

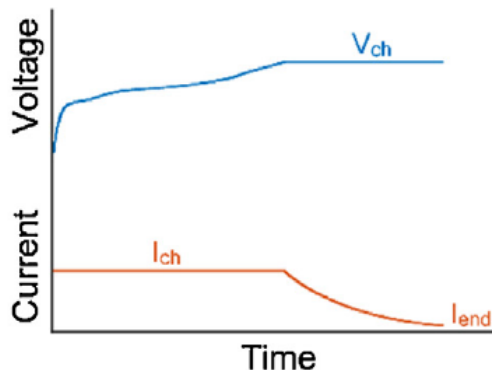
Ćwiczenia laboratoryjne 2,3,4 PROTOKOŁY ŁADOWANIA OGNIW Li-Ion

1. Wstęp teoretyczny

Ogniwa litowe dostarczają większą gęstość energii i mocy niż inne komercyjnie stosowane technologie ogniw odwracalnych. Dlatego też zyskały uznanie jako przenośne magazyny energii dla przenośnej elektroniki oraz samochodów elektrycznych. Dla każdego użytkownika wyżej wymienionych urządzeń czas życia ogniwa litowego ma bardzo duże znaczenie, dlatego stosuje się różne operacje mające na celu poprawić ich żywotność. Jedną z nich jest optymalizacja procesów rozładowania oraz ładowania. Optymalizacja procesów rozładowania jest zazwyczaj czynnikiem limitującym, ponieważ rozładowanie zależy w dużej mierze od sposobu użytkowania urządzenia elektronicznego przez użytkownika. Producenci ogniw litowych mogą jednak mieć wpływ na optymalizację procesów ładowania poprzez wdrożenie konkretnego protokołu ładowania, wykorzystując np. dobór odpowiedniego czasu ładowania czy wykorzystanie pojemności ogniwa.

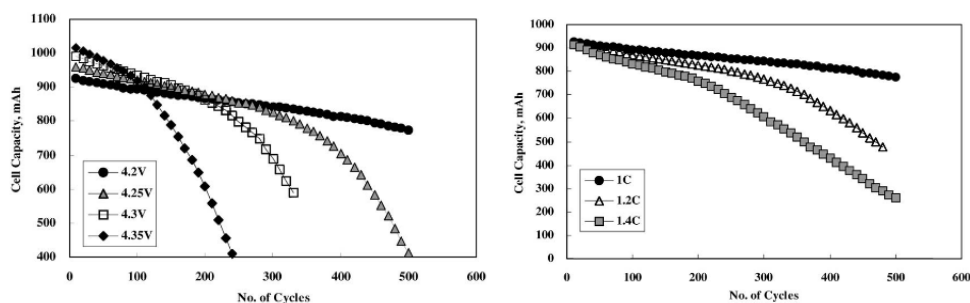
Protokół CC-CV

Standardowym protokołem ładowania dla ogniw litowych jest protokół CC-CV (ang. Constant Current – Constant Voltage) (Rys. 1). W pierwszym etapie ogniwo jest ładowane stałym prądem I_{ch} do momentu, aż osiągnie zadane napięcie V_{ch} (CC). Osiągnięte zadane napięcie jest utrzymywane dopóki prąd ładowania nie spadnie poniżej wartości progowej I_{end} lub gdy maksymalny zdefiniowany czas ładowania t_{max} zostanie przekroczony. **Szybkość procesu ładowania jest zależna od I_{ch} , natomiast pojemność użytkowa zależy od napięcia V_{end} oraz prądu I_{end} .**



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie protokołu CC-CV.

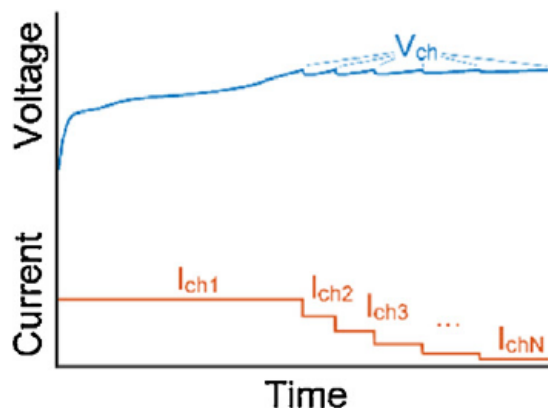
W literaturze istnieje wiele dowodów na to, że zarówno podwyższone napięcie ładowania, jak i wysoki prąd ładowania mogą przyczynić się do znaczącego skrócenia żywotności ogniwa (Rys. 2). Nieodpowiednie dobranie prądu ładowania oraz napięcia odcinającego ładowanie może powodować dekompozycję elektrolitu, a w konsekwencji nawet wybuch ogniwa.



Rys. 2. Pojemność ogniwa w funkcji numeru cyklu dla: różnych napięć odcięcia ładowania (a); prądów ładowania I_{ch} (b). Testy zostały wykonane dla ogniwa $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}^+/\text{Li}_x\text{CoO}_2$. Źródło: [1]

Protokół MSCC

W protokole MSCC (ang. Multistage Constant Current Charging), etap CV z protokołu CC-CV został zastąpiony serią etapów CC z monotonicznie zmniejszającym się prądem ładowania ($I_{ch1} < I_{ch2} < \dots < I_{chN}$) (Rys. 3). Za każdym razem, kiedy ogniwo osiąga zadane napięcie odcięcia ładowania V_{ch} , prąd ładowania jest zmniejszany o pewną wartość. Proces trwa do osiągnięcia ostatniej wartości prąduadanego I_{chN} . Zaletą protokołu MSCC jest zmniejszenie kosztów produkcji i wdrożenia ogniwa, wynikające z faktu, że nie jest wymagany żaden dodatkowy obwód elektroniczny umieszczany wewnątrz ogniwa. **Szybkość procesu ładowania oraz pojemność użytkowa mogą być kontrolowane podobnie jak w przypadku protokołu CC-CV. Z powodu „krokowego” zmniejszania prądu ładowania, ładowanie protokołem MSCC może być nieco dłuższe niż ładowanie protokołem CC-CV tymi samymi zadanymi prądami ładowania ($I_{ch1} = I_{ch}$, $I_{chN} = I_{end}$).**



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie protokołu MSCC.

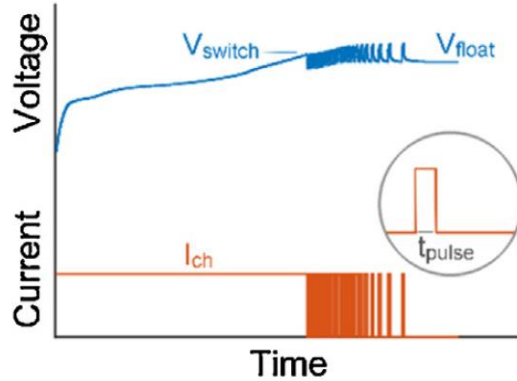
Protokół PC

W literaturze branżowej, dotyczącej testów protokołów ładowania znaleźć można również protokół PC (ang. Pulsed Charging), który stanowi alternatywę dla CC lub CV. Bazuje on na periodycznych zmianach wartości prądu i/lub zmiany jego kierunku przepływu. Prąd ładowania może być zmniejszony, przerwany lub zastąpiony krótkimi impulsami rozładowania na pewien okres czasu. Jako dwa główne rodzaje tego typu protokołu, wyróżnia się: protokoły ładowania CC-CV, gdzie etap CV został zastąpiony ładowaniem impulsowym oraz protokoły ładowania opierające się wyłącznie o ładowanie impulsowe.

a. Protokół CC-PC

Protokół CC-PC (Rys. 4) to nic innego jak protokół CC-CV z zastąpionym etapem CV przez ładowanie impulsowe. Ogniwo jest ładowane stałym prądem I_{ch} dopóki nie osiągnie zdefiniowanego napięcia V_{switch} . Następnie następuje zmiana sposobu ładowania na impulsowe: prąd ładowania (I_{ch}) jest przykładany do ogniwa w formie impulsów przez określony czas t_{pulse} . Po każdym impulsie przepływ prądu jest przerywany do chwili, aż napięcie ogniwa nie spadnie poniżej napięcia V_{float} . Zazwyczaj minimalna długość czasu oczekiwania jest również znana ($t_{pause, min}$): typowo jest to wartość pomiędzy 0,1 a 0,5s. Pomędzy tymi wartościami mieści się również czas trwania impulsu prądowego. W większości przypadków napięcia V_{switch} oraz V_{float} są identyczne. Wraz ze zwiększeniem stopnia naładowania ogniwa, pauzy stają się dłuższe, a kiedy przekroczą zdefiniowaną wartość $t_{pause, max}$, ładowanie zostaje przerwane.

Taki protokół ładowania nie wymaga ani kontroli napięcia, ani zróżnicowanych prądów ładowania. **Pojemność użytkowa oraz żywotność ogniwa zależą od napięcia V_{float} oraz czasu maksymalnego oczekiwania na osiągnięcie tego napięcia, czyli $t_{pause, max}$.**

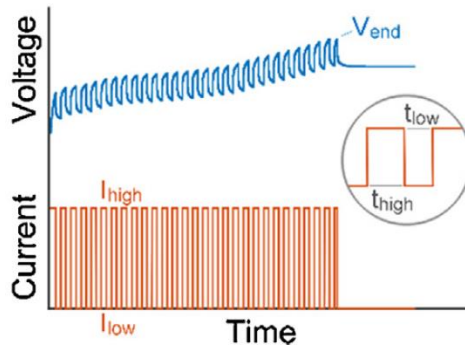


Rys. 4. Schematyczne przedstawienie protokołu CC-PC.

b. Protokół PC

Protokół ładowania impulsowego (Rys. 5), jak sama nazwa wskazuje, polega na całkowitym impulsowym ładowaniu ogniwa. Prąd ładowania jest zmieniany pomiędzy prądem I_{high} oraz I_{low} . Czas jednego cyklu „prąd wyższy-prąd niższy” wynosi: $t_{total} = t_{high} + t_{low}$. Osiągnięcie przez ogniwo napięcia zdefiniowanego V_{end} przerywa ładowanie. **Optymalizacja pojemności użytkowej ogniwa polega na zmienianiu wartości I_{high} oraz V_{end} .**

Protokół ten pozwala na redukcję gradientu jonów litu w materiale katodowym oraz eliminuje wysoką polaryzację ogniwa.



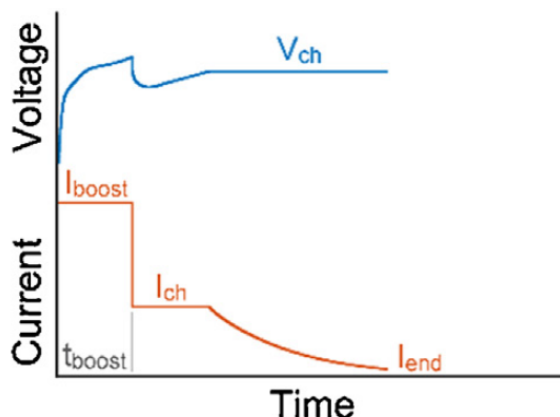
Rys. 5. Schematyczne przedstawienie protokołu PC.

Protokół BC

Protokół BC (ang. Boost Charging) (Rys. 6) jest pochodną protokołu CC-CV i cechuje się dodatkowym etapem Constant Current (CC) lub Constant Power (CP) na początku ładowania – to właśnie stąd nazwa „boost charging” – dodatkowy etap CC/CP pozwala zmniejszyć czas ładowania, redukując stopień pogorszenia żywotności ogniwa. W takim przypadku materiał anodowy ogniwa jest mniej podatny na proces litowania (czyli nieodwracalnej destrukcji struktury materiału anodowego poprzez wbudowywanie się w nią jonów litu) przy niższych stopniach naładowania ogniwa (SoC – State of Charge). Sam protokół wygląda następująco: początkowo ogniwo jest ładowane wysokim prądem I_{boost} przez określony czas t_{boost} lub do zadanego napięcia V_{boost} . W ten sposób wymusza się przepływ znacznej ilości ładunku w

ogniwie. Po tym procesie następuje zmiana protokołu na standardowy protokół CC-CV z parametrami I_{ch} , V_{ch} oraz I_{end} . **Szybkość ładowania jest zależna od prądu I_{boost} oraz czasu t_{boost} .**

W literaturze istnieją badania dotyczące porównania protokołów BC oraz standardowego CC-CV. Wynika z nich, iż możliwe jest szybsze naładowanie tego samego ogniwa Li-ion przy użyciu protokołu BC niż protokołu CC-CV [2].



Rys. 6. Schematyczne przedstawienie protokołu BC.

[1] Źródło: J. Power Sources 111 (2002) 130–136.

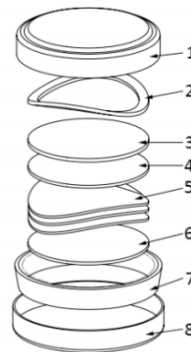
[2] J. Power Sources 239 (2013) 9-15.

2. Wykonanie ćwiczenia:

Konstrukcja ogniwa testowego w obudowie CR 2032 (coin cell) – dla lab 2, 3 i 4:

- 1) Włożyć do komory rękawicowej 2 pęsety i przygotować elementy ogniwa w komorze rękawicowej.
- 2) Zważyć krążek z folii aluminiowej oraz krążek pokryty warstwą. Zapisać obie masy.
- 3) Wykorzystując przygotowany metaliczny lit, złożyć ogniwo w obudowie typu CR 2032 wg poniższego schematu:

- 1 – obudowa górna (mniejsza)
- 2 – sprężyna
- 3 – interkonektor (krążek)
- 4 – anoda (metaliczny lit)
- 5 – trzy separatory nasączone elektrolitem (LiPF_6 w EC/DEC)
- 6 – katoda (otrzymany materiał)
- 7 – uszczelka
- 8 – obudowa dolna (większa)



Elektrolit wdroplić pipetą na separatory.

Ogniwo sprasować w prasie Hochsen.

- 4) Przed testami elektrochemicznymi należy zmierzyć napięcie spoczynkowe skonstruowanego ogniwa.
- 5) Testy wykonać na amperostacie/galwanostacie Atlas PGStat 0361 (lab. 245)
- 6) Obliczyć masę materiału aktywnego wg wzoru: $\Delta m = 0,7 \cdot (m_w - m_p)$,
gdzie m_w , m_p to odpowiednio masa krążka z warstwą katodową i masa krążka bez warstwy.
- 7) Obliczyć prąd 1C potrzebny do rozładowania ogniwa w ciągu 1 godziny.
Prąd obliczyć wg wzoru:

$$I_{1C} = \frac{F \cdot \Delta m}{3600 \cdot M_{mol}} \cdot \Delta x$$

gdzie:

F – stała Faraday’a; F = 96485 C

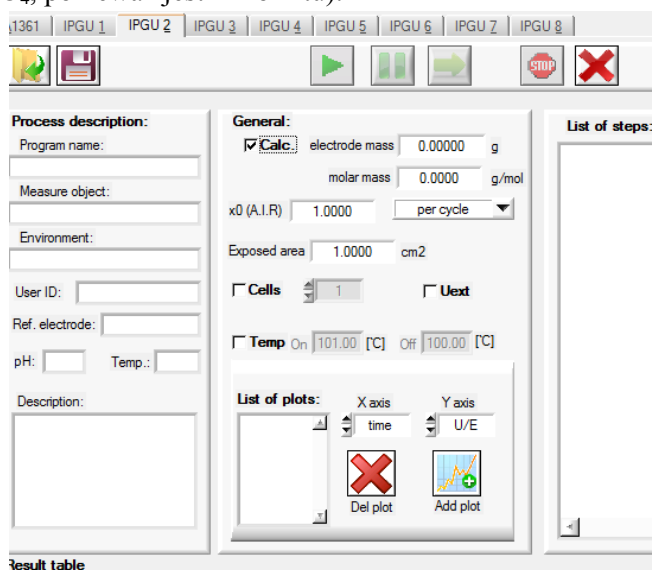
Δm – masa materiału aktywnego [mg]

M_{mol} – masa molowa materiału katodowego

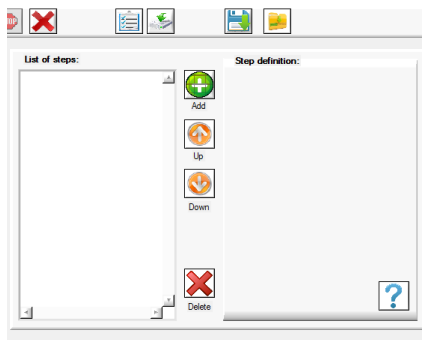
Δx – zakres zmienności jonów mobilnych.

Protokół CC-CV (lab 2)

- 1) Podpiąć złożone ogniwo do wybranego kanału amperostatu/galwanostatu Atlas PGStat 0361
- 2) W programie wprowadzić dane początkowe w zakładce *General*, zaznaczając opcję *Calc*: masę materiału aktywnego, masę molową materiału ($M_{LiFePO_4} = 157,7\text{g/mol}$), x początkowy ($x_0 = 1$ dla $LiFePO_4$, ponieważ jest 1 mol litu).



- 3) Napisać program CC-CV (zakładka *List of steps*), dodając przyciskiem *Add* kolejne komponenty programu wg poniższego schematu:



- I. Ładowanie prądem $C/2$ do napięcia granicznego $V_{ch} = 4,2V$ (program G-stat)
- II. Utrzymanie napięcia granicznego do spadku prądu do wartości $C/10$ (program P-stat). W warunkach końcowych należy zaznaczyć prąd z opcją *lower*
- III. Rozładowanie ogniwa stałym prądem $C/2$ (program G-stat).
- IV. Całość zapętlić 5 razy.

Protokół MSCC (lab 3)

- 1) Podpiąć złożone ogniwo do wybranego kanału amperostatu/galwanostatu Atlas PGStat 0361
- 2) W programie wprowadzić dane początkowe, analogicznie do *lab 2*.
- 3) Napisać program MSCC (zakładka *List of steps*), dodając przyciskiem *Add* kolejne komponenty programu wg poniższego schematu:
 - I. Ładowanie prądem $1C$ do napięcia $3,8V$ (program G-stat)
 - II. Ładowanie prądem $0,8C$ do napięcia $4V$ (program G-stat)
 - III. Ładowanie prądem $0,5C$ do napięcia $4,1V$ (program G-stat)
 - IV. Ładowanie prądem $0,2C$ do napięcia $4,2V$ (program G-stat)
 - V. Rozładowanie ogniwa stałym prądem $C/2$ (program G-stat).
 - VI. Całość zapętlić 5 razy.

Protokół BC (lab 4)

- 4) Podpiąć złożone ogniwo do wybranego kanału amperostatu/galwanostatu Atlas PGStat 0361
- 5) W programie wprowadzić dane początkowe, analogicznie do *lab 2*.
- 6) Napisać program BC (zakładka *List of steps*), dodając przyciskiem *Add* kolejne komponenty programu wg poniższego schematu:
 - I. Ładowanie prądem $1C$ do napięcia $V_{boost} = 4,2V$ (program G-stat)
 - II. 30 min odczytu napięcia w układzie otwartym (program OCP)
 - III. Ładowanie prądem $C2$ do napięcia $4,2V$ (program G-stat)
 - IV. Rozładowanie ogniwa stałym prądem $C/2$ (program G-stat).
 - V. Całość zapętlić 5 razy.