

Akkumulátoros energiatárolás élettartam vizsgálata

Li-ion cellák degradációja periodikusan változó terhelés hatására

A kutatás célja az akkumulátorok degradációjának vizsgálata, melynek során áttekintésre kerültek általánosságban az akkumulátoros technológiák. A különböző technológiák bemutatása során igyekeztünk hangsúlyt fektetni mind a töltöttségi állapotot (SOC), mind az élettartamot (SOH) befolyásoló tényezők bemutatására. A mérések célja, hogy meghatározzuk az akkumulátor kapacitásának változását és megfigyeljük a cella élettartamára gyakorolt hatását, ha a kisütő áram az 1C és 2C tartományban periodikusan változik a mérés során. A mérések során a különböző terhelések be-, illetve kikapcsolásával alakul ki a terhelési profil. Két különböző típusú mérést végeztünk el, az első típust állandó ellenállással, a második esetben pedig a kapcsolások között állandó árammal terhelve. Az összehasonlíthatóság érdekében folyamatosan vizsgáltunk egy olyan cellát is, melynek terhelése nem változott a mérés során, ezt tekintjük referenciának. Minden mérésnél rögzítésre került a környezeti hőmérséklet értéke is, hogy pontosabb képet alkothassunk a cellák viselkedéséről. A mérések kiértékelését szoftveresen valósítottuk meg.

In this paper the degradation of battery cells is examined. In the first part the different types of cells, as lead-acid, Ni-MH, Li-ion, etc. are briefly presented as well as the main factors affecting their state-of-charge (SOC) and state-of-health (SOH). In the following part the examination of a Li-ion cell degradation is presented due to the periodic change in discharging load. There were two different type discharge methods during the research. The discharge was done with both constant resistance and current.

Kulcsszavak: energiatárolás, akkumulátor, li-ion cella, akkumulátor degradáció

1. BEVEZETÉS

Napjainkban egyre szélesebb körben terjed a villamosenergia-rendszerekben a megújuló erőforrások használata. Tavaly Ausztráliában adtak át egy hálózati feladatok ellátására alkalmas tárolót, idén pedig már hazánkban is. A járművek körében, leginkább az

autókra érte, kezdenek egyre inkább elterjedni villamos hajtások, idővel talán még a belsőégésű motorokat is képesek lehetnek háttérbe szorítani. A két esetben közös, hogy szükség van valamilyen energiatároló egységre a rendszerben. Míg a nagy villamos rendszereknél az akkumulátorok mellett több lehetőség is elképzelhető (ilyenek például a szivattyús tározós erőmű, sűrített levegős tározó), a járműhajtásoknál lényegében az akkumulátoros technológia, illetve az akkumulátor valamilyen hibrid rendszerben történő üzemeltetése jelentik a jelenleg legelterjedtebb megoldást.

A mérések során két különböző típusú elrendezést valósítottunk meg. Az állandó ellenálláson keresztül történő kisütések vizsgálatát egy NI USB 5132-es oszcilloszkóppal végeztük, az adatgyűjtéshez LABView szoftvert használtunk. Az állandó áramú kisütéseket egy Junszi iCharger 4010 DUO duálportos DC/DC konverterrel végeztük, melyet kifejezetten akkumulátorcellák vizsgálatához készítettek. Az eszköznek beépített funkciója a mérésadatgyűjtés, így csak a mérés során kapott eredmények kiértékelése volt szükséges.

2. AKKUMULÁTOROS TECHNOLÓGIÁK

2.1 Ólom sav

Ez a típus az elsőként feltalált akkumulátor, így a legrégebben használt és legnagyobb szakirodalommal rendelkező változat is. A technológia alapját az ólom (Pb) elektródák és kénsav (H_2SO_4) reakciója adja. [1] A kezdetben kis tárolóképességet a folyamatos fejlesztésekkel sikerült jelentős mértékben megnövelni, így a mai napig használják a korszerű változatait. A ma használt akkumulátorok készülhetnek ún. VLRA (Valve Regulated Lead-Acid) technológiával, melyek már csak kis mennyiségű elektrolitot tartalmaznak, például zselé formájában. Egy másik elterjedt konstrukció a felitatott üvegszálas (AGM) típusú akkumulátor. Léteznek olyan technológiák is, melyeknél szenet használnak valamilyen formában az akkumulátor tulajdonságainak javítása céljából. Ez különösen az elmúlt húsz évben van terjedőben, mivel így a szuperkapacitásokéhoz hasonló adottságokat lehet elérni. Nem elhanyagolható az akkumulátorok esetében az újrahasznosíthatóság kérdése. Ebből a szempontból fontos kiemelni, hogy a savas akkumulátorok esetében ez a kérdés már megoldott, a nyugati országokban az újrahasznosítás aránya közelíti a 100%-ot. [2]

A széleskörű felhasználási tapasztalatoknak köszönhetően elég jól ismertek az élettartamot negatívan befolyásoló tényezők is, melyet az 1. Táblázat foglal össze [3] alapján.

1. **Táblázat.** Az ólom sav akkumulátorok gyakori meghibásodás típusai

Meghibásodás típusa	Befolyásoló tényezők
Pozitív lemezek korróziója	Töltőfeszültség nagysága Hőmérséklet
Pozitív lemezek térfogat növekedése	Pozitív lemezek ötvözet Pozitív lemezek korróziója
Szulfátosodás	Egyrészt, a hosszan tartó használat természetes következménye. Elősegíti a hosszú ideig történő tárolás félig vagy teljesen kisütött állapotban.
Aktív anyag lágyulása	Egyrészt, a hosszan tartó használat természetes következménye. Felgyorsul, ha sokszor mélyen kisütjük.
Sav rétegződés	A töltések természetes következménye.
Kiszáradás	Az okok között több lehetőség is szerepet kaphat, mint: mechanikai hiba, hőmérséklet, helytelen töltés, a tervezet élettartamot meghaladó használat.
Szivárgás	Gyártási hiba miatt fordulhat elő.
Szelephiba	Valamilyen mechanikai hatásra fordulhat elő.
Belső zárlat	Szeparátor sérülése.
Hidrogén külső begyulladás	Hiba esetén gyúlékony koncentrációjú hidrogén kerül a levegőbe.
Külső csatlakozók túlmelegedése	A kisütő áram nagysága esetében.
Hőmegfutás	Itt is többféle lehetséges ok van például: kiszáradás, belső zárlat, túl nagy töltőfeszültség, hőmérséklet.

2.2 Ni-MH

Az itt be nem mutatott Ni-Cd cellákat váltotta fel, melyek piaci részesedése mára jelentősen visszaszorult. Szintén a jól ismert típusok közé tartozik. Tömegre vonatkoztatott fajlagos energiájuk jelentősen meghaladja a hagyományos ólom-sav és lúgos akkumulátorokat is. Az e-mobilitás meglévő problémáira is megoldást jelentettek, így sokáig ilyen akkumulátorokkal működtek a hibrid személyautók. A kereskedelmi forgalomban kapható akkumulátorok energiasűrűsége meghaladta a 80 Wh / kg-ot, illetve egyes esetekben közelítette a 100 Wh / kg értéket. Napjainkra ez a technológia is fejlődött így már nem ritka a 120 Wh / kg sem, ám ez még mindig jelentősen elmarad a lítiumos technológiától. [4]

2. **Táblázat.** Az Ni-MH akkumulátorok kapacitásvesztésének gyakori okai [5]

Pozitív elektród	Szeparátor	Negatív elektród	Elektrolit
Aktív anyag csökkenése	Mikroszkopikus zárlatok a lerakódások miatt	Oxidáció a hidrogén elnyelő ötvözetben	Belső gázképződés
Térfogat növekedés	Kioldódó részecskék	Kioldódó fém részecskék	A hidrid ötvözet oxidációja közbeni elektrolit csökkenés
-	-	Ellenállás növekedés	-

2.3 Na-S

A nátrium kén technológia kifejlesztésének ideje nagyjából megegyezik a lítium ionos technológia fejlesztésével. Fajlagos energiájuk igen nagy, és a ciklikus élettartamuk is hosszúnak mondható. A technológia az korábbiakhoz képest igen speciális, olyan értelemben, hogy a megfelelő működés biztosításához igen magas 300 °C – 350 °C hőmérséklet szükséges. Így kialakításából adódóan csak megfelelő hőmérséklet felügyeleti rendszerrel alkalmazható. Ha a megfelelő üzemeltetési körülményeket biztosítják, úgy nagy rendszerszintű feladatok ellátására is képes lehet. [6]

A magas hőmérséklet miatti korrózió még mindig az egyik legfontosabb gátja a technológia terjedésének. A jelenlegi kutatások leginkább arra irányulnak, hogy szobahőmérsékleten üzemelő cellákat lehessen létrehozni.

2.4 Li-ion

A lítium alapú technológiákat a hetvenes évektől fejlesztik, a kilencvenes években történő piacra kerülésük után pedig mára a legmeghatározóbb technológiának számítanak az akkumulátorok fejlesztésének területén. Az első típusnak az anódja volt lítium, míg a katód titán-szulfidból készült. A fejlesztések során rengeteg anyaggal kísérleteztek / kísérleteznek, így mostanra igen sok fajtája van ennek a technológiának. Alkalmazási területét tekintve az elektromos autók területén egyértelműen ez a legnagyobb mértékben használt akkumulátor, de létezik példa már rendszerszintű alkalmazásra is (Kalifornia, Ausztrália). Természetesen a telekommunikációs területen is meghatározó. Általában elmondható, hogy a névleges cellafeszültségük 3,6 V, ami magasabb a korábbi technológiáknál, fajlagos energiasűrűségük

típusonként változó, de a 200 – 250 Wh / kg-ot is elérheti. Élettartamuk általában néhány ezer teljes töltés – kisütési ciklus. Bizonyos típusok igen nagy teljesítményt képesek leadni, képesek akár 20C folyamatos kisütésre is. [7]

A technológia különösen érzékeny a túltöltésre és mélykisütésre, így külön felügyeleti rendszerrel használják. Mivel nagy energiasűrűségűek, igen nagy zárlati áramok alakulhatnak ki, mely egyrészt önmagában is tűveszélyes, másrészt a hőhatása révén melegíti a cellát, amely rosszabb esetben elérheti a megfutási hőmérsékletet, ami jellemzően 150 °C feletti. A kialakításuknak köszönhetően a pozitív elektróda oldalán közel van egymáshoz a negatív és pozitív potenciál. Ez általában nem okoz gondot, mert műanyaggal vannak elszigetelve, azonban ennek sérülése esetén könnyű külső zárlatot okozni.

3. PERIODIKUS TERHELÉS HATÁSAI

3.1 Vizsgált cella

A vizsgálatokhoz a korábbiakban felvázoltak, illetve széleskörű elterjedésük miatt választottuk Li-ion technológiájú cellákat. A választott cella típusa Samsung INR18650-26H. A maximális folyamatos kisütő árama ennek a cellának 2C. A cella legfontosabb paramétereit a 3. Táblázat foglalja össze, az cella adatlapja [8] alapján.

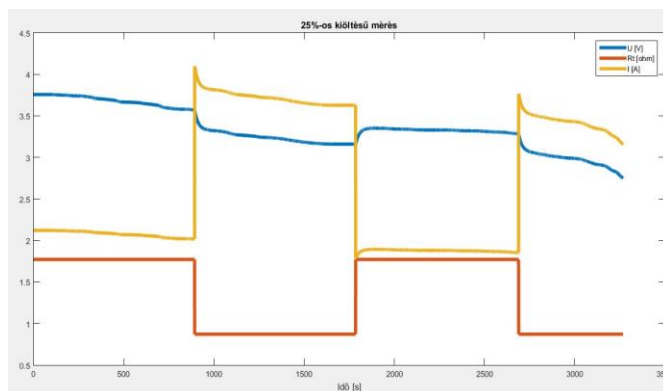
3. Táblázat. Samsung INR18650-26H cella főbb paramétereit

Jellemző	Érték
Kapacitás	2600 mAh
Névleges feszültség	3,6 V
Max. folyamatos kisütési áram	5,2 A
Kisütési végfeszültség	2,75 V
Tömeg	45 g

3.2 Mérési elrendezés

A vizsgálatok elsődleges célja az akkumulátor cella kapacitás változásának vizsgálata, a terhelés periodikus változásának hatására. A jelenség, hogy az akkumulátorok kapacitása megváltozik, ha megváltozik a terhelés részben ismert, hiszen hasonló elvű mérés az is ha adott ideig 1C-vel sűtik ki az akkumulátort, majd egy rövid ideig lekapcsolják a terhelésről, s ezt ciklikusan ismétlik.

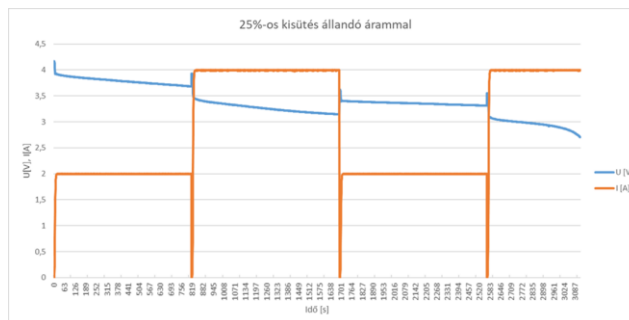
Két típusú mérést végeztünk el, az első esetben periodikusan változó ellenálláson keresztül történt a cellák kisütése, míg a második esetben periodikusan változó árammal. A periodikusan változó ellenálláson keresztül történő kisütést szemlélteti az 1. ábra.



1. Ábra. Kisütés periodikusan változó ellenállással.

Az első ábrán a vizsgált akkumulátorcella feszültsége és árama látható az idő függvényében. Látható, hogy a cella kisütése 2,75V-ig történt. A periodikus terhelést a teljes kisütés időtartamának százalékával jellemezzük, egyfajta kitöltésként.

A teljes kisütés adott százalékáig tartanak az 1C és 2C kisütési szakaszok. Azaz az 50% kitöltés esetén két terhelési szakaszra osztható a folyamat, például egy 40 perces tartó kisütés két 20 perces részre bontható az elsőben 1C árammal a másodikban 2C-vel terhelve. Hasonlóan a 25%-nál négy szakaszra oszthatjuk fel melyek maradván az előző 40 perces példánál, 10-10 perces tartanak, minden esetben 1C-vel kezdve. 12,5%-nál pedig 8 szakaszra oszthatjuk fel. Az 2. ábra ugyanazt a 4 terhelési szakaszt ábrázolja, csak állandó árammal terhelve.

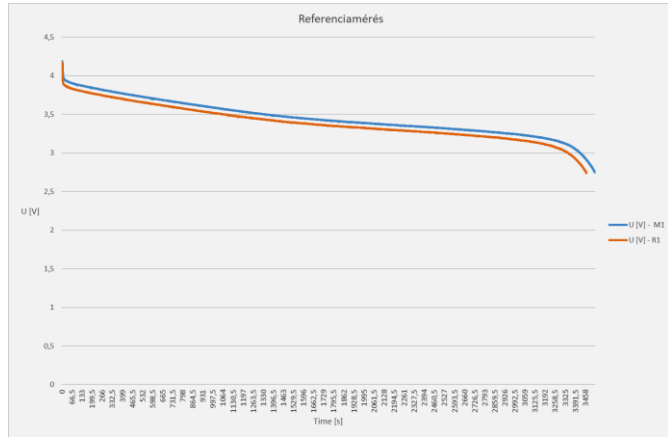


2. Ábra. Kisütés periodikusan változó árammal.

Ebben az esetben látható, hogy az átkapcsolás nem történik meg pillanatszerűen ám ennek a hatását elhanyagolhatjuk, hiszen másodperces tartományról van szó.

Minden különböző kitöltési százaléku mérési sorozat tíz egymást követő mérésből állt. Mindegyik esetben a mérések előtt CC-CV módszerrel történt a cellák feltöltése, a hőmérsékelt pedig közel azonos maradt a mérés során. Az egymást követő mérések pedig minden esetben a +21 °C - +27 °C tartományban voltak. A különböző mérési sorozatokat minden esetben megelőzte egy referencia mérés, melynek során a

vizsgált cellát 1C terhelő árammal sütöttük ki. A referenciának használt cellát minden mérés során 1C árammal sütöttük ki. A referenciamérés az 3. ábrán látható.



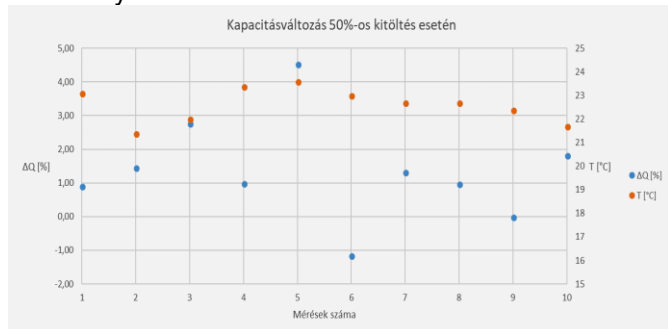
3. Ábra. Referenciamérés feszültség-idő függvénye

4. EREDMÉNYEK FELDOLGOZÁSA

A mérések célja tehát a kapacitás változásának vizsgálata volt. A kapacitást az ún. Coulomb Counting módszerrel határozzuk meg. A módszer alkalmazásához a periodikusan változó ellenállás esetében a feszültség mérésére volt szükség az állandó áramú mérésnél pedig az áram ismeretére. Mindkét esetben szükséges még a mintavételezési idő ismerete mely fél másodperces volt.

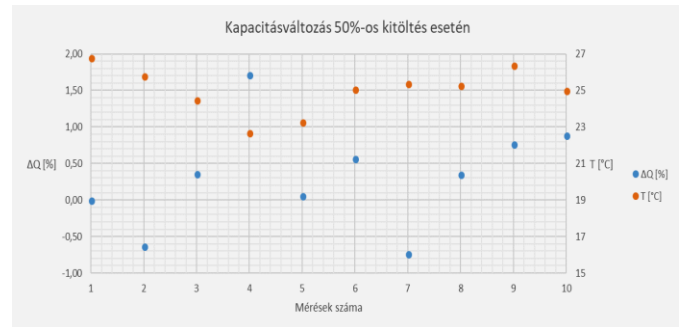
A kiértékelések során a vizsgált cella kapacitását hasonlítottuk a referencia mérés során mért kapacitásához, százalékos formában. Azért, hogy a külső hatások ne befolyásolják a mérési eredményeket, a referenciaméréshez képest meghatározott értéket korrigáljuk a referencia cella változásának megfelelően. Mindkét esetben csak akkor vesszük figyelembe a kapott eredményt, ha a cellák 0,5%-nál jobban eltértek a referenciamérés eredményétől, egyébként úgy tekintjük mintha nem változott volna az érték.

A következő ábrákon grafikusán mutatjuk be a kapott eredményeket, a 4. ábra mutatja a periodikusan változó ellenállással történő kisütés hatására bekövetkezett kapacitásváltozás eredményeit.



4. Ábra. Kapacitásváltozás 50%-os kitöltés esetén periodikusan változó ellenállással.

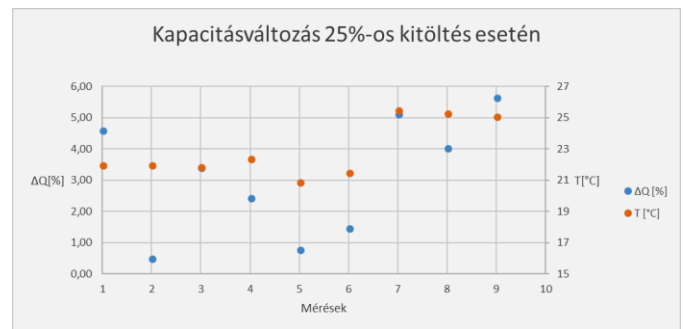
Az ábrán az egyes mérések során mért kapacitásváltozás százalékosan került ábrázolásra, ahol a pozitív érték a csökkenést, míg a negatív érték a referenciához képest növekedést jelent. Az eredmények viszonylag hasonlóak lettek, nem mutatnak folyamatos növekedést. A matematikai átlaguk 1,36 %. Ugyanezzel a kitöltési százalékkal megvizsgálhatjuk az 5. ábrán a periodikusan változó árammal történő terhelést.



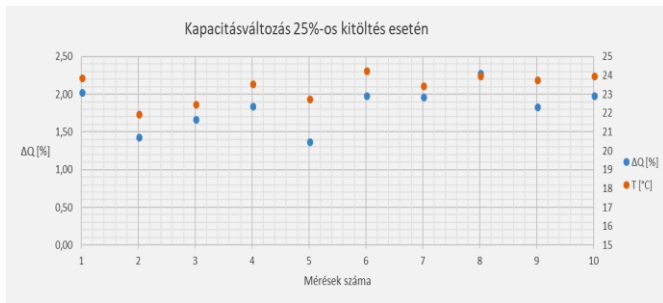
5. Ábra. Kapacitásváltozás 50%-os kitöltés esetén periodikusan változó árammal.

A 5. ábrán látható eredmények hasonló tendenciát mutatnak, mint a 4. ábra, itt sem figyelhető meg folyamatos változás az értékekben, viszont itt a mérési eredmények kisebbek, mint az előző esetben. Az átlaguk is több, mint 1%-kal kisebb, 0,34%, ami elhanyagolható eltérésnek tekinthető.

A 6. és 7. ábrákon láthatók a 25%-os kitöltési tényezőjű mérési sorozat eredményei, az előzővel megegyező sorrendben.



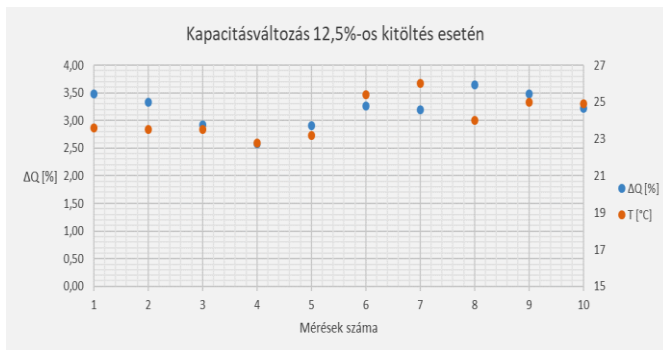
6. Ábra. Kapacitásváltozás 25%-os kitöltés esetén periodikusan változó ellenállással.



7. Ábra. Kapacitásváltozás 25%-os kitöltés esetén periodikusan változó árammal.

A 6. ábrán látható, hogy a mérési eredmények sajnos igen nagy szórást mutatnak, különösen a 7. ábrán bemutatotthoz képest, ahol elég jól látszik a tíz mérés eredményeinek lineáris tendenciája. Az ellenálláson keresztül történő kisütéses mérések átlaga 3,12%, míg az állandó áramú terhelés esetén az átlag 1,85%.

A 8. ábrán látható a 12,5 %-os kitöltési tényezőjű mérések eredményei. Itt is hasonló megállapításokat tehetünk, mint a korábbi esetekben. Alapvetően a kapacitásváltozás mértéke nőtt, ám ez ismét nem jelenet a folyamatos növekedést.



8. Ábra. Kapacitásváltozás 12,5%-os kitöltés esetén periodikusan változó árammal.

Ebben az esetben az első öt mérés átlaga 3,05% lett.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A mérések célja, hogy a váltakozó terhelések esetén megutassa a kapacitásváltozás nagyságát, ez az információ jól hasznosítható lehet egy-egy projekt tervezési fázisában, ha ismerjük a terhelés változás gyakoriságát. Ilyen eset lehet egy fix terhelési profillal rendelkező jármű esete. Felhasználható olyan esetekben is amikor a terhelés nem adott profil szerint változik. A további mérésekkel szeretnénk segíteni a tervezési fázisban az akkumulátor celláuk várható élettartamának becslését is.

A kapott eredményekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az 50%-os kitöltés hatására, azaz, ha csak egyszer változik a terhelő áram, közelítőleg azonos

kapacitást vehetünk ki a cellából. Amennyiben a kapcsolások számát növelni kezdjük a cellákból kivehető kapacitás csökkenni kezd 25 százalékos kitöltésnél, közelítőleg 1,5-2%-kal, míg 12,5% százaléknál 2,5-3,5%-kal. Viszont a csökkenés mértéke konstans jelleget mutat az egymást követő mérések során, így ezen egymást követő mérések nem utalnak fokozatosan növekvő kapacitásvesztésre.

A mérési eredmények kiértékelésénél természetesen több dolgot is figyelembe kell venni. Egyrészt, mint a 3.2. alfejezetben is látható a hőmérséklet értékek az optimálisnak tekinthető 21 °C és 27 °C-on belül maradtak, ami az akkumulátorcellák működésének szempontjából ideálisnak tekinthető. A vizsgálatok csupán egy típusú cellára korlátozódtak, és abból sem történt nagyszámú cella megvizsgálása, így ezekből az eredményekből inkább arra lehet következtetni, hogy a méréseket érdemes folytatni, mind cellatípusok mind a mérések számának növelése szempontjából.

6. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Pesty László: Akkumulátorok elemek. Budapest, 1962
- [2] Hartmann Bálint: Az energiatárolás nem hagyományos útjainak kutatása, az adatközpontok biztonságos, folyamatos, versenyképes és környezetbarát energiaellátásának szempontjai mentén. Budapest, 2014.
- [3] G.J. May, Secondary batteries –Lead-Acid systems: performance, in: J. Garche, C. Dyer, P.T. Moseley, Z. Ogumi, D.A.J. Rand, B. Scrosati (Eds.), Encyclopaedia of Electrochemical Power Sources, 52009, pp. 693–704, 2018
- [4] S.K. Dhar et al. 1996 Nickel/metal hydride technology for consumer and electric vehicle batteries - a review and up-date. Journal of Power Sources vol. 65., 1997
- [5] Wenhua H. Zhu, Ying Zhu, Bruce J. Tatarchuk: Self-discharge characteristics and performance degradation of Ni-MH batteries for storage applications. International journal of hydrogen energy, 39., 19789-19798, 2014
- [6] Deepak Kumar, Satish Kumar Rajouria, Suman B. Kuhar, D.K. Kanchan: Progress and prospects of sodium-sulfur batteries: A review. Solid State Ionics 312. 8–16, 2017
- [7] Chris K. Dyer, Patrick T. Moseley, Zempachi Ogumi, David A. J. Rand, Bruno Scrosati: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2013.
- [8] Specification of Product. Lithium-ion rechargeable cell. Model name: INR18650-26H. 2011.