VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

NABÍJENÍ OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU PROUDOVÝMI PULZY

CHARGING OF LEAD-ACID ACCUMULATOR BY PULSE CURRENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR
TOMÁŠ JURČÁK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR
Ing. PETR KŘIVÍK, Ph.D.

BRNO 2014

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student:	Tomáš Jurčák	***ID:***	146853
Ročník:	3	***Akademický rok:***	2013/2014

NÁZEV TÉMATU:

Nabíjení olověného akumulátoru proudovými pulzy

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou olověných akumulátorů a se způsoby jejich nabíjení. V odborné literatuře prostudujte možnosti nabíjení olověných akumulátorů s důrazem na pulzní nabíjení a jeho výhody oproti jiným nabíjecím režimům. Na pracovišti elektrochemických zdrojů vytvořte sadu elektrod, sestavte články a podrobte je experimentům s důrazem na pulzní nabíjení. Vyhodnoťte vliv různých pulzních režimů na užitné vlastnosti sestavených článků.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího bakalářské práce.

Termín zadání: 10.2.2014 ***Termín odevzdání:*** 5.6.2014

Vedoucí práce: Ing. Petr Křivík, Ph.D.
Konzultanti bakalářské práce:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské 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

Nejpoužívanějším a nejstarším sekundárním zdrojem proudu jsou olověné akumulátory. Tato bakalářská práce poskytuje krátký úvod k olověným akumulátorům, konkrétně k jejich rozdělení, konstrukci, chemickým reakcím uvnitř akumulátoru a negativním vlivům na akumulátor. Další část je zaměřena na nabíjení olověných akumulátorů, je zde krátce popsáno několik typů nabíjení s důrazem na pulzní nabíjení. Poslední část je zaměřena na konstrukci experimentální elektrody a na experimenty s pulzním nabíjením.

KLÍČOVÁ SLOVA

olověný akumulátor, nabíjení akumulátoru, pulzní nabíjení, depolarizační pulz

ABSTRACT

Most used and oldest secondary current source is lead-acid battery. This bachelor´s thesis provides short introduction to lead-acid batteries, to their distribution, structure, chemical reaction inside lead-acid battery and negative effects on battery. Next part is focused on charging of lead-acid battery, here is shortly described few types of charging with emphasis on pulse charging. Last part is focused on construction of experimental electrode and experiments with pulse charging.

KEYWORDS

lead-acid battery, charging of lead-acid battery, pulse charging, depolarization pulse

JURČÁK, T. *Nabíjení olověného akumulátoru proudovými pulzy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 49 s. Vedoucí bakalářské práce: Ing. Petr Křivík, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Nabíjení olověného akumulátoru proudovými pulzy jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské 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 bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské 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 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.

V Brně dne ....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Křivíkovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne ....

(podpis autora)

OBSAH

Seznam obrázků **viii**

Úvod **10**

1 Olověné akumulátory **11**

1.1 Rozdělení akumulátorů ... 11

1.1.1 Podle účelu ... 11

1.1.2 Podle způsobu uzavření akumulátorové nádoby ... 12

1.1.3 Podle technologie ... 12

1.2 Konstrukce akumulátorů ... 12

1.2.1 Nádoba akumulátoru ... 12

1.2.2 Víko akumulátoru ... 13

1.2.3 Separátory ... 13

1.2.4 Články ... 13

1.2.5 Elektrolyt ... 14

1.3 Chemické reakce v akumulátoru ... 14

1.3.1 Vybíjení: ... 14

1.3.2 Nabíjení: ... 15

1.4 Veličiny olověného akumulátoru ... 15

1.4.1 Napětí olověného akumulátoru ... 15

1.4.2 Kapacita akumulátoru ... 16

1.5 Negativní jevy v akumulátoru ... 16

1.5.1 Samovybíjení ... 16

1.5.2 Zkraty ... 17

1.5.3 Sulfatace ... 17

1.5.4 Vrstvení elektrolytu ... 18

2 Nabíjení akumulátorů **19**

2.1 Nabíjecí charakteristiky ... 19

2.1.1 Nabíjení podle U charakteristiky ... 19

2.1.2 Nabíjení podle I charakteristiky ... 19

2.1.3 Nabíjení podle W charakteristiky ... 20

2.2 Pulzní nabíjení ... 20
2.3 Pulzní nabíjení s využitím záporných proudových pulzů ... 21
2.4 Průběh nabíjení ... 21
2.5 Vliv nabíjecích režimů na rozložení koncentrace kyseliny v elektrolytu ... 22
2.5.1 Nabíjení konstantním proudem ... 22
2.5.2 Nabíjení pomocí pulzů ... 23
2.5.3 Nabíjení pomocí pulzů s využitím záporného proudového pulzu ... 26
2.6 Porovnání vlivu nabíjecích metod na životnost článku ... 29
3 Praktická část **30**
3.1 Výroba elektrody ... 30
3.1.1 Pastování elektrod ... 30
3.2 Experimentální článek ... 31
4 Experimentální část **32**
4.1 Formace a náběhové cyklování článků ... 32
4.2 Experiment č. 1 ... 34
4.2.1 Článek č. 1 ... 34
4.2.2 Článek č. 2 ... 36
4.3 Kondiční cyklování ... 37
4.4 Experiment č. 2 ... 38
4.4.1 Článek č. 1 ... 38
4.4.2 Článek č. 2 ... 40
4.5 Experiment č. 3 ... 41
4.5.1 Článek č. 1 ... 42
4.5.2 Článek č. 2 ... 43
4.6 Vyhodnocení experimentů ... 45
Závěr **48**
Literatura **49**

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Startovací, trakční a staniční akumulátory [1] ... 11

Obr. 2: Konstrukce článku akumulátoru [3] ... 13

Obr. 3: Řez akumulátorem [2] ... 14

Obr. 4: Povrch aktivní hmoty bez sulfatace (vlevo), s velkou sulfatací (vpravo) [6] ... 17

Obr. 5: A) Charakteristika W [1] B) Časová závislost napětí a proudu při nabíjení [1] ... 20

Obr. 6: Průběh změny velikosti A)amplitudy během nabíjení B)šířky pulzu během nabíjení [1] ... 20

Obr. 7: Průběh proudu při pulzním nabíjení s pomocí záporného proudového pulzu[8] 21

Obr. 8: Průběh proudu při nabíjení konstantním proudem[8] ... 22

Obr. 9: Graf nárůstu napětí článku v čase při nabíjení konstantním proudem [8] ... 22

Obr. 10: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, konstantní proud [8] ... 23

Obr. 11: Průběh proudu při pulzním nabíjení [8] ... 23

Obr. 12: Graf nárůstu napětí článku v čase při pulzním nabíjení [8] ... 24

Obr. 13: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, pulzní proud, stání 3 s [8] ... 25

Obr. 14: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, pulzní proud, stání 6 s [8] ... 25

Obr. 15: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, pulzní proud, stání 23 s [8] ... 26

Obr. 16: Graf nárůstu napětí článku v čase při pulzním nabíjení se záporným pulzem [8] ... 27

Obr. 17: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, záporný pulz -30 mA/cm^2 [8] ... 28

Obr. 18: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, záporný pulz -60 mA/cm^2 [8] ... 28

Obr. 19: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, záporný pulz -90 mA/cm^2 [8] ... 29

Obr. 20: Mřížka průmyslového akumulátoru ... 30

Obr. 21: Napastované kladné (vlevo) a záporné (vpravo) elektrody ... 30

Obr. 22: Články před zalitím roztokem kyseliny sírové ... 31

Obr. 23: Zapojené články (druhý sloupec zleva) ... 31

Obr. 24: Průběhy při formaci 32
Obr. 25: Průběhy při náběhovém cyklování 1 33
Obr. 26: Průběhy při náběhovém cyklování 2 33
Obr. 27: Průběhy napětí při nabíjení pro různé hodnoty dodaného náboje (v %) prvnímu článku u prvního experimentu 34
Obr. 28: Průběhy napětí a potenciálů prvního článku u prvního experimentu 35
Obr. 29: Průběhy napětí při nabíjení pro různé hodnoty dodaného náboje (v %) druhému článku u prvního experimentu 36
Obr. 30: Průběhy napětí a potenciálů druhého článku u prvního experimentu 36
Obr. 31: Průběhy napětí, proudů a potenciálů článků u kondice 37
Obr. 32: Průběhy napětí při nabíjení pro různé hodnoty dodaného náboje (v %) prvnímu článku u druhého experimentu 38
Obr. 33: Průběhy napětí a potenciálů prvního článku u druhého experimentu 39
Obr. 34: Průběhy napětí při nabíjení pro různé hodnoty dodaného náboje (v %) druhému článku u druhého experimentu 40
Obr. 35: Průběhy napětí a potenciálů druhého článku u druhého experimentu 40
Obr. 36: Průběhy napětí při nabíjení pro různé hodnoty dodaného náboje (v %) prvnímu článku u třetího experimentu 42
Obr. 37: Průběhy napětí a potenciálů prvního článku u třetího experimentu 42
Obr. 38: Průběhy napětí při nabíjení pro různé hodnoty dodaného náboje (v %) druhému článku u třetího experimentu 43
Obr. 39: Průběhy napětí a potenciálů druhého článku u třetího experimentu 44
Obr. 40: Tabulka s parametry jednotlivých experimentů 45
Obr. 41: Vliv nabíjecích režimů na dobu nabíjení 45
Obr. 42: Průběh kapacity prvního článku 46
Obr. 43: Průběh kapacity druhého článku 46

ÚVOD

Nejstarším a nejpoužívanějším sekundárním zdrojem proudu je olověný akumulátor. Jeho výhodou je malá pořizovací cena a vysoká spolehlivost. Je schopen přijímat elektrickou energii a shromažďovat ji jako energii chemickou. Při nabíjení a vybíjení akumulátoru dochází k chemickým reakcím. Má široké využití v mnoha aplikacích. Může sloužit jako startovací baterie, zdroj energie pro vysokozdvižné vozíky, záložní zdroje energie.

S používáním olověných akumulátorů přichází i problematika nabíjení a zvýšení jejich životnosti. Při nabíjení akumulátoru konstantním proudem dochází poškozování aktivní hmoty elektrody. Jednou z možností jak toto poškození omezit je nabíjení pomocí pulzů. Pulzní nabíjení se skládá z nabíjecího pulzu a doby stání, v některých případech lze také využít krátký záporný pulz, který následuje po nabíjecím pulzu. I když většina výrobců doporučuje nabíjení konstantním proudem, tak z dosavadních výzkumů vyplývá, že pulzní nabíjení má příznivý vliv na životnost akumulátoru a nabíjení pomocí pulzů trvá kratší dobu než nabíjení konstantním proudem. Cílem této práce je ověření těchto skutečností na experimentálních článcích.

1 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY

Olověný akumulátor má velké uplatnění v mnoha oborech lidské činnosti. Je to nejpoužívanější a nejstarší sekundární elektrochemický zdroj proudu. Největší využití má v automobilovém průmyslu, kde slouží jako zdroj energie pro napájení startéru, osvětlení a další elektronické systémy. Rozsah kapacit olověných akumulátorů se pohybuje od 1 do 10 000 Ah. Velkou výhodou je relativně malá pořizovací cena, vysoká provozní spolehlivost a velký výkon. Akumulátory je možné dělit hned podle několika hledisek. [1]

1.1 Rozdělení akumulátorů

1.1.1 Podle účelu

Startovací akumulátory:

Nejpoužívanější druh akumulátorů, jejich hlavním účelem je dodat jednorázově velké množství energie nutné pro start motoru a napájení elektronického příslušenství automobilu. Ve většině případů jsou udržovány v nabitém stavu. Kvůli požadavku na velký výkon mají velký počet tenčích elektrod. (Obr. 1)

Hlubokocyklové (trakční) akumulátory:

Využívají se jako zdroj energie pro mobilní zařízení (lodě, elektrické vysokozdvižné vozíky, elektromobily, kola, čistící stroje). Používají se tedy tam, kde je požadována velká životnost a velký počet nabíjecích cyklů (vyznačují se hlubokým nabití, vybitím), je pro ně charakteristické pravidelné střídání vybíjení a nabíjení. Z tohoto důvodu mají robustní elektrodové desky. (Obr. 1)

HD (Heavy Duty) akumulátory:

Tyto akumulátory jsou používány v obtížných pracovních podmínkách, kde jsou velké nároky na spotřebu a zvýšené vibrace. Konstrukčně tvoří spojovací článek mezi startovacími a trakčními akumulátory.

Staniční akumulátory:

Slouží k napájení důležitých spotřebičů v nouzovém režimu. K jejich vybíjení dochází pouze ve výjimečných případech, např. při výpadku elektrické energie. (Obr. 1)

Obr. 1: Startovací, trakční a staniční akumulátory [1]

1.1.2 Podle způsobu uzavření akumulátorové nádoby

Akumulátory s otevřenými články:

Nemají články opatřené víkem, používají se při experimentálních aplikacích.

Uzavřené články:

Mají víčka, díky kterým mohou z článku unikat plyny. Tento druh článků patří mezi nejčastější. Součástí údržby těchto akumulátorů je dolévání destilované vody.

Ventilem řízené články:

Při normálních podmínkách jsou uzavřeny, pro odpouštění plynů v případě, že tlak překročí stanovenou hodnotu, jsou vybaveny ventilem. Jsou konstruovány se zátkami článků i bez zátek. Destilovaná voda se dolévá v předepsaných intervalech, když víka článků nejsou osazena zátkami tak se do článků elektrolyt vůbec nedoplňuje. U těchto článků je plánováno, že původní náplň elektrolytu bude stačit po celou dobu životnosti akumulátoru. Akumulátory bez zátek mají obvykle vestavěný indikátor hustoty a množství elektrolytu.

Hermeticky uzavřené články:

Tyto články jsou zcela uzavřené, nejsou zařízeny pro doplňování elektrolytu ani pro nouzové uvolnění tlaku.

1.1.3 Podle technologie

Konvenční akumulátory:

Jsou to akumulátory se zaplavenými elektrodami. Víka akumulátoru jsou osazeny speciálním těsněním omezujícím možný únik elektrolytu při náklonu nebo převržení, dále zajišťují odvětrávání plynů.

VRLA akumulátory:

VRLA = „Valve Regulated Lead Acid“, označení pro bezúdržbový ventilem řízený akumulátor. Nejčastěji ze 3, 6 nebo 12 článků pro napětí 6V, 12V a 24V. Zátka s katalyzátorem slouží pro rekombinaci unikajícího kyslíku a vodíku na vodu, to umožňuje bezúdržbový provoz akumulátoru. Jejich hlavní výhodou je, že neobsahují kapalný elektrolyt a mohou tedy pracovat v jakékoliv poloze.

Gelové akumulátory:

Elektrolyt je ve formě gelu, díky tomu může tedy pracovat v jakékoliv poloze. Oproti ostatním článkům mají zřetelné výhody. Například vynikající teplotní stabilita, vysoká schopnost hlubokého vybíjení. Koroze elektrod je velmi nízká, gel dále snižuje vibrace.

1.2 Konstrukce akumulátorů

1.2.1 Nádoba akumulátoru

Slouží jako ochranný obal a taky jako nádržka na elektrolyt. Skládá se z několika částí, ve kterých jsou umístěny jednotlivé články. Desky článků jsou umístěny v dostatečné

vzdálenosti od dna nádoby, tím je vytvořen prostor pro odpad z elektrod. Nádoba je u dna vyztužena žebry, které zabraňují možnému zkratu, který může způsobit olovo odpadající z desek. Nádoba je vytvořena z plastických materiálů (tvrdé pryže, polypropylenu). Díky průhledným plastům je možnost kontroly hladiny elektrolytu.

1.2.2 Víko akumulátoru

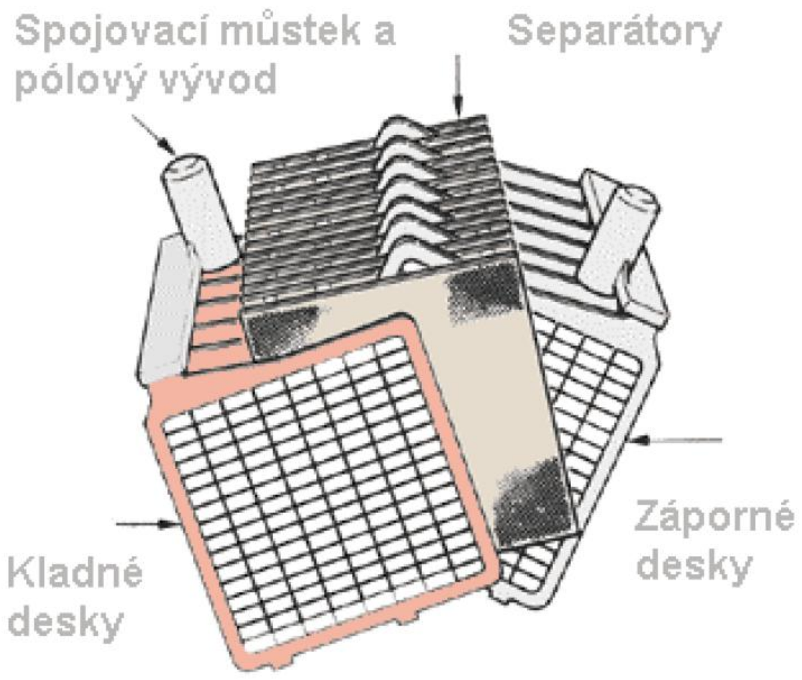
Víko je pevně spojeno s nádobou. Má otvory pro nástavce k připojení vodičů k akumulátoru. Ve většině případů bývají zátky ve víku zašroubované, nebo těsně vsazené. Tyto zátky slouží k doplnění destilované vody do jednotlivých článků. Některé víka mají centrální pojistné ventily pro únik přetlaku plynů.

1.2.3 Separátory

Tvoří izolační vrstvu mezi kladnou a zápornou deskou článků, zabraňují zkratu mezi deskami. Vyrábí se z impregnovaného papíru, skelných vláken nebo plastů odolných proti kyselině sírové.

1.2.4 Články

Jsou to paralelně spojené skupiny kladných a záporných elektrod oddělených separátory. Články jsou umístěny v jednotlivých buňkách nádoby akumulátoru. (Obr. 2)



Obr. 2: Konstrukce článku akumulátoru [3]

1.2.5 Elektrolyt

Látka, která je schopná vytvářet kladné i záporné ionty, podílí se na chemických reakcích v článku a umožňuje vedení proudu. V plně nabitém olověném akumulátoru je elektrolyt tvořen roztokem kyseliny sírové (64%) a destilované vody (36%). Pro startovací akumulátory je hustota elektrolytu 1,285 kg/l při plném nabití. Mezi elektrolytem a aktivní hmotou desek probíhají chemické reakce vytvářející elektrický proud. Kyselina se do akumulátoru doplňuje pouze při úniku elektrolytu (vylitím), destilovaná voda se doplňuje při úbytku elektrolytu v provozu. [1][3]

Obr. 3: Řez akumulátorem [2]

1.3 Chemické reakce v akumulátoru

Vlivem elektrolytické disociace (rozrušování vazeb atomů v molekulách) dochází k rozpadu struktury na ionty. Jednotlivé ionty reagují s aktivní hmotou elektrod, kde se účastní procesu nabíjení a vybíjení. V akumulátoru tedy dochází k chemické reakci mezi elektrolytem a deskami (mřížkami). Při vybíjení se snižuje hustota elektrolytu (roztoku kyseliny sírové), ten se rozkládá na vodu, na elektrodách se tvoří krystalický síran olovnatý.

1.3.1 Vybíjení:

Proud prochází od záporné elektrody ke kladné. Na kladné elektrodě probíhá redukční děj:

$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O \quad (1.1)$$

případně:

$$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O \quad (1.2)$$

Na záporné elektrodě probíhá oxidační děj:

$$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^- \quad (1.3)$$

případně:

$$Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^- \quad (1.4)$$

Celkový zápis vybíjecích procesů:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O \quad (1.5)$$

Na elektrodách vzniká důsledkem rozdílu potenciálů elektromotorické napětí. Potenciál kladné elektrody je cca 1,69 V, záporné pak cca 0,36 V. Reakce probíhají do té doby, dokud se nespotřebuje aktivní hmota elektrody a dokud se kyselina sírová zcela nerozloží.

1.3.2 Nabíjení:

Při nabíjení se síran olovnatý přeměňuje na aktivní hmoty, na kladné elektrodě se tvoří oxid olovičitý, na záporné potom houbovité olovo, do elektrolytu se vylučuje kyselina sírová. Proces na kladné elektrodě:

$$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \quad (1.6)$$

případně:

$$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \quad (1.7)$$

Proces na záporné elektrodě:

$$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-} \quad (1.8)$$

případně:

$$PbSO_4 + H^+ + 2e^- \rightarrow Pb + HSO_4^- \quad (1.9)$$

Celkový zápis nabíjecích procesů:

$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \quad (2.0)$$

Převzato z [4][9].

1.4 Veličiny olověného akumulátoru

1.4.1 Napětí olověného akumulátoru

Jmenovité napětí článku:

Napětí jednoho článku se pohybuje okolo 2 V, liší se typem článku. Pro zjištění jmenovité hodnoty napětí akumulátoru stačí vynásobit jmenovitou hodnotu napětí jednoho článku celkovým počtem článků.

Napětí článku naprázdno:

Odvíjí se od hustoty elektrolytu. V praxi jej zle vypočítat podle jednoduchého vzorce:

$$U_0 = 0{,}84 + \rho \qquad (2.1)$$

kde ρ je hustota elektrolytu g/cm^3 při teplotě 20°C.

Nabíjecí napětí:

Je vyšší než napětí naprázdno. Při nabíjení máme tato napětí:

1. *Plynovací napětí,* je to napětí, při kterém olověný akumulátor začíná intenzivně plynovat vlivem elektrolýzy vody v elektrolytu za vzniku vodíku a kyslíku. S rostoucím napětím se zvyšuje i elektrolýza vody.
2. *Konečné nabíjecí napětí,* je to napětí, kterého dosáhne akumulátor na konci nabíjecího cyklu. Při pokračování nabíjení se jeho hodnota nemění. Konečné napětí se liší podle vnitřního elektrického odporu akumulátoru, teploty a velikosti nabíjecího proudu. Bývá v rozmezí 2,4 V až 2,8 V na článek.

1.4.2 Kapacita akumulátoru

Je to schopnost akumulátoru dávat danou hodnotu elektrického proudu po určitou dobu. Je dána poklesem napětí na minimální přípustnou hodnotu. Kapacita se označuje písmenem C, její hodnota se udává v ampérhodinách (Ah). Využitelná kapacita je menší než teoretická, jelikož část elektrického náboje se nevybíjí. Ta je ponechána v akumulátorech aby se nezkracovala životnost hlubokým vybíjením. Kapacitu akumulátoru ovlivňuje velikost vybíjecího proudu a teplota. S rostoucím vybíjecím proudem klesá kapacita akumulátoru a tím i jeho využitelnost. [1][5]

1.5 Negativní jevy v akumulátoru

Při provozu akumulátorů nastává několik nežádoucích jevů, ty se projevují v závislosti na způsobu skladování, používání a údržby. Tyto jevy lze omezit správným používáním a správnou a pravidelnou údržbou.

1.5.1 Samovybíjení

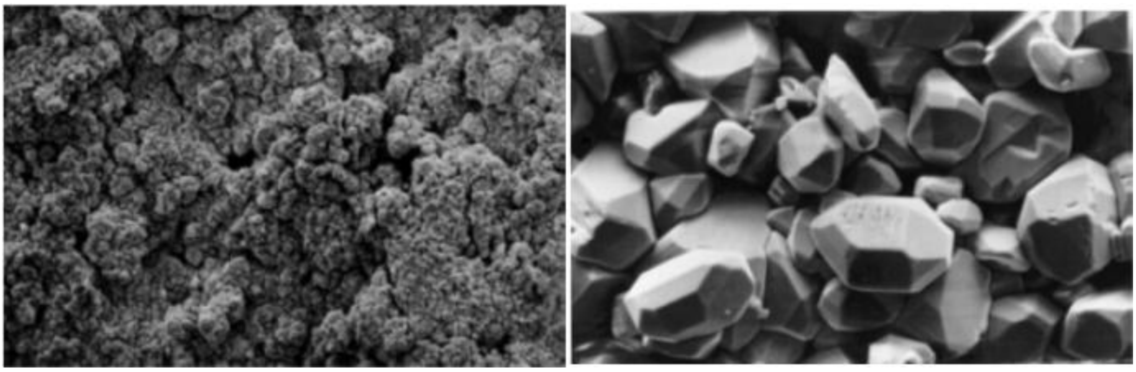
Obě elektrody olověného akumulátoru jsou termodynamicky nestálé a mohou reagovat s vodným roztokem za uvolňování vodíku na záporné a kyslíku na kladné elektrodě. Dále může oxid olovičitý chemicky reagovat s olověnou mřížkou. Samovybíjení je u nově vyrobeného a plně nabitého článku téměř nezanedbatelné, činí 2 - 3 % ztráty kapacity za měsíc. Hodnota samovybíjení roste s rostoucí koncentrací kyseliny sírové (H_2SO_4) a s rostoucí teplotou. Samovybíjení rovněž stoupá s cyklováním akumulátoru, je to způsobeno rozpouštěním antimonu, ten koroduje mřížku kladné elektrody. Antimon se vylučuje na aktivní hmotě záporné elektrody, kde usnadňuje vývin vodíku a podporuje tak korozi olova. U mřížek, které obsahují velké množství antimonu, dosahuje samovybíjení v praxi až 30 % kapacity za měsíc. Dále samovybíjení podporují i další látky v elektrolytu, např. stopy solí železa.

1.5.2 Zkraty

Při provozu olověného akumulátoru se mohou vytvářet olověné můstky mezi elektrodami, které způsobují zkraty a tím samovybíjení. Příčinou zkratů mohou být i odpadlé částice oxidu olovičitého, které se přichytí k záporné elektrodě. Dalšími příčinami mohou být deformace elektrod, miskové zborcení záporné elektrody a vysoké vrstvy kalu.

1.5.3 Sulfatace

Pokud je olověný akumulátor uskladněn ve vybitém stavu, nebo je systematicky nedostatečně nabíjen, dochází k sulfataci elektrod. Sulfatace spočívá v postupné přeměně zrnitého síranu olovnatého v tvrdou hutnou vrstvu hrubozrnného síranu (Obr. 4). Takto zasulfátované elektrody je obtížné nabíjet, nabíjecí proud spíše vyvíjí vodík na záporné elektrodě, než aby redukoval síran olovnatý. Zabránit sulfataci lze pravidelným nabíjením akumulátoru. Kapacitu akumulátorů se zasulfátovanými elektrodami lze obnovit naplněním zředěnou kyselinou sírovou (rozpustnost síranu olovnatého je v ní větší), nebo destilovanou vodou a nabíjením akumulátoru malými proudy. Vznikající kyselina se pravidelně vyměňuje za méně koncentrovanou nebo za vodu. Obvykle nějaké množství síranu olovnatého na deskách zůstane, kde časem vybuduje tvrdou krystalickou strukturu.



Obr. 4: Povrch aktivní hmoty bez sulfatace (vlevo), s velkou sulfatací (vpravo) [6]

Rychlost sulfatace závisí na:

- době po jakou zůstane akumulátor ve vybitém stavu
- hloubce vybití
- teplotě akumulátoru v nečinnosti

Efekty sulfatace:

Snížení Ah kapacity - je způsobeno menším množstvím aktivního olova/oxidu v deskách akumulátoru díky krystalům síranu olovnatého, které přestavují materiál z desek, díky tomu je nutné častější nabíjení

Zmenšení dostupného proudu - kolem desek akumulátoru je vytvořena malá izolační vrstva síranu olovnatého, čím větší je vrstva, tím více je omezen maximální proud akumulátoru, hodnota proudu může být snížena až na 10 % výrobní hodnoty

Minimalizace sulfatace:

Udržování v nabitém stavu, použití speciálních nabíjecích zdrojů, vyhýbání se vysokým teplotám baterie a teploty v okolí provozu baterie.

1.5.4 Vrstvení elektrolytu

Při vybíjení akumulátoru se kyselina sírová mění na vodu (viz. rovnice 1.5). Jelikož má kyselina sírová větší objemovou hustotu než voda, není elektrolyt rozdělen rovnoměrně. V horní části akumulátoru je koncentrace elektrolytu nižší než v části spodní, kde může být větší než doporučená. Vrstvení kyseliny napomáhá příliš nízké nabíjecí napětí a nedostatečná nabíjecí doba. Eliminace vrstvení zle dosáhnout plynováním (nabíjení při napětí kolem 2,6 V na článek), nebo chvěním (například v jedoucích automobilech). [1][5][6]

2 NABÍJENÍ AKUMULÁTORŮ

Důležitou součástí života akumulátoru je jeho pravidelné nabíjení, jelikož i při nepoužívání akumulátoru dochází ke ztrátě energie - samovybíjení (viz. kapitola 1.5.1).

Při nabíjení olověného akumulátoru stoupá jeho svorkové napětí ve třech pásmech. První pásmo se vyznačuje tvorbou kyseliny sírové v pórech olověných desek (mřížek), napětí zde stoupá na cca 2,2 V na článek a hustota elektrolytu stoupá. Ve druhém pásu pokračuje přeměna síranu olovnatého až do dosažení hodnoty napětí cca 2,45 V na článek. U třetího pásu nabíjení (překročení napětí 2,45 V na článek) se mino rozklad síranu olovnatého začne rozkládat i voda na kyslík a vodík, tzn. akumulátor začne plynovat. Je-li rozložen všechen síran olovnatý, dosahuje napětí hodnoty 2,7 V až 2,8 V na článek. Akumulátor bouřlivě plynuje a jeho napětí se dále nezvyšuje. Veškerá dodaná energie je spotřebována na rozklad vody. Pokud akumulátor plynuje při napětí menším než 2,4 V na článek, tak lze předpokládat, že akumulátor podléhá sulfataci.

Při vybíjení (po připojení k zátěži) klesá svorkové napětí akumulátoru rychle na hodnotu cca 2,1 V na článek, dále klesá i hustota elektrolytu, kyselina se rozkládá na vodu (rovnice 1.8), na povrchu elektrod se tvoří síran olovnatý. Vybíjením klesá svorkové napětí až na hodnotu 1,75 V na článek, při této hodnotě považujeme akumulátor za zcela vybitý. Vybíjení akumulátoru pod hodnotu 1,75 V na článek považujeme za hluboké, to zkracuje životnost akumulátoru, vede k sulfataci, vzrůstu vnitřního odporu a vyčerpání elektrolytu až do selhání akumulátoru.

2.1 Nabíjecí charakteristiky

Při nabíjení olověných akumulátoru používáme 3 základní nabíjecí charakteristiky.

2.1.1 Nabíjení podle U charakteristiky

Je to nabíjení konstantním napětím, jeho hodnota se nastavuje na plynovací napětí akumulátoru, čili 2,4 V až 2,45 V na článek. Připojením nabíječky tohoto typu zahájíme nabíjení značně velkým proudem, jeho velikost se konstrukčně omezuje na 0,5 až 1 x násobek jmenovité kapacity akumulátoru. Hodnota proudu může u 12 Ah akumulátoru dosáhnout 6 A až 12 A. Při nabíjení roste napětí a klesá proud, konečný nabíjecí proud dosahuje asi 0,002 násobku jmenovité kapacity akumulátoru. Doporučuje se v počátku nabíjení hlídat teploty elektrolytu tak, aby pokud možno nepřesáhla hodnotu 40 °C. Výhodou nabíjení podle této charakteristiky je rychlost nabíjení, nepatrný proud při konci nabíjení (díky tomu může být akumulátor vystaven i několikahodinovému přebíjení) a dále možnost nabíjet více baterií se stejným jmenovitým napětím současně.

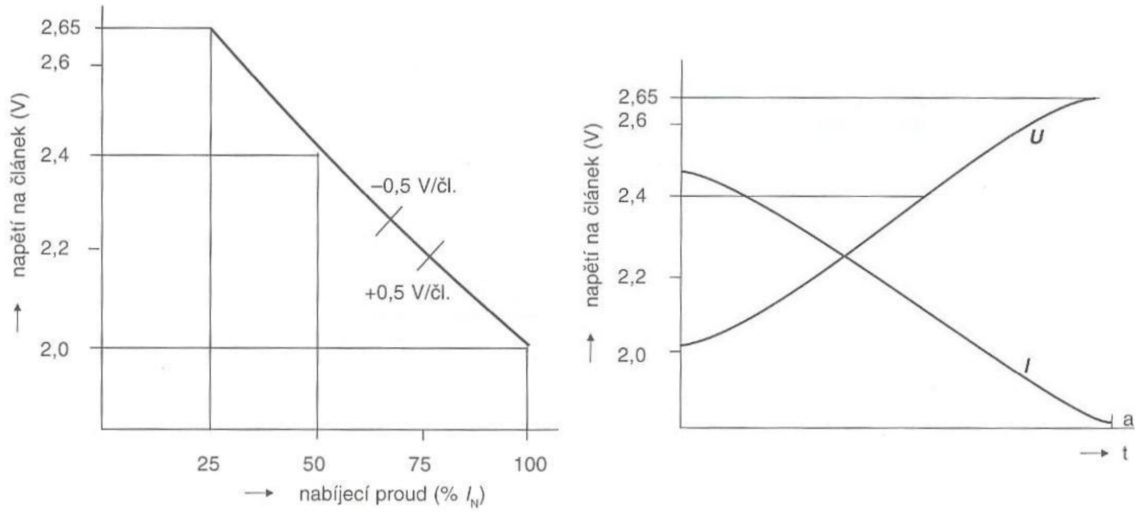
2.1.2 Nabíjení podle I charakteristiky

Je to dobíjení konstantním proudem, jeho hodnota je zpravidla 0,08 až 0,1 násobek jmenovité kapacity akumulátoru. Výhodou je snadný výpočet dodaného náboje, stačí znát dobíjecí proud a čas. Velkou nevýhodou však fakt, že konečný proud má stejnou hodnotu jako proud počáteční. Může tedy dojít k přebíjení a tím ke zničení akumulátoru

pokud není nabíjení automaticky ukončeno nabíječkou při plném nabití. Lepší nabíječky pracují s dvojí hodnotou proudů, větším počátečním a menším konečným.

2.1.3 Nabíjení podle W charakteristiky

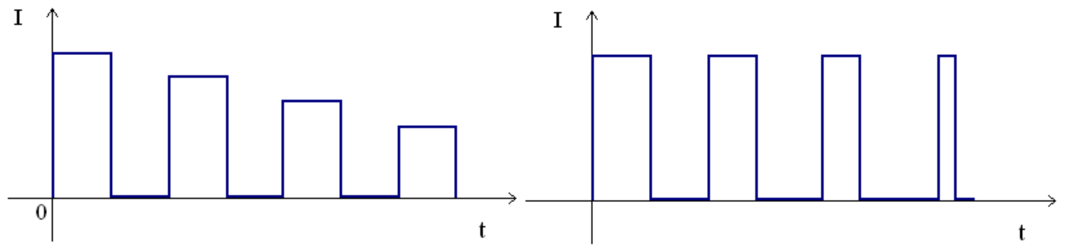
Je to dobíjení s konstantním výkonem. V průběhu dobíjení roste hodnota napětí a klesá hodnota proudu. Proud klesá na ustálenou hodnotu, značíme ji jako konečný nabíjecí proud (Obr. 5). Nabíjení takovouto nabíječkou je rychlé, jelikož pracuje s poměrně velkými proudy po celou dobu nabíjení. [4]



Obr. 5: A) Charakteristika W [1]   B) Časová závislost napětí a proudu při nabíjení [1]

2.2 Pulzní nabíjení

Pulzní nabíjení je technika pro rychlé nabíjení olověných akumulátorů. Pulzní nabíjení má 2 výrazné výhody, snížení doby nabíjení a zvýšení životnosti akumulátoru. Další nespornou výhodou je, že tento způsob nabíjení díky tomu že nabíjecí cyklus je složen z kladných proudových impulzů a doby stání, které se během nabíjení mohou měnit (velikost proudu - Obr. 6A, šířky pulzu - Obr. 6B), zabraňuje přehřívání akumulátoru. Další výhodou je snížení plynovaní. [1][7]

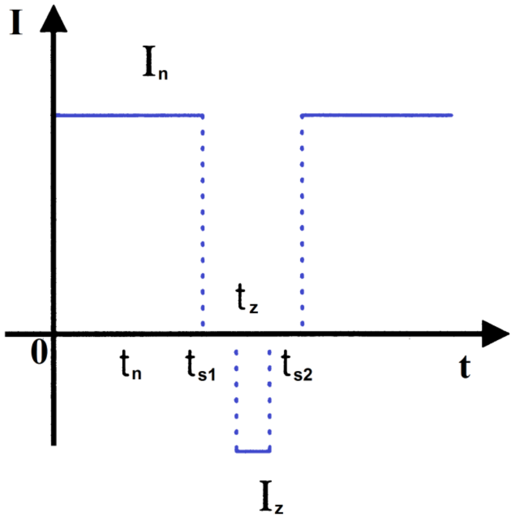


Obr. 6: Průběh změny velikosti A)amplitudy během nabíjení B)šířky pulzu během nabíjení [1]

2.3 Pulzní nabíjení s využitím záporných proudových pulzů

U této metody je aplikován krátký záporný (vybíjecí, depolarizační) pulz, ten následuje po nabíjecím pulzu v intervalu stání. Tento pulz slouží k depolarizaci článku (snížení polarizace elektrod). Dále snižuje vnitřní odpor článku při nabíjení a zvyšuje jeho schopnost přijímat náboj.

Průběh nabíjení při použití záporného proudového pulzu je zobrazen na Obr. 7. Nabíjecí charakteristika se skládá z doby nabíjení (t_n), doby stání mezi nabíjením a záporným pulzem (t_{s1}), doby záporného pulzu (t_z) a doby stání (t_{s2}). Všechny tyto hodnoty můžeme libovolně měnit, stejně tak můžeme měnit i velikost amplitudy při nabíjení (I_n) a při vybíjecím pulzu (I_z). [5][7][8]



Obr. 7: Průběh proudu při pulzním nabíjení s pomocí záporného proudového pulzu[8]

2.4 Průběh nabíjení

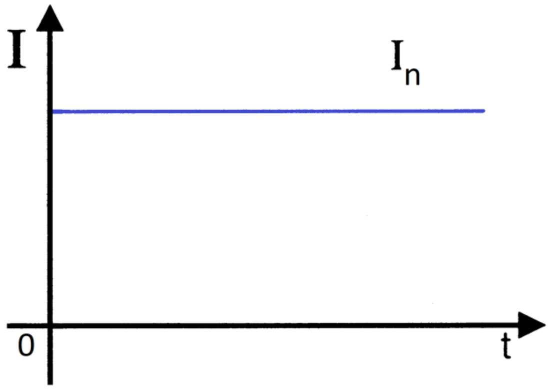
Nabíjení je rozděleno na několik etap. Mezi nejdůležitější patří začátek a konec nabíjení, zde je rozdíl v nabíjecích charakteristikách největší. Ze začátku nabíjecí napětí pozvolna roste v celém průběhu kladného nabíjecího pulzu. Stejně tak i klesá při odpojení proudu. Rychlost poklesu je závislá na nabití článku a na jeho vnitřním odporu. U konce nabíjení se po příchodu kladného pulzu napětí velmi rychle roste a poté zůstává konstantní, stává se ploší. Při odpojení nabíjecího proudu je tomu naopak, hodnota napětí klesá prudčeji. Stav nabití je určen z velikosti dodaného náboje do článku, nebo z vnitřního odporu článku. U nabitého článku bývá odpor v rozmezí 4 - 7 mΩ, odpor vybitého potom v rozmezí 12 - 15 mΩ. Odpor záleží na typu článku, uvedené odpory odpovídají článkům použitým v experimentu prováděným skupinou Lam a kolektiv. Probíhající reakce v článku jsou z počátku velmi rychlé, tím se prudce mění i hodnoty odporu, u konce už tyto změny tak patrné nejsou a je složitější je odlišit. Z důvodu použití vysokých proudů při pulzním nabíjení je očekávatelný nárůst teploty elektrolytu. Pokud je tato teplota nižší než 50 °C, tak nám tento jev nijak negativně neovlivňuje článek.[5][7]

2.5 Vliv nabíjecích režimů na rozložení koncentrace kyseliny v elektrolytu

Ve studii byly použity tři nabíjecí režimy. Článek použitý v simulaci byl vybíjen proudem 1,7 mA/cm^2 po dobu 8 h při teplotě 25 °C a poté stál po dobu 1 h při stejné teplotě.

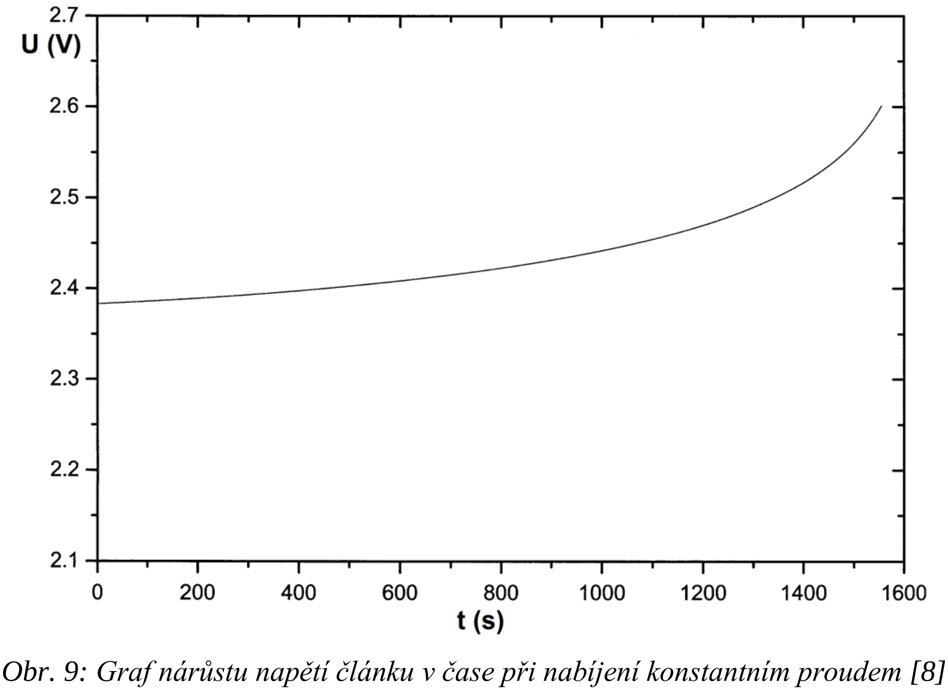
2.5.1 Nabíjení konstantním proudem

Obr. 8 zobrazuje průběh nabíjecího proudu, článek byl při této simulaci nabíjen konstantním proudem, dokud nedosáhl limitující hodnoty napětí, nabíjecí proud měl hodnotu 30 mA/cm^2.



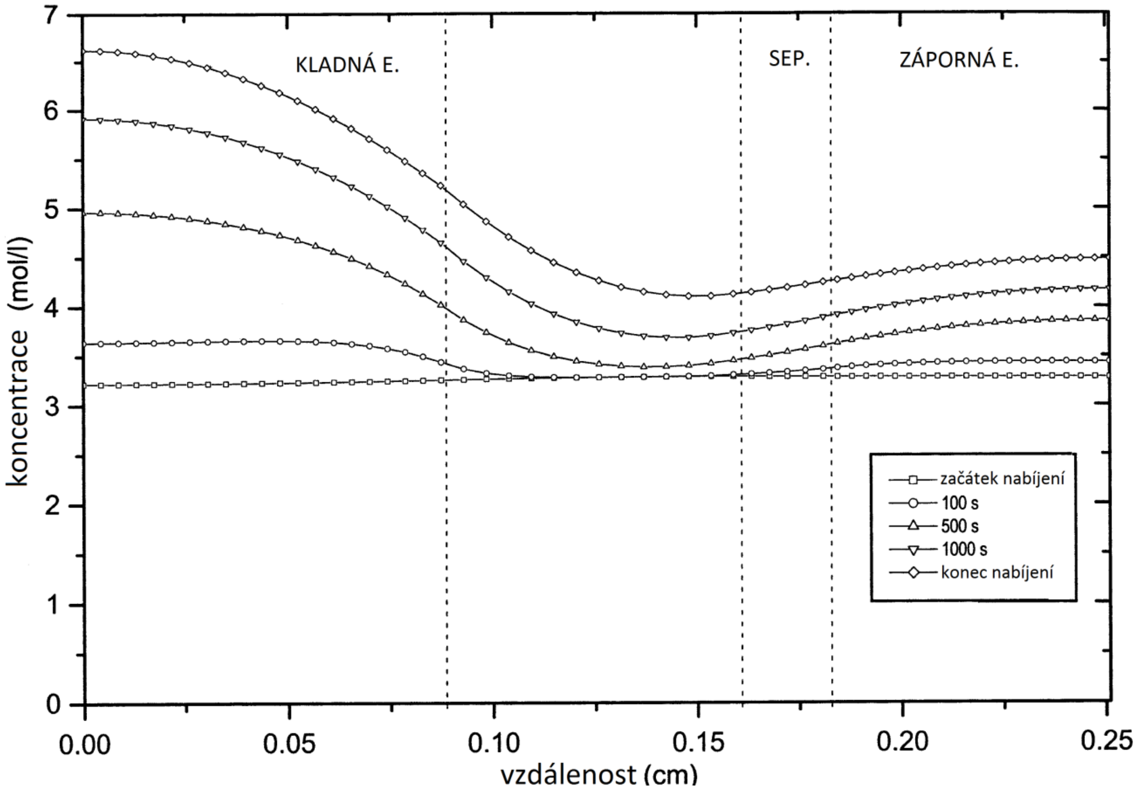
Obr. 8: Průběh proudu při nabíjení konstantním proudem[8]

Na Obr. 1Obr. 9 je zobrazen nárůst napětí v průběhu nabíjení, ten je způsoben nárůstem polarizačního odporu článku.



Obr. 9: Graf nárůstu napětí článku v čase při nabíjení konstantním proudem [8]

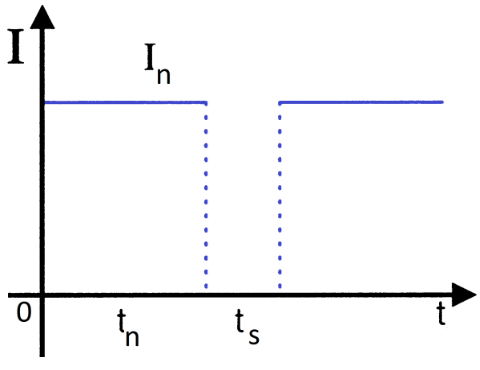
Na začátku nabíjení je elektrolyt v článku rovnoměrně rozložený. Při nabíjení se ale koncentrace elektrolytu na pozitivní a negativní elektrodě zvyšuje mnohem rychleji než v jiných částech článku. Při nabíjení konstantním proudem tedy není rozložení koncentrace rovnoměrné, zejména mezi elektrodami, separátorem a elektrolytem mezi elektrodami. U elektrod je koncentrační gradient strmější. Profil koncentrace elektrolytu při nabíjení konstantním proudem je zobrazen na Obr. 10.



Obr. 10: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, konstantní proud [8]

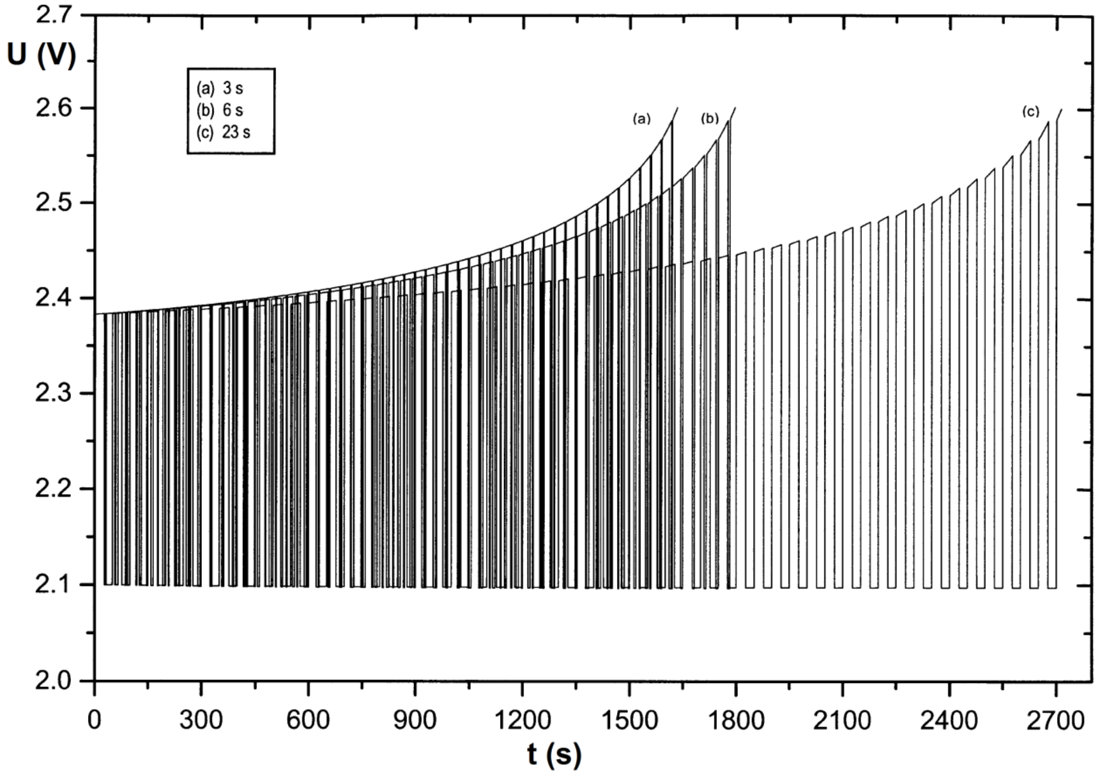
2.5.2 Nabíjení pomocí pulzů

Na Obr. 11 je zobrazen průběh nabíjecího proudu, kde I_n značí velikost nabíjecího proudu a t_n, t_s značí dobu nabíjení, stání. Článek, byl jako v předchozím případě nabíjen, dokud nedosáhl dané hodnoty napětí (napěťové omezení).



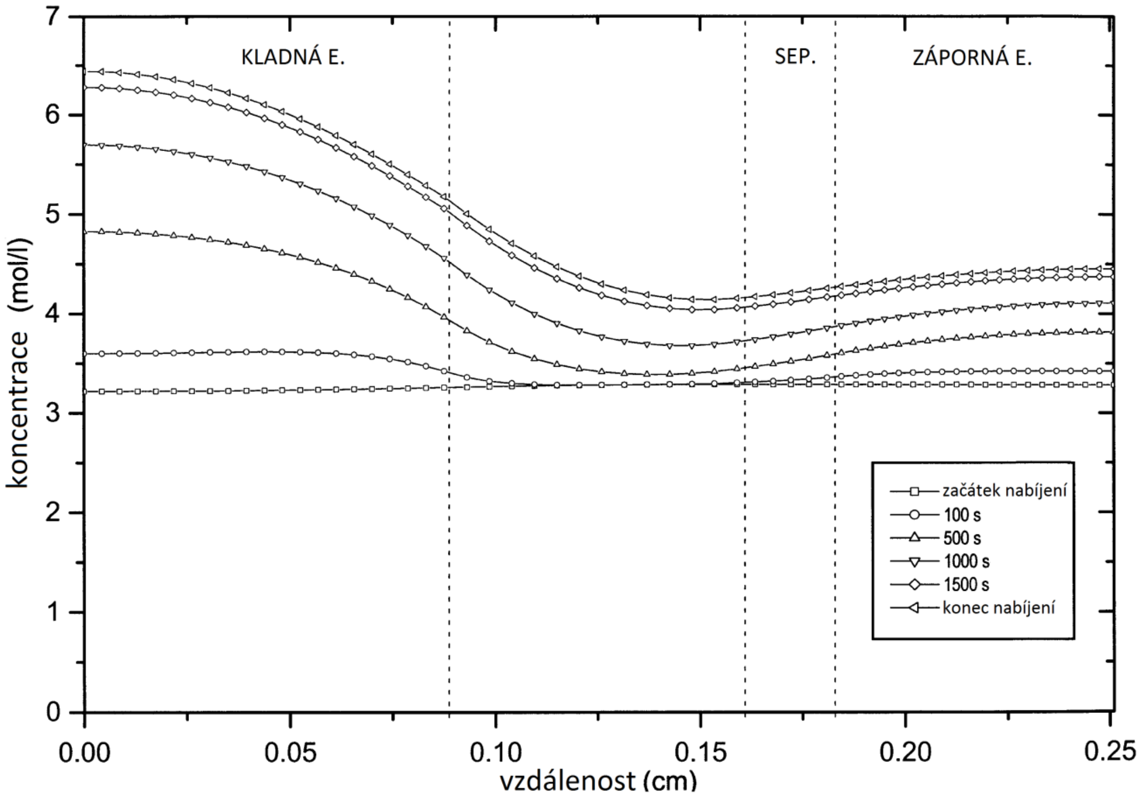
Obr. 11: Průběh proudu při pulzním nabíjení [8]

Aby bylo možné nabít článek co nejrychleji, musíme mu vnutit vyšší proud. Jednou z metod, která zvyšuje schopnost článku přijímat náboj a snižuje polarizační odpor je právě pulzní nabíjení. U této simulace je dodáván do článku proud o hodnotě 30 mA/cm^2 za kterým následuje doba stání sloužící k rozptýlení iontů v elektrolytu. Čas nabíjení v tomto případě činil 27 s a doby stání jednotlivých pokusů činily 3, 6 a 23 s. Vliv doby stání na napětí článku v čase při konstantní velikosti pulzů je zobrazen na Obr. 12. Na grafu je vidět, že sklon přírůstku napětí je nižší než u nabíjení konstantním proudem (Obr. 9) a snižuje se s rostoucí dobou stání, simulace nárůstu napětí při stání nebyla provedena.

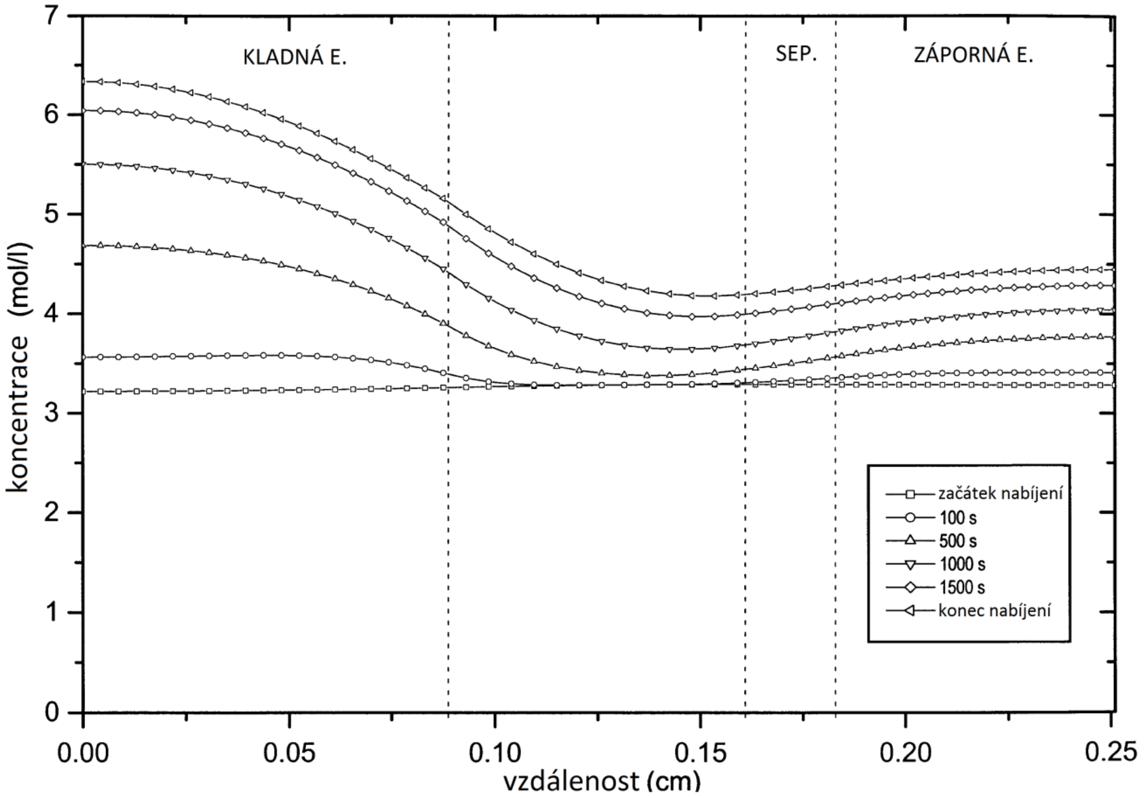


Obr. 12: Graf nárůstu napětí článku v čase při pulzním nabíjení [8]

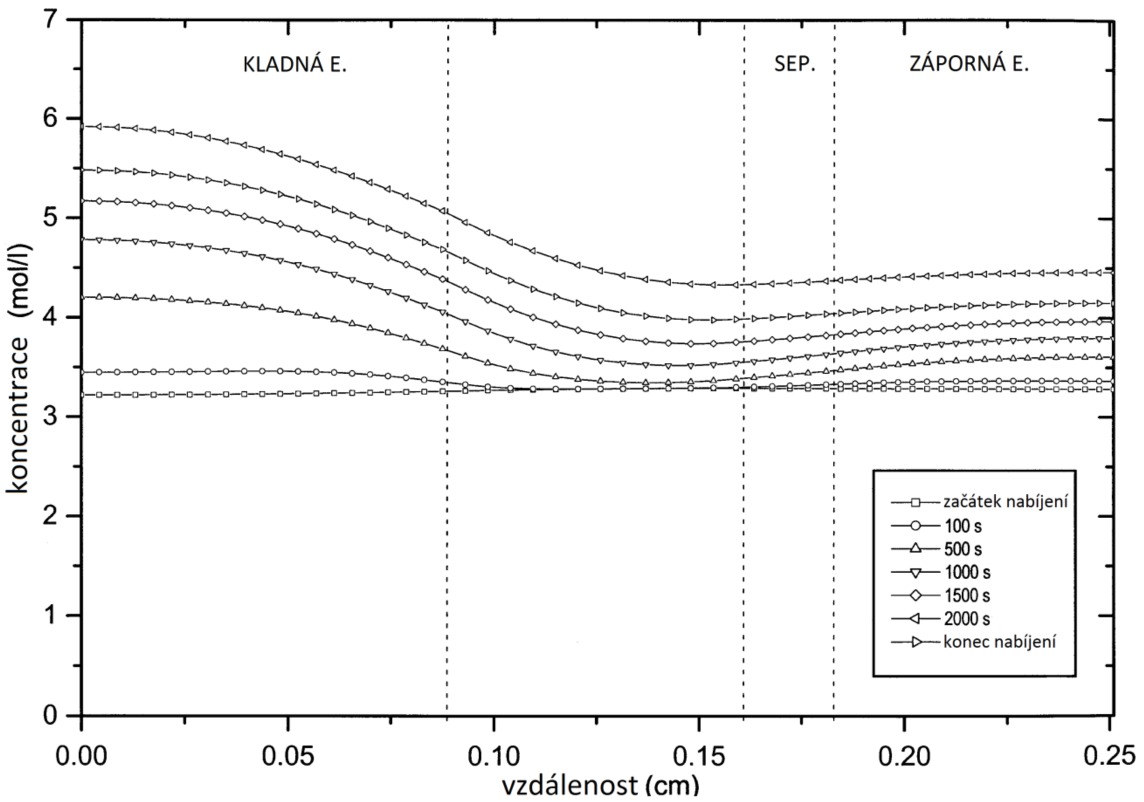
Profil koncentrace pro dobu stání 3 s je na Obr. 13, pro dobu stání 6 s na Obr. 14 a pro dobu stání 23 s na Obr. 15. Koncentrace kyseliny v elektrolytu je nižší než při nabíjení konstantním proudem (Obr. 10) a klesá s dobou stání, tím se však prodlužuje doba potřebná k plnému nabití článku.



Obr. 13: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, pulzní proud, stání 3 s [8]



Obr. 14: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, pulzní proud, stání 6 s [8]

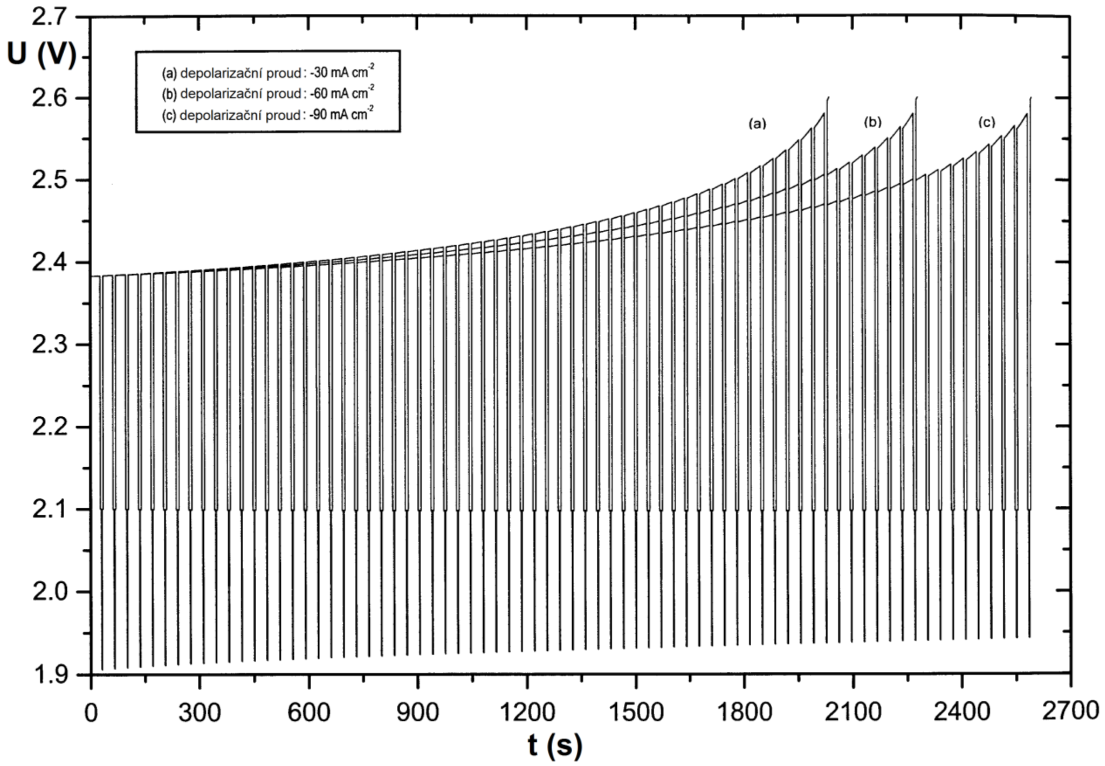


Obr. 15: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, pulzní proud, stání 23 s [8]

2.5.3 Nabíjení pomocí pulzů s využitím záporného proudového pulzu

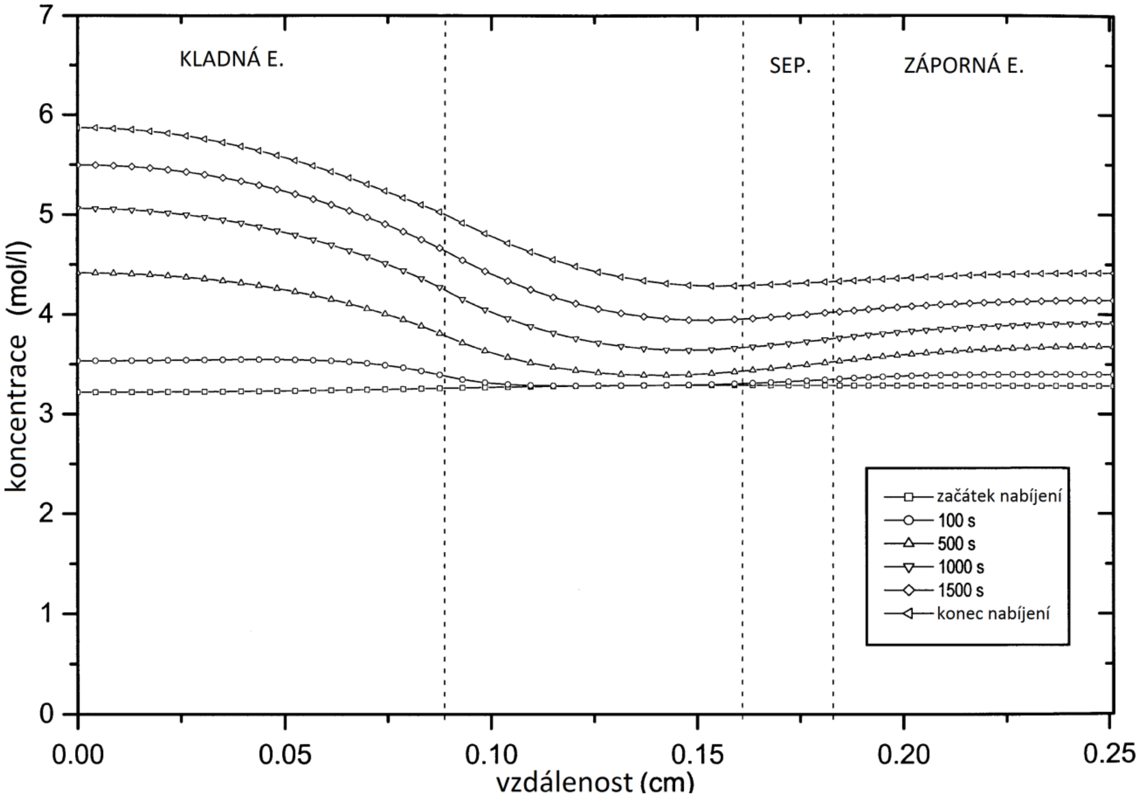
Průběh proudu je na Obr. 7 (viz. 2.3). Záporný (depolarizační) pulz je u této simulace aplikován na konci doby stání. Nabíjení pomocí pulzů bez záporného pulzu vyžaduje dlouho dobu stání na snížení koncentračního gradientu (viz. 2.5.2). Krátká doba stání má na snížení koncentrace malý vliv, proto lze využít záporný pulz ke snížení koncentračního gradientu. Nabíjení opět probíhalo do dané hodnoty napětí článku.

Během nabíjení se kladné ionty v elektrolytu přemisťují k záporné elektrodě a záporné ionty k elektrodě kladné. Tyto ionty poté brání dalšímu dodání náboje elektrodě. Záporný pulz spolu s dobou stání slouží ke snížení této polarizace a tím také ke snížení nabíjecího času. Záporný pulz je menší (menší amplituda/doba pulzu) než nabíjecí, neměl by tedy způsobit výraznější vybití článku. Velikost nabíjecího proudu byla opět 30 mA/cm^2 po dobu 27 s, záporný pulz o hodnotách -30, -60 a -90 mA/cm^2 a délce 2 s byl přiveden 3 s po nabíjecím pulzu. Vliv záporného pulzu na napětí článku v čase je zobrazen na Obr. 16. S rostoucí velikostí záporného pulzu nám klesá nárůst napětí, to je způsobeno snížením polarizačního odporu článku.

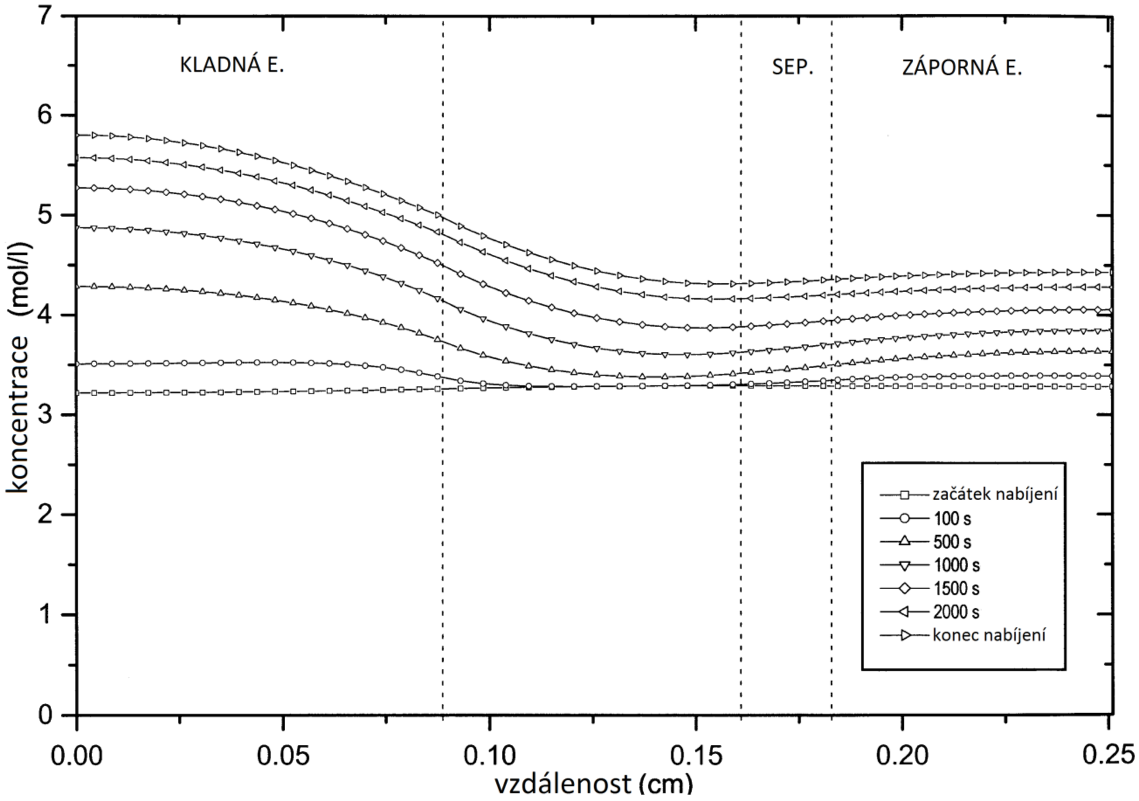


Obr. 16: Graf nárůstu napětí článku v čase při pulzním nabíjení se záporným pulzem [8]

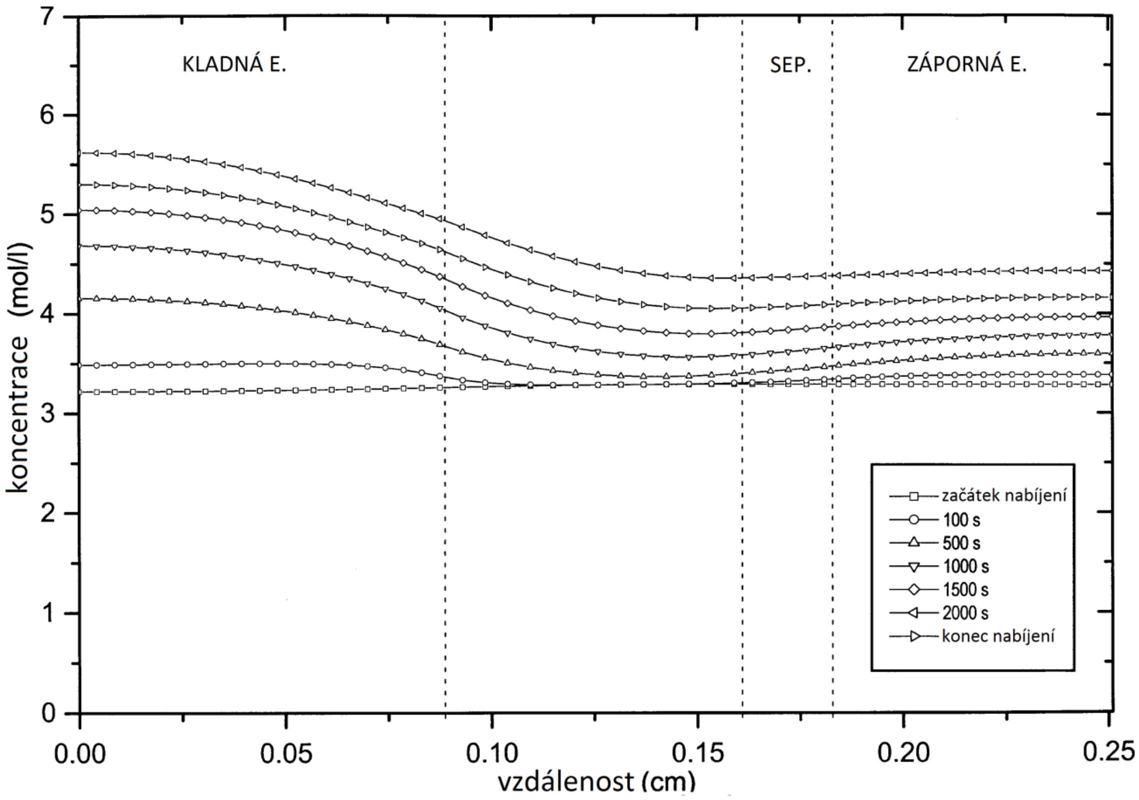
Profil koncentrace kyseliny pro záporný pulz o hodnotě -30 mA/cm^2 je na Obr. 17, pro -60 mA/cm^2 na Obr. 18 a pro -90 mA/cm^2 na Obr. 19. Rozložení koncentrace při použití záporného pulzu o hodnotě -30mA/cm^2 je velmi podobné jako v případě pulzního nabíjení s dobou stání 23 s (Obr. 15), z toho můžeme vyvodit, že záporný pulz má na snížení koncentrace velký vliv. S rostoucí velikostí záporného pulzu nám koncentrace dále klesá. Díky tomu, že nám tato metoda snižuje nárůst polarizačního odporu článku a zvyšuje schopnost přijímat náboj, můžeme provádět velmi rychlá nabíjení bez snížení schopnosti článku přijímat náboj a bez zvýšení polarizačního odporu.[8]



Obr. 17: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, záporný pulz -30 mA/cm^2 [8]



Obr. 18: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, záporný pulz -60 mA/cm^2 [8]



Obr. 19: Předpokládaný profil koncentrace kyseliny v elektrolytu, záporný pulz -90 mA/cm² [8]

2.6 Porovnání vlivu nabíjecích metod na životnost článku

Pro porovnání provedl Lam a kolektiv opakované cyklování článku metodou pulzního nabíjení a metodou konstantního proudu. U pulzního režimu byla délka nabíjecích proudových pulzů 200 ms, doba stání 600 ms a velikost proudu 7,3 A. U metody konstantního proudu byla hodnota proudu 0,73 A.

Přesto, že většina výrobců doporučuje nabíjení akumulátorů metodou konstantního proudu, vyvolává tato metoda předčasné stárnutí akumulátoru. Nabíjení akumulátoru metodou konstantního proudu má neblahý vliv na kapacitu akumulátorů všech typů, snižuje jejich jmenovitou kapacitu. Tento pokles kapacity je spojen se změnami na aktivní hmotě kladné elektrody důsledkem nabíjení. Bylo prokázáno, že nabíjení pomocí pulzů je přibližně o 15 - 30 % účinnější než nabíjení pomocí konstantního proudu. Při dalších studiích se ukázalo, že u pulzního nabíjení může být aplikován vyšší proud, aniž by došlo ke většímu poškození aktivního materiálu elektrod. Pulzní nabíjení má díky zvýšenému nabíjecímu proudu za následek zvýšenou teplotu akumulátoru, to však vzhledem k ostatním příznivým účinkům na akumulátor nemá velký vliv.

Článek vykazoval při použití pulzního nabíjení velkou počáteční kapacitu, ta jen mírně klesla v průběhu dalších cyklů. Článek si tuto kapacitu držel téměř konstantní, výrazně klesla až před koncem jeho životnosti. Díky použití metody pulzního nabíjení se životnost článků zvýšila z původních 52 cyklů na 65 cyklů. Dále bylo zjištěno, že kromě zkrácení doby nabíjení má pulzní nabíjení pozitivní vliv i na životnost olověných akumulátorů. Články poškozené nabíjením konstantním proudem lze částečně omladit právě použitím metody pulzního nabíjení.[5][7]

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Výroba elektrody

Z mřížky průmyslového akumulátoru (Obr. 20) je část odstřihnuta, na takto vzniklou mřížku je připájen přívodní vodič. Vzniklá elektroda je následně napastována.

Obr. 20: Mřížka průmyslového akumulátoru

3.1.1 Pastování elektrod

Mřížky jsou pastovány aktivní hmotou. Tato hmota je tvořena cca 84 % olověného prachu (PbO - oxid olovnatý), cca 9 % demineralizované vody a cca 5 % kyseliny sírové o hustotě 1,28/cm^3. Záporná aktivní hmota se liší od kladné aktivní hmoty příměsí uhlíku a expandéru (cca 1,7 %). Výsledná hmota se napastuje na olověná žebra. Na Obr. 21 jsou napastované kladné a záporné elektrody.

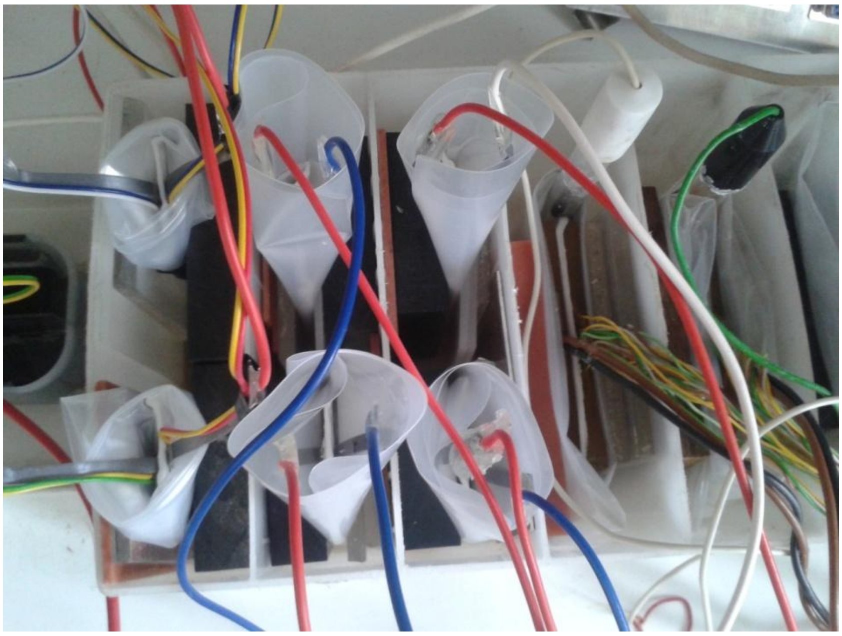
Obr. 21: Napastované kladné (vlevo) a záporné (vpravo) elektrody

3.2 Experimentální článek

Článek využívá 2 elektrody, kladnou a zápornou. Elektrody jsou umístěny do sáčku a je mezi ně vložen separátor (Obr. 22). Ten slouží k mechanickému oddělení elektrod a k vytvoření izolační bariéry mezi elektrodami. Jako separátor byl použit separátor ze skelných vláken (BG200GB127) o rozměru 5x5 cm, tloušťce 1,27 mm a hmotnosti 200 g/m^2.

Obr. 22: Články před zalitím roztokem kyseliny sírové

Dále se do sáčku vloží referenční elektroda a celá sestava je zalita roztokem kyseliny sírové o koncentraci 1,24g/ cm^3. Zapojené články (bez referenčních elektrod) jsou zobrazeny na Obr. 23.



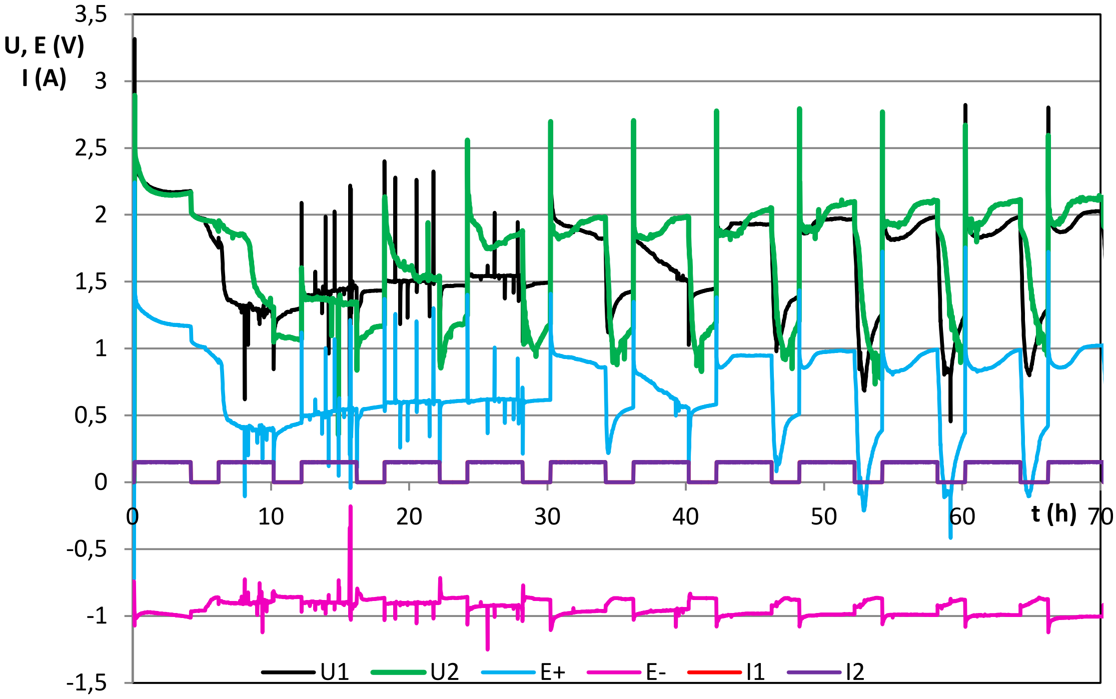
Obr. 23: Zapojené články (druhý sloupec zleva)

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro měření byly vytvořeny dva experimentální články (Obr. 22), na těchto článcích proběhly 3 experimenty. Články byly nejprve podrobeny formaci a náběhovému cyklování. Poté následovaly jednotlivé experimenty, mezi které bylo vloženo kondiční cyklování.

4.1 Formace a náběhové cyklování článků

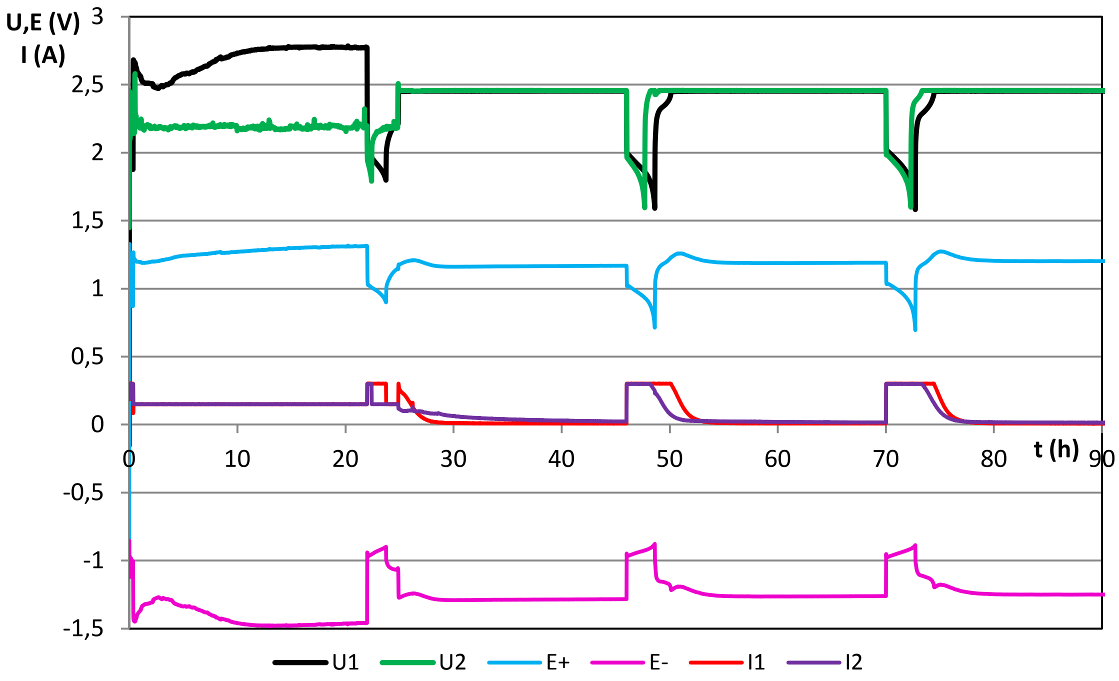
Články byly formovány (nabíjeny) metodou konstantního proudu. Nabíjecí i vybíjecí proud měl hodnotu 0,3 A. Délka nabíjení u formace byla 4 h, délka vybíjení 2 h. Celkem bylo provedeno 12 nabíjecích cyklů.



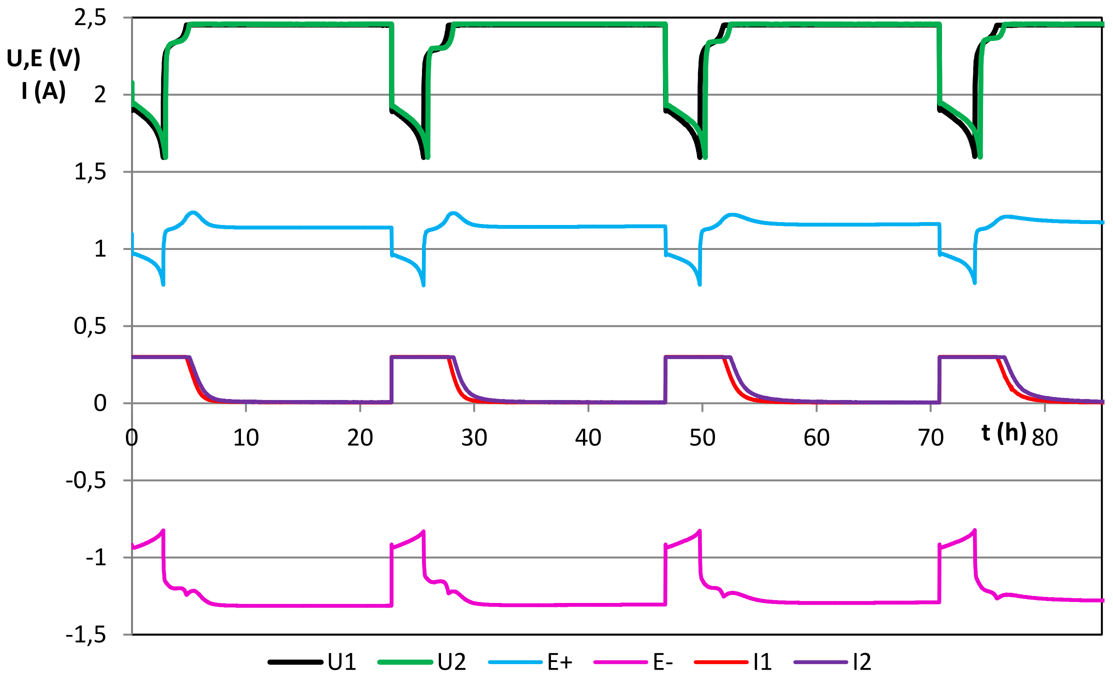
Obr. 24: Průběhy při formaci

Při konstrukci byly články příliš stlačeny, tím pravděpodobně došlo ke zkratu mezi kladnou a zápornou elektrodou a také k tomu, že se elektrolyt nedostal do celého článku. Výsledné průběhy jsou na Obr. 24, kde U1, I1, E+ a E- jsou průběhy napětí, proudu a potenciálů prvního článku a U2, I2 jsou průběhy napětí a proudu u druhého článku.

Po úpravě článků bylo provedeno náběhové cyklování, které v tomto případě plnilo částečně i funkci formace. Články byly nabíjeny metodou konstantního proudu s napěťovým omezením (2,45 V). Vybíjeny byly do hodnoty 1,6 V. Nabíjecí i vybíjecí proud měl hodnotu 0,3 A. Nabíjení trvalo přibližně 21 h, vybíjení potom 3 h. Celkem bylo provedeno 8 náběhových cyklů.



Obr. 25: Průběhy při náběhovém cyklování 1



Obr. 26: Průběhy při náběhovém cyklování 2

Na Obr. 25 a Obr. 26 jsou zobrazeny průběhy nabíjecích a vybíjecích proudů (I1, I2), průběhy napětí článků (U1, U2) a průběhy potenciálů prvního článku (E+, E-) při náběhovém cyklování. U konce cyklování jsou kapacity článků téměř srovnané. Kapacity článků po náběhovém cyklovaní měly hodnoty 0,933 Ah (první článek) a 1,071 Ah (druhý článek). Dále je vidět, že mírně limitující je kladná elektroda (při vybíjení se více vytěží).

4.2 Experiment č. 1

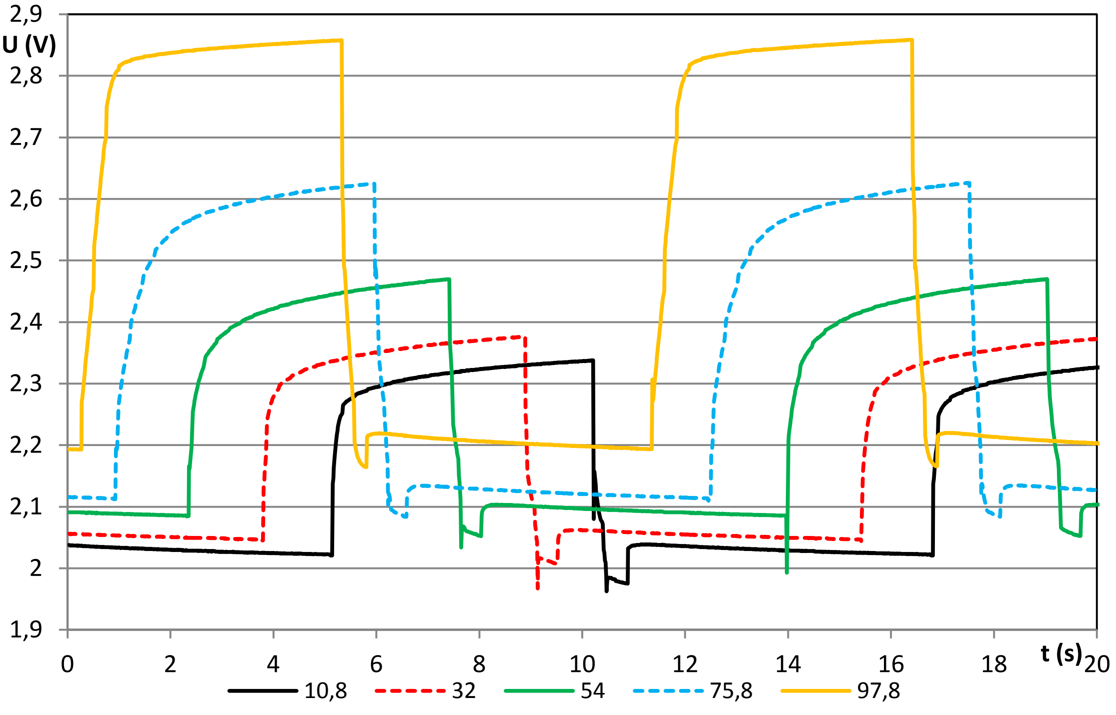
Po formaci a náběhovém cyklování byl proveden první experiment. Články byly nabíjeny pulzní metodou s využitím záporného proudového pulzu. Průběhy experimentů byly následující, články byly nabíjeny po stanovenou dobu t_n, následoval záporný pulz po dobu t_z a doba stání po záporném pulzu t_{s2}, po které byl přiveden další nabíjecí pulz.

Natavení experimentu č. 1:

- doba nabíjení (t_n): 6 s
- doba stání mezi nabíjecím a záporným pulzem (t_{s1}): 0 s
- doba záporného pulzu (t_z): 0,5 s
- doba stání po záporném pulzu (t_{s2}): 6 s
- nabíjecí proud u 1. článku (I_{n1}): 0,4 A
- nabíjecí proud u 2. článku (I_{n2}): 0,2 A
- velikost záporného pulzu (I_z): 0,2 A
- vybíjecí proud (I_v): 0,3 A

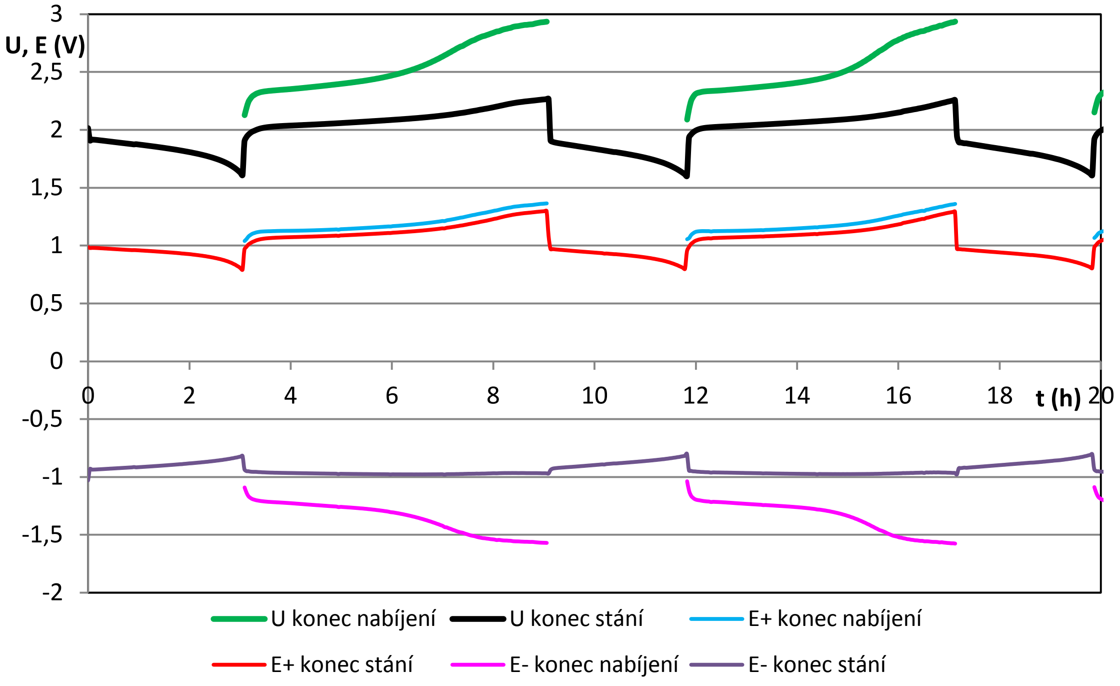
Limitní hodnotu pro nabíjení tvořil náboj, v tomto případě byly články nabíjeny na 110 % jmenovité kapacity článku. Články byly vybíjeny do hodnoty 1,6 V.

4.2.1 Článek č. 1



Obr. 27: Průběhy napětí při nabíjení pro různé hodnoty dodaného náboje (v %) prvnímu článku u prvního experimentu

Jak je vidět z grafu na Obr. 27 velikost napětí začíná strměji růst cca od 50 % dodaného náboje, a to jak při nabíjení, tak i při stání. Nárůst napětí při nabíjení je způsoben zvyšujícím se polarizačním odporem článku. Napětí na konci nabíjení po dodání 97,8 % náboje bylo 2,858 V.



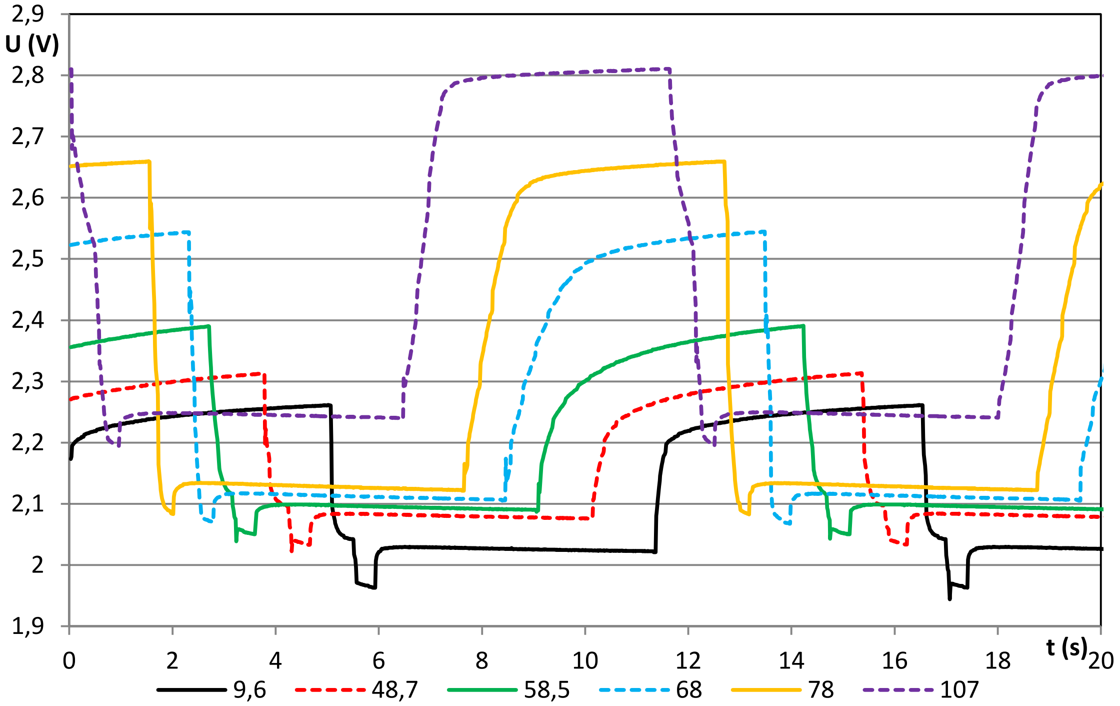
Obr. 28: Průběhy napětí a potenciálů prvního článku u prvního experimentu

Na grafu (Obr. 28) jsou zobrazeny průběhy napětí a potenciálů prvního článku. Napětí na konci nabíjení začíná strmě stoupat po dodání cca 50 % náboje, po dodání cca 90 % náboje tato strmost klesá. Z grafu je vidět, že limitující je kladná elektroda, při vybíjení se více vytěží.

Rozdíl napětí na konci doby nabíjení a na konci doby stání je u záporné elektrody o poznání větší, než u elektrody kladné. Záporná elektroda má větší polarizační odpor, je více nabitá, protože má nepatrně větší kapacitu, než elektroda kladná.

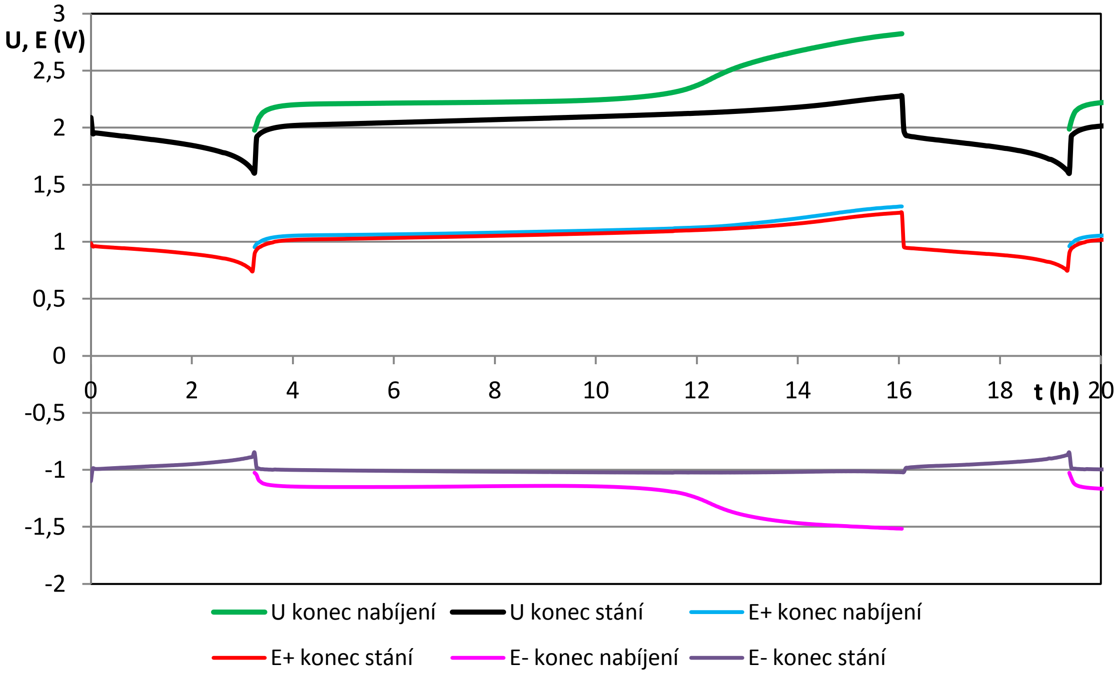
Průměrná doba nabití článku byla 5,5 h. Kapacita ovšem po 11 nabíjecích cyklech klesla z 0,933 Ah na 0,496 Ah

4.2.2 Článek č. 2



Obr. 29: Průběhy napětí při nabíjení pro různé hodnoty dodaného náboje (v %) druhému článku u prvního experimentu

Z grafu na Obr. 29 je vidět, že velikost napětí začíná strměji růst od cca 60 % dodaného náboje, což je více než v předchozím případě. Napětí na konci nabíjení po dodání 107 % náboje bylo 2,81 V.



Obr. 30: Průběhy napětí a potenciálů druhého článku u prvního experimentu

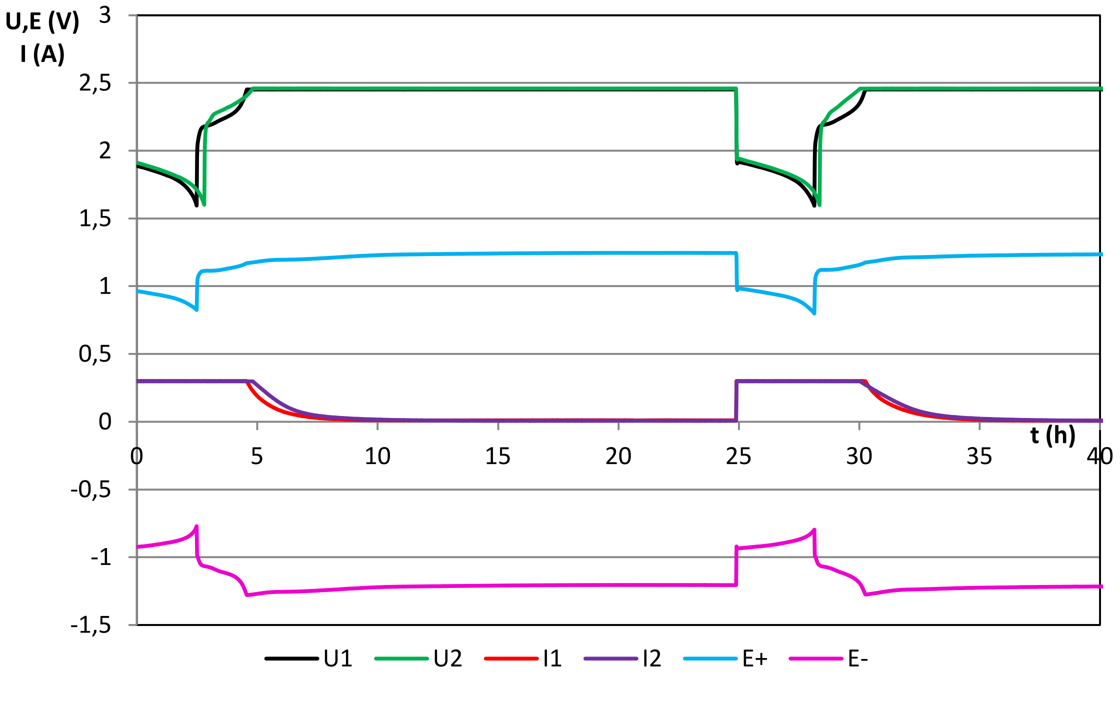
Obr. 30 zobrazuje průběhy napětí a potenciálů druhého článku. Na první pohled je vidět, že gradient nárůstu napětí je menší než u první elektrody. Limitující elektroda je kladná, stejně jako u předchozího článku se při vybíjení více vytěží.

Záporná elektroda má větší polarizační odpor, protože je více nabitá. Polarizační odpor je menší než v předchozím případě, hlavně díky tomu, že nabíjecí proud měl menší hodnotu. Záporná elektroda má stejně jako u prvního článku větší kapacitu, než elektroda kladná.

Průměrná doba nabití článku byla 13 h. Kapacita po 5 nabíjecích cyklech klesla z 1,071 Ah na 0,801 Ah.

4.3 Kondiční cyklování

Mezi jednotlivé experimenty byly zařazeny kondiční cykly (Obr. 31), jejich účelem byla kondice článků, tzn. obnovení kapacity článků. Pro kondici byl zvolen režim nabíjení konstantním proudem s napěťovým omezením o stejném nastavení jako u náběhového cyklování. Můžeme potvrdit, že mírně limitující je kladná elektroda.



Obr. 31: Průběhy napětí, proudů a potenciálů článků u kondice

4.4 Experiment č. 2

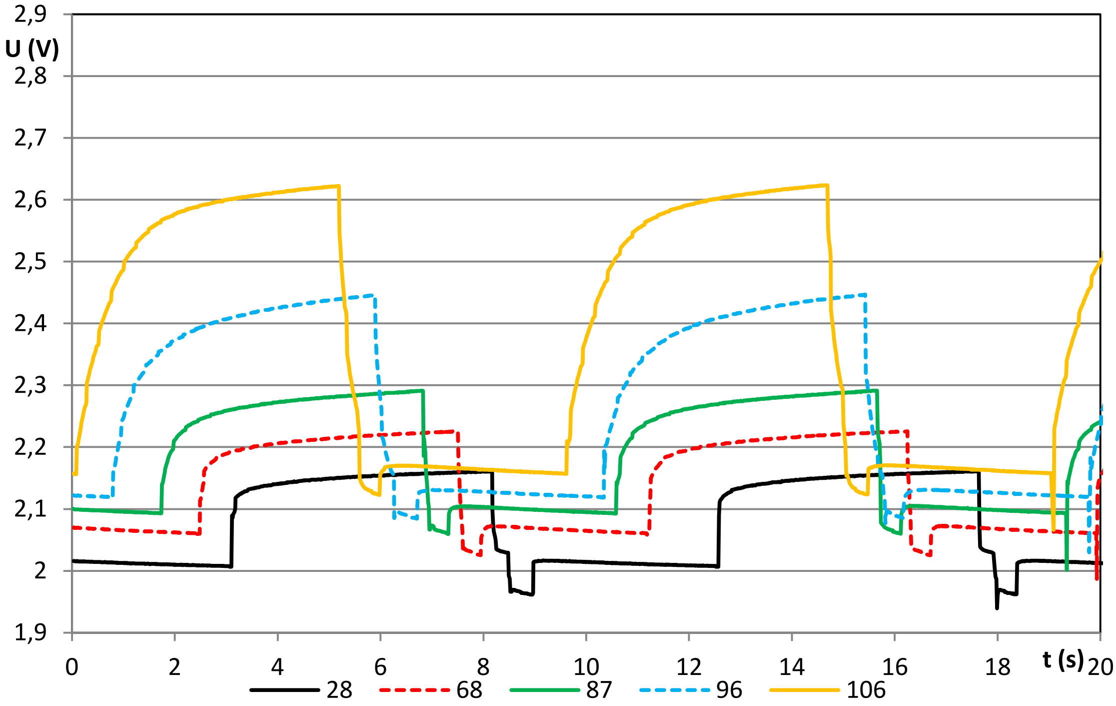
Články byly opět nabíjeny pulzní metodou s využitím záporného proudového pulzu. Kapacita se po kondičním cyklování zvýšila na 0,988 Ah u prvního článku a 0,988 Ah u druhého článku. Hlavní změnou oproti prvnímu experimentu bylo snížení doby stání t_{s2} na 3 s a snížení nabíjecího proudu u prvního článku na 0,3 A.

Natavení experimentu č. 2:

- doba nabíjení (t_n): 6 s
- doba stání mezi nabíjecím a záporným pulzem (t_{s1}): 0 s
- doba záporného pulzu (t_z): 0,5 s
- doba stání po záporném pulzu (t_{s2}): 3 s
- nabíjecí proud u 1. článku (I_{n1}): 0,3 A
- nabíjecí proud u 2. článku (I_{n2}): 0,2 A
- velikost záporného pulzu (I_z): 0,2 A
- vybíjecí proud (I_v): 0,3 A

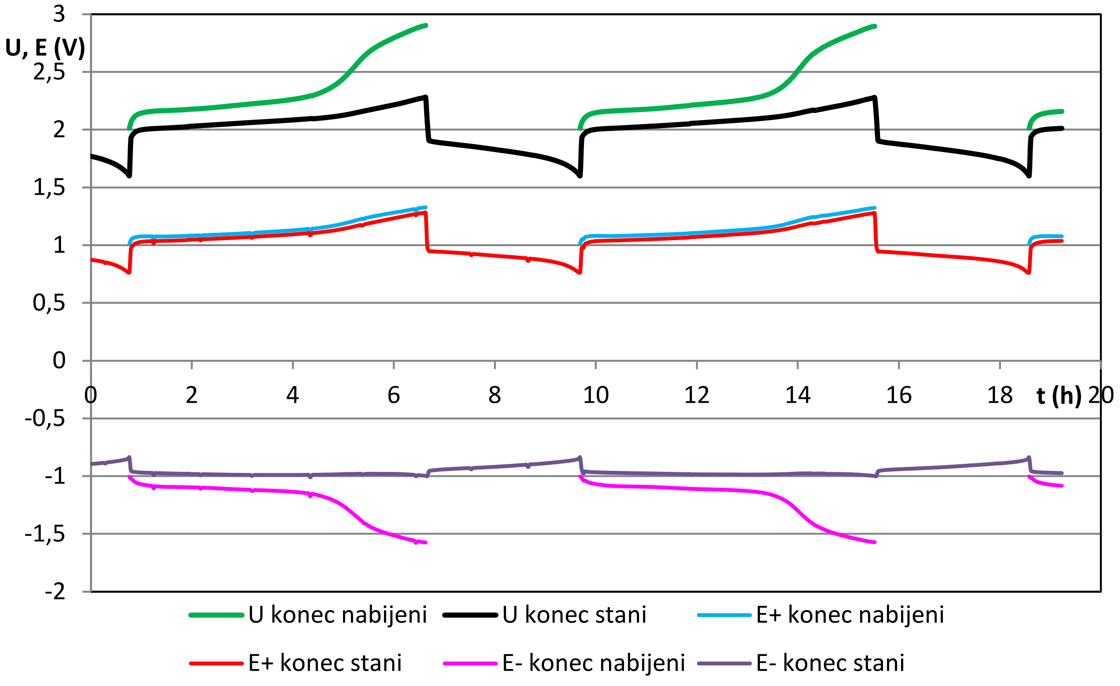
Limitní hodnotu pro nabíjení tvořil náboj, v tomto případě byly články nabíjeny na 110 % jmenovité kapacity článku. Články byly vybíjeny do hodnoty 1,6 V.

4.4.1 Článek č. 1



Obr. 32: Průběhy napětí při nabíjení pro různé hodnoty dodaného náboje (v %) prvnímu článku u druhého experimentu

Na Obr. 32 je vidět, že oproti předchozímu experimentu dochází k prudšímu nárůstu napětí později než u předchozího experimentu. V tomto případě po dodání cca 85 % náboje. Napětí na konci nabíjení po dodání 106 % náboje bylo 2,623 V.

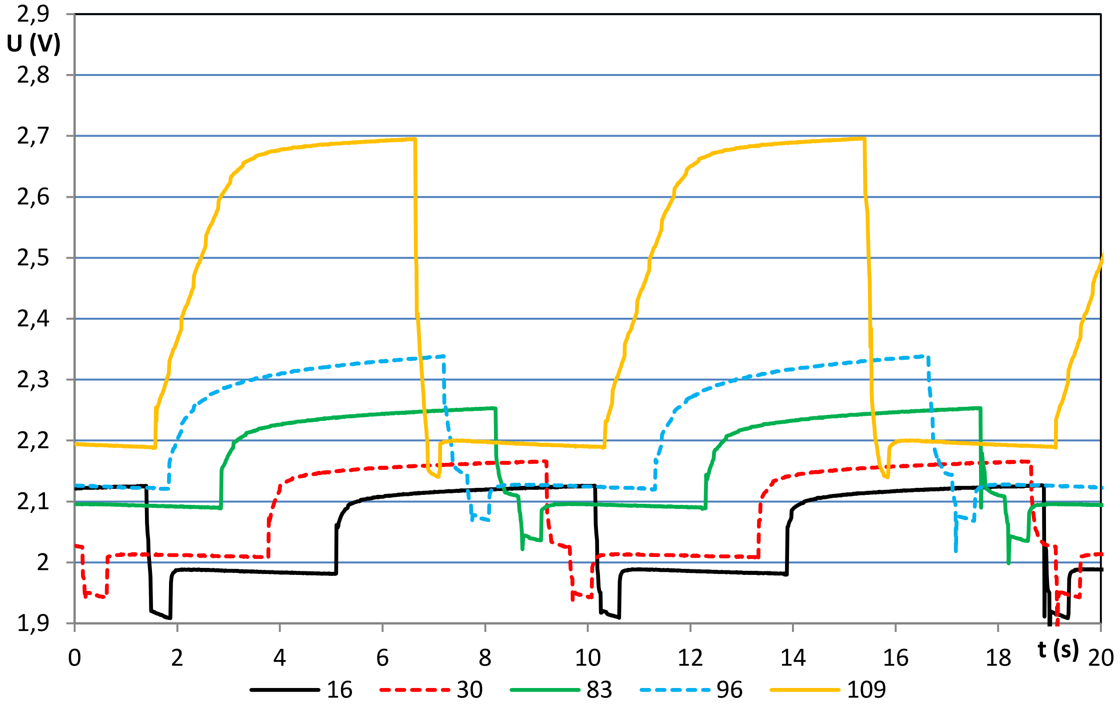


Obr. 33: Průběhy napětí a potenciálů prvního článku u druhého experimentu

Obr. 33 zobrazuje průběhy napětí a potenciálů prvního článku. Strmější gradient nárůstu napětí na konci nabíjení začíná v tomto případě po dodání cca 85 % náboje. Limitující elektroda je kladná, stejně jako u prvního experimentu (požíváme stejný článek).

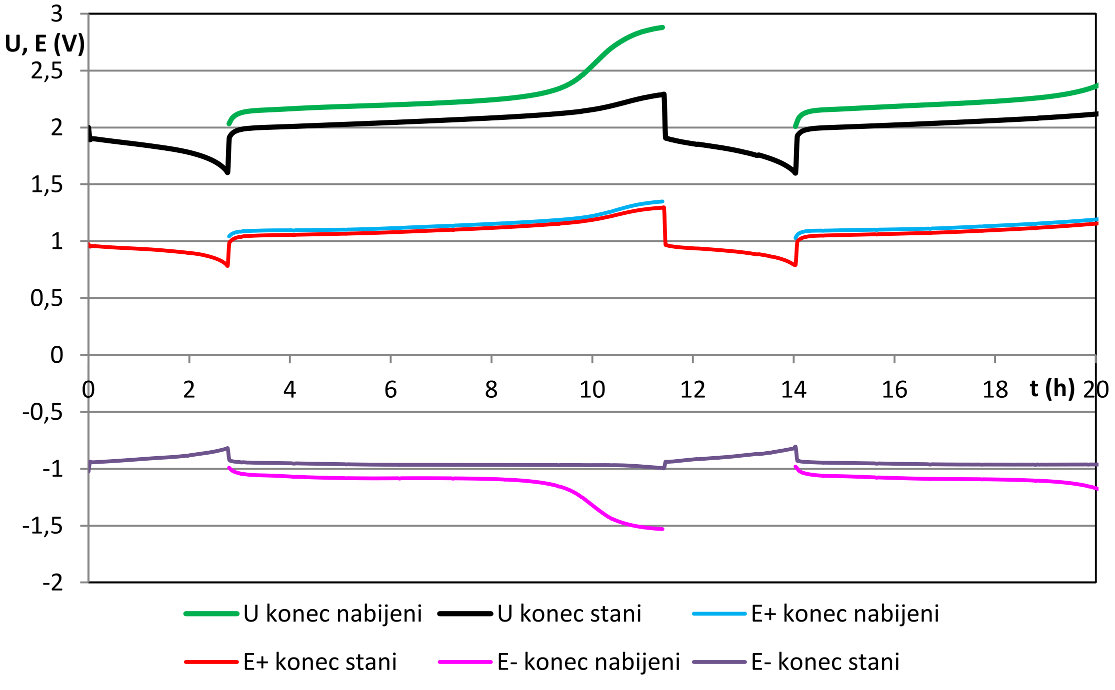
Průměrná doba nabití článku byla 6 h. Kapacita po 8 nabíjecích cyklech klesla z 0,988 Ah na 0,84 Ah.

4.4.2 Článek č. 2



Obr. 34: Průběhy napětí při nabíjení pro různé hodnoty dodaného náboje (v %) druhému článku u druhého experimentu

Na Obr. 34 je opět vidět, že oproti předchozímu experimentu dochází k prudšímu nárůstu napětí později než u předchozího experimentu. V tomto případě po dodání cca 90 % náboje. Napětí na konci nabíjení po dodání 109 % náboje bylo 2,695 V.



Obr. 35: Průběhy napětí a potenciálů druhého článku u druhého experimentu

Průběhy napětí a potenciálů druhého článku jsou na Obr. 35. Napětí začíná strměji narůstat v závěru nabíjení, po dodání cca 90 % náboje. Limitující elektroda je kladná, stejně jako u prvního experimentu (požíváme stejný článek).

Průměrná doba nabití článku byla 8 h. Kapacita nejprve klesla z 0,912 Ah na 0,723 Ah a poté se mírně zvýšila na 0,736 Ah.

4.5 Experiment č. 3

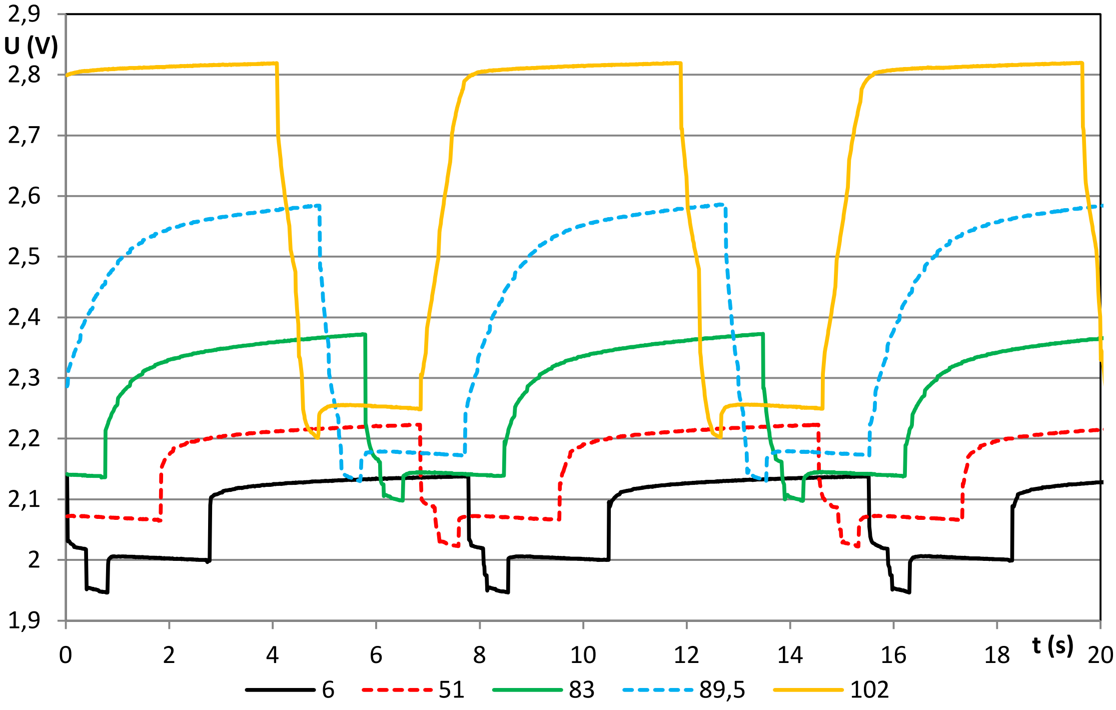
Jedinou změnou oproti předchozímu experimentu bylo snížení doby stání t_{s2} na 1 s. Kapacita po kondičních cyklech stoupla na 0,968 Ah (první článek) a 0,802 Ah (druhý článek).

Natavení experimentu č. 3:

- doba nabíjení (t_n): 6 s
- doba stání mezi nabíjecím a záporným pulzem (t_{s1}): 0 s
- doba záporného pulzu (t_z): 0,5 s
- doba stání po záporném pulzu (t_{s2}): 1 s
- nabíjecí proud u 1. článku (I_{n1}): 0,3 A
- nabíjecí proud u 2. článku (I_{n2}): 0,2 A
- velikost záporného pulzu (I_z): 0,2 A
- vybíjecí proud (I_v): 0,3 A

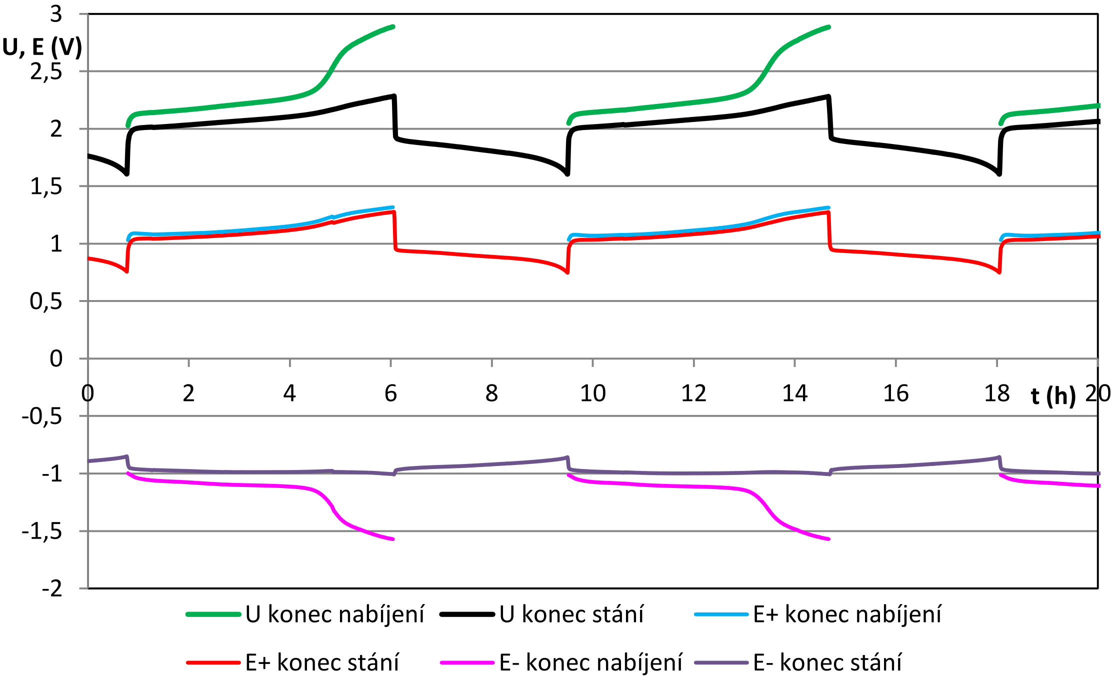
Limitní hodnotu pro nabíjení tvořil náboj, v tomto případě byly články nabíjeny na 110 % jmenovité kapacity článku. Články byly vybíjeny do hodnoty 1,6 V.

4.5.1 Článek č. 1



Obr. 36: Průběhy napětí při nabíjení pro různé hodnoty dodaného náboje (v %) prvnímu článku u třetího experimentu

Na grafu na Obr. 36 je vidět, že napětí začíná prudce růst po dodání cca 80 % náboje. Napětí na konci nabíjení po dodání 102 % náboje bylo 2,819 V.

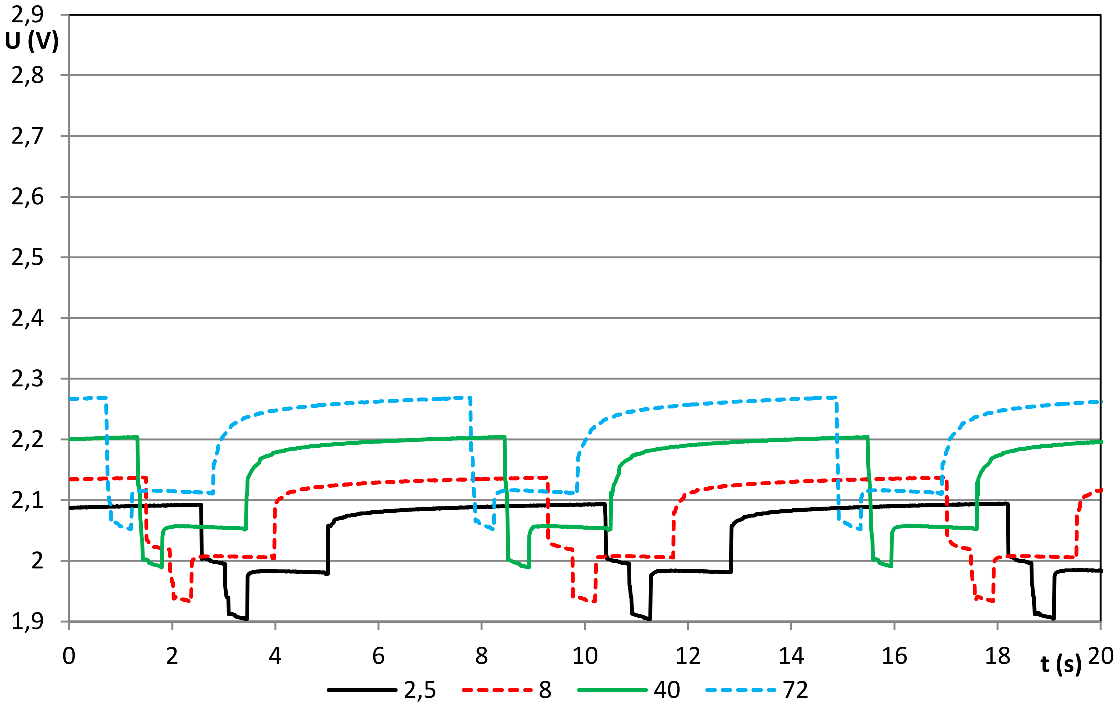


Obr. 37: Průběhy napětí a potenciálů prvního článku u třetího experimentu

Obr. 37 zobrazuje průběhy napětí a potenciálů při nabíjení a vybíjení článku. Nárůst napětí je strmější v závěru nabíjení díky zvyšujícímu se polarizačnímu odporu článku. Limitující elektroda je kladná, stejně jako u předchozích experimentů (požíváme stejný článek).

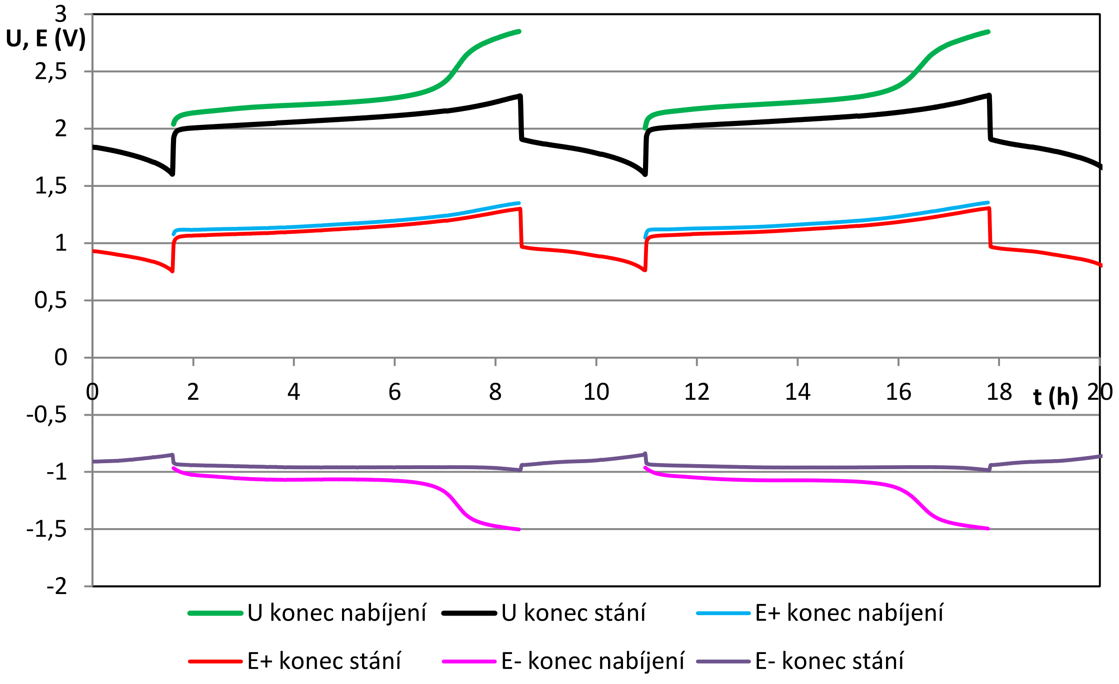
Průměrná doba nabití článku byla 5 h. Kapacita po 9 nabíjecích cyklech klesla z 0,968 Ah na 0,887 Ah.

4.5.2 Článek č. 2



Obr. 38: Průběhy napětí při nabíjení pro různé hodnoty dodaného náboje (v %) druhému článku u třetího experimentu

Na Obr. 38 je vidět postupný nárůst napětí při nabíjení závisející na dodaném náboji. Napětí na konci nabíjení po dodání 72 % náboje bylo 2,269 V.



Obr. 39: Průběhy napětí a potenciálů druhého článku u třetího experimentu

Na grafu (Obr. 39) je opět patrný nárůst napětí, k tomu dochází po dodání cca 85 % náboje. Limitující elektroda je kladná jako u předchozích experimentů (požíváme stejný článek).

Průměrná doba nabití článku byla 7 h. Kapacita v průběhu 8 nabíjecích cyklů mírně klesla z 0,802 Ah na hodnotu 0,779 Ah, poté vzrostla na 0,797 Ah a poté klesla na 0,767 Ah. Kapacita tedy klesla pouze o 0,035 Ah.

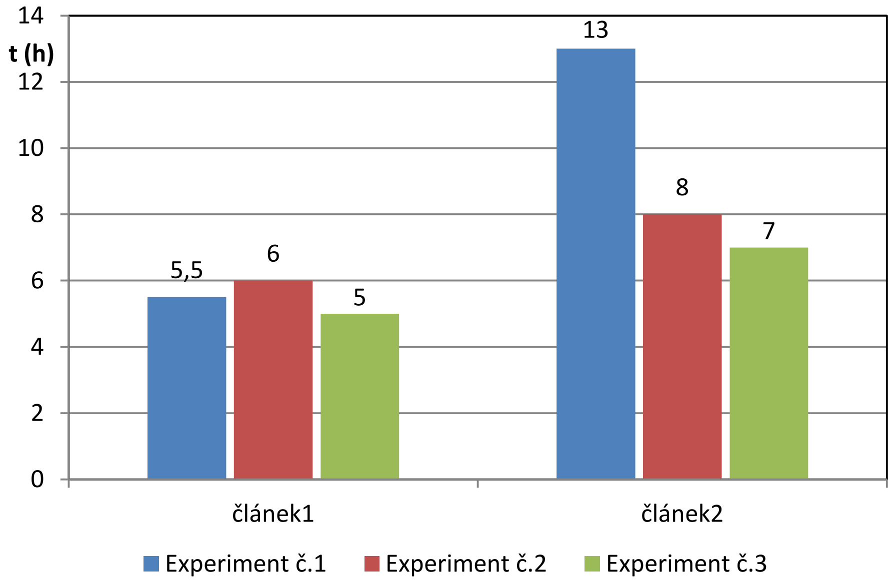
4.6 Vyhodnocení experimentů

Celkem byly provedeny 3 experimenty na dvou různých článcích. Jednotlivé experimenty se lišily dobou stání a velikostí proudu. Celkem máme tedy 6 různých výsledků.

Graf na Obr. 41 zobrazuje průměrné doby nabíjení článků u experimentů. Obr. 42 a Obr. 43 potom zobrazují průběhy kapacit článků. Nastavení jednotlivých experimentů je na Obr. 40.

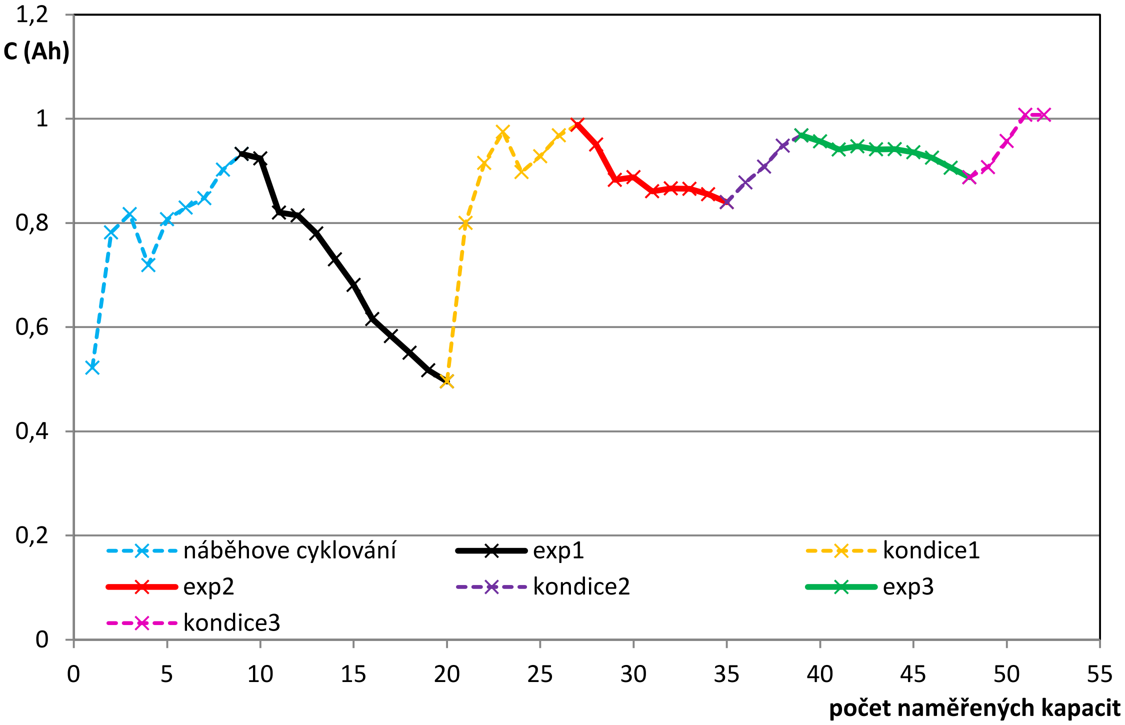
	experiment č.1		experiment č.2		experiment č.3	
	článek1	článek2	článek1	článek2	článek1	článek2
doba nabijeni (t_n)	6 s	6 s	6 s	6 s	6 s	6 s
doba stáni mezi nabijecim a záporným pulzem (t_{s1})	0 s	0 s	0 s	0 s	0 s	0 s
doba záporného pulzu (t_z)	0,5 s	0,5 s	0,5 s	0,5 s	0,5 s	0,5 s
doba stáni po záporném pulzu (t_{s2})	6 s	6 s	3 s	3 s	1 s	1 s
nabijeci proud článku (I_n)	**0,4 A**	**0,2 A**	**0,3 A**	**0,2 A**	**0,3 A**	**0,2 A**
velikost záporného pulzu (I_z)	0,2 A	0,2 A	0,2 A	0,2 A	0,2 A	0,2 A
vybijeci proud (I_v)	0,3 A	0,3 A	0,3 A	0,3 A	0,3 A	0,3 A

Obr. 40: Tabulka s parametry jednotlivých experimentů

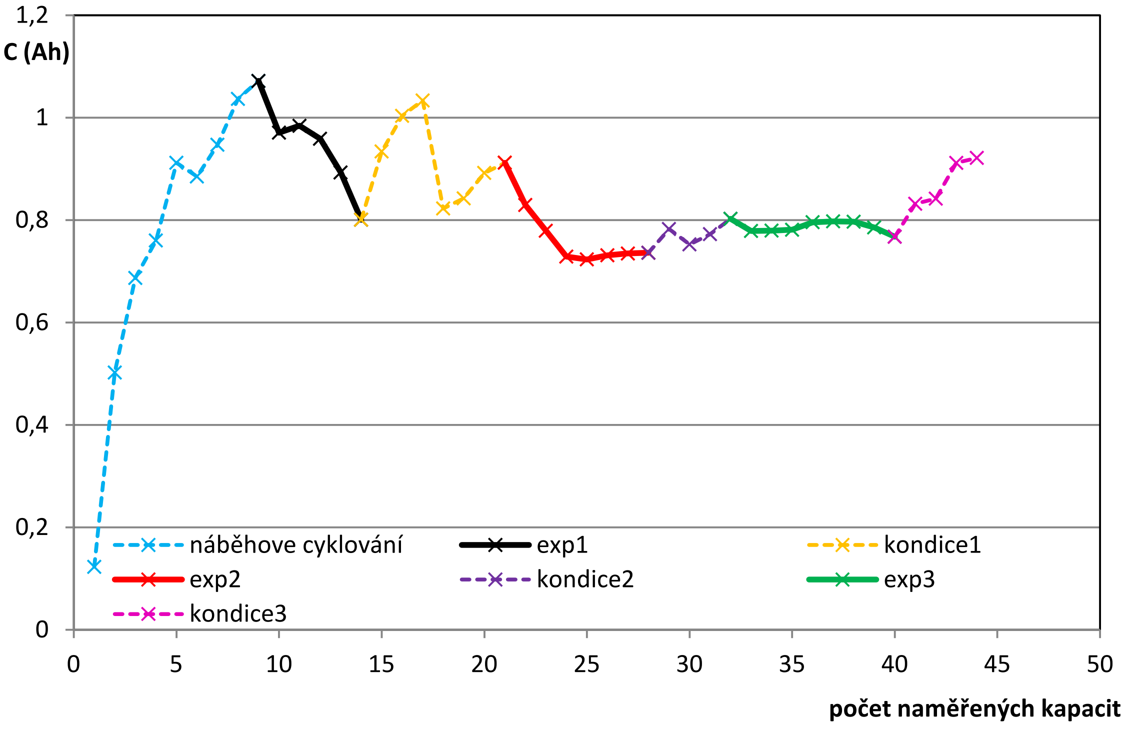


Obr. 41: Vliv nabíjecích režimů na dobu nabíjení

Z grafu na Obr. 41 můžeme usoudit, že doba nabíjení článku klesá s klesající dobou stání a také s rostoucí velikostí nabíjecího proudu. Doba nabití prvního článku se při prvním a třetím experimentu lišila pouze o 0,5 h, jelikož nabíjecí proud byl u prvního experimentu u tohoto článku vyšší než u následujících experimentů. Nejkratší dobu nabíjení měl u obou článků experiment č. 3.



Obr. 42: Průběh kapacity prvního článku



Obr. 43: Průběh kapacity druhého článku

Z průběhů kapacit na Obr. 42 a Obr. 43 je patrné, že první experiment měl neblahý vliv na kapacity článků, kapacita prvního článku klesla téměř o polovinu. Články při prvním experimentu začaly postupně přecházet do 3. nabíjecí etapy už při 50 % (první článek) resp. 60 % (druhý článek) dodaného náboje. V závěru nabíjení tedy mohlo docházet k plynování článků a tím ke snížení jejich kapacity. Naznačují to i průběhy

potenciálů záporných elektrod u všech experimentů (Obr. 28, Obr. 30, Obr. 33, Obr. 35, Obr. 37, Obr. 39), které v závěru nabíjení ukazují velký rozdíl mezi napětím na konci nabíjení a na konci stání (nárůst polarizačního odporu článku), z toho můžeme usoudit, že záporné elektrody již byly plně nabity a článek tudíž začínal plynovat.

Článkům byl dodáván náboj odpovídající 110 % kapacity, v případě, že článek přecházel do 3. nabíjecí etapy už po dodání 50 % náboje (experiment č. 1 u prvního článku), lze říct, že větší část dodaného náboje (více než 10 %) byla spotřebována na plynování, článek tedy nebyl plně nabit a můžeme pozorovat velký pokles kapacity.

U druhého experimentu byl celkový pokles kapacit menší. Kapacity v první třetině cyklování klesaly stejně prudce jako u prvního experimentu. V dalších dvou třetinách cyklování se tento pokles razantně snížil, u druhého článku kapacita dokonce nepatrně narůstá. Přechod do 3. nabíjecí etapy nastal po dodání 85 % (první článek) resp. 90 % (druhý článek) náboje, články tedy nebyly vystaveny případnému plynování delší dobu (experiment č. 1).

Nejmenší pokles kapacit byl u třetího experimentu. U prvního článku klesla kapacita o 8,3 % (0,08 Ah), u druhého jen o 4,4 % (0,035 Ah). K přechodu do 3. nabíjecí etapy docházelo v tomto případě po dodání 80 % (první článek) resp. 85 % (druhý článek) náboje. Stejně jako u druhého experimentu byl tedy článek vystaven případnému plynování po kratší dobu.

ZÁVĚR

Teoretická část práce se zabývala problematikou olověných akumulátorů. Je zde uveden úvod do konstrukce olověných akumulátorů, chemické reakce probíhajících při nabíjení a vybíjení, stručné popsání nabíjecích charakteristik používaných při nabíjení akumulátoru. Další část teorie se zabývá pulzním nabíjením akumulátorů.

V praktické části je popsán postup výroby experimentálních elektrod, jejich pastování a následná konstrukce experimentálních článků. Celkem byly vytvořeny dva články. Tyto byly následně naformovány a podrobeny třem experimentům s pulzním nabíjením. U experimentů byl vyhodnocován jejich vliv na kapacitu článků a na dobu nabíjení. Po každém experimentu následovalo kondiční cyklování, které sloužilo k částečnému obnovení kapacity článků.

Nejmenší pokles kapacity a nejkratší doba nabíjení byla u třetího provedeného experimentu. U prvního článku kapacita klesla o 8,3 % (0,08 Ah), u druhého jen o 4,4 % (0,035 Ah), doba nabíjení byla 5 h (první článek) a 7 h (druhý článek). Můžeme tedy konstatovat, že při použití záporného pulzu nemusí být použita dlouhá doba stání jako u pulzního nabíjení bez použití záporného pulzu, dokonce vychází, že je vhodnější použití kratší doby stání.

Z dosažených výsledků lze konstatovat, že pulzní nabíjení s využitím záporného pulzu výrazně snižuje dobu nabíjení a při správném nastavení nemá velký negativní vliv na kapacitu. Pro ověření těchto tvrzení je však nutné provést více podobných experimentů.

LITERATURA

[1] KANTOR, Pavel. *Pulzní nabíjení olověného akumulátoru využívající záporných proudových pulzů*. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Petr Křivík, Ph.D.

[2] Autoservis Perfekt. *Autoservis Perfekt* [online]. [cit. 2013-12-05]. Dostupné z: http://www.autoservis-perfekt.cz/autoservis/autobaterie-servis-vymena-prodej

[3] VLÁSAK, Zdeněk. *Olověné automobilové akumulátory: konstrukce* [online]. 2002 [cit.2013-11-23]. Dostupné z: http://www.zvlasak.net/baterie_s.pdf.

[4] *Skoro vše o akumulátorech a nabíjení* [online]. 2008 [cit. 27.11.2013]. Dostupné z: www.motola.cz/UserFiles/Diskuzni_clanky/akumulatory.pdf

[5] ZBOŽÍNEK, Štěpán. *Vliv pulzního nabíjení na vlastnosti olověných akumulátorů*. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Petr Křivík, Ph.D.

[6] TOŠER, Pavel. *Zkoumání teplotních změn vlastností olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel*. Brno, 2009. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Petr Bača, Ph.D.

[7] LAM, L.T., H. OZGUN, O.V. LIM, J.A. HAMILTON, L.H. VU, D.G. VELLA a D.A.J. RAND. Pulsed-current charging of lead/acid batteries — a possible means for overcoming premature capacity loss?. *Journal of Power Sources* [online]. 1995, vol. 53, issue 2, s. 215-228 [cit. 2013-12-11]. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(94)01988-8.

[8] KIM, Sung Chul a Won Hi HONG. Fast-charging of a lead–acid cell: effect of rest period and depolarization pulse. *Journal of Power Sources* [online]. 2000, vol. 89, issue 1, s. 93-101 [cit. 2013-12-11]. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(00)00381-5.

[9] P. KŘIVÍK, J. VANĚK a V. NOVÁK, „*Alternativní zdroje energie,*" Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, ústav elektrotechnologie. 2006. 149 s. Učební skripta.