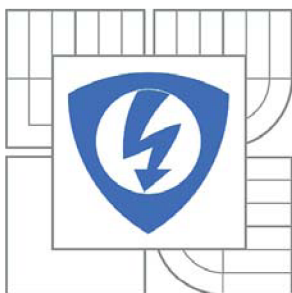


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

PŘÍČINY PŘEDČASNÉ ZTRÁTY KAPACITY OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ PRACUJÍCÍCH V PSOC REŽIMU HYBRIDNÍCH ELEKTRICKÝCH VOZIDEL

CAUSES OF PREMATURE CAPACITY LOSS OF LEAD-ACID ACCUMULATORS OPERATING IN
PSOC MODE IN HYBRID ELECTRIC VEHICLES

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. RADEK BILKO

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.

BRNO 2014

Abstrakt

Tato práce je završením celé etapy výzkumů a vyplývá ze stávající potřeby zvýšit efektivitu, výtěžnost a životnost olověných akumulátorů VRLA plánovaných pro použití do hybridních elektrických vozidel v režimu částečného nabití PSoC.

Při aplikaci režimu PSoC na olověný akumulátor dochází k ireverzibilní sulfataci záporných elektrod, a tím ke ztrátě jejich nabíjecí schopnosti. Tento jev, podle nejnovějšího trendu označovaný jako PCL3, nemá žádnou souvislost s dále uvedenými jevy PCL1, PCL2, projevujícím se na kladných elektrodách. Výsledkem této disertační práce je nalezení nových typů aditiv, určení jejich optimálního množství a rozměrů tak, aby inovované složení záporných aktivních hmot bylo schopno odolávat sulfataci záporné elektrody během provozu v režimu PSoC.

Součástí snahy o objasnění dějů probíhajících na záporné aktivní hmotě a způsobujících nevratnou sulfataci elektrod, je i sledování strukturálních změn elektrodové aktivní hmoty pomocí environmentálního rastrovacího elektronového mikroskopu, což pomohlo objasnit děje související se ztrátou kapacity v režimu PSoC.

Zvláštní pozornost byla při výzkumech věnována studiu vlastností kontaktních vrstev mezi kolektorem a aktivní hmotou elektrod a samotných aktivních hmot olověného akumulátoru v průběhu jeho exploatace. Byly získány nové informace o vlivu opakovaného cyklování (nabíjení, vybíjení) na kritické oblasti elektrod. Měření byla prováděna na speciálně připravených experimentálních elektrodách stejnosměrnou rozdílou metodou, což umožnilo získávat data *in situ*.

Klíčová slova:

Předčasná ztráta kapacity, PCL, kontaktní odpor, odpor aktivní hmoty, kladná elektroda, záporná elektroda, separátor, olověný akumulátor, VRLA

Abstract

This thesis is completion of whole stage of researches and it is a result of existing need of increase efficiency, utilization rate and service life of lead acid batteries VRLA planned for utilization in hybrid electric vehicles in mode of partial state-of-charge PSoC.

During the application of mode PSoC at lead acid battery occurs irreversible sulfation of negative electrodes and thus to loss their charging capability. This phenomenon, according to the latest trend called PCL3, isn't connected with subsequently referred effects PCL1, PCL2, show up on positive electrodes. Result of this thesis is finding a new types of additives, determine their optimum amount and size in such a way that innovated composition of negative active materials be able to resist sulfation of negative electrode during operation in mode PSoC.

Part of the effort to clarify actions ongoing on negative active material and causes non-returnable sulfation electrodes is also monitoring of structural changes electrode active material by using environmental scanning electron microscope, which helped to clarify processes related with loss of capacity in mode PSoC.

Special attention during reserches was focused on study of the properties contact layers between collector and electrodes active material and itself active materials lead-acid battery druring exploitation. There were gain new information about influence repeated cycling of (charging, discharging) the critical area of the electrodes. Measurements was carried out on specially prepared experimental electrodes DC Difference Method, this enabled obtain data *in situ*.

Keywords:

Premature loss of capacity, PCL, contact resistance, active mass resistance, positive electrode, negative electrode, separator, lead-acid battery, VRLA

Bibliografická citace

BILKO, R. *Příčiny předčasné ztráty kapacity olověných akumulátorů pracujících v PSoC režimu hybridních elektrických vozidel*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 91 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma „Příčiny předčasné ztráty kapacity olověných akumulátorů pracujících v PSoC režimu hybridních elektrických vozidel“ vypracoval samostatně pod vedením školitele disertační práce doc. Ing. Petra Bači, Ph.D. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně, dne 22.6. 2014.

.....
Ing. Radek Bilko

Poděkování

Děkuji vedoucímu dizertační práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za odborné konzultace dané problematiky. Dále děkuji ústavu elektrotechnologie za poskytnutí prostoru k realizaci experimentálních prací. V neposlední řadě bych rád poděkoval rodině za podporu a schovívavost během studia.

OBSAH

1.	ÚVOD.....	9
2.	Cíle práce.....	11
3.	Dosavadní vývoj.....	12
3.1	Historie elektrochemických zdrojů	12
3.2	Dělení akumulátorů podle principu.....	12
3.3	Vývoj technologií, které se v oblasti baterií chystají:	15
3.4	Hybridní elektrická vozidla.....	16
3.5	Typy hybridních elektrických vozidel dle elektrifikace.....	20
4.	Olověný akumulátor	22
4.1	Akumulátory se zaplavenými elektrodami.....	22
4.2	Akumulátor s regulačním ventilem (VRLA)	22
4.3	Separátory	24
4.4	Aktivní hmota.....	25
4.5	Teorie funkce nových příměsí do aktivní hmoty pro HRPSoC režim	26
4.6	Elektrody	28
4.7	Chemické reakce probíhající v olověném akumulátoru.....	29
4.8	Vnitřní odpor olověného akumulátoru a jeho složky	31
4.9	Pokrok v oblasti olověných akumulátorů VRLA.....	32
5.	Degradační mechanismy olověného akumulátoru	34
5.1	Problematika PCL	40
5.2	Mechanismus hromadění síranu olovnatého v záporných elektrodách v HRPSoC režimu	42
6.	Měřicí pracoviště	45
6.1	Automatizované měřicí pracoviště.....	45
6.2	Popis experimentálních článků	48
6.3	Cela s možností hermetizace s vyvozováním definovaného přtlaku	49
7.	Průběh experimentů.....	50
7.1	Určení optimální velikosti zrn grafitu a obsahu aditiva	50
7.1.1	Určení optimální velikosti zrn	50
7.1.2	Určení obsahu grafitu v záporné elektrodě.....	54
7.2	Vliv příměsí grafitu v NAM.....	59

7.2.1	Formace	59
7.2.2	ESEM pozorování	61
7.2.3	Kondicovací cyklování.....	62
7.2.4	Zrychlený PSoC režim	63
7.2.5	Nabíjecí část	63
7.2.6	Vybíjecí část	64
7.2.7	Kontaktní odpor a odpor aktivní hmoty	65
7.2.8	Aplikace vnějšího přitlaku.....	67
7.2.9	Srovnání PSoC běhů.....	68
7.3	Vliv aditiv grafitu, uhlíkové černi, TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , skelných vláken	70
7.3.1	Elektrody a články	70
7.3.2	Měření vodíkového přepětí.....	70
7.3.3	PSoC běhy článků v zaplaveném stavu	72
7.3.4	PSoC běhy článků v hermetizovaném stavu	75
7.3.5	Mikrostruktura záporných elektrod	79
7.3.6	Další charakteristiky	80
8.	Závěr.....	83
9.	Literatura	85
10.	Definice a zkratky	91

1. ÚVOD

V dnešní době je kladen velký důraz na zvětšování podílu alternativních zdrojů elektrické energie na trhu a s tím související snižování spotřeby fosilních paliv. Jako jeden z možných systémů pro akumulaci elektrické energie v těchto aplikacích se používá olověný akumulátor.

Automobilový průmysl patří mezi nejvíce se rozvíjející odvětví. Dochází v něm k prudkému rozvoji hybridních elektrických vozidel (HEV). Hybridní elektrická vozidla se ukazují ekonomicky výhodná a jsou možnou alternativní technologií pro blízkou budoucnost. V závislosti na okolnostech jízdy automobil využívá nejvýhodnější režim. Jelikož dochází k průběžnému dobíjení baterií během jízdy, mohou být baterie menší (a levnější) než u klasických elektromobilů. Chceme-li, aby akumulátory pro HEV byly schopny přijímat elektrický náboj i při poměrně vysokých rychlostech nabíjení (např. při rekuperačním brzdění), musí pracovat v režimu částečného nabití (Partial State of Charge, PSoC) při průměrném stavu nabití cca 50 %, kdy je přijímání náboje vysoce efektivní i při velkém nabíjecím proudu. Pro použití v hybridních elektrických vozidlech je počítáno s akumulátory VRLA (z anglického Valve Regulated Lead Acid), které neobsahují pohyblivý elektrolyt. Při aplikaci režimu PSoC na olověný akumulátor však dochází k novému nežádoucímu fenoménu, projevujícím se ztrátou nabíjecí schopnosti, která souvisí s ireverzibilní sulfatací záporných elektrod. Snahy o nápravu jsou směřovány k novému složení záporné aktivní hmoty, optimalizaci proudového kolektoru (rozmístění praporeců), optimalizaci poměrů kyslíkového cyklu a vlivu přítlaku. Hlavní důraz je kladen na hledání nových typů aditiv do záporné aktivní hmoty (rozdílných od běžně používaných expandérů), které jsou také hlavním tématem předkládané dizertační práce.

Na této problematice, kdy se snažíme optimalizovat vlastnosti záporné aktivní hmoty, pracuje v současné době několik pracovišť, která jsou začleněna pod mezinárodní organizaci ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium). Konsorcium sdružuje přes čtyřicet členů z řad organizací zabývajících se výzkumem a výrobou olověných akumulátorů. ALABC je největším týmem technologů a vědců na světě zabývajících se olověnými akumulátory. Mezinárodní organizace ALABC realizuje vědecko-výzkumný program, který je využíván jako tzv. "výzkumný zásobník", a tím pomáhá při aktivitách souvisejících s vývojem akumulátorů. Výsledky výzkumu jsou přístupné bez omezení a přináší užitek průmyslovému odvětví jako celku. Cílem ALABC je tedy vytvořit novou

generaci olověných akumulátorů. Od druhé poloviny 90-tých let se na výzkumných pracích ALABC podílí i naše pracoviště. Některá zjištění ALABCu i pracoviště elektrochemických zdrojů na VUT Brno tato práce používá a prohlubuje.

2. CÍLE PRÁCE

... zorientovat se v problematice režimu provozu olověných akumulátorů v hybridních elektrických vozidlech PSoC. Tento režim dlouhodobého provozu v částečném stavu nabití způsobuje předčasnou ztrátu kapacity olověných akumulátorů označovanou jako PCL3. Nastudovat nejnovější poznatky o této problematice, jež úzce souvisí s progresivní sulfatací záporné aktivní hmoty.

... zjistit vliv nových typů vodivých i nevodivých aditiv záporné aktivní hmoty. Navodit u těchto experimentálních hmot takové podmínky, aby došlo ke vzniku PCL-3 efektu, který je spojen s nedostatečným nabíjením záporné elektrody a byl identifikován nedávno jako hlavní příčina selhání VRLA baterií v režimu částečného nabití.

... ověřit hypotézu Nakamury a spol., že přidáním uhlíku do aktivní hmoty záporné elektrody se zvětší její vodivost a podpoří proudotvornou síť olověného skeletu záporné aktivní hmoty ve vysokém stavu vybití.

... stanovit optimální množství vytipovaných aditiv se slibnými výsledky. Najít vhodné složení aktivní hmoty, které bude schopné odolávat sulfataci záporné elektrody během provozu v režimu PSoC a především oddálit, nebo úplně zamezit vzniku síranu olovnatého ve vnějších vrstvách elektrody.

... pokusit se objasnit mechanismus sulfatace záporné elektrody spojované s PCL-3 efektem a princip pozitivního působení jednotlivých aditiv záporné aktivní hmoty. Cílem je porozumět složitému vícefaktorovému mechanismu progresivní sulfatace, kdy dochází k akumulaci síranu olovnatého blízko vnějšího povrchu záporného aktivního materiálu.

3. DOSAVADNÍ VÝVOJ

3.1 Historie elektrochemických zdrojů

Do konce 18. století byly jedinými praktickými zdroji elektrické energie elektroformní stroje, založené na elektrostatickém indukování nábojů a jejich akumulování. Přestože se pomocí těchto strojů dala získat vysoká napětí na obložených leydenských láhvích (desítky tisíc voltů) a realizovat jiskrové výboje, elektrické náboje v nich generované byly zanedbatelné (jen 10^{-6} až 10^{-4} C) [1].

Roku 1786 prokázal italský fyziolog **L. Galvani**, že přiložením dvou různých kovů k obnaženému nervu žáby, dochází ke svalovému stahu analogicky jako výbojem leydenské láhve. Tento jev připsal přítomnosti „živočišné elektřiny“. Správnou interpretaci tohoto jevu podal r. 1794 italský fyzik **A. Volta**, když dokázal, že příčinou „galvanického“ efektu je kontakt dvou různorodých kovů přes svalovou tkáň. Na základě toho Volta v březnu roku 1800 podal zprávu o aparátu, který vytváří „nevyčerpatelný náboj“. Tento aparát, známý nyní jako tzv. Voltův sloup, byl prvním vzorem elektrochemického zdroje proudu nebo „galvanické baterie“. Tento zdroj proudu měl diskové elektrody ze stříbra (nebo mědi) a zinku. Každý pár disků se ve sloupci střídá s disky z lepenky namočenými okyseleným roztokem. Později byly vytvořeny další dokonalejší varianty takových zdrojů. Objev prvního elektrochemického zdroje proudu i přes jeho nedokonalost otevřel novou éru v nauce o elektřině. Další objev přinesl geniální objev Francouze **Gastona Plantého** z roku 1859. Planté sestavil prakticky první použitelný olověný akumulátor. Skládal se ze dvou olověných desek, oddělených plátěným separátorem, které byly ponořeny do roztoku kyseliny sírové. Při nabíjení se na kladné elektrodě elektrochemickou reakcí vytvořila vrstvička PbO_2 , na záporné elektrodě olověná houba. Článek po vybití, kdy poskytl elektrický proud, bylo možné znovu nabít elektrickým proudem z vnějšku. Jednalo se tedy o článek sekundární - akumulátor. Jeho napětí bylo přibližně 2 V.

3.2 Dělení akumulátorů podle principu

Články primární

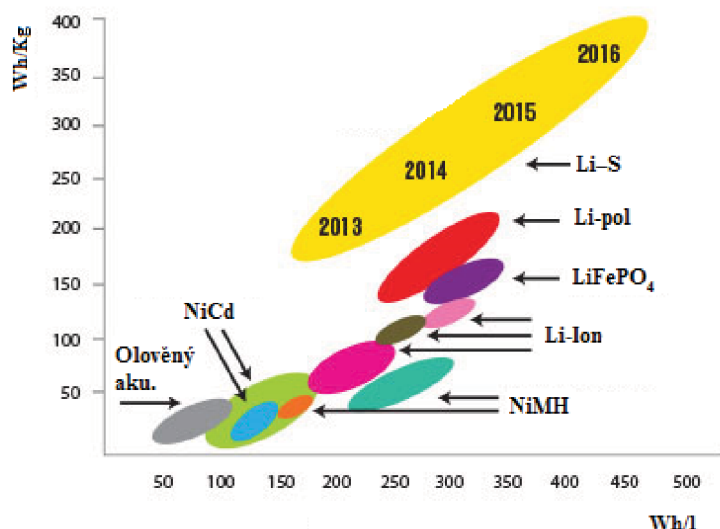
Články primární obsahují omezené množství aktivních materiálů účastnících se elektrodových reakcí. Po spotřebování těchto materiálů články ztrácejí svoji funkčnost. Produkty reakce nelze vnějším elektrickým proudem převést zpět v aktivní materiály.

Články sekundární

Sekundární chemické zdroje elektrické energie představují převážnou část chemických zdrojů elektrické energie. Většina těchto článků je schopna snést až stovky či tisíce nabití a vybití. Počet cyklů nabití-vybití je jedním z hlavních parametrů charakterizující daný akumulátor. Kvalitu akumulátoru ovlivňuje kromě jiného pasivace elektrod, samovybití elektrod, způsob provozování akumulátoru a další okolnosti.

Typ	Složení	Výhody	Nevýhody
NiCd	Kladné elektrody z oxid-hydroxidu niklitého - NiO(OH) Záporná elektroda je tvořena kadmíem - Cd. Elektrolyt je zásaditý; obvykle je to vodný roztok hydroxidu draselného (KOH)	Odolnost proti přebíjení a podvybití. Možnost nabíjet vyššími proudy. Skladovatelnost ve vybitém stavu. Dobrá funkce i za nízkých teplot Vysoká spolehlivost a životnost. Možnost velmi vysokých proudů. Schopnost velmi rychlého nabíjení Velký rozsah pracovních teplot.	Nižší napětí článků (1,2 V), zároveň velký rozdíl mezi nabíjecím napětím a konečným vybíjecím napětím. Při provozu dochází k znehodnocování elektrolytu (KOH) působením vzdušného CO ₂ za vzniku uhličitanu draselného, který snižuje kapacitu a zvyšuje vnitřní odpor článku. Menší měrná energie, Náhly pokles napětí na konci vybití. Obsah kadmia - škodlivý životnímu prostředí.
NiMH	Záporná elektroda je tvořena speciální kovovou slitinou, která s vodíkem vytváří směs hydridů. Tato slitina je většinou složena z niklu, kobaltu, manganu, případně hliníku a některých vzácných kovů – lanthanu, ceru, neodymu, praseodymu. Kladná elektroda je z oxid-hydroxidu niklitého – NiO(OH) a elektrolytem je vodný roztok hydroxidu draselného.	NiMH akumulátor má oproti starším NiCd akumulátorům až 2,5x větší kapacitu. Schopnost dodávat relativně vysoké proudy. Dlouhá životnost. Možnost rychlonabíjení bez většího poškození. Napětí 1,2 V v podstatě během vybití neklesá. Větší měrná energie než u Ni-Cd. Menší zátěž na životní prostředí.	Při nízkých teplotách (5°C a méně) se baterie začínají "blokovat" (zdá se, že nemají energii, ale při ohřátí se zase vrátí). Napětí je pouze 1,2 V, což může být pro některé elektronické přístroje nedostatečné. Nižší rozsah pracovních teplot. Větší samovybití. Vyšší vnitřní impedance. Vyšší cena oproti NiCd.
NiZn	Kladná elektroda je tvořena oxid-hydroxid niklitý NiO(OH) Záporná elektroda zinek Zn. Elektrolytem je vodný roztok hydroxidu draselného.	Zinek, používaný pro zápornou elektrodu, je mnohem levnější, snadno recyklovatelný. Kromě toho se oproti akumulátorům NiCd a NiMH vyznačují vysokou hustotou energie a výkonu (teoreticky 373 Wh/kg). Rychlé nabíjení. Šetrné k životnímu prostředí.	Nižší napětí (1,6V). Technologicky náročná výroba vícevrstvých separačních systémů. Z důvodu růstu dendritů na záporné elektrodě nízká životnost, konec života způsoben mezielektrodovým zkratem.
Li-Pol	Kladná elektroda je tvořena LiCoO ₂ nebo LiMn ₂ O ₄ . Zápornou elektrodu tvoří většinou vysoceporézní uhlík. Elektrolytem je aprotický vodivý polymer (polyethylenoxid).	Vysoké napětí - 3.6V / 3.7 V. Vysoká měrná energie než u NiCd, NiMH a nízká hmotnost. Nízké samovybití - okolo 8 % za měsíc. Nezávadné pro životní prostředí. Lepší indikace stavu kapacity akumulátoru.	Dlouhá doba nabíjení. Náchylnost na přebíjení a převelybití. Malý vybíjecí proud. Vysoká vnitřní impedance. Vysoká pořizovací cena.
Pb	Kladná elektroda je tvořena oxidem olova. Záporná elektroda je tvořena houbovým olovem. Elektrolytem je kyselina sírová.	Vyšší napětí na článek (2 V) Vhodné pro vysoko výkonové aplikace. Dlouhá životnost. Minimální samovybití. Cena.	Malá hustota energie na kilogram (30-40 Wh/kg). Velké rozměry. Menší počet dobíjecích cyklů v zaplaveném stavu. Při vybití olověného akumulátoru poklesne hustota kyseliny a může dojít k zamrznutí a poškození.

Tabulka 1: Srovnání nejčastěji používaných sekundárních článků



Obr. 1 Přehled technologií nabíjecích baterií – vztah objemu, hmotnosti a hustoty energie, žluté pole ukazuje výhled ve vývoji systému Li-S v nejbližších letech [2]

Spotřeba a prodej baterií ve vyspělých a rozvíjejících se zemích roste průměrným tempem 5 % za rok. Portable Rechargeable Battery Association (PRBA) a další zdroje uvádí následující tabulku výkonnosti jednotlivých druhů baterií [3] [4] [5] [6] [7]:

Typ článku	Nominální napětí [V]	Specifická energie [Wh/kg]	Samovybíjení, [%/měsíc]	g kovu/Wh
Olověný	2,0	30-50	4-10	Pb 20,0
NiCd	1,2	35-80	10-25	Ni 4-5, Cd 3-4
NiMH	1,2	50-120	20-30	Ni 4,0
Li-ion	3,6	100-250	5-10	Li 0,227, Co 1,36

Tabulka 2: Některá charakteristická data baterií

Z tabulky je zřejmé, že k uvolnění jedné Wh je z hlediska spotřeby těžkých kovů zapotřebí nejvíce surovin pro baterie olověné a nejméně pro baterie lithium iontové. Z tohoto pohledu je zřejmé, že energie dodaná Li-ion baterií je více „ekologická“ než energie z baterií ostatních. Je ovšem důležité mít na paměti, že „ekologičnost“ baterií nezávisí jen na této hodnotě, ale také na způsobu získávání primárních surovin pro jejich výrobu, životním cyklu a způsobu recyklace zejména v tom směru, který udává množství a složení vzniklých vedlejších produktů, které se musí skládkovat, nebo emisí uvolněných do ovzduší. Tento úhel pohledu dokumentuje pro NiCd následující tabulka [4].

Stupeň životního cyklu	g Cd emitovaného/kg	g Ni emitovaného/kg
Výroba surovin	1,2	2,25
Výroba baterií	0,4	0,5
Recyklace baterií	0,01	0,0125

Tabulka 3: Emise kadmia a niklu na kg NiCd baterií [4] [8]

3.3 Vývoj technologií, které se v oblasti baterií chystají:

Li-Baterie na bázi grafenu

Technologie funguje na principu tenkých grafenových plátek s tloušťkou jednoho atomu, velkého množství vrstev křemíku a miniaturních otvorů o velikosti 10 až 20 nm. Ty slouží pro zkrácení cesty lithiových iontů samotným materiálem. Vědci tvrdí, že tyto baterie budou mít desetkrát větší kapacitu a také desetkrát rychlejší nabíjení. Vše je však zatím ve fázi vývoje a musí se vyřešit spousta problémů, mezi které patří například ztráta kapacity baterie již po 150 cyklech. (*Na trhu do 3–5 let*) [9] [10].

Hybridní články Nexelion od Sony

Sony Nexelion jsou nové a vylepšené baterie typu Li-ion, které Sony vyvíjí již od roku 2005. Před rokem je začala nabízet, i když zatím v malém množství a jen u některých přístrojů. Vylepšená technologie umožňuje uchovat o trochu více energie, přibližně 723 Wh/l, respektive 226 Wh/kg (*Na trhu v letech 2015–2016*) [11].

Seeo

Vývoj vlastní technologie baterií Li-ion začal ve společnosti Seeo již před deseti lety. Díky tomu Seeo drží více než třicet různých patentů. Baterie používají pevný polymerový elektrolyt z nanostruktur, díky čemuž jsou stabilnější a bezpečnější než klasické baterie. Cílem je také dlouhá výdrž baterie a dostatečný počet nabíjecích cyklů – autoři věří, že dosáhnou rekordních pěti tisíc cyklů. Dle informací jsou články schopné uchovat až 250 Wh/kg. Vysoký počet nabíjecích cyklů je primárně žádoucí pro automobilový průmysl. (*Na trhu v roce 2015-2016*) [12] [13].

LMBC a tekuté kovy

LBMC baterie je složena pouze z tekutých komponent. V této baterii jsou aktivní součásti (katoda, anoda, elektrolyt) udržovány v kapalně formě za vysokých teplot. Elektrody jsou vytvořeny z tekutých kovů a jako elektrolyt je použita roztavená sůl. Pro udržování kovů v kapalném skupenství jsou zapotřebí vysoké teploty kolem 400 – 700 stupňů celsia. Vyznačuje se velmi dobrým poměrem velikosti, výsledné kapacity a celkové ceny. Technologie LMBC umožňuje využití ve velkých aplikacích, nikoli pro menší mobilní zařízení [14] [15].

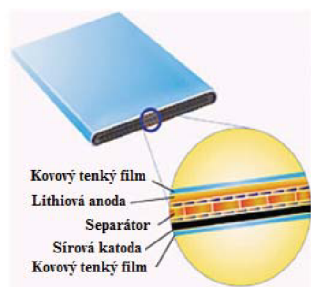
PolyPlus

Společnost PolyPlus, která byla založena před jedenácti lety, se snaží vyvíjet baterie kombinující lithium a mořskou vodu, případně i vodu z kohoutku. Zatímco standardní články Li-Ion zvládnou uchovat kolem 200 Wh/kg, PolyPlus plánuje hustotu 1 300 Wh/kg, dokonce až 1 500 Wh/kg.

Podobně jako některé ostatní společnosti je i PolyPlus zapojena v programu ARPA-E. V jeho rámci se výrobci snaží i o vývoj baterií Li-Air, jenž by mohly v budoucnu umožnit dojezd elektrických automobilů na podobné vzdálenosti jaké nabízejí současné spalovací motory [16] [17] [18] [19] [20].

Li-S

Společnost Oxis Energy Ltd. hodlá na trh uvést následníka Lithium-iontového akumulátoru. Jedná se o akumulátor typu Lithium-Síra. Anoda je tvořena z kovového lithia a katoda ze síry. Elektrochemickou reakcí vznikají polysulfidy lithia. Tento akumulátor překonává technologii Li-Ion a neobsahuje žádný kapalný elektrolyt. Tím se výrazně liší od designu elektroda-elektrolyt-elektroda, který se v elektrochemických člancích používá už skoro 200 let. Tyto baterie mají 3-5 krát vyšší teoretickou hustotu než současné lithiové baterie (předpokládaná teoretická hustota energie je okolo 2600 Wh/Kg) [21].



Obr. 2 Lithium-sírový akumulátor

3.4 Hybridní elektrická vozidla

Pro někoho může být velkým překvapením, že část automobilového trhu bude brzy nahrazena velkým počtem hybridních elektrických vozidel. První baterie na 36 V pro HEV se už sériově vyrábí od roku 2001 v Japonsku [7].

Hybridní vozidla jsou možnou alternativní technologií pro blízkou budoucnost. Zachovávají výhody benzínových (naftových) motorů a elektromobilů a zároveň potlačují jejich nevýhody.

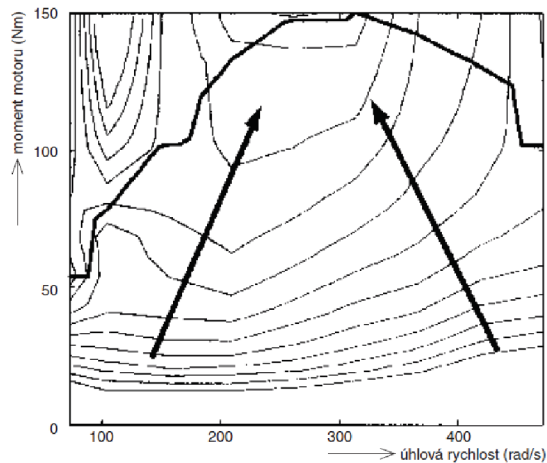
Hybridní vozidlo má 2 motory- spalovací a elektromotor. V závislosti na okolnostech jízdy (akcelerace, stav nabití) automobil využívá nejvýhodnější režim. Protože dochází k průběžnému dobíjení baterií v průběhu jízdy, baterie mohou být menší (a levnější) než u klasických elektromobilů.

Užitečnost hybridních automobilů je založena na tom, že jsou využívány dvě pohonné jednotky (spalovací motor a elektromotor), které jsou přepínány tak, aby pracovaly s co největší účinností. Spalovací motor pracuje s nejlepší účinností v okolí jmenovitých otáček a jmenovitého momentu. Je tedy výhodný pro dlouhé jízdy po dálnici, ale dosti nevýhodný při pojíždění ve městě nebo v dopravní zácpě (kongesci). V tom případě motor většinou běží naprázdno nebo s velmi malým výkonem a také s velmi malou účinností. V případě pojíždění v kongesci má výborné vlastnosti elektromotor, který nemá žádný běh naprázdno a může být efektivně regulován na velmi malý výkon. Brzdí-li se spalovacím motorem, veškerá kinetická energie se promění v teplo a je nenávratně ztracena. Elektromotor může při brzdění pracovat jako generátor a elektrickou energii ukládat do akumulátoru tedy rekuperovat.

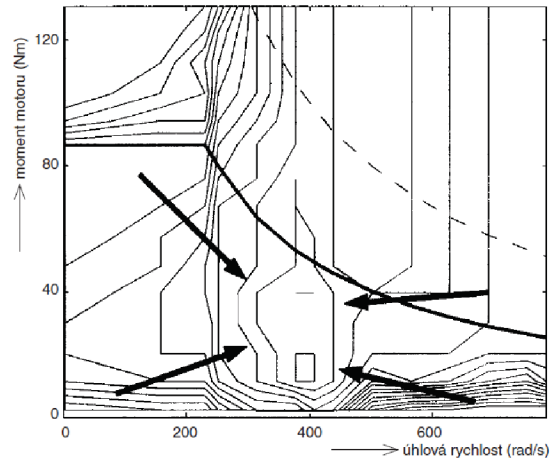
Účinnost spalovacích a elektrických motorů v závislosti na momentu a úhlové rychlosti je zachycena na Obr. 3 a Obr. 4. Jde o mapy účinnosti v souřadném systému moment versus úhlová rychlost. Mapa účinnosti je tvořena vrstevnicemi, které vzniknou jako spojnice bodů, při kterých motor pracuje se stejnou účinností. U spalovacího motoru lze vrstevnice kalibrovat okamžitou spotřebou paliva. V případě účinnosti tvoří mapa jakýsi kopec, jehož nejvyšší vrchol odpovídá maximální účinnosti. Na obrázcích je silná čára extrémála, po které by se měl pohybovat pracovní bod motoru a šipky směřují ke globálnímu extrému.

Podobnou mapu je možné sestavit i pro baterii jako závislost odebíraného či dodávaného výkonu na stavu nabití baterie pro jistou účinnost (Obr. 5). V případě spotřeby tvoří mapa „jámu“, jejíž nejnižší bod odpovídá nejmenší spotřebě. Nejmenší ztráty, a tedy největší účinnost, jsou v oblasti vyznačené elipsou při středním výkonu, např. přibližně 20 kW a stavu nabití zhruba 75 %. V této oblasti by měla být baterie ponejvíce provozována.

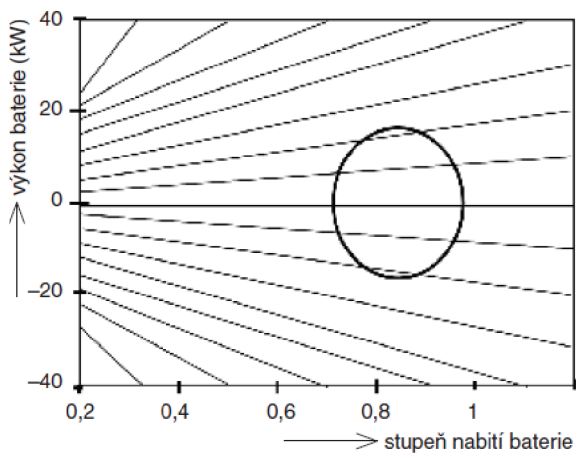
Strategie řízení hybridních automobilů spočívá v efektivním řízení toků energie mezi oběma typy pohonných jednotek a akumulátorem energie (baterií či superkondenzátorem) tak, aby výsledná účinnost byla co nejlepší, tedy aby byla spotřeba energie co nejnižší [22].



Obr. 3: Mapa účinnosti spalovacího motoru [22]



Obr. 4: Mapa činnosti elektromotoru [22]



Obr. 5: Mapa účinnosti baterie [22]

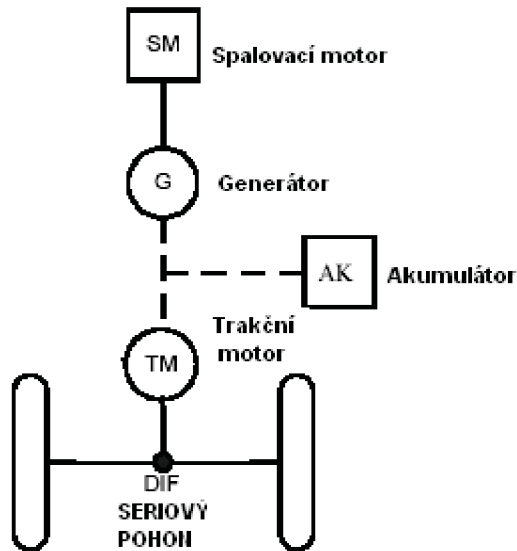
Klíčovou součástí elektromobilů a hybridních automobilů je a dlouho jistě bude baterie. Proto je nutné pečlivě řídit proces nabíjení a vybíjení tak, aby baterie dosahovala maximální životnosti. Akumulátory v HEV musí pracovat v režimu částečného nabití PSoC (Partial State Of Charge).

Hybridní vozidla se podle základního principu zapojení obou motorů dělí na :

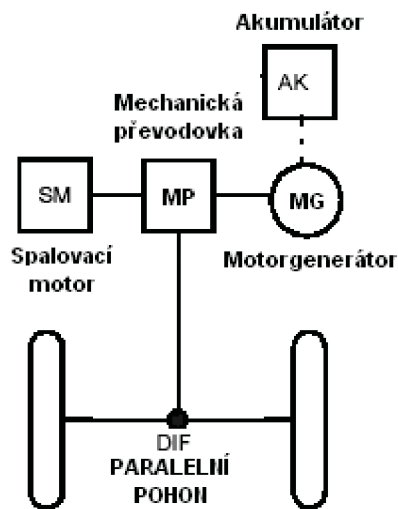
Sériové uspořádání: maloobjemový spalovací motor vyrábí elektřinu, která se vede do akumulátoru/řídícího systému, takže vozidlo je poháněno výlučně elektrickým motorem.

Paralelní uspořádání: k pohonu vozidla může sloužit kterýkoliv zdroj energie nebo i oba dva zdroje současně.

V obou případech je akumulátor menší než akumulátor pro čistě elektrické vozidlo. Akumulátor je v sériovém HEV větší než v paralelním HEV.



Obr. 6: Principiální schéma sériového pohonu



Obr. 7: Principiální schéma paralelního pohonu

Klíčové milníky HEV:

- 1839 první použitelný elektrický vozík vynalezl skotský vynálezce Robert Anderson,
- 1891 první úspěšný elektromobil postavil v USA William Morrison,
- 1900 EV představují 28 % produkce všech aut v USA,
- 1966 kongres USA zavádí pokuty a sankce a vyzývají ke snížení znečištění ovzduší,
- 1973 OPEC (*Organization of the Petroleum Exporting Countries*) embargo způsobilo díky vysokým cenám ropy a dlouhým frontám u benzinových pump zájem o elektromobily,
- 1976 začal vývoj elektrických a hybridních vozidel,
- 1996 GM (General Motors) dodává prvním zákazníkům svůj elektromobil EV-1,
- 1997 Toyota Prius hybrid EV zahajuje prodej v Japonsku,
- 2001 – současnost Hybridní vozidla jsou již samozřejmostí. Několik společností zahájí výrobu plug-in hybridů i čistých elektrických vozidel v příštích několika letech. Revoluce EV je zde.

3.5 Typy hybridních elektrických vozidel dle elektrifikace

Full hybrid

Modelem, který plně využívá kombinace klasického (spalovacího) motoru a elektromotoru, je tzv. „Full hybrid“. Ten se může pohybovat čistě na elektrickou energii, protože je osazen akumulátorem a výkonným elektromotorem. V tomto režimu má samozřejmě vůz nulové emise. Jízda na elektřinu je omezená kapacitou akumulátoru a také výkonem elektromotoru.

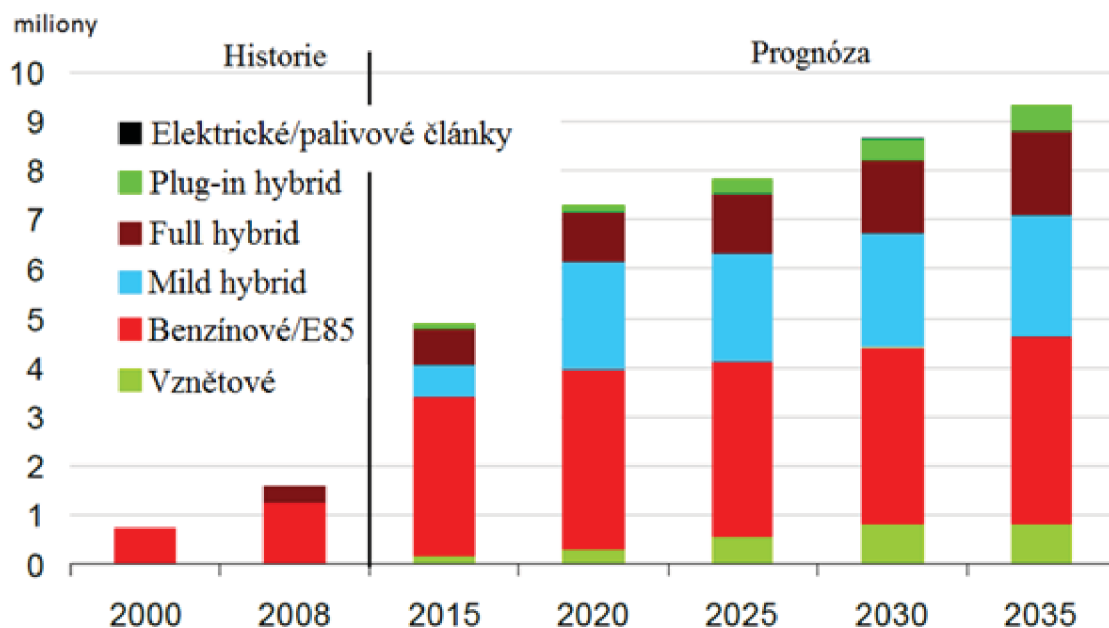
V případě klesajícího napětí na akumulátoru se zapne spalovací motor, který přímo pohání vozidlo, či slouží jako generátor pro nabíjení akumulátorů. V druhém případě tedy spalovací motor nevytváří točivý moment pro pohon vozidla. Ten vytváří pouze elektromotor, který pohání vůz.

Mild hybrid

Typ hybridního pohonu, kdy hybridní auto využívá k pohonu kol po celou dobu jízdy spalovací motor, zatímco elektromotor pouze podporuje spalovací motor svým točivým momentem během akcelerace, zajišťuje funkci Start-Stop a umožňuje jistou míru rekuperace kinetické energie. Na rozdíl od „full hybridu“ ovšem sám „neutáhne“ pohon celého vozu. Celá soustava „mild hybridu“ je mnohem jednodušší, lehčí a menší, avšak menší jsou i dosahované úspory paliva než u full hybridu.

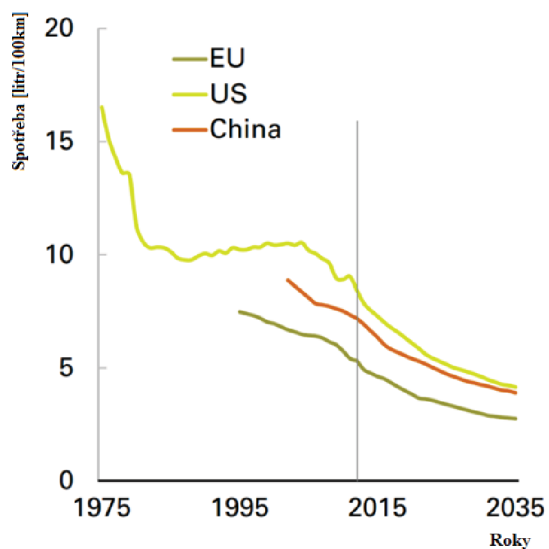
Micro hybrid

V třídě zvané „micro hybrid“ se nejedná ve své podstatě o hybrid (2 a více zdrojů energie pro pohon), ale pouze o automobil s klasickým spalovacím motorem, který je doplněn motorgenerátorem (spojuje funkci startéru a alternátoru). Díky tomu může být micro hybrid obdařen technologií Stop&Start, která vypíná motor v případě jeho nepotřeby (křižovatky, krátká zastavení apod.).



Obr. 8: Předpokládaný vývoj vozidel v U.S.

Podle studie [23] budou hybridní systémy převládat při prodeji automobilů od roku 2035.



Obr. 9: Spotřeba paliva nových osobních vozů [24].

V posledních letech dochází k výraznému snižování spotřeby paliv. Toto snižování je především způsobeno reakcí spotřebitelů na zvyšování ceny ropy, zlepšování technologií motorů a zavedení emisních limitů CO₂ v Evropě a CAFE standardů v USA [24].

4. OLOVĚNÝ AKUMULÁTOR

4.1 Akumulátory se zaplavenými elektrodami

Do této skupiny zařazujeme všechny konstrukce akumulátorů s elektrodami ponořenými do elektrolytu. Články se zaplavenými elektrodami musí mít nad elektrodami tzv. plnicí prostor, ve kterém se během provozu pohybuje hladina elektrolytu a prostor plynovací pro unikající plyny vznikající elektrolyzou vody obsažené v elektrolytu. Velikost plnicího prostoru ovlivňuje dobu, za kterou je nutné doplňovat články vodou, aby hladina elektrolytu neklesla pod úroveň horních okrajů elektrod a aby tím nedocházelo k vysychání a poškození elektrod akumulátorů [25].

Akumulátory se zaplavenou konstrukcí se do obchodní sítě dodávají buď s elektrolytem nebo v suchém stavu. Výhodou akumulátorů dodávaných s elektrolytem je možnost okamžitého použití po jejich připojení. Nevýhodou je nevhodnost dlouhodobého skladování před použitím. Baterie ztrácejí samovybíjením postupně elektrický náboj a nejsou-li včas nabity, mohou se poškodit nevratnou sulfatací. Nežádoucí chemické reakce probíhající v oloveném akumulátoru i v době jejich klidu, zkracují životnost akumulátoru o dobu uskladnění.

Výhodou olovených akumulátorů dodávaných v suchém stavu (bez elektrolytu) je možnost uskladnění, které nezkracuje jejich životnost a nevzniká riziko jejich poškození nevratnou sulfatací. Podmínkou je pouze suché prostředí s vyrovnanou teplotou, nejlépe nižší než 20 °C. Určitou nevýhodou je nemožnost okamžitého použití. Baterie musí být nejprve naplněny elektrolytem a nabity [26].

4.2 Akumulátor s regulačním ventilem (VRLA)

Vývoj akumulátoru VRLA za posledních 30 let dosáhl značného technologického pokroku zvláště v optimalizaci kyslíkového cyklu a ve vývoji nových materiálů pro kolektor a separátor. Tento druh akumulátoru se nazývá též rekombinační nebo hermetizovaný a má nádobu uzavřenou bezpečnostním ventilem. Dosáhne-li přetlak plynů v článku při poruše předem určené hodnoty, ventil umožní přebytečnému plynu uniknout. Ventil se z článku nesnímá a do provozovaného článku se nedoplňuje elektrolyt ani voda.

VRLA články neobsahují elektrolyt v kapalném skupenství jako akumulátory se zaplavenými elektrodami. Mohou proto pracovat v libovolné poloze. Pro výrobu akumulátorů regulačním ventilem se používají kolektory elektrod z olova legovaného

vápníkem a cínem, aby se zabránilo antimonové otravě záporné elektrody a přitom bylo zachováno co největší přepětí vodíku na olovu a maximálně se snížila elektrolyza vody. Minimalizuje se tím i ztráta elektrického náboje samovolným vybíjením. Akumulátory jsou opatřeny ventily, které zabraňují úniku aerosolu H_2SO_4 a udržují v článkách přetlak plynů na hodnotě 0,07 až 0,43 kPa. Účinnost rekombinace plynů (kyslíku a vodíku) je vyšší než 95 % a umožňuje výrazně snížit nároky na větrání prostor s umístěnými akumulátory [25].

Akumulátory s regulačním ventilem lze rozdělit podle způsobu znehybnění elektrolytu do dvou skupin:

Akumulátory AGM obsahují elektrolyt o hustotě 1,27 až 1,29 g/cm^3 nasáknutý v separátorech ze skleněných mikrovláken a v aktivních hmotách elektrod. Mezi jemnými skleněnými vlákny zůstávají póry umožňující difúzi kyslíku od kladných elektrod k elektrodám záporným. V konečných fázích nabíjení se vyvíjený kyslík váže na aktivní hmotu záporných elektrod, kterou je porézní olovo, za vzniku oxidu olovnatého (PbO). Oxid olovnatý pak reaguje s ionty kyseliny sírové za vzniku síranu olovnatého (PbSO_4). Záporné elektrody nejsou proto nikdy plně nabitě a malé množství vznikajícího vodíku vyvíjeného při nabíjení, rekombinuje s kyslíkem zpět na vodu. Výhodou akumulátorů typu AGM je menší vnitřní elektrický odpor. Lze je proto zatěžovat většími vybíjecími proudy než akumulátory gelové. Podle konstrukce dosahují životnosti 5 až 12 let. Články s vysokými nádobami se mohou provozovat v ležaté poloze. Jednak pro snížení zastavěného prostoru a také se tím omezuje možnost pozvolného hromadění elektrolytu s vyšší hustotou v dolní části vysokých článkových nádob (stratifikace) [27].

Akumulátory gelové obsahují gelatizační činidlo, kterým je oxid křemičitý SiO_2 s velkým povrchem okolo 200 m^2g^{-1} a více. Důležitou výhodou gelové struktury je, že brání stratifikaci elektrolytu dokonce v případě velkých článků s velkými plochými elektrodami ve svislé poloze. Stratifikace elektrolytu je známý problém u konvenčních baterií, kde je třeba užít buď přebíjení, mající za následek silné plynování, nebo elektrolytový míchací systém. V gelu se během nabíjení vytvoří kanálky, kterými pak difunduje kyslík vznikající při nabíjení na kladných elektrodách k elektrodám záporným, kde se váže na aktivní hmotu. Chemické reakce v akumulátoru probíhají stejně jako u akumulátorů AGM. Výhodou gelových akumulátorů je delší životnost (staniční s kladnými trubkovými elektrodami dosahují životnosti 15 až 18 let). Články mohou

pracovat ve stojaté i ležaté poloze. Určitou nevýhodou je jejich poněkud větší vnitřní elektrický odpor v porovnání s akumulátory AGM [26].

4.3 Separátory

Vývoj separátorů prodělal historicky velký pokrok od dřevěných (z dýhy) na počátku 20. století, přes papírové, PVC až po současné uvedené níže. Tyto separátory se zavádějí do mezielektrodoových prostor prakticky všech zdrojů s kapalným elektrolytem. Mají několik funkcí. Mechanicky oddělují elektrody, mezi nimiž je úzká mezera, tj. zabraňují nahodilým dotykům elektrod opačné polaritě (způsobených např. vibrací) a tvorbě můstků s elektronovou vodivostí mezi elektrodami, ale nebrání volnému přístupu kapalného elektrolytu ke všem částem elektrod. Mechanicky podpírají aktivní hmotu na elektrodách a zabraňují jejímu vypadávání. Potlačují růst kovových dendritů během nabíjení akumulátorů a zpomalují míšení elektrolytu v anodovém a katodovém prostoru i vzájemné pronikání látek rozpuštěných v roztoku, koloidních částic nebo suspenzí od jedné elektrody ke druhé. Současně mohou plnit funkci rezervoáru elektrolytu [1].

Úspěšný vývoj VRLA baterie založené na materiálech separátorů ze skelných vláken AGM (Absorbed Glass Mat), nevyžaduje po celou dobu života akumulátoru přidávání vody. Princip činnosti je obdobný jako u Ni-Cd článků (tento princip je známý již od roku 1970). Autoři VRLA technologie, McClelland a Devitt [28], zkoumali různé typy separátorů zahrnující syntetické netkané textilie, vázaný latex, křemelinu, fenolicky ošetřenou celulózu a další ošetřené celulózové papíry [29]. Během testování bylo vyzkoušeno mnoho kombinací materiálů. Průlom nastal při objevu, když vrstva celulózy a filtračního papíru Whatman GF83 (vytvořeného ze skelných mikrovláken) vykazovala mnohem menší ztrátu vody. Toto vedlo k použití skelné mikrovlákně tkaniny v kombinaci s dalšími materiály. Následovně McClelland a Devitt objevil, že vysoce pórovitý separátor typu AGM je vhodné oddělovací médium.

Jednalo se o významnou inovaci pro nové aplikační oblasti olovených baterií, které se začaly využívat i pro lékařské zařízení a v přenosných elektromechanických nářadích.

Efektivní pracovní režim separátoru závisí na jeho mikrostruktuře, stupni saturace a způsobu nabíjení. Články jsou naplněné dostatečným množstvím kyseliny tak, aby pokryla póry aktivních hmot i separátorů. Složení a fyzikální charakteristiky AGM přímo ovlivňují tři kritické faktory spojené s výkonem VRLA baterií.

Faktory jsou:

- zásobování elektrolytem,
- kyslíkový cyklus,
- omezení zvětšování objemu kladné elektrody.

Jedna z rozhodujících překážek vývoje a komercializace VRLA baterie bylo uchování dostatečného množství elektrolytu v separátorech z důvodu zachování potřebného množství kyseliny pro nabíjecí / vybíjecí reakce při současném zachování volných kanálků separátorem pro průchod kyslíku v rámci vnitřního kyslíkového cyklu.

Materiál používaný jako separátor ve VRLA člancích může mít zásadní vliv na vlastnosti obou elektrod. Tendence ke snadnému zborcení separátoru povede k PCL-2 efektu popsanému níže, zatímco mikrostruktura separátoru nasyceného elektrolytem, která nebude dostatečnou bariérou pro transport kyslíku, otevírá cestu PCL-3 efektu (popsanému níže).

Z prováděných výzkumů vyplývá, že aplikace vysokých tlaků na separátory ze skelných vláken (AGM), které jsou v současné době komerčně používány, vede ke zborcení separátoru, takže značná část přitlačné síly aplikované na soubor elektrod je v důsledku zhroucení separátoru rozptýlena a nikoli aplikována na aktivní hmotu, jak bylo zamýšleno [30].

Další laboratorní experimenty [31] ukázaly, že síly vyvíjené díky expanzi aktivních materiálů během nabíjení a vybíjení se při použití AGM separátoru ztrácí a jsou tímto separátorem absorbovány. Na našem pracovišti jsme též prokázali, že při stlačení dochází při použití separátorů AGM k nezanedbatelným mezielektrodoým svodům [32]. Proto je vývoj adekvátních materiálů pro separátory aplikované optimálním způsobem významnou oblastí vyžadující optimalizaci. V současné době je pozornost upřena na čtyři materiály:

- mikroporézní membrána vložená mezi dvě vrstvy AGM separátoru,
- vrstevnaté složení dvou tříd AGM separátorů (AGM s malými vlákny je v kontaktu s elektrodami a vnitřní část je z větších vláken AGM),
- směs skelných a organických vláken,
- nový materiál ze směsi polyetylenu a oxidu křemičitého, označovaný jako elektrolyt zgelující separátor (AJS = acid jellifying separátor) [33].

4.4 Aktivní hmota

Pasty pro aktivní hmoty pastovaných a trubkových elektrod se připravují mícháním olověného prachu s kyselinou sírovou. Olověný prach se mele z kuliček nebo ingotů

odlitých z čistého olova ve speciálních kulových mlýnech na vzduchu, přičemž se značná část jemně namletého olova oxiduje na PbO. Druhá varianta výroby olověného prachu je v tzv. Bartonových pecích, kdy se tekuté olovo vstříkuje do prostředí s kyslíkovou atmosférou. Pasta pro záporné elektrody obsahuje expandéry síran barnatý, uhlík a další organické látky (lignosulfáty). Pro kladné elektrody se pasta někdy připravuje ze suříku Pb_3O_4 a z PbO.

Pasty pro kladné a záporné elektrody se vyrábějí v oddělených provozech, aby se zabránilo kontaminaci pasty pro kladné elektrody expandéry. Složky se mísí ve šnekových či jiných míchacích zařízeních. Mísicí režim, zejména pořadí dodávání složek (olověného prachu, kyseliny a vody) do zařízení, má značný vliv na vlastnosti vyráběných past, protože sírany vytvořené reakcí mezi oxidy olova a koncentrovanou nebo zředěnou kyselinou sírovou mají rozdílné vlastnosti [1]. Přesné složení a pracovní postup výroby aktivní hmoty je jedním z nejstřeženějších tajemství firem.

Organické expandéry jsou běžně přidávány do negativního aktivního materiálu (NAM) kde hrají důležitou roli. Aktivní povrch NAM by bez expandérů rychle degradoval a došlo by ke zhroucení záporných elektrod. Absorpce těchto organických materiálů na elektrochemicky aktivním povrchu elektrody má důležitý vliv na krystalizaci a redukci síranu olovnatého a na kinetiku vývoje vodíku.

Lignosulfáty jsou organické látky, které produkuje dřevozpracující průmysl jako vedlejší produkt při zpracování dřevní hmoty. Lignosulfáty v záporné aktivní hmotě zabraňují pasivaci vrstvy $PbSO_4$ na povrchu elektrody díky lepšímu vytváření pórovité vrstvy krystalů $PbSO_4$ a zvětšují tím kapacitu záporných elektrod.

Předpokládá se, že lignosulfáty v průběhu života elektrody degradují a ztrácejí svoji funkčnost. Proto se do záporných aktivních hmot přidávají saze v množství cca 0,1 %, které mají nahrazovat funkci lignosulfátů.

Síran barnatý $BaSO_4$ vytváří zárodečná centra pro růst krystalů $PbSO_4$. Tato funkce $BaSO_4$ je výsledek izomorfizmu mezi krystalů $PbSO_4$ a $BaSO_4$ [34] [35] [36] [37] [38].

4.5 Teorie funkce nových příměsí do aktivní hmoty pro HRPSoC režim

Olověné akumulátory operující v HRPSoC (High Rates Partial State of Charge), režimu - stavu částečného nabití s velkým proudovým zatížením - rychle ztrácí kapacitu z důvodu sulfatace záporných elektrod. Pokud baterie pracují převážně polo vybitém stavu,

dochází k rekrystalizaci, zvětšování původně malých krystalků PbSO_4 do velikosti, kdy je již zpětná přeměna na houbové olovo velmi problematická, respektive nemožná. Snížením rychlosti nabíjení dojde k potlačení tohoto jevu. Pro životnost (počet cyklů) akumulátoru je rozhodující reverzibilita nabíjení a vybíjení. Počet cyklů akumulátoru v HRPSoC režimu je omezený především zhoršenou nabíjecí schopností záporných elektrod.

Při vybíjení se vytváří Pb^{2+} ionty na záporné elektrodě, které reagují s H_2SO_4 a vytvářejí PbSO_4 . Během vybíjení se tedy formuje vrstva PbSO_4 na povrchu záporné elektrody. Tato vrstva pasivuje zápornou elektrodu a díky tomu dochází k podstatnému poklesu kapacity (a životnosti) baterie. Z mnohých výzkumů vyplývá, že přidání většího než běžného množství uhlíku do záporné aktivní hmoty působí pozitivně. Příznivý účinek aditiva uhlíku v záporné aktivní hmotě je zjištěn v mnoha výzkumech [39] [40] [41] [42] [43] [44] [45] [46] [47]. Pavlov a spol. [41] pozorovali že, elektrochemická redukce PbSO_4 na určitých formách uhlíku probíhá na nižších potenciálech než na olovu [48].

Moseley [39] shrnul hypotézy pro činnost uhlíků v HRPSoC režimu akumulátorů následovně:

- uhlík zvyšuje celkovou vodivost NAM [49],
- uhlík usnadňuje formování malých izolovaných krystalů PbSO_4 (dochází k rozpouštění PbSO_4 krystalů) [50],
- některé formy uhlíku obsahují nečistoty, které potlačují vývoj vodíku a z toho důvodu zlepšují efektivitu nabíjení [40] [51],
- uhlík vystupuje jako elektroosmotické čerpadlo, které usnadňuje difuzi kyseliny do vnitřních struktur záporné aktivní hmoty v režimu vysokorychlostního nabíjení a vybíjení HRPSoC [41].

Každý z výše uvedených mechanismů může mít vliv na schopnost přijímání náboje záporných elektrod obsahujících uhlík v některé z jeho forem. Nicméně ne všechny formy uhlíku zlepšují proces nabíjení.

V publikaci [34] byla vyslovena hypotéza, že redukce Pb^{2+} iontů na kovové olovo může probíhat jak na povrchu Pb tak na uhlíku, a proto se reverzibilita procesů nabíjení/vybíjení záporné elektrody zlepšuje a vede k zvýšení počtu cyklu akumulátoru pracujícím v HRPSoC režimu.

4.6 Elektrody

V současné době se vyrábějí akumulátory s různými typy elektrod podle toho, k jakému účelu bude akumulátor sloužit. Elektrody patří mezi hlavní konstrukční části akumulátorů. Závisí na nich elektrické, rozměrové a hmotnostní parametry i životnost akumulátorů. Vyrábějí se jako kladné a záporné. Z každé základní velikosti elektrod se paralelním spojováním kladných elektrod v kladné sady a záporných elektrod v záporné sady získávají po sestavě články.

Kladné elektrody

V běžných režimech provozu jsou více namáhány chemickými reakcemi a fyzikálními změnami než elektrody záporné. Podle použití akumulátorů, rozeznáváme základní konstrukce kladných elektrod:

Velkopovrchové elektrody se odlévají z velmi čistého olova, mívají tloušťku 7 až 12 mm. Na povrchu olova se elektrochemicky vytvoří tenká vrstva oxidu olovičitého. Velkopovrchové elektrody jsou vhodné pro trakční provoz, při kterém dosahují velké životnosti.

Mřížkové elektrody se zhotovují odléváním kolektorů z olova dříve legovaného 4 až 7 % antimonu, respektive nyní ze slitin vápníku, cínu a dalších prvků pro zvýšení mechanické pevnosti. Výhodou mřížkových elektrod je snadná výroba, malá hmotnost, malý objem a nízká cena.

Elektrody trubkové se sestavují z olověného hřebene, jehož trny jsou zasunuty do kyselinovzdorných textilních trubic. Prostor kolem olověných trnů v trubicích je vyplněn aktivní hmotou. Protože trubice zabraňují uvolňování a odpadávání hmoty do kalového prostoru, závisí životnost elektrod na korozní odolnosti olověného nosného systému elektrod. Hlavní typ použití je ve staničních aplikacích.

Elektrody tyčové mají kolektor podobný mřížkovým elektrodám, avšak svislá žebra jsou zesílena do tvaru tyček. Aktivní hmota nanesená na kolektor je zpevněna uzavřením do (obálky) z plastového separátoru. Nedochozí proto k uvolňování a odpadávání aktivní hmoty do kalového prostoru, podobně jako u trubkových elektrod [25].

Záporné elektrody

Záporné elektrody se v současné době vyrábějí především jako mřížkové. Mřížky mohou být odlévány ze slitin olova podobně jako mřížkové elektrody kladné. Mřížky

mohou být vodorovné, svislé a šikmé, příp. paprskovitě se rozbíhající pro stejnoměrnější rozložení elektrické energie po celé ploše. V současné době se rozšiřuje výroba mřížek válcováním a tažením z legovaného olověného pásu namísto lití. Základní použití je v automobilovém průmyslu jako startovací akumulátory (v anglické literatuře se používá označení SLI). U akumulátorů, tzv. za sucha nabitých, se záporné elektrody po pastování, vyzrání a vyformování perou a suší bez přístupu vzdušného kyslíku v inertní, příp. redukční atmosféře. Legovací přísady jsou podobné jako při výrobě kladných mřížek [27].

4.7 Chemické reakce probíhající v olověném akumulátoru

Elektrolyt

Elektrolytem v olověných akumulátorech je vodou zředěná kyselina sírová. Molekuly kyseliny se ve vodě štěpí do 1. stupně a z části do 2. stupně na síranové ionty se záporným elektrickým nábojem a vodíkové ionty s kladným elektrickým nábojem, což můžeme pozorovat z chemické rovnice:



Síranové ionty reagují při vybíjení s aktivními hmotami elektrod, jak je dále uvedeno.

Záporné elektrody

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



Vznikají kladné ionty Pb^{2+} , které reagují se zápornými ionty SO_4^{2-} za vzniku síranu olovnatého $PbSO_4$ podle chemického vzorce:



Kladné elektrody

Elektrony uvolňované při reakci záporné aktivní hmoty se síranovými ionty, putují vnějším uzavřeným elektrickým okruhem ke kladným elektrodám, u kterých redukuje čtyřmocné olovo v aktivní hmotě na dvojmocné olovo:



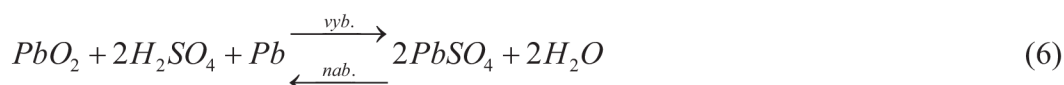
Vznikající kladné ionty Pb^{2+} reagující se zápornými ionty SO_4^{2-} za vzniku síranu olovnatého podle chemického vzorce:



Z chemických vzorců je zřejmé, že při vybití dochází k vázání iontů SO_4^{2-} z elektrolytu na aktivní hmoty kladné a záporné elektrody ve formě síranu olovnatého $PbSO_4$ a vzniku vody na kladné elektrodě. Následkem toho klesá při vybití hustota elektrolytu.

Při nabíjení akumulátorů jsou elektrony přiváděny na zápornou elektrodu, kde redukuje $PbSO_4$ v aktivní hmotě opět na porézní olovo. Z kladných elektrod jsou elektrony odčerpávány, čímž aktivní hmota $PbSO_4$ oxiduje opět na PbO_2 . Směr chemických reakcí je tedy obrácený než při vybití.

Celkovou reakci probíhající v olovném akumulátoru, můžeme na základě uvedených dílčích chemických reakcí znázornit chemickou rovnicí pro případ vybití a nabíjení akumulátoru:



Během nabíjení dochází při konci nabíjení a následném přebíjení k elektrolýze vody (viz rovnice 7.). Voda se při této reakci rozkládá na ionty kyslíku a vodíku. Ionty kyslíku se ihned spojují do molekuly plynného kyslíku, zatím co vodíkové ionty zůstávají rozpuštěny v elektrolytu až do stavu nabití na 90 %.



Kyslík difunduje díky nevyplněným pórům AGM separátoru k záporné elektrodě a reaguje tam za vzniku oxidu olovnatého.

Reakce kyslíku s olovem:



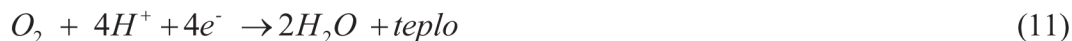
Reakce oxidu olovnatého s elektrolytem, tvorba vody:



Při nabíjení dochází k redukci síranu olovnatého zpět na olovo. Elektrochemická redukce síranu olovnatého:



Celkový kyslík je tedy rekombinován:



Díky kyslíkovému cyklu se na záporné elektrodě v podstatě nevyvíjí žádný vodík. Součet reakcí (7) až (10) je roven nule.

Jak je vidět na předcházejících reakcích, kyslíkový cyklus zamezuje vývoji vodíku. Kyslík uvolněný na kladné elektrodě chemicky reaguje se zápornou elektrodou. Tato elektroda se pak částečně vybíjí a její potenciál tak nedosáhne potenciálu uvolňování vodíku. Proto pro vyšší účinnost kyslíkového cyklu je třeba použít článek s přebytkem záporné elektrody. Pro správnou funkci kyslíkového cyklu je nutno použít vhodný separátor, který svými póry umožňuje dopravu kyslíku k záporné elektrodě. Dále musíme zajistit, aby elektrody byly co nejbližší u sebe a usnadnily tak transport kyslíku od kladné elektrody k záporné. Toho dosáhneme kompresí těchto elektrod. Aby se umožnilo dodávání kyslíku k záporné elektrodě, musí být objem volného elektrolytu v separátoru omezen a musí být uchováno určité množství volných pórů v separátoru. Kyslík je na záporné elektrodě redukován na vodu, která je dále využita při dalším cyklu. Tím je kyslíkový cyklus uzavřen.

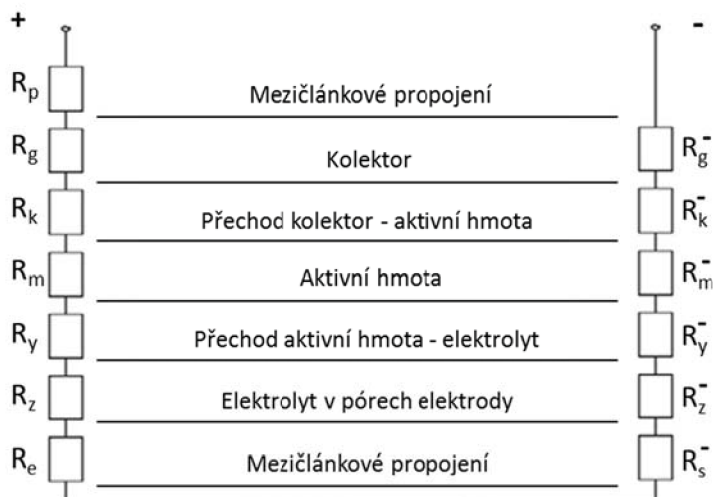
Jestliže kyslíkový cyklus probíhá příliš rychle, pak je do okolí uvolněno velké množství tepla. Záporná elektroda se obtížně nabíjí a progresivní síran olovnatý se začíná hromadit u elektrody, kde je koncentrace elektrolytu (kyseliny sírové) nejvyšší.

4.8 Vnitřní odpor olověného akumulátoru a jeho složky

Součtem jednotlivých dílčích složek olověného akumulátoru získáme jeho vnitřní odpor:

- odpor vývodů, pólů, spojek a můstků (odpor mezičlánekového propojení),
- odpor elektrod (mřížek, aktivních hmot, korozní vrstvy mezi mřížkou a aktivní hmotou),
- odpor aktivní hmoty a elektrolytu v pórech aktivní hmoty,
- odpor elektrolytu v mezielektrodovém prostoru a separátorech,
- polarizační složka odporu.

Všechny složky vnitřního odporu oloveného akumulátoru jsou ohmického charakteru. Výjimku tvoří odpor rozhraní aktivní hmota – elektrolyt R_y , který má charakter impedance s velkou kapacitní složkou. Kapacita na 1 cm^3 hmoty se pohybuje u záporné aktivní hmoty okolo 0.25 F, u kladné aktivní hmoty dokonce okolo 30 F [52]. Jednotlivé složky vnitřního odporu oloveného akumulátoru vidíme znázorněné na Obr. 10.



Obr. 10: Složky vnitřního odporu oloveného akumulátoru

4.9 Pokrok v oblasti olovených akumulátorů VRLA

Za poslední desetiletí došlo k hlavnímu pokroku ve vývoji akumulátorů VRLA pro aplikace v elektrických vozidlech v oblastech cyklovací životnosti, hustoty energie a rychlého nabíjení.

Zlepšení cyklovací životnosti bylo primární a naléhavou potřebou, na jejímž řešení se podílela i naše skupina. Pokud byl akumulátor VRLA provozován za podmínek hlubokého vybití, zjišťovalo se často, že cyklovací životnost je velice krátká. Pro tuto tzv. „předčasnou ztrátu kapacity“ byly vypracovány různé teorie, které byly jednak založeny na formování korozní vrstvy s velkým elektrickým odporem na povrchu proudového kolektoru, a jednak na degradaci mikrostruktury kladné aktivní hmoty, jejímž výsledkem bylo přerušení spojení mezi částicemi. Předpokládalo se, že se tento jev podaří minimalizovat použitím nových legur kolektorových slitin (omezení vzniku korozní vrstvy), případně zavedením zvodivujících přísad do kladné aktivní hmoty (zpomalení degradace).

Ke zvýšení hustoty energie systému máme dva hlavní přístupy, které spočívají v redukci hmotnosti strukturálních složek článku a ve zlepšení využívání aktivních materiálů. Druhý faktor závisí na volbě koncepce článku s minimální difúzní délkou a možná i na rozmístění příměsí, které podporují zásobování elektrolytem. Gravimetrický problém je možno řešit použitím mřížek s menším rozestupem, v nichž je kombinována zlepšená odolnost vůči korozi.

Spolehlivost VRLA akumulátorů se během posledních deseti let významně zlepšila s nemalým přispěním výzkumů konzorcia ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium) [53].

V programu ALABC je věnováno značné úsilí nabíjení hluboko vybitých olověných akumulátorů VRLA v co nejkratším čase. Zdánlivě v rozporu s konvenčními poznatky se brzo zjistilo, že akumulátory VRLA lze v podstatě nabít během několika minut. Opakované zacházení s akumulátorem tímto způsobem dokonce vede k podstatnému nárůstu cyklovací životnosti. Příčiny tohoto zlepšení jsou v probíhajících technických programech intenzivně hledány, avšak počáteční poznatky naznačují, že rychlé nabíjení produkuje aktivní materiál o malé velikosti částic a o daleko větším aktivním povrchu než pomalé nabíjení [54].

Schopnost přijímání náboje olověným akumulátorem s kyselým elektrolytem se snižuje, jakmile se stav nabití blíží 80 – 90 %. Akumulátory VRLA, které se v hybridních automobilech používají, trvale pracují ve stavu částečného nabití kolem 50 až 60 % celkové kapacity akumulátorů [55]. V tomto režimu provozu se objevuje nový typ degradace, sulfatace záporné elektrody. O tomto problému bylo zmíněno výše a je hlavním tématem této disertační práce.

5. DEGRADAČNÍ MECHANIZMY OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

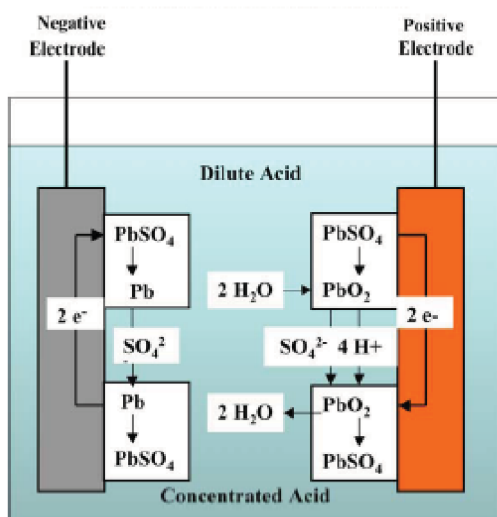
Konvenční olověné akumulátory zaplavené konstrukce obvykle trpí jedním nebo více následujícími degradačními mechanismy:

- stratifikace elektrolytu
- sulfatace
- odvodňování a vysušování elektrolytu
- porušení soudržnosti aktivní hmoty
- koroze kolektoru kladné elektrody
- teplotní destrukce
- neúplné nabíjení

Stratifikace elektrolytu

Stratifikace elektrolytu nastává především u článků zaplavená konstrukce, jejichž výška je větší než 25 cm, kde postupně dochází k přerozdělení elektrolytu podle hustoty ve vertikálním směru s největší koncentrací u dna nádoby. Silná stratifikace s sebou přináší vysoký obsah síranů olova ve spodních částech elektrod [56] [57].

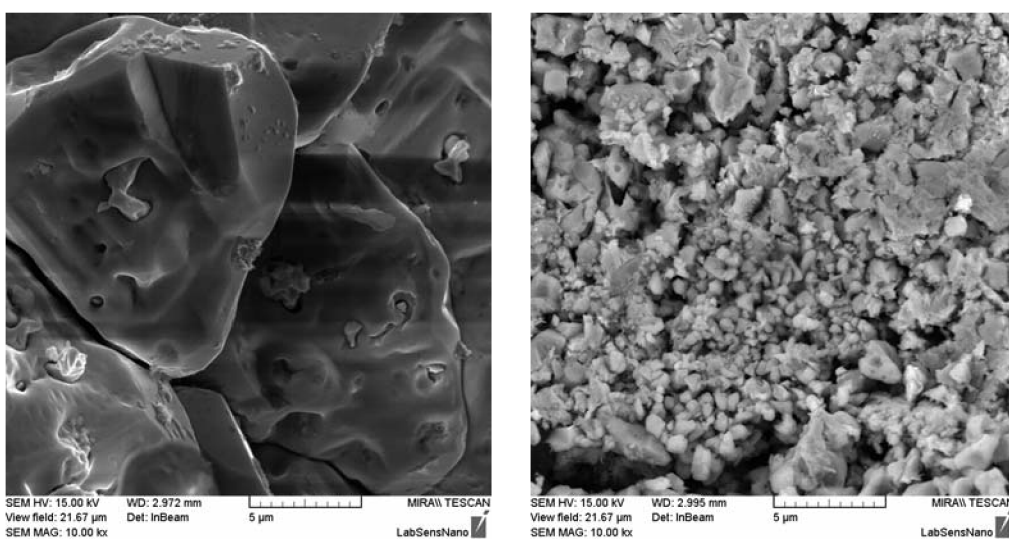
Stratifikace může být iniciována přednostním vybíjením horních částí článku akumulátoru z důvodu nižšího ohmického odporu těchto partií. Koncentrace elektrolytu horní části článku je tak dočasně nižší než spodní. Za těchto podmínek se objevuje difúzní potenciál mezi horní a spodní oblastí článku. Difúzní potenciál se uzavírá obvodem přes desky elektrod, což vede k vybíjení spodní části a nabíjení horní části, viz. Obr. 11. Toto zhoršuje nestejnou nabíjecí distribuci mezi spodní a horní částí. Při následujícím dobití dosáhne horní část elektrody rychleji plného stavu nabití než spodní a později dokonce může nastat stav, kdy spodní část elektrody plného stavu nabití nedosáhne nikdy s výsledným stavem sulfatace spodních částí elektrod. Sulfatace AGM VRLA akumulátorů nastává pouze v omezené míře, u gelových systémů prakticky nenastává.



Obr. 11: Mechanismy vedoucí ke stratifikaci elektrolytu

Sulfatace

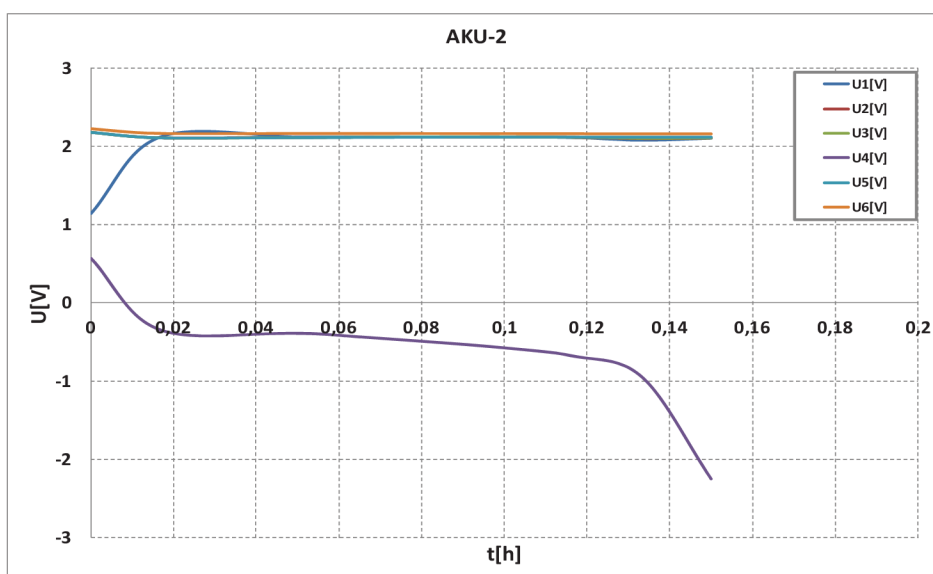
Sulfatace je jev, kdy dojde k vytvoření izolační vrstvy síranu olovnatého na povrchu elektrody, zhoršení až znemožnění přísunu elektrolytu k ještě funkčním vnitřním vrstvám aktivní hmoty v blízkosti kolektoru s následným kolapsem kapacity akumulátoru. Sulfatace obecně nastává při ponechání akumulátoru dlouhodobě ve vybitém stavu, při stratifikaci nebo na záporné elektrodě při příliš intenzivním kyslíkovém cyklu. Při sulfataci dochází k postupné rekrytalizaci síranu olovnatého, kdy původně malé krystalky síranu olovnatého (které jsou vybitou formou aktivní hmoty a dají se nabíjením snadno převést zpět na nabitý stav aktivní hmoty) se mění na velké pasivované krystaly, které zvyšují vnitřní odpor aktivní hmoty a ve vysokém stupni pasivace vytvářejí izolační bariéru na povrchu aktivní hmoty. Zpět na nabitý stav aktivní hmoty se dají převést jen velmi obtížně.



Obr. 12: SEM snímky záporné aktivní hmoty. Sulfatace vlevo, zdravý stav vpravo

Odvodňování

K odvodňování elektrolytu dochází u akumulátorů při přebíjení (nebo při převybití, kdy se elektrody reverzují). Vzroste-li napětí na článku nad 2,45V začne se výrazně uplatňovat proces elektrolýzy, dochází k plynování, kdy se na kladné elektrodě vyvíjí kyslík a na záporné elektrodě vodík. K reverzaci může dojít při vybíjení u akumulátorů, které mají jeden článek se zhoršenými vlastnostmi. V tomto případě napětí celého akumulátoru neklesne pod konečné vybíjecí napětí, ale kritický článek je vybit, reverzován a plynuje, jak je naznačeno na Obr. 13.



Obr. 13: Průběh napětí jednotlivých článků při vybíjení akumulátoru

K odvodňování taktéž dochází při teplotní destrukci, viz níže. U zaplavených článků se problém s odvodňováním může řešit doplňováním destilované vody, u VRLA akumulátorů je nutný řídicí systém hlídající stav akumulátoru.

Porušení soudržnosti aktivní hmoty

Úbytek soudržnosti mezi jednotlivými částicemi kladné aktivní hmoty a zhoršení vodivosti mezi kolektorem a kladnou aktivní hmotou je hlavním faktorem stárnutí u pravidelně cyklovaných elektrod. Při cyklování dochází k expanzi aktivního materiálu, protože produkt vybíjecí reakce PbSO_4 má větší objem, než látky vstupující do reakce (Pb , PbO_2) [58]. V průběhu života u kladné elektrody dochází postupně k expanzi aktivní hmoty. Záporná elektroda nemá stejnou tendenci expandovat, zřejmě protože struktura olovené houby (na záporné elektrodě) je měkčí než oxid olovičitý (na kladné elektrodě)

a proto aktivní materiál je snadněji komprimovatelný. Rostoucí expanze kladné elektrody v průběhu cyklování způsobuje rostoucí separaci zrn aktivního materiálu až do mezního stavu, kdy dochází k přerušení elektrického kontaktu jednotlivých částic aktivní hmoty. Publikované teorie říkají, že do reakcí přednostně vstupují „krčky“ spojující jednotlivé částice aktivní hmoty a v průběhu cyklování se stávají stále tenčími, až dojde k porušení vodivosti mezi částicemi. Příklad rozpadu soudržnosti (dezintegrace) kladné aktivní hmoty je uveden na Obr. 14.



Obr. 14: Příklad rozpadu soudržnosti kladné aktivní hmoty, koroze kolektoru kladné elektrody

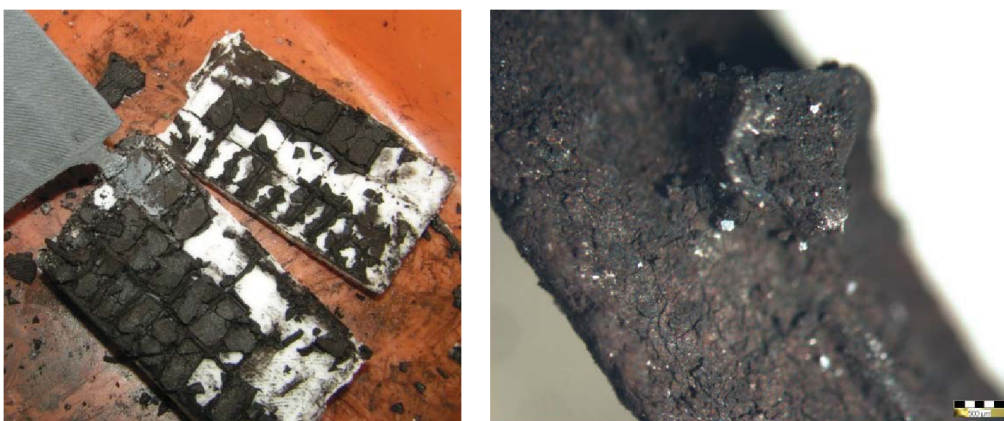
Koroze kolektoru

Pro zaručení životnosti olověných akumulátorů používaných hybridními elektrickými vozidly je nezbytné, aby při dodávání velkého množství energie nebyla koroze kolektoru limitujícím faktorem životnosti [59] [39]. Proto musí být zachována tloušťka kladných elektrod okolo 1000 μ m pro automobily a řádu několika milimetrů pro staniční aplikace. Dosavadní vývoj těchto kolektorů je zaměřený na ztenčení a snížení hmotnosti pro zachování vysokého měrného výkonu a měrné energie akumulátoru [60] [61] [62]. Technologie pro výrobu kolektorů z nových olověných slitin značně pokročila díky výzkumu:

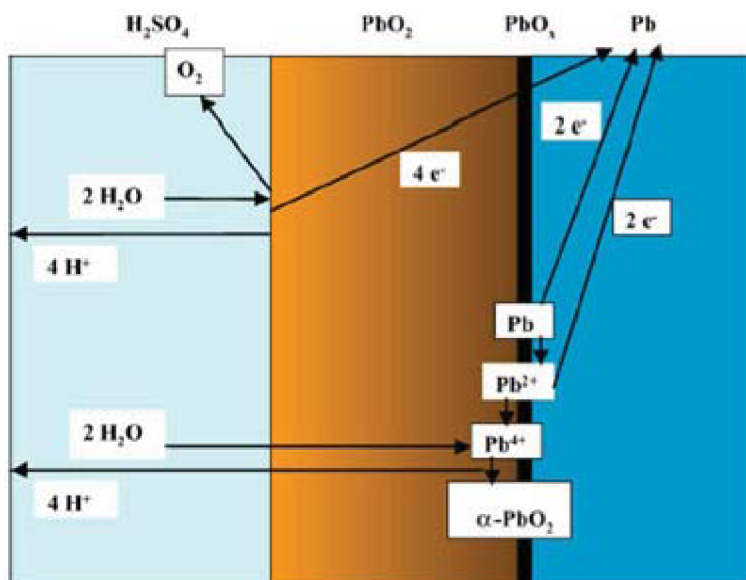
- tenkých kolektorových technologií [60] [61] [62],
- účinků aditiva cínu, barya nebo slitiny vápník-cín odolávající korozi [63] [64] [65] [66] [67],
- koroze záporné elektrody,
- mikrostruktury a stárnutí olověné slitiny vápník-cín [68],
- nových materiálů pro zápornou elektrodu [69],

- zvětšování rychlostí koroze [70] [71],
- optimalizace mřížky [72] [73] [74] [75].

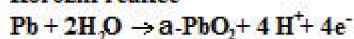
Při ponechání akumulátoru v bezproudém stavu a zvláště při přebíjení dochází k postupné korozi kolektoru kladné elektrody. V mezních případech má koroze za následek rozpad mřížky a zhroucení kladné elektrody, viz Obr. 15. Jedná se o parazitní elektrochemickou reakci, kdy olovo kolektoru se při nabíjení mění na oxid olovičitý a dochází k proformování kolektoru kladné elektrody. Korozi kolektoru lze částečně potlačit legováním kolektoru vhodnými aditivami a technologickou kázní při výrobě.



Obr. 15: Koroze kolektoru kladné elektrody olověného akumulátoru



Korozní reakce



Obr. 16: Korozní mechanismy probíhající na rozhraní kolektor/aktivní hmota

Koroze kolektoru by měla postupovat mnohem rychleji, ale homogenní vrstva PbO_2 na povrchu mřížky kladné elektrody chrání kolektor od rychlého anodového útoku [76]. Rozhraní mezi kovovou mřížkou (slitina olova) a PbO_2 korozní vrstvou je považováno

za velmi tenkou mezivrstvou s nominálním složením PbO_x , kde x má hodnotu 1–1,5 (Obr. 16). Tato mezivrstva má zřejmě téměř zanedbatelný ohmický odpor a má tloušťku jen několika molekulových vrstev.

Při pracovním potenciálu kladné elektrody je koroze doprovázena elektrolýzou vody, vývinem kyslíku na kladné a vodíku na záporné elektrodě. Kyslík na kladné elektrodě se začíná vylučovat při stupni nabití cca 70 %, vodík při dosažení cca 90 % nabití. Se zřetelem k vysoké elektronové vodivosti PbO_2 , vývoj kyslíku probíhá na rozhraní PbO_2 /elektrolyt. Na vysokých anodických potenciálech je proud vyvíjející kyslík asi 100x větší než korozní proud.

Teplotní destrukce

Akumulátory typu AGM jsou značně citlivé na pracovní teplotu, kdy za určitých podmínek může dojít k teplotní destrukci (thermal runaway) s výsledným generováním velkého množství tepla, vysoušením elektrolytu, vzrůstem vnitřního odporu článku a porušením těsnosti akumulátorové nádoby. V extrémním případě může dojít k tavení olověných komponent a explozi akumulátoru [77]. Toto teplo je důsledkem rychlé exotermické reakce kyslíku, který rekombinuje na záporné elektrodě. Za normálních podmínek nabíjením s napěťovým omezením, proud po dosažení daného napětí klesá k limitnímu velmi malému proudu. V případě teplotní destrukce může proud vzrůst k maximální možné hodnotě, kterou je zdroj schopen dodat. Celkově AGM akumulátory nelze používat za extrémních teplotních podmínek a pro řízení jejich činnosti je vhodná teplotní kompenzace. Svým určením jsou AGM spíše vhodné do záložních zdrojů (UPS) s trvalým dobíjením na konstantní napětí.

Neúplné nabíjení

Jestliže dochází k neúplnému nabíjení některé elektrody buď špatným nabíjecím režimem, nebo jako důsledek fyzikálních změn, které brání zvýšení potenciálu dané elektrody, pak dojde ke snížení kapacity i životnosti.

Špatná nabíjecí strategie akumulátoru je často příčinou předčasného selhání funkčnosti akumulátoru. Sami výrobci se dopouštějí chyb při stanovení limitních údajů, kdy má být nabíjení ukončeno. Ponechání trvalého nabíjení s napěťovým omezením na 2,35V se ukazuje jako špatný režim, který není schopen zajistit dobití akumulátoru na jeho plnou kapacitu. Velmi důležitou roli hraje také určování stavu nabití akumulátoru (SOC), kdy použití špatné nebo nepřesné metody s sebou nese vznik chyby a SOC je

potom udáván se špatnou hodnotou. Toto může vést časem ke kumulaci chyby SOC s výrazným zkrácením životnosti akumulátoru. Při zjišťování stavu SOC počítáním prošlého náboje je potřeba do výpočtů zahrnout i ztráty, ke kterým dochází parazitními elektrochemickými reakcemi. Důležité je provádět občasné kondicionovací nabíjení a překalibrování hodnoty SOC.

5.1 Problematika PCL

Na počátku 90. let, v souvislosti se zaváděním nové výrobní technologie VRLA baterií, nových bezantimonových slitin a nových druhů separátorů měla většina hluboce cyklovaných VRLA baterií katastroficky krátkou životnost. Tato tzv. „předčasná ztráta kapacity“ souvisela buď s tvorbou pasivační vrstvy na přechodu kolektor/kladná aktivní hmota (PCL-1) a nebo s degradací mikrostruktury kladné aktivní hmoty, jejímž výsledkem bylo přerušování spojení mezi částicemi aktivní hmoty (PCL-2). Předpokládalo se, že se tyto jevy podaří minimalizovat použitím nových legur do kolektorových slitin (omezení vzniku korozní vrstvy), případně zavedením zvodivujících přísad do kladné aktivní hmoty (zpomalení degradace). Po řadě výzkumných prací byl odhalen důvod vzniku PCL1 i PCL2 a byla navržena opatření k jejich minimalizaci.

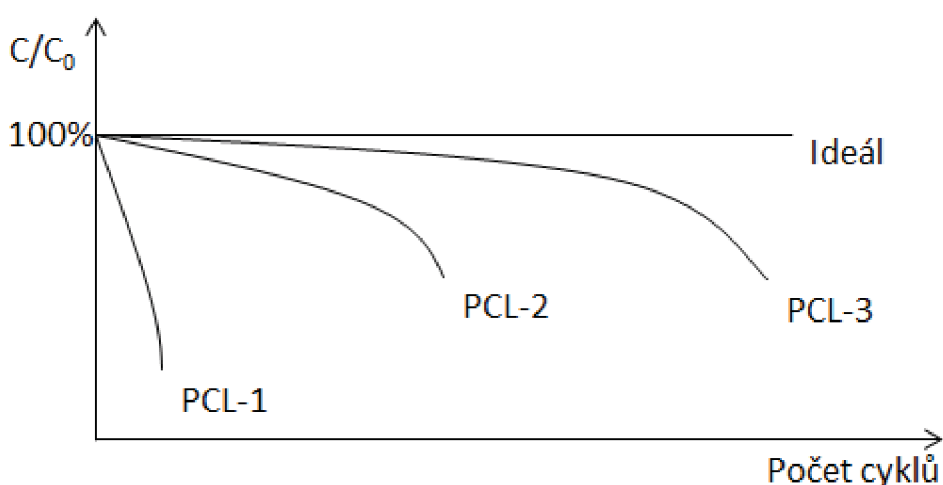
PCL - 1 efekt je způsoben vytvořením pasivační vrstvy na rozhraní mřížky a kladné aktivní hmoty (PAM). Obecným synonymem pro PCL-1 je také utváření bariérové vrstvy. Pokles kapacity zde nastává během několika málo cyklů, viz Obr. 17. Nové slitiny Pb-Ca-Sn a technologická kázeň ve výrobě tento problém překonaly [54].

PCL - 2 efekt je způsoben degradací kladné aktivní hmoty, kde dochází k izolaci původně vzájemně spojených částic PbO_2 , které následně nevratně sulfatují, neschopné zpětného nabití. K poklesu kapacity dochází po několika desítkách cyklů, viz Obr. 17. Chemické přísady jako H_3PO_4 a soli cínu mají prospěšný účinek, ale největší zlepšení přišlo po aplikaci vyšší komprese desek a použití separátorů s nižší pružností. Aplikováním přitlaku na elektrodový systém dojde ke stabilizaci porézní struktury kladné elektrody a PCL - 2 efekt je minimalizován. Teoretické vysvětlení pozitivního vlivu přitlaku přinesl Winsel svou teorií modelu „agglomerate-of-spheres“ [78].

PCL - 3 efekt je spojen s nedostatečným nabíjením záporné elektrody, byl identifikován nedávno jako hlavní příčina selhání VRLA baterií v režimu částečného nabití. V některých akumulátorech, ve kterých byl PCL-2 efekt překonán a životnost se při 100 % DOD blížila k 1000 cyklů, se v režimu částečného stavu nabití s velkým proudovým

zatížením (HRPSoC) objevil prudký pokles kapacity. Tento pokles kapacity je dáván do souvislosti s progresivní sulfatací záporných elektrod, která narůstá zejména směrem ke spodním částem elektrod. Jelikož po celou dobu HRPSoC režimu akumulátor nedosáhne plného stavu nabití, neexistuje možnost jak vznikající sulfáty odstranit [75]. V případě HRPSoC toto selhání může nastat již brzy na začátku života. Převládají názory, že tyto procesy jsou urychlovány, když příliš mnoho kyslíku, který se při nabíjení vyvíjí na kladné elektrodě, přechází na elektrodu zápornou. Zde se kyslík redukuje, vyvíjí se teplo a snižuje se potenciál záporné elektrody směrem ke kladnějším hodnotám a tudíž nedochází k úplnému nabití záporné elektrody [79].

Každopádně důsledkem PCL-3 je zasulfátování záporných elektrod. Tvorba tzv. „tvrdého sulfátu“ je způsobena rekrytalizací, kdy původní malé krystalky síranu olovnatého se stávají většími a jejich zpětná redukce je problematická. Hromadění množství síranu olovnatého na záporné elektrodě je zdůrazněno faktem, že část nabíjecího proudu je spotřebovávána kyslíkovým cyklem, kde kyslík vyvíjený na kladné elektrodě je redukován na vodu na záporné, viz kapitola 4.7. [80] [81].



Obr. 17: Tři kategorie předčasné ztráty kapacity (PCL) v aplikacích s hlubokým cyklováním

Problematika PCL je velmi složitá. Naše výzkumná skupina ve spolupráci s dalšími světovými pracovišti se účastní výzkumu PCL efektu, jež by ukázal směr pro vývoj bezúdržbových akumulátorů, které by byly svými parametry konkurenceschopné ostatním elektrochemickým zdrojům jak pro hybridní tak pro čistě elektrickou trakci.

5.2 Mechanismus hromadění síranu olovnatého v záporných elektrodách v HRPSoC režimu

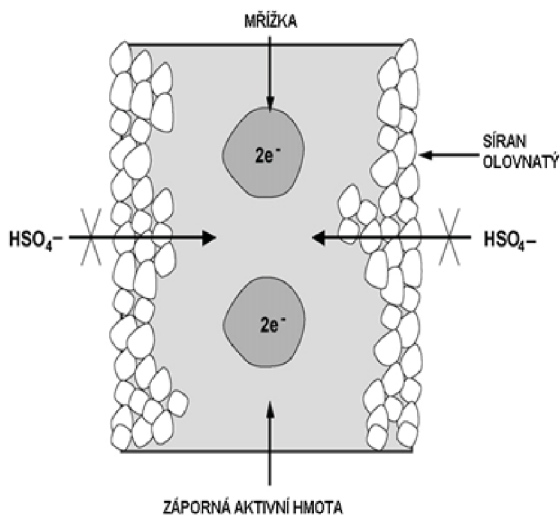
Během nabíjení záporných elektrod se mohou vyskytnout tyto základní procesy:

- rozpuštění PbSO_4 krystalů z povrchu aktivní hmoty, ionty Pb^{2+} a SO_4^{2-} se nachází v elektrolytu v nejbližším okolí rozhraní aktivní hmota/elektrolyt,
- difuze utvořených Pb^{2+} iontů k povrchu záporné elektrody,
- přemísťování elektronů z proudotvorné sítě záporné elektrody k povrchu záporné elektrody a k iontům Pb^{2+} - vytváření Pb atomů kovového olova,
- povrchová difuze Pb atomů a začlenění těchto atomů do rostoucí Pb krystalické sítě [34].

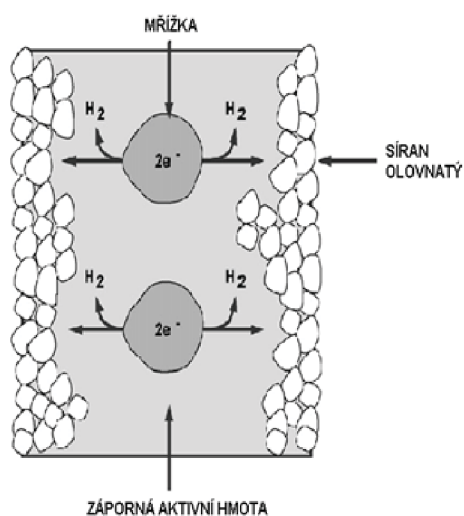
V případě omezení některého z těchto procesů, dochází ke zhoršování celkového nabíjecího procesu a určité množství PbSO_4 v záporných elektrodách není redukováno na Pb během nabíjení. Následkem toho dochází rekrystalizací k sulfataci záporných elektrod, kdy se velké krystaly PbSO_4 obtížně rozpouští.

Hromadění síranu olovnatého je způsobeno velmi rychlým nabíjením a vybíjením. Při rychlém vybíjení houbovitě Pb reaguje s ionty HSO_4^- a tvoří PbSO_4 . Tato reakce pokračuje takovou rychlostí, že difúzními pochody nelze dostatečně rychle vyrovnat lokální nedostatek iontů HSO_4^- uvnitř záporné elektrody z prostoru roztoku elektrolytu vně elektrody. Navíc díky vysoké vybíjecí rychlosti dochází k velkému přesycení Pb^{2+} v nejbližším okolí olovených krystalů. V důsledku přesycení se síran olovnatý rychle vysráží na libovolném povrchu bez ohledu na to, zda se jedná o houbovitě Pb nebo již vyloučený síran olovnatý, tzn. nukleační rychlost > rychlost růstu krystalů. Tudíž se vytvoří malá kompaktní vrstva síranu olovnatého na povrchu elektrody, viz Obr. 18. Dojde k redukci efektivní plochy pro přenos elektronů a bude také omezena difúze iontů HSO_4^- do nitra elektrody (poznámka: hutná vrstva síranu olovnatého funguje jako jakási membrána omezující pohyb iontů HSO_4^-). Během následného rychlonabíjení, ještě před tím než ionty dosáhnou vrstvy síranu olovnatého, se zvýší potenciál záporné elektrody do takové míry, že průchodem nabíjecího proudu z mřížky k povrchu elektrody se redukují některé vodíkové ionty na vodík, viz Obr. 19. Na povrchu elektrody tedy nedochází k úplné zpětné přeměně síranu olovnatého. Během HRPSoC režimu se bude síran olovnatý

shromažďovat na povrchu záporné elektrody, až nakonec baterie nebude schopná poskytovat dostatečnou energii [43].

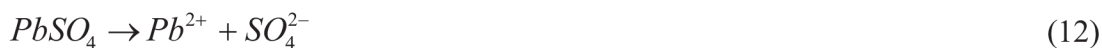


Obr. 18: Schematické znázornění distribuce síranu olovnatého v záporné elektrodě při velmi rychlém vybíjení



Obr. 19: Schematické znázornění nabíjení záporné elektrodě

Problematiku pro HRPSoC režim doplňuje Moseley [59], nabíjecí reakce na záporné elektrodě ve skutečnosti probíhá ve dvou stupních, nejdříve rozpouštěním síranu olovnatého a následně depozicí kovového olova, tj.



Je známo, že rozpustnost síranu olovnatého klesá se vzrůstající koncentrací kyseliny sírové zvláště při vyšších teplotách [82]. Při HRPSoC vysoká rychlost produkce kyseliny sírové, vyplývající z vysoké rychlosti nabíjení, může překonat rychlost se kterou ionty HSO_4^- difundují pryč z reakčního místa. Důsledkem je, že rychlost nabíjecích reakcí se může stát samo-omezující. Difúzní omezení obou procesů je spoluodpovědné za tvorbu sulfátů, které byly pozorovány na záporných elektrodách [83].

Sulfatační procesy se budou uplatňovat více na záporné než na kladné elektrodě ze dvou důvodů. Prvně je aktivní povrch záporné elektrody podstatně menší než kladné. Tedy lokální proud jednotkového záporného povrchu bude větší než u kladné elektrody a k udržení stejného nabíjecího proudu přes dvě elektrody, musí být zajištěn přísun reaktantů difúzí z elektrolytu k povrchu záporné aktivní hmoty z většího prostoru, než tomu bude u kladné. Při nízkých nebo středních rychlostech nabíjení to není žádný

problém, ale jak rychlost nabíjení vzrůstá, difúzní limitace se stane kritickou u záporné elektrody jako první.

Další důvod, proč je nabíjení záporné elektrody horší je ten, že část kyslíku generovaného na kladné elektrodě, se rekombinuje na záporné a tento proces snižuje potenciál záporné elektrody směrem ke kladným hodnotám a znesnadňuje nabíjení, hovoříme o tzv. kyslíkovém cyklu. Následkem toho kladná elektroda může snadněji dosáhnout plného stavu nabití než záporná. Navíc režim HRPSoC standardně nedovoluje navrácení akumulátoru do plně nabitého stavu a není tedy žádná možnost k odstranění úbytku kapacity [32].

6. MĚŘÍCÍ PRACOVISTĚ

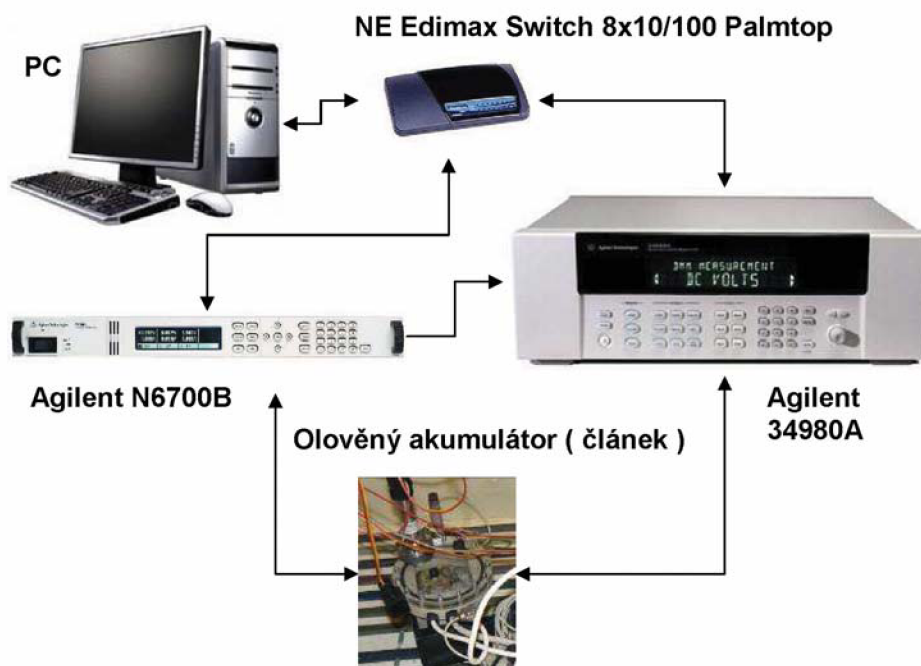
6.1 Automatizované měřicí pracoviště

K dlouhodobému sledování vlastností experimentálních elektrod olověných akumulátorů bylo vyvinuto automatizované měřicí pracoviště [84] [85] [86] [87], které umožňuje řídit a zaznamenávat požadované parametry daného měření.

Celé měřicí pracoviště je vloženo do ochranné skříně typu RACK 19". Toto řešení má výhodu v ochraně přístrojů před agresivními vlivy chemikálií a mobilní konstrukcí, která umožňuje přemístění celého pracoviště. V rackové skříně je umístěn řídicí počítač s měřicí ústřednou vybavenou přepínacími reléovými vstupními/výstupními kartami, multiplexorovými měřicími kartami a zdroji. Všechny tyto prvky jsou propojeny pomocí datových kabelů do síťového switche. Propojení článků a přístrojů zajišťuje konektorový systém na stranách skříně (patch-panel). Zde jsou umístěny také vybíjecí odpory z důvodu lepšího odvodu tepla mimo skříň. Vše je zobrazeno na Obr. 20 a Obr. 21.



Obr. 20: Skříň a uspořádání přístrojů automatizovaného měřicího pracoviště



Obr. 21: Zjednodušené celkové zapojení měřícího pracoviště

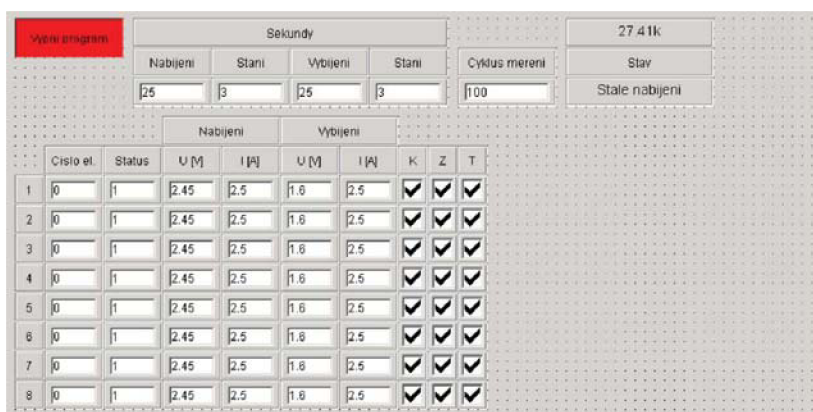
Toto automatizované měřící pracoviště nám umožňuje měření: napětí, proudu, potenciálů kladné a záporné elektrody, přítlaku elektrod a tlaku plynů uvnitř článku. Program z těchto hodnot dále dopočítává stupeň nabití, stupeň vybití. Naměřené a vypočtené hodnoty jsou ukládány v reálném čase do souboru tabulek typu XLS, kde se ihned vykreslují přednastavené grafy.

Pro lepší ovladatelnost byl vytvořen ovládací panel, pomocí kterého nastavujeme parametry experimentů. Pro nabíjení to je limitační napětí a nabíjecí proud. Ve vybíjení lze nastavit konečné vybíjecí napětí a vybíjecí proud. Ovládací panel je možné vidět na Obr. 22 a Obr. 23.

Ovládací panel rovněž umožňuje nastavení dalších parametrů nutných pro správnou funkčnost měření. Jsou to čas začátku prvního cyklu, čas začátku druhého cyklu, čas uložení naměřených hodnot, pro formování je to počet cyklů, délka nabíjení a délka stání.



Obr. 22: Ovládací panel programu „12h/24h cyklování“ na automatizovaném měřicím pracovišti



Obr. 23: Ovládací panel programu „PSoC cyklování“ na automatizovaném měřicím pracovišti

Na našem pracovišti jsme při experimentech používali cyklovací režimy, jež se snaží simulovat reálný provoz HEV. Použili jsme Power Assist režim dle metodiky ALABC, který jsme upravili tak, aby byl použitelný v našich laboratorních podmínkách. Doba nabíjení a vybíjení se pohybovala mezi deseti až třiceti sekundami, doba stání 1 až 10 sekund. Nabíjecí i vybíjecí proud se pohyboval od $1 \times C_{10}$ do $4 \times C_{10}$.

Pro porovnání uvádíme skutečný cyklovací PSOC režim Power Assist, ve kterém jsou testovány válcové moduly VRLA akumulátorů EUCAR [55] pro vozidla se systémem 42 V je uveden zde:

Doba startu – vybíjení rychlostí 5C po dobu 18 sekund

Doba klidu – stání po dobu 19 sekund

Regenerativní brždění – nabíjení rychlostí 4.5C po 4 sekundy

– nabíjení rychlostí 2.5C po 8 sekund

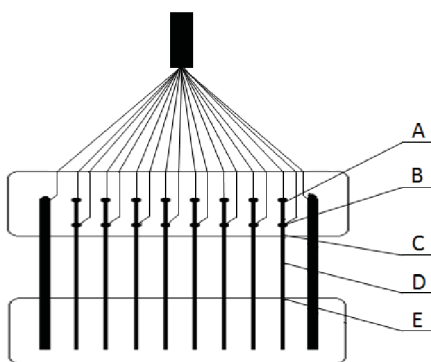
– nabíjení rychlostí 1C po 54 sekund

Fáze zastavení – stání po dobu 18 sekund

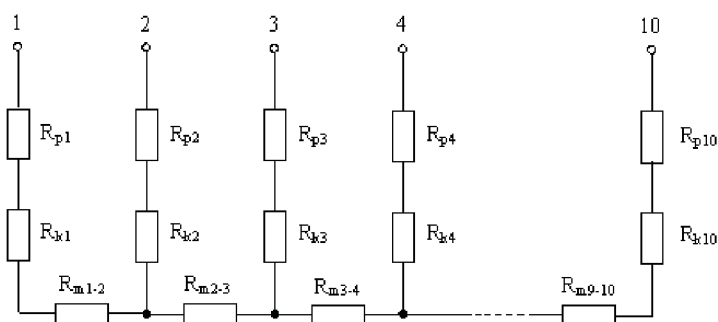
6.2 Popis experimentálních článků

Na našem pracovišti byla vyvinuta metoda, která dokázala rozlišit odpor kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota od odporu aktivní hmoty samotné. Tato metoda je vázána na elektrodu s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žebry. Kolektor je tvořen deseti vzájemně planparalelními žebry viz Obr. 24, vypreparovanými z mřížky pro startovací akumulátory o složení slitiny PbCa 0.2 Sn 0.5 %. Na něj byla nanесena záporná aktivní hmota ve formě průmyslově vyrobené pasty v podniku AKUMA Mladá Boleslav, která byla modifikovaná jednotlivými aditivy. Středová experimentální elektroda byla obklopena dvěma kladnými protielektrodami stejné velikosti s průmyslově vyrobenou kladnou aktivní hmotou. Rozměry aktivní oblasti elektrod: 55 x 20 x 7 mm. Separátor oddělující kladnou a zápornou elektrodu byl ze skelných vláken BG089GB056 firmy Hollingsworth & Vose (89 g/m², tl. 0,56 mm). Elektrolyt v článku tvořil roztok H₂SO₄ 1,28 g/cm³. Takto připravené články jsme používali v našich experimentech, pokud není uvedeno jinak.

Náhradní schéma této elektrody je na Obr. 25, kde R_{mi-i+1} je odpor aktivního materiálu mezi sousedními žebry, R_{ki} je kontaktní odpor i -tého žebra a R_{pi} je odpor přívodu i -tého žebra. Odporů přívodů všech žebor se zjišťují ještě před nanесením aktivní hmoty. Je to z důvodu pozdější potřeby porovnávat jejich změny, které se s časem projevují.



Obr. 24: Kolektor s nespojitým systémem rovnoběžných žebor



Obr. 25: Náhradní schéma elektrody s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žebor

Odpor přívodu daného žebra tedy můžeme určit tímto vztahem:

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} [\Omega] \quad (14)$$

Tento odpor zjistíme ohmovou metodou, kdy se proud přivádí jedním pólem na proudový kontakt - bod A a druhým pólem do bodu E na konci žebra. Potom se mezi bodem B (napěťový kontakt) a body C a E změří úbytek napětí. Snímány jsou tedy odpory

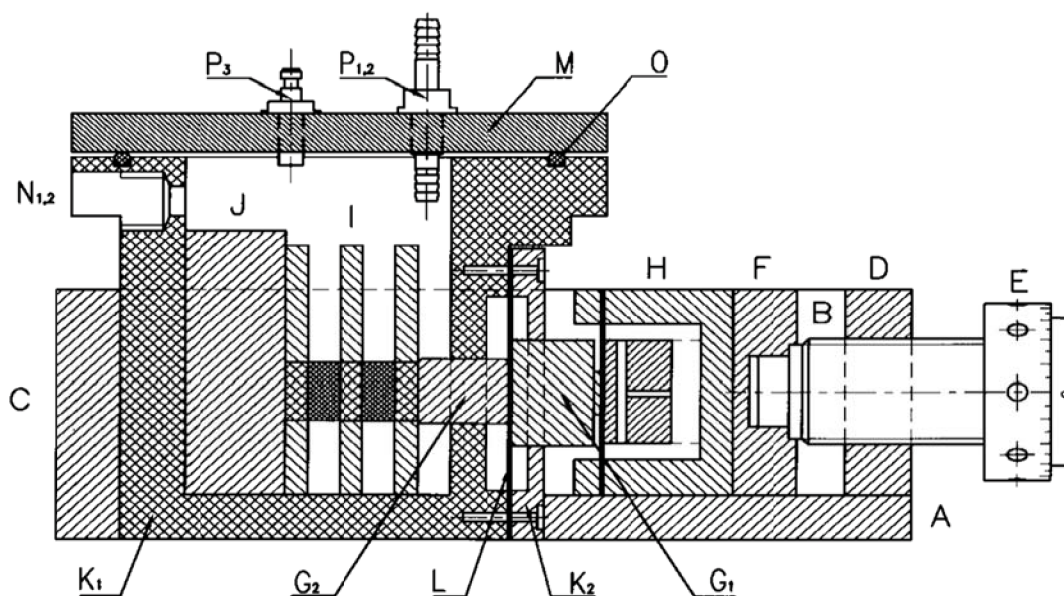
R_1 , který odpovídá úseku $B - C$ a odpor R_2 odpovídá úseku $B - E$ viz Obr. 24. Z nich se lze vypočítat odpor R_3 .

$$R_3 = R_2 - R_1 \text{ } [\Omega] \quad (15)$$

Z výše uvedeného vztahu se vyčíslí odpor přívodu R_p .

6.3 Cella s možností hermetizace s vyvozováním definovaného přtlaku

K plánovaným experimentům bylo nutno modifikovat dříve vyvinuté zařízení na vyvozování definovaného přtlaku tak, abychom přešli ze zaplavené konstrukce článku k VRLA konstrukci (elektrolyt byl nasáknut pouze v pórech separátoru) a celý elektrodový systém mohl být hermeticky oddělen od okolní atmosféry. Výsledkem je hermeticky oddělená pracovní komora s elektrodovým systémem, viz Obr. 26. Toto zařízení nám umožňuje v elektrodovém systému nastartovat kyslíkový cyklus a zjišťovat aktuální změny tlaku v pracovní komoře, tj. efektivitu kyslíkového cyklu. [88] [89].



Obr. 26: Zařízení na vyvozování přtlaku na aktivní část elektrod s hermeticky oddělenou pracovní komorou

- | | | | |
|------------------|------------------------------|------------------|---|
| A | Základní deska | J | Distanční vložka |
| B | Boční vzpěra | K ₁ | PPE článková nádoba |
| C | Pevná zadní stěna | K ₂ | Separáčnická deska |
| D | Pevná čelní stěna se závitem | L | Přyzžová membrána |
| E | Tlačný šroub | M | PMMA víko |
| F | Pohyblivá deska | N _{1,2} | Průchodky vodičů |
| G _{1,2} | Elementy přenášející tlak | O | Přyzžový O-kroužek |
| H | Tlakové čidlo | P _{1,2} | Průchodky pro elektrolyt |
| I | Elektrodový systém | P ₃ | Průchodka pro připojení čidla tlaku plynů |

7. PRŮBĚH EXPERIMENTŮ

Tento výzkum vyplývá ze stávající potřeby zvýšit efektivitu, výtěžnost a životnost olověných akumulátorů VRLA plánovaných pro použití do hybridních elektrických vozidel v režimu částečného nabití PSoC. Cílem sady experimentů je ověřit vliv aditiv záporné aktivní hmoty na životnost elektrodového systému v PSoC režimu, tj. navodit podmínky pro vznik výše zmiňovaného PCL-3 efektu. V experimentech jsme se snažili napodobit reálný provoz HEV. K napodobení provozu jsme použili cyklovací režim dle metodiky ALABC [55], kterou jsme aplikovali na naše experimentální články.

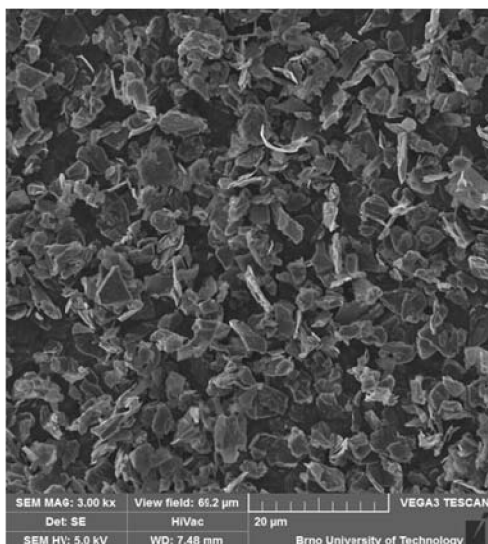
7.1 Určení optimální velikosti zrn grafitu a obsahu aditiva

7.1.1 *Určení optimální velikosti zrn*

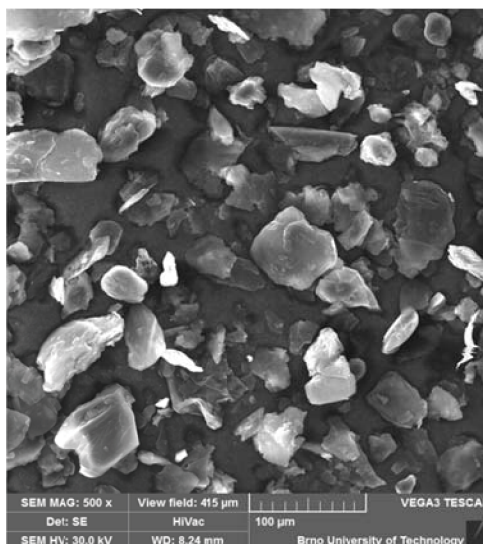
Zkoumali jsme vliv velikosti a tvaru grafitových zrn na zlepšení životnosti záporných elektrod v PSoC režimu. Používali jsme vzorky grafitu ze společnosti Maziva Týn s.r.o. Na našem pracovišti byly pak zhotoveny jejich snímky pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Obr. 27, Obr. 28 a Obr. 29. Tabulka 4 shrnuje údaje tak, jak je udává výrobce. Z množství vzorků jsme pro experimenty vybrali grafity VR, P, CR 2 996, kterým jsme pro snazší orientaci v dalším textu přiřadili označení podle velikosti zrna: 400, 40 a 4 μm . Zhotovili jsme sadu osmi záporných experimentálních elektrod lišících se velikostí a množstvím grafitu přidaného do záporné aktivní hmoty, poslední devátá elektroda byla srovnávací bez přídavku grafitu, viz Tabulka 5. Experimentální články jsme složili do článků popsaných v předchozí kapitole.

Před začátkem měření byla provedena formace: cyklus 4 hod. nabíjecím proudem 0,2 A + 2 hod. stání v bezproudovém stavu, celkem 72 hod. nabíjení + 36 hod. stání v bezproudovém stavu. Po ukončení formace bylo provedeno deset kondicionovacích cyklů. Režim kondicionovacího cyklování: vybíjení čtyřhodinovým proudem 0,5 A do konečného napětí 1,6 V, nabíjení konstantním proudem 0,5 A s napětovým omezením 2,45 V po dobu 8 hod., tj. dva cykly denně.

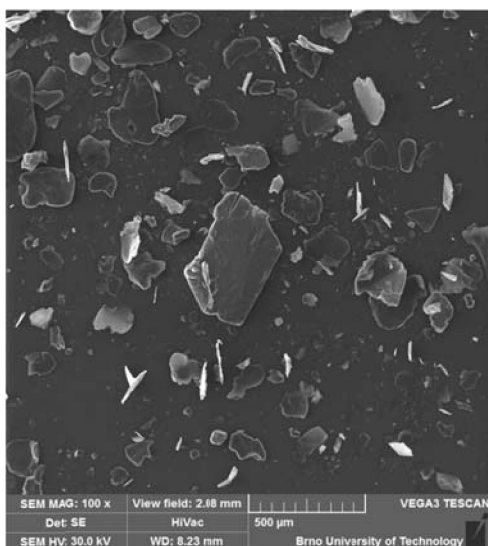
Před vlastním experimentem cyklování v režimu PSoC byly články vybity na 50 % kapacity určené v předcházejícím cyklu a zapojeny do série. Vybíjecí a nabíjecí proud byl nastaven shodně na 2,5 A, doba nabíjení 15 s, vybíjení 10 s (nabíjeno bylo na 150 %), stání 3s. V průběhu experimentu bylo zaznamenáváno celkové napětí jak na konci nabíjení, tak na konci vybíjení. Bylo provedeno cca 140 000 cyklů.



Obr. 27: Grafitová zrna CR 2996, dále v textu značeno jako grafit 4 µm



Obr. 28: Grafitová zrna P, dále v textu značeno jako grafit 40 µm



Obr. 29: Grafitová zrna VR, dále v textu značeno jako grafit 400 µm

Typ aditiva	C min. [%]	Velikost částic [µm]	Měrný povrch [m ² /g]	Sypná váha [g/l]
CR 5 996	99,6	5,5 - 7,0	10,0	180
CR 12 996	99,6	7,0 - 12,0	6,0	200
CR 12 96	96,0	7,0 - 12,0	6,0	200
CR 2 996	99,6	3,5 - 5,5	13,0	160
P	99,5	max. 20 % > 100	3,0	380
MV	99,5	min. 10 % > 160	-	-
VR	99,5	min. 50 % > 315	1,0	500
EG - PM	99,0	-	-	5
VA	99,5	min. 40 % > 100	1,0	590
Cond 8/96	96,0	7,0 - 9,0	20,0	-

Tabulka 4: Vlastnosti testovaných grafitů, data převzaty z technických listů výrobce

Číslo elektrody	Množství grafitu v aktivní hmotě v [hm. %]	Velikost grafitu v aktivní hmotě	Množství síranů po ukončení experimentu v [hm. %]
1	5 %	4 μm	12,1 %
2	2,5 %	4 μm	12,7 %
3	1 %	4 μm	10,3 %
4	5 %	40 μm	49,1 %
5	2,5 %	40 μm	71,3 %
6	1 %	40 μm	68,8 %
7	5 %	400 μm	42,0 %
8	2,5 %	400 μm	57,6 %
9	0 %	-	18,4 %

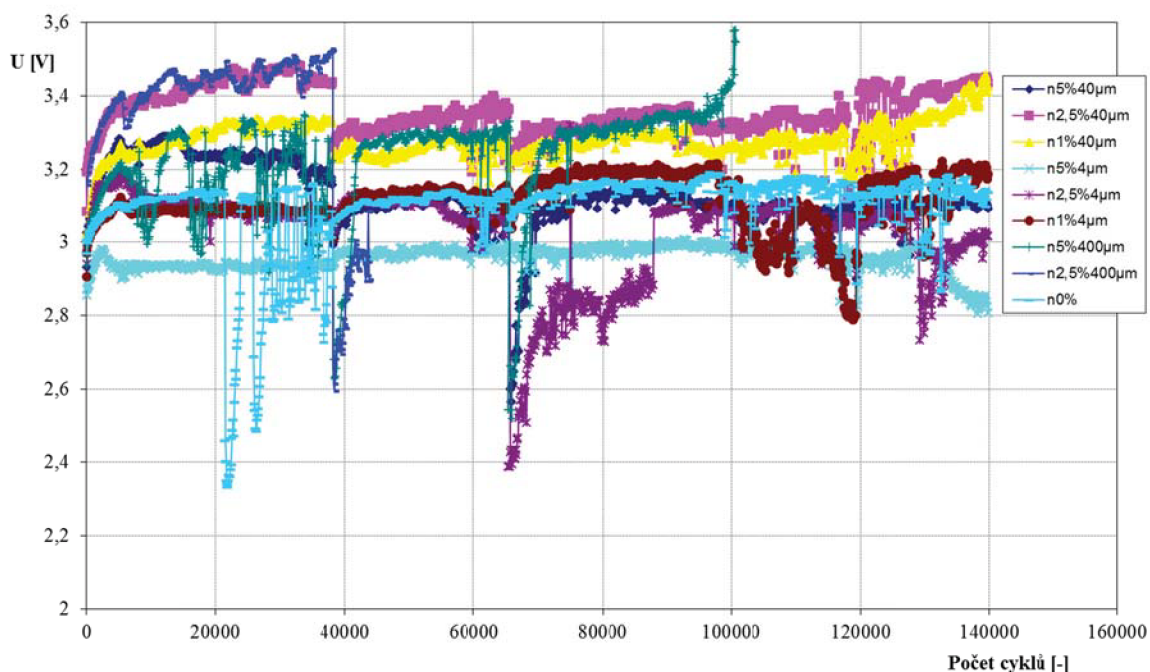
Tabulka 5: Množství síranů v závislosti na obsahu a velikosti grafitu

Průběh experimentu ilustruje graf závislosti napětí článků na počtu cyklů, viz Obr. 30 pro napětí měřené na konci nabíjecích a Obr. 31 pro napětí měřené na konci vybíjecích částí PSoC cyklů. Z Obr. 30 je zřejmé, že prakticky u všech článků napětí v nabíjecí části rychle vystoupalo nad 3 V, tedy nabíjecí proces probíhal neefektivně a značná část dodávané energie při nabíjení byla zužitkována na elektrolýzu. Články se tedy dobíjely málo, docházelo k postupné sulfataci umocněné odvodňováním elektrolytu při elektrolýze. Výsledek je patrný v rozmezí cyklů č. 10000 až 30000, kdy došlo u třech elektrod k přepólování, což je dobře patrné z Obr. 31. U elektrody bez příměsí je z Obr. 30 patrná značná nestabilita napětí při nabíjení, což naznačuje vznik separátorových svodů. Kolem cyklu číslo 40000 byl experiment přerušeno, všechny elektrody byly podrobeny dlouhodobému nabíjení malým proudem (48 hod., 0,1 A) s cílem rozpustit vzniklé krystaly síranu olovnatého a produkty přepólování. Poté experiment pokračoval podle původního cyklovacího režimu. Okolo 65 000 cyklu došlo ještě k jednomu poklesu na napěťových křivkách – Obr. 30 i Obr. 31. Bylo to způsobeno snížením teploty v laboratoři z 25 na 17 °C v průběhu pěti dnů přes vánoční svátky.

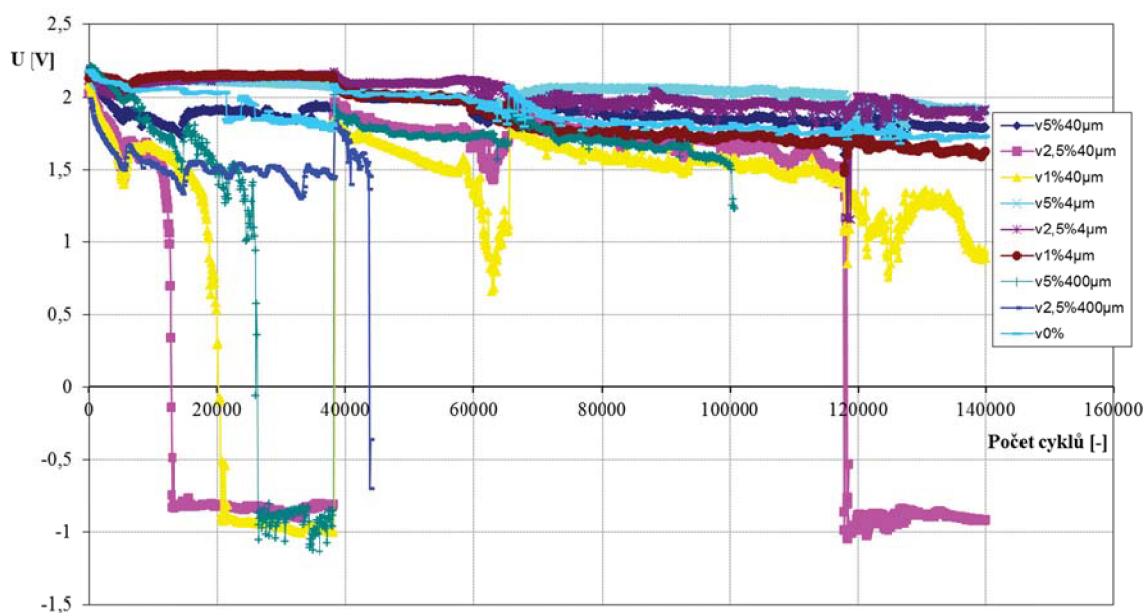
Souhrnně lze říci, že nejlepší výsledky dosáhly elektrody obsahující grafít o velikosti zrna 4 μm, které na konci nabíjení vykazovaly nejmenší a na konci vybíjení (viz Obr. 31) naopak největší napětí. Pozitivní vliv tohoto typu grafitu dokládá i chemický rozbor, kdy po ukončení experimentu bylo v aktivní hmotě nalezeno nejmenší množství síranů, jak ukazuje Tabulka 5. Naopak nejhorší výsledky vykazovaly elektrody s obsahem grafitu o velikosti 40 μm a 400 μm. Efektivita procesu rozpouštění síranů je menší, když krystaly síranu jsou větší než několik mikrometrů. U kladných elektrod velikost krystalů

PbSO₄ nereprezentuje žádný problém, jelikož porozita PAM je velká, velikost pórů se pohybuje mezi 0,05 až 2 μm a krystaly síranů jsou limitovány touto velikostí [90]. U záporných elektrod je tomu jinak, póry NAM jsou znatelně větší, což plyne z jejich specifického povrchu, který je typicky mezi 0,5 a 0,8m²/g [91] což je o řád méně než u kladných, pro které je typická hodnota 6,4 m²/g [90]. To znamená, že při rekrystalizaci (která nastává, když je akumulátor v PSoC režimu nebo v dlouhodobém stavu nečinnosti) mají krystaly síranu olovnatého v záporné elektrodě mnohem více místa pro svůj růst. Přidáním grafitu o optimální velikosti zrna do záporné aktivní hmoty, budou velké póry méně nebo více zaplněny částicemi grafitu a růst krystalů síranu bude omezen. Tento efekt při použití grafitu o větší velikosti zrna (velikost zrna větší než je střední velikost pórů záporné aktivní hmoty) nebude mít výrazný vliv na životnost elektrod pracujících v PSoC režimu.

Srovnávací elektroda bez příměsí vykazovala relativně dobrý průběh (lepší než elektrody s 400 μm grafitu), což však s největší pravděpodobností bylo způsobeno vznikem separátorových svodů, které určitou část energie svedli a článek tedy nebyl tak vytěžován jako ostatní články.



Obr. 30: Napětí na článcích - měřeno po nabíjení



Obr. 31: Napětí na článcích - měřeno po vybíjení

7.1.2 Určení obsahu grafitu v záporné elektrodě

Z předchozího experimentu jsme zjistili, že pro zvýšení životnosti a efektivnosti přijímání náboje je nejvhodnější přísadou záporných elektrod grafitové zrno o průměru cca 4 μm . Proto jsme pro další experimenty zvolili jako aditivum grafit CR 2 996 s touto průměrnou velikostí zrna. Vytvořili jsme pět elektrod napastovaných aktivní hmotou s množstvím grafitu: 5; 2,5; 1,5; 1 a 0,5 hm %. Elektrody se tentokrát lišily množstvím obsaženého grafitu, experiment byl zdokonalen vyhodnocováním nejen celkového napětí článku, ale také potenciálů jednotlivých elektrod vůči referenční kadmiové elektrodě, odporu aktivní hmoty R_m a přechodového odporu mezi kolektorem a aktivní hmotou R_k . Experiment měl nezávislé řízení každého článku samostatně s ukončením experimentu při poklesu napětí na článku pod 1,3 V. Nastavení dalších podmínek experimentu bylo totožné s experimentem popsáním v předchozí kapitole 7.1.1. Výsledky experimentu jsou patrné z grafů (Obr. 32–Obr. 37).

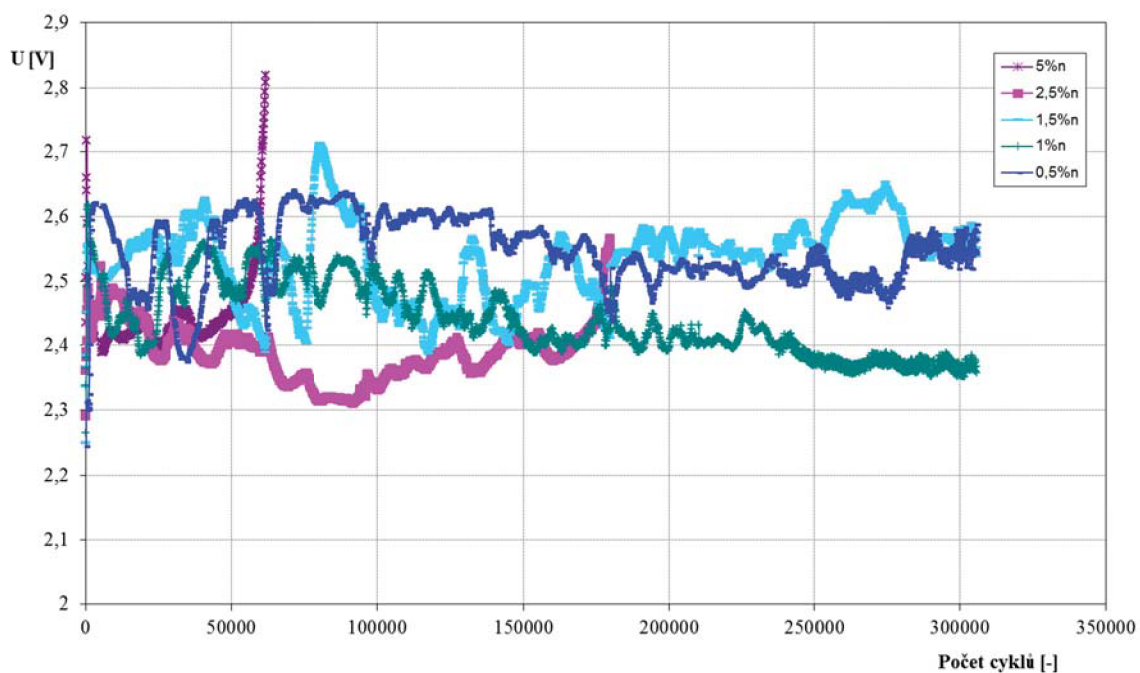
Z pozorování grafů lze vyčíst, že svůj život předčasně zakončily elektrody s obsahem grafitu 5 %, resp. 2,5 % při cca 60 000 resp. 180 000 PSoC cyklů. Zbylé tři elektrody s obsahy 1,5 %, 1 % a 0,5 % překonaly „ve zdraví“ 300 000 cyklů nabití/vybití. Z průběhů napětí na článcích při nabíjení je patrné, že napětí u všech elektrod nepřekonalu hranici 2,7 V což svědčí o dobrém příjmu náboje při nabíjení. Napětí 2,7 V překonala jen

elektroda s příměsí 5 % grafitu na samém konci života, tedy při značném zasulfátování a celkovém zvýšení vnitřního odporu článku.

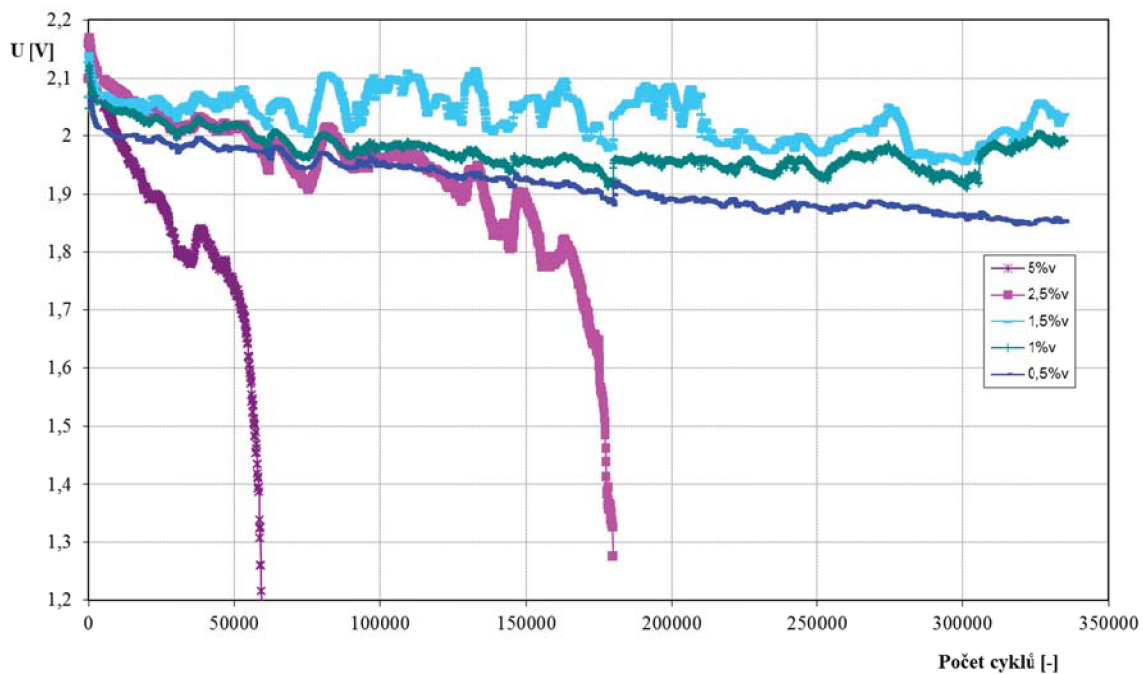
Z průběhu napětí při nabíjení (Obr. 32) je patrné u elektrod s grafitem 1 a 0,5 % dosažení plochého maxima napětí, po kterém následuje mírný pokles. Z analýzy odpovídajícího průběhu potenciálů experimentálních elektrod (Obr. 34) plyne, že tyto změny napětí souvisí se změnami potenciálů záporných elektrod. Předpokládáme, že příčinou je nastartování kyslíkového cyklu, kdy vlivem elektrolyzy dojde k vypuzení elektrolytu z části pórů separátoru a tím umožnění průchodu kyslíku z kladné elektrody na zápornou u které dojde v konečném důsledku k poklesu jejího potenciálu na méně zápornou hodnotu a tím k celkovému poklesu napětí článku.

Na počátku experimentu měla elektroda s příměsí 2,5 % nejvyšší (resp. nejnižší) napětí při vybíjení (resp. při nabíjení) což znamená, že vnitřní odpor tohoto článku byl nejnižší. Průběh potenciálu této elektrody (Obr. 34) ne zcela koresponduje s průběhem napětí článku což znamená, že průběh napětí na článku (Obr. 32, Obr. 33) je částečně ovlivněn také změnami potenciálu kladné elektrody. Konec života článku (pokles napětí o cca 0,8 V) odpovídá poklesu potenciálu záporné elektrody o cca 0,57 V. Režim PSoC aplikovaný na tento článek měl tedy vliv i na kladné protielektrody, které sice byly v dvojnásobném množství, ale přesto se podílely na ukončení života článku. Z grafů potenciálů lze však dedukovat, že v případě plně funkčních protielektrod by životnost elektrody s příměsí 2,5 % byla max o 20 000 cyklů delší.

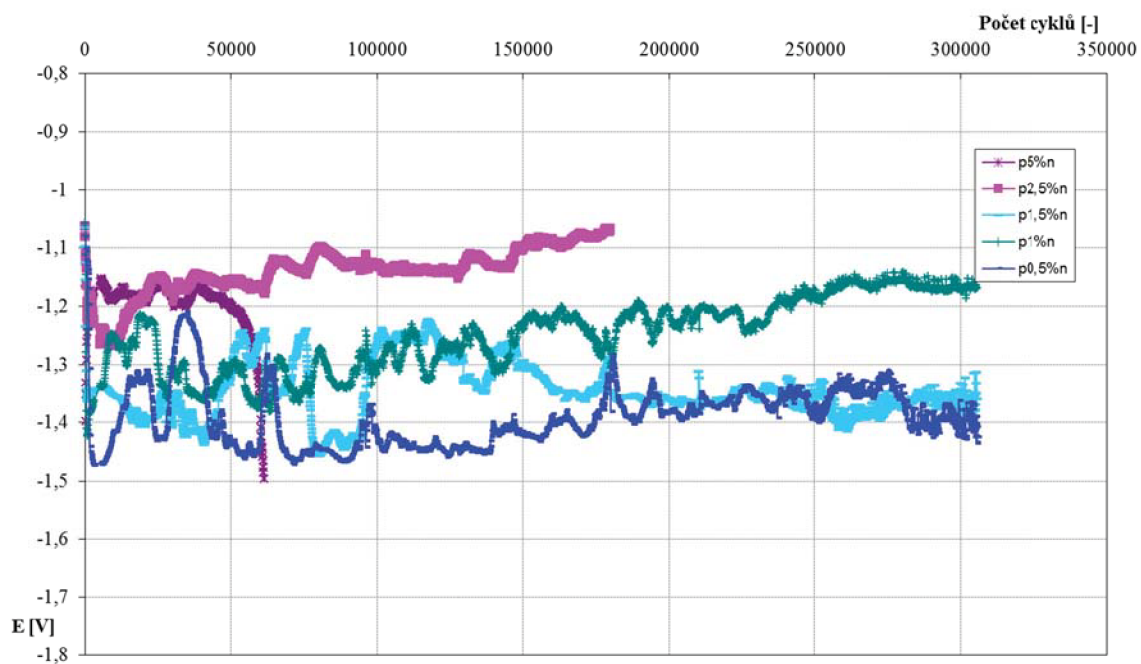
Z obrázků Obr. 36 – Obr. 37 je vidět průběh odporů elektrod zaznamenávaný po celou dobu experimentu. Počáteční odpor aktivní hmoty je vyšší u elektrod s vyšším obsahem grafitu, což souvisí s řádově nižší měrnou vodivostí grafitu v porovnání s olovenou houbou, jež tvoří aktivní hmotu záporné elektrody, viz Obr. 37. Tato zvýšená hodnota odporu aktivní hmoty však nemá vliv na další průběh experimentu. Všechny elektrody, mimo té s 2,5 % grafitu, si hodnoty obou odporů udržely na nízké úrovni a vykazovaly v průběhu experimentu mírný pokles. U elektrody s 2,5 % grafitu došlo nejpozději v 50 000 cyklu ke zvýšení odporu kontaktní vrstvy a částečně také odporu aktivní hmoty. Toto zvýšení odporů má zřejmě dopad v méně záporných hodnotách potenciálu této elektrody, viz Obr. 34. Nízké hodnoty odporů v průběhu celého života elektrod potvrdily naši představu, že konec života elektrod nesouvisí se změnami vnitřních struktur aktivní hmoty elektrod ani s rozhraním kolektor/aktivní hmota.



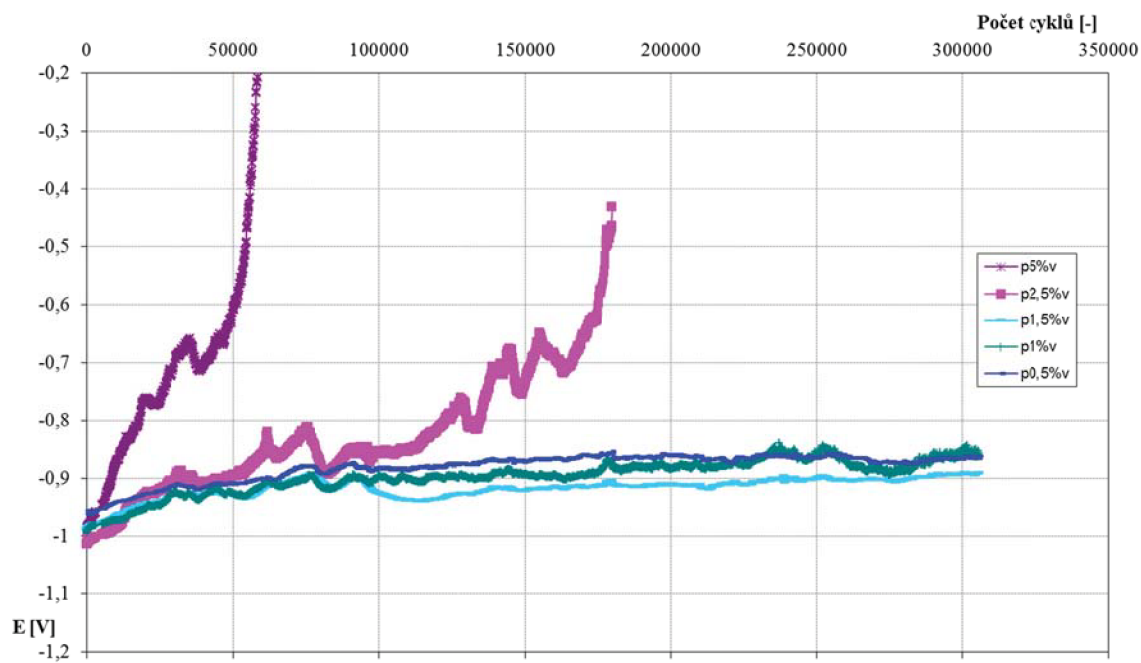
Obr. 32: Napětí na článcích - měřeno po nabíjení



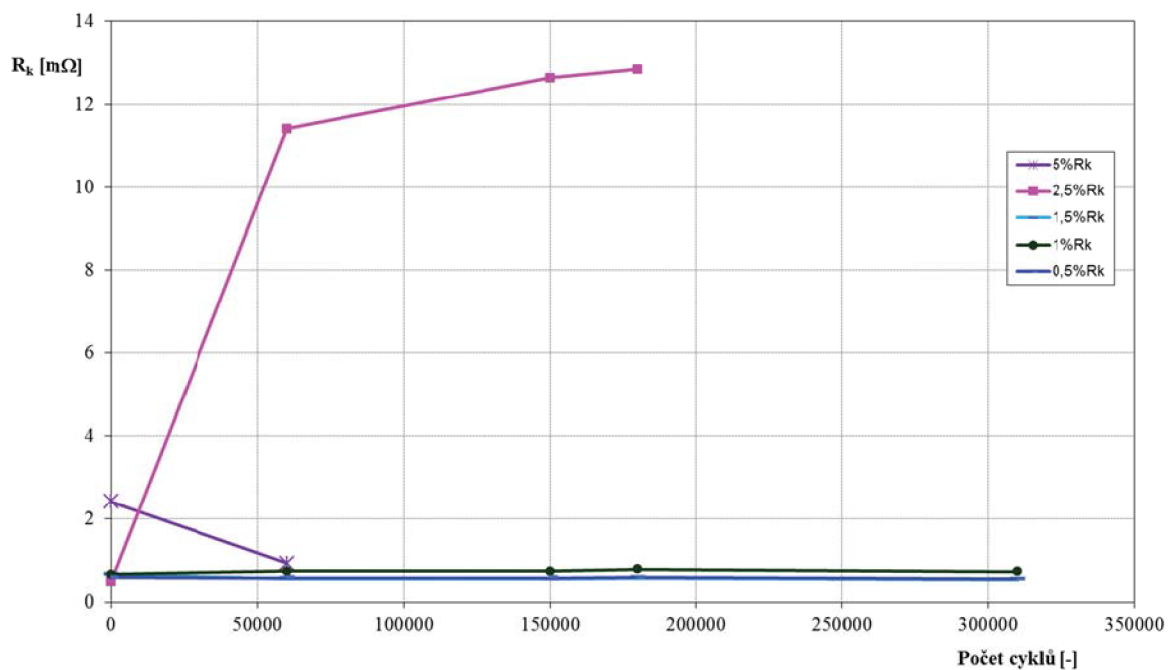
Obr. 33: Napětí na článcích - měřeno po vybití



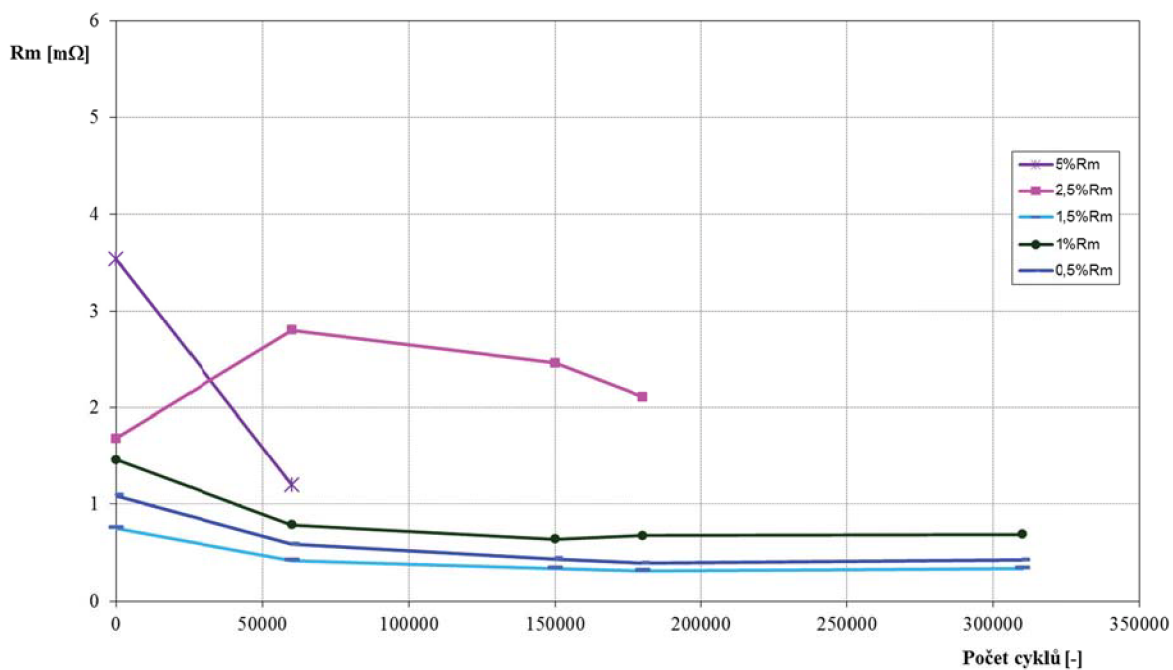
Obr. 34: Potenciál záporných elektrod vůči merkurosulfátové elektrodě na konci nabíjení



Obr. 35: Potenciál záporných elektrod vůči merkurosulfátové elektrodě na konci vybíjení



Obr. 36: Odpor kontaktní vrstvy kolektor - aktivní hmota záporné elektrody v průběhu cyklování v závislosti na počtu cyklů



Obr. 37: Odpor aktivní hmoty záporné elektrody v průběhu cyklování v závislosti na počtu

7.2 Vliv příměsí grafitu v NAM

Předchozí experiment prokázal, že nejlepší koncentrace aditiv je v rozmezí 0,5-1,5 %, kdežto nižší nebo vyšší koncentrace snižují životnost článků. Přidáním aditiv nad 1,5 % do záporné aktivní hmoty dochází k výraznému nárůstu množství síranu na konci experimentu.

Stávající experiment byl zaměřen nejen na sledování pochodů při PSoC cyklech, ale také na přípravné experimenty (formaci a kondicionací cykly), kdy jejich detailním sledováním se předpokládalo odhalení dalších informací vedoucích k určení klíčových vlastností elektrod pro PSoC cyklování.

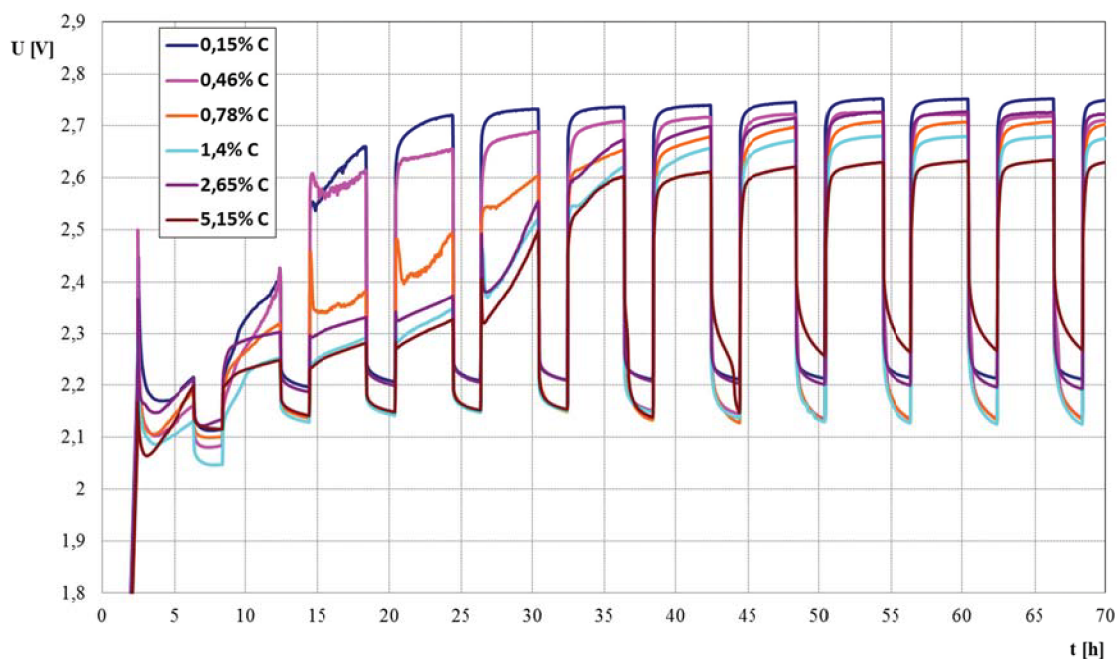
Pro následující experiment jsme připravili šest článků s rozdílným obsahem grafitu CR 2 996 v záporné aktivní hmotě experimentální elektrody. Abychom vyloučili vliv nepřesností průmyslové přípravy aktivní hmoty, přistoupili jsme k laboratorní výrobě záporné aktivní hmoty. Aktivní hmota obsahovala 0,15; 0,46; 0,78; 1,4; 2,65 a 5,15 hm % grafitu CR 2 996. Kromě grafitu obsahovala běžné množství dalších aditiv lignosulfátů, BaSO₄ a akrylové stříže.

7.2.1 Formace

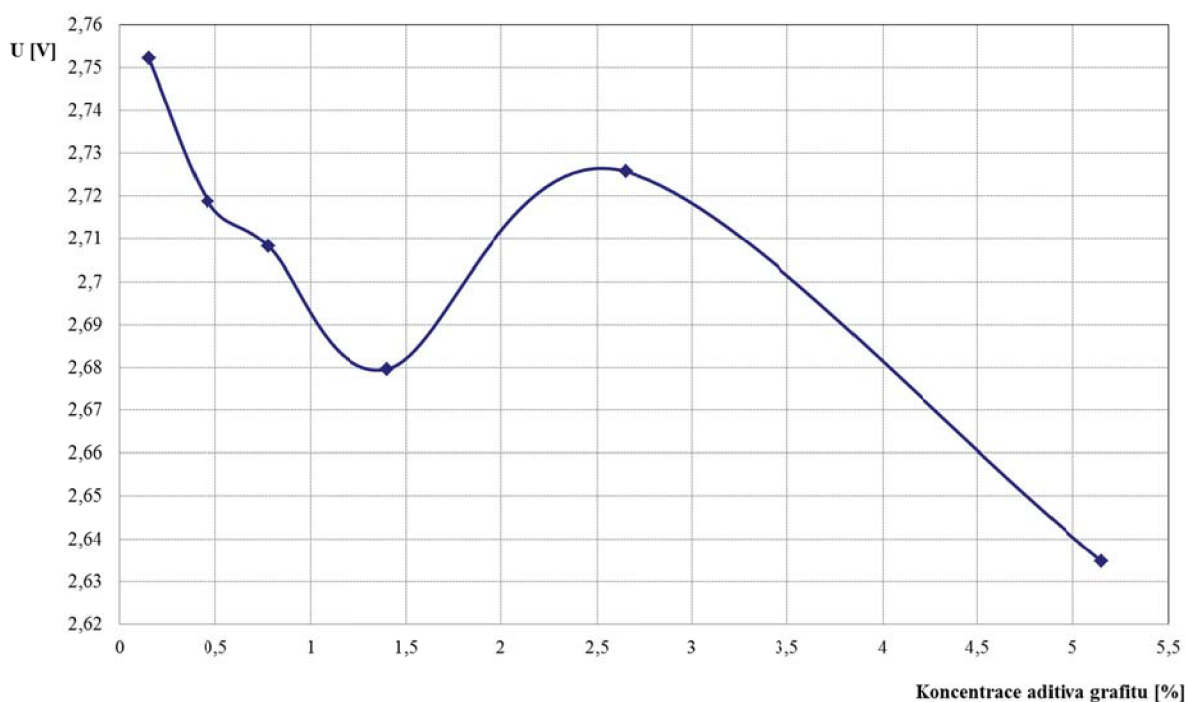
Elektrody byly formovány 26 formačními cykly, každý cyklus se skládal z nabíjení proudem 0,2A po dobu 4 h a následného stání 2 h. Celý proces trval 156 hodin a elektrody obdržely sedminásobek předpokládané kapacity.

Výsledky jsou zobrazené na Obr. 38. Je vidět, že záporné elektrody s různými koncentracemi grafitu dosahují odlišných konečných nabíjecích napětí (odpovídají druhému nabíjecímu stupni). Elektroda s obsahem aditiva 0,15 % grafitu dosáhla nejvyšší hodnoty (2,752 V), zatímco elektroda s aditivem 5,15 % grafitu dosáhla konečného napětí jen 2,635 V. Na Obr. 39 je zobrazena závislost konečného napětí po 66 h formování na koncentraci grafitu v záporné elektrodě, kde pozorujeme snižování napětí s rostoucí koncentrací grafitu. Toto chování se podobá pozorování uvedenému v práci Pavlov a spol. [40], který popsal zřetelný elektrokatalytický účinek aktivního grafitu a uhlíkové černi na katodickou redukci síranu olovnatého. Na Obr. 38 je vidět, že rychlost formačních procesů (proformování) aktivní hmoty elektrod je odlišná. Doba formace článků je definována jako čas do dosažení napětí 2,6 V na článek. Elektroda s aditivem 0,15 % grafitu měla dobu formace nejkratší (16h), kdežto u elektrody s aditivem 5,15 % grafitu byla nejdelší (doba formace 36 h). Tato situace je zobrazena na Obr. 40, kde je patrné, že

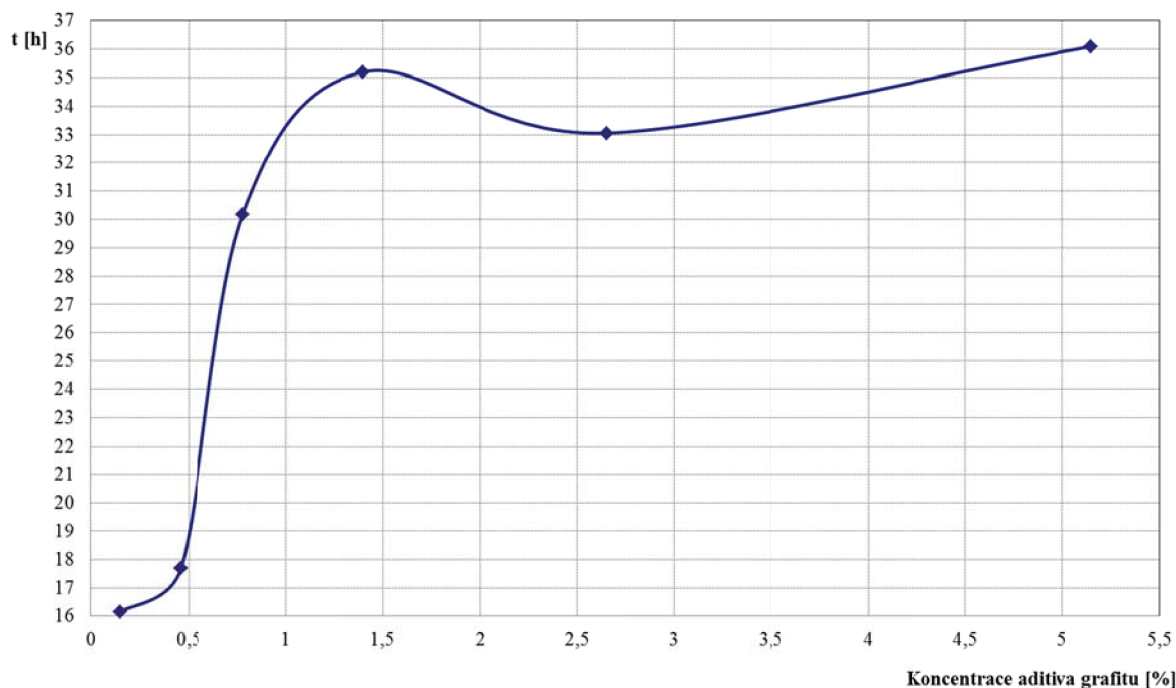
nejprudší nárůst doby formace probíhá u článku s aditivem mezi 0,5–1,0 % grafitu, zatímco elektrody s větším množstvím aditiva měly již pozvolný vzestup. Pravděpodobně je to způsobeno částečným blokováním pórů houbovitého olova částicemi grafitu, což vede k omezení transportu elektrolytu. Pozorujeme, že doba formace se zvyšuje s rostoucím obsahem grafitu.



Obr. 38: Průběh formování elektrod s různými koncentracemi grafitu.



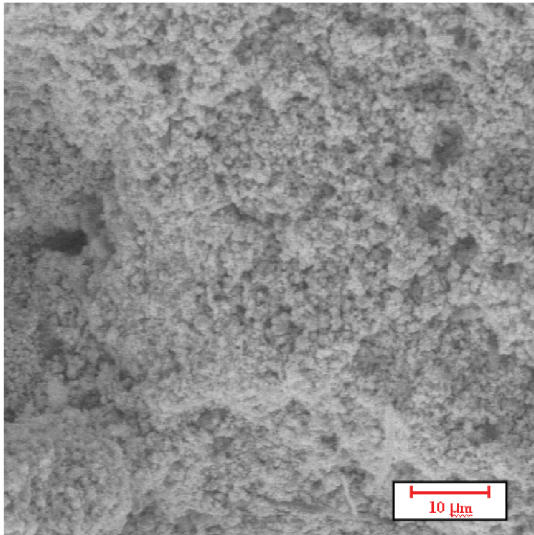
Obr. 39: Závislost konečného napětí na koncentraci grafitu



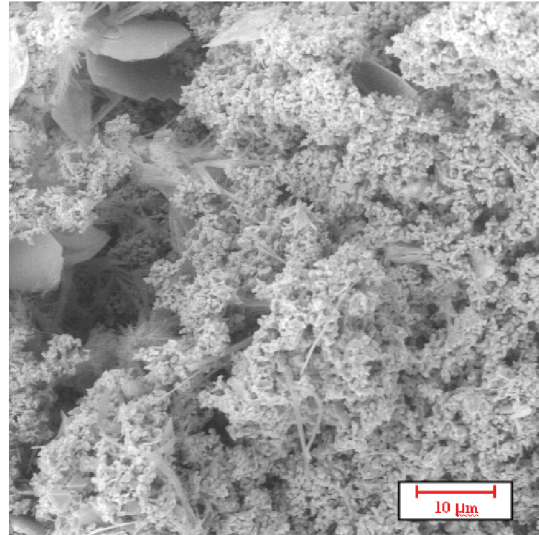
Obr. 40: Závislost doby formace záporné aktivní hmoty na koncentraci grafitu

7.2.2 ESEM pozorování

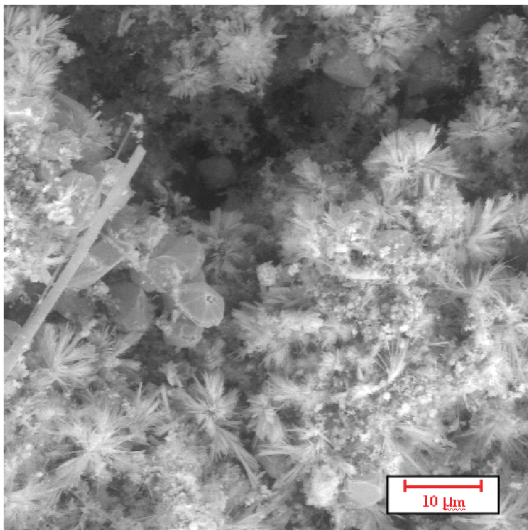
Po skončení formování elektrod jsme pozorovali strukturu záporné aktivní hmoty elektronovým rastrovacím mikroskopem (ESEM). Na Obr. 41 je zobrazena vysoce porézní houbovitá struktura olověné elektrody s aditivem 0,15 % grafitu. Je vidět, že houbovitě olovo po ukončení formace neobsahuje žádné krystaly síranu olovnatého. Na Obr. 42 je zobrazen povrch elektrody s aditivem 0,46 % grafitu, který vykazuje méně pravidelnou strukturu s několika částicemi grafitu. Tyto nepravidelnosti neměly žádný vliv na výkon elektrody. Povrch elektrody s aditivem 2,65 % grafitu po formaci nemá pravidelnou porézní strukturu (Obr. 43) a na povrchu jsou vidět malé krystalky síranu olovnatého, částice grafitu a mnoho dendritických struktur. Vlákno nalevo pochází z akrylové stříže přidané do záporné aktivní hmoty.



Obr. 41: Povrch elektrody s aditivem 0,15 % grafitu



Obr. 42: Povrch elektrody s aditivem 0,46 % grafitu



Obr. 43: Povrch elektrody s aditivem 2,65 % grafitu

7.2.3 Kondiciovací cyklování

Tři kondiciovací cykly se skládaly z vybíjení konstantním proudem 0,7A do konečného napětí na článku 1,6 V, následované nabíjením konstantním proudem 0,7 A s napěťovou limitací 2,45 V po dobu 20 hodin. Kapacity článků byly limitované zápornými elektrodami. Tyto kapacity článku vykazovaly klesající trend, viz Tabulka 6. Záporná elektroda s aditivem 0,78 % grafitu vykazovala největší kapacitu, zatímco elektroda s největší koncentrací aditiva grafitu, dosahovala nejmenších hodnot kapacit. Pokles kapacity u elektrod s nejvyšším obsahem grafitu mohl být způsobený poklesem relativního množství olova v elektrodě.

Aditivum grafitu	0.15 % [hm.%]	0.46 % [hm.%]	0.78 % [hm.%]	1.40 % [hm.%]	2.65 % [hm.%]	5.15 % [hm.%]
Cyklus č. 1	1,54	2,03	2,36	2,10	2,01	1,73
Cyklus č. 2	1,51	1,78	2,16	1,95	1,79	1,41
Cyklus č. 3	1,53	1,71	2,00	1,83	1,67	1,27

Tabulka 6: Kapacity článků s různým obsahem grafitu – kondičovací cykly

7.2.4 Zrychlený PSoC režim

Po kondičovacích cyklech jsme volný elektrolyt odsáli z článků a hermeticky uzavřeli. Kapacity článku byly zjištěny jedním kondičovacím cyklem a pak vybity na 50 % své počáteční kapacity. Cyklovací PSoC režim byl nastaven takto: nabíjení konstantním proudem 2A po dobu 25s a 3s stání. Vybíjení konstantním proudem 2A po dobu 25s a 3 sekundy stání. PSoC běh byl ukončen, když napětí článku kleslo pod hodnotu 1,5 V. Další PSoC běh začal po 4-6 kondičovacích cyklech a následném vybití na 50 % celkové kapacity článků. Celkem byly provedeny tři PSoC běhy. Tyto běhy byly velice podobné, proto uvádím jen poslední PSoC běh Obr. 44 a Obr. 45.

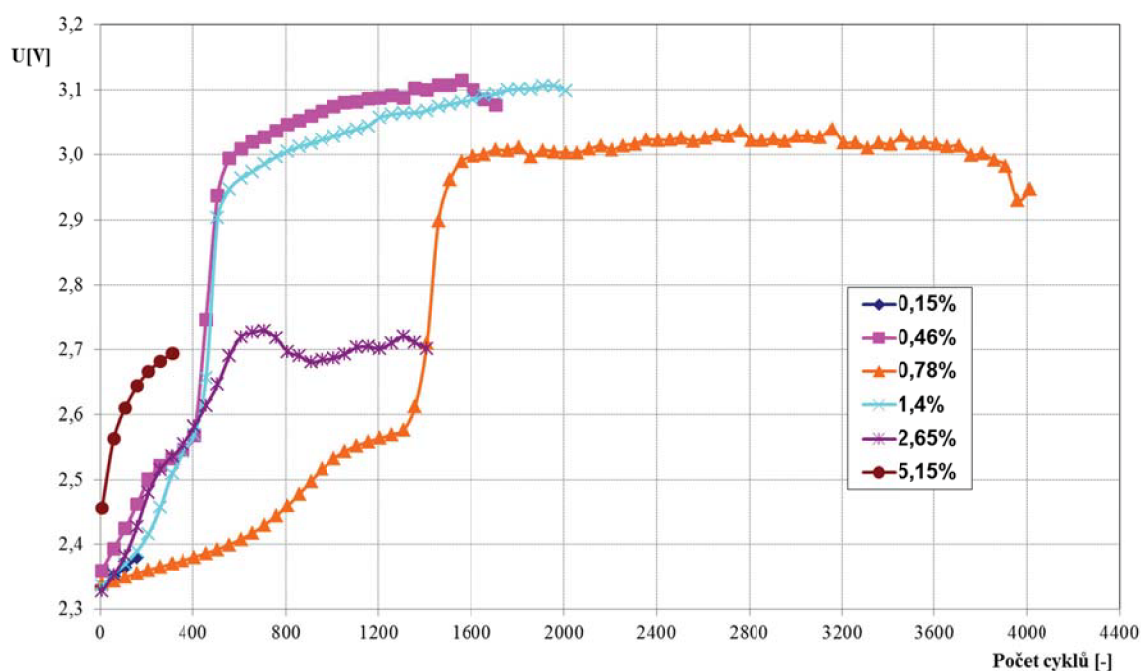
7.2.5 Nabíjecí část

Na Obr. 44 je zobrazena charakteristika jednotlivých článků zobrazující průběh napětí při nabíjení. Průběhy potenciálů záporných elektrod korespondují s průběhy napětí článků, tedy záporné elektrody jsou určující pro chování celých článků.

Počáteční napětí všech článků bylo obdobné s výjimkou článku s elektrodou s 5,15 % grafitu. Vyšší napětí tohoto článku korespondovalo se zápornějším potenciálem elektrody (o cca 100 mV zápornější oproti ostatním), evidentně z důvodu většího vnitřního odporu. Toto bylo potvrzeno měřením kontaktního odporu i odporu aktivní hmoty, jak je popsáno v kapitole 7.2.7.

Napětí elektrod při nabíjení pomalu roste až do 400 PSoC cyklů (resp. 1400 cyklu u 0,78 %), kdy dochází k prudkému nárůstu napětí nad 3 V. Od tohoto okamžiku dochází k výraznému efektu elektrolýzy s uvolňováním plynného vodíku na záporné a kyslíku na kladné elektrodě.

Celkově pozorujeme dosahování nižších konečných hodnot napětí s rostoucí koncentrací aditiv grafitu, což je ve shodě s předpokládaným katalytickým efektem uhlíku při katodické redukci síranu olovnatého [41].

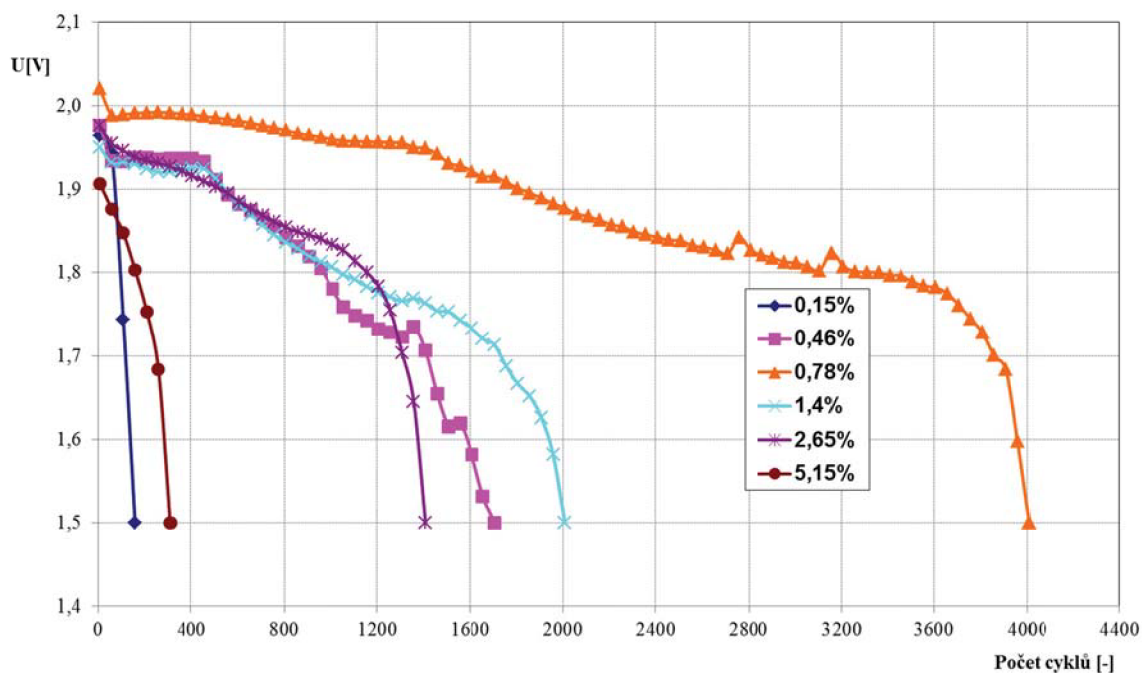


Obr. 44: Průběhy napětí článků třetího PSoC běhu – měřeno po nabíjení

7.2.6 Vybíjecí část

Obr. 45 ukazuje charakteristiky článků během vybíjení. Počáteční hodnoty napětí byly v rozmezí 1,91-2,02 V. Nejnižší hodnota napětí opět odpovídala článkům s nejvyšší koncentrací grafitu. Článek s aditivem 0,78 % grafitu dosáhl největšího počtu cyklů (téměř 4000). Napětí tohoto článku bylo permanentně vyšší ve srovnání s ostatními. Koncentrace grafitu ve člancích s nejmenším počtem cyklů odpovídala 0,15 a 5,15 procentům přidaného aditiva.

Na vybíjecích křivkách je vidět okamžik, kdy začne docházet k výrazné elektrolýze (prudký vzrůst napětí v nabíjecí části nad 3 V). Tento okamžik je charakterizován zlomem ve vybíjecích průbězích a dále urychluje pokles napětí článků.

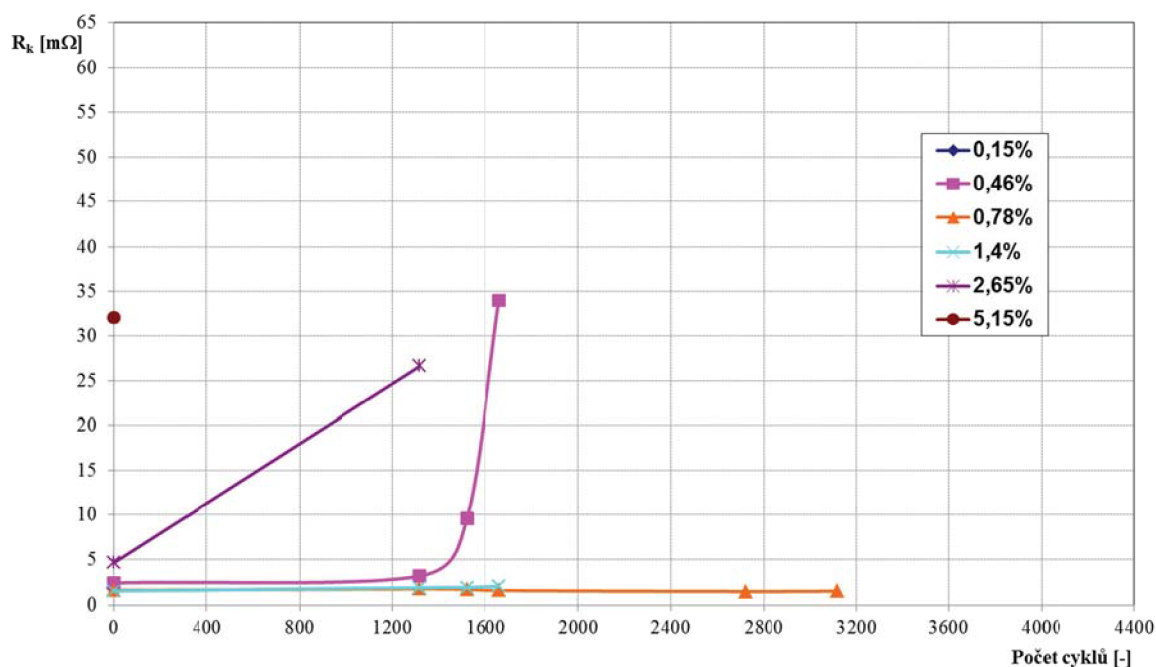


Obr. 45: Průběhy napětí článků třetího PSoC běhu – měřeno po vybíjení

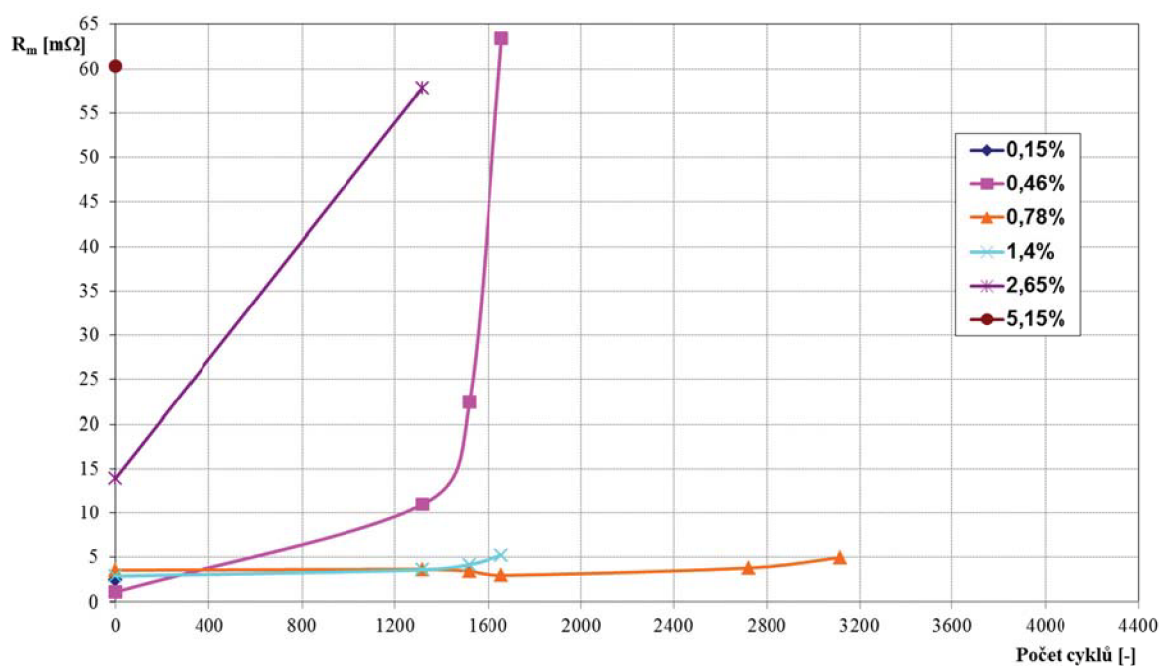
7.2.7 Kontaktní odpor a odpor aktivní hmoty

PSoC běh jsme přerušovali (cca na 10 min) pro změření odporů aktivní hmoty R_m a kontaktního odporu R_k . Měření těchto odporů je založeno na elektrodě s nespojitým systémem paralelních žebířů, který je popsán v našich pracích [92] [93] a v kapitole 6.2.

Z Obr. 46 je zřejmé, že počáteční hodnota R_k (měřená v 50 % nabití na začátku cyklování) s elektrodami obsahujícími nízkou koncentraci grafitu je nízká okolo $2\text{m}\Omega$. Tato hodnota odporu R_k je řádově vyšší u elektrody s 5,15 % aditivem grafitu. Hodnoty odporu R_k a R_m byly změřeny pouze jednou u elektrod s aditivu 0,15 a 5,15 % grafitu a to z důvodu velmi krátkého života těchto elektrod. Elektroda s obsahem 0,46 % grafitu prokazovala významný vzrůst hodnot odporů R_k a R_m na konci života. Vzrůst odporu aktivní hmoty v průběhu PSoC běhu byl přibližně dvakrát větší než vzrůst kontaktního odporu (Obr. 47).



Obr. 46.: Průběh kontaktního odporu během třetího PSoC běhu



Obr. 47: Průběh odporu aktivní hmoty během třetího PSoC běhu

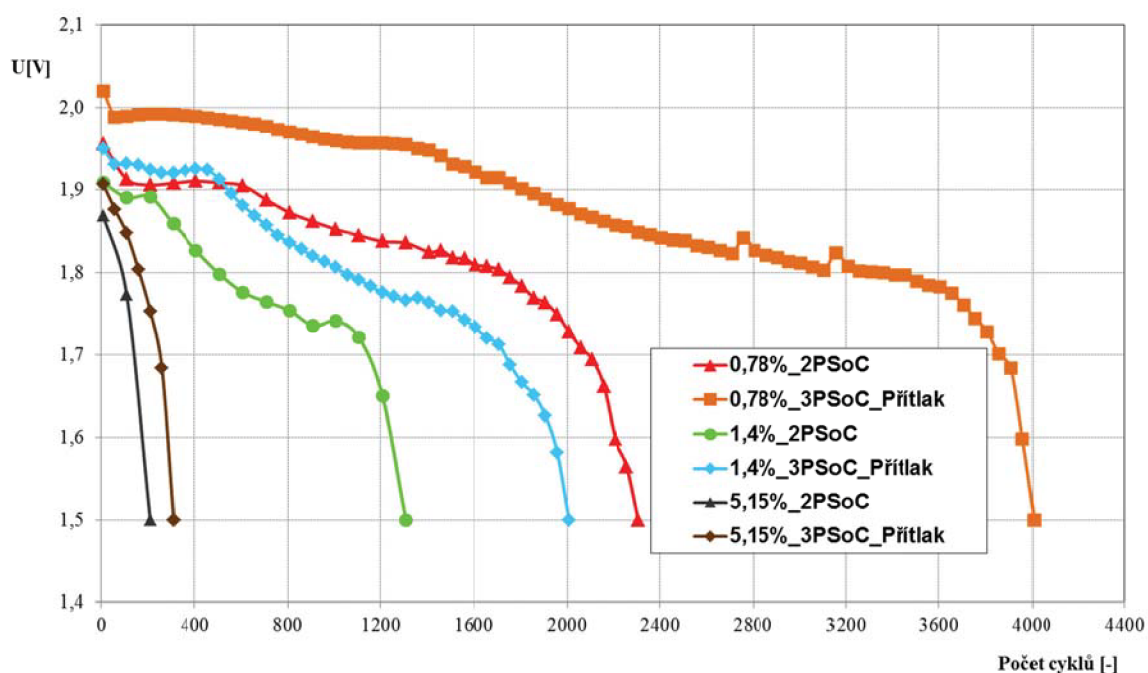
Ukazuje se, že vyšší obsah grafitu v aktivní hmotě způsobuje zvýšení hodnot obou odporů R_k a R_m . Měrný odpor grafitu je cca o 2 řády vyšší než měrný odpor olova a vyšší množství grafitu tedy vede ke zvýšení celkového odporu aktivní hmoty. Přesto podle našich zkušeností a na základě experimentů [92] [88] [58] víme, že pozorované hodnoty

odporů jsou příliš malé na to, aby způsobily selhání záporných elektrod. Předpokládáme, že nepříznivý efekt přílišného množství grafitu v aktivní hmotě je způsoben omezením transportu elektrolytu v pórech elektrod. Další omezení transportu pravděpodobně souvisí se síranem olovnatým, který se pozvolna hromadí na povrchu záporné elektrody, čímž dále zhoršuje možnost transportních pochodů iontů elektrolytu do vnitřních vrstev elektrody.

Tento fenomén pozorovaný mnoha autory může být způsobený relativně tenkou povrchovou vrstvou, která brání transportu jak náboje, tak i elektrolytu [91]. Z analýz plyne, že sulfatace začíná na povrchu záporné elektrody a vytváří relativně tenkou vrstvu, která postupem času narůstá směrem do nitra elektrody. Vnitřní struktury elektrod (jejich změny registrujeme pomocí měření R_k , R_m) jsou ovlivněny sulfatací až na samém konci experimentu, kdy napětí článků klesá pod 1,70 V a dochází ke kolapsu záporné elektrody. Tento proces je nejpomalejší u elektrod obsahující 0,78 a 1,4 % aditiv grafitu, ve kterých ke zvyšování odporu aktivní hmoty nedochází prakticky ani v poslední fázi cyklu života elektrody, viz Obr. 47. U těchto elektrod tedy ke změnám ve vnitřních strukturách prakticky nedochází a sulfatace probíhá pomaleji a pouze v povrchových strukturách.

7.2.8 Aplikace vnějšího přtlaku

Na začátku třetího běhu PSoC jsme na elektrody, které obsahují 0,78; 1,4 a 5,15 % grafitu aplikovali přtlak použitím distančních tělísek v hermetických člancích. Na Obr. 48 je zobrazena závislost napětí těchto článků při vybíjení pro druhý a třetí PSoC běh. Počáteční napětí v třetím běhu je vyšší okolo 50-70 mV než v druhém, komprese tedy způsobuje snížení vnitřního odporu článku. Životnost testovaných elektrod pod kompresí v třetím běhu je významně vyšší než v předchozím běhu bez komprese. Naopak životnost bez vytvořené komprese byla ve třetím PSoC běhu nižší než ve druhém. Předpokládáme, že důvod pro tento jev je stejný jako v případě elektrod s použitými AGM separátory v zaplaveném stavu [32] [58], kde komprese způsobila stabilizaci struktury a zabránila ztrátě soudržnosti aktivní hmoty. Následkem snížení odporu článků (elektrod) způsobeného kompresí, došlo ke značnému zvýšení počtu cyklů.



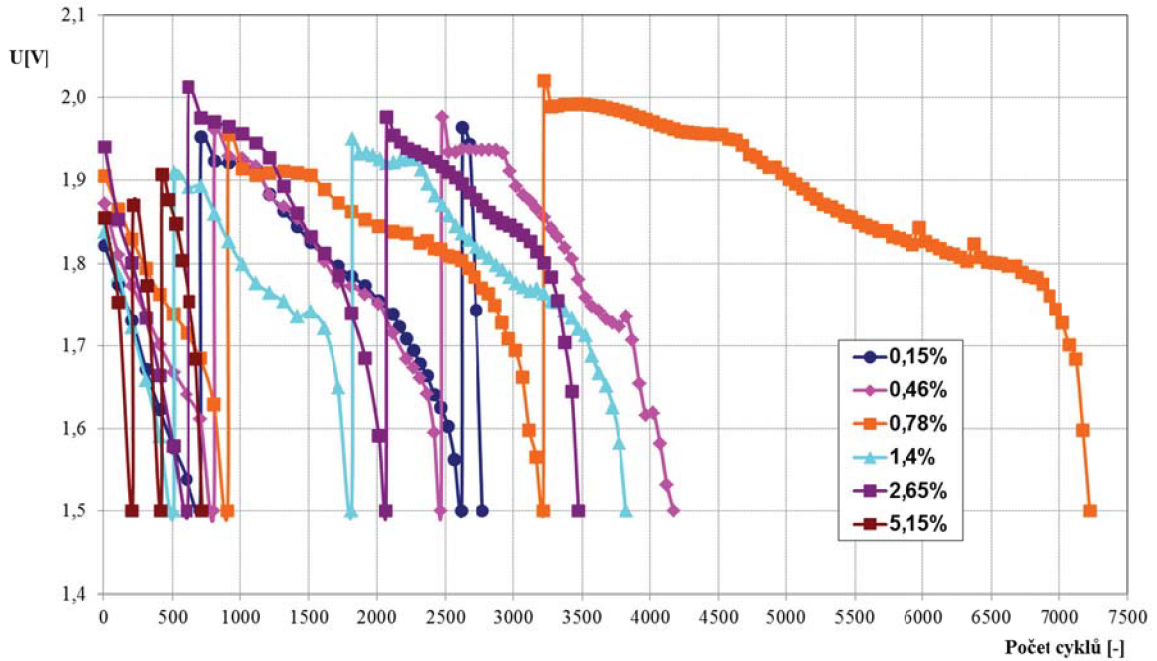
Obr. 48: Porovnání vlivu přítlaku na život záporných elektrod během druhého a třetího běhu

7.2.9 Srovnání PSoC běhů

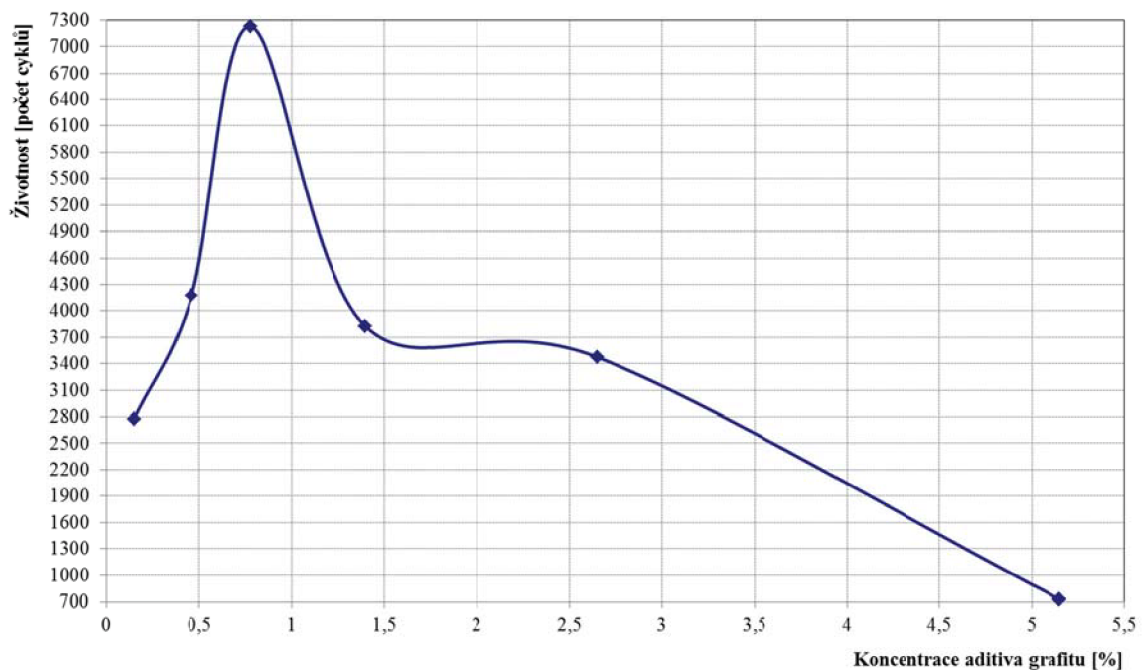
Na Obr. 49 jsou zobrazené kumulativní výsledky ze všech třech PSoC běhů. Na těchto charakteristikách je vidět, že elektroda s obsahem 0,78 % grafitu dosáhla největšího počtu cyklů. Druhá nejlepší elektroda byla s aditivem 0,46 % grafitu, následovaná elektrodou s aditivem 1,40 % grafitu. Elektroda s nejvyšším obsahem grafitu vykazovala nejhorší výsledky. Kumulativní závislost počtu cyklů záporných elektrod na koncentraci grafitu je zobrazena na Obr. 50, kde je zřejmé maximum životnosti elektrod při koncentracích grafitu mezi 0,6 až 1,1 %.

Pavlov a spol. ve svých experimentech používal mnohem menší intervalové množství koncentrací uhlíku (do 2 %), kde rovněž došel k obdobnému maximu životnosti záporných elektrod s dotovanými komerčně dostupnými grafity [41]. Toto zjištění podporuje výsledky našich předchozích výzkumů [45] [94] [95] [96]. Pravděpodobný mechanismus působení grafitu spočívá v tom, že částičky grafitu modifikují pórovitou strukturu záporné elektrody, čímž dojde k zmenšení pórů a omezení zvětšování krystalů síranu olovnatého. Přidáním příliš velkého množství uhlíku do záporné aktivní hmoty je nežádoucí, protože může způsobit problémy s transportem elektrolytu do vnitřních struktur elektrody. Rovněž zvyšuje celkový odpor aktivní hmoty záporné elektrody, čímž zvyšuje pokles napětí na článku při vytěžování velkými proudy v PSoC režimu. Tento úsudek je také podporovaný našimi současnými výsledky se zvýšenými koncentracemi

uhlíku. Náš výzkum záporné elektrody také prokázal, že by nebylo vhodné používat velkého množství aditiva uhlíku (jak navrhuje Moseley více než 25 %, [40]), který by v olověném akumulátoru plnil funkci superkapacitoru.



Obr. 49: Kumulativní závislost životnosti článku během třech PSoC běhů



Obr. 50: Kumulativní závislost životnosti článků záporných elektrod na koncentraci grafitu

7.3 Vliv aditiv grafitu, uhlíkové černi, TiO_2 , Al_2O_3 , skelných vláken

V předchozích experimentech našeho výzkumného týmu [97] [94] [26] [98] [99] jsme zjistili, že přidáním grafitu výrazně potlačíme sulfataci záporných elektrod, přičemž hraje roli jak velikost zrna, tak jeho množství. Při snaze o odhalení mechanismu působení jsme došli k závěru, že elektrická vodivost aktivní hmoty není ovlivňována grafitem. Tento závěr jsme si ověřili dalšími experimenty [93] [100] [101] [96] [102] s články zaplaveného typu přidáním nevodivého oxidu titaničitého (TiO_2), který podobně jako grafit vykazoval schopnost prodloužení života elektrod při PSoC cyklování. Abychom zjistili, zda toto tvrzení platí i při PSoC režimu, podnikli jsme rozsáhle experimenty v zaplavených i hermetizovaných systémech s vybranými práškovými materiály, jako jsou skleněná vlákna, oxid hlinitý, TiO_2 .

Abychom získali hlubší náhled do studovaného problému, měřili jsme kromě napětí článku a proudu i elektrodové potenciály, přetlak plynů ve vnitřním prostoru článků, odpor aktivní hmoty a kontaktní odpor kolektor/aktivní hmota. Vliv aditiv na vodíkové přepětí jsme ověřili dalšími experimenty.

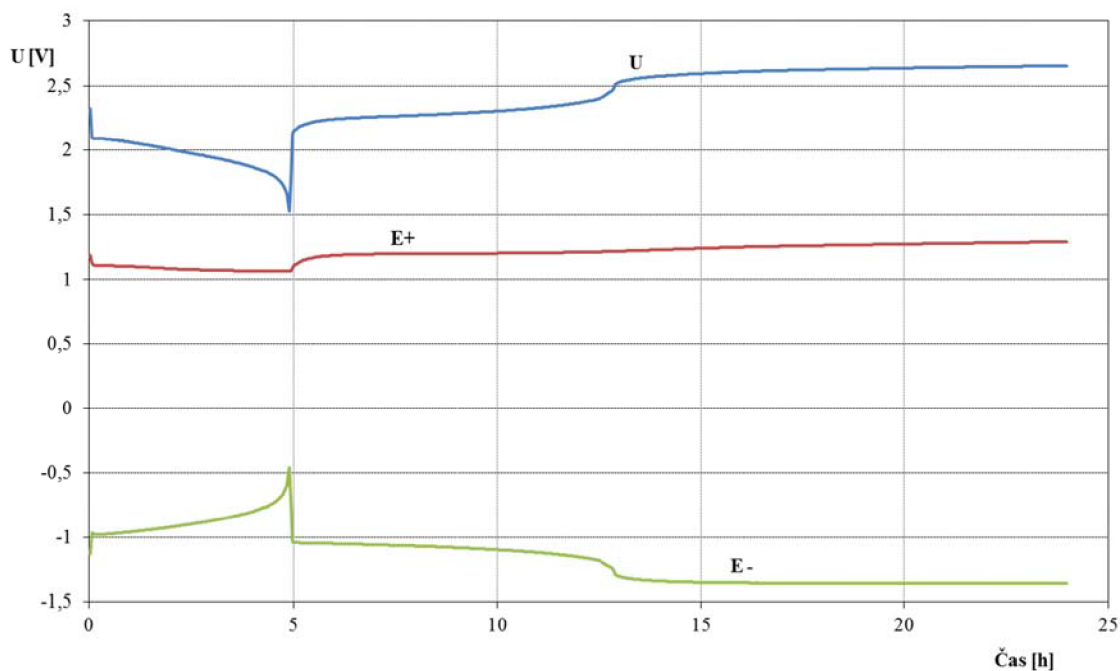
7.3.1 *Elektrody a články*

Nasazení elektrod proběhlo obdobně jako v předchozích experimentech. Po formaci následovalo kondiciovací cyklování a PSoC běhy. Z důvodu porovnání vlivu velikosti aplikovaných proudů byly články při PSoC bžích cyklovány rozdílnými proudy mezi 1 až 4 A. Čas pro vybíjení byl stejný jako pro nabíjení a to 20 s. Mezi každým nabíjením a vybíjením byly 2 s stání. Standartní cyklovací režim: nabíjení – stání – vybíjení – stání. V každém PSoC běhu byly články cyklovány až do doby, pokud nekleslo napětí na člancích pod 1,6 V (pokud není uvedeno jinak). Poté byly články podrobeny kondiciovacímu cyklu. Měřili jsme přechodový odpor R_k , odpor aktivní hmoty odpor R_m , naší metodou popsanou [92].

7.3.2 *Měření vodíkového přepětí*

Z praktického hlediska je obava, zda-li aditiva nemají vliv na vývoj vodíku během nabíjení elektrod, proto jsme zjišťovali přepětí vodíku na záporných elektrodách v samostatném testu. Jako referenční elektroda byla použita merkurosulfatová elektroda. V kondiciovacím cyklu byl článek vybíjen konstantním proudem 0,6A do konečného napětí 1,6 V (po dobu cca 4 h) a nabíjen po dobu 20 h až obdržel 150 % celkové odevzdané kapacity. Byly zaznamenávány potenciály obou elektrod, E^+ a E^- , společně s

napětím článku, U , během vybíjení. Pro každou příměs jsme použili dvě identické záporné elektrody pro nezávislé porovnání.



Obr. 51: Křivka napětí a potenciálu pro článek s příměsí 1 % TiO_2 . U napětí článku, E (+ nebo -) elektrodový potenciál vůči na $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ referenční elektrodě

Ostatní křivky potenciálu záporných elektrod vycházely velice obdobně. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce. Rozptyl potenciálů záporných elektrod je zanedbatelný, můžeme tedy potvrdit, že příměsi nemají vliv na přepětí vodíku. Střední hodnota měřených údajů je -1.36 ± 0.02 V.

#	Aditivum	E^- [V]
1	1 % CR 2996	-1,343
2	1 % CR 2996	-1,418
3	1 % APH 2939	-1,361
4	1 % APH 2939	-1,384
5	1 % N134milled uhlíková čerň	-1,334
6	1 % N134milled uhlíková čerň	-1,385
7	1 % Nanouhlík	-1,351
8	1 % Nanouhlík	-1,329
9	1 % TiO_2	-1,360
10	1 % TiO_2	-1,376
11	Bílý korund 1200	-1,330
12	Korund Alamatis 3000	-1,350
13	Bez příměsí	-1,374
14	Bez příměsí	-1,375

Tabulka 7: Potenciály záporných elektrod s konkrétními aditivy

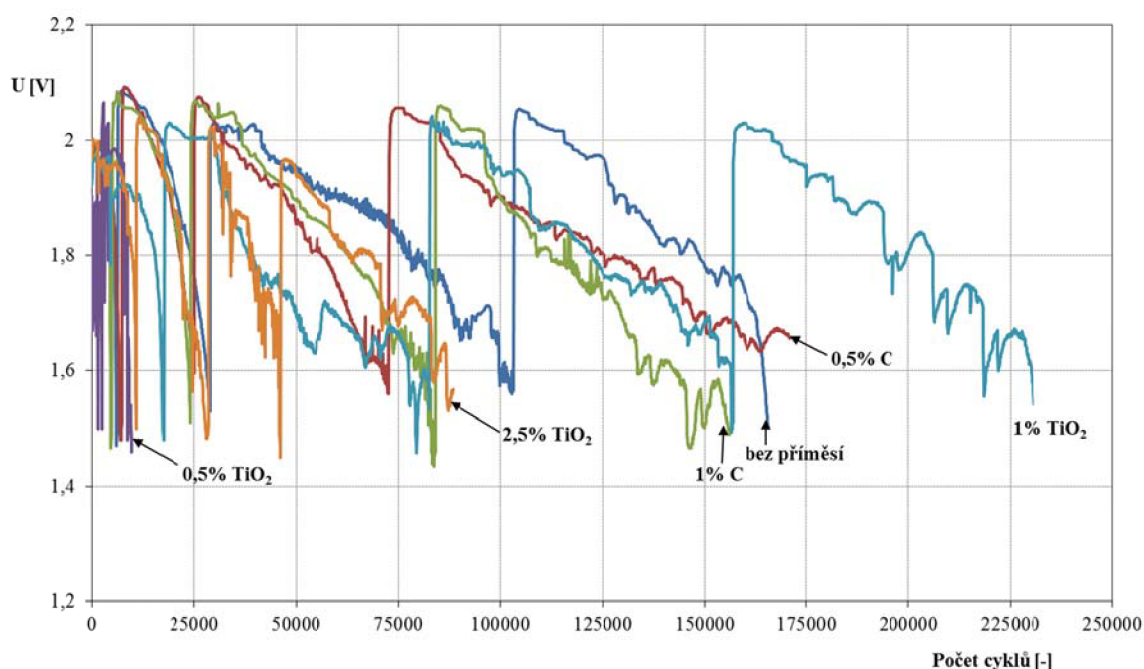
Práškový grafit CR 2996 střední velikosti částice 4 μ m, z firmy Maziva Týn s.r.o.(ČR), APH 2939 čištěné grafitové vločky z Superior Graphite Co. (Chicago, IL, USA), N 134 uhlíková čern z S.D. Richardson Co. (Acron, OH, USA). Práškový TiO₂ o velikosti částic 1 – 3 μ m výrobce Lachema a.s.(ČR) a uhlíkové nanotrubičky (3–10 nm \times 1–3nm \times 0.1–10 nm) ze společnosti Sigma-Aldrich (ČR). Vzorčky korundu Al₂O₃ (2–3 μ m) byly ze společnosti Carborundum Electric (ČR).

S nárůstem počtu kondiciovacích cyklů (v průběhu několika dnů) se vodíkové přepětí mírně snížilo na novou střední hodnotu $-1,26 \pm 0,02$ V. Při zopakování tohoto experimentu již zůstala tato hodnota neměnná. Pokles vodíkového přepětí byl zřejmě způsoben vyloučením nečistot (reziduí kovů...) z kladných elektrod a po usazení těchto nečistot na záporných elektrodách došlo ke snížení vodíkového přepětí. Vliv kyslíkového cyklu (přechod kyslíku z kladné elektrody na zápornou) je málo pravděpodobný, jelikož potenciál kladné elektrody rostl při nabíjení minimálně a byly použity zaplavené články s volnou hladinou elektrolytu.

7.3.3 PSoC běhy článků v zaplaveném stavu

Použili jsme šest záporných elektrod s následujícími aditivy: 2,5 %, 1 %, 0,5 % TiO₂ (Lachema a.s., ČR), 1 % a 0,5 % grafit CR2996 (Maziva Týn s.r.o., ČR), a elektrodu bez příměsí. Byly provedeny celkem 4 PSoC běhy se stejným nabíjecím a vybíjecím proudem hodnoty 1A.

Na Obr. 52 je zobrazeno kumulativní cyklování elektrod v zaplaveném stavu. Výrazně krátkou životnost vykazuje článek s elektrodou s aditivem 0,5 % TiO₂, který má od počátku experimentů v porovnání s ostatními články nižší napětí o cca 200 mV. Z průběhů potenciálů záporných elektrod bylo patrné, že tento pokles byl způsoben kladnou elektrodou, a tudíž pro další vyhodnocení tento článek nelze brát v potaz. Záporná elektroda s příměsí 1 % TiO₂ dosáhla nejlepších výsledků překonávající 200 000 cyklů. Životnost elektrod s aditivou grafitu dosahovala více než 150 000 cyklů. Životnost srovnávací elektrody bez příměsí dosahovala obdobných výsledků jako u elektrod s grafitem. Z tohoto srovnání plyne poznatek, že aditiva záporné elektrody u článků v zaplaveném stavu nemají výrazný vliv na délku života elektrod při PSoC režimu.



Obr. 52: Celkový přehled PSoC běhů elektrod s různými příměsemi, články v zaplaveném stavu

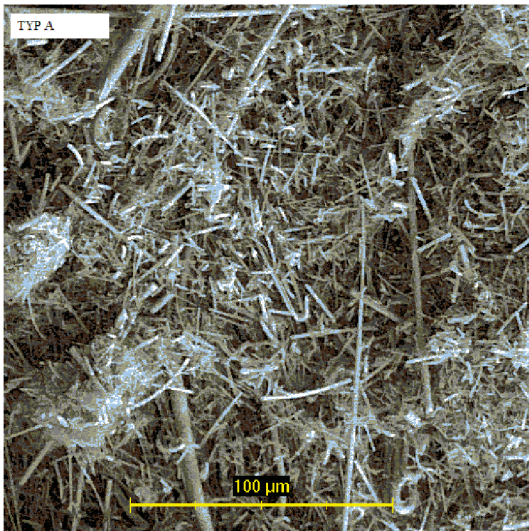
Stejný experiment byl zopakován pro elektrody obsahující skelná vlákna třech typů s různou délkou a průměrem viz. Obr. 53, Obr. 54 a Obr. 55.

A: 10–35 μm /0.6–1.9 μm ;

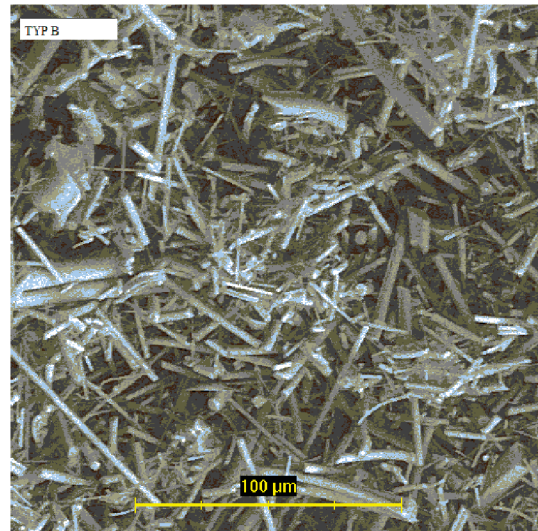
B: 15–70 μm /1.5–5 μm ;

C: 15–70 μm /2–15 μm .

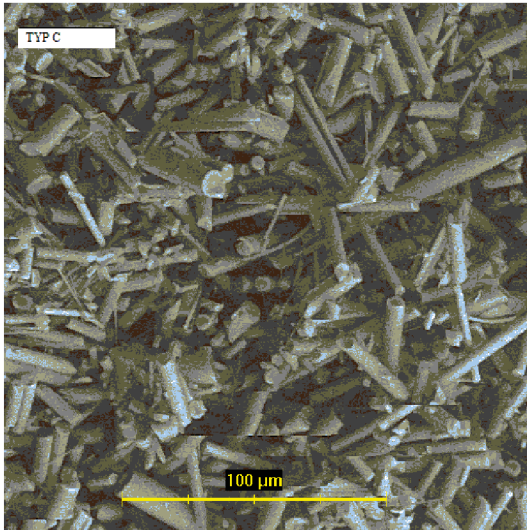
Byly vytvořeny články se zápornými elektrodami s množstvím aditiv: 1 % skelných vláken typu A, 2,5 % skelných vláken typu A, a 2,5 % skelných vláken typu B. Elektrody se skelnými vlákny dosahují ve všech PSoC bězích menšího počtu cyklů ve srovnání s elektrodami výše uvedenými (elektrody s aditivy TiO_2 a grafitu). Na Obr. 56 je znázorněn třetí PSoC běh, kdy životnost elektrod se skelnými vlákny nedosáhla ani 20 000 cyklů, zatímco elektrody s uhlíkem, nebo oxidem titaničitým dosahovali 80 000 cyklů. Předpokládáme, že přidané skelné vlákno v záporné aktivní hmotě při PSoC režimu v zaplaveném stavu nemá žádný pozitivní účinek, spíše snižuje životnost záporné elektrody. Důvod tohoto jevu v současnosti neznáme a bude potřeba dalších experimentů k bližšímu objasnění. Dotování skelnými vlákny bylo také studováno dalšími autory s nejednoznačným účinkem na životnost elektrody v práci [47].



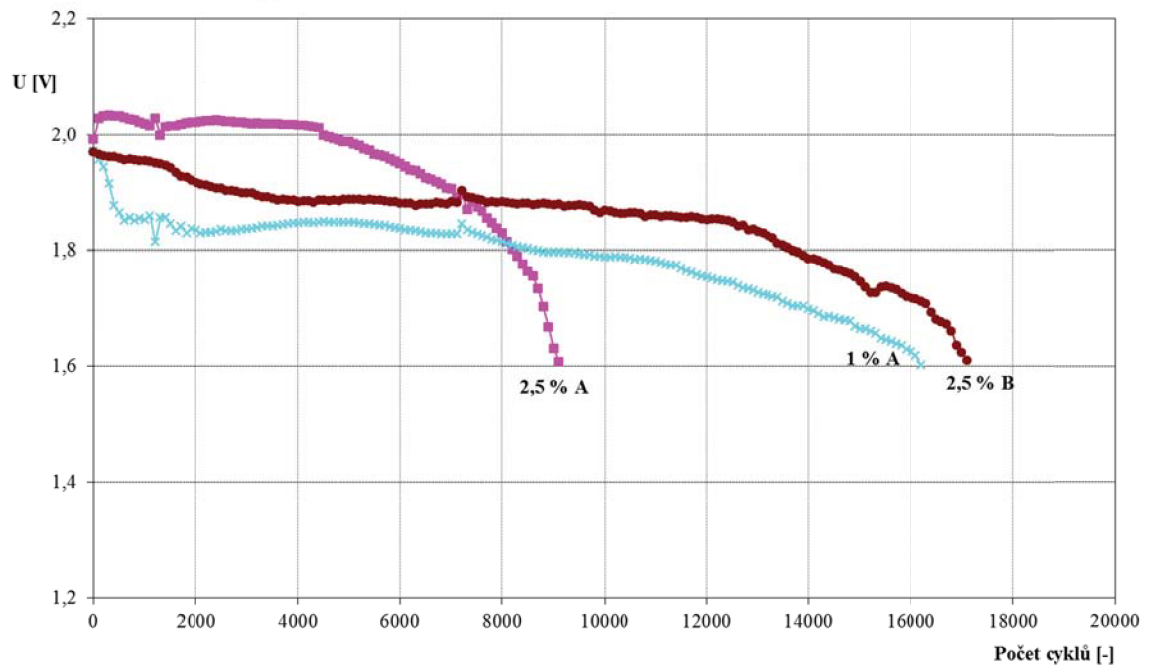
Obr. 53: Skelné vlákno typu A



Obr. 54 Skelné vlákno typu B



Obr. 55 Skelné vlákno typu C



Obr. 56: Třetí PSoC běh elektrod se skelnými vlákny v zaplaveném stavu.

7.3.4 PSoC běhy článků v hermetizovaném stavu

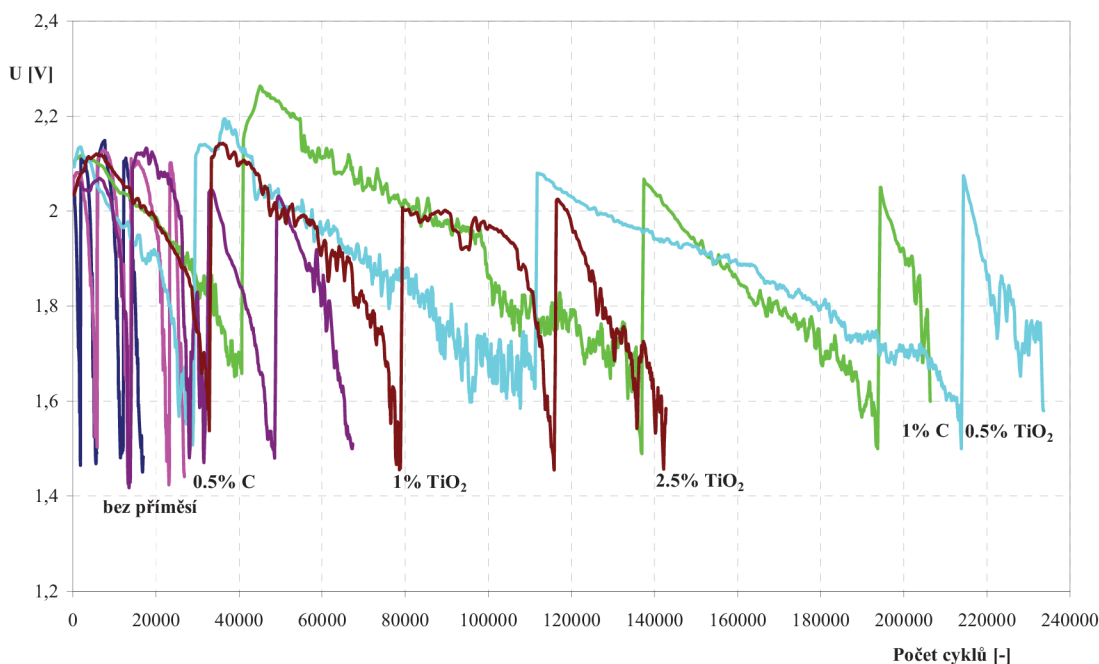
Byla vytvořena nová sada elektrod s aditivou grafitu CR 2996, TiO_2 a bez příměsí a po formaci a kondiciovacích cyklech následovaly 4 PSoC běhy. Nabíjecí, stejně jako vybíjecí proud byl opět nastaven na 1A.

Souhrnný průběh napětí na hermetizovaných člancích (ze kterých byl odsát přebytečný volný elektrolyt) v PSoC bězích je ukázán na Obr. 57. Při porovnání hermetizovaného a zaplaveného stavu je patrné, že délka života článků s aditivou je v hermetizovaném systému srovnatelná, nebo mírně vyšší než v zaplaveném stavu. U článku bez aditiv je situace diametrálně odlišná. Životnost tohoto srovnávacího článku v hermetizovaném stavu je enormně krátká ve všech PSoC bězích, působením kombinace PSoC režimu a vnitřního kyslíkového cyklu zde dochází k progresivní sulfataci záporné hmoty a rychlému kolapsu potenciálu záporné elektrody. U elektrod s aditivou je patrné, že aditiva v hermetizovaném systému bez volného elektrolytu mají pozitivní vliv na životnost záporné aktivní hmoty. Hlavní roli zde zřejmě hrají parametry vnitřního kyslíkového cyklu, díky kterému u srovnávací elektrody bez aditiv dochází k urychlené sulfataci záporné aktivní hmoty. Předpokládáme, že aditiva zlepšují schopnost příjmu náboje při nabíjení a snižují rychlost sulfatace záporné elektrody, přičemž vodivost aditiv zde nehraje roli.

Z grafu je vidět, že v průběhu prvního PSoC běhu elektrody dosáhly maximálně 40 000 cyklů, zatímco v druhém byla životnost cca 100 000 cyklů. Vzrůst počtu cyklů v druhém PSoC běhu přičítáme vzrůstu aktivní plochy elektrod, což odpovídá našim předchozím pozorováním, kdy kapacita článků s aplikovaným přitlakem při cyklování nejprve vzrůstá až dosáhne plochého maxima [58]. Ve třetím PSoC běhu životnost elektrod mírně klesá (s výjimkou 0,5 procent TiO_2) a ve čtvrtém běhu již dochází k definitivnímu konci života elektrod, potenciál záporných elektrod se hroutil při dosažení max 20 000 cyklů. Toto chování bylo obdobné pro všechny elektrody s obsahem aditiva do 1hm % elektrody s 2,5 % TiO_2 byla životnost v prvním PSoC běhu velmi dobrá (druhá nejlepší), nicméně v dalších bězích u této elektrody docházelo k mnohem rychlejšímu konci života než u ostatních elektrod.

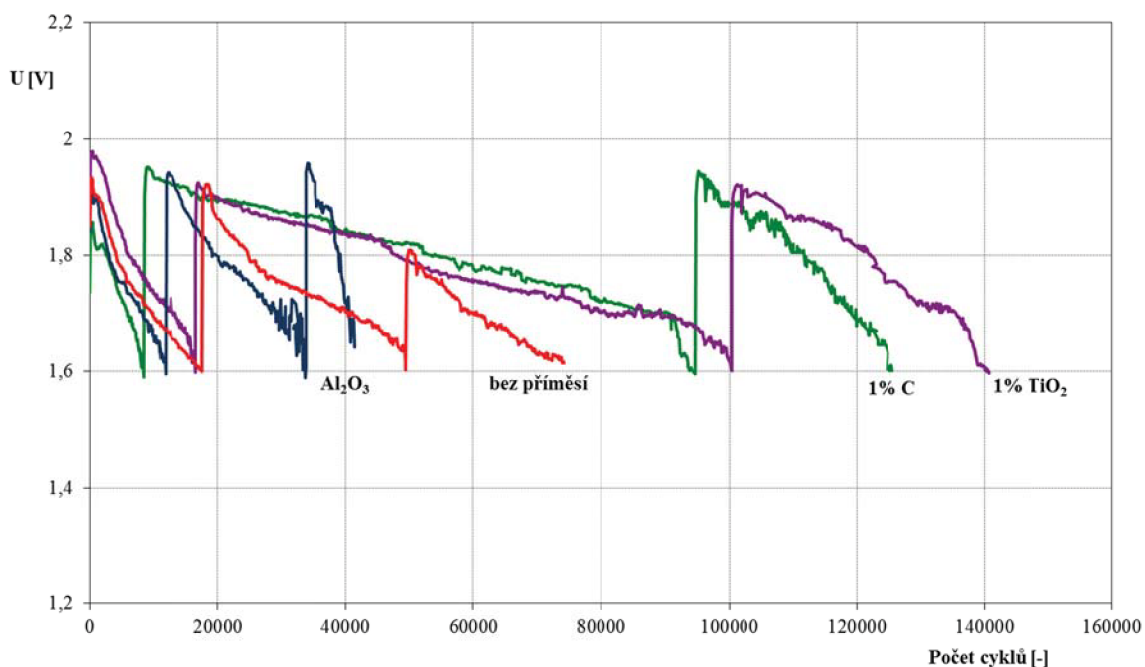
V celkovém srovnání všech čtyř PSoC běhů se nejlepší jeví elektroda s 0,5 % TiO_2 , následovaná 1 %C.

Po ukončení života byly články podrobeny analýze na důvody konce života a byly objeveny jak koroze mřížek kladných elektrod, tak především vysoká sulfatace záporných elektrod u všech testovaných článků (kolem 40 % PbSO_4 u elektrod s aditivy a ještě poněkud vyšší obsah síranů-55 % u elektrody bez příměsí), což svědčí o ukončení života z důvodu PCL-3efektu.



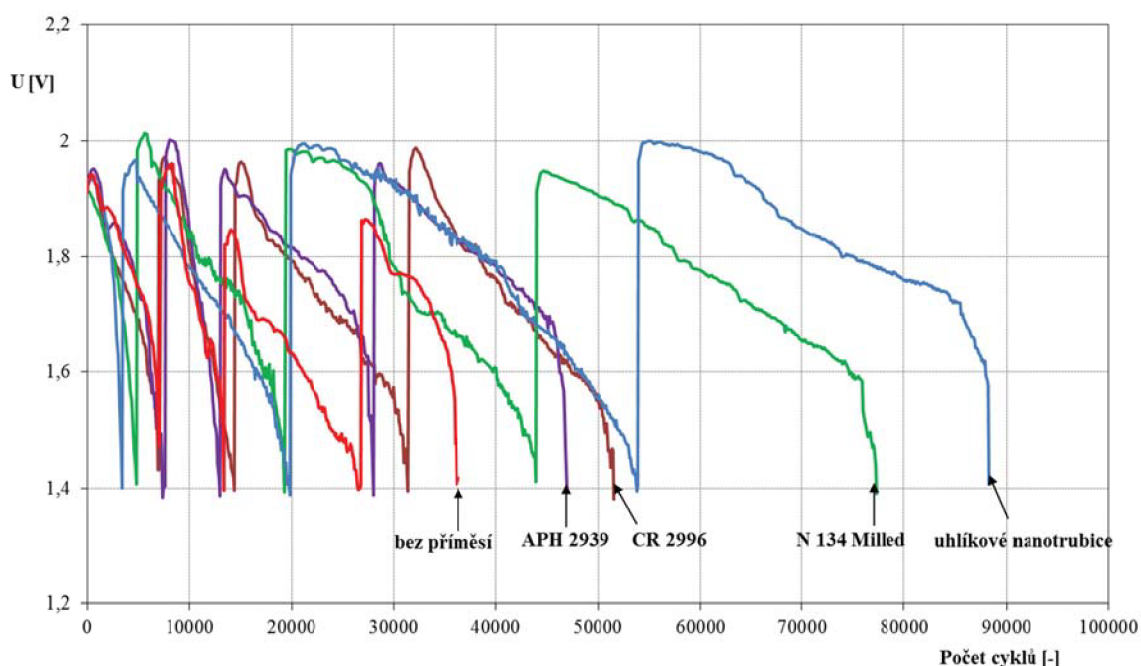
Obr. 57 Celkový přehled PSoC cyklování elektrod s různými příměsemi v hermetizovaném stavu

Pro další experiment jsme použili záporné elektrody s následujícími aditivy: 1 % grafitu CR 2996, 1 % α - Al_2O_3 , 1 % TiO_2 a bez příměsí. Cílem tohoto experimentu bylo zjistit chování elektrod při vytěžování vyšším proudem do větší hloubky. Proud pro cyklování byl proto stanoven na 2,5 A, ostatní parametry PSoC cyklů byly zachovány. Hloubka vybíjení tedy byla kolem 0,7 %, což je mírně vyšší než hodnota užívaná jinými autory (0,52 %) [50] [103]. Konec PSoC běhu nastal při poklesu napětí na článku pod 1,6 V. Kumulativní výsledky ze tří PSoC běhů jsou znázorněné na Obr. 58. Počáteční napětí při začátku PSoC běhu bylo v tomto experimentu nižší než při vybíjení 1 A - nepřesáhlo 2 V (při vybíjení 1 A bylo počáteční napětí nad 2,1 V), což koresponduje s vyšším úbytkem napětí na celkovém vnitřním odporu článků. Životnost byla nejvyšší pro elektrodu s aditivem 1 % TiO_2 , i když byla nižší než při PSoC bězích s proudem 1 A. Předpokládáme, že tento rozdíl je způsobený vyšším proudem a vyšší hloubkou vytěžování elektrod testovaných v tomto PSoC režimu. Výsledky získané s oxidem hlinitým nejsou příliš pozitivní, a proto bylo toto aditivum z dalších testů vyřazeno.



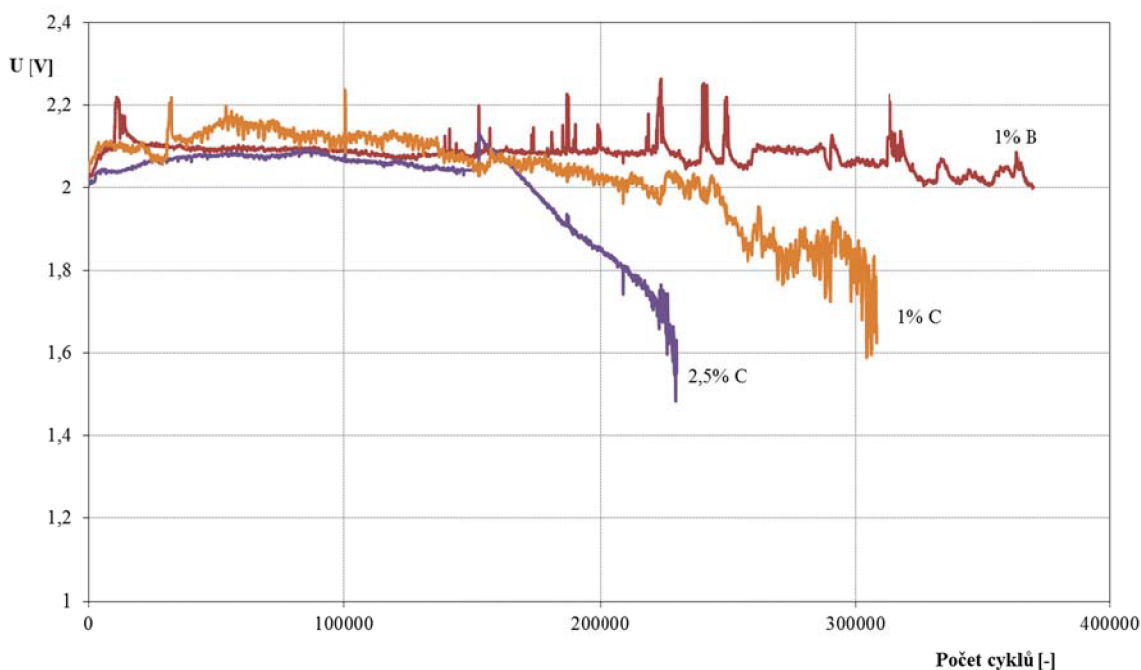
Obr. 58: Celkový přehled PSoC běhů elektrod s vodivými i nevodivými aditivy v hermetizovaném stavu.

Následující experiment byl zaměřen na porovnání různých typů uhlíku. Byly použity vzorky uhlíku, které jsou uvedené v Tabulce 7. Na základě výsledků předchozího experimentu (kdy se ukázalo, že při vysokých proudech se začíná projevovat úbytek napětí na vnitřním odporu článků) bylo upraveno ukončení PSoC běhu při poklesu napětí na článku z původních 1,6 V na nových 1,4 V. Ostatní experimentální podmínky PSoC běhů byly totožné s předchozím experimentem. Na Obr. 59 jsou znázorněny kumulativní výsledky ze čtyř PSoC běhů. Z detailnější analýzy předchozích experimentů plyne, že zhoršování životnosti PSoC běhů nastává až po dosažení cca 120 000 PSoC cyklů, z čehož lze usuzovat, že v následujícím pátém běhu by ke zhoršení patrně došlo. Uhlíkové nanotrubičky vykazují nejlepší životnost, ale pro praktické použití je výhodnější uhlík N134, z důvodu jeho dostupnosti v dostatečně velkém množství a relativně nízké ceně.



Obr. 59: Celkový přehled PSOC běhů elektrod s uhlíkatými aditivy v hermetizovaném stavu.

V posledním ze série experimentů byly tři články v hermetizovaném stavu obsahující aditiva skelných vláken podrobeny PSOC cyklování proudem 1 A. Dosahované výsledky byly mnohem lepší než v zaplaveném režimu. Životnost v jednom PSOC běhu překonala 200.000 cyklů, viz Obr. 60. To je pravděpodobně způsobené určitým přitlakem na systém elektrod plynoucích z těsného sestavení článků, který optimálně nastavil intenzitu kyslíkového cyklu tak aby došlo ke snížení potenciálu záporných elektrod a nenastala jejich progresivní sulfatace. Další možné vysvětlení pozitivního působení skelných vláken je zlepšená distribuce elektrolytu (případně produktů nabíjení a elektrolýzy) z povrchu do vnitřních struktur elektrody. Předpokládáme, že zde může hrát klíčovou roli kapilarita vláken [104] a všeobecně vlastnosti transferu kapalin [105] [106]. Tyto schopnosti závisí na vlastnostech elektrolytu (hustota a viskozita), složení, struktuře a nasycení pórů separátoru a pórů aktivní hmoty. Práce Culpina [107] ukázala, že se transfer kapalin na rozhraní aktivní hmota/separátor řídí Laplaceovou rovnicí. V porézních prostředích aktivních hmot je situace mnohem komplexnější, protože je zde široké rozložení průměru pórů (střední velikost pórů je u kladné elektrody $<1\mu\text{m}$, u záporné cca $6\mu\text{m}$). V práci Ferreiry [108] je také zmíněna možnost tvorby hydroxilových skupin na skelných vláknách, což může ovlivňovat elektrodové děje při PSOC režimu. Každopádně objasnění mechanismu působení skelných vláken si vyžádá další výzkum.



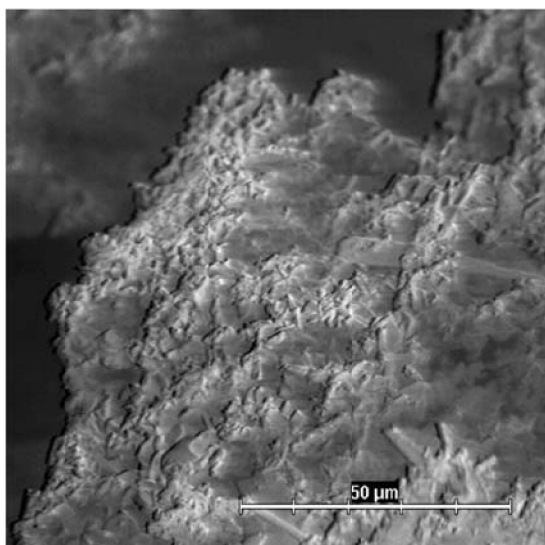
Obr. 60: PSoC běh elektrod se skelnými vlákny v hermetizovaném stavu

7.3.5 Mikrostruktura záporných elektrod

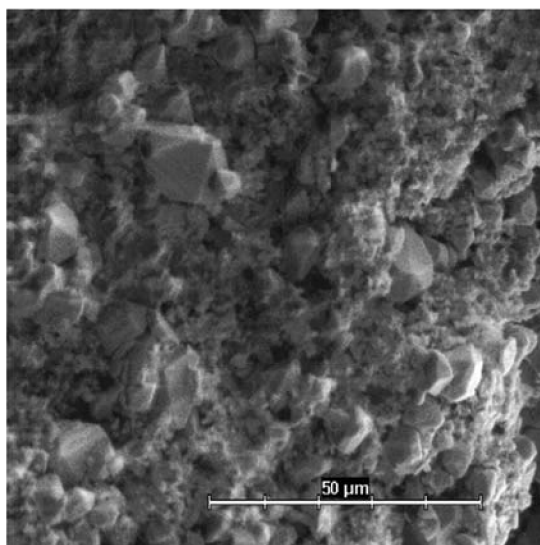
Odebrali jsme vzorky elektrod v různých částech života PSoC běhu pro experiment s aditivu grafitu CR 2996, Al_2O_3 , TiO_2 a bez příměsí z hermetických článků, abychom zjistili, zda struktura elektrody je ovlivněna přítomností aditiv. Tyto vzorky byly pozorovány pomocí ESEM mikroskopu. Na Obr. 61 je vidět aktivní hmota elektrody bez příměsí za nabitého stavu po 10.000 cyklech, kde krystalky síranu olovnatého jsou stěží rozeznatelné. Na Obr. 62 je zobrazena stejná elektroda po 25 000 cyklech s mnoha viditelnými krystaly síranu olovnatého, které jsou zabudovány do struktury porézní olověné houby záporné hmoty. Mnoho z těchto krystalů je relativně velkých (10 μm nebo více), a tudíž jejich přeměna na houbovitě olovo během nabíjení bude velmi problematická. Obdobná situace je pozorována s elektrodou dotovanou TiO_2 po 10 000 cyklech (Obr. 63). Krystaly síranu olovnatého jsou na začátku cyklování obtížně rozeznatelné, ale po 42 000 cyklech (Obr. 64) jsou ve struktuře vzorku jasně viditelné krystaly síranů s horším propojením s olověnou houbou záporné aktivní hmoty. Na rozdíl od aktivní hmoty bez aditiv je však velikost krystalů síranu menší a jejich struktura není symetricky vyvinutá.

Podobná situace jako u elektrody s TiO_2 byla pozorována i s elektrodou dotovanou 1 % uhlíku. Tyto zjištění naznačují, že drobně mletá prášková aditiva v záporných elektrodách způsobují sterickou zábranu růstu krystalů síranu olovnatého, nedovolí narůst

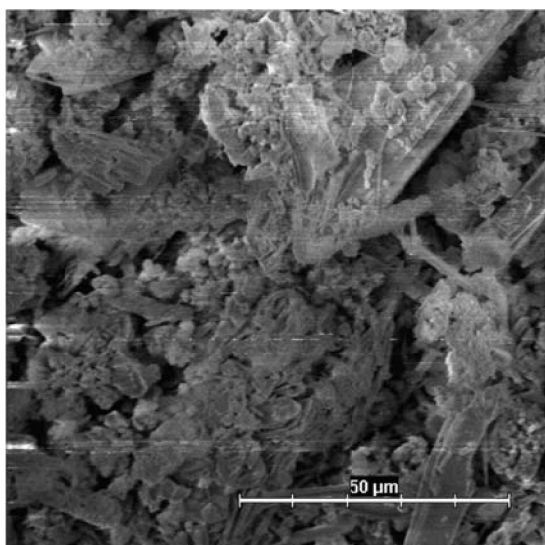
krystalům do nadlimitních rozměrů a mění jejich morfologii. Toto vše se podílí na zvýšení životnosti neboli počtu cyklů během PSoC režimu.



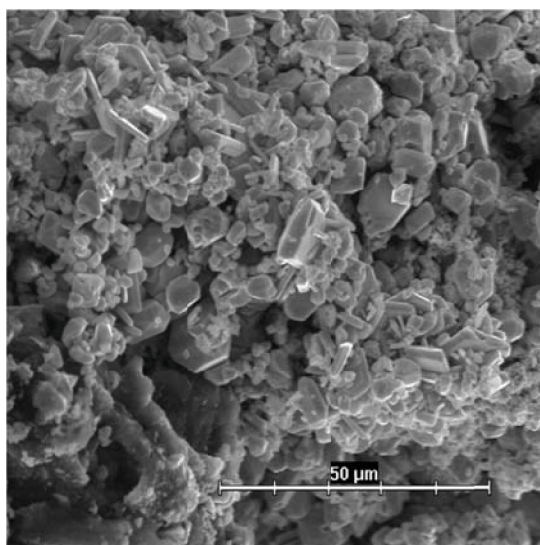
Obr. 61: Elektroda bez příměsí po 10,000 cyklech



Obr. 62: Stejná elektroda po 25,000 cyklech



Obr. 63: Elektroda obsahující 1 % TiO₂ po 10,000 cyklech



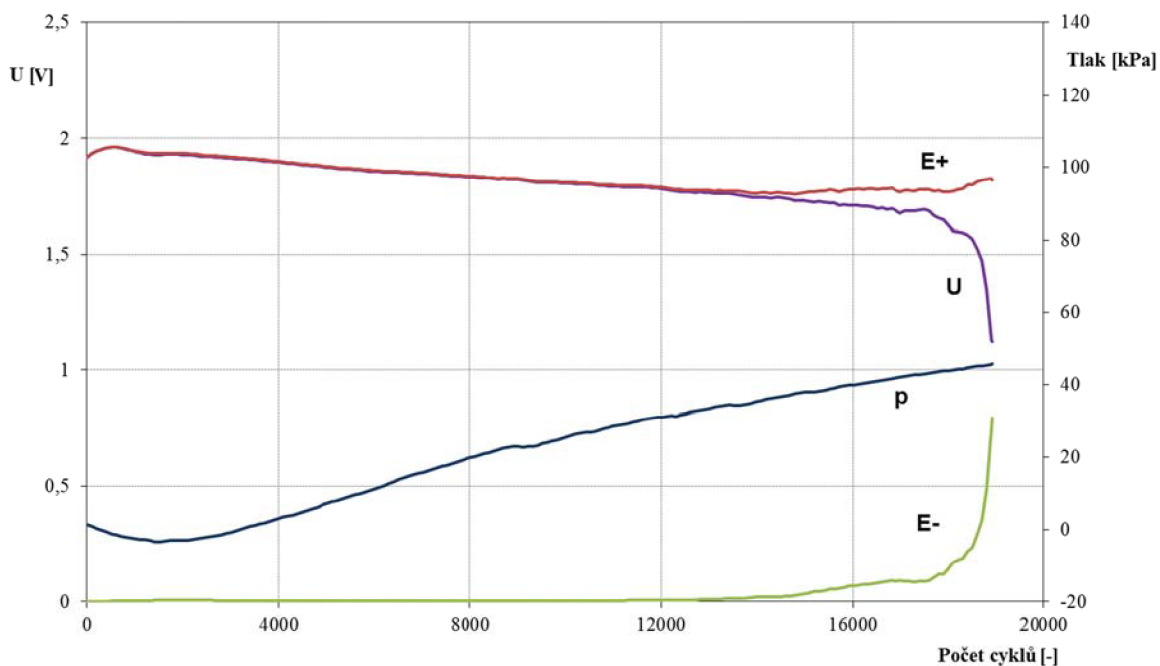
Obr. 64: Stejná elektroda (1 % TiO₂) po 42,000 cyklech

7.3.6 Další charakteristiky

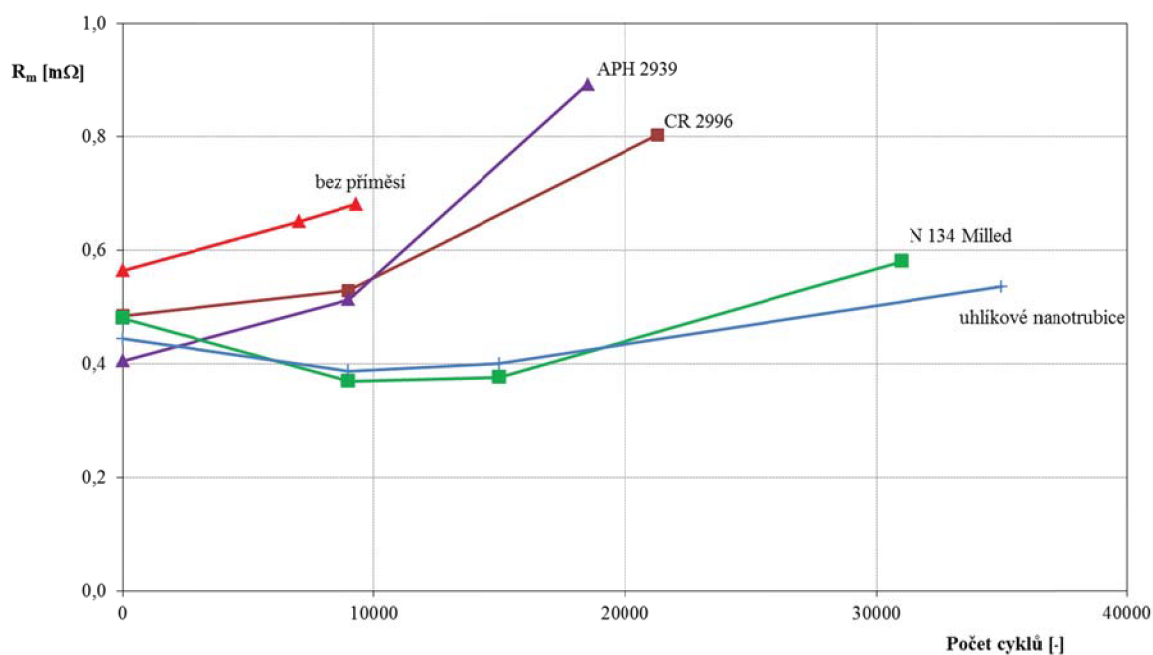
Během čtvrtého PSoC cyklu experimentu v hermetizovaném stavu s různými typy uhlíku jsme měřili charakteristiky experimentálních článků (elektrodové potenciály, napětí článků a tlak plynů uvnitř hermetizovaného článku), viz Obr. 65. Z průběhů je patrné, že pokles napětí na článku, a tedy konec života článku, souvisel s poklesem potenciálu záporné elektrody k méně záporným hodnotám a byl tedy způsoben touto zápornou

elektrodou. Z průběhu tlaku uvnitř elektrodového systému plyne, že prvních cca 2000 cyklů neprobíhala výrazně elektrolyza, napětí při nabíjení článku bylo pod rozkladným napětím a mírný pokles tlaku do záporných hodnot byl způsoben reakcí zbytkového kyslíku v článku se zápornou elektrodou. Od 2000 cyklu vzrůstá napětí článku nad 2,45 V, dochází k elektrolyze a zvyšuje se tlak uvnitř hermetizovaného článku.

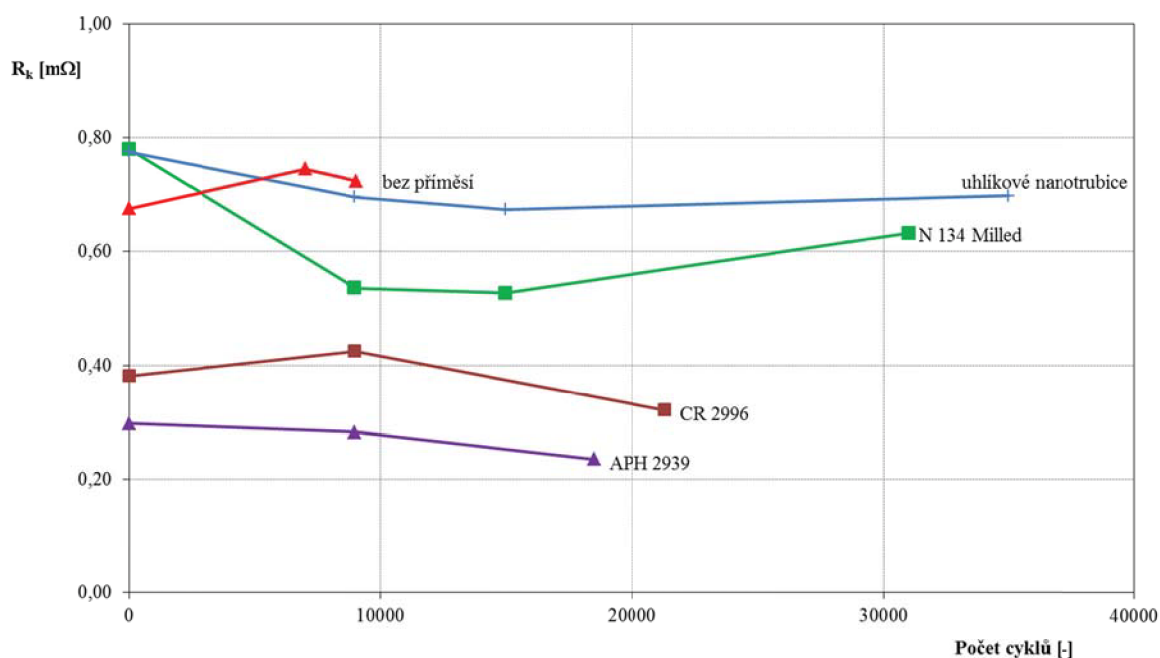
Na Obr. 66 a Obr. 67 jsou zobrazené korespondující odpory aktivní hmoty R_m a kontaktní odpor R_k . Tyto odpory dosahují velmi malých hodnot pod hodnotu $1\text{m}\Omega$, proto zřejmě nejsou příčinou konce životnosti elektrod. Opět jsme si ověřili, že elektrochemické procesy pravděpodobně nemohou ovlivnit celý objem aktivní hmoty z důvodu velmi nízké hloubky vybíjení při PSoC cyklování, zatím co měření odporu zahrnuje spíše vnitřní část aktivní hmoty mezi sousedními žebry elektrod. Kontaktní odpor mezi olovenou mřížkou a aktivní hmotou byl prakticky konstantní během celého životního cyklu (Obr. 67), přičemž docházelo k relativně malému zvýšení odporu aktivní hmoty (Obr. 66). Nápadný pokles napětí článků je zřejmě způsoben pasivací povrchových struktur olovené elektrody. Tato pasivace může ovlivňovat pouze povrch olovených částic aktivní hmoty, tudíž přenosovou rychlost elektronů, ale již nedochází k ovlivňování odporu mezi olovenými částicemi ani ovlivňování přechodového kontaktního odporu mezi proudovým kolektorem a oloveným skeletem záporné aktivní hmoty.



Obr. 65: Závislost celkového napětí článku, obou potenciálů (proti Cd referenční elektrodě) a vnitřního tlaku plynů pro 4. PSoC běh pro elektrodu s příměsí 1 % grafitu APH 2939



Obr. 66: Závislost odporu aktivní hmoty R_m záporné elektrody na počtu cyklů pro čtvrtý PSoC běh



Obr. 67: Závislost kontaktního odporu aktivní hmoty R_k záporné elektrody na počtu cyklů pro čtvrtý PSoC běh

8. ZÁVĚR

Hlavním cílem disertační práce bylo najít nové typy aditiv záporné aktivní hmoty, stanovit jejich optimální množství a pokusit se vysvětlit mechanismus jejich fungování. Nově modifikované složení záporné aktivní hmoty má být schopno odolávat sulfataci během provozu v režimu PSoC. Tento cíl je již v současné době téměř naplněn.

Na záporných elektrodách VRLA akumulátorů, pracujících v režimu PSoC, se projevuje nežádoucí jev, kdy při dlouhodobém provozu v tomto režimu dochází k akumulaci síranu olovnatého blízko vnějšího povrchu záporného aktivního materiálu. Vnitřní část záporného aktivního materiálu se potom nachází v podstatě v nabitěm stavu, ale díky tvorbě povrchové „pasivační“ vrstvy PbSO_4 pak záporný aktivní materiál vykazuje špatnou odezvu na rychlé nabíjení.

Na základě dostupné literatury [109] byla vyslovena hypotéza, že přidáním uhlíku do aktivní hmoty záporné elektrody se zvětší její vodivost a především ve vysokém stavu vybití záporné hmoty podpoří proudotvornou síť olověného skeletu záporné aktivní hmoty. Toto vše má umožnit lepší vybíjení vnitřních částí aktivní hmoty, což má v konečném důsledku oddálit nebo úplně zamezit vzniku síranu olovnatého ve vnějších vrstvách elektrody. Získané výsledky sice potvrdily pozitivní působení uhlíku v záporné aktivní hmotě, vyvrátily však původní předpoklad o zvýšení vodivosti aktivní hmoty s uhlíkem. Měření odporu přechodu kolektor - aktivní hmota a odporu aktivní hmoty bylo prokázáno, že změny odporu se mění během života článku v jednotkách miliohmů. Z toho lze usoudit, že vodivost příměsí (do 5 hm %) nemá vliv na velikost odporu aktivní hmoty ani na životnost olověného akumulátoru v režimu PSoC.

V současné době je nejpravděpodobnější vysvětlení pozitivního působení uhlíku od Pavlova a spol., kteří publikovali teorii elektrokatalytického působení uhlíku, kombinovanou s Mickovou teorií sterické zábrany [45], který vychází z faktu, že záporné elektrody mají relativně malou velikost aktivního povrchu $0,5$ až $0,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [91], a proto mají větší póry aktivní hmoty, ve srovnání s kladnou elektrodou, kde je velikost aktivního povrchu $6,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a velikost pórů $0,05$ až $2 \text{ }\mu\text{m}$ [110] [111], které brání růstu krystalů síranu olovnatého.

Prokázali jsme, že přidaná aditiva grafit a oxid titaničitý společně s optimálním přítlakem působí pozitivně na životnost olověného akumulátoru. Tato aditiva působí s největší pravděpodobností tak, že zlepšují nabíjecí schopnost, zmenšují střední velikost

pórů a dlouhodobě stabilizují strukturu aktivní hmoty, čímž zabráňují rekrystalizaci síranu olovnatého v povrchové struktuře záporné aktivní hmoty. Pozitivní vliv těchto aditiv záporné aktivní hmoty pro PSoC režim VRLA článků je tedy založen na jiném principu působení, než běžně používané aditivum záporné aktivní hmoty BaSO₄, které díky izomorfizmu s PbSO₄ zvyšuje množství zárodečných center, na kterých dochází při vybíjení ke tvorbě krystalů PbSO₄. Množství a velikost krystalů PbSO₄ v objemu aktivní hmoty je pak díky BaSO₄ rovnoměrnější a zvyšuje se množství aktivní hmoty, které lze využít pro vybíjení, nabíjení.

Porovnáním vlivu různého množství aditiv na vlastnosti záporných elektrod v režimu PSoC bylo prokázáno, že nejdelší životnosti je dosaženo při nízkých koncentracích aditiva grafitu a TiO₂, které se pohybuje kolem 1 hm %. Předpokládáme, že vyšší množství způsobuje zaplnění nadkritického množství volných pórů aktivní hmoty, čímž způsobuje zhoršení transportních mechanismů reaktantů a produktů do/z vnitřních struktur elektrod. Nižší množství aditiv zřejmě není schopno vytvořit dostatečný elektrokatalytický účinek, případně sterickou zábranu a dochází k růstu krystalů síranů, tedy k sulfataci záporné aktivní hmoty. Zvýšené množství aditiv má za následek zvýšení vnitřního odporu záporné aktivní hmoty a má také vliv na rychlost formačního procesu, která klesá s rostoucím množstvím přidaných aditiv.

Experiment s dodatečně aplikovaným přitlakem prokázal jeho pozitivní vliv na životnost článků. Tento směr vývoje si však vyžádá další rozšiřující a upřesňující experimenty k potvrzení této informace a stanovení optimální velikosti přitlaku. Stejně tak první experimenty se skelnými vlákny ukázaly slibné výsledky a bude třeba se jim dále věnovat.

Na základě výše uvedených nálezů se nám podařilo přispět ke snaze o objasnění mechanismu sulfatace záporné elektrody spojované s PCL-3 efektem. Dokázali jsme, že sulfataci záporné elektrody lze výrazně potlačit přidáním optimálního množství aditiv do záporné aktivní hmoty.

9. Literatura

1. Bagockij, V.S., Skundin A.M. *Elektrochemické zdroje proudu*. Praha : SNTL , 1987.
2. Elektronovinky technologie. [Online] 10. 1 2014.
<http://www.elektronovinky.cz/technologie/nove-akumulatory-li-s-pripravene-k-vyrobe>.
3. Portable Rechargeable Battery Association. [Online] [Citace: 9. 10 2012.]
<http://www.prba.org/>.
4. VITARO nové technologie a výzkum. [Online] [Citace: 15. 12 2013.]
<http://www.vitaro.cz/?pg=techBudoucnost&m=noveTech>.
5. Harding Energy. [Online] [Citace: 13. 12 2013.]
<http://hardingenergy.com/portfolio/lithium-polymer>.
6. AeroVironment Human Power. [Online] <http://www.avinc.com/resources/>.
7. Cetl, T. *Aplikace elektrochemických zdrojů*. Praha : ČVUT, 2004. ISBN 80-01-02859-3.
8. M., Jacoby. *Taking Charge of the 21st Century*. 1998. ChemEng News.
9. Northwestern University. [Online] [Citace: 12. 1 2013.]
<http://www.northwestern.edu/newscenter/stories/2011/11/batteries-energy-kung.html> .
10. American Chemical Society. [Online] [Citace: 16. 2 2013.]
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl802558y>.
11. SONY NEWS. [Online] [Citace: 19. 4 2013.]
<http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/>.
12. SEEO. [Online] <http://seeo.com/news-awards>.
13. Berkeley Lab Creative Services Office. [Online] [Citace: 26. 10 2011.]
http://cso.lbl.gov/web/clients/techdev/success_stories/articles/seeo.html.
14. New York Energy Highway. [Online] [Citace: 23. 11 2012.]
<http://www.nyenergyhighway.com/Content/documents/114.pdf>.
15. Green Car Congress. [Online] [Citace: 11. 10 2013.]
<http://www.greencarcongress.com/2012/01/sadoway-20120123.html>.
16. Greentech Media. [Online] [Citace: 19. 10 2013.]
<http://www.greentechmedia.com/articles/read/a-magnesium-battery-khosla-arpa-e-explore-lithium-alternative>.
17. Scientific American. [Online] [Citace: 16. 12 2013.]
<http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=gold-lithium-air-battery>.
18. PLYPLUS advencet technolgy. [Online] [Citace: 10. 11 2013.]
<http://www.polyplus.com/liair.html>.
19. GM-VOLT. [Online] [Citace: 14. 10 2013.] [18] <http://gm-volt.com/2012/01/16/could-lithium-air-batteries-replace-gasoline-by-2020/>.
20. Javůrek K. Magazín E15/ veda a technika. [Online] [Citace: 14. 12 2013.]
<http://magazin.e15.cz/veda-a-technika/baterie-budoucnosti-budou-mensi-a-vykonnejsi-jen-aby-722623>.
21. Zhang, Sheng S. *Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions*. 2013. stránky 153-162. Journal of Power Sources 231.
22. Vysoký P. Metody řízení pohonů elektrických a hybridních vozidel. *AUTOMA*. 17, 2011, stránky 9-11.
23. Montgomery D., Baron R., Bernstein P., Bloomberg S., Kenneth Ditzel, Lee L., Smith A., Tuladhar S., Yuan M. Impact on the Economy of the American Clean Energy and Security Act of 2009 (H.R.2454). [Online] 2009. [Citace: 9. 10 2012.]
http://www.nationalbcc.org/images/stories/documents/CRA_Waxman-Markey_Aug2008_Update_Final.pdf.

24. BP Energy Outlook 2035. *BP Global*. [Online] [Citace: 19. 4 2012.] http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/Energy-Outlook/Energy_Outlook_2035_booklet.pdf.
25. Cenek M. a kol. *Akumulátory a baterie*. Praha : STRO.M, 1996.
26. Bilko, R. *Vliv aditiv záporné aktivní hmoty na životnost, vnitřní odpor a další parametry olověného akumulátoru*. Brno, 2006. Diplomová práce.
27. Cenek M. a kol. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha : FCC Public s.r.o., 2003. ISBN 80-86534-03-0.
28. McClelland D.H., Devitt J.L. *US Patent 3,862,861*. 1975.
29. Devitt J. *An account of the development of the first valve-regulated lead/acid cell*. 1997. stránky 153-156. *Journal of Power Sources* 64.
30. McGregor K., Ozgun H, Urban A.J., Zgurisb G.C. *Essential characteristics for separators in valve-regulated lead–acid batteries*. 2002. stránky 288-303. *Journal of Power Sources* 111.
31. EALABC. *Strategies for the further improvement of performance and life of lead–acid batteries for electric vehicles, BE97-4085, Task 1a*. University of Kassel, EALABC project.
32. Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P., Šácha L. *A study of the effects of compression on the performance of the positive active mass in lead–acid cells using absorptive glass mat separators*. 1999. stránky 94–98. *Journal of Power Sources* 78.
33. Bača, P. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA*. Brno, 2008. Habilitační práce VUT FEKT.
34. Pavlov D., Nikolov P., Rogachev T. *Influence of expander components on the processes at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part I: Effect of lignosulfonates and BaSO₄ on the processes of charge and discharge of negative plates*. 2010. stránky 4435–4443. *Journal of Power Sources* 195.
35. G. Sterr. *Zur morphologie von blei- und bleidioxid Elektroden*. 1970. stránky 1221-1223. *Electrochimica Acta* 15.
36. Saez F., Martinez B., Martin D., Spinelli P., Trinidad F. *The influence of different negative expanders on the performance of VRLA single cells*. 2001. stránky 174-190. *Journal of Power Sources* 95.
37. Vermesan H., Hira N.i, Shiota M., Tanaka T. *Effect of barium sulfate and strontium sulfate on charging and discharging of the negative electrode in a lead–acid battery*. 2004. stránky 52-58. *Journal of Power Sources* 133.
38. Sawai K., Funato T., Watanabe M., Wada H., Nakamura K., Shiomi M, Osumi S. *Development of additives in negative active-material to suppress sulfation during high-rate partial-state-of-charge operation of lead–acid batteries*. 2006. stránky 1084–1090. *Journal of Power Sources* 158.
39. Moseley P.T., Nelson R.F., Hollenkamp A.F. *The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology*. 2006. stránky 3-10. *Journal of Power Sources* 157.
40. Moseley, P.T. *Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated Lead–Acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation*. 2009. stránky 134-138. *Journal of Power Sources* 191.
41. Pavlov D., Rogachev T., Nikolov P., Petkova G. *Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries*. 2009. stránky 58-75. *Journal of Power Sources* 191.
42. Soria M.L., Trinidad F., Lacadena J.M. , Sanchez A., Valenciano J.M. *Advanced valve-regulated lead-acid batteries for hybrid vehicle applications*. 2007. stránky 12-21. *Journal of Power Sources* 168.

43. Lam L.T., Louey R., Haigh N.P., Lim O.V., Vella D.G., Phylant C.G., Vu L.H., Furukawa J., Takada T., Monma D., Kano T. *VRLA Ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation*. 2007. stránky 16-29. *Journal of Power Sources* 174.
44. Furukawa J., Takada T., Monma D., Lam L.T. *Further demonstration of the VRLA-type UltraBattery under medium-HEV duty and development of the flooded-type UltraBattery for micro-HEV applications*. 2010. stránky 1241–1245. *Journal of Power Sources* 195.
45. Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P. *Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes*. 2006. stránky 864–867. *Journal of Power Sources* 158 J..
46. Micka K., Calábek M., Bača P., Křivák P., Lábus R., Bilko R. *Studies of doped negative valve-regulated lead-acid battery electrodes*. 2009. stránky 154–158. *Journal of Power Sources* 191.
47. Valenciano J., Sanchez A., Trinidad F., Hollenkamp A.F. *Graphite and fiberglass additives for improving high-rate partial-state-of-charge cycle life of valve-regulated lead-acid batteries*. 2006. stránky 851–863. *Journal of Power Sources* 158.
48. Bača P., Micka K., Křivák P., Tonar K., Tošer P. *Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes*. 2011. stránky 3988–3992. *Journal of Power Sources* 196.
49. Hollenkamp A.F., Baldsing W.G.A., Lau S., Lim O.V., Newnham R.H. , Rand D.A.J., Rosalie J.M., Vella D.G. , Vu L.H. *Overcoming negative-plate capacity loss in VRLA batteries cycled under partial-state-of-charge duty. Final Report, Proceedings of ALABC, Research Triangle Park, NC., 2002.*
50. Shiomi M., Funato T., Nakamura K., Takahashi K., Tsubota M. *Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries*. 1997. stránky 147–152. *Journal of Power Sources* 64.
51. Lam L.T., Phylant C.G., Rand D.A.J., Vella D.G., Vu L.H. *ALABC Project N3.1. Final Report, Proceedings of Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC., 2002.*
52. Micka, K. *Chemické zdroje elektrické energie 8*. Brno : Česká elektrotechnická společnost, 1990. str. 29.
53. The Advanced Lead Acid Battery Consortium , Lead Acid battery. www.alabc.org. [Online] [Citace: 14. 10 2012.]
54. Bača, P. *Studium složek vnitřního odporu kladné elektrody s důrazem na identifikaci procesů způsobujících předčasnou ztrátu kapacity olověných akumulátorů*. Brno, 2000. Teze disertační práce VUT FEKT.
55. ALABC. *Návrh projektu ALABC N 4.2 postupná zpráva*. 2003.
56. Sauer D.U., Garche J. *Optimum battery design for applications in photovoltaic systems - theoretical considerations*. 2001. stránky 130-134. *Journal of Power Sources* 95.
57. Garche J., Jossen A., Döring H. *The influence of different operating conditions, especially over-discharge, on the lifetime and performance of lead/acid batteries for photovoltaic systems*. 1997. stránky 201-212. *Journal of Power Sources* 67.
58. Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P. *A fundamental study of the effects of compression on the performance of lead accumulator plates*. 2001. *Journal of Power Sources* 95.
59. Moseley P.T., Rand D.A.J. *Changes in the demands on automotive batteries require changes in battery design*. 2004. *Journal of Power Sources* 133.
60. Bhardwaj, R.C. *Constant and pulse power capabilities of lead-acid batteries made with thin metal film (TMF®) for different applications*. 1999. *Journal of Power Sources* 78.
61. Bhardwaj R.C., John T. *Lead acid battery with thin metal film (TMF®) technology for high power applications*. 2000. stránky 51-61. *Journal of Power Sources* 91.

62. Caballero, Cruz A. M., Hernan L., Morales J., Sanchez L. *Thin electrodes based on rolled Pb–Sn–Ca grids for VRLA batteries*. 2004. stránky 246-255. Journal of Power Sources 125.
63. Bourguignon G., Maitre A., Rocca E., Steinmetz J., Torcheux L. *Electrochemical study in sulphuric acid of the hardening L12 phases of Pb–Ca–Sn alloys*. 2003. stránky 301-307. Journal of Power Sources 113.
64. Xu J., Liu X., Li X., Barbero E., Dong C. *Effect of Sn concentration on the corrosion resistance of Pb–Sn alloys in H₂SO₄ solution*. 2006. stránky 420-427. Journal of Power Sources 155.
65. Slavkov D., Haran B.S., Popov B.N., Fleming F. *Effect of Sn and Ca doping on the corrosion of Pb anodes in lead acid batteries*. 2002. stránky 199–208. Journal of Power Sources 112.
66. Rocca E., Bourguignon G., Steinmetz J. *Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries: Effect of composition, metallographic state and voltage conditions*. 2006. stránky 666– 675. Journal of Power Sources 161.
67. Jullian E., Albert L., Caillierie J.L. *New lead alloys for high-performance lead–acid batteries*. 2003. stránky 185-192. Journal of Power Sources 116.
68. Mukaitani I., Tsubakino H., Liu L., Yamamoto A., Fukumoto S. *Microstructural analysis of new lead–acid electrode alloys*. 2006. stránky 897–901. Journal of Power Sources 158.
69. Lushina M., Kamenev Y., Leonov V., Ostapenko E. *Use of expanded copper mesh grid for negative electrodes of sealed lead storage batteries*. 2005. stránky 95–104. Journal of Power Sources 148.
70. Mukaitani I., Hayashi K., Shimoura I., Takemasa A., Takahashi I., Tsubakino H. *Positive grid corrosion elongation analysis using CAE with corrosion deformation transformed into thermal phenomenon*. 2005. stránky 528–535. Journal of Power Sources 144.
71. Warlimont H., Hofmann T., Jobst K. *Superior corrosion properties and reduced cost of lead–acid batteries using electroformed grids*. 2005. stránky 486–493. Journal of Power Sources 144.
72. Yamada K., Maeda K., Sasaki K., Hirasawa T. *Computer-aided optimization of grid design for high-power lead–acid batteries*. 2005. stránky 352–357. Journal of Power Sources 144.
73. Sakaia M., Kondob Y., Minoura S., Sakamoto T., Hirasawa T. *A new lead alloy current-collector manufactured by a powder rolling process and its corrosion behavior under lead-acid battery conditions*. 2008. stránky 559–565. Journal of Power Sources 185.
74. Hollenkamp A.F., Constanti K.K., Koop M.J., Apăteanu L. *Effects of grid alloy on the properties of positive-plate corrosion layers in lead/acid batteries. Implications for premature capacity loss under repetitive deep-discharge cycling service*. 1994. stránky 195–215. Journal of Power Sources 48.
75. Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P. *Influence of grid design on current distribution over the electrode surface in a lead-acid cell*. 2000. stránky 145–148. Journal of Power Sources 85.
76. Ruetschi, P. *Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries*. 2004. stránky 33–44. Journal of Power Sources 127.
77. Lambert D.W.H., Holland R., Crawley K. *Appropriate battery technology for a new, rechargeable, micro-solar lantern*. 2000. stránky 108–114. Journal of Power Sources 88.
78. Winsel A., Bashtavelova E. *Nanostructure and agglomerate-of-spheres model*. 1998. stránky 242–250. Journal of Power Sources 73.

79. MOSELEY, P.T. *ALABC 2000 — the way ahead*. 2001. stránky 218–223. Journal of Power Sources 95.
80. CULPIN B., RAND D.A.J. *Failure modes of lead/acid batteries*. 1991. stránky 415–438. Journal of Power Sources 36.
81. COOPER A., MOSELEY P.T. *Progress in overcoming the failure modes peculiar to VRLA batteries*. 2003. stránky 200–208. Journal of Power Sources 113.
82. Bullock, K. R. *Lead–acid battery research and development—a vital key to winning new business*. 2003. stránky 8–13. Journal of Power Sources 116.
83. Hollenkamp A.F., Baldsing W.G.A., Lau S., Lim O.V., Newnham R.H., Rand D.A.J., Rosalie J.M., Vella D.G., Vu L.H. *ALABC Project N1.2, Final Report*. 2002.
84. Lábus R., Bilko R. *Systém pro automatizované měření olověných akumulátorů v režimu HRPSoC*. Brno : Česká elektrotechnická společnost, 2008. stránky 60-62. In VIII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. ISBN 978-80-210-4525- 5.
85. Lábus R., Bilko, R. *Distribuce vnitřního odporu a prošlého náboje*. Brno : Tribun EU s.r.o., 2008. stránky 61-64. ISBN: 978-80-02-02058- 5.
86. Lábus R., Bilko R. *Měřicí pracoviště pro automatické měření laboratorních článků olověných akumulátorů*. Brno, 2007. stránky 98-101. ISBN: 978-80-02-01961- 9.
87. Lábus R., Bilko R.,. *Optimalizace užitečných vlastností olověného akumulátoru v režimu Partial State of Charge*. Brno : Masarykova Univerzita, 2007. stránky 14-15. ISBN: 978-80-210-4235- 3.
88. Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P., Šmarda V. *Analysis of positive-plate resistance during cycling and the effect of compression*. 1997. stránky 85-91. Journal of Power Sources 67.
89. Bilko, R. *Studium chování VRLA článku in situ*. Plzeň : Západočeská univerzita v Plzni, 2006. stránky 1-4. ISBN 80-7043-473-2.
90. Ekdunge P., D. Simonsson D. *Proc. Advan. Lead-Acid Batteries*.
91. Micka K., Roušar I. *Electrochim. Acta 21*. 1976. 599.
92. Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P., Šmarda V. *Resistance changes and premature capacity loss in lead battery plates*. 1996. stránky 161–166. Journal of Power Sources 62.
93. Calábek M., Micka K., Bača P., Křivák P., a další. *Study of resistance changes related to premature capacity loss in lead battery plates*. 1997. stránky 123–129. Journal of Power Sources 64.
94. Bilko, R. *Vliv aditiv záporné aktivní hmoty na životnost olověného akumulátoru v režimu PSOC*. BRNO : ČES, 2006. str. 35. ISBN: 80-02-01842- 7.
95. Bilko R., Lábus R. *Optimalizace užitečných vlastností olověného akumulátoru v režimu partial state of charge*. Brno : Masarykova univerzita, 2007. stránky 14-15. VII Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. ISBN 978-80-210-4235-3.
96. Bača, P., Křivák, P., Calábek, M., Micka, K., Lábus, R., Bilko, R. *Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes*. Shanghai/China, 2007. str. 161-166. In 12th asian battery conference.
97. Bilko, R. *In Impact of Fast Cycling on Use Properties of Lead- Acid Batteries with Different Amounts of Graphite in Negative Electrodes in PSOC Regime*. Brno, 2006 : Ing. Zdeněk Novotný CSc. str. 127. ISBN: 80-214-3161.
98. Bilko R. *Studium chování VRLA článku in situ*. Plzeň : Západočeská univerzita v Plzni, 2006.
99. Bilko R. *Dopad rychlého cyklování na užitečné vlastnosti olověného akumulátoru s příměsí grafitu v záporné aktivní hmotě v PSOC*. Brno : Ing. Zdeněk Novotný CSc., 2006. ISBN: 80-214-3161- X.

100. Bilko R., Lábus R. *Vliv aditiv v záporné aktivní hmotě v hermeticky uzavřeném olověném článku. In VIII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků.* Brno, 2008. stránky 17-19. ISBN: 978-80-210-4525- 5.
101. Bilko, R. *Effect of TiO₂, Graphite and Glas Fibers in Active Mass in Lead- Acids Batteries.* Miskolc : Gazdász-Elasztik Kft., 2007. stránky 185-189. ISBN: 978-963-661-779- 0.
102. Bača, P.; Calábek, M.; Lábus, R.; Křivík, P.; Micka, K.; Bilko, R. *Studies of doped negative VRLA battery electrodes.* Varna, Bulharsko : Bulgarian Academic of Science, 2008. stránky 17-21. International conference on lead-acid batteries.
103. Lan L.T., Newnham R.H., Ozgun H., Fleming F.A. *Advanced design of valve-regulated lead–acid battery for hybrid electric vehicles.* 2000. Journal of Power Sources 92.
104. Kamenev Yu., Lushina M., Ostapenko E. *Investigation of the height and rate of capillary lift of electrolyte in the glass-mat separator of a sealed lead-acid battery.* 2002. stránky 276–280. Journal of Power Sources 109.
105. Zguris, G.C. *Fluid-transfer properties of recombinant battery separator media.* 2000. stránky 36-43. Journal of Power Sources 88.
106. Zguris, G.C. *'Density/solidity' of recombinant battery separator material—its influence on both separator and battery performance in valve-regulated lead–acid systems.* 2004. stránky 67-78. Journal of Power Sources 133.
107. Culpin B., Hayman J.A.,. *Proceedings of the International Power Sources Symposium Committee on Power Sources 11.* Leatherhead, 1986. stránky 45-66.
108. Ferreira, A.L. *A multi-layered approach for absorptive glass-mat separators.* 1999. stránky 41-45. Journal of Power Sources 78.
109. Nakamura K., Shiomi M., Takahashi K., Tsubota M. *Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries.* 1996. stránky 153-157. Journal of Power Sources 59.
110. Tokunaga A., Tsubota M., Yonezu K., Ando K., Bullock K.R., Pavlov D. *Proceedings of Advances in Lead-Acid Batteries,*. Pennington, NJ, 1984. str. 314. The Electrochem. Soc..
111. Ekdunge P., Simonsson D., Bullock K.R., Pavlov D. *Proceedings of Advances in Lead-Acid Batteries, The Electrochem. Soc., Inc., Pennington, NJ.* Pennington, NJ, 1984. str. 252.
112. Koura N., Kasuya K., Ui K., Takiguchi Y., Idemoto Y., Kagaku D. 2005. stránky 135-140. Journal of Power Sources 2.
113. Peters K., Bullock K.R., Dayton T.C., Rand D.A.J. , Moseley P.T., Garche J., Parker C.D. (Eds.),. *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries.* Amsterdam : Elsevier, 2004. str. 135.
114. Bullock K.R., Dayton T.C., Rand D.A.J., Moseley P.T., Garche J. , Parker C.D. (Eds.). *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries.* Amsterdam : Elsevier, 2004. str. 109.

10. Definice a zkratky

VRLA – ventilem řízené olověné akumulátory (Valve Regulated Lead Acid)

PSoC – režim částečného nabití (Partial State of Charge)

ALABC – organizace podporující výzkum olověných akumulátorů (Advanced Lead Acid Battery Consortium)

HEV – hybridní elektrické vozidlo (Hybrid Electric vehicle)

HRPSoC – částečný stav nabití s velkými proudy (High rate PSoC)

PCL – efekt předčasné ztráty kapacity (Premature Capacity Loss)

PSoC – částečný stav nabití (Partial State of Charge)

ESEM – rastrovací elektronový mikroskop (Environmental Scanning Electron Microscopy)

AGM – typ olověného VRLA akumulátoru, ve kterém je elektrolyt nasáknut do netkané textilie ze skelného vlákna (Absorbed Glass Mat)

NAM – negativní aktivní materiál olověného akumulátoru (Negative Active Mass)

PAM – kladný aktivní materiál olověného akumulátoru (Positive Active Mass)

R_m – odpor aktivní hmoty

R_k – kontaktní odpor