

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ

FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

Katedra Elektrotechnologie



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Samovybíjení elektrochemických zdrojů pro teplotní
charakteristiky**

Autor - Radek Strnad

Vedoucí práce - Ing. Tomáš Reichl

Studijní obor - Elektrotechnika, energetika a management

Akademický rok – 2017

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Strnad** Jméno: **Radek** Osobní číslo: **434723**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra elektrotechnologie**
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**
Studijní obor: **Aplikovaná elektrotechnika**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Samovybíjení elektrochemických zdrojů pro teplotní charakteristiky

Název bakalářské práce anglicky:

Electrochemical Sources' Self-Discharging for Temperature Characteristics

Pokyny pro vypracování:

1. Provést rešerši samovybíjení pro elektrochemické zdroje
2. Teoretické závěry experimentálně aplikovat na vhodné měřicí metodě
3. Zhodnotit možnosti využití výsledků pro praktické aplikace

Seznam doporučené literatury:

- [1] REDDY, Thomas B. a David. LINDEN. Linden's handbook of batteries. 4th ed. New York: McGraw-Hill, c2011. ISBN 978-007-1624-213.
[2] BARAK, M. Electrochemical power sources: primary and secondary batteries. Stevenage [Eng.]: P. Peregrinus on behalf of the Institution of Electrical Engineers, c1980. ISBN 09-060-4826-5.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Tomáš Reichl, katedra elektrotechnologie FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **20.02.2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: _____

Platnost zadání bakalářské práce: **do 7.9.2018**

Podpis vedoucí(ho) práce

Podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

Podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

Souhlasím s tím, aby práce byla zpřístupněna pro studijní a výzkumné účely.

V Praze dne

Radek Strnad

Poděkování

Touto cestou bych chtěl hned ze začátku mé bakalářské práce poděkovat za cenné rady a ochotu mého vedoucího Ing. Tomáš Reichla a především své rodině za veškerou podporu.

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se bude zabývat samovybíjením elektrochemických zdrojů v závislosti na teplotě. Je zaměřená především na lithiové akumulátory, jenž jsou momentálně nejrozšířenější. Samovybíjením trpí všechny akumulátory a jeví se jako ztráta energie akumulátoru, a to i když není zapojený na jakoukoliv zátěž. Práce bude rozdělena do třech částí. První část bude obsahovat základní teorii o nejpoužívanějších akumulátorech a také teoretické výsledky, které by měli v praktické části práce přibližně vyjít. Druhá část se bude skládat z postupování při měření a následných výsledků měření. Třetí část bude obsahovat závěrečné vyhodnocení a porovnání jednotlivých výsledků.

Klíčová slova:

Samovybíjení, teplotní závislost samovybíjení, Li-ion baterie

Abstract:

This bachelor thesis is focused on self-discharge of electrochemical sources dependant on temperature. It's mainly focused on lithium accumulators, which are currently the most common. All accumulators suffer from self-discharging and appear as a loss of energy of the accumulator, even when not connected on any device. This work will be divided to three separate parts. First part will comprise of basic theory about most used accumulators and also theoretical results, whom I will roughly measure. The second part will consist of my proceeding during measurements and subsequent results of the measuring. The third part will contain the final evaluation and comparisons of particular results.

Keywords:

Self-discharge, Temperature dependence of self-discharge, Li-ion battery

Obsah

Obsah	7
Úvod.....	9
1.Teoretická část	10
1.1 Elektrochemický zdroj	10
1.2 Popisy elektrochemických zdrojů	10
1.2.1 Olovněný akumulátor.....	10
1.2.2 Nikl-kadmiový akumulátor	10
1.2.3 Nikl-metal hydridový akumulátor	11
1.2.4 Lithiové akumulátory	11
1.2.5 Lithium-polymerový akumulátor	14
1.3 Nabíjení a vybíjení akumulátorů.....	15
1.3.1 NiCd akumulátor	15
1.3.2 NiMH akumulátor	16
1.3.3 Olovněný akumulátor.....	17
1.3.4 Lithiové akumulátory	19
1.4 Samovybíjení akumulátorů	20
1.4.1 Niklové akumulátory.....	20
1.4.2 Olovněné akumulátory	22
1.4.3 Lithium-iontové akumulátory	24
2.Praktická část	28
2.1 Měřené vzorky	28
2.2 Postup měření.....	30
2.2.1 Cyklování baterií.....	30
2.2.2 Měření samovybíjení.....	30
2.3 Měřené výsledky	32
2.3.1 Formátování baterií	32
2.3.2 Měřené hodnoty při nabíjení a vybíjení	34

2.3.3	Měřené hodnoty samovybíjení	36
3.	Závěr.....	40
	Reference.....	42
	Seznam obrázků	44
	Sezam grafů.....	45
	Seznam tabulek	46
	Přílohy	47

Úvod

V dnešní době kdy jsme silně závislí na mobilních zařízeních jako jsou například notebooky, mobily a také elektromobily se nemůžeme obejít bez jakýchkoliv akumulátorů. Závisí na nich jak doba používání zařízení mimo napájecí zdroj, tak i maximální výkon které je schopné dané zařízení dodávat. Tématika baterií mě vždy zajímala a právě proto jsem si vybral téma: samovybíjení baterií v závislosti na teplotě.

Cílem mé bakalářské práce je změřit, porovnat a vyhodnotit velikost samovybíjení ve třech různých teplotách v kterých se akumulátory při běžném používání nejvíce vyskytují. První teplota je v chladu -16°C , druhá je pokojová teplota (20°C) a poslední je teplota 40°C . V mé bakalářské práci se zaměřím především na lithiové baterie, které jsou také v praxi nejvíce rozšířené.

1. Teoretická část

1.1 Elektrochemický zdroj

Elektrochemický zdroj je zařízení které slouží na skladování energie. Akumulátory jsou děleny na primární a sekundární. Sekundární akumulátor je potřeba nejdříve nabít a teprve potom je možné jej použít jako zdroj energie. Na rozdíl od sekundárních článků (akumulátorů) primární články dodávají energii ihned po svém sestavení a není je možné dobít jako například zinko-uhlíkové baterie. Tato práce se bude zabývat pouze sekundárními články, protože u samovybití primárních akumulátorů je nutnost znát historii článků a skladovací teploty.

1.2 Popisy elektrochemických zdrojů

1.2.1 Olovněný akumulátor

Olovněný akumulátor je sekundární galvanický článek s elektrodami na bázi olova, jehož elektrolytem je kyselina sírová. Jmenovité napětí jednoho článku jsou 2V. Velkou nevýhodou toho akumulátoru je, že se nesmí nechat delší čas (řádově dny) v nedostatečně nabitém stavu, poté dochází k sulfataci, která významně snižuje jeho kapacitu. Po opětovném nabití se baterie obnoví. Tento jev se nazývá desulfatace (nedochází ke stoprocentní obnově baterie).

1.2.2 Nikl-kadmiový akumulátor

Nikl-kadmiový akumulátor se vyrábí buď se zaplavenými elektrodami a kapalným elektrolytem (velké staniční baterie) a jednak jako hermetizovaný (vrtačky). Jeho velkou výhodou je, že mu nevádí dlouhé skladování ve vybitém stavu. Jeho velkou nevýhodou oproti ostatním akumulátorům je relativně nižší měrná kapacita a poměrně vysoká pořizovací cena. Jmenovité napětí jednoho článku je 1,2V. V plně nabitém stavu článek dosahuje napětí 1,35V a vybitý článek může klesnout až na 0,8V. Ideální podmínky pro skladování nikl-kadmiové (ve vybitém stavu) akumulátory jsou kolem 5 až 25°C.

1.2.3 Nikl-metal hydridový akumulátor

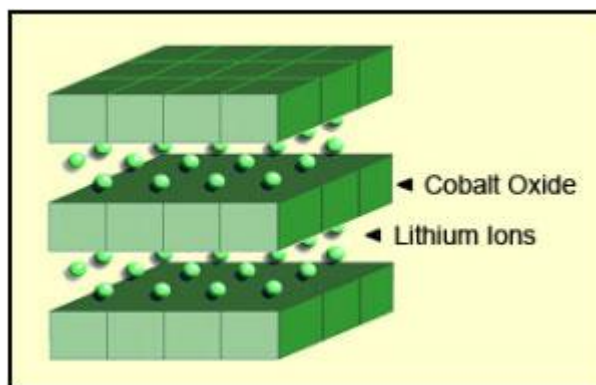
Nikl-metal hydridový akumulátor dosahuje podobné měrné kapacity než nikl-kadmiový akumulátor. Jeho hlavní výhodou je, že snese velké proudové zatížení. Jmenovité napětí jednoho článku je 1,2V (které je podstatně nižší než napětí baterií na jedno použití, kde články dosahují 1,5V). Plně nabitý článek dosahuje napětí 1,4V a napětí plně vybitého článku je 1V. Akumulátory mají dlouhou životnost. Velkou nevýhodou těchto akumulátorů je, že se při nízkých teplotách (5°C a méně) začínají blokovat, takže baterie ztratí část energie, která se ale při ohřátí ihned navrátí.

1.2.4 Lithiové akumulátory

Jedná se dnes nejpoužívanější sekundární akumulátory. Díky své vysoké měrné kapacitě a vhodnému poměru váhy a kapacity nachází v dnešní době velké využití v přenosných zařízeních. Nejčastěji bývá anoda vyrobena z uhlíku a katoda z různých oxidů kovů (popsaných v části 1.2.4.1 až 1.2.4.5). Jako elektrolyt se používá lithiová sůl v organickém rozpouštědle. Její hlavní výhodou je vysoká měrná kapacita. Jako hlavní nevýhody se považují špatné pracovní vlastnosti při nízkých teplotách. Akumulátoru velmi vadí, pokud jeho napětí klesne pod dovolenou hranici. Pokud pod ni klesne dochází k nenávratné ztrátě kapacity a životnosti akumulátoru. Tomuto jevu dochází i při nabití na větší napětí než je dovoleno a můžeme tím zásadně zmenšit, nebo zkrátit životnost akumulátoru.

1.2.4.1 Lithium kobalt oxid (LiCoO_2)

Často značený jako LCO. Jedná se o typ baterie, která je tvořena katodou z oxidu kobaltu a anodou z oxidu grafitu. Katoda má vrstevnatou strukturu a během vybíjení se ionty lithia pohybují od anody ke katodě. Při nabíjení se otočí tok iontů. Nevýhodou lithium-kobaltu je poměrně krátká životnost, nízká tepelná stabilita a nízký zátěžný výkon. Největší využití této katodové chemie je hlavně u malých přenosných zařízeních.



Obr. 1 - Grafické zobrazení přechodu iontů lithia.[1]

LiCoO ₂ katoda, uhlíková anoda	
Jmenovité napětí	3,6V
Hustota energie (kapacita)	150-200Wh/kg
Nabíjení	0,7-1C nabíjení do 4,2V
Vybíjení	1C vybíjení do 2,5V
Životnost	500-1000 cyklů

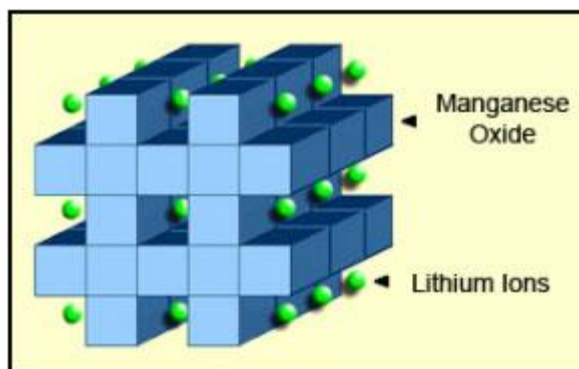
Tabulka 1 - Znázornění parametrů LCO akumulátoru

1.2.4.2 Lithium-mangan (LiMn₂O₄)

Často značený jako LMO. LiMn₂O₄ je spinelový materiál. Katoda je tvořena oxidem lithium manganu. Na obrázku je znázorněná trojrozměrná spinelová vnitřní struktura, která má za následek nízký vnitřní odpor, který umožňuje jak rychlé nabíjení článku, tak dodání vysokých proudů. Baterie je schopna dodat po dobu 5 sekund proud o velikost 30C. Výhodou této struktury je vysoká tepelná stabilita. Nevýhodou je kratší životnost. Největší výhodou této baterie je možnost ji při výrobě navrhnout buď jako baterii s optimální životností, a nebo jako baterii pro velké proudové zatížení.(měrný výkon). Tato katodová technologie nachází velké využití v zařízeních kde je potřeba vyšších výkonů, takže ji můžeme najít v elektronických nářadích. [2]

LiMn ₂ O ₄ katoda, uhlíková anoda	
Jmenovité napětí	3,7V
Hustota energie (kapacita)	100-150Wh/kg
Nabíjení	0,7-1C (max.3C) nabíjení do 4,2V
Vybíjení	1C až 10C (špičkově až 30C)
Životnost	300-700 cyklů

Tabulka 2 - Znázornění parametrů LMO akumulátoru



Obr. 2 - Znáznornění trojrozměrné spinelové vnitřní struktury [1]

1.2.4.3 Oxid lithno-nikelnato-hořečnato-kobelnatý (LiNiMnCoO_2)

Často značen jako NMC. Tento druh baterie může být vyroben stejně jako LiMn_2O_4 buď pro velkou měrnou kapacitu, nebo také pro vysoký měrný výkon. Nemůže být ale vyrobena pro obě dvě situace najednou. Výrobní rovnováhu mezi vysokým měrným výkonem, a nebo velkou měrnou kapacitou ovlivňujeme kombinací manganu a niklu. Spinelová struktura manganu oplývá při nižší měrné kapacitě velkou stabilitou (může podat velké proudy), a naopak nikl oplývá velkou měrnou kapacitou a nízkou stabilitou. V porovnání s LiMn_2O_4 má tento typ nižší jmenovité napětí, ale naopak má větší kapacitu. [1]

LiNiMnCoO ₂ katoda, uhlíková anoda	
Jmenovité napětí	3,6V
Hustota energie (kapacita)	150-220Wh/kg
Nabíjení	0,7-1C nabíjení do 4,2V
Vybíjení	1C až 2C vybíjení do 2,5V
Životnost	1000-2000 cyklů

Tabulka 3 - Znáznornění parametrů NMC akumulátoru

1.2.4.4 Lithium železo fosfát (LiFePo_4)

Často značen jako LFP. Katoda akumulátoru je tvořena materiálem LiFePo_4 . Hlavními výhodami těchto akumulátorů je, že dokážou dodat vyšší proud (vysoká teplotní stabilita) a především jejich vysoká bezpečnost (jsou netoxické), nízká cena a velká dostupnost. Hlavní nevýhoda je, že mají menší jmenovité napětí a nižší měrnou kapacitu. Akumulátor je schopný pracovat v teplotním rozmezí od -20°C do 70°C . Samovybíjení je u těch akumulátorů minimální.

Ačkoliv má LiCoO_2 větší jmenovité napětí i měrnou kapacitu, tak se uvádí, že po roce používání má LiFePo_4 zhruba stejné jmenovité hodnoty. [2]

LiFePo ₄ nebo NMC katoda, uhlíková anoda	
Jmenovité napětí	3,2V
Hustota energie (kapacita)	90-120Wh/kg
Nabíjení	1C nabíjení do 3,65V
Vybíjení	1C až 25C vybíjení do 2,5V
Životnost	1000-2000 cyklů

Tabulka 4 - Znáznornění parametrů LFP akumulátoru

1.2.4.5 Oxid lithno-nikelnato-kobaltnato-hlinitý (LiNiCoAlO₂)

Často značený jako NCA. Materiál LiNiCoAlO₂ je známý především díky vysoké měrné energii a energetické hustotě. Dalšími výhodami je dlouhá životnost a nízká pořizovací cena. Proto se používá v automobilovém průmyslu. Tato technologie je např. použita v elektromobilu Tesla S. Hlavními nevýhodami jsou stabilita a nízká bezpečnost. [2]

LiNiCoAlO ₂ , uhlíková anoda	
Jmenovité napětí	3,6V
Hustota energie (kapacita)	200-260Wh/kg
Nabíjení	0,7C nabíjení do 4,2V
Vybíjení	1C vybíjení do 3V
Životnost	500 cyklů

Tabulka 5 - Znáznornění parametrů NCA akumulátoru

1.2.5 Lithium-polymerový akumulátor

Jedná se o relativně nový typ akumulátoru, který původně vznikl z lithium-iontového akumulátoru. Chemické složení je téměř totožné jako u lithium-iontového akumulátoru, akorát jako elektrolyt je použit vodivý polymer (polyethyleneoxid). Plně nabitý článek dosahuje napětí 4,23V, a pokud napětí klesne pod 2,7V může dojít k výbuchu akumulátoru. Jako největší výhody se považují nízká hmotnost, vysoká kapacita, minimální samovybíjení a velká výkonnost. Hlavní nevýhodou lithium-polymerových akumulátorů je velmi vysoká technologická a energetická náročnost při výrobě.

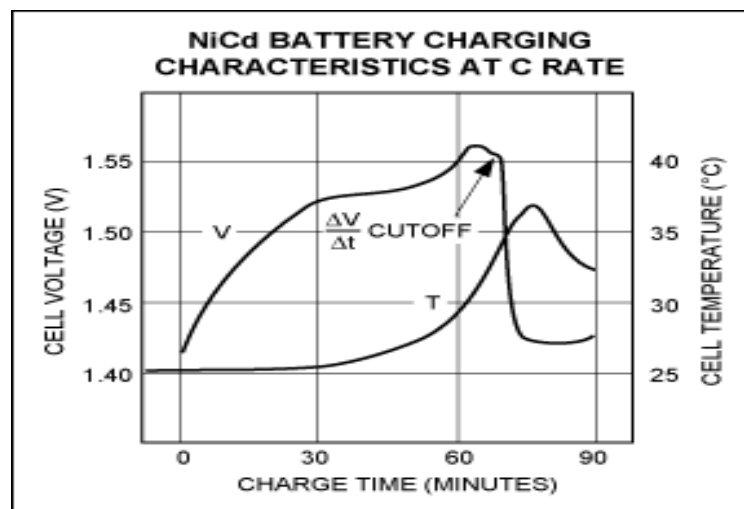
1.3 Nabíjení a vybíjení akumulátorů

1.3.1 NiCd akumulátor

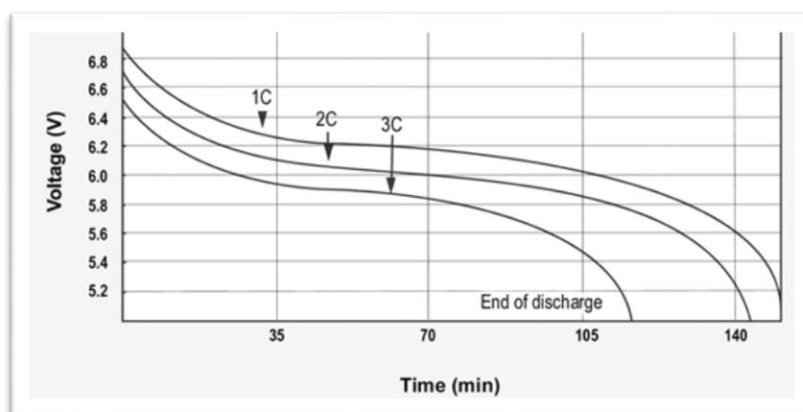
Elektrochemicky aktivní složkou kladné elektrody je ve vybitém stavu hydroxid nikelnatý a záporné elektrody hydroxid kademnatý. Vedle elektrochemicky aktivní složky obsahují elektrody další materiály, které vytvářejí vodivou složku, nosný skelet a proudový kolektor. Elektrolytem je hydroxid draselný rozpuštěný ve vodě. Mezi elektrody jsou vloženy separátory, jenž oddělují kladný a záporný elektrodový systém a současně slouží jako nosič elektrolytu. Při nabíjení se aktivní složka kladné elektrody, hydroxid nikelnatý mění na nikloxihydroxid (dvojmocný nikl přechází na trojmocný) a hydroxid kademnatý na kovové kadmium. Celý tento průběh je popsán rovnicí č.1.



Pokud se v nabíjení pokračuje i pokud jsou plně nabitě elektrody, dochází k přebíjení, při kterém se začne rozkládat elektrolyt (dochází k elektrolyze vody), a tím pádem vzniká kyslík na kladné a vodík na záporné elektrodě. U otevřených akumulátorů jsou tyto vzniklé plyny odvedeny do okolní atmosféry. V uzavřených akumulátorech se využívá schopnosti záporné elektrody vázat kyslík uvolňující se na kladné elektrodě při přebíjení. Tento děj se nazývá rekombinace. Kapacita elektrod musí být nastavena tak, aby při dosažení plného nabití kladné elektrody existovala v záporné elektrodě část aktivní hmoty v nenabitěm stavu, takže záporná elektroda musí mít vůči kladné větší kapacitu. [3]



Graf 1 - Grafický průběh nabíjení NiCd akumulátoru [4]

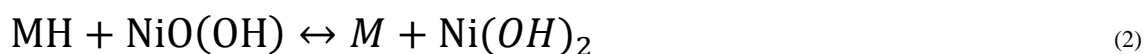


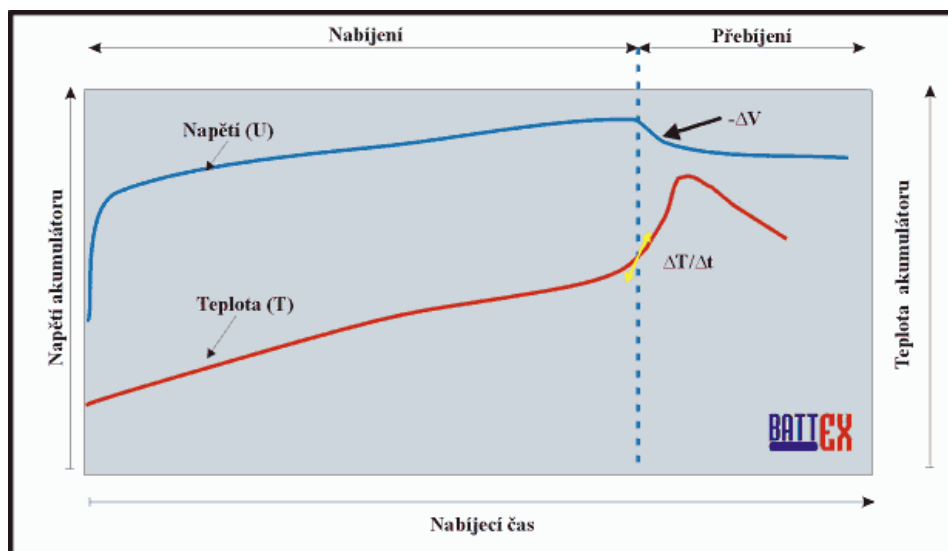
Graf 2 - Grafický průběh vybití akumulátoru [5]

1.3.2 NiMH akumulátor

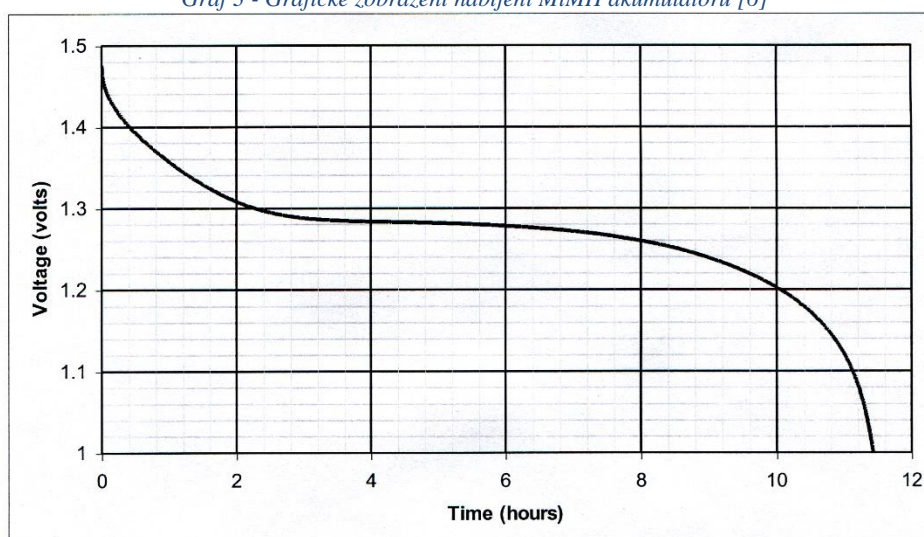
V porovnání s NiCd má tu nevýhodu, že po celou dobu nabíjení stoupá teplota a při přebíjení se stoupání ještě zvýší. Kladná elektroda má stejné složení jako u NiCd baterií, ale záporná elektroda obsahuje jako elektrochemicky aktivní látku kovovou slitinu, která je schopná během nabíjení a vybití na sebe vázat a uvolňovat vodík. Akumulátor musí být vyroben tak, aby při dosažení plného nabití kladné elektrody zůstala část aktivní elektrody nenabitá. Kyslík vznikající při přebíjení na kladné elektrodě prochází tedy separátorem na zápornou elektrodu, kde je redukován. Plynný kyslík je tedy takto vázán, současně je oxidována aktivní hmota záporné elektrody, která pak nemůže být plně nabitá a nedochází tak na ní k vývinu vodíku následkem přebíjení. Tento děj se nazývá rekombinace. [6]

Celý ten proces lze napsat pomocí rovnice č.2.





Graf 3 - Grafické zobrazení nabíjení MiMH akumulátoru [6]



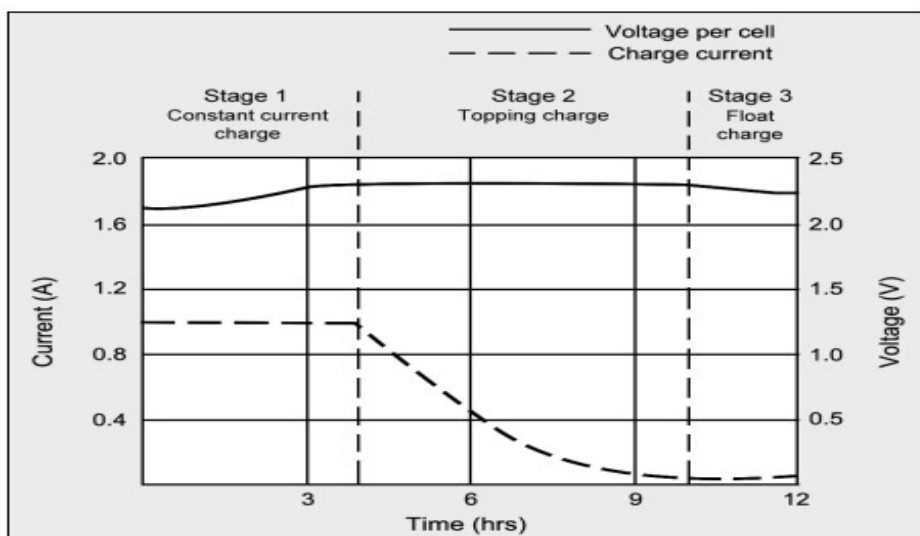
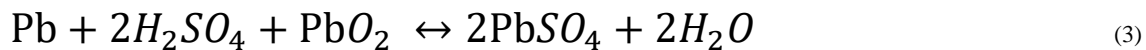
Graf 4 Grafické zobrazení vybíjení NiMh akumulátoru [7]

1.3.3 Olovněný akumulátor

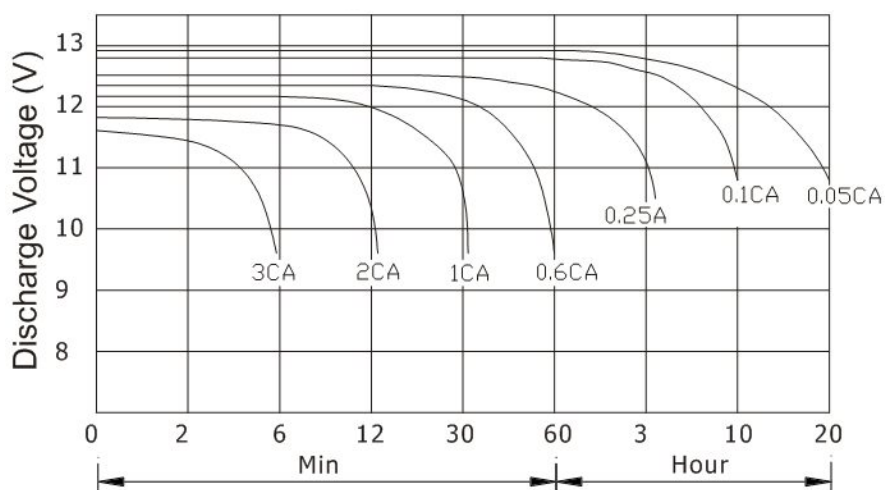
Nositelem elektrických vlastností jsou elektrody. Tyto desky jsou vyplněné mřížkou odlitou z čistého olova s malým množstvím příměsí antimonu, případně dalšími prvky. Otvory, mřížky desek jsou vyplněny vetřenou směsí základních surovin (olověný prach, suřík) ve formě pasty. Tyto hmoty se při nabíjení přemění na činné (aktivní) hmoty elektrod, tj. oxid olovičitý (PbO_2) na kladné desce a čisté houbovitě olovo (Pb) na desce záporné. Elektrolytem pro olovněné akumulátory je vodný roztok kyseliny sírové H_2SO_4 . Která při nabíjení stoupá a při vybíjení klesá.

Průchodem proudem se na jedné elektrodě vytvoří oxid olovičitý a na druhé elektrodě houbovitě olovo. Tím vzniknou dvě elektrody s různými povrchy (fungují jako elektrolytický článek). [8]

Tento proces lze popsat rovnicí č.3.



Graf 5 - Grafické znázornění nabíjení olověného akumulátoru [9]

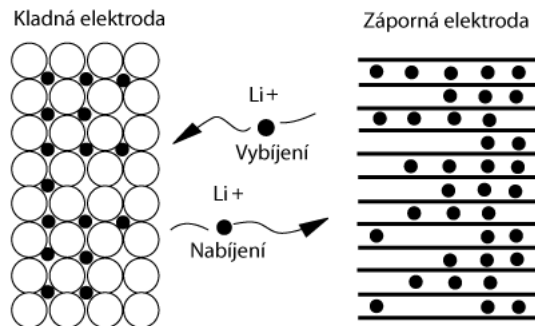
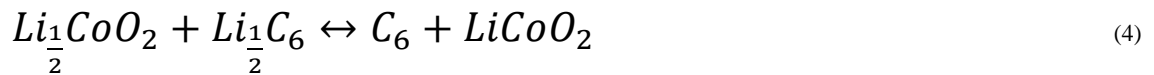


Graf 6 - Grafické znázornění vybíjení olověného akumulátoru [10]

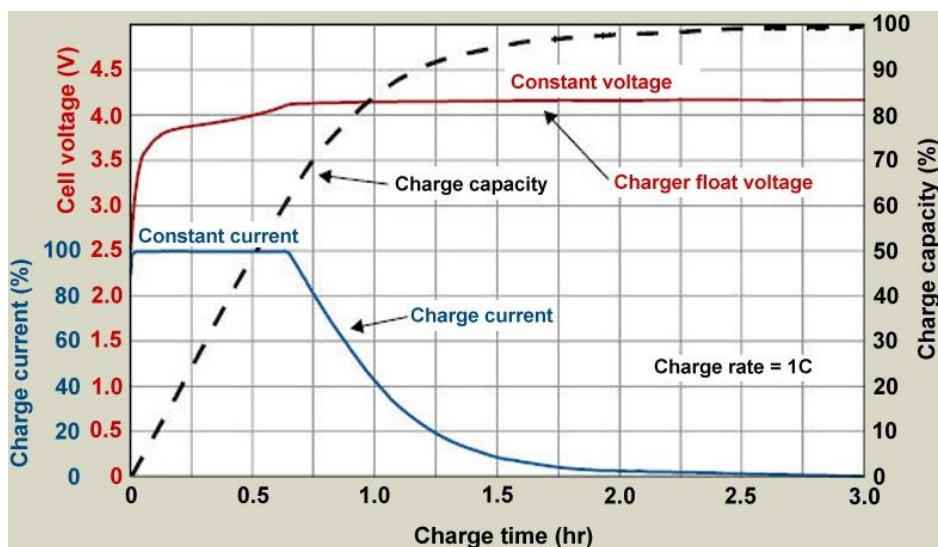
1.3.4 Lithiové akumulátory

Katoda je tvořena oxidem kovu a anoda je tvořena z uhlíku s vrstevnatou strukturou. Jako elektrolyt slouží lithná sůl (LiPF₆) rozpuštěná v organickém karbonátu. Při nabíjení se ionty intrkalují (ionty se vkládají do hostitelské mřížky) do vrstevnaté struktury uhlíkové elektrody a při vybíjení dochází k opačnému procesu.

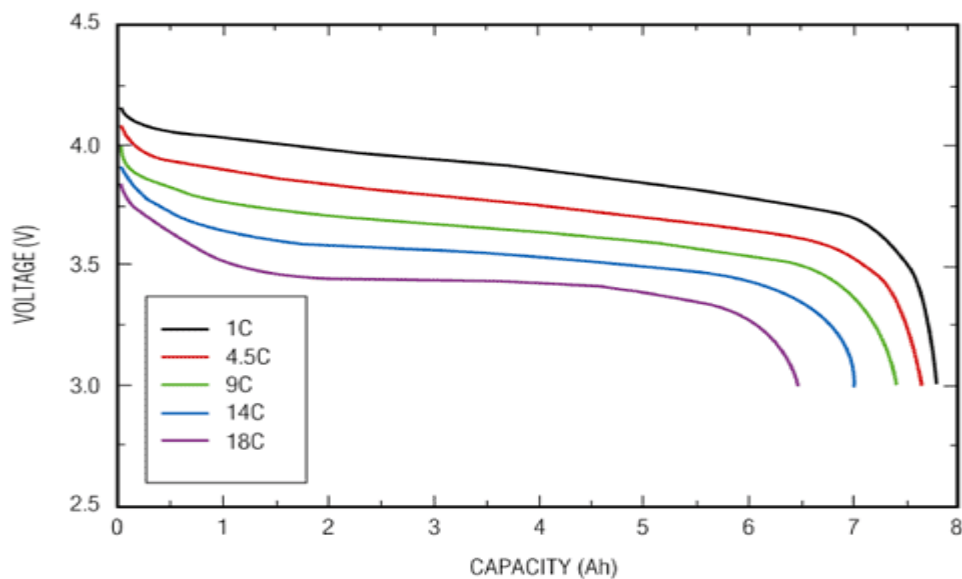
Celý chemický proces u nejpoužívanějších LCO akumulátorů lze popsat rovnicí č.4.



Obr. 3 - Pohyb iontů u Li-ion baterií při vybíjení a nabíjení [11]



Graf 7- Průběh napětí, proudu a kapacity při nabíjení Li-ion baterií [12]



Graf 8 - Průběh napětí při vybíjení Li-ion akumulátoru [13]

1.4 Samovybíjení akumulátorů

Samo vybíjení je závislé na typu a stáří akumulátoru, stavu nabíjení, velikosti nabíjecího proudu, okolní teplotě a dalších faktorech. Všechny akumulátory trpí svým samovybíjením i bez jakékoliv připojené zátěže. Primární zdroje trpí samovybíjením méně než baterie sekundární. Samo vybíjení lze snížit skladováním akumulátoru v nižších teplotách. Pokud akumulátor ztratí samo vybíjením za jeden den více než 30% procent své kapacity je baterie určená k likvidaci.

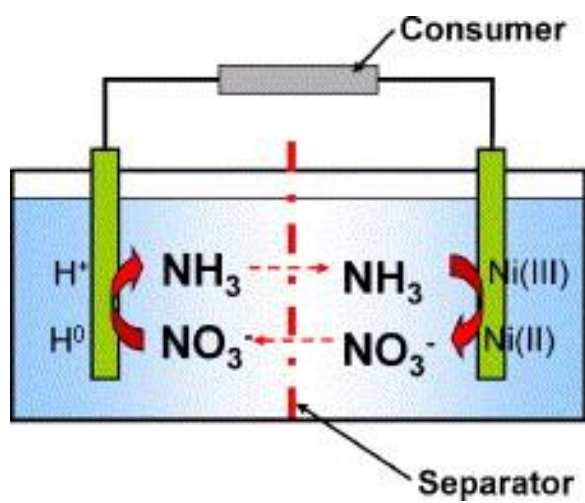
1.4.1 Niklové akumulátory

Niklové akumulátory patří mezi baterie s největším samovybíjením. U nikel-kadmiových akumulátorů dochází k samovybíjení asymptoticky, takže první den od posledního nabití baterie ztratí 10 až 15% své kapacity a následně ztrácí tuto kapacitu každý další měsíc (zobrazeno v grafu č.9). Nikl-metal hydridové akumulátory ztrácí přibližně 30% za měsíc (při teplotě kolem 25°C). Samovybíjení u NiMH baterií probíhá díky uvolňování (snížení NiOOH v niklové elektrodě) a následné reakci zbytkového vodíku v článku s kladnou elektrodou a nebo pomalým rozkladem obou elektrod.

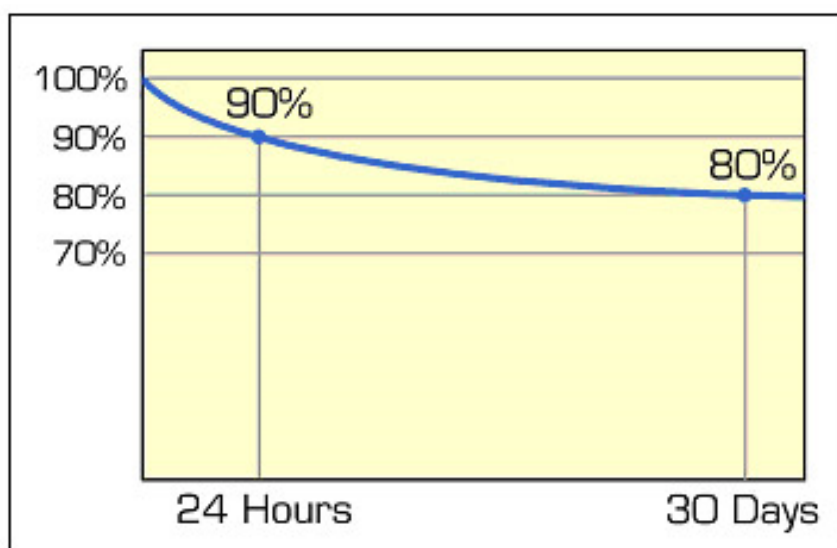
Při samovybíjení (pomocí zbytkového vodíku) probíhá vzájemná reakce amoniaku (ten odevzdává elektron) a vody. Z reakce nám vznikne kationt amonný a hydroxidový aniont (ten přijme elektron). (14)

Celá tato chemická reakce je popsána v rovnici č.5.

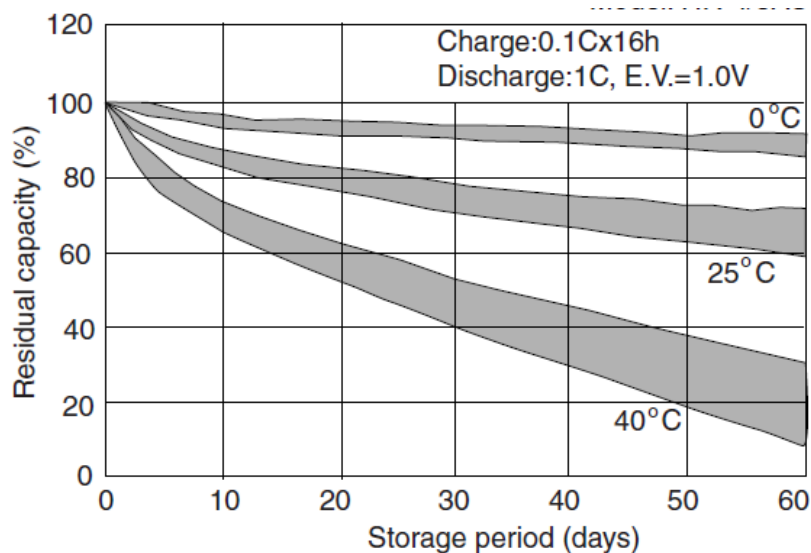




Obr. 4 - Znárodnění chemické reakce při samovybjení u NiMH akumulátorů. [14]



Graf 9 - Závislost samovybjení NiCd akumulátoru v závislosti na čase. [15]

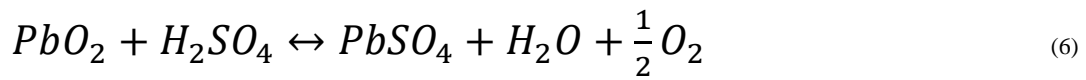


Graf 10 – Závislost samovybíjení NiMH akumulátoru při různých teplotách [16]

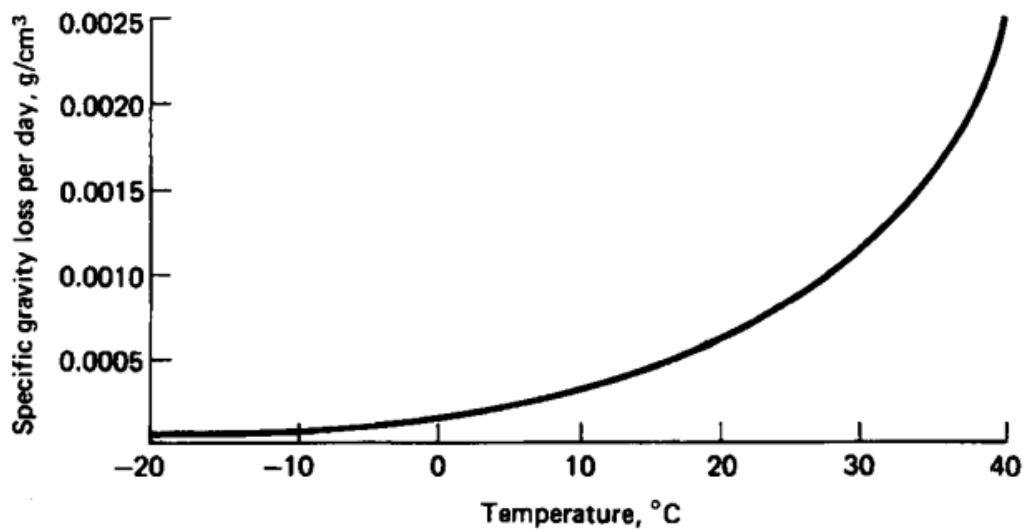
1.4.2 Olovněné akumulátory

Olovněné akumulátory přichází po měsíci o 4 až 6% své kapacity. V grafu č.11 je znázorněna ztráta měrné hmotnosti za den v závislosti na teplotě. V grafu č.12 je vidět, že akumulátor se nejrychleji samo vybíjí při vyšších teplotách a naopak nejpomaleji samo vybíjí při nejnižších teplotách. Obě elektrody olovněného akumulátoru jsou termodynamicky nestabilní a mohou reagovat s vodným roztokem při uvolňování vodíku na záporné a kyslíku na kladné elektrodě. Další důvod samovybíjení je ten, že může oxid olovičitý chemicky reagovat s olovenou mřížkou. Samovybíjení je při novém akumulátoru velice malé (2 až 3% za měsíc). Samovybíjení roste s rostoucí koncentrací H_2SO_4 a s rostoucí teplotou. Rychle stoupá s cyklováním akumulátoru. Je způsobeno rozpouštěním antimonu při korozi mřížky kladné elektrody. Antimon se vylučuje na aktivní hmotě záporné elektrody, takže usnadňuje vývin vodíku, a tím pádem podporuje růst koroze olova. V praxi tedy mřížky s velkým obsahem antimonu ztrácí až 30% kapacity za měsíc. Samovybíjení olovněných akumulátorů také podporují čtené látky v elektrolytu, např. stopy solí železa. [17]

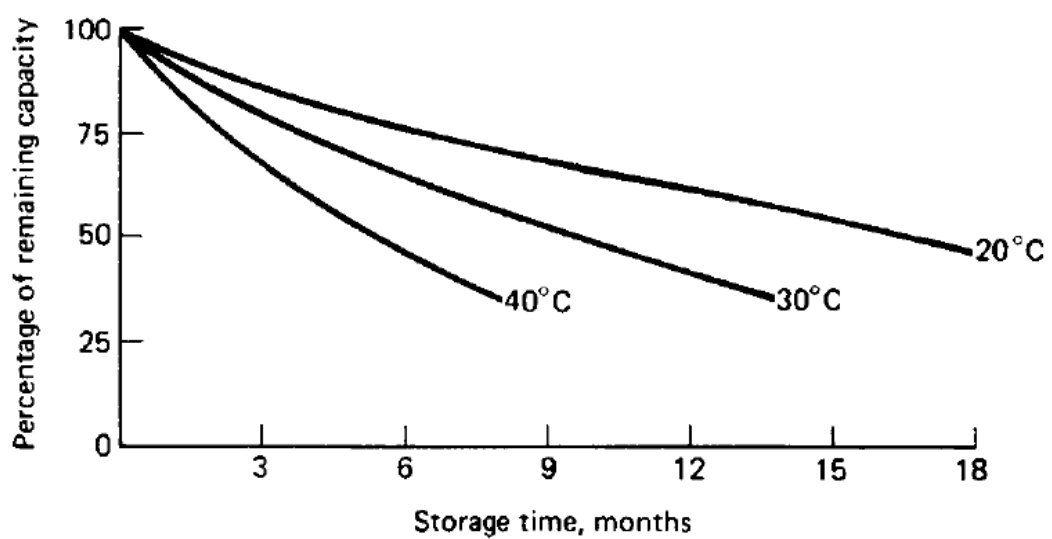
Velikost samovybíjení je u olovných baterií poměrně rychlá, ale lze výrazně snížit začleněním některých konstrukčních prvků. Kyslík se uvolňuje na kladné elektrodě podle rovnice č.6



a vodík na záporné elektrodě v závislosti na teplotě a koncentraci kyseliny jak znázorňuje rovnice č.7.



Graf 11- Závislost ztráty měrné hmotnosti olovněného akumulátoru za den v závislosti na teplotě [16]



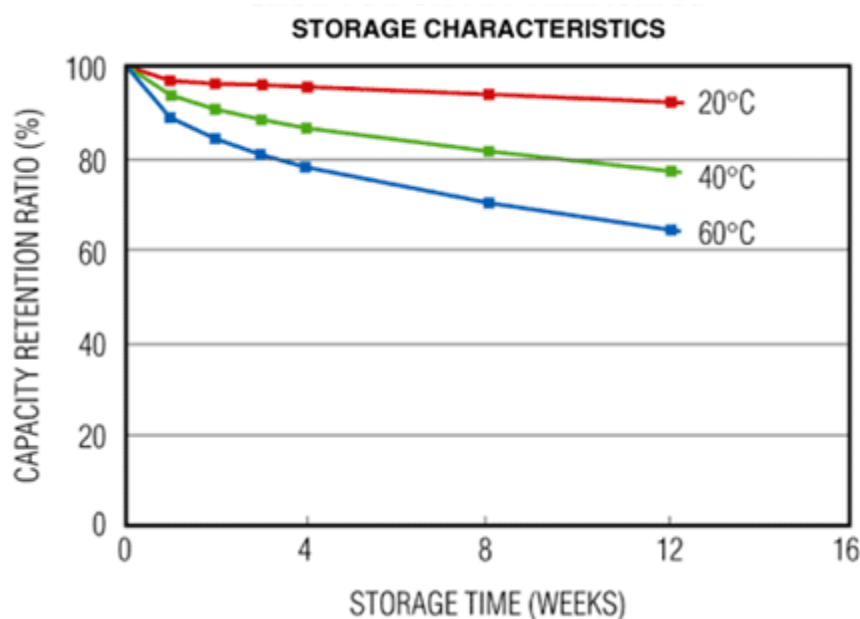
Graf 12- Závislost ztráty kapacity olovněného akumulátoru v závislosti na čase při různých teplotách. [16]

1.4.3 Lithium-iontové akumulátory

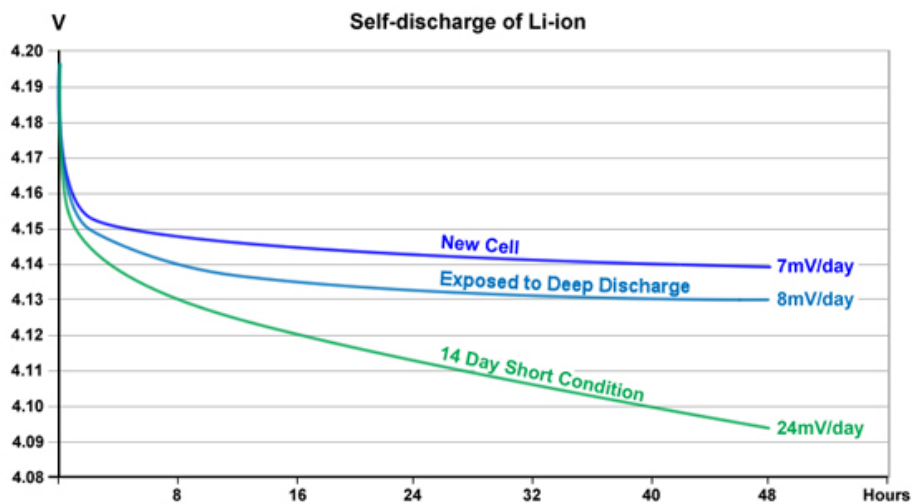
Lithium-iontové baterie ztrácí v prvních 24 hodinách cca 5% své kapacity a pak ztrácí jen 1-2% měsíčně. Ke zvýšenému samovybíjení může vést špatný separátor. V grafu č.13 je znázorněna závislost samo vybíjení akumulátoru ve třech různých teplotách v závislosti na čase. V grafu č.14. je znázorněno samo vybíjení u tří různých článků v závislosti na čase. Dle teoretických porovnání mezi LCO a LMO bych měl u LMO naměřit vyšší samovybíjení než u LCO.

Nabité baterie mají vysokou Gibbsovu volnou energii a ta je jednou z hlavních příčin samovybíjení. Samovybíjení může proběhnout pomocí dvou různých reakcí. Ta první je chemická reakce a druhá je elektrochemická reakce. Kvůli vysoké schopnosti reagovat mohou nabité buňky snadněji podlehnout vedlejším reakcím jako je čistota aktivního materiálu, nebo čistota elektrolytu. Povrch aktivních elektrod, připojených vodičů, nebo separátorů mohou mít rozhodující vliv při samovybíjení. Tyto reakce (chemické) jsou většinou nevratné.

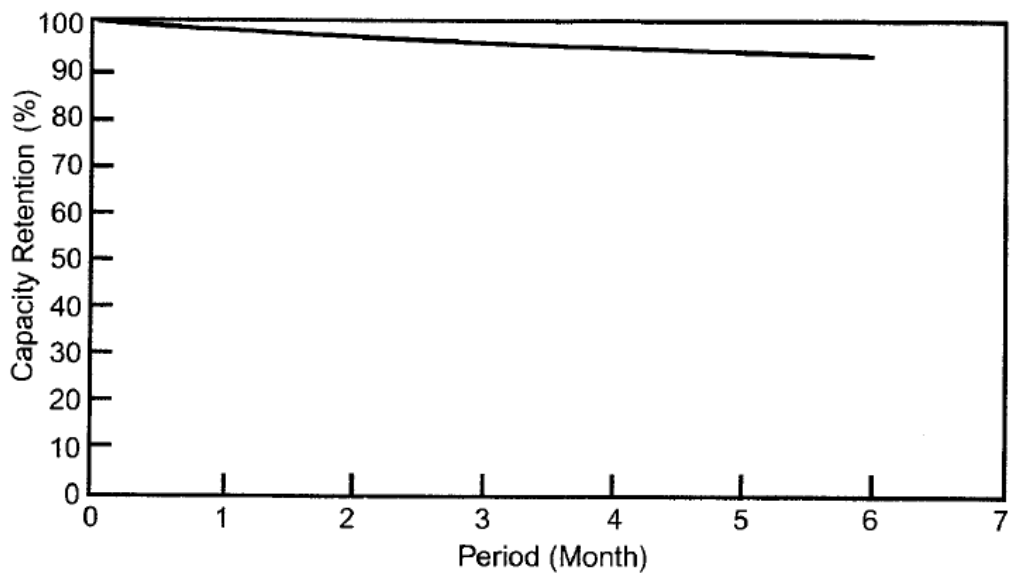
Naopak elektrochemická reakce je reverzibilní a může k ní dojít v důsledku rozkladu elektrolytu. K rozkladu dochází v tom případě, pokud elektrolyt není stabilní při vyšších napětích. Potom jsou ionty re-interkalovány z anody zpět ke katodě. Samovybíjení může zamezit anhydrid kyseliny jantarové, tím že vytvoří pevný elektrolyt mezifáze a tím pádem bude chránit re-interkalaci a sníží tím samovybíjení buňky. [18]



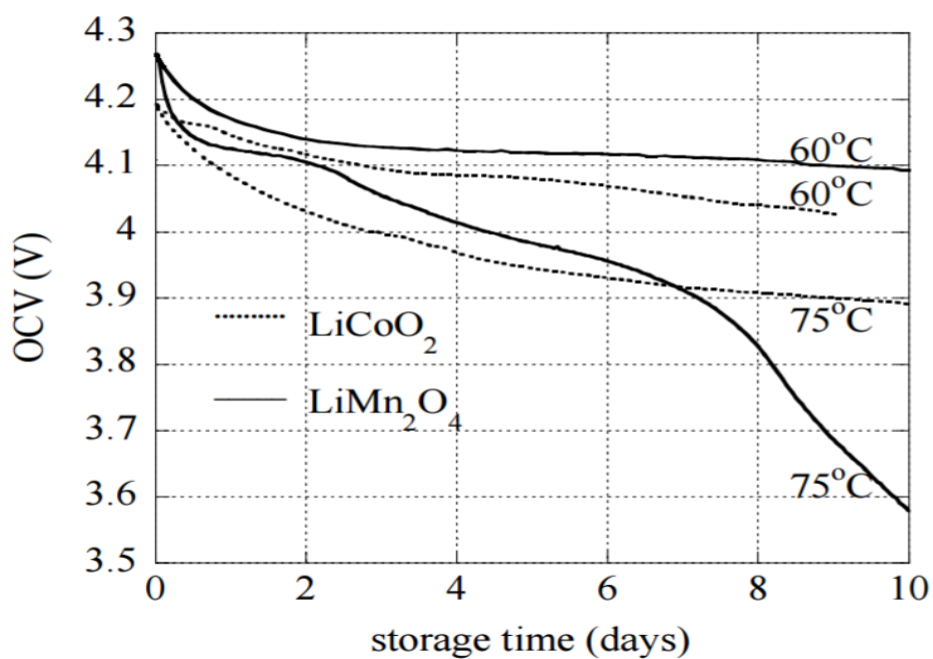
Graf 13- závislost samo vybíjení Li-ion baterie v závislosti na čase ve třech různých teplotách. [19]



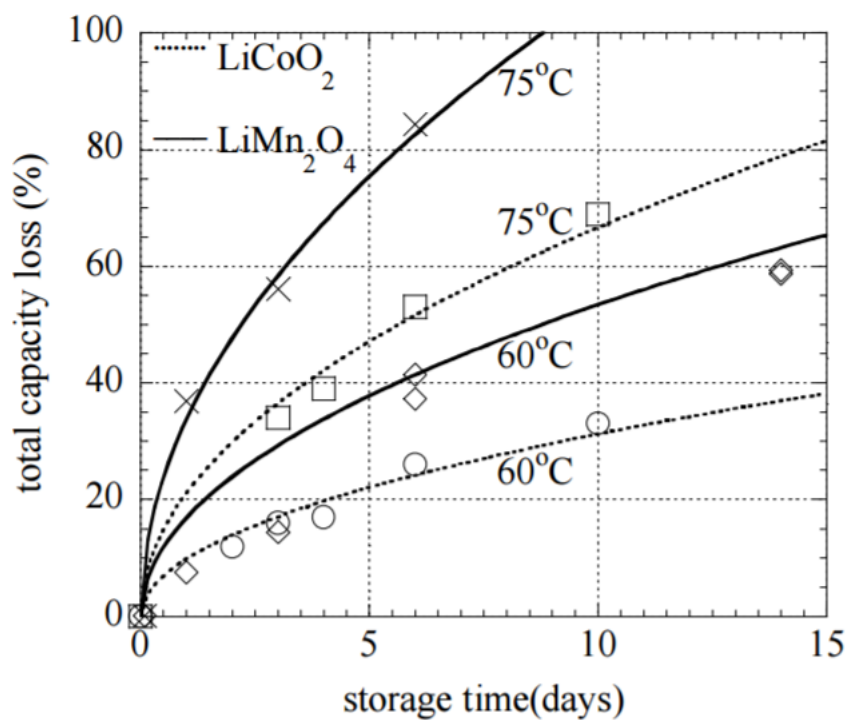
Graf 14 - závislost samovybití Li-ion článků v závislosti na čase. Článek s názvem "New Cell" představuje článek hned při prvním továrním nabití. Článek s názvem "Exposed to deep discharge" představuje článek který byl vybit na svou minimální hodnotu. Poslední článek s názvem "14 day short condition" představuje článek který byl vybitý 14 dní. [15]



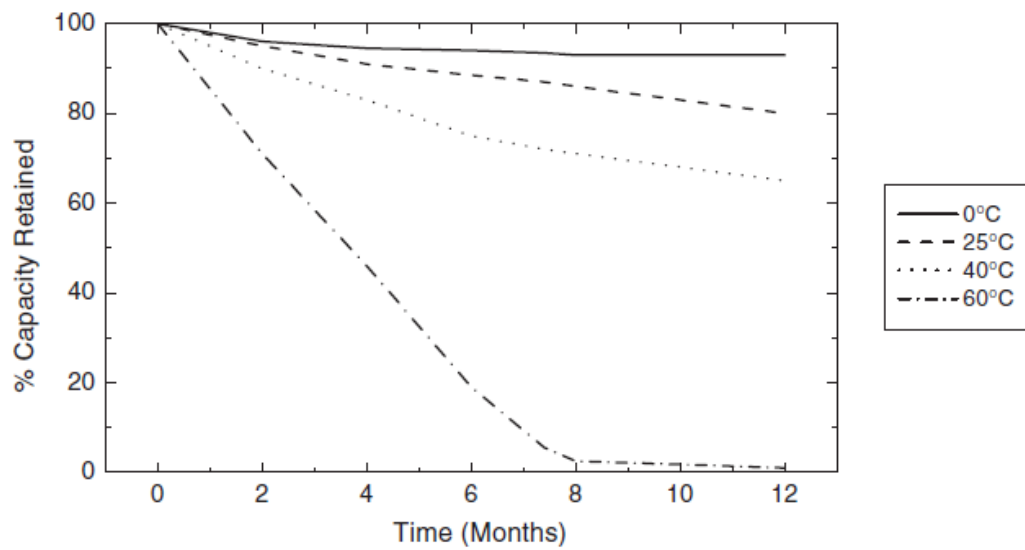
Graf 15- Znárodnění závislosti samo vybití LiCoO₂ v závislosti na čase při teplotě 20°C. [16]



Graf 16 -- Porovnání samovybitení LCO a LMO pomocí napětí naprázdno (20)



Graf 17 - Porovnání samovybitení LCO a LMO formou ztráty kapacity. [20]



Graf 18- Znázornění závislosti samo vybíjení v závislosti na čase při různých teplotách. [16]

2.Praktická část

2.1 Měřené vzorky

Jako vybrané vzorky budou čtyři Li-ion baterie od čtyř různých výrobců. Baterie obsahují celkem tři druhy chemií katody, které jsou popsány v tabulkách ještě s dalšími důležitými parametry.

Baterie LG ICR18650B4 je tvořena anodou z oxidu grafitu a katodou z kobaltitanu lithného. Jedná se o baterii s druhou nejvyšší kapacitou z mých měřených vzorků.

Typ baterie	LG ICR18650B4
Označení	ICR-B4
Jmenovité napětí	3,6V
Chemie katody	LCO
Nabíjecí napětí	4,2V
Jmenovitá nabíjecí kapacita	2600mAh
Max.vybíjecí proud	5A
Max.nabíjecí proud	2,5A
Konečné napětí (vybíjecí)	2,75V

Tabulka 6 - Zobrazení parametrů LG ICR18650B4

Baterie Samsung INR18650-20R je tvořena anodou z oxidu grafitu a katodou z kobaltitanu lithného. Baterie je schopna poskytnout až čtyřnásobný výkon oproti ICR-B4, ačkoliv se jedná o stejnou chemii, ale naopak nedisponuje tak velkou kapacitou jako ICR-B4.

Typ baterie	Samsung INR18650-20R
Označení	INR-20R
Jmenovité napětí	3,6V
Chemie katody	LCO
Nabíjecí napětí	4,2V
Jmenovitá nabíjecí kapacita	2000mAh
Max.vybíjecí proud	22A
Max.nabíjecí proud	4A
Konečné napětí (vybíjecí)	2,5V

Tabulka 7 - Zobrazení parametrů Samsung INR18650-20R

Baterie Sony US18650VTC3 je tvořena anodou z oxidu grafitu a katodou z lithium manganu. Výhodou této katodové chemie je schopnost dodat vysoké vybíjecí proudy, ale naopak není schopna dodat tak velkou jmenovitou kapacitu. Baterii VTC3 můžeme tedy považovat za výkonovou. Z měřených vzorků je schopna dodat největší vybíjecí proud.

Typ baterie	Sony US18650VTC3
Označení	VTC3
Jmenovité napětí	3,7V
Chemie katody	LMO
Nabíjecí napětí	4,2V
Jmenovitá nabíjecí kapacita	1600mAh
Max.vybíjecí proud	30A
Max.nabíjecí proud	1,5A
Konečné napětí (vybíjecí)	2,5V

Tabulka 8 - Zobrazení parametrů Sony US18650VTC3

Baterie Panasonic NCR18650B je tvořena anodou z oxidu grafitu a katodou z oxidu lithno-nikelnato-hořečnato-kobelnatého. Výhodou této katodové chemie je, že se při výrobě může vyrobit pro vysoké zátěžové proudy (převaha manganu), a nebo pro vysokou kapacitu (převaha niklu). V tomto případě při výrobě převládá spíše nikl. Jedná se o baterii s největší jmenovitou kapacitou ze všech měřených vzorků.

Typ baterie	Panasonic NCR18650B
Označení	NCR-B
Jmenovité napětí	3,6V
Chemie katody	NMC
Nabíjecí napětí	4,2V
Jmenovitá nabíjecí kapacita	3400mAh
Max.vybíjecí proud	6,5A
Max.nabíjecí proud	1,65A
Konečné napětí (vybíjecí)	2,5V

Tabulka 9 - Zobrazení parametrů Panasonic NCR18650B

Od každého vzorku jsou měřeny tři stejné baterie, aby pro každé teplotní prostředí byla vždy jedna baterie, která bude ovlivňována jen tepelným prostředím ve kterém bude skladována.

Název baterie	Pracovní název při různé teplotě		
	-16°C	20°C	40°C
LG ICR18650B4	ICR-B4-1	ICR-B4-3	ICR-B4-2
Samsung INR18650-20R	INR-20R-4	INR-20R-6	INR-20R-5
Sony US18650VTC3	VTC3-1	VTC3-3	VTC3-2
Panasonic NCR18650B	NCR-B-1	NCR-B-3	NCR-B-2

Tabulka 10 - Znázornění metodiky pro pojmenování baterií při měření

2.2 Postup měření

2.2.1 Cyklování baterií

Ještě před samotným měřením samovybíjení budou všechny baterie cyklovány (nabíjeny-vybíjeny), aby bylo dosaženo minimalizování různých výkyvů kapacity, které by mohly ovlivnit následující měření. Celkem bylo zvoleno pět cyklování u který byla ověřena změna kapacity, jenž je znázorněna ve grafech č.20 až 23.

Kvůli úspoře času bude zvoleno jen pět základních zacyklování pro každý z měřených vzorků. Baterie budou nabíjeny i vybíjeny proudem o velikosti poloviny jmenovité kapacity, aby bylo dosaženo přesnějších procesů než kdyby byli nabíjeny proudem rovným jmenovité kapacitě, což by u některých baterií nebylo ani možné, jelikož jsou omezeny nabíjecím proudem.

Základní zacyklování bude prováděno na přípravku H-Tronic AkkuMaster C5, jenž má speciální program na cyklování baterií, kde si pomocí konečných napětí je možné stanovit parametry vybíjení a nabíjení. Na přípravku lze také nastavit pauzu mezi jednotlivými cykly.

2.2.2 Měření samovybíjení

Po základním zacyklování se začne měřit velikost samotného samovybíjení (ztráty kapacity). Cyklování probíhá cca. sedm dní (kvůli nedostatku měřících přístrojů), takže baterie které byly zacyklovány jako první museli nějakou dobu stát a proběhla na nich ztráta kapacity. Všechny baterie bylo potřeba dobít na cca 80% jejich jmenovité kapacity (baterie se totiž v reálné praxi nikdy nepohybují na hranici úplného nabití, či úplného vybití a s tím bude také práci počítáno) a následně je uložit do všech různých teplotních prostředích ve kterých budu probíhat první samovybíjení. Poté bylo postupováno již dále podle harmonogramu který je uvedený níže.

První samovybíjení bude měřeno na intervalu mezi pěti dny. Další měření bude měřeno na intervalu mezi sedmi dny. Poté následuje interval o délce čtrnáct dní a poslední interval měření bude nejdelší a probíhá tři týdny.

Měření bude probíhat na přípravku H-Tronic AkkuMaster C5 u kterého bude využíváno funkce discharge/charge, která vyexportuje všechna potřebná data pro výpočet samovybíjení. Velikost ztracené kapacity (míry samovybíjení) v mAh se vypočítá z rozdílu referenční kapacity (hodnota kapacity před vybíjením při prvním měření) a kapacity před vybíjením a zvoleného vzorku.

Jako velikost nabíjecího proudu byla zvolena velikost poloviny jmenovité kapacity (0,5C), aby byla zaručena vyšší kvalita končeného nabití baterie v rozumném čase. Velikost vybíjecího proudu je zvolna velikost jmenovité kapacity (1C).

V den měření je vždy postupováno podle časového harmonogramu, takže hned po příchodu do laboratoře jsou vyjmuty baterie z chladicí komory (-16°C), aby se aklimatizovali na pokojovou teplotu, jelikož u nich je přibližně dvojnásobně větší teplotní rozdíl než u baterií z tepelné komory, pokud jako teplotní referenční hodnotu určíme pokojovou teplotu (cca.20°C). Poté může začít měření baterií z pokojové teploty. Po změření baterií z pokojové teploty začne měření baterií z chladicí komory. Po doměření baterií z chladicí komory jsou vyjmuty baterie z tepelné komory (40°C) a po dvou hodinách i změřeny. Po naměření posledních hodnot se všechny baterie najednou vloží zpět do svých tepelných prostředí. Uvedené časy v harmonogramu jsou pouze orientační.

Denní časový harmonogram			
8:00 vyjmutí z tep. prostředí	Baterie -16°C		
8:00 měření (Vybití/nabíjení)		Baterie 20°C	
12:00 měření (Vybití/nabíjení)	Baterie -16°C		
13:00 vyjmutí z tep. prostředí			Baterie 40°C
16:00 měření (Vybití/nabíjení)			Baterie 40°C
19:00 uložení do tep. prostředí	Baterie -16°C	Baterie 20°C	Baterie 40°C

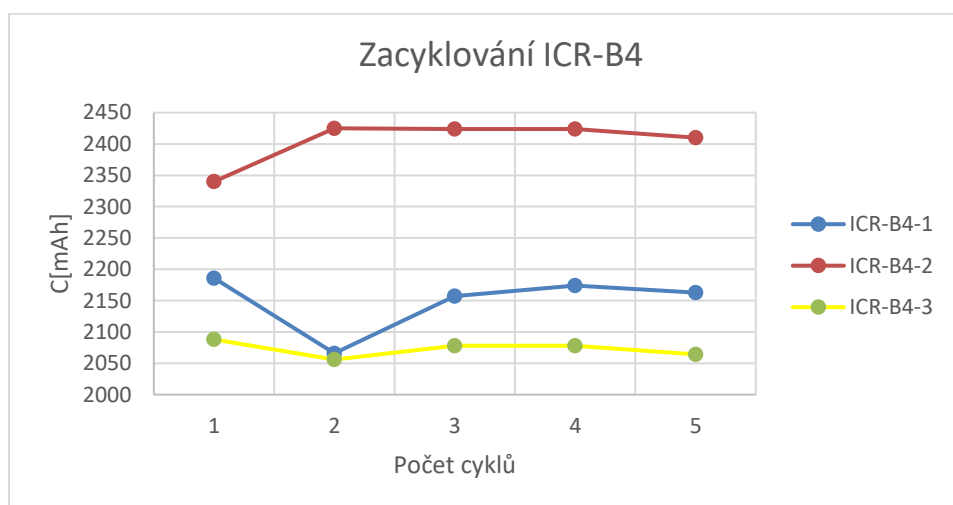
Tabulka 11 - Denní časový harmonogram měření samovybití

2.3 Měřené výsledky

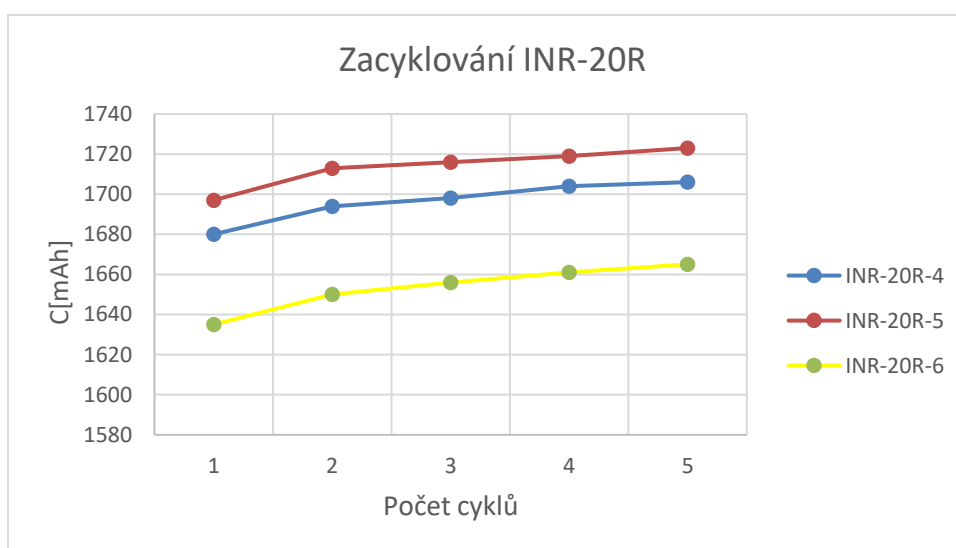
V údajích o přístroji H-Tronic AkkuMaster C5 je uvedeno, že u měření napětí baterií je tolerance 1%. Přípravek má stejný anogově-digitální převodník pro veličiny jako je napětí a proud, takže obě veličiny mají stejnou toleranci. Výsledná kapacita se počítá z proudu, a proto se všechna měření zaokrouhlovala s nejistotou na desítky procent.

2.3.1 Formátování baterií

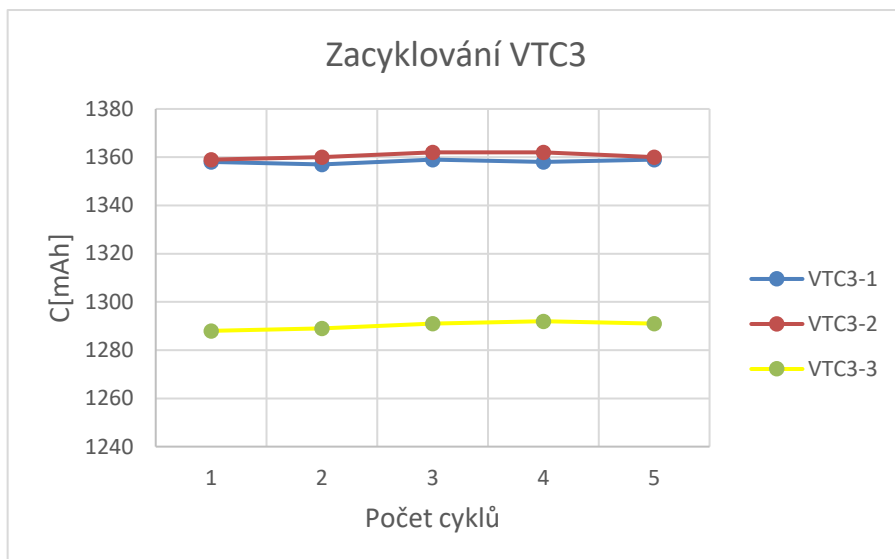
V naměřených grafech je vidět jak se mění kapacita v průběhu formátování.



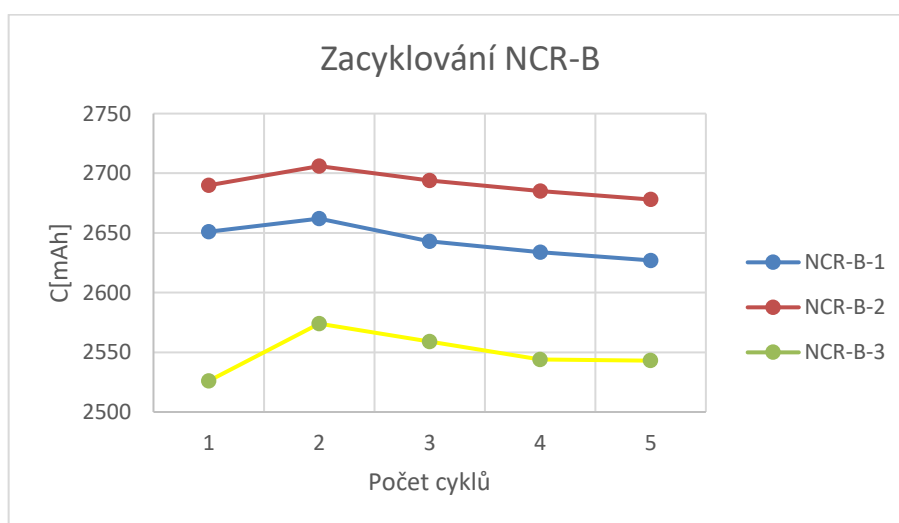
Graf 19 - Změna nabité kapacity v závislosti na formátovacích cyklech u ICR-B4



Graf 20 - Změna nabité kapacity v závislosti na formátovacích cyklech u INR-20R



Graf 21 - Změna nabitě kapacity v závislosti na formátovacích cyklech u VTC3



Graf 22 - Změna nabitě kapacity v závislosti na formátovacích cyklech u NCR-B

2.3.2 Měřené hodnoty při nabíjení a vybíjení

V následujících tabulkách je vyjádřena velikost kapacity která jsme do baterie nabitá a to jak číselně tak procentuálně vůči jmenovité kapacitě. Dále je vyjádřeno minimální a maximální napětí. A nakonec je zde číselně vyjádřená velikost kapacity která byla z baterie vybitá.

Baterie	17.3.2017 (reference)				
	C vybitá [mAh]	U min [mV]	C nabitá [mAh]	C nabitá [%]	U max [mV]
ICR-B4-1	2160	3010	2210	85	4040
ICR-B4-2	2330	3000	2190	84	4030
ICR-B4-3	2090	3010	2180	84	4040
NCR-B1-1	2720	3000	2720	80	4050
NCR-B1-2	2810	3000	2810	83	4000
NCR-B1-3	2760	3000	2760	81	4023
VTC3-1	1340	3030	1290	81	4050
VTC3-2	1340	3010	1280	80	4040
VTC3-3	1430	3020	1290	81	4050
INR20R-4	1760	3020	1720	86	4070
INR20R-5	1800	3020	1700	85	4050
INR20R-6	1690	3030	1710	86	4070

Tabulka 12 - Hodnoty nabíjení a vybíjení při prvním (referenčním) měření

Baterie	22.3.2017				
	C vybitá [mAh]	U min [mV]	C nabitá [mAh]	C nabitá [%]	U max [mV]
ICR-B4-1	2170	3010	2210	85	4040
ICR-B4-2	2130	3010	2200	85	4040
ICR-B4-3	2120	3010	2170	83	4040
NCR-B1-1	2680	3000	2230	64	3910
NCR-B1-2	2520	3000	2560	75	4020
NCR-B1-3	2580	3000	2540	75	4020
VTC3-1	1280	30010	1290	81	4050
VTC3-2	1260	3030	1290	81	4050
VTC3-3	1270	3030	1290	81	4050
INR20R-4	1750	3030	1710	86	4070
INR20R-5	1720	3010	1720	86	4070
INR20R-6	1730	3030	1720	86	4070

Tabulka 13 - Hodnoty nabíjení a vybíjení při měření samovybíjení v intervalu pěti dní

Baterie	29.3.2017				
	C vybitá [mAh]	U min [mV]	C nabitá [mAh]	C nabitá [%]	U max [mV]
ICR-B4-1	2180	3010	2230	86	4040
ICR-B4-2	2140	3010	2080	80	4000
ICR-B4-3	2120	3020	2160	83	4040
NCR-B1-1	2270	3000	2640	78	4040
NCR-B1-2	2580	3000	2620	78	4050
NCR-B1-3	2420	3000	2620	77	4050
VTC3-1	1290	3010	1310	82	4050
VTC3-2	1280	3010	1300	81	4050
VTC3-3	1280	3030	1290	81	4050
INR20R-4	1760	3020	1720	86	4060
INR20R-5	1750	3020	1710	86	4060
INR20R-6	1740	3020	1720	86	4060

Tabulka 14 - Hodnoty nabíjení a vybití při měření samovybití v intervalu sedmi dní

Baterie	12.4.2017				
	C vybitá [mAh]	U min [mV]	C nabitá [mAh]	C nabitá [%]	U max [mV]
ICR-B4-1	2220	3020	2160	83	4030
ICR-B4-2	2030	3020	2160	83	4030
ICR-B4-3	2000	3010	2170	83	4050
NCR-B1-1	2610	3000	2650	78	4050
NCR-B1-2	2650	3000	2590	76	4030
NCR-B1-3	2610	3000	2590	76	4040
VTC3-1	1310	3010	1340	84	4070
VTC3-2	1280	3010	1280	80	4040
VTC3-3	1290	3030	1340	84	4020
INR20R-4	1720	3020	1660	83	4040
INR20R-5	1730	3020	1710	86	4060
INR20R-6	1700	3000	1670	84	4040

Tabulka 15 - Hodnoty nabíjení a vybití při měření samovybití v intervalu čtrnácti dní

Baterie	3.5.2017				
	C vybitá [mAh]	U min [mV]	C nabitá [mAh]	C nabitá [%]	U max [mV]
ICR-B4-1	2200	3010	1840	71	4030
ICR-B4-2	2180	3010	2100	81	4040
ICR-B4-3	1990	3010	2070	80	3970
NCR-B1-1	2660	3000	2560	75	4020
NCR-B1-2	2590	3000	2560	75	4040
NCR-B1-3	2610	3000	2570	76	4040
VTC3-1	1270	3020	1290	81	4050
VTC3-2	1250	3010	1260	79	4040
VTC3-3	1320	3030	1280	80	4050
INR20R-4	1650	3010	1720	86	4070
INR20R-5	1710	3020	1700	85	4060
INR20R-6	x	x	x	x	x

Tabulka 16 - Hodnoty nabíjení a vybití při měření samovybití v intervalu jednadvaceti dní

U vzorku INR20R-6 došlo k chybnému odebrání dat z měřicího přípravku, takže měření 21. denního intervalu muselo být přeskočeno.

2.3.3 Měření hodnoty samovybití

Pro každé měření samovybití na určitém časovém intervalu je vypracována samostatná tabulka se samostatným grafem pro všechny tři vzorky z různých tepelných prostředích u každé baterie. Všechny tyto údaje jsou umístěny v příloze, jež je odevzdána s bakalářskou prací. Tato část práce bude obsahovat pouze souhrnné výsledky jež byly naměřeny. Hodnoty budou vyjádřeny jak číselně, tak procentuálně.

Hodnoty v tabulkách jež jsou kladné představují úbytek energie takže samovybití. Záporné hodnoty představují příbytek energie, jež bude zhodnocen v závěru.

2.3.3.1 ICR-B4

Samovybití [dny]	5	7	14	21
-16°C [mAh]	-10	-20	-60	320
40°C [mAh]	200	190	300	230
20°C [mAh]	-30	-30	90	20
-16°C [%]	-0,46	-0,93	-2,78	14,81
40°C [%]	8,58	8,15	12,88	9,87
20°C [%]	-1,44	-1,44	4,31	0,96

Tabulka 17 - Samovybití ICR-B4

2.3.3.2 NCR-B1

Samovybĕjení [dny]	5	7	14	21
-16°C [mAh]	40	500	110	60
40°C [mAh]	290	230	160	220
20°C [mAh]	180	160	150	150
-16°C [%]	1,47	18,38	4,04	2,21
40°C [%]	10,32	8,19	5,69	7,83
20°C [%]	6,52	5,8	5,43	5,43

Tabulka 18 - Samovybĕjení NCR-B1

2.3.3.3 VTC3

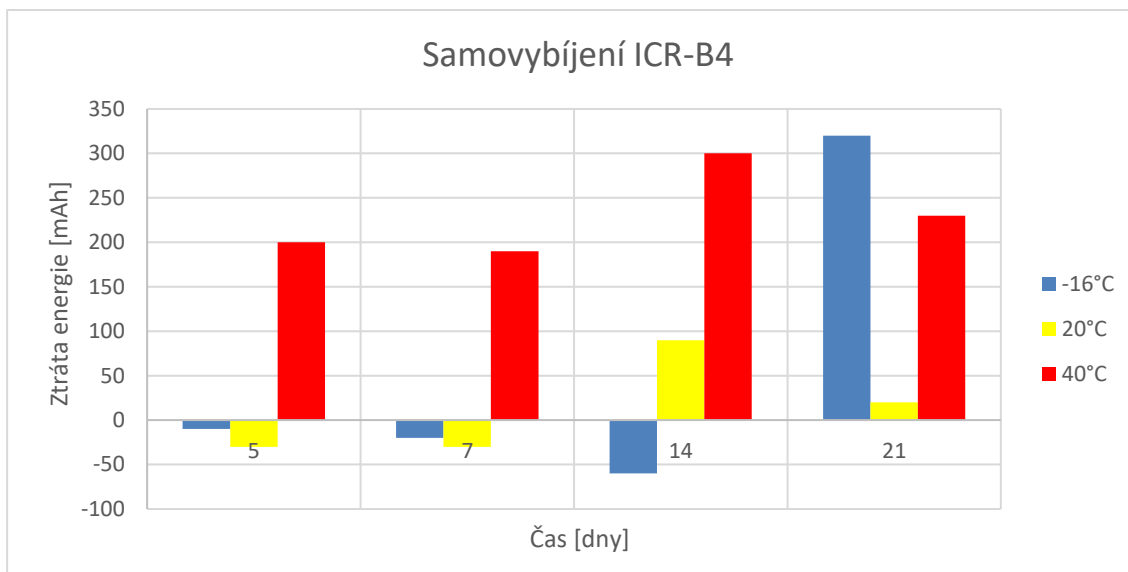
Samovybĕjení [dny]	5	7	14	21
-16°C [mAh]	60	50	30	70
40°C [mAh]	80	60	60	90
20°C [mAh]	160	150	140	110
-16°C [%]	4,48	3,73	2,24	5,22
40°C [%]	5,97	4,48	4,48	6,72
20°C [%]	11,19	10,49	9,79	7,69

Tabulka 19 - Samovybĕjení VTC3

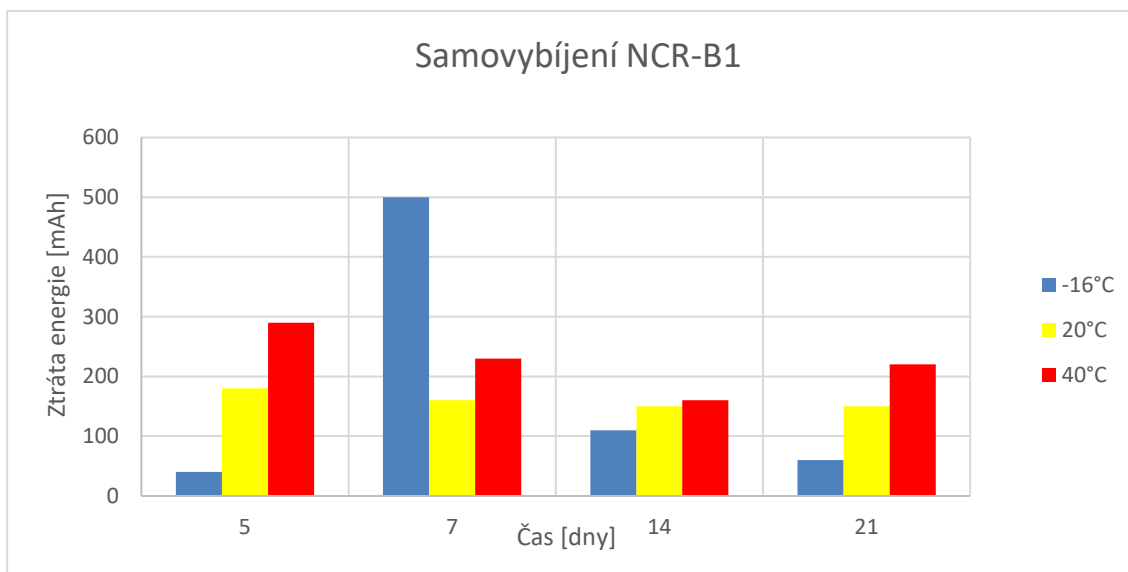
2.3.3.4 INR20R

Samovybĕjení [dny]	5	7	14	21
-16°C [mAh]	10	0	40	110
40°C [mAh]	80	50	70	90
20°C [mAh]	-40	-50	-10	x
-16°C [%]	0,57	0	2,27	6,25
40°C [%]	4,44	2,78	4	5
20°C [%]	-2,37	-2,96	-0,59	x

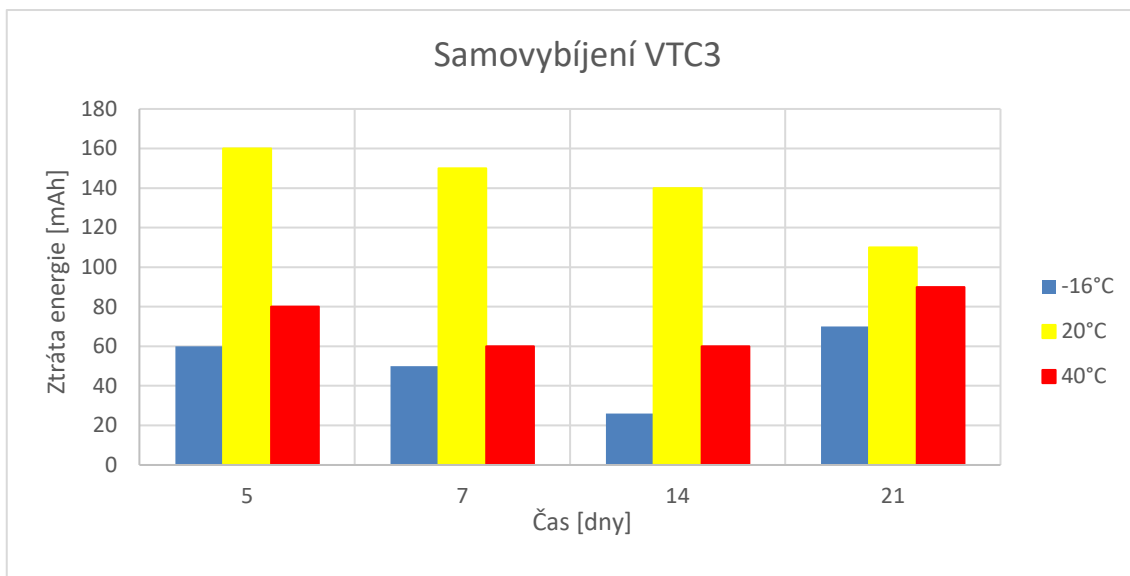
Tabulka 20 - Samovybĕjení INR20R



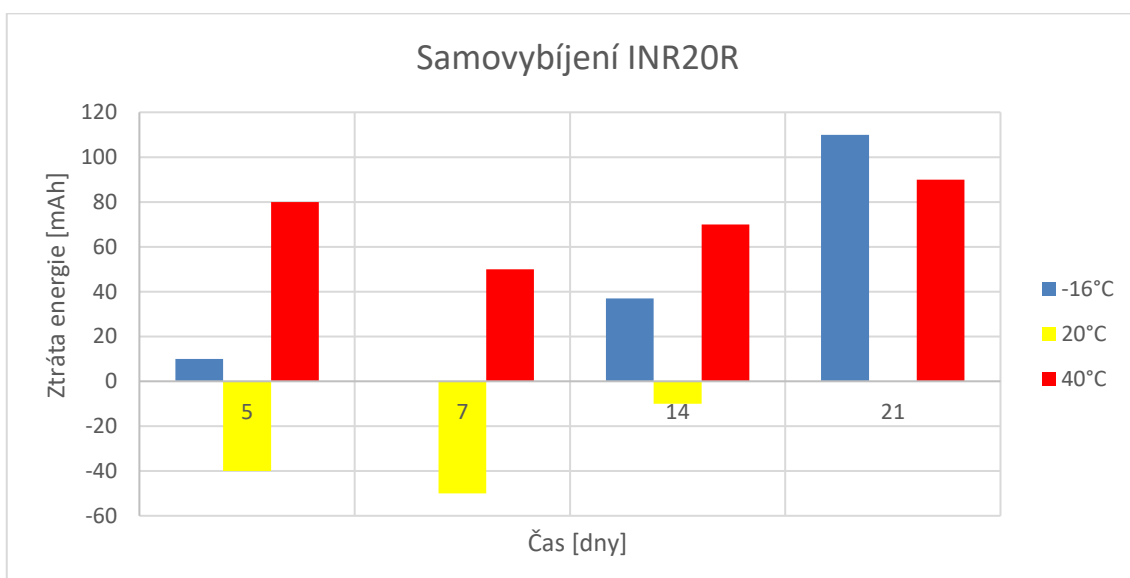
Graf 23 - Samovybíjení ICR-B4 v grafickém vyjádření



Graf 24 - Samovybíjení NCR-B1 v grafickém vyjádření



Graf 25 - Samovybíjení VTC3 v grafickém vyjádření



Graf 26 - Samovybíjení INR20R v grafickém vyjádření

3. Závěr

Jak bylo již psáno v teoretické část, největší samovybíjení li-ion baterií by mělo být v prvních dnech od plného nabití a v závislosti na teplotě by měly baterie ztratit nejvíce kapacity při vysokých teplotách.

Mezi bateriemi ICR-B4, jenž jsou typu LCO ztratila nejvíce kapacity baterie při nejvyšší teplotě v intervalu 14 dní a to 12,88% své kapacity. Při pokojové teplotě a teplotě chladu nebyla téměř žádná hodnota samovybíjení naměřena až na baterii z chladu, jenž při intervalu 21 dní ztratila 14,81% své kapacity a to je považováno za chybu měření. Chyba byla přisouzena k tomu, že baterie byla ještě ve fázi obnovování.

Mezi bateriemi NCR-B1, jenž jsou typu NMC ztratila nejvíce kapacity baterie z chladu při sedmidenním intervalu, při kterém ztratila 18,38% své kapacity. To bylo vyhodnoceno jako chyba, která byla opět přisouzena tomu, že vzorek byl stále ve fázi obnovení. Této chybě by měl předejít větší počet prvotních cyklování. U zbylých dvou vzorků mohu říct, že vyšly dle teoretických předpokladů.

Měření vzorků VTC3, jenž jsou typu LMO se dá nazvat jako nejpřesnější, protože právě měření těchto vzorků bylo nejbližší skutečným hodnotám. Největší samovybíjení vycházelo u baterie z pokojové teploty, kdy ztratila 11,19% své kapacity v prvních dnech od nabití. Největší samovybíjení by ale mělo být naměřeno u baterií z nejvyšší teploty. Tato chyba byla přirovnána k výrobní vadě baterie, jelikož všechny tři vzorky byly nabíjeny vždy na podobnou kapacitu.

Mezi bateriemi INR20R, jenž jsou typu LCO došlo k největšímu samovybíjení při měření baterie z nízké teploty, kdy baterie ztratila za interval 21 dní 6,25% své kapacity. Při měření vzorků z pokojových teplot vyšel výsledek třikrát v záporných číslech, takže měření se dá nazvat jako neúspěšným. Podobné tvrzení se dá říct i o vzorku z tepelného prostředí, jenž také neodpovídal očekávaným výsledkům. Vzorek z pokojové teploty, který měl být měřen na intervalu 21 dní se nepodařilo změřit kvůli časové náročnosti měření. Pokus nyní probíhá.

Při nejvyšších teplotách bylo naměřeno největší samovybíjení u vzorku ICR-B4, jenže je typu LCO. Naopak nejmenší bylo naměřeno u vzorku INR-20R, jenž je také typu LCO. Firma Samsung nejspíše vylepšila tuto technologii svými dalšími látkami, jenž jsou obchodním tajemstvím. Dle teoretických předpokladů mělo být na vzorkách typu LMO naměřeno větší samovybíjení než u typu LCO. To platí jen pokud jsou porovnány baterie VTC3 a INR20R při

vysokých teplotách. Pokud jsou porovnány při vysokých teplotách baterie VTC3 a ICR-B4 je tomu přesně naopak, ačkoliv je to stejná katodová chemie.

Zvolená metoda měření pomocí porovnávání proudu měřeného vzorku před vybíjením vůči stálému referenčnímu proudu před vybíjením se ukázala jako nevhodná. Navrhuji tedy novou přesnější metodu měření, jenž bude ale časově náročnější. Metoda měření bude probíhat tak, že bude zjišťována přímo ztracená kapacita pomocí měřícího přípravku za určitý časový interval, a nebo bude zvolen opačný postup, při kterém bude měřena vždy kapacita co se do baterie podaří zpětně nabít, dokud se baterie nedostane na konečné napětí a bude tedy znovu plně nabitá. Hodnota nabité kapacity by se tedy rovnala úbytku kapacity díky samovybíjení. U této metody se budou baterie muset nabíjet i vybíjet stejným proudem.

V celkovém závěru je vidět, že pět cyklovacích procesů je málo a při příštím měření by se mělo volit určitě více (minimálně deset) cyklů.

Reference

- [1] Battery University. *Types of Lithium-ion*. 2017. [Online]. [Citace: 3. Březen 2017].
Dostupné z : http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [2] E.BLOMGREN, George. *The Development and Future of Lithium Ion Batteries* : Journal of The Electrochemical Society. 2017. [Online]. [Citace: 4. 4. 2017]. Dostupné z :
<http://jes.ecsdl.org/content/164/1/A5019.full.pdf+html>
- [3] Battex. *Hermetické akumulátory*. [Online]. [Citace: 16. 3. 2017]. Dostupné z :
<http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/nicd-akumulatory/princip>
- [4] Maxim integrated. *NiMH/NiCd Switchmode Battery charger*. 2010. [Online]. [Citace: 15. 3. 2017]. Dostupné z : <https://www.maximintegrated.com/en/app-notes/index.mvp/id/4496>
- [5] Battery University. *How does Rising Internal Resistance affect Performace?*. 2017. [Online]. [Citace: 12. 3. 2017]. Dostupné z :
http://batteryuniversity.com/learn/article/rising_internal_resistance
- [6] Battex. *Nabíjení hermetických NiMH akumulátorů*. [Online]. [Citace: 15. 3. 2017]. Dostupné z : <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/nabijeni-hermetickych-akumulatoru/nabijeni-hermetickych-nimh-akumulatoru>
- [7] Globtek. *Nickel Metal Hydride*. [Online]. [Citace: 15.3.2017]. Dostupné z :
<http://en.globtek.com/nimh-battery-safety-notes/>
- [8] VALA, Jiří Ing. *Akumulátory v motorových vozidlech*. 2003. [Online]. [Citace: 14.3.2017].
Dostupné z : http://www.sossoukyjov.cz/data/File/VY_32_INOVACE_6a03.pdf
- [9] Battery University. *Charging Lead Acid*. 2017. [Online]. [Citace: 16.3.2017]. Dostupné z :
http://batteryuniversity.com/learn/article/charging_the_lead_acid_battery
- [10] ABBOTT, Bruce. *Electrical Engineering*. 2014. [Online]. [Citace: 12.3.2017]. Dostupné z :
<https://electronics.stackexchange.com/questions/125220/lead-acid-max-discharge-rate>
- [11] Battex. *Li-akumulátory*. [Online]. [Citace: 15.3.2017]. Dostupné z :
<http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory/historie>
- [12] Battery University. *Charging Lithium-ion*. 2017. [Online]. [Citace: 14.3.2017]. Dostupné z :
http://batteryuniversity.com/learn/article/charging_lithium_ion_batteries

- [13] Electrical Engineering. *How to measure capacity of a Lithium-ion battery*. 2011. [Online]. [Citace: 14.3.2017]. Dostupné z: <https://electronics.stackexchange.com/questions/18612/how-to-measure-capacity-of-a-lithium-ion-battery>
- [14] KRITZER, Peter. *Separators for NiMH a NiCd batteries designed for reduce self-discharge rates*. 2004. [Online]. [Citace: 14.3.2017]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304006147>
- [15] Battery University. *What does Elevated Self-discharge Do?*. 2017. [Online]. [Citace: 17.3.2017]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/elevating_self_discharge
- [16] LINDEN, David a REEDY, Thomas. *Handbook of batteries*. 3rd edition: The MCGraw Hill Companies, inc., 2002. 1454 s. ISBN 0-07-1359-78-8
- [17] PAVLŮ, Michal. *Degradační mechanismy u olověných akumulátorů* [Online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. 2012. [Citace: 15.3.2017]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/11243>
- [18] KONAROV, Aishuak. *Self-discharge of Rechargeable Hybrid Aqueous Battery*. 2014 [Online]. University of Waterloo. [Citace: 21.3.2017]. Dostupné z: https://uwspace.uwaterloo.ca/bitstream/handle/10012/8437/Konarov_Aishuak.pdf?sequence=1.
- [19] REINHARDT, Wagner. *Battery Fuel Gauges: Accurately Measuring Charge Level*. 2006. [Online]. Maxim Integrated. [Citace: 17.3.2017]. Dostupné z: <https://www.maximintegrated.com/en/app-notes/index.mvp/id/3958>
- [20] OZAWA Y., YAZAMI R. *Self-discharge Study of LiCoO₂ and LiMn₂O₄*. 2006. [Online]. The Electrochemical Society, Inc., [Citace: 17.3.2017]. Dostupné z: <http://ecst.ecsdl.org/content/1/26/151.abstract>

Seznam obrázků

Obr. 1 - Grafické zobrazení přechodu iontů lithia.[1]	12
Obr. 2 - Znázornění trojrozměrné spinelové vnitřní struktury [1].....	13
Obr. 3 - Pohyb iontů u Li-ion baterií při vybíjení a nabíjení [11]	19
Obr. 4 - Znázornění chemické reakce při samovybíjení u NiMH akumulátorů. [14]	21

Sezam grafů

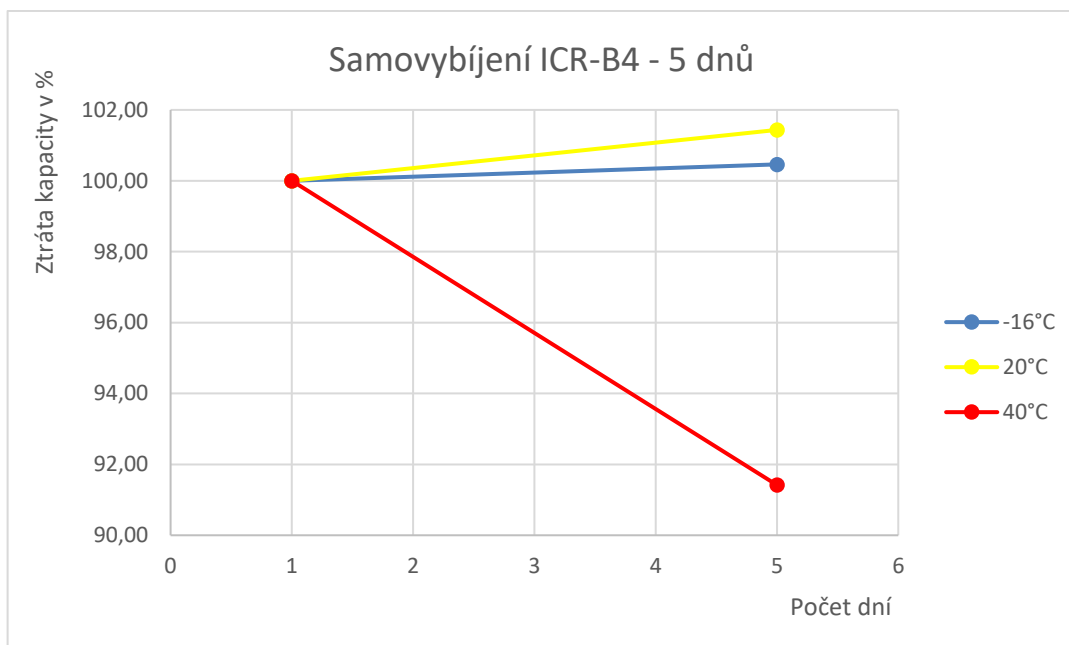
Graf 1 - Grafický průběh nabíjení NiCd akumulátoru (4)	15
Graf 2 - Grafický průběh vybíjení akumulátoru (5).....	16
Graf 3 - Grafické zobrazení nabíjení MiMH akumulátoru (6).....	17
Graf 4 Grafické zobrazení vybíjení NiMh akumulátoru (7)	17
Graf 5 - Grafické znázornění nabíjení olověného akumulátoru (9)	18
Graf 6 - Grafické znázornění vybíjení olověného akumulátoru (10)	18
Graf 7- Průběh napětí, proudu a kapacity při nabíjení Li-ion baterií (12)	19
Graf 8 - Průběh napětí při vybíjení Li-ion akumulátoru (13).....	20
Graf 9 - Závislost samovybíjení NiCd akumulátoru v závislosti na čase. (15).....	21
Graf 10 – Závislost samovybíjení NiMH akumulátoru při různých teplotách (16)	22
Graf 11- Závislost ztráty měrné hmotnosti olověného akumulátoru za den v závislosti na teplotě (16)	23
Graf 12- Závislost ztráty kapacity olověného akumulátoru v závislosti na čase při různých teplotách. (16)	23
Graf 13- závislost samo vybíjení Li-ion baterie v závislosti na čase ve třech různých teplotách. (19).....	24
Graf 14 - závislost samovybíjení Li-ion článků v závislosti na čase. Článek s názvem “New Cell“ představuje článek hned při prvním továrním nabití. Článek s názvem “Exposed to deep discharge“ představuje článek který byl vybit na svou minimální hodnotu. Poslední článek s názvem “14 day short condition“ představuje článek který byl vybitý 14 dní. (15)	25
Graf 15- Znázornění závislosti samo vybíjení LiCoO ₂ v závislosti na čase při teplotě 20°C. (16)	25
Graf 16 -- Porovnání samovybíjení LCO a LMO pomocí napětí naprázdno (20)	26
Graf 17 - Porovnání samovybíjení LCO a LMO formou ztráty kapacity. (20).....	26
Graf 18- Znázornění závislosti samo vybíjení v závislosti na čase při různých teplotách. (16) ..	27
Graf 19 - Změna nabitě kapacity v závislosti na formátovacích cyklech u ICR-B4.....	32
Graf 20 - Změna nabitě kapacity v závislosti na formátovacích cyklech u INR-20R.....	32
Graf 21 - Změna nabitě kapacity v závislosti na formátovacích cyklech u VTC3	33
Graf 22 - Změna nabitě kapacity v závislosti na formátovacích cyklech u NCR-B	33
Graf 23 - Samovybíjení ICR-B4 v grafickém vyjádření	38
Graf 24 -Samovybíjení NCR-B1 v grafickém vyjádření	38
Graf 25 - Samovybíjení VTC3 v grafickém vyjádření.....	39
Graf 26 - Samovybíjení INR20R v grafickém vyjádření	39

Seznam tabulek

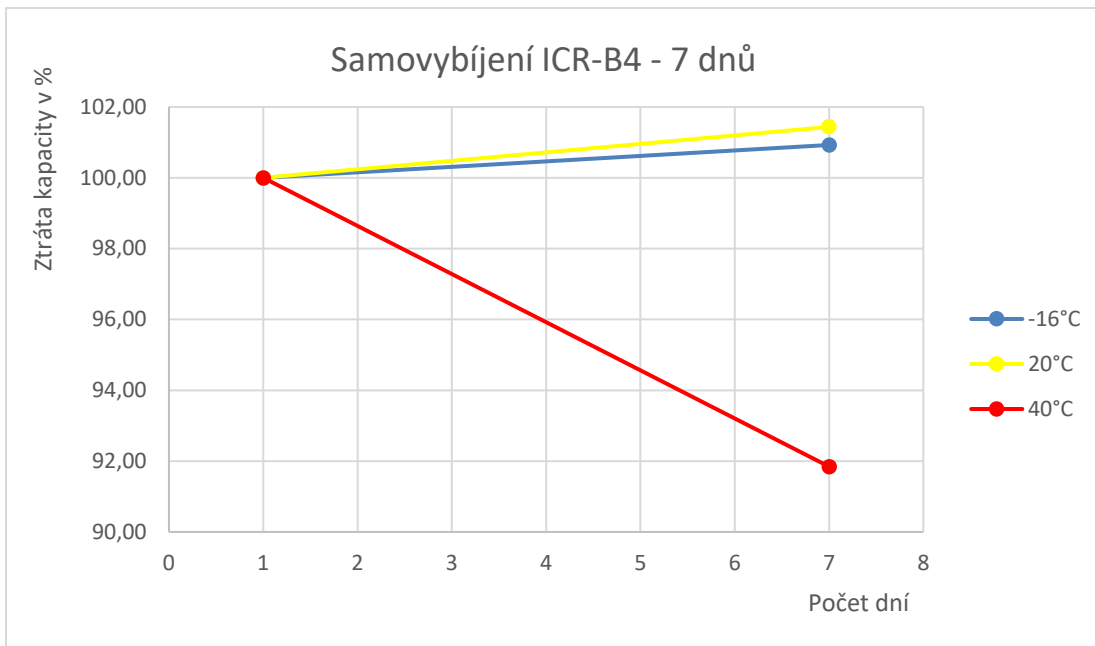
Tabulka 1 - Znázornění parametrů LCO akumulátoru	12
Tabulka 2 - Znázornění parametrů LMO akumulátoru	12
Tabulka 3 - Znázornění parametrů NMC akumulátoru	13
Tabulka 4 - Znázornění parametrů LFP akumulátoru	14
Tabulka 5 - Znázornění parametrů NCA akumulátoru.....	14
Tabulka 6 - Zobrazení parametrů LG ICR18650B4.....	28
Tabulka 7 - Zobrazení parametrů Samsung INR18650-20R.....	28
Tabulka 8 - Zobrazení parametrů Sony US18650VTC3	29
Tabulka 9 - Zobrazení parametrů Panasonic NCR18650B	29
Tabulka 10 - Znázornění metodiky pro pojmenování baterií při měření	29
Tabulka 11 - Denní časový harmonogram měření samovybíjení.....	31
Tabulka 12 - Hodnoty nabíjení a vybíjení při prvním (referenčním) měření	34
Tabulka 13 - Hodnoty nabíjení a vybíjení při měření samovybíjení v intervalu pěti dní.....	34
Tabulka 14 - Hodnoty nabíjení a vybíjení při měření samovybíjení v intervalu sedmi dní	35
Tabulka 15 - Hodnoty nabíjení a vybíjení při měření samovybíjení v intervalu čtrnácti dní.....	35
Tabulka 16 -Hodnoty nabíjení a vybíjení při měření samovybíjení v intervalu jednadvaceti dní	36
Tabulka 17 - Samovybíjení ICR-B4.....	36
Tabulka 18 - Samovybíjení NCR-B1	37
Tabulka 19 - Samovybíjení VTC3	37
Tabulka 20 - Samovybíjení INR20R.....	37

Přílohy

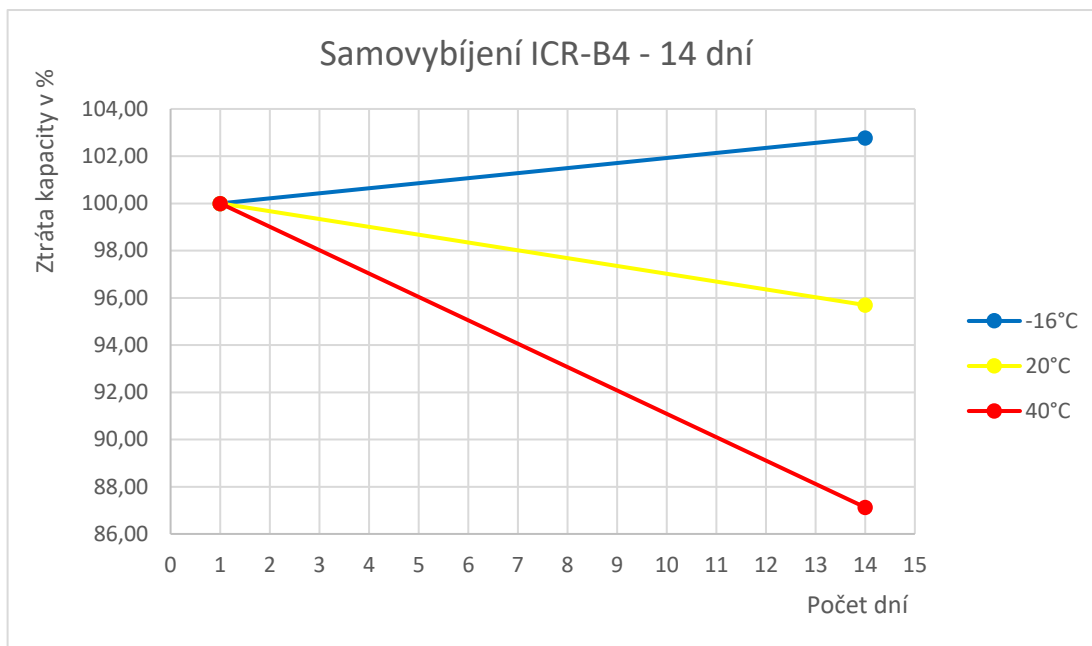
ICR-B4



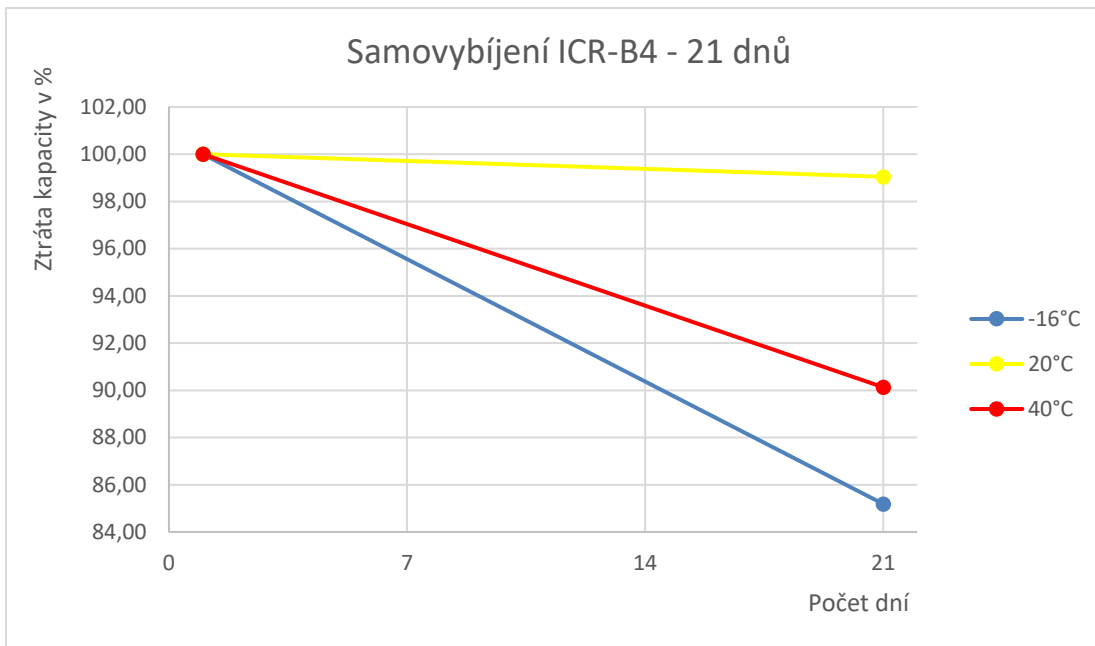
Baterie	17.3	22.3	Ztracená kap.
ICR-B4-1 [mAh]	2160	2170	-10
ICR-B4-2 [mAh]	2330	2130	200
ICR-B4-3 [mAh]	2090	2120	-30
ICR-B4-1 [%]	100,00	100,46	-0,46
ICR-B4-2 [%]	100,00	91,42	8,58
ICR-B4-3 [%]	100,00	101,44	-1,44



Baterie	17.3	29.3	Ztracená kap.
ICR-B4-1 [mAh]	2160	2180	-20
ICR-B4-2 [mAh]	2330	2140	190
ICR-B4-3 [mAh]	2090	2120	-30
ICR-B4-1 [%]	100,00	100,93	-0,93
ICR-B4-2 [%]	100,00	91,85	8,15
ICR-B4-3 [%]	100,00	101,44	-1,44

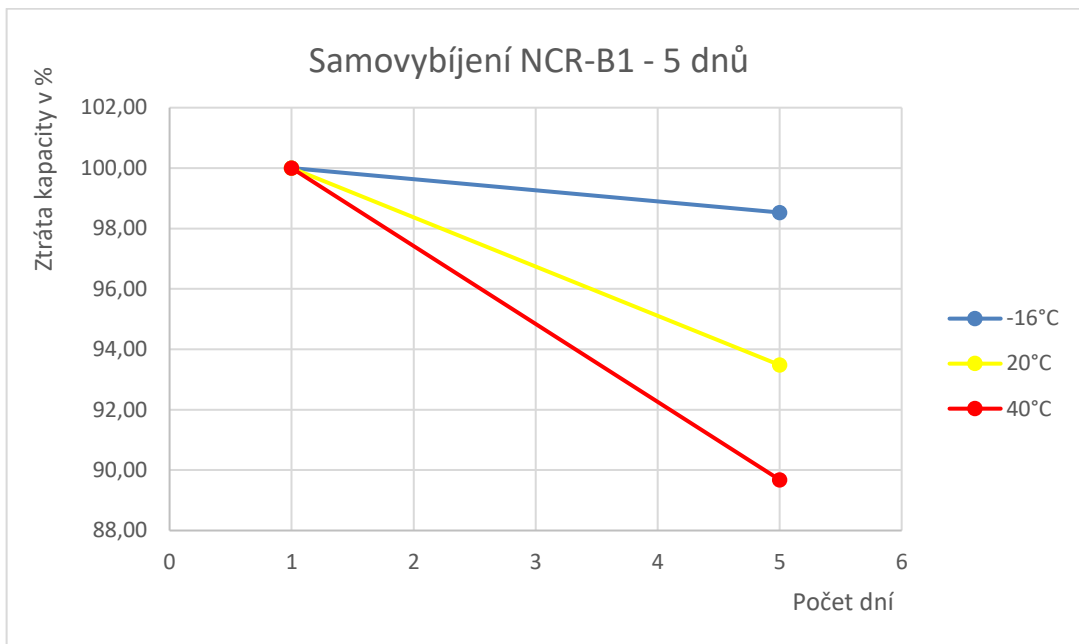


Baterie	17.3	12.4	Ztracená kap.
ICR-B4-1 [mAh]	2160	2220	-60
ICR-B4-2 [mAh]	2330	2030	300
ICR-B4-3 [mAh]	2090	2000	90
ICR-B4-1 [%]	100,00	102,78	-2,78
ICR-B4-2 [%]	100,00	87,12	12,88
ICR-B4-3 [%]	100,00	95,69	4,31

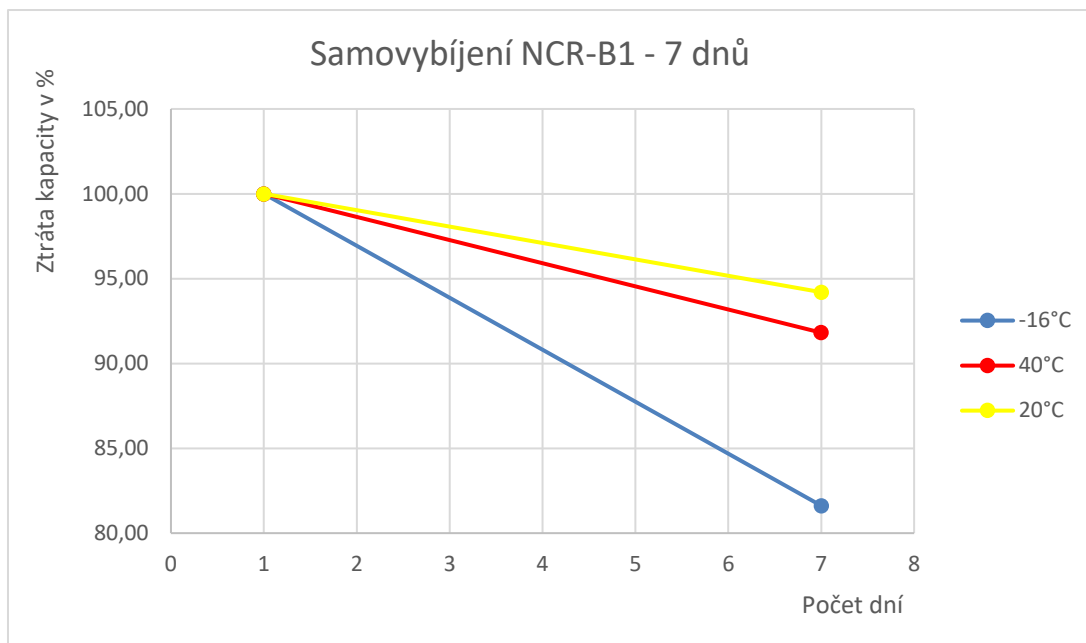


Baterie	17.3	3.5	Ztracená kap.
ICR-B4-1 [mAh]	2160	1840	320
ICR-B4-2 [mAh]	2330	2100	230
ICR-B4-3 [mAh]	2090	2070	20
ICR-B4-1 [%]	100,00	85,19	14,81
ICR-B4-2 [%]	100,00	90,13	9,87
ICR-B4-3 [%]	100,00	99,04	0,96

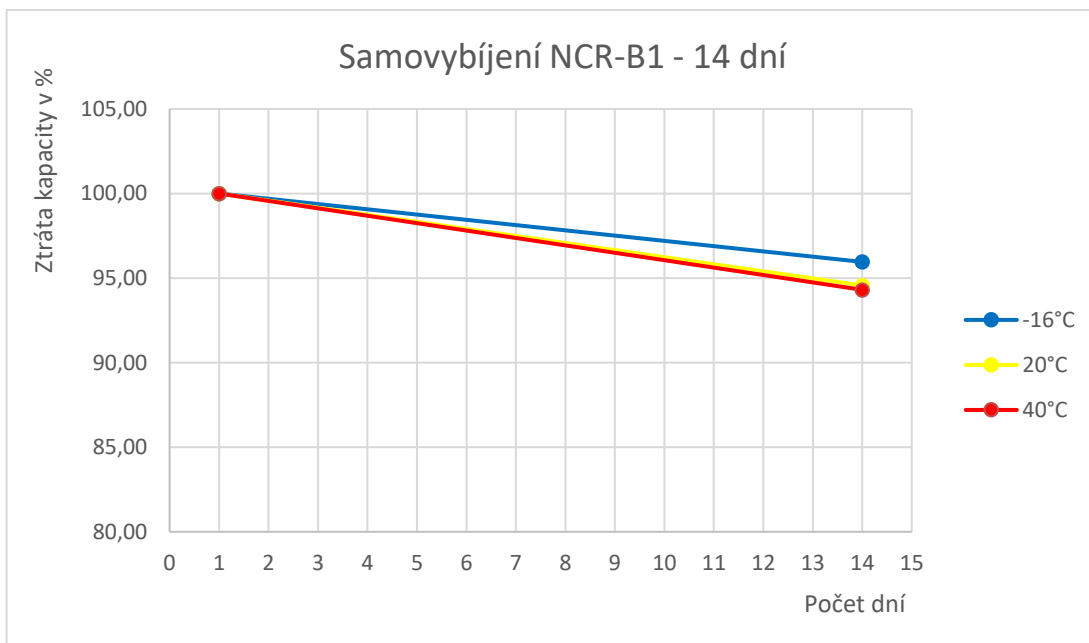
NCR-B1



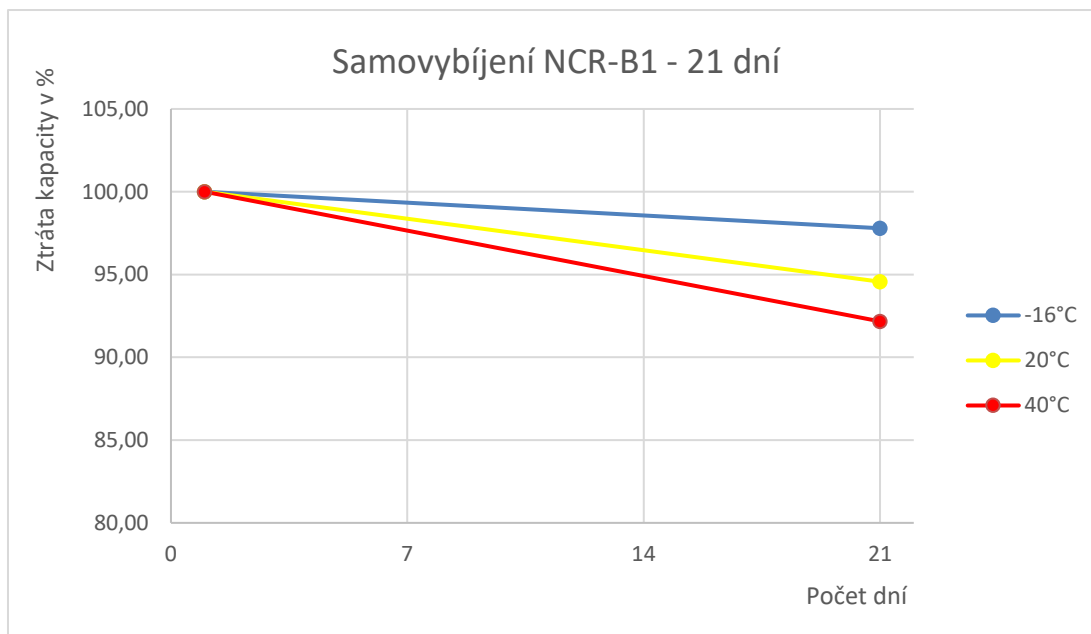
Baterie	17.3	22.3	Ztracená kap.
NCR-B1-1 [mAh]	2720	2680	40
NCR-B1-2[mAh]	2810	2520	290
NCR-B1-3 [mAh]	2760	2580	180
NCR-B1-1 [%]	100,00	98,53	1,47
NCR-B1-2 [%]	100,00	89,68	10,32
NCR-B1-3 [%]	100,00	93,34	6,52



Baterie	17.3	29.3	Ztracená kap.
NCR-B1-1 [mAh]	2720	2220	500
NCR-B1-2[mAh]	2810	2580	230
NCR-B1-3 [mAh]	2760	2600	160
NCR-B1-1 [%]	100,00	81,62	18,38
NCR-B1-2 [%]	100,00	91,81	8,19
NCR-B1-3 [%]	100,00	94,2	5,8

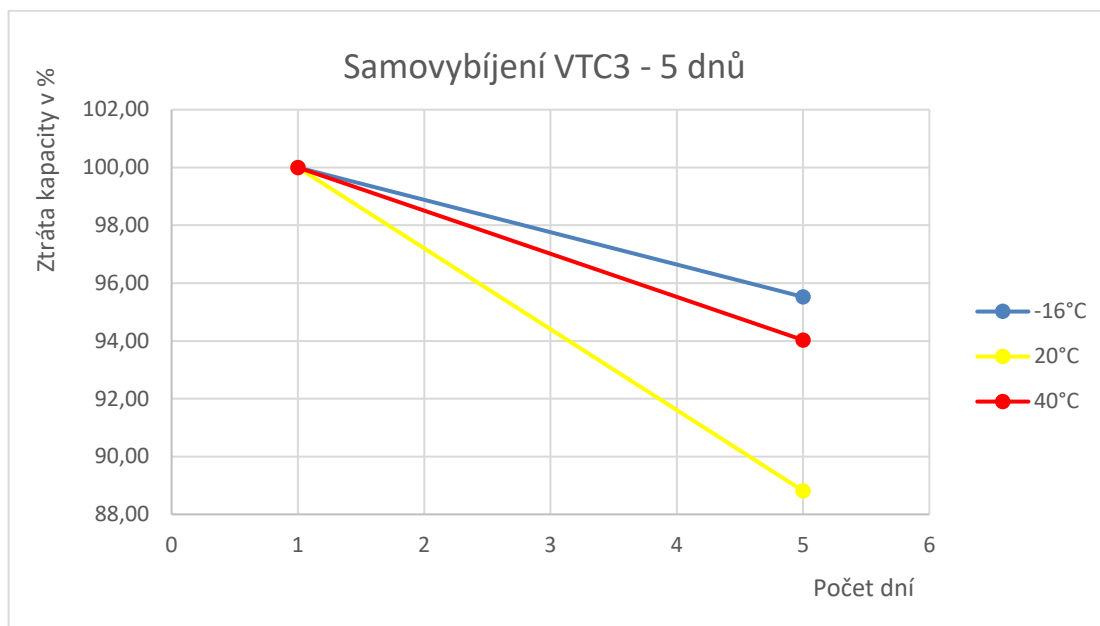


Baterie	17.3	12.4	Ztracená kap.
NCR-B1-1 [mAh]	2720	2610	110
NCR-B1-2[mAh]	2810	2650	160
NCR-B1-3 [mAh]	2760	2610	150
NCR-B1-1 [%]	100,00	95,96	4,04
NCR-B1-2 [%]	100,00	94,31	5,69
NCR-B1-3 [%]	100,00	94,57	5,43

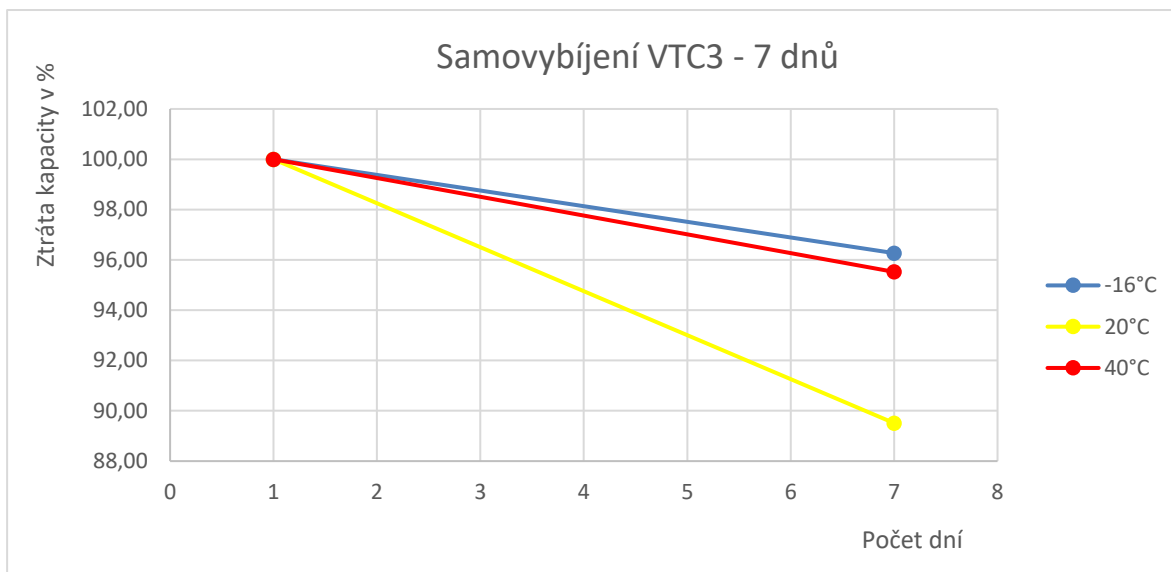


Baterie	17.3	3.5	Ztracená kap.
NCR-B1-1 [mAh]	2720	2660	60
NCR-B1-2 [mAh]	2810	2590	220
NCR-B1-3 [mAh]	2760	2610	150
NCR-B1-1 [%]	100,00	97,79	2,21
NCR-B1-2 [%]	100,00	92,17	7,83
NCR-B1-3 [%]	100,00	94,57	5,43

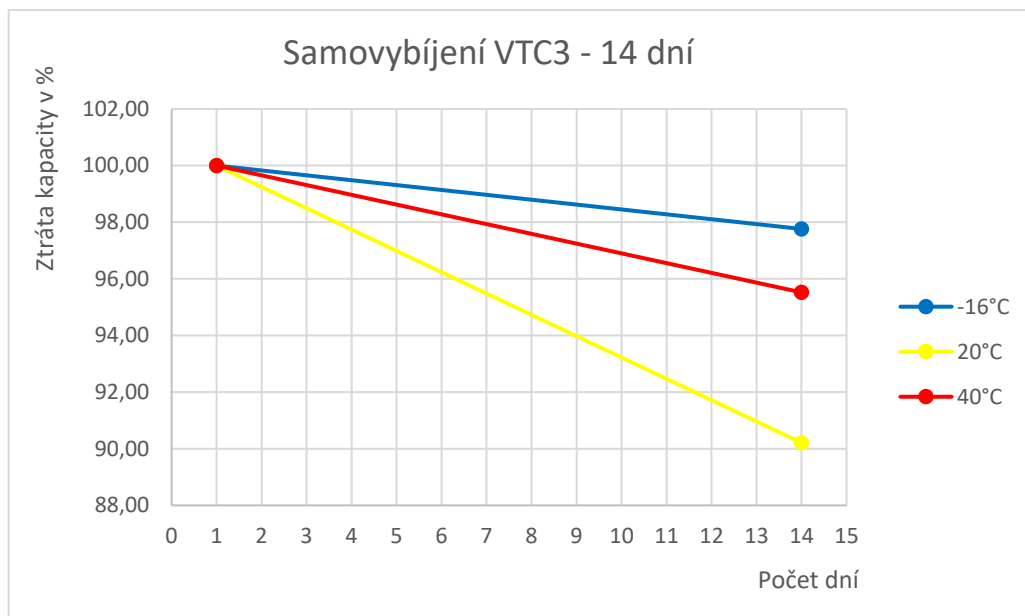
VTC3



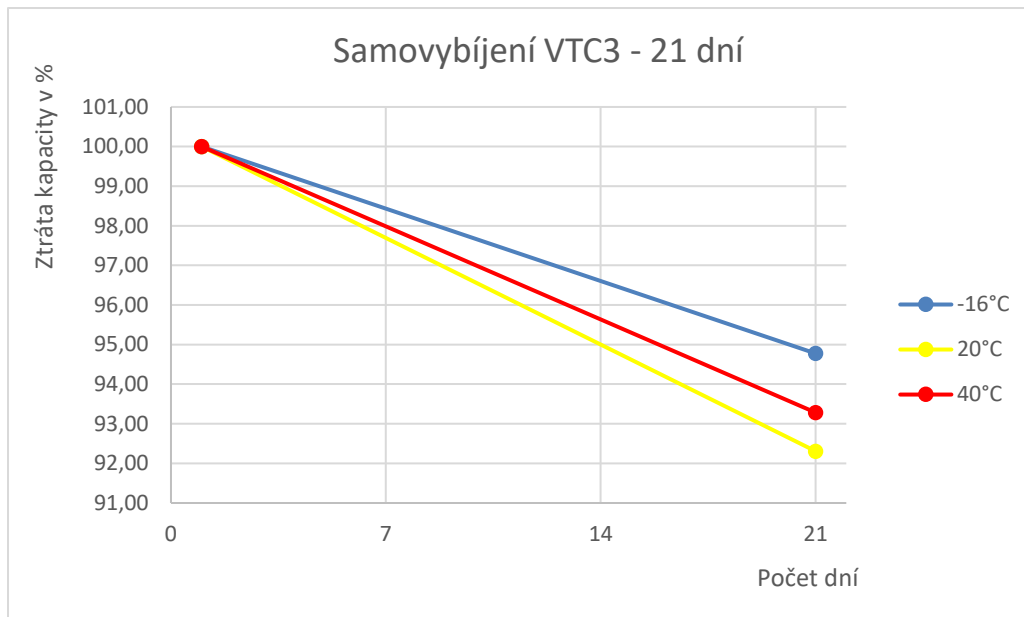
Baterie	17.3.	22.3.	Ztracená kap.
VTC3-1 [mAh]	1340	1280	60
VTC3-2 [mAh]	1340	1260	80
VTC3-3 [mAh]	1430	1270	160
VTC3-1 [%]	100,00	95,52	4,48
VTC3-2 [%]	100,00	94,03	5,97
VTC3-3 [%]	100,00	88,81	11,19



Baterie	17.3.	29.3	Ztracená kap.
VTC3-1 [mAh]	1340	1290	50
VTC3-2 [mAh]	1340	1280	60
VTC3-3 [mAh]	1430	1280	150
VTC3-1 [%]	100,00	96,27	3,73
VTC3-2 [%]	100,00	95,52	4,48
VTC3-3 [%]	100,00	89,51	10,49

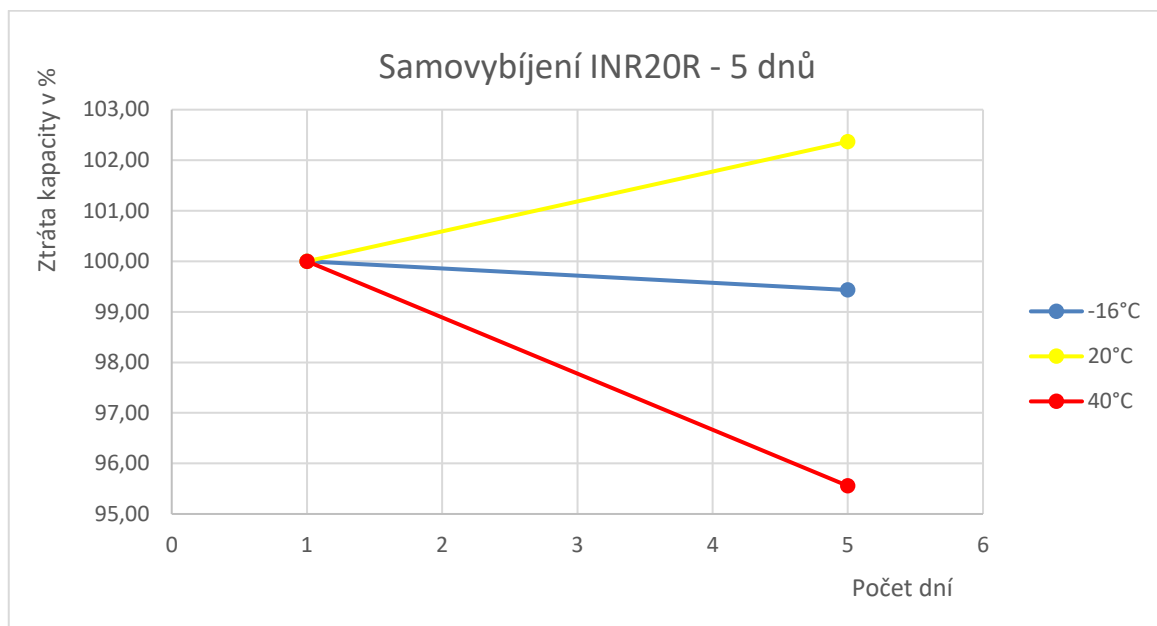


Baterie	17.3.	12.4.	Ztracená kap.
VTC3-1 [mAh]	1340	1310	30
VTC3-2 [mAh]	1340	1280	60
VTC3-3 [mAh]	1430	1290	140
VTC3-1 [%]	100,00	97,76	2,24
VTC3-2 [%]	100,00	95,52	4,48
VTC3-3 [%]	100,00	90,21	9,79

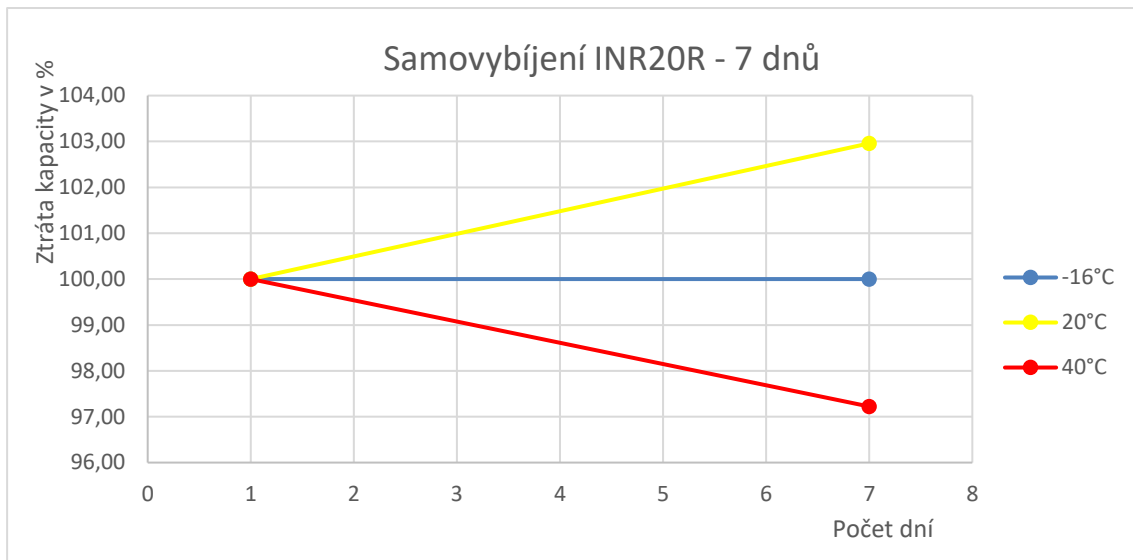


Baterie	17.3.	3.5	Ztracená kap.
VTC3-1 [mAh]	1340	1270	70
VTC3-2 [mAh]	1340	1250	90
VTC3-3 [mAh]	1430	1320	110
VTC3-1 [%]	100,00	94,78	5,22
VTC3-2 [%]	100,00	93,28	6,72
VTC3-3 [%]	100,00	92,31	7,69

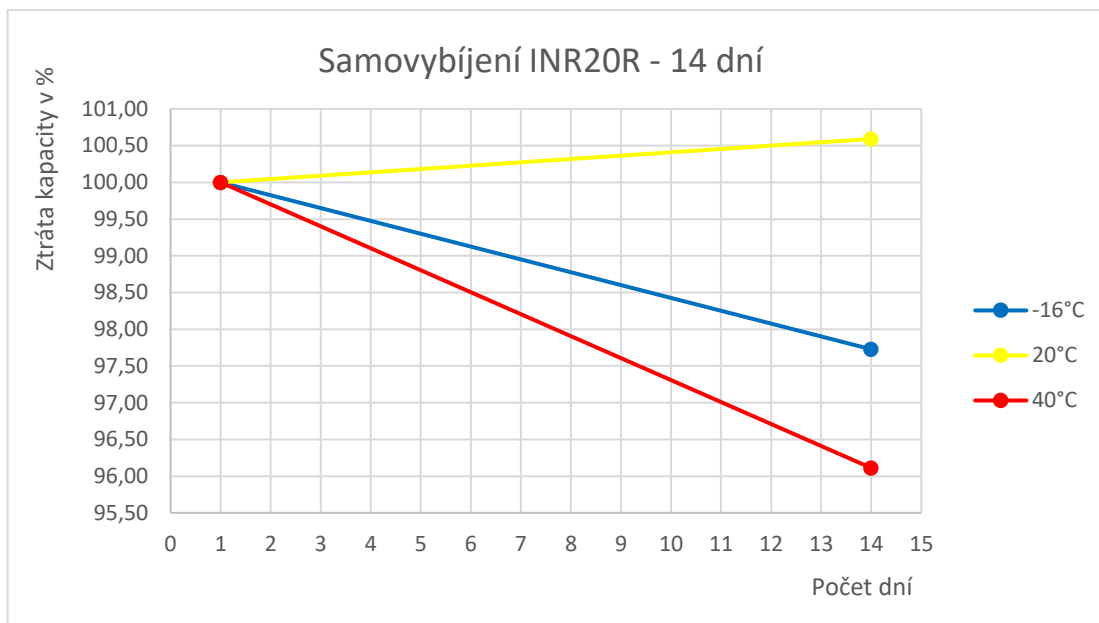
INR20R



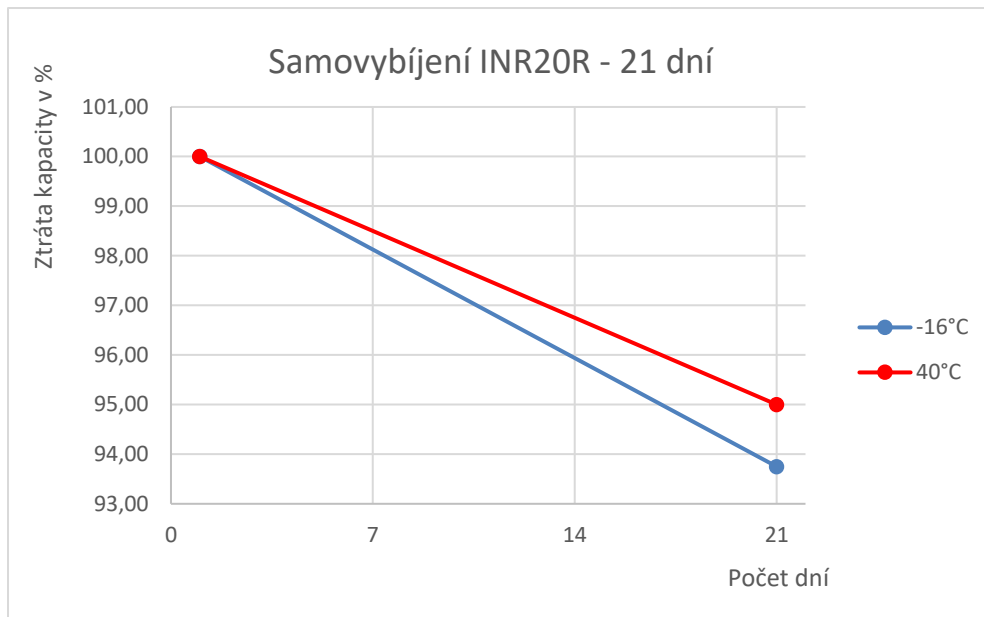
Baterie	17.3	22.3.	Ztracená kap.
INR20R-4 [mAh]	1760	1750	10
INR20R-5 [mAh]	1800	1720	80
INR20R-6 [mAh]	1690	1730	-40
INR20R-4 [%]	100,00	99,43	0,57
INR20R-5 [%]	100,00	95,56	4,44
INR20R-6 [%]	100,00	102,37	-2,37



Baterie	17.3	29.3	Ztracená kap.
INR20R-4 [mAh]	1760	1760	0
INR20R-5 [mAh]	1800	1750	50
INR20R-6 [mAh]	1690	1740	-50
INR20R-4 [%]	100,00	100,00	0,00
INR20R-5 [%]	100,00	97,22	2,78
INR20R-6 [%]	100,00	102,96	-2,96



Baterie	17.3.	12.4	Ztracená kap.
VTC3-1 [mAh]	1340	1310	30
VTC3-2 [mAh]	1340	1280	60
VTC3-3 [mAh]	1430	1290	140
VTC3-1 [%]	100,00	97,76	2,24
VTC3-2 [%]	100,00	95,52	4,48
VTC3-3 [%]	100,00	90,21	9,79



Baterie	17.3	3.5	Ztracená kap.
INR20R-4 [mAh]	1760	1650	110
INR20R-5 [mAh]	1800	1710	90
INR20R-6 [mAh]	1690	x	x
INR20R-4 [%]	100,00	93,75	6,25
INR20R-5 [%]	100,00	95,00	5
INR20R-6 [%]	100,00	x	x