



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223638
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
H 01 M 4/22

(22) Přihlášeno 17 12 81
(21) (PV 9463-81)

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

HOSTONSKÝ VLADIMÍR, KALINA VLADIMÍR, KOUDELKA VOJTĚCH ing.
CSc., MIŠKOVSKÝ JOSEF ing., SLUKA ČENĚK, ZIMA FRANTIŠEK,
MLADÁ BOLESLAV

(54) Způsob formace sekundárních elektrochemických zdrojů proudu

1

2

Vynález se týká oboru elektrochemických zdrojů proudu a řeší problém formace sekundárních elektrochemických zdrojů proudu. Podstatou vynálezu je formace těchto sekundárních elektrochemických zdrojů proudu v režimu nabíjení konstantní napětím, které se plynule nebo stupňovitě zvyšuje od počáteční hodnoty ležící mezi klidovým a plynovacím napětím až ke konečné hodnotě, ležící mezi napětím plynovacím a napětím o 0,5 V vyšším. Výsledkem je zkrácení formační doby a zvýšení energetické účinnosti formace.

Vynález se týká způsobu formace sekundárních elektrochemických zdrojů proudu — akumulátorů, tj. prvního nabíjení v režimu nabíjení konstantním napětím.

Při formaci sekundárních elektrochemických zdrojů proudu je nutno dodat článku náboj zvýšený proti skutečné kapacitě, a to z následujících důvodů. V první řadě článek musí obsahovat aktivní hmotu ve značném přebytku, neboť stupeň využití aktivních hmot v akumulátorech je nízký. Druhým důvodem je skutečnost, že při formaci není veškerý proud spotřebován na žádoucí elektrochemické přeměny, tedy na nabíjení aktivní hmoty, ale zároveň dochází k parazitním procesům, především k rozkladu vody elektrolytu elektrolýzou, tedy ani účinnost formace není dostatečná.

Charakteristickým parametrem sekundárních elektrochemických zdrojů proudu je jejich plynovací napětí, značené U_p , definované jako napětí článku, nad kterým dochází k nezanedbatelné elektrolýze vody. Obvykle je definováno pro plně nabitý stav a běžnou teplotu a nemá charakter přesné mezní hodnoty. U_p je závislé na teplotě, stavu nabití, stáří akumulátoru, přítomnosti nečistot v elektrolytu i v aktivních hmotách a dalších faktorech. Dále je známé, že při formaci akumulátorů nebo jejich elektrod dochází zvláště v počátečních fázích formace k elektrolýze i při napětích nižších než je U_p . Kromě toho se vlastnosti elektrod jednotlivých polarit liší v závislosti plynování na potenciálu elektrody. Je tedy závislost napětí, při kterém dochází k elektrolýze, a tedy ke ztrátám energie při formaci, složitá a není obecně definovatelná. K rozkladu elektrolytu dochází obvykle v průběhu celého formačního procesu, přitom jeho intenzita závisí na podmínkách vedení procesu.

Rozklad elektrolytu je parazitní reakcí nejen z hlediska využití proudu, ale i díky tomu, že probíhá se značným přepětím je zároveň i velkým zdrojem nevratného, entropického tepla. Rovnovážné rozkladné napětí vody je cca 1,23 V, formace například olovených akumulátorů probíhá při napětí 2,25 až 2,7 V na článek. Pro optimální průběh formačního procesu je vhodná teplota v rozmezí cca 25 až 45 °C, pod i nad touto hranicí vzrůstají ztráty v důsledku poklesu účinnosti procesu nebo vznikají nežádoucí struktury aktivních hmot. Protože při formaci vzniká též značné množství Jouleova tepla, je jeho produkce nevratností procesů obvykle nežádoucí.

Běžné jsou formační procesy v režimu nabíjení konstantním proudem, případně vícestupňové. V posledních fázích formace je důvodem použití nižšího proudového stupně omezení parazitních dějů.

Je známé, že při nabíjení akumulátorů je možno zvýšit účinnosti nabíjením v režimu konstantního napětí, i zde se používá více-

stupňový nebo kombinovaný režim. Aby bylo možno v poslední fázi nabíjení dodat náboj potřebný pro dosažení stavu plného nabití při minimalizaci ztrát energie na rozklad vody v reálném čase, pracuje se v poslední fázi buď při napětí vyšším než U_p , nebo se dobíjí konstantním proudem. Při formaci se režimu nabíjení konstantním napětím nepoužívá, především pro značnou závislost napětí, při němž dochází k rozkladu vody, na stavu naformování. Při použití napětí v blízkosti U_p dochází v první fázi formace k průchodu tak vysokého proudu, že vede k nadměrnému a nežádoucímu ohřívání Jouleovým teplem i entropickými ztrátami. V konečných fázích formace potom při napětí v blízkosti U_p by buď nedošlo k požadovanému proformování, případně by bylo nutno formační proces neúměrně prodloužit. Při dosud používaných postupech je zvýšení účinnosti možno dosáhnout pouze prodloužením formačního času nebo zkrácením formačního času na úkor činnosti.

Nedostatky formace konstantním proudem i nevýhody konstantním napětím v jednom jednoduchém stupni řeší způsob formace podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že první nabíjení se provádí v režimu nabíjení konstantním napětím, přičemž hodnota tohoto napětí uvažovaná pro jeden článek se plynule nebo stupňovitě zvyšuje od počáteční hodnoty ležící mezi U_k a U_p až k hodnotě konečné ležící v rozmezí od U_p do $U_p + 0,5$ V, kde U_k je klidové a U_p plynovací napětí článku, obě ve stavu plného nabití a za normálních podmínek.

Další zdokonalení předmětu vynálezu spočívá v tom, že se napětí zvyšuje z počáteční hodnoty ležící mezi U_k a U_p při poklesu proudu na předem zvolenou hodnotu v rozmezí 0,05 až 0,30 jmenovité kapacity v ampérech nebo v tom, že v případě stupňovitěho zvyšování napětí první stupeň probíhá po dobu 3 až 10 h a ostatní stupně v rozmezí 1 až 5 h. Tento postup umožňuje v první fázi zvýšit proud proti formaci konstantním proudem, přitom režim nabíjení konstantním napětím automaticky nedovoluje vznik nadměrného tepla nebo nadměrných ztrát rozkladem elektrolytu. Naopak v posledních fázích formace, kdy je důležitý požadavek ukončení procesu v technologicky přijatelném čase, je nutno formovat při současném rozkladu elektrolytu; i zde vhodně volená hodnota napětí v režimu nabíjení konstantním napětím automaticky reguluje proces tak, aby nevzniklo nadměrné množství tepla a s tím spojené ztráty. V této fázi je nutno pracovat při napětí vyšším než je U_p .

Formace se stoupajícím napětím v režimu nabíjení konstantním napětím vede k výsledkům, které jsou výše citovanými nebo jinými známými postupy nedosažitelné. Navržený postup umožňuje zkrátit formační čas, to je zvýšit produktivitu formačního zařízení a zároveň dosáhnout zvýšení účinnos-

ti formačního procesu, to je energetických úspor.

Předmět vynálezu je blíže zřejmý z následujících příkladů:

1. Kladné a záporné neformované elektrody olověných akumulátorů nebo z nich sestavené články sady uspořádané běžným způsobem ve formační nádobě, nebo z nich sestavený akumulátor se nasakují po dobu 0,5 až 2 h elektrolytem o hustotě 1,10 g . cm⁻³. Dále se podrobí formaci spočívající v nabíjení při konstantním napětí 2,25 V na článek, přitom formační proud vzrůstá, dosáhne maxima a postupně klesá, při poklesu proudu na hodnotu 0,2 jmenovité kapacity se napětí zvýší na 2,30 V na článek a tato hodnota se udržuje až do poklesu proudu na 0,2 jmenovité kapacity. Potom se napětí zvýší na 2,35 V na článek a udržuje do poklesu proudu na 0,1 jmenovité kapacity, v poslední fázi následuje vybíjení při konstantním napětí 2,45 V na článek po dobu 2 až 4 hodin.

Formační proces trvá 12 až 15 hodin, spotřeba náboje je v rozmezí 220 až 270 % jmenovité kapacity proti běžně používaným 280 až 310 % jmenovité kapacity a 20 až 22 při formaci konstantním proudem, účinnost formačního procesu vzhledem k zbytkové ka-

pacitě v následném vybíjení C_{jm} (jmenovité kapacity) v provozním elektrolytu je kolem 40 %, při běžné formaci konstantním proudem jen 30 až 35 %.

2. Alkanický niklkadmiový akumulátor nebo sady jeho elektrod se podrobí nasakování formačním elektrolytem po dobu 16 až 24 hodin, potom se podrobí formačnímu nabíjení konstantním napětím 1,55 V na článek, přitom formační proud vzrůstá, dosáhne maxima a postupně klesá. Při poklesu na hodnotu proudu 0,2 C_{jm} A (jmenovité kapacity v ampérech) se napětí zvýší na 1,60 V na článek a udržuje do poklesu proudu na 0,2 C_{jm} A, dále se napětí zvýší na 1,70 V na článek a udržuje do poklesu proudu na 0,15 C_{jm} A. Následuje nabíjení při napětí 1,75 V na článek po dobu 2 hodin. Formační proces trvá 10 až 12 hodin proti 16 h při formaci konstantním proudem a formační náboj se sníží z 300 % C_{jm} potřebných pro formaci konstantním proudem na cca 250 proc C_{jm} .

Jak je zřejmé z uvedených příkladů, formací se stoupajícím napětím v režimu nabíjení konstantním napětím se dosahuje podstatného zkrácení formačního procesu při současných úsporách energie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob formace sekundárních elektrochemických zdrojů proudu nabíjením a vybíjením, přičemž první nabíjení se provádí v režimu nabíjení konstantním napětím, vyznačený tím, že hodnota tohoto napětí uvažovaná pro jeden článek se plynule nebo stupňovitě zvyšuje od počáteční hodnoty ležící mezi U_k a U_p až k hodnotě konečné ležící v rozmezí od U_p do $U_p + 0,5$ V, kde U_k je klidové a U_p plynovací napětí článku, obě ve stavu plného nabití a za normálních podmínek.

2. Způsob formace elektrochemických zdrojů proudu, vyznačený tím, že se napětí zvyšuje z počáteční hodnoty ležící mezi U_k a U_p při poklesu proudu na předem zvolenou hodnotu v rozmezí 0,05 až 0,30 jmenovité kapacity v ampérech.

3. Způsob formace elektrochemických zdrojů proudu, vyznačený tím, že v případě stupňovitého zvyšování napětí první stupeň probíhá po dobu 3 až 10 h a ostatní stupně v rozmezí 1 až 5 h.

4. Způsob formace olověných akumulátorů podle bodu 1, vyznačený tím, že počáteční hodnota napětí leží v rozmezí od 2,15 do 2,40 V na článek a konečná v rozmezí od 2,30 do 2,90 V na článek.

5. Způsob formace alkalických niklkadmiových akumulátorů podle bodu 1, vyznačený tím, že počáteční hodnota napětí leží v rozmezí 1,25 až 1,50 a konečná v rozmezí 1,40 až 1,90 V na článek.