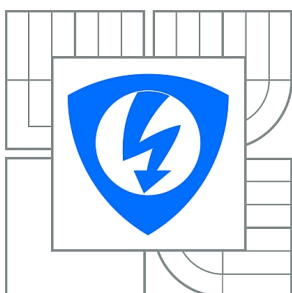




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ**

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

ZKOUMÁNÍ TEPLOTNÍCH ZMĚN OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU V REŽIMU HYBRIDNÍCH VOZIDEL

INVESTIGATION OF TEMPERATURE CHANGES IN THE LEAD-ACID BATTERY SYSTEM FOR
HYBRID ELECTRIC VEHICLES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. PETR KADRNKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR KŘIVÍK, Ph.D.

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Petr Kadrnka

ID: 83669

Ročník: 2

Akademický rok: 2011/2012

NÁZEV TÉMATU:

Zkoumání teplotních změn olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu a seznamte se s problematikou tepelných dějů v elektrochemických systémech se zaměřením na olověné akumulátory, pracujícími v režimu hybridních elektrických vozidel (HEV).

Sestavte experimentální článek olověného akumulátoru s teplotními čidly a podrobte jej cyklovacím režimům simulujícím režim cyklování v HEV. Výsledné údaje vyhodnoťte a vysvětlete.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 6.2.2012

Termín odevzdání: 24.5.2012

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

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Jiří Kazelle, 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

Olověné akumulátory jsou nejběžněji používanými elektrochemickými zdroji proudu. Olověný akumulátor je nejstarším typem sekundárních článků. Velké využití mají u hybridních elektrických vozidel (HEV), kde pracují v různých režimech provozu vozidla. S tím souvisí i změny teploty akumulátoru, které jsou způsobeny Jouleovým teplem při vybíjení a nabíjení akumulátoru v určitém režimu provozu vozidla. Olověné akumulátory v hybridních elektrických vozidlech pracují v režimu částečného nabití PSoC.

KLÍČOVÁ SLOVA

olověný akumulátor, hybridní elektrické vozidlo, HEV, ventilem řízený akumulátor, VRLA

ABSTRACT

The lead-acid batteries are most commonly used electrochemical power source. The lead-acid battery is the oldest type of secondary battery cells. This lead-acid batteries have a great use in hybrid electric vehicles (HEVs), which operate in different modes of vehicle operation. This is related to changes in battery temperature, caused by Joule heat taking place during discharging and charging the battery in a vehicle operation. The lead-acid batteries in hybrid electric vehicles work in mode PSoC.

KEYWORDS

lead-acid battery, hybrid electric vehicle, HEV, valve regulated lead acid, VRLA

KADRNKA, P. *Zkoumání teplotních změn olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 59 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Křivík, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma Zkoumání teplotních změn vlastností olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel, 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 a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků, vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 24. května 2012

.....
podpis autora

Poděkování

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

V Brně dne 24. května 2012

.....
podpis autora

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 2-1 Rozdělení konstrukce akumulátorů podle účelu použití</i>	17
<i>Obr. 2-2 Příklad olověného akumulátoru [9]</i>	20
<i>Obr. 3-1 Sériové uspořádání HEV</i>	24
<i>Obr. 3-2 Paralelní uspořádání HEV</i>	25
<i>Obr. 3-3 Sériově-paralelní uspořádání HEV</i>	25
<i>Obr. 3-4 Pracovní oblast akumulátoru pro HEV</i>	27
<i>Obr. 3-5 Přehled PCL efektů v aplikacích s hlubokým cyklováním</i>	28
<i>Obr. 4-1 Závislost životnosti akumulátorů na teplotě okolí</i>	29
<i>Obr. 4-2 Generovaná tepla při reakcích článku</i>	40
<i>Obr. 5-1 Blokové schéma měřícího pracoviště</i>	41
<i>Obr. 5-2 Experimentální elektrody: a) nespojitý systém žeber, b) spojitý systém žeber</i>	42
<i>Obr. 5-3 Licí formy pro obě poloviny elektrody</i>	42
<i>Obr. 5-4 a) záporná elektroda, b) kladná elektroda, c) separátor</i>	43
<i>Obr. 5-5 Odporové teplotní čidlo Pt100 zalité v pryskyřici</i>	43
<i>Obr. 5-6 a) experimentální článek, b) pohled dovnitř článku</i>	44
<i>Obr. 5-7 Rozmístění teplotních čidel uvnitř článku</i>	44
<i>Obr. 5-8 Platinový odporový snímač teploty</i>	45
<i>Obr. 5-9 Proces formace elektrod</i>	46
<i>Obr. 5-10 Průběhy napětí a teplot při nabíjení a vybíjení článku konstantním proudem 0,4 A</i>	47
<i>Obr. 5-11 Průběhy napětí a teplot při nabíjení a vybíjení článku konstantním proudem s napěťovým omezením 2,45 V</i>	48
<i>Obr. 5-12 Průběhy napětí, proudu, potenciálů a vnitřního odporu pro nabíjení a vybíjení článku s napěťovým omezením 2,45 V</i>	49
<i>Obr. 5-13 Průběhy teplot a napětí pro PSoC cyklování na konci nabíjecího intervalu</i>	51
<i>Obr. 5-14 Průběhy teplot a napětí pro PSoC cyklování na konci vybíjecího intervalu</i>	52
<i>Obr. 5-15 Průběhy teplot a napětí pro PSoC cyklování na konci nabíjecího intervalu</i>	53
<i>5-16 Průběhy teplot a napětí pro PSoC cyklování na konci vybíjecího intervalu</i>	54
<i>Obr. 5-17 Průběhy potenciálů, napětí a vnitřního odporu článku pro PSoC cyklování na konci nabíjecího intervalu</i>	54
<i>Obr. 5-18 Průběhy potenciálů, napětí a vnitřního odporu článku pro PSoC cyklování na konci vybíjecího intervalu</i>	55

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1-1 Nejdůležitější a nejběžnější primární články</i>	<i>12</i>
<i>Tab. 1-2 Nejčastěji používané sekundární články</i>	<i>13</i>
<i>Tab. 4-1 Hodnoty a konstanty pro výpočty tepelných dějů.....</i>	<i>31</i>
<i>Tab. 4-2 Hodnoty a konstanty pro výpočty tepelných ztrát</i>	<i>39</i>

OBSAH

ÚVOD.....	10
1 ROZDĚLENÍ CHEMICKÝCH ZDROJŮ PROUDU.....	11
1.1 PRIMÁRNÍ ČLÁNKY	12
1.2 SEKUNDÁRNÍ ČLÁNKY	12
1.3 PALIVOVÉ ČLÁNKY	13
2 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY	14
2.1 ELEKTROCHEMICKÉ REAKCE.....	14
2.2 PARAMETRY OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU	15
2.2.1 NAPĚTÍ OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU.....	15
2.2.2 KAPACITA OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU.....	16
2.2.3 VNITŘNÍ ODPOR	16
2.3 ROZDĚLENÍ AKUMULÁTORŮ	17
2.3.1 DĚLENÍ PODLE POUŽITÍ.....	18
2.3.2 DĚLENÍ PODLE TECHNOLOGIE.....	19
2.4 KONSTRUKCE OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ	20
2.4.1 ELEKTRODY	20
2.4.2 SEPARÁTORY	21
2.4.3 AKUMULÁTOROVÉ NÁDOBY	21
2.4.4 VÍKA ČLÁNKŮ A MONOBLOKŮ.....	21
2.4.5 ZÁTKY A VENTILY	22
2.4.6 ELEKTROLYT	22
3 HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA.....	23
3.1 ROZDĚLENÍ PODLE POHONU	23
3.1.1 SÉRIOVÉ USPOŘÁDÁNÍ	24
3.1.2 PARALELNÍ USPOŘÁDÁNÍ.....	24
3.1.3 SÉRIOVĚ-PARALELNÍ UPOŘÁDÁNÍ	25
3.2 ROZDĚLENÍ PODLE PROVOZNÍHO REŽIMU	26
3.3 PARTIAL STATE OF CHARGE (PSOC)	27
4 TEPLOTNÍ DĚJE V OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORECH.....	29
4.1 TEPLA ELEKTROCHEMICKÝCH REAKCÍ.....	30
4.1.1 VYBÍJENÍ ČLÁNKU	31
4.1.2 NABÍJENÍ ČLÁNKU	32
4.2 KYSLÍKOVÝ A VODÍKOVÝ CYKLUS.....	34
4.2.1 KYSLÍKOVÝ CYKLUS.....	35
4.2.2 VODÍKOVÝ CYKLUS	36

4.3 TEPELNÉ ZTRÁTY	38
4.4 TEPELNÁ BILANCE ČLÁNKU	40
5 PRAKTICKÁ ČÁST	41
5.1 MĚŘÍCÍ PRACOVNÍ MÍSTO	41
5.2 VÝROBA EXPERIMENTÁLNÍCH ELEKTROD	41
5.3 SESTAVENÍ EXPERIMENTÁLNÍHO ČLÁNKU	43
5.4 TEPLOTNÍ ČIDLO Pt100	45
5.5 FORMOVÁNÍ ELEKTROD	45
5.6 NABÍJENÍ A VYBÍJENÍ ČLÁNKU KONSTANTNÍM PROUDEM	47
5.7 NABÍJENÍ A VYBÍJENÍ ČLÁNKU S NAPĚŤOVÝM OMEZENÍM	48
5.8 CYKLOVÁNÍ EXPERIMENTÁLNÍHO ČLÁNKU V REŽIMU PSOC	50
5.8.1 CYKLOVÁNÍ PSOC – EXPERIMENT Č. 1	51
5.8.2 CYKLOVÁNÍ PSOC – EXPERIMENT Č. 2	53
ZÁVĚR	56
POUŽITÁ LITERATURA	57
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	59

ÚVOD

Olověné akumulátory jsou chemické zdroje elektrické energie. Akumulátor je v průběhu nabíjení schopný přijímat elektrickou energii z vnějšího zdroje a ukládat ji (akumulovat) jako energii chemickou. Při vybíjení dodává akumulátor elektrickou energii do spotřebiče, přitom se mění chemické složení aktivních složek elektrod. Akumulovaná chemická energie se mění na energii elektrickou. Hlavními funkčními částmi elektrických akumulátorů jsou kladná a záporná elektroda, elektrolytový systém tvořený elektrolytem a separátory, obal (nádobu) akumulátoru, včetně proudových vývodů elektrod.

Pro velký rozsah použití je olověný akumulátor jeden z nejběžněji používaných elektrochemických zdrojů proudu. Akumulátor je už několik desetiletí součástí každého automobilu, kde byl původně určen pouze pro startování. V dnešní době má akumulátor velký význam pro použití ve vozidlech s hybridním pohonem.

Hybridní pohon je kombinace několika zdrojů energie pro pohon jednoho vozidla. Pro případ hybridního elektrického vozidla je to kombinace elektromotoru a spalovacího motoru, kde je využíváno především výhod jednotlivých typů pohonů při různých pracovních režimech (rozjíždění, zrychlení).

Olověný akumulátor v hybridních elektrických vozidlech pracuje v režimu částečného nabití PSoC (Partial State of Charge). V průběhu vybíjení a nabíjení akumulátorů se uvolňuje teplo, které je hlavní příčinou tepelných změn v akumulátorech a způsobuje nárůst teploty akumulátoru. S rostoucí provozní teplotou se snižuje životnost olověných akumulátorů a z tohoto důvodu je potřeba zkoumat a pochopit tepelné pochody v akumulátorech.

1 ROZDĚLENÍ CHEMICKÝCH ZDROJŮ PROUDU

Zdrojem elektrické energie může být mimo jiné celá řada galvanických (elektrochemických) článků, pracujících na různých principech a můžeme je rozdělit do tří základních skupin:

- Primární články
- Sekundární články
- Palivové články

V souvislosti s galvanickými (elektrochemickými) zdroji elektrické energie si vysvětlíme několik základních pojmů.

Elektrochemický článek (galvanický článek) je základní jednotka elektrochemického zdroje elektrické energie. Článek je tvořen prostorově oddělenými elektrodami – kladnou a zápornou – a vhodným iontově vodivým elektrolytem, který je ve styku s oběma uvedenými elektrodami [8].

Baterie (elektrochemická, elektrická baterie) je běžně používaný pojem pro soustavu („baterie,“) dvou nebo více elektrochemických článků, které jsou vzájemně propojeny a jsou využívány jako zdroj elektrické energie. Elektrickou energii baterie akumuluje ve formě chemické energie. U primárních článků, lze elektrickou „baterii,“ použít jen na jedno časově omezené vybití. U sekundárních článků, lze „baterii,“ opakovaně nabíjet a vybíjet. Baterie je tedy soustava **primárních nebo sekundárních článků** [8].

Akumulátor (akumulátorová baterie) je soustava elektrochemických článků, které energii akumuluji ve formě chemické energie. Akumulátory jsou schopny vícenásobného vybití a opětovného nabití, a to vnějším elektrickým proudem, který reakční produkty, vzniklé postupným vybíjením, znovu převede na původní aktivní reaktanty [8].

Využití akumulátorů je velmi široké – v průmyslu i v běžném uživatelském prostředí se pomocí akumulátorů startují spalovací motory automobilů, využívají se záložní a napájecí stanice výpočetní techniky, nebo se používají mnohé domácí spotřebiče, které je nutné napájet nezávisle na pevné distribuční síti. Přímo záplava malých akumulátorů je obsažena např. v přenosných a mobilních komunikačních přístrojích a v zařízeních informačních technologií [8],[1].

1.1 Primární články

Jsou to články, které mají omezené množství reaktantů. Vybitím článku se reaktanty spotřebují na produkty, které nelze nabíjením, tj. vnějším elektrickým proudem, znovu převést v původní reaktanty. Jde tedy o články na jedno nabití [1].

Nejběžnějšími primárními články jsou články s burelovou (MnO_2) katodou a zinkovou anodou. Je-li v nich solný elektrolyt (vodný roztok chloridů amonného, zinečnatého a někdy i vápenatého), nazývají se podle jejich vynálezce Leclanchéovy články. Obsahují-li alkalický elektrolyt (roztok KOH), hovoří se o alkalických burelových člancích. Ty lze případně i nabíjet, přesněji řečeno dobíjet, jsou-li vybity jen částečně; jsou tedy současně články sekundárními. Podobně je tomu i s články stříbrozinkovými, či rtuťovými. Slouží převážně jako články primární. Primární články vzduch-zinek pracují s alkalickým elektrolytem. Jejich katodou – oxidačním činidlem je vzdušný kyslík [1].

Tab. 1-1 Nejdůležitější a nejběžnější primární články

Článek	Čláňková reakce	Napětí (V)	
		klidové	střední vybíjecí
Leclanchéův burelový	$2\text{MnO}_2 + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnOOH} + \text{Zn(OH)}_2$	1,65	1,0 až 1,2
alkalický burelový	$2\text{MnO}_2 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnOOH} + \text{ZnO}$	1,6	1,1 až 1,3
rtuťový	$\text{Zn} + \text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \text{ZnO}$	1,35	1,1 až 1,3
zinkovzdušný	$\text{O}_2 + 2\text{Zn} \rightarrow 2\text{ZnO}$	1,35	1,1
stříbrnozinkový	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{ZnO}$	1,7 až 1,8	1,3 až 1,5
lithiový	$4\text{Li} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{Li}_2\text{O}$	3,6	2,6

1.2 Sekundární články

Tyto články mají, stejně jako články primární, omezené množství reaktantů. Reakční produkty, vzniklé vybíjením článku, lze však znovu převést elektrickým proudem zvnějšku na původní aktivní reaktanty, jsou to tedy články na více vybití. Elektrická energie, používaná k nabití článku, se v článku akumuluje ve formě chemické energie, odtud označení článků jako akumulátorů. Jelikož napětí jednoho článku je malé (běžně 1,2 až 2V – podle typu akumulátorů), sestavují se z článků akumulátorové baterie. Například běžná automobilová baterie 12V je sestavena ze šesti článků. Podle elektrolytu, použitého v sekundárním článku, se tyto akumulátory dělí na akumulátory olověné, akumulátory na bázi niklu (NiCd, NiFe, NiMH), na bázi lithia (Li-ion, Li-pol), na bázi alkalických elektrolytů s MnO_2 , apod. [1].

Většina akumulátorů je schopna snést stovky či tisíce nabití a vybití. Počet cyklů nabití-vybití (tj. životnost udávaná v cyklech) je jedním z hlavních parametrů charakterizující daný akumulátor. Kvalitu akumulátoru ovlivňuje, kromě jiného, pasivace elektrod, samovybití elektrod, způsob provozování akumulátoru a další okolnosti [1].

Sekundární článek je nízkonapěťový zdroj, takže i nepatrný úbytek napětí na vnitřním odporu, má značný vliv na elektrické charakteristiky (napětí, konečné nabíjecí napětí, ampérhodinová a watthodinová účinnost a další). Vnitřní odpor akumulátoru je tvořen odporem jednotlivých částí všech článků po celé dráze proudu – od jednoho vývodu akumulátoru k druhému, tj. elektrod, kovových spojek, ale i elektrolytu [1].

Tab. 1-2 Nejčastěji používané sekundární články

Systém	Životnost - do 80% kapacity (cyklů)	Napětí na článek (V)
Ni - Cd	1,500	1,25
Ni - MH	300 - 500	1,25
Pb	200 - 300	2
Li - ion	500 - 1,000	3,6
Li - pol	300 - 500	3,6
MnO ₂	50 (do 50%)	1,5

1.3 Palivové články

Název těchto článků je odvozen od skutečnosti, že v nich probíhá tzv. studené spalování paliva za tvorby elektrického proudu. Pro funkci palivových článků musí být splněny dvě základní podmínky: palivo i okysličovadlo jsou kontinuálně a přitom odděleně přiváděny k elektrodám a reakční zplodiny jsou kontinuálně z článku odváděny. Články se tedy pouze „vybíjejí“ a fungují, je-li zajištěn přívod paliva a okysličovadla do článku [1].

Jako palivo lze v palivových člancích použít vodík, formaldehyd, amoniak, oxid uhelnatý, zemní plyn, metan, metanol, etanol a kyselinu mravenčí, oxidačními činidly může být buď čistý kyslík, vzduch a peroxid vodíku [1].

Elektrolytem mohou být vodné roztoky hydroxidu draselného (KOH), nebo kyseliny sírové (H₂SO₄), nebo fosforečné (H₃PO₄), dále iontoměničové membrány, roztavené uhličitany, nebo tuhé oxidické keramiky [1].

Pracovní napětí palivového článku je nízké, asi 1V (teoreticky 1,23V), proto se z článků sestavují baterie, které se v tomto případě nazývají elektrochemický generátor, protože kromě vlastních článků musí soustava obsahovat přídatná zařízení (dodávání reaktantů, odvod reakčního produktu, udržování tepelného režimu, apod).

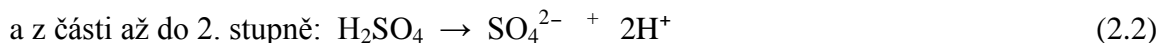
Podle pracovní teploty se palivové články dělí se na nízkoteplotní a vysokoteplotní. Nízkoteplotní alkalické pracují při 80 až 90°C, membránové při 80 až 90°C a kyselé při 200°C. Vysokoteplotní s roztavenými uhličitany pracují při 650°C, s tuhým elektrolytem při 1000°C. Vysokoteplotní palivové články jsou určeny pro budoucí velké stacionární energetické jednotky. Nízkoteplotní palivové články našly uplatnění např. v kosmických lodích.

2 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY

Olověné akumulátory jsou nejpoužívanější sekundární elektrochemický zdroj proudu. Vyrábějí se o kapacitách řádově od 1 do 10 000 Ah. Důvodem je dobře zvládnutá technologie výroby olověných akumulátorů, relativně nízká pořizovací cena, provozní spolehlivost, dobrá účinnost i dostatečný výkon. Roční celosvětová spotřeba olova na výrobu akumulátorů se pohybuje kolem 2,5 miliónů tun, z toho část olova se získává recyklací již vyřazených akumulátorů.

2.1 Elektrochemické reakce

Elektrolytem v olověných akumulátorech je vodou zředěná kyselina sírová, která disociuje na síranové ionty se záporným elektrickým nábojem a vodíkové ionty s kladným elektrickým nábojem, převážně



Ionty rozštěpené kyseliny sírové reagují při vybíjení s aktivními materiály elektrod, jak je dále uvedeno.

Záporné elektrody. Jejich aktivní hmotou je porézní (houbovitě) olovo. Při vybíjení uvolňují elektrony:

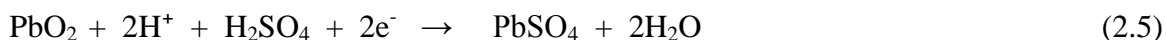


a reagují se zápornými ionty kyseliny sírové (oxidují) za vzniku sulfátu (síranu) olovnatého.

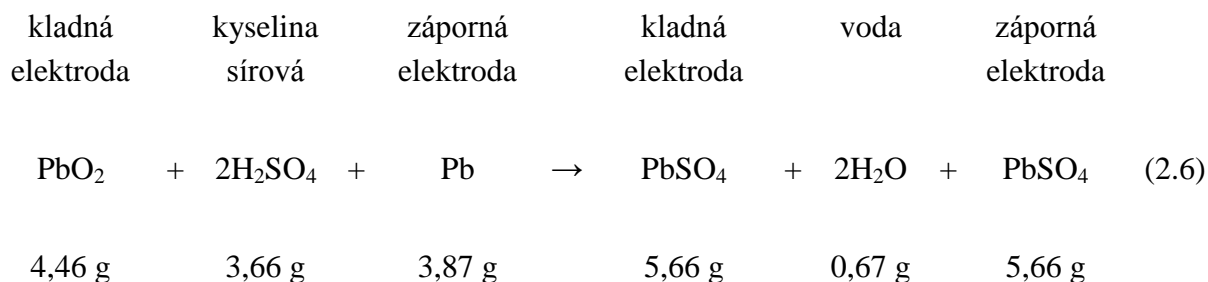
Zjednodušeně znázorněno:



Kladné elektrody. Jejich aktivní hmotou je oxid olovičitý (PbO_2) v modifikacích α a β . Elektrony, které jsou při vybíjení uvolňovány zápornými elektrodami, putují vnějším uzavřeným elektrickým obvodem ke kladným elektrodám. Současně se oxid olovičitý redukuje za vzniku síranu olovnatého a vody:



Celková reakce probíhající v olověném akumulátoru (2.6) je znázorněna pro případ vybíjení akumulátoru následující, velmi zjednodušenou rovnicí, včetně ekvivalentního množství reagujících materiálů v gramech potřebných k získání náboje 1 Ah [1].



Při nabíjení akumulátoru probíhají reakce v obráceném sledu.

Z uvedeného je patrné, že při jmenovitém napětí olověného akumulátoru 2V by bylo teoreticky možné, při 100% využití hmot a kyseliny, získat měrnou energii 167 Wh/kg. V praxi nelze uvedených hodnot nikdy dosáhnout, protože není možné plně využít aktivní materiály a kyselinu sírovou a navíc akumulátor musí obsahovat další neaktivní části konstrukčního charakteru: nosiče aktivních hmot, separátory, nádoby a víka článků, mezičlánkové spojky a skříň baterií [1].

2.2 Parametry olověného akumulátoru

2.2.1 Napětí olověného akumulátoru

Jmenovité napětí článku U_n je po zaokrouhlení 2,00V. Pro určení jmenovitého napětí baterie se sériově spojenými články stačí vynásobit jmenovité napětí článku počtem článků baterie. [1]

Napětí naprázdno U_0 je závislé na hustotě elektrolytu. Jeho hodnotu lze vypočítat podle vzorce:

$$U_0 = 0,84 + \rho,$$

Kde ρ je hustota elektrolytu v g/cm^3 při teplotě $+20^\circ\text{C}$

Nabíjecí napětí U_{nab} je vyšší než napětí naprázdno. Při nabíjení akumulátoru jsou důležitá následující napětí:

- Plynovací napětí je napětí 2,4V na článek, při kterém olověný akumulátor začíná intenzivněji plynovat následkem elektrolýzy vody v elektrolytu za vzniku vodíku a kyslíku. Se vzrůstajícím napětím se elektrolýza vody dále výrazně zvyšuje.
- Konečné nabíjecí napětí je napětí, kterého dosáhne akumulátor po plném nabití na konci nabíjení a jeho hodnota je v rozmezí 2,4-2,8V na článek. U uzavřených akumulátorů řízených ventilem se nesmí překročit tato hodnota při pohotovostním provozu 2,25 až 2,30 V/článek při 20°C . Při cyklickém provozu 2,40 až 2,47 V/článek při 25°C . Překročení těchto limitů vede ke snížení kapacity, zkrácení životnosti akumulátoru a v některých případech i k destrukci akumulátorových nádob [1].

Vybíjecí napětí U_{vyb} je vždy nižší než napětí naprázdno. Rozdíl je tím větší, čím větším proudem je akumulátor vybíjen, čím má větší vnitřní odpor a čím nižší je provozní teplota. [1]

Konečné vybíjecí napětí je předepsaná hodnota napětí akumulátoru, při které je vybíjení považováno za ukončené. Toto napětí závisí na intenzitě vybíjecího proudu a vnitřním elektrickým odporu akumulátoru. Vybíjení na nižší hodnotu napětí než udává výrobce pro příslušný vybíjecí proud, způsobuje hluboké vybití, které snižuje kapacitu a zkracuje životnost akumulátoru [1].

2.2.2 Kapacita olověného akumulátoru

Jmenovitá kapacita akumulátoru se udává v ampérhodinách (Ah). Je to schopnost akumulátoru dodávat určitou elektrickou energii v požadované době do poklesu napětí na minimální přípustnou hodnotu. Kapacitu, kterou je možno využít je vždy menší než teoretická. Je to způsobené tím, že část elektrického náboje se nevybílí, je ponechána v akumulátorech, aby se příliš nezkracovala životnost akumulátoru hlubokým vybíjením. Kapacita akumulátoru je ovlivňována velikostí vybíjecího proudu a velikostí teploty [1].

Se zvyšujícím se vybíjecím proudem dochází k většímu zatížení povrchové vrstvy aktivních materiálů. Vznikající síran olovnatý PbSO_4 je objemnější, tím dochází k ucpání pórů v povrchové vrstvě a zabraňuje využívání hlubších vrstev aktivních hmot elektrod. Z tohoto důvodu klesá využitelná kapacita akumulátoru při nárůstu vybíjecího proudu. Pokles kapacity s nárůstem vybíjecích proudů závisí na konstrukci a tloušťce elektrod a na vnitřním elektrickém odporu akumulátoru.

2.2.3 Vnitřní odpor

Jedním z důležitých parametrů olověného akumulátoru je jeho vnitřní odpor. Je velmi malý, řádu setin až tisícín Ω (podle typu baterie). Závisí hlavně na konstrukci elektrodového systému, ale i na teplotě a hustotě elektrolytu. Při nabíjení se vnitřní odpor akumulátoru zmenšuje, při vybíjení se zvětšuje. Vybitý akumulátor má asi dvakrát větší vnitřní odpor než akumulátor nabitý. Při snižování teploty se zvětšuje vnitřní odpor akumulátoru asi o 0,4% na 1K [12].

Vnitřní odpor akumulátoru je dán součtem všech jeho dílčích složek:

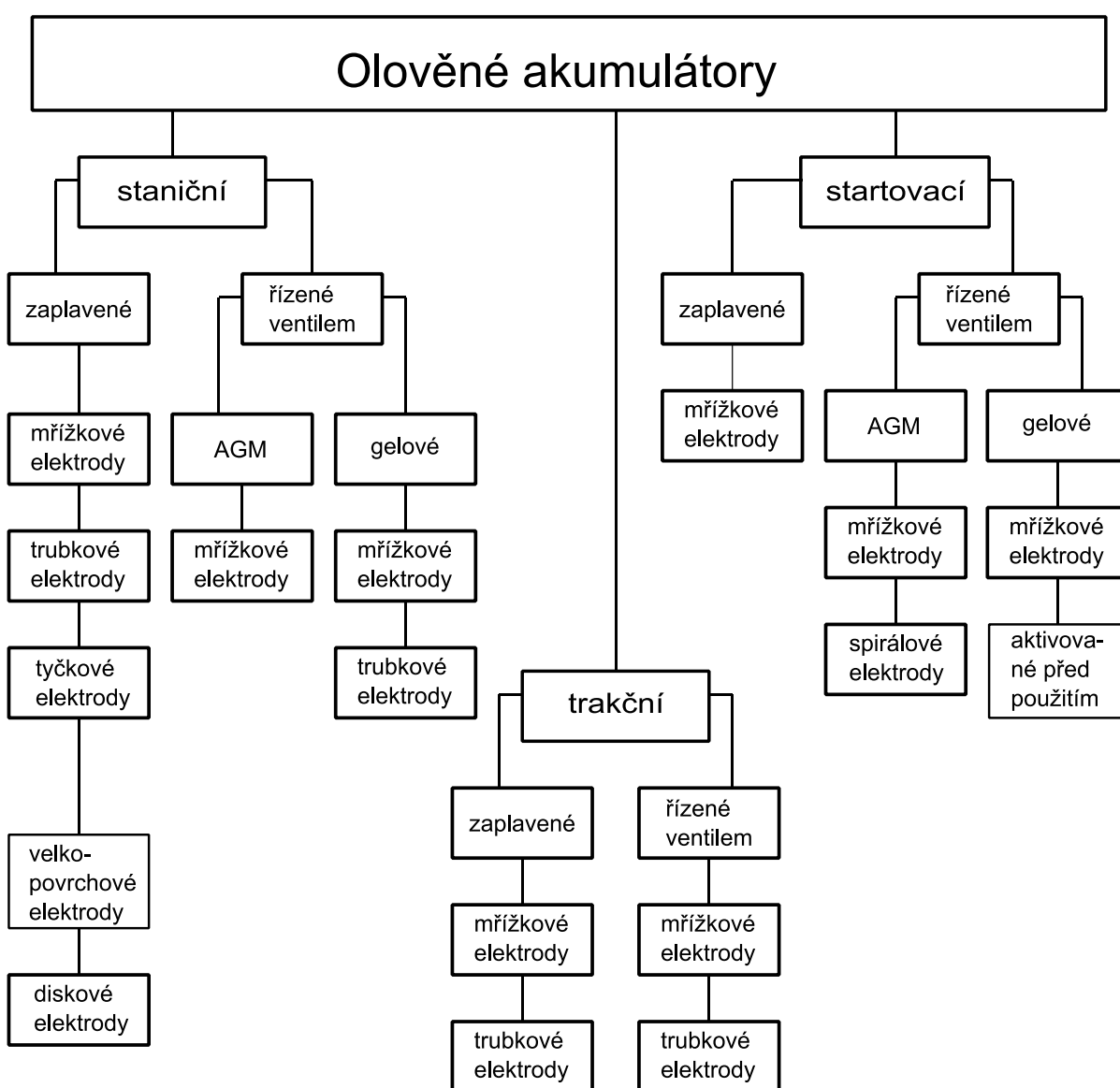
- Odpor vývodů pólů, spojek
- Odpor elektrolytu v separátoru a mezielektrodovém prostoru)
- Odpor elektrod (mřížka, aktivní hmota, elektrolyt v pórech elektrod)
- Odpor rozhraní mezi aktivní hmotou a elektrolytem

Všechny složky vnitřního odporu jsou ohmického charakteru. Pouze přechod aktivní hmota - elektrolyt se chová jako impedance s kapacitní složkou. Kapacita 1 cm^3 záporné aktivní hmoty asi 0,25 F, u kladné je to 30 F [2].

V průběhu života velikosti významných složek vnitřního odporu článků olověných akumulátorů (zejména kontaktní odpor a odpor aktivní hmoty) postupně rostou a jsou indikátorem stárnutí elektrod, které postupně vede k ukončení života akumulátoru [2].

2.3 Rozdělení akumulátorů

Olověné akumulátory lze rozdělit do skupin podle celé řady hledisek. Na Obr. 2-1 je zobrazeno základní rozdělení olověných akumulátorů. Všechny konstrukce akumulátorů jsou podřízeny účelu jejich použití.



Obr. 2-1 Rozdělení konstrukce akumulátorů podle účelu použití

2.3.1 Dělení podle použití

Startovací akumulátory

Jsou to klasické olověné baterie. Nejsou navrženy pro hluboké vybití. Hlavním účelem startovacích akumulátorů je dodat jednorázově velké množství energie pro start motoru. Mají velký počet tenkých elektrod kvůli co největší ploše a tím co největšímu proudu. Hlubokým vybitím mohou být snadno poškozeny. Opakované hluboké vybití způsobí ztrátu kapacity.

Trakční akumulátory

Trakční baterie se používají jako zdroj energie pro pohon elektrických dopravních prostředků (čisticích strojů, manipulačních vozíků, golfových vozíků). Jsou konstruovány na maximální životnost v bateriovém režimu nabíjení – vybíjení [7].

Nejčastěji se vyrábí trakční baterie s mřížkovými elektrodami a kladnými trubkovými elektrodami. Druhé zmíněné jsou nejrozšířenější pro velkou trakci, dosahují více než 1000 cyklů nabití - vybití než dojde k poklesu kapacity na 80% jmenovité kapacity. V malé trakci se více používá zesílených mřížkových elektrod, jejich životnost je nižší než u trubkových [7].

Články trakčních akumulátorů mohou být vybaveny zátkami zachycující aerosol a košíčky, určující maximální výšku hladiny elektrolytu, uzavře plováček v každém článku přívod vody. Kromě standardních akumulátorů se zaplavenými elektrodami se vyrábějí také bezúdržbové trakční akumulátory řízené ventilem, které po celou dobu životnosti nepotřebují dolévat vodu [7].

Staniční akumulátory

Staniční akumulátory slouží jako zdroje nouzového napájení při přerušení dodávky elektrické energie, k akumulaci elektrické energie. Vyžaduje se od nich vysoká provozní spolehlivost a dlouhá životnost v provozu trvalého dobíjení na konstantní napětí 2,23 až 2,3V na článek [7].

Elektrody staničních akumulátorů mohou být velkopovrchové, trubkové, tyčové, nebo mřížkové. Jejich životnost závisí na jejich provedení a je od 4–20 let. Elektrolyt může být tekutý, ve formě gelu, nebo je elektrolyt nasáknutý do separátoru ze skleněných vláken [7].

2.3.2 Dělení podle technologie

Konvenční akumulátory

Z pohledu konstrukce se jedná o klasický akumulátor se zaplavenými elektrodami. Speciální zátky, nebo víko akumulátoru s osazeným gumovým, nebo teflonovým těsněním, omezují možný únik elektrolytu při náklonu, nebo převržení, zároveň však zajišťují bezpečné odvětrávání nahromaděných plynů.

VRLA akumulátor

To je označení pro bezúdržbové ventilem řízené olovené akumulátory. Akumulátor se nejčastěji skládá z 3, 6, nebo 12 článků pro napětí 6V, 12V a 24V. Jsou to rekombinační baterie. Kyslík, vzniklý u kladné elektrody, se znovu smísí s vodíkem u záporné elektrody a vytvoří tak znovu vodu. Tím se předchází vysychání elektrolytu a umožňuje to bezúdržbový provoz. Ventily jsou tam z čistě bezpečnostních důvodů. Ventil se nadzvedne v případě, pokud dojde k vývinu plynů při vysokých proudech, teplotě, přebíjení, atd. Mezi jejich výhody patří: bezúdržbovost, produkují menší množství plynů, mohou pracovat v jakékoliv poloze.

Gelový akumulátor

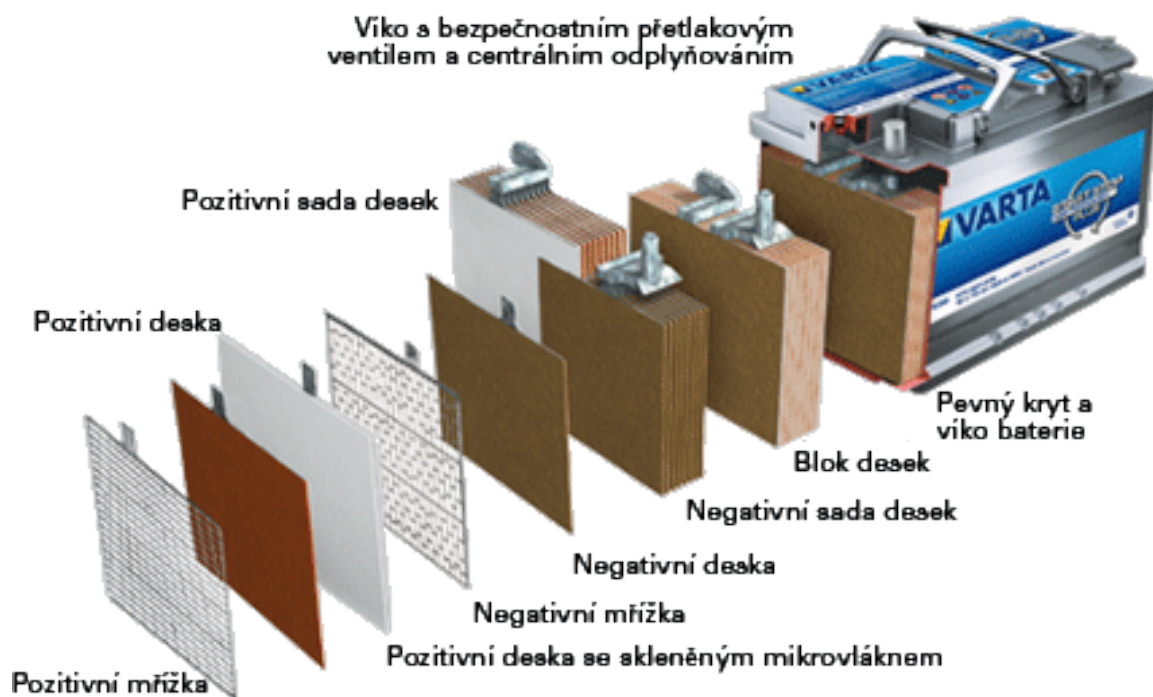
Je to typ VRLA akumulátoru s elektrolytem, který je zhuštěný ve formě gelu. Kyselina sírová je smíchána s oxidem křemičitým, což způsobí zgelovatění elektrolytu. Akumulátor je možné provozovat v jakékoliv poloze. Jsou obecně, společně s AGM, nazývány „olověné bezúdržbové akumulátory“. Tyto akumulátory mají proti jiným typům akumulátorů určité výhody, a to, vynikající teplotní stabilita, vysoká schopnost vybíjení „do hloubky“ a dobrá obnova z hlubokého vybíjení. Baterie může být uskladněna bez vybíjení po dobu 30 dnů, a přesto si zachová 100% své kapacity. Gelová konstrukce navíc snižuje vibrace, které mohou způsobit poškození desek.

AGM (Absorbent Glass Mat) akumulátor

Je to typ VRLA akumulátoru. AGM akumulátorový článek se skládá z množství kladných a záporných elektrod, které jsou odděleny speciálním separátorem. Elektrolyt je právě vsáknut do separátoru. Separátor je tvořen ze skelného vlákna dotovaného bórem, který přiléhá na jednotlivé mřížky článku. Tato konstrukce zabraňuje mezimřížkovým zkratům, drolení aktivní hmoty. Mezi hlavní výhody patří: bezúdržbový provoz, větší životnost, pomalé samovybíjení.

2.4 Konstrukce olověných akumulátorů

Téměř všechny typy olověných akumulátorů mají samostatné nádoby. Konstrukční materiály, použité při výrobě akumulátorů, musí být odolné proti dlouhodobému účinku kyseliny sírové. Olovo odolává účinkům kyseliny sírové, a proto jsou všechny části, které vedou proud k akumulátoru, vyrobeny z olova, nebo olověných slitin. Elektrodová sestava je umístěna v nádobě z izolačního materiálu. V každé elektrodové skupině jsou desky přivařeny k můstkům článků opatřenými proudovými vývody. Separátory jsou umístěny mezi kladnými a zápornými deskami. Na spodku desky se opírají o speciální hranoly, které vyčnívají ze dna nádoby. Tím se vytváří kalový prostor, kde se shromažďují aktivní hmoty spadlé z elektrod. Víko má dva otvory pro proudové vývody a ventilační zátku, která umožňuje únik plynů během samovybíjení a při malém přebíjení. Otvorem pro ventilační zátku se také přidává elektrolyt. Jednotlivé články jsou spojeny olověnými spojkami [1].



Obr. 2-2 Příklad olověného akumulátoru [9]

2.4.1 Elektrody

Elektrody jsou základní částí akumulátorů. Na konstrukci elektrod závisí, jakou má akumulátor kapacitu, jak velkým vybíjecím proudem může být efektivně vybíjen a jakou bude mít životnost v provozu trvalého dobíjení, nebo v cyklickém provozu.

Pro získání širší kapacitní řady akumulátorů se kladné elektrody spojují paralelně v kladné sady a záporné elektrody v sady záporné. Kapacita jedné kladné elektrody, (například 50 Ah), násobená počtem elektrod v sadě, pak udává kapacitu akumulátoru. Poněvadž

počet elektrod v sadě je omezený, dosahuje se vyšších kapacit použitím větší elektrody, (například 100 Ah), která se opět paralelně spojuje v sady. Jmenovité nominální napětí akumulátoru 2V se s počtem elektrod v sadách nemění [1].

2.4.2 Separátory

Elektricky oddělují kladné elektrody od elektrod záporných. Požaduje se, aby umožňovaly co nejlepší průchod iontů SO_4^{2-} , kladly minimální elektrický odpor a zabraňovaly průchodu kovů a částic aktivní hmoty z elektrod jedné polarity, na elektrody opačné polarity. Používají se buď ve tvaru listů přesahujících ze všech stran okraje elektrod, nebo ve tvaru obálek. Do každé obálky se zasouvá jedna kladná elektroda. Poněvadž jsou obálky ze spodní strany uzavřené, odpadávající kal zůstává v obálce. Proto může být snížen, nebo odstraněn kalový prostor a tím snížena i výška akumulátoru [1]. Běžně se používají tři druhy separátorů:

- Papírové (celulózové) separátory
- Mikroporézní separátory (polyetylen, PVC)
- Separátory ze skleněných vláken

2.4.3 Akumulátorové nádoby

Pro menší kapacity akumulátorů se používají nádoby s několika články, konstruované jako monobloky. Monobloky se zhotovují šestičlánekové pro napětí 12V a tříčlánekové pro 6V a dvoučlánekové pro napětí 4V. Nádoby s jedním článkem se zhotovují pro trakční a staniční s větší kapacitou. Nejpoužívanějšími materiály pro výrobu nádob akumulátorů jsou například polypropylén, kopolymer polypropylénu s polyetylénem atd.

Každý článek má u dna kalový prostor pro ukládání kalů z odpadávající aktivní hmoty z elektrod. Kalový prostor musí být tak velký, aby po celou životnost nedocházelo ke zkratu elektrod nahromaděným kalem. Nad kalovým prostorem je prostor elektrodový a nad ním u elektrod zaplavených je prostor plnicí a v nejvyšší části článku je prostor plynovací [1].

2.4.4 Víka článků a monobloků

Zhotovují se ze stejného materiálu jako nádoby a jsou k nádobám hermeticky zatavena. Pólové vývody procházející víkem bývají ve víku buď zataveny, nebo se póly ve víku utěsní speciálními průchodkami. Kromě pólových vývodů je v každém víku otvor pro zátku, nebo pojistný ventil. Některé konstrukce trakčních akumulátorů mají víka opatřena dalším otvorem pro přívod vzduchu k promíchání elektrolytu během nabíjení [1].

Víka mohou být jednoduchá, nebo dvojitá, s centrálním odplyňovacím systémem, s bezpečnostní pojistkou, labyrintem pro vysoušení plynů, se zabezpečením proti vytékání elektrolytu při náklonu baterie.

2.4.5 Zátky a ventily

Podle konstrukce slouží zátky u akumulátorů se zaplavenými elektrodami k oddělení vnitřního prostoru akumulátoru od vnějšího prostředí a chrání tak akumulátory proti vniknutí cizích těles, prachu a škodlivých plynů do článků. Navíc mohou zátky plnit další úkoly. Ventily se hlavně používají u akumulátorů „řízených ventilem“ [1]. Používá se několik typů zátek:

- Plynotěsné zátky
- Zátky pro zachycení aerosolu H_2SO_4
- Zátky indikující výšku elektrolytu v člancích
- Zátky s indikací vybité baterie
- Zátky bezpečnostní
- Zátky pro automatické doplňování vody do článků
- Rekombinační zátky s katalyzátorem
- Zátky s rekombinačními elektrodami
- Ventily

2.4.6 Elektrolyt

Elektrody jsou základní částí akumulátorů. Na konstrukci elektrod závisí, jakou má akumulátor kapacitu, jak velkým vybíjecím proudem může být efektivně vybíjen a jakou bude mít životnost v provozu trvalého dobíjení, nebo v cyklickém provozu.

Pro získání širší kapacitní řady akumulátorů se kladné elektrody spojují paralelně v kladné sady a záporné elektrody v sady záporné. Kapacita jedné kladné elektrody (například 50 Ah), násobená počtem elektrod v sadě pak udává kapacitu akumulátoru. Poněvadž počet elektrod v sadě je omezený, dosahuje se vyšších kapacit použitím větší elektrody (například 100 Ah), která se opět paralelně spojuje v sady. Jmenovité nominální napětí akumulátoru 2V se s počtem elektrod v sadách nemění [3].

3 HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA

Hybridní pohon automobilů prakticky neprodukuje žádné škodlivé emise, má nízkou hladinu hluku a příznivou výkonovou charakteristiku, nevýhodou je menší jízdní výkon, omezený dojezd, vyšší pořizovací cena automobilu a také možné větší nebezpečí při havárii. Zásobník energie je značně rozměrný a těžký, oproti obvyklým palivovým nádržím, a zmenšuje zavazadlový prostor automobilu. Kvůli nedostatečnému výkonu není tedy samotný elektrický pohon ideálním řešením [6].

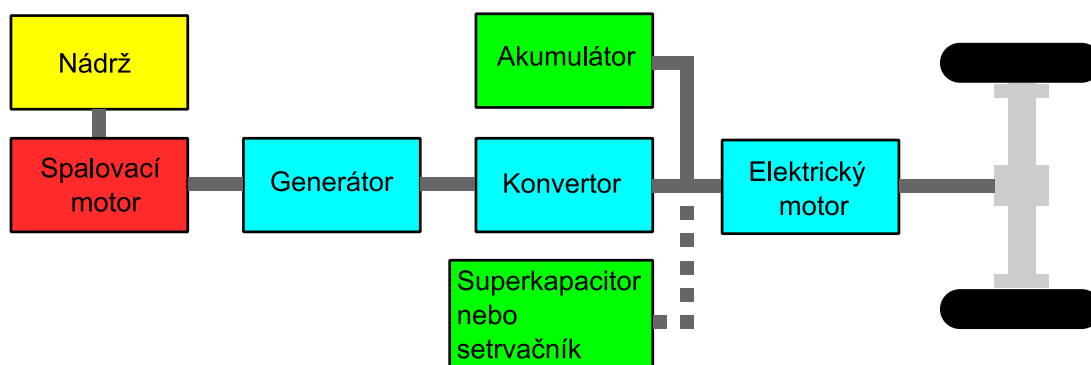
Určité řešení nabízí hybridní pohon. Za hybridní pohon vozidla je označován pohon s více než jedním poháněcím zdrojem. Účelné řešení je v kombinaci vždy dvou různých systémů pohonu tak, aby převládaly výhody při rozdílných provozních stavech vůči zvýšenému technickému nákladu hybridního pohonu. Nejvýhodnější kombinací je spalovací motor a elektromotor, který umožňuje městský provoz bez emisí. Spalovací motor, mimo město, umožňuje dobré jízdní výkony a velké dojezdy. Pod označením „hybridní motor“ se obvykle rozumějí spalovací motory kombinované s elektromotory. Elektromotor pracuje oboustranně, jednak jako motor, který převádí elektrickou energii z baterie na energii mechanickou, a pak také jako generátor, kdy je mechanická energie transformována zpět na energii elektrickou, akumulovanou v baterii. Spalovacímu motoru menšího objemu, je v případě potřeby, například při akceleraci, vypomáháno elektromotorem. V okamžiku, kdy vůz disponuje velkou kinetickou, setrvačnou, případně potenciální energií, která není v daný moment k užitku, a které se běžně zbavujeme brzděním, začíná pracovat elektromotor jako generátor, který brzdí vozidlo a zároveň dobíjí baterii. U běžných automobilů se tato energie odvádí bez užitku z brzd do okolí v podobě tepla. Hybridní pohonem se optimalizuje režim spalovacího motoru, který má při vyšší zátěži vyšší spotřebu a větší emise a zároveň se využívá běžně utracená energie. Jednoduše řečeno, hybridní motor hospodaří s energií během jízdy [6].

3.1 Rozdělení podle pohonu

Hybridní pohon je mezičlánkem v pohonu automobilu klasickým spalovacím motorem a elektromotorem. Velký význam mají dosud provedené hybridní pohony skládající se z kombinace spalovacího motoru a elektrického pohonu, napájeného buď z akumulátoru, nebo z vodiče pomocí snímače proudu (troleje). Nezávisle na různém uspořádání převodu a spojek lze podle toku výkonu rozdělit na hybridní pohon a tři základní koncepce. Hlavní rozdíl různých systémů tvoří sériové, paralelní, nebo smíšené uspořádání. Akumulátor může být dobíjen externě.

3.1.1 Sériové uspořádání

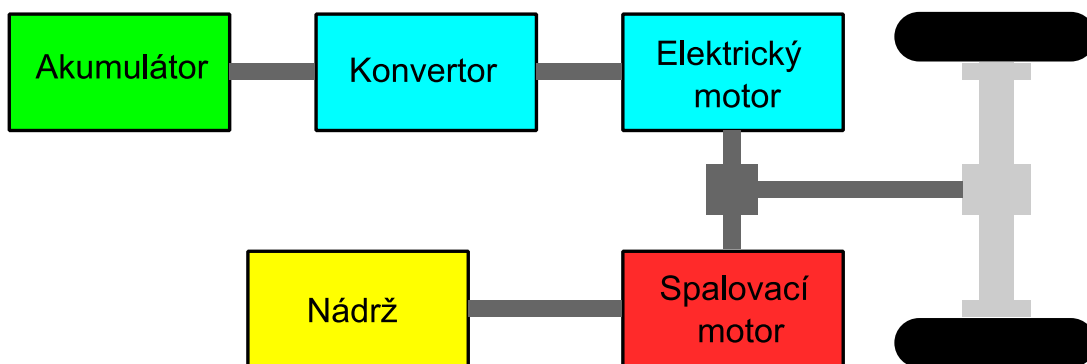
Jednotlivé poháněcí komponenty jsou uspořádány za sebou (Obr. 3.1). U elektrického motoru je možnost motorického, nebo generátorového druhu provozu. Mechanické spojení spalovacího motoru pro pohon vozidla při sériovém uspořádání je možné při konstantních otáčkách jen v optimálním režimu provozu, vzhledem k účinnosti a emisím výfuku. Spalovací motor může být provozován ve velmi úzkém rozsahu otáček, nebo dokonce jen při jedné otáčce. Tím odpadají nevhodné režimy pracovní charakteristiky, jako je volnoběh, nebo spodní rozsah částečných zatížení, motor tedy může být nastaven na optimální pracovní rozsah s nejvyšší účinností. Jestliže akumulátory nemohou pokrýt momentální potřebu energie, je spalovací motor automaticky nastartován. Naproti výhodě sériového uspořádání je nevýhoda vícenásobné přeměny energie. Vzhledem k účinnosti nabití akumulátoru je mechanická účinnost, mezi spalovacím motorem a hnanou nápravou, stěží větší než 55% [6].



Obr. 3-1 Sériové uspořádání HEV

3.1.2 Paralelní uspořádání

Jeho výhoda spočívá v tom, že při provozu se spalovacím motorem nedochází k žádnému zhoršení oproti normálnímu provozu vozidla. Při tomto uspořádání (Obr. 3.2) je pro pohon spalovacím motorem nutný mechanický připojovací prostředek a převodovka. Převodovka konvenčního typu je společná také pro elektrickou poháněcí větev. U této poháněcí varianty postačuje analogicky měnit otáčky elektrického stroje ve vztahu ke spalovacímu motoru jen v rozsahu již uvedeném (účinnost a emise). To může splnit pouze elektromotor nakrátko se silným budícím polem. Maximální otáčky elektromotoru odpovídají maximálním otáčkám spalovacího motoru. Tankování, respektive výměna akumulátorů, omezuje dojezd při pohonu elektromotorem asi na 150 km s omezeným výkonem asi 30 kW a s asi osmihodinovou dobou dobíjení. Současným zapnutím obou zdrojů energie je možno při nízkých otáčkách motoru zvýšit tažnou sílu. V kombinovaném provozu zůstává spalovací motor trvale zapnut, teprve při velkém zrychlení, např. při předjíždění se zařadí elektromotor, čímž se zvýší krátkodobě požadovaný špičkový výkon. Tímto převýšením točivého momentu poskytuje paralelní hybrid výkonovou rezervu odpovídající výkonu velkoobjemového spalovacího motoru [6].



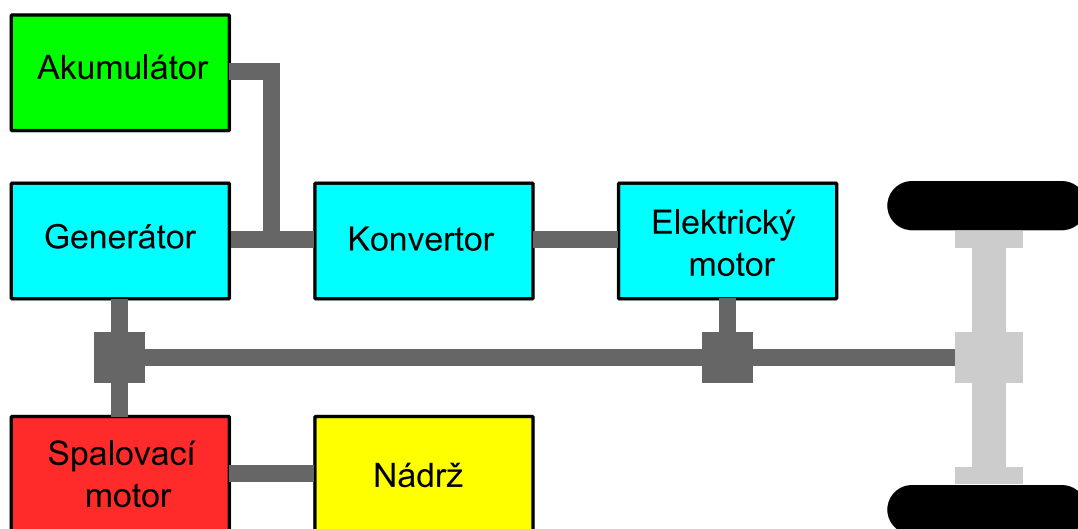
Obr. 3-2 Paralelní uspořádání HEV

Rovněž při elektrickém provozu může být následným zapnutím spalovacího motoru zlepšena jízdní dynamika. V městském provozu odpovídá elektrický pohon provozu se spalovacím motorem.

Při srovnání obou systémů hybridních pohonů je paralelní uspořádání vhodnější pro projíždění úseků dráhy bez emisí. Sériový hybrid pak zvyšuje hodnotu typického elektromobilu.

3.1.3 Sériově-paralelní upořádání

Nevýhody základních koncepcí paralelního a sériového uspořádání vedly k vývoji smíšeného hybridního systému (Obr. 3.3). Jeho vybavení spalovacím motorem, elektromotory, komponenty převodů, spojkou, volnoběžkami, brzdami, je libovolně rozmanité. Například to může být sériový hybrid s propojovací spojkou spalovacího motoru ke kolu [6]. V tomto uspořádání může spalovací motor buď pohánět pouze kola, nebo jen vyrábět elektrickou energii, zvládne ale také obě tyto činnosti provozovat současně. Při pomalejší jízdě, cca do 50 km/h, může elektromotor pohánět automobil samostatně.



Obr. 3-3 Sériově-paralelní uspořádání HEV

3.2 Rozdělení podle provozního režimu

Micro hybrid

Typ hybridního pohonu, u kterého je k pohonu kol po celou dobu jízdy využíván klasický spalovací motor. Automobil má vlastně jen předimenzovaný startér, který umožňuje častější zhasínání a startování motoru podle příkazů řídicí jednotky, tzv. systém Start/Stop. Tento systém umožňuje vypnout motor, za účelem dosažení úspory paliva, např. když automobil zastaví na světelné křižovatce. I když vůz stojí, všechny elektrické spotřebiče jsou napájeny energií z baterie a působí jako její dodatečná zátěž. Motor startuje po každém automatickém vypnutí, což vede k značnému počtu fází s velkou mírou zátěže v průběhu životního cyklu baterie. Micro hybridy druhé generace jsou vybaveny funkcí rekuperace brzděné energie, což znamená, že startér funguje při brzdění jako alternátor a dobíjí akumulátor. Přesto je úspornost těchto vozidel nízká. Micro hybridy nelze provozovat pouze na samotnou elektřinu.

Mild hybrid

Je to v podstatě klasické vozidlo se spalovacím motorem, které je vybavené velkým elektrickým motorem o výkonu maximálně do 20 kW. Hybridní automobil využívá k pohonu kol po celou dobu jízdy spalovací motor. Elektromotor pouze v určitých situacích asistuje, např. při rozjíždění, zrychlování a brzdění. Není možné, aby hybrid byl poháněn samotnou elektřinou. Toto označení se využívá pro konvenční vozidla s předimenzovanými startéry, které umožňují vypnout motor kdykoliv auto brzdí, nebo zastavuje, následně jej může rychle uvést do provozu. Tyto hybridy umí využívat rekuperačního brzdění pro dobíjení akumulátorů. Úspory na spotřebě paliva jsou minimální, stejně tak i snížení emisí.

Full hybrid

Typ hybridního pohonu, který je někdy také označován jako "silný hybrid". Automobil může být poháněn pouze spalovacím motorem, případně pouze elektromotorem (automobil má v podstatě nulové emise), případně kombinací obojího. Obvykle je může přímo řidič ve voze přepnout, zda chcete jet v daném okamžiku na baterii, či na spalovací motor. U tohoto typu hybridního pohonu je zapotřebí většího akumulátoru s větší kapacitou.

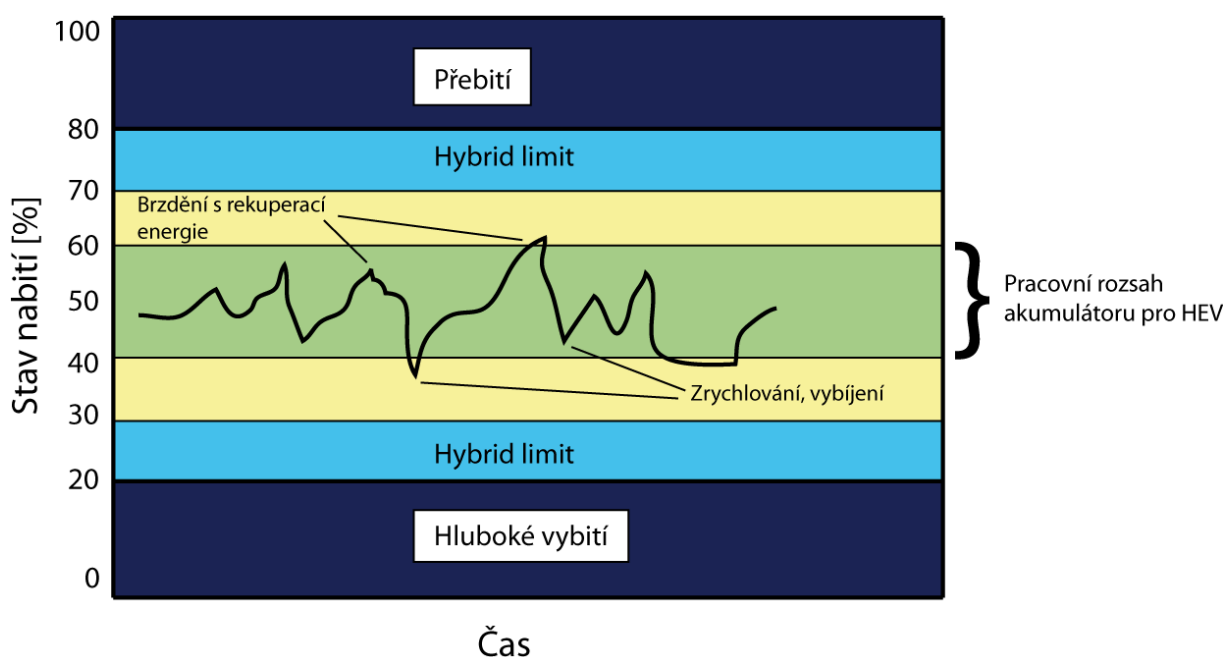
Plug-in hybrid

Plug-in hybrid neboli "hybrid do zásuvky", případně PHEV (Plug-in Hybrid Electric Vehicle). Takto se označují hybridní automobily, u kterých je možné dobíjet akumulátory, prostřednictvím kabelu, přímo z elektrické zásuvky. Je to mezistupeň mezi klasickými hybridy a elektromobily. Jedná se o "plné hybridy", které mohou být poháněny jak čistě baterií, tak čistě benzinovým motorem, případně kombinací obojího. Výhodou takovýchto automobilů je skutečnost, že dokážou ujet např. až několik desítek kilometrů pouze na elektřinu. Tímto mohou ve městě výrazně snížit spotřebu a emise. V případě potřeby vysokých rychlostí na dlouhé vzdálenosti se pak zapíná spalovací motor, který je optimalizovaný právě na takovéto využití, čímž se dále zvyšuje jeho účinnost.

3.3 Partial State of Charge (PSoC)

PSoC v českém překladu znamená režim částečného nabití. V režimu PSoC pracuje baterie v hybridních elektrických vozidlech. Dochází zde k velkým počtům cyklů nabíjení a vybíjení baterie. Tyto cykly mají malý rozsah a soustředí se kolem nějakého stavu nabití. Baterie u HEV pracuje v rozmezí 30-70% stavu nabití. Při stavu menším jak 30% není baterie schopná dodávat požadovaný proud a při stavu vyšším jak 70% se baterie není schopna efektivně nabíjet. Režim PSoC ale nabízí dvě hlavní výhody:

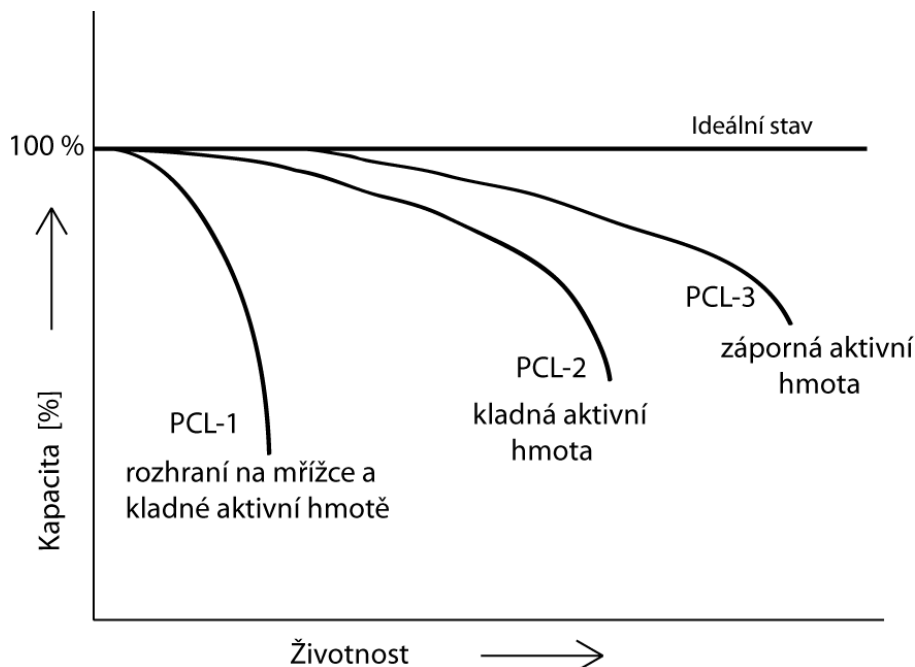
1. baterie se nenachází po dlouhou dobu v zóně plynování při plném stavu nabití
2. nedochází k velkým změnám stavu aktivní hmoty



Obr. 3-4 Pracovní oblast akumulátoru pro HEV

Když byla baterie VRLA poprvé zavedena do hlubokého cyklování, tak se ukázalo, že životnost baterie je mnohem kratší, než životnost zaplavené baterie, kterou měla baterie VRLA nahradit. Výkonový deficit, který byl objeven během hlubokého cyklování VRLA článků, byl označen jako Premature Capacity Loss (PCL). V českém překladu to znamená předčasná ztráta kapacity. Bylo zjištěno, že víc než jeden mechanismus může přispět k PCL efektu. Na (Obr. 3-5) je ukázáno několik PCL mechanismů vedoucích k degradaci životnosti baterie. Pokud budou tyto mechanismy potlačeny, zvýší se životnost baterie.

PCL-1 efekt: První forma předčasné ztráty pro kapacity mohou být objeveny již po několika hlubokých vybíjecích cyklech. Dojde k vytvoření pasivační vrstvy s velkým odporem na rozhraní aktivní hmoty a mřížky kladné elektrody. Tento jev byl potlačen přidáním cínu do slitiny, ze které je vyrobena mřížka kladné elektrody.



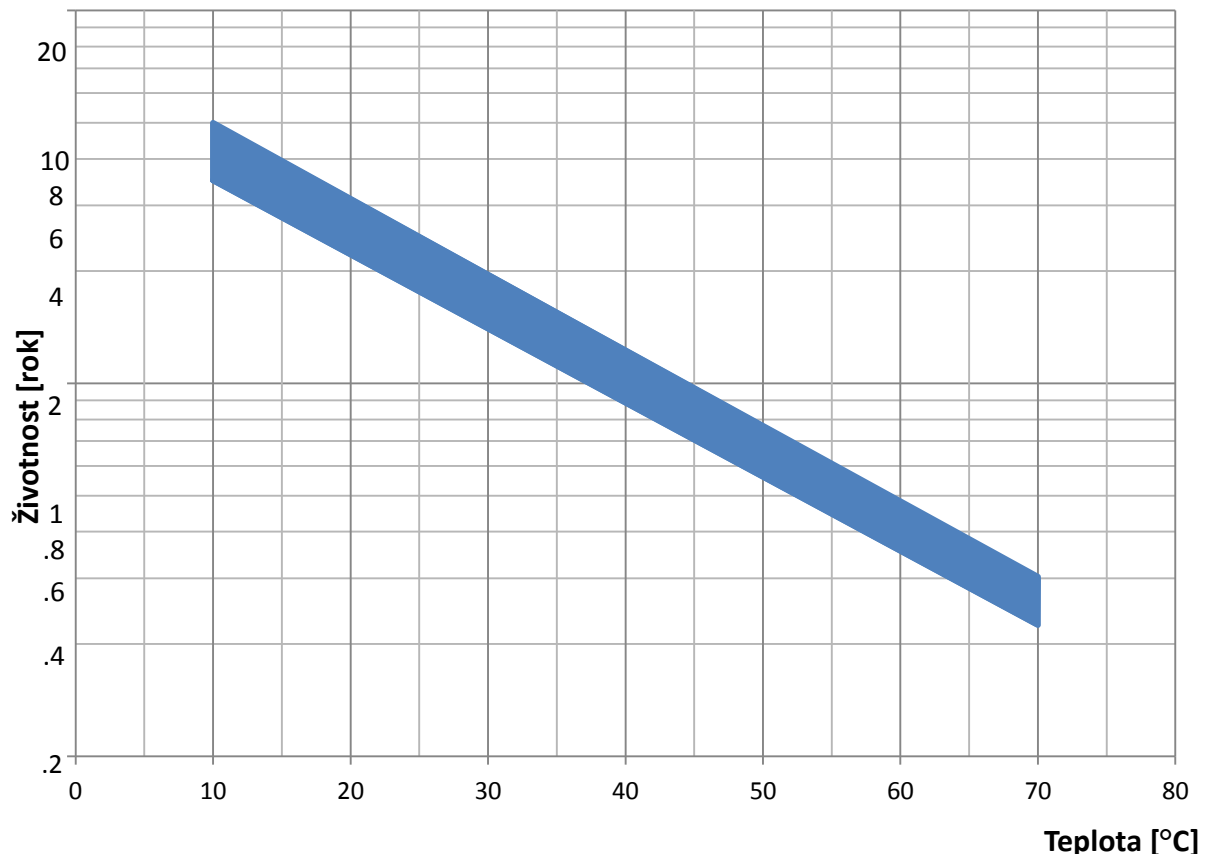
Obr. 3-5 Přehled PCL efektů v aplikacích s hlubokým cyklováním

PCL-2 efekt: Druhým důležitým degradačním mechanismem je nabobtnávání pozitivní aktivní hmoty, což vede k horšímu spojení aktivní hmoty a mřížky elektrody. Dochází zde ke zvýšení odporu aktivní hmoty na kladné elektrodě. Tento mechanismus je dobře znám u zaplavených baterií. V rovině desky dochází k odstranění antimonu z mřížky kladné elektrody a tím se snižuje její odolnost vůči korozi. Tento problém řeší příměs cínu ve slitině mřížky jako u prvního PCL efektu. Nabobtnávání pozitivní aktivní hmoty je řešeno přitlakem na systém elektrod. Vlivem přitlaku je aktivní hmota přitlačována k mřížce elektrody a tím dochází ke zmenšení odporu a zvýšení životnosti.

PCL-3 efekt: Tento degradační mechanismus obrací pozornost na zápornou elektrodu. Pro dosažení dlouhé efektivní životnosti celé baterie si obě elektrody musí zachovat plnou kapacitu. V tomto případě se jedná o selektivní vybíjení záporné elektrody. Je to výsledek kombinovaného působení plynování vodíku a vysoké účinnosti kyslíkové rekombinace. Při kyslíkovém cyklu dochází k uvolňování tepla. Zvětšuje se vliv sulfatace desek, a tím je zhoršeno nabíjení záporné elektrody vznikajícím vodíkem, místo redukce síranu olovnatého. Čím se kyslíkový cyklus stává efektivnější, tím je horší v pozdějších fázích životnosti VRLA článku dosáhnout plného stavu nabití záporné elektrody. Při provozu hybridních vozidel dochází k tomuto degradačnímu mechanismu a v dnešní době je to největší problém VRLA baterií.

4 TEPLOTNÍ DĚJE V OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORECH

Vliv změn teploty na provozní vlastnosti akumulátorů je velký. Závislost životnosti akumulátorů na teplotě je zobrazeno na (Obr. 4-1). Mluvíme-li o vlivu teploty na akumulátor, nemáme na mysli teplotu okolního vzduchu, ale teplotu uvnitř akumulátoru. Pro svou tepelnou kapacitu nenabude akumulátor okolní teploty náhle, ale až za určitou dobu, podle svých rozměrů a vlastností.



Obr. 4-1 Závislost životnosti akumulátorů na teplotě okolí

Veškeré informativní údaje o vlastnostech akumulátorů platí obvykle při teplotě +20 až +25°C. Rychlost elektrochemických reakcí v akumulátoru se mění s teplotou. Zvětšuje se dvakrát až čtyřikrát při vzrůstu teploty o každých 10°C. Například trvale zvýšená teplota o 10°C může zkrátit životnost olověných akumulátorů až o 50%. Na vzestup teploty jsou zvláště náchylné akumulátory řízené ventilem. Při nízkých teplotách klesá kapacita akumulátorů přibližně o 1% na 1°C. Teplota má podstatný vliv na stav aktivních hmot, ze kterých se akumulátory skládají. S rostoucí teplotou se obvykle zvětšuje elektrická vodivost elektrolytu, zmenšuje se viskozita a tím se zlepšuje difúze, která má významnou úlohu při elektrochemických reakcích. Tyto změny neprobíhají úměrně změnám teploty. Kapacita při stoupání teploty se poněkud zvyšuje zmenšením vnitřního odporu akumulátoru, zlepšením difúzních podmínek a zrychlováním elektrochemických reakcí. Současně s tím se však

zrychluje průběh reakcí, vyvolávajících samovolné vybíjení, čímž se zvětšují ztráty energie. Při stoupání teploty není proto zvětšení kapacity příliš znatelné. Zvýšení teploty může vyvolat takové pochody, které při normální a také při snížené teplotě vůbec neprobíhají, anebo probíhají velmi zvolna. Vznikne tak rychlé samovybíjení akumulátoru, nebo dojde k fyzikálněchemickým změnám jeho aktivních hmot, které budou jen stěží schopny elektrochemických reakcí, a může se tak akumulátor nevratně poškodit[1], [11].

Zdroje tepla v olověném akumulátoru můžeme rozdělit do tří základních skupin:

- Teplo vytvořené elektrochemickými reakcemi
- Jouleovo teplo
- Tepelné ztráty vlivem okolního prostředí

Všechny zde uvedené zdroje tepla v olověném akumulátoru jsou názorně popsány na příkladech v následujících podkapitolách.

4.1 Teplo elektrochemických reakcí

Cílem všech následujících výpočtů v této kapitole je pokusit se zhruba nastínit teoretickou tepelnou bilanci článku. Pro výpočty jsou použity hodnoty z reálného experimentálního měření a to: vnitřní odpor článku při nabíjení je 0,45 Ω , plynovací napětí článku 2,8 V, nabíjecí/vybíjecí proud 0,4 A, a čas nabíjení/vybíjení 6,5 hodin.

Olověný akumulátor je složen ze záporné elektrody Pb/PbSO₄, kladné elektrody PbO₂/PbSO₄, separátoru a elektrolytu H₂SO₄. Na každé elektrodě článku probíhají elektrochemické reakce.

Pro výpočet vznikajícího tepla vlivem elektrochemických reakcí jsou použity entropie dílčích složek nabíjecích a vybíjecích reakcí. Výpočet vybíjecí reakce bude podle následujících vzorců:

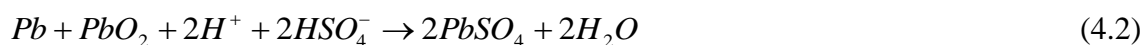
Vznikající teplo vlivem elektrochemických reakcí je dáno:

$$Q_R = -\frac{T\Delta S}{nF} It = U_R It \quad (4.1)$$

kde T je teplota článku, ΔS je entropie změny reakce, F je Faradayova konstanta, n je počet přeměněných elektronů elektrochemické reakce, I je vybíjecí/nabíjecí proud a t je čas vybíjení/nabíjení.

4.1.1 Vybíjení článku

Vybíjecí reakce olověného akumulátoru:



Jednotlivé složky entropií jsou:

$$64,8 + 71,8 + 2 \cdot 0 + 2 \cdot 131,8 \rightarrow 2 \cdot 148,6 + 2 \cdot 69,9 \quad (4.3)$$

Z rovnice (4.9) můžeme spočítat změnu entropie reakce, která vyjde:

$$\Delta S = 36,8 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (4.4)$$

Reverzibilní napětí reakce se spočítá podle vzorce:

$$U_R = \frac{T\Delta S}{nF} = \frac{298,15 \cdot 36,8}{2 \cdot 96485} = 0,057 \text{ V} \quad (4.5)$$

Následně spočítáme reverzibilní teplo pro vybíjení proudem 0,4 A po dobu 6,5 hodiny:

$$Q_R = -U_R It = -0,057 \cdot 0,4 \cdot 23400 = -533,5 \text{ J} \quad (4.6)$$

Tab. 4-1 Hodnoty a konstanty pro výpočty tepelných dějů

Symbol	Hodnota	Jednotka	Popis
T	298,15	[K]	teplota při 25°C
n	2	[-]	počet elektronů vyměněných během reakce
F	96485	[Asmol ⁻¹]	Faradayova konstanta
S (PbO ₂)	71,8	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	entropie pro PbO ₂
S (Pb)	64,8	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	entropie pro Pb
S (H ₂)	130,6	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	entropie pro H ₂
S (O ₂)	205	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	entropie pro O ₂
S (H ₂ O)	69,9	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	entropie pro H ₂ O
S (HSO ₄ ⁻)	131,8	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	entropie pro HSO ₄ ⁻
S (PbSO ₄)	148,6	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	entropie pro PbSO ₄
S (PbO)	68,7	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	entropie pro PbO
S (H ⁺)	0	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	entropie pro H ⁺
S (e ⁻)	65,3	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	entropie pro e ⁻ - uvolněný z H ₂

Rovnice (4.7) reprezentuje oteplování, způsobené průchodem proudem částmi článku, které mají elektrický odpor. Toto teplo je při vybíjení i nabíjení článku vždy kladné a je často nazýváno „Jouleovo teplo“.

$$Q_J = RI^2t = I(\eta_+ - \eta_-)t \quad (4.7)$$

kde η_+ a η_- jsou polarizace kladné a záporné elektrody. Tato podmínka je důležitá při vysokých proudech, nebo nízké úrovni nasycení. Jestliže se uvnitř článku vytváří velké množství bublin, může to způsobit zvýšení odporu vnitřního elektrodového systému.

Jednotlivé polarizace kladné a záporné elektrody jsou vyjádřeny:

$$\eta_+ = \varphi_+ - \varphi_+^0, \quad \eta_- = \varphi_- - \varphi_-^0 \quad (4.8)$$

Kde φ_+ a φ_- jsou potenciály kladné a záporné elektrody, φ_+^0 a φ_-^0 jsou rovnovážné potenciály kladné a záporné elektrody ve stavu stání.

Při vybíjení můžeme spočítat Jouleovo teplo podle:

$$Q_J = RI^2t \quad (4.9)$$

Pro vybíjecí proud 0,4 A, po dobu 6,5 hodin a při vnitřním odporu článku 0,45 Ω :

$$Q_J = RI^2t = 0,45 \cdot 0,4^2 \cdot 23400 = 1684,8J \quad (4.10)$$

Výsledné teplo reverzibilní reakce a Jouleova tepla:

$$Q_V = Q_R + Q_J = -533,5 + 1684,8 = 1151,3J \quad (4.11)$$

4.1.2 Nabíjení článku

Nabíjecí reakce je opačná k vybíjecí reakci, včetně všech vznikajících tepel (stejná velikost jak při vybíjení tak nabíjení). Kromě standardní nabíjecí reakce v oloveném akumulátoru se projevuje reakce rozkladu vody. Na konci nabíjení se kromě $PbSO_4$ začne rozkládat i voda a články začne plynovat. K tomuto stavu dochází už při překročení napětí na článku 2,4V. Reakce se začne projevovat významněji přebíjením článku. Po ukončení přeměny síranu dosáhne napětí článku 2,7 až 2,8 V a veškerá další energie se spotřebovává pouze na elektrolýzu vody. Toto je charakterizováno prudkým plynováním. Napětí se už dále výrazně nezvětšuje.

Reakce rozkladu vody:



Jednotlivé složky entropií jsou:

$$69,9 \rightarrow \frac{1}{2} \cdot 205 + 130,6 \quad (4.13)$$

Z rovnice (4.9) můžeme spočítat změnu entropie reakce, která vyjde:

$$\Delta S = 163,2 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (4.14)$$

Reverzibilní napětí plynovací reakce se spočítá podle vzorce:

$$U_{RP} = \frac{T\Delta S}{nF} = \frac{298,15 \cdot 163,2}{2 \cdot 96485} = 0,252 \text{ V} \quad (4.15)$$

Pro konstantní nabíjecí proud 0,4 A, vycházíme z předpokladu, že 40% nabíjecího proudu bude využito na nabíjecí reakci a 60% nabíjecího proudu bude využito na plynování článku.

Můžeme tedy spočítat reverzibilní teplo plynovací reakce pro případ nabíjení proudem 0,16 A po dobu 6,5 hodiny:

$$Q_{RP} = -U_{RP}It = -0,252 \cdot 0,16 \cdot 23400 = -943,5 \text{ J} \quad (4.16)$$

Rovnovážné napětí pro rozklad vody je $U^0 = 1,23 \text{ V}$ a plynovací napětí článku je v našem případě $U = 2,8 \text{ V}$.

Pro nabíjení konstantním proudem 0,24 A po dobu 6,5 hodin a pro reakci plynování můžeme spočítat polarizační odpor:

$$R_p = \frac{U - U^0 - U_{RP}}{I} = \frac{2,8 - 1,23 - 0,25}{0,24} = 5,5 \Omega \quad (4.17)$$

Nyní spočítáme Jouleovo teplo pro plynovací reakci po dobu 6,5 hodin, proudem 0,24 A, polarizačním odporem 5,5 Ω a nabíjecí reakci proudem 0,16 A, po dobu 6,5 hodin, při vnitřním odporu článku 0,45 Ω :

$$Q_J = R_p I^2 t + R I^2 t = 5,5 \cdot 0,24^2 \cdot 23400 + 0,45 \cdot 0,16^2 \cdot 23400 = 7682,7 \text{ J} \quad (4.18)$$

Reverzibilní teplo pro nabíjení proudem 0,16 A po dobu 6,5 hodiny:

$$Q_R = -U_R It = -0,057 \cdot 0,16 \cdot 23400 = -213,4 \text{ J} \quad (4.19)$$

Celkové teplo při nabíjení článku bude:

$$Q_N = Q_R + Q_{RP} + Q_J = 213,4 - 943,5 + 7682,7 = 6952,6 \text{ J} \quad (4.20)$$

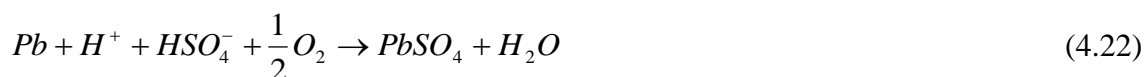
4.2 Kyslíkový a vodíkový cyklus

Reakce (4.21), (4.22) a (4.23) vytváří kyslíkový cyklus uvnitř článku. Na konci nabíjení a následného přebíjení, je vytvářen kyslík na rozhraní PbO_2 /elektrolyt a článek začíná plynovat. Kyslík putuje přes separátor od kladné k záporné elektrodě, kde reaguje se zápornou elektrodou, kterou vybíjí. Zároveň probíhá nabíjecí reakce záporné elektrody. Tento proces vytváří vnitřní kyslíkový cyklus v olověném akumulátoru.

Vývoj kyslíku na kladné elektrodě:



Kyslík reaguje se zápornou elektrodou podle rovnice:



Nabíjecí reakce na záporné elektrodě:

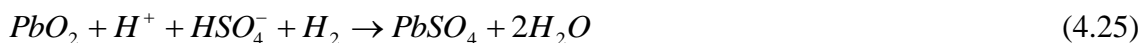


Reakce (4.24), (4.25) a (4.26) vytváří vodíkový cyklus uvnitř článku. Pokud dojde k poklesu potenciálu (velikost polarizace se zvyšuje), začne se vytvářet vodík na záporné elektrodě a článek začíná plynovat. Vodík putuje přes kanálky v separátoru od záporné ke kladné elektrodě, kde reaguje s kladnou elektrodou, kterou vybíjí. Zároveň probíhá nabíjecí reakce kladné elektrody. Tento proces vytváří vnitřní vodíkový cyklus uvnitř akumulátoru. Nahromadění plynného kyslíku a vodíku přispívá k nárůstu tlaku uvnitř olověného akumulátoru.

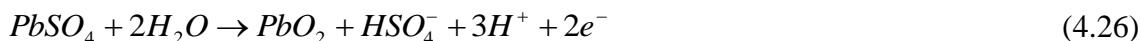
Vývoj vodíku na záporné elektrodě:



Vodík reaguje s kladnou elektrodou podle rovnice:

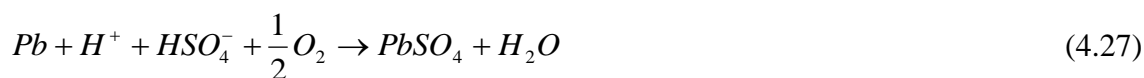


Nabíjecí reakce na kladné elektrodě:



4.2.1 Kyslíkový cyklus

Kyslík reaguje se zápornou elektrodou podle rovnice:



Jednotlivé složky entropií jsou:

$$64,8 + 0 + 131,8 + \frac{1}{2} \cdot 205 \rightarrow 148,6 + 69,9 \quad (4.28)$$

Z rovnice (4.9) můžeme spočítat změnu entropie reakce, která vyjde:

$$\Delta S = -80,6 Jmol^{-1}K^{-1} \quad (4.29)$$

Reverzibilní napětí reakce se spočítá podle vzorce:

$$U_{ROC} = \frac{T\Delta S}{nF} = \frac{298,15 \cdot 80,6}{2 \cdot 96485} = 0,124V \quad (4.30)$$

Následně spočítáme reverzibilní teplo nabíjení proudem 0,4 A po dobu 6,5 hodiny:

$$Q_{ROC} = -U_{ROC}It = 0,124 \cdot 0,4 \cdot 23400 = 1160,6J \quad (4.31)$$

Vznik kyslíku na kladné elektrodě:



Jednotlivé složky entropií jsou:

$$69,9 \rightarrow \frac{1}{2} \cdot 205 + 2 \cdot 0 + 2 \cdot 65,3 \quad (4.33)$$

Z rovnice (4.33) můžeme spočítat změnu entropie reakce, která vyjde:

$$\Delta S = 163,2 Jmol^{-1}K^{-1} \quad (4.34)$$

Reverzibilní napětí reakce se spočítá podle vzorce:

$$U_{RPO} = \frac{T\Delta S}{nF} = \frac{298,15 \cdot 163,2}{2 \cdot 96485} = 0,252V \quad (4.35)$$

Následně spočítáme reverzibilní teplo pro případ nabíjení proudem 0,4 A po dobu 6,5 hodiny:

$$Q_{RPO} = -U_{RPO}It = -0,252 \cdot 0,4 \cdot 23400 = -2358,7J \quad (4.36)$$

Probíhající reakce nabíjení na záporné elektrodě:



Jednotlivé složky entropií jsou:

$$148,6 + 0 + 2 \cdot 65,3 \rightarrow 64,8 + 131,8 \quad (4.38)$$

Z rovnice (4.38) můžeme spočítat změnu entropie reakce, která vyjde:

$$\Delta S = -82,6 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (4.39)$$

Reverzibilní napětí reakce se spočítá podle vzorce:

$$U_{RZ} = \frac{T\Delta S}{nF} = \frac{298,15 \cdot (-82,6)}{2 \cdot 96485} = -0,128 \text{ V} \quad (4.40)$$

Následně spočítáme reverzibilní teplo nabíjení proudem 0,4 A po dobu 6,5 hodiny:

$$Q_{RZ} = -U_R I t = 0,128 \cdot 0,4 \cdot 23400 = 1198,1 \text{ J} \quad (4.41)$$

Celkové teplo:

$$Q = Q_{RZ} + Q_{RPO} + Q_{ROC} = 1198,1 - 2358,7 + 1160,6 = 0 \text{ J} \quad (4.42)$$

Z rovnice (4.42) plyne, že součet všech reverzibilních tepel při kyslíkovém cyklu je nulová. Všechna dodávaná energie do článku je přeměněna na teplo.

Za předpokladu, že je kromě standardní nabíjecí reakce (40% nabíjecího proudu) nastartován i kyslíkový cyklus (60% nabíjecího proudu) v článku, Jouleovo teplo uvolněné při kyslíkovém cyklu pro napětí 2,8 V po dobu nabíjení 6,5 hodin bude:

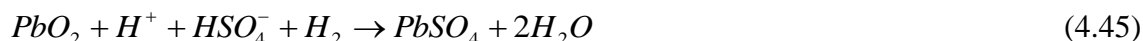
$$Q_{JOC} = U I t + R I^2 t = 2,8 \cdot 0,24 \cdot 23400 + 0,45 \cdot 0,16^2 \cdot 23400 = 15725 + 270 = 15995 \text{ J} \quad (4.43)$$

Výsledné uvolněné teplo při nabíjení je součet tepla reverzibilní nabíjecí reakce a Jouleova tepla při kyslíkovém cyklu:

$$Q_{NO} = Q_R + Q_{JOC} = 213,4 + 15995 = 16208,4 \text{ J} \quad (4.44)$$

4.2.2 Vodíkový cyklus

Vodík reaguje s kladnou elektrodou podle rovnice:



Jednotlivé složky entropií jsou:

$$71,8 + 0 + 131,8 + 130,6 \rightarrow 148,6 + 2 \cdot 69,9 \quad (4.46)$$

Z rovnice (4.9) můžeme spočítat změnu entropie reakce, která vyjde:

$$\Delta S = -45,8 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (4.47)$$

Reverzibilní napětí reakce se spočítá podle vzorce:

$$U_{RHC} = \frac{T\Delta S}{nF} = \frac{298,15 \cdot (-45,8)}{2 \cdot 96485} = -0,071V \quad (4.48)$$

Následně spočítáme reverzibilní teplo nabíjení proudem 0,4 A po dobu 6,5 hodiny:

$$Q_{RHC} = -U_{ROC} It = 0,071 \cdot 0,4 \cdot 23400 = 664,6J \quad (4.49)$$

Vznik vodíku na záporné elektrodě:



Jednotlivé složky entropií jsou:

$$2 \cdot 0 + 2 \cdot 65,3 \rightarrow 130,6 \quad (4.51)$$

Z rovnice (4.9) můžeme spočítat změnu entropie reakce, která vyjde:

$$\Delta S = 0Jmol^{-1}K^{-1} \quad (4.52)$$

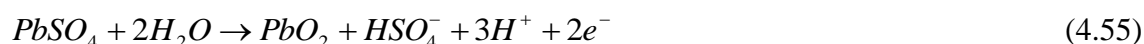
Reverzibilní napětí reakce se spočítá podle vzorce:

$$U_{RPH} = \frac{T\Delta S}{nF} = \frac{298,15 \cdot 0}{2 \cdot 96485} = 0V \quad (4.53)$$

Následně spočítáme reverzibilní teplo nabíjení proudem 0,4 A po dobu 6,5 hodiny:

$$Q_{RPH} = -U_{RPO} It = -0 \cdot 0,4 \cdot 12600 = 0J \quad (4.54)$$

Probíhající reakce nabíjení na kladné elektrodě:



Jednotlivé složky entropií jsou:

$$148,6 + 2 \cdot 69,9 \rightarrow 71,8 + 131,8 + 3 \cdot 0 + 2 \cdot 65,3 \quad (4.56)$$

Z rovnice (4.56) můžeme spočítat změnu entropie reakce, která vyjde:

$$\Delta S = 45,8Jmol^{-1}K^{-1} \quad (4.57)$$

Reverzibilní napětí reakce se spočítá podle vzorce:

$$U_{RK} = \frac{T\Delta S}{nF} = \frac{298,15 \cdot -45,8}{2 \cdot 96485} = 0,071V \quad (4.58)$$

Následně spočítáme reverzibilní teplo nabíjení proudem 0,4 A po dobu 6,5 hodiny:

$$Q_{RK} = -U_R It = -0,071 \cdot 0,4 \cdot 23400 = -664,6J \quad (4.59)$$

Celkové teplo:

$$Q = Q_{RK} + Q_{RPH} + Q_{RHC} = -664,6 + 0 + 664,6 = 0J \quad (4.60)$$

Z rovnice (4.60) plyne, že součet všech reverzibilních tepel při vodíkovém cyklu je nulová. Všechna dodávaná energie do článku je přeměněna na teplo.

Za předpokladu, že je kromě standardní nabíjecí reakce (40% nabíjecího proudu) nastartován i vodíkový cyklus (60% nabíjecího proudu) v článku, Jouleovo teplo uvolněné při vodíkovém cyklu pro napětí 2,8 V po dobu nabíjení 6,5 hodin bude:

$$Q_{JHC} = UI t + RI^2 t = 2,8 \cdot 0,24 \cdot 23400 + 0,45 \cdot 0,16^2 \cdot 23400 = 15725 + 270 = 15995 J \quad (4.61)$$

Výsledné uvolněné teplo při nabíjení je součet tepla reverzibilní nabíjecí reakce a Jouleova tepla vodíkového cyklu:

$$Q_{NH} = Q_R + Q_{JHC} = 213,4 + 15995 = 16208,4 J \quad (4.62)$$

4.3 Tepelné ztráty

Za tepelné ztráty olověného akumulátoru považujeme odvod tepla z akumulátoru do okolního prostředí. Přenos tepla, nebo také sdílení tepla, je složitý děj. Při jeho popisu zavádíme řadu zjednodušení, která nám pak usnadní tvorbu modelů pro matematický popis jednotlivých dějů. Sdílení tepla pak můžeme zhruba rozčlenit [15]:

- Tepelná výměna vedením (kondukcí)
- Tepelná výměna prouděním (konvekcí)
- Tepelná výměna sáláním (zářením, radiací)

Při vedení tepla částice látky v oblasti s vyšší teplotou předávají část své střední energie prostřednictvím vzájemných srážek částicím v místech s nižší teplotou (mající nižší střední energii). Při tomto procesu se však částice nepřemisťují, ale kmitají kolem svých rovnovážných poloh [15].

Ztráty tepla vedením:

$$Q = S \lambda \frac{\Delta T}{d} t \quad (4.63)$$

Kde S je plocha, kterou dochází vedení tepla, λ je měrná tepelná vodivost materiálu, d je tloušťka/průřez materiálu, t je čas, ΔT je rozdíl teplot (aktuální teplota článku a teplota okolního prostředí).

Akumulované teplo:

$$Q = mc\Delta T \quad (4.64)$$

Kde m je hmotnost materiálu, c je měrná tepelná kapacita materiálu, ΔT je rozdíl teplot (aktuální teplota článku a teplota okolního prostředí).

Pro naše výpočty se budeme zabývat pouze přenosem tepla vedením a to z důvodů, že aktivní hmoty jednotlivých elektrod a elektrolyt je v přímém kontaktu s vlastní nádobou

experimentálního článku. Jelikož olovený akumulátor nemá žádné aktivní chlazení a tepelná vodivost vzduchu je velmi malá, můžeme přenos tepla prouděním a sáláním zanedbat.

Tab. 4-2 Hodnoty a konstanty pro výpočty tepelných ztrát

Symbol	Hodnota	Jednotka	Popis
λ	395	$[\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$	tepelná vodivost pro měď při 25°C
c	384,5	$[\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}]$	měrná tepelná kapacita pro měď při 25°C
ρ	8960	$[\text{kgm}^{-3}]$	hustota mědi
c	900	$[\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}]$	měrná tepelná kapacita pro PVC

Výpočet objemu přívodního kabelu o délce 1 metr a průřezu 1,5mm²:

$$V = Sd = 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot 1 = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (4.65)$$

Hmotnost přívodního měděného kabelu:

$$m = \rho V = 8960 \cdot 1,5 \cdot 10^{-6} = 0,0134 \text{ kg} \quad (4.66)$$

Ztráty tepla vedením přívodního kabelu:

$$Q_{VK} = S\lambda \frac{\Delta T}{d} t = 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot 395 \cdot \frac{5}{1} \cdot 23400 = 69,3 \text{ J} \quad (4.67)$$

Akumulované teplo v přívodním kabelu:

$$Q_{AK} = mc\Delta T = 0,0134 \cdot 384,5 \cdot 5 = 25,8 \text{ J} \quad (4.68)$$

Ztráty tepla způsobené vlivem kontaktu aktivních hmot se stěnami nádoby pro článek o ploše 0,002m² a teplotní rozdíl okolního prostředí 5 K:

$$Q_{VB} = S\lambda \frac{\Delta T}{d} t = 0,002 \cdot 0,16 \cdot \frac{5}{0,02} \cdot 23400 = 1872 \text{ J} \quad (4.69)$$

Akumulované teplo v nádobě článku pro hmotnost nádoby 0,5kg:

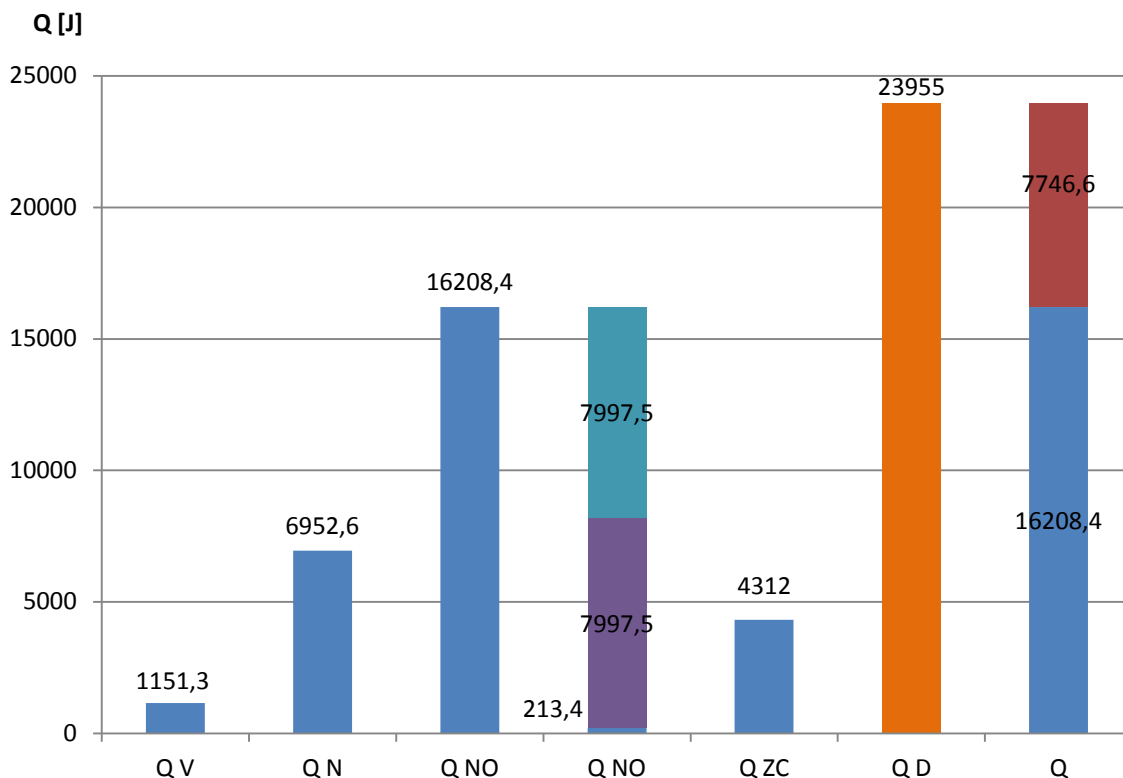
$$Q_{AB} = mc\Delta T = 0,5 \cdot 900 \cdot 5 = 2250 \text{ J} \quad (4.70)$$

Celkové tepelné ztráty:

$$Q_{ZC} = 2(Q_{VK} + Q_{AK}) + Q_{VB} + Q_{AB} = 2 \cdot (69,3 + 25,8) + 1872 + 2250 = 4312 \text{ J} \quad (4.71)$$

Experimentální olovený článek má dva přívodní vodiče, proto také musíme počítat v rovnici (4.71) teplo akumulované a vedené vodičem dvakrát.

4.4 Tepelná bilance článku



Obr. 4-2 Generovaná tepla při reakcích článku

Na (Obr. 4-2) se nachází generovaná tepla během reakcí v článku. Je zde vyobrazeno celkové teplo při vybíjení článku (Q_V), celkové teplo při nabíjení článku (Q_N), teplo generované při nabíjení s nastartovaným kyslíkovým a vodíkovým cyklem (Q_{NO}), které je složeno z reverzibilního tepla (Q_R), a Jouleova tepla při kyslíkovém (Q_{JOC}) a vodíkovém (Q_{JHC}) cyklu, celkové tepelné ztráty způsobené ochlazováním článku (Q_{ZC}), dodaná energie článku při nabíjení (Q_D), celková tepelná bilance (Q).

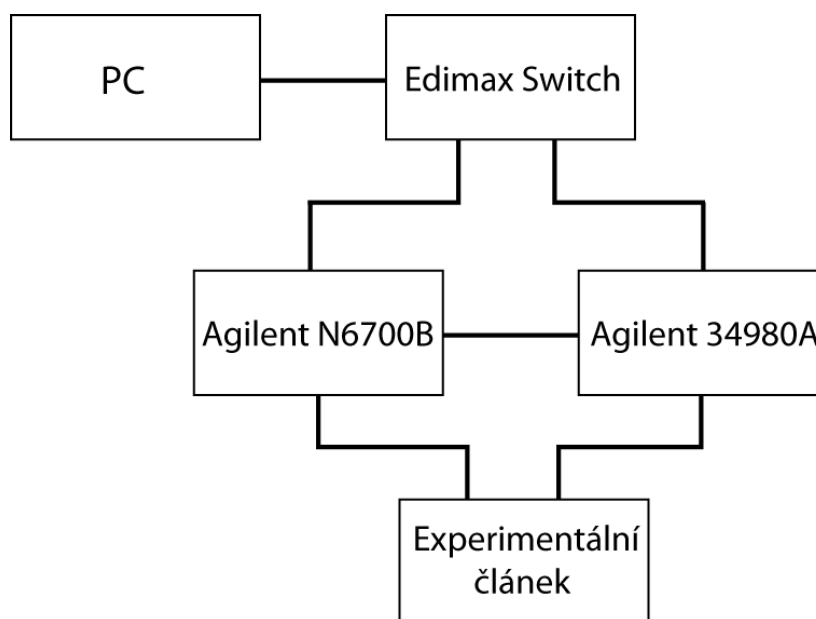
Z (Obr. 4-2) je vidět, že k největšímu uvolňování tepla dochází při nabíjení článku s nastartovaným kyslíkovým a vodíkovým cyklem. Velikost těchto všech generovaných tepel během reakcí závisí na velikosti vnitřního a polarizačního odporu článku a na velikosti proudu.

Pokud se podíváme na celkovou tepelnou bilanci článku, zjistíme, že vlivem kyslíkového a vodíkového cyklu se uvolní 16210 J tepla během nabíjení a přebíjení článku. Další 7750 J je spotřebováno na přeměnu elektrické energie v chemickou, což odpovídá kapacitě 1,2 Ah a napětí 1,8 V článku.

5 PRAKTICKÁ ČÁST

5.1 Měřicí pracoviště

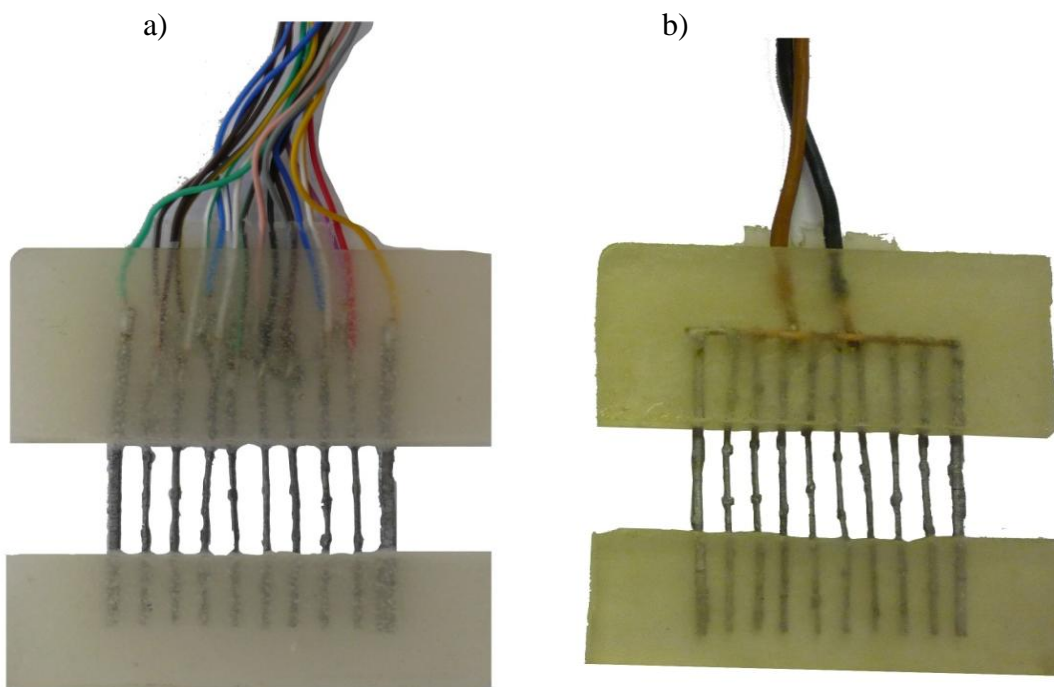
Měřicí pracoviště bylo vyvinuto VUT a je zcela automatizováno a jeho blokové schéma je na (Obr. 5-1). Slouží pro měření a simulaci činností olověných akumulátorů v režimu hybridních elektrických vozidel. Jsou zde dvě nezávislé měřicí jednotky a umožňují připojení až šestnácti článků zároveň. Pracoviště umožňuje měřit proud, napětí, potenciál, tlak a teplotu článků. Pro ovládání pracoviště je připojen PC, na kterém je měřicí program vytvořený v programovacím prostředí Agilent VEE Pro.



Obr. 5-1 Blokové schéma měřicího pracoviště

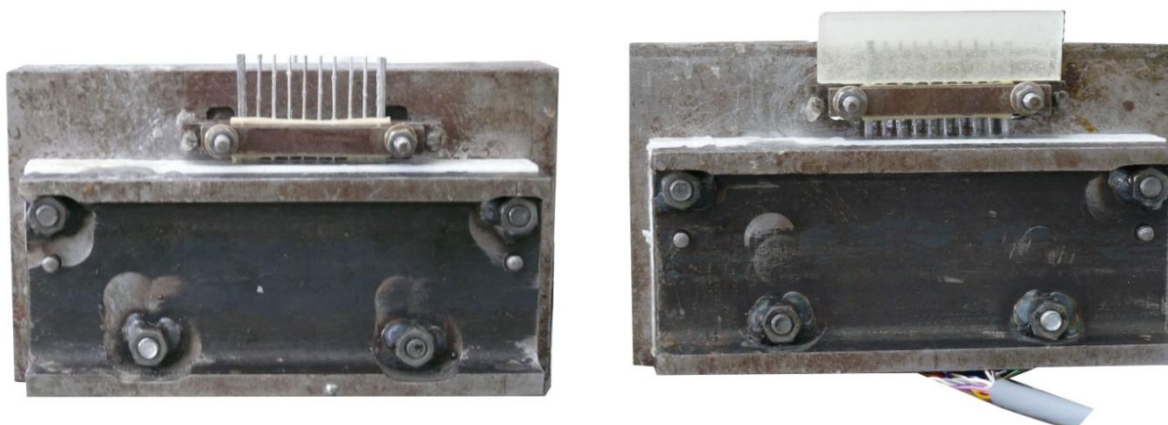
5.2 Výroba experimentálních elektrod

Pro měření v experimentální laboratoři se používá několik typů elektrod. Elektrody jsou vyráběny dle konkrétních potřeb a požadavků experimentu. K výrobě experimentálních elektrod jsou použity mřížky ze startovacích akumulátorů firmy AKUMA, Mladá Boleslav, a.s. Mřížky jsou složeny ze slitiny olova, vápníku a cínu. Experimentální elektroda se skládá z deseti olověných žeber, je navržena tak, aby bylo možné měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty. Krajní žebra jsou silnější pro zpevnění elektrody a slouží jako proudový kontakt. Dalších osm žeber je tenčích a jsou na nich napájeny proudové a napětěvé kontakty. Konce žeber jsou zalité v epoxidové pryskyřici, ukázáno na (Obr. 5-2). Mezi těmito epoxidovými díly je nanášena aktivní hmota.



Obr. 5-2 Experimentální elektrody: a) nespojitý systém žeber, b) spojitý systém žeber

Výroba experimentálních elektrod probíhá v laboratoři. Napřed se nastříhají žebra z olověných mřížek startovacího akumulátoru. Tato žebra se upevní do licí formy a následně zalijí epoxidovou pryskyřicí (Obr. 5-3). Množství pryskyřice je přesně naváženo v poměru s tvrdidlem na laboratorních vahách. Po vytvrdnutí epoxidové pryskyřice se forma rozloží. Na konci žeber, která nejsou zalité v epoxidové pryskyřici, se připájejí vodiče, které slouží jako proudové a napěťové kontakty pro měření (postup pro výrobu elektrody s nespojitým systémem žeber), nebo se použije měděný vodič na spojení všech žeber dohromady s následným připájením pouze dvou vodičů k mědi (tímto postupem se vyrábí protielektroda). Opět se žebra s vodiči vloží do formy a zalijí epoxidovou pryskyřicí.

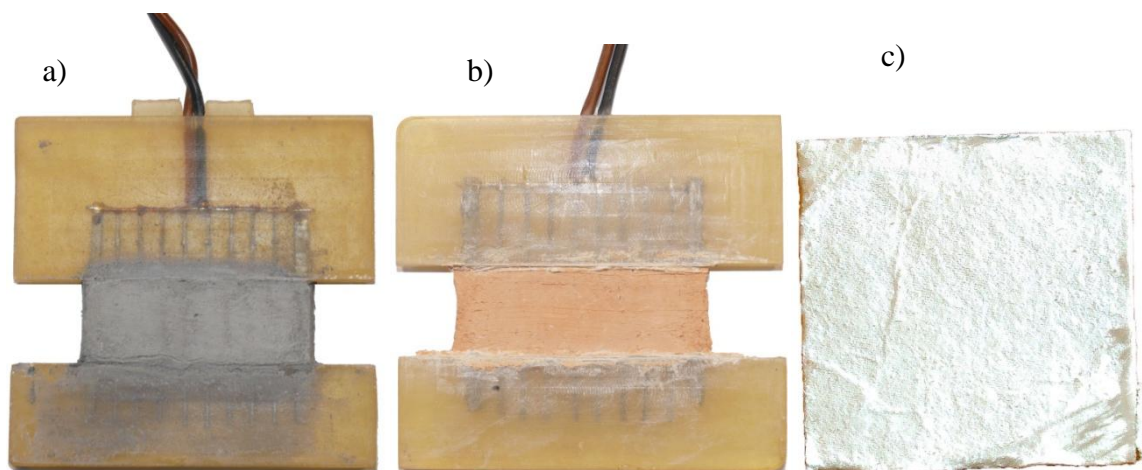


Obr. 5-3 Licí formy pro obě poloviny elektrody

5.3 Sestavení experimentálního článku

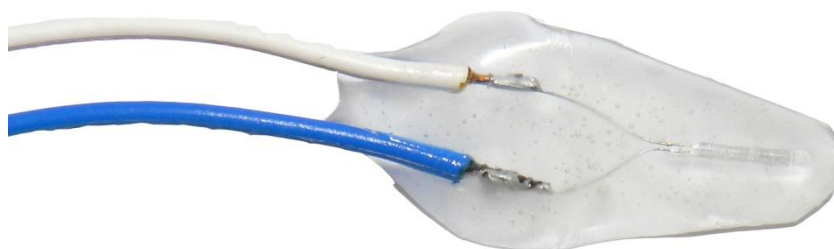
Pro účely měření je potřeba sestavit experimentální článek. Ten je složen ze záporné elektrody, kladné elektrody, separátoru, elektrolytu, vlastní nádoby a odporových teplotních čidel.

Nejdříve je vyrobena kladná a záporná elektroda (Obr 5-4). Kladná elektroda je napastována aktivní hmotou s různými příměsmi. Základními složkami záporné aktivní hmoty je olovo ve formě prachu, které tvoří největší hmotností podíl aktivní hmoty. „Mokrou“ příměs představují kyselina sírová, o hustotě $1,28\text{g/cm}^3$, a demineralizovaná voda. Celý postup výroby má určená pravidla a časové postupy. Napastovaná elektroda se musí nechat „vyzrát“. Doba vyzrávání trvá zhruba jeden týden a napastovaná elektroda musí být v prostředí s velkou vlhkostí.



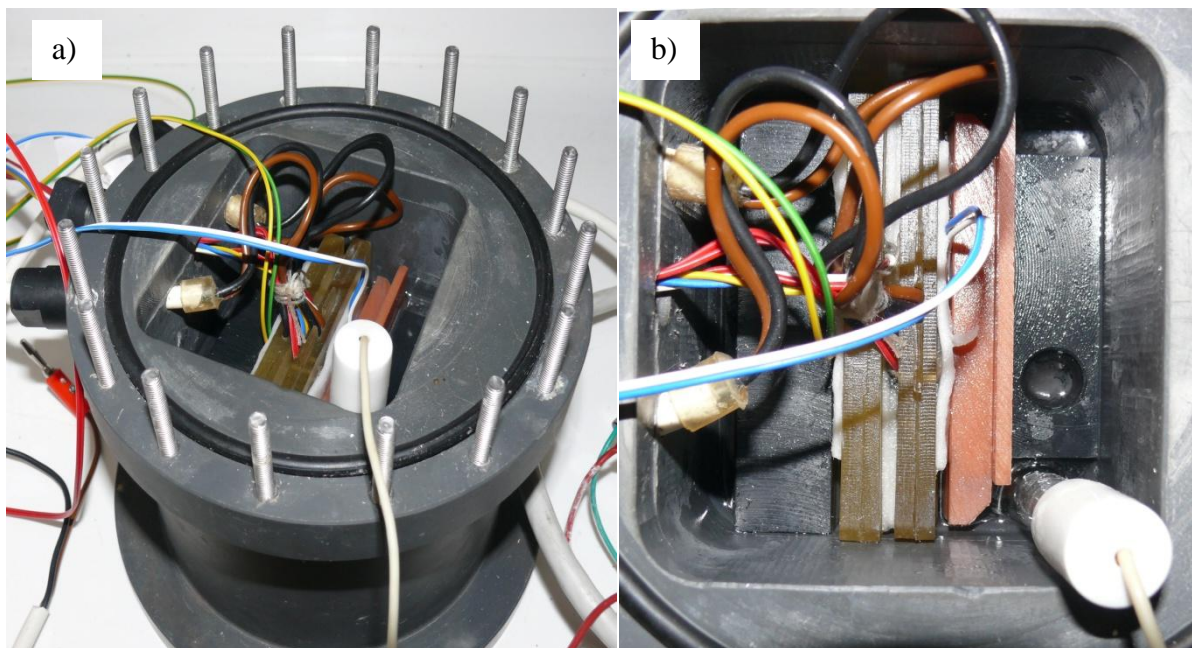
Obr. 5-4 a) záporná elektroda, b) kladná elektroda, c) separátor

Pro experimentální článek je ještě zapotřebí nachystat a připravit teplotní odporové čidla Pt100. Na kontakty čidla jsou připájeny vodiče a tento celek je zalit do epoxidového lepidla (Obr. 5-5). Je to z důvodu ochrání spoje před nežádoucími účinky kyseliny sírové. Takto nachystaná čidla jsou vložena do elektrodového systému na předem stanovaná místa.



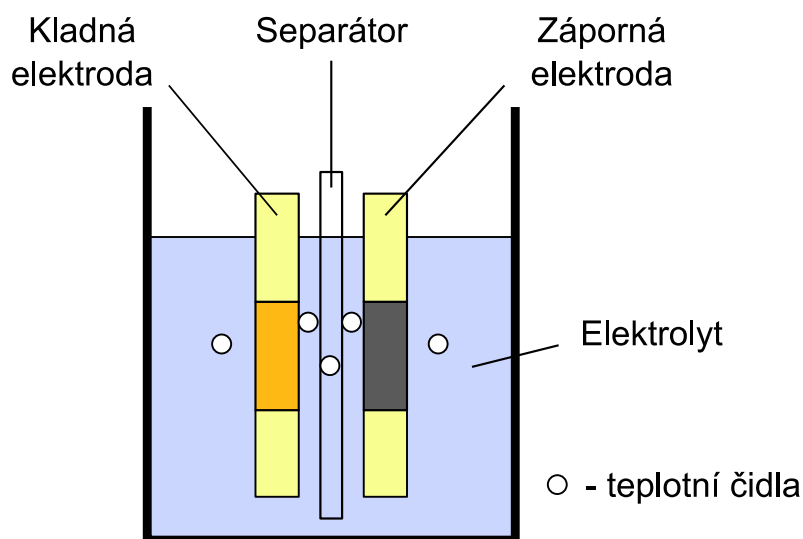
Obr. 5-5 Odporové teplotní čidlo Pt100 zalité v pryskyřici

Do připravené nádoby je vložena záporná a kladná elektroda. Po obou vnějších stranách a mezi elektrody jsou vloženy separátory ze skelných vláken. Elektrody jsou po obou stranách zajištěny proti pohybu uvnitř nádoby. Následně je vložena referenční elektroda a do celé sestavy je nalit elektrolyt. Vodiče elektrodového systému jsou připevněny na svorkovnici měřící ústředny. Experimentální článek je připraven na formování. Sestavený experimentální článek je na (Obr. 5-6).



Obr. 5-6 a) experimentální článek, b) pohled dovnitř článku

V experimentálním článku je umístěno pět teplotních čidel (Obr. 5-7). Jejich rozmístění je následující: teplotní čidlo mezi zápornou aktivní hmotou a separátorem, mezi kladnou aktivní hmotou a separátorem, v separátoru, v elektrolytu mezi zápornou elektrodou a stěnou nádoby, v elektrolytu mezi kladnou elektrodou a stěnou nádoby.



Obr. 5-7 Rozmístění teplotních čidel uvnitř článku

5.4 Teplotní čidlo Pt100

Pro měření teploty se používá teplotní čidlo Pt100 (Obr. 5-8). Je to platinový odporový snímač teploty, ve skleněném provedení dle DIN EN 60 751. Měřicí vinutí je navinuto na skleněné tyčince. Jmenovitý odpor je kalibrován změnou délky vinutí. Vinutí je zataveno ve skle a jsou vyvedeny připojovací kontakty. Proces umělého stárnutí zajišťuje dobrou dlouhodobou stabilitu. Provozní teplota pokrývá rozsah -200 až 400°C . Snímače teploty se vyznačují designem, který je extrémně odolný vůči nárazům a vibracím. Kromě toho, připojovací vodiče vykazují velmi vysokou pevnost v tahu. Další výhodou tohoto snímače je, že může být použito pro měření ve velmi vlhkém prostředí, nebo přímo v kapalině, a to díky hermetickému utěsnění měřicího vinutí a vynikající chemické odolnosti skla [14].



Obr. 5-8 Platinový odporový snímač teploty

5.5 Formování elektrod

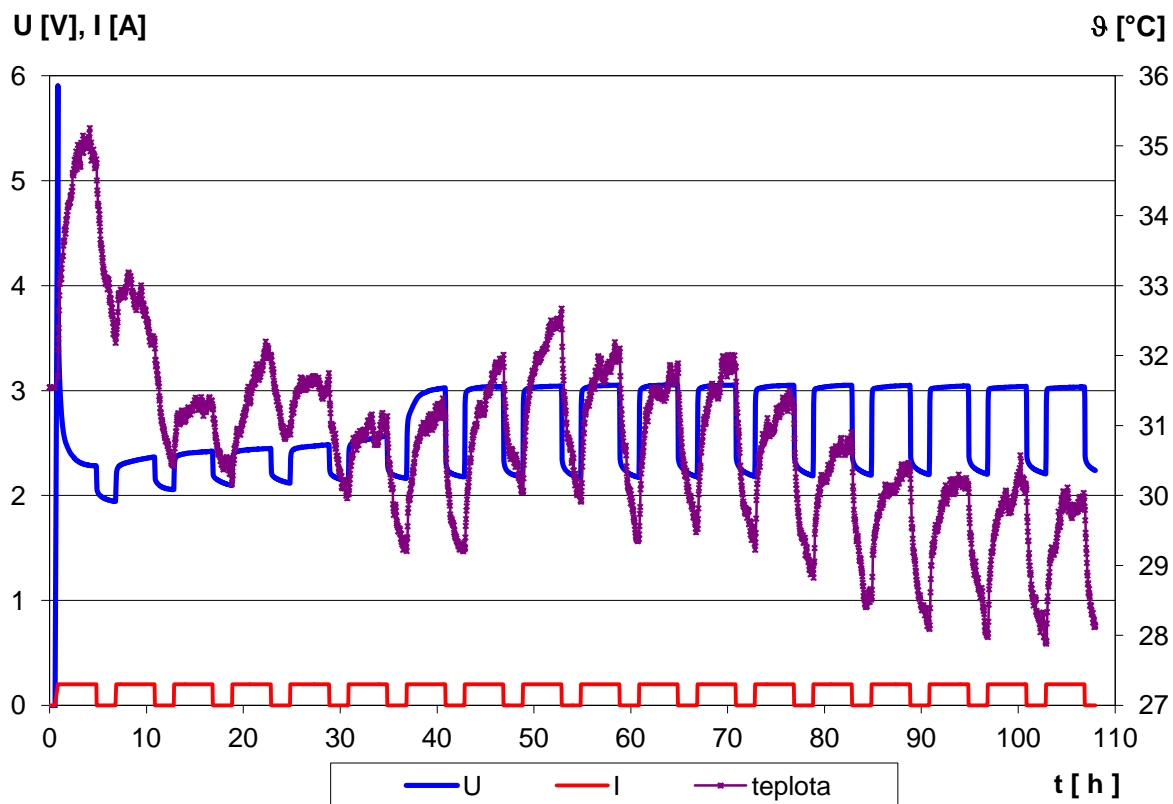
Před započítím experimentů je potřeba články nejprve naformovat. Při procesu formování dochází k vytvoření struktury houbovitého olova na záporné elektrodě a oxidu olovičitého na kladné elektrodě. Je to vlastně přerušované nabíjení článku. Celý proces probíhá následovně:

Nabíjení proudem $I = 0,2 \text{ A}$ po dobu $t = 4 \text{ h}$

Stání po dobu $t = 2 \text{ h}$

Cykly probíhají periodicky až do doby, kdy je aktivní hmota plně proformována. Při formaci bylo provedeno 18 cyklů a během těchto cyklů, článek obdržel 14,4 Ah.

Na (Obr. 5-9) je znázorněn průběh proudu, napětí a teploty kladné aktivní hmoty článku během formování. Z průběhu je vidět, že na začátku formace dochází k prudkému nárůstu napětí a teploty vlivem vysokého vnitřního odporu ještě nenaformovaného článku. Jsou zde velké tepelné ztráty. Během formace dochází k postupnému snižování vnitřního odporu vlivem změny struktury aktivních hmot elektrod a tím se snižuje Jouleovo teplo generované článkem.

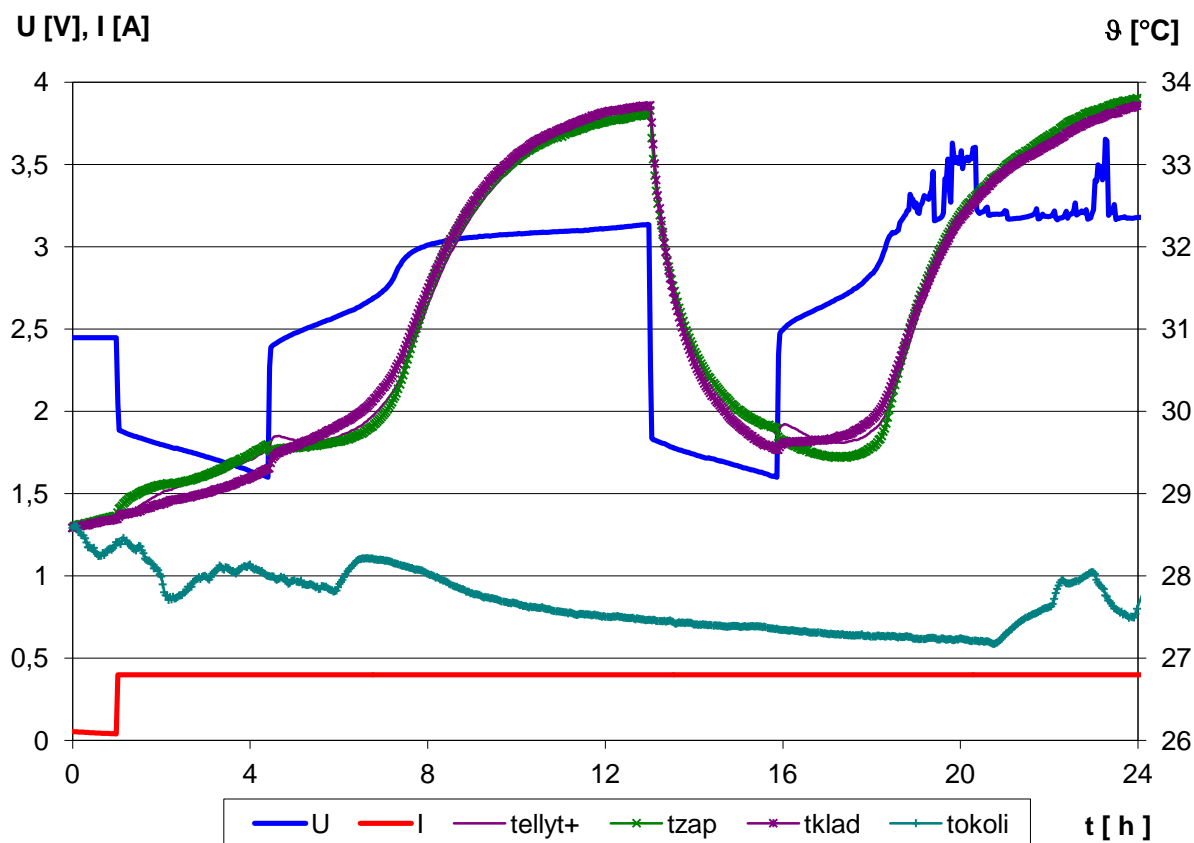


Obr. 5-9 Proces formace elektrod

Z jednoho cyklu formace je vidět, že nabíjením článku se teplota zvyšuje vlivem tepelných Jouleových ztrát. Na začátku nabíjení je generováno Jouleovo teplo vlivem vnitřního odporu článku a po překročení hodnoty 2,45 V nabíjecího napětí, dochází k plynování článku a prudkému nárůstu Jouleova tepla vlivem růstu polarizačního odporu rozkladu vody. Při stání klesá napětí, polarizační odpor je nulový a tím jsou Jouleovy ztráty nulové a navíc je článek ochlazován od okolního prostředí. Celková teplota článku je klesající.

5.6 Nabíjení a vybíjení článku konstantním proudem

Na (Obr. 5-10) je zobrazen experiment, při kterém je článek nabíjen a vybíjen konstantním proudem 0,4 A. Je zde měřeno napětí a proud článku, teploty okolí (tokoli), kladné (tklad) a záporné (tzap) aktivní hmoty, elektrolytu u kladné elektrody (tellyt+).



Obr. 5-10 Průběhy napětí a teplot při nabíjení a vybíjení článku konstantním proudem 0,4 A

Z (Obr. 5-10) je vidět, že na začátku prvního vybíjení dochází k nárůstu všech teplot v článku vlivem Jouleových tepla. Velikost Jouleova tepla závisí na velikosti vnitřního odporu a na velikosti vybíjecího proudu článku. Během vybíjení dochází k růstu vnitřního odporu článku a tím i k růstu Jouleova tepla. Na článek působí i ochlazování od okolního prostředí, ale v tomto případě Jouleovo teplo je vyšší a článek se otepluje po celou dobu vybíjení.

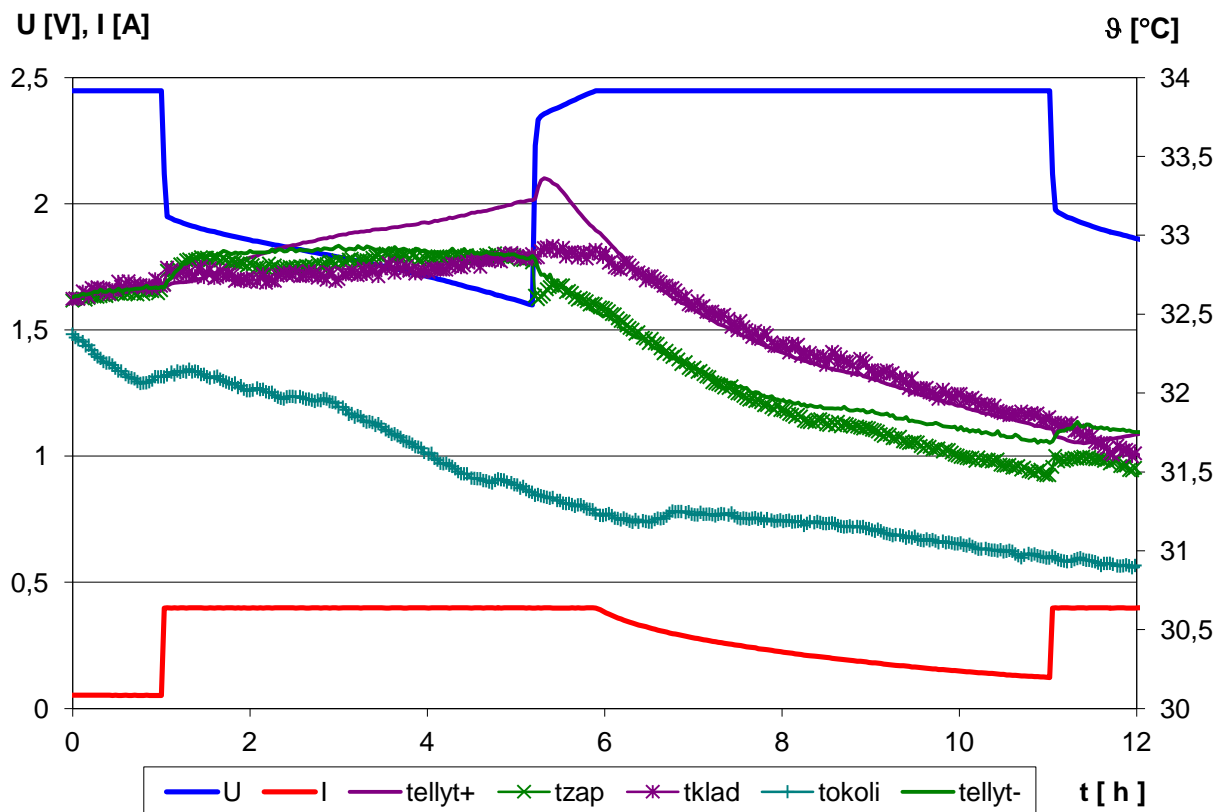
Na začátku nabíjení se napětí pohybuje okolo 2,45 V, článek začíná plynovat a teploty se dále zvyšují. Po překonání nabíjecího napětí 2,5 V až 2,6 V dochází k prudkému nárůstu všech teplot, to je způsobené nárůstem Jouleových ztrát, vlivem růstu polarizačního odporu, který souvisí s probíhající plynovací reakcí v článku. Čím je vyšší plynovací napětí, tím je vyšší polarizační odpor článku. Většina dodávané energie se spotřebovává na oteplení elektrolytu a zbytek energie se spotřebovává plynováním. Standardní nabíjecí reakce zde také probíhá, ale oproti plynovací reakci spotřebovává jen velmi malou část energie a můžeme ji zanedbat. Tento stav přetrvává až do ukončení nabíjení.

Následuje druhé vybíjení. Proces je stejný jako u prvního vybíjení, ale s rozdílem, že je zde vyšší počáteční teplota článku, tím je rozdíl teplot od okolí větší. Tento teplotní rozdíl zvětší rychlost ochlazování tím, že je překonáno oteplování článku Jouleovým teplem a článek se ochlazuje až do konce vybíjení.

Od začátku druhého nabíjení je hodnota napětí okolo 2,5 V. Znovu začíná článek plynovat, to je doprovázeno prudkým nárůstem všech teplot. Po nějaké době dochází k výkyvům napětí, až k hodnotě 3,5 V. Výsledné výkyvy napětí byly způsobené úbytkem elektrolytu vlivem přebíjení článku doprovázeného plynováním a nárůstem teploty.

5.7 Nabíjení a vybíjení článku s napět'ovým omezením

Na (Obr. 5-11) je zobrazen experiment, při kterém je článek vybíjen proudem 0,4 A až do poklesu napětí na 1,6 V a nabíjen konstantním proudem s napět'ovým omezením 2,45 V. Je zde měřeno napětí a proud článku, teploty okolí (tokoli), kladné (tklad) a záporné (tzap) aktivní hmoty, elektrolytu u kladné (tellyt+) a záporné (tellyt-) aktivní hmoty.

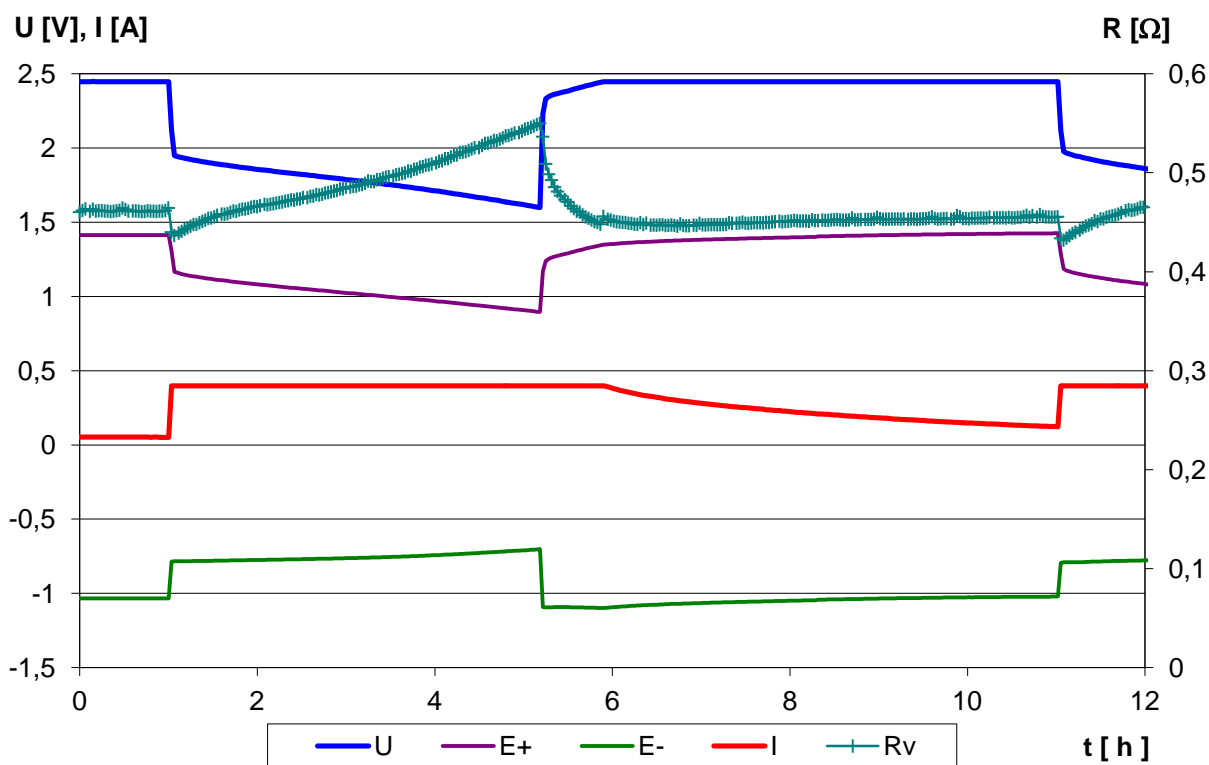


Obr. 5-11 Průběhy napětí a teplot při nabíjení a vybíjení článku konstantním proudem s napět'ovým omezením 2,45 V

Z (Obr. 5-11) je vidět, že na začátku vybíjení dochází k nárůstu všech teplot v článku vlivem Jouleova tepla. Nárůst teploty v elektrolytu u kladné aktivní hmoty je větší než u ostatních částí článku, na konci vybíjení rozdíl teplot činí 0,5°C. Tento jev je způsobený stínícím efektem PbSO₄. Vznikající krystaly síranu olovnatého na kladné elektrodě během

vybíjení začínají tepelně izolovat čidlo, které měří teplotu kladné aktivní hmoty. O průběhu teploty kladné hmoty více vypovídá čidlo umístěné v elektrolytu u kladné elektrody.

Na konci vybíjení je vnitřní odpor článku velký. Po přepnutí na nabíjení je k tomuto odporu přičten i polarizační odpor a zároveň článkem prochází pořád velký nabíjecí proud, což nám způsobí nárůst teploty v elektrolytu u kladné elektrody, jak je vidět na (Obr. 5-11). Po určité době se začínají sírany rozpouštět a dochází k poklesu teplot. Napětíové omezení je nastaveno na hodnotu 2,45 V, tím nedochází k většímu plynování článku. Zároveň nabíjecí proud během nabíjení postupně klesá, tím není generováno tolik Jouleova tepla a článek je ochlazován vlivem teploty okolního prostředí.



Obr. 5-12 Průběhy napětí, proudu, potenciálů a vnitřního odporu pro nabíjení a vybíjení článku s napětíovým omezením 2,45 V

(Obr. 5-12) zobrazuje průběhy napětí (U), proudu (I), potenciály kladné (E+) a záporné (E-) elektrody a vnitřní odpor článku (Rv). Je vidět, že při vybíjení článku dochází k růstu vnitřního odporu článku vlivem reakcí síranových iontů s aktivními hmotami elektrod. Z těchto reakcí vzniká síran olovnatý, který má velmi špatnou elektrickou vodivost, tím se snižuje vodivost aktivních hmot elektrod. Zároveň se snižuje vodivost elektrolytu, protože vzniká voda a síranové ionty v elektrolytu ubývají. S postupným vybíjením přibývá síranů a vzrůstá vnitřní odpor článku.

Při nabíjení článku je reakce opačná. Jakmile dojde k rozpouštění síranů, vodivost aktivních hmot elektrod i vodivost elektrolytu je postupně zvyšována a tím dochází k poklesu vnitřního odporu článku.

5.8 Cyklování experimentálního článku v režimu PSoC

Pro měření experimentálních článků v laboratoři VUT se využívá metody cyklování Power Assist, kterou vyvinula mezinárodní asociace ALABC. Je to režim cyklování akumulátorů, který napodobuje reálný provoz HEV. Pro použití v laboratoři VUT je tento režim upraven. Články jsou před každým experimentem vybity na 50% jejich plné kapacity.

Power Assist (ALABC) podle [10].

Doba startu – vybíjení rychlostí 5C po dobu 18 sekund

Doba klidu – klid po dobu 19 sekund

Regenerativní brzdění - nabíjení rychlostí 4,5C po dobu 4 sekundy

- nabíjení rychlostí 2,5C po dobu 8 sekund

- nabíjení rychlostí 1C po dobu 54 sekund

Doba zastavení – klid po dobu 18 sekund

Power Assist (VUT Brno)

Doba startu – vybíjení rychlostí 1C po dobu 25 sekund ($I_V=2,495A$)

Doba klidu – stání po dobu 3 sekund

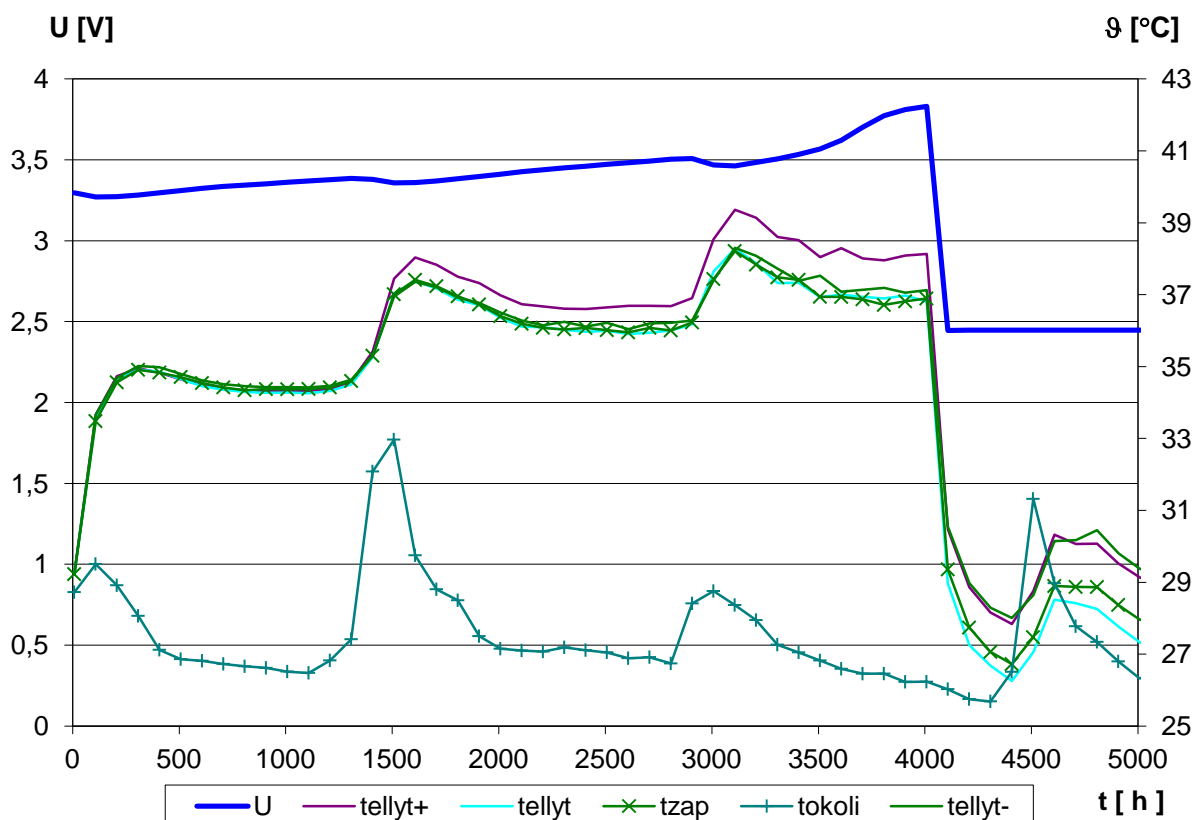
Regenerativní brzdění – nabíjení rychlostí 1C po dobu 25 sekund ($I_N=2,5A$)

Doba zastavení – stání po dobu 3 sekund

Uvedený režim cyklování se opakuje až do doby kdy napětí, na konci vybíjení, poklesne pod hranici určenou pro daný experiment.

5.8.1 Cyklování PSoC – experiment č. 1

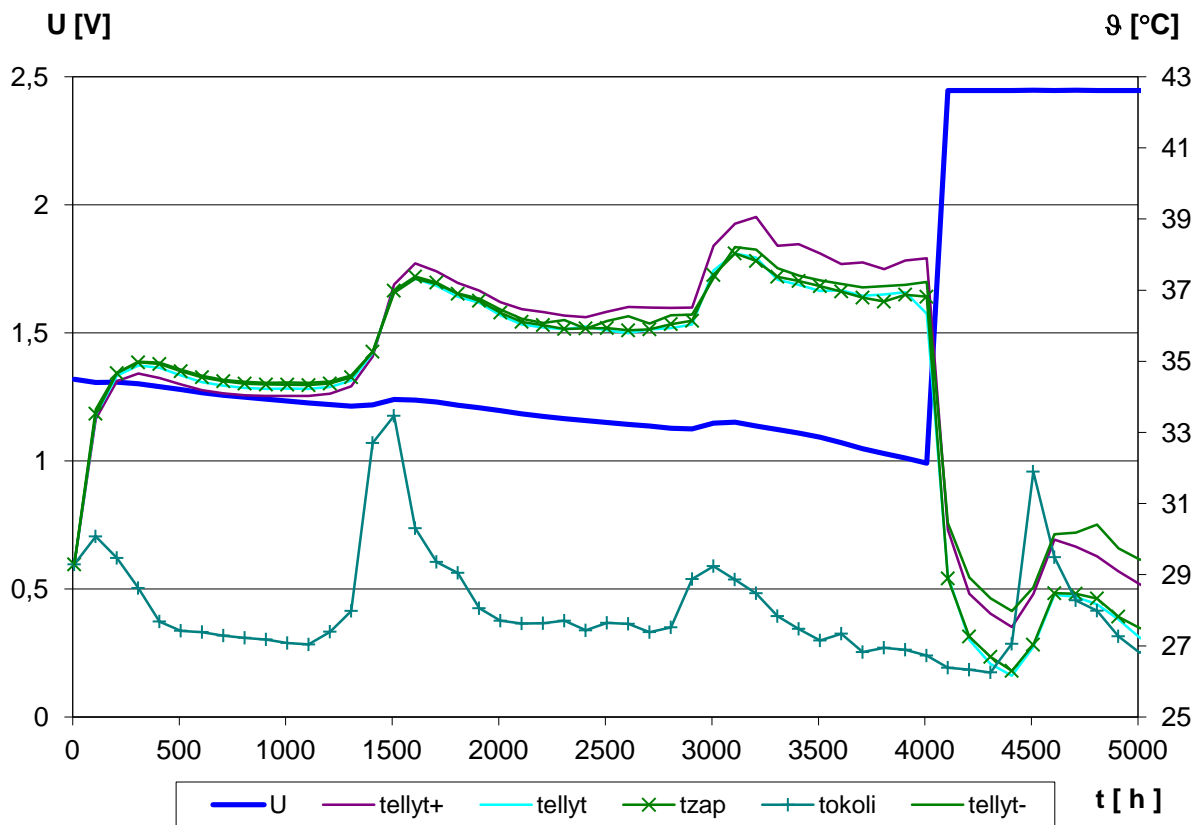
(Obr. 5-13) a (Obr. 5-14) jsou zobrazeny průběhy napětí (U), proudu (I), a teploty záporné aktivní hmoty (t_{zap}), okolí (t_{okoli}), elektrolytu mezi elektrodami (t_{ellyt}), elektrolytu u záporné (t_{ellyt-}) a kladné (t_{ellyt+}) elektrody. Na konci nabíjení (Obr. 5-13) a vybíjení (Obr. 5-14) článku v režimu PSoC. Teploty jsou měřené jednou za sto cyklů. Cyklování probíhá do doby, kdy napětí článku klesne pod hodnotu 1 V. Limitující elektrodou v tomto experimentu je kladná elektroda a došlo k ukončení PSoC běhu po 4008 cyklech.



Obr. 5-13 Průběhy teplot a napětí pro PSoC cyklování na konci nabíjecího intervalu

Z (Obr. 5-13) a (Obr. 5-14) je vidět, že ze začátku cyklování dochází k prudkému nárůstu teplot všech částí článku vlivem Jouleových ztrát, které se projevují výrazněji při nabíjecích cyklech. Ve vybíjecích cyklech nedochází k nárůstu polarizační složky odporu a tím se nezvyšuje teplota článku, spíše zde převažuje ochlazování okolním prostředím. Dochází k nárůstu teploty pouze do určitého limitu a více se už teplota nezvyšuje. Pravidelně se opakující výkyvy teplot jsou způsobeny pouze denní změnou teploty okolí v laboratoři.

Na konci cyklování teploty článku dosahují rozdílu 10°C oproti teplotě okolí. Tento teplotní rozdíl způsobí větší rychlost ochlazování. Po ukončení PSoC cyklování je článek přepnut do nabíjecího režimu konstantním proudem s napěťovým omezením 2,45 V, tím dochází k prudkému poklesu proudu, plynování je omezeno, Jouleovo teplo klesá a článek se začíná ochlazovat až k teplotě okolí.

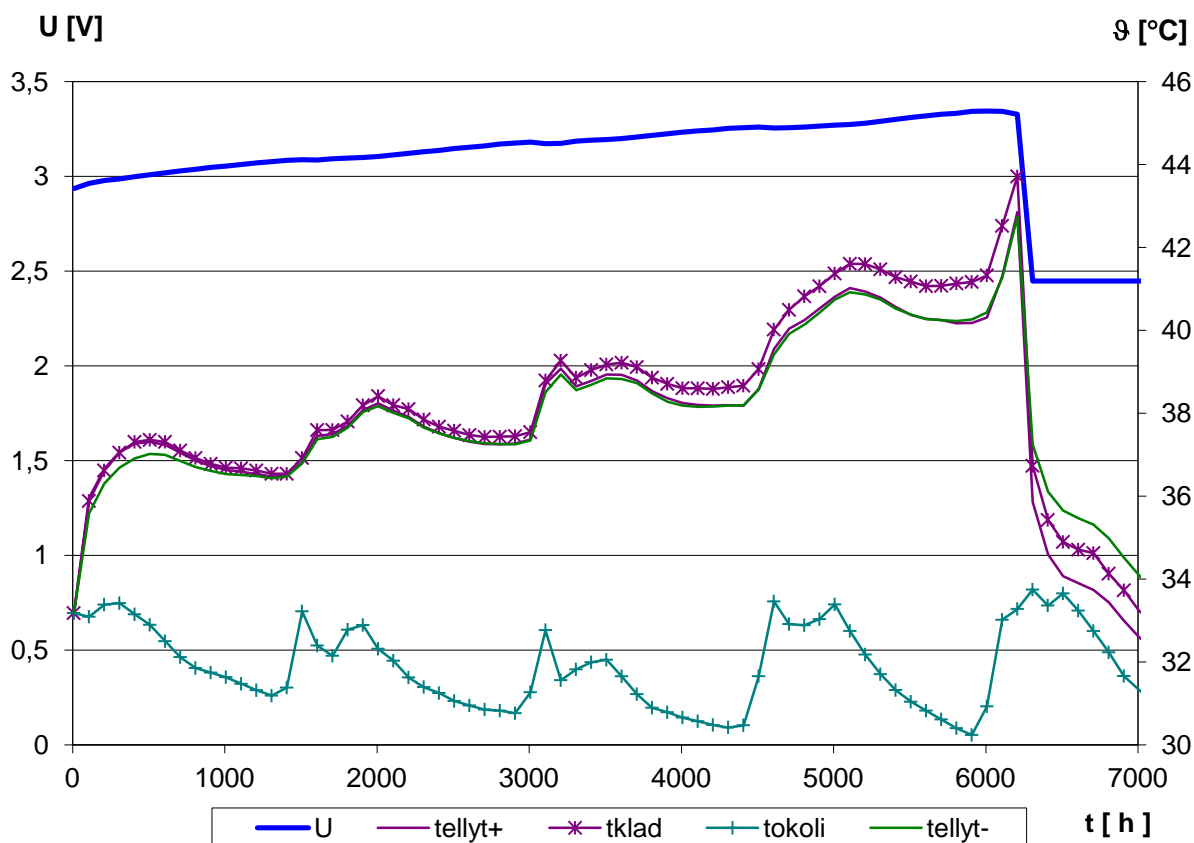


Obr. 5-14 Průběhy teplot a napětí pro PSoC cyklování na konci vybíjecího intervalu

5.8.2 Cyklování PSoC – experiment č. 2

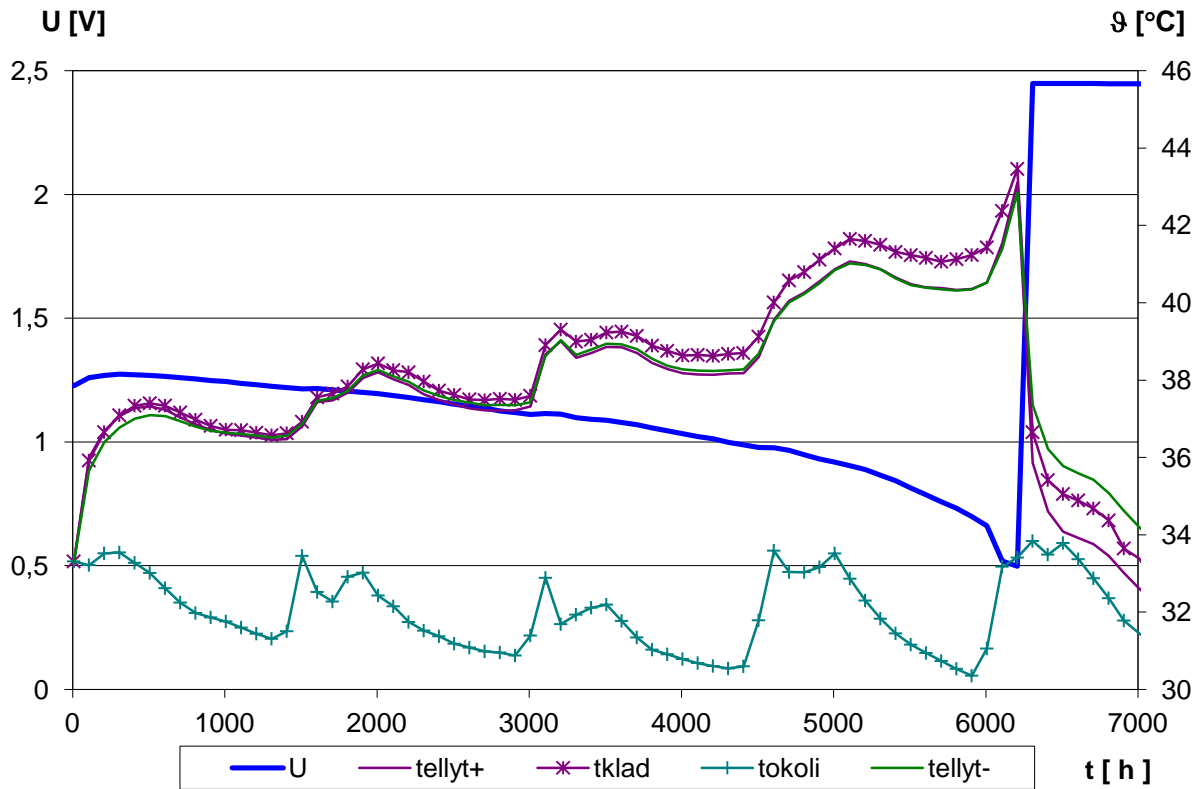
Teploty jsou měřeny jednou za sto cyklů. Cyklování probíhá do doby, kdy napětí článku klesne pod hodnotu 0,5 V. K ukončení experimentu PSoC běhu došlo po 6208 cyklech.

Na (Obr. 5-15) a (Obr. 5-16) jsou zobrazeny průběhy napětí (U), proudu (I), a teploty kladné (tklad) aktivní hmoty, okolí (tokoli), elektrolytu u záporné (tellyt-) a kladné (tellyt+) elektrody.



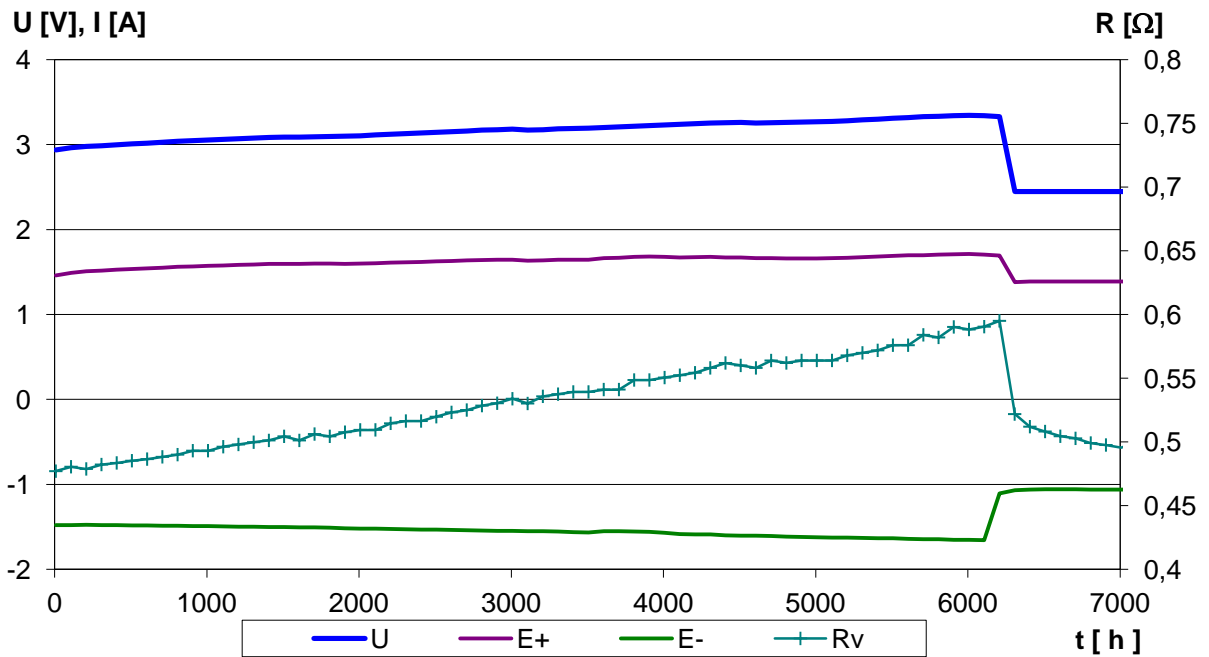
Obr. 5-15 Průběhy teplot a napětí pro PSoC cyklování na konci nabíjecího intervalu

Z (Obr. 5-15) a (Obr. 5-16) je vidět, že na začátku PSoC cyklování dochází k prudkému nárůstu všech teplot článku vlivem Jouleova tepla, které se výrazněji projevuje v nabíjecích cyklech. S postupem cyklování je napětí rostoucí, tím dochází k plynování článku, zvyšují se složky vnitřního i polarizačního odporu, což způsobí růst Jouleových ztrát a tím i další zvyšování teploty všech částí článku. Pravidelně se opakující výkyvy teplot jsou způsobeny pouze denní změnou teploty v laboratoři. Na konci cyklování teploty článku dosahují rozdílu až 12°C oproti teplotě okolního prostředí. Po ukončení PSoC cyklování je článek přepnut do nabíjecího režimu konstantním proudem s napěťovým omezením 2,45 V, tím dochází k prudkému poklesu proudu, plynování je omezeno, Jouleovo teplo klesá a článek se začíná ochlazovat téměř až k teplotě okolí.



5-16 Průběhy teplot a napětí pro PSoC cyklování na konci vybíjecího intervalu

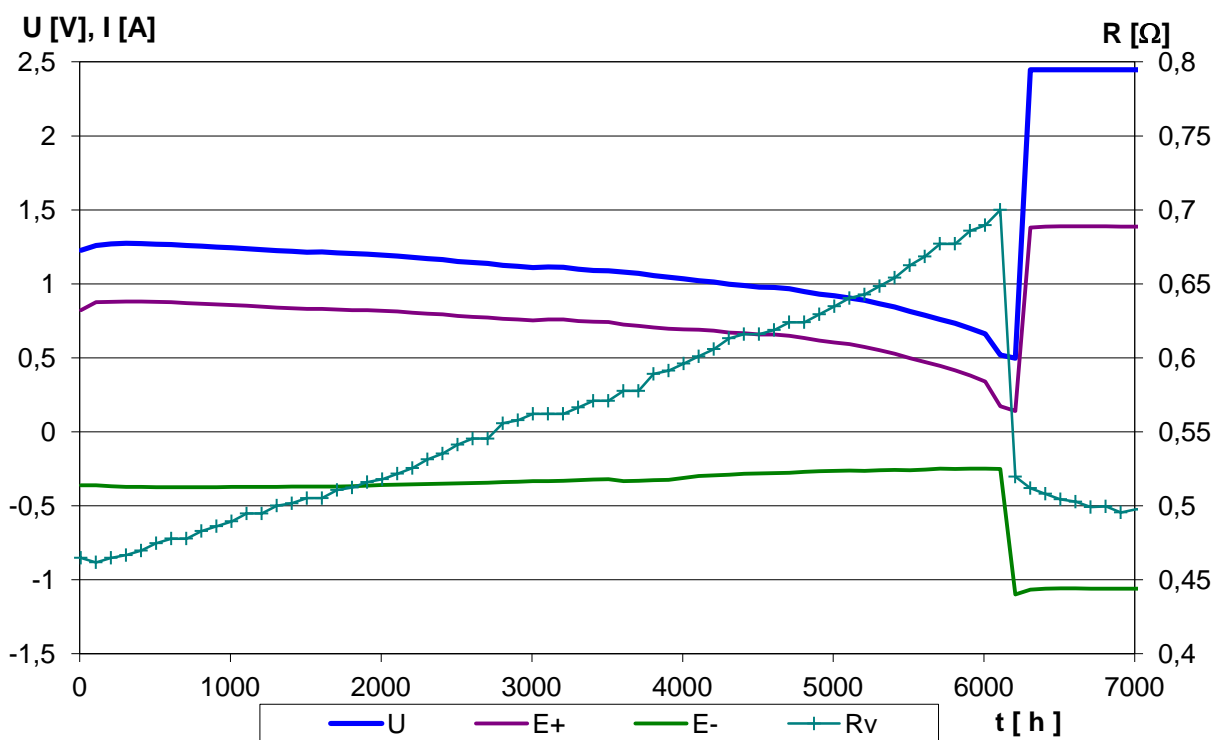
Na (Obr. 5-17) a (Obr. 5-18) jsou zobrazeny potenciály kladné (E+) a záporné (E-) elektrody, vnitřní odpor článku (Rv) a napětí (U).



Obr. 5-17 Průběhy potenciálů, napětí a vnitřního odporu článku pro PSoC cyklování na konci nabíjecího intervalu

Z (Obr. 5-17) je vidět, že při nabíjecích cyklech dochází k růstu vnitřního odporu článku vlivem postupné sulfatace elektrod. Přesto, že jde o nabíjecí cykly, dochází zde k postupnému vybíjení článku. To je způsobené právě PSoC cyklováním. I když je článek nabíjen a vybíjen po stejnou dobu a stejným proudem, tak není schopen se nabít tak jak byl vybit. To je dáno vlivem nabíjecí a plynovací reakce (Jouleových ztrát vlivem složek vnitřního a polarizačního odporu), které právě spotřebovávají část nabíjecí energie, a proto článek spotřebuje více energie při nabíjení než je pak schopen dodat vybíjením.

Z (Obr. 5-18) je vidět, že nárůst vnitřního odporu článku je strmější než u nabíjecích cyklů (Obr. 5-17) vlivem vznikajících síranů v aktivních hmotách elektrod. Na začátku režimu PSoC má vnitřní odpor článku téměř stejnou hodnotu 0,46 Ω , jak při vybíjecích, tak nabíjecích cyklech. Během PSoC cyklování vzniká na elektrodách pasivační vrstva. S postupující sulfatací aktivních hmot elektrod klesá napětí článku. Na konci režimu PSoC při nabíjecích cyklech dosahuje vnitřní odpor hodnoty 0,6 Ω a při vybíjecích cyklech 0,7 Ω . Po dosažení limitujícího napětí 0,5 V je článek přepnut do nabíjecího režimu a tím dochází k prudkému snížení vnitřního odporu téměř až na hodnotu počátečního stavu před spuštěním režimu PSoC.



Obr. 5-18 Průběhy potenciálů, napětí a vnitřního odporu článku pro PSoC cyklování na konci vybíjecího intervalu

Z (Obr. 5-18) je vidět, že potenciál kladné elektrody kopíruje průběh napětí, což znamená, že ztrácí svoji kapacitu a tím je kladná elektroda limitující pro tento experiment.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo nastudovat teplotní děje, probíhající v oloveném akumulátoru. Hlavním důvodem vzniku tepla v akumulátorech je Jouleovo teplo vznikající při nabíjení, vybíjení a přebíjení článku. Jouleovo teplo je závislé na složkách vnitřního a polarizačního odporu a proudu procházejícího článkem. S rostoucí teplotou může docházet ke snižování životnosti akumulátoru.

V laboratořích Ústavu elektrotechnologie byly vyrobeny kladné a záporné elektrody. Následně byl sestaven experimentální článek, na kterém probíhalo experimentální měření. Pro měření teplot bylo použito odporové teplotní čidlo Pt100, které díky svým malým rozměrům bylo možné umístit téměř kamkoliv do experimentálního článku.

Pět teplotních čidel bylo rozmístěno v článku tak, aby bylo možno sledovat tepelné změny každé jeho části. Bylo provedeno několik experimentů jak pro běžné cyklování článku, tak pro PSoC cyklování. Hlavně měření, týkající se režimu PSoC, byla časově velice náročná, protože muselo proběhnout velký počet cyklů.

V první části experimentů byl článek podroben běžnému cyklování, které spočívalo v nabíjení a vybíjení článku s napěťovým omezením. Při těchto měřeních nedocházelo k větším tepelným změnám, neboť při vybíjení článku se uvolňuje malé množství Jouleova tepla, které se odvíjí od velikosti vybíjecího proudu a velikosti vnitřního odporu článku. Při nabíjení, kromě standardní nabíjecí reakce, probíhá i plynovací reakce, ale jelikož bylo nabíjení limitováno napětím, nedošlo k mohutnějšímu plynování a tím nedošlo k výraznějšímu zvýšení teploty jednotlivých částí článku. Dalším experimentem bylo nabíjení a vybíjení článku konstantním proudem. Zde byl nárůst tepla při nabíjení článku výraznější, vlivem mohutnějšího plynování, které bylo způsobeno vyšším napětím a přebíjením článku.

V druhé části experimentů bylo na článku testováno PSoC cyklování, které simuluje provoz akumulátoru v hybridních elektrických vozidlech. Na začátku každého cyklování došlo k prudkému nárůstu teplot vlivem Jouleových ztrát. Během cyklování byl nárůst teplot pomalejší. Po určité době došlo k vyrovnání ochlazování s ohříváním a teplota článku se dále nezvyšovala. Tento limit je způsoben vybíjecími cykly PSoC režimu, díky kterým nedochází k tak velkému oteplování, jak by se dalo očekávat. Pokud srovnáme oteplování článku nabíjení konstantním proudem 0,4 A a PSoC cyklováním, zjistíme, že článek vlivem PSoC režimu se otepluje pouze o tři stupně více než při nabíjení konstantním proudem 0,4 A, ale proud je šestinásobný. Při cyklování rozdíl teplot jednotlivých částí článku a teploty okolí dosahoval maximálně deset až dvanáct stupňů v závislosti na experimentu.

Obecně známou příčinou ukončení cyklování PSoC je sulfatace záporné elektrody, avšak v našich experimentech byla kladná elektroda limitující. Pro přesnější simulaci režimu PSoC bude potřeba provést více experimentů.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003, 248 s. ISBN 80-865-3403-0
- [2] VANĚK, Jiří, Petr KŘIVÍK a Vitězslav NOVÁK. *Alternativní zdroje energie*. Brno. 2006. Skriptum VUT. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [3] VLÁSAK, Zdeněk. *Olověné automobilové akumulátory: konstrukce* [online]. 2002 [cit. 2010-11-20]. Dostupné z: <http://www.zvlasak.net/baterie_s.pdf>.
- [4] MARCONI, *Skoro vše o akumulátorech a nabíjení* [online]. 2008 [cit. 2011-11-20]. Dostupné z: <<http://www.k1400.cz/clanky/radime/konkretne/aku/obecne/akumulatory.pdf>>.
- [5] AUTOJOB.CZ, *Spalovací motor nebo elektrický pohon?* [online]. 2010 [cit. 2011-11-22]. Dostupné z WWW: <<http://www.autojob.cz/auto-magazin/clanek/862-spalovaci-motor-nebo-elektricky-pohon-.htm>>.
- [6] VLK, František. *Alternativní pohony motorových vozidel*. Brno, 2004, 234 s. ISBN 80-239-1602-5
- [7] STAG.ZCU.CZ, *Trakční a staniční olověné akumulátory*. [online]. 2009 [cit. 2010-12-02]. Dostupné z: <<http://stag.zcu.cz/fel/kae/NSA/Texty/Trak%E8n%ED%20baterie.pdf>>.
- [8] ELEKTRO 10/2006, *Co je to elektrochemický zdroj*. FCC Public, (2006).
- [9] VARTA-AUTOMOTIVE.COM, *Varta start-stop plus s technologií AGM*. [online]. 2009 [cit. 2010-12-02]. Dostupné z: <<http://www.varta-automotive.com/index.php?id=351&L=3>>.
- [10] A. COOPER, *Collaboration in research--the ALABC:Brite-EuRam lead/acid electric-vehicle battery project*, Journal of Power Sources, Volume 59, Issues 1-2, March-April 1996, Pages 161-170
- [11] HEŘMAN, Alois. *Akumulátory v provozu motorových vozidel*, Praha: NADAS, 1968
- [12] HAMMERBAUER, Jiří. *Olověné akumulátory* [online]. [cit. 2011-05-04]. Dostupné z: <<http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky2/olov.pdf>>.
- [13] D. VALKOVSKA, M. DIMITROV, T. TODOROV, D. PAVLOV, *Thermal behavior of VRLA battery during closed oxygen cycle operation*, Journal of Power Sources, Volume 191, Issue 1, 7th International Conference on Lead-Acid Batteries, Varna, Bulgaria, 9-12 June 2008, 1 June 2009, Pages 119-126
- [14] JUMO MĚŘENÍ A REGULACE S.R.O. *Vinuté teplotní sensory podle ČSN EN 60 751*. [online]. [cit. 2011-05-04]. Dostupné z: <http://www3.jumo.de/pio/JUMO/cs_CZ/prd/90.6021/teplotn%C3%AD-senzory-podle-%C4%8Dsn-en-60-751.html>.

- [15] VOLF, Ivo., JAREŠOVÁ, Miroslava., OUHRABKA, Miroslav. *Přenos tepla* [online].
Studijní text [cit. 2012-05-09]. Dostupné z:
<http://www.jaroska.cz/fo/_media/archiv/knihovna/termika.pdf>.
- [16] KŘIVÍK, Petr. *Tepelné změny v olověném akumulátoru*. *Elektrorevue*. 2012, roč. 1, č. 1,
s. 10-1 (10-5 s.) [cit. 2012-05-09]. ISSN 1213-1539

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

$\varphi_+, \varphi_-, \varphi^0$	- potenciál, kladné, záporné elektrody, rovnovážný	[V]
η_+, η_-	- polarizace, kladné, záporné elektrody	[V]
ρ	- hustota	[kgm ⁻³]
λ	- tepelná vodivost	[Wm ⁻¹ K ⁻¹]
c	- měrná tepelná kapacita	[JK ⁻¹ kg ⁻¹]
F	- Faradayova konstanta	[Asmol ⁻¹]
I	- proud	[A]
m	- hmotnost	[kg]
n	- počet přeměněných elektronů reakce	[-]
Q, Q_R, Q_{RP}	- teplo, reverzibilní, plynovací reakce	[J]
Q_J, Q_V, Q_{ZC}	- Jouleovo, výsledné, celkové ztráty	[J]
Q_{ROC}, Q_{RHC}	- reverzibilní kyslíkový, vodíkový cyklus	[J]
R, R_P	- odpor, polarizační	[Ω]
S	- entropie	[Jmol ⁻¹ K ⁻¹]
t	- čas	[s]
T	- teplota	[K]
U, U_R, U_{RP}	- napětí, reverzibilní, reverzibilní reakce	[V]
U_{ROC}, U_{RHC}	- reverzibilní kyslíkový, vodíkový cyklus	[V]
U_{RK}, U_{RZ}	- reverzibilní kladné, záporné elektrody	[V]
V	- objem	[m ³]

AGM	- Absorbent Glass Mat	- separátor ze skleněných vláken
HEV	- Hybrid electric vehicle	- hybridní elektrické vozidlo
PSoC	- Partial State of Charge	- režim částečného nabití
PVC	- Polyvinyl chloride	- polyvinylchlorid
VRLA	- Valve Regulated Lead Acid	- ventilem řízený olověný akumulátor