

THE EXAMINATION OF THE IMPACT OF ELECTROLYTE ADDITIVES TO INCREASE OF THE LIFE OF LEAD ACID BATTERIES

Ladislav Abrle

Master Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xabrle01@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Petr Bača

E-mail: baca@feec.vutbr.cz

Abstract: Lead acid accumulator serves as the primary power source for vehicles. The total lifetime is determined by the parameters identified in the production, but also handling the operation and maintenance. The aim of this work is to find a suitable type and concentration of additives in the electrolyte lead acid accumulator.

Keywords: Lead acid accumulator, electrolyte, additives, battery life

1. ÚVOD

Akumulátor má svoji určitou životnost, která je dána jednak velikostí akumulátoru, počtem článků akumulátoru, ale také způsobem zacházení s ním. Přílišné vybíjení způsobuje sulfataci elektrod, čímž akumulátor postupně ztrácí svoji kapacitu a tím rychleji stárne. Jednou z možností, jak zamezit těmto nechťeným procesům v akumulátoru a tím prodloužit jeho životnost, se jeví použití aditiv. Tento příspěvek se zabývá aditivou přidávanými do elektrolytu. Při použití aditiv je nutné brát zřetel na jejich přesné dávkování.

2. OLOVĚNÝ AKUMULÁTOR

Olověný akumulátor se skládá ze dvou elektrod, které se skládají z proudového nosiče (kolektoru) a aktivní hmoty, která má co největší aktivní povrch. Elektrody jsou zality elektrolytem. Jako elektrolyt se používá kyselina sírová H_2SO_4 , která je rozředěna v příslušném poměru s destilovanou vodou H_2O . Nejčastěji se používá 38-41% roztok kyseliny sírové H_2SO_4 . Kladné elektrody mají tvar mřížky a jsou vyplněny pastou. U kladných elektrod jsou umístěny elektrody záporné, které jsou od kladných odděleny separátorem. Napětí jednoho článku bývá $U = 1,75V$ až $2,1V$. Jestliže napětí článku dlouhodobě klesne pod dolní uvedenou mez, začíná nevratný chemický chod, kdy se rekrytalizací vytváří velké krystaly nerozpustného síranu olovnatého $PbSO_4$, který akumulátor ničí. U běžných startovacích olověných akumulátorů se životnost při správném zacházení pohybuje kolem 3 let což je přibližně 1000 nabíjecích cyklů. [1][2]

2.1. ADITIVA ELEKTROLYTU

Bylo provedeno mnoho pokusů za účelem pochopit elektrochemické chování elektrod olověného akumulátoru v roztoku kyseliny sírové obsahující různé druhy přidaných látek. Účelem studií bylo nalézt vhodné přísady elektrolytu kyseliny sírové s cílem ovlivnit fyzikálně chemické chování elektrod a děje způsobující zkracování životnosti a zhoršující vlastnosti elektrod i celého akumulátoru. Např. jednou z prací byla problematika kyseliny fosforečné [3]. Při použití kyseliny fosforečné jako aditiva s koncentrací 20g/l byl zjištěn pozitivní účinek na potlačení vzniku vodíku na záporné elektrodě a tím zlepšení celkových vlastností článku. Další práce se zabývala kyselinou citronovou [4], kde byl zkoumán vliv kyseliny citronové o koncentraci 2 g/l až 6 g/l. Přítomnost kyseliny ci-

tronové byla přínosná pro nabíjení a vybíjení, ale při koncentraci kyseliny citronové vyšší než 6g/l vznikalo velmi velké množství vodíku. Pro experiment měření bylo použito aditiv Mečta, Amper Plus a ACCu-craft.

2.2. VÝROBA EXPERIMENTÁLNÍCH ELEKTROD

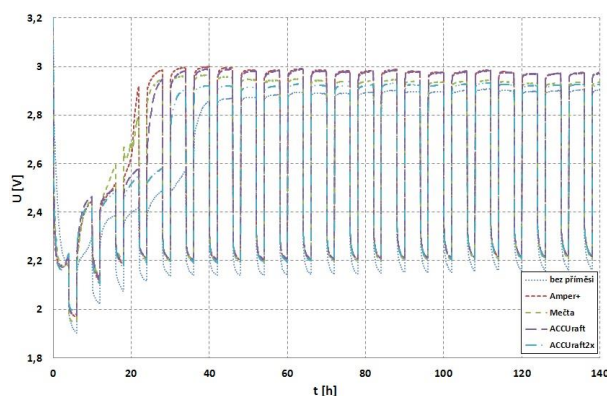
Pro měření bylo použito experimentálních elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žeber. Elektroda se skládá z 10 žeber. Z toho je 8 užších pro měření vnitřního odporu a 2 silnější žebra, která slouží jako nosný prvek elektrody. K jednotlivým žebřům jsou připojeny barevně rozlišené vodiče. Elektroda je zalita z obou stran v epoxidové pryskyřici.

2.3. VLASTNÍ EXPERIMENT

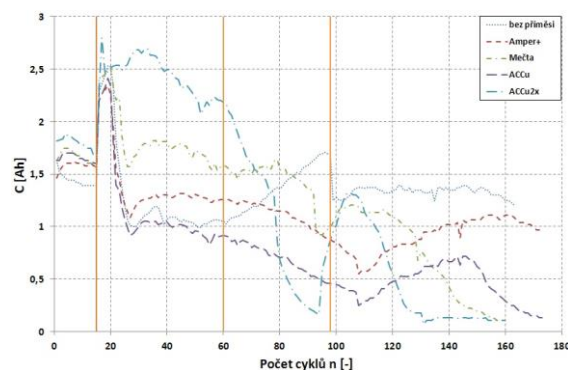
Pro měření bylo vytvořeno 10 elektrod, které byly napastovány standardní kladnou a zápornou aktivní hmotou bez dodatečných příměsí. Ty byly složeny spolu se separátory ze skelných vláken do článků. Takto připravené články byly vloženy do bateriových nádob a zality elektrolytem roztoku kyseliny sírové H_2SO_4 . Pak byly do elektrolytu přidány aditiva Mečta, Amper Plus a Accu-craft. Jeden z článků byl ponechán bez aditiv jako kontrolní. Poté následoval proces formování elektrod.

Proces formování je nutný z důvodu vytvoření velkopovrchové struktury nabitě aktivní hmoty na povrchu obou elektrod. Nabíjení probíhá proudem $I_{nab} = 0,2A$ po dobu $t = 4$ hodin. Poté po dobu $t = 2$ hodiny proud neprotéká (formační cyklus). Formační cyklus nabíjení a stání se opakuje 24x. Proces formace je vidět na obr. 1. Jednotlivé elektrody se postupně ustalují na maximální hodnotě napětí článků při přebíjení. Toto napětí by mělo odpovídat hodnotě $U = 2,75$ až $2,85V$. Ačkoliv by měli elektrody dosahovat stejných hodnot, protože jsou vytvořeny stejnou metodou, tak mají rozdílné napěťové průběhy již od začátku cyklování. Maxima napětí při formaci článků, kterého bylo při experimentu dosaženo, je pro článek bez příměsí $2,89V$, u přípravku Amper Plus $2,99V$, u přípravku Mečta $2,96V$, u přípravku ACCu-craft $2,98V$ a u přípravku ACCu-craft2x $2,92V$.

Při procesu formace se vybitý stav kladné i záporné elektrody ($PbSO_4$) postupně mění na nabitou formu (Pb na záporné a PbO_2 na kladné) a napětí se postupně zvyšuje od $2,15V$ k $2,45V$. Při dosažení druhého nabíjecího stupně (cca $2,6V$) se dodávaná energie při formaci spotřebovává prakticky jen na elektrolýzu vody, na vývoj plynného kyslíku a vodíku. Napětí elektrod dosáhlo nad $2,6V$ u článku bez příměsí při 7. cyklu, což odpovídá postupnému proformování daného článku. U článků s aditivem došlo k překročení napětí $2,6V$ daleko rychleji a to u přípravku Amper Plus při 4. cyklu, u přípravku Mečta při 4. cyklu, u přípravku ACCu-craft při 5. cyklu, u přípravku ACCu-craft2x při 6. cyklu. Také konečné dosažené napětí u článků s aditivem mělo vyšší hodnoty než u srovnávacího článku. Příměs aditiv měla negativní vliv na formaci elektrod, proto byla aktivní hmota elektrod nedokonale proformována s relativně velkým množstvím nezreagovaných síranů. Předpokládáme také, že působením aditiv došlo ke zvýšení vnitřního odporu článků s důsledkem zvýšeného napětí článků při formačním nabíjení.



Obrázek 1: Průběh formace článků



Obrázek 2: Kapacity článků

Po formaci následoval režim cyklického nabíjení a vybíjení článků. Cyklus je rozdělen do 4 etap, což je vidět v průběhu kapacit jednotlivých článků viz obr. 2.

V 1. části probíhal cyklus nabíjení konstantním proudem 0,7A s napětovou limitací 2,45V. Konec nabíjení byl v 8:00 hodin, po kterém následovalo vybíjení konstantním proudem stejné velikosti jako při nabíjení (0,7A), jehož konec byl definován poklesem napětí pod hodnotu 1,6V a poté následovalo znovu nabití. Jeden cyklus trval 1 den a články nabíjení obdržely asi 101% náboje z předchozího vybíjení. Ve 2. části probíhalo nabíjení bez napětového omezení pětihodinovým proudem C_5 určeným z 1. Naměřené kapacity, dokud článek neobdržel 120% odebraného náboje z předchozího vybíjení. Pak článek zůstával v nabitém stavu ve stavu stání. Další den v 10:00 byl článek vybíjen konstantním proudem 0,7A do konečného napětí 1,6V, a poté dochází k nabíjení článku. Jeden cyklus nabití a vybití článku trval 1 den. Ve 3. části zůstává nastavení nabíjení a vybíjení stejná jako ve 2. části pouze s rozdílem u nabíjení, kdy je nabíjeno s napětovou limitací 2,45V. V této části článek při nabíjení obdržel 105% odebraného náboje z předchozího nabíjení. Pak článek zůstává v nabitém stavu ve stání. Další den v 10:00 je článek vybíjen opět do konečného napětí 1,6V a opětovně dochází k nabíjení článku. Jeden cyklus nabití a vybití článku trval 1 den. Před začátkem 4. části byly vyměněny separátory ze skelných vláken mezi elektrodami. Tato část pak měla stejné nastavení parametrů jako část první. Jeden cyklus nabití a vybití článku trval 1 den.

3. ZÁVĚR

Experiment režimu cyklování nabíjení a vybíjení článků akumulátoru trval celkem 7 měsíců. Přidání aditiv před formací článků mělo negativní vliv již na proces formace a zřejmě následně ovlivnilo celkovou životnost jednotlivých článků. U jednotlivých článků s aditivou nedošlo k dostatečnému proformování a ani první etapa experimentu nevedla k doformování. Vyšší vnitřní odpor článků způsobil při nabíjení rychlý vzrůst napětí k 2,45V a předčasné omezování proudu s jeho velmi nízkou konečnou hodnotou. K doformování článků došlo až ve 2. etapě cyklu nabíjení a vybíjení článků.

V první části aditiva zvýšily kapacitu článků, ve druhé etapě došlo k prudkému nárůstu kapacity všech článků, což odpovídá dodatečnému proformování elektrod a následnému poklesu. Ve třetí etapě kapacita článků s aditivou klesala rychleji než článku bez aditiv. Na konci provedeného experimentu měl největší kapacitu článek bez příměsí. Na konci experimentu byl nalezen rozpad aktivní hmoty kladné elektrody.

Celkově lze shrnout, že přidání aditiv do elektrolytu před formací nepotvrdilo zlepšení parametrů článků a zvýšení jejich životnosti. Z analýz průběhů jednotlivých částí experimentu lze usoudit, že aditiva způsobila tvorbu pasivační vrstvy na povrchu kladné elektrody s následnými problémy při formaci i dalších částech experimentu. Možný pozitivní účinek aditiv do elektrolytu by se mohl projevit při přidání až do plně funkčních, kvalitně naformovaných článků.

REFERENCE

- [1] Energyweb: *Encyklopedie energie. Olověný akumulátor* [online]. [cit. 2012-4-2]. Dostupné z <http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=2&slovník_page=olov_akumul.html>
- [2] Heinemann, D.: *Strukturen von Batterie- und Energiemanagementsystemen mit Bleibatterien und Ultracaps*. Berlin: Fakultät IV – Elektrotechnik und Informatik der Technischen Universität Berlin, 2007. 191 s.
- [3] Venugopalan, S.: *Influence of phosphoric acid on the electrochemistry of lead electrodes in sulfuric acid electrolyte containing antimony*. Journal of Power Sources. 1993, č. 46, s. 1 - 15.
- [4] Wei, G-L., Wang, J-R.: *Electrochemical behaviour of lead electrode in sulfuric acid solution containing citric acid*. Journal of Power Sources. 1994, č. 52, s. 25 - 29.