



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

MODIFIKOVANÁ SKELNÁ VLÁKNA JAKO ADITIVA ZÁPORNÉ ELEKTRODY OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

MODIFIED GLASS FIBERS AS ADDITIVES OF THE NEGATIVE ELECTRODE OF A LEAD-ACID BATTERY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tadeáš Zbožínek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO 2021



Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Tadeáš Zbožínek

ID: 214774

Ročník: 3

Akademický rok: 2020/21

NÁZEV TÉMATU:

Modifikovaná skelná vlákna jako aditiva záporné elektrody olověného akumulátoru

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu a seznamte se s problematikou akumulátorů pracujících v PSoC režimu hybridních elektrických vozidel. Nastudujte problematiku složení záporné aktivní hmoty a vlivu jednotlivých aditiv. Z aditiv se zaměřte na skelná vlákna a jejich povrchovou modifikaci. Sestavte experimentální články s nespojitým systémem rovnoběžných žebér s vybranými aditivou a podrobně je různým režimům provozu. Výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 29.1.2021

Termín odevzdání: 3.6.2021

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

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt

Bakalářská práce je zaměřena na fungování olověných akumulátorů v hybridních elektrických vozidlech. Naším cílem je vylepšit vlastnosti záporné elektrody u VRLA akumulátorů, která podléhá značné degradaci v režimu částečného nabití používaného u těchto vozidel.

Při používání VRLA akumulátoru v režimu částečného nabití dochází k předčasné ztrátě kapacity vlivem sulfatace záporné aktivní hmoty. Aktivní hmotu se proto snažíme upravovat různými aditivami, která by měla zamezit vzniku nechtěných jevů vedoucích ke ztrátě kapacity. Zabýváme se přímo specifickým aditivem v podobě skelných vláken, které se projevilo prospěšné pro životnost akumulátoru podobně jako používané příměsi uhlíku. Skelná vlákna budou povrchově upravena a následně bude sledován jejich vliv na životnost v režimu částečného nabití.

Klíčová slova

Aditiva, negativní aktivní hmota, olověný akumulátor, PCL, VRLA, záporná elektroda.

Abstract

This bachelor thesis is focused on the working of lead-acid batteries in hybrid electronic vehicles. The goal is to increase the negative electrode characteristics of VRLA batteries. The negative electrode suffers significant degradation in the partial-state-of-charge mode, which is used for these vehicles.

When the VRLA battery is being used in the partial-state-of-charge mode, premature loss of capacity occurs due to sulfation of the negative active mass. For these reasons we are trying to improve active mass with additives, which is expected to interrupt the unwanted processes, that leading to capacity loss. We are focusing on a specific additive in form of glass fibers, which exhibits similar positive effect on the lifetime of the battery as a carbon additive. The surface of glass fibers will be modified. Afterwards, the influence of the modified glass fibers on the lifetime of the battery will be observed.

Keywords

Additives, negative active mass, Lead Acid Battery, PCL, VRLA, negative electrode.

Bibliografická citace

ZBOŽÍNEK, Tadeáš. Modifikovaná skelná vlákna jako aditiva záporné elektrody olověného akumulátoru [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-31]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134511>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Petr Bača.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	Tadeáš Zbožínek
VUT ID studenta:	214774
Typ práce:	Bakalářská práce
Akademický rok:	2020/21
Téma závěrečné práce:	Modifikovaná skelná vlákna jako aditiva záporné elektrody olověného akumulátoru

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné 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 závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

·
V Brně dne: 2.6.2021

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za odbornou pomoc ve formě konzultací a Ing. Janě Zimákové, Ph.D. za pomoc při realizaci experimentální části práce.

V Brně dne: 2.6.2021

podpis autora

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ	9
SEZNAM TABULEK.....	10
ÚVOD	11
1. AKUMULÁTORY ELEKTRICKÉ ENERGIE	12
1.1 POROVNÁNÍ AKUMULÁTORŮ	12
1.1.1 Olověné	12
1.1.2 Nikl – kadmium	12
1.1.3 Nikl – metal – hybrid.....	13
1.1.4 Nikl – Zinek.....	13
1.1.5 Lithium – iontové	13
1.1.6 Sodík – síra	13
2. OLOVĚNÝ AKUMULÁTOR.....	15
2.1 ZÁKLADNÍ SLOŽENÍ.....	15
2.2 PRINCIP FUNKCE.....	16
2.2.1 Vnitřní kyslíkový cyklus.....	17
2.3 DRUHY OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ.....	18
2.3.1 Akumulátor se zaplavenými elektrodami.....	18
2.3.2 Uzavřené akumulátory – VRLA (Valve Regulated Lead-Acid)	18
2.4 REŽIM PSoC	19
2.5 DŮVODY PŘEDČASNÉ ZTRÁTY KAPACITY U VRLA BATERÍ.....	19
2.5.1 Sulfatace.....	20
2.5.2 Další degenerační mechanismy mající vliv na životnost akumulátoru.....	20
3. ADITIVA DO NAM.....	22
3.1 LIGNOSULFÁTY	22
3.2 SÍRAN BARNATÝ (BaSO ₄)	22
3.3 UHLÍK	22
3.4 OXID TITANIČITÝ (TiO ₂)	23
3.5 TEFLONOVÁ EMULZE.....	23
3.6 SKELNÁ VLÁKNA.....	24
3.6.1 Smáčivost skelných vláken	24
3.6.2 Silanizace	24
3.6.3 Plazmatická úprava povrchu	24
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
4.1 EXPERIMENTÁLNÍ ČLÁNEK	25
4.1.1 Složení záporné aktivní hmoty.....	25
4.1.2 Úprava skelných vláken	26
4.2 MĚŘICÍ STANOVIŠTĚ.....	26
4.3 FORMACE AKTIVNÍ ZÁPORNÉ HMOTY	27
4.4 KONDICIOVACÍ CYKLOVÁNÍ	28
4.5 PSoC CYKLOVÁNÍ.....	32
4.5.1 PSoC I.....	32

4.5.2	<i>PSoC II</i>	37
4.5.3	<i>PSoC III</i>	41
4.5.4	<i>Shrnutí celkového měření</i>	45
	ZÁVĚR	49
	LITERATURA	51
	SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	55

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Porovnání hustoty energie vztažené k objemu s hustotou energie vztažené k hmotnosti[26]	14
2.1	Složení olověného akumulátoru (VRLA) [22]	15
4.1	Záporná elektroda (vlevo), kladná elektroda (vpravo)	25
4.2	Schématické zapojení automatického měřicího pracoviště [1].....	26
4.3	Průběh formování elektrod s různými obsahy skelných vláken	27
4.4	Kondiovací cyklování – průběhy proudů pro zaplavené elektrody	29
4.5	Kondiovací cyklování – průběhy proudů po odsátí elektrolytu.....	29
4.6	Průběhy dosažených kapacit během kondiovacího cyklování.....	31
4.7	Průběhy napětí na elektrodách při prvním PSoC cyklování – měřené po vybití	32
4.8	Průběhy napětí na elektrodách při prvním PSoC cyklování – měřené po nabití	33
4.9	Průběhy kapacit při kondiovacím cyklování po PSoC I.....	34
4.10	Kondiovací cyklování po PSoC I	35
4.11	Kondiovací cyklování – separátorové svody	35
4.12	Kondiovací cyklování – 7. cyklus	36
4.13	Průběhy napětí na elektrodách při druhém PSoC cyklování – měřené po vybití	37
4.14	Průběhy napětí na elektrodách při druhém PSoC cyklování – měřené po nabití.....	38
4.15	Kondiovací cyklování po druhém běhu PSoC.....	39
4.16	Průběhy kapacit měřených po PSoC II.....	40
4.17	Průběhy napětí na elektrodách při třetím PSoC cyklování – měřené po vybití	41
4.18	Průběhy napětí na elektrodách při třetím PSoC cyklování – měřené po nabití	42
4.19	Kondiovací cyklování po třetím PSoC běhu	43
4.20	Průběhy kapacit měřených po PSoC III	44
4.21	Kompletní průběhy napětí na elektrodách v režimu PSoC měřené po vybití.....	45
4.22	Kompletní průběhy napětí na elektrodách v režimu PSoC měřené po nabití.....	46
4.23	Kompletní průběhy kapacit měřených po PSoC cyklování.....	47

SEZNAM TABULEK

1.1	Porovnání vlastností akumulátorů elektrické energie.....	14
4.1	Sledované hodnoty při formacích cyklech pro testované elektrody	28
4.2	Hodnoty zjišťované z kondicovacích cyklů	30
4.3	Naměřené hodnoty během kondicovacího cyklování mezi PSoC běhy	47
4.4	Hodnoty směnic napětí vypočtené z druhého PSoC běhu.....	47

ÚVOD

V dnešní době se ustupuje od čistě spalovacích motorů a dává se přednost elektromobilům a hybridním vozidlům. Proto nachází akumulátory elektrické energie rozsáhlé uplatnění v těchto vozidlech. Zdrojem jsou pro napájení příslušenství, startování motoru nebo ukládání elektrické energie pro samotný pohon. Tímto jsou vystaveny složitým podmínkám, které sebou přináší snížení životnosti akumulátoru. Olověné akumulátory jsou dobrým příkladem vlivu těchto podmínek. Mají rozsáhlé využití a je potřeba je přizpůsobovat nárokům.

S příchodem hybridních elektrických vozidel se u olověných akumulátorů projevil do té doby neznámý degradační efekt. Jedná se o tzv. předčasnou ztrátu kapacity, kdy dochází k rapidní ztrátě životnosti, pokud provozujeme olověný akumulátor v režimu částečného nabití. Tento režim je důležitý pro hybridní elektrická vozidla, protože nám umožňuje efektivně přijímat a dodávat potřebnou energii. Pro olověný akumulátor je to stav nevyhovující, jelikož nedosahuje plného nabití, a to u nich způsobuje rozsáhlou degradaci. Jelikož se stále jedná o poněkud nový objev, nebyl doposud úplně překonán.

Způsobů, jakými můžeme řešit tenhle problém je více. Ovšem nejslibnější se jeví řešení v podobě aditiv. Jejich použití zvyšuje životnost několikanásobně i přesto, že ve velké míře nezasahují do konstrukce akumulátoru. Jejich zavedení do výroby je snadné a jsou výhodné i cenově.

Tato práce se bude věnovat převážně skelným vláknům. Předchozí experimenty prokázaly prospěšný vliv na životnost akumulátoru. Vzhledem k tomu, že se jedná zatím o nepopsané chování, provedeme testování aditiva s různě upravenými povrchy.

1. AKUMULÁTORY ELEKTRICKÉ ENERGIE

Akumulátory řadíme mezi sekundární články. Jedná se o elektrochemické zdroje energie, které lze opětovně nabíjet a vybíjet. U akumulátorů elektrické energie sledujeme hlavně jmenovité napětí, hustotu energie, velikost samovybíjení, rychlost nabíjení a životnost. Zajímavým faktorem je i zda daný akumulátor obsahuje těžké kovy.

- Dělení dle typu elektrolytu
 - Kyselé
 - Alkalické
 - Bezvodé
- Dělení dle provedení
 - Otevřené akumulátory
 - Hermeticky uzavřené akumulátory

Zdroj: [2]

1.1 Porovnání akumulátorů

1.1.1 Olověné

Základem je pár elektrod, kladná je tvořená oxidem olova a záporná olovem. Elektrolytem je roztok kyseliny sírové, který s nabíjením zvyšuje koncentraci.

Výhodou olověných akumulátorů je nízká cena, vysoké jmenovité napětí, účinnost a nízké samovybíjení v porovnání s ostatními akumulátory. Jakožto nejstarší typ akumulátoru mají za sebou hodně let vývoje a používání.

Nevýhodou je toxicita olova a nízká měrná hustota energie. Pokud se akumulátor skladuje ve vybitém stavu, dochází u něj k degradaci. [1][4][27]

1.1.2 Nikl – kadmium

Kladná elektroda je tvořena hydroxidem nikelnatým, záporná elektroda hydroxidem kademnatým a elektrolyt tvoří hydroxid draselný.

Výhodou nikl-kadmiových akumulátorů je jejich odolnost proti mechanickému poškození a možnost použití i v extrémních klimatických podmínkách. Další výhodou je dlouhodobá životnost.

Nevýhodou je toxicita kadmia a s tím spojená i těžší recyklace. NiCd akumulátory jsou navíc zatíženy paměťovým efektem a jejich pořizovací cena je vyšší než u olověných akumulátorů. Dalšími nevýhodami jsou vysoká hmotnost a vysoký pokles napětí při konci vybíjení. [2][4]

1.1.3 Nikl – metal – hybrid

Složením se hodně podobá Nikl-kadmiovému akumulátoru. Oba typy používají stejné materiály na kladnou elektrodu, aktivní hmotu a elektrolyt. Rozdílem je zde složení záporné elektrody, která je tvořena slitinami schopnými vázat vodík. Složení slitiny může obsahovat kobalt, nikl, mangan, případně některé vzácné kovy.

Jednoznačnou **výhodou** oproti oloveným a kadmiovým akumulátorům je absence toxických látek. Mají vyšší kapacitu a neprojevuje se u nich ve velké míře paměťový efekt, jako u NiCd akumulátorů.

Mezi **nevýhody** patří menší rozsah pracovních teplot a nižší životnost než u NiCd. Samovybíjení bylo u tohoto akumulátoru velký problém, ovšem dnes je již možné pořídit NiMH akumulátor, který se úrovní samovybíjení podobá NiCd akumulátorům.[1][2]

1.1.4 Nikl – Zinek

Akumulátor opět používá stejné materiály pro kladnou elektrodu a elektrolyt jako NiCd. Záporná elektroda je složena ze zinku.

Výhodou zinkové elektrody je větší dostupnost materiálu, absence toxicity, vyšší jmenovité napětí a větší hustota měrné energie než u NiCd.

Hlavní **nevýhodou** je životnost, která je zkracována díky růstu jehlic na zinku (dendritů), které mohou nakonec propojit elektrody ve zkrat. Z tohoto důvodu jsou tyto akumulátory náročnější na výrobu a jejich životnost dosahuje pouze několika, maximálně desítek, cyklů. [1][2][4]

1.1.5 Lithium – iontové

Elektrody u této baterie tvoří obvykle grafit pro zápornou a oxid kovu obsahující lithium pro kladnou elektrodu. Elektrolyt je nasáknutý v separátoru, který umožňuje pohyb pouze lithiovým iontům. Elektrolyt se vyskytuje v podobě bezvodého roztoku lithiové soli. Lithium je vysoce reaktivní prvek a nesmí přijít do kontaktu s kyslíkem.

Výhodou lithium-iontové baterie je malý objem a nízká hmotnost v poměru s kapacitou, dále také vysoké množství životních cyklů a absence paměťového efektu.

Nevýhodou je vysoká reaktivita lithia. Pokud dojde k přebytí, může dojít k explozi baterie a naopak. Pokud dojde k úplnému vybití, baterie se nevratně poškodí. Dalším problémem je stárnutí, které snižuje dobu života na dva roky. [3][4][25]

1.1.6 Sodík – síra

U tohoto akumulátoru tvoří aktivní prvek u kladné elektrody síra a u záporné elektrody sodík. Elektrody jsou odděleny membránou, která je tvořena z beta-aluminy.

Výhodou je vysoká měrná hustota energie oproti předešlým akumulátorům, životnost a účinnost.

Nevýhodou je pracovní teplota membrány. Abychom udrželi obě média v kapalném stavu a membránu v pracovní stavu, je potřeba teploty okolo 300 + °C. Síra a sodík jsou

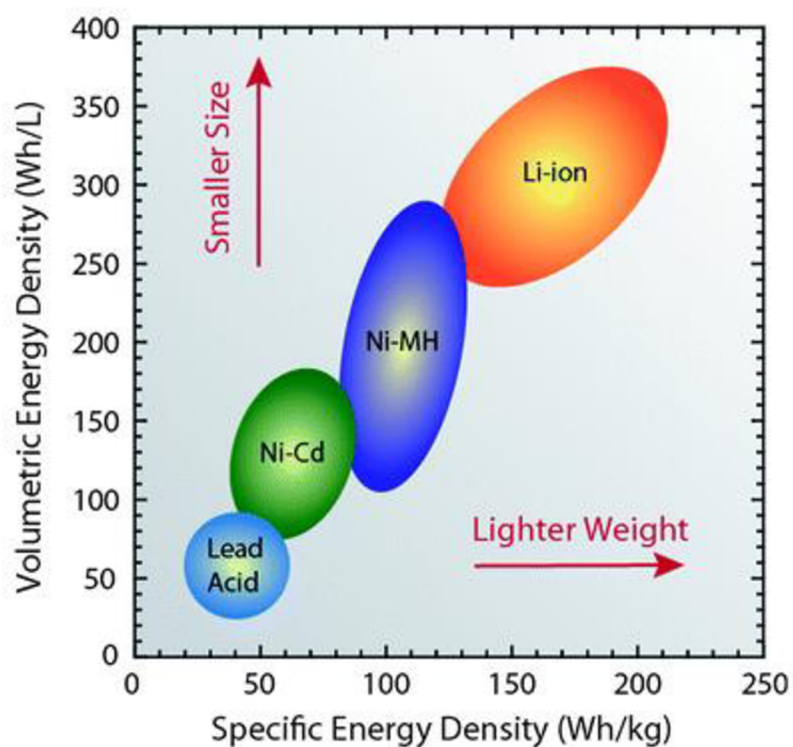
navíc v kapalném stavu značně agresivní látky, musí tomu tedy být přizpůsobeny všechny použité materiály.[4][7]

Tabulka 1.1 Porovnání vlastností akumulátorů elektrické energie

Akumulátor	Jmenovité napětí U [V]	Hustota energie [Wh/kg]	Samovybíjení [%]	Životnost [počet cyklů]
Pb	2-2,1	30-50	4-10	500-1000
NiCd	1,2	50	10-25	2000
NiZn	1,65	100	3	800
NiMH	1,2	100	20-30	500
LI-ion	3,6-3,7	100-230	5-10	1000
NaS	2	150	-	2500

Zdroj:[1][6][7][8][9]

Na obrázku 1.1 můžeme vidět porovnání hustoty energie k objemu a celkové hmotnosti pro 4 druhy zmiňovaných akumulátorů.

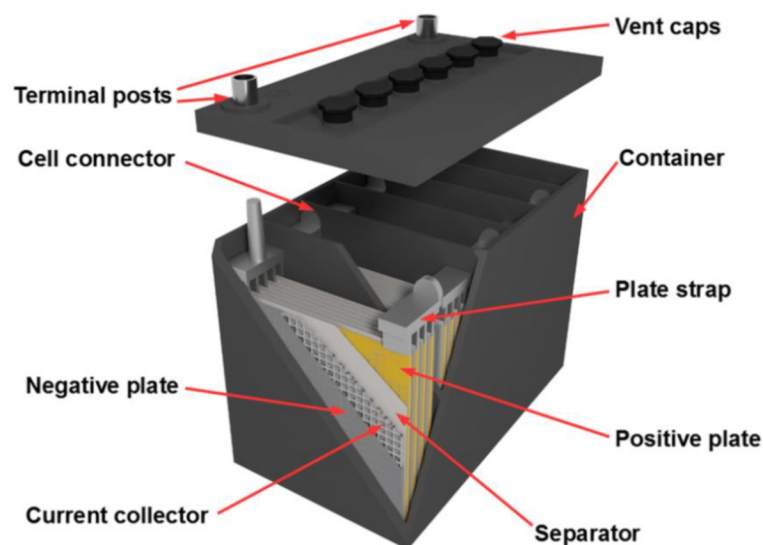


Obrázek 1.1 Porovnání hustoty energie vztažené k objemu s hustotou energie vztažené k hmotnosti[26]

2. OLOVĚNÝ AKUMULÁTOR

2.1 Základní složení

Olověný akumulátor tvoří několik sériově zapojených článků s elektrodami. Články se zapojují sériově, aby došlo ke zvýšení napětí akumulátoru. Článek je tvořen kladnou a zápornou elektrodou, které jsou odděleny separátorem a ponořeny v elektrolytu. Na elektrodách je nanášena tzv. aktivní hmota, kde probíhají chemické reakce při nabíjení a vybíjení. Elektrolyt nemusí být nutně tekutý, může se vyskytovat v podobě gelu (Gelové akumulátory) nebo může být nasáknut ve skelné tkanině (AGM akumulátor). [1][6][17]



Obrázek 2.1 Složení olověného akumulátoru (VRLA) [22]

Kladná elektroda

Mřížka (kolektor) kladné elektrody nemusí být tvořena čistě olovem, ale využívají se i různé slitiny s antimonem, nebo cínu s vápníkem. Aktivní hmota je tvořena oxidem olovičitým (PbO_2). Vyrábí se velko-povrchové, mřížkové a trubkové. Na kladné elektrodě probíhá více degračních mechanismů a její životnost je díky tomu menší než u záporné elektrody.[1][10][17]

Záporná elektroda

Záporná elektroda je tvořena houbovým olovem (Pb) pro maximalizaci povrchu elektrody. Základem je mřížka ze slitiny olova a aktivní hmota v podobě pasty nanášené na mřížku.

Elektrolyt

Elektrolyt tvoří roztok kyseliny sírové (H_2SO_4). Kyselina je ředěna destilovanou vodou, která nesmí obsahovat žádné příměsi ve formě volných iontů (především kovy), aby

nedocházelo k samovybíjení. Elektrolyt dále obsahuje různá aditiva, jenž mohou zvýšit napětí, počet cyklů nebo snížit samovybíjení.[1][11][17]

Separátory

Separátory zabraňují dotyku elektrod a zároveň umožňují průchod elektrolytu. Vyrábí se jako mikroporézní PVC, impregnovaný papír nebo netkaná textilie ze skelných vláken.[11][17]

Aktivní hmota

Aktivní hmota obsahuje materiál, který reaguje s elektrolytem a kde probíhají elektrochemické reakce při nabíjení, resp. vybíjení. Materiál obsahuje olovo v podobě, ve které bude mít co možná největší reakční plochu. Do aktivní hmoty se dále přidávají různá aditiva pro zabránění degradace a zlepšení průběhu reakcí.

2.2 Princip funkce

V nabitém stavu elektrolyt obsahuje kyselinu sírovou o koncentraci 1,24 až 1,28 g/cm³. Jelikož je elektrolyt ve formě roztoku kyseliny sírové, probíhá disociace právě této kyseliny. Při disociaci dochází k rozkladu kyselin na kationty a anionty. Jedná se o vícesytnou kyselinu, proto probíhá disociace ve 2 stupních:

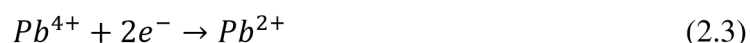
1. stupeň disociace:



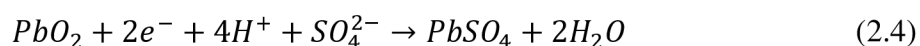
2. stupeň disociace:



Chemické procesy probíhající na elektrodách při vybíjení akumulátoru můžeme popsat takto: Na **kladné elektrodě** dochází k redukci čtyřmocného olova obsaženého v aktivní hmotě:



Nově vzniklé olovnaté ionty spolu s ionty síranovými dále vytváří vrstvu síranu olovnatého:



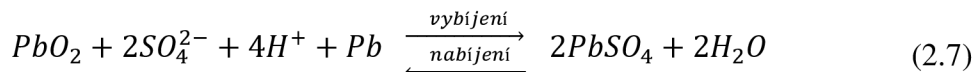
Na záporné **elektrodě** dochází k oxidaci olova obsaženého v aktivní hmotě:



Olovo reaguje se síranovými ionty a hmota se pokrývá síranem olovnatým:



Při nabíjení dochází k odebrání elektronů z kladné elektrody a $PbSO_4$ oxiduje zpět na PbO_2 . Na zápornou elektrodu jsou přiváděny elektrony, díky kterým se $PbSO_4$ redukuje zpět na Pb . Při nabíjení probíhají zmíněné reakce opačným směrem a celkovou elektrochemickou reakci probíhající při vybíjení a nabíjení můžeme popsat takto:



Zdroj:[1][20]

2.2.1 Vnitřní kyslíkový cyklus

Při nabíjení dochází od určitého okamžiku k elektrolýze vody (tzv. přechod na druhý nabíjecí stupeň), která tvoří hlavní složku elektrolytu. Z tohoto důvodu jsou akumulátory vybaveny přetlakovým ventilem. Jinak by docházelo k hromadění plynu a zničení akumulátoru. U neuzavřených akumulátorů dochází k uvolňování plynu a jeho následným odvětráváním skrze konstrukci. Odvětrávání vzniklého plynu se projeví postupnou ztrátou hladiny elektrolytu. Abychom předešli odkrytí a zničení elektrod, doléváme do akumulátoru destilovanou vodu. U uzavřených akumulátorů není možné vodu dolévat a problematika se řeší vnitřním kyslíkovým cyklem. Kyslík vzniklý elektrolýzou putuje k záporné elektrodě a vytváří zde oxid olovičitý. Oxid olovičitý dále reaguje s kyselinou sírovou v elektrolytu a vzniká síran olovnatý s vodou. Takhle vzniklý síran se nabíjením změní zpět na olovo a zbytkový vodík po elektrolýze (ve formě iontů) vytvoří opět kyselinu sírovou. Kyslík může takhle cestovat díky pórovitosti separátorů, kompresi článku a použití vhodných aditiv. Cyklus kyslíku můžeme tedy popsat následujícími rovnicemi:

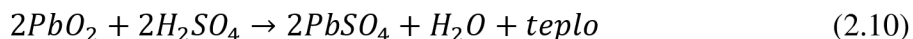
Vznik kyslíku:



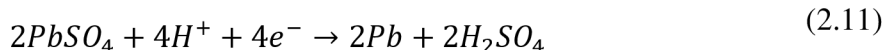
Reakce kyslíku na záporné elektrodě:



Změna oxidu olovičitého v síran olovnatý:



Další nabíjení redukuje síran olovnatý:



Díky tomuto cyklu mohou fungovat tzv. VRLA akumulátory popsané níže. Nevýhodou tohoto cyklu je vytváření tepla. Příliš intenzivní proces napomáhá většímu zahřívání akumulátoru a sulfataci záporné elektrody.[1][17]

2.3 Druhy olověných akumulátorů

2.3.1 Akumulátor se zaplavenými elektrodami

Elektrolyt je tekutý a volně se pohybuje prostředím článků baterie. Je nutné udržovat baterii v jedné pozici, aby při jejím otočení nedocházelo k prosakování elektrolytu ven z baterie. Baterie obsahuje ventil pro uvolnění nahromaděného kyslíku a vodíku, který se vytváří při nabíjení. Jelikož dochází k zahušťování a zmenšování objemu elektrolytu je nutné ho dolévat destilovanou vodou. Při nedolití elektrolytu dojde k obnažení elektrod, které potom rychleji degradují. Jedná se o nejpoužívanější typ olověných akumulátorů, jelikož jsou cenově nejvýhodnější z pohledu životnosti. Využití našly třeba v automobilových akumulátorech (startovací, SLI), různých menších elektrických dopravních prostředcích (trakční) a k uchování záložní energie v emergency systémech, či u solárních panelů (staniční).[12]

2.3.2 Uzavřené akumulátory – VRLA (Valve Regulated Lead-Acid)

Jedná se o všechny uzavřené akumulátory, které nepotřebují dolévat destilovanou vodu z důvodu uvolňování vodíku a kyslíku. Akumulátor využívá vnitřní kyslíkový cyklus. Kyslík uvolněný na kladné elektrodě je veden tunely v separátoru k záporné elektrodě, kde reaguje s vodíkem a dochází k přeměně na vodu. Aby při nahromadění plynu, a tedy při zvýšení tlaku, nedošlo ke zničení baterie, obsahuje akumulátor přetlakový ventil.[6][27]

2.3.2.1 AGM akumulátory (Absorbent Glass Mat)

Separátor u tohoto akumulátoru je skelná tkanina, která je pevně vložena mezi elektrodami. Skelná tkanina je tvořena z větší části borosilikátovými skelnými vlákny, zbytek jsou polymerní vlákna. Při výrobě se elektrolyt vsákne do skelné tkaniny a přilne díky přtlaku aplikovaného na separátor. Při počátečním nabíjení dochází k odvodňování a vytváření tunelů, které umožňují vnitřní kyslíkový cyklus. Ten je nezbytný pro funkci VRLA akumulátoru.

Díky pevnému umístění elektrolytu ve skelné tkanině odolává akumulátor i větším vibracím. Jedná se o levnější variantu VRLA akumulátorů. Výhodou je polohovatelnost a nenáročná údržba baterie. AGM akumulátory jsou navíc vhodnější pro režim PSoC, jelikož oproti gelovým provedením mohou v krátké době dodávat vyšší proudy. Jistou výhodou tvoří ohřívání baterie.[13][17]

2.3.2.2 Gelové akumulátory

Elektrolyt je zde umístěn v podobě gelu nebo pasty mezi elektrodami. Abychom dosáhli vlastností gelu, přidává se do elektrolytu pyrogenní oxid křemičitý. Jedná se o povrchově upravený prach oxidu křemičitého. Díky smíchání těchto látek vznikne tekutý gel, který se nalévá do akumulátoru a vyplňuje volný prostor. Na začátku své životnosti nemůže

probíhat vnitřní kyslíkový cyklus a dochází k pomalému odvodňování. Postupně se gel začíná formovat a vytváří se uvnitř „prasklinky“, které umožňují putování kyslíku k záporné elektrodě.

Výhodou gelu je lepší vnitřní kyslíkový cyklus, vyšší životnost než u AGM akumulátoru a absence stratifikace. Nevýhodou je cena, jedná se o nejdražší typ olověného akumulátoru. Díky struktuře gelu nepodléhají stratifikaci a netrpí ohříváním. Oproti AGM akumulátoru má vyšší elektrický odpor a není vhodné ho zatěžovat vysokými vybíjecími proudy. Jsou výborné pro zařízení, kde potřebujeme pomalé vybíjení.[1][12][17][24][27]

2.4 Režim PSoC

S nástupem hybridních elektrických vozidel na konci 20. století vznikly i nové požadavky na baterie. Aby vozidla mohly využívat akumulátor efektivně, je nutné jej držet ve stavu částečného nabití. PSoC (Partial State Of Charge) režimem nazýváme stav, kdy baterii udržujeme na hodnotách 50-60 % jmenovité kapacity. Při těchto hodnotách je olověný akumulátor schopen přijímat vyšší proudové zatížení. Využívá se v hybridních vozidlech pro uložení elektrické energie z brzdění a její následné využití. Pokud takhle provozujeme VRLA baterii dochází k sulfataci záporné elektrody a k náhlé ztrátě kapacity při jejím využívání. Jedná se o takzvaný PCL-3 efekt.[1][17]

2.5 Důvody předčasné ztráty kapacity u VRLA baterií

PCL (Premature Capacity Loss) efekty mají za následek rychlou ztrátu kapacity. Taková ztráta může snížit životnost akumulátoru až na desítky cyklů, pokud není řešena při jeho návrhu. Rozeznáváme zatím 3 PCL efekty, z toho dva probíhají na kladné elektrodě a jeden na záporné.

PCL-1 vzniká na kladné aktivní hmotě, kde se vytváří bariéra mezi aktivní hmotou a mřížkou (kolektorem). Vrstva zabraňuje průchodu proudu a snižuje tak kapacitu. Řešením tohoto problému bylo použití nových slitin a technologické úpravy procesu.

PCL-2 efekt se projevuje jako nevratná sulfatace kladné aktivní hmoty. Při vybíjení nastává změna PbO_2 na $PbSO_4$ a dochází ke zvětšení objemu aktivní hmoty. Cyklické změny objemu mají za následek separaci částic PbO_2 . Částice poté přestávají být součástí proudotvorné sítě kladné aktivní hmoty. Efekt má za následek zvýšení odporu a poté ztrátu kapacity. Chemické přísady v podobě kyseliny fosforečné zmírnily degradaci. Další možností je vytvoření tlaku v podobě komprese elektrod. Poté dojde k zabránění zvětšování objemu aktivní hmoty.[1][10][17]

PCL-3 efekt vzniká ve VRLA akumulátoru kvůli degradaci záporné elektrody. Jedná se o první defekt způsobený selháním záporné elektrody. Degradace je způsobená neúplným dobitím VRLA akumulátoru. Vlivem udržovaného částečného nabití baterie

dochází k rozsáhlé sulfataci záporné aktivní hmoty, která má za následek rychle se snižující kapacitu.

Záporná elektroda je v tomto režimu náchylnější na sulfataci z důvodu větší velikosti pórů v olověné struktuře a menší aktivní plochy. Velikost pórů a méně rovnoměrné rozložení elektrolytu usnadňuje tvorbu větších krystalů síranu olovnatého. Jelikož se baterie nedostává do stavu úplného nabití, některé krystaly nejsou přeměněny zpět na elektrolyt a olovo. Toto napomáhá lehčí tvorbě větších krystalů a vytváření sulfatace.

Při vyšší proudové zátěži, převážně v režimu HRPSoC (High Rate Partial State of Charge), dochází k většímu vývoji vodíku na záporné elektrodě. Vlivem vodíku se zvyšuje potenciál elektrody a dochází ke snížení akceptovaného náboje. Tento jev vede dále ke snížení kapacity baterie.

Předejit ztrátě kapacity vlivem zmíněných efektů lze několika způsoby. Prvním řešením je užití proudových impulzů, které účinně zabráňují sulfataci. Problémem tohoto řešení je odvodňování a problematika použití. Je totiž možné je využít jen v případě, kdy dochází pouze k sulfataci. Druhým řešením je přestavba elektrod akumulátoru tak, aby docházelo k rovnoměrnějšímu rozložení proudu. Třetím řešením jsou aditiva do aktivní hmoty. Ty se projeví velice efektivně v prodloužení životnosti akumulátoru, výhodou je i cena a snadnost řešení.[1][13][14]

2.5.1 Sulfatace

Sulfatace je degradační jev, kdy se aktivní hmota elektrod pokrývá nepropustnou vrstvou neaktivních krystalů síranu olovnatého. Dochází k její izolaci a nemožnosti reagovat v dalších cyklech nabíjení a vybíjení. Tímto se snižuje celková kapacita akumulátoru.

Při vybíjení se na elektrodách vytváří krystalky síranu olovnatého. Tyto krystalky jsou rozloženy v aktivní hmotě a při nabíjení se opět mění v olovo a ionty síranu. Pokud nedojde k opětovnému nabití, krystalky postupně rekrystalizují ve větší struktury. Větší krystaly jsou již velmi omezeně rozpustné a blokují reagování aktivní hmoty s elektrolytem. Tímto dochází k postupnému snižování aktivní plochy a rozšiřování krystalizace. Při dalším nabíjení izolované části aktivní hmoty již nereagují a dochází ke zvýšení odporu a následné ztrátě kapacity.

Sulfataci se dá zabránit několika způsoby. Například úplným nabíjením akumulátoru, přitlakem a různými aditivami do aktivní hmoty.[14]

2.5.2 Další degenerační mechanismy mající vliv na životnost akumulátoru

2.5.2.1 Stratifikace

Stratifikace bývá častým problémem pro akumulátory se zaplavenými elektrodami. Elektrolyt se postupně rozvrství podle hustoty. Ve vrchních částech nabývá nízké hustoty a u dna je hustota nejvyšší, což dále podporuje přednostní nabíjení horní části elektrody. Hustší elektrolyt na dně podporuje sulfataci, dále se vytváří potenciální rozdíl, který způsobuje vznik lokálních článků s následným vnitřním vybíjením. Časem

nemusí docházet vůbec k nabíjení spodní části a dojde k rozšíření masivní sulfatace od spodní části článku směrem nahoru. U AGM akumulátorů sulfatace probíhá minimálně a u gelových akumulátorů k ní prakticky vůbec nedochází.[1]

2.5.2.2 Vysušování

Jak bylo zmíněno v kapitole 2.2, při překonání jisté úrovně nabití při nabíjení (80% celkové kapacity) a následném přebíjení, dochází k elektrolyze vody. Takhle vzniklý plyn se postupně odvětrává. Toto se projevuje odvodňováním elektrolytu a je potřeba opět vodu doplňovat. Tento problém nastává převážně u konstrukcí akumulátorů se zaplavenými elektrodami, kdy je nutné doplňovat destilovanou vodu přímo do akumulátoru. Doplňování je nutné pro většinu těchto akumulátorů alespoň jednou měsíčně. Odvodňování a vysušování elektrolytu u VRLA akumulátoru je minimální a dochází k nim především při prvotním nabíjení, než začne fungovat vnitřní kyslíkový cyklus.[1]

2.5.2.3 Teplotní destrukce

Teplotní destrukce je problém převážně u VRLA akumulátorů, kde dochází k intenzivní rekombinaci kyslíku na záporné elektrodě. Vlivem vnější teploty, špatného chlazení, vysoko-proudých zatížení, zkratů článků apod., dochází ke zvyšování teploty, která vede ke zvýšení proudu. Procházející proud opět zvýší intenzitu vnitřního kyslíkového cyklu. Takto dochází ke zvyšování teploty, která vede k vysušení elektrolytu, roztavení elektrod a případnému zničení nádoby baterie. V extrémním případě může dojít k explozi baterie.[21]

2.5.2.4 Ztráta pevnosti kladné aktivní hmoty

Při periodickém hlubokém cyklování dochází převážně na kladné elektrodě ke změně objemu látky. Toto má vliv na kapacitu, jak je popsáno u PCL-2 efektu. Aktivní hmota ovšem ztrácí i soudržnost. Poté dochází k drolení aktivní hmoty a jejímu následnému usazování na dně článku. Po delší době může dojít k usazení větší vrstvy a k propojení elektrod. Pokud obsahuje akumulátor zkratované články, může dojít snadněji k teplotní destrukci.[1]

3. ADITIVA DO NAM

Aditiva upravují vlastnosti aktivní hmoty a tím zabraňují degradačním procesům, které by mohly vést k předčasné ztrátě kapacity. Nevýhodou negativní aktivní hmoty oproti kladné aktivní hmotě je velikost aktivního povrchu. Střední velikost pórů se u záporné elektrody pohybuje kolem 6 μm . Na kladné elektrodě je tato velikost menší než 1 μm . Z tohoto důvodu se snaží nová aditiva snížit volný prostor v pórech, favorizovat nabíjecí reakci před parazitními reakcemi a vylepšit přenos elektrolytu hlouběji do aktivní hmoty. Množství jednotlivých aditiv dosahuje maximálně několika procent celkového složení aktivní hmoty. Větší koncentrace aditiv má za následek zrychlení formace aktivní hmoty, snižování aktivního povrchu a tím snížení kapacity.[1]

3.1 Lignosulfáty

Jedná se o směs ve vodě rozpustných polymerů obsahující sírany ve své struktuře. Lignin je organický polymer, který využívají buňky při vytváření buněčné stěny. Obsažen je hlavně v dřevinách. Vlastnosti ligninu umožňují reagovat s elektrolytem a pokrývat olověný povrch v aktivní hmotě polyelektrolytem, tedy lignosulfátem. Vrstva je mikroporézní a zabraňuje tak sulfataci. Hlavním problémem lignosulfátů je jejich krátká životnost. Z těchto důvodů se přidávají do pasty jemné dřevěné piliny, z kterých se postupně lignin uvolňuje. Lignosulfáty jsou součástí tzv. expandéru. Dříve se tento pojem používal pouze pro směs lignosulfátů, nyní jsou do něj zahrnuta i aditiva síran barnatý a uhlík.[17]

3.2 Síran barnatý (BaSO_4)

Funkce síranu barnatého spočívá ve vytvoření zárodečných center pro tvorbu síranu olovnatého. Přidáním do aktivní hmoty dojde k rovnoměrnějšímu rozprostření vytváření krystalů PbSO_4 . Při vybíjení dochází k vytváření zárodečných center v přesycených částech roztoku. Přesycením roztoku vzniká nárůst potenciálu elektrody na počátku elektrody. Díky BaSO_4 nedojde k tomuto nárůstu a zároveň díky rozprostření zárodečných center dochází k většímu využití aktivní hmoty. Výhodou BaSO_4 je jeho nerozpustnost v kyselině. Nereaguje v žádném chemickém procesu probíhajícím na záporné elektrodě a upravuje čistě krystalizační proces PbSO_4 . Tento jev je možný díky izoformismu BaSO_4 s PbSO_4 . [17]

3.3 Uhlík

Uhlík má velmi pozitivní účinky na snížení degradace akumulátoru v režimu PSoC a HRPSoC. Používají se různé velikosti a struktury. Rozdělit je můžeme na grafitové a uhlíkové typy. Uhlíkové typy jsou například: uhlíková čerň a aktivní uhlí. Grafit

můžeme mít v podobě tzv. vločkového grafitu, expandovaného grafitu a syntetického grafitu. Základním rozdílem mezi těmito dvěma druhy je struktura. Uhlíkové typy jsou tvořeny nepravidelnou krystalickou strukturou, zatímco grafit je složen z vrstev uhlíku strukturovaných do šestiúhelníkového tvaru.

U uhlíku a grafitu závisí na velikosti částic, druhu a adhezi k olovu. Pokud má uhlík lepší adhezní vlastnosti dojde při formaci pasty k lepšímu rozprostření do olovené struktury aktivní hmoty. Uhlík prospívá životnosti akumulátoru hned v několika směrech: vylepšuje životnost VRLA v režimu HRPSoC, celkově redukuje sulfataci a zvyšuje proudové zatížení akumulátoru.

Částice uhlíku snižují volný prostor v pórech olova a tím redukuje vytváření velkých krystalů síranu olovnatého. Síran olovnatý se poté vytváří rovnoměrně a hůře dochází k jeho rekrystalizaci. Použité částice nesmí být příliš velké, aby nedošlo ke zmenšení pórů natolik, že disociovaný síran se nebude moci dostávat hlouběji do aktivní hmoty a tím sabotovat vlastní funkci.

Povrch uhlíku také zvýší celkovou aktivní plochu celé aktivní hmoty. Při nabíjení dochází k reakci Pb^{2+} s elektrony za vzniku Pb. Díky tomuto efektu se urychlí proces nabíjení a vybíjení. Z tohoto důvodu musí mít uhlík dobrou adhezi k olovu, aby se co nejlépe vnořil do olovené struktury.

S velkým povrchem a zaplněnými póry elektrolytem se uhlík chová jako superkondenzátor. Uložení náboje na povrchu uhlíku se redukuje vznik vodíku při zatížení vyššími proudy. Při nabíjení tak zabraňuje nadměrné tvorbě vodíku. Náboj se poté vybíjí při redukcí síranu olovnatého. Tímto mechanismem se docílí vyššího proudového zatížení za cenu snížení celkové kapacity akumulátoru.

Negativním efektem uhlíku je zvýšení samovybíjení na záporné elektrodě, redukce kapacity a snížení vodíkového přepětí. Uhlík může zoxidovat a tím zabránit vnitřnímu kyslíkovému cyklu. Kyslík přichycený na uhlík dále nereaguje s vodíkem a dochází ke zvýšení tvorby vodíku.

I přes tato negativa je uhlík výborným aditivem. Použití v záporné aktivní hmotě zvýší životnost oloveného akumulátoru několikanásobně.[17][21][23]

3.4 Oxid titaničitý (TiO₂)

Funkce oxidu titaničitého je podobná uhlíku, kdy vyplňuje volný prostor v pórech aktivní hmoty a tím zabraňuje vzniku větších krystalů PbSO₄. Použití oxidu titaničitého ukázalo, že aditivum nemusí být vodivý materiál. Prospěšné množství pro životnost akumulátoru se projevilo kolem 0,8 % celkového obsahu aktivní hmoty.[1][18]

3.5 Teflonová emulze

Teflonová emulze podporuje vnitřní kyslíkový cyklus. Vytváří hydrofobní kanály pro lepší průchod kyslíku hlouběji do aktivní hmoty. Urychluje redukcí kyslíku při konci

nabíjení a přebíjení. Teflon může mít i negativní efekt, a to zvýšení intenzity kyslíkového cyklu a snížení celkové kapacity.[17]

3.6 Skelná vlákna

Skelná vlákna se projevují jako vhodné aditivum hned z několika důvodů. Pozitivně působí na životnost akumulátoru, při výrobním procesu snižují odpad a jsou celkově ekonomicky výhodné.

Důvod pozitivního vlivu skelných vláken zatím není přesně objasněn. Při provádění experimentů s negativní aktivní hmotou obsahující skelná vlákna se dosáhlo podobných výsledků vlivu na životnost akumulátoru v režimu PSoC a HRPSoC, jaké mají uhlík a oxid titaničitý. Skelná vlákna zřejmě mají vliv na zlepšení přesunu reaktantů a produktů do a z vnitřních vrstev záporné aktivní hmoty (NAM). Tím se využití aktivní hmoty rozloží a předchází se degradaci. Velkým vlivem na průchod elektrolytu by mohla být samotná smáčivost skelných vláken.

Obecně mají vlákna pozitivní vliv na soudržnost aktivní hmoty. K tomuto účelu se používají polymerní vlákna (především PES) z důvodu nízké adheze skelných vláken k olovu.[1][17][18]

3.6.1 Smáčivost skelných vláken

Smáčivost je schopnost kapaliny se udržet a přilnout k danému povrchu materiálu. K určení, zda kapalina smáčí povrch materiálu se používá úhel smáčení. Pokud úhel smáčení převyšuje 90° hovoříme o nesmáčivém povrchu. Pokud je úhel menší než 90° říkáme, že kapalina dobře smáčí povrch. [15]

Skelná vlákna jsou vodou dobře smáčivá. Můžeme tedy říct, že jsou hydrofilní. To, že jsou skelná vlákna hydrofilní, může mít dle domněnky pozitivní vliv na průchod elektrolytu hlouběji do pórů záporné aktivní hmoty. Elektrolyt by se mohl díky skelným vláknům lépe nasáknout do aktivní hmoty, a tím by se zvýšila jeho aktivita s aktivním povrchem.

3.6.2 Silanizace

Jde o proces, při kterém dochází k navázání křemíku k povrchu skla. Díky složení skla se na povrchu vyskytuje hydratovaný oxid křemičitý (Si-OH). Vzniká díky vzdušné vlhkosti a jedná se o velmi reaktivní silanolovou skupinu. Organické sloučeniny obsahující křemík dobře reagují s těmito skupinami a vzniká vytvoření vazby Si-O-Si. Tímto způsobem dojde k pokrytí povrchu a ke změnám některých jeho vlastností. [15][28]

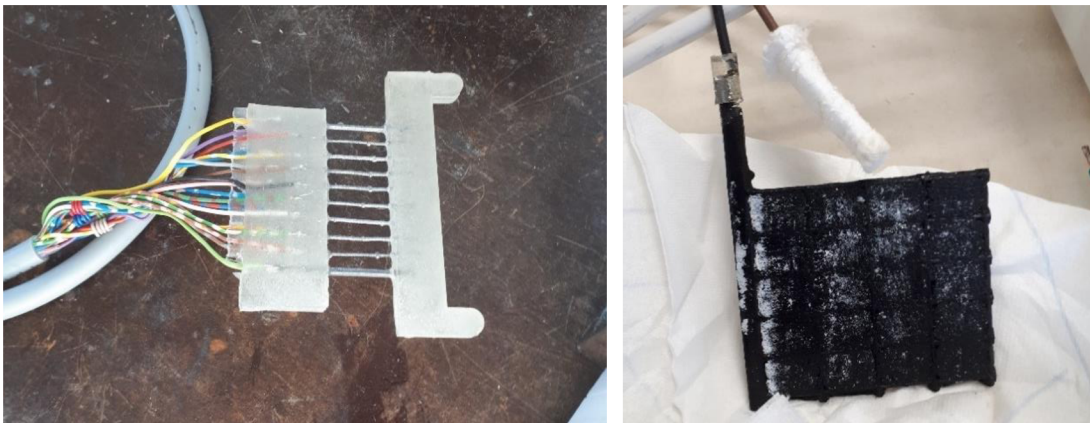
3.6.3 Plazmatická úprava povrchu

Během plazmového výboje dojde k otevření křemíkových vazeb na povrchu skelných vláken. Otevřené vazby lépe váží molekuly elektrolytu, což, jak předpokládáme, povede ke zvýšení hydrofilie povrchu.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Experimentální článek

Experimentální článek se skládá ze dvou průmyslově vyrobených kladných elektrod (AKUMA a.s.) a mezi nimi vloženou námi sestavenou zápornou elektrodou. Záporná elektroda je sestavena z olovené mřížky (PbCaSn). Dvě postranní (širší) a osm vnitřních (tenčích) žebér je připojeno k vlastním vodičům. Spoje a spodní část elektrody je zalita v epoxidu, který zpevňuje elektrodu a chrání spoje před elektrolytem. Po vyrobení elektrody došlo k napastování a formaci aktivní hmoty. Takto připravená elektroda je vložena do nádoby společně s kladnými elektrodami a jednou kadmiovou referenční elektrodou oddělenými AGM separátorem. Následně jsou elektrody zality elektrolytem, který je tvořen roztokem kyseliny sírové $1,24 \text{ g/cm}^3$. Připravené elektrody s elektrolytem jsou hermeticky uzavřeny a připraveny k prvním krokům měření. Na obrázku 4.1 je vyfocena konstrukce záporné elektrody a kladné elektrody, která je již naformována a připravena k sestavení.



Obrázek 4.1 Záporná elektroda (vlevo), kladná elektroda (vpravo)

4.1.1 Složení záporné aktivní hmoty

Každá elektroda je označena podle procentuálního množství daného aditiva. Označení elektrod je podle typu aditiva a podle procentuálního množství. Elektrody obsahující i uhlík konkrétně CR 2996 (Graphite Týn, spol. s.r.o) množství 0,78 % jsou označeny písmenem C. Námi testovaná skelná vlákna plazmaticky opracována jsou označena písmenem B. Měřeno bylo osm elektrod, z toho čtyři obsahovaly CR 2996 o množství 0,78 % a skelná vlákna o množství 0,46 %, 0,78 %, 1,4 % a 2,65 %. Zbylé elektrody obsahovaly skelná vlákna o množství 0,78 %, 1,4 %, 2,65 % a 5,15 %. Aktivní hmota pro všechny testované elektrody obsahovala olovený prach, demineralizovanou vodu, kyselinu sírovou, borosilikát, vanisperzi a expandér směs STB 0,4 s obsahem induliny AT, síranu barnatého a dřevěné moučky.

4.1.2 Úprava skelných vláken

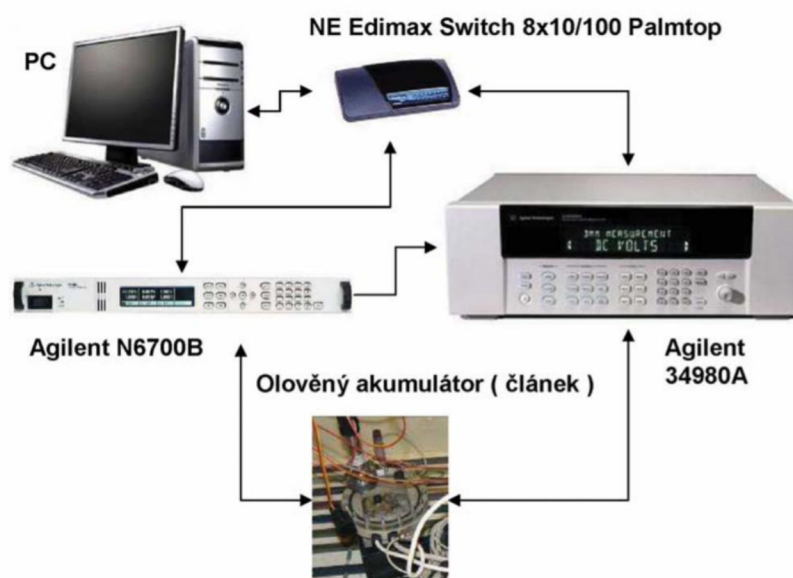
Čištění vláken

Vlákna byla ponořena do roztoku koncentrované kyseliny chlorovodíkové a methanolu v poměru HCl ku CH₃OH (methanol) 1:1, kde zůstala ponořena alespoň 30 minut a následně byl roztok zfiltrován. Vlákna byla poté promyta čtyřikrát deionizovanou vodou. Následně byla ponořena do 96% kyseliny sírové, v níž byla ponechána alespoň 30 minut. Po odfiltrování kyseliny byla vlákna opět omyta deionizovanou vodou. Po omytí byla ponořena do vroucí deionizované vody na 30 minut. Po odfiltrování vody se vlákna nechala vyschnout v exsikátoru.

Plazmatická úprava

Do destilované vody o množství 100 ml byl přidán 1 g očištěných vláken. Dále probíhalo opracování v plazmovém výboji po dobu 20 sekund. Následně se odfiltrovala přebytečná voda.

4.2 Měřicí stanoviště



Obrázek 4.2 Schématické zapojení automatického měřicího pracoviště [1]

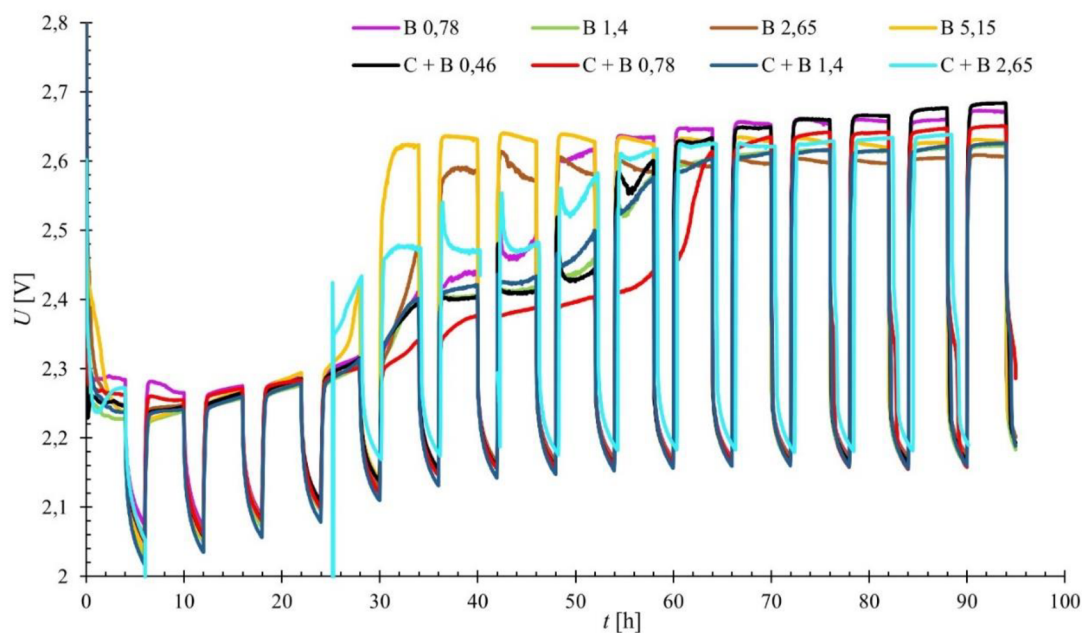
Měřicí pracoviště je plně automatizované a zvláště propojené s každým článkem. Celková sestava simuluje provozní režim hybridních elektrických vozidel a rovnou zaznamenává hodnoty napětí a proudu na člancích. Měření není přímo specifikované a je možné jej nastavit dle potřeb aktuálního měření. Veškerá naměřená data se ukládají pomocí počítače. Tato data jsou nadále zpracována a vyhodnocena v grafech v dalších kapitolách.

4.3 Formace aktivní záporné hmoty

Během formace dochází k vytvoření funkční struktury aktivní hmoty. Namíchaná aktivní hmota z oxidu olovičitého, směsi síranů, aditiv a kyseliny sírové je napastována na mřížku elektrody. Poté hmota projde procesem zrání, kdy se nechají napastované elektrody stát v prostředí se 100% vlhkostí po dobu jednoho týdne. Následně je sestaven celý článek a zalit elektrolytem, aby mohlo dojít k formaci.

Formace záporné aktivní hmoty již napastované a vyzrálé na elektrodách probíhá v 18 cyklech. Jeden cyklus se skládá z nabíjení proudem 0,2 A po čtyři hodiny a stání po dobu dvou hodin. Formace trvala 108 hodin. Při formaci došlo ke špatnému zapojení osmé elektrody, tedy elektrody s obsahem uhlíku 0,78 % a skelných vláken 2,65 %. Elektroda byla poté znovu napastována a prošla formací, která byla v prvních cyklech chybně zaznamenána.

Průběh formačního procesu je znázorněn na obrázku 4.3. a důležité hodnoty vypsány v tabulce 4.1.



Obrázek 4.3 Průběh formování elektrod s různými obsahy skelných vláken

Tabulka 4.1 Sledované hodnoty při formačních cyklech pro testované elektrody

Složení	U_{MAX} [V]	Přechod na druhý nabíjecí stupeň [h]
B 0,78	2,678	28,0
B 1,4	2,625	28,0
B 2,65	2,610	23,5
B 5,15	2,631	20,0
C + B 0,46	2,693	28,0
C + B 0,78	2,655	40,0
C + B 1,4	2,629	32,0
C + B 2,65	2,638	20,0

První sledovanou hodnotou je doba, kdy elektroda dosáhne druhého nabíjecího stupně, který je určený okamžikem překročení napětí 2,45 V. Elektroda s aditivem 5,15 % (označení: B 5,15) skelných vláken dosáhla nejrychleji druhého nabíjecího stupně (20 hodin) společně s elektrodou C + B 2,65. Následuje přechod pro elektrodu B 6,78. Elektrody s označením B 6,78, C + B 0,46 a B 1,4 dosáhly druhého stupně v podobný čas (28 hodin) a o čtyři hodiny později (32 hodin) i elektroda C + B 1,4. Nejdélším formačním procesem (40 hodin) prošla elektroda s uhlíkem a aditivem obsahu 0,78 % vláken, s označením C+ B 0,78.

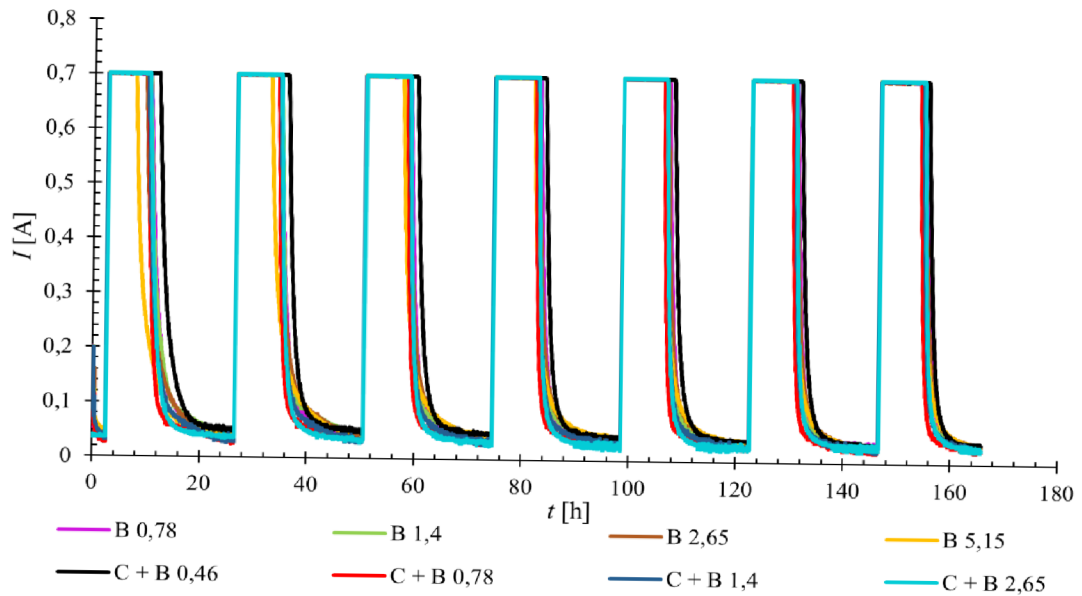
Druhou hodnotou, kterou můžeme z grafu vyčíst je nejvyšší dosažené nabíjecí napětí ke konci formace. Nejvyššího nabíjecího napětí (2,69 V) dosáhla elektroda s uhlíkem a aditivem 0,46 % vláken. Další elektroda s nejvyšší hodnotou (2,68 V) byla s označením B 6,78. Z porovnání elektrod lze vidět, že elektrody s obsahem uhlíku mají vždy vyšší nabíjecí napětí než elektrody obsahující stejné množství skelných vláken, avšak neobsahující uhlík. Nejnižší hodnoty napětí (2,61 V) dosáhla elektroda B 2,65.

Z grafu vyplývá, že skelná vlákna mají vliv na urychlení formace. Se zvyšujícím se množstvím skelných vláken se zvyšuje i rychlost formace. Skelná vlákna umožňují zřejmě lépe distribuovat elektrolyt do vnitřních struktur elektrody a díky tomu zrychlují formaci. U elektrody B 0,78 je tento efekt utlumen už příliš vysokým množstvím aditiva a zřejmě dochází k blokování pórů. Elektrody s uhlíkem sledují podobný trend, jejichž přechod na druhý nabíjecí stupeň je však oddálen přítomností uhlíku, který formační proces zpomaluje. Přestože má elektroda C + B 0,46 nejnižší obsah skelných vláken, je její doba přechodu druhá nejkratší (28 hodin) z elektrod obsahujících uhlík.

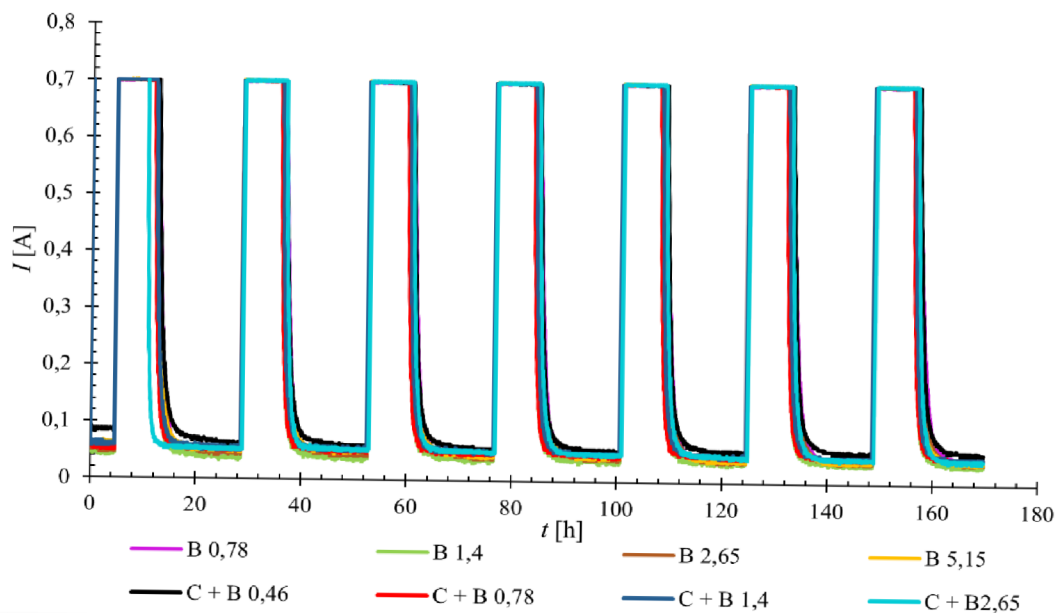
4.4 Kondiciovací cyklování

Kondiciovací cyklus se skládá ze dvou částí. V první se článek vybíjí konstantním proudem 0,7 A dokud hodnota neklesne na 1,6 V. V druhé části se článek nabíjí opět konstantním proudem 0,7 A limitován napětím 2,45 V. Jeden takový cyklus trvá 24 hodin. Cyklování proběhlo dvakrát, vždy po sedmi cyklech. Na konci každého cyklu došlo

ke změření kapacity. V první části cyklování byly elektrody zaplavené v elektrolytu. V druhé části byl elektrolyt odsán a zůstal pouze nasáknut v separátoru a pórech aktivních hmot. Tímto krokem dojde také k uzavření článku a přechodu na konstrukci VRLA baterie. Průběhy proudu při kondičiovacím cyklování jsou zobrazeny na obrázcích 4.4 a 4.5.



Obrázek 4.4 Kondičiovací cyklování – průběhy proudů pro zaplavené elektrody



Obrázek 4.5 Kondičiovací cyklování – průběhy proudů po odsátí elektrolytu

Z grafu byly vyčteny hodnoty pro zbytkový proud a schopnost článku přijímat náboj. Hodnoty jsou v tabulce 4.2.

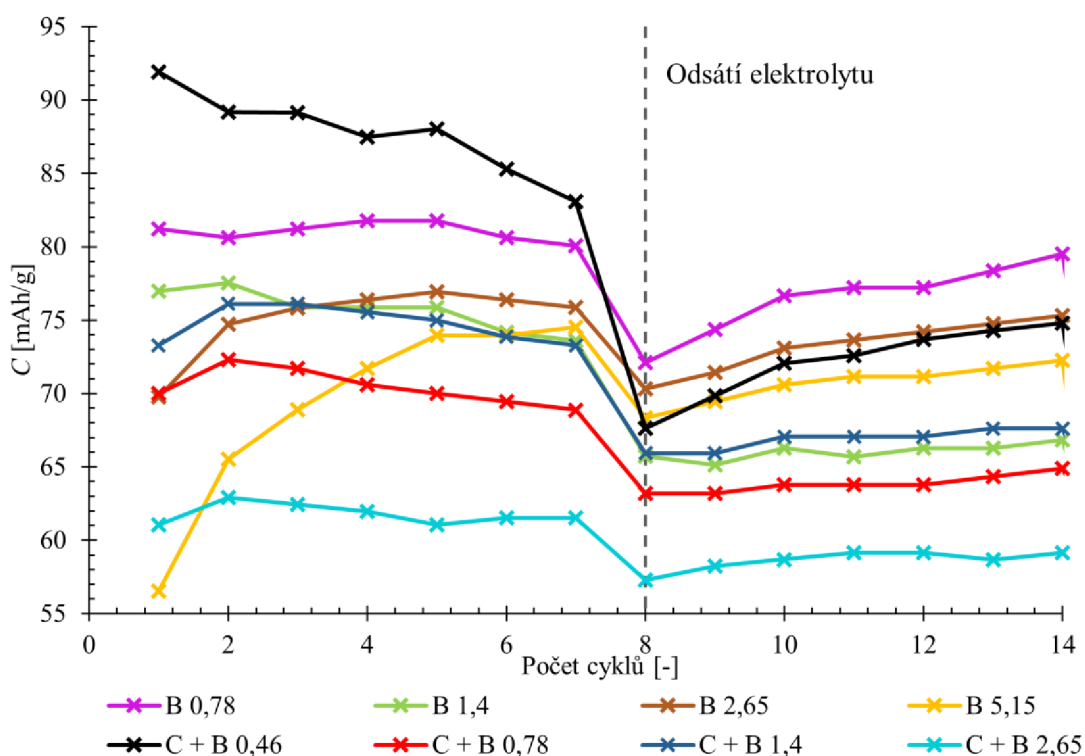
Tabulka 4.2 Hodnoty zjišťované z kondiciovacích cyklů

Složení	Zbytkový proud [mA]		Zbytkový proud - bez elektrolytu [mA]		Schopnost příjmu náboje [%]		Schopnost příjmu náboje - bez elektrolytu [%]	
	2.cykus	poslední cyklus	1. cyklus	poslední cyklus	2.cykus	poslední cyklus	2. cyklus	poslední cyklus
B 0,78	46,28	33,66	45,35	38,47	78,37	77,87	86,21	79,93
B 1,4	44,05	31,78	40,25	35,70	83,62	83,91	92,22	91,59
B 2,65	43,86	32,85	43,92	36,30	78,31	79,63	87,66	84,64
B 5,15	49,93	34,74	50,33	38,88	74,08	76,60	87,03	86,79
C + B 0,46	49,93	35,70	61,16	53,87	79,79	80,05	92,87	88,21
C + B 0,78	34,83	23,51	49,99	45,65	84,71	84,35	93,73	91,31
C + B 1,4	35,81	28,21	55,03	43,99	82,73	83,77	93,13	91,64
C + B 2,65	34,74	25,24	53,61	43,01	79,91	87,72	93,42	89,08

Z tabulky můžeme vyčíst, že nejvyšších hodnot zbytkového proudu během cyklování dosahuje elektroda C + B 0,46. Hodnota zbytkového proudu postupně s počtem kondiciovacích cyklů klesá s postupným proformováním neproformovaných reziduí záporné aktivní hmoty (NAM). Po přechodu na VRLA konstrukci (odsátí přebytečného elektrolytu) dojde k reakci vzdušného kyslíku s NAM a tvorbě síranů na povrchu NAM. Dalším nabíjením dojde k přeměně těchto síranů zpět na houbové olovo v NAM, což má za následek zvýšení zbytkového proudu. Z důvodu umožnění vnitřního kyslíkového cyklu ve VRLA je zbytkový proud v posledním cyklu VRLA konstrukce vyšší než zbytkový proud v posledním cyklu v zaplavené konstrukci. Zdá se, že není přímá souvislost mezi množstvím aditiv a velikostí zbytkového proudu, i když u elektrod s uhlíkem ve VRLA provedení klesá zbytkový proud s rostoucím množstvím skelných vláken.

Při pozorování schopnosti příjmu náboje vzhledem k předchozí hodnotě nabití můžeme vidět dosažení nejlepších hodnot u elektrod s obsahem skelných vláken 1,4 %. Po odsátí elektrolytu dosahuje vysokých hodnot i C + B 0,78. V porovnání s elektrodou, která obsahuje stejné množství skelných vláken bez přítomnosti uhlíku, pozorujeme opačný vliv, tedy u této elektrody dochází k nejnižší úrovni přijímaného náboje.

Na obrázku 4.6 můžeme vidět průběh kapacity na jednotlivých člancích během kondiciovacích cyklů.



Obrázek 4.6 Průběhy dosažených kapacit během kondiciovacího cyklování

Na konci každého cyklu došlo ke změření kapacity článku. Po posledním sedmém cyklu došlo k odsátí elektrolytu a k dalšímu cyklování. Na kapacitách (obrázek 4.6) v zaplaveném stavu lze pozorovat neúplnou formaci některých článků. Pro elektrody B 5,15 a B 2,65 dochází k nárůstu kapacity, při čemž se elektroda B 2,65 v pátém cyklu stabilizuje, ale u B 5,15 růst pokračuje. Tyto elektrody dosáhly nejrychleji druhého nabíjecího stupně během formování aktivní hmoty (B 5,15 - 20 hodin a B 2,65 - 23,5 hodiny). Díky tomu vznikla neúplná formace a aktivní hmota na těchto elektrodách proběhla úplnou formací až během kondiciovacích cyklů. Hodnoty kapacit všech elektrod s uhlíkem sledují mírný pokles, na rozdíl od elektrod se skelnými vlákny s výjimkou B 1,4. Nejvyšší pokles kapacity během kondiciovacích cyklů je u elektrody C + B 0,46, přesto na konci cyklování v zaplaveném stavu dosáhla nejvyšší hodnoty kapacity (83,1 mAh/g).

Po odsátí elektrolytu došlo ke stabilizaci kapacit a hodnoty mírně rostly. U výše zmiňované elektrody C + B 0,46 došlo k největšímu propadu hodnoty kapacity. Nejvyšší hodnoty kapacity na konci cyklování bez elektrolytu dosáhla elektroda B 0,78 (79,5 mAh/g) a nejnižší hodnoty elektroda C + B 2,65 (59,2 mAh/g), jejíž hodnoty zůstaly nejnižší i na konci cyklování v zaplaveném stavu (61,5 mAh/g).

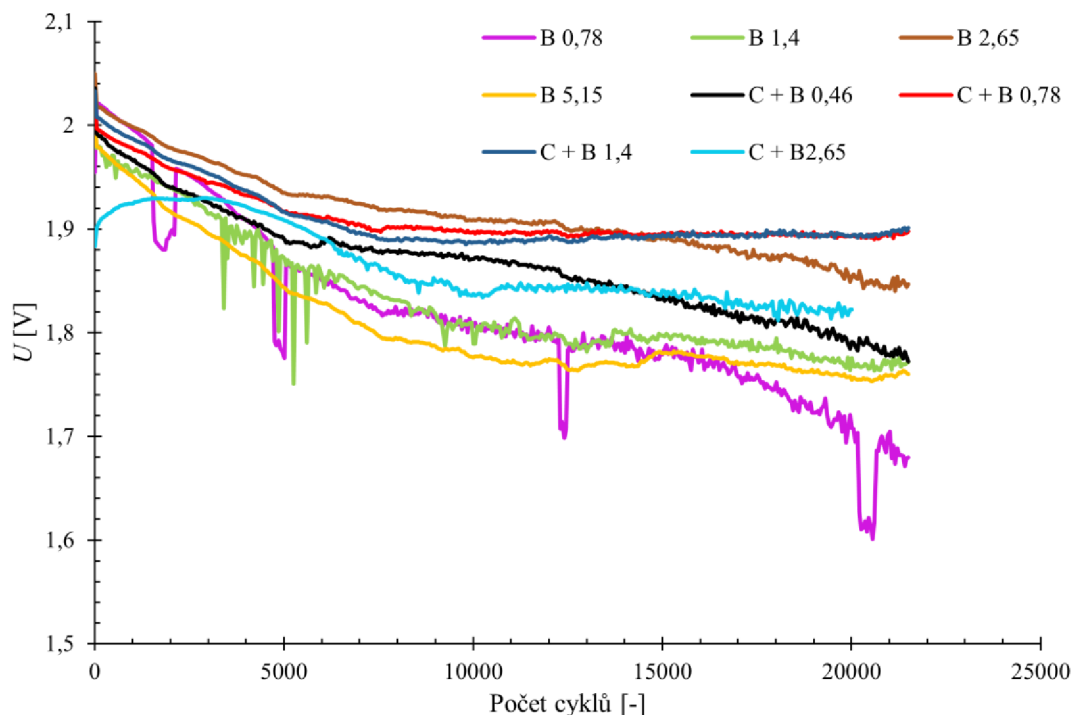
4.5 PSoC cyklování

Po kondičovacím cyklování je každá elektroda vybita na 50 % své poslední kapacity. Poté následuje PSoC běh, tedy cyklování článků v režimu částečného nabití (Partial State of Charge). Článek plně nenabíjíme, ale udržujeme nabití mezi 50–60 % celkové kapacity. PSoC běh probíhá ve stavu 25 sekund nabíjení, 3 sekundy stání, 25 sekund vybití a 3 sekundy stání. Vybíjecí proud je 2,495 A a nabíjecí 2,5 A. Celkem každý PSoC běh obsahuje 20 000 cyklů. Po každém PSoC budou probíhat opět kondičovací cykly.

4.5.1 PSoC I

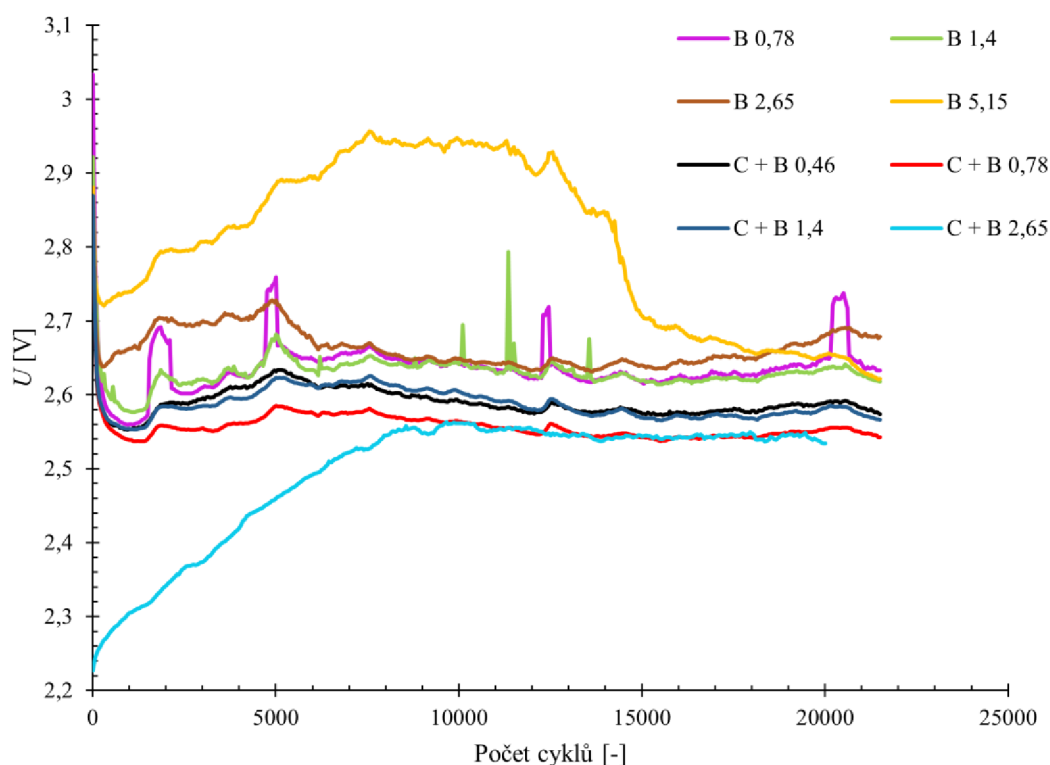
Na obrázku 4.7 můžeme vidět průběh prvního PSoC běhu. Na konci cyklování jsou na tom s vybíjecím napětím nejlépe elektrody C + B 1,4 a C + 0,78 následované B 2,65. Nejhorší je na tom elektroda B 0,78. Elektrody s absencí uhlíku dosahovaly na konci cyklování nižšího vybíjecího napětí než elektrody s uhlíkem, kromě elektrody B 2,65.

U elektrody B 1,4 a B 0,78 dochází k výkyvům napětí (kolem 100 mV). U B 1,4 dochází pouze na začátku cyklování a jedná se spíše o jednorázové výkyvy. Oproti tomu B 0,78 vykazuje pokles, chvilkové držení nižší hodnoty a poté návrat na původní hodnoty.

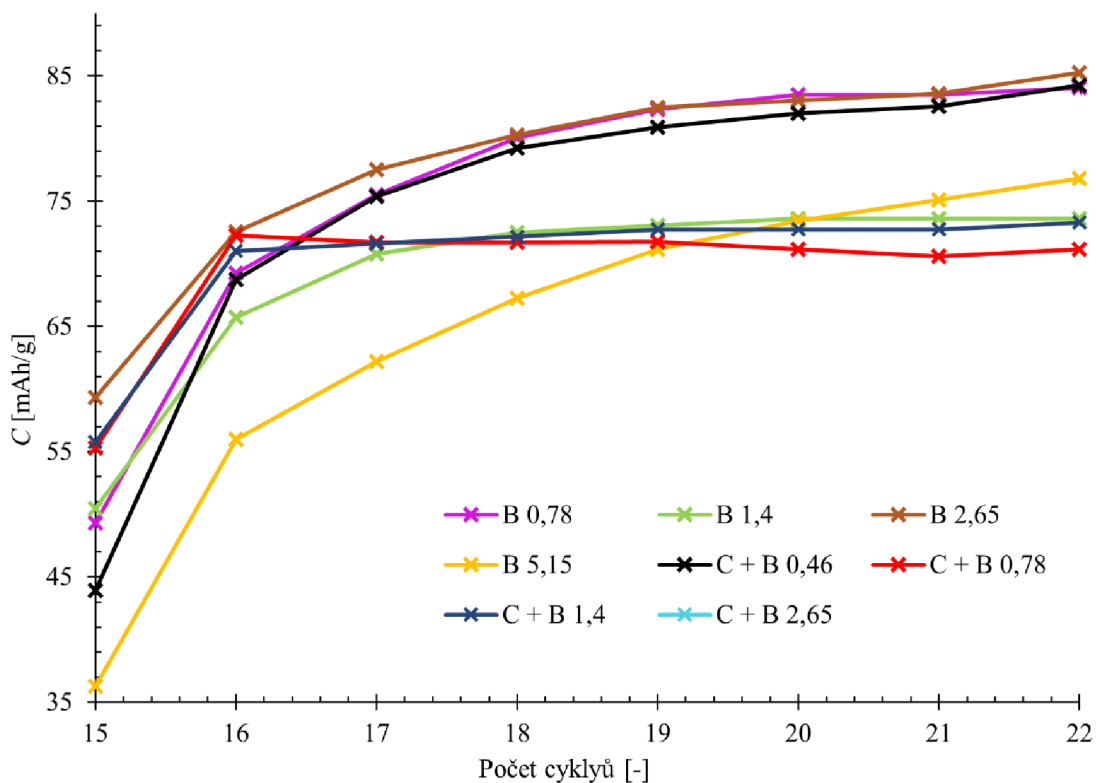


Obrázek 4.7 Průběhy napětí na elektrodách při prvním PSoC cyklování – měřené po vybití

Na obrázku 4.8 je zobrazena nabíjecí část PSoC běhu. Elektrody s obsahem uhlíku udržují hodnotu nabíjecího napětí nižší než ty bez uhlíku. Elektrody sledují podobný trend a kromě elektrody B 5,15 se drží na stejném nabíjecím napětí. U B 5,15 a v menší míře i u B 1,4 dochází k nárůstu nabíjecího napětí, dosažení lokálního maxima a poté poklesu a stabilizování napětí na hodnotách srovnatelných s ostatními články. Tento průběh můžeme pozorovat i na vybíjecím průběhu, kdy napětí z počátku klesá, ale po chvíli se ustálí. Elektroda neefektivně přijímá náboj, protože má vyšší vnitřní odpor. V článku dochází k elektrolyze vody, vzniká molekulární kyslík, jehož zvyšující se parciální tlak postupně vytlačuje elektrolyt z pórů separátoru a vytváří tak volné póry nezaplňené elektrolytem směrem od kladné elektrody k záporné. Tuto chvíli může pozorovat jako počátek klesání napětí. Poté co dojde k vytvoření „tunelů“ v separátoru, kyslík cestuje na zápornou elektrodu, kde s ní elektrochemicky reaguje za vzniku PbSO_4 a tepla. Díky vzniklému vnitřnímu kyslíkovému cyklu dojde ke stabilizaci nabíjecího napětí.

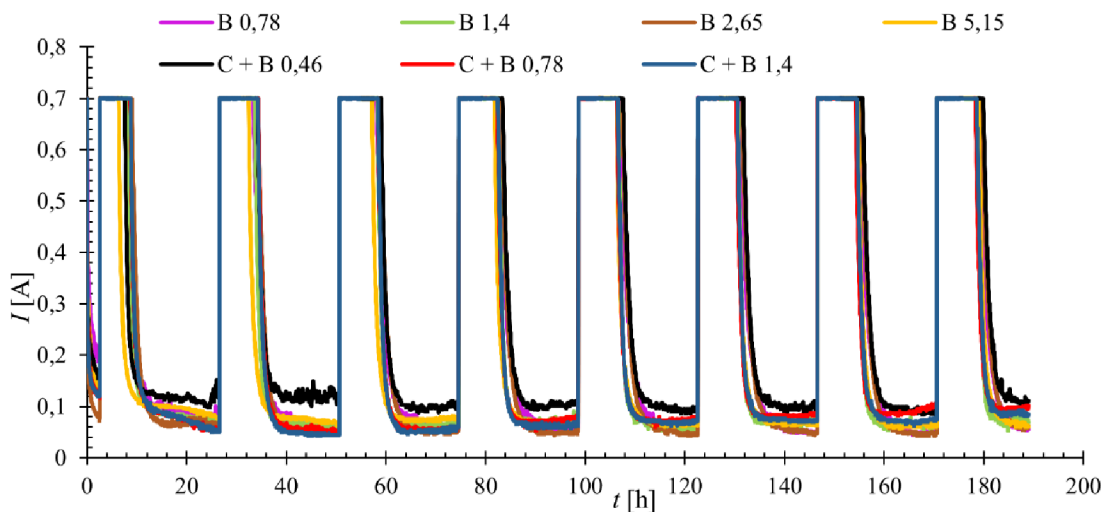


Obrázek 4.8 Průběhy napětí na elektrodách při prvním PSoC cyklování – měřené po nabití



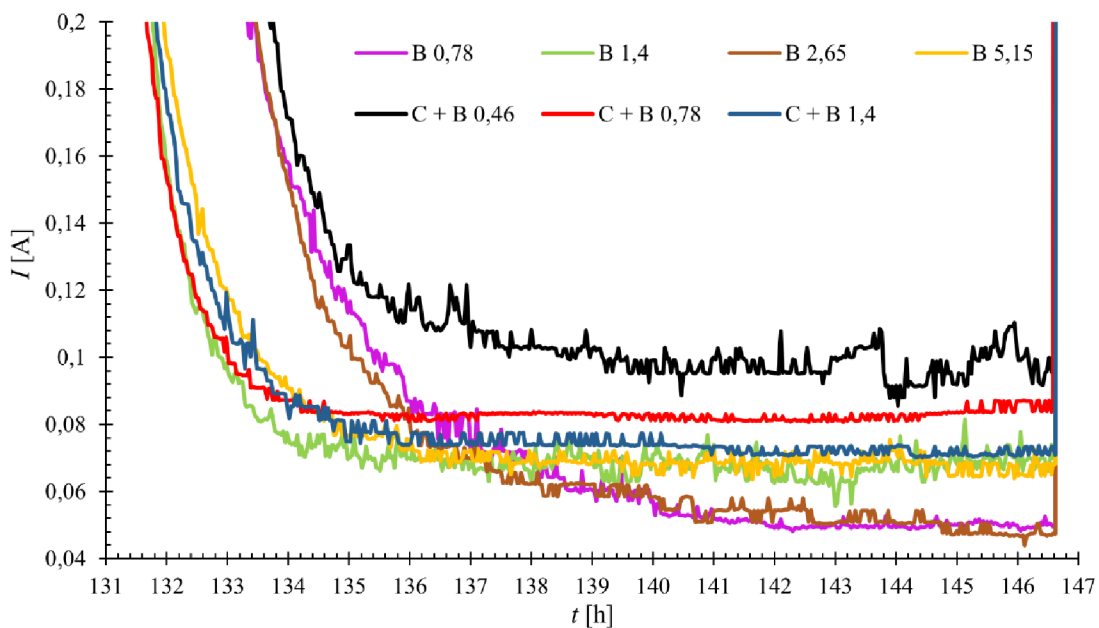
Obrázek 4.9 Průběhy kapacit při kondičovacím cyklování po PSoC I

Na obrázku 4.9 lze vidět průběh kapacit po ukončení prvního cyklování PSoC I. Počáteční kapacita byla nejnižší u B 5,15 a C + B 0,46, což vypovídá o značné sulfataci NAM při PSoC běhu. Postupný nárůst kapacit v průběhu kondičovacího cyklování je patrný u všech elektrod s výjimkou elektrod s uhlíkem C + B 0,78 a C + B 1,4. U těchto elektrod byl první PSoC běh nejlepší a při kondičovacím cyklování si po počátečním nárůstu udržují během cyklování téměř konstantní kapacitu. Zároveň tyto elektrody dosáhly nejnižších kapacit (C + B 0,78 - 71,2 mAh/g). Nejvyšší kapacity dosáhla B 2,65 a to 85,3 mAh/g.



Obrázek 4.10 Kondiciovací cyklování po PSoC I

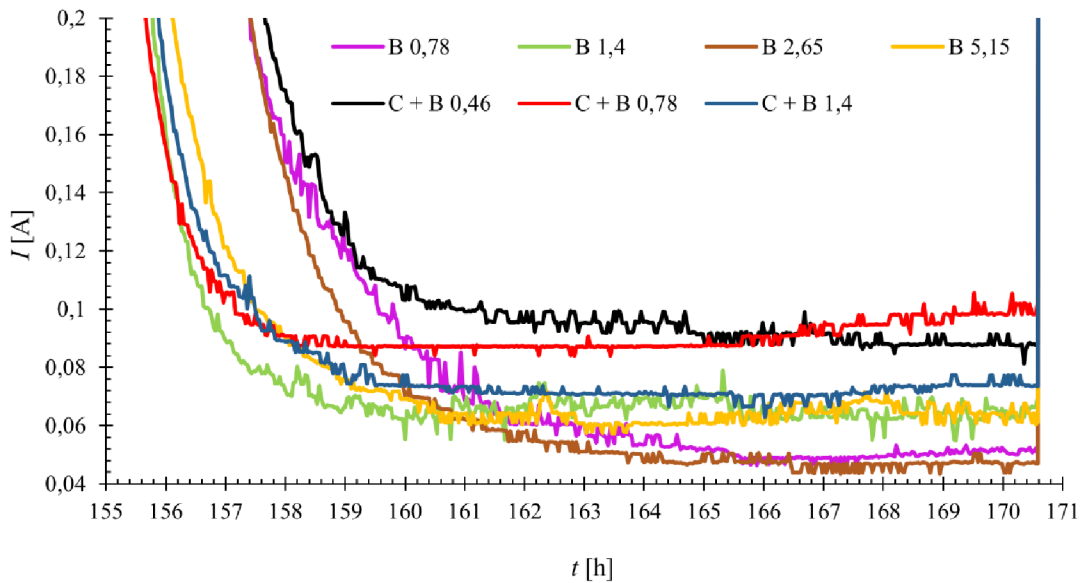
Průběhy proudů na elektrodách jsou zobrazeny na obrázku 4.10. Oproti kondiciovacím cyklům před PSoC se nyní zbytkové proudy mezi jednotlivými elektrodami více liší. Pro lepší přehled je na obrázku 4.11 přiblížen šestý cyklus.



Obrázek 4.11 Kondiciovací cyklování – separátorové svody

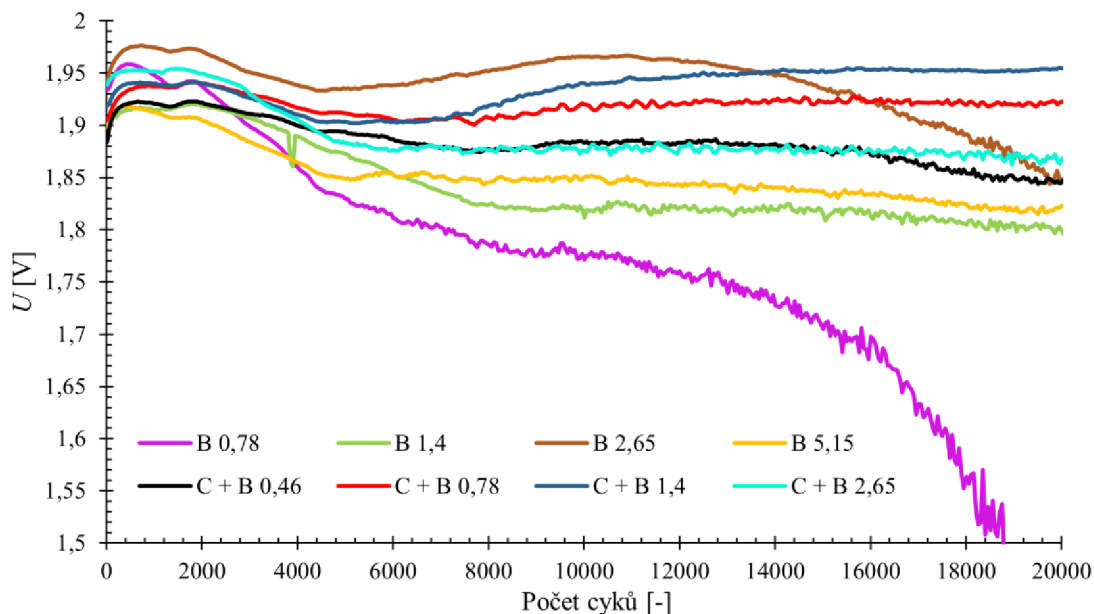
Zbytkový proud pro elektrody B 0,78 (49,5 mA) a B2,65 (47,5 mA) je nejnížší. Nejvyšší hodnoty dosáhla elektroda C + B 0,46 a to 95,1mA. Zbytkový proud se zvyšuje s intenzitou probíhajících dějů na elektrodě. Jednak u všech elektrod dochází při prvních

kondiciovacích cyklech k odstranění zbytků síranů z PSoC cyklování. Dále probíhají parazitní reakce, jako je koroze kolektoru kladné elektrody a vnitřní kyslíkový cyklus. U C + B 0,46 dochází ke značnému kmitání zbytkového proudu. Jev je způsobený tzv. separátorovými svody, které vznikají, pokud se v separátoru vytvoří elektronově vodivá cesta. Elektroda C + B 0,78 se projevuje vyšším zbytkovým proudem a také na rozdíl od ostatních měřených elektrod dochází k počátečnímu poklesu proudu (stejně jako ostatní elektrody), poté však dochází k mírnému nárůstu. Tuto situaci lze lépe pozorovat na obrázku 4.12 v předposledním (sedmém) cyklu. Proud narůstá a dosahuje nejvyššího zbytkového proudu (102 mA).



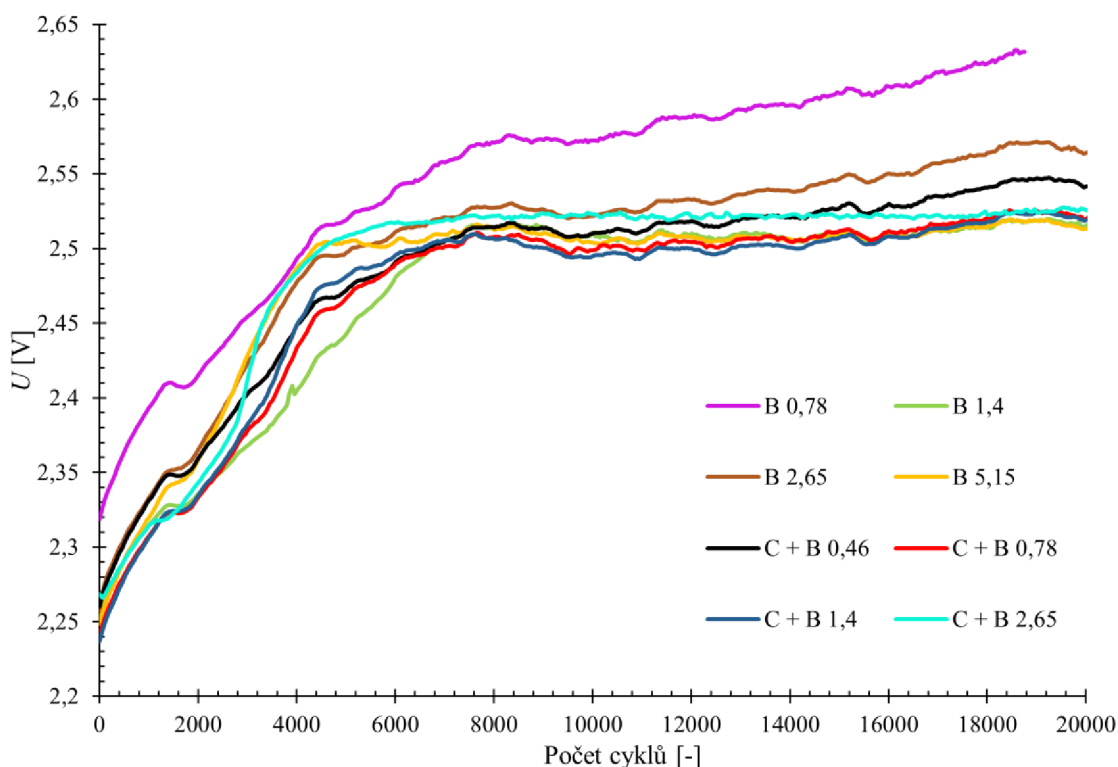
Obrázek 4.12 Kondiciovací cyklování – 7. cyklus

4.5.2 PSoC II



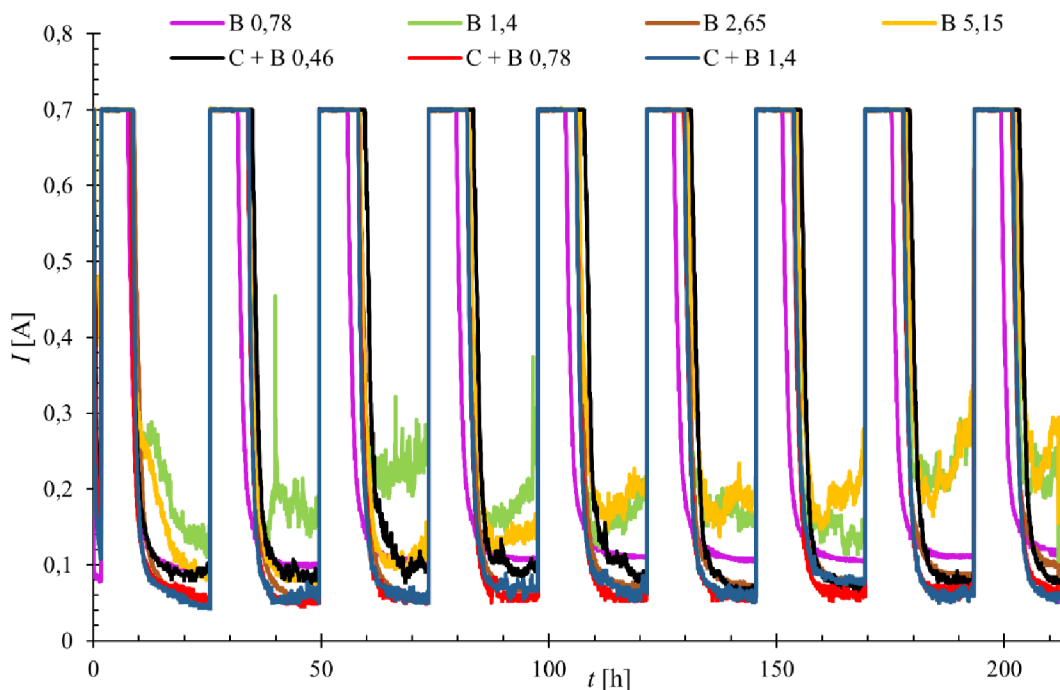
Obrázek 4.13 Průběhy napětí na elektrodách při druhém PSoC cyklování – měřené po vybití

Po kondičovacích cyklech došlo k dalšímu měření v režimu částečného nabití. Průběh je zobrazen na obrázku 4.13. Elektrody s uhlíkem si stále drží vyšší vybíjecí napětí ke konci cyklování. Nejvyšší vybíjecí napětí si drží elektroda B 2,65 do doby, než dosáhne 12 000 cyklů, kde začíná docházet k poklesu. Elektroda B 0,78 je další, která si neudržela stabilní napětí. V jejím případě dochází k poklesu napětí už od začátku cyklování (kolem 2 000. cyklu). Elektrodě už dostatečně nepomohlo kondičovací cyklování a sulfatace aktivní hmoty zapříčinila pokles napětí pod prahovou hodnotu 1,5 V, kdy článek dosáhl konce své životnosti. Elektroda tak dosáhla souhrnné životnosti 40 316 cyklů.



Obrázek 4.14 Průběhy napětí na elektrodách při druhém PSoC cyklování – měřené po nabití

Na obrázku 4.14 vidíme průběh nabíjecího napětí během PSoC II. U všech elektrod dochází z počátku cyklování k nárůstu napětí. Napětí na elektrodách se poté ustálí, kromě elektrod B 0,78, B 2,65 a C + B 0,46. Tyto elektrody stále sledují trend mírného stoupání na rozdíl od ostatních a výrazně se liší konečnou hodnotou napětí. Zatímco B 2,65 převyšuje o 40 mV a C + B 0,46 o 30 mV, tak B 0,78 o 100 mV napětí ostatních elektrod. U všech třech elektrod je tato snížená schopnost příjmu náboje pozorovatelná i v části nabíjecí (viz obr. 1.12), kde je patrný strmější pokles napětí. B 0,78 také měla vyšší počáteční napětí 2,32 V, zatímco ostatní elektrody se pohybovaly v rozsahu od 2,24 do 2,27 V. Toto vyšší počáteční napětí je známkou vyššího polarizačního odporu elektrody, což dále snižuje schopnost příjmu náboje s výsledkem selhání elektrody po cca 40 000 cyklech. Lze pozorovat, že se zvyšujícím se obsahem skelných vláken dochází ke strmějšímu nárůstu napětí na počátku cyklování, což svědčí o zhoršující se schopnosti příjmu náboje.

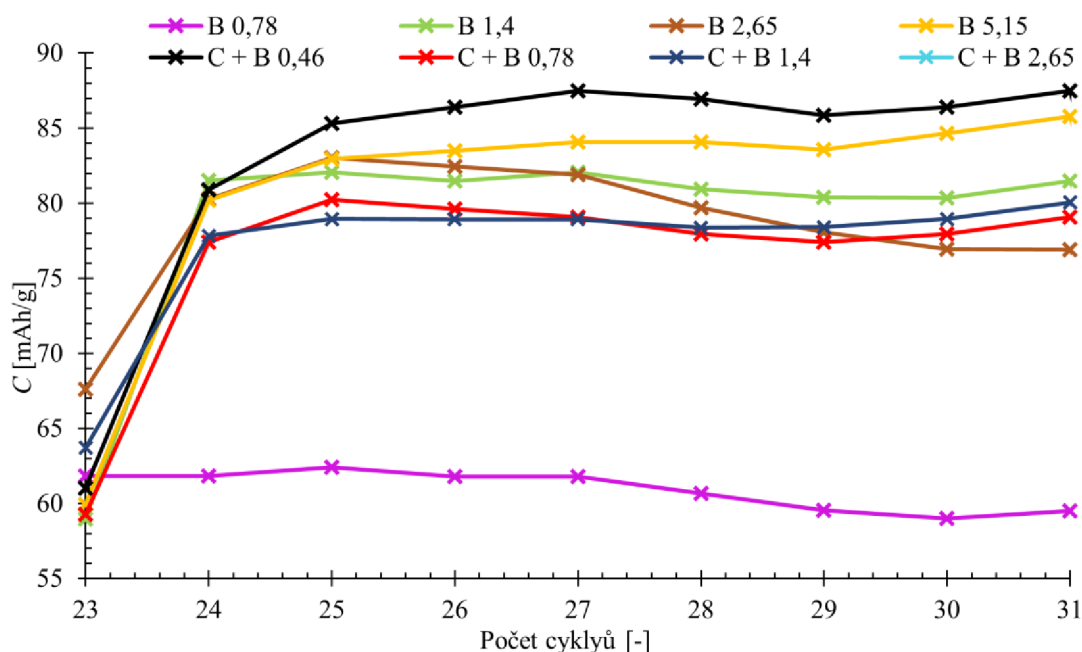


Obrázek 4.15 Kondiciovací cyklování po druhém běhu PSoC

Po opětovném provedení kondiciovacích cyklů (obrázek 4.15), lze vidět, že dochází ke značnému zvýšení zbytkových proudů pro elektrody B 5,15 a B 1,4. U těchto elektrod při dosažení napěťového omezení dochází k exponenciálnímu poklesu proudu, který se však neblíží k limitní hodnotě, ale po dosažení lokálního minima dojde k přibližně lineárnímu růstu. Předpokládáme, že u těchto elektrod se začíná projevovat Thermal runaway efekt (TRE).

Thermal runaway efekt (TRE) je způsobený vnitřním kyslíkovým cyklem. Kyslík vzniklý elektrolýzou putuje póry v separátoru k záporné elektrodě. Zde reaguje s olovem a mění jej v oxid olovičitý. Oxid olovičitý reaguje s kyselinou sírovou a vzniká síran olovnatý (vybitá aktivní hmota). Při této reakci vzniká také voda a hlavně teplo. Intenzivnější vnitřní kyslíkový cyklus tak přispívá ke zvyšování teploty elektrod, čímž se urychlují elektrochemické reakce a klesá vnitřní odpor, což vyvolává kladnou zpětnou vazbu s dalším nárůstem proudu a dalším zvyšováním teploty.

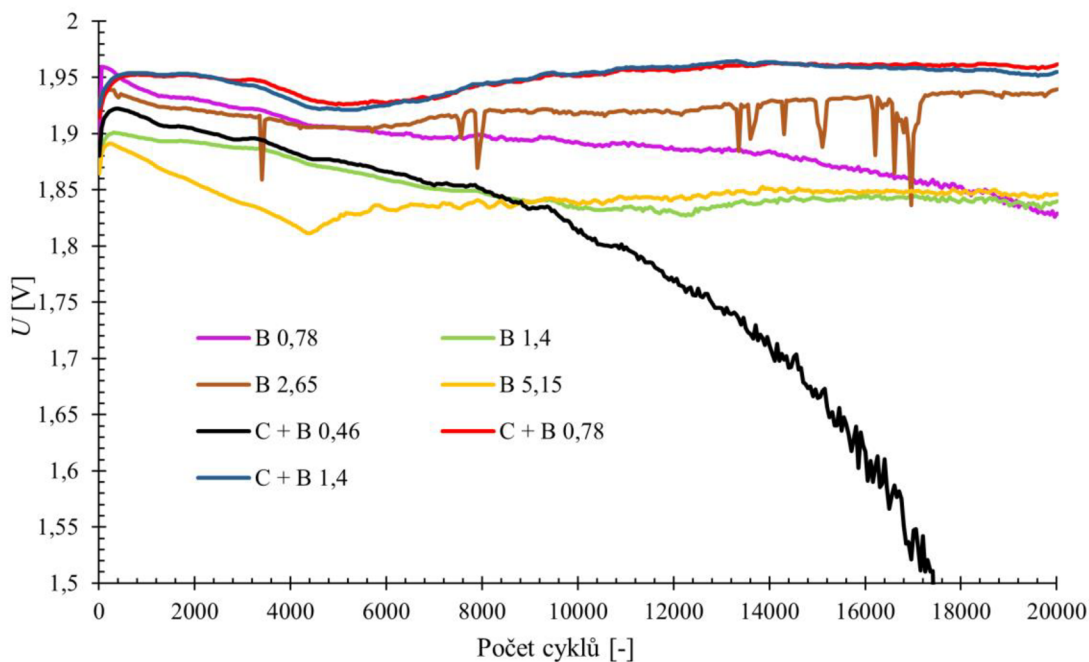
Ze začátku dosahuje vyšších hodnot konečných proudů i elektroda C + B 0,46, které se v pozdějších cyklech snižují. Předpokládáme, že zde vyšší zbytkové proudy signalizují postupné odstraňování síranů po PSoC běhu. Nejnižších zbytkových proudů dosahují elektrody C + B 1,4 a C + B 0,78. Na elektrodách B + 5,15 a B 1,4 lze pozorovat i vyšší rozkmitání proudu, to je způsobeno stejně jako u předešlého běhu separátorovými svody.



Obrázek 4.16 Průběhy kapacit měřených po PSoC II

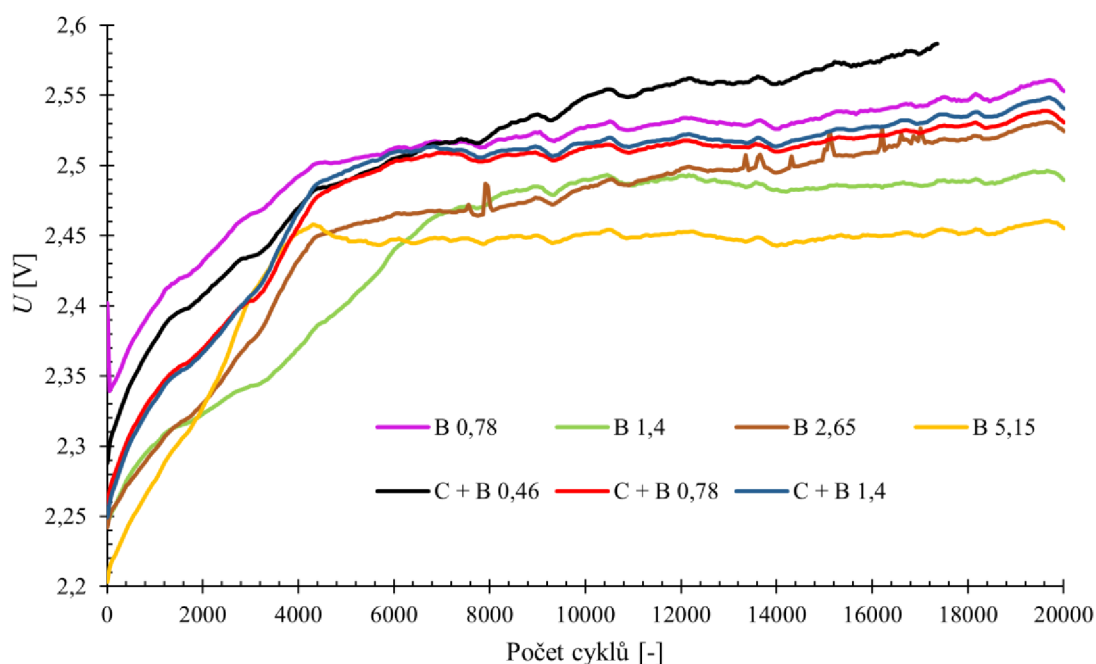
Kapacity po druhém PSoC (obrázek 4.16) dosahují vyšších hodnot. Elektrody pouze se skelnými vlákny dosahují v tomto okamžiku nejvyšších hodnot kapacit během celého cyklování. Kapacita elektrody B 5,15 během měření mírně stoupá a dosahuje 85,8 mAh/g. Elektroda s nižším obsahem B 2,65 naopak začne svoji kapacitu snižovat po druhém cyklu a klesá na nejnižší hodnotu 76,9 mAh/g. Nejvyšší hodnoty kapacity dosahuje C + B 0,46 a to 87,5 mAh/g. Nejnižší kapacity dosahuje B 0,78, u které jako u jediné elektrody nedojde při cyklování k nárůstu v druhém cyklu a její kapacita se pohybuje kolem 60 mAh/g. Sulfatace této záporné elektrody při PSoC II je nevratná, zřejmě došlo ke ztrátě kontaktu mezi vytvořenými síranovými krystaly a okolní aktivní hmotou.

4.5.3 PSoC III



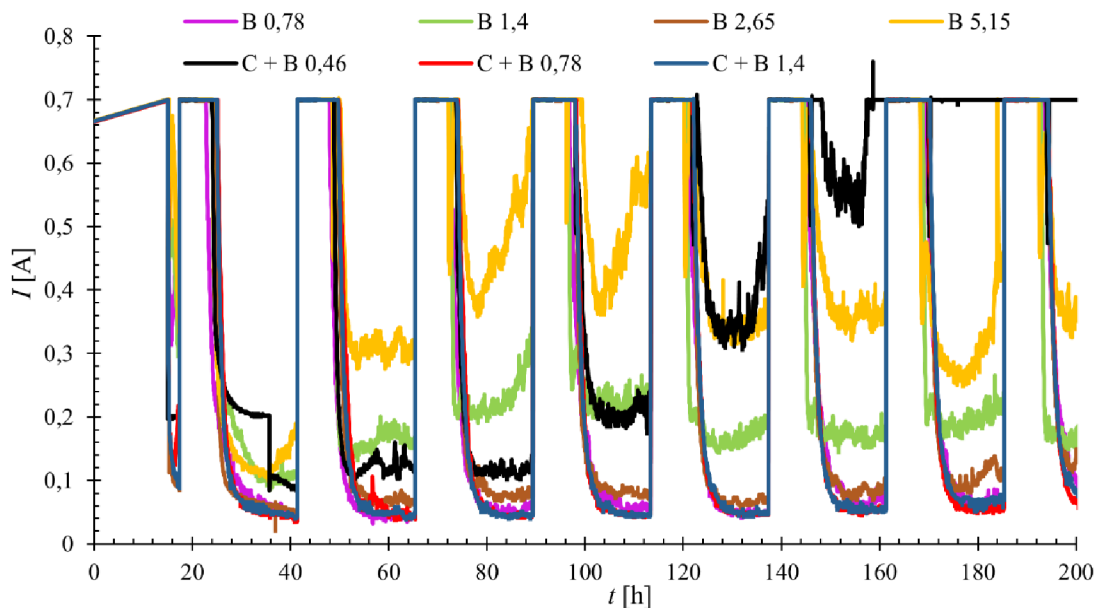
Obrázek 4.17 Průběhy napětí na elektrodách při třetím PSoC cyklování – měřené po vybití

Na obrázku 4.17 je zobrazena třetí a poslední vybíjecí charakteristika průběhu PSoC. Elektroda C + B 0,46 vykazuje strmý pokles napětí a dosáhla konce své životnosti při celkových 59 108 cyklech. Sulfatace na elektrodě zapříčinila snížení napětí a její selhání. Ostatní elektrody vydržely 61 708 cyklů. Strmější pokles napětí je patrný ještě u elektrody B 0,78, u které došlo v předchozím PSoC běhu k předčasnému ukončení života. Zbylé elektrody si drží stabilní napětí. Elektrody B 1,4 a B 5,15 udržují hodnotu podobnou jako při PSoC II a to kolem 1,84 V. Elektroda B 2,65 dosahuje o 100 mV více a je oproti předešlému běhu stabilnější z dlouhodobého hlediska. U této elektrody však dochází k podobným výkyvům hodnot jako u elektrod B 0,78 a B 1,4 během prvního cyklování. Výkyvy se pohybují kolem velikosti 50–90 mV. U elektrody B 5,15 lze pozorovat počáteční strmější pokles napětí, který se při 4 400 cyklech ostře převrátí a napětí se poté několik cyklů stabilizuje. U B 1,4 je tento efekt mnohem pomalejší a dosahuje konečné hodnoty napětí mírným poklesem a následným vyrovnáním.



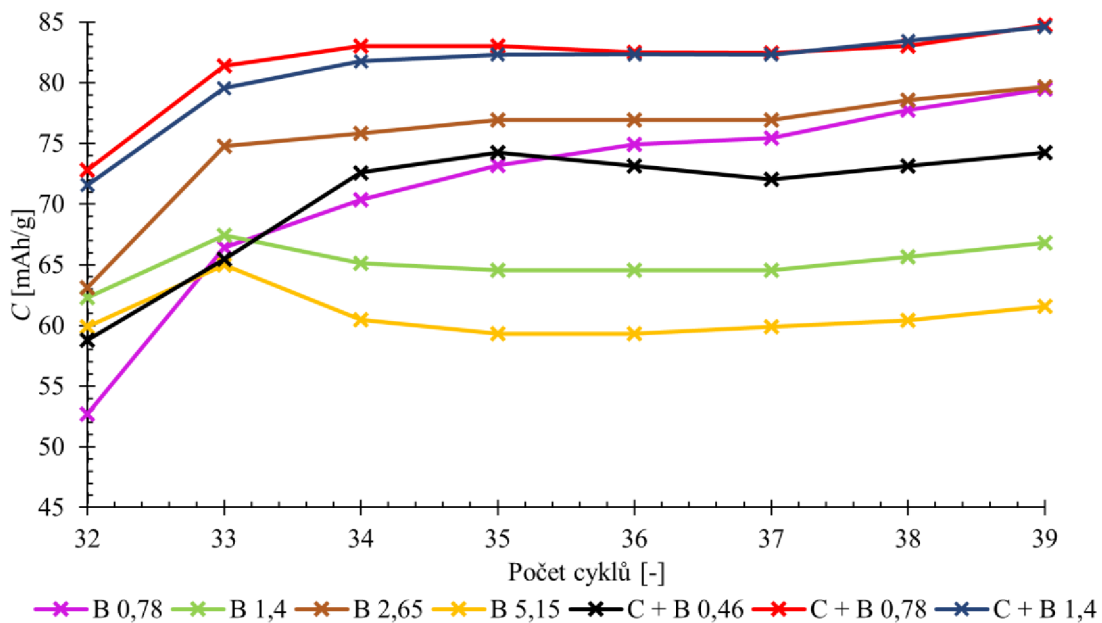
Obrázek 4.18 Průběhy napětí na elektrodách při třetím PSoC cyklování – měřené po nabití

Při pohledu na nabíjecí napětí na obrázku 4.18 vidíme opětovnou zvyšující se strmost křivek před stabilizací. Nejstrmějšího nárůstu dosahuje opět elektroda B 5,15. Ta také dosahuje nejnižšího konečného napětí (2,45 V) a nejnižšího počátečního napětí (2,21 V). Další elektrody, které se výrazně liší počátečním napětím jsou C + B 0,46 a B 0,78. Elektroda B 0,78 má sice na počátku nejvyšší napětí (2,35 V), ale během cyklování dojde k ustálení na hodnotách o 20–30 mV vyšších než elektrody B 2,65, C + B 1,4 a C + B 0,78. U elektrod B 2,65 a C + B 0,46 je průběh napětí mírně odlišný, kdy dochází k neustálému nárůstu napětí, a ne k jeho ustálení jako u ostatních elektrod. Elektroda B 2,65 sleduje strmý růst, značící horší schopnost příjmu náboje, poté však kolem 4 500. cyklu dojde k neúplnému vyrovnání a napětí stále pomalu roste. Elektroda C + B 0,46 sleduje podobný případ, zde však nedochází k tak strmému růstu počátečních hodnot. Napětí v pozdějších cyklech pořád roste, zřejmě zvyšujícím se množstvím neaktivní hmoty (sulfatace) a elektroda ukončí svoji životnost. Pokud porovnáme s předchozím cyklováním, dochází ke zdatnějšímu poklesu konečného napětí pro elektrody obsahující pouze skelná vlákna. Opět dochází k výkyvům hodnot, nyní pro B 2,65 jak během nabíjení, tak vybíjení.



Obrázek 4.19 Kondiciovací cyklování po třetím PSoC běhu

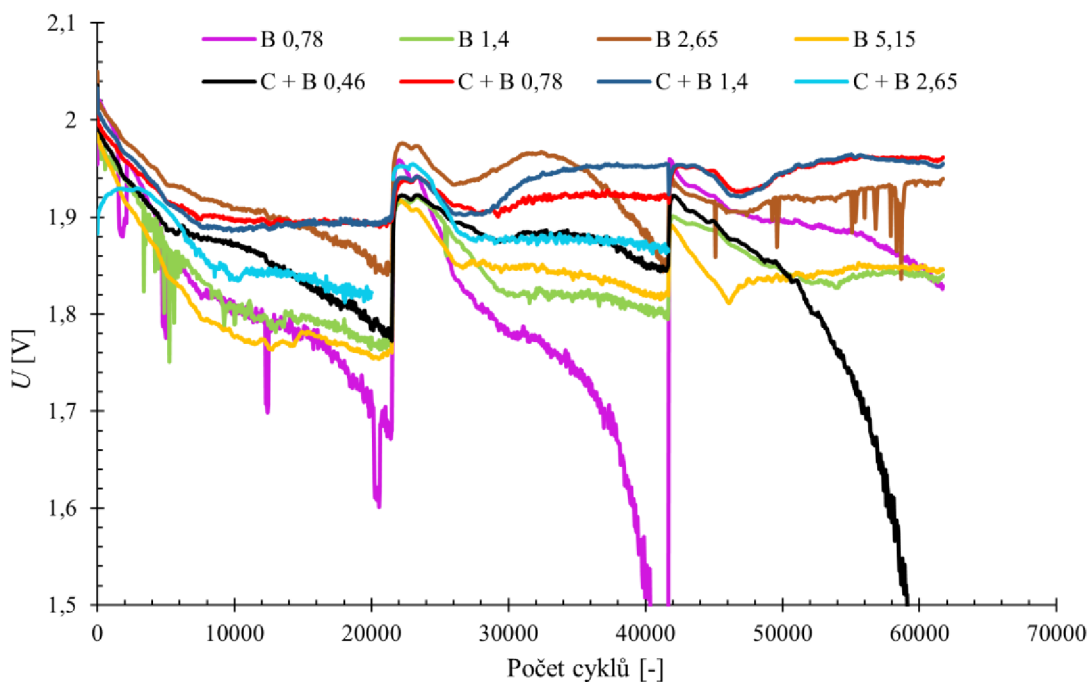
Při posledním kondiciovacím cyklování (obrázek 4.19) dochází k separátorovým svodům u všech elektrod, kromě elektrod C + B 1,4 a C + B 0,78, u kterých jsou svody zaznamenány v minimální míře. Ve větší míře se projevují značným rozkmitáním křivky při exponenciálním poklesu u elektrod C + B 0,46, B 5,15 a B 1,4. Zbytkový proud pro elektrodu B 1,4 se během prvních tří cyklů stabilizuje kolem hodnoty 200 mA. Hodnota je pouze orientační, nedochází k úplné stabilizaci, ale mnohem menšímu kolísání hodnoty než u elektrod B 5,15 a C + B 0,46. U těchto elektrod dochází po dosažení limitačního napětí 2,45V k poklesu proudu a poté k následnému nárůstu před dokončením cyklu. Předpokládáme, že u těchto elektrod, a i u B 1,4 dochází opět k Thermal runaway efektu. Vnitřní kyslíkový cyklus u C + B 0,46 probíhá v takové intenzitě, že zbytkový proud během celého posledního cyklu dosahuje maximální hodnoty 700 mA. Na rozdíl od elektrody B 5,15, kde tento efekt značně kolísá a během cyklování dochází z počátku k nárůstu, poté k poklesu, tak u elektrody C + B 0,46 dochází pouze k nárůstu po zmíněnou limitní hodnotu 700 mA.



Obrázek 4.20 Průběhy kapacit měřených po PSoC III

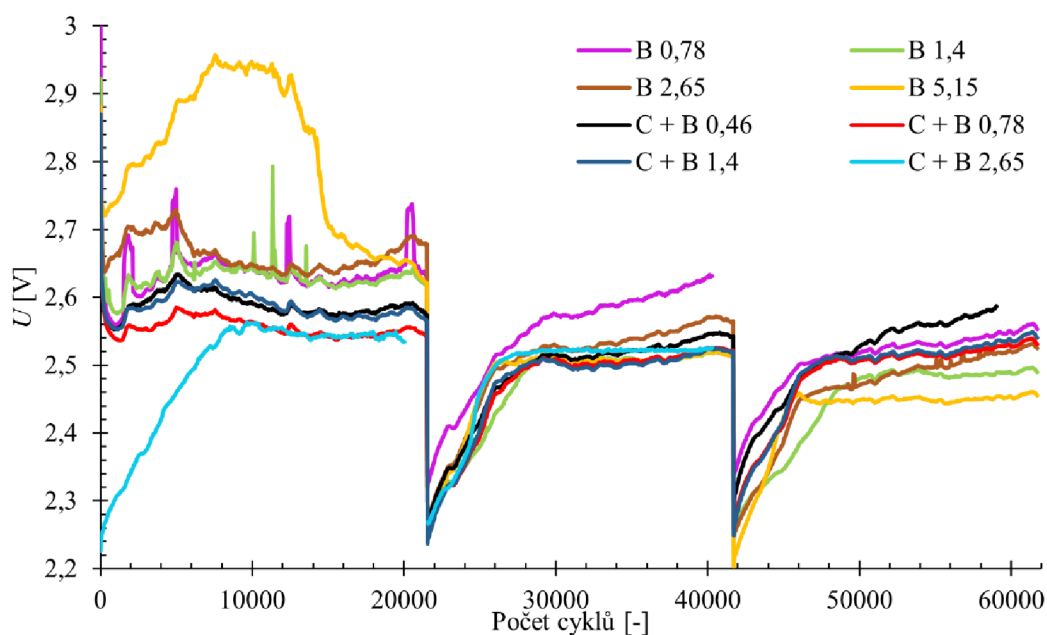
Po posledním kondičovacím cyklování dosáhly nejvyšší kapacity elektrody C + B 0,78 a C + B 1,4 (84,6 mAh/g). Jejich průběh kapacit je opět stabilní a udržují si ho po celou dobu měření. Pro elektrody se skelnými vlákny došlo ke značenému poklesu a elektrody B 1,4 a B 5,15 ztratí po prvních cyklech další část své kapacity. Obdobné chování v menší míře je patrné u elektrody C + B 0,46. Snížení kapacity u těchto elektrod dáváme do souvislosti se vzrůstem proudů po dosažení napěťového omezení, viz obrázek 4.20. a přisuzujeme jej nastartování intenzivního kyslíkového cyklu a TRE efektu, které nedovolí elektrodě dosáhnout plného nabití, naopak způsobují její postupnou degradaci. Pozoruhodné je chování elektrody B 0,78, u které v průběhu kondičovacího cyklování po PSoC II nedošlo ke vzrůstu kapacity a kapacita se pohybovala kolem 60mAh/g. V průběhu kondičovacího cyklování po PSoC III kapacita rostla s každým cyklem z cca 52mAh/g až k cca 80mAh/g, předpokládáme tedy, že došlo k obnově elektronového spojení s původně izolovanými síranovými krystaly po PSoC II.

4.5.4 Shrnutí celkového měření



Obrázek 4.21 Kompletní průběhy napětí na elektrodách v režimu PSoC měřené po vybití

Celkový průběh PSoC pro napětí na článku měřeného po vybití je na obrázku 4.21. Jednotlivé části průběhu jsou již popsány výše. Z celkového měření lze vidět selhání dvou elektrod a to B 0,78 a C + B 0,46. Obě elektrody mají během cyklování pozorovatelný klesající průběh. Dalším pozorovatelným faktorem je konečné napětí, které se převážně drží níže u elektrod obsahující pouze skelná vlákna. Elektroda B 5,15 se z počátku jeví jako nejhorší, ale během cyklování dojde k nastartování vnitřního kyslíkového cyklu a elektroda si i v pozdějším PSoC cyklování drží stabilní potenciál. Nejlépe jsou na tom elektrody C + B 0,78 a C + B 1,4. Ty si během cyklování držely stabilní průběh napětí a zároveň na konci cyklování dosahovaly nejvyšších hodnot (po PSoC III kolem 1,95 V). Nejnižších hodnot napětí na konci cyklování dosahovaly zmíněné elektrody, které ukončily svoji životnost. Pokud budeme porovnávat elektrody, které byly stabilizované a nedocházelo u nich k výraznému hromadění neaktivní hmoty (sulfataci), tak nejnižších hodnot napětí dosáhly elektrody B 1,4 a B 5,15 (po PSoC III kolem 1,85 V). Elektroda B 2,65 vykazuje během prvních dvou PSoC známky poklesu. U druhého PSoC cyklování to dokonce vypadá, že by elektroda při pokračování cyklování bez kondiciovacích cyklů selhala. Ovšem po kondiciovacím cyklování dochází při PSoC III k ustálení průběhu a stabilizování napětí. U elektrod s obsahem pouze skelných vláken dochází ještě k jistým výkyvům hodnot (kromě B 5,15). Tyto výkyvy se projevují dočasným poklesem napětí u elektrod B 1,4 a B 0,78 při prvním PSoC běhu a u B 2,65 při třetím běhu.



Obrázek 4.22 Kompletní průběhy napětí na elektrodách v režimu PSoC měřené po nabití

Při porovnávání napětí po nabití na obrázku 4.22 lze vidět jasněji vliv vnitřního kyslíkového cyklu na vývoj průběhu napětí. Zde je jasným příkladem elektroda B 5,15 u které dochází k počátečnímu nárůstu a následném ustálení napětí. U elektrod bez uhlíku dochází ke značnému poklesu konečných napětí v porovnání mezi jednotlivými běhy. U všech elektrod jde pozorovat spojitost schopnosti příjmu náboje s množstvím skelných vláken. Se zvyšujícím se množstvím vláken dochází ke snižování schopnosti příjmu náboje, což se projevuje strmějším nárůstem napětí během počátečních hodnot druhého a třetího cyklování. Nejstabilnější hodnotu si během celkového cyklování drží opět elektrody C + B 0,78 a C + B 1,4. Zároveň tyto elektrody společně s B 1,4 projevují lepší schopnost příjmu náboje. U elektrod C + B 0,46, B 2,65 a B 0,78 roste napětí pozvolně po krátkém strmém nárůstu na počátku druhého a třetího cyklování. U těchto elektrod se dosahuje stále vyšší nabíjecí napětí z důvodu značnější degradace aktivní hmoty.

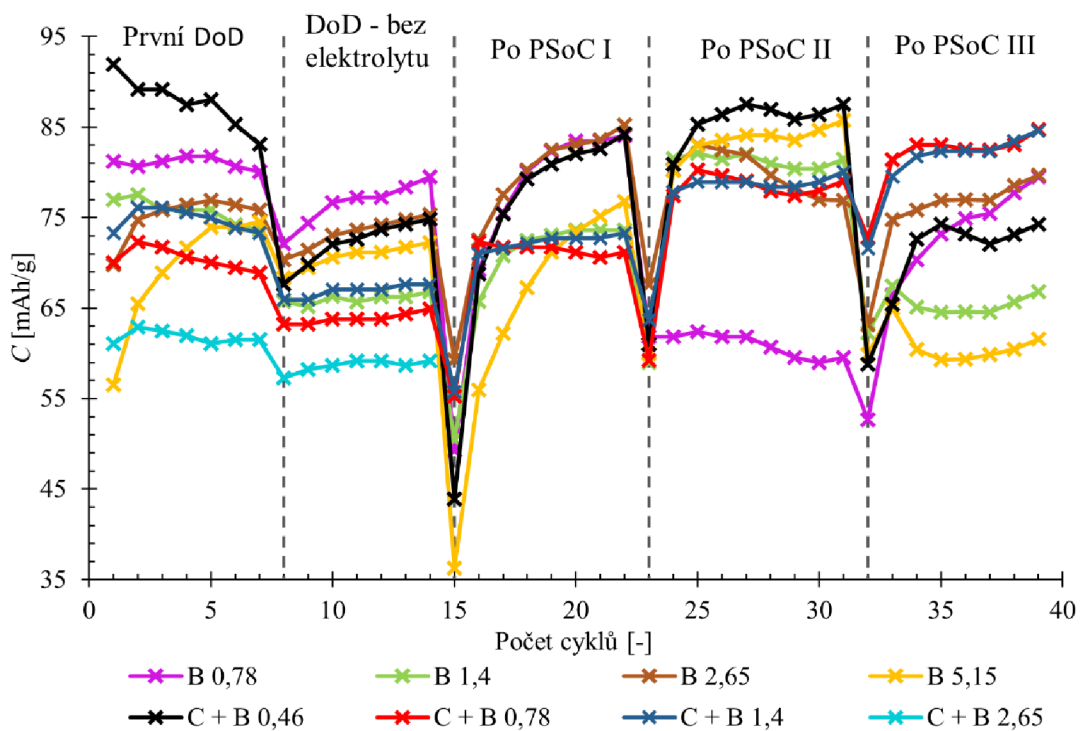
V tabulce 4.3 jsou vypsány hodnoty zbytkových proudů a schopnosti příjmu náboje mezi jednotlivými PSoC běhy, měřené při kondiciovacím cyklování. Dále je v tabulce 4.4 zaznačena hodnota směrnice nárůstu napětí. Jedná se o směrnici přímky odečtené z grafu při PSoC II běhu. Pro každou elektrodu byl počáteční růst proložen přímkou a poté odečtena hodnota směrnice. Všechny směrnice jsou vynásobeny 10^5 pro lepší čitelnost čísla. Tento přepočítá nijak neovlivní porovnání strmosti jednotlivých nárůstů napětí.

Tabulka 4.3 Naměřené hodnoty během kondicionačního cyklování mezi PSoC běhy

Složení	PSoC I		PSoC II		PSoC III	
	Zbytkový proud [mA]	Schopnost příjmu elektrického náboje [%]	Zbytkový proud [mA]	Schopnost příjmu elektrického náboje [%]	Zbytkový proud [mA]	Schopnost příjmu elektrického náboje [%]
B 0,78	51,88	71,1	105,90	70,8	61,36	75,7
B 1,4	69,58	85,3	152,41	83,0	211,59	91,4
B 2,65	46,89	77,4	79,94	79,1	96,13	86,0
B 5,15	61,09	83,4	78,03	82,6	460,01	92,6
C + B 0,46	87,86	83,1	81,49	89,0	699,81	92,5
C + B 0,78	101,93	85,4	57,64	81,0	56,66	78,2
C + B 1,4	73,47	85,8	272,34	82,6	70,72	80,3

Tabulka 4.4 Hodnoty směrnic napětí vypočtené z druhého PSoC běhu

Složení	B 0,78	B 1,4	B 2,65	B 5,15	C + B 0,46	C + B 0,78	C + B 1,4	C + B 2,65
Směrnice 10^5 [-]	3,70	3,35	4,88	5,57	4,09	4,31	4,78	5,54



Obrázek 4.23 Kompletní průběhy kapacit měřených po PSoC cyklování

Při měření kapacit zobrazených na obrázku 4.23 se nejprve zaměříme na elektrodu B 0,78. Během prvních kondiciovacích cyklů dosahovala vyšších kapacit a po prvním PSoC běhu dochází k růstu kapacity. Ovšem při druhém PSoC dojde k ukončení života článku a kapacita elektrody klesne na nejnižší hodnoty. Po třetím PSoC ovšem dojde k opětovnému nárůstu kapacity a elektroda zregeneruje. Předpokládáme, že během cyklování dojde k nahromadění se neaktivní hmoty, tedy hmoty, která je izolována od proudotvorného skeletu záporné elektrody. Při cyklování dochází k redistribuci aktivní hmoty na malé i větší vzdálenosti a zřejmě během cyklování dojde k novému vytvoření elektron-vodivé cesty a opětovnému propojení dříve neaktivní hmoty, což umožní její využití. U elektrod B 1,4 a B 5,15 dochází k výraznému poklesu kapacit po třetím PSoC běhu. Tyto elektrody měly během cyklování vyšší zbytkový proud a vyskytovaly se u nich častěji separátorové svody. Zároveň u nich probíhal Thermal runaway efekt, který výrazně zvyšoval zbytkový proud. Během cyklování po prvním PSoC běhu dochází k dalšímu nárůstu kapacit pro všechny elektrody, kromě B 1,4, C + B 0,78 a C + B 1,4. Pokud se zaměříme na C + B 0,78 a C + B 1,4, tak můžeme pozorovat stabilní průběh kapacit po prvním kondiciovacím cyklování v zaplaveném stavu. Zároveň mezi PSoC běhy dochází k znatelnějšímu nárůstu kapacit. Jelikož elektroda C + B 2,65 byla měřena později, máme údaje pouze z prvního kondiciovacího cyklování. Přesto, že elektroda dosáhla druhého nabíjecího stupně mezi prvními (20 hodin), tak je hmota plně proformovaná, tedy nedochází ke zvyšování kapacity během cyklování. Dosahuje ale i nejnižší kapacity během celého cyklování, kromě prvního cyklu v zaplaveném stavu, kdy docházelo k formaci aktivní hmoty na elektrodě B 5,15.

ZÁVĚR

Cílem práce je seznámení se s problematikou fungování VRLA akumulátorů v hybridních elektrických vozidlech a zaměřit se na předčasnou ztrátu kapacity z důvodu selhání záporné elektrody. Porozumět jednotlivým metodám řešení dané problematiky a zaměřit se na aditiva do záporné aktivní hmoty. Dále pomocí experimentu zjistit vliv skelných vláken s povrchovou úpravou na celkovou životnost akumulátoru.

Skelná vlákna byla v minulosti testována a projevila se pozitivně jako aditivum v záporné aktivní hmotě. Jejich účinek nebyl však dostatečný a lépe se projeví jiná aditiva, jako například uhlík. Jednalo se o neočištěná vlákna. Proto jsme se zaměřili na dvě povrchové úpravy pro změnu povrchových vlastností. První povrchovou úpravou byla silanizace, tedy zvýšení hydrofobie povrchu vláken. Elektrody byly vyrobeny a připraveny, ale vzhledem k dlouhé době měření a nutnosti využití měřicího stanoviště pro jiné práce se tyto elektrody neměřily. Druhou povrchovou úpravou byla plazmatická úprava, u které předpokládáme zvýšení hydrofilie povrchu skelných vláken. Elektrody s tímto aditivem byly testovány a další informace budou zaměřeny pouze na tento typ úpravy. Polovina měřených elektrod se skelnými vlákny také obsahovala uhlík pro lepší porovnání vlivů aditiva. Je nutné zmínit, že při měření došlo ke špatnému zapojení elektrody obsahující uhlík a 2,65 % skelných vláken, elektroda se z tohoto důvodu připravovala dodatečně a je změřená pouze po druhý PSoC běh.

První se zaměříme na rozdíly mezi elektrodami s obsahem uhlíkem a bez uhlíku. Elektrody s uhlíkem si drží stabilněji kapacitu a udržují nižší nabíjecí napětí při prvních dvou PSoC bězích. Také u nich proběhla lepší formace a nedocházelo k vytváření vnitřního kyslíkového cyklu až během PSoC běhu. Pro oba typy elektrod selhala vždy elektroda s nejnižším obsahem skelných vláken, při čemž elektroda obsahující i uhlík vydržela o 18 972 cyklů déle. I když elektroda s obsahem 0,78 % skelných vláken selhala jako první, její verze s uhlíkem dosahuje nejlepších hodnot. Elektrody pouze se skelnými vlákny, převážně s vyšším množstvím aditiva, projevily vytváření intenzivního vnitřního kyslíkového cyklu během PSoC běhů. Tyto elektrody zároveň projevily zvyšování kapacity během kondicionačních cyklů v zaplaveném stavu. Zvyšování kapacity mohlo způsobit nedokonalé proformování během formačních cyklů vlivem rychlejšího přechodu na druhý nabíjecí stupeň. Zároveň u elektrod s nižším obsahem skelných vláken docházelo k výkyvům napětí u vybíjecí charakteristiky.

Pokud se podíváme pouze na elektrody obsahující i uhlík, tak nejlepších výsledků dosahovala elektroda s 0,78 % a elektroda s 1,4 % skelných vláken. Dosahovaly během cyklování nejvyššího konečného napětí po vybití a nízkého nabíjecího napětí. Elektroda s 1,4 % skelných vláken dokonce dosahovala vyšší schopnosti příjmu náboje během cyklování. Nejvyšší schopnosti příjmu náboje dosahovala elektroda s obsahem aditiva 0,46 %, ta ovšem během cyklování selhala.

Mezi elektrodami obsahujícími pouze skelná vlákna se nejlépe projevila z hlediska vybíjecího napětí elektroda s obsahem aditiva 2,65 %. Zároveň se u ní společně s elektrodou s obsahem 0,78 % neprojevuje ve větší míře TRE (Thermal runaway effect). Elektroda obsahující 0,78 % skelných vláken prošla zajímavým procesem. I přes její selhání v druhém cyklu došlo k její regeneraci a opětovné funkčnosti. Tento efekt zřejmě způsobují skelná vlákna, které by mohly opětovně vytvořit cestu reaktantům k již neaktivní hmotě.

Z celkového hlediska jde vidět, že i upravená skelná vlákna nejsou schopna plně nahradit uhlík. Experiment však ukázal, že mohou být dobrým aditivem společně s uhlíkem. Dále bylo určeno optimální množství aditiva v aktivní hmotě pro vyniknutí pozitivních vlastností nad negativními a pozorován vzácný jev, kdy došlo k opětovnému zregenerování elektrody. Vzhledem k ojedinělosti tohoto jevu je potřeba dalších testů, které by dokázaly proběhlou reakci vysvětlit. Zároveň bude potřeba dalších experimentů pro lepší porovnání vlastností oproti jiným aditivům a objasnění některých probíhajících dějů v negativní aktivní hmotě s upravenými skelnými vlákny.

LITERATURA

- [1] CBILKO, Radek. Příčiny předčasné ztráty kapacity olověných akumulátorů pracujících v PSoC režimu hybridních elektrických vozidel [online]. Brno, 2014 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=88956. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Petr Bača.
- [2] Hermetické akumulátory. Battex - baterie a akumulátory [online]. Slaný: BATTEX, 2004, 2009 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: <http://www.battex.info/elektricke-akumulatory-obecne/hermeticke-akumulatory>
- [3] SVOBODA, Lukáš. Vliv kalandrování na vlastnosti elektrod lithno-iontových baterií [online]. Brno, 2017 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=152464. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologií. Vedoucí práce Odnřej Čech.
- [4] SEDLÁK, Petr. Možnosti akumulace energie [online]. Brno, 2013 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=66702. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, energetický ústav. Vedoucí práce Jiří Moskalík.
- [5] LU, Xiaochuan, Guosheng LI, Jin Y. KIM, Donghai MEI, John P. LEMMON, Vincent L. SPRENKLE a Jun LIU. Liquid-metal electrode to enable ultra-low temperature sodium–beta alumina batteries for renewable energy storage. Nature Communications [online]. 2014, 5(1) [cit. 2020-12-08]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/ncomms5578>
doi:10.1038/ncomms5578
- [6] KLOJDA, Viktor. Použití olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel [online]. Brno, 2010 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/16987/final-thesis.pdf?sequence=6&isAllowed=y>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, ústav elektrotechnologií. Vedoucí práce Petr Bača.
- [7] Sodium sulfur battery. Science Direct [online]. Amsterdam: Elsevier B.V., 2020, 2019 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/sodium-sulfur-battery>
- [8] Charging Instructions for Nickel-Zinc (NiZn) Batteries. <https://www.zincfive.com> [online]. Tualatin (Oregon): ZincFive, © 2020 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: <https://www.zincfive.com/charging>

- [9] Nickel Zinc Battery. Science Direct [online]. Amsterdam: Elsevier B.V., © 2020 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/nickel-zinc-battery>
- [10] MIKOLÁŠ, Jiří. Zkoumání vlivu velikosti aditiv záporné aktivní hmoty na životnost olověného akumulátoru [online]. Brno, 2010 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/30297529.pdf>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Petr Bača.
- [11] ABRLE, Ladislav. Zkoumání vlivu aditiv do elektrolytu na vlastnosti olověných akumulátorů [online]. Brno, 2013 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=67738. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Petr Bača.
- [12] AGM Battery vs. Lead Acid: Pros and Cons of Solar Batteries. Unbound Solar [online]. Ashland: Unbound Solar, © 2020, 20 December 2020 [cit. 2020-12-17]. Dostupné z: <https://unboundsolar.com/blog/lead-acid-battery-comparison#:~:text=Flooded%20lead-acid%20batteries%20contain,of%20the%20caps%20on%20top>
- [13] MAHAJAN, V, R S BHARJ a J BHARJ. Role of nano-carbon additives in lead-acid batteries: a review. Bulletin of Materials Science [online]. 2019, 42(1) [cit. 2020-12-08]. ISSN 0250-4707. Dostupné z: <https://www.ias.ac.in/article/fulltext/boms/042/01/0021> doi:10.1007/s12034-018-1692-1
- [14] SHI, Ying, Christopher A. FERONE a Christopher D. RAHN. Capacity Recovery of a Sulfated Lead-Acid Battery Using Pressure Feedback Charging Control. In: Volume 1: Adaptive Control; Advanced Vehicle Propulsion Systems; Aerospace Systems; Autonomous Systems; Battery Modeling; Biochemical Systems; Control Over Networks; Control Systems Design; Cooperativ [online]. ASME, 2012, 2012-10-17, s. 287-291 [cit. 2020-12-08]. ISBN 978-0-7918-4529-5. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/267491711_Capacity_Recovery_of_a_Sulfated_Lead-Acid_Battery_Using_Pressure_Feedback_Charging_Control doi:10.1115/DSCC2012-MOVIC2012-8584
- [15] PEER, Petra, Martina POLASKOVA a Lenka MUSILOVA. Superhydrophobic poly(vinyl butyral) nanofibrous membrane containing various silica nanoparticles. The Journal of The Textile Institute [online]. 2019, 110(10), 1508-1514 [cit. 2021-6-2]. ISSN 0040-5000. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00405000.2019.1605658> doi:10.1080/00405000.2019.1605658
- [16] VIČAROVÁ, Hana. Elastické povrchy pro studium biomechanických vlastností kardiomyocytů [online]. Brno, 2017 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/yccjn/DP-_Hana_Vicarova.pdf. Diplomová práce.

- Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, ústav biochemie. Vedoucí práce Jan Příbyl.
- [17] PAVLOV, Detchko. Lead-acid batteries: science and technology: a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product. 2. vydání. Amsterdam: Elsevier Science, 2011. ISBN 978-044-4528-827.
- [18] BAČA, Petr, Petr KRIVÍK, Sebastian VACULÍK a Pavel TOŠER. Negative Lead-Acid Battery Electrodes Doped with Glass Fibres. International Journal of Electrochemical Science [online]. 2015, 2015(10), 14 [cit. 2020-12-14]. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/100302206.pdf>
- [19] MLÝNEK, Martin. Zkoumání vlivu oxidu titaničitého na vlastnosti olověných akumulátorů [online]. Brno, 2012 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=69353. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Petr Bača.
- [20] VACÍK, Jiří. Obecná chemie. 2. vydání. Praha: Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, 2017. ISBN 978-807-4440-502.
- [21] Thermal runaway in VRLA Batteris: Its Cause and Prevention [online]. C&D Technologies, 2012 [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: https://www.cdtechno.com/pdf/ref/41_7944_0712.pdf
- [22] LACH, Jakub, Kamil WRÓBEL, Justyna WRÓBEL, Piotr PODSADNI a Andrzej CZERWIŃSKI. Applications of carbon in lead-acid batteries: a review. Journal of Solid State Electrochemistry [online]. 2019, 23(3), 693-705 [cit. 2020-12-08]. ISSN 1432-8488. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10008-018-04174-5>
doi:10.1007/s10008-018-04174-5
- [23] MOSELEY, Patrick T. a David A. RAND. Partial State-of-Charge Duty: A Challenge but Not a Show-Stopper for Lead-Acid Batteries! ECS Transactions [online]. 2012, 41(13), 3-16 [cit. 2020-12-08]. ISSN 1938-6737. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/278189257_Partial_State-of-Charge_Duty_A_Challenge_but_Not_a_Show-Stopper_for_Lead-Acid_Batteries
doi:10.1149/1.3691907
- [24] VASSALLO, Keith, Wieland RUSCH a Gary HART. UNDERSTANDING THE REAL DIFFERENCES BETWEEN GEL AND AGM BATTERIES [online]. Somerset (USA), © 2019 [cit. 2020-12-17]. Dostupné z: <https://www.baebatteriesusa.com/wp-content/uploads/2019/03/Understanding-The-Real-Differences-Between-Gel-AGM-Batteries-Rusch-2007.pdf>
- [25] Lithium-ion Batteries Part I: General Overview and 2019 Update [online]. Washington, 2019 [cit. 2020-12-17]. Dostupné z: https://www.lightinglobal.org/wp-content/uploads/2019/06/Lithium-Ion_TechNote-2019_update.pdf
- [26] BATTERY CELL COMPARISON. Manufacturing That Eliminates Risk & Improves Reliability [online]. New Bedford: Epec Engineered Technologies, ©

- 2020 [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: <https://www.epectec.com/batteries/cell-comparison.html>
- [27] MARCONI. Skoro vše o akumulátorech a nabíjení [online]. 2008 [cit. 2021-6-2]. Dostupné z: https://www.skola-auto.cz/wp-content/uploads/2019/06/Lux_Akumulatory.pdf
- [28] EXNAR, P., I. ŠLAMBOROVÁ a V. ZAJÍCOVÁ. Silanizace skleněných povrchů a její využití pro imobilizaci organických agens [online]. Sklář a keramik. 2011; 61 [cit. 2021-6-2]. ISBN 978-80-260-1068-5. Dostupné z <https://www.kch.tul.cz/publications/cj06.pdf>

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

VRLA	(Valve Regulated Lead Acid) ventilem regulovatelný olověný akumulátor
AGM	(Absorbent Glass Mat) - Olověné akumulátory obsahující elektrolyt v podobě nasáknuté ve skelné tkanině
HRPSoC	High Rate Partial State of Charge) režim částečného nabití zatížen vysokými proudy
NAM	(Negative Active Mass) negativní aktivní materiál
PCL	(Premature Capacity Loss) předčasná ztráta kapacity
PSoC	(Partial State of Charge) režim částečného nabití
TRE	(Thermal runaway effect) efekt tepelného úniku