

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

ZKRÁCENÁ VERZE DOKTORSKÉ PRÁCE SHORT VERSION OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR ING. RADEK LÁBUS

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

BRNO 2014

Klíčová slova:

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

Keywords:

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

OBSAH

1.	Ú	vod	4
2.	C	fle práce	5
3.	D	egradační mechanizmy olověných akumulátorů	6
3	3.1	Koroze mřížky kladné elektrody	6
3	3.2	Sulfatace	6
3	3.3	Opadávání kladné aktivní hmoty	7
3	3.4	Expanze kladné elektrody	7
3	3.5	Vysoušení elektrolytu	
3	8.6	Stratifikace elektrolytu	
3	3.7	Nerovnoměrná distribuce proudu	
4. Simulace distribuce náboje v průběhu vybíjení			9
4	1.1	Matematické modelování	9
4	1.2	Výpočet vnitřního odporu	
Z	1.3	Algoritmus výpočtu distribuce náboje	13
Z	1.4	Výsledky výpočtů distribuce náboje v průběhu vybíjení	14
5.	Z	ávěr	
6.	L	iteratura	

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. DEGRADAČNÍ MECHANIZMY OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

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 [1; 2]:

3.1 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 [3; 4]. Protože produkty tohoto oxidačního procesu mají větší elektrický odpor než původní mřížka, následkem koroze se snižuje výkon baterie [5; 6]. 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 [7; 8].

3.2 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. 3.1, které se rozpouští velmi obtížně, způsobují nárůst vnitřního odporu a pokles kapacity baterie.



Obr. 3.1 Ukázka sulfatace kladné aktivní hmoty (fotografie z laserového optického fotomikroskopu LEXT)

3.3 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.

3.4 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 [9].

K omezení expanze kladné aktivní hmoty je třeba použít separátor odolný vůči kompresi a elektrody spolu se separátorem podrobit dostatečnému přítlaku. Podle našich výzkumů [10] k potlačení expanze kladné aktivní hmoty postačí přítlak o velikosti 4 N/cm^2 .

3.5 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.

3.6 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.

3.7 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.

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

4. SIMULACE DISTRIBUCE NÁBOJE V PRŮBĚHU VYBÍJENÍ

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 [11; 12]. 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 [13].

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 [14]. Několik odborníků pro tento účel vyvinulo matematické metody [15; 16; 17]. Ukázali jsme [18], 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.

4.1 Matematické modelování

Matematické modelování distribuce náboje bylo založeno na elektrickém ekvivalentním obvodu podobnému tomu, který byl použit v literatuře [16; 17]. Náhled obvodu je uveden na obr. 4.1. 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. 4.1.



Obr. 4.1 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. 4.1. Tím pádem už můžeme vytvořit náhradní model odporové sítě.

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

Tab. 4.1 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.

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.

4.2 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:

 $Rv_{k} = 0.32 + 4.2 \cdot Q + 2.6 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(730 \cdot Q + 100 \cdot I - 14)$ (4.1)

Závislost vnitřního odporu elementu článku R_{vk} na prošlém náboji Q pro různé vybíjecí proudy je znázorněna na obr. 4.1. Je zřejmé, že nejvýznamnější nárůst odporu nastává v závěru vybíjení. Velmi podobné chování bylo pozorováno Winselem a spolupracovníky [19; 20], kteří měřili součet kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty a Hollenkampem [8], který studoval odpor mezi mřížkou a aktivní hmotou. Exponenciální závislost odporu na stupni vybití bylo také zjištěno Bouetem [21]. Je také zřejmé, že vzrůst odporu se objevuje při vyšších proudech (obr. 4.2). 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_{vk} .



Obr. 4.2 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 $\sigma [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$. Vodivost vertikálního úseku aktivní hmoty $G_{va}[\Omega]$ je dána:

$$G_{va} = \sigma \cdot d \cdot \frac{b}{a} \tag{4.2}$$

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 :

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

$$\tag{4.3}$$

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

$$G_{ha} = \sigma \cdot d \cdot \frac{a}{b} \tag{4.4}$$

Optimalizace užitných vlastností olověných akumulátorů

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 :

$$G_{h} = G_{hm} + G_{ha} = G_{ha} + \sigma \cdot d \cdot \frac{a}{b}$$

$$\tag{4.5}$$

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 [16]. Vodivostí úseků mřížky byly: $G_{vm} = 930$ S a $G_{hm} = 310$ S. V souladu s prací [22] 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 (4.6) a (4.7) dostáváme konečné rovnice:

$$G_{\nu} = 1530 - 10286Q \tag{4.6}$$

$$G_h = 376,67 - 1142,9Q \tag{4.7}$$

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

$$R_x^- = \left(\frac{0.5}{376.67 - 1142.9Q_k}\right) \tag{4.8}$$

$$R_x^- = \left(\frac{0.5}{376.67 - 1142.9Q_k}\right) \tag{4.9}$$

Podle obr. 4.1 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 $R_x^- = 1,327 \text{ m}\Omega$ a $R_y^- = 0,327 \text{ m}\Omega$. Vertikální a horizontální úseky kladné elektrody mají stejnou velikost jako při výpočtech distribuce proudu ve statickém stavu - viz tab 4.1.

4.3 Algoritmus výpočtu distribuce náboje

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:

$$U_k^{\ 1} = V_k^{\ 1} - W_k^{\ 1} \qquad I_k^{\ 1} = U_k^{\ 1} / R_k^{\ 1} \tag{4.10}$$

Náboj prošlý k-tým elementem je spočítán z proudu jako

$$Q_k^{\ 1} = I_k^{\ 1} \cdot \varDelta t_1 \tag{4.11}$$

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. (4.1). 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

$$Q_k^2 = Q_k^1 + I_k^2 \cdot \Delta t_2 \tag{4.12}$$

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.

4.4 Výsledky výpočtů distribuce náboje v průběhu vybíjení

Výsledky výpočtů distribuce náboje po povrchu elektrod jsou prezentovány ve formě 3-D grafů na obr. 4.3 - 4.8 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. 4.3 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro nejnevýhodnější konfiguraci proudových praporců A-A



Obr. 4.4 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu B-B



Obr. 4.5 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu A-C



Obr. 4.6 Distribuce náboje po povrchu elektrod při postupném vybíjení od 0 do 100 % Q pro variantu A-D









5. 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.

6. Literatura

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

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

[3] **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.

[4] MOSELEY P.T., NELSON R.F., HOLLENKAMP A.F. The role of carbon in valveregulated lead–acid battery technology. 2006. stránky 3-10. Journal of Power Sources 157.
[5] 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.

[6] 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.
[7] RUETSCHI, P. Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries. 2004. stránky 33–44. Journal of Power Sources 127.

[8] 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.

[9] **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.

[10] 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.

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

[12] 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.

[13] 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.

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

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

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

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

[18] 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.

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

[20] BASHTAVELOVA, E. a WINSEL, A. Journal of Power Sources 46. 1993. str. 219.
[21] BOUET, J. a POMPON, J.P. Electrochim. Acta 26. 1981. str. 1477.

[22] CALÁBEK, M., a další. Proceedings of the Symposium on AdvancedLead-Acid Batteries. Pennington, NJ : The Electrochemical Society, 1984. str. 288. Sv. 84, Part 14.
[23] KŘIVÍK P., VAŇEK J., NOVÁK V. Alternativní zdroje energie. Brno : VUT Brno, 2006.