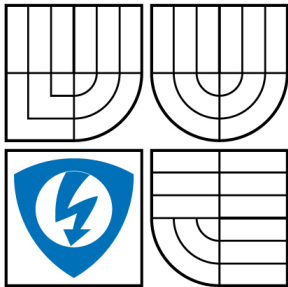


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

POUŽITÍ KONDUKTOMETRICKÉ METODY PRO MĚŘENÍ VODIVOSTI KOROZNÍ VRSTVY OLOVĚNÝCH SLITIN

USING KONDUKTOMETRIC METHOD FOR CONDUCTIVITY MEASUREMENT
OF THE CORROSIVE LAYER OF LEAD ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

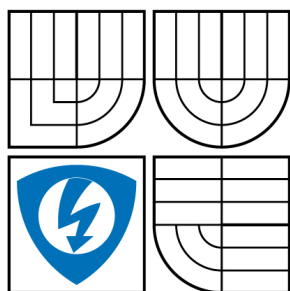
Bc. JIŘÍ NEORAL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR BAČA, Ph.D.

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Neoral Jiří Bc.

ID: 88427

Ročník: 2

Akademický rok: 2007/2008

NÁZEV TÉMATU:

Použití konduktometrické metody pro měření vodivosti korozní vrstvy olověných slitin

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Na základě dodané literatury se seznámte s aktuální situací v problematice bipolárních elektrod pro olověné akumulátory. Zaměřte se na problematiku degradace bipolárního substrátu. Seznámte se s konduktometrickou metodou měření vodivosti roztoků. Modifikujte tuto metodu tak, aby byla použitelná pro měření vodivosti korozní vrstvy kolektorů olověného akumulátoru. Sestavte články z různých typů olověných slitin, na kterých budete provádět experiment a podrobně je přerušovanému nabíjení konstantním proudem. U článků sledujte celkové napětí, potenciály elektrod, odpor korozní vrstvy kolektoru. Vyhodnoťte změny sledovaných veličin s ohledem na složení kolektorových slitin.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 11.2.2008

Termín odevzdání: 30.5.2008

Vedoucí práce: Ing. Petr Bača, Ph.D.

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

LICENČNÍ SMLOUVA

POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Bc. Jiří Neoral
Bytem: Kosmonautů 15 15/1124, 78985, Mohelnice
Narozen/a (datum a místo): 17.7.1984, Šternberk

(dále jen "autor")

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 60200 Brno 2
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

(dále jen "nabyvatel")

Článek 1

Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- disertační práce
- diplomová práce
- bakalářská práce

jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Použití konduktometrické metody pro měření vodivosti korozní
vrstvy
olověných slitin

Vedoucí/školicel VŠKP: Ing. Petr Bača, Ph.D.

Ústav: Ústav elektrotechnologie

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- tištěné formě - počet exemplářů 1
- elektronické formě - počet exemplářů 1

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.

3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ihned po uzavření této smlouvy
 - 1 rok po uzavření této smlouvy
 - 3 roky po uzavření této smlouvy
 - 5 let po uzavření této smlouvy
 - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne:

.....

Nabyvatel

.....

Autor

ABSTRAKT:

Olověné akumulátory jsou nejstarším a nejpoužívanějším typem sekundárních článků. Jejich nejčastějším použitím je coby zdroj energie startéru u automobilů. Pro nové aplikace jako je použití v hybridních elektrických vozidlech (HEV) by mohly být použity olověné akumulátory v bipolárním provedení pro jejich vysoký výkon. Bipolární olověné akumulátory ale zatím čelí výrazným technickým problémům, které limitují jejich použití v těchto aplikacích. Mezi tyto patří parazitní reakce, tvorba plynu, odvod tepla z vnitřku baterie a výrazným problémem je koroze substrátu. Diplomová práce se zaměřuje na zjištění aktuálního stavu bipolárních akumulátorů ve světě se zaměřením právě na korozi substrátu. Práce popisuje konduktometrickou metodu měření vodivosti roztoků a modifikuje ji pro měření vodivosti žebířů olověné mřížky. Z té se dá určit, že čím rychleji dochází ke ztrátám vodivosti, tím rychleji materiál koroduje. Práce dále popisuje přípravné experimenty pro ověření funkčnosti konduktometrické metody pro měření rychlosti koroze mřížky a experimenty na elektrodách z různých olověných slitin, pro které byla testována rychlost koroze.

ABSTRACT:

Lead-acid batteries are the oldest and most common type of secondary cells. Their biggest use is as a power source for a car starter. Bipolar lead-acid batteries could also be used for new applications such as power sources for hybrid electrical vehicles (HEV) for their high power. But there are still many technical problems limiting its use in these applications, which have to be overcome. This could cover parasite reactions as is gas creation, heat removal from the battery and another big problem is substrate corrosion. This diploma thesis concerns the actual state of bipolar lead batteries in the world with detail orientation to substrate corrosion. This thesis describes the conductometric method of lotion conductivity measurement and its modification for measurement of lead grid conductivity. From that we can find out, that when material loses more conductivity, the greater the corrosion. This thesis describes needed preparative experiments for assurance, that the conductometric method can be used for corrosion speed measurement and there are other experiments testing different lead alloys for corrosion speed.

Klíčová slova:

Olověné akumulátory, bipolární olověné akumulátory, substrát, konduktometrie, koroze

Keywords:

Lead-acid batteries, bipolar lead-acid batteries, substrate, conductometry, corrosion

Bibliografická citace díla:

NEORAL, J. *Použití konduktometrické metody pro měření vodivosti korozní vrstvy olověných slitin-diplomová práce*. Brno, 2008. 61 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Bača, Ph.D. FEKT VUT v Brně

Prohlášení autora o původnosti díla:

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

V Brně dne 31. 5. 2008

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na diplomovou práci. Dále děkuji Ing. Radku Bilkovi a Ing. Pavlu Abrahámovi za poskytnuté odborné rady. Též děkuji Doc. RNDr. Milanu Calábkovi, CSc. za poskytnutí prostoru k realizaci experimentálních prací. V neposlední řadě děkuji rodině a přátelům za podporu v průběhu studia.

POPISNÝ SOUBOR ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Autor: Bc. Jiří Neoral

Název závěrečné práce: Použití konduktometrické metody pro měření vodivosti korozní vrstvy olověných slitin

Název závěrečné práce ENG: Using konduktometric method for conductivity measurement of the corrosive layer of lead alloys

Anotace závěrečné práce: Olověné akumulátory jsou nejstarším a nejpoužívanějším typem sekundárních článků. Jejich nejčastějším použitím je coby zdroj energie startéru u automobilů. Pro nové aplikace jako je použití v hybridních elektrických vozidlech (HEV) by mohly být použity olověné akumulátory v bipolárním provedení pro jejich vysoký výkon. Bipolární olověné akumulátory ale zatím čelí výrazným technickým problémům, které limitují jejich použití v těchto aplikacích. Mezi tyto patří parazitní reakce, tvorba plynu, odvod tepla z vnitřku baterie a výrazným problémem je koroze substrátu. Diplomová práce se zaměřuje na zjištění aktuálního stavu bipolárních akumulátorů ve světě se zaměřením právě na korozi substrátu. Práce popisuje konduktometrickou metodu měření vodivosti roztoků a modifikuje ji pro měření vodivosti žeber olověné mřížky. Z té se dá určit, že čím rychleji dochází ke ztrátám vodivosti, tím rychleji materiál koroduje. Práce dále popisuje přípravné experimenty pro ověření funkčnosti konduktometrické metody pro měření rychlosti koroze mřížky a experimenty na elektrodách z různých olověných slitin, pro které byla testována rychlost koroze.

Anotace závěrečné práce ENG: Lead-acid batteries are the oldest and most common type of secondary cells. Their biggest use is as a power source for a car starter. Bipolar lead-acid batteries could also be used for new applications such as power sources for hybrid electrical vehicles (HEV) for their high power. But there are still many technical problems limiting its use in

POPISNÝ SOUBOR ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

these applications, which have to be overcome. This could cover parasite reactions as is gas creation, heat removal from the battery and another big problem is substrate corrosion. This diploma thesis concerns the actual state of bipolar lead batteries in the world with detail orientation to substrate corrosion. This thesis describes the conductometric method of lotion conductivity measurement and its modification for measurement of lead grid conductivity. From that we can find out, that when material loses more conductivity, the greater the corrosion. This thesis describes needed preparative experiments for assurance, that the conductometric method can be used for corrosion speed measurement and there are other experiments testing different lead alloys for corrosion speed.

Klíčová slova: olověné akumulátory, bipolární olověné akumulátory, substrát, konduktometrie, koroze

Klíčová slova ENG: lead-acid batteries, bipolar lead-acid batteries, substrate, conductometry, corrosion

Typ závěrečné práce: diplomová práce

Datový formát elektronické verze: pdf

Jazyk závěrečné práce: čeština

Přidělovaný titul: Ing.

Vedoucí závěrečné práce: Ing. Petr Bača, Ph.D.

Škola: Vysoké učení technické v Brně

Fakulta: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav / ateliér: Ústav elektrotechnologie

Studijní program: Elektrotechnika, elektronika, komunikační a řídicí technika

Studijní obor: Elektrotechnická výroba a management

OBSAH

1	ÚVOD	11
2	OLOVĚNÝ AKUMULÁTOR	13
2.1	HISTORIE AKUMULÁTORŮ	13
2.2	APLIKACE	14
2.3	ZÁKLADNÍ PARAMETRY GALVANICKÝCH ČLÁNKŮ	15
3	BIPOLÁRNÍ ELEKTRODY	16
3.1	PRINCIP FUNKCE NORMÁLNÍ BATERIE	16
3.2	PRINCIP FUNKCE BIPOLÁRNÍ BATERIE	19
3.3	POROVNÁNÍ S MONOPOLÁRNÍM ŘEŠENÍM	20
4	SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ BE	22
4.1	PROBLÉMY U KONVENČNÍCH BATERÍ	22
4.2	PROBLÉMY BIPOLÁRNÍCH AKUMULÁTORŮ	24
4.3	VÝHLEDY KE ZLEPŠENÍ.....	26
4.4	SUBSTRÁTOVÉ MATERIÁLY POUŽÍVANÉ VE SVĚTĚ	26
4.4.1	<i>Baterie využívající Ebonex</i>	26
4.4.2	<i>Další materiály</i>	28
5	KONDUKTOMETRICKÁ METODA	34
5.1	POPIS KONDUKTOMETRICKÉ METODY	34
5.2	PRINCIP MĚŘENÍ.....	35
6	PRAKTICKÁ ČÁST	41
6.1	PŘÍPRAVNÉ EXPERIMENTY	41
6.1.1	<i>Frekvenční závislost reálné a imaginární složky impedance</i>	42
6.1.2	<i>Časová závislost měřené impedance</i>	44
6.1.3	<i>Závislost velikosti měřené impedance na přiloženém napětí</i>	47
6.2	HLAVNÍ EXPERIMENT	51
6.2.1	<i>Vyhodnocování impedančních měření na elektrodách s různým složením kolektorových slitin</i>	51
7	ZÁVĚR	59
8	POUŽITÁ LITERATURA	60

1 Úvod

Olověné akumulátory se řadí mezi sekundární články. „Sekundární články lze oproti článkům primárním znovu dobít, a to ve stovkách až tisících cyklů. Chemické reakce, které v nich probíhají, jsou vratné, s účinností často značně převyšující 99%.“ [1] Olověné akumulátory vynalezené roku 1859 francouzským fyzikem Gastonem Planté jsou nejstarším typem nabíjecích baterií. Během doby se na velmi vysoké úrovni zvládly všechny aspekty technologie jejich výroby. Jsou poměrně levné, spolehlivé a co do instalovaného výkonu v současné době představují ve světovém měřítku asi 60% všech prodaných baterií. [1]

Přesto, že mají druhý nejnižší poměr měrné energie na hmotnost a stejně tak nízký poměr měrné energie na článek, jejich schopnost produkovat vysoké proudy znamená, že články zůstávají relativně dobrým zdrojem měrného výkonu na hmotnost. Tato schopnost v kombinaci s nízkou cenou z nich dělá ideální řešení pro použití v automobilech jako napájení startéru. Také se používají ve vysokozdvížných vozících, kde se jejich velká hmotnost projevuje jako výhoda, protože je využívána jako protiváha zvedaného nákladu. Dále se olověné akumulátory používají v zálohovacích systémech, telekomunikačních zařízeních, generátorech a počítačových datových centrech.

Olověné baterie jsou používány v širokém spektru různých aplikací s různými požadavky na jejich vlastnosti a pracovní cyklus. Ve vozidlech s vnitřním spalovacím motorem baterie poskytuje rychlý krátký impuls vysokého proudu pro nastartování vozidla a nižší ustálený proud pro ostatní účely; baterie zůstává po většinu času v režimu vysokého stavu nabití. Totéž platí pro baterie používané v záložních systémech v telekomunikacích i v dalších aplikacích s nepřerušovaným napájením, v takových aplikacích by baterie měla být jen zřídka podrobena vybití. Na druhé straně od baterií pro elektrická vozidla (EV) se očekává, že podstoupí hluboká vybití a opětná nabití v průběhu periody několika hodin. Mezi těmito mezními případy jsou baterie v hybridních elektrických vozidlech (HEV) a v akumulacích jednotkách pro systémy vzdálené dodávky energie (RAPS). Baterie v nich stráví většinu času ve stavu částečného nabití (PSOC), často poblíž 50 % nabití. [1]

Ve všech případech baterie musí být schopna poskytnout adekvátní energii. Toto může být vážnější požadavek spíše pro baterie v EV a HEV než pro baterie v RAPS systémech, založených na solární energii. Pro mobilní aplikace je důležitým parametrem také hmotnost baterie. V podstatě by baterie měla mít vysokou specifickou energii, tj. vysoký energetický výkon na jednotku hmotnosti Wh/kg. Vysoká nabíjecí účinnost (náboj odevzdaný při vybití / náboj dodaný při nabíjení) je také významný parametr šetřící primární energii.

Bezpodmínečně nutná je také přijatelná cena. Faktory, které je nutno vzít v úvahu jsou počáteční cena baterie, životnost baterie a přidružené náklady na údržbu. Olověné akumulátory jsou nejvhodnější pro středně a velkovýkonové systémy akumulace energie, protože nabízejí přijatelnou kombinaci výkonových parametrů a ceny, která je podstatně nižší v porovnání s alternativními systémy. [1]

Pro použití v hybridních automobilech se dají uvažovat olověné akumulátory s elektrodami v bipolárním provedení právě pro jejich vysoký výkon. Pro komerční použití v aplikacích hybridních automobilů ale čelí bipolární olověné akumulátory některým závažným technickým problémům, které jejich použití limitují. Jedním z těchto problémů je koroze mřížky v kyselině sírové. Náš tým se zaměřil právě na zjišťování rychlosti koroze mřížky různých olověných slitin, za účelem zjištění vhodného materiálu.

Metodou měření rychlosti koroze mřížky používanou ve světě je měření za použití mikroskopu pozorováním povrchu žeber. Náš tým se však rozhodl pro zcela jiný přístup. Aby bylo možno vyhodnocovat rychlost koroze efektivně, je vhodné pozorovat změny elektrických veličin mřížky, které jsou s korozí mřížky přímo související. Proto jsme se rozhodli měřit vodivost jednotlivých žeber, která se v důsledku časového působení elektrolytu H_2SO_4 bude měnit. Další otázkou, která vyvstala, byla volba metody pro měření vnitřního odporu. Pro měření byla zvolena konduktometrická metoda, kterou bylo potřeba pro naše účely modifikovat.

2 Olověný akumulátor

2.1 Historie akumulátorů

První baterie byla vynalezena roku 1800 Alessandro Voltem. Ačkoliv měla obrovskou hodnotu pro experimentální účely, její omezení ji činily nepraktickou pro větší odběry proudu. Později byl vynalezen vlhký článek roku 1836 Johnem Fredericem Daniellsem, který poskytoval proud spolehlivěji a byl převzat pro průmyslové účely. Byl používán jako staniční zařízení, zejména v telegrafních sítích, které byly v té době bez elektrické sítě jediným praktickým zdrojem elektřiny. Tyto takzvané vlhké články používaly tekuté elektrolyty, a proto někdy docházelo k prosakování elektrolytu ven, pokud nebylo zajištěno správné zacházení. To z těchto článků činilo nepříliš vhodnou variantu pro přenosná zařízení. Koncem devatenáctého století, byly vynalezeny suché články, které nahradily tekutý elektrolyt pastou. Důsledkem bylo zvýšení přenosnosti, těchto elektrických zařízení. [2]

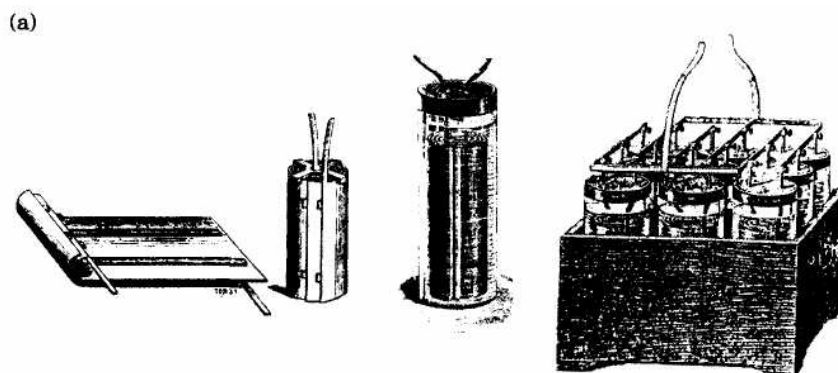
Tab. 1 Historie akumulátorů [2]

1800	Voltův článek
1836	Daniellsův článek
1844	Groveův článek
1859	Olověný akumulátor (první nabíjecí), Gaston Planté
1866	Leclancheův článek
1887	Zinko-Uhlíkový článek (první suchý článek)
1899	Ni-Cd
1903	Ni-Fe
1955	Alkalická baterie
1980	Ni-Mh
1970	Lithium
1990	Li-Ion

Před příchodem olověného akumulátoru byly všechny články vytěženy až do stavu úplného vybití. V roce 1859 Gaston Planté vynalezl olověný akumulátor. První baterii, která umožňovala nabíjení proudem opačné polarity. Plantého první model se skládal ze dvou olověných plátů oddělených gumovými pásky stočenými do spirály. Tyto akumulátory byly prvně použity pro osvětlení vlakových souprav zastavujících ve stanici.

V porovnání s ostatními bateriemi, Plantého akumulátory byly dost velké na to, kolik dokázaly udržet energie. Nicméně byly schopny produkovat znatelně větší proudy ve špičce. Měly také velmi nízký vnitřní odpor, takže jeden akumulátor mohl být použit k napájení několika obvodů. [2]

Historický vývoj primárních a sekundárních článků je zobrazen v tab. 1 a na obr. 1 vidíme článek a baterii designu podle Gastona Planté.



Obr. 1 Článek a baterie Gastona Planté [1]

Co se týče bipolárních olověných akumulátorů, Kapitza a Heath patentovali bipolární olověné akumulátory ve dvacátých letech 20. století. V prvních bipolárních olověných akumulátorech byly použity olověné pláty jako substrátový materiál. Materiály aktivní hmoty byly formovány Plantého procesem. Pláty byly skládány mezi gumové těsnění. Tyto baterie mohly poskytovat proud o proudové hustotě mezi 2 a 5 A/cm² po dobu několika milisekund s hustotou energie 2kW/l. Výrazný pokrok ve vývoji bipolární baterie nebyl, dokud Biddick a Nelson nemodifikovali baterii v šedesátých letech tím, že umožnili těsnit a ventilovat bez dalších změn v parametrech baterie. Problémy u Kapitsového bipolárního akumulátoru byly problémy s těsněním, koroze substrátu a malá kapacita. Od šedesátých let, byly používány pasty aktivního materiálu pro nahrazení Plantého procesu pro zvýšení kapacity akumulátoru. Modifikace olověného substrátu a studie dalších materiálů umožnily zlepšení těsnění a zpomalily korozi substrátu. [3]

2.2 Aplikace

Články se zaplavenou konstrukcí, navržené pro aplikace hluboké vybití, jsou často používány v elektrických vozidlech, jako jsou vozíky na golfové hřiště, také rozsáhlé systémy záložní energie pro telefonní a počítačová centra.

Gelové akumulátory jsou používány v záložních systémech pro alarmy a menší počítačové systémy (zejména v nepřetržitých napájecích systémech). Dále se používají pro elektrické skútry, elektrická kola a vojenské aplikace. Na rozdíl od zaplavených článků jsou gelové články uzavřené, s tlakovými ventily pro případ přebití. V normálním použití nemůže elektrolyt přetéct ven.

AGM (Absorbed glass mat) články jsou také uzavřené a používány v bateriích elektrických vozidel, stejně jako v aplikacích, kde hrozí vysoké riziko překlpení baterie na stranu (např. u motocyklů).

Olověné akumulátory jsou často používány při nouzovém osvětlení v případě selhání napájení.

Také se používají ve vozidlech, jako jsou zvedací vozíky, u kterých se velká váha projevuje jako výhoda (může posloužit jako protiváha zvedanému nákladu). Velké množství olověných článků je používáno v záložních zdrojích telekomunikačních zařízení.

Také se používají jako zdroj u konvenčních (diesel-elektrických) ponorkách a také v nukleárních ponorkách. [4]

Nejrozšířenější použití je startovací baterie automobilů.

2.3 Základní parametry galvanických článků

- **druh článku** - primární (po vybití nelze nabít), sekundární (akumulátor, lze nabít)
- **elektromotorické napětí** - velikost napětí mezi elektrodami nezatíženého článku [V]
- **vnitřní odpor** - velikost odporu článku při průchodu elektrického proudu [Ω]
- **elektrický výkon** - množství energie, které je článek schopen dodat za jednotku času, články s velkým výkonem se označují jako tvrdé zdroje, články s malým výkonem se označují jako měkké zdroje [W]
- **celková elektrická energie**, kterou lze dostat z čerstvého článku až do úplného vybití [základní jednotka Joule, používá se [kWh]
- **měrná energie** - podíl celkové energie a hmotnosti článku [Wh/kg]
- **hustota energie** - podíl celkové energie a objemu článku [J/m^3 , kWh/m³]
- **životnost článku** - doba dodávání energie při běžném zatížení [s], nebo počet cyklů u sekundárních článků
- **nabíjecí proud a nabíjecí doba** - pro sekundární články (akumulátory) [A, s]
- **účinnost** - podíl vydané a dodané energie akumulátorů [bez jednotky, nebo procenta]
- **cena** - ovlivněna cenou materiálu [Kč]
- **kapacita** – náboj, který je článek schopen dodat [Ah] [5]

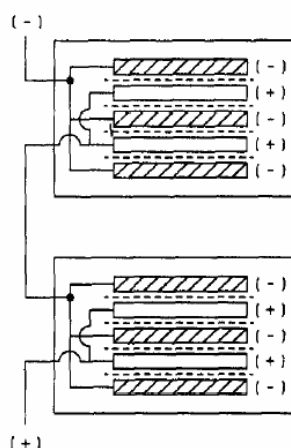
3 Bipolární Elektrody

3.1 Princip funkce normální baterie

Nejběžnější design olovených baterií má formu plochých desek. Tyto jsou připravovány napastováním pomocí pasty z oxidů olova a kyseliny sírové na vodivou mřížku z olova nebo olovené slitiny, které slouží jako proudový kolektor. Desky jsou pak následně formovány. Alternativním designem článků je užití kladné elektrody s aktivní hmotou uloženou v trubicích, v centru s proudovým kolektorem. Takové 'trubkové elektrody' zabraňují opadávání kladné aktivní hmoty během cyklování. V poslední době je design článků zaměřený na velkovýkonové aplikace, kde kladná a záporná elektroda je oddělena separátorem ze skelných mikrovláken a jsou smotány do podoby válce („tzv. spirálová konstrukce“). Toto uspořádání napodobuje původní návrhy Plantého. [1]

Klasické baterie, které se používají např., jako startovací baterie automobilů pracují v monopolárním provedení.

Typický monopolární design, je ukázán na obr. 2.



Obr. 2: Monopolární design

V nabitém článku je činnou hmotou schopnou přijímat a vydávat elektrický proud oxid olovičitý PbO_2 , který má čokoládově hnědé zbarvení a na záporných deskách šedé houbovitě olovo Pb . Elektrolytem je roztok kyseliny sírové H_2SO_4 v destilované vodě.

Při vodivém spojení akumulátoru s vhodným spotřebičem dochází ke vzniku uzavřeného vybíjecího okruhu. V baterii protéká elektrický proud od záporné desky ke kladné.

Během vybíjení nastává složitá přeměna činných hmot na deskách obojí polarity. Rozpadem molekul kyseliny sírové vznikají kladné ionty vodíku H^+ a záporné ionty kyselinového radikálu SO_4^{II-} . Jsou to hmotné částice nesoucí elektrický náboj. Z nich je vodík

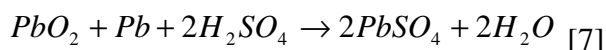
přitahován ve směru proudu ke kladné desce, kdežto zbývající část $\text{SO}_4^{\text{II-}}$ k záporné desce. U kladných desek přichází vodík do styku s oxidem olovičitým PbO_2 , uvolňuje z něho část kyslíku O, a spojuje se s ním na vodu H_2O . Kyselina sírová, obsažená v pórech desek, se spojuje se zbylým oxidem olovnatým PbO a vytváří síran olovnatý PbSO_4 a vodu.

Při vybíjení se tedy váže kyselina sírová, obsažená v deskách, při čemž se tvoří a uvolňuje voda. Na záporné desce se spojují uvolněné díly kyseliny sírové s houbovitém olovem na síran olovnatý. [6]

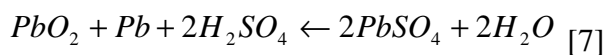
Síranové ionty obsažené v elektrolytu se váží s olovem desek obojí polarity na síran olovnatý a elektrolyt řídne kvůli vytvářející se vodě. Na konci vybíjení je na deskách obojí polarity síran olovnatý PbSO_4 a elektrolyt je silně zředěn vodou. Při nabíjení probíhá v akumulátoru elektrochemický děj, přeměna látek, obráceným směrem než při vybíjení.

Elektrochemické pochody, probíhající v akumulátoru při vybíjení a nabíjení lze dobře vyjádřit – nepřehlíží-li se k dílčím reakcím – rovnicemi:

Vybíjení:



Nabíjení:



Při nabíjení protéká článkem proud ve směru od kladné desky k záporné. Působením elektrického proudu se na deskách obojí polarity rozkládá síran olovnatý a složitým pochodem vzniká na kladné desce původní činná hmota tj. oxid olovičitý a na záporné desce houbovité olovo. Kyselinový radikál SO_4 při tomto ději přechází do elektrolytu, čímž se hustota elektrolytu zvětšuje. Během nabíjení se tedy síran olovnatý na deskách obojí polarity uvolňuje, přechází do elektrolytu a jeho hustota se zvětšuje. [6]

Jednotlivé články jsou sestaveny ze sad vzájemně do sebe zasunutých a pravidelně se střídajících kladných a záporných desek. Ty jsou od sebe izolovány separátorem. Uloženy jsou v článkové komoře nádoby baterie, kde svými dolními okraji dosedají na zvýšená žebra, mezi kterými je odkalovací prostor na usazování opotřeбенé činné hmoty z desek.

Jednotlivé články jsou zakryty článkovými víčky, která mají menší otvory pro kladný a záporný vývod článku a střední větší otvor, sloužící k nalévání a doplňování elektrolytu. Otvor je uzavřen zátkou, opatřenou průduchy, které umožňují odchod plynů, tvořících se při normálním provozu akumulátoru. [6]

Jeden z problémů s články u olovených akumulátorů je, že články mění objem, jak se baterie nabíjí a vybíjí. Konečný produkt při vybíjení PbSO_4 má jiný objem, než produkty

v nabitém stavu Pb (-) a PbO_2 (+). Z článků postupně odpadává aktivní hmota během vybíjení. Na tyto odpadlé částičky, je vyhrazen prostor, aby se vodivé částičky nezachytávaly mezi žebry a nedocházelo ke zkratům.

Kapacita baterie (v Ah nebo Wh) je silně závislá jak na rychlosti vybíjení, tak i na teplotě. Přitom při nižším vybíjecím proudu roste hloubka vybíjení a tím pádem klesá životnost olověné baterie – vybíjecí reakce se zúčastňuje větší množství aktivní hmoty a urychlují se degradační mechanismy.

Důležitým parametrem článku je jeho vnitřní odpor. Ten je velmi malý (na úrovni setin až tisícín Ω v závislosti na typu baterie) ale silně závisí na teplotě, hustotě elektrolytu a stavu aktivní hmoty. Při vybíjení narůstá přibližně na dvojnásobek oproti nabitému stavu a snižování teploty má za následek jeho zvýšení asi o 0.4% na 1 K.

Mezi hlavní části olověné baterie patří elektrody, separátory, elektrolyt, nádoba s víkem, ventilační a některé další prvky.

Elektrody sestávají z nosné části (mřížky) a aktivní hmoty. Mřížka jakožto nosná konstrukce elektrody musí být především dostatečně mechanicky odolná a mřížka kladné elektrody navíc nesmí podléhat oxidaci (korozi), která vyvolává konverzi slitiny olova na oxid olova s nižší mechanickou pevností a elektrickou vodivostí; oxidaci ovšem nelze nikdy zcela odbourat, neboť ji diktují zákony termodynamiky. Mřížka záporné elektrody neoxiduje, nemusí být zvlášť ošetřena a mechanicky musí pouze udržet požadované množství aktivního materiálu. Mřížky bývají vyrobeny ze slitiny olova (čisté olovo by bylo příliš měkké); užívá se především slitin $Pb - Ca$ nebo $Pb - Sb$, s příměsí aditiv jako Sn , Cd a Se , které zvyšují jejich odolnost proti korozi. Tyto slitiny mají současně vyšší mechanickou pevnost.

Pokud se jedná o tvar elektrod, rozeznáváme dva typy: ploché a trubkové. Záporné elektrody jsou vždy ploché, kladné mohou mít tvar obojí. Aktivní materiál pochází z oxidu olovnatého PbO , jenž byl původně přichycen na mřížku ve formě pasty. Ten se pak elektrochemicky přemění na oxid olovičitý PbO_2 na anodě a na Pb na katodě. Samotná pasta kromě PbO obsahuje kyselinu sírovou a vodu.

Velmi důležitou vlastností elektrod je jejich pórovitá struktura umožňující průnik elektrolytu do objemu elektrod. Porozita nabitých elektrod může být až 50 % a střední průměr pórů je u kladných elektrod 0.2 až 2 μm a u záporných elektrod okolo 10 μm .

Při přeměně PbO_2 na $PbSO_4$ narůstá objem aktivní hmoty. Olověná mřížka je přitom napínána a v nepříznivém případě by mohla prasknout. Proto je nebezpečné přílišné vybíjení. Při opačném procesu vzniká při tvorbě PbO_2 mechanické pnutí v matici, v jehož důsledku se PbO_2 láme na menší a menší částičky. Tyto částičky ztrácejí mezi sebou kontakt a špatně vedou proud na mřížku. Tím narůstají Jouleovy ztráty a dochází k poklesu kapacity. Navíc při

konci nabíjení se na kladné elektrodě uvolňuje kyslík a ten strhává uvolněný PbO_2 , který pak padá ke dnu nádoby, kde tvoří kal.

K zamezení opadávání aktivní hmoty se do mřížek přidává antimon. Povrchová vrstva antimonu příznivě ovlivňuje adhezi PbO_2 k mřížce, zlepšuje elektrický kontakt a zmenšuje kontaktní odpor mezi mřížkou a aktivní hmotou. K potlačení vypadávání aktivní hmoty se též používá syntetických vláknitých materiálů (např. polytetrafluoretylen, polypropylen aj.) do aktivní hmoty kladné elektrody.

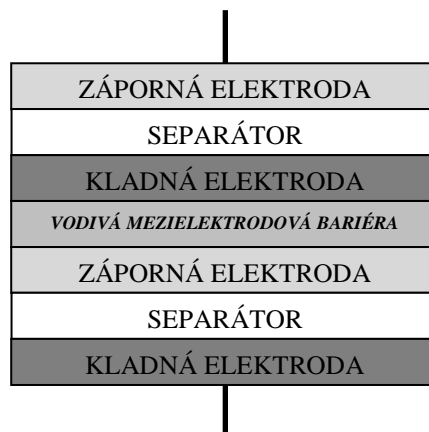
Separátory jsou vyrobeny z mikroporézního pryžového materiálu nebo z mikroporézního polyetylenu. Někdy se používá i sintrovaný polyvinylchlorid (PVC) nebo vysoce porézní skelná vlákna. Elektrický odpor separátorů je rozhodující v aplikacích vyžadujících vysoké vybíjecí proudy (např. u startovacích akumulátorů), a proto je předepsána jeho nejvyšší možná hodnota.

Elektrolytem je, jak již bylo řečeno, vodný roztok H_2SO_4 . Změnou jeho hustoty lze významně ovlivňovat kapacitu a životnost baterie. Většinou se jedná o kapalinu, do níž jsou ponořeny jednotlivé desky. Někdy je však zahuštěn, nebo kompletně absorbován v separátorech.

Nádoba musí snést namáhání způsobené tíhou vnitřních částí baterie a vnitřní tlak od plynů, které vznikají během její výroby nebo provozu. Nejčastěji používaným materiálem bývá polypropylen, ale setkáváme se i s kopolymery polyolefinů, PVC, pevnou pryží apod. Pokud v klasické baterii vznikne během nabíjení nebo provozu vnitřní přetlak, musí se přebytek plynů odvést ventilačními otvory umístěnými zpravidla ve víku. [1]

3.2 Princip funkce bipolární baterie

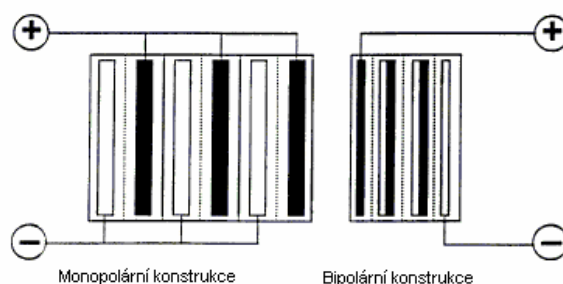
„Schematický diagram bipolární baterie je znázorněn na obr. 2. Komponenty jsou umístěny v nádobě a proud protéká skrz baterii až ke koncovým plátům (monopóly). Proud teče kolmo přes každý dipól. Rozložení tohoto proudu elektrodou je mnohem stejnoměrnější, než v monopolárním provedení. Každý bipolární systém se chová jako bariéra článku a má pozitivní aktivní hmotu (PAM) na jedné straně a negativní aktivní hmotu (NAM) na straně druhé. Mikropóry separátoru definují mezielektrodovou mezeru a zadržují elektrolyt kyselinu sírovou.“ [8]



Obr. 3: Bipolární článek

3.3 Porovnání s monopolárním řešením

Na obr. 4 vidíme porovnání bipolární a monopolární konstrukce. Ze schématu je zřejmé, že v monopolární konstrukci jsou pláty skládány vedle sebe a pomocí propojek jsou zapojeny paralelně. U bipolární konstrukce mají pláty jen dva vývody na stranách. Jedná se o zapojení do série.



Obr. 4: Bipolární a monopolární konstrukce

Monopolární akumulátor poskytuje vysoké kapacity ale malý výkon, bipolární naopak. Vnitřní propojovací vodiče, které jsou potřeba, aby tekla proud v monopolárním designu, jsou ukázané na obr. 4. U bipolárních akumulátorů propojky nejsou potřeba, což redukuje hmotnost i vnitřní odpor. Díky tomu, že přívody v bipolárním designu jsou na každém konci akumulátoru a tok elektronů je kolmý k elektrodě, je zajištěna rovnoměrná distribuce proudu elektrody. Odporové ztráty, které se vyskytují v elektrodě v monopolárním designu jsou tak prakticky eliminovány. Následkem toho, bipolární design může mít významně vyšší hodnoty výkonu ve srovnání s tradičním monopolárním designem. [8]

Nevýhodou bipolárních baterií je to, že kapacita (Ah) je nízká, protože každý článek má jen jednu sadu relativně tenkých pozitivních a negativních elektrod. Několik elektrod může být zapojeno paralelně v monopolární buňce, tyto designy mají výhodu v malovýkonových, aplikacích s vysokou kapacitou. Modely akumulátorů byly využity k simulaci výkonu

bipolárního olověného akumulátoru a byly srovnávány s ostatními druhy akumulátorů. Ve všech typech akumulátorů, výkon a kapacita jsou komplexní funkce mnoha parametrů, například vybíjecí rychlosti a teploty. Výkon a proudová hustota proudu silně závisí na rychlosti vybíjení.

Bipolární olověné baterie mohou poskytovat vysoké proudové hustoty v různých aplikacích, včetně vybíjení a nabíjení kondenzátorů velmi vysokým pulzním proudem, startování automobilů a letadel. Zvyšování použití elektrického vybavení v automobilech si žádá více a více energie od automobilových baterií. Bipolární řešení se stávají více atraktivními coby napájení hybridních elektrických vozidel k pokrytí špičkového výkonu při akceleraci. Vysokonapěťové bipolární baterie mohou také být výhodné v staničních aplikacích.

U konvenční baterie je proud generován aktivní hmotou a prochází proudovým kolektorem a skrz vnější obvod až dosáhne dalšího článku. V bipolární konfiguraci aktivní hmoty různých polarit jsou umístěny na dvou stranách bipolárního substrátu. Proud proto může téct skrz substrát do dalšího článku. Díky mnohem kratší elektrické cestě jsou sníženy ohmické ztráty v obvodu. Objem baterie je snížen díky odstranění vnějších obvodových materiálů, jako jsou propojky, podpěrky a štítky.[3]

U bipolárních olověných akumulátorů je hlavní role substrátu. Substrát slouží, jako mezičlánkové propojení a nese aktivní hmotu. Těsní od sebe také elektrolyt a jednotlivé články. Musí zůstat elektricky vodivý v prostředí, kde olovo koroduje a oddělí elektrolyt mezi jednotlivými články během života baterie. Zároveň by měl zamezit parazitním reakcím v baterii. Proto musí být substrát elektricky vodivý, izolovat od kyseliny sírové, stabilní v potenciálovém rozmezí baterie, musí mít vysoké kyslíkové a vodíkové přepětí, být netečný k reakcím baterie, nepropustný pro elektrolyt, mít dobrou přilnavost pro aktivní hmotu baterie a snadné utěsnění. Úspěch ve vývoji bipolárních substrátů velmi závisí na identifikaci materiálů, které mají všechny zmíněné vlastnosti. [3]

4 Současný stav poznání BE

Olověné akumulátory jsou vyráběny na každém kontinentu a v téměř každém státu. Více než tři čtvrtiny těchto produktů jsou používány v automobilových aplikacích. Olověné akumulátory tvoří 60% objemu všech prodaných baterií celosvětově. [9]

Bipolární design je vhodný pro hybridní automobily z následujících důvodů:

V principu není nutná kovová mřížka, pokud proud teče z jedné strany bipolárního systému na druhou.

Homogenní proudová hustota je možná na rozdíl od monopolárního designu. Monopolární konfigurace má omezenou životnost (méně než 50 000 cyklů). Při nabíjení a vybíjení dochází k sulfataci nižších částí pastovaných mřížek.

Technologie výroby pro olověné akumulátory jsou vyvinuté a nenákladné, přes potenciálně škodlivé účinky olova na zdraví.

Vnitřní odpor je mnohem menší než u monopolárních designů.

Olovo je velmi levný materiál. Mnoho dalších typů baterií používají materiály, které jsou méně dostupné (např. Ni, Co) a drahé (nebo by byly, kdyby došlo na masovou výrobu).

Je zde možnost mnohem vyššího vnitřního tlaku než u monopolárního designu. To vyžaduje použití separátoru ze skelných vláken, které vydrží vysoký tlak.

4.1 Problémy u konvenčních baterií

Konvenční baterie Konvenční baterie (tj. s volným elektrolytem, tzv. „zaplavená konstrukce“) obvykle trpí jedním nebo více z následujících pěti degradačních mechanismů:

1. Expanze kladné elektrody

Vyskytuje se jak v rovině desky (když je mřížka roztahována rostoucí korozní vrstvou) tak ve směru kolmém k rovině desky (vlivem expanze vlastní aktivní hmoty). Vybíjení a zpětné nabíjení způsobuje expanzi aktivního materiálu, protože pevný produkt vybíjecí reakce PbSO_4 zabírá podstatně větší objem než reagující aktivní hmota (PbO_2). Nabítí článku obnoví většinu PbO_2 , ale ne do původního objemu. Naopak záporná elektroda nemá stejnou tendenci expandovat, zřejmě protože olovo je měkčí než oxid olovičitý a proto aktivní materiál je snadněji komprimovatelný. Rostoucí expanze kladné elektrody v průběhu cyklování způsobuje rostoucí separaci zrn aktivního materiálu až do mezního stavu, kdy jednotlivé částice aktivní hmoty jsou elektricky oddělené a aktivní hmota je tudíž neschopná dalších elektrochemických reakcí.

2. Vysoušení elektrolytu

Vývin vodíku a kyslíku během přebíjení může redukovat objem elektrolytu do té míry, že část aktivní hmoty ztratí spojení s kapalným elektrolytem. V otevřeném článku oba tyto plyny unikají a důsledkem je celkový úbytek vody v roztoku, která se proto musí periodicky doplňovat. Tento proces se dále může urychlovat, vysoušením se zvyšuje vnitřní odpor baterie, což může následně způsobit přehřátí během nabíjení a následkem toho zvětšené množství odpařené vody. Je třeba také podotknout, že na sklon baterie k plynování může mít silný vliv přítomnost nečistot.

3. Stratifikace kyseliny sírové

Při nabíjení je tvořena kyselina sírová uvnitř a mezi deskami elektrod - v těchto místech má kyselina větší koncentraci a tím i hustotu a tudíž se usazuje ve spodní části článku.

Vytvoření vertikálního koncentračního gradientu kyseliny může dát vznik nestejněměrnému využití aktivního materiálu a následkem toho se zkracuje životnost článku vytvářením nevratné formy PbSO_4 (tzv. nevratná sulfatace).

4. Neúplné nabíjení

Když je některá z elektrod opakovaně nedobíjena, buď kvůli špatnému nabíjecímu režimu, nebo následkem fyzikálních změn, které brání elektrodě dosáhnout adekvátního potenciálu, pak většinou dochází k rychlému poklesu kapacity baterie.

5. Koroze

Mřížka kladné elektrody podléhá korozi. Rychlost tohoto degradačního procesu je ovlivněna: složením mřížky a její mikrostrukturou, potenciálem kladné elektrody, složením elektrolytu, teplotou. Produkty koroze mají obecně vyšší elektrický odpor než mřížka a tím klesá i výkon baterie. V mezních případech má koroze za následek rozpad mřížky a zhroucení kladné desky.

Snaha o minimalizaci jednotlivých degradačních mechanismů vedla k následujícím poznatkům:

1. Expanze kladné elektrody

Použitím slitiny olova a antimonu se zvětší mez tečení kladné mřížky a tak se zpomalí růst v rovině desky. Pro deskové uspořádání expanze kladné elektrody může být zmírněna aplikací komprese na skupinu desek. Trubkové kladné elektrody mají separátory ve tvaru úzkých dlouhých trubiček, které zabrání aktivní hmotě v expanzi a postupnému odpařování. Nicméně použití slitin antimonu s olovem nese s sebou vedlejší negativní jev, protože antimon při korozi mřížky kladné elektrody přechází do elektrolytu a následně se dostává na

zápornou elektrodu, kde snižuje vodíkové přepětí a tím způsobuje při nabíjení větší plynování na záporné elektrodě.

2. Vysoušení elektrolytu

Vysoušení elektrolytu může být vykompenzováno průběžným doléváním destilované vody do elektrolytu.

3. Stratifikace kyseliny sírové

Stratifikace kyseliny sírové může být odstraněno promícháváním kyseliny pomocí záměrného plynování během prodlouženého přebíjení baterie.

4. Neúplné nabíjení

Baterie pracující v režimu částečného nabití (v hybridních elektrických vozidlech (HEV) a v akumulčních jednotkách pro systémy vzdálené dodávky energie (RAPS) vyžadují pro udržení své kapacity periodické cykly úplného nabití. [1]

4.2 Problémy bipolárních akumulátorů

Bipolární baterie ještě nejsou komerčně úspěšné kvůli výrazným technickým problémům, které limitují jejich životnost. Parazitní reakce jsou větší než u monopolárních řešení, protože tloušťka aktivního materiálu je relativně menší v oblasti proudového kolektoru. Tato skutečnost ovlivňuje jak životnost bipolárního substrátu, tak celkovou životnost. Bipolární řešení musí být kompletně uzavřené, aby se eliminovaly ztráty elektrolytu, které se vytváří, když jsou ventilovány plyny spolu s aerosolem kyseliny. Další významné problémy ve vývoji bipolárních řešení jsou nalezení stabilního vodivého substrátu a odvod tepla z vnitřku baterie během rychlých cyklů vybíjení a nabíjení. [8]

Mnoho bipolárních baterií, které byly testovány, používaly olovené pláty jako materiál substrátu. Ačkoliv olovo je dobrý vodič, tak tloušťka olova je limitována jeho hmotností. Na druhou stranu, čím užší se olovo stane, tím rychleji koroduje skrz a vytváří elektrolytickou cestu mezi články, vytváří tedy zkrat v bipolárním svazku.

Dalším problémem je samovybíjení, které je zvyšováno o řád, když jsou aplikovány na olovený substrát jen úzké vrstvy oxidu olovičitého. Ale přes všechna tato omezení, jsou využívány řešení bipolárních baterií, které používají olovené substráty.

Úsilí zvýšit specifický výkon za poslední dekády dosáhl 40 až 50 Wh.kg⁻¹ při průměrné vybíjecí rychlosti. Nicméně řešení poskytující tyto vylepšené specifické výkony ještě nejsou masově vyráběny ze dvou hlavních důvodů. [8]

- Zaprvé zvýšené použití materiálu odhalilo nové druhy chyb, které musí být překonány, než bude dosaženo odpovídající životnosti.

- Zadruhé uživatelé žádali nízko-údržbové ventilem řízené řešení. Tyto řešení mají neodmyslitelně nižší specifickou energii a typicky nejdou cyklovat tak dobře, jako tradiční zaplavené baterie vyrobené ze slitin antimonu a olova.

Hlavní limitující faktor pro lepší využití materiálu je transport kyseliny do pórovitých elektrod. Transport kyseliny může být zlepšen vytvořením tenčích nebo více pórovitých elektrod nebo zvýšením proudění kyseliny. Byly provedeny rozsáhlé studie na člancích, kde kyselina je nucena téct přes elektrody. Pokud se prokáže, že tento přístup může být úspěšný, mohlo by být dosaženo hustoty měrné energie 50 až 60 Wh.kg⁻¹. Naneštěstí takové vysoké využití materiálu zatěžuje elektroaktivní materiály a ničí strukturu a vodivost desek. Tyto efekty jsou obzvláště závažné u pozitivních elektrod, ale zdají se být menší v přítomnosti aditiv, jako je antimon, arsen a bismut. Momentálně jsou prošetřovány dva modely navržené k vysvětlení těchto efektů: (i) Pavlovův gel-krystalový model. (ii) Kúgelhaufen model nebo také model aglomerátních sfér od Winsela a spolupracovníků a Meissnerův. [8]

Dalším typem selhání v aplikacích hlubokého vybíjení je formování odporových korozivních produktů na pozitivní mřížce. Pokud je potenciál pozitivní desky příliš nízký při hlubokém vybíjení, mohou být vytvořeny izolační vrstvy tvořené oxidy olova a sulfáty olova izolující aktivní materiál od proudového kolektoru. Řídící cykly elektrických vozidel ukazují tento fenomén dost jasně. Fáze zrychlení jízdního cyklu snižuje pozitivní potenciál k velmi nízkým napětím na konci vybíjení a to snižuje délku života v porovnání s vybíjením konstantním proudem. Baterie konstruované z čistého olova nebo mřížek olovo-uhlík jsou na tento problém zvláště citlivé. Použití cínu ve slitině mřížky zvyšuje výkonnost nízko-údržbových, nebo ventilem řízených řešení. Přidání kyseliny fosforečné do baterií s gelovým elektrolytem také zvyšuje dobu života.

Dochází ke korozi pozitivní desky proudového kolektoru, někdy s vytvořením odporové bariérové desky mezi mřížkou a aktivním materiálem.

Různé druhy baterií překonávají tyto typy degradace a díky tomu dosahují delší životnosti. S každým dalším zlepšením se ale objeví nový problém který je potřeba vyřešit.

Největší problém při vytvoření baterií s vysokou životností je čas potřebný k cyklování baterií až do poruchy. Když velké baterie cyklují mnohokrát přes tisíc cyklů, testování nových řešení bude trvat nejméně rok. Z tohoto důvodu je potřeba zrychlených testů, aby se minimalizoval čas. Naneštěstí, zrychlené testy je náročné vytvořit, protože degradace musí být urychleny beze změny příčiny poruchy. Vývoj teoretického pochopení poruch a modelů, které dovolují simulovat cyklus života, mohou být nejlepším přístupem. Na tomto poli bylo dosaženo málo výsledků kvůli komplexnosti problému a požadovaným výpočetním zdrojům.

Klíčová otázka, která v minulosti znevýhodňovala olověné akumulátory, jsou kratší životnost a nutnost údržby. Další problémy u některých aplikací zahrnovaly neadekvátní hustotu energie a životnost pouzdra. Další problémy jako je bezpečnost, dopad na životní prostředí a recyklovatelnost materiálu se stávají kritičtější, než byly v minulosti. [8]

4.3 Výhledy ke zlepšení

Je potřeba zlepšit korozní odolnost, snížit váhu a vyvinout levný materiál pro bipolární substrát. Bylo vynaloženo hodně práce k nalezení materiálu, který splňuje všechny tyto požadavky. Do dneška nebylo dosaženo toho, aby byly uvedeny komerční bipolární olověné akumulátory na trh. Je potřeba vyřešit některé další materiálové a jiné problémy. Ačkoliv bipolární koncept je využíván, žádné materiály pro palivové články nejsou aplikovatelné pro olověné akumulátory. To je hlavně způsobeno relativně vysokými požadavky pro korozní odolnost u olověných akumulátorů. Proto byl vytvořen evropský projekt BILAPS (Bipolar Lead-Acid Power Source), který má za cíl vyvinout vysoce vodivý a proti korozi odolný materiál pro masovou produkci.

Aplikace hybridních automobilů vyžadují více než 100 000 mělkých nabíjecích-vybíjecích cyklů, aby se jednalo o uspokojivou životnost a přijatelnou cenu.

Stav nabití (SoC) během cyklu je často držen v rozmezí 40-60% a představuje zvýšené riziko rekrystalizace síranu olovnatého během cyklů vedoucí ke snížení kapacity a zvýšení vnitřního odporu.

Přes jejich úspěchy, jsou olověné akumulátory sužovány nadvýrobou, komoditním trhem, konsolidací průmyslu a sezónní povahou trhu. Hlavní nové trhy, jako jsou elektrická vozidla, vysokozdvížné vozíky, uchovávání solární energie jsou stále nejisté.

4.4 Substrátové materiály používané ve světě

4.4.1 Baterie využívající Ebonex

Keramické materiál oxidu titanu, typicky Ti_4O_7 a Ti_5O_9 , jsou vyráběny společností Atraverda Ltd. v U. K. pod registrovanou obchodní značkou Ebonex. Materiály jsou dostupné v mnoha formách pro komerční použití v aplikacích vyžadujících elektrickou vodivost s výbornou odolností proti korozi a oxidaci. [10]

Ebonexo-keramický vodič kovového typu má vodivost (až $300 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) srovnatelnou s uhlíkem, ale má daleko lepší odolnost proti oxidaci. Tato kombinace odolnosti vůči korozi, oxidaci a elektrická vodivost může být vysvětlena Magneliho fází titanových oxidů. Struktura je rutilový oxid titaničitý, který může být popsán, jako síť TiO_6 osmistěnnů, sdílejících konce v rovině a konce podél os kolmých na tuto rovinu. Magneliho fáze (Ti_nO_{2n-1}) může být definována, jako ostříhaná rutilová struktura, která obsahuje kyslíkový deficit ve struktuře

formováním ořezávajících krystalových rovin podél n-té roviny osmistěnu. Např. Ti_4O_7 má jednu vrstvu TiO pro každé tři TiO_2 vrstvy. Vrstva TiO je připojena k přilehlé TiO_2 vrstvě přes sdílené plošky místo sdílených konců jako u rutilu titanu. Výsledek je vodivý pás těsně ohraničený titanem. Vodivost materiálů Ebonexové keramiky se zvyšuje od TiO vrstev a chemický odpor od TiO_2 vrstev mezi kterými je chráněna vrstva TiO. [10]

Na poli baterií je tato kombinace vlastností zkoumána při použití jako aditivum v širokém spektru zařízení na uchování/přeměnu energie s patřičným důrazem na pozitivní aktivní hmotu (PAM) olověných akumulátorů. Použití Ebonexového prášku a vybraných vláken bylo ukázáno, že zlepšit využití aktivní hmoty pozitivní aktivní hmoty. Zlepšení v dostupné kapacitě je okolo 15-17% a bylo pozorováno u plochých typů automobilových baterií obsahujících nízkou úroveň Ebonexových vláken. Zahrnutí Ebonexové keramiky si dává za cíl zlepšit propojitelnost aktivního PbO_2 materiálu a vyztužit aktivní hmotu. [10]

Srovnávací studie potenciálních příměsí pozitivní pasty ukázala, že Ebonexová keramika je nejefektivnější při rychlém vybíjení.

Klíčovou vlastností Ebonexových elektrod, jako náhražky olověných mřížek, je jejich lehká váha, korozní odolnost u řešení s kyselinou sírovou a široký rozsah elektrochemického potenciálu. K vytvoření vrstev používá moduly, které mají mřížkový vzor k udržení pasty aktivního materiálu a k definování tloušťky aplikované pasty.

Tab. 2 zobrazuje seznam některých fyzikálních vlastností pro srovnání olověných a Ebonexových kompozit. Nižší vodivost Ebonexového kompozitu v porovnání s olověným není problém u bipolárních baterií, kde proud teče přes baterii jenom v kolmé rovině plát na plát, např. pro 36/42V baterii odpor bipolárního plátu je méně než $40\mu\Omega$ a pro kombinaci všech 19 plátů je celkový odpor méně než $1m\Omega$.

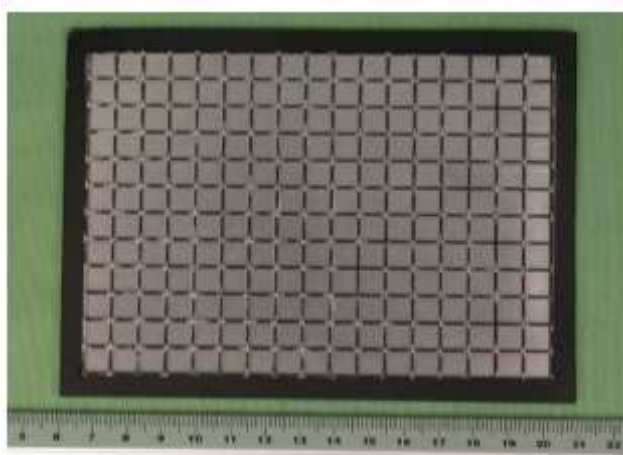
Tab. 2: Fyzikální vlastnosti olověných a Ebonexových kompozitních elektrod

Vlastnosti	Olověný kompozit	Ebonex
Hustota ($g.cm^{-3}$)	11,35	2,27
Vodivost ($S.cm^{-1}$)	48,544	2
Rozsah napětí (V vs Pb/PbSO ₄)	-1,8 až +2,2	-1,5 až +3,2

Široké spektrum provozního potenciálu Ebonexové keramiky zobrazené v tab. 2 ukazuje, že Ebonexové materiály fungují jako netečný vodivý substrát a nereagují elektrochemickými reakcemi na záporné, ani kladné aktivní hmotě u olověných akumulátorů. V porovnání s uhlíkovými, kompozitními, bipolárními, substrátovými materiály mají užší operační rozsah, a nebudou u nich probíhat reakce vyskytující se na kladné elektrodě, vedoucí k rozšířené tvorbě kyslíku a oxidaci uhlíku, které vedou ke konečnému selhání elektrody, pokud přijde do

styku s kyselinou sírovou. V porovnání s uhlíkovými materiály je Ebonexová keramika čistě netečná v provozním prostředí olověných akumulátorů a nevyžaduje ochrannou vrstvu olova, aby se předešlo korozi, ale vnitřní vrstva tenké olověné fólie mezi aktivní pastou a Ebonexovým substrátem byla shledána vhodnou pro zlepšování přilnavosti pasty.

Testy vyčerpání také prokázaly výbornou nepórovitost stejně jako odolnost proti kyselině sírové po mnoho let. [10]



Obr. 5. Typická deska z Ebonexu

Typické desky Ebonexového kompozitního materiálu zobrazuje obr. 5, obrázek zobrazuje Ebonexovou bipolární elektrodu před napastováním aktivním materiálem. Výsledný modul má mřížkový vzor k nanášení pasty aktivním materiálem. Velikost plátu ukázaného na obr. 5 (150mm x 110mm) má naměřenou kapacitu 6,5 Ah. [10]

4.4.2 Další materiály

Většina výzkumu bipolárních řešení se zaměřovala na nalezení alternativních materiálů pro bipolární substráty, které by redukovaly váhu a minimalizovaly vedlejší reakce v bipolárních bateriích. Alternativní substrátové materiály musí uspokojit množství kritérií, včetně stability přes více než 2V pro olověné akumulátory, vysoké přepětí kyslíku, vodíku a dobrou vodivost. Navíc aktivní materiál musí dobře přilnout k substrátu a substrát musí být schopen vydržet bez poruchy změnou v objemu aktivního materiálu, které se objevují během nabíjení a vybíjení. [8]

Bylo navrhováno množství vodivých materiálů jako přímé náhrady pro olověný proudový kolektor, jako plniva pro plastové kompozitní materiály a ochranné filmy, které by chránily proudové kolektory vyrobené z olova či jiných kovů před korozi. Tyto materiály obsahují uhlík, vodivé keramiky, oxidy titanu, přechodové oxidy a metaolovičitan baria, stejně jako skelná vlákna potažená oxidem cínu. [8]

Uhlík je nerozpustný v kyselině a je stabilní pro negativní desky, ale má sklon k rozkladu u pozitivních desek při potenciálu vyšším než 1,5 V, proti standardní vodíkové elektrodě. Rao a kolektiv vyvinuli stabilní uhlíko-propylenový substrát pro 1,21 g/cm³ kyselinu sírovou za podmínek nalezených u pozitivní elektrody jak v nečinnosti, tak během nabíjení. Reportují pomalou tvorbu kyslíku a oxidu uhelnatého dokonce v nečinnosti. Předpověděli dobu života v letech při teplotě 20° C, ale jen hodiny při 70° C. [8]

Byly zkoumány různé vodivé keramické materiály pro substráty bipolárních baterií. Některé z těchto materiálů mají dobrou stabilitu a vodivost a dobře lpí na aktivním materiálu. Křehkost keramiky je nevýhodou, která může vést k rozbití a zkratování když dochází k přetížení a objemovým změnám, které se objevují v aktivním materiálu během nabíjení a vybíjení. Hayfield patentoval použití Magneliho fáze oxidu titanu jako elektrodového materiálu. Tyto fáze se pohybují od Ti₄O₇ -> Ti₅O₉ a jsou chemicky stabilní v kyselině sírové. Mají vysoké vodíkové a kyslíkové přepětí, jsou elektrochemicky stabilní pro potenciály elektrody PbO₂, ale nestabilní pro Pb. Na rozdíl od mnoha keramických oxidů, oxidy olova a olovo se vážou dobře k těmto materiálům. Při vyšších stavech oxidace, oxid titanu není vodivý, zatímco při nižší oxidaci se rozpouští materiál v kyselině. Jedna používaná metoda je formování oxidu titanu do požadované struktury a redukování pomocí vodíku, aby byla vytvořena Magneliho fáze. Ačkoliv je tohle komerčně atraktivní přístup, homogenost konverze materiálu se stává problematickou při zvyšování tloušťky oxidu titanu. Taktéž se snižuje její pórovitost. [8]

Bullocková a Kao patentovali použití BaPbO₃ a dalších vodivých oxidů v substrátech bipolárních olověných akumulátorů. Používali tohoto materiálu jako vodivého plniva u kompozitních vodivých polymerů, jako keramického substrátu, jako filmu u olovo-bariových metaolovičitanových laminátů a jako nekorozivní plášť na olovnaté a jiné kovy. Demonstrovali pokovení mřížky metaolovičitanem baria a potom plátování vnějších vrstev olova snížením míry korozivnosti a růstu při vyšších teplotách. Metaolovičitan baria je elektrochemicky stabilní, ale je rozkládán velmi pomalu v kyselině sírové, přičemž se tvoří síran barnatý a oxid olovičitý. Poloviční životnost tohoto materiálu v 1,255. gr/cm³ kyselině sírové při 20° C byla předpovězena na 3,4 roku. Oxid olovičitý stabilizuje materiál, olověný plášť chrání před útokem kyseliny. Koroze se objevila, protože metaolovičitan baria se dostal mezi vrstvy olova a vytvořil tak bariéru pro cyklus kyslíku přes olověný korozní film do další vrstvy olova. [8]

Další materiál, který byl patentován pro použití v bateriích, jsou skelná vlákna pokrytá oxidem cínu, který byl dopován fluoridovými ionty, aby byl vodivý. Vodivý kompozitní materiál byl vytvořen plněním termosetovou pryskyřicí (jako epoxid) s vlákny. Tenká folie olova je potom připojena k tomuto kompozitnímu materiálu pryskyřičným lepidlem plněným

grafitem, aby byla vytvořena bipolární struktura. Skelným vláknem plněný plast je pokryt pozitivní pastou a olověný plát negativní pastou. [8]

Ačkoliv bylo učiněno mnoho pokroku ve vývoji substrátových materiálů a řešení pro bipolární olověné akumulátory, komerční produkty ještě nejsou prověřeny. Musí být vyřešeny další problémy, jako utěsnění a odvádění tepla, aby se maximalizovala bezpečnost, životnost a výkon těchto řešení. Bennion a kolektiv ukázali, že plynová rekombinace může být rozšířena přidáním malého množství polytetrafluorethylenového prášku do vláknového separátoru. Použití nekorodujících substrátů může také minimalizovat vznik vodíku, který je způsoben korozi pozitivní mřížky, a redukuje míru samovybíjení. Protože materiály a řešení jsou radikálně odlišné od konvenčních monopolárních olověných akumulátorů. Potřeba pro menší, lehčí a výkonnější baterie pro aplikace, jako jsou elektrická vozidla, je v současnosti stimulována k pokračování výzkumu nespolehlivých bipolárních olověných akumulátorů. [8]

Další hlavní oblastí výzkumu je zlepšení specifické energie a životnosti při hlubokém vybíjení monopolárních baterií. Tyto oblasti jsou spojeny dohromady, protože jsou neoddělitelné a často se vzájemně doplňují. Automobilové baterie budou cyklovat tisíckrát při startech, ale energie doručená během cyklu je velmi malá. Na druhou stranu baterie, které jsou hluboce vybíjeny při nízkých až středních rychlostech vybíjení, můžou cyklovat pouze několiksetkrát, protože využití materiálu je mnohonásobně vyšší. [8]

Při vývoji bipolárního olověného akumulátoru pro Agenturu ochrany životního prostředí (Environmental Protection Agency), Biddick a kolektiv použili pozlacený titan a vodivé plasty, jako bipolární substrátový materiál. Pozlacený titan byl zavržen v ranném stádiu jejich programu, kvůli problémům s dosažením přilnavosti nepórového zlatého plátu a s použitím titanu, jako použitelné konfigurace. Komerčně dostupné vodivé epoxidy a termoplasty s plnivem jako je uhlík, grafit, měď a stříbro byly také zavrženy, protože reagovaly s prostředím článku. Jako vhodné plnivo se ukázal být skelný uhlík od Beckwith Karbon (CA, USA). Jejich snahy byly zaměřeny na vývoj a výrobu rozličných plastů plněných práškem ze skelného uhlíku. Jako výsledek byl vytvořen epoxido-skelný uhlíkový substrát. Avšak jejich snaha vložit a formovat aktivní hmotu na tento substrát selhaly kvůli meziplošné korozi na kladné straně substrátu. Mezitím byly vyvinuty některé jiné plastové materiály vhodné pro substrát jako polyvinyliden fluorid, prodávaný pod názvem „Kynar“ a Noryl-731 polyfenylenoxid od General Electric. Yardney International a Exxon vyvinuli některé další uhlíko-polymerové kompozitní materiály za použití Vulcan XC-72 uhlíku jako plniva pro zinko-bromové baterie.

Oxid cíničitý SnO_2 je známý jako vodivý a stabilní materiál v naředěné kyselině sírové. Oxid cíničitý SnO_2 pokrývá skleněné elektrody, byl používán jako indikátor elektrochemických systémů od roku 1964. Bylo patentováno množství procesů pro plátování

oxidem cíničitým na sklo a keramické kostry rozličných tvarů. Dopovaný oxid cíničitý byl používán v Jet Propulsion Laboratory a u jejich subdodavatele ENSCI v osmdesátých letech minulého století. Zpočátku oxid cíničitý pokrývající skelná vlákna byl přidáván do kladné pasty pro zlepšení vodivosti, tvárnosti a prodloužení životního cyklu. Tento materiál byl také nanesen na polypropylen, který byl laminován pláty olova, aby tak vytvořil monopolární elektrodu. Tyto plastové kompozity byly pórovité a proto tyto monopolární elektrody nemohly být přeměněny na bipolární substrát. [3]

Titan byl jedním ze zvažovaných kovů pro bipolární substráty. Avšak titan se může rozpustit při vybíjecím potenciálu olověného akumulátoru. Je nutná další ochrana kovu, jako je pokovení zlatem, či olovem, laminování olovem, nebo vodivými plasty. Takovéto ochranné pokovení ale zvyšuje váhu a cenu. International Nickel Company (INCO) zjistila jednu z možností pro modifikaci titanu pro olověné akumulátory. Impregnovali olovo do slinuté elektrody z titanového prášku. Tato elektroda byla použita společností ESB Technology, nyní Exide Management and Technology Company, v jejich vývoji bipolárních akumulátorů pro pohon elektrických vozidel pro ministerstvo energetiky. [3]

Zatímco byly zjištěny problémy ve vývoji pravého bipolárního substrátu, byly popsány alternativní konfigurace.

V JCI hledali materiál plniva plastového kompozitního substrátu pro bipolární olověné akumulátory. Metody a procedury byly vyvinuty, aby filtrovaly vodivá plniva. Testovací zařízení jsou navržena tak, aby vyhodnocovala požadované vlastnosti zmíněné výše pro každý možný materiál plniva. Metody zahrnují test rozkládání, aby byla zjištěna chemická stabilita plniva v kyselině sírové, polarizační test simulující nabíjecí podmínky pro elektrochemickou stabilitu substrátu, cyklická voltampérová charakteristika aby bylo zjištěno přepětí kyslíku a vodíku. [3]

Kao a kolektiv navrhli soustavu testů a testovali 120 různých substrátových materiálů.

Plniva byly testovány na chemickou stabilitu, přepětí vodíku/kyslíku, pórovitost plastového kompozitu v tomto pořadí. Pokud některý z testovaných materiálů selhal v některém stádiu, většinou nebyl prováděn další test. Test byl navržen, aby rychle vyřadil nevyhovující materiály. Plnicí materiál, který prošel testem o čtyřech krocích, byl použit pro substrát, aby se testovala přilnavost pasty a tvárnost. Pokud výsledky byly pozitivní, baterie byla zhotovena, aby se testoval výkon.

Pro test chemické stability byl použit suchý prášek plniva smíchaný s PbO_2 v Erlenmeyerové nádobě s kyselinou sírovou. Nádoba byla utěsněna gumovou zátkou a buď položena na lavičku o pokojové teplotě, nebo ponořena do vodní lázně o teplotě 40, nebo 60°C po dobu 7 až 9 dní. Po rozložení, je pevná látka separována filtrováním směsi. Pevná

látku je umyta vodou. Filtrovací a umývací kapalina byla uložena a byl zjištěn objem. Tento elektrolyt byl analyzován za použití indukční párové plazmové spektroskopie (ICPS). Pevná látka byla sušena v peci při 90°C po dobu alespoň 12h, potom vážena a analyzována rentgenovou difraktoметриí (XRD) pro jakékoliv možné změny v krystalické fázi. Plnivo bylo shledáno nevhodným, pokud se rozložilo, ztratilo 1% váhy nebo změnilo krystalickou mřížku do nevodivého stavu.

Jednosložkový elektrochemický článek byl používán pro test elektrochemické stability. Pracovní elektroda substrátu byla ponořena do kyseliny se rotační elektrodou a referenční elektrodou Hg/Hg₂SO₄ v kyselině sírové o specifické hmotnosti 1,265g/cm³. Platinový drát připojený na substrát vodivým lepidlem sloužil jako vodič. Drát byl pokryt epoxidem, aby se zabránilo expozici vodiče do elektrolytu. Konstantní potenciál okolo 1,5V byl připojen po dobu mezi několika hodinami až po dobu několika dnů. Potom byla vzorková elektroda odebrána, umyta neionizovanou vodou, sušena a měřil se elektrický odpor za použití 4 bodové sondy. Změny elektrického odporu byly monitorovány jako funkce času. Pokud elektrický odpor vzrostl při polarizačním čase na 10 Ω cm⁻¹ nebo víc po době tří týdnů, tak byl materiál shledán nevhodným, protože bipolární baterie by ztratila výhody nad monopólním řešením kdyby měl substrát příliš velký odpor.

Stejně zařízení v testu nahoře používá cyklickou voltametriickou metodu pro zjištění přepětí kyslíku a vodíku. Potenciály jsou nejprve skenovány na anodách ze zbytkového potenciálu po hodnotu větší než 2 V proti referenční elektrodě, a zpátky na 0 V. Přepínací potenciál je redukován, pokud dochází k tvorbě velkého množství plynu. Scan pokračuje až po -1,5 V a pak jde zpátky na původní zbytkový potenciál pro přepětí vodíku. Nastavený potenciál kyslíku, nebo vodíku je definován, jako potenciál rostoucího proudu, respektive scan, který je doprovázen vývojem plynu na povrchu elektrody. Nastavený potenciál je potom porovnáván s úbytkem potenciálu PbO₂, který je okolo 1,25 V, nebo oxidační potenciál olova okolo 0,9 V. Elektrodový substrát, který generuje plyny v potenciálovém rozmezí je považován za nestabilní a mohl by způsobovat samovolné vybíjení baterie.

Pro testování pórovitosti a iontové vodivosti elektrodového substrátu bylo používáno dvoučlánekové zařízení. Koncept testu pochází od firmy Attia JPL a byl modifikován autorem. Pracovní elektroda substrátu byla umístěna mezi dva články s otvorem asi 11,4 cm². Za prvé byl na substrát přiveden konstantní potenciál okolo 1,35 V přes referenční elektrodu umístěnou v části jednoho článku a byl monitorován proud. Jakmile se proud stal stabilním, pracovní elektroda byla přesunuta proti elektrodě, v druhé části článku a test byl přepnut do konstantního proudového režimu. Proud protékající pracovní elektrodou byl přizpůsoben tak, aby napětí mezi pracovní a referenční elektrodou zůstalo na 1,35 V. Požadovaný proud, který měl udržet napětí, byl monitorován třemi elektrodovým testem. Dva stahovací tantalové dráty

byly umístěny na dvou částech substrátu a byly používány pro měření napěťového poklesu na substrátu. Odpor substrátu byl počítán s kompenzací odporu elektrolytu.

Celkem testovali přes 120 různých keramických materiálů. Okolo 60 z nich mělo elektrickou vodivost větší, než $10\Omega^{-1}.cm^{-1}$ a cenu menší, než USD 1/g.

Nejlepšími kandidáty z testovaných materiálů byly $TiSi_2$ a $TaSi$. $NbSi_2$ je také přijatelný.

Vhodné se jeví jako plniva pro kompozitní substráty silicidy Ti, Nb a Ta. Nicméně je nezbytné vylepšit smáčení pasty pro zlepšení laminace olovenou fólií pro propojení substrátu a aktivní hmoty. [3]

5 Konduktometrická metoda

5.1 Popis konduktometrické metody

Konduktometrie je analytická metoda, při níž se analyt stanovuje na základě měření elektrické vodivosti analyzovaného roztoku jako celku. Na elektrické vodivosti roztoku se podílí všechny látky v analyzovaném roztoku a příspěvky jednotlivých látek nelze rozlišit. Konduktometrie je proto neselektivní analytická metoda, poskytující informace o totálním obsahu látek v analyzovaném roztoku.

Výhoda konduktometrické metody spočívá v tom, že stanovení analytu v elektrochemickém článku není založeno na elektrochemické reakci (oxidaci či redukci) na rozhraní elektroda/roztok, ale na měření vlastností celého objemu roztoku mezi elektrodami.

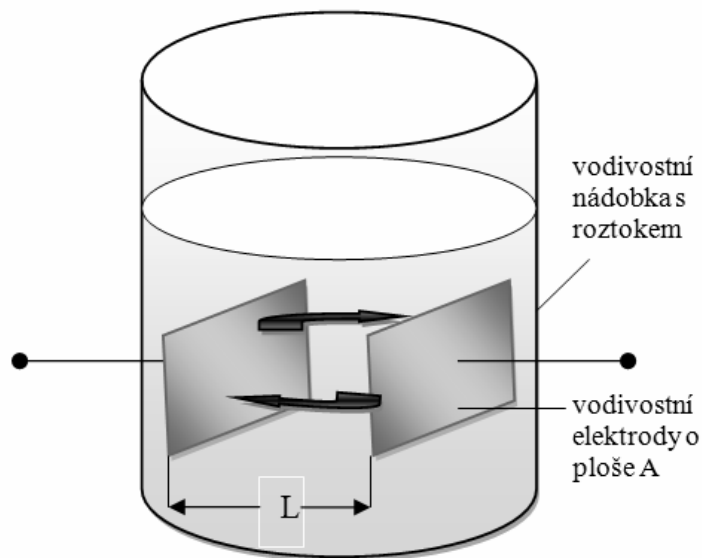
Vedení elektrického proudu roztokem souvisí s pohybem elektrických nábojů a je umožněno jednak pohybem (migrací) iontů, tj. částic nesoucích trvalý elektrický náboj, pohybujících se směrem k záporné (kationty) a kladné (anionty) elektrodě a jednak polarizací molekul nebo orientací dipólů. Jestliže je elektroneutrální molekula v elektrickém poli mezi elektrodami, přesunuje se uvnitř molekuly záporný náboj směrem ke kladné a kladný náboj směrem k záporné elektrodě (elektronová polarizace), čímž molekula vytvoří indukovaný elektrický dipól orientovaný ve směru pole. Řada nesymetrických molekul má i bez působení vnějšího pole trvalý elektrický dipól. V nepřítomnosti elektrického pole jsou trvalé dipóly těchto látek v roztoku orientovány náhodně, teprve působením pole se orientují (orientační polarizace). K pohybu náboje v těchto případech dochází pouze při vzniku či zániku polarizačního jevu, tj. při vzniku nebo zániku elektrického pole nebo při změně jeho směru. Doba vzniku či zániku polarizačního jevu je řádu μs , elektrické pole by se proto mělo měnit řádově stejně rychle.

Při měření vodivosti se používá střídavý proud. **Nízkofrekvenční konduktometrie** používá frekvence 10^1 až 10^4 Hz. Při nízkých frekvencích se polarizační jevy projevují málo. Velikost protékajícího proudu závisí především na změně množství (koncentraci) nosičů trvalého náboje, iontů, a je málo závislá na frekvenci.

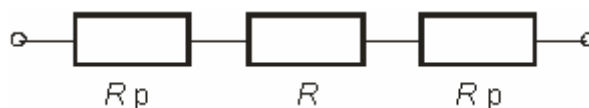
Výhodou **vysokofrekvenční konduktometrie** (10^6 až 10^8 Hz) je možnost vyloučení kontaktu vodivostních elektrod s analyzovaným roztokem. Při vysokých frekvencích prochází elektromagnetická energie stěnami nádobek, takže vodivostní elektrody mohou být umístěny vně nádoby, tj. nejsou v přímém kontaktu s analyzovaným roztokem. Při vysokých frekvencích střídavého proudu používaného ve vf konduktometrii, se na celkové impedanci podílí obě složky srovnatelně, vf vodivost roztoku má komplexní charakter a závisí značně na frekvenci střídavého proudu.

5.2 Princip měření

Analyzovaný roztok je při konduktometrické měření ve vodivostní (konduktometrické) nádobce. Aby nedocházelo k polarizaci elektrod, prochází mezi elektrodami střídavý elektrický proud. Vodivostní nádobku, schematicky znázorněnou na obr. 6, lze zjednodušeně znázornit náhradním elektrickým obvodem, obr. 7, v němž R je odpor roztoku v nádobce a R_p je odpor přívodů.



Obr. 6 Vodivostní nádobka s roztokem



Obr. 7 Náhradní elektrické schéma

Pokud budeme uvažovat zjednodušené náhradní schéma, pak

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

kde A [cm^2] je plocha elektrod, l [cm] vzdálenost elektrod od sebe, ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$] měrný odpor. Jelikož odpor mezi elektrodami je nepřímoúměrný koncentraci iontů, je z analytického hlediska výhodnější měřit vodivost, G [Ω^{-1} , S]:

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$$

kde κ [S.cm] je měrná vodivost. Ta charakterizuje analyzovaný roztok, zatímco podíl A/l charakterizuje experimentální zařízení, vodivostní nádobku:

$$\kappa = G \frac{l}{A} = G\Theta$$

Θ [cm^{-1}] je tzv. konstanta vodivostní nádoby. Aby bylo možno ze změřené vodivosti G v dané vodivostní nádobce určit měrnou vodivost analyzovaného roztoku, musí být její hodnota známa. Ve valné většině případů ji nelze určit z geometrických rozměrů. Elektrody v nádobkách nejsou přesně planparalelní, elektrické pole mezi nimi není přesně ohraničeno jejich rozměry. Proto se danou nádobkou změří vodivost standardního roztoku o známé měrné vodivosti a konstanta Θ se vypočítá z rovnice. Při řádně optimalizovaném vodivostním měření se nesmí konstanta vodivostní nádoby měnit s frekvencí střídavého proudu.

Ve skutečnosti má vodivostní nádobka impedanční charakter s převažující kapacitní složkou. Průchod střídavého proudu vodivostní nádobkou je za těchto podmínek charakterizován impedancí, Z [Ω], která je rovna vektorovému součtu ohmického odporu nádoby R a kapacitní reaktance X_c ,

$$Z = \sqrt{R^2 + X_c^2}$$

Ohmický odpor je na frekvenci střídavého proudu nezávislá složka impedance a reaktance, představující příspěvek kapacity nádoby, je složka impedance frekvenčně závislá, $X_c = 1/2\pi fC$, kde f je frekvence střídavého proudu. Vztah mezi napětím měřeným voltmetrem, U , a zjišťovanou impedancí, Z , je dán Ohmovým zákonem:

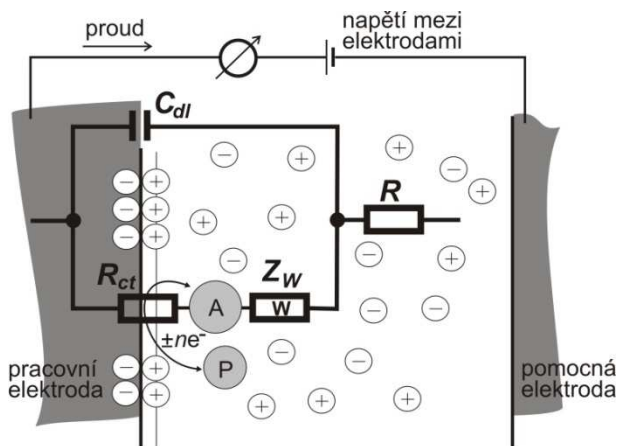
$$U = IZ;$$

je-li střídavý proud konstantní, je měřené napětí přímoúměrné impedanci vodivostní nádoby s analyzovaným roztokem.

Je nutno dodat, že příspěvek jednotlivých složek k měřené impedanci závisí nejen na frekvenci střídavého proudu použitého k měření, ale i na řadě dalších experimentálních podmínek, např. na geometrickém uspořádání elektrod ve vodivostní nádobce a na vodivosti analyzovaného roztoku. Proto náhradní schéma reálné vodivostní nádoby je mnohem komplexnější a zahrnuje další části, viz obr. 8.

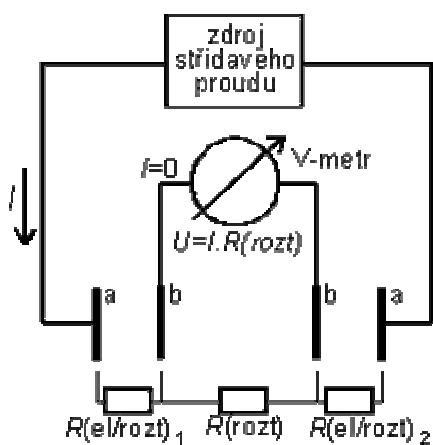
Při vložení elektrody do elektrolytu totiž dojde k chemickým reakcím, které způsobí nábojovou nerovnováhu. Ta je okamžitě vyrovnávána přesunem nabitých iontů k elektrodě, dokud se náboje nevyrovnají. V okolí elektrody vzniká dvojrivrsta tvořená ionty jednoho náboje na jedné straně a opačně nabitou elektrodou na straně druhé. Tato dvojrivrsta se chová

jako nabitý kondenzátor o určitém potenciálu [11,12]. Přechod náboje přes dvojrstvu je zpomalován rychlostí výměny elektronů mezi ionty a elektrodou. Tento děj má rezistivní charakter a nazývá se reakční odpor (charge transfer resistance) [11,12,13]. V modelu je představován rezistorem R_{ct} . Z_w je Warburgova impedance a je způsobena konečnou rychlostí difúze iontů z elektrolytu k elektrodě [11,14]. Z_w a R_{ct} dohromady tvoří Faradayovu impedanci, která modeluje parazitní chování článku spolu s paralelní kapacitou C_{dl} .



Obr. 8: Randlesův ekvivalentní obvod elektrochemické cely (R – odpor elektrolytu, C_{dl} – kapacita dvojrstvy, R_{ct} – reakční odpor (charge-transfer resistance), Z_w – Warburgova impedance).

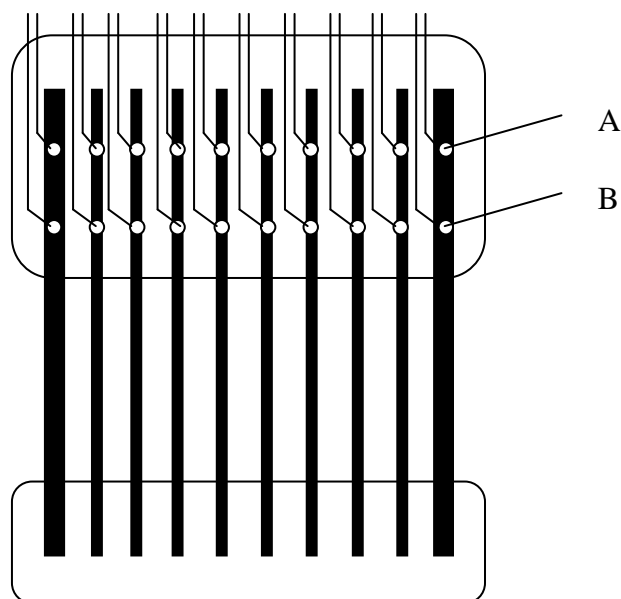
V dvouelektrodovém uspořádání se v důsledku procházejícího proudu mohou na elektrodách vytvářet různé povlaky, které přispívají k celkovému odporu nádoby, může se projevit i ne zcela eliminovaná polarizace elektrod. Velikost měřeného napětí proto závisí na celkovém odporu v nádobce, tj. nejen na odporu roztoku, ale i na stavu elektrod a na odporech na rozhraní elektroda/roztok. Ve čtyřelektrodovém uspořádání, viz obr. 9, prochází proud jednou dvojicí elektrod, mezi něž je vložena další dvojice elektrod, na nichž je měřeno napětí za bezproudového stavu. Takto změřené napětí není ovlivněno jevy, k nimž dochází na elektrodách, jimiž teče proud a závisí proto pouze na odporu roztoku.



Obr. 9 Čtyřelektrodové uspořádání

Z obr. 9 je patrné, že čtyřelektrodové konduktometrické měření se dá s výhodou využít i pro měření odporů rozhraní elektroda/roztok. Tento odpor nám koresponduje se stavem elektrody, a jelikož vytvářené korozní produkty na elektrodě mají obecně vyšší odpor než vlastní elektroda, lze ze změn odporu korozní vrstvy usuzovat na rychlost korozních pochodů na rozhraní elektroda/elektrolyt.

Ačkoliv primárním účelem použití konduktometrické metody je měření vodivosti daného roztoku a vyžaduje inertní elektrody (nejčastěji se používají Pt elektrody), z předchozího odstavce plyne, že lze konduktometrickou metodu použít i jako srovnávací metodu pro určení rychlosti koroze daného elektrodového systému. Čehož se dá efektivně využít právě při hledání optimálního složení olověné slitiny pro mřížku kladné elektrody olověného akumulátoru, která v průběhu exploatace podléhá korozi v prostředí kyseliny sírové. Tyto výsledky mohou být velmi důležité pro vývoj bipolárního olověného akumulátoru, kdy právě koroze bipolárního substrátu je jednou z hlavních příčin předčasného ukončení života experimentálních bipolárních olověných akumulátorů a brání průmyslové výrobě těchto bipolárních akumulátorů.

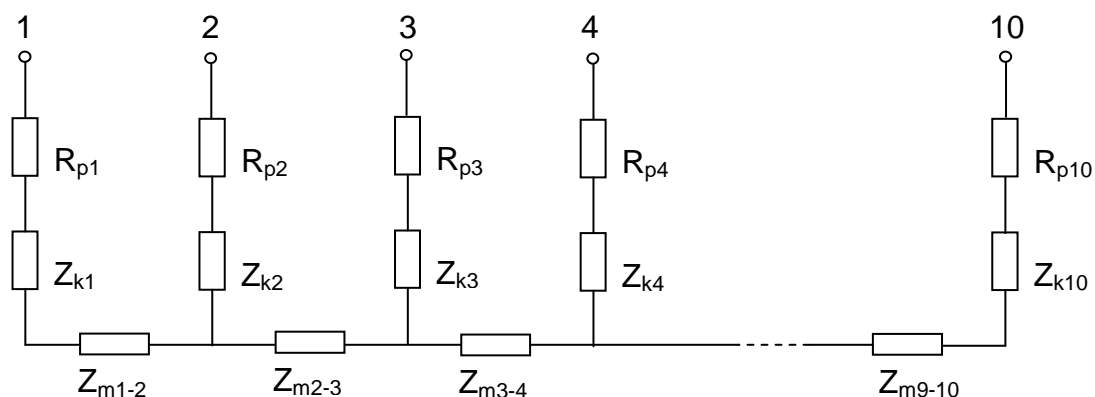


Obr. 10 Kolektor s nespojitým systémem rovnoběžných žebér. A-proudové přívody, B-napěťové přívody

Pro měření odporu rozhraní elektroda/roztok pomocí konduktometrické metody lze použít elektrodu s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žebér vyvinutých na ústavu elektrotechnologie, FEKT VUT v Brně. Kolektor je tvořen deseti vzájemně planparalelními žebry, fixovanými ve svých polohách dvěma pruhy epoxidové pryskyřice, viz obr. 10. Dvě krajní žebra jsou nosná a současně slouží jako proudový kontakt. Zbylá žebra jsou opatřena jak proudovými, tak napěťovými kontakty a slouží k měření odporu rozhraní

a odporu elektrolytu. Ochranu pájených kontaktů před účinky elektrolytu zajišťuje horní epoxidový díl.

Náhradní schéma takové elektrody je na Obr. 11, kde Z_{mi-i+1} značí impedanci elektrolytu mezi sousedními žebry, Z_{ki} je impedance korozního rozhraní i -tého žebra a R_{pi} je odpor přívodu i -tého žebra.



Obr. 11 Náhradní schéma elektrody s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žebber

Teoretické výpočty rozložení proudové hustoty v elektrodové hmotě [15] ukazují, že hodnota R_{pi} je přibližně rovna 1/3 odporu aktivní části žebra. Při předpokladu stejného rozložení proudové hustoty v elektrolytu lze pro odpor přívodu psát:

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3}$$

Tento odpor se zjišťuje stejnsměrnou čtyřbodovou ohmovou metodou, kdy se proud přivádí jedním pólem na proudový kontakt – bod a druhý pól je přiveden do bodu na konci žebra. Snímány jsou odpory R_1 a R_2 , z nich se vypočítá $R_3 (=R_2-R_1)$ a podle výše uvedeného vztahu se vyčíslí odpor přívodu R_p .

Modifikovaná konduktometrická metoda umožňuje na výše zmíněné elektrodě s nespojitým systémem rovnoběžných žebber nezávislé měření impedancí korozního rozhraní (Z_k) osmi nekrajových žebber a odporů elektrolytu mezi nimi (Z_m).

Každé jednotlivé měření daného žebra probíhá ve třech krocích.

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

$$U_1 = I(R_{pi} + Z_{ki} + Z_{mi,i+1}), i = 2,3,..8$$

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:

$$U_2 = IZ_{mi,i+1}, i=2,3,..8$$

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

Impedance korozního rozhraní Z_k daného žebra se poté vypočte podle vzorce:

$$Z_k = \frac{(U_1 - U_2)R_B}{U_3} - R_p$$

kde R_p je odpor přívodu daného žebra a R_B je odpor bočnicku. Impedance elektrolytu Z_m je pak:

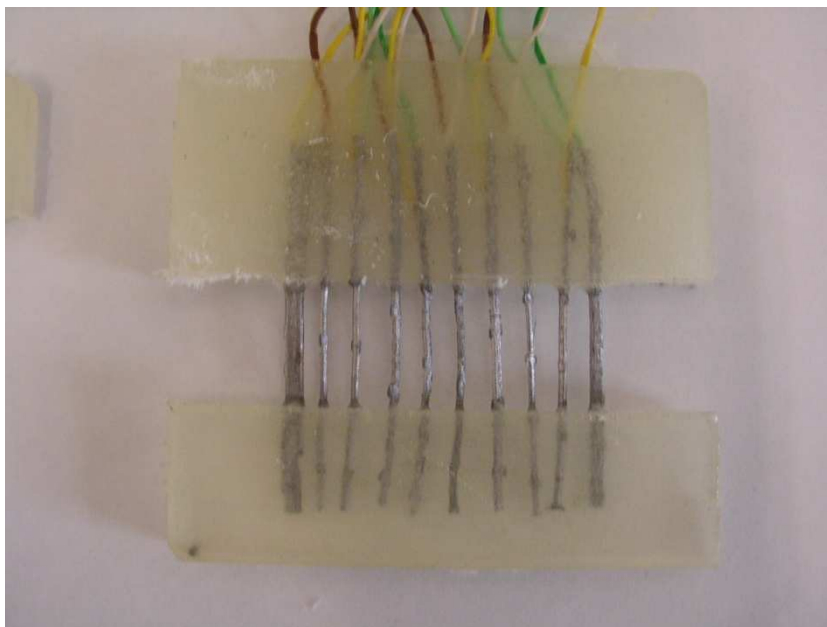
$$Z_m = \frac{U_2 R_B}{U_3}$$

6 Praktická část

6.1 Přípravné experimenty

V první fázi experimentů šlo o ověření funkčnosti použití konduktometrické metody pro měření odporu korozní vrstvy na rozhraní kolektor/elektrolyt. Jednalo se o zjištění reálné a imaginární složky impedance elektrody v závislosti na frekvenci, o stanovení časové závislosti těchto složek při měření (z našich předchozích experimentů měření na napastované elektrodě jsme věděli, že dochází k tzv. time-efektu a naměřené hodnoty se mění s časem. Tyto změny jsme připisovali dějům na rozhraní kolektor/aktivní hmota). Jelikož jsme předpokládali, že odpor korozní vrstvy bude mít při vyšších přiložených napětích nelineární charakter, proto jsme další experiment zaměřili na určení limitního napětí, při kterém je odpor korozní vrstvy ještě lineární.

Testovaná elektroda byla připravena z nízkoantimonové slitiny olova $\text{PbSb}_{1,68}\text{Sn}_{0,05}$. Jednotlivá žebra elektrody, která se účastnila elektrochemických reakcí, měla rozměry 20×1 mm. Vzdálenost mezi žebry byla 5,5 mm. Před započítím přípravných experimentů byl sestaven testovaný článek, který obsahoval velký přebytek elektrolytu a negativního aktivního materiálu z průmyslově vyráběné záporné elektrody startovacích akumulátorů fy. AKUMA a.s. Mladá Boleslav. Záporné elektrody byly umístěny po obou stranách testované kladné elektrody ve vzdálenosti 2,5 mm. Nebyl použit žádný separátor. Pro vytvoření korozní vrstvy byla elektroda nabíjena po 120 hod proudem 0,2 A.



Obr. 12 Nenapastovaná elektroda

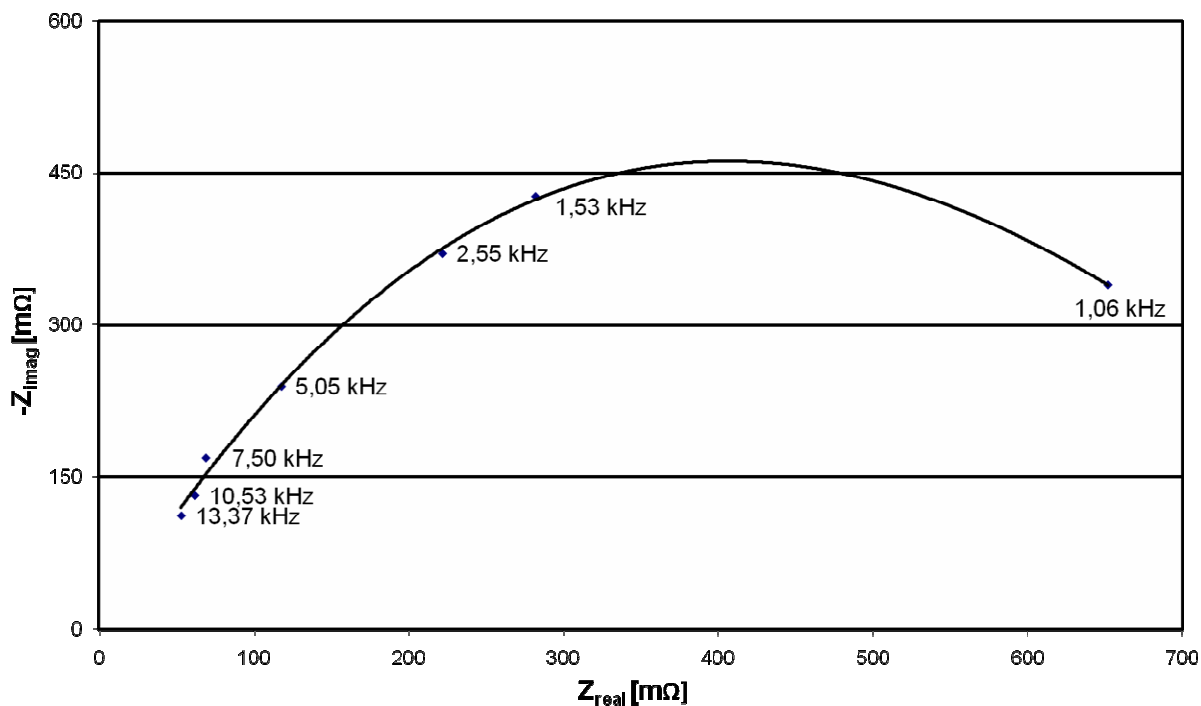
6.1.1 Frekvenční závislost reálné a imaginární složky impedance

Pro zjištění optimální frekvence, při které by imaginární složka impedance korozního rozhraní byla minimální, jsme vyhodnocovali napětí U_1 , U_2 , U_3 a fázový posuv v celém frekvenčním rozsahu výkonového zdroje sinusového signálu, který jsme měli na ústavu Elektrotechnologie k dispozici. K vyhodnocování byl použit dvoukanálový digitální osciloskop AGILENT. Hodnoty napětí byly odečítány jako U_{pp} (špička – špička) a děleny dvěma, fázový posuv byl odečítán v μs a ze známé frekvence přepočítáván na stupně. Absolutní hodnota impedance Z_{abs} pak byla dána poměrem $Z_{abs} = U_{max}/I_{max}$. Reálná složka impedance Z_{real} pak byla dána násobkem $Z_{real} = Z_{abs} \cdot \cos\phi$ a imaginární složka impedance Z_{imag} násobkem $Z_{imag} = Z_{abs} \cdot \sin\phi$.

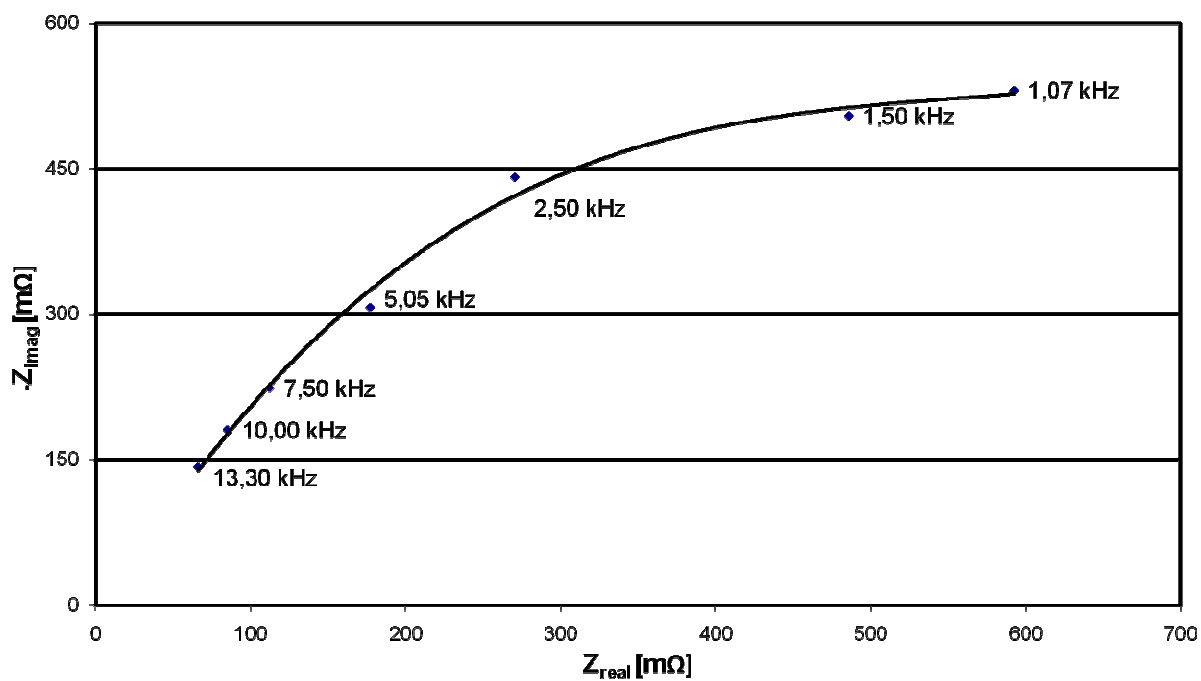
Obr. 14, 15 ukazují frekvenční závislost Z_{real} a Z_{imag} tzv. Nynquistův graf. Na obr. 14 je zobrazena závislost imaginární složky impedance na reálné složce elektrolytu a tomu odpovídající náhradní obvod (viz obr. 13 vlevo). Je vidět, že kromě odporu elektrolytu se při nižších frekvencích projevuje i reakční odpor dvojrstvy R_{ct} . Proto pro další měření je výhodnější používat vyšší frekvence. Jelikož však používaný zdroj střídavého signálu měl malý rozsah frekvencí a při vyšších frekvencích se začal chovat nestabilně, bylo rozhodnuto pro další měření použít frekvenci 5kHz. Na obr. 15 je zobrazena závislost imaginární složky impedance na reálné složce soustavy kolektor/elektrolyt+elektrolyt. Je zde vidět, že v náhradním schématu přistupuje ještě Warburgova impedance Z_w (viz obr. 13 vpravo).



Obr. 13: Náhradní obvody



Obr. 14 Závislost imaginární složky na reálné složce impedance elektrolytu pro různé frekvence



Obr. 15 Závislost imaginární složky na reálné složce impedance celého článku pro různé frekvence

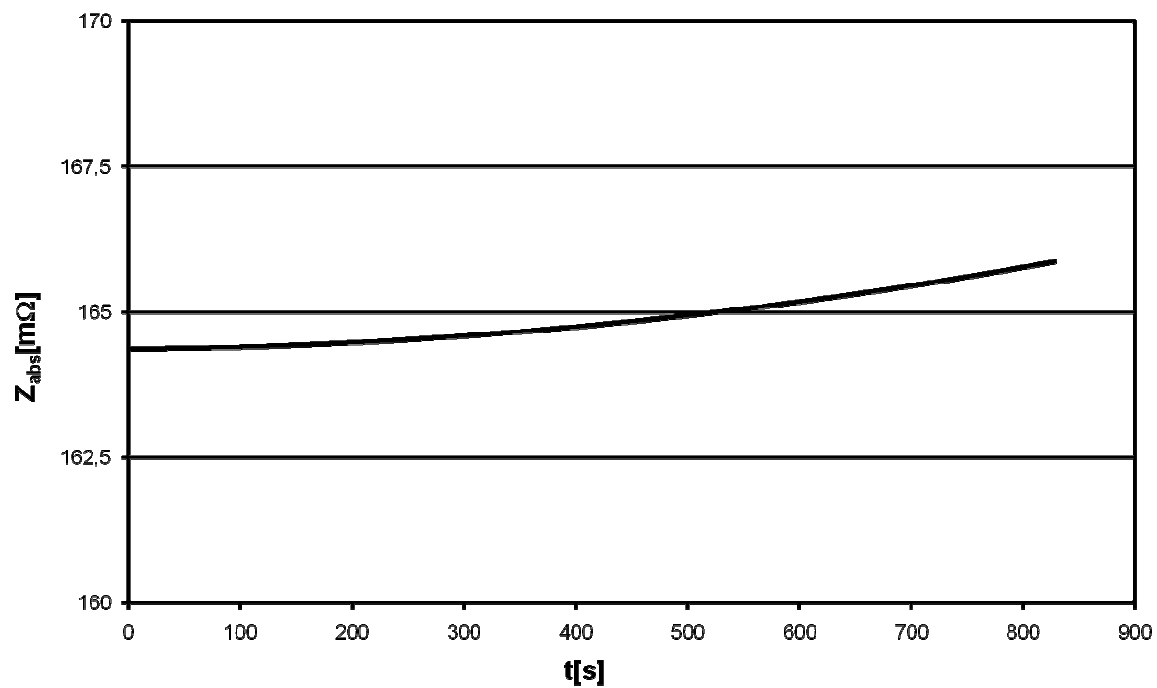
6.1.2 Časová závislost měřené impedance

Pro zjištění vlivu ustálení na hodnotu měřené impedance jsme nastavili generátor sinusového signálu na 5kHz a vyhodnocovali jsme absolutní hodnotu impedance obdobně jako v předchozím experimentu.

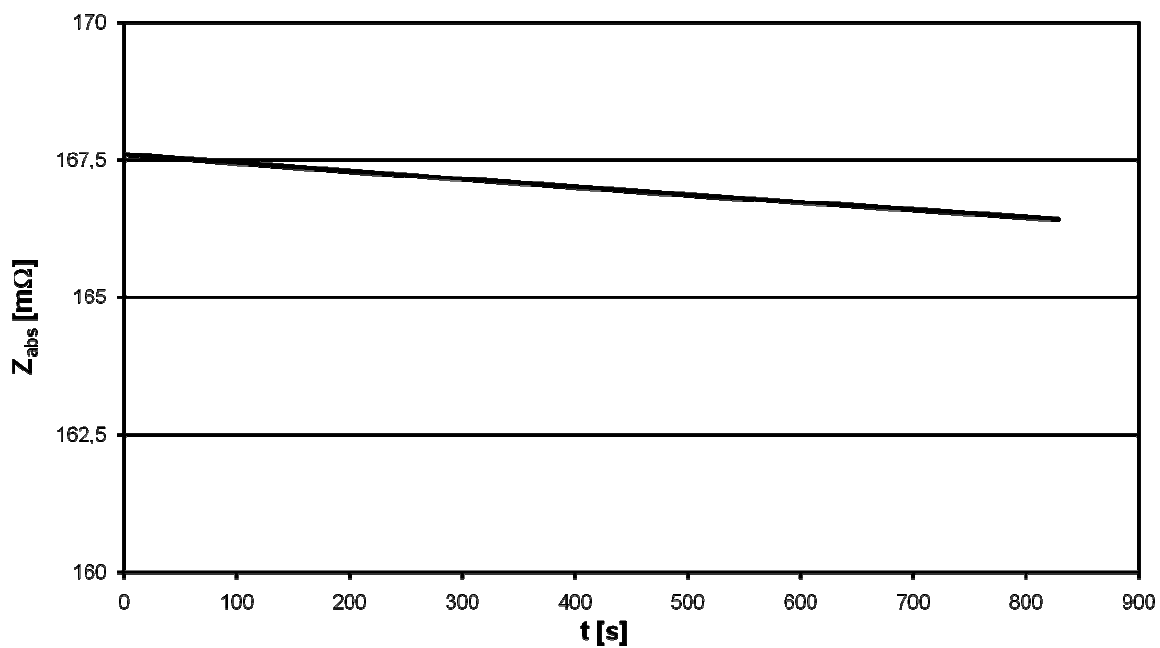
Obr. 16, 17 ukazují časovou závislost absolutní impedance Z_{abs} elektrolytu (odpovídá napětí U_2). Obr. 16 byl získán, kdy v měřící cele byl celý elektrodový systém i s protielektrodami, obr. 17 reprezentuje stav, kdy v měřící cele byla pouze vlastní měřící elektroda. V prvním případě po 11-ti minutovém měření odchylka nepřesáhne 1,5%, v druhém případě po stejné době měření nepřesáhne 0,7%. Při měření s protielektrodami absolutní impedance s časem mírně narůstá, zatímco při měření bez protielektrod absolutní impedance mírně klesá. Tento jev je možné přiřadit dějům v elektrodovém systému, které jsou způsobeny střídavým signálem. Podle teoretických předpokladů střídavý signál nemá na korozní vrstvu kolektor/elektrolyt vliv, ale zřejmě určitým, i když malým, způsobem ji ovlivňuje. Je také patrné, že ponechání protielektrod při měření zanáší do měření impedance chybu, a proto bylo rozhodnuto při dalších měřeních provádět měření bez protielektrod.

Vliv protielektrod je ještě patrnější na obr. 18, 19, které reprezentují časovou závislost absolutní impedance Z_{abs} celého elektrodového systému kolektor/elektrolyt +elektrolyt+kolektor/elektrolyt ve dvou vodičovém zapojení. Naměřená hodnota absolutní impedance v systému s protielektrodami je vždy nižší, než bez protielektrod. Je to dáno velkou vodivostí záporné aktivní hmoty protielektrod. Proto se část měřícího střídavého proudu uzavírá přes protielektrody a snižuje celkovou absolutní impedanci.

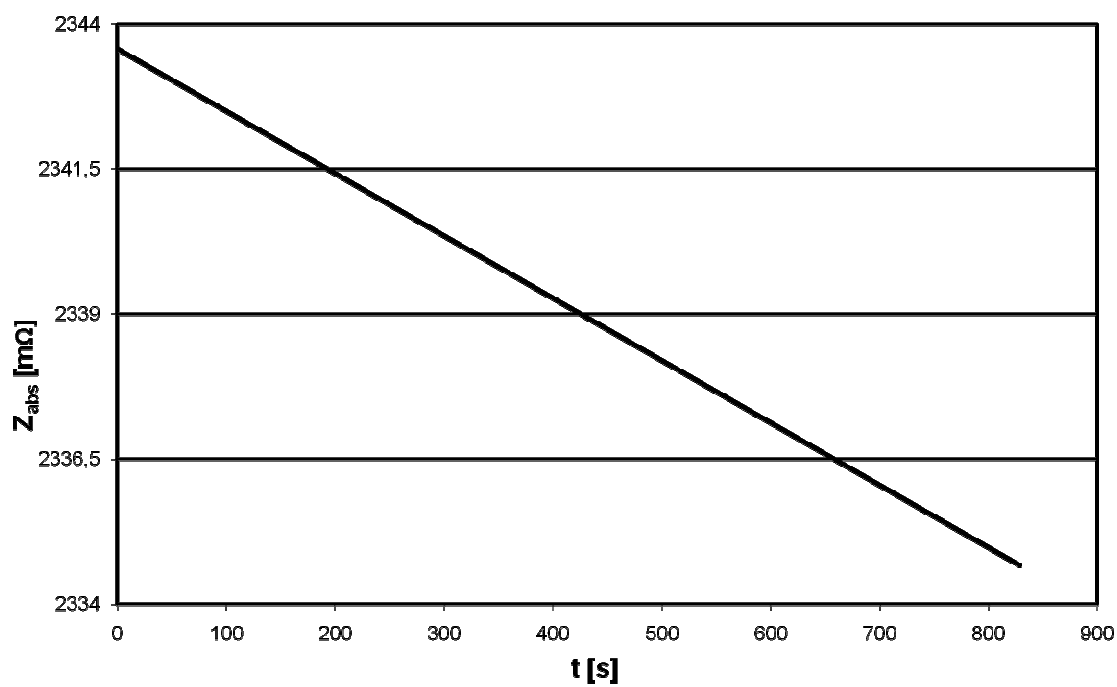
Na obr. 20 je časová závislost absolutní impedance Z_{abs} elektrodového systému kolektor/elektrolyt+elektrolyt ve čtyřvodičovém zapojení (odpovídá napětí U_1) v celém frekvenčním rozsahu bez protielektrod. Z grafu je patrné, že pro všechny frekvence je hodnota velikosti absolutní impedance stálá a v čase neměnná veličina. Její hodnota se ve shodě s obr. 14, resp. 15 snižuje se vzrůstající frekvencí.



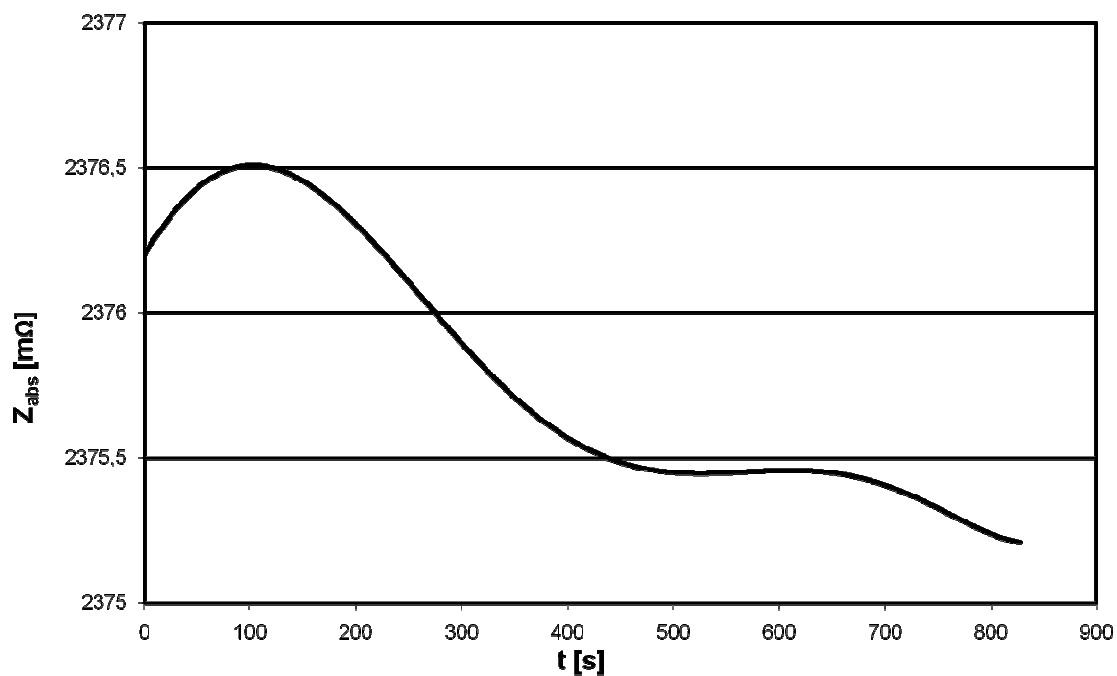
Obr. 16: Závislost hodnoty absolutní impedance Z_{abs} elektrolytu na čase. Měřeno s protielektrodami.



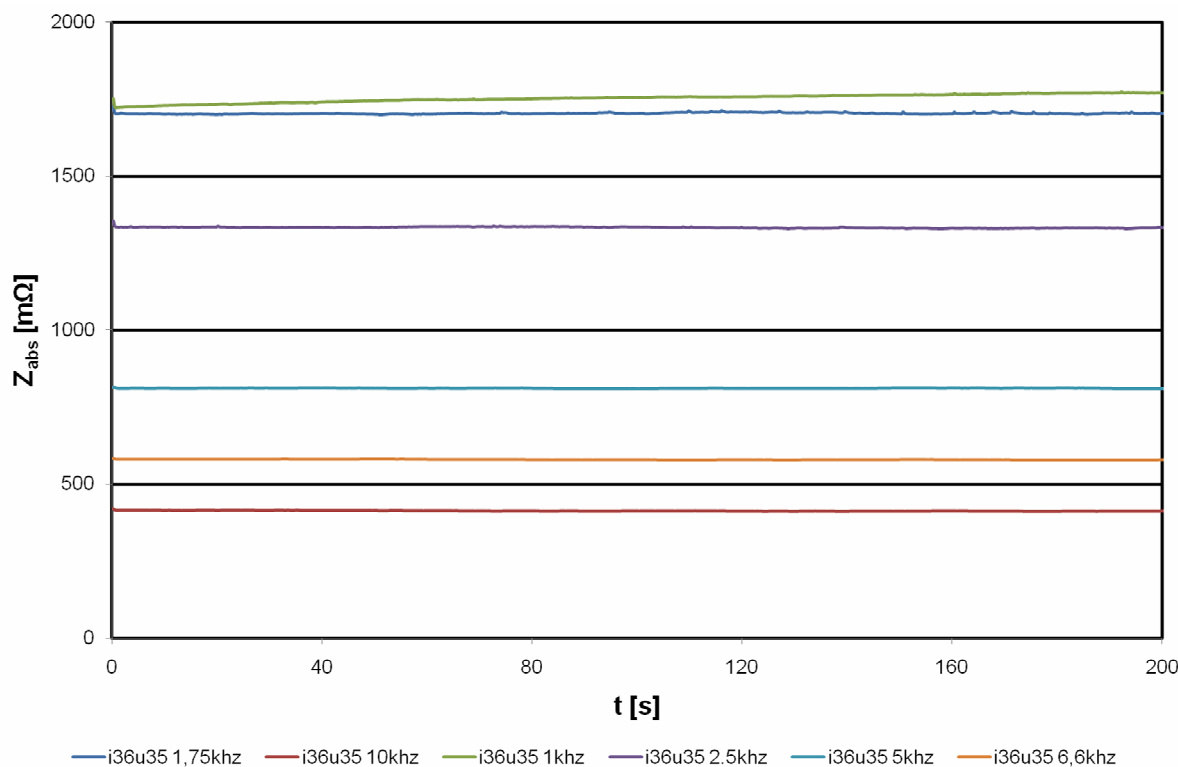
Obr. 17: Závislost hodnoty absolutní impedance Z_{abs} elektrolytu na čase. Měřeno bez protielektrod.



Obr. 18: Závislost hodnoty absolutní impedance Z_{abs} systému kolektor/elektrolyt+elektrolyt+kolektor/elektrolyt na čase. Měřeno s protielektrodami.



Obr. 19: Závislost hodnoty absolutní impedance Z_{abs} systému kolektor/elektrolyt+elektrolyt+kolektor/elektrolyt na čase. Měřeno bez protielektrod.

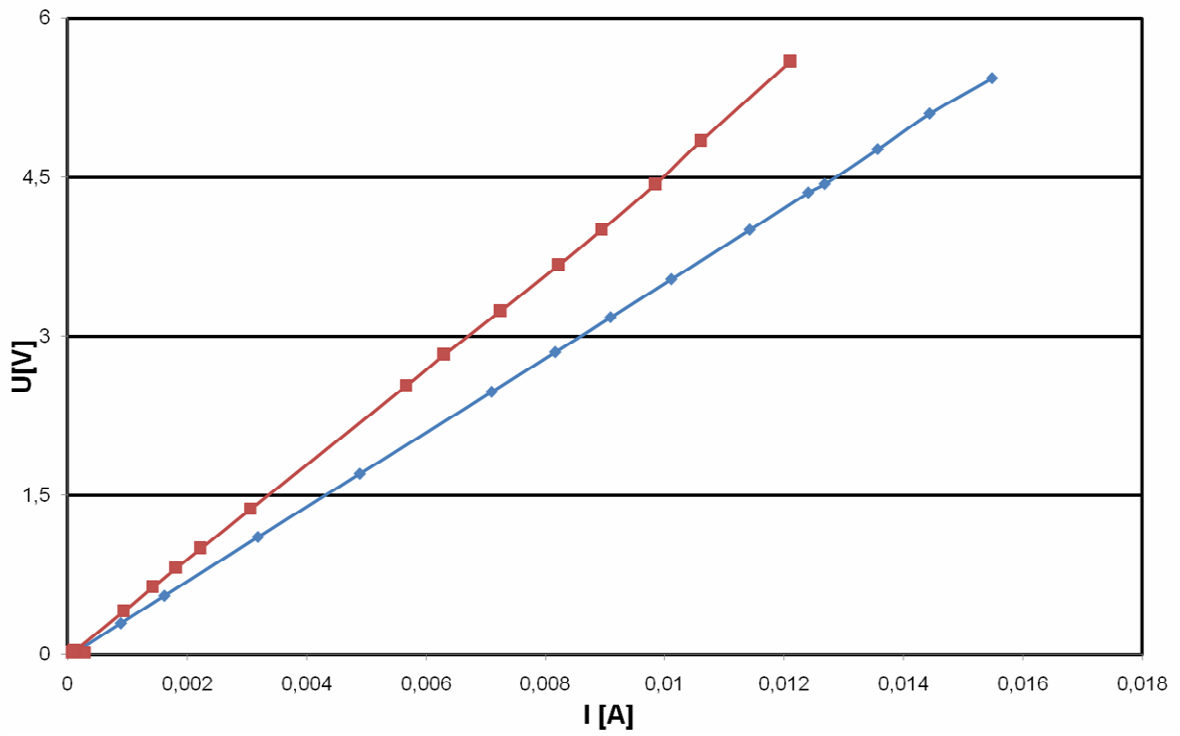


Obr. 20 Závislost hodnoty absolutní impedance Z_{abs} systému kolektor/elektrolyt+elektrolyt na čase pro různé frekvence. Měřeno bez protelektrod.

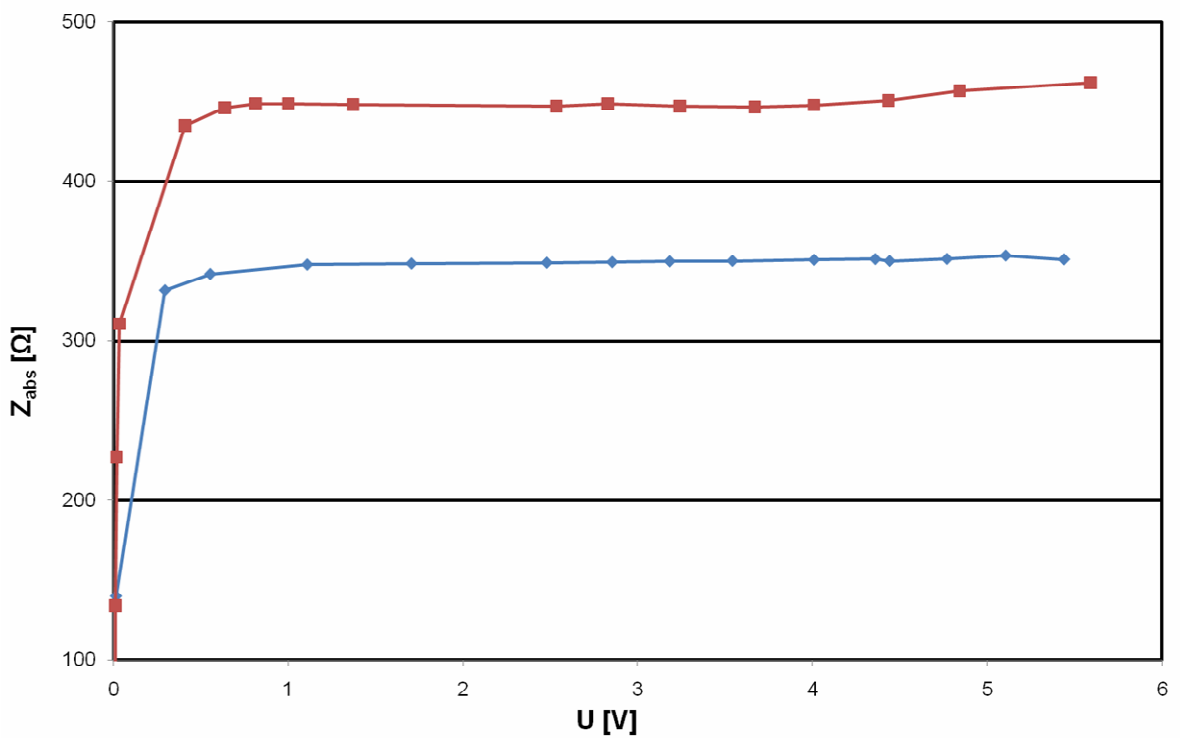
6.1.3 Závislost velikosti měřené impedance na přiloženém napětí

Pro zjištění závislosti napěťové odezvy systému kolektor/elektrolyt+elektrolyt na protékajícím proudu byly uskutečněny další experimenty, kdy byl postupně zvyšován střídavý sinusový proud. Tento proud protékal výše zmíněnou elektrodou s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žebér v dvou vodičovém zapojení. Korozní odpor by měl mít při vyšších napětích (a tudíž proudech) nelineární charakter.

Závislost maximálních hodnot střídavého napětí na přiloženém proudu je patrná z obr. 21. Na obr. 22 jsou vypočítané hodnoty absolutní impedance Z_{abs} na přiloženém napětí. Z grafů je patrné, že pro proudy do velikosti cca 15mA je tato závislost lineární, tj. celkový odpor elektrodového systému je neměnný. Ukázalo se však, že při nízkých hodnotách zesílení střídavého signálu je hodnota absolutní impedance nelineární, viz obr. 22. Tento jev může být způsoben buď nestabilitou zesilovače střídavého signálu při malých zvětšeních, nebo nutností překonat potenciální bariérovou vrstvu na rozhraní kolektor/elektrolyt. Při ponechání olova v kyselině sírové, totiž na povrchu vzniká síran olovnatý, resp. oxid olovičitý (při nabíjení), který má charakter polovodiče. Může proto docházet k tvorbě přechodu kov – polovodič, což může mít za následek nelinearitu při nízkých napětích. Na obr. 21 a 22 jsou tytéž závislosti zopakované po 24 hodinách stání elektrody (závislost označená červeně). Z průběhů je patrné, že po stání v nečinnosti absolutní impedance narůstá se zvětšující se korozní vrstvou $PbSO_4$.

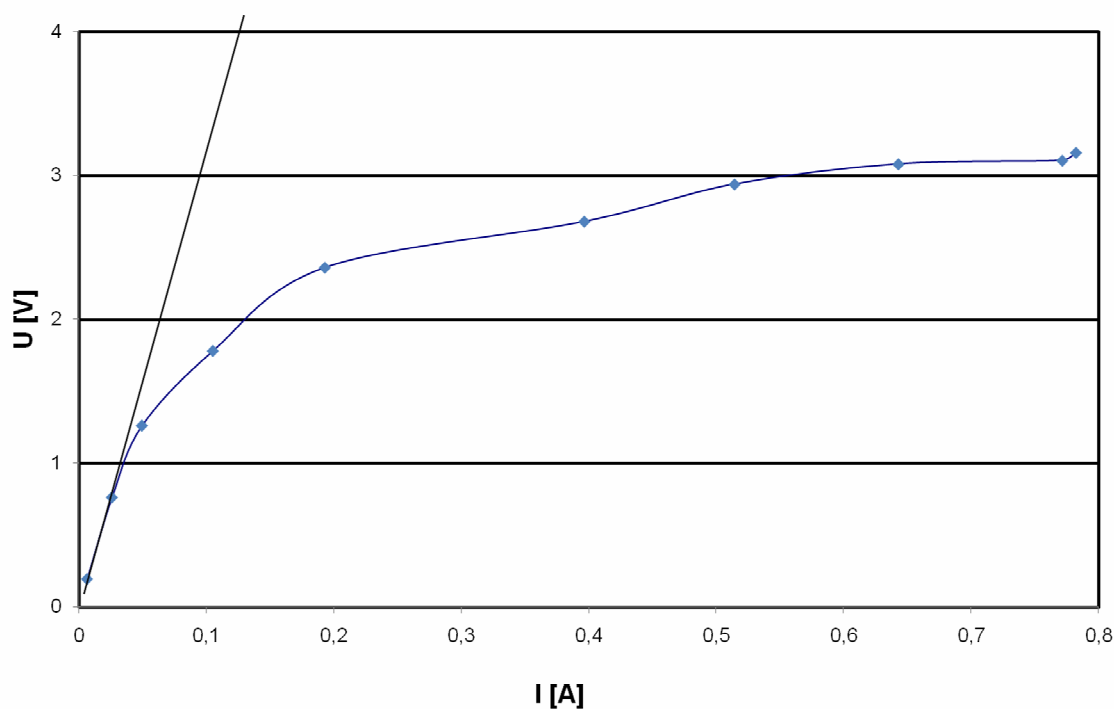


Obr. 21 Závislost hodnoty maximálního napětí na přiloženém střídavém proudu pro elektrodu ve dvuelektrodevém zapojení.

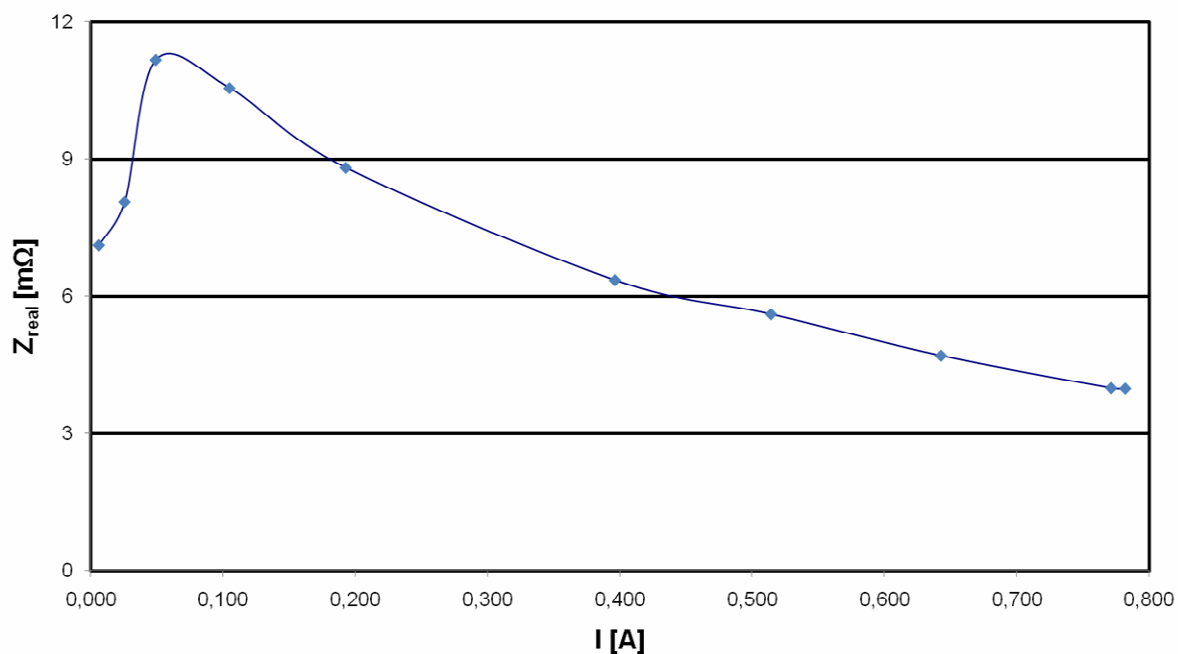


Obr. 22: Závislost hodnoty absolutní impedance na přiloženém střídavém napětí pro elektrodu ve dvuelektrodevém zapojení.

Pro ověření závislosti U/I pro větší proudy byl experiment zopakován pro novou, ještě nepasivovanou elektrodu, u které nebyla vytvořena vysokoodporová korozní vrstva. Výsledky jsou uvedeny na obr. 23 a 24. Na obr. 23 je patrné, že od proudu cca 70mA se vnitřní impedance celého systému začíná chovat nelineárně. Od proudu cca 400mA se na povrchu žeber začaly objevovat bublinky plynů, elektrolyt se začal kalit a po ukončení experimentu bylo jasné zúžení průřezu žeber elektrody. Tento jev koresponduje s obr. 24, kde je patrné, že odpor elektrody nejdříve narůstá, což lze dát do souvislosti s tvorbou odporové vrstvičky $PbSO_4$ na povrchu elektrody a posléze začíná klesat, což je možno připsat vlivu uvolňování povrchových částec elektrody do elektrolytu a tím zvětšování vodivosti elektrolytu. Nižší odpor celého měřicího systému na konci než na počátku experimentu je tedy možno přiřadit zvětšení vodivosti elektrolytu částecami olova z elektrod, kterými protéká proud.



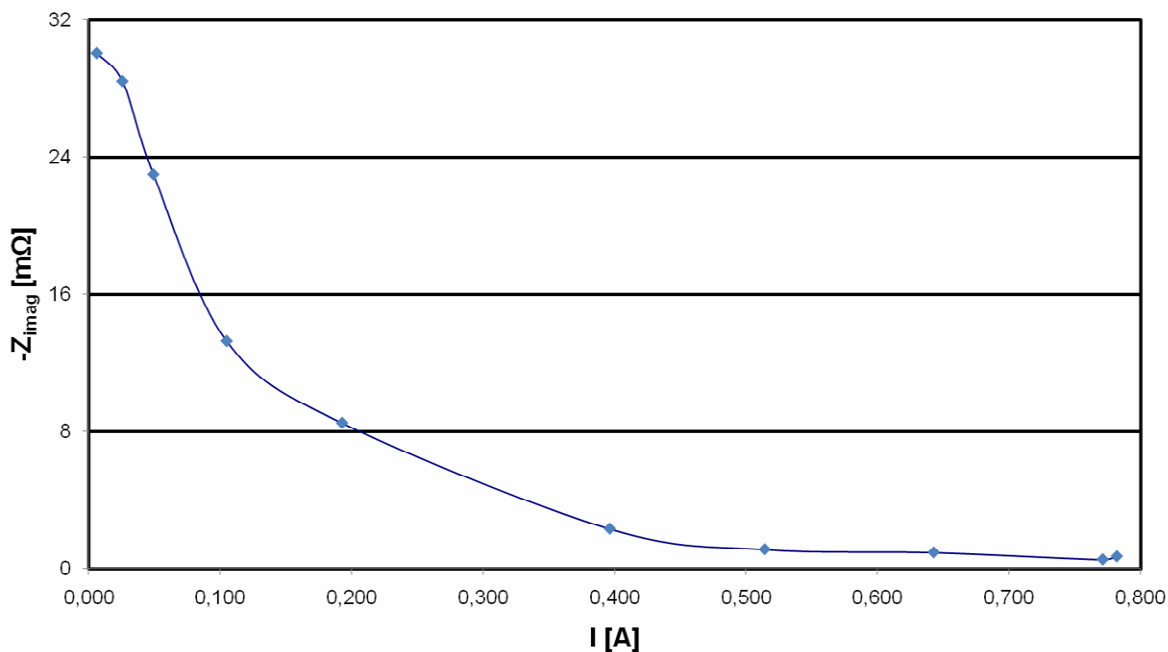
Obr. 23 Závislost hodnoty maximálního napětí na přiloženém střídavém proudu pro elektrodu ve dvouelektrodovém zapojení.



Obr. 24 Závislost hodnoty reálné složky impedance na přiloženém střídavém proudu pro elektrodu ve dvouelektrodivém zapojení.

Ubývání povrchové vrstvy elektrod také koresponduje s obr. 25, kde je znázorněná závislost imaginární složky impedance (kapacitance) na procházejícím proudu. Původně vytvořená korozní přechodová vrstvička na povrchu žeber elektrody, mající kapacitní charakter, je při vyšších proudech odstraněna a tudíž kapacitance celého elektrodového systému klesá směrem k nule.

Z předchozích měření byl stanoven limitní proud pro další konduktometrické měření na 50mA.



Obr. 25 Závislost hodnoty imaginární složky impedance na přiloženém střídavém proudu pro elektrodu ve dvouelektrodovém zapojení.

6.2 Hlavní experiment

6.2.1 Vyhodnocování impedančních měření na elektrodách s různým složením kolektorových slitin

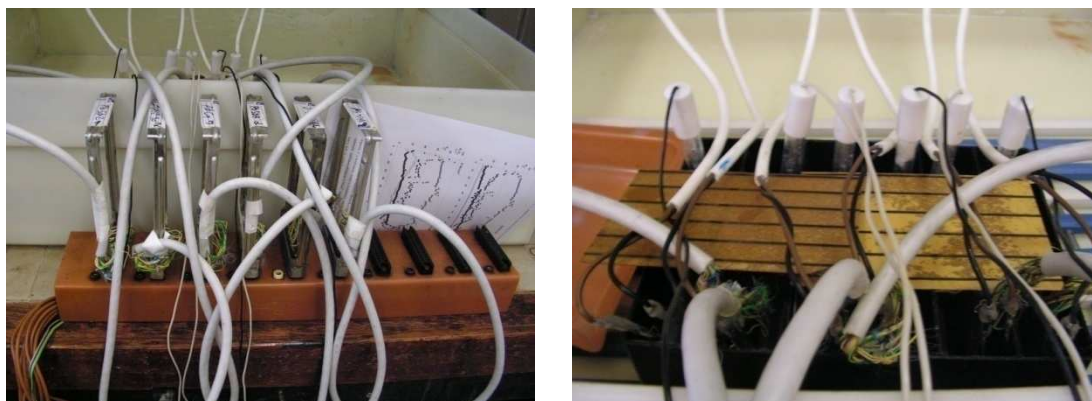
Pro následující experiment bylo zhotoveno 6 experimentálních elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žebér s následujícím složením slitin – viz tab. 3.

Tab 3. Složení kolektorových slitin použitých při experimentu

Kolektor	Složení [hm.%]		
	Ca	Sb	Sn
Pb	-	-	-
PbCa	0,09	-	-
PbCaSn1	0,09	-	0,32
PbCaSn2	0,09	-	0,7
PbSb2	-	1,68	0,05
PbSb4	-	5,73	0,27

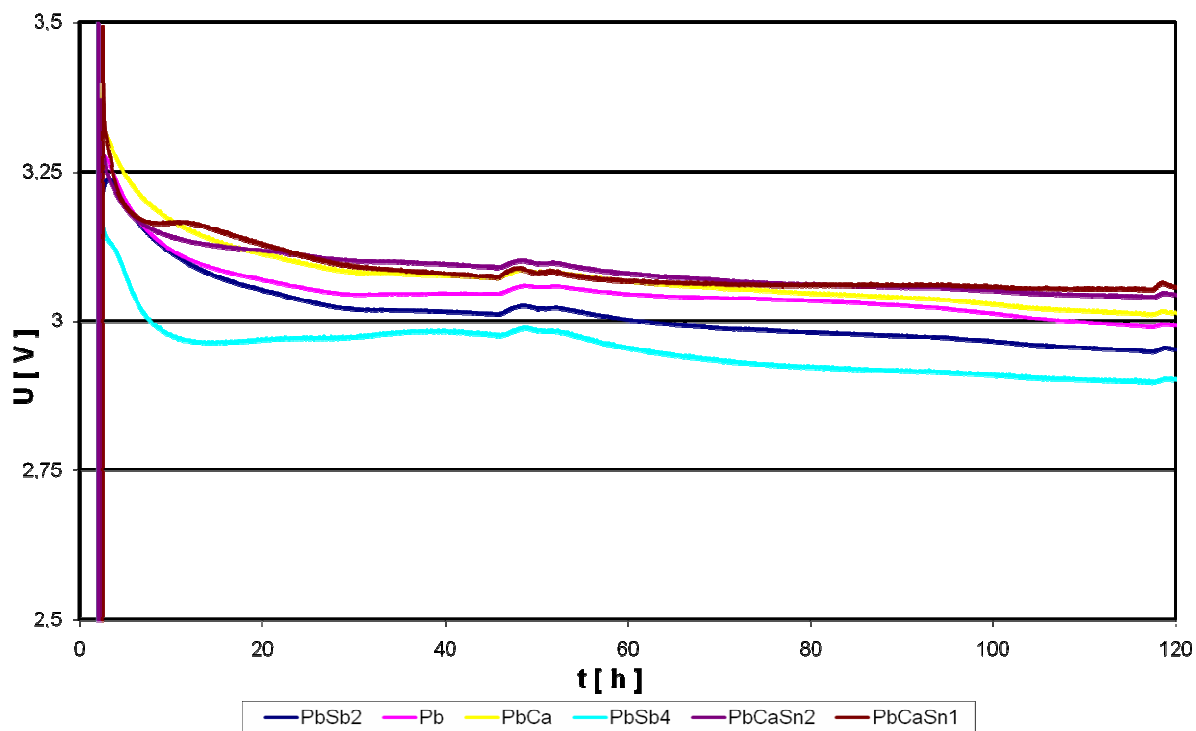
Jako protielektrody sloužily části napastovaných záporných elektrod získaných ze startovacích akumulátorů vyrobených v podniku AKUMA a.s. Mladá Boleslav.

Články sestávající z experimentální elektrody a dvou protielektrod byly zkompletovány a zality kyselinou sírovou o hustotě $1,28\text{g/cm}^3$.

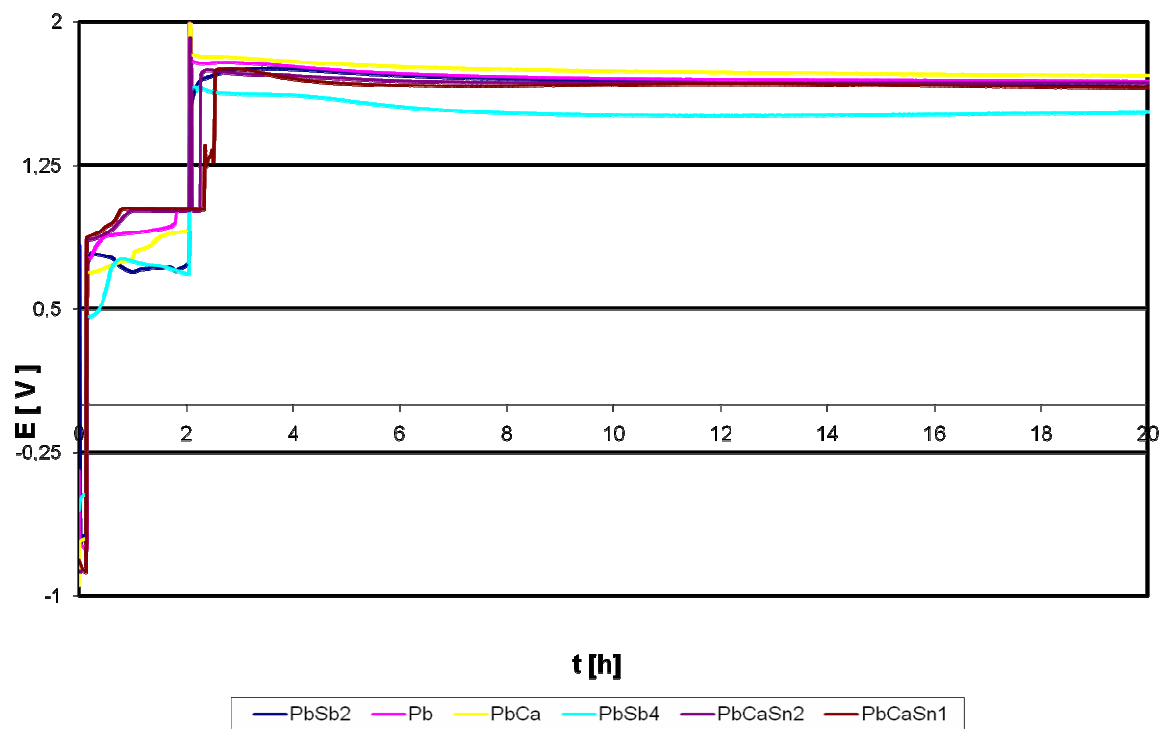


Obr. 26 Příklad zapojení elektrod z různých slitin na měřicím pracovišti

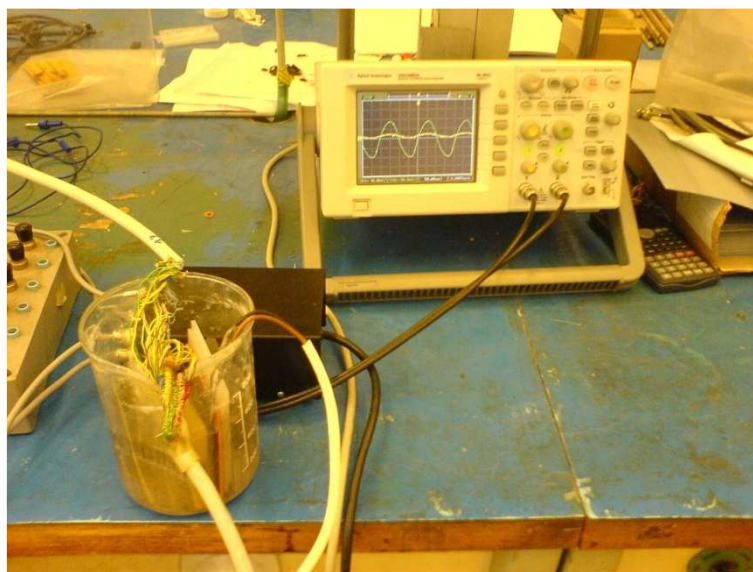
Po dvou hodinách stání byly články nabíjeny proudem konstantní velikosti $0,28\text{A}$. Na začátku experimentu jsme měřili potenciály jednotlivých elektrod vůči referenční merkurosulfátové elektrodě. Tyto průběhy jsou na obr. 27 a 28. V průběhu stání elektrody, viz obr. 28, z antimonových slitin (PbSb1 a PbSb4) měly o cca $0,2\text{V}$ nižší potenciál než ostatní slitiny, nejvyšší potenciál měly slitiny s cínem (PbCaSn1 a PbCaSn2). To by naznačovalo, že slitiny s antimonem na rozdíl od ostatních slitin nebyly pokryty homogenní vrstvičkou oxidu olova, což je v souladu s informací o pozitivním vlivu antimonu, který potlačuje vznik PbO_2 vrstvy [16]. Po 12h od počátku nabíjení potenciály všech slitin vzrostou na hodnotu napětí $1,68\text{V}$, viz obr. 28. Elektrody se slitinou Pb a především slitinou PbCa měly poněkud vyšší potenciál $1,737\text{V}$. Znamená to, že u těchto dvou elektrod dochází k tvorbě vrstvičky oxidu olovičitého PbO_2 vyšší rychlostí, než u ostatních slitin. U bezantimonových elektrod s cínem objevujeme zřejmě pozitivní vliv cínu na rychlost koroze kolektoru, protože počáteční potenciál těchto elektrod je nižší, než u bezantimonových slitin bez příměsí cínu. Toto je ve shodě s články, které dokládají užitečný vliv cínu, zlepšující vodivost oxidové vrstvičky [17], [18]. Nejnižší potenciál zaznamenáváme u slitiny PbSb4 , u které je po 12 hodinách nabíjení potenciál jen $1,510\text{V}$, což podporuje informaci o tom, že vzrůstající množství antimonu potlačuje vznik korozní PbO_2 vrstvy [16].



Obr. 27 Závislost napětí na čase

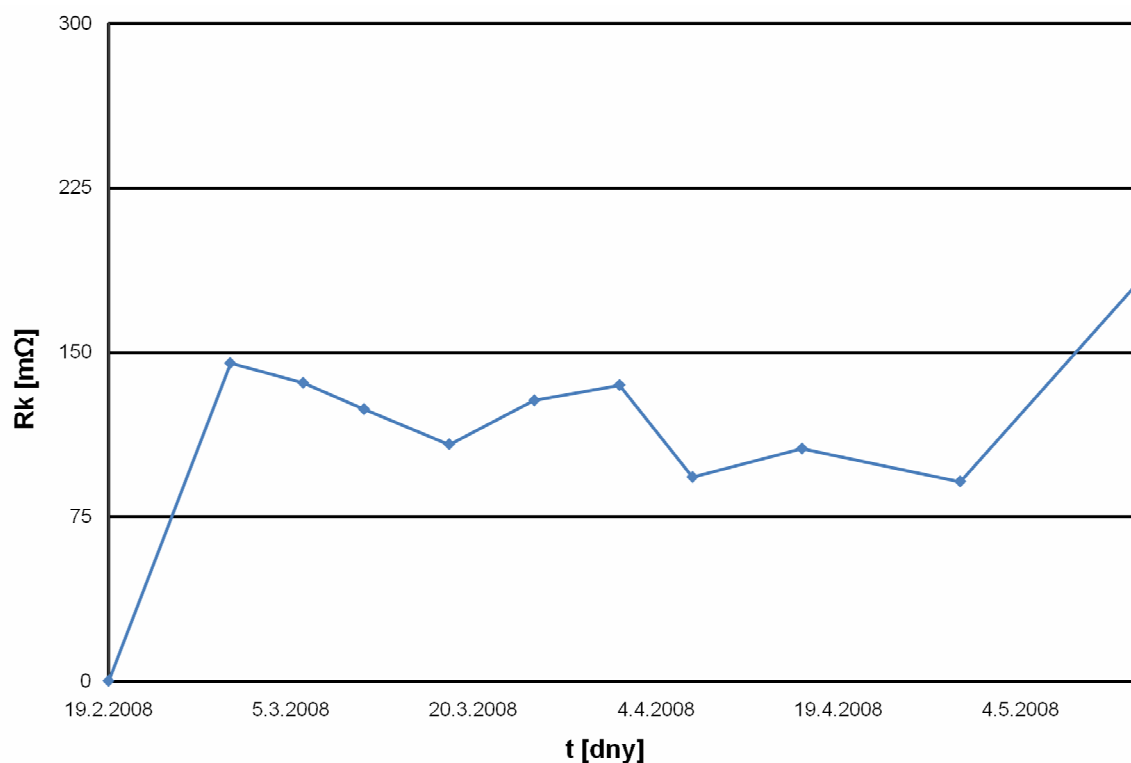


Obr. 28 Závislost elektrického potenciálu na čase

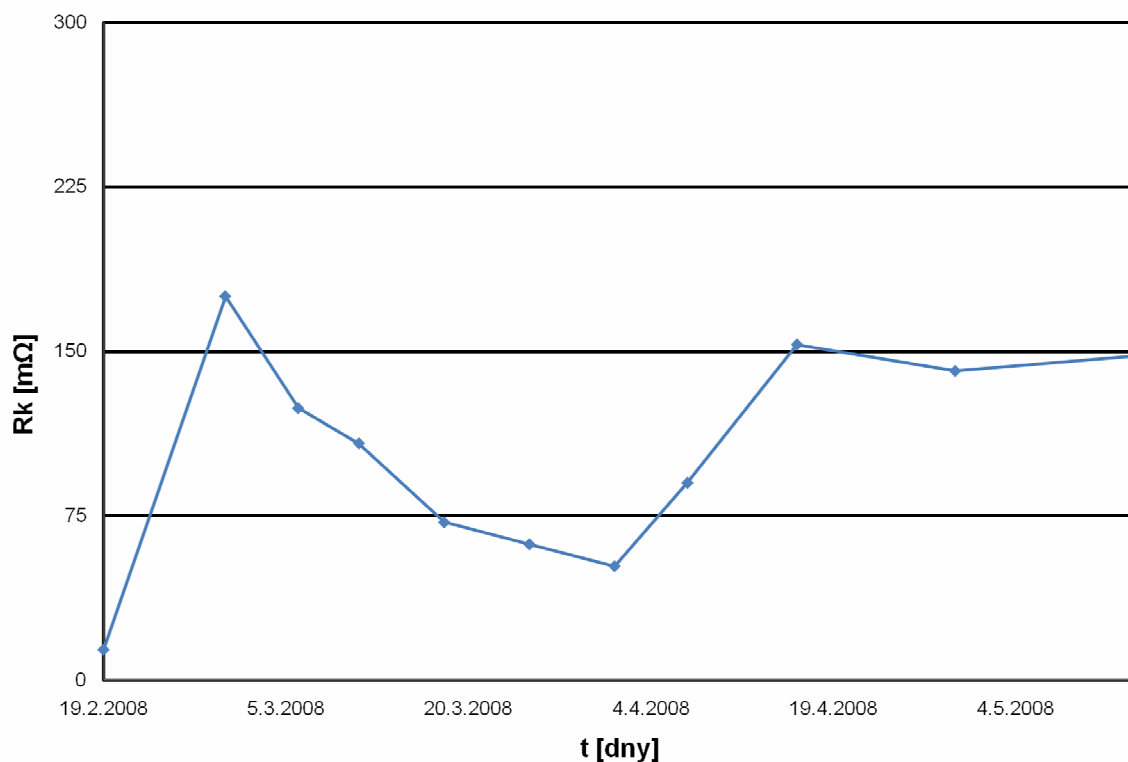


Obr. 29 Měřící stanoviště s dvoukanálovým osciloskopem a konduktometrickou měřicí nádobkou

Olovo, které tvoří mřížku obou elektrod, je stabilní jen pod rovnovážným potenciálem záporné elektrody. Při stání, nebo při nabíjení při vyšších potenciálech se mění na síran olovnatý, nebo oxid olovičitý, podle reakce: $Pb + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 4e^-$. Na obr. 30 je patrná závislost velikosti odporu korozní vrstvičky kolektoru antimonové slitiny PbSb4 na čase při procházejícím proudu. Na obr. 31 je tatáž závislost pro slitinu s vápníkem a cínem.

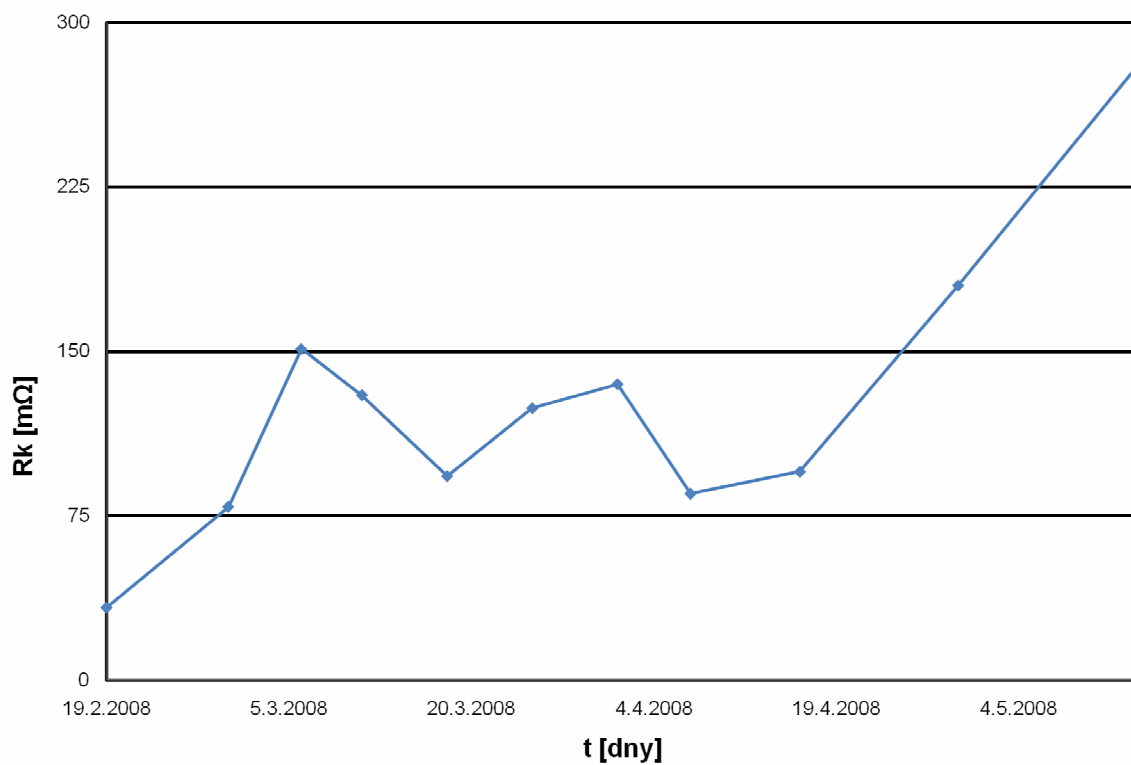


Obr. 30 Závislost odporu slitiny PbSb4 na čase



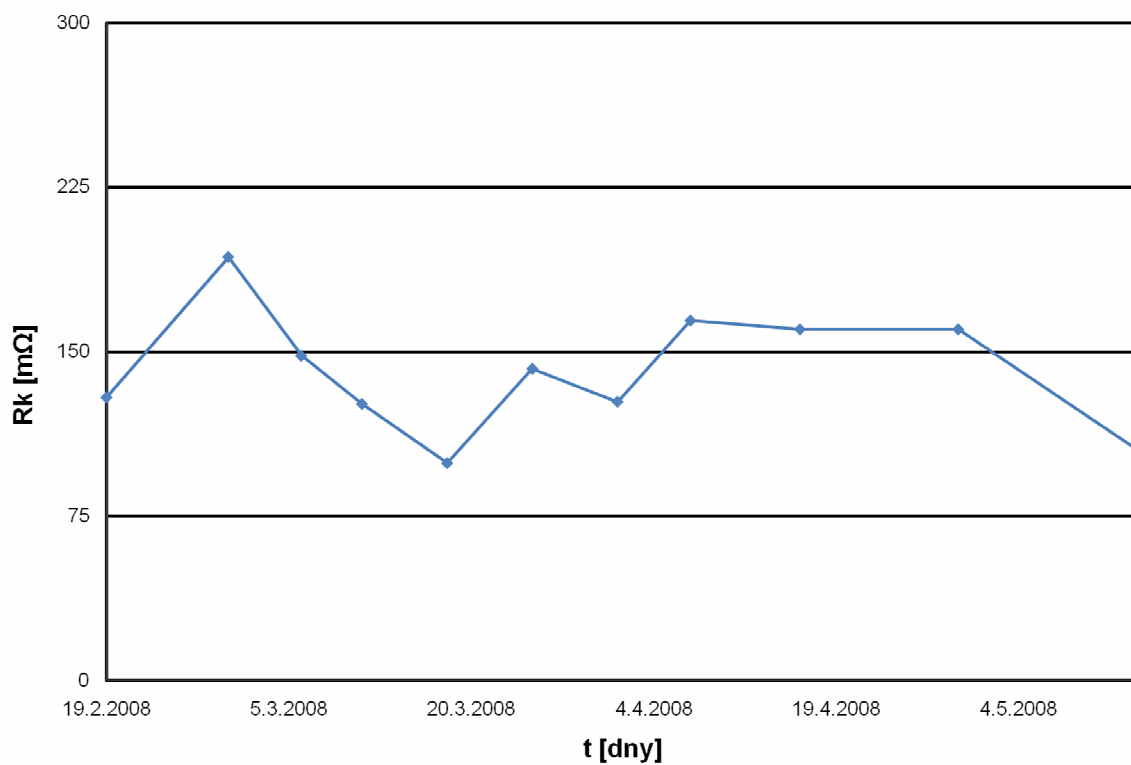
Obr. 31 Závislost odporu slitiny PbCaSn1 na čase

Bohužel až v průběhu měření jsme zjistili, že dvoukanálový osciloskop, který jsme pro měření používali, nemá zcela oddělené vstupy. Tento osciloskop měl vstupy se společnými zeměmi, a proto jsme se při měření dopouštěli chyby měření, ze které plynou nižší naměřené hodnoty prvních dvou měření. Od třetího měření byl tento problém již vyřešen. Od 16.4.2008 jsme nahradili původní nabíjení konstantním proudem za střídavé nabíjení konstantním proudem a stání bez nabíjení vždy v 12ti hodinových cyklech. V první části experimentu, při nabíjení konstantním proudem jsou hodnoty odporu korozní vrstvy u antimonové elektrody stabilní u bezantimonové slitiny pozorujeme pokles odporu. Tento pokles odporu je překvapivým zjištěním a může být způsoben vlivem cínu, který zřejmě zlepšuje vodivost oxidové vrstvičky. Tato oxidová vrstvička však zřejmě není jednodušá a homogenní, neboť v druhé půli experimentu (při přerušovaném nabíjení, kdy se tvoří také síran olovnatý) zjišťujeme znatelný nárůst odporu korozní vrstvy, který se po čase ustálí na hodnotě cca 150mΩ. U antimonové slitiny jsme tento viditelný nárůst v druhé části experimentu nezaznamenali a také naměřené hodnoty odporu korozní vrstvy jsou (až na jedno měření) nižší 100mΩ. Předpokládáme tedy, že vrstvička oxidu vytvořená v první části experimentu na antimonové elektrodě PbSb4 je kompaktnější a brání dalším korozním pochodům na elektrodě na rozdíl od elektrody PbCaSn1 [19].



Obr. 32 Závislost odporu slitiny PbSb2 na čase

Obdobné výsledky jsme obdrželi pro elektrody PbSb2 a PbCaSn2.

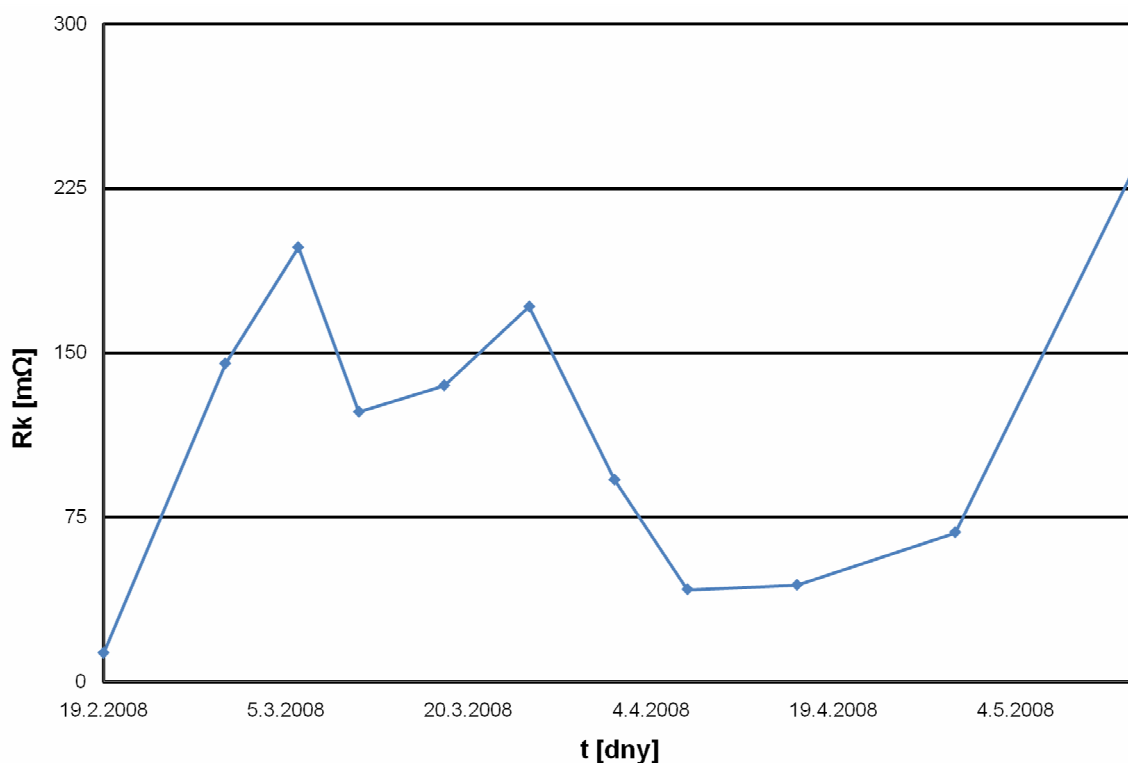


Obr. 33 Závislost odporu slitiny PbCaSn2 na čase

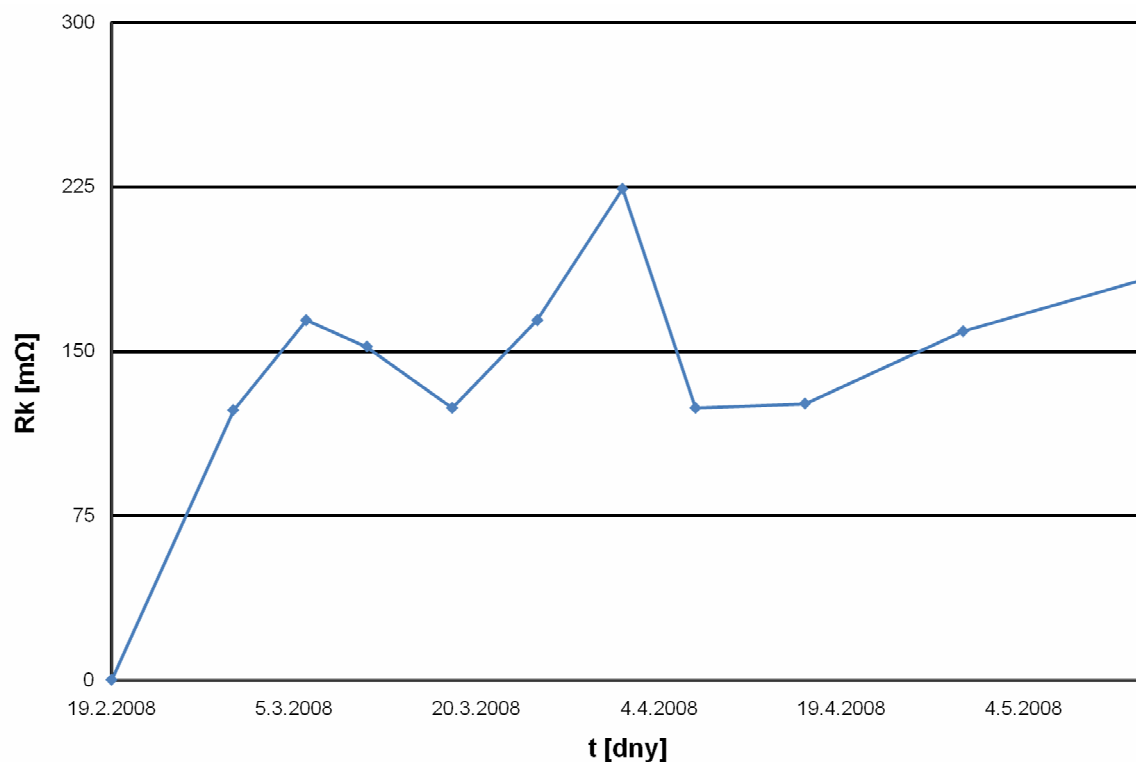
U elektrody z čistého olova jsme zaznamenali nejhorší chování. Jednak odporu korozní vrstvy dosahují nejvyšších hodnot (až 300mΩ) a jednak se tyto hodnoty s časem nejvíce mění, což dáváme do souvislosti s nesterjnoměrnou a nehomogenní vrstvičkou oxidu olovičitého na povrchu kolektoru.

Tab. 4 Naměřené hodnoty odporů pro různé typy slitin olověné mřížky

Datum měření	PbSb2 Odpor [mΩ]	Pb čisté Odpor [mΩ]	PbCa Odpor [mΩ]	PbSb4 Odpor [mΩ]	PbCaSn2 Odpor [mΩ]	PbCaSn1 Odpor [mΩ]
19.2.2008	33	13	0	0	129	14
29.2.2008	79	145	123	145	193	175
6.3.2008	151	198	164	136	148	124
11.3.2008	130	123	152	124	126	108
18.3.2008	93	135	124	108	99	72
25.3.2008	124	171	164	128	142	62
1.4.2008	135	92	224	135	127	52
7.4.2008	85	42	124	93	164	90
16.4.2008	95	44	126	106	160	153
29.4.2008	180	68	159	91	160	141
14.5.2008	282	237	183	184	104	148



Obr. 34 Závislost odporu elektrody z čistého olova na čase



Obr. 35 Závislost odporu slitiny PbCa na čase

Vzhledem k tomu, že tyto experimenty byly první svého druhu a v průběhu experimentu se vyskytovaly problémy s měřicí aparaturou, bude zřejmě nutno tento experiment zopakovat. Jelikož máme podezření, zda v průběhu impedančních měření nedochází vlastním měřením k ovlivnění korozní vrstvičky, bylo by dobré zvýšit citlivost vlastního měření (a tím používat menší měřicí proudy) a také následující experimenty doplnit o kontrolu povrchu žeber elektrody laserovým optickým mikroskopem LEXT, který umožňuje zobrazovat povrchové struktury řádů desetin mikronu za normálních provozních podmínek bez nutnosti speciálních příprav vzorků nebo vakua. Tento mikroskop je k dispozici na fakultě chemické VUT v Brně.

7 Závěr

Na základě dodané literatury jsem se seznámil s aktuální situací v problematice bipolárních elektrod pro olověné akumulátory. Zaměřil jsem se na degradaci bipolárního substrátu, což je jeden z hlavních limitujících faktorů. Korozi se nedá zamezit úplně, ale dá se ovlivnit složením substrátu. Z dodané literatury jsem se dozvěděl, jaké substrátové materiály byly testovány ve světě. Byly to slitiny olova s příměsemi, jako jsou antimon, arsen, bismut, uhlík a elektrody z čistého olova. Právě na tyto materiály jsem se zaměřil i já v praktické části této práce.

Dalším krokem bylo seznámení se s konduktometrickou metodou měření vodivosti roztoků a následná modifikace této metody, aby byla použitelná i pro měření vodivosti korozní vrstvy kolektorů olověného akumulátoru.

Prvním krokem praktické části práce byla optimalizace měřicího pracoviště, ověření funkčnosti konduktometrické metody pro měření odporu na rozhraní kolektor/elektrolyt, také šlo o volbu vhodné frekvence střídavého signálu pro měření a vhodnou velikost vybíjecího proudu.

Hlavní část praktické části spočívala ve vytvoření 6 experimentálních elektrod ze slitin PbCa, PbCaSn1, PbCaSn2, PbSb2, PbSb4 a čistého olova. Materiály byly zvoleny podle materiálů testovaných ve světě. Bylo sledováno celkové napětí, potenciály elektrod a odpor korozní vrstvy kolektoru.

Při měření potenciálů oproti referenční merkurosulfátové elektrodě byl zjištěn pozitivní vliv antimonu, což koresponduje s literaturou [16]. Naopak nejhorších výsledků dosáhly elektrody ze slitiny PbCa a elektroda z čistého olova. U bezantimonových slitin se pozitivně projevoval vliv cínu, což opět koresponduje s literaturou [17,18].

Při sledování odporů korozní vrstvy kolektoru bylo zjištěno nejhorší chování u elektrody z čistého olova. Korozní odpor byl nejvyšší a nejvíce se měnil v čase.

Zadání bylo splněno v plném rozsahu, bohužel ale během prvních dvou měření došlo k chybě způsobené měřicí aparaturou. Tato chyba však byla odstraněna od třetího měření. Protože se jednalo o první experiment tohoto typu a došlo k již zmíněnému problému s měřicí aparaturou, bylo by vhodné tento experiment zopakovat. Bylo by také vhodné použít nižší měřicí proudy pro zvýšení citlivosti a sledovat povrch žeber elektrod laserovým optickým mikroskopem.

Práce byla také prezentována na studentské konferenci EEICT 2008.

8 Použitá literatura

- [1] Ing. Vaněk J., Ph.D. Ing. Křivák P., Ph.D. Ing. Novák V., Ph.D. Alternativní zdroje energie, 2006, skripta VUT
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/History_of_the_battery 29.4.2008
- [3] Wen-Hong Kao, Journal of power sources 70 (1998) 8-15 - Substrate materials for bipolar lead/acid batteries
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Lead-acid_battery 26.4.2008
- [5] http://cs.wikipedia.org/wiki/Galvanick%C3%BD_%C4%8Dl%C3%A1nek 20.3.2007
- [6] Khol Josef, Akumulátory motorových vozidel, Praha 1, 1967, 100s
- [7] Bača Petr, Studium chování VRLA článků in situ, Elektrochemické zdroje elektrické energie, Tichonice 2002
- [8] Kathryn R. Bullock, Lead acid batteries, Journal of power sources 1994, 51 (1994) 1- 17
- [9] http://electronic-components.globalspec.com/LearnMore/Electrical_Electronic_Components/Batteries/Lead_Acid_Batteries
- [10] Keith Ellis*, Andrew Hill, John Hill, Andrew Loyns, Tom Partington, Journal of Power Sources 136 (2004) 366–371, The performance of Ebonex® electrodes in bipolar lead-acid batteries
- [11] Rieger, P.H.: Electrochemistry. Prentice-Hall, Inc., A Division of Simon & Schuster, Englewood Cliffs, New Jersey, 1987
- [12] MacDonald, D.D.: Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science. Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes, edited by Varma, R. and Selman, J.R., pp.515-580, John Wiley & Sons, Toronto, 1991.
- [13] Jossinet, J., McAdams, E.T., Lacknermeier, A., McLaughlin, J.A. & Macken, D.: The linear and non-linear electrical properties of the electrode-electrolyte interface. Biosensors & Bioelectronics, 10, pp.67-74, 1995.
- [14] Moussavi, M., Schwan, E.T., Sun, H.H., Harmonic distortion caused by electrode polarisation. Med. & Biol. Eng. & Comput., 32, pp. 121-25, March 1994.
- [15] Calábek M., Mická K., Electrochim. Acta, 33 (1988) 75

- [16] A.F. Hollenkamp, K.K. Constanti, M.J. Koop, L. Apiiteenu, M. Calabek and K. Micka, J. Power Sources, 48 (1994) 195.
- [17] Simon P., Bui N., Dabosi F., J. Power Sources, 50 (1994) 141
- [18] Döring H., Garche J., Dietz H., Wiesener K., J. Power Sources, 30 (1990) 41
- [19] D. Berndt, Maintenance Free Batteries, 2nd edn., Research Studies Press, Taunton, UK, 1997.

