

INVESTIGATION OF CARBON EFFECT IN NEGATIVE ACTIVE MASS ON LEAD-ACID ACCUMULATOR FOR HEV

Karel Tonar

Master Degree Programme (5), FEEC BUT

E-mail: xtonar01@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Petr Bača

E-mail: baca@feec.vutbr.cz

ABSTRACT

The lead-acid batteries for hybrid-electric vehicle (HEV) working under high-rate partial-state-of-charge (HRPSoC) conditions. The negative plates of lead-acid batteries have low charge acceptance. The cycle life of the batteries is dependent on the rate accumulation of PbSO_4 on the negative plates. Addition of some carbon or graphite forms to the negative paste mix improves the charge efficiency and slows down sulfation of the negative plates.

1. ÚVOD

Pro hybridní elektrické pohony se v současné době využívá především tzv. VRLA baterií. Jedná se o olověné akumulátory s přetlakovým ventilem. Jejich výhodou je bezúdržbovost, práce v libovolné poloze, vyšší měrná energie, vyšší vybíjecí rychlosti, vyšší bezpečnost a ekologičnost. Od svého předchůdce (olověný akumulátor v zaplaveném stavu) se liší v mnoha aspektech. Články již nejsou elektrolytem zaplaveny, ten je nasáknut v separátorech. Možnost úniku kyseliny sírové je tedy minimální. Při kyslíkovém cyklu se uvnitř vytváří jen malé množství plynu – kyslíku, vodíku nebo obojích. Překročením mezního tlaku uvnitř článku se plyn přetlakovým ventilem vypustí do okolní atmosféry.

2. ROZBOR

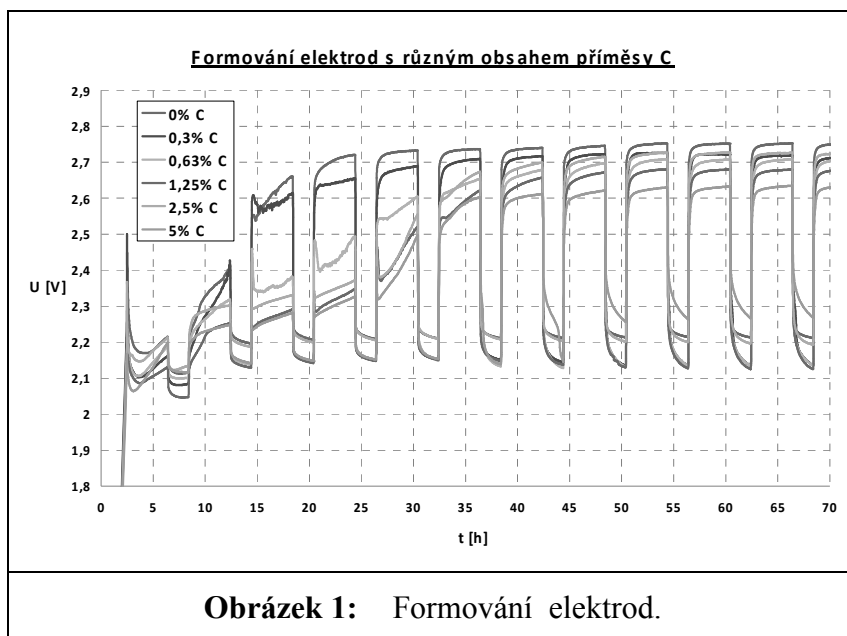
Během činnosti VRLA baterií v režimu HRPSoC se na záporných elektrodách tvoří vrstva síranu olovnatého PbSO_4 , který je jednou z hlavních příčin předčasné ztráty kapacity baterie a tím i její zkrácené životnosti. Požitím příměsí uhlíku v záporné aktivní hmotě je možné sulfataci velmi výrazně zpomalit [1]. Toto si vědci vysvětlují takto:

- a) Uhlík zvyšuje měrný povrch záporné elektrody => snižuje její potenciál a potlačuje vývoj vodíku. Avšak ne všechny formy uhlíku zvyšují životnost akumulátoru.
- b) Uhlík zvyšuje celkovou vodivost NAM.
- c) Uhlík omezuje tvorbu velkých zrn PbSO_4 , naproti tomu usnadňuje tvorbu malých PbSO_4 částic, které se snadno při nabíjení rozpouštějí.
- d) Nečistoty v některých formách C brzdí vývoj vodíku a zvyšují efektivitu nabíjení.

- e) Uhlík pracuje jako „elektricko-osmotická pumpa“ a tím napomáhá k lepšímu rozptylu kyseliny sírové do celého objemu NAM.
- f) Přísady uhlíku pokrývají povrch vzniklého PbSO_4 , izolují ho od elektrody a tím brání sulfataci [2].

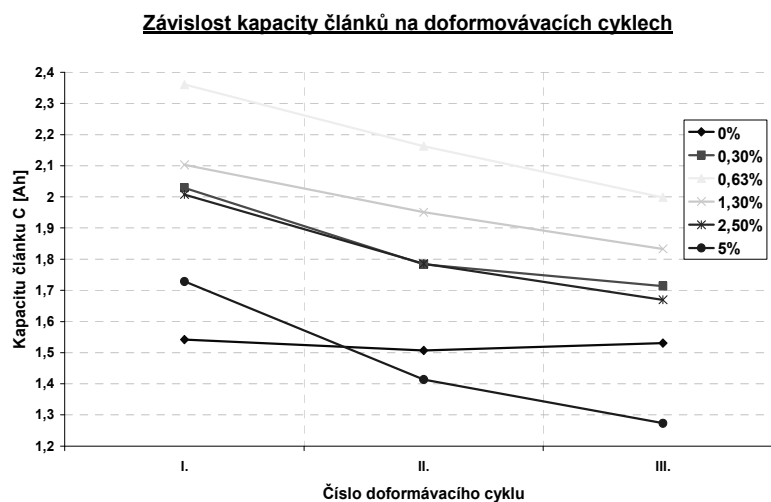
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Byly vyrobeny experimentální elektrody se systémem nespojitých rovnoběžných žebér se zápornou aktivní hmotou o příměsích uhlíku CR2996 a velikosti zrna $4 \mu\text{m}$. Obsahy uhlíku v záporných aktivních hmotách byly 0,3 %, 0,63 %, 1,3 %, 2,5 %, 5 %. Jedna elektroda neobsahovala žádné příměsi. Po „vyzrání“ pasty byly elektrody uloženy do měřících nádob, zalily elektrolytem (H_2SO_4 o hustotě $\rho = 1,28 \text{ g cm}^{-3}$) a připojeny na měřící ústřednu.



3.1. FORMOVÁNÍ

Jedná se o proces transformace aktivních materiálů nového článku do použitelné formy. Bylo provedeno 26 cyklů, ve kterých se opakoval stav nabíjení proudem $I = 0,2 \text{ A}$ po dobu 4 h. se stavem stání trvajícím 2 h. Je vidět, že elektrody bez příměsi a s příměsí 0,3 % C dosáhly druhého nabíjecího stupně již při třetím cyklu, zatímco ostatní při 5. a 6. cyklu. Nejvyšší dosažené výsledné napětí dosáhla elektroda bez příměsi (2,75 V na článek). S rostoucím podílem příměsi toto napětí klesalo. Nejnižší konečné napětí bylo naměřeno na elektrodě s příměsí 5 % C (2,63 V). Výjimku tvořila elektroda s 2,5 % C viz. graf. Z výsledků je te-



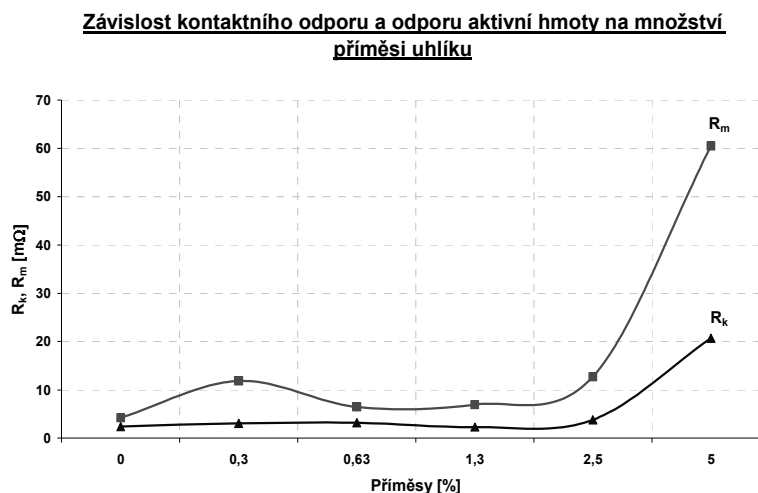
Obrázek 2: Kapacity článků

nejvyšší dosažené výsledné napětí dosáhla elektroda bez příměsi (2,75 V na článek). S rostoucím podílem příměsi toto napětí klesalo. Nejnižší konečné napětí bylo naměřeno na elektrodě s příměsí 5 % C (2,63 V). Výjimku tvořila elektroda s 2,5 % C viz. graf. Z výsledků je te-

dy patrné, že uhlík zde působí proti formačnímu mechanismu, kdy zpomaluje přeměnu formační pasty (směsi oxidů a síranů olova) na aktivní hmotu záporné elektrody (olověná houba s velkým aktivním povrchem). Zároveň snižuje konečné dosažené napětí, což odpovídá předchozím nálezům Pavlova a kol. [2].

3.2. DOFORMOVÁVACÍ CYKLY

Proces se skládá ze 3 cyklů, kde nejprve vybíjíme konstantním proudem 0,7 A na napětí 1,6 V a následně nabíjíme konstantním proudem s napěťovým omezením na 2,45 V. Po dokončení procesu byly vyhodnoceny kapacity článků, které vykazují klesající tendenci až na článek bez příměsi. Nejvyšší kapacity byly naměřeny na elektrodách s příměsí 0,63 % C a 1,3 % C.



Obrázek 3: Kontaktní odpor a odpor aktivní hmoty.

3.3. PSoC REŽIM

Takto připravené články byly podrobeny režimu PSoC, který nabývá 4 stavů – 25 s nabíjení, 3 s stání, 25 s vybíjení a 3 s stání. Během měření byly měřeny kontaktní odpory R_k a odpory aktivních hmot R_m jednotlivých článků. Naměřené R_m bylo ve většině elektrod asi 2 krát vyšší než R_k . Tento úkaz se lišil pouze u elektrody s 5 % C. Všechny hodnoty se pohybovaly v řádu jednotek až desítek mΩ. Zajímavý je pokles R_k pro příměsí 1,3 %.

4. ZÁVĚR

Se zvyšujícím se obsahem příměsi v NAM klesá maximální dosažitelné napětí na článek. Nejvyšší kapacitu vykazoval článek s příměsí 0,63 % C, dále s 1,3 % C, který měl při cyklování nejnižší hodnoty kontaktních odporů jednotlivých žebek. Tyto výsledky mají pravděpodobně vzájemnou souvislost a ukazují, že pro prodloužení životnosti baterie budou pravděpodobně nejvíce vhodné NAM s příměsí 0,63 % až 1,3 % C. Výsledky, které by toto potvrdily však ještě nejsou doloženy, jelikož experimenty nebyly prozatím dokončeny.

LITERATURA

- [1] Bača, P.: Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olovňých akumulátorů VRLA, VUTIUM, Brno, 2007, ISBN 978-80-214-3519-3
- [2] Pavlov, D., Rogachev, T., Nikolov, P., Petkova, G.: Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries, Dostupné na [www: http://www.sciencedirect.com/](http://www.sciencedirect.com/)