

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

Katedra elektrotechnologie



Nabíjecí teplotní charakteristiky elektrochemických zdrojů

Bakalářská práce

Praha, 2017

Autor práce: Šimon Cibulka

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Reichl

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Cibulka** Jméno: **Šimon** Osobní číslo: **439604**
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:

Nabíjecí teplotní charakteristiky elektrochemických zdrojů

Název bakalářské práce anglicky:

Electrochemical Sources' Charging Temperature Characteristics

Pokyny pro vypracování:

- 1) Provést rešerši nabíjecích teplotních charakteristik elektrochemických zdrojů
- 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: **09.02.2017** Termín odevzdání bakalářské práce: _____

Platnost zadání bakalářské práce: _____

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

Prohlášení

1. 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.
2. Souhlasím s tím, aby práce byla zpřístupněna pro studijní a výzkumné účely.

V Praze dne 20.5.2017

Šimon Cibulka

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu práce Ing. Tomášovi Reichlovi za cenné rady a připomínky k mé bakalářské práci, za zajištění vzorků k měření a za ochotu při vedení práce i přesto, že jsem ještě před dvěma semestry byl tématem elektrochemických zdrojů zcela nedotčený. Dále bych rád poděkoval své rodině za podporu a motivaci během studia, která mě dovedla až sem.

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá nabíjecími teplotními charakteristikami elektrochemických zdrojů. V práci jsou popsány základní principy funkce elektrochemických zdrojů různých technologií. Dále je proveden jejich rozbor z hlediska nabíjecích postupů, vlastností a jejich chování. Pro vybrané vzorky technologie Li-ion je provedeno praktické měření závislosti nabitě kapacity na teplotě a z naměřených dat je provedeno zhodnocení dané technologie pro praktické aplikace.

Klíčová slova

Elektrochemické zdroje, kapacita, Li-ion, NiCd, NiMH, olověný akumulátor, teplotní závislost, nabíjení.

Abstract

This bachelor thesis is focused on charging temperature characteristics of electrochemical power sources. In the thesis are described basic operational principles of various electrochemical power sources technologies. There is also done their analysis in terms of charging procedures, properties and behavior. Practical measurement of capacity's dependence on temperature is done for selected samples of Li-ion technology and each technology is assessed according to the measured data.

Key words

Electrochemical power sources, capacity, Li-ion, NiCd, NiMH, Lead acid battery, temperature dependence, charging.

Obsah

Úvod	13
1 Teoretický úvod	15
1.1 Elektrochemické zdroje obecně	15
1.1.1 Primární články	16
1.1.2 Palivové články	16
1.1.3 Sekundární články	16
1.2 Základní pojmy týkající se akumulátorů	17
1.2.1 Napětí	17
1.2.2 Kapacita	18
1.2.3 C-Rate	18
1.2.4 Kapacita elektrické energie, měrná energie a energetická hustota	19
1.2.5 Coulombická účinnost	19
1.2.6 Peukertova rovnice, Peukertova konstanta	19
1.2.7 State of Charge	20
1.2.8 Životnost	20
1.2.9 Depth of Discharge	20
1.3 Olověné akumulátory	21
1.3.1 Historie	21
1.3.2 Konstrukce	21
1.3.3 Procesy v článku	21
1.3.4 Chemické rovnice	22
1.3.5 Nabíjení	23
1.3.6 Nabíjení a vybíjení při nízkých a při vysokých teplotách	24
1.3.7 Vedlejší efekty	25
1.4 Akumulátory na bázi niklu	26
1.4.1 Historie	26
1.4.2 Konstrukce	26
1.4.3 Procesy v článku	27
1.4.4 Chemické rovnice	28
1.4.5 Nabíjení	29
1.4.6 Nabíjení a vybíjení při nízkých a při vysokých teplotách	30
1.4.7 Vedlejší efekty	31
1.5 Akumulátory na bázi lithia	32
1.5.1 Historie	32
1.5.2 Konstrukce	32
1.5.3 Procesy v článku	32

1.5.4 Chemické reakce.....	33
1.5.5 Nejběžnější typy lithiových baterií.....	33
1.5.6 Nabíjení Li-ion článků.....	35
1.5.7 Nabíjení a vybíjení při nízkých a při vysokých teplotách.....	37
1.5.8 Vedlejší efekty.....	38
2 Praktická část.....	39
2.1 Nastavení podmínek pro měření.....	39
2.1.1 Nabíjení.....	39
2.1.2 Vybíjení.....	39
2.1.3 Teplota.....	40
2.1.4 Očekávané výsledky.....	40
2.2 Použité vzorky.....	40
2.3 Použité přístroje a přípravky.....	41
2.3.1 Akkumaster C5.....	41
2.3.2 Nabíjecí adaptér.....	41
2.3.3 Klimatická komora.....	42
2.4 Postup měření.....	42
2.4.1 Prvotní cyklování.....	42
2.4.2 Samotné měření.....	44
2.5 Naměřené a zpracované hodnoty.....	44
2.5.1 Nabíjení v 5°C.....	45
2.5.2 Nabíjení ve 25°C.....	47
2.5.3 Nabíjení ve 45°C.....	48
2.5.4 Celkové porovnání jednotlivých technologií z hlediska změn nabitých kapacit..	51
2.5.4 Vyhodnocení podílu doby nabíjení konstantním proudem na celkovém čase nabíjení.....	52
2.5.4 Celkové porovnání jednotlivých technologií z hlediska podílu doby CC nabíjení.....	55
2.6 Závěr.....	57
3 Seznam použité literatury.....	60
4 Seznam obrázků.....	62
5 Seznam tabulek.....	64

Úvod

Elektrická energie je velmi snadno přeměnitelná na jiné druhy energie a snadno se přenáší. Také proto se v průběhu posledních dvou století rozšířila téměř do všech běžných činností lidského života a lidstvo se na ní stalo prakticky závislé. A poptávka po ní neustále roste. Z toho důvodu není možné být stále v takové míře závislí na elektrárnách na fosilní paliva a lidstvo hledá jiné zdroje elektrické energie, kterými by zvládlo pokrýt svou spotřebu. Alternativou ke klasickým elektrárnám jsou takzvané „obnovitelné zdroje energie s proměnlivou výrobou“ (dále jen OZE), které v posledních několika letech bojují o své místo na energetickém trhu. Zároveň s rychlým rozvojem OZE a se stále větším tlakem ze strany vlád i veřejnosti na zvyšování jejich podílu v energetickém mixu, roste i potřeba zvyšování jejich účinnosti, zlevňování jimi vyrobené energie, ale i zdokonalování možností energii jimi vyrobenou efektivně ukládat. Právě potřeba zálohy OZE je velikým problémem tohoto energetického odvětví. Rozvoj ukládání elektrické energie by umožnil opravdu praktické využití OZE, nezávislé na dotacích od vlád a nepotřebující zálohování pomocí elektráren na fosilní paliva. Větrné elektrárny dodávají potřebné množství elektrické energie jen, když fouká vítr, solární zas jen tehdy, když je čistá obloha a svítí Slunce. Není tedy zajištěna kontinuální dodávka energie, kterou by navíc bylo možno v případě výkonových špiček, či naopak v době útlumu, efektivně regulovat. A právě proto je podle mého názoru možnost energii ukládat asi nejvýznamnější faktor, na kterém závisí rozsáhlý a udržitelný rozvoj obnovitelných zdrojů. Budoucnost OZE je tedy silně závislá na rozvoji akumulčních zařízení, ať už se bavíme o akumulátorech, palivových článcích nebo superkapacitorech, které v době nadměrné produkce dokážou energii uskladnit a ve výkonové špičce, kdy je jí naopak potřeba, ji zvládnou dodat zpět do sítě.

Také kvůli zájmu o tuto problematiku jsem se ve své práci rozhodl zabývat akumulátory, tedy bateriemi s vratnou chemickou reakcí, do nichž lze elektrickou energii opakovaně ukládat a následně ji odebírat. V poslední době je hodně slyšet o akumulátorech na bázi lithia, které by se podle mnohých měly pro své dobré vlastnosti stát budoucností akumulátorů. Proto se staly lithiové akumulátory středem mého zájmu a rozhodl jsem se zjistit více o tom, co se v nich děje při jejich používání. Detailněji se zaměřím na proces nabíjení, při kterém je do nich ukládána energie.

Kromě akumulátorů na bázi lithia je ovšem vhodné znát i jiné technologie, které mají také své přednosti a nacházejí uplatnění v různých aplikacích. Proto je pro základní orientaci v problematice nabíjení elektrochemických zdrojů energie důležité znát i jejich chování a

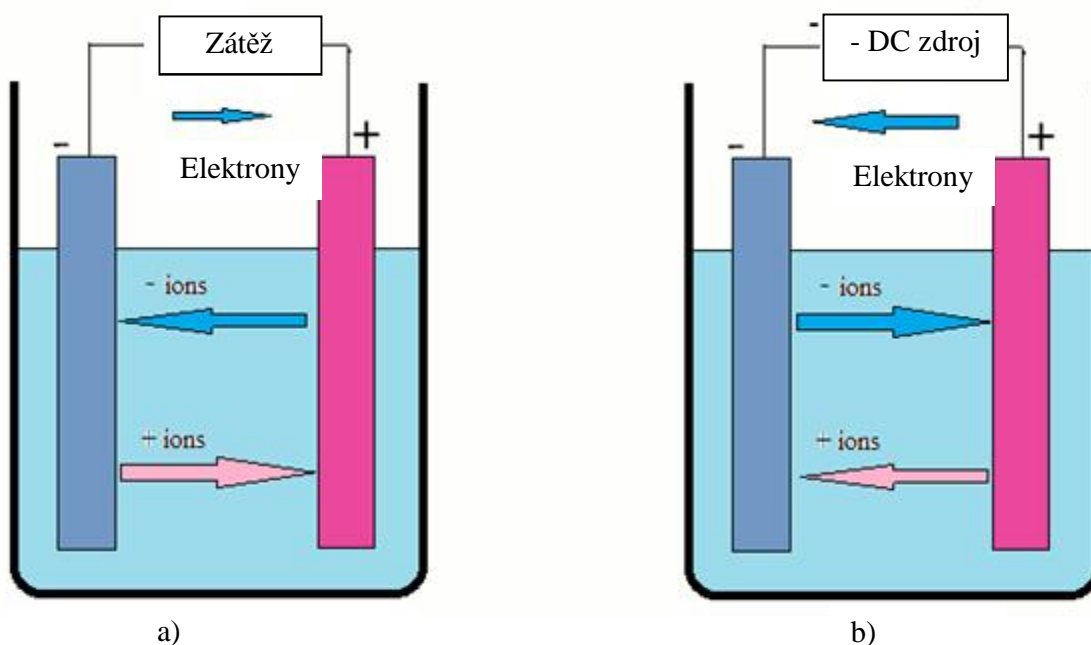
parametry. Stručně přiblížit základní technologie různých druhů akumulátorů a jejich chování při nabíjení jsem se pokusil v první části práce.

Ve druhé části práce jsem provedl měření jedné z charakteristik akumulátorů - závislosti změny nabitě kapacity vybraných Li-ion článků na teplotě, při které jsou nabíjeny. Budu tedy zkoumat, kolik energie je možno do článku „uložit“ při různých teplotách. Tato závislost by mohla být z hlediska moderních aplikací velmi zajímavá. Ať se jedná o úložiště energie, elektromobily nebo o jiné aplikace, bude vždy užitečné vědět, jak se změní jeden nejdůležitějších parametrů - množství energie, kterou lze uložit, dojezd aj. - při aplikacích v různých teplotních podmínkách.

1 Teoretický úvod

1.1 Elektrochemické zdroje obecně

Elektrochemické zdroje lze definovat jako zařízení, ve kterých dochází k přímé přeměně chemické energie na energii elektrickou. Látky vstupující do chemické reakce v bateriovém článku mají jiný obsah vnitřní energie než reakční produkty a rozdílem je právě energie, kterou reagující soustava přijímá nebo dodává svému okolí. Elektrochemické zdroje jsou takovým uspořádáním jednotlivých komponent, ve kterém je většina uvolněné energie elektrická, a je tak dosaženo maximální účinnosti.[5]

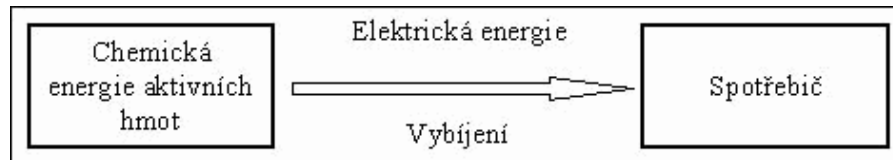


Obrázek 1: Vysvětlení principu funkce elektrochemických zdrojů: (a) Vybíjení; (b) Nabíjení [10]

Základním stavebním článkem všech elektrochemických zdrojů je elektrochemický článek. Ten je tvořen dvojicí elektrod a iontově vodivým elektrolytem se separátorem, umístěnými ve vhodné konfiguraci v nádobě. Aktivní materiál elektrod musí být volen takový, aby byl na každé z elektrod jiný elektrochemický potenciál a na jedné z nich probíhala oxidace a na druhé redukce. Elektroda, na které dochází k oxidaci, se nazývá anoda a je zdrojem elektronů, elektroda, na níž dochází k redukci, se nazývá katoda a elektrony přijímá. U sekundárních článků je třeba si uvědomit, že se role elektrod při nabíjení a vybíjení střídá, používají se tedy názvy kladná elektroda a záporná elektroda, které jsou pro danou elektrodu „stálé“.[5]

1.1.1 Primární články

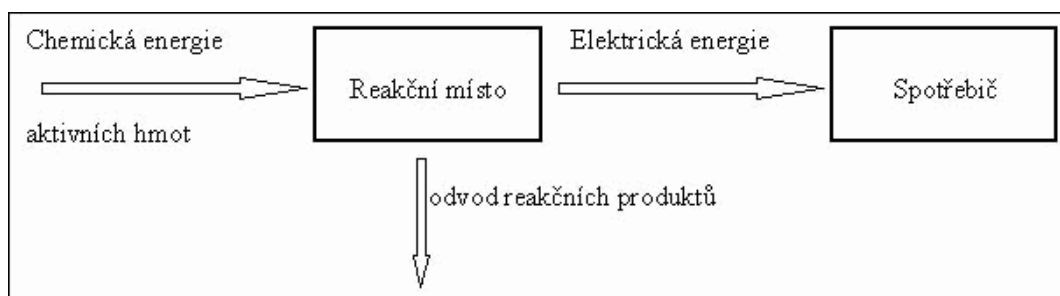
Jedná se o články disponující pouze schopností chemickou energii jednorázově přeměnit na energii elektrickou. Při vybíjení dochází k postupnému spotřebovávání aktivních materiálů jedné nebo obou elektrod a po vybití jsou znovu nepoužitelné. [5]



Obrázek 2: Schematické zobrazení funkce primárního článku [5]

1.1.2 Palivové články

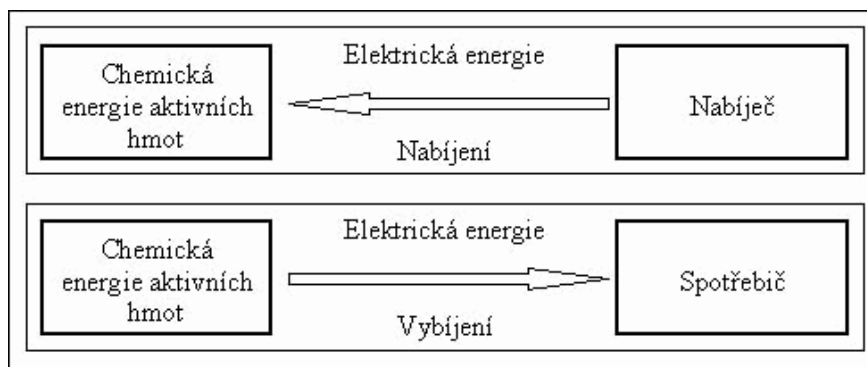
Elektrody palivových článků jsou proudovým kolektorem a místem, kde probíhá chemická reakce. Aktivní látky - palivo a okysličovadlo, jsou kontinuálně přiváděny do elektrod a dochází k jejich reakci, vznikající produkty jsou následně odváděny pryč z článku. Nejběžnější a nejjednodušší palivový článek je článek s vodíkem jako palivem, kyslíkem jako okysličovadlem a vodou jako odpadním produktem.[5]



Obrázek 3: Schematické zobrazení funkce palivového článku [5]

1.1.3 Sekundární články

Sekundární články neboli akumulátory elektrické energie (dále jen akumulátory), jsou chemické zdroje elektrické energie, které při vybíjení aktivní materiál elektrod nespotřebovávají, ale pouze mění jeho chemické složení. Po připojení akumulátorů ke zdroji napětí jsou schopné elektrickou energii z vnějšího zdroje přijímat a ukládat ji jako energii chemickou.[5]



Obrázek 4: Schematické zobrazení funkce sekundárního článku [5]

Akumulátory nacházejí pro svou schopnost být nabíjeny využití v širokém spektru aplikací. Pro běžného uživatele jsou nejnámější aplikace startovacích akumulátorů v automobilech, trakčních akumulátorů v nákladových vozících, zálohovacích akumulátorů v místech potřeby nepřerušované dodávky energie nebo akumulátorů v malých elektrických zařízeních, jako jsou mobilní telefony, počítače, fotoaparáty a další. V poslední době se akumulátory dostávají do hledáčku technologických společností a investorů díky rozvoji elektromobility a obnovitelných zdrojů elektrické energie. Tyto relativně nové aplikace vyžadují značné zlepšení parametrů současných akumulátorových systémů, aby se mohly prosadit na stále náročnějším trhu.

1.2 Základní pojmy týkající se akumulátorů

K akumulátorům elektrické energie by bylo možno uvést nepřeborné množství s nimi spojených chemických, konstrukčně mechanických a dalších parametrů. Z hlediska elektrického je jich však o mnoho méně. Ty základní, které budu dále v mé práci zmiňovat, se zde pokusím uvést a zkusím popsat jejich základní význam.

1.2.1 Napětí

Napětí je důležitým parametrem akumulátoru. Podle hodnoty napětí se skládají články do baterie tak, aby bylo dosaženo požadovaných hodnot napětí, proudů či výkonů pro danou aplikaci. Napětí na elektrodách akumulátoru vzniká díky rozdílu elektrochemických potenciálů aktivních materiálů použitých elektrod. Značí se U a jednotkou jsou Volty. Po připojení akumulátoru k zátěži napětí klesá z napětí nominálního až na takzvané konečné (vybíjecí) napětí. Jeho hodnota je silně závislá na teplotě, způsobu vybíjení a na proudu, kterým je akumulátor vybíjen.[1] Z hlediska sledovaných parametrů a procesů v akumulátoru rozeznáváme ještě další hodnoty napětí: maximální nabíjecí napětí, teoretické napětí, napětí

na prázdno a další. Hodnoty napětí jsou jedním ze základních parametrů, které výrobci ke každému článku udávají a kterými se liší jednotlivé technologie.[1]

1.2.2 Kapacita

Kapacita je dalším velmi významným parametrem. Hodnota kapacity udává celkové množství elektrické energie vyjádřené nábojem, obsažené v aktivních materiálech článku a uvolněné při elektrochemické reakci, kterou je možno z článku po odečtení ztrát získat. Kapacita článku tedy reprezentuje schopnost článku dodávat určitý elektrický proud po danou dobu. Značí se Q a jednotkou jsou Ampérhodiny. Závisí na množství aktivních materiálů v elektrodách a na tom, jak se podaří zapojit je do chemické reakce - to lze ovlivnit konstrukcí článku a jeho jednotlivých komponent. Rozeznáváme jmenovitou kapacitu, minimální kapacitu garantovanou výrobcem, či teoretickou kapacitu. Hodnota jmenovité kapacity je parametrem, který by měl být uveden u každého akumulátoru a je zásadním pro návrh bateriových systémů. V anglicky psaných textech je kapacita také často označována slovem „performance“, tedy jako „výdrž“, nebo „výkon“.[1]

1.2.3 C-Rate

Při procesu nabíjení a vybíjení je velmi významným pojmem C-Rate. Česky by bylo možné tento pojem přeložit jako „míra kapacity“. Značí se C a má rozměr h^{-1} , kde h je čas vybíjení/nabíjení v hodinách. Například u baterie s jmenovitou kapacitou 1500mAh teoreticky platí, že nabíjení/ vybíjení při C-Rate 1C odpovídá vybíjení proudem 1500mA po dobu jedné hodiny, 2C proudem 3000mA po dobu 30 minut atd. Náboj, který je možno z akumulátoru získat/do akumulátoru uložit, nepřímo úměrně závisí právě na velikosti vybíjecího/nabíjecího proudu a výrobce garantuje parametry akumulátorů právě pro specifické hodnoty C-Rate. Pro jiné hodnoty C-Rate už daný akumulátor nemusí splňovat vybíjecí doby, kapacity a další parametry udané výrobcem. V literatuře je C-Rate používáno také ve významu velikosti proudu. Nabíjecí a vybíjecí proudy je nutné znát pro vhodnou volbu akumulátoru a pro zachování jeho správných funkcí.

Vzorec pro výpočet C- Rate:

$$C = \frac{I}{Q} ; [h^{-1}] = \frac{[A]}{[Ah]}$$

S pojmem C-Rate je spojen i pojem výkon akumulátoru. Akumulátor s vysokým výkonem se vyznačuje právě tím, že dokáže dodávat velké proudy, tedy velké hodnoty C .[4]

1.2.4 Kapacita elektrické energie, měrná energie a energetická hustota

Energetická kapacita článku může být zajímavá také z hlediska uložených Wh, uvažující jak napětí článku, tak množství elektrické energie vyjádřené nábojem. Elektrická energie v článku se značí W a jednotkou jsou Wh.

Zjednodušený vzorec pro výpočet elektrické energie:

$$W = U * Q ; [Wh] = [V] * [Ah]$$

Wattodinovou energetickou kapacitu akumulátoru lze poté vyjádřit také z hlediska návrhu reálných aplikací velmi významným parametrem, měrnou energií (Wh/kg) nebo energetickou hustotou (Wh/l), tedy energií, kterou lze získat z kilogramu/litru bateriových článků.[1]

1.2.5 Coulombická účinnost

Coulombická účinnost se značí CE. Vyjadřuje poměr nábojové kapacity, kterou z akumulátoru dostaneme při procesu vybíjení, ke kapacitě, kterou jsme do něj nabili. Udává se v procentech.[7]

$$CE = \frac{Q_{VYB}}{Q_{NAB}} * 100; [\%] = \frac{[Ah]}{[Ah]} * 100$$

1.2.6 Peukertova rovnice, Peukertova konstanta

Peukertova rovnice vyjadřuje závislost kapacity baterie na rychlosti vybíjení, respektive na velikosti vybíjecího proudu. Umocněním Peukertovou konstantou „k“ můžeme korigovat vybíjecí proud a následně vypočítat „využitelnou“ kapacitu baterie při daném korigovaném vybíjecím proudu a času t, po který daným proudem vybíjíme. Konstanta se značí k, je bezrozměrná a pro různé technologie akumulátorů se liší.[8]

Protože se jedná o jev, který je složité si představit, pokusím se ho ve stručnosti vysvětlit na příkladu. Uvažujme akumulátor s kapacitou $C_0 = 10$ Ah, který chceme vybíjet proudem $I_0 = 5$ A. Akumulátor má Peukertovu konstantu $k = 1,2$. Bez konstanty by vybíjení trvalo $t_0 = 2$ h. Po „korekci“ proudu konstantou na proud Peukertův ($I_p = I_0^k$) zjistíme, že odběr 5 A se jeví pro daný akumulátor jako odběr 6,9 A. Vydělením kapacity „korigovaným“ proudem zjistíme, že se baterie vybije už po $t_p = 1,45$ h. Vynásobením času t_p reálným odebíraným proudem I_0 zjistíme, že využitelná (Peukertova) kapacita je $C_p = 7,25$ Ah, namísto nominální kapacity $C_0 = 10$ Ah.

Vzorce pro korekci Peukertovou konstantnou:

$$C_0 = I_0^k * t_p$$

$$C_p = I_0 * t_p$$

$$[Ah] = [A] * [h]$$

1.2.7 State of Charge

State of Charge, česky úroveň nabití (dále jen SoC), je významným parametrem sledujícím aktuální stav akumulátoru z hlediska objemu uložené energie. Značí se SoC a jednotkou jsou procenta. Pro určování SoC existuje mnoho metod a k jejich popisu by bylo nutno napsat další rozsáhlou práci. Nejjednodušším principem, na kterém lze SoC vysvětlit je „výpočet náboje“. Známe jmenovitou kapacitu článku, určitou kapacitu z něj odebereme a jednoduchým výpočtem zpětně ověříme, kolik kapacity v článku ještě zbývá. Výpočet SoC je ovšem mnohem složitější, než se zdá. Kapacita se mění s teplotou, či s velikostí proudu a její výpočet je závislý na mnoha proměnných vlivech, které je třeba brát v úvahu. [4]

$$SoC = \frac{Q_{zbyvající}}{Q_{dosazitelná}} * 100; [\%] = \frac{[Ah]}{[Ah]} * 100$$

1.2.8 Životnost

Životnost akumulátorů je parametr, který vyjadřuje délku služby akumulátoru v počtu cyklů, než jeho kapacita klesne pod definovanou hodnotu jmenovité kapacity. Je to velmi ošemetný parametr, protože velmi závisí na podmínkách, v jakých je akumulátor používán. Hodnota udaná výrobcem pro laboratorní podmínky je často nedosažitelná a tyto podmínky nemusí být u všech výrobců stejné.

1.2.9 Depth of Discharge

Depth of Discharge, česky úroveň vybití (dále jen DoD) je pojem využívaný k popisu „hloubky“ vybití akumulátoru. Například když řekneme, že akumulátor je na 30% své kapacity, je 70% vybito a 30% nabito. DoD je pak 70% a SoC je 30%. Jedná se tedy o „zbytek“ po odečtení SoC. DoD významně ovlivňuje například změnu kapacity akumulátorů při cyklování nebo jejich životnost.[4]

$$DoD = \frac{Q_{vybitá}}{Q_{dosazitelná}} * 100; [\%] = \frac{[Ah]}{[Ah]} * 100$$

1.3 Olověné akumulátory

1.3.1 Historie

Princip a uspořádání olověných akumulátorů objevil Gaston Planté ve Francii roku 1859. Záhy se tyto baterie staly prvními nabíjecími bateriemi pro komerční použití na světě. I přes značné stáří si tato technologie zachovává velký rozsah využití v autech, lodích, skladovacích vozících, ale například i jako záložní zdroje energie. To je možné hlavně ze tří důvodů: jsou spolehlivé a mají nízkou cenu na watt a díky své veliké přetížitelnosti zvládají zatížení velkými proudy.[4]

1.3.2 Konstrukce

Elektrody olověného akumulátoru jsou tvořeny mřížkami ze slitiny na bázi olova s přídavkem vápníku, antimonu, selenu nebo jiných prvků, které zajistí větší mechanickou odolnost se současným zlepšením elektrických parametrů. Mřížka je vyplněna pastou z aktivního materiálu, která se následně vypeče, aby došlo k pevnému spojení mřížky s pastou. U tohoto typu akumulátorů dochází při provozu k většímu namáhání kladných elektrod. Z toho důvodu se u akumulátorů, u kterých je snaha dosáhnout dlouhé doby života, používají elektrody trubkové, nebo tyčové s kapsovitými separátory. Tyto konstrukce zajistí větší soudržnost materiálu, a tedy prodloužení životnosti. Elektrody jsou vzájemně odděleny separátory z chemicky a elektricky neaktivního materiálu, které zajistí správnou funkci akumulátoru a zabrání vnitřnímu zkratu. Tím je obvykle PP (polypropylen), perforovaná PVC folie, nebo porézní skelná tkanina. Podle konstrukce a použitých materiálů se rozlišují akumulátory otevřené, uzavřené, s tekutým nebo gelovým elektrolytem, velkokapacitní a malokapacitní, výkonové a další.[2]

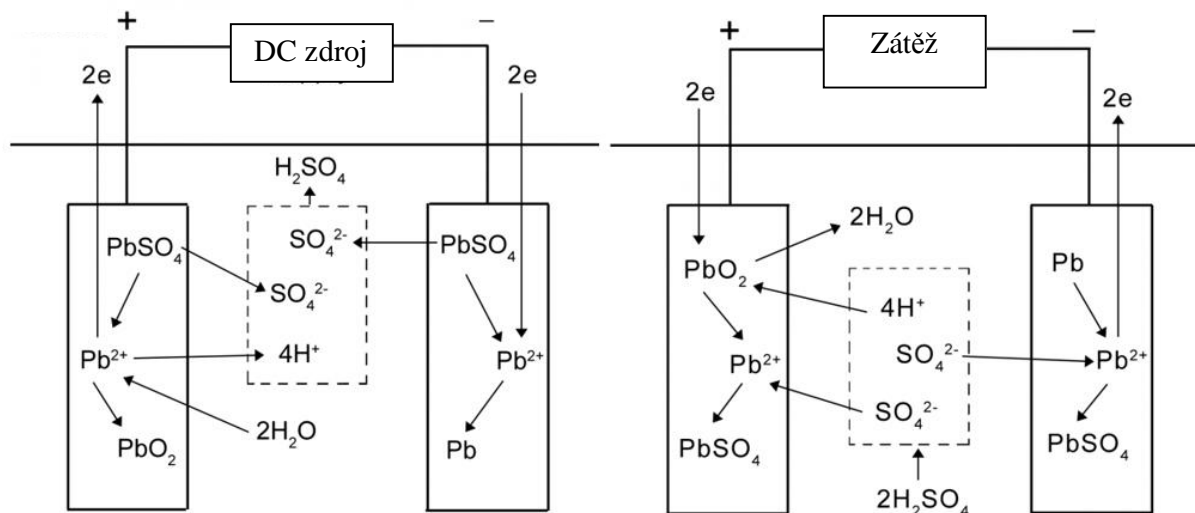
1.3.3 Procesy v článku

V nabitém stavu je materiálem kladné elektrody PbO_2 a materiálem záporné elektrody čisté olovo Pb . Ve vybitém stavu je aktivním materiálem obou elektrod PbSO_4 . Elektrolytem je zředěná kyselina sírová H_2SO_4 , která v průběhu vybíjení snižuje svou koncentraci. Jmenovité napětí článku je běžně okolo 2 V, konečné kolem 1,75 V. Energetická hustota olověných akumulátorů se pohybuje v rozmezí 30-50 Wh/kg. Běžná životnost článků při cyklování v 80% DoD a při potlačení vedlejších efektů je do 200 cyklů.[2] [4]

Připojením akumulátoru k zátěži začne na záporné elektrodě reagovat Pb s H_2SO_4 za vzniku PbSO_4 , a při uvolnění elektronů a kladných iontů. Elektrony nemohou procházet přes

elektrolyt se separátorem přímo k záporné elektrodě, proto „tečou“ z kladné elektrody přes zátěž. Podobně kladné ionty proudí ze záporné elektrody na kladnou iontově vodivým elektrolytem skrz separátor. Na kladné elektrodě reaguje PbO_2 s H_2SO_4 a přijímá za vzniku PbSO_4 elektrony, kterými je redukován. Baterie se vybíjí. Probíhá-li proces v opačném směru, dochází k nabíjení akumulátoru.

Uspořádání a princip funkce olověného článku jsou patrné z obrázku č. 5.

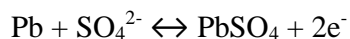


Obrázek 5: Popis chemických reakcí v akumulátoru při nabíjení (vlevo) a při vybíjení (vpravo) [11]

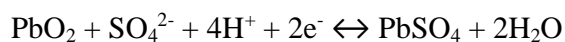
1.3.4 Chemické rovnice

Vratná chemická reakce vybíjení je popsána následujícími rovnicemi. Při procesu nabíjení probíhají reakce v opačném směru. [2]

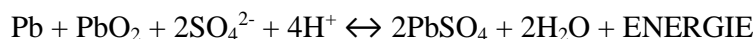
- Na záporné elektrodě:



- Na kladné elektrodě:

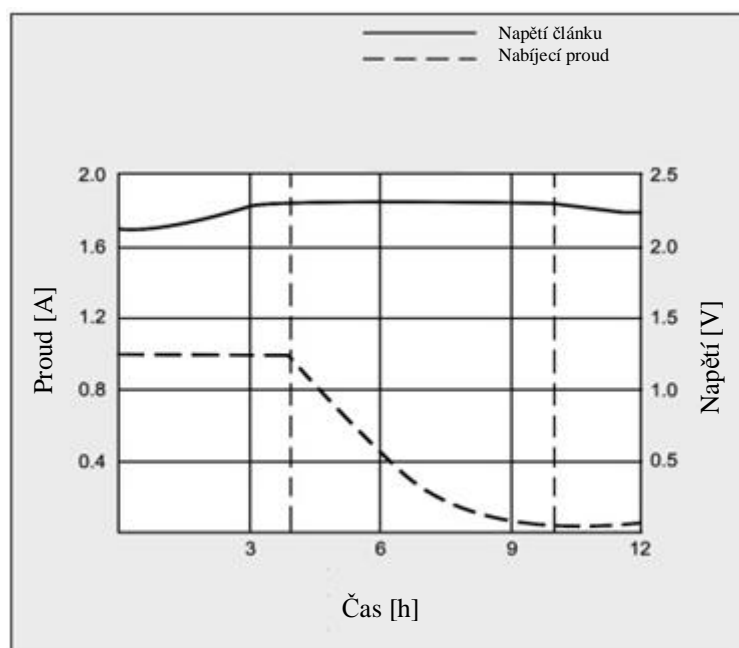


- Celková rovnice:



1.3.5 Nabíjení

V případě ideálního nabíjení pracuje nabíječka olověných akumulátorů ve třech fázích. V první fázi nabíjí konstantním proudem ve dvou hladinách. Po zapojení akumulátoru se provede kontrolní nabíjení vybitého akumulátoru malým konstantním proudem o velikosti desítek miliampér a při dosažení určitého prahového napětí (tím se ověří, že akumulátor je funkční) se přepne na nabíjení konstantním proudem přibližně 0,1 C. Tím se dosáhne nabití většiny energie. Po dosažení takzvaného plynovacího napětí - běžně kolem 2,4 V - se nabíječka přepne do fáze druhé, ve které nabíjí konstantním napětím až do určité hladiny nabíjecího proudu (běžně 5% Ah kapacity), který se v průběhu druhé fáze nabíjení snižuje. To slouží k saturaci a navíc se udržením konstantního napětí zamezí vývinu tepla a plynování. Poté nastupuje fáze třetí, kdy nabíječka sníží své napětí na kompenzační napětí - cca. 2,3 V - a dobíjí už jen nepatrným proudem, který kompenzuje proces samovolného vybíjení. Celkový nabíjecí čas olověných akumulátorů z vybitého do plně nabitého stavu je při tomto postupu 12-16 hodin. Je však možné, při kontrole teploty a plynování, nabíjet i rychleji. Typický průběh napětí článku a nabíjecího proudu v závislosti na čase je na obr. 6.[4]

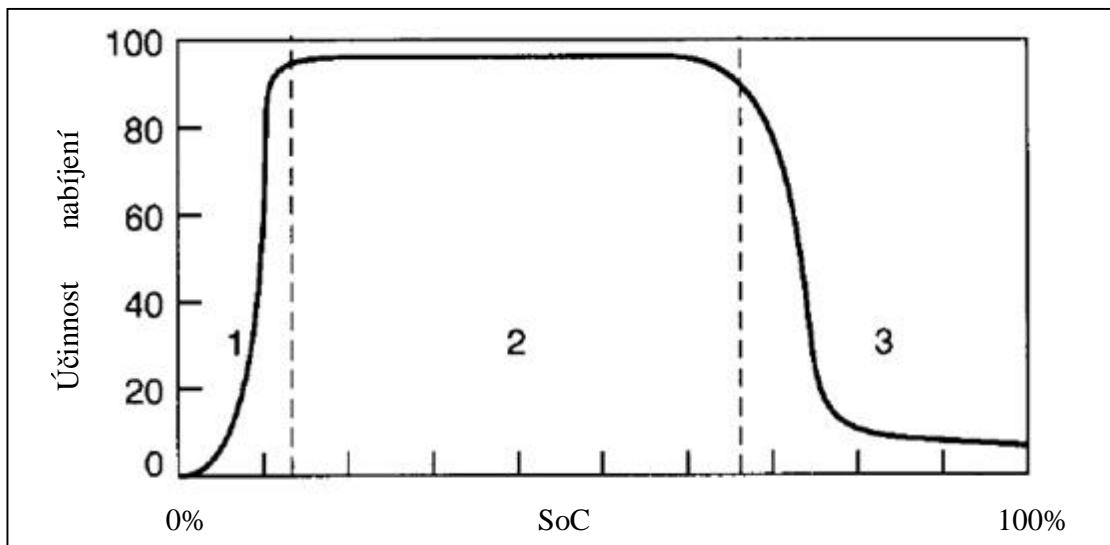


Obrázek 6: Průběh napětí článku a nabíjecího proudu v závislosti na čase [4]

Správné nastavení plynovacího napětí je zásadním rozhodnutím při nabíjení olověného akumulátoru. Běžné rozmezí je 2,3-2,45 V/článek. Jedním z významných faktorů, které ovlivňují napětí baterie, je i teplota. S klesající teplotou je třeba nabíjet na vyšší hodnotu napětí. Takzvaný nabíjecí teplotní koeficient olověných akumulátorů je $-3\text{mV}/^\circ\text{C}$. [4]

Účinnost v průběhu nabíjení

Účinnost v průběhu nabíjení je znázorněna na obrázku č. 7. Na začátku nabíjení je účinnost nízká. Většina energie je spotřebovávána na přípravu aktivních materiálů k nabíjení - na jejich polarizaci. V další části nabíjení je účinnost blízká 100%, většina přijímané energie je spotřebovávána k přeměně vybitého stavu aktivních materiálů na jejich nabitý stav. Ve třetí části, před koncem nabíjení, účinnost klesá. Energie je postupně ze stále větší části spotřebovávána na generaci vodíku a tepla.[1] [4]



Obrázek 7: Účinnost v průběhu nabíjení olověných akumulátorů [1]

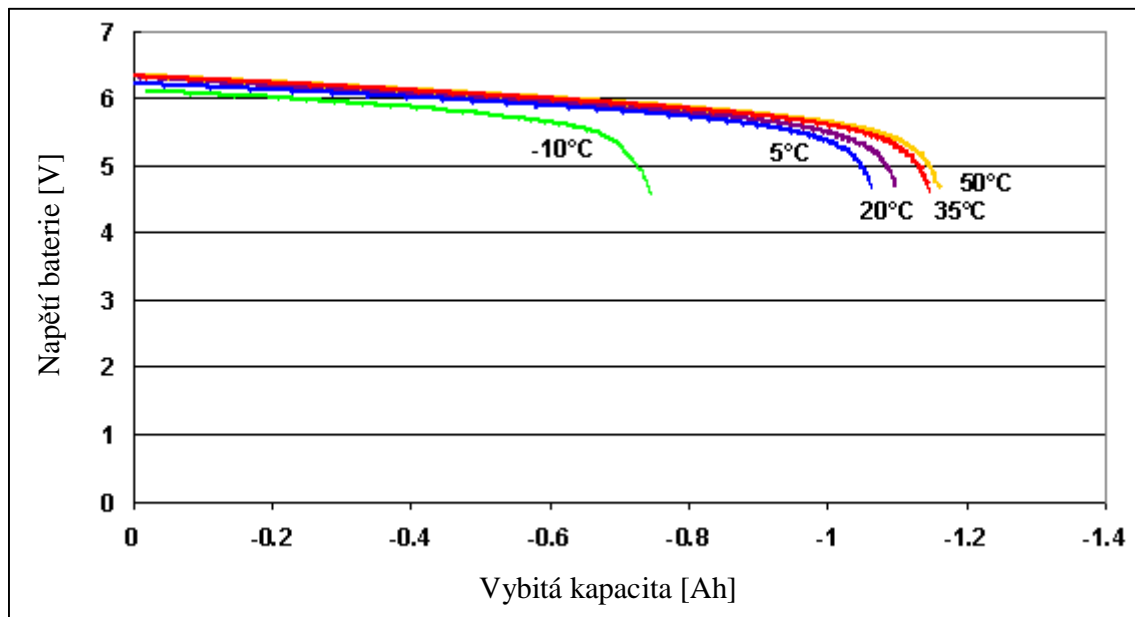
1.3.6 Nabíjení a vybíjení při nízkých a při vysokých teplotách

Olověné baterie jsou vůči nabíjení při nízkých teplotách, oproti ostatním technologiím, odolnější. Aby však nedošlo k jejich poškození, je třeba je nabíjet nízkým proudem do 0,3 C a respektovat posun plynovacího napětí při nižších teplotách směrem k vyšším napětím. Aby se baterie nízkou teplotou nepoškodila, je třeba udržovat ji pokud možno plně nabitou. Čím je baterie více vybitá, tím více vody je v elektrolytu, a ten následně snáze zamrzá. Teplota pro nabíjení akumulátorů na bázi olova by neměla klesnout pod -20°C.[4]

Nabíjení olověných akumulátorů při vyšších teplotách vyžaduje, stejně jako při nabíjení za nižších teplot, teplotní kompenzaci plynovacího napětí. Pokud není dodržena kompenzace přibližně -3mV/°C, zkracuje se životnost akumulátoru. Vhodná teplota pro nabíjení akumulátorů na bázi olova by neměla překročit 50°C.[4]

Typická závislost napětí na vybité kapacitě pro konstantní hodnoty C-Rate a stejné hodnoty konečného napětí je znázorněna obrázku č. 8. Z něj je patrné, že větší vybité

kapacity je dosaženo při vyšších teplotách, naopak při nízkých teplotách dochází k výraznému poklesu.



Obrázek 8: Závislost napětí olověné baterie na vybité kapacitě pro různé teploty vybíjení [1]

1.3.7 Vedlejší efekty

Sulfatace

Při provozu baterie dochází k cyklickému vzniku a zániku malých krystalů síranu olovnatého, které ale ničemu neškodí. Pokud však není baterie dlouho cyklována, stane se z amorfních krystalů stabilní krystal a ukládá se na záporné elektrodě. Tím je redukován aktivní materiál a kapacita akumulátoru klesá. Existují dva typy sulfatace: vratná a trvalá. Vratnou je možno odstranit přebytím baterie proudem okolo 200 mA do napětí 2.6 V/článek. K odstranění krystalů pomůže také zvýšená teplota přebíjení. Trvalá nastává po dlouhotrvajícím stavu vybití a není možno ji odstranit. Rozpoznat sulfataci lze indikací rapidního poklesu napětí po přiložení zátěže při vybíjení. K snížení míry sulfatace slouží také takzvané pulzní nabíjení.[4]

Stratifikace elektrolytu

Vlivem delší odstávky akumulátoru z provozu nebo nedostatečnou hloubkou vybíjení a nabíjení, může docházet u olověných akumulátorů ke stratifikaci elektrolytu. Je to proces, při němž se zvyšuje koncentrace kyseliny směrem od hladiny ke dnu a je tím významně ovlivněn výkon akumulátoru.[4]

1.4 Akumulátory na bázi niklu

Akumulátory na bázi niklu tvoří druhou skupinu akumulátorů, kterými se teoretická část práce zabývá. Elektrolytem u těchto akumulátorů je roztok hydroxidu draselného KOH, případně doplněný další přísadou. Nejrozšířenějšími bateriemi tohoto typu jsou nikel-kadmiové NiCd a nikel-metalhydridové NiMH akumulátory, o kterých se v práci dále zmiňuji. Kromě nich jsou známy také nikel-železitý NiFe, nikel-hydroxidový NiH a nikel-zinkový NiZn články.

1.4.1 Historie

NiCd

První nikel-kadmiová baterie byla představena roku 1899 Waldemarem Jungerem ve Švédsku. V té době byly jedinou konkurenční technologií olovené akumulátory. Ty jsou ovšem méně chemicky, fyzicky i elektricky robustní. Také díky tomu postupně získaly NiCd akumulátory na veliké oblibě mezi uživateli a rozšířily se téměř do všech možných aplikací. Vzhledem k současné regulaci jsou ale v z ekologických důvodů používány pouze ve speciálních aplikacích, kde je potřeba silný a spolehlivý zdroj energie. Těmi je například použití ve zdravotnictví nebo armádě.[4]

NiMH

První zmínky o akumulátorech typu NiMH se datují do roku 1967. Vývoj této technologie byl sponzorován především evropskými automobilkami, a také díky tomu se už v roce 1989 objevily na trhu první baterie s vysokou kapacitou a hustotou energie, obsahující právě chemii NiMH. Díky výborným parametrům si tento typ akumulátorů získal velkou oblibu po celém světě. Dalšího rozšíření dosáhly po zákazu NiCd akumulátorů v Evropské unii. Již v roce 2008 bylo těmito akumulátory poháněno na dva miliony hybridních automobilů.[4]

1.4.2 Konstrukce

Elektrody tohoto druhu akumulátorů jsou podle druhu aplikace buď ocelové v kapsové nebo trubkové konstrukci, nebo ze spékané niklové směsi. Do objemu elektrody je poté vpravena aktivní látka. Separátorem je podobně jako u olovených akumulátorů plastová hmota nebo skelná vlákna. Stejně jako u olovených akumulátorů existují různé druhy podle požadovaných výkonů a aplikací.[2] Práce se zabývá těmi nejrozšířenějšími - hermeticky uzavřenými články.

1.4.3 Procesy v článku

NiCd

V nabitém stavu je aktivním materiálem kladné elektrody NiO(OH), materiálem záporné elektrody pak čisté kadmium Cd. Ve vybitém stavu je na kladné elektrodě Ni(OH)₂ a na záporné Cd(OH)₂. Elektrolytem je zásaditý roztok (tzn. roztok schopný neutralizovat H⁺), většinou vodný roztok hydroxidu draselného KOH. Ten během reakce pouze přenáší ionty a nedochází k jeho chemickým změnám ani ke změnám koncentrace. Jmenovité napětí jednoho článku tohoto akumulátoru je 1,2 V. Měrná energie NiCd článků je 50-80 Wh/kg a životnost může být při cyklování do 80% DoD a při potlačení negativních vlivů vedlejších efektů až 1000 cyklů.[2] [4]

Připojením akumulátoru k zátěži reaguje na záporné elektrodě Cd s KOH za vzniku Cd(OH)₂ a za uvolnění elektronů. Elektrony nemohou procházet přes elektrolyt a separátor přímo k záporné elektrodě, proto tečou z kladné elektrody přes zátěž. Na kladné elektrodě reaguje NiO(OH) s elektrolytem a přijímá elektrony, kterými je redukován na Ni(OH)₂. Baterie se vybíjí. Probíhá-li proces v opačném směru, dochází k nabíjení akumulátoru.

NiMH

V nabitém stavu je aktivním materiálem kladné elektrody NiO(OH), materiálem záporné elektrody pak složitá sloučenina kovů M, která nese jako aktivní látku ionty H⁺. Těchto sloučenin je nepřeberné množství a podle použitých prvků je lze rozdělit do dvou základních druhů. Prvním druhem je kombinace AB₅, kde A je směs vzácných kovů lanthanu, ceru, neodymu nebo praseodymu a B je směs niklu, kobaltu, manganu nebo hliníku. Dalším druhem je sloučenina AB₂, kde A je titan nebo vanad a B je zirkon, nikl, kobalt, železo nebo mangan.[2]

Ve vybitém stavu je na kladné elektrodě Ni(OH)₂ a na záporné elektrodě intermetalická sloučenina s absorbovanými atomy vodíku. Elektrolytem je většinou zásaditý vodný roztok hydroxidu draselného KOH. Ten během reakce pouze přenáší ionty a nedochází k jeho chemickým změnám ani ke změnám koncentrace. Jmenovité napětí jednoho článku tohoto akumulátoru je 1,2 V. Měrná energie NiCd článků je 60-120 Wh/kg a životnost může být při cyklování v 80% DoD a při potlačení negativních vlivů vedlejších efektů až 500 cyklů.[2] [4]

Připojením akumulátoru k zátěži na záporné elektrodě reaguje vodík absorbovaný do intermetalické sloučeniny s KOH za vzniku H₂O a za uvolnění elektronu. Elektrony nemohou

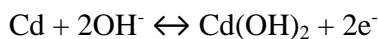
procházet přes elektrolyt přímo k záporné elektrodě, proto tečou z kladné elektrody přes zátěž. Na kladné elektrodě, stejně jako u NiCd akumulátorů, reaguje NiO(OH) s elektrolytem a přijímá elektrony, kterými je redukován na Ni(OH)₂. Baterie se vybíjí. Probíhá-li proces v opačném směru, dochází k nabíjení akumulátoru.

1.4.4 Chemické rovnice

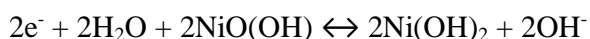
NiCd

Vratná chemická reakce vybíjení je popsána následujícími rovnicemi. Při procesu nabíjení probíhají reakce v opačném směru.[5]

- Oxidace na záporné elektrodě



- Redukce na kladné elektrodě



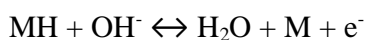
- Celková rovnice



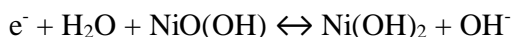
NiMH

Vratná chemická reakce vybíjení je popsána následujícími rovnicemi. Při procesu nabíjení probíhají reakce v opačném směru.[1] [5]

- Oxidace na záporné elektrodě



- Redukce na kladné elektrodě



- Celková reakce

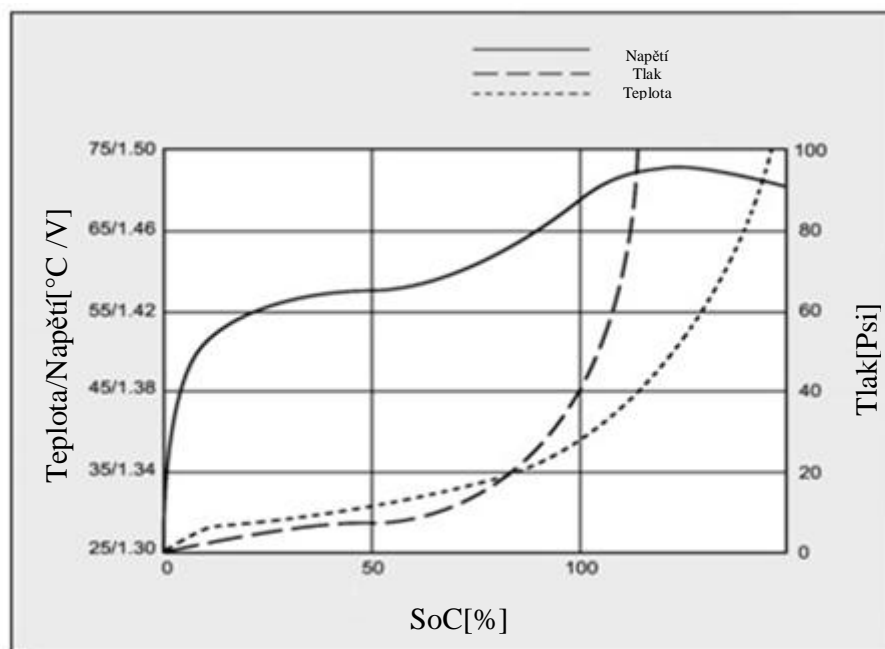


1.4.5 Nabíjení

NiCd

Při správném nabíjení nikl-kadmiových akumulátorů je třeba mít sofistikovanější nabíjecí vybavení, než je tomu u lithiových nebo olověných akumulátorů, kde stačí nastavit maximální napětí, do kterého je třeba nabíjet. Nabíjení se zde provádí pouze konstantním proudem a napětí není v žádné části procesu nijak fixováno. To sice usnadňuje celý proces nabíjení, indikace konce nabíjení je ale naopak složitější.[4]

Niklové akumulátory jsou charakteristické svým chováním v průběhu nabíjení, které lze využít pro indikaci konce nabíjení. V první části nabíjení (do cca 70% SoC) je účinnost vysoká. Před dosažením plného nabití ovšem dochází ke generaci kyslíku a nárůstu teploty. Před koncem nabíjení ale není kyslíku příliš velké množství a stíhá rekombinovat.[4] Typický průběh nabíjení je zobrazen na obrázku č. 9.



Obrázek 9: Závislost teploty, napětí článku a tlaku v článku na úrovni nabití [4]

Když se nabíjení blíží ke konci, vyvíjí se na niklové elektrodě větší množství kyslíku, než je schopno rekombinovat. Kyslík po průchodu separátorem reaguje s kadmiovou elektrodou za vzniku hydroxidu kadmia. To způsobí pokles napětí, který je možno sledovat a následně ukončit nabíjení. Tento způsob indikace konce nabíjení se nazývá nabíjení metodou negativní změny napětí. Tento pokles je ale menší při pomalejší rychlosti nabíjení, a proto je metoda vhodná jen pro nabíjení rychlostí 0,3 C a vyšší. Nabíječky tohoto typu typicky reagují na pokles napětí 5 mV/článek.[6] [4]

Jak už bylo řečeno, jakmile se nabíjení blíží ke konci, začne se kyslík hromadit na elektrodách a rekombinuje. Při této chemické reakci je produkováno. Toho využívají druhá a třetí metoda nabíjení. Při první z nich se měří absolutní teplota článku a při překročení určité hodnoty, typicky při teplotě 45°C, se článek považuje za nabitý. V druhé metodě se měří změna teploty v čase a při větší změně teploty, většinou 1 °C/min, je nabíjení ukončeno. Tato metoda je ovšem vhodná spíše pro rychlejší nabíjení, kde je změna zaznamenatelná. Nabíjení řízené sledováním teploty je snazší, ale také problémovější. Dochází při něm k přebíjení vlivem nepřesného měření teploty na povrchu akumulátoru, ale také díky tomu, že v některých aplikacích nějakou dobu, trvá než teplota vzroste. Akumulátor je tak při každém připojení nabíjen od začátku, aniž by byl ověřen jeho skutečný stav nabití.[4] [6]

Nejběžnějším způsobem nabíjení je opět nabíjení nízkým proudem po dobu několika hodin. Jelikož se jedná o malý proud, nezávisí při nabíjení tolik na předchozím stavu nabití a je zároveň zajištěno plné nabití článku. Pokud chceme nabíjet vyšší rychlostí, je nutné disponovat sledovačem negativní změny napětí a před nabíjením je nutno článek plně vybit, aby nedocházelo k přebíjení. [6]

NiMH

Nabíjení nikel-metalhydrid akumulátorů je v podstatě shodné s nabíjením NiCd akumulátorů. Jediným rozdílem je menší robustnost NiMH článků - přebíjení i nedobíjení negativně ovlivňují jejich výkon.

Průběh teploty, tlaku a napětí je shodný s průběhem u NiCd akumulátorů. Techniky nabíjení jsou shodné s technikami nabíjení NiCd akumulátorů. Doporučuje se ovšem dobíjet technikou indikace změny teploty. Důvodem je to, že napěťové změny při dosažení plného nabití jsou menší a také se objevují ještě před ním. Zároveň je proto těžší nabíjet nižšími proudy, které nevyvolají potřebnou změnu.[2] [4] [6]

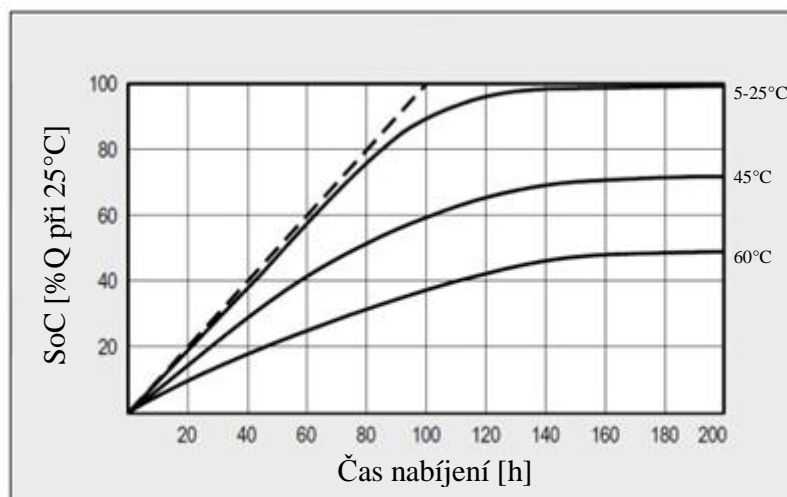
Účinnost v průběhu nabíjení

Průběh účinnosti obou technologií v závislosti na stavu nabití je téměř identický s průběhem účinnosti u olověných akumulátorů. [1]

1.4.6 Nabíjení a vybíjení při nízkých a při vysokých teplotách

Aby byl kyslík v niklových, hermeticky uzavřených akumulátorech schopen rekombinovat, je vhodné nabíjet je při teplotách nad bodem mrazu. Při nižších teplotách v okolí bodu mrazu, nebo pod ním, je vhodné nabíjet nižším proudem do 0,1 C. Teplota pro nabíjení akumulátorů na bázi niklu by neměla klesnout pod 0°C.[4]

Nabíjení niklových baterií při vysokých teplotách způsobuje pokles vývinu kyslíku a s tím spojený pokles účinnosti „příjmu“ náboje. Akumulátor se zahřívá, klesá účinnost nabíjení. To je patrné z obrázku č. 10, který zobrazuje právě pokles účinnosti nabíjení a tedy i kapacity, kterou lze do akumulátoru při různých teplotách v rozmezí 5°C -60°C nabít. Teplota pro nabíjení akumulátorů na bázi niklu by neměla překročit 45°C.[1] [4]



Obrázek 10: Změna kapacity a účinnosti nabíjení v závislosti na teplotě [4]

Vliv teploty na kapacitu při vybíjení je analogický k vlivům teploty při vybíjení olověných akumulátorů.[9]

1.4.7 Vedlejší efekty

Paměťový efekt

U niklových baterií se vyskytuje jev nazývaný paměťový efekt. Jednoduše ho lze popsat tak, že baterie si „pamatují“, kolik energie dodaly při minulém vybití a při příštím vybití už více nedodají. Tento jev se vyskytuje více u baterií, které jsou přebíjeny, a u baterií, které jsou opakovaně cyklovány, aniž by byly plně vybity. Důvodem paměťového efektu je to, že na elektrodách dochází k formaci krystalů a ty snižují kapacitu. U NiCd toto probíhá na obou elektrodách, u NiMH pouze na kladné elektrodě, proto je u něj tento jev méně znatelný. Zvrátit tento efekt lze pulsním nabíjením, nebo pravidelným plným vybíjením.[2] [4]

Rekombinace kyslíku

V konečné části nabíjení a při přebíjení dochází k elektrolýze vody, jejímž důsledkem je vývoj kyslíku na kladné elektrodě a vodíku na záporné elektrodě. U otevřených akumulátorů jsou takto vznikající plyny odváděny do okolní atmosféry. V hermetických

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. Poté nastane to, že kyslík uvolněný při přebíjení na kladné elektrodě je vázán na elektrodě záporné. Při tom je kovové kadmium vznikající jako produkt nabíjení záporné elektrody oxidováno na $\text{Cd}(\text{OH})_2$, čímž je zabráněno jejímu plnému nabití s následujícím přebíjením a nežádoucím vývojem vodíku. Tento pochod se nazývá rekombinace a dochází při něm k vývinu tepla a nárůstu tlaku.[5]

1.5 Akumulátory na bázi lithia

1.5.1 Historie

První funkční baterie na bázi lithia se začaly objevovat v 70. letech 20. století. V 80. letech probíhaly pokusy s lithiovými akumulátory, ty ovšem selhávaly z důvodu nestability metalického lithia (docházelo ke vznikům dendritů), které bylo používáno jako záporná elektroda. Postupem času byly prozkoumány články s různými materiály jak na straně kladné, tak na straně záporné elektrody. V současné době je nejpoužívanější ta technologie, v níž je v kladné elektrodě aktivním materiálem nekovová sloučenina lithia a jiných prvků a záporná elektroda je tvořená pórovitým grafitem.[1] [2] [4]

1.5.2 Konstrukce

Jak známo, hlavními komponenty akumulátoru jsou elektrody a elektrolyt. Kladná elektroda lithiových článků je obecně uhlíková, asi nejpoužívanějším materiálem je grafit (v rovnicích v části 1.5.4 jako C). Záporná elektroda je tvořena lithiovým kovovým oxidem s přidanými látkami (sloučenina X) ovlivňujícími vlastnosti dané technologie. Samotné lithium je velmi těžké, má jeden z největších specifických potenciálů a poskytuje jednu z největších specifických energií. Naproti tomu je ale vysoce reaktivní. Jelikož reaguje s vodou za vzniku vodíku, je třeba v lithiových bateriích nepoužívat vodné roztoky. Používají se proto různé soli a směsi rozpouštědel s vhodně volenými aditivami pro zlepšení vlastností článků.[1]

1.5.3 Procesy v článku

Aktivní materiál lithiových akumulátorů je uložen pouze v kladné elektrodě. Obě elektrody jsou z takového materiálu, který umožňuje pohyb kladných iontů lithia dovnitř

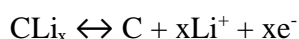
(intercalace) i ven (deintercalace). Při procesu vybíjení přechází ionty lithia ze záporné elektrody na kladnou a při tom jsou uvolňovány elektrony, které putují stejným směrem. Na kladné elektrodě pak dochází k redukci kovových prvků sloučeniny X.

Lithiové články dosahují velkých hodnot specifické energie až nad 200 Wh/kg, jsou nízkoúdržbové a poskytují vysoká napětí článku až 3,6 V. Společně s dlouhou životností v řádech 1000 cyklů jsou tou nejlepší volbou pro většinu moderních aplikací. Jediným omezením je velká reaktivnost lithia, které způsobuje nestabilitu některých chemických složení elektrod a to, že hoří při vysokých teplotách a je velmi těžce uhasitelné.[4]

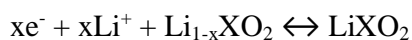
1.5.4 Chemické reakce

Vratná chemická reakce vybíjení je popsána následujícími rovnicemi. Při procesu nabíjení probíhají reakce v opačném směru. [1]

- Oxidace na záporné elektrodě



- Redukce na kladné elektrodě



- Celková reakce



X reprezentuje různé prvky, použité v materiálu kladné elektrody

x reprezentuje počet iontů/elektronů, uvolněných při reakci

1.5.5 Nejběžnější typy lithiových baterií

Vzhledem k veliké popularitě lithiové technologie v aplikacích poslední doby a díky velikému množství chemických sloučenin, z kterých lze „sestavit“ aktivní hmotu elektrod, existuje, z hlediska chemického složení, nepřehledné množství technologií pro jejich výrobu. Popisovat detailně jednotlivé technologie by bylo zbytečné a vysoko nad rámec této práce. Stačí říci, že vhodnou kombinací prvků v aktivních hmotách lze dosahovat rozdílných parametrů jak elektrických, tak tepelných či mechanických, a díky tomu mají konstruktéři možnost relativně snadno dosáhnout požadovaných parametrů. Ve stručnosti představím některé současné typy, avšak bez jakýchkoliv ambicí postihnout rozdělení podle chemického

složení v úplnosti, stejně jako je tomu v této práci u rozdělení podle konstrukce a použitých materiálů u všech popsanych technologií.

Lithium Kobalt Oxid - LiCoO₂

Tato technologie se označuje zkratkou LCO. Její nevýhodou je relativně malá životnost, nízká teplotní stabilita a limitovaná zatížitelnost. Aby byly tyto nevýhody potlačeny, přidávají se na kladnou elektrodu prvky jako mangan, hliník, nebo nikl.

LCO baterie není vhodné nabíjet nebo vybíjet rychlostmi většími než 1 C. Vyšší zatížení způsobuje přehřívání. Nominální napětí je 3,6 V, konečné napětí 3 V. Energetická hustota se pohybuje v rozmezí 200-240 Wh/kg.[4]

Lithium Mangan Oxid - LiMn₂O₄

Tato technologie se označuje zkratkou LMO a využívá spinelu manganu, díky jehož třírozměrové struktuře je usnadněn pohyb iontů na/z elektrody, což má za následek snížení vnitřního odporu článku a lepší proudové vlastnosti. Je také více teplotně zatížitelná a obecně bezpečnější, ale je snížena její životnost.

Nízký vnitřní odpor umožňuje nabíjení a vybíjení o rychlosti až 10 C a pulsní proudové zatížení v řádu až 50 C. Kapacita takových článků je ovšem až třikrát menší než u kobaltové technologie. Pro svou dobrou proudovou zatížitelnost je LMO kombinován s NMC, který zase dodá větší kapacitu. Tato kombinace článků v baterii se využívá ve většině hybridních aut.

Nominální napětí článků technologie LMO je 3,7 V, konečné 3 V. Hustota energie je 100-150 Wh/kg. Rychlost nabíjení je maximálně 3 C, rychlost vybíjení až 30 C.[4]

Lithium Nikl Mangan Kobalt Oxid - LiNiMnCoO₂

Tato technologie se označuje zkratkou NMC. Podle určení daného akumulátoru dokážou tyto baterie dodávat proudy až 10 C. Je to za cenu snížení kapacity, která ale přesto je relativně vysoká. Tajemství tkví právě v kombinaci manganu a niklu. Nikl má velkou hustotu energie, mangan zas nízký vnitřní odpor. Typická kombinace materiálů v elektrodě je 1:1:1 nikl:mangan:kobalt.

Nominální napětí těchto článků je 3,7 V, konečné 3 V. Hustota energie je v rozmezí 150-220 Wh/kg. Nabíjení nad rychlost 1 C není vhodné.[4]

Lithium Železo Fosfor - LiFePO₄

Tato technologie se označuje zkratkou LFP. Nabízí malý vnitřní odpor a z toho vyplývající vysokou proudovou zatížitelnost. Také je teplotně stabilní a má dlouhou životnost. Na druhou stranu ovšem vykazuje vyšší míru samovybíjení.

Nominální napětí je článků je 3,2 V, konečné 2,5 V. Hustota energie je mezi 90-120 Wh/kg. Nabíjení je možno rychlostí do 1 C, vybití baterii lze až rychlostí 25 C.[4]

Lithium Nikl Kobalt Hliník Oxid - LiNiCoAlO₂

Tato technologie se označuje zkratkou NCA. Stejně jako NMC nabízí vysokou hustotu energie a dlouhou životnost.

Nominální napětí je 3,6 V, konečné 3 V. Hustota energie se pohybuje mezi 200-300 Wh/kg. Nabíjení i vybití těchto článků je možno provádět rychlostí do 1 C.[4]

Lithium Titan- Li₄Ti₅O₁₂

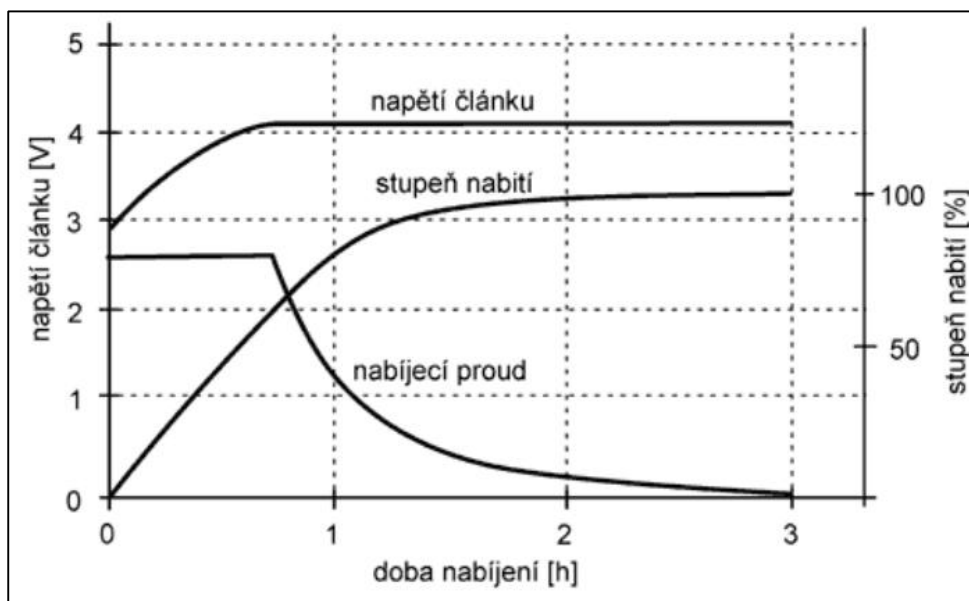
Tato technologie se označuje zkratkou LTO. Lithium Titan nahrazuje grafit na místě záporné elektrody, kladná elektroda je NMC nebo Lithium Mangan. Tato technologie je považována za nejspolehlivější a nejbezpečnější ze současných technologií.

Nominální napětí článků je 2,4 V, konečné napětí těchto článků je 1,8 V. Hustota energie je pouhých 70-80 Wh/kg. Nabíjet lze rychlostí do 5 C, vybití až do rychlosti 10 C. Má velmi dlouhou životnost v tisících cyklech.[4]

1.5.6 Nabíjení Li-ion článků

Průběh nabíjení je velmi podobný nabíjení olověných akumulátorů a nabíječky lithiových akumulátorů mají tedy podobnou funkci. Rozdíl je v tom, že lithiové články mají větší napětí na článek. Lithiové akumulátory také hůře snášejí přebití, a proto jsou tolerance maximálních napětí nižší, než u olověných akumulátorů.

Nejběžnější lithiové články se typicky nabíjejí do napětí 4,2 V s tolerancí pouhých 50 mV. Nabíjecí účinnost se pohybuje nad 90%. [4] Průběh nabíjení je patrný z obrázku č. 11.



Obrázek 11: Nabíjecí proud, stupeň nabití a napětí článku v závislosti na čase nabíjení Li-ion článků [17]

Nabíjení opět sestává z více částí. V první části je článek nabíjen konstantním proudem. Napětí stoupá na hodnotu takzvaného indikačního napětí (až 4,2 V), které se v závislosti na použité technologii může lišit. Následně nastává druhá část, ve které je článek nabíjen konstantním napětím až do doby, než nabíjecí proud poklesne na přibližně 5% zvoleného nabíjecího proudu. Poté lze nabíjení ukončit, protože proud už vlivem samovybíjení nemusí více klesat. Po odpojení z nabíjení napětí poklesne a ustálí se na nominální hodnotě napětí daného článku. Čím déle byl článek nabíjen saturačním proudem, tím déle vydrží s napětím na vyšší indikační hodnotě.[4]

Významným faktorem ovlivňujícím nabíjení Li-ion akumulátorů je přehřívání. Vlivem přehřívání dochází k pokovování anody metalickým lithiem. Navíc se katoda stává nestabilním oxidačním činidlem a produkuje kyslík. Dochází tedy k vývinu plynu, roste tlak a teplota a článek degraduje. Životnost baterie lze prodloužit snížením maximálního nabíjecího napětí, ovšem za snížení kapacity.[4]

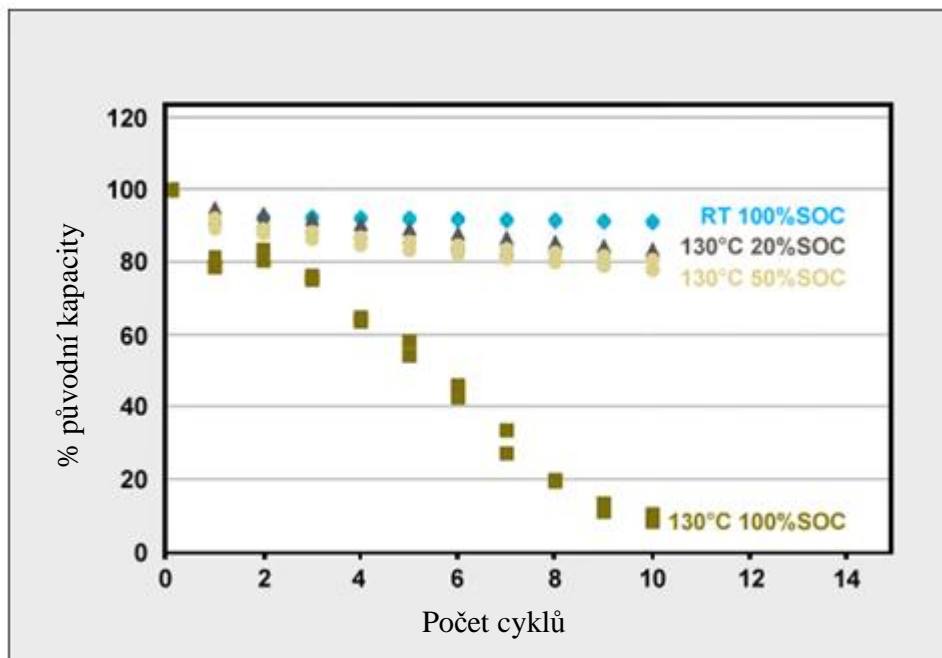
Účinnost v průběhu nabíjení

Oproti ostatním technologiím mají Li-ion akumulátory výrazně vyšší účinnost, až nad 90%. Rozdílem je právě absence parazitických procesů jako je vývin plynů, či značně menší podíl energie ztracený ve vznikajícím teple.[1]

1.5.7 Nabíjení a vybíjení při nízkých a při vysokých teplotách

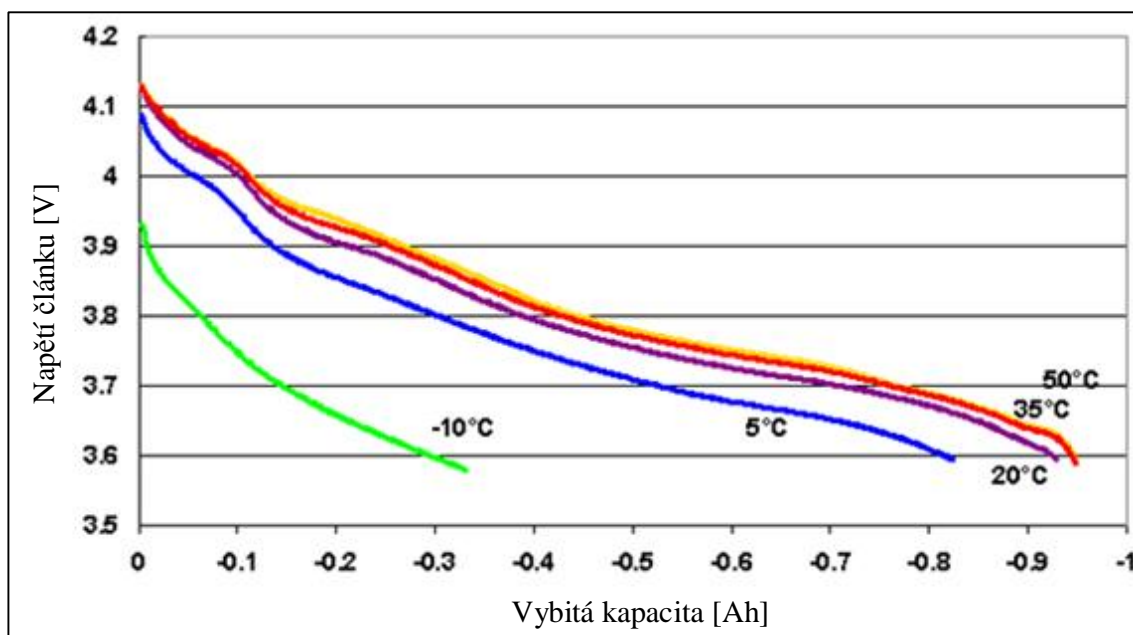
Li-ion akumulátory by neměly být nabíjeny při teplotách pod bodem mrazu. Dochází totiž ke vzniku kovového lithia na anodě, a tato neodstranitelná vrstva zvyšuje náchylnost k poškození při zatížení. Existují speciální typy akumulátorů pro nabíjení až v -30°C , ale nabíjení těchto článků má omezenou rychlost nabíjení, typicky na $0,02\text{ C}$. U běžných akumulátorů je při nižších teplotách do 5°C třeba omezit nabíjecí proud. Pokud má být zachována správná funkce Li-ion akumulátorů, neměla by teplota pro nabíjení klesnout pod 0°C . [4]

Při vyšších teplotách pracují Li-ion akumulátory bezproblémově, pokud jsou jim však vystaveny dlouhodobě, dochází k poklesu kapacity článků a snižuje se jejich životnost. Pokles je také závislý na SoC, na který jsou baterie cyklovány. Na následujícím obrázku č. 12 je uveden příklad technologie LiCoO_2 , cyklované nejprve při pokojové teplotě (RT 100%SOC) a následně při teplotě 130°C na 20%, 50% a 100% SoC. Na ose y je vynesena doba, po kterou baterie dodávala proud, v procentech doby, po kterou dodávala proud v prvním cyklu při pokojové teplotě. Je tedy patrné, že při aplikaci lithiových baterií v teplejších prostředích je lepší provádět teplotně náročné operace s nižší úrovní nabití. Nabíjecí teplota Li-ion akumulátorů by neměla překročit 45°C . [4]



Obrázek 12: Ztráta kapacity Li-ion článků v závislosti na úrovni cyklování při vyšších teplotách [4]

Typické průběhy napětí v závislosti na vybité kapacitě Li-ion článků, vyjadřující závislost kapacity na teplotě vybití, jsou znázorněny na obrázku č. 13. Je vidět, že změny kapacity jsou téměř totožné se změnami u olověných a niklových akumulátorů.[1] [9]



Obrázek 13: Závislost napětí Li-ion článku na vybité kapacitě pro různé teploty [9]

1.5.8 Vedlejší efekty

Vznik vrstev na kladné a na záporné elektrodě

U některých technologií lithiových akumulátorů dochází k výraznému poklesu kapacity s počtem cyklů, hlavně při vyšších teplotách. To je způsobeno vznikem vrstev na kladné a na záporné elektrodě. Během nabíjení se ionty lithia přesouvají na zápornou elektrodu. Při vybití se lithium přesouvá zpět na kladnou elektrodu. Nepřesune se však nikdy všechno, a na záporné elektrodě se vytváří vrstva zvaná SEI (solid electrolyte interface). S rostoucím počtem cyklů roste i vrstva SEI, a ta zabraňuje interakci aktivních látek s grafitem. Vlivem toho dochází k poklesu kapacity. Podobný proces probíhá na kladné elektrodě. Vzniká zde vrstva zvaná EO (electrolyte oxidation). Její vznik je způsoben vyššími napětími nad 4,1 V, hlavně při vyšších teplotách. Podobně jako SEI vrstva pak způsobuje pokles kapacity. Bylo ověřeno, že vznik obou těchto vrstev a degradaci článků lze odhalit předem pomocí měření účinnosti nabíjení. U článků, které vykazovaly vyšší účinnost, byla zaznamenána delší životnost a menší ztráta kapacity s počtem cyklů.[4]

2 Praktická část

V praktické části jsem na základě teoretických poznatků shrnutých v předešlých odstavcích realizoval experiment měření závislosti jmenovité kapacity na teplotě nabíjení. Při měření jsem získával hodnoty různých veličin v průběhu nabíjení i vybíjení v různých teplotních podmínkách. Následně jsem tato data zpracovával. Vzhledem k časové náročnosti měření elektrochemických zdrojů a k omezené výbavě laboratoře bylo provedeno měření pouze pro několik málo teplot a jen pro tři články od každého vzorku, což znemožňuje určení statistické chyby.

2.1 Nastavení podmínek pro měření

2.1.1 Nabíjení

Jak už bylo řečeno, při procesu nabíjení se do akumulátoru ukládá elektrický náboj. Množství takto uložené energie je závislé na velikosti nabíjecího proudu a na teplotě. Jak je popsáno v předešlých kapitolách, má velikost nabíjecího proudu, a tedy i délka nabíjení, vliv na chování baterie při tomto procesu a může mít zásadní vliv na funkci akumulátorů. Proto je třeba brát na tento parametr zřetel při návrhu pokusu, aby nedošlo k poškození vzorků. Vzhledem ke znalosti parametrů jednotlivých vzorků akumulátorů, které jsem měl k dispozici, jsem se rozhodl pro měření zvolit hodnotu nabíjecího proudu o velikosti 0,5 C, aby měření mělo smysluplné tempo, ale aby zároveň nedošlo k poškození článků. Rozdílný vliv velikosti nabíjecího proudu na jednotlivé články jsem vzhledem k relativně nízké rychlosti nabíjení (0,5 C) neuvažoval. Vliv teploty budu ověřovat, předpokladem je však pokles kapacity, kterou lze nabít, s posunem do extrémních teplot, vycházející z kapitoly 2.1.4.

2.1.2 Vybíjení

Jelikož je cílem této práce ověřit změnu kapacity při nabíjení v různých teplotách, má vybíjení pouze úlohu informativní. Mimo to je nutno jej provést pro možnost opětovného nabití jednotlivých článků. I přesto je však nutné zvolit správné podmínky. Jak je uvedeno v části 1 této práce, mají vybíjecí podmínky vliv na vybitou kapacitu článku, tím pádem i na DoD, respektive SoC. A DoD při následném nabíjení ovlivní velikost nabitě kapacity. Proto je potřeba dodržovat shodnou velikost vybíjecího proudu pro všechny vzorky, čímž se omezí případné vlivy Peukertovy konstanty na výsledky měření a srovnají se podmínky. Nastavením vhodné velikosti tohoto proudu lze také zajistit funkčnost článků i pro další

měření. Pro vybíjecí proces jsem vzhledem k předešlým odstavcům a technickým specifikacím jednotlivých článků zvolil rychlost vybíjení 0,5 C. S rostoucí teplotou velikost kapacity, kterou je možno vybit, stoupá - vzhledem k poklesu vnitřního odporu článku a snazšímu přenosu iontů. Naopak s klesající teplotou kapacita, kterou je možno vybit, klesá. Teplota vybíjení musí proto být vždy stejná.

2.1.3 Teplota

Pro měření vzorků jsem vzhledem k teoretické přípravě zvolil teploty 5°C, 25°C a 45°C. Nejnižší teplota byla určena na 5°C proto, aby nedošlo vlivem drobných výkyvů teplot k nabíjení v mrazu a k poškození článků. Na požadovanou teplotu jsem měřený článek zahřál/zchladil, a následně jej při dané teplotě nabil. Po nabití jsem testované články zchladil, případně zahřál, na referenční pokojovou teplotu 25°C. Ta byla pro všechny články stejná, a až při ní jsem prováděl proces vybíjení. Kdyby zůstala teplota stejná jako při nabíjení, do naměřených hodnot by se mi promítl i vliv závislosti kapacity na teplotě vybíjení, popsany v předešlých odstavcích.

Vzhledem k fyzikálním vlastnostem kovů, z nichž jsou z velké části články složeny, jsem mohl prohlásit, že když nechám měřený článek v prostředí požadované teploty po dobu 30 minut, dosáhne ustáleného stavu.

2.1.4 Očekávané výsledky

Očekávané výsledky vycházejí z údajů v datasheetu[15] k elektrochemickému článku INR-20R od firmy Samsung.[15] V něm jsou uvedeny výsledky měření závislosti kapacity na teplotě nabíjení, pro něž byla zvolena stejná metodika, jako jsem zvolil já. Pro zmíněný článek byl zaznamenán pokles nabitě kapacity vůči kapacitě nabitě ve 25°C o 10% při nabíjení v 5°C a o 5% ve 45°C.[15]

2.2 Použité vzorky

Před začátkem měření jsem měl k dispozici několik typů vzorků od různých firem. Po zvážení časových možností, vyhodnocení rychlosti měření a prověření dostupných technologií článků jsem provedl optimalizaci na perspektivní technologie. Vybral jsem tedy 4 vzorky Li-ion technologie, u kterých jsem v rámci praktické části proměřil požadované závislosti. Technické parametry, které má smysl pro mé měření uvádět, společně s uvedením zkratky technologie každého článku, jsou uvedeny v tabulce č. 1. Q_n značí jmenovitou kapacitu, I jsou maximální proudy a U značí zleva jmenovité, maximální a konečné napětí.

Volba padla právě na tyto vzorky z toho důvodu, že jsem chtěl mít dva výkonové (nižší kapacita, vysoké vybíjecí proudy) a dva běžné vzorky, navíc s rozdílnými hodnotami kapacit. Od každého vzorku jsem měl k dispozici 3 kusy. Jednotlivé vzorky jsou pak v tabulkách s výsledky značeny EVE1, EVE2 a EVE3; NCR4, NCR5 a NCR6; ICR4, ICR5 a ICR6; VTC4, VTC5 a VTC6.

Tabulka 1: Seznam použitých vzorků s jejich technickými parametry

Označení	Název baterie	Technologie	Q_n	Vybíjecí I_{max}	Nabíjecí I_{max}	U_n	U_{max}	$U_{kon.}$
ICR	LG ICR18650B4	LCO	2600mAh	5A	2,5A	3,6V	4,2V	2,75V
NCR	Panasonic NCR18650B	NMC	3400mAh	6,5A	1,65A	3,6V	4,2V	2,5V
VTC	Sony US18650VTC3	LMO	1600mAh	30A	1,5A	3,7V	4,2V	2,5V
EVE	EVE LFP18650P	LFP	1130mAh	33A	1,13A	3,2V	3,7V	2V

2.3 Použité přístroje a přípravky

2.3.1 Akkumaster C5

K měření jsme zvolili sadu 4 zařízení Akkumaster C5 od firmy H-tronic. Manuál i s technickými parametry je volně dostupný na internetu. Přesnost tohoto přístroje je, jak mi bylo sděleno výrobcem, +/-1% z měřené hodnoty. Tato nabíječka umožňuje několik režimů nabíjení, vybíjení a diagnostiky akumulátorů s libovolně nastavitelnými parametry pro každý z procesů. Zároveň má i vnitřní paměť, na kterou ukládá data o změnách proudů, napětí, kapacit a případně i teplot v průběhu měření, které zaznamenává každých 100ms. To mi velmi usnadnilo práci. Vzhledem k povaze mého měření jsem zvolil manuální mód vybití, následného nabití a opětovného vybití, který při nastavení vybíjecího proudu, jmenovité kapacity článku a maximálního a konečného napětí, provede danou operaci a zaznamená pro mě důležité hodnoty kapacity, ale i teploty, proudů a časů nabíjení a vybíjení, které jsou potřebné pro případné dodatečné kontroly.

2.3.2 Nabíjecí adaptér

Abych mohl měřené články připojit k zařízení Akkumaster C5, bylo potřeba nejprve sestavit nabíjecí adaptér. S vědomím, že na něj nebudou kladeny veliké nároky jsem zvolil jako materiál desku z novoduru, která bez rizika degradace vydrží teploty v rozmezí

5°C-45°C. Z ní jsem v dílně vytvořil formu na vložení 4 článků a přes desku plošných spojů po stranách jsem vyvedl kabely zakončené banánky k snadnému připojení k měřicímu zařízení. Banánky, vodiče i kontakty jsem volil takové, aby zvládly požadované proudy a aby zároveň měly co nejmenší odpor a nezpůsobovaly příliš velké ztráty. Protože to není tématem této práce, odpor vodičů i s kontakty a ztráty v nich nebudu uvažovat. Nabíjecího adaptér i s přístrojem Akkumaster C5 je vyobrazen na obrázku č. 14.

2.3.3 Klimatická komora

K dosažení požadovaných teplot pro měření jsem využíval klimatickou laboratoř katedry technologie. K měření jsem zvolili sušárnu FED 720 WTB od firmy Binder s rozsahem teplot 5°C až 300°C. Tento rozsah, vzhledem k zvoleným teplotám měření, naprosto stačí.



Obrázek 14: Soustava nabíjecích stanic Akkumaster C5 s nabíjecím adaptérem a měřenými vzorky v popředí

2.4 Postup měření

2.4.1 Prvotní cyklování

Vzhledem k tomu, že články, na kterých probíhalo měření, byly zcela nové, bylo v první řadě nutné na nich provést prvotní cyklování. Povinností výrobce po výrobě článku je ho takzvaně „zformovat“. Formování spočívá v několikanásobném cyklování článku za předem definovaných podmínek, kterým se dosáhne „přípravy“ článku pro další použití. Provádí se z toho důvodu, aby se „rozhýbaly ionty“ a zaktivovaly všechny aktivní materiály.

Následně je článek odeslán k zákazníkovi. Dojde tedy k několikaměsíčnímu útlumu a článek je poté nutno znovu „probudit“.[4] V mém případě jsem provedl na každém článku 5 cyklů, při kterých jsem zaznamenával data. Hodnoty ustálených vybitých i nabitých kapacit jsem následně vzal jako referenční hodnoty nabíjení a vybíjení při 25°C pro další měření. V průběhu měření jsem u vzorků VTC zaznamenal podivné změny kapacity, a proto jsem na nich provedl další čtyři cykly pro její ustálení. Ukázalo se, že článek VTC5 nebyl zcela zformátován a jeho kapacita se ustálila právě až po aplikaci dalších cyklů. Až poté mohlo následovat měření kapacity v různých teplotních podmínkách. Prvotní cyklování jsem provedl pomocí předdefinovaného nastavení parametrů Li-ion, respektive Li-fe-po článků pro nabíjení/vybíjení (konečné i maximální napětí viz tabulka č. 2) v nabíjecí stanici Akkumaster C5. Při cyklování probíhalo nabíjení i vybíjení článků proudem o velikosti 0,5 C. V tabulce č. 2 je uveden souhrn nastavených parametrů použitých pro můj experiment. Vlivem zvýšení konečného napětí a vlivem odlišných vybíjecích a nabíjecích proudů, než pro které je garantována jmenovitá kapacita výrobcem (většinou udávána pro pokojové teploty, dané konečné napětí a rychlost nabíjení a vybíjení 0,2 C), dojde ke značnému úbytku „užité“ kapacity vůči kapacitě jmenovité (viz tabulka č. 1) na hodnotu, kterou uvádím v tabulce č. 2 ve sloupci „korigovaná kapacita“. hodnotu. Ta je určena jako průměr hodnot ustálených kapacit naměřených při prvotním cyklování za dodržení mnou nastavených parametrů, a je pro danou technologii pouze orientační (každý vzorek má pro měření vypočtenou svou „korigovanou kapacitu“, vůči které jsou hodnoty vztahovány). Hodnoty z prospektů od výrobce jsou pro mě tedy důležité pouze z hlediska hodnot, které je třeba nastavit v nabíjecí stanici, tedy C- Rate a velikosti vybíjecího a nabíjecího napětí.

Tabulka 2: Tabulka použitých vzorků s uvedenými technickými parametry zvolenými pro provedení experimentu

Označení	Konečné napětí	Maximální napětí	Korigovaná kapacita	Vybíjecí proud	Nabíjecí proud
ICR-B4	3V	4,1V	2144mAh	1300mA	1300mA
NCR-B	3V	4,1V	2579mAh	1700mA	1700mA
VTC3	3V	4,1V	1344mAh	800mA	800mA
EVE	2,6V	3,6V	999mAh	550mA	550mA

Samotné měření poté probíhalo s nastavením stejných parametrů jako při prvotním cyklování.

Vlivem tohoto neúplného využití kapacity článků došlo k jevu, patrnému v hodnotách získaných při každém měření. Jak je popsáno v [13], je při zúženém rozsahu nabíjecího a vybíjecího napětí oproti plnému rozsahu např. 2,5 V a 4,2 V pro článek NCR patrné, že se

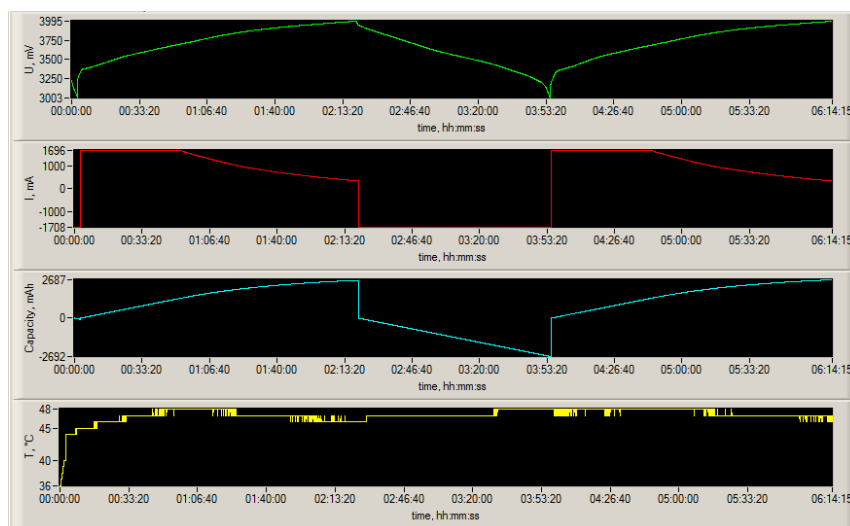
z článku podaří získat více kapacity, než se do ní nabilo. Účelem tohoto měření ovšem není porovnávat tyto hodnoty, ale pouze jednotlivé kapacity při nabití a vybití vůči referenčním hodnotám, a proto nemá tento jev žádný vliv na tento experiment. Podmínky jsou vhodnou volbou postupu měření, popsáním v předešlých odstavcích, srovnány.

2.4.2 Samotné měření

Hlavním cílem této práce bylo experimentálně ověřit závislost kapacity různých Li-ion článků na teplotě. Samotné měření této závislosti tedy sestávalo z nabití článků při určité teplotě a následného vybití při pokojové teplotě. Důvody, proč jsem se rozhodl provést měření takto, jsou uvedeny v předcházejících kapitolách této práce.

2.5 Naměřené a zpracované hodnoty

Vzhledem k velikému množství získaných dat není možné uvádět všechny naměřené hodnoty a jejich průběhy v závislosti na čase. Pro jednotlivá měření budou tedy uvedeny pouze hodnoty důležité pro zkoumání požadované závislosti a případně k nim bude uvedeno, jak byly získány. Typický průběh (odshora) napětí článku, kapacity, proudu a teploty, který byl výstupem každého měření společně s textovým dokumentem obsahujícím všechny hodnoty, je uveden na obrázku č. 15. Jedná se o průběhy při cyklování článku NCR4 ve 45°C.



Obrázek 15: Typický datový výstup z měřicího přístroje Akumaster C5

Hodnoty kapacit Q_{in} a Q_{out} byly odečteny z průběhů zaznamenaných měřicím přístrojem. Následně z nich byla stanovena změna ΔQ_{in} , respektive ΔQ_{out} , vůči hodnotám změřeným při nabíjení v pokojové teplotě podle vzorce:

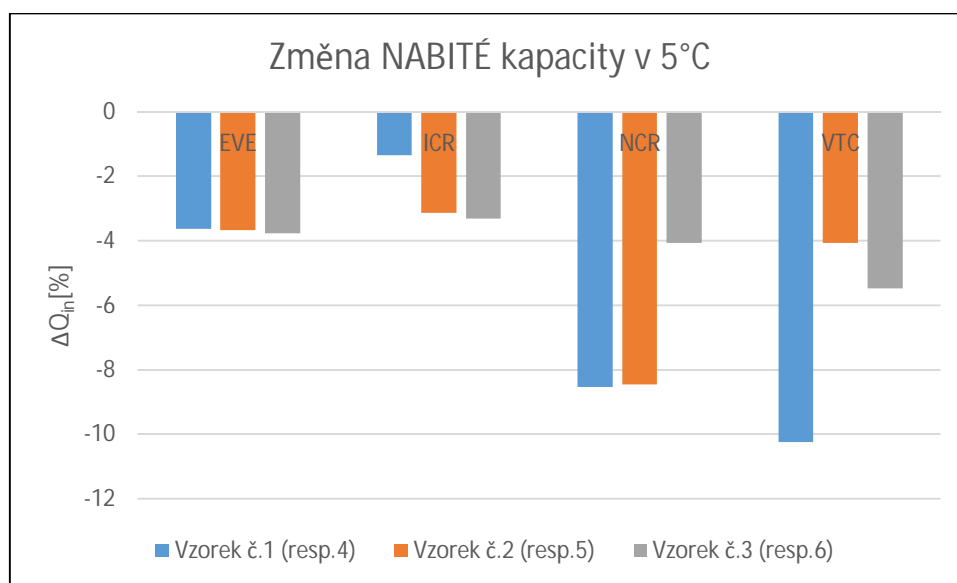
$$\Delta Q_{in} = \frac{Q_{in}}{Q_{in25^{\circ}C}} * 100 - 100 ; [\%] = \frac{[mAh]}{[mAh]} * 100 - 100$$

2.5.1 Nabíjení v 5°C

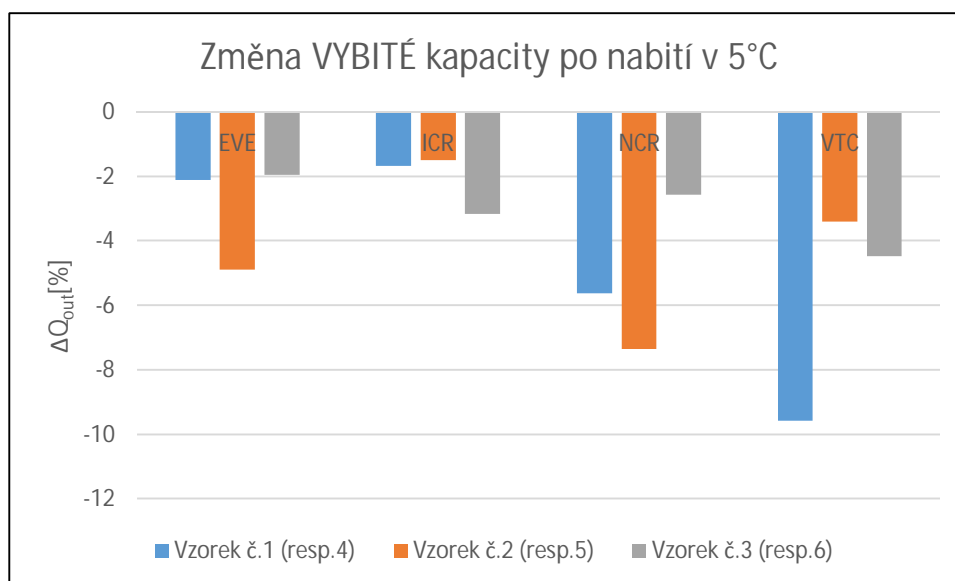
Naměřené hodnoty nabitých a vybitých kapacit (Q_{in} a Q_{out}) pro měření v 5°C i velikost jejich změn vůči referenčním hodnotám (ΔQ_{in} a ΔQ_{out}) jsou uvedeny v tabulce č. 3. Grafické vyjádření změny vybité a nabitě kapacity vůči kapacitě referenční je na obrázku č. 16.

Tabulka 3: Hodnoty naměřených kapacit a jejich změny oproti kapacitám referenčním pro nabíjení v 5°C

5°C	Q_{in} [mAh]	Q_{out} [mAh]	ΔQ_{in} [%]	ΔQ_{out} [%]
EVE1	963.0	980.0	-3.6	-2.1
ICR4	2129.0	2161.0	-1.3	-1.7
NCR4	2434.0	2446.0	-8.5	-5.6
VTC4	1228.0	1226.0	-10.2	-9.6
EVE2	962.0	957.0	-3.7	-4.9
ICR5	2114.0	2134.0	-3.1	-1.5
NCR5	2399.0	2411.0	-8.4	-7.4
VTC5	1257.0	1254.0	-4.1	-3.4
EVE3	955.0	972.0	-3.8	-1.9
ICR6	2002.0	2003.0	-3.3	-3.2
NCR6	2504.0	2535.0	-4.1	-2.6
VTC6	1286.0	1317.0	-5.6	-4.5



Obrázek 16: Grafické vyjádření změny nabitě kapacity jednotlivých článků vůči referenční kapacitě



Obrázek 17: Grafické vyjádření změny vybité kapacity jednotlivých článků vůči referenční kapacitě

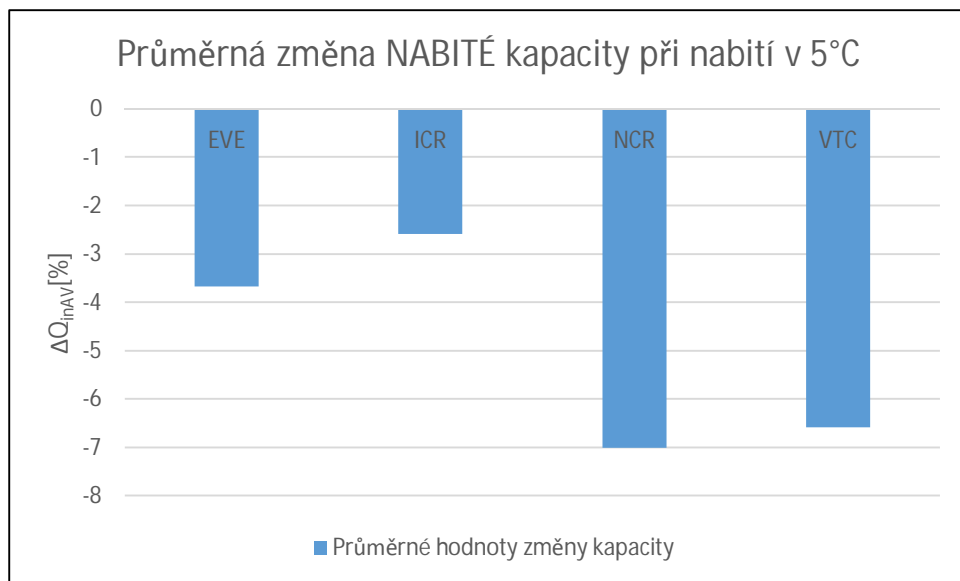
Ze zpracovaných hodnot je vidět, že jak u nabití, tak u vybité kapacity, jsem pro jednotlivé články každé technologie zaznamenal pokles podobné tendence, jen při porovnání nabití a vybití posunutý u některých článků vlivy již zmíněnými v částech 1.5.7 a 2.4.1. Sledovat a vyhodnocovat tyto rozdíly ale není úkolem této práce, a proto se jimi v dalších částech práce nebudu zabývat, a hodnoty vybité kapacity budou uvedeny pouze jako hodnoty orientační a hodnoty ověřující bezchybnost měření.

Rozdíly v hodnotách kapacit jednotlivých článků každé technologie jsou zcela přirozené a v celkovém vyhodnocení budou způsobovat jistou statistickou chybu, kterou ale vzhledem k počtu článků a k počtu měření není možno určit. V dalších částech je proto třeba na to brát ohled.

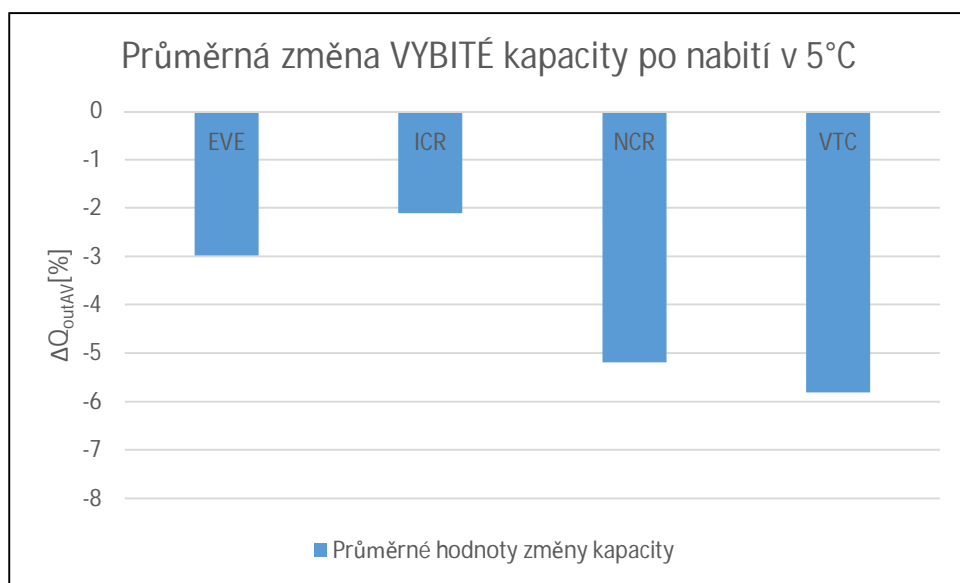
Pro celkové zhodnocení jednotlivých technologií je v následující tabulce č. 4 uveden aritmetický průměr změny nabití a vybité kapacity pro každou z nich. Graficky jsou hodnoty zobrazeny na obrázcích č. 18 a č. 19.

Tabulka 4: Průměrná změna nabití a vybité kapacity pro jednotlivé typy článků pro teplotu 5°C

5°C	$\Delta Q_{inAV}[\%]$	$\Delta Q_{outAV}[\%]$
EVE	-3.7	-3.0
ICR	-2.6	-2.1
NCR	-7.0	-5.2
VTC	-6.6	-5.8



Obrázek 18: Grafické vyjádření průměrné změny nabitě kapacity pro jednotlivé technologie při měření v 5°C



Obrázek 19: Grafické vyjádření průměrné změny vybité kapacity pro jednotlivé technologie při měření v 5°C

2.5.2 Nabíjení ve 25°C

Hodnoty kapacit získané při nabíjení a při vybití ve 25°C byly získány z hodnot prvotního cyklování. To bylo popsáno v části 2.4.1. Jelikož při cyklování nedošlo k výrazným změnám kapacit, mohl jsem ze získaných hodnot z tohoto cyklování vypočítat průměr a ten vzít jako referenční hodnotu kapacity (jako 100% kapacity) pro celé měření. Tyto průměrné hodnoty (Q_{in} a Q_{out}) pro jednotlivé články každé technologie jsou uvedeny v tabulce č. 5. Jejich grafické vyjádření nemá vzhledem k výše popsanému pro tuto práci smysl.

Tabulka 5: Průměrné hodnoty kapacit naměřených při nabíjení a vybíjení ve 25°C

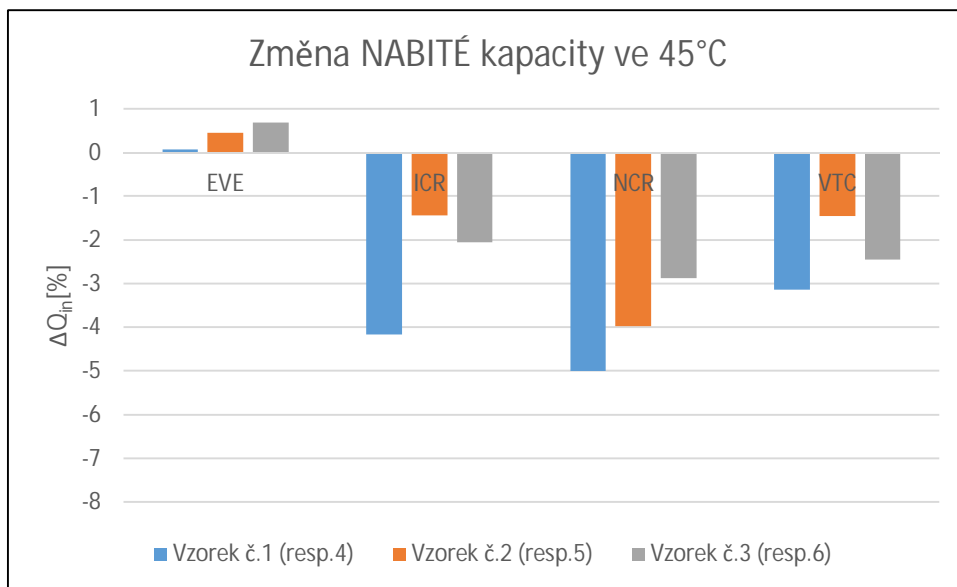
25°C	Q_{in}	Q_{out}
EVE1	999.2	1001.0
ICR4	2157.8	2197.5
NCR4	2660.8	2592.0
VTC4	1368.0	1355.7
EVE2	998.4	1006.3
ICR5	2182.4	2166.5
NCR5	2620.0	2602.3
VTC5	1310.0	1298.0
EVE3	992.2	991.3
ICR6	2070.4	2068.3
NCR6	2609.8	2601.8
VTC6	1360.3	1378.7

2.5.3 Nabíjení ve 45°C

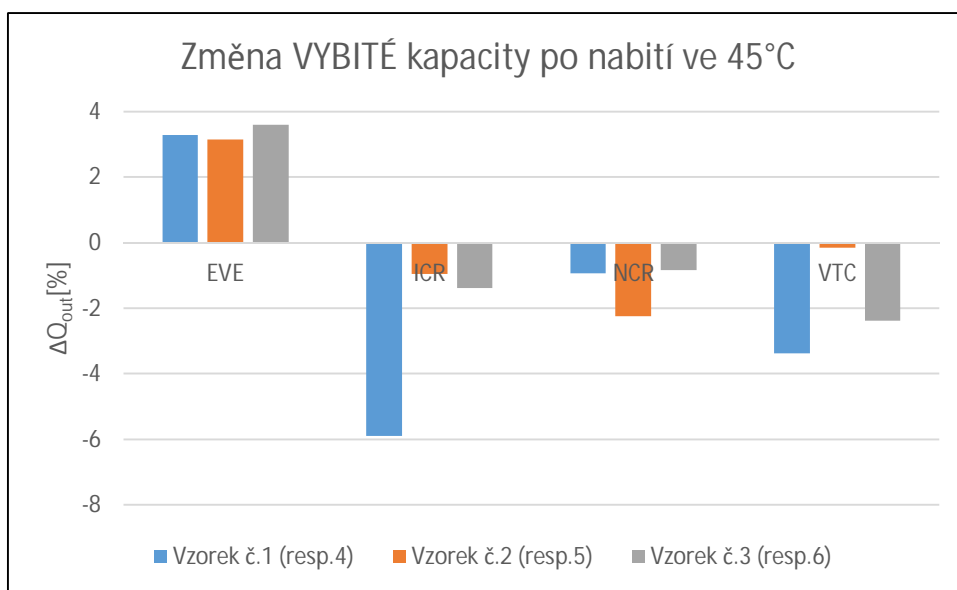
Při prvním měření ve 45°C došlo k vypadnutí článků z konektorů a k naměření nesmyslných výsledků. Při zkoumání důvodů jsem si náhodou všiml rozdílných časů nabíjení konstantním proudem. Po jejich vyhodnocení a po přečtení několika vědeckých článků, týkajících se elektrochemických zdrojů, jsem objevil možnost, jak ověřit výsledky z měření kapacit pomocí další metody, jejíž vyhodnocení bude uvedeno v následujících částech. Následně jsem provedl měření znovu a ukázalo se, že se jednalo právě pouze o problém s nabíječkou. Naměřené hodnoty kapacit (Q_{in} a Q_{out}) a míra jejich změny oproti kapacitám referenčním (ΔQ_{in} a ΔQ_{out}) jsou uvedeny v tabulce č. 6. Grafické znázornění je na obrázku č. 20 a č. 21.

Tabulka 6: Hodnoty naměřených kapacit a jejich změny oproti kapacitám referenčním pro nabíjení ve 45°C

45°C	Q_{in} [mAh]	Q_{out} [mAh]	ΔQ_{in} [%]	ΔQ_{out} [%]
EVE1	1000.0	1034.0	0.1	3.3
ICR4	2068.0	2068.0	-4.2	-5.9
NCR4	2528.0	2568.0	-5.0	-0.9
VTC4	1325.0	1310.0	-3.1	-3.4
EVE2	1003.0	1038.0	0.5	3.2
ICR5	2151.0	2146.0	-1.4	-1.0
NCR5	2516.0	2544.0	-4.0	-2.2
VTC5	1291.0	1296.0	-1.5	-0.2
EVE3	999.0	1027.0	0.7	3.6
ICR6	2028.0	2040.0	-2.1	-1.4
NCR6	2467.0	2523.0	-2.9	-0.8
VTC6	1327.0	1346.0	-2.4	-2.4



Obrázek 20: Grafické vyjádření změny nabitě kapacity jednotlivých článků vůči referenčním kapacitám

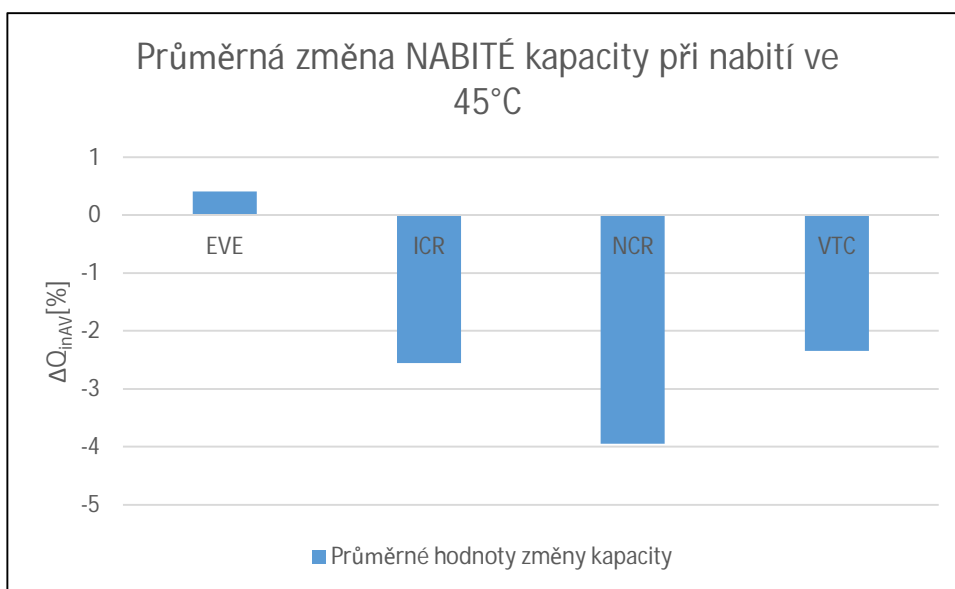


Obrázek 21: Grafické vyjádření změny vybité kapacity jednotlivých článků vůči referenčním kapacitám

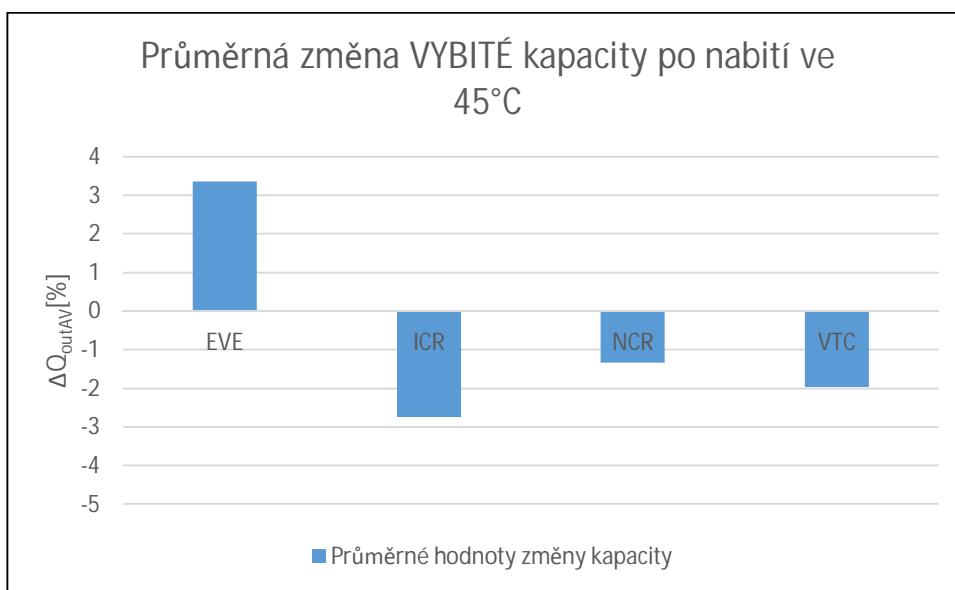
Pro celkové zhodnocení jednotlivých technologií je v následující tabulce č. 7 uveden aritmetický průměr změny nabitě a vybitě kapacity pro každou z nich. Graficky jsou hodnoty vyjádřeny na obrázcích č. 22 a č. 23.

Tabulka 7: Průměrná změna nabitě a vybité kapacity pro jednotlivé typy článků pro teplotu 45°C

45°C	$\Delta Q_{inAV}[\%]$	$\Delta Q_{outAV}[\%]$
EVE	0.4	3.4
ICR	-2.6	-2.7
NCR	-3.9	-1.3
VTC	-2.3	-2.0



Obrázek 22: Grafické vyjádření průměrné změny nabitě kapacity pro jednotlivé technologie při měření ve 45°C



Obrázek 23: Grafické vyjádření průměrné změny vybité kapacity pro jednotlivé technologie při měření ve 45°C

2.5.4 Celkové porovnání jednotlivých technologií z hlediska změn nabitých kapacit

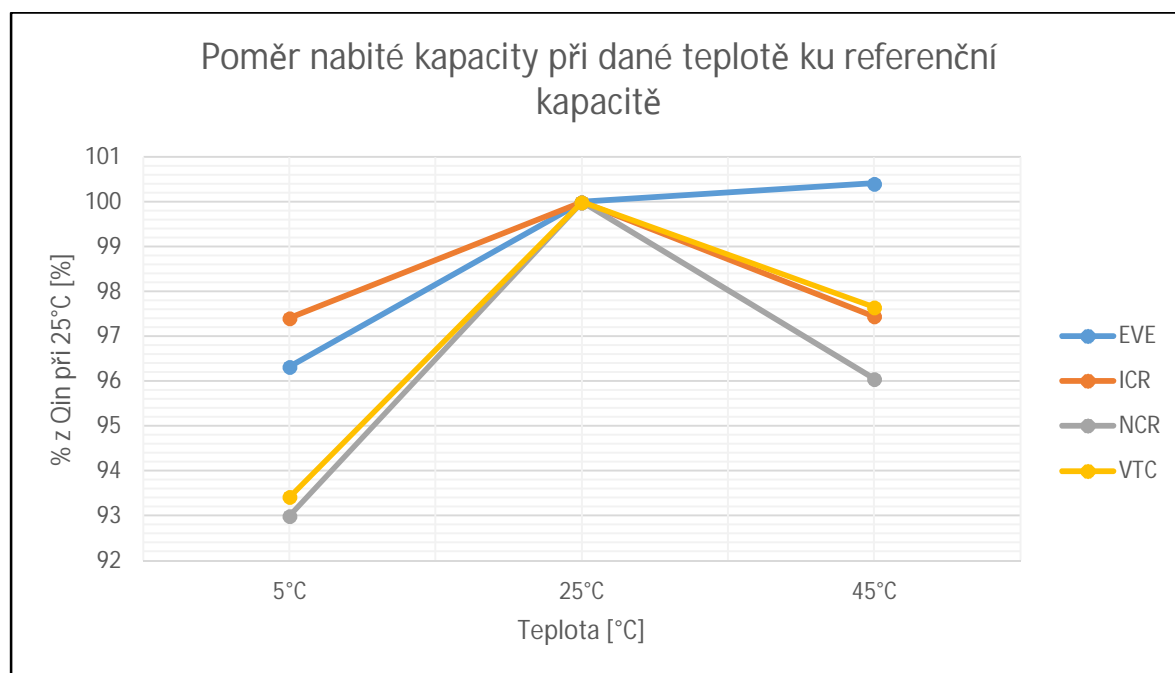
V tabulce č. 8 jsou uvedeny hodnoty $\%Q_{in5^{\circ}C}$ a $\%Q_{in45^{\circ}C}$. Jsou to nabité kapacity naměřené při měření v daných teplotách, vyjádřené jako procentuální část kapacity referenční. Byly vypočteny pomocí následujícího vzorce:

$$\%Q_{in} = \frac{Q_{in}}{Q_{in25^{\circ}C}} * 100 ; [\%] = \frac{[mAh]}{[mAh]} * 100$$

Tabulka 8: Vyjádření průměrné nabitě kapacity jednotlivých technologií při daných teplotách jako procentuální část kapacity referenční

	$\%Q_{in5^{\circ}C}[\%]$	$\%Q_{in45^{\circ}C}[\%]$
EVE	96.3	100.4
ICR	97.4	97.5
NCR	93.0	96.1
VTC	93.4	97.7

Tyto hodnoty jsou graficky zpracovány na obrázku č. 24, vyjadřujícím celkový výsledek experimentu měření kapacit při nabíjení v různých teplotách.



Obrázek 24: Celkové porovnání jednotlivých technologií z hlediska poměru nabitě kapacity při dané teplotě ku referenční kapacitě

2.5.4 Vyhodnocení podílu doby nabíjení konstantním proudem na celkovém čase nabíjení

Jak již bylo zmíněno, impulsem pro toto měření byla chyba během měření článků při nabíjení ve 45°C. Pro vyhodnocení tohoto experimentu nebylo potřeba měřit nová data, ale stačilo vyhodnotit z jiného pohledu data stávající. V následujících částech budu opět uvádět pouze data potřebná pro toto měření, „vytěžená“ ze všech již dříve naměřených hodnot.

V tomto pokusu jsem porovnával podíl doby nabíjení konstantním proudem (dále CC nabíjení) vůči celkovému času nabíjení pro jednotlivé články a technologie v různých teplotách. Zpracované hodnoty pro jednotlivé teploty jsou v tabulkách č. 9, č. 10 a č. 11.

Tabulka 9: Hodnoty nabíjecích časů a podíl CC nabíjení pro jednotlivé články při měření v 5°C

5°C	$t_{cc}[\text{min}]$	$t_{\text{celk.}}[\text{min}]$	$t_{cc}/t_{\text{celk.}}[\%]$
EVE1	73.0	99.4	73.4
ICR4	56.0	137.4	40.8
NCR4	31.3	139.3	22.5
VTC4	76.8	122.8	62.6
EVE2	76.1	98.3	77.4
ICR5	57.9	135.8	42.7
NCR5	35.8	134.8	26.5
VTC5	76.8	121.4	63.2
EVE3	75.8	97.1	78.0
ICR6	29.8	138.5	42.1
NCR6	40.8	136.9	29.8
VTC6	77.2	121.0	63.8

Tabulka 10: Hodnoty nabíjecích časů a podíl CC nabíjení pro jednotlivé články při měření ve 25°C

25°C	$t_{cc}[\text{min}]$	$t_{\text{celk.}}[\text{min}]$	$t_{cc}/t_{\text{celk.}}[\%]$
EVE1	99.0	103.7	95.5
ICR4	74.7	128.0	58.3
NCR4	64.7	124.7	51.9
VTC4	88.7	117.7	75.4
EVE2	98.0	103.0	95.2
ICR5	74.7	130.0	57.4
NCR5	63.7	127.0	50.1
VTC5	85.3	112.1	76.1
EVE3	98.3	103.0	95.5
ICR6	70.0	126.7	55.3
NCR6	57.7	124.0	46.5
VTC6	89.3	116.8	76.5

Tabulka 11: Hodnoty nabíjecích časů a podíl CC nabíjení pro jednotlivé články při měření ve 45°C

45°C	t_{cc} [min]	$t_{celk.}$ [min]	$t_{cc}/t_{celk.}$ [%]
EVE1	99.3	101.8	97.6
ICR4	58.4	138.3	42.3
NCR4	42.6	135.2	31.5
VTC4	81.7	119.3	68.5
EVE2	99.7	102.4	97.3
ICR5	58.0	135.4	42.8
NCR5	45.8	131.9	34.7
VTC5	83.2	119.4	69.6
EVE3	99.4	101.7	97.8
ICR6	57.1	132.7	43.0
NCR6	40.9	131.9	31.0
VTC6	82.3	118.8	69.2

Z vypočtených podílů doby CC nabíjení je patrné, že se tyto hodnoty pro jednotlivé vzorky stejné technologie příliš neliší. Díky tomu jsem mohl vytvořit průměrnou hodnotu pro každou technologii (viz. tabulka č. 12).

Tabulka 12: Průměrné hodnoty podílu času CC nabíjení na celkovém času nabíjení

Δ podíl CC	5°C	25°C	45°C
EVE	76.3%	95.4%	97.6%
ICR	41.8%	57.0%	42.7%
NCR	26.6%	49.5%	32.4%
VTC	63.2%	76.0%	69.1%

Grafické zobrazení těchto hodnot je pro můj experiment nadbytečné. Lze však uvažovat podíl doby CC nabíjení při 25°C jako referenční hodnotu (100%) a poté z tabulky č. 12 vyjádřit změnu doby CC nabíjení při teplotách 5°C a 45°C (Δt_{cc5} a Δt_{cc45}) jako procentuální část této referenční hodnoty podle následujícího vzorce, kde t_{cc} je doba CC nabíjení při dané teplotě a $t_{cc25^\circ C}$ při teplotě 25°C:

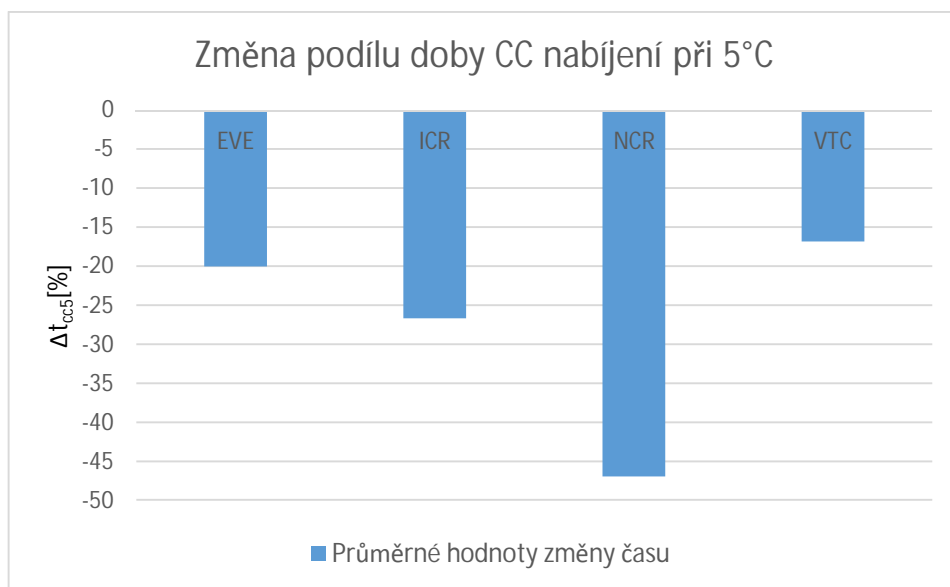
$$\Delta t_{cc} = \frac{t_{cc}}{t_{cc25^\circ C}} * 100 - 100 ; [\%] = \frac{[mAh]}{[mAh]} * 100 - 100$$

Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 13.

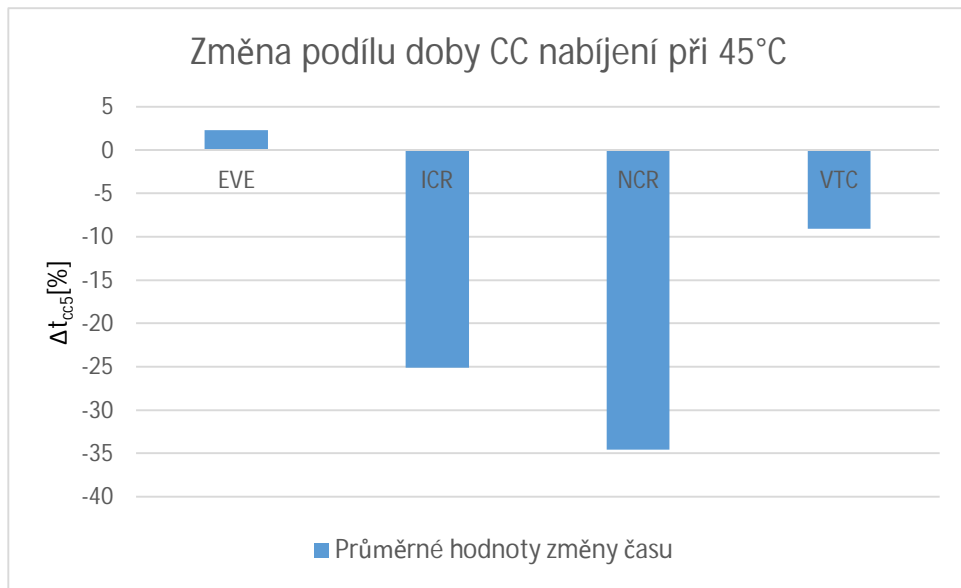
Tabulka 13: Vyjádření změny doby CC nabíjení při jednotlivých teplotách v procentech doby CC nabíjení při referenční teplotě

	$\Delta t_{cc5}[\%]$	$\Delta t_{cc45}[\%]$
EVE	-20.0	2.3
ICR	-26.6	-25.1
NCR	-47.0	-34.5
VTC	-16.8	-9.0

Samotné tyto hodnoty, stejně jako hodnoty z tabulky č. 12, jsou ještě nic neříkající, z grafického vyjádření na obrázcích č. 27 a č. 28 je však patrná vzájemná souvislost s výsledky v částech vyhodnocujících naměřené hodnoty kapacity (konkrétně s obrázky č. 18 a č. 22).



Obrázek 25: Grafické vyjádření změny doby CC nabíjení oproti referenční hodnotě pro jednotlivé technologie při měření v 5°C



Obrázek 26: Grafické vyjádření změny doby CC nabíjení oproti referenční hodnotě pro jednotlivé technologie při měření ve 45°C

Po hledání v odborné literatuře jsem objevil článek zabývající se touto problematikou. V něm jsem našel potvrzení mých domněnek a klíč k vyhodnocení výsledků. S nárůstem podílu času nabíjení konstantním napětím (dále jen CV) narůstá i tvorba lithiových vrstev a nabitá kapacita klesá.[14] Na základě toho tedy platí, že s poklesem podílu CC nabíjení klesá i nabitá kapacita. Výsledek už je poté patrný. Experiment splnil předpoklady. Pro všechny články byl podíl CC nabíjení při 5°C nižší, než při 25°C. Při nabíjení ve 45°C byl podíl CC nabíjení nižší pro všechny články vyjma článků technologie EVE. Při porovnání s předcházejícími odstavci je patrné, že stejné výsledky, dokonce s naprosto shodnou tendencí změn (patrnou při porovnání obrázků č. 25 s č. 18 a č. 26 s č. 22), byly získány měřením kapacity, a předpoklad závislosti nabitě kapacity na podílu CC nabíjení se tedy potvrdil pro všechny články vyjma technologie EVE. Pro využití této metody k určení číselné hodnoty změny kapacity s teplotou nabíjení by však bylo potřeba provést rozsáhlejší měření a u jednotlivých technologií určit koeficient přepočtu podílu doby CC nabíjení na procenta kapacity. To však je nad rámec této práce, a proto bude v závěru vyhodnoceno měření pouze z hlediska hodnot naměřených kapacit. Vyhodnocení podílu doby CC nabíjení lze tedy využít pouze k potvrzení správnosti naměřených výsledků kapacity.

2.5.4 Celkové porovnání jednotlivých technologií z hlediska podílu doby CC nabíjení

V tabulce č. 14 jsou shrnuty výsledky vyhodnocené z hlediska podílu doby CC nabíjení. První dvě hodnoty $\%t_{cc5^\circ C}$ a $\%t_{cc45^\circ C}$ vyjadřují dobu CC nabíjení při měření v dané

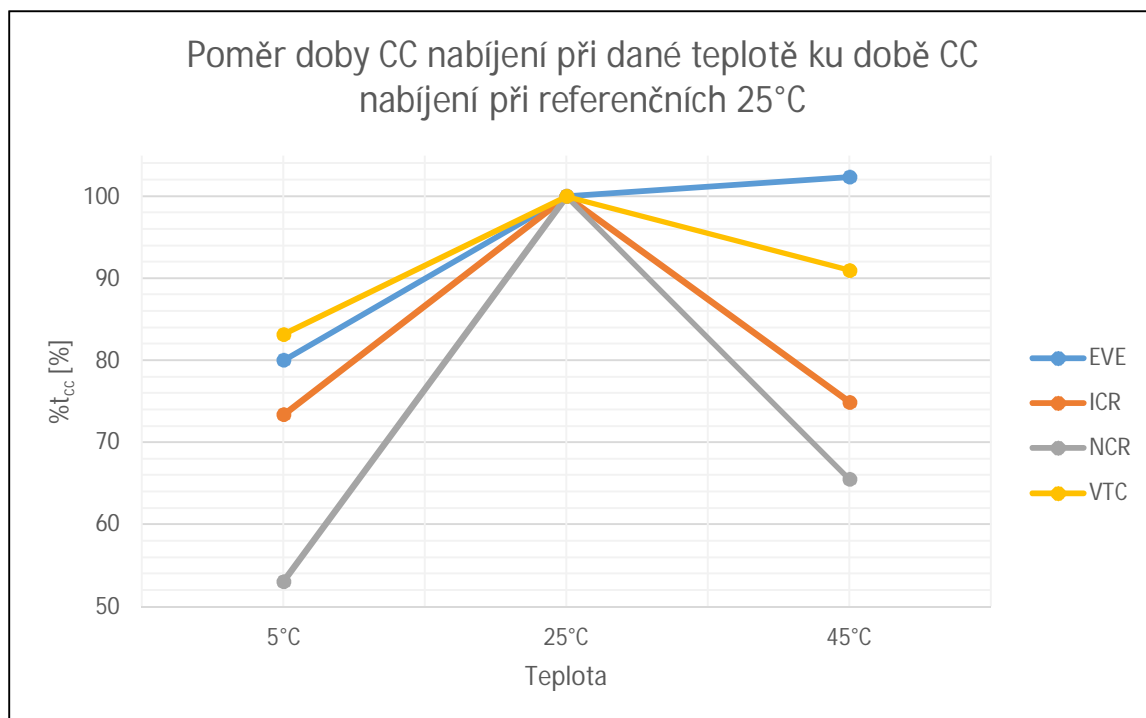
teplotě, vyjádřenou jako procentuální část doby CC nabíjení při teplotě referenční. Byly vypočteny pomocí následujícího vzorce:

$$\%t_{CC} = \frac{t_{CC}}{t_{CC25^{\circ}C}} * 100 ; [\%] = \frac{[min]}{[min]} * 100$$

Tabulka 14: Vyjádření doby CC nabíjení jednotlivých technologií v daných teplotách jako procentuální část doby referenční

	% t _{cc5°C} [%]	% t _{cc45°C} [%]
EVE	80.0	102.3
ICR	73.4	74.9
NCR	53.1	65.5
VTC	83.2	91.0

Hodnoty % t_{cc45°C} a % t_{cc5°C} jsou graficky zpracovány na obrázku č. 29, vyjadřujícím celkový výsledek experimentu měření nabitých kapacit v různých teplotách z hlediska podílu doby CC nabíjení. Z obrázku je opět patrná souvislost podílu doby CC nabíjení s nabitou kapacitou (konkrétně s obrázkem č. 24).



Obrázek 27: Celkové porovnání jednotlivých technologií z hlediska poměru doby CC nabíjení při dané teplotě ku referenční době CC nabíjení

2.6 Závěr

Cílem této práce bylo provést rešerši týkající se nabíjení elektrochemických zdrojů, a následně získané poznatky vhodně aplikovat na experimentu měření závislosti kapacity na teplotě nabíjení.

V teoretické části práce byly ve stručnosti představeny tři základní technologie akumulátorů: olověné, niklové a Li-ion. Kromě jejich základních parametrů a principů jejich funkce byl přiblížen zejména proces nabíjení a vlivy ovlivňující kapacitu akumulátorů. Vznikl tak základní přehled v problematice, nutný pro praktickou část práce.

V praktické části práce bylo úkolem vhodně aplikovat teoretické závěry na provedení experimentu. V první části jsem se nejprve seznámil s použitými vzorky. Z počátečních 8 technologií jsem z již popsaných důvodů provedl optimalizaci na 4 technologie lišící se kapacitami i chemickým složením elektrod a elektrolytu. Následně jsem se seznámil s měřícím přístrojem Akkumaster C5 a vytvořil jsem k němu nabíjecí adaptér, potřebný pro usnadnění průběhu měření. Na základě dat získaných z technických specifikací jednotlivých vzorků a měřícího přístroje a na základě závěrů z teoretické části práce jsem stanovil podmínky pro měření hledané závislosti. Před začátkem samotného měření bylo potřeba provést další důležitou věc, která je nedílnou součástí měření akumulátorů: naplánování seancí pro měření. To bylo vzhledem k délce jednotlivých měření okolo šesti hodin zásadní pro splnění časového plánu.

Měření začalo prvotním cyklováním článků, popsaným v části 2.4.1 této práce. Při prvotním cyklování byly nastaveny parametry pro všechna budoucí měření. Po kontrole výsledků z tohoto cyklování jsem odhalil velké výkyvy hodnot kapacity u jednoho článku VTC, kvůli čemuž jsem musel aplikovat další 4 cykly pro její ustálení. Ustálené hodnoty kapacit jednotlivých článků byly poté vzaty jako hodnoty referenční.

Následovalo samotné měření požadovaných závislostí, popsané v části 2.4.2 této práce. Vzhledem k cíli měření, tedy porovnání velikosti nabitě kapacity při různých teplotách, jsem z naměřených dat zpracovával pouze hodnoty nabitě a vybitě kapacity, přičemž vybitá kapacita byla zaznamenávána pouze pro kontrolu měření (nabitá i vybitá kapacita spolu musejí korelovat). Také jsem díky tomu mohl zvolit podmínky měření (viz. část 2.4.1 této práce) více podobné praktické aplikaci akumulátorů. V reálných aplikacích, ať se jedná o elektromobily nebo OZE, nedochází k vybíjení článků na nulovou kapacitu ani k nabíjení na 100%, což je zde respektováno právě posunem hodnoty konečného vybíjecího napětí na

hodnotu 3 V (respektive 2,6 V pro články EVE) a maximálního nabíjecího napětí na hodnotu 4,1 V (respektive 3,6 V pro články EVE).

Vzhledem k malému počtu tří vzorků od každé technologie nebylo možno určovat statistickou chybu měření a výsledné hodnoty pro jednotlivé technologie jsou udávány pouze jako průměr hodnot pro vzorky jednotlivých technologií.

Při měření v 5°C se pro všechny vzorky potvrdily teoretické předpoklady. Největší pokles kapacity o velikosti 7% vůči referenční kapacitě při 25°C byl zaznamenán u článků NCR. Naopak nejmenší pokles o velikosti téměř 2,6% vykázaly články ICR.

Při měření ve 45°C se vyskytly problémy s připojením nabíjecího adaptéru a proto bylo toto měření opakováno. Při opakovaném měření vyšla nejlépe technologie EVE, jejíž kapacita se navzdory předpokladům zvětšila o více než 0,4%. Vzhledem k přesnosti měření přístroje by se mohlo zdát, že jde o chybu měření. Při porovnání vybité kapacity je však tato kapacita výrazně (bezmála 3,4%) nad 100% referenční kapacity a proto lze předpokládat, že nabitá kapacita je při teplotě 45°C u článků EVE opravdu větší, než při nabíjení ve 25°C. To ostatně potvrzuje i část 2.5.4. a 2.5.5 této práce. Tento „zisk“ kapacity je ovšem, vzhledem k části 1.5.8, doprovázen snížením životnosti. Naopak nejhůře vyšla opět technologie NCR s poklesem kapacity o téměř 4% vůči kapacitě referenční.

Pro všechny články vyjma článků EVE se tedy potvrdily teoretické předpoklady. Velikost nabitě kapacity se s teplotami do extrémních teplot v obou směrech snižuje, výrazněji pak při nabíjení v chladném prostředí.

Na základě zkoumání problémů při měření ve 45°C se mi nad rámec práce podařilo najít další způsob určení této teplotní závislosti Li-ion článků. Ten spočívá ve vyhodnocení podílu doby nabíjení konstantním proudem na celkové době nabíjení a je popsán v části 2.5.4 a 2.5.5. V odborné literatuře jsem našel zmínku o tom, jak změny podílu CC nabíjení vyhodnotit a podařilo se mi na základě tohoto vyhodnocení dalším způsobem potvrdit správnost výsledků získaných měřením kapacity.

Z výsledků v části 2.5 této práce lze vyvodit závěry použitelné pro praktické aplikace. Na základě těchto výsledků lze určit, která technologie je vhodná pro použití v různých teplotách. Vzhledem k tomu, že teploty, v nichž byl prováděn experiment, leží na hranicích operačních teplot Li-ion akumulátorů, lze získané změny kapacity považovat za maximální, a tedy dostačující pro zhodnocení praktického využití. Čistě z hlediska velikosti nabitě kapacity se jako nejlepší technologie pro aplikaci ve vysokých teplotách jeví být technologie EVE. Naopak pro aplikaci v chladném prostředí je vhodným kandidátem technologie článků

ICR. Pro reálný návrh bateriových systémů by však znalost mnou změřených závislostí nestačila, protože neznám dlouhodobý vliv daných teplot při nabíjení na jednotlivé články. To by mohlo být tématem mých dalších prací.

Kromě možnosti praktického využití závěrů měření lze posoudit i aktuální aplikace jednotlivých technologií. Překvapivým výsledkem je to, že nejméně teplotně stabilními se ukázaly být články NCR, které jsou ze sady vzorků nejdražší a používají se například v automobilech firmy Tesla. Naopak nejlevnější technologie, články EVE, vyšla z hlediska změny kapacity jako jedna z nejlepších.

Příprava experimentu a jeho provádění bylo pro mě velkým přínosem. Nutno říci, že toto měření bylo nejprve založeno na nápadu měřit „zajímavou“ závislost, a až v průběhu zpracovávání teoretické části k němu přibyl i jakýsi pevný základ v podobě nalezení identického měření v manuálech od firmy Samsung. Žádná jiná podobná měření se mi nalézt nepodařilo a všechny naměřené výsledky jsem musel složitě kontrolovat a dohledávat k nim různé ovlivňující faktory a spojitosti v odborné literatuře, zabývající se mnohdy i velmi rozdílnou problematikou. I přes častou nejistotu a strach, že měření nebude vycházet, jsem ovšem za tuto zkušenost vděčný, protože jsem se naučil efektivně pracovat s vědeckými články a další odbornou literaturou, s kterou jsem do začátku práce na tomto projektu téměř nepřišel do styku. Navíc mi dělá radost, že se mi podařilo ověřit a potvrdit zajímavou korelaci této teplotní závislosti s podílem doby CC nabíjení, o které jsem před jejím objevením nikde nenašel zmínku. Postupné získávání a vyhodnocování dat, z kterých se pomalu klubou výsledky, mne velmi bavilo a společně s faktem, že v problematice Li-ion akumulátorů je z velké části ještě co objevovat, mě to bude motivovat k dalšímu zájmu o tuto oblast technického bádání.

3 Seznam použité literatury

- [1] LINDEN, David a REEDY, B., Thomas. *Handbook of batteries*. 3rd edition.: The McGraw Hill Companies, inc., 2002. 1454 s. ISBN 0-07-1359-78-8.
- [2] CETL, Tomáš. *Aplikace elektrochemických zdrojů*.: Praha: Vydavatelství ČVUT, 2004. 145 s. ISBN 80-01-02859-3.
- [3] BARAK, Monty. *Electrochemical power sources: primary and secondary batteries*. 4th edition.: Stevenage [Eng]: Peter Peregrinus, Ltd., 1980. 498 s. ISBN 09-060-4826-5.
- [4] Battery University. *Learn about batteries*.: Isidor Buchmann. 2017. [Online]. [Citace: 2017-1-5]. Dostupné z: <http://www.batteryuniversity.com/learn/>.
- [5] Elektrochemické zdroje proudu obecně. *Abeceda baterií a akumulátorů Battex*.: Battex spol. s.r.o. 2009-2017. [Online]. [Citace: 2017-7-3]. Dostupné z: <http://www.battex.info>.
- [6] Power Stream. *NiMH Battery Charging Basics*.: Lund Instrument Engineering, Inc. 2000-2017. [Online]. [Citace: 2017-12-3]. Dostupné z: <http://www.powerstream.com/NiMH.htm>.
- [7] MAKOVIČKA, J. *Záporná elektroda lithných sekundárních článků- doktorská práce*. Brno : Vedoucí doktorské práce: Doc. Ing. Marie Sedláčková CSc., 2008. FEKT VUT v Brně.
- [8] VYSTRČIL, Marek. *Zkoumání příčin předčasné ztráty kapacity v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla*. Brno : Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Bača PhD., 2010. FEKT VUT v Brně.
- [9] BaSyTec. *The influence of temperature on the operation of batteries and other electrochemical energy storage systems*.: René GroiB. 2016. [Online]. [Citace: 2017-26-4]. Dostupné z: http://www.basytec.de/Literatur/temperature/DE_2002.htm.
- [10] Solar and Electrical. *Lithium ion Batteries*.: Satheesh Kumar. 11.2.2016. [Online]. [Citace: 2017-26-4]. Dostupné z: <http://simplesolarinfo.blogspot.cz/>.
- [11] ITACA. *Part 1: How Lead-Acid Batteries Work*.: [Online]. [Citace: 2017-26-4]. Dostupné z: <http://www.itacanet.org/a-guide-to-lead-acid-batteries/part-1-how-lead-acid-batteries-work/>.
- [12] TAN, ShuangYuan a WANG, Lei. *Highly enhanced low temperature discharge capacity of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with lithium boron oxide glass modification*. Journal of Power Sources, volume 277, 2015. Strany 139-146.

- [13] S.S. ZHANG,S.,S. a XU, K. a JOW, T., R. *Charge and discharge characteristics of a commercial LiCoO₂-based 18650 Li-ion battery*. Journal of Power Sources, volume 160, 2006. Strany 1403-1409.
- [14] S.S. ZHANG,S.,S. a XU, K. a JOW, T., R. *Study of the charging process of a LiCoO₂-based Li-ion battery*. Journal of Power Sources, volume 160, 2006. Strany 1349-1354.
- [15] Specification of product. *Lithium-ion rechargeable cell for power tools, model name : INR18650-20R*. Version no. 2.: Samsung SDI Co. Ltd., 2011. [Online] [Citace: 2017-12-3] Dostupné z: <http://www.avacom.cz/Datasheety/Samsung/INR18650-20R.pdf>.
- [16] BUCHMANN, Isidor. *Batteries in a Portable World: A Handbook on Rechargeable Batteries for Non-Engineers*. 2nd edition.: Cadex Electronics, Inc. 2001. 292 s. ISBN 09-682-1182-8.
- [17] LOSENICKÝ Roman. *Nabíječ akumulátorů s mikrokontrolérem*. Brno: Vedoucí práce: doc. Ing. Jiří Šebesta, Ph.D., 2011. FEKT VUT v Brně.

4 Seznam obrázků

Obrázek 1: Vysvětlení principu funkce elektrochemických zdrojů: (a) Vybíjení; (b) Nabíjení [10]	15
Obrázek 2: Schematické zobrazení funkce primárního článku [5]	16
Obrázek 3: Schematické zobrazení funkce palivového článku [5]	16
Obrázek 4: Schematické zobrazení funkce sekundárního článku [5]	17
Obrázek 5: Popis chemických reakcí v akumulátoru při nabíjení (vlevo) a při vybíjení (vpravo) [11]	22
Obrázek 6: Průběh napětí článku a nabíjecího proudu v závislosti na čase [4]	23
Obrázek 7: Účinnost v průběhu nabíjení olovených akumulátorů [1]	24
Obrázek 8: Závislost napětí olovené baterie na vybité kapacitě pro různé teploty vybíjení [1]	25
Obrázek 9: Závislost teploty, napětí článku a tlaku v článku na úrovni nabití [4]	29
Obrázek 10: Změna kapacity a účinnosti nabíjení v závislosti na teplotě [4]	31
Obrázek 11: Nabíjecí proud, stupeň nabití a napětí článku v závislosti na čase nabíjení Li-ion článků [17]	36
Obrázek 12: Ztráta kapacity Li-ion článků v závislosti na úrovni cyklování při vyšších teplotách [4]	37
Obrázek 13: Závislost napětí Li-ion článku na vybité kapacitě pro různé teploty [9]	38
Obrázek 14: Soustava nabíjecích stanic Akkumaster C5 s nabíjecím adaptérem a měřenými vzorky v popředí	42
Obrázek 15: Typický datový výstup z měřicího přístroje Akkumaster C5	44
Obrázek 16: Grafické vyjádření změny nabitě kapacity jednotlivých článků vůči referenční kapacitě	45
Obrázek 17: Grafické vyjádření změny vybité kapacity jednotlivých článků vůči referenční kapacitě	46
Obrázek 18: Grafické vyjádření průměrné změny nabitě kapacity pro jednotlivé technologie při měření v 5°C	47
Obrázek 19: Grafické vyjádření průměrné změny vybité kapacity pro jednotlivé technologie při měření v 5°C	47
Obrázek 20: Grafické vyjádření změny nabitě kapacity jednotlivých článků vůči referenčním kapacitám	49
Obrázek 21: Grafické vyjádření změny vybité kapacity jednotlivých článků vůči referenčním kapacitám	49
Obrázek 22: Grafické vyjádření průměrné změny nabitě kapacity pro jednotlivé technologie při měření ve 45°C	50

Obrázek 23: Grafické vyjádření průměrné změny vybité kapacity pro jednotlivé technologie při měření ve 45°C	50
Obrázek 24: Celkové porovnání jednotlivých technologií z hlediska poměru nabitě kapacity při dané teplotě ku referenční kapacitě.....	51
Obrázek 25: Grafické vyjádření změny doby CC nabíjení oproti referenční hodnotě pro jednotlivé technologie při měření v 5°C	54
Obrázek 26: Grafické vyjádření změny doby CC nabíjení oproti referenční hodnotě pro jednotlivé technologie při měření ve 45°C.....	55
Obrázek 27: Celkové porovnání jednotlivých technologií z hlediska poměru doby CC nabíjení při dané teplotě ku referenční době CC nabíjení	56

5 Seznam tabulek

Tabulka 1: Seznam použitých vzorků s jejich technickými parametry.....	41
Tabulka 2: Tabulka použitých vzorků s uvedenými technickými parametry zvolenými pro provedení experimentu.....	43
Tabulka 3: Hodnoty naměřených kapacit a jejich změny oproti kapacitám referenčním pro nabíjení v 5°C.....	45
Tabulka 4: Průměrná změna nabitě a vybité kapacity pro jednotlivé typy článků pro teplotu 5°C.....	46
Tabulka 5: Průměrné hodnoty kapacit naměřených při nabíjení a vybíjení ve 25°C.....	48
Tabulka 6: Hodnoty naměřených kapacit a jejich změny oproti kapacitám referenčním pro nabíjení ve 45°C.....	48
Tabulka 7: Průměrná změna nabitě a vybité kapacity pro jednotlivé typy článků pro teplotu 45°C.....	50
Tabulka 8: Vyjádření průměrné nabitě kapacity jednotlivých technologií při daných teplotách jako procentuální část kapacity referenční.....	51
Tabulka 9: Hodnoty nabíjecích časů a podíl CC nabíjení pro jednotlivé články při měření v 5°C.....	52
Tabulka 10: Hodnoty nabíjecích časů a podíl CC nabíjení pro jednotlivé články při měření ve 25°C.....	52
Tabulka 11: Hodnoty nabíjecích časů a podíl CC nabíjení pro jednotlivé články při měření ve 45°C.....	53
Tabulka 12: Průměrné hodnoty podílu času CC nabíjení na celkovém času nabíjení.....	53
Tabulka 13: Vyjádření změny doby CC nabíjení při jednotlivých teplotách v procentech doby CC nabíjení při referenční teplotě.....	54
Tabulka 14: Vyjádření doby CC nabíjení jednotlivých technologií v daných teplotách jako procentuální část doby referenční.....	56