



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## SLEDOVÁNÍ ÚČINKU KLIMATICKÝCH PODMÍNEK NA VLASTNOSTI OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

MONITORING THE EFFECT OF CLIMATIC CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF A LEAD-ACID BATTERY

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

**Bc. Pavel Bilík**

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**

**BRNO 2024**

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní program **Elektrotechnická výroba a management**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Pavel Bilík

**ID:** 200154

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2023/24

**NÁZEV TÉMATU:**

## **Sledování účinku klimatických podmínek na vlastnosti olověného akumulátoru**

**POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

Vyhodnoťte možnost snímání odezvy akustické emise během cyklování olověného akumulátoru. Do vybraného olověného akumulátoru umístěte teplotní čidla a čidla pro snímání akustické emise. Vybraný akumulátor cykluje pro různé hodnoty nabíjecího a vybíjecího proudu. Akumulátor podrobte tepelnému namáhání. Vyhodnoťte naměřené údaje.

**DOPORUČENÁ LITERATURA:**

Podle pokynů vedoucí práce.

**Termín zadání:** 5.2.2024

**Termín odevzdání:** 12.8.2024

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**  
předseda rady studijního programu

**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**

Diplomová práce se zabývá testováním olověné startovací autobaterie, zkoumá vliv zvýšené teploty a experimentálně prověřuje možnost využití metody akustické emise při diagnostice těchto akumulátorů.

## **Klíčová slova**

olověný akumulátor, akustická emise, tepelná degradace akumulátorů

## **Abstract**

The thesis focuses on testing lead-acid starter batteries, examining the effects of increased temperature, and experimentally investigating the potential use of the acoustic emission method for diagnosing these batteries.

## **Keywords**

Lead-acid battery, acoustic emission, thermal degradation of batteries

## **Bibliografická citace**

BILÍK, Pavel. Sledování účinku klimatických podmínek na vlastnosti olověného akumulátoru [online]. Brno, 2024. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/159922>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Petr Bača.

# Prohlášení autora o původnosti díla

<b>Jméno a příjmení studenta:</b>	<i>Pavel Bilík</i>
<b>VUT ID studenta:</b>	<i>200154</i>
<b>Typ práce:</b>	<i>Diplomová práce</i>
<b>Akademický rok:</b>	<i>2023/24</i>
<b>Téma závěrečné práce:</b>	<i>Sledování účinku klimatických podmínek na vlastnosti olověného akumulátoru</i>

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné 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 závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné 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 části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 12. srpna 2024

-----  
podpis autora

## **Poděkování**

*Děkuji vedoucímu diplomové (bakalářské) práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.*

V Brně dne: 12. srpna 2024

-----  
podpis autora

# Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ .....	4
SEZNAM TABULEK.....	6
ÚVOD .....	7
<b>1. OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY .....</b>	<b>8</b>
1.1 PRINCIP ČINNOSTI.....	8
1.1.1 Pracovní cyklus.....	9
1.1.2 Režimy nabíjení.....	11
1.2 KONSTRUKCE.....	14
1.2.1 Elektrody.....	14
1.2.2 Elektrolyt.....	17
1.2.3 Separátory.....	17
1.2.4 Kryt akumulátoru a jeho bezpečnostní a provozní prvky .....	18
1.3 PARAMETRY .....	19
1.3.1 Cyklus.....	21
1.3.2 Stav nabití State of Charge (SoC) a hloubka vybití Deep of Discharge (DoD) .....	21
1.3.3 Stav života State of Health (SoH).....	21
1.4 TYPY OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ.....	22
1.4.1 Akumulátory se zaplavenými elektrodami (konvenční SLI a EFB) .....	22
1.4.2 Akumulátory s absorbním skelným rounem (VRLA AGM) .....	23
1.4.3 Akumulátory s gelovým elektrolytem (VRLA) .....	23
<b>2. KLIMATICKÉ VLIVY A DEGRADACE.....</b>	<b>24</b>
2.1 STÁRNUTÍ A DEGRADAČNÍ DĚJE.....	25
2.1.1 Nevhodné režimy vybíjení a nabíjení .....	26
2.1.2 Deformace, ztráta aktivní hmoty a koroze mřížky kladné elektrody.....	26
2.1.3 Zkraty .....	27
2.1.4 Odvodňování elektrolytu.....	27
2.1.5 Stratifikace elektrolytu .....	27
2.1.6 Sulfatace.....	27
2.1.7 PCL efekt.....	29
2.2 TEPLOTNÍ VLIVY A PROCESY V OLOVĚNÉM AKUMULÁTORU .....	30
<b>3. DIAGNOSTICKÉ METODY A NORMY .....</b>	<b>31</b>
3.1 NORMY PRO OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY .....	31
3.1.1 ČSN EN 50342 - Olověné startovací baterie .....	31
3.1.2 ČSN EN 60254-1 ED.2 - Olověné trakční baterie.....	32
3.1.3 ČSN EN 60896 - Staniční olověné akumulátory .....	32
3.1.4 ČSN EN 61056-1 ED.3 - Olověné baterie pro všeobecné použití (VRLA) .....	33
3.1.5 ČSN EN 61982 - Akumulátorové baterie (kromě lithiových) pro pohon EV.....	33
3.2 ZKOUŠKY A MĚŘENÍ .....	34
3.2.1 Zkouška 20 hodinové kapacity (C <sub>20</sub> ) .....	34
3.2.2 Zkouška kapacity pro studený start motoru (CCA).....	35
3.2.3 Zkouška kapacity pro start motoru a start za tepla (CA, HCA) .....	35
3.2.4 Zkouška reverzní kapacity (RC) .....	36

3.2.5	<i>Zkouška kapacity s vlivem teploty</i> .....	36
3.2.6	<i>Měření napětí naprázdno</i> .....	37
3.2.7	<i>Měření vnitřního odporu</i> .....	37
3.2.8	<i>Zátěžový test</i> .....	37
3.2.9	<i>Měření hustoty elektrolytu</i> .....	38
3.3	<b>AKUSTICKÉ METODY</b> .....	39
3.3.1	<i>Akustická emise</i> .....	39
3.3.2	<i>Využití pro stanovení SoH</i> .....	43
3.3.3	<i>Experimenty s měřením akumulátorů pomocí AE</i> .....	43
<b>4.</b>	<b>MĚŘENÍ</b> .....	<b>46</b>
4.1	<b>MĚŘÍCÍ PRACOVNÍSTĚ</b> .....	47
4.2	<b>MĚŘENÍ NA PRVNÍM AKUMULÁTORU</b> .....	50
4.2.1	<i>Prvotní dobití a ověření kapacity</i> .....	50
4.2.2	<i>Test kapacity</i> .....	51
4.2.3	<i>Destruktivní cyklování a thermal runaway</i> .....	54
4.3	<b>MĚŘENÍ NA DRUHÉM AKUMULÁTORU</b> .....	56
4.3.1	<i>Měření akustické emise</i> .....	56
4.3.2	<i>Použitá konfigurace měřícího systému AE</i> .....	57
4.3.3	<i>Monitorované parametry</i> .....	59
4.3.4	<i>Měření šumu a okolního rušení (test vlivu zařízení, test měření na prázdno)</i> .....	59
4.3.5	<i>Měření při pokojové teplotě, cyklování baterie 10 h proudem</i> .....	61
4.3.6	<i>Měření při vysoké teplotě, cyklování baterie 10 h proudem</i> .....	66
4.3.7	<i>Měření při vysoké teplotě cyklování baterie 5 h proudem</i> .....	69
4.3.8	<i>Měření při pokojové teplotě, cyklování baterie 5 h proudem</i> .....	71
4.3.9	<i>Měření hustoty elektrolytu</i> .....	74
<b>5.</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>75</b>
	<b>LITERATURA</b> .....	<b>77</b>
	<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>82</b>

# SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Schéma nabitého a vybitého stavu a chem. dějů v Pb akumulátoru [4] .....	8
1.2	Vybíjecí a nabíjecí křivky olověného akumulátoru [5] .....	9
1.3	Režimy nabíjení akumulátorů [9] [5]. .....	12
1.4	Signál pulzního nabíjení, modulace velikosti a šířky pulzů [10].....	13
1.5	Schéma konstrukce konvenčního olověného akumulátoru [11].....	14
1.6	Různé provedení elektrod olověných akumulátorů].....	15
1.7	Konstrukce monopolárního (vlevo) a bipolárního článku (vpravo) [19].....	17
1.8	Typy cyklů [26].....	21
2.1	Průměrná roční teplota v různých částech světa [30] .....	24
2.2	Pokles kapacity při mikrocyklování [32] .....	25
2.3	Tři typy PCL při hlubokém cyklování [4].....	29
2.4	Nárůst teploty vlevo, tepelný lavinový jev vpravo [7] .....	30
3.1	Schéma hitu signálu akustické emise [43].....	41
3.2	Signál nespojitě (vlevo) a spojitě akustické emise (vpravo) [43].....	42
3.3	Jevy pozorovatelné na signálu akustické emise [42].....	42
3.4	Testovací platforma pro cyklování a měření signálu AE [48].....	44
3.5	Signál AE při a) nabíjení, b) vybití [48].....	44
3.6	Frekvenční obraz signálu AE a) před zkratem, b) po zkratu [49].....	45
3.7	Množství významných událostí AE při různém stavu SOC [53].....	45
4.1	Měřená autobaterie.....	47
4.2	Laboratorní pracoviště pro měření olověného akumulátoru.....	48
4.3	Rozhraní programu pro cyklování ve vývojovém prostředí VEE 8 .....	49
4.4	Rozhraní programu pro měření teplot ve vývojovém prostředí VEE 8 .....	49
4.5	Revitalizační dlouhodobé nabíjení na vysoké napětí.....	50
4.6	Vybití proudem 18,5 A, při teplotě 25 °C .....	51
4.7	Referenční průběh nabíjení tohoto typu akumulátoru [57].....	52
4.8	Průběh nabíjení před testem kapacity.....	52
4.9	Referenční hodnoty poklesu napětí [57].....	53
4.10	Průběh poklesu svorkového napětí akumulátoru v závislosti na čase .....	53
4.11	Průběh dlouhodobého cyklování až do selhání akumulátoru .....	55
4.12	Vývoj kapacity při cyklování až do selhání.....	55
4.13	Průběhy teplot při cyklování až do selhání, thermal runaway .....	55
4.14	Použitý snímač IDK-09 [58].....	56
4.15	Zobrazení umístění čidel na 3D modelu.....	58
4.15	Použitá konfigurace pro měření v software Deamon .....	58
4.16	Všechny složky signálu ze snímače č. 1, ve 4 různých stavech možného okolního rušení .....	59
4.17	RMS signál ze všech šesti snímačů, ve 4 různých stavech možného okolního rušení .....	60
4.18	Signál AE při klidovém stavu snímán po dobu 2 dnů, snímač č. 1 .....	60
4.19	Průběh napětí, proudu a kapacity v závislosti na čase při prvním testu .....	62
4.20	AE při prvním testu (snímač 1) .....	62
4.21	AE při prvním testu (snímač 2) .....	62
4.22	Průběh teplot uvnitř akumulátoru při prvním testu .....	63
4.21	Detail na pokles napětí při vybití v prvním testu.....	64
4.21	Popraskané epoxidové pouzdro teplotního čidla vlivem teploty .....	66
4.21	Umístění akumulátoru v tepelné komoře .....	67
4.26	Průběh napětí, proudu a kapacity v závislosti na čase při druhém testu.....	68

4.24 AE při druhém testu (snímač 1) .....	68
4.25 AE při druhém testu (snímač 2) .....	68
4.22 Průběh teplot uvnitř akumulátoru při druhém testu .....	69
4.30 Průběh napětí, proudu a kapacity v závislosti na čase při čtvrtém testu .....	70
4.28 AE při čtvrtém testu (snímač 1) .....	70
4.29 AE při čtvrtém testu (snímač 2) .....	70
4.22 Průběh teplot uvnitř akumulátoru při třetím testu .....	71
4.32 Průběh napětí, proudu a kapacity v závislosti na čase při druhém testu .....	72
4.33 AE při druhém testu (snímač 1) .....	72
4.34 AE při druhém testu (snímač 2) .....	72
4.22 Průběh teplot uvnitř akumulátoru při čtvrtém testu .....	73

## SEZNAM TABULEK

3.1	Testování vlastních výrobků ve firmě POWERSONIC [41].....	34
3.2	Zkoušky výrobků ve firmě POWERSONIC [41].....	34
3.3	Různé standardy měření kapacity CCA [22].....	35
3.4	Hodnoty hustoty elektrolytu při 25 °C v závislosti na SOC [5] .....	38
4.1	Katalogové technické parametry baterie ZAP-57412 Calcium Plus .....	46
4.2	Technické údaje použitého snímače AE IDK-09 [58].....	57
4.3	Hustota elektrolytu v různé hloubce při nabitém a vybitém stavu .....	74

# ÚVOD

V dnešní době společnost stále více směřuje k udržitelným energetickým řešením a hledá efektivní metody uchovávání elektrické energie. Jednou z nejstarších, ale zároveň nejrozšířenějších forem ukládání energie jsou olověné akumulátory. O jejich zastoupení svědčí například jedna z posledních zpráv *Ministerstva životního prostředí*, kdy olověné akumulátory tvořily 80,84 % veškerých akumulátorů, uvedených na tuzemský trh v roce 2021 (nárůst o 17,8 % oproti roku 2020) [1].

Hojné celosvětové zastoupení akumulátorů na bázi olova je dáno jejich poměrně vysokou efektivitou (využitelnost okolo 80 % ukládané energie), dobře zvládnutou a relativně jednoduchou technologií a výrobou, s čímž souvisí i dobrá recyklovatelnost. Globálně se uvádí, že až 99 % olověných akumulátorů je recyklováno (v tuzemsku recyklaci zajišťují *Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.*, v roce 2021 činil podíl recyklovaného olova 98,51 %) [1]. Také z těchto důvodů jsou pak akumulátory na bázi olova jedno z nejkonomičtějších řešení v poměru cena výkon.

Největší využití mají v automobilovém průmyslu, staničních systémech a průmyslových aplikacích. Co se automobilového průmyslu týče, jsou startovací baterie zodpovědné za značný podíl poruch vozidel. Prestižní německý autoklub ADAC vede od roku 1967 statistiku poruchovosti aut a v roce 2022 označil selhání startovacích baterií za příčinu 43,2 % všech poruch vozidel. Zároveň již od počátku vedení těchto statistik vycházejí autobaterie jako nejchoulostivější součástka automobilů [2].

Navzdory novějším alternativám je technologii olověných akumulátorů stále věnovaná pozornost díky jejich rozšířenosti a stále prochází inovacemi. Mezinárodní organizace jako ALABC (*Advanced Lead-Acid Consortium*) se zaměřují na výzkum pokročilých technologií olověných akumulátorů, čehož důsledkem jsou například dnešní start-stop technologie v automobilech, hybridní aplikace, nebo zlepšení cyklovatelnosti baterií [3]. Prognózy některých analytických firem (*Avicenne*) nebo také tuzemský vývoj ukazují na stabilní hojné zastoupení akumulátorových technologií na bázi olova i v dalších letech, minimálně tedy v průmyslovém sektoru.

Cílem této práce je prozkoumat aktuální stav technologie olověných akumulátorů. Zhodnotit vliv hlavních degradačních činitelů v souvislosti s různými klimatickými podmínkami. V rámci prováděných měření experimentálně otestovat a vyhodnotit možnost uplatnění diagnostické metody snímání akustické emise.

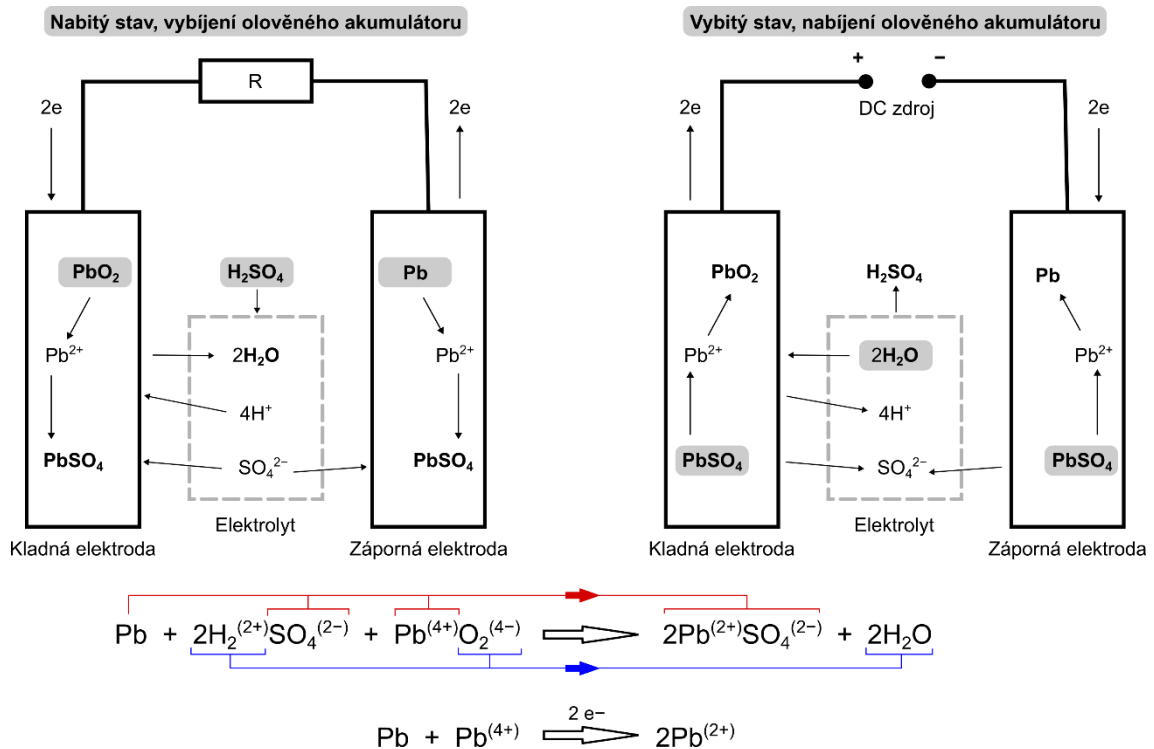
# 1. OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY

Olověný akumulátor je sekundární galvanický článek s elektrodami na bázi olova a elektrolytem v podobě kyseliny sírové. Stejnoseměrný elektrický proud je generován při reversibilní elektrochemické reakci.

Tato kapitola podrobně popisuje princip činnosti, konstrukční řešení, hlavní parametry a specializované typy akumulátorů na bázi olova.

## 1.1 Princip činnosti

Princip činnosti je založen na základě oxidačně-redukčních reakcí, ke kterým dochází mezi použitými materiály elektrod a elektrolytu. Při vybíjení se vazební energie chemická mění na energii elektrickou a při nabíjení naopak, bez ztrát reakční hmoty. Schéma olověného akumulátoru je znázorněno na obrázku 1.1 a podrobněji popsáno v textu níže.



Obrázek 1.1 Schéma nabitého a vybitého stavu a chem. dějů v Pb akumulátoru [4]. Převažující chemické složení elektrod a elektrolytu v daném stavu je zvýrazněno šedě. Celková chemická reakce při přechodu z nabitého do vybitého stavu, a elektrochemická reakce olova, jsou znázorněny pod schématy.

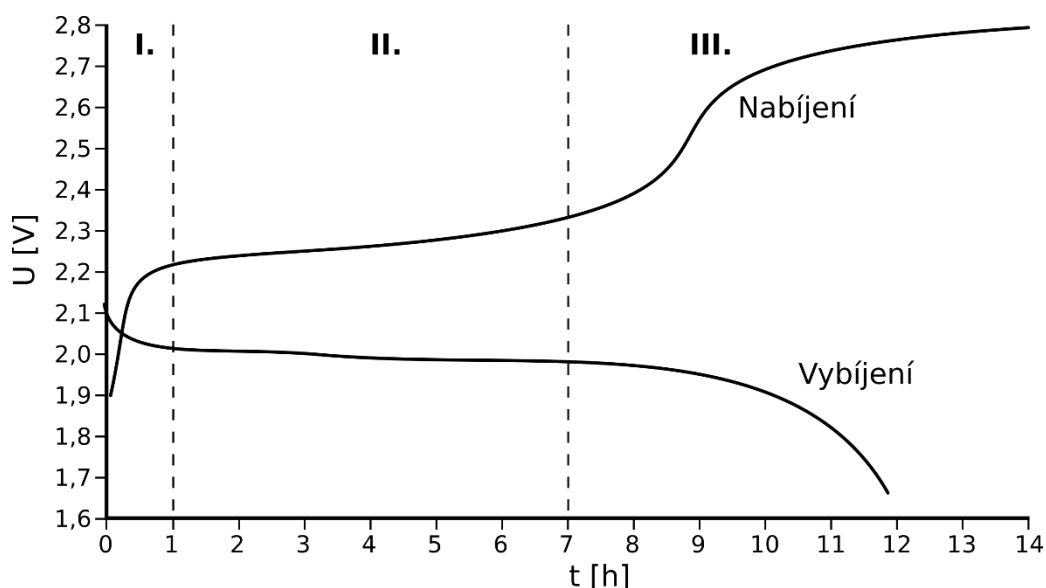
V roztoku kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a destilované vody ( $\text{H}_2\text{O}$ ) vznikají disociované molekuly: anionty ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ) a kationty ( $\text{H}^+$ ). Vložíme-li do tohoto roztoku olověné elektrody, uvolní se z nich olověné kationty ( $\text{Pb}^{2+}$ ) a elektrody získají záporný náboj.

Na povrchu elektrod se začne slučováním kationtů ( $\text{Pb}^{2+}$ ) a aniontů ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) formovat tenká vrstva síranu olovnatého ( $\text{PbSO}_4$ ), a dochází k poklesu koncentrace kyseliny. Rozdíl potenciálů elektrod bude zanedbatelný, stav akumulátoru označujeme za vybitý.

Po připojení elektrod ke zdroji stejnosměrného napětí dochází k elektrolyze a rozpadu vrstvy ( $\text{PbSO}_4$ ). Původně obě neutrálně nabitě elektrody na sebe vážou volné molekuly: anionty ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ) jsou přitahovány ke kladnému pólu a kationty ( $\text{H}^+$ ) k zápornému. Výsledkem je zformovaná záporně nabitá elektroda s vrstvou šedého houbovitého olova ( $\text{Pb}$ ) a kladně nabitá elektroda s vrstvou červenohnědého oxidu olovičitého ( $\text{PbO}_2$ ). V důsledku koncentrace kyseliny v roztoku vzroste. Rozdíl potenciálů elektrod je významný, stav akumulátoru označujeme za nabitý [4].

### 1.1.1 Pracovní cyklus

Pracovní cyklus akumulátoru se skládá z nabíjení a vybíjení (což lze vztahovat i na proces pomalého samovybíjení v nezatíženém klidovém stavu). Během těchto dvou dějů se mění napětí baterie, ale i hustota, objem nebo stav obsažených látek.



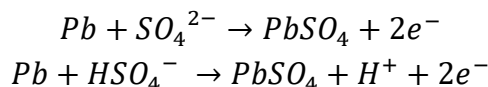
Obrázek 1.2 Vybíjecí a nabíjecí křivky oloveného akumulátoru [5]

Průběh rostoucího napětí při nabíjení (viz obrázek 1.2) lze rozdělit na 3 části.

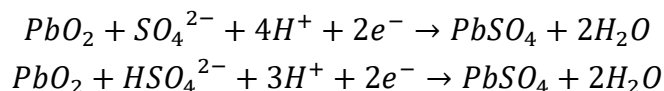
- I. V první části po připojení nabíjecího proudu dochází k přeměně síranu olovnatého a tvorbě kyseliny v pórech olovených desek. Napětí článku roste v rozsahu 1,75 až 2,2 V. Hustota elektrolytu baterie stoupá z  $0,95 \text{ g/cm}^3$  na  $1,15 \text{ g/cm}^3$ .
- II. V druhé části nabíjení je růst napětí pomalý, skoro konstantní. Napětí roste na hodnotu 2,45 V. Hustota elektrolytu baterie stoupá na  $1,25 \text{ g/cm}^3$ .
- III. V třetí části od napětí 2,45 V dochází kromě rozkladu síranu i k elektrolyze vody a plynování. Při hodnotě 2,7 až 2,8 V je síran plně rozložen. Napětí se dále nezvyšuje. Dochází jen k rozkladu vody a dalšímu zahušťování elektrolytu [5] [6].

Reakce při vybíjení (pro nabíjení platí v opačném směru):

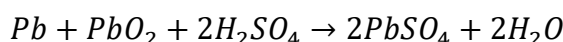
Reakce na záporné elektrodě ( $Pb/PbSO_4$ ):



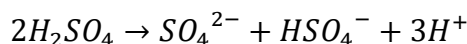
Reakce na kladné elektrodě ( $PbO_2/PbSO_4$ ):



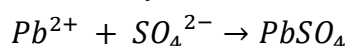
Celková reakce vybíjení (a naopak nabíjení):



Disociace kyseliny sírové na kationty a anionty:



Slučování volných částic na síran olovnatý:



*Objemové změny elektrod* – Při vybíjení se objem elektrod z důvodu chemických přeměn zvětšuje. Při nabíjení se objem zmenšuje. U kladných elektrod je tato změna o 92% při přeměně  $PbO_2$  na  $PbSO_4$ . U záporných elektrod o 164 % při přeměně  $Pb$  na  $PbSO_4$  [7].

*Změny hustoty a koncentrace elektrolytu* – S nárůstem náboje a napětí se zvyšuje i hustota elektrolytu a koncentrace kyseliny (a klesá při poklesu náboje). Tento jev je spolehlivým indikátorem stavu nabití u olovených akumulátorů. Větší hustota elektrolytu je způsobena tvorbou kyseliny sírové při nabíjení, a naopak při vybíjení snížení hustoty spotřebováváním kyseliny a tvorbou vody. V nabitém článku je koncentrace  $H_2SO_4$  28 až 40 % (podle typu akumulátoru, s napětím článku 1,95 - 2,03 V) [5].

S menším poměrem objemu elektrolytu k množství aktivní elektrodové hmoty, roste pokles koncentrace během vybíjení. Ve vybitém článku je koncentrace  $H_2SO_4$  12 až 24 % (podle typu akumulátoru, napětí 2,06 až 2,15 V). Obecně u olovených akumulátorů s tekutým elektrolytem platí, že během vybíjení se objem elektrolytu zmenšuje přibližně o 1 ml na každou vydanou ampérhodinu [5].

*Plynování* – Proces, který nastává téměř na konci nabíjení baterie, když je téměř všechn síran přeměněn. Dochází k vývoji plynů (vodík na záporné elektrodě a kyslík na kladné). Tento bouřlivý jev může způsobit poškození baterie, a proto je konec nabíjecího režimu obvykle omezen hodnotou plynovacího napětí, aby k němu nedocházelo. Zvláště u starých zaplavených akumulátorů se jedná o běžný jev, elektrolýzou rozkládaná voda pak tvoří třaskavou směs kyslíku a vodíku, která je vypouštěna do okolního prostředí (úbytek vody je pak potřeba doplňovat), nebo jsou akumulátory opatřeny pojistnými ventily.

*Izolační účinek* – Při vybíjení, se na elektrodách formuje vrstva nevodivého  $\text{PbSO}_4$  což vede k izolačnímu účinku a umocňuje pokles napětí na konci vybíjení (viz konec vybíjecí křivky v obrázek 1.2). Formování, respektive rozpouštění krystalů síranu je závislé na způsobu a rychlosti vybíjení, respektive nabíjení.

*Změny vnitřního odporu* – Jeho hodnota (v řádu  $\text{m}\Omega$ ) závisí na stavu vodivých aktivních struktur uvnitř baterie (stav elektrod a elektrolytu). Zejména stav pozitivní elektrody, která mívá nižší kapacitu než záporná a v nabitém stavu má vyšší odpor. Vlivem opotřebování se přirozeně vnitřní odpor baterie časem trvale zvětšuje. Běžné proměnlivé chování vnitřního odporu bývá: až dvojnásobný nárůst při vybíjení (izolační efekt, změny v elektrolytu) a nárůst s klesající teplotou (přibližně o 0,4 % za  $^{\circ}\text{C}$ ) [5].

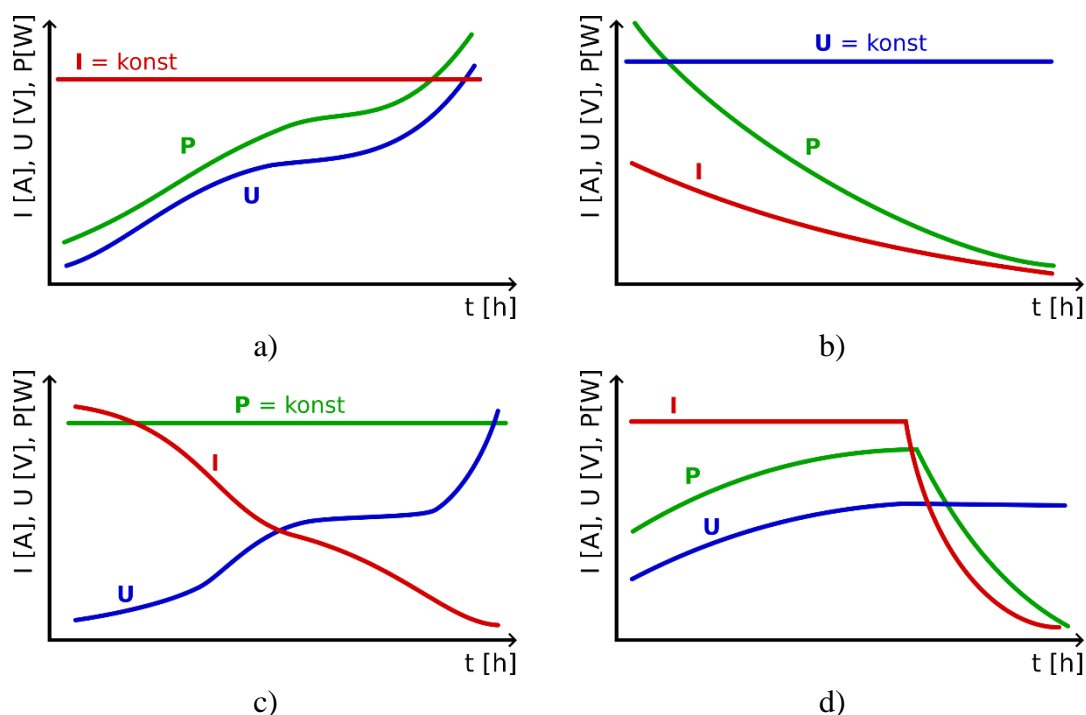
*Samovybíjení* – Nezatížený akumulátor ztrácí 2 až 3 % své kapacity za měsíc (u starších akumulátorů i 30 % za měsíc). To je způsobeno chemickou a termodynamickou nestálostí systému, kdy olovené elektrody prakticky stále pomalu reagují s vodným roztokem. Na záporné elektrodě dochází k uvolňování vodíku, na kladné k uvolňování kyslíku. Oxid olovičitý ( $\text{PbO}_2$ ) reaguje s olovenou mřížkou. Samovybíjení roste s rostoucí koncentrací  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , s rostoucí teplotou a nečistotami z opadané aktivní hmoty, nebo taky vlivem některých příměsí elektrod (antimon, vápník).

### **1.1.2 Režimy nabíjení**

Nabíjecí režimy se liší rychlostí, vhodností pro danou aplikaci a komplexitou spojenou s požadavky na nabíjecí zařízení. Volba vhodného režimu má zásadní vliv na životnost akumulátoru.

*Nabíjení s konstantním proudem* – Pevně zvolena hodnota je dobíjecí proud, obvykle o velikosti jedné desetiny kapacity akumulátoru, napětí na člancích během nabíjení vzroste na 2,4 V/článek.

Tento režim se pro nabíjení olovených akumulátorů příliš nepoužívá, protože může vést k přebíjení. Konec nabíjení se musí počítat z dodaného náboje (výpočet je však jednoduchý) a při překročení napětí 2,45 V (plynovací napětí) dochází k bouřlivému vývoji plynu. Speciálním případem je dlouhodobé dobíjení velmi malým proudem (při skladování nebo ve staničním režimu) pro kompenzování vlivu samovybíjení [8].



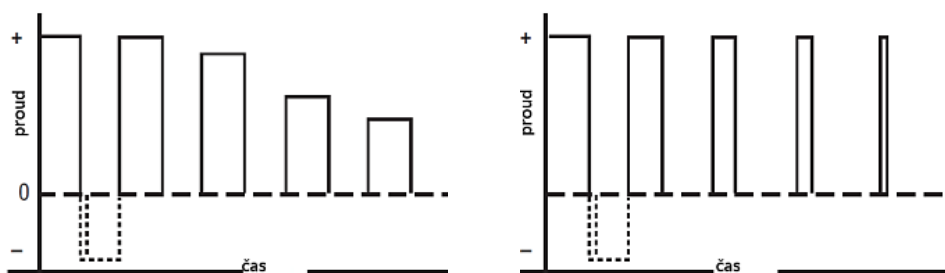
Obrázek 1.3 Režimy nabíjení akumulátorů [9] [5]  
 a) nabíjení s konstantním proudem, b) s konstantním napětím,  
 c) s konstantním výkonem, d) nabíjení s charakteristikou IU.

*Nabíjení s konstantním napětím* – Pevně zvolena hodnota je dobíjecí napětí, obvykle o velikosti 2,35 - 2,45 V na článek (plynovací napětí). Respektive vyšší hodnotu napětí volím pro akumulátory v cyklickém režimu, nebo nižší (i pouhých 2,275V/článek) pro akumulátory trvale dobíjené (*standby režim*). Nabíjecí proud postupně klesá, jeho velikost závisí na hloubce vybití akumulátoru a je proto dobré jej z počátku omezit aby nedošlo k nadměrnému vývinu tepla. Konec nabíjení, respektive plné nabití akumulátoru se projeví ustálením dříve klesající hodnoty dobíjecího proudu na velmi malé hodnotě (okolo 0,01 A u nového akumulátoru). Konečná ustálená hodnota proudu je dána vnitřním odporem akumulátoru a dalšími interními elektrochemickými procesy. Tento nabíjecí režim je vhodný zejména pro kratší rychlonabíjení [9].

*Nabíjení s konstantním výkonem (charakteristika typu W)* – Pevně zvolená hodnota je odebíraný výkon ze zdroje, určený ze součinu proudu a napětí, tak aby velikost počátečního proudu nebyla zbytečně destruktivně vysoká. Nabíjení je realizováno pomocí napěťově měkkého zdroje, což vede k postupnému zvyšování napětí a postupnému klesání proudu, přičemž výkon zůstává konstantní. Tato charakteristika umožňuje poměrně rychlé nabíjení díky vysokým proudům (rychlému dodání náboje) během celého procesu. Jediným problémem je určení konce nabíjení (většinou časově, nebo horní hranicí napětí).

*Nabíjení v kombinovaném režimu (charakteristika IU)* – Kombinovaný režim dobíjení nejprve konstantním proudem a po dosažení určitého napětí (blízké plynovacímu) nebo stupně nabití přejít na nabíjení s konstantním napětím, během něhož dochází k maximálnímu dobití akumulátoru. Konec dobíjení se nastavuje dolní hranicí, na kterou má poklesnout proud, nebo vypočteným množstvím celkové dodané kapacity v Ah, respektive náboje (většinou hodnota okolo 107%) [5].

*Pulzní nabíjení* – Nabíjení probíhá pomocí proudových pulzů, které mohou být kladné i záporné (vybíjecí pulzy mají velikosti 1/10 nabíjecího proudu a pomáhají desulfataci). Pulzní režim umožňuje vyšší hodnoty proudu (způsobuje nižší plynování), signál může být dále upravován co se velikosti nebo délky pulzů týče (viz obrázek 1.4). Může být zvolena konstantní hodnota proudu nebo napětí. Účinnosti metody dosahuje až 98 % oproti konvenčnímu nabíjení s účinností 85-80 %, a proces nabíjení je také rychlejší [10].



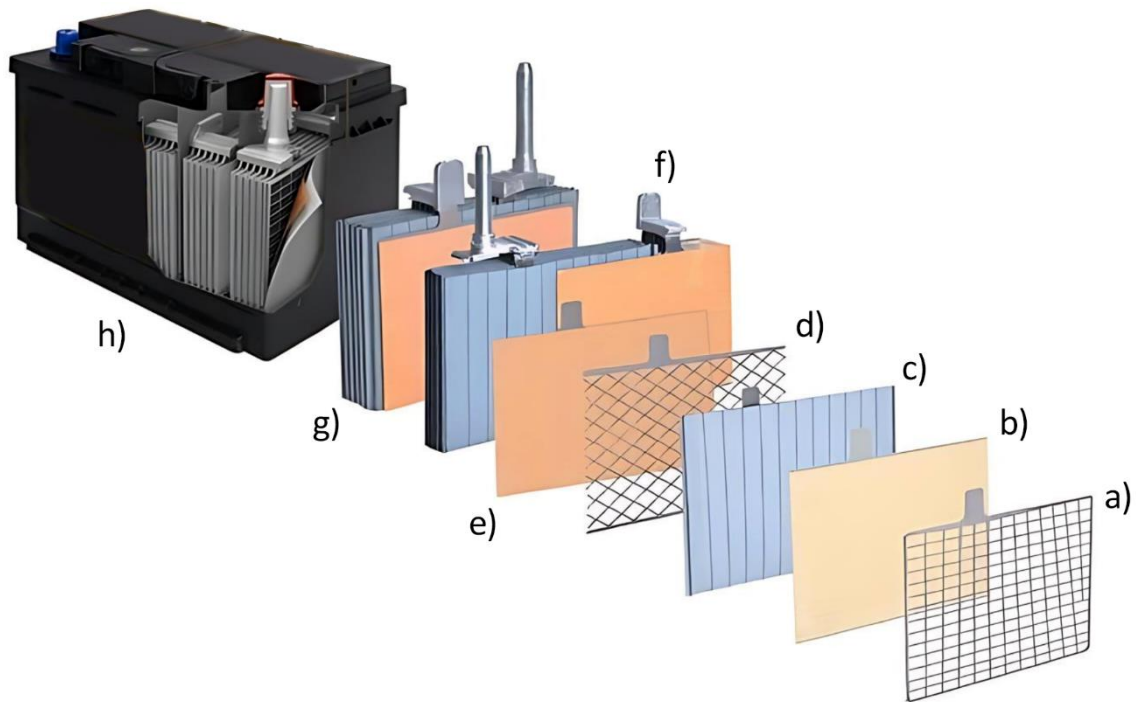
Obrázek 1.4 Signál pulzního nabíjení, modulace velikosti a šířky pulzů [10]

*Formace elektrod* – Jedná se o první nabíjení elektrod, kdy dochází teprve k formování a vzniku stabilní aktivní hmoty na elektrodách, před uvedením nového akumulátoru do provozu.

Na olověných mřížkách je nanесena pasta (tzv. olověný prach) – směs oxidů olova a malé množství čistého olova, nabíjení probíhá v roztoku kyseliny sírové. Výsledkem je vrstva oxidu olovičitého, který se tvoří na povrchu elektrody [5].

## 1.2 Konstrukce

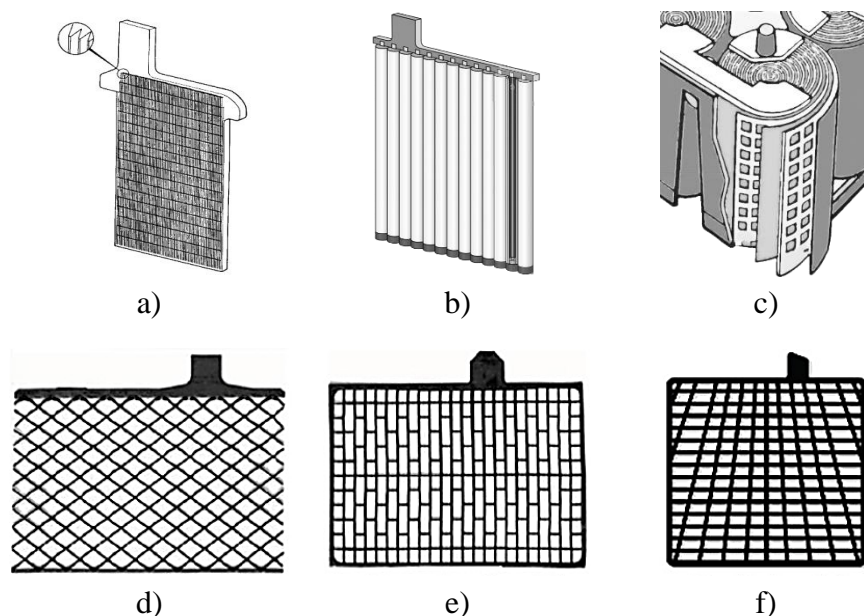
Konstrukční základ olověných akumulátorů vyplývá již z předchozí kapitoly popisující princip funkce. Tři hlavní komponenty tvořící jeden článek jsou 2 elektrody (kladná, záporná) a elektrolyt. Články jsou sériově spojeny, čímž je dosaženo požadovaného vyššího napětí na výstupních svorkách celé baterie (paralelní zapojení článků by mělo za následek zvýšení proudů a kapacity akumulátoru).



Obrázek 1.5 Schéma konstrukce konvenčního olověného akumulátoru [11]  
a) mřížka kladné elektrody, b) mřížka s aktivním materiálem,  
c) separátor, d) mřížka záporné elektrody, e) mřížka s aktivním materiálem, f) praporec kolektoru, g) jeden celý článek, h) kryt.

### 1.2.1 Elektrody

Elektrody jsou nejzatěžovanější částí olověných akumulátorů a omezují tak životnost celku. Zejména kladné elektrody, které jsou chemicky více namáhané a mají tak až 3x kratší životnost než záporné. Existují různé typy elektrod, které lze mnohdy i vzájemně kombinovat. Kladné bývají konstruovány jako Plantého, pastované nebo trubkové elektrody. Záporné elektrody bývají konstrukčně méně rozmanité, mohou být pastované nebo mít mřížky lité nebo tažené z olověného plechu [12].



Obrázek 1.6 Různé provedení elektrod olověných akumulátorů  
 a) Plantého velkopovrchová elektroda [3], b) trubicová [13],  
 c) spirálová [14], d) mřížková technologii expandované desky,  
 e) ražená mřížka, f) optimalizovaná radiální mřížka pro lepší svod náboje [15].

*Velkopovrchové Plantého elektrody* – odlévány z čistého olova. Tloušťka 7 - 12 mm. Povrch zvětšen až desetinásobně drážkováním. Aktivní hmota na povrchu se vytváří při výrobě elektrochemickou oxidací s přísadami oxidačních prostředků (často chlorid draselný  $KClO_4$ ). Z důvodu robustnosti těchto elektrod mají dlouhou životnost, dobře odolávají oxidaci  $PbO_2$ . Nevýhodou je větší objem, hmotnost, cena a nižší mechanická odolnost [16].

*Trubicové elektrody* – olověná sběrnice má tvar hřebene, jehož hroty jsou vsunuty do řady trubic ("battery tubular bag"). Tloušťka hrotů hřebene ovlivňuje vnitřní odpor a životnost baterie. Trubice obsahují tkaniny (skleněná vlákna, terylen) nasáklé elektrolytem. Tato konstrukce zabraňuje ztrátám aktivní hmoty a elektrolytu, mechanicky zpevňuje baterii, životnost ovlivňuje hlavně korozní odolnost olova [16] [17].

*Spirálové elektrody* – záporná a kladná elektroda se separátorem je stočena do ruličky ("spirály"). Tato konstrukce dobře odolává cyklickému zatěžování a byla vyvinuta speciálně pro využití v elektromobilním průmyslu.

*Mřížkové elektrody pastované* – základem je kovová nosná mřížka z olověné slitiny. Slouží jako mechanická výztuž a podklad pro nanášenou aktivní hmotu, a zároveň plní funkci sběrače proudu. Mřížka kladné elektrody musí být odolná proti korozi.

Mřížky pro polotrakční (hybridní) použití a cyklické namáhání se mohou vyrábět jako lité. Častěji se jedná o mřížky vyráběné technologií expandované desky (olověný pás nasekaný na válcových stolicích s následným zalisováním aktivní hmoty a rozstříhán na jednotlivé elektrody), které ale nemají obvodový rámeček, jsou měkké a mohou mít ostré hrany s rizikem proražení separátoru. Poslední variantou jsou mřížky vyráběné technologií lisované desky, ty jsou vyraženy pod lisem i s obvodovým rámečkem, mají dobrou mechanickou odolnost a optimalizovaný tvar pro svod elektrického náboje.

Pro výrobu mřížek elektrod jsou používány slitiny olova (čisté olovo je mechanicky nevhodné, měkké) a taky se používají kombinace elektrod s různým složením (aby kladná elektroda byla odolnější vůči korozi). Slitiny s vápníkem (Pb-Ca), nebo dříve s antimonem (Pb-Sb), s přísadami cínu a další (Cd, Se, Al). Vápník zlepšuje mechanické vlastnosti mřížky, za cenu větší náchylnosti ke korozi (neumožňuje cyklický provoz). Hliník naopak přispívá k redukci ztrát vápníku při výrobě slitiny. Cín zlepšuje mechanické vlastnosti a odolnost vůči korozi, nevýhodou je relativně vysoká cena. Modernější modely Ca-Ca mají hodnotu samovybití okolo 0,3% za den, starších Pb-Sb okolo 1% za den [6].

Jako aktivní materiál pro pastování mřížkových elektrod se používá oxid olovnatý  $PbO$ , který je nanesen na mřížku a následně elektrochemicky přeměněn na oxid olovičitý  $PbO_2$  na kladné elektrodě a na olovo  $Pb$  na záporné elektrodě.

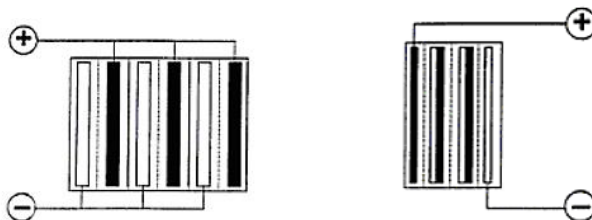
Celkové složení pasty zahrnuje: olovený prach  $PbO$  (84 %),  $H_2SO_4$  (5 %), vodu (9 %) a další příměsi, jako jsou borosilikáty a vanisperze. V některých bateriích pro kladné elektrody se přidává aditivum červeného olova  $Pb_3O_4$  (kombinace  $2PbO$  a  $PbO_2$ ) ke zlepšení vodivosti a usnadnění elektrochemické tvorby  $PbO_2$ . Do záporné aktivní hmoty se navíc přidávají expandéry (síran barnatý) a uhlík [18].

Pro dosažení kapacity 1 Ah je potřeba přibližně 36 g aktivní hmoty elektrody. Kapacita akumulátoru je přímo úměrná ploše elektrod, respektive množství činné hmoty účastnící se vratné chemické přeměny.

Maximalizace reakční plochy zajišťuje, kromě konstrukčních řešení, porézní struktura aktivní hmoty. Elektrody v nabitěm stavu mají pórovitost asi 50% s velikostí pórů kolem 1  $\mu m$  na kladné elektrodě a kolem 10  $\mu m$  na záporné. Pórovitost s vybíjením klesá, jelikož dochází k přeměně reakční hmoty a k vyplnění pórů krystaly  $PbSO_4$  [7].

*Bipolární elektrody* (viz obrázek 1.7) – mají výrazně menší vnitřní odpor a homogenní proudovou hustotu oproti monopolárním typům. Odpadá nutnost kovové mřížky, pokud proud protéká bipolárním systémem z jedné strany na druhou. Při konstrukci lze použít vyšší tlak, což zlepšuje životnost a vlastnosti baterie, ale vyžaduje užití speciálních separátorů. Bipolární elektrody obsahují aktivní hmotu s opačnými náboji na obou stranách. Tyto elektrody jsou spojeny do série, kde kladná aktivní hmota jedné elektrody je propojena s negativní aktivní hmotou sousední elektrody. Tím vytvoří samostatný

článek spolu s elektrolytem. Je klíčové, aby elektrolyt mezi články zůstal izolován, aby nedošlo ke zkratu mezi nimi. Toho je dosaženo pomocí vázání elektrolytu v separátorech ze skelných vláken. Na rozdíl od tradičních akumulátorů se v tomto případě kapacita s počtem bipolárních elektrod nemění, a napětí baterie odpovídá počtu článků vytvořených pomocí těchto bipolárních elektrod [3].



Obrázek 1.7 Konstrukce monopolárního (vlevo) a bipolárního článku (vpravo) [19]

### 1.2.2 Elektrolyt

Roztok přenášející elektrický proud pomocí rozpuštěných iontových sloučenin. V olovnatých bateriích se používá destilovanou vodou zředěná kyselina sírová  $H_2SO_4$  :

- Olejnatá čirá kapalina, mísitelná s vodou, pohlcuje vodní páry, silně dehydratační (zuhelnaťuje organické látky) a oxidační. Při zředění ztrácí oxidační schopnost. Velmi reaktivní, reaguje s neušlechtilými kovy za vzniku síranů a vodíku.

Elektrolyt bývá tekutý s ponořenými elektrodami. Pro správnou funkci je důležité, aby jeho hladina nepoklesla pod úroveň horních okrajů elektrod. U akumulátorů se zaplavenými elektrodami jej lze doplňovat destilovanou vodou (samotná složka kyseliny sírové se odparem neztrácí). Elektrolyt může být taky imobilizován (u akumulátorů s ventily VRLA) do gelové formy nebo absorbován v separátorech.

Koncentrace roztoku má přibližně 35 - 37 % objemu u plně nabitého akumulátoru. Úpravou hustoty roztoku  $H_2SO_4$  (obvykle  $1,24 \text{ g/cm}^3$  až  $1,28 \text{ g/cm}^3$ ) lze výrazně ovlivnit kapacitu a životnost baterie. Vyšší výchozí koncentrace elektrolytu zlepšuje měrné parametry a snižuje riziko zamrznání při nízkých teplotách. Nicméně příliš velká koncentrace kyseliny negativně ovlivňuje životnost akumulátoru v cyklech, zhoršuje pasivaci elektrod (zesílení samovybíjení a sulfataci) [20] [6].

### 1.2.3 Separátory

Separátory oddělují elektrody a zabraňují tak zkratu. Mohou přispívat k mechanické pevnosti soustavy. Zlepšují kontakt aktivní hmoty a elektrolytu, pro který jsou separátory prostupné.

Musí splňovat požadavky průchodnosti pro ionty (aniont síranový  $SO_4^{2-}$ , aniont hydrogensíranový  $HSO_4^-$ , kationt vodíku  $H^+$ ) a zároveň neprůchodné pro kovy a částice aktivní hmoty obou elektrod. Materiál separátoru musí být také odolný vůči agresivnímu elektrolytu a dobře stlačitelný (přítlak redukuje odpadávání aktivní hmoty z elektrod).

Plošné separátory bývají ve formě listů, které přesahují svými rozměry elektrody, aby nemohlo dojít ke zkratu v případě posunu. Zároveň na straně přiložené ke kladné elektrodě bývá svislé žebrování, pro vytvoření prostoru na odpadávání degradované aktivní hmoty a kyslíku. Nebo mívají formu obálek okolo kladných elektrod, kdy uvolněné částice aktivní hmoty zůstávají opadané na dně obálky, a pouzdro akumulátoru nepotřebuje kalový prostor.

Běžně jsou využívány materiály:

- *Separátory papírové*. Přírodní. Vyráběny z vláken celulózy, impregnované fenolformaldehydovou pryskyřicí pro zvýšení jejich odolnosti vůči chemickým vlivům. Tyto separátory mají nízký elektrický odpor a vynikající schopnost propouštět ionty.
- *Separátory mikroporézní*. Syntetické. Vyráběny z pryže, polyvinylchloridu (PVC) nebo polyethylenu (PE). Díky velmi drobným pórům ve struktuře těchto separátorů je zabráněno průchodu kovových částic a aktivní hmoty mezi jednotlivými elektrodami. Tyto separátory mají dlouhou životnost.
- *Separátory ze skelných vláken*. Syntetické. Vyráběny ze skelných vláken (borosilikátové sklo). Používány v AGM akumulátorech (viz další kapitola), kde obsahují nasáklý elektrolyt. Tyto separátory mají dobrou stlačitelnost (dobře odolávají objemovým změnám elektrod), dobrou smáčivost a pórovitost.

#### 1.2.4 Kryt akumulátoru a jeho bezpečnostní a provozní prvky

Nádoba akumulátoru musí splňovat dostatečné izolační požadavky, chemické, a mechanické. Aby nedocházelo k vybíjení baterie nežádoucím vodivým stykem vnitřní konstrukce s vnějším prostředím. Aby materiál nádoby nereagoval s agresivní kyselinou sírovou a negativně neovlivňoval vnitřní děje. A aby splňoval mechanické pevnostní nároky na udržení hmotnosti vnitřní části baterie, bezpečnosti vůči proražení, tvorbě prasklin, nebo vůči namáhání při vnitřním nárůstu tlaku.

Používány jsou materiály jako polypropylen (PP), kopolymer polypropylenu a polyetylenu (PPE), akrylostyrenová pryskyřice (AS), akrylová pryskyřice a butadienová pryž (ABS), nebo také PVC atd.

Pro vizuální kontrolu stavu elektrolytu u údržbových akumulátorů může být nádoba vyrobena z průhledného materiálu. Kryt mívá nejčastěji provedení [21]:

- *Kryt akumulátoru s uzavřenými články*. Každý z článků je opatřen víčky s malým otvorem pro uvolňování plynů, které vznikají během provozu akumulátoru. Kvůli otvoru v uzávěru nelze akumulátor umístit do libovolné pracovní polohy. Tento typ akumulátoru je obslužný, vyžaduje pravidelné doplňování destilované vody.
- *Kryt akumulátoru s VRLA (Valve Regulated Lead Acid batteries)*. Akumulátorová nádoba je vybavena ventilem, který odpustí přetlak plynů, pokud přesáhne stanovenou hodnotu. Verze se zátkami i bez zátek. U verzí se zátkami je nutné pravidelně doplňovat destilovanou vodu, zatímco u verzí bez zátek se předpokládá, že původní

elektrolyt vydrží po celou dobu životnosti akumulátoru. Akumulátor lze umístit do libovolné pracovní polohy.

- *Kryt akumulátoru hermeticky uzavřený.* Je plně uzavřen, takže únik elektrolytu nebo plynů z akumulátorové nádoby je možný pouze v případě, poškození. Tyto akumulátory jsou schopny fungovat v jakékoli poloze [22].

### 1.3 Parametry

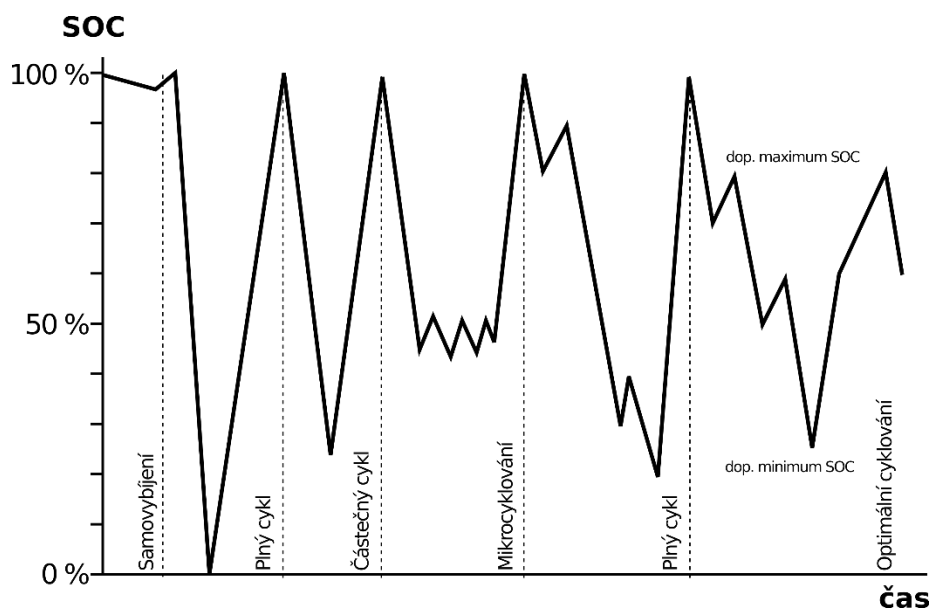
U akumulátorů jsou pro jejich aplikaci a srovnání důležité zejména následující parametry popisující jejich vlastnosti a chování [23] [24].

- *Jmenovité napětí  $U_0$   $U_Z$*  – popisuje svorkové napětí. Bez zátěže je rovno elektromotorickému napětí (tj. napětí naprázdno). Se zátěží se sníží vlivem vnitřního odporu baterie, respektive je závislé na proudovém zatížení.  
Hodnota jmenovitého napětí jednoho nabitého článku olověné baterie je přibližně 2,12 V, hluboce vybitého 1,75 V (při malých proudech lze vybitet i více ale riskujeme poškození). Sériovým řazením pak vzniká baterie s pracovním napětím o standardizované hodnotě 6 V a dalšími násobnými hodnotami (12 V, 24 V, 32 V).
- *Pracovní napětí* – definováno jako průměrná aritmetická hodnota v daném čase.
- *Nejvyšší a nejnižší povolené napětí  $U_{Max}$   $U_{Min}$*  – jedná se o hodnoty odpovídající stavu úplně nabitě, nebo úplně vybité baterie. Překročení těchto hodnot vede k nevratnému poškození.
- *Doporučená hloubka vybití* – výrobcem doporučená optimální minimální hodnota napětí, na kterou lze baterii vybitet pro co největší cyklickou životnost. Taky udávána v procentech DOD (*depth of discharge*).
- *Jmenovitá kapacita  $C_n$*  – (taky nominální kapacita) je zaručená kapacita výrobcem za stanovených podmínek jelikož je závislá na proudovém zatížení a teplotě (obvykle zatížení pro 10 nebo 20 hodin neustálého provozu při 20 °C). Udává velikost elektrického náboje uloženého v akumulátoru (v Ah, nebo mAh). Reálnou kapacitní výtěžnost baterie může ovlivnit ale také hustota elektrolytu, způsob vybíjení atd. Vlivem opotřebování se reálná efektivní kapacita  $C_e$  akumulátoru časem snižuje.
- *Proudová zatížitelnost  $C$*  – (taky nabíjecí a vybíjecí proud, nebo C-rate) vychází z poměru proudu (v A) a kapacity článku (v Ah). Vyjadřuje násobné množství proudu, který lze odebrat za daný čas. Alternativní značení je pak C2 pro 0,5 C, nebo C10 pro 0,1 C apod. kdy zápis C10 čteme jako desetihodinový proud. Tedy pro baterii o kapacitě 20 Ah znamená 1 C vybíjení proudem 20 A. Uvádí se také další hodnoty parametru C:

- *Maximální proudová zátížitelnost*  $C_{konst}$  – značí maximální proud (v A), který je baterie schopna souvisle dodávat, aniž by došlo k jejímu poškození.
- *Maximální proudová přetížitelnost*  $C_{max}$  – značí maximální krátkodobou proudovou špičku (v A), kterou je možno baterii krátkodobě přetížit (obvykle 10 až 30 sekund), aniž by došlo k jejímu poškození.
- *Doplňková optimální hodnota*  $C_{opt}$  – značí nejvyšší optimální hodnotu proudu, při které dokáže baterie dodat maximum energie ze své nominální kapacity (při pokojové teplotě).
- *Vnitřní odpor*  $R_i$  – u ideálního akumulátoru je nulový, takže akumulátor dokáže dodat jakkoliv vysoký proud bez poklesu jeho svorkového napětí (potřebné například při startování vozidla). U reálného akumulátoru je hodnota vnitřního odporu v řádu 0,001  $\Omega$ . Zároveň s nižším vnitřním odporem jsou nižší i vnitřní ztráty a degradační děje vývinem joulova tepla. Závisí na hustotě a teplotě elektrolytu. Při nabíjení se vnitřní odpor snižuje, při vybíjení se zvyšuje [25] [9].
- *Samovybití* – vyjadřuje procentuální úbytek napětí za den v nezátíženém stavu, z důvodu omezené schopnosti akumulátoru si trvale udržovat nabitý náboj.
- *Energetická hustota* – označuje množství energie, které lze uložit v daném objemu ("objemová") nebo hmotnosti baterie ("gravimetrická"). Obvykle se měří ve watthodinách na litr (Wh/L) nebo watthodinách na kilogram (Wh/kg).
- *Životnost* (v počtu cyklů, v měsících či letech) – počet cyklů úplného nabití a vybití, než vlivem opotřebení klesne kapacita baterie na určitou procentuální hodnotu původní nominální kapacity a je doporučena výměna (většinou pokles na 80 %).
- *Polarita baterie* – popisuje, na kterou svorku jsou vyvedeny záporné (označen černě), nebo kladné elektrody (označen červeně, většinou vpravo) při pohledu na baterii orientovanou elektrodami blíže k člověku.
- Dále pak: rozměry, hmotnost, pracovní teplota a její rozsah  $\vartheta_{Max,Min}$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], tolerance přebíjení a hlubokého vybití, počet a konfigurace článku paralelní ( $NoCP$  [-]) nebo sériová ( $NoCS$  [-]), nabíjecí a vybíjecí křivky pro konkrétní model, cena za 1 kWh nebo za 1 cyklus, skladovatelnost.

### 1.3.1 Cyklus

Za jeden cyklus je považováno jedno vybití a opětovné nabití baterie. Přitom můžeme rozlišovat různé typy cyklů, v závislosti na hloubce vybití viz obrázek 1.8. Nej přesněji lze tedy cykly počítat jako kumulativní hodnotu celkového dobíjení a vybití za celou dobu života baterie. Takovýto monitoring je však technicky problematický a v praxi se zavádí různá zjednodušení (například zaznamenávání vybití pod 80 % kapacity) [26].



Obrázek 1.8 Typy cyklů [26]

### 1.3.2 Stav nabití State of Charge (SoC) a hloubka vybití Deep of Discharge (DoD)

Stav nabití popisuje aktuální podíl nabitě energie k celkové kapacitě baterie. Platí vztah  $SoC = 100 - DoD$  (%). Problematické bývá stanovení 100 % SoC, pokud je počítáno s katalogovou nominální kapacitou, vlivem stárnutí se však reálná kapacita snižuje a výpočet pak neodpovídá realitě. Zároveň se stárnutím akumulátorů se zvyšuje jeho vnitřní odpor a pokles napětí je více závislý na okamžité proudové zátěži, takže hodnota SoC tak zdánlivě kolísá namísto postupného stabilního poklesu.

Za škodlivé se obecně považuje hluboké vybití blízké 0 % SoC, tedy na spodní hranici provozního napětí, a to obzvláště pokud je tento stav déletrvající [26].

### 1.3.3 Stav života State of Health (SoH)

Hodnota vyjadřující poměr aktuální reálné kapacity k nominální. Tedy pro nový akumulátor by mělo být hodnota SoH rovna 1. Problémové při výpočtu SoH je opět určení reálné kapacity. Při typické vybití zkoušce C20 (podrobněji v kapitole věnující se zkouškám) krátkodobě vzroste vnitřní odpor, což se navenek projeví jako zdánlivé snížení reálné kapacity [26].

## 1.4 Typy olověných akumulátorů

Podle použití rozlišujeme olověné akumulátory staniční, trakční a startovací.

- *Staniční* – přizpůsobeny pro dlouhodobé udržování náboje a neustálé mělké dobíjení, slouží jako záložní zdroje v případě výpadku elektřiny. Jinak nejsou téměř nikdy vybíjeny, a v systému jsou stále udržovány na maximální kapacitě (napětí na článku až 2,28 V). Důraz bývá kladen na jejich spolehlivost v konkrétní aplikaci (extrémní výkyvy teplot, neventilované prostory serverů apod.) [22].
- *Trakční* – přizpůsobeny pro cyklické hluboké vybíjení a nabíjení v průmyslových aplikacích a pohonu elektrických vozidel (EV).
- *Startovací* – někdy označovány jako SLI (*Starting, Lighting, Ignition*) přizpůsobeny pro krátkodobé dodání velkého množství elektrické energie při startování motorů (stovky ampér). Toho je dosaženo velkým množstvím tenkých elektrod. Důležitý je co nejmenší vnitřní odpor baterie. Po nastartování je odběr proudu malý (palubní elektronika) a baterie je dobíjena chodem motoru, takže se při běžném provozu nachází téměř stále v plně nabitěm stavu [3].

Můžeme se setkat i s dalšími označení akumulátorů pro specifické použití, jako třeba hybridní akumulátory pro HEV (*Hybrid Electric Vehicle*). Různým aplikacím pak vyhovují různá technologická a konstrukční řešení, ty lze dále rozlišovat na olověné akumulátory údržbové a bezúdržbové, nebo podle formy elektrolytu.

### 1.4.1 Akumulátory se zaplavenými elektrodami (konvenční SLI a EFB)

Konvenční typ olověné kyselinové baterie s mřížkovými elektrodami ze slitin olova ponořené v tekutém elektrolytu. Sestava střídavých kladných a záporných elektrod, proložených separátory tvoří jeden článek. Články jsou v nádobě uloženy často odděleně, propojeny do série na kladný a záporný výstup baterie. A opatřeny bezpečnostními ventily a zátky pro kontrolu a doplňování elektrolytu. Pokud nejsou elektrody kompletně zaplaveny, odhalený povrch elektrod degraduje. U starých baterií dochází k odparu elektrolytu a je potřeba jej proto pravidelně doplňovat destilovanou vodou. Většina dnešních baterií jsou však takřka bezúdržbové [27].

Existují dva typy distribuce. Akumulátory jsou dodány buď již naplněné elektrolytem a nabitě. Nebo je elektrolyt dodán zvlášť a před prvním použitím baterie se musí nejprve naplnit a řádně nabít (dojde k naformátování polarity elektrod). Výhoda této druhé varianty distribuce je takřka neomezená bezúdržbová skladovatelnost. Pokud jsou akumulátory již naplněné, je potřeba je při skladování pravidelně dobíjet a nevyhnutelná je pomalá degradace. Využití mají konvenční akumulátory hlavně jako startovací baterie motorů. Díky automobilovému průmyslu se jedná o jeden z nejběžnějších typů baterií [27].

EFB je označení pro zesílenou zaplavenou baterii (*Enhanced Flooded Battery*). Na elektrody je použito více olova a více aktivní hmoty s upravenou strukturou. Desky jsou jako u konvenčního typu baterie izolovány mikroporézním separátorem, navíc

je ale mezi deskou a separátorem polyesterový mul pro lepší stabilizaci aktivního materiálu desek což zlepšuje životnost. Zvládají větší počet nabíjecích cyklů, mají lepší odolnost vůči částečnému a hlubokému vybíjení (uvádí se více než 2x zlepšení ve srovnání s konvenčním typem). Využívají se jako startovací baterie motorů (často pro start-stop) a v systémech s částečným cyklickým zatížením kde je potřeba vysoký výkon. Jsou levnější alternativa k AGM bateriím [27].

#### **1.4.2 Akumulátory s absorbním skelným rouchem (VRLA AGM)**

AGM jsou bezúdržbové baterie (bez nutnosti měnit elektrolyt) s absorpčním skelným rouchem (*Absorbed Glass Mat*) dotovaný bórem. Elektrolyt je vázán v separátorech ze skelných vláken, jinak je jejich struktura podobná jako u baterií s mokkými články.

Toto řešení zvětšuje vnitřní reakční kontaktní plochu, což zlepšuje výstupní výkon a zlepšuje mechanické vlastnosti baterie (stabilizace aktivního materiálu, odolnost proti vytečení). Kromě deskových elektrod mohou být i v provedení se spirálovými elektrodami (tyto nepotřebují legované olovo z důvodu pevnější konstrukce).

AGM separátory mají vynikající iontovou vodivost, umožňující průnik plynů a účinnou rekombinaci kyslíku a vodíku (tzv. kyslíkový cyklus). Proto můžou být hermeticky uzavřeny a nedochází ke ztrátám vody. Proti případnému přetlaku jsou jednotlivé články opatřeny pojistnými ventily VRLA. [9]

Jsou citlivé na přebíjení, limitované plynovacím napětím, při překročení dochází rychle k degradaci celé baterie. Proto potřebují i speciální nabíječky, na kterých bývá uvedeno, jestli jsou vhodné pro AGM a gelové baterie.

Hlavní vlastnosti jsou vysoký výkon, velká cyklická životnost (až 3x vyšší oproti konvenčním SLI), mechanická odolnost vůči vibracím, a nezávislé na poloze (nehrozí vytečení elektrolytu). Využití je univerzální (start-stop systémy, vozidla s brzdou rekuperací, elektromobily s velkým počtem spotřebičů), často motocykly, v terénních aplikacích nebo prémiové vozy [28].

#### **1.4.3 Akumulátory s gelovým elektrolytem (VRLA)**

Gelové bezúdržbové baterie mají opět podobnou konstrukci jako předchozí modely. Liší se od nich skupenstvím elektrolytu, který se zde nachází v gelové podobě (suspenze vzniklá jemným prachem oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$ ).

Toto řešení přináší nízké opotřebování elektrod a vysokou životnost i při silném cyklickém zatěžování. Gel snižuje citlivost na vyšší provozní teploty (lepší rozložení vnitřního tepla, snížení tepelné degradace), zabraňuje stratifikaci elektrolytu a zlepšuje mechanickou odolnost baterie (odolnost proti vibracím, nezávislost na poloze). Mají vyšší kapacitu, při snížené hmotnosti a nízkou hladinu samovybíjení. Kryt baterie je podobně jako u AGM baterií hermeticky uzavřen s pojistnými ventily VRLA.

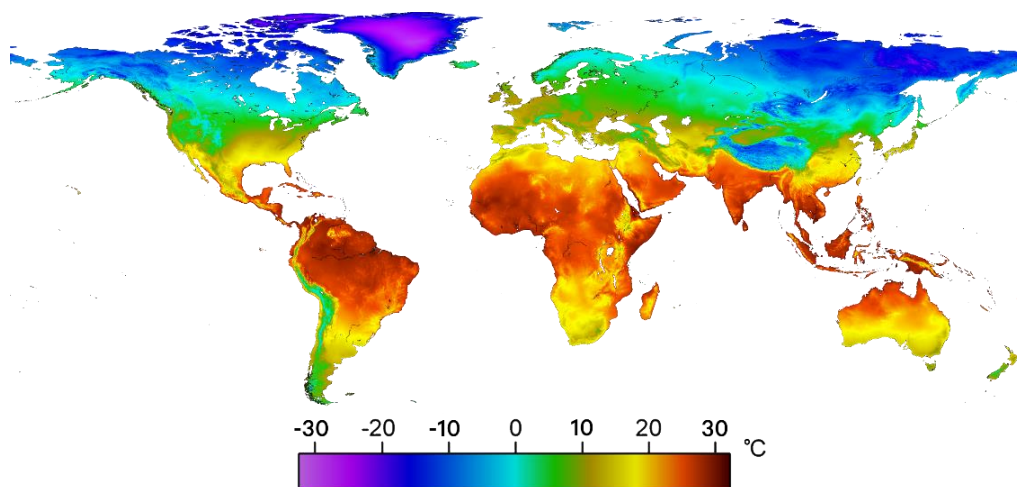
Jsou náchylnější vůči nižším teplotám a z důvodu vyššího vnitřního odporu se nehodí, jako startovací baterie. Využití mají hlavně jako napájecí staniční baterie [18].

## 2. KLIMATICKÉ VLIVY A DEGRADACE

Činnost obecně všech galvanických článků je silně závislá na teplotě, která tlumí, nebo akceleruje vnitřní elektrochemické děje. Klimatické podmínky, ve kterých je akumulátor používán, by proto měly být vždy brány v úvahu při jeho výběru pro danou aplikaci a faktory jako je teplota okolí nebo vlhkosti by neměly být přehlíženy. Zejména někteří výrobci autobaterií přímo uvádějí, jak mají být jejich výrobky v daném období servisovány a jaké potřebují provozní podmínky [29].

- *Údržba na jaře a v létě* – V případě bezúdržbových baterií se doporučuje každé 3 měsíce změřit svorkové napětí. V případě hodnoty 12,5 V a nižší, baterii dobít. V případě baterií s možností kontroly elektrolytu se kontroluje navíc jeho hustota a hladina. Hustota by měla být  $1,28 \text{ g/cm}^3 \pm 1 \text{ g/cm}^3$ . Hladina by měla dosahovat asi 1,5 cm nad elektrody, případně elektrolyt doplnit destilovanou vodou [29].
- *Údržba na podzim a v zimě* – V chladnějším období (a zejména při silných mrazech) by měla být frekvence kontroly napětí autobaterie vyšší (asi 1 měsíčně). Dále se doporučuje občas čistit svorky baterie teplou vodou a po vysušení je potřít technickou vazelínou. [29].

Zvýšená teplota a humidita prostředí často akcelerují stárnutí a degradační děje. Olověné akumulátory jsou světově nejrozšířenější druh akumulátorů a využívají se v podmínkách s teplotami pod bodem mrazu i v tropických lokalitách se stabilní teplotou kolem 40 °C. Průměrná roční teplota v různých částech světa je znázorněna na obrázku 2.1, přičemž se teplotní průměr mění  $\pm 15 \text{ °C}$  v závislosti na letním nebo zimním období. Problematické může být taky proměnlivé teplotní působení při exportu na velké vzdálenosti. Dále proto budou více rozebrány související degradační děje.



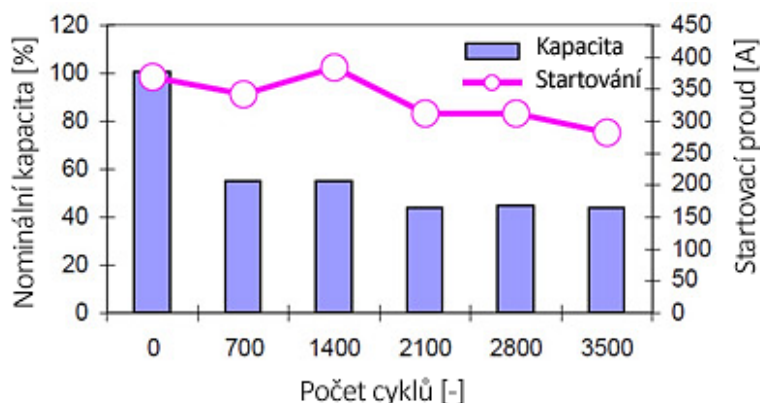
Obrázek 2.1 Průměrná roční teplota v různých částech světa [30]

## 2.1 Stárnutí a degrační děje

Stárnutí a degrační procesy jsou nevyhnutelnou součástí životního cyklu olověných akumulátorů ovlivňující jejich dlouhodobou spolehlivost a výkonnost.

Přirozeným opotřebením dochází k postupnému snižování maximální kapacity baterie. Kromě aktivní části (nabitá i dostupná vybitá), se časem objeví a začne zvětšovat neaktivní část (nedostupná vybitá). Procesem stárnutí a degračními ději se tato nepoužitelná část neustále zvětšuje, při běžném přirozeném procesu téměř lineárně. Přitom platí, že hluboké vybíjení opotřebává baterie více než častější částečné dobíjení, byť přílišné mikrocyklování představuje také prokazatelně větší zátěž urychlující degradaci baterie [31].

Start-stop automobilní systémy častým částečným vybíjením zatěžují akumulátor až 2000 mikrocykly ročně. Důsledkem je pak pokles kapacity na hodnotu okolo 60 % již po dvou letech používání. Měření realizované společností Cadex 2010 (viz obrázek 2.2) ukazuje viditelný pokles kapacity na 50% po 700 mikrocyklech, zatímco startovací proudy zůstávají beze změny až do přibližně dvojnásobné hodnoty mikrocyklů. Aplikacím s požadavkem na mikrocyklování lépe vyhovují AGM akumulátory.



Obrázek 2.2 Pokles kapacity při mikrocyklování [32]

Při degradaci akumulátorů platí, že vlivem poškození jakékoliv elektrody je článek baterie nabíjen na nižší potenciál, což se projevuje jako pokles celkové kapacity celé baterie, zároveň pak může docházet k přetěžování zbývajících funkčních článků a k jejich rychlejší degradaci. Důsledkem ztráty kapacity pak může být i zdánlivě rychlejší nabíjení (snížená kapacita se rychleji naplní).

Za konec životnosti akumulátoru je obecně považován pokles kapacity na 80 % původní hodnoty, ale dle konkrétní aplikace se tato hranice může lišit.

### 2.1.1 Nevhodné režimy vybíjení a nabíjení

Obecně se jedná o nedodržení předepsaného provozního zatížení pro danou baterii (tedy nevhodné způsoby nabíjení a vybíjení), nejčastěji vinnou závady na samotné baterii, nebo na připojené elektrické soustavě.

- *Hluboké vybíjení*, neboli vybíjení pod konečné vybíjecí napětí stanovené výrobcem pro příslušné zatěžování. Nebo také dlouhodobý stav částečného vybití může vést k poškození elektrod. U startovacích autobaterií při nedostatečném dobíjení alternátorem (ať už z důvodu závady, nebo opakovaných krátkých jízd) je potřeba baterii dobíjet dodatečně, jinak dochází k sulfataci. Správné napětí z alternátoru na svorkách baterie by mělo být (s běžícím motorem) mezi 13,9 a 14,4 V.
- *Samovybíjení a dlouhodobé vybíjení malými proudy* má za následek větší hloubku vybití. Přirozeně k malému vybíjení dochází samovybíjením, proto je potřeba olovené baterie i při nepoužívání pravidelně dobíjet. Samovybíjení roste s rostoucí koncentrací  $H_2SO_4$ , teplotou a případně vlivem defektů (zkraty).
- *Přebíjení* neboli nabíjení i po dosažení plného nabití ve větší míře než pro pokrytí ztrát samovybíjením, vede k plynování, což může vážně poškodit olovené baterie s vázaným elektrolytem. U typů s tekutým elektrolytem dochází při silném plynování k poklesu hladiny elektrolytu a degradaci odkryté části elektrod. Zároveň v ponořené části koncentrovanější kyselina sírová v kombinaci se zvýšenou teplotou urychluje korozní děje.
- *Velmi rychlé nabíjení* vysokými nabíjecími proudy je obecně možné použít bez poškození akumulátoru pouze na začátku nabíjecího cyklu (v první ze tří fází nabíjení, které byly popsány v kapitole o pracovním cyklu baterie), neměly by být překročeny hodnoty napětí 2,40 V na článek a teplota 40°C.

### 2.1.2 Deformace, ztráta aktivní hmoty a koroze mřížky kladné elektrody

Deformace elektrody vlivem pracovní zátěže se vyskytuje v její rovině (namáhání rostoucí korozní vrstvou), nebo v kolmém směru (objemové změny aktivního materiálu při cyklování).

Při objemových změnách během cyklování pak může docházet k narušení aktivní hmoty a jejímu opadávání (má vliv hlavně na hluboce cyklované baterie). Mechanický tlak na kladné elektrody může být efektivní metodou prevence a z mnohých studií vyplývá, že i relativně malá velikost přtlaku (4 - 10 N/cm<sup>2</sup>) může dramaticky zvýšit životnost baterií [33].

Nadměrná korozní roztažnost je obvykle důsledkem přetížení nadlimitním nabíjecím nebo vybíjecím proudem. Nerovnoměrné rozložení nabíjecích a vybíjecích proudů způsobuje nerovnoměrné vytěžování aktivních hmot obou elektrod. Tomu se předchází vhodným návrhem (dimenzováním) nabíjecího procesu nebo mechanickou úpravou povrchu a konstrukcí elektrod.

Ať už vlivem porušení aktivní hmoty nebo v průběhu pracovní zátěže se elektrolyt v akumulátoru dostává do kontaktu nejen s aktivní hmotou na desce elektrod, ale také s nekrytými částmi elektrodové mřížky, kde pak dochází ke korozi. Koroze mřížky je běžnou přirozenou součástí elektrochemického děje, a je výrazná hlavně na kladné elektrodě, kde se olovený kolektor přeměňuje na  $\text{PbO}_2$  a  $\text{PbSO}_4$ .

Korozní degradace způsobuje postupné snižování elektrické vodivosti a mechanické pevnosti, vedoucí až k rozpadu mřížky. Je brána v úvahu u olovených akumulátorů a mnohé inovace se snaží tento proces zmírnit s použitím nových kovů (stříbro a příměsi). Míra koroze je ovlivněna složením mřížky a její mikrostrukturou, potenciálem kladné elektrody, složením elektrolytu a teplotou (vysoké teploty urychlují korozní procesy).

### **2.1.3 Zkratky**

Zkratky mezi elektrodami mohou vzniknout růstem olovených můstků při chemických reakcích, ty tvoří nežádané propoje a rychlé samovybíjení. Vodivé propoje může vytvořit také opadaná aktivní hmota ( $\text{PbO}_2$  částice), vysoká akumulace vrstvy kalu, nebo poškození separátoru mezi elektrodami.

### **2.1.4 Odvodňování elektrolytu**

Při nabíjení a ve velké míře při přebíjení může docházet k produkci vodíku a kyslíku, což vede ke snížení objemu elektrolytu a ke ztrátě kontaktu elektrolytu s aktivní látkou na elektrodách. Proces může být auto-akcelerační, protože vysoušení zvyšuje vnitřní odpor baterie, což vede k nadměrnému zahřívání během nabíjení a následně k zvýšené rychlosti ztráty vody odpařováním.

### **2.1.5 Stratifikace elektrolytu**

V zaplavených olovených akumulátorech dochází během provozu k vrstvení elektrolytu podle hustoty (stratifikace). Elektrolyt s vyšší hustotou se hromadí u dna nádoby spolu se sulfáty olova. Tento jev má za následek nerovnoměrné vybíjení článků a podporuje pozdější sulfataci článků. Stratifikace je výrazná u akumulátorů s vyšší výškou. Jako prevence proti stratifikaci v zaplavených akumulátorech pomáhá plynování, kdy při výronu plynů dojde k promíchání tekutého elektrolytu [34].

### **2.1.6 Sulfatace**

Tvorba síranu olovnatého na elektrodách, je hlavním faktorem degradace olovených akumulátorů. Tento proces nastává především při hlubokém vybíjení, nebo dlouhodobých stavech částečného nabití, což vede k vytváření jemných krystalů síranu olovnatého. Krystaly postupně rostou, zmenšují aktivní plochu elektrod, snižují tak kapacitu akumulátoru a akcelerují další degradační jevy (zhoršuje nabíjecí proces, plynování baterie, vyšší teploty), postupně vede k výše již popsaným degradačním činitelům působícím nakonec úplné zničení baterie.

Sulfatace je do značné míry reversibilní. K mírnému rozpouštění sulfátů dochází i při běžném dobíjení. Dále jako nápravný proces bývá prováděno nabíjení již plně nabitě baterie malými proudy (přibližně 200 mA). Napětí na svorkách akumulátoru se ponechá stoupat na hodnotu mezi 2,50 až 2,66 V/článek po dobu přibližně 24 hodin. Procesu přispívá také zvýšení teploty baterie na 50 - 60 °C během korekčního dobíjení. [35]

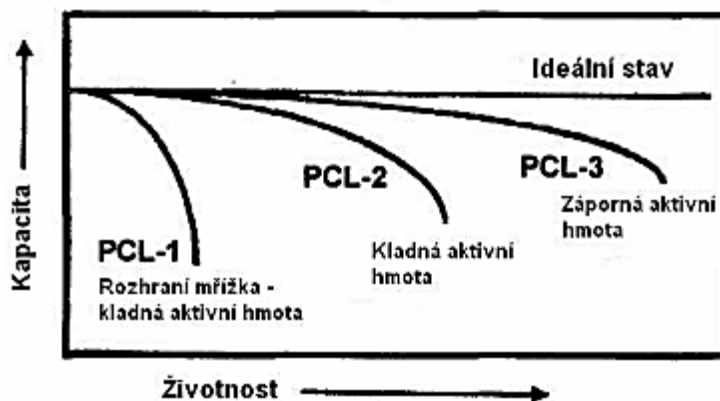
Těžká, či permanentní sulfatace nastává, když je baterie několik týdnů nebo měsíců v nízkém stavu nabití. Pro silně zanedbané akumulátory se provádí výměna starého elektrolytu za destilovanou vodu, následované nabíjením malými proudy a po ukončení čistícího procesu výměna za nový elektrolyt. Také pulzní nabíjení střídavým proudem může výrazně přispět k rozkladu síranu olovnatého zpět na olovo a síran, což vede k obnově kapacity akumulátoru.

Pomocným ukazatelem míry sulfatace je průběh křivky napětí při vybíjení, kdy u plně nabitého akumulátoru se předpokládá spíše stabilní napěťový profil při vybíjení. V případě rychlého poklesu napětí při zátěži, lze usuzovat na vysokou míru sulfatace.

### 2.1.7 PCL efekt

Předčasná ztráta kapacity, zkratkou PCL (*Premature Capacity Loss*), je negativní jev novějších typů olovených akumulátorů související s vedlejší efekty použitých inovací [3]. Rozlišujeme 3 PCL efekty (viz obrázek 2.3):

- *PCL-1 efekt* se projevuje na kladné elektrodě, kde vzniká pasivační vrstva na rozhraní aktivní hmoty a mřížky. Vznikající kyslík při nabíjení proniká do slitiny, kterou oxiduje na vosokoohmický oxid olovnatý (PbO) a při dostatečně vysoké rychlosti oxidace i na vyšší sloučeniny vodivějšího oxidu olovičatého (PbO<sub>2</sub>). Za účelem maximalizování tohoto žádoucího procesu jsou pro moderní kolektory využívány různé slitiny (cínu, dříve antimonu) [3] [36].
- *PCL-2 efekt* se projevuje nevratnou sulfatací na kladné aktivní hmotě. Porušením soudržnosti dochází k izolaci částic PbO<sub>2</sub> v kladné aktivní hmotě, což vede k nevratné sulfataci a zvýšenému odporu. Přítlak na elektrody napomáhá kontaktu mezi částicemi a prodlužuje životnost. Zároveň tento efekt zmírňuje příměs kyseliny fosforečné (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) v elektrolytu, nebo příměsi slitin kolektoru (cín, dříve antimon) [37].
- *PCL-3 efekt* souvisí s nevratnou sulfatací záporné elektrody, způsobenou vlivem nedostatečného nabíjení v PSoC režimu (a tedy snížené možnosti desulfatace). Dochází ke zvýšené sulfataci z důvodu kombinace vlivu vysokých nabíjecích proudů, výrazných tepelných ztrát energie a velkou rychlostí kyslíkového cyklu. Jedná se o častou příčinu selhání moderních VRLA akumulátorů u hybridních vozidel.



Obrázek 2.3 Tři typy PCL při hlubokém cyklování [4]

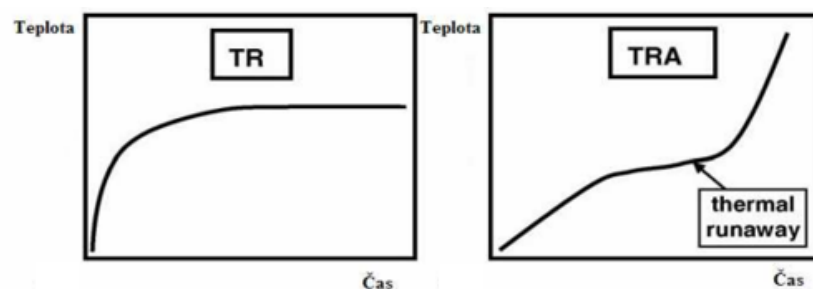
## 2.2 Teplotní vlivy a procesy v olověném akumulátoru

Největší vliv na funkci akumulátorů má tepelné působení. Obecně se uvádí, že každé zvýšení teploty o 8 °C oproti nominální provozní teplotě zkracuje životnost akumulátoru na polovinu. A doporučené pracovní teploty se pohybují v rozmezí 15 - 25 °C [32].

Podle studií BCI z roku 2010 kde byly zkoumány poruchové režimy, se tepelná odolnost a stabilita akumulátorů zlepšila. Na přelomu století činil pokles životnosti o jeden rok za každé zvýšení teploty o 7 °C, zatímco u novějších akumulátorů v roce 2010 byla teplotní tolerance rozšířena na 12 °C. Dále studie uvádí vliv klimatu, respektive, že v teplejších lokalitách bylo průměrné stáří startovacích olověných akumulátorů 47 měsíců a v chladnějších 59 měsíců. A v souvislosti s automobilním průmyslem se zmiňuje také vliv uložení, kdy delší životnost vykazují akumulátory uložené mimo motorový prostor a zdroje tepla [32].

Nejlepší tepelnou snášenlivost mají zaplavené olověné akumulátory, vhodné do horkých prostředí a klimatických podmínek. Při správném servisování, doplňování destilovanou vodou a odvětrávání výparů, je pak uváděná životnost ve staničním provozu až 20 let. U bezúdržbových VRLA akumulátorů dochází při zvýšených teplotách k vysychání při teplotách nad 40 °C [32].

Vliv hraje také schopnost akumulátoru odvádět teplo, kromě vlivu okolní teploty generuje velkou část také samotný akumulátor v průběhu své činnosti jako tzv. Jouleovo teplo. To vzniká při nabíjení a vybíjení, průchodem proudu přes vnitřní odpor baterie. Vnitřní odpor silně závisí na teplotě, hustotě elektrolytu a na stavu aktivní hmoty. Pokud množství tepla uvnitř akumulátoru přesáhne jeho tepelnou kapacitu, může dojít k tepelnému lavinovému jevu (*thermal runaway*). Jedná se o destruktivní stav, kdy jsou vnitřní části akumulátoru poškozeny nekontrolovatelným generováním tepla, v extrémním případě dochází i k hoření. Aby k tomuto nedocházelo, používá se omezení nabíjecího proudu a systémy odvádění tepla (v uzavřené baterii obtížně realizovatelné). Tepelný lavinový jev lze obtížně předvídat a často obtížně určit (viz obrázek 2.4).



Obrázek 2.4 Nárůst teploty vlevo, tepelný lavinový jev vpravo [7]

Opačným extrémem je zamrznutí elektrolytu hrozící při nízkém stavu nabití. Plně nabitý konvenční akumulátor má hustotu elektrolytu 1,28 g/cm<sup>3</sup>, který zamrzá při -68 °C. Z poloviny vybitý akumulátor s hustotou elektrolytu 1,15g/cm<sup>3</sup> zamrzá při teplotě -15 °C, a vybitý při -7 °C.

### 3. DIAGNOSTICKÉ METODY A NORMY

Pro olověné akumulátory existuje řada oficiálních norem předepisující požadavky na jejich vlastnosti a testování, a pro potřeby této práce jsou zde zmapovány. Stejně tak běžné firemní postupy a způsoby z norem často vycházejících, kdy převládají klasické elektrochemické metody (zejména cyklická voltametrie). Podle navrženého způsobu lze měření rozdělit na testovací metody: *Statické* – měření a vyhodnocování parametrů jednotlivých komponent (např. napětí na člancích). Nebo metody *dynamické* – simulování skutečných provozních stavů (např. zatěžování konstantním, nebo proměnlivým profilem proudu, či výkonu).

Dále se k analýzám dnes již používá také elektronová mikroskopie (SEM), elektrochemická mikroskopie atomárních sil (EC-AFM), elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) a rentgenové difrakce (XRD). Experimentálně se také začínají používat diagnostické metody akustické, které budou pro potřeby této práce dále blíže popsány.

#### 3.1 Normy pro olověné akumulátory

Závaznost českých norem, podle Zákona č. 142/1991 Sb. (upraveno Zákonem č. 22/1997 Sb.), platí pouze v částech, kde jsou v textu uvedena závazná ustanovení s označením ministerstva nebo orgánu státní správy. Pouze tento orgán má pravomoc udělit výjimku na základě konkrétního požadavku. Ostatní nezávazné části norem jsou považovány za doporučené. Pokud se výrobce odchyluje od povinných ustanovení, není oprávněn prohlásit shodu s normou. Na základě Zákona č. 22/1997 Sb. vláda stanovuje nařízeními výrobky, u kterých musí být posouzena shoda s normovanými požadavky. Výrobce je pak povinen vydávat prohlášení o shodě před uvedením na trh. Výjimkou jsou výrobky s evropskou značkou shody CE [38] [39] [40].

##### 3.1.1 ČSN EN 50342 - Olověné startovací baterie

Norma pro olověné baterie se jmenovitým napětím 12 V (nebo 6 V), užívány především pro startování spalovacích motorů a pomocná zařízení vozidel. Stanovuje tyto parametry a způsoby jejich měření:

$$I_{10}(A) = \frac{C_{10n}(Ah)}{10(h)} \quad (1)$$

$C_{10n}$  je nominální kapacita stanovena výrobcem,  $I_{10}$  příslušný desetihodinový konstantní proud pro baterii o dané kapacitě.

$$C_{10e}(Ah) = I_{10}(A) \cdot t(h) \quad (2)$$

$C_{10e}$  je efektivní (reálná aktuální) kapacita stanovená při vybíjení konstantním proudem  $I_{10}$  do  $U=10,5$  V,  $t$  je čas vybíjení.

Následně se z každého z alespoň 4 vezme maximální hodnotu  $C_{10e}^{max}$  a pro výpočet střední hodnoty, standardní odchylky a ověření podmínky jsou použity vztahy:

$$C_{10e}^{max} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 C_{10e}^{max} \quad (3)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^4 (C_{10e}^{max} - C_{10e}^{max})^2}{3}} \quad (4)$$

$$\frac{(C_{10e}^{max} - S)}{C_{10n}} \geq 0,95 \quad (5)$$

Norma dále stanovuje test "*cold cranking current*", nebo-li výrobcem uvedený proud, který je baterie schopna stabilně dodávat po dobu 30 sekund při  $-18$  °C. Je měřen vybíjecím proudem  $I_{10}$  (z výše uvedeného vztahu) o konstantní hodnotě (povolená odchylka  $\pm 1$  %) až do poklesu napětí na  $10,50$  V  $\pm 0,05$  V. Zaznamenán je čas. Podmínkou je, že k vybíjení má dojít mezi 1 - 5 h od nabití.

### 3.1.2 ČSN EN 60254-1 ED.2 - Olověné trakční baterie

Norma se vztahuje na olověné trakční akumulátory pro elektrické pohony včetně silničních vozidel, lokomotiv, průmyslových nákladních vozidel a mechanických manipulačních zařízení.

Uvádí elektrické testy: kapacitní, zkoušky udržení náboje a vysoké vybíjecí proudy. Běžný vybíjecí proud pro kapacitní testy je  $0,2C$  (což odpovídá 5h vybíjecímu proudu), Vysoký vybíjecí proud uvádí jako hodnotu kolem  $1C$ .

Dále uvádí podobné určení odchylky a požadavky na přesnost jako předešlá norma. Závěrečná část se věnuje VRLA bateriím a postupům jejich testování.

### 3.1.3 ČSN EN 60896 - Staniční olověné akumulátory

Tato norma se zaměřuje především na staniční olověné akumulátory, popisuje kladené požadavky a metody zkoušek, které se na těchto akumulátorech provádějí.

Úvod obsahuje definice pojmů, následuje popis provozních charakteristik a organizace zkoušek, včetně parametrů a přesnost rozsahů měřících přístrojů. V kapitole věnované metodám zkoušek jsou popsány postupy elektrických i provozní mechanických zkoušek. Popsány jsou typické situace pro staniční olověné akumulátory a tomuto provozu odpovídající zkoušky (zkoušky vybíjení při nízkých teplotách, zkoušky kapacity, tabulkové hodnoty pro trvalé nabíjení).

### 3.1.4 ČSN EN 61056-1 ED.3 - Olověné baterie pro všeobecné použití (VRLA)

Norma souvisí s ČSN EN 60254 a ČSN EN 60896, ale nezabývá se použitím pro startování motoru, trakci a stacionární účely.

Úvod obsahuje definice a pojmy, následuje popis funkčních charakteristik a speciálních požadavků. Standardní měření kapacity se provádí proudem  $I_{20}$  (0,05C). Popis testů odolnosti při cyklickém nabíjení, udržovacím nabíjení, zkoušky uchování náboje, nebo maximální dovolený proud.

Elektrické testy se zaměřují na vybíjecí charakteristiky při vysokém proudu a nabíjecí schopnost po hlubokém vybíjení. Norma také obsahuje obecné podmínky zkoušek, včetně výběru vzorků a měřicích přístrojů. V závěru je popsána teorie o funkci bateriových ventilů a vzorci pro výpočet emise plynu.

### 3.1.5 ČSN EN 61982 - Akumulátorové baterie (kromě lithiových) pro pohon EV

Norma se věnuje akumulátorům pro pohon elektrických silničních vozidel, popisuje zkoušky funkčních vlastností a životnosti. Ale nevztahuje se na lithiové akumulátory.

Uvádí výpočet skutečné kapacity a normálového proudu (viz rovnice 6 a 7), kde  $C_a$  je skutečná kapacita při referenční teplotě,  $C$  je kapacita při teplotě měření,  $t_0$  je počáteční teplota,  $\lambda$  je teplotní korekční faktor,  $C_n$  je nominální kapacita v Ah při vybíjení konstantním proudem po dobu 3h při teplotě 25 °C

$$C_a(Ah) = \frac{C}{1 + \lambda(t_0 - 25)} \quad (6)$$

$$I_n(A) = \frac{C_n(Ah)}{3h} \quad (7)$$

## 3.2 Zkoušky a měření

### 3.2.1 Zkouška 20 hodinové kapacity ( $C_{20}$ )

Zkouška se používá ke stanovení aktuální efektivní kapacity  $C_e$  (Ah). Baterie je vybíjena při stanovených podmínkách (teplota, vybíjecí proud, doba vybíjení). Zkouška trvá do konce stanovené doby, nebo do poklesu napětí na dolní mez (často 10,5 V). Měřeny jsou jednotlivé články baterie pomocí sondy.

Tabulka 3.1 Testování vlastních výrobků ve firmě POWERSONIC [41]

Typ baterie	Stanovené vybíjení
Pb startovací baterie	C20 (20 h kapacita)
Pb trakční baterie	C1 až C5 (1 h až 5 h kapacita)
Pb staniční baterie	až C100 (100 h kapacita)

U starších opotřebovaných baterií, kdy je dosaženo dolní napěťové hodnoty před časovým limitem, se kapacita odhaduje podle naměřené vybíjecí doby, nebo interpolací s nižšími zatíženími [23].

Tabulka 3.2 Zkoušky výrobků ve firmě POWERSONIC [41]

Název zkoušky	Vybíjecí proud	Délka vybíjení	$U_{\min}$
Test kapacity po danou dobu, měřeno napětí	0,3 CA	120 min	1,75 V
Test kapacity při střední zátěži po dané napětí, měřen čas	0,2 CA	4 h	1,7 V/článek
Test kapacity vysokým zatížením po dané napětí, měřen čas	2 CA	12 min	1,35 V/článek

Dle normy mají být baterie při měření ponořeny ve vodní lázni s udržovanou konstantní teplotou vody  $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ . Víko baterie má být v rozmezí 15 až 25 mm nad hladinou. Pokud je baterií v lázni více mají být od sebe vzdáleny alespoň 25 mm.

Baterie je vybíjena proudem  $I_n$  o jmenovité konstantní hodnotě s přesností  $\pm 2\%$ , do poklesu napětí na  $10,50\text{ V} \pm 0,05\text{ V}$ . Začátek vybíjení musí být v rozmezí 1 až 5 hodin od nabíjení. Zaznamenávána je doba vybíjení  $t$  (h). Z průměru naměřených svorkových napětí  $U_{av}$  při daném zatížení  $R$  je pak výsledná naměřená kapacita dána vztahem:

$$C_{20}(Ah) = I_{20}(A) \cdot t(h) \quad (8)$$

$$C_{20}(Ah) = \frac{U_{av}(V) \cdot t(h)}{R} \quad (9)$$

Normovaná varianta pro olovené akumulátory pro všeobecné využití se drobně odlišuje. Baterie musí být při zkoušce ve svislé poloze, při okolní teplotě mezi 15 °C až 35 °C, relativní vlhkosti 25 % až 85 % a tlaku 86 kPa až 106 kPa, pokud není určeno jinak.

Před testem je nutné nabít baterii a ponechat ji bez zatížení po dobu 5 h až 24 h. Teplota okolí během zkoušky musí být udržována na hodnotě 25 °C ± 1 °C. Baterie je poté vybíjena konstantním proudem  $I_{20} \pm 2 \%$ , až dosažení napětí na pólových vývodech  $U_t = n \cdot 1,75 \text{ V}$ . Zaznamenává se doba vybíjení  $t$  (h), a skutečná kapacita se vypočítá jako  $C_a = t \cdot I_{20}$ . Skutečná kapacita  $C_a$  musí být vyšší než  $C_{20}$  a v opačném případě se test opakuje. Požadované hodnoty musí být dosaženo nejdéle při pátém vybíjení [13] [39].

### 3.2.2 Zkouška kapacita pro studený start motoru (CCA)

Světově nejrozšířenější zkouška startovacích akumulátorů pro určení startovacího proudu za nízkých teplot, neboli kapacita pro studený start (*Cold Cranking Amps Capacity*).

Je stanoveno množství proudu v ampérech pro vybíjecí dobu 2 minut, které má být plně nabitý akumulátor schopen dodávat po dobu 10 sekund, při teplotě -18 °C, aniž by napětí na svorkách pokleslo pod 1,25 V/článek (tj. 7,5 V u dvanácti-voltové baterie). Stejně jako u předchozí zkoušky i zde se normy různých standardů liší v konkrétních hodnotách jednotlivých parametrů měření, viz tabulka 3.3 [22].

Tabulka 3.3 Různé standardy měření kapacity CCA [22]

Standard	Teplota	Čas zatížení	$U_{\min}$
EN	-18 °C	10 s	7,5 V
DIN	-18 °C	30 s	9 V
BS	-18 °C	60 s	8,4 V
SAE	-18 °C	30 s	7,2 V
ČSN	-18 °C	60 s	6 V

### 3.2.3 Zkouška kapacity pro start motoru a start za tepla (CA, HCA)

Obvyklým způsobem stanovení kapacity startovacích baterií je kapacita pro start motoru za běžných teplot CA (*Cranking Amps Capacity*). Měří se při teplotě 0 °C, jinak je totožná jako zkouška kapacity pro studený start CCA. Mezi oběma zkouškami platí dle SAE převodní vztah:  $CCA = CA / 1,25$ .

Další uváděnou kapacitou dle SE je kapacita pro start motoru za tepla (*Hot Cranking Amps Capacity*), zkouška je měřena při teplotě 26,7 °C. Převodní vztah:  $CCA = HCA \cdot 0,69$  [22].

### 3.2.4 Zkouška reverzní kapacity (RC)

Pro startovací baterie je rezervní kapacita vhodnější než ampérhodinová kapacita (v USA je jediným udávaným číslem o kapacitě). Jedná se o počet minut, po které je baterie schopna provozu při vyřazení dobíjecí soustavy [22].

Normou je definováno, že baterie musí být umístěna ve vodní lázni jako u 20 hodinové zkoušky. V intervalu 1 až 5 hodin od ukončení nabíjení musí být baterie vybíjena proudem 25 A s přesností  $\pm 1 \%$ , dokud napětí na svorkách neklesne na 10,50 V  $\pm 0,05$  V (tzn. 1,75 V/článek). Doba  $t$  (min) vybíjení je zaznamenána. Výpočet je pak podle vzorce:

$$C_{r,e}(Ah) = t(min) \quad (10)$$

### 3.2.5 Zkouška kapacity s vlivem teploty

Zjednodušené měření teploty je dáno, pro baterie (zejména staniční) s méně než 100 články, výběrem jednoho vztažného článku pro každou skupinu šesti článků. Pro baterie s více než 100 články se vybere jeden vztažný článek pro každou skupinu deseti článků. Teplota elektrolytu se měří bezprostředně před vybíjením, a jednotlivé hodnoty musí být v rozmezí 15 °C až 30 °C. Průměrná teplota se pak vypočítá jako aritmetický průměr jednotlivých hodnot a musí být ve stejném rozmezí, stejně jako okolní teplota. Pro teplotu okolí i teplotu článků jsou žádoucí hodnoty okolo referenční teploty 20 °C nebo 25 °C [38].

Kapacitní zkouška může být prováděna u nové zcela nabitě baterie, za dodržení pokynů výrobce. Měření probíhá 1h až 24h od nabití, baterie je vybíjena konstantním proudem  $I_{rt}$ , s tolerancí  $\pm 1 \%$  (v případě ruční regulace  $\pm 5 \%$ ). Napětí na pólových vývodech je zaznamenáváno v závislosti na čase nebo odečítáno z voltmetru, přičemž odečítání musí proběhnout minimálně při 25 %, 50 % a 80 % vypočtené vybíjecí doby dle vzorce [38].

$$t = \frac{C_{rt}}{I_{rt}} \quad (11)$$

Zároveň musí být měření v takových časových intervalech, které umožní zjištění konečného vybíjecího napětí  $U_f$ . Měření je ukončeno při hodnotě stanovené pro  $n$  článků:

$$U_{fn} = n \cdot U_f \quad (12)$$

Zkouška musí být ukončena, pokud bylo dosaženo konečného napětí  $U_{fn}$  nebo pokud napětí na článku dosáhlo hodnoty  $U = U_f - 200$  mV nebo pokud v případě monoblokové baterie o  $n$  článcích je  $U = U_f - \sqrt{n} \cdot 200$  mV.

Naměřená kapacita  $C$  (Ah) při průměrné počáteční teplotě  $\theta_0$  se vypočítá jako součin vybíjecího proudu (A) a vybíjecí doby (h). Pokud se průměrná počáteční teplota odchyluje od referenční hodnoty, musí být naměřená kapacita  $C$  korigována na skutečnou kapacitu  $C_a$  pro vybranou referenční teplotu (20 °C, 25 °C). Pro vybíjení delší než 3 h, musí být použit koeficient  $\lambda=0,006$ , pro rychlejší vybíjení pak  $\lambda=0,01$ .

$$C_{a\ 20^\circ\text{C}}(\text{Ah}) = \frac{C}{1 + \lambda(\theta_0 - 20)} \quad (13)$$

### 3.2.6 Měření napětí naprázdno

Napětí naprázdno  $U_0$  se měří při nezatíženém článku pomocí voltmetru připojeného na svorky akumulátoru. Měření je nenáročné a jednoduché, zároveň však nepřesné, jelikož vybíjecí křivky akumulátorů jsou v pracovní oblasti téměř vodorovné. Zjištěná hodnota slouží jen k obecnému posouzení funkčnosti baterie, a k hrubému odhadu stavu nabití, respektive jestli se nenachází v hluboce vybitém stavu (při porovnání s hodnotami udávanými výrobcem). Před měřením by měla baterie být několik hodin v klidu, aby se napětí zcela ustálilo.

Startovací olověné baterie mají napětí v normálním stavu  $> 12.4$  V ( $> 60\%$  nabití, normální stav), částečně nabitý stav  $12.0 - 12.4$  V ( $25\% - 60\%$  nabití, neobvyklý stav riziko sulfatace), hluboké vybití baterie  $< 12.0$  V ( $< 25\%$  nabití, hrozí nenávratné poškození baterie při dlouhodobém stavu).

### 3.2.7 Měření vnitřního odporu

Vnitřní odpor akumulátorů  $R_i$  narůstá s hloubkou vybití a svorkové napětí se tak při vybíjení snižuje. Ke změně dochází také vlivem stárnutí, nicméně tato veličina není dostatečným indikátorem stavu životnosti baterie.

Změříme-li svorkového napětí naprázdno  $U_0$  a napětí  $U$  při zatížení rezistorem  $R$  o známé hodnotě, vnitřní odpor lze vypočítat ze vztahu:

$$R_i = \frac{R \cdot (U_0 - U)}{U} \quad (14)$$

### 3.2.8 Zátěžový test

Při krátkodobém velkém zatížení poklesne vlivem odebrané energie napětí na akumulátoru, z míry tohoto poklesu a měřením času zotavovací doby lze stanovit vnitřní odpor a přibližně zjistit kondici akumulátoru. Výsledky se porovnávají s údaji uvedené v technické dokumentaci od výrobce k danému akumulátoru.

### 3.2.9 Měření hustoty elektrolytu

Určení nabití akumulátoru ze stavu elektrolytu je přesná metoda podávající přímý obraz o energetickém stavu daného bateriového článku. Způsob měření je poměrně jednoduchý a rychlý, z odebraného vzorku elektrolytu je pomocí hustoměru nebo refraktometru určena jeho hustota, která přímo odpovídá stavu nabití (SOC) viz tabulka 3.4.

Nevýhoda metody spočívá v nutnosti přístupu k elektrolytu, což konstrukce akumulátoru ne vždy umožňuje. Měření je použitelné hlavně u akumulátorů s tekutým elektrolytem a může být zkresleno vlivem stratifikace (popsáno v kapitole 2.1.5), proto je potřeba před měřením elektrolyt řádně promíchat [5].

Hustota je teplotně závislá. Uvádí se buď hodnota hustoty elektrolytu [ $\text{g}/\text{m}^3$ ], nebo měrná hustota elektrolytu [-], která udává poměr mezi měrnou hmotností (hustotou) dané látky a měrnou hmotností standardní látky (u elektrolytu voda s hodnotou 1,00). Při pokojové teplotě (přibližně  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) jsou však hodnoty těchto veličin u elektrolytu s vodným základem prakticky shodné.

Tabulka 3.4 Hodnoty hustoty elektrolytu při  $25\text{ }^\circ\text{C}$  v závislosti na SOC [5]

Hustota elektrolytu [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,28	1,24	1,2	1,16	1,12
SOC	100%	75%	50%	25%	0%

### 3.3 Akustické metody

Akustické diagnostické metody využívají zvukového vlnění, což je mechanické vlnění kmitajících částic média, ve kterém se akustická vlna šíří. Toto šíření vlnění není dáno přemísťováním částic, ale přenosem lokální oblasti s rozdílným tlakem (podélné kmitání elastického prostředí). Podle velikosti frekvence kmitání rozlišujeme infrazvuk (do 16 Hz), slyšitelný zvuk (16 Hz -16000 Hz), ultrazvuk (nad 16 kHz).

Diagnostická metoda ultrazvuku je často používána pro zobrazování a detailní analýzu vnitřní struktury materiálů, zatímco metoda akustické emise je vhodnější pro monitorování dynamických změn a detekci poruchových jevů v reálném čase. A blíže je dále pospána pro potřeby práce právě tato.

#### 3.3.1 Akustická emise

Akustická emise (také "pasivní ultrazvuk") je fyzikální jev, který je dnes stále častěji využíván v rámci nedestruktivních diagnostických metod. K akustické emisi (dále jen AE) dochází při plastické deformaci materiálu, už od mikroúrovně (zanedbatelně malé nedestruktivní změny například v atomové mřížce nebo tvorba mikroprasklin). Uvolněná energie je následně v tělese přenášena jako elastická rázová vlna, která se šíří materiálem podélně, nebo příčně. Při dosažení povrchu tělesa se z části odrazí a z části přetvoří na některý z typů povrchového vlnění, s různou rychlostí dalšího šíření (plíživá vlna, desková Lambova vlna, povrchová Rayleighova vlna). V materiálu se uvolněná energie kromě vlnění spotřebovává taky na formování nového povrchu trhliny. Významnou roli hraje rychlost těchto dějů. Čím pomalejší je rozvoj defektu, tím větší část energie je spotřebovávána na rozvoj deformace. Pomalu rozvíjené defekty proto vydávají menší poměrnou část uvolněné energie v podobě AE, než defekty rychlejší (například křehké trhliny) [42] [43] [44].

Plastická deformace materiálu vzniká působením vnějších sil (zatěžování), nebo vnitřních sil (napjatost v materiálu, defekty). Časté zdroje AE jsou poskoky dislokací, deformace, eroze, poklepy erodovaných částic dopadajících na povrch, tření nebo nárazy dvou povrchů, degradace dielektrik, turbulence v kapalinách, kavitace, únik kapaliny (tlakové změny emitují akustický šum) [42].

Pro snímání vln AE se využívají piezoelektrické snímače s širokopásmovou pracovní oblastí (100 kHz až 4 MHz) a s rezonanční frekvencí nad měřeným rozpětím signálu AE, nebo s vyšší citlivostí a s více rezoncencemi. Zaznamenávají mechanické vlnění (zejména kolmé k povrchu), které transformují na elektrický signál. Snímače se umísťují na povrch zkoumaného tělesa, nebo po celé jeho konstrukci pomocí sítě snímačů (vícekanálové měření). Měřicí síť pak umožňuje přesnější lokalizaci zdrojů AE, odvozením od zpoždění, se kterým signál jednotlivé snímače detekují [42].

Diagnostická metoda AE má všestranné uplatnění při monitoringu kvality, nebo zkoumání mezních zatížení a chování při pracovní zátěži. Umožňuje zkoumat povrch i objem materiálu, pokud zde dochází k dynamickým jevům.

Nejčastěji se využívá pro:

- Monitoring kvality a detekce strukturálních defektů jako jsou trhliny, delaminace, koroze a degradace materiálu. Postprodukční kontroly svarových spojů, zda nedochází při chladnutí ke vzniku trhlin vlivem přerozdělování napětí ve svaru.
- Detekce těsnosti zařízení. Úniky skrz trhliny nebo netěsné příruby generují signál, který je možné lokalizovat.
- Průběhy plastické deformace, kumulující se poškození a tlakové zkoušky. Pozorování umožňují přesnější predikci životnosti. Určení mezní hodnoty zatížení, při kterém dochází k iniciaci trhlin a jiných strukturálních defektů.

Limity metody AE spočívají zejména v její závislosti na schopnosti přenosu vln ve zkoumaném objektu (tlumení, rušení signálu). Dále měření ovlivňuje geometrie a vlastnosti zkoumaného materiálu, režim měření, druh provozu a způsob zatěžování. Nelze detekovat neaktivní nespojitosti, protože nevytvářejí signál akustické emise [42].

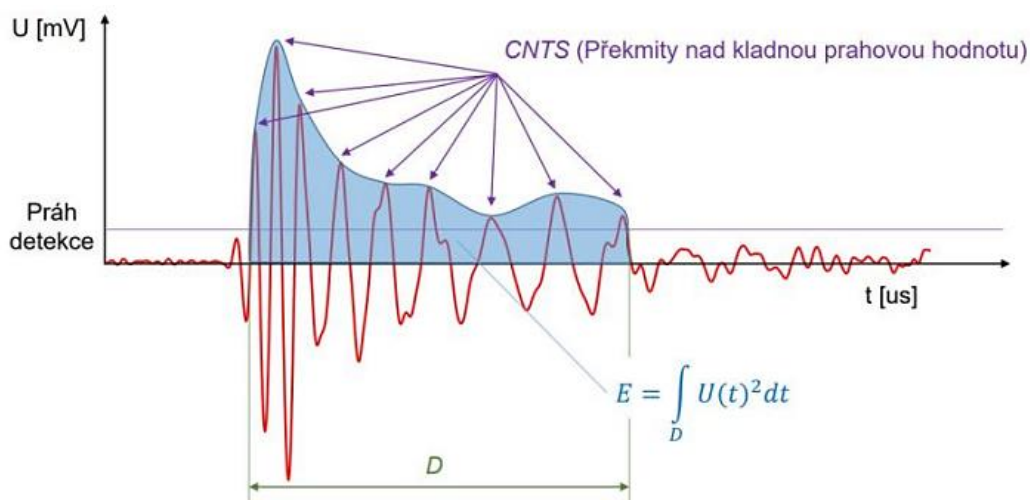
Rušivé zdroje AE mohou být takové, které jsou způsobeny běžnou činností zkoumaného objektu, nebo okolního prostředí. Tento signál tvoří souvislý šum, s malou výpovědní hodnotou, překrývající ostatní méně výrazné zdroje AE a snižující prokazatelnost měření. Podle velikosti rušivého šumu se stanovuje velikost neužitečného signálu (*threshold*), který nebývá při měření brán v potaz. Prahová hodnota se ve vymezeném intervalu stanovuje jako pevně daná, a pak je potřeba zachovávat stejné podmínky mezi měřeními. Nebo je prahová hodnota proměnná (plovoucí), adaptivně volena podle úrovně šumu, nebo střední hodnoty signálu (výhodné v proměnlivých podmínkách). Síla rušivého signálu se pohybuje v rozmezí od jednotek kHz (vibrace vyvolané větrem nebo hluk či vibrace z okolí) po desítky kHz (turbulence kapalin, tření součástí) až stovky kHz (elektromagnetické rušení) [43].

Minimalizování vlivu rušivého signálu se dosahuje preventivní eliminací těchto zdrojů, provedením prvotních referenčních měření včetně kalibračního měření, nebo aplikování pokročilých metod pro zpracovávání signálu a odstranění šumu. Nicméně v některých případech, může být i tak z důvodu rušení signálů akustické emise, toto měření jen málo průkazné [42].

Nejjednodušší varianty kalibračních testů jsou:

- *Pen test* jako referenční signál AE je způsobený zlomením tuhy mikrotužky. Tuha je přiložena na podložku pod úhlem 45°, po jejím zlomení dojde ke skokovému uvolnění energie a vzniku pulzu akustické emise o rovnoměrně rozložené vysoké frekvenci (až desítky MHz) a velmi krátké době trvání.
- *Poklep tyče*, nebo kuličky je referenční signál AE se sníženou vypovídající hodnotu oproti předchozímu, jelikož není stejně dobře reprodukovatelný. Délka vzniklého pulzu bývá až několik ms a frekvenční oblast se pohybuje pouze do 1 kHz. Test ovlivňuje charakteristika nárazu plochy zvoleného předmětu na vybranou plochu, nečistoty a materiálové vlastnosti zkoumané plochy.

Zaznamenávaný signál o síle převyšující stanovenou minimální prahovou hodnotu, s jasným časovým omezením, je označován jako hit a záznam těchto hitů pak tvoří výsledný obraz signálu akustické emise. Jeho hlavní parametry jsou počet překmitů nad prahovou úroveň *CNTS*, energie signálu  $E$  [J], amplituda signálu  $A$  [dB], doba trvání hitu  $D$  [μs], doba náběhu na maximální amplitudu  $R$  [μs]. Schéma hitu signálu AE je na obrázku 3.1 [43].



Obrázek 3.1 Schéma hitu signálu akustické emise [43]

Vyhodnocování signálu se zaměřuje buď na počet všech hitů (*counts*), nebo počet těchto událostí jen v daném čase. Charakteristiky signálu jsou jeho celkový tvar, frekvenční spektrum, četnost signálů (rychlost porušení), případně také kvadratická úroveň signálu a trendy, amplitudová distribuce, stupeň deformace tvaru. Sledovatelné ukazatele při vyhodnocování se mohou lišit podle míry spojitosti signálu [43].

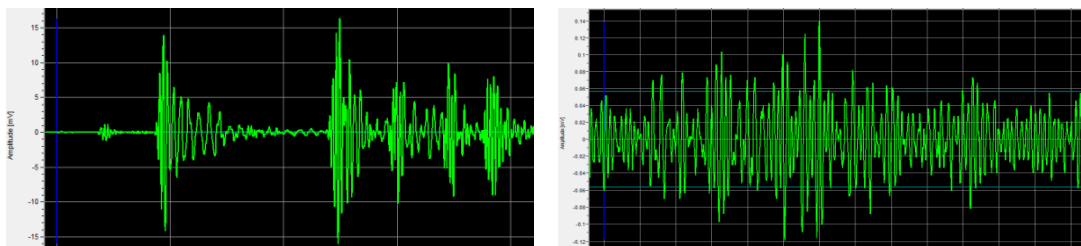
*Nespojitý signál AE* má jasně oddělené počátky a konce hitů. Je typický pro zatížení, kde se nárazově uvolňuje akumulovaná energie (nejčastěji mechanické, nebo tepelné zatěžování). Efekt je výrazný hlavně v okolí nehomogenit materiálu (defekty, svary, ale i geometrické změny konstrukce). AE vykazuje signál s časově rozlišitelnými událostmi pro měnící se trhliny v materiálu apod. [42] [43] [44].

Vyhodnocuje se zejména: počet událostí v daném čase, doba prvního překročení prahu a doba trvání celé události, maximální hodnota, náběhová doba od překročení prahu k maximální amplitudě signálu, energie impulzu a deformování tvaru impulzu [43].

*Spojité signál AE* nemá jasně oddělené počátky a konce hitů. Je typický pro trhliny v tlakových nádobách a úniky kapaliny, kavitace kapalin, nebo pro plastickou deformaci povrchů kovů třením. Bývá také výsledkem kontinuálního monitorování provozu zařízení, se sledováním rozvoje defektů a opotřebování. Spojitý signál AE je tvořen mnoha událostmi současně, kdy se jednotlivé vlny v závislosti na čase překrývají, sčítají,

nebo superponují a vzniká tak charakteristický spojitý šum. Rozhodné ukazatele a indikátory tvoří dominantní výkyvy převyšující běžné trendy analyzovaného šumu, ideálně v kontextu předpokládaných emisních událostí [42] [43] [44].

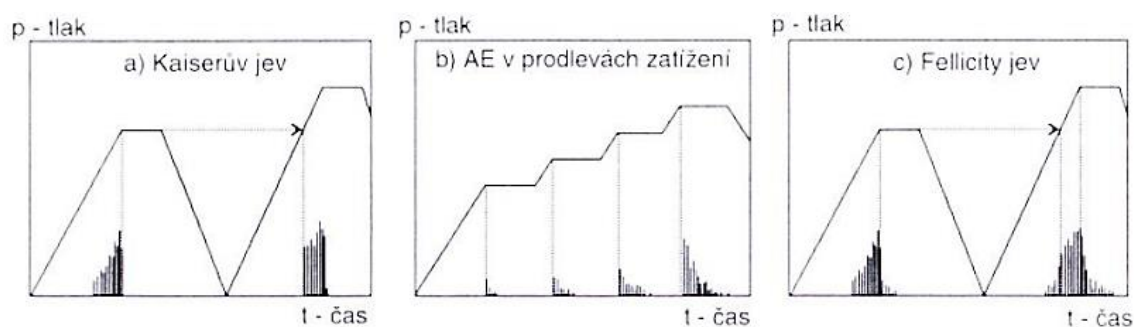
Vyhodnocuje se: střední, maximální a efektivní hodnota signálu, distribuční funkce amplitud, včetně histogramu (závislost počtu překmitů na napěťových úrovních v rozsahu amplitudy signálu), standardní odchylka, rozptyl, hustota výkonu v daném rozsahu, energie emisních událostí (druhá mocnina napětí materiálu) [43].



Obrázek 3.2 Signál nespojitý (vlevo) a spojitý akustické emise (vpravo) [43]

Při zkoumání pomocí metody AE můžeme z její podstaty založené na trvalých plastických deformacích pozorovat také následující jevy [42] [43]:

- *Kaiserův jev*, který značí nevratnost dějů tvořících zdroj AE. Popisuje stav, kdy první cyklus plastické deformace materiálu způsobí ve svém maximu akustickou emisi. Při dalším cyklu zatížení je však AE detekována až při překročení maxima předešlého cyklu. Typicky je tento jev pozorován u plasticky deformovaných těles se zpevněním (dochází k opačnému jevu než u samovolnému rozvoji praskliny).
- *Felicity jev* se projevuje u materiálů, kde je Kaiserův jev pouze částečný. Jedná se o případy, kdy dochází k AE při nižším maximu zatěžování než u předchozích cyklů. Respektive při rychlém zatěžování nastává plastické tečení materiálu a prodleva mezi celkovým efektem zatížení. Signály AE v této prodlevě doznívají, což je znakem plastické deformace. Při dlouhém doznívání AE pak materiál vykazuje sníženou nebo úplnou neschopnost stabilizace a zastavení rozvoje porušení.



Obrázek 3.3 Jevy pozorovatelné na signálu akustické emise [42]

Zkoušky akustickou emisí popisují normy ČSN EN 1330-9 (termíny používané při zkoušení akustickou emisí) ČSN EN 13477-1 (popis přístrojů), ČSN EN 13477-2 (ověřování pracovních charakteristik) a ČSN EN 13554 (všeobecné zásady).

### 3.3.2 Využití pro stanovení SoH

Akustické diagnostické metody mohou být využity při monitorování stavu akumulátorů, zejména pro odhad stavu životnosti (SoH). Pro určení SoH se běžně využívají 3 hlavní přístupy: metoda založená na přímém měření, metoda založená na simulačním modelu a metoda řízená strojovým vyhodnocováním a práci s daty.

- *Přímé měření* je nejstarší z možných postupů, veličiny (jako je napětí, proud, teplota) jsou přímo měřeny a použity jako vstupy pro odhad. Implementace je snadná, vyžaduje méně výpočetního výkonu, ale je zapotřebí dlouhodobého testování a proto je tento přístup vhodný pouze v laboratorních podmínkách.
- *Simulační modely* využívají predikci vývoje stavu SoH. Pro implementaci této metody je nejprve vytvořen ekvivalentní model, na základě známého chování akumulátoru. Tento přístup dosahuje vysoké přesnosti a je snadno použitelný, pokud jsou vstupní parametry nastaveny správně. Nicméně vytvoření modelu může být velmi složité, model je často vázán na konkrétní zkoumaný případ a obecně tento přístup dosud nebyl dostatečně implementován u olověných akumulátorů.
- *Přístupy řízené daty* pracují s velkým množstvím informací, ve kterých jsou hledány trendy a vyvozovány predikce. Implementace vyžaduje nejprve tréninkové procesy vyhodnocovacích algoritmů, nicméně následná aplikace je obvykle přímá, bez nároků na další velký výpočetní výkon [45] [46] [47].

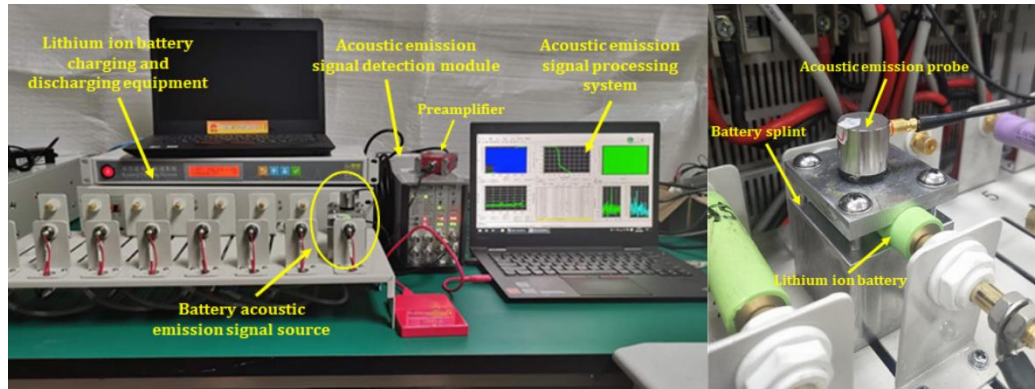
Akustické metody byly v posledních letech testovány na olověných akumulátorech právě v kombinaci s posledním přístupem. Zvukový signál emitovaný i přijímaný přes vnitřní strukturu olověného akumulátoru je následně vyhodnocován algoritmem strojového učení *Support Vector Machine* (SVM) [45] [46]. Výsledky těchto experimentů ukázaly potencionální využitelnost metody pro systémy BMS (*battery management system*) a nedestruktivní diagnostiku v reálném čase. Nicméně provedené měření bylo postaveno na principu ultrazvuku s využitím aktivního třetího prvku vysílající signál skrz těleso.

### 3.3.3 Experimenty s měřením akumulátorů pomocí AE

Metoda akustické emise dosud nebyla na olověných akumulátorech příliš testována. V posledních letech se můžeme setkat jen s pokusy na lithium-iontových bateriích. Ty v provozu, vykazují charakteristický akustický šum vlivem expanze elektrod a tvorbou trhlin dochází k silnějším napětovým vlnám, které se nesou skrz celou pevnou strukturu akumulátorů.

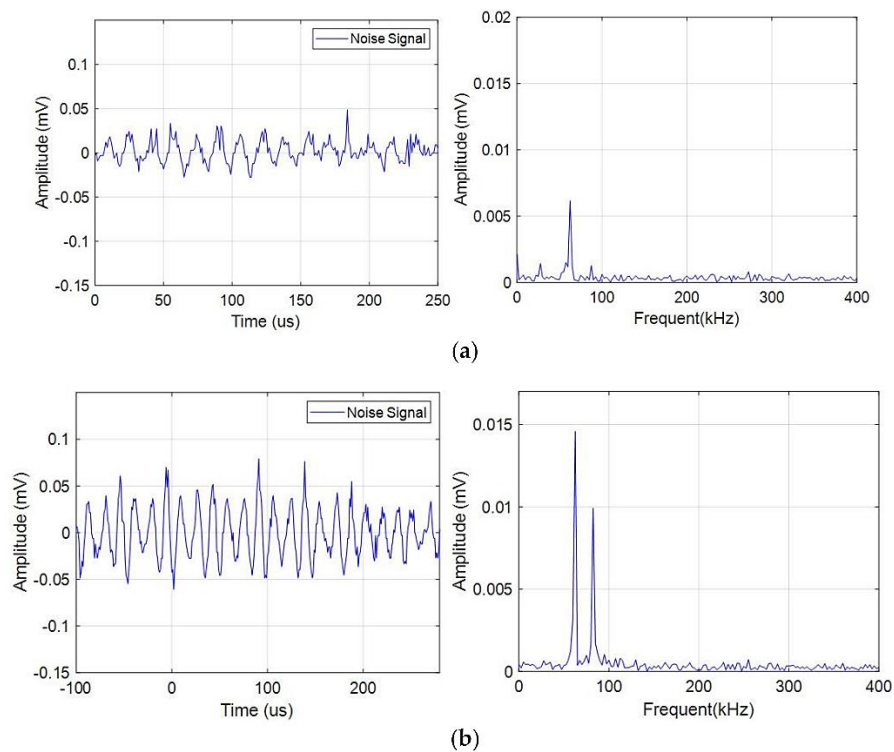
Měření byla provedena pomocí vytvořené upínací platformy, která zajišťovala uchycení senzoru AE na boku akumulátoru při jeho cyklování. Vypozorován byl

charakteristický vývoj, který lze dát do vztahu s opotřebením lithium-iontových baterií, v kontinuálním (spojitý) i pulzní signálu akustické emise [48].



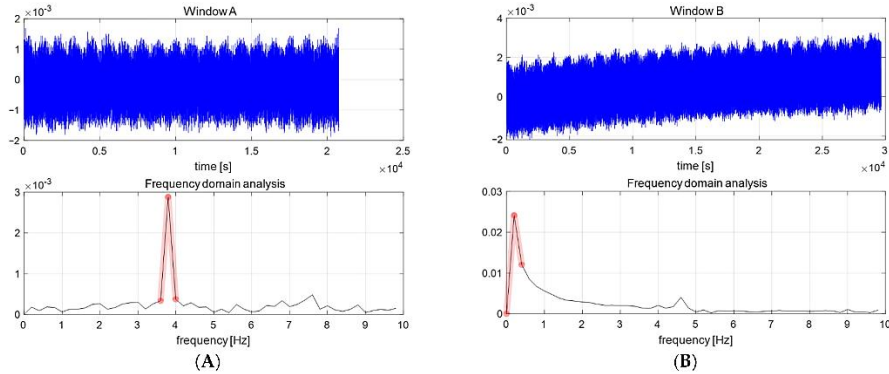
Obrázek 3.4 Testovací platforma pro cyklování a měření signálu AE [48]

Pozorovatelné rozdíly byly v signálu při nabíjení a při vybíjení. Během procesu vybíjení amplituda spojitého signálu akustické emise klesala s rostoucím počtem cyklů baterií (pokles o 6 mV na frekvenci 60 kHz po 600 cyklech, a o 4 mV na frekvenci 88 kHz), což odpovídá postupné degradaci výkonu; během prvního cyklu baterií bylo více pulzních signálů akustické emise, méně při malém počtu cyklů a pomalu přibývalo při velkém počtu cyklů, což odpovídá vanové křivce popisující stárnutí a poruchy [48].



Obrázek 3.5 Signál AE při a) nabíjení, b) vybíjení [48]

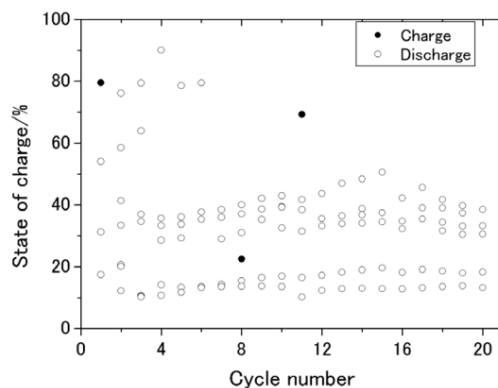
Prokázána byla změna obrazu frekvenční analýzy získaného signálu AE po zkratu akumulátoru, nebo po vystavení extrémnímu zatížení, při různém SOC stavu. Nový nezatížený akumulátor vykazuje čistý frekvenční obraz, po zatížení dochází k posunutí dominantního frekvenčního pásma, případně k úplné distorzi původní frekvence [49].



Obrázek 3.6 Frekvenční obraz signálu AE a) před zkratem, b) po zkratu [49]

Potenciál akustických signálů pro detekci anomálií v proudu ukazuje studie kdy u různých rychlostech vybíjení (0,5 C a 3 C) byly patrné znatelné rozdíly v signálu AE a reakce na změnu vybíjecího proudu. Změny byly pozorovány i frekvenční analýzou. Výsledky odráží citlivost vnitřní struktury baterie na různé provozní zatížení, zejména na neobvykle vysoké vybíjecí proudy [50].

Při zkoumání degradačních dějů katodového materiálu v lithiových článcích se první cyklus (po delší době skladování) ukazuje být nejvíce akusticky aktivní kvůli silnějším reakcím a vývoji plynu, v závislosti na napěťovém rozsahu. Patrné na histogramu událostí při prvním cyklu a porovnání s dalšími. Hlavním zdroj AE bývá tvorba a šíření trhlin v elektrodě [51]. Tyto změny jsou patrné také při delším cyklování z důvodu degenerativních dějů v akumulátoru a počet zachycených událostí AE je rostoucí [52]. AE události jsou detekovány zejména během každého vybíjecího procesu při SOC kolem 35 % a 15 %. Tyto AE lze přičíst praskání katodového materiálu v důsledku fázové přeměny v lithiovém článku akumulátoru. U nového článku se události AE vyskytují v raných cyklech nabíjecího procesu kvůli tvorbě SEI (*Solid Electrolyte Interphase*), avšak během vybíjecího procesu jsou detekovány pouze při vysoké hodnotě C [53].



Obrázek 3.7 Množství významných událostí AE při různém stavu SOC [53]

## 4. MĚŘENÍ

Jako testovací vzorek pro ověření teoretických vlastností a vlivu degračních činitelů v níže navržených experimentech budou použity dva akumulátory ZAP-57412 Calcium Plus vyroben polskou společností ZAP Sznajder Batterien s. a.

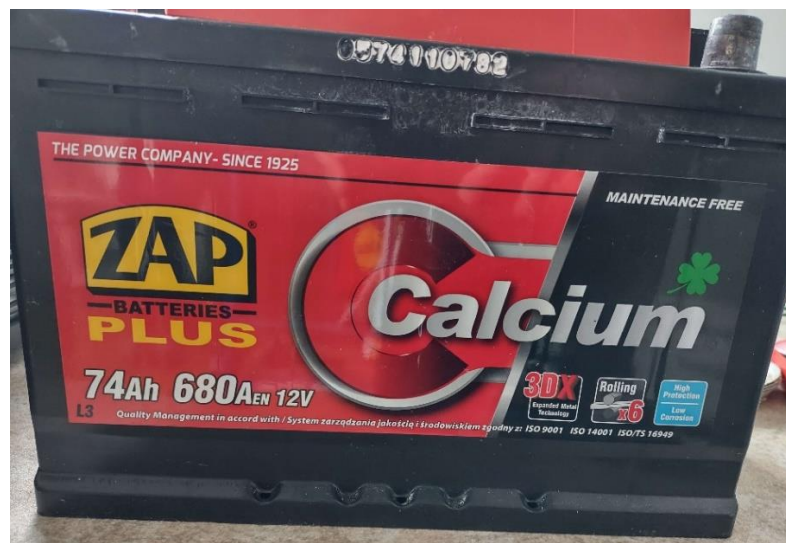
První z testovaných akumulátorů je staršího data výroby, byl delší dobu skladován (více než rok) a je u něj předpokládána pokročilá sulfatace a známky opotřebení. Druhý testovaný akumulátor je úplně nový od výrobce.

Dle informací od výrobce se jedná o novější typ zaplavené bezúdržbové startovací autobaterie s technologií Ca-Ca. Použití příměsí vápníku (1 %) na obou elektrodách vede ke zvýšení vodivosti mřížek (při teplotě 20 °C je měrný elektrický odpor olova  $208 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ , zatímco pro vápník  $33,6 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ ), nižší je hodnota přechodového odporu kolektor-aktivní hmota, což vede k menšímu odparu vody a lepší schopnosti podávat vyšší proudy i za studena. Dochází ke zvýšení pevnosti jinak měkkých olověných mřížek a zlepšena je i skladovatelnost díky nižší míře samovybití [54].

Baterie se používá hlavně v osobních automobilech a dodávkách. Uváděné vlastnosti výrobcem jsou: technologie elektrod expandovaná mřížka, ochrana proti požáru, ochrana před zkratem, zcela bezúdržbová baterie podle normy EN (výrobce zaručuje, že nedochází k výraznému odparu vody), ventilační systém Kamina, zvýšená účinnost, zvýšená odolnost vůči korozi. Technické parametry z katalogového listu (součástí příloh) jsou uvedeny v tabulka 4.1 [55]. Žádné charakteristiky a podrobnější data výrobce k těmto akumulátorům neposkytuje. Nicméně na stejném typu autobaterie byla v minulosti provedena řada měření, se kterými mohou být získané výsledky porovnány, nebo budou použity běžné hodnoty udávané pro olověné akumulátory.

Tabulka 4.1 Katalogové technické parametry baterie ZAP-57412 Calcium Plus

Typ baterie	Startovací zaplavená olověná baterie s příměsí vápníku
Napětí	12 V
Kapacita	74 Ah
Startovací proud za studena (EN)	680 A



Obrázek 4.1 Měřená autobaterie

## 4.1 Měřící pracoviště

Měření probíhalo na Ústavu elektrotechnologie VUT FEKT v moderním pracovišti přizpůsobeném pro testování elektrochemických článků. Pro potřeby této práce byly využívány:

- zdroj Keysight RP7941A,
- měřící ústředna Agilent 34980A,
- počítač s měřícím software,
- propojovací svorkovnice,
- teplotní čidla Pt100,
- měřící box AE DAKEL,
- snímače AE DAKEL IDK-09
- laboratorní pec BMT INCUCCELL 55

*Zdroj Keysight RP7941A* (na obrázku 4.2 červeně) stejnosměrného proudu disponuje provozními parametry 20 V,  $\pm 400$  A, 5 kW, tyto vysoké hodnoty jsou potřebné při práci s většími akumulátory jako je například měřená autobaterie. Zdroj umožňuje řízení externími programy pro potřeby automatického přednastaveného cyklování nebo libovolných pracovních režimů.

*Měřící ústředna Agilent 34980A* v sestavě se *svorkovnicí a počítačem* (na obrázku 4.2 žlutě) zajišťuje odečítání dat z čidel Pt100 připojených přes svorkovnici, sestava odečítá data ze zdroje a řídí cyklování. Použité programy jsou popsány dále.

*Laboratorní pec BMT INCUCCELL 55* (na obrázku 4.2 fialově) umožňuje temperování těles o maximálním rozměru 400x390x350 mm (š, h, v). Pracovní teplota je od 5 °C do 99,9 °C nad teplotou okolí, přitom lze nastavit i 4 různé časové teplotní profily. Měřící

kabely externích diagnostických přístrojů lze vést průchodkou v boční stěně pece. Výhodné je také šroubem nastavitelné doléhání dveří pece, což bylo při měření použito, aby vytvořenou mezerou mohly projít i hrubé kabely zdroje pro cyklování uvnitř umístěného akumulátoru, a s nimi byly vedeny i kabely teplotních čidel Pt100. Okolní prostor dveří pece byl utěsněn vatou pro tepelné izolace s nízkým obsahem skelného vlákna [56].

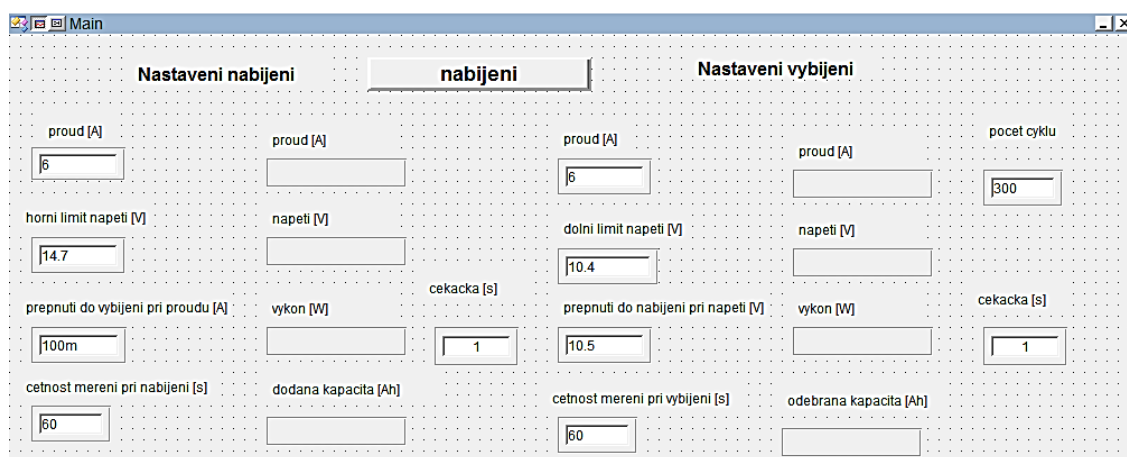
*Měřicí soustava signálů AE (na obrázku 4.2 zeleně) funguje samostatně, detailně je popsána dále. Samotná měřená baterie ZAP-57412 Calcium Plus je na obrázku celého pracoviště vyznačena modře.*



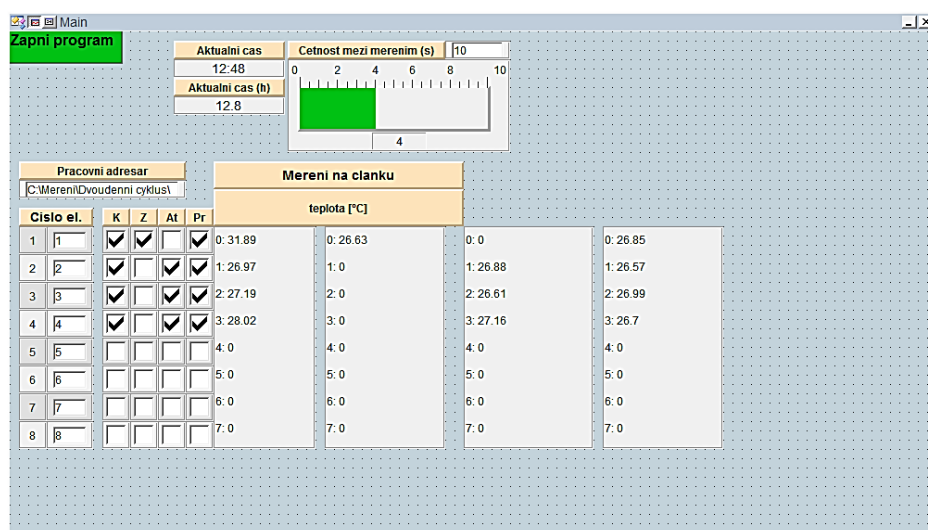
Obrázek 4.2 Laboratorní pracoviště pro měření olověného akumulátoru

Pro nastavení a automatické ovládání zkoušek na akumulátoru sloužily programy ve vývojovém prostředí VEE 8.0, zejména program pro cyklování viz obrázek 4.3. Výstupem byly soubory s časovými daty o napětí a proudu, z nichž se následně vypočítával i výkon a kapacita akumulátoru. Pro měření teploty sloužil program na obrázku 4.4, který umožňoval zadat četnost snímání hodnot a zvolení si pozic sběrnice na kterých měly být hodnoty změřeny. Výstupem programu byly časové data o teplotách ve °C pro každé teplotní čidlo.

Používané teplotní čidla Pt100 fungují na principu tenkovrstvého platinového odporu s hodnotou 100 Ω při teplotě 0 °C. Maximální rozsah pracovních teplot činí -50 až 400 °C. V rámci přípravy měřicího pracoviště bylo potřeba nejprve teplotní čidla zalít do epoxidového obalu, aby se předešlo jejich rychlé degradaci v prostředí s rizikem styku s lepkavými látkami. Následně byla otestována funkčnost takto připravených čidel.



Obrázek 4.3 Rozhraní programu pro cyklování ve vývojovém prostředí VEE 8



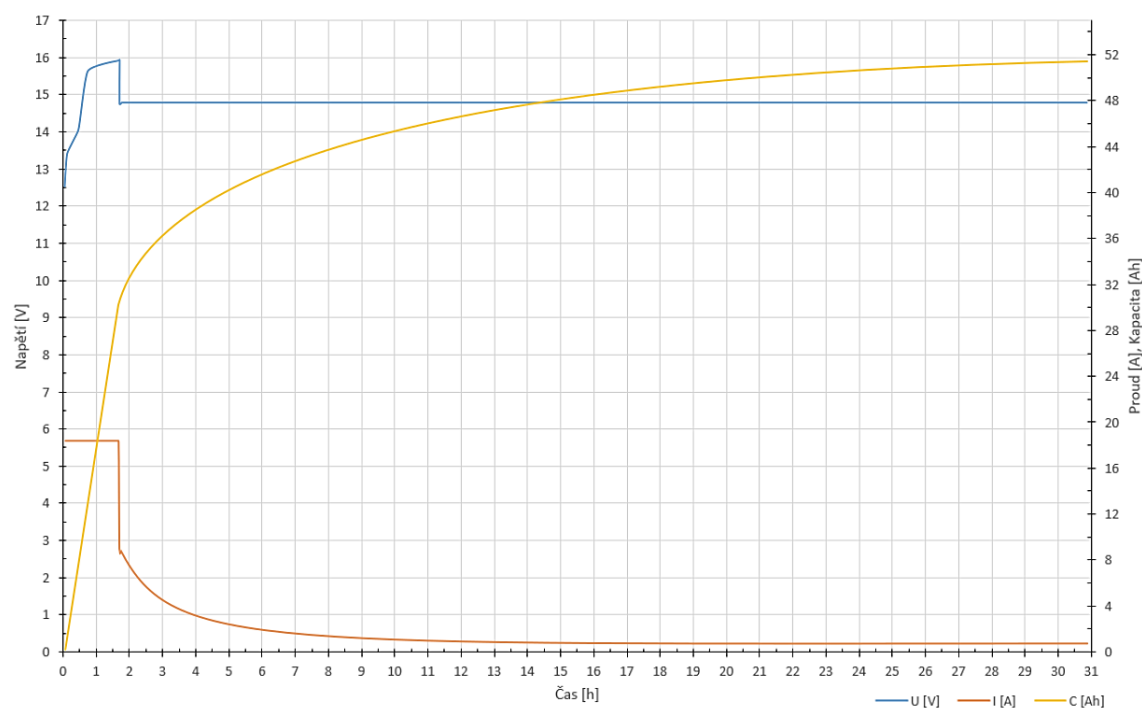
Obrázek 4.4 Rozhraní programu pro měření teplot ve vývojovém prostředí VEE 8

## 4.2 Měření na prvním akumulátoru

### 4.2.1 Prvotní dobítí a ověření kapacity

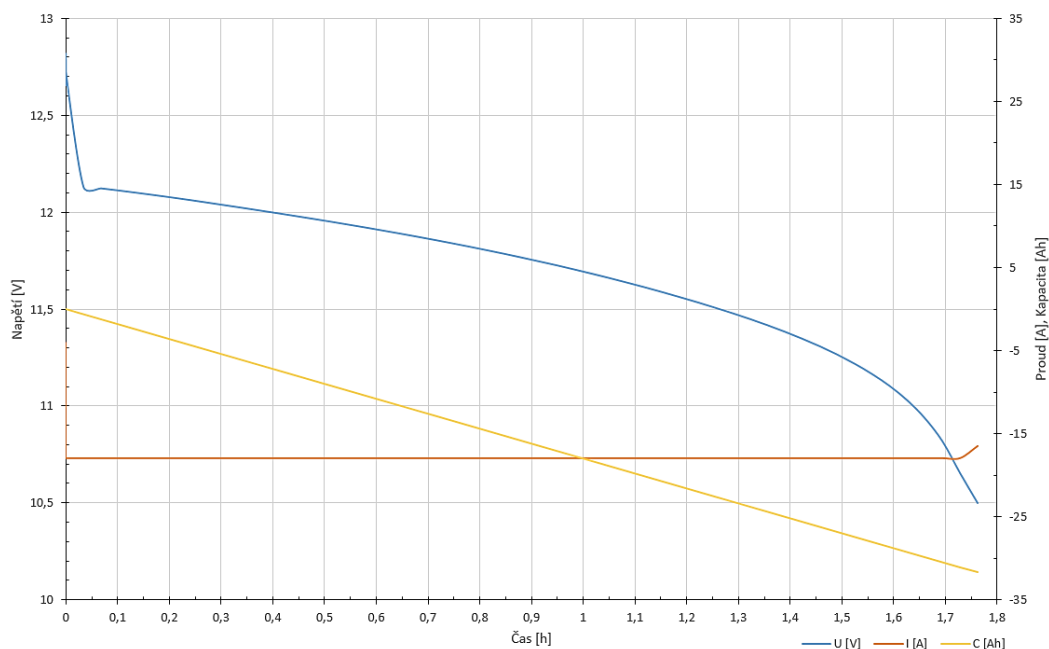
Napětí na akumulátoru v nezátženém stavu bylo naměřeno 12,5 V. U akumulátorů s příměsí vápníku se jedná o spodní klidovou hodnotu nabití, jelikož jejich napětí se pohybuje o desetiny voltu výš než běžné hodnoty olověných akumulátorů, jak později ukazují i další měření. Po celý čas měření byla teplota v místnosti udržována na 25 °C.

Akumulátor je proto dobíjen (viz obrázek 4.5) nejdříve na vyšší hodnotu napětí 16 V jak radí výrobce, proudem o velikosti 0,25 C nominální kapacity (tedy 18,5 A). Následně je akumulátor dlouhodobě dobíjen regulovaným nízkým proudem a konstantní hodnotou napětí 14,7 V, celkový čas dobíjení byl 30,9 h. Dodaný náboj, respektive nabitá kapacita tak celkově odpovídá hodnotě 51,9 Ah.



Obrázek 4.5 Revitalizační dlouhodobé nabíjení na vysoké napětí

Následovalo vybíjení (viz obrázek 4.6) stejně velkým proudem, které trvalo 1,76 h a naměřená kapacita akumulátoru tak činila 31,7 Ah. Tato hodnota činí 42 % nominální hodnoty uvedené výrobcem, což svědčí o pokročilé sulfataci akumulátoru, která může být buď nevratná, nebo by vyžadovala další revitalizační dobíjení.



Obrázek 4.6 Vybíjení proudem 18,5 A, při teplotě 25 °C

#### 4.2.2 Test kapacity

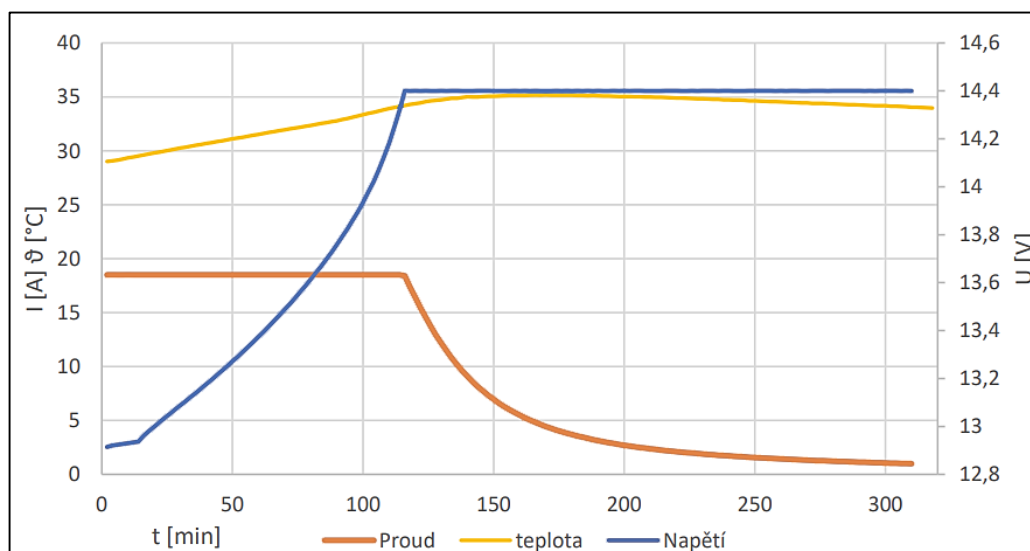
Pro porovnání aktuálního stavu s již dříve testovanou stejnou autobaterií byl proveden test kapacity se stejnými parametry [57], viz následující popis měření:

Olověný akumulátor byl nejprve plně dobit nabíjecím proudem stanoveným jako pětinásobek dvacetihodinového proudu (dle normy ČSN EN 50342, popsáno v kapitole 3.1 a 3.2) s omezováním proudu při dosažení svorkového napětí hodnoty 14,4 V a do následného poklesu proudu na hodnotu nižší než 1 A.

$$I_{20} = \frac{C_{20}}{20} = \frac{74}{20} = 3,7 \text{ A} \quad (15)$$

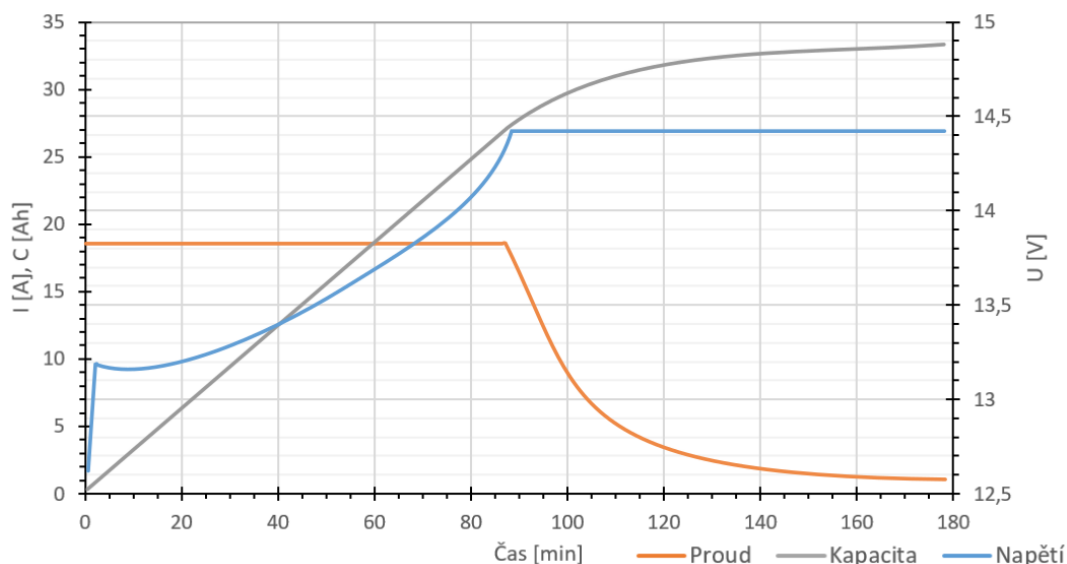
$$I_{nabíjení} = 5 \cdot I_{20} = 18,5 \quad (16)$$

Už tyto průběhy dobíjení můžeme porovnat. Na obrázku 4.7 je vidět průběh dříve testovaného akumulátoru. Na obrázku 4.8 je pak průběh námi testované autobaterie. Lze vidět že dobíjení testovaného akumulátoru došlo o několik desítek minut dříve než v referenčním průběhu na obrázku 4.7, tento fakt svědčí o snížené využitelné kapacitě akumulátoru, respektive, že jeho aktuální snížená kapacita se rychleji dobije.



Obrázek 4.7 Referenční průběh nabíjení tohoto typu akumulátoru [57]

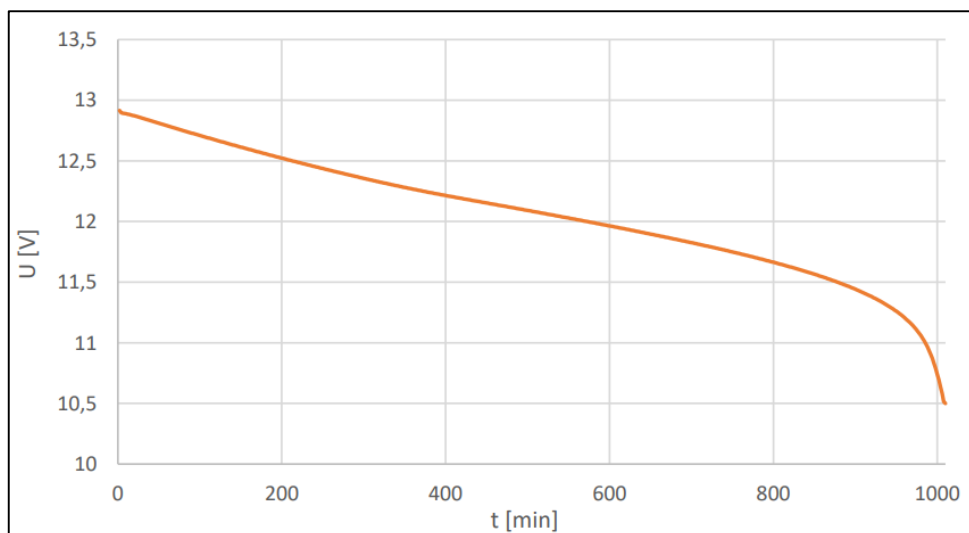
Při nabíjení akumulátor obdržel celkově náboj rovný kapacitě 33,7 Ah za dobu dobíjení 175 minut.



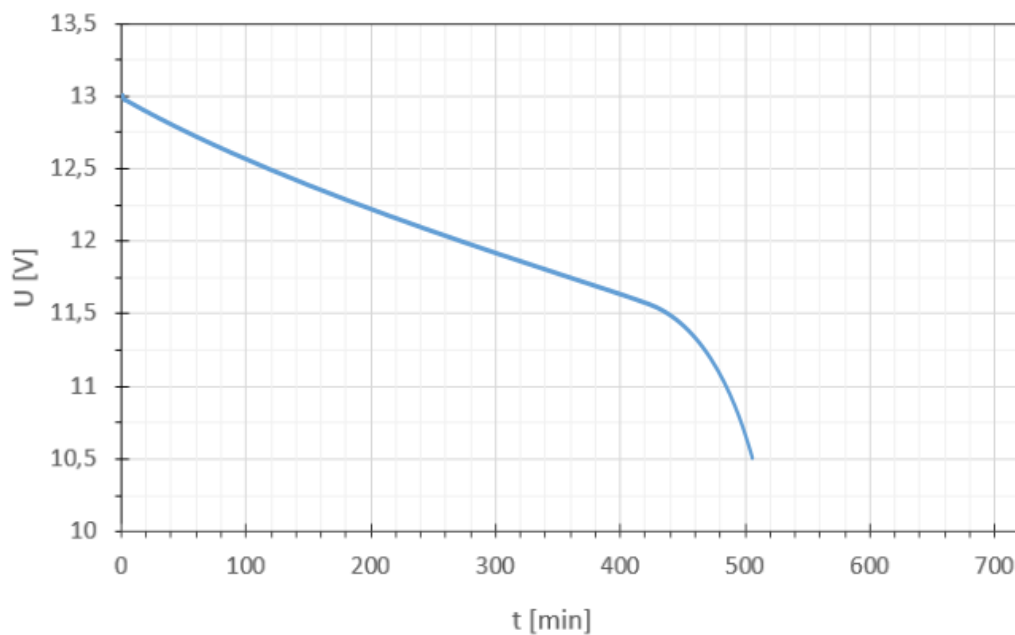
Obrázek 4.8 Průběh nabíjení před testem kapacity

Následně je akumulátor vybíjen dvacetihodinovým proudem (3,7 A) až do poklesu svorkového napětí na hodnotu 10,5 V při konstantní teplotě 24 °C. Na referenčním průběhu vybíjení (obrázek 4.9) je viditelné, že doba vybíjení dvacetihodinovým proudem úplně neodpovídá a akumulátor vydržel být vybíjen 1000 min, tedy 16,7 h s celkovou hodnotou naměřené kapacity 61,6 Ah.

Výsledek vybíjení na testovaném akumulátoru je vidět na obrázku 4.10, kdy celková doba vybíjení byla 508 minut, tedy 8,36 hodin, s celkovou vydanou kapacitou 31,3 Ah.



Obrázek 4.9 Referenční hodnoty poklesu napětí [57]



Obrázek 4.10 Průběh poklesu svorkového napětí akumulátoru v závislosti na čase

### 4.2.3 Destruktivní cyklování a thermal runaway

Z důvodu pokročilé sulfatace testovaného akumulátoru bylo rozhodnuto, že bude využit pro získání dat z destruktivního cyklování až po úplné selhání nabíjení.

Před tímto měření byl akumulátor otevřen odřezáním jedné čtvrtiny horního krytu a na okraje prvních 3 článků byla zavedena teplotní čidla. U této první testované autobaterie bylo použito jen jedno teplotní čidlo v každém článku, středově umístěné, vsunuty vždy u stěny blíže venkovnímu okraji. Teplotní čidlo T1 bylo tedy umístěno do prvního článku nejbližší okraji, čidlo T2 bylo umístěno do druhého článku a T3 do třetího.

Cyklování bylo provedeno s dobíjecí *charakteristikou IU*, kdy je nejprve akumulátor dobíjen zvoleným konstantním proudem až na horní hodnotu zvoleného napětí, následně se přepne do režimu dobíjení konstantním napětím a dle potřeby reguluje proud až do poklesu na zvolenou dolní proudovou hranici, kdy je nabíjení ukončeno. Následně dochází k přepnutí do vybíjení, které probíhá zvoleným konstantním proudem až do poklesu napětí na zvolenou dolní napěťovou hranici. Po celou dobu je udržována konstantní teplota okolí.

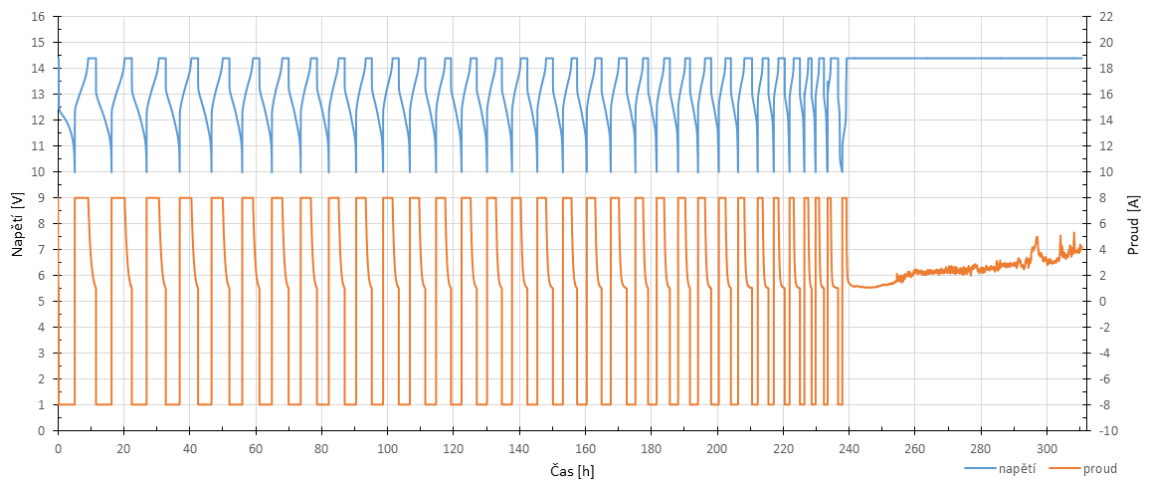
Parametry cyklování byly zvoleny na základě výsledků z předešlých testů a jsou uvedeny níže. Cyklovací proud byl zvolen jako kompromis mezi neinvazivní, ale přitom stále relativně rychlou hodnotou dobíjení. Dolní proudové a horní napěťové omezení bylo zachováno na normovaných hodnotách z předešlé zkoušky. Dolní napěťové omezení, respektive hloubka vybíjení byla nastavena na hodnotu 10 V (namísto běžných 10,5 V) z důvodu lepší viditelnosti efektu opotřebení a degradace při hlubokém cyklování.

Parametry cyklování:

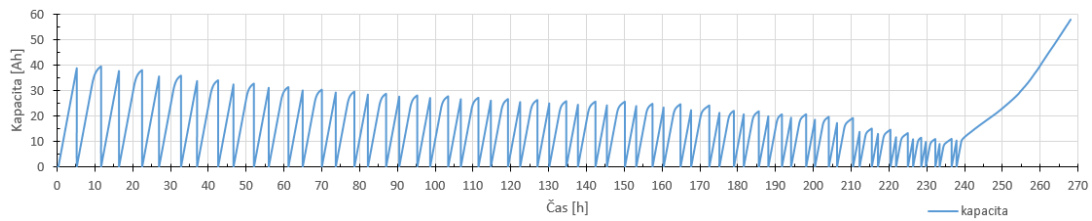
Konstantní teplota okolí:	24 °C
Vybíjecím a nabíjecím proud cyklování:	8 A
Dolní proudové omezení:	1 A
Horní napěťové omezení:	14,4 V
Dolní napěťové omezení:	10 V

Celý průběh měření je vyneseno na obrázku 4.11 testování trvalo 312 hodin, samotné cyklování 239 hodin a následně už byla sledována jen tepelná destrukce a chování akumulátoru po selhání nabití. Hodnoty jednotlivých kapacit mezi cykly jsou v příloze práce a průběh je vyneseno na obrázku 4.12.

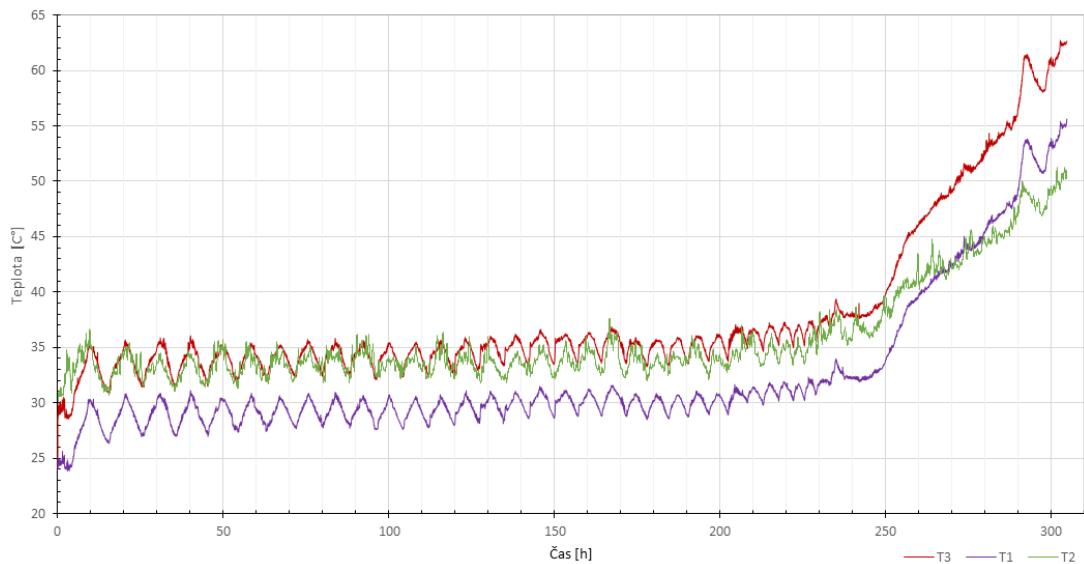
Získané naměřené průběhy teplot během cyklování jsou vyneseny na obrázku 4.13. Průběh teplot odpovídá jednotlivým fázím cyklování, respektive k největšímu zahřívání dochází při dobíjení baterie proudem, po přechodu do fáze regulace proudu začíná po chvíli teplota opět klesat. Viditelné jsou také lehce vyšší teploty ve středu baterie, což je způsobeno horším odvodem tepla v těchto místech.



Obrázek 4.11 Průběh dlouhodobého cyklování až do selhání akumulátoru



Obrázek 4.12 Vývoj kapacity při cyklování až do selhání



Obrázek 4.13 Průběhy teplot při cyklování až do selhání, thermal runaway

## 4.3 Měření na druhém akumulátoru

### 4.3.1 Měření akustické emise

Měření akustické emise (AE) při všech zkouškách na baterii byly provedeny pomocí nástrojů společnosti DAKEL typ XEDO. Na použité diagnostické stanici bylo využito všech 6 dostupných kanálů. Osazeny byly snímači IDK-09 s vlastnostmi uvedenými v tabulce 4.2. Umístění čidel na baterii bylo při všech měřeních stejné, znázorněno na obrázku 4.15.

Měřicí systém Dakel Xedo se skládá z hardwarové a softwarové části. Hardware lze díky možnosti různých kombinací a nastavení přizpůsobit pro použití jak v malých laboratořích, tak v průmyslu. Snímače (případně také vysílače a budiče) jsou spojeny konektorem *BNC* s měřicími jednotkami, ty jsou seskupeny v boxech s přiřazeným číselným označením. Použitý model hardwarového frameworku byl *SEDO 13*, typ *SEDO-BOOX B16*. Propojení libovolného počtu boxů s počítačem je realizováno skrze standartní komunikační rozhraní *ethernet* [58].

Softwarová část je tvořena programem *Daemon*, který zajišťuje nastavení parametrů měření a samotné zaznamenávání dat. Ukládán je signál akustické emise včetně vzorkování v místě významných bodů (překročení nastaveného prahu síly impulsu) pro možnou pozdější analýzu jejich typu. Možné je také nastavit autokalibraci zařízení při využití jednotek s funkcí generátoru pulsů (tyto však v užití sestavě nebyly k dispozici) [58].

Dále součástí softwarové části také program *DaeShow*, který slouží k zobrazování a vyhodnocení naměřených dat. Dokáže převést získaná binární data z programu *Daemon* do formátů vhodných pro zpracování v běžných analytických programech (jako je *Matlab*, *Maple*, *GnuPlot*). Nebo rovnou data zpracovat a vynést do časových grafů veličiny jako je *count* (události), zaznamenanou sílu signálu (napětí v mV) ve stanovených úrovních (*c1*, *c2*, případně další), celkovou střední kvadratickou hodnotu signálu AE (*RMS*), a frekvenci. U zaznamenaných vzorků signálu umožňuje také transformaci signálu a jeho spektrální analýzu (lze přidávat i vlastní transformace signálu prostřednictvím knihoven *DLL*). Dále program nabízí lineární metody pro lokalizaci místa události AE. Všechny zpracované výstupy lze následně jako obrázky vkládat do zabudovaného jednoduchého textového editoru, nebo pomocí možnosti kopírovat vložit do libovolného programu typu *MS Word*, *Excel*, *Powerpoint* [58].



Obrázek 4.14 Použitý snímač IDK-09 [58]

Tabulka 4.2 Technické údaje použitého snímače AE IDK-09 [58]

Rozměry	ø 9 mm, výška 9 mm
Materiál pouzdra	nerezová ocel
Dotyková plocha	korund, ø 6 mm
Provedení vývodu	radiální vývod koaxiálním kabelem o průměru 1.7 mm s BNC konektorem
Materiál piezoelementu	PZT třída 200
Provozní teplota	-20°C až +95°C
Určení snímače	pro laboratorní i průmyslová měření akustické emise
Předzesilovač	není snímač vyžaduje externí koaxiálový impedanční převodník s předzesilovačem, pokud by koaxiálová trasa byla delší než cca 2 m
Přípevnění snímače	magnetický či mechanický držák, nebo lepení

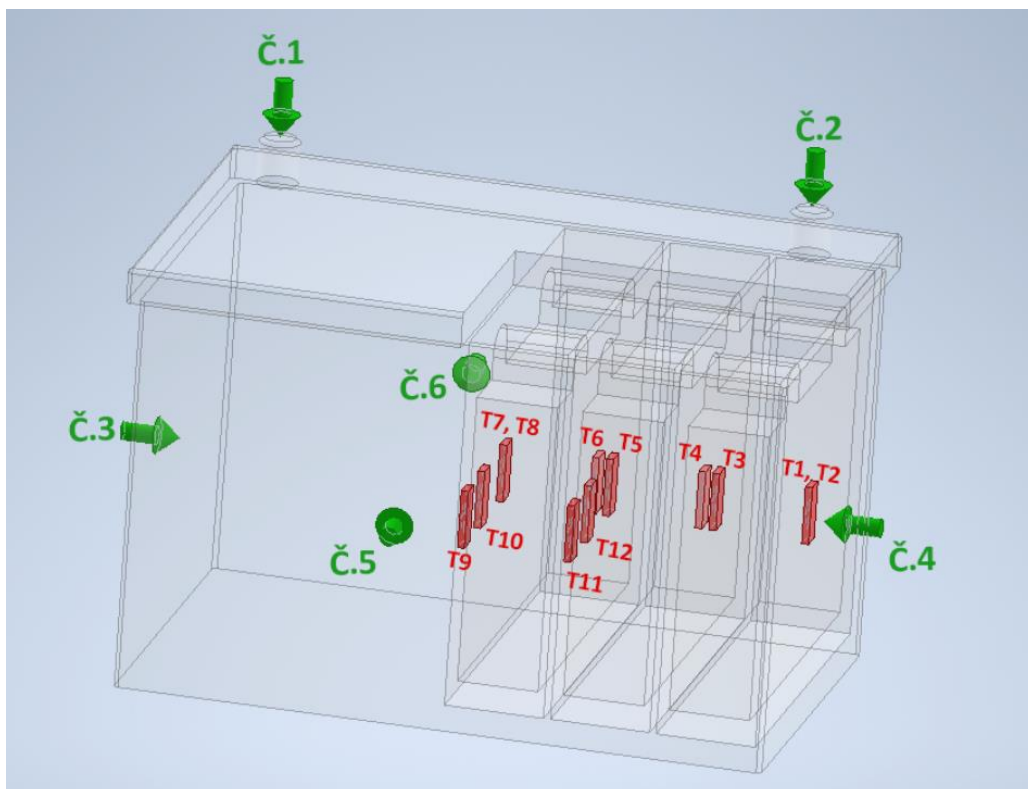
#### 4.3.2 Použitá konfigurace měřícího systému AE

Použitá diagnostická sestava pro měření AE se skládala z částí:

- 6x piezoelektrický snímač MTR-15
- 6x předzesilovač 35 dB
- 3x prodlužovací kabel snímačů
- Diagnostická sběrnice boxu DAKEL Xedo
- Notebook propojený připojený k boxu ethernet kabelem

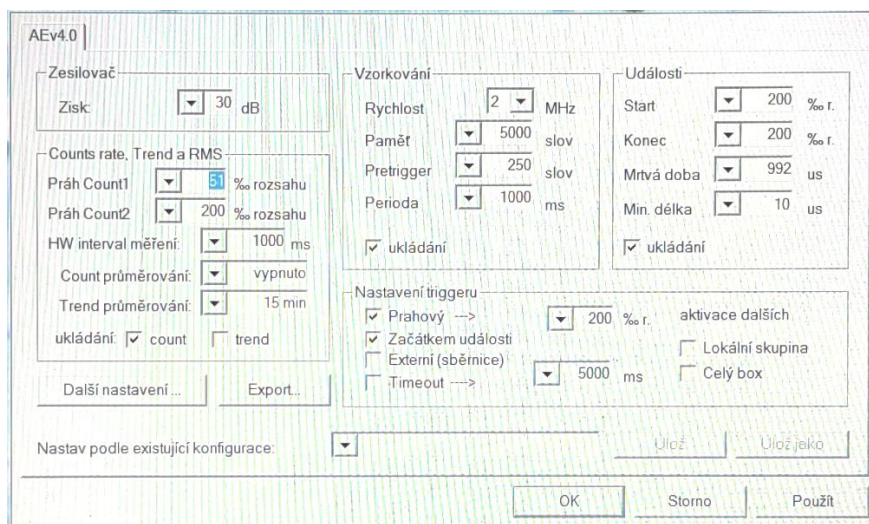
Celá sestava je znázorněna na obrázku 4.2 i s polohou tepelných čidel, která byla na bocích ve středu článků, přitom čidla T1, T2 a T7, T8 byla schválně umístěna hned vedle sebe na stejnou pozici, kdyby jedno z nich selhalo. Teplotní čidla T10 a T12 byla umístěna pod praporec elektrod. Čidla T9 a T11 byla umístěna na kraj.

Způsob uchycení snímačů AE na tělo baterie byl realizován jedním ze standartních možných způsobů, pomocí lepení. Přesné umístění snímačů je znázorněno na schématu 4.15, polohy byly voleny tak aby byla baterie celistvě sledována ve všech možných významných bodech. Snímač AE č.1 byl umístěn na záporném pólu akumulátoru, č.2 na kladném, č.3 a č.4 byly na kratších stranách a č.5 a č.6 mířili mířily na 3 článek z obou stran v jeho středu.



Obrázek 4.15 Zobrazení umístění čidel na 3D modelu

Nastavení parametrů v softwarové části systému je vidět na obrázku 4.16, tato nastavení byla vhodně zvolena a přizpůsoben po počátečních testovacích měření, při jednotlivých měřeních se pak už nastavení neměnila a zůstávala vždy stejná.



Obrázek 4.16 Použitá konfigurace pro měření v software Daemon

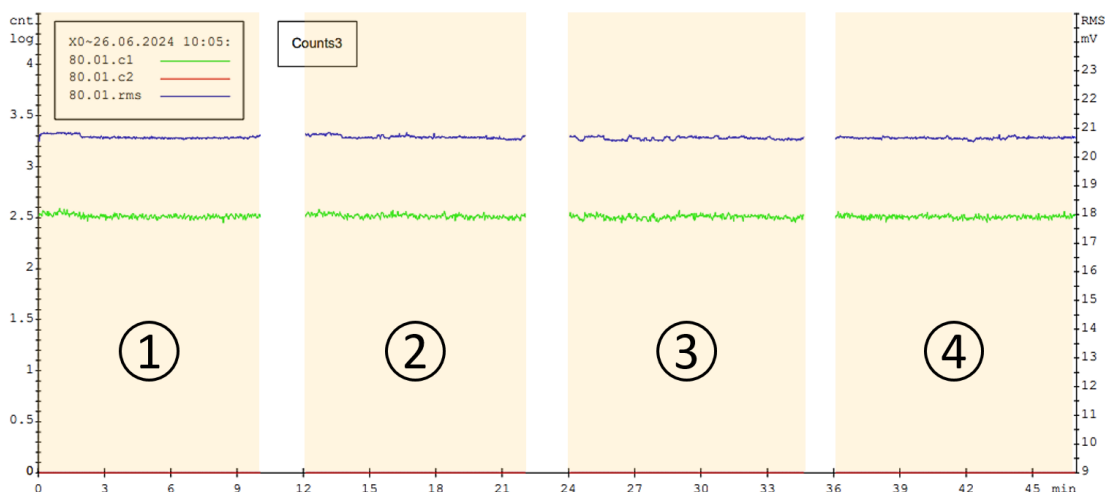
### 4.3.3 Monitorované parametry

Pro vyhodnocení signálu AE byly sledovány tyto parametry, které byly vyneseny do grafů:

- **Count 1 (c1)** – Znázorňuje základní úroveň snímaného signálu. Je daný počtem překmitů signálu přes první nastavenou prahovou úroveň za stanovený časový interval, vyjádřeno v logaritmické stupnici (levá osa y).
- **Count 2 (c2)** – Znázorňuje významné body, extrémy ve snímaném signálu. Je daný počtem překmitů signálu přes druhou nastavenou prahovou úroveň za stanovený časový interval, vyjádřeno v logaritmické stupnici (levá osa y).
- **RMS (Root Mean Square)** – Znázorňuje celkový vývoj signálu a pozorovatelné trendy. Střední kvadratická hodnota detekovaného signálu v *mV* (pravá osa y).

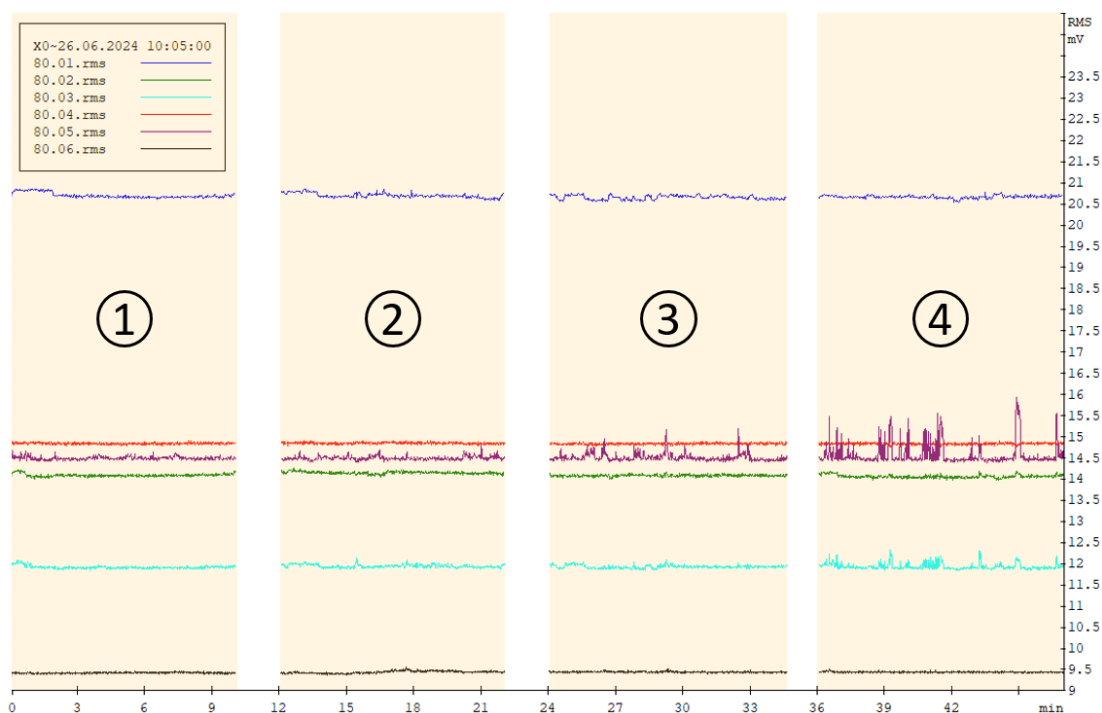
### 4.3.4 Měření šumu a okolního rušení (test vlivu zařízení, test měření na prázdko)

Za účelem zjištění míry okolního rušení akustického signálu, byl postupně proměřen vliv okolních přístrojů pro všechny snímače AE. První stav byl úplný klid. Druhý stav byl se zapnutým počítačem. Třetí stav byl se zapnutým zdrojem napětí. Čtvrtý stav zahrnoval zapnutý počítač i zdroj souběžně. Na obrázku 4.17 jsou vyhodnocené grafy získaného signálu pro snímač č. 1. (signál z ostatních čidel byl velmi podobný) vidíme, že základní hodnota šumu (zelená "c1") se stabilně drží na hodnotě 2,5 levé logaritmické stupnice. Signál významných událostí (červená "c2") je zanedbatelný a výsledná střední kvadratická hodnota detekovaného signálu (modrá "RMS") je po celou dobu na hodnotě 20,6 mV. Přitom zákmitý signálu nepřekračují velikost 0,1 mV což můžeme tedy uvažovat jako možnou velikost zkreslení rušením. Zároveň na signálu není v klidovém stavu patrný žádný trend.



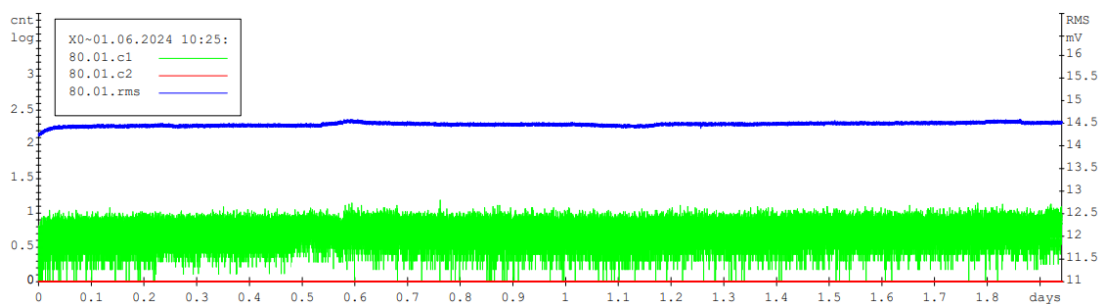
Obrázek 4.17 Všechny složky signálu ze snímače č. 1, ve 4 různých stavech možného okolního rušení

Níže na obrázku 4.18 jsou vyneseny hodnoty střední kvadratické hodnoty signálu AE ze všech 6 snímačů (RMS 01 až 06). Patrný je rozdíl v síle snímaného šumu na jednotlivých snímačích. Rozdíl mezi jednotlivými stavy a tedy vliv okolního rušení se neprokázal, s výjimkou snímače č. 5, který ale mnohdy vykazoval podivné chování i v průběhu ostatních měření a na jiných pozicích, proto je uvažován jako vadný a není dále brán v úvahu.



Obrázek 4.18 RMS signál ze všech šesti snímačů, ve 4 různých stavech možného okolního rušení

V rámci testování okolního rušení proběhl také dlouhodobý test, kdy byl snímán signál AE po dobu dvou dnů v kuse. Baterie byla po tuto dobu odpojená, v klidovém stavu, všechny ostatní přístroje byly vypnuty. Získaný signál byl ze všech snímačů přibližně stejný. Na obrázku 4.19 signálu snímače č.1 není žádné výrazné rušení patrné, ani jiné trendy v signálu. Hodnota základního šumu se i zde pohybuje poměrně stabilně okolo 0,1 mV.



Obrázek 4.19 Signál AE při klidovém stavu snímán po dobu 2 dnů, snímač č. 1

První cyklování akumulátoru s experimentálním měřením AE je podrobně popsáno v souvislosti s ději probíhajícími při jednotlivých fázích měření a snahou o interpretaci celého signálu, v kontextu známých procesů a aktuálního stavu akumulátoru. V následujících měřeních jsou pak už okomentovány pouze vybrané významné body a trendy a parametry experimentů. Grafy ze zbylých snímačů a čidel jsou součástí příloh.

Ve všech 4 následujících měření je použit stejný režim cyklování s dobíjením charakteristikou IU, rozdíl v parametrech měření je vždy popsán na začátku měření.

#### 4.3.5 Měření při pokojové teplotě, cyklování baterie 10 h proudem

Parametry měření:

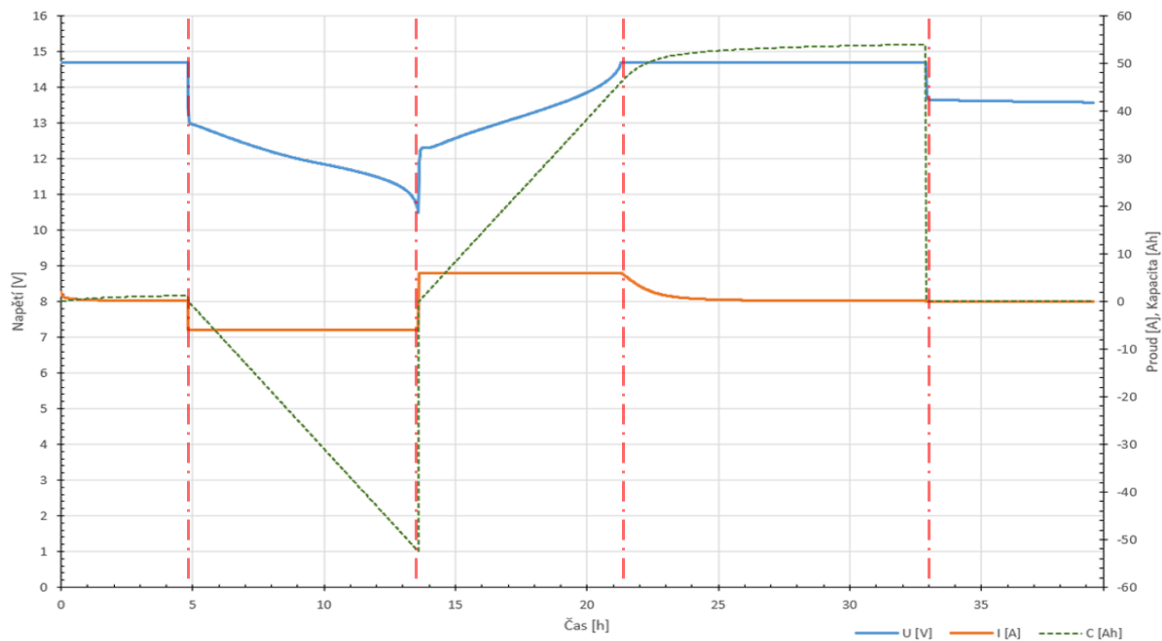
Konstantní teplota okolí:	26°C
Vybíjecím a nabíjecím proud cyklování:	6 A
Dolní proudové omezení:	100 mA
Horní napěťové omezení:	14,7 V
Dolní napěťové omezení:	10,5 V

Na obrázku 4.20 je vykreslený graf napětí, proudu a kapacity v průběhu cyklování testovaného akumulátoru. Přerušovaná červená čára rozděluje graf ve významných bodech na několik částí a je souhlasně časově zanesena i do dalších grafů z tohoto měření (obrázky záznamu AE 4.21 a 4.22, a teplot 4.23).

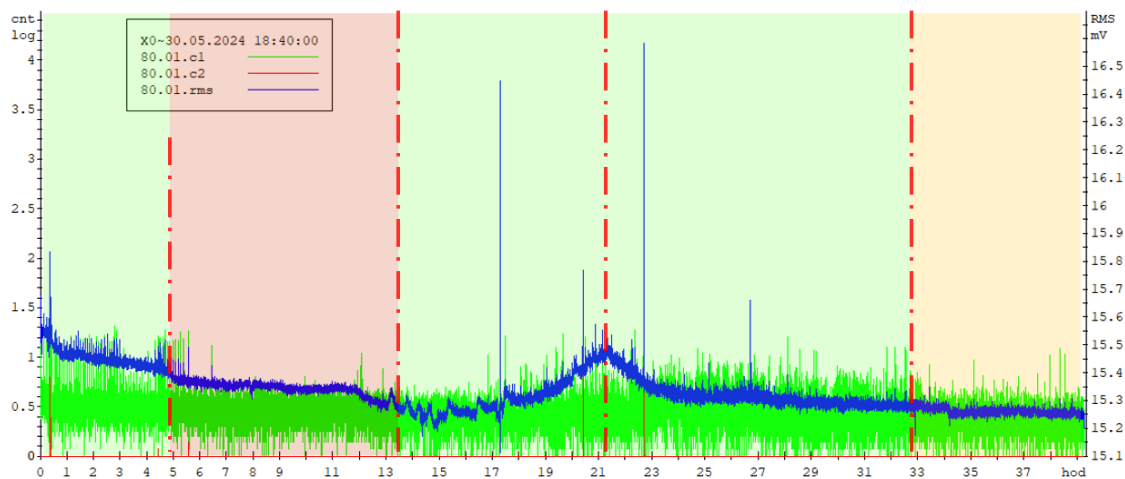
Na obrázku 4.21 (a stejně tak i na obrázku 4.22) je vyhodnocený průběh signálu AE s jeho hlavními 3 složkami: základní úrovní signálu (c1 zeleně), druhou úrovní pro významné body a extrémy (c2 červeně) a střední kvadratickou hodnotu signálu AE (RMS modře). Jednotlivé části cyklování jsou na grafu barevně rozlišeny: Nabíjení je zvýrazněno zeleně, vybíjení červeně, případně režim stání je zvýrazněn žlutě.

Průběhy signálu AE za všech 6 snímačů jsou součástí příloh, nicméně výsledný obraz ze snímačů umístěných na plastovém krytu akumulátoru je jen málo průkazný, se spíše nahodilým vývojem, bez zjevných trendů. To může být způsobeno jak tlumením plastového krytu, ve kterém není signál AE tak dobře přenášen jako na kovových částech akumulátoru. Lze předpokládat, že zachycený signál bude nejvíce souviset s lokálními ději hned za příčkou krytu nebo bude způsoben okolním rušením, jehož povaha ale není známa, respektive mělo by být minimální. Z pozorovatelných jevů lze na všech výsledcích AE občasné vidět silnější krátkodobé výboje, které se nesou celým pouzdem a jsou zachyceny více snímači najednou.

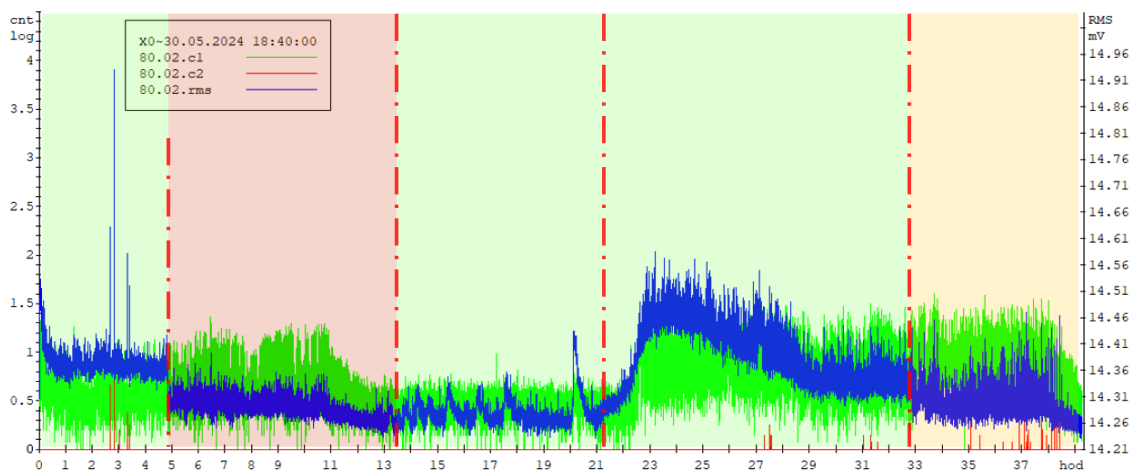
Na obrázku 4.23 je vynesena průběh teplot ze všech teplotních čidel umístěných uvnitř akumulátoru. V grafu jsou opět rozlišeny jednotlivé části měření v průběhu cyklování. Na tomto souhrnném grafu je patrný teplotní rozptyl a celková teplotní maxima a minima napříč akumulátoru v průběhu cyklování. Jednotlivé průběhy pro dané konkrétní pozice jsou součástí přílohy. Teplotní čidlo T10 přestalo fungovat hned v úvodu testování.



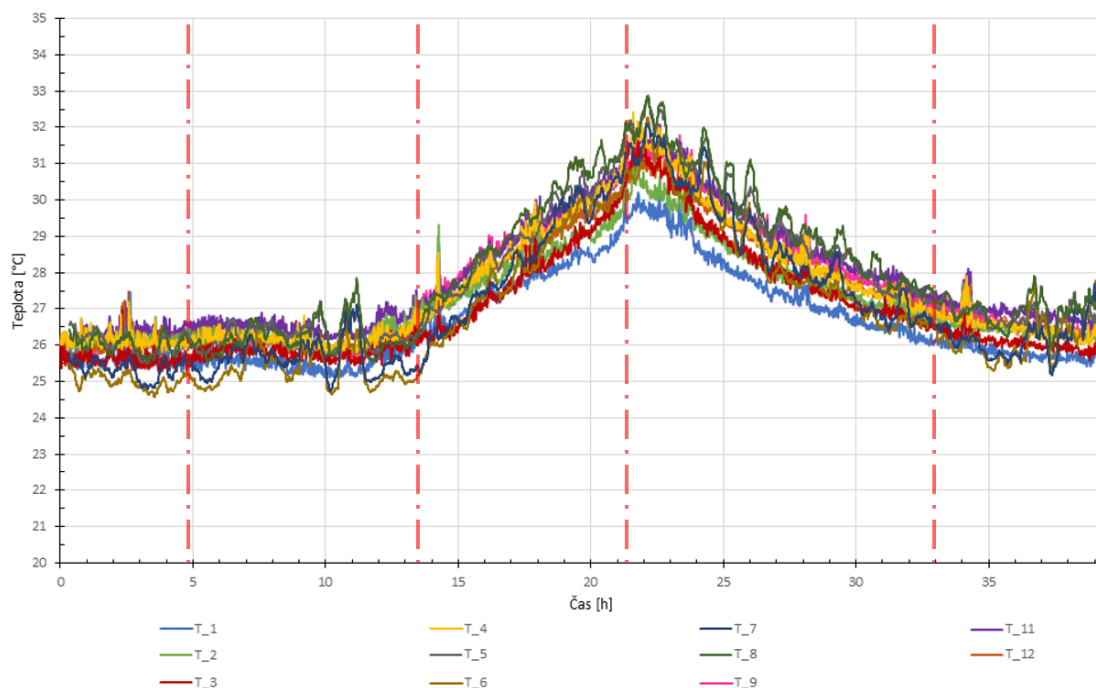
Obrázek 4.20 Průběh napětí, proudu a kapacity v závislosti na čase při prvním testu



Obrázek 4.21 AE při prvním testu (snímač 1)



Obrázek 4.22 AE při prvním testu (snímač 2)

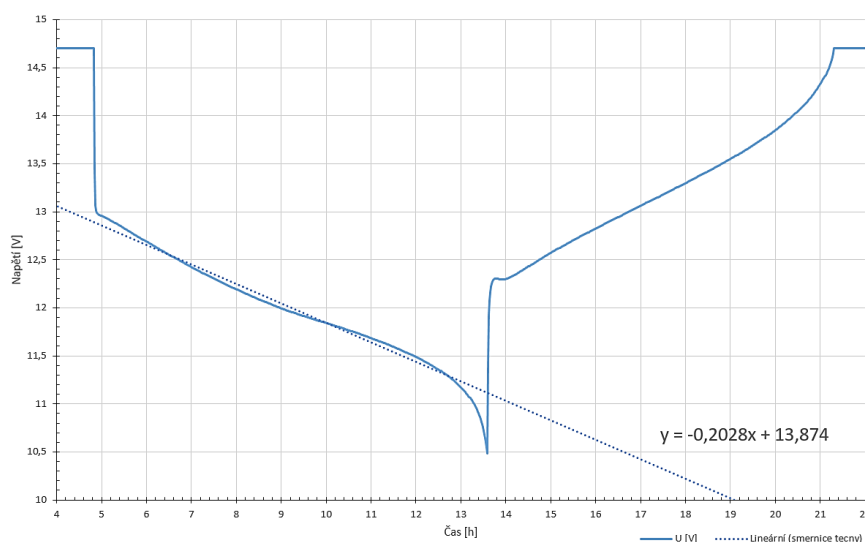


Obrázek 4.23 Průběh teplot uvnitř akumulátoru při prvním testu

V **první části** je akumulátor dobíjen na stanovenou hodnotu horního napěťového omezení a dolního proudového omezení. Respektive zde z důvodu skoro nabitého stavu akumulátoru dochází okamžitě k omezení horního napětí na 2,45 V na článku (při napětí 2,4 - 2,5 V na článek je konvenční olověný akumulátor považován za plně nabitý) a k regulaci proudového dobíjení až do poklesu na 100 mA. Dané napětí je hraniční pro elektrolýzu vody a může se tedy ojediněle začít objevovat lehké plynování elektrolytu (u akumulátorů s přidaným vápníkem by se nemělo příliš objevovat). Po celou dobu také dochází k rozkladu krystalů síranu olovnatého a tvorbě kyseliny sírové. Na signálu AE snímače č. 1 (obrázek 4.21) lze pozorovat lehký pokles signálu RMS (na pozadí dochází k útlumu složky c1), na snímači č. 2 (obrázek 4.22) je pokles v této první fázi patrný také ale s několika vysokými pulzy. Tento signál lze interpretovat jako zvýšená aktivita při začátku dobíjení z důvodu rozpouštění krystalků síranu olovnatého, neboli měkké sulfatace utvořené po době krátkodobého stání akumulátoru (v řádu několika hodin až dnů) před experimentem. S množstvím rozpuštěného síranu olovnatého AE může tedy zaznamenávat pokles vnitřní aktivity. Osamocené výboje pak mohou být způsobeny přeměnou větších krystalků, nebo krystalků utvořených blíže snímači AE, nebo také ojedinělým plynováním elektrolytu. Na obrazu průběhu teplot (obrázek 4.23) vidíme v této první části cyklování poměrně stabilní udržování teploty s výjimkou místa v čase 2,4 h kde došlo ke krátkodobému lokálnímu vzrůstu teploty. Tento jev odpovídá větší aktivitě osamocených výbojů AE v daném čase na obrázku 4.22 a lze proto konstatovat že se zřejmě mohlo jednat o jev plynování elektrolytu, kdy výron horkých par zaznamenala i lokální teplotní čidla umístěná poblíž snímače AE č. 2.

**Ve druhé části** je akumulátor vybíjen zvolenou konstantní hodnotou proudu 6 A. Napětí při zátěži okamžitě poklesne na hodnotu 13,1 V a klesá až na zvolenou spodní hranici 10,5V. Při proložení vybíjecí křivky úsečkou (viz obrázek 4.24) získáváme směrnicí tečny s hodnotou -0,2028, neboli úhlu  $11^\circ$  mezi osou x a sklonem vybíjecí křivky při poklesu napětí (detailní pohled zkresluje roztaženou osou y). Přitom platí, že čím je křivka vybíjení vodorovnější tím lepší akumulátor je a působí jako tvrdší zdroj napětí. Dále je z obrázku 4.20 patrné, že celé vybíjení trvá 8,8 h. Podle množství vydaného náboje činí kapacita akumulátoru při daném proudovém zatížení a teplotě 51 Ah.

Při vybíjení dochází na snímači č. 2 k okamžitému skokovému poklesu síly signálu korespondující s napěťovou a proudovou změnou. Na obou grafech AE je znatelný drobný klesající trend. V akumulátoru dochází při vybíjení k tvorbě krystalků síranu olovnatého, respektive k objemovému růstu elektrod vlivem přeměny  $\text{PbO}_2$  na  $\text{PbSO}_4$  u kladných elektrod (dle rešerše až o 92 %). U záporných elektrod  $\text{Pb}$  na  $\text{PbSO}_4$  (až o 164 %). V důsledku může také docházet k mechanickému poškození mřížek elektrod (popraskání, odlupování aktivní hmoty). Většina dějů je však pozvolných, bez předpokladu pro velkou odezvu AE.



Obrázek 4.24 Detail na pokles napětí při vybíjení v prvním testu

**Ve třetí části** dochází z plně vybitého stavu akumulátoru (10,5 V) k jeho dobíjení zvoleným konstantním proudem 6 A až do dosažení vzrůstu napětí na horní zvolenou hodnotu 14,7 V. Průběh nabíjení v této části odpovídá běžné charakteristice dobíjení olovných akumulátoru. V počátku je viditelný sektor s velmi rychlým vzrůstem napětí (na hodnotu 12,4 V), efekt je v grafu umocněn vlivem předchozí proudové zátěže, která působila při vybíjení. Následně napětí vzrůstá skoro konstantně do dosažení hodnoty 14,0 V, kdy následuje zrychlený nelineární vzrůst napětí na horní prahovou hodnotu.

Přitom opět dochází k rozpouštění vzniklých krystalků síranu olovnatého na deskách elektrod, čemuž může odpovídat zvýšená aktivita AE v této části. Oba snímače vykazují střídavé nárůsty a poklesy signálu RMS, trvající desítky minut, které mohou souviset s většími změnami ve vnitřním složení baterie. Na snímači č. 1 (obrázek 4.21) je pak po celou dobu viditelný trend postupného vzrůstu hodnoty signálu RMS, s vrcholem na konci této části (respektive s koncem dobíjení konstantním proudem).

Nabíjení je doprovázeno vzrůstem teploty v celém akumulátoru, pozorovatelné na obrázku 4.23, které je způsobeno dodáváním náboje při zvýšeném vnitřním odporu akumulátoru z vybitého stavu (Jouleovo teplo a elektrochemické reakce).

**Ve čtvrté části** je omezeno horní napětí na nastavenou úroveň a probíhá dobíjení regulovaným proudem stejně jako v první fázi, až do poklesu proudu na přednastavenou dolní hodnotu. Na obrázku 4.20 lze pozorovat, že celková doba dobíjení akumulátoru byla 19,3 h a za tuto dobu byl akumulátor dodán náboj odpovídající kapacitě 54 Ah.

Na průbězích AE lze pozorovat větší míru spojitého signálu odpovídající intenzivní desulfataci a případně elektrolýze, uvolňování vodíku na záporné elektrodě a kyslíku na kladné elektrodě. Na snímači č.1 lze zvýšený spojitý signál pozorovat už od 18 h měření, nicméně celkový průběh RMS pozvolně klesá. Na snímači č. 2 lze zvýšený spojitý signál pozorovat až od 22 h měření, zároveň dochází k výraznému nárůstu celého RMS, jako možný důsledek bouřlivějšího konce dobíjení, v porovnání s předchozí částí.

Teplotní maximum se nachází několik desítek minut po zahájení této části cyklování a je způsobeno zastavením předchozího dobíjecího režimu konstantním proudem. Teplota následně klesá na původní úroveň teploty okolního prostředí.

**V páté části** bylo cyklování zastaveno a baterie byla dalších 6,4 h sledována v klidovém stavu. Na průběhu napětí (obrázek 4.20) lze vidět nejprve skokový pokles po ukončení napětí a pomalé ustalování hodnoty, která na konci sledovaného úseku činila 13,57 V.

Signál AE v této části stále dosahuje podobných hodnot jako při dobíjení, do šesti hodin však dochází k jeho zklidnění. Snímač č. 2 v této fázi zároveň ještě před zklidněním signálu zachycuje četné silné impulzy překračující druhou druhý práh signálu (c2 červený), tyto impulzy bývají spojovány s rychlými dynamickými změnami v materiálu, proto pokud zde v klidovém stavu nepředpokládáme bouřlivé děje v elektrolytu, může se tedy jednat o degrační změny v kovové mřížce elektrody umístěné blízko snímače č. 2.

Teplota (dle obrázku 4.23) se postupně ustaluje na hodnotách blízkých okolnímu prostředí, s výrazným krátkodobým ojedinělým poskokem o 1 °C v 34. hodině měření, který zaznamenaly skoro všechny teplotní čidla neohledně na svou pozici. Po dobu měření však nebylo s akumulátorem manipulováno a je nepravděpodobné, že byl externě krátkodobě zahříván, lze tento teplotní výkyv s největší pravděpodobností přisuzovat

krátkodobě chybě na měřicí stanici, eventuálně vnitřnímu výronu horkých par při dobíhajících elektrochemických dějích jako důsledek dobíjení a možného plynování elektrolytu.

Výsledná celková doba měření byla 40 hodin (samotný cyklus trval 28 h). Procento dobití akumulátoru oproti odebrané kapacitě: 102,9 % (odebráno 52,5 Ah, dodáno 54,0 Ah)

#### 4.3.6 Měření při vysoké teplotě, cyklování baterie 10 h proudem

Parametry měření:

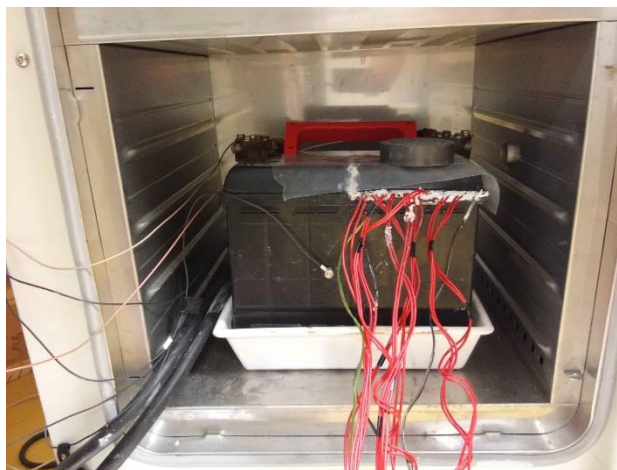
Konstantní teplota okolí:	50 °C
Vybíjecím a nabíjecím proud cyklování:	6 A
Dolní proudové omezení:	200 mA
Horní napěťové omezení:	14,7 V
Dolní napěťové omezení:	10,5 V

Umístění akumulátoru v tepelné komoře je na obrázku 4.26. U tohoto měření již nebyly sledovány žádné fáze před, nebo po samotném cyklování. Parametry zůstaly také skoro shodné s rozdílem, že bylo zvýšeno dolní proudové omezení, protože hodnoty z předchozího měření (100 mA) nebyl akumulátor v podmínkách zvýšené teploty schopný dosáhnout z důvodu, že vyšší teplota zvýšila i jeho vnitřní odpor.

Zároveň vlivem teplotního působení došlo ke zničení několika teplotních čidel, kdy použitý epoxid nevydržel teplotní namáhání (obrázek 4.25).



Obrázek 4.25 Popraskané epoxidové pouzdro teplotního čidla vlivem teploty



Obrázek 4.26 Umístění akumulátoru v tepelné komoře

**V první části** je na obrázku 4.27 vidět průběh vybíjení se směrnicí tečny  $-0,1223$  (respektive sklon 7 stupňů), tedy při zvýšené teplotě se akumulátor chová jako ještě tvrdší zdroj. To odpovídá předpokladu, lépe probíhajících vnitřních elektrochemických dějů při zahřátí. Vybíjení trvá 10,6 h, odebraná kapacita je 64,1 Ah.

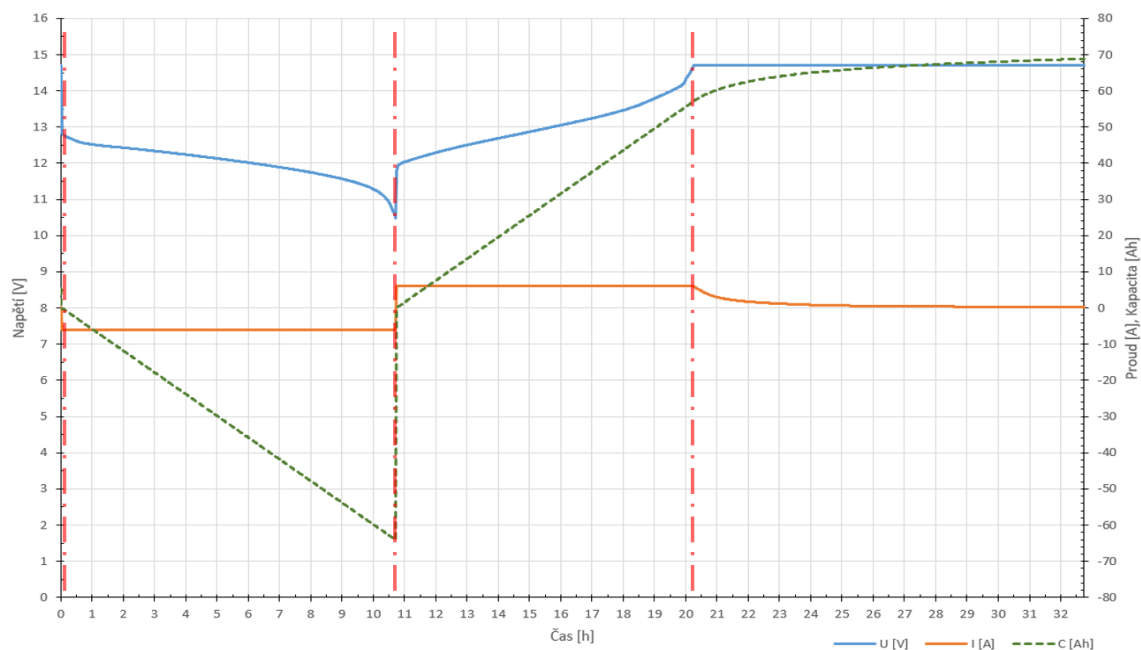
Na obrázku 4.28 můžeme vidět v této fázi opět ze začátku pokles a následné drobné vlnění signálu RMS odpovídající spíše klidným reakcím při vybíjení, s ojedinělými píky, které mohou značit mechanické namáhání mřížky při růstu krystalků síranu olovnatého.

Na obrázku 4.30 vidíme nejprve pokles teplot a až koncem fáze opětovný nárůst.

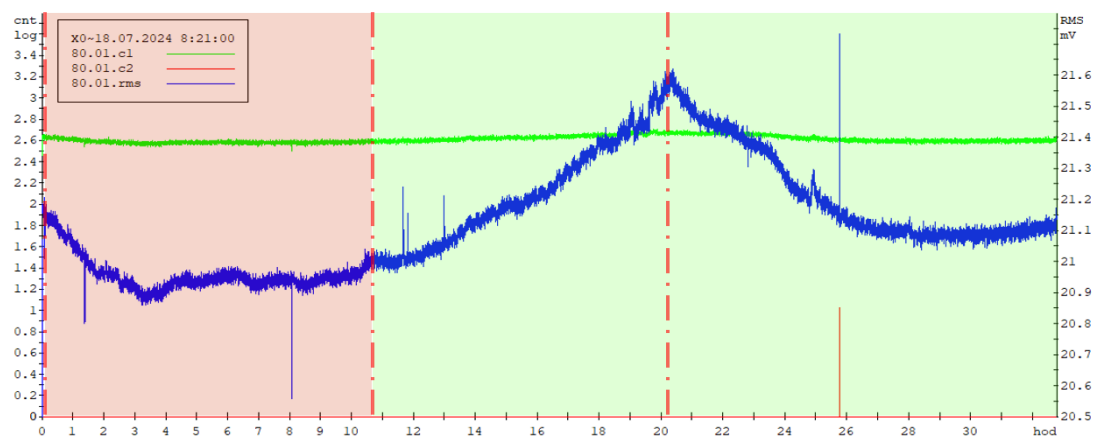
**Ve druhé části** na jejím konci vrcholí proces nabíjení a na obrázku 4.28 snímače AE č. 1 je opět viditelný jasný trend nárůstu signálu do jeho maxima v bodě korespondujícím s počátkem omezení proudu.

**Ve třetí části** je výrazné hlavně maximum teplot na obrázku 4.30. Největší teplotní nárůst je patrný u snímačů umístěných ve středu akumulátoru. Teplotní výkyv v průběhu celého cyklu činí až  $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

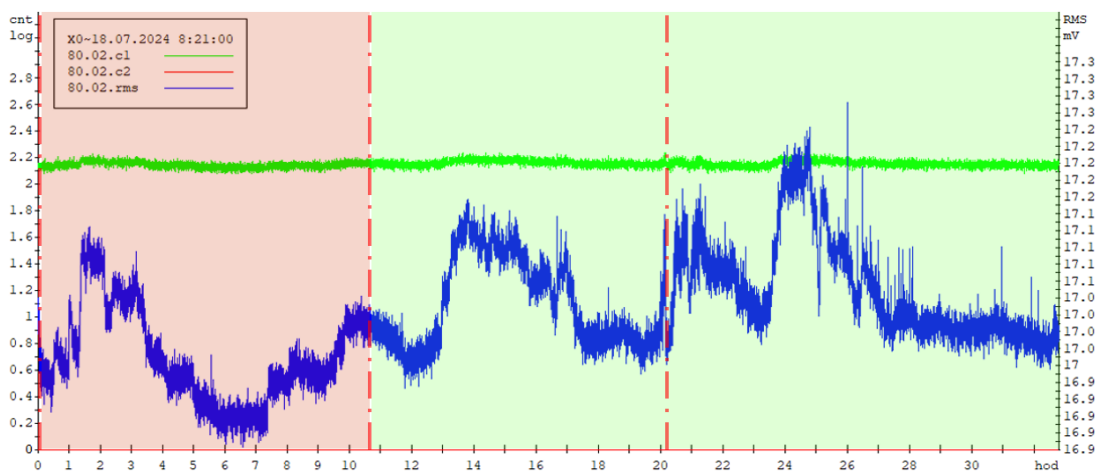
Výsledná doba tohoto měření byla celkově 32,8 hodin. Procento dobití akumulátoru oproti odebrané kapacitě: 107,5 % (odebráno 64,1 Ah, dodáno 68,9 Ah)



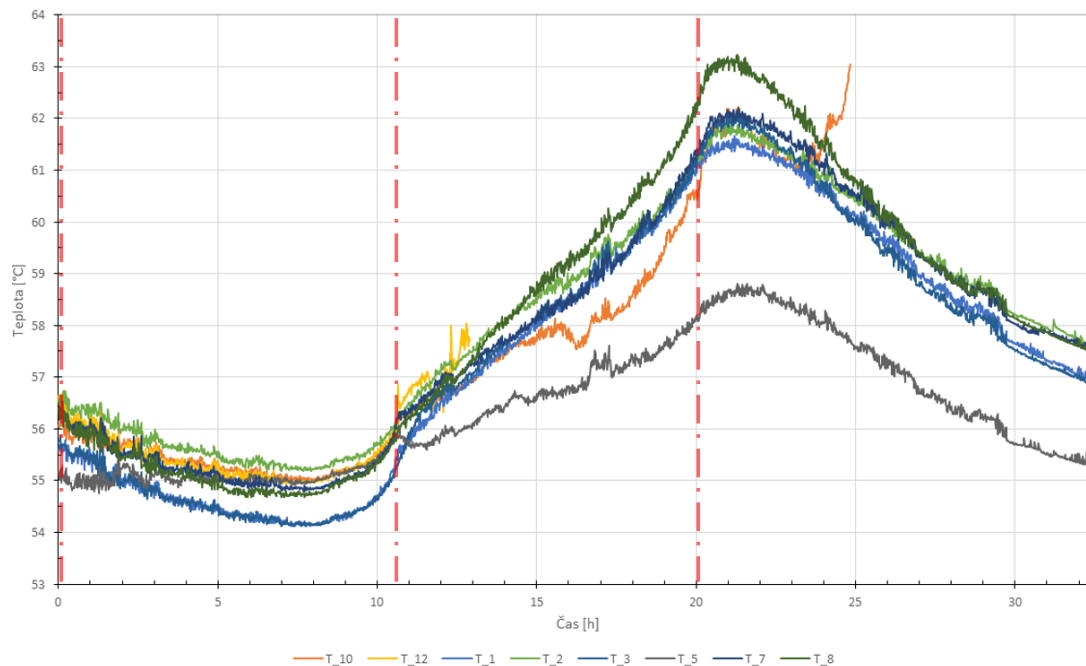
Obrázek 4.27 Průběh napětí, proudu a kapacity v závislosti na čase při druhém testu



Obrázek 4.28 AE při druhém testu (snímač 1)



Obrázek 4.29 AE při druhém testu (snímač 2)



Obrázek 4.30 Průběh teplot uvnitř akumulátoru při druhém testu

#### 4.3.7 Měření při vysoké teplotě cyklování baterie 5 h proudem

Parametry měření:

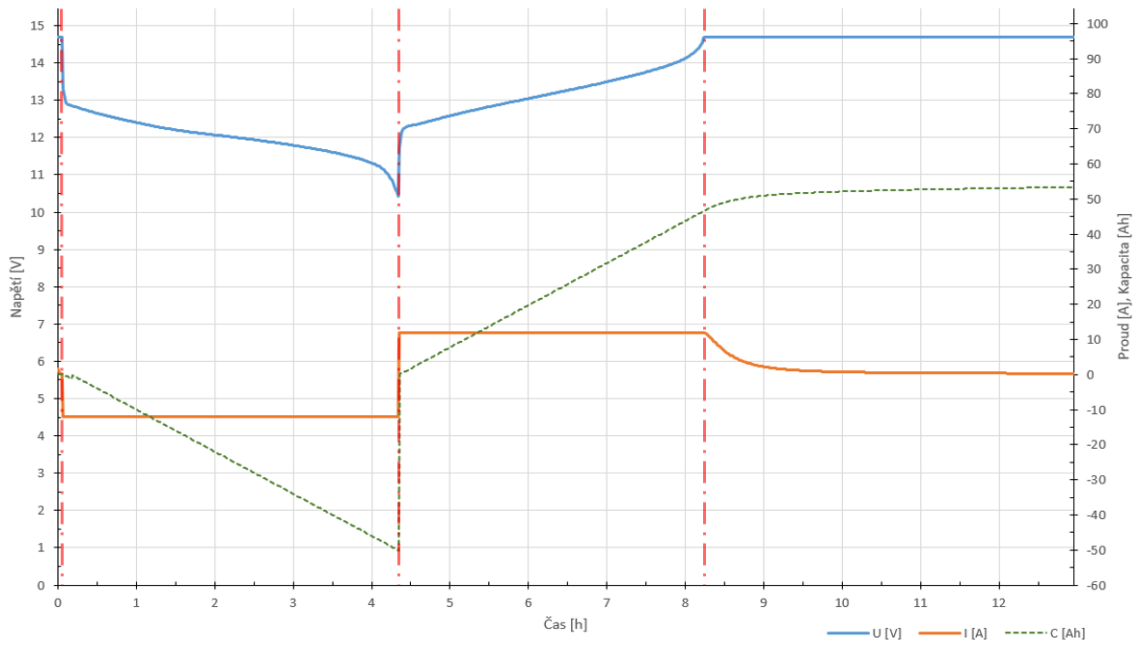
Konstantní teplota okolí:	50 °C
Vybíjecím a nabíjecím proud cyklování:	12 A
Dolní proudové omezení:	200 mA
Horní napěťové omezení:	14,7 V
Dolní napěťové omezení:	10,5 V

**V první části** je na obrázku 4.31 vidět že při vybíjení dvojnásobně vyšším proudem než při posledním měření trvá proces 4,3 h (oproti předešlým 10,6 h, při 6 A). Při proložení vybíjecí křivky směrnicí tečny dostaneme hodnotu  $-0,3301$  (neboli 18 stupňů), což by značilo zhoršení vlastností akumulátoru, nebo byl špatně zvolen rovinný úsek pro vybíjení pro určení směrnicí tečny. Obraz AE vykazuje na snímači č. 1 (obrázek 4.32) i snímači č.2 podobné trendy jako při minulém měření, ale pokles teploty (obrázek 4.34) je při tomto měření výraznější.

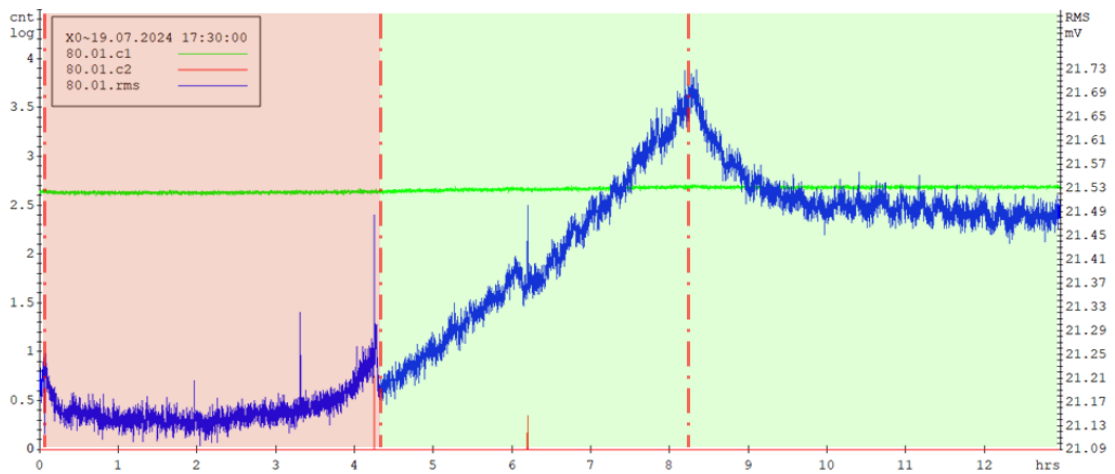
**Ve druhé části** pozorujeme na snímači AE č. 1 (obrázek 4.32) opět vzrůst a maximum s počátkem omezování proudu.

**Ve třetí části** jsou nejvýraznější teplotní změny na obrázku 4.34, nárůst teploty je zde až o 8 °C. Ve 25 hodině měření přestává fungovat nové teplotní čidlo T10.

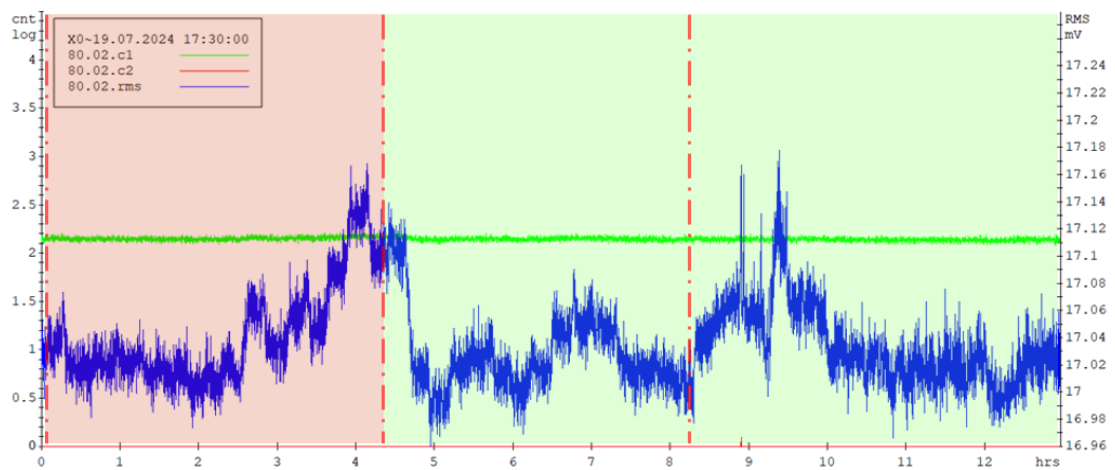
Výsledná doba tohoto měření byla celkově 12,9 hodin. Procento dobití akumulátoru oproti odebrané kapacitě: 102,3 % (odebráno 52,1 Ah, dodáno 53,3 Ah)



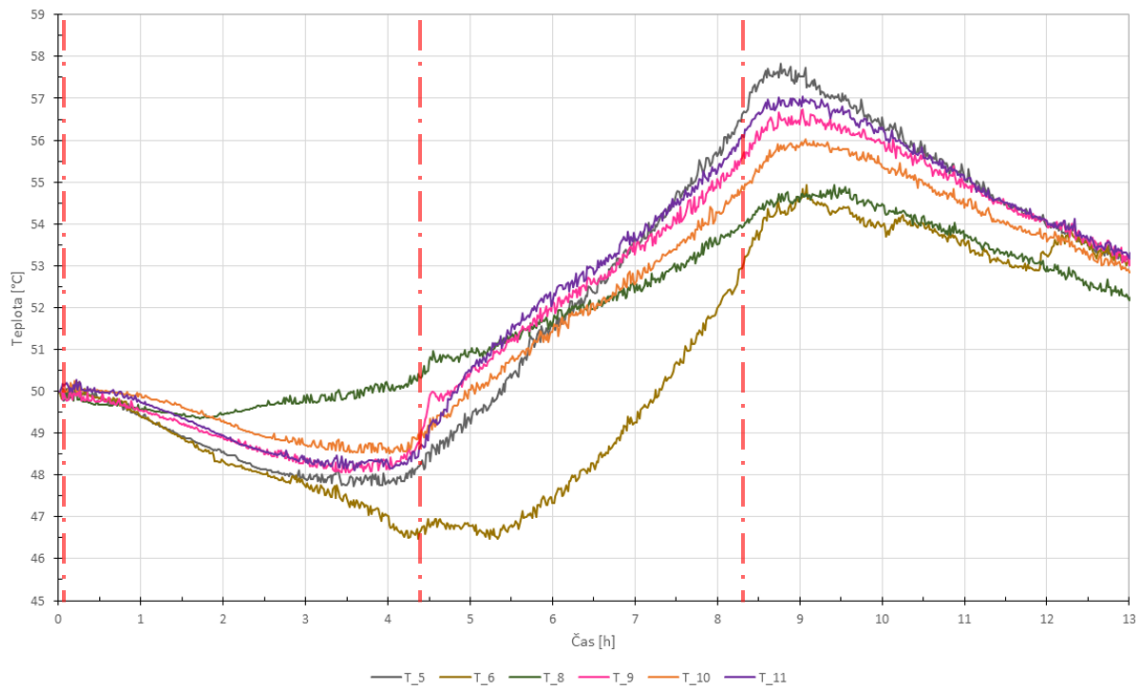
Obrázek 4.31 Průběh napětí, proudu a kapacity v závislosti na čase při čtvrtém testu



Obrázek 4.32 AE při čtvrtém testu (snímač 1)



Obrázek 4.33 AE při čtvrtém testu (snímač 2)



Obrázek 4.34 Průběh teplot uvnitř akumulátoru při třetím testu

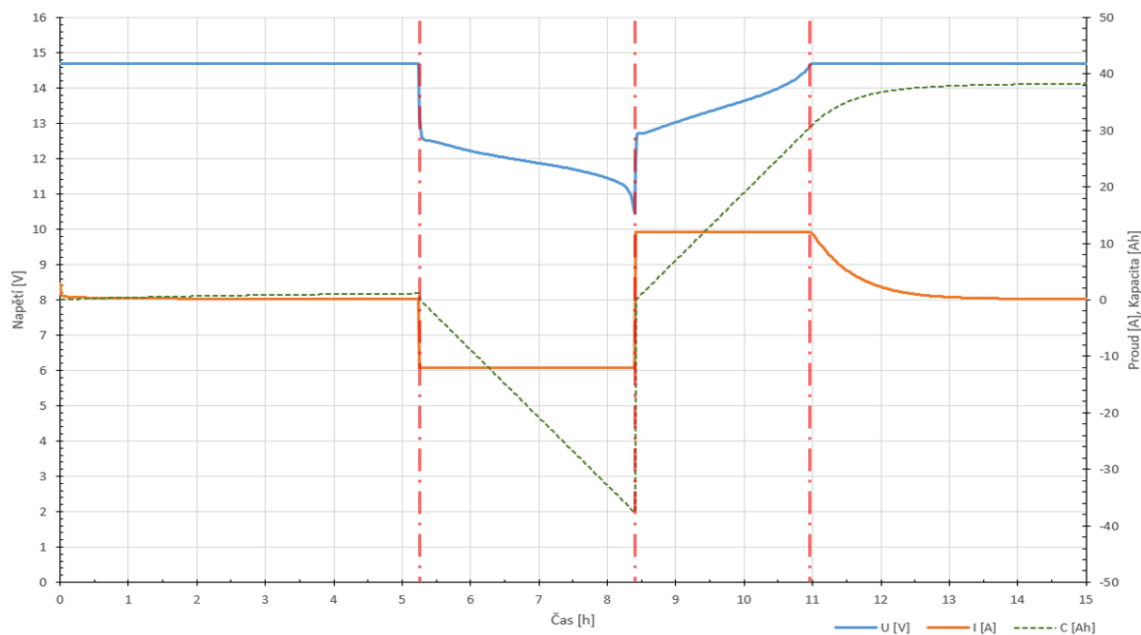
#### 4.3.8 Měření při pokojové teplotě, cyklování baterie 5 h proudem

Parametry měření:

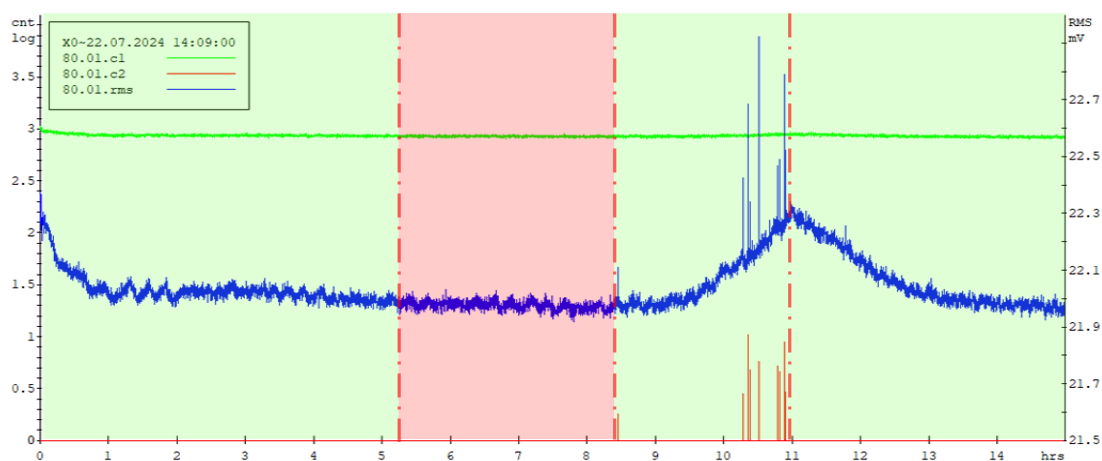
Konstantní teplota okolí:	26 °C
Vybíjecím a nabíjecím proud cyklování:	12 A
Dolní proudové omezení:	100 mA
Horní napěťové omezení:	14,7 V
Dolní napěťové omezení:	10,5 V

Teprve po provedení měření při zvýšené teplotě je provedeno toto měření při pokojové teplotě s vyšším proudem. To má bohužel vliv na stav čidel, kterých několik přestalo během tepelného namáhání fungovat. Teplotní profily zachycené pomocí zbylých funkčních čidel jsou vyneseny na obrázku 4.38.

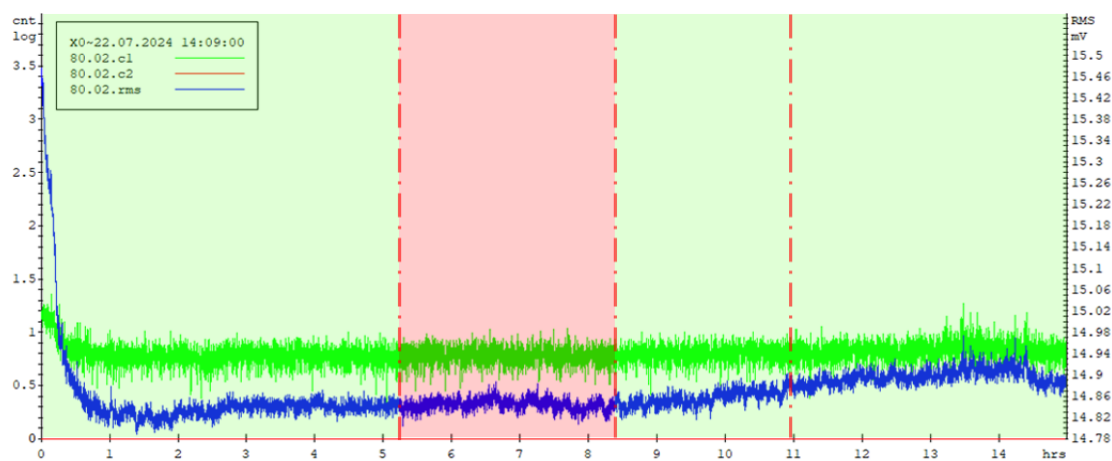
**V první části** je zde zachycen opět i proces dobíjení před samotným cyklem. Z opakujícího se poklesu signálu AE vždy na začátku měření neohledě na fázi vybíjení nebo nabíjení lze usuzovat, že nemusí mít souvislost s měřenými ději, ale může jít o parazitní vlastnost samotného snímače AE. Podobný trend je zde viditelný na začátku snímání snímače č. 1 i snímače č. 2. Na obrázku 4.37 vidíme pomalý pokles a poskoky teploty na konci dobíjení.



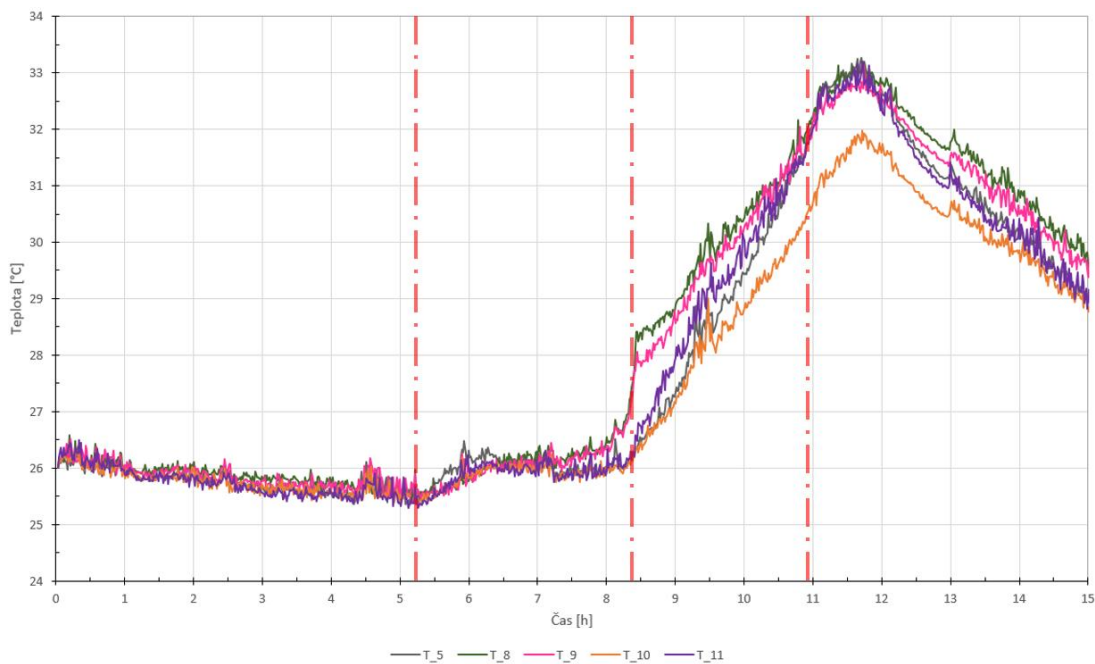
Obrázek 4.35 Průběh napětí, proudu a kapacity v závislosti na čase při druhém testu



Obrázek 4.36 AE při druhém testu (snímač 1)



Obrázek 4.37 AE při druhém testu (snímač 2)



Obrázek 4.38 Průběh teplot uvnitř akumulátoru při čtvrtém testu

**Ve druhé části** vnesené výsledné grafy jsou podobné jako u předchozího měření při pokojové teplotě. Na obrázku 4.35 zachycujícím celý průběh napětí a proudu během měření je patrné že vybíjení vyšším proudem trvalo 6,6 h. Proud byl oproti minulému měření dvojnásobný, dá se tedy očekávat i bez znalosti Peukertovy kontanty že bude doba vybíjení přibližně poloviční, nicméně oproti předešlým 8,8 h, je výsledných skoro sedm hodin vybíjení překvapivě vysoký výsledek. Směrnice tečny vybíjecí křivky má hodnotu - 0,2103 (tedy sklon 12 stupňů).

**Ve třetí části** vidíme přibližně stejné trendy na všech pozorovaných grafech. Trend rostoucí akustické emise a dosahující maxima při omezení proudu v průběhu dobíjení je jasně patrný i zde na výsledku ze snímače č. 1 obrázek 4.36.

**Ve čtvrté části** vidíme konec dobíjecího cyklu bez zjevných nových úkazů. Signál AE ze snímače č. 2 (obrázek 4.37) je i zde na konci s více šumem stejně jako při prvním měření při pokojové teplotě.

Výsledná doba tohoto měření byla celkově 15 hodin. Procento dobíjení akumulátoru oproti odebrané kapacitě: 102,1 % (odebráno 37,6 Ah, dodáno 38,4 Ah)

#### 4.3.9 Měření hustoty elektrolytu

V rámci provedených pokusů byl navíc ověřen efekt stratifikace elektrolytu. Pomocí dlouhé pipety byly odebrány vzorky z různé hloubky elektrolytu a refraktometrem (*EXTECH RF40*) pro určení hustoty elektrolytu byly zjištěny hodnoty uvedeny v tabulce 4.3. Měření nabitého i částečně vybitého stavu bylo provedeno po hodinovém klidovém stání.

U testované startovací olovené autobaterie s výškou sloupce elektrolytu 13 cm byl předpoklad, že rozdíl v koncentraci elektrolytu v závislosti na hloubce bude malý. Nicméně navzdory očekávání z výsledků vyplynul znatelný vliv efektu stratifikace. Pokud při provozu takovéto autobaterie nedochází během dobíjení k plynování, nebo není elektrolyt promícháván jinak, zesilující stratifikace snižuje efektivitu a životnost baterie.

Pozorovanou zvýšenou stratifikaci lze vysvětlit znečištěním elektrolytu při zásahu do akumulátoru, kdy při odřezávání víka napadala dovnitř část plastových částíček. Zároveň při instalaci teplotních čidel, jsou elektrody krátkodobě stlačeny, aby se vytvořil prostor pro vsunutí teplotního čidla, při tomto stlačení dochází k výronu šedé kapaliny (směs elektrolytu a částíček z elektrody) ze separátorových kapes. Všechny tyto částice se pak usazují u dna, a kromě možného urychlování degradačních dějů, ovlivňují i měření hustoty elektrolytu. Tomu odpovídá i pozorování kdy barva elektrolytu odebraného ze dna akumulátoru byla naředěná, zatímco na povrchu byla čirá.

Tabulka 4.3 Hustota elektrolytu v různé hloubce při nabitém a vybitém stavu

Hloubka [cm]	Hustota elektrolytu [g/cm <sup>3</sup> ]					
	NABITÝ STAV (13,1 V)			ČÁSTEČNĚ VYBITÝ STAV (12,4 V)		
	1. článek	2. článek	3. článek	1. článek	2. článek	3. článek
1	1,19	1,19	1,18	1,16	1,15	1,15
2	1,19	1,19	1,19	1,17	1,15	1,16
3	1,20	1,19	1,20	1,17	1,16	1,17
4	1,20	1,20	1,21	1,18	1,18	1,19
5	1,22	1,21	1,21	1,19	1,18	1,20
6	1,24	1,23	1,23	1,20	1,19	1,21
7	1,26	1,24	1,24	1,22	1,21	1,22
8	1,29	1,27	1,28	1,23	1,22	1,24
9	1,31	1,31	1,30	1,24	1,23	1,25
10	1,33	1,32	1,32	1,25	1,25	1,26
11	1,34	1,34	1,33	1,27	1,26	1,26
12	1,36	1,35	1,34	1,28	1,28	1,27

## 5. ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá testováním olovené startovací autobaterie, zkoumá vliv zvýšené teploty a experimentálně prověřuje možnost využití metody akustické emise při diagnostice těchto akumulátorů.

V teoretické části byl popsán princip funkce oloveného akumulátoru, k jakým dějům při jeho funkci dochází, z těchto poznatků bylo dále v práci vycházeno při interpretaci experimentálních pozorování. Popsány byly také jednotlivé prvky konstrukce, a běžně používané typy akumulátorů na bázi olova. V další kapitole teoretické části práce byly rozebrány degradační vlivy, ve vztahu k různorodým klimatickým podmínkám, ve kterých díky své celosvětové rozšířenosti jsou olovené akumulátory používány. Kromě humidity a zvýšenému korozivnímu prostředí je hlavním degradačním faktorem tepelné působení. Optimální teplota pro provoz olovených akumulátorů je 15 - 25 °C, od této hodnoty se však většina míst z důvodu svých klimatických podmínek značně odchyluje, zároveň jsou i s globálním oteplováním stále častější výkyvy a nárůst teplotních extrémů. Zároveň byly také popsány příslušné normy a z nich vycházející postupy a zkoušky vlastností akumulátorů.

V praktické části byly testovány dvě autobaterie ZAP-57412 Calcium Plus (74 Ah, 680 A, 12 V). První z testovaných byla starší, opotřebovanější a po skladování delší než rok, kdy nebyla používána, jen pravidelně dobíjena. Druhá autobaterie byla úplně nová. Výrobce k těmto akumulátorům neposkytuje mnoho dat, ani žádné charakteristiky, nicméně na stejném typu akumulátoru byly již dříve provedeny normované zkoušky, s jejichž výsledky bylo měření v této práci porovnáno.

Pro sledování vnitřních změn teplot byla do akumulátorů nainstalována platinová teplotní čidla Pt100, zalitá tenkou vrstvou epoxidu, aby odolala kyselinovému prostředí při kontaktu s elektrolytem. Takto nově vyrobená čidla (epoxid LCC19-720) se však v průběhu pozdějších měření ukázala jako nedostatečně tepelně odolná (teploty okolo 55 °C) a často docházelo k popraskání a zničení čidla, které pak muselo být nahrazeno jiným. Starší čidla s průmyslovým epoxidem (LH 1000) tepelnému namáhání odolala.

Při testování první opotřebovanější autobaterie výsledky zkoušky kapacity ukázaly hodnotu 31,7 Ah namísto očekávaných blízkých hodnot nominální kapacity 74 Ah. Což svědčí o pokročilé sulfataci. Proto byl akumulátor nakonec použit pro destruktivní experiment dlouhodobého cyklování do selhání. Testování trvalo 300 h a během nichž proběhlo 33 cyklů, přitom při plných cyklech se pohybuje cyklická životnost konvenčních olovených akumulátorů okolo 200 cyklů. Na konci životnosti dosahovala kapacita akumulátoru již jen 10 Ah a při selhání bylo možné pozorovat tepelný lavinový jev (*thermal runaway*) zachycený tepelnými čidly.

Při testování druhé autobaterie byla použita již i diagnostická metoda akustické emise (AE). K měření sloužilo 6 snímačů AE: čtyři na krytu akumulátoru a dvě na svorkách kolíků akumulátoru. Zde byla očekávána největší odezva z důvodu přímého

kontaktu s kovem akumulátoru, což se následně potvrdilo. Obrazy signálu z ostatních snímačů umístěných na plastovém krytu nebyly natolik průkazné.

Při měření s akustickou emisí bylo nejprve realizováno několik testů měření okolního šumu, funkčnosti a nastavení snímačů AE. Následovaly 4 měření při různých teplotách a cyklovačích proudech. Testování metody AE ukázalo hlavně odezvu na změnu při nabíjení kdy snímač AE pokaždé vykazoval nejvyšší hodnoty signálu přesně v bodě omezení nabíjecího proudu. Dále byl ověřen pozitivní vliv na výkon olověných akumulátorů za cenu zvýšení vnitřního odporu a umocnění degračních procesů.

## LITERATURA

- [1] *Zpráva MZP 2021* [online]. [vid. 2023-12-17]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/ukazatele\\_odpadoveho\\_hospodars\\_tvi\\_baterie\\_akumulatory/\\$FILE/OODP-Vybrane\\_ukazatele\\_bat\\_2021-16102023.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/ukazatele_odpadoveho_hospodars_tvi_baterie_akumulatory/$FILE/OODP-Vybrane_ukazatele_bat_2021-16102023.pdf)
- [2] *Die Tops und Flops der Pannenzahlung: Und wie schneiden Elektroautos* [online]. 9. květen 2023 [vid. 2023-12-17]. Dostupné z: <https://www.adac.de/rund-ums-fahrzeuge/unfall-schaden-panne/adac-pannenstatistik/>
- [3] PAVLOV, Detchko. *Invention and Development of the Lead–Acid Battery* [online]. B.m.: Elsevier, 2011 [vid. 2023-11-14]. ISBN 978-0-444-52882-7. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444528827100011>
- [4] VANĚK, J., P. KŘIVÍK a V. NOVÁK. *Alternativní zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006.
- [5] HAMMERBAUER, Jiří. *Elektronické napájecí zdroje a akumulátory*. 2. vyd. Plzeň: ZČU, 1998. ISBN 80-7082-411-5.
- [6] JUNG, Joey, Lei ZHANG a JiuJun ZHANG, ed. *Lead-acid battery technologies: fundamentals, materials, and applications*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. ISBN 978-1-4665-9222-3.
- [7] MOSELEY, P. T. a David A. RAND, ed. *Valve-regulated lead-acid batteries*. 1. ed. Amsterdam Heidelberg: Elsevier, 2004. ISBN 978-0-444-50746-4.
- [8] LINDEN, David a Thomas B. REDDY, ed. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. McGraw-Hill handbooks. ISBN 978-0-07-135978-8.
- [9] MARKONI. *Skoro vše o akumulátorech a nabíjení* [online]. B.m.: K1400. 20. prosinec 2008 [vid. 2023-11-22]. Dostupné z: <http://www.k1400.cz/clanky/radime/konkretne/aku/obecne/akumulatory.pdf>
- [10] HLAVÁČ, Pavel. *Formace olověného akumulátoru* [online]. Brno, 2013 [vid. 2024-05-06]. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Ing. SEBASTIAN VACULÍK. Dostupné z: [https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=69849](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=69849)
- [11] Şirin, Yakup. *LEAD ACID BATTERIES FOR MICRO HYBRID ELECTRICAL VEHICLES - INFLUENCE OF DIFFERENT TYPE EXPANDERS ON THE PERFORMANCE OF THE NEGATIVE PLATES*. 2021.
- [12] BALL, R. J., R. KURIAN, R. EVANS a R. STEVENS. Influence of positive active material type and grid alloy on corrosion layer structure and composition in the valve regulated lead/acid battery. *Journal of Power Sources* [online]. 2002,

- 111(1), 23–38 [vid. 2023-11-21]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-7753(02)00221-5
- [13] *Flooded Lead Acid Batteries (Lead Acid Battery) Explained - saVRee - saVRee* [online]. [vid. 2024-08-06]. Dostupné z: <https://savree.com/en/encyclopedia/flooded-lead-acid-battery>
- [14] Krivik, Petr, Petr Baca, Petr Krivik a Petr Baca. Electrochemical Energy Storage. In: *Energy Storage - Technologies and Applications* [online]. B.m.: IntechOpen, 2013 [vid. 2024-08-06]. ISBN 978-953-51-0951-8. Dostupné z: doi:10.5772/52222
- [15] What is Grid in lead-acid battery? *Suzuki Battery* [online]. 14. listopad 2021 [vid. 2024-01-04]. Dostupné z: <https://suzukibattery.com/what-is-grid-in-lead-acid-battery/>
- [16] CENEK, Miroslav. *Akumulátory a baterie*. Praha: STRO.M, 1996.
- [17] *What is Tubular Plate Battery? Top 5 Reasons why it is better!* [online]. 4. září 2023 [vid. 2023-11-17]. Dostupné z: <https://microtextindia.com/tubular-plates/>
- [18] KIEHNE, H. A., ed. *Battery technology handbook*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2003. Electrical engineering and electronics, 60. ISBN 978-0-8247-4249-2.
- [19] Saakes, Michel, Dion Schellevis, Dieter Van Trier a Maurice Wollersheim. Performance and use of composite-substrate-based bipolar lead/acid batteries for pulsed-power applications. *Journal of Power Sources* [online]. 1997, 67(1), Proceedings of the Fifth European Lead Battery Conference, 33–41 [vid. 2024-08-06]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-7753(97)02495-6
- [20] TOŠER, Pavel. *Zkoumání teplotních změn vlastností olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel*. [online]. B.m., 2010 [vid. 2023-11-21]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Dostupné z: [https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=27872](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=27872)
- [21] KREJCI, František. Akumulátory. *ProfiElektrika.cz* [online]. [vid. 2023-11-22]. Dostupné z: <https://elektrika.cz/data/clanky/akumulatory>
- [22] VLAŠÁK, Zdeněk. *Olověné automobilové akumulátory - konstrukce* [online]. B.m., 2018 [vid. 2023-11-18]. b.n. Dostupné z: [https://web.archive.org/web/20180219093006/http://www.zvlasak.net/baterie\\_s.pdf](https://web.archive.org/web/20180219093006/http://www.zvlasak.net/baterie_s.pdf)
- [23] *Články, baterie a akumulátory | Abeceda baterií a akumulátorů | Abeceda baterií a akumulátorů* [online]. [vid. 2023-11-20]. Dostupné z: <http://www.battex.info/>

- [24] *Odborné termíny z oblasti autobaterií vysvětlené* [online]. [vid. 2023-12-30]. Dostupné z: <https://batteryworld.varta-automotive.com/cs-cz/slovnicek-z-oblasti-baterii>
- [25] Rand, David Anthony James, R. Woods a R. M. Dell. *Batteries for electric vehicles*. Taunton: Research Studies Press, 1998. Electronic & electrical engineering research studies, 4. ISBN 978-0-86380-205-8.
- [26] *Cykly a životnost baterie. TZB-info* [online]. [vid. 2023-12-30]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektřiny/21096-cykly-a-zivotnost-baterie>
- [27] CROMPTON, T.R. *Battery reference book*. 3rd ed. Boston: Newnes, 2000. ISBN 978-963-779-0.
- [28] Nakayama, Y, K Kishimoto, S Sugiyama a S Sakaguchi. Micro-structural design and function of an improved absorptive glass mat (AGM) separator for valve-regulated lead–acid batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2002, **107**(2), 9ABC SI, 192–200 [vid. 2023-11-22]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-7753(01)01005-9
- [29] *Tips for users / ZAP* [online]. [vid. 2024-01-04]. Dostupné z: <https://zap.pl/en/en-tips-users>
- [30] ROBERT, A. Rohde. File:Annual Average Temperature Map.png - Wikipedia. *Berkeley Earth* [online]. 1. leden 2014 [vid. 2024-01-04]. Dostupné z: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Annual\\_Average\\_Temperature\\_Map.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Annual_Average_Temperature_Map.png)
- [31] BU-802: What Causes Capacity Loss? *Battery University* [online]. 28. září 2010 [vid. 2023-11-23]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-802-what-causes-capacity-loss>
- [32] BU-806a: How Heat and Loading affect Battery Life. *Battery University* [online]. 17. září 2010 [vid. 2024-01-04]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-806a-how-heat-and-loading-affect-battery-life>
- [33] KŘIVÍK, Petr. *Studium vlivu přitlaku na vlastnosti kladných elektrod olověného akumulátoru*. V Brně: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2003. ISBN 978-80-214-2352-7.
- [34] PAVLŮ, M. *Degradační mechanismy u olověných akumulátorů* [online]. B.m., 2012 [vid. 2023-12-31]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Dostupné z: [https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=59312](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=59312)
- [35] BU-804b: Sulfation and How to Prevent it. *Battery University* [online]. 23. září 2010 [vid. 2023-12-31]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-804b-sulfation-and-how-to-prevent-it>

- [36] P. *Vliv aditiv v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla* [online]. Brno, 2012 [vid. 2024-01-01]. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Petr Bača. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/30298739.pdf>
- [37] CALÁBEK, M, P Micka, P Bača, P Křivík a V Šmarda. *Resistance changes and premature capacity loss in lead battery plates*. B.m.: Vysoké učení technické Brno. 1996
- [38] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 80-86534-03-0.
- [39] JACKO, Michal. *Bateriové systémy – ampérhodinové zkoušky* [online]. B.m.: ČVUT Praha. 2018 [vid. 2023-11-21]. Dostupné z: [https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/76511/F3-DP-2018-Jacko-Michal-DP\\_MJacko\\_Kapacitni%20testy.pdf?sequence=-1&isAllowed=y](https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/76511/F3-DP-2018-Jacko-Michal-DP_MJacko_Kapacitni%20testy.pdf?sequence=-1&isAllowed=y)
- [40] 22/1997 Sb. Zákon o technických požadavcích na výrobky. *Zákony pro lidi* [online]. [vid. 2023-11-21]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/1997-22>
- [41] Powersonic. *Powersonic* [online]. [vid. 2024-11-05]. Dostupné z: <https://powersonic.net/services/testing-validation>
- [42] KOPEC, Bernard. *Nedestruktivní zkoušení materiálů a konstrukcí: (nauka o materiálu IV)*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2008. ISBN 978-80-7204-591-4.
- [43] ŠOFER, Michal. *Přednáška č. 1: Metoda akustické emise* [online]. Ostrava-Poruba: VŠBTUO FS – Katedra aplikované mechaniky, nedatováno [vid. 2024-03-28]. Dostupné z: <http://michalsofer.cz/files/EMvM/p11.pdf>
- [44] ČSN EN ISO 5577:2018 - *Druhy vln - nlnorm.cz* [online]. [vid. 2024-04-15]. Dostupné z: <https://www.nlnorm.cz/terminologicky-slovník/80792#id-80792>
- [45] Festijo, Enrique D., Drandreb Earl O. Juanico, Paul V. Nonat, Xyrus Galapia a Kirby Milovi S. Malab. Acoustic non-invasive estimation of lead–acid battery state of health: Applications for cell-level charge balancing. *Energy Reports* [online]. 2022, **8**, Selected papers from 2022 7th International Conference on Advances on Clean Energy Research, 372–377 [vid. 2024-04-15]. ISSN 2352-4847. Dostupné z: [doi:10.1016/j.egy.2022.10.242](https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.242)
- [46] Festijo, Enrique, Dranreb Earl Juanico, Melvin Ballera a Rufo Marasigan Jr. State of Health Classification for Lead-acid Battery: A Data-driven Approach. *E3S Web of Conferences* [online]. 2024, **488**. Dostupné z: [doi:10.1051/e3sconf/202448801005](https://doi.org/10.1051/e3sconf/202448801005)
- [47] Guillet, Nicolas, Vincent Gau a Angel Kirchev. ULTRASONIC INTERROGATION OF AGM-VRLA BATTERIES. nedatováno.

- [48] ZHANG, Kai, Jianxiang Yin a Yunze He. Acoustic Emission Detection and Analysis Method for Health Status of Lithium Ion Batteries. *Sensors* [online]. 2021, **21**(3), 712 [vid. 2024-08-07]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s21030712
- [49] ZHOU, Nan, Xiulong Cui, Changhao Han a Zhou Yang. Analysis of Acoustic Characteristics under Battery External Short Circuit Based on Acoustic Emission. *Energies* [online]. 2022, **15**(5), 1775 [vid. 2024-08-07]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en15051775
- [50] ZHOU, Nan, Kunbai Wang, Xiang Shi a Zeyu Chen. Detection and Analysis of Abnormal High-Current Discharge of Cylindrical Lithium-Ion Battery Based on Acoustic Characteristics Research. *World Electric Vehicle Journal* [online]. 2024, **15**(6), 229 [vid. 2024-08-07]. ISSN 2032-6653. Dostupné z: doi:10.3390/wevj15060229
- [51] *Coatings / Free Full-Text / Acoustic Emission Monitoring of High-Entropy Oxyfluoride Rock-Salt Cathodes during Battery Operation* [online]. [vid. 2024-08-07]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2079-6412/12/3/402>
- [52] *Detection of Acoustic Signal Emitted during Degradation of Lithium Ion Battery - Journal of the Korean Society for Nondestructive Testing / Korea Science* [online]. [vid. 2024-08-07]. Dostupné z: <https://koreascience.or.kr/article/JAKO201316536727103.page>
- [53] Komagata, Shogo, Naoaki Kuwata, Rangasamy Baskaran, Junichi Kawamura, Kazuhisa Sato a Junichiro Mizusaki. Detection of Degradation of Lithium-Ion Batteries with Acoustic Emission Technique. *ECS Transactions* [online]. 2010, **25**(33), 163 [vid. 2024-08-07]. ISSN 1938-5862. Dostupné z: doi:10.1149/1.3334804
- [54] *Calcium Alloys - an overview / ScienceDirect Topics* [online]. [vid. 2024-08-12]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/calcium-alloys>
- [55] • Look!Battery Calcium PlusBattery Producer•• Producent akumulatorów. • *Producent akumulatorów* [online]. [vid. 2023-12-26]. Dostupné z: <http://katalog.zap.pl/akumulatory/series/Calcium%20Plus>
- [56] Bmt.cz. *INCUCCELL 55 - ECO line / BMT Medical Technology s.r.o.* [online]. [vid. 2024-08-12]. Dostupné z: <http://www.bmt.cz/>
- [57] FOLK, Jan. *Monitoring stavu olověného akumulátoru využívaného v automobilech* [online]. Brno, 2022. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie,. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/141999>
- [58] *DAKEL* [online]. [vid. 2024-05-07]. Dostupné z: <http://www.dakel.cz/index.php?pg=about>

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

### Zkratky:

VRLA	Ventilem řízený olověný akumulátor (Valve Regulated Lead Acid)
AGM	Typ VRLA akumulátoru s imobilizovaným elektrolytem ve skelném rouchu (Absorbed Glass Mat)
PCL	Předčasná ztráta kapacity (Premature Capacity Loss)
PSoC	Provoz v režimu částečného nabití
HRPSoC	Provoz v částečném stavu nabití s velkými proudy (High Rates Partial State of Charge)
CCA	Kapacita pro studený start (Cold Cranking Amps)
CA	Kapacita pro běžný start (Cranking Amps)
HCA	Kapacita pro start motoru za tepla (Hot Cranking Amps)
RC	Rezervní kapacita
EN	Evropská norma
DIN	Německá národní norma
BS	Britská národní norma
SAE	Sdružení odborníků dopravního průmyslu
ČSN	Česká technická norma

### Symboly:

$I$	Proud (A)
$U$	Napětí (V)
$R$	Odpor ( $\Omega$ )
$R_i$	Vnitřní odpor akumulátoru ( $\Omega$ )
$C_n$	Katalogová nominální kapacita akumulátoru (Ah)
$C_e$	Reálná efektivní kapacita akumulátoru (Ah)
DOD	Hloubka vybití (%)
SOC	Stav nabití (%)
SOH	Stav zdraví akumulátoru (%)
$t$	Čas (s)
$\vartheta$	Teplota ( $^{\circ}\text{C}$ )

## SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA A - HODNOTY KAPACIT PŘI DESTRUKTIVNÍM CYKLOVÁNÍ.....	85
PŘÍLOHA B - TEPLoty PŘI PRVNÍM MĚŘENÍ S AE.....	86
PŘÍLOHA C - TEPLoty PŘI DRUHÉM MĚŘENÍ S AE.....	87
PŘÍLOHA D - TEPLoty PŘI TŘETÍM MĚŘENÍ S AE.....	88
PŘÍLOHA E - TEPLoty PŘI ČTVRTÉM MĚŘENÍ S AE.....	89
PŘÍLOHA F - SIGNÁL Z OSTATNÍCH ČIDEL PŘI MĚŘENÍ AE .....	90



ZAP SZNAJDER BATTERIEN S.A.

TECHNICAL SPECIFICATIONS / TECHNISCHE DETAILS / ESPECIFICACIONES TÉCNICAS  
SPÉCIFICATIONS TECHNIQUES / SPECYFIKACJA TECHNICZNA / ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

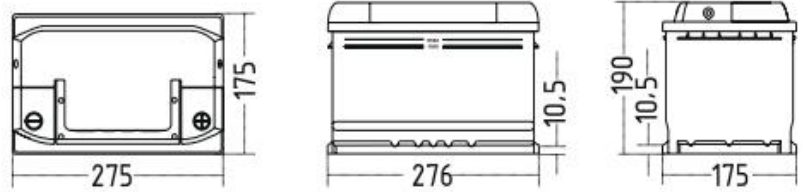
EN / DE / ES / FR / PL / RUS



Series / Serie Série / Serie Seria / Capes	Calcium Plus
Catalog number / Type Código de catálogo / Code catalogue Numer katalogowy / Модель	574 12
Barcode / Strichcode Código de barras / Code à barre Kod kreskowy / Штрих-код	EAN-13 5903665003193
Single package / Einzelpaket Paquete individual / Paquet unique Op. jednostkowy / Единичный наем	1
Layer - Palette / Ebene - Palette Capa - Paleta / Couches - Palette Warstwa - Paleta / Количество на Стол - Поддон	16/64

Voltage / Spannung Tensión / Tension Napięcie / Напряжение	[V]: 12	Fire protection / Brandschutz / Protección contra incendios / Protection contre le feu Zabezpieczenie ogniowe / Противопожарная защита	<input checked="" type="checkbox"/>
Battery Capacity / Kapazität Capacidad / Capacité Poj. akumulatora / Емкость	C20 [Ah]: 74	Magic Eye / Ladeanzeige Indicador de carga / Témoin de charge Wskaznik naładownia / Индикатор заряда	<input checked="" type="checkbox"/>
CCA (EN)	[A]: 680	Start & Stop	<input checked="" type="checkbox"/>

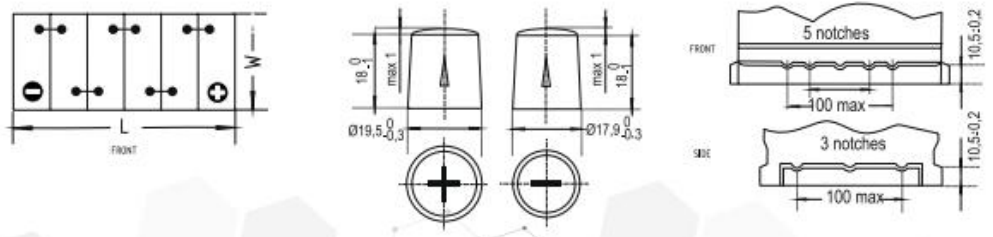
Case type / Kasten type  
Caja / Type de boîte  
Typ obudowy / Корпус L3



Polarity / Schaltung  
Polaridad / Polarité  
Уклад Огнів / Полярность 0/12

Type of poles / Endpolart  
Pólos -terminales / Type de pôles  
Тип Огнів / Полосці 1

Base hold-down / Bodenleiste  
Montaje inferior / Talons  
Тип Матованія / Кріплення B13



www.zapbatterien.eu



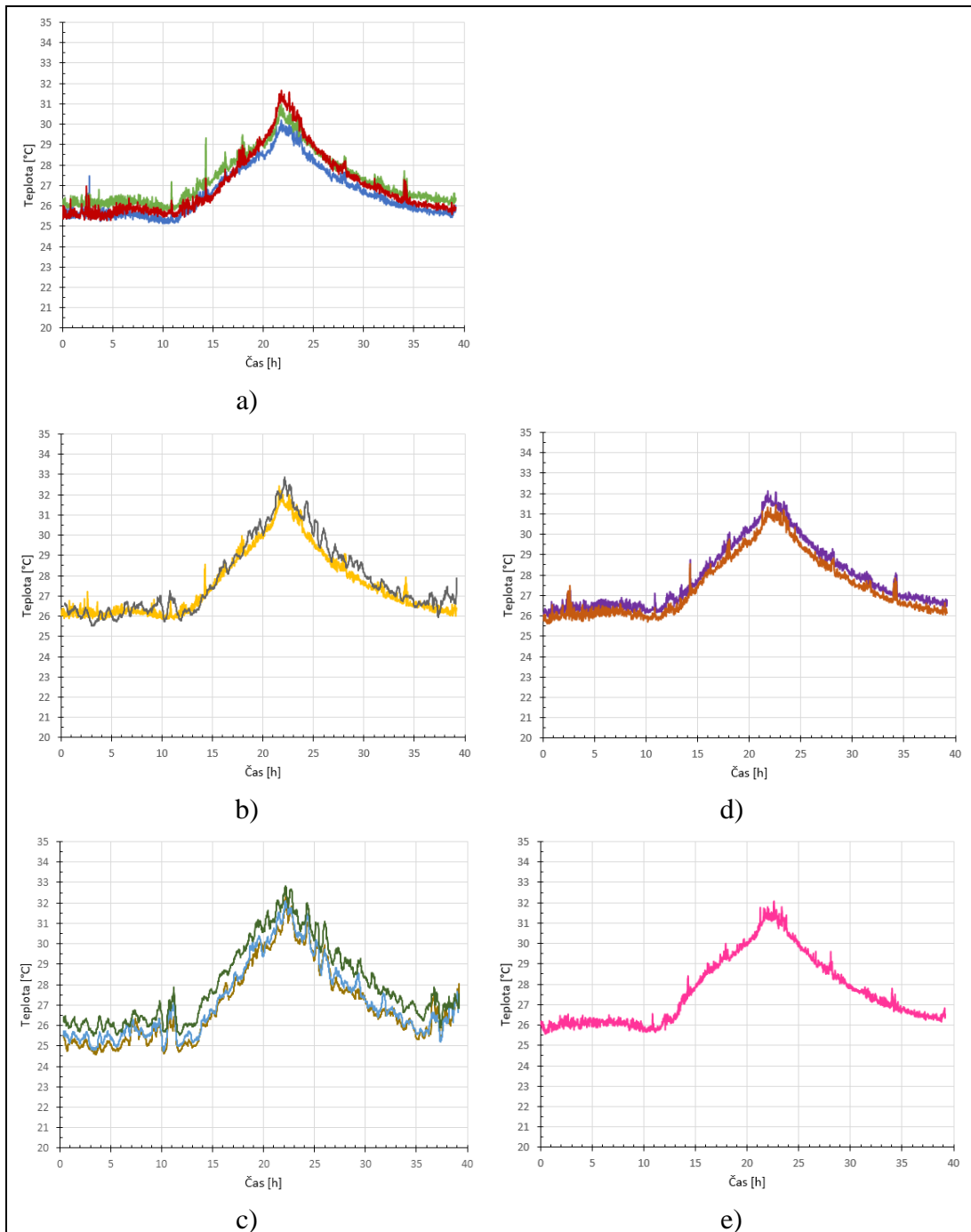
ZAP SZNAJDER BATTERIEN S.A.

## Příloha A - Hodnoty kapacit při destruktivním cyklování

č. cyklu	Doba trvání plného cyklu [h]	Naměřená kapacita při vybití [Ah]
1	5,07	38,94
2	16,24	37.86
3	10,58	35.73
4	10,09	33.89
5	9,65	32.56
6	9,32	31.24
7	8,99	30.17
8	8,75	29.37
9	8,52	28.56
10	8,28	27.76
11	8,18	27.22
12	8,12	26.69
13	7,91	26.16
14	7,75	25.61
15	7,68	25.08
16	7,64	24.55
17	7,63	24.28
18	7,75	24.02
19	7,28	23.47
20	7,28	22.40
21	7,51	21.34
22	6,41	20.78
23	6,54	19.96
24	6,01	19.44
25	6,33	18.65
26	5,84	17.33
27	5,98	13.86
28	4,87	13.05
29	4,77	11.72
30	4,5	10.92
31	3,41	9.87
32	3,57	9.07
33	4,5	10.39

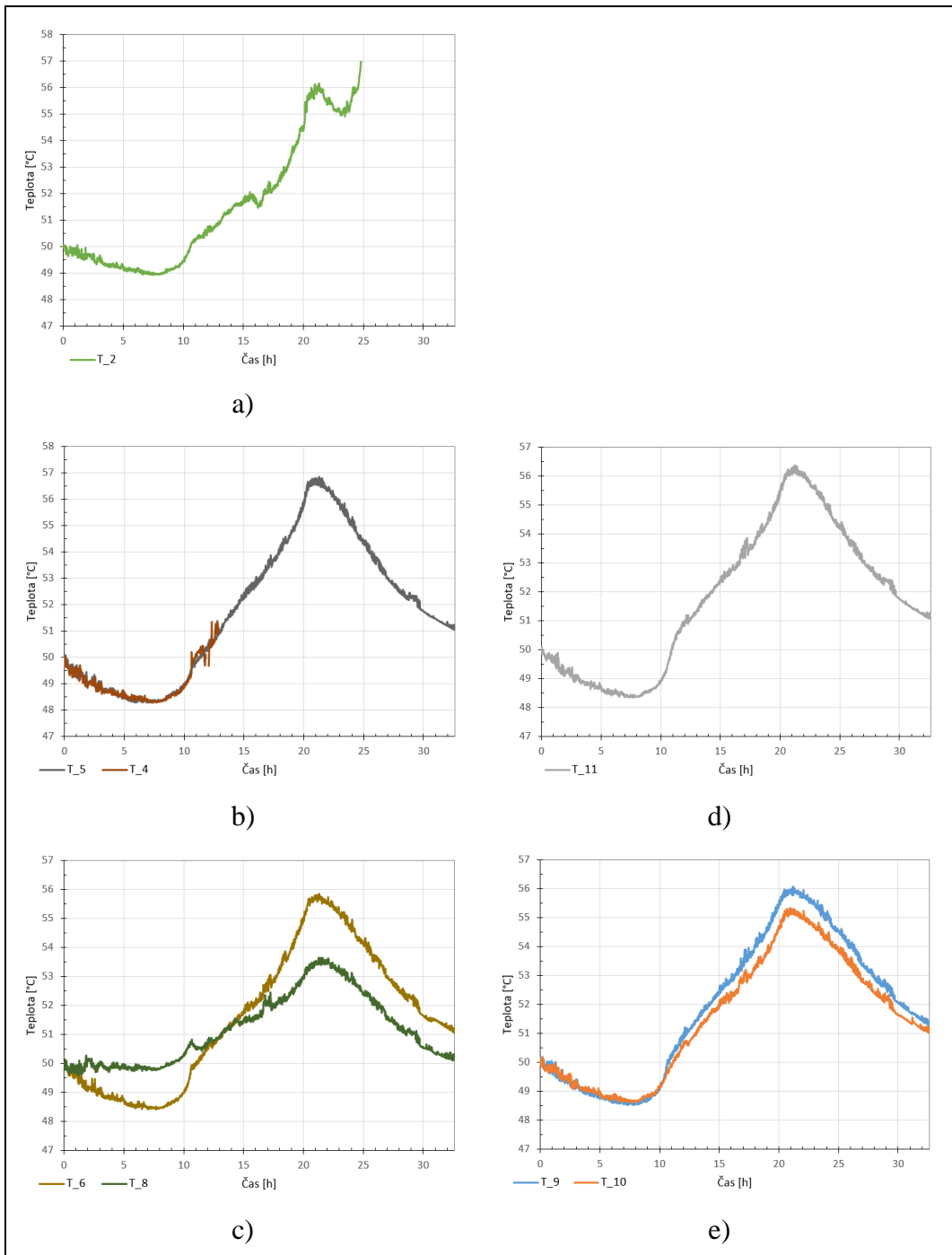
## Příloha B - Teploty při prvním měření s AE

Jednotlivé průběhy teplot uvnitř akumulátoru při prvním testu s AE, uspořádání jednotlivých grafů kopíruje umístění teplotních čidel v akumulátoru a) první článek b) a d) druhý článek c) a e) třetí článek



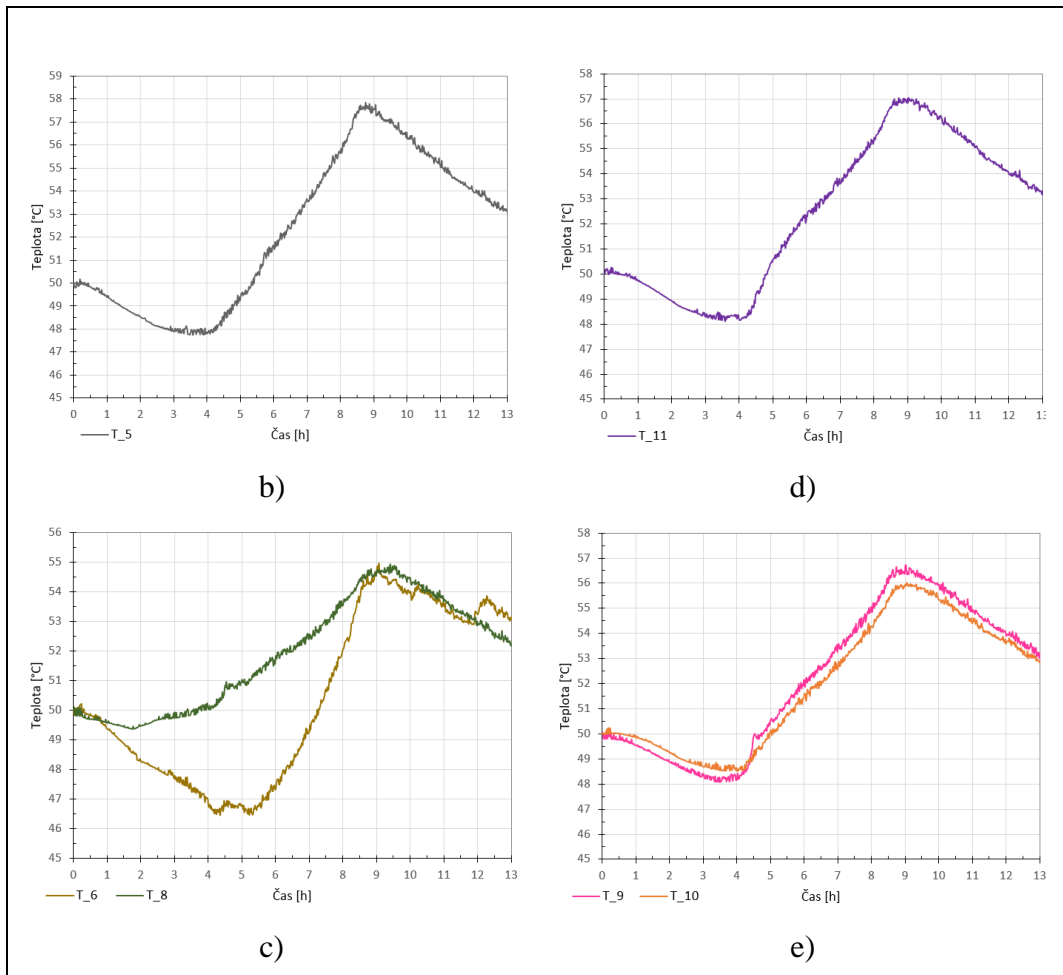
## Příloha C - Teploty při druhém měření s AE

Jednotlivé průběhy teplot uvnitř akumulátoru při druhém testu s AE, uspořádání jednotlivých grafů kopíruje umístění teplotních čidel v akumulátoru a) první článek b) a d) druhý článek c) a e) třetí článek



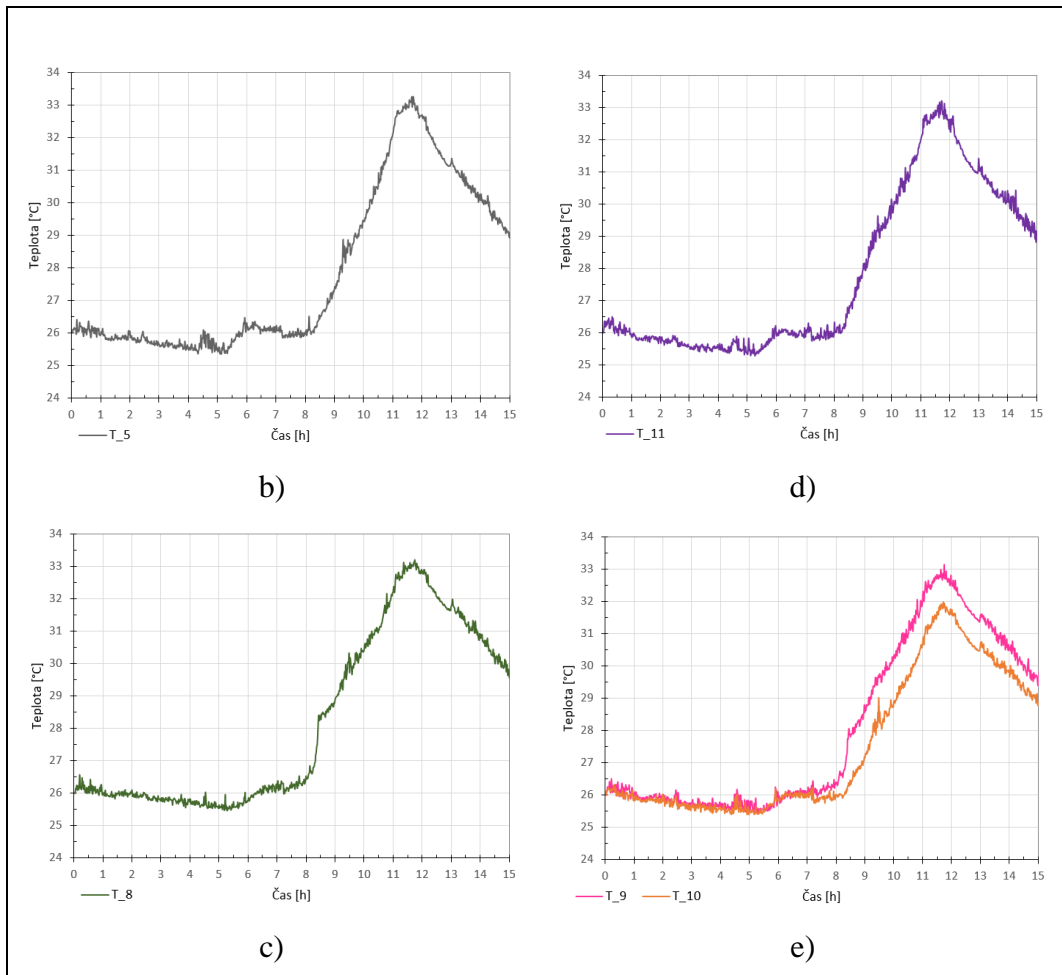
## Příloha D - Teploty při třetím měření s AE

Jednotlivé průběhy teplot uvnitř akumulátoru při třetím testu s AE, uspořádání jednotlivých grafů kopíruje umístění teplotních čidel v akumulátoru a) první článek b) a d) druhý článek c) a e) třetí článek



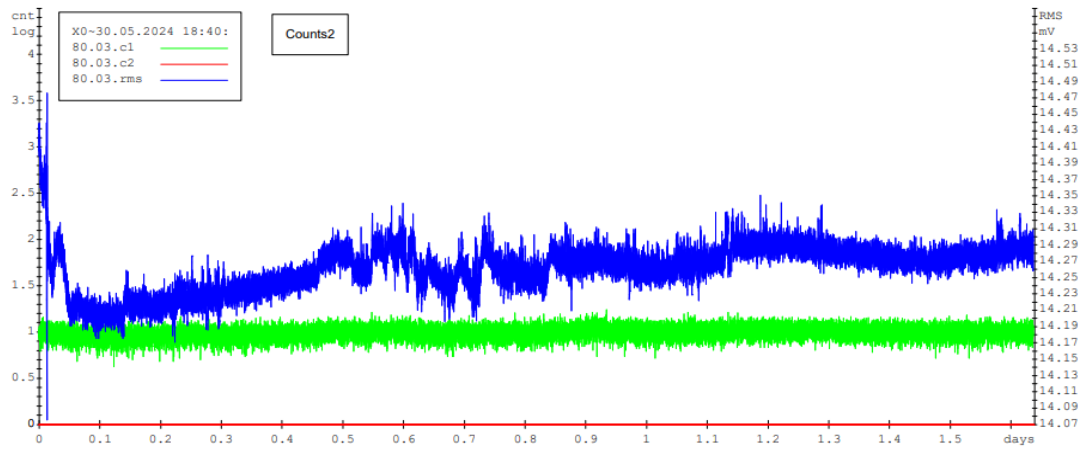
## Příloha E - Teploty při čtvrtém měření s AE

Jednotlivé průběhy teplot uvnitř akumulátoru při čtvrtém testu s AE, uspořádání jednotlivých grafů kopíruje umístění teplotních čidel v akumulátoru a) první článek b) a d) druhý článek c) a e) třetí článek

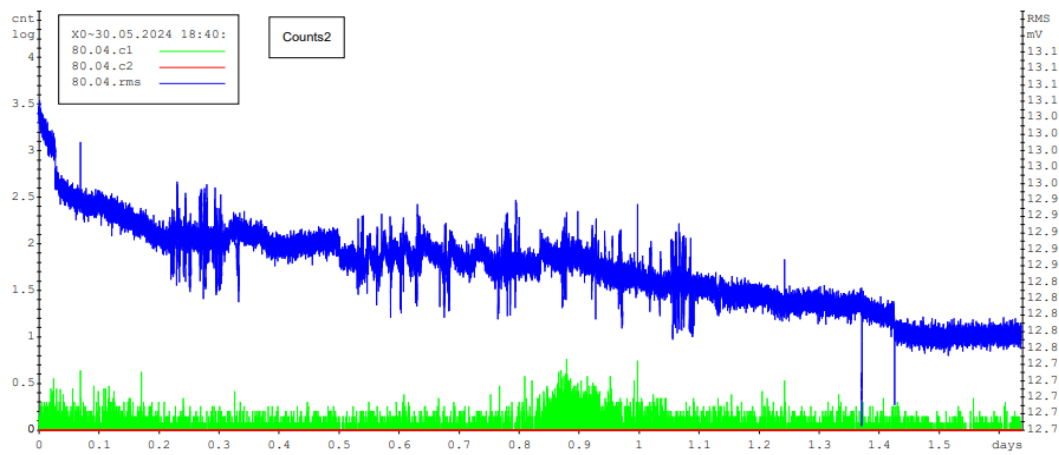


# Příloha F - Signál z ostatních čidel při měření AE

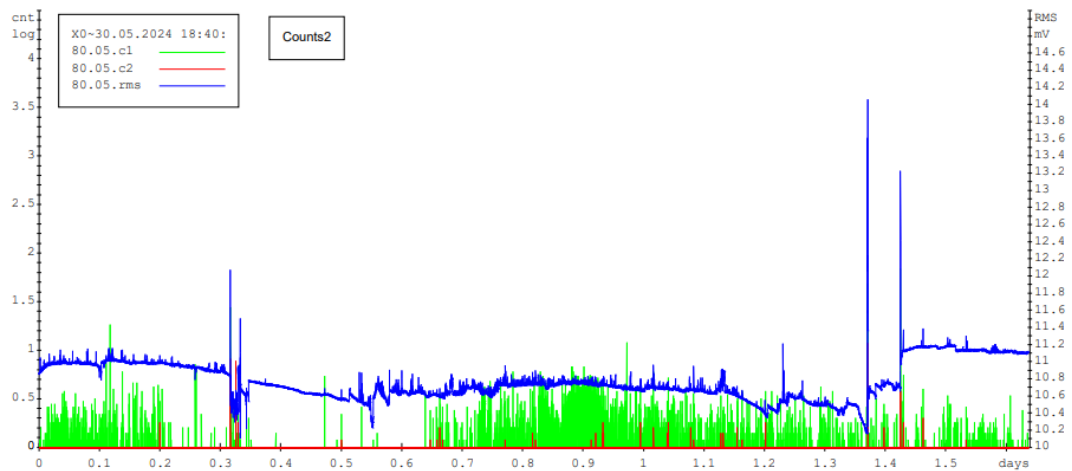
Signál z ostatních snímačů dále nebyl využit, protože byl takřka neprůkazný.



snímač č. 3



snímač č. 4



snímač č. 5