



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## ZÁPORNÁ ELEKTRODA OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU PRO HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA

NEGATIVE LEAD-ACID BATTERY ELECTRODE FOR HYBRID ELECTRIC VEHICLES

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Daniel Dvořáček

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO 2020



# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Daniel Dvořáček

**ID:** 173642

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2019/20

**NÁZEV TÉMATU:**

## **Záporná elektroda olověného akumulátoru pro hybridní elektrická vozidla**

**POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

Prostudujte literaturu a seznamte se s problematikou akumulátorů pracujících v režimu hybridních elektrických vozidel (HEV). Nastudujte problematiku složení záporné aktivní hmoty a vlivu jednotlivých aditiv. Sestavte experimentální články s nespojitým systémem rovnoběžných žebířů a podrobně je různým režimům provozu. Výsledky vyhodnoťte.

**DOPORUČENÁ LITERATURA:**

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 3.2.2020

**Termín odevzdání:** 3.6.2020

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

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**  
předseda oborové rady

**UPOZORNĚNÍ:**

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

## **Abstrakt**

V diplomové práci je stručně rozebrána problematika elektrochemických zdrojů proudu, zvláštní pozornost je věnována olověným akumulátorům pracujícím v režimech, které jsou typické pro hybridní elektrická vozidla.

Teoretická část je podkladem pro následnou praktickou část, ve které bude provedeno a vyhodnoceno několik experimentálních elektrod a jejich parametrů.

Výstupem praktické části budou vyhodnocení zabývající se vlivem různých variant obohaceného uhlíku použitého jako aditivum v aktivní hmotě záporné elektrody na kapacitu a životnost článků.

## **Klíčová slova**

Olověný akumulátor, záporná elektroda, aditivum, funkcionalizovaný uhlík, hybridní elektrická vozidla

## **Abstract**

The thesis briefly discusses the issue of electrochemical power sources, especially with a focus on lead-acid batteries operating in modes that are typical of hybrid electric vehicles.

The theoretical part of the thesis should be a good basis for the subsequent practical part, in which several experimental electrodes and their parameters will be performed and evaluated.

The output of the practical part will be conclusions regarding the influence of different variants of modified carbon used as an additive in the active material of the negative electrode on the capacity and life of cells

## **Keywords**

Lead acid accumulator, negative electrode, additives, functionlized carbon, hybrid electrical vehicle

## **Bibliografická citace:**

DVOŘÁČEK, Daniel. *Záporná elektroda olověného akumulátoru pro hybridní elektrická vozidla* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/127905>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Petr Bača.

## **Prohlášení**

„Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma *Záporná elektroda olověného akumulátoru pro hybridní elektrická vozidla* jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této semestrální práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **3. června 2020**

.....  
podpis autora

## **Poděkování**

Touto cestou bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc, další cenné rady a věcné připomínky při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne: **3. června 2020**

.....  
podpis autora

# Obsah

1.	Úvod.....	1
2.	Elektrochemické zdroje proudu .....	2
2.1	Historie.....	3
3.	Akumulátory .....	4
3.1	Primární články .....	4
3.2	Sekundární články .....	4
4.	Olověný akumulátor.....	5
4.1	Konstrukce olověného akumulátoru .....	5
4.1.1	Separátory .....	6
4.1.2	Elektrody.....	6
4.1.2.1	Kladné elektrody .....	6
4.1.2.2	Záporné elektrody.....	7
4.1.3	Aktivní hmota .....	7
4.1.3.1	Složení a aditiva záporné elektrody.....	7
4.1.4	Elektrolyt .....	8
4.2	Použití olověných akumulátorů.....	9
4.2.1	Startovací baterie .....	9
4.2.2	Trakční baterie .....	9
4.2.3	Staniční baterie .....	9
4.3	Dělení olověných akumulátorů dle elektrolytu .....	10
4.3.1	Akumulátor se zaplavenými elektrodami .....	10
4.3.2	VRLA akumulátory .....	10
4.3.2.1	AGM akumulátory.....	10
4.3.2.2	Gelové akumulátory .....	11
4.4	Princip funkce olověných akumulátorů .....	11
4.4.1	Chemické reakce.....	11
4.4.1.1	Nabíjení akumulátoru .....	12
4.4.1.2	Kyslíkový cyklus .....	13
4.4.2	Vnitřní odpor a jeho složky .....	15
5.	Degradační mechanismy Olověných akumulátorů .....	16
5.1	Expanze kladné aktivní hmoty .....	16
5.2	Úbytek vody .....	16
5.3	Stratifikace elektrolytu.....	16
5.4	Neúplné nabíjení .....	17
5.5	Koroze mřížky kladné elektrody .....	17
5.6	Sulfatace.....	17

5.7	Teplotní destrukce .....	17
6.	Aditivum na bázi uhlíku pro praktickou část .....	18
7.	Praktická část .....	19
7.1	Výroba experimentálních elektrod .....	19
7.2	Měření vnitřního odporu experimentálních elektrod .....	20
7.3	Nanesení negativní aktivní hmoty (NAM) a sestavení článku.....	21
7.4	Zrání NAM experimentálních elektrod .....	22
7.5	Formace.....	23
7.6	DoD cykly .....	25
7.6.1	DoD I v režimu zaplavených elektrod .....	26
7.6.2	DoD I v režimu VRLA .....	30
7.6.3	DoD II.....	35
7.6.4	DoD III.....	40
7.6.5	DoD IV .....	45
7.7	PSoC cyklování.....	50
7.7.1	PSoC I.....	50
7.7.2	PSoC II.....	52
7.7.3	PSoC III .....	55
7.8	Kapacita elektrod .....	59
8.	Závěr .....	61
9.	Přílohy .....	65



## Seznam obrázků

Obrázek 1 - Galvanický článek [14] .....	3
Obrázek 2 - Řez olověným akumulátorem [2].....	5
Obrázek 3 - Reakce olověného akumulátoru [13] .....	13
Obrázek 4 - složky vnitřního odporu akumulátoru [4] .....	15
Obrázek 5 - Konvenčně vyráběná mřížka [6].....	20
Obrázek 6 - Schéma experimentální elektrody [6] .....	20
Obrázek 7 - Složky vnitřního odporu experimentální elektrody [6].....	20
Obrázek 8 - Graf formace - všechny elektrody.....	24
Obrázek 9 - Graf formace - detail FCF0.78 .....	25
Obrázek 10 - Graf - DoD I zaplavený stav - Napětí a proud na člancích - koncentrace 0,78 hm. % .....	26
Obrázek 11 - Detail 1. cyklu - DoD I - zaplavený stav - napětí .....	27
Obrázek 12 - Graf - schopnost přijmout náboj - všechny elektrody.....	28
Obrázek 13 - Graf - zbytkový proud - DoD I - zaplavený stav .....	29
Obrázek 14 - Graf - DoD I - VRLA - Napětí a proud na člancích - koncentrace 0,46 hm. % .....	30
Obrázek 15 - Graf - DoD I - VRLA - Napětí a proud na člancích - koncentrace 0,78 hm. % .....	31
Obrázek 16 - Graf - DoD I - VRLA - Napětí a proud na člancích - koncentrace 1,4 hm. % .....	32
Obrázek 17 - Graf - schopnost přijmout náboj - DoD I - VRLA.....	33
Obrázek 18 - Graf - zbytkový proud - DoD I - VRLA .....	34
Obrázek 19 - Graf - DoD II - napětí a proud na člancích - koncentrace 0,46 hm. %	35
Obrázek 20 - Graf - DoD II - napětí a proud na člancích - koncentrace 0,78 hm. % .....	36
Obrázek 21 - Graf - DoD II - napětí a proud na člancích - koncentrace 1,4 hm. %	37
Obrázek 22 - Graf - schopnost přijmout náboj - DoD II .....	38
Obrázek 23 - Graf - zbytkový proud - DoD II.....	39
Obrázek 24 - Graf - DoD III - napětí a proud na člancích - koncentrace 0,46 hm. % .....	40
Obrázek 25 - Graf - DoD III - napětí a proud na člancích - koncentrace 0,78 hm. % .....	41
Obrázek 26 - Graf - DoD III - napětí a proud na člancích - koncentrace 1,4 hm. %	42
Obrázek 27 - Graf - schopnost přijmout náboj - DoD III .....	43
Obrázek 28 - Graf - zbytkový proud - DoD III.....	44
Obrázek 29 - Graf - DoD IV - napětí a proud na člancích - koncentrace 0,46 hm. % .....	45

Obrázek 30 - Graf - DoD IV - napětí a proud na článcích - koncentrace 0,78 hm. %	46
.....	46
Obrázek 31 - Graf - DoD IV - napětí a proud na článcích - koncentrace 1,4 hm. %	47
.....	47
Obrázek 32 - Graf - schopnost přijmout náboj - DoD IV	48
Obrázek 33 - Graf - zbytkový proud - DoD IV	49
Obrázek 34 - Graf - PSoC I - nabíjecí charakteristika	51
Obrázek 35 - Graf - PSoC I - vybíjecí charakteristika	52
Obrázek 36 - Graf - PSoC II - nabíjecí charakteristika	53
Obrázek 37 - Graf - PSoC II - vybíjecí charakteristika	54
Obrázek 38 - Graf - PSoC III - nabíjecí charakteristika	56
Obrázek 39 - Graf - PSoC III - vybíjecí charakteristika	57
Obrázek 40 - Graf - PSoC I, II a III - nabíjecí charakteristika	58
Obrázek 41 - Graf - PSoC I, II a III - vybíjecí charakteristika	58
Obrázek 42 - Graf - kapacita elektrod přepočtená na gram aktivní hmoty	60
Obrázek 43 - Graf - skutečná kapacita elektrod	60
Obrázek 44 - Graf formace - všechny elektrody	66
Obrázek 45 - Graf formace - koncentrace uhlíku 0,46 hm. %	67
Obrázek 46 - Graf formace - koncentrace uhlíku 0,78 hm. %	68
Obrázek 47 - Graf formace - koncentrace uhlíku 1,4 hm. %	69
Obrázek 48 - DoD I - napětí na článku a proud - všechny elektrody	70
Obrázek 49 - DoD I - napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,46 hm. %	71
Obrázek 50 - DoD I - napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,78 hm. %	72
Obrázek 51 - DoD I - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 1,4 hm. %	73
Obrázek 52 - DoD I - Napětí na článku a proud - všechny elektrody	74
Obrázek 53 - DoD I - Napětí na článku a proud - koncentrace 0,46 hm. %	75
Obrázek 54 - DoD I - Napětí na článku a proud - koncentrace 0,78 hm. %	76
Obrázek 55 - DoD I - Napětí na článku a proud - koncentrace 1,4 hm. %	77
Obrázek 56 - DoD II - Napětí na článku a proud - všechny elektrody	78
Obrázek 57 - DoD II - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,46 hm. %	79
Obrázek 58 - DoD II - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,78 hm. %	80
Obrázek 59 - DoD II - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 1,4 hm. %	81
Obrázek 60 - DoD III - Napětí na článku a proud - všechny elektrody	82
Obrázek 61 - DoD III - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,46 hm. %	83
Obrázek 62 - DoD III - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,78 hm. %	84
Obrázek 63 - DoD III - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 1,4 hm. %	85
Obrázek 64 - DoD IV - Napětí na článku a proud - všechny elektrody	86
Obrázek 65 - DoD IV - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,46 hm. %	87
Obrázek 66 - DoD IV - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,78 hm. %	88
Obrázek 67 - DoD IV - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 1,4 hm. %	89

Obrázek 68 – Schopnost přijmout náboj – DoD I – zaplavený stav .....	90
Obrázek 69 - Schopnost přijmout náboj – DoD I – VRLA .....	91
Obrázek 70 - Schopnost přijmout náboj – DoD II.....	92
Obrázek 71 - Schopnost přijmout náboj – DoD III .....	93
Obrázek 72 - Schopnost přijmout náboj – DoD IV .....	94
Obrázek 73 – Zbytkový proud – DoD I – zaplavený stav .....	95
Obrázek 74 – Zbytkový proud – DoD I – VRLA .....	96
Obrázek 75 – Zbytkový proud – DoD II.....	97
Obrázek 76 – Zbytkový proud – DoD III .....	98
Obrázek 77 – Zbytkový proud – DoD IV .....	99
Obrázek 78 – Napětí na článku – nabíjecí charakteristika - PSoC I.....	100
Obrázek 79 – Napětí na článku – vybíjecí charakteristika - PSoC I.....	101
Obrázek 80 – Napětí na článku – nabíjecí charakteristika - PSoC II.....	102
Obrázek 81 – Napětí na článku – vybíjecí charakteristika - PSoC II .....	103
Obrázek 82 – Napětí na článku – nabíjecí charakteristika - PSoC III .....	104
Obrázek 83 – Napětí na článku – vybíjecí charakteristika - PSoC III.....	105
Obrázek 84 – Napětí na článku – nabíjecí charakteristika - PSoC I až III .....	106
Obrázek 85 – Napětí na článku – vybíjecí charakteristika - PSoC I až III .....	107
Obrázek 86 – Kapacita elektrod – přepočtená na 1 g aktivní hmoty .....	108
Obrázek 87 – Reálná kapacita elektrod .....	109

## Seznam tabulek

Tabulka 1 - Složení a poměry NAM pro experimentální elektrody .....	22
Tabulka 2 - Koncentrace a hmotnosti experimentálních elektrod .....	23
Tabulka 3 - Schopnost přijmout náboj - DoD I - zaplavený stav .....	28
Tabulka 4 - Zbytkový proud - DoD I - zaplavený stav .....	29
Tabulka 5 - Schopnost přijmout náboj - DoD I - VRLA .....	33
Tabulka 6 - Zbytkový proud - DoD I - VRLA .....	34
Tabulka 7 - Schopnost přijmout náboj - DoD II .....	38
Tabulka 8 - Zbytkový proud - DoD II .....	39
Tabulka 9 - schopnost přijmout náboj - DoD III .....	43
Tabulka 10 - Zbytkový proud - DoD III .....	44
Tabulka 11 - Schopnost přijmout náboj - DoD IV .....	48
Tabulka 12 - Zbytkový proud - DoD IV .....	49

## Seznam rovnic

Rovnice 4.1 - Složení elektrolytu [3].....	11
Rovnice 4.2 - Reakce na záporné elektrodě [4] .....	11
Rovnice 4.3 - Reakce na kladné elektrodě [4] .....	12
Rovnice 4.4 - Vznik síranu olovnatého [3].....	12
Rovnice 4.5 - Nabíjení záporná elektroda [3].....	12
Rovnice 4.6 - Nabíjení kladná elektroda [3].....	12
Rovnice 4.7 - Celková reakce v akumulátoru [3] .....	13
Rovnice 4.8 - Vznik plynného kyslíku [4].....	14
Rovnice 4.9 - Reakce kyslíku s houbovým olovem záporné elektrody [4] .....	14
Rovnice 4.10 - Reakce oxidu olovnatého s elektrolytem za vzniku vody a tepla [4]	14
Rovnice 4.11 - Redukce síranu olovnatého [4].....	14
Rovnice 4.12 - Rekombinace kyslíku [4] .....	14
Rovnice 6.1 - Odpor obnažené části žeber [5].....	21
Rovnice 6.2 - Odpor přívodu [5] .....	21

# 1. ÚVOD

Vzhledem k ekologickému zatěžování planety dochází k neustále se zvyšující poptávce po větším množství alternativních zdrojů energie. Důvodem může být už jen to, že v současnosti využívané zdroje jsou z hlediska ceny a dostupnosti nejvíce Tradičních zdrojů energie je využíváno prakticky v jakémkoli odvětví, zejména však v automobilovém průmyslu, a to v poměrně velkém měřítku. Aby se alternativní zdroje staly více atraktivnější a rentabilnější, je samozřejmě zapotřebí zabývat se otázkou ukládání elektrické energie.

Ačkoli je olověný akumulátor jedním z nejstarších objevů na poli sekundárních článků, představuje pro svoje unikátní a velmi přívětivé vlastnosti s bonusem nízkých výrobních nákladů nejmasivněji používaný akumulátor na světě. Je tomu tak i kvůli nasazení v automobilovém průmyslu, kde se již mnoho let využívá jako startovací baterie pro konvenční spalovací agregáty. V rámci snahy o přívětivější enviromentální prostředí se nicméně začínají olověné akumulátory nasazovat i jako alternativa zdroje energie pro pohon automobilu namísto konvenčních spalovacích motorů.

Právě s ohledem na výše zmíněné skutečnosti je stále velice lukrativní vylepšovat vlastnosti olověných akumulátorů, ačkoli dnes existuje spousta dalších akumulátorů s jiným základním materiálem, které by se na první pohled mohly oproti olověným jevit jako o mnoho lepší volba.

V práci jsou stručně popsány teoretické podklady k elektrochemickým zdrojům olověného akumulátoru s jeho hlavními částmi a typickými příklady použití. V neposlední řadě je zmíněn také princip funkce olověných akumulátorů a jejich degradační mechanismy.

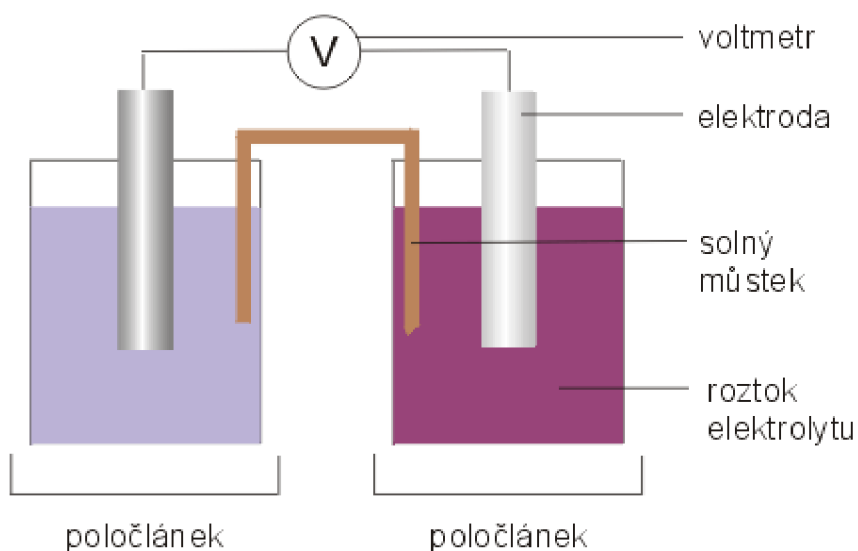
## 2. ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PROUDU

Pokud se hovoří o elektrochemickém zdroji proudu, je tím míněno jakékoliv zařízení, ve kterém dochází k přeměně energie, kde se na výstupu ze zařízení jedná o energii elektrickou a ke generaci elektrického proudu, resp. elektrické energie, dochází vlivem chemických reakcí, probíhajících v daném elektrochemickém zdroji. [3] [6]

V případě, že by docházelo k přeměně energie chemické pouze na elektrickou, dalo by se o takovém zařízení tvrdit, že se jedná o ideální elektrochemický zdroj, což je bohužel v reálných podmínkách nedosažitelné a dochází tak tedy i ke ztrátám, resp. přeměně chemické energie i na jiné druhy energií, jako např. tepelnou, světelnou nebo také mechanickou energii. Každý elektrochemický zdroj je však konstruován s ohledem na co možná nejnižší ztráty a je dbáno na co největší potlačení přeměn energie chemické na jakoukoliv jinou složku energie než elektrickou, s cílem co nejvyšší účinnosti. [3] [4]

Elektrochemické zdroje se běžně skládají z jednoho či více článků. Článek tvoří vlastnosti elektrochemického zdroje, nejpodstatnějšími parametry jsou napětí a výkon, ty však bývají velmi nízké oproti běžně používaným hladinám napětí, proto se články řadí, buď paralelně nebo sériově za sebou a je tedy možné, více či méně, vytvořit libovolnou hladinu napětí elektrochemického zdroje. V případě, že je několik článků seskupeno do jednoho pouzdra, pak je takový komplet nazýván baterií. [3]

Článek, jako takový je tvořen třemi základními částmi, má elektrody (anodu a katodu), mezi elektrodami je separátor a samozřejmě elektrolyt. Elektrody jsou v článku ve funkci sběračů proudu, jedná se většinou o mřížku z kovu, která disponuje aktivním materiálem, který je důležitý pro elektrochemické reakce uvnitř článku. Co se elektrod týče, každá z nich může být jak katodou, tak i anodou, záleží na aktuálním provozu článku, zda se vybíjí nebo naopak nabíjí, resp. o jakou chemickou reakci jde. Na anodě probíhá oxidace a redukce na katodě. Elektrolyt je v článku kvůli pohybu iontů mezi elektrodami. Separátor zase zabraňuje přímému styku elektrod a vzniku zkratu, avšak za podmínky bezproblémového pohybu iontů. Separátor není v článku vždy nezbytně nutný, pokud jsou elektrody od sebe bezpečně vzdáleny natolik, že je zajištěna izolace. [4] [6]



**Obrázek 1 - Galvanický článek [14]**

## 2.1 Historie

První hmatatelné výsledky, které souvisí s elektrochemií, se datují ke konci 18. století. Do této doby byly jedinými zdroji stroje generující elektrickou energii, které byly založené na elektrostatické indukci náboje a jeho akumulaci. I přes vysoké hodnoty napětí, které bylo možné těmito stroji získat, tak množství akumulovaného náboje bylo zanedbatelné (v řádu max.  $10^{-4}$  C), např. leydenské láhve.

Mezníkem pro elektrochemii se stal důkaz o svalových stazích pitvaných žab, se kterým na světlo světa přišel italský fyziolog L. Galvani. Ke svalovým stahům došlo pokaždé při přiložení dvou různých kovů k nervu žáby, stejně jako při pokusech s leydenskými láhvemi. Galvani tento jev nazval přítomností „živočišné elektřiny“.

O osm let později však Galvaniho pokus lépe vyložil A. Volta, který objasnil příčinu „galvanického“ efektu skrze přiložení dvou různých kovů na svalovou tkáň. Dalším výsledkem Voltovy práce byl, na základě poznatků „galvanického“ efektu, tzv. „Voltův sloup“, dle vynálezce zdroj s „nevyčerpatelným nábojem“, známý jako „galvanická baterie“.

Tento vynález otevřel dveře další disciplíně na poli elektrotechniky a na těchto základech byl v roce 1859 zkonstruován první olověný akumulátor, jehož autorem je Gaston Planté. [4]



## 3. AKUMULÁTORY

Akumulátory elektrické energie, tedy články můžeme dělit na tři hlavní skupiny, primární, sekundární a palivové.

### 3.1 Primární články

Charakteristické pro primární články je to, že se v drtivé většině případů nedají znovu nabít. Po prvním a zároveň i posledním použití jsou prakticky bezcenné a znehodnocené. Jedná se převážně nevratné nebo dokonce absolutně nezvratné změny uvnitř článku díky oxidačně-redukčním reakcím. V případě pokusu o jejich nabíjení může docházet k nepříjemným komplikacím v podobě prosakování elektrolytu mimo vnitřní prostor článku či vývinu plynu uvnitř článku, tzv. plynování. [3]

Jedná se např. o C-Zn, Zn-MnO<sub>2</sub>, Hg-Zn, Ag-Zn, Zn-vzduch, Hg-Cd a Mg-MnO<sub>2</sub> články.

### 3.2 Sekundární články

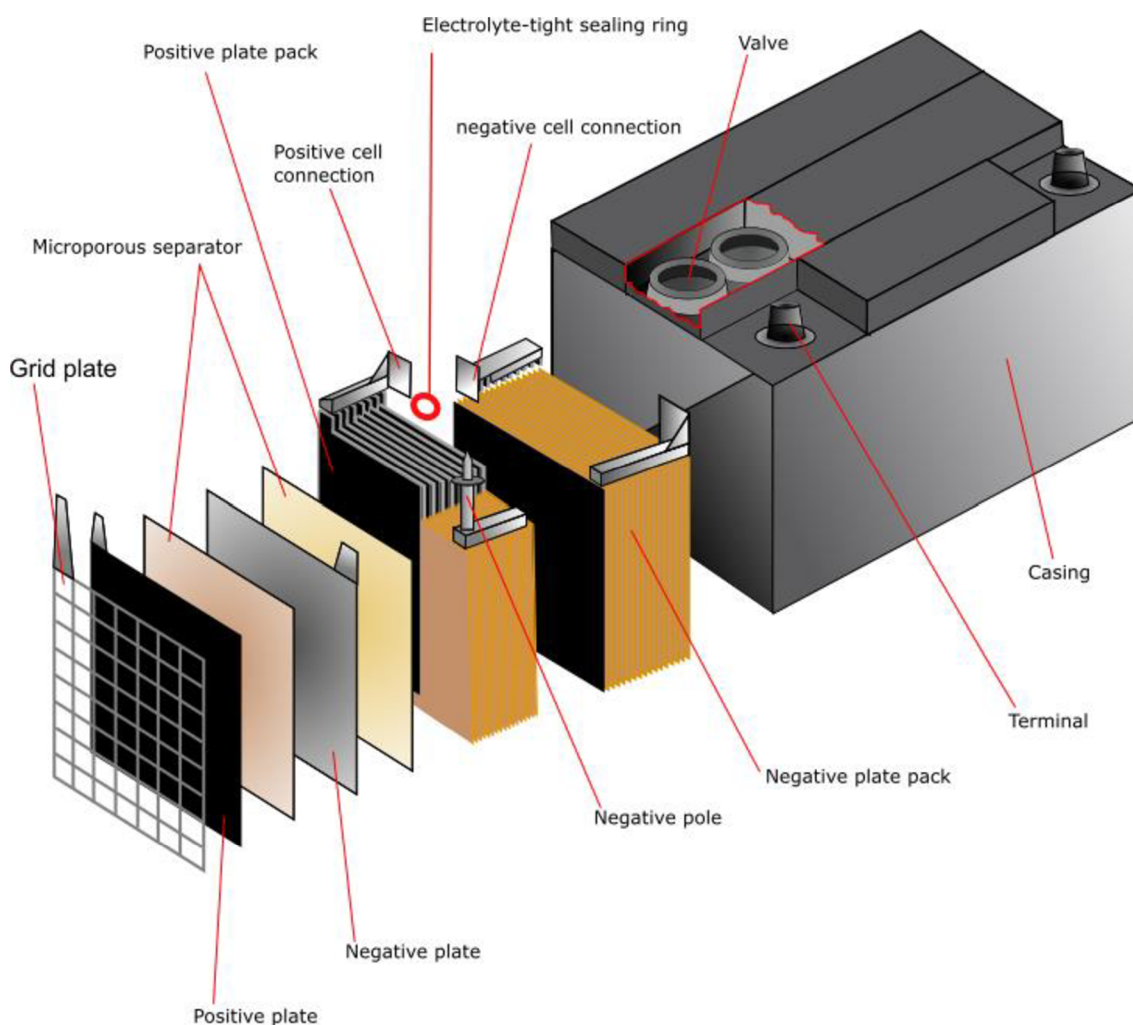
Hlavním rozdílem oproti primárním článkům je ten, že sekundární články je možné znovu dobíjet, a to i ve stacionárních cyklech. Princip těchto článků je založen na vratných chemických reakcích, díky kterým lze tyto články využívat kdykoliv s výjimkou doby nutné na dobití článku. Účinnost článku leckdy převyšuje 99% hranici.

Tyto dobíjecí články, resp. baterie, jsou dostupné od jednotek W až do set kW, příkladem mohou být baterie v mobilních telefonech až po startovací akumulátory těžkých dopravních prostředků.

Mezi typické zástupce patří: Ni-Cd akumulátor, Ni-MH nebo Li-ion akumulátory, samozřejmě je klasický olověný akumulátor, který bude podrobněji rozebrán v následující kapitole. [4]

## 4. OLOVĚNÝ AKUMULÁTOR

Nejznámější a též nejprodávanější akumulátor (viz. Obrázek 2), je známý víc než sto let a za tuto dobu prodělal poměrně obsáhlý vývoj, a to úspěšně. Výsledkem mnohaletého vývoje je spolehlivost článku, nízké náklady na výrobu, vysoké napětí článku, až tisíce cyklů, a to vše při velice uspokojivé účinnosti. Na tak masovém použití má samozřejmě svůj díl nasazení tohoto typu článku v automobilovém průmyslu, kde slouží jako sekundární zdroj elektrické energie. Mezi nevýhody tohoto akumulátoru však patří velká hmotnost a s tím souvisí i zhoršení parametru měrné energie článku. [3]



Obrázek 2 - Řez olověným akumulátorem [2]

### 4.1 Konstrukce olověného akumulátoru

Olověné akumulátory se skládají z několika částí: separátory, elektrody, aktivní hmota, elektrolýt, pouzdro a příslušenství (např. pro propojení článků.)

### 4.1.1 Separátory

Separátory jsou nedílnou součástí každého olověného akumulátoru, zajišťuje zde jednak mechanické oddělení elektrod, ale zejména pak ochranu vůči zkratům a náhodným dotykům elektrod s opačnou polaritou. V druhé řadě též brání vzniku vodivých můstků mezi elektrodami a jsou mechanickou oporou pro aktivní hmotu elektrody. První separátory byly vyráběny ze dřeva, resp. dřevěné dýhy, později se přešlo k papíru, dále PVC a nyní separátory jsou ze skelných vláken, tzv. AGM (Absorbed Glass Mat).

Jak plyne z výše uvedeného separátory jsou mezi elektrodami, jejich provedení je buď ve tvaru pravidelného čtyřhranu s dostatečným přesahem oproti elektrodám nebo je ve tvaru obálky, do které je elektroda vložena.

Požadavkem na separátory je zejména co možná nejlepší průchod iontů, ale také to, aby zároveň zabráňovaly rozpadu a následnému průniku aktivní hmoty. [4] [3]

### 4.1.2 Elektrody

Typ elektrod je většinou volen dle daného použití akumulátoru, protože olověné akumulátory můžeme použít např. ve vozidle, které disponuje vlastním spalovacím agregátem a olověný akumulátor je zde ve funkci zdroje krátkého, ale vysokého impulsu pro start spalovacího motoru a ustálený nízký proud pro přístroje kabiny vozidla, nicméně baterie je drtivou část času ve stavu plného nabití. Dalším typickým použitím jsou např. záložní zdroj napájení pro telekomunikace, kde baterie bude provozována též výhradně ve stavu plného nabití. Jiný případ nastává při akumulátorech provozovaných jako zásoba energie pro pohon vozidla, zde bude docházet k cyklicky se opakujícím stavům nabití – vybití v plném rozsahu. [3]

Nicméně na elektrodách závisí výsledné rozměry i vlastnosti akumulátoru, čímž jsou myšleny elektrické a hmotnostní vlastnosti, ale také životnost. Elektrody se vyrábí kladné a záporné, jejich spojením získáme sady kladných, resp. záporných, sad, které posléze tvoří články baterie. [4]

#### 4.1.2.1 Kladné elektrody

Kladné elektrody jsou elektrody s většími nároky. Je tomu tak kvůli namáhání při provozu baterie. Kladné elektrody jsou totiž daleko více namáhány, a to jak z chemického hlediska, tak i fyzikálního.

Je několik typů kladných elektrod, např. velkopovrchové elektrody, mřížkové, trubkové a tyčové elektrody.

Velkopovrchové elektrody jsou odlitky z chemicky čistého olova, na jejichž povrchu se elektrochemicky nanese vrstva oxidu olovičitého. Vyznačují se dlouhou životností a jsou vhodné zejména pro baterie konstruované pro trakční účely.

Mřížkové elektrody jsou snadno a hlavně levně vyrobitelné elektrody. Jsou zhotoveny odléváním olova s dotací jiných prvků, jako je např. cín, vápník aj., pro zvýšení mechanické pevnosti.

Trubkové elektrody se nejvíce používají pro staniční aplikace. Elektroda se zhotoví tak, že olověný odlitek ve tvaru hřebene je zasunut do protikusu tvořeného textilními trubicemi, které jsou vyplněny aktivní hmotou. Tím je zajištěno zabránění vypadávání aktivní hmoty do kalového prostoru a je tedy předpoklad k vysoké životnosti takové elektrody, která je závislá na odolnosti vůči korozi nosného systému daných elektrod.

Tyčové elektrody jsou inspirovány mřížkovými a trubkovými elektrodami. Jedná se o mřížku, avšak svislá žebra jsou masivnější. Aktivní hmota je nanášena stejně jako u mřížkových elektrod, ale je zpevněna obálkovým separátorem, tudíž je zabráněno odpadu aktivní hmoty do kalového prostoru, jako u trubkových elektrod. [4]

#### **4.1.2.2 Záporné elektrody**

Elektrody pro zápornou sadu jsou v současnosti vyráběny především v mřížkovém designu. Kromě svislých a vodorovných mřížek není výjimkou ani šikmé mřížkování nebo dokonce i paprskovité. Dotační prvky jsou obdobně jako u kladných elektrod. [4]

#### **4.1.3 Aktivní hmota**

Aktivní hmotu získáváme smícháním kyseliny sírové s prachem olova. Tento olověný prach se mele z drobných kuliček čistého olova za přítomnosti vzduchu, což vede k částečné oxidaci prachu na PbO nebo je možnost aktivní hmotu připravit v Bartonových pecích pomocí vstříkovaní olova do kyslíkové atmosféry.

Je nutné oddělit výrobu pasty pro kladné a záporné elektrody včetně zařízení, kde se materiál zpracovává, protože pokud by došlo ke kontaminaci expandéry, mohlo by dojít k nežádoucímu ovlivnění vlastností hmoty a tudíž i celé baterie. Postupy výroby aktivní hmoty jsou tím nestřeženějším tajemstvím každého výrobního závodu.

Organické expandéry, které se přidávají do směsí negativních elektrod, hrají klíčovou roli ve spojitosti s krystalizací a redukcí PbSO<sub>4</sub> a také v pozdějším vývoji vodíku.

Dřevěné separátory měly v olověných akumulátorech dříve zásadní vliv na kapacitu elektrod, uvolňovaly totiž lignosulfáty, což je vedlejší produkt dřevozpracujícího průmyslu. Lignosulfáty vytvářejí pórovitou strukturu síranu olovnatého a tím zvyšují kapacitu elektrody. Dřevěné separátory se dnes již nepoužívají, z toho důvodu se do aktivní hmoty přidávají dřevěné saze, které tento efekt nahrazují. [4]

##### **4.1.3.1 Složení a aditiva záporné elektrody**

Akumulátory používané v HEV pracují s poměrně vysokým proudovým zatížením a v režimu tzv. částečného nabití, čemuž musí být přizpůsobeno složení aktivní hmoty elektrod. Jelikož je praktická část této práce věnována záporným elektrodám, pozornost bude věnována právě jim.

Aktivní hmota záporné elektrody je obvykle tvořena oloveným prachem, kyselinou sírovou, demineralizovanou vodou, borosilikáty, vanisperzí, expandérem a aditivy.

Co se týče expandéru, je tvořen síranem barnatým, dřevěnou močkou, akrylovou stříží, sazemi a roztokem induliny.

Jako aditiva se používají různé látky, které mají ovlivnit vlastnosti a chování elektrody a potažmo i celého akumulátoru. [10] [12]

Mohou jimi být např. skelná vlákna, jejichž přínosem pro elektrodu má být zvětšení povrchu, tudíž lepší ukládání náboje. Nicméně faktem je, že má vliv na životnost akumulátoru, bohužel výsledky testů se však rozcházejí v tom, zda životnost prodlužuje nebo naopak. [4]

Ačkoli je síran barnatý začleněn jako součást expandéru, může být chápán i jako aditivum. Má totiž příhodnou vlastnost a tou je snížená rozpustnost v kyselině sírové oproti síranu olovnatému. Zlepšuje tedy životnost akumulátoru, resp. zvyšuje počet cyklů nabití/vybití, aniž by měnil potenciál záporné elektrody.

Jako významné aditivum může být použit uhlík. Jeho pozitivní vliv na zápornou elektrodu tkví v schopnosti omezit sulfataci, resp. zabraňuje růstu krystalů síranu olovnatého, a snížit negativní vliv olovených akumulátorů – samovybití. Velmi však záleží na velikosti zrn uhlíku a jeho procentuálním zastoupení v pastě aktivní hmoty. [11]

Aditiva použitá pro praktickou část této práce budou detailněji popsána později v kapitole 6 Aditivum na bázi uhlíku pro praktickou část.

#### 4.1.4 Elektrolyt

V elektrolytu jsou ponořené elektrody článku, jde o nosič iontů. U olovených akumulátorů je elektrolyt kyselina sírová zředěná destilovanou vodou. Vzájemnou interakcí elektrolytu a aktivních hmot na elektrodách dochází k pohybu elektronů, resp. vedení proudu vnějším obvodem, připojeným k baterii. Zákonitosti interakce budou podrobněji popsány v kapitole: Princip funkce olovených akumulátorů.

Při přebíjení akumulátoru dochází k elektrolyze vody obsažené v elektrolytu a tudíž generování iontů kyslíku a vodíku. Takto vzniklé ionty kyslíku se okamžitě spojují do molekul plynného kyslíku a reagují s olovem na záporné elektrodě za vzniku oxidu olovnatého. Výsledkem reakce oxidu olovnatého s elektrolytem je voda, síran olovnatý a uvolnění jistého množství energie ve formě tepla, ale jelikož je akumulátor stále ve stavu nabíjení, síran olovnatý se opět redukuje na olovo. Díky tomuto kyslíkovému cyklu nedochází prakticky k vývinu vodíku. [4]

## 4.2 Použití olověných akumulátorů

Olověné akumulátory se nejčastěji používají ve třech specifických aplikacích, jednak jako startovací baterie, dále trakční a v neposlední řadě jako staniční baterie.

### 4.2.1 Startovací baterie

Startovací baterie jsou v současnosti nejmasivněji zastoupeny olověnými akumulátory. Jsou používány v automobilovém průmyslu pro start zážehových či vznětových agregátů a jako sekundární zdroj elektrické energie daného vozidla. U těchto baterií je kladen velký důraz na poskytnutí krátkodobě velkých proudů, které jsou právě potřebné k startu spalovacího motoru. Provoz tohoto akumulátoru je převážně v nabitém stavu, po nastartování je baterie dobíjena pomocí alternátoru. [6]

### 4.2.2 Trakční baterie

Z názvu je naprosto jasné, k čemu jsou tyto baterie určeny. Jedná se o zdroj energie pro pohon jak kolejových, tak silničních, ba dokonce i vodních prostředků. Konstrukce těchto baterií je uzpůsobena jejich pracovnímu režimu, tj. pravidelné cykly nabíto – vybito v plném rozsahu. Lze je dělit dle velikosti: baterie pro malou trakci (12-180 Ah) a baterie pro velkou trakci (110-1500 Ah). [6]

### 4.2.3 Staniční baterie

Tyto baterie jsou určeny k vykrývání výpadků hlavního zdroje energie, čili jsou záložním zdrojem. Typickým příkladem použití je záložní napájení v nemocnicích, bankách, metru, IT systémech apod. Tyto baterie pracují v režimu téměř stálého plného nabití, za svou živostnost zpravidla vykonají jen několik málo cyklů, ale je zde požadavek na vysokou spolehlivost. [6]

## 4.3 Dělení olověných akumulátorů dle elektrolytu

### 4.3.1 Akumulátor se zaplavenými elektrodami

Jde o konvenční typ olověného akumulátoru. Do této skupiny jsou zařazeny jakékoliv olověné akumulátory, jejichž elektrody jsou ponořeny do elektrolytu. Dále je u těchto akumulátorů zapotřebí mít plnicí prostor, ve kterém dochází k pohybu kapaliny a zároveň musí mít prostor pro plyny tvořené při provozu, resp. elektrolýze, čímž je myšlen vodík a kyslík. V plnicím prostoru též bývají plnicí otvory, kterými je v rámci údržby doplňována destilovaná voda.

Tento typ akumulátoru je možné pořídit jak s elektrolytem, tak i v suchém stavu, tj. bez elektrolytu. U akumulátoru v suchém stavu nehrozí samovybíjení, jak tomu běžně je u již zalitých akumulátorů, tudíž se podstatně prodlužuje délka skladování, nevýhodou však je, že akumulátor v suchém stavu, není možné bezprostředně použít.

Akumulátory, které jsou dodávány s elektrolytem, je důležité dobíjet i během skladování. V případě, že akumulátor je dlouhodobě skladován bez dobíjení, dochází vlivem samovolného vybíjení k sulfataci elektrod, což je nevratný proces, znatelně snižující životnost akumulátoru. [8] [6]

### 4.3.2 VRLA akumulátory

Tento druh je též označován jako hermetizovaný nebo rekombinační. Podstatou těchto akumulátorů je uzavřená nádoba s regulačním bezpečnostním ventilem, ten je zde z důvodu snížení kritického přetlaku při plynování článků. Další charakteristickou vlastností těchto akumulátorů je absence plnicích otvorů, proto je někdy označován pojmem „bezúdržbový“. Tento typ akumulátoru nemá zaplavené elektrody kapalným elektrolytem, ten je pouze nasáknut do tkaniny ze skelných vláken, tzn. do separátorů, a to mu umožňuje pracovat v jakékoliv poloze, na rozdíl od klasického „zaplaveného“ akumulátoru.

Regulační ventil jednak udržuje vnitřní pracovní přetlak (0,07 – 0,43 kPa) a zároveň brání úniku aerosolu kyseliny sírové.

Tyto akumulátory se dále dělí na dvě podskupiny a to na AGM a akumulátory Gelové. [8] [6]

#### 4.3.2.1 AGM akumulátory

Elektrolyt je u AGM řešen obdobně, jak je popsáno výše v kapitole - VRLA akumulátory, tedy nasáklý v aktivní hmotě, ale především v skelných vlákních separátoru, disponujících póry, které umožňují difúzi kyslíku mezi elektrodami ve směru od kladné k záporné elektrodě, kde se kyslík váže na olovo a vzniká tak (PbO) oxid olovnatý.

Poté dochází k reakci iontů kyseliny sírové s nově vzniklým PbO, což zapříčiní vznik síranu olovnatého. To je příčinou toho, že záporné elektrody nejsou nikdy 100% nabitě a bazální množství vodíku vznikajícího při nabíjení jednoduše rekombinuje s kyslíkem a výsledkem rekombinace je voda.

Pyšní se dlouhou životností a vyššími proudy než baterie gelové. [6] [8]

#### 4.3.2.2 Gelové akumulátory

Elektrolyt je ve formě gelu. Strukturu elektrolytu vytváří gelatizační činidlo, oxid křemičitý (SiO<sub>2</sub>). Chemické reakce jsou totožné s reakcemi v AGM akumulátoru, gelové akumulátory však mají delší životnost než AGM a mohou pracovat i ve svislé poloze. Další významnou výhodou gelových akumulátorů je, že v nich nedochází k tzv. stratifikaci elektrolytu, což je jev, při kterém má elektrolyt různé vlastnosti v různých vrstvách, tudíž v diference v závislosti na hloubce ponoru. [6] [9]

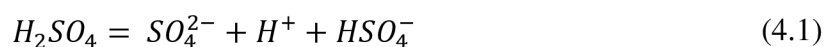
## 4.4 Princip funkce olověných akumulátorů

V olověném akumulátoru neustále probíhají chemické reakce, interakce mezi elektrolytem a aktivní hmotou elektrod, jejichž výsledkem je buď spotřeba nebo generace elektrického proudu. Reakce vybíjení jsou nastíněny na Obrázek 3 - Reakce olověného akumulátoru [13]

### 4.4.1 Chemické reakce

Elektrolyt je, jak je už zmíněno v minulých kapitolách, složen z kyseliny sírové a vody, což znamená, že v roztoku máme anionty SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> a kationty H<sup>+</sup> čili se kyselina štěpí na 1. a 2. stupeň záporně nabitých síranových iontů a kladným nábojem nabitě vodíkové ionty, přesně jak je popsáno níže v Rovnice 4.1 - Složení elektrolytu [3].

#### Rovnice 4.1 - Složení elektrolytu [3]



Po připojení vnějšího elektrického obvodu se začínají na obou elektrodách uvolňovat dvojmocné kationty olova, na záporné elektrodě při uvolnění elektronů oxiduje houbovitě olovo dle Rovnice 4.2 - Reakce na záporné elektrodě [4].

#### Rovnice 4.2 - Reakce na záporné elektrodě [4]





Elektrony, které vznikly při reakci na záporné elektrodě, dorazí přes vnější obvod připojený k akumulátoru ke kladné elektrodě, kde se redukcí stává z čtyřmocného olova dvoumocné olovo dle Rovnice 4.3 - Reakce na kladné elektrodě [4].

#### Rovnice 4.3 - Reakce na kladné elektrodě [4]



V obou případech dochází k reakci dvoumocného olova se záporně nabitými ionty  $SO_4^{2-}$ , což má za následek vznik síranu olovnatého, který vytvoří tenký film na povrchu elektrod, viz. Rovnice 4.4 - Vznik síranu olovnatého [3].

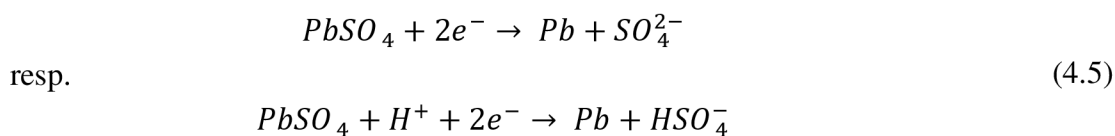
#### Rovnice 4.4 - Vznik síranu olovnatého [3]



##### 4.4.1.1 Nabíjení akumulátoru

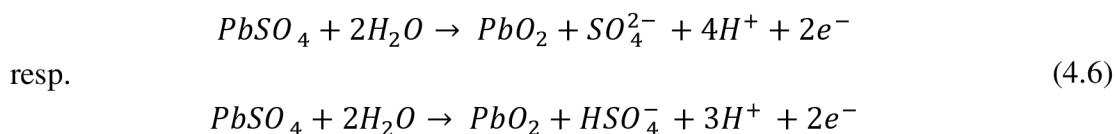
Ve chvíli, kdy je akumulátor ve stavu dle Rovnice 4.4 - Vznik síranu olovnatého [3], je však takřka nepoužitelný, neboť napětí na člancích je nulové. Po připojení zdroje stejnosměrného napětí je akumulátor dobíjen, dle Rovnice 4.5 - Nabíjení záporná elektroda [3], resp.

#### Rovnice 4.5 - Nabíjení záporná elektroda [3]



Přičemž na této elektrodě vzniká záporný potenciál o hodnotě -0,358 V.

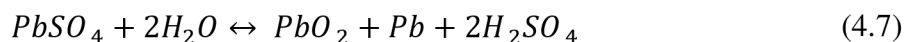
#### Rovnice 4.6 - Nabíjení kladná elektroda [3]



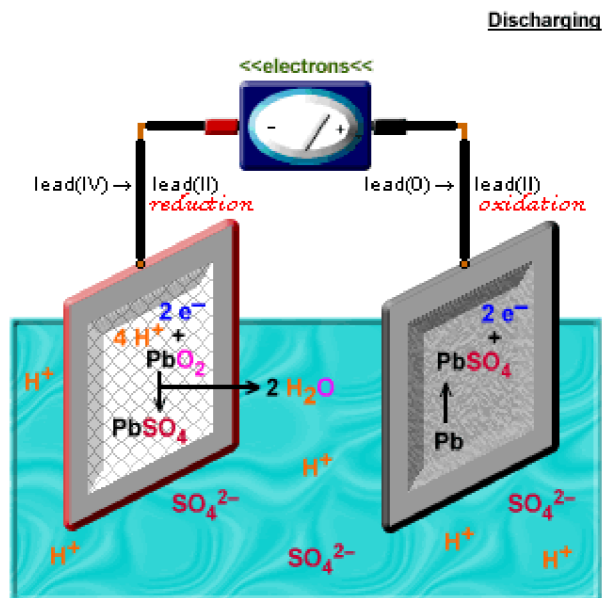
Přičemž na kladné elektrodě vzniká kladný potenciál o hodnotě +1,690 V

Veškeré reakce se tedy dají shrnout a popsat jednou rovnicí, (šipka vpravo reprezentuje nabíjení a vlevo vybíjení)

### Rovnice 4.7 - Celková reakce v akumulátoru [3]



Rozdíl potenciálů kladné a záporné elektrody, tedy napětí na článku, je rovné hodnotě 2,048 V.



Obrázek 3 - Reakce olověného akumulátoru [13]

Z výše popsaného jasně vyplývá, že při nabíjení dochází ke generaci více a více molekul kyseliny sírové (Obrázek 3), a tudíž elektrolyt zvyšuje svou hustotu (kyselina sírová má hustotu 1,84 g/cm<sup>3</sup> oproti hustotě vody 0,99 g/cm<sup>3</sup>). Jakmile je akumulátor ve stavu plného nabití, elektrody mají na svém povrchu vrstvu, na záporné se jedná o porézní (houbovitě) olovo šedé barvy a na kladné elektrodě je vrstva tvořena cihlově zbarveným oxidem olovičitým. Elektrická energie je tedy akumulovaná v podobě chemické energie článku.

#### 4.4.1.2 Kyslíkový cyklus

Ve stavu, kdy je akumulátor dobíjen, a zvláště pak po nabití do plného stavu, dochází v akumulátoru vlivem průchodu elektrického proudu k elektrolýze vody. Při elektrolýze dochází jednak ke generaci iontů vodíku, ale samozřejmě tak i kyslíku. Ionty kyslíku se téměř okamžitě spojují do molekul plynného kyslíku, zatímco ionty vodíku zůstávají rozpuštěny v elektrolytu. Uvolňování molekul kyslíku ukazuje Rovnice 4.8 - Vznik plynného kyslíku [4].

#### **Rovnice 4.8 - Vznik plynného kyslíku [4]**



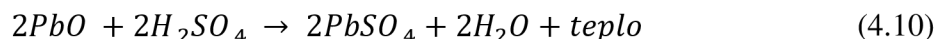
Molekuly takto vzniklého kyslíku pronikají nevyplněnými póry v separátoru až k houbovitému olovu na záporné elektrodě, kde dochází k reakci za vzniku oxidu olovnatého, jak ukazuje Rovnice 4.9 - Reakce kyslíku s houbovým olovem záporné elektrody [4]

#### **Rovnice 4.9 - Reakce kyslíku s houbovým olovem záporné elektrody [4]**



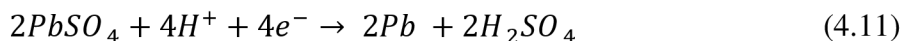
Takto vzniklý oxid olovnatý však zpětně reaguje s elektrolytem a v tu chvíli opět dochází k tvorbě vody a uvolnění určitého množství energie ve formě tepla, což popisuje Rovnice 4.10 - Reakce oxidu olovnatého s elektrolytem za vzniku vody a tepla [4].

#### **Rovnice 4.10 - Reakce oxidu olovnatého s elektrolytem za vzniku vody a tepla [4]**



Tvorba vody však zapříčiní ředění elektrolytu, a tudíž opět dochází k podobnému stavu jako při nabíjení, kde dochází k redukci síranu olovnatého na olovo, viz. Rovnice 4.11 - Redukce síranu olovnatého [4].

#### **Rovnice 4.11 - Redukce síranu olovnatého [4]**



Kyslíkový cyklus je tedy příhodným názvem, protože kyslík je celkově v tomto cyklu rekombinován dle Rovnice 4.12 - Rekombinace kyslíku [4].

#### **Rovnice 4.12 - Rekombinace kyslíku [4]**



Z rovnic - Rovnice 4.8 - Vznik plynného kyslíku [4], Rovnice 4.9 - Reakce kyslíku s houbovým olovem záporné elektrody [4], Rovnice 4.10 - Reakce oxidu olovnatého s elektrolytem za vzniku vody a tepla [4], Rovnice 4.11 - Redukce síranu olovnatého [4] a Rovnice 4.12 - Rekombinace kyslíku [4] je v celku patrné, že při plném nabití akumulátoru se další vložená elektrická energie už mění pouze na elektrochemickou energii (elektrolýza vody) a teplo, tudíž se prakticky jedná pouze čisté ztráty.

Pro správnou funkci kyslíkového cyklu je nutné použít tomu uzpůsobený separátor, takový, který umožňuje transport kyslíku k záporné elektrodě. Další podmínkou pro správnou funkci kyslíkového cyklu je co nejmenší možná vzdálenost mezi elektrodami právě kvůli usnadnění pohybu kyslíku mezi elektrodami, což je zajištěno kompresí elektrod.

#### 4.4.2 Vnitřní odpor a jeho složky

Vnitřní odpor olověného akumulátoru se skládá z několika složek, tudíž je definován jejich součtem složek. Jedná se o:

- Odpor vývodů, pólů, spojek a můstek (mezičláneková spojení)
- Odpor elektrod (aktivní hmota, mřížky a korozní vrstvy mezi mřížkami a aktivní hmotou)
- Odpor aktivní hmoty a elektrolytu v pórech aktivní hmoty
- Polarizační mechanismy (složka odporu)
- Odpor elektrolytu v prostoru mezi elektrodami

Prakticky všechny složky vnitřního odporu, které se v akumulátoru vyskytují, jsou typicky ohmické povahy, pouze u odporu přechodové oblasti elektrolyt-aktivní hmota je charakter poměrně silně kapacitní (0,25 F u záporné a 30 F u kladné elektrody. Celou situaci názorně zobrazuje Obrázek 4 níže.



Obrázek 4 - složky vnitřního odporu akumulátoru [4]

## 5. DEGRADAČNÍ MECHANISMY OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

Veškeré konvenčně vyráběné akumulátory trpí alespoň jedním z několika možných degradačních mechanismů.

### 5.1 Expanze kladné aktivní hmoty

Při cyklování akumulátorů, tj. vybíjení a následném nabíjení dochází k expanzi aktivní hmoty. Jak již bylo v práci zmíněno, při vybíjení dochází chemickými reakcemi k vytvoření vedlejšího produktu  $\text{PbSO}_4$ , který má zpravidla větší objem než látky do reakce vstupující, tedy  $\text{Pb}$  a  $\text{PbO}_2$ . U záporné elektrody se taková expanze nevyskytuje, což je možné odůvodnit tím, že  $\text{Pb}$  je měkčí než  $\text{PbO}_2$ .

Expanze kladné aktivní hmoty má za následek zvýšení separace zrn aktivního materiálu, a to až do kritické situace, kdy se přeruší elektrický kontakt částic aktivní hmoty. [5] [4]

### 5.2 Úbytek vody

Úbytek vody je způsoben zejména přebíjením a následným tzv. plynováním. Dochází k vývinu vodíku a kyslíku vlivem elektrolýzy vody obsažené v elektrolytu.

Tento mechanismus vede k stále rychlejšímu vysoušení elektrolytu, protože při snížení jeho hladiny dochází ke zvýšení vnitřního odporu a tím pádem i k intenzivnějšímu zahřívání, které má za následek zrychlené odpařování zbylého elektrolytu a následnou destrukci akumulátoru. [5]

### 5.3 Stratifikace elektrolytu

Stratifikací elektrolytu se rozumí nestejná koncentrace elektrolytu v určitých vrstvách hladin. Tento jev je způsoben běžným stavem, ke kterému v akumulátoru dochází, a to při nabíjení.

Během nabíjení se mění hustota elektrolytu, tedy klesá poměr vody a kyseliny sírové. Takto nově vytvořená kyselina má totiž vyšší hustotu než kyselina okolní, a tudíž vlivem vyšší hustoty klesá ke dnu akumulátoru. Jelikož je aktivní materiál elektrod vystaven rozdílným koncentracím elektrolytu, dochází samozřejmě i k nerovnoměrnému využívání aktivního materiálu a samozřejmě i k růstu  $\text{PbSO}_4$  - tzv. nevratná sulfatace.

Tento degradační mechanismus se vyskytuje zejména u stavebně vysokých článků. [5]

## 5.4 Neúplné nabíjení

Z názvu je patrné, v čem spočívá princip tohoto degradačního mechanismu. Jedná se buď o nabíjení nevhodným režimem, nebo o následek změn fyzikálního charakteru v akumulátoru.

Důsledkem tohoto degradačního mechanismu je zabránění nárůstu potenciálu dané elektrody a tím tedy i snížení kapacity a posléze i životnosti akumulátoru. [5]

## 5.5 Koroze mřížky kladné elektrody

Korozi podléhá hlavně kladná elektroda, jak bylo již částečně zmíněno v kapitole 5.1 Expanze kladné aktivní hmoty. Vliv na rychlost tohoto degradačního mechanismu má hlavně složení mřížky, resp. její mikrostruktura, potenciál kladné elektrody, pracovní teplota a samozřejmě i složení elektrolytu.

Koroze má i zásadní vliv na funkci akumulátoru, zejména pak z hlediska maximálního možného proudu, protože korozi vytvořené produkty mají zpravidla vyšší elektrický odpor než samotná mřížka.

Kritický případ koroze vyústí až v rozpad a nevratnou destrukci kladné elektrody [5].

## 5.6 Sulfatace

Jev, který nastává prakticky u každého konvenčního akumulátoru. Podstatou tohoto jevu je nárůst vrstvy  $\text{PbSO}_4$  na povrchu elektrody. Tato izolační vrstva síranu brání přístupu elektrolytu k aktivní hmotě a v konečném důsledku přístup elektrolytu naprosto znemožní a dochází tak k naprosté ztrátě kapacity akumulátoru, resp. kolapsu.

K sulfataci dochází jednak při běžném provozu, tedy např. při stratifikaci, ale zejména pak k intenzivnímu nárůstu dochází při ponechání akumulátoru v dlouhodobě vybitém stavu. Sulfatace též způsobuje zvýšení vnitřního odporu aktivní hmoty. [4]

## 5.7 Teplotní destrukce

Tento degradační mechanismus úzce souvisí se sulfatací a úbytkem vody. Sulfatace způsobuje nárůst vnitřního odporu a tudíž vyšší zahřívání akumulátoru, které vede k nadměrnému vysoušení elektrolytu.

Jak bylo již dříve uvedeno, nadměrné vysoušení je spojeno s vývinem dalšího velkého množství tepla. V kritických případech je teplo tak velké, že dochází k tavení olověných částí a hrozí i následná exploze celého akumulátoru.

S nebezpečím tepelné destrukce musíme počítat především u AGM akumulátorů, které jsou zvláště citlivé na pracovní teplotu. [4]

## 6. ADITIVUM NA BÁZI UHLÍKU PRO PRAKTICKOU ČÁST

Se stále se zvyšující spotřebou elektrické energie, se samozřejmě zvyšují i nároky na uložení elektrické energie, tedy i baterie, které musí po většinu své provozní doby pracovat v PSoC režimu. Jednou z cest, jak zlepšit vlastnosti olověných akumulátorů v tomto režimu jsou různé příměsi v NAM. [18]

Hodně častým negativním jevem při používání olověných akumulátorů v PSoC režimu je rekrystalizace síranu olovnatého ( $\text{PbSO}_4$ ) na záporné elektrodě, který negativně působí na aktivní hmotu těchto elektrod, známé také jako sulfatace, viz kapitola 5.6 Sulfatace, kdy se původně jemné krystaly  $\text{PbSO}_4$  mnohdy nevratně zvětšují a baterie tak v konečném důsledku ztrácí kapacitu. [15]

Tento problém má několik variant řešení a spousta prací byla tomuto tématu věnována. Jednou z možností je použití nabíjecích impulsů, které mají minimalizovat tvorbu těchto sulfátů. [15]

V posledních letech je nicméně více věnována pozornost objevu japonských vědců, kteří zkoumali vliv příměsí v NAM na bázi uhlíku s výsledkem pozitivního ovlivnění vlastností, resp. snížení negativního dopadu sulfatace. [15] [16] [17]

Ve smyslu tohoto faktu bylo provedeno již mnoho experimentů, nicméně stále není zcela objasněn mechanismus účinku aditiva na bázi uhlíku v NAM. Jedno z možných vysvětlení je mechanická funkce uhlíku, kdy jemný práškový uhlík obsadí část velkých pórů v NAM, čímž dojde k mechanickému zamezení růstu krystalů  $\text{PbSO}_4$  do velikostí, které již nejdou nabíjecím procesem rozpustit. [15] Dalším teoretickým vysvětlením je elektrokatalytický efekt uhlíku, případně tvorba dvoufázového rozhraní uhlík/olovo, kdy je nabíjecí reakce přednostně na místě kontaktu uhlíku a olova. [1] [20]

Dalším problémem u olověných akumulátorů je poměrně masivní vývoj vodíku, tzv. „plynování“, kdy dochází k vysoušení elektrolytu, viz kapitola 5.7 Teplotní destrukce.

Za účelem potlačení tohoto degradačního mechanismu provedla skupina čínských vědců experimenty s obohacenými nebo jinak modifikovanými materiály. Výsledky jejich experimentů ukazují, že modifikované uhlíkové materiály jako příměsi v NAM mohou zásadně ovlivnit životnost akumulátoru a vývoj vodíku na elektrodách. [19]

Při těchto experimentech bylo zjištěno, že povrchové funkční skupiny kyselého charakteru spíše podporovaly vývoj vodíku na záporné elektrodě, oproti bazickým (zásaditým) povrchovým skupinám, kde docházelo spíše k potlačení tohoto jevu. [19]

Experimenty v této práci jsou v souladu s podporou a objasněním vlivu práškového uhlíku v NAM.

Materiály použité v experimentu této práce jsou popsány v podkapitolách níže.

## 7. PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část této práce spočívá ve výrobě experimentálních elektrod, měření vnitřního odporu elektrody a napastování a sestavení článku.

Následně proběhne měření na článcích se všemi elektrodami s obohacenými uhlíky a zhodnocení výsledků. Měření proběhne ve dvou částech, a to z důvodu počtu experimentálních elektrod, kterých je 13 a maximálního možného počtu elektrod na měřicí stanici, která má pouze 8 pozic.

Výsledkem tohoto procesu má být zjištění vlivu uhlíku a jeho skupin v aktivní hmotě záporné elektrody na vlastnosti akumulátoru.

Veškeré naměřené výsledky budou v přílohách této práce.

### 7.1 Výroba experimentálních elektrod

Pro pozorování vlivů aditiv nelze použít konvenčně vyráběné elektrody, proto bylo vytvořeno 13 experimentálních elektrod. Tyto elektrody disponují rovnoběžnými žebry, v tomto případě deseti, z nichž krajní žebra musí mít větší průřez z důvodu větší stability elektrody. Zbývající žebra, s menším průřezem, slouží k měření vnitřního odporu elektrody. Tato žebra byla zhotovena z konvenčně vyráběné mřížky pro olověné akumulátory, jak ukazuje Obrázek 5.

Z důvodu manipulovatelnosti a zajištění stabilní pozice jsou žebra zalita v epoxidové pryskyřici. Toto zalití se nejprve provádí z jedné strany a po 24 hodinách, které jsou potřeba pro vytvrzení epoxidové pryskyřice, je nutné napájet na druhé straně žebor, která je volná, dvojici vodičů. Jeden je napěťový a druhý proudový, přičemž z nich později získáváme informaci o vnitřním odporu elektrody. Proudové vodiče pájíme na konce všech 10 žebor, napěťové vodiče je nutné napájet 1 cm od proudových, tedy 1 cm od konce směrem k již zalité straně elektrody. Pájíme je pouze na žebra s menším průřezem.

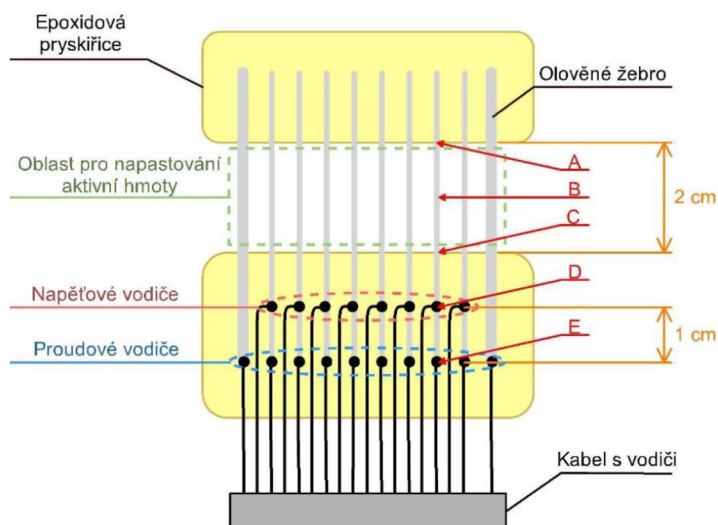
Po úspěšném napájení proudových i napěťových vodičů je třeba zalít do epoxidové pryskyřice i druhou stranu žebor s vodiči. Pro oboustranné zalévání do epoxidové pryskyřice byly využity přípravky v laboratoři skládající se z teflonové, podélně dělené formy a fixačního šasi.

Důležitým kritériem pro správnou funkci je to, aby oblast pro napastování aktivní hmoty mezi vytvrzenými epoxidy měla 2 cm rozteč. Schematicky je experimentální elektroda naznačena na Obrázek 6.





Obrázek 5 - Konvenčně vyráběná mřížka [6]

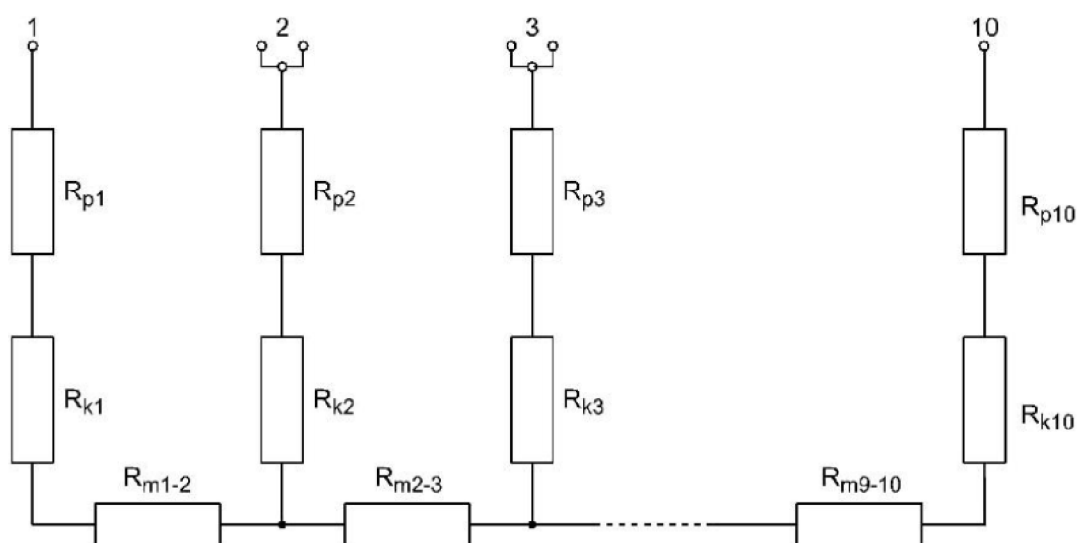


Obrázek 6 - Schéma experimentální elektrody [6]

## 7.2 Měření vnitřního odporu experimentálních elektrod

Kvůli ověření správné funkce elektrody je zapotřebí provést kontrolu odporu na přívodech elektrody ještě před nanesením aktivní hmoty. Důležité je to zejména pro jistotu správného sledování a vyhodnocování parametrů jako jsou změny odporů aktivní hmoty a přechodů mezi mřížkou a aktivní hmotou.

Vnitřní odpor elektrod jsme si blíže definovali v kapitole 4.4.2 Vnitřní odpor a jeho složky, nicméně pro experimentální elektrodu platí schéma na Obrázek 7 [6].



Obrázek 7 - Složky vnitřního odporu experimentální elektrody [6]

Kde:

$R_{pi} \dots$  je odpor reprezentující odpor přívodu žebra

$R_{ki} \dots$  je odpor reprezentující kontaktní odpor žebra

$R_{mi} \dots$  je odpor reprezentující odpor mezi žebrem a aktivní hmotou mezi sousedícími žebry

Pro stanovení kontaktního odporu použijeme tzv. čtyřbodovou Ohmovou metodu. Princip této metody je znázorněn na Obrázek 6 - Schéma experimentální elektrody [6]. Proud protéká mezi body  $E$  a  $A$ . Pokračování spočívá v změření úbytků napětí mezi body  $D$ , což je napěťový kontakt, body  $C$  a  $A$ . Jelikož známe proud protékající tímto žebrem a úbytky napětí, dokážeme stanovit ohmické hodnoty. [5]

Úsek mezi body  $D$  a  $C$  odpovídá odporu  $R_1$  a mezi  $D$  a  $A$  zase  $R_2$ , poté můžeme tvrdit, že odpor obnažené části žeber, tedy v prostoru pro nanesení pasty aktivní hmoty, je stanoven dle Rovnice 7.1 - Odpor obnažené části žeber [5]

### **Rovnice 7.1 - Odpor obnažené části žeber [5]**

$$R_3 = R_2 - R_1 \quad (6.1)$$

Teoretické výpočty pro rozložení proudové hustoty v takovém systému ukazují, že hodnota odporu přívodu odpovídá přibližně třetině odporu aktivní části žebra, což popisuje Rovnice 7.2 - Odpor přívodu [5].

### **Rovnice 7.2 - Odpor přívodu [5]**

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} \quad (6.2)$$

## **7.3 Nanesení negativní aktivní hmoty (NAM) a sestavení článku**

Na elektrody byla nanesena pasta aktivní hmoty s hlavním aditivem – uhlíkem CR299.5 od firmy Graphit Kropfmühl GmbH. Nicméně, měření provádíme s čtyřmi skupinami uhlíku v různých koncentracích, z nichž každá je modifikována jiným prvkem.

Pro cílené ovlivnění vlastností NAM musíme vhodně zvolit složky a jejich podíl v NAM. Její základ tvoří olověný prach, který je zde v majoritním množství, borosilikát, vanisperze a expandér. Neopomenutelnou a důležitou součástí jsou i kapalné části, což jsou kyselina sírová (o hustotě 1,28 g/cm<sup>3</sup>) a demineralizovaná voda.

Směs expandéru se skládá z několika složek z nichž každá svým způsobem ovlivňuje vlastnosti akumulátoru. Například síran barnatý (BaSO<sub>4</sub>) je zde jako prvek, který je izoformní k PbSO<sub>4</sub>, čímž funguje jako zárodečná centra při krystalizaci PbSO<sub>4</sub> a brání rekrystalizaci síranu do nadlimitních velikostí. Dále je obsažen roztok induliny AT, který je složen z práškové induliny, hydroxidu sodného a demineralizované vody.

Následuje dřevěná moučka, akrylová stříž a námi zvolené aditivum. Námi zvolená aditiva jsou modifikované uhlíky v práškové formě. Aditiva jsou v tomto experimentu použita ve třech koncentracích, jak ukazuje Tabulka 1 - Složení a poměry NAM pro experimentální elektrody.

Hmota se pro každou elektrodu míchá na hmotnost 50 g, nanáší na elektrody a poté následuje proces zrání.

**Tabulka 1 - Složení a poměry NAM pro experimentální elektrody**

Jednotlivé příměsi	m [g] pokusná elektroda	Objem složek [%]	uhlíky [hm. %] (aditiva)		
			0,46	0,78	1,4
			m [g]		
olověný prach	41,915	83,9559339	41,785	41,651	41,390
demineralizovaná voda	4,569	9,151727591	4,555	4,540	4,512
kyselina sírová	2,515	5,037556335	2,507	2,499	2,484
Borosilikát	0,105	0,210315473	0,105	0,104	0,104
Vanisperze	0,042	0,084126189	0,042	0,042	0,041
<b>expandér směs STB 20,4</b>	m [g] pokusná elektroda	Objem složek [%]	m [g]		
indulina AT	0,05	0,100150225	0,050	0,050	0,049
síran barnatý	0,629	1,259889835	0,627	0,625	0,621
dřevěná moučka	0,05	0,100150225	0,050	0,050	0,049
akrylová stříž	0,05	0,100150225	0,050	0,050	0,049
Aditivum			0,230	0,390	0,700
Kontrolní součet	49,925	100,000	50,0	50,0	50,0

Při procesu přípravy aktivní hmoty a nanášení aktivní hmoty na elektrody (pastování) je důležité manipulovat s materiály se zvýšenou opatrností a ve smyslu bezpečnosti, jelikož se jedná o práci s kyselinou sírovou a dalšími zdraví škodlivými látkami.

## 7.4 Zrání NAM experimentálních elektrod

Zrání je proces, který následuje po napastování NAM na žebra experimentálních elektrod. Provádí se v 100% vlhkosti při pokojové teplotě s dobou trvání přibližně jednoho týdnu. Jsou samozřejmě i jiné varianty, jak proces zrání urychlit, provádí se tak při vyšších teplotách v specifických atmosférách atp. Je nicméně je poměrně náročné při těchto teplotách udržovat stálé podmínky, tudíž byla zvolena déletrvající a jednodušší varianta.

Přehled skupin uhlíku a jejich koncentrací, včetně hmotností NAM po zrání ukazuje **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** níže.

**Tabulka 2 - Koncentrace a hmotnosti experimentálních elektrod**

Elektrody	Uhlík CR2 99.5											
	FNH			FCF			FCOOH			FO		
Typ aditiva	FNH			FCF			FCOOH			FO		
hm. %	0,46	0,8	1,4	0,46	0,78	1,4	0,46	0,78	1,4	0,46	0,78	1,4
hmotnost NAM [g]	45,10	46,17	46,45	46,12	46,61	43,72	44,36	44,50	46,81	47,80	45,09	45,87

Sestavení článků je pak utvořeno v podobě experimentální záporné elektrody mezi dvěma kladnými protielektrodami, separátoru a referenční kadmiové elektrody, která slouží k měření potenciálu elektrod. Celá sestava je vložena v hermetické nádobě a na elektrody je vyvíjen tlak 4 N/cm<sup>2</sup>.

## 7.5 Formace

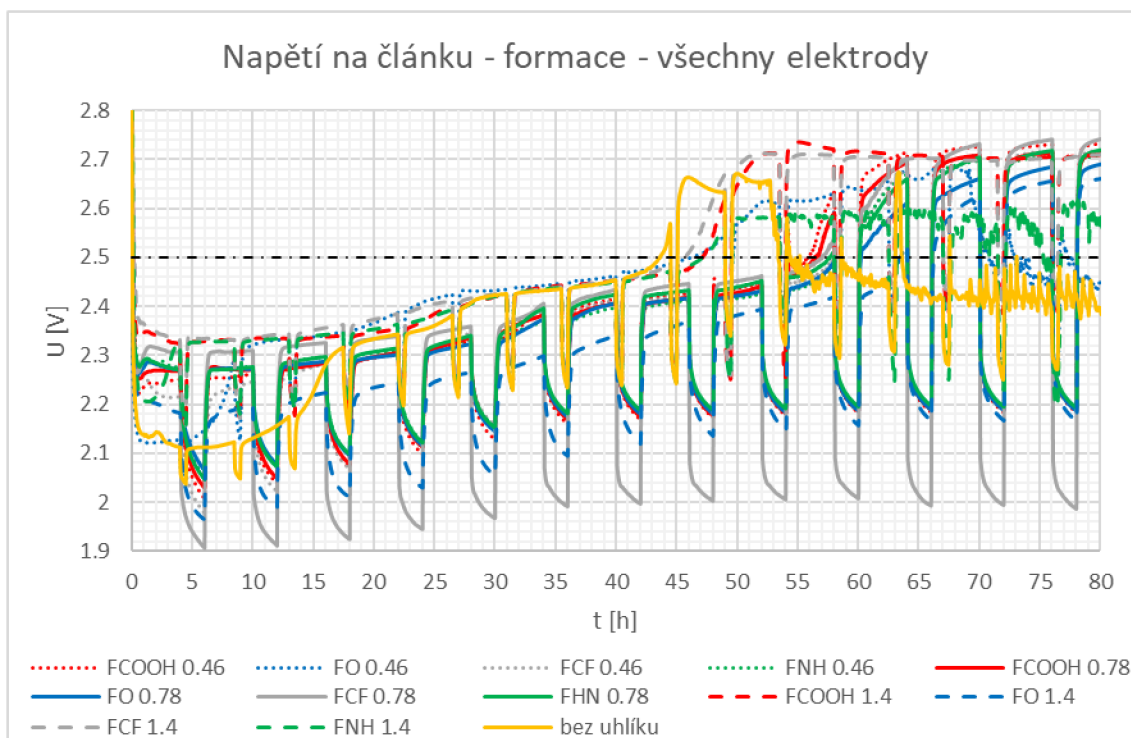
Formace je proces, který následuje po vyžrání NAM. Formace probíhala v elektrolytu s hustotou 1,19 g/cm<sup>3</sup>. Jedná se o důležitý proces, neboť zde dochází k přeměně neaktivní hmoty elektrod po zrání ve formu aktivní. V předmětném případě dochází na záporné elektrodě k přeměně směsi oxidů a síranů olova, které vznikly z oxidu olovnatého (PbO), kyseliny sírové (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a aditiv při zrání, na kovovou formu olova.

Formace probíhá cyklováním elektrod konstantním proudem s hodnotou 0,2 A, a to v podobě 4-hodinového nabíjení a 2-hodinového stání.

Průběh cyklů při formaci a napětíovou odezvu článků můžeme vidět na Obrázek 8.

U formace sledujeme důležitý okamžik, tzv. inflexní bod, který reprezentuje okamžik, kdy formační proces přestává být aktivní. Definovali jsme jej jako dobu od počátku nabíjení, kdy došlo ke vzrůstu napětí na článku nad hodnotu 2,5 V, což je naznačeno čerchovanou černou čarou na Obrázek 8 - Graf formace - všechny elektrody. Tato hodnota je též okamžikem kdy elektroda přechází z prvního do druhého nabíjecího stupně.

První nabíjecí stupeň je oblast, kde dodaná energie je z velké části spotřebovaná na přeměnu neaktivní hmoty (směsi oxidů a síranů olova) v aktivní (kovové olovo), tedy dochází k elektrochemické přeměně záporné aktivní hmoty. V druhé oblasti se hodnoty napětí na elektrodách dostávají až ke 2,8 V a většina vložené energie je nyní již spotřebovávána zejména na elektrolýzu vody.

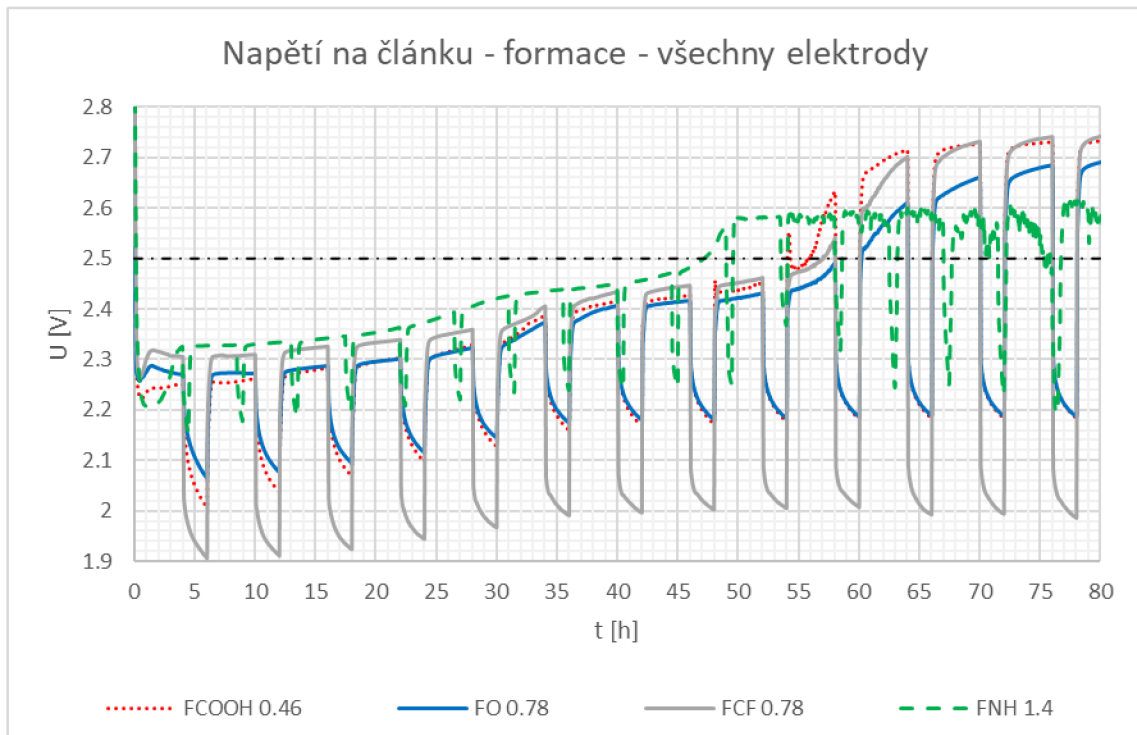


**Obrázek 8 - Graf formace - všechny elektrody**

Průběh formace experimentálních elektrod, resp. průběh napětí na elektrodách, je na Obrázek 8 - Graf formace - všechny elektrody. Několik elektrod má kratší dobu stání než zbývající. Měřicí stanice, na které byl experiment prováděn, má hardwarově maximálně 8 pozic pro testování elektrod, z toho důvodu probíhal experiment ve dvou částech a při měření druhé sady bohužel došlo k chybné konfiguraci měřicí stanice a nastavení kratšího času určeného pro stání. Kratší čas stání nicméně výrazně neovlivňuje proces formace, můžeme tedy formaci, byť s kratším časem stání, považovat i navzdory této chybě za úspěšně provedenou.

Je zde také vidět další anomálie, zejména u elektrod z druhé sady a v oblasti druhého nabíjecího stupně. Jedná se o poměrně významný a náhlý pokles napětí, dále nestabilní průběh připomínající signálový šum, jedná se o elektrody FNH 1.4, FO 0.46 a bez uhlíku. Takový průběh naznačuje možný vznik separátorového svodu nebo vnitřního kyslíkového cyklu. Jedná se však o děje, které se projeví až v druhém nabíjecím stupni, tudíž elektrochemická přeměna záporné aktivní hmoty elektrody by měla být již provedena a tyto nestability by neměli mít negativní dopad na elektrody. Je však na místě tuto skutečnost neignorovat a zohlednit při výsledcích experimentu.

Dále je zapotřebí věnovat vyšší pozornost elektrodě FCF0.87, viz. Obrázek 8 - Graf formace - všechny elektrody a v detailu - Obrázek 9 - Graf formace - detail FCF0.78, kde můžeme pozorovat, že tato elektroda má nepřírozeně vysoký rozptyl hodnot napětí při střídání nabíjecího procesu a procesu stání. Z tohoto průběhu můžeme soudit, že elektroda FCF 0.78 se chová jako elektroda s vyšším vnitřním odporem a mít tento fakt na paměti v dalších částech experimentu.



**Obrázek 9 - Graf formace - detail FCF0.78**

## 7.6 DoD cykly

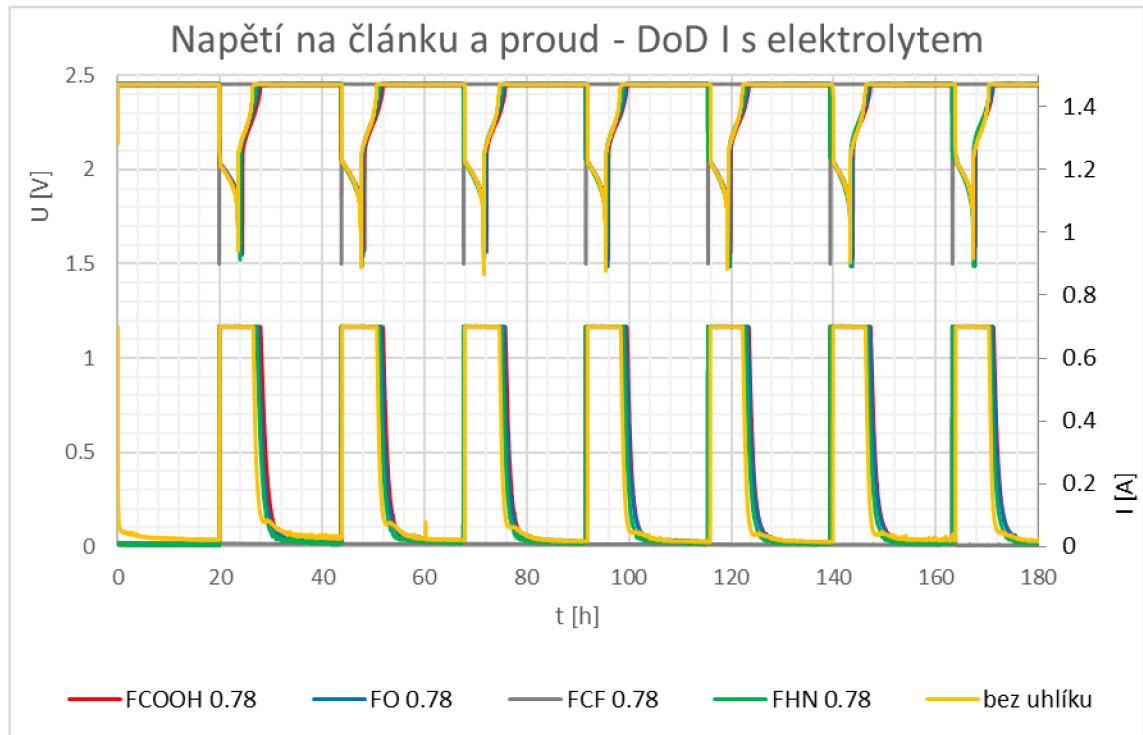
Po dokončení formace přichází na řadu kondičiovací cykly, známé pod zkratkou DoD (z angl. – Dept of Discharge). Tyto kondičiovací cykly jsou velice důležité jak pro kompletní doformování po formaci samotné, ale také pro určitou regeneraci po PSoC cyklech, které simulují reálné podmínky používání akumulátorů jako trakčních baterií pro pohon HEV.

Tyto cykly probíhají v režimu plného vybití/nabití. Postup je následovný, nejprve se článek vybití konstantním proudem 0,7 A do konečného napětí 1,5 V, a poté je nabíjen konstantním proudem 0,7 A s napěťovou limitací 2,45 V (hodnota blízká inflexnímu bodu), dále je na článku pouze udržováno napětí 2,45 V, a to z důvodu minimalizace parazitních reakcí, především elektrolyzy vody. Doba trvání jednoho cyklu, tedy vybití/nabití, je 24 hodin.

### 7.6.1 DoD I v režimu zaplavených elektrod

První DoD cyklování nastává hned po formaci, poté co došlo k výměně elektrolytu za vyšší koncentraci  $1,28 \text{ g/cm}^3$  než při formaci, kde byla koncentrace pouze  $1,19 \text{ g/cm}^3$ .

Při DoD se zaplavenými elektrodami dochází k částečnému doformování záporné aktivní hmoty, ke které nestačilo dojít při formaci.



**Obrázek 10 - Graf - DoD I zaplavený stav - Napětí a proud na článcích - koncentrace 0,78 hm. %**

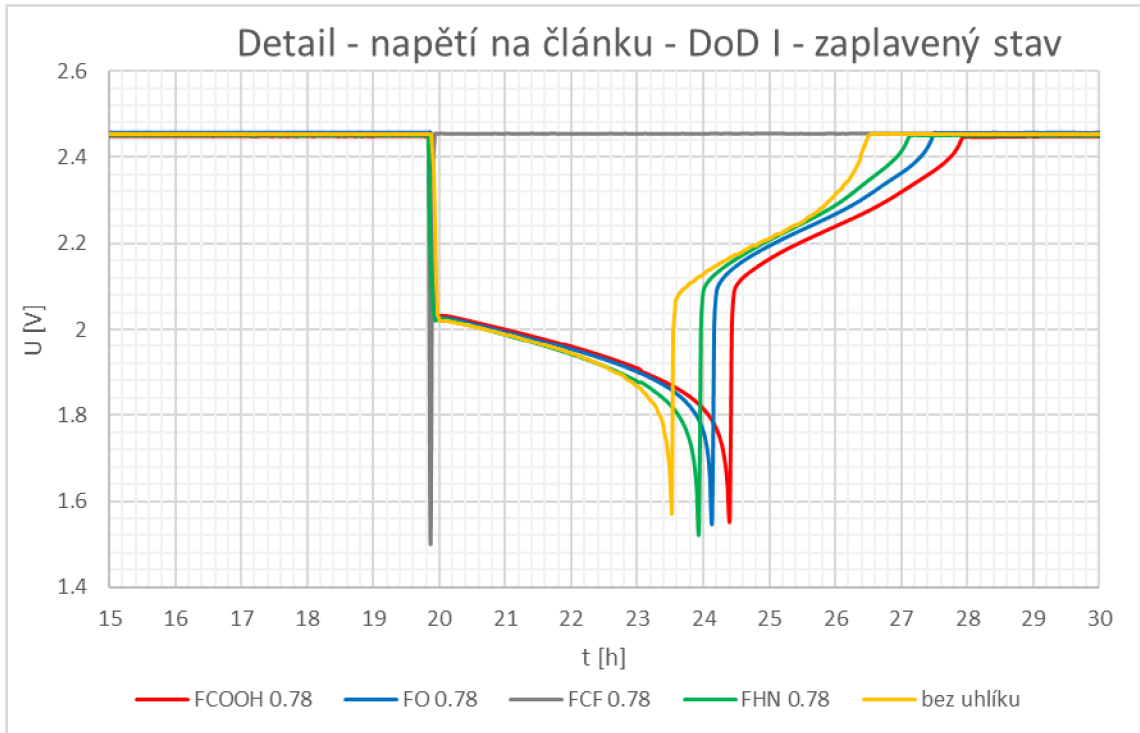
Celkový průběh napětí a proudů všech článků je patrný z Obrázek 10, kde se poměrně problémově jeví elektroda FCF 0.87.

Elektroda FCF 0.78 se chová jako elektroda s téměř nekonečným vnitřním odporem a absencí jakékoliv kapacity. Při přechodu z nabíjecího cyklu do vybíjecího a naopak, se hodnoty napětí mění skokově, tedy z hodnoty blízké 2,45 V na 1,5 V, stejně tak hodnoty proudu se mění z hodnot kolísajících okolo 100 mA na 0,7 A. Tato situace je detailně znázorněna (detail 1. cyklu) na Obrázek 11 – Detail 1. cyklu - DoD I - zaplavený stav – napětí níže a zároveň porovnává s elektrodami ve skupině se stejnou koncentrací v rámci jednoho cyklu vybíjení – nabíjení.

Důležitým poznatkem je i skutečnost, že během celého DoD cyklu elektroda FCF 0.78 permanentně dosahuje hodnoty 2,45 V, s výjimkou okamžiků, kdy na ústředně dochází k přepínání vybíjení a nabíjení, a kdy napětí krátkodobě klesne na limitační hodnotu 1,5 V, což koresponduje i s proudovou odezvou. Proud je takřka nulový

s jednorázovými impulzy proudu ve stejném okamžiku přepnutí při nabíjení nebo vybíjení.

Možné problémy byly očekávány už při analýze průběhu formace, viz kapitola 7.5 Formace, kde tato elektroda vykazovala vyšší vnitřní odpor.



Obrázek 11 – Detail 1. cyklu - DoD I - zaplavený stav – napětí

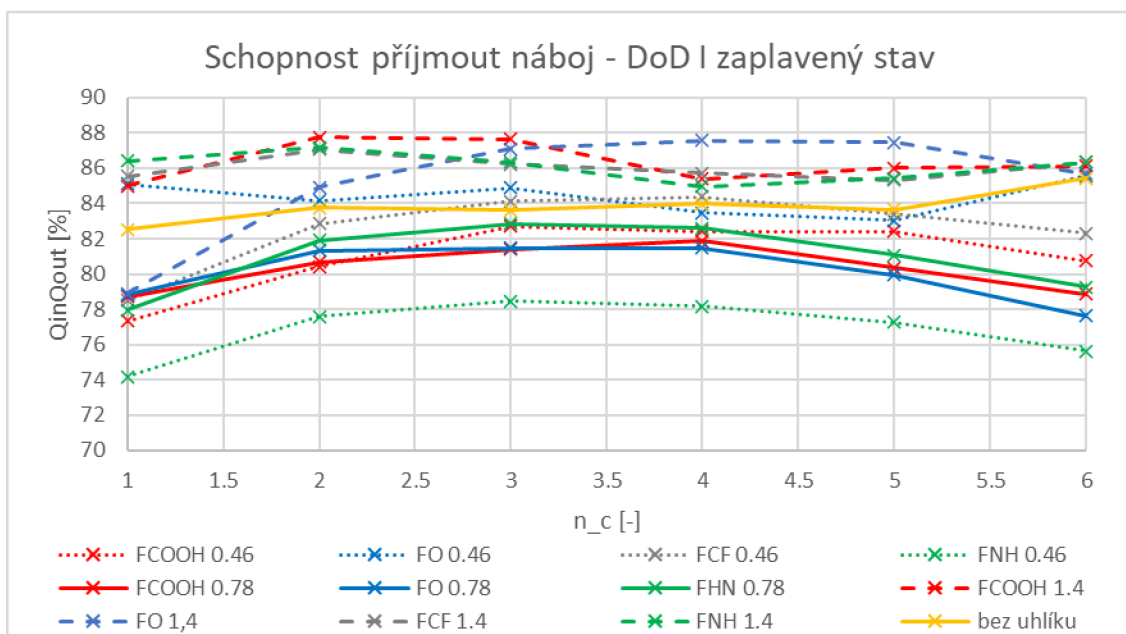
Dále byla zjišťována schopnost elektrod přijímat náboj (dále už jen SPN) a hodnotu zbytkového proudu. SPN je hodnota vyjádřená v procentech a udává okamžik nabíjení, kdy elektroda dosahuje inflexního bodu a dodávaná energie při nabíjení začíná být výrazně spotřebována na elektrolýzu vody, čímž výrazně klesá množství energie spotřebovávané na vlastní nabíjecí reakci (tvorbu kovového olova na záporné elektrodě). SPN vyjadřujeme v procentech dodaného náboje do dosažení inflexního bodu vůči náboji, který elektroda odevzdala v předchozím vybíjení. Pro zjištění této hodnoty je zapotřebí vyhledat v naměřených datech z měřicí ústředny okamžik, kdy napětí na elektrodě dosáhne 2,45 V, zároveň proud z hodnoty 0,7 A začne zároveň klesat a odečíst hodnotu obdrženého náboje. Výčet těchto hodnot je uveden v

Tabulka 3 a také graficky znázorněno na Obrázek 12.



**Tabulka 3 - Schopnost přijmout náboj - DoD I - zaplavený stav**

Schopnost přijmout náboj - DoD I zaplavený stav														
cyklus	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FHN	FCOOH	FO	FCF	FNH	bez uhlíku	
	0.46	0.46	0.46	0.46	0.78	0.78	0.78	0.78	1.4	1,4	1.4	1.4	%	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	77,3	85,1	78,5	74,2	78,7	78,8	237,3	78,0	85,0	78,9	85,5	86,4	82,5	
2	80,4	84,2	82,8	77,6	80,7	81,3	236,2	81,9	87,7	84,9	87,1	87,2	83,8	
3	82,7	84,9	84,1	78,5	81,4	81,5	236,4	82,9	87,7	87,1	86,2	86,3	83,6	
4	82,4	83,5	84,4	78,2	81,9	81,5	236,2	82,6	85,4	87,6	85,7	85,0	84,0	
5	82,4	83,0	83,4	77,3	80,4	79,9	236,8	81,1	86,0	87,5	85,3	85,4	83,7	
6	80,8	85,6	82,3	75,6	78,9	77,6	235,9	79,3	86,1	85,7	86,3	86,3	85,4	



**Obrázek 12 - Graf - schopnost přijmout náboj - všechny elektrody**

Z tabulky a grafu je patrné, že u všech elektrod je obdobný průběh, všechny elektrody vykazují mírný nárůst SPN v prvních cyklech, maxima dosahují cca v třetím cyklu a následuje stagnace, nebo mírný pokles. Toto je známka toho, že v prvních DOD cyklech dochází k doformování neproformovaných reziduí v aktivní hmotě a mírnému zlepšení SPN. Nejhorší co do SPN je elektroda FNH 0.46, která vykazuje nejnižší hodnoty během celého DoD v zaplaveném stavu.

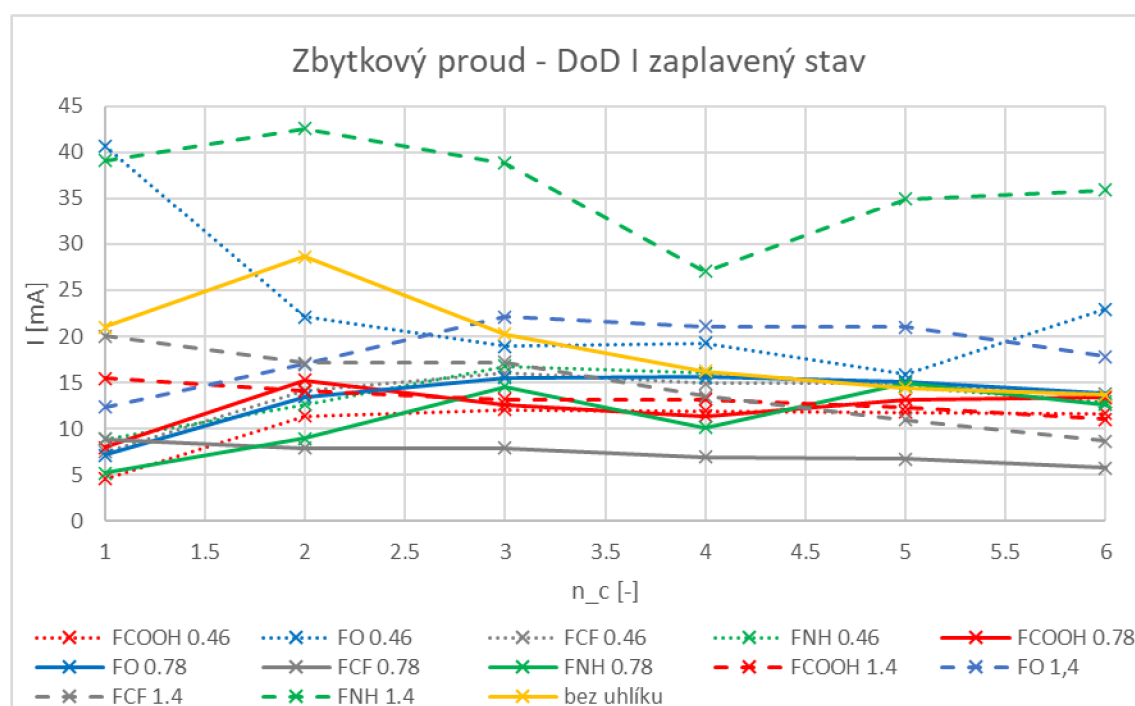
Extrémní výjimkou je elektroda FCF0,78 která má nelogickou SPN (cca 235%) a proto v grafu na Obrázek 12 chybí, vykazuje totiž výrazně nižší kapacitu, velký vnitřní odpor a při nabíjení výrazně nižší zbytkový proud (v porovnání s ostatními elektrodami).

Formace tedy u této elektrody neproběhla korektně a ani v DOD běžích nedochází k proformování aktivní hmoty.

Stejně jako SPN je zpracován i zbytkový proud elektrod. Jedná se o hodnotu proudu, při napěťové limitaci během nabíjecí části DoD. Číselně jsou hodnoty uvedeny v Tabulka 4 a graficky pak na Obrázek 13 - Graf - zbytkový proud - DoD I - zaplavený stav.

**Tabulka 4 - Zbytkový proud - DoD I - zaplavený stav**

Zbytkový proud - DoD I zaplavený stav													
cyklus	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	bez
	0.46	0.46	0.46	0.46	0.78	0.78	0.78	0.78	1.4	1,4	1.4	1.4	uhlíku
	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA
1	4,58	40,72	7,51	8,90	7,96	7,15	8,87	5,20	15,44	12,37	20,04	39,12	21,00
2	11,36	22,08	14,13	12,59	15,22	13,42	7,91	8,92	14,05	16,99	17,10	42,54	28,65
3	12,04	18,95	16,03	16,79	12,63	15,54	7,89	14,58	13,14	22,14	17,20	38,85	20,23
4	11,93	19,25	14,92	16,04	11,39	15,63	6,96	10,10	13,15	21,08	13,53	27,05	16,25
5	11,76	15,90	14,96	14,55	13,16	15,13	6,75	14,92	12,34	21,00	10,98	34,92	14,43
6	11,65	22,96	13,55	12,91	13,40	13,79	5,76	12,64	10,99	17,79	8,67	35,88	13,63



**Obrázek 13 - Graf - zbytkový proud - DoD I - zaplavený stav**

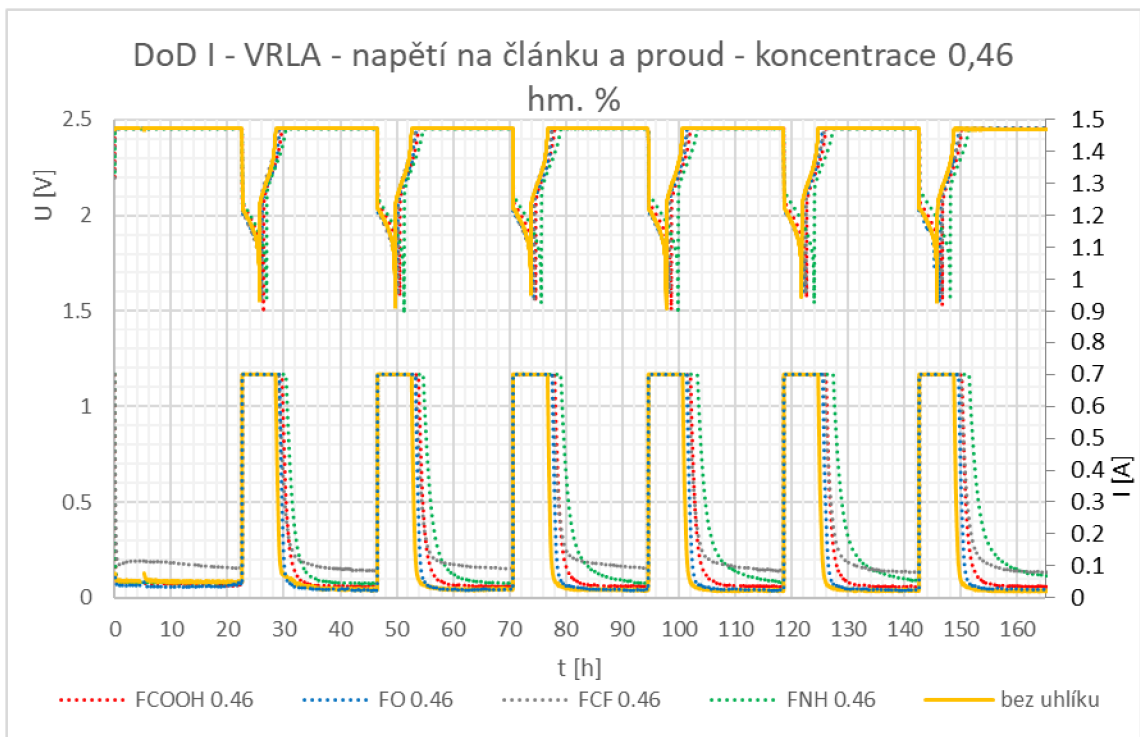
Zvýšená hodnota zbytkového proudu poukazuje na probíhající parazitní reakce, které probíhají na elektrodách. Nejvyšší hodnotu zbytkového proudu můžeme pozorovat u elektrody FNH 1.4, kde hodnoty proudu jsou cca dvojnásobné a kolísají okolo 35 mA. Další zvýšené hodnoty můžeme pozorovat u elektrody FO 0.46, kde hodnoty zbytkového

proudu u 1. a 7. cyklu přesahují 40 mA, v ostatních cyklech hodnoty výrazně nevyčnívají z běžných hodnot.

### 7.6.2 DoD I v režimu VRLA

První sekce experimentů (DoD cyklování) je rozdělena do dvou částí. První část probíhá v režimu zaplavených elektrod a druhá část v režimu VRLA, což prakticky znamená pouze odsátí nadbytečného elektrolytu. V režimu VRLA je tedy elektrolyt obsažen pouze v separátorech, jinak je proces DoD stejný jako u režimu zaplavených elektrod.

Pro odsátí přebytečného elektrolytu je zapotřebí hermeticky uzavřený článek otevřít, čímž může dojít k oxidaci záporné aktivní hmoty vlivem kyslíku, který se dostane k povrchu elektrody a lokálně zde tak může vytvářet pasivační vrstvu. Tato situace evidentně u několika elektrod nastala, podrobněji bude pojednáno níže.



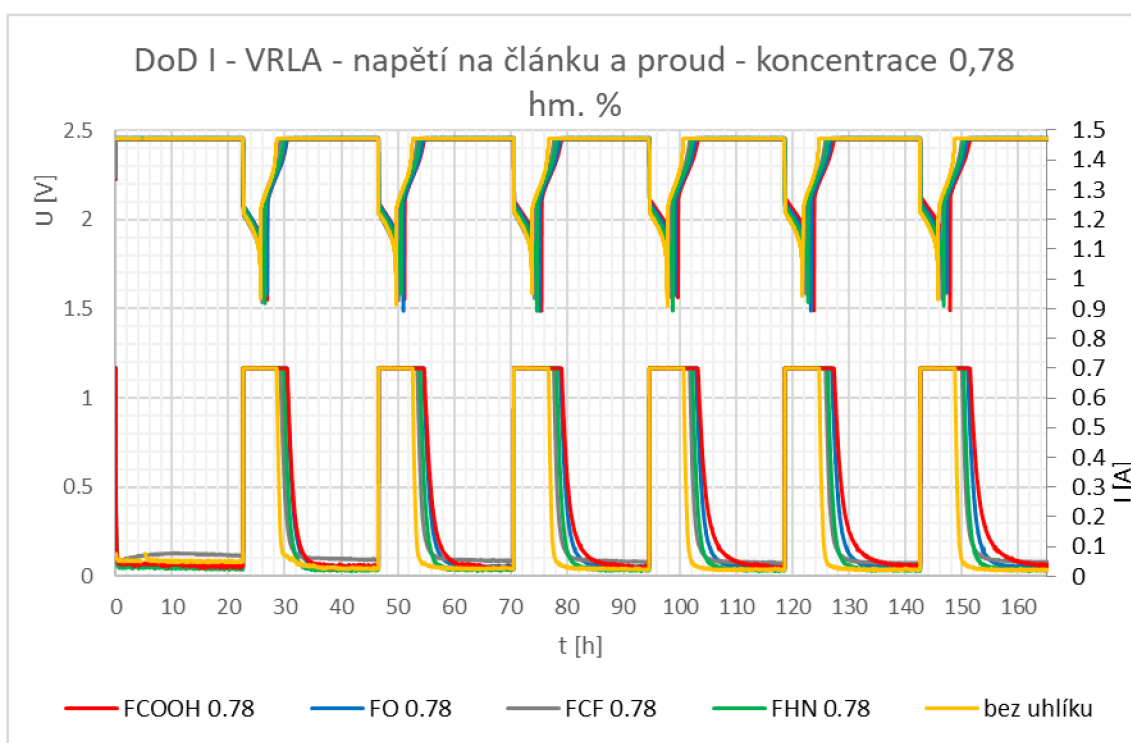
**Obrázek 14 -Graf - DoD I - VRLA - Napětí a proud na člancích - koncentrace 0,46 hm. %**

Na Obrázek 14 můžeme vidět, průběhy napětí a proudů elektrod s koncentrací uhlíku 0,46 hm. % a elektrody s názvem bez uhlíku, která bude vždy uvedena jako referenční.

Nejvýraznější anomálií je zde průběh u elektrody FCF 0.46, kde můžeme sledovat lehce zvýšenou hodnotu zbytkového proudu, pohybující se okolo 85 mA po celou dobu

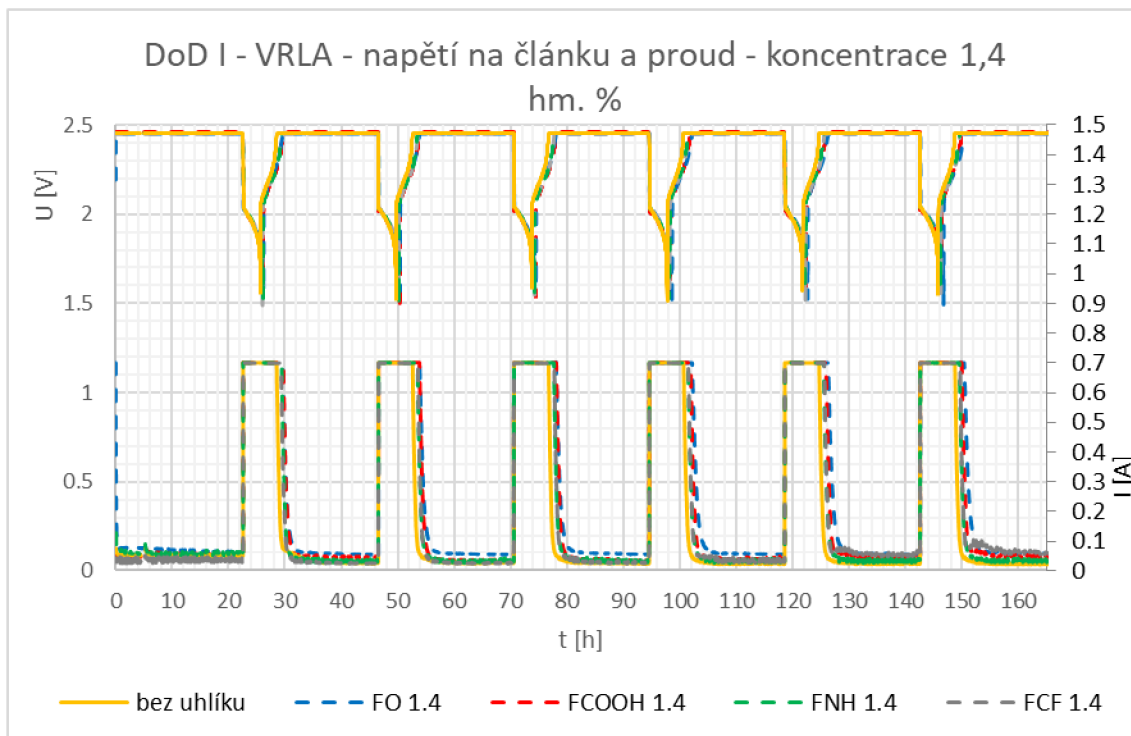
cyklování. Tento jev může být způsoben vyšší intenzitou parazitních reakcí na záporné elektrodě nebo dodatečným proformováním neproformovaných reziduí v aktivní záporné hmotě, protože v rámci DoD I – VRLA kapacita této elektrody lineárně roste.

Obdobnou anomálii sledujeme i u elektrody FNH 0.46, kdy ale dochází k postupnému zvyšování hodnoty zbytkového proudu s každým dalším cyklem. Jelikož zároveň dochází ke snižování vnitřního odporu článku (nárůstu napětí článku na počátku vybíjení s počtem cyklů) a zvyšování kapacity (prodlužování doby vybíjení) předpokládáme, že tento fenomén souvisí s aktivací neproformovaných reziduí v záporné aktivní hmotě (NAM), zabudování do proudotvorné sítě NAM a zrobustnění této proudotvorné sítě (skeletu) NAM.



**Obrázek 15 - Graf - DoD I - VRLA - Napětí a proud na člancích - koncentrace 0,78 hm. %**

U elektrod s koncentrací aditiva 0,78 hm. %, Obrázek 15, nejsou znatelné výrazné anomálie. Drobné odlišnosti průběhů patrné jsou, nicméně dělat na jejich základě závěry v rámci celého experimentu v tuto chvíli nemá smysl, protože anomálie by byly marginálního významu.



**Obrázek 16 - Graf - DoD I - VRLA - Napětí a proud na článcích - koncentrace 1,4 hm. %**

Na Obrázek 16 jsou znázorněny průběhy napětí a proudu elektrod s koncentrací aditiva 1,4 hm. %. Zde za zmínění stojí jedna anomálie, ačkoli drobná, a to proudové nestability připomínající signálový šum.

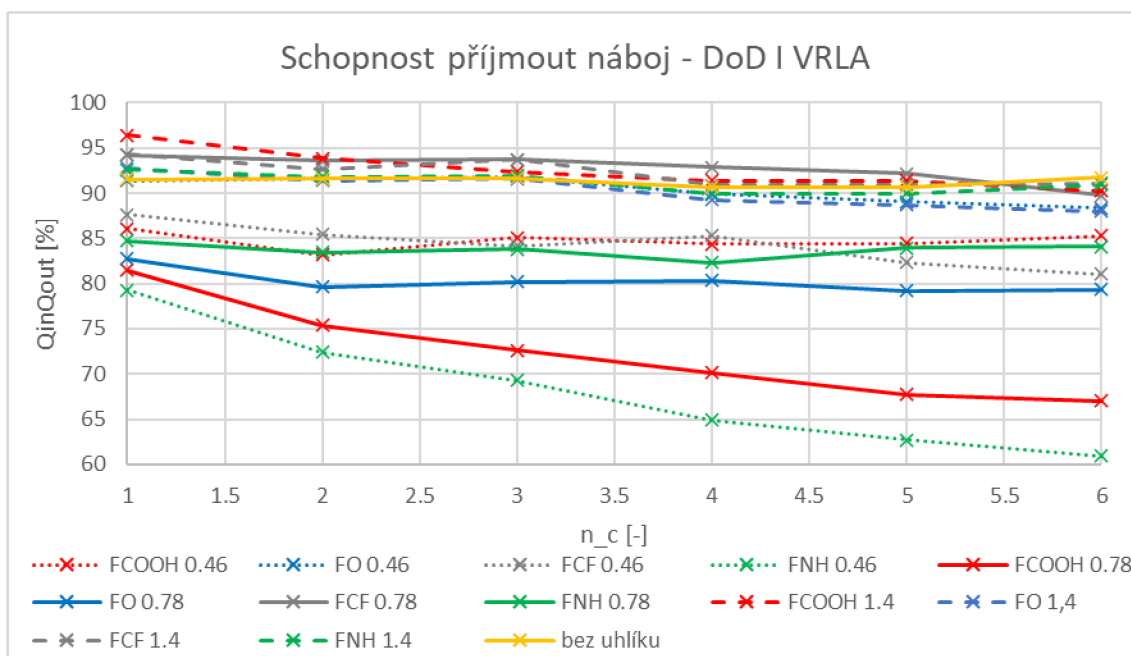
Jedná se o elektrody FCF 1.4, FCOOH 1.4 a FNH 1.4. Elektroda FCF 1.4 tuto anomálii vykazuje prakticky po celou dobu cyklování, zatímco u FCOOH 1.4 a FNH 1.4 se tento jev objevuje až na závěr cyklování, resp. u 5. a 6. cyklu.

Jde však o velice drobné nestability, patrně způsobené počínajícími separátorovými svody nebo startujícím vnitřním kyslíkovým cyklem.

Dále bylo opět provedeno zjištění SPN a zbytkový proud v rámci cyklování DoD I ve VRLA režimu. Hodnoty jsou uvedeny v Tabulka 5 a Tabulka 6 níže, stejně jako grafické závislosti Obrázek 17 a Obrázek 18.

**Tabulka 5 - Schopnost přijmout náboj - DoD I - VRLA**

Schopnost přijmout náboj - DoD I VRLA													
cyklus	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	bez
	0.46	0.46	0.46	0.46	0.78	0.78	0.78	0.78	1.4	1,4	1.4	1.4	uhlíku
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	86,06	91,40	87,59	79,29	81,45	82,77	94,23	84,71	96,42	92,81	94,26	92,58	91,51
2	83,15	91,55	85,42	72,38	75,41	79,64	93,53	83,44	93,88	91,38	92,68	91,77	91,61
3	85,08	91,79	84,14	69,30	72,60	80,21	93,69	83,82	92,39	91,57	93,73	91,94	91,69
4	84,37	89,86	85,29	64,93	70,17	80,35	92,89	82,33	91,37	89,28	90,87	89,95	90,66
5	84,42	89,01	82,31	62,71	67,73	79,23	92,16	83,97	91,35	88,66	90,93	89,93	90,64
6	85,32	88,32	81,05	60,91	67,03	79,33	89,74	84,07	90,28	87,99	91,08	90,93	91,76



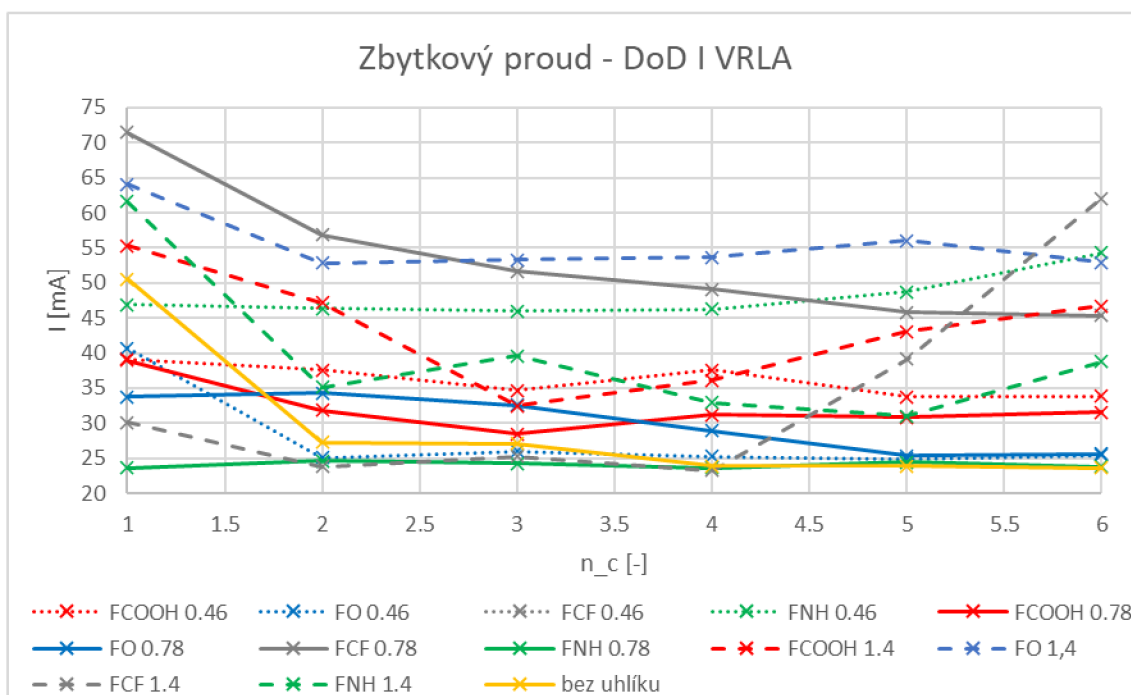
**Obrázek 17 - Graf - schopnost přijmout náboj - DoD I - VRLA**

Na Obrázek 17 jsou vidět, hodnoty SPN. V porovnání s předchozím stavem, DoD v zaplaveném stavu, se hodnoty příliš nezměnily. Průměrně nicméně došlo u elektrod k 14 % nárůstu SPN. Hodnoty z počátku lehce klesají, poté se stabilizují na hodnotách v rozsahu 80-95 %. Tento vzestup se dá přisoudit již fungujícímu kyslíkovému cyklu, tudíž se část dodávané energie spotřebuje právě touto reakcí.

Výjimkou jsou pak elektrody FNH 0.46 a FCOOH 0.78, kde můžeme pozorovat strmé klesání v rámci DoD I – VRLA a konečný, velmi znatelný, až 20% pokles SPN.

**Tabulka 6 - Zbytkový proud - DoD I - VRLA**

Zbytkový proud - DoD I VRLA													
cyklus	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	bez
	0.46	0.46	0.46	0.46	0.78	0.78	0.78	0.78	1.4	1,4	1.4	1.4	uhlíku
	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA
1	39,18	40,72	94,00	46,89	38,96	33,79	71,43	23,61	55,26	64,04	30,10	61,59	50,56
2	37,58	25,04	84,91	46,39	31,83	34,34	56,88	24,65	47,16	52,86	23,76	35,13	27,29
3	34,69	26,01	92,12	46,01	28,43	32,53	51,62	24,23	32,51	53,27	25,30	39,56	27,05
4	37,54	25,27	92,28	46,25	31,20	28,91	49,13	23,61	36,11	53,63	23,29	32,94	23,91
5	33,75	24,93	84,82	48,72	30,79	25,32	45,78	24,41	43,06	56,07	39,15	30,98	23,87
6	33,83	25,44	79,42	54,27	31,59	25,65	45,37	23,81	46,67	52,93	62,09	38,78	23,62



**Obrázek 18 - Graf - zbytkový proud - DoD I - VRLA**

Za zmínku jistě stojí i skutečnost, že oproti DoD v zaplaveném stavu se u DoD VRLA celkově zvýšily hodnoty zbytkových proudů, viz. Obrázek 18. U DoD v zaplaveném stavu se hodnoty zbytkového proudu pohybovaly na škále cca 5- 45 mA, oproti tomu u DoD VRLA se hodnoty pohybují cca 25 – 70 mA.

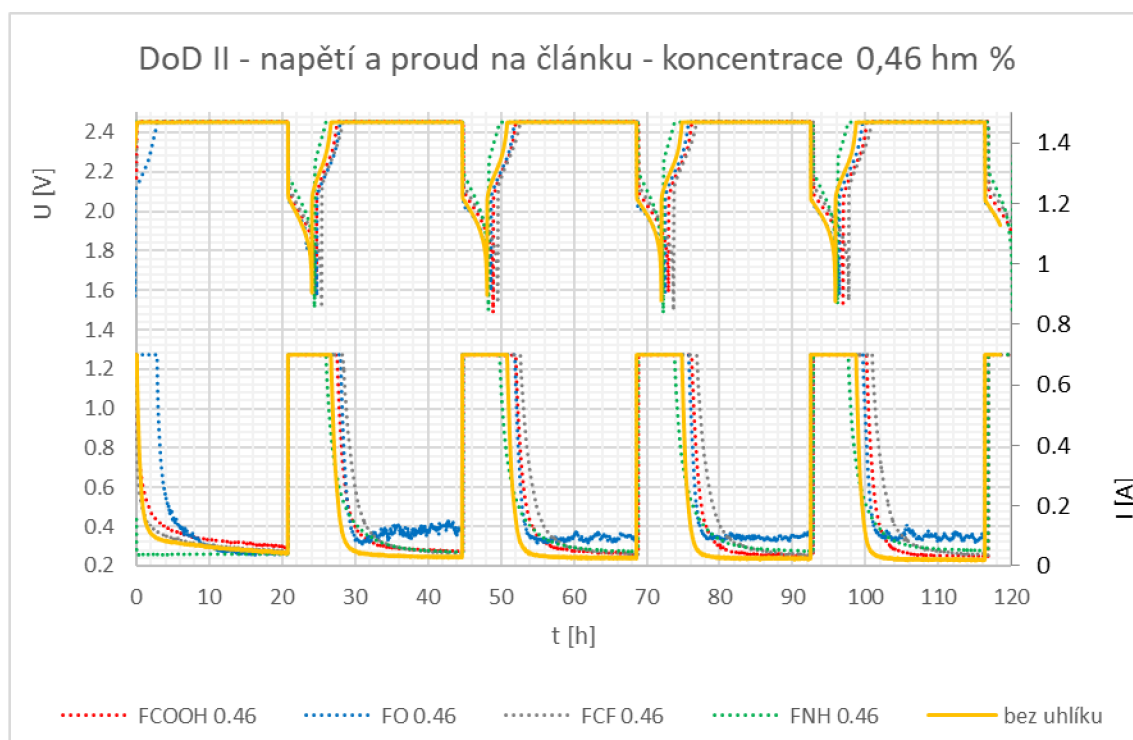
Na vysokých počátečních hodnotách zbytkového proudu na Obrázek 18 je vidět odezva pasivační vrstvy, která se nejspíše vytvořila na povrchu elektrod vlivem kyslíku při otevření článků, a to kvůli vysátí přebytečného elektrolytu (přechod ze zaplaveného do VRLA režimu). Tuto hypotézu podporuje i fakt, že zbytkový proud již s každým dalším cyklem klesá a stagnuje téměř u všech elektrod, což se dá vysvětlit částečnou nebo úplnou přeměnou pasivační vrstvy zpět na aktivní zápornou hmotu.

U některých elektrod se však začíná zbytkový proud opět zvyšovat, nejvíce u FCF 1.4, ale i u FCOOH 1.4, což může indikovat start vnitřního kyslíkového cyklu, který je pro VRLA typický, případně tvorbu mírných separátorových svodů.

### 7.6.3 DoD II

Druhé DoD cyklování provádíme po ukončení prvního PSoC (Partial State of Charge) cyklování článků. Provedení DoD po PSoC je z hlediska uvedení článků do stejných nebo co nejvíce podobných vycházejících podmínek klíčové, po PSoC mohou totiž být články značně zasulfátované. Oproti prvnímu DoD odpadají anomálie, které mohly být způsobeny otevřením článků pro vysátí přebytečného elektrolytu (přechod ze zaplaveného do VRLA stavu), druhé DoD je tedy dobrým nástrojem pro stabilizaci a zjištění stavu elektrod, zejména pak SPN a změnu kapacity článků.

Na obrázcích níže jsou průběhy napětí a proudu všech elektrod v rámci DoD II.

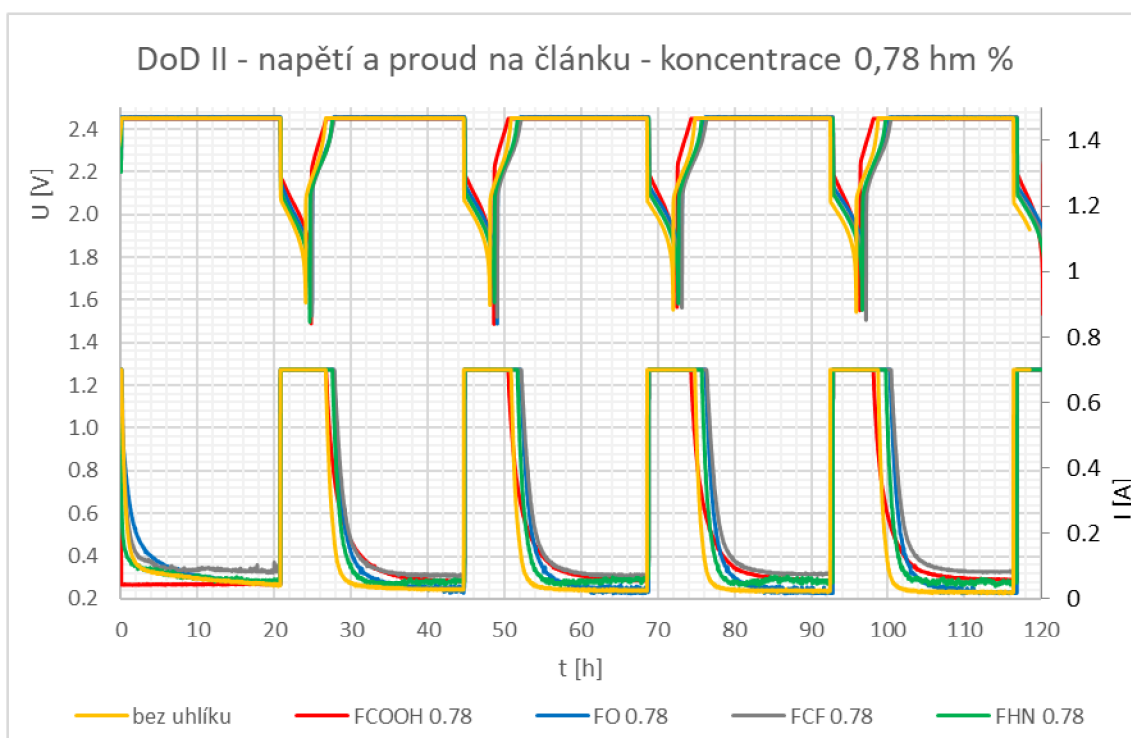


**Obrázek 19 - Graf - DoD II - napětí a proud na člancích - koncentrace 0,46 hm. %**

U elektrod s koncentrací 0,46 hm. %, Obrázek 19, můžeme pozorovat několik anomálií. Elektroda FNH 0.46 má poměrně krátkou dobu vybíjení na hodnotu 1,5 V i dobu nabíjení do dosažení hodnoty 2,45 V, což vypovídá o pokračujícím zhoršování SPN i snižování kapacity elektrody.

Druhou anomálií je průběh zbytkového proudu u elektrody FO 0.46, kde jsou vidět nestability s vyšší střední hodnotou zbytkového proudu, což může být způsobeno separátorovými svody nebo vnitřním kyslíkovým cyklem.



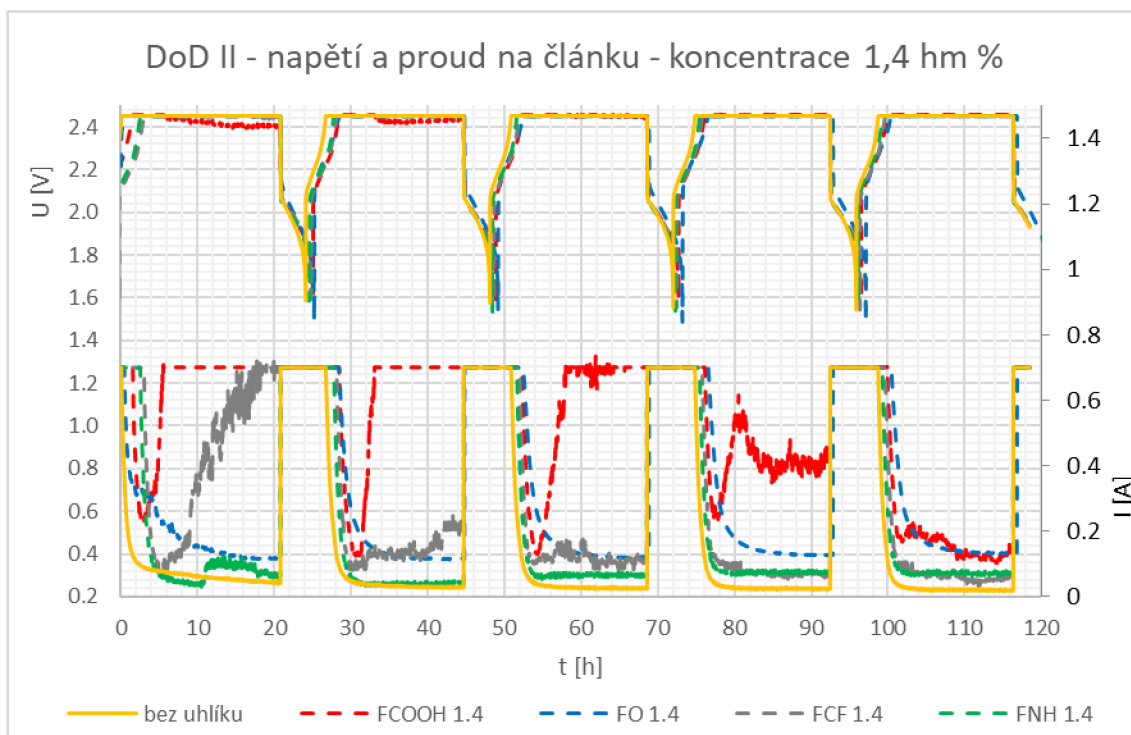


**Obrázek 20 - Graf - DoD II - napětí a proud na článcích - koncentrace 0,78 hm. %**

Elektrody s koncentrací 0,78 hm. % nevykazují anomálie, které by jinak ukazovaly na závažnější problémy, viz. Obrázek 20. U prvního cyklu je vidět opět zvýšení zbytkového proudu prakticky u všech elektrod, které se nadále snižuje a stagnuje, podobně jako u elektrod s koncentrací 0,46 hm. %.

Jedinou výjimkou však je elektroda FCF 0.78, u které se hodnota zbytkového proudu s každým cyklem lineárně zvyšuje, tudíž by bylo možné tvrdit, že zde probíhají parazitní reakce, nicméně elektroda FCF 0.78 během DoD II vykazovala znatelný nárůst kapacity (bude detailněji pojednáno později). Lze tak říci, že vzhledem k celkově problematickému startu této elektrody, viz. 7.5 Formace a 7.6.1 DoD I v režimu zaplavených elektrod, stále dochází k doformování neproformovaných reziduí v aktivní záporné hmotě této elektrody.

U elektrody FCOOH 0.78, podobně jako u FNH 0.46, můžeme pozorovat krátkou dobu vybití–nabití do 2,45V. Tato elektroda dosahuje mezních hodnot napětí ve velmi krátkém čase, což by mohlo ukazovat na zhoršenou SPN. Toto tvrzení i podporuje fakt, že v rámci DoD I – VRLA docházelo k výraznému poklesu SPN, je tedy pravděpodobné pokračování tohoto trendu. Více bude popsáno níže - v závěru kapitoly 7.6.3 DoD II.



**Obrázek 21 – Graf - DoD II - napětí a proud na článcích - koncentrace 1,4 hm. %**

U elektrod s koncentrací 1,4 hm. % vidíme, na Obrázek 21, zatím nejdramatičtější vývoj proudu. Prakticky po celou dobu cyklování v rámci DoD II jsou hodnoty proudu u elektrody FCOOH 1.4 velmi vysoké, mnohdy maximální možné, tedy 0,7 A. U této elektrody dokonce v 1. a 2. cyklu evidentně dochází k výraznému separátorovému svodu, protože mimo hodnot proudu dosahujících 0,7 A klesá i napětí.

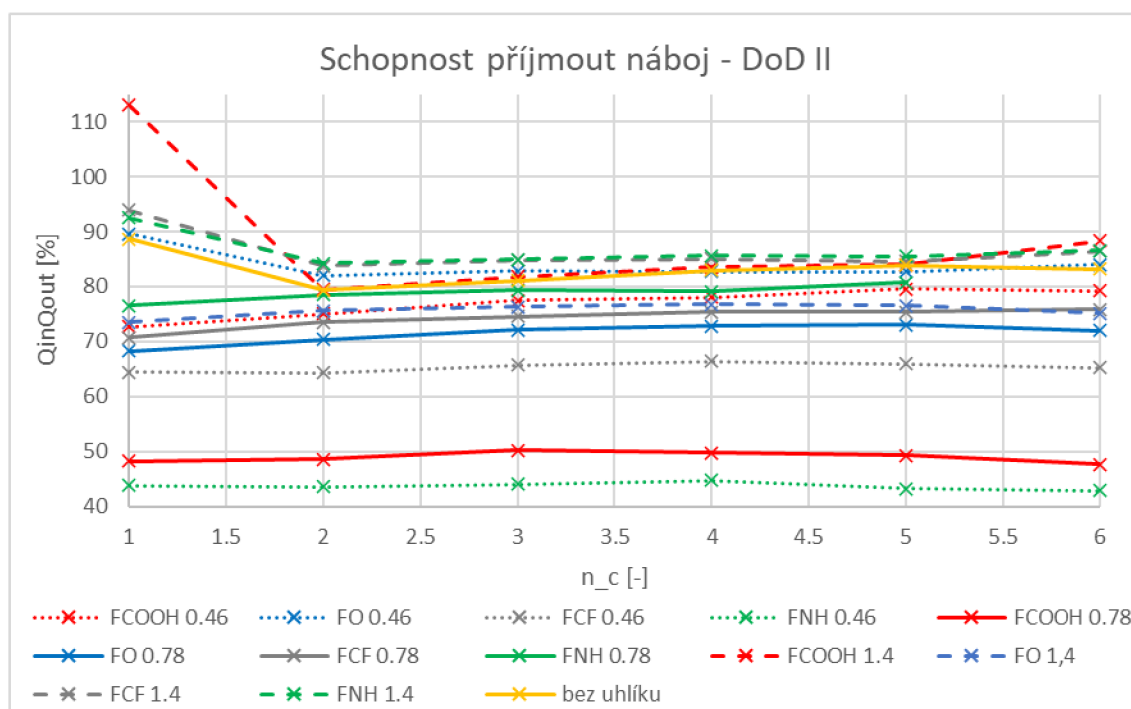
Elektroda FCF 1.4 se vyznačuje proudovými nestabilitami po celé DoD II cyklování, nejvýraznější je pak hned v 1. cyklu, kde se zbytkový proud dostává též na hodnotu 0,7 A. V dalších cyklech však zbytkový proud klesá, z čehož se tedy dá usoudit, že se jedná o kombinaci separátorového svodu a postupného rozpouštění málo aktivních krystalů síranu, které vznikly provozem elektrody v režimu PSoC.

Elektrody FNH 1.4 a FO 1.4 se vyznačují pouze drobnými nebo žádnými proudovými nestabilitami a lehce zvýšenou hodnotou zbytkového proudu a elektroda s názvem bez uhlíku, jako referenční.

Stejně jako u jiných DoD cyklování jsou i zde níže uvedeny hodnoty (Tabulka 7 a Tabulka 8) a grafické znázornění SPN a zbytkového proudu níže (Obrázek 22 a Obrázek 23).

**Tabulka 7 - Schopnost přijmout náboj - DoD II**

Schopnost přijmout náboj – DoD II														
cyklus	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	bez uhlíku	
	0.46	0.46	0.46	0.46	0.78	0.78	0.78	0.78	1.4	1,4	1.4	1.4	%	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	72,68	89,55	64,47	43,83	48,19	68,32	70,75	76,56	113,05	73,52	93,93	92,53	88,65	
2	75,04	82,02	64,32	43,57	48,52	70,34	73,46	78,47	79,41	75,62	83,82	84,22	79,38	
3	77,43	82,79	65,71	43,97	50,22	72,08	74,60	79,29	81,79	76,34	84,83	84,97	81,06	
4	78,04	82,69	66,39	44,70	49,75	72,84	75,36	79,12	83,50	76,74	85,09	85,62	83,00	
5	79,52	82,70	65,96	43,16	49,28	73,06	75,39	80,70	84,06	76,57	84,62	85,52	83,92	
6	79,28	83,95	65,19	42,85	47,67	72,02	75,90	80,45	88,36	75,13	86,46	86,57	83,20	

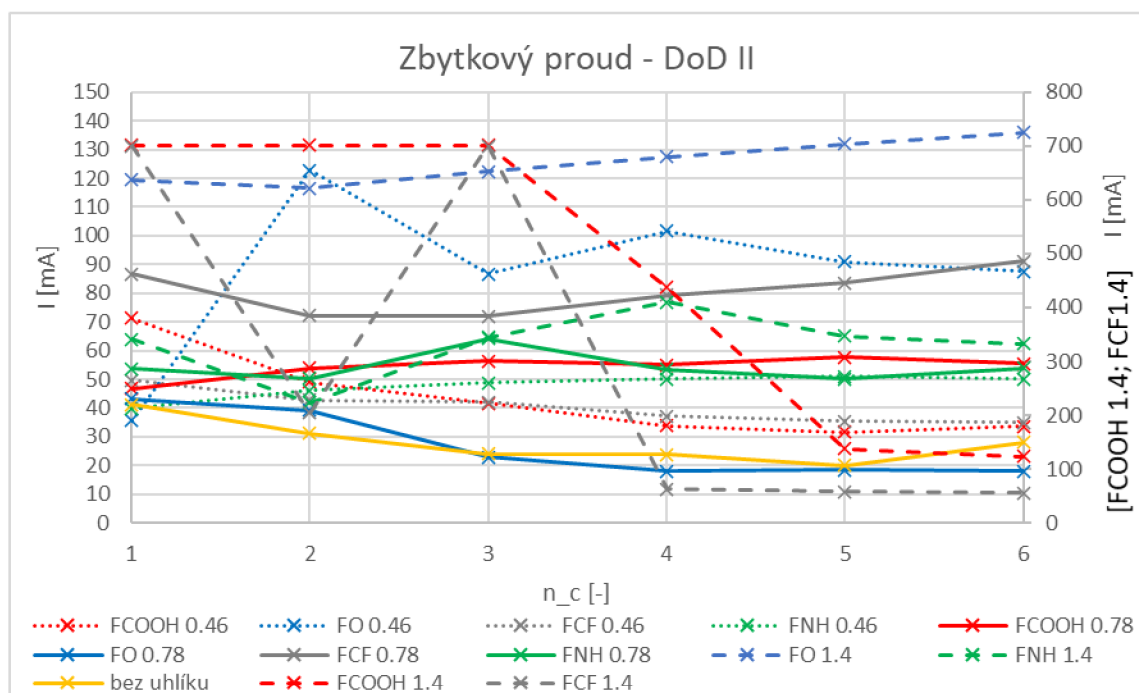


**Obrázek 22 - Graf - schopnost přijmout náboj - DoD II**

Jak je vidět na Obrázek 22, SPN se u všech elektrod drží v rozmezí 65-90 %, což je cca 10% snížení oproti SPN, kterým disponovaly elektrody při DoD I – VRLA. Výjimkou jsou pak elektrody FCOOH 0.78 a FNH 0.46, jejichž SPN poměrně poklesla oproti DoD I – VRLA, kde se hodnoty pohybovaly cca na 65% a nyní poklesly o dalších cca 20%. Hodnoty jsou pak v Tabulka 7 - Schopnost přijmout náboj - DoD II.

**Tabulka 8 - Zbytkový proud - DoD II**

Zbytkový proud - DoD II													
cyklus	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO 1.4	FCF	FNH	bez uhlíku
	0.46	0.46	0.46	0.46	0.78	0.78	0.78	0.78	1.4	FO 1.4	1.4	1.4	1.4
	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA
1	71,38	35,51	49,69	39,92	46,72	43,28	86,64	53,66	701,07	119,40	699,98	64,02	41,09
2	48,89	122,86	42,73	46,19	53,85	39,19	72,08	50,34	701,30	116,56	204,67	41,96	31,14
3	41,53	86,60	42,02	48,77	56,36	22,93	72,00	64,18	700,86	122,42	700,31	64,52	23,97
4	33,91	101,68	37,15	50,05	55,03	17,95	79,39	53,47	436,81	127,46	62,73	76,85	23,77
5	31,63	90,88	35,31	50,96	57,73	18,37	83,60	50,22	137,26	131,91	58,30	65,00	19,92
6	33,69	87,51	35,05	50,12	55,41	17,91	91,02	53,80	123,54	135,88	55,39	62,47	27,98



**Obrázek 23 - Graf - zbytkový proud - DoD II**

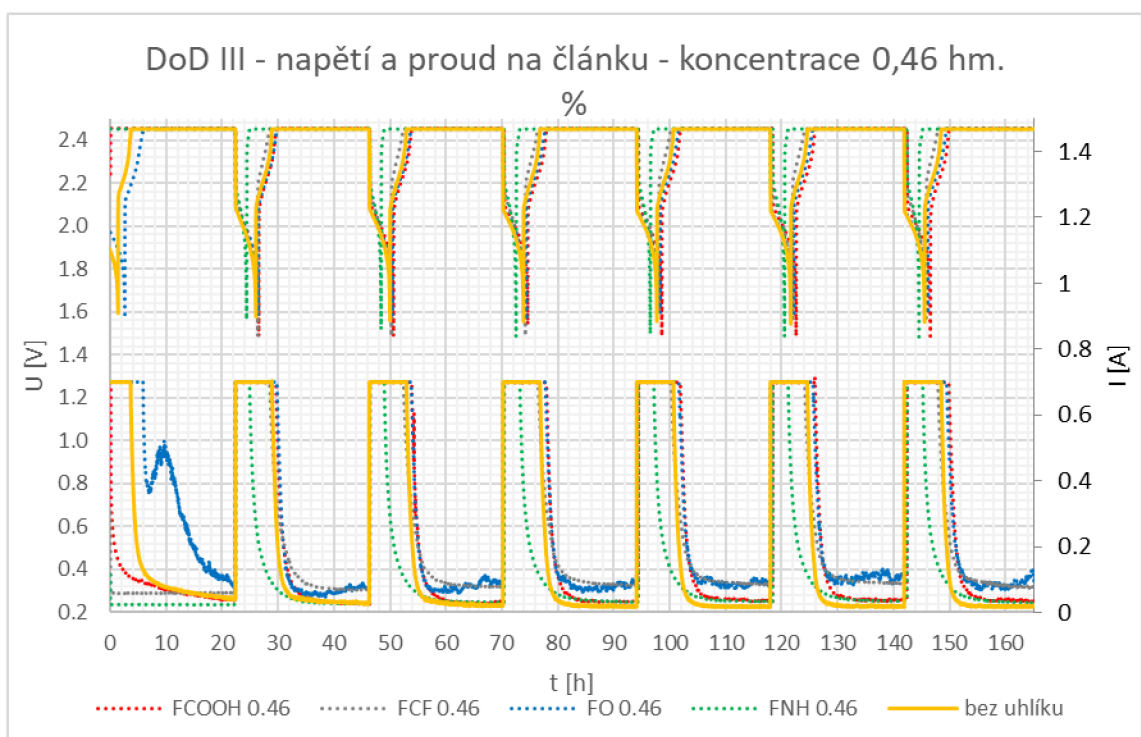
Na Obrázek 23 je vidět vývoj zbytkových proudů v rámci DoD II. Zde je patrné lehké navýšení hodnot zbytkových proudů většiny elektrod. V rámci DoD I – VRLA se tyto hodnoty pohybovaly v rozmezí 25 – 70 mA. Nejvyšších hodnot pak dosáhly elektrody FCOOH 1.4 a FCF 1.4, které jsou na samostatné ose (vpravo), viz. Tabulka 8.

Jak již bylo naznačeno výše, tyto elektrody se vyznačují masivními nestabilitami proudu a zejména u FCOOH 1.4 by se mohlo jednat o výrazný separátorový svod.

### 7.6.4 DoD III

Třetí DoD cyklování provádíme po ukončení druhého PSoC cyklování článků. Jak již bylo popsáno v kapitole 7.6.3 DoD II, provedení DoD po PSoC je z hlediska uvedení článků do stejných nebo co nejvíce podobných vycházejících podmínek klíčové, hlavně kvůli značnému zasulfátování článků. Další DoD, již třetí, je opět nástrojem pro stabilizaci a zjištění stavu elektrod (SPN a změnu kapacity článků).

Na obrázcích níže jsou průběhy napětí a proudu všech elektrod v rámci DoD III.



**Obrázek 24 - Graf - DoD III - napětí a proud na člancích - koncentrace 0,46 hm. %**

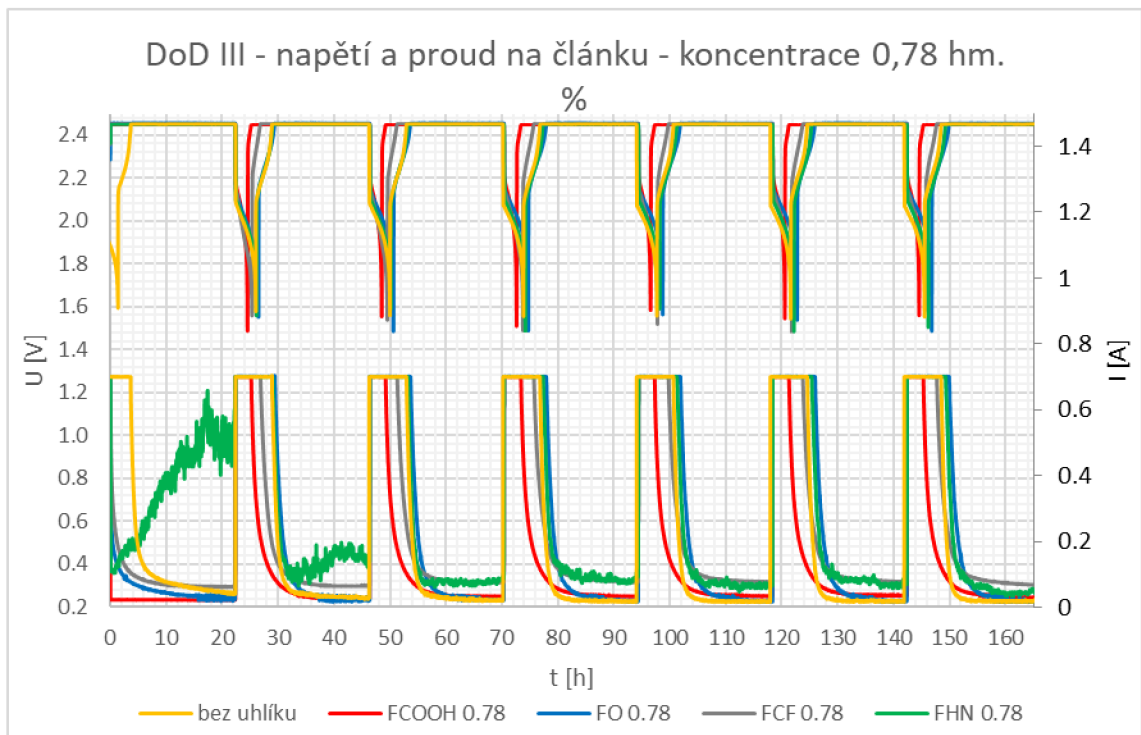
Na Obrázek 24 jsou elektrody s koncentrací 0,46 hm. %. Je zde vidět dopad PSoC cyklování, protože některé elektrody vykazují značné anomálie.

Nejvýraznější anomálií je u elektrody FNH 0.46 velmi brzké dosažení limitačního napětí 2,45 V. Tento jev se již projevil při DoD II, avšak ne tak výrazně jako při DoD III, jedná se pravděpodobně o pokles SPN. Tento trend vykazují elektroda jak v rámci DoD I – VRLA, tak i DoD II, detailněji o nich pak bude pojednáno v závěru kapitoly 7.6.4 DoD III.

Další anomálie, stejně jako u DoD II, jsou opět proudové nestability u elektrody FO 0.46 vypovídající o separátorových svodech. V prvním cyklu, tedy hned po PSoC, jsou tyto nestability výraznější, ale v druhém cyklu se následně snižují. Zajímavostí však

je, že i přes snížení proudových nestabilit od druhého cyklu se hodnota zbytkového proudu zvyšuje, podobně jako u elektrody FCF 0.78 v DoD II. Elektroda FO 0.46 v rámci DoD III zvýšila svou kapacitu oproti DoD I a DoD II, z čehož můžeme usuzovat, že podobně jako u FCF 0.78 v DoD II docházelo k doformovávání neproformovaných reziduí a zlepšení proudotvorné sítě v aktivní záporné hmotě této elektrody.

Poslední anomálií je pak lehce zvýšená hodnota zbytkového proudu bez náznaku proudových nestabilit u elektrody FCF 0.46, kde se hodnoty pohybují okolo 75 mA. Více informací je uvedeno v závěru kapitoly DoD III.



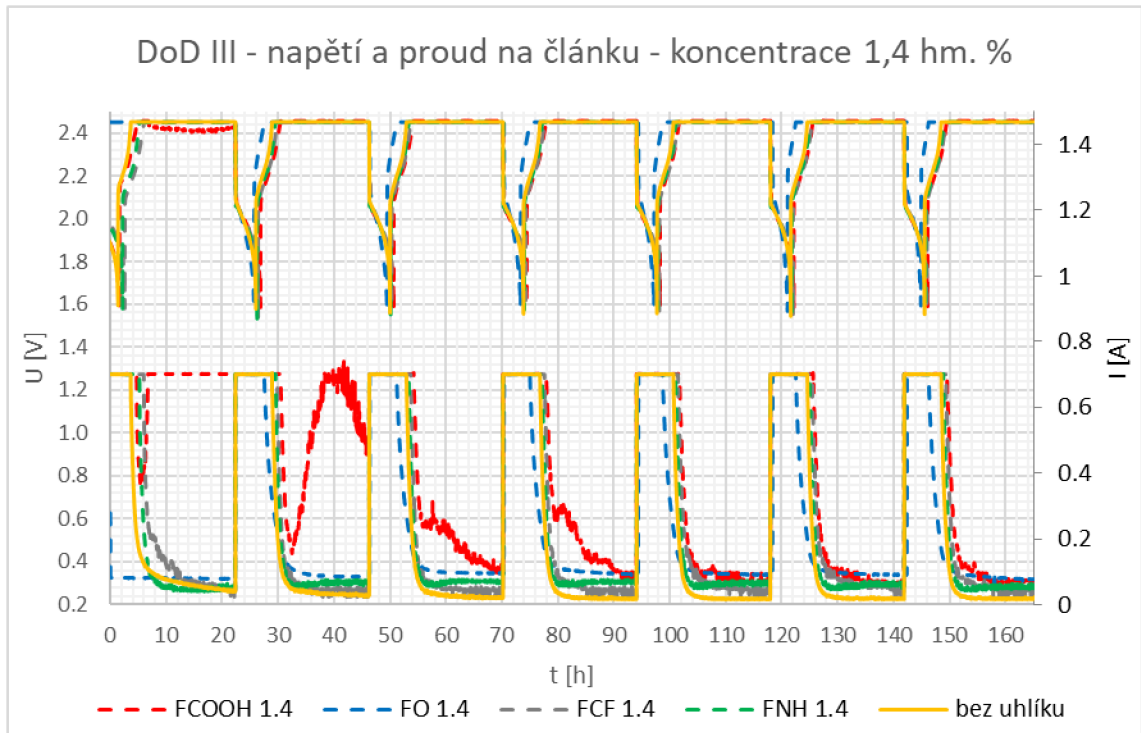
**Obrázek 25 - Graf - DoD III - napětí a proud na člancích - koncentrace 0,78 hm. %**

Během DoD II byly elektrody s koncentrací aditiva 0,78 hm. % prakticky bez anomálií. V rámci DoD III se však již anomálie ukazují, viz. Obrázek 25.

Samozřejmě je nutné zdůraznit opětovné a velice výrazné zhoršení SPN u elektrody FCOOH 0.78, což je vykazováno rychlým dosažením hodnoty 2,45 V při nabíjení. Elektroda se chová téměř jako prvek s velice vysokým vnitřním odporem. Tato skutečnost souhlasí i s vývojem SPN u DoD I – VRLA, kdy došlo k výraznému poklesu a následovalo i při DoD II. Trend nejspíše bude pokračovat v tomto duchu. Více v závěru kapitoly DoD III.

Podobně i FCF 0.78 vykazuje určitou ztrátu SPN, nicméně není tak dramatické jako u FCOOH 0.78. V rámci DoD II tato elektroda v každém případě evidentně prodělávala doformovávání, zvyšování své kapacity a nyní, v rámci DoD III, již vykazuje určité zhoršení.

Poslední anomálií jsou pak proudové nestability u elektrody FNH 0.78. Podobně jako FO 0.46, jsou v prvním cyklu nestability nejvýraznější, poté už klesají a stagnují. Velmi pravděpodobně se jedná o reakci na částečnou nebo úplnou přeměnu pasivační vrstvy zpět na aktivní zápornou hmotu, která se vytvořila na elektrodě vlivem provozu v PSoC režimu.



**Obrázek 26 - Graf - DoD III - napětí a proud na člancích - koncentrace 1,4 hm. %**

Na Obrázek 26 jsou elektrody s koncentrací aditiva 1,4 hm. %. Oproti DoD II je zde znatelné snížení počtu anomálií.

Nejvýraznější anomálií však zůstává elektroda FCOOH 1.4, ačkoli v rámci DoD II byl průběh proudu daleko horší. V 1. cyklu elektroda FCOOH 1,4, podobně jako u DoD II, dosahuje během nabíjecí části prakticky nepřetržitě maximální možné hodnoty, tedy 0,7 A a dochází i k poklesu napětí. V druhém cyklu hodnota proudu též dosáhne hodnoty 0,7 A, avšak takto vysokých hodnot dosahuje proud daleko kratší čas než v cyklu prvním. V osatních cyklech už proud nabývá podoby drobných nestabilit s klesajícím trendem a následně stagnuje na hodnotách cca 120 mA.

Zlepšení průběhu zaregistrovala i elektroda FCF 1.4, která v rámci DoD II vykazovala poměrně rozsáhlé proudové nestability v první polovině DoD II cyklování. V rámci DoD III se jedná jen o drobný rozptyl hodnot okolo cca 75 mA.

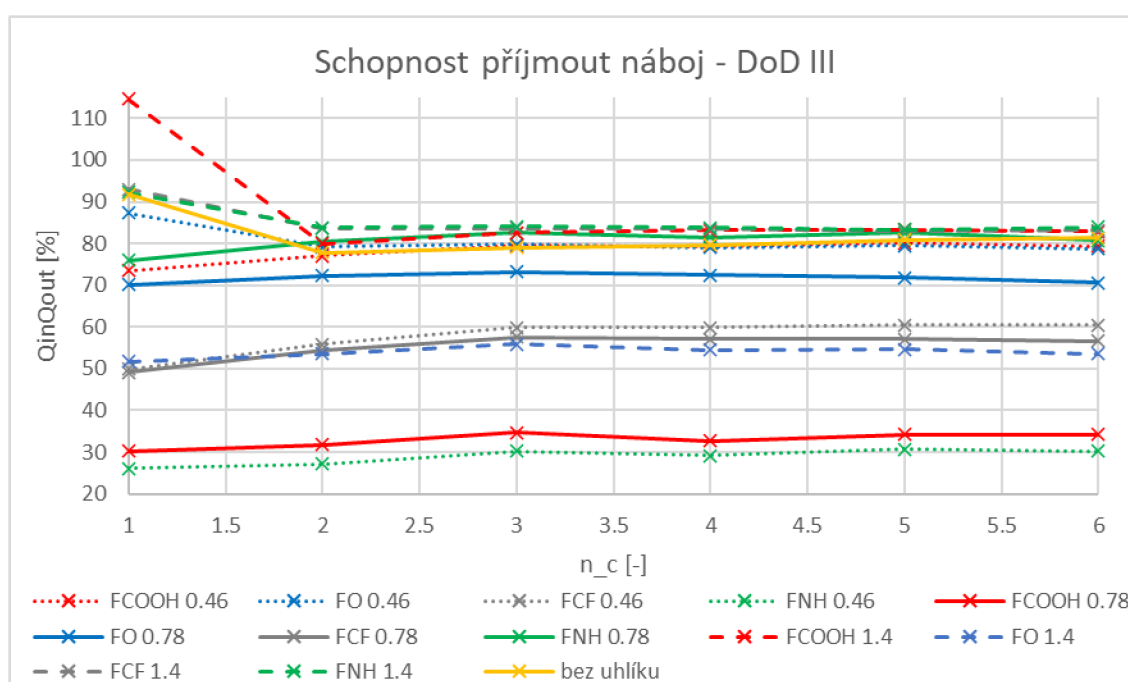
SPN FO 1.4 se oproti DoD II evidentně zhoršila, podobně jako u jiných elektrod, viz výše, dosahuje limitačních hodnot napětí ve velmi krátkém časovém úseku. Více bude

pojednáno v závěru této kapitoly. Elektroda FO 1.4 se též vyznačuje vyššími hodnotami zbytkového proudu jak v DoD II, cca 125 mA, tak v DoD III, cca 90 mA.

Elektroda FNH 1.4 neprodělala významnějších rozdílů oproti DoD II.

**Tabulka 9 - schopnost přijmout náboj - DoD III**

Schopnost přijmout náboj - DoD III													
cyklus	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	bez
	0.46	0.46	0.46	0.46	0.78	0.78	0.78	0.78	1.4	1.4	1.4	1.4	uhlíku
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	73,53	87,29	49,82	26,04	30,20	70,07	49,13	76,03	114,65	51,76	93,06	92,26	91,79
2	77,09	79,21	55,85	27,24	31,72	72,35	54,48	80,44	80,02	53,50	83,69	83,86	77,75
3	79,45	79,76	59,82	30,21	34,74	73,19	57,61	82,52	82,54	55,90	83,60	84,07	79,04
4	79,29	79,08	59,81	29,11	32,78	72,42	57,05	81,50	83,13	54,45	83,55	83,87	79,71
5	80,10	79,43	60,55	30,67	34,26	71,88	57,03	82,51	83,28	54,65	83,10	83,34	80,88
6	79,30	78,76	60,40	30,22	34,30	70,58	56,65	80,80	82,94	53,61	83,23	83,92	81,41



**Obrázek 27 - Graf - schopnost přijmout náboj - DoD III**

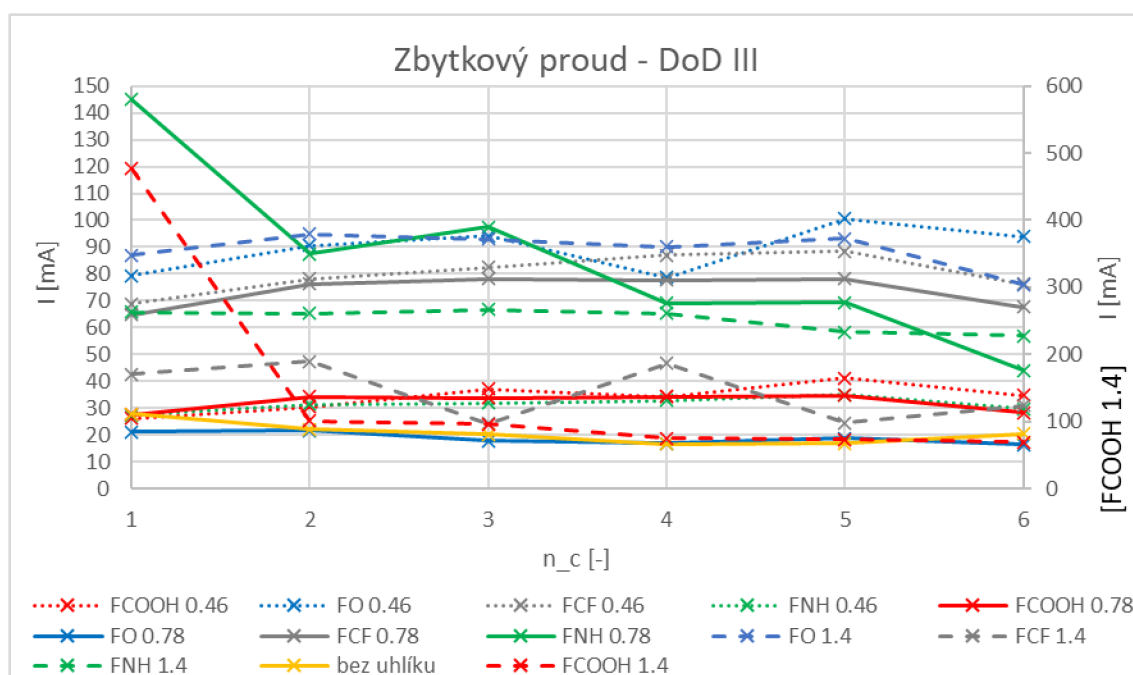
Jak je vidět na Obrázek 27, popř. v Tabulka 9, s výjimkou elektrod FCOOH 0.78 a FNH 0.46 se SPN pohybuje v cca rozmezí 50-80 %. Ve srovnání s DoD II opět došlo k lehkému, průměrně asi 15 % snížení SPN.

Nevýraznější změna však nastala u již zmíněných elektrod FCOOH 0.78 a FNH 0.46, zde došlo k poklesu z cca 50 % u DoD II na nyníjších cca 30 %. Tyto dvě elektrody nadále kopírují klesající trend už od DoD I -VRLA.



**Tabulka 10 - Zbytkový proud - DoD III**

Zbytkový proud – DoD III													
cyklus	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	bez uhlíku
	0.46	0.46	0.46	0.46	0.78	0.78	0.78	0.78	1.4	1.4	1.4	1.4	
	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA
1	26,30	79,42	68,95	27,47	27,50	21,06	64,84	145,04	476,89	87,00	42,73	65,68	27,79
2	30,55	90,59	78,09	31,32	34,27	21,77	76,34	87,45	100,74	94,85	47,42	65,34	22,11
3	37,23	94,25	82,44	31,90	33,73	17,82	78,25	97,39	96,00	92,90	24,28	66,67	20,27
4	34,33	78,76	86,99	32,75	34,22	16,79	77,65	69,21	75,56	90,04	46,72	65,26	16,65
5	41,17	100,65	88,49	35,02	34,72	18,69	78,22	69,31	73,46	93,13	24,40	58,33	16,95
6	34,74	93,88	76,32	29,76	28,22	16,51	67,74	44,15	69,14	75,99	30,85	56,83	20,48



**Obrázek 28 - Graf - zbytkový proud - DoD III**

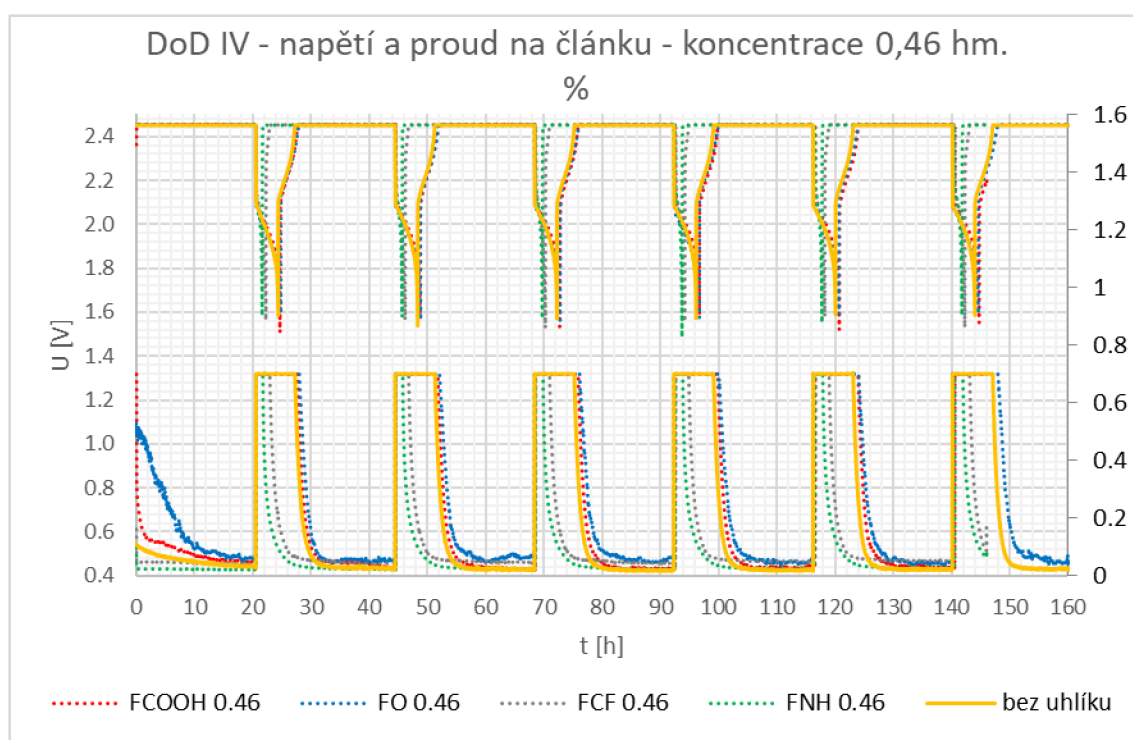
Výše na Obrázek 28, popř. v Tabulka 10, je vidět průběh zbytkových proudů v rámci DoD III. Ve srovnání s DoD II došlo u mnoha elektrod ke snížení, zatímco u některých elektrod hodnoty zbytkových proudů nezaznamenaly výraznější změny. FCOOH 0.46, FO 0.46, FNH 0.46, FCOOH 0.78, FO 0.78, FCF 0.78, FNH 1.4 a bez uhlíku

U elektrody FCF 0.46 došlo k lehkému zvýšení zbytkového proudu z 50 mA na 70 mA. Stejně tak došlo ke snížení u FO 1.4 z hodnoty 120 mA na 90 mA.

Elektroda FNH 0.78 měla z počátku vyšší hodnoty dosahující až 150 mA, ale k závěru DoD III tato hodnota spadla na 40 mA. Vyšší počáteční hodnoty mohly být způsobeny reakcí na částečnou nebo úplnou přeměnu pasivační vrstvy zpět na aktivní zápornou hmotu, resp. rozpouštění málo aktivních krystalů síranu, které vznikly na elektrodě vlivem provozu v PSoC režimu.

### 7.6.5 DoD IV

V pořadí čtvrtým a zároveň posledním DoD cyklováním je ukončen experiment. DoD IV bylo provedeno po třetím (posledním) mělkém cyklování PSoC, tedy po cca 60 tis. cyklech.



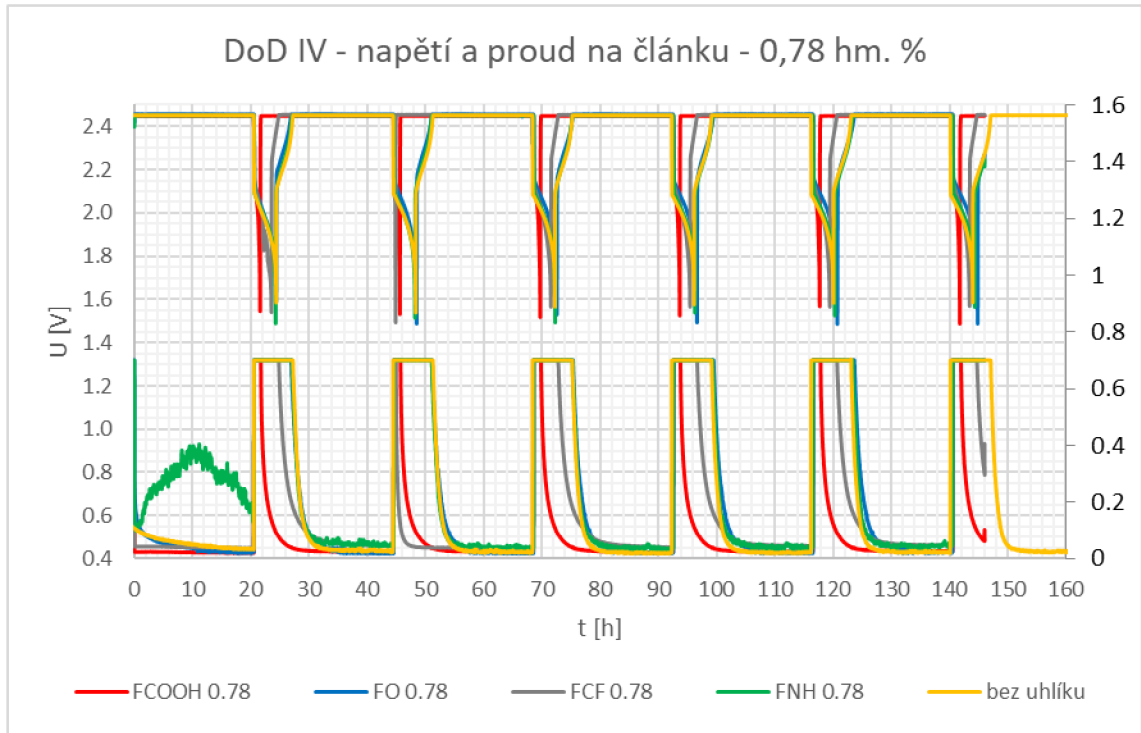
**Obrázek 29 - Graf - DoD IV - napětí a proud na článcích - koncentrace 0,46 hm. %**

Na Obrázek 29 je vidět průběh napětí elektrod v rámci DoD IV. Nejvýraznější anomálie je patrná u elektrod FNH 0.46, u které došlo k projevu této anomálie již v rámci DoD III a FCF 0.46, jejichž přechody vybíjení - nabíjení se prakticky stírají a téměř nabývají podobu Diracova impulsu, podobně jako elektroda FCF 0.78 v rámci 7.6.1 DoD I v režimu zaplavených elektrod, konkrétně Obrázek 11. Tento jev značí velice špatnou SPN těchto elektrod a zřejmě i zvýšení vnitřního odporu elektrody.

Dále je možné pozorovat i zvýšené hodnoty zbytkového proudu během prvního cyklu DoD IV u elektrody FO 0.46. Pravděpodobně se jedná o reakci na částečnou nebo úplnou přeměnu pasivační vrstvy zpět na aktivní zápornou hmotu, která se vytvořila na elektrodě vlivem provozu v PSoC režimu. Elektroda FO 0.46 je pak po zbytek DoD IV

provázena drobnými proudovými nestabilitami poukazující na možný vznik vnitřního kyslíkového cyklu či drobným separátorovým svodům.

Elektrody FCOOH 0.46 a bez uhlíku během DoD IV nevykazují prakticky žádné anomálie a jejich průběhy lze označit za stabilní.

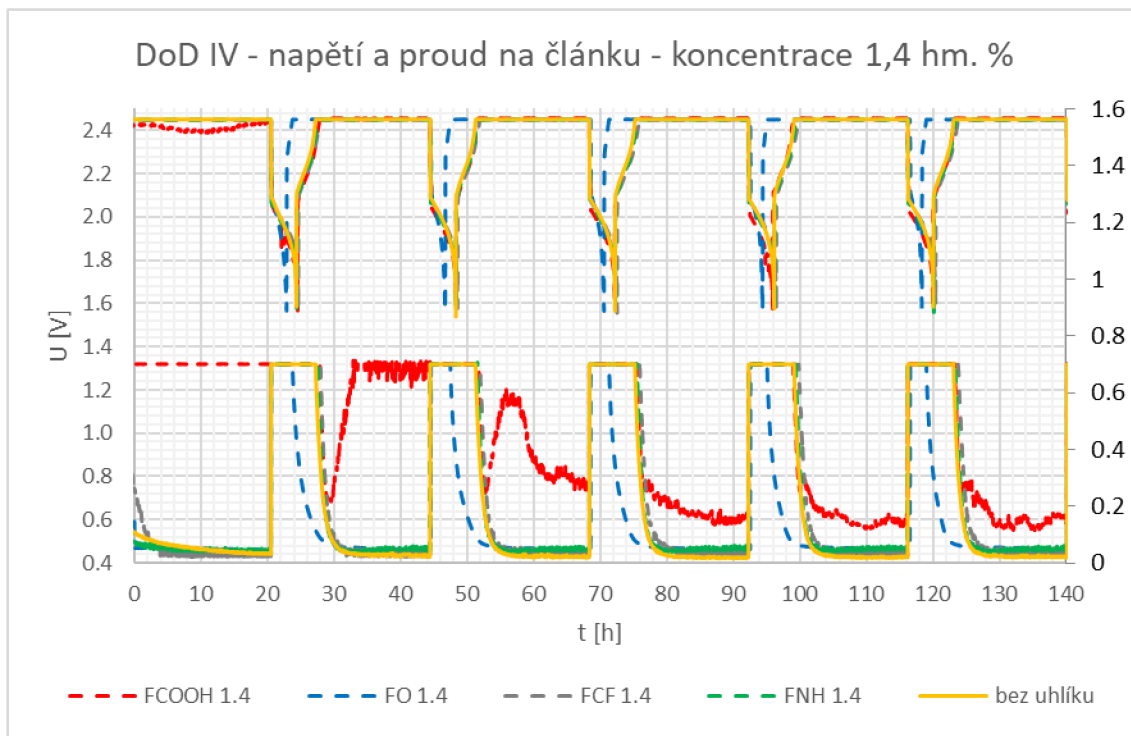


**Obrázek 30 - Graf - DoD IV - napětí a proud na člancích - koncentrace 0,78 hm. %**

Na Obrázek 30 výše jsou průběhy elektrod s koncentrací 0,78 hm. %. Elektroda FCOOH 0.78 vykazuje stejný jev jako elektrody FCF 0.46 a FNH 0.46 výše. Stejně tak se jedná o velice špatnou SPN a vysoký vnitřní odpor této elektrody, z čehož plynou i velice chabé hodnoty kapacity.

Další zhoršení parametrů vykazuje i elektroda FCF 0.78, která zaznamenala určitý úpadek již v 7.6.3DoD II. Z průběhu lze usoudit, že vnitřní odpor elektrody roste, což může být patně způsobeno zmenšením počtu aktivních částic hmoty do proudotvorného skeletu.

Elektrody FO 0.78 a FNH 0.78 mají společně s bez uhlíkovou elektrodou stabilní průběhy. Avšak přes stabilní průběh se elektroda FNH 0.78 vyznačuje drobnou anomálií a to zvýšenými hodnotami zbytkového proudu na počátku DoD, což není neobvyklý jev po PSoc cyklování. Jedná se o celkem běžnou reakci na přeměňování vzniklé pasivační vrstvy sulfátů zpět na aktivní zápornou hmotu.



**Obrázek 31 - Graf - DoD IV - napětí a proud na článcích - koncentrace 1,4 hm. %**

Na Obrázek 31 je průběh elektrod s koncentrací aditiva 1,4 hm. % v rámci DoD IV. Z průběhu elektrody FO 1.4 lze konstatovat, že podobně jako u elektrod FCF 0.46, FNH 0.46, FCOOH 0.78 a FCF 0.78 došlo k zvýšení vnitřního odporu elektrody. Elektroda FO 1.4 dosahuje po startu nabíjení limitační hodnoty 2,45 V velice rychle a doba trvání vybíjení je též snižena, což vypovídá o zhoršené SPN.

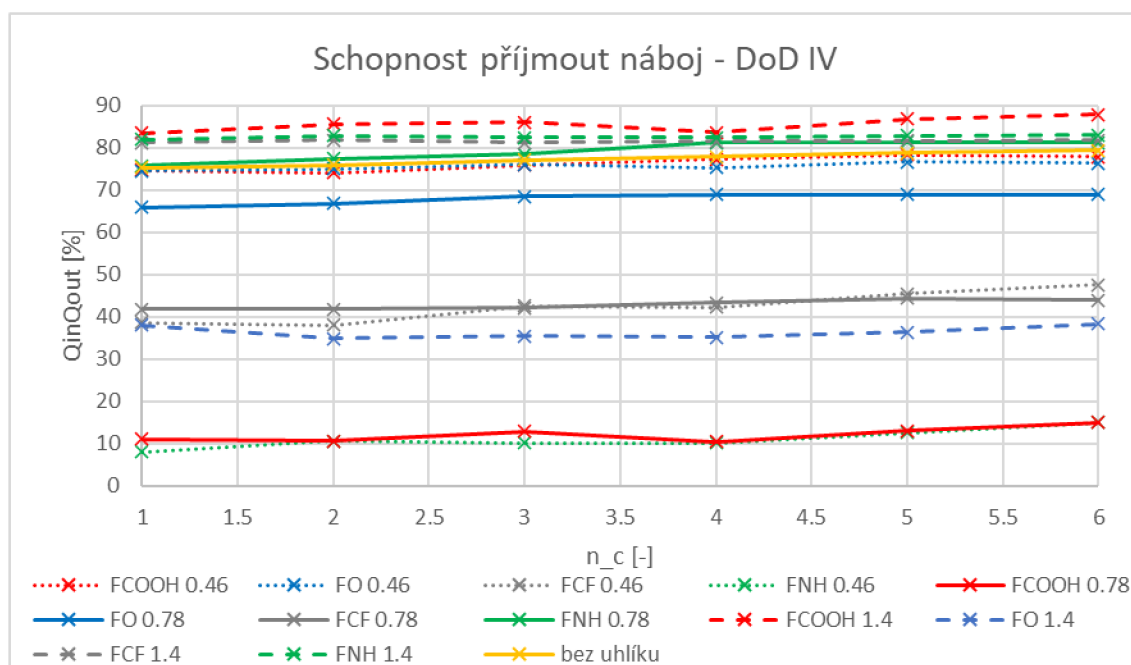
Další významnou anomálií je průběh, resp. hodnoty zbytkového proudu, elektrody FCOOH 1.4. Tato elektroda měla zatím v každém DoD cyklování problémy s hodnotami zbytkového proudu. Z počátku cyklování je hodnota zbytkového proudu, s ohledem na hardwarovou konfiguraci ústředny, maximální možná, tedy 0,7 A. Během tohoto jevu dokonce došlo k poklesu napětí, z čehož lze vyvodit vznik výrazného separátorového svodu. V následujících cyklech DoD jsou hodnoty zbytkového proudu nadále vysoké, ale mají klesající trend.

Zbývající elektrody, tedy FCF 1.4 a FNH 1.4 mají, podobně jako bez uhlíková elektroda, poměrně stabilní průběh bez anomálií, který by naznačoval výraznější problémy.

Stejně jako v předchozích DoD jsou i zde uvedeny hodnoty a grafické závislosti průběhů SPN a zbytkového proudu v rámci DoD IV. Číselné hodnoty jsou v Tabulka 11 a Tabulka 12, grafické závislosti pak na Obrázek 32 a Obrázek 33.

**Tabulka 11 - Schopnost přijmout náboj - DoD IV**

Schopnost přijmout náboj - DoD IV													
cyklus	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	bez
	0.46	0.46	0.46	0.46	0.78	0.78	0.78	0.78	1.4	1.4	1.4	1.4	uhlíku
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	74,66	74,59	38,60	7,94	11,00	65,96	41,87	75,76	83,45	38,08	81,27	81,91	75,26
2	74,13	75,03	38,07	10,61	10,64	66,85	41,87	77,40	85,59	34,87	81,78	82,86	75,96
3	75,92	76,10	42,52	10,13	12,93	68,49	42,14	78,50	86,10	35,51	81,15	82,51	77,15
4	77,35	75,33	42,22	10,08	10,37	69,01	43,30	81,16	83,61	35,11	81,55	82,46	77,93
5	78,32	76,64	45,40	12,59	12,94	68,94	44,44	81,33	86,84	36,41	81,64	82,96	78,82
6	77,84	76,38	47,51	14,97	15,00	68,98	43,87	81,25	87,85	38,25	81,79	83,05	79,36



**Obrázek 32 - Graf - schopnost přijmout náboj - DoD IV**

Z výše uvedeného lze konstatovat, že několik elektrod drží stabilní hodnoty SPN, avšak některé vykazují neustálý klesající trend SPN.

Z Obrázek 32 jasně vyplývá, že nejhorší SPN mají elektrody FNH 0.46 a FCOOH 0.78. Vývoj jejich SPN se již od DoD I v režimu VRLA kontinuálně zhoršuje a v rámci DoD IV se hodnoty pohybují okolo pouhých 10 % SPN.

Elektrody FCF 0.46, FCF 0.78 a FO 1.4 též zaznamenaly postupné snižování, avšak jejich zlomovým okamžikem bylo první PSoC mělké cyklování. Po zatěžování těchto elektrod v podobě třech mělkých cyklování se jejich SPN pohybuje okolo 40 %.

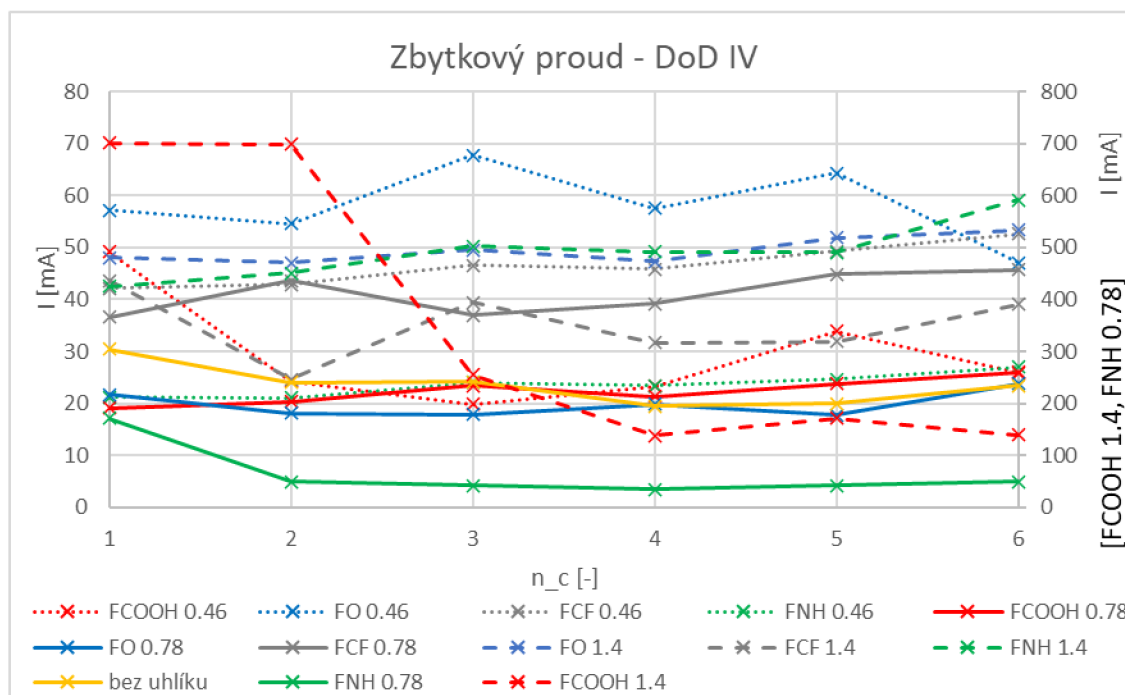
Elektrody FCOOH 0.46, FO 0.46, FNH 0.78, FCOOH 1.4, FCF 1.4, FNH 1.4 a bez uhlíku i po třech PSoC vykazují poměrně dobrou SPN. Samozřejmě během

experimentu došlo lehkému snížení SPN, ale v rámci DoD IV se pohybují v rozmezí 75-85 % SPN.

Elektroda FO 0.78 po PSoC I, tedy během DoD II, zaznamenala snížení SPN na cca 70 % a na této hodnotě se poté pohybovala až po DoD IV

**Tabulka 12 - Zbytkový proud - DoD IV**

Zbytkový proud - DoD IV														
cyklus	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	FCOOH	FO	FCF	FNH	bez	
	0.46	0.46	0.46	0.46	0.78	0.78	0.78	0.78	1.4	1.4	1.4	1.4	uhlíku	
	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA	mA
1	49,14	57,22	42,16	21,25	19,13	21,67	36,60	171,32	700,62	48,03	43,57	42,51	30,39	
2	24,24	54,63	42,88	21,08	20,33	18,13	43,62	48,99	698,66	47,12	24,64	45,16	24,06	
3	19,89	67,71	46,60	24,09	23,48	17,86	36,96	42,69	255,34	49,49	39,39	50,25	24,11	
4	23,27	57,51	45,86	23,39	21,31	19,88	39,23	34,95	137,63	47,37	31,62	49,15	19,49	
5	33,87	64,33	49,25	24,69	23,77	17,74	44,82	42,18	171,90	51,85	31,88	49,05	19,96	
6	26,01	47,13	52,63	27,03	25,85	23,75	45,73	49,60	139,82	53,34	39,04	59,09	23,47	



**Obrázek 33 - Graf - zbytkový proud - DoD IV**

Na Obrázek 33, popř. v Tabulka 12, jsou průběhy zbytkových proudů v rámci DoD IV. Ve srovnání s DoD III došlo k poměrně znatelným změnám. U některých elektrod, jako např. FO 0.46, FCF 0.46, FCOOH 0.78, FCF 0.78 a FO 1.4, došlo k výraznému, mnohdy až 50 % poklesu hodnot zbytkového proudu.

Naproti tomu, elektrody FCOOH 0.46, FNH 0.46, FO 0.78, FCF 1.4, FNH 1.4 a bez uhlíku nezaznamenaly téměř žádnou změnu oproti DoD III a jejich průběh je v obou hlubokých cyklování stabilní, bez větších výkyvů.

Elektroda FNH 0.78, která je na ose (vpravo) s jiným měřítkem, má lehce zvýšené hodnoty zbytkového proudu. Průběh je však oproti DoD III velmi stabilní.

Nejvyšší hodnoty zbytkového proudu má elektroda FCOOH 1.4. Z počátku je hodnota zbytkového proudu rovna limitní hodnotě měřicí ústředny, tedy 0,7 A. Což indikuje výrazný separátorový svod. Poté hodnoty zbytkového proudu klesají a lehce kolísají okolo 150 mA.

## 7.7 PSoC cyklování

Cyklování PSoC (Partial State of Charge) prakticky simuluje reálné podmínky, které nastávají v HEV. Článek je vybit na 50% své kapacity, jak napovídá název a poté se střídají čtyři děje:

- a) Nabíjení (25 s, 2,5 A)
- b) Stání (3s)
- c) Vybíjení (25 s, 2,495 A)
- d) Stání (3s)

Na elektrody je samozřejmě vyvíjen stálý přítlak  $4 \text{ N/cm}^2$  a jelikož první PSoC cyklování nastává hned po formaci a DoD I, probíhá v režimu VRLA, tedy s odsátým přebytečným elektrolytem.

V rámci celého experimentu jsme provedli tři PSoC cyklování a po každém ukončení vždy následovalo DoD cyklování.

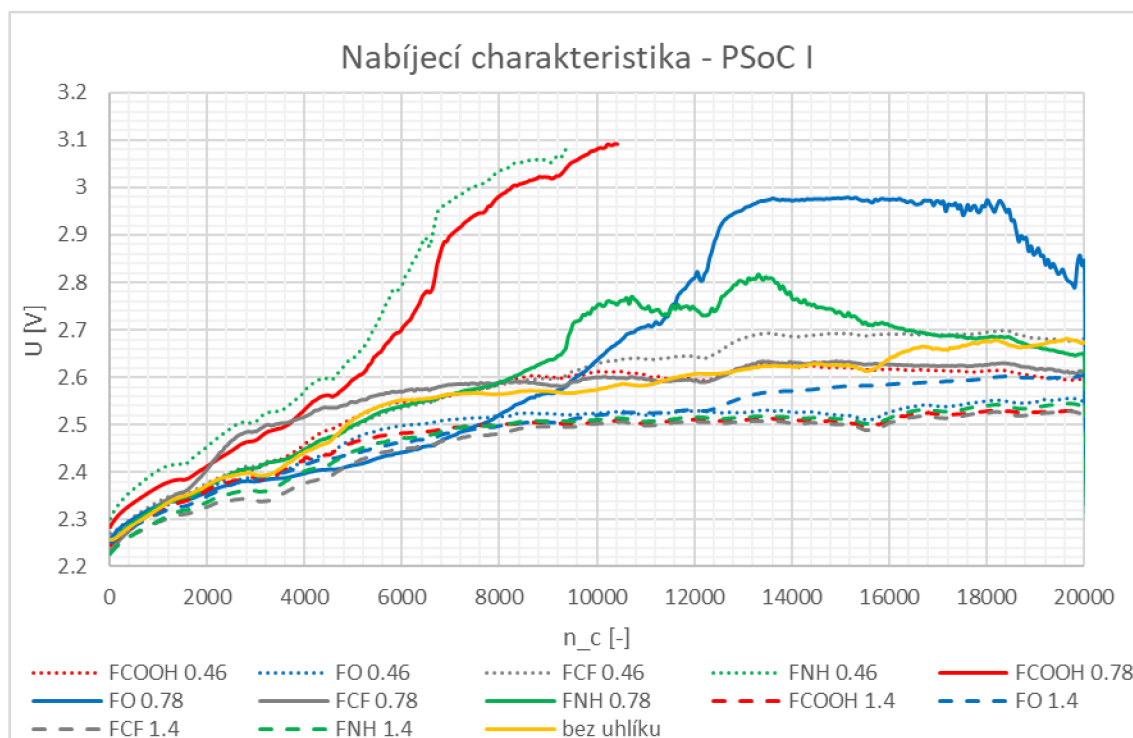
### 7.7.1 PSoC I

Na Obrázek 34 je vidět nabíjecí charakteristika prvního PSoC běhu. Výrazný jev se vyskytuje u elektrod FNH 0.46 a FCOOH 0.78, kde vidíme strmý a poměrně brzký nárůst napětí, hodnoty šplhají až ke 3,1 V. Takové průběhy potvrzují poznatky z kapitoly 7.6.2 DoD I v režimu VRLA, kde u těchto elektrod docházelo k razantnímu zhoršení SPN.

Podobně je na tom elektroda FO 0.78, která sice má oproti výše zmíněným nárůst z počátku méně strmý, nicméně později dochází k růstu, hodnotám blízcím se až 3 V, srovnatelné strmosti jako FNH 0.46 a FCOOH 0.78. Ke konci cyklování však dochází k napěťovému poklesu, což je indikace pro start vnitřního kyslíkového cyklu.

Za zmínku stojí i průběh elektrody FHN 0.78, kde dochází k pozvolnému nárůstu, nijak zvláště se lišícího od počátku růstu u elektrody FO 0.78, u níž hodnoty vyšplhají ke 2,8 V za znatelných nestabilit a poté k pozvolnému poklesu. Opět může docházet ke startu kyslíkového cyklu.

Ostatní elektrody mají velice pozvolný růst hodnot s počátkem na hodnotách blízcích se 2,2 V a končících na hodnotách 2,5 až 2,7 V.



**Obrázek 34 - Graf - PSoC I - nabíjecí charakteristika**

U vybíjecí charakteristiky, viz. Obrázek 34, je dle očekávání nejvýraznější jev v podobě velice strmého klesání a průběhu elektrod FNH 0.46 a FCOOH 0.78, kde u těchto elektrod napětí kleslo na hodnotu napětí 1,5 V již po cca 10 tis. cyklech (Obrázek 35).

Hodnota 1,5 V je v PSoC cyklování limitační a poté je měření u těchto elektrod ukončeno. Prudký pokles napětí při vybíjení nastává u těchto dvou elektrod od cca 4000. cyklu (Obrázek 35), kdy zároveň dochází k prudkému nárůstu napětí při nabíjení (Obrázek 34), což svědčí o výrazném zhoršení SPN a využití nabíjecího proudu při vzrůstu napětí nad cca 2,6 V. Takto strmé průběhy, jak u nabíjecí, tak u vybíjecí charakteristiky značí zhoršenou SPN a tímto jsou tedy poznatky z DoD cyklování potvrzeny. Elektrody FNH 0.46 a FCOOH 0.78 vykazují jednoznačně nejhorší parametry ze všech měřených elektrod.

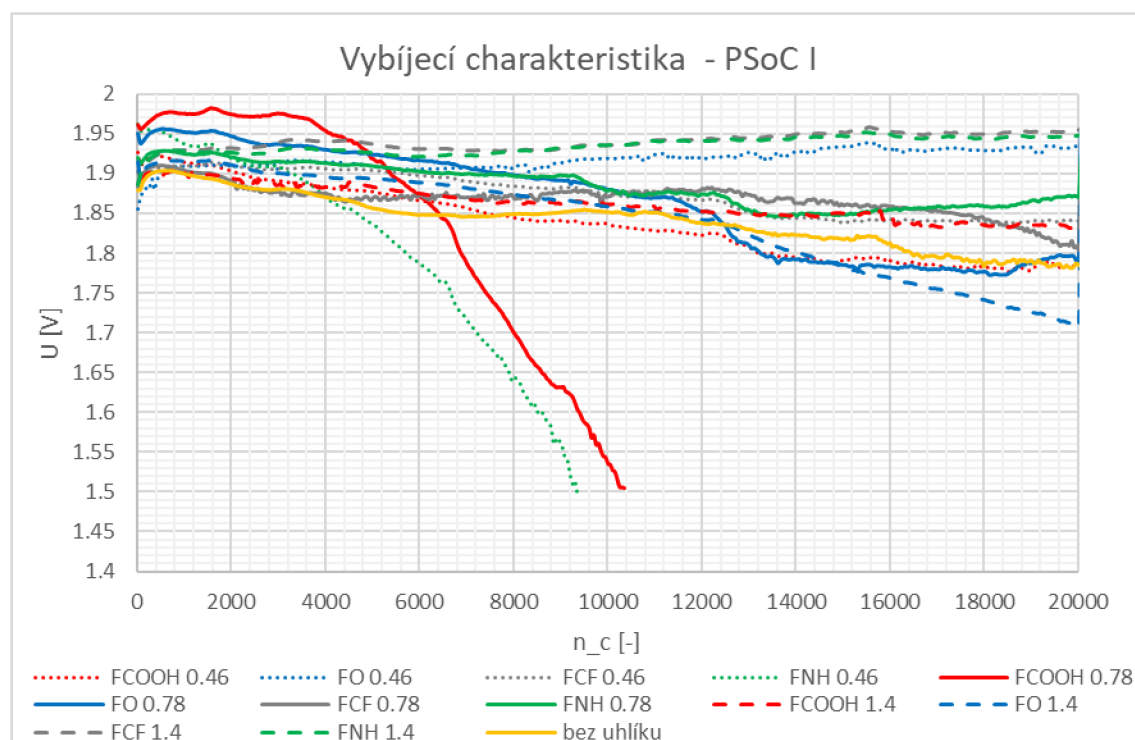
Dále si můžeme všimnout, že elektrody FCF 0.46, FCF 0.78, FNH 0.78 a FCOOH 1.4 se vyznačují pozvolným klesáním bez větších nestabilit a významnějších anomálií. Jedná se tedy o v celku očekávaný průběh v rámci prvního PSoC cyklování (Obrázek 35).

Elektrody FCOOH 0.46, FO 0.78 a bez uhlíku se nijak zvlášť neodlišují od FCF 0.46 aj., ale jejich strmost klesání je nepatrně větší. Tato zvýšená strmost naznačuje, že tyto elektrody mají zřejmě menší množství aktivního materiálu zapojeného do proudotvorné sítě (skeletu) záporné elektrody.



Elektrody FO 0.46, FCF 1.4 a FNH 1.4 však nevykazují klesající, ba dokonce lehce stoupající trend, což vypovídá o dobré SPN. Elektrody vykazující tento jev totiž disponují nižšími ztrátami během nabíjení, než je dodávaný náboj. Důležité nicméně je, že elektrody v rámci PSoC cyklování drží stabilní hodnotu napětí a lze tedy konstatovat, že v tuto chvíli se chovají jako tvrdé elektrické zdroje (Obrázek 35).

Pozornost je třeba v neposlední řadě věnovat i elektrodě FO 1.4, která se svým průběhem nijak významně neliší od elektrod FCOOH 0.46, FO 0.78 a bez uhlíku, avšak vykazuje lehkou odchylku (Obrázek 35). Z počátku zaznamenává lehký pokles napětí, nicméně na hranici cca 12300 cyklů dochází ke změně strmosti prudšího klesání lineárního charakteru, což zároveň koresponduje s rychlejším vzrůstem napětí při nabíjení od tohoto počtu cyklů. Takový závěr cyklování pak vysvětluje zvýšenou hodnotu zbytkového proudu během DoD II, protože jak už bylo zmíněno dříve, provoz v režimu PSoC může zapříčinit růst krystalů  $PbSO_4$  a zmenšovat tak plochu aktivní záporné vrstvy, tudíž i celkové zhoršení parametrů.



Obrázek 35 - Graf - PSoC I - vybíjecí charakteristika

## 7.7.2 PSoC II

Průběh druhého PSoC cyklování, které probíhá po DoD II, je zobrazeno na Obrázek 36 a Obrázek 37. Opět u elektrod FNH 0.46 a FCOOH 0.78, pozorujeme velice strmé stoupání až do doby, kdy během vybíjení elektrody dosáhly hodnoty 1,5 V, v ten moment následoval předčasný konec PSoC těchto elektrod, tentokrát již okolo 5000.

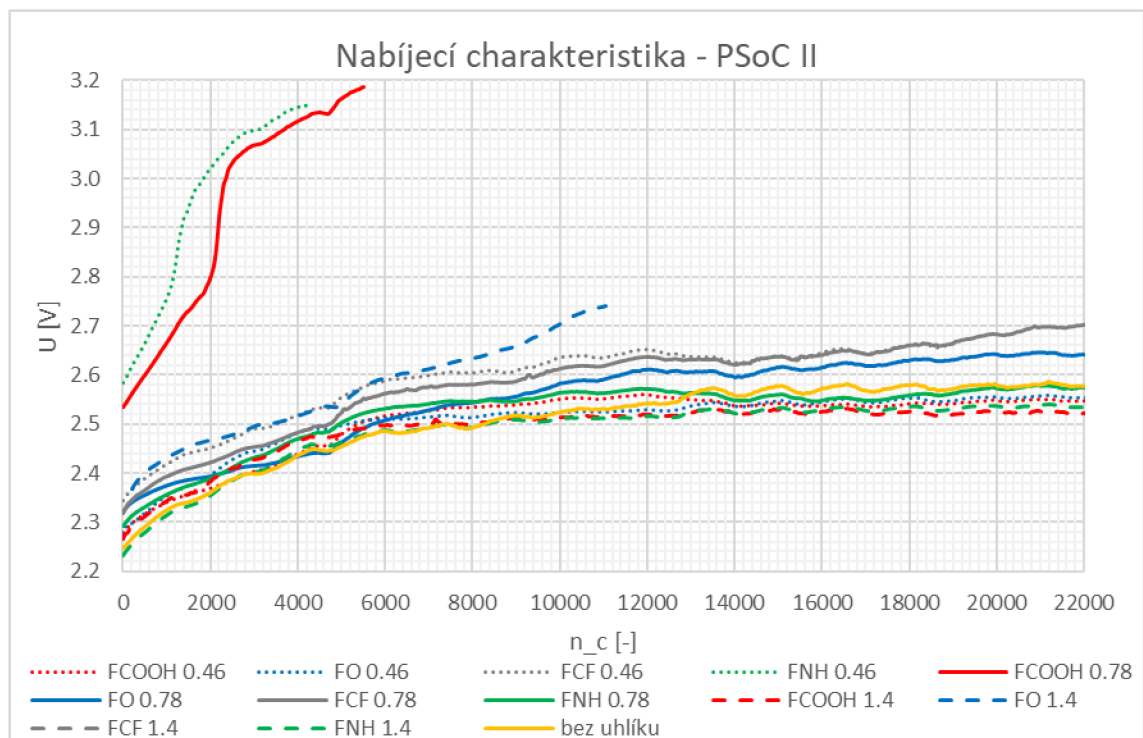
cyklu. Před koncem měření elektrody, při nabíjení, dosáhly hodnot 3,2 V, což znovu koresponduje s poznatky vyplývajícími z DoD II a DoD III, čímž je myšleno kontinuálně se zhoršující SPN těchto elektrod, Obrázek 36.

Bohužel, dřívějšího konce měření při dosažení hodnoty 1,5 V během vybíjení dosáhly i elektrody FO 1.4 (cca 11 tis. cyklů) a FCF 0.46 (cca 19tis. cyklů), Obrázek 36.

Elektroda FO 1.4 vykazovala při PSoC I v závěru cyklování, při vybíjení, zhoršený průběh, resp. větší úbytek napětí, Obrázek 37. Během DoD II tedy bylo možné pozorovat jednak zhoršení SPN, ale i zvýšené hodnoty zbytkového proudu. Během DoD II, tedy po PSoC II, byl zaznamenán další úbytek SPN a lehké snížení hodnot zbytkového proudu.

Dochází tedy k pokračující degradaci elektrody a zhoršování SPN, předpokládáme, že došlo ke zmenšení počtu částic aktivní hmoty zapojené do skeletu záporné elektrody při PSoC I, která již při PSoC II měla vliv na dřívější selhání elektrody. Elektroda FCF 0.46 stejně jako elektroda FO 1.4 zaznamenala po PSoC I znatelné snížení SPN. Během PSoC I však byly průběhy obdobné jako u jiných elektrod, Obrázek 35. V nabíjecí charakteristice (Obrázek 36) nic nenasvědčuje předčasnému ukončení PSoC, vybíjecí charakteristika (Obrázek 37) je v tomto ohledu více vypovídající.

Zbylé elektrody, s výjimkou FO 0.78 a FCF 0.78, pozvolna stoupají a stagnují na hodnotách blízkých se 2,55 V. Elektrody FO 0.78 a FCF 0.78 se dostávají až ke 2,7 V s podobně strmým stoupaním, viz. Obrázek 36.



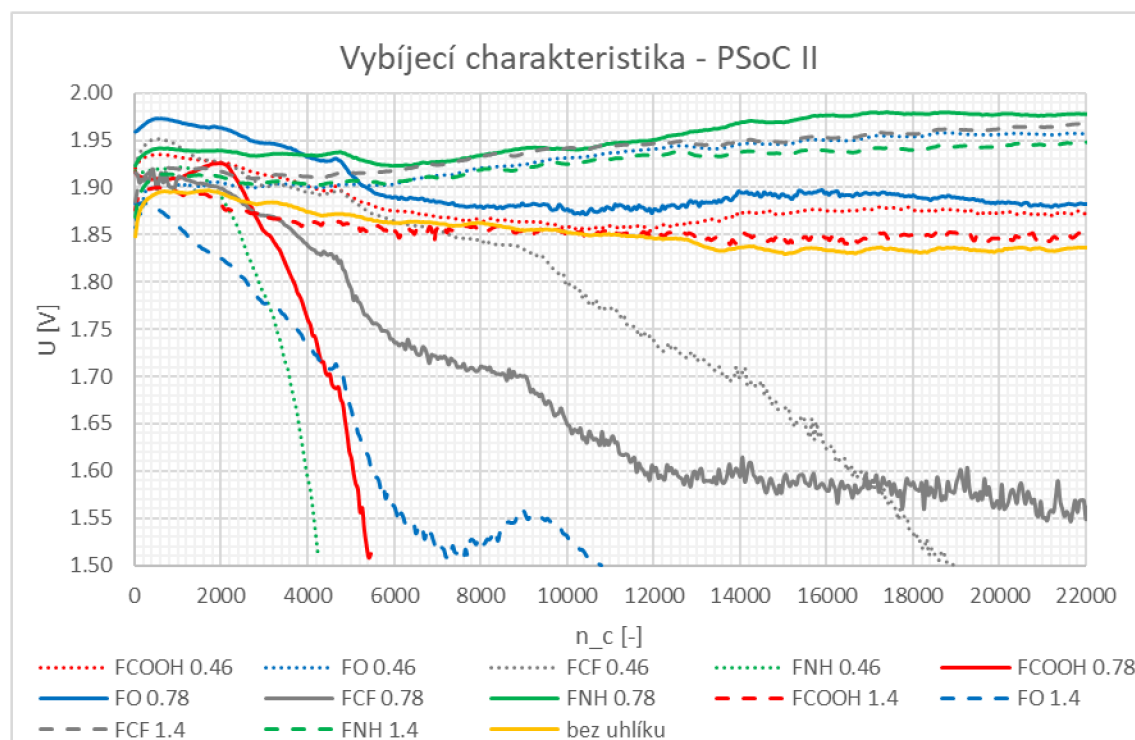
Obrázek 36 - Graf - PSoC II - nabíjecí charakteristika

Vybíjecí charakteristika PSoC II je na Obrázek 37 níže. Jak již bylo popsáno u nabíjecí charakteristiky PSoC II výše, elektrody FNH 0.46, FCF 0.46, FCOOH 0.78 a FO 1.4 klesly na hodnotu 1,5 V a jejich měření v okamžiku dosažení 1,5 V skončilo. Takové chování elektrody může naznačovat pokračující degradaci hmoty spojené se snižujícím se počtem částic zapojených do proudotvorné sítě (skeletu), resp. zhoršení vazeb částic hmoty a proudotvorného skeletu záporné elektrody a zvýšení odporu elektrod.

Další významnou anomálií je strmé sklesání elektrody FCF 0.78, které trvá cca do 15. tis. cyklu a poté, za výrazných napěťových nestabilit, stagnuje na hodnotě cca 1,57 V, Obrázek 37. Navzdory startu a následnému vývoji této elektrody (viz. 7.6.1 DoD I v režimu zaplavených elektrod) dochází ke stabilnímu chování elektrody během PSoC I, dokonce stabilnímu vývoji SPN před a po PSoC I. Je tedy pravděpodobné, že PSoC II je pro elektrodu FCF 0.78 zlomovým a je tak otázkou, jaký bude průběh v rámci PSoC III.

Elektrody FCOOH 0.46, FO 0.78, FCOOH 1.4 a bez uhlíku vykazují během PSoC II relativně lineární pozvolné klesání a tudíž můžeme tento průběh označit jako očekávaný průběh PSoC cyklování, Obrázek 37.

Elektrody FO 0.46, FNH 0.78, FCF 1.4 a FNH 1.4 během vybíjecí charakteristiky lehce stoupají, patrně z Obrázek 37. Pravděpodobně se opět jedná, stejně jako u PSoC I vybíjecí charakteristiky, o dobré SPN těchto elektrod. Přebytek náboje je vyšší, a tudíž vykrývá ztráty během nabíjení.



Obrázek 37 - Graf - PSoC II - vybíjecí charakteristika

### 7.7.3 PSoC III

Na Obrázek 38 vidíme nabíjecí charakteristiku třetího a zároveň posledního cyklování PSoC.

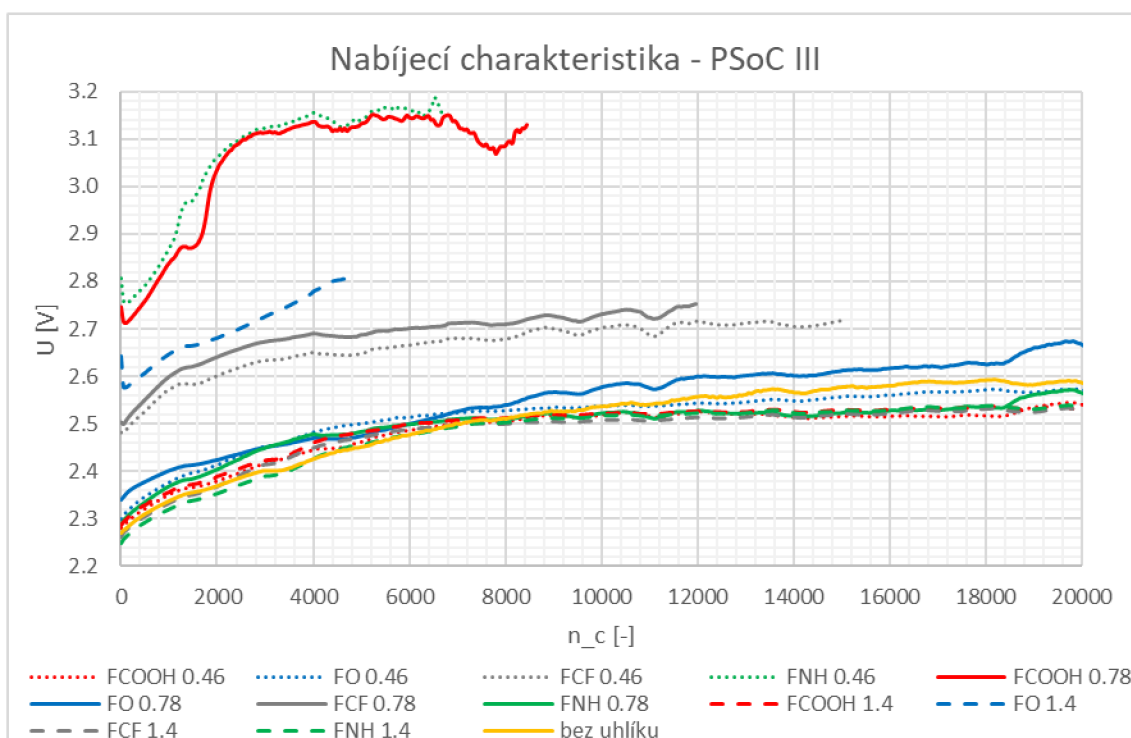
Elektrody FNH 0.46 a FCOOH 0.78 se chovají obdobně jako při předchozích PSoC, tedy došlo k předčasnému ukončení (cca 8000. cyklus) měření z důvodu dosažení limitační hodnoty 1,5 V. Strmý vzestup následován stagnací již u 2000. cyklu svědčí o velmi špatné SPN, což jen potvrzuje poznatky z kapitol 7.6.4 DoD III a 7.6.5 DoD IV. Degradace hmoty se v průběhu života těchto elektrod kontinuálně zvětšovala a též docházelo k razantnímu poklesu kapacity těchto elektrod.

Poměrně neočekávaným průběhem se v rámci PSoC III projevila elektroda FO 1.4, jejíž měření bylo předčasně ukončeno v cca 4500. cyklu. Jedná se o nejrychlejší kolaps v PSoC III, byť SPN této elektrody není, před ani po PSoC III, tak nízká jako u FNH 0.46 a FCOOH 0.78.

Nuceného ukončení bylo zapotřebí i u elektrod FCF 0.78 (12000. cyklus) a FCF 0.46 (15000. cyklus). Měření u elektrody FCF 0.46 bylo ukončeno předčasně již u PSoC II, tudíž u PSoC III byly komplikace spojené s degradací aktivní hmoty očekávány, ale elektroda FCF 0.78 se sice v rámci PSoC II znatelně zhoršila (strmý pokles s následnou stagnací na hodnotě 1,57 V za výrazných napěťových nestabilit), avšak nedošlo k poklesu na limitační hodnotu.

Zbývající elektrody mají téměř souhlasný průběh, vyznačující se pozvolným stoupáním z hodnoty cca do 8000 cyklů a poté stagnace na hodnotě napětí blízké 2,55 V. Jedinou elektrodou, která z tohoto popisu průběhu lehce vyčnívá, je elektroda FO 0.78, její stoupání totiž po 8000. cyklu nestagnuje, nýbrž dojde pouze ke snížení strmosti stoupání. Na konci PSoC III tak elektroda FO 0.78 dosáhne napětí cca 2,65 V.

Celkově lze tvrdit, že všechny elektrody, které ukončili PSoC III předčasně, měli počáteční nabíjecí napětí alespoň o 200mV vyšší než elektrody, které PSoC III absolvovali v celém počtu cyklů. Toto vypovídá o zhoršeném SPN a zvýšeném odporu těchto elektrod.



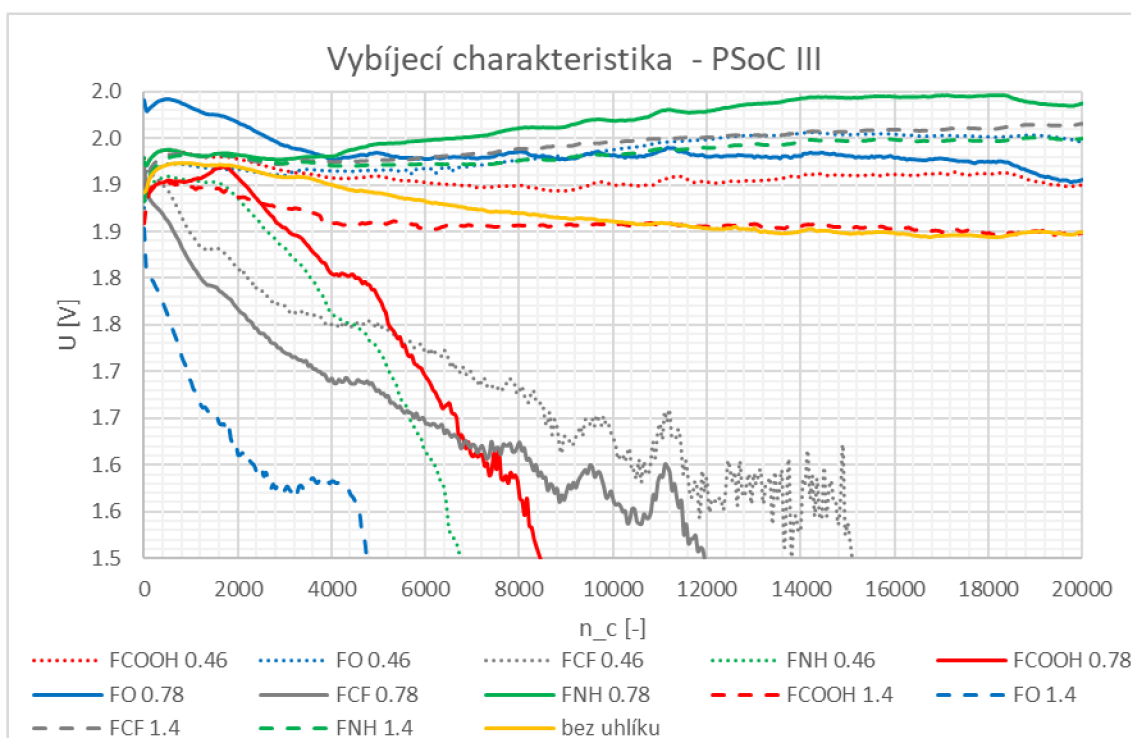
**Obrázek 38 - Graf - PSoC III - nabíjecí charakteristika**

Na Obrázek 39 je pak zobrazena vybíjecí charakteristika PSoC III. Jak je již poznamenáno výše, došlo k předčasnému ukončení měření pěti elektrod. Nejdříve FO 1.4, poté FNH 0.46, FCOOH 0.78, FCF 0.78 a konečně pak FCF 0.46. Zajímavostí je, že elektrody FCF 0.46 a FCF 0.78 prakticky kopírují stejný trend klesání s naprosto souhlasnými napěťovými nestabilitami, jejich původ však v danou chvíli nelze dokázat.

Napětí u elektrod FO 0.78, FCOOH 0.46, FCOOH 1.4 a bez uhlíku po krátkém pozvolném klesání stagnují na hodnotě 1,9 V, v případě FO 0.78 a FCOOH 0.46 na hodnotě 1,95 V.

Elektrody FO 0.46, FNH 0.78, FCF 1.4 a FNH 1.4 pak od 4000. cyklu pozvolna stoupají. Tento růst vypovídá o dobré SPN těchto elektrod (viz. poznatky z kapitoly 7.6 DoD cykly), jelikož elektrody obdrží více náboje, který posléze kompenzuje ztráty vznikající při nabíjení. U těchto elektrod se jedná o fenomén, který se vyskytuje ve všech třech PSoC.

Za zmínku stojí také zkušenost, že na samý závěr cyklování (cca 18000. cyklus) dochází u některých elektrod (FNH 0.78, FO 0.78 a FCOOH 0.46) k nevelkému, ale zřetelnému poklesu napětí, který zrcadlí vzrůst napětí v nabíjecí charakteristice. Při déletrvajícím náporu PSoC cyklování by tak u těchto elektrod mohlo docházet ke startu intenzivní degradace aktivní hmoty, ba dokonce kritickému selhání parametrů elektrod.



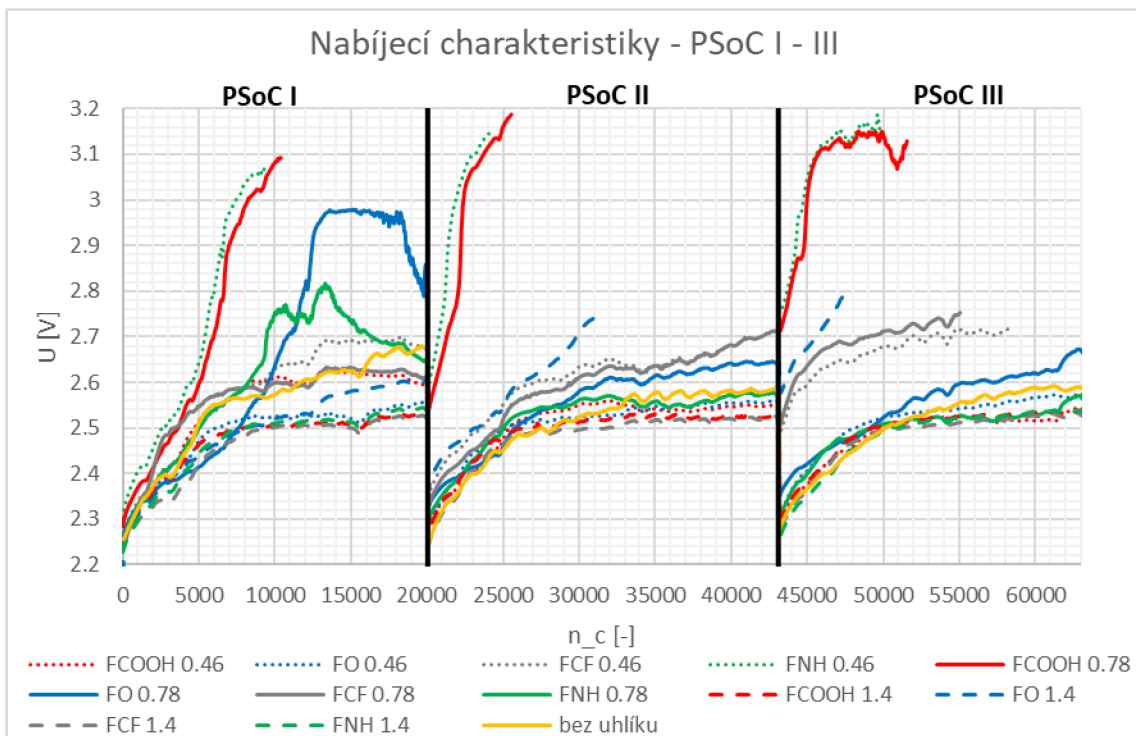
**Obrázek 39 - Graf - PSoC III - vybíjecí charakteristika**

Na Obrázek 40 níže, je pak vidět celkový vývoj nabíjecí charakteristiky a na Obrázek 41 pak vybíjecí charakteristiky v rámci kompletního PSoC cyklování.

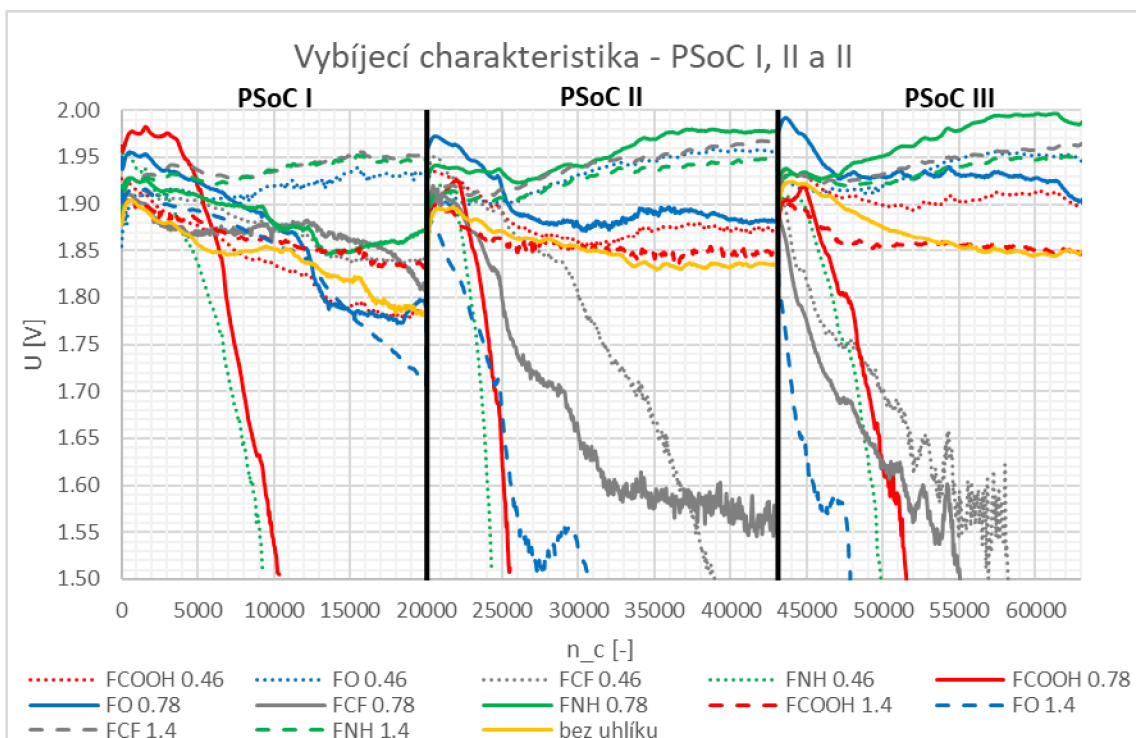
Z kompletního průběhu je možné konstatovat několik skutečností. U elektrod FNH 0.46 a FCOOH 0.87 prakticky při každém PSoC došlo k předčasnému ukončení z důvodu dosažení limitační hodnoty napětí (1,5 V) při vybíjení.

Degradace aktivní záporné hmoty se pak výrazně projevila i u dalších elektrod, FCF 0.46 a FO 1.4 během PSoC II a FCF 0.78 v PSoC III.

Během PSoC docházelo k pozvolnému poklesu napětí, někdy stagnaci nebo u některých elektrod (FO 0.46, FNH 0.78, FCF 1.4 a FNH 1.4) dokonce ke vzrůstu napětí.



Obrázek 40 - Graf - PSoC I, II a III - nabíjecí charakteristika



Obrázek 41 - Graf - PSoC I, II a III - vybíjecí charakteristika

## 7.8 Kapacita elektrod

Na Obrázek 42 je vidět vývoj kapacity, přepočtené na 1 gram aktivní hmoty, jednotlivých elektrod za celý experiment.

Nejvíce zmiňovanou skutečností v rámci experimentu je výrazné a kontinuální zhoršování parametrů elektrod FNH 0.46 a FCOOH 0.78, což se odráží i ve vývoji kapacit těchto elektrod. V rámci DoD I – VRLA sice tyto elektrody dosahují nejvyšších hodnot kapacity jednak z hlediska svého života, ale také ze všech elektrod v rámci experimentu, což by vypovídalo antagonisticky k poznatkům z kapitol 7.6 DoD cykly a 7.7 PSoC cyklování. Takto vysoké hodnoty nejspíš souvisejí s odlišným chováním elektrod pod nízkou zátěží (hluboké DoD cyklování) a vysokou zátěží (mělké PSoC cyklování). Počínaje prvním a s každým dalším mělkým cyklováním však dochází u těchto elektrod k markantnímu snížení hodnot kapacity.

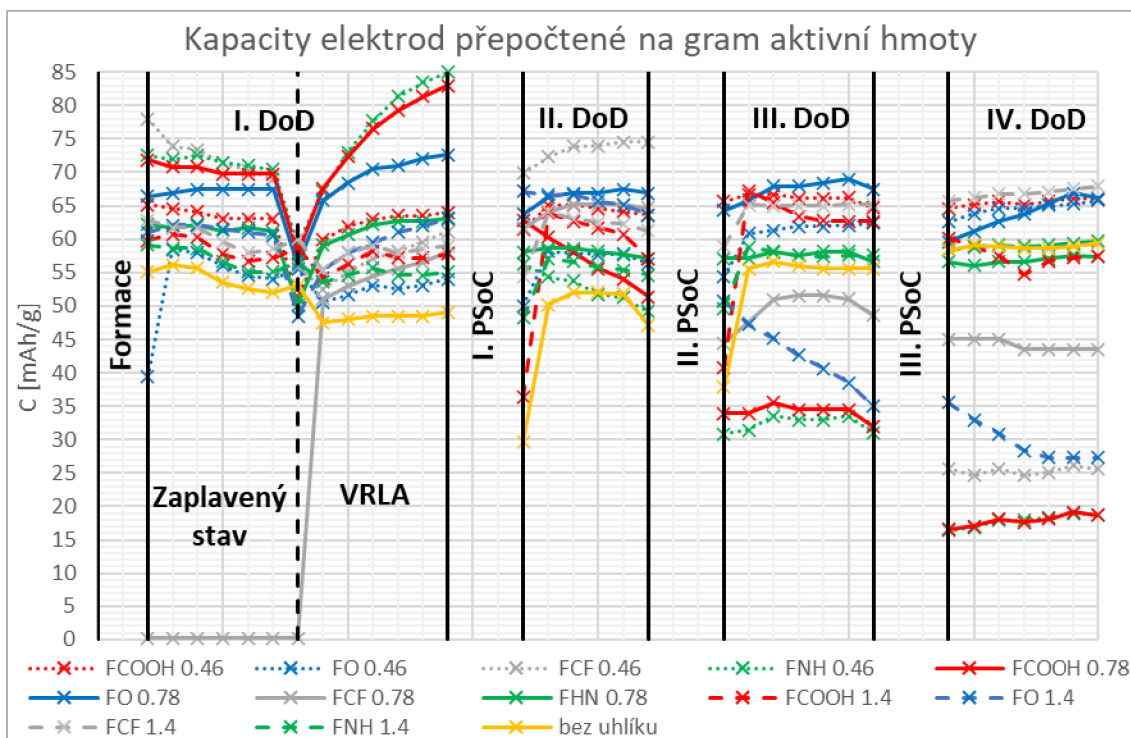
K postupnému snižování hodnot kapacit dochází i u elektrod FO 1.4 a evidentně i u FCF 0.46. Ačkoli u elektrody FCF 0.46 došlo ke ztrátě, resp. nezměření dat v rámci DoD III, vzhledem k postupnému zhoršování SPN (DoD I - 85%, DoD II 65% a DoD III – 55%) a vývoji kapacity (DoD II a DoD IV) není nutné předpokládat odlišný vývoj elektrody FCF 0.46 od elektrody FO 1.4.

Za postupně zhoršující se elektrodu je možné považovat i FCF 0.78, která měla z hlediska nezvyklostí nejzajímavější průběh. Z počátku (DoD I – zaplavený stav) se chovala jako prvek s téměř nekonečným vnitřním odporem a absencí jakékoliv kapacity. Poté došlo k podstatnému zlepšení parametrů, zvýšení kapacity a poměrně slibnému průběhu PSoC I. Během PSoC II však došlo ke zlomu, podstatnému zhoršení a s tím spojenému postupnému snižování hodnot kapacity.

Elektrody FCOOH 0.46, FO 0.46, FO 0.78, FNH 0.78, FCOOH 1.4, FCF 1.4, FNH 1.4 a bez uhlíku pak jsou pak z hlediska hodnot kapacity poměrně stálé a jejich hodnoty kapacity (přepočtené na gram aktivní hmoty) se pohybují v rozmezí 55-70 mAh/g.

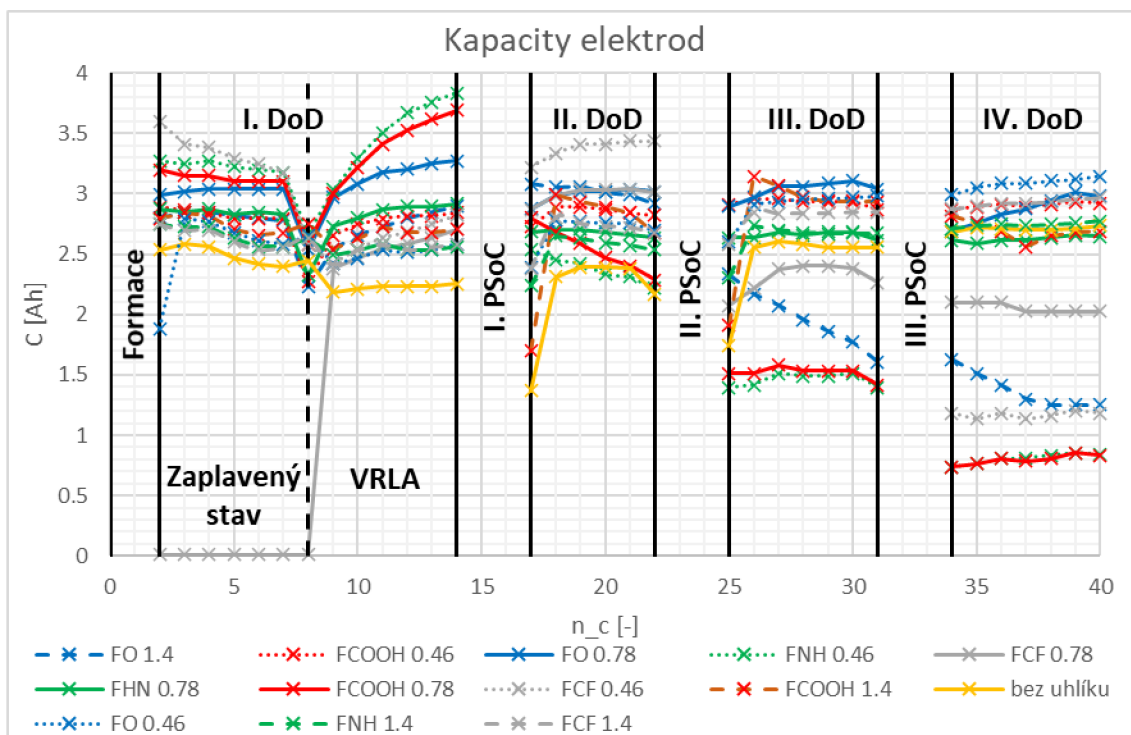
Při uvážení průběhu SPN, DoD, PSoC a samozřejmě vývoje kapacit se nejstabilněji chovala elektroda FCF 1.4.





Obrázek 42 - Graf - kapacita elektrod přepočtená na gram aktivní hmoty

Pro představu je na Obrázek 43 níže vývoj kapacit bez přepočtu na gram aktivní hmoty elektrody.



Obrázek 43 - Graf - skutečná kapacita elektrod

## 8. ZÁVĚR

Hlavním cílem diplomové práce bylo objasnění vlivu funkcionalizovaného uhlíku jako aditiva v záporné aktivní hmotě elektrody olověného akumulátoru, používaného v hybridních elektrických vozidlech.

Mimo teoretickou část, která tvoří první část diplomové práce a podklad pro část experimentální, je popsána výroba 13 experimentálních elektrod, na kterých byl experiment prováděn. Do aktivní záporné hmoty byly jako aditivum přidány čtyři různé skupiny funkcionalizovaných uhlíků. Funkcionalizace uhlíků byla provedena skupinami kyslíku (FO), fluoru (FCF), karboxylovými (FCOOH) a amino-skupinami (FNH). Každá skupina funkcionalizovaného uhlíku byla testována ve třech koncentracích aditiva, 0,46, 0,78 a 1,4 hm. % negativní aktivní hmoty elektrody a jako referenční elektroda byla testována i elektroda bez aditiva.

Příprava experimentálních elektrod je popsána v kapitole 7.1, měření jejich vnitřního odporu v kapitole 7.2 a navazuje složení negativní aktivní hmoty a pastování. Poté následovalo zrání elektrod, což je nejméně týden trvající úkon, spočívající v udržování elektrod při stálé teplotě a vysoké vlhkosti.

Po zrání byly elektrody podrobeny DoD a PSoC cyklování a jejich průběhy vyhodnocovány. Měření probíhalo ve dvou fázích z důvodu hardwarové konfigurace měřicí ústředny disponující maximálně osmi měřenými objekty současně.

První DoD cyklování je rozděleno do dvou částí. Nejdříve se provádí cyklování v režimu zaplavených elektrod, poté je přebytečný elektrolyt odsán a nadále elektrody pracují v režimu VRLA.

Každé PSoC cyklování, které simuluje reálné podmínky provozu v HEV, je střídáno DoD cyklováním a celkem elektrody prodělají cca 60 tisíc cyklů PSoC cyklování.

Velice špatnými výsledky experimentu jsou hodnoty získané u elektrod FNH 0.46 a FCOOH 0.78, které v rámci něj kontinuálně zhoršují své parametry. V závěru disponují velice nízkou kapacitou 15-20 mAh/g a po celou dobu experimentu vykazují zhoršenou SPN.

Podobné chování mají i elektrody FCF 0.46 a FO 1.4, jejichž kapacita je též velice nízká - cca 25 mAh/g a během svého života vykazovaly kontinuální snižování SPN, ale i jiné anomálie.

Průběhy zbývajících elektrod, včetně bez uhlíkové, mají skoro shodný profil a jejich hodnoty kapacity dosahují téměř 70 mAh/g, tudíž je možné označit tyto elektrody jako adekvátní.

Z porovnání hodnot všech průběhů však vzhledem k nenalezení jakéhokoliv vzorce chování nelze soudit, zda některá skupina obohacených uhlíků nebo některá koncentrace

aditiva výrazně převyšuje parametry ostatních. Nejčtenější zastoupení s ohledem na koncentraci mají mezi „adekvátními“ elektrodami ty s koncentrací 1,4 hm. %.

S přihlédnutím k velice podobným výsledkům elektrod při tomto experimentu by nicméně v návaznosti na tuto práci bylo přínosné provést XPS analýzu pro zjištění míry funkcionalizace uhlíků a též zopakování měření pro zjištění chyb měření.

## Literatura

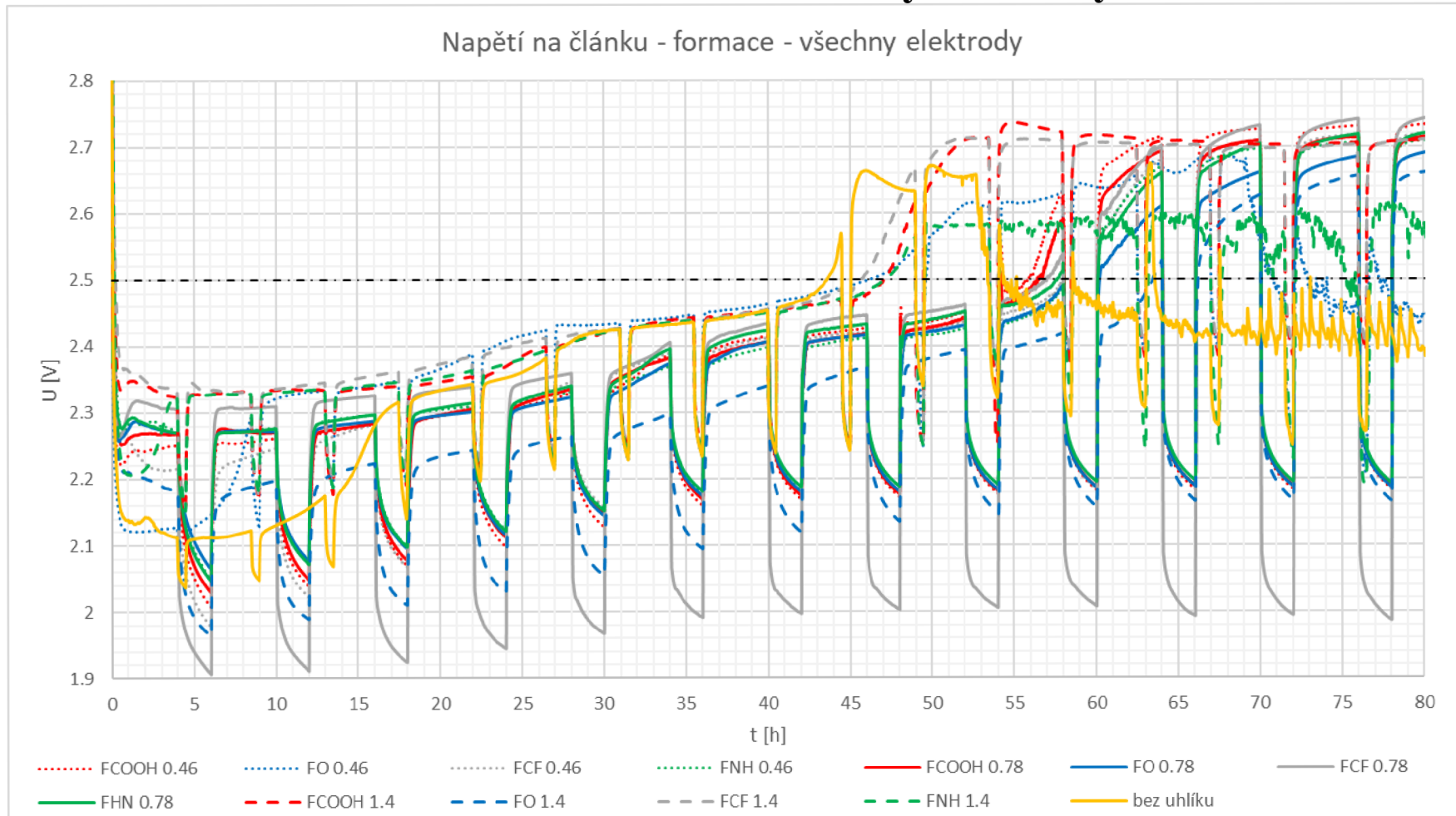
- [1] PAVLOV, D. Lead-Acid Batteries: Science and Technology. Elsevier Science, 2011. ISBN 0444528822
- [2] Lead Acid Battery Market in Indonesia 2015-2019.  
In: [Http://www.matrixbattery.com](http://www.matrixbattery.com) [online]. Shenzhen: Matrix Battery Co., 2015 [cit. 2019-10-22]. Dostupné z:  
<http://www.matrixbattery.com/News/detail/id/46.html>
- [3] VANĚK, Jiří, Petr KŘIVÍK a Vítězslav NOVÁK. Alternativní zdroje energie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. 165 s. Dostupné také  
z:[https://www.vutbr.cz/www\\_base/priloha.php?dpid=27102](https://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=27102)
- [4] 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.
- [5] BAČA, P., Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA . Brno, 2007. 89 s. Habilitační práce. VUT v Brně.
- [6] BOUŠKA, M. Kombinovaný vliv skelných vláken a uhlíku jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 48 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
- [7] Normy EU o recyklaci baterií plní necelá polovina zemí, Česko ano. In: Ekolist [online]. Praha: Ekolist.cz, 1800 [cit. 2019-10-23]. Dostupné z:  
<https://ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/normy-eu-o-recyklaci-baterii-plni-necela-polovina-zemi-cesko-ano>
- [8] Cenek M. a kol. Akumulátory a baterie. Praha : STRO.M, 1996
- [9] Bilko, R. Vliv aditiv záporné aktivní hmoty na životnost, vnitní odpor a další parametry olověného akumulátoru. Brno, 2006. Diplomová práce.
- [10] ZHENG, Shuohang, Guanglou JIA, Wenjing XUE, Bing HUANG, Jian CHEN a Jian WANG. Performance of a lead-carbon negative electrode based on a Pb-C electrodeposited porous graphite/Pb conductive net skeleton. Micro & Nano Letters [online]. 2016, 11(5), 264-268 [cit. 2016-11-03]. DOI: 10.1049/mnl.2015.0545. Dostupné z:  
<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=7467639&isnumber=7467635>
- [11] BULLOCK, Kathryn R. Carbon reactions and effects on valve-regulated lead-acid (VRLA) battery cycle life in high-rate, partial state-of-charge cycling. Journal of Power Sources [online]. Elsevier B.V, 2010, 195(14), 4513-4519 [cit. 2016-12-

- 10]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.027. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309018291>
- [12] KOVAŘÍK, L. Teplotní jevy v olověných akumulátorech. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 57 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Neoral.
- [13] Primary and Secondary Batteries. *ChemPages NeTutorials* [online]. <https://www.chem.wisc.edu/>: ChemPages NeTutorials, 2019 [cit. 2019-12-19]. Dostupné z: [https://www.chem.wisc.edu/deptfiles/genchem/netorial/rotoosen/tutorial/modules/electrochemistry/06battery/18\\_64.htm](https://www.chem.wisc.edu/deptfiles/genchem/netorial/rotoosen/tutorial/modules/electrochemistry/06battery/18_64.htm)
- [14] Galvanický článek. ZS Chemie [online]. <http://www.zschemie.euweb.cz/>: <http://www.zschemie.euweb.cz/>, 2019, <http://www.zschemie.euweb.cz/redox/redox12.html> [cit. 2019-12-19]. Dostupné z: <http://www.zschemie.euweb.cz/redox/redox12.html>
- [15] CALÁBEK, M, K MICKA, P KŘIVÁK a P BAČA. Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2006, 158(2), 864-867 [cit. 2020-03-31]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.022. ISSN 0378-7753.
- [16] M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, M. Tsubota *J. Power Sources*, 64 (1997), p. 147
- [17] K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota *J. Power Sources*, 59 (1996), p. 153
- [18] WANG, Leying, Hao ZHANG, Gaoping CAO, Wenfeng ZHANG, Hailei ZHAO a Yusheng YANG. Effect of activated carbon surface functional groups on nano-lead electrodeposition and hydrogen evolution and its applications in lead-carbon batteries. *Electrochimica Acta* [online]. Elsevier, 2015, 186(C), 654-663 [cit. 2020-03-31]. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.11.007. ISSN 0013-4686.
- [19] CAI, Weijia, Kai QI, Zhenyu CHEN, Xingpeng GUO a Yubing QIU. Effect of graphene oxide with different oxygenated groups on the high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries. *Journal of Energy Storage* [online]. Elsevier, 2018, 18, 414-420 [cit. 2020-03-31]. DOI: 10.1016/j.est.2018.06.004. ISSN 2352-152X.
- [20] BODEN, D.P., D.V. LOOSEMORE, M.A. SPENCE a T.D. WOJCINSKI. Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of Power Sources* [online]. 2010, 195(14), 4470-4493 [cit. 2020-04-19]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.069. ISSN 03787753

## 9. PŘÍLOHY

V této části jsou veškerá naměřená data v podobě grafických závislostí. Výsledky jsou prezentovány chronologicky dle průběhu experimentu a vždy jsou srovnány veškeré elektrody v jednom grafu a poté ještě dle koncentrací aditiva – uhlíku. Jako referenční elektroda je zde elektroda bez aditiva, tudíž bez uhlíku a v grafech nese stejný název.

## Příloha 1 - Formace – všechny elektrody



Obrázek 44 - Graf formace - všechny elektrody

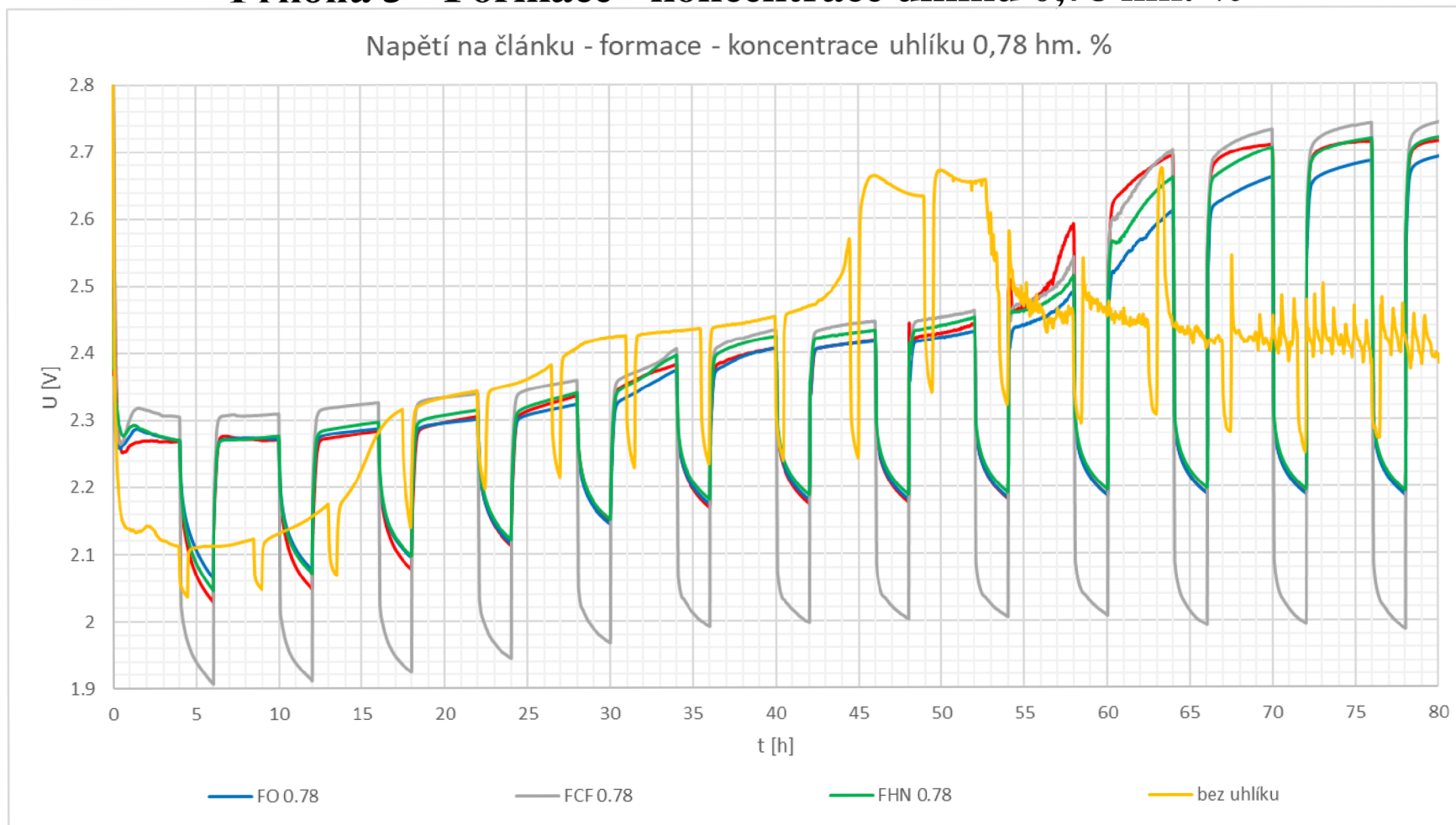
## Příloha 2 - Formace - koncentrace uhlíku 0,46 hm. %



Obrázek 45 - Graf formace - koncentrace uhlíku 0,46 hm. %

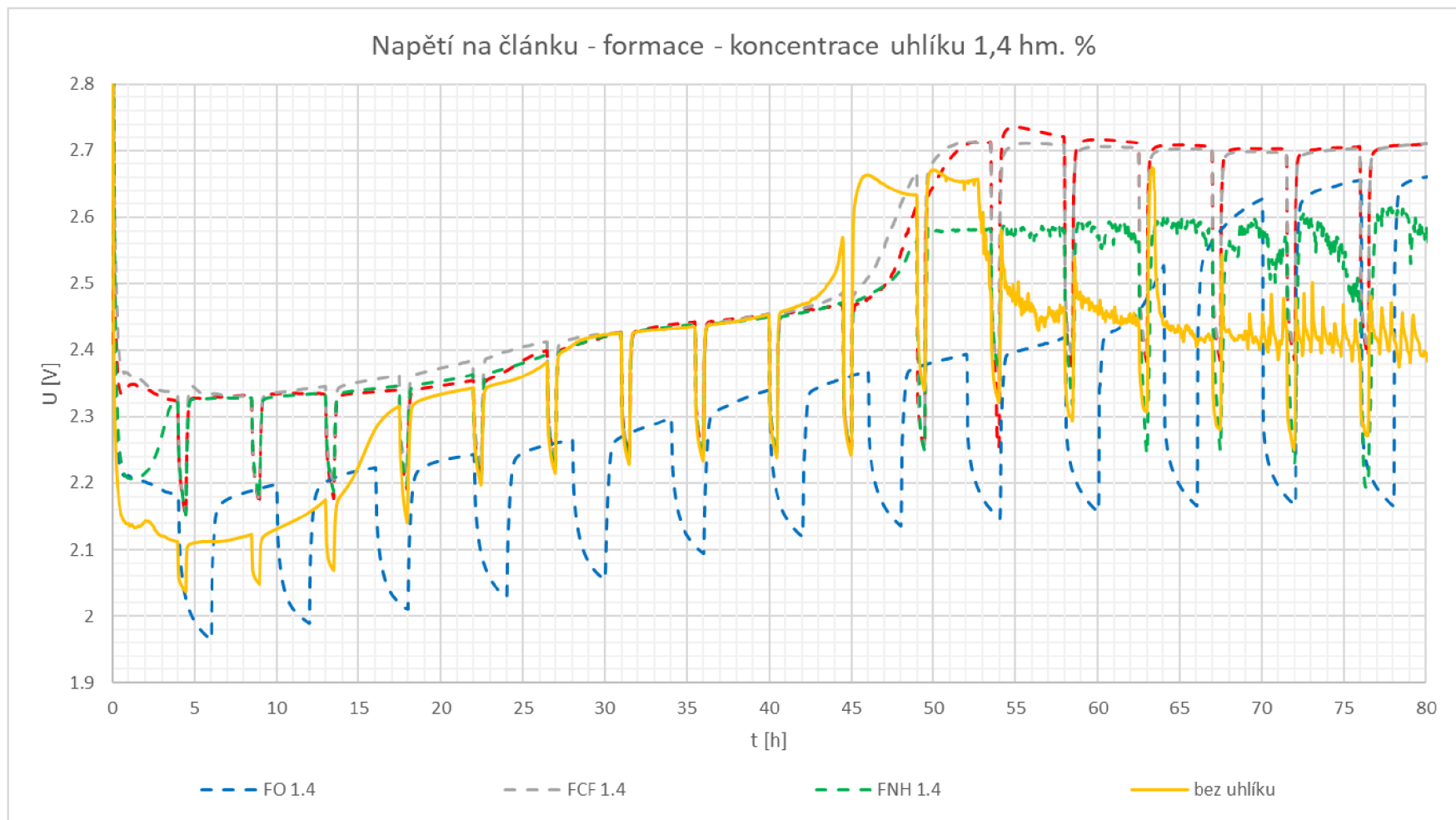


### Příloha 3 - Formace - koncentrace uhlíku 0,78 hm. %



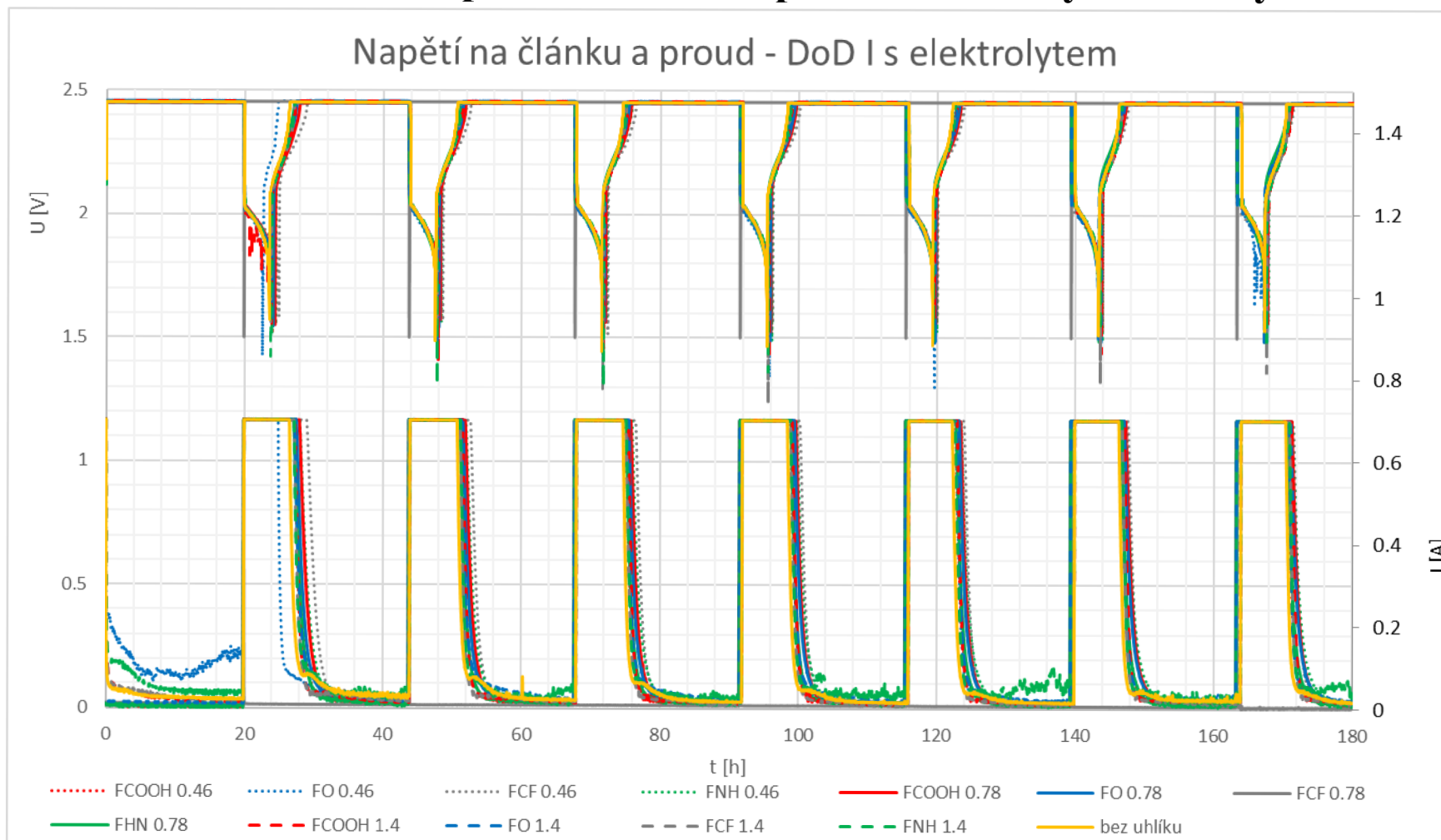
Obrázek 46 - Graf formace - koncentrace uhlíku 0,78 hm. %

## Příloha 4 - Formace – koncentrace uhlíku 1,4 hm. %



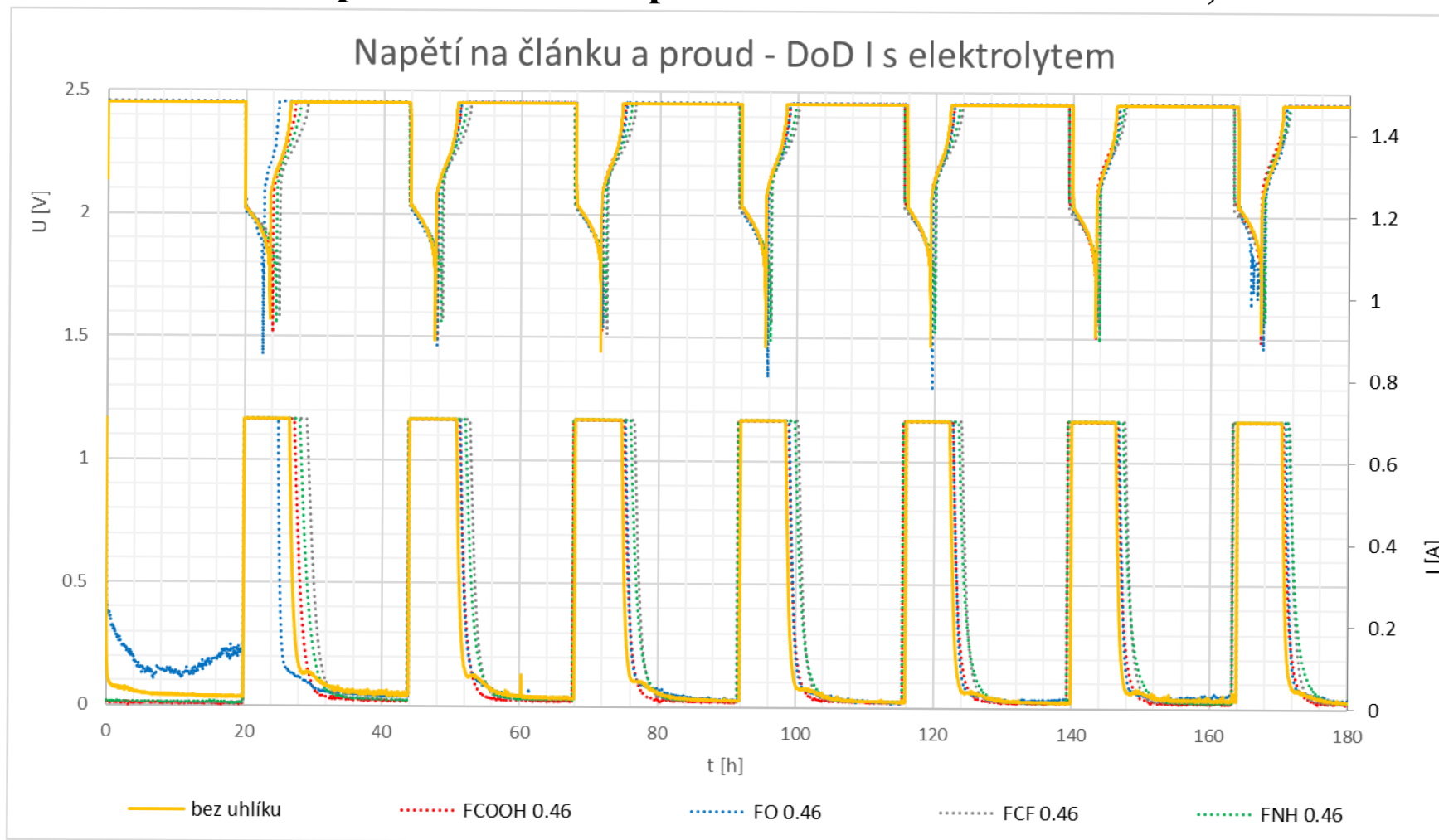
Obrázek 47 - Graf formace - koncentrace uhlíku 1,4 hm. %

## Příloha 5 - Napětí na článku a proud – všechny elektrody



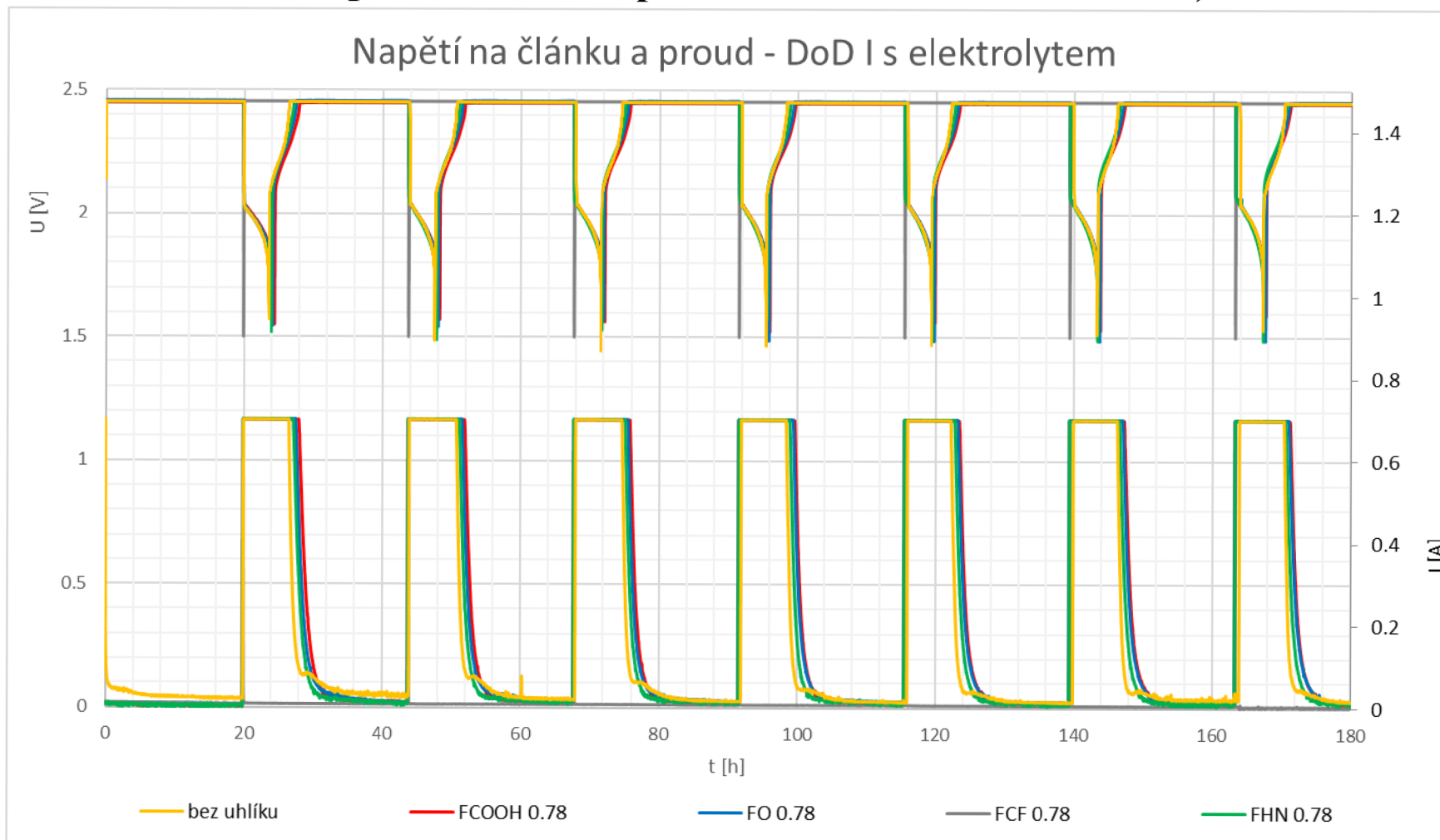
Obrázek 48 - DoD I - napětí na článku a proud - všechny elektrody

## Příloha 6 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 0,46 hm. %



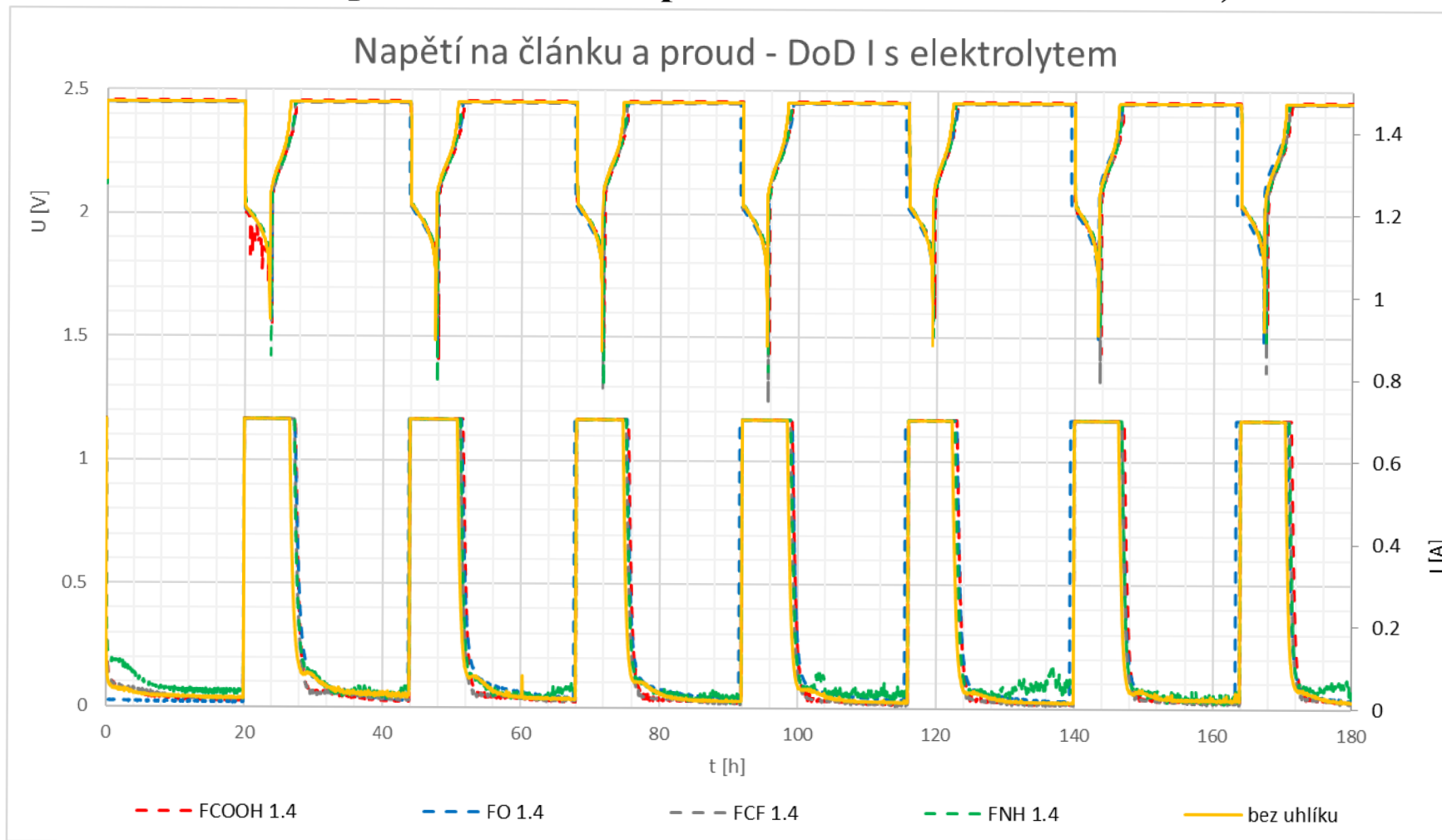
Obrázek 49 – DoD I - napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,46 hm. %

## Příloha 7 - Napětí a článku a proud – koncentrace uhlíku 0,78 hm. %



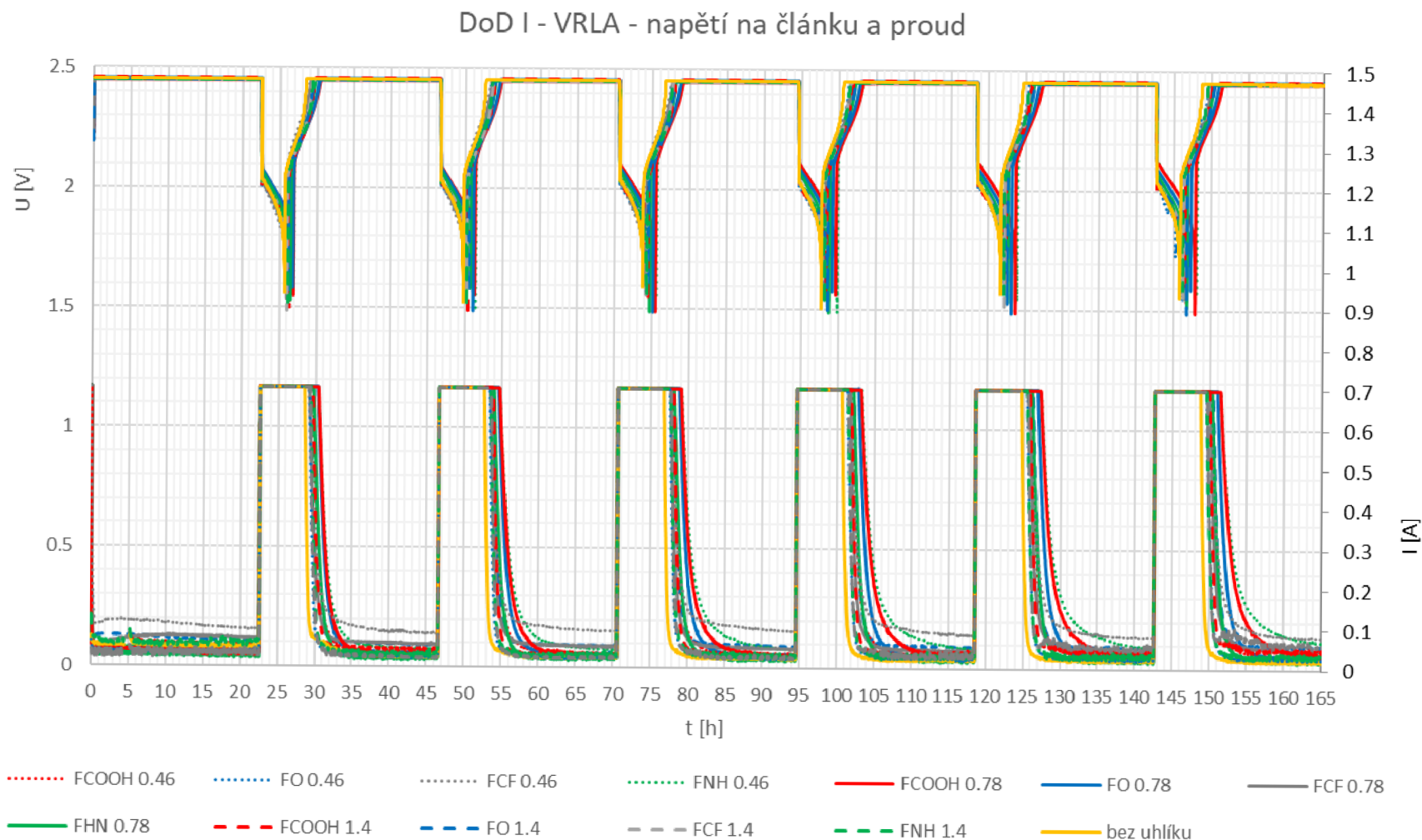
Obrázek 50 - DoD I - napětí na článku a proud - koncetrace uhlíku 0,78 hm. %

## Příloha 8 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 1,4 hm. %



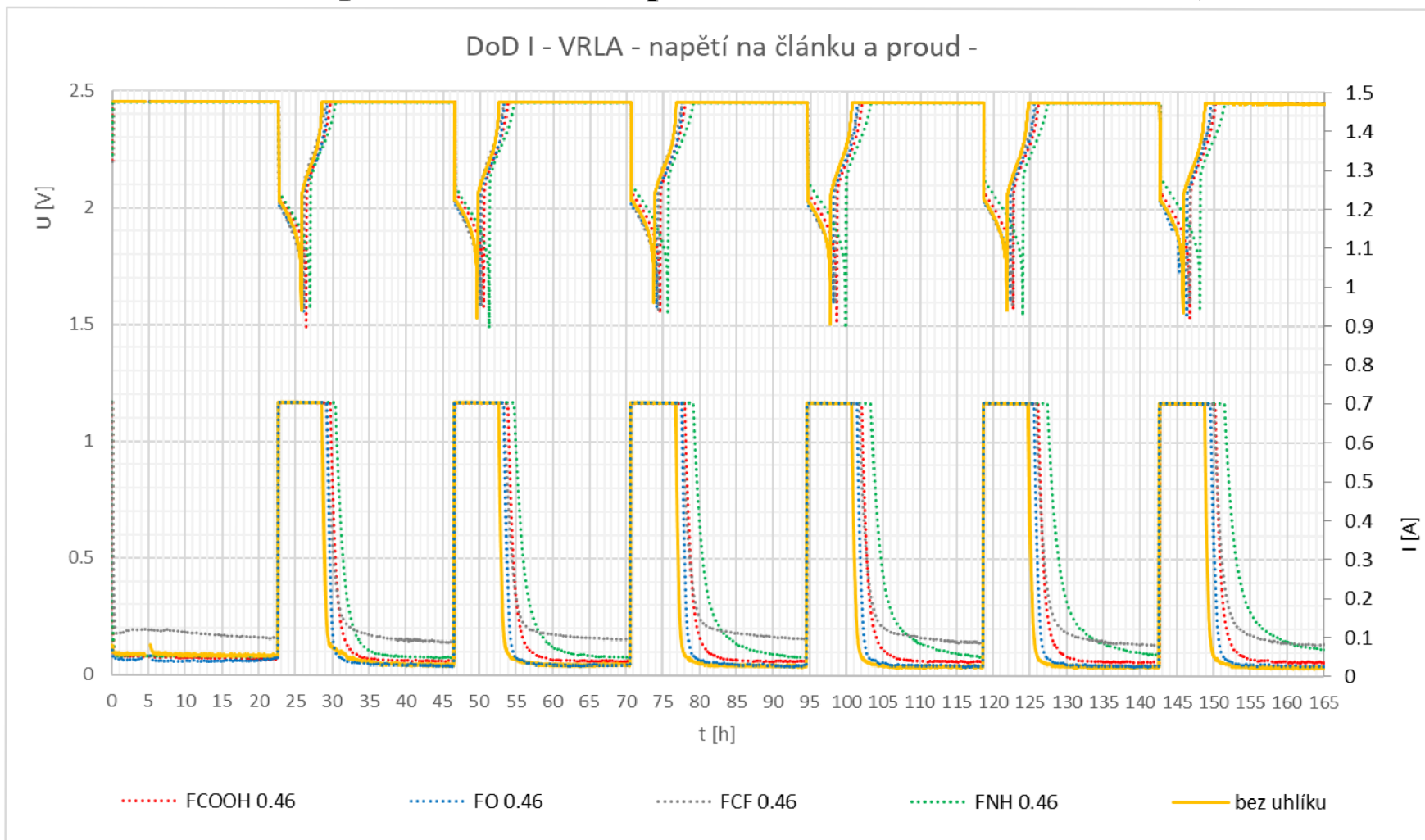
Obrázek 51 - DoD I - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 1,4 hm. %

## Příloha 9 - Napětí na článku a proud – všechny elektrody



Obrázek 52 - DoD I - Napětí na článku a proud - všechny elektrody

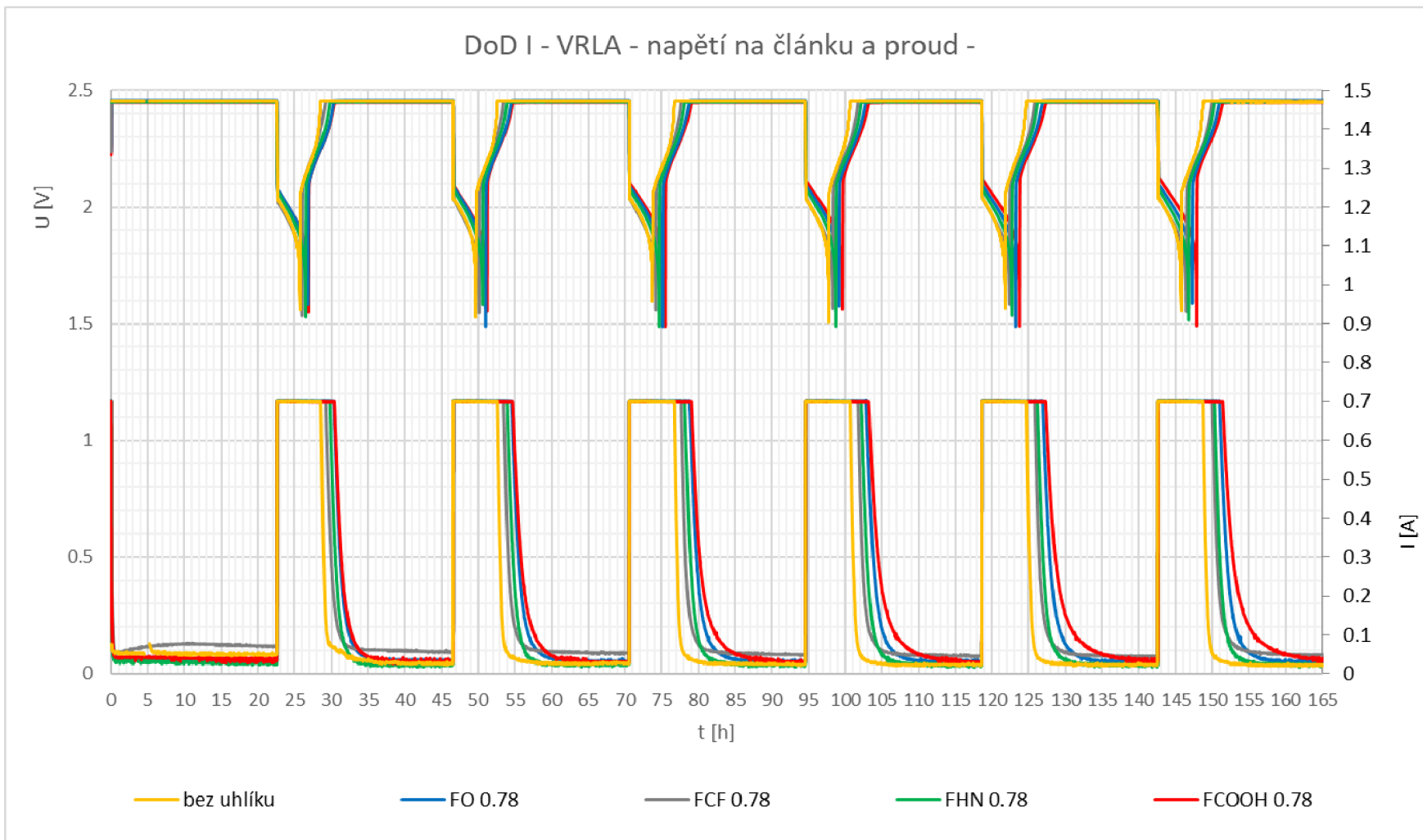
## Příloha 10 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 0,46 hm. %



Obrázek 53 - DoD I - Napětí na článku a proud - koncentrace 0,46 hm. %

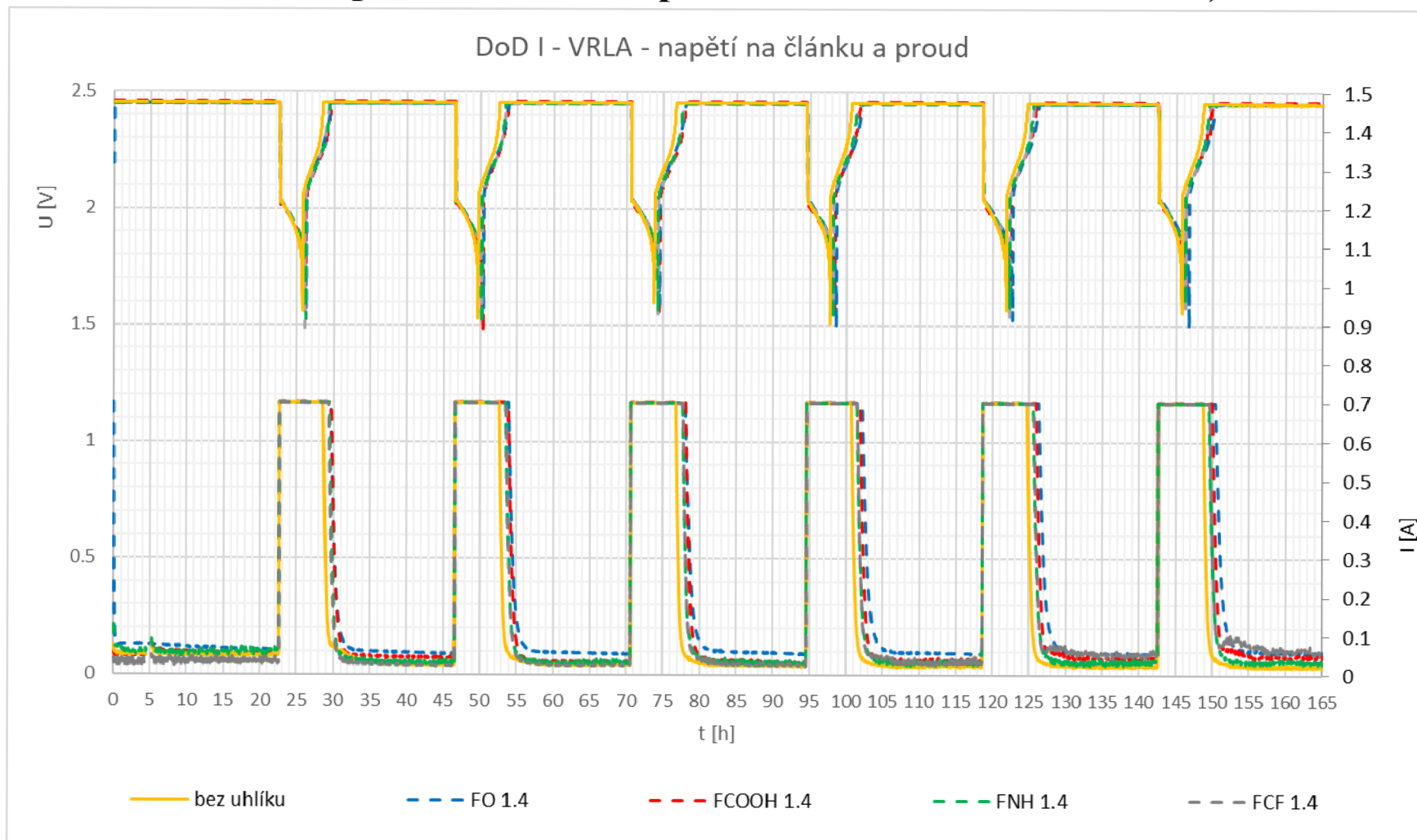


## Příloha 11 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 0,78 hm. %



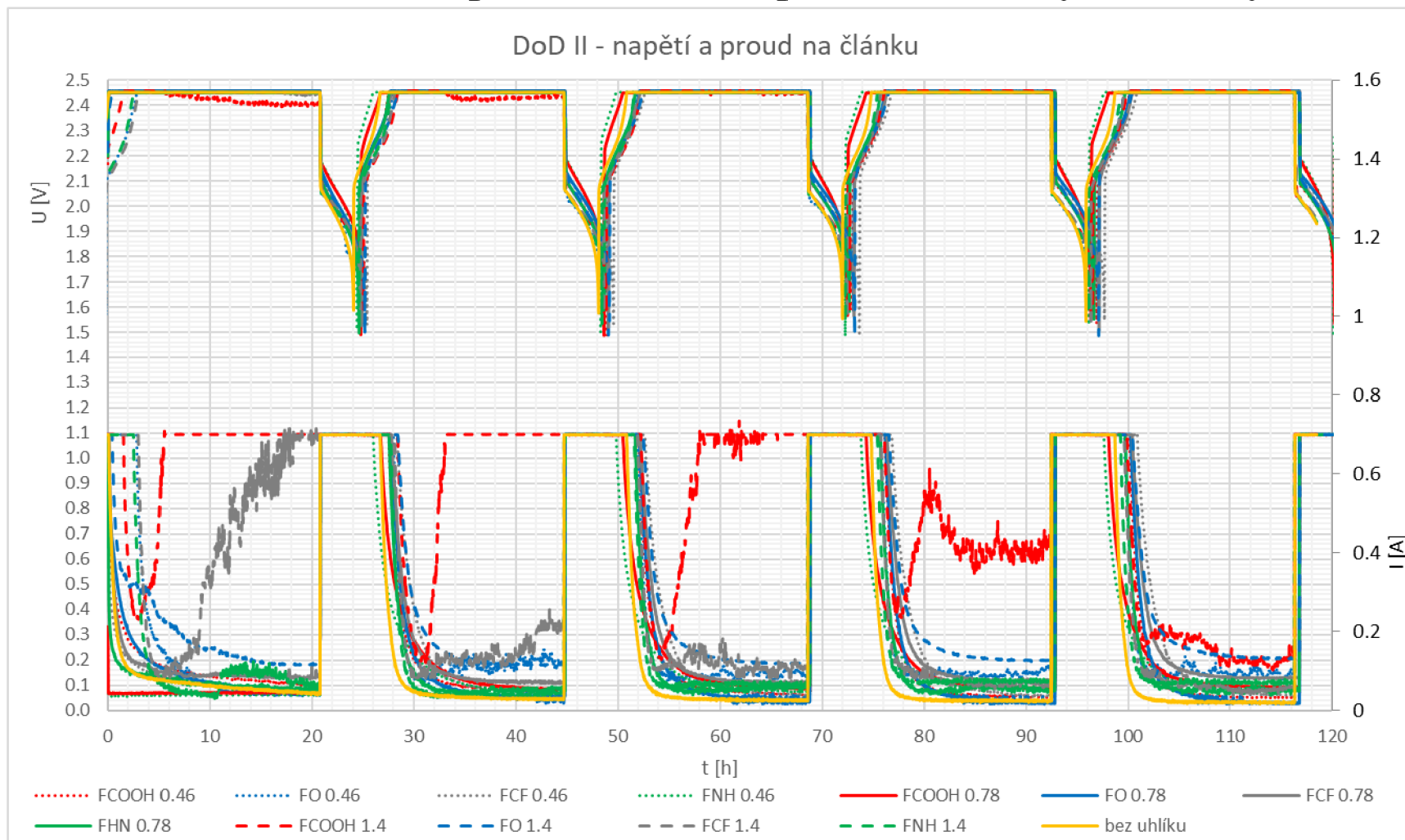
Obrázek 54 - DoD I - Napětí na článku a proud - koncentrace 0,78 hm. %

## Příloha 12 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 1,4 hm. %



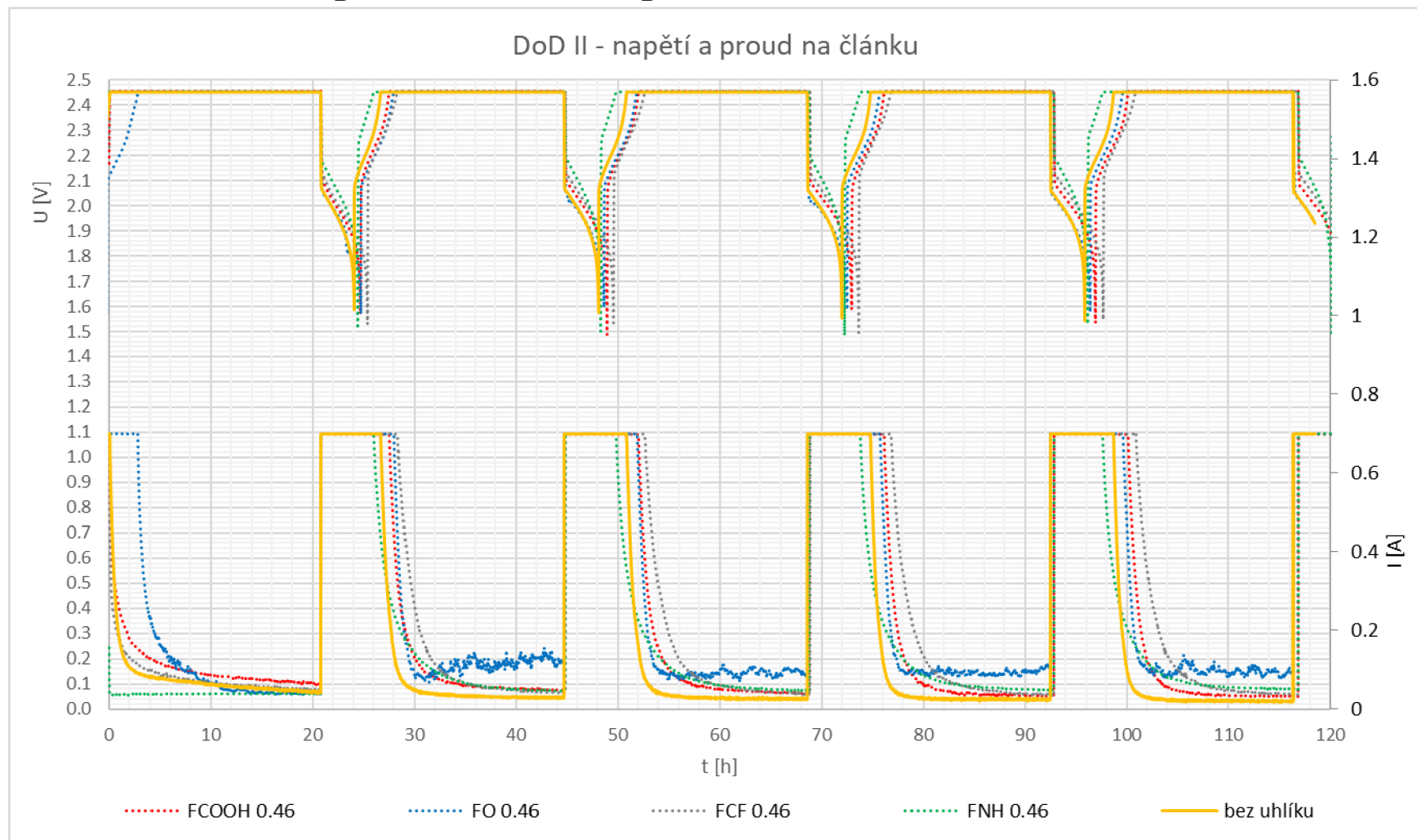
Obrázek 55 - DoD I - Napětí na článku a proud - koncentrace 1,4 hm. %

## Příloha 13 - Napětí na článku a proud – všechny elektrody



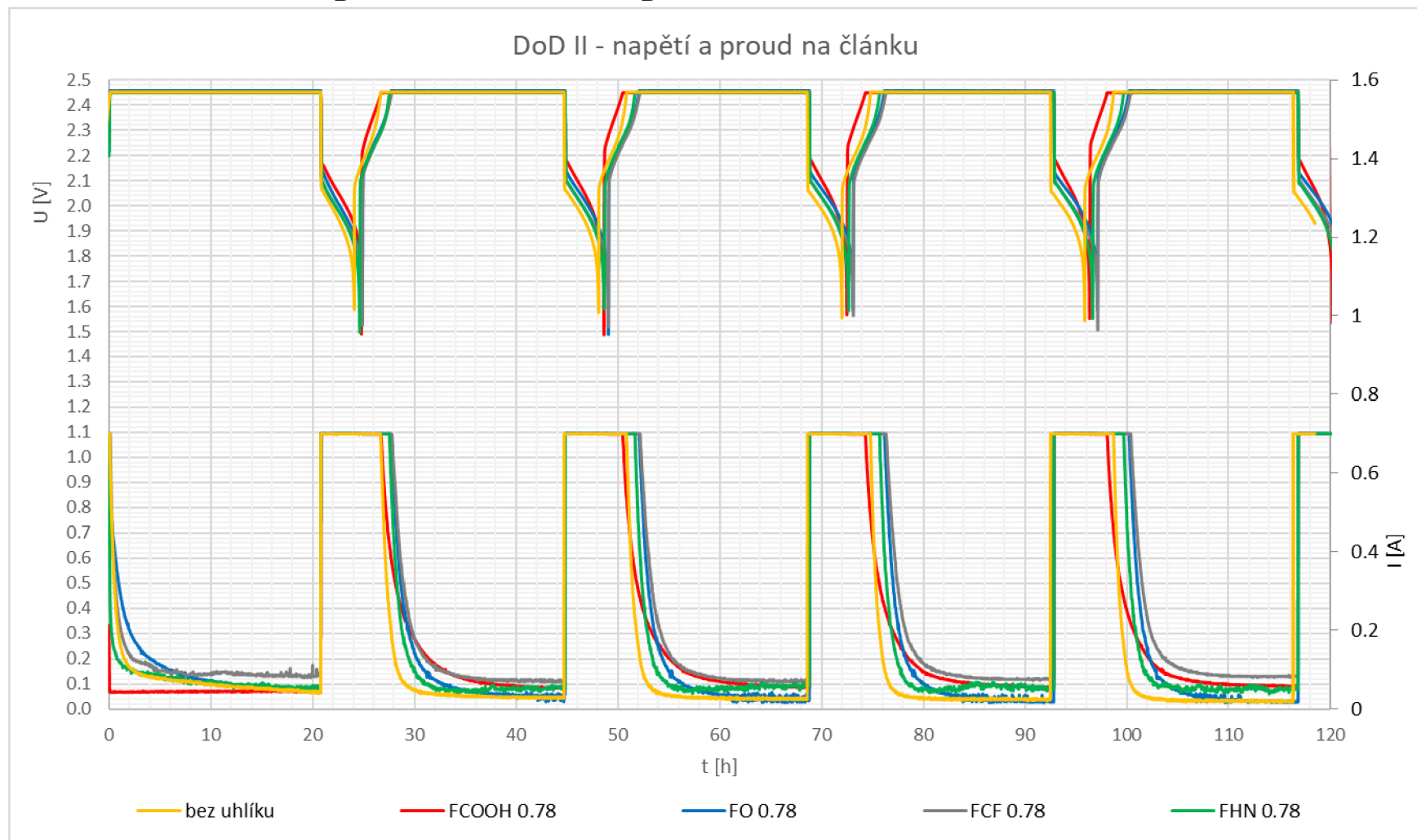
Obrázek 56 - DoD II - Napětí na článku a proud - všechny elektrody

## Příloha 14 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 0,46 hm. %



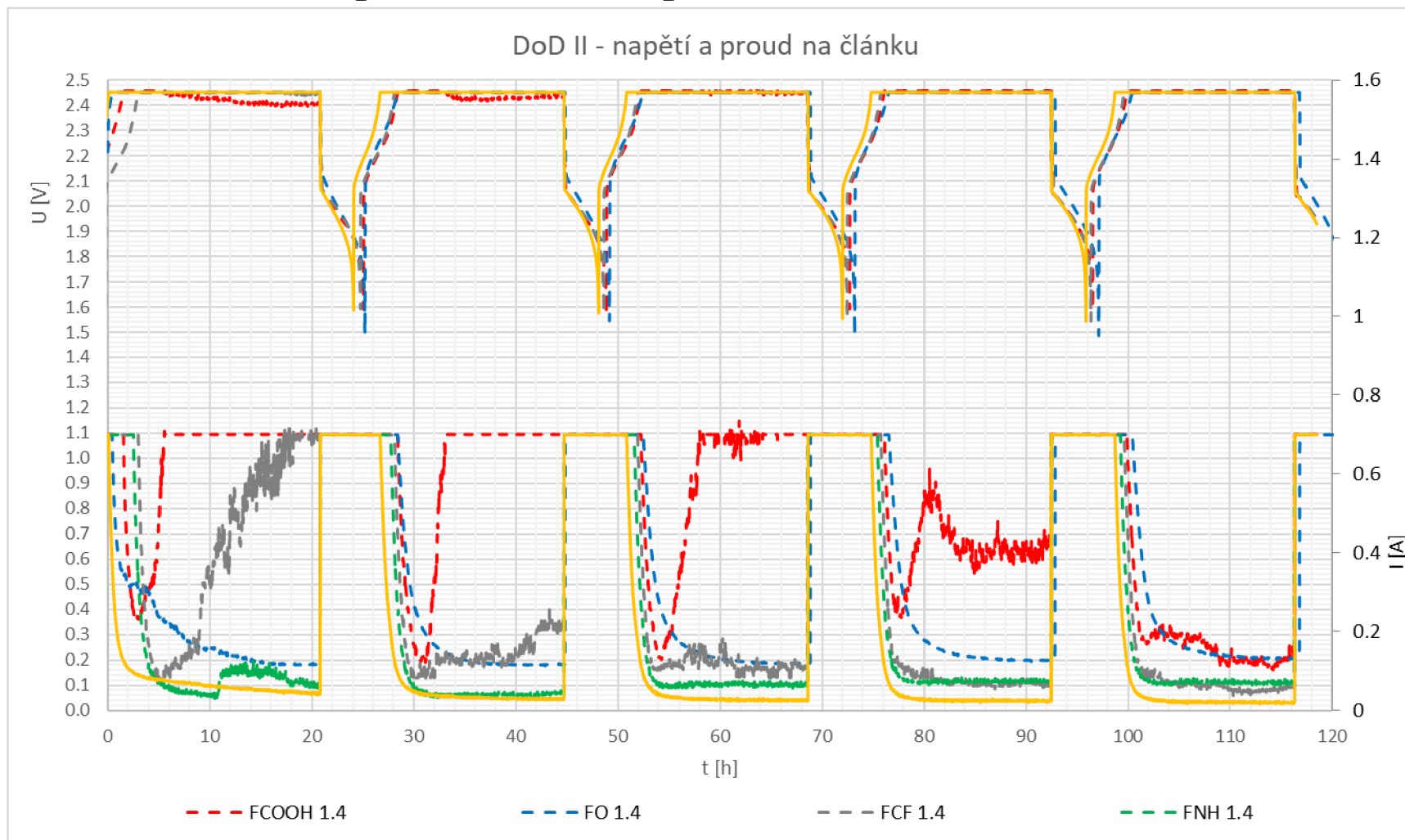
Obrázek 57 - DoD II - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,46 hm. %

## Příloha 15 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 0,78 hm. %



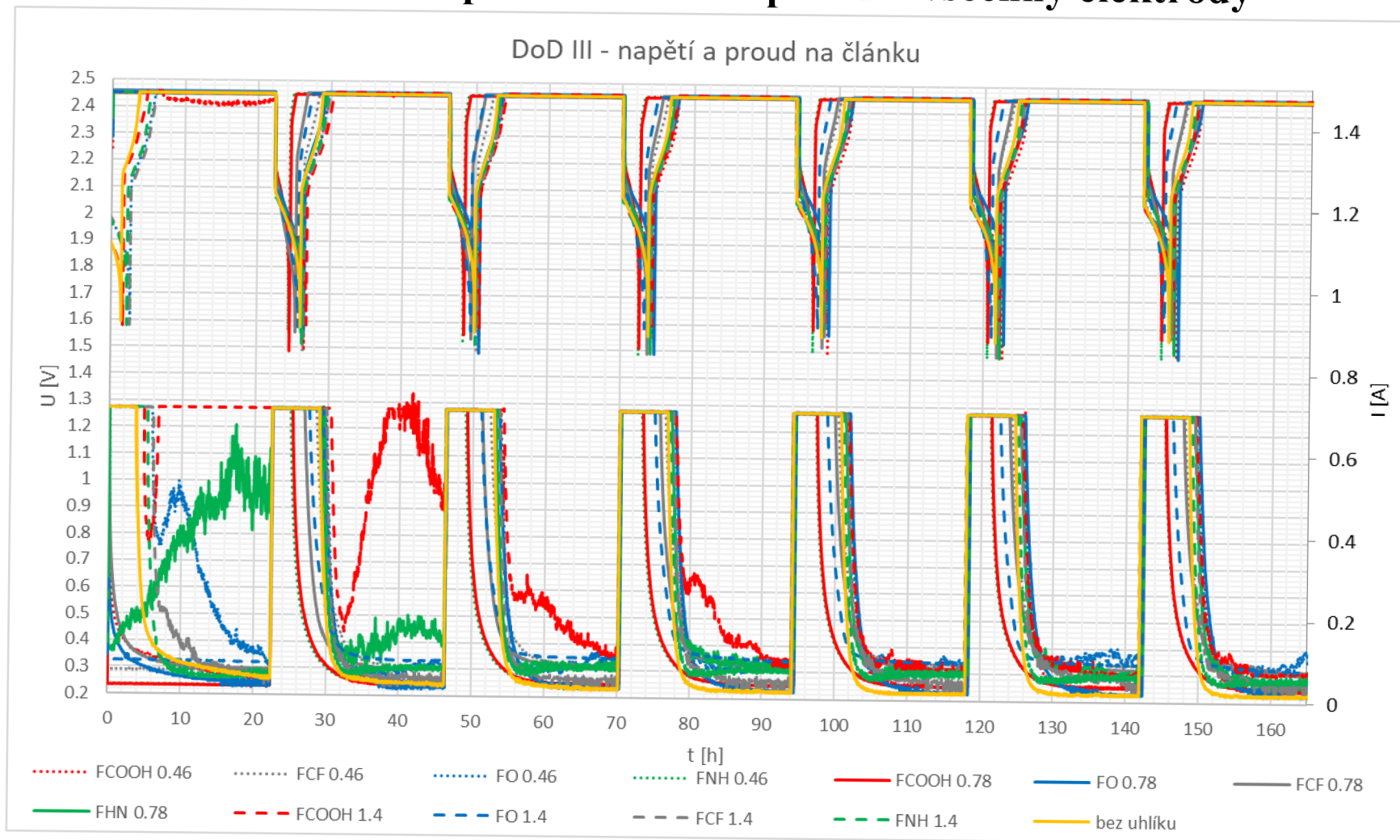
Obrázek 58 - DoD II - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,78 hm. %

## Příloha 16 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 1,4 hm. %



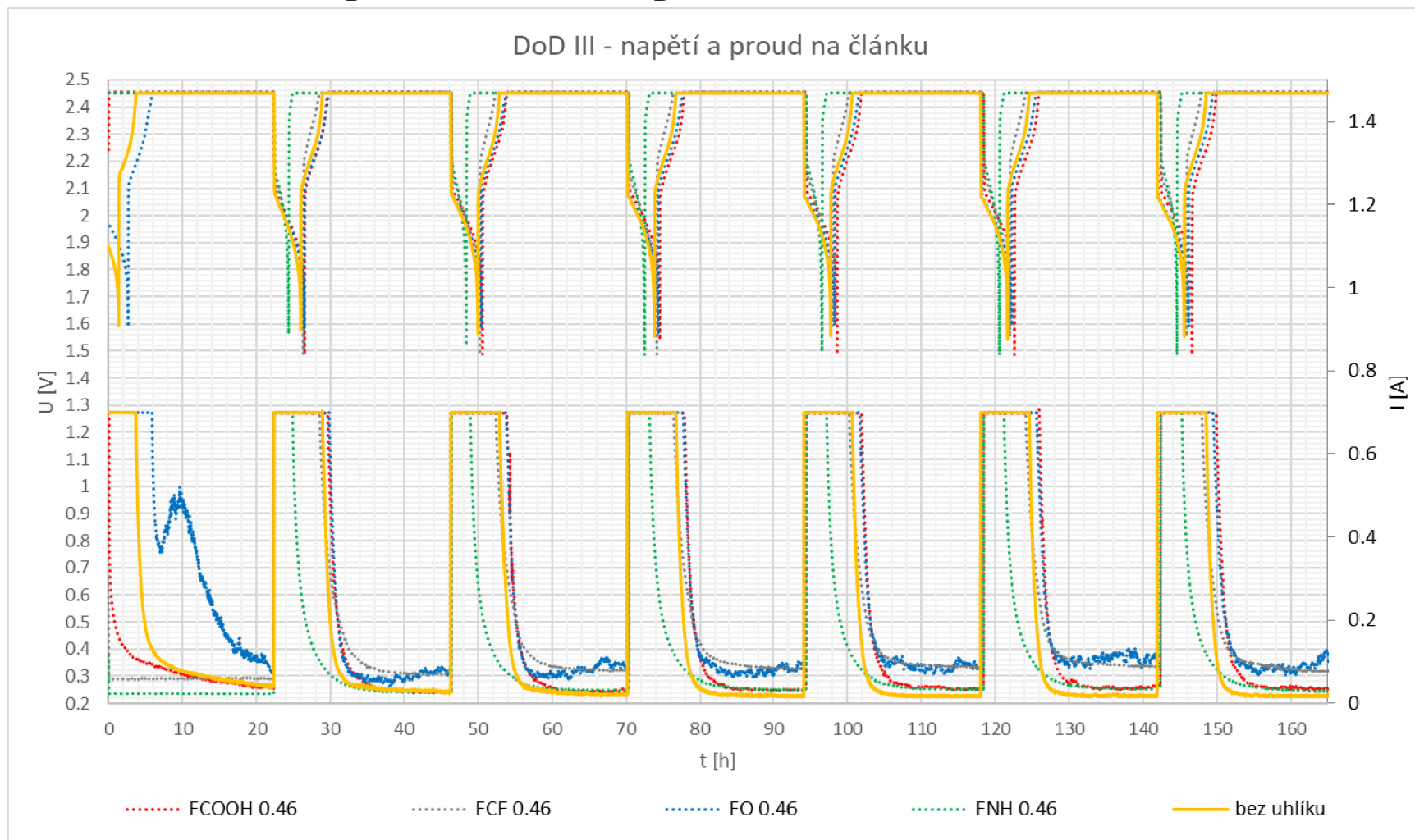
Obrázek 59 - DoD II - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 1,4 hm. %

## Příloha 17 - Napětí na článku a proud – všechny elektrody



Obrázek 60 - DoD III - Napětí na článku a proud - všechny elektrody

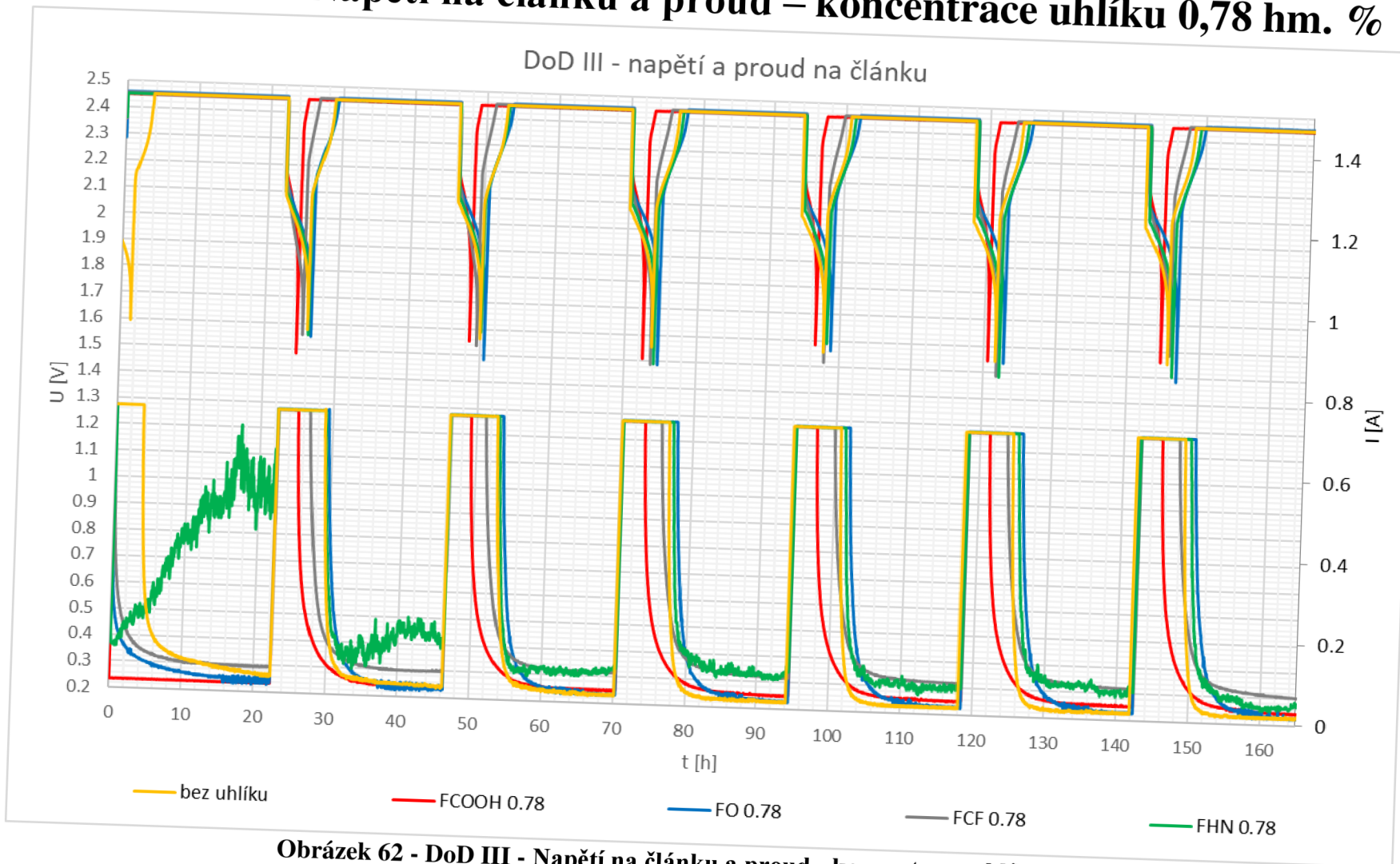
## Příloha 18 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 0,46 hm. %



Obrázek 61 - DoD III - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,46 hm. %

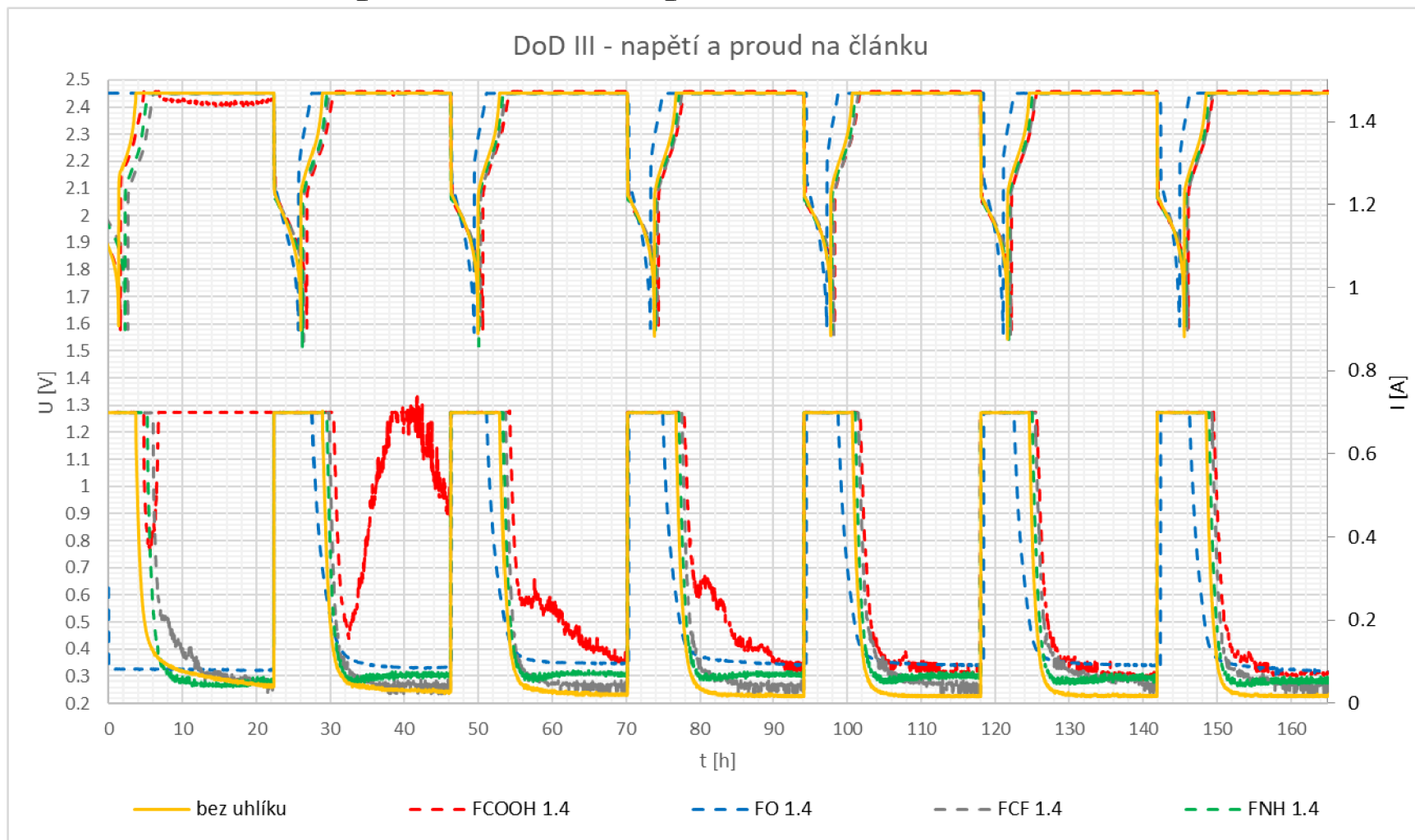


## Příloha 19 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 0,78 hm. %



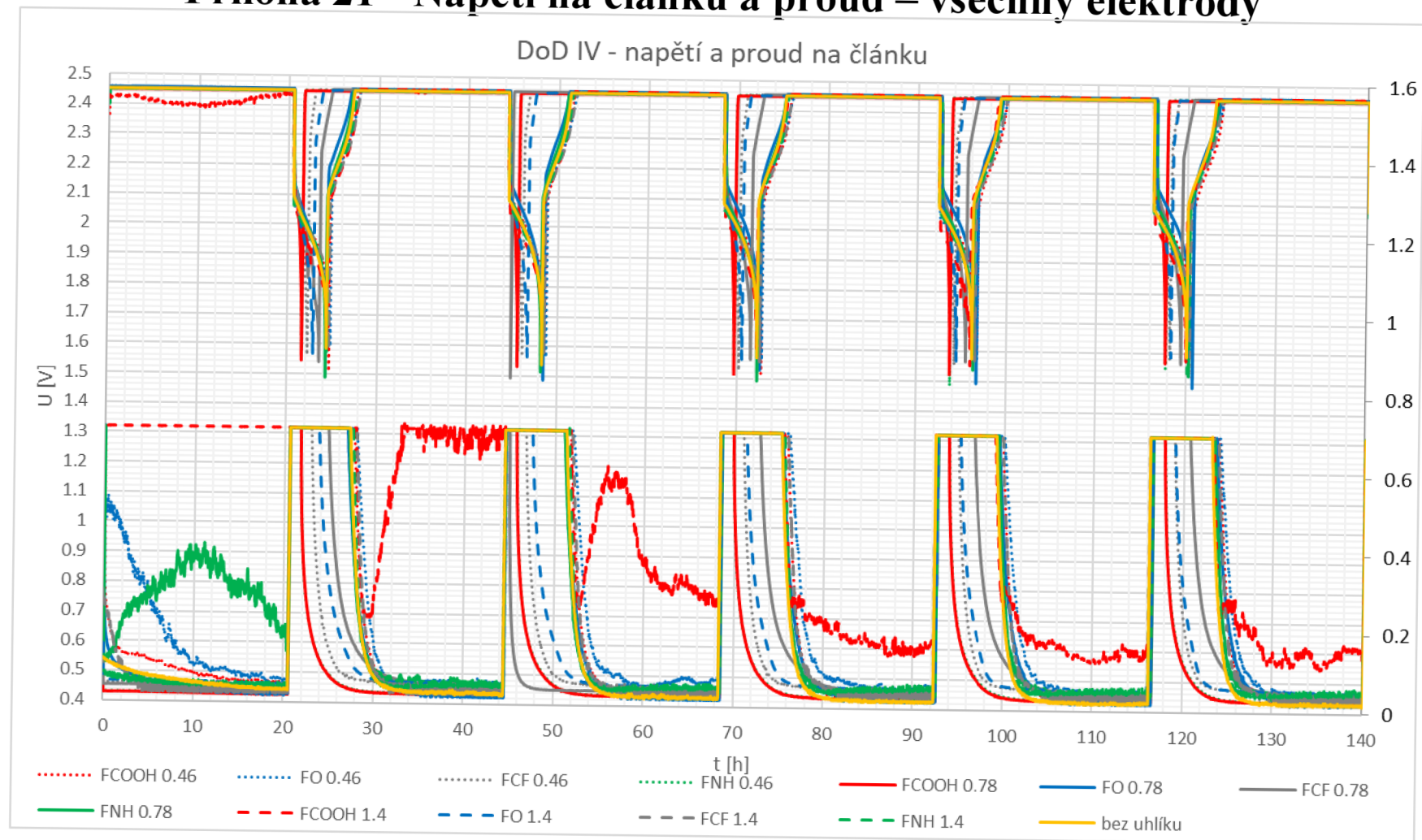
Obrázek 62 - DoD III - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,78 hm. %

## Příloha 20 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 1,4 hm. %



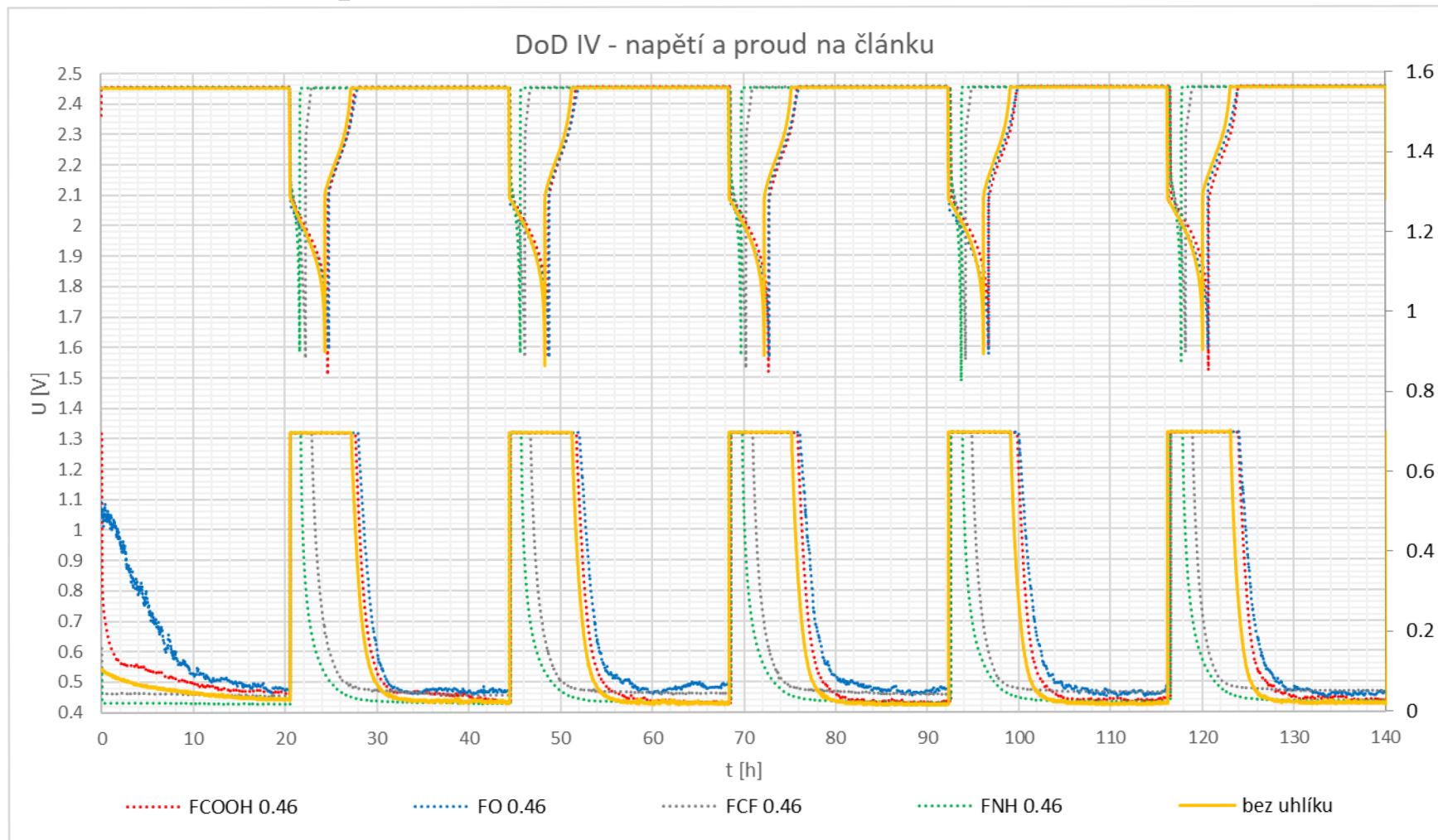
Obrázek 63 - DoD III - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 1,4 hm. %

## Příloha 21 - Napětí na článku a proud – všechny elektrody



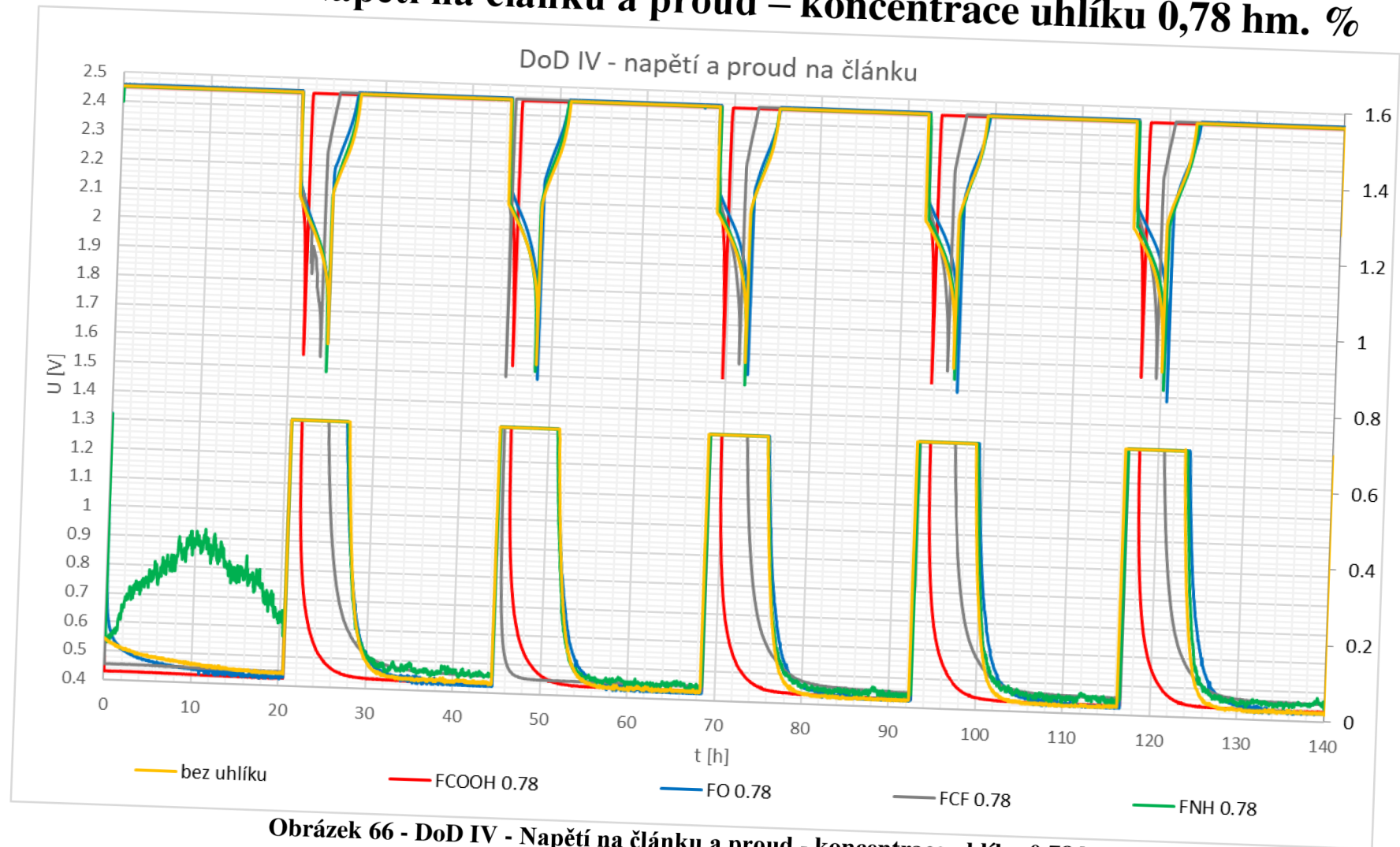
Obrázek 64 - DoD IV - Napětí na článku a proud - všechny elektrody

## Příloha 22 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 0,46 hm. %



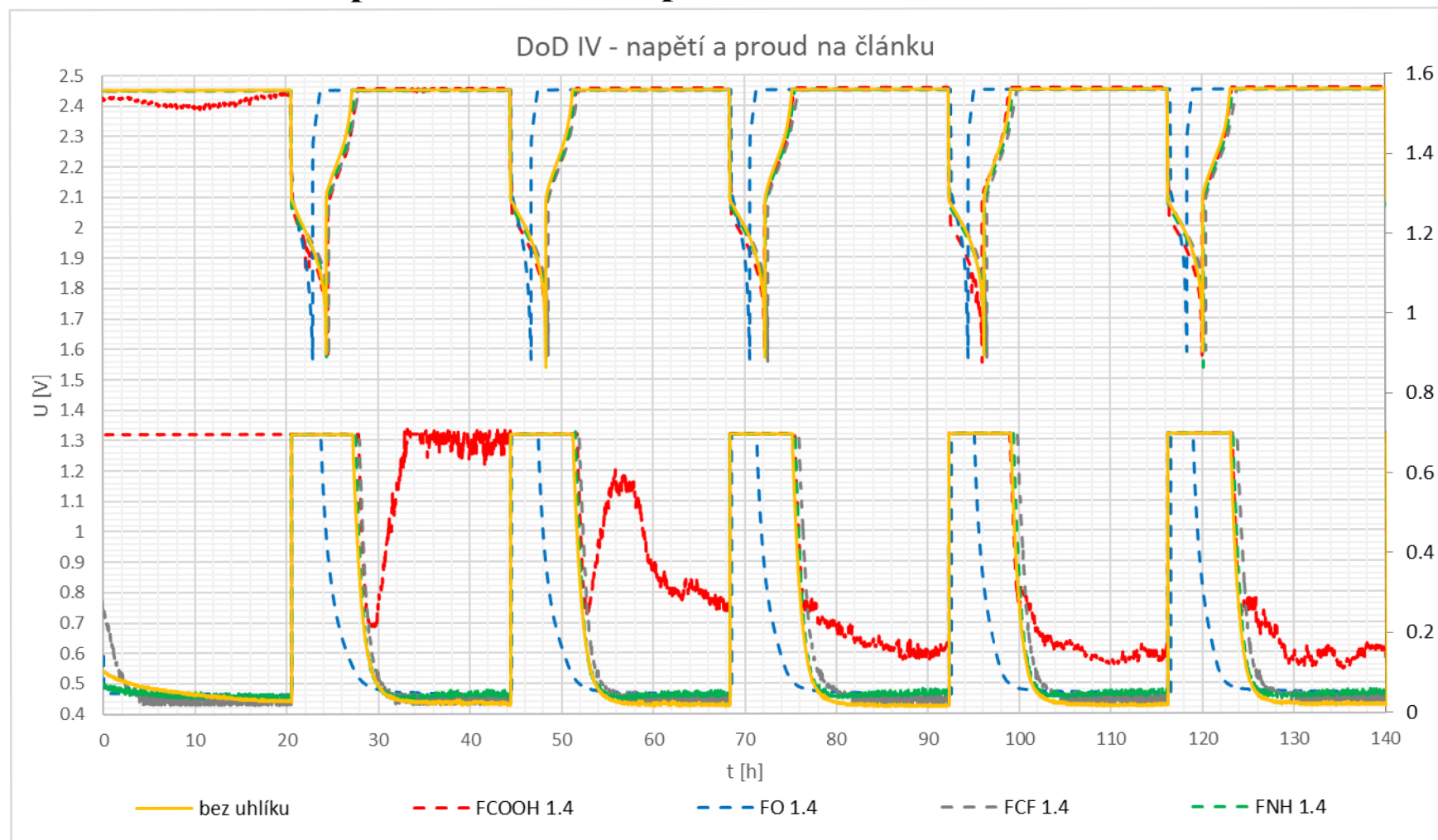
Obrázek 65 - DoD IV - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,46 hm. %

## Příloha 23 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 0,78 hm. %



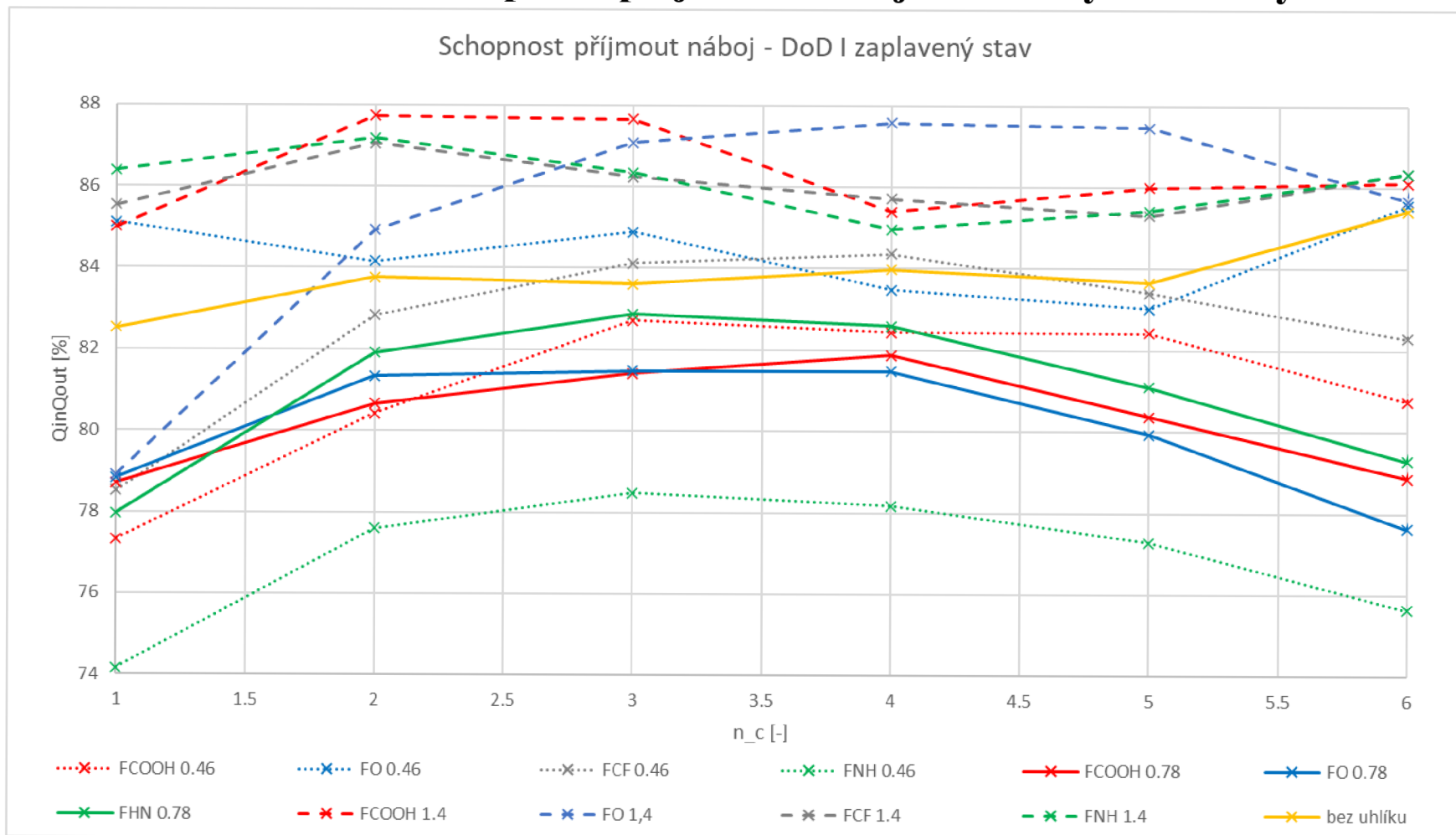
Obrázek 66 - DoD IV - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 0,78 hm. %

## Příloha 24 - Napětí na článku a proud – koncentrace uhlíku 1,4 hm. %



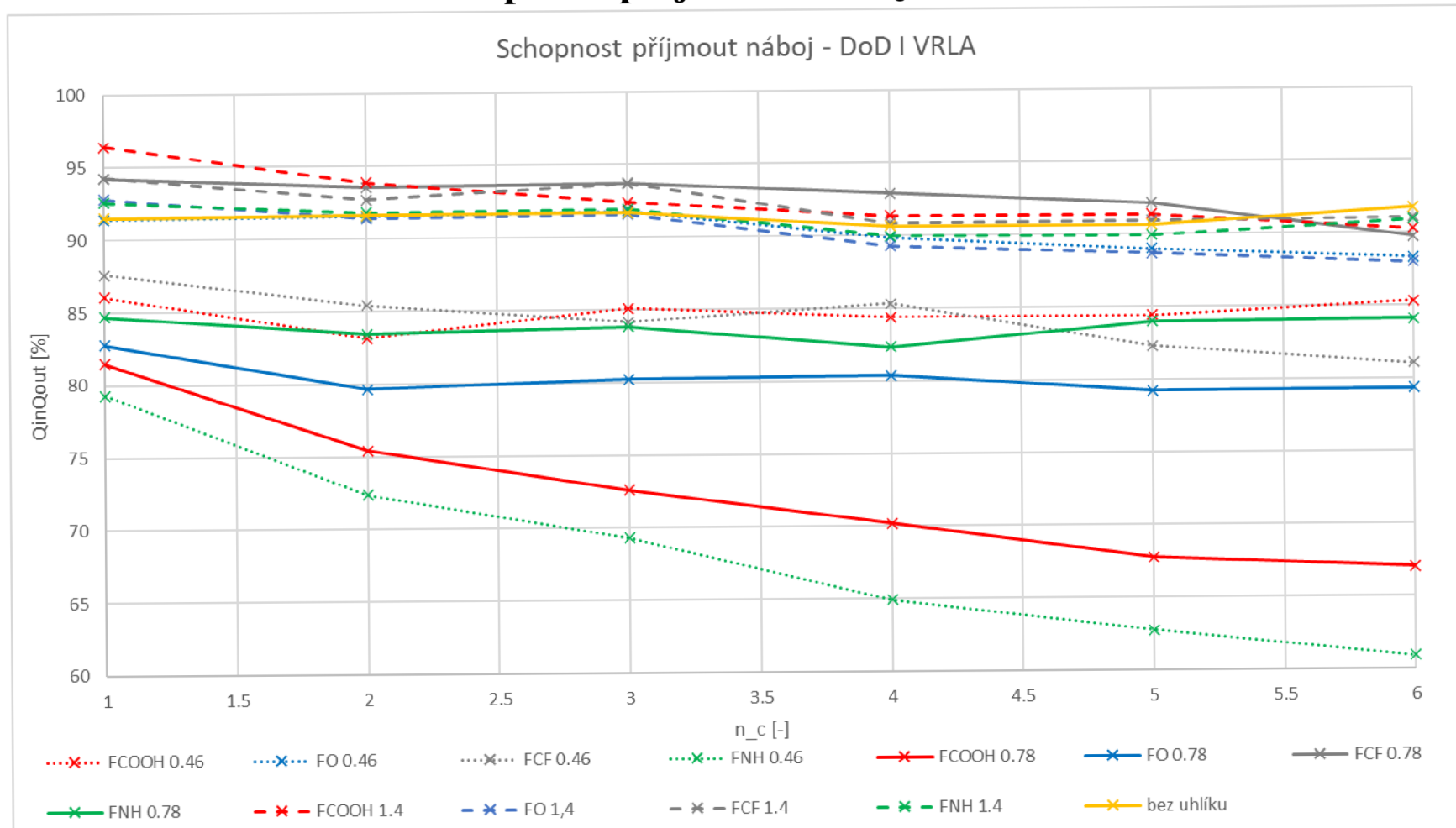
Obrázek 67 - DoD IV - Napětí na článku a proud - koncentrace uhlíku 1,4 hm. %

## Příloha 25 - Schopnost přijmout náboj – všechny elektrody



Obrázek 68 – Schopnost přijmout náboj – DoD I – zaplavený stav

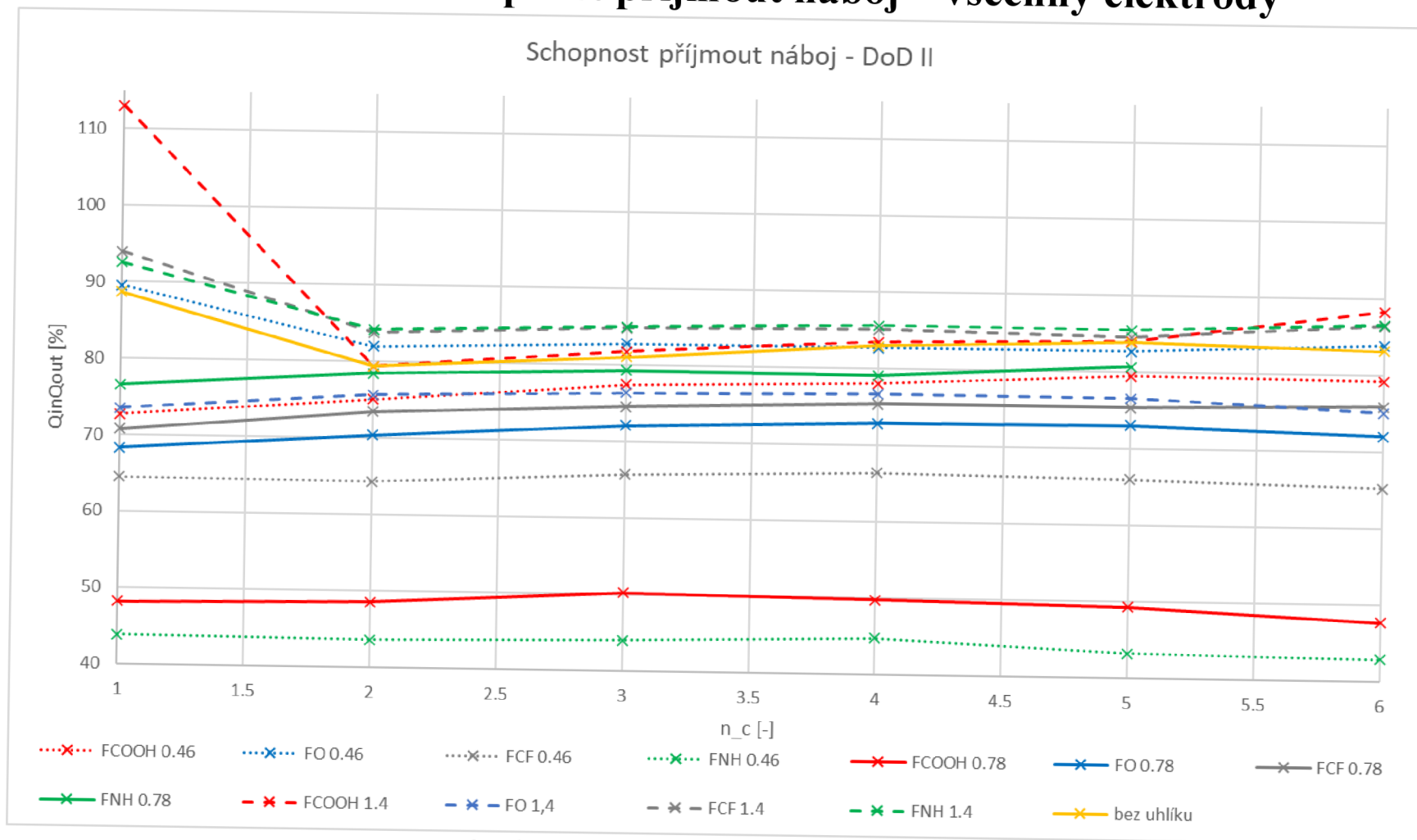
## Příloha 26 - Schopnost přijmout náboj – všechny elektrody



Obrázek 69 - Schopnost přijmout náboj – DoD I – VRLA

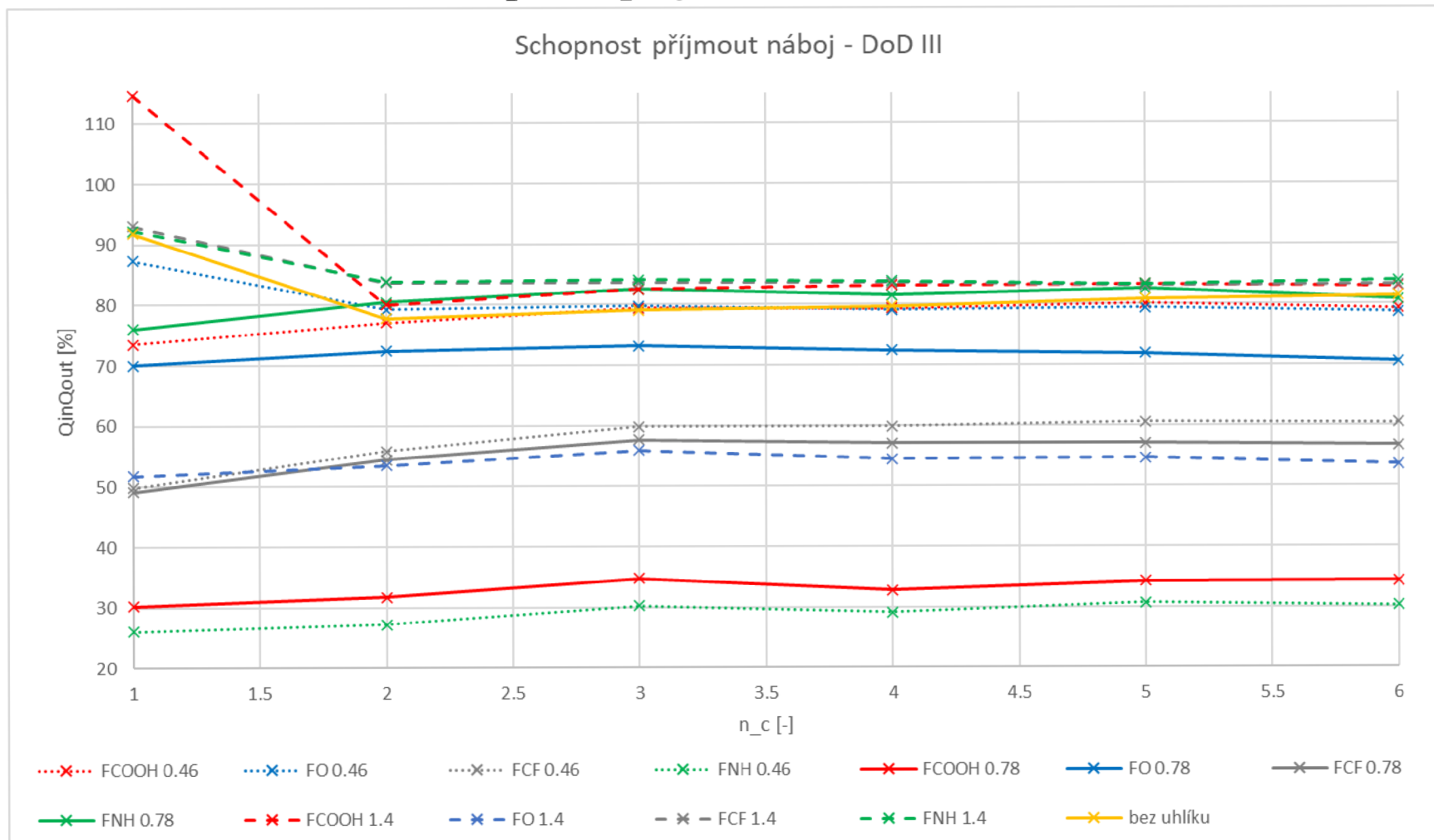


## Příloha 27 - Schopnost přijmout náboj – všechny elektrody



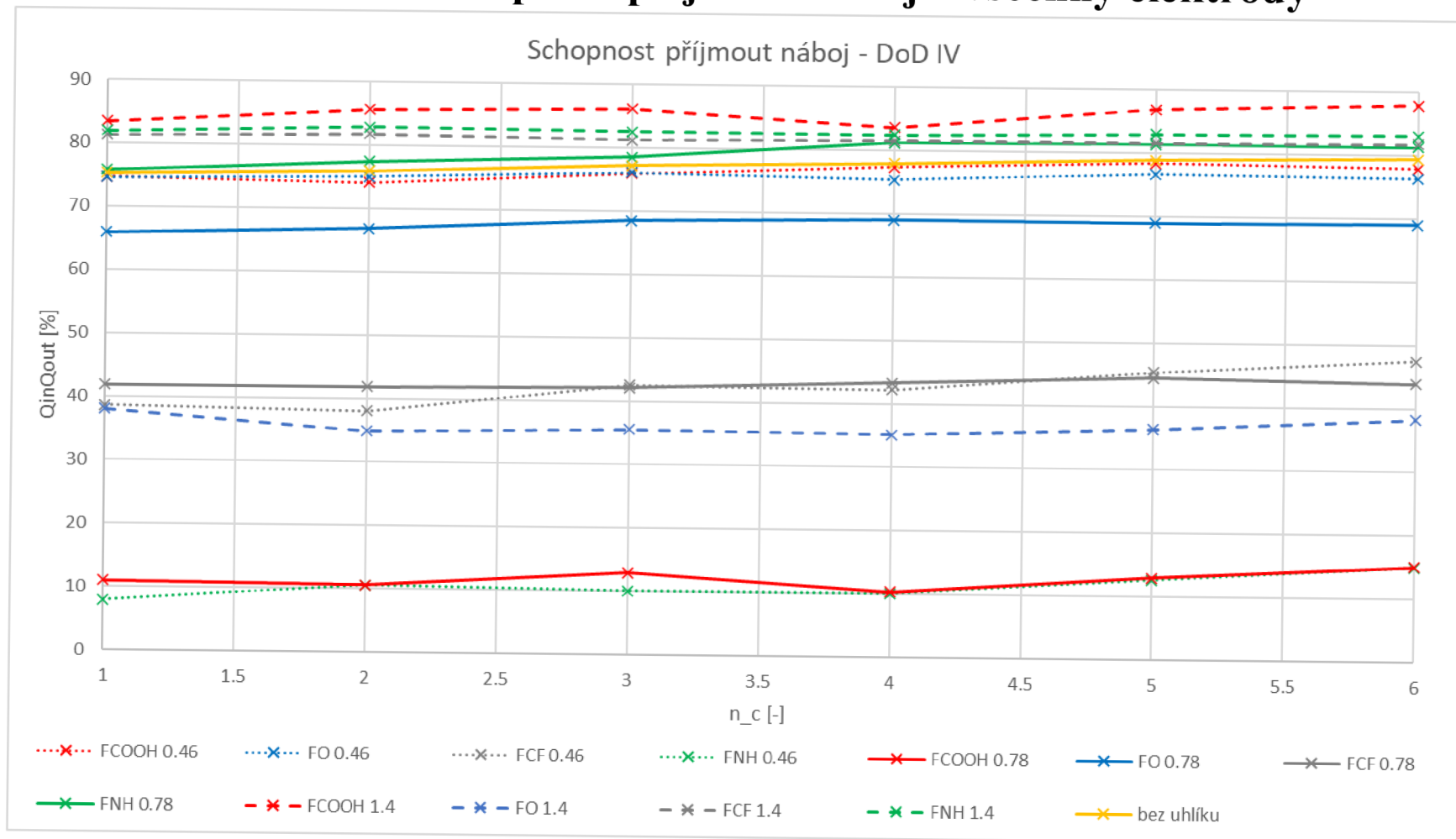
Obrázek 70 - Schopnost přijmout náboj – DoD II

## Příloha 28 - Schopnost přijmout náboj – všechny elektrody



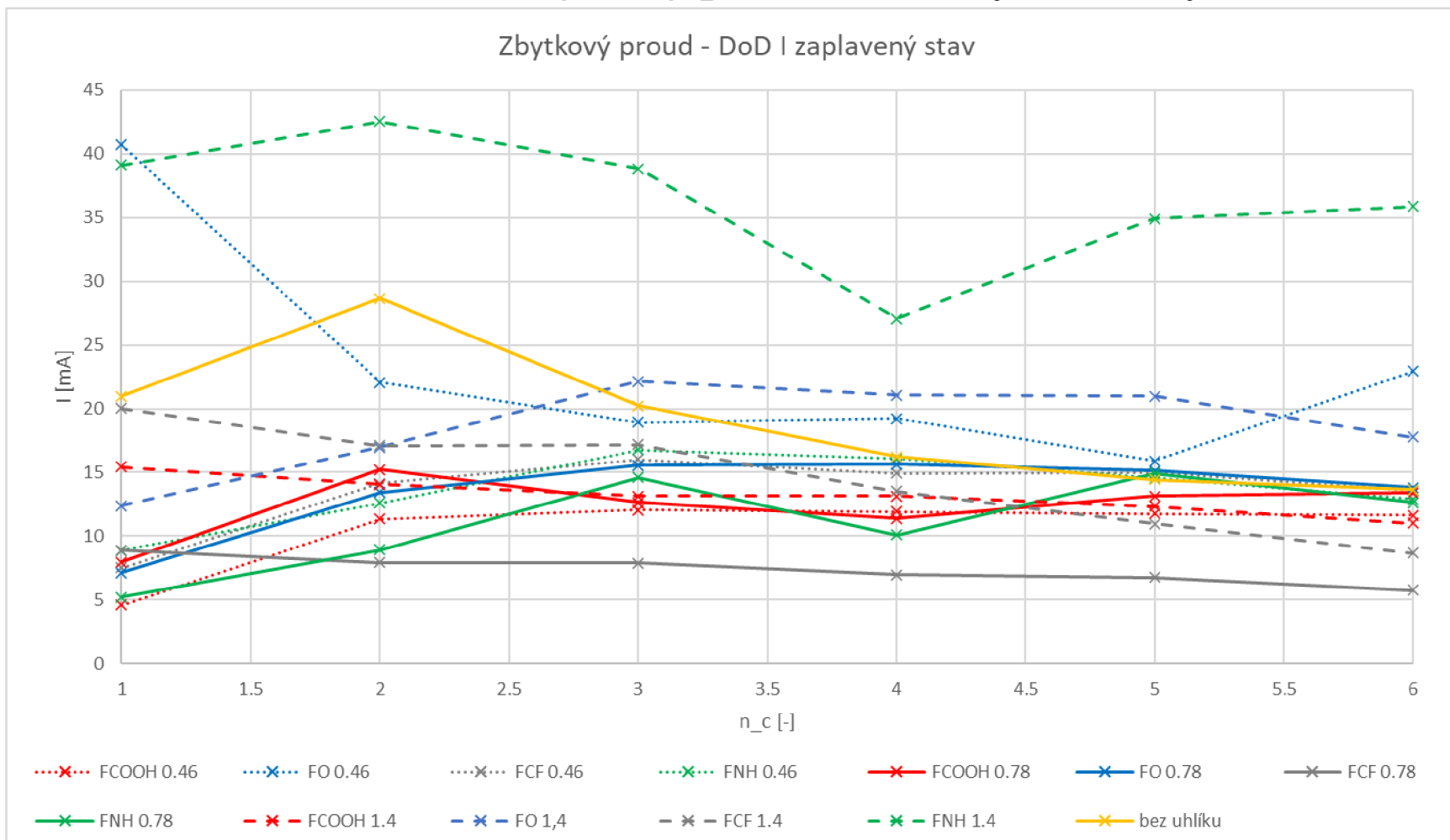
Obrázek 71 - Schopnost přijmout náboj – DoD III

## Příloha 29 - Schopnost přijmout náboj – všechny elektrody



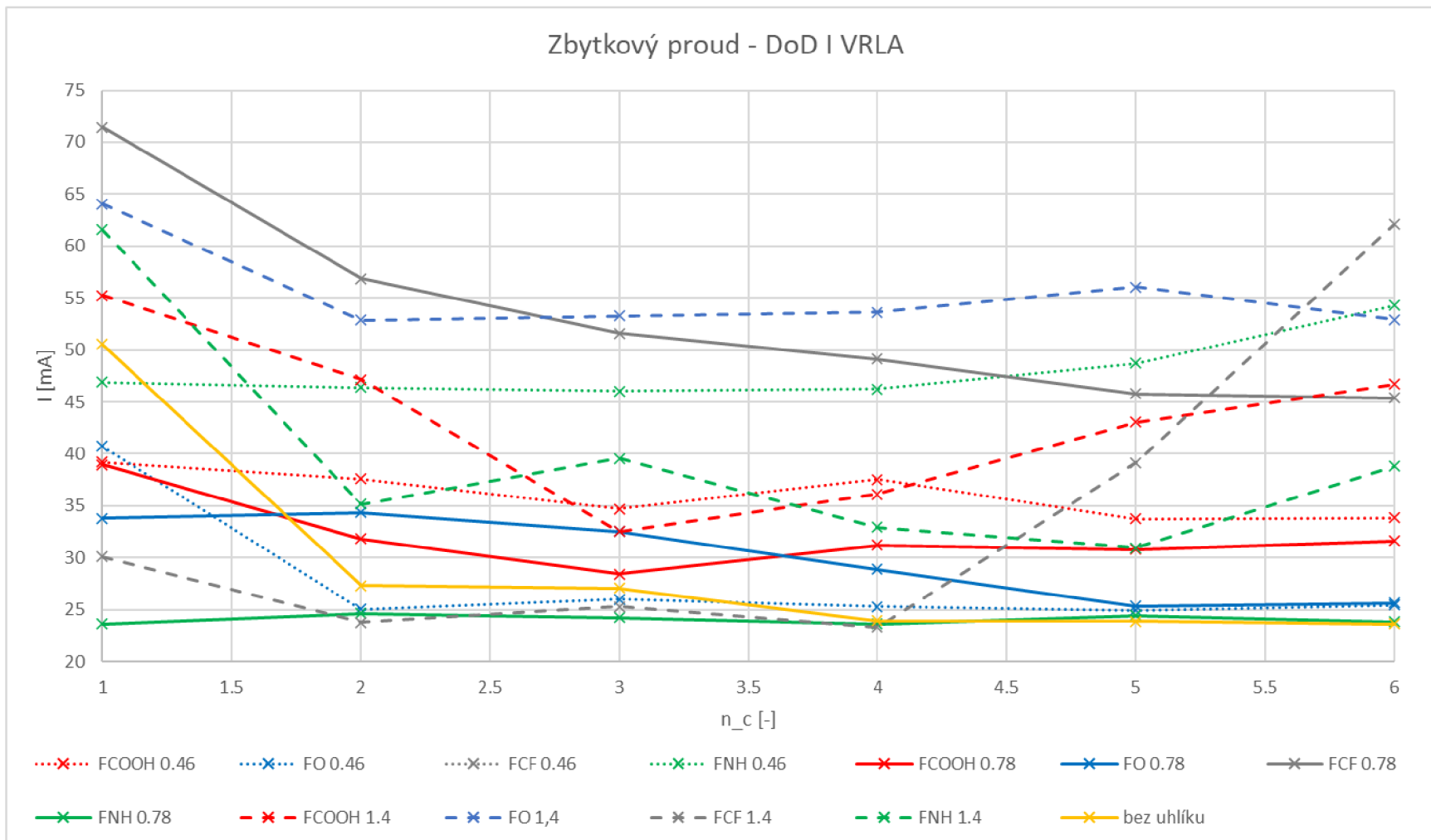
Obrázek 72 - Schopnost přijmout náboj – DoD IV

## Příloha 30 - Zbytkový proud – všechny elektrody



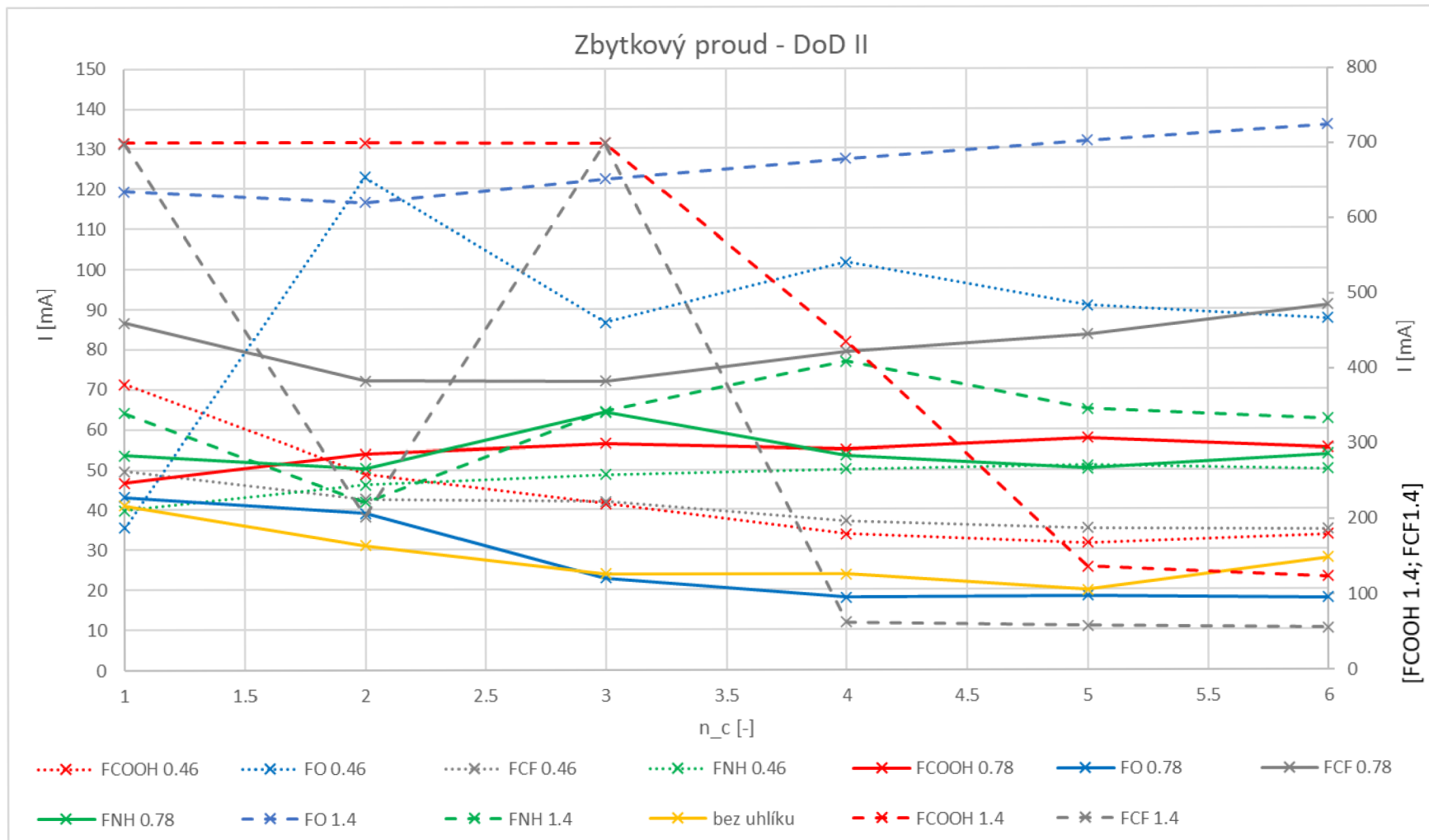
Obrázek 73 – Zbytkový proud – DoD I – zaplavený stav

## Příloha 31 - Zbytkový proud – všechny elektrody



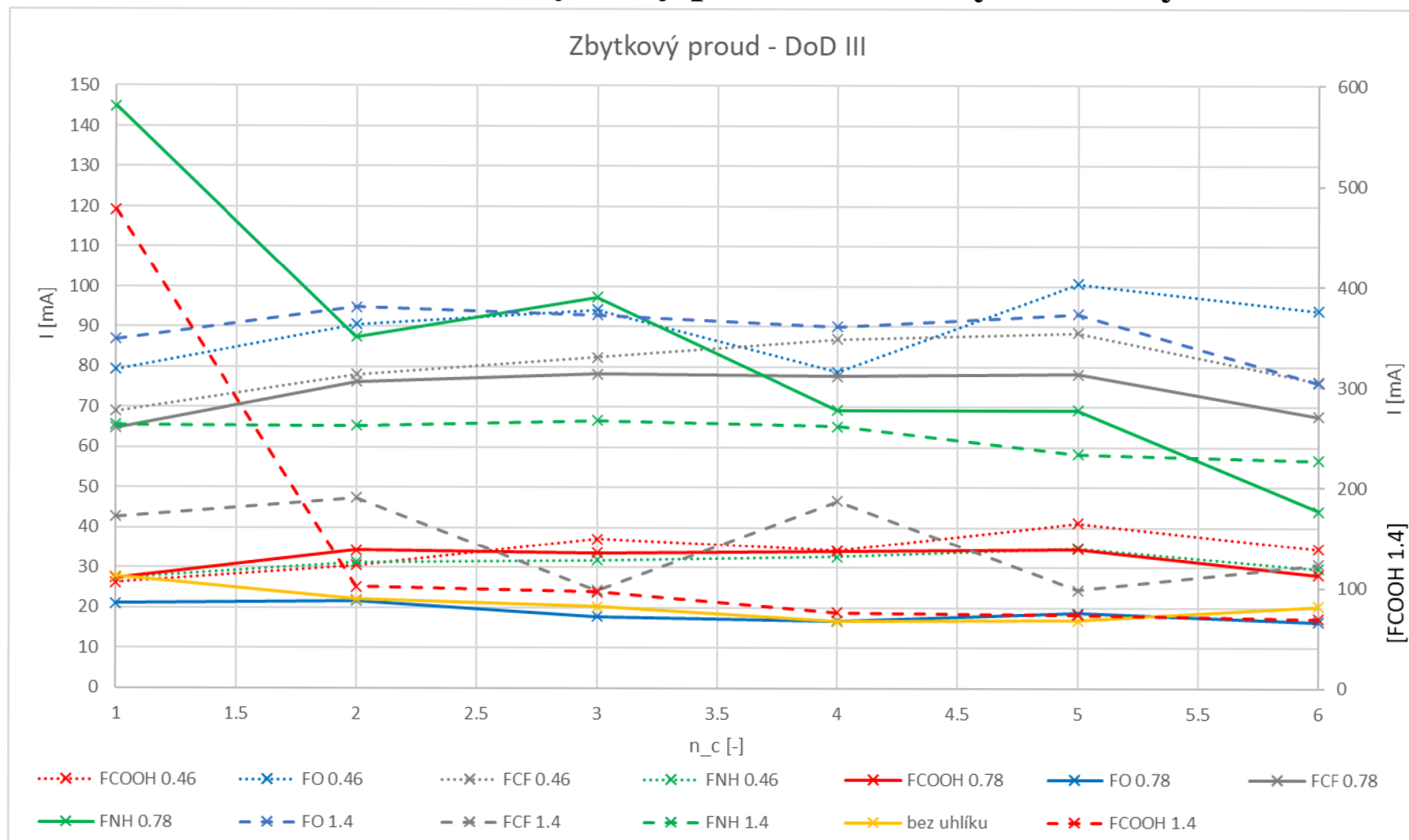
Obrázek 74 – Zbytkový proud – DoD I – VRLA

## Příloha 32 - Zbytkový proud – všechny elektrody



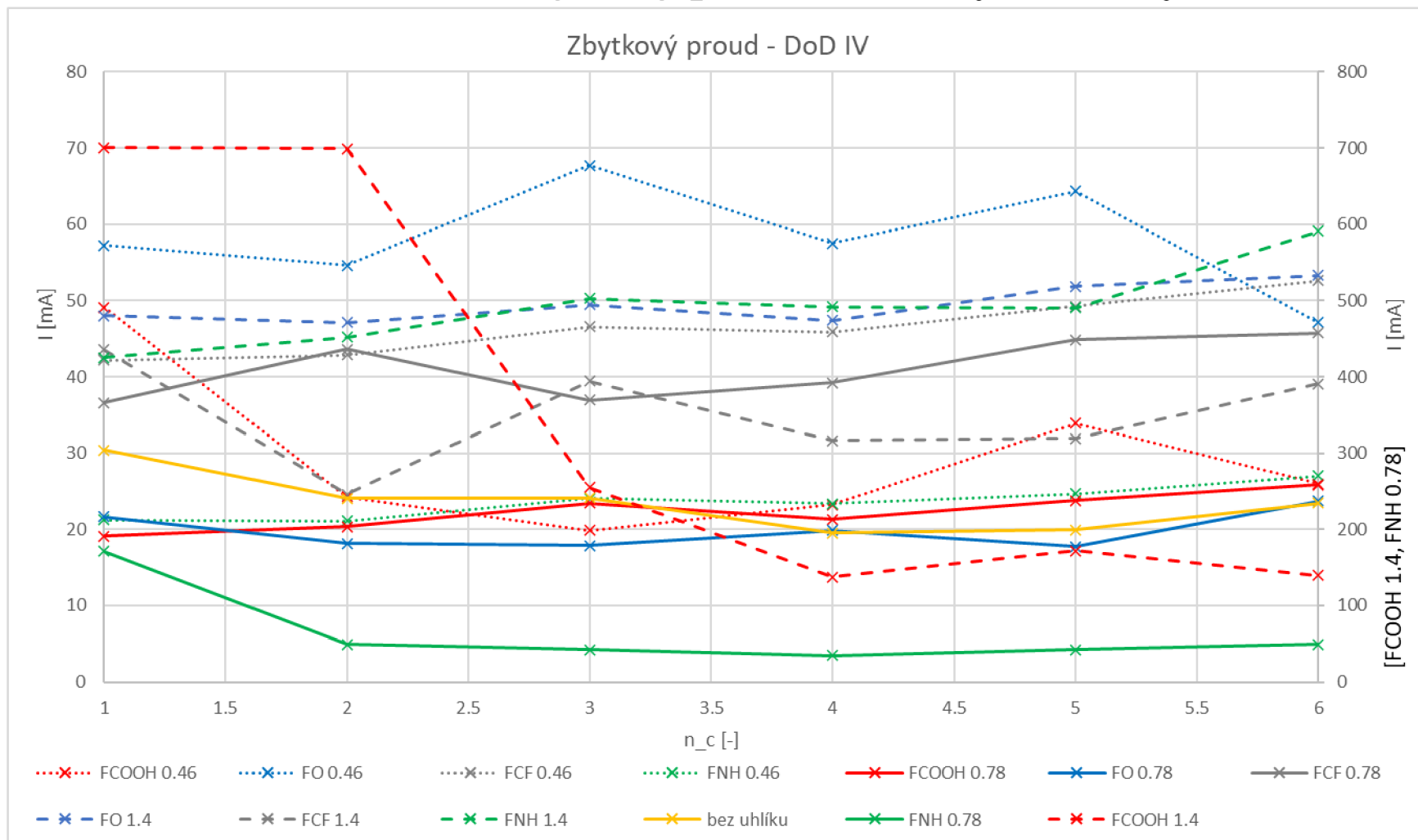
Obrázek 75 – Zbytkový proud – DoD II

## Příloha 33 - Zbytkový proud – všechny elektrody



Obrázek 76 – Zbytkový proud – DoD III

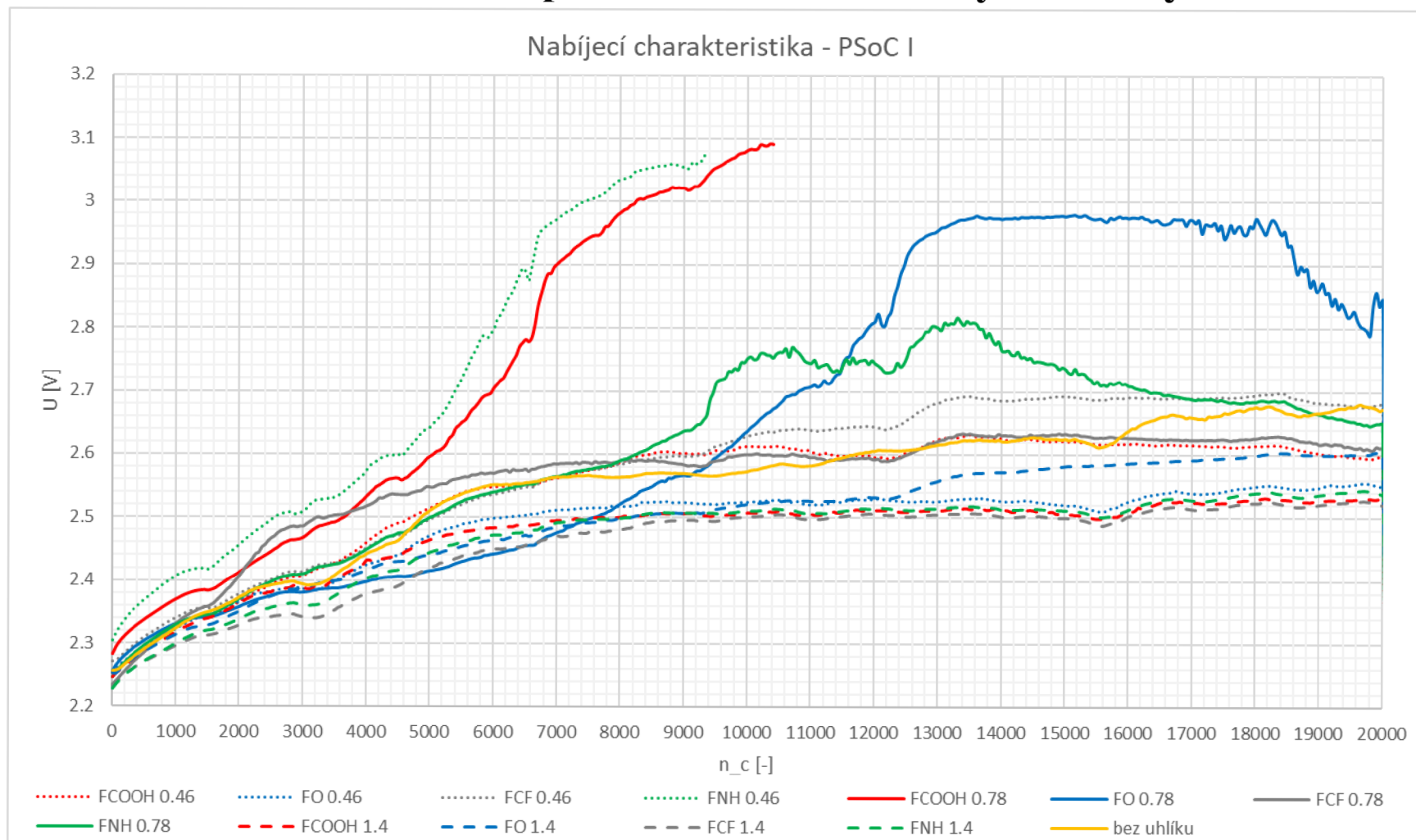
## Příloha 34 - Zbytkový proud – všechny elektrody



Obrázek 77 – Zbytkový proud – DoD IV

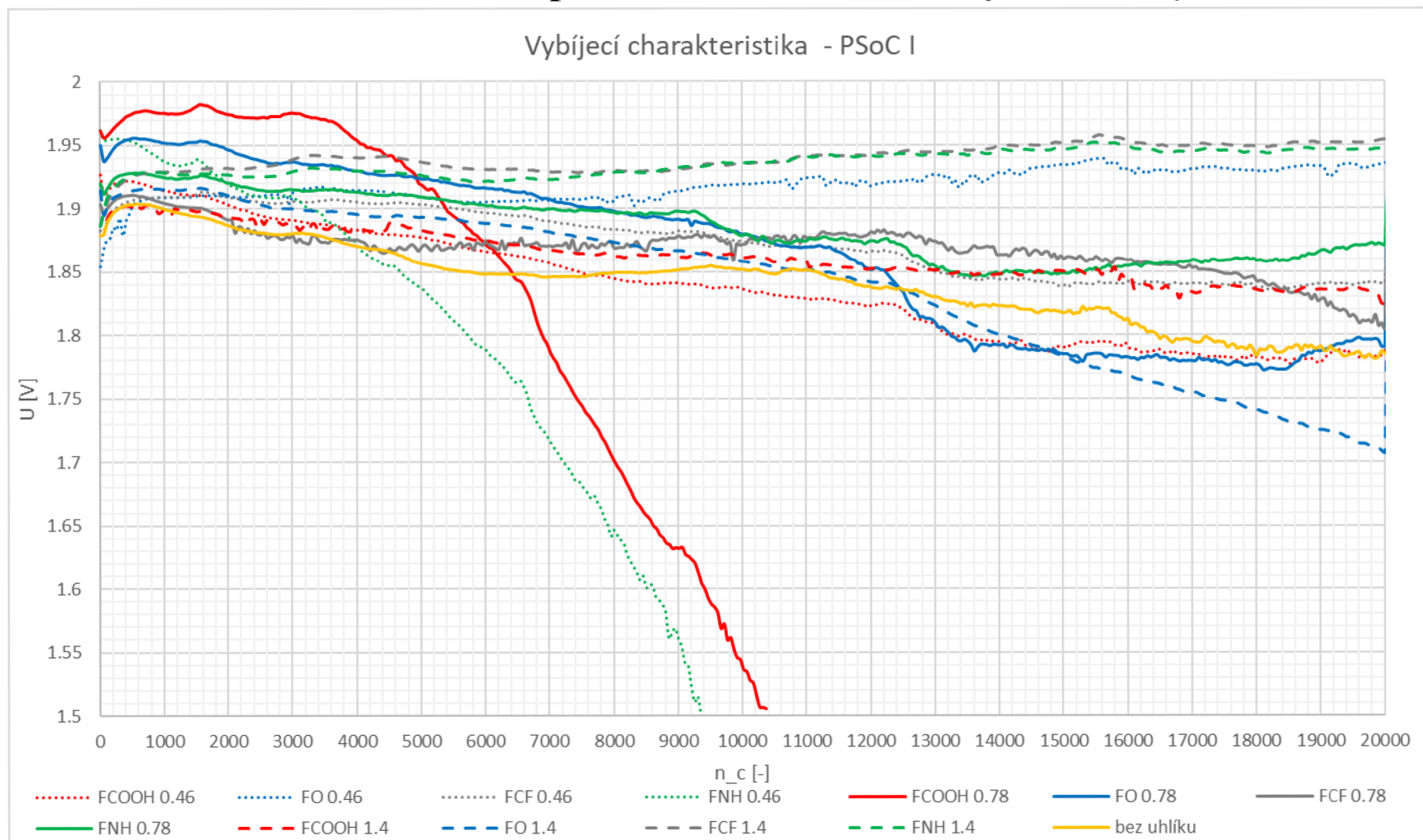


## Příloha 35 - Napětí na článku – všechny elektrody



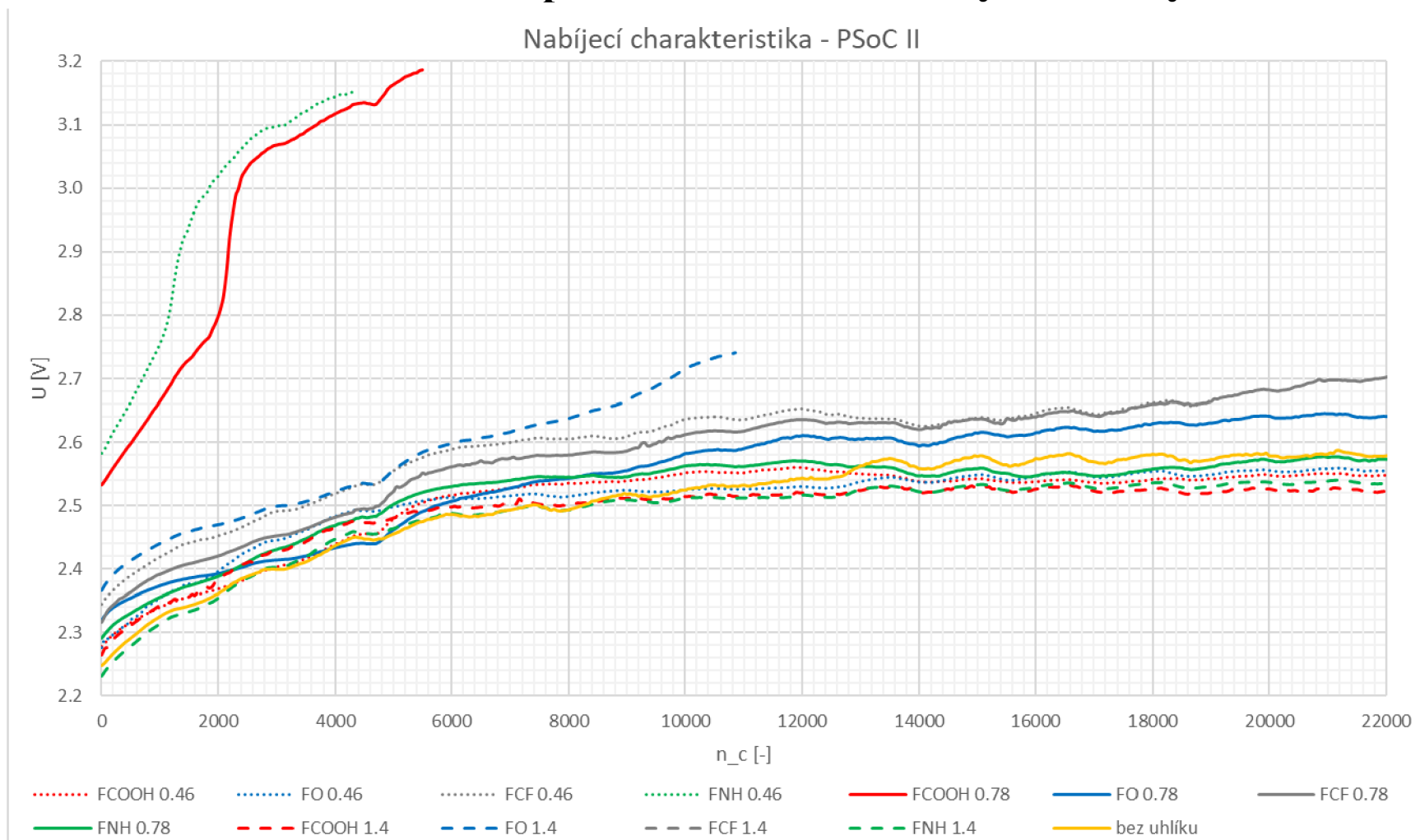
Obrázek 78 – Napětí na článku – nabíjecí charakteristika - PSoC I

## Příloha 36 - Napětí na článku – všechny elektrody



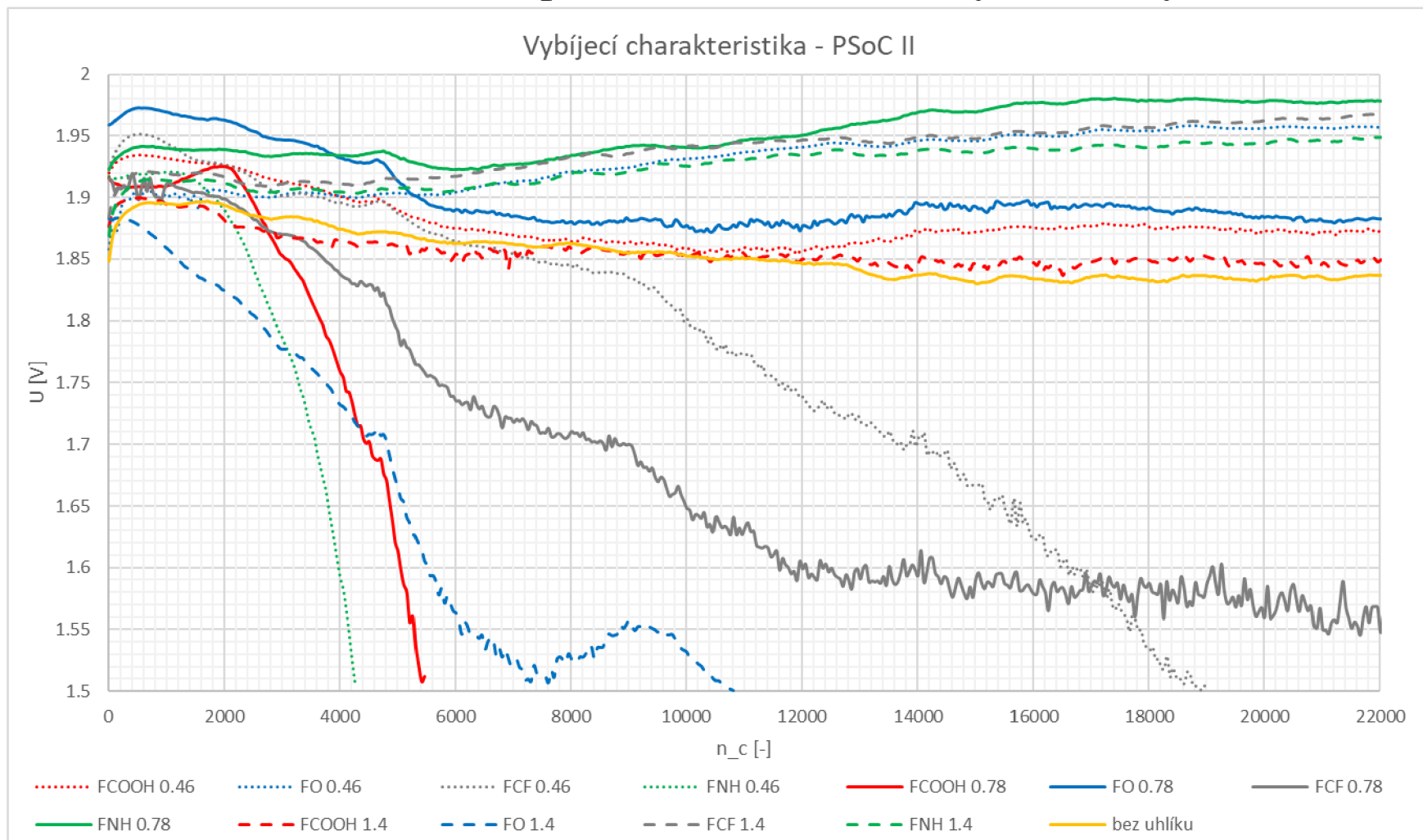
Obrázek 79 – Napětí na článku – vybíjecí charakteristika - PSoC I

## Příloha 37 - Napětí na článku – všechny elektrody



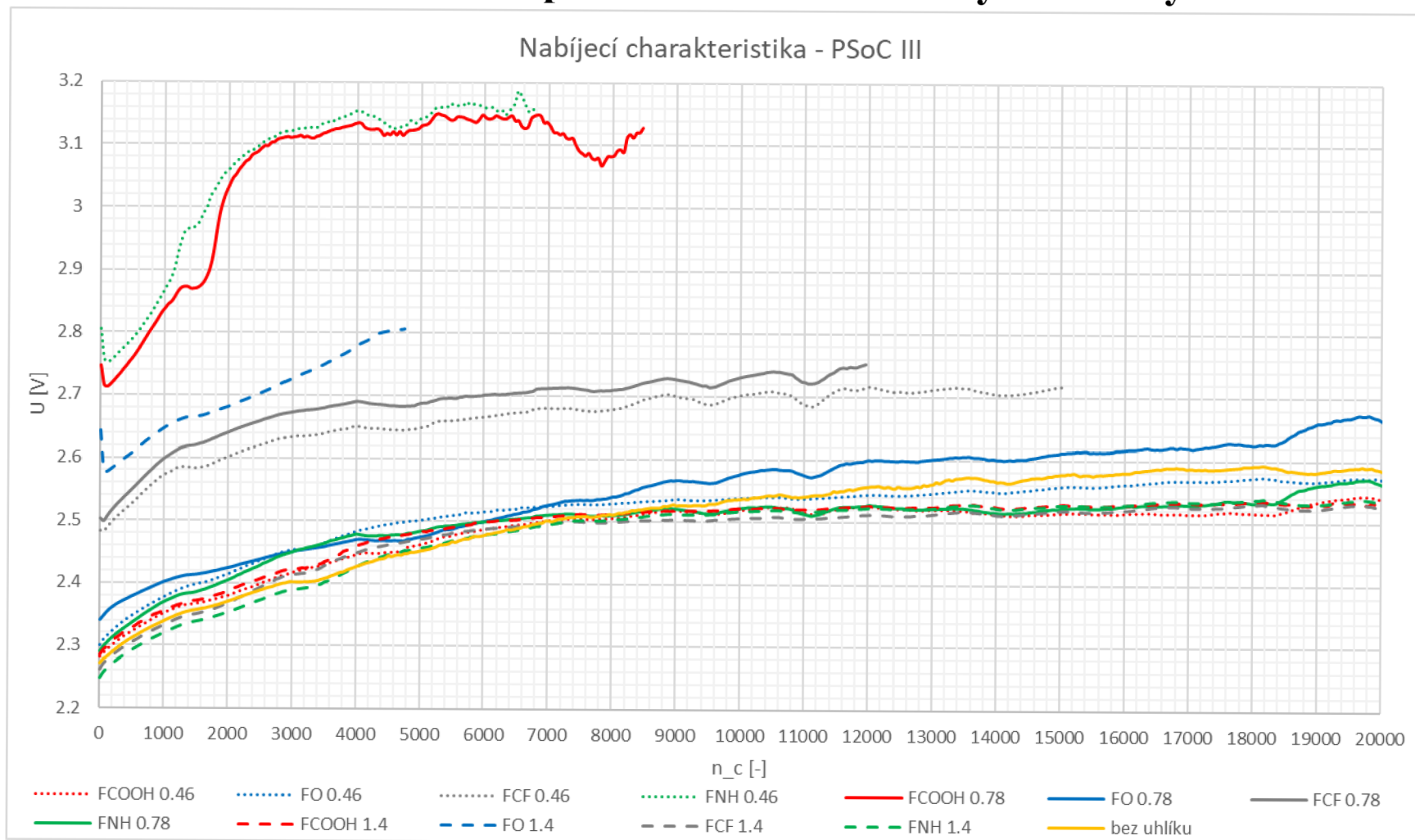
Obrázek 80 – Napětí na článku – nabíjecí charakteristika - PSoC II

## Příloha 38 - Napětí na článku – všechny elektrody



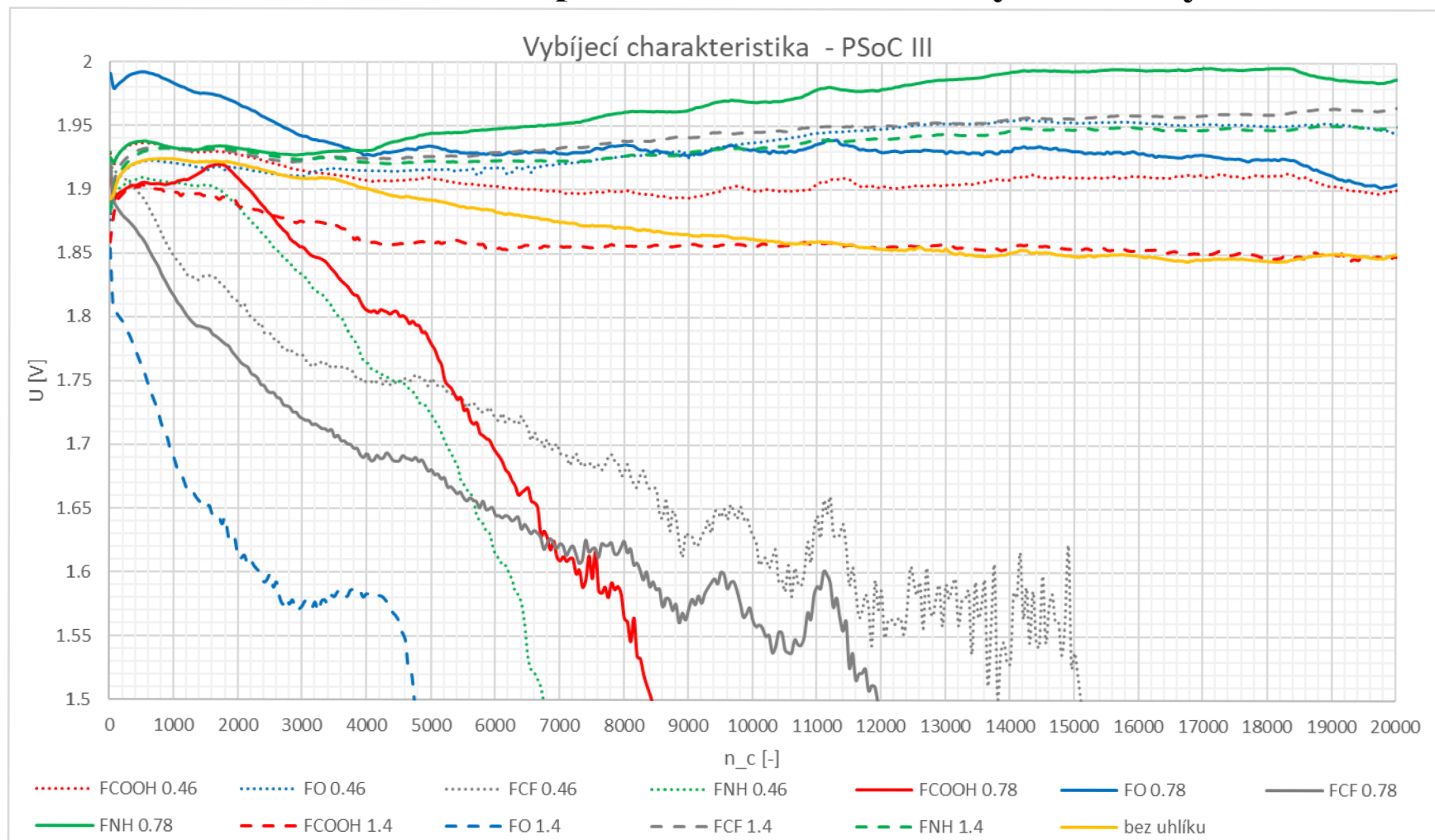
Obrázek 81 – Napětí na článku – vybíjecí charakteristika - PSoC II

## Příloha 39 - Napětí na článku – všechny elektrody



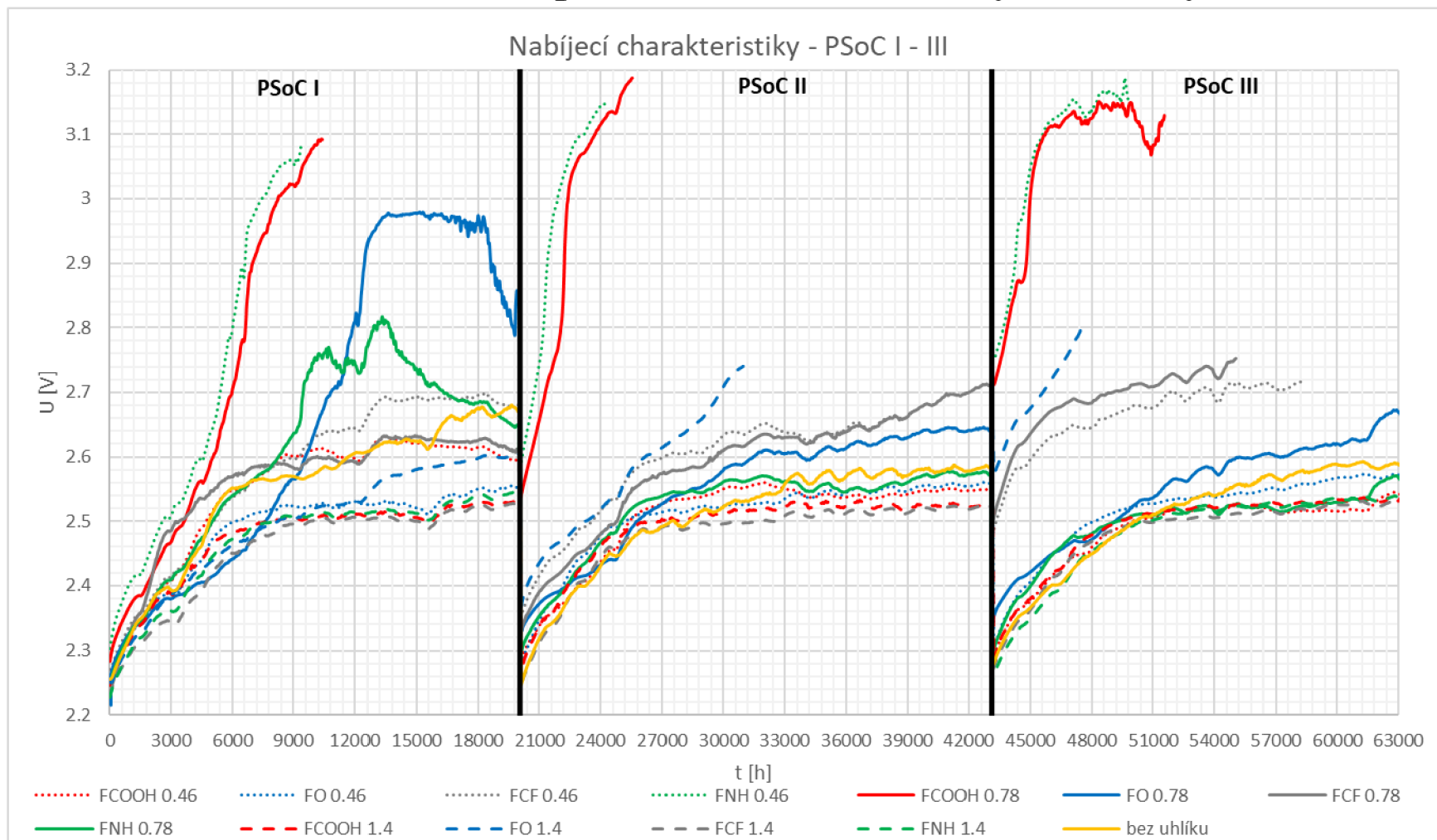
Obrázek 82 – Napětí na článku – nabíjecí charakteristika - PSoC III

## Příloha 40 - Napětí na článku – všechny elektrody



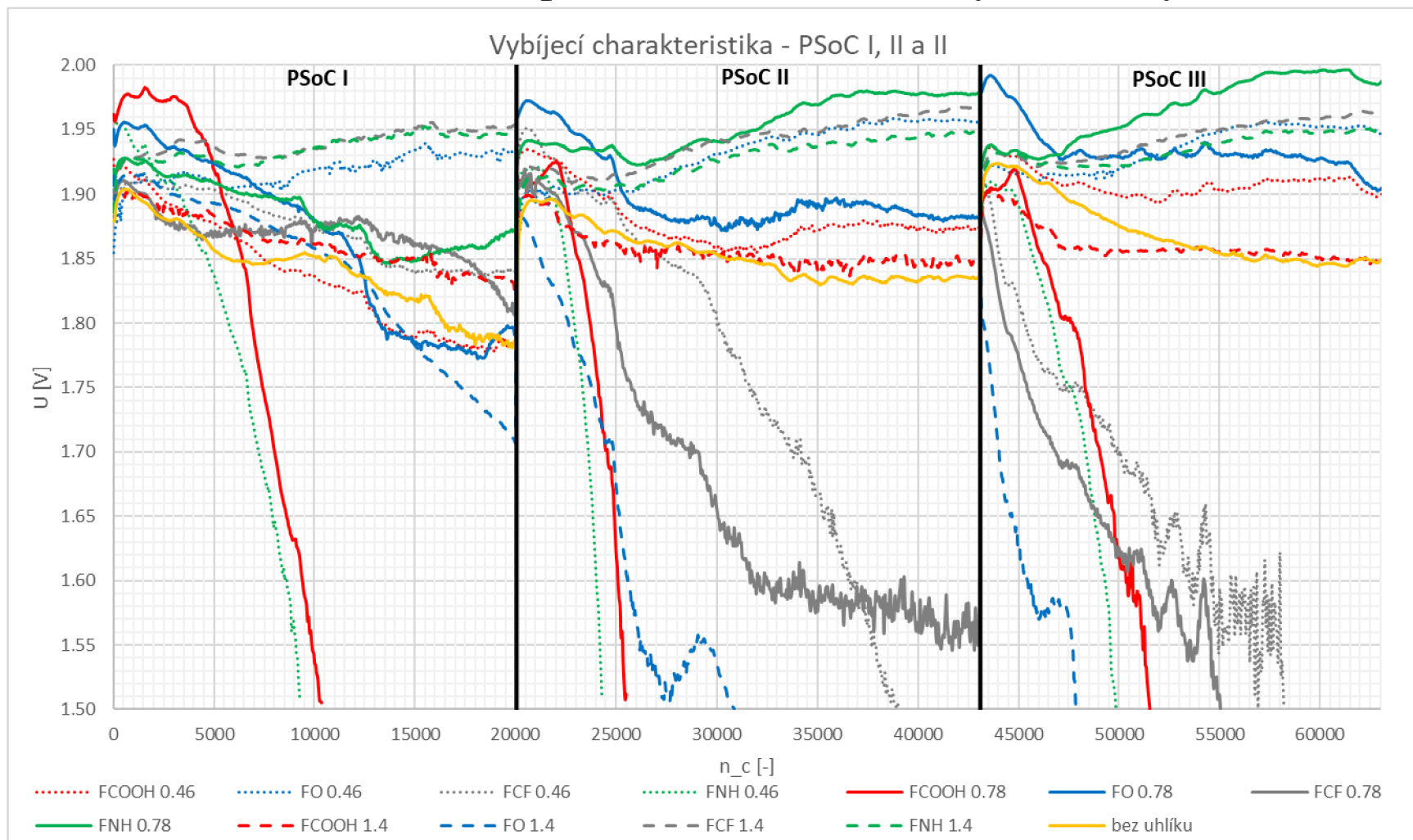
Obrázek 83 – Napětí na článku – vybíjecí charakteristika - PSoC III

## Příloha 41 - Napětí na článku – všechny elektrody



Obrázek 84 – Napětí na článku – nabíjecí charakteristika - PSoC I až III

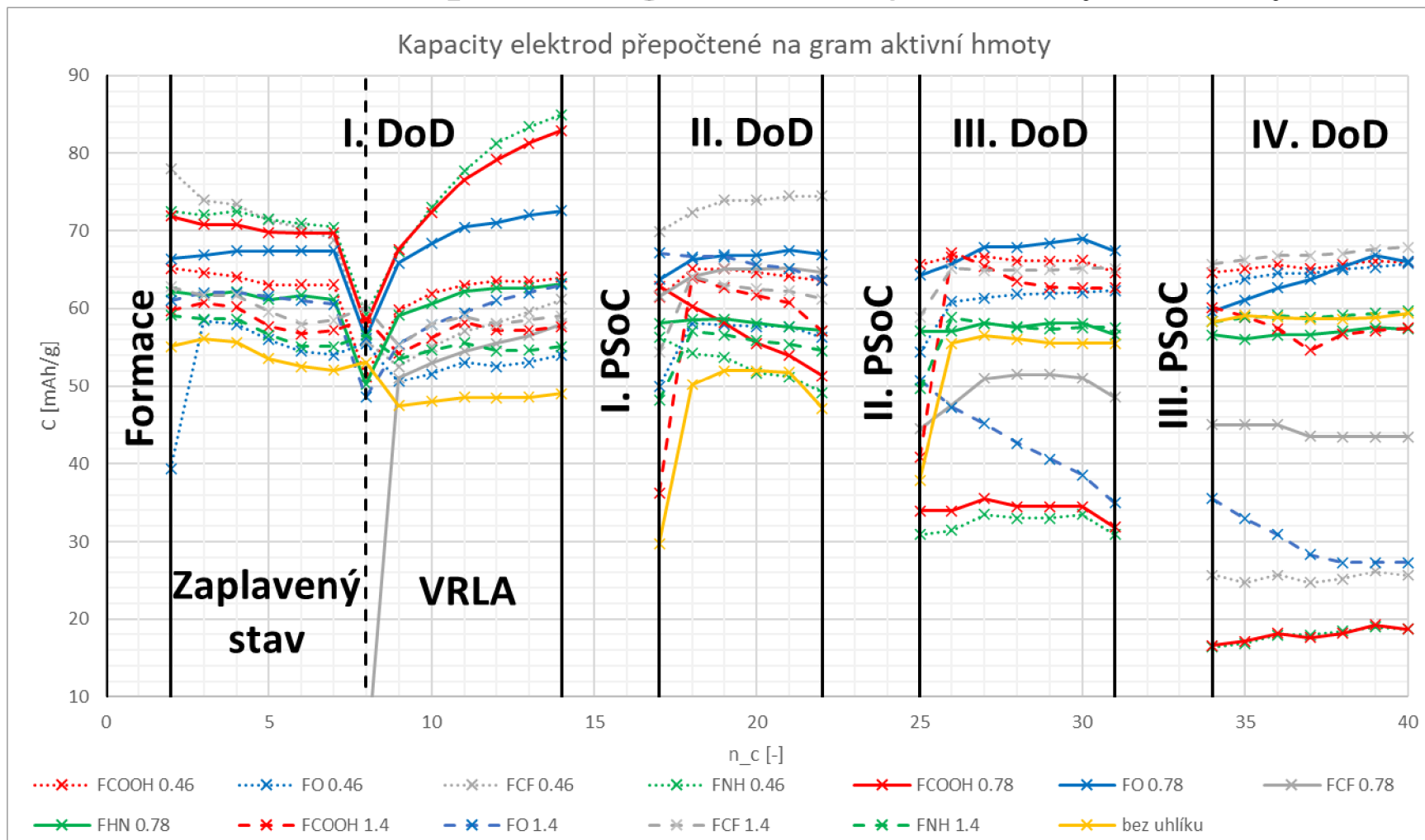
## Příloha 42 - Napětí na článku – všechny elektrody



Obrázek 85 – Napětí na článku – vybíjecí charakteristika - PSoC I až III

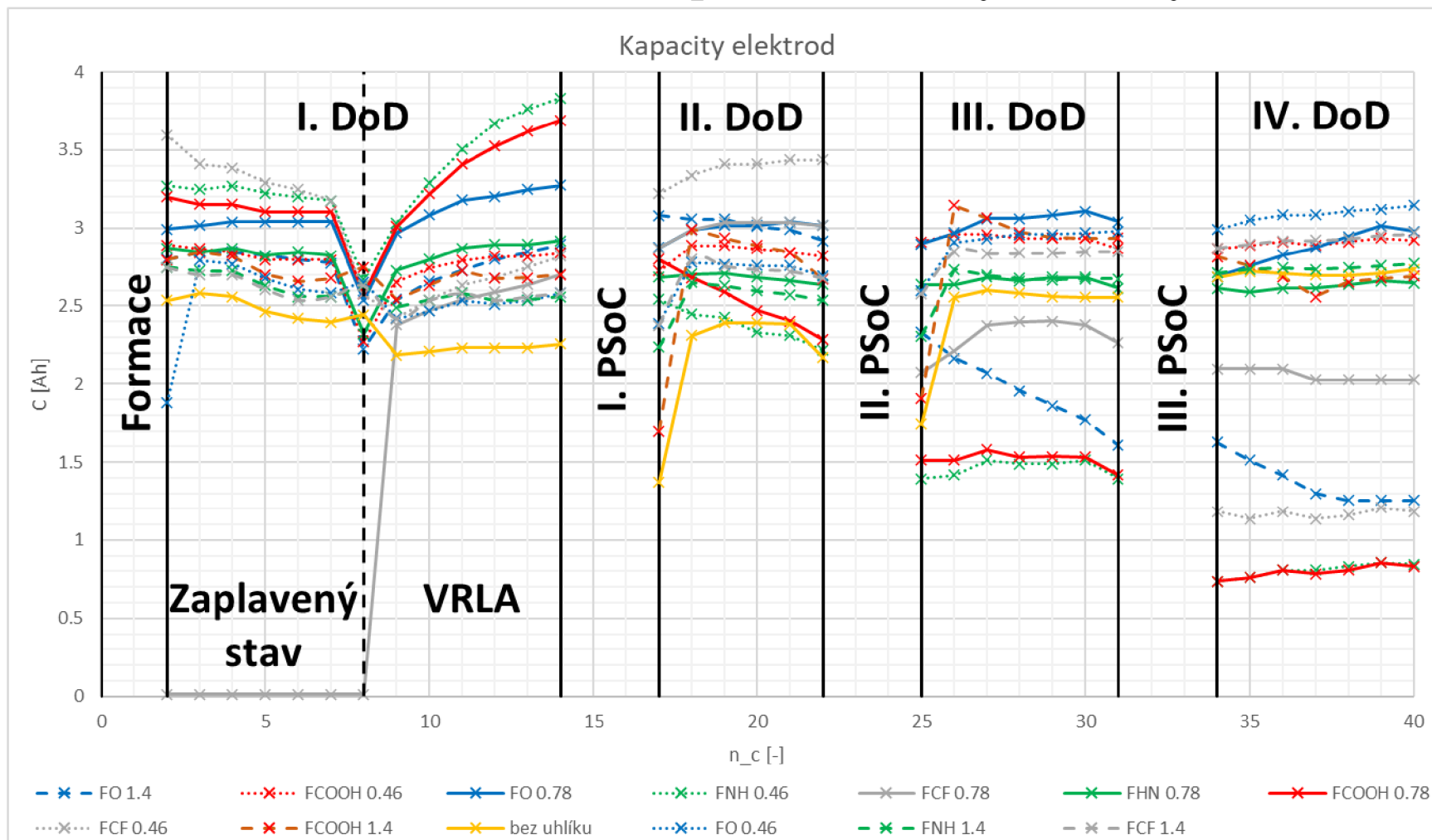


## Příloha 43 - Kapacita – 1 g aktiv. hmoty – všechny elektrody



Obrázek 86 – Kapacita elektrod – přepočtená na 1 g aktivní hmoty

## Příloha 44 - Reálná kapacita – všechny elektrody



Obrázek 87 – Reálná kapacita elektrod

