

STUDY OF BEHAVIOUR VRLA LEAD-ACID ACCUMULATOR

Ondřej MAŇAS, Master Degree Programme (5)
Dept. of Electrical and Electronic Technology, FEEC, BUT
E-mail: napis_mi@email.cz

Supervised by: Ing. Petr Bača

ABSTRACT

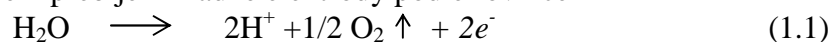
The main purpose of research was detailed research lead articles heavy-laden thrust in mode oxygen cycle, i. e. in mode overpressure gas in hermetical lead-acid accumulator. For this purpose was development and tested new preparation, susceptible study of quality experimental articles heavy-laden select thrust in hermetically hatching. After it were fulfillment long-term experiments manifesting expressive authority thrust on the effectiveness of oxygen cycle.

1 ÚVOD

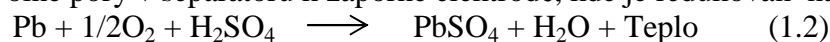
Ke konci dvacátého století olověná baterie podstoupila řadu významných funkčních změn. Po většinu její dlouhé historie baterie pracovala s deskami ponořenými v elektrolytu a vodík a kyslík uvolněný během přebíjení volně unikal do atmosféry. Uvolněné plyny reprezentovaly ztrátu vody z elektrolytu, ale tato ztráta může být nahrazena při pravidelné údržbě baterie.

Po mnoho let se vědci pokoušeli vyvinout uzavřené baterie. Zpočátku bylo úsilí zaměřeno na katalytickou rekombinaci plynů uvnitř baterie; tento přístup se ukázal být nepraktický. Úspěch přišel nicméně s vynálezem ventilu řízené olověné baterie (VRLA). První komerční jednotky byly navrženy firmou Sonnenschein GmbH v 60. letech a firmou Mates Energy Products, Inc. během 70. let. Tyto baterie byly s elektrolytem ve formě gelu a se separátory z absorbující skelné rohože (AGM).

VRLA baterie je navržena k tomu, aby pracovala v režimu tzv. vnitřního kyslíkového cyklu (nebo cyklu kyslíkové rekombinace), viz. obr. 1. Kyslík uvolňovaný v pozdějších fázích nabíjení a během přebíjení kladné elektrody podle rovnice



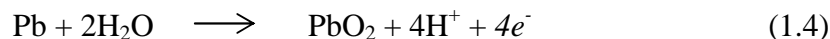
dostává přes volné póry v separátoru k záporné elektrodě, kde je redukován na vodu:



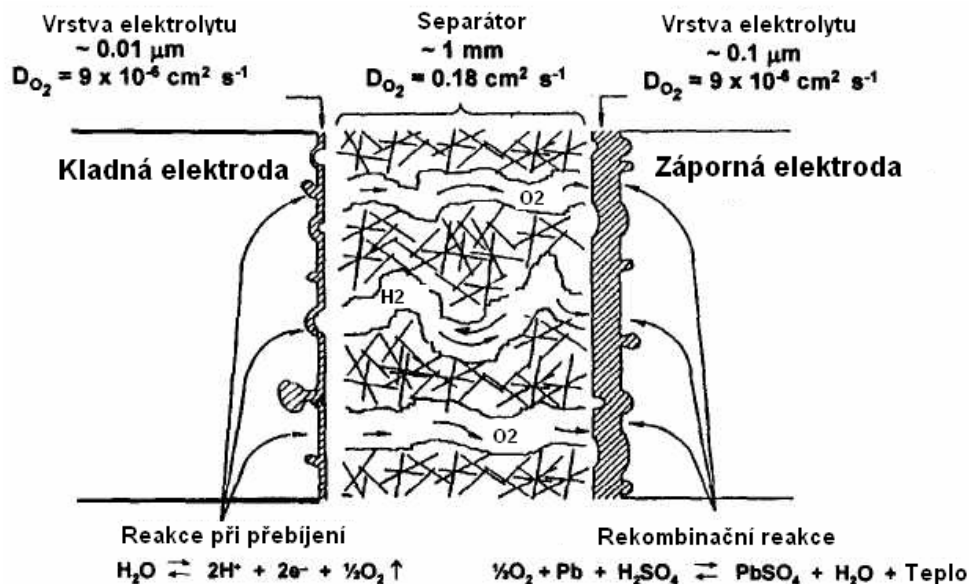
Do úvahy je třeba vzít další dvě reakce, které se uplatňují při nabíjení VRLA článku. Tyto jsou vyvíjení vodíku na záporné elektrodě:



a koroze na kladné mřížce:



Jak je vidět nabíjení VRLA článku je potenciálně komplexnější než nabíjení konvenčního článku. Během nabíjení VRLA článku termodynamicko-kinetické podmínky umožňují spuštění šesti oddělených reakcí a to o významných reakčních rychlostech: dvě nabíjecí reakce a čtyři reakce sekundární.



Obr. 1: Konceptní pohled na vnitřní kyslíkový cyklus ve ventilem řízeném olověném článku

2 POPIS EXPERIMENTU

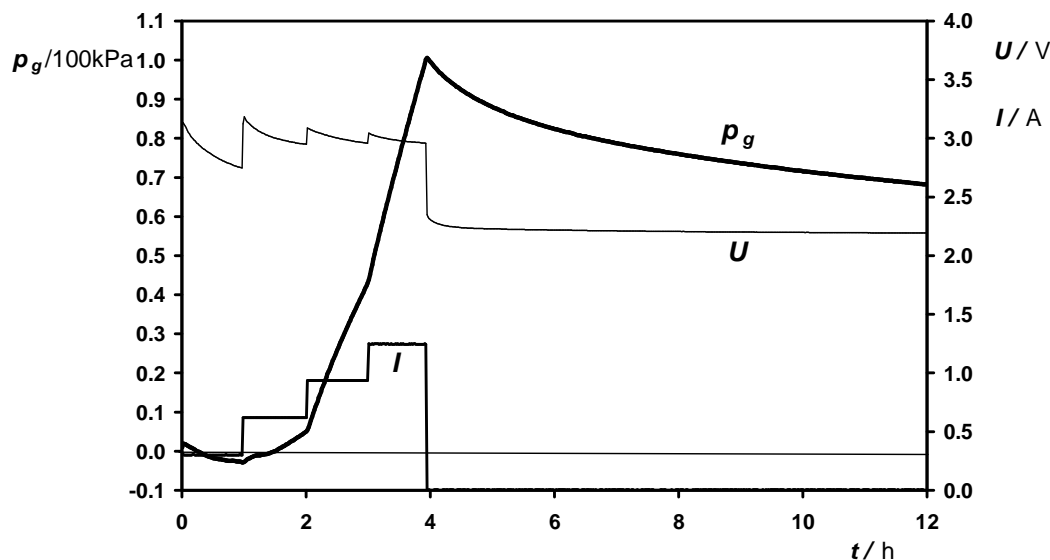
Pro výzkum VRLA pokusných článků byly vyrobeny záporné elektrody o rozměrech 55 × 20 × 7 mm a kapacitě okolo 2.5 Ah. Sledovaná elektroda byla umístěna do nádoby mezi dvě protielektrody (nádoba byla v zápětí hermeticky uzavřena). Kolektor byl složen ze slitiny Pb Ca 0.2 Sn 0.5 hm.%. Kladné protielektrody byly vyrobeny podobně jako záporné, jen tloušťka aktivní hmoty byla jen třetinová. Z toho důvodu byla vybíjecí kapacita článku daná kladnými elektrodami. Elektrody byly vzájemně odděleny vrstvou separátoru AGM typu BGE 84065 (výrobce Hollingworth & Vose) o velikosti 60 × 30 × 5 mm (přesahující oblast aktivní hmoty o 5 mm). Elektrolytem byla H₂SO₄ o hustotě 1.28 g/cm³. Po formaci (18 kroků po 4 h nabíjení proudem 0.2 A a 2 h stání) byly články podrobeny 10 vyrovnávacím cyklům v zaplaveném stavu bez separátorů. Elektrolyt byl poté vypuštěn, vloženy separátory a ty byly napuštěny příslušným množstvím elektrolytu. Mechanický přítlak na aktivní hmotu byl nastaven na 1 N/cm² (aktivní plochy) u 1. zkoumané elektrody a 4 N/cm² u 2. zkoumané elektrody.

Poté byly pokusné články podrobeny cyklovacímu režimu - 4-h vybíjení a nabíjení o stejné velikosti, ale s napětíovou limitací 2.45 V po dobu 8 h, t.j. dva cykly denně. Během přebíjení byl měřen proud, napětí a přítlak plynu v hermetizované komůrce v 1-min. intervalech a výsledky byly zaznamenány pomocí PC. Po přebíjecím experimentu byly články zaplaveny elektrolytem a provedeno 4 – 8 vyrovnávacích cyklů. Nabité články byly přebíjeny po dobu 1 h proudem 0.3 A, skokově rostoucím po 0.3 A v 1-h intervalech, dokud přítlak plynu v hermetické komůrce nedosáhl 100 kPa.

Přebíjení skokově rostoucím proudem

Dva články s nastaveným stupněm zaplavení separátoru byly cyklovány, jak je uvedeno výše. Přetlak plynu roste do 100 kPa v průběhu přebíjení dokud není přebíjení přerušeno. Poté tlak plynu v hermetizované komůrce klesá exponenciálně podle rovnice $p_g = p_0 \exp(-\lambda t)$, ale analýza závislosti odhaluje, že koeficient λ klesá s časem. Pokles p_g je způsoben redukcí kyslíku na negativní elektrodě. Významný výsledek experimentu je zjištění, že efektivita kyslíkového cyklu u elektrod zatížených mechanickým přitlakem 4 N/cm² je nižší (hodnoty p_g jsou vyšší) než při nižším přitlaku 1 N/cm². To je způsobeno pravděpodobně faktem, že užitá AGM separátory jsou komprimovatelné a obsah větších pórů v separátoru se v komprimovaném stavu zmenšuje. Tím se brzdí původně rychlejší transport kyslíku vznikajícího na kladné elektrodě na zápornou elektrodu. Avšak ještě významnější je dlouhodobý efekt mechanického tlaku: když je jeho hodnota nízká (1 N/cm²), záporná aktivní hmota v průběhu cyklování expanduje, čímž umožňuje snadnější průchod kyslíku do pórů záporné aktivní hmoty a tím značně roste rychlost redukce kyslíku. Obdobně se projevuje v průběhu cyklování negativní efekt vyššího mechanického tlaku. Z předchozích experimentů bylo zjištěno, že negativní elektroda s přitlakem 4 N/cm² podstupuje během cyklování periodické objemové změny, i když objem aktivní hmoty záporné elektrody zůstává prakticky konstantní. Periodické změny objemu (“dýchání”) převedené do periodických změn přitlaku způsobují v průběhu cyklování rostoucí slinování záporné aktivní hmoty a tím zmenšení aktivního povrchu záporné elektrody. To může vysvětlit negativní efekt vyššího aplikovaného přitlaku.

Průběhy napětí na článku U ukazují, že potenciál negativní elektrody dosáhne maximum okamžitě po vzrůstu přebíjecího proudu a poté pomalu klesá vlivem depolarizace, t. j. katodické redukce kyslíku přicházejícího z kladné elektrody.



Obr. 2: Závislost přetlaku plynu p_g a napětí U na čase při skokově rostoucím I v průběhu přebíjení a následujícího stání. Přítlak 4 N/cm², separátor zaplaven elektrolytem na 30 %

PODĚKOVÁNÍ

Tento výzkum používá některých zjištění získaných v minulých letech týmem spolupracovníků z pracoviště elchem. zdrojů na Ústavu elektrotechnologie, VUT Brno