

# INFLUENCE ADMIXTURE IN LEAD-ACID BATTERY FOR HYBRID ELECTRIC VEHICLES

**Marek Svoboda**

Bachelor Degree Programme (3), FEEC BUT  
E-mail: xsvobo04@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Radek Bilko  
E-mail: xbilko00@stud.feec.vutbr.cz

## ABSTRACT

Lead-acid batteries of hybrid electric vehicles (HEV) are functioning in PSoC regime (Partial State of Charge). In PSoC regime new fail mechanisms occur. These mechanisms usually lead to nonreversible sulphation of negative electrodes.

Main aim of this research is to avoid negative electrode sulphation and to improve lifetime of lead-acid accumulators used in HEV.

## 1. ÚVOD

Trendem dnešní doby je snižování využití fosilních paliv a s tím související snížení produkce znečištění. Velký podíl na vzniku znečištění ovzduší mají automobily. Patrné je to především ve velkých městech, kde je znečištění ovzduší způsobené automobilizmem největší. Dalším důvodem pro hledání alternativních zdrojů pohonu je zmenšování zásob ropy a neustále kolísající cena pohonných hmot.

Jedno z možných řešení výše popsaných problémů je použití hybridních a elektrických vozidel. Hybridní elektrická vozidla (HEV) zachovávají výhody benzínových a naftových motorů, jako je dlouhý dojezd, a odstraňují jejich nedostatky použitím elektromotoru. Vozidlo je navíc vybaveno generátorem, který v době, kdy je spalovací motor méně zatížen nabíjí akumulátor. V závislosti na okolnostech jízdy se využívá buď spalovací motor nebo elektromotor. Akumulátory využívané v hybridních vozidlech se za jízdy průběžně dobíjejí, proto jsou menší než akumulátory využívané v elektromobilech.

Jako systém pro uchování energie lze použít, mimo jiné olověný akumulátor. Akumulátory pro hybridní elektrická vozidla musí pracovat tak, aby byly schopny nabíjet se například při rekuperačním brzdění. Proto je používán režim částečného nabití (Partial State of Charge, PSOC), kdy je akumulátor nabit přibližně z 50% a přijímání elektrického náboje je velmi efektivní i při vysokém nabíjecím proudu například při rekuperačním brzdění. V režimu částečného nabití ale dochází k nežádoucím jevům, které se projevují ztrátou kapacity a ztrátou nabíjecí schopnosti. Tyto jevy jsou označovány jako PCL.

Jednou z možností jak předejít nežádoucím jevům je nalezení nových příměsí do aktivních hmot olověných akumulátorů.

## 2. POPIS OLOVĚNÝCH ČLÁNKŮ POUŽÍVANÝCH V HEV

V hybridních vozidlech se používají především VRLA akumulátory. Jsou to bezúdržbové akumulátory se znehybněným elektrolytem (kyselina sírová je ve formě gelu, nebo je nasáknutá v separátoru ze skelných vláken) a pojistným přetlakovým ventilem. Dosáhne-li plyn předem definovaného tlaku, umožní ventil jeho upuštění. Ventil je nesnímatelný, tudíž do článku nelze doplňovat elektrolyt. VRLA akumulátory neobsahují elektrolyt v kapalném skupenství, proto mohou pracovat v libovolné poloze. V článku probíhá účinná rekombinace vodíku a kyslíku zpět na vodu. [1]

### 2.1. REAKCE PROBÍHAJÍCÍ V OLOVĚNÉM ČLÁNKU

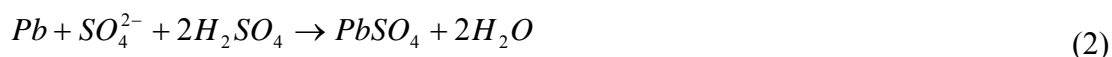
Při nabíjení se v roztoku vytvářejí další molekuly kyseliny sírové a elektrolyt houstne. Po ukončení nabíjení vznikne článek, jehož záporná elektroda je potažena vrstvou houbovitého šedého olova a kladná elektroda je potažena vrstvou červenohnědého oxidu olovičitého  $PbO_2$ . Napětí takového článku je přibližně 2V.

celková nabíjecí reakce je:



Vybíjecí reakce jsou přesně opačné než nabíjecí. Při vybíjení se snižuje hustota elektrolytu a na obou elektrodách vzniká síran olovičitý  $PbSO_4$ .

celková vybíjecí reakce je:



### 2.2. DEGRADAČNÍ MECHANIZMY VRLA BATERIÍ PŘI REŽIMU PSOC

V režimu PSOC trpí olovené akumulátory sulfátováním záporných elektrod. Sulfatace spočívá v přeměně jemně zrnitého síranu olovnatého na větší krystaly, které již nemohou být nabíjením přeměněny zpět na houbovitě olovo. Sulfatace je nevratný proces.

PCL-1 efekt je způsoben vytvořením pasivační vrstvy na rozhraní mřížky a aktivní hmoty.

PCL-2 efekt se vyskytuje v kladné aktivní hmotě, kde dochází k izolaci vzájemně spojených částíček  $PbO_2$ , které následně nevratně sulfatují.

PCL-3 efekt je spojován s nedostatečným nabíjením. Nastává, když při nabíjení dosahuje kyslíkový cyklus významných rychlostí a celý nabíjecí proud je převeden na teplo. V současné době je tento efekt považován za hlavní příčinu selhání VRLA baterií v HEV aplikacích. [2]

## 3. SLEDOVÁNÍ VLIVU PŘÍMĚSÍ NA VLASTNOSTI ZÁPORNÝCH ELEKTROD V REŽIMU PSOC V HERMETIZOVANÉM STAVU

### 3.1. METODIKA MĚŘENÍ

Na našem pracovišti se snažíme napodobit pracovní režim olovených akumulátorů v hybridních automobilech. Využíváme cyklovací režim Power Assist podle metodiky ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium), který byl upraven pro použití v naší laboratoři. nabíjení 25s – stání 3s – vybíjení 25s – stání 3s

Článek je nabitý na 50% svojí maximální kapacity a podroben cyklovacímu režimu. Toto cyklování je ukončeno ve chvíli, kdy napětí článku na konci vybíjení poklesne pod 1,6V.

### 3.2. ZVOLENÉ PŘÍMĚSY DO AKTIVNÍ HMOTY ZÁPORNÝCH ELEKTROD

V předchozích experimentech [3] bylo zjištěno, že nejlepší vliv na užité vlastnosti záporných elektrod v olověných akumulátorech v režimu PSOC mají příměsí o velikosti zrna přibližně 4 $\mu$ m. Při experimentu bylo použito 4 sad záporných elektrod lišících se množstvím a typem příměsí:

1%C (typ CR2996 fy. Maziva Týn spol. s.r.o., prům. velikost zrn cca 4  $\mu$ m, měrný povrch cca 13 m<sup>2</sup>/g)

1%TiO<sub>2</sub> (velikost zrn 1 – 3  $\mu$ m, výrobce Lach-Ner a.s.)

1% Bílý korund Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1200, velikost zrn 2 – 3  $\mu$ m, výrobce Carborundum Electric, Benátky, ČR)

Bez příměsí

### 3.3. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Během prvního PSOC cyklování bylo provedeno cca 15000 cyklů. Všechny články dosáhly podobného počtu cyklů. Je pravděpodobné, že během tohoto cyklování stále ještě nebyla aktivní hmota plně zformována.

V druhém PSOC cyklování dosahují články s příměsí 1%C a 1% TiO<sub>2</sub> výrazně vyššího počtu cyklů (cca 90000 cyklů) oproti článku bez příměsí a článku s příměsí 1% bílého korundu (cca 25000 cyklů). Je pravděpodobné, že již došlo k proformování záporné aktivní hmoty.

## 4. ZÁVĚR

Je pravděpodobné, že příměsí uhlíku a oxidu titaničitého v aktivní hmotě záporných elektrod působí pozitivně. Předpokládáme, že příměsí přidané do aktivní hmoty zmenšují sulfataci záporných elektrod. Tím zabraňují předčasné ztrátě kapacity a prodlužují životnost elektrod. Lze tudíž předpokládat, že princip pozitivního vlivu aditiva v záporné aktivní hmotě ve VRLA člancích je založen na mechanickém působení, kdy zřejmě zvyšuje množství zárodečných center, na kterých dochází při vybíjení ke krystalizaci PbSO<sub>4</sub>. Množství a velikost krystalů PbSO<sub>4</sub> v objemu aktivní hmoty je pak rovnoměrnější a zvyšuje se množství aktivní hmoty, které lze využít pro vybíjení/nabíjení.

## LITERATURA

- [1] VANĚK, J.; KŘIVÁK, P.; NOVÁK, V.. Alternativní zdroje energie [online]. Brno: FEKT VUT, 2006. Dostupný z WWW <<http://www.feec.vutbr.cz/et/>>.
- [2] BILKO, R. Vliv aditiv záporné aktivní hmoty na životnost, vnitřní odpor a další parametry olověného akumulátoru: diplomová práce. Brno: VUT FEKT, 2006. 54s.
- [3] BAČA, P.; CALÁBEK, M.; LÁBUS, R.; KŘIVÍK, P.; MICKA, K.; BILKO, R. Studies of doped negative VRLA battery electrodes. In 7th INTERNATIONAL CONFERENCE ON LEAD-ACID BATTERIES. 7. Varna, Bulharsko: Bulgarian Academic of Science, 2008. s. 17-21.