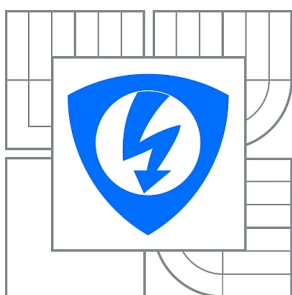




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

FORMACE OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

LEAD-ACID BATTERY FORMATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

PAVEL HLAVÁČ

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. SEBASTIAN VACULÍK

BRNO 2013



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Pavel Hlaváč

ID: 134310

Ročník: 3

Akademický rok: 2012/2013

NÁZEV TÉMATU:

Formace olověného akumulátoru

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s principem činnosti olověných akumulátorů. Nastudujte problematiku pulzního nabíjení a formace na olověném akumulátoru. Vytvořte sadu experimentálních článků a vyzkoušejte na nich vhodné pulzní režimy.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 11.2.2013

Termín odevzdání: 12.8.2013

Vedoucí práce: Ing. Sebastian Vaculík

Konzultanti bakalářské práce:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou formace olověných akumulátorů a způsoby nabíjení článků tak, aby nové akumulátory mohly po dobu své životnosti nabízet stále vysoký výkon a účinnost.

V práci je snahou porovnat a zjistit, zda formace různými režimy nabíjení nebude mít zásadní vliv na kvalitu naformovaného akumulátoru. Při formaci jsou použité různé režimy jak pulzního, tak i kontinuálního nabíjení. Vše je odzkoušeno na čtyřech námi vyrobených článcích.

V různých kapitolách mé práce je zpracována výroba kladné elektrody a formace akumulátoru na našem pracovišti.

KLÍČOVÁ SLOVA

Olověný akumulátor, pulzní nabíjení, vybíjení, elektroda, sulfatace, kapacita, formace

ABSTRACT

This bachelor project deals with the pulse charging of lead-acid batteries and ways of formation of electrodes so that the new batteries can constantly offer high performance and efficiency for its life.

The work is an attempt to compare and determine whether the formation of different charging modes will not have a major impact on the quality of a formed battery. The formation of the different modes uses both the pulse and continuous charging. Everything is tested on four manufactured articles.

The production of positive electrode and formation of accumulator is processed in various chapters of my project at our workplace.

KEYWORDS

Lead acid battery, pulse charging, discharging, electrode, sulphation, capacity, formation

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma Formace olověného akumulátoru jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne: 29. července 2013

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Sebastianovi Vaculíkovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování projektu.

V Brně dne: 29. července 2013

.....
podpis autora

Obsah

Úvod	7
1 Historie	8
2 Akumulátor	9
2.1 Základní typy akumulátorů	9
2.1.1 Trakční (dopravní)	9
2.1.2 Staniční	9
2.1.3 Startovací	9
2.1.4 Hermetické (pro hybridní vozidla).....	9
3 Základní konstrukce olověného akumulátoru.....	10
3.1 Elektrody	10
3.2 Separátor.....	10
3.3 Elektrolyt.....	10
4 Nabíjení	11
4.1 Nabíjecí charakteristiky.....	12
4.2 Rychlo nabíjení	12
4.3 Pulzní nabíjení.....	12
5 Vybíjení	13
5.1 Hluboké vybíjení	13
5.1.1 Sulfatace.....	13
6 Formace a zrání	14
6.1 Zrání	14
6.2 Síran olovnatý	14
6.2.1 Tribazický	14
6.2.2 Tetrabazický.....	14
6.3 Formace	15
6.3.1 Formace v nádrži.....	16
6.3.2 Formace v nádobě	16
6.4 Oxid olovičitý a pórovitost.....	17
6.4.1 Alfa modifikace PbO ₂	17
6.4.2 Beta modifikace PbO ₂	17
6.5 Teplota.....	17
7 Měření R _k a R _m elektrod	18

8	Praktická část	20
8.1	Výroba elektrod pro měření	20
8.1.1	Experimentální článek.....	20
8.2	Postup výroby:.....	21
8.3	Měřicí ústředna.....	22
8.4	Formace článků	22
8.4.1	Článek č. 1	22
8.4.2	Článek č. 2	25
8.4.3	Článek č. 3	26
8.4.4	Článek č. 4	28
8.5	Diskuze měření.....	30
8.5.1	Zhodnocení měření R_k a R_m	30
9	Závěr	31
11	LITERATURA	32
12	SEZNAM OBRÁZKŮ	33
13	SEZNAM ZKRATEK	34

Úvod

Pomalu přichází doba, kdy budou vyčerpány některé neobnovitelné zdroje - například zásoby ropy či zemního plynu. Především ropa je používána jako hlavní surovina pro výrobu pohonných hmot a i přes snahu snížit její spotřebu, je veškeré vyčerpání nevyhnutelné. Proto se objevuje stále větší snaha o její nahrazení jiným alternativním zdrojem.

Akumulátor je elektrochemický zdroj elektrické energie a má v dnešní době velké využití i široké uplatnění. V mnoha zařízeních je používán jako pomocný zdroj - například pro vojenské aplikace, námořnictví, automobilový průmysl nebo spotřební elektroniku.

Podstatná je životnost akumulátoru, která je dána počtem nabíjecích a vybíjecích cyklů. Těch může být řádově několik stovek až tisíců. Jelikož existuje spousta negativních faktorů způsobujících neustálé snižování kapacity, je ukončení funkčnosti nevyhnutelné. Vše závisí například na teplotě okolí, vibracích, mechanickém namáhání a způsobu uložení. [1]

V této bakalářské práci jsou popsány nežádoucí jevy, které začínají ihned po zkompletování a zalití akumulátoru elektrolytem. Taktéž je probírána problematika životnosti akumulátorů v závislosti na údržbě a způsobu nabíjení. Hovoří se o tom, že pulzní nabíjení má spoustu výhod. Jednou z nich je především kladný vliv na životnost. Jsou zde také uvedeny výsledky experimentu, který zkoumal vliv použitého kladného a záporného pulzu při formaci.

V současné době neustále dochází k novým objevům v oblasti chemických zdrojů elektrické energie. Výzkum je tedy velice důležitý. Snaží se o výrazné zlepšování technických parametrů stávajících akumulátorů. Pomocí nových poznatků se vyvíjejí produkty spolehlivější a výkonnější.

Největším spotřebitelem baterií je doprava. S narůstajícím počtem vozidel jejich prodej neustále roste. Olověné baterie se používají pro schopnost dodat velký proud bez vlastního poškození. Při jejich výrobě je znovu použito přibližně 75 % recyklovaného olova a díky tomu se snižuje dopad na životní prostředí. [2]

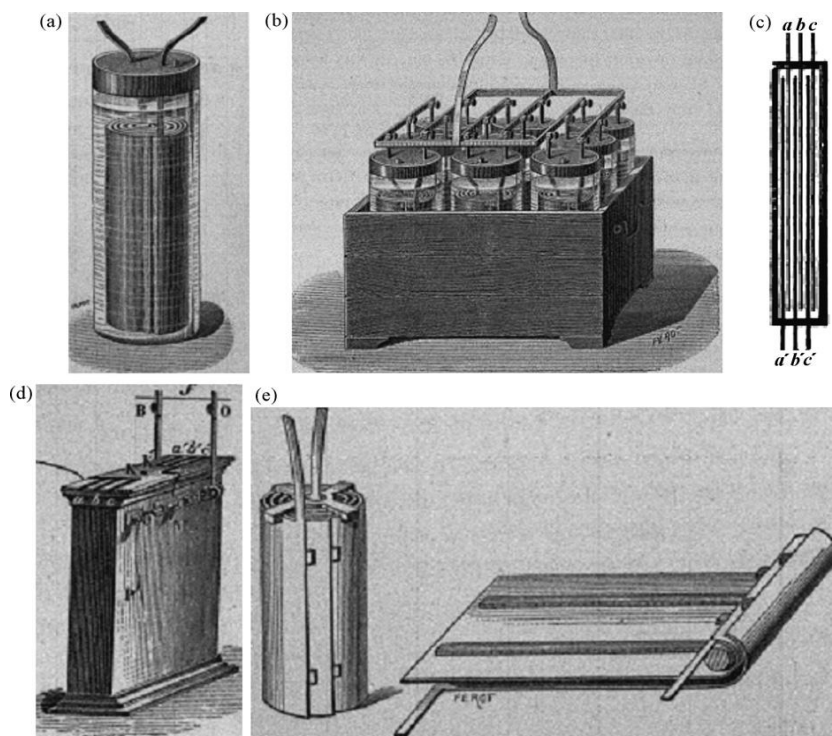
Existuje zákon o odpadech, který nařizuje spotřebiteli, aby odevzdal opotřebovanou automobilovou baterii na místo pro zpětný odběr. Každý prodejce nových automobilových baterií nebo firma, která se zabývá sběrem a recyklací, musí baterie zpětně odebrat. Většina firem však tyto baterie vykupuje. [2]

Pro různé aplikace se vyrábí různé baterie. Nejčastěji používané normalizované jmenovité napětí je 6, 12 a 24V (v kapacitách 7 - 200Ah). Pro dosažení efektivního nabití je důležité správné řízení nabíjení v závislosti na teplotě baterie a průběhu napětí i proudu. Životnost baterií záleží převážně na údržbě a způsobu používání. Je nezbytně důležité udržovat baterie v nabitém stavu.

1 Historie

Účinky stejnosměrného proudu na chování olověných elektrod v elektrolytu byly pozorovány již počátkem roku 1800. Na možnosti využití chemických reakcí upozornil svými pracemi Sístenden v roce 1854.

První akumulátor pak sestavil v letech 1859 - 1862 Francouz Gaston Planté. Pro zhotovení elektrod použil proužky olověného plechu oddělené plátěným separátorem, na kterých po ponoření do zředěné kyseliny sírové vytvářel aktivní hmotu mnohonásobně opakovaným nabíjením a vybíjením stejnosměrným proudem. Na následujícím obrázku 1.1 je akumulátorová baterie vyrobena tímto postupem. [3]



Obrázek 1.1 (a)Článek s točenými olověnými deskami.(b)Sekundární baterie s velkou plochou.(c,d)Sekundární články s paralelními olověnými deskami.(e)Olověné desky oddělené pryží [2]

2 Akumulátor

Základní funkcí akumulátoru je uchovávat energii, neboli ji přijímat (při nabíjení) a vydávat (při vybíjení). Je potřeba rozlišit dva základní typy článků:

Primární - Dodávají energii hned po sestavení, není zde možnost dobíjení.

Sekundární - Musí se nejdříve nabít a teprve potom se může použít jako zdroj elektrické energie. Tento cyklus lze opakovat teoreticky nekonečně.

Olověný akumulátor je tvořen dvěma elektrodami ponořenými v elektrolytu. Několik vzájemně propojených článků, většinou zapojených do série, tvoří baterii. Napětí na jednom se pohybuje v rozmezí 1,75 - 2,8V. [4]

Funkce spočívá v přeměně elektrické energie na energii chemickou, kterou je možno v případě potřeby transformovat zpět. Po nabití je akumulátor možno použít jako elektrochemický zdroj energie, ve kterém protéká pouze stejnosměrný proud.

2.1 Základní typy akumulátorů

2.1.1 Trakční (dopravní)

Trakční akumulátory jsou nejčastěji používány jako zdroj energie pro pohon elektrického dopravního prostředku (manipulační vozík, invalidní vozík, golfový vozík, atd.) a jsou stavěny pro maximální životnost v režimu nabíjení a vybíjení. Některé trakční akumulátory zvládnou více než tisíc nabíjecích a vybíjecích cyklů. [4]

2.1.2 Staniční

Slouží pro nouzové dodání elektrické energie při přerušení hlavního napájení. Uchovávají energii, kterou v případě potřeby vrací zpět. Pro dlouhou životnost používají široké elektrody. Tyto staniční akumulátory jsou důležité tam, kde je potřeba stálé napájení (nemocnice). [5]

2.1.3 Startovací

Mají schopnost okamžitě dodat velký proud. Vyznačují se malým vnitřním odporem a krátkou životností. V ideálním případě by měly mít nulový vnitřní odpor a neměnné výstupní napětí při protékajícím proudu. Používají se jako zdroj pro startování spalovacích motorů. [4]

2.1.4 Hermetické (pro hybridní vozidla)

Tyto akumulátory vznikly jako důsledek snahy o vytvoření bezúdržbového akumulátoru. Odpadá zde povinnost pravidelného dolévání vody do článků. Díky konstrukci hermetického akumulátoru je vyloučen únik elektrolytu při naklonění nebo převržení. [4]

3 Základní konstrukce olověného akumulátoru

Olověný akumulátor má vlastní samostatnou nádobu. Ta je vyrobena z materiálu, který odolává dlouhodobým účinkům kyseliny sírové. Jako materiál se používají různé plastické hmoty - například polypropylén. [5]

3.1 Elektrody

Elektrody se rozlišují podle potenciálu na kladné a záporné. Elektrodu tvoří mechanicky odolná mřížka, sloužící jako proudový kolektor na kterou je nanесena aktivní hmota. Ve vybitém stavu se na těchto elektrodách nachází síran olovnatý (PbSO_4), který má tmavošedou barvu. [6]

3.2 Separátor

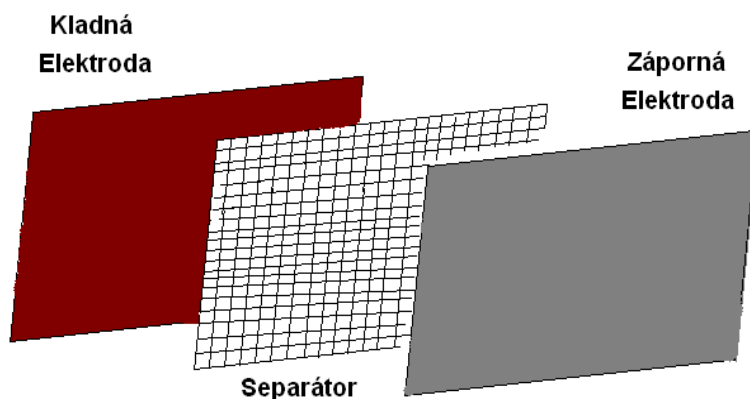
Separátorů je spousta druhů. Slouží pro oddělení kladné a záporné elektrody. Pro jeho výrobu se používá například sklo - textil, který má velkou odolnost vůči vlivům tepla a oxidace. Požaduje se, aby měl co nejmenší elektrický odpor, zabraňoval průchodu částic aktivní hmoty a zároveň umožňoval průchod iontů. [1]

3.3 Elektrolyt

V akumulátoru se používají roztoky dostatečně čisté kyseliny sírové. V nabitém stavu obsahuje roztok 28 - 40 % kyseliny sírové (podle typu akumulátoru). Nadměrné množství kyseliny sírové je nepřipustné, jelikož by se tím snížila životnost akumulátoru následkem větší pasivace elektrod a docházelo by k většímu samovybíjení. [6]

Na hustotě elektrolytu závisí kapacita akumulátoru. Při změně hustoty o $0,01 \text{ g/cm}^3$ se sníží kapacita o více než 3 %. To se může projevit, pokud by se malou prasklinkou dostal elektrolyt ven a my dolili pouze destilovanou vodu. Koncentrace by byla menší a došlo by ke snížení kapacity. Závislost je taková, že při menší teplotě se naměří větší hustota. [6]

Po zalití desek elektrolytem nastane velký ohřev článků a je potřeba dostatečná doba na jejich ochlazení. [17]

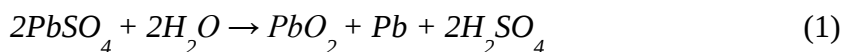


Obrázek 3.1 Ukázka rozložení elektrod v nabitém akumulátoru

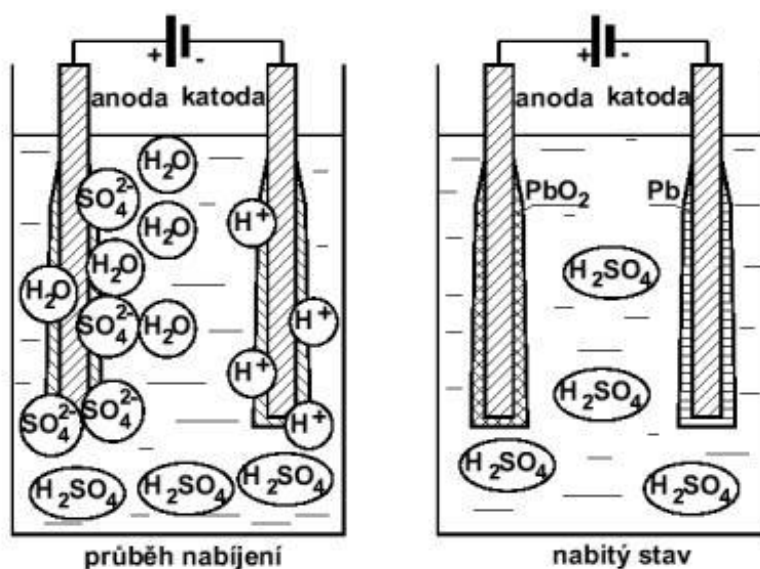
4 Nabíjení

Při nabíjení se vytváří kyselina sírová (H_2SO_4) a elektrolyt houstne. Po nabití je na kladné elektrodě tmavohnědý oxid olovičitý (PbO_2) a na záporné elektrodě tmavošedé houbovitě olovo. Jelikož se voda rozkládá na vodík a kyslík, který při nahromadění utváří třaskavý plyn je při nabíjení potřeba zajistit dostatečné odvětrávání [6]

Chemický proces lze vyjádřit nabíjecí rovnicí: [4]



Proud vedou ionty a po připojení napětí k elektrodám začne probíhat elektrolýza. Kationty H^+ se začnou pohybovat k destičce připojené na záporný pól (katodě), zatímco anionty H_2SO_4^- a SO_4^{2-} jdou ke kladnému pólu (anodě). [4]



Obrázek 4.1 Nabíjení olověného akumulátoru [10]

Jedním z ukazatelů nabití je tzv. plynování elektrod. Plynování je jev, při kterém vzniká vodík a kyslík na elektrodách, což signalizuje, že akumulátor je z velké části nabit. Napětí, při kterém se rozkládá voda, je 1,23 V. Při tomto napětí nedochází u olověného akumulátoru k plynování, protože je na kladné elektrodě přepětí kyslíku a na záporné přepětí vodíku. [4]

Napětí naprázdno u nabité baterie je 2,15 V/článek. U klasické šesti článkové baterie to odpovídá celkovému napětí 12,9 V. [6]

Stav (nabití, vybití) se může provést měřením hustoty elektrolytu. Stupeň nabití lze vyhodnotit podle tabulky pomocí hodnoty z hustoměru a teploty. Zvyšující se napětí při nabíjení je dalším ukazatelem nabitého stavu. [11]

4.1 Nabíjecí charakteristiky

Nabíjecí charakteristika je základní informací o způsobu nabíjení. Mezi základní charakteristiky lze uvažovat nabíjení konstantním proudem, konstantním napětím a kombinací těchto charakteristik. [12]

4.2 Rychlo nabíjení

U rychlo nabíječky je snaha o co nejkratší potřebnou dobu nabíjení. Zkrácení nabíjecích časů umožňuje snížení počtu potřebných nabíjecích stanic. Efektivní rychlo nabíjení umožňuje nabíječky řízené mikroprocesorem (počítačové řízení). Rychlo nabíjení je klíčovou technologií pro elektromobily. Neustálé výzkumy v tomto směru se provádí za účelem snížení času, který je potřeba k úplnému nabití. [16]

4.3 Pulzní nabíjení

Pulzní nabíjení se začalo využívat pro zmenšení a zjednodušení konstrukce nabíječky. Umožňuje snadné řízení střídou (poměr mezi stavy zapnuto/vypnuto), kde se podle potřeby mění výška nebo šířka pulzu. Velkou výhodou tohoto nabíjení je možnost vložení libovolného počtu kladných nebo záporných pulzů o určité době trvání. Zvyšuje také nabíjecí účinnost, potřebuje o 15% méně energie. [17]

Studie zjistila, že toto nabíjení snižuje s rostoucí frekvencí pulzů vznik plynů (kyslík s vodíkem) a také napomáhá výraznému snížení sulfatace elektrod. [19]

Při použití záporného (depolarizačního pulzu) zůstává vnitřní odpor článku malý, protože pulz snižuje polarizaci elektrod. Umožňuje rychlejší nabíjení a nezahřívá se tolik, jako kdyby byl do něj puštěn velký konstantní proud (snižuje nárůst teploty). Není jednoduché určit, které pulzní režimy je vhodné použít. [15,14]

Při použití pulzního nabíjení je účinnost nabíjení až 98 % na rozdíl od konvenčního nabíjení, které dosahuje účinnosti pouze 85 až 90%. [4]

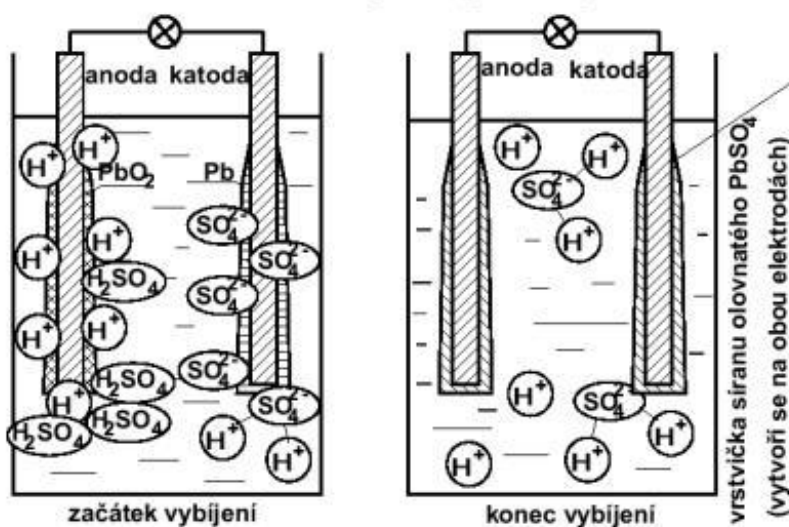
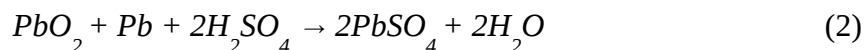
Výhody pulzního nabíjení:

- Snížení nabíjecí doby
- Redukce generace plynu a ztráty vody
- Zvýšená čistota baterie (snížená přítomnost aerosolu kyseliny sírové ve vzduchu uvnitř baterie během a po nabíjení s plynováním)
- Snížení rychlosti koroze kladné elektrody, ke které běžně dochází při přebíjení (zvýšení životnosti baterie)
- Účinnější procedura formace baterií při výrobě
- Obnova článků zasažených předchozí nevratnou sulfatací elektrod

5 Vybíjení

Při vybíjení probíhá opačný proces jak u nabíjení. Elektrolyt řídne (H_2SO_4 se spotřebovává) a ve vybitém stavu je na záporné elektrodě síran olovnatý (PbSO_4), který má světlešedou barvu. Hustota elektrolytu klesá s hloubkou vybití. [6]

Chemický proces lze vyjádřit vybíjecí rovnicí: [4]



Obrázek 5.1 Vybíjení olověného akumulátoru [10]

Vybíjením dochází ke zředňování elektrolytu, kyselina sírová se spotřebovává a tvoří se voda. Napětí úplně vybité baterie je 1,6 V/článek. [6]

5.1 Hluboké vybíjení

Následkem hlubokého vybíjení probíhá rychlá sulfatace elektrod. Dochází k zvětšování objemu a rozpadu hmoty kladných elektrod. [11]

5.1.1 Sulfatace

Během vybíjení se vytváří na elektrodách špatně rozpustný síran olovnatý. Pokud nedojde k rychlému nabití akumulátoru nebo se nenabije úplně, vytváří síran olovnatý krystaly, které rostou a zmenšují velikost aktivního povrchu. Jestliže dosáhnou krystaly určité velikosti, je přeměna krystalu zpět velmi obtížná. [11]

6 Formace a zrání

6.1 Zrání

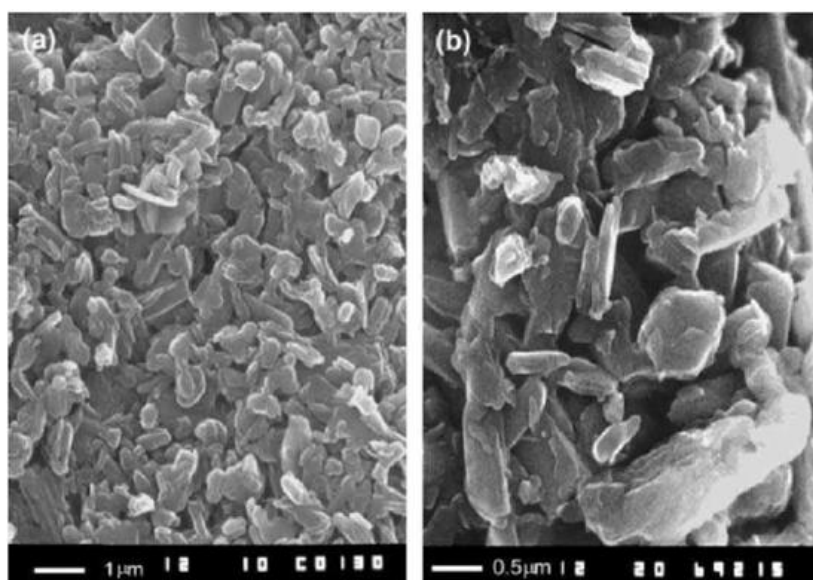
Olovo a oxid olova jsou základními materiály na výrobu elektrod. Oxid smíchaný s kyselinou sírovou se zatlačí do mřížky, kde se nechá zrán za zvýšené vlhkosti a teploty. Olověná mřížka má za úkol držet aktivní hmotu a vést elektrický proud. Příprava pasty na aktivní materiál a její zrání je velmi důležitá a jakékoli chyby nelze dodatečně opravit. Zrání a formace může probíhat v nádrži nebo v nádobě.

6.2 Síran olovnatý

Pokud se smíchá kyselina sírová (H_2SO_4) s oxidem olova (PbO), vznikne reakce, která vede k vytvoření síranu olovnatého (PbSO_4) a vývinu tepla. Síran olovnatý (PbSO_4) má velmi malou vodivost a rozpustnost v kyselině sírové. Teplota při které dochází k reakci určuje, zda se jedná o tribazický nebo tetrabazický síran.

6.2.1 Tribazický

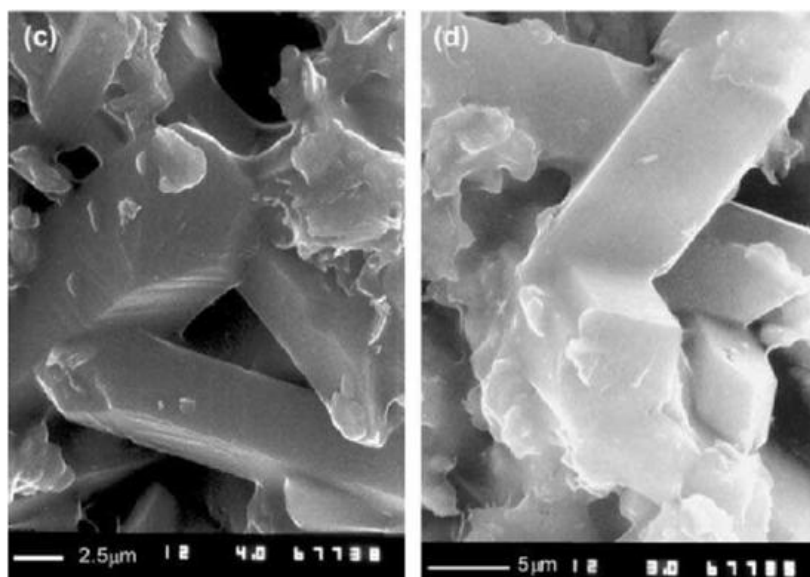
Tribazický síran krystalizuje jako malé jehly a je vytvářen přibližně do teplot 70°C . Krystal má přibližnou velikost $2 - 4\ \mu\text{m}$ s průměrem $0,2 - 1\ \mu\text{m}$. Čím je teplota nižší, tím více se vytváří tribazického síranu. Mimo volného oxidu, kyseliny a vody by měl být hlavní složkou tento síran olova. Následující obr. 6.1 ukazuje strukturu tribazického síranu pořízenou rastrovacím mikroskopem. [21]



Obrázek 6.1 Mikroskopický snímek tribazického síranu [21]

6.2.2 Tetrabazický

Tetrabazický síran krystalizuje do velkých krystalů a to při teplotách nad 70°C . Krystal má přibližnou velikost $10 - 100\ \mu\text{m}$ s průměrem $1 - 10\ \mu\text{m}$. Níže je ukázka tvaru a velikosti tetrabazického síranu pořízená rastrovacím mikroskopem. [21]



Obrázek 6.2 Mikroskopický snímek tetrabazického síranu [21]

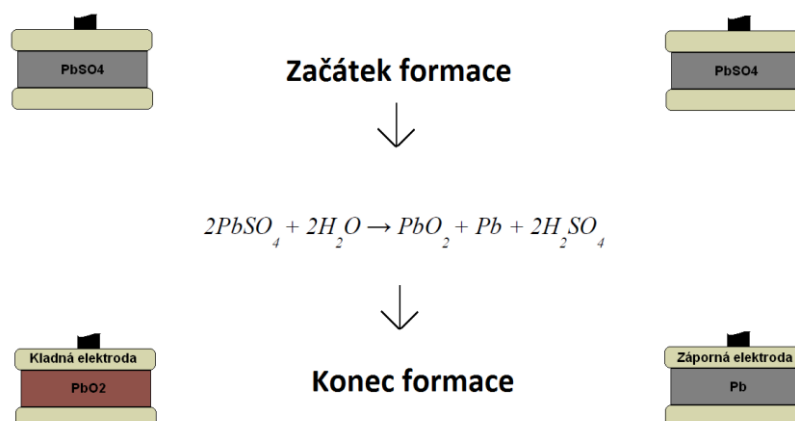
6.3 Formace

Zjednodušeně lze říci, že jde o tzv. první nabíjení článku za určitých podmínek. Ponoříme - li po vyzrání aktivní hmoty elektrody do elektrolytu, začnou probíhat chemické reakce, které za určitý čas vytvoří na deskách vrstvu síranu olovnatého (PbSO_4) a akumulátor může následně po připojení na zdroj stejnosměrného napětí získat kapacitu.

V době, kdy jsou desky zality elektrolytem a ještě nezačalo probíhat nabíjení, tak dochází difúzí k pronikání kyseliny sírové do elektrod. Tento proces je urychlen teplotou a závisí na tloušťce elektrod. Minimální potřebná doba difúze je 30 minut. [21]

Formování může být buď konvenční (běžně používané), nebo pulzní. Způsobů, jak to provést je několik. Každý výrobce má na to svůj návod a své taktiky. Je prokázáno, že pulzní formace je mnohem efektivnější při vytváření oxidu olovičitého (PbO_2), než pomocí klasické formace. Také dlouhá nabíjecí doba u klasické formace je tou nejlepší podmínkou k dobrému vytvoření PbO_2 a kvalitnímu proformování aktivní hmoty. [18]

Význam formace pojednává o procesu vytvoření aktivní plochy. Účelem je přeměnit vyzrálou aktivní hmotu na elektrodách během prvního nabíjení, na elektrochemicky porézní materiál. Vše probíhá v roztoku kyseliny sírové a výsledkem jsou vrstvy oxidu olovičitého (PbO_2) na kladné elektrodě a houbovitého olova na elektrodě záporné. Přejít z oxidu olova (PbO) na oxid olovičitý (PbO_2) vede k nárůstu objemu aktivní hmoty přibližně o 4 - 7%. Zjednodušený náčrt formace je na následujícím obrázku 6.3. [20]



Obrázek 6.3 Zjednodušený náčrt přeměny hmoty

6.3.1 Formace v nádrži

Formace v nádrži se používá pro články zasucha nabitě, nebo VRLA baterie (bezúdržbové ventilem řízené). V tomto technologickém procesu se vloží do roztoku kyseliny sírové kladné i záporné elektrody a to 50 až 200 kusů zapojených sériově nebo paralelně (pouze stejné). Množství elektrolytu se vypočítá tak, že se vezme 2,5 - 3 litry kyseliny sírové o relativní hustotě $1,06 \text{ g/cm}^3$ na 1 kg suché pasty vyrobené převážně z oxidu olova a kyseliny sírové. Elektrody se poté nechají 1 až 2 hodiny nasáknout kyselinou sírovou a pak může začít formace. Po zapnutí proudu se musí hlídat a udržovat optimální teplota a to mezi $25 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Běžně se nastavuje proudová hustota v rozmezí $0,7 - 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$. U trakčních baterií se formuje po dobu 48 až 72 hodin. Množství energie, která se dodá při formaci, je 1,7 - 2,3 krát větší, než teoretická kapacita desek. Po tomto procesu jsou elektrody vyjmuty z nádrže, opláchnuty vodou, aby se odstranila kyselina sírová, a následně se suší za vhodných podmínek (v bezkyslíkaté atmosféře nebo ve vakuu). V poslední fázi se složí jako článek včetně separátoru, zalije se elektrolytem a jde do prodeje. U tohoto typu formace je možnost skladování více než 6 měsíců. Chlazení probíhá kontaktem přes stěny, nebo odsáváním teplého vzduchu z prostoru. [21]

6.3.2 Formace v nádobě

Formace v nádobě se používá zejména pro výrobu baterií, které mají dobu skladování do 6 měsíců od data výroby. Celé poskládané baterie se umístí do nádoby a zalijí elektrolytem. Nechají se 1 - 2 hodiny nasáknout kyselinou sírovou a poté se připojí na napětí. Tato formace se rozděluje na formaci v jednom a více krocích, které jsou odlišné v postupném zvyšování koncentrace elektrolytu. U formace v jednom kroku se nalije do nádoby elektrolyt o hustotě $1,23 - 1,24 \text{ g/cm}^3$, který na konci formace bude mít správných $1,27 - 1,28 \text{ g/cm}^3$. Baterie se poté kontrolují a připravují k prodeji. U formace ve více krocích se dolévá elektrolyt a koncentrace se postupně zvětšuje. Na konec se elektrolyt vylije a nahradí novým s koncentrací $1,30 \text{ g/cm}^3$. Ten se pak ředí, dokud nedosáhne hustoty $1,28 \text{ g/cm}^3$. Tato výroba je mnohem dražší, a používá se pouze u baterií, které jsou náročné na životnost a kapacitu. [21]

6.4 Oxid olovičitý a pórovitost

Při formaci je důležitá změna pórovitosti. Aktivní materiál vykazuje velmi porézní strukturu a závisí na předchozím vyžrávání. Pórovitost aktivní hmoty umožňuje po nasáknutí elektrolytem reakce na velké ploše. Aktivní hmota by měla mít pórovitost přibližně 50% - 60% objemu. Oxid olovovíčitý a síran olova oxidují na krystalografickou modifikaci alfa (α - PbO_2) a beta (β - PbO_2). Alfa a beta se liší uspořádáním iontů v krystalografické mřížce. Pro správnou soudržnost a životnost by měla aktivní hmota obsahovat přibližně 20 % alfa a 80 % beta modifikací oxidu olovičitého, protože beta umožňuje vyšší výkon a alfa zabraňuje rozpadu aktivní hmoty. [21]

6.4.1 Alfa modifikace PbO_2

Alfa modifikace vytváří větší krystaly, které drží při sobě a nedochází tak k rozpadávání aktivní hmoty. Tato modifikace se vytváří v zásaditém prostředí a v nízké koncentraci kyseliny sírové. Rychlost procesu je závislá na teplotě. [21]

6.4.2 Beta modifikace PbO_2

Tato modifikace je tvořena menšími krystalky, které se vytváří v kyselém prostředí za nízkých teplot a hůře drží při sobě. Dochází tak ke špatnému spoji a následnému rozpadu aktivní hmoty. Díky specifickým vlastnostem této modifikace mohou probíhající reakce poskytovat větší proud, než u alfa modifikace. Tato modifikace se vytváří v kyselém prostředí, při nízkých teplotách. [21]

6.5 Teplota

V okamžiku, kdy jsou elektrody ponořeny do roztoku kyseliny sírové (H_2SO_4), začnou probíhat chemické reakce s oxidem olova a základních síranů v aktivní hmotě. Tyto reakce snižují koncentraci kyseliny a zapříčiňují zvyšování teploty, která není z důvodu koncentrace v celém článku stejná. Překročení teploty 50 °C je nežádoucí a je ji potřeba snižovat ochlazováním. Při ochlazování se teplota musí hlídat, aby nebyla menší než 15 °C. Optimálně doporučená teplota je mezi 25 - 50 °C. Když je při formaci teplota vyšší než 50 °C, vytváří se více alfa modifikací (α - PbO_2) než beta (β - PbO_2). Při této vyšší teplotě se snižuje napěťový potenciál rozkladu vody (plynování) a tím i účinnost formace. Vyšší teplota také urychluje korozi kladné elektrody a je potřeba při formaci udržovat teplotu článku nastavením horní meze napětí, aby se zabránilo nadměrnému plynování. Napětí baterie by tedy mělo být menší, než je napětí plynovací. Je to především z důvodů lepší přeměny hmoty, menších energetických ztrát a lepších ekologických emisí. [20]

Možnosti indikující konec formace

- Koncentrace elektrolytu se nemění po dobu 2 hodin
- Rychlost vývinu plynu se nemění po dobu 2 hodin
- Kladná elektroda má tmavohnědou barvu, je pevná a neloupe se
- Záporná elektroda má tmavošedou barvu
- Chemický rozbor

7 Měření R_k a R_m elektrod

Jednotlivé složky vnitřního odporu rostou v průběhu života elektrody. Nejvíce zajímavý je kontaktní odpor R_k a odpor aktivní hmoty R_m . Významně totiž ovlivňují životnost celého článku a jsou základním ukazatelem stárnutí elektrod. [7]

Náhradní schéma vytvořené měřicí elektrody je na obrázku 7.1. Před nanesením aktivní hmoty se musí změřit odpory přívodů jednotlivých žebířů. Používá se k tomu čtyřbodová ohmová metoda, kdy je proud přiveden na proudový kontakt (bod A) a druhý pól je zapojen na konec žebířu (bod E). Napětíový úbytek se měří mezi B a C (odpor R_1), B a E (odpor R_2).

Do vnitřního odporu olověného akumulátoru patří součet odporů: žebíř, aktivní hmota, elektrolytu, separátoru, mezičláňkového propojení, přechodu žebíř - aktivní hmota a přechodu aktivní hmota - elektrolyt. [7]

Odpor přívodu u kladné elektrody:

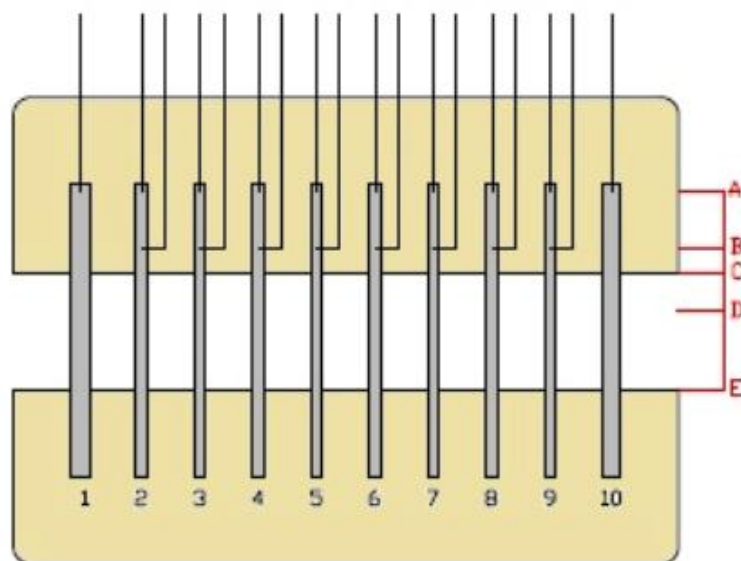
$$R_p = R_1 + \frac{R_2 - R_1}{3} \quad (3)$$

U záporné elektrody se hodnoty R_p a R_1 shodují:

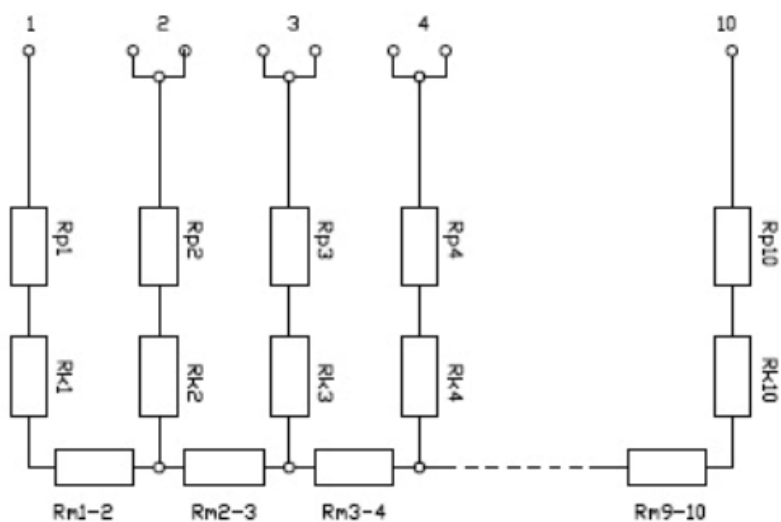
$$R_p = R_1 \quad (4)$$

Pro měření odporu R_k a R_m žebířů se používá rozdíllová metoda. Měření každého žebířu probíhá ve třech krocích. V prvním kroku měřicí proud protéká mezi žebířy i a $i + 2$. Napětí U_1 je snímáno mezi i a $i + 1$, kde i je žebíř 2 - 9 (nosná krajní žebíř se neměří). V druhém kroku je stejný měřicí proud mezi žebířy $i - 1$ a $i + 2$ a napětí U_2 se měří mezi žebířy i a $i + 1$. Ve třetím kroku je opět neměnný proud připojen k žebířům $i - 1$ a $i + 2$ a napětí U_3 je snímáno z bočníku, který slouží k určení velikosti měřicího proudu I . Tyto tři kroky je potřeba provést na každém žebířu. Jedna elektroda tedy představuje 42 kroků. [7]

V této práci se měřily pouze vyrobené kladné elektrody, protože záporné elektrody byly použity z průmyslově používaných akumulátorů, vyrobené firmou Akuma.



Obrázek 7.1 Obecné schéma použité elektrody [8]



Obrázek 7.2 Náhradní schéma použité elektrody [8]

Z naměřených hodnot se následovně určí R_k a R_m :

$$R_k = \frac{(U_1 - U_2) \cdot R_b}{U_3} - R_p \quad (5)$$

$$R_m = \frac{U_2 \cdot R_b}{U_3} \quad (6)$$

8 Praktická část

Veškeré pokusné měření probíhalo na přizpůsobeném automatizovaném pracovišti v laboratoři elektrochemických zdrojů zabývající se životností olověných akumulátorů. Pro experiment bylo potřeba vyrobit sadu experimentálních článků. Z důvodu větší problematiky kladných elektrod, byla zvolena pro výrobu kladná elektroda a záporná byla použita z průmyslově vyráběných akumulátorů Akuma.

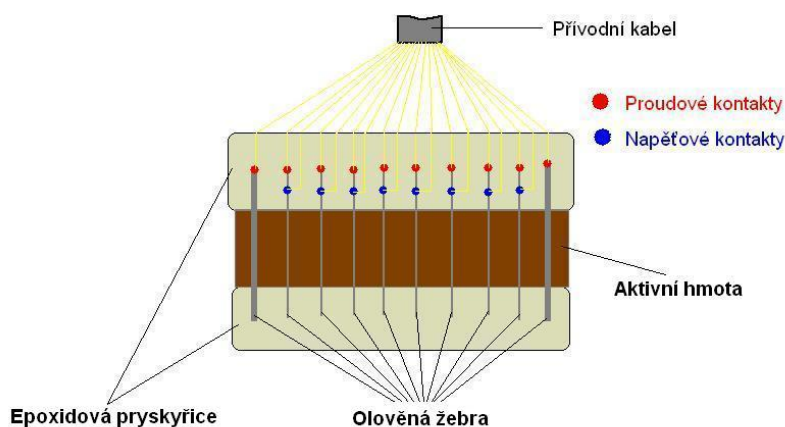
8.1 Výroba elektrod pro měření

K měření byly vyrobeny elektrody s nespojitým paralelním systémem rovnoběžných žebér. Tato žebra jsou zalita ve formě epoxidovou pryskyřicí, namíchanou s přesným poměrem tvrdidla udávaným výrobcem. Jedná se o 10 paralelně zapojených žebér nastříhaných z průmyslových mřížek určených pro startovací akumulátory. Mřížka je složena ze slitiny olova, vápníku a cínu. Krajní žebra jsou širší, aby zajistila pevnost elektrody. Další 8 žebér má proudové i napěťové kontakty, které slouží pro měření aktivní hmoty R_m a kontaktního odporu R_k . Na žebra byla nanесena aktivní hmota. Návrh experimentální elektrody je na obr.8.1.

8.1.1 Experimentální článek

Pro výrobu elektrody na našem pracovišti bylo potřeba:

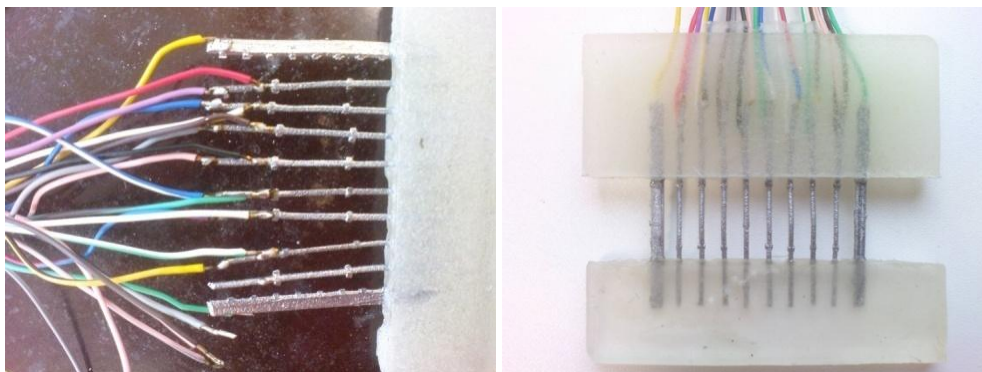
- Epoxidová pryskyřice s tvrdidlem
- Mřížka z průmyslově používaných akumulátorů
- Dvě formy pro zalití mřížky epoxidovou pryskyřicí
- Připravený kabel s vodiči
- Pasta na kladnou aktivní hmotu
- Box s dostatečnou vlhkostí



Obrázek 8.1 Zapojení měřené experimentální elektrody

8.2 Postup výroby:

V prvním kroku bylo potřeba nastříhat žebra z průmyslové mřížky používané v akumulátorech. Tato žebra se poskládala do předem připravené formy a byla následně zalita epoxidovou pryskyřicí smíchanou s přesným poměrem tvrdidla. Po 24 hodinovém vytvrzování za pokojové teploty, následovalo pomocí pájecí stanice a cínu k zapájení jak proudových, tak i napěťových kontaktů k žebřům.



Obrázek 8.2 Připájení kontaktů (vlevo), nenapastovaná elektroda (vpravo)

Ve druhém kroku byla zalita opačná strana žebřů včetně kontaktů a přírodních vodičů. Následovalo opět 24 hodinové vytvrzení pryskyřice. Výsledkem byla nenapastovaná elektroda, která je znázorněna na obrázku 8.2.

Ve třetím kroku probíhalo napastování elektrod kladnou aktivní hmotou. V posledním kroku se vytvořené elektrody vložily na týden do boxu s dostatečnou vlhkostí, kde probíhalo zrání této hmoty. Na obr. 8.3 je ukázka pastování a zrání.



Obrázek 8.3 Pastování elektrody (vlevo), box pro zrání elektrod (vpravo)

Elektrody, které byly použity, měly rozměr 55 x 20 x 7 mm. Vyrobené vyzrálé a napastované elektrody byly vloženy do PVC nádoby, kde byl roztok kyseliny sírové o hustotě 1,28 g/cm³. Mezi elektrody byl vložen oddělovací 1,7 mm široký AGM separátor ze skelných vláken. Pro měření potenciálu elektrod byla použita merkurosulfátová referenční elektroda.

8.3 Měřicí ústředna

Hodnoty z měření byly získány a vyhodnoceny na programovatelném automatizovaném pracovišti v laboratoři elektrochemických zdrojů, kde se zjišťuje činnost olověných akumulátorů. Automatizovaná ústředna umožňuje automatický zápis a měření proudu, napětí, přitlaku, potenciálu i teploty. Hodnoty jsou ukládány do databáze pro možné zpracování. Měřicí ústředna je zobrazena na obrázku 8.4.



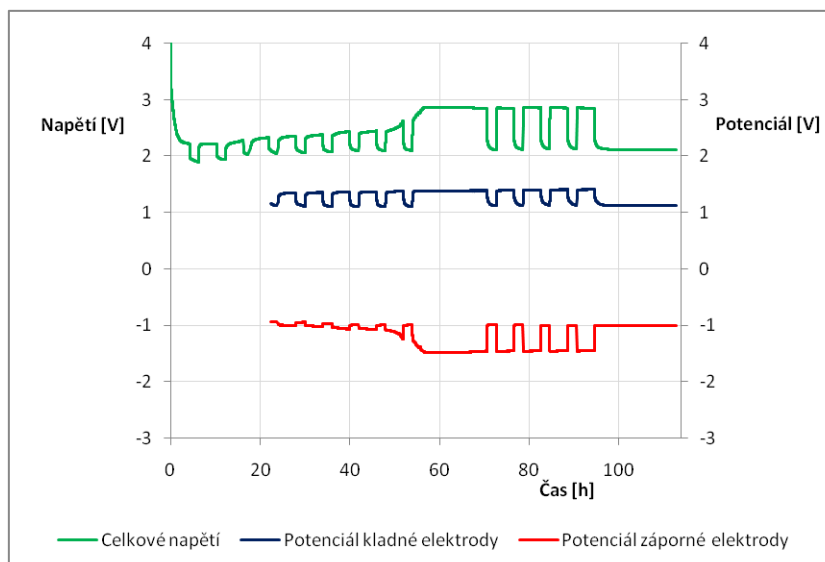
Obrázek 8.4 Měřicí pracoviště [7]

Na pracovišti byly sestaveny celkem 4 články. Každý článek obsahoval elektrody (kladnou a zápornou) odděleny separátorem a celé ponořeny v elektrolytu. Články byly následně připojeny k automatizovanému pracovišti, na kterém probíhalo formování, a které zaznamenávalo celkové napětí i potenciály jednotlivých elektrod vůči zvolené merkurosulfátové referentní elektrodě.

8.4 Formace článků

8.4.1 Článek č. 1

Zde probíhala klasická konvenční formace s nabíjecím proudem 0,2 A, kde byl do článku dodán celkový náboj 12 Ah. Po každých čtyřech hodinách nabíjení následovalo vždy dvou hodinové stání. Celá formace článku probíhala více jak 100 hodin a je zobrazena na obrázku 8.5. Z technických důvodů nejsou na tomto obrázku zobrazena data průběhu potenciálů od začátku měření, a je vynechané dvou hodinové stání cca. v 65 hodině.. Celkové napětí je součtem potenciálů obou elektrod.

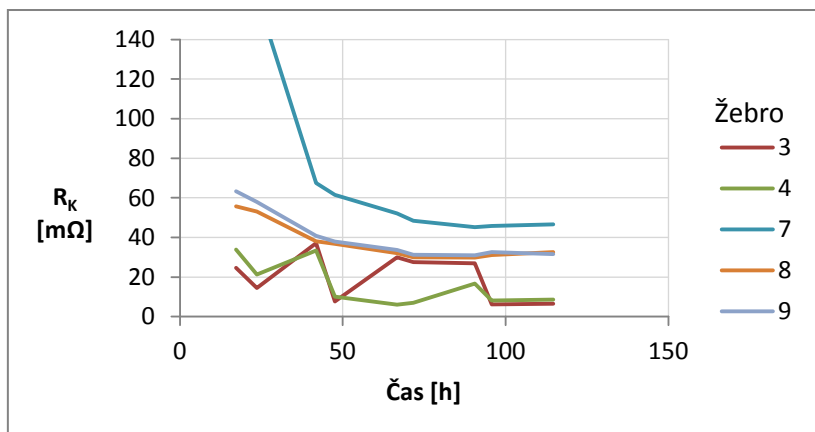


Obrázek 8.5 Průběhy napětí a potenciálů na článku č.1

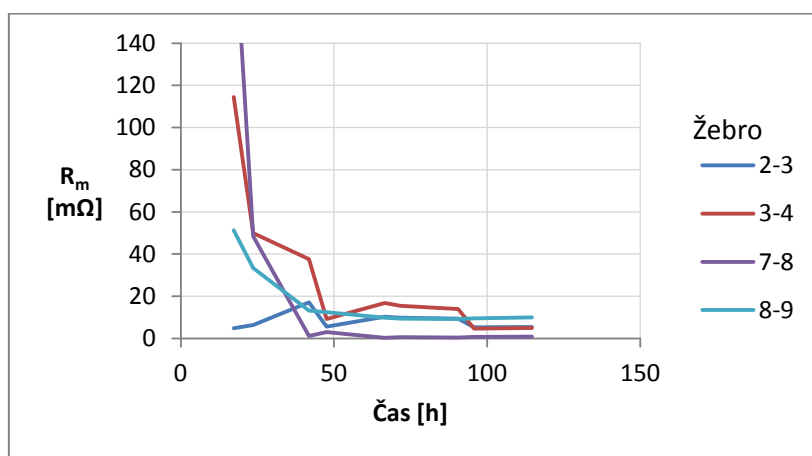
Potenciály elektrod jsou vztaženy k referenční merkurosulfátové elektrodě a zobrazeny na obr. 8.5. Při pohledu na celkové napětí celého článku je na první pohled patrné, že tato formace není nejlepší, protože maximální celkové napětí dosahovalo k hodnotám až 2,84 V a docházelo tedy k silnému plynování. Kladná elektroda dosahovala velmi rychle vysokého potenciálu, ihned po připojení nabíjecí stanice, a to až 1,40 V. Pravděpodobně se tedy elektrická energie na kladné elektrodě spotřebovávala na plynování.

Rozdíl potenciálu kladné elektrody při nabíjení a rovnovážném potenciálu byl maximálně 0,24 V, což značí že v nabíjecí části formace se dodávaný náboj využil na formační procesy lépe na rozdíl od zvýšení záporného potenciálu elektrody nad rovnovážný potenciál, který dosahoval hodnot až 0,38 V. To značí, že v nabíjecí části formace se dodávaný náboj využil na formační procesy lépe, než u záporné elektrody z důvodu nižšího napětí. Rovnovážný potenciál elektrody je potenciál při stání.

Celkové zužitkování náboje na záporné elektrodě probíhalo výrazně lépe, než na kladné. To lze soudit z toho, že je viditelný výrazný nárůst potenciálu nad rovnovážný potenciál záporné elektrody přibližně až v polovině průběhu celé formace. To značí, že do té doby docházelo k přeměně na aktivní hmotu (Pb) a teprve poté začal článek plynovat. Potenciál záporné elektrody dosahoval až k hodnotám - 1,44 V.



Obrázek 8.6 Závislost kontaktního odporu jednotlivých žebrov na čase u článku č. 1



Obrázek 8.7 Závislost odporu hmoty jednotlivých žebrov na čase u článku č. 1

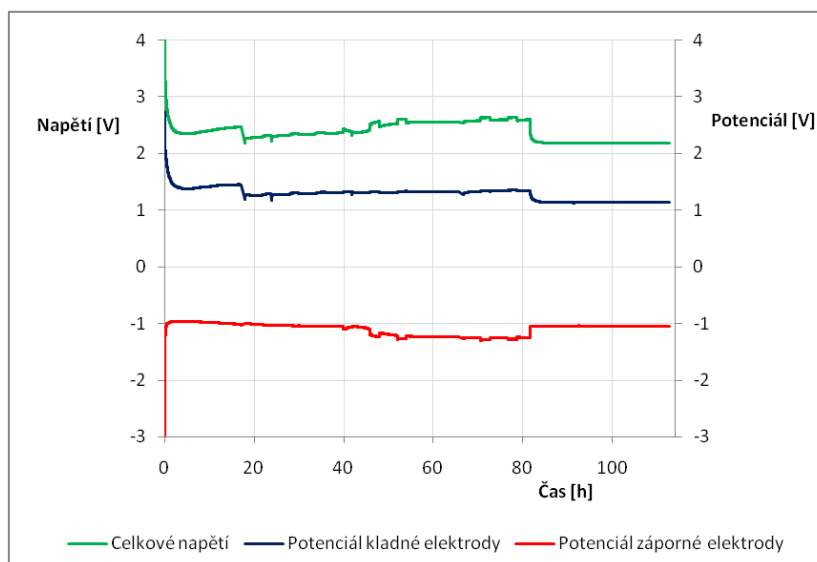
V průběhu formace byla provedena měření R_k a R_m viz obr. 8.6 , 8.7. Tato měření probíhalo na kladné elektrodě, u které se předpokládal horší proces formace. Měření hodnot R_k a R_m neprobíhalo už od začátku formace, protože po procesu zrání je aktivní hmota stoprocentním síranem olovnatým, který je polovodičem a měření by bylo zbytečné. Hodnoty R_k a R_m se tedy začaly měřit až po dvaceti hodinách formace, kdy už se síran na elektrodách postupně měnil na olovo (Pb) a oxid olovičitý (PbO_2) a dosahoval mnohem vyšší vodivosti.

Na obrázcích 8.6 a 8.7 je vidět po cca. 40 hodinách pokles odporu R_m cca. na 10 mΩ a pokles R_k cca. na 40 mΩ , což jsou hodnoty vypovídající o tom, že kladná aktivní hmota po této době byla téměř naformována.

Jelikož se na obrázcích hodnoty mohou jevit jako jdoucí k nekonečnu, tak je potřeba dodat, že maximální hodnota je pouze 140 mΩ. Pokles odporů u žebrov a mezi žebry vyjadřuje, jak dobře proběhla přeměna aktivní hmoty. Žebra 2, 5 a 6 nejsou zobrazena, protože 5 žebro chybělo a 2 i 6 žebro mělo mírně záporné hodnoty.

8.4.2 Článek č. 2

Ze začátku probíhala konvenční formace s proudem 0,3 A a to až do hodnoty 42,5 % z celkově dodaných 12 Ah. Poté bylo přepnuto na pulzní nabíjení se zápornými pulzy, kde kladný nabíjecí pulz tvořil proud o velikosti 0,3 A po dobu 4,5 sekundy a následný záporný pulz proud 0,2 A po dobu 50 ms. Na konci tohoto celého cyklu následovalo 3 sekundové stání.

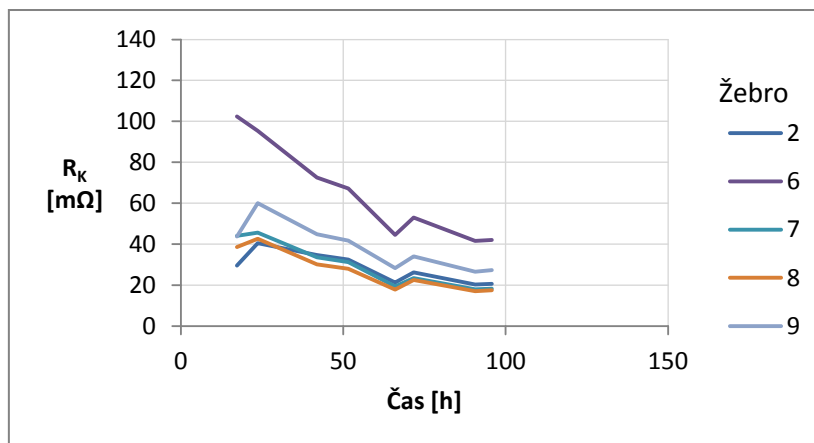


Obrázek 8.8 Průběhy napětí a potenciálů na článku č.2

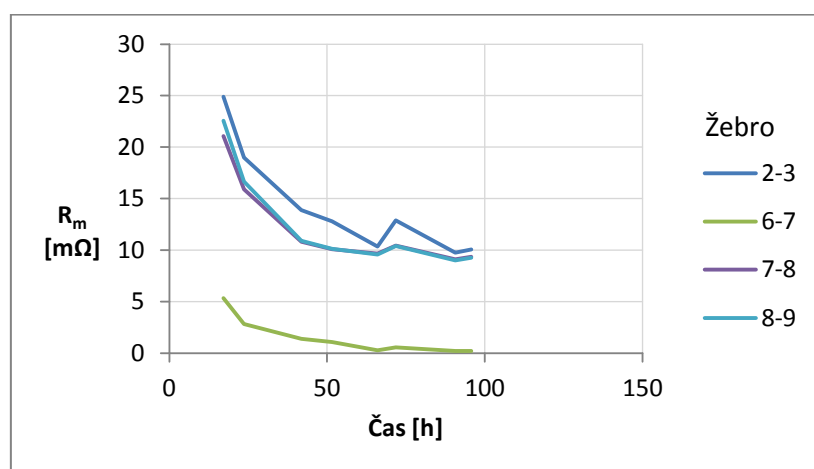
Na obrázku 8.8 celkové napětí článku č.2 dosahovalo hodnot napětí až 2,63 V. Kladná elektroda dosahovala při pulzním režimu maximálních hodnot potenciálu 1,34V. Na konci klasické formace před přepnutím na pulzní režim, napětí na článku narostlo na 2,46 V (respektive potenciál kladné elektrody na 1,45 V).

Hodnoty byly měřeny na konci 3 sekundového stání. Čím více se záporná elektroda formovala, tím více na ní rostl záporný potenciál. V polovině formace je na ní vidět výrazný nárůst napětí, který je podobný průběhu jako u článku č.1 pouze s tím rozdílem, že tyto hodnoty potenciálů dosahovaly pouze hodnot - 1,29V a docházelo k menšímu plynování. Dá se teda říci, že tyto pulzy byly prospěšné.

Rozdíl potenciálu kladné elektrody při nabíjení a rovnovážném potenciálu byl maximálně 0,21 V. To značí, že v nabíjecí části formace se dodávaný náboj využil na formační procesy méně, než u záporné elektrody. Hodnoty zvýšení potenciálu záporné elektrody nad rovnovážný potenciál dosahovaly hodnot 0,19 V.



Obrázek 8.9 Závislost kontaktního odporu jednotlivých žeber na čase u článku č.2

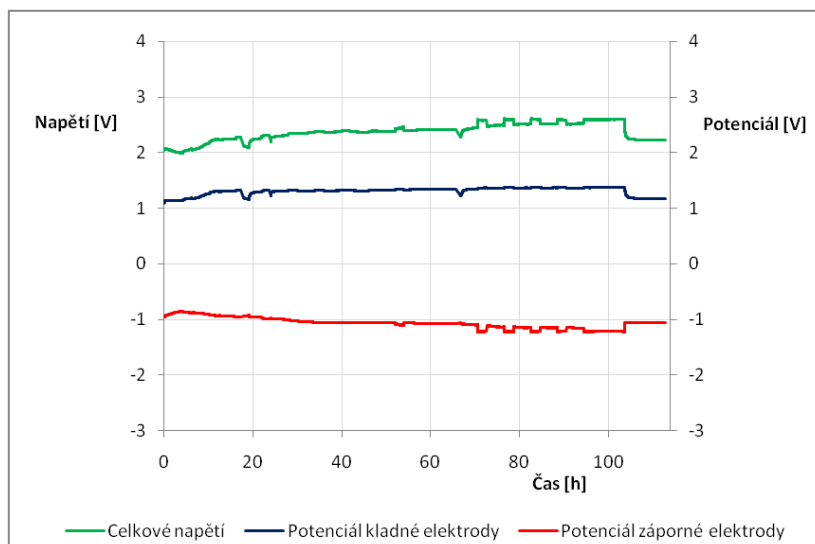


Obrázek 8.10 Závislost odporu hmoty jednotlivých žeber na čase u článku č.2

Žebro č.5 v grafech R_k a R_m chybělo, protože bylo původně zamýšleno na jiný experiment, ostatní chybějící žebra dosahovaly mírně záporných hodnot a byly odstraněny. Hodnoty se začaly měřit až po dvaceti hodinách formace

8.4.3 Článek č. 3

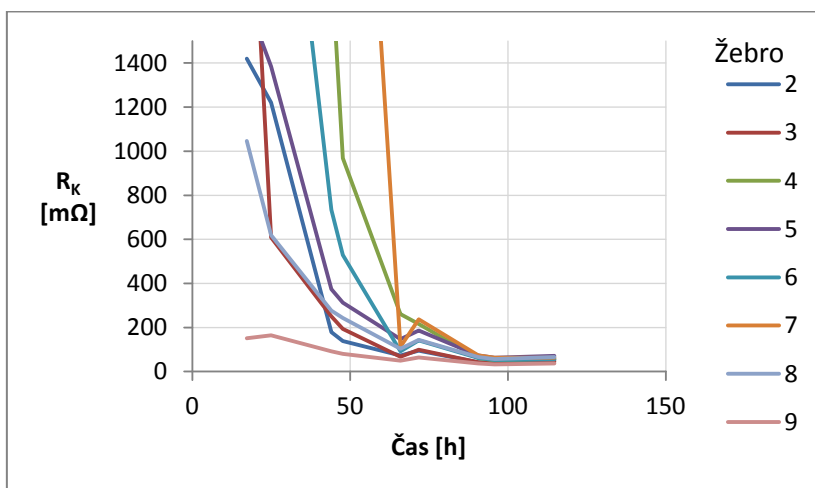
Zde probíhala pulzní formace bez záporného pulzu až do hodnoty dodaného náboje 16,8 % z celkových 12 Ah. Mezi pulzy bylo 3 sekundové stání. Zbytek se formoval zápornými pulzy o velikosti 0,2 A po dobu 50ms, kde kladný nabíjecí pulz byl tvořen 0,3 A / 4,5 s.



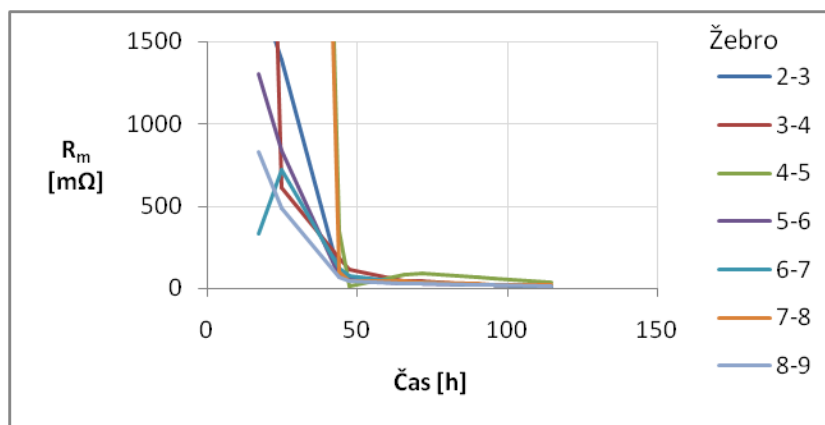
Obrázek 8.11 Průběhy napětí a potenciálů na článku č.3

Na obrázku 8.11 celkové napětí článku dosahovalo hodnot napětí až 2,6 V a kladná elektroda hodnot potenciálu 1,37 V. Při porovnání výsledků mezi článkem č.3 a č.2 je patrné, že u článku č.3 je nižší konečné napětí na článku, vyšší hodnota konečného potenciálu kladné elektrody, nižší hodnota konečného potenciálu záporné elektrody a nižší rozdíly potenciálů kladných i záporných elektrod nad rovnovážnou polohu, než u článku č.2.

Rozdíl potenciálu kladné elektrody při nabíjení a rovnovážném potenciálu byl maximálně 0,21 V, což značí, že v nabíjecí části formace se dodávaný náboj využil na formační procesy pouze z malé části, na rozdíl od průběhu zvýšení potenciálu u záporné elektrody nad rovnovážný potenciál, který na tom byl lépe a dosahoval hodnot 0,16 V.



Obrázek 8.12 Závislost kontaktního odporu jednotlivých žebrov na čase u článku č.3

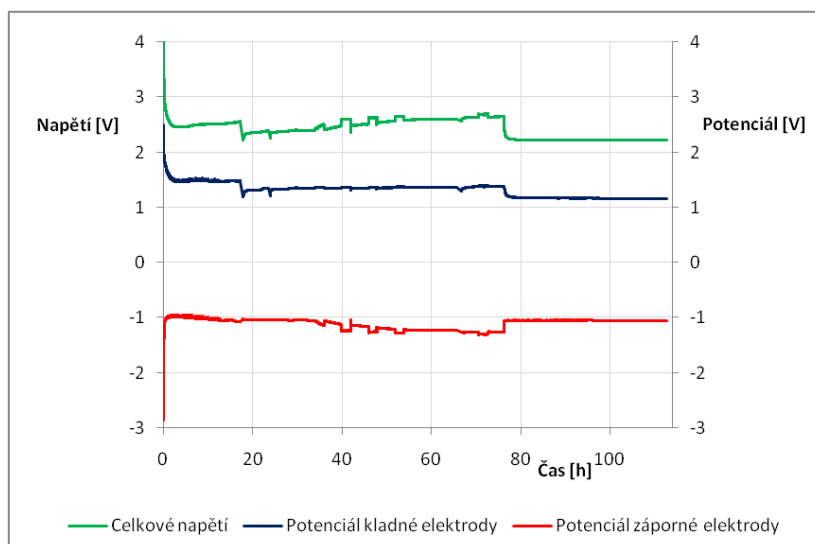


Obrázek 8.13 Závislost odporu hmoty jednotlivých žebrov na čase u článku č.3

Hodnoty R_k i R_m se začaly měřit až po dvaceti hodinách formace. Na obrázku 8.13 odpor R_m klesá s časem a dosahuje hodnot cca. 20 mΩ, což nasvědčuje o dobré formaci. Lze usoudit, že po připojení záporného pulzu klesl odpor. Hodnoty R_k se na konci formace pohybovali cca. v 50 mΩ.

8.4.4 Článek č. 4

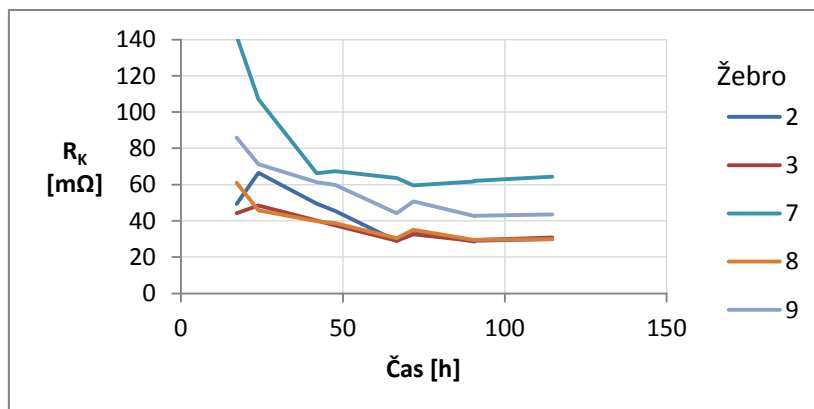
Na tomto článku se aplikovala klasická konvenční formace s proudem 0,3 A až do hodnoty dodaného náboje 42,5 % z celkových 12 Ah. Zbytek byl doformován pulzním nabíjením bez protipulzu, kde kladný nabíjecí pulz tvořil proud o velikosti 0,3 A po dobu 4,5 sekundy. Mezi pulzy bylo 3 sekundové stání.



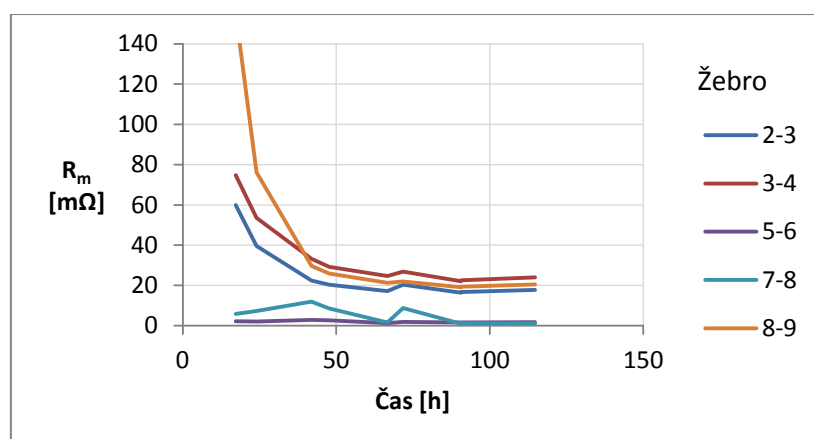
Obrázek 8.14 Průběhy napětí a potenciálů na článku č.4

Na obrázku 8.14 kladná elektroda dosahovala maximálních hodnot až 1,39 V. Záporná elektroda dosahovala potenciálů - 1,31 V. Celkové napětí článku dosahovalo 2,69 V. Při porovnání výsledků mezi článkem č.4 a č.2 je patrné, že u článku č.4 je vyšší konečné napětí na článku, vyšší hodnoty konečných potenciálů kladné i záporné elektrody a vyšší rozdíly potenciálů kladných i záporných elektrod nad rovnovážnou hodnotu, než u článku č.2.

Rozdíl potenciálu kladné elektrody při nabíjení a rovnovážném potenciálu byl maximálně 0,22 V, což značí, že v nabíjecí části formace se dodávaný náboj využil na formační procesy o trochu méně než u záporné elektrody, kde hodnoty zvýšení potenciálu záporné elektrody nad rovnovážný potenciál dosahovaly hodnot až 0,21 V.



Obrázek 8.15 Závislost kontaktního odporu jednotlivých žeber na čase u článku č.4



Obrázek 8.16 Závislost odporu hmoty jednotlivých žeber na čase u článku č.4

Hodnoty R_k se na konci formace pohybovali cca. v 50 mΩ a hodnoty R_m cca. v 20 mΩ. Žebro č.5 v grafech R_k a R_m chybělo, protože bylo původně zamýšleno na jiný experiment, ostatní chybějící žebra dosahovaly mírně záporných hodnot a byly odstraněny. Hodnoty R_k a R_m se začaly měřit až po dvaceti hodinách formace

8.5 Diskuze měření

V následující tabulce jsou shrnuty výsledky kapacit článků, naměřených po formaci.

Tabulka č.1

Článek (č.)	1	2	3	4
Kapacita (Ah)	0,763	0,886	1,052	0,958

Nejlepší naměřená kapacita byla jednoznačně u článku č.3, dále následoval článek č.4 s kapacitou 0,958 Ah a jako třetí nejlepší byl článek č.2. Úplně nejhůře na tom dopadl článek č.1, který měl ze všech nejmenší kapacitu a to pouhých 0,763 Ah. Konvenční formací se podařilo naformovat článek nejhůře, protože měla nejmenší kapacitu.

Druhý a čtvrtý článek se formoval téměř stejným způsobem, jen s tím rozdílem, že u čtvrtého nebyl použit záporný pulz a výsledná kapacita byla vyšší. Z toho se dá usoudit, že tyto záporné depolarizační pulzy nejsou v tomto zapojení vhodné. Ze všech obrázků napětí a potenciálů je vidět, že kladná elektroda plynoula na článcích pokaždé. Nejhůře dopadl článek č.1, který dosahoval hodnot napětí celého článku 2,84 V a docházelo tak k silnému plynování elektrod.

Je možné, že kdyby nebyly záporné pulzy zařazeny hned za kladnými a kdyby bylo mezi nimi stání, výsledky se zápornými pulzy by mohly dopadnout podstatně lépe. Článek č.3, též článek s nejvyšší kapacitou, vypovídá o tom, že pokud je pulzní nabíjení bez záporných pulzů použito již od začátku, tak to má kladný vliv na přeměnu aktivní hmoty.

8.5.1 Zhodnocení měření R_k a R_m

Tímto měřením se dá vyhodnotit kvalita naformovaného článku. Je dobré, že u všech průběhů měření hodnoty odporů klesaly a že se aktivní hmota proformovala až k žeburu. Měření podstoupily celkem čtyři články, na kterých se zjišťovaly odpory mezi sousedními žebry a aktivní hmotou. Měření se provádělo na žebrech od č.2 až do č.9. Některá měřená žebra v grafech R_k a R_m chyběla a na jiných se naměřily záporné hodnoty, které byly z grafů odstraněny.

9 Závěr

Hlavní podstatou bakalářské práce bylo seznámit se s principem olověných akumulátorů, nastudovat problematiku formace včetně pulzního nabíjení a následně tuto teorii aplikovat na vytvořené články. Tato práce navazuje na semestrální projekt - Problematika pulzního nabíjení a formace olověných akumulátorů. Teoretická část práce zahrnuje seznámení s historií a základními pojmy.

Na pracovišti elektrochemických zdrojů jsem se podílel na výrobě experimentálních elektrod, které byly využity pro tuto práci. V další části práce je zpracována názorná ukázka výroby kladné experimentální elektrody s nespojitým paralelním systémem rovnoběžných žebířů. Na experimentálních článcích proběhla jak pulzní, tak i konvenční formace. Všechny články jsou popsány a následně vyhodnoceny v kapitole 8.4.

Při pulzní formaci bylo zjištěno, že pokud bychom chtěli formovat bez záporného pulzu již od prvního okamžiku formace, tak lze dosáhnout lepších výsledků než u klasické konvenční formace. Jako nejlepší dopadl článek č.3, kde byla použita pulzní formace se zápornými pulzy od hodnoty 17 % průběhu celé formace. Nejhorší dopadl článek č.1, který byl formován konvenční formací, hodnoty napětí celého článku zde dosahovaly k 2,84 V a docházelo k silnému plynování elektrod.

V praktické části jsou v tabulce uvedeny naměřené celkové kapacity článků po formaci, které vypovídají o kvalitě formace elektrod. U všech měřených článků se záporné elektrody naformovaly lépe než elektrody kladné. Byly také změřeny hodnoty odporu aktivní hmoty R_m a kontaktního odporu R_k , aby byla možnost porovnat kvalitu přeměny aktivní hmoty při formaci na oxid olovičitý (PbO_2) a houbovitě olovo (Pb). Z obrázků R_k a R_m vyplývá, že přeměna aktivní hmoty proběhla u všech měřených článků podobně, akorát s menšími rozdíly.

11 LITERATURA

- [1] Kozumplík, Josef. *Akumulátory vozidel. 1. vydání. Praha : Nakladatelství dopravy a spojů*, 1977. str. 210
- [2] Zpětný odběr. *Zpětný odběr* [online]. 2010 [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: www.zpetnyodber.eu
- [3] KURZWEIL, P. Gaston Planté and His Invention of the lead–acid battery—The Genesis of the First Practical Rechargeable Battery. *Journal of Power Sources*. 2010, vol. 195, no. 14, s. 4424-4434. ISSN 0378-7753.
- [4] VANĚK, Jiří, Petr KŘIVÍK a Vítězslav NOVÁK. *Alternativní zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické, 2006. str. 158
- [5] VLASÁK, Zdeněk [online]. 2002 [cit. 2012-03-30]. Olověné automobilové akumulátory. Dostupné z: http://www.zvlasak.net/baterie_s.pdf Chip [online]. Praha: Vogel Publishing, 2010 – [cit. 6. ledna 2010]. Dostupné na [www: http://www.chip.cz/](http://www.chip.cz/).
- [6] *Renerga* [online]. 2010 [cit. 2013-05-12]. Dostupné z: www.renerga.cz/
- [7] KONEČNÝ, Zdeněk Vliv oxidu titaničitého na vlastnosti olověných akumulátorů pracujících v režimu hybridních vozidel. Brno: Vysoké učení technické, 2012. 59 s. Diplomová práce
- [8] TONAR, Karel. Zkoumání uhlíku jako aditiva záporné aktivní hmoty olověného akumulátoru pro hybridní vozidla. Brno: Vysoké učení technické, 2010. 69 s. Diplomová práce
- [9] *BATTERY: Specialista na baterie* [online]. 2012 [cit. 2013-04-20]. Dostupné z: www.battery.cz
- [10] *Batcos: Development & Piloting of Basic On-Line Training Courses* [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: www.athena.zcu.cz
- [11] *Lážova knihovna* [online]. [cit.2013-05-10]. Dostupné z: <http://lazo.czechian.net/elektrika/akumulator.htm>
- [12] *Yacht-magazine* [online]. 2009 [cit. 2013-03-24]. Dostupné z: <http://www.yacht-magazine.cz/download.php?file=178>
- [13] *Aku-nabito* [online]. [cit. 2013-05-10]. Dostupné z: www.aku-nabito.cz
- [14] *Pulse Technology: What's it all about?* [online]. [cit. 2013-05-10]. Dostupné z: http://www.tstonramp.com/~rhinocharge/pulsetech_faq.html
- [15] ABRAHAM, Pavel, Petr BAČA a Pavel TOŠER. Electroscope. Nabíjení akumulátorů pomocí pulzních technik, roč. 2012, č. 4.
- [16] KIM, Sung Chul; HONG, Won Hi. Fast-Charging of a lead–acid Cell: Effect of Rest Period and Depolarization Pulse. *Journal of Power Sources*. 2000, vol. 89, no. 1, s. 93-101. ISSN 0378-7753.
- [17] CHEN, Hongyu, et al. Study and Application of several-Step Tank Formation of lead/acid Battery Plates. *Journal of Power Sources*. 1996, vol. 59, no. 1–2, s. 59-62. ISSN 0378-7753.
- [18] DINIZ, Flamarion B.; BORGES, Lucila Ester P.; NETO, Benício de B. A Comparative Study of Pulsed Current Formation for Positive Plates of Automotive Lead Acid Batteries. *Journal of Power Sources*. 2002, vol. 109, no. 1, s. 184-188. ISSN 0378-7753.
- [19] JAMES, Melvyn, et al. Application of Pulse Charging Techniques to Submarine Lead-Acid Batteries. *Journal of Power Sources*. 2006, vol. 162, no. 2, s. 878-883. ISSN 0378-7753.
- [20] KIESSLING, Dr. Reiner. Digatron: firing circuits. *LEAD ACID BATTERY FORMATION TECHNIQUES* [online]. 2001, s. 31 [cit. 2013-07-31]. Dostupné z: http://www.digatron.com/fileadmin/pdf/lead_acid.pdf

- [21] PAVLOV, Detchko. Lead-Acid Batteries - Science and Technology - A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and its Influence on the Product. First ed. Amsterdam: Elsevier, 2011. ISBN 978-0-444-52882-7

12 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1.1 (a)Článek s točenými olověnými deskami.(b)Sekundární baterie s velkou plochou.(c,d)Sekundární článek s paralelními olověnými deskami.(e)Olověné desky oddělené pryží [2]	8
Obrázek 3.1 Ukázka rozložení elektrod v nabitém akumulátoru.....	10
Obrázek 4.1 Nabíjení olověného akumulátoru [10]	11
Obrázek 5.1 Vybíjení olověného akumulátoru [10]	13
Obrázek 6.1 Mikroskopický snímek tribazického síranu [21].....	14
Obrázek 6.2 Mikroskopický snímek tetrabazického síranu [21]	15
Obrázek 6.3 Zjednodušený náčrt přeměny hmoty.....	16
Obrázek 7.1 Obecné schéma použité elektrody [8]	19
Obrázek 7.2 Náhradní schéma použité elektrody [8]	19
Obrázek 8.1 Zapojení měřené experimentální elektrody	20
Obrázek 8.2 Připájení kontaktů(vlevo), nenapastovaná elektroda (vpravo).....	21
Obrázek 8.3 Pastování elektrody (vlevo), box pro zrání elektrod (vpravo)	21
Obrázek 8.4 Měřicí pracoviště [7]	22
Obrázek 8.5 Průběhy napětí a potenciálů na článku č.1	23
Obrázek 8.6 Závislost kontaktního odporu jednotlivých žebířů na čase u článku č.1	24
Obrázek 8.7 Závislost odporu hmoty jednotlivých žebířů na čase u článku č.1	24
Obrázek 8.8 Průběhy napětí a potenciálů na článku č.2	25
Obrázek 8.9 Závislost kontaktního odporu jednotlivých žebířů na čase u článku č.2	26
Obrázek 8.10 Závislost odporu hmoty jednotlivých žebířů na čase u článku č.2.....	26
Obrázek 8.11 Průběhy napětí a potenciálů na článku č.3	27
Obrázek 8.12 Závislost kontaktního odporu jednotlivých žebířů na čase u článku č.3	27
Obrázek 8.13 Závislost odporu hmoty jednotlivých žebířů na čase u článku č.3	28
Obrázek 8.14 Průběhy napětí a potenciálů na článku č.4	28
Obrázek 8.15 Závislost kontaktního odporu jednotlivých žebířů na čase u článku č.4	29
Obrázek 8.16 Závislost odporu hmoty jednotlivých žebířů na čase u článku č.4.....	29

13 SEZNAM ZKRATEK

R_p - odpor přívodu

R_m - odpor aktivní hmoty

PVC - polyvinylchlorid

H^+ - vodíkový kationt

PbO₂ - oxid olovičitý

H₂SO₄ - kyselina sírová

PbSO₄ - síran olovnatý

PbO - oxid olova

Bibliografická citace

HLAVÁČ, P. *Formace olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 34 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Sebastian Vaculík.