

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

OPTIMALIZACE UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ optimization of use properties lead-acid batteries

DOKTORSKÁ PRÁCE DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR ING. RADEK LÁBUS

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR ING. PETR KŘIVÍK, PH.D.

BRNO 2014

Abstrakt

Tato dizertační práce se zabývá omezením degradačních mechanizmů olověných akumulátorů, ke kterým výrazně přispívá nerovnoměrná distribuce proudu (a tedy i vnitřního odporu, prošlého náboje a ztrátového výkonu) po povrchu elektrod olověného akumulátoru. Nerovnoměrnost distribuce těchto parametrů zásadně ovlivňuje rozložení proudových praporců na deskách. V této práci byl vytvořen reálný model článku olověného akumulátoru s deskovými elektrodami s různými variantami rozložení proudových praporců. Výsledky naměřené na tomto modelu byly porovnány s výsledky zjištěnými z matematických simulací. Pomocí těchto simulací bylo možno hlouběji nahlédnout do procesů a změn v elektrodách olověných akumulátorů, ke kterým dochází v průběhu vybíjení.

Cílem práce bylo pro předdefinované varianty rozmístění proudových praporců simulovat distribuci proudu, vnitřního odporu, prošlého náboje a ztrátového výkonu v průběhu vybíjení. Dalším cílem bylo porovnat jednotlivé zkoumané varianty a nalézt optimální variantu rozmístění proudových praporců z hlediska minimalizace nerovnoměrnosti distribuce zkoumaných veličin.

Klíčová slova:

Distribuce proudu, olověný akumulátor, vnitřní odpor, ztrátový výkon, prošlý náboj, matematické modelování

Abstract

This thesis focuses on the limitations of degradation mechanisms of Lead-Acid batteries, which significantly contributes unequal distribution of current (and therefore internal resistance, charge passed and power loss) on the surface of the electrodes of Lead-Acid battery. The unevenness of distribution of these parameters significantly influences the distribution of current tabs on the electrodes. In this work it was developed realistic model of Lead-Acid battery cell with plate electrodes with different variants of the distribution of current tabs. Measured results obtained in this model were compared with the results found out from the mathematical simulations. Through these simulations, it was possible to take a look deeply into the processes and changes in the electrodes of Lead-Acid batteries during discharge.

Goal of this work was for predefined variants of positioning of the current tabs to simulate distribution of current, internal resistance, charge passed and power loss during discharge. Another goal was to compare the different variants and to find the optimal variant of current tabs positioning based on minimizing of unevenness of examined variables distribution.

Keywords:

Current distribution, lead-acid battery, internal resistance, power loss, charge passed, mathematical modeling

Bibliografická citace

LÁBUS, R. Optimalizace užitných vlastností olověných akumulátorů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 97 s. Vedoucí dizertační práce Ing. Petr Křivík, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem dizertační práci na téma "Optimalizace užitných vlastností olověných akumulátorů" vypracoval samostatně pod vedením školitele dizertační práce Ing. Petra Křivíka, Ph.D. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně, dne 18.12.2014.

Ing. Radek Lábus

Poděkování

Děkuji svému školiteli Ing. Petru Křivíkovi, Ph.D. za účinnou pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování této dizertační práce. Děkuji také své rodině za trpělivost a podporu v průběhu realizace a při dokončování této práce.

OBSAH

1.	Ú	VOD	9
2.	Cí	lle práce	
3.	Do	osavadní vývoj olověného akumulátoru	11
	3.1	Princip činnosti olověného akumulátoru	11
	3.2	Rozdělení olověných akumulátorů podle použití a konstrukce	12
	3.3	Bezúdržbové baterie	15
	3.4	Složení olověného akumulátoru	
4.	De	egradační mechanizmy	
	4.1	Koroze mřížky kladné elektrody	
	4.2	Sulfatace	
	4.3	Opadávání kladné aktivní hmoty	23
	4.4	Expanze kladné elektrody	24
	4.5	Vysoušení elektrolytu	24
	4.6	Stratifikace elektrolytu	24
	4.7	Nerovnoměrná distribuce proudu	24
	4.8	Degradační mechanizmy u VRLA baterií	25
5.	Τe	epelné změny v olověném akumulátoru	
6.	Si	mulace distribuce proudu (statický stav)	
	6.1	Matematické modelování	
	6.2	Model článku s různými variantami zapojení proudových praporců	
	6.3	Srovnání naměřených a vypočtených hodnot	
7.	Si	mulace distribuce proudu v průběhu vybíjení	
	7.1	Výpočet vnitřního odporu	
	7.2	Algoritmus výpočtu distribuce proudu	
	7.3	Výsledky výpočtů distribuce proudu v průběhu vybíjení	43
	7.4	Závislosti minimálních a maximálních proudů	51
8.	Di	stribuce vnitřního odporu	54
	8.1	Výsledky výpočtů distribuce vnitřního odporu v průběhu vybíjení	54
	8.2	Závislosti minimálních a maximálních vnitřních odporů	62
9.	Di	istribuce náboje	65

9.1	Výsledky výpočtů distribuce náboje v průběhu vybíjení	65
9.2	Závislosti minimálních a maximálních hodnot náboje	73
10.	Distribuce ztrátového Výkonu	76
10.	1 Výsledky výpočtů distribuce ztrátového výkonu v průběhu vybíjení	76
10.	2 Závislosti minimálních a maximálních hodnot ztrátového výkonu	
11.	Závěr	
12.	Literatura	
13.	Seznam obrázků	94

1. ÚVOD

Neustálá snaha výrobců a vývojářů o zlepšování provozních parametrů olověných akumulátorů vede k neustálému zlepšování užitných vlastností baterií a prodlužování jejich životnosti. Jedna z metod, která vlastně vede k optimalizaci provozních parametrů je snaha o minimalizaci nerovnoměrnosti distribuce proudu po povrchu elektrod během vybíjení a nabíjení. Jednou z metod k nalezení řešení je nalezení optimálního rozložení proudových praporců, kterými do elektrod vstupuje a vystupuje elektrický proud.

Olověné akumulátory patří v současnosti k nejpoužívanějším zdrojům energie na celém světě. Jsou používány v širokém spektru různých aplikací s různými požadavky na jejich vlastnosti a pracovní cyklus.

Vzhledem k výhodám olověných baterií, jakými jsou poměrně dobrá dostupnost a cena vstupních materiálů (olovo, kyselina sírová), vysoké jmenovité napětí 2V oproti alternativním systémům, velká elektrochemická účinnost a životnost olověných baterií, se tyto elektrochemické zdroje používají zejména k aplikacím vyžadující střední a velké výkony elektrochemických zdrojů energie (elektrárny, průmyslové podniky, dopravní prostředky, elektrické vozíky, atd.).

Nevýhody olověných akumulátorů nejsou nikterak výrazné, nicméně musíme u nich počítat především s velkou hmotností olova a s tím související nižší měrnou energií. Proto se olověné akumulátory nehodí do mobilních zařízení (mobilní telefony, notebooky, satelitní technika, atd.) tedy všude tam kde vadí vysoká hmotnost baterie.

2. CÍLE PRÁCE

Tato práce se zabývá zlepšením užitných vlastností olověných akumulátorů se zaměřením na optimalizaci proudových praporců elektrod pomocí matematické modelace distribuce základních parametrů akumulátoru (proudu, vnitřního odporu, prošlého náboje a ztrátového výkonu) po povrchu standardních deskových elektrod olověného akumulátoru a to jak na počátku, tak v celém průběhu vybíjení.

První část práce je zaměřena na porovnání simulace distribuce proudu po povrchu elektrod s výsledky měření na drátovém modelu reprezentujícímu modelový článek olověného akumulátoru složený ze dvou deskových elektrod s různou konfigurací proudových praporců.

V další části práce je vyhodnoceno 7 variant článků s deskovými elektrodami lišících se polohou proudových praporců. Byla provedena matematická simulace proudu, vnitřního odporu a prošlého náboje v průběhu vybíjení od plně nabitého stavu až po úplné vybití článku olověného akumulátoru. Cílem práce bylo nalezení optimální konfigurace proudových praporců z hlediska rovnoměrnosti rozložení sledovaných parametrů během celého vybíjení.

K porovnání jednotlivých variant bylo použito vyhodnocení maximálních a minimálních hodnot sledovaných parametrů v průběhu celého vybíjení a zejména poměr maximálních a minimálních hodnot těchto parametrů. Z výsledných průběhů těchto parametrů bylo možno určit nejvýhodnější rozmístění proudových praporců elektrod olověných akumulátorů.

Výsledky měření jsou znázorněny ve formě 3D grafů, kde je zobrazen aktuální stav sledované veličiny v daném čase v průběhu vybíjení.

3. DOSAVADNÍ VÝVOJ OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

3.1 Princip činnosti olověného akumulátoru

Každý olověný akumulátor se skládá, nepočítáme-li konstrukční prvky, ze tří částí: kladné elektrody (s aktivní hmotou, polovodič oxidového typu PbO₂), záporné elektrody (houbovité olovo Pb) a vodivého elektrolytu (vodný roztok kyseliny sírové H₂SO₄) [1].

Kyselina sírová je ve vodném roztoku disociována z větší části na ionty HSO_4^- a menší části na ionty $SO_4^{2^-}$. Při vybíjení (3.1) vzniká na obou elektrodách síran olovnatý (PbSO₄) [2] podle rovnice:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$
(3.1)

Reakce na záporné elektrodě:

$$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^{-}$$
(3.2)

nebo také

$$Pb + HSO_4^{-} \rightarrow PbSO_4 + H^{+} + 2e^{-}$$
(3.3)

Reakce na kladné elektrodě

$$PbO_{2} + SO_{4}^{2-} + 4H^{+} + 2e^{-} \rightarrow PbSO_{4} + 2H_{2}O$$

$$(3.4)$$

nebo také

$$PbO_{2} + HSO_{4}^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} \rightarrow PbSO_{4} + 2H_{2}O$$

$$(3.5)$$

Při nabíjení olověného akumulátoru (3.1) probíhají reakce obráceně než při vybíjení.



Obr. 3.1: Schéma vybíjení a nabíjení olověného akumulátoru [2].

3.2 Rozdělení olověných akumulátorů podle použití a konstrukce

Olověné akumulátory můžeme rozdělit podle typu použití a konstrukce na startovací baterie, trakční baterie, staniční baterie a baterie v HEV a RAPS aplikacích.

Startovací baterie

Startovací baterie jsou určeny ke spouštění spalovacích motorů převážné většiny motorových vozidel. V těchto vozidlech baterie musí poskytnout krátký impulz poměrně velkého proudu, který je potřebný na nastartování vozidla a zároveň po delší dobu menší proud pro napájení jeho přidružených příslušenství. V tomto režimu zůstává baterie převážnou většinu svého života v nabitém stavu. Nabitý stav se udržuje pomocí alternátoru poháněného motorem během provozu vozidla. [3]

Z toho vyplývají hlavní požadavky na startovací baterie – velká kapacita pro malé vybíjecí proudy a velký výkon pro startovací pulzy velkého proudu.

Příklad startovací baterie je na obr 3.2. Jedná se o prizmatickou baterii složenou z šesti článků s plochými deskami zapojených v sérii. Každý z těchto článků obsahuje sadu, která se skládá z paralelně spojených kladných a záporných elektrod. Tyto elektrody jsou vzájemně odděleny separátory. Pozitivní elektroda je umístěna v obálkovém separátoru, který je opatřen vertikálními lamelami přiléhající k záporné elektrodě. Ty zajišťují snadnější odvod plynů vznikajících v prostoru mezi elektrodami během nabíjení akumulátoru.



Obr. 3.2 Automobilová startovací baterie.

Trakční baterie

Využití trakčních baterií je nejvíce pro zařízení určené k pohybu motorem (různé typy vozíků, skútrů, člunů a podobných elektrických vozidel). Velmi důležitý je vysoký počet nabíjecích a vybíjecích cyklů, a to při zachování rozumné životnosti. Tyto baterie podstupují hluboká vybití a opětná nabití v průběhu periody několika hodin. Mezi nejrozšířenějšími typy trakčních akumulátorů jsou akumulátory s kladnými elektrodami mřížkovými nebo trubkovými. Trubkové elektrody jsou sice dražší, ale vynahrazují to vyšší životností (nad 1000 cyklů).



Obr. 3.3 Trakční baterie, vlevo kladná trubková elektroda a vpravo záporná mřížková elektroda [4].

Staniční baterie

Mezi nejdůležitější funkce staničních baterií patří schopnost poskytnout elektrickou energii v době výpadku elektrické energie v průmyslových oblastech, kde je nutné zajistit nepřerušovanou dodávku elektrické energie. To platí zejména v nemocnicích, metru, na

železnicích, bankách, počítačových systémech, energetice, atd. Vzhledem k tomu, že tyto baterie jsou jen zřídka podrobovány vybíjení, je zde požadována vysoká spolehlivost a životnost v nabitém stavu, eventuelně v režimu trvalého dobíjení konstantním napětím 2,25 – 2,30 V na článek [5].



Obr. 3.4 Staniční baterie [6; 7].

Baterie v HEV a RAPS aplikacích

Baterie používané v hybridních elektrických vozidlech a v systémech vzdálené dodávky energie (v oblastech kde není pokrytí elektrickou sítí – ostrovní systémy) pracují převážnou většinu času ve stavu částečného nabití (vybití) blížící se 50 %. Z toho důvodu je zde požadavek na velkou životnost v tomto režimu provozu.

3.3 Bezúdržbové baterie

Poslední dobou se dostává do popředí snaha omezit údržbu baterií (dolévání destilované vody do elektrolytu) a také plynování během nabíjení. Z tohoto důvodu byla vyvinuta nová forma akumulátoru, takzvaný VRLA čili ventilem řízený olověný akumulátor [8].

VRLA baterie pracuje v režimu tzv. vnitřního kyslíkového cyklu popsaného níže, viz obr. 3.5.

Kyslík, který se uvolní na konci nabíjení na kladné elektrodě podle rovnice

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$$
 (3.6)

putuje k záporné elektrodě, kterou vybíjí podle rovnice:

$$Pb + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O$$
(3.7)

Zároveň probíhá nabíjení záporné elektrody podle rovnice

$$PbSO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Pb + H_2SO_4$$
(3.8)

Suma reakcí (3.6 - 3.8) je nulová, celá energie, která putuje do článku, se přeměňuje v teplo a způsobuje nárůst teploty.



Obr. 3.5 Schéma vnitřního kyslíkového cyklu ve VRLA článku [2].

Kyslíkový cyklus, který je popsán reakcemi (3.6 - 3.8), posouvá potenciál záporné elektrody k méně negativním hodnotám, a proto podstatně klesá rychlost vývoje vodíku na záporné elektrodě. Přetlakový ventil umístěný v horní části baterie umožní eventuelní únik plynů během nabíjení a zamezí tak nárůstu vysokého tlaku uvnitř baterie, z toho plyne název: 'ventilem řízený olověný akumulátor'.

Rychlost rekombinace kyslíku na záporné elektrodě je ovlivněna konstrukcí akumulátoru, nabíjecím režimem a také teplotou za provozu. Rychlost reakcí probíhajících při vybíjení se mění s tím, jak baterie dosahuje postupně plného nabití. Pokud je kyslíkový

cyklus příliš dominantní, nabíjecí proud může být spotřebováván tak, že záporná elektroda nikdy nedosáhne stavu plného nabití a postupně dojde k nevratné sulfataci.

Existují dva způsoby, jak umožnit transport plynu ve VRLA akumulátorech. Prvním způsobem je úprava elektrolytu do formy gelu, druhým způsobem je využití separátorů ze skelných vláken AGM, do kterých je nasáknut kapalný elektrolyt. Při nabíjení pak plyny putují puklinami v gelech nebo nezaplavenými kanálky v AGM separátorech.

Zgelování se provádí pomocí gelatizačního činidla. Tím je jemně namletý oxid křemičitý SiO₂ do podoby prášku. Primární částice tohoto oxidu vytvářejí spolu s elektrolytem trojrozměrnou strukturu na obr 3.6. Z počátku má tato směs nízkou viskozitu, která se postupem času začíná zvyšovat a z původně kapalného elektrolytu se stává pevný gel. Výhodou gelu je skutečnost, že brání rozvrstvení elektrolytu, čímž zabraňuje předčasné sulfataci spodních částí desek [2].

V porovnání s AGM bateriemi mají gelové baterie poněkud vyšší hodnotu vnitřního odporu, a proto se tento typ baterií nevyskytuje mezi startovacími bateriemi. Naopak výhodou těchto baterií je dlouhá životnost, velká spolehlivost a nízké samovybíjení.

V některých gelových bateriích se do elektrolytu navíc přidává kyselina fosforečná. Ta se adsorbuje na povrchu oxidu olovičitého, čímž ovlivní následný růst krystalu PbSO₄ při vybíjení. Kyselina fosforečná navíc brání vytváření pasivační vrstvy mezi mřížkou a kladnou aktivní hmotou. Vytváření této pasivační vrstvy výrazně zkracuje životnost baterie.



Obr. 3.6 Ilustrace tvorby gelového elektrolytu.

Dalším způsobem jak dosáhnout bezúdržbové baterie je AGM baterie, kde je elektrolyt pouze nasáklý v separátoru ze skelných vláken. Rozlišujeme dvě nejtypičtější konstrukce těchto baterií a jsou to baterie s plochými deskami a baterie se spirálově stočenými deskami.

Spirálová struktura desek těchto baterií umožňuje udržet separátor pod vysokou kompresí, tím se jednak sníží vnitřní odpor a navíc se výrazně zvýší životnost [9]. Tato struktura s velkým výkonem a aktivním povrchem elektrod se proto používá zejména ve startovacích bateriích.



Obr. 3.7 Model spirálové VRLA startovací baterie OPTIMA [10].

3.4 Složení olověného akumulátoru

Nejdůležitější prvky, ze kterých se skládá olověný akumulátor, jsou elektrody, separátory, elektrolyt, nádoba s víkem a pojistné ventily.

Elektrody se skládají z mřížky, na kterou je napastována aktivní hmota. Požadavky na mřížku jsou zejména mechanická odolnost, u mřížky kladné elektrody je to navíc

odolnost vůči korozi. Mřížka záporné elektrody oxidaci nepodléhá, její hlavní úkol je v udržení požadovaného množství aktivního materiálu (houbovité olovo). Pro výrobu mřížek se většinou používá olověných slitin (Pb - Ca nebo Pb - Sb, s příměsí aditiv jako Sn, Cd a Se), které zvyšují jejich odolnost proti korozi a zlepšují také mechanickou pevnost mřížek [11].

Záporné elektrody se vyrábějí pro všechny typy akumulátorů jako mřížkové a to buď odléváním, nebo válcováním a tažením mřížek z olověného pásu [12].

U kladných elektrod rozeznáváme několik typů konstrukce: velkopovrchové, mřížkové a trubkové.

Velkopovrchové elektrody mají obvykle tloušťku mezi 7 a 12 mm. Aktivní hmota těchto elektrod se vytváří na povrchu olověné desky při procesu formace ve zředěné kyselině sírové s přísadami oxidačních látek pro urychlení formace (např. chloristan draselný). Pro zvětšení aktivního povrchu elektrod obsahují tyto elektrody žebra. Aktivní hmota této elektrody tvoří 25 % hmotnosti, zbytek je olověná kostra. Tyto elektrody mají velkou životnost a používají se pro staniční aplikace.

Mřížkové elektrody se používají ve všech typech baterií. Nejtenčí s nejmenším vnitřním elektrickým odporem se používají k výrobě startovacích baterií. Tlustší elektrody mají vyšší životnost, ale větší odpor a proto se používají pro staniční a trakční aplikace.

Hlavním rysem trubkových elektrod je olověný hřeben, který je zasunut v separátoru ve tvaru trubic z textilních vláken, které jsou odolné proti působení kyseliny sírové. Aktivní hmota těchto elektrod se umísťuje mezi trny a separátorové trubice, které brání opadávání aktivní hmoty. Tím se zvyšuje životnost, která je dána pouze korozní odolností olověného hřebene. Protože tento typ elektrod má také vyšší odpor používá se zejména pro staniční a trakční aplikace [11].

Speciálním typem elektrod jsou bipolární elektrody. Charakteristickým rysem těchto elektrod je fakt, že obsahují z jedné strany kladnou aktivní hmotu a z druhé strany zápornou. Jedna taková elektroda tedy funguje jako kladná i záporná. Elektrody se v tomto typu baterie sestavují do série takovým způsobem, aby kladná aktivní hmota jedné z elektrod sousedila se zápornou hmotou následující elektrody, a to znamená, že levá strana jedné elektrody a pravá strana následující elektrody tvoří spolu s elektrolytem samostatný článek. Elektrolyt každého z takovýchto článků musí být ovšem od elektrolytu sousedního článku oddělen, aby nedošlo k mezičlánkovému zkratu. Krajní elektrody v této sestavě

nejsou bipolární a mají polaritu podle toho, s jakou stranou bipolární elektrody sousedí [13].

Další variantou jsou spirálové elektrody, které byly popsány výše.

Poslední používanou variantou jsou diskové elektrody. Ty jsou kruhového tvaru, z jedné strany vyduté jako disk. U těchto elektrod se tlak aktivní hmoty na mřížku, který se mění během vybíjení a nabíjení baterie, rozkládá rovnoměrně do diskové mřížky. Tím se zamezí nerovnoměrnému rozložení tlaku aktivní hmoty a omezí se tak deformace mřížek. Tím se zvyšuje životnost takovýchto baterií [2]. Vzhledem k vyššímu vnitřnímu odporu se tento typ baterií používá ve trakčních a staničních aplikacích. Schéma diskového akumulátoru je na obr. 3.8.



Obr. 3.8 Schéma akumulátoru s diskovými elektrodami

Zdrojem aktivního materiálu je olověný prach (PbO), který se nanáší na mřížku kladné a záporné elektrody ve formě pasty. Tento materiál se pak při formaci přemění oxid olovičitý na kladné elektrodě a na olovo na záporné elektrodě. Pasta obsahuje kromě PbO (84 %) ještě H₂SO₄ (5 %), vodu (9 %) a některé další příměsi (borosilikát, vanisperze). Do záporné aktivní hmoty se navíc ještě přidávají expandéry (síran barnatý) a uhlík.

Separátory slouží k elektrickému oddělení elektrod a umožňují snadný průchod iontů HSO_4^- a $SO_4^{2^-}$. Měly by mít pokud možno co nejmenší elektrický odpor, měly by zabraňovat průchodu uvolněných částic aktivní hmoty k sousední elektrodě.

Mezi nejlevnější separátory patří celulózové impregnované fenolformaldehydovou pryskyřicí. Nevýhoda u těchto separátorů je nízká životnost, způsobená degradací celulózových vláken v prostředí kyseliny sírové.

Mezi další typy separátorů patří separátory z porézní pryže, z mikroporézního polyetylénu nebo eventuelně polyvinylchloridu. Tloušťky těchto separátorů se pohybují v desetinách milimetru, velikost pórů se pohybuje od desetin do jednotek mikrometrů. Jejich výhodou je dlouhá životnost a malá stlačitelnost.

Speciálním typem polyetylenového separátoru je elektrolyt zgelující separátor (AJS). Tento separátor je složen z mikroporézního polyethylenu s vysokou molekulární hmotností, v jehož pórech je určité množství částeček SiO₂. Střední velikost pórů těchto separátorů je asi 0,2 μ m, což je mnohem méně než u separátorů ze skelných vláken. Přitom porozita těchto separátorů se pohybuje nad 80 % [2].

Mezi nejčastěji používané separátory v bezúdržbových akumulátorech patří vysoce porézní separátory ze skelných vláken. Nevýhodou těchto separátorů je velká kompresibilita. Nedostatečně tak brání v expanzi aktivních hmot. Tyto separátory mají vysokou porozitu nad 90 %. Střední velikost pórů skelných vláken v těchto separátorech je několik µm. Tyto separátory mají velmi nízký elektrický odpor, a proto se často používají ve startovacích bateriích [14].

Elektrolyt bývá nejčastěji vodný roztok H_2SO_4 . Jde o kapalinu, do které jsou ponořené elektrody. V bezúdržbových bateriích bývá buď zahuštěn do podoby gelu, nebo kompletně absorbován v separátorech ze skelných vláken.

Nádoba olověné baterie musí být vyrobena z materiálů, které dlouhodobě snáší namáhání způsobené tíhou vnitřních částí baterie a také možné zvýšení tlaku plynů vznikajících při nabíjení. Nejčastější materiály používané pro nádoby jsou polypropylen, kopolymery polyolefinů, polyvinylchlorid nebo pevná pryž.

Pojistné ventily, které bývají umístěné v horní části baterie (ve víku) slouží k odvodu plynů vznikajících při nabíjení. V zaplavených systémech slouží ventilační otvory pro doplňování destilované vody do elektrolytu.

4. DEGRADAČNÍ MECHANIZMY

Snaha o vylepšení užitných vlastností olověných akumulátorů vede výzkumníky nejprve k identifikaci a pochopení rozličných degradačních mechanismů. Poté je možno různými způsoby tyto degradační jevy omezit nebo alespoň zpomalit. Navíc jednotlivé degradační mechanismy se liší podle typu olověného akumulátoru a způsobu jeho používání (cyklování).

Konvenční olověné baterie (baterie s volným přebytkem elektrolytu) mají omezenou životnost kvůli následujícím typům degradačních mechanismů [15; 16]:

4.1 Koroze mřížky kladné elektrody

Během nabíjení mřížka kladné elektrody podléhá oxidaci (korozi), kterou ovlivňuje její chemické složení a struktura, dále také velikost potenciálu kladné elektrody, a v neposlední řadě také koncentrace elektrolytu a teplota článku [17; 18]. Protože produkty tohoto oxidačního procesu mají větší elektrický odpor než původní mřížka, následkem koroze se snižuje výkon baterie [19; 20]. Jedná se o častou příčinu ukončení života konvenčních olověných baterií. Po dlouhodobém cyklování dochází vlivem koroze k úplnému proformování mřížky, což má za následek její rozpad.

Korozí mřížky kladné elektrody můžeme omezit úpravou nabíjecího režimu (nabíjení s napěťovým omezením), a použitím vhodných slitin pro výrobu mřížky [21; 22].

4.2 Sulfatace

Při provozu olověných akumulátorů rozeznáváme 2 typy sulfatace: vratnou a nevratnou. K vratné sulfataci dochází při každém vybíjení olověného akumulátoru, kdy na obou deskách vznikají krystaly síranu olovnatého jako produkt vybíjecí reakce. Tyto krystaly se při nabíjení opět transformují na oxid olovičitý na kladné elektrodě a olovo na záporné elektrodě. K nevratné sulfataci dochází při dlouhodobém stání akumulátoru ve vybitém stavu, ve spodních částech desek při stratifikaci elektrolytu a při obnažení desek po úbytku elektrolytu v baterii. Během této nevratné sulfatace dojde k transformaci malých

dobře rozpustných krystalů síranu olovnatého ve velké krystaly viditelné na obr. 4.1, které se rozpouští velmi obtížně, způsobují nárůst vnitřního odporu a pokles kapacity baterie.



Obr. 4.1 Ukázka sulfatace kladné aktivní hmoty (fotografie z laserového optického fotomikroskopu LEXT)

4.3 Opadávání kladné aktivní hmoty

V závěrečných fázích nabíjení olověného akumulátoru zejména v režimu nabíjení konstantním proudem dochází k výraznému plynování obou elektrod, přičemž na kladné elektrodě se uvolňuje kyslík a na záporné elektrodě vodík. Kyslík uvolňovaný na aktivní hmotě strhává částečky aktivní hmoty, které následně padají do spodní části baterie do části kalového prostoru. Dále se nezúčastňují chemických reakcí, způsobují pokles kapacity a zvyšují nebezpečí zkratu.

K potlačení opadávání aktivní hmoty je třeba použít separátor odolný vůči kompresi a elektrody spolu se separátorem podrobit dostatečnému přítlaku, který znemožní aktivní hmotě opustit reakční prostor.

4.4 Expanze kladné elektrody

Během cyklování olověné baterie dochází k postupné expanzi kladné aktivní hmoty. Produkt vybíjecí reakce $PbSO_4$ má větší objem než původní aktivní hmota PbO_2 . Tyto cyklické změny objemu vedou ke změně struktury kladné aktivní hmoty, její objem roste a může způsobit separaci částeček aktivní hmoty, což vede k zvýšení vnitřního odporu a k poklesu kapacity [23].

K omezení expanze kladné aktivní hmoty je třeba použít separátor odolný vůči kompresi a elektrody spolu se separátorem podrobit dostatečnému přítlaku. Podle našich výzkumů [9] k potlačení expanze kladné aktivní hmoty postačí přítlak o velikosti 4 N/cm².

4.5 Vysoušení elektrolytu

Během přebíjení a při provozu baterie ve zvýšených teplotách dochází k úbytku vody v elektrolytu a to přirozeným odparem (zvýšená teplota) nebo plynováním (přebíjení). Důsledkem bývá obnažení desek, zvýšená sulfatace (vlivem vyšší hustoty elektrolytu). Oba tyto mechanizmy způsobí růst vnitřního odporu a pokles kapacity.

Úbytek vody v elektrolytu je třeba řešit doplňováním destilované vody do baterie.

4.6 Stratifikace elektrolytu

Při cyklickém provozu olověné baterie dochází k postupnému rozvrstvení elektrolytu, kdy v nejspodnější části článku se soustředí elektrolyt s největší hustotou a naopak v horní části článku elektrolyt s nejnižší hustotou. Tato stratifikace způsobuje sulfataci spodních částí desek a nerovnoměrné vytěžování aktivních hmot obou elektrod.

Stratifikaci elektrolytu můžeme omezit pomocí přebíjení baterie, kdy bublinky plynu unikající z elektrod pomáhají promíchávat rozvrstvený elektrolyt.

4.7 Nerovnoměrná distribuce proudu

Nerovnoměrná distribuce proudu po povrchu elektrod plynoucí z konstrukční geometrie článku a rozložení proudových praporců způsobuje nerovnoměrné vytěžování

aktivních hmot obou elektrod. To se odráží v urychlování degradačních mechanizmů a způsobuje pokles kapacity a snížení životnosti olověné baterie.

Omezit nerovnoměrnou distribuci proudu lze pomocí optimalizace rozložení proudových praporců, eventuelně úpravou konstrukce desek.

4.8 Degradační mechanizmy u VRLA baterií

Degradační mechanismy u VRLA baterií se oproti zaplaveným akumulátorům odlišují.

Expanze kladné elektrody je řešena například v spirálovém typu baterie. Úpravou konstrukce, kdy elektrody jsou smotány spolu se separátorem do podoby spirály, byla omezena expanze kladné aktivní hmoty. Tato konstrukce umožňuje mít elektrody pod trvalou kompresí.

K vysychání elektrolytu prakticky nedochází díky nastartovanému kyslíkovému cyklu.

Naopak kyslíkový cyklus může způsobit neúplné nabíjení záporné elektrody s následnou sulfatací záporné aktivní hmoty.

Vlivem malého množství elektrolytu, který je kompletně absorbován v separátoru, nedochází ani k stratifikaci elektrolytu [24].

Vlivem jen malého množství elektrolytu obsaženého v separátorech VRLA baterií a vlivem kyslíkového cyklu, ke kterému dochází v těchto systémech při nabíjení, může dojít při nevhodném nabíjecím režimu k prudkému zvýšení teploty baterie (tzv. "thermal runaway"). Vysoké teploty můžou poškodit baterii. Dochází k urychlenému odparu vody v elektrolytu s následnou sulfatací desek, což způsobí zvýšení vnitřního odporu, prudkému poklesu kapacity a životnosti baterie [25].

VRLA baterie podléhají nejčastěji třem typům degradačních mechanismů, které způsobují předčasnou ztrátu kapacity (PCL - Premature Capacity Loss) [26].

PCL 1 vzniká vytvořením izolační vrstvy mezi mřížkou a kladnou aktivní hmotou. Tento problém vznikal zejména u kolektorů z čistého olova. Používáním slitin olova s vápníkem a cínem se podařilo tento problém vyřešit [27]. PCL 2 vzniká vzájemnou izolací původně spojených částeček PbO_2 v aktivní hmotě kladné elektrody během cyklování VRLA baterií. Tyto částečky poté nevratně sulfatují. Tento problém se podařilo vyřešit použitím dostatečné komprese desek (4 N/cm²) v kombinaci s použitím nestlačitelného separátoru [28].

PCL 3 má původ v sulfataci záporné aktivní hmoty. Je to nejčastější důvod ukončení životnosti baterií pracujících v hybridních elektrických vozidlech a systémech vzdálené dodávky elektrické energie. V těchto aplikacích se baterie používá ve stavu částečného nabití okolo 50 % [2]. Pokud kyslíkový cyklus vznikající při nabíjení převede velkou část nabíjecího proudu na teplo, dojde ke zvýšené sulfataci záporných elektrod. Vzhledem k tomu, že za provozu tohoto typu baterie nedochází k plnému nabití, krystaly síranu olovnatého přítomné v pórech záporné aktivní hmoty se transformují. Postupně rostou ve velké krystaly zaplňující póry aktivní hmoty a zvyšují vnitřní odpor baterie. Sulfatace záporné elektrody způsobuje při nabíjení vzrůst napětí, který znesnadňuje nabíjecí reakci.



Obr. 4.2 Tři typy předčasné ztráty kapacity (PCL) v aplikacích s hlubokým cyklováním.

Většinu těchto degradačních mechanismů urychluje nerovnoměrná distribuce proudu po povrchu desek olověného akumulátoru, při které jsou některé části desek vytěžovány více než jiné.

Proto se v poslední době výzkum v této oblasti zaměřil na minimalizaci jednotlivých degradačních mechanismů pomocí optimalizace distribuce proudu po povrchu elektrod olověného akumulátoru [2].

Doposud známé a ve světě publikované jsou výpočty distribuce proudu po povrchu elektrod. Byly prezentovány ve formě 3-D grafů v průběhu celého vybíjení. Z této práce vyplývá, že na počátku vybíjení jsou nejvíce vytěžovány oblasti nejblíže proudovým praporcům. Proto tyto oblasti dosáhnou vybitého stavu nejrychleji a klesá v těchto oblastech lokální hodnota vybíjecího proudu. Protože celkový vybíjecí proud zůstává konstantní, pokles lokálního proudu v těchto oblastech vede zejména v posledních fázích vybíjení ke vzrůstu proudu v dalších oblastech elektrody, původně méně proudově zatížených.

5. TEPELNÉ ZMĚNY V OLOVĚNÉM AKUMULÁTORU

Změny tepla během vybíjení v olověném akumulátoru jsou převážně ovlivněny konstrukcí článku, režimy cyklování, okolním prostředím a mají vliv na různé parametry jako je kapacita, životnost, vnitřní odpor, atd.

Tepelné změny v článcích olověných akumulátorů byly rozebírány několika autory často s protichůdnými výsledky [29; 30; 31; 32; 33; 34; 35]. Do výpočtu je nutno zahrnout všechny druhy tepel, které se na oteplení nebo ochlazení článků podílejí. Jde především o teplo, které vzniká elektrochemickými reakcemi, Jouleovo ztrátové teplo vznikající ohmickými a polarizačními ztrátami a teplo vyměňované s okolním prostředím.

$$Q = Q_R + Q_J + Q_Z \qquad [J] \qquad (5.1)$$

Při výpočtu tepla vznikající elektrochemickými reakcemi je nutno znát změnu entropie reakce ΔS [Jmol⁻¹K⁻¹], tj. rozdíl entropie produktů a reaktantů vstupující do reakce. Entropie reakce vyjadřuje energetický zisk nebo ztrátu spojenou s elektrochemickou reakcí.

Teplo vzniklé nebo spotřebované elektrochemickou reakcí se spočítá podle vzorce:

$$Q_R = -\frac{T\Delta S}{nF} It \tag{5.2}$$

přičemž *T* je teplota [K], *n* - počet elektronů vyměněných během reakce, *F* - Faradayova konstanta (96485 Asmol⁻¹), *I* - elektrický proud [A], *t* - vybíjecí čas [s].

T je reverzibilní tepelný účinek a představuje výměnu tepla s okolím během elektrochemické reakce.

Jouleovo ztrátové teplo je úměrné změně napětí způsobené průchodem proudu ať už nabíjecího nebo vybíjecího a podle rovnice:

$$Q_{J} = \Delta UIt = (U - U^{0})It = (\eta_{+} - \eta_{-})It$$
(5.3)

kde U je aktuální napětí při nabíjení nebo při vybíjení a U^0 je napětí při stání, η_+ a η_- - polarizace kladné a záporné elektrody [V].

Při vybíjení se Jouleovo ztrátové teplo počítá podle vztahu:

$$Q_J = RI^2 t = P_Z t \tag{5.4}$$

kde *R* - vnitřní odpor článku [Ω] a *P*_Z je ztrátový výkon [W].

Vnitřní odpor v olověném akumulátoru má velikost desetin až tisícin Ω . Mění se, ze změnou teploty, hustoty elektrolytu, aktuálnímu stavu vybití nebo nabití [36]. Při vybíjení exponenciálně roste na několikanásobek své hodnoty v nabitém stavu. Zvýšením teploty baterie o 1 K se jeho hodnota sníží asi o 0,4 %. Změna vnitřního odporu je dána zejména tvorbou a transformací aktivních hmot v jednotlivých elektrodách, ke které dochází během cyklování baterie. Tento průběh ovlivňuje také velikost vybíjecího (nabíjecího) proudu, což ovlivní jak tvar, tak velikost a polohu vznikajících částeček aktivní hmoty (Pb, PbO₂ a PbSO₄).

Při kontaktu s okolním prostředím můžeme rozdělit tepelné ztráty na několik skupin [29]:

1. Ztráty tepla vyzařováním (radiací):

Tyto ztráty se šíří ve všech prostředích a lze je vypočíst z rovnice:

$$Q_{ZR} = S\varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4)t \tag{5.5}$$

kde *S* - plocha, která emituje záření $[m^2]$, ε - Stefan-Boltzmannova konstanta (5,67.10⁻⁸ Wm⁻²K⁻⁴), σ - emisní poměr, *T* - aktuální teplota článku [K], *T*₀ - teplota okolí [K], *t* - čas [s].

2. Ztráty tepla vedením (kondukcí):

Tyto ztráty se šíří v pevných látkách a lze je vypočíst z rovnice:

$$Q_{ZV} = S\lambda \frac{\Delta T}{d}t$$
(5.6)

kde *S* - plocha, přes kterou se ztrácí teplo vedením $[m^2]$, λ - měrná tepelná vodivost materiálu $[Wm^{-1}K^{-1}]$, ΔT - rozdíl aktuální teploty a teploty okolí [K], *d* - tloušťka materiálu [m].

3. Ztráty tepla prouděním (konvekcí):

Tyto ztráty se šíří v tekutinách a lze je vypočíst z rovnice:

 $Q_{ZV} = hS\Delta Tt \tag{5.7}$

kde *h* - koeficient konvekčního přenosu tepla [$Wm^{-2}K^{-1}$], *S* - plocha, přes kterou se ztrácí teplo prouděním [m^{2}].

Změnu teploty článku lze vypočítat z celkového tepla, které článek přijme nebo vydá podle vzorce:

$$\Delta T = \frac{Q}{m \cdot c} \tag{5.8}$$

kde *m* - hmotnost článku [kg] a *c* - měrná tepelná kapacita [Jkg⁻¹K⁻¹].

6. SIMULACE DISTRIBUCE PROUDU (STATICKÝ STAV)

Je všeobecně známo, že vlastnosti libovolného elektrochemického zdroje proudu jsou kromě jiného nepříznivě ovlivňovány nerovnoměrnou distribucí proudu po povrchu elektrody. Ta je v důsledku ohmických ztrát obecně tím méně rovnoměrná, čím vyšší je rychlost vybíjení a čím větší elektrody jsou [37; 38]. Výrobci se snaží toto nerovnoměrné proudové zatížení elektrod eliminovat vhodnou konstrukcí kolektorů, přičemž vlastní konstrukce většinou vychází z praxe bez ověření výsledného proudového rozložení. Vhodnost, nebo nevhodnost daného tvaru kolektoru se snaží prokázat tato práce, která na základě matematického modelování (s vyžitím programu ANSYS) zjišťuje skutečné proudové rozložení po povrchu kolektoru [39].

Výkon olověných baterií může být nepříznivě ovlivněn nerovnoměrným rozložením proudu po povrchu desky. Zjednodušená teorie tohoto jevu, který zhoršuje využívání aktivní hmoty, byla předložena v práci Dasoyana a Agufa [40]. Několik odborníků pro tento účel vyvinulo matematické metody [41; 42; 43]. Ukázali jsme [44], že článek olověného akumulátoru může být modelován na elektrickém náhradním obvodu, který je složen ze dvou standardních olověných desek vzájemně paralelně propojených systémem tenkých odporových drátů. Ty byly navrženy tak, aby představovaly součet ohmického odporu elektrolytu, aktivní hmoty a polarizačního odporu. Proud procházející každým z drátů je určen z měření potenciálů mezi konci jednotlivých drátů, které spojují kladnou a zápornou desku olověného akumulátoru. Tato přibližná metoda slouží k získání informací o vlivu polohy proudových praporců. Pro získání informací o distribuci proudu během vybíjení je nutné použít vhodnější matematické metody.

6.1 Matematické modelování

Matematické modelování distribuce proudu bylo založeno na elektrickém ekvivalentním obvodu podobnému tomu, který byl použit v literatuře [42; 43]. Náhled obvodu je uveden na Obr. 6.1. Předpokládá se, že pozitivní a negativní mřížky mají stejný počet elementů a vzájemně si geometricky odpovídají.

Uzly jsou označeny černými body. Ohmický odpor z vodorovných a svislých členů sítě se označují jako R_x a R_y a vnitřní odpor elementární části elektrodového systému se

označuje jako R_v s indexem k, k + 1, atd. Podobně elektrodové potenciály v uzlech jsou označovány jako V nebo W s indexem k, k + 1, atd., a proudy tekoucí přes vnitřní odpory I_k , I_{k+1} . To znamená, že systém elektrod může být vytvořen kombinací trojrozměrné sítě znázorněné na Obr. 6.1.



Obr. 6.1 Náhradní schéma odporové sítě.

Byly změřeny velikosti jednotlivých odporových úseků mřížky kladné a záporné elektrody včetně okrajů elektrod a odporů úseků mezi mřížkami reprezentující úsek vnitřního odporu - viz tab. 6.1. Tím pádem už můžeme vytvořit náhradní model odporové sítě.

Odpory kladné a záporné mřížky	Odpory okraje mřížky	Odpor mezi mřížkami
		na počátku vybíjení
$R_x = 1,6125 \text{ m}\Omega$	$R_x^{o} = 0,5375 \text{ m}\Omega$	$Rv_k = 0,32 \text{ m}\Omega$
$R_y = 0,5375 \text{ m}\Omega$	$R_y^o = 0,3583 \text{ m}\Omega$	

Tab. 6.1 Hodnoty velikosti jednotlivých úseků odporové sítě.

Budeme hledat distribuci potenciálů v uzlech a proudů I_k tekoucích mezi jednotlivými úseky elektrod za předpokladu, že všechny úseky vnitřního odporu jsou konstantní. Přechodové procesy doprovázející zapnutí proudu a výsledný efekt teploty budou zanedbávány. Řešení tohoto problému lze nalézt pomocí prvního a druhého Kirchhoffova zákona:

Aplikací těchto zákonů na celý ekvivalentní obvod, získáváme systém lineárních rovnic, jejichž řešení nám dává hledanou distribuci potenciálů a proudů. Toto řešení platí samozřejmě pouze krátce po zapnutí proudu, když vnitřní odpor systému elektrod lze považovat za konstantní. Pokud je známá závislost vnitřního odporu R_v na čase nebo lépe na prošlém náboji, je také možné najít distribuce potenciálů a proudů jako funkce času.

Před provedenou simulací bylo provedeno měření distribuce proudu na reálném modelu, viz obr 6.1. Jednotlivé úseky odporů byly shodné s výpočtovým modelem.

Celkem model obsahoval v matici 9 x 21 elementů reprezentující úseky vnitřního odporu, čili celkem 189 elementů. Vybíjecí proud byl nastaven na 2 A, tím pádem průměrná hodnota proudu jednoho elementu byla 10,5 mA.

6.2 Model článku s různými variantami zapojení proudových praporců

Pro ověření správnosti simulace byl sestaven reálný model článku s možností zapojení různých variant vstupních a výstupních proudových praporců na obou deskách článku. Model byl sestaven ze dvou standardních deskových mřížek z olověné slitiny. Obě mřížky jsou vzájemně spojeny celkem 189 odporovými vodiči o jednotkové velikosti odporu 0,32 Ω . Celkový odpor tohoto modelu byl 1,7 m Ω . Odporová matice má 9 řádků a 21 sloupců, což odpovídá rozdělení ok v použité mřížce. Zleva je vidět na obr fotografie reálného modelu a vpravo schematický nákres s názvy praporců (A, B, C, D, E, F, G a S). Na tomto modelu bylo naměřeno proudové rozložení u všech šesti sledovaných variant. Mezi proudové praporce byl přiveden proud 2A a měřen úbytek napětí. Výsledný proud byl spočten podle rovnice (Ohmova zákona):

$$I = U \cdot R \tag{6.1}$$

Výsledné rozložení proudu po povrchu elektrod bylo vyneseno do 3D grafů a srovnáno s hodnotami vypočtenými z matematického modelu.



Obr. 6.2 Drátový model olověného akumulátoru na levé straně, a na pravé značení a rozložení proudových praporců.

Výsledky matematického modelování rozložení proudu v článku na začátku vybíjení jsou prezentovány ve formě 3D grafů na pravé straně obr. 6.3 a 6.4. Pro srovnání výsledky měření na reálném modelu jsou uvedeny ve stejné podobě na levé straně obr. 6.3 a 6.4. Schémata ukazují šest variant elektrod lišících se umístěním proudových praporců, jak je znázorněno v tab. 1, která shrnuje hodnoty maximálních (I_{max}) a minimálních (I_{min}) proudů tekoucích mezi protilehlými uzly. Poměr I_{max}/I_{min} lze považovat za měřítko nerovnoměrnosti rozložení proudu [39].



Obr. 6.3 3-D diagramy distribuce proudu po povrchu elektrod pro variantu A–C, B–B a A-C (viz tabulka 6.2).



Obr. 6.4 3-D diagramy distribuce proudu po povrchu elektrod pro variantu A–D, B–E a S-S (viz tabulka 6.2).
6.3 Srovnání naměřených a vypočtených hodnot

Nejvyšší nerovnoměrnost lze pozorovat u varianty A-A a B-B. To je z důvodů, že oblasti s nejvyšším nárůstem potenciálu jsou proti sobě. Varianta A-C, která je velmi často používána ve SLI bateriích vychází s mnohem lepšími výsledky. Varianty A-D a B-E, kde jsou oblasti s nejvyšším a nejnižším nárůstem potenciálu jsou proti sobě, dosahují ještě lepších výsledků, ale vedou ke komplikacím v konstrukci baterie. Varianta S-S, kde proudové praporce jsou umístěné po celé boční straně má nejnižší stupeň nerovnoměrnosti distribuce proudu [44]. Podle teorie a výpočtů pro tento případ proud dosáhne své minimální hodnoty někde ve střední oblasti desek.

Rozdíl mezi grafy variant B-E a S-S je způsoben tím, pokud pomineme různé orientace proudových praporců v prostoru, že vliv nehomogenního elektrického pole v mřížce ve variantě B-E byl do značné míry potlačen rozšířenými měděnými praporci po celé boční straně mřížky ve variantě S-S. Relativní pozice proudového minima je nicméně stejná v obou případech, protože vodivost mřížky je také shodná.

Je zajímavé, že poněkud podobný nápad byl využit Lamem a spolupracovníky [14] v pokročilém designu VRLA baterií pro hybridní elektrická vozidla. Jejich baterie má proudové praporce v horní a dolní části každé z kladných a záporných desek. Pomocí této konstrukce by bylo možné snížit provozní teplotu, zvýšit využití aktivní hmoty (tj. zvýšit kapacitu) a prodloužit životnost baterie. Distribuce proudu po povrchu desky může být ještě o něco rovnoměrnější než ve variantě S-S. To proto, že je zde dvakrát tolik proudových praporců.

Distribuce proudu po povrchu desek elektrod měřená na modelu je v dobré shodě s navrženou výpočetní metodou. Umístění rozšířených proudových praporců na protějších koncích kladné a záporné desky vede ke značné rovnoměrnosti distribuce proudu (varianta S-S) ve srovnání s obvyklou geometrií (varianta A-C).

Varianta	Zobrazení	Hodnoty	I _{max} [mA]	I _{min} [mA]	I_{max}/I_{min}
A-A		naměřené	22,8	6,9	3,30
		vypočítáné	26,1	7,6	3,45
В-В		naměřené	22,1	7,2	3,07
		vypočítáné	23,0	7,6	3,03
A-C		naměřené	17,2	6,9	2,49
		vypočítáné	18,2	7,9	2,32
A-D		naměřené	16,3	8,8	1,85
		vypočítáné	16,8	9,5	1,78
B-E		naměřené	15,4	8,9	1,73
		vypočítáné	15,3	9,5	1,60
S-S		naměřené	11,8	9,4	1,25
		vypočítáné	11,5	9,9	1,16

Tab. 6.2 Charakteristiky variant systému elektrod s různým rozmístěním proudových praporců. I_{max} a I_{min} označují maximální a minimální proudy mezi protilehlými uzly naměřených u modelu (horní hodnota) a vypočítaných matematickým modelováním (dolní hodnota). I_{max}/I_{min} určuje stupeň rovnoměrnosti distribuce proudu jednotlivých variant.

7. SIMULACE DISTRIBUCE PROUDU V PRŮBĚHU VYBÍJENÍ

Předchozí kapitola byla věnována distribuci proudu po povrchu elektrod olověného akumulátoru pro různé varianty vstupních proudových praporců krátce po začátku vybíjení. Užitá metoda založená na matematickém výpočtu na ekvivalentním elektrickém obvodu (obr. 6.1) mohla být s úspěchem aplikována pro případ, kdy elektrody jsou vybíjeny konstantním proudem, způsobujícím v průběhu vybíjení změny ve vnitřním odporu článků.

7.1 Výpočet vnitřního odporu

Změna vnitřních odporů Rv_k mezi jednotlivými základními elementy elektrod je v průběhu vybíjení funkcí procházejícího proudu *I* a prošlého náboje *Q*. Přesný průběh změn vnitřního odporu v průběhu vybíjení byl zjišťován na pokusném laboratorním článku pro různé vybíjecí proudy. Hodnoty vnitřního odporu Rv_k jednotlivých elementů článku zahrnující odpor elektrolytu, kontaktní odpor mezi mřížkou a aktivní hmotou, odpor aktivní hmoty a polarizační odpor byly proloženy náhradní matematickou exponenciální funkcí pomocí metody nejmenších čtverců:

$$Rv_k = 0.32 + 4.2 \cdot Q + 2.6 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(730 \cdot Q + 100 \cdot I - 14)$$
(7.1)

Závislost vnitřního odporu elementu článku $R_{\nu k}$ na prošlém náboji Q pro různé vybíjecí proudy je znázorněna na obr. 6.1. Je zřejmé, že nejvýznamnější nárůst odporu nastává v závěru vybíjení. Velmi podobné chování bylo pozorováno Winselem a spolupracovníky [45; 46], kteří měřili součet kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty a Hollenkampem [22], který studoval odpor mezi mřížkou a aktivní hmotou. Exponenciální závislost odporu na stupni vybití bylo také zjištěno Bouetem [47]. Je také zřejmé, že vzrůst odporu se objevuje při vyšších proudech (obr. 7.1). Toto může být způsobeno tím, že distribuce proudu v aktivní hmotě se stává více nerovnoměrnou při vyšších proudech, které způsobují přednostní vybíjení vnějších vrstev aktivní hmoty. Odpor této vrstvy roste mnohem více a tento efekt je odražen v chování hodnot $R_{\nu k}$.



Obr. 7.1 Závislost vnitřního odporu elementu mřížky v průběhu vybíjení pro různé velikosti vybíjecího proudu.

U kladné elektrody vodivost aktivní hmoty přispívá k vodivosti mřížky jen minimálně. Avšak u záporné elektrody je vodivost aktivní elektrody srovnatelná s vodivostí mřížky a proto je nutno ji brát při výpočtech v úvahu.

Záporná elektroda obsahuje vertikální úsek aktivní hmoty délky *a* a šířky *b* a vrstvu aktivní hmoty tloušťky *d* o měrné vodivosti σ [Ω^{-1} cm⁻¹]. Vodivost vertikálního úseku aktivní hmoty G_{va} [Ω] je dána:

$$G_{va} = \sigma \cdot d \cdot \frac{b}{a} \tag{7.2}$$

Tato rovnice může být přiřazena každému vertikálnímu úseku záporné aktivní hmoty, kromě krajního úseku, kterému přísluší polovina úseku b/2. Pokud je vodivost vertikálního úseku mřížky G_{vm} , pak můžeme psát celkovou vodivost úseku mřížky a aktivní hmoty G_v :

$$G_{v} = G_{vm} + G_{va} = G_{va} + \sigma \cdot d \cdot \frac{b}{a}$$
(7.3)

Podobně můžeme popsat horizontální úsek aktivní hmoty G_{ha} o tloušť ce d, délce a a šířce b.

$$G_{ha} = \sigma \cdot d \cdot \frac{a}{b} \tag{7.4}$$

Tato rovnice může být přiřazena každému horizontálnímu úseku záporné aktivní hmoty, kromě krajního úseku, kterému přísluší polovina úseku a/2. Pokud je vodivost horizontálního úseku mřížky G_{hm} , pak můžeme psát celkovou vodivost úseku mřížky a aktivní hmoty G_h :

$$G_h = G_{hm} + G_{ha} = G_{ha} + \sigma \cdot d \cdot \frac{a}{b}$$
(7.5)

Při výpočtech byly použity následující rozměry úseků: a = 0,5 cm, b = 1,5 cm, d = 0,1 cm, $\sigma = 2000 \ \Omega^{-1}$ cm⁻¹. Vodivost záporné aktivní hmoty σ byla vzata z [42]. Vodivostí úseků mřížky byly: $G_{vm} = 930$ S a $G_{hm} = 310$ S. V souladu s prací [48] klesá vodivost záporné aktivní hmoty během vybíjení prakticky lineárně s nábojem Q. Konečná hodnota vodivostí jednotlivých úseků odpovídá 0,4 násobku jejich počáteční hodnoty. Průměrná hodnota prošlého náboje na konci vybíjení příslušející jednomu úseku odpovídá cca 0,035 Ah. Po dosazení hodnot rozměrů jednotlivých úseků a měrné vodivosti záporné aktivní hmoty do rovnic (7.6) a (7.7) dostáváme konečné rovnice:

$$G_{v} = 1530 - 10286Q \tag{7.6}$$

$$G_h = 376,67 - 1142,9Q \tag{7.7}$$

Závislost odporu jednotlivých úseků na prošlém náboji Q nám pak vyjde:

$$R_x^- = \left(\frac{0.5}{376,67 - 1142,9Q_k}\right) \tag{7.8}$$

$$R_x^- = \left(\frac{0.5}{376,67 - 1142,9Q_k}\right) \tag{7.9}$$

Podle obr. 6.1 odpor horizontálního úseku R_h odpovídá dvojnásobku odporu R_x a odpor vertikálního úseku R_v odpovídá dvojnásobku odporu R_y . Odpory jednotlivých úseků záporné elektrody se nyní liší od odporů kladné elektrody a mají na počátku vybíjení velikost $R_x^- = 1,327$ m Ω a $R_y^- = 0,327$ m Ω . Vertikální a horizontální úseky kladné

elektrody mají stejnou velikost jako při výpočtech distribuce proudu ve statickém stavu - viz Tab 6.1.

7.2 Algoritmus výpočtu distribuce proudu

Po aplikaci 1. a 2. Kirchhoffova zákona na uzly a smyčky pro celý ekvivalentní elektrický obvod dostaneme systém lineárních rovnic, jejichž řešení nám dává hledanou distribuci potenciálů a proudů. Abychom vzali v úvahu změny odporů s časem, výpočty byly provedeny v následujících krocích:

1. krok: $i = 1, t_1 = 1$ s, $\Delta t_1 = 1$ s. Počáteční hodnota $R_1 = 0.32 \Omega$ je stejná pro všechny elementy reprezentující vnitřní odpor Rv_k a je vypočítána distribuce potenciálu v uzlech ekvivalentního obvodu. Potenciály uzlů *k*-tého elementu V_k^1 and W_k^1 jsou užity pro výpočet příslušného napětí a proudu:

$$U_k^{\ 1} = V_k^{\ 1} - W_k^{\ 1} \qquad I_k^{\ 1} = U_k^{\ 1} / R_k^{\ 1} \tag{7.10}$$

Náboj prošlý k-tým elementem je spočítán z proudu jako

$$Q_k^{\ 1} = I_k^{\ 1} \cdot \varDelta t_1 \tag{7.11}$$

2. krok: $i = 2, t_2 = 30$ s, $\Delta t_2 = t_2 - t_1$. Vnitřní odpor odpovídající *k*-tému elementu je spočítán z rov. (7.1). Poté je opět propočítána distribuce jednotlivých potenciálů a z nich vypočítána odpovídající hodnoty napětí a proudů podobně jako v 1. kroku. Náboj prošlý *k*-tým elementem je pak spočítán jako

$$Q_k^2 = Q_k^{\ 1} + I_k^2 \cdot \Delta t_2 \tag{7.12}$$

Výpočet podle 2. kroku probíhá opakovaně až do hodnoty $t_n = 12000$ s (100 % vybití článku).

Interval $\Delta T = 30$ s je vhodný, jelikož chyba v linearizaci je zanedbatelná. Vyšší hodnoty ΔT způsobují růst chyby linearizace, nižší hodnoty vedou ke značnému prodloužení času výpočtu.

7.3 Výsledky výpočtů distribuce proudu v průběhu vybíjení

Výsledky výpočtů distribuce proudu po povrchu elektrod jsou prezentovány ve formě 3-D grafů na obr. 7.2 – 7.8 pro hodnoty Q odpovídající 0, 40, 60, 80, 90 a 100 % vybití. To odpovídá vybíjecím časům 0, 80, 120, 160, 180, a 200 minut, vybíjecí proud I =2 A a vybíjecí kapacita C = 6,66 Ah.

Jak je možno vidět na obr. 7.2 - 7.8, na počátku vybíjení jsou nejvíce vytěžovány oblasti nejblíže proudovým praporcům (lokální proud je maximální zejména poblíž proudového praporce kladné elektrody - viz obr. 7.4 - 7.7). Tento poznatek je nejvíce zřejmý na obr. 7.2 a 7.3, kde jsou proudové praporce u sebe. Proto tyto oblasti dosáhnou vybitého stavu nejrychleji a v souvislosti s vybíjením se zde nejvíce zvyšuje vnitřní odpor. Protože vybíjecí proud zůstává konstantní, pokles proudu v těchto oblastech způsobený nárůstem odporu vede k vzrůstu proudu v dalších oblastech elektrody, původně méně proudově zatížených. To vede v průběhu vybíjení k postupnému vytěžování všech oblastí elektrody. I přes efekt postupného vyrovnávání distribuce proudu v průběhu vybíjení, na konci vybíjení nevypadá situace pro většinu konfigurací proudových praporců uspokojivě (viz. obr. 7.2 – 7.7). Nejlepší konfigurací se zdá být poslední (varianta S-S) odpovídající obr. 7.8. Zde zůstává distribuce proudu po povrchu elektrod v celém průběhu vybíjení dostatečně vyrovnaná.

Vzhledem k tomu že byla vzata v úvahu vodivost záporné aktivní hmoty a protože záporná elektroda má lepší vodivost než kladná maximální hodnota proudu na začátku vybíjení leží u proudového praporce kladné elektrody. Oblast s minimální hodnotou proudu se posouvá blíže k proudovému praporci záporné elektrody.







Obr. 7.3 Distribuce proudu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu B-E.



Obr. 7.4 Distribuce proudu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu F-G.



Obr. 7.5 Distribuce proudu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu A-C.



Obr. 7.6 Distribuce proudu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu A-D.



Obr. 7.7 Distribuce proudu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu B-E.





7.4 Závislosti minimálních a maximálních proudů

Na obr. 7.9 je zobrazena závislost minimálního proudu, který přísluší elementu mřížky v průběhu vybíjení pro všechny sledované varianty proudových praporců. U všech variant je vidět podobný průběh postupného mírného nárůstu minimálního proudu. V první polovině vybíjení je vidět mírný lineární nárůst minimálního proudu. V další polovině následuje pokles minimálního proudu do lokálního minima. V samotném závěru dochází opět k nárůstu minimálního proudu. Ze všech variant se nejvíce odlišuje varianta s rozšířenými praporci po bočních stranách mřížky, kde dochází k nejmenšímu poklesu minimálního proudu.



Obr. 7.9 Závislost minimální hodnoty proudu tekoucího elementem mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

Na obr. 7.10 je zobrazena závislost maximálního proudu, který přísluší elementu mřížky v průběhu vybíjení pro všechny sledované varianty proudových praporců. Oproti předchozímu obrázku v první polovině vybíjení dochází k poklesu maximálního proudu. V další polovině následuje nárůst maximálního proudu do lokálního maxima. V samotném závěru dochází opět k poklesu maximálního proudu. Ze všech variant se opět nejvíce odlišuje varianta s rozšířenými praporci po bočních stranách mřížky, kde dochází v průběhu celého vybíjení jen k mírným změnám maximálního proudu.



Obr. 7.10 Závislost maximální hodnoty proudu tekoucího elementem mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

Ilustrativní kritérium charakterizující rovnoměrnost distribuce proudu je poměr maximální a minimální hodnoty proudu (I_{max}/I_{min}) viz obr. 7.11 pro všechny konfigurace proudových praporců. Konfigurace používaná většinou výrobců, zaujímá prostřední pozici. Konfigurace s rozšířenými praporci na opačných koncích kladné a záporné elektrody vychází zdaleka nejlépe a v celém průběhu vybíjení se blíží k hodnotě 1.

U všech konfigurací průběh I_{max}/I_{min} je podobný do cca 50 až 60 % vybití dochází k mírnému poklesu hodnot až do minimální hodnoty. Poté následuje nárůst do maximální hodnoty okolo 90 % vybití. Poté dochází k opětnému poklesu až do 100 % vybití. Průběh souvisí se změnami vnitřního odporu úseků elektrod, které jsou nestejnoměrně vytěžovány v průběhu celého vybíjení.

Nejhorší varianta se jeví varianta s praporci v levém horním rohu mřížky, kde v cca 90 % vybití je poměr maximálního ku minimálnímu proudu roven téměř 11. Naproti tomu se nejlépe jeví varianta s rozšířenými praporci po bočních stranách mřížky, kde poměr maximálního ku minimálnímu proudu dosahuje hodnoty cca 1,7.



Obr. 7.11 Závislost I_{max}/I_{min} v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

8. DISTRIBUCE VNITŘNÍHO ODPORU

Vedle distribuce proudu po povrchu elektrod byla v další části matematického modelování vyhodnocena také distribuce vnitřního odporu olověného akumulátoru v průběhu vybíjení.

8.1 Výsledky výpočtů distribuce vnitřního odporu v průběhu vybíjení

Výsledky výpočtů distribuce vnitřního odporu po povrchu elektrod jsou opět prezentovány ve formě 3-D grafů na obr. 8.1 - 8.7 pro hodnoty Q odpovídající 0, 50, 80, 90, 95 a 100 % vybití. Parametry času, vybíjecího proudu a kapacity jsou shodné jako v předchozích výpočtech týkajících se distribuce proudu.

Jak je možno vidět na obr. 8.1 – 8.7, k viditelnému nárůstu vnitřního odporu v poslední čtvrtině vybíjení. Vnitřní odpor přednostně narůstá poblíž proudových praporců. V úplném závěru vybíjení dochází u všech sledovaných variant k prudkému exponenciálnímu nárůstu vnitřního odporu po celé ploše elektrody s maximy u proudových praporců obou elektrod.

Nejlepší varianta je s rozšířenými praporci po bočních stranách mřížky, kde dochází oproti ostatním variantám k nejnižšímu nárůstu vnitřního odporu. Což je způsobeno nejvyšší rovnoměrností distribuce proudu po celé ploše elektrody.







Obr. 8.2 Distribuce vnitřního odporu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu B-B.







Obr. 8.4 Distribuce vnitřního odporu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu A-C.











Obr. 8.7 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro nejvýhodnější konfiguraci proudových praporců S-S.

8.2 Závislosti minimálních a maximálních vnitřních odporů

Na obr. 8.8 je zobrazena závislost minimálního vnitřního odporu, který přísluší elementu mřížky v průběhu vybíjení pro všechny sledované varianty proudových praporců. Minimální hodnota vnitřního odporu u všech variant téměř v celém průběhu se téměř nemění a je u všech variant stejná. K mírnému nárůstu dochází teprve od cca 90 % vybití.



Obr. 8.8 Závislost minimální hodnoty vnitřního odporu elementu mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

Na obr. 8.9 je zobrazena závislost maximálního vnitřního odporu, který přísluší elementu mřížky v průběhu vybíjení pro všechny sledované varianty proudových praporců. Od poloviny průběhu vybíjení dochází k nárůstu vnitřního odporu, který se v závěru vybíjení urychluje. Ze všech variant se opět nejvíce odlišuje varianta s rozšířenými praporci po bočních stranách mřížky, kde dochází k nejmenšímu nárůstu vnitřního odporu a to v pozdější fázi vybíjení oproti ostatním variantám.



Obr. 8.9 Závislost maximální hodnoty vnitřního odporu elementu mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

Ilustrativní kritérium charakterizující distribuce vnitřního odporu je poměr maximální a minimální hodnoty odporu (R_{max}/R_{min}) viz obr. 8.10 pro všechny konfigurace proudových praporců. Poměr R_{max}/R_{min} začíná narůstat od 40 % a to až od 85 % vybíjení. Poté začíná prudce klesat. V závěru vybíjení se hodnota R_{max}/R_{min} pohybuje v závislosti na zkoumané variantě od 1,3 pro variantu s rozšířenými praporci po bočních stranách mřížky do 3,7 pro variantu s praporci v levém horním rohu mřížky. Maximální hodnoty R_{max}/R_{min} se pohybují od 1,9 pro variantu s rozšířenými praporci po bočních stranách mřížky do 19,9 pro variantu s praporci v levém horním rohu mřížky.



Obr. 8.10 Závislost R_{max}/R_{min} v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

9. DISTRIBUCE NÁBOJE

Vedle distribuce proudu a vnitřního odporu po povrchu elektrod byla v další části matematického modelování vyhodnocena také distribuce náboje olověného akumulátoru v průběhu vybíjení.

9.1 Výsledky výpočtů distribuce náboje v průběhu vybíjení

Výsledky výpočtů distribuce náboje po povrchu elektrod jsou prezentovány ve formě 3-D grafů na obr. 9.1 - 9.7 pro hodnoty *Q* odpovídající 0, 20, 40, 60, 80, a 100 % vybití. Parametry času, vybíjecího proudu a kapacity jsou shodné jako v předchozích výpočtech týkajících se distribuce proudu a vnitřního odporu.

V průběhu celého vybíjení dochází k rovnoměrnému nárůstu náboje po celé ploše elektrody. Největším změnám dochází opět poblíž proudových praporců. V závěru vybíjení dochází k postupnému vyrovnávání nerovnoměrné distribuce náboje po celé ploše elektrod. Což je nejvíce patrné z grafu, ve kterém je zobrazeno kritérium Q_{max}/Q_{min} .

Nejlepší variantou je opět varianta s rozšířenými praporci po bočních stranách mřížky, u které je distribuce náboje v celém průběhu vybíjení nejrovnoměrnější.



Obr. 9.1 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro nejnevýhodnější konfiguraci proudových praporců A-A.



Obr. 9.2 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu B-B.



Obr. 9.3 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu F-G.







Obr. 9.5 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu A-D.








9.2 Závislosti minimálních a maximálních hodnot náboje

Na obr. 9.8 je zobrazena závislost minimálního náboje, který přísluší elementu mřížky v průběhu vybíjení pro všechny sledované varianty proudových praporců. U všech variant dochází v průběhu vybíjení k lineárnímu nárůstu Q_{min} až do hodnoty 0,035 Ah na konci vybíjení.



Obr. 9.8 Závislost minimální hodnoty náboje prošlého elementem mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

Na obr. 9.9 je zobrazena závislost maximálního náboje příslušícímu elementu mřížky v průběhu vybíjení pro všechny sledované varianty proudových praporců. V první polovině vybíjení dochází v porovnání s průběhem Q_{min} k prudšímu nárůstu náboje u většiny počítaných variant s vyjímkou varianty s rozšířenými praporci po bočních stranách mřížky. V druhé polovině vybíjení dochází v porovnání s průběhem Q_{min} k pozvolnějšímu nárůstu náboje u většiny počítaných variant s vyjímkou varianty s rozšířenými praporci po bočních stranách mřížky, kde nárůst Q_{min} i Q_{max} je lineární v průběhu celého vybíjení.



Obr. 9.9 Závislost maximální hodnoty náboje prošlého elementem mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

Ilustrativní kritérium charakterizující distribuci náboje je poměr maximální a minimální hodnoty náboje (Q_{max}/Q_{min}) viz obr. 9.10 pro všechny konfigurace proudových praporců. Poměr Q_{max}/Q_{min} v průběhu celého vybíjení klesá a pokles se zrychluje od cca 40 % vybíjení, což signalizuje rovnoměrnost distribuce náboje. Na konci vybíjení se poměr Q_{max}/Q_{min} pohybuje v závislosti na zkoumané variantě od 1,02 pro variantu s rozšířenými praporci po bočních stranách mřížky do 1,07 pro variantu s praporci v levém horním rohu mřížky.



Obr. 9.10 Závislost poměru Q_{max}/Q_{min} v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

10.DISTRIBUCE ZTRÁTOVÉHO VÝKONU

Posledním vyhodnocovaným parametrem byl ztrátový výkon. Ten byl opět vyhodnocován pomocí matematického modelování v průběhu vybíjení namodelovaného článku.

10.1 Výsledky výpočtů distribuce ztrátového výkonu v průběhu vybíjení

Výsledky výpočtů distribuce ztrátového výkonu po povrchu elektrod jsou prezentovány ve formě 3-D grafů na obr. 10.1 - 10.7 pro hodnoty *Q* odpovídající 0, 20, 40, 60, 80 a 90 % vybití.

Jak je možno vidět na obr. 10.1 - 10.7, průběh distribuce ztrátového výkonu na počátku velmi podobá distribuci proudu, což souvisí s tím, že ztrátový výkon se počítá ze součinu odporu a kvadrátu proudu jednotlivých úseků článku. V případě že na začátku vybíjení se odpor jednotlivých úseků článku mění jen velmi málo a jeho hodnota je pro všechny úseky stejná (0,32 Ω), takže distribuce ztrátového výkonu je dána zejména distribucí proudu.

Vzhledem k tomu, že v průběhu vybíjení se zvětšuje vnitřní odpor v článku a proud zůstává konstantní, roste také celkový ztrátový výkon. Na začátku vybíjení nejvíce v okolí proudových praporců, v druhé polovině vybíjení se maximum ztrátového výkonu posouvá do oblastí původně proudově málo zatížených, čili mimo proudové praporce. Nejlepší konfigurací se zdá být zase poslední (varianta S-S) odpovídající obr. 10.7. Kde vlastně distribuce ztrátového výkonu je nejrovnoměrnější a ztrátový výkon během vybíjení postupně narůstá s tím, jak se zvětšuje vnitřní odpor článku.















Obr. 10.4 Distribuce ztrátového výkonu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 90 % Q pro variantu A-C.



Obr. 10.5 Distribuce ztrátového výkonu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 90 % Q pro variantu A-D.



Obr. 10.6 Distribuce ztrátového výkonu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 90 % Q pro variantu B-E.



Obr. 10.7 Distribuce ztrátového výkonu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 90 % Q pro nejvýhodnější konfiguraci proudových praporců S-S.

10.2 Závislosti minimálních a maximálních hodnot ztrátového výkonu

Na obr. 10.8 je zobrazena závislost celkového ztrátového výkonu matematického modelu článku v průběhu vybíjení pro všechny sledované varianty proudových praporců. Průběh je u všech variant podobný, až do 60 % vybití dochází k lineárnímu nárůstu ztrátového výkonu z cca 6,5 mW na 8,5 mW, který souvisí s nárůstem vnitřního odporu. V dalším průběhu vybíjení se nárůst ztrátového výkonu exponencionálně zvyšuje, což souvisí opět s exponenciálním nárůstem vnitřního odporu v závěru vybíjení.



Obr. 10.8 Závislost celkového ztrátového výkonu matematického modelu článku v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

Na obr. 10.9 je zobrazena závislost minimálního ztrátového výkonu, který přísluší elementu mřížky v průběhu vybíjení pro všechny sledované varianty proudových praporců. Nárůst minimální hodnoty ztrátového výkonu v první části vybíjení je způsoben jak proudem, tak vnitřním odporem, protože minimální hodnoty obou těchto veličin na počátku vybíjení taky mírně rostou. Pokles minimální hodnoty ztrátového výkonu v další části vybíjení kopíruje průběh minimální hodnoty proudu, nárůst minimální hodnoty ztrátového výkonu v závěrečné části vybíjení je způsoben nárůstem minimální hodnoty vnitřního odporu. Varianta S-S se od ostatních odlišuje. V závěru vybíjení u této varianty nedochází k poklesu minimální hodnoty ztrátového výkonu, což souvisí s rovnoměrností distribuce proudu i vnitřního odporu.



Obr. 10.9 Závislost minimální hodnoty ztrátového výkonu elementu mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

Na obr. 10.10 je zobrazena závislost maximálního ztrátového výkonu, který přísluší elementu mřížky v průběhu vybíjení pro všechny sledované varianty proudových praporců. Pokles maximální hodnoty ztrátového výkonu v první části vybíjení kopíruje průběh maximální hodnoty proudu, nárůst maximální hodnoty ztrátového výkonu v závěrečné části vybíjení je způsoben nárůstem maximální hodnoty vnitřního odporu. Nejhorší variantou je varianta A-A, kde na počátku vybíjení je hodnota maximálního ztrátového výkonu, který přísluší elementu mřížky, rovna 0,17 mW, zatímco nejlepší variantou je varianta S-S, kde je tato hodnota rovna 0,036 mW.



Obr. 10.10 Závislost maximální hodnoty ztrátového výkonu elementu mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

Ilustrativní kritérium charakterizující distribuci ztrátového výkonu je poměr maximální a minimální hodnoty ztrátového výkonu (P_{max}/P_{min}) viz obr. 10.11 pro všechny konfigurace proudových praporců. Průběh P_{max}/P_{min} během celého vybíjení je podobný jako průběh I_{max}/I_{min} . Největší hodnota P_{max}/P_{min} je na počátku vybíjení, kde u nejhorší varianty A-A dosahuje hodnot 11. Během vybíjení se tato hodnota postupně snižuje a v závěru vybíjení dosahuje nejmenších hodnot (pro variantu A-A je to 3,9). U nejlepší varianty S-S se hodnoty P_{max}/P_{min} pohybují od 1,5 na počátku vybíjení do 1,1 na konci vybíjení.



Obr. 10.11 Závislost poměru P_{max}/P_{min} v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.

11. ZÁVĚR

Cílem práce je omezení degradačních mechanizmů olověných akumulátorů, ke kterým výrazně přispívá nerovnoměrná distribuce proudu (a tedy i vnitřního odporu, prošlého náboje a ztrátového výkonu). Nerovnoměrnost distribuce těchto veličin ovlivňuje rozložení proudových praporců na deskách olověného akumulátoru.

Bylo vytvořeno 7 variant lišících se umístěním proudových praporců. Nasimulovaný model byl srovnán s měřením na reálném modelu. Výsledky měření na reálném modelu odpovídají výsledkům na simulacích. Proto byl daný model využit pro simulaci distribuce proudu, vnitřního odporu, prošlého náboje a ztrátového výkonu v průběhu vybíjení.

Ze všech sledovaných variant vychází nejlépe varianta s rozšířenými praporci po bočních stranách mřížky (varianta S-S), kde rovnoměrnost distribuce všech sledovaných parametrů zůstává v celém průběhu vybíjení na vysoké úrovni a dá se tedy předpokládat, že akumulátor s těmito deskami bude vykazovat nejlepší užitné vlastnosti (kapacitu, životnost, nabíjecí účinnost, atd.). Problémem pouze zůstává problematické konstrukční provedení této varianty.

Velmi dobré výsledky mají také (varianty A-D a B-E), kde proudový praporec jedné z elektrod leží v horní části mřížky a proudový praporec u druhé elektrody v dolní části mřížky.

Nejhorší variantou se ukázala podle předpokladů varianta s proudovými praporci v levém horním rohu mřížek s praporci umístěnými proti sobě (varianta A-A). U této varianty došlo k největším odchylkám všech sledovaných parametrů, což bylo signalizováno sledovanými parametry charakterizujícími nerovnoměrnost distribuce proudu, vnitřního odporu, prošlého náboje a ztrátového výkonu (I_{max}/I_{min} , Q_{max}/Q_{min} , R_{max}/R_{min} , P_{max}/P_{min}).

O něco lépe vychází (varianta B-B) kdy praporce leží naproti sobě, ale uprostřed horní strany mřížek.

Standardně používaná varianta s praporci v protějších rozích horní části mřížek (varianta A-C) ve všech sledovaných parametrech vykazovala průměrné hodnoty a její výsledky byly velmi podobné jako u varianty F-G, kde proudové praporce leží oproti variantě A-C o něco blíže středu horní strany mřížek.

Použitá metoda je vhodná pro nalezení optimálního rozložení praporců, což se odrazí ve zvýšení rovnoměrnosti vytěžování desek a tím ve zlepšení užitných vlastností olověných akumulátorů. Lze ji využít také pro simulace distribuce požadovaných parametrů u jiných elektrochemických systémů.

Pomocí této matematické simulace lze hlouběji nahlédnout do procesů a změn v elektrodách olověných akumulátorů, ke kterým dochází v průběhu vybíjení.

12.Literatura

[1] **BAGOCKIJ, V.S., SKUNDIN A.M.** *Elektrochemické zdroje proudu*. Praha : SNTL, 1987.

[2] **KŘIVÍK P., VAŇEK J., NOVÁK V.** *Alternativní zdroje energie*. Brno : VUT Brno, 2006.

[3] KOZUMPLÍK, J. Akumulátory vozidel. Praha : Nakladatelství dopravy a spojů, 1977.

[4] STORAGE BATTERY SYSTEMS, LLC. *DIN Cell Design Forklift Battery / EURO Bolt-on*. [Online] [Citace: 28. 11 2014.] http://www.sbsbattery.com/products-services/by-application/motive-power-batteries/industrial-motive-power-batteries/euro-bolt-on-dincell-design.html.

[5] **CETL, T.** *Aplikace elektrochemických zdrojů*. Praha : ČVUT, 2004. ISBN 80-01-02859-3.

[6] BATER. *BATER lead acid batteries OPzS Optima type for standby application*. [Online] [Citace: 28. 11 2014.] http://www.en.bater.pl/stationary-batteries/classic-wet-batteries-opzs/baterie-stacjonarne-opzs.html.

[7] Alibaba.com. *OPzS 12V 100AH battery, tubular battery, stationary battery*. [Online] [Citace: 28. 11 2014.] http://kweight.en.alibaba.com/product/1725156156-200148232/OPzS_12V_100AH_battery_tubular_battery_stationary_battery.html.

[8] **SORIA, M.L. a další.** *Advanced valve-regulated lead-acid batteries for hybrid vehicle applications.* 2007. stránky 12-21. Journal of Power Sources 168.

[9] CALÁBEK, M. a další. A study of the effects of compression on the performance of the positive active mass in lead–acid cells using absorptive glass mat separators. 1999. stránky 94–98. Journal of Power Sources 78.

[10] Optima Batteries. *Optima Yellowtop*. [Online] [Cited: 11 28, 2014.] http://d26maze4pb6to3.cloudfront.net/optimabatteries/4713/4583/5068/YELLOWTOP_Fu ll_Specs_Sheet.pdf.

[11] CENEK, M. a kol. Akumulátory a baterie. Praha : STRO.M, 1996.

[12] **CENEK, M.** *Akumulátory od principu k praxi*. Praha : FCC Public s.r.o., 2003. ISBN 80-86534-03-0.

[13] **MICKA, K.** *Chemické zdroje elektrické energie 8.* Brno : Česká elektrotechnická společnost, 1990. str. 29.

[14] **KAMENEV, Yu., LUSHINA, M. a OSTAPENKO, E.** Investigation of the height and rate of capillary lift of electrolyte in the glass-mat separator of a sealed lead-acid battery. 2002. stránky 276–280. Journal of Power Sources 109.

[15] **HOLLENKAMP, A.F.** *When is capacity loss in lead/acid batteries "premature"?* 1996. Journal of Power Sources 59.

[16] **CULPIN B., RAND D.A.J.** *Failure modes of lead/acid batteries.* 1991. stránky 415–438. Journal of Power Sources 36.

[17] **MOSELEY P.T., RAND D.A.J.** *Changes in the demands on automotive batteries require changes in battery design.* 2004. Journal of Power Sources 133.

[18] **MOSELEY P.T., NELSON R.F., HOLLENKAMP A.F.** *The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology.* 2006. stránky 3-10. Journal of Power Sources 157.

[19] **BHARDWAJ, R.C.** Constant and pulse power capabilities of lead-acid batteries made with thin metal film (TMF®) for different applications. 1999. Journal of Power Sources 78.

[20] **BHARDWAJ R.C., JOHN T.** *Lead acid battery with thin metal film (TMF*®) technology for high power applications. 2000. pp. 51-61. Journal of Power Sources 91.

[21] **RUETSCHI, P.** *Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries.* 2004. stránky 33–44. Journal of Power Sources 127.

[22] HOLLENKAMP A.F., CONSTANTI K.K., KOOP M.J., APăTEANU L. 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. 1994. stránky 195–215. Journal of Power Sources 48.

[23] **BAČA P. a další.** *SIGNIFICANCE OF CARBON ADDITIVE IN NEGATIVE LEAD-ACID BATTERY ELECTRODES.* Shanghai/China : autor neznámý, 2007. str. 161. In 12th asian battery conference.

[24] **COOPER A., MOSELEY P.T.** *Progress in overcoming the failure modes peculiar to VRLA batteries.* 2003. stránky 200–208. Journal of Power Sources 113.

[25] **BAČA P. a další.** *Studies of doped negative VRLA battery electrodes.* Varna, Bulharsko : Bulgarian Academic of Science, 2008. stránky 17-21. INTERNATIONAL CONFERENCE ON LEAD- ACID BATTERIES.

[26] **SHIOMI, M.** *Study of PCL mechanizm Influence of grid/PAM state on PCL.* 2003. Journal of Power Sources 113.

[27] CALÁBEK M. a další. A fundamental study of the effect of compression on the performance of lead accumulator plates. 2001. stránky 97-107. Journal of Power Sources 95.

[28] **DEVITT, J.** An account of the development of the first valve-regulated lead/acid cell. 1997. stránky 153-156. Journal of Power Sources 64.

[29] **KIEHNE, H.A.** Technology Handbook. 2003. 0-8247-4249-4.

[30] **RAND D. A. J., WOODS R., DELL R. M.** *Batteries for electric vehicles.* 1998. 0-86380-205-2.

[31] **VALKOVSKA D., DIMITROV M., TODOROV T., PAVLOV D.** *Thermal behavior of VRLA battery during closed oxygen cycle operation.* místo neznámé : Journal of Power Sources 191, 2009.

[32] **GIBBART, F.H.** *Thermal Properties of Battery Systems, Journal of the Electrochemical Society.* 3. 1978. pp. 353-358. Vol. 125.

[33] **PAVLOV, D.** *Energy balance of the closed oxygen cycle and processes causing thermal runaway in valve-regulated lead-acid batteries.* 1997. stránky 131-137. Journal of Power Sources 64.

[34] CROMPTON, T.R. Battery Reference Book. 3. 2000. 0-7506-4625-X.

[35] **BERNDT, D.** *Valve regulated lead-acid batteries.* 2001. stránky 29-46. Journal of Power Sources 100.

[36] **VONDRÁK, M.** *Analýza teplotních dějů uvnitř článku olověného akumulátoru v režimu kyslíkového cyklu.* 2013.

[37] CALÁBEK M. a další. *Resistance changes and premature capacity loss in lead battery plates.* 1996. stránky 161–166. Journal of Power Sources 62.

[38] **CALÁBEK M. a další.** *Study of resistance changes related to premature capacity loss in lead battery plates.* 1997. stránky 123–129. Journal of Power Sources 64.

[39] **LÁBUS, R. a BILKO, R.** *Distribuce vnitřního odporu a prošlého náboje*. Brno : Tribun EU s.r.o., 2008. stránky 61-64. ISBN: 978-80-02-02058- 5.

[40] **DASOYAN, M.A. a AGUF, I.A.** Sovremennaya teoriya svincovogo akumulyatora (Contemporary Theory of Lead-Acid Batteries). Leningrad : Energiya, 1975. str. 84.

[41] **TIEDEMANN W.H. et al.** *Power Sources vol.* 6. New York : Academin Press, 1977. p. 15.

[42] SUNU, W.G. a BURROWS, B.W. J. Electrochem. Soc. 129. 1982. str. 688.

[43] SUNU, W.G.; BURROWS, B.W. J. Electrochem. Soc. 131. 1984. str. 1.

[44] Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P. Influence of grid design on current distribution over the electrode surface in a lead-acid cell. 2000. stránky 145–148. Journal of Power Sources 85.

[45] WINSEL, A., VOSS, E. a HULLMEINE, U. Journal of Power Sources 30. 1990. str. 209.

[46] BASHTAVELOVA, E. a WINSEL, A. Journal of Power Sources 46. 1993. str. 219.

[47] BOUET, J. a POMPON, J.P. Electrochim. Acta 26. 1981. str. 1477.

[48] CALÁBEK, M., a další. *Proceedings of the Symposium on AdvancedLead-Acid Batteries*. Pennington, NJ : The Electrochemical Society, 1984. str. 288. Sv. 84, Part 14.

13. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 3.1: Schéma vybíjení a nabíjení olověného akumulátoru [2]12
Obr. 3.2 Automobilová startovací baterie
Obr. 3.3 Trakční baterie, vlevo kladná trubková elektroda a vpravo záporná mřížková elektroda [4]
Obr. 3.4 Staniční baterie [5; 6] 15
Obr. 3.5 Schéma vnitřního kyslíkového cyklu ve VRLA článku [2]
Obr. 3.6 Ilustrace tvorby gelového elektrolytu
Obr. 3.7 Model spirálové VRLA startovací baterie OPTIMA [8] 18
Obr. 3.8 Schéma akumulátoru s diskovými elektrodami
Obr. 4.1 Ukázka sulfatace kladné aktivní hmoty (fotografie z laserového optického fotomikroskopu LEXT)
Obr. 4.2 Tři typy předčasné ztráty kapacity (PCL) v aplikacích s hlubokým cyklováním. 26
Obr. 6.1 Náhradní schéma odporové sítě
Obr. 6.2 Drátový model olověného akumulátoru na levé straně, a na pravé značení a rozložení proudových praporců
Obr. 6.3 3-D diagramy distribuce proudu po povrchu elektrod pro variantu A–C, B–B a A-C (viz tabulka 6.2)
Obr. 6.4 3-D diagramy distribuce proudu po povrchu elektrod pro variantu A–D, B–E a S-S (viz tabulka 6.2)
Obr. 7.1 Závislost vnitřního odporu elementu mřížky v průběhu vybíjení pro různé velikosti vybíjecího proudu
Obr. 7.2 Distribuce proudu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro nejnevýhodnější konfiguraci proudových praporců A-A44
Obr. 7.3 Distribuce proudu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % <i>Q</i> pro variantu B-E
Obr. 7.4 Distribuce proudu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu F-G
Obr. 7.5 Distribuce proudu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % <i>Q</i> pro variantu A-C

Obr. 7.6 Distribuce proudu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % <i>Q</i> pro variantu A-D
Obr. 7.7 Distribuce proudu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % <i>Q</i> pro variantu B-E
Obr. 7.8 Distribuce proudu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro nejvýhodnější konfiguraci proudových praporců S-S
Obr. 7.9 Závislost minimální hodnoty proudu tekoucího elementem mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců
Obr. 7.10 Závislost maximální hodnoty proudu tekoucího elementem mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců
Obr. 7.11 Závislost I_{max}/I_{min} v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců. 53
Obr. 8.1 Distribuce vnitřního odporu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro nejnevýhodnější konfiguraci proudových praporců A-A
Obr. 8.2 Distribuce vnitřního odporu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do $100 \% Q$ pro variantu B-B
Obr. 8.3 Distribuce vnitřního odporu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu F-G
Obr. 8.4 Distribuce vnitřního odporu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu A-C
Obr. 8.5 Distribuce vnitřního odporu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu A-D
Obr. 8.6 Distribuce vnitřního odporu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu B-E
Obr. 8.7 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro nejvýhodnější konfiguraci proudových praporců S-S
Obr. 8.8 Závislost minimální hodnoty vnitřního odporu elementu mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců
Obr. 8.9 Závislost maximální hodnoty vnitřního odporu elementu mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců
Obr. 8.10 Závislost <i>R_{max}/R_{min}</i> v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců
Obr. 9.1 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro nejnevýhodnější konfiguraci proudových praporců A-A

Obr. 9.2 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % <i>Q</i> pro variantu B-B
Obr. 9.3 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu F-G
Obr. 9.4 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu A-C
Obr. 9.5 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu A-D
Obr. 9.6 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu B-E
Obr. 9.7 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro nejvýhodnější konfiguraci proudových praporců S-S
Obr. 9.8 Závislost minimální hodnoty náboje prošlého elementem mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců
Obr. 9.9 Závislost maximální hodnoty náboje prošlého elementem mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců
Obr. 9.10 Závislost poměru Q_{max}/Q_{min} v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců
Obr. 10.1 Distribuce ztrátového výkonu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 90 % Q pro nejnevýhodnější konfiguraci proudových praporců A-A
Obr. 10.2 Distribuce ztrátového výkonu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 90 % <i>Q</i> pro variantu B-B
Obr. 10.3 Distribuce ztrátového výkonu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 90 % <i>Q</i> pro variantu F-G
Obr. 10.4 Distribuce ztrátového výkonu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 90 % <i>Q</i> pro variantu A-C
Obr. 10.5 Distribuce ztrátového výkonu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 90 % Q pro variantu A-D
Obr. 10.6 Distribuce ztrátového výkonu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 90 % <i>Q</i> pro variantu B-E
Obr. 10.7 Distribuce ztrátového výkonu po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 90 % Q pro nejvýhodnější konfiguraci proudových praporců S-S
Obr. 10.8 Závislost celkového ztrátového výkonu matematického modelu článku v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců

Obr. 10.9 Závislost minimální hodnoty ztrátového výkonu elementu mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců	85
Obr. 10.10 Závislost maximální hodnoty ztrátového výkonu elementu mřížky v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců	86
Obr. 10.11 Závislost poměru P_{max}/P_{min} v průběhu vybíjení pro 7 konfigurací proudových praporců.	87