

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

Jaroslav ŠTAFL, Master Degree Programme (5)
Dept. of Electrical and Electronic Technology, FEEC, BUT
E-mail: jarstaf@centrum.cz

Supervised by: Dr. 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

Akumulátor byl dlouhou dobu používán v automobilech jen jako zařízení pro výrobu elektrického proudu potřebného pro nastartování spalovacího motoru. V dnešní době se však pozornost v automobilovém průmyslu začíná upínat i k elektromobilům a v poslední době zejména k přechodnému článku mezi automobilem na klasický spalovací pohon a elektromobilem - hybridnímu elektrickému vozidlu (HEV). Toto vozidlo bude poháněno elektromotorem napájeným (proti klasickému elektromobilu) poměrně malým akumulátorem trvale dobíjeným pomocí (proti klasickému automobilu) poměrně malého spalovacího motoru, pracujícího v režimu optimálních konstantních otáček s minimem exhalací.

Jako jeden z možných zdrojů pro HEV se ukazuje ekonomicky výhodný olovený akumulátor. Aby akumulátory pro HEV byly schopny přijímat el. náboj při vysokých rychlostech nabíjení (např. při rekuperačním brzdění) musí pracovat v režimu částečného nabití (PSOC) neboť v nabitěm stavu se schopnost přijímání náboje oloveným 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. Tyto mechanismy poruch jsou dávány do souvislosti s ireverzibilní (nevratnou) sulfatací především záporné

elektrody. Kromě hledání nových typů aditiv aktivní hmoty nabízí možnosti řešení také optimalizace proudového kolektoru (rozmístění praporců), prevence teplotní nestability, optimalizace poměrů kyslíkového cyklu a vlivu přítlaku.

2 ROZBOR

Pro výzkum vlivu rychlého cyklování v režimu PSOC na užité vlastnosti záporných elektrod jsme se v první fázi věnovali sledování vlivu uhlíku ve formě grafitu přidaného do záporné aktivní hmoty. Bohatý sortiment grafitů jsme získali od tuzemského výrobce - firmy Maziva Týn s.r.o. v Týně nad Vltavou.

Pro experiment jsme vybrali grafity s velikostí zrna 400, 40 a 4 μm . Byla zhotovena sada 8 záporných experimentálních elektrod lišících se velikostí a množstvím grafitu přidaného do záporné aktivní hmoty, poslední, devátá elektroda byla srovnávací bez přídavku grafitu. Exp. elektroda se skládá z kolektoru, který je tvořen 10 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. Rozměr aktivní části sledované záporné elektrody byl 55 x 20 x 7mm s kapacitou okolo 2 Ah. Separátor oddělující kladnou a zápornou elektrodu byl ze skleněných vláken BG089GB056 firmy Hollingsworth & Vose (89 g/m^2 , tl. 0,56 mm). Elektrolyt v článku tvořil roztok H_2SO_4 $1,28 \text{ g/cm}^3$. Před začátkem měření byla provedena formace: cyklus 4 h nabíjecím proudem 0,2 A + 2 h stání v bezproudovém stavu, celkem 72 h nabíjení + 36 h stání v bezproudovém stavu. Po ukončení formace bylo provedeno 10 náběhových cyklů. Režim náběhového cyklování: vybíjení čtyřhodinovým proudem 0,5 A, nabíjení konstantním proudem 0,5 A s napětovým omezením 2,45 V po dobu 8 h, t.j. 2 cykly denně.

Před vlastním experimentem cyklování v režimu PSOC byly články vybity na 70 % kapacity určené na předcházejícím cyklu a zapojeny do série. Vybíjecí a nabíjecí proud byl nastaven shodně na 2,5 A, doba nabíjení 15 s, vybíjení 10 s (nabíjeno bylo na 150 %), V průběhu experimentu bylo zaznamenáváno celkové napětí jak na konci nabíjení tak na konci vybíjení. Bylo provedeno cca 14000 cyklů. Nejlepší výsledky byly pozorovány u elektrod obsahující grafit o velikosti zrna 4 μm . Ty na konci nabíjení vykazovaly nejmenší a na konci vybíjení naopak největší napětí. Navíc po ukončení experimentu bylo v aktivní hmotě nalezeno nejmenší množství síranů. Naopak nejhorší výsledky vykazovaly elektrody s obsahem grafitu o velikosti 40 μm a 400 μm .

Proto pro další experimenty byl vybrán jako přísada do aktivní hmoty záporné elektrody pouze grafit o velikosti zrn 4 μm . Byly zhotoveny 4 dvojice záporných elektrod a to s 5, 2,5, 1 a 0,5 % grafitu o této velikosti zrna. Devátá elektroda byla opět srovnávací bez obsahu grafitu. Tyto elektrody tentokrát jen o tloušťce asi 2,5 mm měly počáteční kapacitu okolo 1,5 Ah. Zkušební články byly vytvořeny obdobně jako v předcházejícím případě.

S takto připravenými elektrodami byly dosud provedeny 3 experimenty s cílem optimalizace cyklovacího procesu. Před počátkem každého dalšího experimentu byly vlastnosti článků vyrovnány několika cykly srovnatelnými s cykly náběhovými a články byly vybity na 50 % kapacity zjištěné na předcházejícím cyklu.

1. experiment.

Režim cyklování: Vybíjecí i nabíjecí proud shodně 1 A po dobu 10 s. Nabíjeno bylo bez napětového omezení. Mezi nabíjením a vybíjením byly elektrody ponechány vždy 2 s v bezproudovém stavu. Bylo provedeno cca 6000 cyklů. U 3 elektrod (s 5 %, 2,5 % a 1 % grafitu) zjištěno přepólování článků způsobené zhroucením potenciálů záporných elektrod. Na konci nabíjení prudce stoupl napětí u článku s 1 % C.

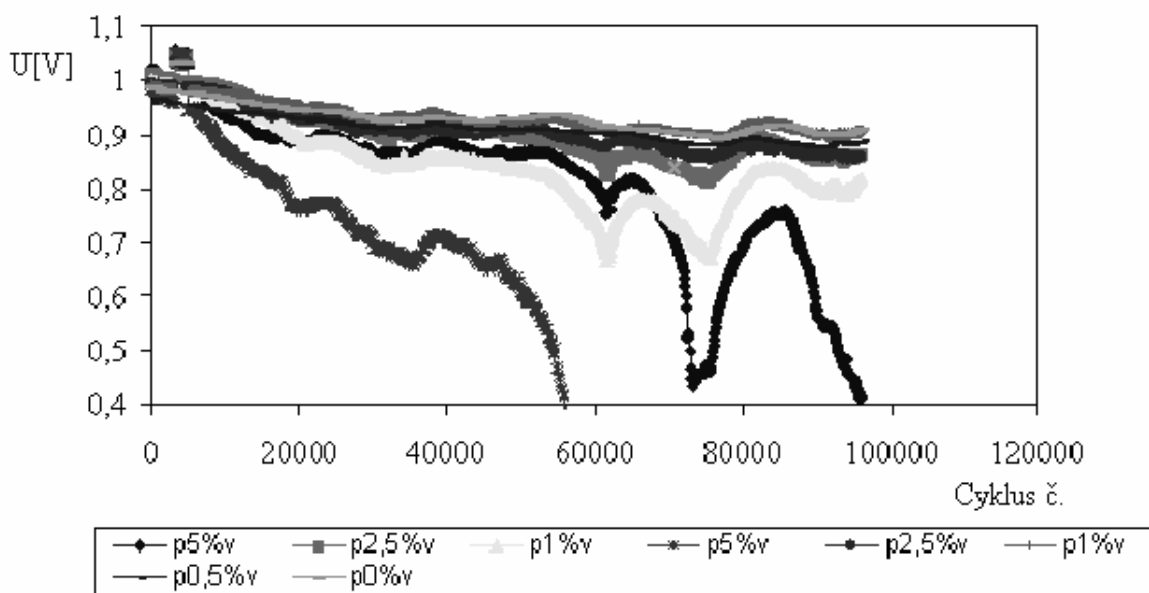
2. experiment.

Režim cyklování: Vybíjecí i nabíjecí proud shodný 1 A. Doba vybíjení 10 s, nabíjení 10,5 s napětovým omezením 2,46 V na článek. Mezi nabíjením a vybíjením byly elektrody rovněž ponechány vždy 2 s v bezproudovém stavu. Bylo provedeno cca 9000 cyklů. Poté experiment ukončen z důvodu vybití záporných elektrod. Elektrody s obsahem 5 % C odstaveny po 3300 cyklu (vysoké napětí na konci nabíjení) resp. po 6000 cyklu (vybití záporné elektrody).

3. experiment.

Režim cyklování: Vybíjecí i nabíjecí proud shodný 1 A. Doba vybíjení 10 s, nabíjení 20 s s napětovým omezením 2,46 V na článek. Mezi nabíjením a vybíjením byly elektrody rovněž ponechány vždy 2 s v bezproudovém stavu. Před počátkem experimentu byla odstavena jedna z elektrod s obsahem 0,5 % grafitu z důvodu její malé kapacity. Experiment není v současné době ještě ukončen. Dosud je provedeno cca 200 000 cyklů a v cyklování stále zůstávají 4 provozuschopné elektrody. Optimalizace cyklovacího procesu bude dále pokračovat.

2.1 GRAFY



Obr. 1: *Potenciál záporných elektrod vůči merkurosulfátové elektrodě na konci vybíjení*

PODĚKOVÁNÍ

Tento výzkum probíhá za podpory GAČR, konkrétní číslo projektu: 102/02/0794 a používá některých zjištění získaných v minulých letech týmem spolupracovníků z pracoviště elchem. zdrojů na Ústavu elektrotechnologie, FEKT, VUT, Brno