

Slutrapport från den 15/3 2006, uppdaterad den 30/3 2006: Bipolärt batteri med mellanvägg av MAX-material, ÅF:s projektnr 05-286.

Se även: Delrapport Bipolärt batteri med mellanvägg av MAX-material, projektnr 05-286 av den 30/12 2005

Inledning:

I ett bipolärt blybatteri finns inga elektrodfanor som leder strömmen uppåt ut ur en cell för att via en koppling i sidled leda strömmen vidare ned i nästa cell via dess elektrodfanor, såsom är fallet vid det vanliga monopolära batteriet, utom vid batteriets ändelektroder.

I stället leds strömmen från cell till cell genom själva cellmellanväggarna vilka måste vara elektronledande och elektrolyttäta. Cellmellanväggarna utgör då även det stöd som det aktiva elektrodmateriallet är fäst på, på ena sidan väggen det positiva och på den andra det negativa. Härigenom blir den genomsnittliga strömbanan från en cell till nästa mycket kort nämligen endast en distans som motsvarar den elektronledande väggens tjocklek, som är av storleksordningen en millimeter. Eftersom avståndet från en punkt på den ena cellens elektrod till motsvarande punkt på nästa cells elektrod alltid är denna korta sträcka blir det principiellt inga skillnader i resistans beroende vilken punkt på elektrodytan som betraktas, till skillnad mot vad som är fallet vid det monopolära batteriet. Detta ger i princip en mycket jämn strömfördelning över elektrodytorna. Den tunna elektronledande mellanväggen behöver, pga den korta ledningsdistansen, inte ens ha så särdeles god ledningsförmåga

Det bipolära batteriet står även, av ovan anförda skäl, för en betydligt mindre materialåtgång, vilket gör batteriet betydligt lättare än det monopolära.

Problemet är att den ledande mellanväggen samtidigt som den är rimligt tunn, måste vara tät mot syran i kombination med korrosionsbeständighet. Om så inte är fallet kommer det kring en läckande por att bildas ett lokalelement som genom sin korrosion förstöraren poren vilket i förlängningen leder till ifrågasatt cellers kortslutning och sammanbrott. Detta är den klassiska anledningen till att bipolära blybatterier inte är vanligt förekommande.

Även om man funnit ett mellanväggsmaterial som uppfyller villkoren ledningsförmåga och korrosionsbeständighet, kan detta material ha olämpliga elektrokemiska egenskaper. Detta har visat sig vara fallet med Maxthal. På den negativa sidan är överspänningen för bildning av vätgas mindre än den extremt höga överspänning som råder på bly. Resultatet är vätgasutveckling och därmed självurladdning på den negativa elektroden. Detta har visat sig i detta arbete.

På den positiva sidan uppstår på Maxthal lätt ett elektriskt isolerande skikt vid där rådande höga potentialer. Detta är känt sedan tidigare.

Man kan tänka sig att bemästra dessa problem genom att använda mellanväggar bestående av flera skikt. Vissa skikt kan vara lämpliga för elektrolytexponering och för fästande av de aktiva materialen medan ett annat står för tätheten och korrosionsbeständigheten, eller inte absolut täthet men korrosionsbeständighet. En liten por kommer då ej att utvidgas. Dessutom kommer det faktum att en por i ett elektrolytnära skikt troligen inte finns just där det förekommer en por i det korrosionsbeständiga skiktet. Därigenom blir det inget genomgående läckage eller så uppkommer en vindlingsfaktor som begränsar otäthetens skadeverkan.

Det är genom att utnyttja de i närmast ovanstående stycke beskrivna omständigheterna och maxthals unika kombination av ledningsförmåga och korrosionsbeständighet, som vi med nedan beskrivna kombinationer och experiment försökt finna en lösning på problemen kring det bipolära blybatteriet.

Efter delrapporten har vi i princip bearbetat två olika problem som tidigare har identifierats vid användningen av maxthal i blybatterier.

Den låga överspänningen för vätgasutveckling på anodsidan.

Tore Eriksson har utvecklat en enkel och snabb mätmetod för omfattningen av oönskad vätgasutveckling på ett elektrodmaterial. Något förenklat: Elektrodmaterialen ifråga kopplas samman med en stor konventionell negativ blybatterielektrod, som ej har vätgasutveckling, i samma syraelektrolyt över en amperemätare som har låg resistans. Elektrodmaterialen, som t.ex. är en på olika sätt behandlad maxthalplatta, antar då den vanliga negativa blybatterielektrodens potential och eventuellt uppmätt ström kommer att bero på vätgasutveckling vid potentialen ifråga på elektrodmaterialen.

Vi har förblyat kopparplåt elektrolytiskt. Detta har fungerat bra och tycks erbjuda en lösning för den negativa sidan. En tunn kopparplåt (folie) förblyad på båda sidor eller enbart på elektrolytsidan, med aktiv massa på denna sida och som med sin andra sida ligger tryckt emot en tunn maxthalvägg, dels över hela ytan genom tryck från en lämplig separator i syrarummet, dels och speciellt utmed sidokanterna och nederkanten genom de tätningar som i det bipolära konceptet måste finnas där för att hålla kvar syran i batteriet.

Vi tror att detta eliminerar problemet med för låg väteöverspänning, ty syran kommer här ej i kontakt med maxthal. Koppar lär fungera i denna miljö enär denna metall redan används som gallermaterial på negativa sidan i vissa blybatterikonstruktioner. Emedan det då handlar om monopolära galler och ej enbart folier, blir kopparåtgången dock för dyr för tillämpning i startbatterier.

Passivering av maxthalytorna vid katoderna. Detta problem känner vi till sedan tidigare genom våra kontakter med den tidigare labchefen på Tudor, Ove Nilsson som i den frågan även har gjort oss uppmärksamma på en artikel av Travaglini et. al. [1].

Vi har här följt två olika linjer:

1. Betning av maxthalplattorna i olika bad (t.ex. 40% HF) i avsikt att avlägsna ytnera kisel så att detta ej kan tränga ut och bilda elektriskt isolerande oxider på ytan
2. Beläggning eller framförläggning av andra metallskikt som elektroniskt är förbundna med maxthalplattorna i avsikt att avskärma sistnämndas höga potential från elektrolythuvuddelens potential så att passiveringspotentialer ej uppkommer på maxthalytorna.

Här gäller användning av bly, titan eller guld. Sistnämnda får dock betraktas som mindre intressant pga kostnaden. Återstår bly eller titan.

Förblying av maxthal elektrolytiskt i fluoroboratlösning har fungerat vid upprepade försök. I nedanstående genomgång har endast de elektroder tagits med, som givit intressanta bidrag till arbetet.

Elektrod nr.4

Vi har smetat positiv massa på i fluoroboratförblyade maxthalelektroder. Därefter formerat direkt i syra.

Resultatet blev en elektrod som gick bättre och bättre och bättre till 10:de cykeln, då den uppvisade synnerligen god kapacitet, därefter gradvis sämre till 51 cykler då försöket avbröts pga att elektroden då blivit mycket dålig.

Efterföljande undersökning uppvisade betydande massabortfall och en liten tendens till passivering.

Även om ovanstående problem i någon form var väntade, har vi räknat med att antingen kunna modifiera maxthalytan eller belägga med eller framförlägga ett annat metallskikt så att ifrågavarande potentialer ej når maxthal.

Elektrod nr.5

Vi har därför även smetat positiv massa på elektrolytiskt förblyade maxthalelektroder. Den var fluoroboratförblyad och formerad i syra efter mogning (2 dygn i 50 C i 100% luftfuktighet och sedan 1 dygn i 50 C med fuktighet ungefär som laboratorieluften, i avsikt att torka aktiva materialet)

Här uppstod efter 5 cykler en fullständig passivering av alla i syran exponerade maxthaldelar,

Elektrod nr.6

Denna positiva elektrod har förblyats på samma sätt som nr.5.

Därefter formerats 23 timmar i 0,1M NaOH + 0,1 M Na₂SO₄. Efter 18 cykler konstaterades att urladdningskapaciteten minskat kraftigt, dock inga kraftiga överspänningar vid laddning.

Efter att Sebastian Reichardt framkastat hypotesen att det kan finnas en halvledareffekt i de positiva elektroderna, har Tore Eriksson, genom ledningsförmågemätningar fastställt att kombinationen av skikten TiO₂ och PbO₂ tycks utgöra en halvledare som endast låter ström passera i uppladdningsriktning ifråga om den positiva elektroden..

Vid denna undersökning av elektroden visade det sig att det obelagda maxtalssubstratet ej uppvisade något isolerande ytskikt av påvisbar tjocklek. Inom de i hålen anbragda aktiva massorna kunde ej heller hög resistans konstateras. Däremot visade sig mycket hög resistans mellan maxthal och aktiv massa i ena riktningen, nämligen den strömriktning som är aktuell vid urladdning, däremot ej i laddningsriktningen.

Elektrod nr.11

Betad i 40% HF under 70 timmar. Lindrig gasutveckling som minskade. Denna maxthalplatta vägde innan 34816 mg. Efter betningen var den 227 mg lättare. Därefter förblyades i fluoroborat. I detta fall formaterades elektroden 20 timmar i syra av densitet 1,10, på liknande sätt som nr. 6.

Goda prestanda i 30 cykler varefter aktiva massan succesivt lossnat.

Elektrod nr. 8

Anodisering 30 mA över natten. Därefter sköljd med dest-vatten, torkad och efter 1v förblyad med 5 mA under ca. 70 timmar, vilket gav ca. 20 my bly.

Denna elektrod användes under 101 cykler, varefter den sänkt sin kapacitet till under en fjärdedel av den ursprungliga. Emellertid uppvisade inte urladdningskurvorna det utseende som vi har sett vid passivering eller diodverkan, däremot iaktogs ett betydande massabortfall.

Detta bortfall vägdes till ca. 60% av den ursprungliga massan. Eftersom alla normala urladdningar gjordes med 1 A, ökade strömtätheten på kvarvarande material betydligt under drift, vilket i enlighet med Peukert-kurvan i sig leder till reducerad kapacitet. Tillsammans med reduktionen av kapacitet i och med bortfallet i sig bedömer vi det som att ingen försämring alls inträffat på grund av maxthalet som grundmaterial vid denna elektrod.

Denna slutsats styrks även av att vi vid cykel nr.78 resp.100 reducerade urladdningströmmen i proportion till kapacitetsnedgången vid cyklerna närmast innan, och därvid uppnådde urladdningstider som låg tom. något över den första urladdningen.

Elektrod nr.13.

Denna förbehandlades på ett något enklare sätt än nr.8.

Övriga försök

Vi har försökt förblya maxthal i blysmälta med och utan flussmedel (ZnCl). Det fäste ej. Titan måste kunna beläggas med bly för att bli kompatibel med positiv massa.

Vi har försökt förblya titan i blysmälta med och utan flussmedel (ZnCl). Det fäste ej.

Förblya elektrolytiskt i fluoroboratlösning gick inte heller, det blev ett gråvitt partikelmoln i elektrolyten.

Förbehandling av titanet genom betning i 40% HF har även provats. Resultatet blev häftig gasutveckling och bildning av ett brunt slam troligen bestående av titandioxid (utseende som rutil och brookit). Och det är sannolikt att samma diodverkan som ovan skulle uppkomma mellan titandioxid och blydioxid.

Uppnådda resultat efter 15/3

Elektrod nr. 13, är en positiv elektrod som motsvarar elektrod nr. 8 bortsett från att nr. 13 inte har annan förbehandling före förblying än avfettning i aceton, uppvisar bästa resultat hittills av de positiva. Vi har här renodlat förbehandlingen till att endast omfatta det enl. vår uppfattning avgörande momentet. Resultatet har blivit att vi med strömmen 1 A uppnått ca. 200 cykler under förutsättningar som medgav 100 cykler vid elektrod nr.8. Vi uppskattar att de positiva elektroderna i vårt fall har en kapacitet av 1,3 Ah vid 20 h urladdning. Det betyder att vår cykling görs med 0,77 C dvs numeriskt 0,77 A av antalet Ah, viket är mycket. 200 cykler vid dessa strömmar och djupurladdningar är i klass med vad ett kommersiellt monopolärt start-batteri kan prestera. Proven har tillfälligt avbrutits vid 213 cykler.

Elektrod nr. 14 är en negativ elektrod som består av förblyad maxthal enl. elektrod 13. Vid prov i Tores cell för uppmätning av självurladdnings- ström blev resultatet låga 1 mA. Vi har därför en förhoppning att denna elektrod ska kunna fungera tillfredsställande utan användning av mellanliggande kopparfolie, vilket skulle betyda att det blivande bipolära batteriet blir synnerligen enkelt i sin konstruktion. I skrivande stund går denna elektrod på sin 9:e cykel och uppvisar därvid resultat väl i klass med motsvarande för elektrod nr. 13.

Sammanfattning

Den negativa maxthal-elektrodens låga väteöverspänning kan i ett bipolärt batteri elimineras genom insättandet av en kopparfolie mellan aktiv massa och maxthalskiktet.

Vid den positiva maxthal-elektroden förekommer passivering, diodverkan och lossnade delar av den aktiva massan. Vid användning av vissa förbehandlingssteg får man varken passivering eller diodverkan i avgörande mängd upp till hittills provade 100 cykler.

Livslängden begränsas i stället främst av lossnande massor vilket vi anser beror på maxthal-provelektrodernas geometriska utformning, och maxthalens hårdhet jämfört med konventionella blygaller vilka till skillnad från maxthal ger efter för den hårda massans volymförändringar vid cykling. Dessa rent mekaniska frågor torde kunna lösas vid framtida nya prov.

Säkerhet mot passivering och diodverkan borde kunna höjas ytterligare genom införandet av en vindlingsfaktor i transportvägen för elektrolyten och dess potential in till de känsliga mellanrummen mellan maxthal och dess blybeläggning.

Detta kan i princip göras om maxthal består av två integrerade skikt, ett tätskikt och ett poröst skikt i vilket ett pålagt blyskikt är förankrat. Poröst maxthal kan enl. uppgift från Sandvik-Kanthal framställas av dessa. Så länge tvåskikts maxthal ej är tillgängligt för oss, kan prov göras med en ”sandwich-elektrod” (Bilaga). Här förekommer vindlingsfaktorn i förenklad form. Denna konstruktion är redan framtagen och redo för prov.

Referenser:

1. Travaglini, Barsoum, Jovic, El-Raghy, Corr Sci. 2003

Bilagor:

Utdrag ur tid-spänningskurvor för elektroderna 4, 5, 6, 11, 8
Konstruktionsskiss och förklaring av ”sandwich-elektroden”

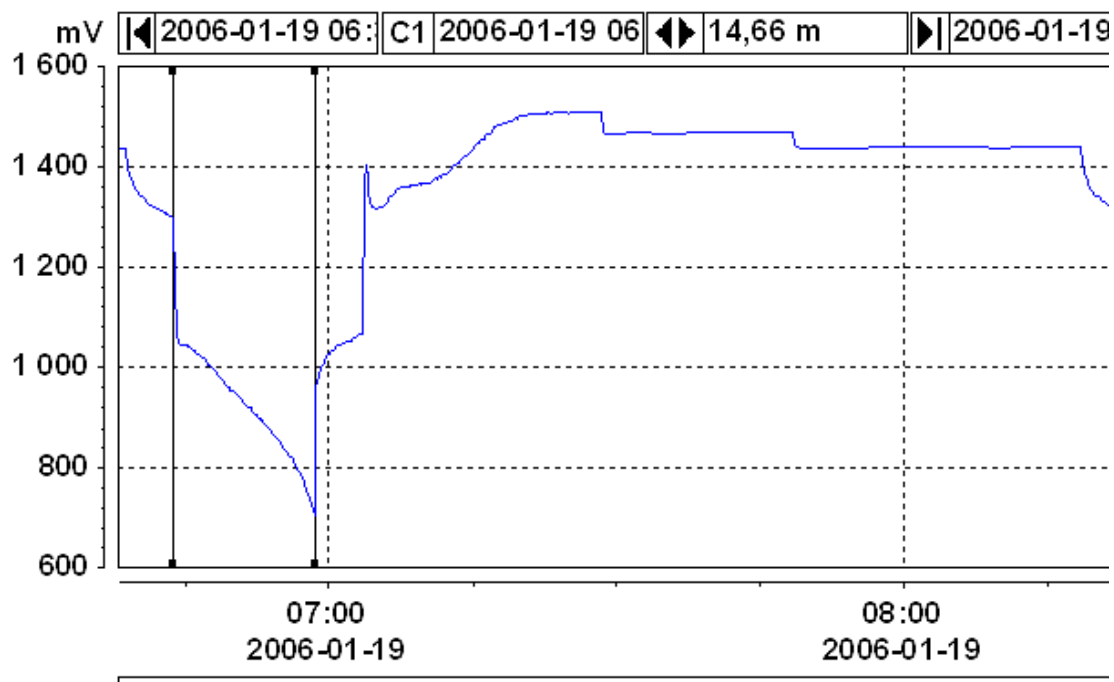
KTH den 30/3 2006

Christopher Sylwan

Elektrod nr. 4 som direktformerats i syra visar begynnande passivering av kontakten med aktiv massa.

Maxt-060119

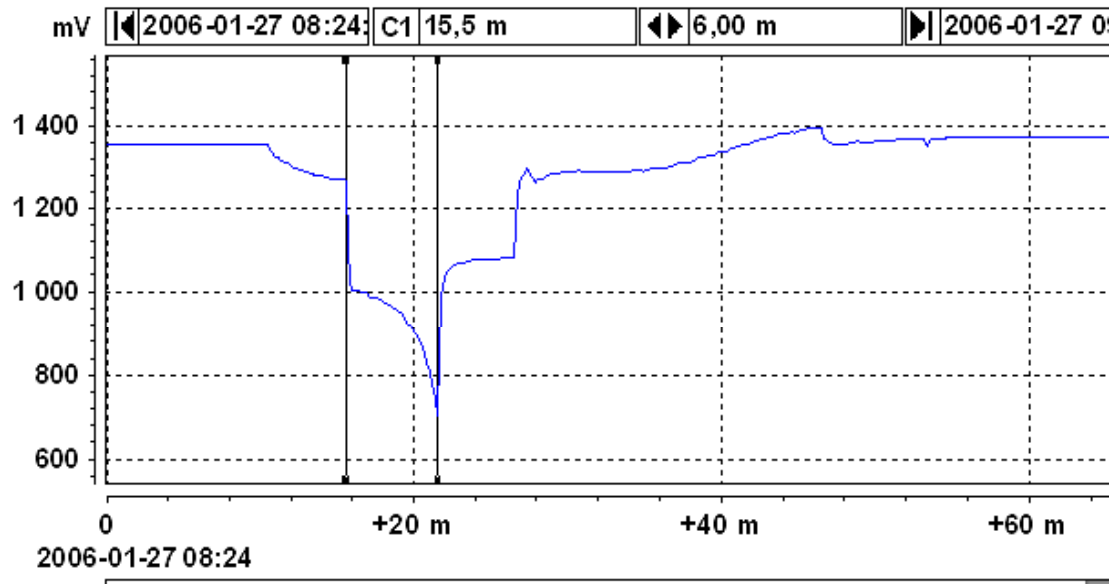
Kemisk Reaktionsteknik vid K



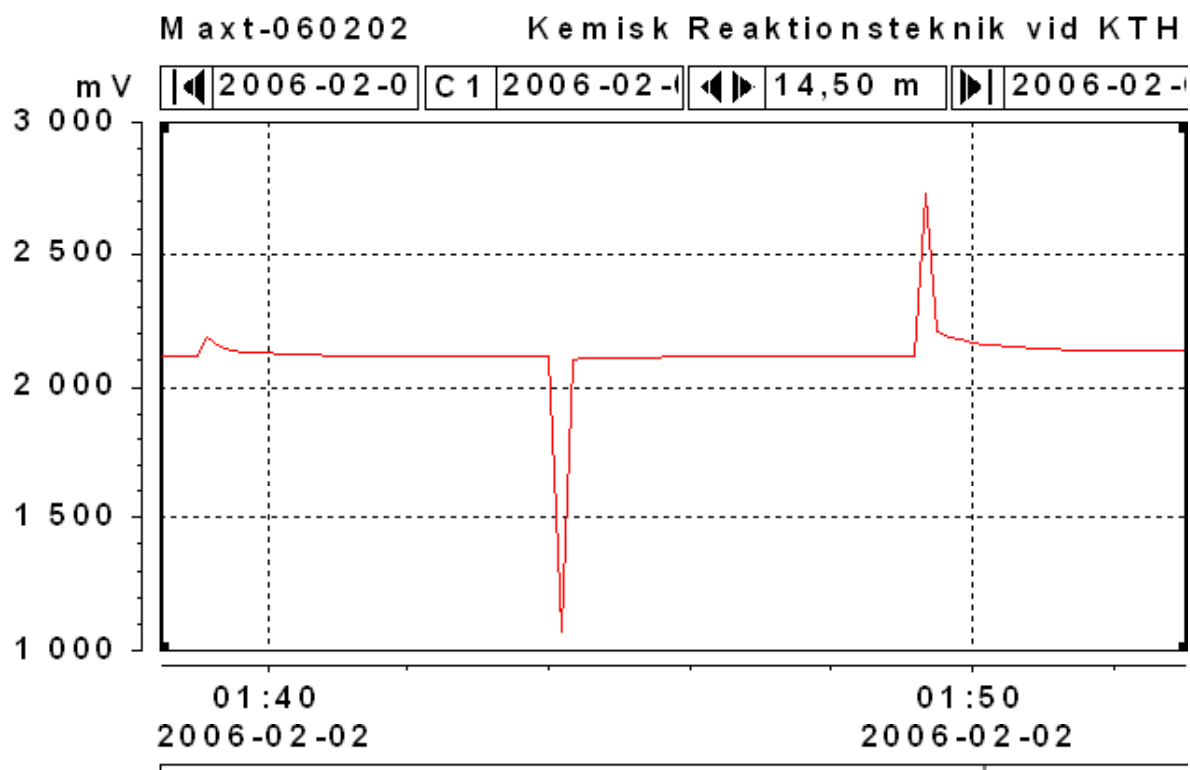
Elektrod nr. 6 som direktformerats i alkalisk lösning visar eventuell begynnande diodblokering av kontakten med aktiv massa.

Maxt-060127

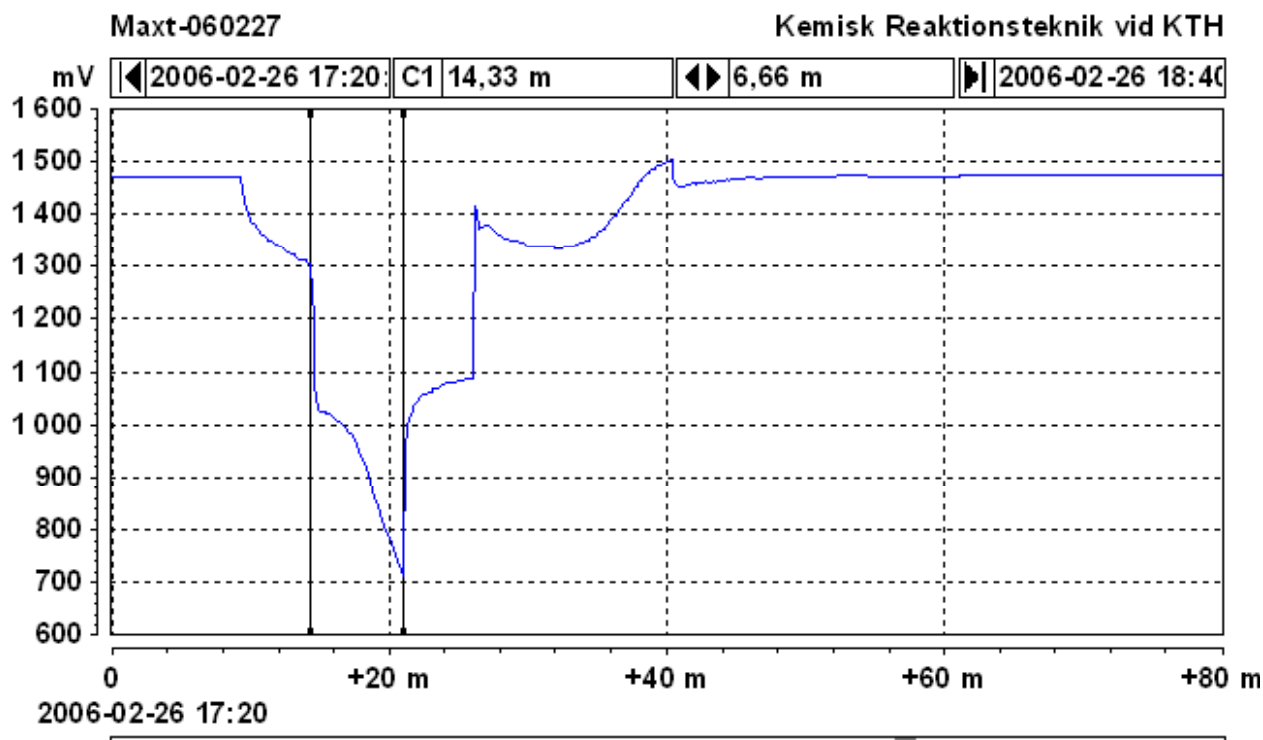
Kemisk Reaktionsteknik vid K



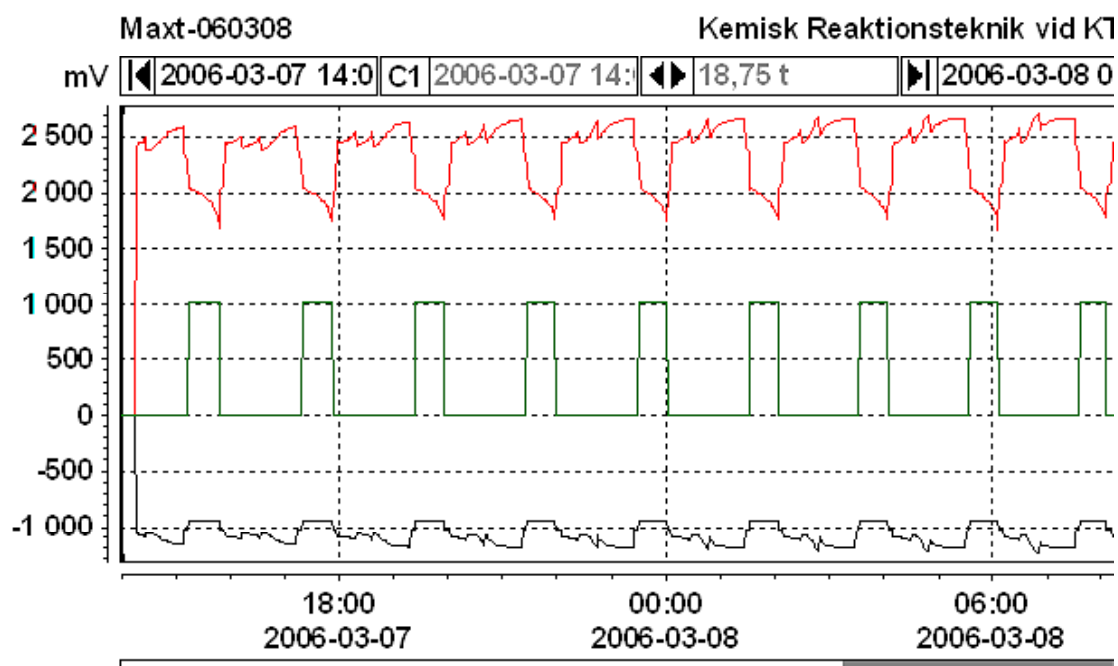
Elektrod nr. 5 som mognats och formerats enligt standard uppvisar total passivering av kontakten med aktiv massa.



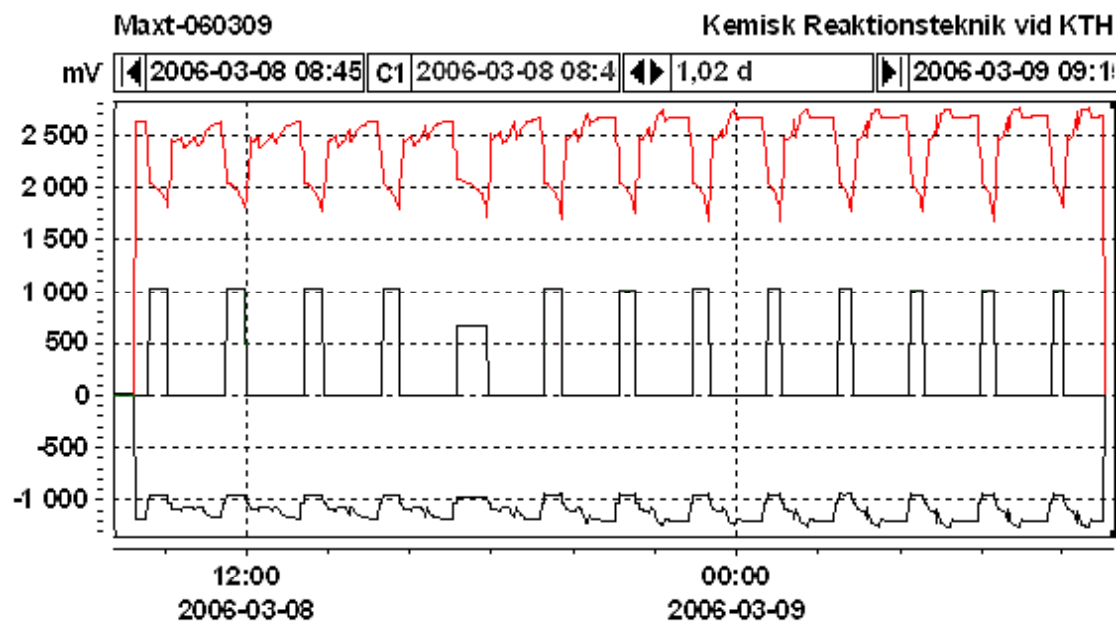
Elektrod nr. 11 som HF-behandlats, förblyats i fluoroborat och sedan formerats visar ingen passivering av kontakten till aktiva massan.



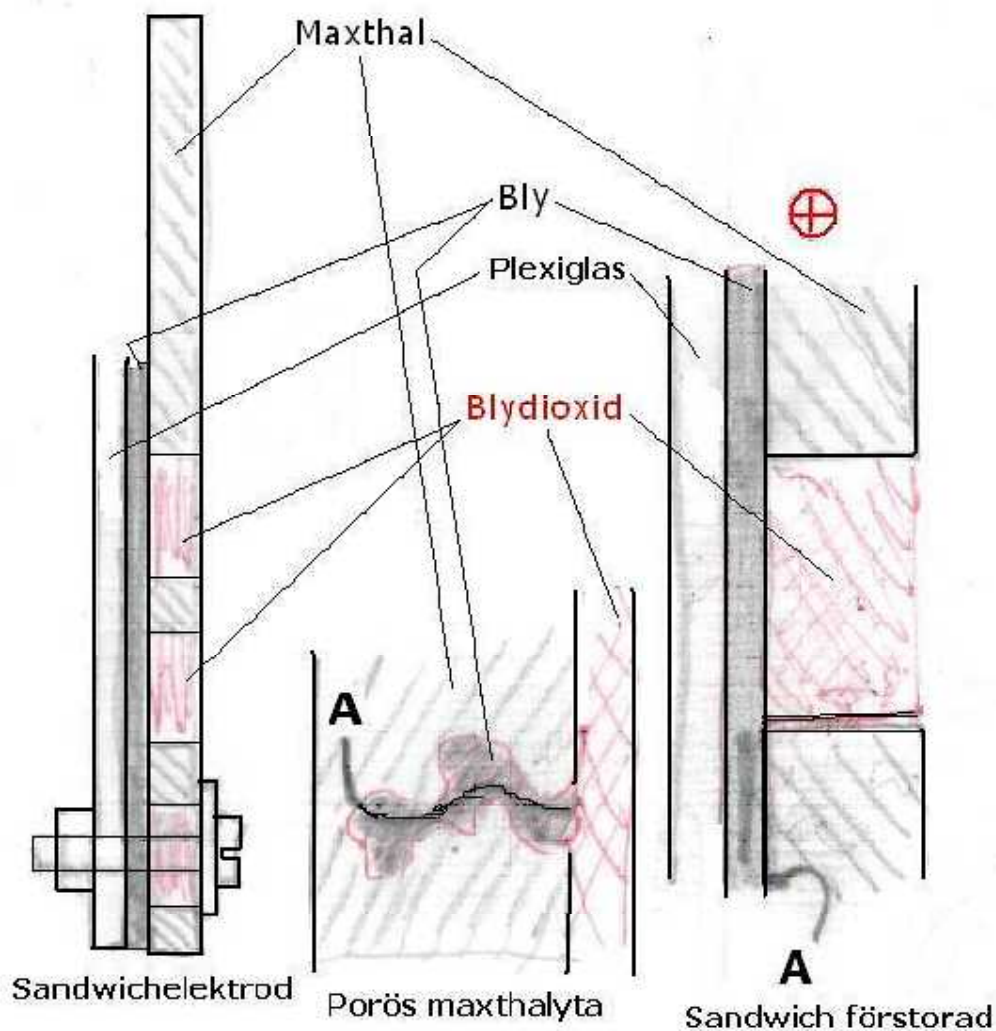
Elektrod nr. 8. Laddningar och urladdningar. Betad med anodisk ström, sedan förblyad och formerad. Cykel 65-74



Som ovan. Cykel 75-86



Sandwichelektroden som modell för 2-skikt maxthal



I ett poröst maxthalskitt där blybeläggningen går in i porerna, finns det områden långt in i porer (A) dit syran och dess elektrolytpotential har svårt att nå. I sandwichelektroden motsvaras dessa ställen av områden långt inne i spalten mellan maxthal och blyplåten. Strömvledning sker genom maxthal och sist under livslängden (A) och sedan genom blyet från blydioxiden.