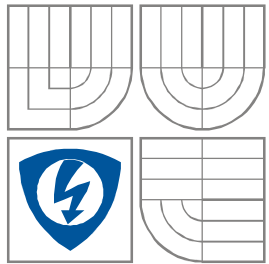


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNILOGIE

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

ZKOUMÁNÍ UHLÍKU JAKO ADITIVA ZÁPORNÉ AKTIVNÍ HMOTY OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU PRO HYBRIDNÍ VOZIDLA

INVESTIGATION OF CARBON EFFECT IN NEGATIVE ACTIVE MASS ON LEAD-ACID ACCUMULATOR
FOR HEV

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Karel Tonar

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Karel Tonar

ID: 77849

Ročník: 2

Akademický rok: 2009/2010

NÁZEV TÉMATU:

**Zkoumání uhlíku jako aditiva záporné aktivní hmoty
olověného akumulátoru pro hybridní elektrická vozidla**

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou režimu provozu hybridních elektrických vozidel (HEV) a předčasně ztráty kapacity (PCL) olovených akumulátorů určených pro HEV.

Seznamte se s metodikou měření jednotlivých složek vnitřního odporu pokusné elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žebor.

Sestavte experimentální články s rozdílným množstvím uhlíku jako aditiva záporné aktivní hmoty.

Podrobně sledované články režimu provozu simulující podmínky v HEV.

Vyhodnoťte změny sledovaných veličin.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2010

Termín odevzdání: 27.5.2010

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.

LICENČNÍ SMLOUVA POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Bc. Karel Tonar
Bytem: Polní 337, Havlíčkova Borová, 582 23
Narozen/a (datum a místo): 24. července 1986 v Havlíčkově Brodě

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 53, Brno, 602 00
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc., předseda rady oboru Elektrotechnická výroba a management
(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1

Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- disertační práce
 - diplomová práce
 - bakalářská práce
 - jiná práce, jejíž druh je specifikován jako
- (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Zkoumání uhlíku jako aditiva záporné aktivní hmoty olověného akumulátoru pro hybridní vozidla

Vedoucí/ školitel VŠKP: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Ústav: Ústav elektrotechnologie

Datum obhajoby VŠKP: _____

VŠKP odevzdal autor nabyvateli*:

- v tištěné formě – počet exemplářů: 2
- v elektronické formě – počet exemplářů: 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

* hodící se zaškrtněte

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užit, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ihned po uzavření této smlouvy
 - 1 rok po uzavření této smlouvy
 - 3 roky po uzavření této smlouvy
 - 5 let po uzavření této smlouvy
 - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 21. května 2010

.....
Nabyvatel

.....
Autor

ABSTRAKT

Olověné baterie pro hybridní vozidla (HEV) jsou zatíženy rychlocyklovacím režimem ve stavu částečného nabití. Záporné elektrody akumulátorů vykazují nízkou schopnost příjmu elektrického náboje. Životnost akumulátorů zatížených rychlocyklováním je závislá na rychlosti vývoje síranu olovnatého PbSO_4 na záporných elektrodách. Příměsemi některých forem uhlíku do aktivních hmot můžeme zvýšit schopnost příjmu náboje a snížit sulfataci záporných elektrod.

Diplomová práce chce objasnit, jaký mají uhlíkové příměsi (EAC) vliv na elektrochemické reakce uvnitř záporných článků.

KLÍČOVÁ SLOVA

olověná baterie, VRLA, HRPSoC, nabíjení, vybíjení, uhlík, záporná aktivní hmota

ABSTRACT

The lead-acid batteries for hybrid-electric vehicle (HEV) working under high-rate partial-state-of-charge (HRPSoC) conditions. The negative plates of lead-acid batteries have low charge acceptance. The cycle life of the batteries is dependent on the rate accumulation of PbSO_4 on the negative plates. Addition of some carbon or graphite forms to the negative paste mix improves the charge efficiency and slows down sulfation of the negative plates.

The master's thesis wants to explain the contribution of electrochemically active carbon (EAC) additives to the mechanism of the electrochemical reaction of charge of the negative plates.

KEYWORDS

lead-acid battery, VRLA, HRPSoC, charging, discharging, carbon, negative active mass

TONAR, K. *Zkoumání uhlíku jako aditiva záporné aktivní hmoty olověného akumulátoru pro hybridní elektrická vozidla*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2010. 53 s., 0 s. příloh. Diplomová práce. Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Zkoumání uhlíku jako aditiva záporné aktivní hmoty olověného akumulátoru pro hybridní vozidla jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Seznam obrázků	x
Seznam tabulek	xii
Úvod	1
1 HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA	2
1.1 Paralelní koncepce	2
1.2 Sériová koncepce	2
1.3 PSoC režim	3
2 VRLA AKUMULÁTORY	4
2.1 AGM akumulátory	4
2.2 Procesy nabíjení a vybíjení	5
2.3 Zlepšené VRLA baterie	6
3 ŽIVOTNOST BATERIE	7
4 UHLÍK	9
4.1 Grafit (tuha)	9
4.2 Diamant.....	10
5 MĚŘENÍ VNITŘNÍHO ODPORU OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU	11
5.1 Složky vnitřního odporu akumulátoru	11
5.2 Elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žeber	12
5.2.1 Odpor přívodu.....	12
5.2.2 Kontaktní odpor a odpor aktivní hmoty.....	13
6 PŘÍPRAVA ELEKTROD NA MĚŘENÍ	15
6.1 Výroba záporné experimentální elektrody.....	15
6.2 Výroba kladných protielektrod	16
6.3 Měření napětí pro určení odporů přívodů	17
6.4 Pastování záporné aktivní hmoty	17
6.4.1 Příprava hmoty.....	18
6.4.2 Proces pastování a následné tvrdnutí	21

6.5	Separátory	21
6.6	Uložení do měřicí nádoby	22
6.7	Měřicí pracoviště	23
7	VLASTNÍ MĚŘENÍ A VÝSLEDKY	24
7.1	Formování	24
7.2	ESEM snímky	27
7.3	Doformovávací cykly	28
7.4	1. PSoC běh.....	30
7.4.1	Nabíjení.....	31
7.4.2	Vybíjení	32
7.5	2. PSoC běh.....	34
7.5.1	Nabíjení.....	34
7.5.2	Vybíjení	36
7.5.3	Kontaktní odpor a odpor aktivní hmoty.....	37
7.6	3. PSoC běh.....	40
7.6.1	Nabíjení.....	40
7.6.2	Vybíjení	41
7.6.3	Kontaktní odpor a odpor aktivní hmoty.....	43
7.7	Porovnání vlivu aplikace přitlaku	45
7.8	Porovnání PSoC běhů	46
8	ZÁVĚR	48
	Literatura	51
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	53

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1:	Princip paralelní koncepce hybridního automobilu	2
Obr. 1.2:	Princip sériové koncepce hybridního automobilu.....	3
Obr. 1.3:	Pracovní rozsah HEV (převzato z [6]).....	3
Obr. 2.1:	Termodynamicky přípustné reakce v olověném akumulátoru za normálních rozsahů potenciálů. Rovnovážné potenciály (-0,32 V a 1,75 V) záporné a kladné elektrody odpovídají hustotě kyseliny sírové 1,23g/cm ³ a rovnovážnému napětí 2,07 V (převzato z [4]).	6
Obr. 5.1:	Složky vnitřního odporu olověného akumulátoru (převzato z [5]).....	11
Obr. 5.2:	Měřicí elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žebër	12
Obr. 5.3:	Náhradní schéma elektrody s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žebër	13
Obr. 6.1:	a) Výroba první části experimentální elektrody; b) Výroba druhé části experimentální elektrody	15
Obr. 6.2:	Ukázka obou částí elektrod ve formách.....	15
Obr. 6.3:	Elektroda připravená k měření.....	16
Obr. 6.4:	Kladná elektroda: a) experimentálně vytvořená; b) získaná od firmy AKUMA - průmyslové baterie s.r.o.	16
Obr. 6.5:	Pastování elektrody.....	21
Obr. 6.6:	Napastovaná elektroda připravená k měření.....	21
Obr. 6.7:	Separátor ze skelných vláken.....	22
Obr. 6.8:	Uspořádání elektrod v měřicí nádobě	22
Obr. 6.9:	Uspořádání měřicího pracoviště	23
Obr. 7.1:	Formování elektrod s různým obsahem příměsí.....	25
Obr. 7.2:	Závislost konečného napětí při nabíjení článku na koncentraci příměsí uhlíku	25
Obr. 7.3:	Závislost času potřebného k proformování NAM na koncentraci příměsí uhlíku	26
Obr. 7.4:	ESEM snímky elektrod: a) bez příměsí; b) s příměsí 0,46 % uhlíku.....	27
Obr. 7.5:	ESEM snímek elektrody s 2,65 % příměsí uhlíku	28
Obr. 7.6:	Průběhy napětí (U) a potenciálů (E) doformovacích cyklů	28
Obr. 7.7:	Napětí na záporných elektrodách s různými koncentracemi příměsí	29
Obr. 7.8:	Potenciál záporné elektrody s různými koncentracemi příměsí	30

Obr. 7.9:	Průběhy napětí při nabíjení v 1. PSoC běhu	31
Obr. 7.10:	Průběhy potenciálů při nabíjení v 1. PSoC běhu	32
Obr. 7.11:	Průběhy napětí při vybíjení v 1. PSoC běhu	33
Obr. 7.12:	Průběhy potenciálů při vybíjení v 1. PSoC běhu	33
Obr. 7.13:	Průběhy napětí při nabíjení v 2. PSoC běhu	35
Obr. 7.14:	Průběhy potenciálů při nabíjení v 2. PSoC běhu	35
Obr. 7.15:	Průběhy napětí při vybíjení v 2. PSoC běhu	36
Obr. 7.16:	Průběhy potenciálů při vybíjení v 2. PSoC běhu	37
Obr. 7.17:	Kontaktní odpor R_k 2.PSoC běhu	38
Obr. 7.18:	Odpor aktivní hmoty R_m 2. PSoC běhu	39
Obr. 7.19:	Závislost životnosti na koncentraci příměsí.....	39
Obr. 7.20:	Průběhy napětí při nabíjení v 3. PSoC běhu	40
Obr. 7.21:	Průběhy potenciálů při nabíjení v 3. PSoC běhu	41
Obr. 7.22:	Průběhy napětí při vybíjení v 3. PSoC běhu	42
Obr. 7.23:	Průběhy potenciálů při vybíjení v 3. PSoC běhu	42
Obr. 7.24:	Kontaktní odpor R_k 3.PSoC běhu	43
Obr. 7.25:	Odpor aktivní hmoty R_m 3. PSoC běhu	44
Obr. 7.26:	Závislost životnosti na koncentraci příměsí.....	44
Obr. 7.27:	Porovnání vybíjecích charakteristik 2. a 3. PSoC běhu	45
Obr. 7.28:	Porovnání vlivu přítlaku na životnost elektrod.....	46
Obr. 7.29:	Vybíjecí křivky všech PSoC běhů	47
Obr. 7.30:	Závislost životnosti na koncentraci příměsí pro všechny PSoC běhy	47

SEZNAM TABULEK

Tab. 4.1:	Vlastnosti uhlíku	9
Tab. 6.1:	Hodnoty naměřené pro výpočty odporů	17
Tab. 6.2:	Roztok induliny.....	19
Tab. 6.3:	Směs expandéru	19
Tab. 6.4:	Výsledná směs záporné aktivní hmoty	20
Tab. 6.5:	Časový průběh míchání.....	20
Tab. 6.6:	Výsledné parametry hmoty	20
Tab. 7.1:	Vlastnosti příměsi grafitu CR2996 [16].....	24
Tab. 7.2:	Hodnoty kapacit článků jednotlivých doformovacích cyklů	29

ÚVOD

Obyvatelstvo prochází neustále vývojem, který se z velké části projevuje modernizací ve všech odvětvích průmyslů, zemědělství atd. Snad nejdynamičtěji se rozvíjející zdá být průmysl elektrotechnický.

K dnešní moderní době bezesporu patří elektrická energie, která svou hodnotou je pro lidstvo již nepostradatelná. Její výhodou je i to, že při svém působení téměř neovlivňuje životní prostředí. Výroba elektrické energie je ještě v mnoha případech do značné míry neekologická. Ale i tento způsob výroby prochází neustálým vývojem a v dnešní době již existují způsoby, jak vyrobit energii tak, aby životní prostředí bylo zatíženo co možná nejméně, a nebo vůbec. V mnoha případech můžeme použitím elektrické energie i zmírnit zatěžování přírody kolem nás. Toto je jeden z hlavních důvodů toho, že na výzkum v oblasti elektrotechnologií se vynakládají stále větší finanční prostředky.

Tato práce se zabývá výzkumem olověných akumulátorů pro hybridní vozidla. Benzinové a dieselové agregáty, resp. jejich zplodiny, vytváří velké břemeno, které působí na ekologii drtivou silou. Použitím elektrického pohonu motoru toto břemeno z velké části odpadá, což je snahou vědců, vývojářů, odborných pracovníků a především ekologů.

Elektrický (resp. hybridní) pohon musí splňovat mnoho podmínek (jako např. spolehlivost, bezpečnost, nízké náklady, minimální údržba, vysoká nabíjecí a nízká vybíjecí schopnost atd.). Není jednoduché splnit všechna kritéria. Proto se často hledají i kompromisy.

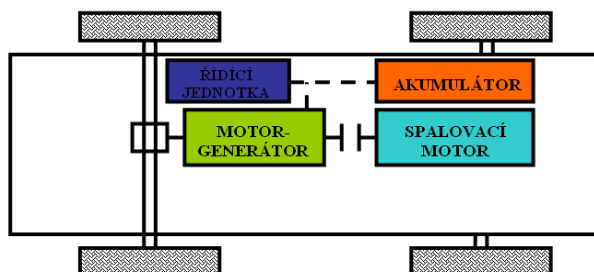
Olověné akumulátory prodělaly také určitý historický vývoj. Prvním typem byl akumulátor, jehož obě elektrody (kladná i záporná) byly ponořeny v tzv. elektrolytu, což je roztok kyseliny sírové. Jednalo se tedy o zaplavenou konstrukci, při které docházelo k uvolňování plynu a tím i poklesu množství elektrolytu. Toto množství se nahrazovalo destilovanou vodou. Dalším stupněm vývoje je VRLA akumulátor. Jedná se o bezúdržbový systém s přetlakovým ventilem. Uvolňování plynů je zde značně omezeno působením kyslíku uvnitř konstrukce. Při překročení mezního tlaku plynu uvnitř akumulátoru je určité množství plynu uvolněno do okolí právě přetlakovým ventilem. VRLA akumulátor sebou přinesl řadu výhod a tím postupně vytlačuje zastaralé zaplavené konstrukce.

1 HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA

Hybridní pohon se začal vyrábět jako alternativa elektrického pohonu, která dokáže využít kinetickou energii automobilu k rekuperaci energie. Jeho výhodami oproti elektrickému pohonu jsou mnohem vyšší dojezd, snadné doplňování energie, nižší hmotnost, vyšší výkon atd. Vozidla používající hybridního pohonu se označují pod zkratkou HEV (z anglického Hybrid Electric Vehicle).

1.1 Paralelní koncepce

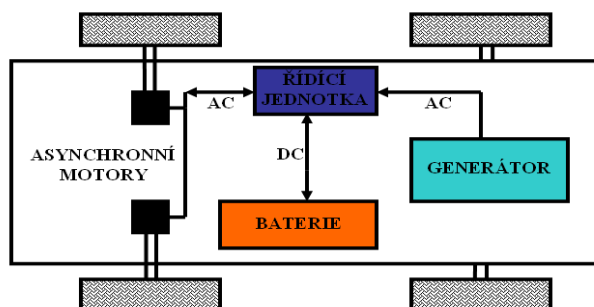
Paralelní pohony jsou ve své podstatě tvořeny klasickou mechanickou převodovkou běžně používanou v automobilech, na kterou je navázán motorgenerátor. Ten se nachází buď mezi motorem a převodovkou, nebo na výstupní hřídeli převodovky (viz. Obr. 1.1). Přínos tohoto typu spočívá opět ve zlepšení účinnosti spalovacího motoru vhodnou volbou pracovního bodu, ovšem jen v jistých mezích. Spalovací motor totiž zůstává mechanicky pevně vázán na rychlost jízdy vozidla. Úspor se docílí při nízkých momentech spalovacího motoru (především u zážehových motorů, kde se negativně projevuje činnost škrticí klapky) tím, že motor pracuje s větším momentem než požadovaným a jeho výkon se rozděluje na pohon kol a dobíjení akumulárního prvku pomocí řídicí jednotky. Energie akumulátoru je pak zpětně využita k pohonu vozidla. Samotný přenos výkonu má oproti sériovému vyšší účinnost [10].



Obr. 1.1: Princip paralelní koncepce hybridního automobilu

1.2 Sériová koncepce

Základ tvoří spalovací motor pevně spojený s generátorem (viz. Obr. 1.2). Motor je provozován zásadně v oblasti své nejvyšší termodynamické účinnosti a jeho výkon je navržen tak, aby zajišťoval střední hodnotu nutného výkonu pro požadovanou ustálenou rychlost vozidla. Pohonná náprava nebo nápravy vozidla jsou pevně spojeny s jedním nebo několika trakčními elektromotory. Většinou se jedná o asynchronní motory s výkonovými invertory umožňující dosažení téměř ideálních trakčních vlastností [9]. Nedílnou součástí pohonného systému je dále vhodná akumulátorová baterie, která zajišťuje veškeré požadované výkonové špičky v obou směrech při akceleraci i regenerativním brzdění.



Obr. 1.2: Princip sériové koncepce hybridního automobilu

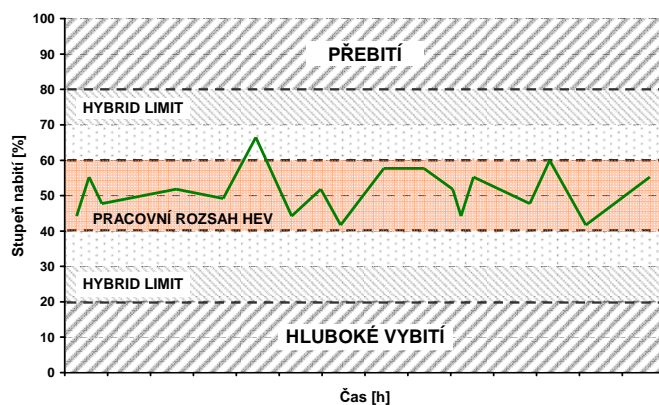
1.3 PSoC režim

Akumulátory používané v hybridních elektrických vozidlech pracují ve stavu částečného nabití PSoC (z anglického Partial State of Charge). Jedná se o způsob činnosti akumulátorů, který probíhá čtyřmi stavy. Proto je někdy označován jako režim cyklovací. Obsahuje následující stavy:

- 1) nabíjení
- 2) stání
- 3) vybíjení
- 4) stání

Režim cyklování simuluje stavy elektromotoru v hybridních vozidlech. Akcelerace vozidla odpovídá stavu vybíjení, brždění je shodné se stavem nabíjení a provoz na alternativní pohon (spalovací motor) je reprezentován stavem stání.

V nabitém stavu se schopnost přijímání náboje olověným akumulátorem rapidně snižuje. Aby akumulátory pro hybridní vozidla byly schopny přijímat elektrický náboj při vysokých rychlostech nabíjení, musí pracovat právě v režimu částečného nabití, tedy PSoC. Takovýto akumulátor pracuje ve stavu nabití 40 – 60 % své celkové kapacity (viz. Obr. 1.3). Dlouhodobé působení režimu PSoC způsobuje vznik nových mechanismů poruch (teplotní nestabilita, degradace kyslíkového cyklu), které je potřeba odstranit [4]. Tyto poruchy vznikají v souvislosti s nevratnou sulfatací především záporné elektrody. Problémy se odstraňují použitím speciálních aditiv aktivní hmoty.



Obr. 1.3: Pracovní rozsah HEV (převzato z [6])

2 VRLA AKUMULÁTORY

První zmínky o tomto systému se datují na konci 70. let minulého století. Zkratka VRLA (z anglického Valve Regulated Lead Acid) znamená, že se jedná o akumulátory s přetlakovým ventilem. Ventil zde slouží k uvolnění nahromaděných plynů vytvořených chemickou reakcí, které překročí mezní tlak [1]. VRLA akumulátory jsou vnitřní koncepcí na vyšší úrovni oproti svému předchůdci (olověný akumulátor klasické konstrukce). Snahy vědců zamezit vysychání kapaliny v nádobě vedly k odstranění velké části elektrolytu. Články již tedy nejsou do elektrolytu ponořené. Jako náhrada zaplavené konstrukce se využívají 2 odlišné technologie. První varianta využívá elektrolytu ve formě gelu. V druhém případě je elektrolyt nasáknut do pórů separátoru ze skelných vláken (AGM), možnost úniku elektrolytu (kyseliny sírové – H_2SO_4) je tedy minimální. Jelikož u AGM akumulátorů hrozí nebezpečí ve formě tepelného lavinového jevu (thermal runaway), upřednostňují výrobci gelovou variantu. Její výhodou je o něco vyšší spolehlivost a životnost (cca 8-10 let), nevýhodou je však vyšší cena.

2.1 AGM akumulátory

Jedná se o bezúdržbový akumulátor, který má oproti klasickým olověným akumulátorům vyšší spolehlivost a bezpečnost, která je dosažena použitím menšího množství elektrolytu o vyšší hustotě. Vznik plynného vodíku na záporné elektrodě je redukován vyloučením antimonu ze slitiny používané k výrobě mřížek. Článek je uzavřen a od okolní atmosféry oddělen přetlakovým ventilem. Díky vnitřnímu kyslíkovému cyklu se uvnitř baterie vytváří jen velmi malé množství plynů - kyslíku, vodíku nebo obojích. Pokud je však překročen mezní tlak (cca 10 kPa dle výrobce) uvnitř článku, vypustí ventil vytvořený plyn do okolní atmosféry a tím sníží tlak uvnitř nádoby. VRLA akumulátor nabízí řadu výhod. Mezi nejdůležitějšími můžeme jmenovat libovolnou pracovní polohu, vyšší měrnou energii a vyšší vybíjecí rychlosti, vyšší bezpečnost a ekologičnost oproti starším konstrukcím olověných akumulátorů. Od svého představení VRLA akumulátor postupně nahradil svého zaplaveného předchůdce v mnoha aplikacích [2].

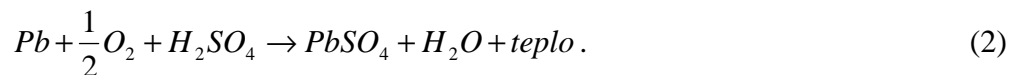
Hlavním důvodem znehodnocení akumulátoru je vysychání kapaliny v nádobě způsobené ve většině případech vznikem tepelného lavinového jevu. Příčinou jeho vzniku je generování velkého množství kyslíku, vysoušení elektrolytu, koroze elektrodových mřížek, vzrůst vnitřního odporu a ztráta kapacity. V mezním případě může dojít i k mechanickému poškození až výbuchu baterie. Základní podmínkou omezení těchto nežádoucích jevů je nižší teplota v pracovních prostorách baterií. Je doporučeno VRLA baterie používat při teplotách nižších než 60 °C [3].

2.2 Procesy nabíjení a vybíjení

Jsou navrženy tak, aby podporovali rekombinaci kyslíku na záporné elektrodě s cílem minimalizovat úbytek vody. Kyslík při nabíjení a při přebíjení na kladné elektrodě



prochází přes separátor k záporné elektrodě, kde je redukován na vodu



Kyslík vybíjí zápornou elektrodu tak, že vývoj vodíku je velmi malý (zanedbatelný oproti zaplavenému stavu). Jelikož jsou elektrody průběžně nabíjeny, síran olovnatý je ihned redukován na olovo



Ze součtu všech výše zmíněných reakcí vyplývá, že chemická rovnováha článku je obnovena [2]. Elektrická energie vložená do článku během nabíjení je tak přeměněna na teplo. Pokud kyslíkový cyklus pracuje s příliš velkou efektivitou, je vytvářeno příliš velké množství tepla a vzniká sulfatace záporné elektrody. V posledních stádiích nabíjení se začne vyvíjet nejdříve kyslík na kladné elektrodě a později vodík na elektrodě záporné. Pokud tlak plynů uvnitř článku překročí dovolenou mez, jsou oba plyny vypuštěny přes přetlakový ventil do okolní atmosféry. Kromě základních elektrochemických reakcí nabíjení a vybíjení, existují tedy další sekundární reakce:

- vývoj kyslíku na kladné elektrodě
- koroze mřížky – změna materiálního olova na síran olovnatý a oxid olovičitý

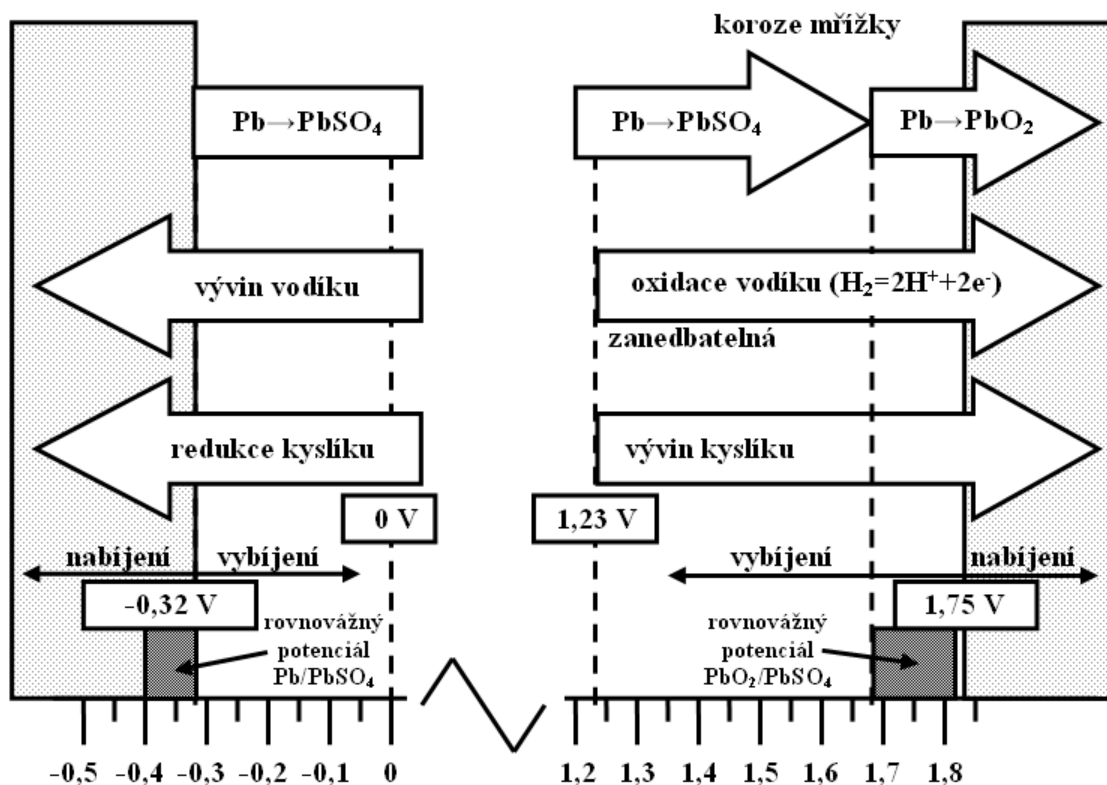


- vývoj vodíku na záporné elektrodě



- redukce kyslíku na záporné elektrodě (viz. rovnice 2) [2].

Grafické znázornění termodynamických reakcí, které mohou nastat v olověném akumulátoru je vyobrazeno níže (viz Obr. 2.1).



Obr. 2.1: Termodynamicky přípustné reakce v olověném akumulátoru za normálních rozsahů potenciálů. Rovnovážné potenciály ($-0,32 \text{ V}$ a $1,75 \text{ V}$) záporné a kladné elektrody odpovídají hustotě kyseliny sírové $1,23\text{g/cm}^3$ a rovnovážnému napětí $2,07 \text{ V}$ (převzato z [4]).

2.3 Zlepšené VRLA baterie

Jedná se o baterie pro hybridní vozidla, které využívají částečného stavu nabití proto, aby mohly efektivně přijímat energii z vozidla za podmínky, že jejich výkonnost a spolehlivost je vysoká. Hlavní technické odlišnosti těchto baterií jsou:

Kladné elektrody - Pro snížení možných poškození aktivních materiálů je použita pasta, která má vyšší hustotu, než je hustota past používaných v konvenčních bateriích určených pro cyklování. Objevují se v ní nové přísady, které dovolují použití vysokých vybíjecích proudů.

Záporné elektrody – Používají se většinou aktivní materiály s vysokou hustotou a s množstvím přidaného uhlíku pro předejití procesu sulfatace. Uhlík vytváří vodivou síť v aktivním materiálu, která potlačuje vznik olověného sulfátu, který je izolantem. Jelikož automobilové aplikace požadují odolnost vůči vysokým teplotám, přísada uhlíku zároveň zlepšuje činnost reakčních míst na záporných elektrodách a tím i nabíjení při např. brzdění [1].

3 ŽIVOTNOST BATERIE

Baterie mají určitou životnost. Jejich selhání je závislé na výskytu nechtěných chemických i fyzických změn nebo ztrátě materiálů, ze kterých je baterie vyrobena. Tyto změny jsou obvykle nevratné a ovlivňují elektrický výkon článku. Životnost baterie může být prodloužena prevencí nebo snižováním příčin nechtěných parazitních chemických reakcí, které se v akumulátorech vyskytují.

Životnost baterie je definovaná jako počet cyklů nabití a vybití (v režimu 100% DoD), které jsou vykonány do doby, než se jmenovitá kapacita sníží pod 80% z její počáteční jmenovité kapacity. Typická životnost baterie se pohybuje od 500 do 1200 cyklů. Také proces stárnutí má za následek postupné snížení kapacity v průběhu času. Když článek dosáhne konce své životnosti, nepřestane fungovat náhle. Stárnutí pokračuje stejnou rychlostí jako před tím, než jeho kapacita klesla pod 80%. Bude tedy fungovat i dále, i když jeho kapacita bude neustále klesat.

Alternativní zjišťování životnosti je založené na vnitřním odporu článku. V tomto případě je životnost definovaná jako počet cyklů nabití a vybití baterie, než se hodnota vnitřního odporu článku zvýší k 1,3 násobku jeho počáteční hodnoty.

V obou případech životnost závisí na hloubce vybití a předpokládá, že baterie je plně nabitá a vybitá v každém cyklu. Jestli je baterie v jednotlivých cyklech vybitá jen částečně, pak životnost bude větší.

Životnost baterie také závisí na výskytu nechtěných chemických a fyzikálních reakcí. Ty jsou ovlivňovány především elektrickým napětím nebo teplotou. Při vyšších provozních teplotách je výskyt těchto parazitních jevů vyšší. Jako příklad může být tzv. samovybíjecí proces, pasivace elektrod, koroze atd. Podle Arrheniusovy teorie existuje vztah mezi provozní teplotou na životností baterie (množství výskytu nechtěných chemických reakcí). Zjednodušeně řečeno je životnost baterie při provozní teplotě 25 °C dvakrát vyšší, než při teplotě 35 °C pro shodných podmínkách provozu baterie [8].

Nejjednodušší způsob dosažení maximální životnosti je provozovat baterii v udaných provozních mezích, dále je doporučeno nabíjet baterie inteligentními nabíječkami. Ve více-čláňkových akumulátorech mohou nastat problémy vycházející ze vzájemného ovlivňování mezi články způsobeného malými rozdíly charakteristických rysů jednotlivých článků (struktura, fyzikální vlastnosti atd.) baterie. Pravidla správného používání baterií jsou:

- nepoužívat vyšší proud, než na který je baterie určena nebo baterii nevystavovat zkratu,
- používat pro jednotlivé aplikace naddimenzované baterie,
- nepoužívat a neuskładňovat baterie v příliš vysokých nebo příliš nízkých teplotách okolí,
- nepřebíjet článek na vysoké napětí nebo příliš dlouhou dobu,
- nevybíjet baterii na „doraz“,

- v zaplavených konstrukcích udržovat množství elektrolytu v předepsané míře,
- nedoplňovat případné malé množství elektrolytu vodou vodovodní, ale destilovanou,
- nevystavovat baterii nadměrnému chvění nebo otřesům.

Prodloužení životnosti záporné elektrody olověného akumulátoru může být dosaženo přidáním různých druhů práškového uhlíku a jiných inertních materiálů do aktivní hmoty. K nim patří např. skleněná vlákna, oxid hlinitý nebo oxid titaničitý. Přidané práškové materiály nemají však prakticky žádný vliv na vývoj vodíku a jeho účinky na odpor aktivních materiálů je také zanedbatelný [8]. Životnost lze prodloužit i použitím vhodných separátorů, přitlakem elektrod apod.

4 UHLÍK

Uhlík - chemický prvek, který je základním stavebním kamenem všech organických sloučenin (tzn. i všech živých organismů). Vyskytuje ve dvou základních formách, a to jako krystalický uhlík (např. diamant) a amorfní uhlík (např. grafit). Sloučeniny uhlíku jsou zastoupeny v látkách a skupenství používaných ve všech odvětvích lidské společnosti. Uhlík tvoří základ světové energetiky, kde v zastoupení např. zemního plynu, ropy a uhlí slouží jako energetický zdroj pro výrobu elektřiny, tepla, jako pohon spalovacích motorů atd. Výrobky chemického průmyslu na bázi uhlíku jsou součástí našeho každodenního života, ať jde o plastické hmoty, umělá vlákna, nátěrové hmoty, léčiva a mnoho dalších. V přírodě se vyskytuje v několika modifikacích. Pro účely použití jako přísady do záporné aktivní hmoty olověných akumulátorů se využívá uhlíkové formy zvané grafit, což je vodič 1. řádu [11].

Tab. 4.1: Vlastnosti uhlíku

Značka a latinský název	C - Carboneum
Relativní atomová hmotnost	12,0107(8)
Skupenství	Pevné
Teplota tání	3527°C (3800 K)
Teplota varu	4027 °C (4300 K)
Hustota	2,267 g/cm ³ (grafit) 3,513 g/cm ³ (diamant)
Tvrдость	0,5 (grafit) 10 (diamant)

4.1 Grafit (tuha)

Grafit je modifikace uhlíku, která je za normálních podmínek stabilní. Jeho struktura je tvořena vrstvami uhlíkových atomů. Každý atom je spojen s dalšími třemi atomy uhlíku kovalentními vazbami a vytváří tak síť šestiúhelníků. Roviny jsou mezi sebou spojeny slabými van der Waalsovými silami, což má za následek výbornou štěpnost a kluznost grafitu ve směru podél rovin. Mezi vrstvami jsou přítomné volné elektrony, které se podílejí na vedení proudu. Za vysokého tlaku přechází grafit na diamant.

Jedná se tedy o amorfní látku (nerost - minerál) vyskytující se v mnoha lokalitách na Zemi. Grafit ve formě malých částíček nepatrných rozměrů je např. zároveň složkou sazí, které vznikají spalováním fosilních paliv. Grafit lze použít k výrobě maziv, psacích potřeb, tepelně odolných nádob, elektromotorů atd.

Skelný grafit

Je uměle vyrobenou formou grafitu. Vyznačuje se vysokou hustotou, nízkou pórovitostí a značnou chemickou a mechanickou odolností. Vyrábí se přesně řízeným dlouhodobým vysokoteplotním (pyrolitickým) rozkladem organických látek na povrchu

klasického grafitu. Jeho cena je značně vysoká, přesto se stále více používá.

V elektrochemii je sklený grafit využíván při konstrukci olověných akumulátorů. Povrchy elektrod ze skelného grafitu jsou chemicky vysoce odolné a lze na nich dosáhnout vysokého kladného potenciálu [11].

4.2 Diamant

Diamant je tvořen uhlíkem krystalizujícím v plošně centrované krychlové soustavě. Ta se skládá ze sítě uhlíkových atomů se čtyřmi kovalentními vazbami mezi uhlíky. Jedná se o nejtvrďší vzácný a drahý přírodní nerost s výbornou tepelnou vodivostí (nikdy se nepřehřeje), který je však elektricky nevodivý. Diamanty je možné vyrábět i průmyslově, ty však zdaleka nedosahují kvalit přírodních diamantů. Tzv. průmyslové diamanty se proto využívají především k osazování různých vrtných a řezných hlavic nástrojů, které pro svou činnost musí vykazovat mimořádnou tvrdost a odolnost. Přírodní diamanty slouží především k výrobě drahých šperků.

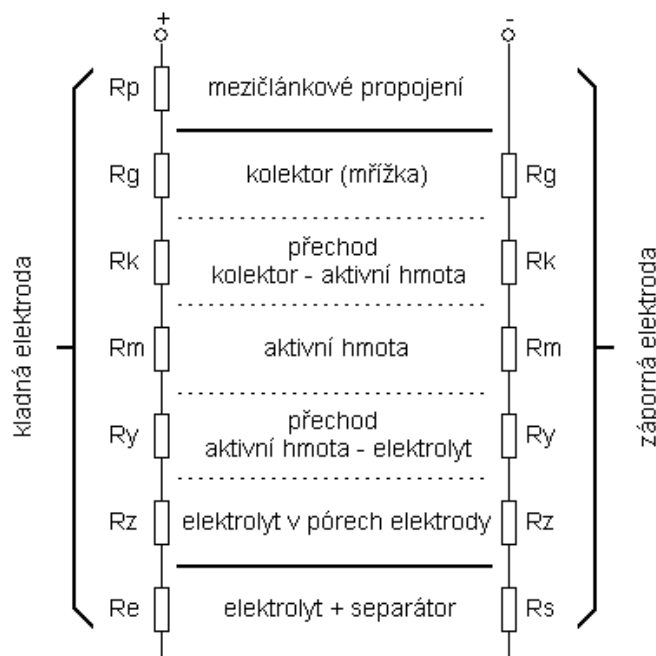
5 MĚŘENÍ VNITŘNÍHO ODPORU OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

5.1 Složky vnitřního odporu akumulátoru

Celkový vnitřní odpor olověného akumulátoru je dán součtem jednotlivých složek odporu, které se v akumulátoru vyskytují. Odporů reprezentují části, ze kterých je akumulátor složen.

- Odpor vývodů, pólů, spojek a můstků - jedná se o odpory mezičláňkového propojení, které jsou ohmického charakteru.
- Odpor elektrod - také se jedná o odpor ohmického charakteru, který se řídí ohmovým zákonem. Zahrnuje odpory mřížek, aktivních hmot, korozní vrstvy a odpor elektrolytu v pórech aktivní hmoty.
- Odpor elektrolytu v mezelektrodovém prostoru a separátorech - odpor se řídí ohmovým zákonem a jeho charakter je ohmický.
- Odpor rozhraní mezi aktivní hmotou a elektrolytem - vykazuje impedanční charakter s převažující kapacitní složkou, která je přímo úměrná logaritmu proudové hustoty [2].

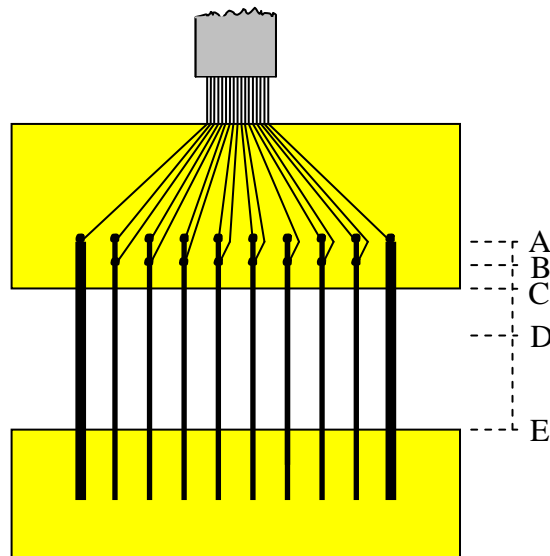
Složky vnitřního odporu olověného akumulátoru ohmického charakteru jsou schématicky znázorněny na Obr. 5.1.



Obr. 5.1: Složky vnitřního odporu olověného akumulátoru (převzato z [5]).

5.2 Elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žebér

Jedná se o experimentální elektrodu s kolektorem simulující chování skutečných elektrod pracujících ve stejném prostředí. Principiální uspořádání experimentální elektrody je na Obr. 5.2. Kolektor se skládá z deseti vzájemně rovnoběžných planoparalelních žebér. Trvalé prostorové uspořádání elektrody zajišťují pruhy epoxidové pryskyřice na obou koncích žebér. Žebra jsou tvořena olověnými pruty, které jsou vystřižené z olověných mřížek elektrod klasických olověných akumulátorů. Vždy obě krajní žebra zastupující nosnou funkci elektrody jsou většího průřezu a slouží také jako proudový kontakt. Ostatních osm žebér je opatřeno proudovými i napěťovými kontakty a slouží mimo jiné i k měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty. Proudové přívody jsou na Obr. 5.2 v oblasti A, napěťové přívody se nachází na elektrodových žebrech ve vzdálenosti asi 1 cm od proudových spojů směrem do středu elektrody (oblast B). Spojení přívodního kabelu s vlastními žebry je zalito v horním pruhu epoxidové pryskyřice. Pracovní oblast elektrod je vymezena obnaženými olověnými pruty mezi oběma epoxidovými pruhy. Do této oblasti je pak nanášena aktivní hmota ve formě pasty.



Obr. 5.2: Měřicí elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žebér

5.2.1 Odpor přívodu

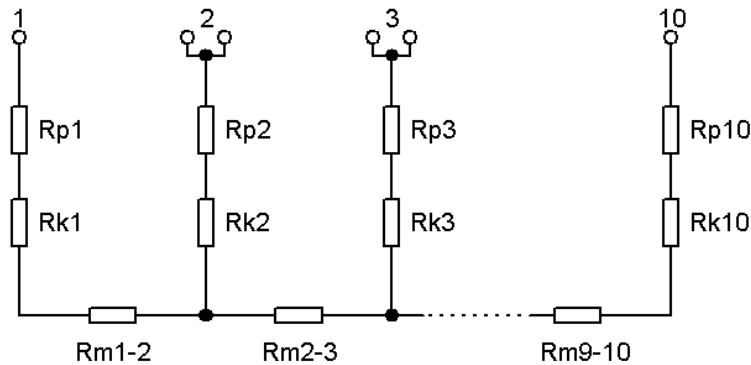
Náhradní schéma experimentální elektrody je na Obr. 5.3. Odpor R_{mi-i+1} zastupuje odpor aktivního materiálu mezi sousedními žebry, R_{ki} je kontaktní odpor i -tého žebra a R_{pi} je odpor přívodu i -tého žebra. Hodnota R_{pi} je přibližně rovna jedné třetině odporu aktivní části žebra (bod D na Obr. 5.2), konkrétně tedy ze vztahu

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} \quad (6)$$

kde R_1 je odpor mezi částmi B a C, R_2 odpor mezi B a E. R_3 je pak

$$R_3 = R_2 - R_1. \quad (7)$$

Odpor přívodů se měří tzv. čtyřbodovou ohmovou metodou. Do proudového kontaktu (bod A) jednotlivého žebra přivedeme proud. Měřicí obvod uzavřeme kontaktem v bodě E (konec žebra) a měříme úbytky napětí na částech B – C a B – E. Ze známého proudu a naměřeného úbytku napětí pomocí Ohmova zákona snadno vypočteme příslušné odpory nutné pro výpočet odporu přívodu žebra. Odpory přívodů všech žebor je nutné měřit ještě před nanesením aktivní hmoty [2].



Obr. 5.3: Náhradní schéma elektrody s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žebor

5.2.2 Kontaktní odpor a odpor aktivní hmoty

Hodnoty odporů kontaktních vrstev kolektor-aktivní hmota R_k všech žebor kromě okrajových a hodnoty odporů aktivní hmoty mezi sousedními žebry R_m měříme rozdílovou metodou. Měření jednotlivých žebor i probíhá ve 3 krocích [5].

Měřicí proud prochází mezi žebry i a $i + 2$. Napětí U_1 je měřeno mezi žebry i a $i + 1$ a odpovídá vzorci

$$U_1 = I(R_{p_i} + R_{k_i} + R_{m_{i,i+1}}), \text{ kde } i = 2,3,..8. \quad (8)$$

Měřicí proud o stejné velikosti se dále připojí mezi žebra $i - 1$ a $i + 2$. Napětí U_2 je měřeno mezi žebry i a $i + 1$ a je rovno

$$U_2 = I \cdot R_{m_{i,i+1}}, \text{ kde } i = 2,3,..8. \quad (9)$$

Napětí U_3 je měřeno jako napětí na bočnku použitého pro určení velikosti proudu I . Kontaktní odpor žebra je pak dán vztahem

$$R_k = \frac{(U_1 - U_2)R_B}{U_3} - R_p \quad (10)$$

kde R_p je odpor přívodů žebra a R_B je odpor bočnku. Odpor aktivní hmoty R_m je

nakonec dán vztahem

$$R_m = \frac{U_2 R_B}{U_3}. \quad (11)$$

Tyto 3 etapy měření odporu se opakují pro všechna žebra elektrody. Měření se tedy celkem skládá ze 42 kroků [5].

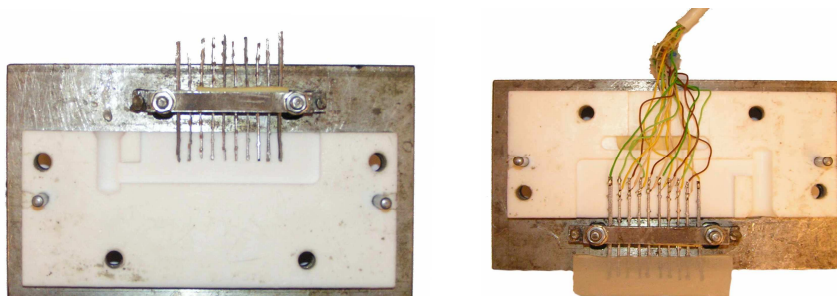
6 PŘÍPRAVA ELEKTROD NA MĚŘENÍ

6.1 Výroba záporné experimentální elektrody

Součástí diplomové práce byla i praktická konstrukce experimentálních elektrod s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žeber.

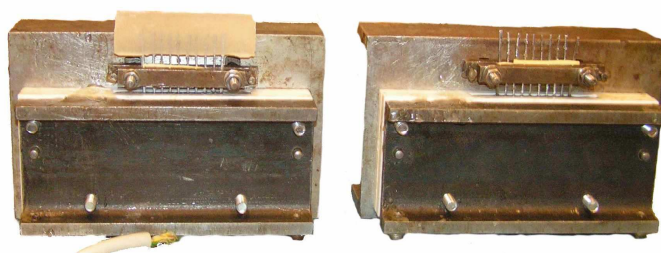
Výroba elektrody byla rozložena do dvou dnů. V jednom dni byla vyrobena vždy spodní část nové elektrody a vrchní část elektrody, jejíž výroba započala v předchozím dni.

První (spodní) polovinu elektrody tvoří celkem 10 žeber, z nichž obě krajní jsou většího průřezu a zastupují nosnou funkci. Žebra byla získána z kladné mřížky startovacího oloveného akumulátoru. Olovené pruty byly uchyceny svorkou tak, aby z části zasahovaly do připravené formy viz Obr. 6.1 a). Forma byla dále zkompletována a příslušným otvorem bylo vzniklé uspořádání žeber zalito směsí epoxidové pryskyřice Epoxy 1200 a tužidla P 11 dle poměru doporučeného výrobcem. Používaný epoxid se vyznačoval 24 h dobou zatuhnutí povrchu. Dokonalé vytvrzení nastalo po 5 – 7 dnech.



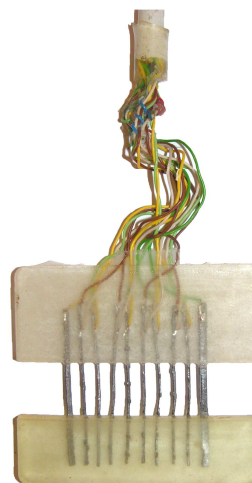
Obr. 6.1: a) Výroba první části experimentální elektrody; b) Výroba druhé části experimentální elektrody

Po vytvrzení spodní části byl polotovar vyjmut z formy a podle daného rozpisu (viz. Obr. 6.1 b) s přihlédnutím na barevné rozlišení) byly na jednotlivá žebra připájeny příslušné vodiče napěťových i proudových kontaktů. Toto uskupení bylo následně přichyceno do druhé formy, forma byla zkompletována a následně zalita opět stejnou směsí epoxidové pryskyřice a tužidla.



Obr. 6.2: Ukázka obou částí elektrod ve formách

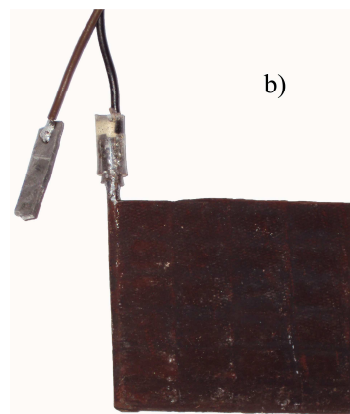
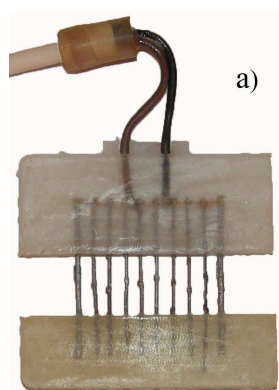
Po vytvrnutí i druhého epoxidového pásku experimentální elektrody (na straně připájených vodičů) byla forma rozebrána, přebytečné výstupky odříznuty a zabroušeny. Takto byla elektroda připravena k měření odporu přívodů viz. Obr. 6.3.



Obr. 6.3: Elektroda připravená k měření

6.2 Výroba kladných protielektrod

Při výrobě kladné elektrody byl postup zalévání olověných prutů do epoxidových pásků shodný s postupem výroby záporné elektrody. Rozdíl byl pouze v tom, že na jednotlivé pruty nebyly přivedeny napěťové a proudové kontakty, ale pruty byly propojeny měděným drátkem, na který byly napájeny přívodní vodiče ve vzájemné vzdálenosti asi 1 cm viz. Obr. 6.4 a).



Obr. 6.4: Kladná elektroda: a) experimentálně vytvořená; b) získaná od firmy AKUMA - průmyslové baterie s.r.o.

Pro vlastní měření však byly použity již vyrobené a napastované kladné elektrody firmy AKUMA - průmyslové baterie s.r.o. (viz. Obr. 6.4 b)), jelikož výroba a napastování kladné aktivní hmoty na elektrody nebyla prozatím v podmínkách VUT Brno zvládnutá. Výhodou těchto elektrod je, že byly vyrobeny dle návodů a technologií používaných v komerční sériové výrobě olověných akumulátorů. Tím by tedy měly být zaručeny optimální vlastnosti elektrod.

6.3 Měření napětí pro určení odporů přívodů

Toto měření zastává 3 funkce:

- konkrétní zjištění odporu přívodů jednotlivých žeber,
- naměřené hodnoty jsou vloženy do programu ústředny a pomocí nich pak ústředna vyhodnocuje kontaktní odpory a odpory aktivních hmot,
- kontrola správnosti sestavení a následné funkčnosti elektrody.

Postup měření je shodný s postupem uvedeným v teoretickém rozboru problematiky, konkrétně v kapitole 5.2.1. Při proudu $I = 0,6 \text{ A}$ bylo na části B – C viz. Obr. 5.2 měřeno napětí U_1 . Napětí $U_1 + U_2$ bylo naměřeno na části B – E olověného prutu elektrody. Z napětí byly následně vypočteny hodnoty odporů přívodů R_p dle vzorců (6) a (7).

Hodnoty vypočtených odporů přívodů jednotlivých žeber všech elektrod se pohybovaly v rozmezí $1,94 - 8,64 \text{ m}\Omega$. Velikost odporů závisí nejen na fyzických parametrech jednotlivých žeber, ale také na kvalitě pájených spojů s přívodními kabely.

Tab. 6.1: Hodnoty naměřené pro výpočty odporů

obsah příměsi	číslo žebra	1	2	3	4	5	6	7	8
0,15%	U_1 [mV]	1,23	1,37	1,26	0,88	0,95	0,82	1	1,35
	$U_1 + U_2$ [mV]	3,3	3,95	3,74	2,86	3,45	3,26	3,04	3,93
	R_p [m Ω]	3,2	3,717	3,478	2,567	2,972	2,722	2,8	3,683
0,46%	U_1 [mV]	2,09	1,48	2,07	1,69	2,19	1,91	2,3	1,74
	$U_1 + U_2$ [mV]	4,75	3,57	4,8	4,54	5,06	4,53	4,91	3,92
	R_p [m Ω]	4,961	3,628	4,967	4,4	5,244	4,639	5,283	4,111
0,78%	U_1 [mV]	2,21	4,13	2,88	2,39	3,21	2,49	3,3	1,96
	$U_1 + U_2$ [mV]	4,09	7,3	5,85	4,64	6,52	4,97	6,7	4
	R_p [m Ω]	4,728	8,644	6,45	5,233	7,189	5,528	7,389	4,4
1,40%	U_1 [mV]	2,93	2,18	3,1	3	2,43	2,23	2,24	3,08
	$U_1 + U_2$ [mV]	5,22	5,01	5,53	5,51	5,38	5,86	5,57	5,21
	R_p [m Ω]	6,156	5,206	6,517	6,394	5,689	5,733	5,583	6,317
2,65%	U_1 [mV]	0,66	0,46	0,72	0,93	0,46	0,81	0,76	0,65
	$U_1 + U_2$ [mV]	3	2,57	3,54	3,61	2,85	3,44	3,36	3,45
	R_p [m Ω]	2,4	1,939	2,767	3,039	2,094	2,811	2,711	2,639
5,15%	U_1 [mV]	1,09	0,92	0,84	0,92	1,01	0,92	1,18	0,72
	$U_1 + U_2$ [mV]	3,72	3,77	3,11	3,08	3,8	3,62	3,76	3,44
	R_p [m Ω]	3,278	3,117	2,661	2,733	3,233	3,033	3,4	2,711

6.4 Pastování záporné aktivní hmoty

Donedávna se všechny vyrobené experimentální elektrody vozily k napastování do firmy AKUMA - průmyslové baterie s.r.o. Jelikož hlavním předmětem zkoumání byly právě aktivní hmoty elektrod a procesy v ní probíhající, byla tak zaručena odbornost

celého procesu pastování.

Pro řešení diplomové práce byla však záporná aktivní hmota poprvé namíchána a napastována na půdě VUT Brno, konkrétně v laboratoři olověných akumulátorů. Za vydatné pomoci a konzultací pracovníků firmy AKUMA - průmyslové baterie s.r.o. byl výzkumnou skupinou kolem pana doc. Ing. Petra Bači, Ph.D. vypracován nový postup výroby záporné aktivní hmoty, který byl využit v následných experimentech.

6.4.1 Příprava hmoty

Záporná aktivní hmota se skládá z následujících surovin:

- **Olověný prach** – vyrábí se v oxidačních zařízeních typu Barton. Měkké olovo vysoké čistoty je taveno v tavícím kotli, dávkováno do reaktorů a oxidováno proudem vzduchu. Drobné částice olověného prachu jsou odlučovány v cyklonech a nejjemnější podíly následně ve speciálních filtrech smíchány a dopravovány do zásobních sil [17].
- **Destilovaná voda** – také deionizovaná voda je voda téměř či úplně zbavená rozpuštěných minerálních látek a nečistot (obsah rozpuštěných látek není obvykle vyšší než několik mg/l, často < 1 mg/l; elektrická vodivost vody je menší než 2 mS/m, často dokonce menší než 0,1 mS/m) ať už pomocí destilace, deionizace, membránové filtrace (reverzní osmózy, nanofiltrace), elektrodialýzy apod. [7].
- **Kyselina sírová** – jedná se o silnou dvojsytnou kyselinu. Je jednou z nejdůležitějších průmyslově ve velkém množství vyráběných chemikálií. Její chemický vzorec je H_2SO_4 . Skládá se ze dvou atomů vodíku, jednoho atomu síry a čtyř atomů kyslíku [18].
- **Borosilikát** – borokřemičitan v tomto případě zastupuje výskyt skelného vlákna v NAM ve formě speciálního lehkého typu skleněných nitek.
- **Vanisperse** – standardní organický expandér, který zlepšuje životnost automobilových a průmyslových baterií tím, že podporuje vývin jemných krystalů olova na rozhraní mezi elektrodou a aktivní hmotou [19].
- **Směs expandéru** – viz. níže.
 - **Akrylová stříž** – jinak označovaná jako „Triolan“ je syntetické vlákno v aktivní hmotě plnicí hlavně funkci pojiva.
 - **Dřevěná moučka** – organické pojivo.
 - **Saze** – vznikají při nedokonalém spalování paliv, tvoří je většinou amorfni uhlík [11].
 - **Síran barnatý** – $BaSO_4$ je barnatá sůl kyseliny sírové. Jedná se o bílý krystalický prášek nerozpustný ve vodě a jiných rozpouštědlech, je však rozpustný v koncentrované kyselině sírové. Odolává vysokým teplotám [12].
 - **Roztok induliny**
 - **Indulina** – neboli Lignin je organický polymer. Tvoří nedílnou součást buněčných stěn rostlin. Zastává funkci nosiče i adsorbentu.

“Pohlcuje“ sluneční záření a podporuje chemické procesy [13], [14].

- *Hydroxid sodný* – NaOH je silně zásaditá anorganická sloučenina. V čistém stavu se jedná o pevnou bílou látku ve formě peciček, lístečků nebo granulí, silně hygroskopickou a pohlcující oxid uhličitý ze vzduchu; proto musí být uchovávána v hermeticky uzavřených obalech. Vodný roztok hydroxidu sodného je bezbarvá čirá viskózní kapalina, která při teplotě pod 10 °C krystalizuje [15].
- *Destilovaná voda* – viz výše.

Jakmile byly připraveny všechny potřebné složky směsi, bylo možné přistoupit k vlastnímu namíchání směsi. Nejprve bylo nutné vytvořit roztok induliny. Poměry složek a jejich hmotností procenta jsou uvedeny v Tab. 6.2.

Tab. 6.2: Roztok induliny

Jednotlivé příměsi	m [g]	objem složky [%]
indulina	0,012	5,634
hydroxid sodný NaOH	0,001	0,469
demineralizovaná voda	0,194	93,897
Kontrolní součet	0,206	100,0

Do destilované vody ohřáté na 82°C byla přimíchána složka rozmělněné induliny a 50% roztok NaOH. Poté za stálého míchání byla směs ohřátá až na 95°C. Po dosažení této teploty byla směs ochlazována za stálého míchání na 45°C, kdy již bylo možné roztok použít.

Tab. 6.3: Směs expandéru

Jednotlivé příměsi	m [g]	objem složky [%]
roztok induliny	0,050	5,882
síran barnatý	0,629	73,529
saze	0,075	8,824
dřevěná moučka	0,050	5,882
akrylová stříž	0,050	5,882
Kontrolní součet	0,855	100,0

Druhým krokem bylo míchání expandéru. Opět bylo nutné nejprve smíchat příslušná množství suchých složek, tedy, akrylové stříže, dřevěné moučky, sazí a síranu barnatého dle poměru a hmotností uvedených v Tab. 6.3. Do vzniklé směsi byl vmíchán roztok induliny.

Tab. 6.4: Výsledná směs záporné aktivní hmoty

Jednotlivé příměsi	m [g]	objem složky [%]
olověný prach	41,915	83,829
destilovaná voda	4,569	9,137
kyselina sírová	2,515	5,030
borosilikát	0,105	0,210
vanisperse	0,042	0,084
směs expandéru	0,855	1,710
Kontrolní součet	50,0	100,0

V konečné fázi byly smíchány opět pevné složky příměsi (olověný prach, borosilikát a vanisperse). Dále byly přidány kapalné složky (destilovaná voda, kyselina sírová a směs expandéru). Hmotnosti jednotlivých složek jsou uvedeny v Tab. 6.4.

Během všech procesů bylo nezbytné směs důkladně promíchávat. Bylo doporučeno použít časový rozpis procesů dle Tab. 6.5. Výsledné parametry namíchané směsi záporné aktivní hmoty jsou uvedeny v Tab. 6.6.

Tab. 6.5: Časový průběh míchání

Proces	t [min]
Dávkování suchých komponentů	
Míchání suché	3
Dávkování demineralizované vody	1,5
Míchání mokré	2
Dávkování H ₂ SO ₄	6
Míchání finální	15

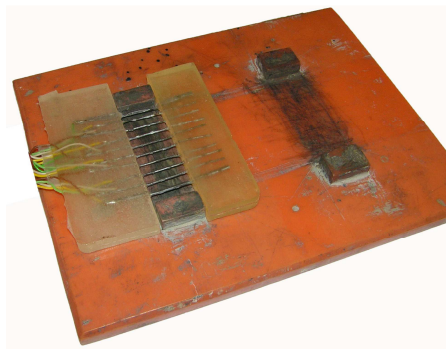
Tab. 6.6: Výsledné parametry hmoty

Parametr	Hodnota
Penetrace	18 - 23
Konečná teplota	43°C
Hustota	477 – 491 g/100cm ³

6.4.2 Proces pastování a následné tvrdnutí

Pasta byla nanášena do prostoru žebér (mezi pásy z epoxidové pryskyřice). Experimentální elektroda byla umístěna do speciálního podstavce tak, že nejprve špachtlí byla pasta “umazávána“ z jedné strany žebér. Následně byl polotovar vyjmut z nástavce, otočen a stejná operace byla provedena i z druhé strany (viz. Obr. 6.5).

Po nanesení aktivní hmoty na požadované místo, byla elektroda umístěna do připravené nádoby tak, aby v ní byla zabezpečena vysoká relativní vlhkost vzduchu. Zde probíhal proces zrání trvající přibližně 1 týden. Během této doby “mazlavá až jílovitá“ aktivní hmota vyzrála tak, že následně již byla připravena pro vlastní měření (viz. Obr. 6.6).



Obr. 6.5: Pastování elektrody



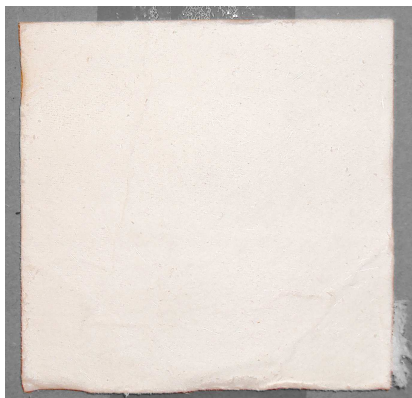
Obr. 6.6: Napastovaná elektroda připravená k měření

6.5 Separátory

Elektricky oddělují kladné elektrody od záporných. Požadavkem je umožnění co nejlepšího průchodu iontů, minimální elektrický odpor a zabránění průchodu kovů a částic aktivní hmoty z elektrod jedné polarity na elektrody polarity opačné. Používají se separátory buď tvaru plátů (listů) přesahujících ze všech stran okraje elektrod (většinou PVC materiály), nebo ve tvaru obálek (skelná vlákna). Do každé obálky je vždy zasunuta jedna kladná elektroda. Poněvadž jsou obálky ze spodní strany uzavřené, odpadávající kal zůstává v obálce. Proto může být snížen, nebo odstraněn kalový prostor a tím snížena i výška akumulátoru.

Pro procesy formování i vlastní PSoC experimenty byl použit separátor ze skelných vláken (viz. Obr. 6.7), do něhož byl elektrolyt nasáknut a bylo tak docíleno styku kyseliny sírové se zápornou aktivní hmotou elektrody. Tento separátor také umožňoval uvedení článku do hermetického stavu. Po dokončení procesů formování byl přebytečný elektrolyt z nádoby vysát právě k navození hermetického stavu. Uvnitř nádoby tedy zůstala jen část elektrolytu (asi 25 %) nasáknutá do separátorů a tím bylo možné provozovat akumulátor bez hrozby úniku elektrolytu např. vylitím při naklonění apod.

Tento způsob provozu má i další výhody, jako např. snížení teploty uvnitř článku atd.



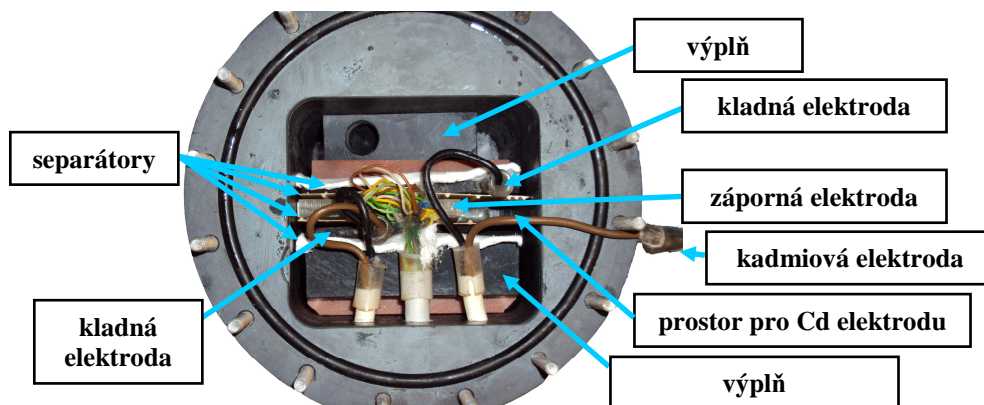
Obr. 6.7: Separátor ze skelných vláken

6.6 Uložení do měřicí nádoby

Elektrody byly do experimentální nádoby z PVC materiálu vloženy tak, aby vytvořily jeden článek (viz. Obr. 6.8). Měřicí záporná elektroda byla umístěna doprostřed nádoby. Z obou stran byly k záporné elektrodě přiloženy kladné elektrody. Součástí jedné z nich byla i kadmiová referenční elektroda, která byla umístěna v prostoru vedle měřicí záporné elektrody. Všechny elektrody byly odděleny separátory. Zbylý prostor nádoby zaujímaly výplně ve formě distančních podložek, které podepíraly článek tzv. natěsno tak, aby byl v neměnné svislé poloze. Výplně mohou případně plnit i funkci rozpěrného materiálu pro vytvoření přítlaku na elektrody.

Víko nádoby tvořilo čiré plexisklo, na němž byl připevněn tlakový ventil pro případné upuštění plynů, který se uvnitř nádoby tvořil. Přívody (kabely) z elektrodám byly přivedeny PVC průchodkou vyplněnou těsnícím "O" kroužkem. Vrchní obvod nádoby byl opatřen pryžovým těsněním. Nádobu tedy bylo možné hermeticky uzavřít.

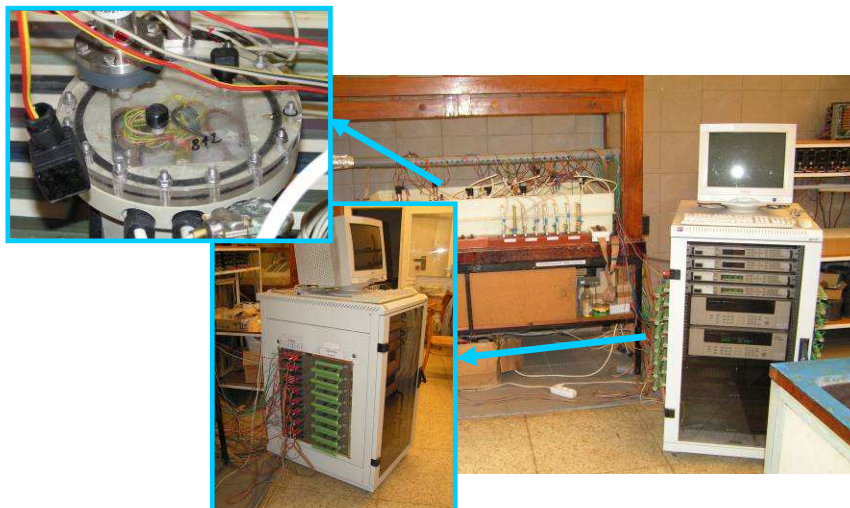
Na konce přívodních kabelů elektrod byly nakonec napájeny svorky a konektory tak, aby je bylo možné připojit k měřicí ústředně.



Obr. 6.8: Uspořádání elektrod v měřicí nádobě

6.7 Měřicí pracoviště

V současné době laboratoř disponuje osmi měřicími pozicemi. Nádoby s elektrodami byly pro měření umístěny ve vaně, která sloužila k případnému zachycení unikajících kapalin při havárii nebo při špatné manipulaci s články. Všechny experimentální články byly připojeny k měřicí ústředně, která je schopná měřit napětí, proudy, potenciály, teploty a přítlaky. K ústředně je možné pomocí svorek připojit i jiná čidla a senzory. Veškeré procesy byly ovládány pomocí software, který bylo možné přeprogramovat pro účely konkrétního měření.



Obr. 6.9: Uspořádání měřicího pracoviště

7 VLASTNÍ MĚŘENÍ A VÝSLEDKY

Bylo vytvořeno 6 elektrod, které byly napastované zápornou aktivní hmotou dle odstavce 6.4. Do aktivních hmot jednotlivých elektrod byly přimíchány různé koncentrace příměsí grafitu s označením CR2996 získaného od společnosti Graphite Týn, spol. s r. o. Týn nad Vltavou. Jedná se o mikromletý přírodní grafit s parametry dle Tab. 7.1. Koncentrace příměsí v elektrodách byly stanoveny na 0,15 %, 0,46 %, 0,78 %, 1,4 %, 2,65 % a 5,15 %. Takto vytvořené elektrody byly složeny spolu s kladnými elektrodami a separátory do článků a uloženy do bateriových nádob. Články byly následně zality elektrolytem - roztokem kyseliny sírové (H_2SO_4) o hustotě $1,28 \text{ g cm}^{-3}$.

Tab. 7.1: Vlastnosti příměsí grafitu CR2996 [16]

Velikost zrna	3,5 – 5,5 μm
Měrný povrch	13,0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Obsah uhlíku	99,5 %
Obsah popelu	< 0,5 %
Vlhkost	< 0,4 %
Sypná váha	160 g l^{-1}

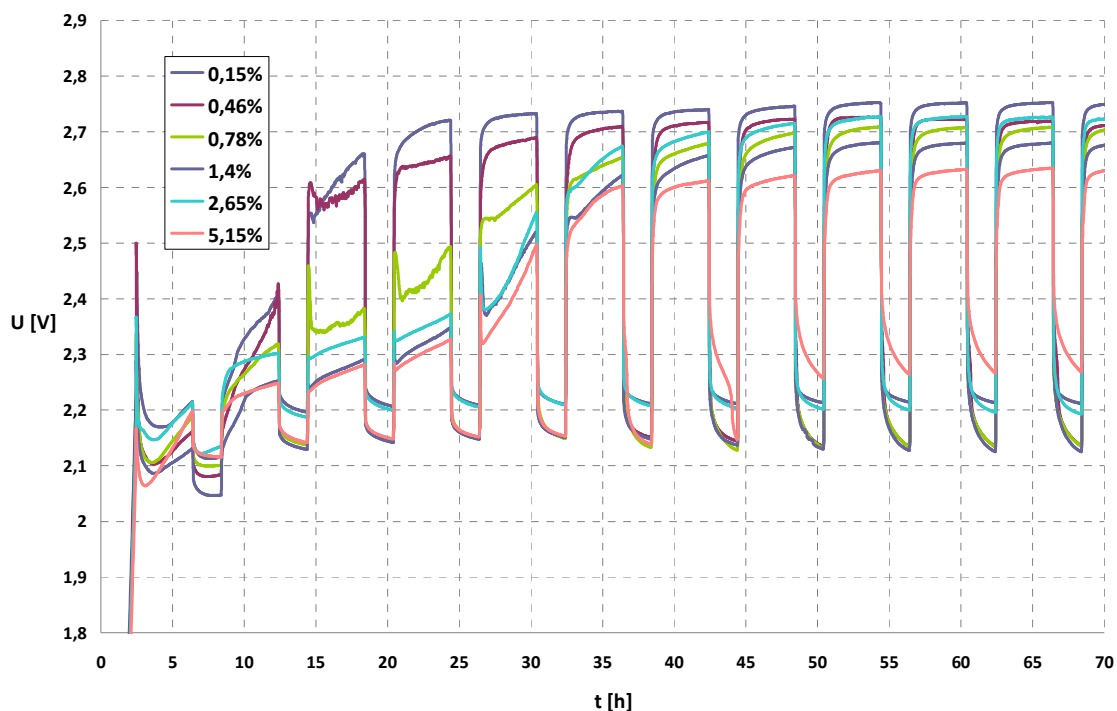
7.1 Formování

Formování článků je proces transformace aktivních materiálů nového článku do jejich použitelné formy. Počáteční struktura elektrod je z výroby krystalická. Toto není optimální struktura pro minimalizaci vnitřní impedance článku. Také nezaručuje optimální kontakt mezi elektrolytem a elektrodami. Průchod proudem článkem, jeho oteplení a ochlazení, způsobí změny v mikrostruktuře aktivní hmoty – původní směs síranů a oxidů olova se přemění na houbové olovo, což je vysoce porézní objemový materiál. Formování je v podstatě první nabití článku při splnění určitých podmínek (velikost proudu, čas, teplota atd.).

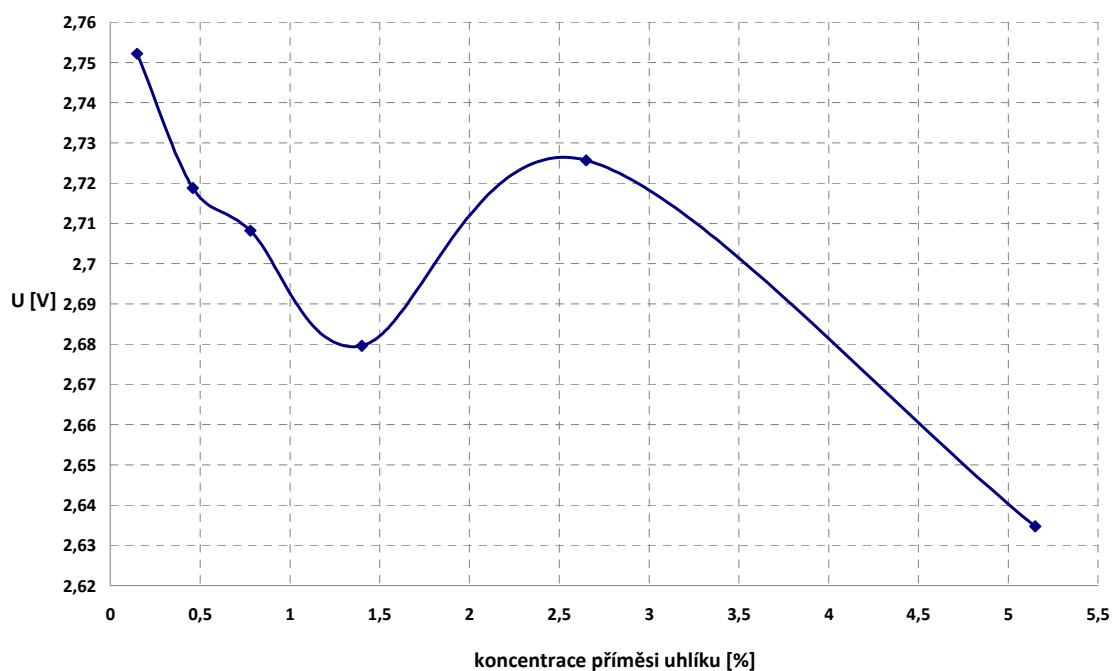
Proces formování se skládal z 26 cyklů, kde jeden cyklus byl tvořen nejprve nabíjením proudem 0,2 A po dobu 4 hod. a poté stáním (odpojený akumulátor) po dobu 2 hod. Celý proces tedy trval 156 hodin. Výsledkem byla data následně zpracovaná do grafu na Obr. 7.1.

Jak je vidět z grafu (viz. Obr. 7.1), elektrody s různými koncentracemi příměsí v záporných aktivních hmotách dosahovaly při nabíjení různých hodnot konečných napětí. U klasických článků olovených baterií se konečné napětí při nabíjení pohybuje v rozmezí od 2,75 V do 2,85 V. Konečná napětí všech experimentálních článků byla odečtena v čase 66 hod. 30 min. a jejich hodnoty dosahovaly 2,752 V, 2,719 V, 2,708 V, 2,679 V, 2,726 V a 2,635 V pro příměsí 0,15 %, 0,46 %, 0,78 %, 1,4 %, 2,65 % a 5,15 % v pořadí. Hodnoty konečného napětí článků tedy s rostoucím množstvím

příměsí uhlíku klesají. Výjimku tvořila hodnota napětí pro článek s koncentrací 2,65 %, která byla druhou nejvyšší. Závislost hodnoty koncového napětí jednotlivých zkoumaných článků na koncentraci příměsí v záporné aktivní hmotě byla vynesena do grafu (viz. Obr. 7.2). Při zanedbání hodnoty napětí článku s 2,65 % příměsí je možné říci, že uvedená závislost logaritmicky klesá.



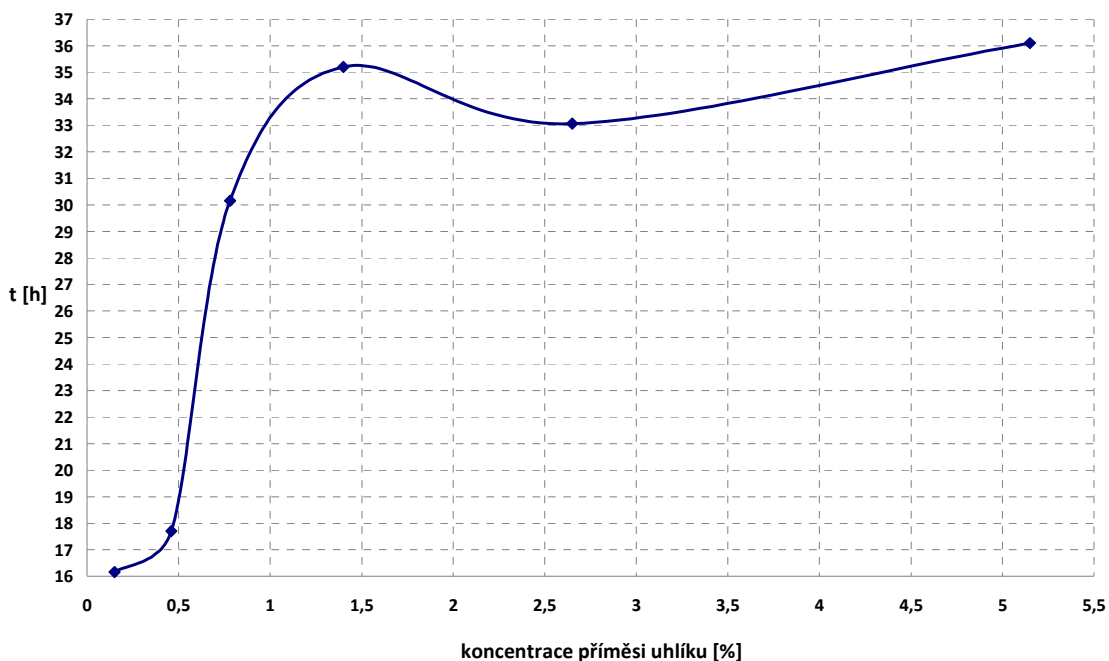
Obr. 7.1: Formování elektrod s různým obsahem příměsí



Obr. 7.2: Závislost konečného napětí při nabíjení článku na koncentraci příměsí uhlíku

Z grafu na Obr. 7.1 je též patrné, že rychlost proformování aktivní hmoty byla u experimentálních článků různá. Důsledkem proformování aktivní hmoty je přechod na druhý nabíjecí stupeň článku. Napětí vzrůstá nad tzv. rozkladné napětí vody, “pozitivní nabíjecí reakce“ se ponížší a všechna energie při nabíjení se začne spotřebovávat na rozklad vody (resp. uvolňování kyslíku na kladné a vodíku na záporné elektrodě). Článek tedy v této oblasti již “nenabíjíme“, nýbrž v něm probíhá elektrolyza vody. Inflexní bod tohoto přechodu je asi 2,45 V. Hodnota koncového napětí druhého nabíjecího stupně se obvykle pohybuje okolo 2,8 V.

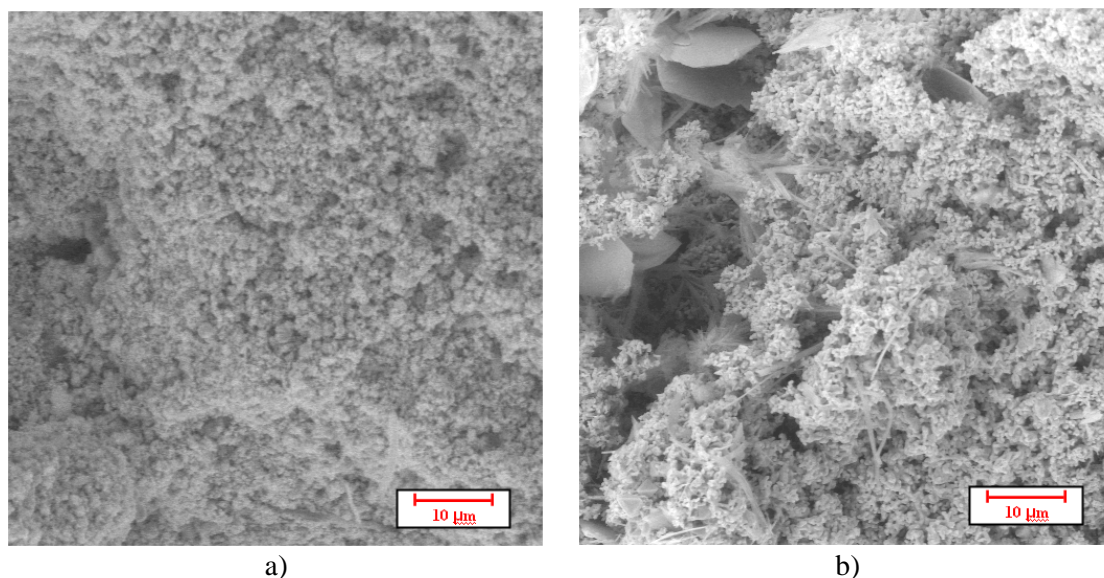
Pro vyhodnocení času potřebného k proformování aktivní hmoty byla zvolena napěťová hranice, kdy již byl článek na druhém nabíjecím stupni, na 2,6 V. Nejrychleji byla proformovaná hmota s příměsí 0,15 % uhlíku, a to v čase mírně překračujícím 16 hodin. Elektrody s příměsemi 0,46 %, 0,78 %, 1,4 %, 2,65 % a 5,15 % byly proformovány v časech 17 hod. 45 min., 30 hod. 10 min., 35 hod. 12min., 33 hod. 4 min. a 36 hod. 6 min. v pořadí. Ze zjištěných časů vyplývá, že čas potřebný k proformování hmoty vzrůstal s množstvím příměsi v NAM dle grafického průběhu na Obr. 7.3. Zde je vidět, že tato závislost rapidně vzrůstala v oblasti 0,5 % - 1 % příměsi uhlíku. Při vyšších koncentracích byl vzrůst již jen pozvolný. Vzrůst doby potřebné k proformování aktivní hmoty byl zřejmě zapříčiněn tím, že mikročástičky uhlíku vyplňovaly nejen povrch záporného aktivního materiálu, ale částečně obsadily i vnitřní póry houbového olova a tím snížily jejich vnitřní objem. Pokud množství příměsi vyplnilo určité nadkritické množství pórů, zbyl v pórech již jen malý objem pro ionty kyseliny sírové. Proces difúze iontů kyseliny sírové do aktivní hmoty byl zpomalen a tím byl zpomalen i proces přeměny aktivní hmoty ze síranů a oxidů olova na houbové olovo.



Obr. 7.3: Závislost času potřebného k proformování NAM na koncentraci příměsi uhlíku

7.2 ESEM snímky

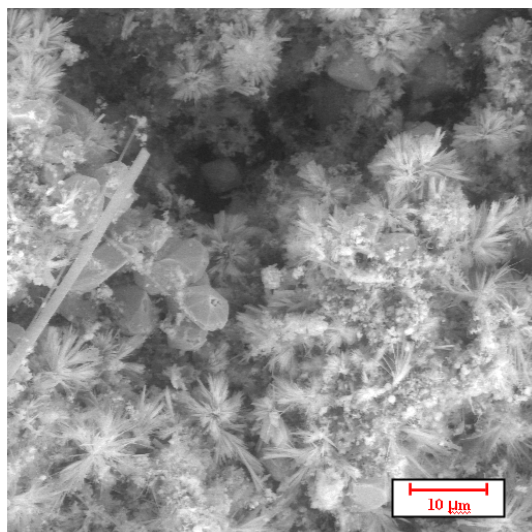
Po dokončení procesu formování, byly elektrody, resp. jejich záporné aktivní hmoty podrobeny zkoumání struktury povrchu pomocí environmentálního rastrovacího elektronového mikroskopu ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope).



Obr. 7.4: ESEM snímky elektrod: a) bez příměsí; b) s příměsí 0,46 % uhlíku

Na Obr. 7.4 a) je vidět houbová struktura záporné aktivní hmoty elektrody bez příměsí. Je možné usoudit, že veškeré částice síranu olovnatého byly formováním rozpuštěny, a proto se na povrchu NAM neobjevily žádné krystalky PbSO_4 . Povrch elektrody s příměsí 0,46 % již byl poset částicemi uhlíku (na obr. jako malé bílé tečky), houbovitá struktura však byla zachována (viz. Obr. 7.4 b)). Na snímku jsou také vidět mále vějířovité útvary, jejichž přítomnost nebyla vysvětlena. Snímky elektrod s podobnými parametry provedené kolektivem okolo D. Pavlova tyto útvary neobsahovaly [6]. Přítomné vločkovité útvary (krystaly) reprezentují nerozpuštěný síran olovnatý během procesu formování. Ze snímku je patrné, že vzniklé nepravidelné krystaly se objevily shlukově jen v některých částech povrchu elektrody a byly od houbového olova “izolované“. V tom případě by neměly mít vliv na celkovou funkčnost elektrody.

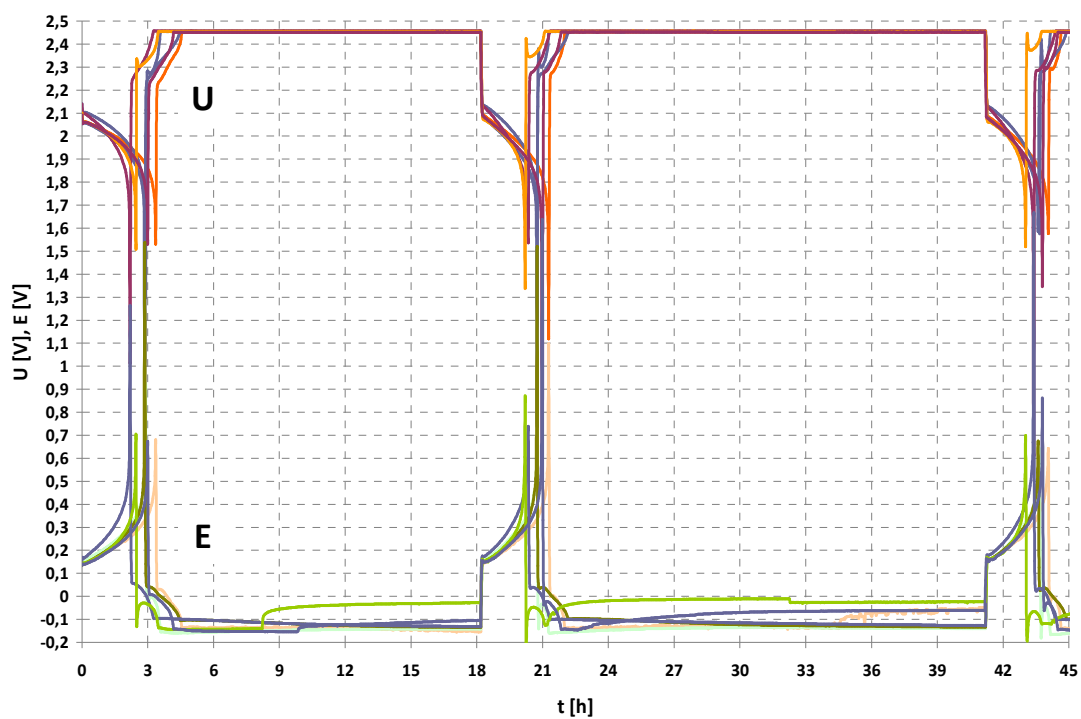
Povrch elektrody s 2,65 % příměsí uhlíku již po formaci nebyl tvořen pravidelnou houbovou strukturou olova (viz. Obr. 7.5). Plochu záporné aktivní hmoty pokrývaly malé a pravidelné krystalky síranu olovnatého spolu s velkým množstvím vějířovitých útvarů neznámého původu. Zkoumání přítomnosti těchto uskupení nebylo dále provedeno. Bílé tečky na obrázku reprezentovaly částice dotovaného uhlíku, jejichž množství bylo podstatně vyšší než u předchozích zkoumaných elektrod. Šedá nitka na levé straně obrázku dokazovala přítomnost akrylové stříže v NAM.



Obr. 7.5: ESEM snímek elektrody s 2,65 % příměsí uhlíku

7.3 Doformovávací cykly

Byly provedeny 3 doformovávací cykly (viz. Obr. 7.6), kde byly články nejprve vybíjeny konstantním proudem 0,7 A do konečného napětí 1,6 V a následně nabíjeny opět konstantním proudem 0,7 A s napětovým omezením 2,45 V. Výsledné průběhy napětí a potenciálů všech elektrod byly vykresleny do grafu na Obr. 7.6. Čas začátku vybíjení byl pro všechny elektrody stejný.

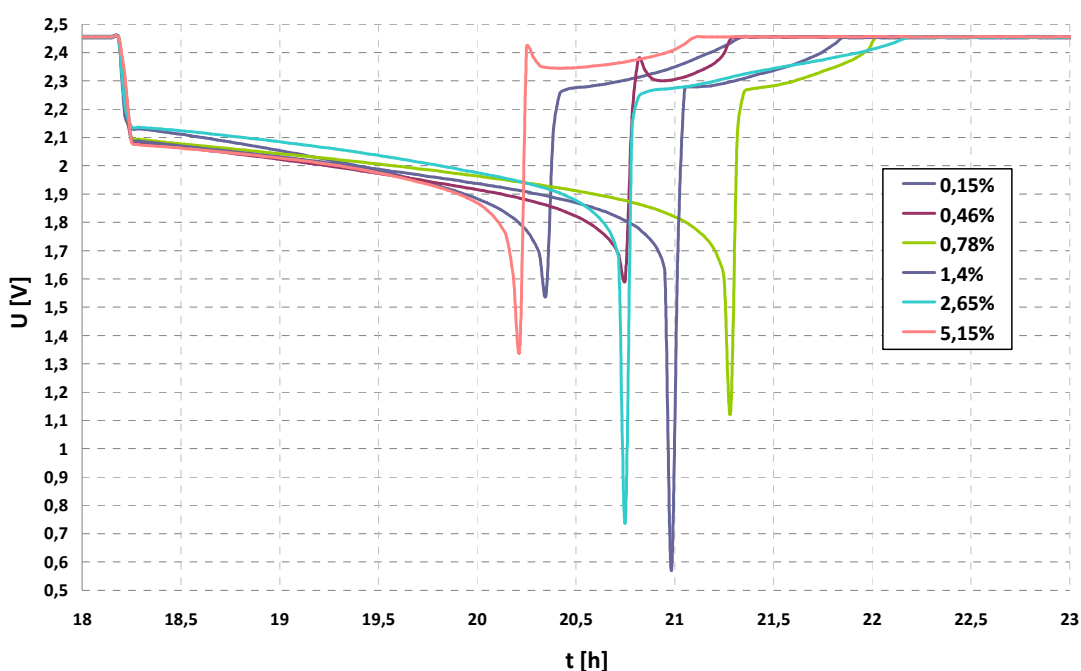


Obr. 7.6: Průběhy napětí (U) a potenciálů (E) doformovávacích cyklů

Během doformovávacích cyklů byly měřeny kapacity jednotlivých článků (viz. Tab. 7.2). Bylo zjištěno, že velikost kapacit článků s počtem doformovávacích cyklů klesala. Nejvyšší kapacitu přitom vykazoval článek s množstvím příměsi 0,78 % uhlíku. Nejnižší kapacitu měl článek s nejvyšší dotací příměsi.

Tab. 7.2: Hodnoty kapacit článků jednotlivých doformovávacích cyklů

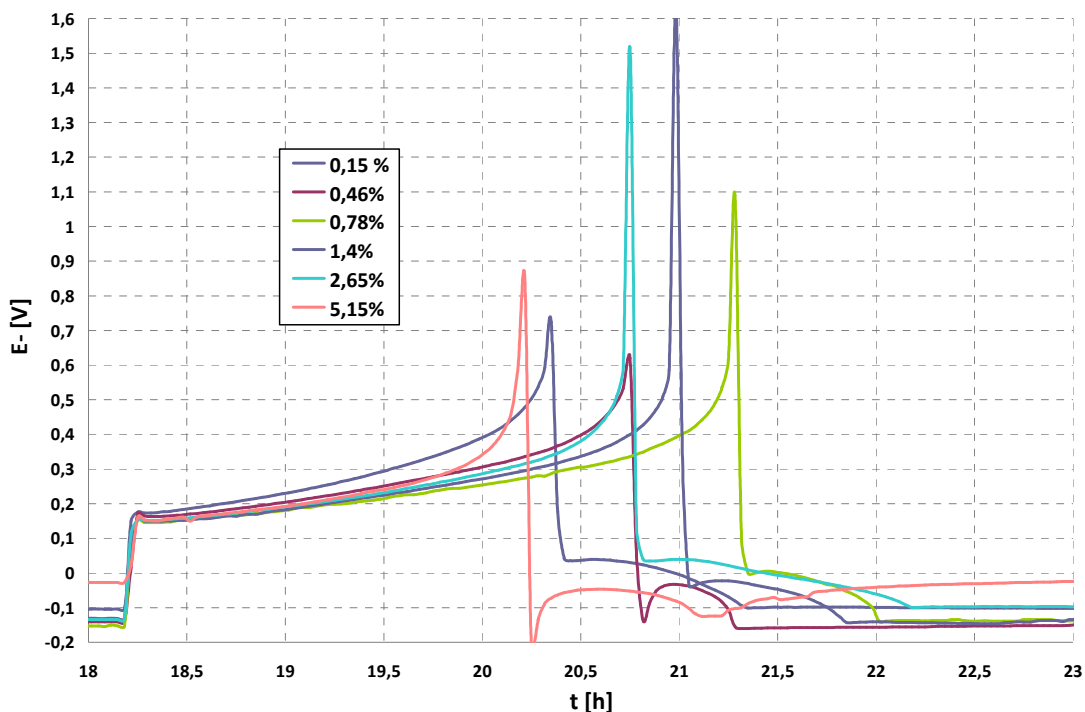
množství příměsi		kapacita C [Ah]					
		0,15%	0,46%	0,78%	1,40%	2,65%	5,15%
doformovávací cyklus	1	1,54	2,03	2,36	2,10	2,01	1,73
	2	1,51	1,78	2,16	1,95	1,79	1,41
	3	1,53	1,71	2,00	1,83	1,67	1,27



Obr. 7.7: Napětí na záporných elektrodách s různými koncentracemi příměsí

Pokud se na průběhy napětí podíváme detailněji zjistíme, že pokud byly elektrody zatíženy vybíjecím proudem 0,7 A, ihned jejich napětí pokleslo na určitou hodnotu počátečního vybíjecího napětí (viz. Obr. 7.7). Tato hodnota nebyla pro všechny zkoumané elektrody stejná. Vysvětlení je možné hledat v různé velikosti vnitřních odporů článků, které však nebyly při doformovávacích cyklech měřeny. Hodnoty počátečních napětí elektrod s příměsími 0,15 % a 2,65 % byly vyšší než u ostatních elektrod. Pokles napětí na elektrodě s příměsí 0,15 % uhlíku byl však strmější, což koresponduje se strmějším vzrůstem potenciálu stejné elektrody (napětí je odvozeno z potenciálu). Nejrychleji byla vybita elektroda s nejvyšším množstvím příměsi. Pokud bychom předbíhali, tak už zde je možné vidět, že nejpomaleji se vybíjely elektrody s množstvím příměsí 0,78 % pokud se množství příměsí vzdalovalo od této hodnoty (rostlo i klesalo), bylo vybíjení rychlejší. Toto korespondovalo s životností elektrod zkoumanou v dalších kapitolách. Jakmile napětí při vybíjení pokleslo pod úroveň 1,6 V, byly články ihned zatíženy nabíjecím proudem 0,7 A. Tato skoková změna u některých

elektrod zapříčinila vznik špičky napětí. Tato špička se objevila u elektrod s 0,48 %, 1,4 % a 5,15 % příměsí. Doba nabíjení byla pro jednotlivě elektrody různě dlouhá. Nebyla však nalezena žádná souvislost mezi dobou nabíjení a množstvím příměsí uhlíku.



Obr. 7.8: Potenciál záporné elektrody s různými koncentracemi příměsí

Z průběhů na Obr. 7.8 je patrné, že nejrychlejší vzrůst potenciálu při vybíjení nastal u elektrod s nejnižší a nejvyšší dotací uhlíku. Nejpomalejší vzrůst potenciálu byl zaznamenán na elektrodě příměsí 0,78 % uhlíku. Při nabíjení vznikly špičky potenciálu v záporných hodnotách zapříčiněné pravděpodobně reakcí vnitřního odporu na skokovou změnu přechodu z vybíjení na nabíjení. Potenciál okamžitě spadl do záporných hodnot. U elektrod s 0,15 % a 2,65 % příměsí uhlíku byla hodnota potenciálu oproti ostatním elektrodám o 0,05 V kladnější. Nezápornějšího potenciálu dosáhla elektroda s 0,46 % příměsí uhlíku. Potenciál u elektrod s příměsemi 0,15 % a 2,65 % uhlíku při nabíjení se stával stále více zápornější, zatímco u ostatních elektrod potenciál nepatrně vzrůstal ke kladným hodnotám. Na konci nabíjení byl však na všech elektrodách potenciál téměř shodný. Jeho hodnota se blížila k -0,13 V. Téměř skoková změna potenciálu elektrody s nejvyšší dotací uhlíku po osmé hodině měření prvního doformovacího cyklu (viz. Obr. 7.6) byla pravděpodobně zapříčiněna nedostatečným kontaktem kadmiové měřicí elektrody s elektrolytem. Ve druhém doformovacím cyklu tato změna nastala u elektrod s příměsemi 0,78 %, 1,4 % i 5,15 %.

7.4 1. PSoC běh

Z experimentálních článků, na kterých již proběhly doformovací cykly, byl vysát volný elektrolyt a články byly upraveny tak, aby pracovaly v hermetickém stavu.

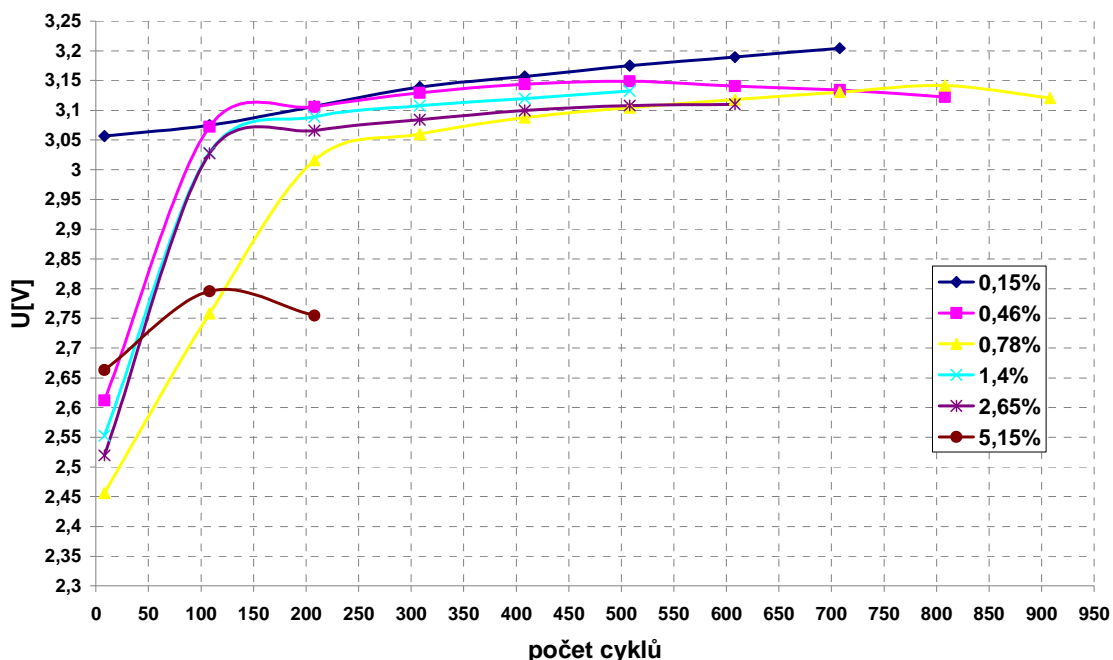
Druhým krokem přípravy k práci článků v PSoC režimu bylo jejich částečné vybití na 50 % jejich celkové kapacity. Poté již byly články zatíženy PSoC cyklováním následující specifikace.

Nejprve byly články nabíjeny konstantním proudem 3 A po dobu 25 s, následně byly články 3 s ve stavu stání. Dále probíhalo vybíjení proudem 3 A po dobu 25 s a posledním stavem PSoC režimu bylo opět stání trvajícím 3 s.

7.4.1 Nabíjení

Nabíjení článku můžeme z hlediska průběhu nabíjecí křivky rozdělit na 2 části - první a druhý nabíjecí stupeň. Celkové napětí na elektrodě bylo odvozené od potenciálu záporné elektrody.

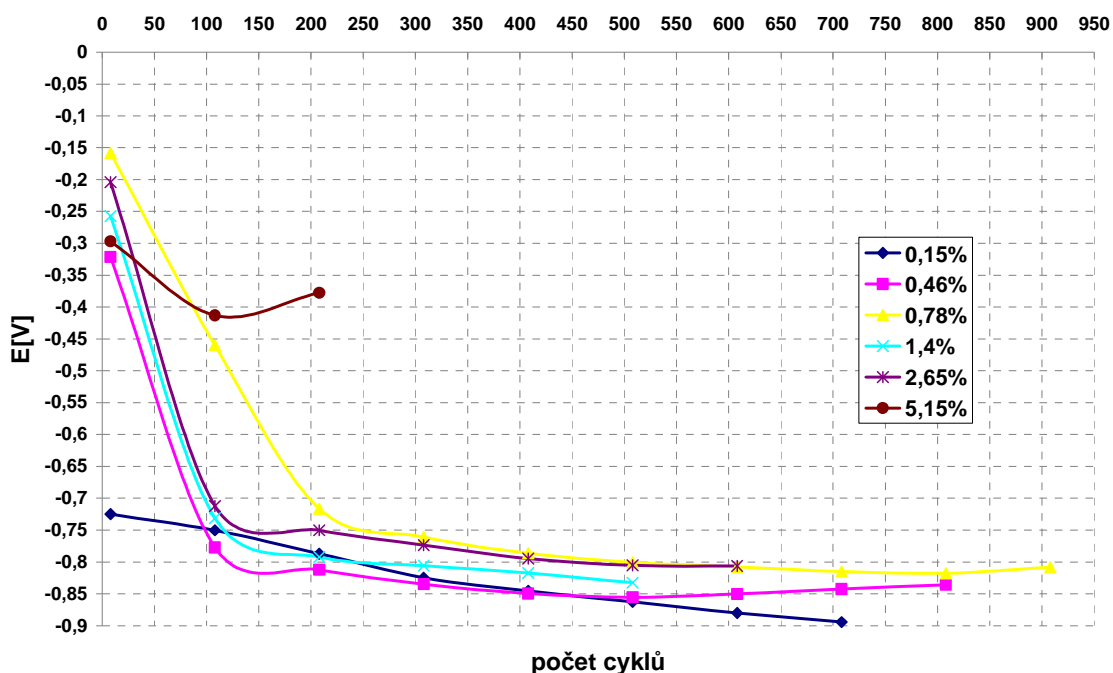
Z průběhů nabíjení jednotlivých článků (viz. Obr. 7.9) je patrné, že nejvyššího napětí během nabíjení v 500 cyklech dosáhla elektroda s 0,15 % příměsí uhlíku následovaná elektrodami s příměsemi 0,46 %, 1,4 %, 2,15 %, a 0,78 % v pořadí. Z grafu je však možné vysledovat, že čím vyšší byl objem příměsi v NAM, tím nižšího konečného napětí elektroda dosáhla. Příměs uhlíku tedy potlačovala vzrůst napětí na elektrodě a to převážně v druhém nabíjecím stupni, jak již bylo patné při formování elektrod (viz. odstavec 7.1). Velikost výsledného napětí elektrod však nebyla důvodem konce života článků. Přechod na druhý nabíjecí stupeň byl u elektrody s příměsí 0,15 % tak rychlý, že se již v osmém cyklu v této oblasti nacházela. Elektrody s příměsemi 0,46 %, 1,4 % a 2,65 % vykazovaly přibližně stejný průběh druhého nabíjecího stupně. Nejpomalejší náběh na 2. nabíjecího stupeň a nejpomalejší vzrůst napětí vykazovala elektroda s 0,78 % příměsí uhlíku. Výrazně nižší celkové napětí bylo pak naměřeno na elektrodě s příměsí 5,15 % uhlíku.



Obr. 7.9: Průběhy napětí při nabíjení v 1. PSoC běhu

Pro měření potenciálu na záporné elektrodě byla použita referenční kadmiová elektroda, jejíž potenciál byl konstantní při všech procesech probíhajících v akumulátoru. Potenciálu kadmiové elektrody bylo při měření potenciálu záporné elektrody tedy využíváno jako vztažné hodnoty. Právě měřením potenciálu záporné elektrody bylo ověřeno, že životnost článku byla ukončena na záporné elektrodě.

Jelikož byl potenciál záporné elektrody měřen proti potenciálu kadmiové elektrody, byly výsledné průběhy “vizuálně“ zrcadlově otočené vůči průběhům napětí při nabíjení. Čím byl tedy potenciál při nabíjení více zápornější, tím byla elektroda nabitější. Z průběhů na Obr. 7.10 je patrné, že elektroda s 5,15 % příměsí uhlíku dosáhla oproti ostatním výrazně kladnějšího potenciálu, což korespondovalo s nižším dosaženým napětím při nabíjení. Potenciály ostatních elektrod se pohybovaly v rozmezí 0,1 V.



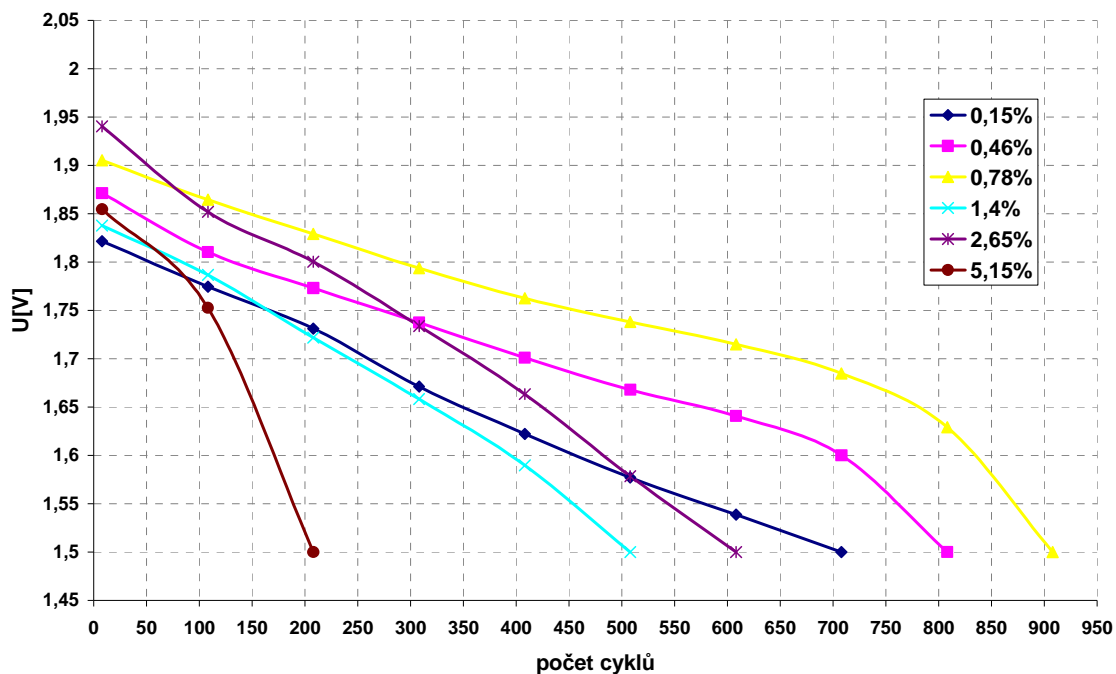
Obr. 7.10: Průběhy potenciálů při nabíjení v 1. PSoC běhu

7.4.2 Vybíjení

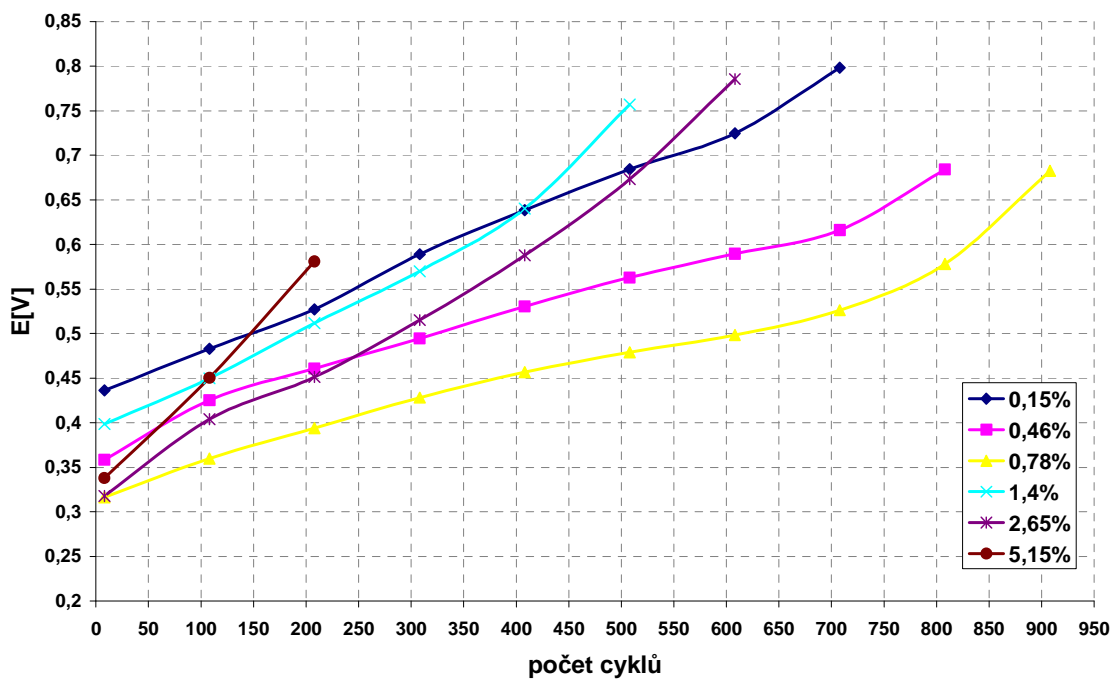
Při vybíjení byla hodnocena životnost článků. Kritériem pro ukončení životnosti byl pokles napětí článku při vybíjení pod stanovenou mez. V našem zkoumání byla tato hranice napětí zvolena na 1,5 V.

Z grafu na Obr. 7.11 je patrné, že počáteční hodnoty napětí při vybíjení jednotlivých elektrod byly různé. Teoreticky by průběhy měly vycházet ze stejné hodnoty. Jelikož byl článek vybíjen konstantním proudem, byla hodnota počátečního napětí závislá na celkovém vnitřním odporu článku. Čím vyšší byla počáteční hodnota napětí při vybíjení, tím byl vnitřní odpor článku nižší a tím by měla být i životnost článku vyšší. Tomuto tvrzení se vymyká článek s 2,65 % příměsí uhlíku, který dosahoval nejvyššího počátečního napětí, a článek s nejnižší dotací uhlíku, jehož počáteční napětí bylo naopak nejnižší. Směrnice průběhů vybíjecích křivek (poklesu napětí) korespondovala s množstvím dotovaného uhlíku. Čím větší bylo množství

uhlíku, tím strmější byl pokles napětí při vybíjení. Nejvyšší životnost v 1. sadě PSoC cyklů vykazoval článek s 0,78 % příměsí, který jako jediný pracovně přesáhl 900 cyklů. Životnosti vyšší jak 800 cyklů dosáhl článek s příměsí 0,46 % uhlíku. Naopak nejnižší životnost měl článek s nejvyšším objemem příměsí - nepřekročila 250 cyklů.



Obr. 7.11: Průběhy napětí při vybíjení v 1. PSoC běhu



Obr. 7.12: Průběhy potenciálů při vybíjení v 1. PSoC běhu

Obecně lze říci, že uhlík ovlivňoval i potenciál elektrody. A to tak, že čím nižší potenciál byl, tím se elektroda chovala jako více nabitá a tím měla delší životnost.

Z Obr. 7.12 lze usoudit, že průběhy potenciálů při vybíjení korespondovaly s průběhy napětí při vybíjení článků. Nejstrmější zvýšení potenciálu a tím i nejkratší životnost měla elektroda s 5,15 % příměsí uhlíku. Nejpomalejší vzrůst potenciálu a tím i nejdelší životnost příslušel elektrodě s 0,78 % příměsí uhlíku.

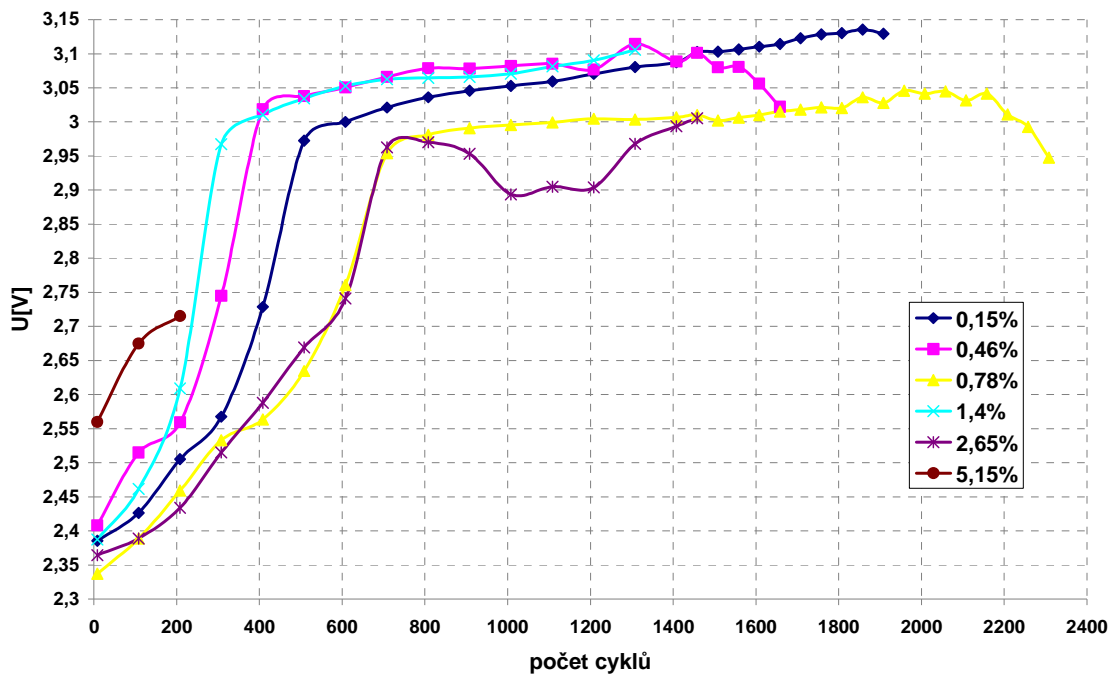
7.5 2. PSoC běh

Po ukončení 1. PSoC běhu byly všechny články odpojeny od ústředny a elektrody v nádobách byly zalaty elektrolytem. Dále byly články zatíženy tzv. rekondičními běhy. Jednalo se o proces podobný doformovací cyklům. Nejprve byly články zcela vybity konstantním proudem 0,7 A a následně byly nabity stejným proudem s napěťovým omezením na 2,45 V. Těchto cyklů se provádí zpravidla 2 – 6 podle míry degradace samotných článků. Po ukončení rekondičních cyklů byl z experimentální nádoby odsát volný elektrolyt a článek byl zatížen dvěma doformovacími cykly, abychom zjistili jednotlivé kapacity článků. Nakonec byly články vybity na 50 % své kapacity a tím připraveny k následujícímu experimentu.

Nabíjení a vybíjení ve 2. sadě PSoC cyklů probíhalo opět 25 s. Tentokrát však byl použit proud o velikosti 2 A. Mezi oběma procesy byly samozřejmě přítomny stavy stání trvající 2 s.

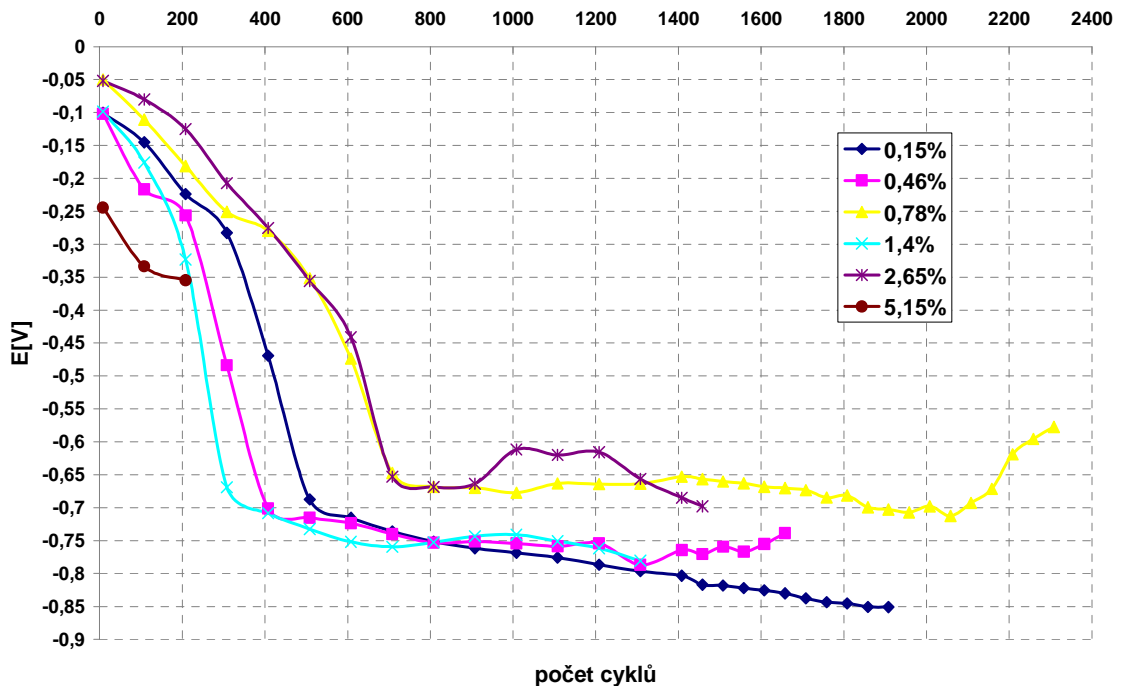
7.5.1 Nabíjení

Z grafu na Obr. 7.13 je možné vysledovat, že nejvyššího napětí při nabíjení dosáhl článek s příměsí 0,15 %. Nižší napětí měly elektrody dotované příměsemi 0,46 %, 1,4 %, 0,78 %, 2,65 % a 5,15 % v pořadí. Můžeme tedy opět říci, že s vyšším objemem příměsí v NAM klesalo celkové napětí při nabíjení, kterého daná elektroda dosáhla. Výjimku tvořila elektroda s příměsí 1,4 % uhlíku, která dosáhla téměř shodných hodnot napětí jako elektroda s příměsí 0,46 %. U 2. sady PSoC cyklů byl již více patrný přechod jednotlivých elektrod na druhý nabíjecí stupeň. Nebyla však známá žádná souvislost mezi rychlostí přechodu článku na druhý nabíjecí stupeň, celkovým dosaženým napětím a množstvím dotovaného uhlíku. Opět výrazně nižší celkové napětí vykazovala elektroda s nejvyšší koncentrací příměsí.



Obr. 7.13: Průběhy napětí při nabíjení v 2. PSoC běhu

Průběhy potenciálů záporných elektrod při nabíjení byly opět zrcadlově převráceny oproti průběhům napětí (viz. Obr. 7.14). Z grafu je patrné, že nejzápornějšího potenciálu dosáhl článek s nejnižší příměsí. Naopak nejkladnějšího potenciálu dosahovaly články s příměsí 0,78 % a 2,65 % uhlíku, nepočítáme-li článek dotovaný 5,15 % uhlíku, který měl výrazně kratší životnost i vyšší potenciál. Tyto výsledky ukazovaly na to, že životnost článků nebyla ovlivněna jejich nabíjením.

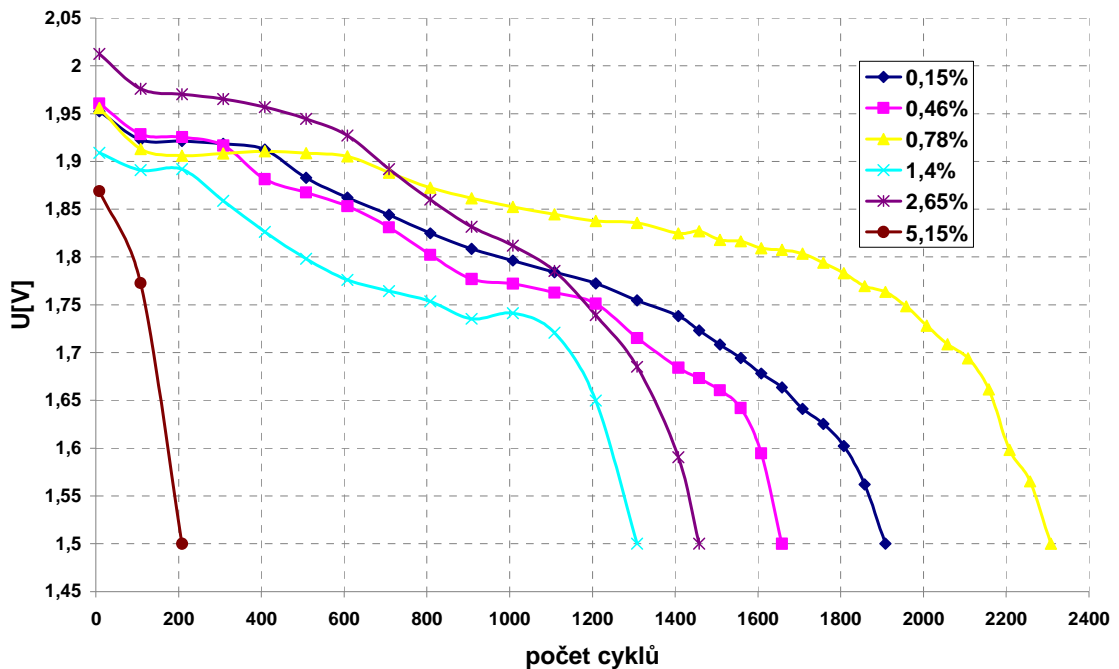


Obr. 7.14: Průběhy potenciálů při nabíjení v 2. PSoC běhu

7.5.2 Vybíjení

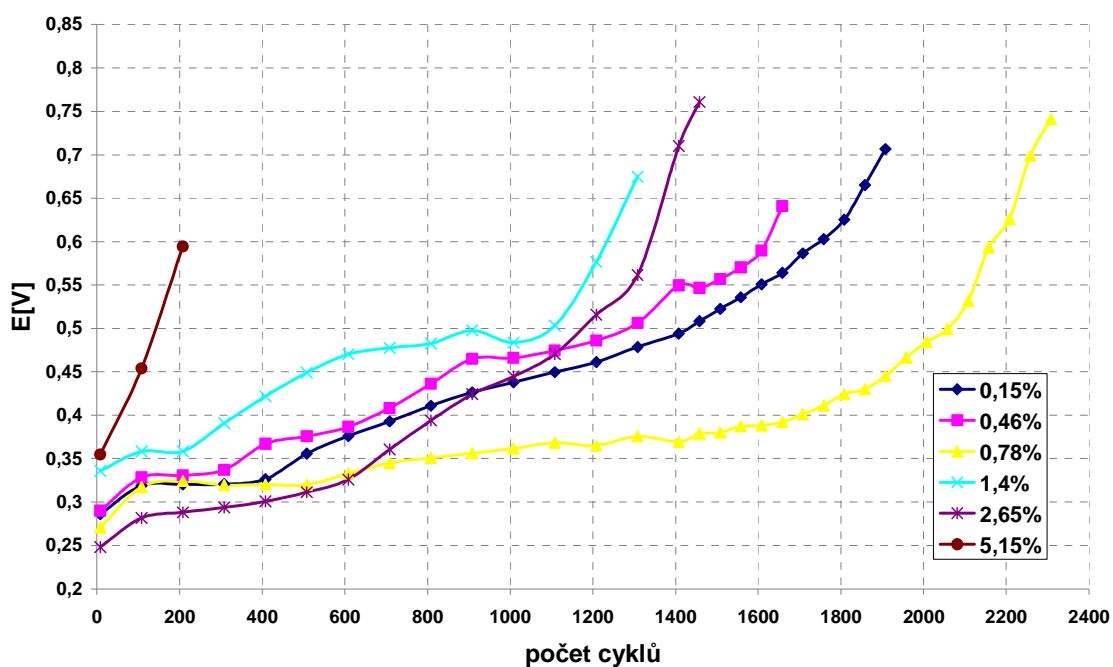
V 2. PSoC běhu byla opět zvolena mez napětí při vybíjení, která určovala konec životnosti jednotlivých experimentálních článků. Hodnota, pod kterou byly články považované za znehodnocené, činila opět 1,5 V.

Počáteční hodnoty napětí při vybíjení se pohybovaly v rozsahu 1,87 V – 2,15 V, což byl rozptyl větší než v případě 1. PSoC běhu. Z průběhů vybíjecích křivek na Obr. 7.15 je možné vysledovat, že čím vyšší byla počáteční hodnota napětí článku při vybíjení, tím nižší byl vnitřní odpor článku a tím články dosahovaly vyšší životnosti. Této teorii se opět vymykal článek dotovaný 2,65 % uhlíku, který stejně jako v první sadě PSoC běhů měl nejvyšší počáteční napětí avšak dosáhl jen průměrné životnosti. Nejvyšší životnost měl článek s příměsí 0,78 % uhlíku. Tento článek jako jediný přesáhl životnost 2300 cyklů. Výrazně krátkou dobu života měl článek s nejvyšším obsahem dotovaného uhlíku. Ostatní články dosáhly relativně jen průměrné životnosti.



Obr. 7.15: Průběhy napětí při vybíjení v 2. PSoC běhu

Z grafů na Obr. 7.16 je vidět, že průběhy vybíjecích potenciálů odpovídaly průběhům vybíjecích napěťových křivek. Nejstrmější růst potenciálu a tím i nejkratší životnost měla elektroda s 5,15 % příměsí uhlíku. Naopak článek s příměsí 0,78 % uhlíku vykazoval v průběhu životnosti všech ostatních elektrod jen malý vzrůst potenciálu.

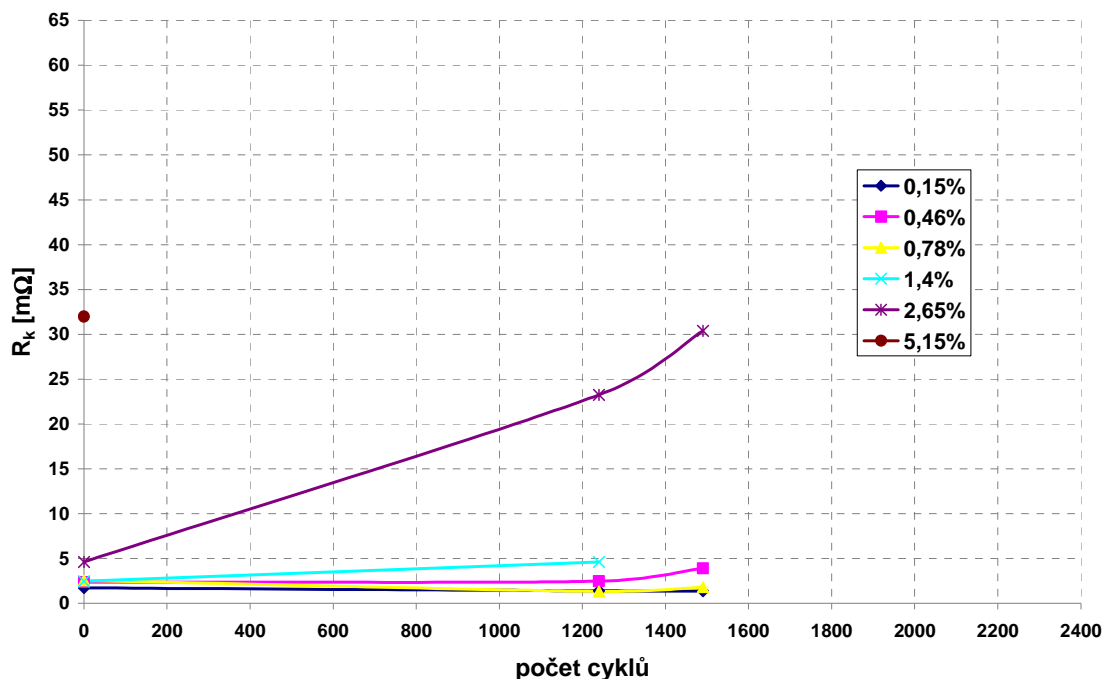


Obr. 7.16: Průběhy potenciálů při vybíjení v 2. PSoC běhu

7.5.3 Kontaktní odpor a odpor aktivní hmoty

Kontaktní odpor je často nazýván přechodovým nebo korozivním odporem. Jedná se o odpor mezi olověnou mřížkou (žebrem) elektrody a aktivní hmotou. Někdy hraje při určování životnosti celého systému podstatnou roli. Kontaktní odpor je měřen na každém žebře zvlášť. Výsledná celková hodnota je pak dána průměrem všech naměřených hodnot. Jelikož se na tomto relativně malém prostoru střetávají 3 fáze (pevná – olověné žebro a aktivní hmota, kapalná – H_2SO_4 , plynná – vodík), je celý systém vysoce nestabilní. Může dojít k parazitním reakcím, které mohou zapříčinit korozi olověného žebra a jeho následnou přeměnu na oxidy olova.

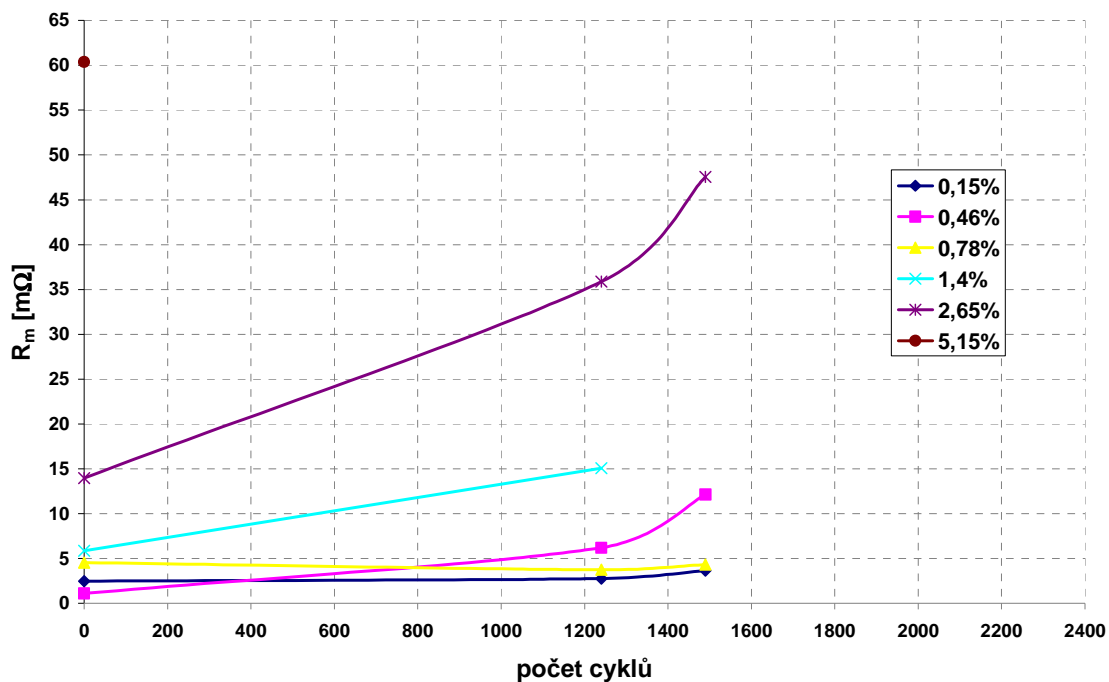
Z grafu na Obr. 7.17 je patrné, že kontaktní odpor elektrod se čtyřmi nejnižšími příměsemi rostl jen nepatrně v celém průběhu života jednotlivých elektrod. Jeho hodnota však nepřekročila $5\text{ m}\Omega$. Tyto výsledky značí, že kontaktní odpor nebyl u zmíněných elektrod příčinou selhání článků a přechod mezi olověným žebrem a aktivní hmotou (houbové olovo) byl v pořádku. U elektrody s příměsí 2,65 % kontaktní odpor rapidně rostl. Jelikož druhé měření kontaktního odporu nejvíce dotované elektrody bylo provedeno až po ukončení životnosti elektrody, bylo možné do experimentu zahrnout pouze počáteční hodnotu R_k , která byla nejvyšší ze všech počátečních hodnot jednotlivých elektrod. U těchto dvou nejvíce dotovaných elektrod bylo tak možné konstatovat, že příčinou jejich selhání mohl být přechod žebro – aktivní hmota, koroze žebra a jeho postupná změna na oxidy olova.



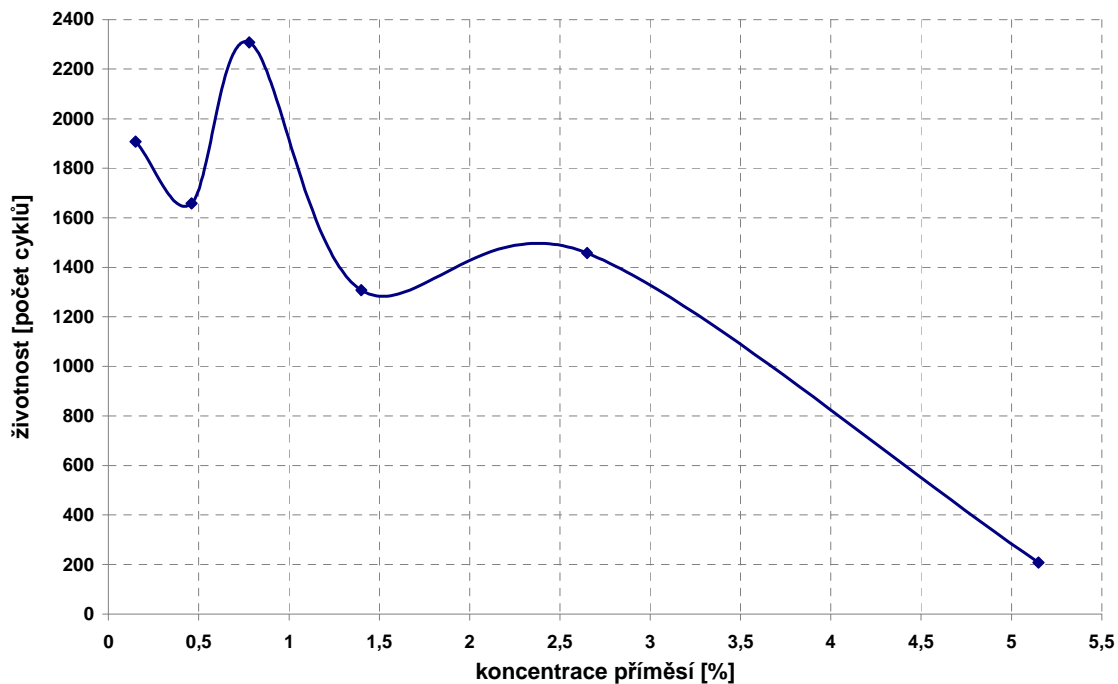
Obr. 7.17: Kontaktní odpor R_k 2.PSoC běhu

Změřený odpor aktivní hmoty je odpor materiálu vždy mezi dvěma sousedními žebry elektrody. Celková hodnota je pak dána průměrem všech naměřených hodnot.

Z grafu na Obr. 7.18 můžeme usoudit, že odpor aktivní hmoty měl stejný průběh a byl přibližně 2 krát vyšší než odpor kontaktní. U elektrod s příměsími 0,15 %, 0,46 % a 0,78 % byl odpor nízký a jeho vzrůst po celou dobu života elektrod byl nepatrný. Je možné tedy konstatovat, že pochody způsobující ukončení životnosti elektrod nebyly přítomny ve vnitřních strukturách elektrody. Příčiny konce života těchto elektrod se odehrávaly pravděpodobně v povrchových vrstvách aktivní hmoty - tedy nekompletním rozpuštěním všech krystalů $PbSO_4$ při nabíjení, jejich vzrůstu a následné sulfataci záporných elektrod. U elektrod s příměsími 1,4 %, 2,65 % a 5,15 % uhlíku byl však vzrůst odporu strmější a hodnoty jednotlivých měření vyšší. Zejména elektroda s nejvyšší dotací vykazovala vysoké hodnoty odporu aktivní hmoty. Tyto výrazné změny v systému ukázaly, že proces, který ukončil životnost elektrod, pravděpodobně neproběhl na povrchu, ale hluboko uvnitř elektrody. Vzrůst vnitřního odporu elektrody byl důsledkem vyčerpání elektrolytu z pórů aktivní hmoty (čím vyšší byla příměs uhlíku, tím více byl uhlík obsažen v pórech a tím se objem pórů rapidně zmenšoval), chemickou reakcí a nedostatečnou difúzí nové H_2SO_4 z okolí do pórů. Vznikla tak oblast ochuzená o roztok kyseliny sírové a následkem toho se zvedl vnitřní odpor této oblasti a potažnou i celého systému. Konec života elektrod vysoce dotovaných uhlíkem tedy nastal většinou z důvodu růstu odporu aktivní hmoty.



Obr. 7.18: Odpor aktivní hmoty R_m 2. PSoC běhu



Obr. 7.19: Závislost životnosti na koncentraci příměsí

Z grafu závislosti životnosti na koncentraci příměsí v NAM (viz. Obr. 7.19) je patrné, že nejvyšší životnosti bylo možné dosáhnout použitím elektrody s příměsí uhlíku v množství od 0,6 % do 0,95 %. V rozmezí těchto koncentrací by životnost článku přesáhla 2000 cyklů. Elektroda s 2,65 % uhlíku, která již v nabíjecí a vybíjecí

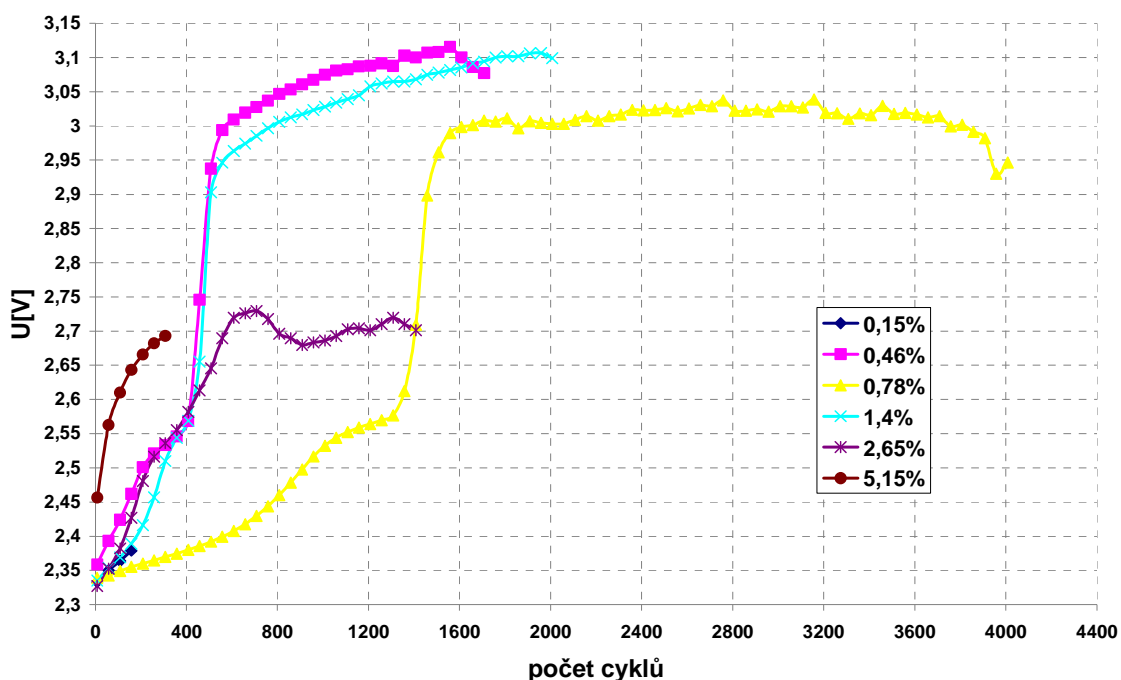
stavech PSoC běhu popírala teoretické předpoklady měla vyšší životnost, než elektroda s příměsí 1,4 % uhlíku. Je možné konstatovat, že se tato elektroda odchylovala z komplexních výsledků celého druhého PSoC běhu. Jako možné vysvětlení se nabízí možnost nepřesného vážení nebo míchání jednotlivých komponent při tvorbě záporné aktivní hmoty a následné odlišné chemické a mechanické pochody uvnitř článku oproti článkům s jinými obsahy příměsí.

7.6 3. PSoC běh

Jakmile všechny články v experimentu 2. PSoC běhu ukončily svoji životnost, byly odpojeny od ústředny, zality elektrolytem a podrobeny rekondičním cyklům s nabíjecím a vybíjecím proudem 0,7 A. Následně byl kapalný elektrolyt vysát z nádob, články byly podrobeny dalším dvěma cyklům pro zjištění jejich kapacity a nakonec vybity na 50 % svých kapacit a tím i připraveny k dalšímu měření. U elektrod s příměsemi 0,78 %, 1,4 % a 5,15 % byl aplikován dodatečný přítlak ke zjištění možného vlivu přítlaku na jednotlivé měřené parametry PSoC režimu.

Procesy nabíjení, stání, vybíjení a stání byly ve třetí sadě PSoC cyklů nastaveny shodně s experimentem druhého PSoC běhu - 25 s nabíjení proudem 2 A, 3 s stání, vybíjení 25 s proudem 2 A a konečným stáním po dobu 3 s.

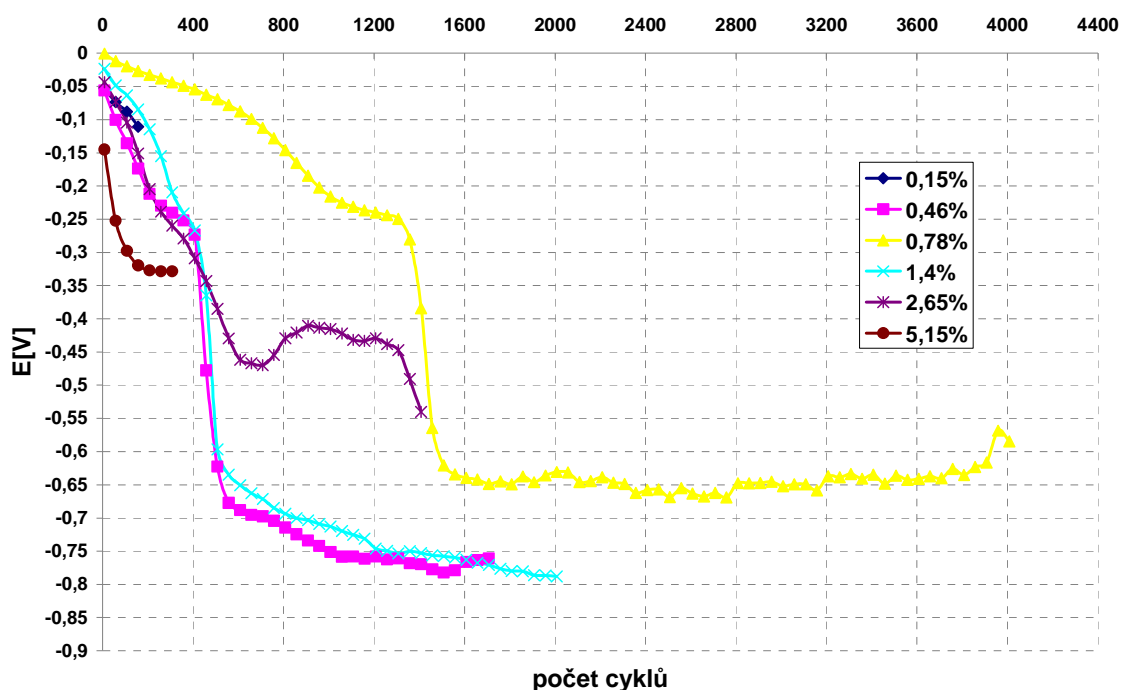
7.6.1 Nabíjení



Obr. 7.20: Průběhy napětí při nabíjení v 3. PSoC běhu

Nabíjení při 3. PSoC běhu ukázalo oproti předchozí sadě cyklů výrazné odlišnosti ve tvarech nabíjecích křivek jednotlivých elektrod (viz. Obr. 7.20). Životnost elektrody s nejnižší příměsí byla již velmi krátká. Příčinou selhání byla pravděpodobně nevratná sulfatace záporné elektrody. Tato elektroda dosáhla vůbec nejnižšího napětí, které bylo

naměřeno při všech PSoC experimentech. Nejvyšší napětí bylo zaznamenané pro elektrody s příměsí 0,46 % a 1,4 %. Hodnoty napětí ostatních elektrod se snižovaly s klesajícím množstvím příměsí. Průběh 2. nabíjecího stupně byl nejpomalejší pro elektrodu s příměsí 0,78 % uhlíku. Nejstrmějšího vzrůstu napětí dosahovala elektroda s nejvyšší dotací uhlíku. Nárůst napětí článků s příměsí 0,46 %, 1,4 % a 2,65 % byl téměř totožný.



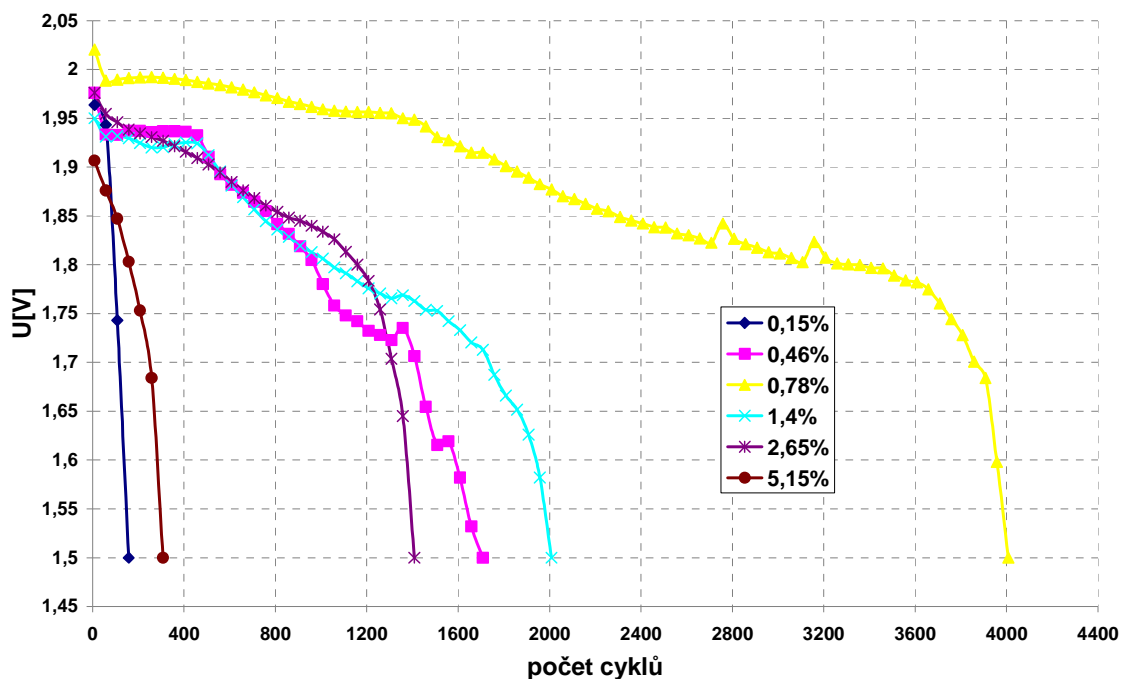
Obr. 7.21: Průběhy potenciálů při nabíjení v 3. PSoC běhu

Z grafů průběhů potenciálů záporných elektrod, které jsou zrcadlově převráceny proti průběhům napětí při nabíjení, je možné vysledovat, že nejvyšší potenciál byl naměřen na elektrodách s příměsí 5,15 %, 2,65 % a 0,78 % v pořadí (viz. Obr. 7.21). Naopak nejnižší potenciál vykazovaly elektrody s příměsí 0,46 % a 1,4 %, jejichž průběhy jsou prakticky totožné.

7.6.2 Vybíjení

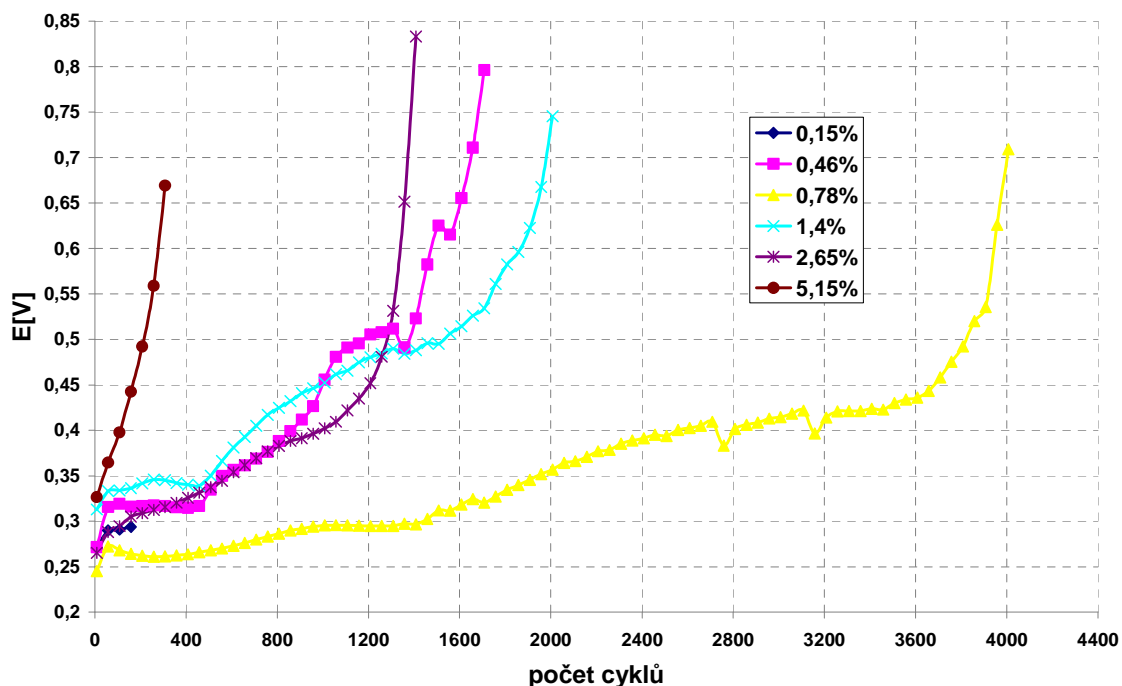
Ve 3. sadě PSoC cyklů byla hranice pro určení konce životnosti elektrod stanovena na 1,5 V. Pokud napětí na článku kleslo právě pod 1,5 V, byla životnost článku považována za ukončenou.

Hodnoty počátečních vybíjecích napětí se pohybovaly v rozmezí od 1,91 V do 2,02 V. Rozptyl hodnot byl tedy nižší než u ostatních PSoC běhů. Hodnoty počátečních napětí však byly u všech článků vyšší než hodnoty počátečních napětí při vybíjení ve 2. PSoC běhu. Zhodnocením vybíjecích křivek grafu na Obr. 7.22 bylo zjištěno, že napětí na článku s nejnižším obsahem příměsí kleslo pod stanovenou mez neobvykle rychle. Životnost tohoto článku nedosáhla ani 200 cyklů. Nejdelší životnosti dosáhl článek s příměsí 0,78 %, jenž pokořil hranici 4000 cyklů. Články s příměsí 0,46 %, 1,4 % a 2,65 % měly jen průměrnou životnost nepřesahující 2000 cyklů. Tradičně malou životnost měl článek s nejvyšším obsahem příměsí (méně jak 400 cyklů).



Obr. 7.22: Průběhy napětí při vybíjení v 3. PSoC běhu

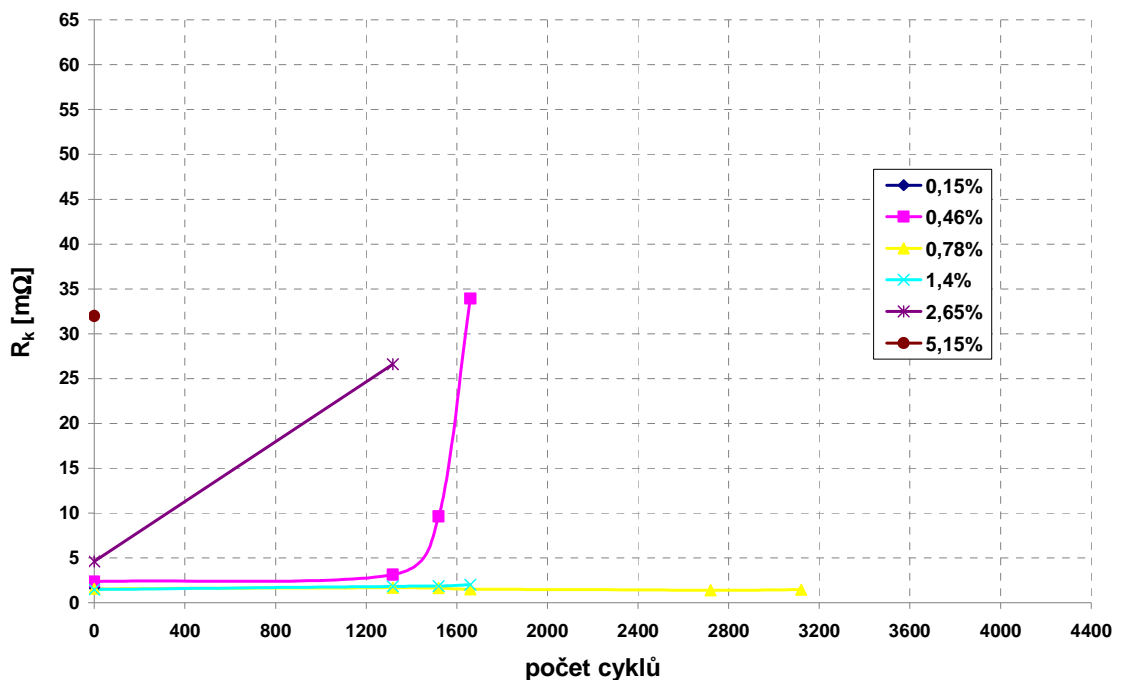
Průběhy potenciálů na Obr. 7.23 odpovídají průběhům vybíjecích napět'ových křivek. Nejstrmější vzrůst potenciálu proběhl na elektrodě s nejvyšší příměsí. Potenciál článku s příměsí 0,78 % během životnosti všech ostatních elektrod jen mírně téměř lineárně vzrůstal. Jeho strmý nárůst nastal až po překročení 3600 cyklů. Při porovnání potenciálů 2. a 3. PSoC běhu bylo zjištěno, že počáteční hodnoty potenciálů byly totožné, ačkoliv napětí jednotlivých článků bylo u 2. sady PSoC cyklů nižší.



Obr. 7.23: Průběhy potenciálů při vybíjení v 3. PSoC běhu

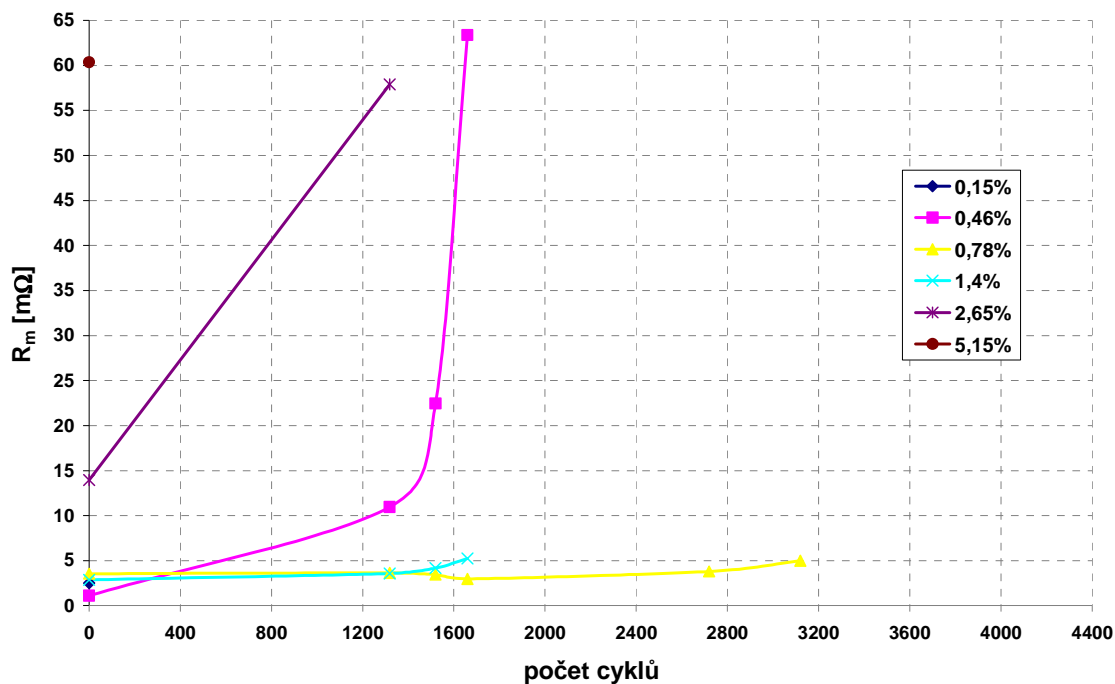
7.6.3 Kontaktní odpor a odpor aktivní hmoty

Bohužel z důvodu velice krátké životnosti elektrod s příměsemi 0,15 % a 5,15 % byla u těchto elektrod změřena jen jedna hodnota kontaktního odporu i odporu aktivní hmoty. U elektrody s nejnižší příměsí byla tato hodnota 1,42 mΩ. Je tedy možné konstatovat, že konec života této elektrody byl pravděpodobně vyvolán nežádoucími procesy na jejím povrchu. Elektroda s nejvyšší příměsí měla kontaktní odpor výrazně vyšší, a to 31,99 mΩ. Z grafu na Obr. 7.24 je patrné, že kontaktní odpor elektrody s příměsí 2,65 % uhlíku byl také značně vysoký. U elektrody s příměsí 0,46 % byl vyzorován strmý nárůst kontaktního odporu těsně před koncem životnosti elektrody. U výše zmíněných elektrod můžeme hledat příčinu selhání i na přechodu žebro – aktivní hmota. Odpor naměřený u elektrod s příměsemi 0,78 % a 1,4 % byl jen minimální a jeho vzrůst byl takřka nezatelný. Příčinou selhání těchto elektrod tedy nebyl odpor na přechodu žebro – aktivní hmota.

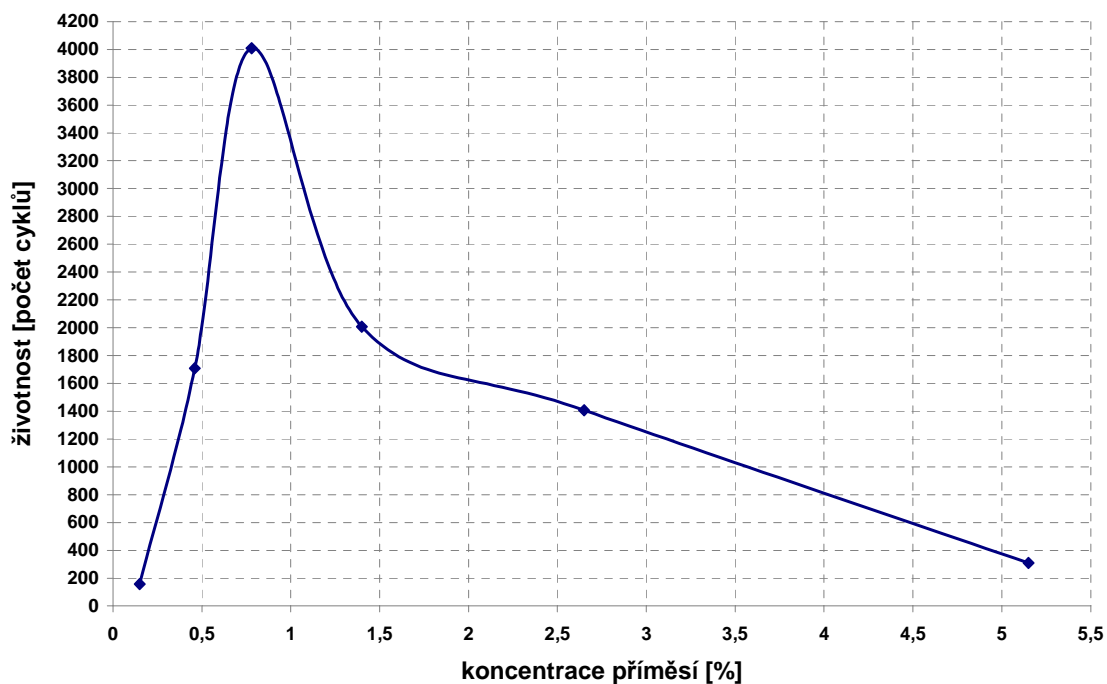


Obr. 7.24: Kontaktní odpor R_k 3.PSoC během

Odpory aktivních hmot záporných elektrod byly téměř dvojnásobné vůči kontaktním odporům příslušných elektrod (viz. Obr. 7.25). U elektrod s příměsemi 0,78 % a 1,4 % byl odpor aktivní hmoty nižší než 10 mΩ a jen nepatrně vzrůstal. Jediná naměřená hodnota odporu aktivní hmoty elektrody s nejnižší dotací uhlíku činila 2,49 mΩ. Příčina selhání výše zmíněných akumulátorů tedy nebyla ve vnitřní struktuře elektrody resp. její aktivní hmoty. Konec jejich životnosti byl zapříčiněn procesy probíhajícími na povrchu záporné aktivní hmoty, tedy pravděpodobně sulfatací povrchu záporné elektrody, která byla důsledkem neustálého nárůstu krystalů $PbSO_4$ při vybíjení elektrod. Elektrody s ostatními příměsemi selhaly z důvodu působení negativních procesů uvnitř záporné aktivní hmoty, tj. vyčerpáním elektrolytu a jeho nedostatečným přísunem do NAM z důvodu nadměrného obsazení pórů částicemi dotovaného uhlíku. Odpor aktivní hmoty u elektrody s příměsí 0,46 % ke konci života strmě vzrůstal, což korespondovalo s obdobným průběhem kontaktního odporu této elektrody.



Obr. 7.25: Odpor aktivní hmoty R_m 3. PSoC běhu



Obr. 7.26: Závislost životnosti na koncentraci příměsí

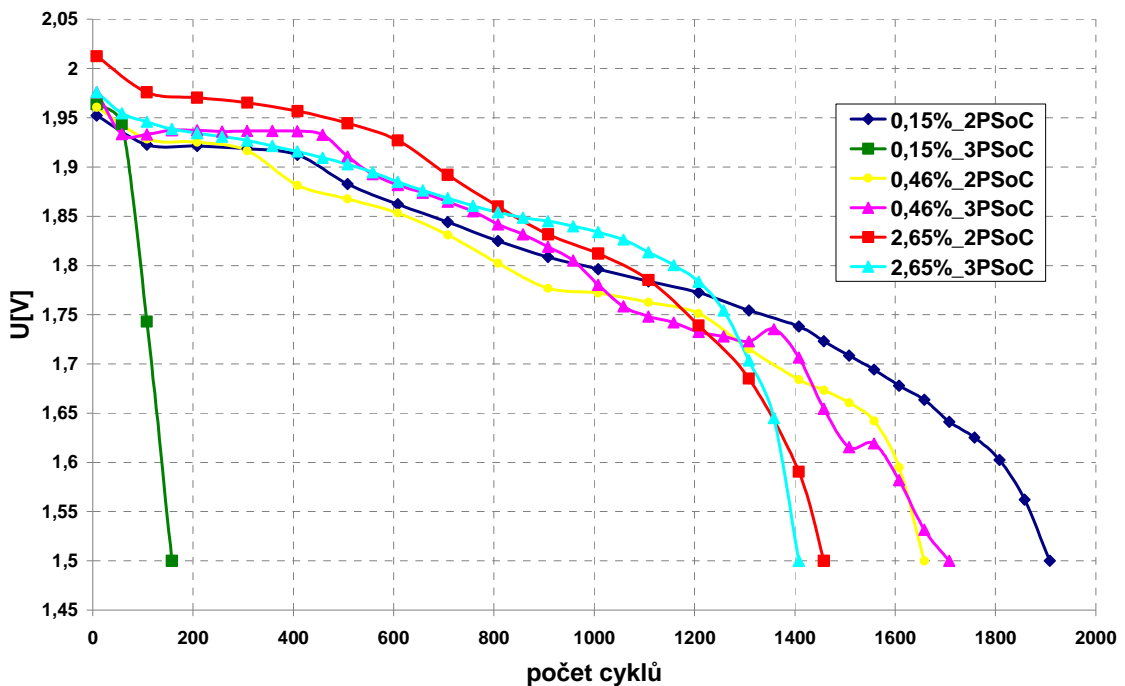
Po dokončení 3. sady PSoC cyklů byla vyhodnocena závislost životnosti elektrod na koncentraci příměsí v záporné aktivní hmotě. Bylo zjištěno, že nejvyšší životnosti by bylo dosaženo použitím záporných elektrod dotovaných příměsí uhlíku v množství od 0,6 % do 1,1 %. V tomto případě životnost článku a tedy celého akumulátoru přesahovala 3000 PSoC cyklů. Pokud se množství příměsí odchylovalo od tohoto

intervalu, byla životnost článků vždy nižší a to tak, že čím se množství příměsí v NAM více vzdalovalo výše uvedenému rozmezí, tím konec života elektrody nastal dříve.

7.7 Porovnání vlivu aplikace přítlačku

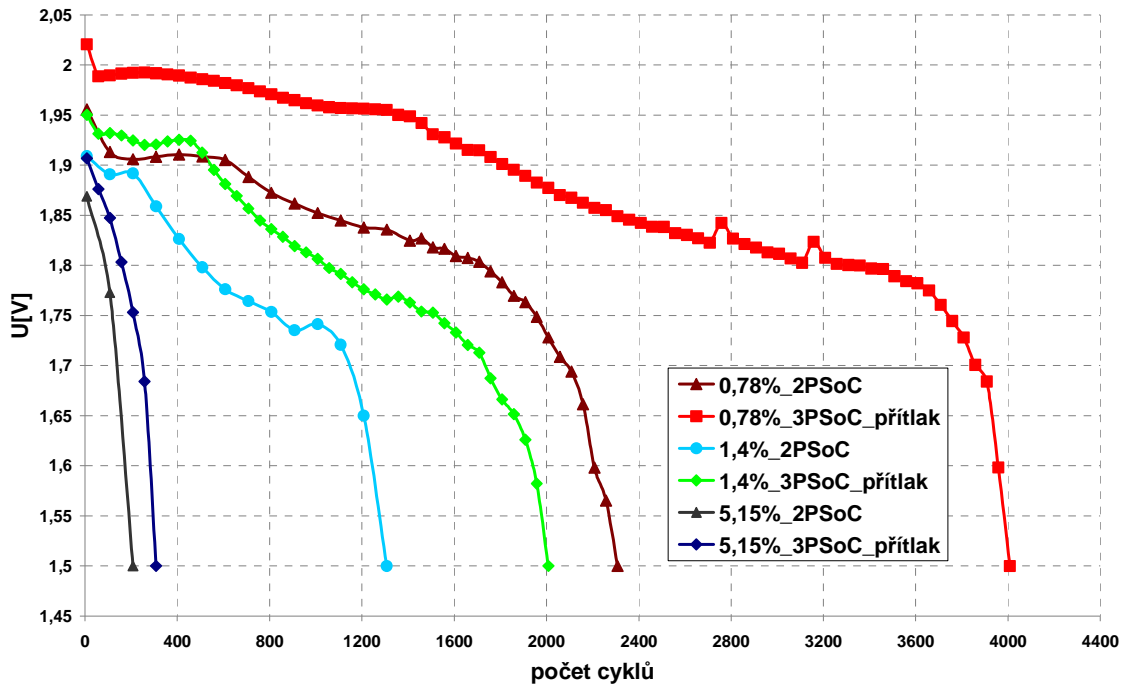
Jak již bylo zmíněno v kapitole 0, byl u elektrod s příměsemi 0,78 %, 1,4 % a 5,15 % aplikován dodatečný přítlak ke zjištění možného vlivu přítlačku na jednotlivé měřené parametry PSoC režimu. Přítlak byl vyvolán tak, že elektrody byly co nejvíce stlačeny a do vzniklého volného místa v měřicí nádobě byly vyskládány distanční podložky. Velikost přítlačku tedy nebyla přesně stanovena ani změřena.

Na Obr. 7.27 jsou znázorněny průběhy vybíjecích napětí elektrod s příměsemi 0,15 %, 0,46 % a 2,65 % druhého a třetího PSoC běhu. U těchto elektrod nebyl ve 3. sadě PSoC cyklů použit přítlak. Z průběhů je možné vysledovat, že tvar křivek vybíjecích charakteristik jednotlivých elektrod byl u obou PSoC běhů téměř totožný. Jen elektroda s nejnižší dotací uhlíku dosáhla ve 3. PSoC běhu velmi krátké životnosti, což bylo přisouzeno nevratné sulfataci povrchu záporné aktivní hmoty. Hodnoty počátečních vybíjecích napětí byly taktéž shodné u obou PSoC běhů. Vyšší počáteční hodnota napětí elektrody s příměsí 2,65 % ve druhém PSoC běhu byla pravděpodobně zapříčiněna dokonalejším rozpuštěním síranu olovnatého během provedení rekondičních cyklů mezi oběma PSoC běhy.



Obr. 7.27: Porovnání vybíjecích charakteristik 2. a 3. PSoC běhu

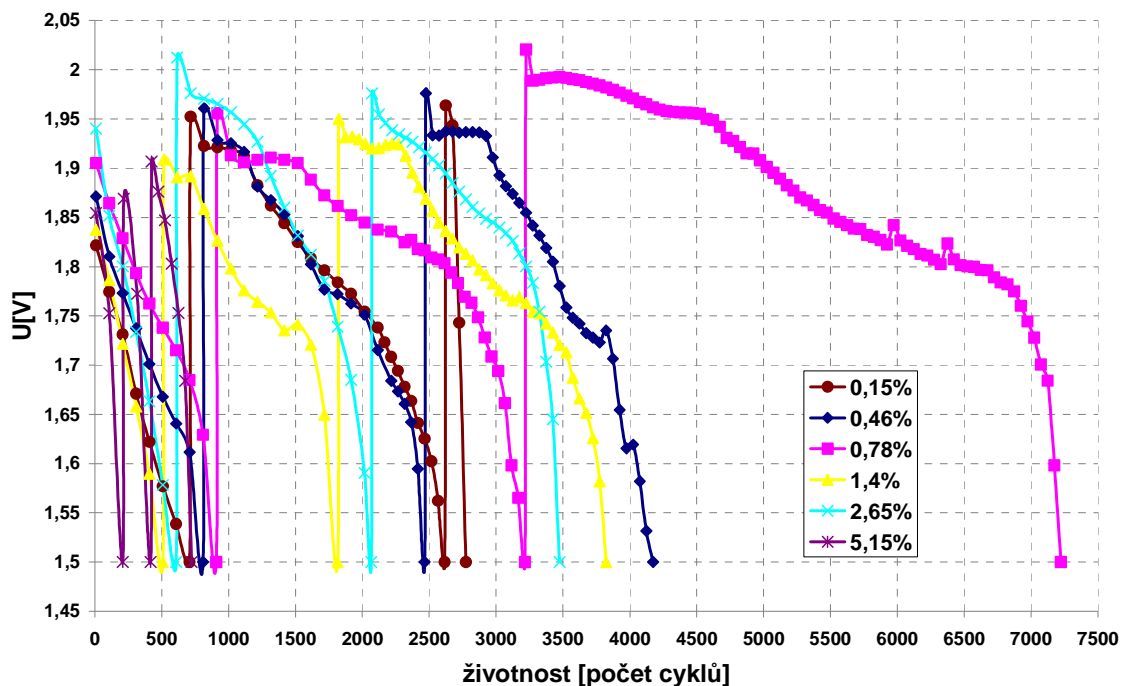
Z grafu na Obr. 7.28 je patrné, že dodatečný přítlak na soustavu elektrod v měřící nádobě ovlivňoval životnost elektrod. Životnost experimentálních článků se s použitým přítlakem zvětšila o 2/3 životnosti elektrody ve 2. PSoC cyklu. Přítlak měl také vliv na velikost počáteční hodnoty vybíjecího napětí. To bylo na elektrodách s aplikovaným přítlakem vyšší. Rozdíl počátečních vybíjecích napětí 2. a 3. sady PSoC cyklů se s rostoucím množstvím dotovaného uhlíku snižoval.



Obr. 7.28: Porovnání vlivu přítlaku na životnost elektrod

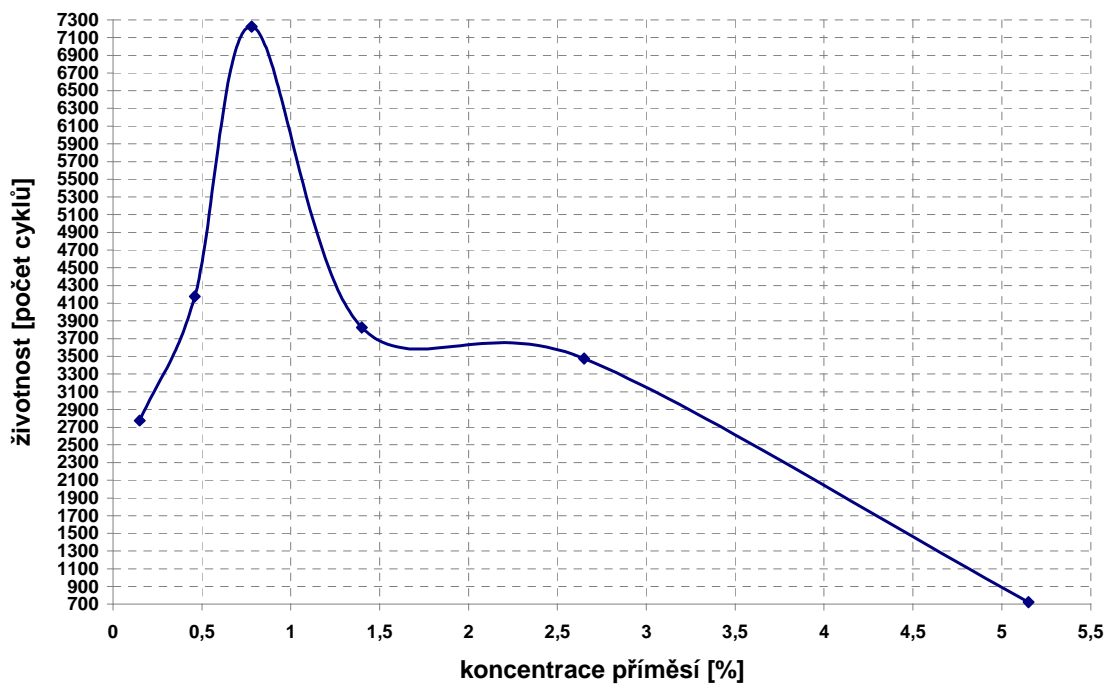
7.8 Porovnání PSoC běhů

Ze získaných výsledků jednotlivých sad PSoC cyklů byla sestavena závislost vybíjecích charakteristik všech PSoC běhů na celkovém počtu cyklů, které elektrody během všech běhů absolvovaly. Z grafů na Obr. 7.29 je patrné, že nejvyššího součtu životností dosáhla elektroda s 0,78 % příměsí uhlíku. Druhou nejvyšší životnost měla elektroda s příměsí 0,46 %. Avšak její životnost byla oproti elektrodě s množstvím 0,78 % příměsi téměř 2 krát kratší. Nejnižšího součtu dob života dosáhla elektroda s nejvyšší dotací uhlíku do záporné aktivní hmoty. V první sadě cyklů byl použit nabíjecí a vybíjecí proud o velikosti 3 A, což se projevilo v kratší životnosti všech elektrod. V ostatních bězích byly elektrody zatíženy proudem 2 A. Jejich životnost byla tedy delší. Můžeme však také konstatovat, že životnost v poslední sadě PSoC cyklů byla u většiny elektrod vyšší než v předcházejícím běhu. To ale neplatí pro elektrodu s nejnižší dotací, která dosáhla jen velmi krátké doby života ve 3. PSoC cyklu. Životnost článků souvisela i s počátečním vybíjecím napětím. To u všech zkoumaných článků vždy s počtem sad cyklů vzrůstalo. Jen elektroda s 2,65 % příměsí dosáhla nejvyššího počátečního vybíjecího napětí ve 2. sadě PSoC cyklů.



Obr. 7.29: Vybíjecí křivky všech PSoC běhů

Závislost součtů celkových dob života všech elektrod byla vynesena do grafu (viz. Obr. 7.30). S ohledem na uvedený průběh je možné říci, že nejvyšší životnosti bylo možné dosáhnout použitím záporných elektrod s množstvím dotovaného uhlíku v rozmezí 0,6 % - 1,1 %. Životnost článků se s odchylojícím se množstvím uhlíku dotovaného v NAM od tohoto rozmezí postupně snižuje.



Obr. 7.30: Závislost životnosti na koncentraci příměsí pro všechny PSoC běhy

8 ZÁVĚR

Podstatou všech provedených experimentů bylo zjištění vlivu množství uhlíku jako aditiva v aktivní hmotě záporných elektrod olověných akumulátorů.

Zkoumání bylo provedeno na elektrodách s nespojitým systémem rovnoběžných žeber. Elektrody byly následně napastovány zápornou aktivní hmotou s příměsí uhlíku 0,15 %, 0,46 %, 0,78 %, 1,4 %, 2,65 % a 5,15 % dle předem stanoveného postupu. Záporná aktivní hmota byla vůbec poprvé vyrobena “vlastnoručně“ v laboratořích olověných akumulátorů. Elektrody s již vyžralou aktivní hmotou byly uspořádány do měřících nádob, zality elektrolytem a podrobeny formování.

Formací bylo zjištěno, že konečné napětí jednotlivých elektrod klesalo s množstvím dotovaného uhlíku. Výjimku tvořila pouze elektroda s 2,65 % příměsí uhlíku, která dosáhla druhého nejvyššího koncového napětí ze všech elektrod. Doba potřebná k proformování NAM se vzrůstajícími koncentracemi příměsí uhlíku rostla. Do množství příměsí 1,5 % je růst času potřebného k proformování rapidní. Při dalším zvýšení množství dotovaného uhlíku se doba proformování zvyšuje jen pozvolna. Tento růst byl zapříčiněn tím, že dotované mikročástičky uhlíku vyplňovaly nejen povrch NAM, ale i vnitřní póry houbového olova a tím snižovaly jejich vnitřní objem. Pokud tedy uhlík vyplní určité nadkrytické množství pórů, zbude v pórech již jen malý objem pro ionty kyseliny sírové. Proces difúze iontů kyseliny sírové do aktivní hmoty je zpomalen a tím je i zpomalen proces přeměny aktivní hmoty ze síranů a oxidů olova na houbové olovo.

Celkem byly v rámci celého experimentu provedeny 3 sady PSoC běhů, kdy byl volný elektrolyt již z nádob vysátý. Mezi jednotlivými běhy byly články opět zality elektrolytem a zatíženy rekondičními cykly, které obnovily jejich funkci.

V 1. PSoC běhu byly články nabíjeny konstantním proudem 3 A pod dobu 25 s, následně se články nacházely 3 s ve stavu stání, dále probíhalo vybíjení proudem 3 A po dobu 25 s a posledním stavem bylo opět stání trvající 3 s. Jelikož průběhy napětí záporných elektrod byly odvozeny z průběhů jejich potenciálů, byly křivky napětí a potenciálů “zrcadlově“ převráceny. Velikost koncového napětí při nabíjení v tomto případě s množstvím příměsí v NAM klesala, avšak nebyla důvodem konce života elektrod. Přechod na druhý nabíjecí stupeň byl nejrychlejší u elektrody s příměsí 0,15 %, nejpomalejší u elektrody s 0,78 % příměsí uhlíku. Výrazně nižší celkové napětí bylo pak naměřeno na elektrodě s příměsí 5,15 % uhlíku. Počáteční hodnoty napětí při vybíjení jednotlivých elektrod byly z důvodu různého vnitřního odporu článků odlišné. Nejvyšší životnosti dosáhl článek s 0,78 % příměsí, který jako jediný pracovně přesáhl 900 cyklů. Naopak nejnižší životnost měl článek s nejvyšším objemem příměsí - nepřekročila 250 cyklů. Uhlík ovlivnil i potenciál elektrody. A to tak, že čím nižší byl potenciál, tím se elektroda chovala jako více nabitá a tím měla delší životnost.

Ve 2. sadě PSoC cyklů byly články nabíjeny konstantním proudem 2 A. Struktura a délky jednotlivých stavů PSoC cyklů byly shodné s 1. sadou experimentů. Velikost konečného napětí při nabíjení opět klesala s množstvím dotace uhlíku v NAM. Výjimkou však byla elektroda s příměsí 1,4 % uhlíku, která dosahovala téměř shodných hodnot napětí jako elektroda s příměsí 0,46 %. V tomto experimentu byl již více patrný

přechod jednotlivých elektrod na druhý nabíjecí stupeň. Nebyla však objasněna souvislost mezi rychlostí růstu napětí a množstvím dotovaného uhlíku. Nejvyššího napětí dosáhl článek s nejnižší příměsí uhlíku. Tyto výsledky ukázaly to, že životnost článků nebyla ovlivněna jejich nabíjením. Pro všechny články kromě článku s příměsí 2,65 % při vybíjení opět platilo, že s vyšší počáteční hodnotou napětí článku, byl vnitřní odpor elektrody nižší a její životnost vyšší. Nejvyšší životnost měl článek s příměsí 0,78 % uhlíku – více jak 2300 cyklů. Výrazně krátkou dobu života měl článek s nejvyšším obsahem dotovaného uhlíku. Kontaktní odpor elektrod se čtyřmi nejnižšími příměsemi roste jen nepatrně v celém průběhu života jednotlivých elektrod. Příčina selhání těchto článků tedy nebyla na rozhraní Pb/ aktivní hmota. U elektrod s příměsí 2,65 % a 5,15 % kontaktní odpor rapidně rostl. Zde je možné konstatovat, že příčinou konce jejich života mohl být přechod Pb/ aktivní hmota. Odpor aktivní hmoty vykazoval stejný průběh, avšak přibližně 2 krát vyšší hodnoty než odpor kontaktní. Pochody způsobující ukončení životnosti méně dotovaných elektrod nebyly přítomny ve vnitřních strukturách samotných elektrod, ale pravděpodobně v povrchových vrstvách NAM - nekompletním rozpuštěním všech krystalů PbSO_4 při nabíjení, jejich vzrůstu a následné sulfataci záporných elektrod. U elektrod s příměsemi 1,4 %, 2,65 % a 5,15 % však proces, který ukončil jejich životnost pravděpodobně neproběhl na povrchu, ale hluboko uvnitř elektrody. Vzrůst vnitřního odporu elektrod byl důsledkem vyčerpání elektrolytu z pórů aktivní hmoty a nedostatečným přísunem nové H_2SO_4 z okolí do pórů. Vznikla tak oblast ochuzená o roztok kyseliny sírové a následkem toho se zvedl vnitřní odpor této oblasti a potažmo i celého systému. Je možné se domnívat, že elektroda s 2,65 % uhlíku, která se vymykala ostatním výsledkům, byla zatížena chybou nepřesného vážení nebo rozmíchání jednotlivých komponent při tvorbě NAM.

3. sada PSoC cyklů měla stejné parametry jako 2. PSoC běh. Životnost elektrody s nejnižší příměsí byla již velmi krátká. Příčinou selhání byla pravděpodobně nevratná sulfatace záporné elektrody. Nejvyšší napětí při nabíjení bylo zaznamenané pro elektrody s příměsemi 0,46 % a 1,4 %. Hodnoty napětí ostatních elektrod se snižovaly se vzrůstajícím množstvím příměsi. Průběh 2. nabíjecího stupně byl nejpomalejší pro elektrodu s příměsí 0,78 % uhlíku. Nejstrmějšího vzrůstu ale i celkově nejnižšího napětí dosáhla elektroda s nejvyšší dotací uhlíku. Čím vyšší bylo počáteční vybíjecí napětí článku, tím článek dosáhl delší životnosti. Výjimkou tvořil článek s nejnižším obsahem příměsi, jehož napětí kleslo pod stanovenou mez neobvykle rychle. Nejdelší životnosti dosáhl článek s příměsí 0,78 % - více jak 4000 cyklů. Články s příměsemi 0,46 %, 1,4 % a 2,65 % měly jen průměrnou životnost nepřesahující 2000 cyklů. Tradičně malou životnost měl článek s nejvyšším obsahem příměsi. Kontaktní odpor i odpor aktivní hmoty elektrod s příměsemi 0,46 % a 2,65 % uhlíku rostl. U těchto elektrod mohla být příčina selhání přítomna ve vnitřních strukturách NAM - přechodu žebro/ aktivní hmota nebo nedostatečnou difúzí H_2SO_4 do NAM. Odpory naměřené u elektrod s příměsemi 0,78 % a 1,4 % byly jen minimální a jejich vzrůst byl takřka nezatelný. Příčina selhání těchto elektrod tedy nebyla přítomna uvnitř elektrod, ale souvisela se sulfatací jejich povrchu.

U elektrod s příměsemi 0,78 %, 1,4 % a 5,15 % byl ve 3. sadě PSoC cyklů aplikován dodatečný přítlak. Výsledky 3. PSoC běhu ukázaly pozitivní vliv přítlaku na životnost elektrod. Ta se s použitým přítlakem zvětšila o 2/3 životnosti elektrody ve 2. PSoC běhu. Přítlak měl také vliv na velikosti počátečních hodnot vybíjecích napětí, které byly u elektrod s aplikovaným přítlakem vyšší.

Nejvyššího součtu životností během všech experimentů dosáhla elektroda s 0,78 % příměsí uhlíku. Naopak nejnižší součet dob života dosáhla elektroda s nejvyšší dotací uhlíku do NAM. Celkově nejvyšší životnosti bylo možné dosáhnout použitím záporných elektrod s množstvím dotovaného uhlíku v rozmezí 0,6 % - 1,1 % s případnou aplikací přítlaku.

LITERATURA

- [1] OHMAE, T.; SAWAI, K.; SHIOMI, M.; OSUMI, S., Advanced technologies in VRLA batteries for automotive applications, *Journal of Power Sources*, 2006, 154.ISSN 523 – 529.
- [2] BAČA, P. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA*, VUTIUM Brno, 2007, Zkrácená verze habilitační práce, ISSN 1213 - 418X
- [3] KŘIVÁK, P.; BAČA, P., *Současné možnosti akumulace elektrické energie ve fotovoltaických aplikacích* [ONLINE], 2007. [CIT. 2010-05-12]. Dostupné z <<http://www.roznovskastredni.cz/dwnl/pel2007/11/Krivak.pdf>>.
- [4] BENRDT, D., *Maintenance Free Batteries*, 2nd edn., Research Studies Press, Tauton, UK, 1997, ISBN 9780863801983.
- [5] BAČA, P.: *Studium složek vnitřního odporu kladné elektrody s důrazem na identifikaci procesů způsobující předčasnou ztrátu kapacity olověných akumulátorů*, Brno, 2001. Zkrácená verze Ph.D. thesis.
- [6] PAVLOV, D.; ROGACHEV, T.; NIKOLOV, P.; PETKOVA, G., Mechanism of action of electrochemically aktive carbons on the processes that také place at the negative plates of lead-acid batteries, *Journal of Power Sources*, 2009, 191.ISSN 58 – 75.
- [7] KOŽÍŠEK, F., *Zdravotní rizika pití demineralizované vody*, Upravená verze, Praha: Státní zdravotnický úřad, 2000. Dostupné z <<http://filtry.ic.cz/Zdravotni%20rizika%20piti%20demi%20vody.pdf>>.
- [8] Micka, K.; Calábek, M.; Bača, P.; Křivák, P.; Lábus, R.; Bilko, R., Studies of doped negative valve – regulated lead – acid battery electrodes, *Journal of Power Sources*, 2009, 191.ISSN 154 – 158.
- [9] VYSOKÝ, P., *Perspektivy hybridních vozidel* [online].[cit. 2010-05-12]. Dostupné z <<http://www.automatizace.cz/article.php?a=1544>>.
- [10] ČEŘOVSKÝ, Z.; HALÁMKA, Z.; HANUŠ, P.; MINDL, P.; PAVELKA, V., *Hybridní pohony automobilů a výzkumné pracoviště* [online], 2003. [cit. 2010-05-12]. Dostupné z <<http://www3.fs.cvut.cz/web/fileadmin/documents/12241-BOZEK/publikace/2002/k314-SYMEP.pdf>>.
- [11] Uhlík [online]. [cit. 2010-05-12]. Dostupné z <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADk>>.
- [12] Síran barnatý [online]. [cit. 2010-05-12]. Dostupné z <http://cs.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADran_barnat%C3%BD>.
- [13] Lignin [online]. [cit. 2010-05-12]. Dostupné z <<http://en.wikipedia.org/wiki/Lignin>>.
- [14] Agricultural Products – INDULIN Series [online]. [cit. 2010-05-12]. Dostupné z <<http://www.meadwestvaco.com/Products/MWV002115>>.
- [15] Hydroxid sodný [online]. [cit. 2010-05-12]. Dostupné z <http://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroxid_sodn%C3%BD>.
- [16] Mikromleté přírodní grafity [online]. [cit. 2010-05-12]. Dostupné z <http://www.grafit.cz/index.php?stranka=produkty_mikromlete>.

- [17] Tavení olova – stručné shrnutí údajů žádosti [online]. [cit. 2010-05-12]. Dostupné z <[http://www.mzp.cz/www/ippc.nsf/\\$pid/MZPXXFGMTGTD](http://www.mzp.cz/www/ippc.nsf/$pid/MZPXXFGMTGTD)>.
- [18] Kyselina sírová [online]. [cit. 2010-05-12]. Dostupné z <http://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina_s%C3%ADrov%C3%>.
- [19] Battery expanders [online]. [cit. 2010-05-12]. Dostupné z <http://www.lignotech.com/eway/default.aspx?pid=249&trg=MainPage_9490&MainPage_9490=9721:24994::0:9720:2:::0:0>.

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

DoD	Depth of Discharge, hloubka vybití
PSoC	Partial State of Charge, částečný stav nabití
NAM	Negative Active Mass, záporná aktivní hmota
PAM	Positive Active Mass, kladná aktivní hmota
HEV	Hybrid Electric Vehicle, hybridní elektrická vozidla
VRLA	Valve Regulated Lead Acid, ventilem řízené olověné akumulátory
EAC	electrochemically active carbon, elektrochemicky aktivní uhlík
AGM	Absorbet Glass Mat, typ olověného VRLA akumulátoru se separátory ze skelného vlákna.
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope, environmentální rastrovací elektronový mikroskop
PE	polyethylen
PVC	polyvinylchlorid
R_P	odpor přívodů
R_K	kontaktní odpor
R_M	odpor aktivní hmoty
R_B	odpor bočníku