

## Vliv $Ti_4O_7$ na chování NAM olověného akumulátoru

K. Tonar, P. Tošer, P. Bača

Ústav Elektrotechnologie, VUT Brno Fakulta Elektrotechniky a komunikačních technologií, 602 00 Brno, Česká republika, E-mail: e-mail: xtonar01@stud.feec.vutbr.cz

### Anotace:

Olověné akumulátory hybridních vozidel (HEV) pracují ve stavu částečného nabití (PSoC). Záporné elektrody akumulátorů trpí nízkou schopností příjmu elektrického náboje. Jejich životnost je závislá na rychlosti vývoje síranu olovnatého  $PbSO_4$  na záporných elektrodách. Příměsími některých forem uhlíku a  $TiO_2$  do aktivních hmot a případným dodatečným přitlakem na elektrodový systém můžeme zvýšit schopnost příjmu náboje a snížit sulfataci záporných elektrod. Na trhu se objevuje moderní materiál EBONEX ( $Ti_4O_7$ ), který kombinuje vlastnosti obou zmíněných příměsí a mohl by být vhodný i jako aditivum do záporné aktivní hmoty (NAM) olověného akumulátoru. Článek navazuje na problematiku prezentovanou na konferenci NZEE 2012.

### Anotation:

Lead-acid batteries of hybrid vehicles (HEV) are working in a partial state of charge (PSoC). The negative electrode of batteries have low capacity of electric charge reception. Their lifetime is dependent on the rate of development of lead sulfate  $PbSO_4$  on the negative electrodes. We can improve capacity of electric charge reception and reduce sulphation of negative electrodes using admixture of some forms of carbon and  $TiO_2$  into active materials and additional pressure on the electrode system. EBONEX ( $Ti_4O_7$ ) is the new material. He combines a properties of carbon and  $TiO_2$ . He can be suitable as an additive to the negative active material (NAM).

## ÚVOD

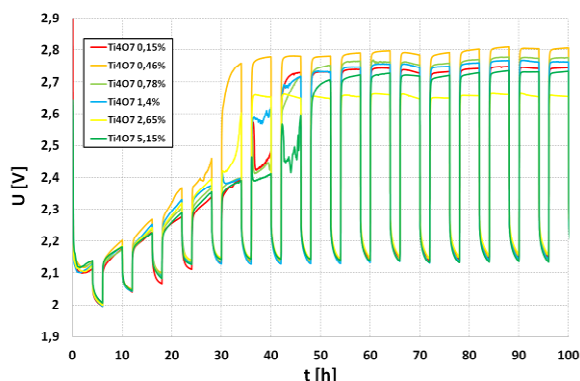
Studie chování článků olověných akumulátorů s příměsí  $Ti_4O_7$  v záporné aktivní hmotě byla provedena na základě sestavení sady experimentálních článků s kolektorem a s nespojitým systémem rovnoběžných žebér.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Bylo sestaveno šest experimentálních elektrod s rovnoběžným systémem planparalelní žebér. Tyto byly napastovány zápornou aktivní hmotou dle jedinečné receptury. Rozměry elektrod byly 55mm x 20mm x 7mm. Aktivní hmota dopovaná příměsími Ebonexu o koncentracích 0,15%, 0,46%, 0,78%, 1,4%, 2,65% a 5,15%. Každá elektroda byla spolu se dvěma pozitivními a AGM separátory sestavena do elektrochemického článku a umístěna do měřicí nádoby, která umožňuje provoz v hermetickém stavu. Potenciály byly měřeny proti referenční kadmiové elektrodě. Články byly pro účely formace zaplaveny roztokem kyseliny sírové o hustotě 1,28 g·cm<sup>-3</sup>. Dále bylo provedeno 14 kondiciovacích cyklů. Následně pak byla kyselina z nádob odsáta a články byly zatíženy PSoC měřením v hermetickém stavu.

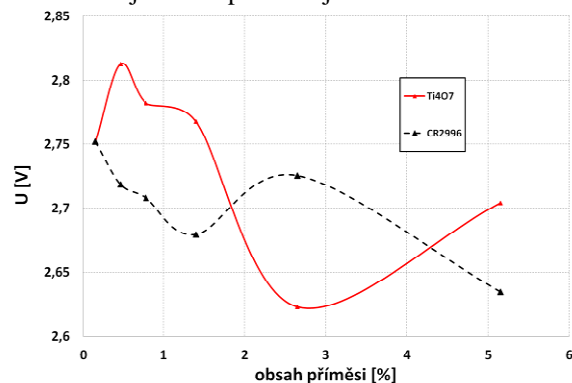
### Formace

Formační proces se skládal ze 17 cyklů, každý cyklus tvoří nabíjení proudem 0,2 A po dobu 4 hodin a dobou stání po dobu 2 hodin. Celá formace tedy trvala 102 hodin. Elektrody obdržely pětinašobek požadované kapacity.



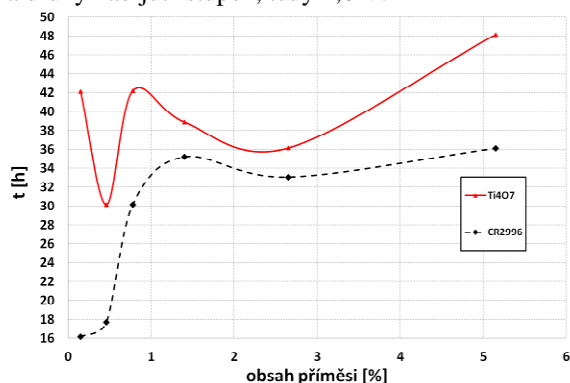
Obr. 1: Grafy průběhů formací jednotlivých elektrod s aditivem  $Ti_4O_7$

Průběhy napětí na člancích s jednotlivými příměsími jsou na Obr. 1. Je patrné, že elektrody dosáhly při formačním procesu různých konečných napětí na druhém nabíjecím stupni. Vše je zobrazeno na Obr.2.



Obr. 2: Závislost napětí na konci formace v porovnání s průběhy pro CR2996

Data uvedená v grafu jsou odečtena v čase 106 hodin. Elektroda s příměsí 0,46%  $Ti_4O_7$  dosáhla nejvyšších hodnot (2,82 V), zatímco elektroda s příměsí 2,65%  $Ti_4O_7$  dosáhla nejnižšího napětí (2,62 V). V grafu je zobrazen i průběh získaný v našem již provedeném experimentu. Oproti elektrodám s uhlíkem je však konečné napětí v úrovních příměsí uhlíku s nejdelsí životností při cyklování (0,8 – 1,2%) vyšší o asi 0,06 V [1]. Grafy na Obr. 3. ukazují, že proformování NAM nastává pro jednotlivé elektrody v různých časech. Mez, při které je aktivní hmota považována za proformovanou je na hranici přechodu z prvního na druhý nabíjecí stupeň, tedy 2,6 V.



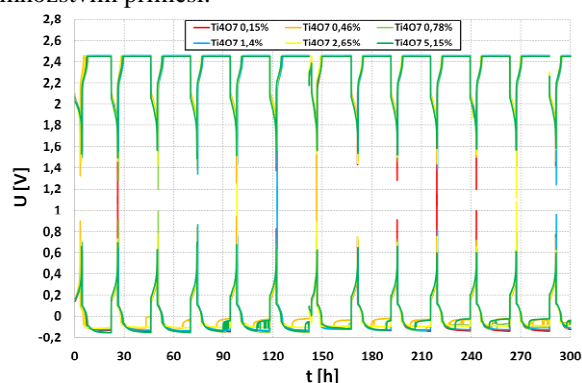
Obr. 3: Závislost času přechodu na 2. nabíjecí stupeň s průběhy pro CR2996

Formace elektrody s příměsí 0,46% ebonexu proběhla nejrychleji (30 hod.). Nejpomalejší formační proces byl zaznamenán na elektrodě s nejvyšším obsahem ebonexu (48 hod.). Průběh závislosti s příměsí uhlíku je k porovnání vyobrazen ve stejném grafu a vykazuje při stejném obsahu příměsí nižší čas formace. Tvar průběhu pro uhlík a ebonex je téměř totožný, pokud nebudeme uvažovat elektrodu s nejnižší příměsí ebonexu, která vykazuje výrazně vyšších hodnot. Ebonex však dosáhl celkově vyšších časů formací u všech zkoumaných elektrod a jednotlivé extrémy v průběhu jsou výraznější.

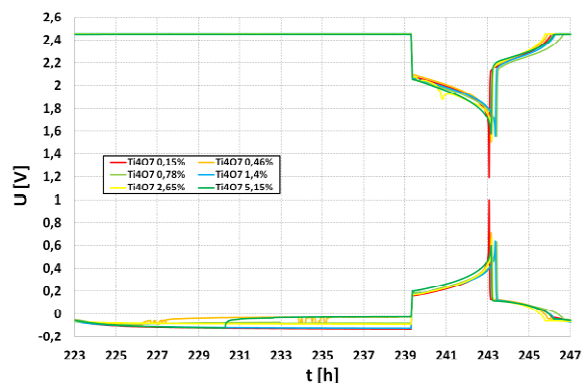
### DOD – kondicovací cykly

Po formaci bylo na elektrodách provedeno 14 kondicovacích (doformovacích) cyklů. V jednom cyklu byly elektrody vybity konstantním proudem 0,7 A na napětí 1,6 V a poté nabyty stejným proudem s napětovým omezením na 2,45 V. Jeden cyklus byl proveden vždy v délce jednoho dne viz. Obr. 4. Mezi sedmým a osmým cyklem došlo k výpadku proudu. Toto se projevilo anomálií ve všech průbězích při  $t = 142$  hod. a při osmých změřených hodnotách kapacit. Pokud průběhy napětí budeme fokusovat detailněji, zjistíme, že pokud byly elektrody zatíženy vybíjecím proudem 0,7 A, ihned jejich napětí pokleslo na určitou hodnotu počátečního vybíjecího napětí (viz Obr. 5.). Tato hodnota nebyla pro všechny zkoumané elektrody stejná. Vysvětlení je možné hledat v různé velikosti vnitřních odporů elektrod, které však nebyly při doformovacích cyklech měřeny. Hodnota

počátečního vybíjecího napětí elektrody s příměsí 0,46% ebonexu byla nejvyšší. Nejnižší hodnotu vykazovala elektroda s 5,15 % ebonexu. V rozmezí těchto dvou hodnot byly rozloženy všechny napětí ostatních elektrod s příměsemi ebonexu. Čím nižší bylo počáteční vybíjecí napětí, tím byl i rychlejší a strmější následující pokles. Jakmile napětí při vybíjení pokleslo pod úroveň 1,6 V, byly články ihned zatíženy nabíjecím proudem 0,7 A. Tato skoková změna u žádných z elektrod nezapříčinila vznik špičky napětí, jak bylo pozorováno v experimentu s uhlíky [1]. Doba nabíjení byla pro jednotlivé elektrody různě dlouhá, avšak nezávislá na době a rychlosti vybíjení stejných elektrod. Nebyla také nalezena žádná souvislost mezi dobou nabíjení a množstvím příměsí.



Obr. 4: Průběhy napětí a potenciálů při DOD cyklování

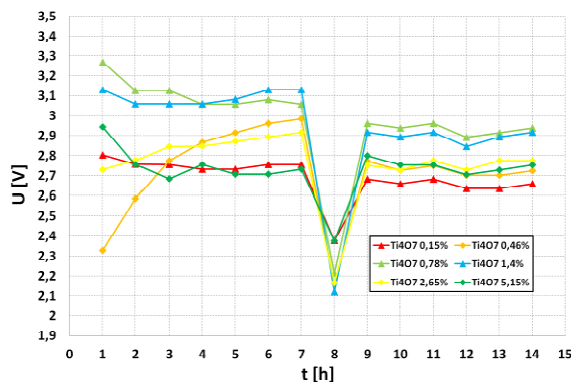


Obr. 5: Detail průběhů napětí a potenciálů při DOD cyklování

Z průběhů na Obr. 5. je patrné, že vzrůst potenciálu při vybíjení byl nezávislý na koncentraci dotovaného uhlíku. Potenciál na začátku nabíjení okamžitě spadl, avšak ne do záporných hodnot. Potenciály u všech elektrod při nabíjení dále nepatrně klesaly. Na konci nabíjení byly všechny potenciály na téměř stejné hodnotě u všech elektrod. Téměř skokový vzrůst potenciálu elektrod s příměsemi 0,46%, 0,78% a 5,15% byl pravděpodobně zapříčiněn nedostatečným kontaktem kadmiové měřicí elektrody s elektrolytem. Důkazem bylo zhoršování těchto parametrů se vzrůstajícím počtem DOD cyklů.

Vždy na konci každého cyklu byly změřeny kapacity elektrod. Dle všech měření měly kapacity mírně klesající trend viz Obr. 6. Z elektrod obsahujících

ebonexovou příměs dosáhla nejvyšších kapacit ta s obsahem příměsi 0,78%. Naopak nejnižší kapacity byly naměřené na elektrodě s obsahem 0,15% ebonexu.



Obr. 6: Průběhy kapacit elektrod mezi jednotlivými DOD cykly.

## PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporovaná specifickým vysokoškolským výzkumem na VUT v Brně č. FEKT-S-11-7.

## LITERATURA

- [1] BAČA, P., MICKA, K., KŘIVÍK, P., TONAR, K., TOŠER, P., *Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes*, Journal of Power Sources 196 (2011) 3988 – 3992.
- [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*, Journal of Power Sources 191 (2009) 58.
- [3] RAND, D., MOSELEY, P., GARCHE, J., PARKER, C.: *Valve – Regulated Lead – Acid Batteries*, Elsevier B.V., Amsterdam, 2004, ISBN 0-444-50746-9.