

Krystian SICZEK, Krzysztof SICZEK

OCENA MOŻLIWOŚCI WSPÓŁPRACY AKUMULATORA SODOWO-SIARKOWEGO Z SILNIKIEM SPALINOWYM

W artykule omówiony został akumulator sodowo-siarkowy. Scharakteryzowano jego anodę, katodę i elektrolit. Omówiono konfigurację akumulatora Na-S oraz czynniki wpływające na jego pracę. Przedyskutowano możliwość wykorzystania akumulatora Na-S do współpracy z silnikiem spalinowym pojazdu.

WSTĘP

Jak podano w [1] przykładowy akumulator Na-S był opracowany przez Tokyo Electric Power Company (TEPCO) i NGK Insulators, Ltd. od 1983 roku [2]. Badania różnych prototypów wykazały, że technologia akumulatorów Na-S jest atrakcyjna do stosowania w stosunkowo dużych systemach magazynowania energii ze względu na ich wybitne gęstości energii, sprawności, brak konieczności konserwacji i długą żywotność do 15 lat [2-5]. Obecnie rozwój akumulatorów Na-S jest ukierunkowany na wielofunkcyjne systemy magazynowania energii, wykonujące szereg funkcji zarządzania energią oraz na niestandardowe urządzenia zasilające poprawiające jakość dostarczanej energii. Wydajność akumulatora Na-S jest głównym czynnikiem przy określaniu jego przydatności do różnych zastosowań. Cechy i zalety akumulatorów Na-S omówiono w [2-3, 6-7].

Z kolei w [8] podano, że rozwój wysokotemperaturowych akumulatorów siarkowo-sodowych wykorzystujących stały poliglinian sodu jako elektrolit został po raz pierwszy opisany w 1966 roku przez Ford Company w Stanach Zjednoczonych.

Głównymi zaletami tych akumulatorów są wysoka moc właściwa i energia, dobra odwracalność, brak reakcji ubocznych, hermetyczne uszczelnienie oraz tania i swobodna dostępność głównego reagentów: siarki i metalicznego sodu. Wadą akumulatorów jest wysoka temperatura robocza, w zakresie od 300-350°C. W przeciwieństwie do innych rodzajów akumulatorów, te oddziałują na stały elektrolit i ciekłe reagenty nie tylko poprzez naprężenia mechaniczne, ale także niejednorodności struktury elektrolitu i obecność wad. Trwałość elektrolitów jest w znacznym stopniu poprawiona dzięki starannej regulacji procesu wytwarzania i kontroli mikrostruktury elektrolitu. Ważnym czynnikiem w tym zakresie jest jednorodność rozmiarów cząsteczek pierwotnego elektrolitu; ich optymalny rozmiar wynosi 2-4 μm.

Jak podano w [9], wysokotemperaturowe akumulatory wykorzystujące sól jako elektrodę ujemną, siarkę jako dodatnią, a β"-Al₂O₃ jako stały elektrolit przewodzący jony Na⁺, są obecnie wykorzystywane do zastosowań magazynowania energii. Gęstość energii układu Na/S jest bardzo wysoka (patrz Tabela 2.13) i zdecydowanie przewyższa tą charakteryzującą układy wodne (roztworowe) (ołowio-kwasowe i niklowo-kadmowe) dotychczas używane do magazynowania energii. Innymi odrębnymi zaletami akumulatorów Na/S są: dobra gęstość mocy, długi cykl życia, niezależnie od temperatury zewnętrznej i umiarkowany koszt. Temperatura eksploatacyjna systemu wynosi między 300 i 350°C. W tym zakresie tempe-

ratur, zarówno Na, jak i S są ciekłe, a stały elektrolit ma wysoką przewodność jonów Na⁺, w ten sposób zapewniając dobrą kinetykę. Podczas wyładowania, jony Na⁺ migrują od Na do S i tworzą wielosiarczki; powstawanie Na₂S₃ przy 1,78V, jest traktowane jako ograniczenie rozładowania. Przy wartości C/3, średnie napięcie wynosi 1,9V.

Podczas ładowania, reakcje prowadzące do Na₂S₃ są odwracane, a w końcowym etapie występuje znaczny wzrost rezystancji ze względu na charakter izolacyjnej siarki. Zatem, ładowanie musi zostać zatrzymane przed całkowitym odzyskiem Na, a kolejne rozładowanie zapewniają 85-90% pojemności teoretycznej [10]. Ten układ ma wysoką zdolność do cyklicznych obciążeń (do 5000-6000 cykli). Zachodzi to przede wszystkim ze względu na stan ciekły reagentów i produktów, mechanizm starzenia oparty na morfologicznych zmianach elektrod tutaj nie działa.

1. KONSTRUKCJA AKUMULATORA NA-S I JEGO KATODY

Jak podano w [8], akumulatory siarkowo-sodowe mają głównie cylindryczną konstrukcję z elektrolitem w kształcie rury o długości 20-50 cm, średnicy 1.5 - 3.5 cm, a grubości ścianki około 1 mm. Jeden reagent znajduje się wewnątrz rury, a drugi na zewnątrz. Stopione siarka i wielosiarczki znajdują się zwykle wewnątrz rury. Stopiony sól znajduje się w szczelinie pomiędzy elektrolitem i ścianką zbiornika akumulatora. Zasób sodu jest przechowywany w pojemniku w górnej i dolnej części akumulatora.

Ponieważ zarówno siarka i wielosiarczki tracą przewodność elektronową, bardzo luźny filcowy materiał grafitowy jest wykorzystywany jako prądowy kolektor katody: jego masa to tylko 3-10% mas reagentów. Grafit filcowy ma również inną funkcję; w trakcie ładowania (na etapie 14,2 V) tworzy się siarka na powierzchni elektrolitu. Ponieważ siarka traci przewodność jonową (w przeciwieństwie do wielosiarczków), może to blokować topienie się wielosiarczku, co utrudnia dalsze ładowanie. Filcowy grafit ma dobrą zwilżalność przez stopioną siarkę, ale nie przez stopiony wielosiarek. Gdy zawierająca duże pory warstwa filcowa występuje w pobliżu do elektrolitu, a zawierająca drobne pory warstwa jest dalej od niego, siły włosowate dążą do odciągania roztopionej siarki od powierzchni elektrolitu, zmniejszając w ten sposób blokujący efekt siarki. Układ ten przyczynia się do znacznego zwiększenia zdolności ładowania elektrody siarkowej (na etapie 14,2 V) w taki sposób, że współczynnik wykorzystania siarki wzrasta do 80-90%.

Jak opisano w [9] elektroda siarkowa ma powierzchnię impregnowaną warstwą węgla albo grafitu filcowego. Włókna węglowe

zapewniają dobre przewodnictwo elektroniczne, gdyż siarka jest izolatorem zarówno dla elektronów i jonów. Na szczęście, wielosiarczki Na są dobrymi przewodnikami jonowymi.

2. ANODA AKUMULATORA NA-S

Jak podano w [9], istotnym wstępnym wymaganiem dla elektrody Na jest wysoka czystość, gdyż inne metale i związki Na nie są akceptowane. Zanieczyszczenia, koncentrują się na styku z elektrolitem, co zmniejsza czynną powierzchnię elektrody lub nawet powoduje jej uszkodzenie [10]

3. ELEKTROLIT AKUMULATORA NA-S

W akumulatorach siarkowo-sodowych, według [8], elektrolitem jest bezporowy materiał ceramiczny ukształtowany jako cienki dysk (dla płaskich akumulatorów) lub rurka z jednym zamkniętym końcem (podobna do próbki) stosowana w akumulatorach cylindrycznych. Proces produkcji elektrolitu składa się z następujących etapów:

- a) wstępne obliczenia i szlifowanie materiałów wyjściowych (tlenku glinu, β - Al_2O_3 i węgla sodu);
- b) dokładne wymieszanie składników ze spoiwem,
- c) zagęszczanie izostatyczne proszku pod ciśnieniem około 400 MPa;
- d) spiekanie w temperaturze od około 1600°C. Spiekanie jest najważniejszym etapem, gdyż Na_2O jest substancją lotną elektrolitu spiekanego w dozowanych tygłach platynowych.

Na ogół, proces technologiczny jest raczej skomplikowany, zaś jego skuteczność, jak dotąd, nie jest wyższa niż 50-60%.

Jak podano w [9] elektrolit β - Al_2O_3 , ma nieznaną przewodność elektroniczną i jest nieprzepuszczalna dla stopionego sodu i S. Wyidealizowanym składem dla β - Al_2O_3 jest $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5,33\text{Al}_2\text{O}_3$. Czysty β - Al_2O_3 nie jest łatwy do wytworzenia, a więc musi być stabilizowany Mg lub jonami Li, które zastępują jony Al. Przewodność jonowa tego elektrolitu wynosi $\sim 0,5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ w temperaturze 350°C dla postaci polikrystalicznej. Jednak β - Al_2O_3 raczej wrażliwy na działanie wilgoci, co sprzyja pogarszaniu jego właściwości mechanicznych. Dlatego trochę β - Al_2O_3 (wyidealizowany wzór, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) jest zawarte w mieszaninie, pomimo swojej mniejszej przewodności, gdyż jest mniej higroskopijne. Przewodność $\sim 0,2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ jest uznawana za akceptowalną dla praktycznych zastosowań elektrolitów [11]. Produkcja akumulatorów Na-S dla zastosowań stacjonarnych jest szczególnie aktywna w Japonii. Bardzo duże systemy magazynowania energii mogą być budowane z modułów Na-S: ich pojemność może wynosić nawet 57 MWh. Mogą być wykorzystywane w niniejszym zastosowaniu przez okres do 15 lat, wytrzymując tysiące cykli.

4. KONFIGURACJA AKUMULATORA NA-S

Jak podano w [1] akumulatory Na-S stosuje się zwykle w postaci modułowej, w której ogniwa są zgromadzone i umieszczone w obudowie termicznej. Doświadczalny moduł z ogniwami był wyposażony w grzejnik elektryczny, którego zadaniem było podniesienie i utrzymanie temperatury ogniwa do wartości odpowiadającej ich optymalnej pracy, czyli prawie 300°C. Ogniwa wewnątrz doświadczalnego modułu były pozycjonowane poprzez napełnianie i zestalanie z suchym piaskiem, co miało na celu zapobieganie ewentualnym pożarom. W tabeli 1 przedstawiono dane dla prototypowego modułowego akumulatora Na-S [1].

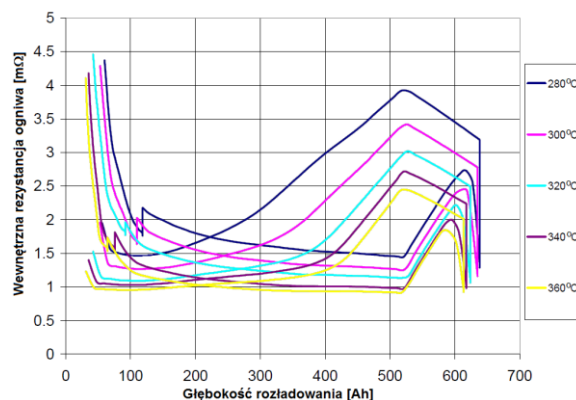
Tab. 1. Dane techniczne modułowego akumulatora Na-S [5]

Moc wyjściowa	52,1 kW
Napięcie	58 V / 116 V
Prąd	726 A / 363 A
Pojemność	375 kWh
Sprawność	>83%
Wymiary	2,17 m x 1,69 m x 0,64 m
Masa	3500 kg
Gęstość energii	160 kWh/ms
Liczba ogniwa	320

5. CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA PRACĘ AKUMULATORA NA-S

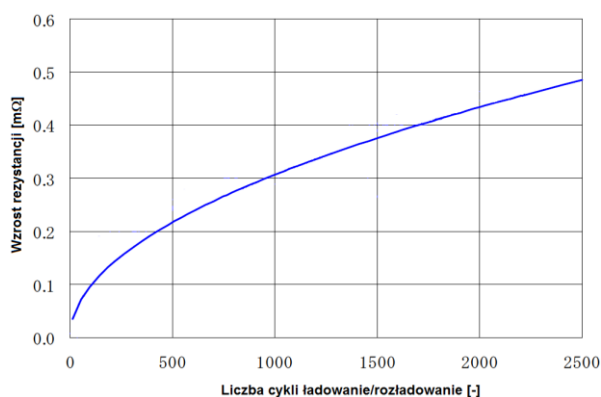
Na pracę akumulatora Na-S wpływa szereg czynników, a w szczególności: elektryczny opór wewnętrzny, eksploatacja, temperatura, siły elektromotoryczna i głębokość rozładowania [1].

Rezystancja wewnętrzna akumulatora Na-S składa się z rezystancji elektrycznej związanej z rezystancjami elektrolitu, płyt i pynu, a także rezystancji związanej z efektem polaryzacji. Rezystancja wewnętrzna zmienia się podczas operacji ładowania i rozładowania w zależności od głębokości rozładowania i temperatury, jak pokazano na rysunku 1. Jedna grupa krzywych odpowiada procesowi ładowania, a druga grupie procesowi rozładowania dla pięciu różnych wartości temperatury ogniwa. Wspomniane krzywe obrazują, jak rezystancja wewnętrzna zależy od głębokości rozładowania i różnych wartości temperatury ogniwa. Wewnętrzna rezystancja zmniejsza się, gdy temperatura wzrasta od 280°C do 360°C. Przy zakończeniu operacji ładowania i rozładowania występuje efekt polaryzacji, zwiększający rezystancję wewnętrzną. Tych zakresów głębokości rozładowania trzeba unikać podczas pracy akumulatora Na-S z powodu nadmiernego wzrostu jego rezystancji wewnętrznej.



Rys. 1. Głębokość rozładowania w funkcji rezystancji oporności wewnętrznej ogniwa, dla różnych wartości temperatury [1]

Rezystancja wewnętrzna zmienia się także podczas długotrwałej pracy cyklicznej, a zależy od liczby cykli ładowanie/rozładowanie akumulatora. Jak pokazano na rysunku 2, wewnętrzna rezystancja wzrasta wraz z wzrostem liczby cykli ładowania i rozładowania. Czynnik ten jest istotny, ponieważ określa pozostałą dostępną szczytową moc i napięcie wyjściowe akumulatora Na-S.



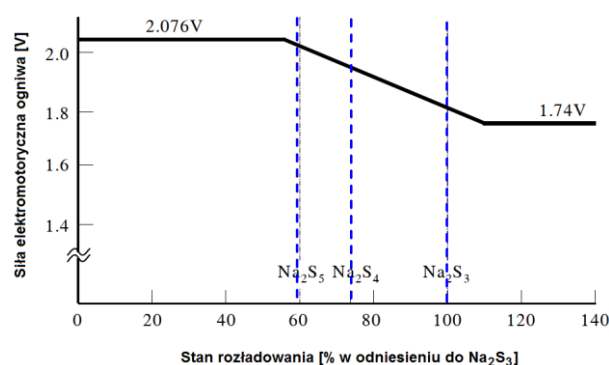
Rys. 2. Wzrost rezystancji ogniwa z funkcji liczby cykli ładowanie/rozładowanie [1]

Następnym czynnikiem jest temperatura pracy akumulatora Na-S, która wynosi najczęściej od około 300-360°C. Temperatura ta waha się w różny sposób, między stanem ładowania, oczekiwania i rozładowania. Podczas stanu rozładowywania, w akumulatorze Na-S wytwarzane jest ciepło wywołane oporem elektrycznym oraz ciepło entropii, co prowadzi do gromadzenia ciepła w akumulatorze i podniesienia jego temperatury. Podczas stanu ładowania, ilość energii cieplnej wywołanej oporem elektrycznym jest prawie równa absorpcji ciepła entropii. Tak więc, temperatura akumulatora jest stopniowo obniżana. Ciepło przechowywane w akumulatorze rozpraszane jest tylko podczas stanu oczekiwania. W wyniku tego, temperatura akumulatora opada stopniowo. Gdy temperatura przekracza dolną granicę (300°C), grzejnik, zainstalowany wewnątrz modułowego akumulatora jest włączany w celu podniesienia temperatury i utrzymanie jej w nominalnym zakresie. Rezystancja akumulatora Na-S zależy od temperatury, a im wyższa temperatura modułu, tym mniejsza jest jego rezystancja wewnętrzna.

Wpływ temperatury na rezystancję wewnętrzną jest bardzo ważne, gdyż określa granicę szczytowej mocy akumulatora. W niektórych zastosowaniach, akumulatory Na-S są poddawane szczytowym mocom równym 4 - 5 krotności mocy znamionowej [2-3, 6]. Szczytowa moc wyjściowa przy większym prądzie generuje więcej ciepła Joule'a poprzez rezystancję wewnętrzną.

Na przykład, trwające przez 30 sekund obciążenie modułowego akumulatora 50 kW odpowiadające jego 5-krotnej mocy znamionowej powoduje wzrost temperatury o około 3°C [6]. Podczas takich obciążeń mocami szczytowymi, temperatura powinna być utrzymywana w zakresie odpowiadającym normalnemu stanowi pracy, w celu uniknięcia osiągnięcia niedopuszczalnie wysokiej temperatury i tworzenie się niepożądanych różnic temperatury w akumulatorze.

Kolejnym czynnikiem jest siła elektromotoryczna (EMF) akumulatora Na-S, zależna głównie od głębokości rozładowania. W wyniku reakcji elektrochemicznej komponentów, siła elektromotoryczna EMF akumulatora Na-S jest stosunkowo stała, ale liniowo spada po osiągnięciu przez akumulator 60-75% głębokości rozładowania, jak pokazano na rysunku 3.



Rys. 3. Siła elektromotoryczna ogniwa Na-S w funkcji głębokości rozładowania [1]

W praktyce, rozładowywanie akumulatora Na-S baterii jest ograniczane do mniej niż 100% jego teoretycznej pojemności, z powodu bardziej korozyjnych właściwości Na₂S₃. Zanim wszystkie materiały zamienią się w Na₂S₃, sód w ogniwie przeniesie się do elektrody czynnej i obszar dla sodu stanie się pusty. W takim przypadku nie ma ścieżki dla elektronu na elektrodzie ujemnej, co powoduje niską wydajność podczas rozładowania.

Stąd, akumulator jest tak projektowany, by zatrzymać rozładowywanie zanim cały sód przejdzie do aktywnej elektrody. Aby zapewnić odpowiedni margines bezpieczeństwa pracy, ilość sodu pozostająca w każdym ogniwie składowym musi być brana pod uwagę. Na przykład, dla całkowitej objętości sodu 780 g, użytkowa objętość sodu wynosi 675 g, co sprawia, że objętość pozostającego sodu wynosi 13,5%.

Dlatego ogniwa Na-S zwykle dostarczają 85-90% swoich teoretycznych pojemności, co oznacza, że przybliżony skład wielosiarczku sodu towarzyszący napięciu 1,82 V na ogniwie odpowiada mieszaninie Na₂S₄ i Na₂S₂ na końcu rozładowywania.

Czynnik ten jest ważny, gdyż umożliwia ocenę poziomu napięcia na końcu rozładowania oraz przewidywanie możliwej maksymalnej mocy akumulatora Na-S dla każdej głębokości rozładowania.

Kolejnym czynnikiem jest głębokość rozładowania (DOD), reprezentująca pozostałą pojemność akumulatora. Jest on ważny, gdyż jest to związany ze zmianami wewnętrznej rezystancji, temperaturą i poziomem siły elektromotorycznej EMF akumulatora.

Z przedstawionych rozważań wynika, że aby akumulator Na-S mógł współpracować z silnikiem spalinowym musi być zapewniona możliwość jego ogrzania do 300°C. Z punktu widzenia sprawności samochodu, nie powinno to odbywać się przy udziale dodatkowych elementów grzejnych. Jedynym potencjalnym źródłem uzyskania takiej temperatury mogą być gorące spaliny z układu wydechowego silnika spalinowego. Komora termiczna, zawierająca tak ogrzewany akumulator, musiałaby być umieszczana możliwie blisko silnika, aby jak najlepiej spożytkować wysoką temperaturę spalin. Aby nie powodować niepotrzebnego wzrostu oporu przepływu spalin, konstrukcja ogrzewanego przez nie akumulatora Na-S musiałaby być odpowiednio dostosowana do kształtu układu wydechowego silnika. Składowe ogniwa akumulatora powinny być umieszczane jak najbliżej i wzdłuż kanałów kolektora wydechowego. Ponieważ akumulator taki może przenosić stosunkowo duże prądy ładowania, mógłby więc być stosowany jako urządzenie gromadzące energię odzyskiwaną, na przykład, w procesie hamowania. Wykorzystywanie energii zgromadzonej w akumulatorze musiałoby odbywać się przy wykorzystaniu dzielnika napięcia, ograniczającego jego wartość do wartości bezpiecznej dla obwodów elektrycznych danego pojazdu. Duże gabaryty istniejących prototypów predestynują takie akumulatory raczej do wykorzystania w dużych pojazdach, na przykład w autobusach.

PODSUMOWANIE

Zastosowanie akumulatorów Na-S do współpracy z silnikiem samochodowym jest trudne, gdyż wymaga zapewnienia stosunkowo wysokiej temperatury pracy akumulatora. Z punktu widzenia sprawności pojazdu, jedynym efektywnym rozwiązaniem wydaje się wykorzystanie gorącego strumienia spalin do ogrzewania akumulatora Na-S umieszczonego w specjalnej komorze termicznej blisko kolektora wydechowego. Wymaga to jednak wprowadzenia odpowiednich zmian konstrukcyjnych. Potrzebne są dalsze badania nad różnymi konfiguracjami akumulatorów Na-S, które być może znajdą zastosowanie w autobusach do gromadzenia energii odzyskiwanej w procesie hamowania.

BIBLIOGRAFIA

1. Zahrul F.H., Lee W.C., Mohd F.M.S., Amir B.I., *Modeling of Sodium Sulfur Battery for Power System Applications*. Elekrika, 9(2), 2007, 66-72.
2. Kamibayashi M., Tanaka, K., *Recent Sodium Sulfur Battery Applications*, Proc. IEEE PES Transmission and Distribution Conference and Exposition, USA, 2001, Vol.2, 28 Oct.-2 Nov. 2001, pp. 1169-1173.
3. Tamyurek, B., Nichols D.K., Demirci, O., *The NAS Battery: A Multi-Function Energy Storage System*, Proc. IEEE PES General Meeting, USA, 2003, Vol. 4, 13-17 July 2003.
4. Stackpool, F.M., Auxer, W., McNamee, M., Mangan, M.F., *Sodium Sulphur Battery Development*, Proc. 24th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1989, IECEC-89, Volume 6, August 06-11, 1989, pp. 2765 – 2768.
5. Takashima, K., Ishimaru, F., Kunimoto, A., Kagawa, H., Matsui, K., Nomura, E., Matsumaru, Y., Kita, A., Iijima, S., Kato, T., Matsuo, Y., Nakayama, T., Sera, Y., *A Plan for a 1MW/8MWH Sodium-Sulfur Battery Energy Storage Plant*, Proc. 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1990. IECEC-90., Vol. 3, August 12-17, 1990, pp 367 – 371.
6. Takami, H., Amir B.I., Mohd, F.M.S., *NAS Battery Energy Storage System for Power Quality Support in Malaysia*, Proc. International Power & Energy Conference, IPEC2003 Conf., November 28, 2003.
7. Linden, D., Reddy, T., *Handbook of Batteries*, Third Edition, McGraw-Hill, 2002, pp 40.1-40.23.
8. *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells and Supercapacitors*. Chapter 15. *Batteries with Molten Salt Electrolytes*, First Edition. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M. and Volkovich, Y.M., 2013 John Wiley & Sons, Inc. Published 2015 by John Wiley & Sons, Inc.
9. Pistoia, G., (2009), *Battery Operated Devices and Systems - From Portable Electronics to Industrial Products*, Elsevier. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBODSFPE1/battery-operated-devices/battery-operated-devices>.
10. Braithwaite, J.W., Auxer, W.L. in: *Handbook of Batteries*, Linden, D., Reddy, T.B., Eds., Chapter 40, McGraw-Hill, New York, 2002.
11. Rand, D.A.J., Woods, R., Dell, R.M., *Batteries for Electric Vehicles*, Research Study Press, Taunton, U.K., 1998.

The assessment of the possibility the cooperation of the sodium-sulfur battery with combustion engine

The article discussed a sodium-sulfur battery. It was characterized the anode, cathode and electrolyte. It was also discussed the configuration of the Na-S battery and factors influencing battery operation. It was analyzed the possibility of use the battery Na-S for cooperation with an internal combustion engine in the vehicle.

Autorzy:

Krystian Siczek – Politechnika Łódzka
Krzysztof Siczek – Politechnika Łódzka