

Nowoczesne akumulatory

część 1

Sposoby ładowania i obsługa



Dostajemy wiele pytań związanych z ładowaniem współczesnych akumulatorów różnego typu. Zagadnienie jest rzeczywiście złożone, ponieważ różnorodność dostępnych na rynku odnawialnych źródeł zasilania jest ogromna, a dostępnych informacji stosunkowo niewiele. W artykule odpowiemy na pytania pojawiające się najczęściej w listach nadsyłanych do redakcji.

Rodzaje akumulatorów

Można przyjąć że do zasilania urządzeń elektronicznych stosuje się obecnie wyłącznie ogniwa szczelnie zamknięte, nie uwalniające w trakcie normalnej eksploatacji, żadnych substancji mogących działać korozyjnie na otoczenie. Spośród rodzajów, dostępnych dla zwykłego śmiertelnika, należy zatem wziąć pod uwagę akumulatory:

- zasadowe, niklowo-kadmowe (Ni-Cd) i niklowo-wodorkowe (Ni-MH),
- kwasowe, ołowiowe (Pb, Lead-Acid) z elektrolitem żelowanym lub absorbowanym na separatorach z włókna szklanego,
- alkaliczne, cynkowo-manganowe, ładowalne, wykonane w technologii RAM (*Rechargeable Alkaline Modules*),
- litowo-jonowe (Li-Ion) z elektrolitem ciekłym, oraz najmłodsze na rynku akumulatory litowo-polimerowe (Li-Po) z elektrolitem w postaci stałego polimeru.

Akumulatory Ni-Cd i Ni-MH

Ze względu na podobieństwo konstrukcji oraz warunków eksploatacji oba rodzaje można omówić jednocześnie, podkreślając istotne różnice, występujące m.in. w sposobie ładowania.

Pod względem budowy, akumulatory cylindryczne - a z takimi spotykamy się najczęściej - mają postać zwijki złożonej z dwóch elektrod przedzielonych separatorem nasyconym elektrolitem. Rolę elektrolitu pełni stężony wodorotlenek potasowy z dodatkami uszlachetniającymi. W obydwu typach ogniwi elektroda dodatnia (+) ma postać porowatego spieku z metalicznego niklu wiążącego właściwe substancje aktywne (związki niklu). Zasadnicza różnica w budowie dotyczy

natomiast elektrody ujemnej. W ogniwach Ni-Cd substancje aktywne (kadm i jego związki) mają postać pasty zaprasowanej na perforowanym metalowym nośniku. Natomiast w ogniwach Ni-MH elektrodę ujemną tworzy stop metali charakteryzujący się wysoką zdolnością absorpcji wodoru. Skład stopu został tak dobrany, aby proces wiązania wodoru był neutralny energetycznie (tzn. ani endo- ani egzotermiczny) i zachodził samoistnie w temperaturze pokojowej. Obecnie są najczęściej stosuje się stopy niklu z rzadkimi metalami z grupy lantanowców (np. LaNi₅).

Z punktu widzenia elektrochemii, w całkowicie rozładowanym ogniwie elektroda dodatnia składa się z wodorotlenku niklawego - Ni(OH)₂ zawierającego nikiel w stopniu utlenienia Ni²⁺. Natomiast elektrodę ujemną tworzą:

- w ogniwie Ni-Cd: wodorotlenek kadmowy Cd(OH)₂,
- w ogniwie Ni-MH: stop metali - niewysycony wodorem.

Podczas ładowania, na elektrodzie dodatniej wodorotlenek niklawy Ni(OH)₂ przechodzi w tlenowodorotlenek niklowy NiO(OH) co odpowiada utlenieniu niklu ze stopnia Ni²⁺ do Ni³⁺.

- Natomiast na elektrodzie ujemnej:
- Ni-Cd: wodorotlenek kadmowy Cd(OH)₂ ulega redukcji do metalicznego kadmu (redukcja Cd²⁺ do Cd⁰)
- Ni-MH: wydzielający się gazowy wodor jest pochłaniany przez materiał elektrody tworząc wodorki metali.

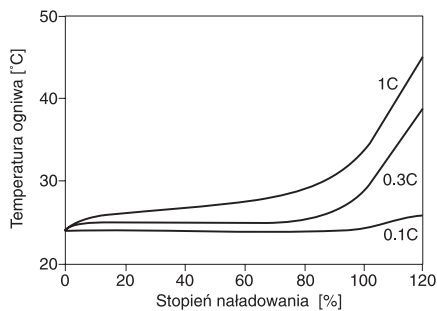
Ładowanie i rozładowanie

Ładowanie nie może jednak trwać w nieskończoność. W pewnym momencie następuje wyczerpanie materiałów aktywnych z elektrod. Utrzymywanie dalszego przepływu prądu powoduje już tylko elektrolizę wody z wydzieleniem

Pytanie o dobór, warunki eksploatacji i sposoby ładowania akumulatorów powraca systematycznie w różnych wariantach. Odpowiedź na nie jest o tyle istotna, że sposób traktowania wpływa na trwałość ogniwa a ta przekłada się bezpośrednio na wymierne koszty ich stosowania.

Opracowując poniższe wyjaśnienia korzystałem z materiałów aplikacyjnych kilku znanych producentów. Trzeba jednak zauważyć, że publikowane zalecenia, jakkolwiek są zgodne w sprawach podstawowych, to mogą się istotnie różnić w szczegółach podkreślających technologiczne osiągnięcia danej firmy. Dlatego ten tekst należy traktować jako próbę omówienia pewnego standardu. Natomiast projektując urządzenie przeznaczone do produkcji seryjnej lub przewidziane do pracy w ekstremalnych warunkach warto szczegółowo prześledzić noty aplikacyjne udostępnione przez producenta posiadanych ogniwi.

Na wstępie jeszcze kilka słów wyjaśnienia. Otóż w technice akumulatorowej powszechnie przyjęło się podawanie prądów ładowania/rozładowania jako wielkości względnej, odniesionej do znamionowej pojemności ogniwa. Stąd oznaczenie 1C oznacza prąd w [mA] liczbowo równy pojemności akumulatora w [mAh] (tzw. prąd jednogodzinny). Analogicznie C/10 oznacza prąd dziesięciogodzinny itp. Przykniemy oko na istniejącą tu niezgodność jednostek.



Rys. 1. Szybki wzrost temperatury ogniwa wynika z faktu, że moc absorbowana w ogniwie zaczyna być w całości zamieniana na ciepło

niem gazowego tlenu i wodoru a w konsekwencji wzrost ciśnienia wewnętrznego. Żeby uniknąć deformacji lub rozerwania obudowy stosuje się zawory wentylacyjne otwierające się przy założonym nadciśnieniu. Niestety utrata wody z elektrolitu jest nieodwracalna, dlatego też przeładowywanie powoduje szybką degradację akumulatora.

Podobnie szkodliwe jest głębokie rozładowanie, aż do odwrócenia polaryzacji ogniwa. Sugestie producentów różnią się jednak pod tym względem dosyć istotnie. Większość z nich kategorycznie zaleca unikanie inwersji, aczkolwiek np. firma Energizer w odniesieniu do jednej z serii akumulatorów Ni-Cd dopuszcza odwrotne przeładowanie ładunkiem sięgającym aż 50% pojemności znamionowej. Ogólnie jednak odwrócenie polaryzacji należy uznać za zjawisko niepożądane, prowadzące potencjalnie do nieodwracalnych uszkodzeń. Zwróćmy uwagę, że inwersja może nastąpić również w sposób całkowicie niezamierzony. Ogniwa połączone szeregowo w jednej baterii zawsze różnią się rzeczywistą pojemnością. W czasie głębokiego rozładowania najsłabsze z nich zostaną całkowicie rozładowane a następnie „na siłę” odwrócone przez pozostałe ogniwa z pakietu. Dlatego zaleca się unikanie rozładowania baterii N ogniwi poniżej napięcia końcowego wynoszącego (według zaleceń firmy Panasonic):

$$N=1...6 \quad N \times 1,0 \quad [V]$$

$$N=7...20 \quad (N-1) \times 1,2 \quad [V]$$

Ładunek zgromadzony w ogniwie rozładowanym do poziomu 1,0 V ma już wartość szczytkową i w praktyce może być pominięty.

Wspólną wadą cechującą oba rodzaje ogniwi jest stosunkowo duży współczynnik samorozładowania wynoszący ok. 1%/dobę w ogniwach Ni-Cd i ok. 1,5%/dobę w ogniwach Ni-MH. Ponadto współczynnik samorozładowania wzrasta wraz z temperaturą. Również

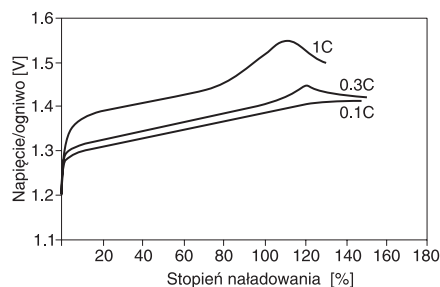
w tym przypadku dane podawane przez różnych producentów różnią się dosyć istotnie. W praktyce inżynierskiej można jednak założyć, że po trzech miesiącach przechowywania z akumulatora uda się odzyskać nie więcej niż 50% pierwotnej energii.

Z ogniwami Ni-Cd wiąże się legendarne pojęcie „efektu pamięciowego”. Polega on na utracie pojemności w wyniku niepożądanego rekryształizacji kadmu na elektrodzie ujemnej. Akumulator eksploatowany powtarzalnie w niepełnych cyklach „przyzwyczajają” się do wykorzystywanego zakresu pojemności. Zjawisko to jest w dużym stopniu odwracalne i ustępuje po kilkakrotnym wykonaniu pełnego cyklu roboczego. Z natury rzeczy efekt pamięciowy nie może zaistnieć w ogniwach Ni-MH. Natomiast wspólne dla obu typów jest inne zjawisko zwane efektem leniwie baterii (*voltage depression*). Polega ono, na niewielkim obniżeniu napięcia przy niezmiętej pojemności ogniwa. Spadek ten wynosi przeciętnie zaledwie kilkadziesiąt mV jednak, wobec stosunkowo płaskiej charakterystyki rozładowania, jest przez układy kontroli napięcia interpretowany jako przedwczesne rozładowanie - mimo, że nie została jeszcze wykorzystana cała dostępna pojemność. Okresowe wykonanie pełnego cyklu rozładowania/ładowania ma za zadanie „rozruszanie” akumulatora i (przynajmniej częściowe) przywrócenie jego pierwotnych parametrów.

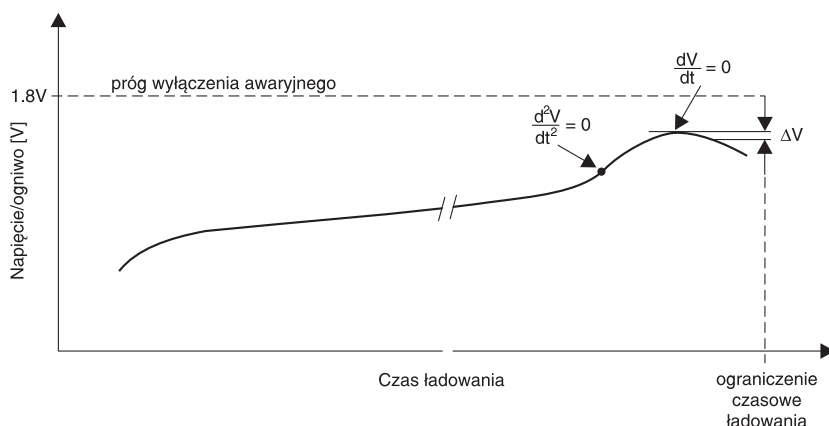
Wrażliwość na przeładowanie udaje się ograniczyć dzięki specjalnej konstrukcji akumulatora. Otóż elektroda ujemna jest zawsze nieco przewymiarowana względem elektrody dodatniej. Dzięki temu, w momencie wyczerpania pojemności elektrody niklowej, gdy zaczyna się wydzielać na niej gazowy tlen, elektroda ujemna dysponuje jeszcze pewną rezerwą pojemności. Wydzielony tlen dyfunduje w kierunku elektrody ujemnej gdzie zostaje zneutralizowany. Mechanizm ten skutecznie zapobiega uszkodzeniu akumulatora, jednakże tylko przy przeładowywaniu niewielkim prądem - co najwyżej 0,1C w ogniwach Ni-Cd a nawet 0,05C w Ni-MH. Według zapewnień jednego z producentów w ogniwach testowych Ni-Cd ładowanych prądem 0,1C jeszcze po dwóch latach nie stwierdzono istotnych uszkodzeń. Jednak, przy większych prądach ładowania, resorbacja tlenu zachodzi ze zbyt małą wydajnością aby zapewnić jego 100% neutralizację. Stąd nasuwa się wniosek, że należy ciągle kontrolować stan ogniwa, tym precyzyjniej im szybciej

odbywa się ładowanie, po czym przerywać je natychmiast po wystąpieniu pierwszych oznak przeładowania. Niestety w praktyce rozpoznanie stanu naładowania okazuje się być dosyć trudne. W odróżnieniu od ogniwi innych rodzajów, bezwzględne napięcie panujące na zaciskach akumulatora Ni-Cd lub Ni-MH nie niesie jednoznacznej informacji o stanie naładowania. Dlatego, zależnie od przyjętego trybu, zazwyczaj korzysta z jednej lub kilku następujących przesłanek:

- Pływ założonego z góry czasu ładowania.
- Szybki wzrost temperatury ogniwa wynikający z faktu, że moc dotychczas absorbowana w ogniwie zaczyna być w całości zamieniana na ciepło (rys. 1). Układy kontroli ładowania wyznaczają szybkość narastania temperatury (dT/dt) przerywając ładowanie po osiągnięciu wartości progowej (rzędu 1...2°C/min). Jednocześnie, w wielu pakietach akumulatorowych montuje się bezpieczniki termiczne mające zapewnić dodatkową ochronę w razie przegrzania podczas ładowania lub w wyniku zwarcia.
- Napięcie ładowania. Podczas ładowania następuje stopniowy, nieliniowy wzrost napięcia ogniwi (rys. 2). Z chwilą osiągnięcia stanu naładowania pochodna dV/dt zmienia znak, po czym następuje niewielki spadek napięcia (15...20 mV/ogniwo w Ni-Cd, 5...10 mV/ogniwo w Ni-MH). Jako kryterium przyjmuje się (w kolejności występowania): szybki wzrost nachylenia krzywej napięcia (metoda d^2V/dt^2), zmianę znaku pochodnej (metoda dV/dt) lub - z pewnym opóźnieniem - wykrycie spadku napięcia w wyniku przeładowania ($-\Delta V$). Jako dodatkowe zabezpieczenie wykrywa się przekroczenie napięcia 1,8 V/ogniwo świadczące o wystąpieniu uszkodzenia (rys. 3). Zjawiska związane ze zmianą temperatury i napięcia występują w obu typach akumulatorów. Zwróćmy jednak uwagę, że ich wyrazistość zależy od



Rys. 2. Podczas ładowania następuje stopniowy, nieliniowy wzrost napięcia poszczególnych ogniwi



Rys. 3. Punkty charakterystyczne na krzywej ładowania Ni-Cd i Ni-MH

szybkości ładowania. Ładowanie zbyt małym prądem (poniżej 0,5C) może zakłócić działanie układów nadzorujących a w konsekwencji nadmiernie wydłużyć czas trwania procesu i spowodować zniszczenie ogniw. Dlatego w każdym przypadku powinno się stosować dodatkowe zabezpieczenia w postaci kontroli temperatury, napięcia i ograniczenia maksymalnego czasu ładowania.

Ładowanie akumulatorów nikielowo-wodorkowych (w odróżnieniu od nikielowo-kadmowych) jest procesem egzotermicznym, co powoduje stopniowy wzrost temperatury już od początku ładowania i maskuje interesujący nas przyrost końcowy. Jednocześnie mniejsza wartość końcowego spadku napięcia ($-\Delta V$) sprawia, że podjęcie decyzji o zakończeniu ładowania Ni-MH jest znacznie trudniejsze niż w przypadku akumulatorów nikielowo-kadmowych.

Zalecane tryby ładowania

Znając metody kontroli stanu ogniwa możemy przejść do zalecanych trybów ładowania.

Akumulatory Ni-Cd

- Ładowanie standardowe (*standard charge*) - stałym prądem o wartości 0,1C w czasie 14 h. Nawet biorąc pod uwagę ograniczoną sprawność procesu ładowania, a także nie znając początkowego stanu ogniwa możemy mieć pewność że zostanie ono całkowicie naładowane. Z drugiej strony, przeładowanie prądem 0,1C nie grozi uszkodzeniem, dlatego wystarczającym kryterium zakończenia jest upływ zadanego czasu.
- Ładowanie szybkie (*fast charge*) - stałym prądem w zakresie od 0,5C do 1C (w czasie ok. 2...1 h). Jako kryteria zakończenia ładowania najczęściej stosuje się warunek $-\Delta V$ (powoduje przeładowanie w granicach 10...20% pojemności znamionowej) lub korzystniejszy z punktu widze-

nia trwałości, ale trudniejszy w realizacji warunków dT/dt (przeładowanie w granicach 0...10%).

- Długotrwałe ładowanie konserwujące (*trickle charge*). Ma za zadanie m.in. uzupełnianie utraty ładunku wynikającej z samorozładowania. W zależności od rodzaju urządzenia stosuje się prąd ładowania w zakresie 0,02...0,05C.

Akumulatory Ni-MH

O ile zalecenia dotyczące ogniw Ni-Cd są raczej zbieżne, to szczegółowe opisy ładowania ogniw Ni-MH różnią się znacznie w zależności od producenta. Dlatego następujący opis jest jedynie wypadkową zaleceń pochodzących z różnych źródeł:

- Ładowanie szybkie (*fast charge*) prądem z zakresu 0,5...1C. Ze wspomnianych wyżej powodów zaleca się nie przekraczanie tych granic (również w dół!). Jeżeli temperatura ogniwa wykracza poza zakres 0...40°C należy zrezygnować w trybie szybkiego. Ładowanie kończy się po spełnieniu któregoś z warunków: przekroczeniu napięcia 1,8 V/ogniwo, spadku napięcia ($-\Delta V$) o wartości 5...10 mV/ogniwo, wzrostu temperatury w tempie 0,8...2°C/min, przekroczenia dopuszczalnej temperatury (45...50°C) lub przekroczenia maksymalnego czasu ładowania (np. 90 minut w trybie 1C).
- Ładowanie konserwujące (*trickle charge*) prądem 0,033...0,05C.

Wspomniane różnicowanie może to świadczyć o ciągłym rozwoju technologii i umiejętnym podkreśleniu zalet własnych opracowań. Przykładowo,

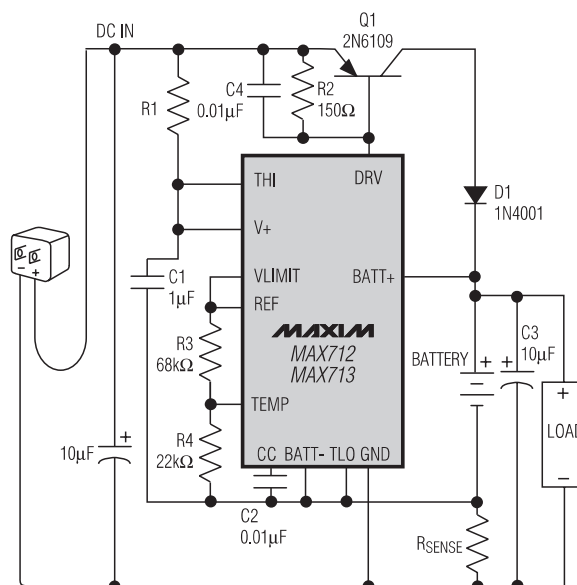
firma Energizer proponuje ładowanie trójstopniowe:

- 1) szybkie - prądem 1C do momentu spełnienia warunku dT/dt lub $-\Delta V$,
- 2) uzupełniające, prądem 0,025C przez założony czas (2...3 h),
- 3) konserwujące, prądem o bardzo niewielkiej wartości (<0,01C).

Z drugiej strony firma Panasonic ostrzega przed nadmiernym (powyżej 10...20h) przedłużaniem ładowania konserwującego, zalecając jedynie okresowe doładowywanie ogniw (0,1C przez 16 h) po stwierdzeniu spadku napięcia poniżej progu 1,3V. Z kolei GP Batteries w karcie katalogowej jednego z akumulatorów Ni-MH (AA, 1500 mAh) informuje, że długotrwałe przeładowanie prądem 0,1C nie powoduje uszkodzeń.

Jak widać z powyższego ładowanie akumulatorów Ni-Cd, a tym bardziej Ni-MH jest procesem złożonym i trudnym w realizacji bez użycia specjalizowanych układów. Spośród całej gamy oferowanych scalonych kontrolerów ładowania wymienię jedynie kilka typów - dosyć popularnych, a jednocześnie dobrze ilustrujących powyższy opis:

- U2400B (Temic) - stosuje prostą metodę ładowania polegającą na ładowaniu stałym prądem, przez, z góry założony, stały czas (12h, 1h, 0,5h). W celu unormowania stanu ogniwa mogą zostać wstępne rozładowanie. Nadzór akumulatora obejmuje jedynie wykrywanie przekroczenia dopuszczalnego napięcia i dopuszczalnej temperatury. Po zakończeniu ładowania następuje przejście do trybu konserwującego.
- U2402B (Temic) - zaawansowany układ kontrolera ładowania Ni-Cd



Rys. 4. Przykładowy schemat automatycznej ładowarki akumulatorów Ni-Cd i NiMH

i Ni-MH wykorzystujący metody d^2V/dt^2 oraz $-\Delta V$. Dodatkowo nadzorni podlega czas ładowania i maksymalna temperatura ogniwa. Po spełnieniu pierwszego warunku pierwotny prąd ładowania zostaje ograniczony do 1/4, po czym następuje spokojne doładowanie ogniwa, aż do osiągnięcia drugiego z warunków (lub ograniczenia czasowego).

- MAX712/MAX713 (Maxim - rys. 4) - podobny do poprzedniego układ kontrolera Ni-Cd i Ni-MH monitorujący wartość dV/dt . Zakończenie ładowania następuje po osiągnięciu zadanej nachylenia krzywej $U(t)$, przekroczeniu temperatury lub dopuszczalnego czasu procesu.
- LM3647 (National Semiconductors) - uniwersalna ładowarka akumulatorów Ni-Cd, Ni-MH oraz Li-Ion. Jako kryterium zakończenia ładowania wykorzystuje metodę $-\Delta V$ oraz opcjonalnie - nachylenie charakterystyki temperaturowej dT/dt .

Podsumowanie

Można zadać pytanie dlaczego poświęcam tyle uwagi akumulatorom Ni-Cd? Zwłaszcza, że ogniwa Ni-MH

oferują większą pojemność jednostkową, nie zawierają toksycznego kadmu i skutecznie wypierają poprzedników z rynku. Otóż jak dotychczas, jedynie ogniwa Ni-Cd tolerują ekstremalne warunki eksploatacji. Standardowe wykonania akumulatorów Ni-Cd podobnie jak Ni-MH pozwalają na pracę z obciążeniem sięgającym 3C. Natomiast Ni-Cd w wykonaniach specjalnych, używanych np. do zasilania napędu modeli latających, dopuszczają ładowanie 15-minutowe prądem 4C i rozładowanie w ciągu pojedynczych minut prądami znacznie przekraczającymi 10C. Dla przykładu - oferowane przez GP ogniwa 130SCK (1300 mAh) i 200SCK (2000 mAh) o rozmiarze SC (nieznacznie mniejsze od rozmiaru C odpowiadającego R14) pozwalają na rozładowanie prądem ciągłym o natężeniu 29 A i chwilowym sięgającym 58 A (sic!).

Marek Dzwonnik, AVT
marek.dzwonnik@ep.com.pl

Reklama czołowego producenta akumulatorów i ogniw zasilających - firmy GP Batteries - znajduje się na stronie 74.

Odnosiniki

Na zakończenie przytoczę garść odnośników do najciekawszych materiałów internetowych zawierających informacje na poruszone tematy:

Ogólne

◆ <http://www.batteryuniversity.com>

Ni-Cd/Ni-MH

◆ <http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/chem/niccad/index.html>

◆ http://data.energizer.com/batteryinfo/application_manuals/nickel_cadmium.htm

◆ <http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/chem/nicmet/index.html>

◆ http://data.energizer.com/batteryinfo/application_manuals/nickel_metal_hydride.htm

Lead-Acid

◆ <http://www.emu.com.pl/infosla.html>

◆ <http://www.mkbattery.com/pdf/GelBattery-Charging.pdf>

◆ <http://www.mkbattery.com/pdf/AGMBattery-Charging.pdf>

RAM

◆ <http://www.rayovac.com/busoem/oem/specs/ren7.shtml>

◆ http://web.tin.it/rms_international/guide-page.html

Li-Ion/Li-Po

◆ http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic_LiIon_Overview.pdf

◆ <http://www.batteryuniversity.com/partone-12.htm>

◆ http://www.ulbi.com/whitepapers/UBI-5112_Li-ion_Li-Poly_Precautions.pdf