

Nabíjení akumulátorů pomocí pulzních technik

*P. Abraham¹, P. Bača¹, P. Tošer¹

¹ Ústav elektrotechnologie, VUT v Brně,
Technická 10, Brno

E-mail : *xabrah02@stud.feec.vutbr.cz

Anotace:

Tento článek pojednává obecně o problematice pulzního nabíjení akumulátorů, shrnuje výhody a nevýhody tak, jak jsou obvykle uváděny v dostupné literatuře. Po té je v praktické části představen experiment s pulzním nabíjením olověného akumulátoru, který před zahájením experimentu nebyl používán více než půl roku, a který po celou tu dobu stál ve vybitém stavu. Tento článek před experimentem vykazoval kapacitu asi 5% kapacity jmenovité a viditelnou sulfataci elektrod. Jak dopadl pokus o oživení takového článku pomocí pulzního nabíjení, ukazují grafy a je to diskutováno v závěru.

This paper deals with topic of pulse charging regimes for accumulators. It summarizes advantages and disadvantages of such regimes in the way they are presented in recent journals. In the more practical part of the paper an experiment with old lead-acid accumulator that was not used for more than half of a year is presented. This accumulator have showed small capacity and pronounced sulfation before the experiment begun. In the end of the paper results are shown in diagrams and discussed.

ÚVOD

V oblasti elektrochemických zdrojů energie se stále objevuje snaha o zrychlení nabíjení. Rychlé nabíjení s sebou však často přináší různá negativa v podobě například zkrácené životnosti, snížení kapacity článku, odvodnění článku atd. Jeden z klíčových prvků, jak těmto negativním jevům zamezit, je při nabíjení udržovat vnitřní odpor na nízké úrovni. Právě při pulzním nabíjení není vnitřní odpor tak vysoký[4].

VÝHODY A NEVÝHODY PULZNÍHO NABÍJENÍ

V článku [1] jsou uvedeny následující výhody, které může přinést pulzní nabíjení článků:

- Zvětšená účinnost nabíjení. Snížená doba nabíjení baterie.
- Redukce generace plynu a ztráty vody
- Zvýšená čistota baterie (snížená přítomnost aerosolu kyseliny sírové ve vzduchu uvnitř baterie během a po nabíjení s plynováním)
- Snížení rychlosti koroze kladné elektrody, ke které běžně dochází během nabíjení při přebíjení, což povede ke zvýšení životnosti baterie
- Účinnější procedura formace baterií při výrobě
- Obnova článků zasažených předchozí nevratnou sulfatací elektrod [1]

Zmínky o pozitivních vlivech pulzního nabíjení je možné najít napříč různými typy akumulátorů, z literatury vyjímáme:

Akumulátor lithium-ion

Výsledky porovnání konvenčního a pulzního nabíjení na tomto druhu akumulátorů ukazují, že pulzní nabíjení pomáhá odstranit koncentrační gradient lithných iontů, zvyšuje rychlost přenosu náboje a snižuje dobu nabíjení, tím že není třeba nabíjet s konstantním napětím, jako při konvenčním nabíjení. Při pulzním nabíjení s krátkými zápornými pulzy se ukazuje, že pulzní nabíjení zvyšuje také využitelnost elektrody, a tím zvyšuje kapacitu a články vykazují delší životnost udanou v počtu cyklů. Impedanční měření ukazují, že získaná velikost impedance dvouvrstev je malá, avšak nezávisle na počtu cyklů, je pro pulzní cyklování vždy vyšší. Studium hmoty pomocí rentgenové difrakce XRD a mikroskopie SEM ukazuje, že při pulzním cyklování je na katodě stabilnější LiCoO_2 , a že na anodě brání vzniku pasivační vrstvy během cyklování[2].

Akumulátor NiMh

Výsledky experimentů uvedených v práci [3] ukazují, že pulzní nabíjení je efektivní způsob, jak snížit tlak uvnitř hermetizovaného akumulátoru během nabíjení a přebíjení. Práce ukazuje, že vnitřní tlak je tím nižší, čím větší je frekvence pulzů, jako optimum pak práce nabízí 5s nabíjení a 1s stání (kratší pulzy však bohužel testovány nebyly). Pulzně nabitě akumulátory vykazují pomalejší pokles kapacity při stejné rychlosti nabíjení/vybíjení. Navíc anoda nabitá pulzním nabíjením se projevuje větší soudržností. Výsledky uvedené v této práci jsou dle autorů důsledkem zmenšení koncentračního gradientu díky periodám stání, zvýšení nabíjecí účinnosti a tím zrychlení nabíjecího procesu, zmenšení vývinu plynu

a zabránění odvodnění separátorů. V této studii však nebyl použit depolarizační pulz.

Olovený akumulátor

Při použití depolarizačního pulzu zůstává vnitřní odpor článku malý, neboť snižuje polarizaci elektrod i koncentrační gradient, a to mnohem více než pouze perioda stání. Depolarizační pulz také snižuje nárůst teploty článku[4].

Navzdory tomu, že je možné nalézt poměrně velké množství článků, ve kterých se řeší problematika pulzního nabíjení, je poměrně obvyklé, že se tyto články omezují na obecná tvrzení o přínosu pulzního nabíjení ovšem bez bližší kvantifikace těchto přínosů. Použitý pulzní režim často také zůstává tajemstvím, a to jak pulzní proudový profil, tak doby nabíjení, stání, či velikost nabíjecího a depolarizačního pulzu. Není tak jasné, jaký pulzní režim je pro daný akumulátor nejvhodnější ani jak moc parametry pulzního režimu ovlivňují vlastnosti takto nabitého akumulátoru.

SULFATACE

Experiment popsáný dále v tomto článku je zaměřen na pokus o obnovu starého zasulfátovaného oloveného akumulátoru pomocí pulzního nabíjení. Proto je dobré nejdříve zmínit, co vlastně sulfatace je.

Sulfatace je nejstarší a nejvíce diskutovaná příčina selhání oloveného akumulátoru. Dochází při ní ke vzniku velkých pasivovaných krystalů síranu olovnatého. Síran olovnatý je nevodivý a krystaly se tak neúčastní další chemické aktivity. Jsou-li krystaly velké a na velké ploše je téměř nemožné takový akumulátor nabít, neboť dodávaná energie se spíše než na nabíjecí proces zužitkuje na elektrolýzu vody a vývoj tepla. Toto platí pro konvenční nabíjecí metody.

Sulfatace byla a stále je jednou z hlavních příčin selhání olovených akumulátorů. Sulfatace je stav elektrody, na které se vytvořily prakticky nereversibilní krystaly síranu olovnatého. Tento typ síranu nemůže být, nebo může být pouze částečně přeměněn zpět na nabitou formu aktivní hmoty a tak dochází k poklesu kapacity akumulátoru. Vznik krystalů síranu olovnatého může nastat vždy, když akumulátor setrvává v (částečně) vybitém stavu po delší dobu, tedy především při nedostatečném nabíjení nebo nedostatečně častém nabíjení.

Dlouhé období stání akumulátoru v nezapojeném stavu může vést k sulfataci zejména při zvýšené teplotě. Samovybití tudíž může být důležitým faktorem z hlediska sulfatace. K sulfataci tihnou obecně spíše kladné elektrody, pouze u akumulátorů s regulačním ventilem (VRLA) při PSoC režimu záporné elektrody. Ztráta vody jako následek

elektrolýzy elektrolytu vede ke zvýšení koncentrace kyseliny, dočasně se tak zvýší napětí článku a pokud nabíjíme s napěťovým omezením, je nutné zvětšit limitační nabíjecí napětí, aby se dosáhlo adekvátního stavu nabití.

Ve VRLA akumulátorech může dojít k sulfataci záporné aktivní hmoty v místech, která nejsou dostatečně vlhčená kyselinou sírovou. Stejný efekt se objevuje i v zaplavených akumulátorech v případě, že se v článku nachází nedostatek elektrolytu a dojde k obnažení elektrod. V těchto případech může vzdušný kyslík (který se do akumulátoru dostane defekty v utěsnění nebo ventilu) nebo vnitřní kyslíkový cyklus zvýšit rychlost sulfatace záporné aktivní hmoty [5].

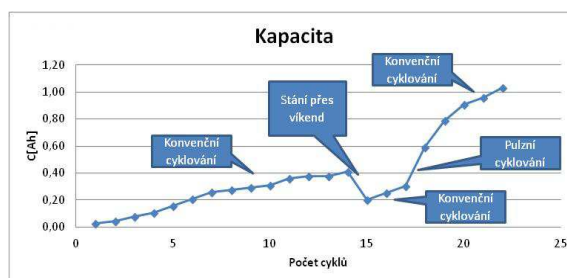
EXPERIMENT

Experiment probíhal na starém, více než půl roku nepoužívaném, oloveném akumulátoru, který se po celou tu dobu nacházel ve vybitém stavu. Cílem experimentu bylo ověřit, zda pulzní nabíjení takového akumulátoru bude mít vůbec nějaký vliv, a pokud ano, zda dokáže zvýšit malou kapacitu tohoto akumulátoru. Pro účely tohoto experimentu byl vytvořen software pro ovládání ústředny na platformě Agilent používané na našem pracovišti. Tato ústředna pak zajišťovala nabíjení i měření v průběhu experimentu.



Obr. 1: Ukázka průběhu napětí na článku při použitém pulzním režimu

Pokusili jsme se též ověřit větu uvedenou v [1]: „Zdá se, že po aplikaci pulzního nabíjení na článek přetrvávají kladné účinky i po tom, co se aplikují opět konvenční nabíjecí režimy. Takže, aby se dalo vyjádřit zlepšení pulzním nabíjením, je nejdřív třeba aplikovat konvenční nabíjení, před použitím pulzního testovacího programu.“



Obr. 2: Velikost kapacity článku v průběhu experimentu



Obr. 3: Ústředna na platformě Agilent řídící celý experiment

Na obrázku č. 2 je vidět průběh celého experimentu. Začíná standardním konvenčním cyklováním. Po té bylo aplikováno pulzní cyklování, poté se přešlo opět na konvenční cyklování. Konvenční cyklování sestávalo z vybíjení konstantním proudem o velikosti 0,4A do konečného napětí 1,6V a nabíjení proudem stejné velikosti s napěťovým omezením na 2,45V. Jeden konvenční cyklus trval 24 hodin. Pulzní cyklování sestávalo ze stejného vybíjení jako v konvenčním režimu, ale nabíjení bylo pulzním režimem s časovou charakteristikou dle obr. 1 s konstantním proudem 0,4A a depolarizačním pulzem stejné velikosti.

Z obrázku je patrná změna směrnice nárůstu kapacity před a po aplikaci pulzního nabíjení. Aplikací pulzního cyklu došlo ke zvýšení kapacity zasulfatovaného experimentálního článku o 100% a kapacita následně dále rostla i při přechodu na konvenční cyklování. Lze tedy říci, že aplikace pulzního cyklování má na zasulfatované elektrody pozitivní vliv a vede k regeneraci takto postiženého olověného akumulátoru.

Podařilo se nám též ověřit to, že pozitivní vliv pulzního nabíjení přetrvává i po následné aplikaci dalšího konvenčního nabíjení.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporovaná grantem EU project CZ.1.05/2.1.00/01.0014 a specifického vysokoškolského výzkumu VUT č. FEKT-S-11-7.

LITERATURA

- [1] M. James, J. Grummet, M. Rowan a J. Newman. Journal of Power Sources: The International Journal on the Science and Technology of Battery, Fuel Cell and other Electrochemical Systems. Application of pulse charging techniques to submarine lead-acid batteries. 2006, č. 162.
- [2] J. Li, E. Murphy, J. Winnick, P. A. KOHL. Journal of Power Sources: the International Journal on the Science and Technology of Battery, Fuel Cell and other Electrochemical Systems. The effects of pulse charging on cycling characteristics of commercial lithium-ion batteries. 2001, č. 102, s. 302-309.
- [3] J. Zhang, J. Yu, Ch. Cha, H. Yang. Journal of Power Sources: the International Journal on the Science and Technology of Battery, Fuel Cell and other Electrochemical Systems. The effects of pulse charging on inner pressure and cycling characteristics of sealed Ni/MH batteries. Amsterdam. 2004, č. 136, s. 180-185.
- [4] K. S. Chul, W. H. Hong. Journal of Power Sources: the International Journal on the Science and Technology of Battery, Fuel Cell and other Electrochemical Systems. Fast-charging of a lead-acid cell: effect of rest period and depolarization pulse. Amsterdam. 1999, č. 89, s. 93-101.
- [5] P. Ruetschi. Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries. Journal of Power Sources: the International Journal on the Science and Technology of Battery, Fuel Cell and other Electrochemical Systems. Amsterdam: Elsevier B.V., 2004. ISSN 0378-7753.