

Herstellung und Charakterisierung eines Blei-Säure-Akkumulators

(alt: EET 8, neu: BleiBatt)

1. Versuchsziel

Die Teilnehmer erarbeiten sich Wissen zur Speicherung elektrischer Energie in einem Blei-Säure-Akkumulator. Dabei lernen sie den Aufbau und die Grundlagen elektrochemischer Zellen und Reaktionen kennen, und machen sich mit typischen Kennlinien und Kenngrößen, sowie den fachspezifischen Begriffen vertraut.

2. Grundlagen

Die Speicherung von elektrischer Energie ist nach wie vor ein Grundproblem der elektrischen Energietechnik. Die Bereitstellung der Elektroenergie in den Industrieländern basiert hauptsächlich auf Wärme- und Kernkraftbasis. Kurzfristige Erhöhungen des Energiebedarfs werden vornehmlich durch die Zuschaltung von Gasturbinenkraftwerken oder Wasserkraftwerken ausgeglichen. Überproduktionen von Elektroenergie werden dagegen häufig als potentielle Energie in Pumpspeicherwerken gespeichert. Die Speicherung elektrischer Energie in Akkumulatoren und Primärelementen ist für die Gesamtbilanz der elektrischen Energiewirtschaft zurzeit nur von sehr geringer Bedeutung. Es besteht jedoch hohes Anwendungspotential vor allem bei der zunehmenden Dezentralisierung der Energieversorgung unter Nutzung der größtenteils diskontinuierlich anfallenden Elektroenergie aus regenerativen Energiequellen. Dennoch sind elektrochemische Energiespeicher bereits heute von kaum zu überschätzender technischer Bedeutung. Ihre derzeitige Allgegenwart in mobilen, netzunabhängigen Geräten beispielsweise in der Telekommunikation und Datenverarbeitung wird in Zukunft von noch größerer Wichtigkeit sein. Mit der wachsenden Bedeutung an elektrisch angetriebenen Fahrzeugen werden elektrochemischen Energiespeichern weitere wesentliche Rollen in Fortschritt und Entwicklung zukommen.

2.1. Galvanisches Element

Ein galvanisches Element ist ein System aus zwei Elektroden in einem Elektrolyten, das spontan (freiwillig) chemische in elektrische Energie umwandelt. Es stellt somit eine Gleichspannungsquelle dar, deren Zellspannung wesentlich von den Elektrodenpotentialen abhängt. Als Standardelektrodenpotential φ^0 einer Elektrode bezeichnet man die Spannung, die unter Standardbedingungen gegen die Standardwasserstoff-Elektrode gemessen wird. Das Standardelektrodenpotential φ^0 kann in der elektrochemischen Spannungsreihe geordnet werden. Hohe (positive) Elektrodenpotentiale kennzeichnen "edle" Metalle (allg. Stoffe), niedrige (negative) Potentiale entsprechend „unedle“ Metalle (allg. Stoffe). Werden zwei Halbzellen miteinander in Kontakt gebracht, fließen Elektronen stets vom unedleren Element zum edleren. An der edleren Elektrode wird also reduziert und an der unedleren

Elektrode oxidiert. Die Standardzellspannung U^0 ergibt sich dann aus der Differenz der Standardpotentiale der Elektrodenreaktionen:

$$U^0 = \Delta\varphi^0 = \varphi_{Reduktion}^0 - \varphi_{Oxidation}^0 \quad (1)$$

Praktisch liegen jedoch selten Standardbedingungen vor. Die gemessene Gleichgewichtszellspannung U_{eq} (Leerlaufspannung) hängt somit von Druck, Temperatur und Stoffkonzentration ab. Die bekannte Nernst-Gleichung gibt die Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtszellspannung U_{eq} einer unbelasteten Zelle wieder:

$$U_{eq} = \Delta\varphi_{eq} = \Delta\varphi^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad (2)$$

$\Delta\varphi_{eq}$...Potentialdifferenz der Elektroden unter Gleichgewichtsbedingungen; $\Delta\varphi^0$... Potentialdifferenz der Elektroden bei Standardbedingungen; R ...ideale Gaskonstante; T ...Temperatur in K; n_e ...Anzahl übertragener Elektronen; F ...Faraday-Konstante; a_i ...Aktivität (Konzentration) der Spezies i ; ν_i ...stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i (für Produkte positiv, negativ für Edukte)

Die Gleichgewichtszellspannung U_{eq} ist mit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ verknüpft und somit direkt ein Maß für die Triebkraft der Zellreaktion. Sie stellt somit die maximal nutzbare Spannung und gleichzeitig die Mindestspannung, die zum Aufzwingen der Umkehrreaktion (Laden) notwendig ist, dar.

$$\Delta_R G = -n_e F U_{eq} \quad (3)$$

Durchfließt die Zelle ein Strom, so ergeben sich infolge der kinetischen Vorgänge zusätzlich eine Polarisationspannung U_p und eine aus dem ohmschen Spannungsabfall resultierende Spannung U_Ω (siehe Abb. 1). Die Vorzeichen dieser Überspannungen richten sich nach dem Vorzeichen des Stroms. Je nach Nutzung der Zelle als Erzeuger oder Verbraucher (Entladestrom negativ, Ladestrom positiv) verringern oder erhöhen diese Beiträge die Klemmspannung U_K .

$$U_K = U_{eq} + U_p + U_\Omega \quad (4)$$

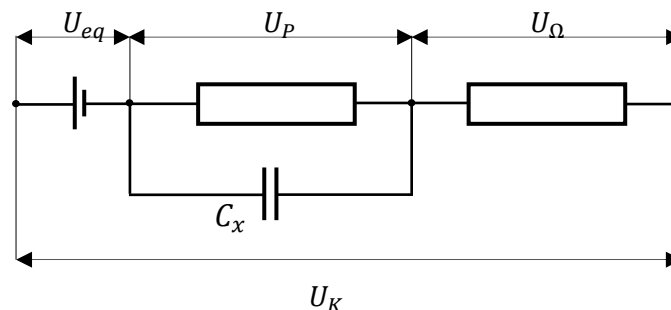


Abb. 1: Vereinfachtes Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle

Die über den Innenwiderstand der Zelle abfallende Verlustspannung U_Ω ist gemäß dem ohmschen Gesetz proportional zum Strom. Die Überspannung U_p findet ihren Ursprung in verschiedenen Prozessen und weist eine starke Nichtlinearität auf. Die resultierende Strom-Spannungskurve ist in Abb. 2 beispielhaft dargestellt.

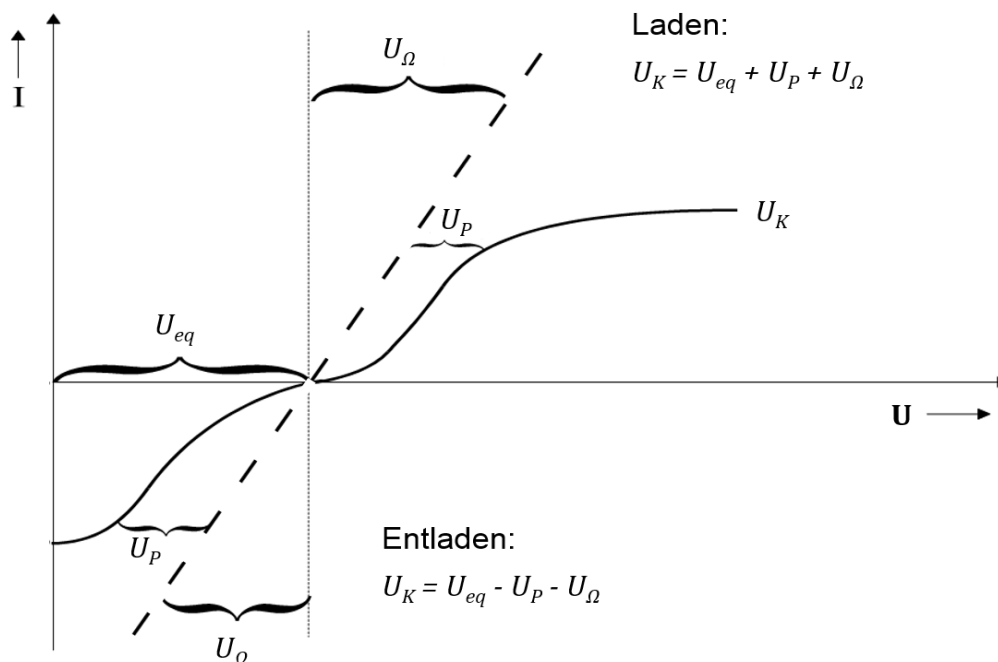


Abb. 2: Allgemeine Strom-Spannungs-Kennlinie einer elektrochemischen Zelle
 (Teiläste beschreiben jeweilig die Ladung bzw. Entladung)

Im Sinne einer effizienten Energiewandlung wird versucht die Anteile U_P und U_Ω niedrig zu halten. Der maximal mögliche Strom, den die Zelle abgeben kann, der Kurzschlußstrom, wird durch den Innenwiderstand der Zelle und die Elektrodenpolarisation begrenzt.

Für den Stoffumsatz an den Elektroden und damit letztendlich für die Speicherkapazität des Systems sind die Faraday'schen Gesetze von Bedeutung:

$$\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \frac{\Delta m_i}{M_i \nu_i} = \frac{Q}{n_e F} \quad (5)$$

Δn_i (Δm_i): umgesetzte Stoffmenge (Masse) von Spezies i ; ν_i : stöchiometrischer Koeffizient; M_i : Molare Masse; Q : geflossene Ladungsmenge; F : Faraday-Konstante

2.2. Primär- und Sekundärelemente

Jede Batterie stellt ein galvanisches Element oder eine Zusammenschaltung dieser dar. Galvanische Zellen, bei denen sich eine oder mehrere Reaktionen nicht umkehren lassen, nennt man Primärelemente oder Batterien. Wichtige Vertreter sind Alkali-Mangan-Zellen, Zink-Kohle-, Zink-Luft- und Lithium-Batterien wie z.B. Lithium-Thionylchlorid- oder Lithium-Mangandioxid-Batterien.

Können die bei der Stromlieferung ablaufenden Reaktionen durch nachträgliche Elektrolyse umgekehrt werden, handelt es sich um einen Akkumulator oder ein Sekundärelement. Zunehmend wird im allgemeinen Sprachgebrauch, vor allem im englischsprachigen Raum, dennoch der Begriff Batterie genutzt. Bekannte Sekundärelemente sind Blei-Säure-, Silber-Zink-, Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid- und Lithium-Ionen-Akkumulatoren.

Die vielfältigen Einsatzbereiche mit den sehr unterschiedlichen Anforderungen an Spannung, Leistung, Kapazität und Größe oder Gewicht spiegeln sich in der Vielzahl verschiedener Batterie- und Akkumulatortypen wider.

2.3. Kenngrößen und Terminologie

Kapazität: Die Aufgabe einer Batterie ist es, elektrische Energie als Vorrat bereitzustellen. Die wichtigste Kenngröße hierfür ist die Kapazität C , welche die in einer galvanischen Zelle gespeicherte elektrische Ladung bezeichnet. Die Kapazität einer Batterie wird in der Regel in Amperestunden (Ah), seltener in Amperesekunden (As) oder Coulomb ($C = As$) angegeben. Sie unterscheidet sich damit von der elektrischen Kapazität, die in Farad ($F = As/V$) angegeben wird. Die Nennkapazität stellt dabei die Ladungsmenge dar, die unter festgelegten Entladebedingungen entnommen werden kann, in der Regel ist dies die Entladung mit einer C-Rate von 1 C oder 0,2 C bei Raumtemperatur.

$$C = \int_0^t I(t) dt \quad (6)$$

Energieinhalt: Die in einer Batterie gespeicherte Energie E pro Masse oder pro Volumen wird als spezifische Energie bzw. Energiedichte angegeben. Eine Übersicht verschiedener Batteriesysteme ist in Abb. 3 zu finden.

$$E = \int_0^t U(t) \cdot I(t) dt \quad (7)$$

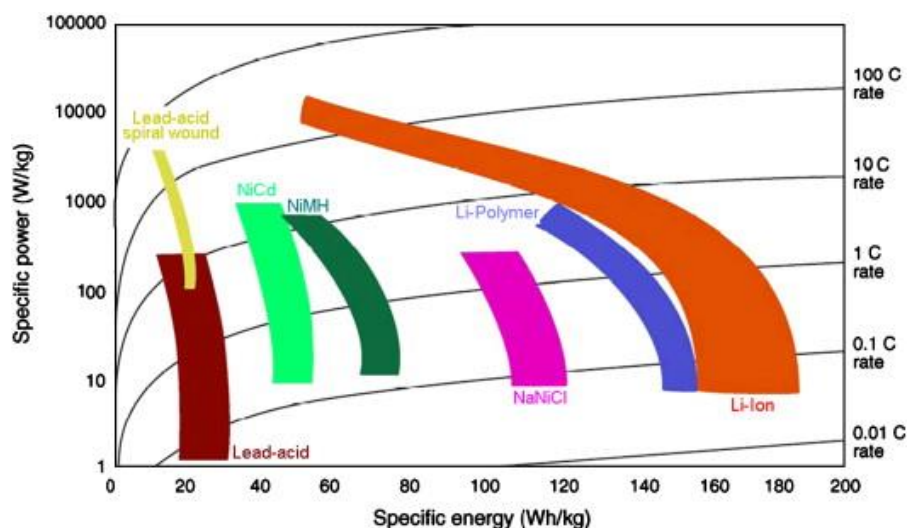


Abb. 3: Übersicht über den Energiegehalt und Leistung von Sekundärelementen [Ibrahim et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12 (2008) 1221–1250]

Leistung: Die Leistung einer Zelle ist die Menge an elektrischer Energie, die pro Zeiteinheit entnommen werden kann. Sie wird in der Regel in Watt (W) angegeben und ist das Produkt aus Entladestrom und Entladespannung. Daraus lässt sich die spezifische Leistung bzw. Leistungsdichte ableiten (Siehe Abb. 3).

Coulomb-Wirkungsgrad: Verhältnis von entnommener zu aufgewendeter Ladungsmenge. Bei Konstantstrommessung gilt:

$$\eta_{Ah} = \frac{I_{Entladen} \cdot t_{Entladen}}{I_{Laden} \cdot t_{Laden}} \cdot 100\% \quad (8)$$

Energie-Effizienz: Verhältnis von nutzbarer Elektroenergie zur beim Laden aufgewendeten Energie. Bei Konstantstrommessung gilt:

$$\eta_E = \frac{I_{Entladen} \cdot \int_0^t U_{Entladen}(t) dt}{I_{Laden} \cdot \int_0^t U_{Laden}(t) dt} \cdot 100\% \quad (9)$$

Anode und Kathode: Per Definition findet an der Kathode stets die Reduktion und an der Anode die Oxidation statt. Die Kathode befindet sich daher am Pluspol, die Anode entsprechend am Minuspol, wenn die Zelle entladen wird. Aufgrund der Umkehrbarkeit der Elektrodenreaktionen bei Sekundärelementen wechseln Kathode und Anode beim Laden und Entladen. Die Polarität der Elektroden bleibt in beiden Betriebsfällen immer gleich! Es ist deshalb besser, bei Sekundärelementen oder Akkumulatoren eindeutig von positiver oder negativer Elektrode zu sprechen.

C-Rate: Um die Leistung von Batterien unterschiedlicher Kapazität bewerten zu können, wird der Lade- bzw. Entladestrom auf die Nennkapazität bezogen und als C-Rate angegeben. Dabei bedeutet eine C-Rate von 1 C (häufig auch C/1) eine Stromstärke, die die Batterie innerhalb einer Stunde vollständig entlädt bzw. lädt. Beispiel: Soll eine 1000 mAh Batterie mit 0,5 C (C/2) entladen werden, so muss ein Konstantstrom von 500 mA angelegt werden. Die Batterie ist dann nach zwei Stunden entladen.

Lade- und Entladeschlussspannung (Cut-Off Voltage): Um schädliche Nebenreaktionen, die häufig die Lebensdauer einer Batterie drastisch verkürzen, zu verringern oder ganz zu vermeiden, ist die Batterie nur in einem bestimmten Spannungsbereich zu betreiben, welcher von den Schlussspannungen definiert wird.

Selbstentladung: Alle galvanischen Zellen unterliegen bei Lagerung einer Selbstentladung, die eine Verringerung der verfügbaren Kapazität zur Folge hat. Sie wird in % je Monat angegeben.

Zyklusstabilität: Eine Entlade-Lade-Sequenz wird als Zyklus bezeichnet. Die Anzahl der Zyklen drückt dabei aus, wie oft ein Akku entladen und geladen werden kann, bis seine Kapazität auf einen gewissen Wert (meist 80% der Ausgangskapazität) abgesunken ist.

2.4. Der Blei-Säure-Akkumulator

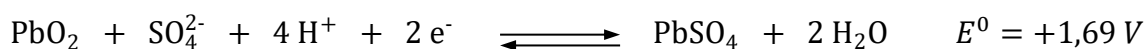
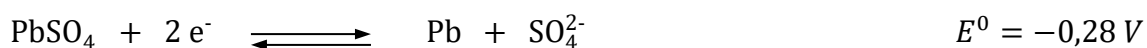
Historische Entwicklung

Im Jahr 1780 entdeckte der italienische Arzt und Anatom Luigi Galvani per Zufall, dass durch Berührungen mit Kupfer und Eisen Muskelkontraktionen in toten Fröschen hervorgerufen werden konnten. Er konnte diese Zusammenhänge jedoch noch nicht deuten, lieferte damit aber die Grundlagen für Alessandro Voltas Entwicklung der „Volta’schen Säule“, der (vermutlich) ersten galvanischen Zelle. Diese bestand aus abwechselnd geschichteten Kupfer- und Zinkplättchen, zwischen denen sich elektrolytgetränkte Pappstückchen als Separator befanden. Diese Batterie wurde vielfältig weiter erforscht und 1859 entwickelte der französische Elektrochemiker Gaston Planté einen Blei-Säure-Akkumulator, bestehend aus zwei spiralförmigen Bleiplatten, die durch Leinentuch voneinander getrennt wurden. Diese wurden in ein Glasgefäß mit verdünnter Schwefelsäure gestellt. Nach mehrmaligem Laden und Entladen (Formieren) baute dieser Akkumulator eine ansteigende Kapazität auf.

Aufbau und Funktion

Der Blei-Säure-Akkumulator ist einer der am häufigsten eingesetzten und bestuntersuchten chemischen Speicher für elektrische Energie. Es existieren unterschiedlichste Größen von einigen mAh bis kWh sowie wartungsfreie Ausführungen. Sie werden u.a. in großem Maße als Starterbatterien und Traktionsbatterien in Kraftfahrzeugen, aber auch als Pufferbatterien in Notstromsystemen und unterbrechungsfreien Stromversorgungen eingesetzt. Handelsübliche Bauformen bestehen meist aus dicht ineinander geschachtelten Elektrodenplatten, zwischen denen sich Separatoren (z.B. aus PVC) befinden, die eine direkte gegenseitige Berührung der Elektroden verhindern, sowie eine Füllung von 38-prozentiger Schwefelsäure als Elektrolyt.

Es laufen folgende Elektrodenreaktionen ab:



Entsprechend den Elektrodenreaktionen kann die Säuredichte mit dem Ladezustand korreliert werden. Beim Ladevorgang steigt die Säuredichte und bei der Entladung nimmt sie ab. Blei-Säure-Akkumulatoren zeichnen sich durch die kurzzeitige Entnehmbarkeit hoher Stromstärken, geringe Selbstentladung (3-4 %/Monat) und hohe Robustheit aus. Ihre Haltbarkeit beträgt etwa 5-10 Jahre mit rund 1000 Teilentlade- und Aufladezyklen. Die massenspezifische Energie ist jedoch vergleichsweise gering.

Heutige Blei-Säure-Akkus

Während traditionelle Blei-Säure-Akkumulatoren in offener Bauweise hergestellt wurden, sind heutige Bauformen für Automobile hermetisch geschlossen. Sie besitzen ein Ventil, um Überdruck in der Batterie abzubauen und werden deswegen als „valve-regulated lead-acid“-Batterien (VRLA) bezeichnet. Neben Innovationen in den Bereichen der Anoden- und Kathodenplatten (neue Legierungen, neue Gitterdesigns statt Vollkörper, uvm.) besteht eine maßgebliche Weiterentwicklung des Blei-Säure-Akkumulators in der Immobilisierung des

Elektrolyten. Dafür wurden zwei Ansätze entwickelt. Einerseits die so genannten Blei-Gel Akkus, bei denen über Zugabe von pyrogenem Siliziumdioxid, der Elektrolyt zu einem Gel vernetzt wird. Der zweite Ansatz zur Erreichung einer Immobilisierung des Elektrolyten besteht in der Verwendung eines „Absorptive Glass Microfiber“ Separators (AGM), also eines Glasfaservlieses, das mit dem Elektrolyten gesättigt ist und eine freie Bewegung des Elektrolyten und damit eine Elektrolytschichtung verhindert.

3. Versuchsdurchführung

Es ist zunächst der Blei-Säure-Akkumulator herzustellen und zu vermessen. Dazu dienen folgende Schritte:

- Bestimmung der Ausgangskonzentration der Schwefelsäure mit einem Aräometer
- Herstellung von 200 ml Elektrolyt mit einem Massenanteil von 38 % Schwefelsäure ($\rho = 1,28 \text{ g/cm}^3$) aus der Ausgangslösung (siehe Vorbereitungsaufgabe)
- Säubern der 3 Bleielektroden mit wasserfestem Schmirgelpapier
- Anschließen an den Batteriezyklierer
- Formierung und definiertes Laden/Entladen des Akkus
- Aufnahme mehrerer Lade- und Entladekennlinien des Blei-Säure-Akkus

Der hergestellte Blei-Säure-Akkumulator soll nach einem Formierungszyklus zur Ausbildung der Bleioxidschicht elektrochemisch durch Lade- und Entladeschritte charakterisiert werden. Um die Messwertaufnahme zu erleichtern, wird für die Versuchsdurchführung ein kommerzielles Batterietestgerät verwendet. Die Kommunikation mit dem Testgerät erfolgt mittels eines Zyklierprotokolls, in dem der Ablauf und die Parameter der Zellcharakterisierung festgelegt werden. Ein Grundgerüst für ein Zyklierprotokoll, das einen solchen Ablauf vorgibt ist in Abb. 4 dargestellt. Ziel in diesem Versuchsabschnitts ist es die einzelnen Batterien bei verschiedenen Strömen (C-Raten) zu be- und entladen.

Level	Label	Command	Parameter	Termination	Action	Registration	Comment
1		Start					
2		Pause		t>10s		t=1s	
3		Charge	I= mA	U> V&t>1s		t=10s U=10mV	Charge CC with 1C
4		Discharge	I= mA	U< V&t>1s		t=10s U=10mV	Discharge CC with 1C
5		Pause		t>10s		t=1s	
6		Charge	I= mA	U> V&t>1s		t=10s U=10mV	Charge CC with C/10
7		Discharge	I= mA	U< V&t>1s		t=10s U=10mV	Discharge CC with C/10
8		Pause		t>10s		t=1s	
9		Stop					

Abb. 4: Grundgerüst eines Zyklrierprotokolls zur Ladung und Entladung von Sekundärbatterien bei unterschiedlichen C-Raten

Das Zyklrierprotokoll ist zeilenbasiert aufgebaut. In jeder Zeile wird eine Anweisung definiert. In der Spalte *Command* wird die Art der Aufgabe festgelegt, die das Programm durchführen soll (z.B.: Laden, Entladen, usw.). Die Spalte *Parameter* definiert die Zyklrierparameter (Strom, Spannung, u.ä.) und in der Spalte *Termination* wird das Abbruchkriterium festgelegt, bei dem das Programm die aktuelle Aufgabe abbricht und mit der Durchführung der nächsten Zeile beginnt. *Registration* legt die Intervalle für die Messwertaufzeichnung fest. Das in Abb. 4 dargestellte Protokoll dient dazu jeweils einen Be- und einen Entladezyklus bei einer C-Rate von 1 und 1/10 durchzuführen. Die einzelnen Abschnitte sind durch kurze Pausen (I=0) voneinander getrennt.

Nach Beendigung der Zyklrierung des Blei-Säure-Akkumulators ist dieser abzubauen. Die Bleielektroden sind aus dem Elektrolyten zu nehmen, zu spülen und zu trocknen. Der Elektrolyt ist in einen bereitstehenden Sammelbehälter zu geben.

4. Auswertung der Versuche

Beschreiben Sie kurz die durchgeführten Versuche.

Sämtliche aufgenommenen Spannungs- und Zeitwerte sind graphisch in einem Spannungs-/Kapazitätsdiagramm darzustellen (y-Achse: Zellspannung, x-Achse: Kapazität). Diskutieren Sie die erhaltenen Kapazitäts- und Spannungswerte, sowie den Kurvenverlauf für die unterschiedlichen Zyklen. Was ist bei einzelnen Zyklen auffällig, wodurch erklären sich z.B. Kapazitätsänderungen?

Berechnen Sie aus Ihren Werten die spezifische Energie und spezifische Leistung, sowie den Coulomb-Wirkungsgrad für die einzelnen Zyklen. Diskutieren Sie die Ergebnisse. Wie könnte der Batterieaufbau verbessert werden, um Leistungsfähigkeit und Sicherheit zu steigern?

Fügen Sie die bearbeiteten Vorbereitungsfragen dem Protokoll bei.

5. Vorbereitungsaufgaben

Diese Aufgaben dienen zur Vorbereitung auf den Versuch und sollen entsprechend bearbeitet werden. Je Praktikumsgruppe ist dem Protokoll ein Exemplar mit den Antworten beizulegen.

1. Notieren Sie die Gefährdungsrisiken und Sicherheitshinweise (H- und P-Sätze) für den Umgang mit konzentrierter Schwefelsäure.
2. Finden Sie Literaturwerte für spezifische Energie, spezifische Leistung, sowie für den Coulomb-Wirkungsgrad von kommerziellen Blei-Säure-Akkumulatoren.
3. Beschreiben Sie typische Alterungsphänomene und Degradationsmechanismen von Blei-Säure-Akkumulatoren.
4. Ermitteln Sie den Lösungsweg (Formel) zur Berechnung, welches Volumen an Wasser und Schwefelsäure der Ausgangskonzentration c_A (wird im Versuch bestimmt, siehe Kapitel 8.1) erforderlich ist, um daraus 200 ml 38 Gew.-%ige H_2SO_4 ($\rho = 1,28 \text{ g/cm}^3$) herstellen zu können.
5. Blei-Säure-Akkus werden vorwiegend als Starterbatterien für Automobile eingesetzt. Bei ungenügendem Ladestand der Starterbatterie kann „Starthilfe“ gegeben werden. Wie funktioniert das? Welche Reihenfolge und Polung der anzulegenden Kabel sind zu beachten? Was kann bei falschem Vorgehen passieren?

6. Kontakt

Das Praktikum findet in der Maschinenhalle, Erdgeschoß, Labor 030 statt.

Der Eingang zur Maschinenhalle ist ggf. verschlossen. Rufen sie von dort bitte die Durchwahl **1555** an und Ihnen wird geöffnet. Praktikumsdurchführung und Protokollabgabe bei:

Dr.-Ing. Michael Stich Büro: Kirchhoffbau, Raum 1089 (EG) Tel: +49 3677 69 – 3148 Mail: michael.stich@tu-ilmenau.de
--

7. Literatur

1. Carl H. Hamann, Wolf Vielstich: Elektrochemie, Wiley, 2005. ISBN 3-527-31068-1
2. Robert A. Huggins: Energy storage, Springer, 2010. ISBN 978-1-4419-1023-3
3. Lucien F. Trueb, Paul Rüetschi: Batterien und Akkumulatoren, Springer, 1998. ISBN 978-354-06299-7-9
4. David Linden, Thomas B. Reddy: Handbook of Batteries, 3rd ed. McGraw Hill, 2002. ISBN 0-07-135978-8

5. R.M. Dell, D.A.J Rand: Understanding Batteries, RCS, 2001. ISBN 0-85404-605-4
6. Kurzes Interview zum richtigen Umgang mit Bleibatterien:
<http://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/artikel/128448/>

8. Anhang

8.1. Dichtetabelle von Schwefelsäure

Masseprozent H ₂ SO ₄	15 °C	20 °C	25°C	30 °C	40 °C
20	1,1424	1,1394	1,1365	1,1335	1,1275
22	1,1579	1,1548	1,1517	1,1486	1,1424
24	1,1736	1,1704	1,1672	1,1640	1,1576
26	1,1896	1,1862	1,1829	1,1796	1,1730
28	1,2057	1,2023	1,1989	1,1955	1,1887
30	1,2220	1,2185	1,2150	1,2115	1,2046
32	1,2385	1,2349	1,2314	1,2278	1,2207
34	1,2552	1,2515	1,2479	1,2443	1,2371
36	1,2720	1,2684	1,2647	1,2610	1,2538
38	1,2891	1,2855	1,2818	1,2780	1,2707
40	1,3065	1,3028	1,2991	1,2953	1,2880
42	1,3242	1,3205	1,3167	1,3129	1,3055
44	1,3423	1,3384	1,3346	1,3308	1,3234
46	1,3608	1,3569	1,3530	1,3492	1,3417
48	1,3797	1,3758	1,3719	1,3680	1,3604
50	1,3990	1,3951	1,3911	1,3872	1,3795