

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Ing. Petr Musil



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

SLEDOVÁNÍ VLIVU TEPLoty NA VLASTNOSTI OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

MONITORING OF TEMPERATURE INFLUENCE ON PROPERTIES OF LEAD-ACID ACCUMULATORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Petr Musil

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO 2019



Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**
Ústav elektrotechnologie

Student: Ing. Petr Musil

ID: 161835

Ročník: 2

Akademický rok: 2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Sledování vlivu teploty na vlastnosti olověných akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s nejčastějšími komerčními typy akumulátorů.

Popište konstrukční uspořádání vnitřních částí olověného akumulátoru.

Proveďte měření vybíjecích charakteristik a teplotních profilů olověných akumulátorů a porovnejte je s katalogovými údaji výrobců.

Zjistěte vliv provozní teploty na životnost akumulátorů.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 4.2.2019

Termín odevzdání: 21.5.2019

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá olověnými akumulátory, jejich parametrům a teplotním závislostem tohoto elektrochemického zdroje.

V rámci teoretické části práce jsou rozebrány jednotlivé typy akumulátorů, jejich primární parametry a elektrochemické reakce, ke kterým v člancích při provozu dochází. Dále jsou zde rozebrány fáze nabíjení, popis jednotlivých částí, používané materiály, konstrukce olověného akumulátoru a degradační mechanismy způsobené provozem akumulátoru.

Praktická část obsahuje navržené měřicí schéma pro automatizovanou měřicí ústřednu. Výstupem těchto měření je ověření funkčních parametrů zvolených typů akumulátorů, dlouhodobé hluboké cyklování akumulátorů a ověření funkčních parametrů akumulátorů za zvýšené teploty. Práce obsahuje srovnání naměřených hodnot s parametry uvedenými v katalogovém listu výrobce. Součástí jsou také grafické reprezentace, které zachycují průběhy sledovaných parametrů.

Závěr práce se zabývá zhodnocením parametrů jednotlivých typů akumulátorů a jejich vhodnosti pro použití v systémech záložního napájení.

KLÍČOVÁ SLOVA

akumulátor, hluboké cyklování, kapacita, olověný akumulátor, vliv teploty, zdroj nepřerušovaného napájení, zvýšená teplota

ABSTRACT

This thesis deals with lead-acid battery, its parameters and temperature behaviour of this electro-chemical source of power.

In the theory section, types of batteries are presented, followed by their primary parameters and electro-chemical reactions, which take part in battery cells. This section also contains information about charging stages, detailed description of each battery part, used materials, construction of the battery and degradation processes caused by battery operation.

The practical section of this thesis offers a measurement scheme for automated measuring workstation. Furthermore, the practical section presents results of measurements on parameters of chosen lead-acid battery types, it also contains long-term deep battery cycling and measurements under elevated temperatures. Detailed comparison of measurements results and datasheet values is included.

Conclusion sums up parameters of chosen lead-acid battery types and their feasibility for further usage in power backuping.

KEYWORDS

battery, capacity, deep cycling, elevated temperature, influence of temperature, lead-acid battery, uninterruptible power supply

MUSIL, Petr. *Sledování vlivu teploty na vlastnosti olověných akumulátorů*. Brno, 2019, 67 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Sledování vlivu teploty na vlastnosti olověných akumulátorů“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno

.....

podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Petrovi Bačovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci.

Brno

.....

podpis autora

Obsah

Úvod	12
1 Teoretická část studentské práce	13
1.1 Elektrochemické články	13
1.1.1 Primární články	13
1.1.2 Sekundární články	13
1.1.3 Palivové články	13
1.2 Olověný akumulátor	14
1.2.1 Elektrochemické reakce	14
1.2.2 Proces samovybíjení	15
1.2.3 Parametry olověného článku	15
1.2.4 Kapacita baterie	16
1.2.5 Fáze nabíjení	17
1.2.6 Konstrukce olověného akumulátoru	18
1.3 Typy olověných akumulátorů – technologie výroby	22
1.3.1 Konvenční olověný akumulátor se zaplavenými elektrodami	22
1.3.2 Olověný akumulátor řízený ventilem - VRLA	23
1.4 Typy olověných akumulátorů dle použití	24
1.4.1 Startovací baterie	24
1.4.2 Trakční baterie	24
1.4.3 Záložní baterie	24
1.5 Degradční mechanizmy olověných akumulátorů	25
1.5.1 Snížení objemu elektrolytu	25
1.5.2 Stratifikace elektrolytu	25
1.5.3 Sulfatace	26
1.5.4 Koroze mřížky kladné elektrody	26
1.5.5 Objemové změny aktivní hmoty kladné elektrody	26
1.5.6 Rozpad aktivní hmoty kladné elektrody	27
1.6 Degradční mechanizmy VRLA akumulátorů	27
1.6.1 Teplotní destrukce	27
1.6.2 Předčasná ztráta kapacity – PCL	28
2 Výsledky studentské práce	29
2.1 Návrh experimentu olověných akumulátorů	29
2.2 Měřicí pracoviště	30
2.2.1 Příprava měřicího pracoviště	32
2.3 Experiment 1 a 2	33

2.3.1	Měření EIS	38
2.3.2	Testování akumulátorů se sníženou kapacitou	40
2.4	Experiment 3	41
2.4.1	Temperování měřených akumulátorů	41
2.4.2	Výstupy měření 3	42
2.4.3	Teplotní destrukce	44
2.4.4	Vybíjecí charakteristiky akumulátorů při rozdílných teplotách okolí	44
3	Závěr	49
	Literatura	51
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	55
A	Přílohy Experimentu 1 – 2	56
A.1	Vybíjecí/nabíjecí průběhy – Panasonic LC-R127	56
A.2	Vybíjecí/nabíjecí průběhy – EnerSys NP7-12T	59
A.3	Vybíjecí/nabíjecí průběhy – CTM CT7-12L	62
A.4	Vybíjecí/nabíjecí průběhy – CTM CTV7-12	65

Seznam obrázků

1.1	Řez oloveným akumulátorem [8]	19
2.1	Zjednodušené schéma měřicího pracoviště.	30
2.2	Měřicí ústředna, zdroje a PC.	31
2.3	Snímek programu Agilent VEE Pro při vybíjení 8 článků.	32
2.4	Propojovací svorkovnice a odporová zátěž.	32
2.5	Volné umístění akumulátorů v temperované digestoři.	33
2.6	Vývoj kapacity akumulátorů č. 1, č. 2 a č. 3 (Panasonic LC-R127) v závislosti na počtu cyklů.	35
2.7	Vývoj kapacity akumulátorů č. 10, č. 11 a č. 12 (CTM CTV7-12) v závislosti na počtu cyklů.	35
2.8	Napěťový průběh akumulátoru č. 2 (Panasonic LC-R127) v závislosti na čase po spuštění experimentu.	36
2.9	Napěťový průběh akumulátoru č. 2 (Panasonic LC-R127) v závislosti na čase před ukončením experimentu.	36
2.10	Vývoj kapacity akumulátorů č. 4, č. 5 a č. 6 (EnerSys NP7-12T) v závislosti na počtu cyklů.	37
2.11	Vývoj kapacity akumulátorů č. 7, č. 8 a č. 9 (CTM CT7-12L) v zá- vislosti na počtu cyklů.	38
2.12	Závislost absolutní hodnoty impedance akumulátoru na frekvenci.	39
2.13	Závislost fázového posunu impedance akumulátoru na frekvenci.	39
2.14	Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 3, č. 8 a č. 9 při nízkém ko- nečném napětí – 5V.	40
2.15	Temparační pec s akumulátory doplněna 120mm ventilátorem pro zajištění nuceného proudění.	41
2.16	Závislost kapacity akumulátorů různých výrobců na teplotě.	43
2.17	Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 2 při teplotě 75 °C se zachycenou teplotní destrukcí – průběh napětí.	45
2.18	Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 2 při teplotě 75 °C se zachycenou teplotní destrukcí – průběh proudu.	45
2.19	Nádoba akumulátoru č.2 zdeformovaná extrémně vysokou teplotou.	46
2.20	Vyzíhání vývodového pólu vysokou teplotou, nadměrný tlak v rámci akumulátoru zapříčinil únik elektrolytu mimo nádobu akumulátoru.	46
2.21	Vybíjecí charakteristiky akumulátoru Panasonic LC-R127 při rozdíl- ných teplotách.	47
2.22	Vybíjecí charakteristiky akumulátoru EnerSys NP7-12T při rozdíl- ných teplotách.	47

2.23	Vybíjecí charakteristiky akumulátoru CTM CT7-12L při rozdílných teplotách.	48
2.24	Vybíjecí charakteristiky akumulátoru CTM CTV7-12 při rozdílných teplotách.	48
A.1	Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 1, č. 2 a č. 3 (Panasonic LC-R127) při 10. cyklu.	56
A.2	Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 1, č. 2 a č. 3 (Panasonic LC-R127) při 100. cyklu.	56
A.3	Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 1 (Panasonic LC-R127) při 10. a 100. cyklu.	57
A.4	Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 2 (Panasonic LC-R127) při 10. a 100. cyklu.	57
A.5	Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 3 (Panasonic LC-R127) při 10. a 100. cyklu.	58
A.6	Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 4, č. 5 a č. 6 (EnerSys NP7-12T) při 10. cyklu.	59
A.7	Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 4, č. 5 a č. 6 (EnerSys NP7-12T) při 100. cyklu.	59
A.8	Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 4 (EnerSys NP7-12T) při 10. a 100. cyklu.	60
A.9	Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 5 (EnerSys NP7-12T) při 10. a 100. cyklu.	60
A.10	Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 6 (EnerSys NP7-12T) při 10. a 100. cyklu.	61
A.11	Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 7, č. 8 a č. 9 (CTM CT7-12L) při 10. cyklu	62
A.12	Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 7, č. 8 a č. 9 (CTM CT7-12L) při 100. cyklu.	62
A.13	Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 7 (CTM CT7-12L) při 10. a 100. cyklu.	63
A.14	Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 8 (CTM CT7-12L) při 10. a 100. cyklu.	63
A.15	Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 9 (CTM CT7-12L) při 10. a 100. cyklu.	64
A.16	Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 10, č. 11 a č. 12 (CTM CTV7-12) při 10. cyklu	65
A.17	Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 10, č. 11 a č. 12 (CTM CTV7-12) při 100. cyklu	65

A.18 Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 10 (CTM CTV7-12) při 10. a 100. cyklu.	66
A.19 Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 11 (CTM CTV7-12) při 10. a 100. cyklu.	66
A.20 Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 12 (CTM CTV7-12) při 10. a 100. cyklu.	67

Seznam tabulek

1.1	Vlastnosti elektrolytu pro rozdílné hodnoty podílu H_2SO_4 [3].	20
1.2	Závislost stavu nabití na hustotě elektrolytu pro rozdílné typy elektrolytu [3].	21
2.1	Měření napětí naprázdno před zahájením experimentu č. 1.	33
2.2	Tabulka kapacit po 1., 10. a 100. cyklu akumulátorů různých typů.	34
2.3	Tabulka kapacit po 1., 10. a 100. cyklu akumulátorů různých typů vztažených k nominální kapacitě akumulátorů.	34
2.4	Měření napětí naprázdno před zahájením experimentu č. 3	42
2.5	Kapacita akumulátorů rozdílných typů při 5 různých teplotách.	42
2.6	Tabulka kapacit akumulátorů rozdílných typů při 5 různých teplotách, procentuálně vztažená k nominální kapacitě daného typu akumulátoru.	43

Úvod

Použití akumulátorů je v současnosti jedinou dostupnou možností jak uchovávat energii v dlouhodobějším horizontu. Primární funkcí akumulátoru je schopnost přijímat, uchovávat a vydávat elektrický náboj. Elektrická energie je akumulována ve formě energie chemické. Akumulátory nacházejí široké možnosti použití, jsou součástí všech mobilních elektrických zařízení nebo jsou používány jako zdroj energie k pohonu elektrických vozidel. V poslední době je také patrný značný nárůst použití akumulátorů v oblasti skladování elektrické energie, využívány jsou jak v ostrovních systémech, tak v zařízeních sloužících jako zdroje záložní energie.

S rostoucími nároky na uchovávání energie bylo uvedeno mnoho technologií výroby rozdílných typů článků. V současné době je však trh stále orientován na dva nejvýznamnější typy akumulátorů – akumulátor olověný a akumulátor typu Li-Ion. Zatímco vývojově starší olověný akumulátor našel díky nízké ceně, dobře zvládnuté technologii výroby a vysoké energetické efektivitě uplatnění v automobilovém průmyslu a jako hlavní článek zálohovacích systémů, akumulátor typu Li-Ion cílí spíše na mobilní aplikace, kde těží ze své vysoké energetické hustoty. Mimo primární parametry jednotlivých článků jsou klíčové i teplotní závislosti akumulátorů rozdílných technologií a výrobců. Za rozdílných teplot dochází ke změně parametrů součástí, které se účastní celého procesu a tím pádem je chování všech typů akumulátorů teplotně závislé. Při provozu akumulátoru za zvýšené teploty je uvažován i samoohřev akumulátoru způsobený vnitřním odporem a nabíjecím/vybíjecím proudem.

Práce zkoumá primární parametry vybraných typů akumulátorů a vliv provozní teploty na jednotlivé parametry článků. Cílem je vybrat vhodný typ akumulátorů pro zálohu napájení elektrických zařízení. Zvolené olověné akumulátory budou podrobovány podobnému režimu, který je typický pro zdroje nepřerušovaného napájení – udržování baterie v plně nabitém stavu a následné vybití až do konečného napětí. Schéma měření je navíc navrženo pro teplotu standardní i zvýšenou, která je pro provoz těchto akumulátorů v zálohovacích systémech typická. Hlavním cílem této práce je tak ověřit, zda zvolené akumulátory opravdu splňují hodnoty stanovené výrobcem a zároveň zda jsou pro vybranou aplikaci vhodné.

1 Teoretická část studentské práce

1.1 Elektrochemické články

Elektrochemický článek, označován také jako článek galvanický, je označením pro základní soustavu, která je tvořena dvěma elektrodami a elektrolytem. Mezi póly tohoto článku vzniká na základě elektrochemických vlastností rozdíl potenciálů – napětí [1]. Baterie označuje soustavu dvou a více elektrochemických článků, které slouží jako zdroj energie.

V praxi rozlišujeme:

- primární články,
- sekundární články,
- palivové články.

1.1.1 Primární články

Tento typ elektrochemického článku je určen k jednomu použití, při vybíjení primárního článku dochází k ireverzibilním procesům reaktantů, které neumožňují opětovné nabití. Běžně používané primární články jsou tvořeny oxidem manganičitým a zinkem, oxidem rtuti a stříbra či použitím alkalického elektrolytu [1]. Napětí těchto článků se většinou pohybuje okolo hodnoty 1,5 V.

1.1.2 Sekundární články

Specifický návrh tohoto článku umožňuje opakované používání tohoto typu článku. Připojením vnějšího elektrického pole vhodné velikosti na póly sekundárního článku je možné článek nabít. Průchodem elektrického proudu jsou reakční produkty převedeny zpět na původní reaktanty. Nominální napětí těchto článků je většinou v rozmezí 1,2 – 3,7 V.

Sekundární články mohou být tvořeny např. použitím alkalických materiálů – NiFe, NiCd, NiMH, Li-ion, Li-pol nebo se může jednat o články s kyselým elektrolytem – články olověné. Klíčovým parametrem sekundárních článků je počet cyklů, tedy kolikrát lze akumulátor dobít, než dojde ke snížení kapacity, nejčastěji na hodnotu 80 % nominální kapacity článku. Mezi další parametry pak patří napětí článku, maximální proudové zatížení, vnitřní odpor a kapacita článku [2].

1.1.3 Palivové články

Palivový článek je typ elektrochemického zařízení, které je založeno na přeměně chemické energie pomocí oksyličovadla na elektrickou energii. Tyto články jsou tvořeny

2 elektrodami, které jsou odděleny membránou či elektrolytem. Kladná elektroda je při svém provozu zásobena okysličovadlem a záporná elektroda pak palivem. V praxi je používána např. kombinace kyslík-vodík. Napětí těchto článků se pohybuje v rozmezí 0,5 – 0,95 V.

1.2 Olověný akumulátor

Tento typ akumulátoru spadá do skupiny elektrochemických zdrojů tvořených kyselým elektrolytem. U olověných akumulátorů je elektrolytem vodný roztok kyseliny sírové. V praxi je využíván zejména díky dlouholetému vývoji, příznivé ceně, dostupnosti výchozích materiálů, vysoké spolehlivosti a dobré energetické účinnosti [1], [2].

1.2.1 Elektrochemické reakce

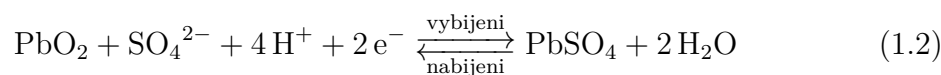
Přiložením vhodného vnějšího elektrického pole na jednotlivé póly olověného článku dochází při nabíjení k reakci oxidu olovičitého (PbO_2) na kladné elektrodě a olova (Pb) na elektrodě záporné. Elektrolytem je vodný roztok kyseliny sírové v koncentraci 30 – 40 % s hustotou přibližně $1,28 \text{ g/cm}^3$ (viz 1.1). Ta bývá disociována na hydrogensíranové anionty, síranové anionty (záporný náboj) a vodíkové kationty (kladný náboj) [3].

Při vybití – přiložením ohmické zátěže na póly olověného článku, nastává u záporné elektrody oxidace porézního houbovitého olova se zápornými anionty kyseliny sírové a dochází ke vzniku síranu olovnatého. Zároveň dochází u záporné elektrody k uvolnění elektronů [3], [4].

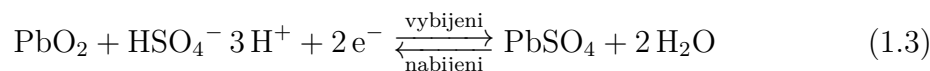
Celková reakce aktivní hmoty obou elektrod a vodného roztoku kyseliny sírové:



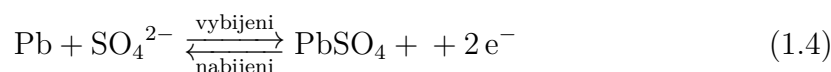
Elektrochemické reakce na kladné elektrodě:



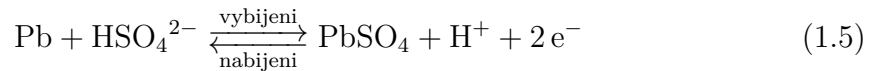
a zároveň také dochází k reakci:



Elektrochemické reakce na záporné elektrodě:

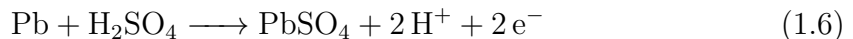


a zároveň také dochází k reakci:



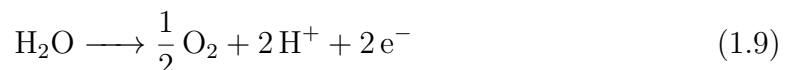
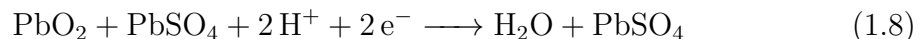
1.2.2 Proces samovybíjení

Olovený akumulátor je v době, kdy je odpojen od zátěže, samovybíjen. Tento jev je způsoben rozdílným potenciálem kladné a záporné elektrody. Na záporné elektrodě je klidový potenciál PbSO_4/Pb o 0,35 V nižší než klidový potenciál H^+/H_2 elektrody. Tento rozdíl potenciálů způsobuje reakci čistého pórovitého olova s kyselinou sírovou za vzniku síranu olovnatého, volného vodíku a volných elektronů. Tyto elektrony však nejsou článkem dále přenášeny a reagují s H^+ za vzniku H_2 . Růstem tlaku pak dochází k tomu, že vodík opouští článek a na záporné elektrodě vzniká nevratná samovybíjecí reakce [3], [4], [5].



Klidový potenciál kladné elektrody $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ je o 0,6 V větší než potenciál $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ elektrody.

Rozdíl těchto potenciálů způsobuje reakci:



Touto reakcí tedy dochází ke vzniku síranu olovnatého a ke vzniku kyslíku.

Samovybíjení u kladné elektrody však nemá takový vliv jako u elektrody záporné. Vliv mají i příměsi (např. antimon nebo vápník). S postupným vznikem síranu olovnatého také dochází k pokrytí obou elektrod a následně je tedy i ovlivněna rychlost tohoto procesu. Proces samovybíjení je závislý i na teplotě, s rostoucí teplotou dílčí reakce probíhají rychleji. Mezi další důvody samovybíjení patří svody způsobené opadanou aktivní hmotou a nečistotami v rámci elektrolytu akumulátoru [3], [6].

1.2.3 Parametry oloveného článku

Napětí oloveného článku

Jmenovité napětí oloveného článku je stanoveno přibližně na 2 V, sériovým řazením pak vzniká baterie. Mimo hodnotu 6 V jsou velmi často využívány násobky 12 V.

Napětí jednoho nabitého článku je přibližně 2,12 V. Tato hodnota se může mírně lišit v závislosti na podmínkách. Napětí článku je závislé na teplotě, konstrukci článku, jeho stáří a množství příměsí a nečistot v aktivní hmotě.

Napětí oloveného článku při zátěži

Po připojení zátěže dochází k poklesu napětí článku. Rychlost poklesu je závislá zejména na proudovém zatížení. Vybíjení článku by mělo být ukončeno při hodnotě cca 1,75 V. Správné nastavení odpojovacího napětí je však závislé i na proudové zátěži. V některých případech může nastat situace, kdy vlivem zvýšeného proudového odběru nedochází k dílčím reakcím v dostatečné rychlosti a napětí článku prudce klesá i přes fakt, že reálná kapacita článku nemusí být vyčerpána. V těchto případech je možné volit odpojovací napětí nižší než je doporučená hodnota 1,75 V [4].

Pracovní napětí oloveného článku

Tato hodnota je definována jako průměrná aritmetická hodnota určitého počtu napětí, které je měřeno v daných časových intervalech. Její znalost je vhodná pro stanovení energie a výkonových vlastností baterie.

Napětí oloveného článku při nabíjení

Po přiložení vhodného napětí dochází průchodem proudů kladnou elektrodou k reakci síranu olovnatého s vodou za vzniku kyseliny sírové, oxidu olovnatého a vodíku. Současně na záporné elektrodě pak reaguje síran olovnatý s vodíkem za vzniku olova a kyseliny sírové. Pro obě elektrody tedy platí, že průchodem proudů nastává rozklad vody a síranu olovnatého na původní elektrolyt a aktivní látky obou elektrod.

1.2.4 Kapacita baterie

Kapacita článku je definována jako množství elektrické energie, kterou je článek schopen dodat než dosáhne svého maximálního vybíjecího napětí. Základní jednotkou je ampérhodina [Ah].

$$C = I \cdot t \quad (1.10)$$

Vzhledem k silné teplotní závislosti elektrolytu je i celková kapacita článku tímto jevem silně ovlivněna. Tato teplotní závislost je tedy velmi závislá na návrhu samotného článku. Pro srovnání bývá uváděna kapacita při teplotě 20 °C.

$$C_t = \frac{C}{1 + \delta(t - 20)} \cdot \delta = 0.006 \quad (1.11)$$

Jmenovitá kapacita

Je definována pro jednotnou konvenci při hodnocení kapacity článků. Je definována jako hodnota po kterou je schopen olověný akumulátor dodávat proud po dobu 20 hodin (někdy také 10 či 5 hodin) do poklesu napětí na minimální stanovenou mez.

Rezervní kapacita

Tento údaj je klíčový zejména u akumulátorů využívaných pro provoz motorových vozidel. Tento údaj stanovuje, po jak dlouhou dobu je akumulátor schopen pokrýt spotřebu vozidla při poruše dobíjení. Akumulátor v tomto režimu pokrývá spotřebu zapalování a právě běžících elektrických spotřebičů na palubě vozu. Pro daný výpočet se uvažuje hodnota proudu 25 A [3].

Vnitřní odpor

Vnitřní odpor akumulátoru je součtem odporů jeho součástí: aktivní hmoty, spojení s mřížkou, elektrolytu, separátorů, kontaktů a přechodových vrstev. Vnitřní odpor je závislý na konstrukci akumulátoru, teplotě, počtu cyklů a stáří. Vnitřní odpor je poměrně silně teplotně závislý. Se vzrůstem teploty o 1 K klesá vnitřní odpor cca o 0,4 %. Všechny dílčí součásti vnitřního odporu mají ohmický charakter, výjimkou je však přechod elektrolytu a aktivní hmoty. Tento přechod má značnou kapacitní impedanci [7].

1.2.5 Fáze nabíjení

Nabíjení a závisle na tom i účinnost tohoto procesu se odvíjí od aktuální fáze, ve které se článek při nabíjení nachází. Z pohledu nabíjení jsou definovány tři hlavní oblasti:

- fáze účinného nabíjení,
- fáze smíšená,
- fáze plynování.

Fáze účinného nabíjení

V této fázi dochází primárně k reakcím, za kterých je síran olovnatý přeměněn zpět na aktivní materiál obou elektrod. V rámci této fáze dosahuje článek až 80 % celkové kapacity [3].

Fáze smíšená

Fáze je typická počátkem plynování. Při rozkladu vody začínají vznikat dva hlavní plyny (vodík a kyslík). Po dosažení napětí cca 2,4 – 2,5 V dochází k nabití článku.

Fáze plynování

Při této fázi je primární reakcí rozklad vody a samovybíjecí procesy. Baterie již v tomto stavu nepřijímá další náboj. Disociací vody vzniká vodík a kyslík, mimo baterie s uzavřeným cyklem dochází k zahušťování elektrolytu [3], [4].

1.2.6 Konstrukce olověného akumulátoru

Všechny typy olověných akumulátorů bývají realizovány formou samostatné, elektricky nevodivé nádoby. Jednotlivé články bývají sériově spojovány pro dosažení požadovaného napětí akumulátoru. Řez akumulátorem zachycuje obrázek 1.1, [8].

Olověné akumulátory jsou nejčastěji tvořeny:

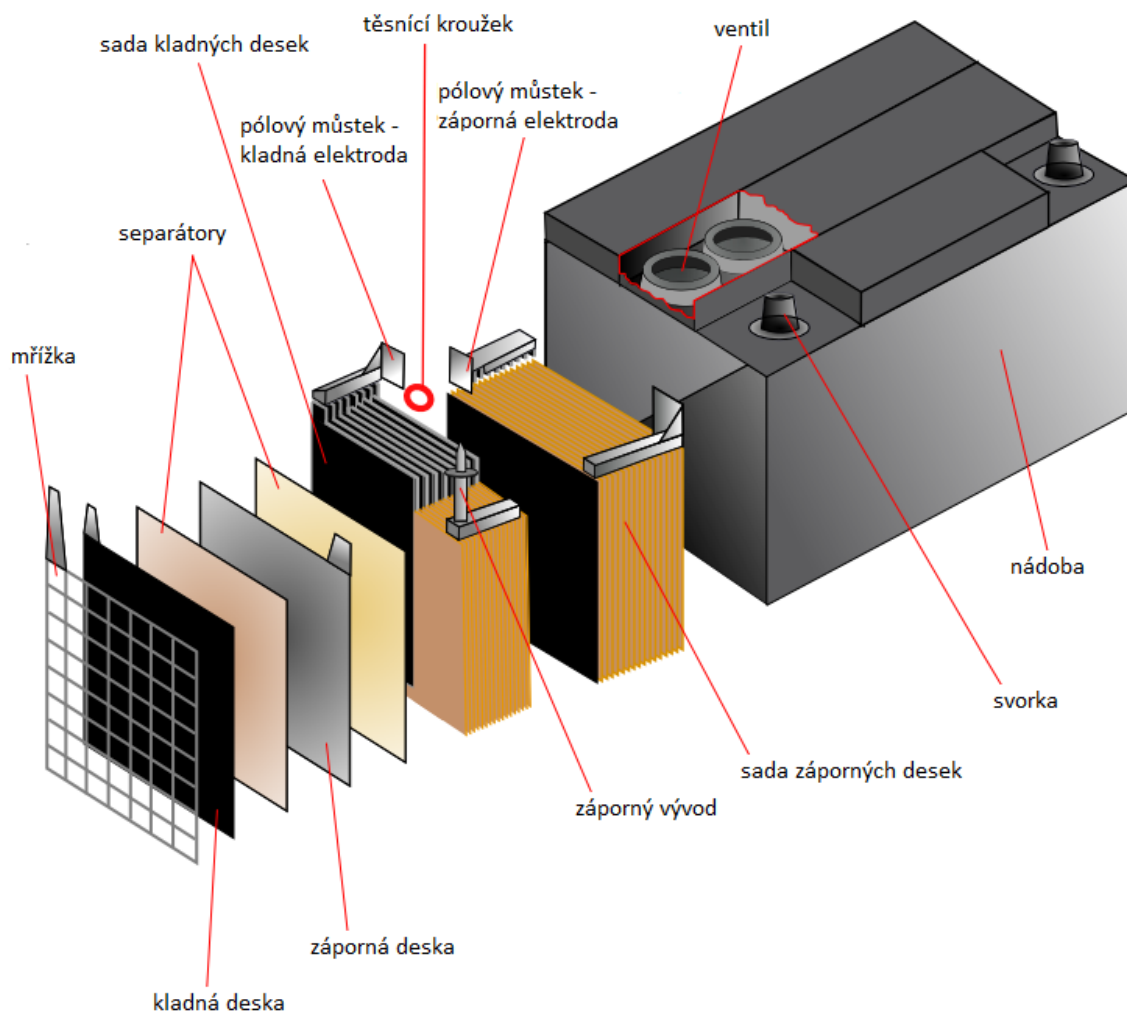
- nádobou akumulátoru,
- elektrodami,
- separátory,
- elektrolytem,
- spojovacími prvky,
- výstupními svorkami,
- systémem ventilace.

Mřížky

Základní součástí olověného akumulátoru je mřížka. Ta je nejčastěji tvořena legovaným olovem. Čisté olovo nemůže být použito zejména z důvodu jeho nedostatečných mechanických vlastností. Nejčastěji bývá k olovu přidáván vápník, hliník a cín [9]. Vápník zlepšuje mechanické vlastnosti mřížky, na druhou stranu je však snaha o maximální možnou redukci celkového objemu vápníku, neboť redukuje odolnost vůči korozi. Hliník naopak redukuje ztráty vápníku při výrobě slitiny. Cín napomáhá mechanickým vlastnostem a zvyšuje odolnost vůči korozi, jeho nevýhodou je však poměrně vysoká cena. V dřívějších dobách byly akumulátorové mřížky hojně aditivovány antimonem. Jeho výhodou byla relativně nízká cena, nevýhodou pak poměrně vysoké samovybíjení a větší tendence k rozkladu vody [1], [3].

Kladná deska

Aktivní hmota kladné desky je tvořena PbO_2 , tento materiál je význačný svojí tmavohnědou barvou a poměrně nízkou soudržností. Kladná deska má velkou tendenci



Obr. 1.1: Řez olověným akumulátorem [8]

podléhat oxidaci a bývá také jedním z hlavních důvodů poruchy olověného akumulátoru. Životnost kladné elektrody je cca 3x menší než životnost elektrody záporné. Jednou z dalších přísad při výrobě kladné desky je Pb_3O_4 , který má lepší vodivost než PbO_2 [9].

Záporná deska

Záporná elektroda bývá tvořena čistým houbovitým olovem (Pb) šedé barvy. Záporná aktivní hmota bývá aditivována lignosulfáty (zvětšení efektivního povrchu), $BaSO_4$ a aktivním uhlím (zvýšení vodivosti ve vybitém stavu) [4].

Elektrolyt

Elektrolyt je roztok, který je schopen přenášet elektrický proud. Nosiči náboje jsou v případě elektrolytů ionty. Elektrolytem olověných akumulátorů je 37% vodný roztok kyseliny sírové (H_2SO_4). Tato hodnota je zvolena jako ideální kompromis, kdy elektrolyt vykazuje nejlepší vlastnosti v široké škále provozních podmínek. V této koncentraci má velmi nízkou teplotu tuhnutí. S rostoucí koncentrací vzrůstá i teoretická kapacita elektrolytu, dochází však i současně k degradačním jevům na elektrodách – elektrody se pasivují a vzrůstá samovybíjecí proud. Hustota elektrolytu je závislá na typu akumulátoru a na provozních podmínkách, např. pro aplikace, kdy dochází k značnému vybíjení akumulátoru, je vhodné volit hustotu vyšší – je tak zabráněno případnému mechanickému poškození obalu, kdy elektrolyt při svém ztuhnutí zvětší svůj objem a může roztrhnout nádobu akumulátoru [3]. Vlastnosti elektrolytu v závislosti na teplotě a různé hustotě elektrolytu jsou shrnuty v 1.1.

Tab. 1.1: Vlastnosti elektrolytu pro rozdílné hodnoty podílu H_2SO_4 [3].

Vlastnosti kyseliny sírové				
podíl H_2SO_4		relativní hustota		bod mrazu
hmotnostní %	objemové %	při 15 °C	při 25 °C	°C
0	0	1	1	0
7,3	4,2	1,05	1,049	-3,3
14,3	8,5	1,1	1,097	-7,7
20,9	13	1,15	1,146	-15
27,2	17,7	1,2	1,196	-27
33,2	22,6	1,25	1,245	-52
39,1	27,6	1,3	1,295	-70
44,7	32,8	1,35	1,345	-49
50	38	1,4	1,395	-36
55	43,3	1,45	1,445	-29
59,7	48,7	1,5	1,495	-29

Ze znalosti hustoty elektrolytu při plném nabití a aktuální hodnoty elektrolytu je možné určit přibližné nabití článku. Přibližný odhad stavu nabití v závislosti na hustotě elektrolytu je patrný z tabulky 1.2. Tato metoda je např. používána k jednoduchému odhadnutí aktuálního stavu nabití startovací baterie pomocí tzv. magického oka. Hustota elektrolytu může být také měřena hustoměrem či optickým refraktometrem [10].

Tab. 1.2: Závislost stavu nabití na hustotě elektrolytu pro rozdílné typy elektrolytu [3].

Stav nabití	Relativní hustota			
	Typ 1	Typ 2	Typ 3	Typ 4
100%	1,330	1,280	1,265	1,225
75%	1,300	1,250	1,225	1,185
50%	1,270	1,220	1,190	1,150
25%	1,240	1,190	1,155	1,115
vybitý článek	1,210	1,160	1,120	1,000

Separátory

Separátory slouží jako oddělovací a vymežovací člen mezi zápornou a kladnou deskou. Jedním z hlavních požadavků na separátor je jeho průchodnost pro ionty (anion síranový aniont hydrogensíranový) a naopak neprůchodnost pro kovy a částice aktivní hmoty obou elektrod. Mezi další parametry patří odolnost vůči působení agresivního elektrolytu. V rámci konstrukce je možné využít separátorů, které přesahují celkovou plochu desky nebo separátorových obálek. Při použití separátorů, které přesahují plochu desky, se při provozu akumulátoru hromadí opadaná aktivní hmota a nečistoty v oblasti kalového prostoru. U separátorových obálek pak opadaná aktivní hmota a nečistoty zůstávají na dně separátorové obálky [11]. Mezi další důvod použití separátoru patří také zajištění přitlaku na kladnou desku, díky které je redukováno nežádoucí opadávání aktivní hmoty, zejména v okamžiku, kdy se elektrolyt při nabíjení dostane do fáze plynování [3], [12].

V praxi se nejčastěji používají:

- celulózové separátory,
- separátory ze skelných vláken,
- mikroporézní separátory (PVC a polyetylen).

Spojovací prvky

Propojení jednotlivých desek a sad desek je provedeno pomocí vodivých spojovacích prvků. Vzhledem k agresivnímu prostředí, které je způsobeno vodným roztokem kyseliny sírové bývají používány odolné slitiny olova. Důvodem použití slitiny je lepší pevnost, vodivost a také nižší hmotnost než v případě použití samotného olova [4].

Nádoba akumulátoru

Nádoba akumulátoru bývá tvořena izolačním materiálem, který nereaguje s agresivní kyselinou sírovou a zároveň je schopen odolat tíže celého akumulátoru. Ohled je brán také na tlak, který může v rámci baterie při provozu vzniknout. Vhodnými materiály pro konstrukci nádoby jsou:

- polypropylen (PP),
- kopolymer polypropylenu a polyetylénu (PPE),
- akrylostyrenová pryskyřice (AS),
- akrylová pryskyřice a butadienová pryž (ABS).

Akumulátorová nádoba může být vyrobena z neprůhledného či průhledného plastu. V případě baterie se zaplavenými elektrodami je vhodné použití průhledného plastu pro rychlou kontrolu hladiny elektrolytu bez nutnosti sejmutí zátek.

Víko nádoby je tvořeno ze stejného materiálu jako samotná nádoba. Primárním účelem je ochrana akumulátoru před zanesením nečistot a zároveň redukce odparu elektrolytu. Víko nádoby může být zatěsněno asfaltem nebo může být s nádobou svařeno či slepeno [2].

1.3 Typy olověných akumulátorů – technologie výroby

1.3.1 Konvenční olověný akumulátor se zaplavenými elektrodami

Vývojově starší – klasická konstrukce olověného akumulátoru, kde jsou obě elektrody ponořeny do vodného roztoku kyseliny sírové (H_2SO_4) o koncentraci 30 – 40 %. Klíčové pro správnou funkčnost tohoto akumulátoru je trvalé zaplavení celého povrchu elektrod. V praxi jsou využívány dva typy distribuce. Akumulátory se ke konečnému uživateli dostávají již elektrolytem naplněné a nabitě – jsou připraveny k okamžitému použití. Opakem jsou akumulátory, kde je elektrolyt oddělen v plastové nádobě. Před prvním použitím daného akumulátoru je tak nutné akumulátor elektrolytem naplnit a následně řádně nabít. Značnou výhodou tohoto přístupu je téměř neomezená životnost akumulátoru při skladování. Akumulátory již předem naplněné je nutné při dlouhodobém skladování udržovat v nabitěm stavu, v opačném případě by se postupně začaly projevovat degradační mechanismy, v největší míře pak sulfatace elektrod [13]. Do nádoby z izolačního materiálu je vložena sestava elektrod, kde vždy kladná a záporná elektroda jsou odděleny separátorem. Skupina elektrod je spojena svárem k můstkům článku, které jsou dimenzovány pro maximální proud akumulátoru. Nádoba akumulátoru je vybavena zátkami, kde pro každý článek je

možné dolít elektrolyt, případně vodu. Otvory jsou opatřeny zátkami, které slouží k zabránění vylití elektrolytu z baterie [10].

1.3.2 Olověný akumulátor řízený ventilem - VRLA

Zvýšujícími nároky na bezobslužnost provozu akumulátoru byl postupným vývojem navrhnout akumulátor VRLA (Valve Regulated Lead Acid) – ventilem řízený olověný akumulátor. Konvenční olověný akumulátor při svém provozu produkuje vodík a kyslík, který je z baterie volně odvětráván. Tímto způsobem byl akumulátor ochuzován o vodu, elektrolyt se zahušťoval a ubýval [6]. Postupným vývojem tak vznikly dvě skupiny akumulátorů – AGM akumulátory a akumulátory gelové, které jsou ventilem řízené a navíc již neobsahují volně se pohybující vodný roztok kyseliny sírové, elektrolyt je u těchto typů akumulátorů fixován. Mimo snížený odpar je tak možno i baterie provozovat pod náklonem. Zamezením odvětrávání kyslíku a vodíku jsou i navíc značně sníženy nároky na odvětrávání provozních prostor a je tak i redukována oxidační činnost [14], [15].

AGM akumulátory

AGM – Absorbed Glass Material je typ VRLA akumulátoru, který využívá sseparátoru s velmi vysokým obsahem skleněných mikrovláken pro znehybnění vodného roztoku kyseliny sírové. Akumulátor má nízký vnitřní odpor a mimojiné i konstrukce snižuje samovybíjecí procesy. Difúze kyslíku mezi elektrodami je umožněna pomocí pórů mezi mikrovlákný. AGM akumulátor je navržen jako bezúdržbový a není možné do něj doplňovat elektrolyt [16].

Gelové akumulátory

Gelový VRLA akumulátor využívá pro fixaci elektrolytu tixotropního gelu, který vzniká jemným nadrcením oxidu křemičitého (SiO_2). Značnou výhodou akumulátoru je vysoká teplotní stabilita (nevzniká u něj thermal runaway), akumulátor není citlivý na stratifikaci elektrolytu, má nižší odpar, vyšší bod varu a nižší bod zamrznutí a obecně dosahuje delší životnosti. Nevýhodou oproti AGM je vyšší vnitřní odpor a nižší proudová zatížitelnost, vlivem snížené pohyblivosti volných nosičů náboje [4].

1.4 Typy olověných akumulátorů dle použití

1.4.1 Startovací baterie

Startovací akumulátory, někdy označovány jako SLI (Starting, Lighting, Ignition), jsou nezbytnou součástí motorových dopravních prostředků, ale mimo jiné i zálohovacích agregátů. Tento typ akumulátoru plní v zásadě dvě funkce – spuštění spalovacího motoru a následné udržování běhu palubní elektroniky [17]. Z výše uvedených funkcí vyplývají nároky a zároveň konstrukce tohoto typu akumulátoru. Akumulátor musí po krátký čas dodat velmi vysoký proud ke spuštění motoru a to za všech klimatických podmínek. Nejvíce je tedy akumulátor namáhán při nízkých teplotách, kdy jeho vnitřní odpor roste a zároveň i vlivem nízké teploty roste viskozita motorového oleje, a tedy i mechanický odpor celého systému. Po úspěšném spuštění pohonné jednotky je akumulátor následně dobíjen pomocí alternátoru a jeho dobíjecího obvodu. Kapacita tohoto typu akumulátoru se pohybuje v rozsahu 30 – 100 Ah v závislosti na konkrétním použití. Tento akumulátor je charakteristický velkým množstvím tenkých elektrod z důvodu maximalizace styčné plochy aktivních hmot, a tedy i k většímu možnému proudovému zatížení. Akumulátor je poměrně citlivý na hluboké vybití, opakovaným hlubokým vybíjením hrozí permanentní ztráta kapacity [7].

1.4.2 Trakční baterie

Typ akumulátoru, který je hojně využíván k pohonu elektrických vozidel (EV) – golfových vozíků, manipulátorů, atp. Akumulátor je konstrukčně navržen s ohledem na maximalizaci počtu cyklů a na možné opakované hluboké vybití, v ideálním stavu je však vhodné jej vybíjet do cca 80 % nominální kapacity. Tímto opatřením je možno efektivně předcházet sulfatačnímu procesu. Trakční akumulátory jsou v praxi děleny na akumulátory malé a velké trakce, v závislosti na jejich nominální kapacitě [10], [18].

1.4.3 Záložní baterie

Primárně jsou tyto akumulátory používány pro zajištění nepřerušované dodávky elektrické energie, mohou být používány jak pro zálohu proti výpadku rozvodných stanic (staniční akumulátory), tak také pro zálohu konkrétních elektronických zařízení, např. klíčových pro zajištění telekomunikačních služeb. Záložní akumulátory slouží i pro zálohy prvků kritické infrastruktury, tedy zálohu nemocnic, dopravního systému, vodního hospodářství, prvků finančního trhu, atd. Akumulátor je aktivně vybíjen pouze po krátkou dobu (nejčastěji výpadku, či při testování akumulátoru),

po zbytek času je napájen zdrojem konstantního napětí. Velký důraz je kladen i na spolehlivost samotného akumulátoru, případná porucha může mít velmi negativní dopad a může být příčinou újmy na zdraví či způsobení škod na majetku. Návrh akumulátoru je také uzpůsoben typickému místu výskytu, tedy extrémním výkyvům teplot, ať již nízkým teplotám při venkovním použití či vysokým teplotám při umístění do neventilovaných provozů serveroven nebo v blízkosti zdrojů tepla [19].

1.5 Degradční mechanismy olověných akumulátorů

S přihlédnutím k elektro-chemickému principu olověného článku, jeho fyzikálními vlastnostem a poměrně komplexní konstrukci, je možné pozorovat výskyt mnoha degradačních mechanismů. Tyto mechanismy a jejich výskyt se liší v závislosti na konkrétním typu článku, jeho způsobu provozu, klimatických podmínkách, ale také i na striktnosti při výrobě samotných akumulátorů či jejich součástí. Obecně dochází v rámci olověného akumulátoru ke všem degradačním jevům současně, ty jsou mezi sebou provázány a vzájemně se ovlivňují, avšak rychlost těchto procesů a následný dopad na funkci jednotlivých článků a tedy i celého akumulátoru se liší. Olověný akumulátor má určitou životnost, hlavní snahou je tak degradační mechanismy důkladně popsat a následně vstupní parametry upravit pro maximální prodloužení bezproblémového provozu celého systému [20], [21].

1.5.1 Snížení objemu elektrolytu

U konvenčních akumulátorů, které jsou při svém provozu volně odvětrávány, dochází vlivem chemických reakcí, tedy vývinu kyslíku a vodíku, ke snižování objemu elektrolytu. Tento jev vede ke snížení celkové kapacity článku, v případě, kdy by nebyly elektrody zaplaveny, dochází i ke snížení efektivní plochy aktivní hmoty a navíc atmosféře exponované elektrody mohou podléhat oxidaci [22].

1.5.2 Stratifikace elektrolytu

Použitím směsi kyseliny sírové a vody může za specifických okolností dojít vlivem rozdílné hustoty ke stratifikaci – rozvrstvení tohoto roztoku. Tento jev je typický pro akumulátory konvenční koncepce, kdy důvodem vzniku bývá primárně vybíjení horní části akumulátoru. Postupem tak dochází k poklesu hustoty elektrolytu horní oblasti. Vlivem difúzního potenciálu skrze desky elektrod nastává přednostní vybíjení dolní oblasti s hustším elektrolytem a při následném nabíjení naopak dochází k přednostnějšímu nabití horní části elektrod akumulátoru. V extrémním případě tak může dojít ke stavu, kdy dolní část akumulátoru není plně dobita a vlivem sulfatace

dochází k degradaci elektrod této oblasti. Možnou nápravou tohoto stavu je přebíjení baterie (plynování), kdy bublinky v roztoku akumulátoru pomáhají roztok rovnoměrně promísit. Tento jev je typický pro baterie s vysokým sloupcem elektrolytu [23].

1.5.3 Sulfatace

Poklesem potenciálu akumulátoru vzniká na elektrodách elektricky nevodivý síran olovnatý (PbSO_4). V praxi je rozlišována sulfatace vratná a nevratná, praktickým rozdílem je velikost zrn síranu olovnatého a tedy i možnost reverzibilního procesu opětovným nabitím akumulátoru. Vratná sulfatace je typická pro každý vybitý článek, kdy drobná zrna síranu olovnatého postupem chemických reakcí přechází v oxid olovičitý na kladné elektrodě a v houbovitě olovo na elektrodě záporné. Při nevratné sulfataci zrna velkých rozměrů jsou opětovným dobitím téměř nerozpustitelná a navíc pasivovaná zrna brání přístupu elektrolytu k hmotě elektrody. Sulfatace je typická pro články, které stojí po delší dobu ve zcela nebo i v částečně vybitém stavu. Negativně k tomuto jevu přispívá i samovybíjení, kdy i plně nabitý akumulátor postupem času sulfataci podléhá. Jevo probíhá rychleji zejména za zvýšených teplot. Sulfataci je předcházeno aditivací záporné hmoty pomocí expandérů. Vznik krystalů síranu olovnatého a zároveň i jejich velikost se odvíjí od vybíjecího proudu, kdy menší vybíjecí proud podporuje růst velkých krystalů [24], [25].

1.5.4 Koroze mřížky kladné elektrody

Při nabíjení akumulátoru, obzvláště pak při přebíjení, nastává nevyhnutelná koroze kladné mřížky. Chemická reakce, kdy je olovo kolektoru přeměněno na oxid olovičitý, obnáší i narušení struktury celé mřížky, která v extrémním případě může vést až ke kolapsu celé mřížky, a tedy k naprosté nefunkčnosti celého akumulátoru. Současným jevem při korozi je elektrolýza vody, kdy dochází k vývinu vodíku na záporné elektrodě a k vývinu kyslíku na elektrodě kladné. Vliv koroze je ovlivněn koncentrací roztoku kyseliny sírové, kdy při nižších koncentracích je akumulátor korozi vystavován méně. Korozi mřížky nejde zcela zastavit, její rychlost a vliv na soudržnost kladné mřížky je tak možno pouze zpomalit. Tento faktor bývá jedním z hlavních ukazatelů celkové životnosti akumulátoru [26].

1.5.5 Objemové změny aktivní hmoty kladné elektrody

Provozem akumulátoru dochází k postupnému nárůstu objemu aktivní hmoty kladné elektrody. Při vybíjení vzniká z oxidu olovičitého (PbO_2) síran olovnatý (PbSO_4),

který je objemnější než původní aktivní hmota. Touto opakovanou expanzí a následnou kompresí materiálu dochází k porušení vnitřní struktury, kdy narůstá vzdálenost nebo nastává porušení spojení jednotlivých částic aktivní hmoty. Konečným důsledkem je tak nárůst vnitřního odporu. Při výrobě akumulátoru je tak nutné zajistit dostatečný přítlak separátoru na aktivní hmotu, aby byl tento efekt minimalizován [27].

1.5.6 Rozpad aktivní hmoty kladné elektrody

Při poslední fázi nabíjení, kdy akumulátor bouřlivě plynuje, dochází pohybem plynů v roztoku ke strhávání materiálu kladné elektrody a tento materiál pak zůstává elektro-chemicky neaktivní v kalovém prostoru nádoby akumulátoru. Při návrhu a konstrukci akumulátorů tomuto jevu bývá předcházeno vhodnou volbou separátoru s dostatečnou kompresí, která zabraňuje spadu materiálu kladné elektrody a vytváří tak na tuto elektrodu dostatečný přítlak [27], [28].

1.6 Degradční mechanizmy VRLA akumulátorů

1.6.1 Teplotní destrukce

Teplotní destrukce (thermal runaway) je jevem, který se nejčastěji vyskytuje u akumulátorů s uzavřeným kyslíkovým cyklem. V okamžiku, kdy je dosaženo limitního napětí, dochází v rámci uzavřeného kyslíkového cyklu k rekombinaci generovaných plynů. Proud procházející akumulátorem je tak primárně transformován v Joulovo teplo. Redukovaným množstvím elektrolytu v rámci VRLA akumulátorů je tak i značně sníženo vyzařování tepla do okolí, a celková teplota akumulátoru narůstá. Nárůst vnitřní teploty způsobuje i urychlení všech dílčích chemických reakcí a současně vyšší rychlost těchto reakcí ještě urychluje nárůst generovaného Joulova tepla. S rostoucí teplotou klesá napětí jednotlivých článků a při použití zdroje konstantního napětí vzrůstá i proud procházející VRLA akumulátorem. Teplotní destrukce je tak cyklem, kde jednotlivé dílčí jevy způsobují pozitivní zpětnou vazbu až do přehřátí článků, kdy nastává teplotní destrukce jednotlivých komponent, která může vést až ke vzniku požáru. Nejčastějšími faktory způsobujícími teplotní destrukci je porucha článku (nejčastěji vlivem zkratů), nevhodně nastavené nabíjecí napětí, zvýšená teplota okolí a následná nemožnost vyzařovat vyprodukované teplo mimo nádobu akumulátoru [29], [30].

1.6.2 Předčasná ztráta kapacity – PCL

Předčasná ztráta kapacity – PCL (Premature Capacity Loss) je vyjádřena jako neočekávaný prudký pokles kapacity, tedy stav kdy akumulátor degraduje podstatně rychleji než bylo předpokládáno. Postupným vývojem byly definovány tři kategorie PCL 1 – 3, kde každá kategorie PCL se odlišuje důvodem rapidní degradace akumulátoru [31].

2 Výsledky studentské práce

2.1 Návrh experimentu olověných akumulátorů

K níže navrhovaným experimentům budou použity tyto olověné akumulátory:

- Panasonic(LC-R127),
- EnerSys(NP7-12T),
- CTM(CT7-12L),
- CTM(CTV7-12).

Vybrané akumulátory jsou 6čládkové, nominální hodnota kapacity je 7,2 Ah.

Návrh průběhu měření:

1. Ověření funkčních parametrů akumulátorů v porovnání s katalogovými hodnotami.

Předpokládaný počet článků: 3 akumulátory v sadě, 4 sady (typy akumulátorů), celkem 12 akumulátorů.

- a) Vybíjet konstantním proudem 0,25 C (1,75 A) do napětí 10,2 V.
- b) Nabíjet konstantním proudem 0,35 C (2,5 A) s napěťovou limitací 14,7 V a podmínkou ukončení nabíjecí fáze při dodání 104 % náboje vydaného v předchozí vybíjecí fázi.
- c) Vyhodnocení naměřených hodnot.

2. Dlouhodobý test: ověření životnosti akumulátorů (cyklování do plného vybití).

Předpokládaný počet článků: 3 akumulátory v sadě, 4 sady (typy akumulátorů), celkem 12 akumulátorů.

Sady akumulátorů budou volně umístěny v digestoři při standardní teplotě. Stálost teploty okolí bude zajištěna klimatizací celé laboratorní místnosti.

- a) Vybíjet konstantním proudem 0,25 C (1,75 A) do napětí 10,2 V.
- b) Nabíjet konstantním proudem 0,35 C (2,5 A) s napěťovou limitací 14,7 V a podmínkou ukončení nabíjecí fáze při dodání 104 % náboje vydaného v předchozí vybíjecí fázi.
- c) Vyhodnocení naměřených hodnot.

3. Ověření funkčních parametrů akumulátorů při různých teplotách.

Předpokládaný počet článků: 2 akumulátory v sadě, 4 sady (typy akumulátorů), celkem 8 akumulátorů.

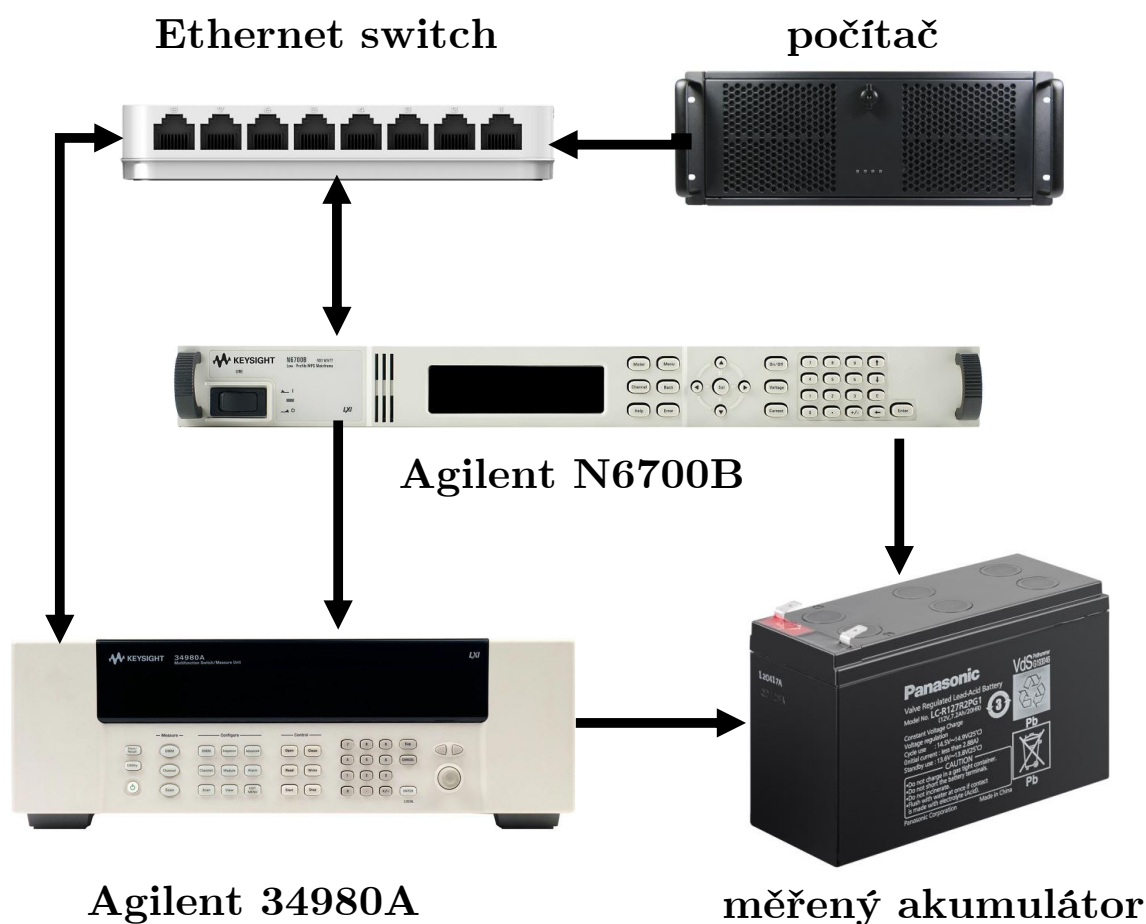
- a) Články umístěné v temperační peci, teplota nastavená na: 30, 45, 60 a 75 °C.
- b) Ustálení a temperování teploty min. 2 hod.
- c) Vyhodnocení naměřených hodnot.

2.2 Měřicí pracoviště

V rámci Ústavu elektrotechnologie VUT FEKT je zbudováno moderní pracoviště pro automatizované měření parametrů a procesů pro různé typy elektrochemických článků. Schéma měřicího pracoviště je uvedeno na obrázku 2.1.

Měřicí pracoviště je tvořeno:

- dvěma měřicími ústřednami Agilent 34980A,
- čtyřmi zdroji Agilent N6700B,
- dvěma stolními počítači,
- dvěma propojovacími svorkovnicemi,
- přepínačem,
- měřicí kabeláží.



Obr. 2.1: Zjednodušené schéma měřicího pracoviště.



Obr. 2.2: Měřicí ústředna, zdroje a PC.

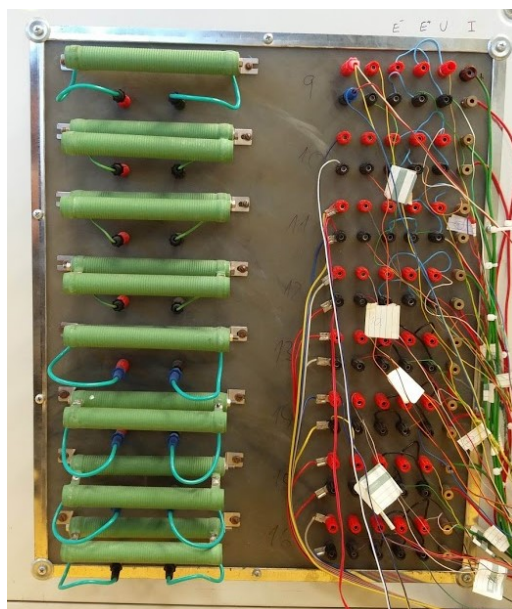
Pracoviště je pro zajištění mobility umístěno v pojízdném racku a v rámci laboratoře je tedy možné jej přesouvat. Měřicí pracoviště je zachyceno na snímku 2.2. Jedno měřicí pracoviště je schopno v aktuálním zapojení měřit 16 článků současně (8 článků na každý stolní počítač a ústřednu). Jednotlivá zařízení jsou mezi sebou propojena pomocí LAN sítě. Nastavení parametrů měřicí ústředny je možné provést pomocí programu Agilent VEE Pro [32]. Obrázek 2.3 zachycuje probíhající vybíjení 8 olověných akumulátorů v rámci jednoho počítače.

Dvoudenní cyklování		UPS	Nastavení nabíjení		Nastavení vybíjení			Nastavení měření				Měření na članku		Výpočet na članku		
Císlo el.	Funkce měření	-2,001m	Limitační napětí [V]	Nabíjecí proud [A]	Konečné napětí [V]	Vybíjecí proud [A]	PSOC %	Zapni Excel	Poten. K	Tlak Z	At	Pr	Na muxu napětí [V]	Na zdroji proud [A]	SN,SV[%]	Kap[Ah]
1	802	02-Vyb. (cykl. s mer.)	14.7	2.8	10.2	1.75	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	12.21	1.75	45.6	7.163
2	803	02-Vyb. (cykl. s mer.)	14.7	2.8	10.2	1.75	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	12.1	1.75	46.2	7.076
3	804	02-Vyb. (cykl. s mer.)	14.7	2.8	10.2	1.75	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	12.37	1.75	44.3	7.371
4	805	02-Vyb. (cykl. s mer.)	14.7	2.8	10.2	1.75	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	12.35	1.75	44.7	7.313
5	806	02-Vyb. (cykl. s mer.)	14.7	2.8	10.2	1.75	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	12.45	1.75	43.3	7.558
6	807	02-Vyb. (cykl. s mer.)	14.7	2.8	10.2	1.75	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	12.46	1.75	44.7	7.308
7	808	02-Vyb. (cykl. s mer.)	14.7	2.8	10.2	1.75	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	12.21	1.75	57.1	5.717
8	809	02-Vyb. (cykl. s mer.)	14.7	2.8	10.2	1.75	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	12.16	1.75	55.1	5.93

Obr. 2.3: Snímek programu Agilent VEE Pro při vybíjení 8 článků.

2.2.1 Příprava měřicího pracoviště

Vodiče pro měření vybraných akumulátorů byly opatřeny konektory typu Faston. Pro dosažení maximální přesnosti při měření byly akumulátory připojeny čtyřvodičově. Jednotlivé vodiče jsou poté připojeny do propojovací svorkovnice, viz obrázek 2.4. Konfigurační soubor programu Agilent VEE Pro byl upraven pro potřeby měřicího schématu navrženého v části 2.1.



Obr. 2.4: Propojovací svorkovnice a odporová zátěž.

2.3 Experiment 1 a 2

Dle návrhu experimentu 2.1 (bod 1.) byly ověřeny funkční parametry vybraných olověných akumulátorů. Dále bylo také provedeno srovnání s katalogovým listem výrobce.

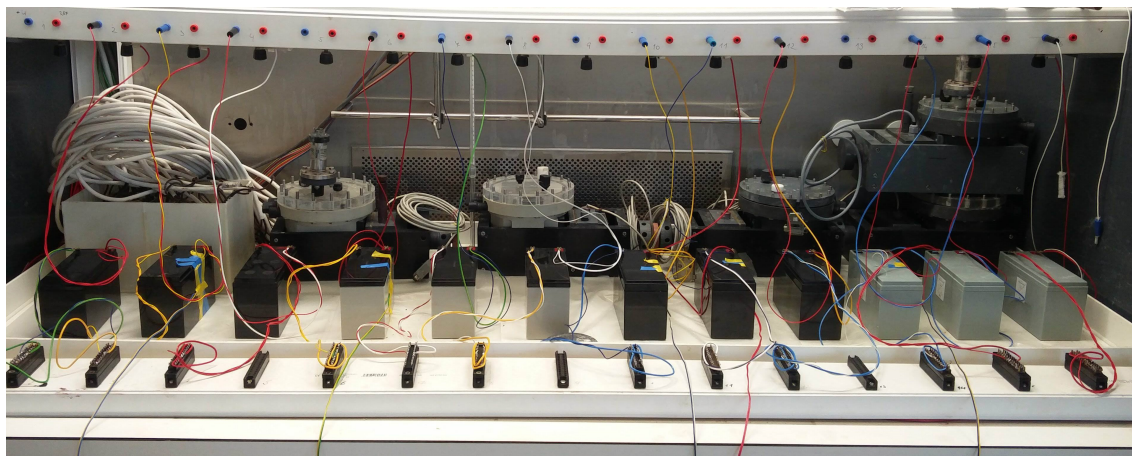
Před spuštěním samotného měření bylo provedeno měření napětí naprázdno. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2.1. Maximální rozdíl napětí naprázdno je mezi akumulátorem č. 1 a č. 6 – 433 mV.

Tab. 2.1: Měření napětí naprázdno před zahájením experimentu č. 1.

výrobce	Panasonic			EnerSys			CTM			CTM		
typ	(LC-R127)			(NP7-12T)			(CT7-12L)			(CTV7-12)		
číslo akumulátoru	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
napětí akumulátoru [V]	12,39	12,45	12,40	12,77	12,79	12,82	12,88	12,85	12,87	12,66	12,62	12,62

Před započítáním samotného měření bylo provedeno úvodní nabíjení a vybíjení proudem 0,2 C. Tímto inicializačním procesem bylo ověřeno, že měřicí pracoviště je správně zapojeno.

Bylo dále zjištěno, že dodané akumulátory nemají žádnou výrobní závadu a jejich použití pro tento experiment je bezpečné. Snímek 2.5 zachycuje připojené akumulátory, které jsou volně rozmístěny v temperované digestoři. K článkům jsou připevněny teplotní senzory PT100.



Obr. 2.5: Volné umístění akumulátorů v temperované digestoři.

Dle režimu uvedeného v 1. bodu části 2.1 byl proveden standardní cyklus, následně byl spuštěn dlouhodobý test, tedy 2. bod uvedeného měřicího schématu. Dlouhodobé měření akumulátorů trvalo 30 dnů.

Tab. 2.2: Tabulka kapacit po 1., 10. a 100. cyklu akumulátorů různých typů.

výrobce	Panasonic			EnerSys			CTM			CTM		
typ	(LC-R127)			(NP7-12T)			(CT7-12L)			(CTV7-12)		
číslo akumulátoru	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
kapacita [Ah] 1. cyklus	6,78	6,63	6,50	6,85	6,87	6,82	6,77	6,82	4,68	5,69	5,48	5,57
kapacita [Ah] 10. cyklus	6,79	6,74	6,71	6,07	6,30	5,97	6,55	3,68	2,56	5,83	5,62	5,72
kapacita [Ah] 100. cyklus	6,77	5,72	4,30	4,37	4,03	3,99	5,83	1,72	1,55	6,05	5,70	5,38

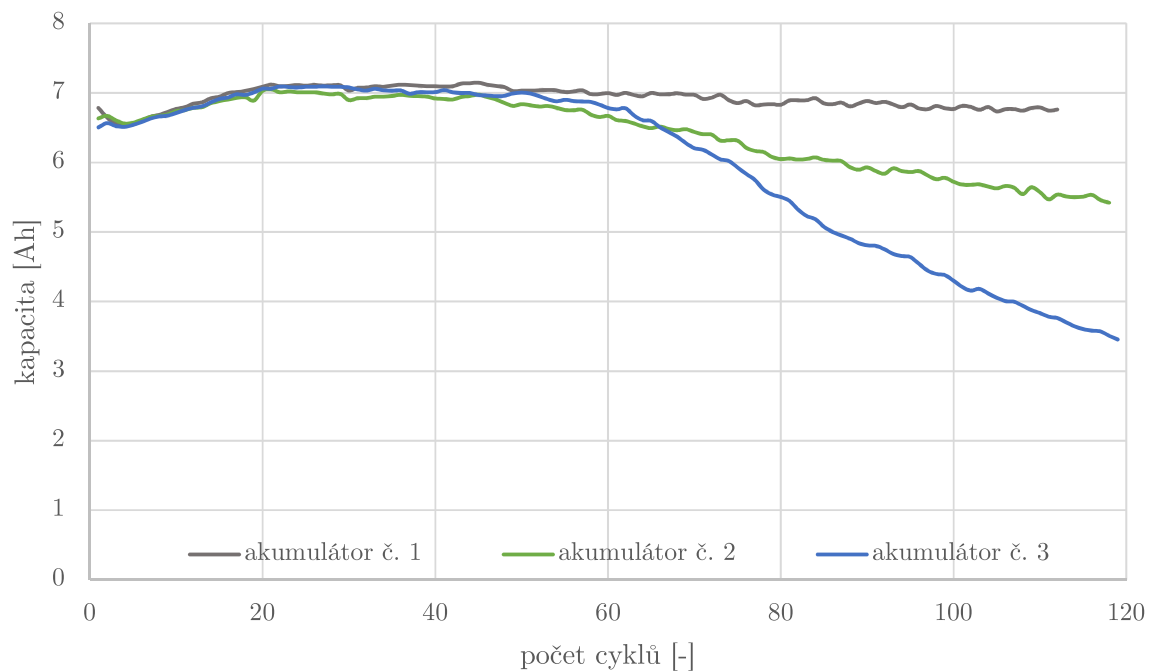
Tab. 2.3: Tabulka kapacit po 1., 10. a 100. cyklu akumulátorů různých typů vztahových k nominální kapacitě akumulátorů.

výrobce	Panasonic			EnerSys			CTM			CTM		
typ	(LC-R127)			(NP7-12T)			(CT7-12L)			(CTV7-12)		
číslo akumulátoru	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
kapacita / nominální kapacita 1. cyklus [%]	94,2	92,1	90,3	95,1	95,4	94,7	94,0	94,7	65,0	79,0	76,1	77,4
kapacita / nominální kapacita 10. cyklus [%]	94,3	93,6	93,2	84,3	87,5	82,9	91,0	51,1	35,6	81,0	78,1	79,4
kapacita / nominální kapacita 100. cyklus [%]	94,0	79,4	59,7	60,7	56,0	55,4	81,0	23,9	21,5	84,0	79,2	74,7

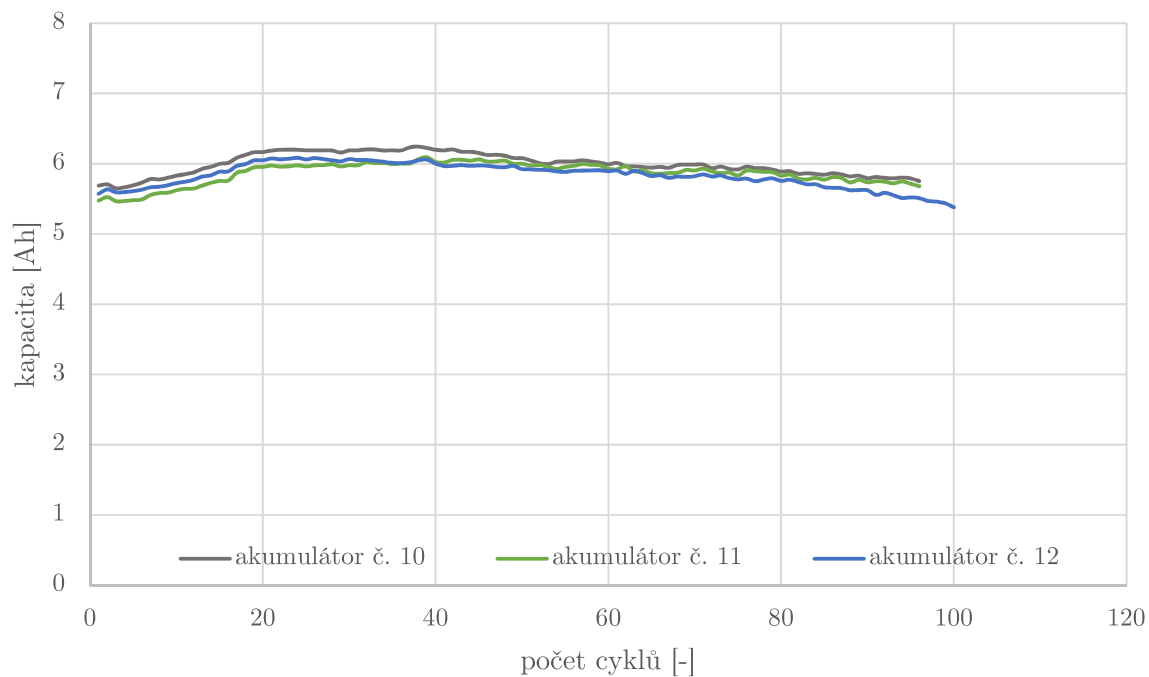
V tabulce 2.2 jsou zachyceny klíčové body celého měření – kapacity 1., 10. a 100. cyklu každého akumulátoru. Pro větší přehlednost jsou hodnoty reprezentovány v procentuálním poměru naměřených kapacit vůči nominálně kapacitě daného typu, viz tabulka 2.3. Z daných tabulek je patrné, že po zahájení cyklování měl typ LC-R127 výrobce Panasonic a typ CTV7-12 výrobce CTM tendenci postupného nárůstu kapacity. Tento trend dosahoval svého maxima mezi 20. – 40. cyklem obou typů akumulátorů. Uvedený trend je patrný zejména z grafické závislosti kapacity akumulátoru na počtu cyklů – obrázky 2.6 a 2.7.

Možným vysvětlením nižší naměřené kapacity akumulátoru typu CTV 7-12 výrobce CTM, viz obrázek 2.7, může být fixace elektrolytu ve formě gelu. Rychlost přenosu náboje volnými nosiči je vlivem gelu omezena a při vyšších vybíjecích proudcích tak nedochází k patřičné rychlosti rekombinačních procesů a naměřená kapacita akumulátoru tak nedosahuje svých katalogových hodnot.

Popisovaný nárůst kapacity byl dále zkoumán, z analýzy naměřených hodnot bylo zjištěno, že v úvodních cyklech experimentu docházelo k postupné změně nabíjecí charakteristiky akumulátoru. Tato situace je zachycena na obrázku 2.8, který obsahuje nabíjecí/vybíjecí charakteristiky akumulátoru č. 2 výrobce Panasonic v závislosti na uplynulém čase.

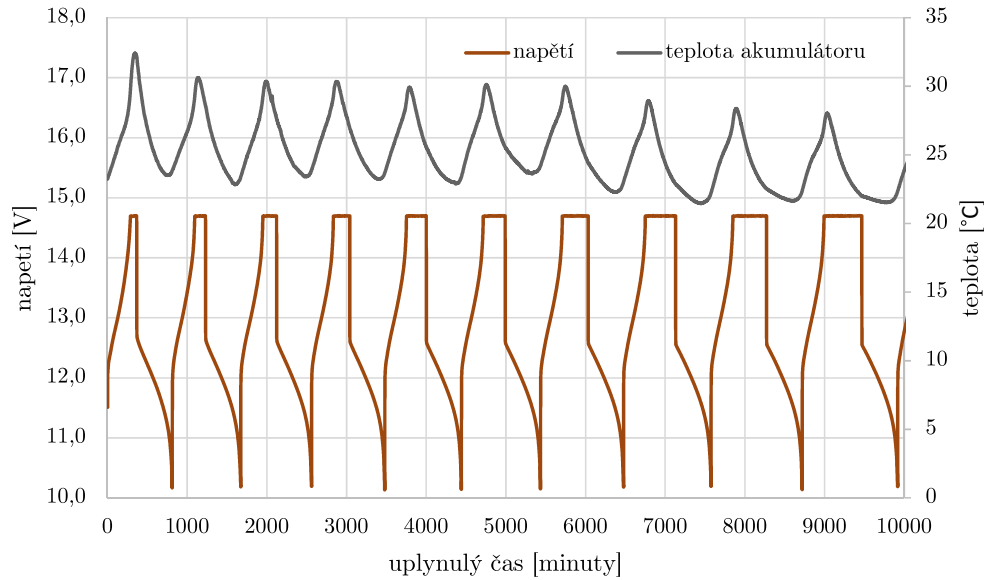


Obr. 2.6: Vývoj kapacity akumulátorů č. 1, č. 2 a č. 3 (Panasonic LC-R127) v závislosti na počtu cyklů.

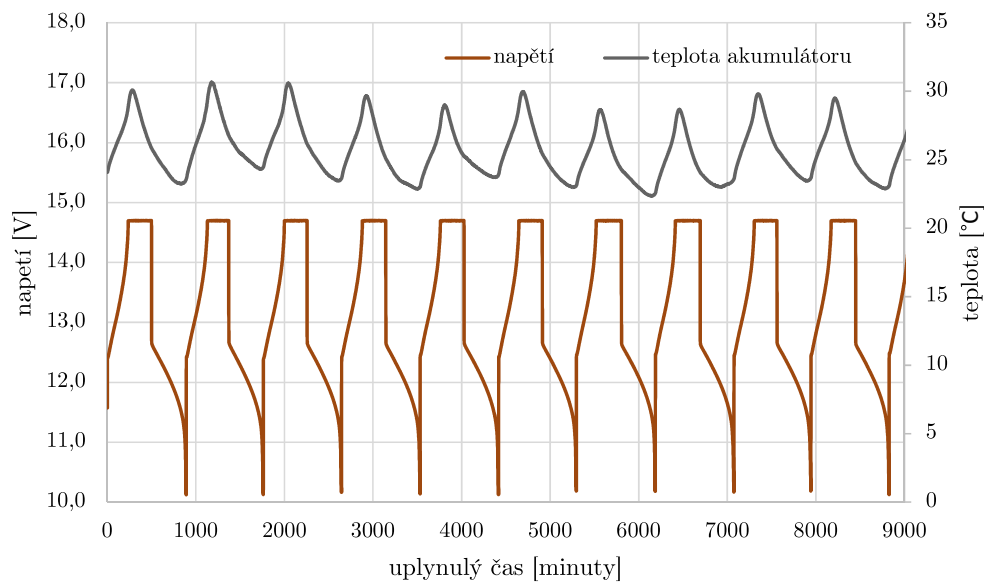


Obr. 2.7: Vývoj kapacity akumulátorů č. 10, č. 11 a č. 12 (CTM CTV7-12) v závislosti na počtu cyklů.

Z daného průběhu je patrný postupný nárůst doby, kdy akumulátor setrval v režimu konstantního napětí. Tento jev může mít příčinu ve změně vnitřní struktury aktivní hmoty, vedoucí k postupnému zhoršování schopnosti přijímat dodávaný náboj.



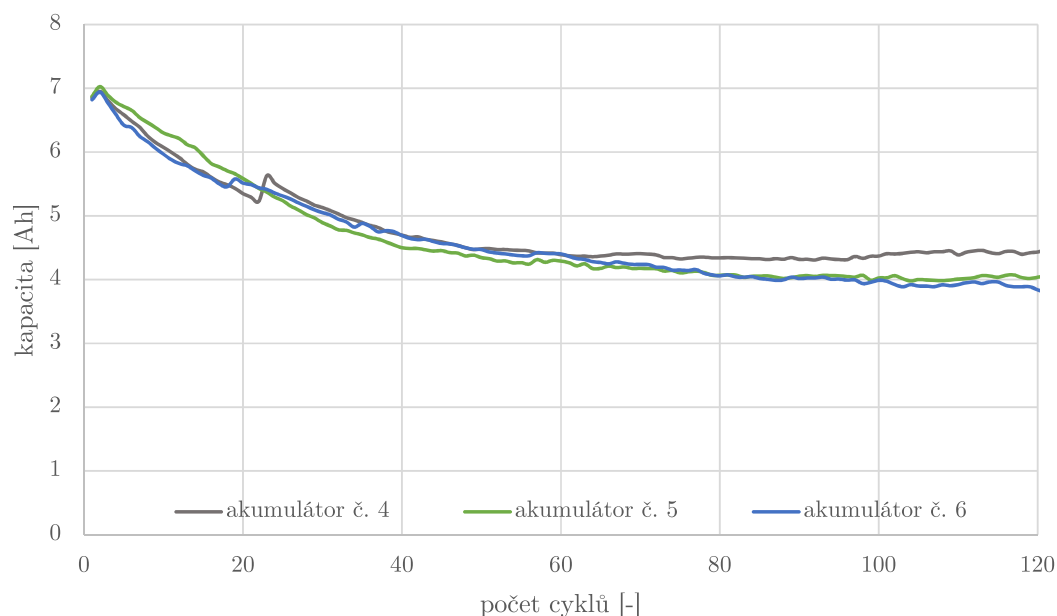
Obr. 2.8: Napěťový průběh akumulátoru č. 2 (Panasonic LC-R127) v závislosti na čase po spuštění experimentu.



Obr. 2.9: Napěťový průběh akumulátoru č. 2 (Panasonic LC-R127) v závislosti na čase před ukončením experimentu.

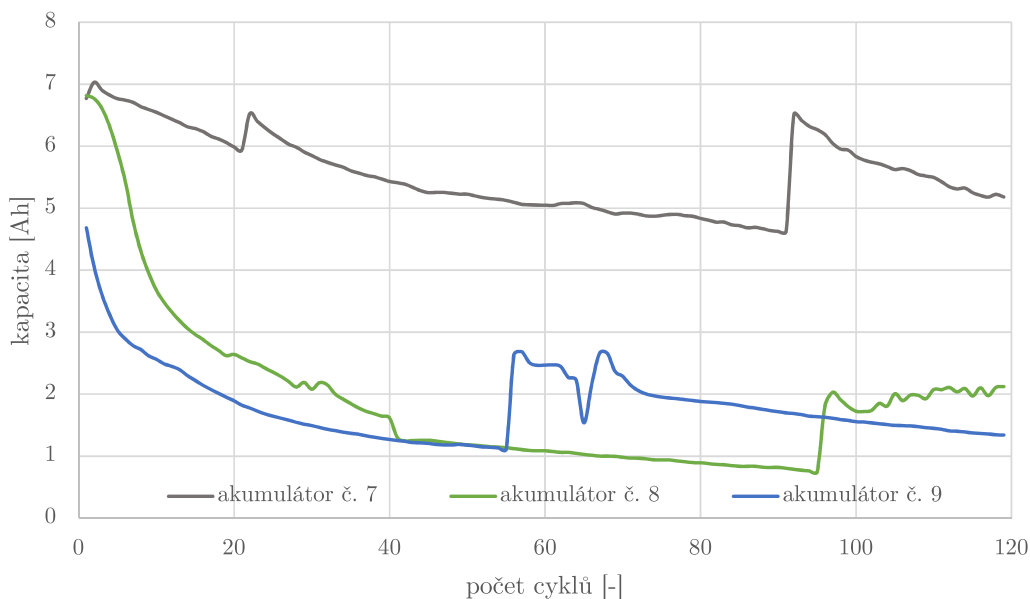
Obrázek 2.9 zachycuje průběh napětí akumulátoru před ukončením experimentu, tedy ve fázi, kdy již nedochází k tak markantní změně dob trvání jednotlivých fází.

Akumulátory NP7-12T (EnerSys) a CT7-12L (CTM) jsou naopak od dvou předšlých typů charakteristické postupným poklesem kapacity již od samého začátku experimentu. Typ NP7-12T dosahoval ihned od spuštění poměrně prudkého poklesu kapacity všech měřených akumulátorů, viz obrázek 2.10. Kapacita všech akumulátorů tohoto typu se stabilizovala okolo 50. cyklu. Následně již k žádnému poklesu nedocházelo. Možným vysvětlením tohoto jevu by mohla být příliš nízká hranice podmínky ukončení nabíjení definovaná v bodě 2), b) navrženého měřicího schématu v části 2.1. V případě, že by hodnota nebyla dostatečná, docházelo by tak mezi každým cyklem k postupnému nedobití. Možnou příčinou by mohla být i nevhodná hodnota limitačního napětí pro daný typ či nízká efektivita samotného nabíjení akumulátoru ve fázi dosažení limitního napětí – v režimu konstantního napětí.



Obr. 2.10: Vývoj kapacity akumulátorů č. 4, č. 5 a č. 6 (EnerSys NP7-12T) v závislosti na počtu cyklů.

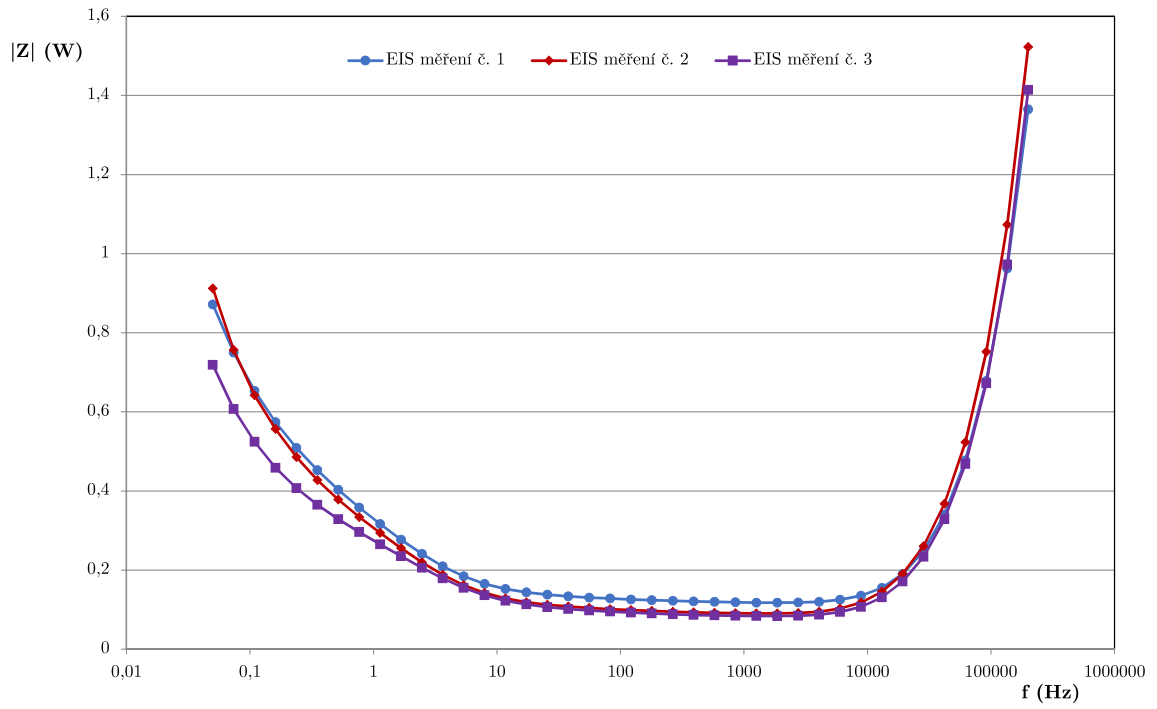
Akumulátory typu CT7-12L výrobce CTM se již v prvotních cyklech experimentu potýkaly s velmi dramatickou ztrátou kapacity, viz obrázek 2.11. Akumulátory č. 8 a č. 9 tak již okolo 40. cyklu experimentu dosahovaly kapacity okolo 1,2 Ah, tedy méně než 20 % nominální kapacity akumulátoru. Byly následně provedeny pokusy o obnovu kapacity a to připojením těchto akumulátorů na zdroj konstantního napětí po dobu jednoho dne. Výsledkem tohoto nabíjení byl opětovný nárůst kapacity, jednalo se o poměrně skokový nárůst, avšak obnovy nominální hodnoty kapacity dosaženo nebylo.



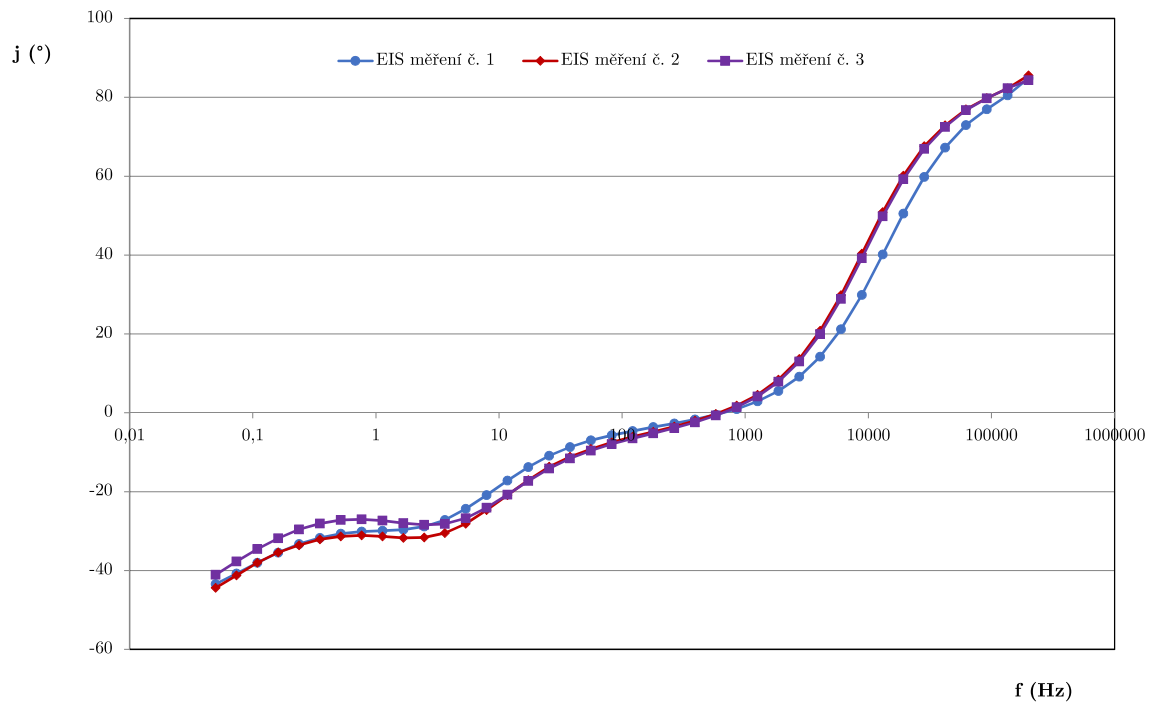
Obr. 2.11: Vývoj kapacity akumulátorů č. 7, č. 8 a č. 9 (CTM CT7-12L) v závislosti na počtu cyklů.

2.3.1 Měření EIS

V průběhu měření článků bylo experimentálně využito EIS – elektrochemické impedanční spektroskopie. K tomuto měření bylo využito laboratorního měřicího přípravku. Z důvodů maximálního napětí nebylo možno měřit EIS na každém akumulátoru samostatně (přístroj dovoval měřit akumulátory s napětím maximálně 10 V). Pro měření tak byla použita dvojice parametrově podobných akumulátorů stejného typu, kde záporné póly byly vodivě spojeny. Naměřené závislosti byly zpracovány pomocí Bodeho diagramů [33]. Na obrázku 2.12 jsou uvedeny průběhy změn absolutních hodnot impedance na měřené frekvenci, na obrázku 2.13 průběhy změn fázového posunu na měřené frekvenci. Měření č. 1 bylo provedeno v cyklu č. 23, měření č. 2 ve 40. cyklu a měření č. 3 v 54. cyklu daných akumulátorů. Z průběhu změn absolutní hodnoty impedance je patrné, že v průběhu života došlo k poklesu hodnoty minimální impedance a to prakticky v celém frekvenčním pásmu, přičemž nejvýraznější rozdíl je pro nejnižší frekvence. Změny jsou patrné i z průběhu fázového posunu. Pro frekvence do cca 800 Hz mají průběhy induktivní charakter, což je přisuzováno vlivu připojených vodičů s jejich induktivní složkou. Pro frekvence pod rezonančním kmitočtem má průběh kapacitní charakter s rozdíly mezi jednotlivými měřeními. Dané měření proběhlo pouze v úzkém spektru cyklů daného akumulátoru, kdy nedošlo téměř k žádné změně kapacity daných akumulátorů (změny nabývaly řádu pouze jednotek %). Směrodatný závěr tedy z těchto měření není z výše uvedených důvodů možné vyvodit [34].



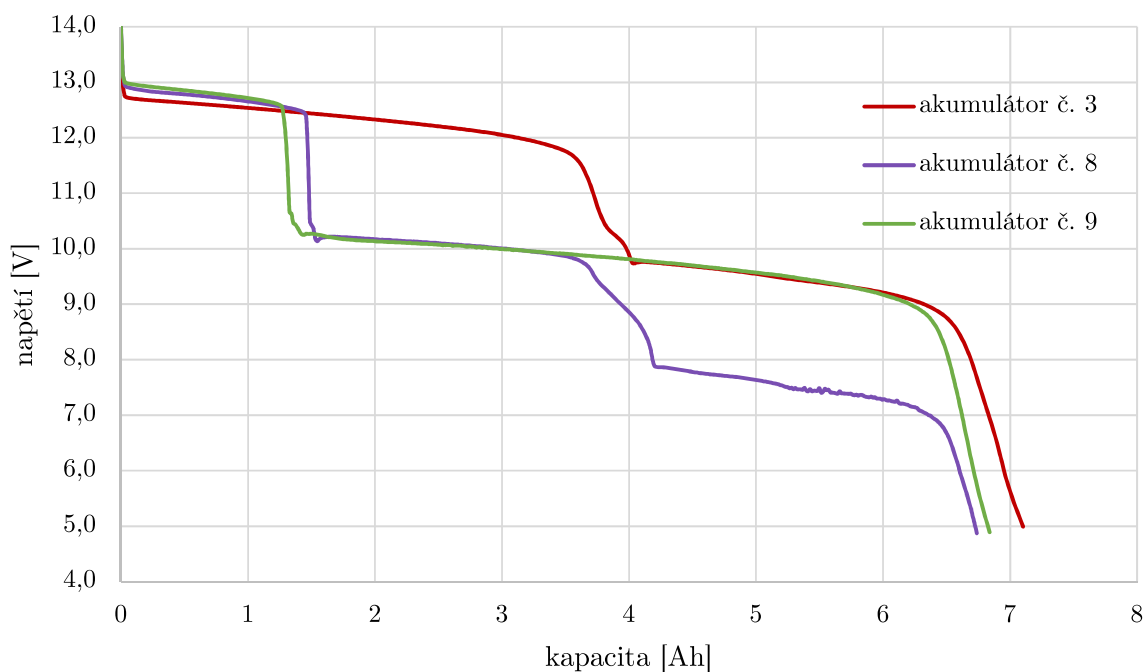
Obr. 2.12: Závislost absolutní hodnoty impedance akumulátoru na frekvenci.



Obr. 2.13: Závislost fázového posunu impedance akumulátoru na frekvenci.

2.3.2 Testování akumulátorů se sníženou kapacitou

V rámci experimentu č. 1 a č. 2 byly identifikovány akumulátory s podezřením na poruchu vnitřní struktury, výrobní vadu či jinak poškozený články akumulátoru. Akumulátory č. 3 (typ LC-R127), č. 8 a č. 9 (oba typu CT7-12L) byly podrobeny testu hlubokého vybití. Princip testu spočívá ve vybíjení článku konstantní hodnotou proudu do velmi nízkého napětí, v tomto případě byla zvolena hodnota konečného napětí 5 V. Průběh pro zvolené akumulátory je zachycen na obrázku 2.14. V rámci těchto průběhů jsou charakteristické skokové poklesy napětí v rámci jejich vybíjecí charakteristiky. Skokové změny jsou indikátorem snížené kapacity jednoho článku daného akumulátoru v porovnání s články zbývajících. V tomto konkrétním případě je tak možné předpokládat, že články č. 3 a č. 9 se potýká s problémy jednoho článku, zatímco akumulátor č. 8 obsahuje dva skokové poklesy napětí, je tak očekávána závada na dvou článcích daného akumulátoru.



Obr. 2.14: Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 3, č. 8 a č. 9 při nízkém konečném napětí – 5V.

2.4 Experiment 3

Experiment 3 je primárně zaměřen na parametry akumulátoru při zvýšených teplotách. Cílem měření je prozkoumat vliv teploty na parametry akumulátoru i na jeho celkovou funkčnost.

2.4.1 Temperování měřených akumulátorů

Pro simulaci provozních podmínek zvolených akumulátorů bylo zvoleno temperování v temperovací peci. Pro tento experiment byla vybrána pec Incucell 55. Tato temperační pec je schopna temperovat od 5 stupňů nad okolní teplotou až do maximální teploty 99,9 °C. Vnitřní objem pece je 55 litrů, pec je vybavena pětivrstvou izolací. Pro toto měření pak byla pec doplněna dvěma perforovanými rošty a 120mm ventilátorem pro nucené proudění, které zajišťuje rovnoměrnou distribuci tepla. Odvětrávací klapka byla při experimentu v uzavřené pozici.



Obr. 2.15: Temperační pec s akumulátory doplněna 120mm ventilátorem pro zajištění nuceného proudění.

2.4.2 Výstupy měření 3

Před spuštěním experimentu bylo provedeno měření napětí akumulátorů naprázdno, viz tabulka 2.4. Naměřené hodnoty nedosahují velkého rozptylu, největší rozdíl napětí naprázdno byl naměřen mezi akumulátory č.2 a č. 3, č. 4 – 430 mV. Srovnáním hodnot tabulky 2.1 předchozího experimentu a hodnot tabulky 2.4 tohoto experimentu nejsou patrné výrazné rozdíly v nominálním napětí. Je tedy zřejmé, že napětí naprázdno těchto akumulátorů je v čase stabilní a akumulátory ani nepodléhají výraznému samovybíjení.

Tab. 2.4: Měření napětí naprázdno před zahájením experimentu č. 3

výrobce	Panasonic		EnerSys		CTM		CTM	
typ	(LC-R127)		(NP7-12T)		(CT7-12L)		(CTV7-12)	
číslo akumulátoru	1	2	3	4	5	6	7	8
napětí akumulátoru [V]	12,39	12,33	12,76	12,76	12,69	12,73	12,48	12,50

U měřených článků byly provedeny 3 cykly pro ověření funkčnosti akumulátoru a pro vyloučení výrobní závady. Primární parametry akumulátorů a jejich kapacita byly následně změřeny při teplotě 30, 45, 60 a 75 °C. Pro porovnání, zda nedošlo k deformaci vnitřní struktury akumulátorů, bylo provedeno srovnávací měření opět při 30 °C. Naměřené hodnoty kapacity jsou uvedeny v tabulce 2.5.

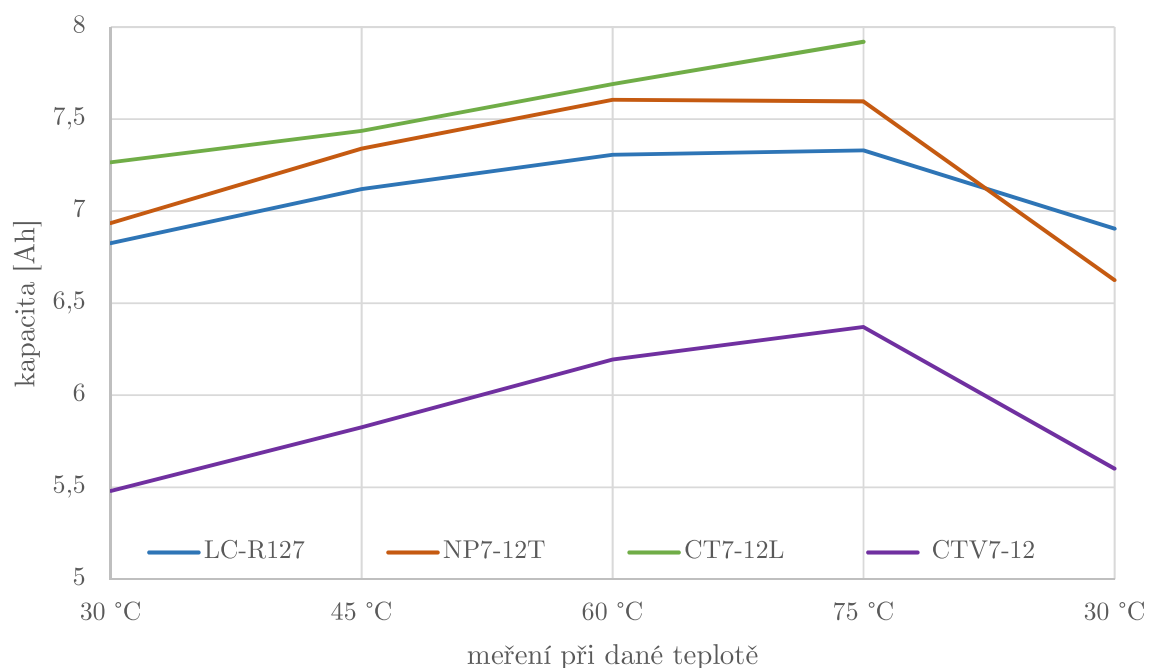
Tab. 2.5: Kapacita akumulátorů rozdílných typů při 5 různých teplotách.

výrobce	Panasonic		EnerSys		CTM		CTM	
typ	(LC-R127)		(NP7-12T)		(CT7-12L)		(CTV7-12)	
číslo akumulátoru	1	2	3	4	5	6	7	8
kapacita [Ah] 1. měření [30 °C]	6,86	6,79	6,93	6,94	7,39	7,14	5,35	5,61
kapacita [Ah] 2. měření [45 °C]	7,16	7,08	7,37	7,31	7,56	7,31	5,72	5,93
kapacita [Ah] 3. měření [60 °C]	7,37	7,24	7,69	7,52	7,82	7,56	6,17	6,22
kapacita [Ah] 4. měření [75 °C]	7,35	7,31	7,71	7,48	7,97	7,87	6,36	6,38
kapacita [Ah] 5. měření [30 °C]	6,93	6,88	6,65	6,6			5,43	5,77

Pro přehlednost jsou hodnoty přepočteny na procentuální hodnotu nominální kapacity daného typu akumulátoru, viz tabulka 2.6. Tento výstup je dále graficky vynesena na obrázku 2.16.

Tab. 2.6: Tabulka kapacit akumulátorů rozdílných typů při 5 různých teplotách, procentuálně vztažená k nominální kapacitě daného typu akumulátoru.

výrobce	Panasonic		EnerSys		CTM		CTM	
typ	(LC-R127)		(NP7-12T)		(CT7-12L)		(CTV7-12)	
číslo akumulátoru	1	2	3	4	5	6	7	8
kapacita/nominální kapacita [%] 1. měření [30. °C]	95,3	94,3	96,3	96,4	102,6	99,2	74,3	77,9
kapacita/nominální kapacita [%] 2. měření [45 °C]	99,4	98,3	102,4	101,5	105,0	101,5	79,4	82,4
kapacita/nominální kapacita [%] 3. měření [60 °C]	102,4	100,6	106,8	104,4	108,6	105,0	85,7	86,4
kapacita/nominální kapacita [%] 4. měření [75 °C]	102,1	101,5	107,1	103,9	110,7	109,3	88,3	88,6
kapacita/nominální kapacita [%] 5. měření [30 °C]	96,3	95,6	92,4	91,7			75,4	80,1



Obr. 2.16: Závislost kapacity akumulátorů různých výrobců na teplotě.

Z uvedených výstupů je zřejmý nárůst kapacity akumulátorů v závislosti na rostoucí teplotě. Při srovnávacím 5. měření při teplotě 30 °C bylo zjištěno, že akumulátor typu LC-R127 výrobce Panasonic a akumulátor typu CTV7-12 vykazují

opětovný nárůst kapacity tak, jak bylo zjištěno v předchozím experimentu. Opakem jsou pak akumulátory typu NP7-12T výrobce Enersys, kde byl naměřen přibližně 4,5% pokles kapacity po 5 měřeních. Naprosto extrémním případem pak bylo měření akumulátoru typu CT7-12L výrobce CTM, kde došlo k zásadním změnám vnitřní struktury akumulátoru.

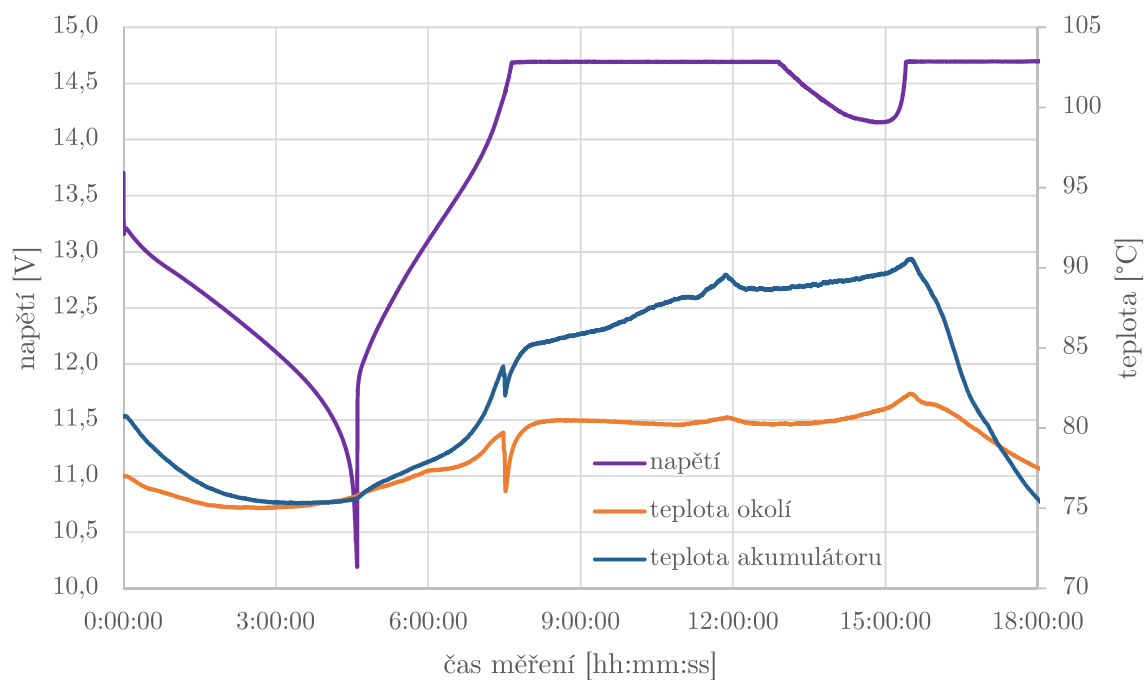
2.4.3 Teplotní destrukce

Při 4. měření akumulátoru č. 5 a č. 6 (CTM CT7-12L, typu AGM) při teplotě 75 °C, resp. v opětovné nabíjecí fázi došlo k tzv. teplotní destrukci (thermal runaway). Akumulátory již v předchozích měřeních vykazovaly poměrně vysoký zbytkový proud nabíjení konstantním napětím (14,7 V). Tento proud se pohyboval v rozmezí 100 – 500 mA v závislosti na teplotě. Aktivací kyslíkového cyklu a průchodem tohoto proudu tak po celou dobu vznikalo Jouleovo teplo. Při nabíjecí fázi tak došlo k synergickému účinku vysoké teploty okolí a narůstající teploty článku, tímto mechanismem došlo ke vzniku silné pozitivní vazby cyklu teplotní destrukce, viz v části 1.3.2. Celá situace je zachycena na průbězích 2.17 a 2.18. Tyto průběhy tak popisují průběh napětí (proudu) v závislosti na teplotě akumulátoru a teplotě okolí v časovém horizontu. Na průbězích je klíčový zejména okamžik, kdy dochází k napěťové limitaci akumulátoru a tedy k postupné aktivaci kyslíkového cyklu. Nastává postupný pokles proudu tekoucího do akumulátoru, v okamžiku zlomu však nastává opětovný nárůst proudu, který dosahuje až limitační hodnoty nabíjecího proudu 2,8 A. Tento proud tak způsobuje extrémní nárůst teploty, který při hodnotě okolo 91 °C vede ke zhroucení akumulátoru a skokovému poklesu procházejícího proudu.

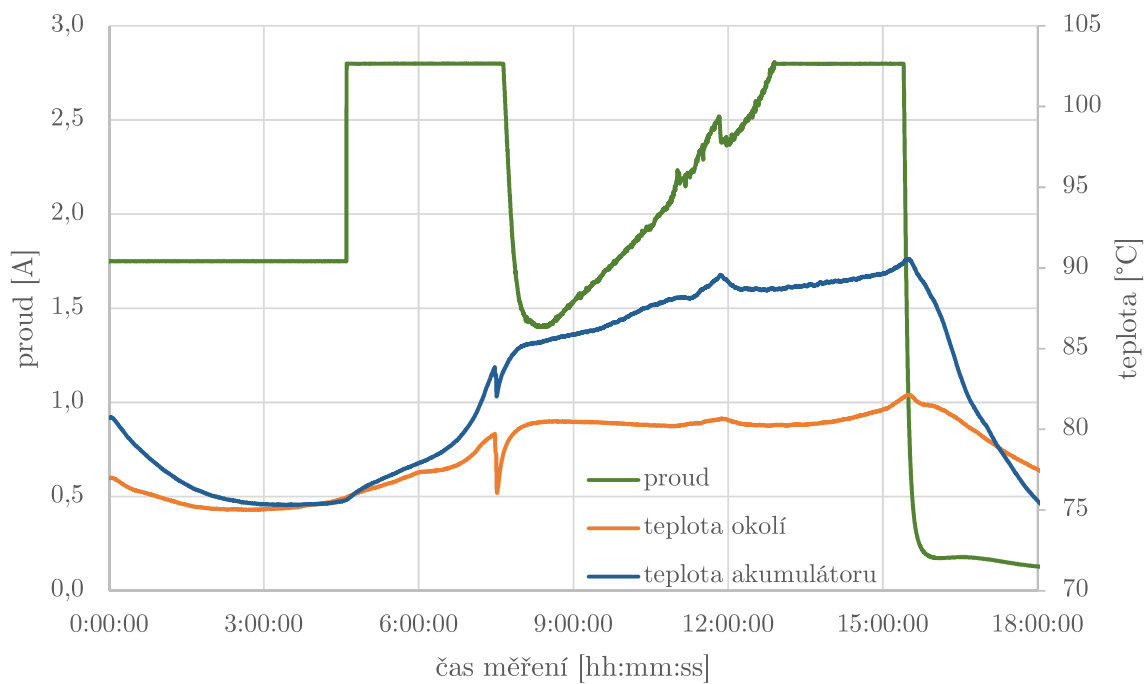
Vlivem extrémní teploty uvnitř akumulátoru, která byla řádově vyšší než ta naměřena na vnější straně nádoby akumulátoru, dochází k radikální změně vnitřní struktury akumulátoru. Akumulátor není schopen dále dodávat, ani přijímat téměř žádný náboj. Působení teploty je viditelné i na nádobě, viz obrázek 2.19. Působení vysoké teploty zanechalo stopy i na pólech akumulátoru, viz obrázek 2.20.

2.4.4 Vybíjecí charakteristiky akumulátorů při rozdílných teplotách okolí

Z naměřených hodnot získaných v rámci tohoto experimentu byly následně vypracovány vybíjecí charakteristiky v závislosti na teplotě okolí – Panasonic LC-R127 (obrázek 2.21), EnerSys NP7-12T (obrázek 2.22), CTM CT7-12L (obrázek 2.23) a CTM CTV7-12 (obrázek 2.24).



Obr. 2.17: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 2 při teplotě 75 °C se zachycenou teplotní destrukcí – průběh napětí.



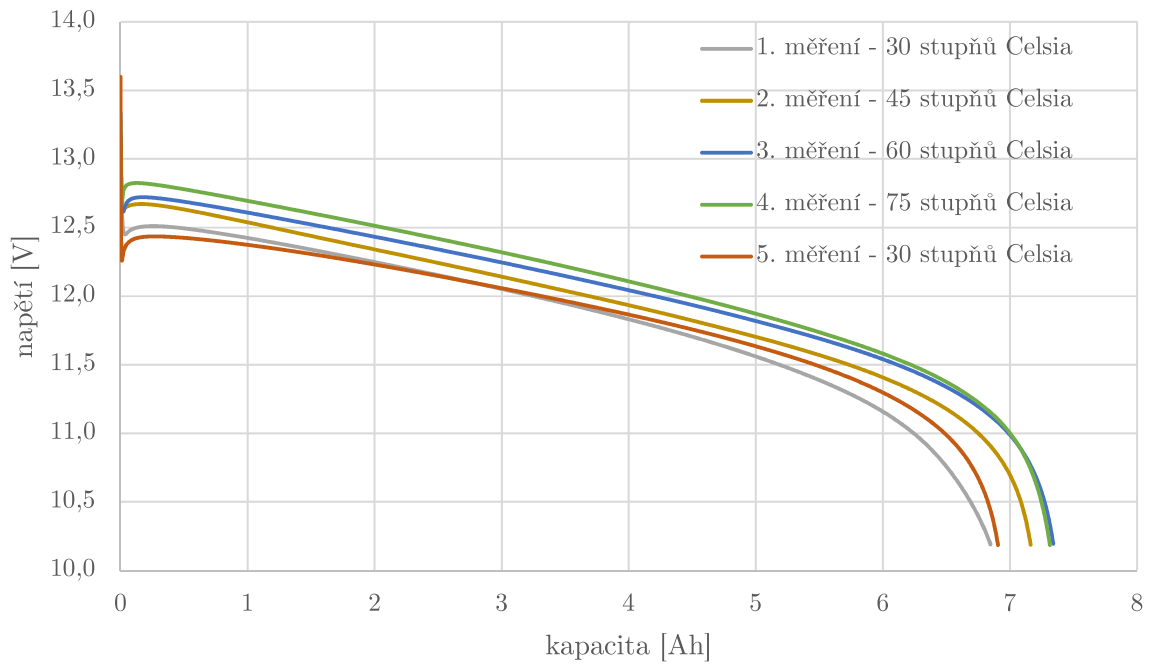
Obr. 2.18: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 2 při teplotě 75 °C se zachycenou teplotní destrukcí – průběh proudu.



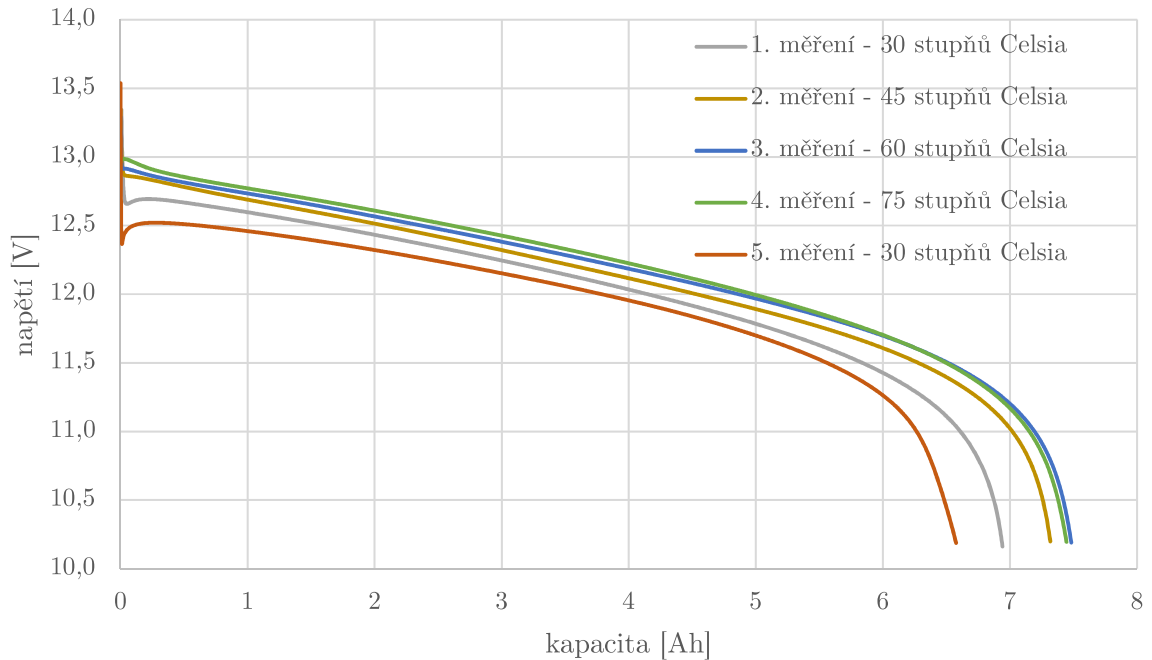
Obr. 2.19: Nádoba akumulátoru č.2 zdeformovaná extrémně vysokou teplotou.



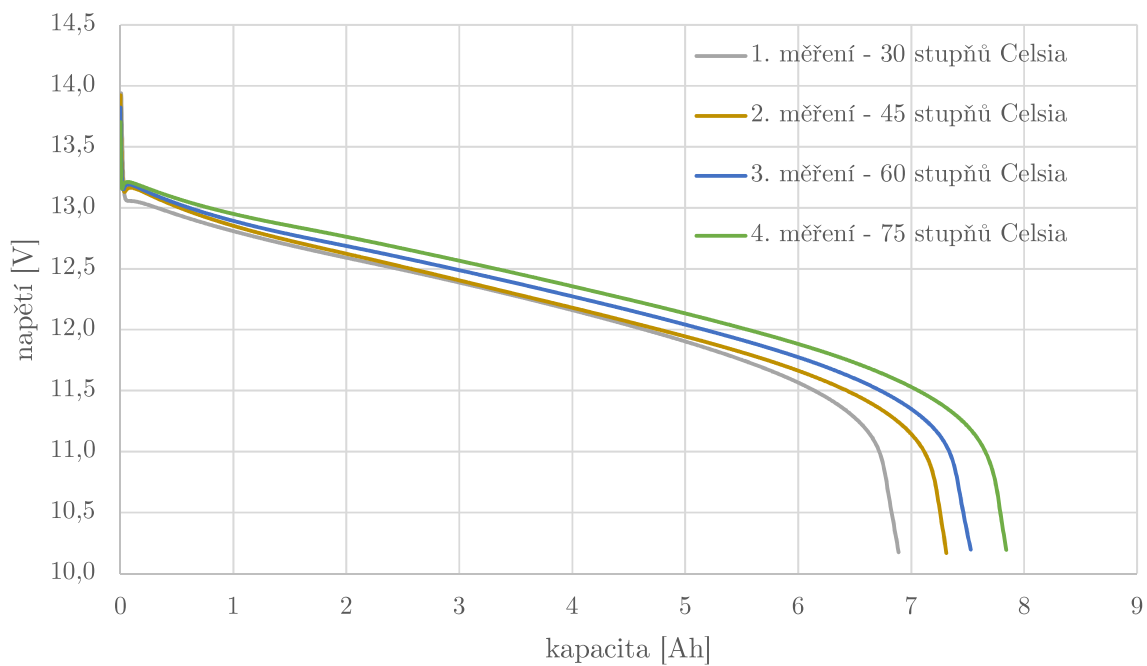
Obr. 2.20: Vyžhání vývodového pólu vysokou teplotou, nadměrný tlak v rámci akumulátoru zapříčinil únik elektrolytu mimo nádobu akumulátoru.



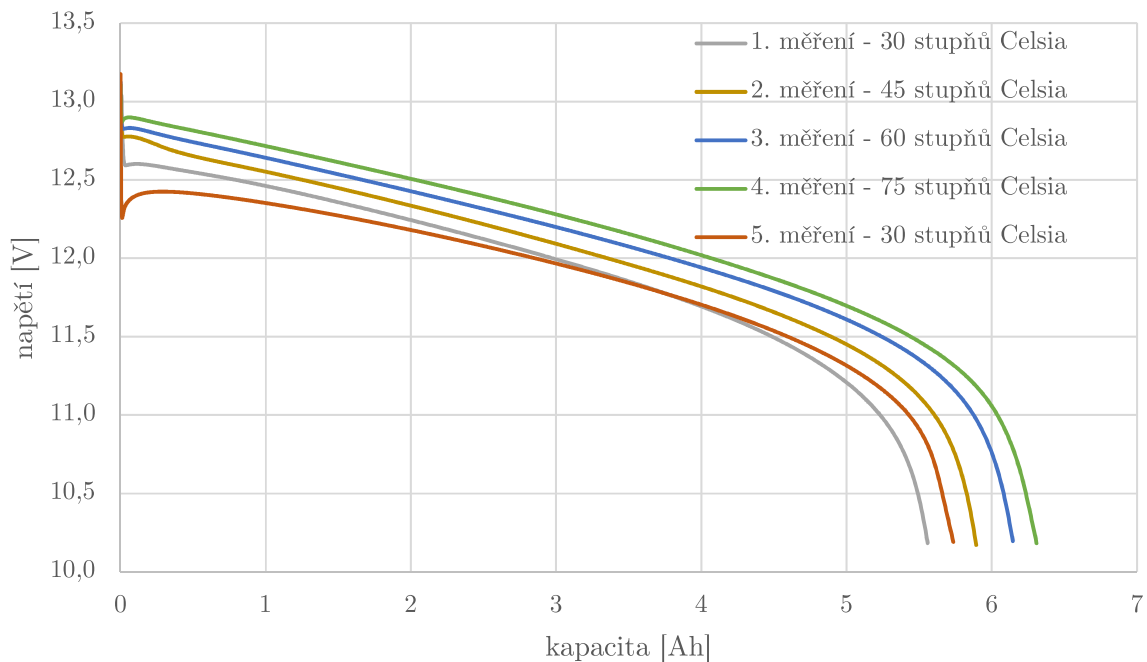
Obr. 2.21: Vybíjecí charakteristiky akumulátoru Panasonic LC-R127 při rozdílných teplotách.



Obr. 2.22: Vybíjecí charakteristiky akumulátoru EnerSys NP7-12T při rozdílných teplotách.



Obr. 2.23: Vybíjecí charakteristiky akumulátoru CTM CT7-12L při rozdílných teplotách.



Obr. 2.24: Vybíjecí charakteristiky akumulátoru CTM CTV7-12 při rozdílných teplotách.

3 Závěr

V rámci diplomové práce byla podrobně popsána problematika akumulátorů. Hlavní náplní práce byl rozbor nejčastějších typů komerčně využívaných akumulátorů, jejich parametrů a sledování teplotních dějů a závislostí, které se odehrávají při provozu těchto zdrojů elektrické energie. V teoretické části byl důkladně popsán princip a konstrukce olověného akumulátoru, běžně dostupná provedení a zejména degrační mechanismy a poruchy, které jsou pro tento typ akumulátoru typické.

Bylo navrženo měřicí schéma, jehož cílem bylo ověřit všechny funkční parametry 4 vybraných typů akumulátorů a stanovení teplotních závislostí. Měřicí schéma tak bylo rozděleno na tři části.

Výstupem experimentu č. 1 bylo srovnání naměřených hodnot s parametry udanými výrobcem. Srovnáním bylo zjištěno, že články nedosahují parametrů, které výrobce udává a to konkrétně při parametru nejdůležitějším – kapacitě celého akumulátoru.

Navazující experiment č. 2 byl navržen s ohledem na dlouhodobé testování kapacity stejných typů akumulátoru, jako tomu bylo v experimentu č. 1. Dlouhodobým cyklováním bylo opět zjištěno, že kapacita definovaná v katalogovém listu se neshoduje s kapacitou naměřenou v rámci dlouhodobého experimentu. Charakteristické pro tento experiment jsou dva trendy vývoje kapacity v závislosti na provedeném počtu cyklů. Akumulátory typu LC-R127 výrobce Panasonic a typu CTV7-12 výrobce CTM měly tendenci prvotního nárůstu kapacity, maximální kapacity dosáhly všechny uvedené typy akumulátorů v rozsahu 20. – 40. cyklu experimentu. Následně docházelo k postupnému poklesu kapacity. Akumulátory typu NP7-12T výrobce EnerSys a CT7-12L výrobce CTM naopak vykazovaly velmi nízkou kapacitu a trend poklesu této kapacity byl poměrně prudký. U typu NP7-12T se hodnota kapacity dlouhodobě ustálila okolo 4,2 Ah (přibližně 60 % nominální kapacity daného typu). Akumulátor CT7-12L projevoval již v rané fázi experimentu značné provozní potíže a cyklování bylo provázeno naprosto extrémní ztrátou kapacity. Tento typ je tedy považován za značně nespolehlivý a pro jakékoliv praktické použití nepoužitelný. Součástí této části měření je i experimentální měření EIS.

Experiment se zvýšenou teplotou – č. 3, byl zaměřen na teplotní stabilitu akumulátoru a na výkon daných typů akumulátorů za zvýšených teplot, které jsou při záloze elektrických zařízení poměrně typické. Jednotlivé parametry byly měřeny za teploty 30 °C, následně 45, 60, 75 a závěrem opět při 30 °C. Všechny typy akumulátorů vykazovaly za zvýšené teploty zvýšenou hodnotu kapacity a jejich výkon tak bylo možné považovat za stabilní. Výjimečným případem však je akumulátor typu CT7-12L výrobce CTM, kde při měření za nejvyšší teploty (75 °C) došlo k teplotní destrukci obou měřených akumulátorů. Daný typ byl v tomto případě opět označen

za nepoužitelný, navíc tato teplotní destrukce může způsobit poměrně závažné škody na provozovaných zařízeních.

Výsledek všech experimentů je poměrně znepokojivý. Hodnoty udávané výrobci akumulátory reálně nesplňují a navíc mohou být některé typy provozu nebezpečné. Při volbě konkrétního typu akumulátoru pro vybrané použití je tedy nutné dbát zvýšené pozornosti.

Literatura

- [1] CETL, Tomáš. *Aplikace elektrochemických zdrojů*. V Praze: Vydavatelství ČVUT, 2004. ISBN 80-010-2859-3.
- [2] KREJČÍ, František. Akumulátory. *ProfiElektrika.cz* [online]. 18.02.2010 [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: <https://elektrika.cz/data/clanky/akumulatory>
- [3] JUNG, Joey, Lei ZHANG a Jiujun ZHANG. *Lead-acid battery technologies: fundamentals, materials, and applications*. Boca Raton, [2016]. ISBN 978-146-6592-223.
- [4] KIEHNE, H. A. *Battery technology handbook*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, c2003. ISBN 0-8247-4249-4.
- [5] CULPIN, B. Thermal runaway in valve-regulated lead-acid cells and the effect of separator structure. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2004, **133**(1), 79-86 [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.078. ISSN 0378-7753. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303011972>
- [6] VALKOVSKA, D.;Dimitrov. Thermal behavior of VRLA battery during closed oxygen cycle operation. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2009, **191**(1), 119-126 [cit. 2018-12-12]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.014. ISSN 0378-7753. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308019113>
- [7] RAND, D. A. J., R. WOODS a Ronald DELL. *Batteries for electric vehicles*. New York: John Wiley, 1998. ISBN 08-638-0205-2.
- [8] WEAL, Emily, ed. Lead/acid batteries. In: *Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science* [online]. University of Cambridge, 2018 [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_lead_acid.php
- [9] BALL, R.J., R. KURIAN, R. EVANS a R. STEVENS. Influence of positive active material type and grid alloy on corrosion layer structure and composition in the valve regulated lead/acid battery. *Journal of Power Sources*. 2002, **111**(1), 23-38. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00221-5. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775302002215>
- [10] DHAMEJA, Sandeep. *Electric vehicle battery systems*. Boston: Newnes, c2001. ISBN 0750699167.

- [11] NEVORAL, Miroslav a Petr KŘIVÍK. *Studium objemových změn aktivních hmot elektrod oloveného akumulátoru: Study of active mass volume changes of lead acid battery electrodes*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009.
- [12] CENEK, Miroslav. *Tepelné změny v oloveném*. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 1213-1539.
- [13] CROMPTON, T. R. *Battery reference book*. 3rd ed. Boston: Newnes, 2000. ISBN 978-963-661- 779- 0.
- [14] BAČA, Petr. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olovených akumulátorů VRLA: Study of particular forms of the premature capacity loss in the VRLA accumulators : zkrácená verze habilitační práce*. Brno: VUTIUM, 2007. ISBN 978-80-214-3519-3.
- [15] MOSELEY, P.T. a R.D. PRENGAMAN. In pursuit of high specific energy, high specific power valve-regulated lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*. 2002, **107**(2), 240-244. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)01075-8. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775301010758>
- [16] NAKAYAMA, Y, K KISHIMOTO, S SUGIYAMA a S SAKAGUCHI. Microstructural design and function of an improved absorptive glass mat (AGM) separator for valve-regulated lead—acid batteries. *Journal of Power Sources*. 2002, **107**(2), 192-200. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)01005-9. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775301010059>
- [17] KOZUMPLÍK, Josef. *Akumulátory vozidel*. Praha: Nakladatelství dopravy a spojů, 1977.
- [18] KRONBERGER, H., Ch. FABJAN a N. GOFAS. Investigations of the factors causing performance losses of lead/acid traction batteries. *Journal of Power Sources*. 1994, **50**(1-2), 153-162. DOI: 10.1016/0378-7753(93)01894-N. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037877539301894N>
- [19] RUETSCHI, Paul. Aging mechanisms and service life of lead—acid batteries. *Journal of Power Sources*. 2004, **127**(1-2), 33-44. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.052. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303009340>

- [20] HARMAN, Charles M. a Jong LIM. Cycle life measurement of a sealed lead/acid battery. *Journal of Power Sources*. 1991, **34**(1), 25-29. DOI: 10.1016/0378-7753(91)85020-W. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037877539185020W>
- [21] PAVLOV, Detchko. *Lead-acid batteries: science and technology: a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product*. Amsterdam: Elsevier, 2011. ISBN 978-0-444-52882-7.
- [22] TENNO, R. a E. NEFEDOV. Electrolyte depletion control laws for lead-acid battery discharge optimisation. *Journal of Power Sources*. 2014, **270**, 658-667. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.154. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775314012087>
- [23] APĂTEANU, L., A.F. HOLLENKAMP a M.J. KOOP. Electrolyte stratification in lead/acid batteries: Effect of grid antimony and relationship to capacity loss. *Journal of Power Sources*. 1993, **46**(2-3), 239-250. DOI: 10.1016/0378-7753(93)90022-S. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037877539390022S>
- [24] NAKAMURA, K., M. SHIOMI, K. TAKAHASHI a M. TSUBOTA. Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*. 1996, **59**(1-2), 153-157. DOI: 10.1016/0378-7753(95)02317-8. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378775395023178>
- [25] CULPIN, B. a D.A.J. RAND. Failure modes of lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*. 1991, **36**(4), 415-438. DOI: 10.1016/0378-7753(91)80069-A. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037877539180069A>
- [26] HOLLENKAMP, A.F., K.K. CONSTANTINI, M.J. KOOP, L. APĂTEANU, M. CALĂBEK a K. MICKA. Effects of grid alloy on the properties of positive-plate corrosion layers in lead/acid batteries. Implications for premature capacity loss under repetitive deep-discharge cycling service. *Journal of Power Sources*. 1994, **48**(1-2), 195-215. DOI: 10.1016/0378-7753(94)80017-0. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378775394800170>
- [27] KŘIVÁK, Petr. *Studium vlivu přitlaku na vlastnosti kladných elektrod oloveného akumulátoru: Study of the effects of compression on the performance of positive electrodes in lead-acid batteries : zkrácená verze PhD thesis*. Brno: Vysoké učení technické, 2003. Vědecké spisy Vysokého učení technického v Brně. ISBN 80-214-2352-8.

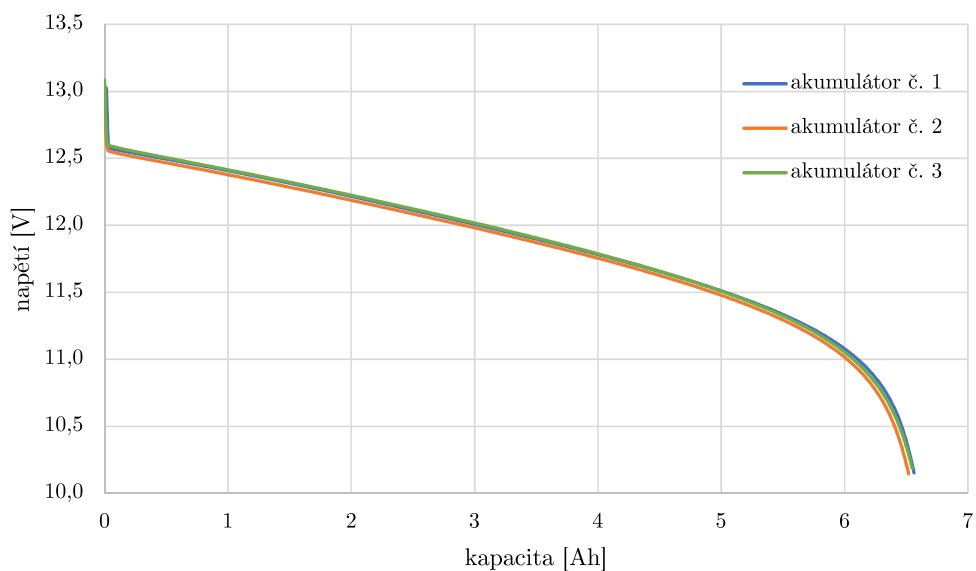
- [28] MCGREGOR, K. Essential characteristics for separators in valve-regulated lead—acid batteries. *Journal of Power Sources*. **111**(2), 288-303. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00315-4. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775302003154>
- [29] VONDRÁK, Michal. *Analýza teplotních dějů uvnitř článku olověného akumulátoru v režimu kyslíkového cyklu*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013, 53 l. : il. + 1 CD-ROM.
- [30] CATHERINO, Henry A. Complexity in battery systems: Thermal runaway in VRLA batteries. *Journal of Power Sources*. 2006, **158**(2), 977-986. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.005. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775305015661>
- [31] HOLLENKAMP, A.F. When is capacity loss in lead/acid batteries -premature-?. *Journal of Power Sources*. 1996, **59**(1-2), 87-98. DOI: 10.1016/0378-7753(96)02306-3. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378775396023063>
- [32] ČAPEK, Ivo. *Automatizované měřicí pracoviště pokusných článků olověného akumulátoru*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008.
- [33] ABRAHAM, Pavel. *Impedanční měření olověného akumulátoru: Impedance measurement of lead-acid accumulator : zkrácená verze Ph.D. Thesis*. 1. [V Brně: Vysoké učení technické], c2013. ISBN 978-80-214-4873-5.
- [34] ORAZEM, Mark E. a Bernard TRIBOLLET. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Hoboken, N.J.: Wiley, c2008. ISBN 04-700-4140-4.

Seznam symbolů, veličin a zkratk

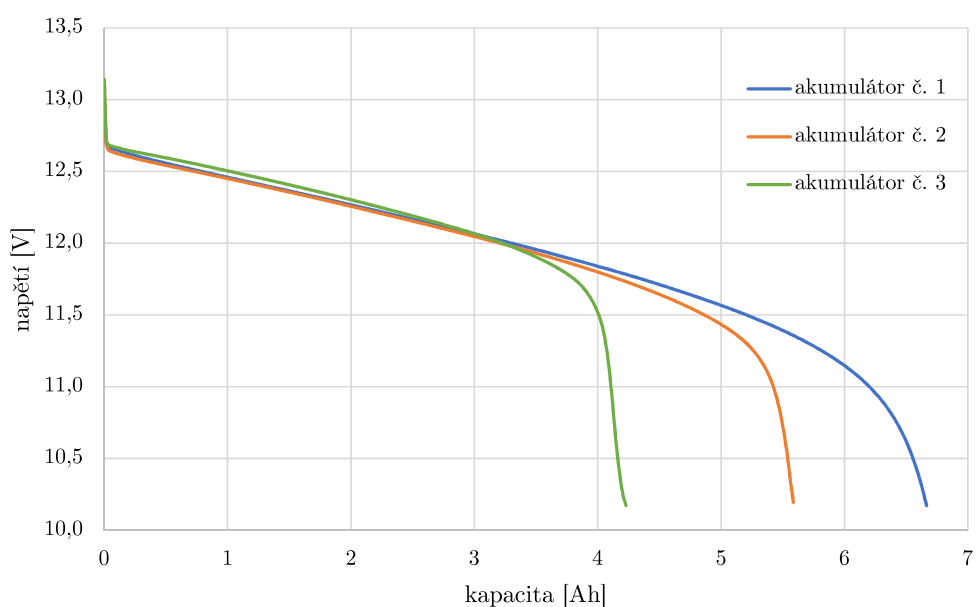
AGM	technologie výroby akumulátoru, kde je elektrolyt vsáknut do skelných vláken
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
PCL	předčasná ztráta kapacity akumulátoru
VRLA	ventilem řízený olověný akumulátor

A Přílohy Experimentu 1 – 2

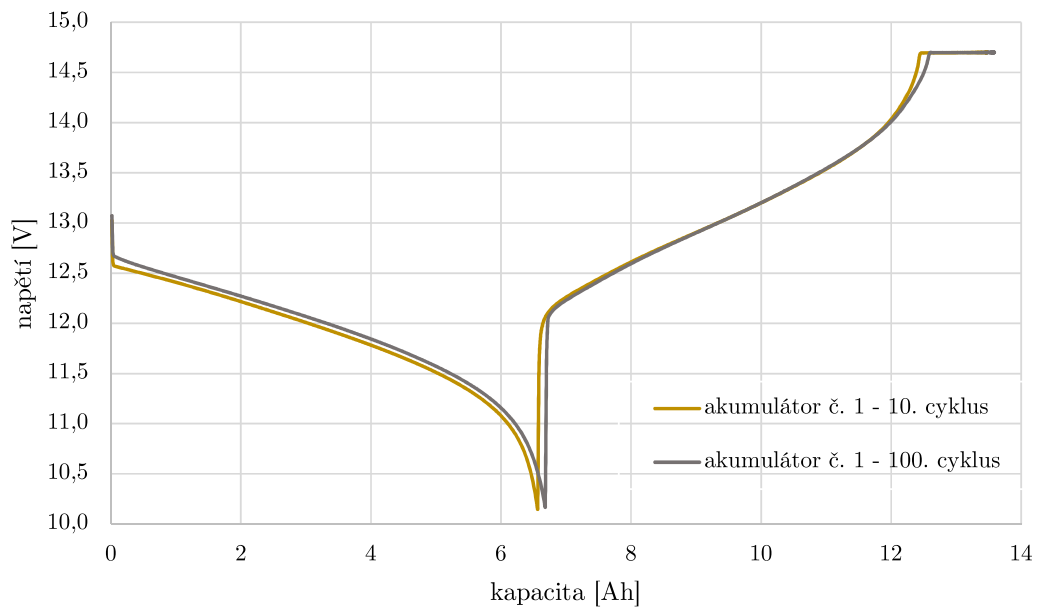
A.1 Vybíjecí/nabíjecí průběhy – Panasonic LC-R127



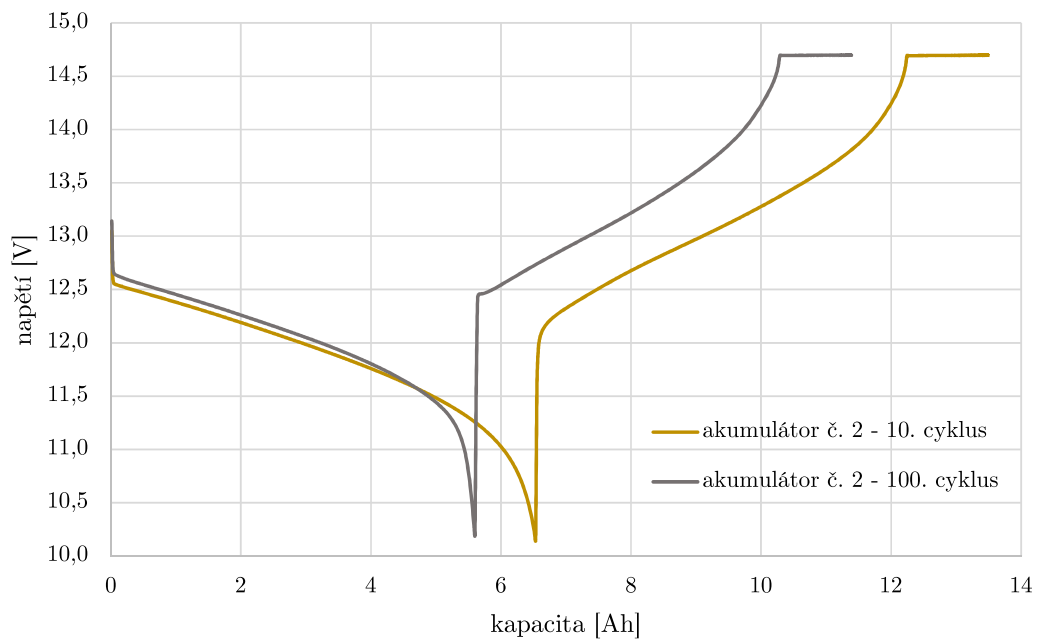
Obr. A.1: Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 1, č. 2 a č. 3 (Panasonic LC-R127) při 10. cyklu.



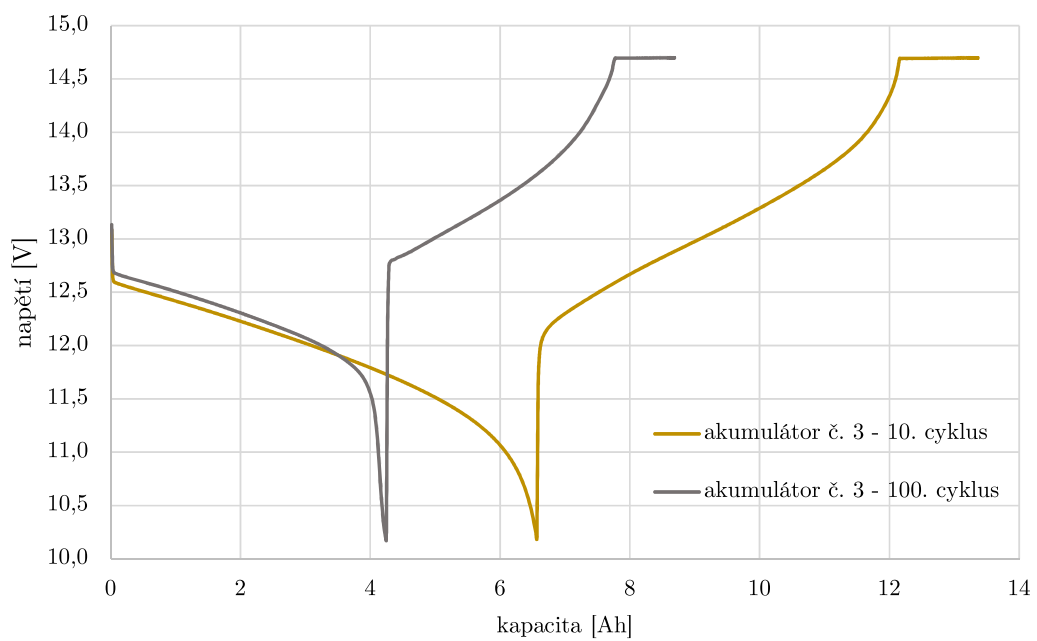
Obr. A.2: Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 1, č. 2 a č. 3 (Panasonic LC-R127) při 100. cyklu.



Obr. A.3: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 1 (Panasonic LC-R127) při 10. a 100. cyklu.

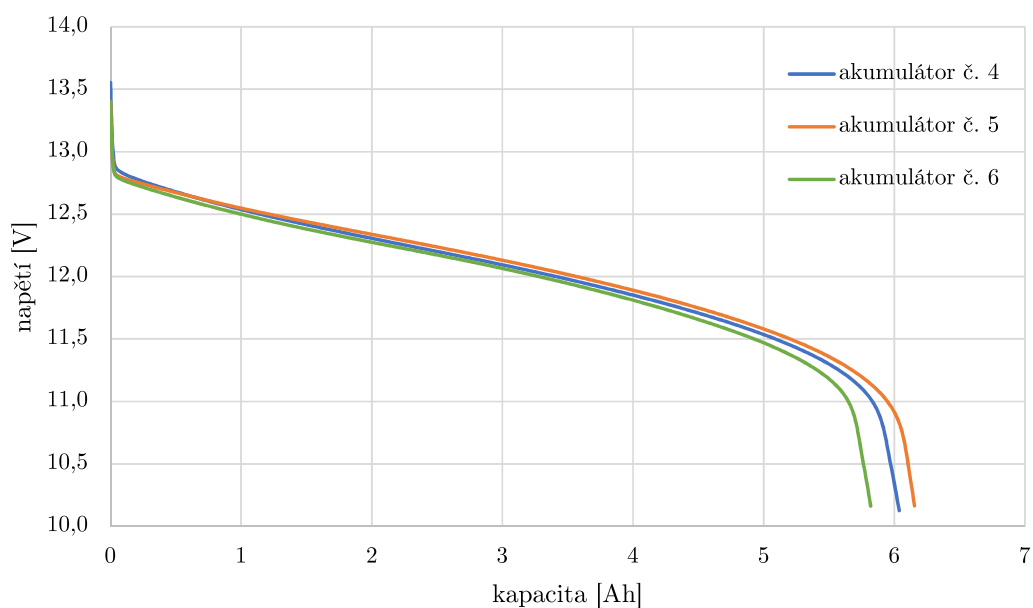


Obr. A.4: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 2 (Panasonic LC-R127) při 10. a 100. cyklu.

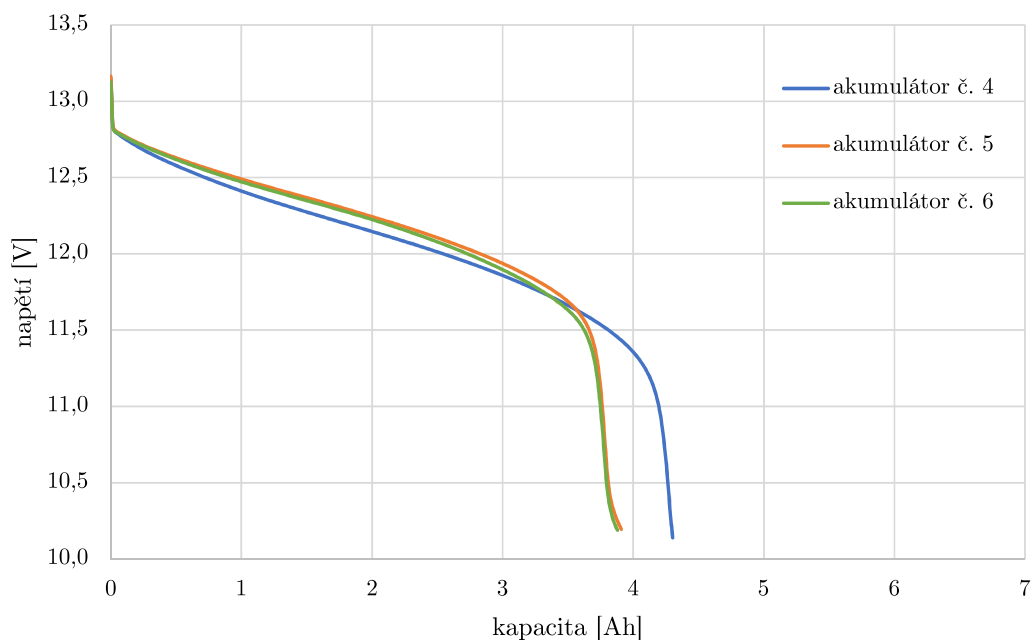


Obr. A.5: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 3 (Panasonic LC-R127) při 10. a 100. cyklu.

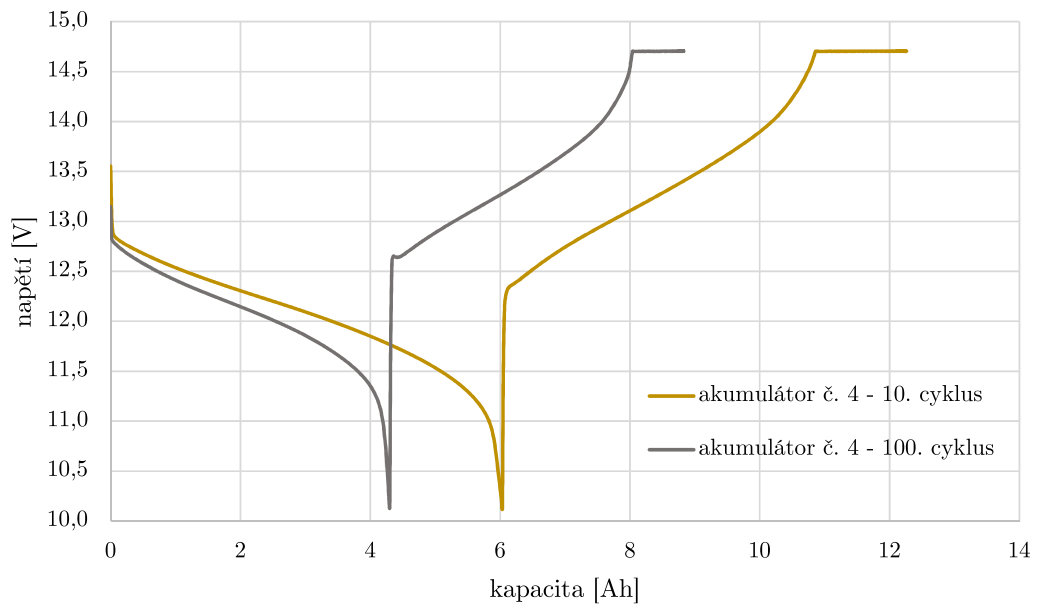
A.2 Vybíjecí/nabíjecí průběhy – EnerSys NP7-12T



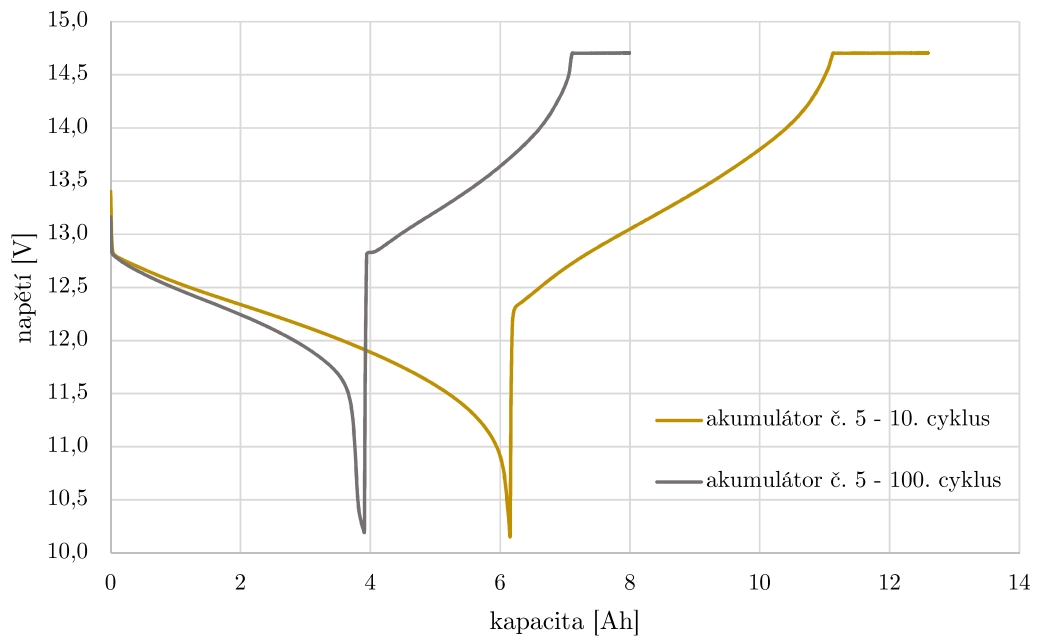
Obr. A.6: Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 4, č. 5 a č. 6 (EnerSys NP7-12T) při 10. cyklu.



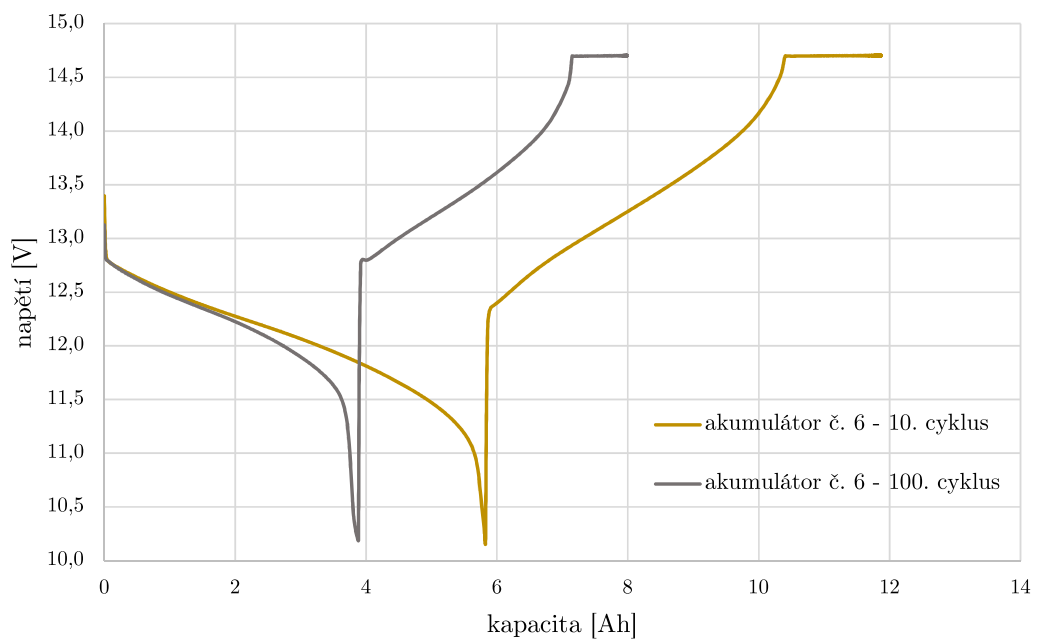
Obr. A.7: Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 4, č. 5 a č. 6 (EnerSys NP7-12T) při 100. cyklu.



Obr. A.8: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 4 (EnerSys NP7-12T) při 10. a 100. cyklu.

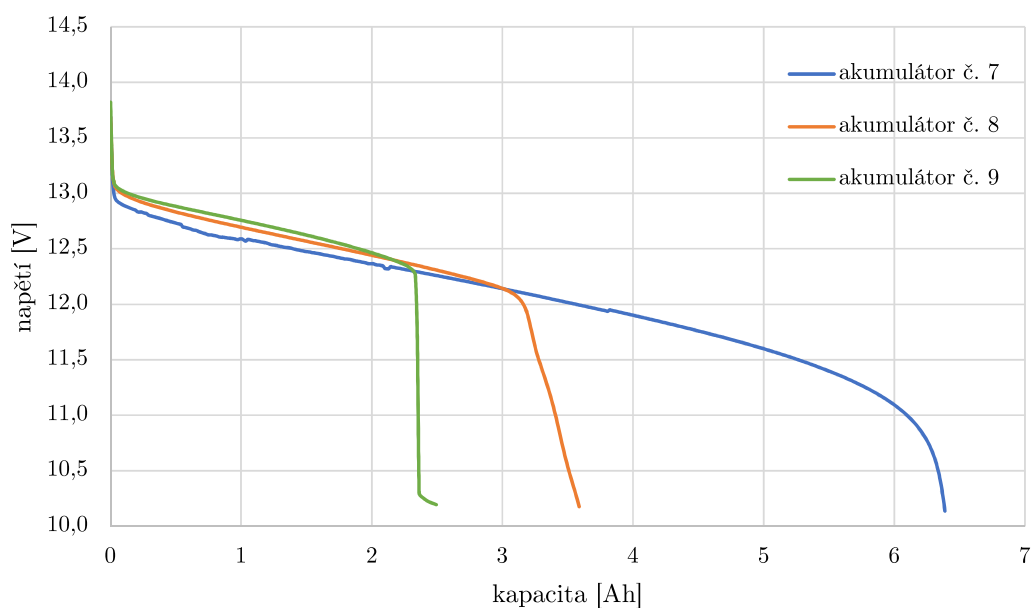


Obr. A.9: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 5 (EnerSys NP7-12T) při 10. a 100. cyklu.

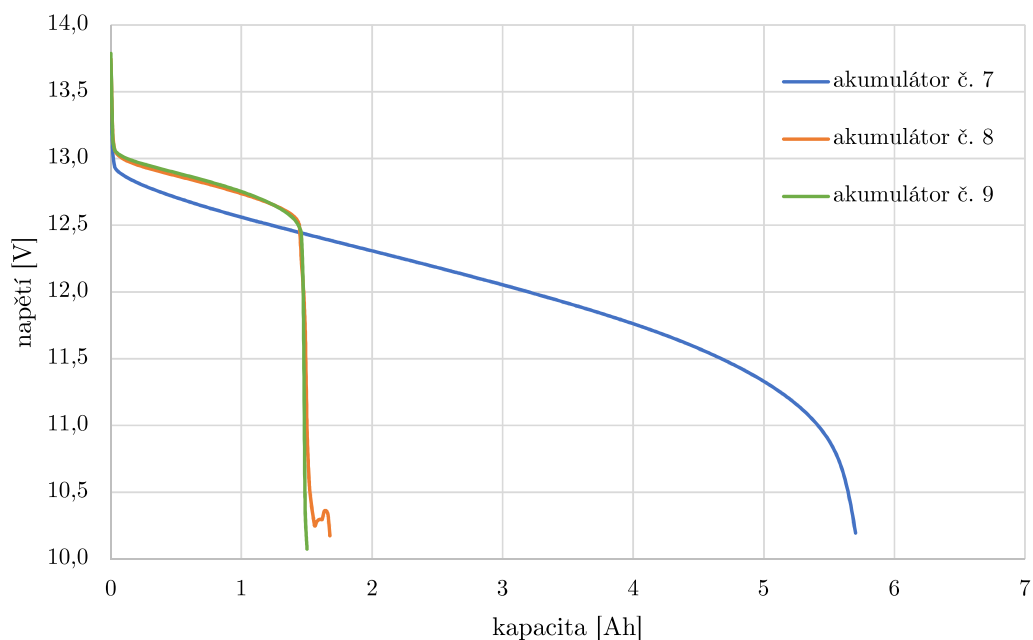


Obr. A.10: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 6 (EnerSys NP7-12T) při 10. a 100. cyklu.

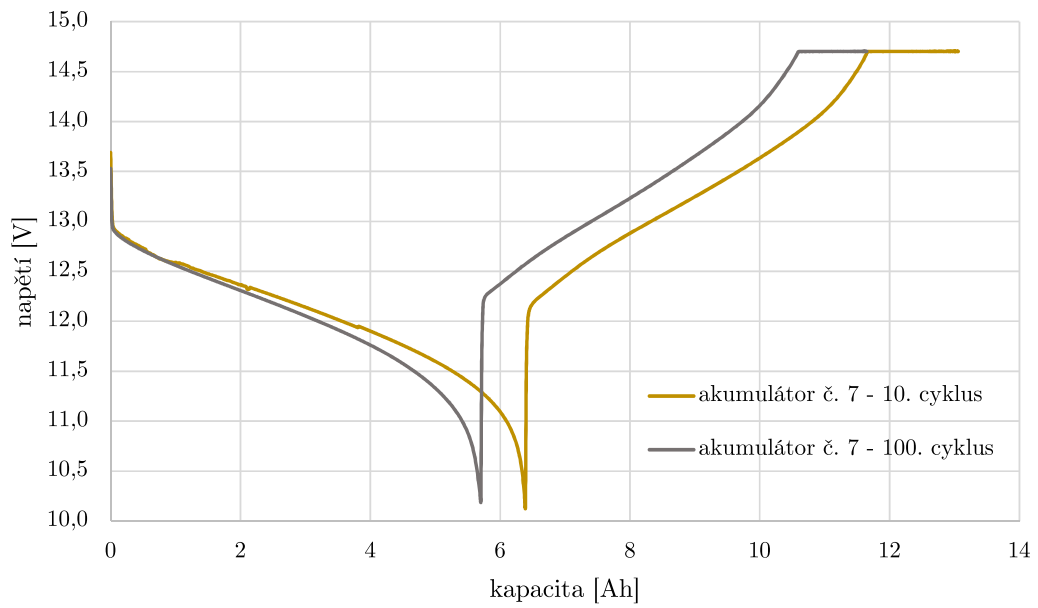
A.3 Vybíjecí/nabíjecí průběhy – CTM CT7-12L



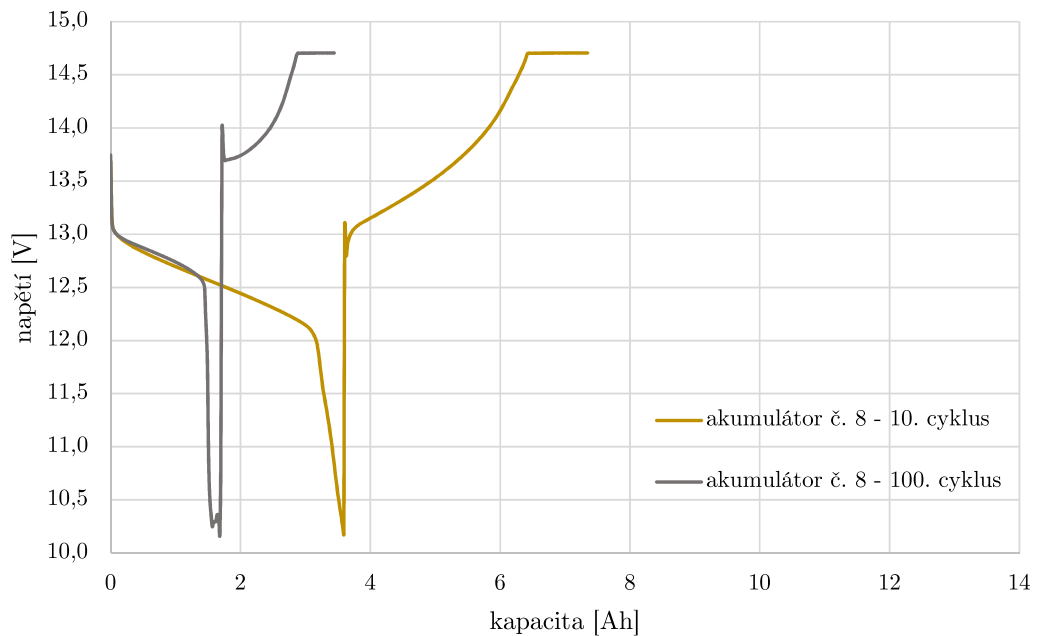
Obr. A.11: Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 7, č. 8 a č. 9 (CTM CT7-12L) při 10. cyklu



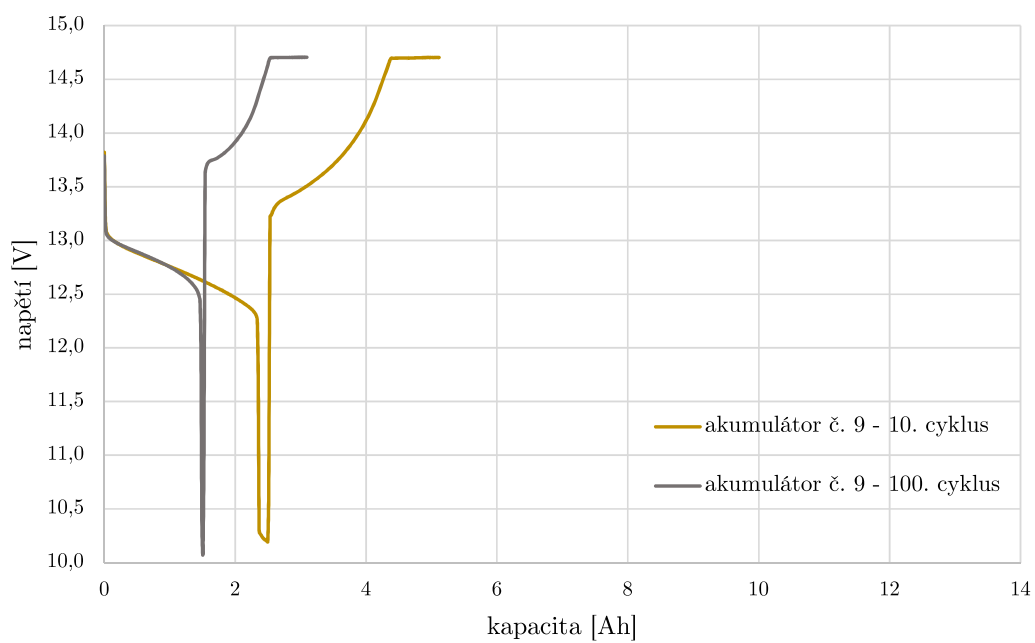
Obr. A.12: Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 7, č. 8 a č. 9 (CTM CT7-12L) při 100. cyklu.



Obr. A.13: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 7 (CTM CT7-12L) při 10. a 100. cyklu.

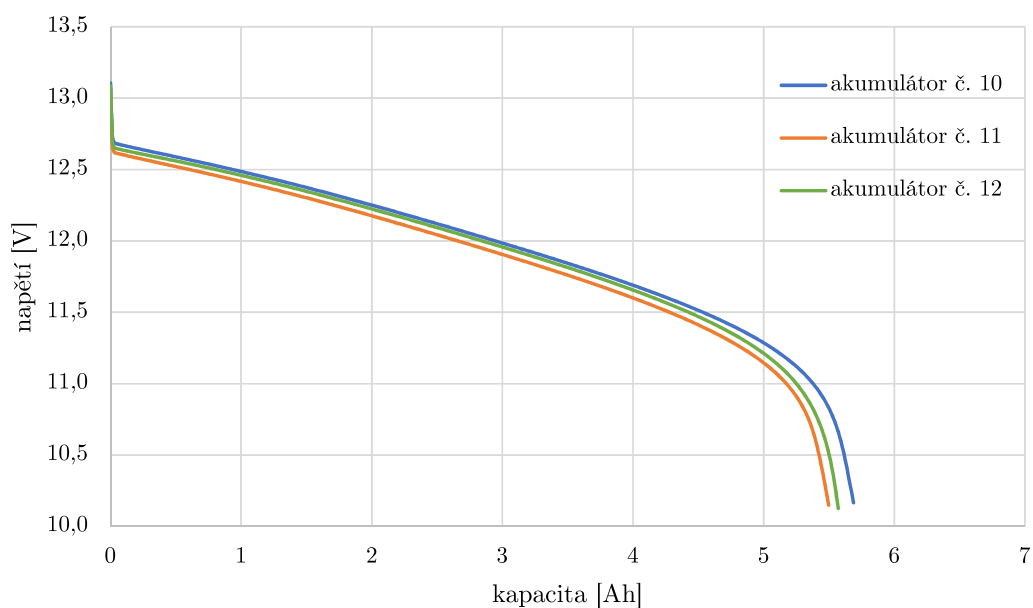


Obr. A.14: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 8 (CTM CT7-12L) při 10. a 100. cyklu.

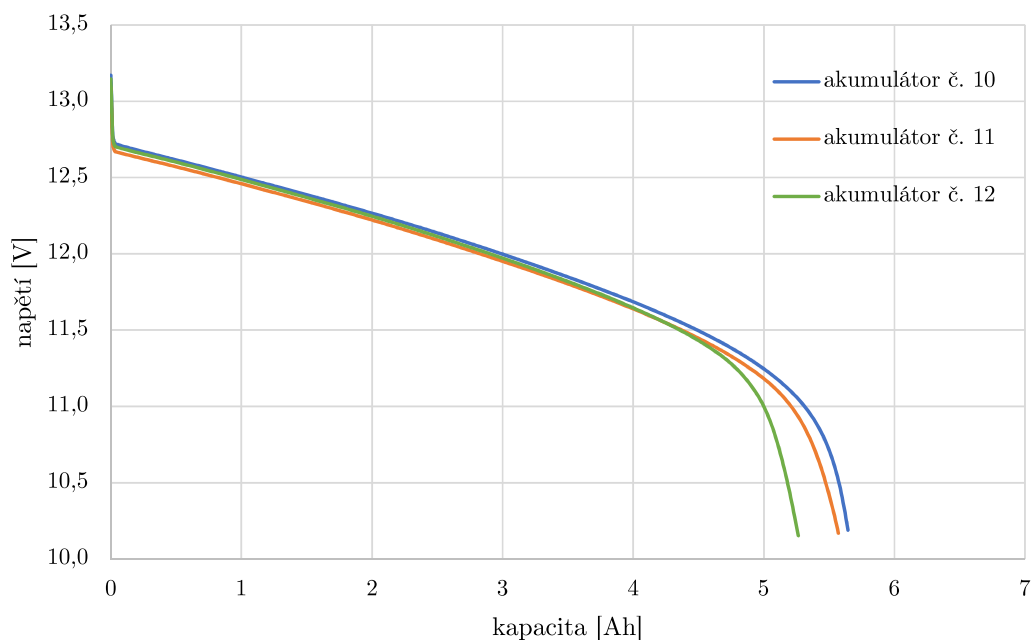


Obr. A.15: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 9 (CTM CT7-12L) při 10. a 100. cyklu.

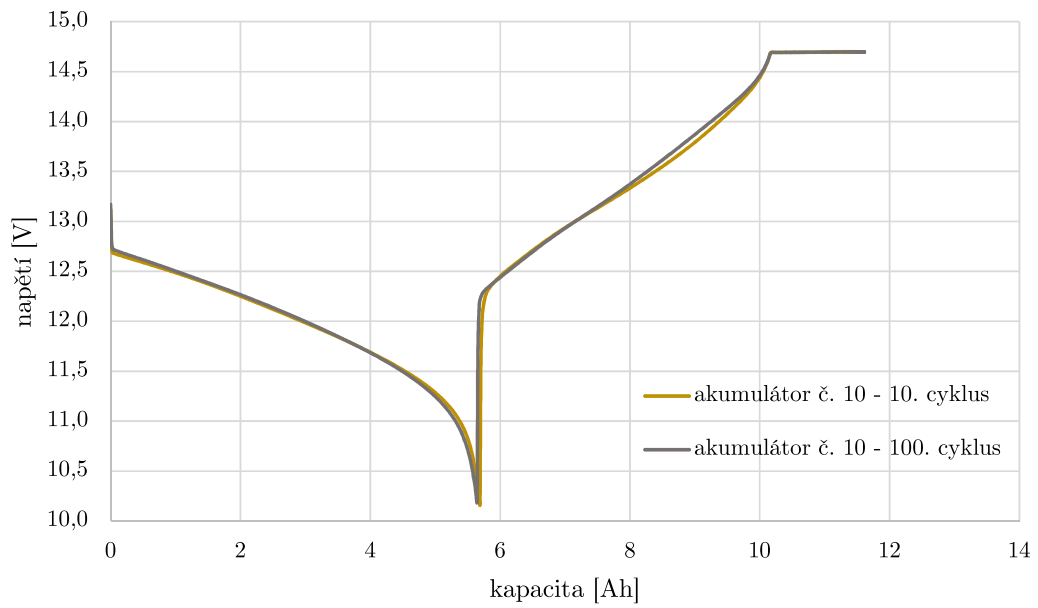
A.4 Vybíjecí/nabíjecí průběhy – CTM CTV7-12



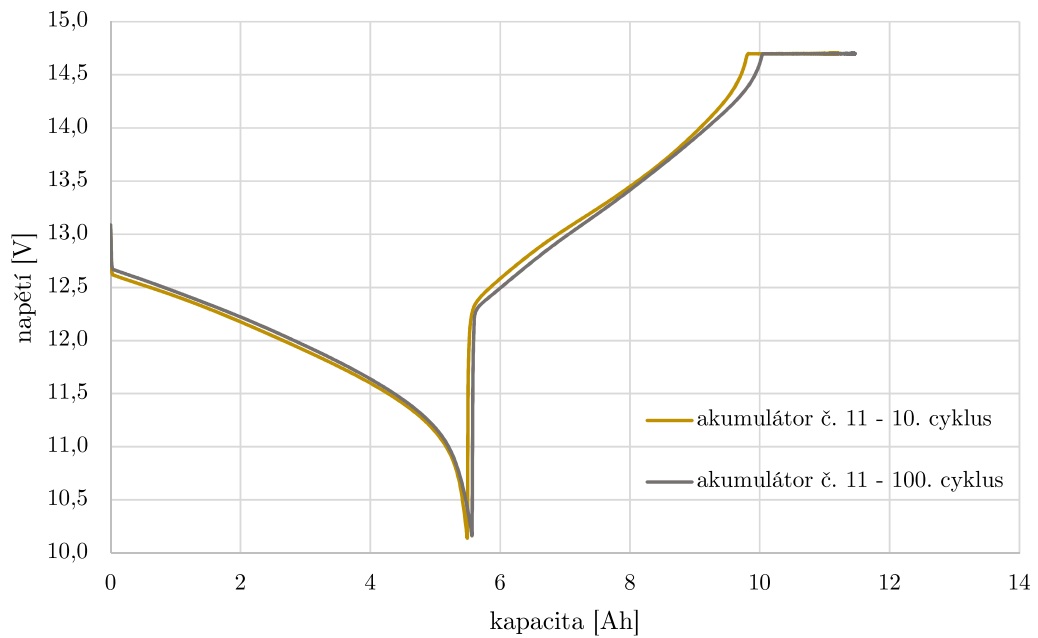
Obr. A.16: Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 10, č. 11 a č. 12 (CTM CTV7-12) při 10. cyklu



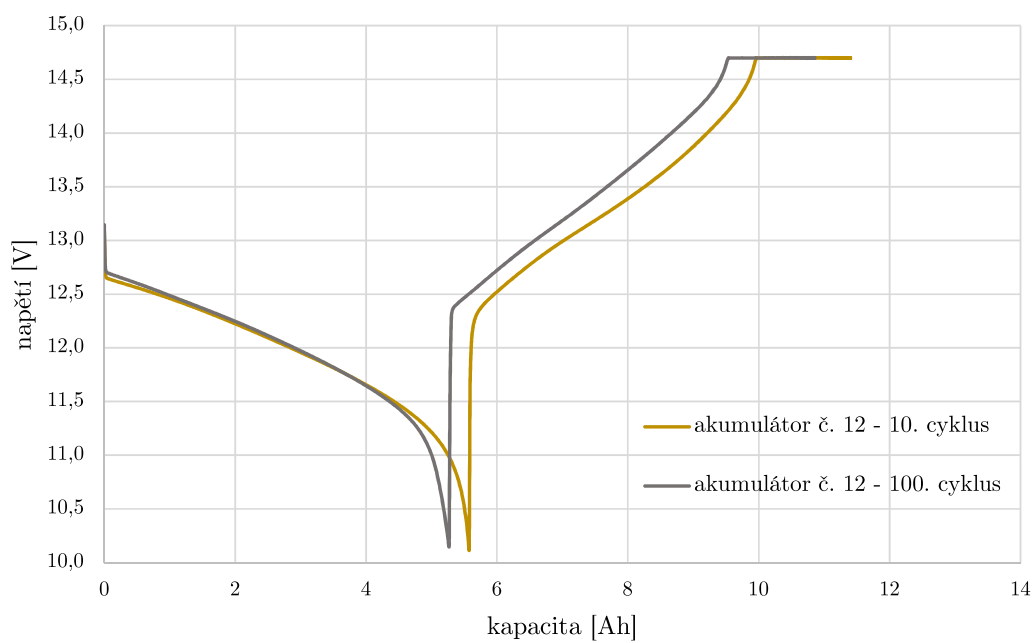
Obr. A.17: Vybíjecí charakteristika akumulátorů č. 10, č. 11 a č. 12 (CTM CTV7-12) při 100. cyklu



Obr. A.18: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 10 (CTM CTV7-12) při 10. a 100. cyklu.



Obr. A.19: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 11 (CTM CTV7-12) při 10. a 100. cyklu.



Obr. A.20: Vybíjecí/nabíjecí charakteristika akumulátoru č. 12 (CTM CTV7-12) při 10. a 100. cyklu.