

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

JERZY CHMIEL*

*Interferometryczne badania zmian gęstości elektrolitu
w akumulatorze ołowiowym*

Interferometric investigations on electrolyte density changes in the lead accumulator

1. WSTĘP

Wynaleziony przed prawie 140 laty akumulator kwasowy nadal jest jednym z najczęściej stosowanych chemicznych źródeł prądu. Jego konstrukcja i sposób wytwarzania są ciągle udoskonalane, głównie w celu zwiększenia pojemności i przedłużenia okresu użytkowania. Istniejące teorie pracy akumulatora kwasowego nie są spójne, dlatego nadal prowadzone są badania dotyczące modelowego i matematycznego opisu procesów zachodzących podczas ładowania i rozładowania akumulatora [1]. Istotnym elementem takiego opisu jest znajomość rozkładu profilu stężenia elektrolitu w pobliżu obu elektrod. Profile te można stosunkowo łatwo wyznaczyć doświadczalnie, stosując metodę interferometryczną.

2. TEORIA

Interferometria optyczna obejmuje eksperymenty, w których stworzono warunki do interferencji światła (tj. wzajemnego wzmocnienia lub osłabienia fal

* Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

podczas ich nakładania się). Wszystkie interferometry mierzą w zasadzie różnicę dróg optycznych. Długość drogi optycznej p jest równa iloczynowi współczynnika załamania światła n i drogi geometrycznej d . Jeżeli w interferometrze dwie wiązki światła przebywają ten sam dystans, ale rozchodzą się w ośrodkach o różnych współczynnikach załamania, to:

$$\Delta p = \Delta n \cdot d \quad (1)$$

Zjawisko to występuje w przypadku zmian stężeń roztworów (np. w pobliżu pracujących elektrod) [2]. Zmiany współczynnika refrakcji roztworów są zależne od zmian stężeń. Przy niewielkich zmianach stężeń zależność ta jest prostoliniowa:

$$\Delta n = K(c^0 - c) \quad (2)$$

gdzie: c^0 – stężenie nie zmienionego roztworu (początkowe, w głębi roztworu);
 c – stężenie zmienionego roztworu (w określonej odległości od powierzchni elektrody);

więc:

$$\Delta p = K \cdot d \cdot \Delta c \quad (3)$$

Różnica dróg optycznych wyrażona jest w jednostkach długości fali:

$$\Delta p = \frac{b}{e} \lambda \quad (4)$$

gdzie: e – odległość międzyprążkowa; b – przesunięcie prążka; λ – długość fali;

stąd:

$$\Delta c = \frac{b}{e} \frac{\lambda}{K \cdot d} \quad (5)$$

Współczynnik K można wyliczyć z danych literaturowych lub wyznaczyć doświadczalnie.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W badaniach stosowano jako elektrolit roztwór kwasu siarkowego cz.d.a. o gęstości $1,26\text{g/cm}^3$, (ok. $4,5\text{M}$). Elektrody sporządzano przez wycięcie fragmentów oryginalnych suchych płyt akumulatorowych produkcji CENTRA w Poznaniu. Powierzchnia każdej z elektrod wynosiła $3,2\text{cm}^2$.

We wszystkich eksperymentach źródłem światła był laser He-Ne o długości fali $632,8\text{nm}$ i mocy 5mW . Ponieważ dostępne dane literaturowe [3] dotyczące zależności współczynnika załamania światła (o tej długości fali) od stężenia kwasu siarkowego obejmowały zakres stężeń tylko do $0,5\text{M}$, to w przypadku większych stężeń należało tę zależność wyznaczyć doświadczalnie. W tym celu użyto refraktometru laboratoryjnego RL3 typu Abbego. Zmierzono współczynniki załamania serii wzorcowej roztworów H_2SO_4 , oświetlając pryzmat refraktometru światłem lasera He-Ne z zastosowaniem lunetowego rozszerzacza wiązki światła z lasera. Interferogramy otrzymano przy użyciu dwuwiązkowego interferometru laserowego typu Jamina z zastosowaniem eliminatora szumów koherentnych [4]. Ugięcie prążków interferencyjnych przy powierzchni elektrody do dołu oznaczało spadek stężenia kwasu, a ugięcie w górę – wzrost stężenia. Pewna niesymetryczność ugięcia prążków przy obu elektrodach wynikała z początkowego nieprostokątnego ustawienia prążków względem powierzchni elektrod. Elektrode znajdującą się z lewej strony zamieszczonych interferogramów stanowi płyta dodatnia, z prawej – płyta ujemna. Na podstawie interferogramów i równania (5) obliczono dane do rycin przedstawiających zależności gęstości elektrolitu od odległości od powierzchni elektrody.

4. WYNIKI

Współczynnik K , potrzebny do obliczenia zmian stężeń z interferogramów, wyznaczono z danych doświadczalnych, prezentowanych na Ryc. 1. Zależność ta do $0,5\text{M}$ pokrywa się z danymi literaturowymi. Wartość współczynnika K (wyznaczonego w zakresie stężenia kwasu siarkowego od $4,0\text{M}$ do $5,0\text{M}$, obejmującego początkowe stężenie elektrolitu) wynosi $K = 8 \cdot 10^{-3}$. Stwierdzono, że po zalaniu świeżych (nie ładowanych suchy) płyt roztworem kwasu siarkowego, przy obu elektrodach występuje zmniejszenie gęstości elektrolitu (ugięcie prążków interferencyjnych do dołu) utrzymujące się ok. $3,5$ godziny (Ryc. 2). Wyniki te potwierdzają zasady użytkowania akumulatorów rozruchowych i wskazują, że rozpoczęcie ładowania akumulatora może nastąpić dopiero po co naj-

mniej 3 godzinach od zalania akumulatora elektrolitem. Na podstawie interferogramów (Ryc. 2) obliczono dane do Ryc 3. Zmiana gęstości kwasu przy powierzchni elektrody dodatniej osiąga ponad $3,5 \cdot 10^{-3} \text{g/cm}^3$ i maleje w czasie. Pewną rolę mogą odgrywać tutaj efekty termiczne. Zmianami objęty jest obszar roztworu o grubości ok. 0,8mm, co stanowi znaczną część odległości między płytami (w akumulatorach fabrycznych odległość ta wynosi 1,2–2,4 mm).

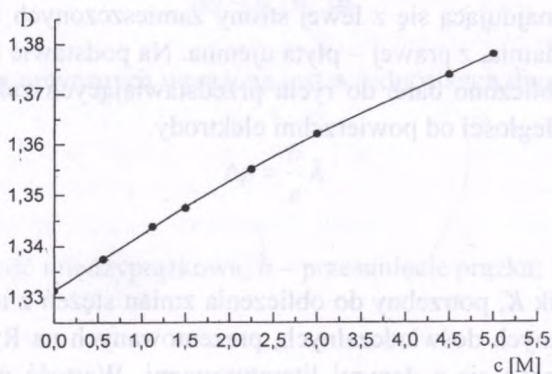
W trakcie ładowania akumulatora zachodzą na elektrodach następujące procesy;

na płycie dodatniej: $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$

na płycie ujemnej: $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$

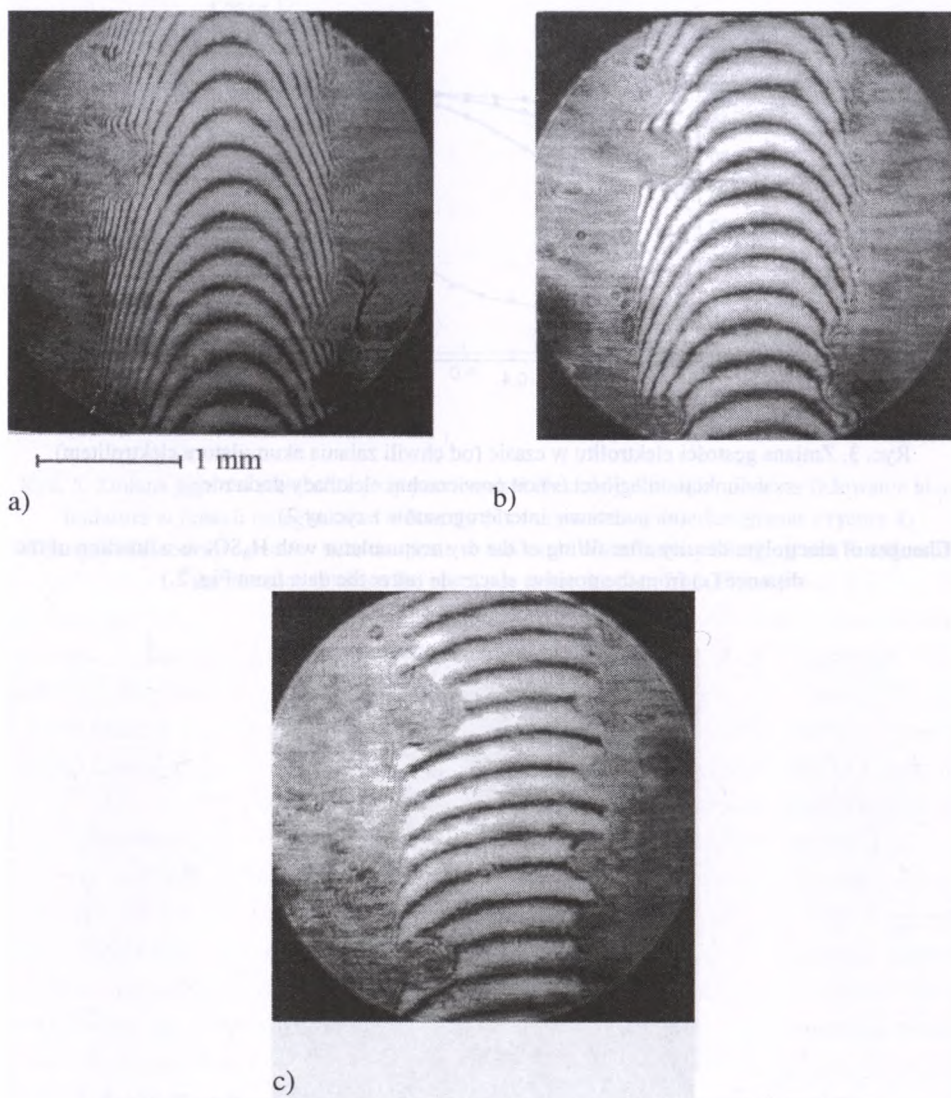
Podczas rozładowania procesy te przebiegają w kierunku odwrotnym.

Interferogram (Ryc. 4) przedstawia kształt prążków podczas ładowania akumulatora (gęstość prądu= 1A/dm^2). Po 10 minutach ładowania prążki uginają się maksymalnie, utrzymuje się to aż do pełnego naładowania akumulatora ($U=2,4\text{V}$). Widać także, że gęstość elektrolitu przy obu elektrodach wzrasta (prążki ugięte do góry). Różnica między gęstością kwasu przy powierzchni elektrody dodatniej a głębią roztworu wynosi ok. $1,4 \cdot 10^{-3} \text{g/cm}^3$ (Ryc. 5). Po 25 minutach na obydwu elektrodach zaczynały wydzielać się gazy, a prążki prostowały się wskutek intensywnego mieszania elektrolitu wydzielanym gazem.

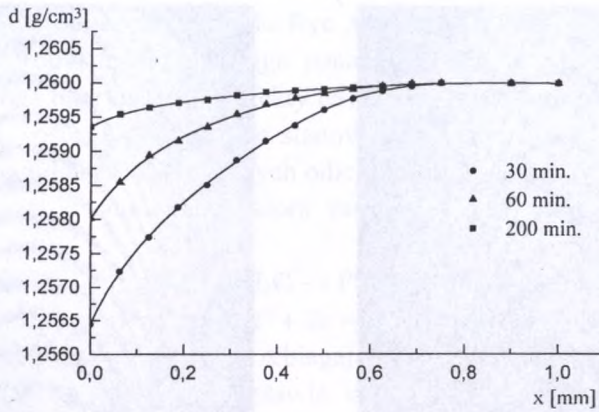


Ryc. 1. Zależność współczynnika załamania światła (D) lasera He-Ne od stężenia kwasu siarkowego w 20°C (c)

Dependence of He-Ne laser's refractive index (D) on concentration of sulfuric acid in 20°C

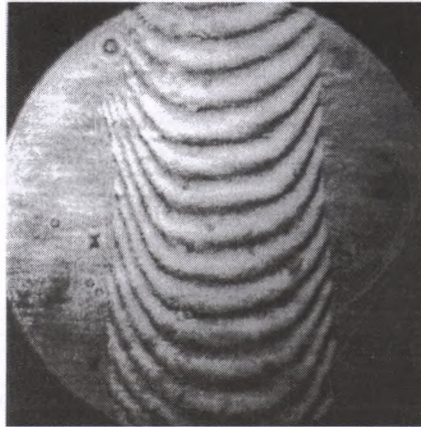


Ryc. 2. Kształt prążków interferencyjnych po zalaniu akumulatora elektrolitem (obwód otwarty):
a) po $t = 30$ min; b) po $t = 60$ min; c) po $t = 200$ min
Courses of interference fringes after introduction of H_2SO_4 into the dry accumulator (circuit open):
a) after $t = 30$ min., b) after $t = 60$ min., c) after $t = 200$ min.



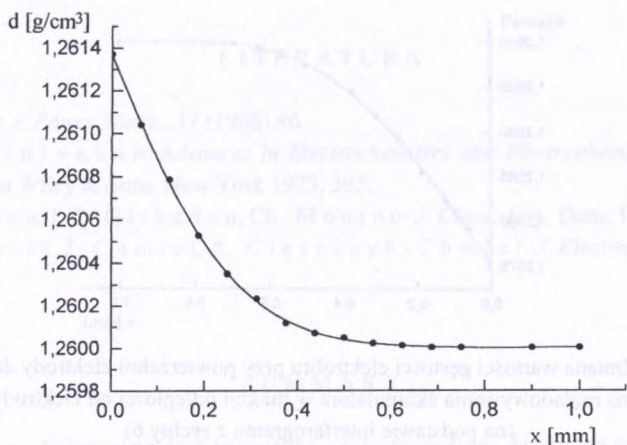
Ryc. 3. Zmiana gęstości elektrolitu w czasie (od chwili zalania akumulatora elektrolitem) w funkcji odległości (x) od powierzchni elektrody dodatniej (na podstawie interferogramów z ryciny 2)

Changes of electrolyte density after filling of the dry accumulator with H_2SO_4 as a function of the distance (x) from the positive electrode (after the data from Fig. 2.)



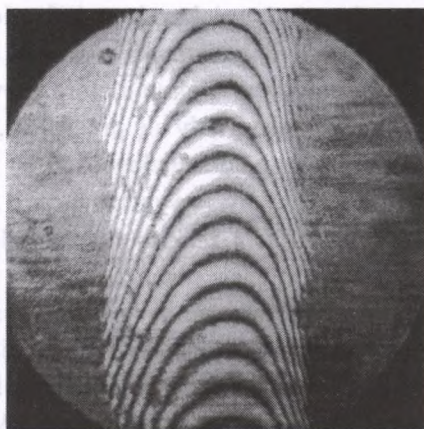
Ryc. 4. Kształt prążków interferencyjnych podczas ładowania akumulatora: (gęstość prądu = 1A/dm^2 , $t = 10\text{min}$.)

Courses of interference fringes while battery charging (current density = 1A/dm^2 , $t = 10\text{min}$)



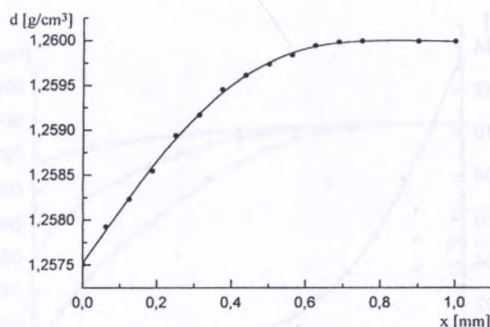
Ryc. 5. Zmiana gęstości elektrolitu przy powierzchni elektrody dodatniej podczas ładowania akumulatora w funkcji odległości od elektrody (x), (na podstawie interferogramu z ryciny 4)

Changes of electrolyte density near the positive electrode while battery charging as a function of the distance (x) from the electrode (after the data from Fig. 4.)



Ryc. 6. Kształt prążków interferencyjnych podczas rozładowywania akumulatora (do napięcia 1,5V, gęstość prądu = 6,9A/dm², $t = 4$ min)

Courses of interference fringes while battery discharging (to 1.5V, current density = 6.9A/dm², $t = 4$ min.)



Ryc. 7. Zmiana wartości gęstości elektrolitu przy powierzchni elektrody dodatniej podczas rozładowywania akumulatora w funkcji odległości od elektrody (x), (na podstawie interferogramu z ryciny 6)

Changes of electrolyte density near the positive electrode while battery discharging as a function of the distance (x) from the electrode (after the data from Fig. 6.)

Podczas rozładowywania akumulatora do napięcia 1,5V (gęstość prądu = $6,9\text{A}/\text{dm}^2$, $t=4\text{min}$) prążki przy obu elektrodach ugięte były do dołu, co wskazywało na obniżenie poziomu gęstości elektrolitu (Ryc. 6). Spadek wartości gęstości przy powierzchni elektrody dodatniej osiągał wartość $2,5 \cdot 10^{-3}\text{g}/\text{cm}^3$. Zmianami objęta była warstewka roztworu o grubości ok. 0,8mm (Ryc. 7). Przy dalszym rozładowywaniu akumulatora (powyżej 4 minut) prąd i napięcie szybko spadały a prążki zaczynały się prostować, co wynikało z całkowitego rozładowania masy czynnej na obu elektrodach.

Z kształtu prążków interferencyjnych wynika, że po 15-sekundowym pobieraniu prądu rozruchowego ($10\text{A}/\text{dm}^2$) z akumulatora należy odczekać co najmniej 2 minuty przed ponownym jego obciążeniem (w temp. 20°C). W tym czasie następuje najszybsze wyrównywanie zmian i gęstość elektrolitu przy elektrodach jest już bliska gęstości początkowej. Natomiast całkowite wyrównanie gęstości kwasu siarkowego przy powierzchniach elektrod po odłączeniu odbiornika prądu następuje dopiero po ok. 15 minutach. W niższej temperaturze czasy te będą z pewnością odpowiednio dłuższe na skutek mniejszej ruchliwości jonów elektrolitu.

LITERATURA

- [1] E. Voss: *J. Power Sourc.*, 17 (1986) 46.
- [2] V. S. Srinivasan: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 9, John Wiley & Sons, New York 1973, 395.
- [3] Ch. Durou, J. C. Giraudou, Ch. Moutou: *J. Chem. Eng. Data*, 18 (1973) 289.
- [4] J. Matysik, J. Chmiel, A. Ciężczyk-Chmiel: *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 39.

SUMMARY

The changes of electrolyte density near the electrode surfaces during the work of lead accumulator were investigated. The research was carried out by use of double-beam laser interferometer of Jamin type. The interferograms indicate that the changes of electrolyte density rise in the layer of 0.8mm. The reequalization of electrolyte density proceeds in 2 minutes, after 15 sec. unloading of accumulator by the "starting current". The obtained results are in agreement with the principles of the use of starting batteries utilizing.

