

Krzysztof Siczek

**Akumulatory
z siarkowymi katodami**

**Monografie Politechniki Łódzkiej
Łódź 2017**

Recenzenci:
prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski
dr Paulina Pórolniczak

Redaktor Naukowy Wydziału Mechanicznego
prof. dr hab. inż. Tomasz Kapitaniak

© Copyright by Politechnika Łódzka 2017

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223

tel. 42-631-20-87, 42-631-29-52

fax 42-631-25-38

e-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl

www.wydawnictwa.p.lodz.pl

ISBN 978-83-7283-839-1

Nakład 100 egz. Ark. Druk 8,5. Papier offset. 80 g, 70 x 100

Druk ukończono w sierpniu 2017 r.

Wykonano w Drukarni Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11

Nr 2226

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE.....	5
1. POJĘCIA PODSTAWOWE	7
1.1. Pojęcia ogólne akumulatorów	7
1.2. Wielkości charakteryzujące stan akumulatora.....	8
1.3. Dane techniczne akumulatora	8
2. WPROWADZENIE DO AKUMULATORÓW LITOWO-SIARKOWYCH	11
3. MECHANIZMY TRANSFERU WIELOSIARCZKÓW I ZANIKU POJEMNOŚCI	17
3.1. Pochodzenie transferu wielosiarczków.....	17
3.2. Wpływ transferu wielosiarczków na profil ładowania	19
3.3. Wpływ transferu wielosiarczków na pojemność ładowania-rozładowywania.....	20
3.4. Mechanizm zaniku pojemności	20
4. KONFIGURACJA OGNIWA	22
5. MATERIAŁY ELEKTRODY DODATNIEJ (KATODY)	25
5.1. Kompozyty typu węgiel-siarka	25
5.2. Kompozyty typu polimer-siarka.....	37
5.3. Siarczki organiczne	38
5.4. Inne materiały elektrody dodatniej	39
6. SPOIWA.....	42
7. ELEKTROLITY	44
7.1. Ciekłe elektrolity.....	44
7.1.1. Elektrolity oparte na eterze	45
7.1.2. Rozpuszczalniki	45
7.1.3. Sole litowe.....	49
7.1.4. Elektrolity oparte na cieczach jonowych	51
7.1.5. Elektrolity na bazie węgla.....	53
7.2. Stałe elektrolity	55
7.2.1. Stałe elektrolity polimerowe	56
7.2.2. Polimerowe elektrolity żelowe	58
7.2.3. Elektrolity bezpolimerowe.....	59
7.3. Dodatki Elektrolitowe	62
7.3.1. Azotany litu	62
7.3.2. Wielosiarczki.....	64
7.3.3. Pięciosiarczek fosforu.....	64

8. MATERIAŁY UJEMNEJ ELEKTRODY (ANODY).....	66
8.1. Mechanizmy powstawania dendrytów litowych	66
8.2. Anoda litowa	67
8.2.1. Chronione anody z metalicznego litu	68
8.3. Anoda grafitowa.....	70
8.4. Anoda krzemowa	70
9. SEPARATORY	72
10. AKUMULATORY TERMICZNE.....	74
10.1. Akumulatory typu Li-Al/siarczek żelaza	74
10.1.1 Anody	75
10.1.2. Katody	76
10.1.3. Elektrolit	78
10.1.4. Prototypy.....	78
10.2. Akumulatory typu Li-CoS ₂	79
10.3. Akumulatory typu Li-NiS ₂	79
10.4. Akumulatory siarkowo-sodowe.....	80
10.4.1. Konstrukcja akumulatora Na-S i jego katody.....	82
10.4.2. Anoda akumulatora Na-S	82
10.4.3. Elektrolit akumulatora Na-S	82
10.4.4. Konfiguracja akumulatora Na-S	83
10.4.5. Czynniki wpływające na pracę akumulatora Na-S	84
10.5. Akumulatory Al-S.....	88
11. AKUMULATORY Mg-S.....	90
12. AKUMULATORY Zn-S	95
13. MODELOWANIE AKUMULATORÓW	97
13.1. Modele akumulatorów kwasowo-ołowiowych i litowo-jonowych	97
13.2. Modele akumulatorów Li-S	97
13.3. Modele akumulatorów Na-S.....	99
13.3.1. Prosty model akumulatora	99
13.3.2. Model Thevenin akumulatora	100
13.3.3. Zmodyfikowany model akumulatora	100
13.3.3.1. Oporności ładowania i rozładowania, R _c i R _d	101
13.3.3.2. Oporność podczas cykli ładowanie-rozładowanie, R _{ic}	101
13.3.3.3. Napięcie obwodu akumulatora E	101
13.3.3.4. Model symulacyjny w programie PSCAD/EMTDC.....	102
14. PODSUMOWANIE	103
BIBLIOGRAFIA	104

WPROWADZENIE

Obserwowany obecnie rozwój samochodów elektrycznych i hybrydowych kojarzy się najczęściej z wykorzystaniem różnych akumulatorów litowo-jonowych do gromadzenia energii elektrycznej. Są one złożone z ogniw litowo-jonowych, które posiadają liczne zalety:

- wysoką energię właściwą i zdolność obciążenia, w porównaniu z akumulatorami kwasowymi,
- długie cykle i wydłużony czas przechowywania, przy czym są praktycznie bezobsługowe,
- wysoką pojemność, niską oporność wewnętrzną, dobrą wydajność kulombowską,
- prosty algorytm ładowania i stosunkowo krótki czas ładowania,
- niski poziom samorozładowania w porównaniu z akumulatorami NiCd i NiMH.

Mają one jednak szereg ograniczeń:

- wymagają obwodu zabezpieczającego przed stresem termicznym,
- podlegają degradacji w wysokiej temperaturze i przy wysokich napięciach,
- charakteryzują się powolnym ładowaniem w temperaturze zamarzania ($<0^{\circ}\text{C}$)
- mają ograniczenia ze strony przepisów transportowych dotyczących przewożenia większych ilości takich akumulatorów.

Oprócz ogniw litowo-jonowych pojawiły się ostatnio nowe typy ogniw charakteryzujących się wysoką gęstością gromadzonej energii. Wykorzystują one różne typy elektrod i elektrolitów. Jedną z ciekawych grup, której ostatnio poświęca się coraz więcej uwagi, są akumulatory wykorzystujące różne typy katod siarkowych, a wśród nich najliczniejszą podgrupę tworzą akumulatory litowo-siarkowe.

1. POJĘCIA PODSTAWOWE

Według pracy [1] akumulator jest urządzeniem, które przetwarza energię chemiczną w energię elektryczną i na odwrót. Niniejsza praca to podsumowanie, stanowi wprowadzenie do terminologii używanej do opisywania, klasyfikowania i porównania akumulatorów. Zdefiniowano zmienne używane do scharakteryzowania warunków eksploatacji akumulatora oraz opisano specyfikacje producenta stosowane do scharakteryzowania nominalnych i maksymalnych właściwości akumulatorów.

1.1. Pojęcia ogólne akumulatorów

- Ogniwa, moduły i pakiety – wysokonapięciowe akumulatory składają się z poszczególnych modułów i ogniw organizowanych (łączonych) szeregowo i równolegle. Ogniwo jest najmniejszą upakowaną formą akumulatora i zazwyczaj zapewnia napięcie rzędu od jednego do sześciu woltów. Moduł składa się z wielu ogniw na ogół połączonych albo równolegle, albo szeregowo. Pakiet baterii jest montowany przez połączenie modułów razem, ponownie albo szeregowo lub równolegle.
- Klasyfikacje akumulatorów – nie wszystkie akumulatory są sobie równoważne, nawet akumulatory oparte na tej samej chemii. Główny kompromis w rozwoju akumulatorów zachodzi między mocą i energią: akumulatory mogą być dużej mocy lub wysokiej energii, ale nie jednocześnie. Producenci często klasyfikują akumulatory za pomocą tych kategorii. Inną często wykorzystywaną klasyfikacją jest wysoka trwałość, co oznacza, że chemia została zmodyfikowana tak, aby zapewnić większą żywotność kosztem mocy i energii.
- Wielokrotności C i E {C- and E- rates} – podczas opisu akumulatora prąd rozładowania jest często wyrażany liczbowo jako wielokrotność wielkości C, w celu normalizacji w stosunku do pojemności akumulatora, która często bardzo różni się między akumulatorami. Wielokrotność wielkości C jest miarą prądu, przy którym akumulator jest rozładowywany, odniesionego do maksymalnej pojemności. Wielokrotność 1C oznacza, że prąd rozładowania rozładuje całkowicie naładowany akumulator w ciągu 1 godziny. W przypadku akumulatora o pojemności 100 ampero-godzin, to odpowiada prądowi rozładowania równemu 100 amperom. Wielokrotność 5C dla tego akumulatora odpowiada prądowi 500 amperów, a wielokrotność C/2 odpowiada prądowi 50 amperów. Podobnie, wartość (wielokrotność) wielkości E opisuje moc rozładowania.