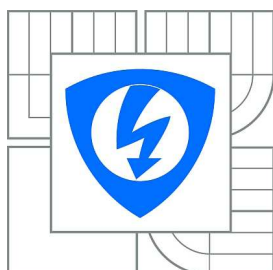


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ  
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

# VLIV SKELNÝCH VLÁKEN V OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORECH PRO HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA

EFFECT OF GLASS FIBERS IN THE LEAD-ACID BATTERIES FOR HYBRID ELECTRIC  
VEHICLES

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

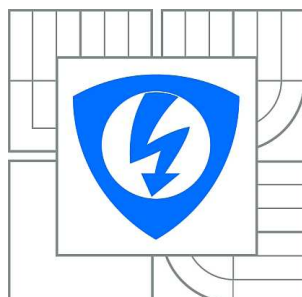
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. VIKTOR KLOJDA

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
**Elektrotechnická výroba a management**

**Student:** Bc. Viktor Klojda  
**Ročník:** 2

**ID:** 72973  
**Akademický rok:** 2011/2012

## NÁZEV TÉMATU:

**Vliv skelných vláken v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu a seznamte se s problematikou akumulátorů, pracujících v režimu hybridních elektrických vozidel. Nastudujte problematiku aditiv záporné aktivní hmoty oloveného akumulátoru. Zvláštní pozornost věnujte skelným vláknům a jejich vlastnostem. Sestavte experimentální články s nespojitým systémem rovnoběžných žebor a podrobně je různým režimům provozu. Výsledky vyhodnoťte.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 6.2.2012

**Termín odevzdání:** 24.5.2012

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

**prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.**  
*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

Diplomová práce se zabývá využitím olověných akumulátorů v režimu hybridních vozidel. Popisuje nežádoucí vlivy nazývané PCL, vznikající během režimu PSOC, které jsou spojené s délkou životnosti baterie. Možností, jak tyto jevy odstranit, je použití příměsí v aktivní hmotě záporné elektrody, ve formě skelných vláken. Projekt uvádí parametry aditiva a reakce, které vedou ke zlepšení vlastností akumulátoru. Cílem této práce je ověřit pozitivní vliv aditiva na životnost olověného akumulátoru.

**Klíčová slova:** Hybridní elektrické vozidlo, olověný akumulátor, předčasná ztráta kapacity, režim částečného nabití, experimentální elektroda, skelná vlákna, formace, cyklování článku.

## ABSTRACT

Master's thesis deals with the utilization of lead-acid accumulators in hybrid electric vehicle regime. It describes the side effects known as PCL, generated during PSOC regime and connected with the length of the battery lifespan. One possibility how to eliminate these effects, is the use of additives in active mass of the negative electrode, in the form of glass fibres. The project provides the parameters and reactions of additive, that have lead to the improvement of battery properties. The purpose of this thesis is to verify the positive effect of the aditive on the lifespan of the lead-acid accumulator.

**Keywords:** Hybrid electric vehicle, lead-acid accumulator, premature capacity loss, partial state of charge, experimental electrode, glass fibres, cycling of the cell.

## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

KLOJDA, V. *Vliv skelných vláken v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 75 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma *Vliv skelných vláken v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla* jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce 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 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 § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 28.dubna 2012

.....

podpis autora

## PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování diplomové práce. Děkuji Ing. Karlu Tonarovi a Ing. Pavlu Tošerovi za pomoc při řešení praktických problémů při měření. Děkuji Františku Kořínkovi za cenné rady při výrobě experimentálních článků.

V Brně dne 28.dubna 2012

.....

podpis autora

# OBSAH

|   |           |
|---|-----------|
| ÚVOD.....   | 10        |
| <b>1 HYBRIDNÍ VOZIDLA .....</b>   | <b>11</b> |
| <b>2 DĚLENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH ZDROJŮ ENERGIE .....</b>  | <b>13</b> |
| 2.1 PRIMÁRNÍ ZDROJE ENERGIE.....  | 13        |
| 2.2 SEKUNDÁRNÍ ZDROJE ENERGIE.....  | 14        |
| 2.3 PALIVOVÉ ČLÁNKY .....   | 16        |
| <b>3 OLOVĚNÝ AKUMULÁTOR.....</b>  | <b>17</b> |
| 3.1 KONSTRUKCE OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU.....   | 18        |
| 3.2 TYPY OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ.....   | 19        |
| 3.3 DĚJE V OLOVĚNÉM AKUMULÁTORU .....   | 20        |
| 3.3.1 PCL efekt.....  | 21        |
| 3.4 FUNKCE UHLÍKOVÉ PŘÍMĚSI A EXPANDÉRU .....   | 23        |
| <b>4 SKLO A JEHO VLASTNOSTI.....</b>  | <b>24</b> |
| 4.1 VÝROBA SKLA.....  | 24        |
| 4.2 KLASIFIKACE SKEL.....   | 25        |
| 4.3 SKLA V ELEKTROTECHNICE.....   | 25        |
| <b>5 VÝROBA EXPERIMENTÁLNÍCH ELEKTROD A MĚŘENÍ.....</b>   | <b>26</b> |
| 5.1 MĚŘENÍ SLOŽEK VNITŘNÍHO ODPORU POKUSNÉ ELEKTRODY S NESPOJITÝM SYSTÉMEM<br>ROVNOBĚŽNÝCH ŽEBER..... | 27        |
| 5.2 MĚŘENÍ ODPORŮ PŘÍVODŮ .....   | 30        |
| 5.3 PŘÍPRAVA AKTIVNÍ HMOTY .....  | 32        |
| 5.3.1 Hlavní složky aktivní hmoty.....  | 32        |
| 5.3.2 Postup přípravy aktivní hmoty.....  | 34        |
| 5.3.3 Pastování elektrod.....   | 35        |
| 5.4 POUŽITÍ SEPARÁTORŮ .....  | 35        |
| 5.5 UMÍSTĚNÍ ELEKTROD A ČLÁNKŮ NA PRACOVIŠTI .....  | 36        |
| 5.6 LABORATORNÍ MĚŘÍCÍ PRACOVIŠTĚ .....   | 36        |
| <b>6 MĚŘENÍ ŽIVOTNOSTI EXPERIMENTÁLNÍCH ČLÁNKŮ.....</b>   | <b>38</b> |
| 6.1 FORMACE.....  | 39        |
| 6.2 SNÍMKY ESEM .....   | 42        |
| 6.3 NÁBĚHOVÉ CYKLOVÁNÍ (100% DoD) – 1.BĚH.....  | 44        |
| 6.4 PSOC CYKLOVÁNÍ – 1.BĚH .....  | 48        |
| 6.4.1 Nabíjecí charakteristika .....  | 49        |
| 6.4.2 Vybíjecí charakteristika .....  | 50        |
| 6.5 NÁBĚHOVÉ CYKLOVÁNÍ (DoD) – 2.BĚH.....   | 53        |
| 6.6 PSOC CYKLOVÁNÍ – 2.BĚH .....  | 57        |
| 6.6.1 Nabíjecí charakteristika .....  | 57        |
| 6.6.2 Vybíjecí charakteristika.....   | 59        |
| 6.6.3 Měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty .....  | 62        |
| 6.6.4 Scanning .....  | 64        |

|     |  |           |
|-----|--|-----------|
| 6.7 | ZHODNOCENÍ .....                       | 68        |
| 7   | <b>ZÁVĚR .....</b>                     | <b>70</b> |
| 8   | <b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b> | <b>73</b> |

# SEZNAM OBRÁZKŮ

|   |    |
|---|----|
| OBR. 1 : SÉRIOVÝ A PARALELNÍ POHON HYBRIDNÍCH VOZIDEL [7] .....                               | 12 |
| OBR. 2 : PLNÝ HYBRIDNÍ POHON VOZIDEL [7] .....  | 12 |
| OBR. 3 : SEKUNDÁRNÍ ČLÁNKY [9].....   | 14 |
| OBR. 4 : FUNKCE PALIVOVÉHO ČLÁNKU [9] .....   | 16 |
| OBR. 5 : KONSTRUKCE OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU [9].....  | 19 |
| OBR. 6 : PRŮBĚH PCL EFEKTŮ [7].....   | 21 |
| OBR. 7 : ZAPOJENÍ VODIČŮ .....  | 26 |
| OBR. 8 : VÝROBA A VYTVRZOVÁNÍ ELEKTRODY .....   | 26 |
| OBR. 9 : ZÁPORNÁ ELEKTRODA S NESPOJITÝM SYSTÉMEM ROVNOBĚŽNÝCH ŽEBER .....                     | 27 |
| OBR. 10 : Kladná protielektroda a olověná mřížka firmy AKUMA .....                            | 27 |
| OBR. 11 : SCHÉMA ELEKTRODY S NESPOJITÝM SYSTÉMEM ROVNOBĚŽNÝCH ŽEBER .....                     | 28 |
| OBR. 12 : ZAPOJENÍ ELEKTRODY S NESPOJITÝM SYSTÉMEM ROVNOBĚŽNÝCH ŽEBER .....                   | 28 |
| OBR. 13 : PŘÍPRAVA AKTIVNÍCH HMOT.....  | 34 |
| OBR. 14 : PROCES PASTOVÁNÍ A ZRÁNÍ ELEKTROD .....   | 35 |
| OBR. 15 : UMÍSTĚNÍ A ZAPOJENÍ MĚŘENÝCH ČLÁNKŮ .....   | 36 |
| OBR. 16 : BLOKOVÉ SCHÉMA MĚŘICÍHO PRACOVIŠTĚ [7] .....  | 37 |
| OBR. 17 : LABORATORNÍ MĚŘICÍ PRACOVIŠTĚ.....  | 37 |
| OBR. 18 : SKELNÉ VLÁKNO NA SNÍMCÍCH Z ELEKTRONOVÉHO MIKROSKOPU.....                           | 38 |
| OBR. 19 : FORMACE ELEKTROD SE SKELNÝM VLÁKNEM.....  | 40 |
| OBR. 20 : ZÁVISLOST DOBY PROFORMOVÁNÍ AKTIVNÍ HMOTY NA KONCENTRACI SKELNÉHO VLÁKNA .....      | 40 |
| OBR. 21 : ZÁVISLOST KONEČNÉHO NAPĚTÍ PŘI NABÍJENÍ ČLÁNKU NA KONCENTRACI SKELNÉHO VLÁKNA ..... | 41 |
| OBR. 22 : AKTIVNÍ HMOTA ELEKTRODY S KONCENTRACÍ 0,15 A 0,46 % SKELNÉHO VLÁKNA.....            | 42 |
| OBR. 23 : AKTIVNÍ HMOTA ELEKTRODY S KONCENTRACÍ 0,78 A 1,4 % SKELNÉHO VLÁKNA.....             | 43 |
| OBR. 24 : AKTIVNÍ HMOTA ELEKTRODY S KONCENTRACÍ 2,65 A 5,15 % SKELNÉHO VLÁKNA.....            | 43 |
| OBR. 25 : PRŮBĚH NABĚHOVÝCH CYKLŮ SE SKELNÝM VLÁKNEM .....                                    | 44 |
| OBR. 26 : ZÁVISLOST KAPACIT ČLÁNKŮ NA POČTU DoD CYKLŮ .....                                   | 45 |
| OBR. 27 : ZÁVISLOST POČÁTEČNÍ KAPACITY K MAXIMÁLNÍ DOSAŽENÉ.....                              | 45 |
| OBR. 28 : NAPĚŤOVÁ ZÁVISLOST PROCENTUÁLNĚ OBDRŽENÉHO NÁBOJE PŘI NABÍJENÍ PRO 2.CYKLUS .....   | 46 |
| OBR. 29 : NAPĚŤOVÁ ZÁVISLOST PROCENTUÁLNĚ OBDRŽENÉHO NÁBOJE PŘI NABÍJENÍ PRO 7.CYKLUS .....   | 47 |
| OBR. 30 : ZÁVISLOST NAPĚTÍ ZÁPORNÉ ELEKTRODY NA POČTU CYKLŮ - NABÍJENÍ.....                   | 49 |
| OBR. 31 : ZÁVISLOST POTENCIÁLU ZÁPORNÉ ELEKTRODY NA POČTU CYKLŮ - NABÍJENÍ .....              | 50 |
| OBR. 32 : ZÁVISLOST NAPĚTÍ ZÁPORNÉ ELEKTRODY NA POČTU CYKLŮ - VYBÍJENÍ.....                   | 51 |
| OBR. 33 : ZÁVISLOST POTENCIÁLU ZÁPORNÉ ELEKTRODY NA POČTU CYKLŮ - VYBÍJENÍ .....              | 52 |
| OBR. 34 : ZÁVISLOST KONEČNÉHO NAPĚTÍ NA KONCENTRACI SKELNÉHO VLÁKNA .....                     | 52 |
| OBR. 35 : ZÁVISLOST KAPACIT ČLÁNKŮ NA POČTU DoD CYKLŮ.....                                    | 53 |
| OBR. 36 : ZÁVISLOST POČÁTEČNÍ KAPACITY K MAXIMÁLNÍ DOSAŽENÉ .....                             | 54 |
| OBR. 37 : NAPĚŤOVÁ ZÁVISLOST PROCENTUÁLNĚ OBDRŽENÉHO NÁBOJE PŘI NABÍJENÍ PRO 2.CYKLUS .....   | 55 |
| OBR. 38 : NAPĚŤOVÁ ZÁVISLOST PROCENTUÁLNĚ OBDRŽENÉHO NÁBOJE PŘI NABÍJENÍ PRO 6.CYKLUS .....   | 55 |
| OBR. 39 : OBDRŽENÝ NÁBOJ $Q$ (%) PRO OBA BĚHY DoD .....                                       | 56 |
| OBR. 40 : TABULKA KONEČNÝCH PROUDŮ PŘED VYBÍJENÍM PRO OBA DoD BĚHY .....                      | 57 |
| OBR. 41 : ZÁVISLOST NAPĚTÍ ZÁPORNÉ ELEKTRODY NA POČTU CYKLŮ - NABÍJENÍ.....                   | 58 |
| OBR. 42 : ZÁVISLOST POTENCIÁLU ZÁPORNÉ ELEKTRODY NA POČTU CYKLŮ - NABÍJENÍ .....              | 59 |
| OBR. 43 : ZÁVISLOST NAPĚTÍ ZÁPORNÉ ELEKTRODY NA POČTU CYKLŮ - VYBÍJENÍ.....                   | 60 |
| OBR. 44 : ZÁVISLOST POTENCIÁLU ZÁPORNÉ ELEKTRODY NA POČTU CYKLŮ - VYBÍJENÍ .....              | 61 |
| OBR. 45 : ZÁVISLOST KONEČNÉHO NAPĚTÍ NA KONCENTRACI SKELNÉHO VLÁKNA .....                     | 61 |
| OBR. 46: KONTAKTNÍ ODPOR ZÁPORNÉ ELEKTRODY .....  | 62 |

|  |    |
|--|----|
| OBR. 47 : ODPOR AKTIVNÍ HMOTY ZÁPORNÉ ELEKTRODY .....  | 63 |
| OBR. 48 : SCANNING NAPĚTÍ A POTENCIÁLU ELEKTRODY S OBSAHEM 0,15 % ADITIVA .....              | 64 |
| OBR. 49 : SCANNING NAPĚTÍ A POTENCIÁLU ELEKTRODY S OBSAHEM 0,46 % ADITIVA .....              | 65 |
| OBR. 50 : SCANNING NAPĚTÍ A POTENCIÁLU ELEKTRODY S OBSAHEM 0,78 % ADITIVA .....              | 65 |
| OBR. 51 : SCANNING NAPĚTÍ A POTENCIÁLU ELEKTRODY S OBSAHEM 1,4 % ADITIVA .....               | 66 |
| OBR. 52 : SCANNING NAPĚTÍ A POTENCIÁLU ELEKTRODY S OBSAHEM 2,65 % ADITIVA .....              | 66 |
| OBR. 53 : SCANNING NAPĚTÍ A POTENCIÁLU ELEKTRODY S OBSAHEM 5,15 % ADITIVA .....              | 67 |
| OBR. 54 : ZÁVISLOST KONEČNÉHO NAPĚTÍ NA KONCENTRACI SKELNÉHO VLÁKNA – 1. A 2. PSOC BĚH ..... | 69 |



## SEZNAM TABULEK

|  |    |
|--|----|
| TAB. 1 : POROVNÁNÍ PARAMETRŮ PRIMÁRNÍCH ČLÁNKŮ [7].....                                    | 14 |
| TAB. 2 : POROVNÁNÍ PARAMETRŮ SEKUNDÁRNÍCH ČLÁNKŮ [7].....                                  | 15 |
| TAB. 3 : VLASTNOSTI JEDNOTLIVÝCH DRUHŮ SEKUNDÁRNÍCH ČLÁNKŮ [15] .....                      | 15 |
| TAB. 4 : FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI SKEL [6].....  | 24 |
| TAB. 5 : NAMĚŘENÉ HODNOTY NAPĚTÍ A VYPOČTENÉ ODPORY PŘÍVODŮ ZÁPORNÝCH ELEKTROD .....       | 31 |
| TAB. 6 : SLOŽKY AKTIVNÍ HMOTY A JEJICH ZASTOUPENÍ [14].....                                | 32 |
| TAB. 7: PARAMETRY PŘÍMĚSI SKELNÉHO VLÁKNA .....  | 38 |
| TAB. 8 : TABULKA OBDRŽENÉHO NÁBOJE $Q$ (%) PŘI DOSAŽENÍ MAXIMÁLNÍHO NAPĚTÍ (2,45 V) .....  | 47 |
| TAB. 9 : TABULKA KONEČNÝCH PROUDŮ $I$ (mA) PŘED ZAČÁTKEM VYBÍJENÍ.....                     | 48 |
| TAB. 10 : TABULKA OBDRŽENÉHO NÁBOJE $Q$ (%) PŘI DOSAŽENÍ MAXIMÁLNÍHO NAPĚTÍ (2,45 V) ..... | 56 |
| TAB. 11 : TABULKA KONEČNÝCH PROUDŮ $I$ (mA) PŘED ZAČÁTKEM VYBÍJENÍ.....                    | 57 |

# Úvod

V dnešní době je důležité začít uvažovat nad alternativními zdroji energie. Zásoby ropy jsou odhadovány přibližně na dalších 30 let, a proto je zřejmé, že použití jiných zdrojů, například pro pohon strojů a vozidel, se lidstvo nevyhne.

Tato diplomová práce se snaží uvést olověný akumulátor jako jednu z možností nahrazení ropných produktů a jeho použití v hybridních vozidlech. Olověný akumulátor je již po mnoho let používán zejména jako startovací baterie ve všech typech vozidel a díky jeho dlouhému výzkumu jsou jeho parametry výhodné a použití snadné. Hybridní vozidla mají především za úkol omezovat spotřebu ropy a začít s přechodem na využívání jiných zdrojů. Hybridní vozidla jsou vhodným mezistupněm k používání čistě elektrických vozidel. Mají dlouhý dojezd a parametry spalovacích motorů.

S používáním olověných akumulátorů jsou však spojeny i nežádoucí vlastnosti. Akumulátor pracuje v hybridním vozidle v režimu částečného nabití. Po celou dobu života je akumulátor napůl vybitý, kdy stav nabití se pohybuje mezi 30 a 70% plného nabití. Díky tomu je jeho stárnutí zrychleno, elektrody rychleji sulfatují a akumulátor ztrácí kapacitu a schopnost zpětně se dobíjet. Tyto jevy označujeme jako PCL neboli jako předčasnou ztrátu kapacity.

Jednou z možností jak předejít tomuto brzkému ukončení životnosti baterie je přidávání příměsí do záporné aktivní hmoty elektrody akumulátoru. Po několika letech výzkumu bylo ověřeno, že právě tato aditiva pomáhají výrazně prodloužit funkčnost olověného akumulátoru. Jevy PCL mohou být jejich pomocí potlačeny, či dokonce odstraněny. Článek je pak schopen dosáhnout vyššího počtu cyklů (nabití/vybití) a hybridní vozidlo bude mít delší životnost.

Při použití příměsí je nutno dbát na jejich správnou koncentraci, velikost a druh použitého materiálu. Těmito parametry se zabývá následující práce.

# 1 Hybridní vozidla

Trendem dnešní doby je snižovat škodlivé emise a nahrazovat klasické zdroje energie alternativními. Hybridní vozidla jsou dobrým základním kamenem v obou těchto směrech. Základem jsou elektrická vozidla, která jsou schopna pro pohon využívat akumulátorů, a tím snížit spotřebu ropných paliv. Moderní hybridní elektrická vozidla (HEV) jsou schopna účinně kombinovat nízkou spotřebu paliva a dnes již dlouhý dojezd.

Pohon hybridních automobilů je zprostředkován dvěmi základními částmi. Jedná se o klasický spalovací motor, který zásobuje vozidlo pohonnou energií při běžných rychlostech. Další funkcí motoru je dobíjení akumulátoru v případě nízkého stavu nabití akumulátoru. Druhým prvkem je elektromotor. Ten obstarává pohon vozidla při akceleraci a potřebě vyššího výkonu. Je zásobován energií z akumulátoru nejčastěji olověného, nikl-metal hydridového, či lithium-iontového. Rozlišujeme několik základních typů hybridních vozidel:

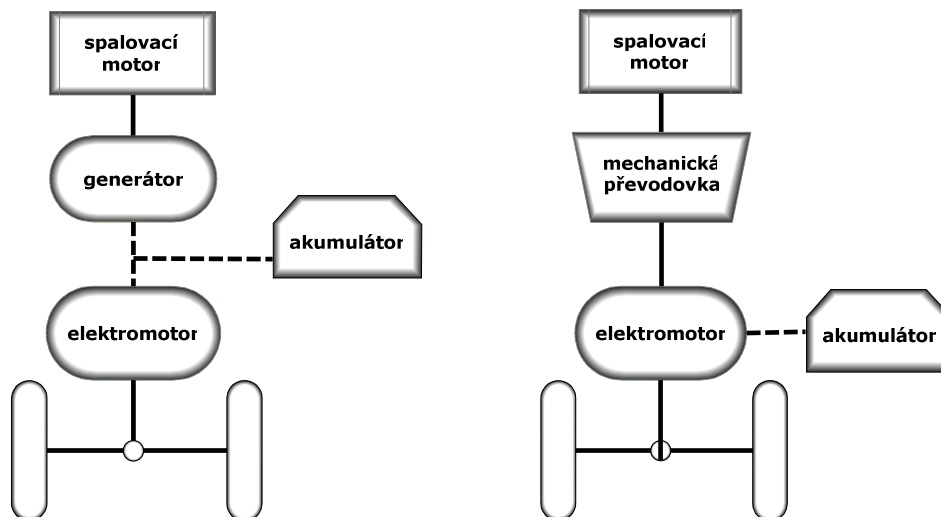
**Sériový hybridní pohon** je založen na generátoru poháněném spalovacím motorem. Ten předává vyrobenou energii elektromotoru (trakčnímu motoru), nebo jí uloží do akumulátoru pro pozdější využití. Energie se ukládá také při rekuperačním brzdění vozidla. Tento typ je více podobný klasickému elektromobilu. Nevýhodou může být nižší přenos výkonu, hlavně při jízdě ve vyšších rychlostech.

**Paralelní hybridní pohony** jsou vybaveny elektromotorem a spalovacím motorem, propojenými pomocí mechanické převodovky. Spalovací motor pohání kola vozidla současně s trakčním motorem. Elektromotor je schopen zastat též funkci generátoru a ukládat energii do akumulátoru. Nevýhodou tohoto typu je nízká účinnost elektrické části a vyšší spotřeba, neboť spalovací motor je stále využíván.

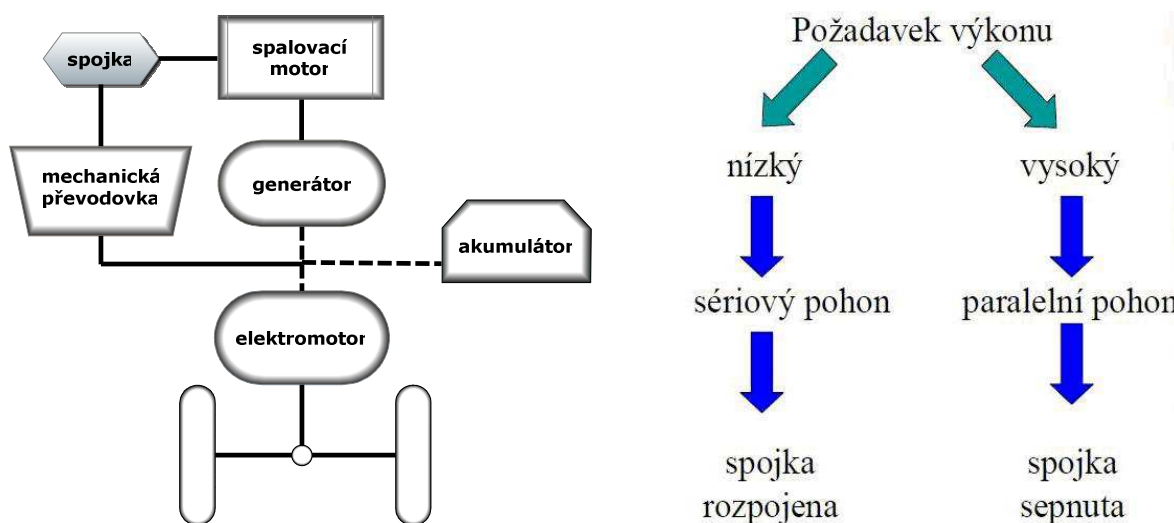
**Plný hybridní pohon** je v jednom časovém okamžiku poháněn pouze spalovacím motorem, pouze elektromotorem nebo kombinací obojího. Ve vozidle je možno přepínat, zda má být automobil poháněn energií z akumulátoru, nebo ze spalovacího motoru. Tento typ hybridního pohonu bývá označován také jako kombinovaný hybridní pohon přepínatelný. Důležitým prvkem je spojka mezi spalovacím motorem a elektromotorem. Při potřebě vysokého výkonu se spojka spíná a zapojuje spalovací motor do pohonu kol vozu.

**Plug-in hybridní pohon (PHEV)** neboli Plug-in hybrid electric vehicle pracuje na podobném základu, jako plný hybrid. Rozdílem je možnost tento typ hybridních vozidel nabíjet navíc pomocí vnějšího zdroje elektrické energie. Je tedy mezistupněm mezi hybridním a elektrickým vozidlem. [5]

**Čistě elektrický pohon** se využívá u elektromobilů. Vozidlo obsahuje akumulátory o určité kapacitě a po vyčerpání uložené elektrické energie je nutno akumulátory nabíjet pomocí vnějšího zdroje energie. [5]



Obr. 1 : Sériový a paralelní pohon hybridních vozidel [7]



Obr. 2 : Plný hybridní pohon vozidel [7]

Získat energii zpět k uložení do akumulátoru jsme schopni pomocí rekuperace. Jedná se o proces, při kterém se přeměňuje kinetická energie vzniklá brzděním vozidla na energii elektrickou, kterou můžeme uložit a následně využít zpět k akceleraci vozidla. Díky této technologii jsme schopni omezit energetické ztráty vzniklé opětovným brzděním a rozjížděním vozidla, například při jízdě ve městě. Technologie se používá jak pro pohon hybridních vozidel, tak elektromobilů, vlaků, tramvají a metra. [4]

## 2 Dělení elektrochemických zdrojů energie

Elektrochemické zdroje dělíme do tří základních skupin. Na primární zdroje energie, jejichž životnost skončí po prvním vybití článku, na sekundární zdroje energie s funkcí zpětného dobíjení článku a palivové články, pracující na základě studeného spalování.

### 2.1 Primární zdroje energie

Primární články jsou charakteristické tím, že je není možno znovu dobíjet. Tento fakt je dán především obsahem určitého množství reaktantů, které se postupným vybíjením mění na produkty chemické reakce. Po přiložení vnějšího elektrického proudu se tyto produkty nezmění zpět na výchozí suroviny. Během funkce článku dochází k přesouvání elektronů vnějším obvodem a k pohybu iontů uvnitř zdroje. Abychom dosáhli výsledného napětí, je nutno řadit články sériově či paralelně a vytvořit tak baterii.

Článek je složen z elektrod, separátoru a elektrolytu. Elektrody sestávají z nosné mřížky, sběrače proudu a aktivního materiálu, jenž se podílí na chemických reakcích. Kombinace částí je důležitá pro výsledné parametry článku. Elektrolyt slouží k umožnění výměny iontů mezi elektrodami. Separátor je použit pro dodržení izolačních vzdáleností. Podle použitého materiálu dělíme primární články na články zinkové, lithiové a nálevné. [15]

Primární články se zinkovou elektrodou patří k nejrozšířenějším elektrochemickým zdrojům proudu. Do této kategorie primárních článků můžeme zařadit například zinkochloridové baterie se systémem oxid manganičitý/zinek. K jejich funkci je využita zinková anoda, katoda z oxidu manganičitého, grafitu a kyselého elektrolytu. Jako proudový kolektor se používá uhlík. Mezi zinkové články řadíme také alkalické baterie, tvořené poniklovanou nádobkou se směsí  $MnO_2$ . Do dutiny se dávkuje práškový zinek a elektrolyt. Výhodou alkalických článků je schopnost poskytnout vyšší proudy při malém poklesu napětí.

Na výrobu primárních článků s lithiovou elektrodou je nutno používat bezvodných roztoků, neboť lithium prudce reaguje s vodou a kyslíkem. Anodou je kovové lithium, patřící do alkalických kovů. Je velmi reaktivní, dobře se slučuje s vodou za vzniku hydroxidu lithného  $LiOH$ . Můžeme použít mnoho druhů katodových materiálů jak pevných, tak kapalných, např. oxidy kovu  $MnO_2$ ,  $CuO$ , siřičky  $FeS_2$ ,  $CuS$ , což nám dává široké spektrum článků s různými užitnými vlastnostmi. [8]

U nálevných článků je použita hořčíková anoda. Do provozu jsou uvedeny po aktivaci vodou, ve které se rozpustí přítomná elektrolytová sůl. Tento typ se používá například na námořních radiobójích, aktivovaných pomocí mořské vody. [13]

### Příklady primárních článků:

Zinkové články: Zn- MnO<sub>2</sub> (kyselý / alkalický elektrolyt), Hg-Zn, Ag-Zn, Zn-vzduch  
Lithiové články: Li-MnO<sub>2</sub>, Li-SO<sub>2</sub>, Li-SOCl<sub>2</sub>, LiSO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Li-CuO, Li-FeS<sub>2</sub>, Li-Br<sub>2</sub>  
Nálevné články: Mg/-Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Mg-Ag<sub>2</sub>O

Tab. 1 : Porovnání parametrů primárních článků [7]

| Parametry               | Zn-<br>C | Zn-<br>MnO <sub>2</sub> | Zn-<br>Hg | Zn-<br>Ag | Zn-<br>Vzduch | Hg-<br>Cd | Mg-<br>MnO <sub>2</sub> |
|-------------------------|----------|-------------------------|-----------|-----------|---------------|-----------|-------------------------|
| Jmenovité napětí [V]    | 1,5      | 1,5                     | 1,35      | 1,6       | 1,5           | 0,91      | 2                       |
| Hustota energie [Wh/l]  | 150      | 400                     | 500       | 500       | 1450          | 230       | 225                     |
| Hustota energie [Wh/kg] | 80       | 100                     | 110       | 130       | 430           | 55        | 115                     |
| Provozní teplota [°C]   | 5-50     | -20-55                  | 20-55     | -20-55    | 0-55          | 55-80     | 20-60                   |

## 2.2 Sekundární zdroje energie

Výhodou sekundárních článků je jejich zpětná dobíjitelnost. Během jejich práce se reaktanty uvnitř článku přeměňují na různé produkty, které můžeme přiložením vnějšího elektrického pole přeměnit zpět na výchozí materiál. Alternativním názvem těchto zdrojů energie je akumulátor, což znamená, že jsou schopny akumulovat elektrickou energii. Parametry jednotlivých zdrojů se mohou lišit, proto je nutné pro konkrétní aplikaci vždy zkoumat například jmenovité napětí, počet dosažitelných cyklů (nabíjení/vybití) nebo hodnotu samovybití.

Výhodou je též jejich široké spektrum hodnot dodávaných výkonů, které se pohybuje od jednotek W, až do stovek MW. Vysokých výkonů využíváme zejména pro napájení složitých elektronických zařízení nebo startování velkých spalovacích motorů. Primární články stejných výkonů mají ovšem nižší cenu.

Mezi akumulátory patří například alkalické články, olověné akumulátory a další komerční články jako NiMH, NiCd a Li-ion. Jednotlivé druhy se liší materiálem použitým pro elektrody a roztokem elektrolytu. Tento projekt se zaměřuje na použití olověných akumulátorů. Dalšími druhy sekundárních článků mohou být akumulátory na bázi Zn-Ag, Zn-Br, Ni-H<sub>2</sub>, Na-S, Na-metalchlorid. [15][7]



Obr. 3 : Sekundární články [9]

Tab. 2 : Porovnání parametrů sekundárních článků [7]

| Parametry               | Li-Ion | NiCd   | NiMH   | Pb          |
|-------------------------|--------|--------|--------|-------------|
| Jmenovité napětí [V]    | 3,6    | 1,2    | 1,2    | 2           |
| Hustota energie [Wh/l]  | 200    | 140    | 180    | 40          |
| Hustota energie [Wh/kg] | 90     | 39     | 57     | 85          |
| Samovybíjení [%/den]    | 0,5    | 1      | 1,5    | 1           |
| Počet nabíjecích cyklů  | 400    | 500    | 1000   | 1000        |
| Rychlonabíjení          | 1 h    | 15 min | 30 min | 30 min/80 % |

Tab. 3 : Vlastnosti jednotlivých druhů sekundárních článků [15]

|               | Výhody   | Nevýhody  |
|---------------|--|---|
| <b>Li-ion</b> | <p>poměr váha/kapacita<br/>                     vysoké napětí<br/>                     snadné nabíjení<br/>                     bez paměťového jevu<br/>                     nezávadnost pro životní prostředí<br/>                     jednoduché zacházení<br/>                     bezúdržbovost</p>                            | <p>vnitřní odpor větší než NiCd<br/>                     špatná funkce při nízkých teplotách<br/>                     vyšší cena<br/>                     zvlnění vybíjecí charakteristiky<br/>                     nadměrné nabíjení<br/>                     vadí úplné vybití<br/>                     nebezpečí výbuchu<br/>                     nebezpečí vznícení</p> |
| <b>NiCd</b>   | <p>spolehlivost<br/>                     vysoká životnost<br/>                     dlouhá doba výzkumu<br/>                     možnost vysokých proudů<br/>                     odolnost vůči rázům a vibracím<br/>                     velký rozsah pracovních teplot<br/>                     rychlé nabíjení</p>               | <p>obsah kadmia - škodlivé<br/>                     pokles napětí na konci vybíjení<br/>                     menší měrná energie<br/>                     vyšší cena</p>  |
| <b>NiMH</b>   | <p>vysoká spolehlivost<br/>                     vyšší měrná energie než NiCd<br/>                     menší zátěž životního prostředí<br/>                     dlouhodobá skladovatelnost<br/>                     ekologická nezávadnost</p>  | <p>malá mechanická odolnost<br/>                     malá klimatická odolnost<br/>                     vyšší cena než NiCd<br/>                     vyšší vnitřní impedance<br/>                     vyšší samovybíjení</p>   |
| <b>Pb</b>     | <p>spolehlivost<br/>                     vysoká životnost<br/>                     technologie výroby<br/>                     nízká cena<br/>                     vysoký výkon<br/>                     široké spektrum využití<br/>                     bezúdržbová stavba<br/>                     vysoké startovací proudy</p> | <p>horší vlastnosti v mezních teplotách<br/>                     skladování v nabitém stavu<br/>                     sulfatace<br/>                     toxicita</p>  |

## 2.3 Palivové články

První zmínky o palivových článcích pocházejí již z roku 1838, konkrétně od švýcarského vědce Christiana Friedricha. Základem produkce elektrické energie v palivových článcích je tzv. „studené spalování“. Dá se říci, že se jedná o obrácenou elektrolýzu vody. Při provozu je do článku přiváděno palivo v podobě vodíku, formaldehydu, oxidu uhelnatého, etanolu, metanu nebo zemního plynu. Zároveň s palivem je nutno dodávat také oxidant, kterým bývá především kyslík nebo peroxid vodíku. Oba materiály jsou přiváděny paralelně na elektrody palivového článku. Produktem probíhající reakce je voda. Aby reakce vůbec probíhala dostatečnou rychlostí, jsou elektrody pokryty katalyzátory v podobě platiny nebo paladia. To jsou velice vzácné materiály, proto se výrazně projevují na konečné ceně palivového článku. Další nevýhodou může být používání vodíku jako paliva. Ten je totiž ve směsi s kyslíkem prudce výbušný a jeho skladování není jednoduché. Je tedy nasnadě používat alternativní plyny obsahující vodík a katalyzátory. Zároveň s tvorbou elektrické energie je vytvářeno teplo. Výhodou palivových článků je stálost jejich elektrod. V akumulátorech dochází k postupnému opotřebování elektrod, což je spojeno s postupným ukončením jejich životnosti. Palivový článek spotřebovává pouze palivo a oxidant. [10]

Mezi nejznámější články na principu palivového spalování je článek kyslík-vodík, kde kyslík funguje jako oxidant a vodík jako palivo. Vlastností tohoto typu je velmi nízké napětí dosahující hodnot okolo 1 V. Oproti účinnosti například spalovacího motoru, která se pohybuje okolo 35 %, je palivový článek schopen dosahovat účinností až 60 %. V dnešní době dosahují komerční články výkonů jednotek wattů, stacionární zdroje energie až několik desítek kW. Palivové články se třídí zejména podle provozní teploty na nízkoteplotní a vysokoteplotní nebo podle použitého elektrolytu:

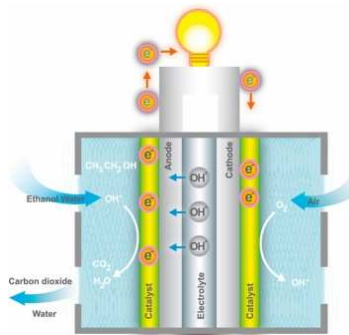
Články s alkalickým elektrolytem (AFC) – roztok KOH, NaOH

Články s polymerní membránou (PEMFC) – elektrolytem je vodivá membrána

Články s kyselinou fosforečnou (PAFC) – 100 % roztok  $H_3PO_4$

Články s tavenými uhličitany (MCFC) – směs alkalických uhličitánů fixovaný v matici

Články s tuhými oxidy (SOFC) – tuhý elektrolyt bez použití katalyzátorů



Obr. 4 : Funkce palivového článku [9]



### 3 Olověný akumulátor

Výhodou olověných akumulátorů je velmi dlouhá doba jejich výzkumu, přesahující již sto let. To se pozitivně projevilo na jejich životnosti, spolehlivosti, ceně, technologii výroby, vysokém výkonu a spoustě dalších činitelů. Olověný akumulátor patří do skupiny sekundárních zdrojů elektrické energie, a proto je schopen být znova dobit pomocí přiložení vnějšího zdroje proudu. Reaktanty obsažené uvnitř článku lze tedy pomocí chemické reakce po vybití přeměnit zpět na produkty. Tento děj však nelze provádět donekonečna. Opětovné dobíjení se totiž s přibývajícím dobou používání na akumulátoru projevuje negativně. Děje, které předčasně ukončují životnost olověných baterií, jsou popsány ve zbytku této semestrální práce. Jako dalšími nevýhodami se dá uvést nemožnost skladování vybitých článků, zhoršená funkce v mezních teplotách a toxicita. [7]

Využití olověného akumulátoru v hybridních vozidlech je zřejmé. Díky vysoké životnosti jsme schopni udržet automobil v provozu po dlouhou dobu bez nutných zásahů a výměny článků. Dalším důležitým parametrem je výkon článku. Pro pohon automobilu nám olověný akumulátor poskytuje dostatečný výkon v rámci rozumného zachování rozměrů a váhy článku. Také cena se projeví na výsledném prodeji a dalším prosazování hybridních a elektrických automobilů na trhu. Existují tři základní druhy olověných akumulátorů podle jejich použití.

**Startovací akumulátory** jsou nejčastěji využívány jako zdroj pro startování spalovacích motorů, elektrických agregátů a jiné techniky. Jsou charakterizovány schopností dodat v krátký časový okamžik velmi vysoké hodnoty proudů k nastartování motoru, používají se v plně nabitěm stavu. Vyrábějí se v bezúdržbovém provedení, i se zaplavenými elektrodami.

**Staniční akumulátory** fungují jako zdroje nouzového napájení při přerušení dodávky elektrické energie. Jsou schopny elektrickou energii akumulovat a následně jí dodávat zpět. Využití je nejčastější v nemocnicích a ostatních zařízeních, závislých na stálé dodávce energie. Jsou udržovány na konstantním napětí 2,2 až 2,3 V, nabitě na 100 % své kapacity, v provedení zaplavených elektrod i bezúdržbové konstrukce.

**Trakční akumulátory** jsou používány v hybridních a elektrických vozidlech. Nejvíce se tedy týkají našeho tématu. Rozlišujeme základní dva druhy. Akumulátory pro malou trakci (6-12 V, až 180 Ah) a akumulátory pro velkou trakci (2V, až 1500 Ah). Probíhající výzkumy se snaží odhalit základní problémy s koncem životnosti baterií. Trakční akumulátory pracují při nabití 30 až 70 % své kapacity, neboť příjem elektrického náboje při nabíjení je vysoký a sulfatace elektrod je velmi nízká. Je důležité, stejně jako u ostatních olověných akumulátorů, chránit baterii před nadměrným vybitím. Používají se především v zaplaveném stavu. [8]

### 3.1 Konstrukce olověného akumulátoru

Základními prvky, ze kterých je olověný akumulátor sestaven, jsou systém elektrod, separátor, elektrolyt a nádoba, ve které jsou všechny předešlé části uloženy.

**Elektrolyt** v olověném akumulátoru je roztok kyseliny sírové  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Obsah této kyseliny v celkovém množství elektrolytu bývá 28 až 40 %, což odpovídá hustotě 1,2 až  $1,3 \text{ g/cm}^3$ . Tato koncentrace je velmi závislá na aktuálním nabití článku. Pokud je akumulátor plně nabit, je obsah kyseliny v roztoku právě 40 %. Pokud ovšem začneme článek vybíjet, koncentrace začne klesat a elektrolyt se obohacuje o vodu  $\text{H}_2\text{O}$ . Nadměrná i nedostatečná koncentrace kyseliny se na článku projevuje snížením životnosti. Při vyšším obsahu se zvyšuje pasivace elektrod, samovybití a sulfatace, naopak při malém obsahu se přestává uplatňovat chemická reakce výměny iontů, vlivem nadměrného obsahu vody. Elektrolyt se může vyskytovat ve třech základních formách. Jako kapalina v zaplaveném systému akumulátoru, jako gel ve ztužené formě, nebo nasáknutý ve skelném separátoru u bezúdržbových akumulátorů.

**Akumulátorová nádoba** je základním stavebním prvkem baterie. Uvnitř je umístěn systém elektrod, oddělen pomocí separátoru, a zalit elektrolytem. Základním požadavkem je vysoká časová odolnost vůči kyselině sírové. Proto je konstruována z materiálů jako je PVC, PE, PP, jenž se v kyselině nerozpouštějí. Na dně nádoby jsou zpravidla umístěny hranoly. Pod těmito hranoly se pak vytváří kalový prostor pro elektrolyt, v němž jsou obsaženy aktivní látky odpadlé z elektrod. Horní částí akumulátoru jsou vyvedeny dva proudové vývody s opačnou polaritou a také víčka na dolévání elektrolytu nebo bezpečnostní přetlakový ventil u bezúdržbových akumulátorů.

**Elektrody** v elektrodovém systému mají dvě polarity. Kladnou a zápornou. Základem každé elektrody je nosná mřížka. Materiálem na jejich výrobu bývají slitiny Pb-Ca-Sn nebo Pb-Sb s dalšími příměsemi, zabraňujícími korozi. Na mřížce je dále nanášena aktivní hmota, která se podílí na chemických reakcích uvnitř článku. Kladná aktivní hmota sestává z oxidu olovičitého  $\text{PbO}_2$ . Naopak záporná aktivní hmota je tvořena houbovým olovem Pb. Charakteristickou vlastností aktivní hmoty elektrody je její pórovitost. Elektrolyt může proniknout do těchto pórů, čímž se využije celá aktivní plocha materiálu, na které dochází k chemickým reakcím, jenž jsou spojeny s výměnou iontů. Do záporné aktivní hmoty mohou být přidávány těž různé expandéry ( $\text{BaSO}_4$ ), které zabraňují slinování olověné houbovitě hmoty. Nadměrné vybití bude zvyšovat tlak na elektrodách a může dojít k poškození jak aktivní hmoty, tak nosné mřížky. V našem pokusu bude k posouzení změn potenciálu mezi jednotlivými elektrodami použita také kadmiová referenční elektroda, vhodná pro její stálý potenciál během měření. [7][8]

**Separátory** od sebe oddělují systém elektrod. Pro zaplavenou stavbu akumulátoru se využívají PE separátory s vroubkou, sloužícími k vytvoření prostoru těsně u elektrody pro stálý kontakt s kapalným elektrolytem a upouštění plynů. Pro bezúdržbové akumulátory používáme separátory ze skelných tkanin, sloužící jako rezervoár pro elektrolyt a články pak pracují v hermetizovaném stavu. [7]



**Obr. 5 : Konstrukce olověného akumulátoru [9]**

### **3.2 Typy olověných akumulátorů**

Zkratka **VRLA** vychází z anglického názvu Valve Regulated Lead-Acid Battery. Je to typ bezúdržbového olověného akumulátoru pracujícího v hermetizovaném stavu. Je použit separátor ze skelného vlákna s nasáknutým elektrolytem, nebo elektrolyt ztužený do formy gelu pomocí gelatizačního činidla ( $\text{SiO}_2$ ). Rozeznáváme tedy typ **AGM** (skelná textilie) a **gelový olověný akumulátor**. V baterii probíhá vlastní kyslíkový cyklus a většinou tedy není nutné vznikající plyny upouštět. Kyslík na kladné elektrodě přechází na zápornou elektrodu, kterou chemicky „vybílí“ na síran olovnatý  $\text{PbSO}_4$ , čímž zamezuje tvorbě plynného vodíku. V případě poruchy je akumulátor vybaven přetlakovým ventilem, který tlak upustí. Bezúdržbovost je doplněna možností umístění do jakékoliv polohy. Existuje tedy dobrý předpoklad použití bezúdržbového akumulátoru právě v elektrických a hybridních vozidlech. [7][2]

Dalším často používaným typem jsou **akumulátory se zaplavenými elektrodami**. Nejvíce rozšířeny jsou v oblasti autobaterií. Elektrolyt je uchováván v akumulátorové nádobě v kapalně formě. Jelikož se jedná o údržbové baterie, je nutné kontrolovat aktuální množství kyseliny sírové v elektrolytu. Při nízké koncentraci může dojít k poškození akumulátoru. Elektrolyt se dolévá víčky na vrchní straně akumulátoru. [7]

Jelikož by údržba zaplavených akumulátorů způsobovala v hybridních vozidlech nadměrné problémy, je nasnadě použít baterii typu VRLA.

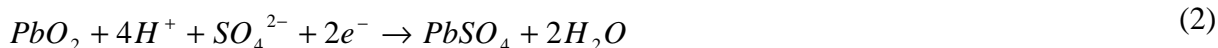
### 3.3 Děje v olověném akumulátoru

**Vybíjení** je cyklus, při kterém vlivem elektrochemických reakcí dochází k přeměně aktivních hmot elektrod na síran olovnatý  $PbSO_4$ . Koncentrace kyseliny sírové v elektrolytu klesá a dochází k obohacování vodou. [2]

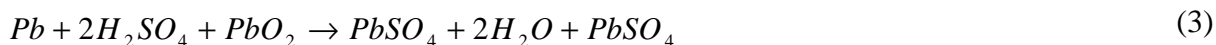
Reakce na záporné elektrodě:



Reakce na kladné elektrodě:



Celková reakce vybíjení olověného akumulátoru:

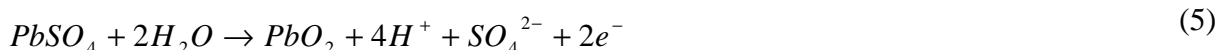


**Nabíjení** je cyklus, při kterém opět vlivem elektrochemických reakcí dojde ke zpětné přeměně krystalů síranu olovnatého na houbovitě olovo na záporné elektrodě a oxid olovičitý na kladné elektrodě. Elektrolyt houstne vlivem zvýšení koncentrace kyseliny sírové. [2]

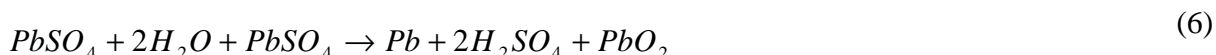
Reakce na záporné elektrodě:



Reakce na kladné elektrodě:



Celková reakce nabíjení olověného akumulátoru:



#### **Olověný akumulátor v HEV:**

Akumulátor je konstruován přesně pro použití v hybridním vozidle. Jeho hlavním parametrem je především vysoký výkon. Díky použití olověného akumulátoru jsme schopni dostat dostatečný výkon k pohonu automobilu. Problémem dnešní doby je dosažení jeho dostatečné životnosti. V HEV využíváme akumulátory v režimech PSOC, neboli režimech částečného nabití. Znamená to, že článek nenabíjíme naplno, ale pouze na 50-60 % kapacity. To nám dává výhodné vlastnosti pro pohon vozidla. Dostaneme vysoké nabíjecí proudy a velmi dobrý příjem náboje v této oblasti nabití. Bohužel je tento režim spojen i s nežádoucími vlastnostmi, vedoucími ke zkrácení doby životnosti akumulátoru. Projevuje se zde hlavně sulfatace záporných elektrod vlivem nedostatečného nabíjení. To je spojeno se ztrátou kapacity a schopností nabíjení. Tyto jevy jsou dále popsány jako PCL efekty. [14]

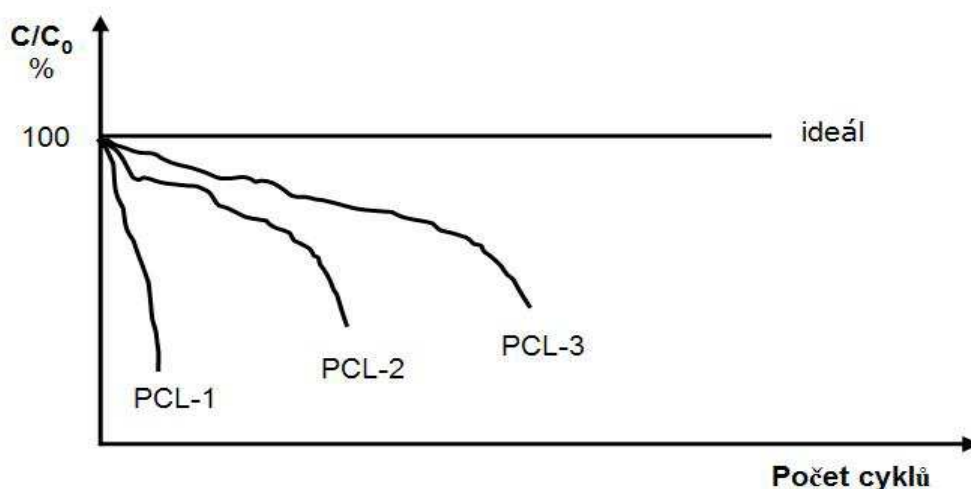
### 3.3.1 PCL efekt

PCL je pojem pocházející z anglického označení pro předčasnou ztrátu kapacity (Premature Capacity Loss). PCL efekt je spojen s opětovným nabíjením a vybíjením akumulátoru. Podobné cyklování probíhá v hybridních vozidlech, proto je důležité se předčasnou ztrátou zabývat. PCL efekt je důvodem ukončení doby životnosti baterie. Rozlišujeme tři základní problémy předčasné ztráty kapacity.

**PCL-1 efekt** je způsoben tvorbou vysokoodporové pasivační vrstvy mezi mřížkou a aktivním materiálem kladné elektrody. Olověný článek je nepoužitelný již po pár cyklech (nabití/vybití). Jev byl odstraněn použitím nových slitin na výrobu elektrod.

**PCL-2 efekt** nastává naopak při změně odporu aktivní hmoty kladné elektrody. To je spojeno s postupnou degradací a změnou objemu aktivního materiálu. Olověné články s tímto problémem mají životnost okolo několika set cyklů. Jev byl odstraněn pomocí přítlaku na systém elektrod, čímž se kontakt mezi částicemi aktivní hmoty ustálil a článek již vydržel až 1000 cyklů.

**PCL-3 efekt** je dán dlouhodobou činností akumulátoru v částečně vybitém stavu a souvisí se zápornou aktivní hmotou. Při vybíjení se podle chemické reakce vytváří krystaly síranu olovnatého  $PbSO_4$ . Po určité době životnosti článku se však tento jev projevuje negativně. Některé krystaly se zpětným nabíjením nerozloží a nepřemění zpět na houbovitě olovo. Postupně se tyto krystaly rekrystalizací zvětšují a tím způsobí konec životnosti baterie z důvodu již neprobíhající výměny iontů. [7]



Obr. 6 : Průběh PCL efektů [7]

Jednou z možností, jak jev PCL-3 minimalizovat, je použití nových typů aditiv v záporných aktivních hmotách elektrod. Po mnoha letech výzkumů bylo zjištěno, že příměsi mají pozitivní vliv na životnost akumulátorů pracujících v PSOC režimu. To znamená, že životnost akumulátorového článku stoupá. Tohoto pozitivního posunu životnosti dosáhneme ovšem pouze při využití správného druhu a koncentrace příměsi. Nadkritické nebo nedostatečné množství příměsi se může projevit negativně. Nejčastější příměsí záporné aktivní hmoty, používanou ve výzkumech životnosti olověných akumulátorů, bývá uhlík C. Rozlišujeme tři základní hypotézy, proč se uhlíkové aditivum projevuje pozitivně. První možností je částečné zaplnění volných prostor v pórovité struktuře houbovitého olova, kde zabraňuje tvorbě velkých krystalů síranu olovnatého. Tvorba síranů je ovšem z chemického hlediska pro funkci akumulátoru nutná z důvodu výměny iontů uvnitř baterie, proto je důležité zvolit správnou koncentraci (přibližně 0,6 – 1 % C), abychom dosáhli pozitivního vlivu.

Druhou možností je funkce uhlíku jako zárodečného centra pro tvorbu síranu olovnatého. Zvýšením počtu těchto center se bude vytvářet větší počet malých krystalů  $\text{PbSO}_4$ , které se při následném nabíjení snadno rozloží. Použití uhlíkového aditiva vede i v tomto případě k prodloužení životnosti.

Poslední možností je uplatnění uhlíku jako materiálu s elektrokatalytickými vlastnostmi. Uhlík je materiál, který je schopen ovlivňovat průběh elektrochemických reakcí. Může fungovat jako katalyzátor podporující elektrokatalytické reakce probíhající uvnitř olověného akumulátoru, spojené s výměnou iontů mezi zápornou elektrodou a elektrolytem.

Hodnoty velkých koncentrací příměsí vedou k růstu odporu aktivní hmoty a potenciálu. Článek se špatně nabíjí, což vede ke konci jeho životnosti. Dalšími typy zkoumaných příměsí jsou oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$ , skelná vlákna a další. [7][14]

### 3.4 Funkce uhlíkové příměsi a expandéru

Výchozím předpokladem pozitivního působení uhlíkových příměsí je schopnost snižovat průměrný poloměr pórů houbovitého olova na záporné elektrodě, a tím předcházet vytváření příliš velkých nerozpustitelných krystalků síranu olovnatého  $\text{PbSO}_4$ . V roztoku se pak udržuje vyšší koncentrace iontů olova  $\text{Pb}^{2+}$ , které jsou potřebné pro opětovné nabití.

Další výhodou pro zvýšení životnosti může být zároveň použití vhodného množství expandéru  $\text{BaSO}_4$ , jak tvrdí Pavlov a spol. [11][12]. Ten se používá z důvodu zabránění slinování houbovitého olova na elektrodě, neboť při tomto procesu se snižuje pórovitost aktivního materiálu, přestává probíhat výměna iontů a nastává ukončení životnosti akumulátoru. Částičky tohoto materiálu jsou velmi malé a sírany krystalizující na jejich povrchu mají díky tomu také menší velikost. Ideální koncentrace  $\text{BaSO}_4$  je přibližně 1%. Při tomto množství dosáhl výzkum nejlepší životnosti a výkonu. Tvorba iontů olova je velmi rychlý proces, daný koncentračním gradientem, jež se vytvoří na elektrodě vlivem elektrochemických reakcí.

Podle Pavlova se částičky aktivní uhlíkové příměsi přichytávají především na hrany a vrcholy olovené houby. Též podle typu použitého aditiva můžeme ovlivnit stabilitu kontaktu olovo-uhlík. Snažíme se dosáhnout nízko-ohmického kontaktu s oloveným povrchem pro lepší elektrochemické chování výsledné experimentální elektrody. Dalším faktorem, který se může projevit na výsledné charakteristice je vodivost uhlíkové příměsi. Výhodou je vysoká vodivost při tvorbě elektrické dvojvrstvy na rozhraní aktivní materiál-roztok. Reakce které se zde uplatňují, např.  $\text{Pb}^{2+}$  se za přijetí dvou elektronů změní na atom olova, probíhají na povrchu aktivního materiálu. Zvětšení povrchu udržuje nízkou polarizaci elektrody, zabraňuje dalším reakcím vodíku a tím zvyšuje účinnost nabíjení článku.[3][11]

Nevýhodou použití expandéru může být jeho nadměrné usazování na povrchu aktivního materiálu. Vytvoří se vysoká potenciálová bariéra pro přenos elektronů, čímž se zpomalí reakce výměny  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Tento jev vede k postupné sulfataci záporných desek. Je tedy dobré se vyhnout zavádění povrchově aktivních látek nebo tuto koncentraci omezit na minimální množství. Koncentraci jak uhlíku, tak expandéru je tedy nutno sledovat.[3]

V předcházející bakalářské práci bylo popsáno pozitivní působení uhlíkové příměsi na životnost olovnatého akumulátoru. Výsledky byly velmi rozdílné pro různé koncentrace aditiva. Ideální množství potřebné ke zlepšení vlastností akumulátoru bylo stanoveno v rozmezí 0,6 – 1 % uhlíku v aktivní hmotě. Dále je nutno sledovat správnou velikost zrn aditiva. Částice by měly být co nejmenší. [7]

Diplomová práce se zabývá alternativní příměsí v podobě skelných vláken.

## 4 Sklo a jeho vlastnosti

Sklo je amorfni tuhy material, který nemá pravidelnou vnitřní strukturu. Existují pouze určité zákonitosti mezi sousedícími atomy. Má izotropní fyzikální vlastnosti (ve všech směrech stejné). O skle hovoříme jako o podchlazené kapalině, neboť má vlastnosti vysoce viskózní kapaliny. Při tuhnutí dochází k prudkému zvýšení viskozity, a proto nedojde k vytvoření krystalické struktury. Skla jsou chemicky odolná, tvrdá, křehká a nepropustná pro plyny. Sklo je látka ve skelném stavu, neboli netvoří krystalickou strukturu při tuhnutí taveniny. Jedná se o látky hojně využívané v elektrotechnice.

Mechanické vlastnosti skel určují cíl pro následné využití. Hustotu můžeme ovlivňovat například těžkými kovy jako je bismut, či olovo. Skla jsou charakteristická vysokou pevností a tvrdostí. Z hlediska tepelných vlastností je pro zpracování a využití skla určující délková a objemová tepelná roztažnost. Skla jsou silně polární látky, nenavlhají a mají skvělé optické vlastnosti. [6]

Tab. 4 : Fyzikální vlastnosti skel [6]

| Mechanické vlastnosti |                | Elektrické vlastnosti |                       |
|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|
| pevnost v tlaku       | 500 - 2000 Mpa | permitivita           | 3,7 - 35              |
| pevnost v tahu        | 40 - 100 MPa   | vnitřní rezistivita   | 109 - 1015 $\Omega$ m |
| tvrdost               | 5              | elektrická pevnost    | 20 - 40 kV/mm         |

Skla se skládají z několika druhů základních látek. Jedná se o sklotvorné látky (základní látka tvořící síť), urychlovače tavení, čeřiva (používají se k odstranění plynů ze skloviny), barviva (iontová, molekulární, koloidní), odbarviva (k dosažení čirosti a průzračnosti) a kaliva (způsobují zákal skla). Při zpracování skla musíme předcházet vzniku vad jako jsou bubliny, vrstevnatost nebo kamínky. [6]

### 4.1 Výroba skla

- **Příprava sklářského kmene a vsázky** – při tomto procesu se upravují základní materiály pro výrobu skla. Vsázka se sklářským kmenem s pomocnými látkami a drceným starým sklem.
- **Tavení** – probíhá v tavící peci za vysokých teplot. Tavení se skládá ze tří základních etap: 1) vlastní tavení, 2) čeření (odstranění plynů), 3) homogenizace (rozpuštění zbylých tuhých látek)
- **Tvarování** – sklovina se ochlazuje na pracovní teplotu a uděluje se jí výsledný tvar. Využíváme techniky jako foukání, lisování, válcování, tažení, lití, nebo slinování.
- **Chlazení** – slouží k odstranění vnitřního pnutí ve skle. [6]



## 4.2 Klasifikace skel

Skla dělíme především podle základní sklotvorné složky. Jedná se o anorganické pevné látky.

- Jednoprvková skla – samostatné prvky ve skelném stavu (S, Se)
- Dvouprvková skla – Oxidová skla (většinou na bázi  $\text{SiO}_2$  – křemenné, křemičité dále pak  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ), Bezkyšlíkatá skla (halogenidová -  $\text{ZnCl}_2$ , chalkogenidová -  $\text{As}_2\text{S}_3$ )
- Vícesložková skla – tvoří chemicky složitější soustavy, jedna složka je vždy dvouprvkové sklo. Řadíme sem opět Oxidová a Bezkyšlíkatá skla, stejně jako směsná skla (halogenido-oxidová skla, chalkogenido-oxidová skla, halogenido-chalkogenidová skla).
- Pseudoskla – obsahují jiné sklotvorné látky podobné sklu ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , slitiny Au-Si). [6]

## 4.3 Skla v elektrotechnice

Skla používaná v elektrotechnice je možné rozdělit do několika skupin. Nejdůležitějšími zástupci jsou však křemenná (čistý  $\text{SiO}_2$ ) a křemičitá skla ( $\text{SiO}_2$  s přísadkou oxidů kovů), skelná vlákna, zátavová nebo slinovaná skla.

**Křemenné sklo** je složeno z čistého oxidu křemičitého, získaného tavením křišťálu. Jeho cena je vysoká vzhledem k jeho čistotě. Má vysokou chemickou a tepelnou ( $1300^\circ\text{C}$ ) odolnost. Ze všech skel má nejmenší teplotní roztažnost a nejvyšší tepelnou vodivost. Používá se na výrobu trubic pro UV zářivky, vysokofrekvenčních elektronek, difúzních vývěv, baněk fotobuněk, kapilár pro přesné teploměry apod.

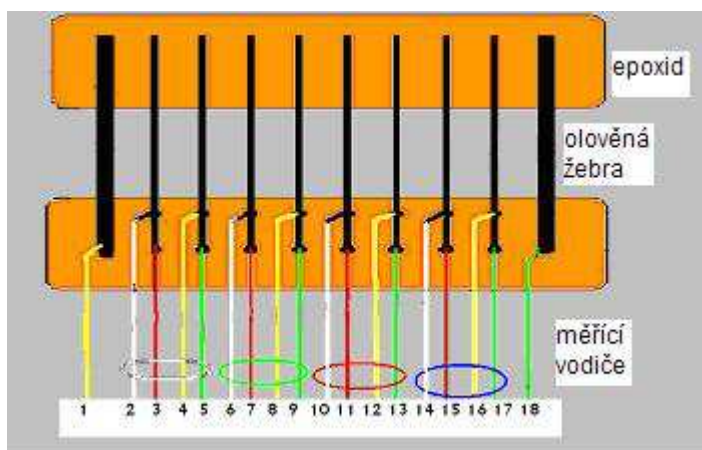
**Skelná vlákna** se vyrábějí z eutektických skel. Nejčastější složení je sklo na základě oxidu křemičitého, obohaceného o velké množství oxidu hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Skelná vlákna mají vysokou různorodost použití. Hlavním odvětvím použití skelných vláken jsou skelné tkaniny. Ty slouží jako pojivo desek plošných spojů, nebo jako elektroizolační materiál. Skelná vlákna je možno použít také jako materiál pro výrobu kabelů k elektronickému přenosu dat. V našem případě používáme skelnou tkaninu jako separátor olověného akumulátoru a samotná skelná vlákna jako příměs aktivní hmoty záporných elektrod.

Výroba skelných vláken probíhá tažením z taveniny. Tažené vlákno se lubrikuje kvůli snížení tření při tažení. Můžeme použít různé druhy materiálu, ať už se jedná o křemenné sklo, E-sklo (electric), S-sklo (strength) nebo C-sklo (corrosin). S-sklo má lepší elektrické i mechanické vlastnosti než E-sklo, a C-sklo se vyznačuje vysokou chemickou odolností. [6]

## 5 Výroba experimentálních elektrod a měření

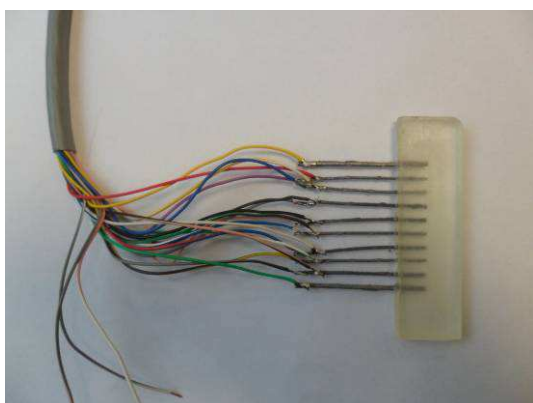
Pokusné měření k ověření funkce příměsových materiálů v aktivních hmotách záporných elektrod probíhá na pracovišti v laboratoři elektrochemických zdrojů. Měření probíhá na experimentálních elektrodách s nespojitým systémem rovnoběžných žeber. Olověná žebra článku jsou vyrobena z mřížek startovacích akumulátorů od firmy AKUMA Mladá Boleslav. Jedná se o slitinu olova, cínu a vápníku, kde zastoupení Sn je 0,5 % a Ca je 0,2 %. Tato struktura odstraňuje prvotní PCL-1 problémy. [14]

Samotná elektroda má 10 žeber. Osm tenkých na měření vnitřního odporu a dvě silnější nosná žebra pro přívod proudu. Ke každému žebru se připojují barevně rozlišené vodiče.



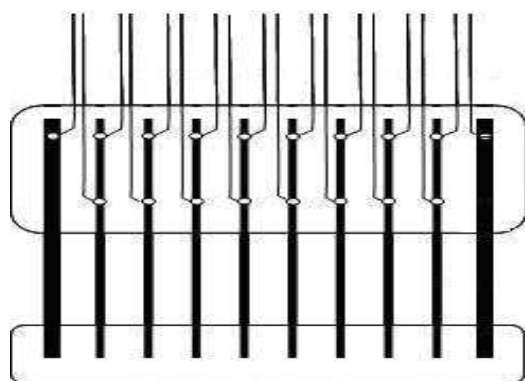
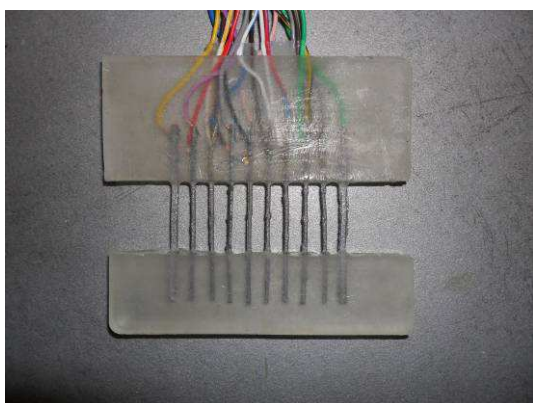
Obr. 7 : Zapojení vodičů

Po obou koncích žeber je elektroda zalita v epoxidové pryskyřici. Elektroda se konstruuje ve dvou etapách kvůli nutnosti vytvrzení epoxidu v připravených formách.

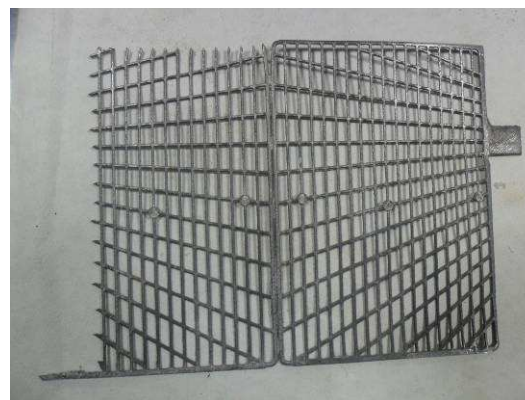
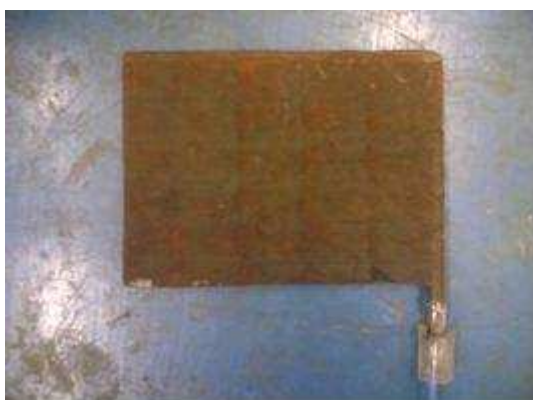


Obr. 8 : Výroba a vytvrzování elektrody

Pro samotné měření využíváme dvě elektrody. Jedná se o zápornou elektrodu s nespojitým systémem rovnoběžných žeber a kladnou elektrodu. Záporná elektroda je kontaktována jedním napěťovým a jedním proudovým vodičem ke každému žebru, s výjimkou postraních silnějších nosných žeber, ke kterým je připojen pouze jeden vodič, tak jak je vidět na obrázku č. 9. Kladná protielektróda z oxidu olovičitého  $PbO_2$  je zobrazena na obrázku č. 10. Kladné elektrody se na pracovišti VUT nevyrábí. Jsou dodávány stejně jako olověné mřížky od firmy AKUMA. Jedná se o kladné elektrody používané pro sériovou výrobu olověných akumulátorů. Můžeme tedy počítat s optimálními vlastnostmi.



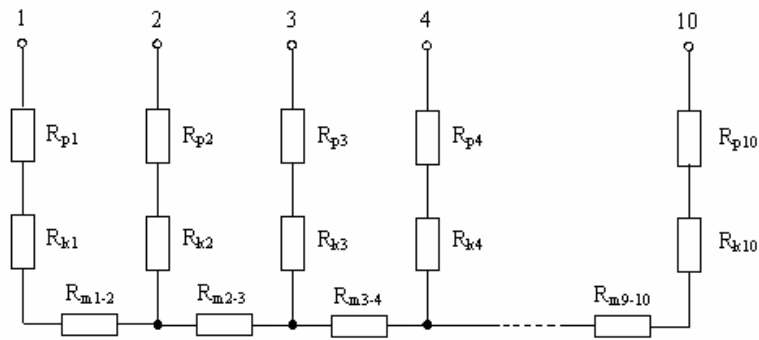
Obr. 9 : Záporná elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žeber



Obr. 10 : Kladná protielektróda a olověná mřížka firmy AKUMA

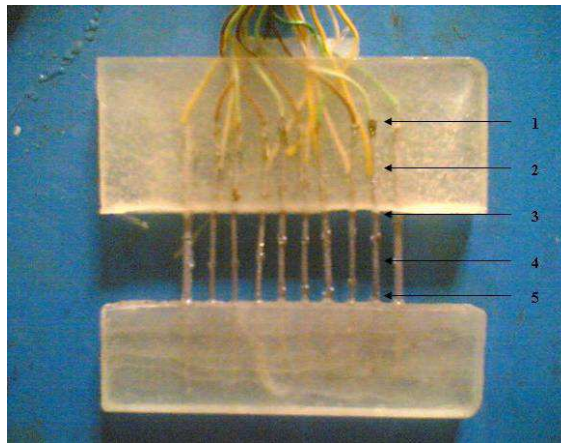
## **5.1 Měření složek vnitřního odporu pokusné elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žeber**

Metoda je určena pro měření odporu kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota. Je možné měřit odpory korozní vrstvy  $R_k$  (kolektor-aktivní hmota) nebo odpor  $R_m$  (aktivní hmota). Naměřené hodnoty slouží k porovnání jednotlivých elektrod. Můžeme stanovit, jak moc byly výsledky měření vlivu aditiv na životnosti olověného akumulátoru ovlivněny právě odporovými vlastnostmi jednotlivých elektrod. [1]



**Obr. 11 : Schéma elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žeber**

$R_{pi}$  vyjadřuje odpor přívodu  $i$ -tého žebra,  $R_{ki}$  kontaktní odpor  $i$ -tého žebra a  $R_{mi - i+1}$  odpor aktivního materiálu mezi žebry.



**Obr. 12 : Zapojení elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žeber**

Dle obrázku č. 12 se přivádí proud jedním pólem na proudový kontakt - bod 1, a druhým pólem do bodu 5. Mezi napěťovým kontaktem – bod 2 a mezi body 3 a 5 se změří napěťový úbytek. Odpovídající odpory pak stanovíme výpočtem ze změřeného napětí a přiváděného proudu. Důležité jsou tedy odpory mezi body 2 a 3 ( $R_1$ ) a mezi body 2 a 5 ( $R_2$ ). Odpor  $R_3$ , tedy odpor obnažených částí žeber pak spočítáme jejich vzájemným odečtením (kladná elektroda). Pro zápornou elektrodu se odpor přívodu rovná odporu  $R_1$ . [1]

$$R_3 = R_2 - R_1 \quad [\Omega] \quad (3)$$

Odpor přívodů  $R_{pi}$  se zjišťuje jako první, ještě před nanesením aktivní hmoty. Díky zjištěným odporům  $R_1$ ,  $R_2$  a  $R_3$  použijeme následující vztah pro zápornou elektrodu:

$$R_p = R_1 \quad [\Omega] \quad (4)$$

Měření zbylých odporů  $R_{ki}$  (kontaktní odpor  $i$ -tého žebra) a  $R_{mi - i+1}$  (odpor aktivního materiálu mezi žebry) probíhá pro každé žebro ve třech krocích.

### Měření žebor 2 až 8 ve směru → :

#### KROK 1:

Měřicí proud teče žebrem  $i$  a žebrem  $i+2$ . Napětí  $U_1$  se snímá mezi žebry  $i$  a  $i+1$ . Ze schématu elektrody vyplývá, že pro toto napětí platí:

$$U_1 = I(R_{pi} + R_{ki} + R_{mi-i+1}) \quad [V]; i = 2,3,\dots,8 \quad (5)$$

#### KROK 2:

Mezi žebra  $i-1$  a  $i+2$  připojíme stejný proud jako v předchozím případě. Napětí  $U_2$  snímáme mezi žebry  $i$  a  $i+1$ . Platí vztah:

$$U_2 = I \cdot R_{mi-i+1} \quad [V]; i = 2,3,\dots,8 \quad (6)$$

#### KROK 3:

Připojený proud zůstává opět stejný. Napětí  $U_3$  se snímá z bočníku, sloužícího ke stanovení velikosti měřícího proudu  $I$ . Kontaktní odpor  $R_k$  daného žebra je stanoven vzorcem:

$$R_k = \frac{(U_1 - U_2) \cdot R_B}{U_3} - R_p \quad [\Omega] \quad (7)$$

$R_p$  je odpor přívodu žebra a  $R_B$  je odpor bočníku. Odpor aktivní hmoty  $R_m$  je dále možné vypočítat ze vztahu:

$$R_m = \frac{U_2 \cdot R_B}{U_3} \quad [\Omega] \quad (8)$$

### Měření žebor 3 až 9 ve směru ← :

#### KROK 1:

Proud je připojen mezi žebrem  $i$  a žebrem  $i-2$ . Napětí  $U_1$  se snímá mezi žebry  $i$  a  $i-1$ .

#### KROK 2:

Proud je připojen k žebřům  $i+1$  a  $i-2$ . Napětí  $U_2$  se snímá mezi žebry  $i$  a  $i-1$ .

#### KROK 3:

Proud je připojen k žebřům  $i+1$  a  $i-2$ .

Všechna žebra elektrody budou změřena po 42 předešlých krocích, neboť pro změření jednotlivého žebra je potřeba provést všechny tři měřící kroky v obou směrech. [1]

## 5.2 Měření odporů přívodů

Pro měření vlivu aditiv na životnosti olověného akumulátoru byly zvoleny elektrody vyrobené na pracovišti FEKT VUT v Brně s označením 18, 29, 35, 25, 2, 3 a 20. Tyto elektrody byly při tvorbě aktivní hmoty právě v tomto pořadí obohaceny o skelné vlákno v záporné aktivní hmotě.

Měření odporů přívodů sestává z manuálního měření odporů jednotlivých žebek každé elektrody. Pomocí těchto údajů pak stanovíme (dle kapitoly 5.1) samotné odpory přívodů. Dále se tyto hodnoty použijí pro vložení do automatizovaného programu ústředny, který stanoví kontaktní odpory a odpory aktivních hmot. Měření odporů přívodů ověříme funkčnost jednotlivých elektrod.

Měření popisuje konkrétněji kapitola 5.1. Pro měření volíme stabilní proud 0,6 A. Odpory nosných krajních žebek (1 a 10) se neměří. Mezi body 2 až 3 (viz 5.1) změříme pomocí měřicích sond napětí  $U_1$ . Následně měříme napětí  $U_1 + U_2$  mezi body 2 až 5. Použitím vzorce (3) vypočteme odpor obnažených částí jednotlivých žebek. Pomocí vzorce (4) stanovíme odpor přívodů  $R_p$ .

### Příklad výpočtu pro první zápornou elektrodu č.29:

$$R_p = R_1 = \frac{U_1}{0,6 \text{ A}} = \frac{1,67 \text{ mV}}{0,6 \text{ A}} = \underline{2,78 \text{ m}\Omega} \quad (9)$$

Odpory přívodů se pohybují v rozmezí 1,65 m $\Omega$  až 3,68 m $\Omega$ . Hodnoty jsou podobné vždy v rámci jedné elektrody. Odpor závisí především na tvaru a čistotě olověných žebek, na kvalitě pájeného spoje a vodiče. Dále může být rozdíl způsoben různými pracovními skupinami, které se na výrobě podílely. Napětí  $U_1+U_2$  je měřeno u všech vyrobených elektrod. K výpočtu odporu přívodů se však použije pouze u kladné elektrody, která má větší vnitřní odpor. U záporné elektrody s vysokou vodivostí není výpočet s  $U_1+U_2$  nutný.

### Příklad výpočtu pro kladnou elektrodu:

$$R_3 = R_2 - R_1 = \frac{U_{12} - U_1}{0,6 \text{ A}} = \frac{4,04 \text{ mV} - 1,67 \text{ mV}}{0,6 \text{ A}} = \underline{3,95 \text{ m}\Omega} \quad (10)$$

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} = \frac{U_1}{0,6 \text{ A}} + \frac{R_3}{3} = \frac{1,67 \text{ mV}}{0,6 \text{ A}} + \frac{3,95 \text{ m}\Omega}{3} = \underline{4,1 \text{ m}\Omega} \quad (11)$$

Tab. 5 : Naměřené hodnoty napětí a vypočtené odpory přívodů záporných elektrod

| Číslo žebra                                      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>Elektroda č.29 - (0,15 % skelných vláken)</b> |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Změřené napětí $U_1$ [mV]                        | 1,67 | 1,8  | 1,47 | 1,42 | 1,91 | 1,47 | 1,7  | 1,76 |
| Změřené napětí $U_1+U_2$ [mV]                    | 4,04 | 4,24 | 3,77 | 3,87 | 4,57 | 4,1  | 4,6  | 4,25 |
| Odpor obnažených žeber $R_3$ [m $\Omega$ ]       | 3,95 | 4,07 | 3,83 | 4,08 | 4,43 | 4,38 | 4,83 | 4,15 |
| Odpor přívodu $R_p$ [m $\Omega$ ]                | 2,78 | 3,00 | 2,45 | 2,37 | 3,18 | 2,45 | 2,83 | 2,93 |
| <b>Elektroda č.35 - (0,46 % skelných vláken)</b> |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Změřené napětí $U_1$ [mV]                        | 2,1  | 1,62 | 2,01 | 1,62 | 1,55 | 2,09 | 1,61 | 2,2  |
| Změřené napětí $U_1+U_2$ [mV]                    | 5,2  | 3,93 | 4,91 | 4,25 | 4,55 | 5,02 | 4,5  | 4,87 |
| Odpor obnažených žeber $R_3$ [m $\Omega$ ]       | 5,17 | 3,85 | 4,83 | 4,38 | 5,00 | 4,88 | 4,82 | 4,45 |
| Odpor přívodu $R_p$ [m $\Omega$ ]                | 3,50 | 2,70 | 3,35 | 2,70 | 2,58 | 3,48 | 2,68 | 3,67 |
| <b>Elektroda č.25 - (0,78 % skelných vláken)</b> |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Změřené napětí $U_1$ [mV]                        | 1,48 | 1,63 | 1,67 | 1,55 | 1,33 | 1,55 | 1,25 | 1,68 |
| Změřené napětí $U_1+U_2$ [mV]                    | 4,48 | 4,41 | 4,62 | 4,42 | 3,54 | 4,71 | 3,57 | 4,56 |
| Odpor obnažených žeber $R_3$ [m $\Omega$ ]       | 5,00 | 4,63 | 4,92 | 4,78 | 3,68 | 5,27 | 3,87 | 4,80 |
| Odpor přívodu $R_p$ [m $\Omega$ ]                | 2,47 | 2,72 | 2,78 | 2,58 | 2,22 | 2,58 | 2,08 | 2,80 |
| <b>Elektroda č.2 - (1,4 % skelných vláken)</b>   |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Změřené napětí $U_1$ [mV]                        | 1,34 | 1,06 | 0,99 | 1,19 | 1,2  | 1,25 | 1,18 | 1,02 |
| Změřené napětí $U_1+U_2$ [mV]                    | 4,02 | 3,78 | 3,1  | 3,81 | 3,94 | 3,84 | 4,13 | 3,89 |
| Odpor obnažených žeber $R_3$ [m $\Omega$ ]       | 4,47 | 4,53 | 3,52 | 4,37 | 4,57 | 4,32 | 4,92 | 4,78 |
| Odpor přívodu $R_p$ [m $\Omega$ ]                | 2,23 | 1,77 | 1,65 | 1,98 | 2,00 | 2,08 | 1,97 | 1,70 |
| <b>Elektroda č.3 - (2,65 % skelných vláken)</b>  |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Změřené napětí $U_1$ [mV]                        | 1,8  | 1,82 | 1,95 | 1,81 | 1,99 | 1,74 | 1,79 | 1,8  |
| Změřené napětí $U_1+U_2$ [mV]                    | 4,73 | 4,83 | 4,9  | 4,85 | 4,86 | 4,71 | 4,89 | 4,54 |
| Odpor obnažených žeber $R_3$ [m $\Omega$ ]       | 4,88 | 5,02 | 4,92 | 5,07 | 4,78 | 4,95 | 5,17 | 4,57 |
| Odpor přívodu $R_p$ [m $\Omega$ ]                | 3,00 | 3,03 | 3,25 | 3,02 | 3,32 | 2,90 | 2,98 | 3,00 |
| <b>Elektroda č.20 - (5,15 % skelných vláken)</b> |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Změřené napětí $U_1$ [mV]                        | 2,14 | 2,13 | 1,77 | 2,05 | 1,83 | 1,73 | 2,21 | 2,03 |
| Změřené napětí $U_1+U_2$ [mV]                    | 4,8  | 4,78 | 4,54 | 4,75 | 4,59 | 4,24 | 4,95 | 4,79 |
| Odpor obnažených žeber $R_3$ [m $\Omega$ ]       | 4,43 | 4,42 | 4,62 | 4,50 | 4,60 | 4,18 | 4,57 | 4,60 |
| Odpor přívodu $R_p$ [m $\Omega$ ]                | 3,57 | 3,55 | 2,95 | 3,42 | 3,05 | 2,88 | 3,68 | 3,38 |

## 5.3 Příprava aktivní hmoty

Tabulka vyjadřuje hmotnost jednotlivých částí aktivní hmoty a jejich hmotnostní procento.

Tab. 6 : Složky aktivní hmoty a jejich zastoupení [14]

| Aktivní hmota                  | m [g]         | m [%]      | Expandér                        | m [g]        | m [%]       |
|--------------------------------|---------------|------------|---------------------------------|--------------|-------------|
| olověný prach                  | 41,915        | 83,83      | síran bárnatý BaSO <sub>4</sub> | 0,629        | 1,26        |
| demin.voda                     | 4,569         | 9,14       | dřevěná moučka                  | 0,05         | 0,09        |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2,515         | 5,03       | indulina AT                     | 0,05         | 0,09        |
| borosilikát                    | 0,105         | 0,21       | skelné vlákno (č.29)            | 0,075        | 0,15        |
| expandér                       | 0,855         | 1,71       | akrylová stříž                  | 0,05         | 0,09        |
| vanisperze                     | 0,042         | 0,08       |                                 |              |             |
| <b>celkem</b>                  | <b>50,001</b> | <b>100</b> | <b>celkem</b>                   | <b>0,855</b> | <b>1,71</b> |
|                                |               |            |                                 |              |             |
| Skelné vlákno                  | m [g]         | m [%]      | Indulina                        | m [g]        | m [%]       |
| elektroda č.29                 | 0,075         | 0,15       | indulina AT                     | 0,012        | 0,024       |
| elektroda č.35                 | 0,23          | 0,46       | NaOH                            | 0,001        | 0,002       |
| elektroda č.25                 | 0,39          | 0,78       | demin.voda                      | 0,194        | 0,064       |
| elektroda č.2                  | 0,7           | 1,4        |                                 |              |             |
| elektroda č.3                  | 1,33          | 2,65       |                                 |              |             |
| elektroda č.20                 | 2,58          | 5,15       | <b>celkem</b>                   | <b>0,207</b> | <b>0,09</b> |

### 5.3.1 Hlavní složky aktivní hmoty

**Olověný prach** je získán pomocí tavení čistého olova v tavící peci, které je dále dávkováno do reaktorů, kde dochází k jeho oxidaci vzduchem. Olověný prach je zachytáván v cyklonech a následně filtrován pro vyšší jemnost.

**Demineralizovaná voda** je voda téměř, či úplně zbavená rozpuštěných minerálních látek. Obsah těchto látek je pouze několik mg/l (často i < 1 mg/l). Vodivost demineralizované vody nepřesahuje 2 mS / m. Demineralizace je ionexové odstraňování všech kationů a anionů z vody, které se neodstraní deionizací. Během procesu demineralizace dochází k odstranění oxidů křemíku a uhlíku.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** je kyselina sírová, průmyslově velmi často vyráběná chemikálie. Skládá se z molekul síranů doplněných o dva atomy vodíku. [14]



**Borosilikát** je sloučenina představující boritokřemičitany ve formě tenkých a lehkých skleněných nitek. Nejedná se ovšem o zkoumanou příměs skelných vláken.

**Vanisperze** představuje organický expandér, běžně používaný v olověných akumulátorech v automobilovém a průmyslovém odvětví. Jeho hlavní funkcí je zvýšení životnosti akumulátoru vlivem větší tvorby krystalů olova na rozhraní elektroda - aktivní hmota. Jedná se o lignosulfáty, získané například z dřevního průmyslu.

**Expandér** je složen z více dílčích složek, jak je naznačeno v tabulce.

- **Síran barnatý  $\text{BaSO}_4$**  je sůl kyseliny sírové s obsahem Barya. Přidáván je ve formě jemného krystalického prášku, nerozpustného ve vodě. Je vysoce teplotně odolný a rozpustný v kyselině sírové.
- **Dřevěná moučka** plní funkci organického pojiva.
- **Indulina** se skládá ze tří složek popsaných níže.
  - **Indulina AT** je organický polymer zvaný Lignin. Jedná se prakticky o stejný organický expandér, jako případě vanisperze. V aktivní hmotě slouží jako nosič a absorbent. Indulina zlepšuje průběh chemických procesů.
  - **NaOH** je hydroxid sodný, neboli zásaditá anorganická látka. Vyskytuje se v pevném stavu ve formě prášku nebo granulí, či v kapalném stavu krystalizujícím při teplotách okolo  $10^\circ \text{C}$ .
  - **Demineralizovaná voda** je popsána jako druhá hlavní složka aktivní hmoty výše.
- **Skelné vlákno** je námi přidávaná příměs záporné aktivní hmoty elektrod, díky které se pokoušíme prodloužit životnost olověných akumulátorů. V našem případě jsme použili vzorek skelného vlákna s následujícími parametry:

|                |                                   |
|----------------|-----------------------------------|
| Průměr vlákna: | < 1 nm                            |
| Délka vlákna   | 10 – 20 nm                        |
| Původ vzorku:  | firma Hollingsworth & Vose Copany |

- **Akrylová stříž** je syntetické vlákno s vlastnostmi pojiva záporné aktivní hmoty [14]

### 5.3.2 Postup přípravy aktivní hmoty

Při přípravě záporné aktivní hmoty je nutno přepočítat dvě složky celkové aktivní hmoty. Jedná se o expandér a indulon AT. V expandéru je totiž obsaženo různé množství příměsi skelného vlákna. Indulona AT je naopak jednou ze složek expandéru. Množství expandéru se bude regulovat obsahem demineralizované vody.

Indulona AT v pevném rozmělněném stavu se sype do vody ohřáté na 82° C spolu s 200 ml 50 % roztoku hydroxidu sodného NaOH. Voda se dále ohřívá na 95° C a směs promíchává. Po dosažení stanovené teploty se směs chladí na 45° C. Roztok je následně možné používat.

Nejprve se připravuje indulina, dále expandér a následně celá aktivní hmota. Příměs skelného vlákna se do aktivní hmoty ručně vmíchá až na závěr. Míchání, prováděné z důvodu stejnoměrného rozložení, probíhá po dobu 15 minut. Je důležité dbát na čištění nástrojů při míchání různých koncentrací příměsi. Mohlo by dojít ke změně hmotnostních procent. [14]

#### Časový průběh míchání aktivní hmoty:

|  |         |
|--|---------|
| Míchání suché                            | 3 min   |
| Dávkování demi. vody                     | 1,5 min |
| Míchání mokré                            | 2 min   |
| Dávkování H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 6 min   |
| Míchání finální                          | 15 min  |

Aktivní hmota musí mít správnou konzistenci, aby následně přilnula na olověná žebra. V případě, že namíchaná směs je příliš suchá a netvoří potřebnou pastu (sype se, drolí se), je možné její vlastnosti upravit malým množstvím demineralizované vody.

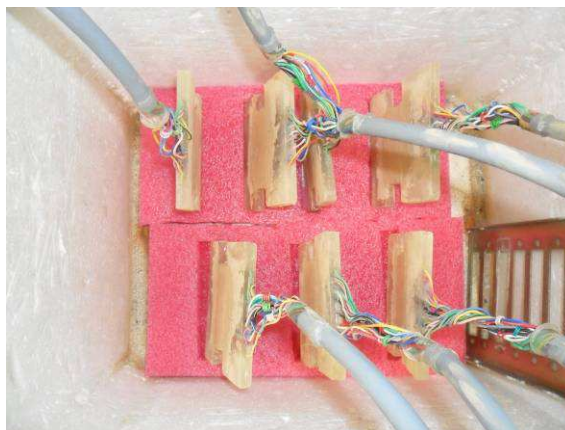


Obr. 13 : Příprava aktivních hmot

### 5.3.3 Pastování elektrod

Připravená elektroda a aktivní hmota jsou použity při procesu pastování. Elektroda se umístí do speciálního přípravku, který slouží k dostatečnému upevnění. Pomocí nástrojů je aktivní hmota ve formě pastovité hmoty roztírána přes jednotlivá žebra elektrody. Je důležité vytvořit co nejjednodušší pokrytí, abychom zamezili vzniku dutin nebo případnému odpadávání aktivní hmoty. Elektroda je pastována postupně z obou stran žebor do tloušťky epoxidových ochranných okrajů.

Po samotném pastování se elektrody skladují v dostatečně vlhkém prostředí k zabezpečení procesu zrání. Doba tohoto procesu je přibližně jeden týden. Pastovitá aktivní hmota musí dostatečně vyzrát před začátkem samotného měření.



Obr. 14 : Proces pastování a zrání elektrod

## 5.4 Použití separátorů

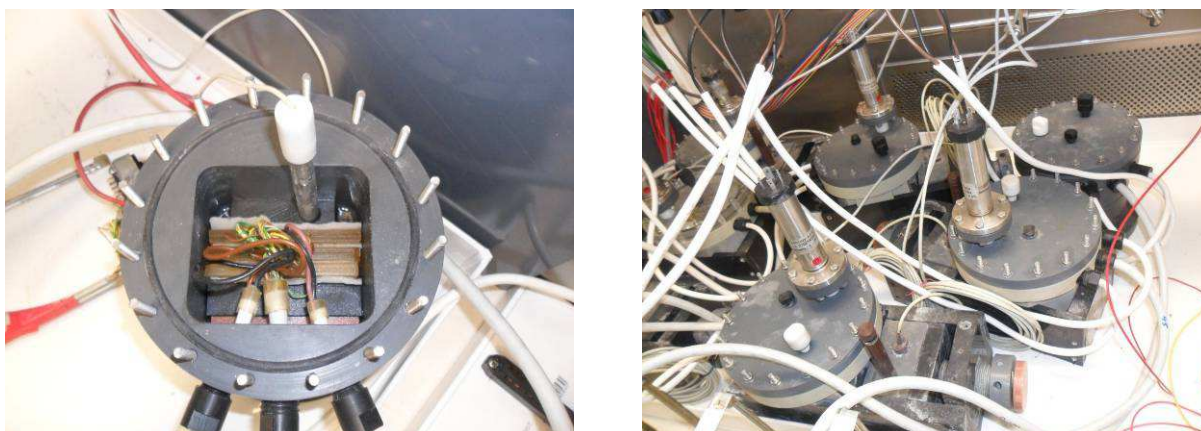
Separátor používáme z důvodu mechanického oddělení soustavy elektrod a z důvodu vytvoření rezervoáru pro elektrolyt. Separátor slouží k vytvoření izolační bariéry mezi kladnou a zápornou elektrodou. Zabraňuje tedy pohybu odpadlých částí aktivní hmoty elektrod, nebo částic kovů.

Pro měření byl použit separátor ze skelných vláken určený pro měření PSOC režimu bezúdržbových akumulátorů v hermetizovaném stavu. Elektrolyt je nasáknut pouze ve skelné tkanině tak, aby elektroda byla v těsném kontaktu se separátorem a tedy kyselinou sírovou. To dovoluje tomuto druhu akumulátorů uplatnit kyslíkový cyklus spojený s výměnou plynů (viz 3.2). Hermetizovaný stav akumulátoru nastává po formaci článku, kdy dojde k odsátí přebytečného elektrolytu z akumulátorové nádoby. Elektrolyt zůstává v separátoru, čímž zabráníme případnému úniku kapaliny a umožníme použití akumulátoru v různých polohách.

## 5.5 Umístění elektrod a článků na pracovišti

Jednotlivé části pokusného akumulátoru jsou ukládány do akumulátorové nádoby, vyrobené z PVC. Uvnitř nádoby jsou po stranách umístěny distanční podložky, které slouží k vyplnění přebytečného prostoru, umístění elektrod do svislé polohy a k vytvoření přitlaku na systém elektrod. Tento systém je tvořen námi vytvořenou zápornou elektrodou opatřenou o aktivní hmotu s příměsí skelných vláken a dvěma kladnými elektrodami po obou stranách. Mezi elektrodami jsou umístěny separátory ze skelných vláken. Záporná elektroda je tedy orientována na střed akumulátorové nádoby. V akumulátorové nádobě je dále umístěna referentní kadmiová elektroda. Tu používáme z důvodu měření potenciálu obou elektrod. Vlastností této elektrody je stálost potenciálu, který se během měření nemění a dovoluje nám tedy porovnat potenciál elektrod.

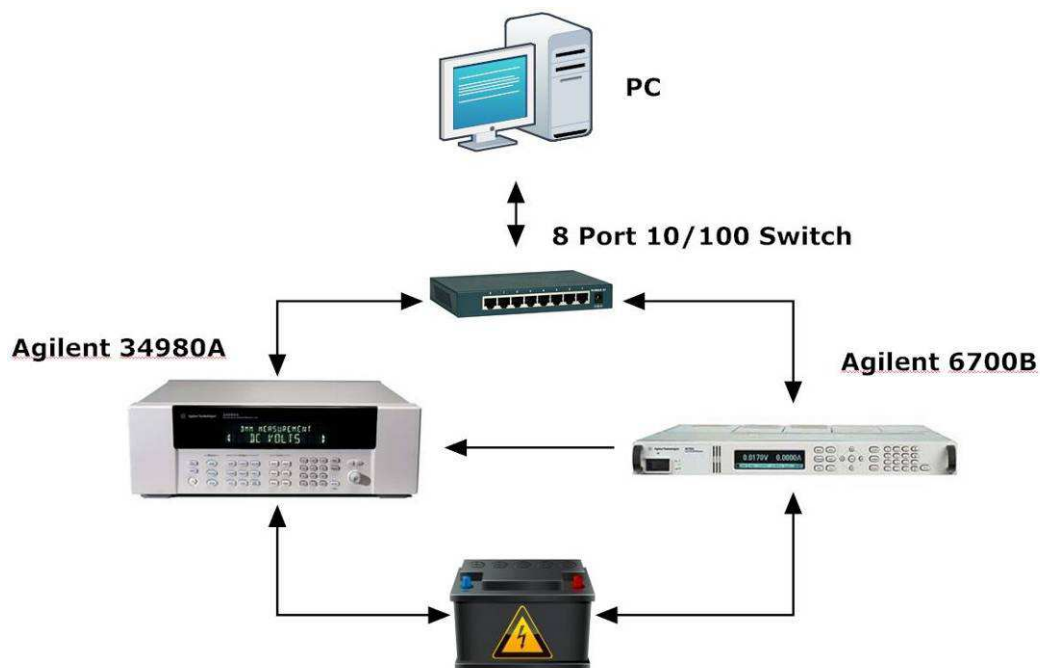
PVC nádoba je opatřena přetlakovým ventilem pro případ nutnosti upouštění přebytečných plynů. Přívodní kabely elektrod jsou utěsněny, stejně jako víko nádoby. Po uzavření je možné v nádobě zachovat hermetický stav. Hotové elektrody umístěné v PVC nádobách jsou připojeny ke konektorům a může proběhnout měření na automatizovaném pracovišti.



Obr. 15 : Umístění a zapojení měřených článků

## 5.6 Laboratorní měřící pracoviště

Simulace provozu akumulátoru v režimu hybridních vozidel probíhá na automatizovaném měřícím pracovišti v laboratoři elektrochemických zdrojů. K měření se využívá metodiky Power Assist, dle ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium). Ústav elektrotechnologie, FEKT VUT v Brně, je do této organizace zapojen a podílí se na světovém výzkumu životnosti olověných akumulátorů. [7]



Experimentální článek

Obr. 16 : Blokové schéma měřicího pracoviště [7]

Měřicí pracoviště je vybaveno speciálním softwarem, vytvořeným pro testovací účely, uzpůsobeným k měření cyklování olověných baterií. Pracuje v automatizovaném režimu a je schopno zaznamenávat důležitá data PSOC režimu jako je napětí, proud, potenciál, teplota nebo tlak článku.



Obr. 17 : Laboratorní měřicí pracoviště

## 6 Měření životnosti experimentálních článků

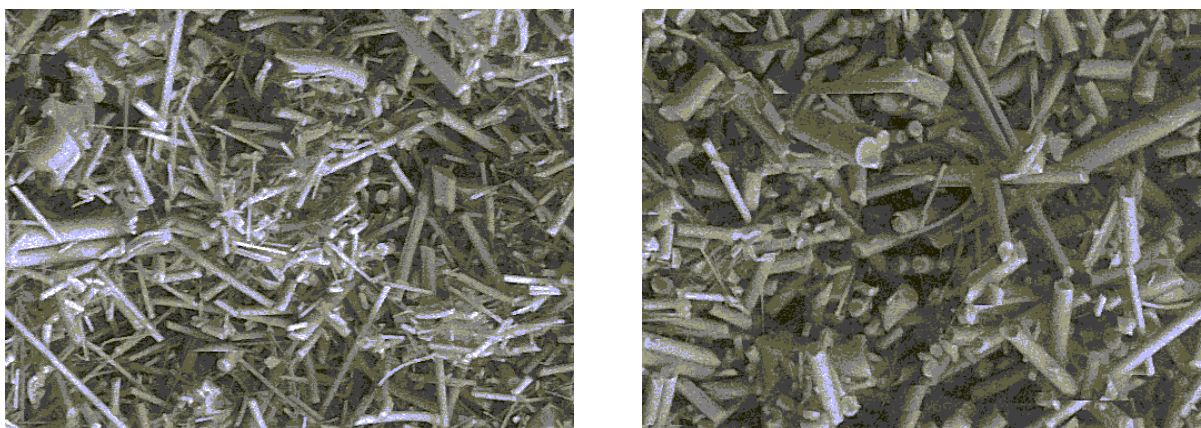
Jak již bylo popsáno v kapitole 5.2, pro samotné měření životnosti byly použity elektrody s označením 18, 29, 35, 25, 2, 3 a 20. Tyto záporné elektrody byly dále napastovány aktivní hmotou s různým obsahem příměsí skelných vláken. V uvedeném pořadí elektrod byly zvoleny koncentrace aditiva 0,15 %; 0,46 %; 0,78 %; 1,4 %; 2,65 % a 5,15 %. Po napastování byly elektrody uloženy do akumulátorových nádob spolu s ostatními částmi (viz 5.5), zality kyselinou sírovou  $H_2SO_4$  o koncentraci  $1,28 \text{ g/cm}^3$  a připraveny k měření. Před samotným cyklováním článků v režimu PSOC, je nutné provést nejprve formaci aktivní hmoty a dále sérii náběhových cyklů.

Tab. 7: Parametry příměsí skelného vlákna

|                      |                                   |
|----------------------|-----------------------------------|
| <b>Původ vzorku</b>  | firma Hollingsworth & Vose Copany |
| <b>Délka vlákna</b>  | 10 - 20 nm                        |
| <b>Průměr vlákna</b> | < 1 nm                            |

Na obrázku č. 18 je zobrazena struktura skelných vláken. Snímky byly pořízeny pomocí enviromentálního rastrovacího elektronového mikroskopu ESEM. Jsou patrné odchylky rozměrů délek jednotlivých vláken v rozmezí 10 – 20 nm a průměrů. Reálný vzhled skelných vláken tvoří bílý prášek. Při snímání bylo nutno provést zvodivění vláken.

Rozměr zobrazované oblasti na pořízených snímcích činí 80 x 60 nm pro levý snímek a 40 x 30 nm pro pravý snímek.



Obr. 18 : Skelné vlákno na snímcích z elektronového mikroskopu

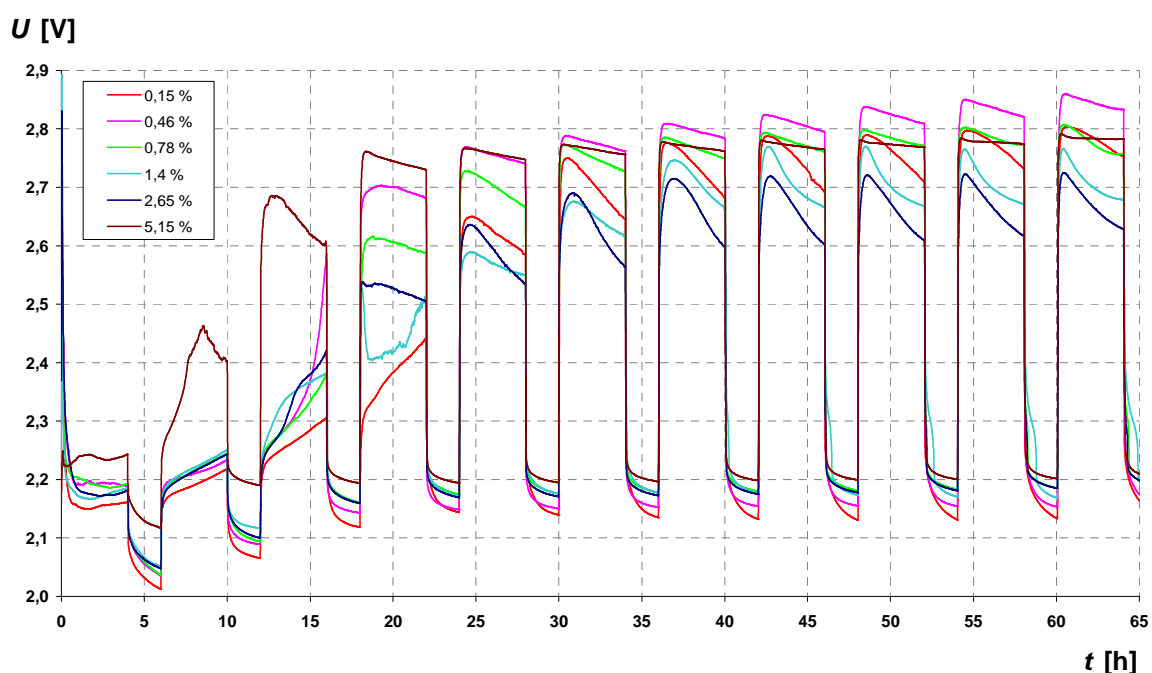
## 6.1 Formace

Při průběhu formace je experimentální akumulátor v zaplaveném stavu. Nádoba obsahuje elektrolyt i mimo separátor ze skelného vlákna. Jedná se o proces, kdy začneme článek poprvé nabíjet.

Proces formace se provádí z důvodu nutnosti změny chemického složení a mikrostruktury aktivního materiálu, kterým jsou elektrody opatřeny. Původní materiál je směs oxidů a síranů olova, při formaci vzniká vysoce porézní olověná houba. Struktura aktivní hmoty je po napastování krystalická, což by při funkci článku zvyšovalo jeho vnitřní impedanci. Pokud ovšem necháme článkem protékat elektrický proud, dochází vlivem formování ke změnám struktury aktivního materiálu a přeměně na houbovitě olovo. Toto olovo obsahuje vysoké množství pórů, které zvyšují velikost aktivního povrchu elektrody.

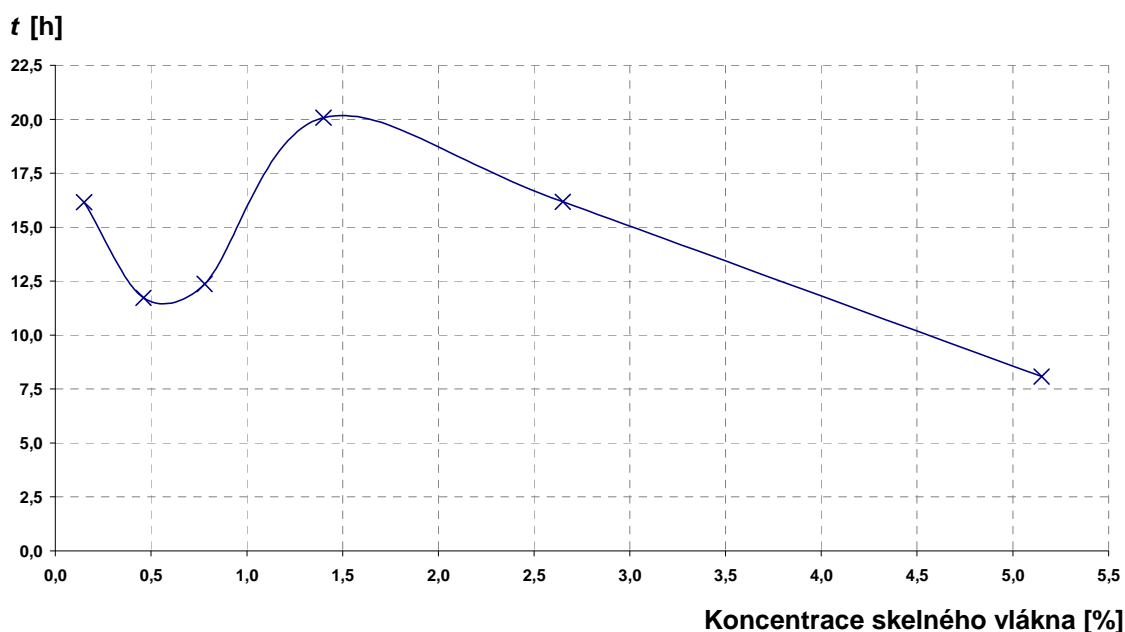
Formace je založena na střídání nabíjecího cyklu trvajícím 4 hodiny za využití nabíjecího proudu 0,2 A a cyklu stání trvajícím 2 hodiny. Celkem formace obnáší 18 cyklů, tj. 72 hodin pro nabíjení a 36 hodin pro stání.

Z obrázku formace č. 19 je patrné, že doba proformování i konečné dosažené napětí při nabíjení se u jednotlivých koncentrací skelných vláken liší. Elektrodu považujeme za proformovanou ve chvíli, kdy při nabíjení přesáhne její napětí hodnotu 2,6 V (druhý nabíjecí stupeň). Ideálně by tento proces měl trvat co nejdéle, aby došlo ke kvalitní přeměně aktivní hmoty na houbovitě olovo s dostatkem pórů. V opačném případě může dojít k proformování jen části hmoty, která následně neumožňuje požadovaný kontakt elektrody s elektrolytem. Dalším předpokladem je co nejnižší maximální napětí proformované elektrody, které zabraňuje jejímu zbytečnému přebíjení a plynování akumulátoru. V našem případě dopadlo formování nejlépe pro elektrody s koncentracemi aditiva 2,65 a 1,4 %. Je vidět, že napětí při nabíjení rostlo v jednotlivých cyklech postupně a proformování nastalo přibližně po 20 hodinách (nutno odečíst cykly stání). Konečné dosažené napětí těchto elektrod je nejnižší z celé šestice. Naopak nejhůře dopadla elektroda s nejvyšším obsahem skelného vlákna 5,15%. Proformování proběhlo příliš rychle, což se může projevit na další životnosti článku. Pokles napětí při nabíjení je způsoben kyslíkovým cyklem článku.



**Obr. 19 : Formace elektrod se skelným vláknem**

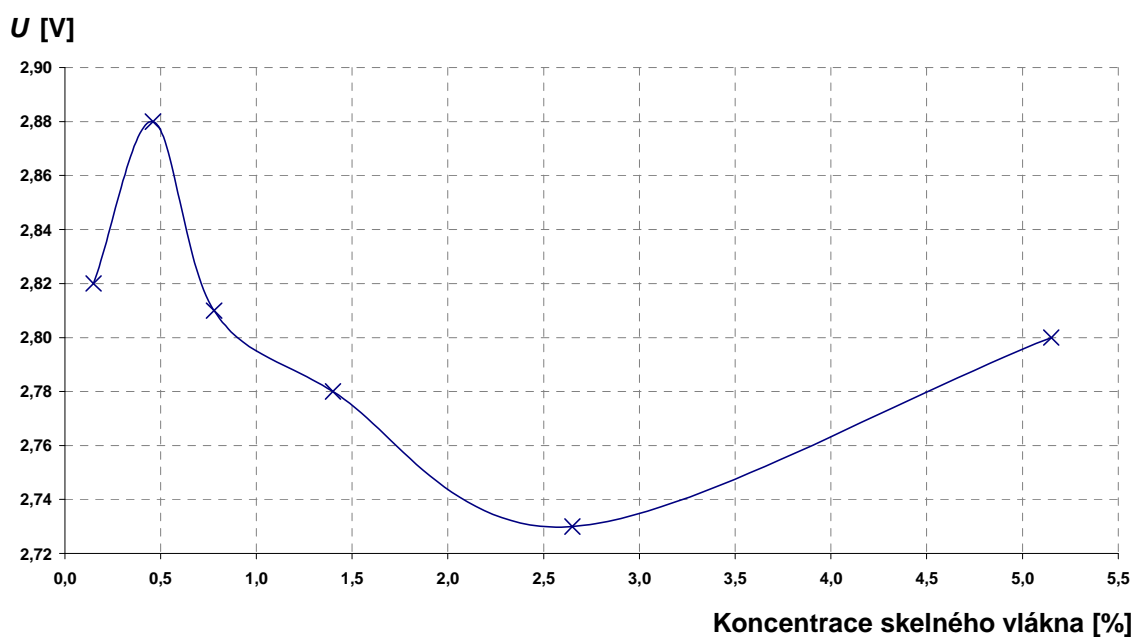
Na dalším obrázku č. 20 je zobrazena již zmiňovaná doba proformování článků s různou koncentrací skelného vlákna. Můžeme říci, že malá i nadměrná koncentrace aditiva se projeví negativně. Ideální hodnota aditiva se v našem případě pohybuje v rozmezí 1 až 3 %. Prodloužení doby formování záporné aktivní hmoty může být způsobeno rozvrstvením skelných vláken v pórech aktivní hmoty. Dochází k obsazování pórů, čímž se zpomalují difúzní pochody probíhající mezi aktivní hmotou a elektrolytem.



**Obr. 20 : Závislost doby proformování aktivní hmoty na koncentraci skelného vlákna**



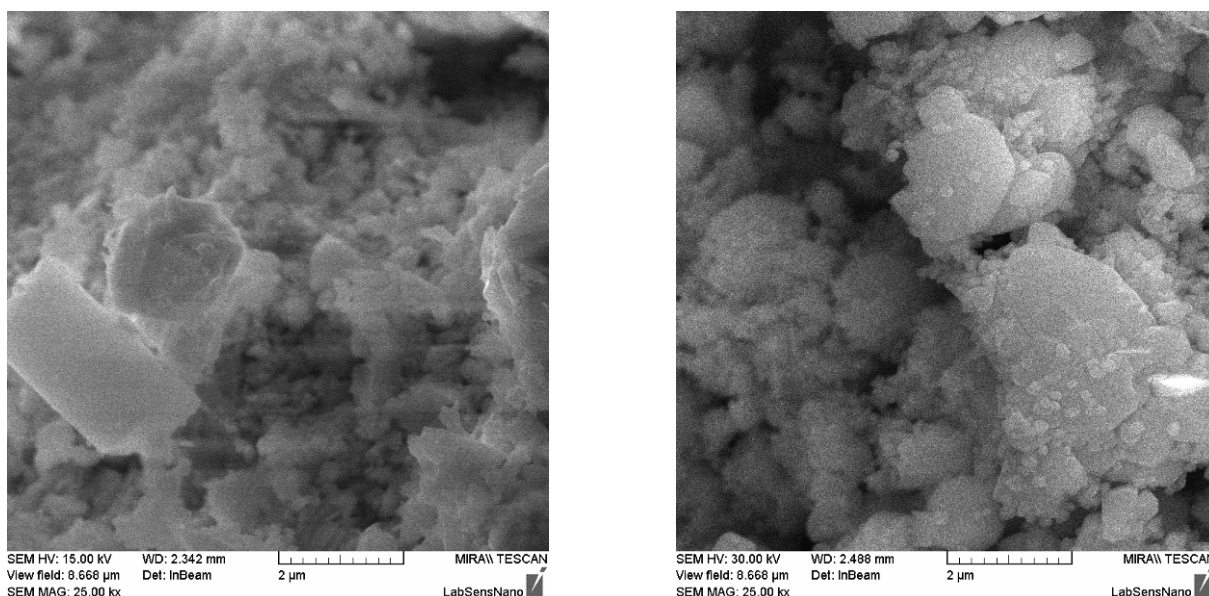
Obrázek č. 21 popisuje závislost konečné dosažené hodnoty napětí při nabíjecím cyklu na koncentraci skelného aditiva. Nejlepšího výsledku dosáhla s poměrně velkým rozdílem elektroda s obsahem 2.65 %, jejíž napětí činilo přibližně 2,73 V. Ideální koncentrace pro formaci by se tedy měla pohybovat okolo této hodnoty. Napětí u zbylých elektrod vzrůstá na hodnoty 2,8 V a vyšší. Nejhorše dopadla elektroda s koncentrací 0,46 % s konečným napětím 2,88 V, která má i výrazně krátkou dobu proformování. Pro vyhodnocení byly použity hodnoty napětí po 60 hodinách procesu formace. V grafu je patrný velmi vysoký rozdíl napětí mezi elektrodou s minimální koncentrací 0,15 % a následující koncentrací 0,46 %. Vliv aditiva je tedy značný.



Obr. 21 : Závislost konečného napětí při nabíjení článku na koncentraci skelného vlákna

## 6.2 Snímky ESEM

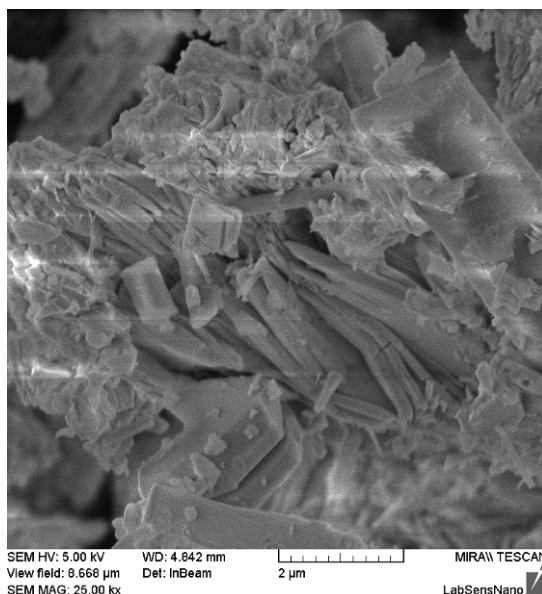
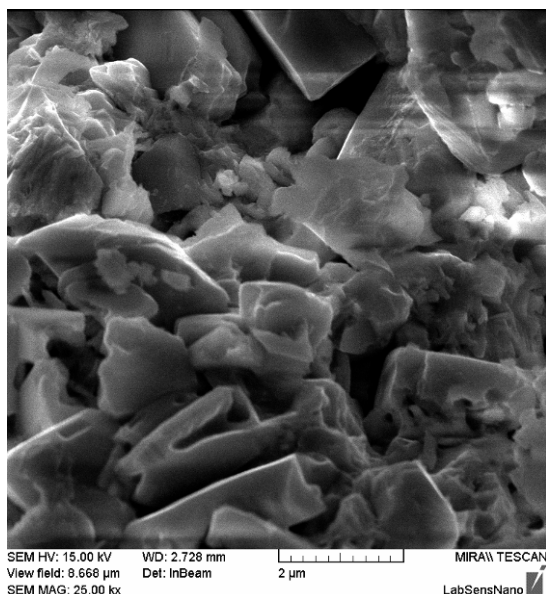
Zkratka ESEM vyjadřuje Environmental Scanning Electron Microscope, neboli enviromentální rastrovací elektronový mikroskop. Tento mikroskop byl použit pro bližší zkoumání aktivních hmot záporných elektrod. Zobrazené struktury slouží k lepšímu pochopení funkce aditiva v aktivní hmotě. Snímky byly pořízeny po procesu formace.



**Obr. 22 : Aktivní hmota elektrody s koncentrací 0,15 a 0,46 % skelného vlákna**

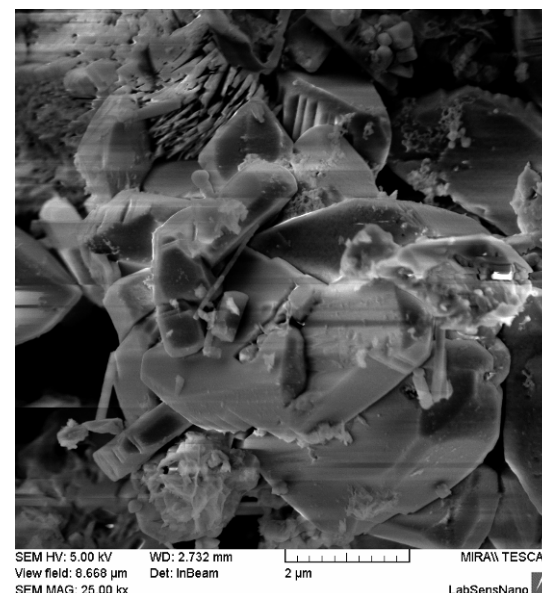
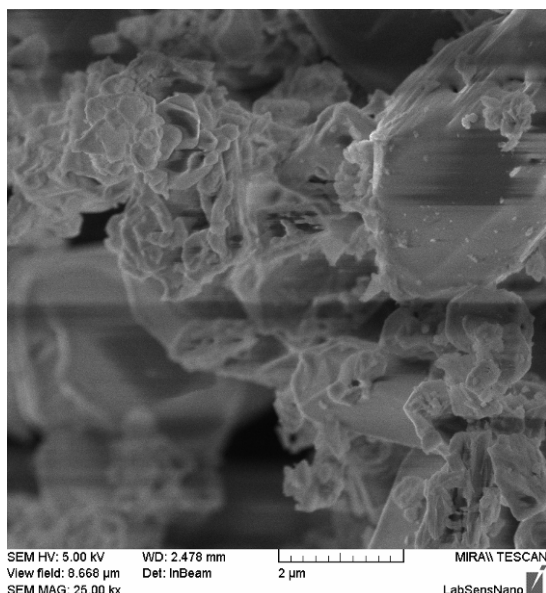
Na prvním obrázku č. 22 jsou zobrazeny aktivní hmoty záporných elektrod s nejnižšími koncentracemi skelného vlákna 0,15 a 0,46 %. V obou případech vidíme proformovanou aktivní hmotu houbovitě struktury. Malé pravidelné útvary jsou krystaly síranu olovnatého  $\text{PbSO}_4$ , které se nepřeměnily během procesu formování. Jejich velikost je ovšem malá, okolo 2  $\mu\text{m}$ , a je vidět, že jsou zabudované přímo do struktury aktivní hmoty, proto je bude možné nabíjením rozložit.

Další obrázek č. 23 zobrazuje strukturu záporných aktivních hmot elektrod, obohacených o 0,78 a 1,4 % skelného vlákna. V tomto případě je již patrné, že koncentrace krystalů  $\text{PbSO}_4$  se začíná zvyšovat a povrch je jimi více pokrytý. Opět jsou ale usazeny pouze na povrchu a jejich velikost se nezvyšuje (maximálně 2  $\mu\text{m}$ ). Nabíjením článku jsme schopni tyto krystaly přetvořit zpět na houbovitě olovo. Především u druhého snímku je možno také rozpoznat, že došlo ke zvýšení koncentrace aditiva. Ve struktuře jsou patrná dlouhá vlákna, reprezentující námi dotované skelné vlákno. Na dolní části obrázku elektrody s příměsí 1,4 % skelného vlákna došlo k vytvoření pravidelného krystalu  $\text{PbSO}_4$ . Na dalších snímcích této elektrody bylo patrné vytvoření těchto shluků krystalů na skelných vláknech, která mohla aktivní hmotu částečně oddělit od zbytku a tím zhoršit její přeměnu při formaci na houbovitě olovo.



**Obr. 23 : Aktivní hmota elektrody s koncentrací 0,78 a 1,4 % skelného vlákna**

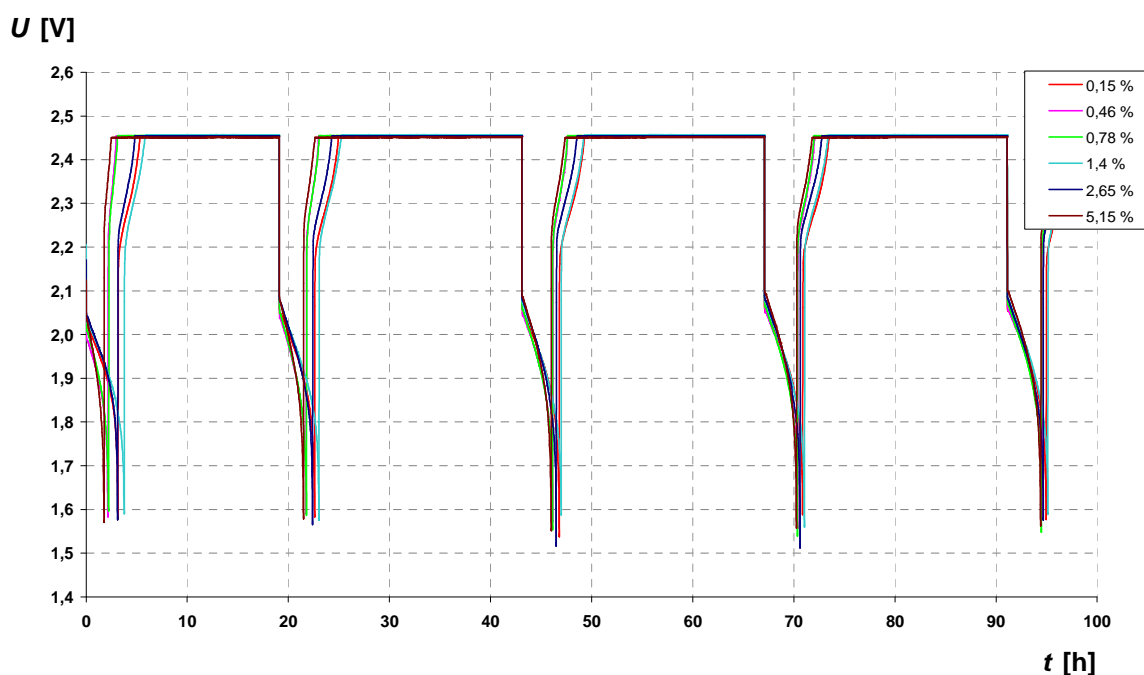
Poslední obrázek č. 24 charakterizuje strukturu aktivních hmot u záporných elektrod s koncentracemi 2,65 a 5,15 % skelného vlákna. Na snímku vlevo je opět patrné rozložení krystalů síranů olovnatých. Velikost krystalů  $PbSO_4$  je v tomto případě nepřiliš velká, přibližně 2  $\mu m$ . Můžeme říci, že formace této elektrody proběhla velmi dobře. Naopak aktivní hmota elektrody s příměsí 5,15 % aditiva na snímku vpravo vykazuje nejhorší vlastnosti. Je patrné vytvoření struktury velkých krystalů  $PbSO_4$  dosahujících velikosti až 6  $\mu m$ . Krystaly jsou jen v mezerách na povrchu hmoty a nejsou zabudované do struktury hmoty.



**Obr. 24 : Aktivní hmota elektrody s koncentrací 2,65 a 5,15 % skelného vlákna**

### 6.3 Náběhové cyklování (100% DoD) – 1.běh

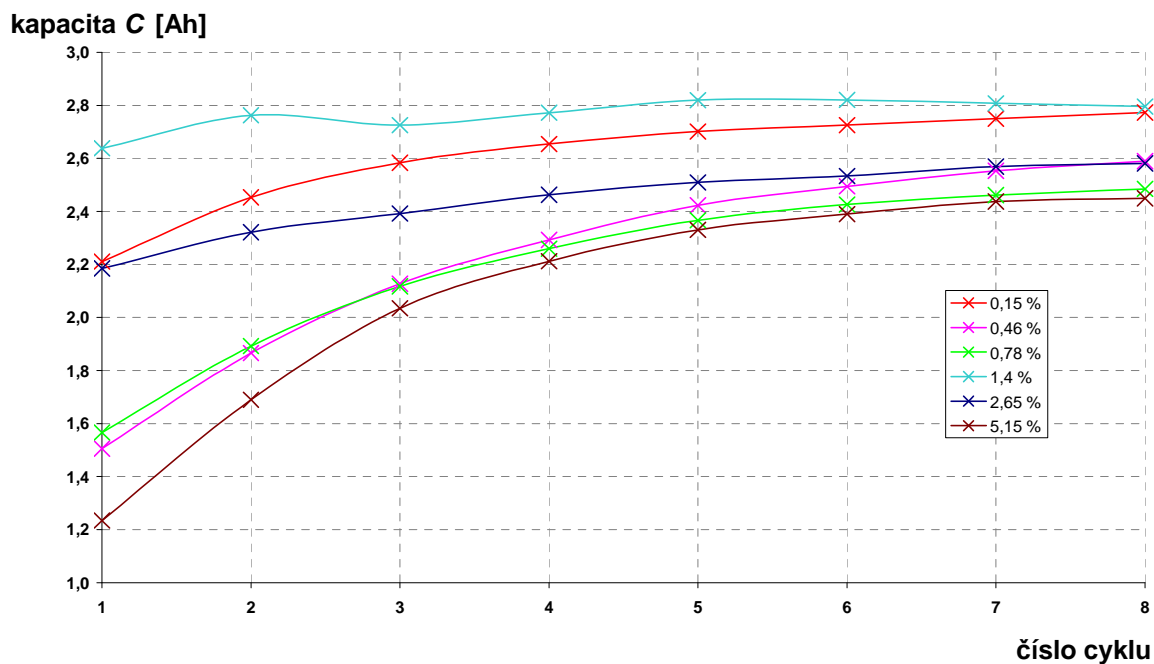
Zkratka „DoD“ znamená Depth of Discharge, neboli hloubka vybití. Tato procentuální hodnota určuje, do jaké hloubky budeme akumulátor vybíjet. Náběhové cyklování je proces, při kterém vybíjíme akumulátor na 100 % DoD a opětovně ho nabíjíme s napětovým omezením. Před začátkem měření provedeme 8 náběhových cyklů přivedením proudu 0,7 A. Článek se vybíjí konstantním proudem do hodnoty napětí 1,6 V a následně nabíjí stejným proudem s napětovým omezením 2,45 V. Celkový proces vybití / nabití trvá 24 hodin. Přebytečný elektrolyt se po ukončení náběhových cyklů odsaje. Přecházíme na měření v hermetizovaném stavu, což znamená, že elektrolyt je nasáknut pouze v separátoru (obdoba bezúdržbových akumulátorů).



Obr. 25 : Průběh náběhových cyklů se skelným vláknem

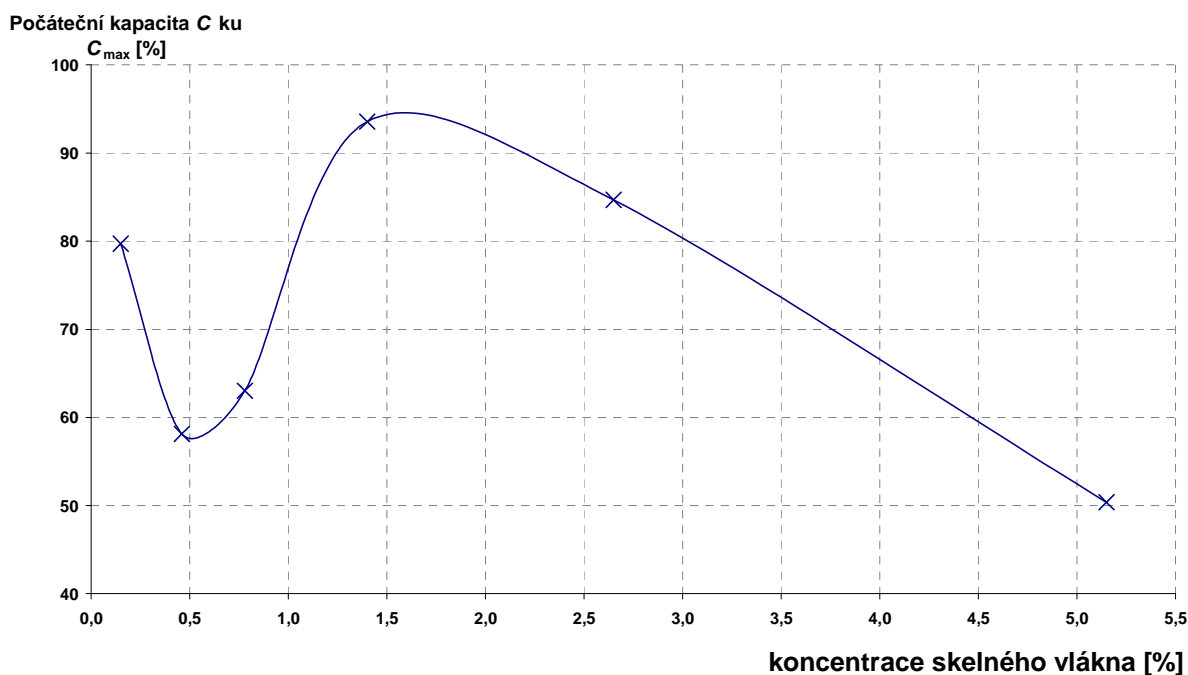
Na obrázku č. 25 je zobrazen napětový průběh náběhového cyklování pro elektrody s příměsí skelného vlákna. Je patrné, že se jednotlivé 24-hodinové průběhy liší.

Při měření DoD cyklování se kromě napětí a proudu měří také kapacity jednotlivých článků. Následně můžeme porovnat, jak se tyto kapacity liší mezi jednotlivými cykly a koncentracemi aditiva. Z obrázku kapacit č. 26 je zřejmé, že s přibývajícými náběhovými cykly nám u všech elektrod rostla kapacita. Nejprudší nárůst byl mezi prvními dvěma cykly. Nejvyšší kapacity dosáhla elektroda s koncentrací 1,4 % skelného vlákna (konkrétně 2,8 Ah), nejnižší naopak elektroda s 5,15 % (2,4 Ah). U elektrod 0,15; 1,4 a 2,65 % skelného vlákna je znatelný pozvolnější nárůst kapacity a její větší stabilita.



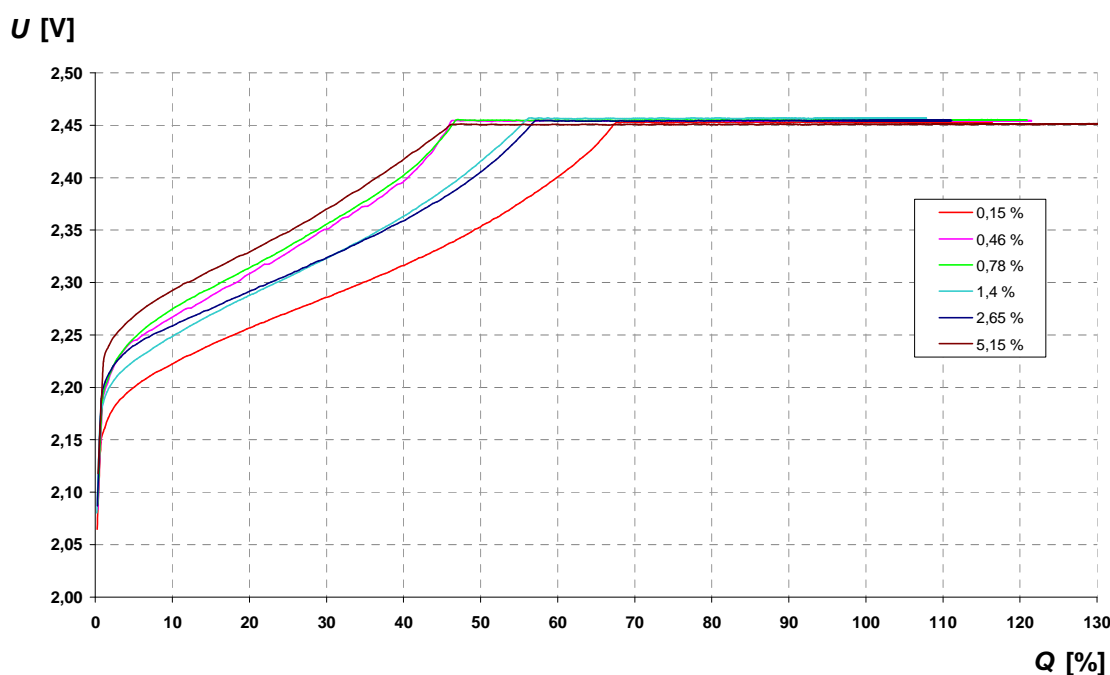
**Obr. 26 : Závislost kapacit článků na počtu DoD cyklů**

Na dalším obrázku č. 27 je zobrazen poměr počáteční kapacity článků ku maximální dosažené. Jak bylo zmíněno, nejvyššího poměru kapacit dosahují elektrody s ideálním formačním množstvím skelného vlákna 1 – 3 %. Počáteční kapacita elektrody s obsahem 1,4 % činila přibližně 95 % její maximální hodnoty. Můžeme tedy říci, že formace u těchto elektrod proběhla nejlépe. Nejhůře dopadla elektroda s 5,15% aditiva s počáteční kapacitou 50 % ku maximální. Nárůst její kapacity byl tedy v průběhu cyklů 100 % DoD dvojnásobný.



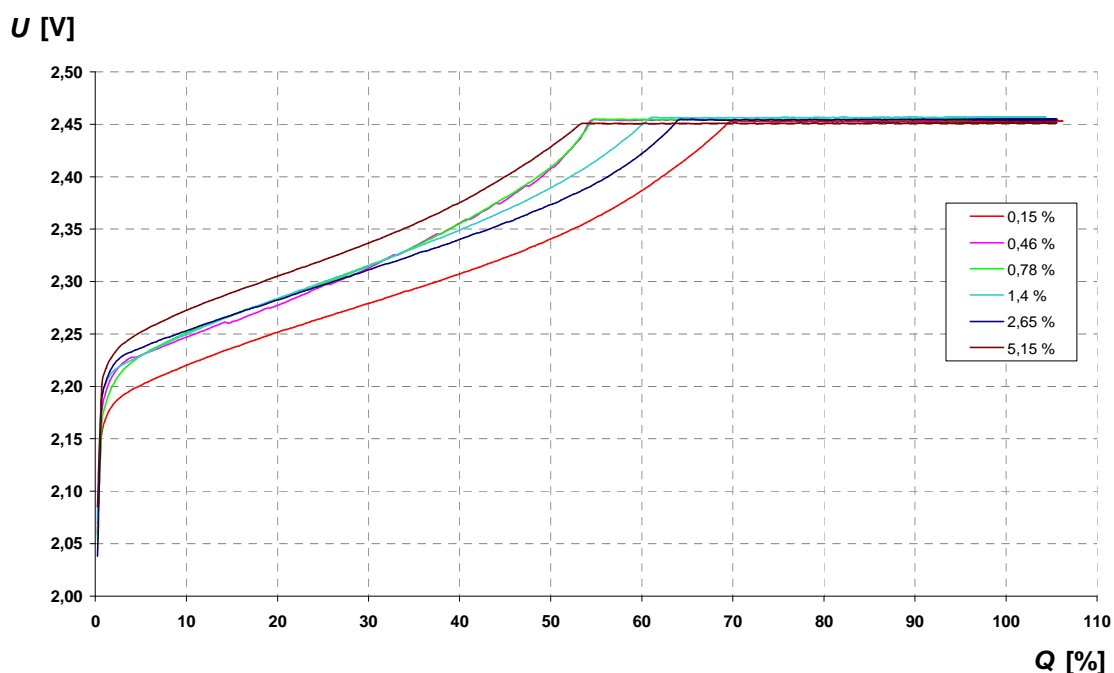
**Obr. 27 : Závislost počáteční kapacity k maximální dosažené**

Při vyhodnocování náběhového cyklování je nutné se zaměřit také na náboj, který elektrochemický článek během nabíjení přijímá. Na dalších dvou obrázcích, č. 28 a 29, je zobrazen průběh napětí v závislosti na přijatém náboji. Jelikož při náběhovém cyklování dochází ke změnám parametrů nabíjení článku, jsou zobrazeny průběhy z druhého a předposledního cyklu pro porovnání vlivu tohoto procesu. Z obou cyklů je patrné, že nejlepšího průběhu jsme dosáhli s minimální koncentrací skelného vlákna 0,15 %. U druhého cyklu, při dosažení limitní nabíjecí hodnoty napětí 2,45 V obdržel článek téměř 70 % svého náboje. Naopak nejmenší náboj prošel článkem s největší koncentrací skelného vlákna 5,15 %, pouze 45 %. Můžeme tedy říci, že se zvýšením koncentrace skla klesá náboj přijatý při nabíjení akumulátoru. Výjimku tvoří elektrody s 1,4 a 2,65 % skla, kde došlo opět k mírnému zlepšení.



**Obr. 28 : Napěťová závislost procentuálně obdrženého náboje při nabíjení pro 2.cykus**

U sedmého cyklu (viz obr. 29) je vliv aditiva skelného vlákna obdobný jako v předchozím případě. Nejvyšší náboj obdržel opět článek s 0,15 % příměsí a nejmenší náboj článek s obsahem příměsí 5,15 %. Proces DoD cyklování zmenšuje rozdíly mezi jednotlivými elektrodami. Z grafu je patrné, že elektroda s minimální koncentrací skelného vlákna stále přijímá přibližně 70 % náboje před dosažením omezovacího napětí, kdežto elektroda s 5,15 % skla oproti druhému cyklu získává větší množství náboje, přibližně 53 %. Průběhy nabíjení se po sedmi cyklech více vyrovnávají. Záporná aktivní hmota (NAM – Negative Active Mass) elektrod se vlivem náběhových cyklů ustaluje a je připravena na PSOC cyklování, sloužící ke konečnému zjišťování životnosti akumulátorů.



**Obr. 29 : Napěťová závislost procentuálně obdrženého náboje při nabíjení pro 7.cykus**

V následující tabulce č. 8 jsou zobrazeny hodnoty dosažených nábojů při napěťovém omezení 2,45 V pro všechny koncentrace skelného vlákna v doformovávacích cyklech 2 a 7. Z hodnot je patrné, že nejvyšší náboj přijímají v obou cyklech elektrody s koncentrací 0,15; 1,4 a 2,65 % skelného vlákna, jak již bylo popsáno v předešlých grafech.

**Tab. 8 : Tabulka obdrženého náboje Q (%) při dosažení maximálního napětí (2,45 V)**

| obsah aditiva (%) | 2.cykus DoD | 7.cykus DoD |
|-------------------|-------------|-------------|
| 0,15              | 67,22       | 69,48       |
| 0,46              | 46,14       | 54,19       |
| 0,78              | 46,81       | 54,33       |
| 1,4               | 55,37       | 60,39       |
| 2,65              | 56,64       | 63,63       |
| 5,15              | 46,07       | 53,42       |

Další tabulka č. 9 popisuje konečné proudy všech elektrod na konci nabíjení těsně před vybíjením. Tyto hodnoty vypovídají o parazitních reakcích, probíhajících uvnitř akumulátoru. Čím vyšší je koncový proud, s tím větší intenzitou budou parazitní reakce probíhat. Jedná se především o korozní děje probíhající na kolektoru kladné elektrody, kyslíkový cyklus a doformovávací procesy na záporné aktivní hmotě. Požadovaných nejnižších hodnot opět dosahuje stejná trojice elektrod. Můžeme říci, že elektrická energie je u nich nejvíce využita k nabíjení a vybíjení. U ostatních se může projevit např. plynování.

Tab. 9 : Tabulka konečných proudů I (mA) před začátkem vybíjení

| obsah aditiva (%) | 2.cyklus DoD | 7.cyklus DoD |
|-------------------|--------------|--------------|
| 0,15              | 20,48        | 9,14         |
| 0,46              | 22,84        | 13,97        |
| 0,78              | 22,23        | 12,68        |
| 1,4               | 19,39        | 11,21        |
| 2,65              | 18,21        | 10,78        |
| 5,15              | 27,97        | 12,48        |

## 6.4 PSOC cyklování – 1.běh

Měření životnosti pomocí cyklování ve stavu částečného nabití PSOC je zprostředkováno pomocí automatizovaného pracoviště. Nejprve se odsál přebytečný elektrolyt z akumulátorů tak, aby byl nasáknut pouze ve skelných separátorech a mohlo dojít k měření v hermetizovaném stavu. Články se vybíjí na 50 % své kapacity a začíná cyklování, složené ze 4 částí:

- Nabíjení** po dobu 25 vteřin proudem 2,5 A
- Stání** po dobu 3 vteřin
- Vybíjení** po dobu 25 vteřin proudem 2,495 A
- Stání** po dobu 3 vteřin

Měření je ukončeno v okamžik, kdy napětí na článku poklesne pod hodnotu 1,5 V. Takovýto akumulátor je považován z hlediska měření za již nepoužitelný, tedy jeho životnost skončila.

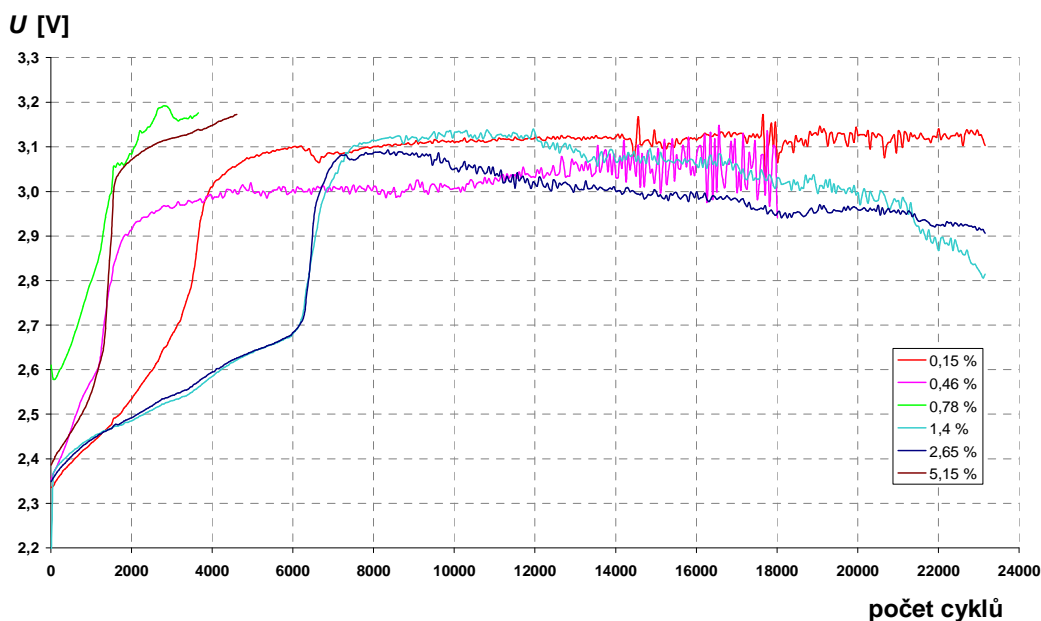
### Shrnutí parametrů pro PSOC režim:

- Separátor:** skelná vlákna
- Referentní elektroda:** kadmiová
- Záporné elektrody:** aktivní materiál s příměsí skelných vláken:  
0,15 %, 0,45 %, 0,78 %, 1,45 %, 2,65 %, 5,15 %
- Kladná elektroda:** oxid olovičitý
- Elektrolyt:** kyselina sírová



## 6.4.1 Nabíjecí charakteristika

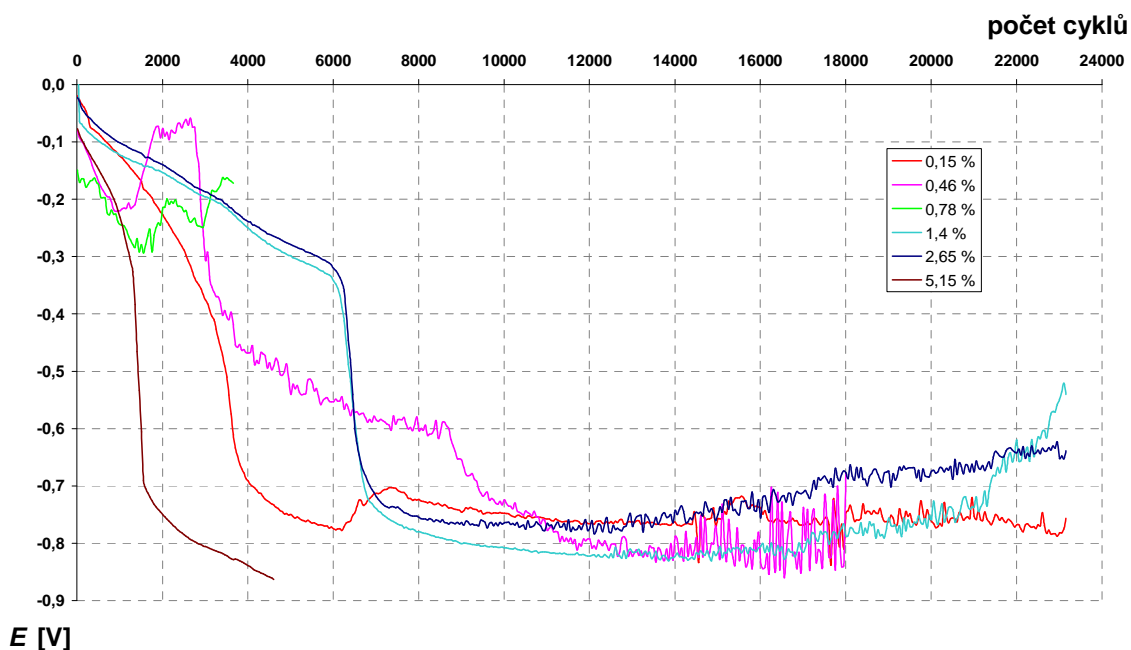
Nabíjecí charakteristika je rozdělena na první a druhý nabíjecí stupeň. Při prvním stupni je nárůst napětí pozvolný do chvíle, kdy článek dosáhne napětí přibližně 2,6 – 2,7 V. V tuto chvíli nárůst napětí prudce stoupá a akumulátor se dostává do druhého nabíjecího stupně, a následně postupně dosáhne svého maximálního napětí.



Obr. 30 : Závislost napětí záporné elektrody na počtu cyklů - Nabíjení

Z nabíjecího grafu č. 30 je vidět rozdíl mezi elektrodami s různou koncentrací aditiva. Je patrné, že negativní dopad měla příměs především na elektrody s obsahem 0,46; 0,78 a 5,15 % skelných vláken. První nabíjecí stupeň se téměř okamžitě mění v prudký nárůst napětí a po přibližně 2000 cyklech dosahují články svého maximálního napětí, které navíc přesahuje hodnotu 3,1 V (ideálně by napětí nemělo překročit 2,8 V). Takto prudký nárůst a vysoké napětí je znakem negativního působení aditiva a může vést k předčasnému konci života akumulátoru. Elektroda s 0,78 % skelného vlákna má navíc vyšší počáteční napětí než ostatní, což svědčí o řádově vyšším vnitřním odporu tohoto článku. U článku s obsahem 0,46 % příměsi je nárůst napětí také velmi rychlý, ale konečné napětí článku je nižší. Nejlepších hodnot jsme dosáhli s koncentracemi 1,4 a 2,65 % skelných vláken. Můžeme říci, že jejich průběh je dokonce znatelně lepší, než pro minimální koncentraci 0,15 %. Skelné vlákno v aktivní hmotě při těchto koncentracích tedy působí pozitivně. První nabíjecí stupeň je mnohem delší a láme se přibližně až po 6000 cyklech na hodnotě 2,7 V. Životnost článku se tím prodlužuje. Dále je patrné, že maximální napětí této dvojice elektrod dokonce s přibývajícými cykly postupně klesá, což je způsobeno kyslíkovým cyklem. V separátoru se postupně uvolňují jednotlivé póry a kyslík může přecházet z kladné na zápornou elektrodu. U článku s koncentrací skelného vlákna 1,4 % kleslo napětí po 23 tisících cyklech dokonce až na hodnotu 2,8 V.

Na dalším obrázku č. 31 je zobrazena závislost potenciálu záporné elektrody na počtu cyklů článku. K měření potenciálu slouží již zmíněná kadmiová elektroda. Její stálý potenciál slouží jako výchozí hodnota pro určení potenciálu záporné elektrody. Díky tomuto měření můžeme říci, že ukončení životnosti akumulátoru je způsobeno právě vlivem záporné elektrody, neboť dochází k výrazným potenciálovým změnám. Prudká změna potenciálu je opět spojena s výrobou vodíku na záporné elektrodě. Jelikož vztahujeme hodnoty k referenční elektrodě, jsou hodnoty potenciálu zrcadlově otočené oproti napětí. Čím je zápornější potenciál, tím více je nabitá elektroda. Je zajímavé, že elektroda s příměsí 0,78 % skelného vlákna má podstatně kladnější potenciál než ostatní. Její napětí vzrostlo nejrychleji a nárůst záporného potenciálu by měl být tedy také prudký. Znamená to tedy, že na celkovém napětí článku se dominantně podílí kladná protielektróda. Ostatní průběhy odpovídají napětíové charakteristice. Ukončení životnosti může být ovlivněno také kladnou elektrodou. Nejlepších výsledků dosahujeme opět s koncentracemi 1,4 a 2,62 % skelného vlákna. Průběh potenciálu je pozvolnější a opět roste do kladnějších hodnot po 20 tisících cyklech, což je tedy spojeno i s poklesem napětí v předchozím grafu a vysoušením článku z důvodu plynování.

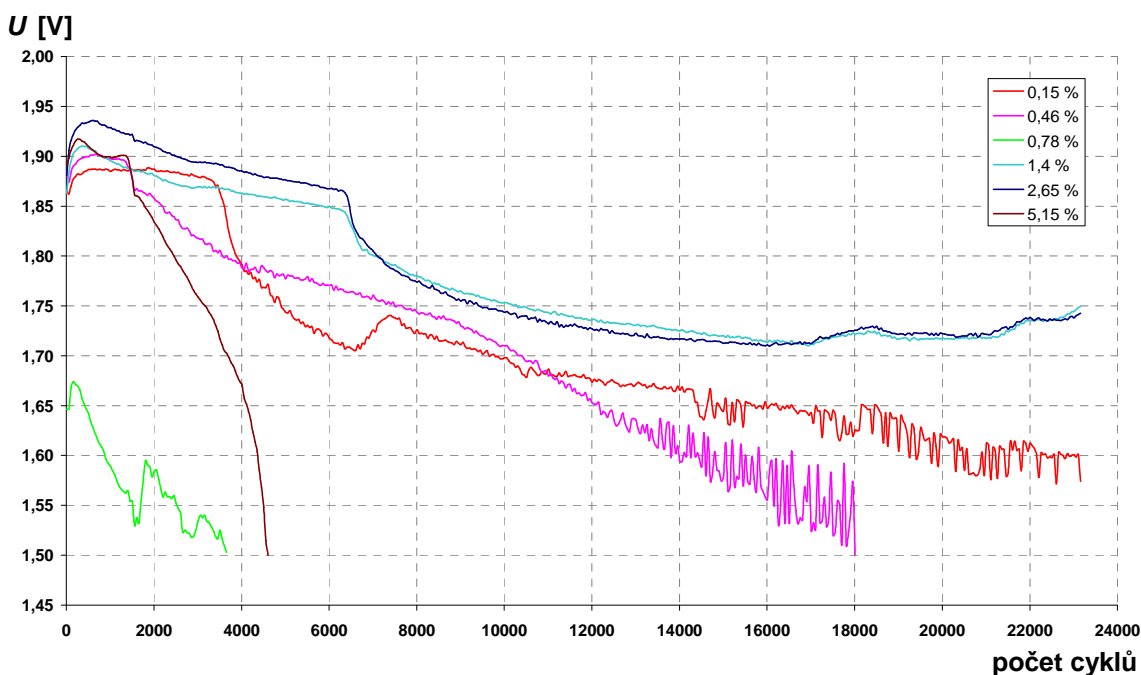


Obr. 31 : Závislost potenciálu záporné elektrody na počtu cyklů - Nabíjení

## 6.4.2 Vybíjecí charakteristika

Vybíjecí charakteristika slouží k ověření životnosti experimentálních článků. Dochází k PSOC cyklování, které je ukončeno při dosažení napětí 1,5 V. Při tomto napětí životnost akumulátoru skončila. Z obrázku č. 32 je možné snadno odečíst elektrody s nejvyšší životností. Jedná se především o články s koncentrací 1,4; 2,65 a 0,15 % skelného vlákna. Tyto dosáhli 23 tisíc cyklů. U prvních dvou zmíněných dokonce napětí na konci cyklování

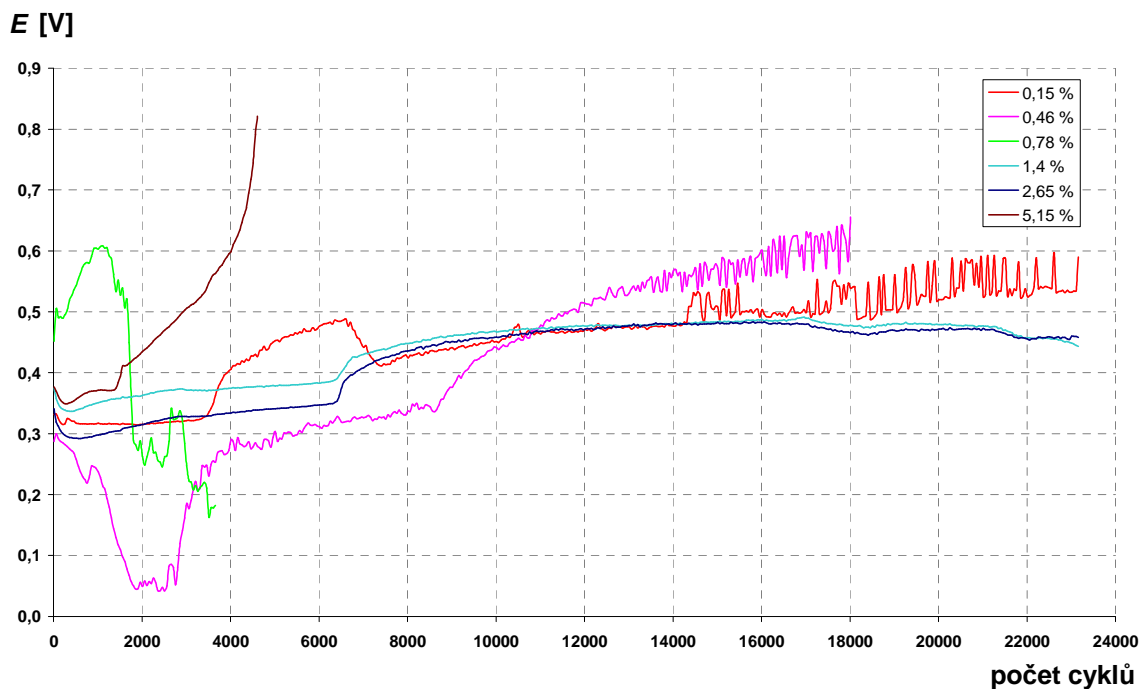
roste, což by mohlo mít výrazně pozitivní vliv na konečnou životnost. Dále se u nich projevil prudký pokles napětí po 6 tisících cyklech. To je pravděpodobně způsobeno přechodem záporné elektrody na druhý nabíjecí stupeň. Můžeme říci že tyto koncentrace aditiva měly pozitivní vliv na životnost článku. Nejhoršího průběhu jsme dosáhli s elektrodou 0,78 % skelného vlákna. Počáteční napětí bylo velmi nízké z důvodu vysokého vnitřního odporu článku. To vede k rychlému poklesu napětí a ke konci života. Elektroda s koncentrací 5,15 % příměsi také dosahuje pouze 4 tisíc cyklů a napětí velmi rychle klesá. Obsah skelného vlákna přes 5 % je tedy nadměrný.



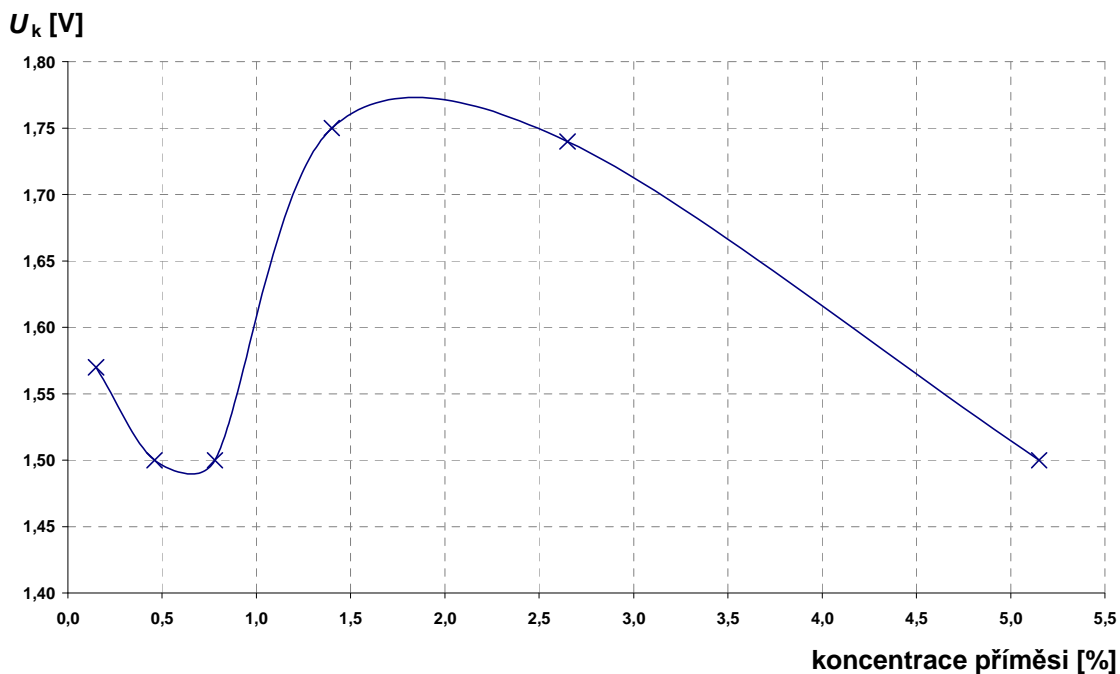
**Obr. 32 : Závislost napětí záporné elektrody na počtu cyklů - Vybíjení**

U charakteristiky zobrazující potenciál (obr. 33) je situace obdobná. Vidíme, že elektrody s obsahem 1,4; 2,65 a 0,15 % skelného vlákna si po celou dobu udržují téměř stálý potenciál, což je velmi pozitivní vlastnost. Proto dosáhli nevyššího počtu cyklů. U elektrody s 0,78 % skla se potenciál prudce mění, ale neroste do příliš vysokých hodnot. Ukončení její životnosti je tedy způsobeno vnitřním odporem souvisejícím s kladnou protielektrodou, jak již bylo zmíněno. U elektrody s 5,15 % skelného vlákna je nárůst potenciálu obrovský. Aditivum v tuto chvíli působí negativně. Napětí prudce klesá na hodnotu 1,5 V a životnost akumulátoru končí.

Na posledním obrázku č. 34 je zobrazeno shrnutí životnosti prvního běhu PSOC cyklování. Jsou porovnávány hodnoty napětí jednotlivých elektrod na konci PSOC běhu. Vidíme, že ideální množství aditiva plynoucí z prvního běhu PSOC je v rozmezí 1 až 3 %. Tato koncentrace pozitivně působí na životnost článku. Nadměrné nebo nedostatečné množství skelného vlákna se na počtu dosažených cyklů projevilo negativně.



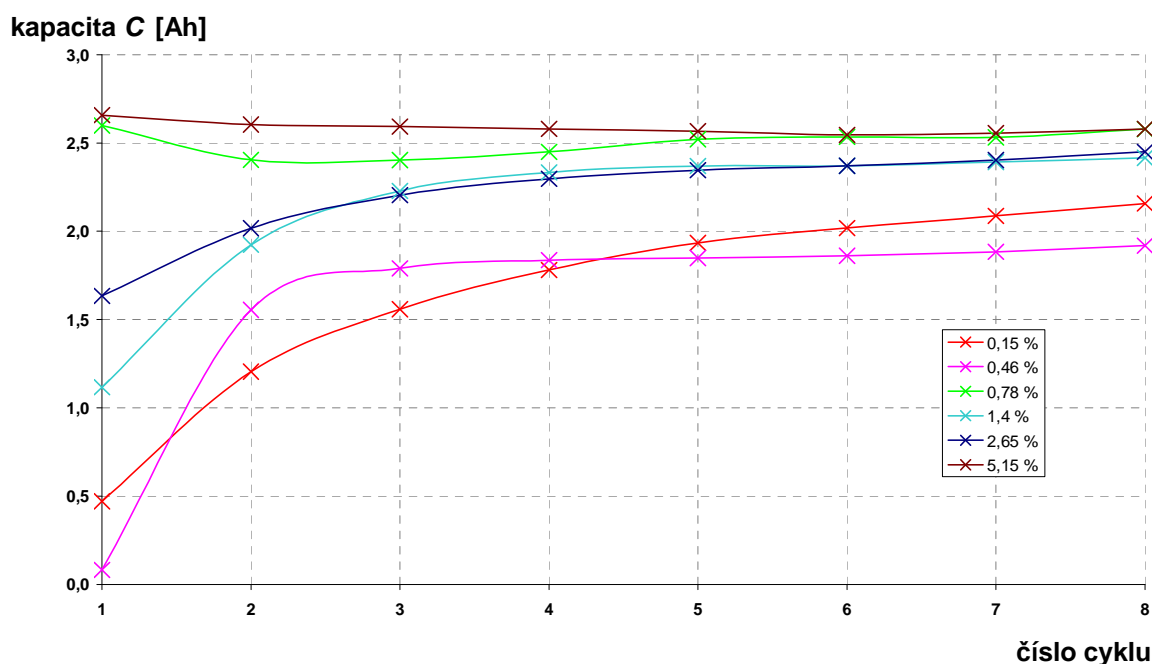
Obr. 33 : Závislost potenciálu záporné elektrody na počtu cyklů - Vybíjení



Obr. 34 : Závislost konečného napětí na koncentraci skelného vlákna

## 6.5 Náběhové cyklování (DoD) – 2.běh

Po ukončení prvního PSOC cyklu je nutné experimentální články podrobit opět náběhovému cyklování. Po PSOC cyklování mohou být články zasulfátované. Rozdílem oproti prvnímu běhu je cyklování v hermetizovaném stavu. Články již nejsou otevírány a elektrolyt zůstává pouze v separátorech.

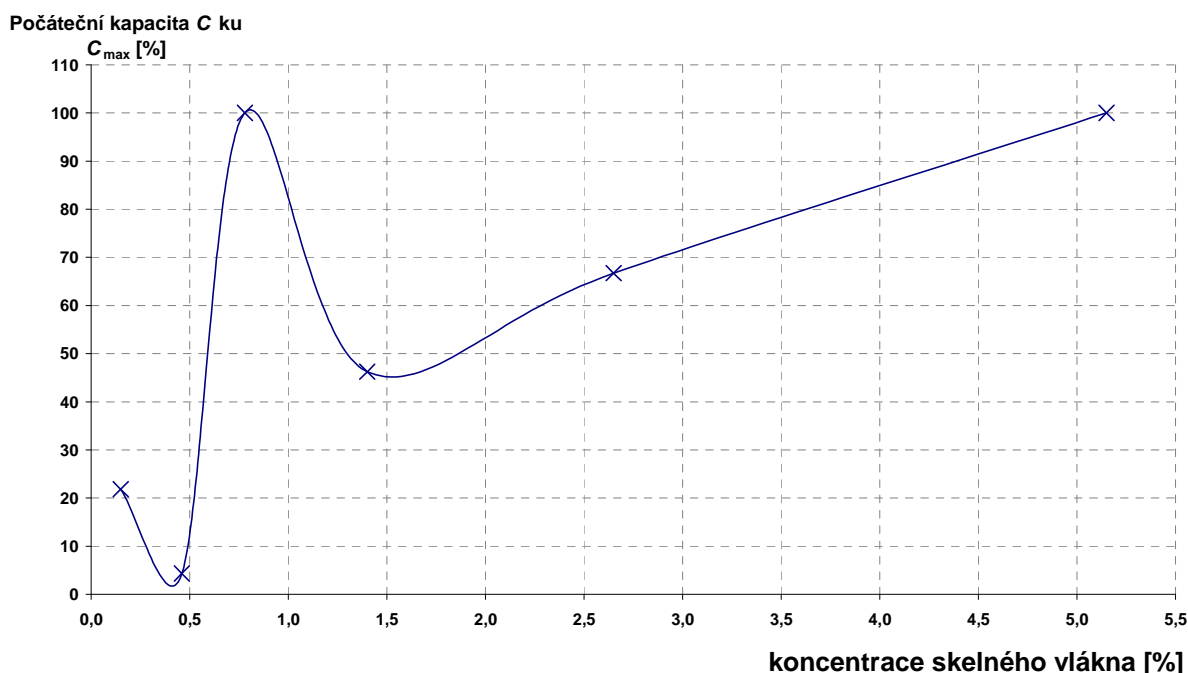


Obr. 35 : Závislost kapacit článků na počtu DoD cyklů

Na obrázku č. 35 jsou porovnány kapacity jednotlivých článků při druhém běhu náběhového cyklování. Značným rozdílem oproti prvnímu běhu je stálost kapacit článků s koncentrací 0,78 a 5,15 % aditiva, daná přepnutím článků na nabíjení s napěťovým omezením po ukončení životnosti v první PSOC běhu. U článků s obsahem 0,15; 1,4 a 2,65 % skelného vlákna, které si svou kapacitu v první běhu držely, dochází nyní k výrazným změnám. Jejich kapacita roste v celém průběhu DoD a nejprudšího růstu dosahují opět v prvních dvou cyklech. Nejznatelnější nárůst je u elektrody s obsahem 0,46 %, jejíž kapacita vzroste během dvou cyklů téměř o celých 100 %. Nejvyšší kapacity dosáhly elektrody s koncentrací 0,78 a 5,15 % skelného vlákna (konkrétně 2,6 Ah), nejnižší naopak elektroda s 0,46 % (1,9 Ah).

Obrázek č. 36 zobrazuje poměr počáteční kapacity článků ku maximální dosažené. Je patrné, že počáteční kapacita článků s obsahem 0,78 a 5,15 % aditiva je stejná, jako maximální hodnota. Kapacita tedy zůstává konstantní v celém průběhu. Nejvyšších změn kapacity dosáhly články s 0,15; 0,46 a 1,4 % skelného vlákna. Jejich počáteční kapacity (ve stejném pořadí) činily přibližně 20, 5 a 45 % ku maximální kapacitě. Tyto články tedy

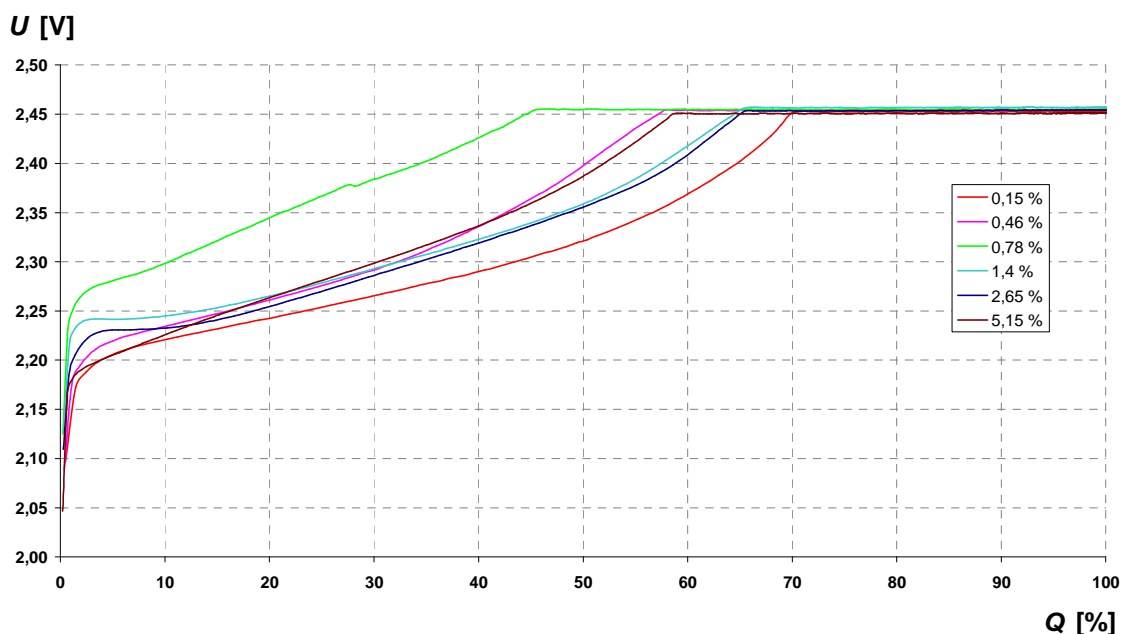
byly 1.PSOC během nejvíce zasaženy s výraznou sulfatací záporné aktivní hmoty. Ta však byla vratná, neboť kapacita článků výrazně narostla hned po prvním DoD cyklu.



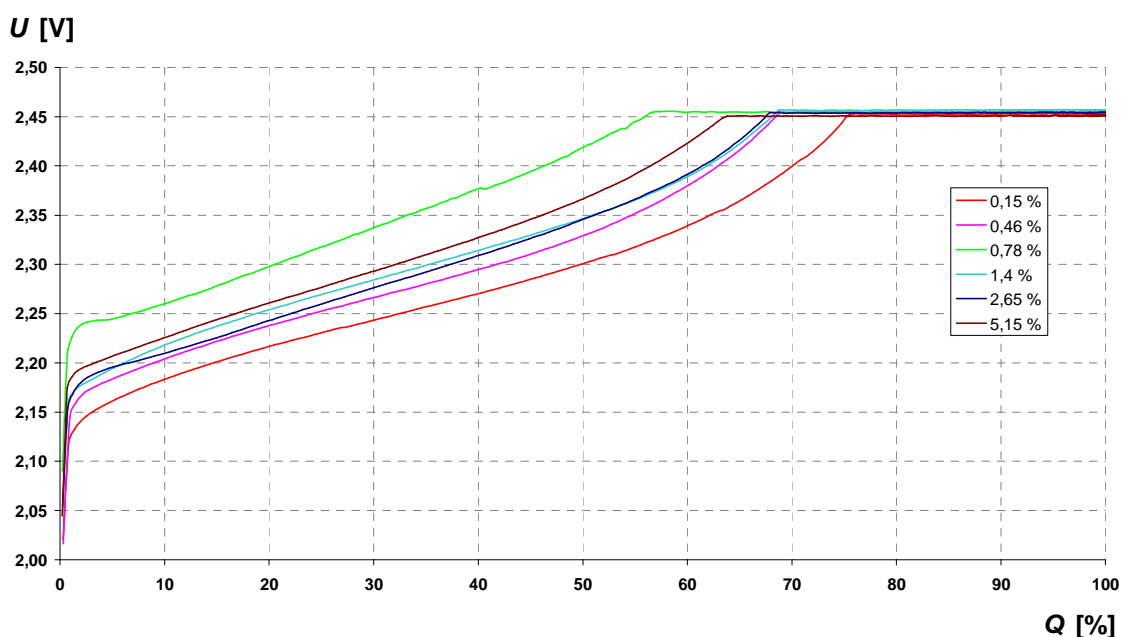
**Obr. 36: Závislost počáteční kapacity k maximální dosažené**

Pokud srovnáme druhý běh DoD cyklování s prvním z hlediska náboje při nabíjení, jsou patrné některé rozdíly. Na obrázku pro druhý cyklus DoD č. 37 je vidět, že elektroda s obsahem skelného vlákna 0,78 % začíná jasně zaostávat za ostatními. Rozdíl obdrženého náboje je poměrně značný. Při nabíjení získává pouze 45 % svého náboje, což je velice málo. Naopak u ostatních elektrod došlo ke zlepšení. Zejména elektrody s obsahem 0,15; 1,4 a 2,65 % aditiva se po prvním běhu posouvají k hodnotám 65 – 70 % náboje.

U DoD cyklu číslo 6 (obr. 38) je situace obdobná s tím rozdílem, že proces naběhového cyklování opět postupně prospívá nabíjecí schopnosti článků. Při tomto cyklu totiž hodnoty obdržených nábojů znovu rostou. Nejmenší náboj obdržela, stejně jako v druhém cyklu, elektroda s obsahem 0,78 % skelného vlákna, konkrétně 56 %. Z průběhu jejího napětí při nabíjení je patrný výrazně zvýšený vnitřní odpor článku, který zapříčiňuje zvýšení napětí o cca 75 mV oproti ostatním článkům. Obdržený náboj je velice malý. Všechny články by měly překonat hodnotu alespoň 60 %. U elektrody s minimálním obsahem aditiva 0,15% došlo k významnému růstu příjmu náboje až na hodnotu 75 %. Ostatní elektrody, s výjimkou koncentrace 5,15 % skelného vlákna, dosahují hodnot téměř 70 %. Můžeme říci, že druhý běh cyklování DoD zvýšil účinnost nabíjení všech elektrod, jejichž procentuální příjem náboje je vyšší, než v běhu prvním. Cyklováním jsme se přiblížili k ideální teoretické hodnotě 80 % příjmu náboje. Po procesu 100% nabíjení a vybíjení přecházíme opět na cyklování ve stavu částečného nabití.



Obr. 37 : Napět'ová závislost procentuálně obdrženého náboje při nabíjení pro 2.cyklos



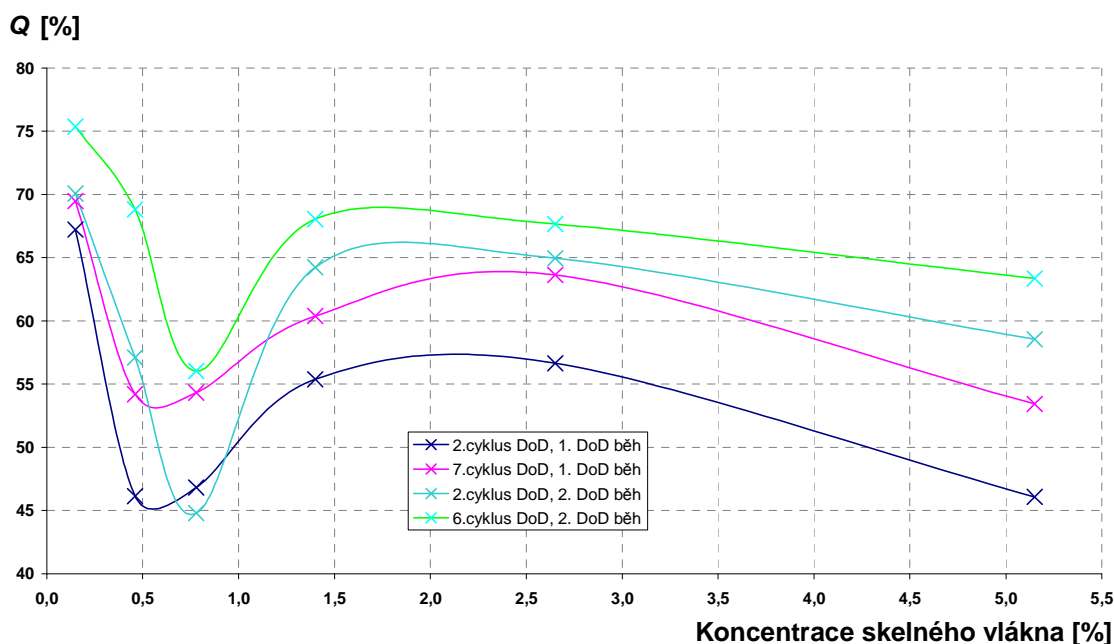
Obr. 38 : Napět'ová závislost procentuálně obdrženého náboje při nabíjení pro 6.cyklos

V tabulce č. 10 jsou, stejně jako u prvního běhu, shrnuty hodnoty dosažených nábojů při napět'ovém omezení 2,45 V pro všechny koncentrace skelného vlákna v cyklech 2 a 6. Z hodnot je patrné, že nejvyšší náboj znovu přijímají v obou cyklech elektrody s koncentrací 0,15; 1,4 a 2,65 % skelného vlákna, jako v prvním běhu DoD. K výraznému zlepšení příjmu náboje došlo také u elektrody s obsahem 0,46 % aditiva. Je vidět, že během šesti nábojových cyklů došlo ke zlepšení příjmu náboje při nabíjení u všech článků.

Tab. 10 : Tabulka obdrženého náboje Q (%) při dosažení maximálního napětí (2,45 V)

| obsah aditiva (%) | 2.cykus DoD | 6.cykus DoD |
|-------------------|-------------|-------------|
| 0,15              | 70,07       | 75,36       |
| 0,46              | 57,11       | 68,82       |
| 0,78              | 44,79       | 56,03       |
| 1,4               | 64,24       | 68,05       |
| 2,65              | 64,96       | 67,66       |
| 5,15              | 58,54       | 63,36       |

Na obrázku č. 39 jsou zobrazeny hodnoty dosažených nábojů při napět'ovém omezení 2,45 V. Pro první běh jsou vyneseny cykly 2 a 7, pro druhý běh cykly 2 a 6. Charakteristiky potvrzují úspěšnost příjmu náboje trojice elektrod s 0,15; 1,4 a 2,65 % aditiva. Je patrné, že proces náběhového cyklování výrazně zvyšuje příjem všech elektrod.



Obr. 39 : Obdržený náboj Q (%) pro oba běhy DoD

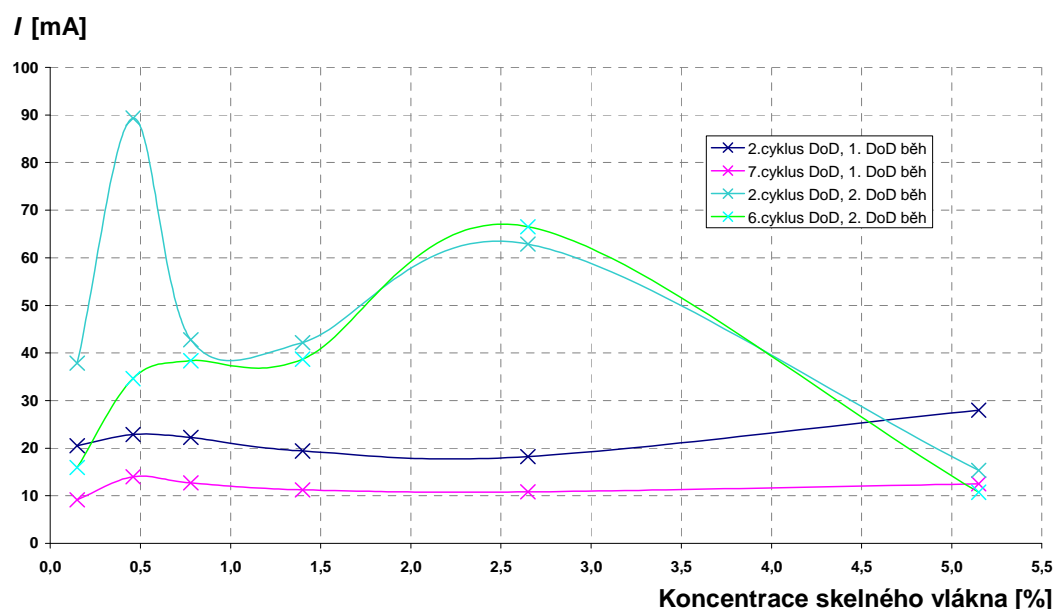
Tabulka č. 11 uvádí konečné proudy všech elektrod těsně před nabíjením, spojené s možnými parazitními jevy. Znovu bychom měli dosahovat co nejnižších hodnot. To se povedlo u elektrod s 0,15; 0,46 a 5,15 % aditiva. Především v šestém cyklu je znatelný značný pokles proudu, což je spojeno s lepším využitím dodávané energie. U všech ostatních elektrod došlo k poklesu mírnějším. Snížení konečných proudů se dá dosáhnout výměnou separátoru. Jelikož nejsou naše hodnoty příliš vysoké, nemusíme tuto výměnu provádět.



Tab. 11 : Tabulka konečných proudů  $I$  (mA) před začátkem vybíjení

| obsah aditiva (%) | 2.cyklus DoD | 6.cyklus DoD |
|-------------------|--------------|--------------|
| 0,15              | 37,85        | 15,95        |
| 0,46              | 89,32        | 34,59        |
| 0,78              | 42,75        | 38,36        |
| 1,4               | 42,16        | 38,66        |
| 2,65              | 62,84        | 61,51        |
| 5,15              | 15,33        | 10,72        |

Na obrázku č. 40 jsou zobrazeny hodnoty dosažených konečných proudů těsně před začátkem vybíjení. Pro první běh jsou opět vyneseny cykly 2 a 7, pro druhý běh cykly 2 a 6. Z charakteristik je patrné, že při druhém běhu náběhového cyklování došlo ke zvýšení konečných proudů. Postupný průběh jednotlivých cyklů DoD má vliv na snížení těchto proudů. To znamená, že na konci náběhového cyklování jsou konečné proudy nižší.



Obr. 40 : Tabulka konečných proudů před vybíjením pro oba DoD běhy

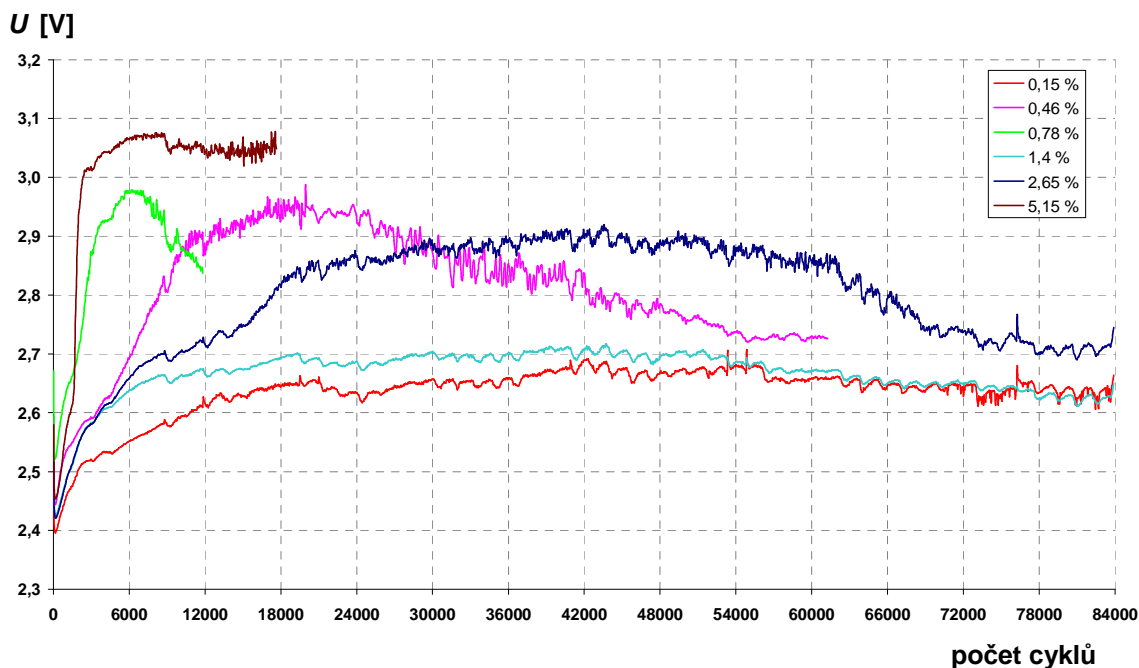
## 6.6 PSOC cyklování – 2.běh

Po ukončení druhého běhu náběhového cyklování následuje druhý běh PSOC. Jeho parametry jsou shodné jako v předchozím případě. Nabíjení i vybíjení podléhá stejnému postupu. Elektrolyt se nemusí odsávat, neboť nebyl před druhým během DoD doplněn.

### 6.6.1 Nabíjecí charakteristika

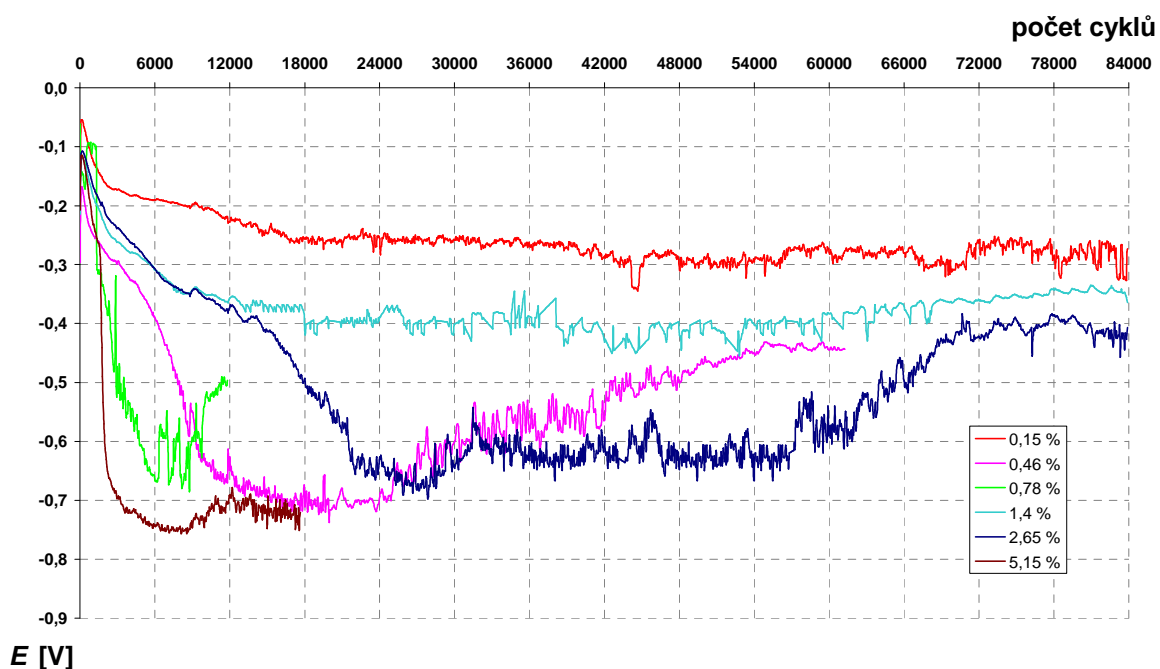
Nabíjecí charakteristika druhého běhu PSOC je zobrazena na obrázku č. 41. Je patrné, že nejhůře dopadly především články s koncentrací 0,78 a 5,15 % skelného vlákna.

Během prvního tisíce cyklů jejich napětí velmi prudce roste do vysokých hodnot kolem 3 V. Jak bylo zmíněno v prvním běhu, napětí by ideálně nemělo přesahovat 2,8 V, neboť při dalším zvýšení se energie spotřebovává především na plynování článku spojené s vysušováním. Elektroda 0,78 % aditiva má opět nejvyšší počáteční napětí, což značí její vysoký vnitřní odpor, který ovlivňuje její další chování. Nejlepších hodnot jsme dosáhli s koncentracemi 0,15 a 1,4 % skelných vláken. Nárůst napětí je velmi pozvolný a jeho maximální hodnota se drží v rozmezí 2,6 až 2,7 V. Druhý běh PSOC je pro tyto články daleko šetrnější. Předpokládáme, že je u těchto elektrod nastartován intenzivní kyslíkový cyklus, kdy je již dostatek volných pórů v separátorech, což umožňuje přechod kyslíku na zápornou elektrodu, její chemické „vybíjení“ a snížení jejího potenciálu ke kladnějším hodnotám a tedy nižší napětí článku. Toto je zároveň podpořeno lepším příjmem náboje viz tab. 10. U článků s 0,46; 0,78 a 2,65 % aditiva lze po nárůstu napětí pozorovat jeho pokles. Předpokládáme, že došlo k nastartování kyslíkového cyklu, viz výše. Nejvyšší životnosti v napěťové nabíjecí charakteristice jsme dosáhli s články obohacenými o 0,15; 1,4 a 2,65 % skelného vlákna.



**Obr. 41 : Závislost napětí záporné elektrody na počtu cyklů - Nabíjení**

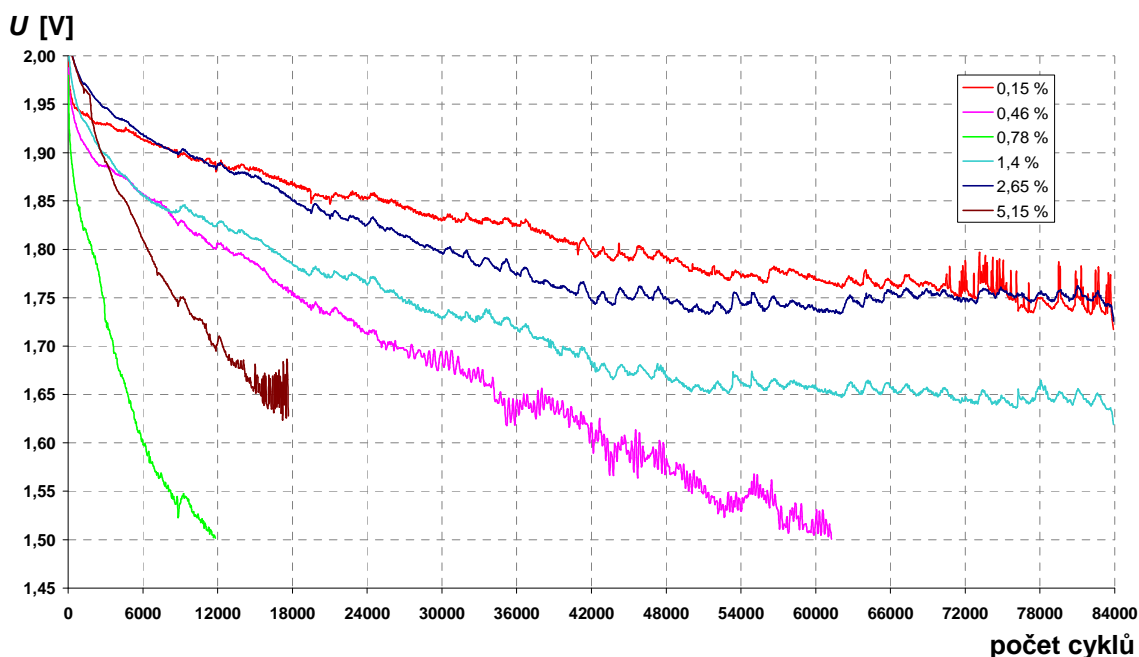
Závislost potenciálu záporné elektrody na počtu cyklů článku je zobrazena na obrázku č. 42. Změny potenciálu u všech elektrod korespondují s napěťovou charakteristikou. Nejlepší průběh potenciálu je patrný u elektrod s koncentracemi 0,15 a 1,4 %, případně ještě 2,65 %, tak jak bylo zmíněno v napěťové charakteristice. Především první dvě elektrody si drží po celých 84 tisíc cyklů téměř stálý potenciál, což považujeme za velmi kladný jev. Nárůst napětí i potenciálu v prvních 12 tisících cyklech je velmi pozvolný, což je způsobeno zlepšením nabíjecích schopností. Pokud je potenciál konstantní, výrazně prodlužuje životnost záporných elektrod. Ukončení životnosti pak může způsobovat elektroda kladná.



Obr. 42 : Závislost potenciálu záporné elektrody na počtu cyklů - Nabíjení

## 6.6.2 Vybíjecí charakteristika

Druhý běh PSOC cyklování trval více než trojnásobnou dobu oproti prvnímu. To je ovlivněno pozitivním průběhem druhého náběhového cyklování. Záporná aktivní hmota byla dobře proformována a dosahovala vysokého příjmu náboje. Obsah krystalů síranu olovnatého v NAM je pravděpodobně minimální. Životnost článku byla ukončena opět při dosažení napětí 1,5 V. Napěťovou závislost vybíjecí charakteristiky popisuje obrázek č. 43. Je patrné, že nejnižší životnosti dosáhly články s koncentracemi 0,78 a 5,15 % skelného vlákna podobně, jak tomu bylo v prvním běhu. Jejich životnost byla ukončena po 12 a 18 tisících cyklech. I tak je to ale značné zlepšení oproti prvnímu běhu. Elektroda s koncentrací 0,78 % příměsi v NAM by teoreticky neměla dosahovat tak špatných výsledků. Příčinou je její vysoký vnitřní odpor, který snižuje celkové napětí článku o 50 až 100 mV oproti ostatním článkům, což má velmi významný vliv na životnost celého článku. Při analýze potenciálových průběhů však tento pokles nesouvisí se zápornou elektrodou. Důležitějším zjištěním, plynoucím z charakteristiky, jsou však průběhy napětí pro elektrody s 0,15; 1,4 a 2,65 % aditiva. Jejich napětí nepokleslo na hodnotu 1,5 V ani po celých 84 tisících cyklech. Na konci PSOC, přibližně po 48 tisících cyklech se jejich napětí již téměř nemění a zůstává konstantní. Dá se říci, že jejich životnost by mohla být ještě daleko delší než je vidět v grafu. Tyto tři koncentrace skelného vlákna mají pozitivní vliv na životnost olověného akumulátoru. Správná koncentrace aditiva se významně podílí na zamezení tvorby krystalů  $\text{PbSO}_4$  a zamezení sulfatace článku.

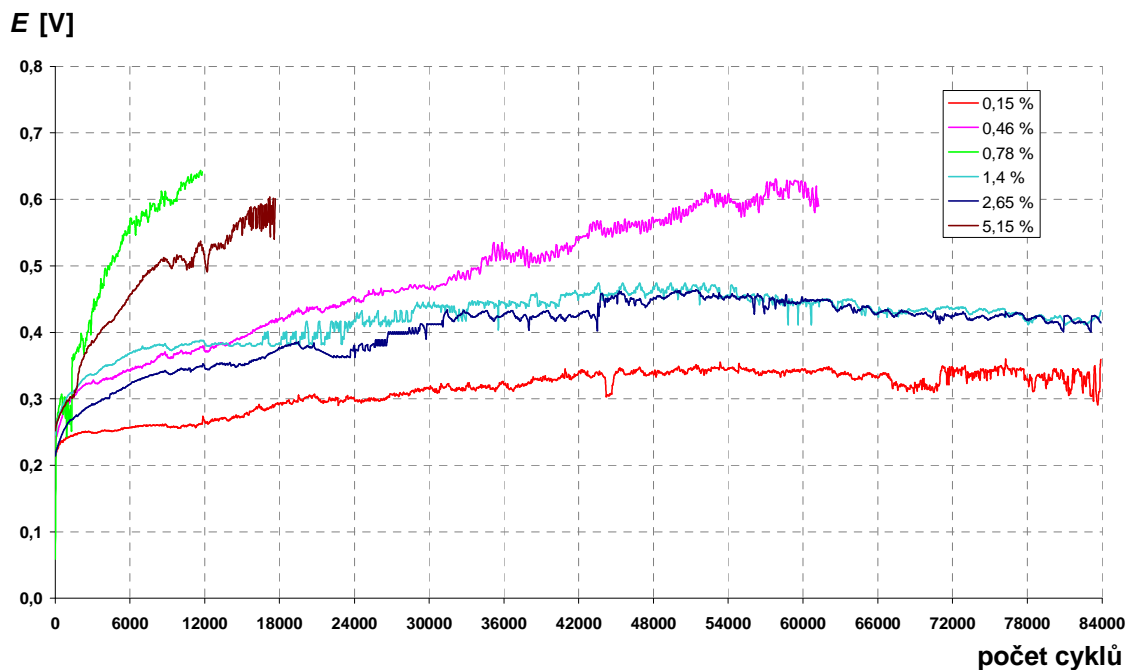


**Obr. 43 : Závislost napětí záporné elektrody na počtu cyklů - Vybíjení**

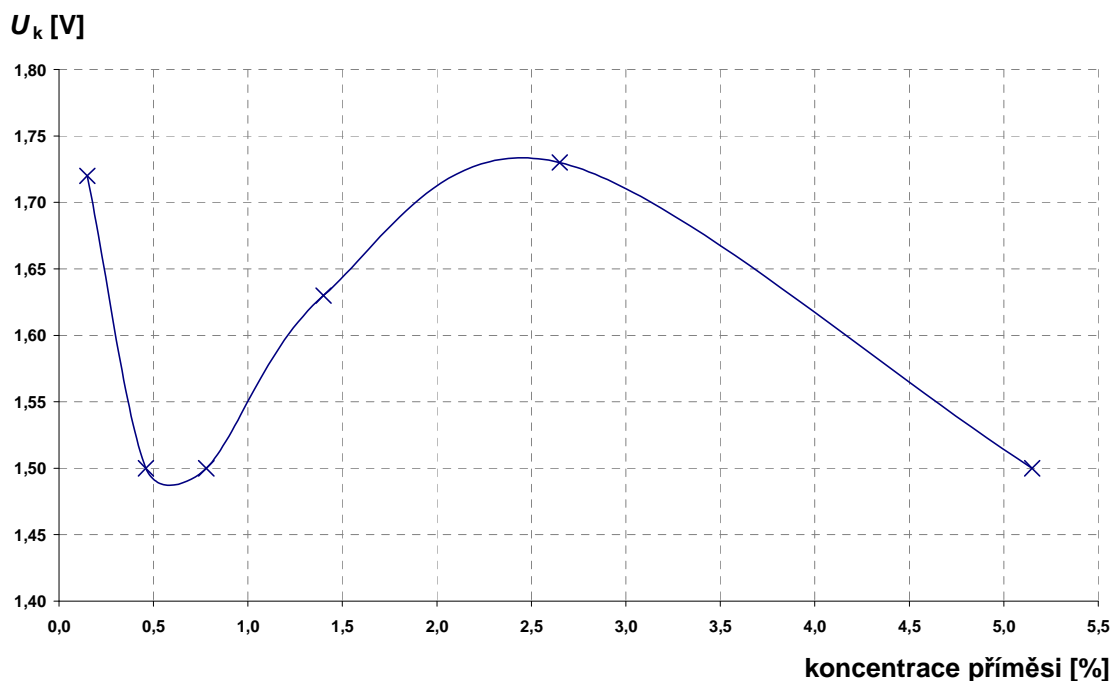
Charakteristika č. 44 zobrazuje závislost potenciálu na počtu cyklů při vybíjení pro druhý běh PSOC cyklování. Znovu se dá ověřit, že konec životnosti elektrod s 0,78 a 5,15 % aditiva byl způsoben zápornou elektrodou. Jejich potenciál totiž prudce roste oproti referenční elektrodě. Napětí při vybíjení následně rychle klesá. U článku s 5,15 % skelného vlákna se zdá být vnitřní odpor minimální. Přesto dochází k velkým změnám potenciálu. Můžeme tvrdit, že tato koncentrace aditiva je již nadměrná, neboť předpokládáme, že dochází ke zpomalování transportních pochodů do vnitřních vrstev elektrody a tím se ustaluje iontová nerovnováha mezi vnitřními a vnějšími vrstvami elektrody. Potenciál záporné elektrody by měl být co nejstabilnější. Je patrné, že této vlastnosti jsme dosáhli pro stejnou trojici elektrod, která sejevila pozitivně i v napěťové charakteristice, konkrétně 0,15; 1,4 a 2,65 % aditiva. Jejich potenciál vystoupal oproti počátku druhého PSOC běhu pouze o 0,12 až 0,19 V. Důležité však je, že se dále nemění a zůstává konstantní. To považujeme za velmi pozitivní jev, který významně prodlužuje životnost. Z hlediska potenciálových změn záporné elektrody je jednoznačně nejlepší článek s obsahem 0,15 % skelných vláken, u kterého jsou změny potenciálu při nabíjení i vybíjení nejmenší. Toto je ve vztahu s výrazně vyšší schopností přijímat (a odevzdávat) náboj oproti ostatním elektrodám, viz tab. 10, pozitivní vlastnost.

Obrázek č. 45 popisuje shrnutí konečného napětí druhého běhu PSOC cyklování. Pokud jí srovnáme s prvním během, vidíme, že tvar křivky je podobný. To znamená, že oba běhy PSOC ověřily téměř konstantní vlastnosti článků obohacených o skelné vlákno. Při druhém PSOC cyklování došlo k výraznému prodloužení životnosti. Jak bylo řečeno, nejvyššího počtu cyklů dosahujeme pro trojici elektrod s koncentrací 0,15; 1,4 a 2,65 % skelného vlákna,

což potvrzuje i graf č.49. Jejich pozitivní vlastnosti jsou patrné jak při formaci, náběhovém cyklování, tak i v samotném PSOC cyklování. Ideální koncentrace aditiva plynoucí ze závislosti by se měla pohybovat v rozmezí 1,5 až 3,5 %. Patrné je ovšem také výrazné zlepšení životnosti s minimální koncentrací.



Obr. 44 : Závislost potenciálu záporné elektrody na počtu cyklů - Vybíjení

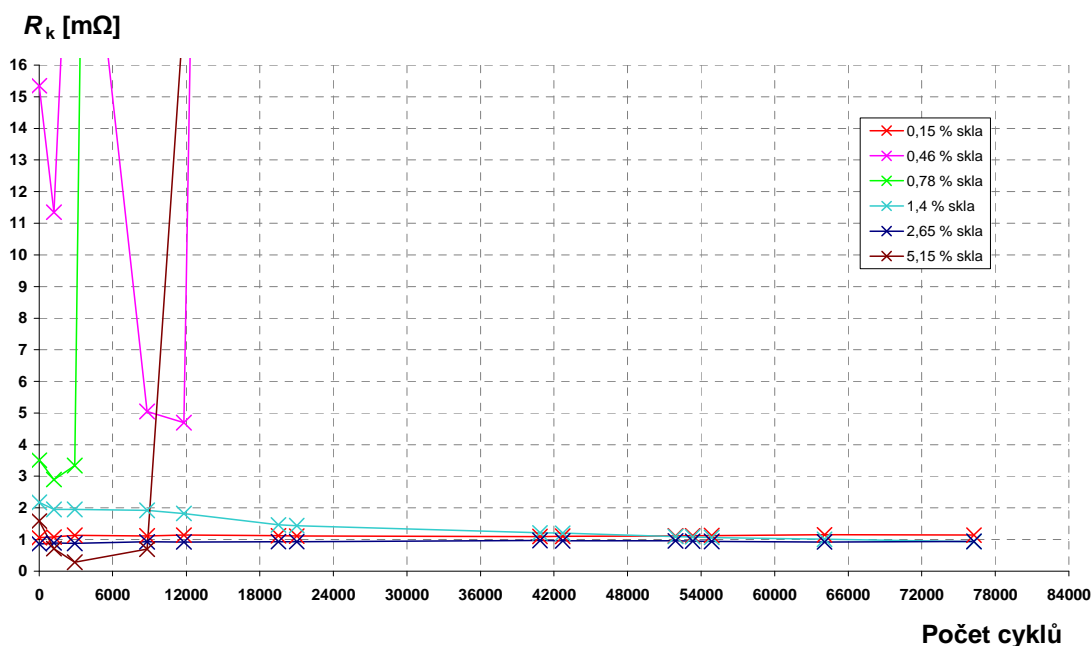


Obr. 45 : Závislost konečného napětí na koncentraci skelného vlákna

### 6.6.3 Měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty

Během druhého PSOC běhu byl měřen kontaktní odpor a odpor aktivní hmoty záporné elektrody. Kontaktní odpor je odpor mezi žebry elektrody a aktivní hmotou, která je na nich napastována. Někdy se také označuje jako odpor přechodový. Kontaktní odpory každého žebra se průměrují a výsledná hodnota se udává v grafu. Kontaktní odpor se může výrazně projevit na životnosti olověného akumulátoru. Olověná žebra jsou zároveň v kontaktu s elektrolytem i aktivní hmotou a v místě styku může docházet ke korozi žeberek a jejich přeměně na oxidy olova. Odpor aktivní hmoty je měřen vždy mezi dvěma sousedními žebry. Opět jako v předchozím případě se hodnoty jednotlivých žeberek průměrují.

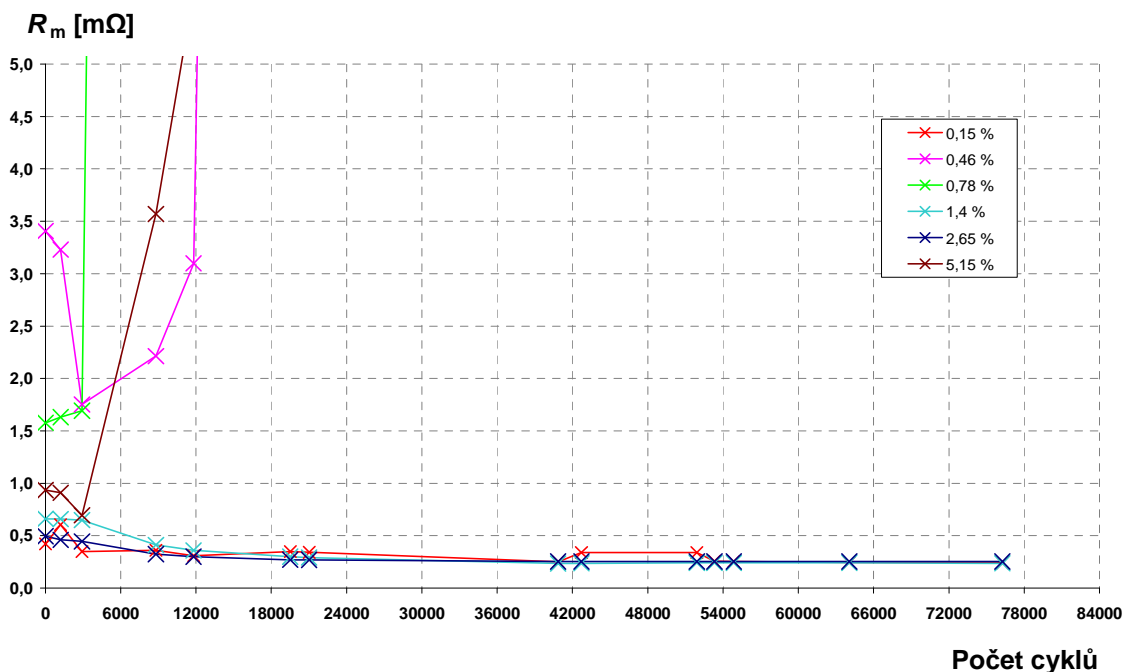
Obrázek č. 46 popisuje chování kontaktního odporu článků s různými koncentracemi skelného vlákna během druhého běhu PSOC. Je patrné, že trojice elektrod dosahující během druhého PSOC běhu nejvyšší životnosti, si udržuje téměř stálý kontaktní odpor mezi žebry a aktivní hmotou. Jedná se o koncentrace 0,15; 1,4 a 2,65 % skelného vlákna. Kontaktní odpor na rozhraní žebro-aktivní hmota se u těchto článků pohybuje okolo hodnoty 1 mΩ, což vysvětlujeme postupnou expanzí aktivních hmot obou elektrod, kdy dochází ke zvyšování tlaku uvnitř elektrodového systému a tím poklesu přechodového odporu kolektor / aktivní hmota. V případě článku s 1,4 % aditiva dochází během cyklování dokonce k mírnému poklesu odporu. Další trojice elektrod s obsahem 0,46; 0,78 a 5,15 % skelného vlákna vykazuje rozdílné vlastnosti. Jejich kontaktní odpor prudce roste po pár tisících cyklech. To je projev předčasného ukončení životnosti, které se během druhého PSOC běhu projevilo. Důvodem mohou být korozní jevy na olověných žebrech, nebo postup degračních dějů (sulfatace) až do kontaktního prostoru kolektor / aktivní hmota.



Obr. 46: Kontaktní odpor záporné elektrody

Na obrázku č. 47 je zobrazen průběh odporů aktivních hmot záporných elektrod pro různé koncentrace skelného vlákna v průběhu druhého běhu PSOC. Situace je obdobná jako u kontaktního odporu. Odpor aktivní hmoty by měl být během cyklování co nejnižší, aby vedení proudu bylo optimální. Vidíme, že elektrody s obsahem skelného vlákna 0,15; 1,4 a 2,65 % opět dosahují nejlepších výsledků. Jejich odpor aktivní hmoty dosahuje přibližně poloviny hodnoty kontaktního odporu, tedy 0,5 mΩ. Po celou dobu cyklování je odpor aktivní hmoty téměř konstantní. Můžeme tvrdit, že jevy směřující k ukončení životnosti olověného akumulátoru u této trojice nejsou způsobeny změnami odporu vnitřních struktur aktivní hmoty. Děje související s nabíjením a vybíjením při PSOC cyklech se následně odehrávají na povrchu aktivní hmoty, bez toho, že by výrazněji ovlivňovaly „zdraví“ záporné elektrody.

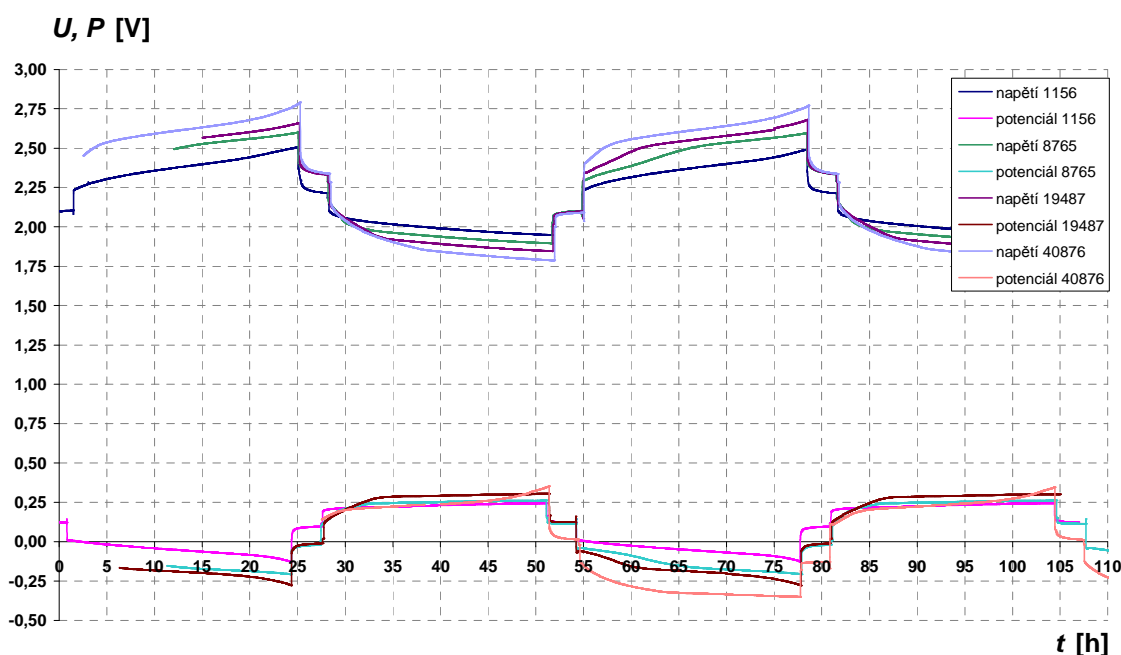
Elektrody s ostatními koncentracemi aditiva, tedy 0,46; 0,78 a 5,15 % skelného vlákna vykazují vlastnosti jako u kontaktního odporu, prudký vzrůst odporu aktivní hmoty po prvních pár tisících cyklech. Jejich ověřené předčasné ukončení životnosti je tedy pravděpodobně způsobeno právě velkými změnami odporů, souvisejícími se sulfatací záporné aktivní hmoty, která se dostává rychle i do vnitřních struktur hmoty.



Obr. 47 : Odpor aktivní hmoty záporné elektrody

## 6.6.4 Scanning

Scanning je proces, který slouží k přesnému zobrazení pouze jednoho, nebo dvou cyklů nabíjení a vybíjení PSOC běhu. Měřicí ústředna je schopna zaznamenat velké množství dat během několika sekund. Ukládány jsou hodnoty času, napětí a potenciálu záporné elektrody. Díky tomuto měřicímu principu jsme schopni detailněji popsat průběh nabíjení a vybíjení článku. Průběh cyklů byl měřen v cyklech č. 1156, 8765, 19487 a 40876. Elektrody s obsahem aditiva 0,78 a 5,15 % byly měřeny pouze v prvních dvou hodnotách, neboť došlo k předčasnému ukončení jejich životnosti.

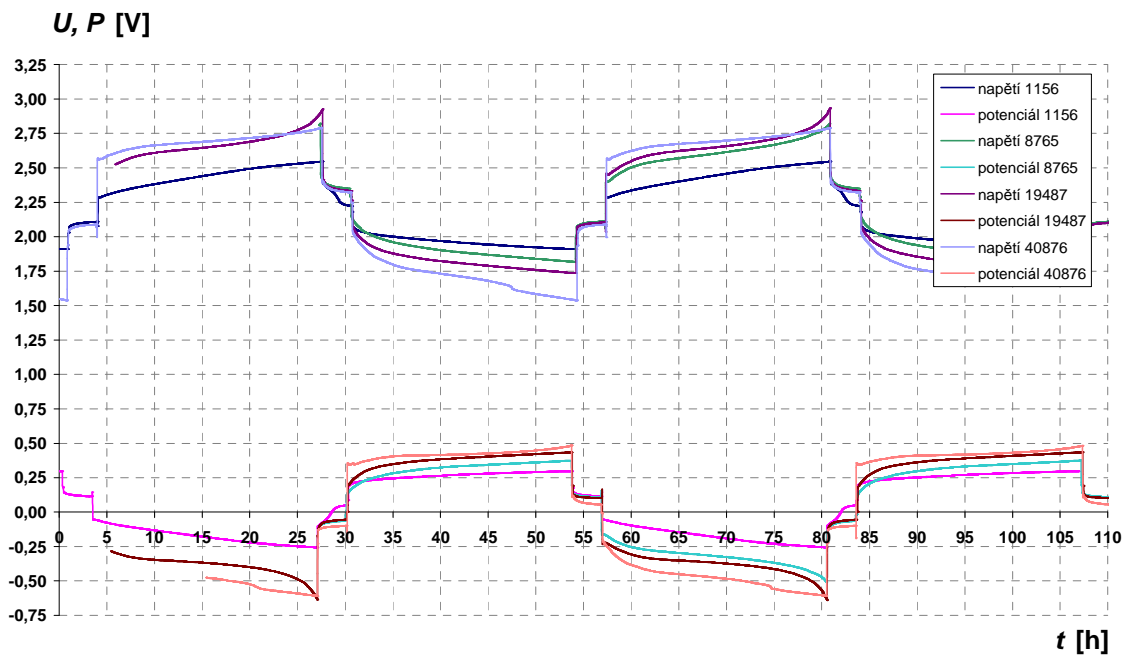


Obr. 48 : Scanning napětí a potenciálu elektrody s obsahem 0,15 % aditiva

Na prvním obrázku scanningu č. 48 je zobrazen průběh napětí a potenciálu pro elektrodu s 0,15 % skelného vlákna. Z průběhu je patrné, že při rostoucím počtu cyklů se postupně zvyšuje rozdíl napětí článku při nabíjení i vybíjení. Při nabíjení napětí s přibývajícimi cykly roste, při vybíjení naopak klesá. Potenciál záporné elektrody zůstává při vybíjení téměř konstantní, při nabíjení ovšem klesá do zápornějších hodnot.

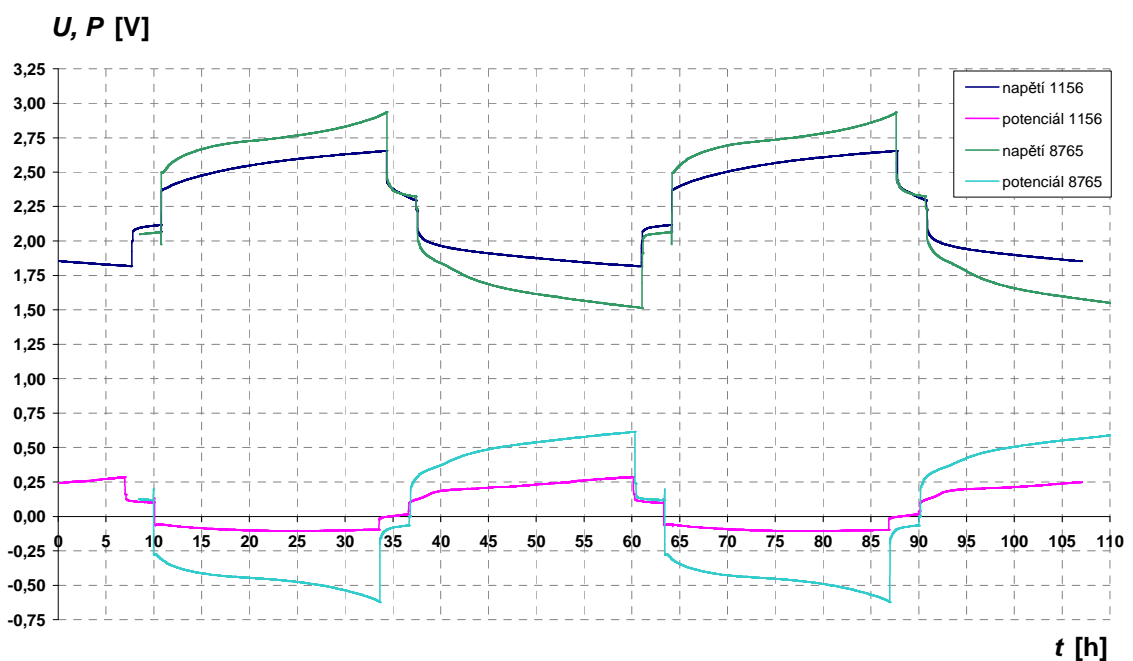
Obrázek č. 49 zobrazuje napětí a potenciál při scanningu pro elektrodu s obsahem aditiva 0,46 %. Opět je patrný zvyšující se rozdíl napětí při vybíjení a nabíjení, s tím rozdílem, že se již výrazně mění i potenciál při vybíjení článku. Dále jsou ve druhém a třetím měření zřetelné špičky na konci nabíjecího cyklu pro napětí i potenciál. Můžeme říci, že je to způsobeno nadměrnou tvorbou vodíku na záporné elektrodě. Po 40 tisících cyklech tato vlastnost opět mizí, což je způsobeno uvolněním pórů v separátoru a zlepšením kyslíkového cyklu.





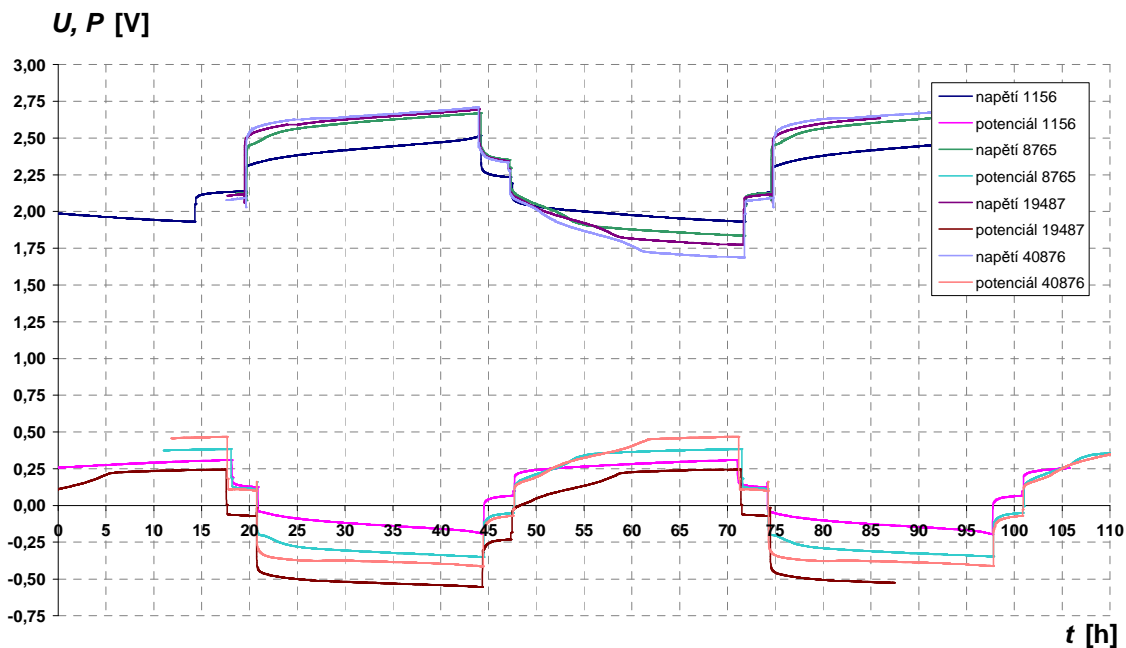
Obr. 49 : Scanning napětí a potenciálu elektrody s obsahem 0,46 % aditiva

Na dalším obrázku č. 50 je průběh scanningu záporné elektrody, obohacené o 0,78 % skelného vlákna. Jelikož životnost tohoto článku skončila během PSOC po 12 tisících cyklech, byl scanning měřen pouze pro první dvě hodnoty cyklů. S přibývajícými cykly se u článku projevil výrazný růst napětí při nabíjení a pokles při vybíjení. Stejného průběhu dosahuje i potenciál. Tato vlastnost může být způsobena růstem vnitřního odporu elektrody, jak bylo popsáno dříve.

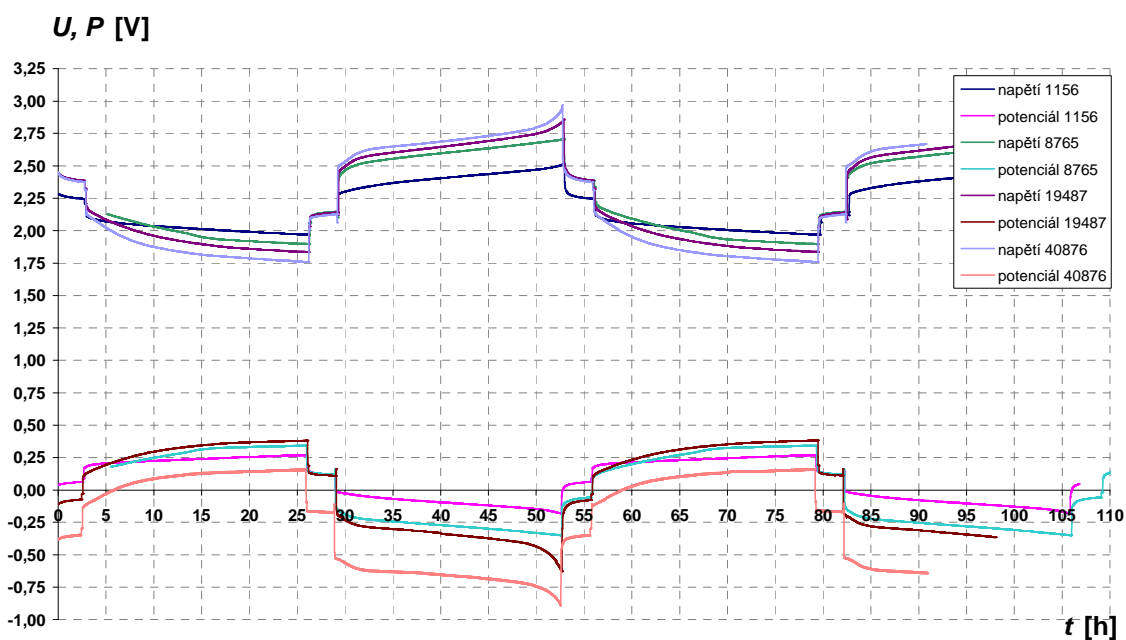


Obr. 50 : Scanning napětí a potenciálu elektrody s obsahem 0,78 % aditiva

Obrázek č. 51 popisuje průběh scanningu článku s obsahem 1,4 % aditiva. Z charakteristiky je patrné prodlužování prvního stupně vybíjení článku. To je pravděpodobně způsobeno vytvořením ochuzené vrstvy na rozhraní aktivní hmota – elektrolyt. V této vrstvě se nachází více vody než kyseliny sírové a vybíjecí cyklus se protahuje. Opět došlo k výraznému růstu napětí při nabíjení po prvním tisíci cyklů. Potenciál se při nabíjení zvyšuje postupně. Při vybíjení je patrné stejné protažení potenciálu.

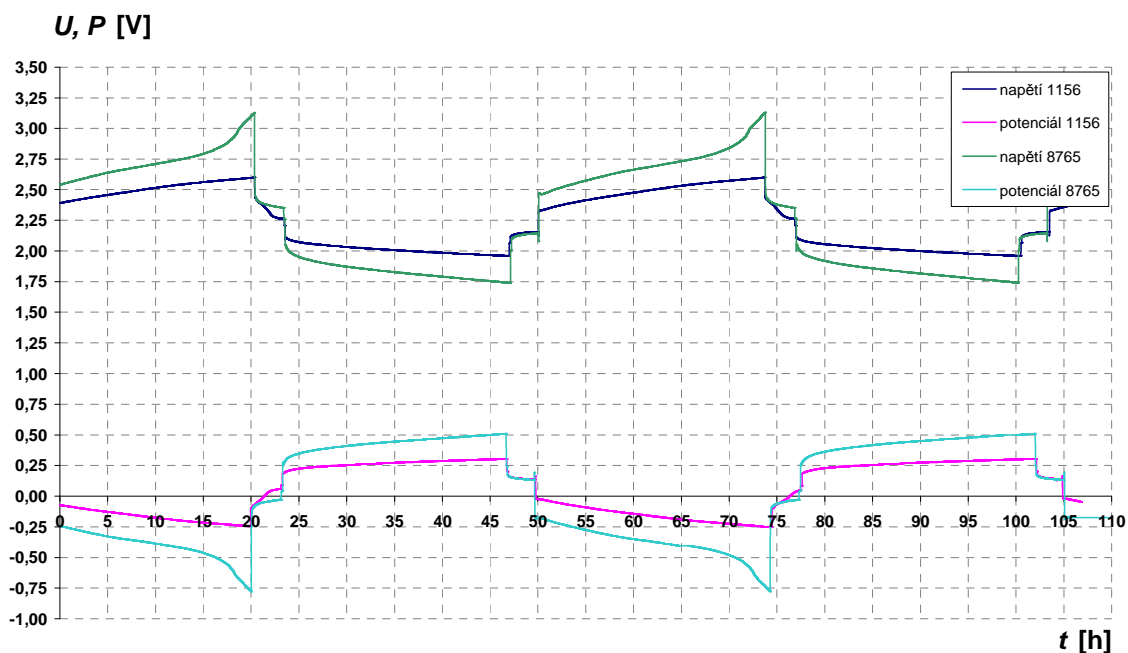


Obr. 51 : Scanning napětí a potenciálu elektrody s obsahem 1,4 % aditiva



Obr. 52 : Scanning napětí a potenciálu elektrody s obsahem 2,65 % aditiva

Na obrázku č. 52 je zobrazen průběh scanningu článku s obsahem 2,65 % aditiva. Znovu je vidět, že dochází k mírnému protahování vybíjecích cyklů vlivem vzniku ochuzené vrstvy. Není to ale tak výrazné jako u předchozí elektrody. Naopak se ale zvyšují napěťové a potenciálové špičky při nabíjení článku. Se zvyšujícím se počtem cyklů dochází k postupnému plynování záporné elektrody.



**Obr. 53 : Scanning napětí a potenciálu elektrody s obsahem 5,15 % aditiva**

Obrázek č. 53 charakterizuje průběh scanningu článku s nejvyšší koncentrací skelného vlákna 5,15 %. Je patrné, že již po 8 tisících cyklech dochází k vytvoření výrazných špiček napětí a potenciálu na konci nabíjení. V tomto článku dochází k vysoké tvorbě vodíku. To může být spojeno i s předčasným ukončením životnosti, který nastal přibližně po 18 tisících cyklech. Scanning se proto měřil jen pro první dvě hodnoty cyklů.

## 6.7 Zhodnocení

Na životnost olověného akumulátorů působí jevy fyzikální, chemické i mechanické. Hlavním fyzikálním činitelem, ovlivňujícím životnost článku, je teplota. Při teplotě vyšší než 20° C se sice zvýší kapacita článku, ale zvyšuje se samovybíjení a klesá životnost akumulátoru. Zvýšená teplota může zkrátit dobu života článku až o 50 %. Nízké teploty se projevují snižováním kapacity. Pokles může činit 1 % kapacity na 1° C. Náchylnější na teplotu jsou právě záporné elektrody. S poklesem teploty se snižuje nabíjecí schopnost akumulátoru. V mezních teplotách se můžou vyskytovat problémy spojené například s průchodem vysokých proudů. To se na životnosti promítne opět negativně.

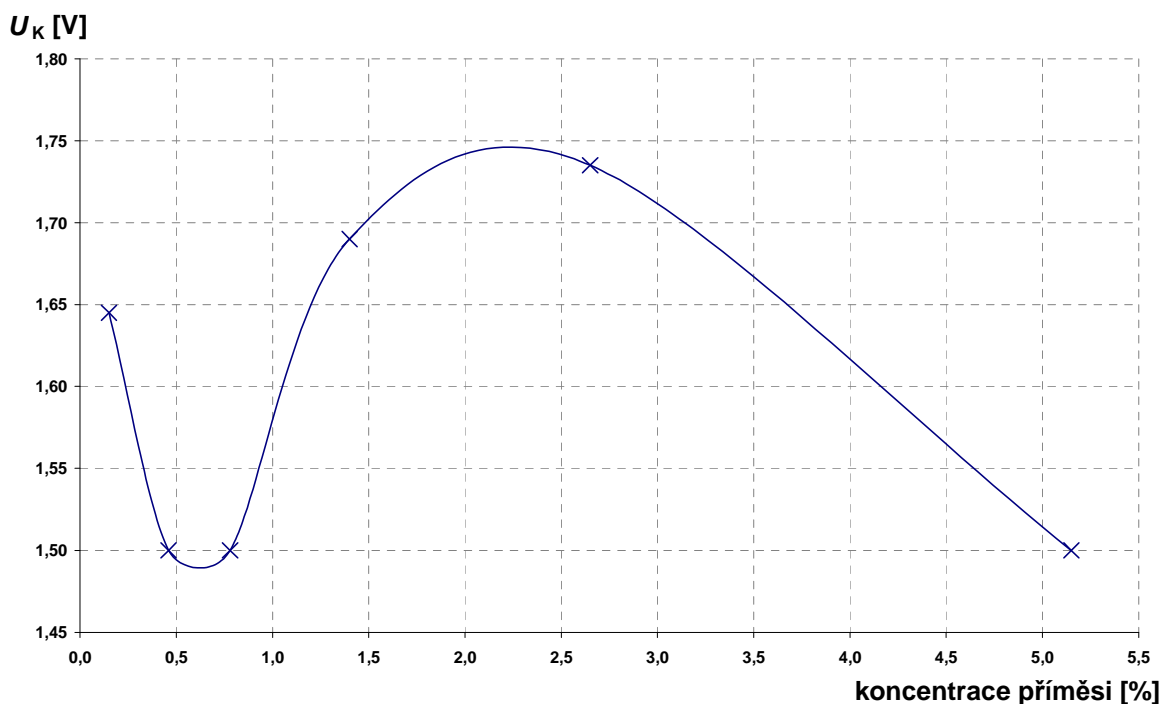
Z mechanických vlivů působících na článek uvažujeme především degradaci kladné aktivní hmoty. Při vybíjení článku, dochází v aktivní hmotě k tvorbě síranu olovnatého  $\text{PbSO}_4$ . Dochází tím ke zvyšování objemu aktivní hmoty. Nárůst objemu činí přibližně 160 %. Pravidelné cyklování vede k postupnému nárůstu objemu kladné aktivní hmoty. Může dojít až k rozrušení vazeb mezi částicemi aktivní hmoty. Zvýšený objem aktivní hmoty napíná mřížku elektrody (olověná žebra) a může dojít k popraskání hmoty a jejímu postupnému odpadávání.

Chemický pohled na životnost akumulátoru se týká především sulfatace elektrod vlivem zmíněného růstu krystalů  $\text{PbSO}_4$ . Jednou z možností předcházení tomuto procesu je použití aditiv ve formě skelného vlákna. Tato vlákna se mohou uplatňovat podle třech uvažovaných hypotéz:

**Zamezení tvorby krystalků  $\text{PbSO}_4$ :** Skelné vlákno částečně vyplňuje póry houbovitého olova a nedovoluje nadměrnému růstu krystalů síranu olovnatého.

**Zárodečné centrum pro tvorbu  $\text{PbSO}_4$ :** Skelné vlákno může sloužit jako zárodečné centrum pro vytvoření malých krystalů  $\text{PbSO}_4$ . Tím, že se krystaly navazují přímo na aditivum, je kontrolován zároveň jejich růst, čímž zajistíme jejich zpětnou rozpustitelnost.

**Elektrokatalytická funkce:** Skelné vlákno slouží jako katalyzátor chemických reakcí, čímž pozitivně působí na jevy probíhající uvnitř akumulátoru.



**Obr. 54 : Závislost konečného napětí na koncentraci skelného vlákna – 1. a 2. PSOC běh**

Obrázek č. 54 zobrazuje životnost článků s různými koncentracemi skelného vlákna. Posuzovaným parametrem je konečné dosažené napětí před ukončením PSOC cyklování. Hodnoty byly zprůměrovány z prvního i druhého běhu PSOC. Z charakteristiky je patrné, že nejvyšší životnosti se nám podařilo dosáhnout s článkem, jehož záporná elektroda byla obohacena o 2,65 % skelného vlákna. Jeho napětí po PSOC cyklování dosahovalo přibližně 1,75 V, což je nejvíce ze všech použitých koncentrací. Pozitivní působení prokázala také elektroda s 1,4 % aditiva a napětím 1,7 V. Překvapením je též životnost článku s minimální koncentrací skelného vlákna 0,15 %, u které byl pozorován nejlepší příjem náboje při nabíjení, což zřejmě zapříčinilo její dobré výsledky. V obou bžích dosahuje velmi vysoké životnosti a v druhém běhu dokonce prokazuje lepší vlastnosti než ostatní elektrody. Příliš velké množství příměsi (5,15 %) zaplňuje póry aktivní hmoty a nedochází k dostatečnému kontaktu  $H_2SO_4$  s houbovitou strukturou aktivní hmoty. Nadkritické množství příměsi se tedy projevuje negativně. Koncentrace aditiva 0,46 a 0,78 % dosáhli malé životnosti. Tato vlastnost je pravděpodobně způsobena vysokým vnitřním odporem, který prudce narůstal na konci životnosti článků.

Měřením životnosti olověných akumulátorů jsme ověřili pozitivní působení příměsi skelného vlákna na životnost akumulátoru. Ideální koncentrace by se měla pohybovat v rozmezí 1 – 3%. Toto množství se pozitivně projevilo ve všech měřeních, ať to byla formace, DoD cyklování nebo PSOC cyklování. K přesnému odhalení příčin pozitivního vlivu je nutno provést další pokusy s jinými koncentracemi a rozměry skelného vlákna.

## 7 Závěr

Neustálé zvyšování cen ropných produktů má negativní dopad na budoucím používání vozidel s klasickými spalovacími motory. Již řadu let probíhá vývoj založený na použití alternativních zdrojů energie, kterými se dají ropné produkty nahradit. Dnes již ověřenou možností je využití akumulované elektrické energie. Nevýhodou vozů využívajících této technologie je zatím krátký dojezd a dlouhé nabíjení. Proto se v současné době uvažuje spíše o hybridních vozidlech, která slučují funkci spalovacího i elektrického motoru. Tyto automobily jsou vhodným krokem k přechodu na čistou elektrickou energii. Výhodou je nabíjení akumulátorů přímo během jízdy, dlouhý dojezd, nízká spotřeba a finanční dostupnost.

Energie nutná k pohonu vozidla se musí ukládat do akumulátorů. Existuje několik alternativ baterií s vhodnými vlastnostmi. Všechny spadají do oblasti sekundárních zdrojů elektrické energie, neboť je musíme zpětně nabíjet. Diplomová práce se zabývá použitím olověného akumulátoru pro simulaci hybridního vozidla. Výhodou tohoto druhu článku je jeho dlouhý vývoj spojený s vysokým výkonem, kapacitou a dlouhou životností.

Během simulace funkce hybridního elektrického vozidla je olověný článek podroben režimu PSOC, neboli stavu částečného nabití. Ten simuluje vybíjení článku při akceleraci vozidla a zpětné dobíjení při brzdění. Tyto cykly probíhají ve velkém množství a ve velmi krátkých časových intervalech. Režim PSOC vyžaduje optimální příjem náboje článku a vysoké vybíjecí proudy. Ovšem tím, že akumulátor nezůstává plně nabit, projevují se negativní vlastnosti tohoto procesu. Tyto jevy označujeme jako PCL neboli předčasnou ztrátu kapacity. V současné době se řeší PCL-3 efekt spojený se sulfatací záporné elektrody a ukončením životnosti článku.

Možností jak předejít předčasnému konci životnosti olověného akumulátoru je použití aditiv v aktivní hmotě záporné elektrody. Tato diplomová práce shrnuje vlastnosti skelného vlákna, použitého právě k tomuto účelu. Testování funkce aditiva probíhá v laboratoři elektrochemických zdrojů na Ústavu elektrotechnologie. Automatizované měřicí pracoviště zaznamenává veškeré potřebné údaje a ukládá je do ústředny. Změřené hodnoty proudů, napětí, odporů a kapacit jsou následně vyhodnocovány. Každý druh příměsi, její koncentrace a velikost částic se na životnosti projeví rozdílně.

Pro uvedený experiment byla vyrobena šestice elektrod, následně obohacená o různé koncentrace skelného vlákna v aktivní hmotě. Použité koncentrace aditiva činily 0,15; 0,46; 0,78; 1,4; 2,65 a 5,15 %. Vyrobena aktivní hmota přímo na pracovišti UETE byla

napastována na olovená žebra námi připravených článků. Do akumulátorových nádob byly přidány kladné elektrody, separátory a elektrolyt. Články byly připraveny na proces formace.

Během formování jsme hodnotili především dobu trvání proformování záporné aktivní hmoty a konečné dosažené napětí. Nejlepších výsledků jsme dosahovali s koncentracemi skelného vlákna 1 – 3 % obsahu aktivní hmoty. Konečné nabíjecí napětí se drželo na nízkých hodnotách a doba proformování byla dostatečně dlouhá k vytvoření pravidelné struktury houbovitého olova, což dokazují i snímky z elektronového mikroskopu. Nejhuře dopadla elektroda s 0,78 a 5,15 % aditiva. První z důvodu vysokého vnitřního odporu a druhá vlivem nadměrného množství skelného vlákna v pórech, které pravděpodobně negativně ovlivňuje transportní pochody iontů elektrolytu do vnitřních vrstev elektrody.

V následujícím prvním DoD běhu jsme ověřili chování elektrod při hlubokém cyklování. Největších kapacit dosahovaly články s 1,4 a 2,65 % aditiva a pozitivně se projevila také elektroda s nejnižším množstvím, tedy 0,15 %. Příjem náboje této trojice při nabíjení je jasně nejlepší, a to v celém průběhu DoD cyklování, přičemž u 0,15 % aditiva je ještě výrazně vyšší (o 10 %). Stejně tak jimi protékal nejnižší proud těsně před vybíjením článku. Horších vlastností dosahuje trojice s 0,46; 0,78 a 5,15 % aditiva.

V nabíjecí charakteristice prvního PSOC běhu dochází k vysokému růstu napětí i potenciálu přes předpokládanou hranici u všech šesti elektrod. Rozdíl je ovšem patrný v době, kdy k přechodu na druhý nabíjecí stupeň dojde. Nejdéle to trvá dvojici elektrod s 1,4 a 2,65 % aditiva a považujeme je tedy za nejlepší. U ostatních došlo k prudkému růstu napětí i potenciálu po pár tisících cyklech. U vybíjecí charakteristiky je situace obdobná. Články s obsahem skelného vlákna 0,15; 1,4 a 2,65 % jako jediné dosahují maximálního počtu měřených cyklů. Jejich potenciál je stálý a napětí, především u prvních dvou, klesá jen velmi pozvolna. Ideální koncentrace aditiva v prvním PSOC běhu je tedy 1 – 3 % skelného vlákna, pozitivní výsledky článku s 0,15 % aditiva spojujeme s výrazně vyšší schopností příjmu náboje.

Druhý běh DoD cyklování potvrzuje informace z běhu prvního. Stejná trojice elektrod s 0,15; 1,4 a 2,65 % aditiva dosahuje nejlepšího příjmu náboje při nabíjení. Výrazné zlepšení se projevilo u článku s nejnižší koncentrací skelného vlákna. Náběhové cyklování u tohoto článku proběhlo nejlépe.

Druhý PSOC běh byl prodloužen až na hodnotu 84 tisíc cyklů. Z nabíjecí charakteristiky je patrné, že nejlepších výsledků dosahuje především dvojice článků s 0,15 a 1,4 % aditiva. Jejich potenciál je během nabíjení velmi stálý a napětí zdaleka neroste do tak vysokých hodnot jako v prvním běhu. Nedochází tedy ke zbytečnému přebíjení, spojenému s elektrolyzou a vysoušením separátoru. Pozitivního průběhu dosahuje také elektroda

s 2,65 % aditiva. Vybíjecí charakteristika potvrzuje již zmíněné vlastnosti. U článků s 0,15; 1,4 a 2,65 % skelného vlákna dochází k udržení téměř konstantního napětí a potenciálu v celém průběhu PSOC. Ostatní elektrody podléhají sulfataci a vlivem vysokého kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty končí svou životnost předčasně. Jejich potenciál rychle roste a napětí na článku klesá. Po dosažení 1,5 V je jejich funkce ukončena. Díky růstu potenciálu jsme ověřili ukončení životnosti právě na záporné elektrodě.

Z porovnání scanningu je patrný především fakt, že u elektrod s obsahem 0,46; 0,78 a 0,15 % skelného vlákna dochází na konci nabíjení k vytváření napěťových i potenciálových špiček, které jsou spojeny masivní tvorbou vodíku na záporné elektrodě. Dodaná energie v tomto místě není využita k nabíjení, ale k výrobě vodíku na záporné elektrodě.

Experimentem se skelnými vlákny jsme potvrdili pozitivní působení aditiva na životnost olověných akumulátorů. Ideální hodnota příměsi se pohybuje v rozmezí 1 – 3 % obsahu aktivní hmoty.



## 8 Seznam použité literatury

- [1] BAČA, Petr. *Studium složek vnitřního odporu kladné elektrody s důrazem na identifikaci procesů způsobujících předčasnou ztrátu kapacity olovených akumulátorů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 28 s. ISBN 80-214-2363-3.
- [2] BERNDT, D. *Valve-regulated lead-acid batteries*. Journal of Power Sources, Volume 95, Issues 1-2, 2001, Pages 2-12, ISSN 0378-7753.
- [3] BULLOCK, K. *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, Volume 195, Issue 14, 15 July 2010, Pages 4513-4519, ISSN 0378-7753.
- [4] HORČÍK, J. *Rekuperace* [online]. 2009 [cit. 2010-11-07]. Dostupný z: <http://www.hybrid.cz/tramvaj/rekuperace>
- [5] HORČÍK, J. *Paralelní hybrid* [online]. 2009 [cit. 2010-11-06]. Dostupný z: <http://www.hybrid.cz/slovnicek/paralelni-hybrid>
- [6] KAZELLE, J.; LIEDERMANN, K.; JIRÁK, J.; HAVLÍČEK, S.; VANĚK, J.; ROZSÍVALOVÁ, Z.; SEDLAŘÍKOVÁ, M. *Elektrotechnické materiály a výrobní procesy*. Brno: VUT FEKT, 2006. 273 s.
- [7] KLOJDA, V. *Použití oloveného akumulátoru v režimu hybridních vozidel: bakalářská práce*. Brno: VUT FEKT, 2010. 41s.
- [8] KOLEKTIV AUTORŮ. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003, 248 s. ISBN 80-86534-03-0.
- [9] *Obrázky Google* [online]. 2011 [cit. 2011-04-08] Dostupný z: <http://www.google.cz/imghp?hl=cs&tab=wi>
- [10] *Palivový článek* [online]. 2011 [cit. 2011-03-02]. Dostupný z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov%C3%BD\\_%C4%8DI%C3%A1nek](http://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek)
- [11] PAVLOV, D.; NIKOLOV, P.; ROGACHEV, T. *Influence of expander components on the processes at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling Part I: Effect of lignosulfonates and BaSO<sub>4</sub> on the processes of charge and discharge of negative plates*. Journal of Power Sources, Volume 195, Issue 14, Celebration of lead-acid 150 years, 15 July 2010, Pages 4435-4443, ISSN 0378-7753.
- [12] PAVLOV, D.; NIKOLOV, P.; ROGACHEV, T. *Influence of expander components on the processes at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part II: Effect of carbon additives on the processes of charge and discharge of negative plates*, Journal of Power Sources, Volume 195, Issue 14, Celebration of lead-acid 150 years, 15 July 2010, Pages 4444-4457, ISSN 0378-7753.

- [13] *Primární články a baterie* [online]. 2011 [cit. 2011-04-16]. Dostupný z:  
<http://www.battex.info/primarni-clanky-a-baterie>
- [14] TONAR, K. *Zkoumání uhlíku jako aditiva záporné aktivní hmoty olověného akumulátoru pro hybridní vozidla: diplomová práce*. Brno: VUT FEKT, 2010. 65s.
- [15] VANĚK, J.; KŘIVÍK, P.; NOVÁK, V. *Alternativní zdroje energie*. Brno: VUT FEKT, 2006. 158 s.

## SEZNAM ZKRATEK

|        |  |
|--------|--|
| AGM    | (Absorbed Glass Mat), Nasáknutá skelná textilie                              |
| ALABC  | (Advanced Lead Acid Battery Consortium)                                      |
| Br     | (Bromine), Bor   |
| C      | (Carbon), Uhlík  |
| Ca     | (Calcium), Vápník  |
| Cd     | (Cadmium), Kadmium   |
| DoD    | (Depth of Discharge), Hloubka vybití, Náběhové cyklování                     |
| HEV    | (Hybrid Electric Vehicle), Hybridní elektrické vozidlo                       |
| Hg     | (Mercury), Rtuť  |
| KERS   | (Kinetic Energy Recovery System), systém rekuperace elektrické energie       |
| Li-ion | (Lithium-ion batteries), Lithiové baterie                                    |
| NAM    | (Negative Active Mass), Záporná aktivní hmota                                |
| NiMH   | (Nickel-Metal Hydride Cell), Nikl-metal hydridový článek                     |
| NiCd   | (Nickel-Cadmium batteries), Nikl-kadmiové baterie                            |
| Mg     | (Magnesium), Hořčík  |
| PCL    | (Premature Capacity Loss), Předčasná ztráta kapacity                         |
| PE     | (Polyethylene), Polyetylén   |
| PP     | (Polypropylene), Polypropylén  |
| PSOC   | (Partial State of Charge), Stav částečného nabití                            |
| PVC    | (Polyvinyl chloride), PVC  |
| Sb     | (Antimony), Antimon  |
| VRLA   | (Valve Regulated Lead Acid batteries), Olověné baterie s regulačním ventilem |
| Zn     | (Zinc), Zinek  |