve vybití elektrody pětihodinovým vybíjecím proudem ($I_v=0,2.C20$) do napětí 1,6 V (proti záporné elektrodové hmotě

v přebytku) a poté v nabití na 125 % odebraného náboje a v následném částečném vybití do daného stupně.

Pro sledování změn odporů R_k a R_m během vybíjení a nabíjení byla elektroda po několika vyrovnávacích cyklech přerušovaně vybíjena čtyřhodinovým konstantním proudem do konečného napětí 1,6 V proti záporné elektrodové hmotě v přebytku a následně nabíjena konstantním proudem o stejné velikosti. Vždy po 1 hodině byl vybíjecí resp. nabíjecí proud na 1 hodinu přerušen; rovněž nabíjení bylo započato po 1 hodině od ukončení vybíjení. Při nabíjení bylo elektrodám dodáno 125 % náboje získaného při vybíjení. Kontaktní odpor byl spolu s odporem aktivní hmoty měřen vždy na počátku a na konci daného úseku nabíjení resp. vybíjení, tedy bezprostředně po přerušení proudu a po 1 hodině nečinnosti elektrody.

PCL efekt

Tato měření byla provedena na elektrodách s kolektory ze sedmi rozdílných olověných slitin vypreparovaných z nenapastovaných kolektorů startovacích baterií, dodal Dr. A. F. Hollenkamp (CSIRO Austrálie). Složení jednotlivých slitin je uvedeno v Tab. 2. Testované elektrody byly rozděleny do dvou skupin, každá po osmi elektrodách s různým složením kolektorů. První skupina byla (dle [7]) cyklována „špatným“ režimem a druhá „dobrým“ režimem. Při „špatném“ režimu byly elektrodové systémy nabíjeny do následujícího dne (po dobu cca 18h) 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 snížen 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 jednohodinové vybíjecí rychlosti) do konečného napětí na článku 1,60 V (100% hloubka vybití). Z důvodu přihlédnutí 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.

Ke kontrole vlivu rychlosti vybíjení na hodnoty kontaktních odporů byl tento experiment zopakován, kdy byly vytvořeny totožné sady elektrod, které opět byly podrobeny jak „špatnému“, tak „dobrému“ cyklovacímu režimu. Rozdíl spočíval ve vybíjecím proudu, kdy tentokrát byly články vybíjeny konstantním proudem o velikosti 0,5 A (tj. čtyřhodinová vybíjecí rychlost).

| 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 |

Tab. 2: Složení kolektorových slitin použitých při experimentech

Odpory kontaktní vrstvy jednotlivých žeber (R_k) a odpory aktivní hmoty mezi nimi (R_m) byly měřeny vždy před začátkem vybíjení, naměřené hodnoty R_k jednotlivých žeber i R_m mezižebních 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 .

5 VÝSLEDKY

5.1 SADA PŘÍPRAVNÝCH EXPERIMENTŮ

„Time Effect“

Vyhodnocení výsledků měření obou složek vnitřního odporu (R_k a R_m) kladné elektrody olověného akumulátoru je komplikováno jednak relativně rychlými změnami těchto odporů po ukončení nabíjení a jednak tím, že jednotlivá žebra dané testované elektrody, (i když jsou vzata z téže mřížky) vykazují rozdílné hodnoty R_k .

Změny hodnot R_m s časem (pro všechny typy kolektorů) byly malé, výjimku tvořila první hodina po ukončení nabíjení. V tomto období se projevil výrazný pokles odporu. Toto souhlasí s předchozím výzkumem změn vodivosti aktivní hmoty [1,3,4]. Vyšší hodnoty odporu u některých mezižebních sekcí souvisí s existencí miniaturních prasklin. Rozdíly mezi jednotlivými elektrodami byly malé a byly pravděpodobně způsobeny malými odchylkami v šířce aktivní hmoty elektrod.

Změny odporů korozní vrstvy (R_k) vykazují jiný model chování: Počáteční vzestup odporu se asi po 2-3 hod. viditelně zpomalil. U elektrody s bezantimonovým kolektorem po této době dokonce začal kontaktní odpor klesat k původní hodnotě.

V některých případech žebra ležící na okraji elektrod ukazují značně vyšší hodnoty R_k oproti ostatním žebřům, nejspíše proto, že byly v průběhu přípravy elektrod vystaveny odlišným mechanickým podmínkám (při vyjímání elektrody z formy po vytvrzení epoxidové pryskyřice).

krátkodobé nečinnosti elektrod v různých pracovních stavech

K relativnímu ustálení hodnot R_m docházelo již po několika málo hodinách (jde pravděpodobně o procesy spojené s difúzí), relativní ustálení hodnot R_k trvá desítky hodin. Pro určení podstaty procesů způsobující časový efekt v chemicky značně nerovnováženém systému na rozhraní mezi kolektorem a aktivní hmotou je nutno si uvědomit, že chování tohoto systému ovlivňují dva protichůdné jevy. První je pomalá koroze kolektoru a druhý je fyzikálně-chemický stav povrchu kolektoru a kontaktní vrstvy obsahující absorbované částice, které ovlivňují korozní poměry. Je to tedy velmi špatně reprodukovatelný proces s minimální možností jeho ovlivnění. V každém případě je nutno s touto experimentální prací značně komplikující skutečností počítat a přizpůsobit jí režim experimentu.

přerušované vybíjení a nabíjení

Zatím co změny R_m probíhají téměř reversibilně, jsou hodnoty R_k odpovídající stejnému náboji při vybíjení a při nabíjení značně odlišné. Pokles R_k v počáteční fázi vybíjení odpovídá našim předcházejícím pozorováním [12] (vysvětlili jsme jej zvyšováním tlaku v blízkosti kontaktní vrstvy v důsledku tvorby objemnějšího $PbSO_4$). Velký počáteční nárůst kontaktního odporu na počátku nabíjení vysvětluje předběžná hypotéza. Tato hypotéza staví na předchozím experimentu, kde kontaktní odpor, R_k , elektrody vybité z 80% po 5-ti hodinách nečinnosti vzrostl o přesně stejnou velikost (6,5 m Ω) o kterou vzrostl její kontaktní odpor po ukončení vybíjení a začátku nabíjení. Znamená to tedy, že při nabíjení se reakční prostor, kde probíhají elektrochemické děje, dostává do oblasti kolektoru až v okamžiku, kdy je elektrodě dodáno nejméně 50% náboje z předchozího vybití. Do té doby korozní oblast slouží pouze jako proudotvorná síť.

změny teploty -40 +40 °C

Ve všech případech byla hodnota kontaktního odporu po ukončení teplotního cyklu znatelně vyšší, než na jeho počátku. Stejnou směrnici jako při zvýšení teploty z 25 na 40°C na konci experimentu měly změny kontaktního odporu při ohřevu ve stejném teplotním intervalu i před jeho počátkem. Zdá se, že tento proces není u kontaktních vrstev kladných elektrod vratný. Je z velkou pravděpodobností způsoben mechanickým narušením kontaktní vrstvy vlivem rozdílné teplotní roztažnosti olova na straně jedné a PbO_2 na straně druhé.

5.2 PCL EFEKT - ANALÝZA ODPORŮ R_k A R_m

5.2.1 Měření při jednohodinové rychlosti vybíjení

Obr. 3 je příkladem závislosti průměrných hodnot vodivosti korozní vrstvy (G_k) jednotlivých žebřer a vodivosti aktivního materiálu (G_m) mezi sousedními žebry,

spolu se závislostí kapacity (C) na počtu cyklů pro elektrody Pb-Ca a Pb-Sb-3 cyklované „špatným“ cyklovacím režimem. Horizontální čárkovaná čára nám indikuje 2/3 kapacity dosažené v 7 cyklu, což je považováno za limitní údaj v životnostním testu dané elektrody. Vertikální čára u elektrody Pb-Ca značí okamžik, kdy „špatný“ cyklovací režim byl nahrazen „dobrým“. Nevedlo to k oživení elektrody, což je v rozporu s nálezy, které provedli Winsel a kol. [7].

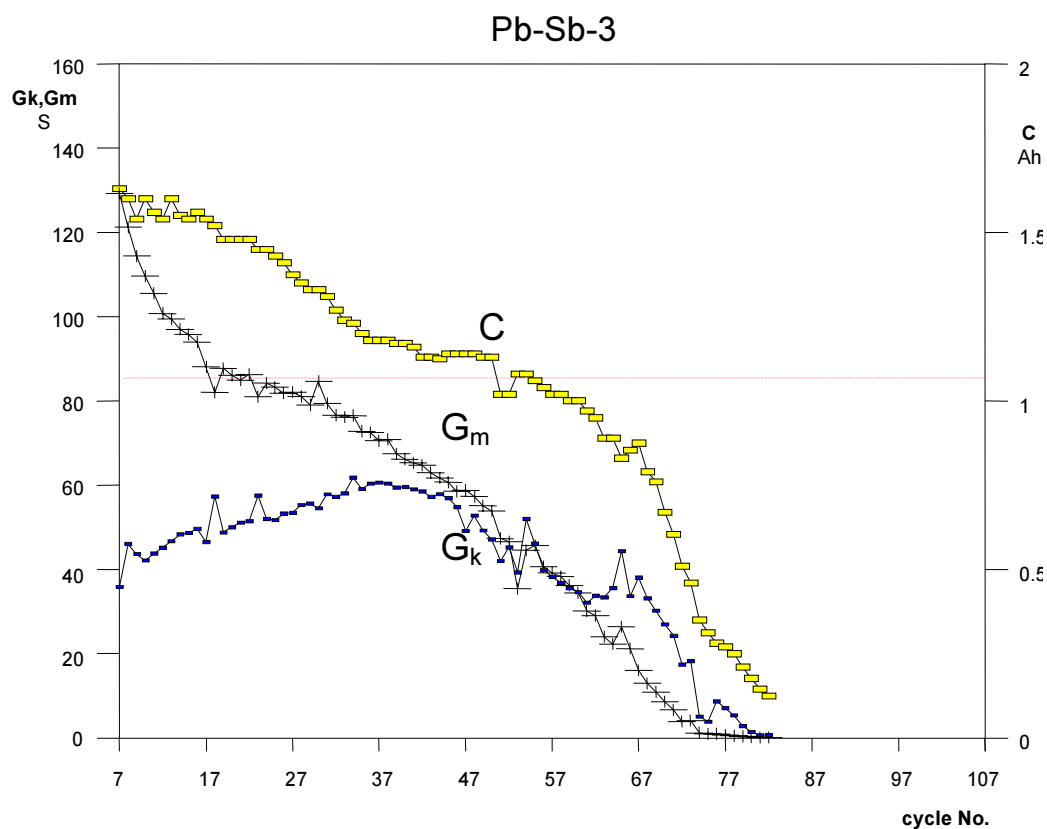
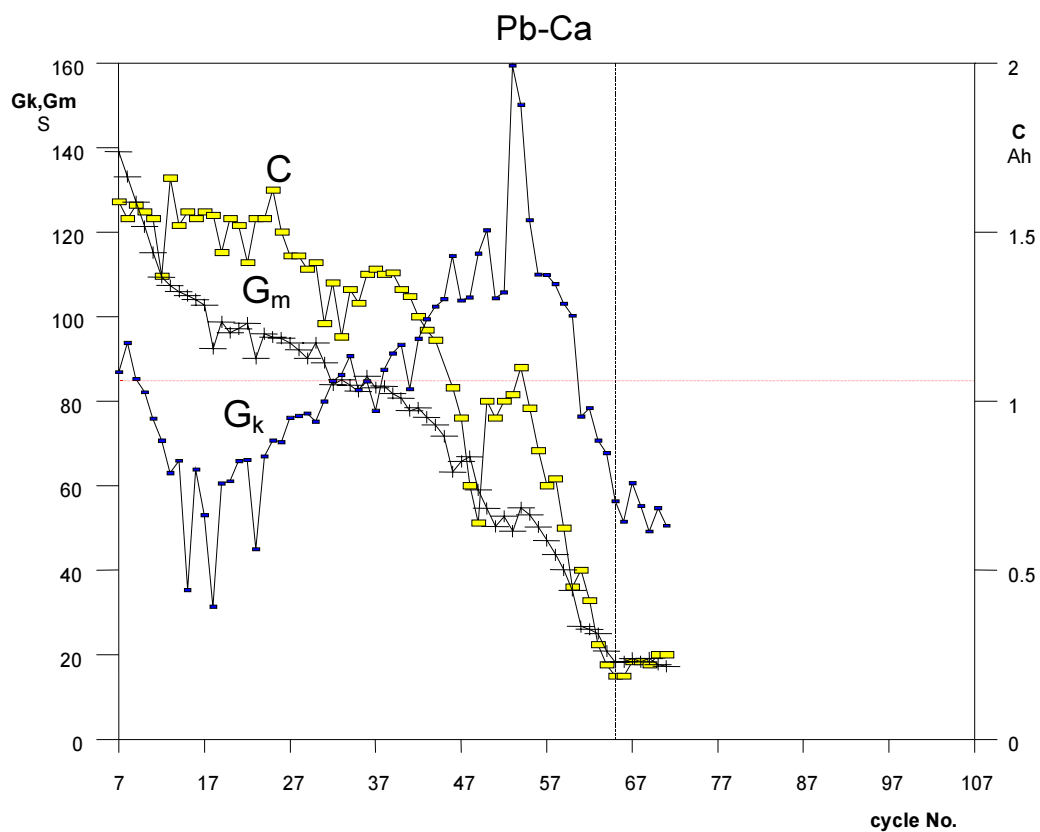
U bezantimonových kolektorů jsme pozorovali nápadný pomíjející vzestup hodnot G_k mezi 52 a 53 cyklem, korespondující s devítidenním přerušením cyklování (z důvodu údržby zařízení). U kolektorů s antimonem je z téhož důvodu patrný pokles hodnot G_k a G_m . Tato zjištění odpovídají projevům „time effect-u“, blíže popsáným v předchozí kapitole.

Podobné závislosti C , G_k a G_m na počtu cyklů jsme obdrželi pro elektrody cyklované „dobrým“ režimem, ale jejich životnost byla znatelně delší. Vyjimku tvořila elektroda s Pb-Ca kolektorem, jejíž kapacita se překvapivě zhroutila po několika cyklech. Po ukončení testu byly elektrody podrobeny dalším analýzám, kdy bylo nalezeno rozrušování a vypadávání aktivní hmoty, přičemž nebyly nalezeny žádné stopy po korozních dějích na kolektorech.

Je možné pozorovat značnou podobnost mezi křivkami kapacity a vodivosti aktivního materiálu. Kapacita lineárně vzrůstá se vzrůstem vodivosti aktivní hmoty kladné elektrody až do hodnoty odpovídající cca 80 S a poté zůstává prakticky konstantní. Takahashi a spol. [13] publikovali závislost délky vybíjení na odporu aktivní hmoty kladné elektrody (bohužel bez specifikace metody měření) ukazující tentýž jev. Podobný nález obdrželi Winsel a kol. [7], kteří však nerozlišovali mezi odporem aktivní hmoty a odporem kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota. Vzrůst odporu aktivního materiálu s délkou života (počtem cyklů) je nepochybně v relaci s úbytkem zdánlivé hustoty aktivní hmoty prokázané již dvojicí Dittmann a Sams [14].

Porovnání životnosti všech elektrod s kolektory z různých slitin olova cyklovaných jak „špatným“, tak „dobrým“ režimem (Obr. 4) ukazuje, že životnost bezantimonových kolektorů cyklovaných „špatným“ režimem klesala se zvětšujícím se množstvím cínu ve slitině a životnost kolektorů s obsahem antimonu vzrůstala podle očekávání se vzrůstem obsahu antimonu ve slitině [15]. Blahodárný vliv cínu jsme prokázali pouze u kolektorů cyklovaných „dobrým“ režimem.

Elektrody s kolektorem z čistého olova vykazují nejhorší chování: Jejich kapacita se propadla k nulovým hodnotám během prvních šesti náběhových cyklů. Pokles jejich kapacit byl doprovázen poklesem obou vodivostí G_k i G_m . Výsledky silně ukazují na přítomnost pasivace kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota, což je patrné z velmi malých hodnot G_k (ve 4. Cyklu 0,25S). Potvrzení přítomnosti pasivace kolektoru bylo získáno i ze záznamů vybíjecích křivek, které byly obvyklého tvaru, ale posunuté k nižším napěťovým hodnotám.



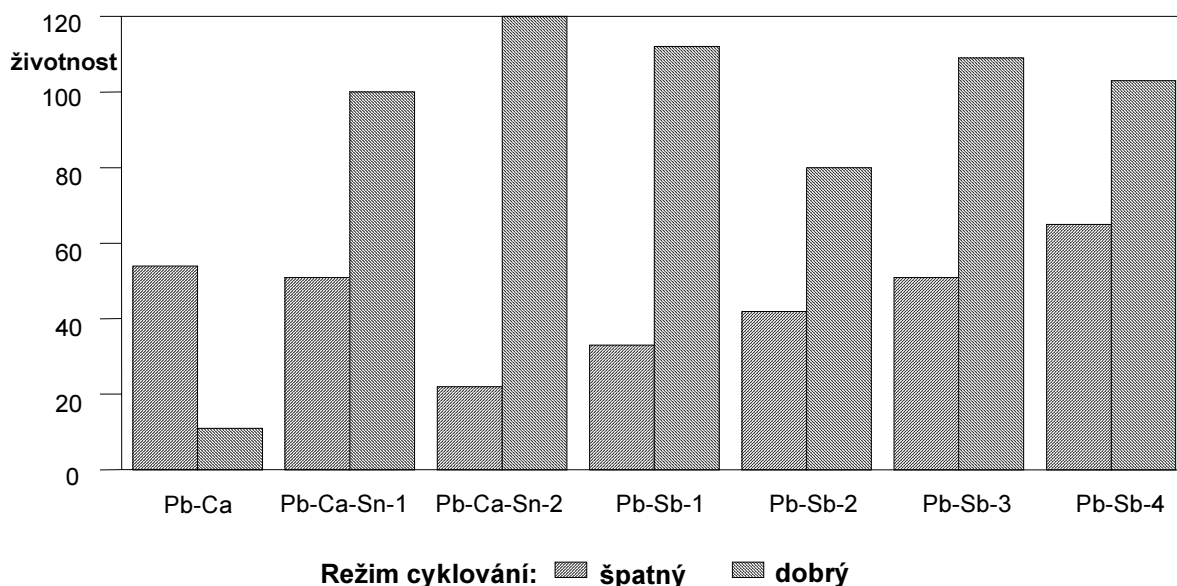
Obr. 3: Závislost kontaktní vodivosti, G_k , vodivosti aktivní hmoty, G_m , a kapacity, C , na počtu cyklů pro elektrody s kolektorem z Pb-Ca a Pb-Sb-3 – cyklováno „špatným“ režimem.

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 u 4. cyklu $I = 1,25 \text{ A}$ a $G_k = 0,25 \text{ S}$ dostaneme $IR = 0,50 \text{ V}$ – tedy úbytek napětí na přechodu kolektor-aktivní hmota skutečně odpovídá zjištěným vybíjecím křivkám. Takové chování je typickým projevem pasivace, způsobené formací vysokoodporové vrstvy na rozhraní kolektor-aktivní hmota [16,17]. Podobný náález byl učiněn dvojicí Dimitrov, Pavlov [18]. Ze svých závěrů odvodili, že PCL efekt se v globálu vztahuje k rozhraní kolektor-aktivní hmota. Tento závěr však nemůžeme podpořit, naše experimenty ukazují, že případ čistě olověného kolektoru je vyjímecný.

Je možno shrnout, že pokles kapacity byl doprovázen úbytkem vodivosti aktivního materiálu, kdežto souvislost mezi kapacitou a vodivostí korozní vrstvy na rozhraní kolektor-aktivní hmota nebyla nalezena (s výjimkou elektrody s kolektorem z čistého olova). U elektrod cyklovaných „špatným“ režimem hodnoty G_k začali klesat nejčastěji v okamžiku, kdy se jejich životnost blížila ke konci. U elektrod cyklovaných „dobrým“ režimem byly změny v hodnotách G_k relativně malé, nebo u kolektorů ze slitin s antimonem dokonce zanedbatelné. Relativně vysoké hodnoty G_k jsou nepochybně způsobeny jednak pozitivním vlivem antimonu, který potlačuje vznik PbO vrstvy [19] a jednak užitečným vlivem cínu, který zlepšuje její vodivost [17,20,21].

Jasná korelace kapacity s vodivostí aktivní hmoty jednoznačně podporuje Winselův model [7] vysvětlující PCL efekt založený na změnách chování aktivního materiálu. Teorie závislosti odporu aktivní hmoty na velikosti kapacity článku rozpracovali Bouet a Pompon [22], kteří vyvodili, že úbytek kapacity je z velké části způsoben vzrůstem odporů kontaktů mezi jednotlivými částicemi aktivní hmoty a nikoli úbytkem elektrochemické aktivity oxidu olovičitého, jak se domnívali někteří dřívější autoři [23,24].

Všechny ostatní elektrody cyklované „dobrým“ režimem dosahují větší životnosti a rozdíl mezi nimi nejsou velké.



Obr. 4: Životnost elektrod s rozdílnými kolektory; jednodinová rychlost vybíjení

5.2.2 Měření při čtyřhodinové rychlosti vybíjení

Z důvodu studia chování elektrody při stejnoměrnějším rozložení proudu jsme experiment popsáný v předchozí kapitole zopakovali s tím rozdílem, že jsme použili vybíjecí proud o velikosti 0,5A, odpovídající čtyřhodinové rychlosti vybíjení. Všechny ostatní podmínky experimentu zůstaly shodné s předchozím experimentem.

Na rozdíl od předchozího experimentu elektrody s kolektorem z čistého olova dosáhly poněkud vyšších životností. Na konci života bylo možno opět pozorovat vypadávání aktivního materiálu, přičemž nebyly pozorované žádné známky koroze kolektorů.

Vodivost aktivní hmoty

Nebyla nalezena jednoznačná souvislost mezi počátečními hodnotami G_m a složením kolektorové slitiny. Poněkud nižší hodnoty (80-110 S) byly nalezeny pro kolektory z čistého olova a částečně i pro Pb-Sb-4 slitinu. Ačkoli cín nemá zjevný vliv na počáteční hodnoty G_m , „brzdí“ pokles jejich hodnot s počtem cyklů v „dobrém“ režimu. 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 [17,21,25]. 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-ti cyklů, ve „špatném“ režimu hodnoty G_m vždy klesají.

Korelace mezi hodnotami G_m a kapacitou ve „špatném“ režimu je podobná s nálezy pro jednodinovou vybíjecí rychlost. Tatáž závislost pro „dobrý“ režim, indikuje významné uplatňování vlivu složení kolektorové slitiny a to jak pro jednodinovou, tak čtyřhodinovou rychlost vybíjení, 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

významný vliv kolektorové slitiny je patrný pro obě vybíjecí rychlosti použité v „dobrém“ cyklovacím režimu.

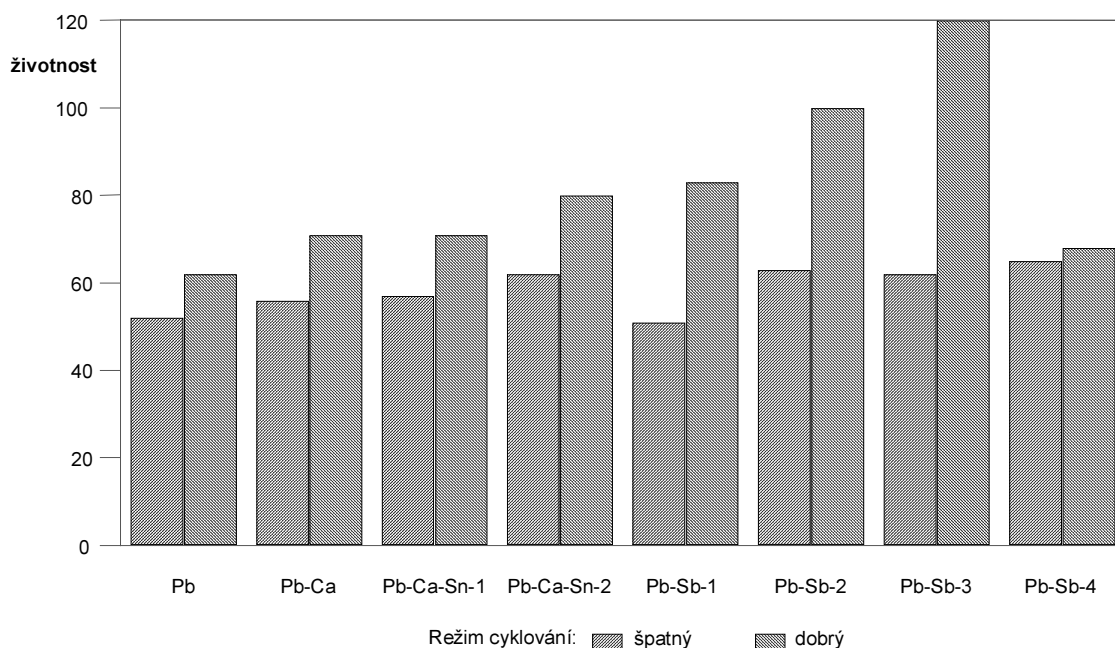
Výsledky obdržené pro jednohodinovou rychlost vybíjení jsou odlišné v tom, že pokles hodnot G_m s počtem cyklů je rychlejší, což odpovídá teorii, kterou rozpracoval Winsel a kol. [7], podle níž se krčky spojující částice aktivní hmoty (PbO₂) mnohem dříve poruší při vyšších vybíjecích proudech. Trendem je tedy větší nebo menší pokles hodnot G_m v „dobrém“ režimu a ještě větší pokles ve „špatném“ režimu. Toto chování, spolu s exitem kolektorů z čistě olovené slitiny (pro oba režimy cyklování) a kolektoru z Pb-Ca (pro dobrý režim), ukazuje že vysoká vybíjecí rychlost a pomalé nabíjení se značným přebíjením reprezentuje velmi tvrdé podmínky pro testované elektrody.

Souhrnně se dá říci, že hodnoty G_m měřené v nabitém stavu udávají „zdraví“, či mechanickou soudržnost porézní 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.

Vodivost kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota

Nejnižší hodnoty G_k na počátku experimentu byly naměřeny pro kolektory s čistým olovem, konkrétně pod 10 S a pro kolektory z antimonových slitin Pb-Sb-1 až Pb-Sb-4 v „dobrém“ režimu – kolem 20 S. Ve „špatném“ režimu, nebo pro ostatní kolektorové slitiny v obou režimech, se hodnoty G_k pohybovali od 40 S do 80 S, s výjimkou kolektoru Pb-Ca-Sn-2 ve „špatném“ režimu, kde se G_k pohybovalo mezi 80-120 S. Toto je pozoruhodné vzhledem k tomu, že Simon [21] 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. Nicméně vliv cínu na hodnoty G_k nebyl nijak jednoznačný, v „dobrém“ režimu se tento pozitivní vliv cínu neprojevil. Vývoj vodivosti kontaktního odporu kolektor-aktivní hmota není možno dát žádným způsobem do souvislosti s životností elektrod.

Porovnání životností všech elektrod a to cyklovaných jak „dobrým“, tak „špatným“ režimem je znázorněno na Obr. 5. Na rozdíl od dříve získaných výsledků pro jednohodinovou rychlost vybíjení, nyní elektrody s kolektorem z čistého olova vykazují delší životnost a elektroda s kolektorem ze slitiny Pb-Ca cyklovaná „dobrým“ režimem ukazuje delší životnost, než tatáž cyklovaná „špatným“, v soulase s očekáváním.



Obr. 5: Životnost elektrod cyklovaných „dobrým“ a „špatným“ režimem, čtyřhodinová vybíjecí rychlost

Hodnoty vodivostí kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota jsou udávány jako průměry, spočítané z aritmetických průměrů kontaktních odporů osmi měřících žebor, tvořících kolektor. Ve skutečnosti jsou hodnoty kontaktních odporů jednotlivých žebor značně rozptýleny [26], což je možno matematicky popsat následujícím kritériem K_{rel} :

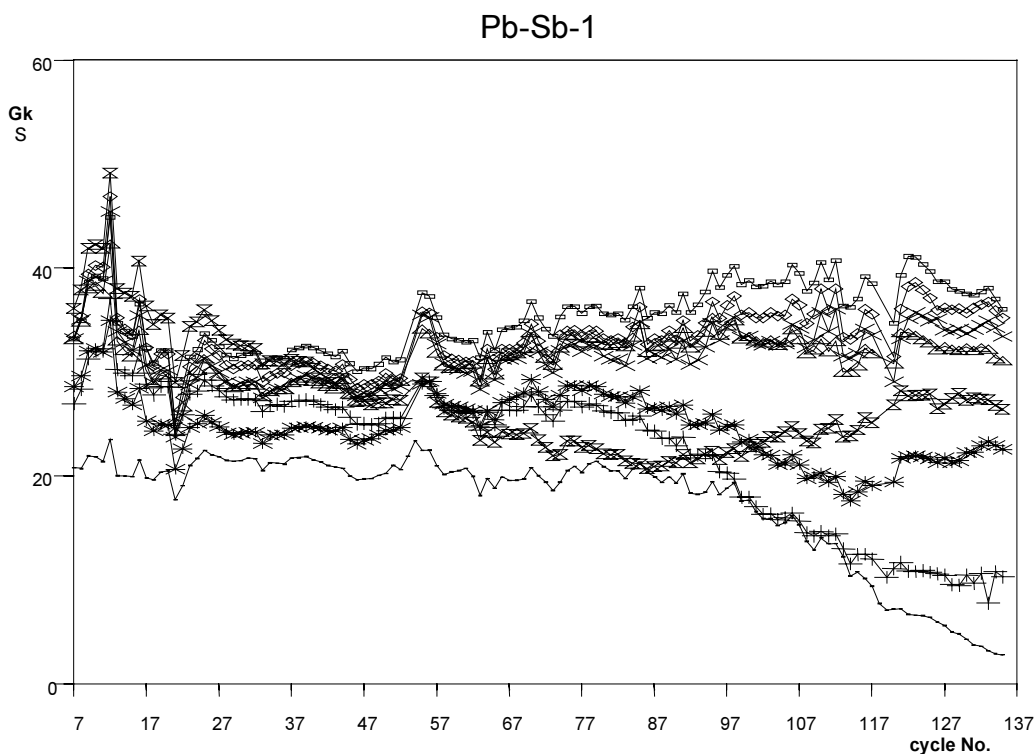
$$K_{rel} = \frac{\sqrt[4]{\frac{1}{N} \sum D_i^4}}{\bar{R}_k}$$

kde

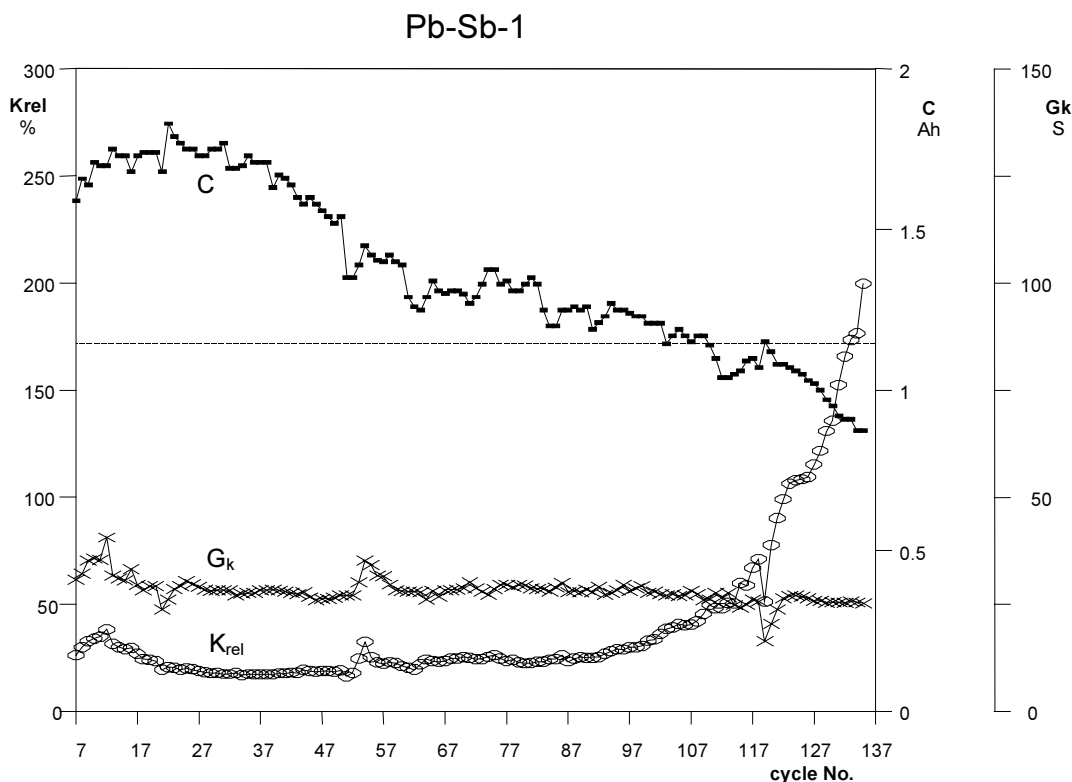
$$\bar{R}_k = \frac{1}{N} \sum R_{ki}$$

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

a N udává počet naměřených hodnot kontaktních odporů, R_{ki} , jednotlivých žebor. Toto kritérium, v porovnání se směrodatnou odchylkou, zdůrazňuje větší odchylky oproti menším. Pro ilustraci, Obr. 6 udává pro elektrodu s Pb-Sb-1 kolektorem (jednohodinová vybíjecí rychlost, „dobrý“ režim) závislost naměřené vodivosti všech žebor na počtu cyklů a Obr. 7 ukazuje pro tutéž elektrodu kritérium K_{rel} , průměrnou kontaktní vodivost kolektor-aktivní hmota a kapacitu jako funkci počtu cyklů.



Obr. 6: Změny kontaktní vodivosti jednotlivých žebér, G_k , s počtem cyklů pro Pb-Sb-1 kolektor, „dobrý“ režim, jednogodinová vybíjecí rychlost.



Obr. 7: Kritérium K_{rel} , korespondující s Obr. 11, spolu s kapacitou, C , a vodivostí kontaktní vrstvy, G_k .

Značná nehomogenita kontaktních odporů, tzn. vysoké hodnoty K_{rel} , se objevuje před koncem života především u elektrod s kolektory obsahujícími Ca (celkem v 8 případech), kdežto u elektrod s kolektory z čistého olova, nebo obsahujícími Sb se tato nehomogenita projevuje až po ukončení života. Nejmenší hodnoty K_{rel} během celého života ukazovaly elektrody s kolektory obsahujícími Sb (<50%).

Pro jednohodinovou rychlost vybíjení jsou výsledky velmi podobné. Vzrůst kritéria K_{rel} byl nalezen ve dvou případech před koncem života, v devíti po ukončení života a ve třech případech nedošlo k nárůstu K_{rel} . Porovnáním průměrných hodnot K_{rel} s životností nelze nalézt žádnou shodu.

Je tedy možno vyslovit závěr, že strmý vzrůst nehomogenity kontaktní vodivosti (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.

6 ZÁVĚR

- Nová metodologie měření in situ kontaktního odporu R_k mezi kolektorem a aktivní hmotou a odporu aktivní hmoty R_m olověného akumulátoru založená na rozdílové metodě byla vyvinuta, realizována a odzkoušena. Bylo navrženo a realizováno měřicí pracoviště. Získané výsledky svědčí o velké citlivosti a reprodukovatelnosti měření.
- Byly nalezeny relativně rychlé změny jak kontaktního odporu R_k , tak odporu aktivní hmoty R_m ihned po skončení nabíjení (tzv. time effect). Tento děj je závislý na stavu kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota (která se skládá z chemicky značně nerovnovážného systému) a v současné době není pro jeho vysvětlení (a ovlivnění) dostatek znalostí. Z tohoto důvodu bylo nutno dodržovat naprosto stejný režim měření a cyklování.
- Rozdílné žebra testované elektrody (ze stejné slitiny) ukazují rozdílné hodnoty kontaktního odporu R_k . Je vysoce pravděpodobné, že podobné rozdíly lze nalézt i v rozdílných částech v praxi používaných kolektorů. Toto může vést (zvláště při vysokých vybíjecích rychlostech) k nejednotnému zatížení aktivního materiálu s dobře známými důsledky pro užití baterií.
- Vodivostní měření laboratorních kladných elektrod ukazuje pro elektrody cyklované „špatným“ režimem (jak pro jednohodinovou, tak pro čtyřhodinovou rychlost vybíjení), že předčasný pokles kapacity (PCL) silně koreluje s úbytkem vodivosti aktivní hmoty. Obdobná závislost mezi vodivostí aktivní hmoty a kapacitou pro elektrody cyklované „dobrým“ režimem je ovlivněna složením kolektorové slitiny.
- Úbytek vodivosti aktivního materiálu při čtyřhodinové vybíjecí rychlosti je znatelně pomalejší než při jednohodinové rychlosti.
- Odpor kontaktní vrstvy mezi kolektorem a aktivní hmotou kladné elektrody nevykazuje žádnou souvislost s kapacitou. Hodnota R_k se nemění, nebo stoupá před, či po okamžiku, který je definován jako životnost dané elektrody (cyklus, kdy kapacita klesne na 2/3 kapacity v sedmém cyklu).
- Ke konci životnosti vzrůstá také „rozptyl“ hodnot kontaktních odporů jednotlivých žeber daného kolektoru. Toto však zřejmě není důvodem exitu elektrod, ale je to průvodní jev, který spolu s úbytkem kapacity má společnou příčinu.

Na základě výše uvedených nálezů lze shrnout

Předčasný pokles kapacity (PCL) je jednoznačně spjat s úbytkem vodivosti aktivního materiálu, takže pro vysvětlení PCL je možno aplikovat tzv. PCL-2 model. Wisel [7] (dává teoretické vysvětlení PCL-2 modelu) i Hollenkamp [8] (snaží se o spojení obou modelů PCL-1 i PCL-2), uvádí úbytek kapacity do souvislosti

s degradací kladné aktivní hmoty oloveného akumulátoru. Při cyklování dochází ke změnám objemu aktivní hmoty („dýchání“) a redistribuci částic na malé i velké vzdálenosti. Důsledkem je přerušení 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.

U elektrod s kolektorem z čistého olova (jednohodinová vybíjecí rychlost) byl rapidní pokles kapacity způsoben pasivací kolektoru, což je evidentní z extrémně vysokých hodnot kontaktního odporu, stejně tak jako z vybíjecích křivek.

Jako cesta k odstranění PCL efektu bylo navrženo aplikování přesně definovaného přitlaku na systém elektrod, čímž se zabrání degradaci kladné aktivní hmoty. Již první přípravné experimenty ověřily tento předpoklad a životnost vzrostla několikanásobně. V současné době je pozornost naší výzkumné skupiny upřena k optimalizaci velikosti přitlačné síly a aplikaci této síly v systému ventilem řízeného oloveného akumulátoru.

7 POUŽITÁ LITERATURA:

- [1] Calábek M., Micka K., Šandera J., *J. Power Sources*, 10 (1983) 271
- [2] Calábek M., Micka K., *Proc. Symp. on Advances in Lead/Acid Batteries*, Vol. 84-14, p. 288-301, The Electrochemical Society Inc. Pennington (USA) 1984
- [3] Calábek M., Micka K., *Electrochim. Acta*, 33 (1988) 75
- [4] Calábek M., Micka K., *J. Power Sources*, 30 (1990) 309
- [5] Hollenkamp A.F., *J. Power Sources*, 36 (1991) 567
- [6] Meissner E., *J. Power Sources*, 46 (1993) 231
- [7] Winsel A., Voss E., Hullmeine, *J. Power Sources*, 30 (1990) 209
- [8] Hollenkamp A.F., *J. Power Sources*, 59 (1996) 87
- [9] Micka K., *Chemické zdroje el. energie*, XVII (1994) 5
- [10] Tudor S., Weisstuch A., Davang S. H., *Electrochem. Technol.*, 3 (1965) 90, 4 (1966) 406, 5 (1967) 21
- [11] Tiedmann W., Newmann J., *Electrochem. Soc.*, 122 (1976) 70
- [12] Calábek M., Micka K., *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1805
- [13] Takahashi K., Tsubota M., Yonezu K., Ando K., *Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2144
- [14] Dittmann J.F., Sams J.F., *Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 553
- [15] Ellis S.R., Hampson N.A., Ball M.C., Wilkinson F., *J. Appl. Electrochem.*, 16 (1986) 159
- [16] Garche J., Anastasijevic N., Wiesener K., *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1363
- [17] Döring H., Garche J., Dietz H., Wiesener K., *J. Power Sources*, 30 (1990) 41
- [18] Dimitrov M.K., Pavlov D., *J. Power Sources*, 46 (1993) 203
- [19] Hollenkamp A.F., Constanti K.K., Koop M.J., Apateanu L., Calábek M., Micka K., *J. Power Sources*, 48 (1994) 195
- [20] Barton R.T., Mitchell P.J., Fleming F.A., *J. Power Sources*, 13 (1991) 25
- [21] Simon P., Bui N., Dabosi F., *J. Power Sources*, 50 (1994) 141
- [22] Bouet J. and Pompon J.P., *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1477
- [23] Caulder S.M., Simon A.C., *Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 1546
- [24] Yamashita J., Yufu H., Matsumaru T., *J. Power Sources*, 30 (1990) 13
- [25] Barton R.T., Mitchell P.J., Fleming F.A., *Chem. Abstr.*, 118 (1993) 208
- [26] Hollenkamp A.F., Calábek M., Bača P., Constanti K.K., Koop M.J., McGregor K., Micka K., Šmarda V., ALABC project No. AMC-003 and AMC-003A, Prog. Rep No. 7 and No. 2 CSIRO Div. Mineral Products, Melb. Commun. MPC/M-488, 1995, 31

8 CURRICULUM VITAE

Jméno: Petr Bača
Narozen: Narozen 28.7.1970 ve Zlíně
Adresa: Masarykova 52, Luhačovice
Zaměstnání: Akademický pracovník na UETE FEKT VUT v Brně, Údolní 53
E-mail: baca@feec.vutbr.cz
Telefon: +420 541 146 189

Vzdělání:

| | |
|-----------|--|
| 1984-1988 | ÚSO elektrotechnické – Gymnázium J. A. Komenského Uherský Brod |
| 1988-1993 | FEI VUT v Brně, obor elektrotechnologie |
| 1994-1997 | interní PDS na UETE FEI VUT v Brně |

9 ABSTRACT

This thesis is devoted to the study of the properties of contact layers between the collector and the active mass of the lead-acid battery plates in the course of the battery service, with main emphasis laid upon the identification of processes responsible for the Premature Capacity Loss (PCL effect) in lead-acid batteries. New findings were obtained regarding the impact of repeated cycling (charge -discharge) upon the critical regions of positive electrodes. Special attention was paid to the resistance of the active layer and to the resistance of the interphase between the collector and the active mass (contact resistance, corrosion layer resistance). The measurements were carried out on specially developed and manufactured positive electrodes by a DC difference method, which allowed to obtain the in situ data.

The results show that positive electrodes of lead-acid batteries exposed to various cycling regimes exhibit a decrease of the active mass conductance accompanying the capacity loss of the given electrode. On the other side, no clear correlation between the contact resistance and the capacity was established. This finding, which turned up without any significant difference for collector alloys Pb-Ca, Pb-Ca-Sn and Pb-Sb, shows that the PCL effect is a phenomenon that is very strongly related to degradation processes in active mass.