

# IMPROVING OF USE PROPERTIES OF LEAD-ACID ACCUMULATOR

Jaroslav Szabó

Master Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xszabo03@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Pavel Abraham

E-mail: xabrah02@stud.feec.vutbr.cz

**Abstract:** Lead-acid accumulators are the oldest and most common type of secondary cells. There are still some problems to solve. Grid corrosion in sulphuric acid is one of them, which reduced lifetime of lead-acid accumulators. The first part of work is focusing on theoretic description of lead – acid accumulators. Following is a description of the method of measuring. The final part of the works is measuring on lead-acid accumulators.

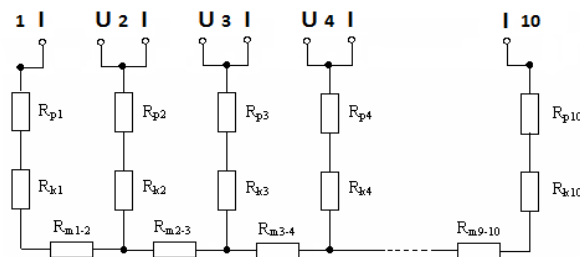
**Keywords:** lead-acid accumulator, premature capacity loss, electrochemical cell

## 1. ÚVOD

I v třetím tisíciletí dochází neustále k novým objevům v oblasti chemických zdrojů elektrické energie, na trh jsou dodávány baterie založené na nových elektrochemických systémech nebo jsou výrazně zlepšovány technické parametry stávajících baterií. Zásadním trendem je výroba speciálních řad zdrojů určených pouze pro určité aplikace, např. baterie pro foto, pro medicínské použití, baterie pro vysoké teploty, baterie pro extrémní proudové zátěže, baterie pro vojenskou a kosmickou techniku, baterie pro záložní zdroje a mnoho dalších. Výzkum v oblasti olovených akumulátorů stále pokračuje a jeho důležitost díky poptávce zdrojů elektrické energie a nárokům na ekologii a možnosti recyklace stále roste.

## 2. EXPERIMENT

Měření se provádí na elektrochemické pokusné elektrodě s nespojitým systémem rovnoběžných žebér. Měření dovozuje rozlišovat a měřit jednotlivé odporové vrstvy (odpor kontaktní vrstvy kolektoru a odpor aktivní hmoty). Elektroda je sestavena z deseti olovených žebér olovené slitiny PbCaSn, z běžného startovacího akumulátoru. Krajní zesílená proudová žebra jsou vytvořena z okrajů akumulátorové mřížky, vnitřní žebra jsou tvořena z tenčí vnitřní mřížky. Na krajní žebra jsou připojeny proudové vodiče. Na ostatní žebra jsou připojeny napěťové a proudové vodiče. Žebra jsou zalita do epoxidové pryskyřice. Po vytvrzení pryskyřice je nanášena aktivní hmota do aktivní oblasti žebér.



**Obr. 1:** Náhradní schéma elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žebér.

### 3. MĚŘENÍ

#### 3.1. STEJNOSMĚRNÁ (ROZDÍLOVÁ) METODA

Měření se provádí na pokusné elektrodě s nespojitým systémem rovnoběžných žebber. Metoda je určena pro měření odporu vrstvy kolektor – aktivní hmota. Pomocí metody měříme kontaktní odpor  $R_k$  korozivní vrstvy kolektor – aktivní hmota a odpor aktivní hmoty  $R_m$ .

Měření probíhalo na automatizovaném pracovišti, které slouží k cyklování a sledování vlastností olověných akumulátorů. Ústředna umožňuje cyklovat jednotlivé články podle předdefinovaných vlastností a následně zaznamenávat celé měření.

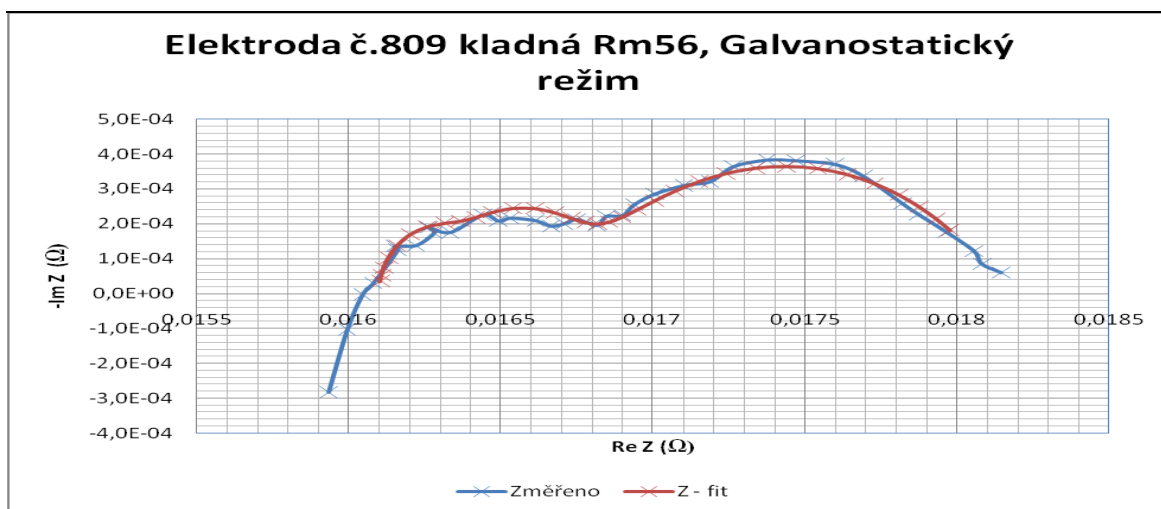
#### 3.2. ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

Elektrochemická impedanční spektroskopie EIS představuje vysoce citlivou experimentální techniku určenou ke stanovení kinetických parametrů systému. Široký rozsah používaných frekvencí budícího signálu navíc zároveň umožňuje charakterizovat systémy zahrnující více vzájemně propojených dějů s odlišnou kinetikou.

Měření probíhalo na potenciostatu typu VSP od firmy Biologic. Průchodem střídavého signálu zkoumaným materiálem (např. elektrochemickým článkem), se systém chová jako impedance mající reálnou a imaginární složku. Ze změny poměru reálné a imaginární složky impedance chemického článku můžeme určit vnitřní odpor článku, odpor roztoku. Na základě změny odporů žebber článku je možné stanovit změnu vlastností žebra a korozi olověného žebra. Měření bylo prováděno pro frekvence od 1mHz do 1 MHz pro různé potenciály Ewe (pracovní elektroda).

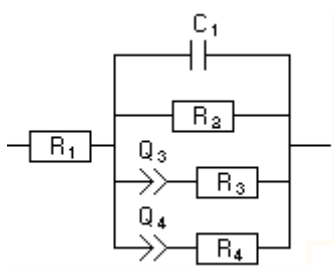
Pro analýzu dat elektrochemických systémů je nutné použít prezentaci dat pomocí vhodných náhradních obvodů, které mají za úkol charakterizovat děje probíhající uvnitř elektrodového systému. Pomocí delšího pozorování, analýzy dat a interpretace modelů lze odhadnout další změny parametrů obvodu.

Náhradní obvody se běžně používají pro prezentaci dat impedančního měření. Modely jsou sestaveny ze základních prvků (rezistor, kapacitor, cívka) nebo odvozených prvků (warburgova impedance, prvek s konstantní fází CPE). Prvky se mohou řadit sériově nebo paralelně pro simulaci co nej přesnějšího komplexního obvodu, který odpovídá chování elektrodového systému. Elektrodový systém lze popsat pomocí náhradních obvodů, které odpovídají aktuálnímu stavu systému. Pro správnost měření a eliminaci chyb se musí vybrat nejvhodnější typ obvodu, aby se předešlo chybám analýzy dat měření, které by se mohly vyskytnout při změně parametrů obvodů.



**Obr. 2:** Měření článku pro frekvence od 10mHz do 100 kHz pro amplitudu 30mA

Závislost byla zjišťována pro frekvenční rozsah 100kHz až 0,1Hz. Proudová odezva byla nastavena na 30mA s ustálením jedné periody před měřením. Vyhodnocení impedančního spektra bylo provedeno pomocí programu EC-lab a funkce Z-fit s využitím možnosti výpočtu hodnot pro jednotlivé prvky. Záznam impedančního spektra v programu je uveden na obrázku 2, náhradní obvod a parametry obvodu jsou na obrázku 3a, 3b. Průběh znázorněný reprezentuje druhý krok měření, teoreticky souhrn impedancí elektrolytu  $R_m$  a korozní vrstvy  $R_k$ . Z grafu je patrné, že na průběh můžeme aplikovat dva RC články, jejich časová konstanta se liší minimálně o řád. Průběh vykazuje známku určitého zploštění, což znamená, že kapacity v náhradním obvodu by měli být nahrazeny prvkem kapacitního charakteru neměnicím fází.



| param. | sel.                                | sign | value      | unit                |
|--------|-------------------------------------|------|------------|---------------------|
| R1     | <input checked="" type="checkbox"/> | +    | 0,016 1    | Ohm                 |
| C1     | <input checked="" type="checkbox"/> | +    | 45,39      | F                   |
| R2     | <input checked="" type="checkbox"/> | +    | 2,053e-3   | Ohm                 |
| Q3     | <input checked="" type="checkbox"/> | +    | 2 309      | $F \cdot s^{(a-1)}$ |
| a3     | <input checked="" type="checkbox"/> | +    | 0,652 3    |                     |
| R3     | <input checked="" type="checkbox"/> | +    | 0,973 6e-3 | Ohm                 |
| Q4     | <input checked="" type="checkbox"/> | +    | 81,59      | $F \cdot s^{(a-1)}$ |
| a4     | <input checked="" type="checkbox"/> | +    | 0,957 5    |                     |
| R4     | <input checked="" type="checkbox"/> | +    | 0,848 9e-3 | Ohm                 |

**Obr. 3:** a.) Náhradní obvod elektrochemického článku, b.) Parametry náhradního obvodu

#### 4. ZÁVĚR

Výzkum v oblasti olověných akumulátorů stále pokračuje a jeho důležitost díky poptávce zdrojů elektrické energie a nárokům na ekologii a možnost recyklace stále roste. Na pracovišti elektrochemických zdrojů probíhá výzkum na experimentálních elektrochemických článcích s nespojitým systémem žebere. Pro měření se využívá automatizovaná ústředna se stejnosměrnou metodou, která cykluje jednotlivé články, ukládá a vyhodnocuje data činnosti akumulátorů. Pro další výzkum byla metoda rozšířena za pomoci potenciostatu od firmy Biologic a elektrochemické impedanční spektroskopie. Metoda využívá průchodu širokého spektra střídavého signálu elektrochemickým článkem, který na základě měření je následně definován náhradním obvodem pro další vyhodnocování a zpracování dat.

Cílem práce je provést charakterizaci náhradního obvodu metodou elektrochemické impedanční spektroskopie, stanovit hodnoty jednotlivých prvků. Měření slouží k zjišťování rychlosti korozivních dějů probíhajících na žebrech experimentálních elektrod. Experimenty budou mít další využití pro výrobu olověných akumulátorů, s delší životností a kapacitou. Elektroodový systém lze popsat početným množstvím náhradních obvodů, které odpovídají aktuálnímu stavu. Pro správnost vyhodnocování měření a eliminaci chyb se musí vybírat nejvhodnější typ obvodu, který by měl odpovídat aktuálnímu a příštím stavu obvodu. Při nesprávném výběru náhradního obvodu dochází k vyhodnocovacím chybám, které se objeví pouze při změně obvodových parametrů. Volba správného obvodu vyžaduje dlouhodobé pozorování a praxi při výběru obvodu.

#### REFERENCES

- [1] Elektrochemické metody [online]. [2007] [cit. 2008-10-09]. Dostupný z WWW: <[http://tomcat.prf.jcu.cz/sima/analyticka\\_chemie/elektrob.htm](http://tomcat.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/elektrob.htm)>
- [2] ORAZEM, Mark E., TRIBOLLET, Bernard. Electrochemical Impedance Spectroscopy. [s.l.]: Wiley-Interscience, 2008. 560 s. ISBN 978-0470041406
- [3] SZABÓ, J. *Impedanční měření na olověném akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 3s. Vedoucí semestrální práce Ing. Pavel Abraham