

Teplotní změny v olověném akumulátoru při pulzním nabíjení

P. Krivák¹

¹ Ústav elektrotechnologie, VUT v Brně,
Technická 10, Brno
E-mail : krivak@feec.vutbr.cz

Anotace:

V příspěvku jsou zkoumány teplotní změny v článku olověného akumulátoru při standardním vybíjení a pulzním nabíjení. Přitom je zkoumán vliv rozdílného nastavení pulzního nabíjení na životnost a nárůst teploty článku během pulzního nabíjení.

This paper explores temperature changes of lead acid battery cell during discharging and pulse charging. It is studied the effect of different settings of pulse charging regime on the cycle life and on increase of cell temperature during pulse charging.

ÚVOD

Vhodné nastavení velikosti nabíjecího proudu a intervalů nabíjení a stání v průběhu pulzního nabíjení má významný vliv nejen na životnost, ale také na velikost změn teploty olověných baterií [1][2][3]. Dostatečně dlouhý interval stání během pulzního nabíjení je nutný nejen pro umožnění vyrovnávání koncentrací iontů v elektrolytu relativně pomalými difuzními procesy, čímž se snižuje polarizační odpor článku, ale také umožňuje snadnější vyrovnání teplot článku s teplotou okolního prostředí všemi ochlazovacími mechanismy - radiací, prouděním a vedením.

EXPERIMENTY

1. experiment

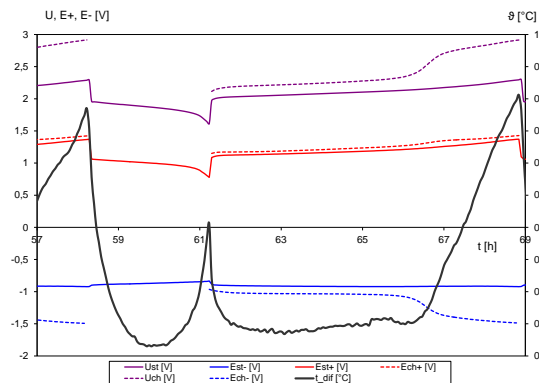
K experimentu zkoumajícímu teplotní změny v olověném akumulátoru během pulzního nabíjení byly vyrobeny pokusné články s kapacitou okolo 0,8 Ah. Články byly složeny z 1 kladné a 1 záporné elektrody, oddělenými separátorem ze skelných vláken tloušťky 1 mm, zalitými elektrolytem obsahujícím roztok kyseliny sírové o koncentraci 1,24 g/cm³, vloženými do nádoby z PVC. Ta byla vložena do vodní lázně z důvodu teplotní stabilizace. Do každého článku bylo vloženo teplotní čidlo PT100 z vnitřní strany kladné elektrody a do elektrolytu merkursulfátová referenční elektroda. Další teplotní čidlo bylo vloženo do vodní lázně pro zjištění teploty okolí. Po sestavení byly články nejprve podrobeny 10 formačním cyklům, kdy 1 formační cyklus zahrnoval nejprve nabíjení konstantním proudem 0,15 A po dobu 4 hodin a poté 2 hodiny stání. Po formaci byly články podrobeny doformovacími cyklům, tj. nabíjení konstantním proudem 0,3 A s napěťovým omezením 2,45 V, vybíjení proudem 0,3 A do napětí

1,6 V. Poté byly články podrobeny pulznímu nabíjení.

Vybíjení probíhalo konstantním proudem velikosti 0,3 A do konečného napětí 1,6 V. Pulzní nabíjení prvního článku bylo složeno ze dvou částí - nabíjení proudem 0,3 A po dobu 8 s a stání 10 s. Zaznamenáváno bylo napětí a potenciály kladné a záporné elektrody na konci nabíjecího intervalu (U_{ch}, E_{ch+}, E_{ch-}) a na konci intervalu stání (U_{st}, E_{st+}, E_{st-}) a napětí při vybíjení (U_{st}) a také rozdíl teploty článku a teploty okolí (t_{diff}). Nabíjení bylo ukončeno po dodání náboje o velikosti 110 % kapacity zjištěné z předchozího vybíjení.

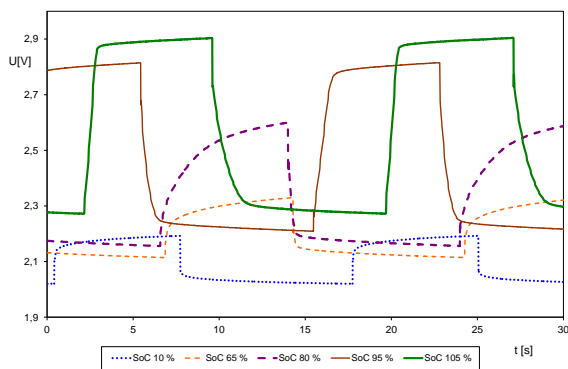
Jak je zřejmé z vybíjecích křivek napětí a potenciálů na obr. 1, limitující elektrodou je kladná elektroda. Během vybíjení teplota v článku nejprve prudce klesá. To souvisí s tím, že v první fázi nabíjení je ztrátové Jouleovo teplo velmi malé z důvodu malého vnitřního i polarizačního odporu. Článek se tedy ochlazuje ze své maximální teploty na konci nabíjení, kde Jouleovo teplo je největší z důvodu velkého polarizačního odporu. Od cca 50 % vybití pak dochází k nárůstu vnitřního odporu článku, zejména pak kladné limitující elektrody, což se odráží v nárůstu Jouleova tepla a tedy i teploty článku. V první fázi nabíjení dochází opět k poklesu teploty článku kvůli prudkému poklesu vnitřního odporu kladné elektrody. Polarizační odpor je na začátku pulzního nabíjení malý. Od cca 70 % dodaného náboje začíná teplota v článku narůstat až do své maximální hodnoty na konci nabíjení, což souvisí s nárůstem polarizačního odporu. Z průběhů potenciálů je zřejmé, že na nárůstu polarizačního odporu se podílí zejména záporná elektroda, kde dochází k mnohem prudší změně potenciálu než u kladné elektrody. Výsledný rozdíl teplot článku a teploty okolí je relativně nízký – okolo 0,8 °C, což souvisí s tím, že článek byl obklopen vodní lázní s velkou tepelnou vodivostí a velkou tepelnou kapacitou a

docházelo tedy k poměrně rychlému vyrovnávání teplot článku a okolí.



Obr. 1: Závislost teploty, napětí a potenciálů u vybíjení a pulzního nabíjení 1. článku (první experiment)

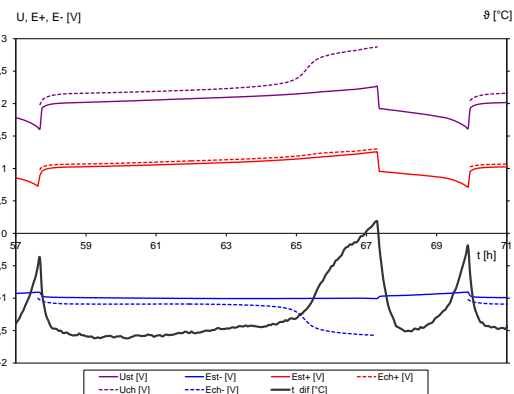
Na obr. 2 jsou uvedeny jednotlivé průběhy napětí pro různé stupně nabití během pulzního nabíjení 1. článku. Je vidět, že napětí při nabíjení začne výrazněji narůstat okolo 80 % nabití a roste z hodnoty 2,2 V při 10 % nabití až k hodnotě 2,9 V při 105 % nabití. Přitom dostatečná doba stání při pulzním nabíjení je potřebná nejen k umožnění vyrovnávání koncentrací iontů v elektrolytu relativně pomalými difúzními procesy a tedy zmenšení polarizačního odporu článku, ale také umožňuje výraznější vyrovnávání teploty článku a teploty okolí všemi ochlazovacími procesy – radiací, konvekcí a zejména pak kondukcí, která v procesech ochlazování převažuje.



Obr. 2: Napěťové průběhy pro různé stupně nabití při pulzním nabíjení 1. článku. (první experiment)

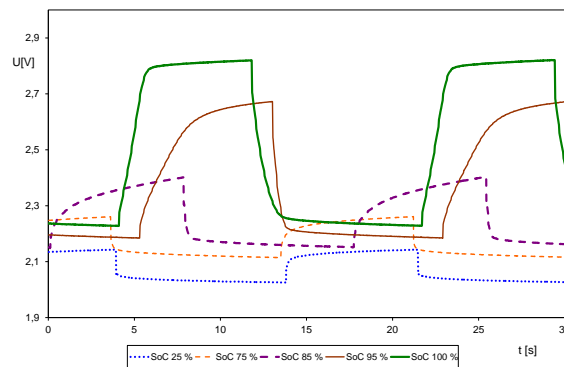
U druhého zkoumaného článku probíhalo vybíjení opět konstantním proudem velikosti 0,3 A do konečného napětí 1,6 V. Pulzní nabíjení bylo složeno ze dvou částí - nabíjení nižším proudem 0,2 A po dobu 8 s a stání 10 s. Výsledné závislosti teploty, napětí a potenciálů jsou uvedeny na obr. 3. Z obr. 3 je zřejmé, že limitující elektrodou je opět kladná elektroda. Průběhy napětí, potenciálů a teploty jsou podobné jako u 1. článku. Jen nárůst teploty na konci

nabíjení je poloviční – 0,45 °C. To zřejmě souvisí s nižším nabíjecím proudem a tedy i Jouleovým teplem při nabíjení. I přesto byl nárůst teploty na konci nabíjení 0,1 °C vyšší než na konci vybíjení, i přes to, že vybíjecí proud byl vyšší, než nabíjecí a navíc nebylo vybíjení přerušováno intervaly stání, jako tomu bylo při nabíjení. Z toho je zřejmé, že nárůst polarizačního odporu na konci nabíjení je mnohem vyšší, než nárůst vnitřního odporu na konci vybíjení.



Obr. 3: Závislost teploty, napětí a potenciálů u vybíjení a pulzního nabíjení 2. článku (první experiment)

Na obr. 4 jsou uvedeny jednotlivé průběhy napětí pro různé stupně nabití během pulzního nabíjení 2. článku. Je vidět, že napětí při nabíjení začne výrazněji narůstat až okolo 85 % nabití a roste z hodnoty 2,15 V při 25 % nabití až k hodnotě 2,8 V při 100 % nabití. Ve srovnání s 1. článkem je nárůst napětí menší, což souvisí s menším nabíjecím proudem.

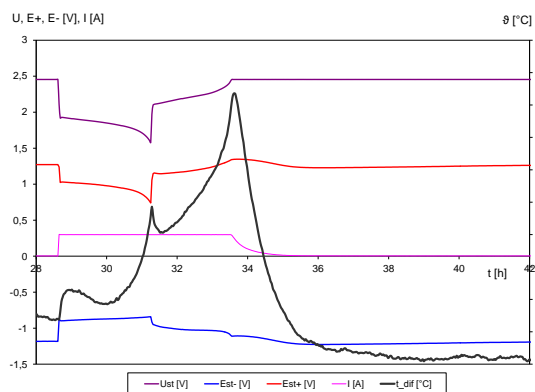


Obr. 4: Napěťové průběhy pro různé stupně nabití při pulzním nabíjení 2. článku. (první experiment)

Po ukončení pulzního cyklování byly články podrobeny několika kondičovacím cyklům, tj. vybíjení proudem 0,3 A do napětí 1,6 V a nabíjení konstantním proudem 0,3 A s napěťovým omezením 2,45 V. Jeden takový cyklus trval 24 hodin, konec nabíjení tedy byl určen časem. Při nabíjení přitom článek získal cca 110 % kapacity. Během tohoto

režimu byly opět zaznamenávány teplota, napětí, potenciály elektrod a elektrický proud. Výsledné průběhy u 1. článku jsou uvedeny na obr. 5.

Jak je zřejmé z vybíjecích křivek napětí a potenciálů, limitující elektrodou je opět kladná elektroda. Průběh teploty článku se od pulzního režimu liší. Během vybíjení teplota v článku nejprve vzroste. To souvisí nárůstem Jouleova tepla při vybíjení vzhledem k předchozímu nabíjení, kde vlivem velmi malého nabíjecího proudu na konci nabíjení bylo Jouleovo teplo zanedbatelné. V dalším průběhu vybíjení dochází k mírnému poklesu teploty článku ze zatím neznámých příčin. Od cca 50 % vybití pak dochází k nárůstu vnitřního odporu článku a tedy i teploty článku, podobně jako u pulzního režimu. V první fázi nabíjení dochází opět k mírnému poklesu teploty článku kvůli prudkému poklesu vnitřního odporu kladné elektrody. Tento pokles je vystřídán opět nárůstem teploty článku z důvodu nárůstu polarizačního odporu. Po dosažení limitního napětí pak teplota článku začne opět klesat až k teplotě okolí z důvodu snižování nabíjecího proudu až k na úroveň mA na konci nabíjení. Výsledný rozdíl teplot článku a teploty okolí je relativně nízký – okolo 0,8 °C, podobně jako u pulzního nabíjení 1. článku.



Obr. 5: Závislost teploty, napětí a potenciálů 1. článku pro vybíjení proudem 0,3 A do napětí 1,6 V a nabíjení konstantním proudem 0,3 A s napěťovým omezením 2,45 V

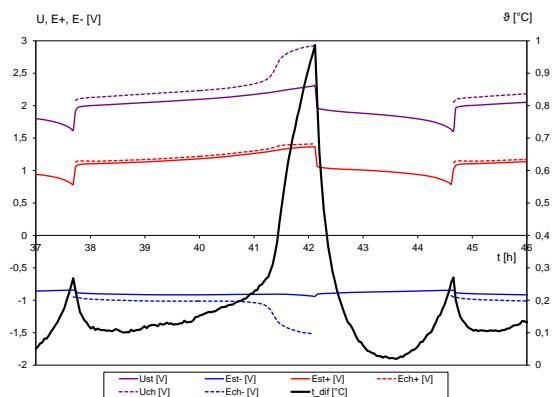
2. experiment

Po ukončení prvního experimentu byly články podrobeny 6 kondiciovacím cyklům, kde byly nejprve vybíjeny proudem 0,3 A do napětí 1,6 V (přibližně 2-3 hodiny) a nabíjeny konstantním proudem 0,3 A s napěťovým omezením 2,45 V (cca 21-22 hodin). Jeden kondiciovací cyklus trvá 24 hodin. Tyto kondiciovací cykly byly provedeny po dokončení všech experimentů.

V druhém experimentu byly použity články z předchozího experimentu. Články byly vybíjeny konstantním proudem 0,3 A do konečného napětí 1,6 V.

Pulzní nabíjení prvního článku se skládalo z nabíjení proudem 0,3 A po dobu 8 sekund a 4 s stání.

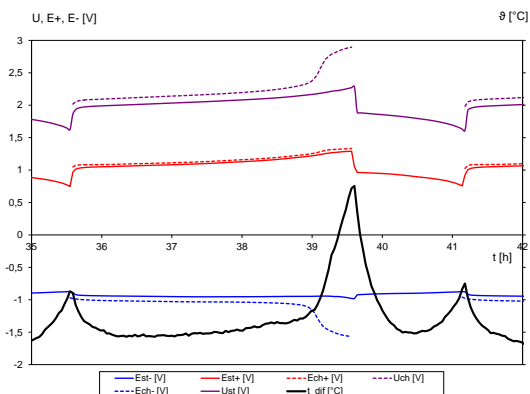
Jak je znázorněno na Obr. 6, ve srovnání s prvním experimentem došlo k většímu zvýšení teploty na konci nabíjení. To je způsobeno kratším intervalem stání při pulzní nabíjení. Vzhledem k pomalým difúzním procesům ionty v elektrolytu nemají dostatek času k vyrovnání koncentrací na rozhraní aktivní hmota / elektrolyt a to vede k většímu vzrůstu polarizačního odporu článku. To se odráží jak v nárůstu napětí tak ve zvýšení teploty článku na konci nabíjení. V průběhu vybíjení nedošlo k tak velkému nárůstu teploty jako v prvním experimentu, protože kapacita článku byla nižší a článek nebyl vybíjen do takové hloubky, jako v prvním experimentu.



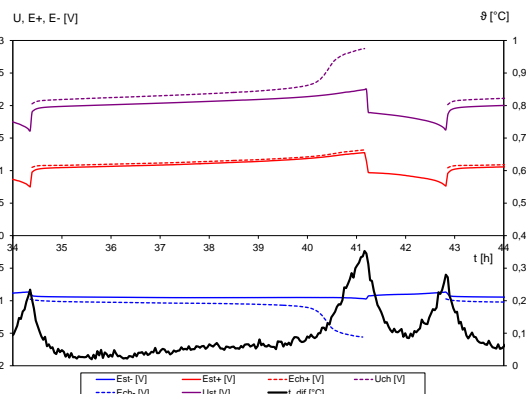
Obr. 6: Závislost teploty, napětí a potenciálů u vybíjení a pulzního nabíjení 1. článku (druhý experiment)

Pulzní nabíjení druhého článku se skládalo z nabíjení proudem 0,2 A po dobu 8 sekund a 4 s stání.

Jak je znázorněno na Obr. 7, ve srovnání s prvním experimentem došlo také k většímu zvýšení teploty na konci nabíjení ze stejných důvodů, jako u prvního článku. Zvýšení teploty není tak velké, jako u prvního článku, protože nabíjecí proud je nižší. Podobně jako u prvního článku v průběhu vybíjení nedošlo k tak velkému nárůstu teploty jako v prvním experimentu, protože kapacita článku byla nižší a článek nebyl vybíjen do takové hloubky, jako v prvním experimentu.



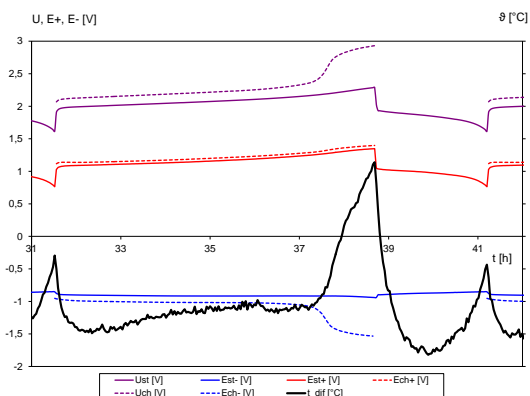
Obr. 7: Závislost teploty, napětí a potenciálů u vybíjení a pulzního nabíjení 2. článku (druhý experiment)



Obr. 9: Závislost teploty, napětí a potenciálů u vybíjení a pulzního nabíjení 2. článku (třetí experiment)

3. experiment

V třetím experimentu byly použity články z předchozího experimentu. Články byly vybíjeny konstantním proudem 0,3 A do napětí 1,6 V. Pulzní nabíjení prvního článku se skládalo z nabíjení proudem 0,3 A po dobu 4 sekund a 7 s stání. Jak je znázorněno na Obr. 8, v porovnání s předchozími experimenty při nabití došlo nejmenšímu zvýšení teploty na konci nabíjení. To je spojeno s kratším intervalem nabíjecího pulzu. V průběhu vybíjení byl nárůst teploty stejný jako v druhém experimentu, protože kapacita článku byla také přibližně stejná.

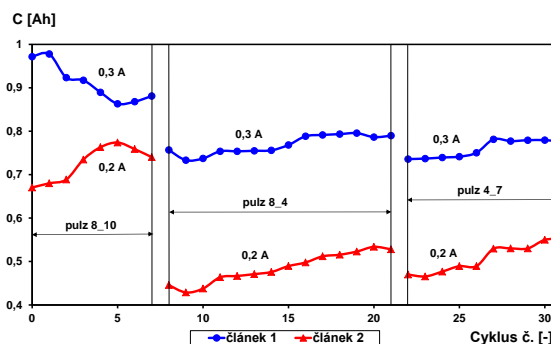


Obr. 8: Závislost teploty, napětí a potenciálů u vybíjení a pulzního nabíjení 1. článku (třetí experiment)

Pulzní nabíjení druhého článku se skládalo z nabíjení proudem 0,2 A po dobu 4 sekund a 7 s stání. Jak je znázorněno na Obr. 9, v porovnání s předchozími experimenty při nabití došlo k nejmenšímu zvýšení teploty článku na konci nabíjení ze stejných důvodů, jako u prvního článku. Podobně jako u prvního článku během vybíjení byl nárůst teploty stejný jako v druhém experimentu, protože kapacita článku byla také přibližně stejná.

Porovnání experimentů

Na Obr. 10 je uvedena závislost kapacity obou článků při pulzním nabíjení pro všechny experimenty. Je zřejmé, že s výjimkou prvního experimentu prvního článku během všech pulzních režimů kapacity obou článků mírně rostou. Pulzní režimy nabíjení mají na průběh kapacit článků pozitivní vliv. Poklesy kapacit na rozhraní jednotlivých režimů nabíjení jsou pravděpodobně dány zředěním elektrolytu v důsledku dolévání destilované vody do experimentálních článků na počátku všech pulzních experimentů.



Obr. 10: Závislost kapacity článků během pulzního nabíjení

Tab. 1: Délka nabíjení a aktuální kapacity článků při pulzním nabíjení

| Pulz | Délka nabíjení [h] | |
|------|--------------------|----------|
| | Článek 1 | Článek 2 |
| 8_10 | 7,6 | 9,5 |
| 8_4 | 4,4 | 4,1 |
| 4_7 | 7,2 | 6,8 |
| Pulz | Kapacita [Ah] | |
| | Článek 1 | Článek 2 |
| 8_10 | 0,89 | 0,76 |
| 8_4 | 0,75 | 0,47 |
| 4_7 | 0,74 | 0,49 |

Tab. 2: Teplotní změny článků při pulzním nabíjení a při kondičovacích cyklech

| Nabíjení | Článek 1 | |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | $\Delta\theta_v [^\circ\text{C}]$ | $\Delta\theta_n [^\circ\text{C}]$ |
| Kondice | 0,43 | 0,77 |
| 8_10 | 0,41 | 0,77 |
| 8_4 | 0,27 | 0,95 |
| 4_7 | 0,26 | 0,54 |
| Nabíjení | Článek 2 | |
| | $\Delta\theta_v [^\circ\text{C}]$ | $\Delta\theta_n [^\circ\text{C}]$ |
| Kondice | 0,41 | 0,73 |
| 8_10 | 0,36 | 0,44 |
| 8_4 | 0,23 | 0,55 |
| 4_7 | 0,23 | 0,28 |

V tabulce 1 a 2 jsou uvedeny délky nabíjení, aktuální kapacity a teplotní změny v průběhu nabíjení a vybíjení obou článků pro vybraný cyklus pro všechny tři pulzní experimenty. Pro srovnání jsou teplotní změny v průběhu nabíjení a vybíjení také uvedeny pro vybraný kondičovací cyklus.

ZÁVĚR

Pulzní nabíjení, pokud je správně nastavena velikost nabíjecího proudu a délka intervalů nabíjení a stání, může vést jak ke snížení doby nabíjení, tak k prodloužení života olověné baterie. Kromě toho je také možné omezit nebezpečný nárůst teploty článku během pulzního nabíjení.

Z porovnání teplotních změn testovaných článků pro všechny nabíjecí režimy je patrné, že nejvíce se na nárůstu teploty článku projevuje změna velikosti nabíjecího proudu z 0,2 A na 0,3 A (změna proudu o 0,1 A způsobí zvýšení teploty při nabíjení o 0,4 °C). Dále je zřejmý nárůst teploty se zkracujícím se intervalem stání.

Z hlediska minimalizování teplotních změn při pulzním nabíjení je vhodné spíše přiměřeně zkrátit interval nabíjení než neúměrně prodlužovat interval stání. Z testovaných pulzních režimů se jako vhodný kompromis mezi nárůstem teploty uvnitř článku a dobou jeho nabíjení jeví pulzní nabíjení s intervaly 4 s nabíjení a 7 s stání, který je délkou nabíjení srovnatelný s pulzním nabíjením s intervaly 8 s nabíjení a 10 s stání, ale nárůst teploty uvnitř článku během nabíjení je menší.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporovaná specifickým vysokoškolským výzkumem na VUT v Brně č. FEKT-S-11-7 a EU projektem CZ.1.05/2.1.00/01.0014.

LITERATURA

- [1] L. Lam, H. Ozgun, O. Lim a J. Hamilton, Pulsed-current charging of lead/acid batteries- a possible means for overcoming premature capacity loss, Journal of Power Sources 53, Issue 2, s. 215–228, Melbourne, Australia, 1995.
- [2] D.A.J. Rand, J. Garche, P.T. Moseley and C.D. Parker, Valve regulated lead acid batteries, 2004.
- [3] GUO Yifeng, HUANG Limin, The charging technology for lead-acid battery with a negative pulse, in Power and Energy Engineering Conference proceedings, Beijing, China, s. 1-3, 2010.