

## **Slutrapport MAX-batteri, etapp 2. ÅF-dnr. 06-113**

(Utgör en fortsättning på dnr. 05-286)

### **Summary in English**

The development of new environmentally friendly power sources has been under consideration all over the world. One such technological direction has been the research around hybrid vehicles batteries, which also might lead to new starter batteries.

The 1996 invention of a new class of ceramics; The  $M_{n+1}AX_n$  (MAX) phases; where M stands for an early transition metal, A for the A-group (usually IIA and IVA) and X which is either nitrogen or carbon - seems to possess many characteristics useful in that or possibly other battery applications. At KTH the old dream of the bipolar lead-acid battery has been connected to this new material.

However, the formation of an irreversible deactivating protecting film on the surface of one such studied specimen: titanium silicon carbide when used as positive electrode, and also the low hydrogen over potential on the negative electrode made the project two steps further from realization. The two first project stages reported here dealt successfully with these obstacles which clearly showed that the new material can be used as a conductive and electrochemically stable partition in the lead-acid environment.

The remaining work to be done has to prove the expected durability of a practical battery with the new material as well as finding ways to minimize the wall thicknesses in order to lower material costs in this new battery type.

### **Sammanfattning**

Ett i batterisammanhang helt nytt material, Maxthal, har provats som galler i positiva resp. negativa blydioxid- resp. blyelektroder, och även som mellanskikt i bipolära elektroder av nämnda slag. Detta material har mycket större motståndskraft mot korrosion än bly, har betydligt större elektrisk ledningsförmåga än bly, är betydligt lättare än bly och har betydligt större hållfasthet och formstabilitet än bly.

De problem som funnits är relaterade till uppförandet hos de gränsskikt som bildas i kontakten mellan Maxthal och resp. aktiva massor.

Genom att dessa problem efter ett och ett halvt års inledande probleminventering synes ha fått godtagbara lösningar, öppnar sig möjligheten till en ny typ av startbatterier och hybridbilsbatterier som endast har 2/3 av den vikt konventionella blybatterier av motsvarande prestanda har. Globalt innebär detta en besparingspotential av ca. 264000 ton bly och 12 miljoner kubikmeter fordonsbränsle per år pga viktminskningen hos fordonet.

Under etapp 1 (se tidigare slutrapport) och denna etapp har sammanlagt minst 42 provelektroder av olika slag tillverkats och sedan cyklats i en Autolab, som är ett automatiskt cyklingsdon som även registrerar mätvärden. Förlust av aktiv massa genom att denna lossnar från galler och faller ned i cellkärlets botten har konstaterats vid alla elektroder.

Svenskt patent är beviljat.

**Se det bifogade diagrammet "Valda positiva elektrodens prestanda"** som utgör en resultatsammanfattning.

### Korrektion för avfallen massa.

Genom vägning har i många fall fastställts hur mycket aktiv massa som förlorats under cykling. Därigenom kan prestanda beräknas vid provavbrott för det hypotetiska fallet att ingen aktiv massa förlorats. Detta görs med två korrektionsfaktorer:

1. Aktiv massa vid provningens början/aktiv massa vid provningens slut. Denna faktor kallas här  $F_{\text{massavikt}}$  och ska multipliceras med det antal minuter som sista urladdningen pågick ( $t$ ).
2. Vid mindre kvarvarande massa än ursprunglig mängd har strömtätheten blivit större på den kvarvarande massan eftersom strömmen genom cellen hålls konstant under cykling i normalfallet. Denna ökade strömtäthet innebär att en mindre andel av kvarvarande kapacitet blir tillgänglig. Denna minskning kan beskrivas genom den s.k. Peukert-kurvan. Genom studium av specialfall där strömtätheten minskats i ett eller flera steg under pågående cykling, kan den ökade tillgängligheten av kvarvarande kapacitet p.g.a. minskningen i strömtäthet, uppmätas direkt ur skillnaden mellan urladdningstiderna före och efter strömminskningarna och sättas i relation till den minskade strömmen. Man finner då att kvarvarande uttagbar kapacitet ökar med minskad ström. Ur detta kan den andra faktorn  $F_{\text{Peukert}}$  uppskattas som (urladdningstid efter strömsänkning/urladdningstid före strömsänkning)/(ström före sänkning/ström efter sänkning). Även med denna faktor, som enl. Peukert blir  $>1$ , multipliceras sedan  $t$ .

Vi får alltså följande samband:

Hypotetisk tid för sista urladdningen under förutsättningen att ingen massa förlorats:

$$t_{\text{hyp}} = t \times F_{\text{massavikt}} \times F_{\text{Peukert}}$$

### Bestämning av faktorn $F_{\text{Peukert}}$ :

Vid elektroden Bl 11 ändrades strömmen mellan urladdning 21 och 22 från 1 A till 0,5 A. Därvid ökade urladdningstiden från 30,33 min till 1,37 h (82,2 min), en ökning med faktorn 2,71 efter halvering av strömmen.  $F_{\text{Peukert}}$  blir alltså  $2,71 \times 0,5/1 = 1,36$ .

På samma sätt kan  $F_{\text{Peukert}}$  beräknas för elektroden Gl 01A (urladdning 35-36), varvid urladdningstiden ökade från 13,33 till 33,00 min alltså faktorn 2,48 vilket ger  $F_{\text{Peukert}} = 1,24$ ,

Samma elektrod ändras vid urladdning 42-43 från 0,5 till 0,3 A och urladdningstiden från 18,33 till 33,66 min alltså en faktor 1,84 och  $F_{\text{Peukert}} = 1,84 \times 0,3/0,5 = 1,1$

Senare har även Gl 01B strömändrats från 1 A till 0,25 A. Därvid ökade urladdningstiden från 9,33 till 58 min alltså med en faktor 6,22, vilket ger  $F_{\text{Peukert}} = 6,22 \times 0,25/1 = 1,55$

### Ovanstående princip illustreras av de fyra bifogade diagrammen som visar urladdning nr 40 och 41 resp 48 och 49 av senaste elektroden Gl 01C.

Vi har alltså strömändringsfaktorerna 0,6; 0,5 och 0,25 vilka ger  $F_{\text{Peukert}} = 1,1$  resp. 1,24 och 1,36 resp. 1,55. Dessa värden sätts in i ett diagram  $F_{\text{Peukert}}$  som funktion av strömändrings-faktorn. Diagrammet innehåller även  $F_{\text{Peukert}} = 1$  för

strömändringsfaktorn = 1, dvs oförändrad ström/mängd massa och en ”power-kurva” har anpassats enligt programmet Excel:

**Diagrammet ”Inverkan av strömtäthet (Peukert)” finns som bilaga.**

### **Tillämpning av Peukert-faktor på den ut Maxthal frästa och förblyade positiva G101C.**

Vid den senaste elektroden **GI 01C**, ett till ungefärlig blygallerform, fräst 2 mm tjockt Maxthal 312-galler med 100 my bly (= 7,8 gram) pålagt elektrolytiskt och därefter positiv massa pålagd, noterades efter 120:e cykeln en urladdningstid på 4,33 minuter samt en massaförlust under cykling, som om den beräknas under förutsättning att inget bly omvandlats till blydioxid, ger en minskning från 14,2 g till 2,2 g massa. Denna massaförlust motsvarar en strömändringsfaktor/per kvarvarande massa på  $2,2/14,2 = 0,155$ . Enligt ovan har vi  $F_{\text{Peukert}}$  för strömändringsfaktorerna 0,6; 0,5 och 0,25 men ej för 0,155. Sistnämnda kan dock avläsas genom extrapolation i ovan nämnda diagram.

Det avlästa värdet på  $F_{\text{Peukert}}$  blir 1,85. Tillhörande värde för  $F_{\text{massavikt}}$  blir  $14,2/2,2 = 6,45$ .

$F_{\text{massavikt}} \times F_{\text{Peukert}}$  blir 11,9. Denna korrektionsfaktor gånger antalet min för GI 01C:s sista urladdning ger  $t_{\text{hyp}} = 51,5$  min. Elektrodens längsta urladdning var 57,66 min vid cykel nr 6.

Emellertid visar tidigare erfarenheter att själva blygallret vid positiva elektroder gradvis omvandlas till blydioxid under cykling. För att ta reda på hur mycket bly, som kan ha omvandlats, har följande experiment utförts:

Elektroden har behandlats med stark lut, som dels åstadkommer självurladdning mellan blydioxiden och blyet, dels löser den därvid bildade blyoxiden och därefter skjöljts, torkats och vägts. Det visade sig då att det fortfarande fanns 2,26 gram bly kvar, så att maximalt 5,54 gram kan ha omvandlats vilket skulle ge 6,40 gram blydioxid. Tillsammans med kvarvarande blydioxid kan då, om man bortser från ovannämnda självurladdning, 7,74 gram blydioxid maximalt ha funnits. Om man i stället antar att självurladdningen var fullständig, kan resultatet beräknas enligt ekvationen nedan.

I vårt fall är den maximala mängden bly som på detta sätt kan omvandlas (SKA VARA 7,8-2,26), den elektrolytiskt pålagda vilken var uppmätt till 7,8 g minus kvarvarande 2,26 g vilket blir 5,54 g som motsvarar 6,39 g blydioxidmassa. Tillsammans med kvarvarande 2,2 g ursprunglig massa blir detta 8,6 g blydioxid och alltså kvoten enl. ovan  $8,6/14,2 = 0,61$  och där avläses  $F_{\text{Peukert}} = 1,17$  i diagrammet. Sistnämnda resonemang påverkar även  $F_{\text{massavikt}}$  som nu blir  $14,2/8,6 = 1,65$ .  $F_{\text{massavikt}} \times F_{\text{Peukert}}$  blir 1,93. Denna korrektionsfaktor gånger antalet minuter för GI 01C:s sista urladdning ger  $t_{\text{hyp}} = 8,36$  min.

Mellan ytterligheterna 51,5 min för fallet att inget bly på gallret har omvandlats till blydioxid

och 9,67 min för fallet att maximalt möjlig mängd blydioxid funnits torde rätt antal minuter finnas för det hypotetiska fallet att ingen massa fallit av under cykling.

Eftersom detta intervall är stort, gjordes ett försök att närmare bestämma den mängd bly på gallret som faktiskt omvandlats till ny positiv massa se ovan. Detta skedde genom att elektroden behandlades i lut, varvid huvudsakligen följande sker: Pb som ju är kortslutet med PbO<sub>2</sub> genom gallret, reagerar med sistnämnda till PbO, som i sin tur

upplöses av luten. Kvar blir det bly på gallret som vare sig omvandlats till PbO<sub>2</sub> under cykling eller omvandlats till PbO i luten. Sistnämnda har bestämts genom vägning till 2,26 g. Dessutom fanns praktiskt taget inget PbO<sub>2</sub> kvar på elektroden efter luttvätten. Mängd bly kvar på gallret efter cykling (nedan kallat y gram) kan bestämmas ur en materialbalans över omvandlingsreaktionen till PbO (1) och en ytterligare materialbalans (2):

(1)  $y \cdot 207,2 / 239,2 = x - 2,26$  (förbrukning av Pb för att genom reaktion under luttvätten bilda PbO av det efter cykling på elektroden kvarvarande PbO<sub>2</sub>.)

(2)  $x + y = 10$  (bestämt genom vägning av hela elektroden efter cykling.)

där 207,2 är molvikten för Pb och 239,2 är molvikten för PbO<sub>2</sub>.  
 $x$  = kvarvarande massa Pb på gallret efter cykling.

Ur detta erhålles  $y = 4,15$  och  $F_{\text{massavikt}} = 14,2 / 4,15 = 3,42$  samt kvoten  $4,15 / 14,2 = 0,292$  genom vilken efter insättning i diagrammet  $F_{\text{Peukert}} = 1,50$  erhålls.

$F_{\text{massavikt}} \times F_{\text{Peukert}}$  blir 5,13 som multiplicerat med 4,33 min ger  $t_{\text{hyp}} = \mathbf{22,2 \text{ min.}}$

Den omvandling av Pb och PbO<sub>2</sub> till PbO i lut som beskrivs ovan, kommer ej till stånd i batteriets svavelsyra emedan där bildas PbSO<sub>4</sub> som är svårslöslig i stället för PbO.

Dessutom är PbO<sub>2</sub> olöslig i svavelsyra vilket försvårar reaktion med Pb.

### **Industriellt tillverkad positiv standardelektrod.**

Vid en tidigare positiv elektrod El.Ind, som är ett utsnitt ur en helt kommersiell startbatterielektrod, som cyklades för att få fram en jämförelse, erhöles resultat som följer:

Urladdningstid vid bästa cykeln, nr 7: 52,33 min

Dito vid 100:e cykeln: 25,66 min.

Massaförlustfaktor:  $ca. 23 / 26,5 = 0,87$   $13 / 16,5 = 0,79$

$F_{\text{massavikt}} = 26,5 / 23 = 1,15$   $16,5 / 13 = 1,27$

Enligt diagrammet blir  $F_{\text{Peukert}} = 1,08$  och korrektionsfaktorn för förlorad massa ca. 1,21 1,27

$F_{\text{massavikt}} \times F_{\text{Peukert}}$  blir 1,37 som multiplicerat med 25,66 min ger  $t_{\text{hyp}} = \mathbf{35 \text{ min.}}$

### **Prov med lägre strömtäthet.**

Under våra elektrodprov har vi använt en mycket hög strömtäthet (1A vid urladdning och 0,5 A vid laddning) beroende av att vi endast förfogat över en Autolab.

(Automatiskt cyklingsdon med dataregistrering) Vi behövde därför prova under kort tid (Accelererad provning) för att hinna med försöksprogrammet.

För att utröna om den höga strömtäthet vi använt är en starkt bidragande orsak till massabortfallet, gjordes en likadan elektrod som **GI 01C** men belastades därefter med endast 0,3A vid urladdning och med 0,1A vid laddning.

Denna elektrod provades i 80 cykler och presterade därvid ett motsvarande förlopp som flera av de andra elektroderna på diagram "Valda positiva elektrodens prestanda".

### **Slutsatser.**

Man kan konstatera att det går att tillverka såväl negativa som positiva och även bipolära elektroder på Maxthal 312, men att vi i de två inledande projektetapperna ej kunnat påvisa större livslängd hos dessa elektroder jämfört med kommersiellt tillgängliga (baserade på blygaller).

Detta beror på att massorna på de positiva elektroderna har separerat från gallret och även i sig desintegrerat långt innan den förmodade betydligt större livslängden hos galler av Maxthal jämfört med blygaller, visat sig. Tvärtom har en industriellt tillverkade positiv elektrod haft ett något långsammare massaavfall än elektroden med ett liknande Maxthalgaller som grund.

Emedan Maxthalgallren på ytan haft en stabil förblying och därmed för massans vidkommande liknat blygaller, kunde en förklaring vara att vår laboratoriemässiga massa och/eller dess applicering ej uppnår den standard som motsvarande fabrikstillverkning ger.

Den högre ledningsförmågan hos Maxthal jämfört med bly hade dock kunnat inverka på prestanda om provelektroderna varit större.

Den bipolära cellen har varit i drift, mest på underhållsladdning, under ca. ett halvår. Den har därvid ej uppvisat några som helst korrosionsskador på bipolära mellanplattan av Maxthal 312.

### **Svenskt patent.**

Ett sådant finns nu, nämligen SE 529 317 C2 ”Blydioxidelektrod” (baserad på galler eller platta av maxfas). Detta tar även upp den bipolära tillämpningen.

### **Fortsatt utveckling.**

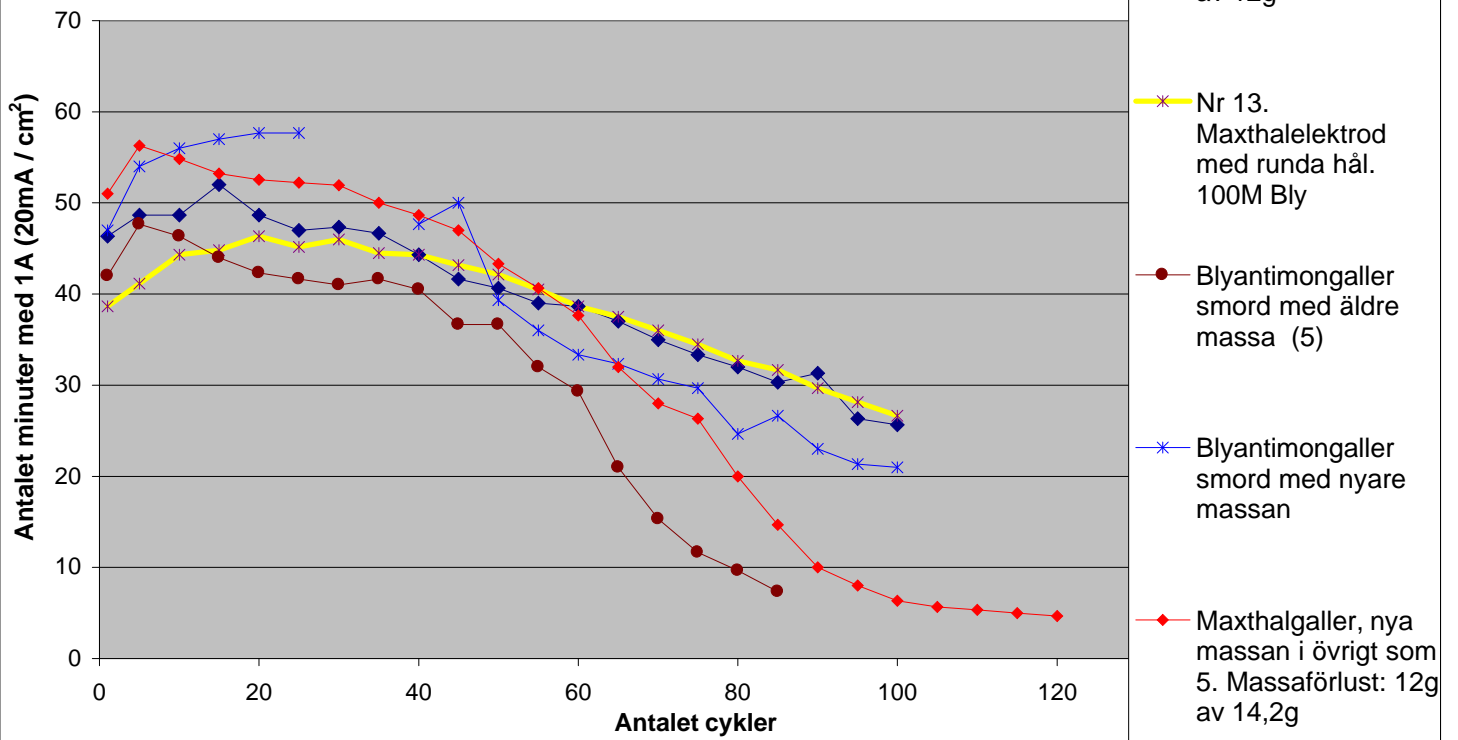
Denna bör dels fokuseras på ovanstående frågeställningar rörande positiva massan och dess applicering samt på frågeställningen hur man kan belägga galler och plattor av ett billigare material med Maxthal i tunna skikt. Detta för att ej behöva använda massivt Maxthal (bulk-Maxthal) som har ett högt kilopris.

För att få till stånd en sådan fortsatt utveckling har vi tagit kontakt med företaget Impact Coating AB i Linköping. Dessa gör tunna beläggningar på material utifrån massiva Maxthal-bitar. Impact Coating har därefter sökt ett Vinnova-anslag inom området ”designade material”, och detta anslag beviljades i början av december i år. I skrivande stund pågår avtalsskrivning med Impact Coating rörande samarbetsformerna mellan Impact Coating och KTH.

KTH den 17 december 2007

Christopher Sylwan

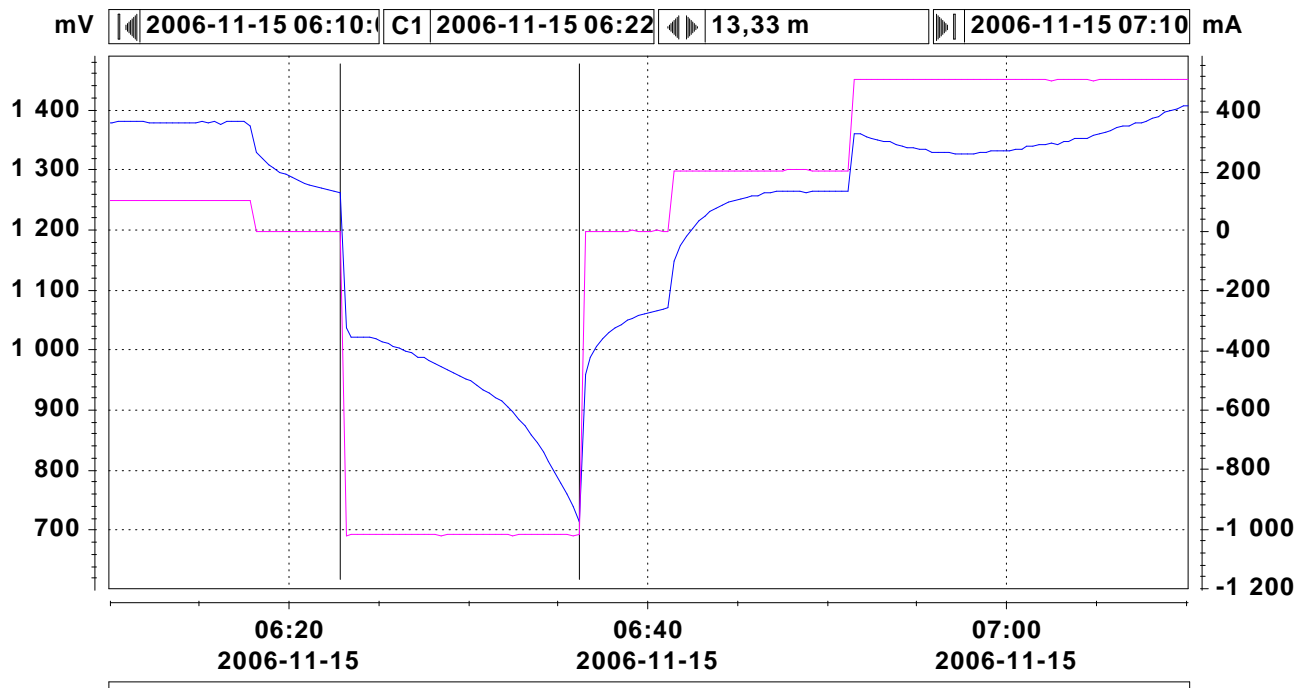
## Positiva elektrodens prestanda



### Urladdning n:r 40 av elektrod nr GI 1C

Maxt-061117

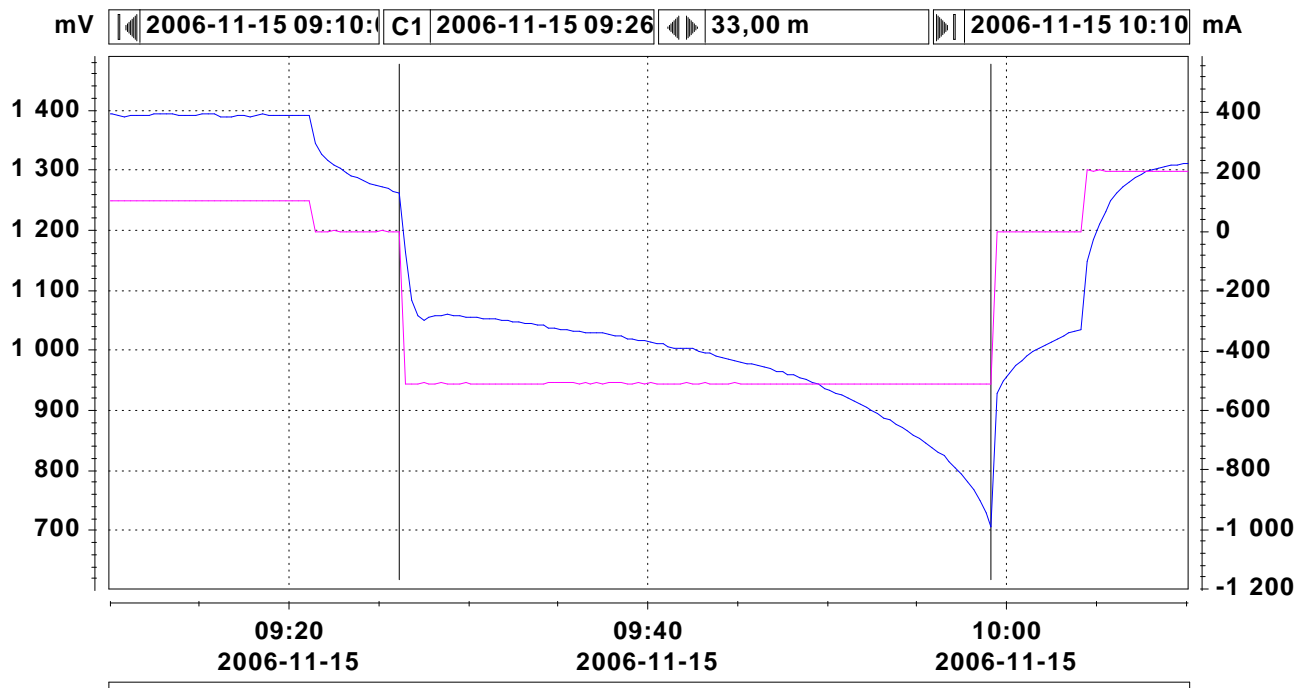
Kemisk Reaktiosteknik vid KTH



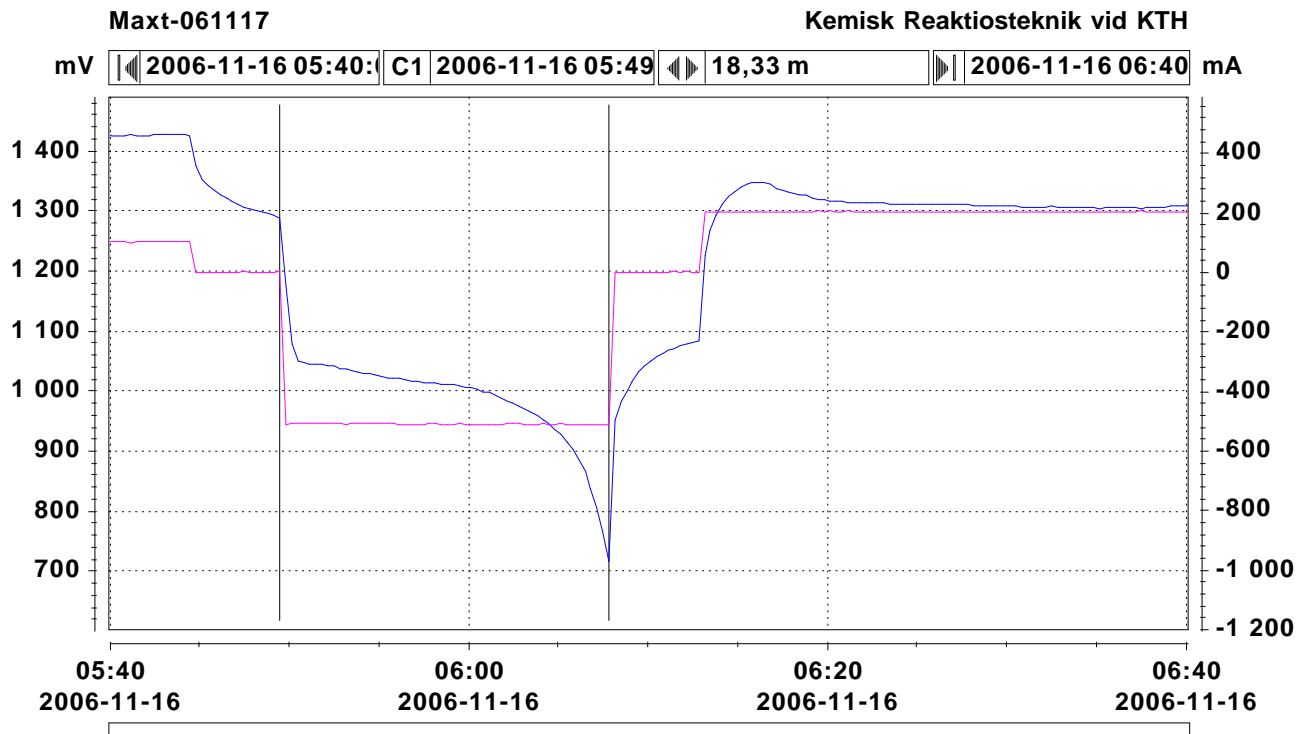
### Urladdning n:r 41 av elektrod nr GI 1C

Maxt-061117

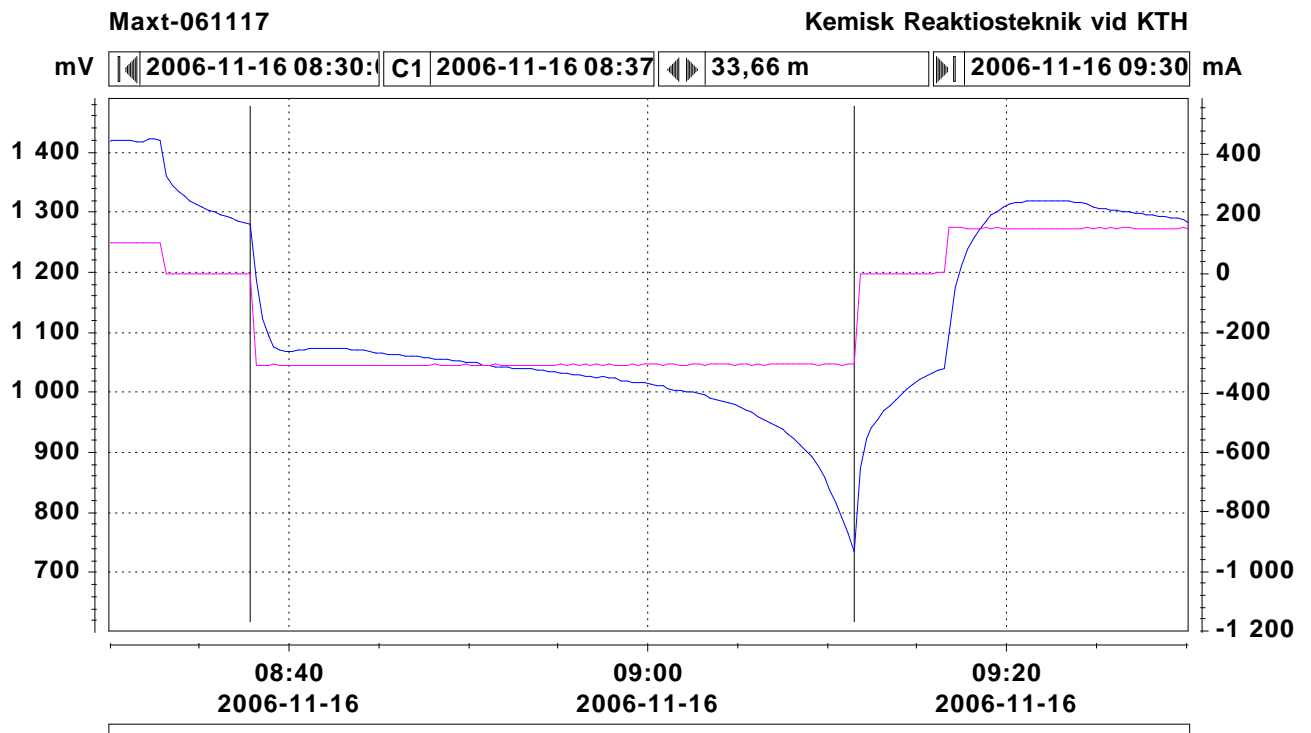
Kemisk Reaktiosteknik vid KTH



### Urladdning n:r 48 av elektrod nr GI 1C



### Urladdning n:r 49 av elektrod nr GI 1C





### Inverkan av strömtäthet (Peukert)

$$y = 0,994x^{-0,3305}$$

◆ Mätdata    ◆ Trendlinje (power)    ▲ Industriell    — Power (Mätdata)

