

Contribuții privind procesele de oxidare / reducere în sistemul plumb / acid sulfuric, în prezența sulfatului de bariu

HORĂȚIU VERMEȘ¹ AN, ¹ NOBUMITSU HIRAI²

¹Universitatea Tehnică Cluj - Napoca, Str. Constantin Daicoviciu, Nr. 15, 400020, Cluj, Romania

² Osaka University, Graduate School of Engineering, Department of Materials and Manufacturing Science, Japan

The paper presents a study using EC-AFM microscopy (Electrochemical Atomic Force Microscopy) on the electrochemical mechanism of oxidation and reduction on the lead/sulphuric acid interface for the negative electrode with inorganic additives in a lead acid battery. The AFM observation combined with cyclic voltammetry was done in situ in sulfuric acid solution on a lead sheet (99.99%), on which a small amount of barium sulfate crystals was fixed by pressing. It was found that barium sulfate provides seeds for the precipitation of lead sulfate crystallites. In addition, it was noticed that lead sulfate crystals are formed more rapidly on the barium sulfate than on the lead sheet during anodic oxidation. The dissolution of the lead sulfate crystals formed on the barium sulfate crystals is very slow during cathodic reduction. The study also demonstrates that EC-AFM microscopy is a powerful tool for observing and studying the intimate processes that occur at the surface of the negative electrode in a lead acid battery during the charge and discharge processes.

Keywords: lead acid batteries, EC-AFM, cyclic voltammetry, barium sulfate, negative electrode, inorganic additive

Problemele energetice și de mediu au determinat dezvoltarea pe scară largă a vehiculelor electrice (EV - electric vehicle), vehicule electrice hibride (HEV - hybrid electric vehicle), elevatoare și stivuitoare electrice (LL - load leveling) etc. Bateriile acide de plumb prezintă reale avantaje în ce privește costul, reciclarea și randamentul de curent. Performanțele bateriilor de plumb pot fi mult îmbunătățite prin aprofundarea fenomenelor ce au loc la electrozi, creșterea performanței electrozilor, găsirea de noi soluții pentru electrolit, înlocuirea soluțiilor apoase cu gel, găsirea de noi separatori.

Masa activă a electrodului negativ, spongios, își poate pierde performanțele funcționale la temperatură scăzută, la viteză mare de descărcare a bateriei și concentrații mari de acid sulfuric.

Sulfatul de plumb, format în timpul polarizării anodice a electrodului negativ (descărcarea bateriei), are o solubilitate foarte scăzută în acid sulfuric, astfel că se formează o soluție suprasaturată de sulfat de bariu în acid sulfuric, din care se depune pe plumbul spongios un strat aderent și impermeabil de cristale de sulfat de plumb. Acest strat de sulfat de plumb cauzează pasivarea și compactizarea materialului activ al electrodului de plumb spongios. Pasivarea electrodului se soldează cu micșorarea randamentului faradic, prin împiedicarea desfășurării procesului anodic de generare de curent electric în baterie. Compactizarea plumbului spongios din electrodul negativ conduce la micșorarea suprafeței active de reacție, respectiv diminuarea capacității bateriei. Atât pasivarea cât și compactizarea masei active conduc la scăderea performanței electrodului negativ [1], de exemplu s-a constatat că o scădere de cinci ori a suprafeței electrodului negativ, duce la o scădere de zece ori a capacității bateriei [2].

Simon ș.a. [3], în urma măsurătorilor de capacitate, arată că suprafața plumbului spongios (a electrodului negativ) a scăzut la 60% din valoarea inițială după numai 12 cicluri de încărcare / descărcare. Studiile efectuate de Kuznetsova [4] au pus în evidență faptul că materialul activ de la electrodul negativ neformat, cu o suprafață inițială

de 0,82 m²/g, a scăzut la 0,23 m²/g la sfârșitul formării bateriei.

Pentru prevenirea și diminuarea pasivării și compactizării plumbului spongios, care cauzează pierderea capacității bateriei, electrodul negativ are nevoie de aditiv cu rol de expander, care să regenereze structura poroasă. Efectul aditivilor anorganici asupra electrodului negativ a fost descris de mai mulți autori [5-17].

Lorenz [9], arată că sulfatul de bariu, având structură rombică, izomorfă cu cea a sulfatului de plumb, pot fi utilizați ca expanderi pentru electrodul negativ, oferind și centri de nucleație pentru precipitarea de sulfat de plumb în timpul descărcării.

Deși adăugarea de sulfat de bariu este folosită pe scară largă, totuși nu este elucidat încă în totalitate mecanismul privind rolul complex al sulfatului de bariu în electrodul negativ al bateriei.

În studiile anterioare s-a folosit microscopia electronică cu baleiaj (SEM) care nu permite observarea în situ a desfășurării proceselor. Scopul prezentei investigații este de a observa momentul, formarea, creșterea și dizolvarea cristalelor de sulfat de plumb, chiar în timpul desfășurării procesului de descărcare/încărcare al bateriei, în absența și în prezența sulfatului de bariu în sistem. Folosirea microscopiei cu forță atomică AFM, combinată cu voltametria ciclică, permite examinarea în timpul desfășurării a fenomenelor intime ce apar la interfața electrodului, nucleația cristalelor de sulfat de plumb, precum și cinetica creșterii și dizolvării lor.

Partea experimentală

Pentru experimentări s-a folosit microscopia cu forță atomică (AFM), combinată cu voltametria ciclică. Au fost efectuate măsurători pentru sistemul plumb/acid sulfuric, fără adaos și cu adaos de sulfat de bariu. În figura 1 se prezintă schematic modul în care s-a montat celula electrochimică în echipamentul AFM. Instalația experimentală se compune dintr-un microscop de forță atomică, produs de Molecular Imaging (SUA), la care s-a folosit un cantilever de Si₃N₄ acoperit cu aur. Pentru

* email: Horatiu.Vermesan@ispm.utcluj.ro

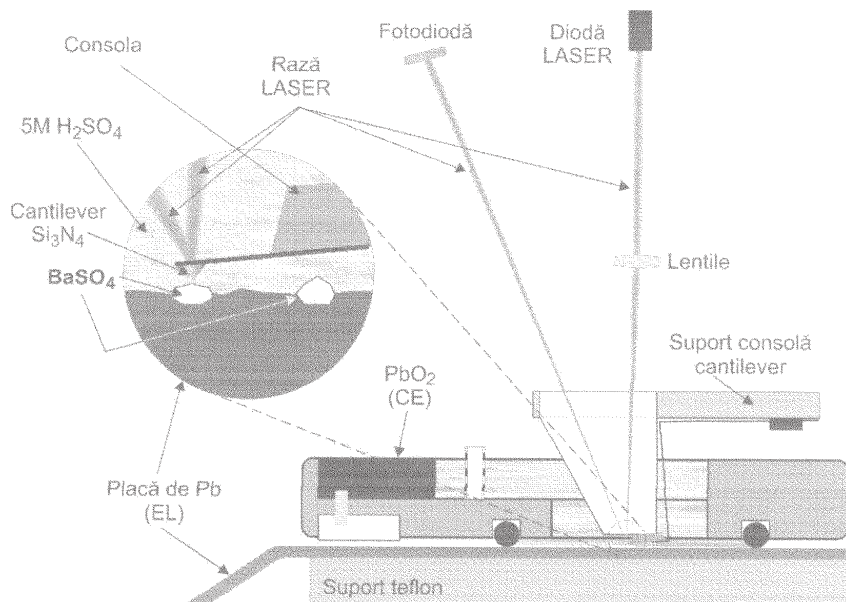


Fig. 1. Representarea schematică a modului de amplasare a celei electrochimice

obținerea curbelor de polarizare s-a utilizat un sistem automat de polarizare HZ-3000, Hokuto Denko Co. Japan. În celula electrochimică s-au utilizat electrozi de lucru din placă de plumb de puritate 99,99%, fără aditiv și cu aditiv (pe plumb s-au presat cristale foarte fine de sulfat de bariu), contraelectrodul a fost din pulbere de dioxid de plumb presată, iar electrod de referință a fost electrodul Hg/Hg₂SO₄, pentru a nu introduce în baterie anioni străini.

Electrolitul folosit a fost soluție 5M acid sulfuric, în care s-a barbotat argon timp de două ore, pentru înlăturarea oxigenului dizolvat. Pentru a împiedica absorbția oxigenului în electrolit, în timpul măsurătorilor celula electrochimică a fost introdusă și menținută într-o incintă în care s-a introdus continuu o atmosferă inertă de argon. Electrozii de plumb au fost curățați cu acid acetic pentru îndepărtarea oxizilor de pe suprafață, iar apoi spălați cu etanol. Suprafața geometrică a fiecărui electrod a fost de 1,25 cm². După pregătirea suprafeței, unul dintre electrozi a fost folosit ca atare, iar pe celălalt s-au presat cantități mici de cristale foarte fine de sulfat de bariu. Electrozii au fost montați pe rând în celula electrochimică și s-au făcut măsurători și observații cu microscopul AFM *in situ*, în sistemul plumb / acid sulfuric, fără și cu adaos de sulfat de bariu. Pentru a reduce orice urmă de oxizi de pe suprafața electrozilor de plumb, înainte de începerea experimentului a fost aplicat un potențial negativ în două trepte, mai întâi -1400mV timp de 10 min, apoi -1200 mV, 10 min.

Viteza de baleiaj a potențialului aplicat pe electrodul de lucru în sistemul plumb / acid sulfuric cu diferite cantități de sulfat de bariu, a fost de 10 mV/min, iar curentul corespunzător pentru fiecare stare creată, a fost înregistrat sub formă de voltamogramă. Imaginile obținute au fost prelucrate cu sistemul Scanning Probe Image Processor (SPIP™), care este un program cu multe instrumente grafice pentru analiza și ajustarea datelor primite de la microscopul cu forță atomică AFM și înserate pentru fiecare stare a sistemului plumb/acid sulfuric și plumb/acid sulfuric cu adaos de sulfat de bariu pe voltamograma respectivă, la intervalele de potențial la care au fost surprinse.

Rezultate și discuții

Curbele de voltametrie ciclică ale electrodului negativ de plumb în sistemul plumb/acid sulfuric cu adaos de sulfat de bariu în diferite concentrații (0,003 și 0,03%, procente de masă) sunt prezentate în figura 2.

Se constată că la o creștere a conținutului de sulfat de bariu, în procesul de descărcare a bateriei, curba anodică indică întârzierea pasivării electrodului (a cristalizării sulfatului de plumb pe placa de plumb). La încărcarea bateriei, procesul de dizolvare a sulfatului de plumb și reducerea ionului de Pb²⁺ la Pb metalic se realizează mult mai repede la concentrații mai mari de sulfat de bariu în sistem, favorizând procesul de refacere a electrodului negativ.

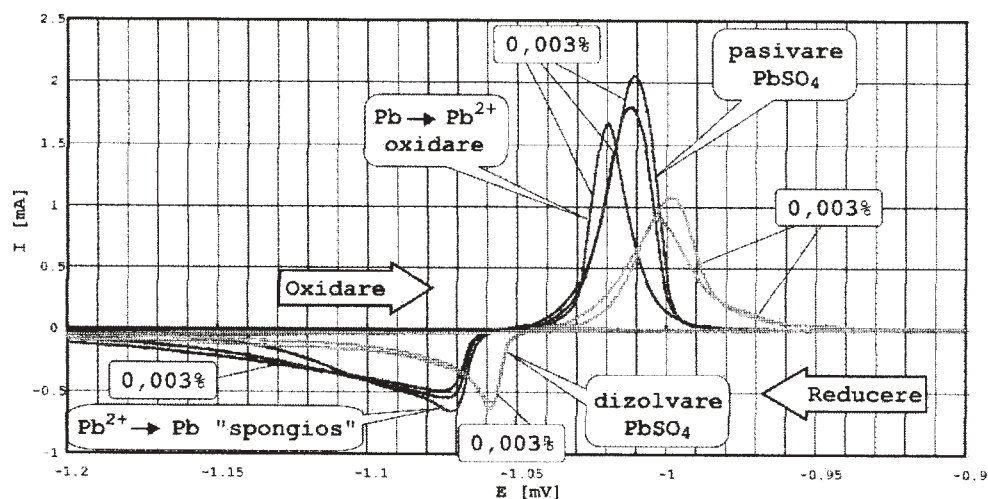


Fig. 2 Voltamogramele pe sistemul Pb/H₂SO₄ cu adaosuri de sulfat de bariu

Electrolit: 5M H_2SO_4
 Potențialul de echilibru: -1.05V
 Temperatura: 25 gr.C
 Viteza de baleiere a potențialului: 10 mV/min

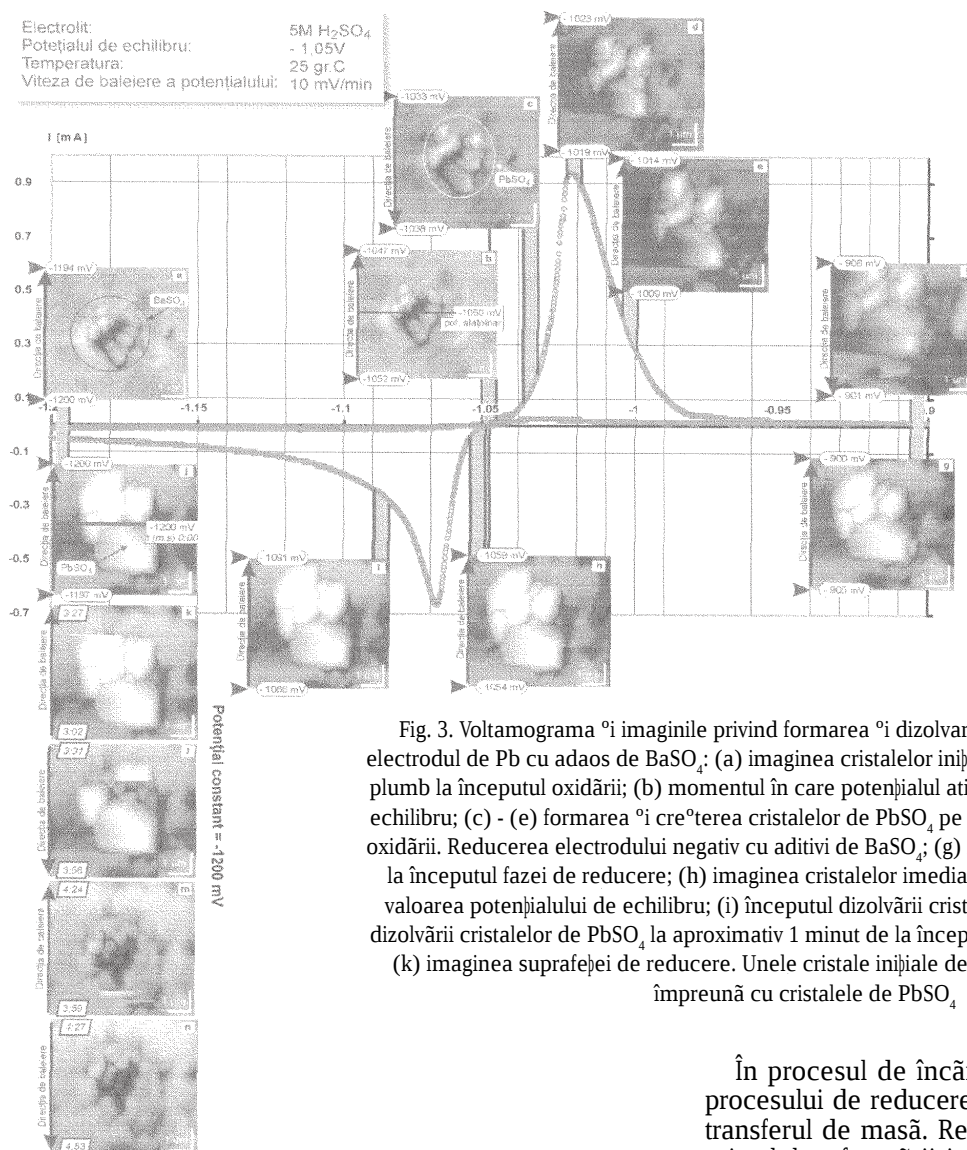


Fig. 3. Voltamograma și imaginile privind formarea și dizolvarea cristalelor de PbSO_4 pe electrodul de Pb cu adaos de BaSO_4 : (a) imaginea cristalelor inițiale de BaSO_4 pe suprafața de plumb la începutul oxidării; (b) momentul în care potențialul atinge valoarea potențialului de echilibru; (c) - (e) formarea și creșterea cristalelor de PbSO_4 pe cristale de BaSO_4 ; (f) sfârșitul oxidării. Reducerea electrodului negativ cu aditivi de BaSO_4 ; (g) imaginea cristalelor de PbSO_4 la începutul fazei de reducere; (h) imaginea cristalelor imediat după ce potențialul atinge valoarea potențialului de echilibru; (i) începutul dizolvării cristalelor de PbSO_4 ; (j) sfârșitul dizolvării cristalelor de PbSO_4 la aproximativ 1 minut de la începerea procesului de dizolvare; (k) imaginea suprafeței de reducere. Unele cristale inițiale de BaSO_4 au fost îndepărtate împreună cu cristalele de PbSO_4

Observațiile efectuate prin microscopie cu forță atomică (EC-AFM), concomitent cu măsurătorile de voltametrie ciclică, pentru sistemul plumb/acid sulfuric cu adaos de sulfat de bariu sunt prezentate în figura 3.

În imaginea (a) se observă cristalele de sulfat de bariu pe suprafața electrodului de plumb. În timpul procesului de oxidare (descărcarea bateriei, curbele anodice din fig. 3), în imediata apropiere a electrodului negativ se creează o saturare în ioni de plumb, prin reacția de transfer de electroni, rezultând o soluție saturată de sulfat de plumb. În imaginea (b) din figura 3 s-a surprins momentul atingerii potențialului de echilibru. Se observă că precipitarea sulfatului de plumb începe la o valoare a potențialului mai pozitivă decât potențialul de echilibru, (imaginea (c), figura 3). Foarte important de remarcat este faptul că formarea cristalelor de sulfat de plumb are loc doar pe cristalele de sulfat de bariu. Cristalele de sulfat de plumb, formate pe sulfatul de bariu, nu se dezvoltă în direcții laterale spre suprafața de plumb (imaginile (d), (e) și (f), figura 3). Suprafața învecinată cristalelor rămâne liberă, prevenind pasivarea (sulfatarea masei active), ceea ce menține activitatea bateriei. Imaginea (f) prezintă momentul în care sulfatul de plumb acoperă întreaga suprafață a electrodului, provocând pasivarea lui (sulfatarea electrodului), prin care se împiedică parțial sau total trimiterea de ioni în soluție și generarea de electroni pe metal, ducând la o pierdere ireparabilă a capacității bateriei. În acest moment, curentul în zona pasivării a atins valoarea zero.

În procesul de încărcare a bateriei, viteza globală a procesului de reducere a sulfatului este determinată de transferul de masă. Reacția decurge în sensul dizolvării cristalelor, formării ionilor de plumb, transferului de electroni, formării adatomilor de plumb, apoi a atomilor, nucleația și cristalizarea plumbului pe electrodul negativ. Reducerea sulfatului începe la un potențial mai negativ decât cel de formare a cristalelor (imaginea (h)). Cristalele de sulfat de plumb, formate pe cristalele de sulfat de bariu, nu se dizolvă pe tot intervalul de potențial între -900mV și -1200mV (imaginile (g), (j), fig. 3). Reducerea sulfatului de plumb începe abia la -1200mV, (imaginea (k)) și se sfârșește la același potențial după patru minute, (imaginile (k), (m)).

După dizolvarea completă a sulfatului de plumb, cristalele de sulfat de bariu sunt practic insolubile în acid sulfuric și în același timp inactive electrochimic, rămânând neschimbate pe electrodul negativ.

Folosind microscopia cu forță atomică *in situ*, s-a putut pune în evidență momentul apariției și modul de creștere a primelor cristale de sulfat de plumb pe suprafața electrodului negativ de plumb.

Creșterea cristalelor de sulfat de plumb pe sulfatul de bariu este prezentată în figura 4. Se observă o creștere preferențială pe verticală (ceea ce indică o degajare maximă a energiei libere în timpul cristalizării în această zonă) și nu în direcții orizontale.

Imaginile obținute cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj (SEM), redată în figura 5, prezintă suprafața electrodului la sfârșitul procesului de descărcare a bateriei (reacția de oxidare și formare de sulfat de plumb pe suprafața electrodului). Rezultă că nu se poate pune în

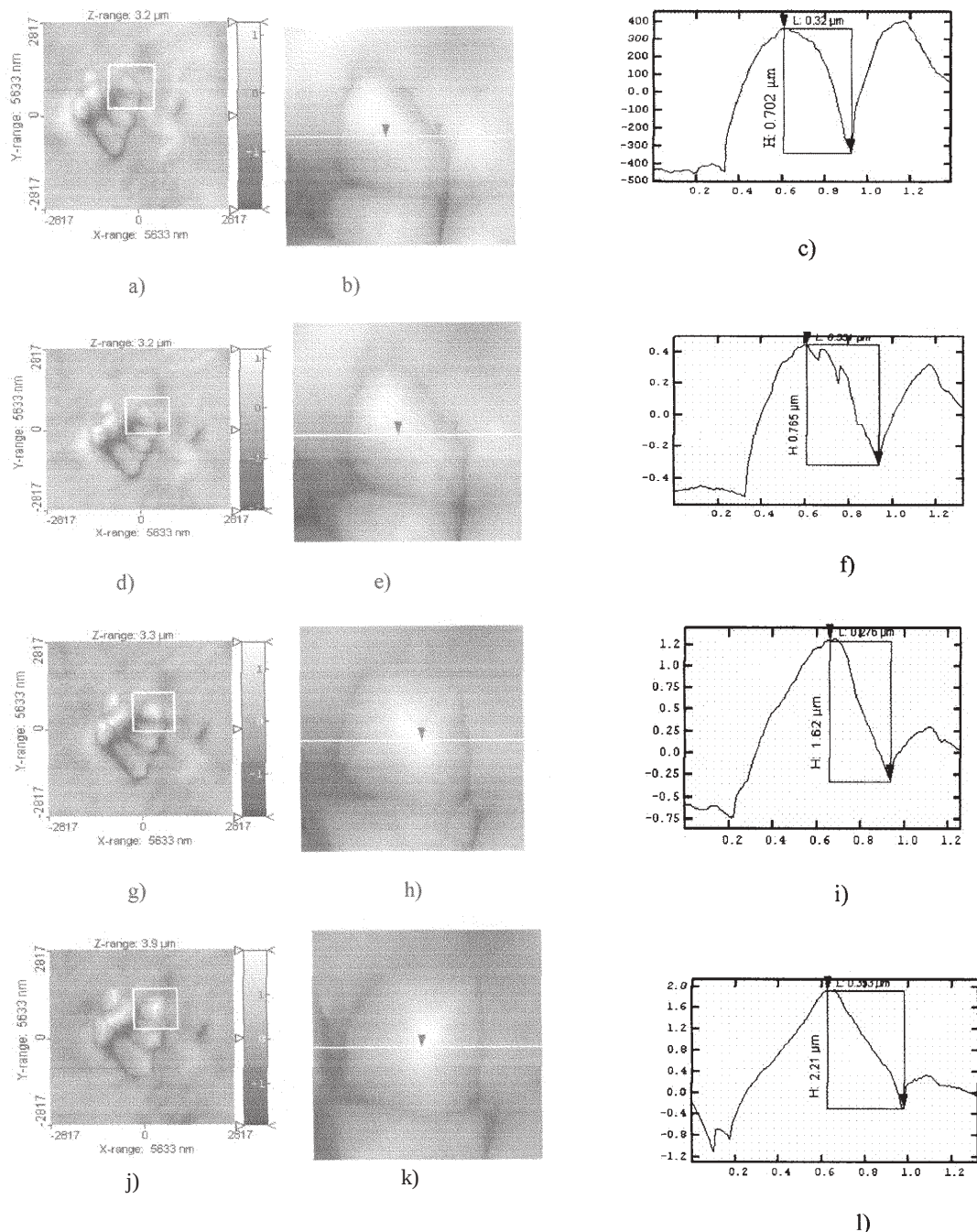
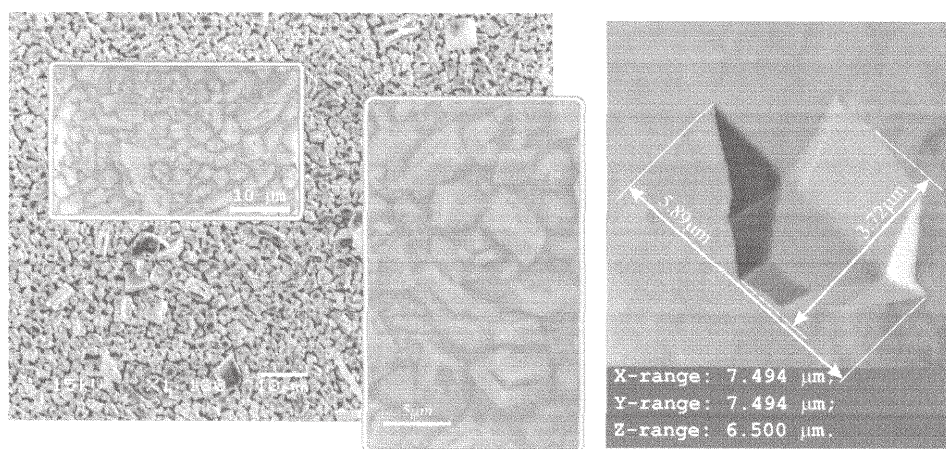


Fig. 4. Reprezentarea evoluției creșterii cristalelor de sulfat de plumb pe sulfat de bariu



Imagine obținută cu SEM

Imagine obținută cu AFM

Fig. 5. Comparație între imaginile obținute cu microscopul electronic cu baleiaj (SEM) și microscopul cu forță atomică (AFM), ale cristalelor de sulfat de plumb după un ciclu de oxidare / reducere

evidență pe electrodul negativ formarea sulfatului de plumb, concomitent cu variația potențialului în timpul procesului de descărcare/încărcare al bateriei. Comparând

imaginile obținute prin SEM cu cele obținute cu AFM, se poate constata că microscopia AFM este un instrument mai

eficient în studiul proceselor ce au loc la suprafața electrozilor din bateriile de plumb.

Prin observarea *in situ* cu AFM, concomitent cu studii de voltametrie ciclică, s-a putut studia evoluția proceselor de oxidare/reducere, domeniul activ al electrodului negativ, sulfatarea și regenerarea lui în procesul de încărcare a bateriei. Aplicând această metodă, s-au putut pune în evidență condițiile și mecanismul de acțiune a sulfatului de bariu ca aditiv în bateriile acide cu plumb, ceea ce permite modificarea unor parametri în vederea măririi performanței bateriei.

Concluzii

Prin utilizarea microscopiei EC-AFM (observații prin microscopie AFM, concomitent cu studii de voltametrie ciclică) pentru studiul procesului de descărcare/încărcare (oxidare/reducere) în bateriile acide de plumb s-a evidențiat mecanismul de acțiune a sulfatului de bariu ca aditiv în electrodul negativ de plumb. Sulfatul de bariu utilizat ca aditiv oferă centri preferențiali de cristalizare pentru sulfatul de plumb. Creșterea cristalelor de sulfat de plumb pe sulfatul de bariu se realizează preferențial pe verticală și nu în direcție orizontală pe suprafața plumbului, evitându-se astfel pasivarea prin sulfatare a întregii mase active a electrodului, (colmatarea porilor și compactizarea acestei mase), care ar conduce la pierderea capacității bateriei.

Reducerea cristalelor de sulfat de plumb formate pe sulfatul de bariu începe la un potențial mai negativ decât cel de formare al lor.

Studiul a demonstrat că microscopia cu forță atomică AFM, utilizată concomitent cu voltametrie ciclică, reprezintă un instrument eficient în cercetarea fenomenelor ce au loc la electrozii bateriilor de plumb, în același timp punând în evidență mecanismul de acțiune a sulfatului de bariu ca aditiv la electrodul negativ. Metoda poate fi aplicată cu succes și pentru studiul efectului altor aditivi, în vederea măririi performanțelor bateriei acide cu plumb.

Mulțumiri: Autorii doresc să aducă mulțumiri profesorului T. Tanaka de la Universitatea din Osaka, Japonia, pentru suportul său la elaborarea acestui articol. Acest studiu a fost efectuat la Universitatea din Osaka și a fost parțial finanțat de Industrial Technology Research Grant Program (ID 01B60015) din cadrul New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) Japan.

Bibliografie

1. KABANOV, B.N., Proc. 3rd Conf. Electrochem., Moscow, Russia, 1953, p. 138
2. AIDMAN, G.I., J. Power Sources, **59**, 1996, p. 25
3. SIMON, A.C., CAULDER, S.M., WALES, C.P., JONES, R.L., US Naval Research Laboratory, Rep. No. 4751, US Department of Energy, 1982
4. KUZNETSOVA, N.G., Dissertation, Leningrad, Russia, 1940, p. 9
5. BODEN, D.P., J. Power Sources, **73**, 1998, p. 89–92
6. VINAL, G.W., Storage Batteries, Wiley, New York, 1947
7. STERR, G., Electrochim. Acta, **15**, 1970, p. 1221
8. MIYAKE, M., Amer. Mineralogist, **63**, 1978, p. 506
9. LORENZ, A.K., Dissertation, Leningrad, Russia, 1953
10. YAMAGUCHI, Y., SHIOTA, M., NAKAYAMA, Y., HIRAI, N., HARA, S., J. Power Sources, **85**, 2000, p. 22
11. YAMAGUCHI, Y., SHIOTA, M., NAKAYAMA, Y., HIRAI, N., HARA, S., J. Power Sources, **93**, 2001, p. 104
12. SHIOTA, M., YAMAGUCHI, Y., NAKAYAMA, Y., ADACHI, K., TANIGUCHI, S., HIRAI, N., HARA, S., J. Power Sources, **95**, 2001, p. 203
13. YAMAGUCHI, Y., SHIOTA, M., NAKAYAMA, Y., HIRAI, N., HARA, S., J. Power Sources, **102**, 2001, p. 156
14. BAN, I., YAMAGUCHI, Y., SHIOTA, M., NAKAYAMA, Y., HIRAI, N., HARA, S., J. Power Sources, **107**, 2002, p. 167
15. SHIOTA, M., YAMAGUCHI, Y., NAKAYAMA, Y., HIRAI, N., HARA, S., J. Power Sources, **113**, 2003, p. 277
16. HIRAI, N., TAKEDA, K., HARA, S., SHIOTA, M., YAMAGUCHI, Y., NAKAYAMA, Y., J. Power Sources, **113**, 2003, p. 329
17. VERMESAN, H., HIRAI, N., SHIOTA, M., TANAKA, T., J. Power Sources, **133**, 2004, p. 52

Întrată în redacție: 13.03.2007

