Acumulatoare pentru autovehicule (1)

Acumulatorul acid cu plumb – analiza constructiv-functionala

1.1. Scopul si obiectivele lucrarii

Obiectiv general:

Obiective specifice: In urma efectuarii lucrarii studentii vor fi capabili:

- Sa explice scopul acumulatorilor auto
- Sa descrie constructia acumulatorilor conventionali, fara intretinere, hibrizi si a celor cu recombinare
- Sa defineasca principalele elemente ale acumulatorilor
- Sa explice reactiile chimice ce stau la baza functionarii acumulatorilor
- Sa descrie diferentele, avantajele si dezavantajele intre diferitele tipuri de acumulatori
- Sa aleaga acumulatorul corespunzator autovehiculului
- Sa prezinte principalele motive ce conduc la defectarea acumulatorilor
- Sa defineasca termenii specifici acumulatorilor auto: ciclare adanca, electrolit etc.

1.2. Conversia electrochimica a energiei

Un *electrod* este un conductor de ordinul I, electronic (metal, grafit) aflat în contact cu un conductor de ordinul II, ionic (soluție sau topitură de electroliți). La interfața conductor electronic/conductor ionic au loc reacții cu transfer de electroni care pot fi reacții de oxidare sau reacții de reducere. Dacă presupunem că un metal, M, este conductorul electronic şi o soluție de sare a lui care conține ioni M^{z+} este conductorul ionic reacțiile care pot avea loc sunt:

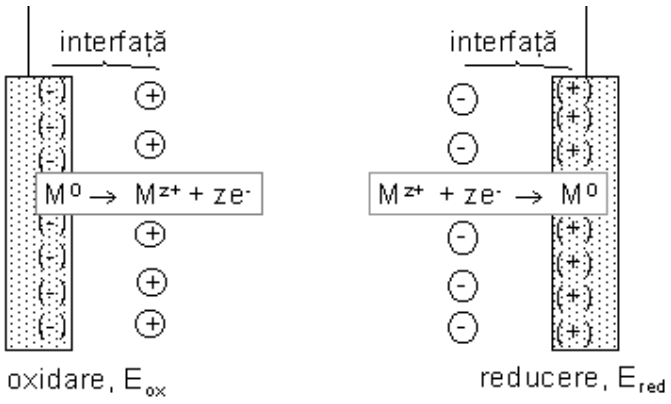


Fig. 1 Reacții de electrod

Electronii nu pot exista liberi în soluții de aceea în urma acestor reacții, *pe suprafața metalului* apar sarcini electrice. Datorită atracției electrostatice în apropierea suprafeței se vor afla particule încărcate electric (ioni), cu sarcini de semn contrar, realizând o interfață cu sarcini electrice separate numită *strat dublu electric*.

Stratul dublu electric are, simplist vorbind, structura unui condensator şi este caracterizat de o diferență de potențial numită *potențial de electrod*. Dacă reacția desfăşurată pe electrod este o oxidare, potențialul se numeşte *potențial de oxidare,* E_{ox}, iar o reacție de reducere este caracterizată de un *potențial de reducere,* E_{red}.

Pilele electrochimice sau *celulele galvanice* sunt sisteme în care reacțiile de la electrozi au loc spontan, când aceştia sunt reuniți printr-un circuit exterior (consumator). Acestea sunt sisteme producătoare de energie electrică.

Sediul proceselor de oxidare (polul negativ) este *anodul* iar sediul proceselor de reducere (polul pozitiv) este *catodul* pilei.

Potențialul unui electrod nu se poate determina în valoare absolută ci doar relativ la un alt electrod cu care alcătuieşte o pilă. Convențional, se determină potențialul electrozilor relativ la *electrodul standard de hidrogen, ESH*, pentru care se consideră $E_{ox} = E_{red} = 0$ V.

Un ESH este un electrod alcătuit dintr-o placă de platină pe care se barbotează hidrogen la 1atm, tot sistemul fiind imersat într-o soluție de acid clorhidric cu concentrația protonilor (H^+) 1m, la temperatura de 25^oC (298 K).

Metalele care funcționează ca anod într-o pilă având catodul ESH sunt metale active. Metalele care sunt catod într-o pilă având anodul ESH sunt metale pasive sau metale nobile.

Orice electrod poate funcționa într-o pilă fie ca anod fie ca şi catod, în funcție de electrodul partener; pentru un electrod dat $E_{ox} = -E_{red}$.

Potențialul de electrod depinde de natura materialului, M, de concentrația (molară) a speciilor ionice, c_{Mz+} şi de temperatură, T, conform cu *relația Nernst a potențialului de electrod.* Pentru un electrod pe care are loc o reacție de reducere forma acestei relații este dată de ec. (1):

$$M^{z+} + ze^- \rightarrow M^0$$

$$E_{red}(M, c_{M^{z+}}, T) = E^0_{red}(M) + \frac{RT}{zF} \ln c_{M^{z+}} \qquad (1)$$

unde: F este numărul lui Faraday (96489 C).

În condiții standard, la 298K şi 1atm, relația lui Nernst se poate scrie:

$$E_{red}(M, c_{M^{z+}}, T) = E^0_{red}(M) + \frac{0{,}059}{z} \lg c_{M^{z+}} \qquad (2)$$

Potențialul unui electrod, măsurat la 298 K, pentru care concentrația speciilor ionice este unitară, se numeşte *potențial standard de electrod*, E^0.

Uzual se caracterizează un electrod prin potențialul său de reducere. Reactivitatea unui metal (sau a unei specii ionice) poate fi apreciată prin potențialele standard de reducere, E_{red}^0. Metalele active au potențiale standard de reducere negative iar metalele pasive au potențiale standard de reducere pozitive.

Într-o celulă galvanică specia care are potențialul de reducere mai mic se oxidează la anod iar cea cu potențialul de reducere mai mare se reduce la catod deci:

$$E_{red}^{anod} < E_{red}^{catod} \quad \text{sau} \quad E_{(-)} < E_{(+)}. \qquad (3)$$

Convențional, o pilă se simbolizează descriindu-se lanțul electrochimic:

anod / electrolit / catod sau: *anod / electrolit anodic // electrolit catodic / catod*

Presupunem că o pilă funcționează după următorul lanț electrochimic, producând o diferență de potențial teoretică, E:

(-) $M_1 / M_1^{z1+} // M_2^{z2+} / M_2$ (+) cu: $E_{M1} < E_{M2}$ şi $E = E_{(+)} - E_{(-)}$ (4)

Potențialului E, întotdeauna pozitiv, se numeşte *forță electromotoare, f.e.m.,* şi se exprimă în volți.

În absența curentului electric (când pila nu furnizează curent) reacțiile care au loc la electrozi sunt reacții de echilibru; când se închide circuitul printr-un consumator, reacțiile de electrod decurg practic într-un singur sens (oxidare anodică şi reducere catodică).

$(-)\quad M_1 \rightarrow M_1^{z1+} + z_1e^-$

$(+)\quad M_2^{z2+} + z_2e^- \rightarrow M_2$

REMA: $M_1 + M_2^{z2+} \rightarrow M_1^{z1+} + M_2$

Reacția globală care descrie funcționarea unei pile se numeşte *reacție electromotrice activă, REMA.*

Când pila electrochimică funcționează, potențialele de lucru (E_i) corespunzătoare unui anumit curent cu intensitatea I, se vor modifica față de valorile de echilibru (E_e) datorită *proceselor de polarizare.* Procesele de polarizare au drept consecință apariția de *supratensiuni anodice*, h_a şi *supratensiuni catodice*, h_c,. Tensiunea de lucru (U) la un anumit curent cu intensitatea I va fi:

$$U = E_{i,2} - E_{i,1} = (E_{e,2} - h_c) - (E_{e,1} - h_a) = E - h_a + |h_c| \qquad (5)$$

Trecerea curentului prin pilă va fi însoțită şi de o cădere ohmică datorate rezistenței interioare a electrolitului, R, ce va diminua tensiunea de la borne:

$$U = E - (h_a + |h_c|) - RI \qquad (6)$$

Pilele electrochimice constituie o sursă alternativă de energie, nepoluantă şi silențioasă. Limitările utilizării lor sunt date în primul rând de rațiuni economice.

Pilele se clasifică în trei categorii:

- *pile primare* în care producerea de energie se realizează pe seama reactanților, existenți în pilă în cantități limitate şi care *nu se pot regenera* prin electroliză.
- *pile secundare* sau *acumulatori* în care reactanții, aflați în cantitate limitată în pilă *se pot regenera* prin electroliză.
- *pile de combustie* alimentate continuu cu reactanți în timpul funcționării.

1.3. Acumulatori acizi

Acumulatorul care îndeplineşte aproape ideal condiţiile anterior enumerate este acumulatorul cu plumb sau acumulatorul acid (G. Plante, 1859). Schema unui acumulator cu plumb este prezentată în figura de mai jos. Lanţul electrochimic care descrie celula galvanică este:

(-) Pb / $PbSO_4$, H_2SO_4 / PbO_2-Pb (+)

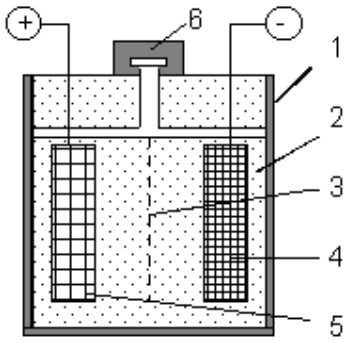


Fig.2 Celula unui acumulator cu plumb

1. carcasă 4. placă de plumb
2. electrolit 5. PbO2 / Pb
3. separator 6. ştuţuri de umplere

Reacţiile care au loc la electrozi în timpul descărcării sunt:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + 2HSO_4^-$$

(-) $Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-$

(+) $PbO_2 + 3H^+ + HSO_4^- + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

REMA: $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$

Plăcile electrozilor sunt din plumb, aliat cu 5...10% stibiu care limitează corodarea lor la polarizare anodică. Constructiv, ele sunt realizate tip reţea sau grătar pentru a avea o suprafaţă cât mai mare. Placa polarizată în figură cu (+) este alcătuită din plumb pe care este depusă o pastă de dioxid de plumb deci electrodul poate fi simbolizat ca PbO2/Pb. Separatorul este o sită de PVC, cauciuc dur sau material celulozic impregnat, cu menirea de-a împiedica scurt-circuitarea acumulatorului prin contactul intern între plăcile diferit polarizate.

Electrolitul este acid sulfuric 30...40% (ρ = 1,21...1,28 g/cm3), funcţie de tipul acumulatorului.

Carcasa este alcătuită din material plastic iar la bateriile mari din cauciuc rezistent.

Caracteristicile acumulatorului sunt: E = 2,14 V; $U_{iniţial}$ = 2,1...1,9 V; U_{final} = 1,6...1,75 V; W_g = 30...40 Wh/kg, numărul de cicluri de încărcare - descărcare: 1000...8000 la un timp de viaţă de 5...7 ani, h_E = 75...85%. Uzual se construiesc baterii de 3 sau 6 elemente legate în serie, cu tensiuni nominale de 6V respectiv 12V, utilizate pentru autovehicule.

În timpul descărcării se consumă acid sulfuric şi se produce apă deci soluția de electrolit se diluează, astfel încât concentrația soluției de electrolit (sau densitatea ei) reprezintă o măsură a gradului de încărcare a acumulatorului. Se recomandă să nu se lucreze cu acumulatori pentru care $c_{H2SO4} < 18\%$.

Încărcarea acumulatorului ar putea avea ca reacție concurentă, electroliza apei pentru care reacția inversă, ce implică reducerea H^+ şi oxidarea HO^-, are o forță electromotoare de 1,23 V:

$$H_2O \xrightarrow{\text{electroliză}} H_2 + 1/2O_2$$

Tensiunea teoretică de electroliză a apei: E = 1,23 V

Tensiunea de descompunere a apei în acumulatorul cu plumb este însă modificată, conform cu valorile supratensiunii oxigenului pe dioxid de plumb şi supratensiuni hidrogenului pe plumb, de aceea tensiunea de electroliză a apei în acumulatorul cu plumb este:

$U = E + h_a + h_c = 1,23 + 0, 97 + 0,4 = 2,6$ V

Ca urmare reacția de electroliză a PbSO4, desfăşurată la 2,2 V va avea loc *înaintea* electrolizei apei. Când electroliza sulfatului de plumb este terminată, începe electroliza apei şi bateria "fierbe" adică hidrogenul şi oxigenul gazos se degajă pe electrozi şi barbotează prin electrolitul lichid.

Mărirea timpului de viață a unui acumulator cu plumb se face prin alegerea corectă a materialelor şi prin exploatarea lui judicioasă. În acumulator sunt posibile reacții paralele care duc la autodescărcarea lui, cum ar fi:

$$(+)\ Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-$$

$$(-)\ Pb + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + H_2$$

$$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

$$PbO_2 + Pb + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2PbSO_4 + H_2O$$

Reacția de descărcare a hidrogenului este catalizată de metale nobile cum este platina, de ioni ai acestora, de arsen şi de nichel. De aceea este strict interzisă prezența lor în materialul din care sunt confecționați electrozii. Nu sunt acceptate nici specii care formează cu plumbul din grătare combinații solubile care produc la baza acumulatorului un şlam care scurt-circuitează în timp pila.

O pierdere ireversibilă a capacității apare prin fenomenul de *sulfatare*. Acesta constă în îmbătrânirea sulfatului de plumb format la descărcarea sau la autodescărcarea acumulatorului. Granulele de sulfat de plumb se măresc şi devin mai greu oxidabile sau reductibile prin electroliză. În extrem, crusta de sulfat de plumb se poate desprinde de pe placă provocând un scurt-circuit.

Exploatarea judicioasă a acumulatorului trebuie să țină cont de câțiva factori:

- formatarea corectă a acumulatorului. *Formatarea* este procedeul prin care se formează PbO_2 pe grătarul de plumb la începutul exploatării acumulatorului, printr-o succesiune de încărcări şi descărcări controlate. Acumulatorii auto moderni se livrează gata formatați de către fabricant;

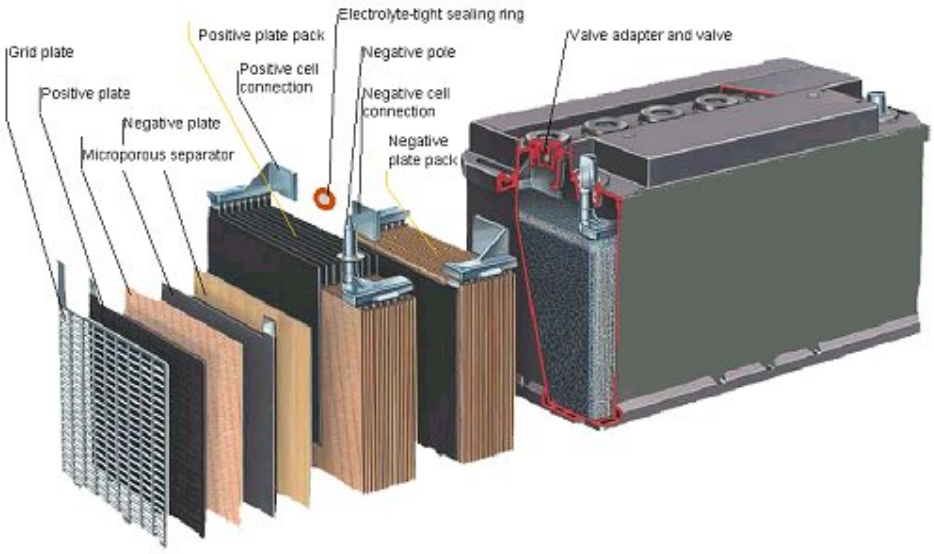
- evitarea descărcărilor profunde sau a supraîncărcării acumulatorului în ambele cazuri existând riscul micşorării aderenței compuşilor aferenți la grătare. Se va evita în special lăsarea timp îndelungat a acumulatorului în stare descărcată;

- utilizarea ritmică a acumulatorului, fără şocuri electrice dar şi fără perioade mari de neutilizare, când apar reacțiile de autodescărcare şi sulfatarea;

- temperaturile ridicate determină căderea masei active de pe polul pozitiv şi micşorează numărul de cicluri de încărcare – descărcare.

Deşi prezintă unele inconveniente legate în special de masa mare şi electrolitul lichid, acumulatorul cu plumb este utilizat pe scară largă în primul rând datorită tensiunii mari debitate, a reversibilității reacției şi a numărului redus de reacții secundare.

1.4. Constructia



1.5. Elemente de performanta si caracteristici ale acumulatorilor acizi cu plumb

Descarcare adanca (deep discharge)

Descarcarea unui acumulator cu un curent mare pe o durata mica de timp nu este la fel de grav ca descarcarea cu un curent mic pe o durata mare de timp.

Exemplu:

- Descarcare cu 1C pana la 0V: „C” pentru o baterie de 4 Ah este de 4 A. Descarcarea completa se atinge dupa aproximativ 30 min. Cand tensiunea acumulatorului atinge 1,5V/celula. In acest moment doar 50% din capacitatea nominala a bateriei a fost utilizata (1C A x 0,5h = 0,5C Ah). Continuarea descarcarii pana la 0V va conduce la utilizarea a 75% din capacitatea nominala datorita faptului ca reducerea rapida a tensiunii va reduce si curentul debitat. Acumulatorul se recupereaza mai usor dupa aceasta solicitare.
- Descarcare cu 0,01C pana la 0V: „0,01C” pentru o baterie de 4Ah este de 40 mA. Descarcarea completa se atinge dupa mai mult de 100 de ore de functionare cand tensiunea ajunge la 1,75V/celula.Pana in acest moment acumulatorul a furnizat 100% din capacitatea nominala (0,01C A x 100 h = 1C Ah). Continuarea descarcarii pana la 0V va conduce la absorbirea unei mari cantitati de energie stocata in acumulator. Acest tip de descarcare este mai sever si poate conduce la defectarea acumulatorului. *Cu cat se reincarca mai repede un acumulator descarcat, cu atat sunt mai mari sansele de a-l recupera.*

Curent de descarcare	Tensiunea/celula la finalul descarcarii
≤ 0,1C sau descarcare intermitenta	1,75
≅ 0,17C	1,75
≅ 0.6C	1,70
1C÷2C	1,50
≥ 3C	1,37

Capacitatea bateriei

Capacitatea unui acumulator reprezinta cantitatea totala de energie disponibila de la o celula sau o serie de celule incarcate complet. Aceasta depinde de curentul de descarcare, temperatura pe perioada descarcarii, tensiunea finala si istoricul acumulatorului. Un model simplificat pentru estimarea capacitatii unui acumulator il reprezinta aplicarea ecuatiei lui Peukert in care capacitatea scade data cu cresterea curentului de descarcare presupunand ca valoarea curentului ramane constanta in timp si are valoarea de 1 A:

$$C = I^n T$$

unde: C – capacitatea [Ah];
I – curentul de descarcare [A];
n – constanta (lui Peukert), (n=1.35 pentru acumulatorii acizi cu plumb);
T – timpul de descarcare la curentul de 1A [s].

Din motive practice, nu se specifica capacitatea unui acumulator la un curent de descarcare de 1A, astfel reformuland relatia de mai sus obtinem:

$$T = H\left(\frac{C}{IH}\right)^n$$

unde: H – timpul de descarcare nominal.

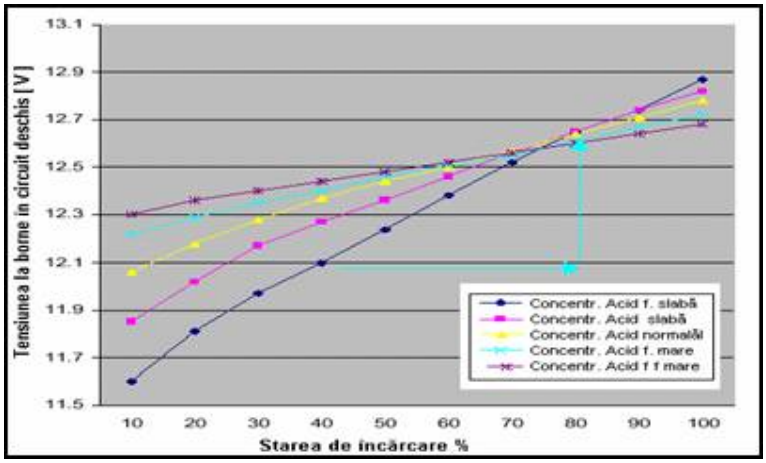
Rezistenta interna: masurata in miliohmi, este rezistenta totala in curent continuu a bateriei care este incarcata si in stare de functionare. Acest test este facut la 25 grade Celsius si consta in descarcarea bateriei timp de 1 minut la valoarea curentului de descarcare dupa 3 secunde de la inceperea procesului de descarcare si masurarea tensiunii dupa 3 secunde. A doua masuratoare se face dupa un timp de 3 minute masurand valoarea tensiunii. Rezistenta se calculeaza ca fiind dV/dI (Volti /amperi).

Rezistenta interna a acidului si a electrozilor: marime care ar trebui furnizata de producator. Este obtinuta prin masuratori experimentale la 25 grade Celsius si reprezinta rezistenta ionilor (elementul acid) si rezistenta electrozilor bateriei. Aceasta marime se foloseste in scopul de a separa fiecare componenta ce alcatuieste rezistenta interna a bateriei si deci pentru a nu se neglija astfel comportarea in functie de temperatura.

Tensiunea de incarcare si OCV / RSOC (Tensiunea in circuit deschis / Starea de incarcare relativa): pentru proiectare o problema dificila consta in determinarea starii de incarcare relativa (RSOC). Pentru aceasta sunt necesare doua caracteristici:

- Tensiunea la borne in circuit deschis OCV (static)
- Caracteristica OCV / RSOC

Prima caracteristica se obtine respectand standardul SAE J(537). Bateria este lasata sa stea 24 ore apoi se descarca cu un curent constant de 25 amperi pentru 5 minute. Tensiunea la borne este masurata dupa 30 minute.



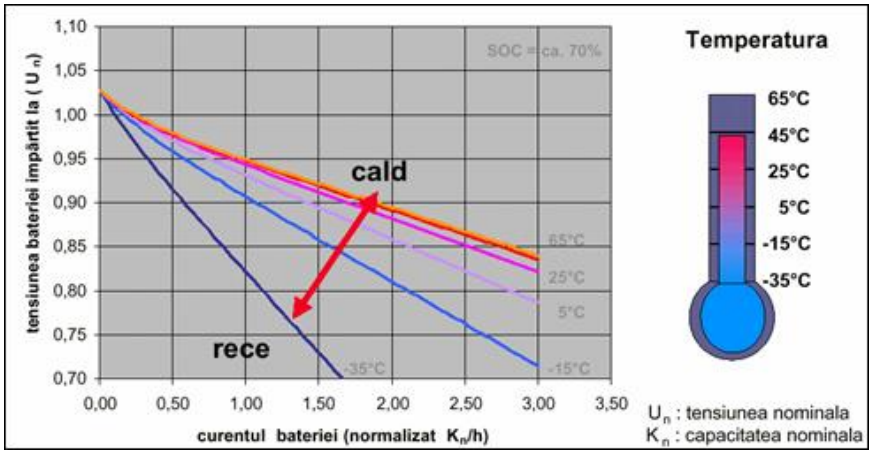
A doua caracteristica se obtine descarcand bateria 20 ore : in procente de 10% din capacitate un interval de o ora si se lasa apoi bateria 1 ora deconectata dupa care de reia descarcarea. Tensiune la borne se masoara la inceputul fiecarei descarcari, dupa astfel 1 ora de deconectare pentru eliminarea proceselor tranzitorii ce apar la descarcare. Se traseaza graficul dar panta se calculeaza pentru capacitatea bateriei intre 40% si 80%:

Tensiunea cinetica: aceasta reprezinta caderea de tensiune pe baterie necesara pentru a se forma purtatorii din acid. Procesul de formare a purtatorilor depinde in foarte mare masura si de tensiunea de incarcare.

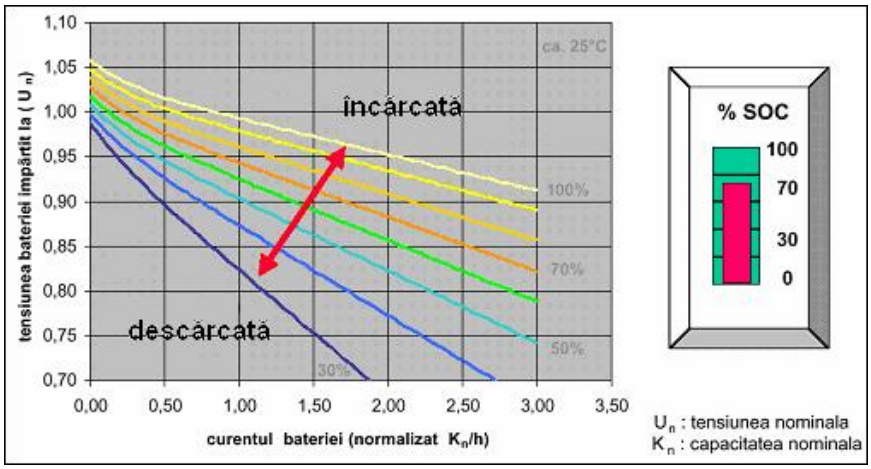
Constanta de timp termica: aceasta marime determina incalzirea bateriei in functie de curentul care circula prin baterie. Aceasta constanta nu se bazeaza pe miscarea aerului din jurul bateriei.

Scopul determinarii acestor marimi este acela de a modela cat mai corect bateria in functie de elementele care ii influenteaza comportamentul.

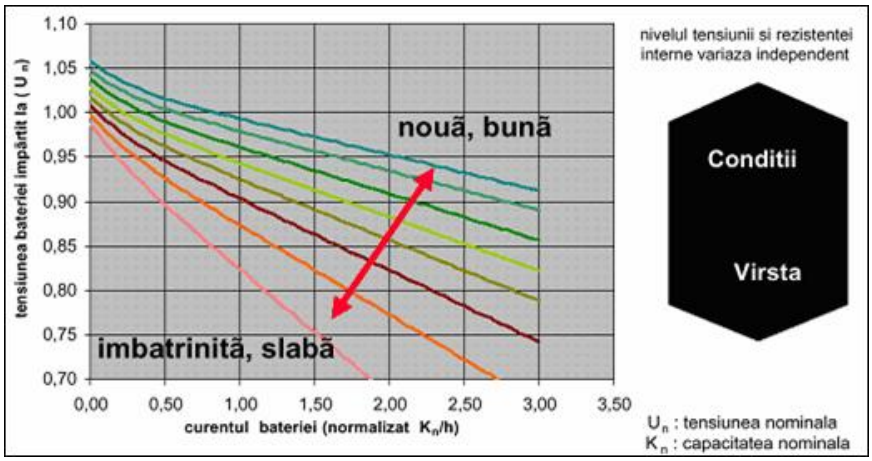
Influenta temperaturii asupra capacitatii



Influenta starii de incarcare (SOC) asupra capacitatii



Influenta varstei acumulatorului asupra capacitatii



1.6. Activitati efectuate in cadrul lucrarii

1.6.1. În baza datelor conținute de acumulatorul auto acid cu plumb precizati specificatiile tehnice ale acestuia;

1.6.2. Stiind ca 1l de apa distilata costa 2.95 lei iar 250ml de solutie de acid sulfuric cu concentratia de 40% costa 25 de lei, calculati costul pentru obtinerea a 4l de electrolit cu densitatea de 1,28 gcm^{-3}

Acid sulfuric											Apa
Procent masic	10	20	30	40	50	60	70	80	90	98,2	100
Densitatea la 20 °C în g/ml	1,07	1,14	1,22	1,30	1,40	1,50	1,62	1,73	1,82	1,84	1

1.6.3. Utilizand ecuatia lui Peukert, pentru un acumulator acid cu plumb cu capacitatea de 55Ah, incarcat complet, calculati:

a) Timpul in care acumulatorul se descarca complet daca uitam aprinse farurile, prevazute cu becuri de 55W; care este valoarea capacitatii echivalente absorbite;

b) Timpul in care acumulatorul se descarca complet daca lampa de iluminare de 1W a compartimentului de depozitare din bord ramane aprinsa; care este valoarea capacitatii echivalente absorbite;

1.7. Verificarea cunostintelor

Bibliografie:

http://chimiegenerala.3x.ro/Capitolul5/Curs/c5_1.htm
http://www.green-planet-solar-energy.com/how-batteries-work.html
http://www.tehnium-azi.ro/page/index/_/articles/diy/acumulatorul-cu-plumb-acid-sulfuric-r32
http://en.wikipedia.org/wiki/Lead%E2%80%93acid_battery
http://www.scritub.com/tehnica-mecanica/Bateria81217.php
http://www.partinfo.co.uk/docs/110