

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

**Jiří Neoral**

Master Degree Programme, FEEC BUT  
E-mail: xneora01@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Petr Bača  
E-mail: baca@feec.vutbr.cz

## ABSTRACT

Alternate sources of electrical energy as a power source for hybrid vehicles are hot topic nowadays. One possible alternative is using bipolar lead batteries. But there are still some problems, preventing them from being used commercially, to be solved. One of these reasons is lead grid corrosion in sulphuric acid. This article summarizes advantages and disadvantages of bipolar lead batteries and describes conductometric method for measuring grid corrosion speed. Necessary experiments for measuring station optimal setting are also described, before we can test various materials with additives as a substrate material to choose the best suitable candidate.

## 1. ÚVOD

„Olověný akumulátor je galvanický článek s elektrodami na bázi olova, jehož elektrolytem je kyselina sírová. Olověné akumulátory jsou nejpoužívanějším sekundárním elektrochemickým zdrojem energie. Hlavními výhodami je dobře zvládnutá technologie výroby, relativně nízká cena a vysoký výkon.“ [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 technickým problémům. Jedním z těchto problémů je koroze mřížky v kyselině sírové. Náš tým se zaměřil na zjišťování rychlosti koroze různých olověných slitin, za použití modifikované konduktometrické metody.

## 2. TEORETICKÝ ROZBOR

### 2.1. BIPOLÁRNÍ AKUMULÁTORY

Bipolární akumulátor poskytuje malé kapacity, ale vysoký výkon, monopolární naopak. Tok elektronů je kolmý k elektrodě, tím je zajištěna rovnoměrná distribuce proudu elektrodou. Bipolární baterie ještě nejsou komerčně úspěšné kvůli výrazným technickým problémům, které limitují jejich životnost. Problémy nastávají při odvádění tepla z vnitřku baterie

během rychlých cyklů vybíjení a nabíjení a také při transportu kyseliny do pórovitých elektrod. Dalším typem selhání v aplikacích hlubokého vybíjení je tvorba odporových korozivních produktů na pozitivní mřížce, někdy s vytvořením odporové bariérové vrstvy mezi mřížkou a aktivním materiálem.

## 2.2. KONDUKTOMETRICKÁ METODA

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 celkovém obsahu látek v analyzovaném roztoku [2].

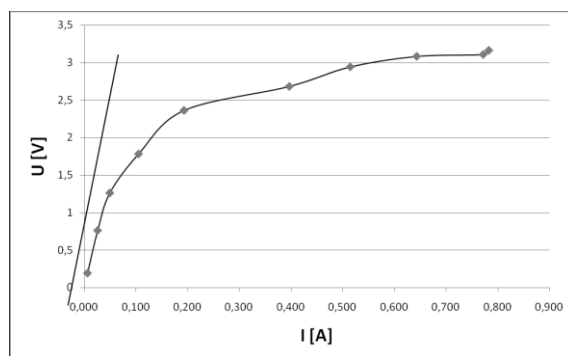
Analyzovaný roztok je při konduktometrickém měření ve vodivostní (konduktometrické) nádobce. Aby nedocházelo k polarizaci elektrod, prochází mezi elektrodami střídavý elektrický proud [3], [4].

## 2.3. PŘÍPRAVNÝ EXPERIMENT

Testovaná elektroda byla připravena z nízkoantimonové slitiny olova Pb Sb<sub>1,68</sub> Sn<sub>0,05</sub> (hm%). Rozměry žebér elektrody byly 20x1 mm a vzdálenost mezi nimi 5,5mm. Před započítím přípravných experimentů byl sestaven testovaný článek, který obsahoval velký přebytek elektrolytu a negativního aktivního materiálu. 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.

Pro zjištění závislosti napěťové odezvy systému na protékajícím proudem byly uskutečněny experimenty, kdy byl postupně zvyšován střídavý sinusový proud. Korozní odpor by měl mít při vyšších napětích (a tudíž proudech) nelineární charakter.

Bylo zjištěno, že pro proudy do velikosti cca 15 mA je závislost  $Z_{abs}$  na přiloženém napětí lineární. Při nízkých hodnotách zesílení střídavého signálu je ale tato hodnota nelineární. Tento jev může být způsoben buď nestabilitou zesilovače stř. signálu při malých zvětšeních, nebo nutností překonat potenciální bariérovou vrstvu na rozhraní kolektor/elektrolyt.

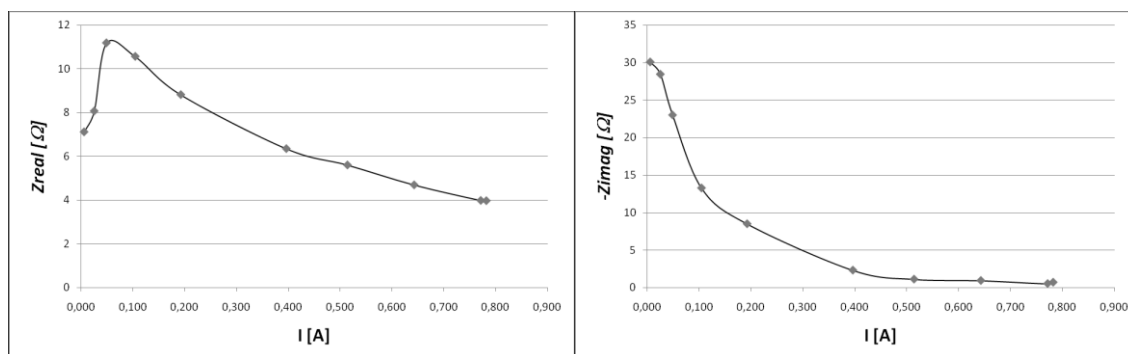


**Obrázek 1:** Závislost hodnoty maximálního napětí na přiloženém střídavém proudem

Pro ověření závislosti  $U/I$  pro větší proudy byl experiment zopakován pro novou, ještě nepasivovanou elektrodu, u které nebyla vytvořena vysoko-odporová korozní vrstva. Výsledky jsou uvedeny na obr 1 a 2. Na obr 1 je patrné, že od proudu cca 70mA se vnitřní impedance celého systému začíná chovat nelineárně. Od proudu cca 400mA se na povrchu žebér začaly objevovat bublinky plynů, elektrolyt se začal kalit a po ukončení experimentu

bylo jasné zúžení průřezu žeber elektrody. Tento jev koresponduje s obr 2 vlevo, kde je patrné, že odpor elektrody nejdříve narůstá, což lze dát do souvislosti s tvorbou odporové vrstvičky  $\text{PbSO}_4$  na povrchu elektrody a posléze začíná klesat, což je možno připsat vlivu uvolňování povrchových částeczek elektrody do elektrolytu a tím zvětšování vodivosti elektrolytu. Nižší odpor celého měřícího systému na konci než na počátku experimentu je tedy možno přiřadit zvětšení vodivosti elektrolytu částecčkami olova z elektrod, kterými protéká proud. Ubývání povrchové vrstvy elektrod také koresponduje s obr. 2 vpravo, 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.



**Obrázek 2:** Závislost hodnoty reálné a imaginární složky impedance na přiloženém střídavém proudu

### 3. ZÁVĚR:

Příspěvek shrnuje silné a slabé stránky olovených akumulátorů v bipolárním provedení. Zaměřuje se na měření odporu korozních produktů olovené mřížky v kyselině sírové. Popisuje konduktometrickou metodu a její aplikaci na měření impedance žeber mřížky. Součástí práce byla tvorba vzorků pro měření a praktické vyhodnocení konduktometrického měření.

### LITERATURA

- [1] [www.wikipedia.cz](http://www.wikipedia.cz)
- [2] Prof. RNDr. František Opekar, CSc. : Učební texty na Př.f. UK
- [3] 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.
- [4] 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.