

STUDY OF SURFACE CHANGES OF NEGATIVE ELECTRODE FOR LEAD-ACID BATTERIES USING OPERANDO CONFOCAL LASER MICROSCOPY

Hana Hálová

Bachelor(3), FEEC BUT

E-mail: xhalov01@vutbr.cz

Supervised by: Ladislav Chladil

E-mail: chladil@feec.vutbr.cz

Abstract: Our contribution deals with the laser microscopy observation of the negative electrode for lead-acid batteries during their life-span. We evaluate the surface changes during both deep cycling and PSoC (Partial State of Charge) cycling. The mode leads to a gradual degradation of the negative electrode – mostly because of irreversible sulfation. The speed of the sulfation can be influenced by additives added already during the production process. The active mass was firstly examined by electron microscope and X-ray diffractometer. After that, the crystal growth during cycling was observed using confocal microscope Olympus Lext OLS4100.

Keywords: Negative electrode, Premature Capacity Loss, cycle life, PSoC, lead sulfate, confocal laser microscopy.

1 ÚVOD

Přestože jsou olovené akumulátory známy již více než 150 let, dochází k jejich neustálému vývoji z důvodu výskytu nových problémů způsobených dalšími oblastmi využití a prodlužováním celkové životnosti akumulátorů. Aktuální vývoj olovených akumulátorů se týká především optimalizace pro hybridní vozidla, kde vlivem dlouhodobého setrvávání akumulátorů pouze v částečně nabitém stavu (mezi 40 – 60 % celkové kapacity) dochází k nevratné sulfataci [4].

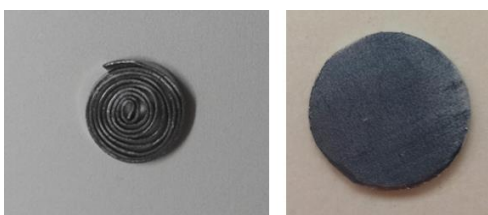
Za normálních podmínek dochází v oloveném akumulátoru ke vratné sulfataci – vzniklé krystalky síranu olovnatého se při nabíjení snadno rozkládají na původní aktivní materiály elektrod a ionty kyseliny sírové. Vlivem setrvávání článku pouze v částečně nabitém stavu ovšem nedochází k dostatečnému rozpadu krystalů při nabíjení, a jelikož dochází k přednostnímu ukládání síranu na již dříve vzniklé krystalky, dochází časem k jejich růstu. Vzniklá vrstva velkých krystalů ucpává póry v aktivních hmotách a snižuje účinnou plochu elektrod – postupně dochází jak ke snížení kapacity akumulátoru, tak ke zvýšení vnitřního odporu a namáhání článků, což má za následek postupné roztahování mřížek elektrod [1] [3].

Rychlost sulfatace může být do jisté míry ovlivněna aditivou přidávaných do záporné hmoty – využití např. BaSO₄, lignosulfátů, či uhlíku [4]. Tyto aditiva mají určitý pozitivní vliv na velikost a následný růst krystalů, ale zároveň mohou vést k intenzivnějšímu vývoji vodíku na elektrodě během nabíjení a tím ovlivňovat plynování článku a ztrátu vody [3][4].

Aby mohlo dojít k určitému omezení rychlosti sulfatace, je důležité se zaměřit a porozumět samotnému vývoji krystalů síranu, jak při hlubokém cyklování, tak při PSoC režimu. Z hlediska podmínek experimentu se v tomto směru nabízí využití konfokálního mikroskopu, pomocí kterého může být povrch záporné aktivní hmoty nepřetržitě sledován s rozlišovací schopností až 10 nm [2]. Pomocí postupného laserového snímání dochází při každém snímku k postupnému skenování reliéfu a vytvoření realistických snímků záporné elektrody uložené v In-situ.

2 PŘÍPRAVA EXPERIMENTU

Cílem první přípravné etapy bylo připravit elektrody z olověného plechu o tloušťce 0,5 mm a pastovanou oblast optimalizovat tak, aby bylo možné elektrodu cyklovat a současně pozorovat povrch pomocí konfokálního laserového mikroskopu ve speciální elektrochemické cele od firmy EL-CELL. Jako záporná elektroda byl využit kruhový disk o průměru 1,4 cm potažený tenkou vrstvou epoxidového lepidla určeného pro fixaci součástek na DPS. Tím bylo zabráněno tomu, aby docházelo k reakci na povrchu olova mimo oblast pastované hmoty. Po vytvrzení lepidla byla elektroda ve středu provrtána – vznik průchodu o průměru 1,5 mm. Na tento otvor byla nanášena aktivní hmota, která vznikla smícháním práškové hmoty (olověný prach, síran barnatý a borosilikát) a kyseliny sírové v poměru 10 g hmoty na 0,5 g H_2SO_4 (hmotnost aktivní hmoty vybraného vzorku $m = 0,0104$ g). Proti-elektroda byla vytvořena stočením olověného plechu o délce 11 cm a výšce pásku 2 mm, což zajistilo dostatečně velkou aktivní plochu proti-elektrody.

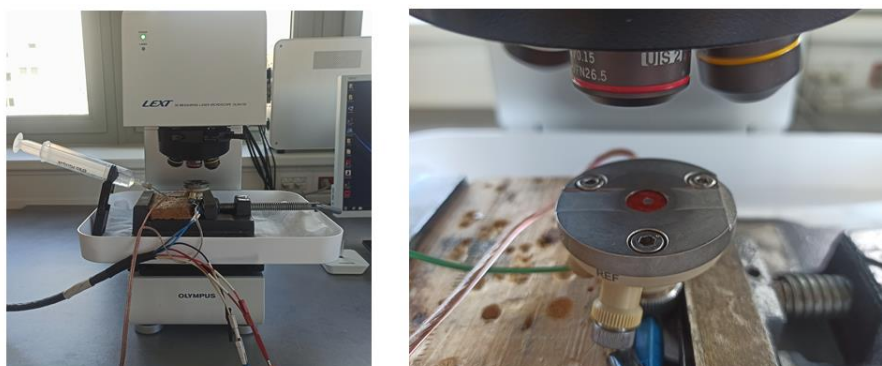


Obrázek 1: Příklad proti-elektrody (vlevo) a kruhového disku (vpravo)



Obrázek 2: Postup přípravy záporné elektrody – olověný plech s vytvrzeným lepidlem a otvorem (vlevo), s nanášenou aktivní hmotou (uprostřed), uložené v In-situ (vpravo)

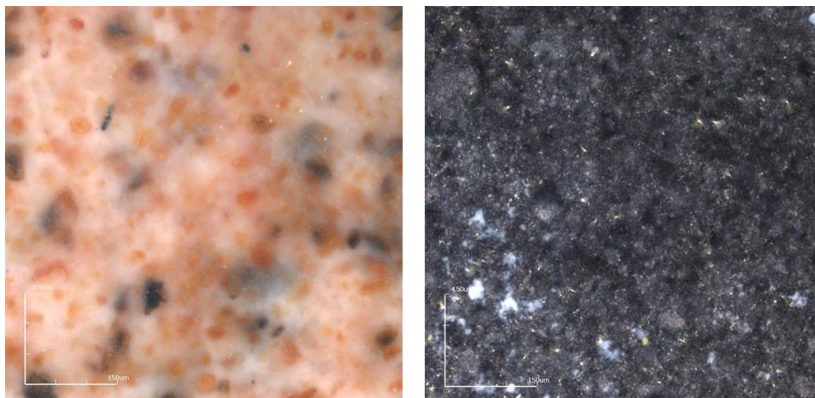
Vytvořené elektrody oddělené separátorem byly uloženy do hermeticky uzavřené cely určené pro optická pozorování, zaplaveny 27% kyselinou sírovou ($\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$), upevněny do svěrky a umístěny do konfokálního mikroskopu. Cella byla nakontaktována a ovládána potenciostatem Biologic VSP-VMP3.



Obrázek 3: Připravené měřicí pracoviště, detail upevněné elektrochemické cely v konfokálním mikroskopu (vpravo)

3 EXPERIMENT

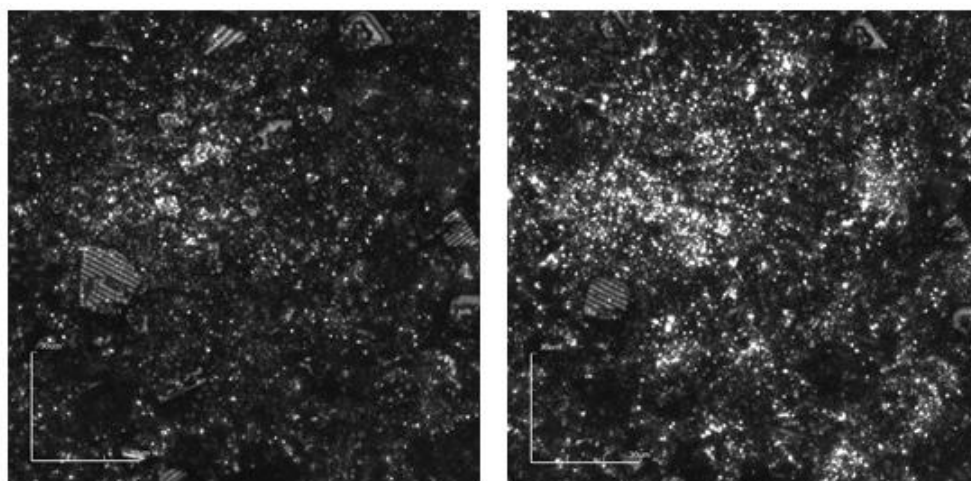
Prvotní formátování olověného článku probíhalo 15 hodin rychlostí 0,1 C – tedy velikostí proudu $I = 0,104 \text{ mA}$ (uvažujeme-li 100 mA/g aktivní hmoty), přičemž samotné nabíjení trvalo 10 hodin a vybíjení 5 hodin. Z důvodu neustálého plynování článku při nabíjení během formování, nebylo možné z této části pořizovat konfokálním mikroskopem validní série 3D snímků.



Obrázek 4: Snímek původní aktivní hmoty (vlevo) a po naformování (vpravo)

Poté již byla započata série prvních hlubokých cyklů, tentokrát již s dvojnásobnou velikostí proudu, tedy $I = 0,208 \text{ A}$ (0,2 C), při které bylo zahájeno také sledování konfokálním mikroskopem. Nabíjení článku bylo omezeno napětím záporné elektrody vůči referenční kadmiové elektrodě na 0,05 V (přičemž po dosažení potřebného maxima bylo napětí 0,05 V 30 minut udržováno) a při vybíjení na 0,3 V.

Z laserových snímků pořízených konfokálním mikroskopem během prvních cyklů lze pozorovat změny v aktivní hmotě při nabitém a vybitém stavu. V nabitém stavu byly pozorovány oblasti zvýšeného výskytu šedého olova – lesklejších míst a zároveň postupná redukce míst s krystalky síranu olovnatého, přičemž při vybíjení byl proces opačný – docházelo k postupnému poklesu množství šedého olova oproti tvorbě síranů.



Obrázek 5: Snímek článku ve vybitém stavu (vlevo) a nabitém stavu (vpravo)

4 ZÁVĚR

Využití konfokálního mikroskopu při pozorování růstu krystalů přináší nové dosud nerealizované možnosti sledování procesu sulfatace a díky tomu také rozsáhlejší porozumění dané problematice.

Aby však mohl být samotný experiment realizován, bylo zapotřebí přizpůsobení celý koroznímu prostředí kyseliny sírové a hermetické utěsnění systému i pro korozní vodné prostředí. Jelikož pozorování probíhalo pouze na svrchní části elektrody bylo rovněž nutné navrhnout vhodnou geometrii elektrod a přizpůsobit režim cyklování vyhýbající se přílišnému přepolarizování elektrod a následnému nadměrnému plynování článku. Správnou cestou se ukázala výrazná redukce aktivní hmoty záporné elektrody, kdy oproti předchozím návrhům došlo k odstranění až 90 % hmotnosti.

Již z první série hlubokých cyklů byl patrný vliv nabíjení a vybíjení na povrch elektrody. Na snímcích byla patrná místa s výrazější redukcí vznikajících krystalů oproti jiným částem vzorku, kde docházelo k obtížnější redukcí velkých krystalů. Na těchto málo aktivních místech lze předpokládat, že bude docházet během dalších experimentů k rychlejší sulfataci.

Pro lepší představu o vzniku krystalů síranu olovnatého je zapotřebí hluboké cykly opakovat a vyhodnotit delší časový úsek během cyklování. Současným předpokladem pro další fázi experimentu je po dostatečném prozkoumání hlubokého cyklování a ustálení kapacity článku zapojení režimu částečného nabití, kde budou intervaly mezi cykly mnohonásobně zkráceny a bude tedy docházet k postupnému rozšiřování neaktivních míst. V tomto režimu je také důležité zapojení vybraných aditiv.

REFERENCE

- [1] CENEK, M. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 80-86534-03-0.
- [2] LEXT OLS4100 *Industrial Laser Confocal Microscopes*. OLYMPUS [online]. [cit. 2021-03-16]. Dostupné z: <https://www.olympus-ims.com/cs/metrology/ols4100/>
- [3] MOSELEY, P. T. *Journal of Energy Storage 19: Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead-acid battery: A review of progress*. 2018, 272 - 290. Amsteram: Elsevier Ltd.. ISSN 2352-152X.
- [4] PAVLOV, Detchko. *Lead-acid batteries: science and technology : a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product*. Amsterdam: Elsevier Science, 2011, 656 s. ISBN 978-0-444-52882-7.