

IMPACT OF FAST CYCLING ON USE PROPERTIES OF LEAD-ACID BATTERIES WITH DIFFERENT AMOUNTS OF GRAPHITE IN NEGATIVE ELECTRODES IN PSOC REGIME

Radek BILKO, Master Degree Programme (5)
Dept. of Electrical and Electronic Technology, FEEC, BUT
E-mail: radek.bilko@seznam.cz

Supervised by: Ing. Petr Bača

ABSTRACT

For application lead-acid accumulators in hybrid electric vehicles shows necessity to watch action of storage battery in regime fast cycling PSOC (Partial State Of Charge), when happen to rise new mechanism disfunctions. These are mostly giving to the connection with irreversible sulphation above all negative electrode. That is why we are in project inscribe to monitoring effect of graphit addition on use properties negative electrodes. Mission of research was to assesment optimally quantity and sizes of graphitics grains so, to sulphation negative electrode already wasn't limit factor of life accumulator cell.

1 ÚVOD

Elektrochemické sekundární články

Tyto články mají stejně jako články primární omezené množství reaktantů. Reakční produkty vzniklé vybíjením článku lze však znovu převést elektrickým proudem z vnějšího zdroje na původní aktivní reaktanty, jsou to tedy články na více vybití. Elektrická energie používaná k nabití článku se v něm akumuluje ve formě chemické energie. Odtud pramení označení - akumulátory. Jelikož napětí jednoho článku je malé (běžně 1,2 až 2 V – podle typu akumulátoru), sestavují se z nich akumulátorové baterie. Většina akumulátorů je schopna snést stovky až tisíce nabití a vybití .

Aby akumulátory pro hybridní elektrické vozidla (HEV) byly schopny přijímat el. náboj při vysokých rychlostech nabíjení (např. při rekuperačním brzdění) musí pracovat v režimu částečného nabití (PSOC) neboť v nabitém stavu se schopnost přijímání náboje olověným akumulátorem rapidně snižuje. Při stavu nabití cca 50 % je přijímání el. náboje velmi dobré i při vysokých rychlostech nabíjení. Kladné a zejména záporné elektrodové hmoty jsou však přitom náchylné k degeneračním mechanismům až do podoby, kdy článek není schopen na nabíjení reagovat s přijatelnou efektivností. Dlouhodobý režim PSOC způsobuje vznik nových mechanismů poruch, kterým je zapotřebí detailně porozumět a jež je potřeba odstranit.

2 ROZBOR

Pro výzkum vlivu rychlého cyklování v režimu PSOC na užité vlastnosti záporných elektrod jsme se věnovali sledování vlivu TiO_2 a uhlíku ve formě grafitu přidaného do záporné aktivní hmoty. Pro experiment jsme vybrali grafit i TiO_2 o přibližně stejné velikosti zrna (příměsi jsme získali od tuzemských výrobců: grafit: Maziva Týn s.r.o, TiO_2 : Lachema a.s.). Byla zhotovena sada 5 záporných experimentálních elektrod lišících s množstvím grafitu a TiO_2 přidaného do záporné aktivní hmoty. Poslední šestá elektroda byla srovnávací bez přídavku grafitu a TiO_2 . Exp. elektroda se skládá z kolektoru, který je tvořen deseti nespojitými žebry, vypreparovanými z mřížky pro startovací akumulátory o složení slitiny Pb Ca 0.2 Sn 0.5 %. Na něj byla nanášena záporná aktivní hmota ve formě průmyslově vyrobené pasty v podniku AKUMA Mladá Boleslav. Záporná středová sledovaná limitující elektroda cca čtvrtinové tloušťky - rozměry aktivní hmoty: 55 x 20 x 2 mm. Středová elektroda byla obklopena kladnými protielektrodami o rozměrech aktivní hmoty: 55 x 20 x 7 mm. Separátor oddělující kladnou a zápornou elektrodu byl ze skelných vláken G089GB056 firmy Hollingsworth & Vose (89 g/m^2 , tl. 0,56 mm). Elektrolyt v článku tvořil roztok H_2SO_4 $1,28 \text{ g/cm}^3$.

Z předchozích experimentů bylo zjištěno že nejlepší parametry mají zrna grafitu a TiO_2 o velikosti $4 \mu\text{m}$ proto jsme je použili v aktivní hmotě záporné elektrody. Byly zhotoveny záporné elektrody s obsahem 2,5% TiO_2 (pokusně jsme navýšili nad optimální množství na základě předchozích měření), 1% TiO_2 (na základě předchozích měření optimální množství), 0,5% TiO_2 (pokusně jsme snížili pod optimální množství na základě předchozích měření), a 1% grafitu (na základě předchozích měření optimální množství) ,0,5% grafitu (pokusně jsme snížili pod optimální množství na základě předchozích měření). S takto připravenými elektrodami byly dosud provedeny 3 experimenty.

1.experiment:

Před začátkem měření byla provedena *formace*: cyklus 4 h nab. proudem 0,2 A + 2 h stání v bezproudovém stavu, celkem 72 h nab. + 36 h stání v bezproudovém stavu. Po ukončení formace bylo provedeno několik náběhových cyklů.

2.experiment:

Režim náběhového cyklování: vybíjení proudem 0,5 A, nabíjení konstantním proudem 0,5 A s napěťovým omezením 2,45 V po dobu 8 h, t.j. 2 cykly denně.

3.experiment:

Před každým experimentem články vybity na 50 % kapacity určené v předcházejícím cyklu.

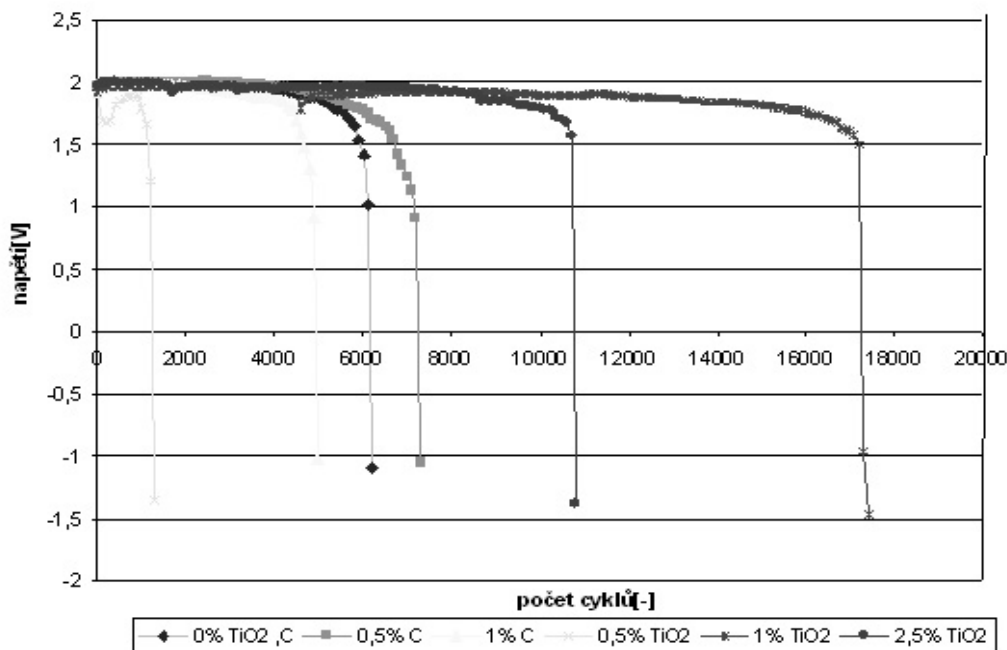
Režim rychlého cyklování: Vybíjecí a nabíjecí proud byl nastaven shodně na 1 A, čas vybíjení byl shodný s časem nabíjení 20 s (nabíjeno bylo na 100% odebraného náboje v předchozím cyklu), čas stání 2s. V průběhu experimentu bylo zaznamenáváno celkové napětí jak na konci nabíjení tak na konci vybíjení.

cyklovací režim: nabíjení – stání – vybíjení – stání.

Sledované články byly cyklovány až do okamžiku, kdy napětí na konci vybíjení pokleslo pod 1,6 V. Poté byly články opět podrobeny režimu náběhového cyklování. Po cca 7 náběhových cyklech články opět podrobeny režimu rychlého cyklování.

2.1 PRŮBĚH EXPERIMENTU

Průběh experimentu ilustruje graf závislosti napětí článků na počtu cyklů pro napětí měřené na konci vybíjení viz Obr.1. V režimu rychlého cyklování klesá postupně napětí jednotlivých článků až do okamžiku, kdy dojde k jejich zhroucení (napětí klesne pod 1,6V) a ukončení této části experimentu. Z pozorování grafů lze vyčíst, že ke zhroucení napětí došlo u první elektrody s obsahem 0,5% TiO₂ hned po 1300 cyklech, u dalších třech elektrod pak až po 5000 cyklech. Elektroda s 1% TiO₂ překonala „ve zdraví“ 17000 cyklů nabití/vybití.



Obr. 1: Závislost napětí článků na počtu cyklů pro napětí měřené na konci vybíjení

2.2 ZÁVĚR

V současné době probíhá na elektrodách čtvrté kolo režimu rychlého cyklování a lze prohlásit, že z dlouhodobého hlediska je patrný pozitivní vliv příměsí na životnost (resp. počet cyklů provedených v režimu rychlého cyklování), přičemž nejlepší výsledky jsou pro obsah příměsí 1%. Nepotvrdil se významný rozdíl mezi tím, jestli je aditivem grafit, nebo TiO₂ a tudíž lze předpokládat, že princip pozitivního vlivu aditiva v záporné aktivní hmotě je založen na mechanickém působení, kdy zřejmě zvyšuje množství zárodečných center, na kterých dochází při vybíjení ke krystalizaci PbSO₄. Množství a velikost krystalů PbSO₄ v objemu aktivní hmoty je pak rovnoměrnější a zvyšuje se tudíž množství aktivní hmoty, které lze využít pro vybíjení/nabíjení.

LITERATURA

- [1] Cenek, M. a kol.: Akumulátory od principu k praxi, FCC Public, 2003
- [2] Bača, P.: Studium složek vnitřního odporu kladné elektrody s důrazem na identifikaci procesů způsobujících předčasnou ztrátu kapacity olověných akumulátorů, Vědecký spis VUT FEKT Brno, 2003