



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

## ANALÝZA TEPLOTNÍCH DĚJŮ UVNITŘ ČLÁNKU OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

ANALYSIS OF THERMAL PROCESSES INSIDE OF LEAD ACID BATTERY CELL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. VIKTOR STARÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR KŘIVÍK, Ph.D.

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
Mikroelektronika

**Student:** Bc. Viktor Starý  
**Ročník:** 2

**ID:** 119611  
**Akademický rok:** 2012/2013

## NÁZEV TÉMATU:

**Analýza teplotních dějů uvnitř článku olověného akumulátoru**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu a seznamte se s problematikou tepelných dějů v elektrochemických systémech se zaměřením na olověné akumulátory. Sestavte experimentální článek olověného akumulátoru s teplotními čidly a podrobně jej různým režimům provozu se zaměřením na teplotní změny jednotlivých komponentů článku. Výsledky vyhodnotte.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 11.2.2013

**Termín odevzdání:** 30.5.2013

**Vedoucí práce:** Ing. Petr Křivík, Ph.D.

**Konzultanti diplomové práce:**

**prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

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

## **ABSTRAKT**

Olověný akumulátor je jeden z nejpoužívanějších elektrochemických článků. Tyto akumulátory byly spojovány s dodáváním energie při startování automobilu. V současnosti jsou využívány pro pohon a celkový provoz hybridních elektrických vozidel. Při provozu olověných akumulátorů probíhají uvnitř článku tepelné děje. Tyto tepelné děje jsou způsobeny teplem vznikajícím chemickými reakcemi při nabíjení a vybíjení elektrochemického systému, teplem vznikajícím ohmickými a polarizačními ztrátami a teplem zprostředkovaném kontaktem s okolním prostředím. V této diplomové práci je uveden princip olověného akumulátoru a tepelné děje, které probíhají při jeho provozu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Elektrochemický článek, olověný akumulátor, teplo, Jouleovo teplo.

## **ABSTRACT**

Lead-acid battery is one of the most widely used electrochemical cells. These batteries have been associated with supplying energy to start the car. Currently used for propulsion and the overall operation of hybrid electric vehicles. When operating lead-acid batteries are made inside cell the thermal happens. The thermal going generate heat caused by chemical reactions during charging and discharging of the electrochemical system, the heat generated by ohmic and polarization losses and heat mediated contact with the environment. In this diploma thesis shows the principle of lead-acid battery and thermal processes that take places in the accumulator during its operation.

## **KEYWORDS**

Electrochemical cell, Lead - acid accumulator, heat, Joule heat.

STARÝ, V. *Analýza teplotních dějů uvnitř článku olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 47 s. Vedoucí diplomové práce: Ing. Petr Křivík, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Analýza teplotních dějů uvnitř článku olověného akumulátoru jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

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

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

## **PODĚKOVÁNÍ**

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

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

# OBSAH

Seznam obrázků

Seznam tabulek

ÚVOD	1
<b>1 ELEKTROCHEMICKÝ ZDROJ PROUDU</b>	<b>2</b>
1.1 Rozdělení podle principu .....	2
1.1.1 Primární články .....	2
1.1.2 Sekundární články .....	3
1.1.3 Palivové články .....	3
1.2 Rozdělení akumulátorů podle použití .....	4
1.2.1 Průmyslové akumulátory .....	4
1.2.2 Startovací akumulátory .....	4
1.2.3 Přístrojové akumulátory .....	4
1.3 Dělení akumulátorů podle technologie .....	5
1.3.1 Otevřený článek .....	5
1.3.2 Uzavřený článek .....	5
1.3.3 Ventilem řízený článek .....	5
1.3.4 Hermeticky uzavřený článek .....	5
<b>2 Olověné akumulátory</b>	<b>6</b>
2.1 Historie olověných akumulátorů .....	6
2.2 Princip činnosti .....	6
2.3 Konstrukce olověného akumulátoru .....	8
2.3.1 Elektrody .....	8
2.3.2 Separátory .....	9
2.3.3 Akumulátorové nádoby .....	9
2.3.4 Víka, zátky a ventily akumulátorů .....	9
2.3.5 Elektrolyt .....	10
2.4 Rozdělení akumulátorů podle technologie .....	10
2.4.1 Konvenční akumulátory .....	10
2.4.2 VRLA akumulátory (valve regulate lead acid) .....	10
2.5 Problematika teplotních dějů .....	11

2.5.1	Platinové odporové čidlo Pt100.....	11
2.5.2	Teplotní děje uvnitř olověného akumulátoru.....	12
<b>3</b>	<b>Praktická část</b>	<b>15</b>
3.1	Výroba experimentální elektrody .....	15
3.1.1	Příprava kolektoru elektrody .....	15
3.1.2	Příprava záporné aktivní hmoty .....	16
3.2	Výpočet tepelných změn olověného akumulátoru.....	19
3.3	Experiment č. 1 .....	23
3.3.1	Sestavení experimentálního článku .....	23
3.3.2	Proces formování elektrod .....	24
3.3.3	Zkoumání článku při vybíjení a nabíjení .....	25
3.4	Experiment č. 2 .....	27
3.4.1	Proces formování elektrod .....	28
3.4.2	Vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,2 A .....	30
3.4.3	Vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,3 A .....	33
3.4.4	Vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,4 A .....	34
3.4.5	Vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,5 A .....	36
3.4.6	Vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,6 A .....	38
3.4.7	Vybíjení a nabíjení s napětovým omezením 2,45 V ( $I = 0,4$ A) .....	40
3.4.8	Vybíjení a nabíjení s napětovým omezením 2,45 V ( $I = 0,5$ A) .....	41
<b>4</b>	<b>Závěr</b>	<b>44</b>
	<b>LITERATURA</b>	<b>46</b>
	<b>SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK</b>	<b>47</b>

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2-1: Závislost napětí na čase při vybíjení a nabíjení olověného článku [1] .....	7
Obr. 2-2: Schéma průběhů nabíjení a vybíjení olověného článku [1] .....	8
Obr. 2-3: Ukázka konstrukce olověného akumulátoru [5] .....	10
Obr. 2-4: Platinové odporové čidlo Pt100 [12].....	12
Obr. 3-1: Fotografie výrobní formy experimentální elektrody.....	15
Obr. 3-2:Připájené vodiče první části elektrody .....	16
Obr. 3-3: Ukázka uzavřené formy na vytvořená experimentální elektroda.....	16
Obr. 3-4: Napastovaná záporná elektroda.....	18
Obr. 3-5: a) Schéma zapojení měřicího pracoviště, b) Fotografie měřicího pracoviště .	23
Obr. 3-6: a) Experimentální článek, b) Rozmístění teplotních čidel Pt100 uvnitř článku .....	24
Obr. 3-7: Závislost napětí, proudu a teploty uvnitř článku na čase při formování elektrod .....	25
Obr. 3-8: Závislost napětí, proudu a teploty v jednotlivých částech článku při vybíjení a nabíjení článku konstantním proudem $I = 0,4 \text{ A}$ .....	25
Obr. 3-9: Závislost napětí, proudu a teploty v jednotlivých částech článku při vybíjení a nabíjení článku proudem $I = 0,4 \text{ A}$ s napěťovým omezením $2,45 \text{ V}$ .....	26
Obr. 3-10: Ukázka prostředí programu Agilent VEE .....	27
Obr. 3-11: Experimentální článek pro Experiment č. 2.....	27
Obr. 3-12: Experimentální elektrody po ukončení experimentu a) záporná, b) kladná..	28
Obr. 3-13: Závislost napětí a teploty uvnitř článku pro prvních 8 hodin formování elektrod .....	28
Obr. 3-14: Závislost napětí a teploty uvnitř článku pro následujících 54 hodin formování elektrod .....	29
Obr. 3-15: Závislost napětí, kladného a záporného potenciálu na času při formování elektrod .....	30
Obr. 3-16: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem $0,2 \text{ A}$ .....	31
Obr. 3-17: Závislost vnitřního odporu, napětí a kladného a záporného potenciálu elektrod na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem $0,2 \text{ A}$ .....	32
Obr. 3-18: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem $0,3 \text{ A}$ .....	33
Obr. 3-19: Závislost vnitřního odporu, napětí a kladného a záporného potenciálu elektrod na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem $0,3 \text{ A}$ .....	34

Obr. 3-20: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,4 A .....	35
Obr. 3-21: Závislost napětí, kladného a záporného potenciálu elektrod na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,4 A .....	36
Obr. 3-22: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,5 A .....	36
Obr. 3-23: Závislost napětí, kladného a záporného potenciálu elektrod na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,5 A .....	37
Obr. 3-24: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,6 A .....	38
Obr. 3-25: Závislost napětí, vnitřního odporu článku, kladného a záporného potenciálu elektrod na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,6 A.....	39
Obr. 3-26: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,4 A s napěťovým omezením 2,45 V .....	40
Obr. 3-27: Závislost proudu, napětí a potenciálu záporné a kladné elektrody na čase při vybíjení a nabíjení proudem 0,4 A s napěťovým omezením 2,45 V .....	41
Obr. 3-28: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,5 A s napěťovým omezením 2,45 V .....	42
Obr. 3-29: Závislost proudu, napětí a potenciálu záporné a kladné elektrody na čase při vybíjení a nabíjení proudem 0,5 A s napěťovým omezením 2,45 V .....	42

## SEZNAM TABULEK

Tab. 2-1: Hodnoty entropií substancí elektrochemické reakce [6].....	13
Tab. 3-1: Záporná aktivní hmota - směs induliny.....	17
Tab. 3-2: Záporná aktivní hmota - směs expandéru .....	17
Tab. 3-3: Záporná aktivní hmota - konečná směs.....	17
Tab. 3-4: Záporná aktivní hmota - časový rozvrh míchání.....	18

# ÚVOD

V dnešní době je potřeba zdrojů elektrické energie snad na každém rohu. V posledních letech se dává patřičný důraz na vývoj alternativních zdrojů energie. Tyto zdroje energie mohou být použity při výpadku elektrického proudu jako záložní zdroj elektrické energie, pro pohon elektromobilů a elektrických vozíků a v neposlední řadě se používají pro start spalovacích motorů automobilu. V automobilovém průmyslu se pro provoz pohonných jednotek nejběžněji používá benzín a nafta. Musíme však uvažovat, že ropné bohatství země není nekonečné a dále pak nesmíme opomenout i vliv škodlivin, vznikajících při využívání těchto zdrojů, na životní prostředí. Proto jsou předmětem výzkumu alternativní zdroje energie.

Elektrochemické články slouží jako zdroj elektrické energie. Elektrochemický článek je v sobě schopen při nabíjení uchovat (akumulovat) elektrickou energii díky chemickým reakcím probíhajících při nabíjení mezi elektrodami takového systému. Při vybíjení elektrochemického článku se energie uvolňuje a článek slouží jako zdroj elektrické energie pro různé typy spotřebičů.

Diplomová práce se věnuje jednomu z různých typů elektrochemických článků, a to olověnému akumulátoru. První část diplomové práce se zaměřuje na použití, strukturu a druhy olověných akumulátorů. Ve druhé části jsou popsány teplotní děje probíhající v těchto člancích při jejich provozu tedy při vybíjení a nabíjení.

# 1 ELEKTROCHEMICKÝ ZDROJ PROUDU

Elektrochemický článek je základní stavební jednotka elektrochemických zdrojů proudu. Článek je tvořen třemi částmi – elektrodami, elektrolytem a separátory. První částí je dvojice prostorově oddělených elektrod - kladné a záporné. Elektroda se skládá z nosné části (sběrače proudu) a aktivního materiálu. V prostoru kolem elektrod se nachází vodivý elektrolyt, který slouží k transportu iontů mezi elektrodami. Elektrolyt bývá ve formě kapaliny, ale může se nacházet i v tuhé, pastové nebo gelové formě. Poslední částí je separátor, který umožňuje průchod iontů, ale zabraňuje vzniku zkratů uvnitř článku. Materiálem separátoru bývá celulóza, PVC, pryž nebo skelné vlákno [1].

## 1.1 Rozdělení podle principu

### 1.1.1 Primární články

Hlavním znakem primárních článků je nemožnost jejich opětovného nabíjení. Díky tomuto znaku se řadí mezi články pro jedno použití. Při vybíjení probíhají v baterii oxidačně redukční reakce, které jsou nevratné a články prakticky znehodnotí. Primární články se dělí na suché články, lithiové články a tepelné.

**Suché články** mají elektrolyt ve formě pasty nebo gelu. Vybíjením článků vznikají tuhé látky a plynné látky. Tuhé látky zůstávají v blízkosti elektrod, ale plynné látky unikají do okolí. Díky úniku plynu není zpětný proces možný. Materiálem používaným na anody nejčastěji bývá zinek, hořčík nebo kadmium. Katoda je nejčastěji vyrobena z oxidu manganičitého. K získání vyšší elektrické vodivosti se do původního  $MnO_2$  přidává grafit. Někdy se používá i katoda ze směsi oxidu rtuťnatého  $HgO$  a směsi aditiv (grafit, stříbro).

**Lithiové články** mají výborné vlastnosti a charakteristiky. Jejich hlavní nevýhoda je však cena spojená s technologií výroby. Materiálem těchto článků je lithium používané pro anody. Katody jsou nejčastěji vyrobeny z oxidu kovů ( $MnO_2$ ,  $CuO$ ), siřníků ( $CuS$ ,  $FeS_2$ ), sloučenin chloru ( $Ag_2CrO_4$ ) nebo karbidů fluoru  $(CF)_x$ . Materiálem pro elektrolyt je lithiová sůl (např.  $LiPF_6$ ), rozpuštěná ve vhodném organickém rozpouštědle. Nedostatkem lithiových článků je reakce lithia s vodou i s plynným kyslíkem.

**Tepelné články** se nejčastěji využívají ve vojenském průmyslu. Využívají se v řízených střelách, torpédech apod. Zajišťují zdroj energie pro elektroniku, která se v těchto systémech nachází. Mezi hlavní výhody patří vysoký výkon, nulové samovybíjení a to, že jsou bezúdržbové. Nedostatkem je však velmi vysoká provozní teplota (400 - 540 °C) [1], [2].

### 1.1.2 Sekundární články

Tyto články lze na rozdíl od primárních článků opětovně nabíjet. Chemické reakce probíhající v tomto článku při vybíjení jsou vratné. Základním parametrem, který charakterizuje daný akumulátor, je životnost udávaná v cyklech. Počet cyklů vybíjení a nabíjení se pohybuje v řádech stovek až tisíců. Se sekundárními články se nejčastěji setkáváme v automobilových bateriích, kde slouží k dodávání energie ke startéru motoru. Hlavní rozdělení sekundárních článků je na kyselé (olověné) a alkalické (*Ni-Cd*, *Ni-Fe*, *Ni-Zn*, *Ni-MH* a *Ag-Zn*).

#### Olověné akumulátory

Olověný akumulátor je podrobně vysvětlen v kapitole 2.

#### Alkalické akumulátory

Mezi hlavní představitele alkalických akumulátorů patří baterie s kladnou elektrodou na bázi niklu. Zápornou elektrodu tvoří nejčastěji kadmium, železo nebo zinek. Elektrolyt je většinou ve formě roztoku hydroxidu draselného (*KOH*), který se ředí destilovanou vodou. Dalším představitelem jsou *Ni-MH* baterie pracující na podobném principu jako *Ni-Cd*. Tyto baterie mají zápornou elektrodu tvořenou slitinami kovu (např. *Zr*, *Cr*, *Ni*, *Sn*). Li-Ion baterie jsou tvořeny kladnou elektrodou (sloučeniny *NiMnO<sub>2</sub>*), zápornou elektrodou z grafitu a elektrolytem tvořeným sloučeninou lithiové soli a rozpouštědla (např. ether) [1], [2].

### 1.1.3 Palivové články

V palivovém článku probíhá tzv. studené spalování paliva za vzniku elektrického proudu. Ke kladné elektrodě je přiváděno palivo a k záporné elektrodě okysličovadlo. Jako palivo se používá vodík, formaldehyd, amoniak, oxid uhelnatý, zemní plyn, metan, metanol, etan nebo kyselina mravenčí. Kyslík, vzduch a peroxid vodíku se naopak nachází v oxidačních činidlech. Elektrolytem je roztok hydroxidu draselného (*KOH*), polymerní membrána, koncentrovaná kyselina fosforečná, roztavené *Li/K* uhličitany a tuhé keramické oxidy. Palivové články se mohou používat nepřetržitě, protože elektrody se chemické reakce neúčastní. Životnost takových článků se tedy řídí životností elektrod. Nevýhodou těchto článků je pomalá doba uvedení do provozu, jelikož palivový článek se nejprve musí ohřát na provozní teplotu [10].

#### AFC - alkalické palivové články

Předností těchto článků je vysoká energetická hustota. Články se nejčastěji používají ve vesmírných programech pro pohon raket a kosmických vozítek. Vysoké výrobní náklady omezují jejich další využití.

#### PEMFC - články s tuhými polymery

Elektrody těchto článků vyžadují platinový povlak, který se chová jako katalyzátor, protože se jedná o nízkoteplotní články. Články se skládají ze dvou elektrod separovaných membránou z pevného polymeru. Elektrody mají na zadní straně kanálky, které mají funkci dopravce paliva k anodě a okysličovadla ke katodě. Díky vysokému výkonu se tyto články používají v automobilech, ale i autobusech.

### **PAFC - články s kyselinou fosforečnou**

Jejich jméno je odvozeno od elektrolytu, jehož obsahem je koncentrovaná bezvodá kyselina fosforečná. Články dosahují elektrické účinnosti 40 % v případě recyklace vodní páry až 80 %.

### **MCFC - články s roztavenými uhličitany**

Jsou to vysokoteplotní články, protože se jejich pracovní teplota pohybuje okolo 600 °C. Díky těmto teplotám se používají v teplárnách a velkých elektrárnách [1].

## **1.2 Rozdělení akumulátorů podle použití**

### **1.2.1 Průmyslové akumulátory**

#### **Staniční akumulátory**

Představují záložní zdroje elektrického proudu při výpadcích elektrické energie v energetice, telekomunikacích, metrech, nemocnicích apod. Mezi hlavní vlastnosti těchto baterií patří spolehlivost a dlouhodobá životnost. V některých případech dosahuje životnost více než 20 let.

#### **Trakční akumulátory**

Tyto baterie se používají pro pohon elektrických, golfových, invalidních, manipulačních a dalších vozíků. Pracují v cyklickém provozu, takže jejich životnost se udává v cyklech nabíjení - vybíjení.

### **1.2.2 Startovací akumulátory**

Tyto akumulátory patří mezi nejpoužívanější na našem trhu. Slouží jako zdroj elektrické energie pro spouštění motorů vozidel, lodí či letadel. Jsou schopny nárazově dodat velké množství energie potřebné k nastartování motoru. Po dobu provozu motoru jsou dobíjeny, tak aby byly udržovány téměř v nabitěm stavu.

### **1.2.3 Přístrojové akumulátory**

Tyto akumulátory jsou známy jako baterie v měřicích přístrojích, radiopřijímačích, fotoaparátech, videokamerách, mobilech a přístrojích pracujících na podobném principu. Podle druhu spotřebiče se užívají primární nebo sekundární články o kapacitách od setin do desítek ampérhodin [2], [3].

## **1.3 Dělení akumulátorů podle technologie**

### **1.3.1 Otevřený článek**

Celý článek je otevřený, bez víka. Elektrolyt je v přímém kontaktu s okolním vzduchem. Kapacita článků se pohybuje od desítek do tisíců ampérhodin. Pro snížení úniku plynů a aerosolu se navrch nádoby pokládá krycí sklo.

### **1.3.2 Uzavřený článek**

Nádoba je zcela uzavřená. Ve víku nádoby se nacházejí zátky pro možný únik plynu. Jejich funkce je dolévání destilované vody nebo lze těmito zátkami měřit teplota nebo hustota elektrolytu. Funkcí víka je zabránění vniku předmětů a nečistot.

### **1.3.3 Ventilem řízený článek**

Tento typ článku má uzavřenou nádobu opatřenou víkem s výpustnými ventily. Ventily slouží k vypouštění plynu z nádoby v případě, že tlak plynu uvnitř nádoby dosáhne předem definované hodnoty. Tímto ventilem se nedá doplňovat elektrolyt ani měřit žádná veličina.

### **1.3.4 Hermeticky uzavřený článek**

Mezi tyto články se řadí například primární články a akumulátory s jinými než vodními elektrolyty. Tyto články jsou plynotěsně uzavřeny a nemají zařízení k uvolňování přetlaku, protože v nich nedochází k uvolňování plynu [3], [5], [13].

## 2 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY

Nejpoužívanějšími sekundárními zdroji elektrického proudu jsou olověné akumulátory. Důvodem je dobrá účinnost, vysoké provozní napětí (2 V), nízká pořizovací cena, dostatečný výkon, ale i dobře zvládnutá technologie výroby. Při výrobě olověných akumulátorů se často využívá recyklace automobilových baterií a tím se výrazně snižuje cena výroby.

### 2.1 Historie olověných akumulátorů

Francouzský badatel Gaston Planté zhotovil roku 1859 první olověný akumulátor. Jeho článek se skládal z dvojice olověných desek oddělených plátěným separátorem. Stočené desky vložil do nádoby s kyselinou sírovou. Při prvním nabíjení se na kladné elektrodě vytvořila vrstva oxidu olovičitého. Kvůli zvýšení kapacity celého systému prováděl Gaston Planté formování elektrod tak, že opakoval cykly nabíjení a vybíjení. Camille Faure roku 1880 zvýšil kapacitu objevem přípravy elektrod z olověných plechů potřených pastou z oxidu olova a kyseliny sírové. Přibližně v této době E. Volckmar navrhnul nanášet pastu na olověnou mřížku a G. Sellon si později tuto mřížku patentoval [4].

### 2.2 Princip činnosti

Olověný akumulátor získává užitečný proud z dvojice olověných desek ponořených v kyselině sírové. Mezi těmito deskami začnou po ponoření probíhat v článku následující chemické reakce.

- Ve vodném roztoku jsou disociovány molekuly  $H_2SO_4$  na anionty  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$  a kationty  $H^+$ .
- Z olověných desek se uvolňují dvojmocné kationty olova  $Pb^{2+}$  a desky samotné pak získávají stejný záporný náboj.
- V blízkosti desek se kationty olova a anionty  $SO_4^{2-}$  slučují na síran olovnatý  $PbSO_4$  a na obou deskách se vytvoří jeho vrstva.

Nyní jsme dostali nenabitý akumulátor. Připojíme-li k oběma deskám stejnosměrné napětí, začne probíhat nabíjení a uvnitř akumulátoru budou probíhat následující reakce.

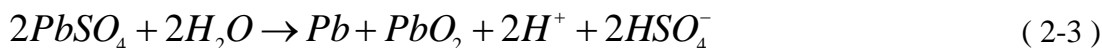
Reakce na záporné elektrodě:



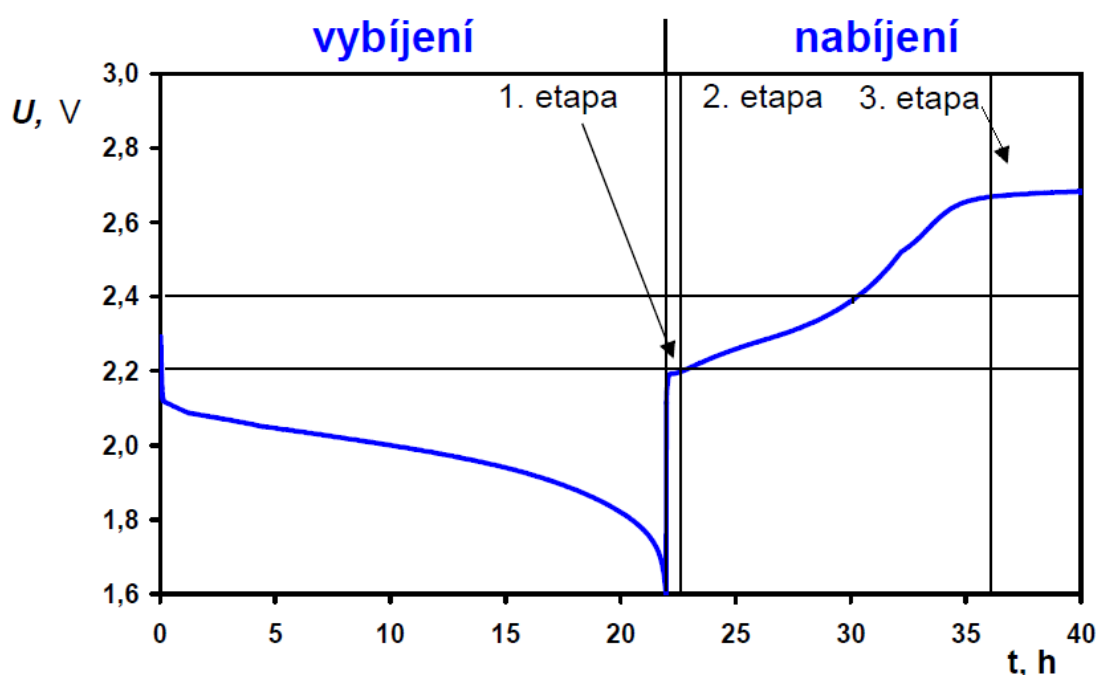
Reakce na kladné elektrodě:



Celková nabíjecí reakce olověného akumulátoru:



Nabíjením vznikají v roztoku molekuly kyseliny sírové a elektrolyt houstne. Na záporné elektrodě se vytvoří povlak šedého houbovitého olova a na povrchu kladné elektrody se vytvoří červenohnědý oxid olovičitý. Celé nabíjení probíhá ve třech fázích. První fáze je charakterizována strmým nárůstem hodnoty napětí. Ve druhé fázi pak napětí pozvolně narůstá a ve třetí fázi se napětí již nezvyšuje, protože se v článku začne rozkládat voda.



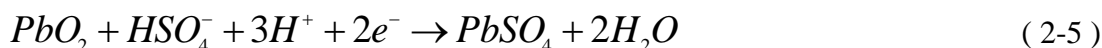
Obr. 2-1: Závislost napětí na čase při vybíjení a nabíjení olověného článku [1]

Připojíme-li na elektrody akumulátoru spotřebič, začnou probíhat vybíjecí reakce. Při vybíjení se snižuje hustota elektrolytu. Na záporné elektrodě dochází k oxidaci olova a na kladné k jeho redukci. Aktivní hmoty z povrchu elektrod reagují s elektrolytem, ten znovu řídne a na elektrodách se vytvoří povlak síranu olovnatého. Vybíjecí reakce probíhající při vybíjení jsou uvedeny níže.

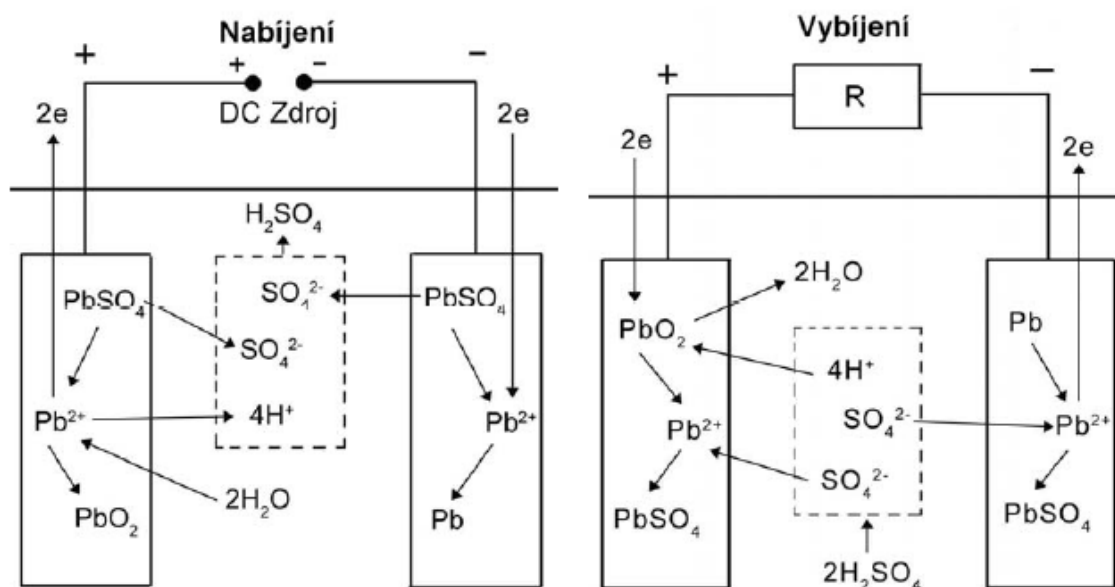
Reakce na záporné elektrodě:



Reakce na kladné elektrodě:



Celková vybíjecí reakce olověného akumulátoru [7], [1]:



Obr. 2-2: Schéma průběhů nabíjení a vybíjení olověného článku [1]

## 2.3 Konstrukce olověného akumulátoru

Olověný akumulátor se vyrábí z určitých materiálů. Tyto materiály musí mít vlastnosti, které jsou pro akumulátor nezbytné. Ta nejvýznamnější je odolnost vůči kyselině sírové. Materiálem s takovou odolností je olovo nebo jeho slitiny.

Elektrodový systém je uložen uvnitř nádoby z izolačního materiálu. Uprostřed se nachází kladná elektroda, která je obklopena zápornými elektrodami. Mezi elektrodami je umístěn separátor. Na dně každé nádoby je kalový prostor, který umožňuje ukládání odpadu z elektrod. Dále pak akumulátory obsahují zátky pro únik plynů. Ukázka konstrukce olověného akumulátoru je zobrazena na obr. 2-3 [1].

### 2.3.1 Elektrody

Základní částí akumulátoru jsou elektrody. Na elektrodách závisí kapacita a životnost celého akumulátoru. V celém akumulátoru se nacházejí kladná a záporná elektroda, které se většinou spojují do sad pro zvýšení kapacity akumulátoru. Celková kapacita akumulátoru je poté kapacita elektrody vynásobená počtem elektrod v sadě. Jmenovité napětí se s počtem elektrod nemění.

### **Záporné elektrody**

Záporná elektroda se skládá s mřížky a aktivní hmoty. Mřížky elektrod mají tmavě šedou barvu díky tomu, že jsou odlévány ze slitin olova (např. *PbCaSn*). Během provozu jsou méně opotřebovány, a proto mají asi 3x větší životnost než elektrody kladné.

### **Kladné elektrody**

Pro výrobu těchto mřížek kladných elektrod se dříve používala slitina olova s obsahem antimonu pro jejich dobré licí vlastnosti. Nevýhodou však bylo značné samovybíjení. Později se podíl antimonu ve slitině snižoval a byl nahrazován vápníkem. Tímto způsobem se vyřešil problém se samovybíjením. Poslední novinkou jsou mřížky ze slitin olova, vápníku a cínu [3].

## **2.3.2 Separátory**

Separátory elektricky oddělují kladné elektrody od záporných. Separátory by měly mít takové složení, aby umožňovaly průchod iontů  $HSO_4^-$ , měly by mít minimální elektrický odpor a měly by zabránit průchodu kovů a částic aktivní hmoty z elektrod jedné polaroty na elektrody polaroty druhé. Používají se ve tvaru obálek, do kterých se zasouvá kladná elektroda. Obálka má dále funkci zabránění opadání aktivní hmoty do kalového prostoru.

Pro nízkou cenu se používají papírové separátory, které mají malý elektrický odpor. Dalšími typy jsou mikroporézní separátory, které se zhotovují z PVC, pryže nebo polyetylénu a separátory ze skelných vláken. Oba typy se používají pro zvýšení životnosti [3].

## **2.3.3 Akumulátorové nádoby**

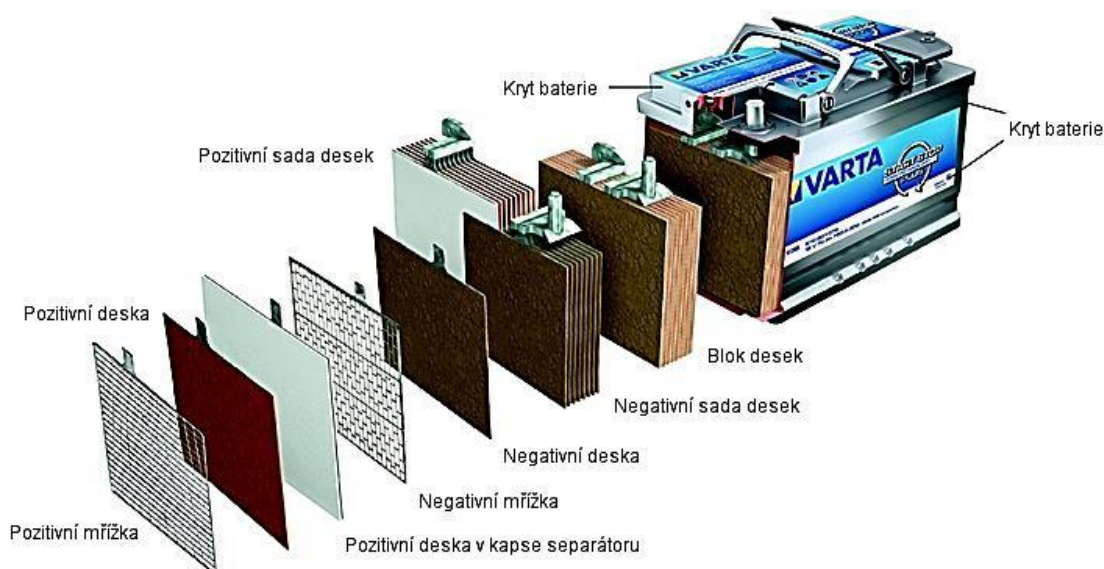
Akumulátorová nádoba tvoří obal celého akumulátorového systému. Nejčastějším materiálem pro její výrobu je polypropylén, kopolymer polypropylénu s polyetylénem, akrylostyrénová pryskyřice, styrolakrylnitril a směs akrylové pryskyřice a butadienové pryže. Plastové nádoby mají malou hmotnost a lepší rázuvzdornost. Využívá se průsvitných plastů pro kontrolu výšky hladiny elektrolytu [3].

## **2.3.4 Víka, zátky a ventily akumulátorů**

Víka monobloků se zhotovují ze stejného materiálu jako nádoba akumulátoru. Ve víku je umístěn otvor pro zátku nebo pojistný ventil. Zátka slouží k oddělení vnitřního prostoru akumulátorů od vnějšího prostředí a chrání akumulátor před vniknutím cizích těles. Ventily se používají u akumulátorů řízených ventilem. Jeho funkcí je udržení předem definovaného tlaku uvnitř akumulátoru [3].

### 2.3.5 Elektrolyt

Funkce elektrolytu je schopnost vytvářet kladné a záporné ionty, vedení proudu a podílení se na chemických reakcích uvnitř systému při nabíjení a vybíjení. V olověných akumulátorech se jako elektrolyt používá vodou ředěná kyselina sírová  $H_2SO_4 + H_2O$ . Po dobu životnosti baterie zůstává elektrolyt uvnitř. Doplnění elektrolytu je možné pouze po jeho prokazatelném vylití. Při úbytku elektrolytu za provozu je možné ho doplnit destilovanou vodou [3].



Obr. 2-3: Ukázka konstrukce olověného akumulátoru [5]

## 2.4 Rozdělení akumulátorů podle technologie

### 2.4.1 Konvenční akumulátory

V tomto akumulátoru jsou obě elektrody ponořeny v elektrolytu. Pokud dojde k poklesu elektrolytu pod určitou hladinu, dojde k poškození článků. Baterie se mohou dodávat bez elektrolytu a tím zvýšíme jejich skladovatelnost. Při dodání akumulátoru s elektrolytem uvnitř se doba skladovatelnosti snižuje [5].

### 2.4.2 VRLA akumulátory (Valve Regulate Lead Acid)

Tento druh akumulátorů neobsahuje kapalný elektrolyt, nýbrž elektrolyt nasáklý ve skelné tkanině nebo ve formě gelu. Díky tomu mohou pracovat v libovolné poloze. Tento bezúdržbový akumulátor má přetlakový ventil. Dosáhne-li plyn uvnitř článku určité hodnoty, umožní přetlakový ventil jeho vypouštění. VRLA akumulátory lze rozdělit na AGM a gelové.

#### AGM akumulátory

Akumulátory obsahují elektrolyt nasáklý v separátorech ze skelných mikrovláken a v aktivních hmotách elektrod. Výhodou těchto akumulátorů je menší vnitřní elektrický odpor. Lze je tedy zatěžovat většími proudy než gelové akumulátory.

### Gelové akumulátory

Gelové akumulátory obsahují elektrolyt ztužený tixotropním gelem  $SiO_2$ . Výhodou těchto článků je delší životnost. Naopak nevýhodou oproti AGM akumulátorům je jejich větší elektrický odpor [1], [3].

## 2.5 Problematika teplotních dějů

### 2.5.1 Platinové odporové čidlo Pt100

Čidlo Pt100 patří mezi odporové snímače teploty. Pomocí teplotní závislosti se naměřená hodnota odporu převádí na teplotu. Toto teplotní čidlo bylo vybráno díky jeho vlastnostem:

- miniaturní rozměry,
- odolnost proti korozi,
- odolnost vůči chemickému prostředí,
- přesnost až desítky °C,
- vysoká teplota tavení.

Pro výrobu těchto čidel se používají dva druhy platiny. Každý z těchto druhů má jiný teplotní koeficient  $\alpha$ .

V Evropě je používán druh  $Pt$  s teplotním koeficientem:

$$\alpha = 0,00385055 \text{ odpovídající normě IEC 751 (ČSN IEC 750).}$$

V Japonsku, Rusku a USA je používán druh  $Pt$  s teplotním koeficientem:

$$\alpha = 0,00392000 \text{ odpovídající normě JIS C 1604.}$$

Převod mezi odporem a teplotou je prováděn pomocí teplotní závislosti. Pro teplotu v rozmezí  $-200$  až  $0$  °C je závislost ( 2-7 ) a pro teplotu v rozmezí  $0$  až  $840$  °C je to závislost ( 2-8 ).

$$R_t = R_0(1 + A \cdot t + B \cdot t^2 + (t - 100) \cdot C \cdot t^3) \quad (2-7)$$

$$R_t = R_0(1 + A \cdot t + B \cdot t^2) \quad (2-8)$$

$R_t$  – odpor při teplotě  $t$

$R_0$  – odpor při teplotě  $0$  °C

Koeficienty  $A = 3,9083 \cdot 10^{-3} [K^{-1}]$

$$B = -5,775 \cdot 10^{-7} [K^{-1}]$$

$$C = -4,28350 \cdot 10^{-12} [K^{-1}]$$

Vyjádřením z rovnice ( 2-7 ), nebo ( 2-8 ) dostaneme vzorce pro výpočet teploty. V našem případě byla použita závislost ( 2-8 ), která slouží k výpočtu teploty od 0 do 840 °C [11].

Pro naše měření byly použity čidla odpovídající normě IEC 751. Jejich ukázka je uvedena na obr. 2-4.



Obr. 2-4: Platinové odporové čidlo Pt100 [12]

## 2.5.2 Teplotní děje uvnitř olověného akumulátoru

Na provozní vlastnosti akumulátorů má velký vliv teplota uvnitř akumulátoru. Teplota má uvnitř akumulátoru vliv na rychlost samotné chemické reakce. Při vzrůstu teploty o 10 °C se zvýší rychlost této chemické reakce dvakrát až čtyřikrát. Teplota článku má vliv i na životnost baterie. Například trvale zvýšená teplota článku o 10 °C zkrátí životnost olověných akumulátorů až o 50 %. Teplota má podstatný vliv i na aktivní hmoty, ze kterých se akumulátor skládá. Zvýšením teploty můžeme spustit v článku takové pochody, které za normálních podmínek skoro neprobíhají. Dochází tak k samovybíjení nebo k fyzikálně-chemickým změnám aktivních hmot, které mohou akumulátor nevratně poškodit [3].

Pro výpočet tepelných změn v olověném akumulátoru budeme počítat se všemi druhy tepel, které se v něm v důsledku těchto změn vyskytují. Mezi tyto patří teplo vznikající při elektrochemických reakcích, teplo vznikající vlivem ohmických a polarizačních ztrát a teplo zprostředkované kontaktem s okolním prostředím. Teplo zastupované ohmickými a polarizačními ztrátami se nazývá Jouleovo teplo [7].

$$Q = Q_R + Q_J + Q_Z \text{ [J]} \quad (2-9)$$

$Q_R$ ...elektrochemické reakce

$Q_J$ ...Jouleovo teplo

$Q_Z$ ...okolní prostředí

Výpočet tepla vzniklého elektrochemickými reakcemi se určí ze vztahu:

$$Q_R = -\frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot F} \cdot I \cdot t = -U_R \cdot I \cdot t \text{ [J]} \quad (2-10)$$

$T$ ...teplota [K]

$I$ ...vybíjecí proud [A]

$\Delta S$ ...změna entropie elektrochem. reakce [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]

$t$ ...vybíjecí čas [s]

$n$ ...počet elektronů vyměněných během reakce

$U_R$ ...reverzibilní napětí [V]

$F$ ...Faradayova konstanta ( $96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Pro výpočet změny entropie elektrochemické reakce je zapotřebí znát hodnoty entropií substancí dané elektrochemické reakce. Dosazením těchto hodnot do elektrochemické reakce poté můžeme zjistit změnu entropie zadané elektrochemické reakce. Hodnoty entropií jsou uvedeny v tab. 2-1.

Tab. 2-1: Hodnoty entropií substancí elektrochemické reakce [6]

Substance	$S \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
Pb	64,8
PbO <sub>2</sub>	71,8
PbSO <sub>4</sub>	148,6
H <sup>+</sup>	0
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	131,8
H <sub>2</sub> O	69,9

Pro výpočet celkové změny entropie elektrochemických reakcí lze použít vztah:

$$\Delta S = \sum S_{\text{Produkty}} - \sum S_{\text{Reaktanty}} \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (2-11)$$

Reverzibilní napětí reakce je:

$$U_R = \frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot F} \text{ [V]} \quad (2-12)$$

Celkové teplo získané vlivem ohmických a polarizačních ztrát dostaneme jejich vzájemným součtem:

$$Q_J = R_v \cdot I^2 \cdot t + I(\eta_+ - \eta_-) \cdot t \text{ [J]} \quad (2-13)$$

$R_v$ ...vnitřní odpor článku [ $\Omega$ ]

$\eta_+$  a  $\eta_-$ ...polarizace kladné a záporné elektrody [V]

Pro výpočet polarizace platí vztahy:

$$\eta_+ = U_+ - U_+^0 \text{ [V]} \quad (2-14)$$

$$\eta_- = U_- - U_-^0 \text{ [V]} \quad (2-15)$$

$U_+$  a  $U_-$ ...aktuální potenciál kladné a záporné elektrody [V]

$U_+^0$  a  $U_-^0$ ...rovnovážný potenciál kladné a záporné elektrody [V]

Jouleovo teplo nabývá při vybíjení i nabíjení kladné hodnoty, a proto přispívá k oteplení článku.

Při vývinu tepla uvnitř článku se toto teplo ztrácí do okolního prostředí. Těmto ztrátám odpovídají čtyři mechanismy:

a) Tepelná radiace

$$Q_{ZR} = S \cdot \varepsilon \cdot \sigma (T^4 - T_0^4) \cdot t \text{ [J]} \quad (2-16)$$

$S$ ...plocha emitující záření [ $\text{m}^2$ ]

$\sigma$ ...Stefan-Boltzmanova konstanta ( $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ )

$\varepsilon$ ...emisní poměr (PVC - 0,95; voda - 0,96;  $\text{PbO}_2$  - 0,43; Pb - 0,07)

$T$ ...aktuální teplota článku [K]

$t$ ...čas [s]

b) Vedení tepla přes jednotlivé komponenty článku

$$Q_{ZV} = S \cdot \lambda \cdot \frac{\Delta T}{d} \cdot t \text{ [J]} \quad (2-17)$$

$S$ ...plocha ztrácení tepla [ $\text{m}^2$ ]

$\lambda$ ...měrná tepelná vodivost materiálu [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]

(PVC - 0,95; voda - 0,96;  $\text{PbO}_2$  - 0,43; Pb - 0,07)

$\Delta T$ ...rozdíl aktuální teploty článku a teploty okolí [K]

$d$ ...tloušťka materiálu [m]  $t$ ...čas [s]

c) Vertikální proudění vzduchu v otevřených systémech.

d) Chlazení způsobené kontaktem elektrolytu se stěnami nádoby článku.

e) Aktivní chlazení (vzduch, voda, olej) [7], [8], [9].

## 3 PRAKTICKÁ ČÁST

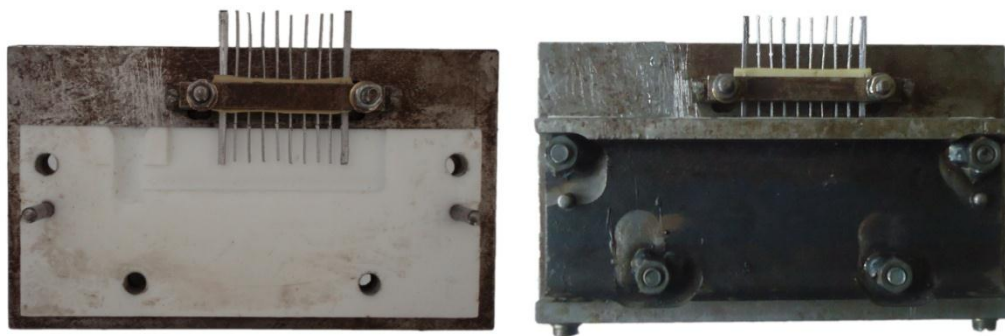
### 3.1 Výroba experimentální elektrody

#### 3.1.1 Příprava kolektoru elektrody

Experimentální elektroda je tvořena třemi částmi – přívodní kabel, deset olověných žeber a epoxidové pryskyřice. Olověná žebra, která tvoří experimentální elektrodu, se získávají z mřížek automobilových akumulátorů. Celý proces výroby se skládá z přípravy přívodního kabelu, poskládání první části elektrody do formy, napojení přívodního kabelu na již vytvrzenou půlku elektrody a uložení do druhé formy. Do obou forem se poté vlije namíchaný roztok epoxidové pryskyřice a tvrdidla.

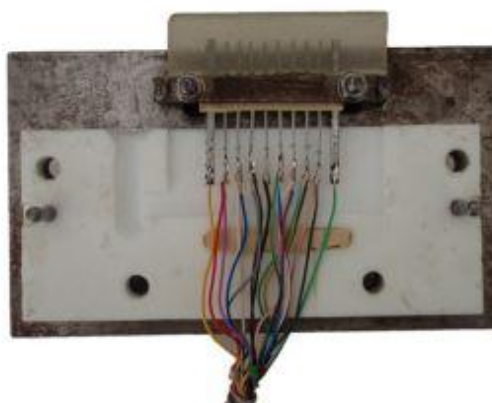
V prvním kroku se odizoluje přívodní kabel. Tento kabel se rozdělí do čtyř čtyřvodičových svazků, které se opatří barevným značením. Značení nám v následujícím procesu výroby slouží k snadnější orientaci mezi přívodními vodiči. Každý ze čtyř vodičů svazku je odizolován a pocínován pro snadnější pájení na olověná žebra.

Druhý krok je připravení první poloviny experimentální elektrody. Z olověné mřížky jsou nastříhána žebra v délce 5 cm. Tyto žebra jsou vložena do lící formy (viz obr. 3-1).



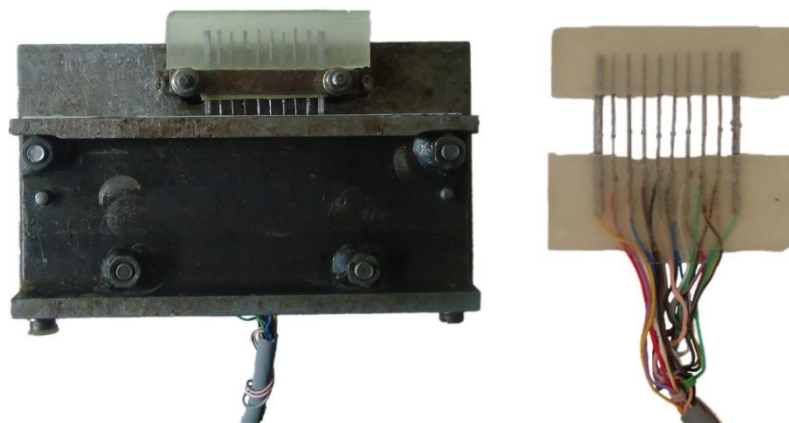
Obr. 3-1: Fotografie výrobní formy experimentální elektrody

Třetím krokem je napájení přívodních kabelů k již vytvořené první půlce elektrody. Pořadí vodičů je definováno předlohou, na které jsou uvedeny které svazky a jaké vodiče ze svazku mají být připájeny k žebřům elektrody. Elektroda s připájenými vodiči se uloží do druhé formy. Při vkládání do druhé formy musíme dbát na to, aby vzdálenost vytvrzených epoxidových pryskyřic byla 2 cm. Tato vzdálenost je dodržována pro pozdější napastování aktivní hmoty (viz obr. 3-2).



Obr. 3-2: Připájené vodiče první části elektrody

Po uzavření forem se v přesně definovaném poměru namíchá směs epoxidové pryskyřice a tvrdidla (65 g epoxidová pryskyřice + 4,2 tvrdidlo). Takto namíchaná směs se postupně lije do formy až do vyrovnání hladiny. Uzavřené formy jsou na obr. 3-3.



Obr. 3-3: Ukázka uzavřené formy a vytvořená experimentální elektroda

Experimentální elektrody se nechají cca 24 hodin vytvrdit a poté se vyjmou z forem. Nepotřebné části epoxidové pryskyřice se odříznou a hrany elektrod se zabrousí. Takto upravená elektroda je připravena k napastování aktivní hmotou.

### 3.1.2 Příprava záporné aktivní hmoty

Nejprve byla vytvořena směs induliny (Lignin). Do kádinky s demineralizovanou vodou byly postupně přimíchány složky rozmělněné induliny a 50 % roztok hydroxidu sodného NaOH. Celá tato směs byla důkladně promíchána. Následně se směs za stálého míchání zahřála na 95 °C. Aby byla směs použitelná, musela se opět za stálého míchání ochladit na 45 °C. Poměr hmotnostních a objemových složek látek v takto vytvořené směsi je uveden v tab. 3-1.

Tab. 3-1: Záporná aktivní hmota - směs induliny

<b>Příměsi</b>	<b>Hmotnost [g]</b>	<b>Objem složek [%]</b>
Indulina	0,012	0,024
NaOH [50%]	0,001	0,002
Demi. Voda	0,194	0,388
Celkový poměr	0,207	0,414

V druhém kroku bylo za úkol vytvořit směs expandéru. Nejprve byly smíchány suché složky - síran barnatý, akrylátová stříž, dřevěná moučka a saze. Tato suchá směs byla promíchána a do ní se přimíchával již dříve připravený roztok induliny. Vše se poté důkladně promíchalo. Poměr hmotnostních a objemových složek je uveden v tab. 3-2.

Tab. 3-2: Záporná aktivní hmota - směs expandéru

<b>Příměsi</b>	<b>Hmotnost [g]</b>	<b>Objem složek [%]</b>
Roztok induliny	0,050	0,100
Síran Bárnatý	0,629	1,257
Aditivum	0,075	0,150
Dřevěná moučka	0,050	0,100
Akrylová stříž	0,050	0,100
Celkový poměr	0,854	1,707

Poslední fází bylo vytvoření konečné směsi pro napastování. Smíchali se suché složky příměsi – olověný prach, borosilikát a vanisperze. Do takto připravené směsi se postupně přidaly směs expandéru, destilovaná voda a kyselina sírová. Celá směs byla důkladně promíchána na požadovanou konzistenci. Hmotnostní a objemové poměry jsou uvedeny v tab. 3-3.

Tab. 3-3: Záporná aktivní hmota - konečná směs

<b>Příměsy</b>	<b>Hmotnost [g]</b>	<b>Objem složek [%]</b>
Olověný prach	41,915	83,828
Demi. voda	4,569	9,138
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,515	5,030
Borosilikát	0,105	0,210
Vanisperze	0,042	0,084
Směs expandéru	0,855	1,710
Celkový poměr	50,001	100,000

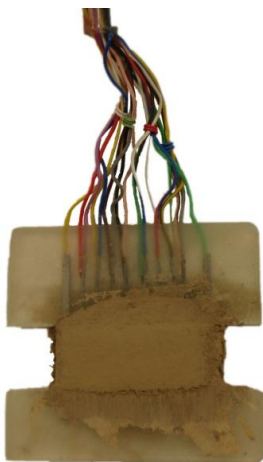
Během procesu je požadováno, aby byla směs důkladně míchána. Časový rozpis míchání je uveden v tab. 3-4.

Tab. 3-4: Záporná aktivní hmota - časový rozvrh míchání

Činnosti	čas [min]
Dávkování suchých komponent	-
Míchání suchých složek	3
Dávkování demi. vody	1,5
Míchání mokrých složek	2
Dávkování H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6
Finální míchání	15

Experimentální elektroda se upevní do formy pro pastování. Důkladně promíchaná směs se nanese do prostoru žeber elektrody. Nanesení se provádí z obou stran elektrody, aby se směs dostala do celého prostoru žeber. Příklad napastované záporné elektrody je na obr. 3-4. Po napastování se elektrody uložili do chladicího boxu, kde zrají cca týden. Celý box je překryt vlhkým hadrem, abychom dosáhli požadované vlhkosti.

Podobným způsobem se připravuje i kladná aktivní hmota. Rozdílem je jiné složení aktivní hmoty. Namíchaná směs se opět nanese na kolektory kladné elektrody podobné konstrukce.



Obr. 3-4: Napastovaná záporná elektroda

## 3.2 Výpočet tepelných změn olověného akumulátoru

Pro výpočet tepelných změn olověného akumulátoru byly použity vzorce z kapitoly 2.5.2 Teplotní děje uvnitř olověného akumulátoru.

Vybíjecí reakce olověného akumulátoru:



Příspěvky entropií jednotlivých složek elektrochemické reakce:

$$64,8 + 71,8 + 2 \cdot 0 + 2 \cdot 131,8 \rightarrow 2 \cdot 148,6 + 2 \cdot 69,9$$

Výpočet změny entropie:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \sum S_{\text{Produkty}} - \sum S_{\text{Reaktanty}} = (2 \cdot 148,6 + 2 \cdot 69,9) - (64,8 + 71,8 + 2 \cdot 131,8) = \\ &= 36,8 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Výpočet reverzibilního napětí reakce:

$$U_R = \frac{T\Delta S}{nF} = \frac{298,15 \cdot 36,8}{2 \cdot 96485} = 0,057 \text{ V}$$

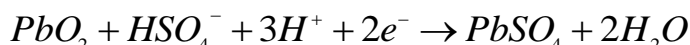
Reverzibilní teplo vznikající při vybíjení článku konstantním proudem 0,4 A po dobu 2 hodin:

$$Q_R = -U_R \cdot I \cdot t = -0,057 \cdot 0,4 \cdot 2 \cdot 3600 = -164,16 \text{ J}$$

Vypočítané reverzibilní teplo má zápornou hodnotu. Článek se tedy vlivem elektrochemické vybíjecí reakce bude ochlazovat.

Pro dílčí elektrochemické reakce na kladné a záporné elektrodě platí:

Vybíjecí reakce kladné elektrody:



Příspěvky entropií jednotlivých složek elektrochemické reakce:

$$71,8 + 131,8 + 3 \cdot 0 + 2 \cdot 65,3 \rightarrow 148,6 + 2 \cdot 69,9$$

Výpočet změny entropie:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \sum S_{\text{Produkty}} - \sum S_{\text{Reaktanty}} = (2 \cdot 69,9 + 148,6) - (2 \cdot 65,3 + 71,8 + 131,8) = \\ &= -45,8 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

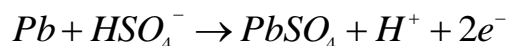
Výpočet reverzibilního napětí reakce:

$$U_{RK} = \frac{T\Delta S}{nF} = \frac{298,15 \cdot (-45,8)}{2 \cdot 96485} = -0,071 \text{ V}$$

Reverzibilní teplo vznikající při vybíjení článku na kladné elektrodě konstantním proudem 0,4 A po dobu 2 hodin:

$$Q_{RK} = -U_{RK} \cdot I \cdot t = -0,071 \cdot 0,4 \cdot 2 \cdot 3600 = -204,48 \text{ J}$$

Vybíjecí reakce záporné elektrody:



Příspěvky entropií jednotlivých složek elektrochemické reakce:

$$64,8 + 131,8 \rightarrow 148,6 + 0 + 2 \cdot 65,3$$

Výpočet změny entropie:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \sum S_{\text{Produkty}} - \sum S_{\text{Reaktanty}} = (2 \cdot 65,3 + 148,6) - (64,8 + 131,8) = \\ &= 82,6 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Výpočet reverzibilního napětí reakce:

$$U_{RZ} = \frac{T\Delta S}{nF} = \frac{298,15 \cdot (-82,6)}{2 \cdot 96485} = 0,1281 \text{ V}$$

Reverzibilní teplo vznikající při vybíjení článku na záporné elektrodě konstantním proudem 0,4 A po dobu 2 hodin:

$$Q_{RZ} = -U_{RZ} \cdot I \cdot t = -0,128 \cdot 0,4 \cdot 2 \cdot 3600 = -368,64 \text{ J}$$

Výpočet Jouleova tepla konstantním proudem 0,4 A po dobu 2 hodin s vnitřním odporem článku 0,3  $\Omega$ :

$$Q_J = R_v I^2 t = 0,3 \cdot 0,4^2 \cdot 2 \cdot 3600 = 345,6 \text{ J}$$

Jouleovo teplo bude při vybíjení i nabíjení vždy kladné a tak toto teplo přispívá k oteplování článku.

Při vybíjení a nabíjení článku působí na článek ztráty tepla. Největší podíl na těchto ztrátách má odvod tepla vedením. Odvod tepla vedením je zprostředkovaný přívodními kabely k elektrodám a odvod tepla skrz stěnu nádoby. Odvod tepla přes stěny nádoby nebyl při výpočtech uvažován vlivem nízké tepelné vodivosti PVC. Tento jev je rozdělen na ztráty tepla vznikající po předchozím stání článku a po přebíjení článku.

Ztráty tepla vedením následující po stání článku:

Pro výpočet tepelných ztrát vedením přes vodiče byly použity hodnoty průřezu vodiče 1 mm, délky vodiče 1 m, změny teploty 1 K a měrná tepelná vodivost mědi 386  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Celý výpočet je násoben čtyřmi, protože ke každé ze dvou elektrod vedou dva přívodní vodiče.

$$Q_{v1} = S\lambda \frac{\Delta T}{d} t = 4 \cdot (1 \cdot 10^{-6} \cdot 386 \cdot \frac{1}{1} \cdot 2 \cdot 3600) = 11,117 \text{ J}$$

Ke ztrátám tepla vedením se připočítá teplo v přívodních vodičích. K tomuto výpočtu je potřeba vypočítat objem vodiče:

$$V = 3,14 \cdot (110^{-3})^2 \cdot 1 = 3,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

Výpočet tepla přívodních vodičů:

$$Q_{v2} = \Delta T \cdot \rho \cdot V \cdot c = 4 \cdot (1.8960 \cdot 3,14 \cdot 10^{-6} \cdot 386) = 43,462 \text{ J}$$

Celkové teplo vybíjecí reakce po procesu stání je:

$$Q_v = Q_R + Q_J - Q_{v1} - Q_{v2} = -164,16 + 345,6 - 11,117 - 43,462 = 126,86 \text{ J}$$

Hodnota tepla při vybíjecí reakci, která následuje po procesu stání, vyjde s kladným znaménkem. Článek se při tomto procesu bude oteplovat.

Výpočet tepelných ztrát po předchozím přebíjení článku:

$$Q_{v1} = S\lambda \frac{\Delta T}{d} t = 4 \cdot (1 \cdot 10^{-6} \cdot 386 \cdot \frac{5}{1} \cdot 2 \cdot 3600) = 55,584 \text{ J}$$

Pro tento výpočet byly použity stejné hodnoty jako pro ztráty tepla po procesu stání. Změní se rozdíl aktuální teploty článku a teploty okolí a to na hodnotu 5 K.

Výpočet tepla přívodních vodičů:

$$Q_{v2} = \Delta T \cdot \rho \cdot V \cdot c = 4 \cdot (5.8960 \cdot 3,14 \cdot 10^{-6} \cdot 386) = 217,31 \text{ J}$$

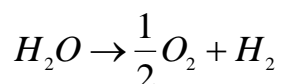
Celkové teplo vybíjecí reakce po procesu přebíjení je:

$$Q_v = Q_R + Q_J - Q_{v1} - Q_{v2} = -164,16 + 345,6 - 55,584 - 217,31 = -91,45 \text{ J}$$

Hodnota tepla při vybíjecí reakci, která následuje po procesu přebíjení, vyjde se záporným znaménkem. Článek se při tomto procesu bude ochlazovat.

Při nabíjení probíhají v článku reakce opačné, než jsou při procesu vybíjení. Tepelné změny způsobené těmito reakcemi jsou stejné jako při vybíjení pouze s opačným znaménkem. Při výpočtech je třeba brát v úvahu ještě reakci rozkladu vody. Po překročení napětí článku 2,45 V začne unikat z článku energie ve formě plynu. Energie rozkladu vody se vypočítá jako nabíjecí proud vynásobený napětím 1,23 V. Další složkou energie je reversibilní reakční teplo reakce rozkladu vody (nabíjecí proud vynásobený napětím 0,25 V) a Jouleovo teplo (nabíjecí proud vynásobený napětím 2,5 V).

Reakce rozkladu vody:



Příspěvky jednotlivých složek entropií:

$$69,9 \rightarrow \frac{1}{2} \cdot 205 + 130,6$$

Výpočet změny entropie:

$$\Delta S = \sum S_{\text{Produkty}} - \sum S_{\text{Reaktanty}} = \left(\frac{1}{2} \cdot 205 + 130,6\right) - 69,9 = 163,2 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Reverzibilní napětí plynovací reakce:

$$U_{RP} = \frac{T\Delta S}{nF} = \frac{298,15 \cdot 163,2}{2 \cdot 96485} = 0,252 \text{ V}$$

Reverzibilní plynovací teplo vzniklé při nabíjení proudem 0,4 A po dobu 2 hodin:

$$Q_{RP} = -U_{RP} \cdot I \cdot t = -0,252 \cdot 0,4 \cdot 2 \cdot 3600 = -725,76 \text{ J}$$

Výpočet polarizačního odporu při plynovací reakci:

$$\begin{aligned} R_{Pol} &= (U - U_R - U_{RP}) / I = \\ &= (2,5 - 1,23 - 0,25) / 0,4 = 1,02 / 0,4 = 2,55 \Omega \end{aligned}$$

Jouleovo teplo vzniklé při nabíjení (nabíjecí a plynovací reakce) proudem 0,4 A za dobu 2 hodin:

$$\begin{aligned} Q_J &= R_{Pol} \cdot I^2 \cdot t + R \cdot I^2 \cdot t = \\ &= 2,55 \cdot 0,4^2 \cdot 2 \cdot 3600 + 0,3 \cdot 0,4^2 \cdot 2 \cdot 3600 = 2937,6 + 345,6 = 3283,2 \text{ J} \end{aligned}$$

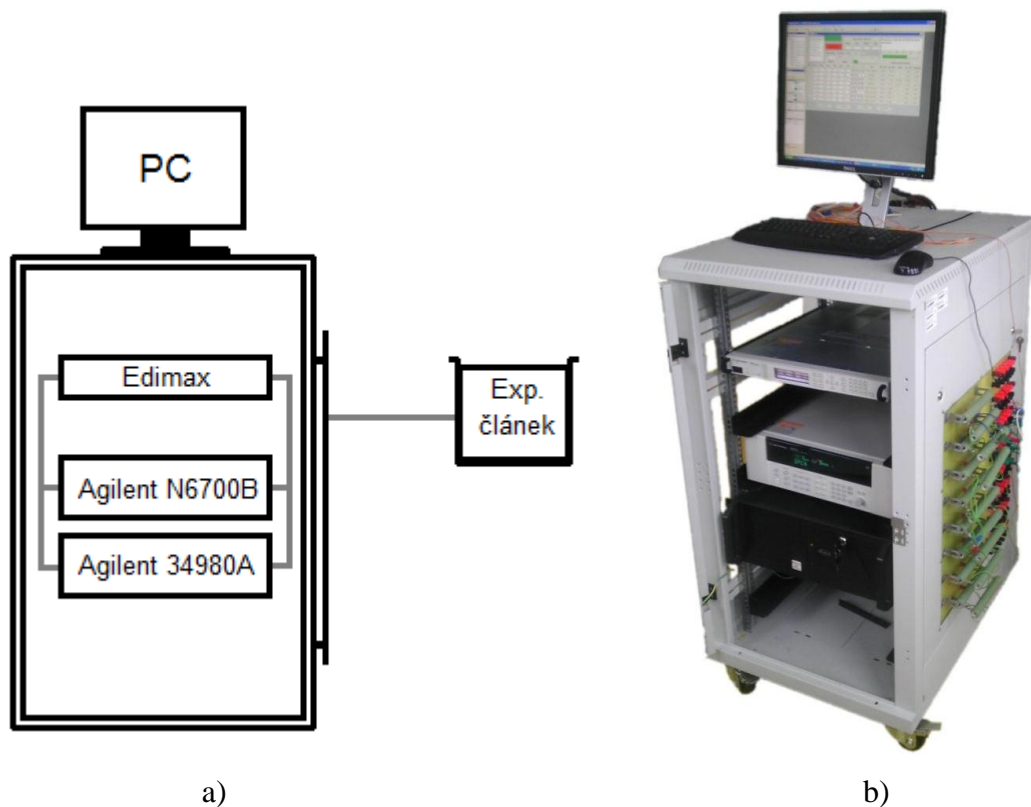
Celkové teplo při nabíjecí reakci bude pak součtem tepla reversibilní nabíjecí reakce, reverzibilní plynovací reakce a Jouleova tepla:

$$Q_N = Q_R + Q_{RP} + Q_J = 164,16 - 725,76 + 3283,2 = 2721,6 \text{ J}$$

### 3.3 Experiment č. 1

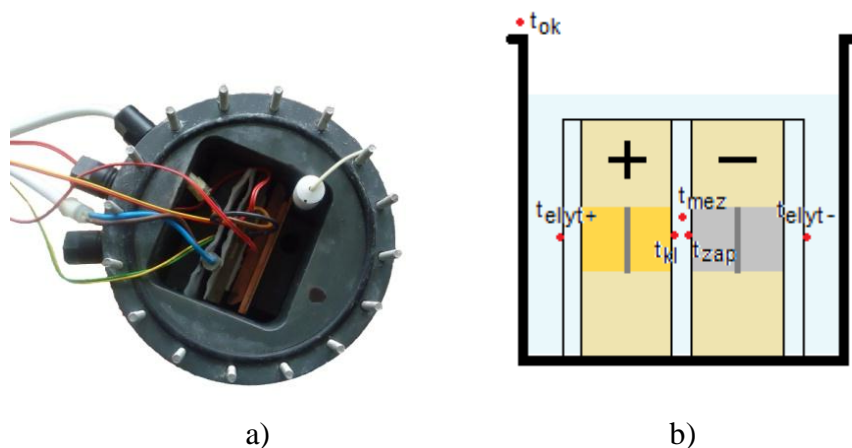
#### 3.3.1 Sestavení experimentálního článku

Na obr. 3-5 je zobrazeno schéma pracoviště pro měření teploty, napětí a proudu experimentálního článku. Měřicí ústředna je plně automatizovaná. Vstupní parametry (vybíjecí a nabíjecí proud, limit napětí, mód cyklování, délka cyklu a časový interval měření) se zadávají pomocí počítače v programovém prostředí Agilent VEE. Naměřená data napětí, proudu a teploty experimentálního článku se ihned ukládají do programu Microsoft Excel. Zde jsou data připravena k následnému grafickému zpracování.



Obr. 3-5: a) Schéma zapojení měřicího pracoviště, b) Fotografie měřicí ústředny

Pro vlastní měření tepelných dějů je zapotřebí sestavit experimentální článek. Tento článek se skládá z nádoby, kladné elektrody, záporné elektrody, separátoru a elektrolytu. Do nádoby z PVC je vložena záporná i kladná elektroda. Mezi takto poskládanými elektrodami a po obou stranách elektrod se nachází separátor. V sestaveném článku se nacházejí čidla Pt100 pro měření tepelných změn. Fotografie článku a schéma rozmístění teplotních čidel je na obr. 3-6. Celý systém je zalit elektrolytem. Takto sestavený článek je připraven na formování.



Obr. 3-6: a) Experimentální článek, b) Rozmístění teplotních čidel Pt100 uvnitř článku

### 3.3.2 Proces formování elektrod

Tento proces má za úkol z původní struktury ve formě pasty oxidů a síranů olovnatých vytvořit na záporné elektrodě houbovitě olovo ( $Pb$ ) a na kladné elektrodě oxid olovičitý ( $PbO_2$ ). Proces formace má za úkol nabít nově napastované elektrody.

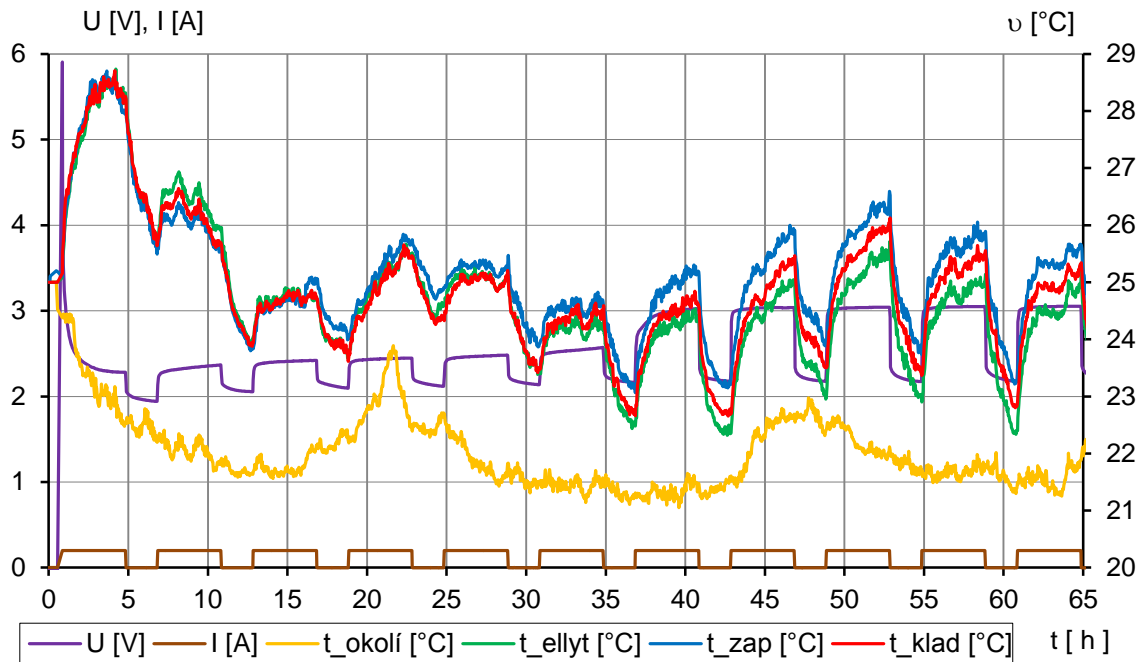
Proces formování elektrod se skládá ze dvou částí:

- Nabíjení proudem 0,2 A po dobu 4 hodin.
- Stání po dobu 2 hodin

Tyto dvě části formace probíhají cyklicky až do doby, kdy je hmota důkladně proformovaná (napětí článku vzrostlo nad 3 V). Graf procesu formace na nově napastované elektrodě je na obr. 3-7.

Na začátku formace elektrod je vidět nárůst napětí. S tímto nárůstem souvisí i nárůst teplot v článku, což je způsobeno vysokým vnitřním odporem. Vysoký vnitřní odpor má za následek vysokou hodnotu Jouleova tepla a tím i teploty v jednotlivých částech článku. Snížení vnitřního odporu sníží napětí článku. Z obr. 3-7 je patrné, že při nabíjení článku teplota stoupá a při stání teplota klesá. Tendence průběhů teplot uvnitř článku kopírují teplotu okolí. Na konci průběhu formace dochází k odklonu teplot jednotlivých částí článku. Možnou příčinou tohoto odklonu jsou pravděpodobně objemové změny uvnitř článku při procesu formace. Objemové změny způsobí tlak na teplotní čidla. Změní se odpor čidel a čidlo ukazuje jinou teplotu. Příčinou by mohl být i vnik kyseliny do čidla.

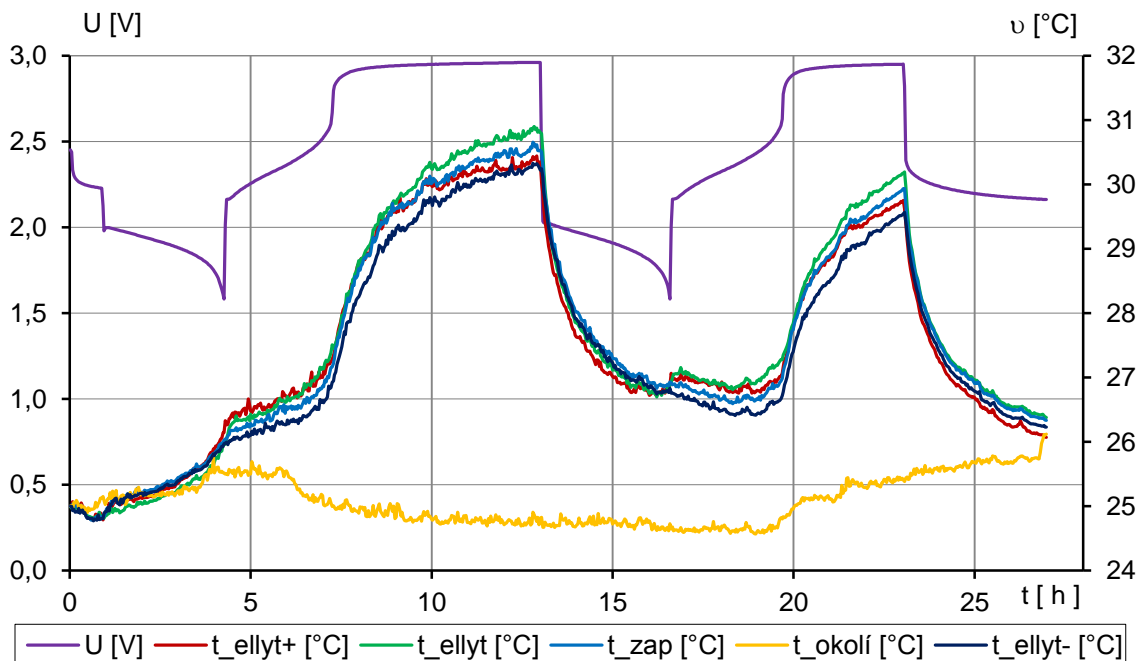
V následujících grafických závislostech je teplota jednotlivých částí článku značena symbolem  $v$  [ $^{\circ}C$ ]. Protože však nelze v programu Microsoft Excel formátovat legendu u grafické závislosti, je v legendě teplota značena symbolem  $t$  [ $^{\circ}C$ ].



Obr. 3-7: Závislost napětí, proudu a teploty uvnitř článku na čase při formování elektrod

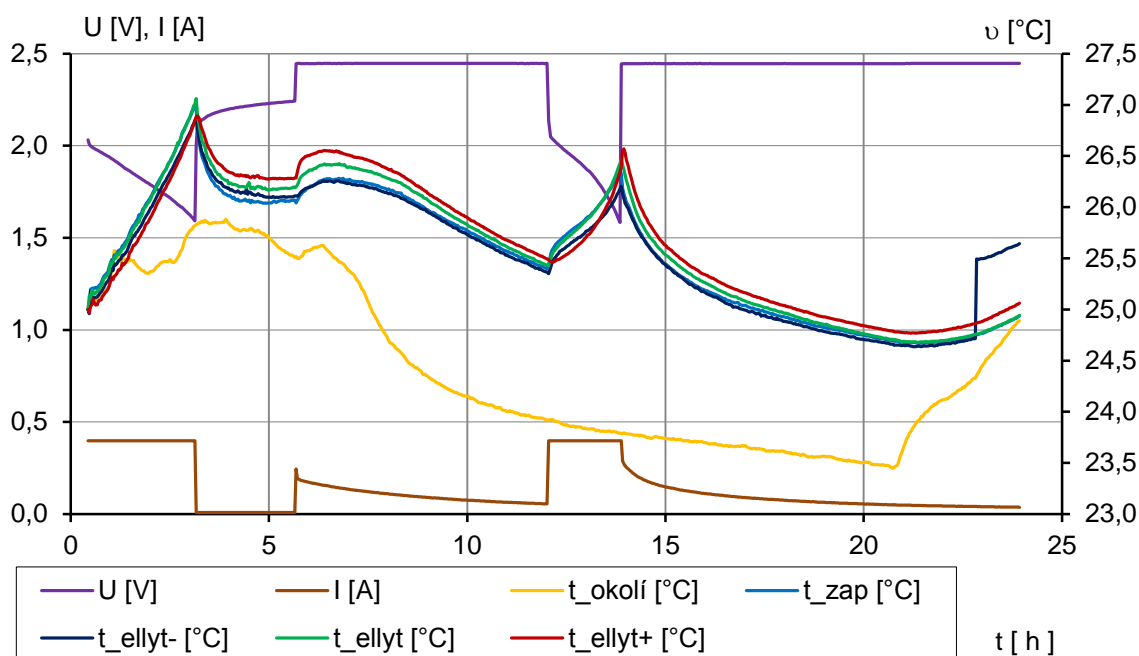
### 3.3.3 Zkoumání článku při vybíjení a nabíjení

Prvním experimentem, který se prováděl po ukončeném formování elektrod, bylo vybíjení a nabíjení experimentálního článku při udržování konstantního proudu 0,4 A (viz obr. 3-8). Druhý experiment byl zkoumání vybíjení a nabíjení při proudu 0,4 A s napětíovým omezením 2,45 V (viz obr. 3-9).



Obr. 3-8: Závislost napětí, proudu a teploty v jednotlivých částech článku při vybíjení a nabíjení článku konstantním proudem  $I = 0,4$  A

Průběh závislosti na obr. 3-8 začíná vybíjením článku. Před tímto procesem probíhalo v článku stání. V kapitole 3.2 bylo výpočtem zjištěno, že při vybíjení článku po procesu stání roste teplota v důsledku Jouleova tepla. Při nabíjení vzrůstá teplota v důsledku růstu polarizačního odporu, který převažuje nad vnitřním odporem. Při překročení nabíjení na 2. nabíjecí stupeň probíhá v článku elektrolyza vody. Roste polarizační odpor a teplota stoupá ještě strměji. Následuje vybíjení po přebíjení a opětovný pokles teploty. Tento pokles je způsoben zvýšenou rychlostí ochlazování v důsledku velkého rozdílu teplot částí článku a teploty okolí. Teplo je z článku odváděno vedením přes vodiče a částečně i přes stěnu nádoby. Při dalším nabíjení se stále projevuje efekt ochlazování vlivem vysokého rozdílu teplot v článku a teploty okolního elektrolytu a teploty v článku mají mírně klesající tendenci. Průběh nabíjení pokračuje plynováním a velkým nárůstem teploty díky nárůstu polarizačního odporu. V poslední části probíhá proces stání. V článku neprobíhají Jouleovy ztráty a článek se ochlazuje. Teploty klesají až k teplotě okolí.



Obr. 3-9: Závislost napětí, proudu a teploty v jednotlivých částech článku při vybíjení a nabíjení článku proudem  $I = 0,4 \text{ A}$  s napěťovým omezením 2,45 V

Na obr. 3-9 je vidět nárůst teploty při počátečním vybíjení způsobený Jouleovým teplem, které přispívá k oteplování systému. Poté následuje proces stání. Při stání je pokles teplot způsoben ochlazováním vlivem rozdílu teplot v článku a teploty okolí. Při nabíjení teplota článku nejdříve mírně stoupá a pak klesá. Prudké zvýšení nabíjecího proudu má za následek růst Jouleova tepla a mírný nárůst teploty. Díky napěťovému omezení v článku neprobíhá proces plynování (omezení polarizačního odporu). Teplota uvnitř článku má klesající tendenci vlivem klesání nabíjecího proudu a vlivem ochlazování díky rozdílu teplot částí článku a teploty okolí. Růst teploty na konci závislosti je způsoben zvýšením teploty okolí. Nárůst teploty okolí sníží rychlost ochlazování celého systému a projeví se zde i Jouleovo teplo. Z obr. 3-8 a obr. 3-9 byl odstraněn průběh teploty na kladné elektrodě z důvodu pravděpodobného poškození čidla.

### 3.4 Experiment č. 2

Pro druhý experiment byla použita stejná měřicí ústředna jako v experimentu č. 1. Jak už bylo řečeno v kapitole 3.2 (Sestavení experimentálního článku), tato ústředna je plně automatizovaná. V programu Agilent VEE bylo volbou vstupních parametrů nastaveno, jaký proces na sestaveném článku bude probíhat (viz obr. 3-10). Pro tento experiment bylo zapotřebí sestavit nový experimentální článek. Článek se skládal z kladné a záporné elektrody (viz obr. 3-12), které měly kolem sebe i mezi sebou separátor. Celý tento systém byl zalit v elektrolytu ve formě kyseliny sírové. Oproti experimentu č. 1 byl použit jiný experimentální článek (viz obr. 3-11). Jelikož spolu s experimentem č. 2 probíhal i další experiment, do plastové nádoby byly vloženy dva články. Tyto články byly opět sestaveny podle obr. 3-6, ale aby se vzájemně neovlivňovaly, musely být od sebe separovány. Každý z nich byl zabalen do igelitového sáčku, ve kterém se nacházely v elektrolytu zaplaveny záporná a kladná elektroda a separátory.

VEE		Zapni program	Aktualni cas	Zacatek vybijeni c.1 (h)	Pracovni adresar	Cetnost mezi merenim (s)	f 20						
		Vypni program	f 3		C:\Mereni\Dvoudenni cyklus	0	40	80	120				
			Aktualni cas (h)	Zacatek vybijeni c.2 (h)	Cas ukladani Excelu (h)								
			f 1		f 10								
			Pocet cyklu form.	Delka pri form.(nab.) (h)	Delka pri form. (sta.) (h)								
			f 10	f 4	f 2								

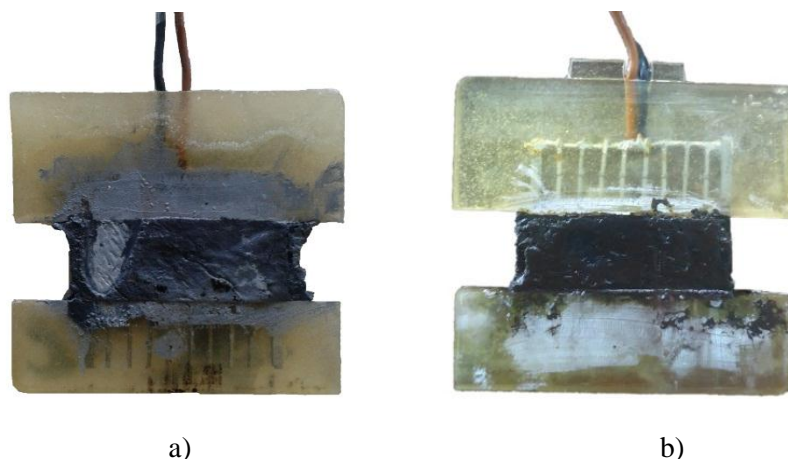
  

Dvoudenni cyklovani		UPS	Nastaveni nabijen		Nastaveni vybijeni			Nastaveni mereni				Mereni na clanku		Vypocet na clan.	
Cislo el.	Funkce mereni	Limitacni napeti [V]	Nabijeci proud [A]	Konecne napeti [V]	Vybijeci proud [A]	PSOC %	Zapni Excel	Poten. K	Tlak Z	At	Pr	Na muxu napeti [V]	Na zdroji proud [A]	SN,SV[%]	Kap[Ah]
1	f 1 01-Nab. (cykl. s mer.)	2.45	0.2	1.6	0.2	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
2	25 03-Stani (s mer.)	2.45	0.2	1.6	0.4	0	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
3	804 01-Nab. (cykl. s mer.)	20	0.3	1.6	0.3	0	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>				
4	805 03-Stani (s mer.)	20	0.3	1.6	0.3	0	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>				
5	806 00-Clanek odpojen	2.45	0.7	1.6	0.7	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
6	807 00-Clanek odpojen	2.45	0.6	1.6	0.6	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
7	808 00-Clanek odpojen	2.45	0.4	1.6	0.4	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				
8	809 00-Clanek odpojen	2.45	0.6	1.6	0.6	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				

Obr. 3-10: Ukázka prostředí programu Agilent VEE



Obr. 3-11: Experimentální článek pro Experiment č. 2

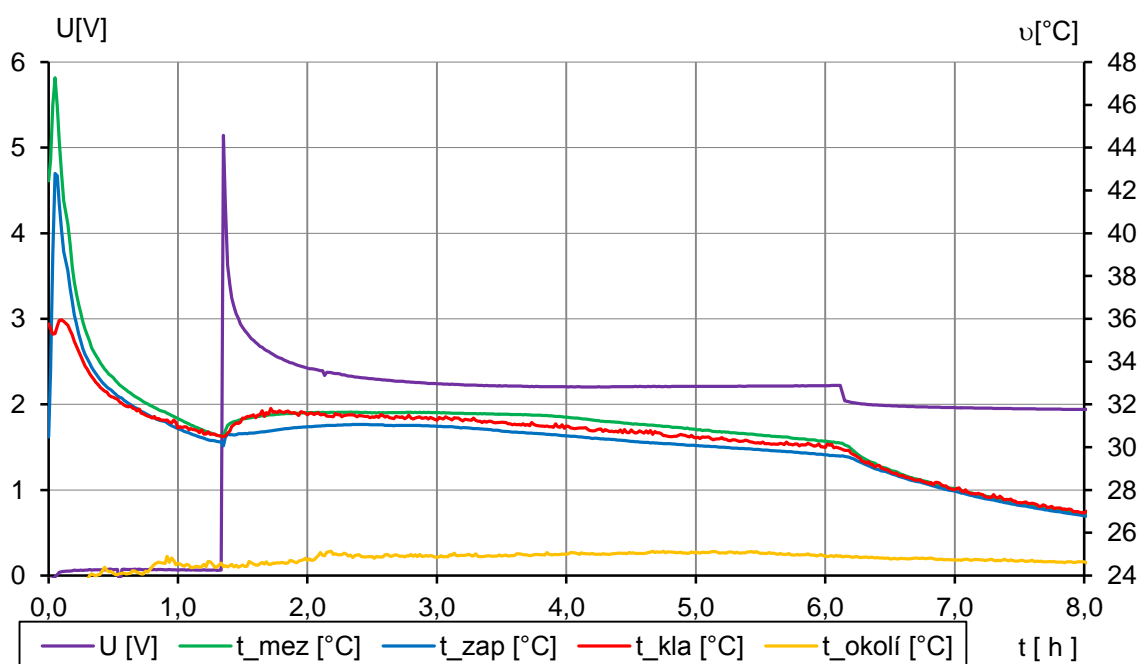


Obr. 3-12: Experimentální elektrody po ukončení experimentu a) záporná, b) kladná

Na obr. 3-12 jsou zachyceny fotografie elektrod experimentálního článku po uplynutí všech experimentů (a – záporná el., b – kladná el.). Na fotografiích si můžeme všimnout šedého povlaku na povrchu elektrod. Tento šedý povlak se na elektrodách vytvoří z důvodu sulfatace, ke které na elektrodách v průběhu experimentů docházelo.

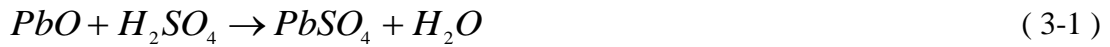
### 3.4.1 Proces formování elektrod

Proces formování elektrod má za úkol nabít nově napastované elektrody. Celý proces se skládal z nabíjení článku proudem 0,2 A po dobu 4 hodin a následného stání článku po dobu 2 hodin. Tento proces se periodicky opakoval. V našem případě byly elektrody nabity za 62 hodin, což odpovídá přibližně 10 cyklům nabíjení a stání. Teplotní závislost formování elektrod je znázorněna na obr. 3-13 a obr. 3-14.

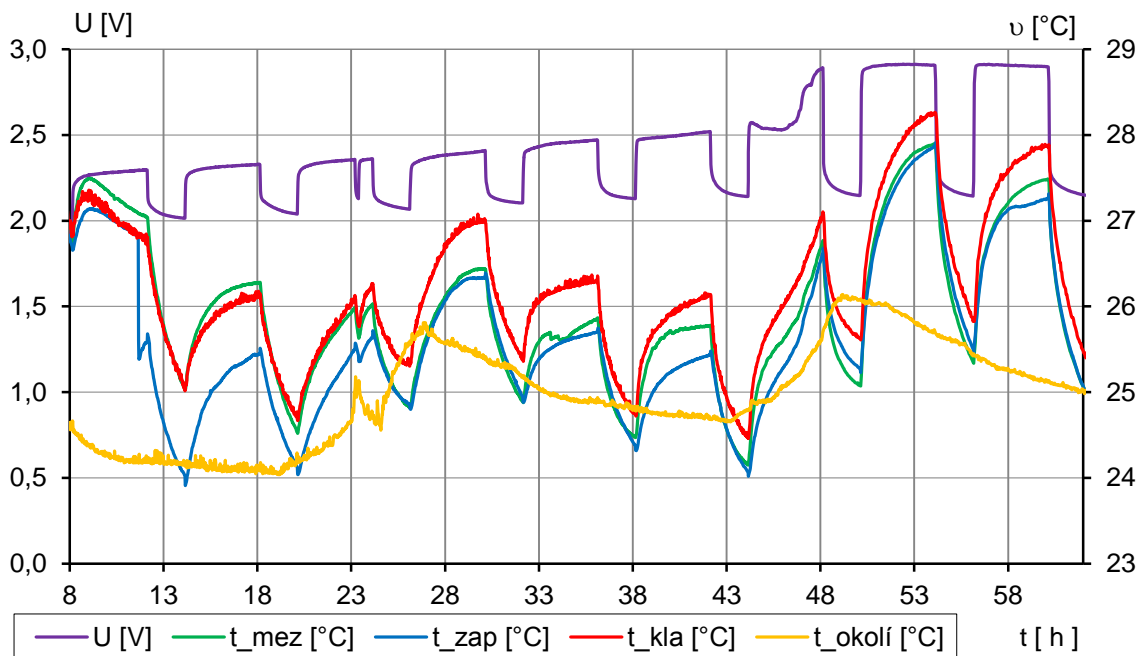


Obr. 3-13: Závislost napětí a teploty uvnitř článku pro prvních 8 hodin formování elektrod

Poté co byl elektrodový systém vložen do nádoby s elektrolytem, začala v elektrochemickém článku probíhat exotermická chemická reakce, kdy oxid olovnatý reaguje s kyselinou sírovou za vzniku síranu olovnatého a vody (viz rovnice 3-1).



Tato chemická reakce měla za následek vyloučení energie ve formě tepla. Energie se nejvíce projevila na záporné elektrodě, kde je vidět nárůst teploty na 42,8 °C. Po vzrůstu teplot při exotermické reakci probíhalo v článku ochlazování jednotlivých částí způsobené nižší teplotou okolního elektrolytu. Po 80 minutách nastalo v článku nabíjení. Při počátečním nabíjení měli elektrody velký vnitřní odpor, a proto docházelo ke skokovému nárůstu napětí (5 V). Při nabíjení se skokově zvýšil nabíjecí proud na 0,2 A, tím docházelo ke zvýšení Jouleova tepla, které přispívá k oteplování článku. Při následujícím stání protékal článkem nulový proud a byly nulové i Jouleovy ztráty. Docházelo tedy ke klesání napětí a k ochlazování článku. K tomuto ochlazování přispěl rozdíl teploty v jednotlivých částech článku a teploty okolního elektrolytu.

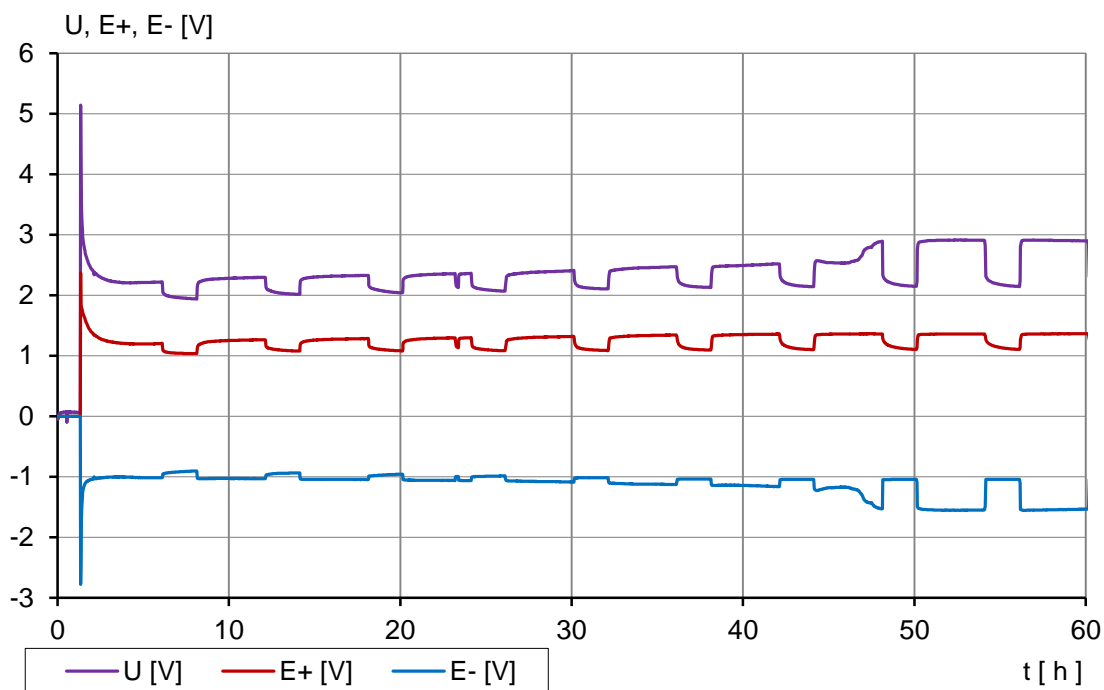


Obr. 3-14: Závislost napětí a teploty uvnitř článku pro následujících 54 hodin formování elektrod

V čase 6 hodin od začátku formování probíhalo v článku stání. Při stání byl v článku nulový proud (napětí kleslo až na hodnotu 1,95 V). Nulový proud v článku způsobil nulové Jouleovy ztráty, a proto se snížila teplota jednotlivých částí článku. V 8. hodině průběhu formace začalo v článku nabíjení proudem 0,2 A. Zvýšením Jouleova tepla bylo dosaženo oteplení jednotlivých částí článku. Následně v článku probíhalo střídavě nabíjení a stání. V průběhu sedmého cyklu formace (44. hodina) docházelo k nabíjení elektrodového systému na 2. nabíjecí stupeň. Když překročilo nabíjení hodnotu napětí 2,45 V, docházelo v článku k nárůstu polarizačního odporu, který způsobil nárůst Jouleova tepla. Teploty v článku vzrostly na hodnotu cca 28 °C. K nárůstu teplot v 7. nabíjecím cyklu přispělo i zvýšení teploty okolí.

Průběh na obr. 3-15 znázorňuje průběh napětí a potenciálů elektrod na čase formování. V programu Agilent VEE bylo nastaveno pouze měření potenciálu kladné elektrody. Potenciál záporné elektrody byl určen výpočtem. (viz rovnice 3-2).

$$U = E_+ - E_- \quad (3-2)$$

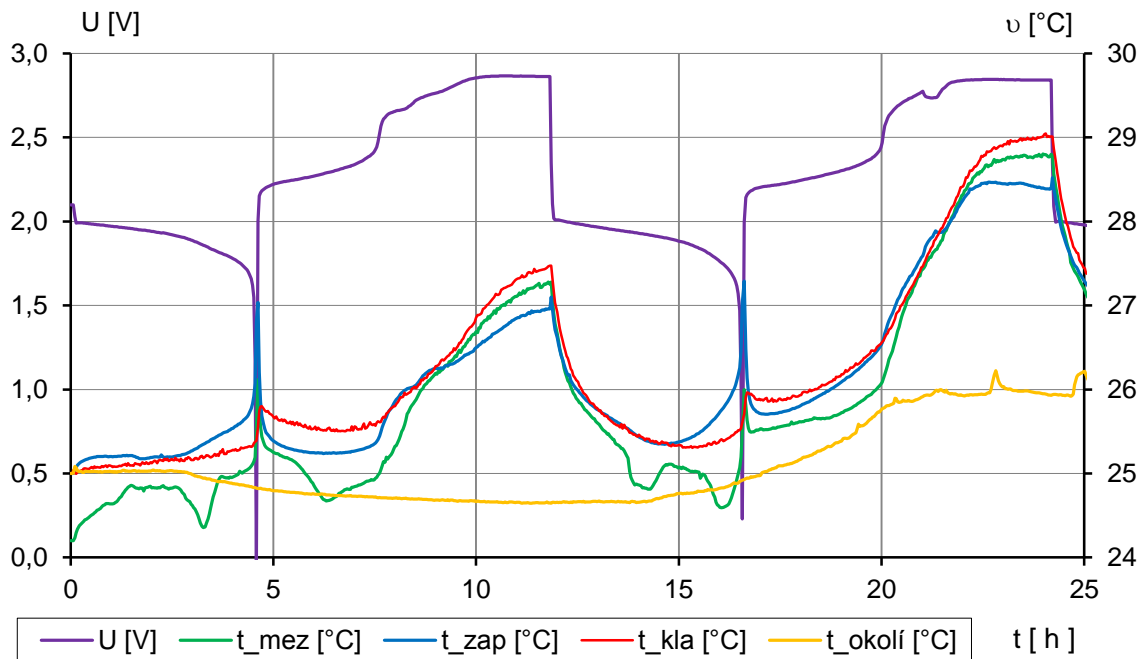


Obr. 3-15: Závislost napětí, kladného a záporného potenciálu na času při formování elektrod

Po uplynutí 47. hodiny začínalo nabíjení elektrod na 2. nabíjecí stupeň (napětí stoupl nad 2,45 V) a potenciál záporné elektrody skokově vzrostl. Při překročení tohoto napětí se na záporné elektrodě začal uvolňovat vodík.

### 3.4.2 Vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,2 A

Po dokončení procesu formování elektrod bylo možno začít s experimenty. První experiment, kterému byl elektrodový systém podroben, bylo vybíjení a nabíjení elektrochemického článku konstantním proudem 0,2 A. Experiment se tedy skládal z několika cyklů vybíjení nabíjení. Jeden cyklus vybíjení a nabíjení trval 12 hodin (2 cykly denně). Vybíjení probíhalo po dobu cca 4 hodin a následné nabíjení trvalo cca 8 hodin. Na ukázkou je uveden graf (viz obr. 3-16), který znázorňuje první dva cykly vybíjení a nabíjení článku konstantním proudem 0,2 A.



Obr. 3-16: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,2 A

Průběh závislosti na obr. 3-16 začíná vybíjením článku. Před vybíjením v článku probíhalo stání. Při vybíjení způsobuje elektrochemická reakce pokles teploty. Energie vzniklá Jouleovými ztrátami však převažuje nad ostatními energiemi v článku. Převažující Jouleovo teplo díky zvýšení vnitřního odporu tedy způsobuje při vybíjení oteplování článku. Na konci vybíjecího cyklu si můžeme všimnout prudkého nárůstu teploty na záporné elektrodě. Na záporné elektrodě došlo k vzrůstu obsahu krystalů síranu olovnatého, tedy k reakci olova ( $Pb$ ) s kyselinou sírovou ( $HSO_4^-$ ) za vzniku síranu olovnatého ( $PbSO_4$ ).

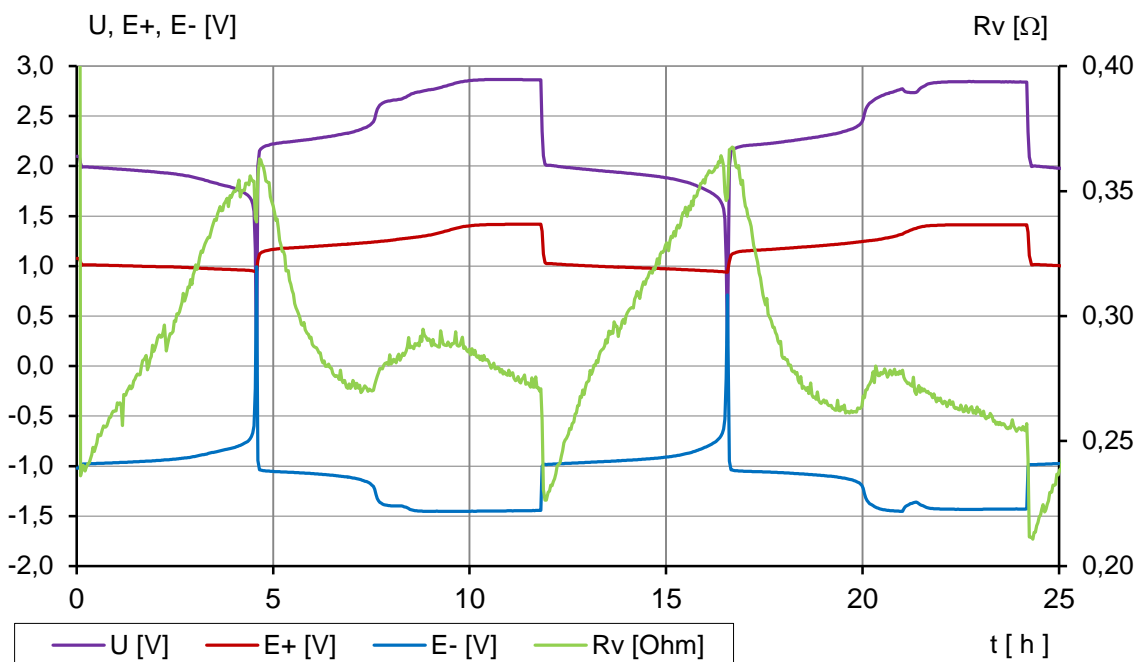
Při následném nabíjení probíhalo v článku štěpení krystalů síranu olovnatého, které mělo za následek pokles teplot na záporné elektrodě. Teplota na kladné elektrodě při nabíjení mírně stoupla, což bylo způsobeno oteplením kladné elektrody od záporné elektrody. Při překročení napětí na 2. nabíjecí stupeň se začal projevovat vliv polarizačního odporu. Díky zvyšování polarizačního odporu docházelo k oteplení článku. Při oteplení (okolo 10. hodiny) si můžeme všimnout, že se kladná elektroda oteplevala více než elektroda záporná. Na oteplení má vliv velikost proudu, vnitřní a polarizační odpor, tepelná vodivost a tepelná kapacita. Jelikož se na záporné elektrodě nacházelo olovo ( $Pb$ ), které má větší tepelnou vodivost a menší tepelnou kapacitu než oxid olovičitý na kladné elektrodě ( $PbO_2$ ), docházelo u ní k rychlejšímu ochlazování od okolního prostředí v porovnání s kladnou elektrodou. Kladná elektroda se tedy hůře ochlazuje, a proto mohla vystoupat na vyšší teplotu. Při prvním nabíjecím cyklu se teplota elektrod pohybovala těsně nad 27 °C.

V následujícím vybíjecím cyklu probíhalo v článku ochlazování. Článek se ochlazoval, protože Jouleovo teplo na začátku vybíjení je menší než na konci nabíjení (klesá polarizační odpor). K ochlazování přispívají tepelné ztráty vedením přírodnými vodiči a rozdíl teplot jednotlivých částí článku a teploty okolního elektrolytu.

Při následném nabíjení vystoupala teplota kladné elektrody až k hranici 29 °C. Tento nárůst byl způsoben opět Jouleovým teplem, vlivem polarizačního odporu při 2. nabíjecím stupni a také zvýšenou teplotou okolí, která vystoupala cca na 26 °C.

Průběh teplot čidla umístěného mezi elektrodami vykazoval v této závislosti nedostatky. Čidlo bylo izolováno krystaly  $PbSO_4$ , které se vytvářejí v aktivní hmotě obou elektrod. Tyto krystaly  $PbSO_4$  elektricky i tepelně izolují aktivní hmotu od čidla.

Na obr. 3-17 je vidět průběh vnitřního odporu a potenciálu kladné a záporné elektrody při vybíjení a nabíjení článku. Průběh potenciálu záporné elektrody nebyl součástí měření, a proto byl opět dopočítán podle vzorce ( 3-2 ).



Obr. 3-17: Závislost vnitřního odporu, napětí a kladného a záporného potenciálu elektrod na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,2 A

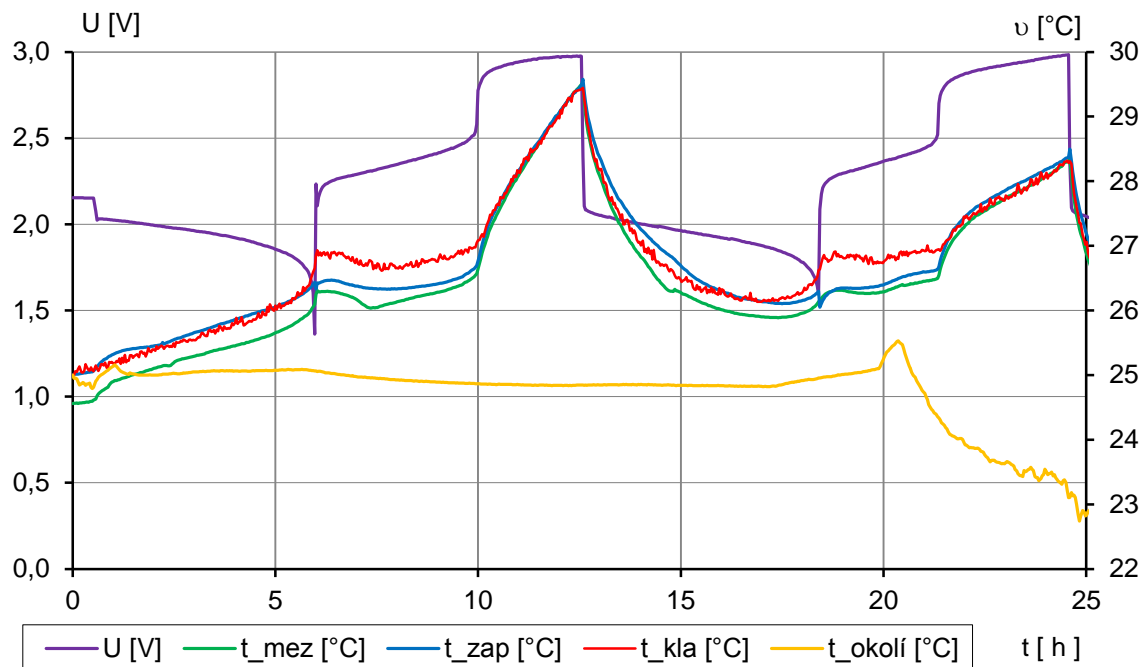
Při vybíjení článku reagují aktivní hmoty záporné elektrody ( $Pb$ ) a aktivní hmoty kladné elektrody ( $PbO_2$ ) s elektrolytem ( $HSO_4^-$ ) za vzniku síranu olovnatého ( $PbSO_4$ ). Díky špatné elektrické vodivosti síranu olovnatého vidíme při vybíjení článku nárůst vnitřního odporu z hodnoty 0,25  $\Omega$  na hodnotu 0,36  $\Omega$ . Z průběhu potenciálů elektrod (viz obr. 3-17) je patrné, že při vybíjení dosahoval tento průběh výrazných nárůstů potenciálu záporné elektrody, které jsou způsobeny zvýšením obsahu  $PbSO_4$  v aktivní hmotě. Díky větší změně potenciálu záporné elektrody oproti kladné elektrodě byla tato elektroda limitující.

Při nabíjení článku byla situace opačná. Dochází k úbytku krystalů síranu olovnatého a tím se zlepšuje elektrická vodivost a klesá vnitřní odpor. Při překročení napětí nad 2,45 V (2. nabíjecí stupeň) došlo k mírnému nárůstu vnitřního odporu. Tento nárůst byl způsoben pravděpodobně nahromaděnými plyny v separátoru při elektrolýze vody.

V tomto experimentu se při nabíjení elektrodový systém nabíjel na 160 % náboje.

### 3.4.3 Vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,3 A

Závislost na obr. 3-18 ukazuje závislost vybíjení a nabíjení elektrochemického článku konstantním proudem 0,3 A. Cyklus vybíjení a nabíjení probíhal opět po dobu 12 hodin.



Obr. 3-18: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,3 A

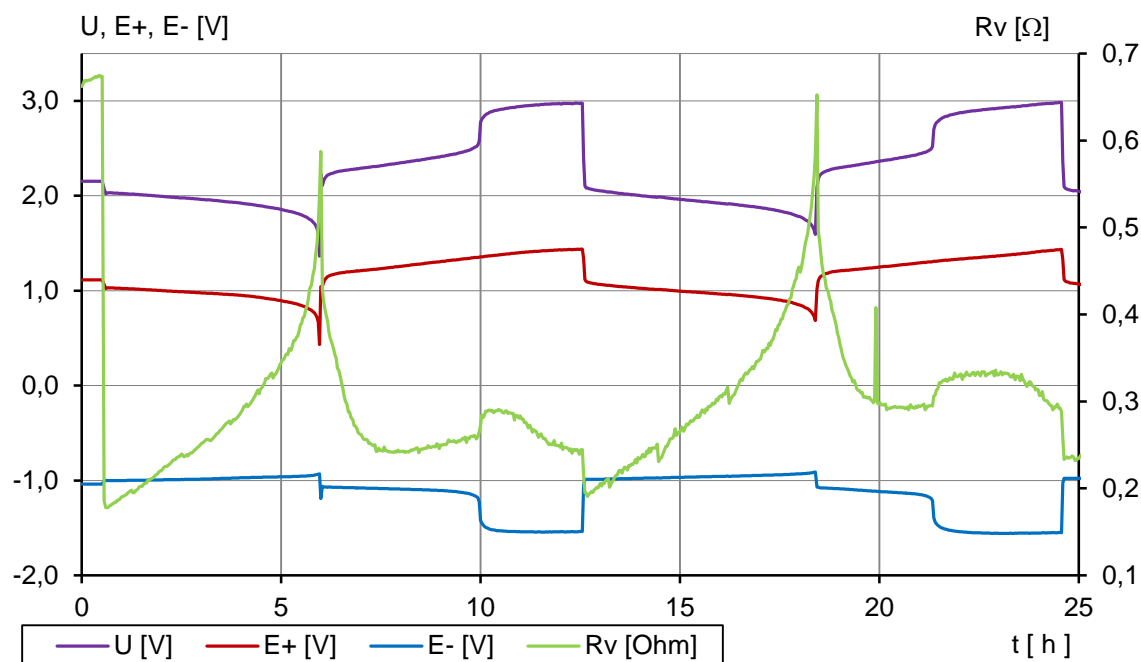
Tento experiment začínal vybíjením. Při počátečním vybíjení se v článku projeví Jouleovy ztráty a v článku tedy probíhalo oteplování. K oteplování článku při vybíjení přispělo vytváření krystalů síranu olovnatého na obou elektrodách. Na konci nabíjecího cyklu je vidět, že teplota kladné elektrody je cca o 0,3 °C vyšší než teplota elektrody záporné. Díky tomu, že při vybíjení byla změna potenciálu kladné elektrody větší než změna potenciálu záporné elektrody, byla tato elektroda limitující.

Experiment pokračoval nabíjením. V prvních 5,5 hodinách nabíjení docházelo v článku ke štěpení krystalů síranu olovnatého. Po překročení napětí na 2. nabíjecí stupeň je vidět prudký nárůst teplot ve všech částech článku, který způsobil zvýšený polarizační odpor převládající nad vnitřním odporem.

Díky poklesu polarizačního odporu a zvýšenou rychlostí ochlazování způsobenou rozdílem teplot v článku a teploty okolního elektrolytu, je vidět při následujícím vybíjení článku ochlazení na teplotu cca 26 °C. Na konci vybíjení je vidět mírný nárůst teploty kladné elektrody, způsobený vytvořením krystalů síranu olovnatého v prostoru kladné elektrody.

Při nabíjení teplota v článku neklesala tak jako při prvním cyklu, což bylo zapříčiněno mírným nárůstem teploty okolí. Po tomto nárůstu teplota okolí prudce klesla na hodnotu kolem 23 °C, a proto teplota v článku při nabíjení na 2. nabíjecí stupeň vystoupala jen na 28,3 °C.

Na obr. 3-19 je vyobrazena závislost napětí, potenciálů elektrod a vnitřního odporu na čase při vybíjení a nabíjení elektrochemického článku konstantním proudem 0,3 A.



Obr. 3-19: Závislost vnitřního odporu, napětí a kladného a záporného potenciálu elektrod na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,3 A

Při vybíjení článku reagují aktivní hmoty elektrod (záporná  $Pb$ , kladná  $- PbO_2$ ) s elektrolytem ( $H_2SO_4$ ) za vzniku krystalů síranu olovnatého ( $PbSO_4$ ). Díky špatné elektrické vodivosti  $PbSO_4$  dochází k nárůstu vnitřního odporu. Při nabíjení naopak dochází k úbytku krystalů síranu olovnatého a klesá vnitřní odpor. Při překročení napětí na 2. nabíjecí stupeň v důsledku nahromaděných plynů v separátorech mírně stoupl vnitřní odpor.

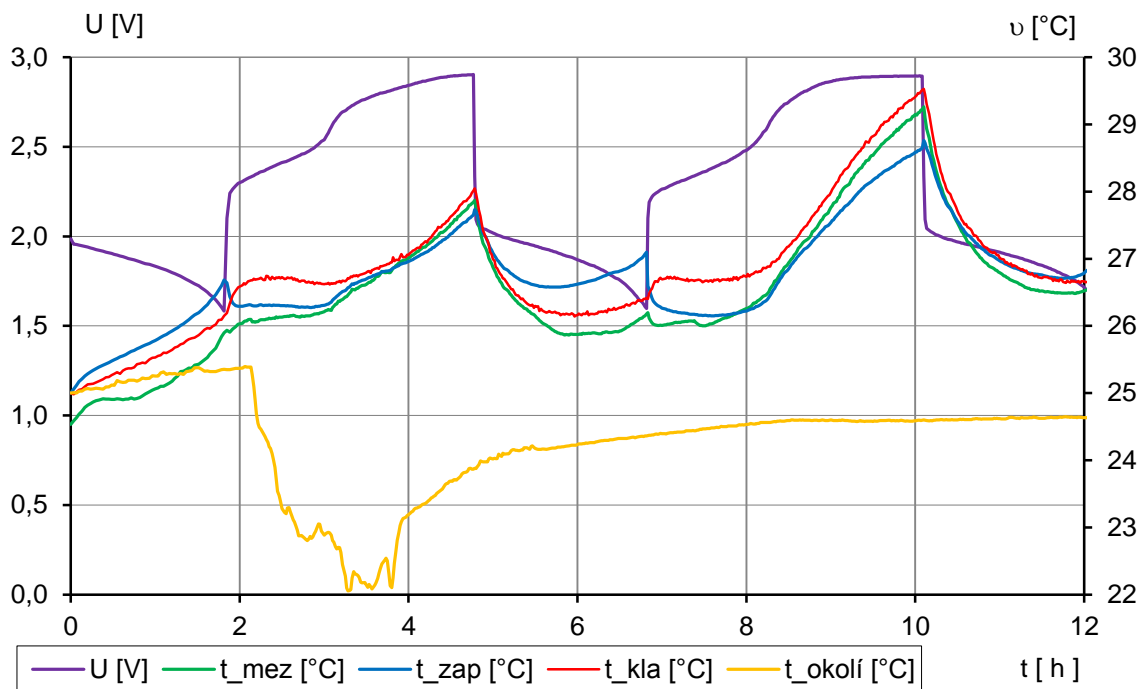
Limitující elektrodou pro velikost vnitřního odporu je elektroda kladná. Na obr. 3-19 si můžeme všimnout nárůstu hodnot vnitřního odporu při vybíjení v 2. cyklu oproti 1. cyklu. Tento nárůst odporu je pravděpodobně způsobený postupným vysycháním elektrolytu.

V tomto experimentu při nabíjení dosahovaly elektrody stupeň nabití od 104 % do 120 %.

### 3.4.4 Vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,4 A

Třetím experimentem, který byl na sestaveném článku zkoumán, bylo zkoumání vybíjení a nabíjení experimentálního článku konstantním proudem 0,4 A.

Průběh na obr. 3-20 začínal vybíjením experimentálního článku. Před začátkem tohoto experimentu probíhalo v článku stání. Z důvodu vzrůstu Jouleova tepla při počátečním vybíjení článku stoupla teplota. V článku při vybíjení docházelo u záporné i kladné elektrody k vytváření stejného množství krystalů síranu olovnatého, nicméně záporná elektroda byla limitující a díky tomu se dostala teplota záporné elektrody na vyšší hodnotu než teplota v ostatních částech článku.



Obr. 3-20: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,4 A

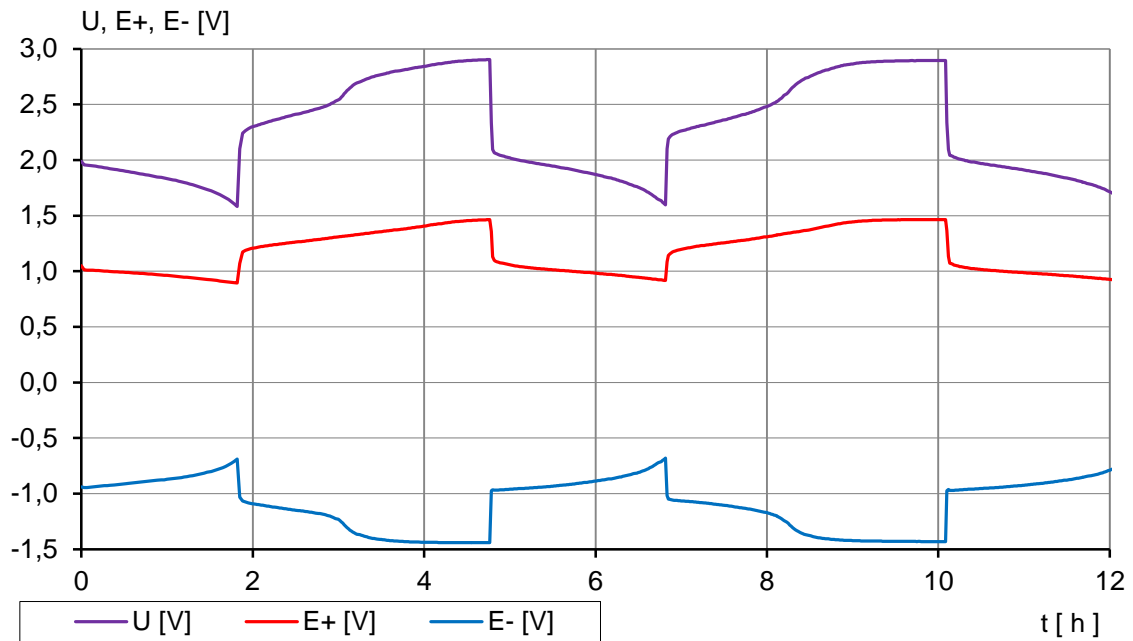
Při následném nabíjení teplota záporné elektrody skokově klesla cca o 0,3 °C a poté si držela hodnotu až do 2. nabíjecího stupně. Teplota kladné elektrody na začátku nabíjení mírně stoupala z důvodu oteplování od záporné elektrody. Oteplování všech částí článku se ještě více zvýšilo při nárůstu napětí nad 2,45 V, kdy k oteplování přispíval vzrůst polarizačního odporu. Teplota článku po nabíjení se pohybovala kolem 27,8 °C.

V článku následovalo vybíjení. Můžeme si všimnout, že na záporné elektrodě, která je limitující, došlo při vybíjení k vytváření krystalů síranu olovnatého, což vedlo ke zvýšení teploty záporné elektrody na konci vybíjení (viz obr. 3-20).

V druhém cyklu nabíjení docházelo při překročení 2. nabíjecího stupně k oteplení na teplotu až 29,3 °C na kladné elektrodě oproti teplotě 27,3 °C při prvním cyklu nabíjení. Toto zvýšení teploty způsobil vzrůst teploty okolí.

Obr. 3-21 znázorňuje závislost napětí a potenciálů elektrod na čase. V závislosti si můžeme všimnout průběhu potenciálu záporné elektrody při vybíjecím cyklu, kdy na konci cyklu stoupá hodnota potenciálu. Změna potenciálu záporné elektrody je tedy větší než změna potenciálu kladné elektrody, a proto je limitující elektrodou záporná elektroda.

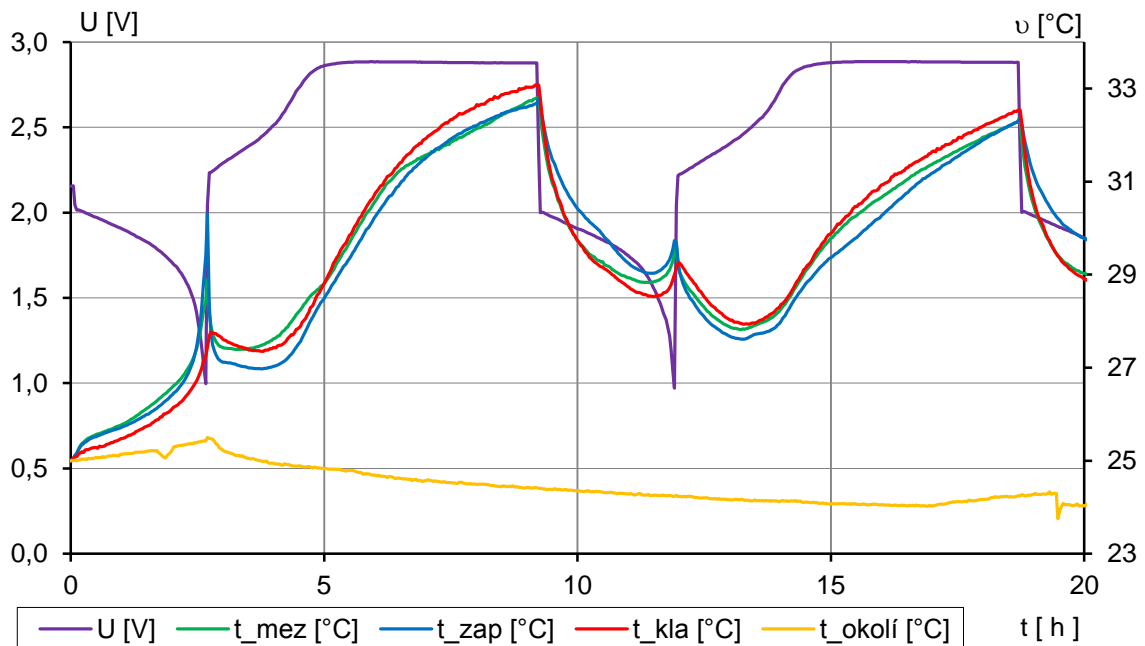
Ve všech nabíjecích cyklech se článek nabíjel na 160 % svého náboje, což bylo nastaveno na počátku experimentu.



Obr. 3-21: Závislost napětí, kladného a záporného potenciálu elektrod na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,4 A

### 3.4.5 Vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,5 A

Další experimentem, který byl na článku prováděn, bylo zkoumání vybíjení a nabíjení experimentálního článku konstantním proudem 0,5 A. V nastavení experimentu bylo zadáno, že nabíjení bude ukončeno po dosažení 250 % nabití elektrod.



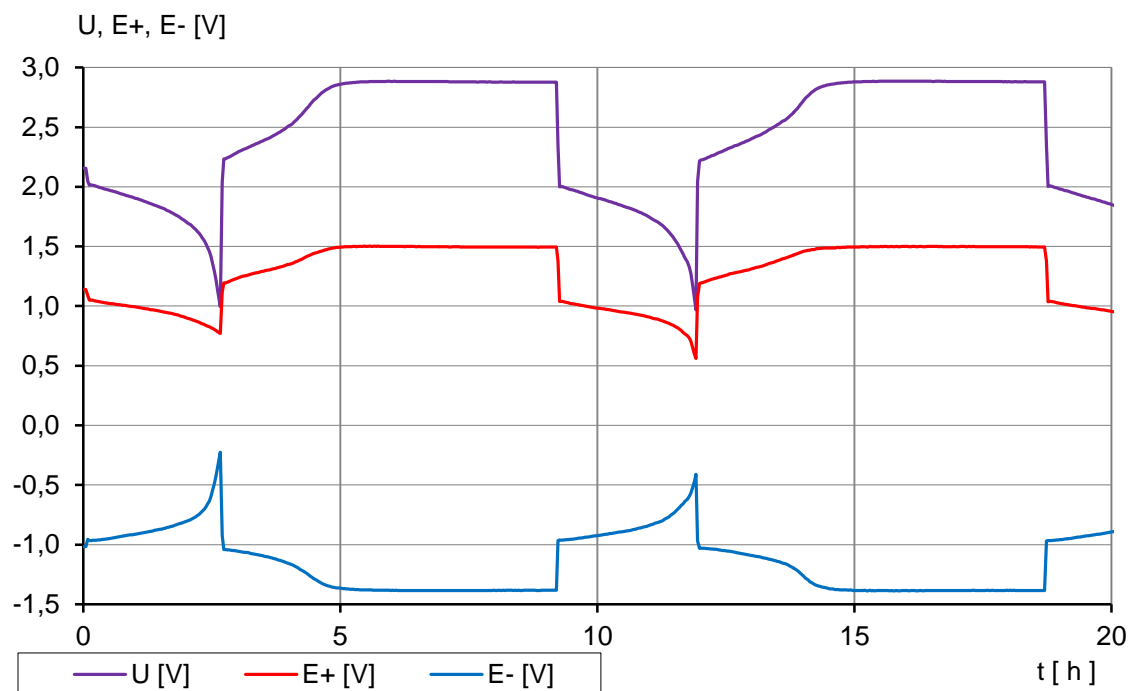
Obr. 3-22: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,5 A

Na počátku experimentu probíhalo v elektrochemickém článku vybíjení. Díky tomu, že v článku před vybíjením probíhalo stání, v důsledku Jouleova tepla má teplota v článku stoupající tendenci. Na konci vybíjení je vidět vzrůst teploty záporné elektrody na hodnotu 30,3 °C. Záporná elektroda je limitující a její vzrůst teploty je způsoben vzrůstem obsahu  $PbSO_4$  v aktivní hmotě elektrody.

Při následujícím nabíjení v článku probíhá rozklad krystalů síranu olovnatého, klesá vnitřní odpor a tím dochází k poklesu teploty. Když nabíjení překročilo 2. nabíjecí stupeň, teplota vystoupala až na hodnotu 33 °C. Teplota byla oproti předchozímu experimentu vysoká, ale to je zapříčiněno dvojnásobnou dobou nabíjení, vyšším proudem, nárůstem polarizačního odporu a tedy vyšším Jouleovým teplem.

V následujícím vybíjení klesla teplota v důsledku snižujícího se Jouleova tepla a velkého rozdílu teploty článku a teploty okolního elektrolytu. Na konci vybíjení je vidět nárůst teploty zapříčiněný nárůstem vnitřního odporu v důsledku vytvoření krystalů síranu olovnatého v aktivní hmotě obou elektrod.

Druhý cyklus nabíjení měl přibližně stejný průběh jako první cyklus. Jediný rozdíl byl v nižší teplotě v článku cca o 0,5 °C způsobenou snížením teploty okolí.

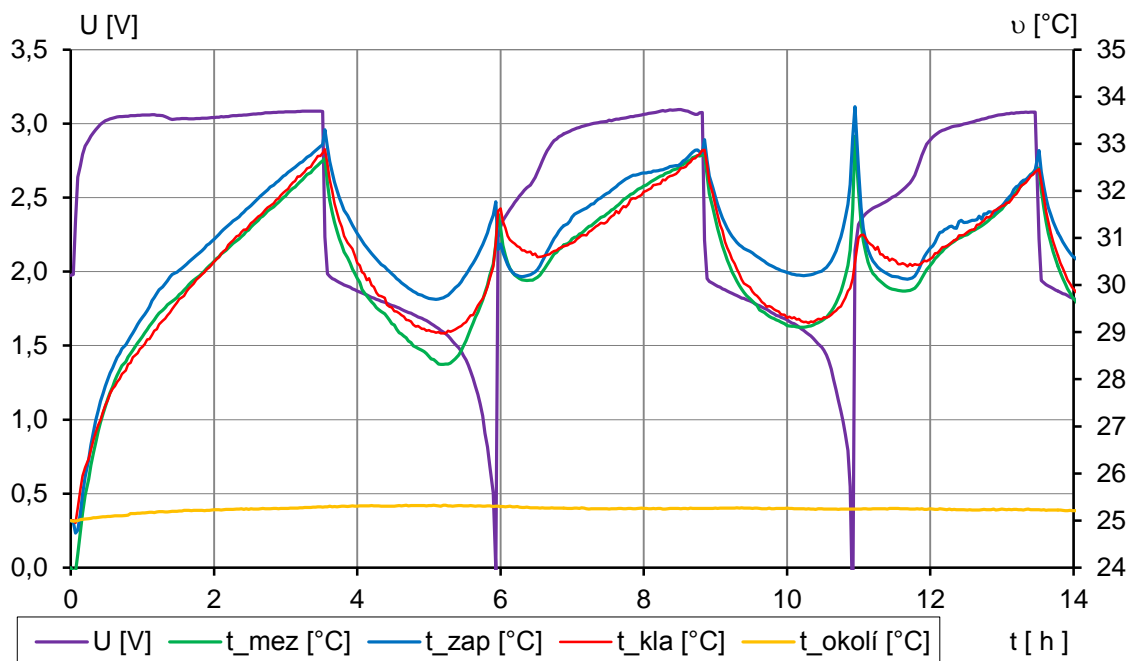


Obr. 3-23: Závislost napětí, kladného a záporného potenciálu elektrod na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,5 A

Grafická závislost potenciálů elektrod na čase ukazuje rozdíl v potenciálu záporné a kladné elektrody na koncích vybíjecích cyklů. V prvním cyklu je vidět větší nárůst potenciálu záporné elektrody. Tato změna signalizuje, že v prvním cyklu byla limitující záporná elektroda. V druhém cyklu je průběh potenciálů kladné a záporné elektrody podobný (v absolutní hodnotě), limitující jsou obě elektrody, a proto se teploty v jednotlivých částech článku liší jen minimálně.

### 3.4.6 Vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,6 A

Posledním experimentem, který se zabýval vybíjením a nabíjením konstantním proudem, byl vybíjení a nabíjení elektrochemického článku konstantním proudem 0,6 A.



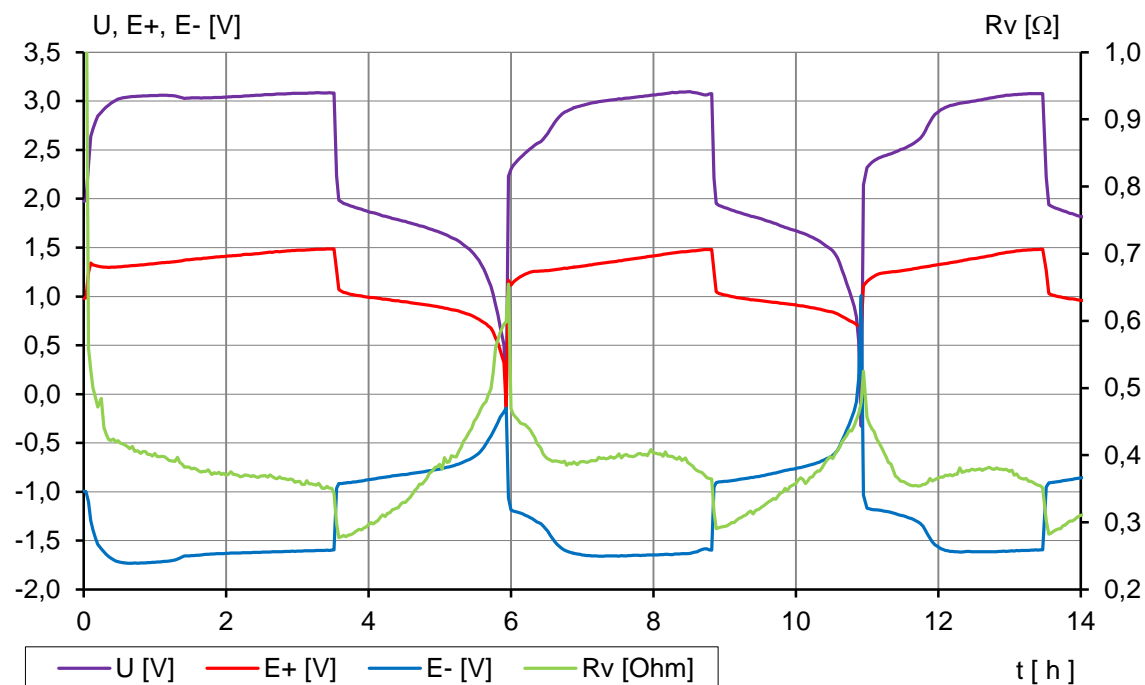
Obr. 3-24: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,6 A

Experiment na obr. 3-24 na rozdíl od předchozích experimentů začínal nabíjením elektrochemického článku z vybitého stavu. Prvním nabíjením docházelo k prudšímu zvýšení teploty než v předchozích experimentech, což bylo způsobeno nárůstem Jouleova tepla. Tento nárůst byl převážně způsoben zpočátku velkým vnitřním odporem a poté nárůstem polarizačního odporu při nabíjení elektrochemického článku.

V následujícím vybíjecím cyklu dochází k ochlazování článku v důsledku velkého rozdílu teplot v článku a teploty okolního elektrolytu. Díky vzrůstu obsahu krystalů síranu olovnatého na elektrodách je vidět na konci vybíjecího cyklu zvýšení teplot v článku.

Při začátku následujícího nabíjení se ještě projevuje štěpení krystalů síranu olovnatého, a proto teplota na záporné elektrodě mírně klesá. Na kladné elektrodě je aktivní hmota oxid olovičitý, který má menší tepelnou vodivost než olovo na záporné elektrodě. Proto se kladná elektroda pomaleji ochlazuje. Při dalším průběhu nabíjení vidíme nárůst teplot v článku v důsledku nárůstu polarizačního odporu, který přispívá k Jouleovým ztrátám.

Při vybíjení začínajícím kolem 9. hodiny je vidět pokles teplot v důsledku poklesu Jouleova tepla a ochlazování od okolního elektrolytu. Na konci vybíjecího cyklu nastal prudký nárůst potenciálu záporné elektrody až do kladných hodnot (viz obr. 3-25). Tato elektroda se stala od 2. cyklu limitující a díky tomu prudce stoupla teplota této elektrody na 33,7 °C.



Obr. 3-25: Závislost napětí, vnitřního odporu článku, kladného a záporného potenciálu elektrod na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,6 A

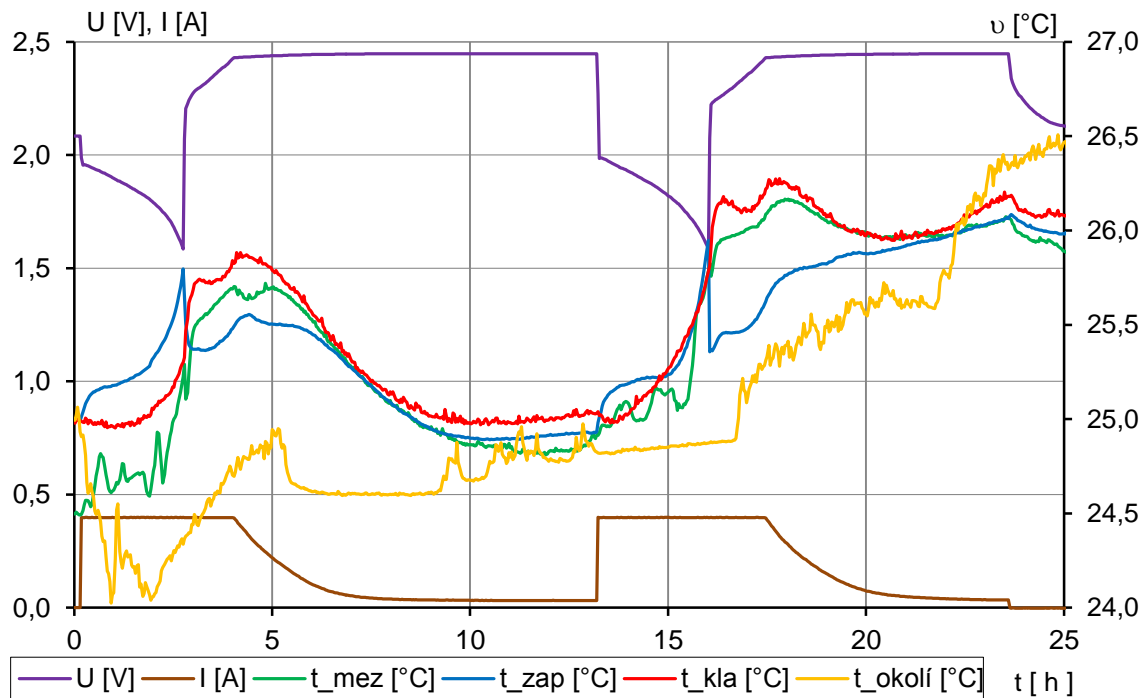
Na obr. 3-25 je vidět závislost vnitřního odporu a potenciálů elektrod na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,6 A. Limitující elektrodou pro určování vnitřního odporu je elektroda kladná. Kladná elektroda má cca o řád větší odpor než elektroda záporná. Na konci prvního vybíjecího cyklu byl rozdíl potenciálů podobný. Díky poklesu potenciálu kladné elektrody stoupl vnitřní odpor na hodnotu 0,65  $\Omega$ . Při druhém vybíjecím cyklu se stala dominantní elektrodou elektroda záporná, protože na ní vznikla větší změna potenciálu než na kladné elektrodě. Díky tomu vnitřní odpor při tomto vybíjení vystoupal „jen“ na hodnotu 0,52  $\Omega$ .

Na počátku experimentu bylo nastaveno, že nabíjení bude ukončeno po dosažení 120 % nabití elektrod.

### 3.4.7 Vybíjení a nabíjení s napěťovým omezením 2,45 V ( $I = 0,4$ A)

Dalším experimentem, který byl proveden na sestaveném článku, bylo zkoumání elektrochemického článku při vybíjení a nabíjení proudem 0,4 A s napěťovým omezením 2,45 V. V tomto experimentu proběhly 2 cykly denně (1 cyklus  $\rightarrow$  12 hodin).

Před prvním vybíjecím cyklem probíhal v elektrochemickém článku proces stání. V následujícím vybíjení je vidět nárůst teploty. Nárůst teploty byl největší na záporné elektrodě, protože tato elektroda je v této fázi experimentu limitující, což je patrné z obr. 3-27, kde na konci prvního vybíjecího cyklu měla záporná elektroda největší změnu potenciálu.

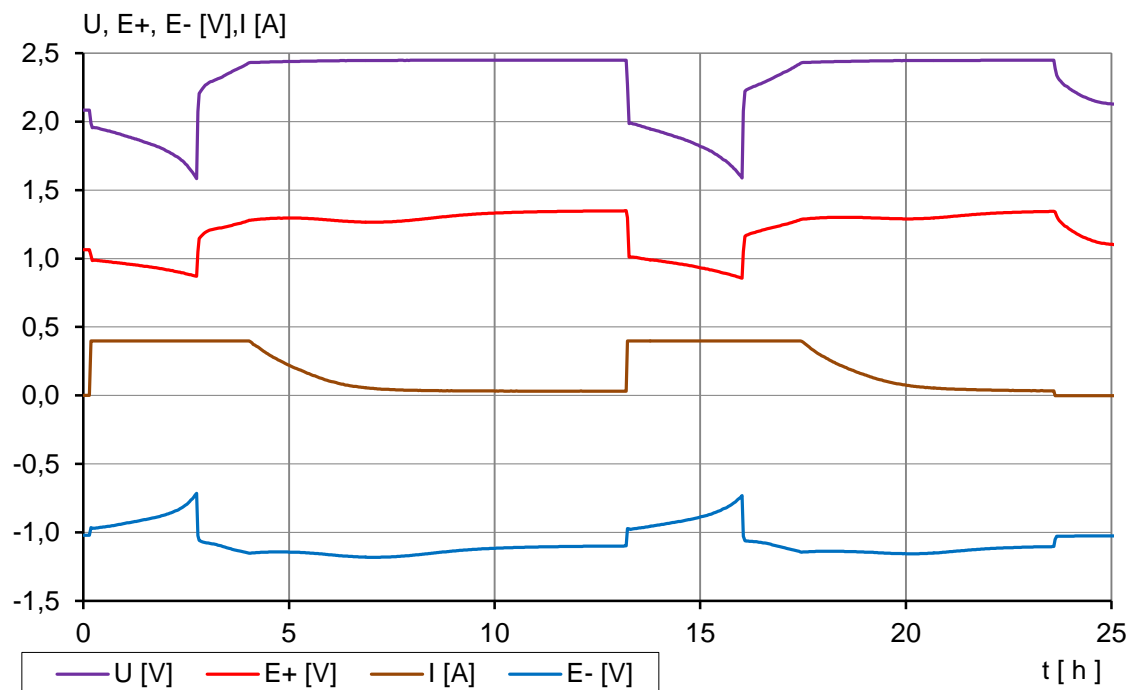


Obr. 3-26: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,4 A s napěťovým omezením 2,45 V

Při nabíjení je nejdříve vidět pokles teploty záporné elektrody v důsledku poklesu vnitřního odporu, větší tepelné vodivosti a menší tepelné kapacity aktivní hmoty ( $Pb$ ). Na počátku nabíjení teplota kladné elektrody měla stále stoupající tendenci, protože se oteplovala od elektrody záporné. Poté následovalo zvýšení teploty při nabíjení. Toto zvýšení bylo způsobeno vzrůstem polarizačního odporu. V důsledku polarizačního odporu se v systému zvýšilo Jouleovo teplo. Jakmile však napětí dosáhlo napěťového omezení 2,45 V, teplota článku začala klesat až na hodnotu teploty okolí (cca 25 °C). Pokles teplot byl způsoben zmenšujícím se proudem, tedy zmenšujícím se Jouleovým teplem a ochlazováním jednotlivých částí článku od okolního elektrolytu.

Při následném vybíjení teplota postupně stoupala díky zvýšení vybíjecího proudu na 0,4 A. Na konci vybíjecího cyklu se na zvyšování teplot v článku podílelo i vytváření krystalů síranu olovnatého v aktivní hmotě obou elektrod.

Druhý nabíjecí cyklus začínal poklesem teploty záporné elektrody. Jelikož se při předchozím vybíjení na elektrodě vytvořily krystaly síranu olovnatého, při nabíjení se se tyto krystaly  $PbSO_4$  štěpily, a proto prudce klesla teplota. Při nabíjení s napětovým omezením nám teplota v článku neklesla na hodnotu jako v předchozím cyklu, ale na hodnotu vyšší ( $26\text{ }^\circ\text{C}$ ). Toto zapříčinilo postupné zvyšování teploty okolí, které otepluje článek.



Obr. 3-27: Závislost proudu, napětí a potenciálu záporné a kladné elektrody na čase při vybíjení a nabíjení proudem  $0,4\text{ A}$  s napětovým omezením  $2,45\text{ V}$

V závislosti na obr. 3-27 si můžeme všimnout, že u záporné elektrody je větší změna potenciálu než u elektrody opačné polaroty. Limitující elektrodou je tedy elektroda záporná.

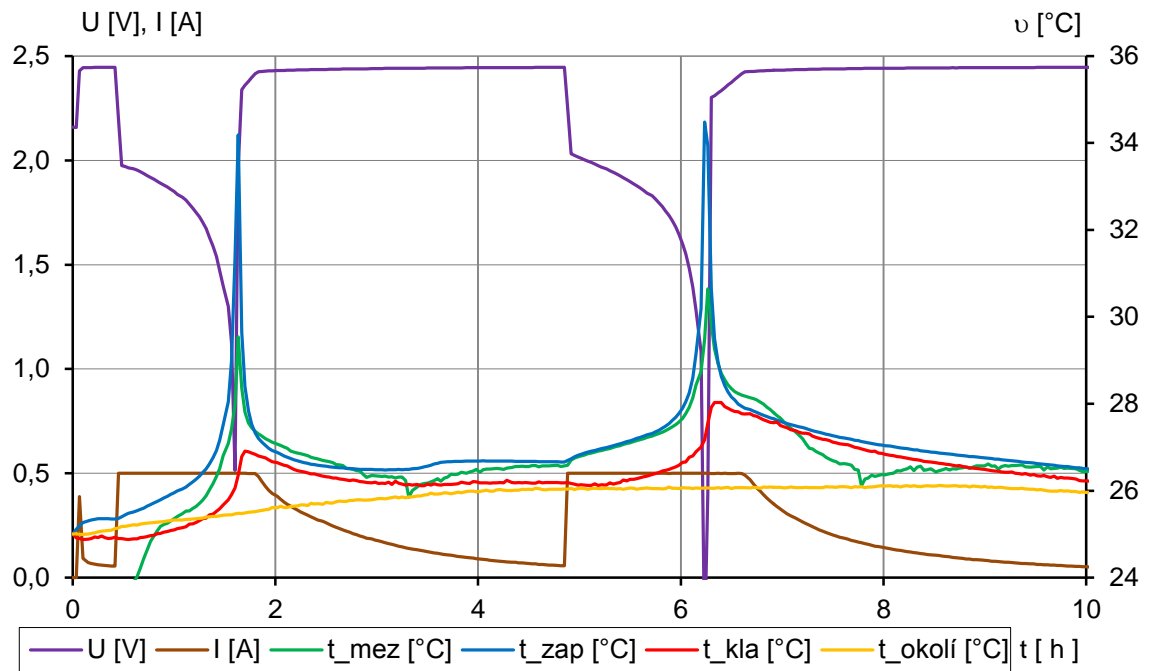
Při tomto experimentu se při prvním nabíjecím cyklu elektrodový systém nabil na  $120\%$  svého náboje. Při následném cyklu nabíjení se nabil na  $110\%$ .

### 3.4.8 Vybíjení a nabíjení s napětovým omezením $2,45\text{ V}$ ( $I = 0,5\text{ A}$ )

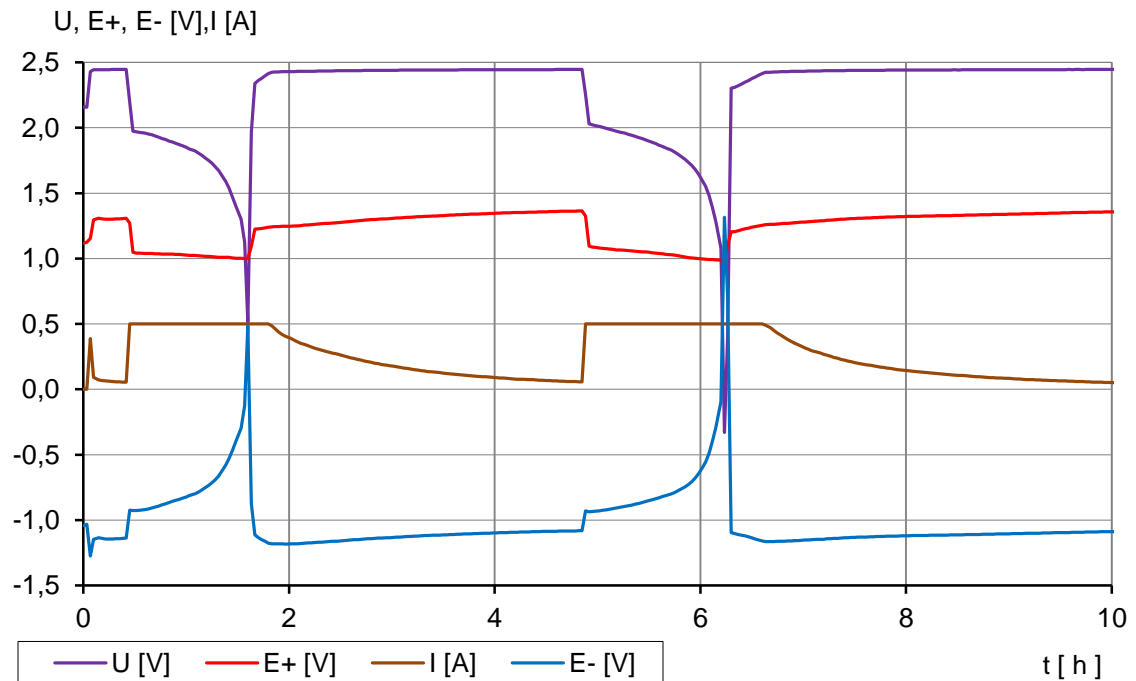
Posledním experimentem bylo vybíjení a nabíjení elektrochemického článku proudem  $0,5\text{ A}$  s napětovým omezením  $2,45\text{ V}$ .

Toto měření začínalo vybíjením elektrochemického článku. Z důvodu zvýšení vybíjecího proudu na  $0,5\text{ A}$  zpočátku teplota v jednotlivých částech článku stoupala více než v předchozím experimentu při vybíjecím proudu  $0,4\text{ A}$ . Na konci průběhu vybíjení si můžeme všimnout, že změna potenciálu záporné elektrody je větší než u elektrody kladné (viz obr. 3-29). Limitující elektrodou při vybíjení je tedy elektroda záporná, a proto můžeme vidět strmý nárůst teploty až na  $34\text{ }^\circ\text{C}$ . Tato změna potenciálu (nárůst do kladných hodnot) byla způsobena vytvořením krystalů síranu olovnatého na záporné elektrodě. Teplota na kladné elektrodě stoupla „jen“ na hodnotu  $26,8\text{ }^\circ\text{C}$ .

V následném nabíjení teplota záporné elektrody opět klesla z důvodu štěpení krystalů síranu olovnatého, snižování Jouleova tepla (pokles proudu a vnitřního odporu) a z důvodu velkého rozdílu teploty článku a teploty okolního elektrolytu.



Obr. 3-28: Závislost napětí, proudu a teploty na čase při vybíjení a nabíjení konstantním proudem 0,5 A s napěťovým omezením 2,45 V



Obr. 3-29: Závislost proudu, napětí a potenciálu záporné a kladné elektrody na čase při vybíjení a nabíjení proudem 0,5 A s napěťovým omezením 2,45 V

V průběhu na obr. 3-29 je vidět, že limitující elektrodou je elektroda záporná. To je způsobeno tím, že na konci vybíjecích cyklů můžeme pozorovat výraznější změnu potenciálu u záporné elektrody než u elektrody kladné. Díky limitující záporné elektrodě můžeme pozorovat i strmý vzrůst teploty záporné elektrody na konci vybíjecích cyklů.

Při posledním měření se elektrodový systém nabíjel na 110 % svého náboje, což bylo při nastavování určeno obsluhou.

## 4 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá teplotními jevy probíhajícími v článku olověného akumulátoru. V teoretické části projektu je nastíněno rozdělení elektrochemických článků, princip olověného akumulátoru a teplotní děje, které se k tomuto článku vztahují. Praktická část diplomové práce spočívala v provedení experimentů, které simulovali různé režimy provozu olověného akumulátoru.

Při výpočtech teplotních dějů probíhajících v elektrochemickém systému se musí brát v úvahu teplo, které vzniká v důsledku elektrochemických reakcí probíhajících při vybíjení a nabíjení, Jouleovo teplo a ztrátové teplo vznikající při odvodu tepla do okolního prostředí radiací, vedením tepla přes jednotlivé komponenty článku nebo prouděním. V teoretické části byl popsán princip teplotního čidla Pt100, které se používá pro měření teploty. Toto čidlo využívá svou závislost odporu na teplotě. Měří tedy odpor a předem definovanými vztahy ho převádí na teplotu.

V praktické části diplomové práce byl proveden výpočet tepelných změn, který vysvětluje chování článku při vybíjení a nabíjení. Pomocí vztahů uvedených v teoretické části byly provedeny výpočty reversibilního tepla vzniklého chemickou reakcí při vybíjení a nabíjení, výpočty Jouleova tepla a výpočty tepelných ztrát vedením přes přírodní vodiče. Početní operace byly provedeny jak pro proces vybíjení, tak i pro nabíjení olověného článku. V tomto výpočtu jsou zohledněny i ztráty vedením, které mají při provozu na teplotu článku vliv.

Aby mohlo být provedeno měření experimentů, bylo potřeba sestavit elektrochemický článek. Před provedením experimentů bylo provedeno formování elektrod. Formace elektrod měla za úkol nabít nově napastované elektrody. Po ukončení formace, tedy po době, kdy se aktivní hmota elektrod důkladně proformovala, bylo možné začít s prováděním experimentů. Hlavní náplní mé diplomové práce bylo uskutečnit experimenty, které sledovaly teplotní chování sestaveného elektrochemického článku v různých režimech jeho provozu. Mezi tyto experimenty bylo zařazeno chování článku při vybíjení a nabíjení konstantním proudem a experimenty, kdy byl článek nabíjen na konstantní napětí.

Při zkoumání provedených experimentů se musely brát v úvahu aspekty, které nejvíce ovlivňují chování elektrochemického článku. Jinými slovy mechanismy, které se podílejí na tepelných změnách olověného akumulátoru. Mezi tyto mechanismy patří především Jouleovo teplo, tedy velikost protékajícího proudu, vnitřní a polarizační odpor, dále pak tepelná kapacita, tepelná vodivost, styl nabíjení, limitující elektrody a v neposlední řadě i geometrie sestaveného článku.

Při vybíjením konstantním proudem po předchozím stání převažují v článku Jouleovy ztráty a článek se otepluje. V průběhu vybíjení se v aktivní hmotě vytvářejí krystaly síranu olovnatého, vzrůstá vnitřní odpor a teplota jednotlivých částí článku se zvyšuje. Při vybíjení konstantním proudem, které následuje po přebíjení článku, nastává pokles teploty vlivem snížení polarizačního odporu, ochlazování článku od okolního prostředí a elektrolytu a ochlazování přes přírodní vodiče. V závěru vybíjení dochází k zvýšení teploty vlivem vzrůstu vnitřního odporu.

Nabíjením článku konstantním proudem nastává v článku úbytek Jouleova tepla v důsledku snížení vnitřního odporu a ochlazování od okolního prostředí a elektrolytu. Po překročení napětí na druhý nabíjecí stupeň začíná v článku převažovat polarizační odpor nad vnitřním, zvýší se Jouleovy ztráty a článek se otepluje. Při nabíjení olověného akumulátoru na konstantní napětí vnitřní odpor klesá, snižuje se Jouleovo teplo a díky ochlazování článku od okolního elektrolytu klesá teplota. V některých případech teplota mírně vzroste vlivem rostoucího polarizačního odporu, kdy Jouleovy ztráty převažují nad ochlazování. Tento stav končí dosažením limitního napětí, snížením nabíjecího proudu a tedy snižováním Jouleova tepla. Teplota článku poté klesá až k hodnotě teploty okolí.

Teplotní změny probíhající v olověném akumulátoru při nabíjení a vybíjení mají negativní i pozitivní vliv na účinky takového akumulátoru. Mezi negativní jevy zvýšení teploty patří větší samovybíjení, rychlejší koroze mřížky kladné elektrody, zvýšené odpařování elektrolytu, které při nesprávném nastavení způsobu nabíjení může vyvolat kolaps článku (thermal runaway).

Pozitivním jevem při zvýšení teploty je, že s rostoucí teplotou se snižuje vnitřní odpor článku, což přispívá k zlepšení výkonových parametrů. Při zvýšené teplotě se zvětšuje i elektrická vodivost elektrolytu a zmenšuje se jeho viskozita a tím se zlepšuje difúze, která podporuje elektrochemické reakce probíhající v akumulátoru. Zlepšením difúzních podmínek a zrychlováním elektrochemických reakcí se mírně zvyšuje kapacita olověného akumulátoru.

# LITERATURA

- [1] VANĚK, J.; KŘIVÁK, P.; NOVÁK, V. *Alternativní zdroje energie*. Brno: VUT, 2006. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [2] MACH, M. *Startovací akumulátory*. Brno: VUT, 2008, 48s, Bakalářská práce na Fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií, Vedoucí bakalářské práce Vítězslav Hájek.
- [3] CENEK, M. a kol. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003. 248s.
- [4] BAGOCKIJ, V. S.; SKUNDIN, A. M. *Elektrochemické zdroje proudu*. Praha: SNTL Nakladatelství technické literatury, 1987. 340s.
- [5] VLASÁK, Z. *Olověné automobilové akumulátory - konstrukce*. [online], [cit. 2011-11-28] Dostupné z <[www.zvlaska.net/vlucenice.htm](http://www.zvlaska.net/vlucenice.htm)>.
- [6] VARTA by JOHNSON CONTROLS. *The Construction of a Varta start - stop plus battery with AGM Technology* [online], [cit. 2011-11-30], Dostupné z: <<http://www.varta-automotive.com/index.php?id=381>>.
- [7] KŘIVÍK, P. *Studium tepelných změn v článku olověného akumulátoru*. Elektrevue – Internetový časopis, 2012, s. 10 – 1 (10 – 5 s.), [cit. 2012-05-21], ISSN 1213-1539.
- [8] KIEHNE, H. A. *Battery Technology Handbook*, second edition, 2003, ISBN: 0-8247-4249-4.
- [9] PAVLOV, D. *Energy balance of the closed oxygen cycle and processes causing thermal runaway in valve-regulated lead/ acid batteries*, Journal of Power Sources 64 (1997), s. 131-137, ISSN 0378-7753.
- [10] ČESKÝ, A.; KŘEPÍNSKÝ, J.; CIVÍN, V.; LEHA, M. ČEJKOVÁ, J. *Palivové články*, Závěrečná zpráva - Česká energetická agentura, 2003, svazek 1, 98s, ECZ 3068.
- [11] DOBROVOLNÝ A. *Platinové odporové teploměry*, [online], 2005, [cit. 2012-04-16]. Dostupné z <<http://adobrovolny.net/uvod/8/RTDS#menu>>.
- [12] Produkt JUMO Měření a regulace s.r.o. *Platinová odporová čidla*, [online], [cit. 2012-04-16], Dostupné z: <[http://www.jumo.cz/productgroupimage.widget?imageType=IMAGE\\_LARGE&productgroupNo=906021](http://www.jumo.cz/productgroupimage.widget?imageType=IMAGE_LARGE&productgroupNo=906021)>.
- [13] HAMMERBAUER, J. *Olověné akumulátory*, [online], [cit. 2013-05-15], Dostupné z: <<http://www.renerga.cz/content/file/AKUMUL%C3%81TORY%20TEORIE%202.PDF>>.

## SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

$d$	tloušťka
$\Delta S$	změna entropie
$\Delta T$	teplotní rozdíl
$\varepsilon$	emisní poměr
$F$	Faradayova konstanta
$\eta_-$	polarizace záporné elektrody
$\eta_+$	polarizace kladné elektrody
$I$	elektrický proud
$\lambda$	měrná tepelná vodivost
$n$	počet elektronů vyměněných během chemické reakce
$Q_J$	Jouleovo teplo
$Q_R$	teplo elektrochemické reakce
$Q_Z$	teplo zprostředkované kontaktem s okolím
$R_v$	vnitřní odpor
$\sigma$	Stefan-Boltzmanova konstanta
$S$	plocha emitující záření
$t$	čas
$v$	teplota v °C
$T$	teplota v kelvinech
$U$	napětí
$U_-$	potenciál záporné elektrody
$U_+$	potenciál kladné elektrody
$U_R$	reverzibilní napětí
AFC	Alkaline Fuel Cells, Alkalické palivové články
MCFC	Molten carbonate fuel cells, články s roztavenými uhličitany
PAFC	Phosphoric Acid fuel Cells, články s kyselinou fosforečnou
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cells, články s tuhými polymery
PVC	Polyvinyl chlorid, polyvinylchlorid