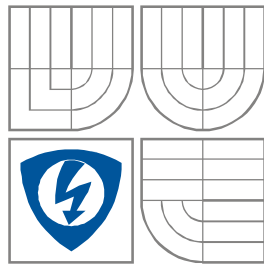




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ  
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

# EFEKT PŘÍTLAKU VYVOZOVANÉHO NA ELEKTRODOVÝ SYSTÉM OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU S EXPERIMENTÁLNÍMI ELEKTRODAMI

THE EFFECT OF PRESSURE ON THE ELECTRODE SYSTEM IN LEAD ACID BATTERIES  
WITH EXPERIMENTAL ELECTRODES

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. ONDŘEJ ZABLOUDIL

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Diplomová práce

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

**Student:** Bc. Ondřej Zabloudil

**ID:** 111163

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2013/2014

## NÁZEV TÉMATU:

**Efekt přitlaku vyvozovaného na elektrodový systém olověného akumulátoru s experimentálními elektrodami**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

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

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 10.2.2014

**Termín odevzdání:** 29.5.2014

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

**Konzultanti diplomové práce:**

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

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

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá problematikou olověných akumulátorů, které se využívají u hybridních elektrických vozidel. U těchto vozidel akumulátory pracují v režimu částečného nabití (PSoC), při kterém dochází k degračním mechanismům u záporných elektrod. Tyto degrační mechanismy mají za následek nižší životnost akumulátorů. Praktická část popisuje výrobu a sestavení experimentálních článků a experimentální část zkoumá vlastností olověných akumulátorů při přítlaku na elektrodový systém.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

HEV, PCL, VRLA, PSoC, hybridní elektrické vozidlo, olověný akumulátor

## **ABSTRACT**

This Master's thesis deals with the issue of lead-acid batteries, which are used in hybrid electric vehicles. The lead-acid batteries works in mode PSoC. In this mode occurs to degradation mechanisms at negative electrodes. These degradation mechanisms reduce the battery life. The practical part of Master's thesis describes the production and a compilation of experimental cells and experimental part examines the characteristics of lead-acid batteries with the pressure to the electrode system.

## **KEYWORDS**

HEV, PCL, VRLA, PSoC, hybrid electric vehicle, lead-acid battery

ZABLOUDIL, O. *Efekt přitlaku vyvozovaného na elektrodový systém olověného akumulátoru s experimentálními elektrodami.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 75 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Efekt přitlaku vyvozovaného na elektrodový systém olověného akumulátoru s experimentálními elektrodami 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 uvedeného 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 diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Pavlu Tošerovi za pomoc a rady při řešení problémů při měření a výrobě experimentálních elektrod.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

# OBSAH

<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>VIII</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>X</b>
<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>XI</b>
<b>ÚVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1. ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE .....</b>	<b>3</b>
1.1 <b>PRIMÁRNÍ ČLÁNEK.....</b>	<b>4</b>
1.1.1    Suché články .....	5
1.1.2    Lithiové články .....	6
1.1.3    Tepelné články.....	7
1.2 <b>PALIVOVÉ ČLÁNKY .....</b>	<b>8</b>
1.3 <b>SEKUNDÁRNÍ ČLÁNKY .....</b>	<b>9</b>
<b>2. OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY .....</b>	<b>12</b>
2.1 <b>KONSTRUKCE OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU.....</b>	<b>13</b>
2.1.1    Elektrody .....	13
2.1.2    Separátory.....	15
2.1.3    Elektrolyt .....	16
2.1.4    Další součásti akumulátoru.....	16
2.2 <b>PRINCIP ČINNOSTI.....</b>	<b>18</b>
2.3 <b>TECHNOLOGIE AKUMULÁTORŮ .....</b>	<b>21</b>
2.4 <b>MECHANISMY OVLIVŇUJÍCÍ ŽIVOTNOST AKUMULÁTORŮ.....</b>	<b>22</b>
2.5 <b>PCL PROCESY .....</b>	<b>24</b>
2.6 <b>VLIV PŘÍTLAKU NA OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY .....</b>	<b>26</b>
<b>3. HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA.....</b>	<b>28</b>
3.1 <b>DRUHY POHONŮ.....</b>	<b>28</b>
3.1.1    Sériové uspořádání .....	28
3.1.2    Paralelní uspořádání .....	29
3.1.3    Sériově-paralelní uspořádání .....	30
3.2 <b>ROZDĚLENÍ HEV PODLE PROVOZNÍHO REŽIMU.....</b>	<b>30</b>
3.3 <b>PSOC REŽIM .....</b>	<b>32</b>
<b>4. PŘÍPRAVA MĚŘENÍ.....</b>	<b>33</b>
4.1 <b>VÝROBA EXPERIMENTÁLNÍCH ELEKTROD .....</b>	<b>33</b>
4.2 <b>VÝROBA ZÁPORNÉ AKTIVNÍ HMOTY A PASTOVÁNÍ ELEKTROD....</b>	<b>35</b>
4.3 <b>SESTAVENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH ČLÁNKŮ .....</b>	<b>37</b>
4.4 <b>MĚŘÍCÍ PRACOVNÍSTĚ .....</b>	<b>39</b>

<b>5.</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>40</b>
5.1	POSLOUPNOST PROCESŮ .....	40
5.2	FORMOVÁNÍ ČLÁNKŮ .....	41
5.3	KONDICIOVACÍ CYKLY .....	43
5.3.1	Kondiovací cykly po formaci .....	43
5.3.2	Kondiovací cykly po 1. PSoC běhu .....	48
5.3.3	Kondiovací cykly po 2. PSoC běhu .....	51
5.3.4	Srovnání kondiovacích běhů .....	53
5.4	KAPACITY ELEKTROD BĚHEM KOND. CYKLŮ .....	54
5.5	PSOC.....	58
5.5.1	1. PSoC běh – nabíjení článků .....	58
5.5.2	1. PSoC běh – vybíjení článků .....	60
5.5.3	2. PSoC běh .....	62
5.5.4	3. PSoC běh .....	63
5.5.5	Zhodnocení PSoC běhu .....	65
5.5.6	PSoC detail (scanning) .....	67
5.5.7	Změny velikosti přítlaku při PSoC .....	68
5.6	SNÍMKY NAM .....	69
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>71</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>73</b>
	<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>75</b>

# SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Rozdělení elektrochemických zdrojů proudu [1] .....	3
Obr. 2 Alkalický článek s $MnO_2$ [4] .....	6
Obr. 3 Knoflíkový lithiový článek [3] .....	6
Obr. 4 Konstrukce tepelné baterie [3] .....	8
Obr. 5 Princip palivového článku [6] .....	9
Obr. 6 Ni-MH článek [4] .....	10
Obr. 7 První olověný článek zhotovený Gastonem Planté .....	12
Obr. 8 Olověné mřížkové elektrody .....	14
Obr. 9 Separátor ve tvaru obálky [12] .....	16
Obr. 10 Složení automobilové baterie [14] .....	18
Obr. 11 Nabíjení olověného článku [4] .....	19
Obr. 12 Vybíjení olověného článku [4] .....	20
Obr. 13 Nabíjení a vybíjení olověného článku [4] .....	21
Obr. 14 Závislost kapacity akumulátoru na počtu cyklů a hloubce vybití [13] .....	23
Obr. 15 Znázornění toku elektrolytu uvnitř článku [3] .....	24
Obr. 16 Závislost kapacity na životnosti olověného akumulátoru [16] .....	25
Obr. 17 Rozpínání aktivní hmoty v mřížkových elektrodách [7] .....	26
Obr. 18 Aplikovaný přítlak .....	27
Obr. 19 Zapojení sériového systému u HEV .....	28
Obr. 20 Zapojení paralelního systému u HEV .....	29
Obr. 21 Zapojení sériově-paralelního systému u HEV .....	30
Obr. 22 Pracovní rozsah akumulátoru u HEV [21] .....	32
Obr. 23 Výroba a zalití žeber .....	33
Obr. 24 Schéma zapojení .....	34
Obr. 25 Schéma zapojení vodičů a hotová elektroda .....	35
Obr. 26 Průběh procesu pastování elektrody .....	37



Obr. 27 Přípravek pro aplikování přtlaku [8] .....	38
Obr. 28 Laboratorní měřicí pracoviště.....	39
Obr. 29 Snímek elektrody č. 1 (2 N/cm <sup>2</sup> ) .....	70
Obr. 30 Snímek elektrody č. 2 (4 N/cm <sup>2</sup> ) .....	70
Obr. 31 Snímek elektrody č. 5 (6 N/cm <sup>2</sup> ) .....	70

# SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Vybrané vlastnosti suchých článků [3], [4] .....	5
Tab. 2 Vybrané vlastnosti lithiových článků s tuhou katodou [3] .....	7
Tab. 3 Vybrané vlastnosti lithiových článků s rozpustnou katodou [3] .....	7
Tab. 4 Vybrané vlastnosti sekundárních článků [3] .....	11
Tab. 5 Složení příměsí záporné aktivní hmoty (NAM) .....	35
Tab. 6 Příprava směsi expandéru pro zápornou aktivní hmotu .....	36
Tab. 7 Časový průběh míchání NAM .....	36
Tab. 8 Formování elektrod – maximální dosažené napětí a doba formování .....	42
Tab. 9 Srovnání obdrženého náboje Q při dosažení napětí 2,45 V – 1. kond. běh .....	46
Tab. 10 Srovnání konečných proudů I – 1. kond. běh .....	47
Tab. 11 Srovnání obdrženého náboje Q při dosažení napětí 2,45 V – 2. kond. běh .....	50
Tab. 12 Srovnání konečných proudů I – 2. kond. běh .....	50
Tab. 13 Srovnání obdrženého náboje Q a konečných proudů I – 3. kond. běh .....	52
Tab. 14 Srovnání obdrženého náboje Q [%] při dosažení 2,45 V – všechny běhy .....	53
Tab. 15 Srovnání konečných proudů I [mA] – všechny běhy .....	54
Tab. 16 Srovnání celkových kapacit během experimentu .....	55
Tab. 17 Procentuální vyjádření ztrát a navýšení kapacit během PSoC běhů .....	56
Tab. 18 Váhy elektrod před sestavením článku .....	56
Tab. 19 Srovnání kapacit na gram aktivní hmoty během experimentu .....	57

# SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Průběh formování článků .....	41
Graf 2 Průběh napětí a proudu – 1. kond. běh .....	44
Graf 3 Detail 2. cyklu – 1. kond. běh.....	44
Graf 4 Závislost napětí na dodaném náboji v 2. cyklu – 1. kond. běh.....	45
Graf 5 Závislost napětí na dodaném náboji v 9. cyklu – 1. kond. běh.....	46
Graf 6 Závislost proudu na dodaném náboji v 2. cyklu – 1. kond. běh .....	47
Graf 7 Detail 3. cyklu – 2. kond. běh.....	48
Graf 8 Závislost napětí na dodaném náboji v 3. cyklu – 2. kond. běh.....	49
Graf 9 Závislost napětí na dodaném náboji v 8. cyklu – 2. kond. běh.....	49
Graf 10 Detail 3. cyklu – 3. kond. běh.....	51
Graf 11 Závislost napětí na dodaném náboji v 3. cyklu – 3. kond. běh.....	52
Graf 12 Srovnání kapacit během experimentu .....	54
Graf 13 Srovnání kapacity na gram aktivní hmoty během experimentu .....	57
Graf 14 Závislost napětí článků při nabíjení na počtu cyklů – 1. PSoC běh .....	59
Graf 15 Závislost potenciálu při nabíjení na počtu cyklů – 1. PSoC běh.....	60
Graf 16 Závislost napětí článků při vybíjení na počtu cyklů – 1. PSoC běh.....	61
Graf 17 Závislost potenciálu při vybíjení na počtu cyklů – 1. PSoC běh.....	61
Graf 18 Závislost napětí článků při nabíjení na počtu cyklů – 2. PSoC běh .....	62
Graf 19 Závislost napětí článků při vybíjení na počtu cyklů – 2. PSoC běh .....	63
Graf 20 Závislost napětí článků při nabíjení na počtu cyklů – 3. PSoC běh .....	64
Graf 21 Závislost napětí článků při vybíjení na počtu cyklů – 3. PSoC běh.....	65
Graf 22 Závislost napětí článků při nabíjení na počtu cyklů – všechny PSoC běhy .....	66
Graf 23 Závislost napětí článků při vybíjení na počtu cyklů – všechny běhy .....	67
Graf 24 Detail napětí elektrody č. 1 ( $2 \text{ N/cm}^2$ ).....	68
Graf 25 Průběhy změn přítlaku.....	69

# ÚVOD

Využíváním elektrické energie v různých sektorech (elektrické spotřebiče, osvětlení, elektronika, výroba, topení atd.) její podíl na celkové spotřebě energie ve světě trvale roste. V posledních letech prošla výroba elektrické energie vývojem, kdy se začínají využívat alternativní zdroje energie. Při výrobě elektrické energie ovšem stále dominují tepelné elektrárny, které nemalou měrou znečišťují ovzduší. Mezi další významné produkce znečištění ovzduší patří bezesporu výfukové zplodiny u automobilů. Jednou z mnoha variant, jak docílit snížení těchto zplodin, je postupné zavádění vozidel s hybridním pohonem.

Dnešním trendem výrobců automobilů je předhánění se ve vývoji hybridních elektrických vozidel, kdy jsou vyvíjena různá řešení, jak zefektivnit hybridní pohony. Oproti spalovacím motorům jsou elektromotory mnohem účinnější, proto se využívají v konstrukci hybridních elektrických automobilů. Potřebují ovšem dostatek elektrické energie. Proto je pro hybridní elektrická vozidla důležitá vlastnost akumulace energie. Hlavní cíle, které se snaží konstruktéři u hybridních elektrických vozidel zdokonalovat, jsou životnost akumulátorů, dojezd na jedno nabití akumulátorů, čas dobíjení a samotná hmotnost akumulátorů.

Tato diplomová práce se zabývá použitím olověných akumulátorů v hybridních elektrických vozidel HEV. U automobilů se používají tyto akumulátory již několik desítek let, kde byly používány pouze pro startování. S příchodem prvních hybridních vozidel se jejich úloha změnila a používají se také pro zásobování elektrické energie hnacího elektromotoru.

V první kapitole diplomové práce jsou rozděleny elektrochemické zdroje energie. Tyto zdroje jsou rozděleny na tři základní typy primární, sekundární a palivové články. Uvedeny jsou také jejich vlastnosti, příklady použití, funkce a případně i jejich další rozdělení.

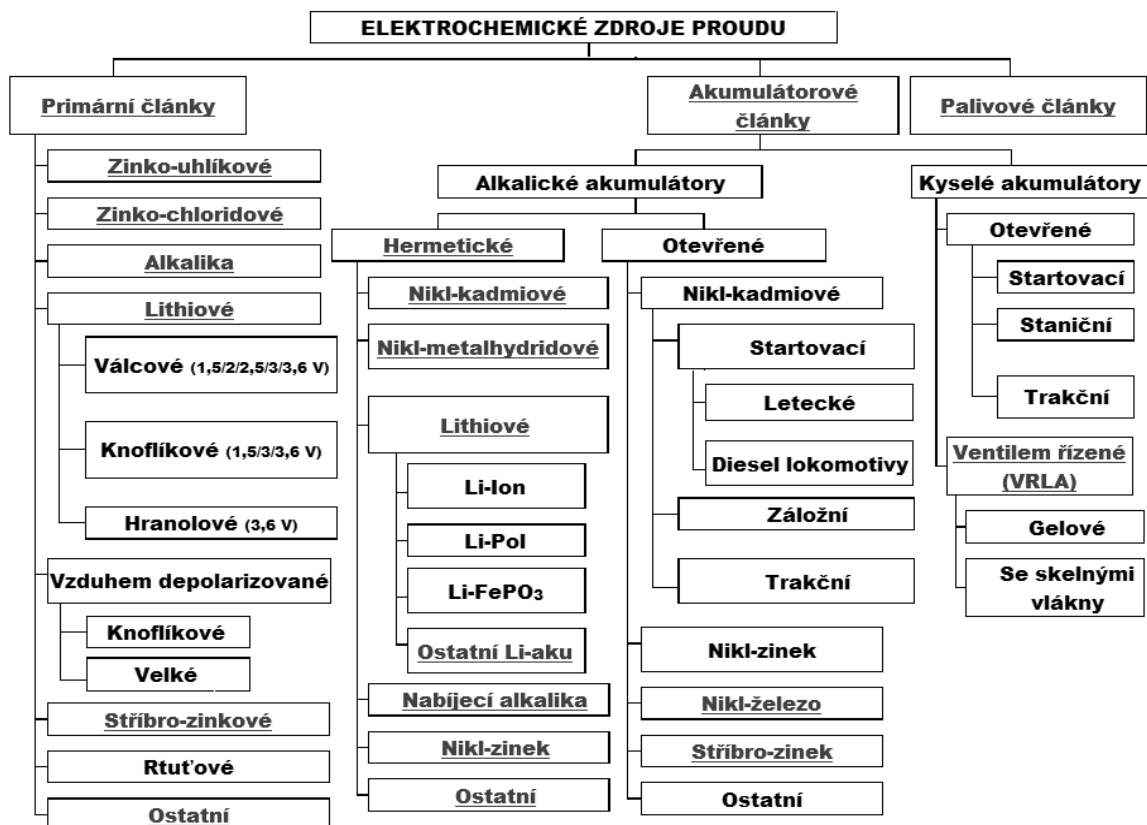
Druhá kapitola se zabývá podrobněji sekundárními články, mezi které patří olověný akumulátor. Olověný akumulátor jako chemický zdroj elektrické energie má určité přednosti oproti jiným elektrochemickým zdrojům. Mezi výhody patří nízká cena, dobrá spolehlivost, vysoké jmenovité napětí a elektrochemická účinnost. U olověného akumulátoru se počítá s jeho dalším vývojem, který se snaží, co možná nejvíce eliminovat jeho slabiny. Největší nedostatek je jejich zrychlené stárnutí, což je způsobeno nepravidelným a neúplným nabíjením a vybíjením článku.

V další kapitole je seznámení s různými typy hybridních elektrických vozidel (HEV). Tato vozidla mohou využívat k pohybu dva typy zdrojů energie. Prvním zdrojem je spalovací motor a druhým je elektromotor. Dále je uveden PSoC režim, který znázorňuje nabíjení a vybíjení akumulátoru během provozu vozidla.

Cílem této diplomové práce je seznámení s problematikou olověných akumulátorů, které trpí několika degradačními mechanismy. Tyto degradační mechanismy výrazně ovlivňují životnost akumulátoru. V praktické části se seznámíme s výrobou záporných elektrod, které budou sloužit k sestavení experimentálních článků. Tyto sestavené experimentální články se podrobí PSoC režimu s aplikovaným přtlakem. Nejdůležitější část této práce je vyhodnocení a následná diskuze o naměřených výsledcích.

# 1. ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE

Každý z nás už někdy v životě použil nějaký elektrotechnický prvek. Mezi tyto prvky můžeme zařadit i svým rozměrem nenápadné součástky, které v sobě dokáží nashromáždit elektrickou energii.



Obr. 1 Rozdělení elektrochemických zdrojů proudu [1]

Základní prvek elektrochemického zdroje je elektrochemický článek, ve kterém dochází k přeměně chemické energie na elektrickou energii díky elektrochemickým oxidačně redukčním reakcím. Při přeměně chemické energie na elektrickou dochází k přenosu elektronů vnějším obvodem z jedné látky do druhé a také k pohybu iontů ve vnitřním prostředí zdroje. Tyto reakce mohou být samovolné nebo řízené.

Základní pojmy:

**Elektrochemický článek** je tvořen prostorově oddělenými elektrodami (kladnou a zápornou) a iontově vodivým elektrolytem, který je ve styku s oběma elektrodami. Tento článek už má všechny vlastnosti elektrochemického zdroje energie. Jednotlivé články můžeme řadit do série nebo paralelně. [2]

**Elektrolyt** je často látka v podobě kapaliny, avšak může mít i gelovou, pastózní nebo tuhou konzistenci. Elektrolyt slouží k transportu iontů mezi elektrodami. Obsahuje pohyblivé ionty s kladným nábojem (kationty) a ionty se záporným nábojem (anionty). [2]

**Separátor** je pórovitá membrána, která odděluje jednotlivé elektrody s opačnými póly. Dovolují volný průchod iontů, ale zabraňují elektrickému kontaktu mezi elektrodami. **Kladná elektroda** je při vybíjení anodou, při nabíjení katodou. Aktivní hmotou elektrody je reaktant, který při vybíjení přijímá uvolněné elektrony, a tudíž se redukuje. [2]

**Záporná elektroda** je při vybíjení katodou, při nabíjení anodou. Aktivní hmotou je reaktant, který při vybíjení článku oxiduje a uvolňuje elektrony. [2]

**Baterie** je složena ze soustavy dvou nebo více elektrochemických článků. Články jsou vzájemně propojeny a jsou využívány jako zdroj elektrické energie pro jedno vybití.

**Akumulátor** je podobně jako baterie složena ze soustavy elektrochemických článků. Na rozdíl od baterií mají výhodu vícenásobného vybití a opětovného nabití, a to vnějším elektrickým proudem, který reakční produkty vzniklé postupným vybíjením znovu převede na původní aktivní reaktanty. [2]

Použití akumulátorů je velmi široké – v průmyslu i v běžném uživatelském prostředí se pomocí akumulátorů startují spalovací motory automobilů, využívají se záložní a napájecí stanice výpočetní techniky nebo se používají mnohé domácí spotřebiče, které je nutné napájet nezávisle na pevné distribuční síti. Přímo záplava malých akumulátorů je obsažena např. v přenosných a mobilních komunikačních přístrojích a v zařízeních informačních technologií. [2]

## 1.1 Primární článek

Primární články jsou stanoveny pro jednorázové použití. Důvodem jsou při vybíjení probíhající oxidačně redukční reakce, které jsou nevratné. Při opětovném nabíjení může docházet k tvorbě plynů uvnitř článku, což způsobí zvýšení vnitřního tlaku a následného porušení obalu, kdy může dojít k prosáknutí elektrolytu na povrch článku.

Primární články můžeme rozdělit na články suché, lithiové a tepelné. Jejich vlastnosti jsou uvedeny v následujících kapitolách.

### 1.1.1 Suché články

U těchto článků je elektrolyt natolik zahuštěn, že má konzistenci pasty nebo gelu. Během vybíjení vznikají v blízkosti elektrod tuhé i plynné látky. Zpětný proces často nebývá možný.

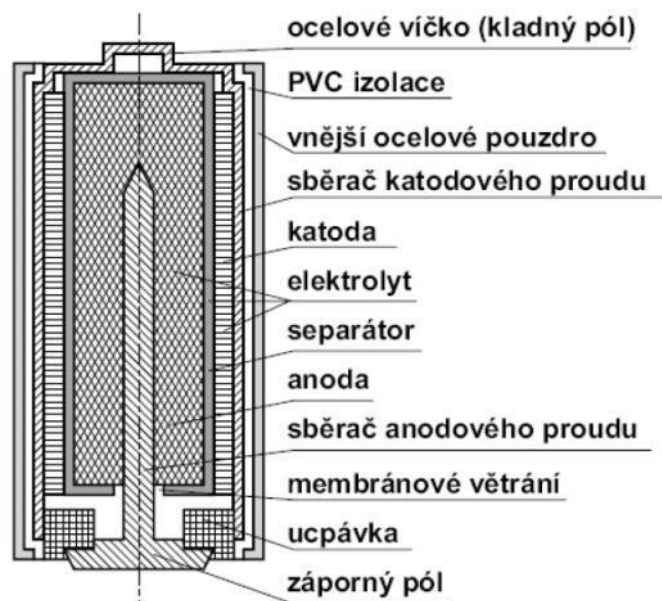
Valná většina těchto článků se vyrábí v podobách válečků nebo knoflíkových tvarů. Anoda se vyrábí nejčastěji ze zinku, méně se používá hořčík nebo kadmium. Anody se vyrábí buď lisováním z prášku, stáčením z plechu nebo jako lisované nádoby. Katody se skládají většinou z oxidu manganičitého  $MnO_2$  nebo se používá rtuťová katoda, sestávající ze směsi oxidu rtuťnatého  $HgO$  a různých aditiv, která mají za úkol zvýšit elektrickou vodivost a zabránit hromadění rtuti.

U většiny článků se produkují plyny jak během skladování, tak i během vybíjení. Těm musí být umožněno unikát, aby nevznikl přetlak a nedošlo k poškození. Odvětrávání se provádí prostřednictvím pórů v elektrodách. [3]

Tab. 1 Vybrané vlastnosti suchých článků [3], [4]

<b>Systém článku</b>	<b>Katoda</b>	<b>Anoda</b>	<b>Elektrolyt</b>	<b>Un [V]</b>	<b>Provozní tepl.[°C]</b>
<i>C – Zn</i>	<i>MnO<sub>2</sub></i>	<i>Zn</i>	<i>NH<sub>4</sub>Cl, ZnCl<sub>2</sub></i>	1,50	5 – 50
<i>MnO<sub>2</sub></i>	<i>MnO<sub>2</sub></i>	<i>Zn</i>	<i>KOH, NaOH</i>	1,50	-20 – 50
<i>Hg – Zn</i>	<i>HgO</i>	<i>Zn</i>	<i>KOH, NaOH</i>	1,35	20 – 55
<i>Ag – Zn</i>	<i>Ag<sub>2</sub>O</i>	<i>Zn</i>	<i>KOH</i>	1,60	-20 – 55
<i>Zn – vzduch</i>	<i>O<sub>2</sub>+katal.</i>	<i>Zn</i>	<i>KOH, NaOH</i>	1,40	0 – 55
<i>Hg – Cd</i>	<i>HgO</i>	<i>Cd</i>	<i>KOH</i>	0,91	55 – 80
<i>Mg – MnO<sub>2</sub></i>	<i>MnO<sub>2</sub></i>	<i>Mg</i>	<i>MgCl<sub>2</sub>, LiCr</i>	2,00	20 – 60

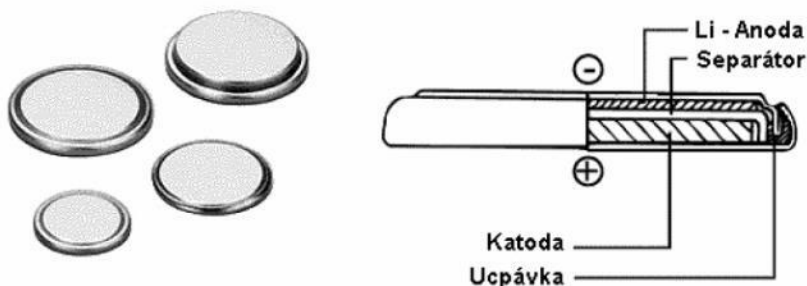




Obr. 2 Alkalický článek s  $\text{MnO}_2$  [4]

### 1.1.2 Lithiové články

Lithiové články disponují výbornými parametry. Dosahují kapacity řádově desítky Ah. Vyrábí se jako válcové i knoflíkové. Kladná katoda je tvořena burelem ( $\text{MnO}_2$ ), oxidem chromnatým ( $\text{CrO}$ ) a dalšími materiály. Lithium reaguje s vodou a také s plynným kyslíkem, čemuž je nutno zabránit vhodnou volbou složení článků. Výhod lithiových článků je hned několik například dobrá skladovatelnost, spolehlivost, trvanlivost. Mezi nevýhody patří vysoká cena plynoucí z technologické náročnosti výroby. Lithiové baterie můžeme najít v hodinkách, v počítačích a jiné elektronice. [5]



Obr. 3 Knoflíkový lithiový článek [3]

Tab. 2 Vybrané vlastnosti lithiových článků s tuhou katodou [3]

Systém článku	Hustota energie [Wh/kg]	Hustota energie [Wh/l]	Un [V]	Rozsah θ [°C]
<i>Li – MnO<sub>2</sub></i>	300	500	3	-40 – 100
<i>Li – (CF)<sub>x</sub></i>	220	500	3,1	-40 – 60
<i>Li – CuO</i>	300	600	2,2	-10 – 70
<i>Li – FeS<sub>2</sub></i>	200	400	1,5	-10 – 45
<i>Li – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	200	600	3,4	-40 – 60
<i>Li – I<sub>2</sub></i>	300	600	2,8	-40 – 52

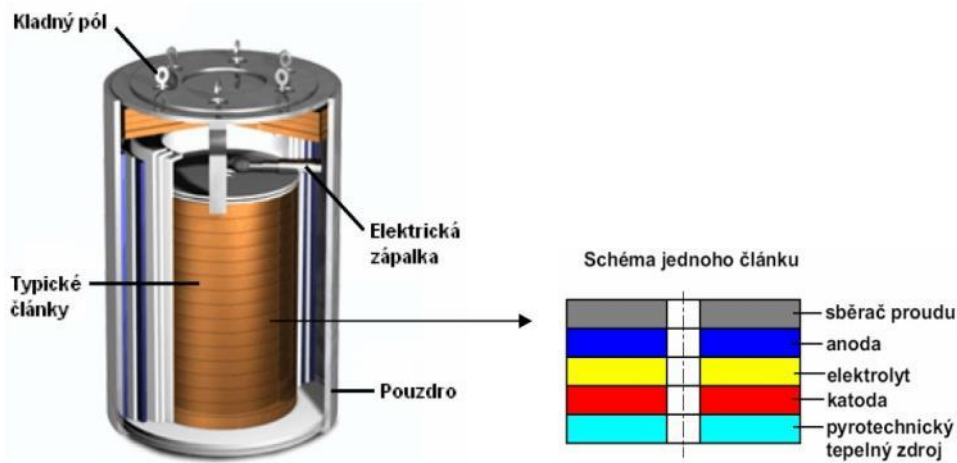
Tab. 3 Vybrané vlastnosti lithiových článků s rozpustnou katodou [3]

Systém článku	Hustota energie [Wh/kg]	Hustota energie [Wh/l]	Un [V]	Rozsah θ [°C]
<i>Li – SO<sub>2</sub></i>	330	500	3	-55 – 70
<i>Li – SOCl<sub>2</sub></i>	330	>700	3,6	-55 – 150
<i>Li – SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></i>	500	1000	3,9	-40 – 70

### 1.1.3 Tepelné články

Jsou to pyrotechnicky aktivované primární baterie. Elektrolyt je anorganická sůl (směs LiCl a KCl, která se taví při 352 °C). Při běžných teplotách je tato sůl nevodivá a vodivou se stává až poté, co se roztaví teplem z pyrotechnického zdroje. Tento zdroj se aktivuje elektricky nebo mechanicky. Materiál zdroje může být směs železného prášku a perchlorátu draselného KClO<sub>4</sub>. Baterie se skládá z anody vyrobené nejčastěji z alkalického kovu, elektrolytu a inertní katody. Napětí baterie se pohybuje od 1,6 do 3,3 V, v závislosti na použitém typu baterie.

Mezi výhody patří velmi vysoká spolehlivost, nulové samovybíjení, vysoká jednotková kapacita, skladovatelnost a rychlost aktivace. Nevýhodami jsou jednorázové použití a nízká živostnost. Díky všem těmto vlastnostem se tyto články používají ve zbraňových systémech (střely, řízené bomby, miny atd.) a v kosmickém výzkumu [3].



Obr. 4 Konstrukce tepelné baterie [3]

## 1.2 Palivové články

Uvnitř palivových článků probíhá tzv. studené spalování paliva a tím se tvoří elektrický proud. Během této přeměny chemické energie na elektrický proud, se přivádějí aktivní materiály (palivo a okysličovadlo) k elektrodám. Rozdíl oproti bateriím je v tom, že do palivového článku je zajištěn stálý přívod aktivních materiálů a vlastní článek se reakce neúčastní. Elektrody vyvolávají reakce mezi palivem, okysličovadlem a elektrolytem. Samotná elektroda se chemické reakce neúčastní. Díky tomu elektrody nekorodují.

Mezi paliva pro palivové články lze použít vodík, formaldehyd, oxid uhelnatý, zemní plyn, metan, metanol, etanol a kyselinu mravenčí. Mezi okysličovadla můžeme zařadit látky například čistý kyslík, vzduch a peroxid vodíku. Jako elektrolyt jsou vhodné vodné roztoky hydroxidu draselného KOH nebo kyseliny sírové  $H_2SO_4$  nebo fosforečné, dále iontoměničové membrány, roztavené uhličitany nebo tuhé oxidické keramiky. [2], [5], [6]

Palivové články můžeme dělit podle několika kritérií:

podle složení reagujících materiálů

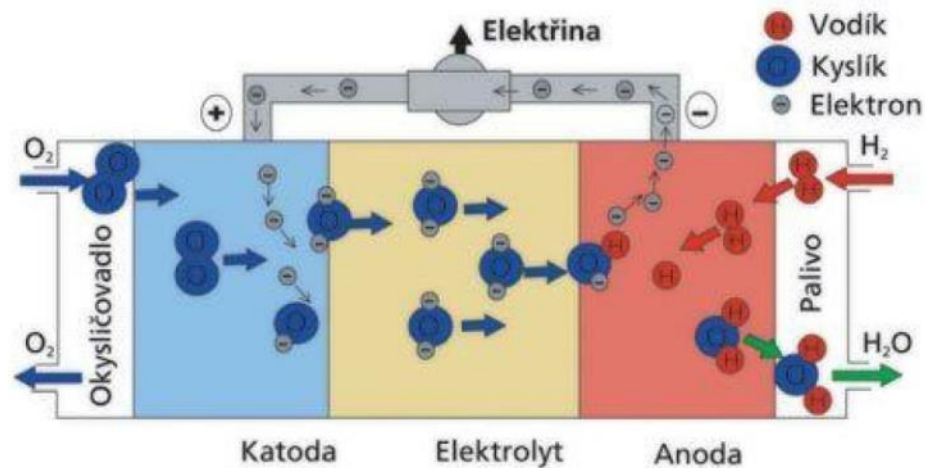
- s plyným palivem a plyným oxidovadlem ( $H_2+O_2$ ,  $H_2+Cl_2$ ,  $CO+O_2$ )
- s kapalným palivem a plyným oxidovadlem ( $CH_3OH+O_2$ ,  $N_2H_2+O_2$ )
- s kapalným palivem a kapalným oxidovadlem ( $CH_3OH+H_2O_2$ )
- s pevným palivem a plyným oxidovadlem ( $Zn+O_2$ ,  $C+O_2$ )
- s pevným palivem a kapalným oxidovadlem ( $Zn+CrO_3$ )
- s pevným palivem a pevným oxidovadlem ( $Zn+MnO_2$ )

podle složení elektrolytu

- s vodným roztokem kyseliny ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
- s vodným roztokem hydroxidu ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ )
- s roztaveným alkalickým elektrolytem ( $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{LiCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- s kyselým elektrolytem v pevné fázi (iontoměničové membrány)
- s alkalickým elektrolytem v pevné fázi ( $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ )

podle pracovní teploty

- nízkoteplotní (do  $200^\circ\text{C}$ )
- středněteplotní ( $200 - 600^\circ\text{C}$ )
- vysokoteplotní (více než  $600^\circ\text{C}$ ) [3]



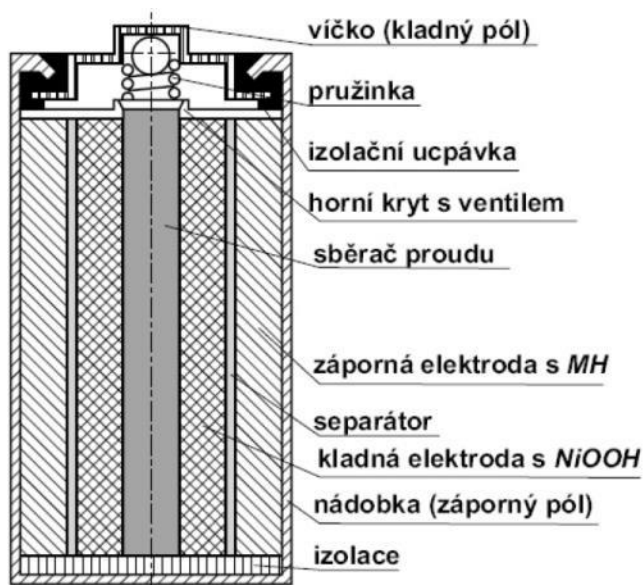
Obr. 5 Princip palivového článku [6]

### 1.3 Sekundární články

Sekundární články mají stejně jako články primární omezené množství reaktantů. Hlavní rozdíl je ten, že při vybíjení vznikají reakční produkty, které lze znovu převést vnějším elektrickým proudem na původní reaktanty. Akumulátory lze nabíjet ve stovkách až tisících cyklů. Počet cyklů (nabití – vybití) je jedním z parametrů, které charakterizují daný akumulátor.

Jednotlivá napětí článků jsou malá, proto se sestavují z několika článků akumulátorové baterie. Například automobilová baterie 12 V je sestavena z šesti článků, kde každý článek má napětí 2V.

Sekundární článěk je jako nízkonapěťový zdroj dosti citlivý i na nepatrný úbytek napětí na vnitřním odporu. To má za následek značné změny na elektrické charakteristice (napětí, konečné nabíjecí napětí, ampérhodinová a watthodinová účinnost a další). Vnitřní odpor je dán odporem jednotlivých částí všech článků v akumulátoru, tj. elektrod, kovových spojek i elektrolytu [7].



Obr. 6 Ni-MH článěk [4]

Podle použitého elektrolytu můžeme dělit akumulátory na:

- kyselé (olověné),
- alkalické (Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-MH, Ag-Zn),
- s nevodnými, tuhými nebo roztavenými elektrolyty,
- lithiové akumulátory.

Dále můžeme akumulátory rozdělit podle hlavního použití.

- **Staniční baterie** – využívají se v nepřetržitém provozu, pro svůj spolehlivý chod. Používají se jako zdroje v případě výpadku dodávky elektrického proudu z rozvodné sítě. Aplikace těchto baterií je v různých oblastech například v nemocnicích, energetika, telekomunikace, zabezpečovací systémy, nouzové osvětlení a všude tam, kde by měl výpadek proudu fatální následky pro zdraví, techniku. Vyznačují se velkou životností, díky malému počtu nabíjecích cyklů.

- **Trakční baterie** – jsou to zdroje elektrické energie, kde není možnost připojení k elektrické soustavě či používat klasické spalovací motory. Využití trakčních baterií lze nalézt u vysokozdvížných vozíků, invalidních vozíku, elektrických skútrů, elektromobilů, elektrických člunů a dalších. U trakčních baterií je kladen důraz na životnost.
- **Startovací baterie** – jsou konstruovány pro startování spalovacích motorů automobilů, lodí, letadel a také pro napájení různé elektroniky. Při startování je baterie v krátké době vybíjena velmi vysokými proudy. Během této doby se vybije malá část akumulované energie, která je později během provozu motoru nabíjena zpět, aby byl akumulátor v trvale nabitém stavu. Používají se ventilem regulované olověné akumulátory.
- **Přístrojové baterie** – můžeme najít v mnohé elektronice, jako jsou například hodinky, notebooky, mobilní telefony a různé měřicí přístroje. V přístrojích jsou často vybíjeny přerušovaně až do úplného vybití.

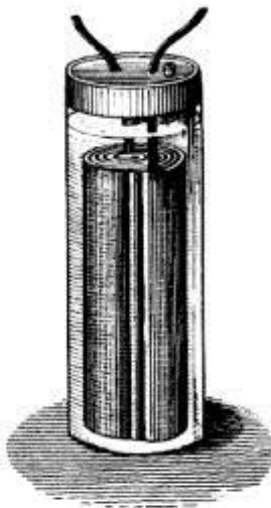
Tab. 4 Vybrané vlastnosti sekundárních článků [3]

<b>Systém článku</b>	<b>Hustota energie [Wh/kg]</b>	<b>Samovybíjení [%/měsíc]</b>	<b>Napětí na článek [V]</b>	<b>Provozní teplota [°C]</b>	<b>Životnost [cyklů]</b>
<i>Ni – Cd</i>	45 – 80	20	1,25	-40 – 60	1500
<i>Ni – MH</i>	60 – 120	30	1,25	-20 – 60	300 – 500
<i>Pb</i>	30 – 50	5	2	-20 – 60	200 – 300
<i>Li – ion</i>	110 – 160	10	3,6	-20 – 60	500 – 1000
<i>Li – pol</i>	100 – 130	~10	3,6	0 – 60	300 – 500
<i>MnO<sub>2</sub></i>	80	0,3	1,5	0 – 65	50

## 2. OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY

Olověné akumulátory jsou nejpoužívanějším sekundárním zdrojem elektrické energie, kdy v současné době představují asi 60% všech prodaných baterií. Je to způsobeno hlavně přijatelnou cenou, spolehlivostí a dobrým výkonem. Oproti ostatním typům baterií je velice dobře zvládnutý proces ekologické recyklace. Tyto výhody získal olověný akumulátor díky svému dlouholetému testování a vývoji technologie výroby, kdy z nespolehlivého sekundárního zdroje se vyvinul do dnešní podoby. Díky tomuto značnému úsilí jsou dnes hojně využívány v nejrůznějších prostředích a v různých pracovních režimech.

Známé jsou již více než 100 let. První fungující olověný akumulátor zhotovil roku 1859 Gaston Planté. Článek se skládal ze dvou olověných desek, které byly odděleny plátěným separátorem. Celý článek byl stočený v nádobě a zalitý kyselinou sírovou. Při přebíjení mohly vznikající plyny volně unikat do atmosféry, díky tomu bylo nutné pravidelně dolívat destilovanou vodu, z důvodu zahuštěného elektrolytu a nízké hladiny v nádobě. Jak takový článek vypadal je patrné z následujícího obrázku. [8]



Obr. 7 První olověný článek zhotovený Gastonem Planté

## 2.1 Konstrukce olověného akumulátoru

Přesná konstrukce olověného akumulátoru se liší podle způsobu jejich užívání. Například staniční akumulátory mohou využívat různé druhy elektrod rozdílné konstrukce. Například mřížkové elektrody, trubkové elektrody, tyčkové elektrody, diskové a další.

### 2.1.1 Elektrody

Elektrody patří mezi hlavní součásti akumulátorů. Podle konstrukce elektrod se mění kapacita akumulátoru, velikost vybíjecího proudu a zejména životnost v provozu trvalého dobíjení nebo v cyklickém provozu. Abychom získali požadovanou kapacitu, spojují se paralelně kladné elektrody do tzv. kladné sady a záporné elektrody do záporné sady.

#### Kladné elektrody

Kladné elektrody podléhají fyzikálním změnám a chemickým reakcím více než elektrody záporné, proto se používají různé konstrukce, aby vyhovovaly hlavnímu účelu použití. Kladné elektrody můžeme rozdělit na čtyři základní typy.

- Velkopovrchové elektrody (Plantého) – vyrábí se z velmi čistého olova (99,99 %) a jejich tloušťka je od 7 až 12 mm. Na povrchu elektrody se vytváří jen tenká vrstva aktivní hmoty  $PbO_2$ , proto se zvětšuje povrch elektrody přidáním hustého žebrování. Takto rozšířená elektroda má 8krát až 12krát větší povrch než bez žebrování. Velkopovrchové elektrody se v současné době používají pro staniční účely, kde jsou trvale dobíjeny na konstantní napětí (2,23 V na každý článek). Při správném používání dosahují akumulátory vysoké životnosti (15 až 20 let) [7].
- Mřížkové elektrody – elektrody se vyrábí z olova s přidaným obsahem antimonu pro docílení lepších vlastností olova, zvýšení mechanické pevnosti a vyšší odolnosti při cyklickém provozu. Antimon ovšem způsoboval zvýšené samovybíjení. Proto se začal antimon nahrazovat různými prvky (arzen, selen, telurem, vápník, cín, stříbro a hliník). Mezi výhody patří nízká cena, snadná výroba, malá hmotnost a malý objem. Nevýhodou je ovšem nízká životnost jak v cyklickém provozu, tak i nabíjení na konstantní napětí [7].
- Trubkové (pancéřové) elektrody – tento typ kombinuje některé výhody předchozích dvou typů elektrod. Dosahují vysoké životnosti nejen v počtu cyklů



nabití-vybití, ale i v provozu trvalého dobíjení na konstantní napětí, jako u velkopovrchových elektrod, a zároveň se váhou a objemem blíží lehkým mřížkovým elektrodám. Technologický postup výroby je náročnější oproti ostatním konstrukcím. Elektroda má podobu hřebene s trny, které jsou zasunuty do trubic z kyselinovzdorných textilních vláken. Aktivní hmota se nanáší do těchto trubic, které zároveň brání odpadávání aktivní hmoty [7].

- Tyčové elektrody – jsou podobné mřížkovým elektrodám s rozdílem svislých žeber, která jsou zesílena ve tvaru tyčky. Touto změnou se docílí snížení proudových ztrát a prodlužuje se životnost elektrod (koroze elektrod probíhá pomaleji). U těchto elektrod se používají obálkové separátory, které zpevňují nanesenou aktivní hmotu a brání jí odpadávat do kalového prostoru. Životnost tyčových elektrod se přibližuje trubkovým elektrodám. Jsou vhodné při vybíjení vysokými proudy, díky menší hodnotě vnitřního elektrického odporu a menšímu objemu [7].

### **Záporné elektrody**

V dnešní době je konstrukce záporné elektrody u různých typů akumulátoru (startovací, trakční a staniční) stejná. Je zvolena podobná mřížková konstrukce, kterou můžeme vidět na následujícím obrázku. Složení přísad záporné elektrody je podobné jako u kladné elektrody. Záporná elektroda má delší životnost, protože je méně namáhána elektrochemickými reakcemi [9].



Obr. 8 Olověné mřížkové elektrody

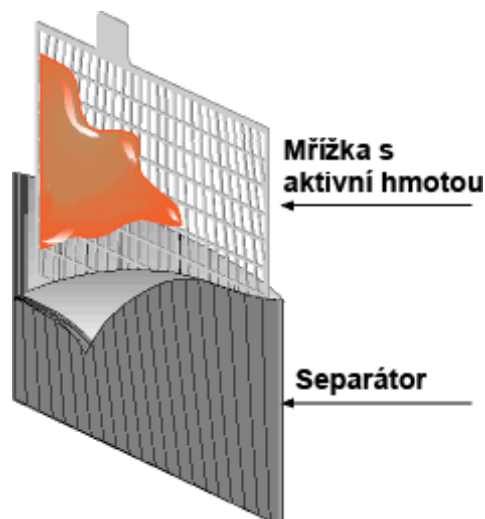
## 2.1.2 Separátory

Separátor má za úkol oddělit elektricky kladné elektrody od záporných. Hlavní podmínky kladené na separátor jsou kvalitní průchod iontů  $\text{SO}_4^{2-}$ , kladení minimálního elektrického odporu a zabránění přechodu kovů a částic aktivní hmoty mezi elektrody opačných polarit.

Existují dva typy tvarů separátorů. První je ve tvaru listu, kdy přesahuje všechny strany elektrod. Druhý typ je ve tvaru obálky, kdy se do takto připravené obálky zasune jedna kladná elektroda. Použitím separátoru ve tvaru obálky se může docílit snížení výšky akumulátoru, protože při odpadávání kalu z elektrod zůstává uvnitř obálky a díky tomuto řešení není nutný kalový prostor, kde se obvykle tento kal usazuje.

Separátory rozdělujeme na:

- **Papírové (celulózové)** – skládají se z dlouhovlákněné celulózy a pro chemickou odolnost se impregnují fenolformaldehydovou nebo jinou vhodnou pryskyřicí. Velikost pórů je v rozmezí 20 až 30  $\mu\text{m}$ . Mezi výhody patří nízká cena a nevýhodou je menší životnost. Důsledkem je totiž postupná degradace těchto celulózových vláken. [10]
- **Mikroporézní** – skládají se z PVC, pryže nebo vysokomolekulárního polyetylenu. Vyrábí se v různých tloušťkách od 1 do 0,1 mm. Velikost pórů je v rozmezí 5 až 0,03  $\mu\text{m}$ . Takto malá velikost pórů značně znemožňuje přechod částic kovů a aktivní hmoty z jedné elektrody na elektrodu jiné polarity. Nevýhodou u PVC separátorů je riziko uvolňování iontů  $\text{Cl}^-$ , které se elektrooxidací mění na chloristanové ionty  $\text{ClO}_4^-$ . Tyto chloristanové ionty urychlují korozi olovených elektrod. [7], [10]
- **Separátory ze skelných vláken (AGM)** – tkanina ze skelných mikrovláken se vyznačuje vysokou pórovitostí. Elektrolyt je absorbován separátorem. Používají se společně s mikroporézními separátory pro zvýšení životnosti akumulátorů a v akumulátorech pracujících v těžkých provozech. Mezi výhody těchto separátorů patří velká životnost a nízký vnitřní odpor. [10], [11]



Obr. 9 Separátor ve tvaru obálky [12]

### 2.1.3 Elektrolyt

Elektrolyt je schopný vytvářet kladné a záporné ionty, vést proud a podílet se na chemických reakcích v článku. Jako elektrolyt se používá tzv. akumulátorová kyselina. Jedná se o kyselinu sírovou  $H_2SO_4$  s běžnou hustotou od  $1,24 \text{ g/cm}^3$  až  $1,28 \text{ g/cm}^3$ . Úplně nabitý akumulátor obsahuje elektrolyt, který je tvořen roztokem 64% kyseliny sírové a 36% destilované vody. Elektrolyt může být použit ve dvou formách, a to v kapalné formě, kdy je článek zalit elektrolytem, a ve formě gelu. [9]

Hustota elektrolytu má během zimních období vliv na jeho zamrznutí. Čím více je akumulátor vybit, tím je jeho hustota elektrolytu menší. V této fázi obsahuje elektrolyt více vody, která je náchylnější na zamrznutí ve venkovních nebo nevytápěných prostorech. Hustota elektrolytu se vlivem okolní teploty mění. S rostoucí teplotou zvětšuje elektrolyt svůj objem, proto hustota klesá přibližně o  $0,01 \text{ g/cm}^3$  na každých  $15^\circ\text{C}$ . [7], [13]

### 2.1.4 Další součásti akumulátoru

Mezi další nezbytné součásti akumulátoru můžeme řadit akumulátorové nádoby, víka článků, ventily a zátky. Akumulátorové nádoby se používají jako hlavní kryt článků a také jako nádoba pro elektrolyt. Na dně nádoby je vytvořen kalový prostor, ve kterém se hromadí odpadávající aktivní hmota z elektrod (při použití obálkového separátoru není nutný kalový prostor). Pokud by nebyl vytvořen tento kalový prostor, hrozilo by po určité době zkratování elektrod nahromaděným kalem. V nejvyšší části nádoby je

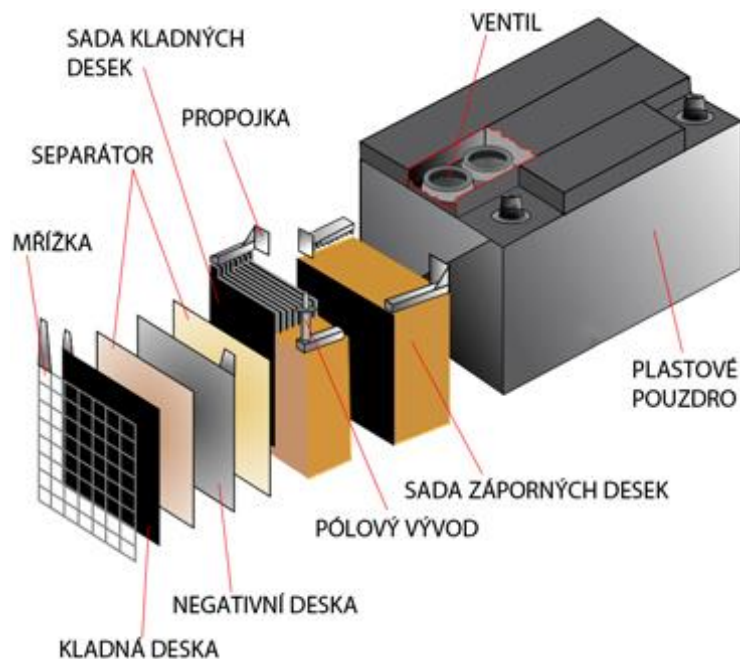
prostor plynovací, ve kterém se hromadí vytvořené plyny během používání. Pro akumulátory s menší kapacitou se používají nádoby pro několik článku tzv. monobloky. Monobloky se konstruují šestičláňkové pro jmenovité napětí 12 V, tříčláňkové pro napětí 6 V a dvoučláňkové pro napětí 4 V. Nádoby se zhotovují z materiálu, jako jsou například polypropylén (PP), kopolymer polypropylénu s polyetylénem (PPE), akrylostyrénová pryskyřice (AS), styrolakrylnitril (SAN) a směs akrylové pryskyřice s butadienovou pryží (ABS). Použití plastových nádob u akumulátorů přináší několik výhod. Mají lepší rázuvzdornost a také dost zmenšují celkovou hmotnost [7], [9].

Víka článků se vyrábí ze stejného materiálu jako u akumulátorových nádob. Víka obsahují pólové vývody, které jsou ve víku zataveny nebo utěsněny speciálními průchodkami. Kromě vývodů obsahují otvor pro zátku nebo pojistný ventil [9].

Ventily se používají u VRLA akumulátorů, kde je celý akumulátor uzavřen a regulační ventil slouží k vypouštění plynů při překročení mezního tlaku uvnitř akumulátoru. Zátka odděluje vnitřní prostor akumulátorů od vnějšího prostředí. Chrání tak proti vniknutí cizích těles, prachu, škodlivých plynů a par do článků.

Zátka mohou mít například i další funkce:

- indikace vybité baterie,
- indikace výšky elektrolytu v člancích,
- zachytávání aerosolu  $H_2SO_4$  (vysoušení plynů),
- bezpečnostní (antidetonační),
- pro automatické doplňování vody do článků. [9]



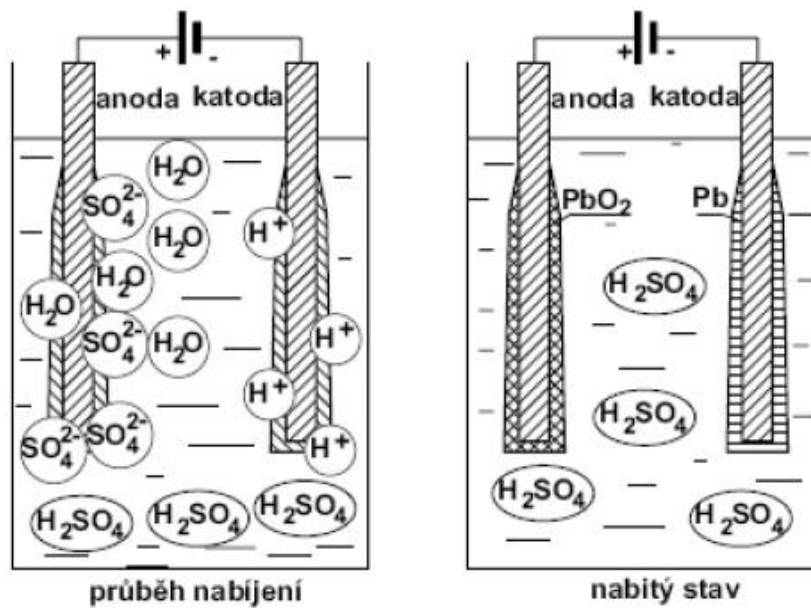
Obr. 10 Složení automobilové baterie [14]

## 2.2 Princip činnosti

Elektrolytem je vodou zředěná kyselina sírová, která disociuje na síranové ionty se záporným elektrickým nábojem a vodíkové ionty s kladným elektrickým nábojem. Záporná elektroda obsahuje porézní (houbovitě) olovo a aktivní hmotou kladné elektrody je oxid olovičitý ( $\text{PbO}_2$ ). Nabíjením akumulátoru se kyselina tvoří, zatímco při vybíjení se spotřebovává a na obou elektrodách se tvoří špatně rozpustný síran olovnatý ( $\text{PbSO}_4$ ). Vodivost  $\text{PbSO}_4$  je velmi malá, menší než  $10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ . Při vybíjení probíhají na obou elektrodách opačné reakce než při nabíjení. [8], [13]

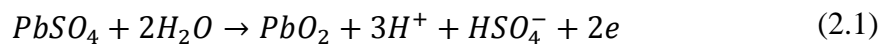
### Nabíjení

Kationty  $\text{H}^+$  se pohybují k destičce připojené ke katodě, zatímco anionty  $\text{HSO}_4^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  k anodě, tedy k destičce připojené ke kladnému pólu. V průběhu nabíjení dochází k elektrolýze vody, která vylučuje na záporné elektrodě vodík a na kladné elektrodě kyslík. Během nabíjení se v roztoku vytvářejí další molekuly kyseliny sírové a elektrolyt houstne. Po ukončení nabíjení je záporná elektroda potažena vrstvou rozptýleného šedého houbovitě olova a kladná elektroda vrstvou červenohnědého oxidu olovičitého ( $\text{PbO}_2$ ). Vložená elektrická energie se přeměnila na energii chemickou. [8], [13]



Obr. 11 Nabíjení olověného článku [4]

Na kladné elektrodě platí tato rovnice:

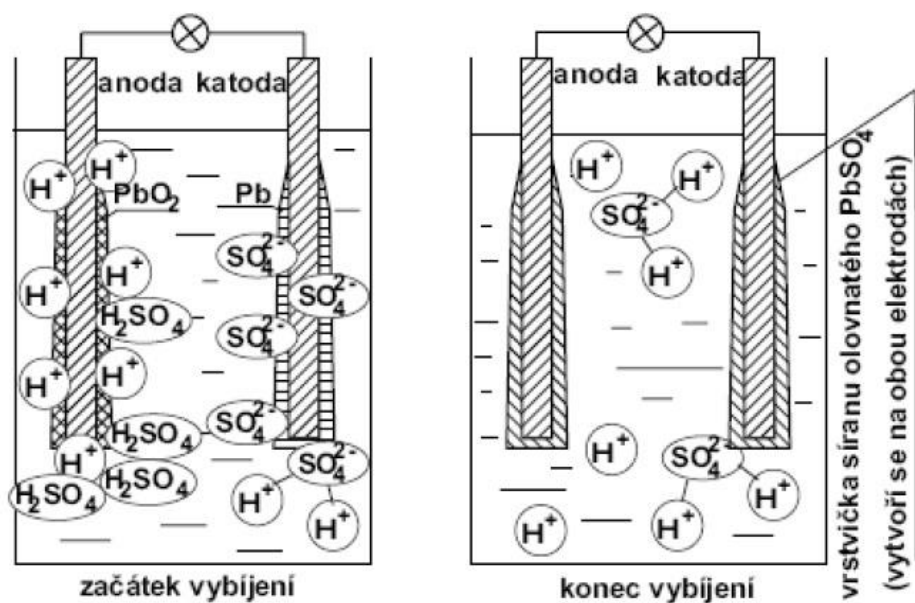


Na záporné elektrodě platí tato rovnice:



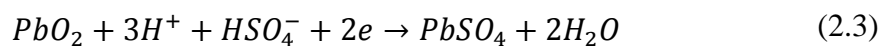
### Vybíjení

U záporné elektrody dochází k oxidaci olova a na kladné k redukcii olova. Aktivní hmota (polovodič oxidového typu oxid olovičitý  $PbO_2$  na kladné elektrodě; houbovitě olovo  $Pb$  na záporné elektrodě) reaguje s kyselinou sírovou a obě elektrody se znovu pokrývají vrstvou nevodivého síranu olovnatého  $PbSO_4$  a elektrolyt řídne. [8], [13]

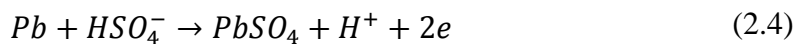


Obr. 12 Vybíjení olověného článku [4]

Na kladné elektrodě platí tato rovnice:

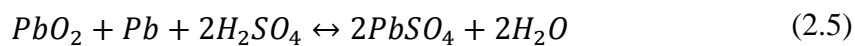


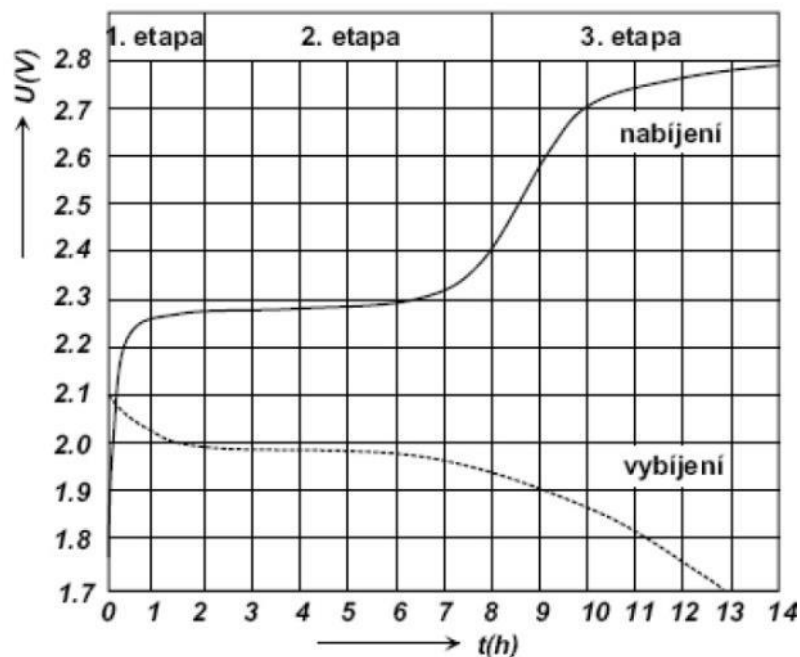
Na záporné elektrodě platí tato rovnice:



### Celková reakce akumulátoru

V rovnici 2.5 probíhá vybíjení směrem zleva doprava a nabíjení zprava doleva.





Obr. 13 Nabíjení a vybíjení olověného článku [4]

## 2.3 Technologie akumulátorů

### Konvenční

Konvenční akumulátor má elektrody zaplaveny elektrolytem v podobě kyseliny sírové. U tohoto otevřeného článku dochází v provozu k tvorbě plynů (vodík a kyslík) a jeho následný únik z akumulátoru. Dochází tím k úbytku vody v roztoku. Proto se musí periodicky doplňovat destilovanou vodou. Tyto akumulátory často trpí jedním nebo více degračními mechanismy. Patří mezi ně expanze kladné elektrody, vysoušení elektrolytu, stratifikace kyseliny sírové, neúplné nabíjení a koroze. Snaha o odstranění těchto nežádoucích vlivů vedla k několika zásadám, pomocí kterých může být dosaženo značného zvýšení životnosti konvenčních akumulátorů. [3]

### VRLA akumulátor

VRLA (Valve Regulated Lead Acid) je zkratka pro bezúdržbový ventilem regulovaný olověný akumulátor. Celý akumulátor je uzavřen a regulační ventil slouží k vypouštění plynů při překročení mezního tlaku uvnitř akumulátoru. Elektrolyt není ve formě kapaliny, ale v podobě gelu nebo je nasáknut v separátoru ze skelných vláken. Tento typ nabízí řadu výhod oproti konvenčním řešením. Mezi nejdůležitější můžeme řadit libovolnou pracovní polohu, vyšší vybíjecí rychlost a vyšší měrnou energii. Od uvedení na trh začal postupně nahrazovat zaplavené předchůdce v mnoha aplikačních odvětvích. [15]



### **AGM akumulátor**

Jedná se o typ VRLA akumulátoru. AGM (Absorbent Glass Mat) akumulátor se vyznačuje složením článku. Mezi elektrody je umístěn speciální separátor, který je tvořen ze skelného vlákna dotovaným bórem. Elektrolyt je vázán ve tkanině ze skelných vláken s vysokou pórovitostí – více než 90%. Tloušťka skelných vláken je malá, proto má separátor vysokou absorpční schopnost. Tloušťka vláken ovlivňuje i cenu, protože tenká vlákna jsou mnohem dražší než silnější a proto se skládá z jedné třetiny tenkých vláken a dvě třetiny silných vláken. Tato pórovitost a struktura pórů separátoru má za následek extrémně nízký elektrický odpor. Vyznačují se nízkým samovybíjením a velkou životností. [11], [15]

### **Gelový akumulátor**

Jedná se také o typ VRLA akumulátoru s elektrolytem v podobě gelu. Ke kyselině sírové se přidává gelatizační činidlo oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$ . Toto činidlo způsobí zgelovatění elektrolytu. Výhoda této gelové struktury spočívá v ochraně proti stratifikaci elektrolytu dokonce u velkých článků s velkými plochými elektrodami ve svislé poloze. Oproti AGM akumulátoru mají značně vyšší vnitřní elektrický odpor, což je nevýhoda pro všechny dynamické aplikace. Mezi výhody patří velmi dlouhá životnost a vysoká spolehlivost i za extrémních podmínek. Právě díky této spolehlivosti nachází uplatnění i v telekomunikačních technologiích. Využívají se také pro staniční aplikace, kdy pohotovostní provoz vyžaduje občasné vybití baterií. [15]

## **2.4 Mechanismy ovlivňující životnost akumulátorů**

Při různých způsobech používání a uskladňování olověných akumulátorů dochází k nežádoucím mechanismům, které značně ovlivňují životnost a kapacitu.

### **Samovybíjení**

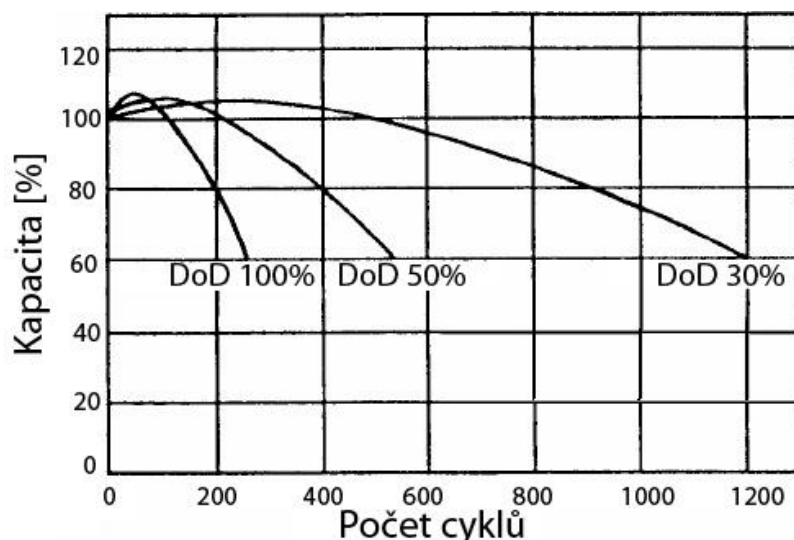
Elektrody olověného akumulátoru jsou termodynamicky nestálé a mohou reagovat s vodním roztokem. Na záporné elektrodě se začne uvolňovat vodík a kyslík na kladné. U nově vyrobeného nabitého akumulátoru je samovybíjení zanedbatelné a činí 2 až 3 % ztráty kapacity za měsíc. Naopak samovybíjení roste s rostoucí teplotou, a také zvyšováním koncentrace  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dále rychle stoupá s cyklováním akumulátoru. Způsobuje to rozpouštění antimonu při korozi mřížky kladné elektrody. Antimon se vylučuje na aktivní hmotě záporné elektrody, usnadňuje vývin vodíku a znesnadňuje proces nabíjení. [13]

## Sulfatace

Sulfatace se projevuje, je-li akumulátor skladován ve vybitém stavu, nebo je systematicky nedostatečně nabíjen. Tento nežádoucí proces spočívá v postupné přeměně jemně zrnitého síranu olovnatého v tvrdou vrstvu hrubozrnného síranu. Zvyšuje se vnitřní odpor a snižuje se kapacita akumulátoru. Sulfataci jde zabránit pravidelným dobíjením, vyhnout se opakovaným nabíjením nízkými proudy a vystavením akumulátoru vysokým okolním teplotám. [13]

## Hluboké vybíjení

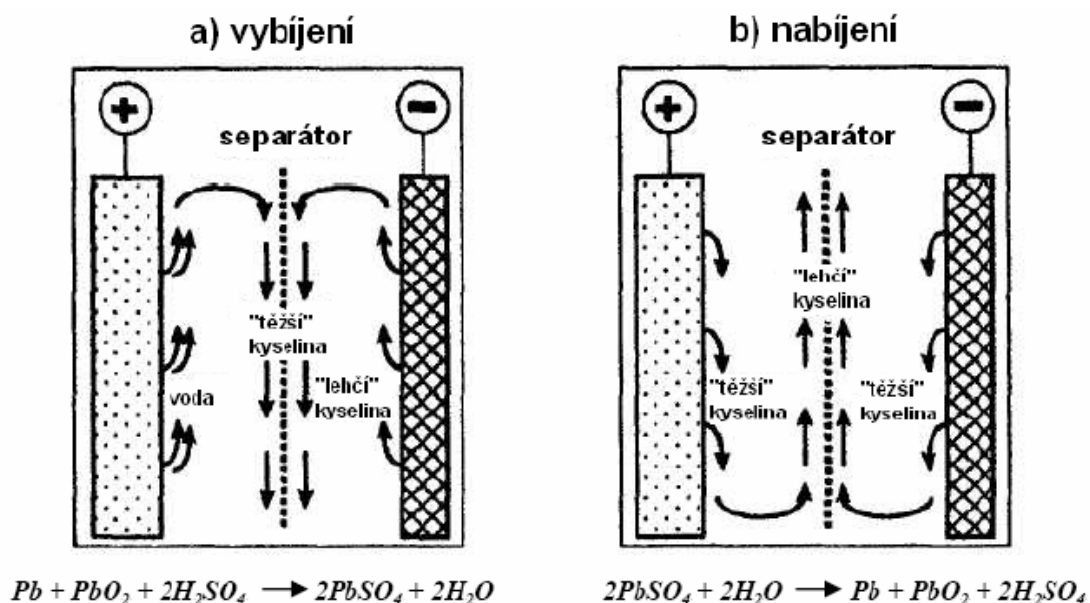
Životnost akumulátoru je závislá na způsobu jeho používání. Ponecháním akumulátoru v hlubokém vybití se značně zkracuje životnost. Vytváří se rozsáhlá sulfatace. [13]



Obr. 14 Závislost kapacity akumulátoru na počtu cyklů a hloubce vybití [13]

## Stratifikace kyseliny sírové

Při nabíjení článku se mezi deskami elektrod vytváří kyselina sírová, kde takto vytvořená kyselina má v těchto místech větší koncentraci a klesá do spodní části akumulátoru. Toto ukládání větší koncentrace kyseliny sírové může zapříčinit vznik nestejněmého využití aktivního materiálu, tedy zkracování životnosti článku vytvářením nevratné formy  $\text{PbSO}_4$  (tzv. nevratná sulfatace). [3]



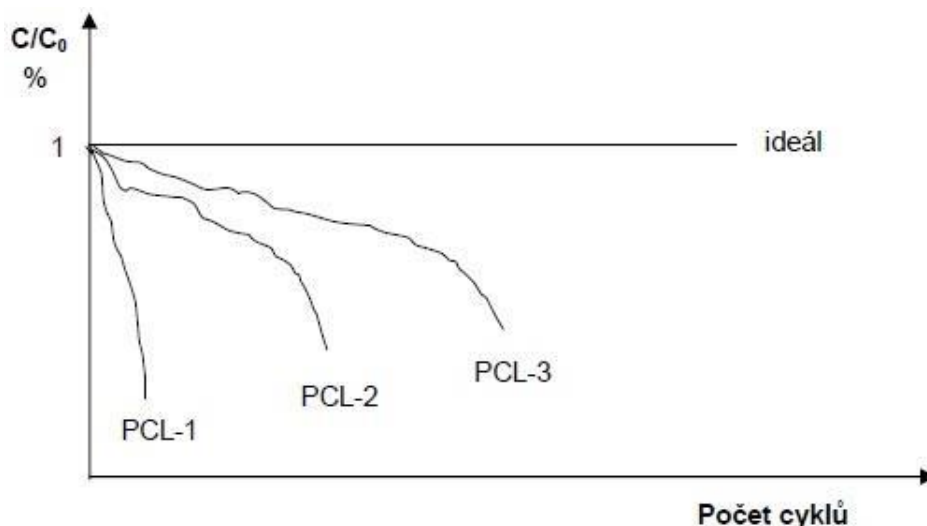
Obr. 15 Znárodnění toku elektrolytu uvnitř článku [3]

### Vliv okolní teploty na životnost akumulátoru

Rozsah pracovních teplot je u bezúdržbových akumulátorů velmi široká. Kapacita s rostoucí teplotou okolí mírně stoupá a opačně se snižující teplotou opět klesá. Sice s teplotou kapacita roste, ale také klesá životnost. Dá se říci, že životnost se zkracuje o polovinu pro každých 10 °C až 15 °C nad referenčních 20 °C až 25 °C. Toto je velmi důležité při návrhu umístění akumulátorů.

## 2.5 PCL procesy

PCL (Premature Capacity Loss) znamená v českém překladu předčasná ztráta kapacity. První dva degradační mechanismy byly pozorovány u VRLA akumulátorů a poslední nežádoucí mechanismus je spojen s režimem PSoC (režim částečného nabití). Jejich životnost byla omezena jen na několik nabíjecích cyklů nebo maximálně na 100 – 200 cyklů.



Obr. 16 Závislost kapacity na životnosti olověného akumulátoru [16]

### PCL-1

Při výzkumu VRLA akumulátorů, kdy byly podrobeny hlubokému cyklování se 100 % DoD, dopadaly testy nezdarem. Během několika cyklů ztrácely zcela svoji kapacitu. Při testování docházelo k tvorbě vysokoohmové vrstvy na rozhraní aktivní hmoty a povrchu žebra kladné elektrody. Tento efekt se podařilo ve většině případů vyřešit zavedením nové slitiny elektrody. Slitina Pb-Ca-Sn výrazně snížila korozi mřížky kladné elektrody. Po vyřešení PCL 1 jevu se životnost akumulátorů zvýšila na několik stovek cyklů. [16]

### PCL-2

Nové poznatky při výzkumu VRLA ukázaly, že existují nové degradační mechanismy. Jako další degradační mechanismus se objevil problém s kladnou aktivní hmotou (PAM). Aktivní hmota se během vybíjení rozpíná díky přeměně  $\text{PbO}_2$  na  $\text{PbSO}_4$ , což vede k zhoršování spojení aktivní hmoty a mřížky elektrody. I přes to, že během nabíjení se objem opět zmenšuje, ztrácí postupně svou soudržnost. Toto rozpínání bylo vyřešeno aplikováním přítlaku ve směru kolmém na rovinu elektrod. Je ovšem nutné použít separátory s nižší pružností. Vyřešením tohoto problému se podařilo prodloužit životnost téměř na 1 000 cyklů. [16]

### PCL-3

Použití VRLA akumulátorů u hybridních elektrických vozidel (HEV), mělo za následek objevení dalšího degradačního mechanismu. U hybridních elektrických vozidel se testovaly v režimu částečného nabití (PSoC) s velkým proudovým zatížením. U tohoto režimu se objevil náhlý pokles kapacity. Tento problém způsobil sulfataci ve spodních částech záporných elektrod. V režimu PSoC nedochází k plnému stavu nabití, proto

není možnost, jak tyto vznikající sulfáty odstranit. Při nabíjení se vyvíjí kyslík na kladné elektrodě a odtud přechází na elektrodu zápornou, kde se zde kyslík redukuje a vyvíjí teplo a snižuje se potenciál záporné elektrody. To má za následek neúplné nabití záporné elektrody. Různá aditiva přidávaná do záporné aktivní hmoty snižují sulfataci záporných elektrod. [16]

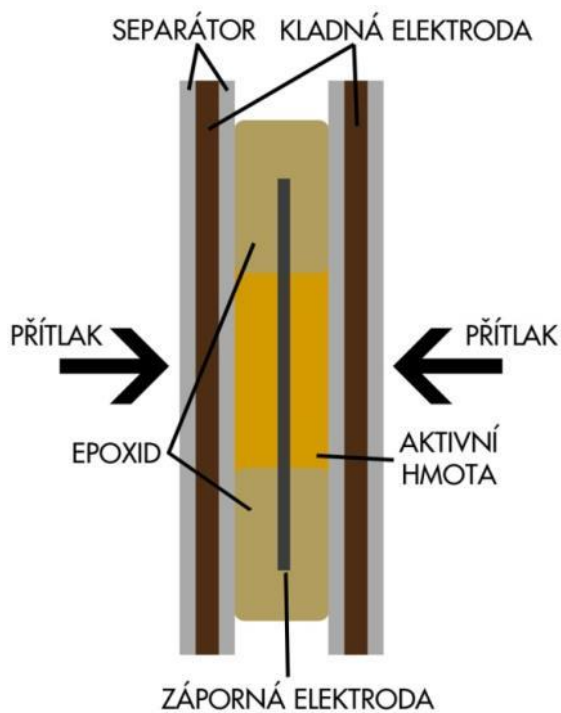
## 2.6 Vliv přítlaku na olověné akumulátory

Vliv přítlaku vyvozený na elektrodový systém má kladný vliv na životnost olověných akumulátorů. Při používání akumulátoru v režimu částečného nabití (PSoC), dochází během provozu ke změně objemu aktivní hmoty a k její následné degradaci. Tyto nežádoucí vlivy souvisí s předčasnou ztrátou kapacity PCL. Jde konkrétně o jevy PCL-2 a PCL-3.



Obr. 17 Rozpínání aktivní hmoty v mřížkových elektrodách [7]

Aplikace přítlaču zmírní nežádoucí efekty aktivní hmoty. Avšak je důležité najít vhodný přítlak, který omezí rozpínání aktivní hmoty a zároveň mechanicky nepoškodí součásti samotného článku. Přítlak se aplikuje kolmo na elektrodový systém. Při nastavení malého přítlaču nemusíme zaznamenat žádné změny, ovšem pokud je vyvíjen vysoký tlak na elektrodový systém, hrozí vznik separátorových svodů a koroze mřížky kladné elektrody.



Obr. 18 Aplikovaný přítlak

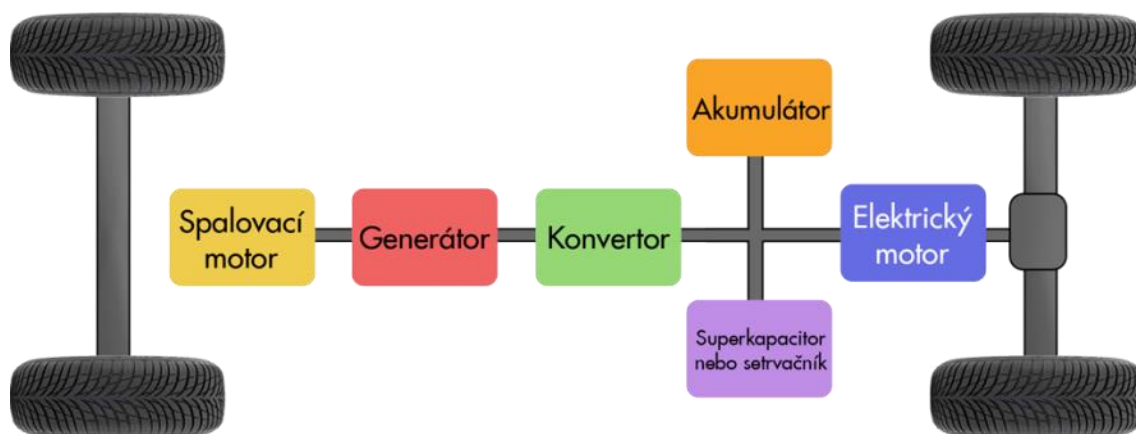
### 3. HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA

Hybridní elektrická vozidla v anglické zkratce HEV (Hybrid Electric Vehicle) jsou vozidla, která k pohonu využívají více než jeden zdroj energie. Tato kombinace více pohonných jednotek slučuje výhody jednotlivých jednotek při různých jízdních režimech vozidla. V současné době je nejčastější kombinace spalovacího motoru a elektromotoru, kdy toto spojení vede ke snížení pohonných hmot, a také výfukových zplodin.

#### 3.1 Druhy pohonů

Velký význam mají hybridní pohony složené z kombinace spalovacího motoru a elektromotoru napájeného buď z akumulátorů, nebo z vodiče (troleje). Nezávisle na uspořádání převodu a spojek lze rozdělit hybridní pohon na tři základní druhy [17]. Na uspořádání sériové, paralelní a sério-paralelní.

##### 3.1.1 Sériové uspořádání



Obr. 19 Zapojení sériového systému u HEV

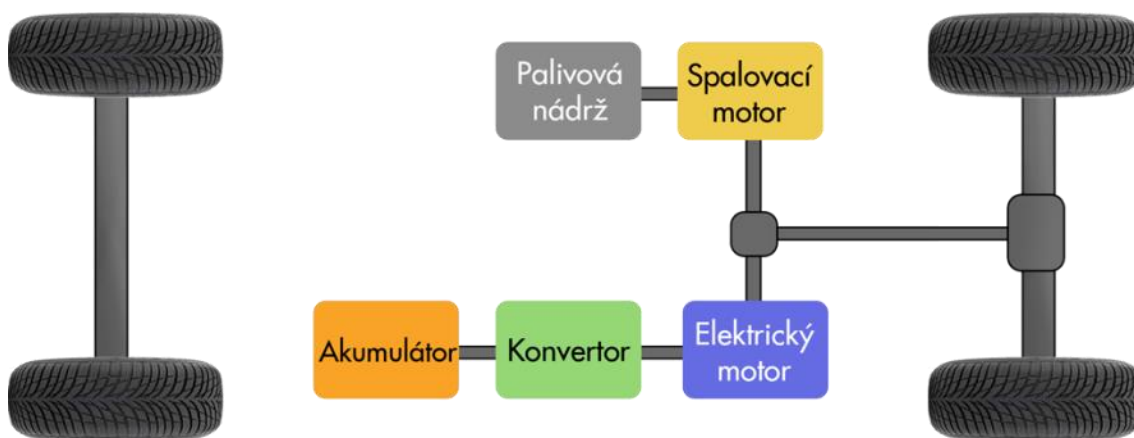
Jedná se o nejjednodušší hybridní konfiguraci. Jednotlivé pohonné jednotky jsou vzájemně uspořádány za sebou. Hnací jednotkou je elektrický motor. Tato konfigurace má nejbližší k elektromobilům, které používají k pohonu čistě elektrickou energii.

Motor přijímá elektrickou energii buď z akumulátoru, nebo z generátoru, který pohání spalovací motor. Jestliže počítač zjistí, že akumulátory neovládou napájet

elektromotor dostatečnou energií, je spalovací motor automaticky nastartován.

Spalovací motor může být provozován ve velmi úzkém rozsahu otáček, nebo dokonce při jedné otáčce. Tímto nastavením motoru se odstraní nevhodné režimy pracovní charakteristiky, jako je volnoběh nebo spodní rozsah částečných zatížení. Motor tedy může být nastaven na optimální pracovní rozsah s co největší účinností. Vzhledem k účinnosti nabití akumulátoru je mechanická účinnost mezi spalovacím motorem a hnanou nápravou větší než 55 %. [17], [18]

### 3.1.2 Paralelní uspořádání



Obr. 20 Zapojení paralelního systému u HEV

Jednotlivé pohonné jednotky tvoří paralelní kombinaci spalovacího motoru a elektrického motoru. Při tomto uspořádání je pro pohon nutný mechanický přípojovací prostředek a převodovka. Díky tomu není potřeba silných motorů, protože při potřebě se výkony obou motorů sečtou. Mechanická převodovka, která má pevné převody, má vyšší účinnost oproti elektrickému přenosu síly na kola, proto je tento typ paralelního uspořádání nejčastěji využíván u hybridních vozidel.

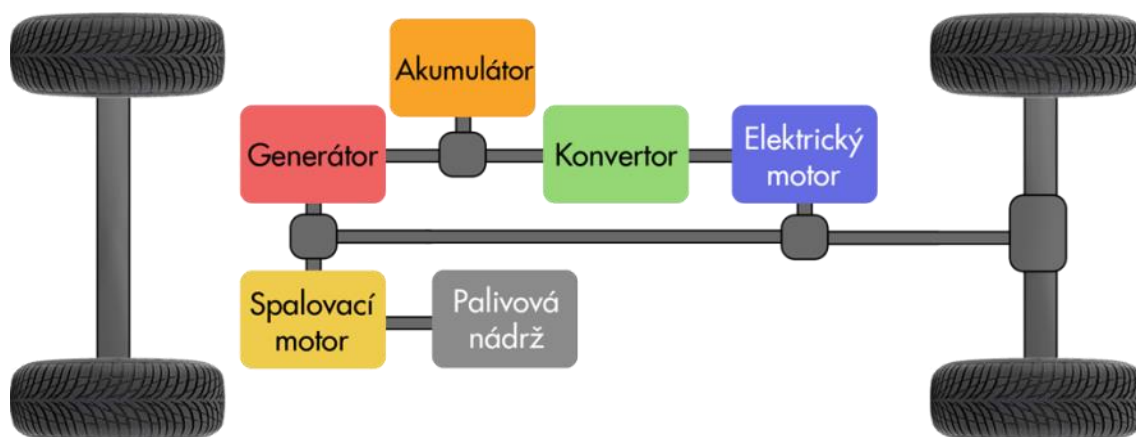
V městském provozu odpovídá elektrický pohon provozu se spalovacím motorem. V kombinovaném provozu zůstává spalovací motor zapnutý, teprve při velkém zrychlení se zařadí elektromotor jako pomocná jednotka pro akceleraci. Toto převýšení točivého momentu poskytuje výkonovou rezervu odpovídající výkonu velkoobjemového spalovacího motoru. [17], [18]



### 3.1.3 Sériově-paralelní uspořádání

Jak už sám název vypovídá, jedná se o kombinaci sériového a paralelního typu. Nevýhody obou předchozích typů vedly k vývoji smíšeného hybridního systému, který je po technické stránce nejsložitější a nejdražší na výrobu, avšak z pohledu spotřeby paliva a výfukových emisí, jde o nejúspornější a nejúčinnější variantu uspořádání. Jeho vybavení spalovacím motorem, elektromotory, komponentami převodů, spojkou, volnoběžkami, brzdami je libovolně rozmanité. Počítač vyhodnotí současný jízdní režim vozidla a nastaví, kolik výkonu půjde mechanickou či elektrickou cestou. Jsou celkem čtyři základní režimy, pomalá jízda, akcelerace, konstantní jízda a decelerace.

Toyota Prius učinila tento koncept populární a další podobné technologie můžeme najít ve vozidle například Ford Escape Hybrid [17], [18].



Obr. 21 Zapojení sériově-paralelního systému u HEV

## 3.2 Rozdělení HEV podle provozního režimu

V současné době můžeme hybridní vozidla rozdělit do čtyř skupin, kde každá skupina využívá elektrickou energii pro různé činnosti.

### Full hybrid

Nejdokonalejší ze všech hybridních systémů je Full hybrid. Tímto se označuje vozidlo, které využívá k pohonu spalovací motor, elektrický motor nebo oba zároveň. Při startování nebo nízkých rychlostech je automobil tiše poháněn pouze elektromotorem. Neprodukují se žádné emise a nespotřebovává se žádné palivo. Spalovací motor bez

problémů převezme při vyšších rychlostech pohánění vozidla, a v případě potřeby poskytne elektrický motor zvláštní sílu například při akceleraci. Plně hybridní systém inteligentně vybere nejvhodnější zdroj energie a zachycuje mnohem více energie prostřednictvím rekuperačního brzdění pro nabíjení akumulátoru. [19]

Příklady vozidel: Toyota Prius, Toyota Auris, BMW ActiveHybrid X6 a celá flotila Lexusů: RX 400h, RX 450h, GS 450h, LS 600h.

### **Mild hybrid**

Mild hybrid je označení pro typ hybridního pohonu, u kterého je k pohonu kol po celou dobu jízdy využíván spalovací motor. Elektromotor pouze pomáhá při určitých situacích, jako je rozjíždění nebo prudká akcelerace. Nelze využít jen samotný elektromotor k pohonu. Z toho nám vyplývá, že i úspora paliva je minimální oproti Full hybridu. [19]

Příklady vozidel: Mercedes-Benz S 400 Hybrid, Honda Insight, Honda Civic Hybrid, Honda Accord Hybrid, BMW ActiveHybrid 7.

### **LC Super Hybrid**

LC technologie má velký potenciál způsobit revoluci v automobilovém průmyslu. Pro úsporu paliva se kombinuje nová generace olověných baterií s turbokompresory a startovacími generátory. Tento koncept udržuje velmi nízké emise CO<sub>2</sub> a zároveň může vytvářet velmi vysoký točivý moment. První verze byla představena na autosalonu v Ženevě v roce 2012, kde byla technologie ve Volkswagenu Passat o obsahu 1,4 litru. [20]

### **Micro hybrid**

Jedná se o technicky nejjednodušší variantu hybridního pohonu. V podstatě u těchto vozidel je název hybrid pouze marketingový tah automobilek. Tato vozidla neobsahují žádné hybridní technologie. Po celou dobu jízdy se využívá spalovací motor. Avšak oproti předešlým variantám, je zde pouze předimenzovaný startér, který umožňuje častější zhasínání a startování motoru podle příkazu řídicí jednotky. Jedná se o tzv. START/STOP systém. U druhé generace přibyla nová funkce, rekuperace brzděné energie, což znamená, že startér funguje při brzdění jako alternátor a dobíjí akumulátor. Úspornost tohoto řešení najdeme především v městském provozu, kdy se často čeká na zelenou nebo dobrzdíuje v kolonách. [19]

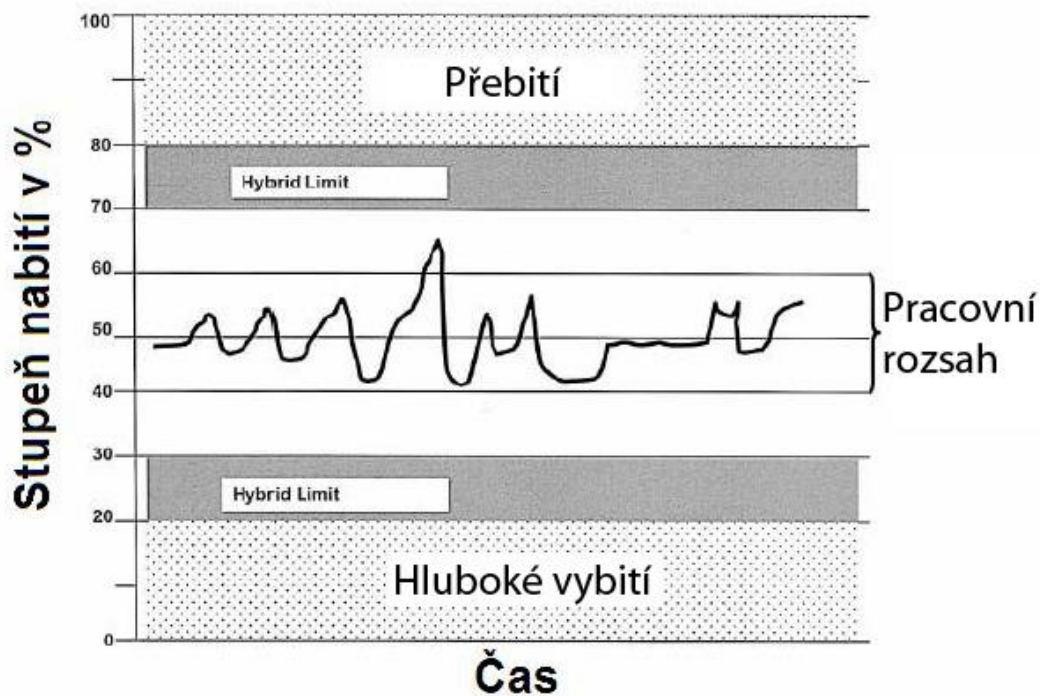
Příklady vozidel: BMW vybavená systémem Efficient Dynamics, Citroen C3 Picasso, Smart MHD a mnoho dalších.

## Plug-in hybrid

Plug-in hybrid v praxi znamená možnost dobíjení akumulátorů přímo z elektrické zásuvky. První automobilka, která představila svoje řešení, byla Volvo. Pro další rozvoj této novinky bylo zapotřebí definovat základní standardy. Proto vznikl po vzájemné dohodě mezi výrobcí automobilů a energetickými společnostmi jednotný standard. Pomocí speciální patice jsou vozidla schopna se dobíjet napětím až 400 V. Toto řešení je velmi univerzální. [19]

### 3.3 PSoC režim

U hybridních vozidel pracují olověné akumulátory v režimu PSoC (Partial State of Charge). V tomto režimu jsou akumulátory částečně nabíjeny a vybíjeny. Pracovní rozsah nabíjení je v rozmezí cca 30 % - 70 % celkové kapacity akumulátoru. Při takovém pracovním rozmezí je schopen akumulátor dodávat požadovanou energii např. při rozjezdu vozidla a také efektivně přijímá energii např. při rekuperaci energie během brzdění. Používání akumulátoru nad nebo pod tímto rozmezím vede ke snížení životnosti akumulátoru, z důvodu působení degradačních mechanismů, zejména sulfatace záporných elektrod.



Obr. 22 Pracovní rozsah akumulátoru u HEV [21]

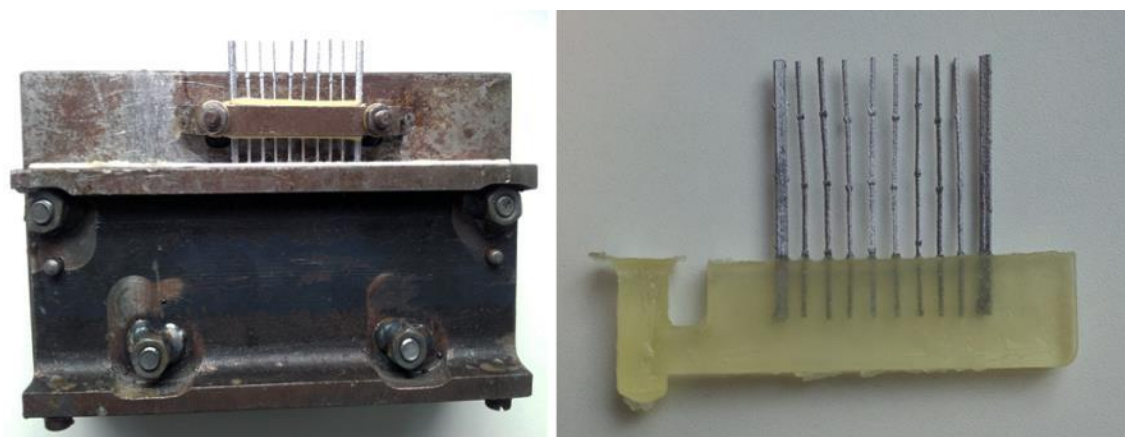
## 4. PŘÍPRAVA MĚŘENÍ

Při měření olověných akumulátorů se snažíme simulovat pracovní režim, který se nachází u hybridních elektronických vozidel. Před samotným experimentem se musí provést některé nezbytné kroky. Jedná se zejména o výrobu experimentálních záporných elektrod. Veškeré postupy výroby jsou uvedeny dále v textu. Zkoumání efektu přitlaku na experimentální články s nespojitým systémem rovnoběžných žeber bude probíhat ve školní laboratoři. Z důvodu časové náročnosti samotného experimentu, kdy se provádí několik různých testů, je toto pracoviště plně automatizované.

### 4.1 Výroba experimentálních elektrod

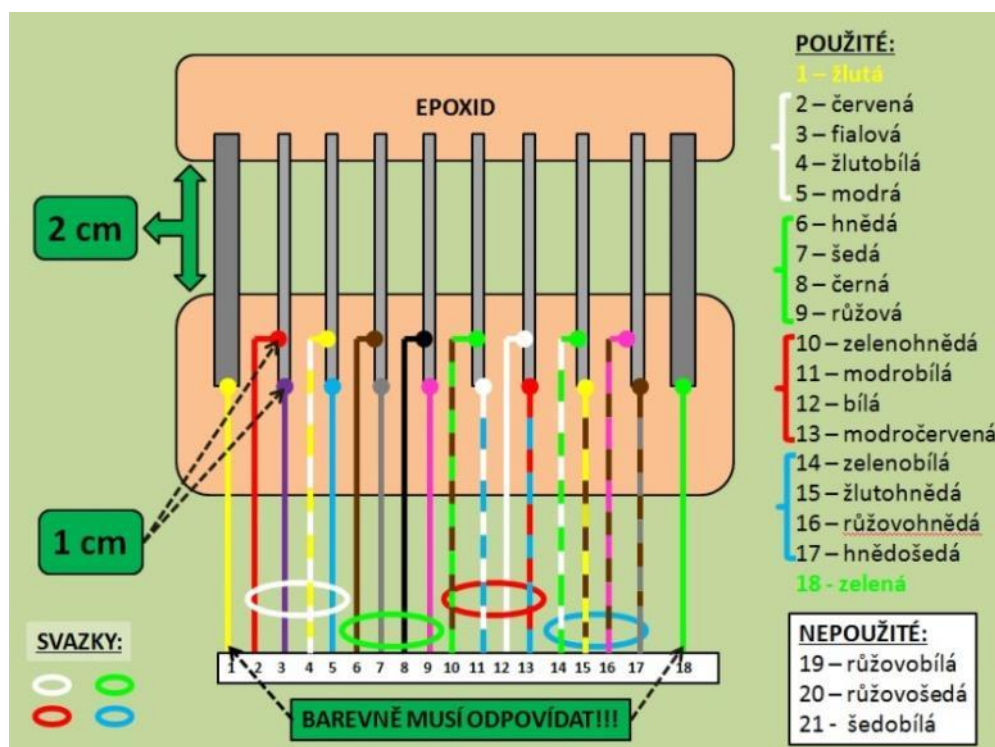
Při výrobě záporné experimentální elektrody se použijí hotové olověné mřížky, které jsou z produkce bývalé firmy AKUMA Mladá Boleslav. Tyto mřížky se používají ve startovacích akumulátorech. Pro naši potřebu bylo nutné nejprve nastříhat 10 žeber o délce 5 až 6 cm. Tato olověná žebra jsou slitinou olova, cínu (0,5 %) a vápníku (0,2 %).

Krajní dvě žebra jsou silnější z důvodu stability celé elektrody a dále slouží jako přívod proudu. Ostatní žebra slouží jako proudové a napěťové kontakty. Připravená žebra se rozloží a srovnají do formy tak, aby byla epoxidem chráněna před působením kyseliny. Zatuhnutí epoxidové pryskyřice, která je připravena v poměru 65 g epoxidové pryskyřice a 4,1 g tvrdidla, trvá 24 hodin. Na následujících obrázcích můžete vidět první etapu výroby jedné elektrody.



Obr. 23 Výroba a zalití žeber

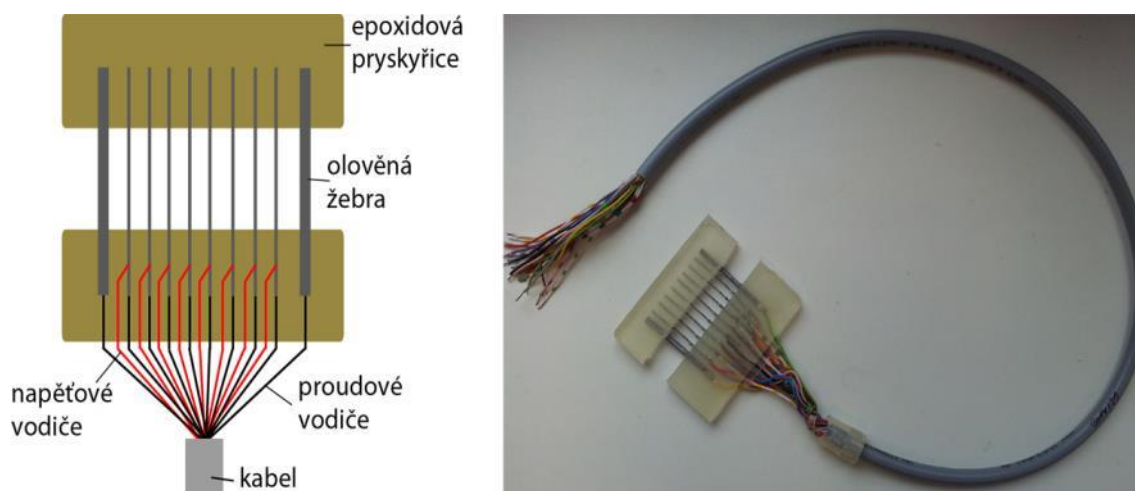
Druhý den, co zatvrdne epoxid ve formě, vyjmeme z formy první zalitou polovinu. Ořízneme a začistíme přebytky epoxidové pryskyřice. Následující krok je připájení vodičů na jednotlivá žebra. Schéma správného zapojení můžeme vidět na obrázku 24. Na osm tenkých žebér se připájí dva kontakty. Je důležité zachovat vzdálenost 1 cm mezi napěťovým a proudovým kontaktem. U silnějších krajních žebér se připojí jen jeden proudový vodič.



Obr. 24 Schéma zapojení

Po připájení veškerých vodičů připravíme druhou formu pro zalití druhé části elektrody. Tato druhá forma se trochu liší od první formy a to spodním otvorem pro vodiče, které jsou připájeny k žebřům. Důležitá je 2 cm vzdálenost mezi jednotlivými částmi epoxidové pryskyřice. Tato mezera bude tvořit aktivní část žebér, která se vyplní zápornou aktivní hmotou. Po upevnění žebér do formy opět zalijeme připravenou epoxidovou pryskyřicí. Druhý den vyjmeme zalitá žebra z formy a očistíme. Každá takto vyrobená elektroda je označena datem výroby, jménem autora a pořadovým číslem.

K sestavení celého experimentálního článku je zapotřebí i kladné elektrody. Ovšem kladné elektrody v laboratořích VUT nevyrábíme. Jako kladné elektrody použijeme sériově vyrobené elektrody od bývalé firmy AKUMA.



Obr. 25 Schéma zapojení vodičů a hotová elektroda

## 4.2 Výroba záporné aktivní hmoty a pastování elektrod

Při výrobě záporné aktivní hmoty můžeme použít různé modifikace příměsí a objemů těchto příměsí. Takto různě namíchané směsi mají různý vliv na olovený akumulátor. Správným poměrem příměsí lze docílit omezení nežádoucích efektů, a tím i prodloužit životnost akumulátoru.

Při výrobě záporné aktivní hmoty v laboratořích VUT se zvolilo složení, které se skládá z necelých 84% oloveného prachu. Další suché příměsí byly borosilikát, vanisperze a expandér. Poté byla přidána dávka demineralizované vody a poslední příměsí byla kyselina sírová. Složení záporné aktivní hmoty je uvedeno v následující tabulce.

Tab. 5 Složení příměsí záporné aktivní hmoty (NAM)

Jednotlivé příměsí	m [g] pokusná elektroda	Objem složek [%]
olověný prach	41,915	83,829
demineralizovaná voda	4,569	9,137
kyselina sírová	2,515	5,030
Borosilikát	0,105	0,210
Vanisperze	0,042	0,084
expandér směs STB 20,4	0,855	1,710
<b>Kontrolní součet</b>	<b>50,0</b>	<b>100,0</b>

Tab. 6 Příprava směsi expandéru pro zápornou aktivní hmotu

<b>expandér směs STB 20,4</b>	<b>m [g] pokusná elektroda</b>	<b>Objem složek [%]</b>
indulina AT	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
<b>Kontrolní součet</b>	<b>0,855</b>	<b>100,0</b>

Indulina AT obsažena v expandéru STB 20,4 je roztok, který se skládá z 50 % roztoku hydroxidu sodného (NaOH), induliny AT a demineralizované vody. Indulina, jiným názvem také Lignin, je organický polymer, který je obsažen v rostlinách.

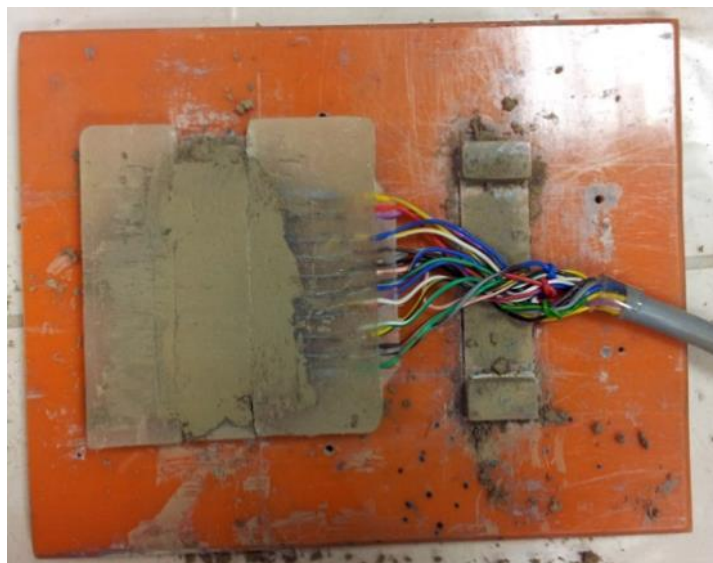
Při výrobě jednotlivých směsí je nutné dodržet zvýšenou opatrnost při manipulaci s kyselinou sírovou a hydroxidem sodným. Správný časový průběh míchání můžeme vidět v následující tabulce.

Tab. 7 Časový průběh míchání NAM

Míchání suchých příměsí	3 min
Dávkování demi vody	1,5 min
Míchání	2 min
Dávkování H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6 min
Finální míchání	15 min
<b>Celkový čas přípravy</b>	<b>27,5 min</b>

Výsledná hmota se napastuje na žebra elektrody. Takto napastovaná elektroda se nechá týden zrát v prostoru s vysokou vlhkostí. Po týdnu je elektroda vyzrálá a vytvrzená. Tuto připravenou elektrodu je možné vložit do experimentálního článku.





Obr. 26 Průběh procesu pastování elektrody

### 4.3 Sestavení experimentálních článků

Dalším krokem bylo sestavení experimentálních článků, které se po sestavení mohly připojit k automatizovanému měřicímu pracovišti.

Obsah jednoho experimentálního článku.

**Kladná elektroda** – dvě kladné protielektrody složeny z oxidu olovičitého  $\text{PbO}_2$ .

**Záporná elektroda** – jedna elektroda s napastovanou aktivní hmotou, vyrobená v laboratořích VUT podle předepsaných postupů z kapitol 4.1 a 4.2, nespojitý systém rovnoběžných žebér, velikost aktivní části je 55 x 20 x 7 mm.

**Referentní elektroda** – jedna kadmiová elektroda pro měření potenciálu elektrod.

**Separátor** – typ separátoru CHW160, hmotnost  $312 \text{ g/m}^2$ , pórovitost 92 %, tloušťka 1,72 mm, hustota  $181 \text{ g/m}^2\text{mm}^{-1}$

**Elektrolyt** – kyselina sírová  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s koncentrací  $1,28 \text{ g/cm}^3$ .

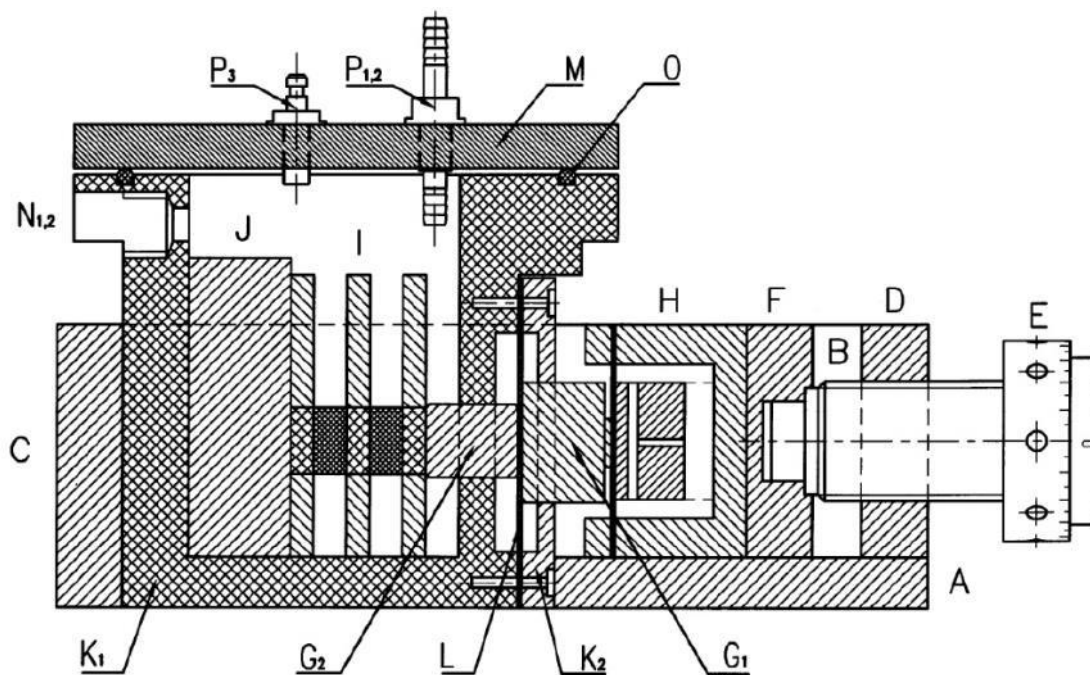
#### Akumulátorová nádoba

Před experimentem se článek musí nechat asi na 2 hodiny odstavit. Během této doby dojde k zaplavení pórů v separátoru elektrolytem.

Při testování článků s aplikovaným přitlakem bylo nutné vyvinout speciální měřicí přípravek. Díky tomuto přípravku lze přesně nastavit přitlak na pokusný článek (I). Přitlak se mění přitlačným šroubem (E) se stoupáním 2 mm, který je označen stupnicí se



40 dílky – 1 dílek odpovídá 0,05 mm. Nastavená velikost přítlaču se zjišťuje tlakovým senzorem (H). Tento senzor je složen ze 4 tenzometrických čidel zapojených do Wheatstoneova můstku. Přítlak způsobí elastickou deformaci čidel, které změni svůj odpor. Tyto změny odporů se převedou na změny napětí a jsou vyhodnocovány na automatizovaném pracovišti.



Obr. 27 Přípravek pro aplikování přítlaču [8]

A	Základní deska	J	Distanční vložka
B	Boční vzpěra	K <sub>1</sub>	PPE článková nádoba
C	Pevná zadní stěna	K <sub>2</sub>	Separační deska
D	Pevná čelní stěna se závitem	L	Pryžová membrána
E	Tlačný šroub	M	PMMA víko
F	Pohyblivá deska	N <sub>1,2</sub>	Průchodky vodičů
G <sub>1,2</sub>	Elementy přenášející tlak	O	Pryžový O-kroužek
H	Tlakové čidlo	P <sub>1,2</sub>	Průchodky pro elektrolyt
I	Elektrodový systém	P <sub>3</sub>	Průchodka pro připojení čidla tlaku plynu

## 4.4 Měřicí pracoviště

Jelikož testování akumulátorů je časově velmi náročné, je celé měřicí pracoviště plně automatizováno. Zařízení samostatně ukládá naměřené hodnoty do databáze, odkud je možné data stáhnout a dále s nimi pracovat. Měřicí pracoviště, kde se provádí testování akumulátorů, nabízí několik různých druhů měření, která se dají dále konfigurovat pro konkrétní druh měření.

- Kapacitní testy, dlouhodobé životnostní testy.
- Režimy provozu: elektrických vozidel, hybridních elektrických vozidel, trakční a staniční aplikace.
- Měření napětí, proudů a potenciálů.
- Měření teplot povrch elektrod.
- Měření tlaku plynu uvnitř akumulátoru.
- Měření velikosti přitlaku vyvozeného na elektrodový systém.
- Měření složek vnitřního odporu článku.

Pro bezpečnost při měření jsou experimentální články umístěny v boxu s digestoří. Tyto články jsou posléze připojeny k měřicí ústředně. Tato ústředna Agilent 34980A disponuje multiplexerovým modulem 34921A a switch modulem 34937A. Toto umožňuje automatizované měření a cyklování pokusných článků pomocí PC. Dále se používají sady DC zdrojů Agilent obsahujících mainframe N6700B a zdrojové moduly N6743B pro nabíjení a vybíjení experimentálních článků.



Obr. 28 Laboratorní měřicí pracoviště

## 5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

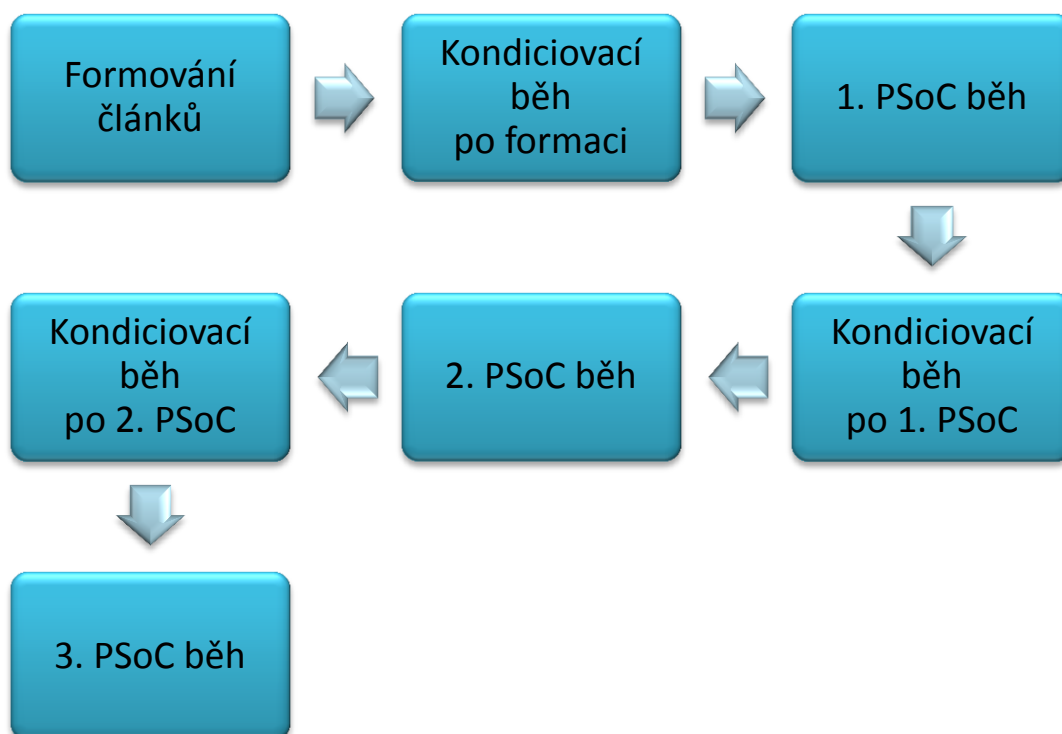
V experimentální části se seznámíme s obsahem jednotlivých testovacích procesů, kterými jsme podrobili sestavené články, a vyhodnocením v podobě tabulek a grafů.

Před samotným testováním bylo nutné vyrobit pět záporných elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žeber. Na tyto elektrody bylo nutné nanést předem vyrobenou aktivní zápornou hmotu, dle přesně daného postupu. Samotný postup výroby záporných elektrod a aktivní hmoty je uveden v předchozí kapitole 4. Sestavený článek byl poté zalit elektrolytem v podobě kyseliny sírové o koncentraci  $1,28 \text{ g/cm}^3$ .

Během prvních formovacích a kondiciovacích procesů nebyl aplikován žádný přítlak. Samotný přítlak byl aplikován kolmo na rovinu aktivních hmot až při prvním PSoC běhu. Přítlak u prvního článku byl nastaven na  $2 \text{ N/cm}^2$ , na druhém a třetím článku byl nastaven přítlak  $4 \text{ N/cm}^2$  a u pátého a šestého článku byl nastaven na  $6 \text{ N/cm}^2$ .

Průběh celého experimentu můžeme vidět v kapitole 5.1.

### 5.1 Posloupnost procesů

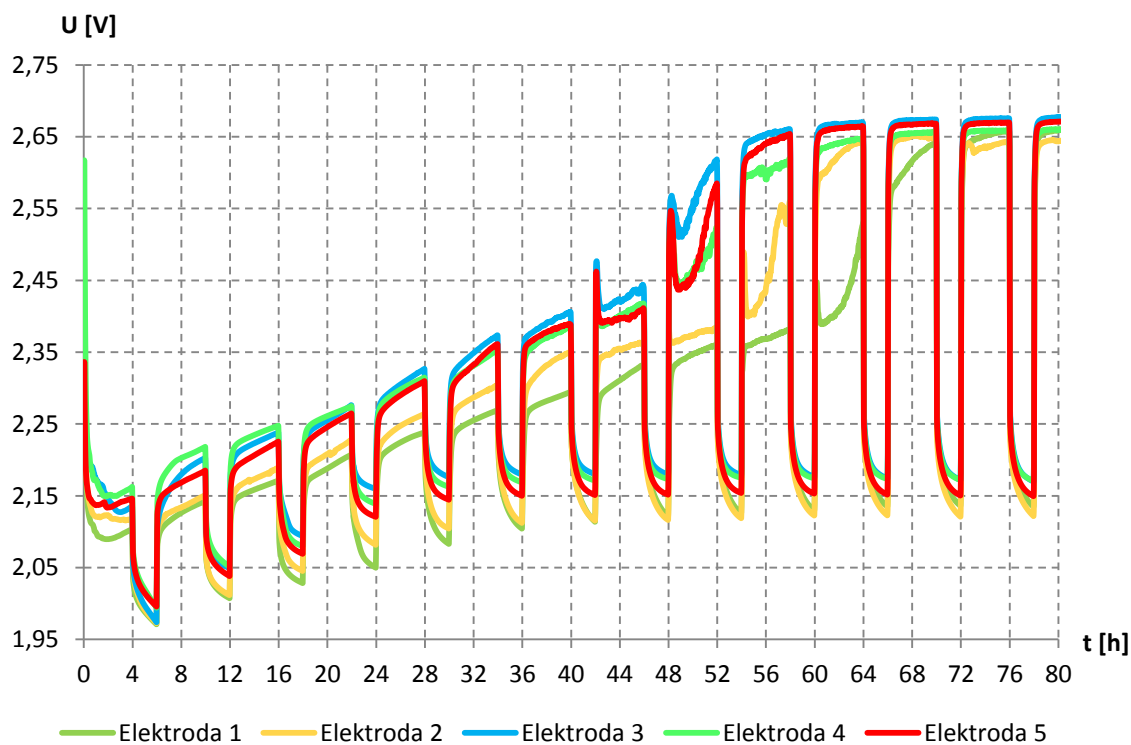


## 5.2 Formování článků

Formování článků je první proces nabíjení, při kterém se sestavené články nejprve zalijí elektrolytem v podobě kyseliny sírové a nechají se po určitou dobu odstát. Tato doba se pohybuje okolo dvou hodin, během kterých se elektrolyt dostane do pórů aktivní hmoty a nasákne se do separátorů.

Účel formování je připravit elektrody pro provozní podmínky změnou struktury a složení napastované aktivní hmoty. Po napastování a zrání jsou aktivní hmoty obou elektrod tvořeny směsí síranů a oxidů olova. Zpočátku mají napastované elektrody velice špatnou vodivost. Během formace dochází k prvnímu pomalému nabíjení článku. Při pomalém protékání proudu v určitých cyklech se snažíme přeměnit špatně vodivou zápornou aktivní hmotu na houbovitě olovo. Toto houbovitě olovo se vyznačuje vysoce porézní strukturou, která zvětšuje velikost povrchu aktivní hmoty. Dá se říci, že čím je větší povrch aktivní hmoty, tím je lepší i příjem náboje.

Celý proces formování článků probíhal ve formačních cyklech, kdy jeden cyklus probíhal 6 hodin. Jeden cyklus se skládal z nabíjení proudem 0,2 A po dobu 4 hodin a poté 2 hodiny stání. Celková doba formování byla 144 hodin, kdy proběhlo 24 formačních cyklů, z toho 96 hodin bylo nabíjení a 48 hodin stání.



Graf 1 Průběh formování článků

V grafu č. 1 můžeme vidět prvních 80 hodin formačního procesu, kdy jednotlivé elektrody jsou barevně rozlišeny. Můžeme si všimnout rozdílů během procesu formování mezi jednotlivými elektrodami. Tyto rozdíly mezi elektrodami nejsme schopni určit, ačkoliv byly vyrobeny stejným způsobem, obsahují stejnou aktivní hmotu a během formování na ně působily stejné podmínky.

U formačního procesu nás zajímají dvě důležité hodnoty. Jsou to maximální dosažená napětí a doba formování. Tyto hodnoty lze vyčíst z grafu, ovšem pro lepší orientaci jsou tyto hodnoty uvedeny v tabulce č. 8.

Maximální dosažené napětí bylo dosaženo v posledním formačním cyklu a pohybuje se mezi 2,67 až 2,7 V. Průměrné maximální napětí je 2,68 V a směrodatná odchylka jen 0,01 V. Odchylka mezi jednotlivými napětími je velmi malá a rozdíl mezi napětími je nevýrazný.

Další důležitá hodnota je doba formování. Jedná se o dobu, kdy rostoucí napětí na elektrodách od začátku formace dosáhne inflexního bodu, pro zjednodušení v našem případě hodnoty nad 2,55 V. Po dosažení této hodnoty napětí se článek dostává do tzv. druhého nabíjecího stupně. Pokud článek dosáhne druhého nabíjecího stupně, přestává se prakticky nabíjet a dochází k plynování. Veškerá energie, kterou dodáváme, se spotřebovává ne pro formační proces, ale pro elektrolýzu vody, kdy se na záporné elektrodě vytváří vodík a na kladné elektrodě kyslík.

Tab. 8 Formování elektrod – maximální dosažené napětí a doba formování

<b>Elektroda</b>	<b>Maximální dosažené napětí [V]</b>	<b>Doba formování [h]</b>
<b>1</b>	2,68	44,1
<b>2</b>	2,67	39,2
<b>3</b>	2,70	33,8
<b>4</b>	2,68	36,0
<b>5</b>	2,69	35,2
<b>Průměr</b>	2,68	37,7
<b>Směrodatná odchylka</b>	0,01	3,7

Z tabulky č. 8 je zřejmé, že nárůst napětí nad hodnotu 2,55 V trval v průměru 37,7 hodin. Jestliže jsme s dobou formování okolo 38 hodin, tak formační proces probíhal velmi dobře. Z tohoto můžeme usoudit, že kapacity jednotlivých článků budou v prvních cyklech na maximu. Nejlépe naformovanou elektrodou je elektroda č. 1, protože měla nejvíce času pro formační proces, a nejhůře dopadla elektroda č. 3.

### **5.3 Kondiciovací cykly**

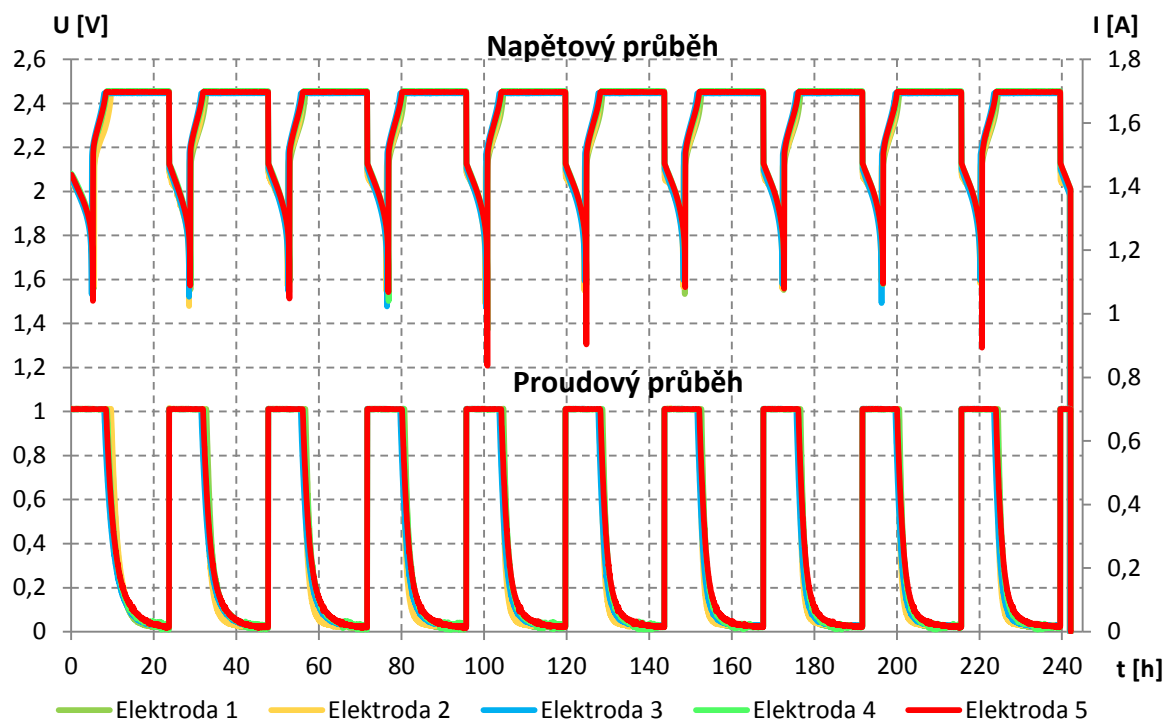
Kondiciovací nebo také doformovací cykly se prováděly vždy před PSoC cykly. Hlavním účelem kondiciovacích cyklů bylo po formaci dokončení formačního procesu a po PSoC cyklech návrat aktivních hmot do provozuschopného stavu (odstranění sulfatace záporné elektrody). Těmito cykly dosáhneme odstranění neproformovaných reziduí a síranů aktivních hmot, což vede také k maximalizaci povrchů jednotlivých elektrod.

Proces kondiciovacích cyklů se skládá z vybíjení a poté nabíjení experimentálních článků na maximální hodnotu 2,45 V. Díky tomuto napěťovému omezení se docílí minimalizace nežádoucího efektu - plynování článku. Nejprve byly všechny články vybíjeny konstantním proudem 0,7 A na napětí 1,6 V. Po dosažení tohoto napětí se začaly zpět nabíjet konstantním proudem 0,7 A s napěťovou limitací 2,45 V. Jeden kondiciovací cyklus trval 24 hodin. Po skončení cyklů se články vybíjí na 50% své kapacity a jsou připraveny na další proces tzv. PSoC běh.

Celkem bylo provedeno 22 kondiciovacích cyklů.

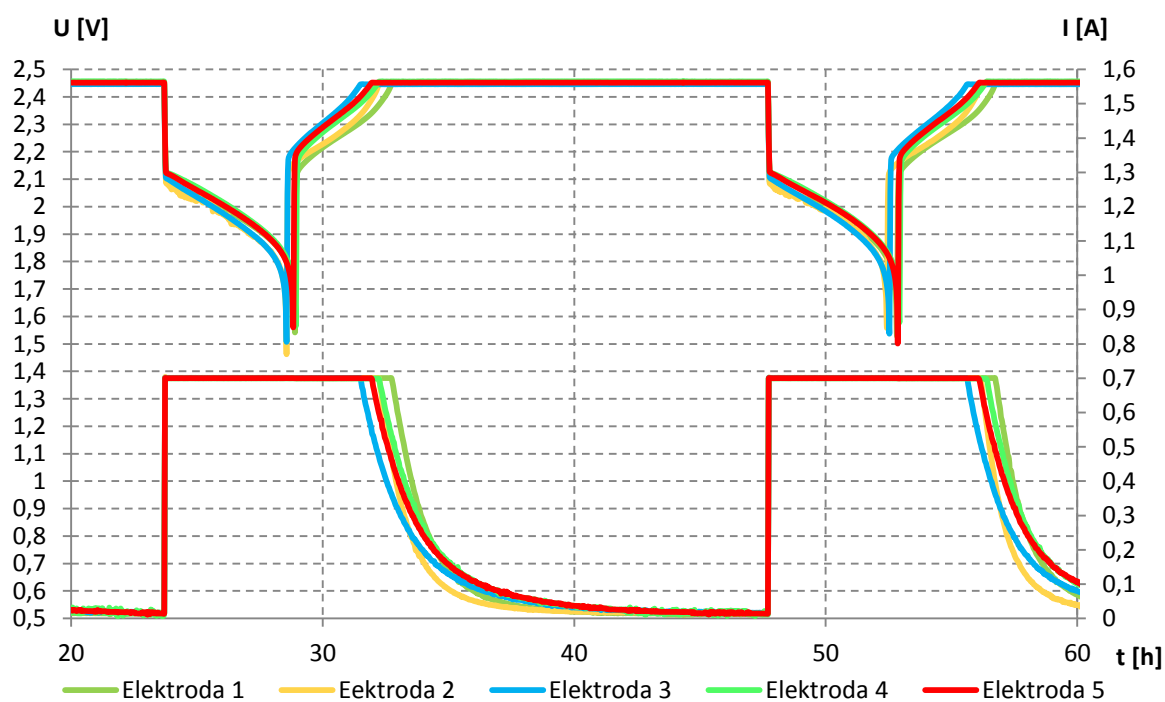
#### **5.3.1 Kondiciovací cykly po formaci**

Po formačním procesu bylo provedeno 10 kondiciovacích cyklů, které dokončily formační proces. Na následujícím grafu č. 2 je zobrazen celkový průběh napětí a proudu jednotlivých cyklů.



Graf 2 Průběh napětí a proudu – 1. kond. běh

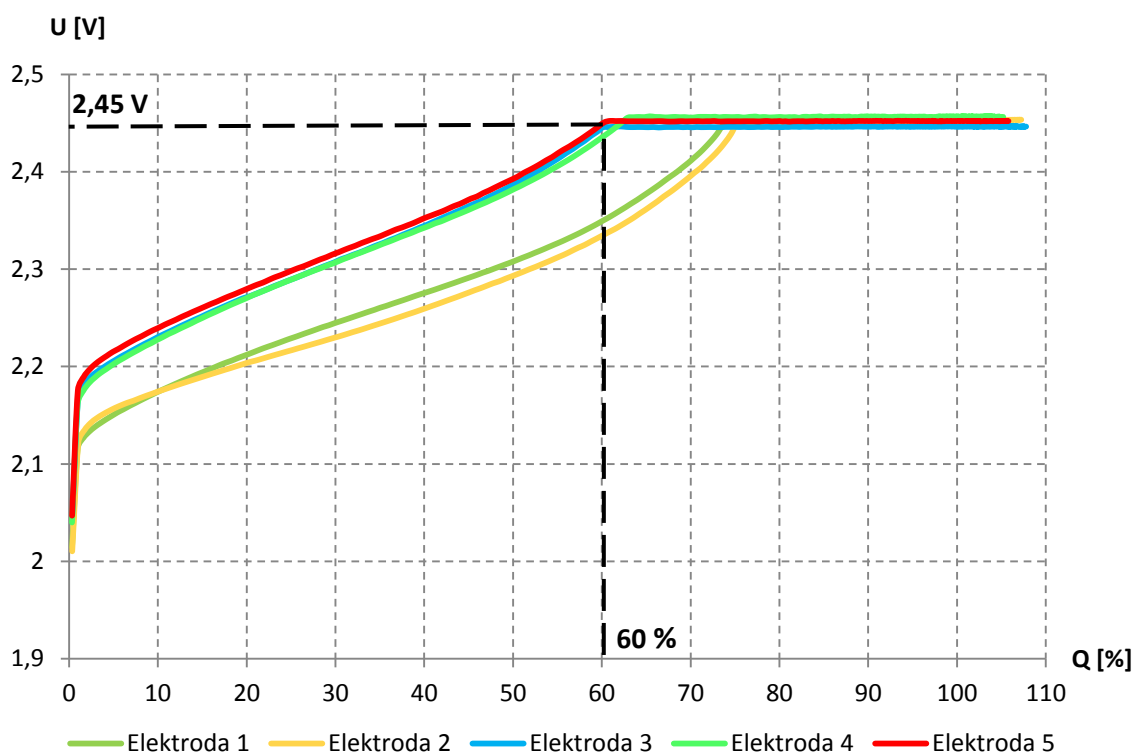
Graf č. 2 ukazuje celkový pohled na jednotlivé cykly a přepínání mezi nabíjením a vybíjením.



Graf 3 Detail 2. cyklu – 1. kond. běh

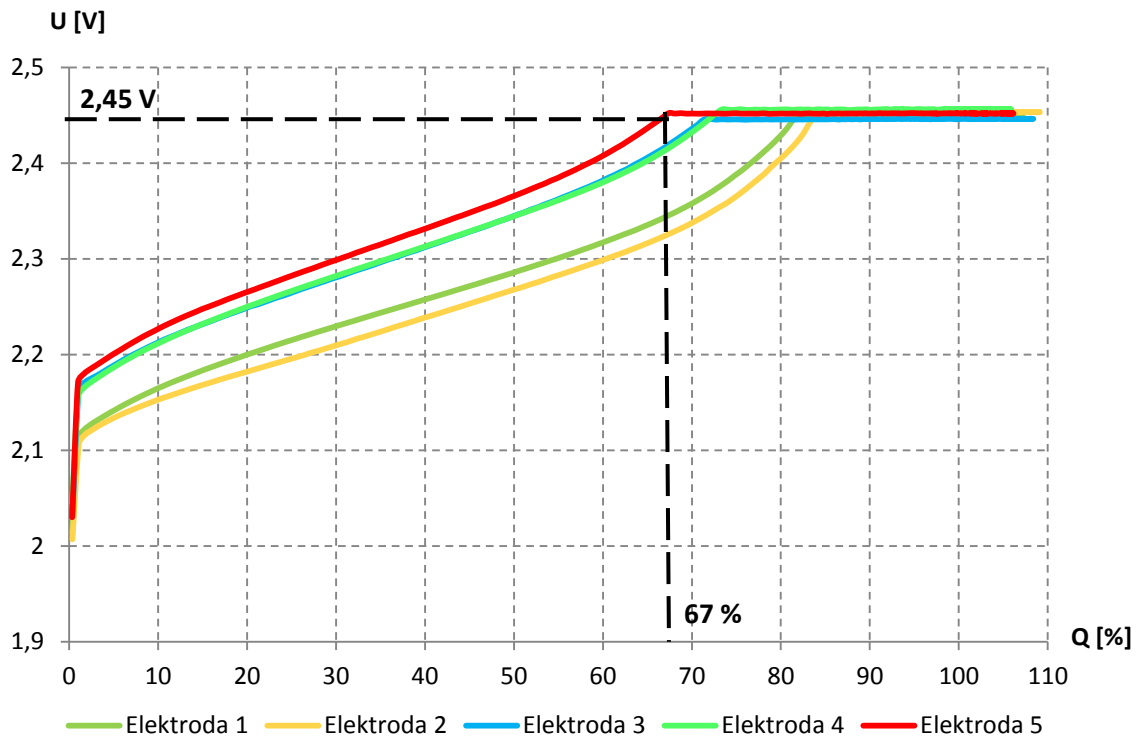
V grafu č. 3 je znázorněn detail 2. cyklu a můžeme zde vidět veškeré napětí a proudy jednotlivých článků. U napěťového průběhu můžeme sledovat hodnoty napětí, které z 2,45 V klesají při vybíjení proudem 0,7 A na hodnotu okolo 1,6 V. Některé hodnoty napětí klesly i pod minimální hodnotu 1,6 V. Je to způsobeno opožděným vyhodnocením na měřící stanici. Poté se přepne z vybíjecího na režim nabíjecí. Toto nabíjení na mezní hodnotu 2,45 V trvá přibližně 3 hodiny, kdy při začátku nabíjení vzroste napětí velice rychle k hodnotě 2,2 V a dále roste už pomaleji. Až napětí dosáhne hodnoty 2,45 V, začne se omezovat proud, aby článek nepřešel do druhého nabíjecího stupně. Tento proud, veliký několik mA, udržuje článek na mezní hodnotě do dalšího přepnutí na vybíjecí režim.

U kondičovacích cyklů nás zajímá, jaká je schopnost příjmu náboje jednotlivých elektrod a jak se tato hodnota v průběhu kondičovacích cyklů mění. Tyto hodnoty získáme ze závislosti napětí na dodaném náboji. Potřebné hodnoty určíme tak, že při dosažení napětí hodnoty 2,45 V, odečteme hodnotu obdrženého náboje v procentech. Na grafu č. 4 a 5 jsou ukázky odečtení hodnoty pro elektrodu číslo č. 5.



Graf 4 Závislost napětí na dodaném náboji v 2. cyklu – 1. kond. běh





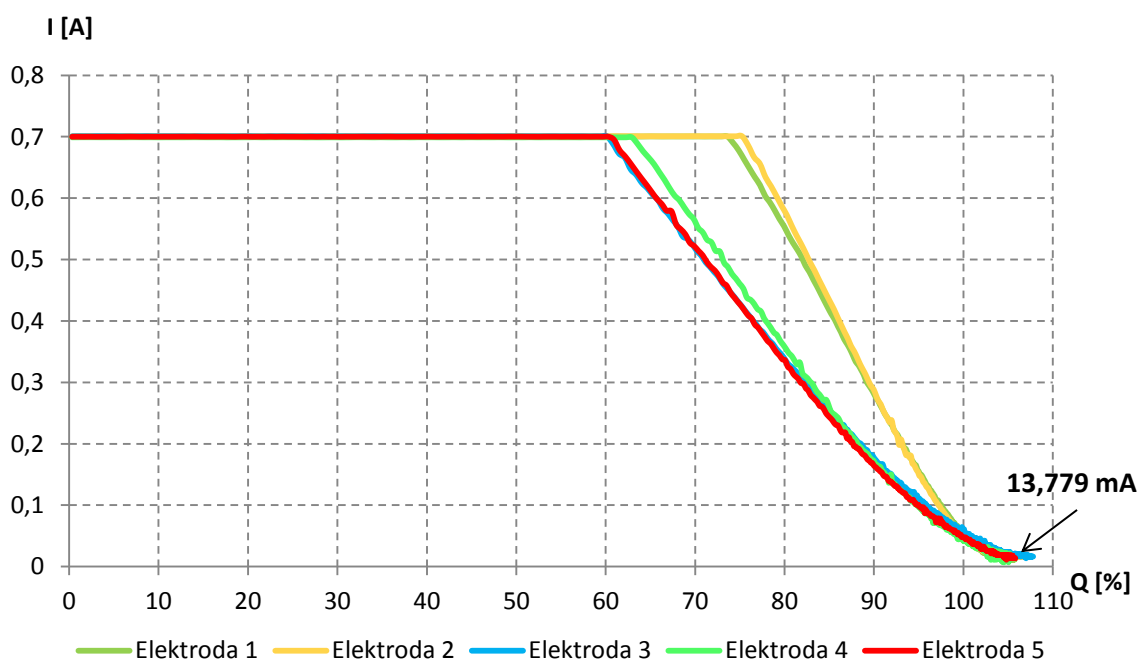
Graf 5 Závislost napětí na dodaném náboji v 9. cyklu – 1. kond. běh

Vyhodnocení obdrženého náboje je v tabulce č. 9. V druhém kond. cyklu byly první dvě elektrody schopny přijmout přes 74% dodaného náboje. Zatímco elektroda č. 3, 4 a 5 jen okolo 60 %. Průměrná hodnota činila 67 % a směrodatná odchylka byla 7 %. Pro devátý cyklus byly opět první dvě elektrody s nejlepším příjmem náboje. Z tabulky můžeme vidět, že kond. cykly měly příznivý vliv na schopnost příjmu náboje u všech elektrod. Z porovnání průměru v jednotlivých cyklech, lze vidět zlepšení z 67 % na 75 % příjmu náboje.

Tab. 9 Srovnání obdrženého náboje Q při dosažení napětí 2,45 V – 1. kond. běh

Elektroda	Q [%]	
	2. cyklus	9. cyklus
1	74	82
2	76	84
3	60	71
4	62	73
5	60	67
<b>Průměr</b>	67	75
<b>Směrodatná odchylka</b>	7	6

Kromě schopnosti příjmu náboje nás zajímá i stav konečných proudů před nabíjením. Velikost tohoto proudu nám udává informaci o tom, v jaké míře probíhají parazitní reakce. Mezi tyto reakce patří kyslíkový cyklus, elektrolyza, separátorové svody a koroze kladné elektrody. Graf č. 6 zobrazuje odečtení konečného proudu pro elektrodu č. 5. V tomto grafu nelze odečíst přesná hodnota, proto jsou veškeré hodnoty konečných proudů udány v následující tabulce č. 10. Při druhém cyklu se konečné proudy pohybovaly u všech elektrod okolo 14,354 mA a v devátém cyklu se zvýšily na průměrnou hodnotu 15,569 mA. Takto malé proudy vyvolávají jen nepatrné parazitní reakce.



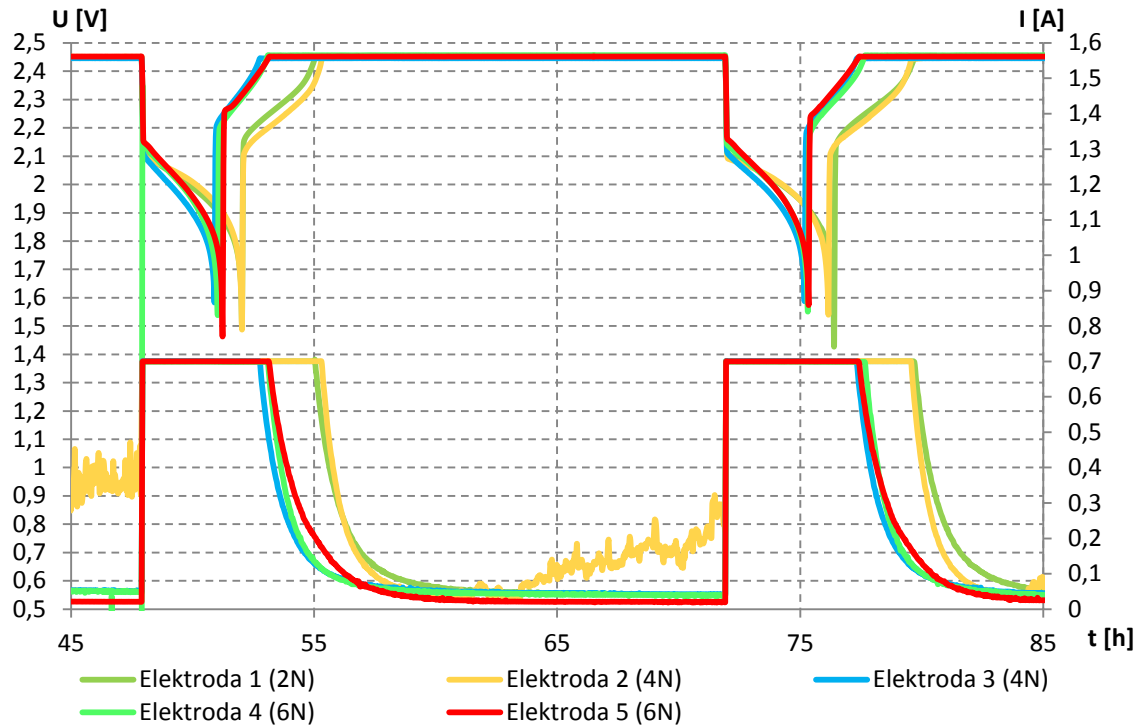
Graf 6 Závislost proudu na dodaném náboji v 2. cyklu – 1. kond. běh

Tab. 10 Srovnání konečných proudů I – 1. kond. běh

Elektroda	I [mA]	
	2. cyklus	9. cyklus
1	14,608	14,951
2	15,800	17,512
3	16,367	16,827
4	11,218	14,118
5	13,779	14,438
<b>Průměr</b>	14,354	15,569
<b>Směrodatná odchylka</b>	1,810	1,351

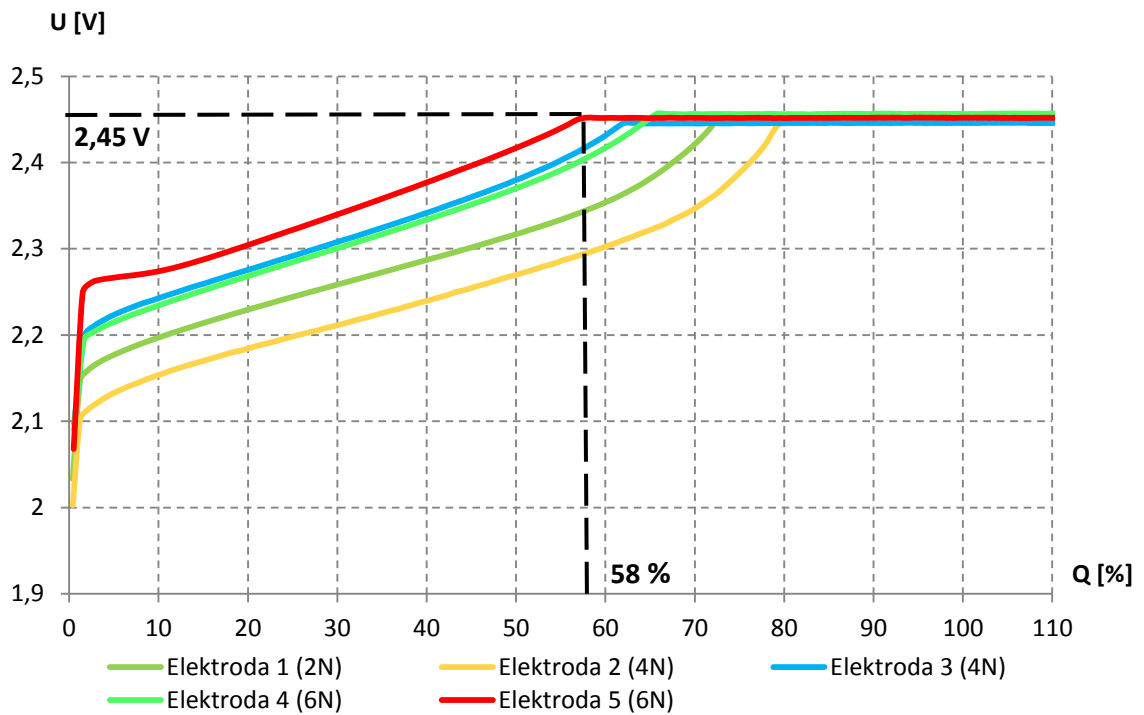
### 5.3.2 Kondičovací cykly po 1. PSoC běhu

Po prvním PSoC běhu byly provedeny opět kond. cykly, abychom zjistili, v jakém stavu články jsou. V této fázi už byl nastaven přítlak u každé elektrody, hodnota přítlaku je vždy uvedena v legendě u grafů. Bylo provedeno 8 cyklů, u kterých nás zajímaly opět hodnoty obdrženého náboje a konečných proudů.

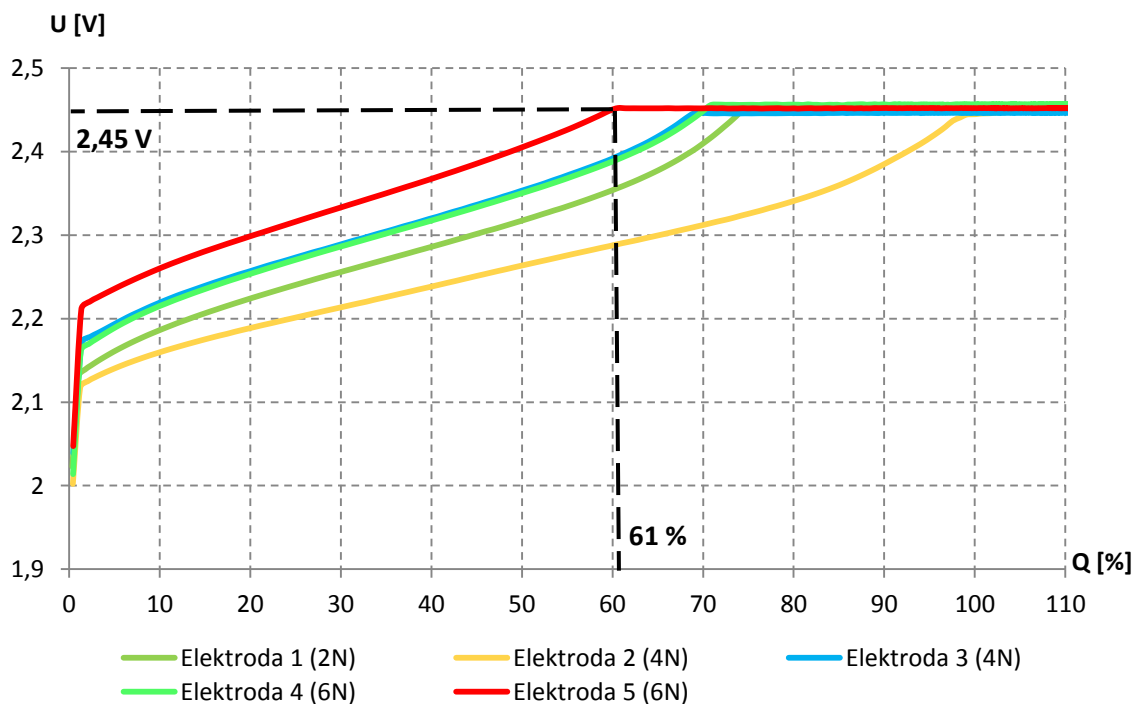


Graf 7 Detail 3. cyklu – 2. kond. běh

V grafu č. 7 můžeme vidět u proudového průběhu elektrody č. 2 zámky. Předpokládáme, že tyto zámky jsou způsobeny vznikajícím thermal runaway efektem, nebo separátorovými svody. Thermal runaway efekt je efekt kladné zpětné vazby kyslíkového cyklu, kdy kyslík generovaný na kladné elektrodě přechází separátorem na zápornou, zde snižuje potenciál záporné elektrody a generuje teplo. Z důvodu snižování potenciálu záporné elektrody dochází k zvýšení procházejícího proudu, což může v konečném důsledku vést k teplotní destrukci článku. Separátorové svody bývají způsobené tím, že kladná a záporná elektroda jsou blízko u sebe a separátor je natolik stlačený, že v určitém okamžiku dojde ke zkratu skrz nebo po hraně separátoru.



Graf 8 Závislost napětí na dodaném náboji v 3. cyklu – 2. kond. běh



Graf 9 Závislost napětí na dodaném náboji v 8. cyklu – 2. kond. běh

Po prvním PSoC běhu se schopnost příjmu náboje zhoršila. Je patrné, že PSoC režim je pro zápornou elektrodu velmi náročný, dochází k progresivní sulfataci povrchu elektrod a snižuje se schopnost příjmu náboje. První dvě elektrody s přítlakem  $2 \text{ N/cm}^2$

a 4 N/cm<sup>2</sup> vykazovaly nejlepší výsledky, přitom ale výsledky pro druhou elektrodu nemůžeme brát jako směrodatné, protože během měření nabíjení elektrody došlo k výrazným proudovým zákrmitům. Zbylé elektrody měly podobné hodnoty, jako po formačním procesu. Na konci osmého cyklu došlo opět k zlepšení příjmu náboje z 65 % na hodnotu 69 %.

Hodnoty elektrody č. 2 se v tabulkách č. 11 a 12 nebudou započítávat do průměru a směrodatné odchylky.

Tab. 11 Srovnání obdrženého náboje Q při dosažení napětí 2,45 V – 2. kond. běh

Elektroda	Q [%]	
	3. cyklus	8. cyklus
1	72	75
2	80	99
3	62	69
4	66	71
5	58	61
<b>Průměr</b>	65	69
<b>Směrodatná odchylka</b>	5	5

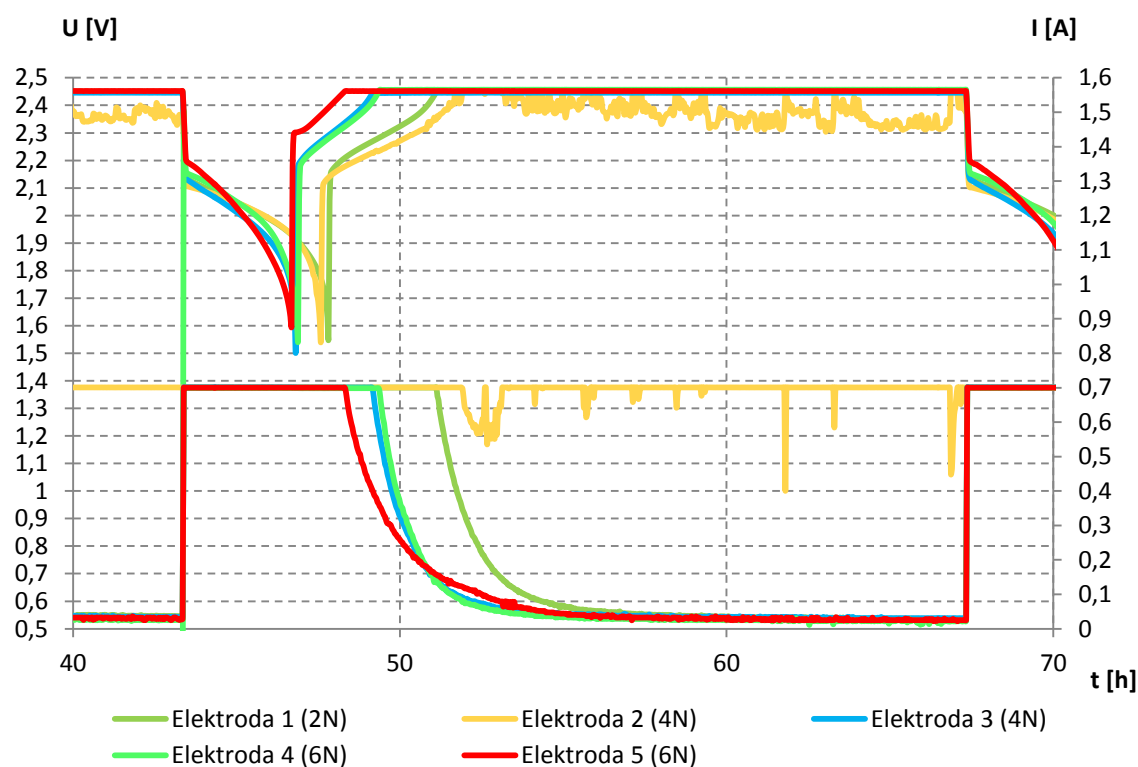
Z tabulky č. 12 je zřejmé, že parazitní reakce se po prvním PSoC běhu už více projeví, protože průměrné hodnoty jsou více jak trojnásobné než před PSoC během. V posledním osmém cyklu je vidět pokles proudu, avšak u druhé elektrody vysoké hodnoty přetrvávaly opět díky separátorovým svodům, nebo kladné zpětné vazbě kyslíkového cyklu.

Tab. 12 Srovnání konečných proudu I – 2. kond. běh

Elektroda	I [mA]	
	3. cyklus	8. cyklus
1	38,343	18,580
2	219,921	57,891
3	42,344	20,497
4	39,938	24,686
5	19,258	17,893
<b>Průměr</b>	34,971	20,414
<b>Směrodatná odchylka</b>	9,183	2,645

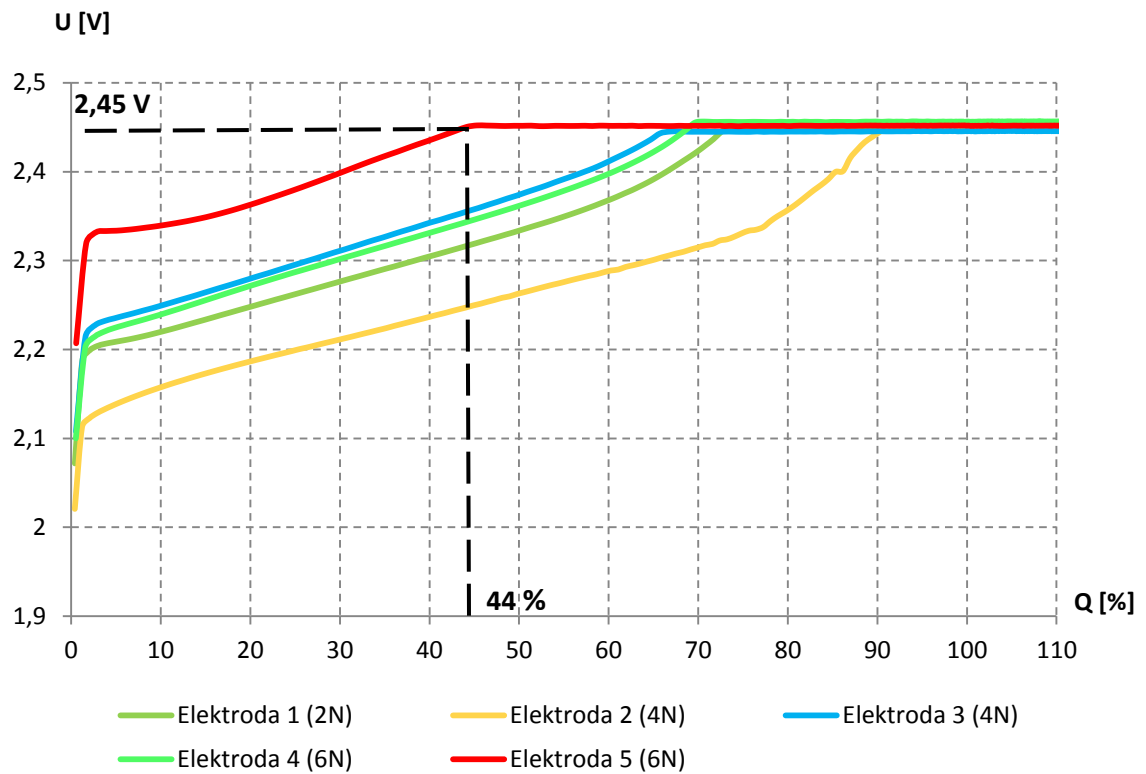
### 5.3.3 Kondičovací cykly po 2. PSoC běhu

Po druhém PSoC běhu následoval poslední kond. běh, kdy bylo provedeno pět kondičovacích cyklů. Na následujícím grafu č. 10 je zobrazen detail třetího cyklu. Předpokládáme, že u druhé elektrody s přitlakem  $4 \text{ N/cm}^2$  se jednoznačně projeví meziseparátorové svody. Jsou zde vidět zákmity na průbězích a také po celou dobu nabíjení vysoký proud skoro  $0,7 \text{ A}$ .



Graf 10 Detail 3. cyklu – 3. kond. běh

Po posledním PSoC běhu vykazovala nejhorší schopnost příjmu náboje elektroda č. 5, zatímco ostatní elektrody se držely v rozmezí předchozích kond. běhů okolo 70 %. Druhá elektroda měla opět největší schopnost příjmu náboje, ovšem nemůžeme tuto hodnotu brát jako správnou, protože se opět objevily stejné zákmity, které jsme zaznamenali a popsali v 2. kond. běhu. V tabulce č. 13 jsou vidět přesné naměřené hodnoty. V tabulce jsou hodnoty průměru a směrodatné odchylky počítány bez hodnoty elektrody č. 2.



Graf 11 Závislost napětí na dodaném náboji v 3. cyklu – 3. kond. běh

Tab. 13 Srovnání obdrženého náboje Q a konečných proudů I – 3. kond. běh

Elektroda	Q [%] - 3. cyklus	I [mA] - 3. cyklus
1	73	37,120
2	91	700,795
3	67	34,651
4	70	25,207
5	44	28,843
<b>Průměr</b>	63	31,455
<b>Směr. odchyl.</b>	11	4,695

### 5.3.4 Srovnání kondiciovacích běhů

Srovnání schopnosti příjmu náboje jednotlivých elektrod během všech kond. běhů je uvedeno v tabulce č. 14. Naměřené hodnoty v tabulce nám dávají přesné informace o tom, v jakém stavu se elektrody nacházely během celého experimentu. Po formačním procesu. Nejlepší elektroda pro příjem náboje byla č. 1, která se stabilně po celé měření pohybovala okolo 75 %. U elektrody č. 2 nemůžeme brát vysoké hodnoty, které byly naměřeny v druhém a třetím kond. běhu za korektní, a proto tyto hodnoty nejsou započítané v průměru a směrodatné odchylce. Elektrody č. 3 a 4 dosahovaly téměř podobných hodnot. Jako nejhorší elektrodu, můžeme určit číslo 5, která jako jediná dosáhla nejmenší schopnosti příjmu náboje.

Můžeme říci, že elektrody prošly kvalitním formovacím procesem, díky němu dosahovaly nejvyšších hodnot na konci prvního kond. běhu. Zde elektrody dosahovaly v průměru 75 % příjmu náboje, zatímco nejhorší hodnoty měly v posledním kond. běhu jen okolo 63 %. Kondiciovací cykly měly pozitivní účinky na schopnosti příjmu náboje u všech elektrod.

Tab. 14 Srovnání obdrženého náboje Q [%] při dosažení 2,45 V – všechny běhy

Elektroda	1.kond. běh 2. cyklus	1.kond. běh 9. cyklus	2.kond. běh 3. cyklus	2.kond. běh 8. cyklus	3.kond. běh 3. cyklus
1	74	82	72	75	73
2	76	84	80	99	91
3	60	71	62	69	67
4	62	73	66	71	70
5	60	67	58	61	44
<b>Průměr</b>	67	75	65	69	63
<b>Směr. odchyl.</b>	7	6	5	5	11

Další porovnání z hlediska konečných proudů je zobrazeno v tabulce č. 15. Během prvního kond. běhu se pohyboval průměrný konečný proud na nízké hodnotě okolo 15 mA. Po prvním PSoC běhu se tato hodnota třikrát tak zvětšila na téměř 35 %. Je to dáno sulfatací elektrod, která vzniká nedostatečným vybíjením a nabíjením během PSoC. Na konci druhého kond. běhu se tato hodnota zmenšila na hodnotu 20 %, protože došlo k odstranění sulfatace na jednotlivých záporných elektrodách.

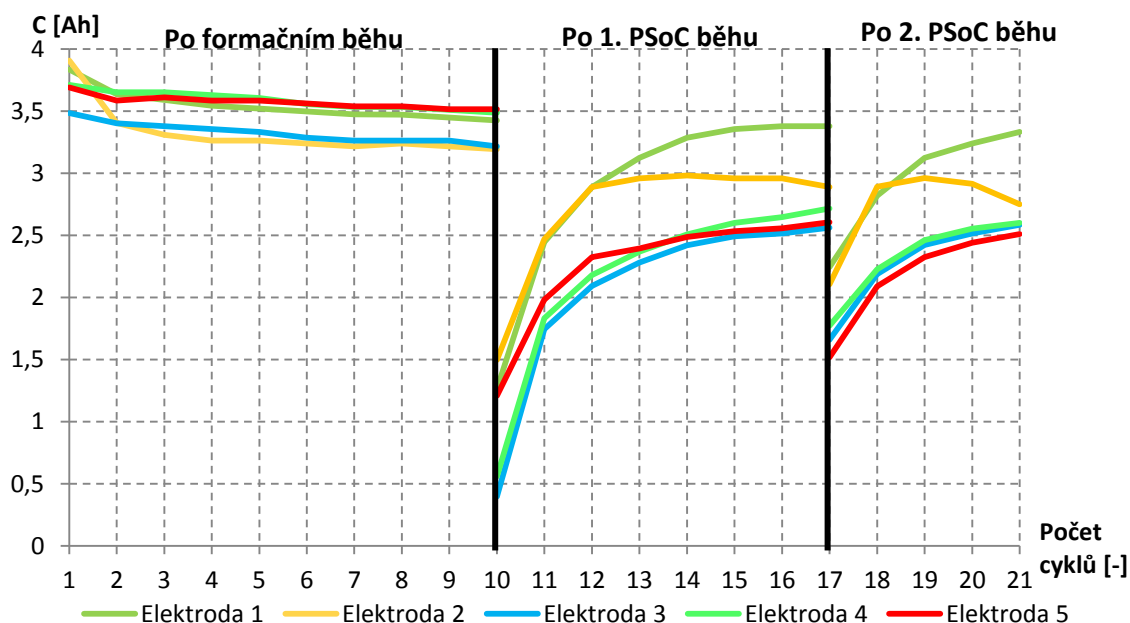


Tab. 15 Srovnání konečných proudů I [mA] – všechny běhy

Elektroda	1.kond. běh 2. cyklus	1.kond. běh 9. cyklus	2.kond. běh 3. cyklus	2.kond. běh 8. cyklus	3.kond. běh 3. cyklus
1	14,608	14,951	38,343	18,580	37,120
2	15,800	17,512	219,921	57,891	700,795
3	16,367	16,827	42,344	20,497	34,651
4	11,218	14,118	39,938	24,686	25,207
5	13,779	14,438	19,258	17,893	28,843
Průměr	14,354	15,569	34,971	20,414	31,455
Směr. odchyl.	1,810	1,351	9,183	2,645	4,695

## 5.4 Kapacity elektrod během kond. cyklů

U každého článku byly v každém kond. cyklu změřeny kapacity. V následujícím grafu č. 12 můžeme srovnat, jakou kapacitu měly články v daném cyklu během celého experimentu.



Graf 12 Srovnání kapacit během experimentu

Na grafu č. 12 vidíme, že kapacity byly po formačním procesu na svém maximu. Znamená to, že přeměna špatně vodivé záporné aktivní hmoty na dobře vodivé houbovitě olovo proběhla velmi dobře. Dále už kapacity nerostly, ale mírně se s každým cyklem snižovaly.

Po prvním PSoC běhu vidíme, že počáteční kapacita elektrod byla velmi nízká, u elektrody č. 3 a 4 kolem 0,5 Ah. V průběhu kondicionování se kapacita zvyšovala, ale ani během 8 cyklů nedosáhla původních hodnot. Z průběhů je patrné, že 1. PSoC běh měl na stav elektrod neblahý vliv, došlo k výrazné sulfataci, přičemž byly nejvíce zasaženy elektrody s nejnižší schopností příjmu náboje (elektrody č. 3 a 4). V lepší kondici se jevila elektroda č. 1 a 2, přičemž pouze elektroda č. 1 se po 8 kondicionovacích cyklech kapacitně blížila původním hodnotám.

Po druhém PSoC běhu měly všechny elektrody počáteční kapacitu větší než po prvním PSoC běhu, což bylo zřejmě způsobeno částečným odvodněním separátoru a nastartováním kyslíkového cyklu. U jediné elektrody č. 2 dochází při kondicionovacích cyklech k poklesu kapacity, což přičítáme výše zmiňované intenzivní kladné zpětné vazbě kyslíkového cyklu, případně separátorovým svodům. V tabulce č. 16 jsou uvedeny vypočtené hodnoty počátečních a maximálních kapacit.

Tab. 16 Srovnání celkových kapacit během experimentu

Elektr.	Po formačním běhu			Po 1. PSoC běhu			Po 2. PSoC běhu		
	poč. C [Ah]	max. C [Ah]	poč./max. C [%]	poč. C [Ah]	max. C [Ah]	poč./max. C [%]	poč. C [Ah]	max. C [Ah]	poč./max. C [%]
1	3,84	3,84	100	1,26	3,38	37	2,25	3,33	67
2	3,91	3,91	100	1,50	2,98	50	2,11	2,96	71
3	3,48	3,48	100	0,40	2,56	16	1,66	2,59	64
4	3,71	3,71	100	0,56	2,72	21	1,77	2,60	68
5	3,69	3,69	100	1,21	2,60	46	1,52	2,51	60
<b>Průměr</b>	3,73	3,73	100	0,99	2,85	34	1,86	2,80	66
<b>Směr. odchyl.</b>	0,14	0,14	0,00	0,43	0,30	13,79	0,27	0,31	3,65

Elektroda č. 3 měla kapacitu na konci prvního kond. běhu 3,22 Ah. Kapacity článků se před PSoC během vybijí na polovinu. U elektrody č. 3 se vybila z 3,22 Ah na hodnotu 1,61 Ah. Po doběhnutí prvního PSoC měla kapacitu jen 0,4 Ah. Tudiž elektroda č. 3 ztratila 75 % své kapacity. Například elektroda č. 2 ztratila jen 6 % kapacity.

Během druhého PSoC běhu ovšem ztráta kapacit nenastala. Měl naopak pozitivní vliv na kapacitu jednotlivých článků. V tabulce č. 17 jsou uvedeny procentuální hodnoty ztrát a navýšení kapacit.

Tab. 17 Procentuální vyjádření ztrát a navýšení kapacit během PSoC běhů

<b>Elektroda</b>	<b>Ztráty kapacit během 1. PSoC běhu [%]</b>	<b>Navýšení kapacit během 2. PSoC běhu [%]</b>
<b>1</b>	26	33
<b>2</b>	6	46
<b>3</b>	75	30
<b>4</b>	68	30
<b>5</b>	31	17
<b>Průměr</b>	41	32
<b>Směrodatná odchylka</b>	26	9

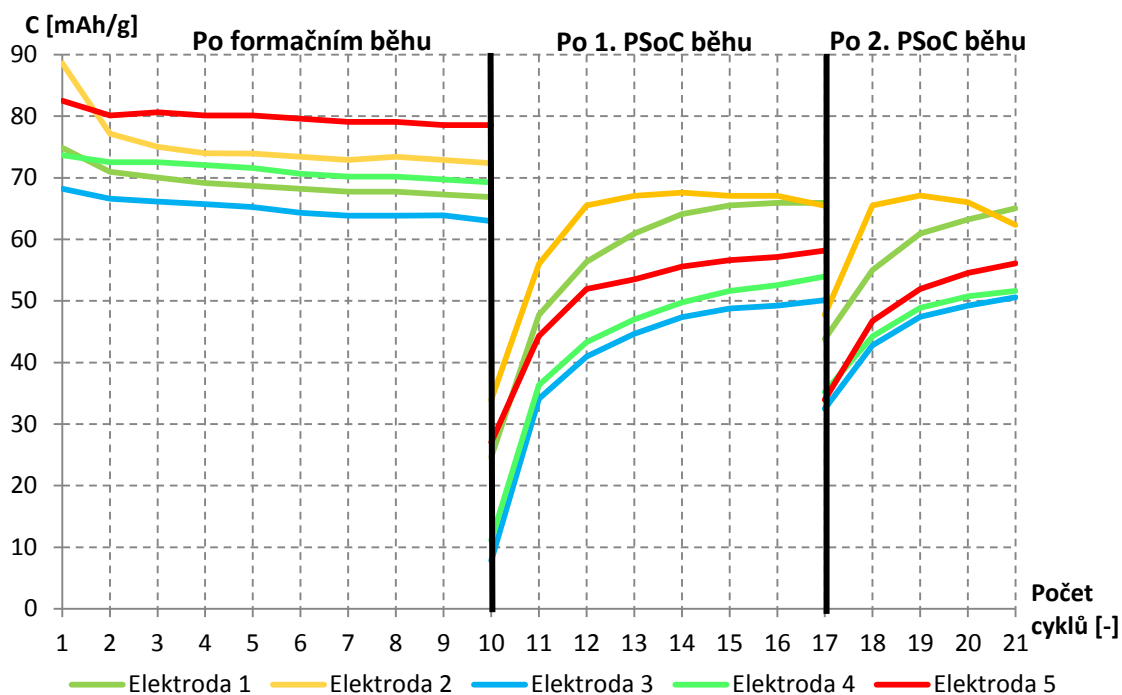
Každá elektroda byla vyrobena stejnou technikou výroby, přesto vznikly během nanášení záporné aktivní hmoty malé váhové rozdíly. Kromě celkových kapacit bylo tedy nutné přepočítat i kapacitu na gram aktivní hmoty. Než se složil experimentální článek, došlo ke zvážení elektrod bez a s aktivní hmotou. Hodnoty hmotností elektrod jsou uvedeny v tabulce č. 18.

Tab. 18 Váhy elektrod před sestavením článku

<b>Elektroda</b>	<b>číslo elektrody</b>	<b>váha elektr. bez aktivní hmoty [g]</b>	<b>váha elektr. s aktivní hmotou [g]</b>	<b>váha aktivní hmoty [g]</b>
<b>1</b>	2013/13	153,13	204,38	51,25
<b>2</b>	2013/11	152,27	196,39	44,12
<b>3</b>	2013/12	153,14	204,23	51,09
<b>4</b>	2012/20	144,77	195,13	50,36
<b>5</b>	2014/20	132,52	177,27	44,75
<b>Průměr</b>	-	147,17	195,48	48,31
<b>Směr. odchyl.</b>	-	7,97	9,88	3,19

Aby bylo možné určit kapacitu na gram aktivní hmoty, bylo nutné podělit celkové kapacity hmotností samotné aktivní hmoty, která byla nanesena na danou elektrodu. Přepočtené hodnoty jsou na grafu č. 13. Při porovnání grafu č. 12 a 13 je zřejmé, že

velikost přtlaku ovlivňuje kapacitu. Čím vyšší aplikovaný přtlak na elektrodový systém, tím dochází postupně ke snižování kapacity článku. Toto postupné snižování dáváme do souvislosti se skutečností, že skelet vysoce porézní záporné elektrody má tendenci působením tlaku podléhat kontrakci, snižovat objem a tím i snižovat velikost svého aktivního povrchu a tedy i kapacity.



Graf 13 Srovnání kapacity na gram aktivní hmoty během experimentu

Tab. 19 Srovnání kapacit na gram aktivní hmoty během experimentu

Elektr.	Po formačním běhu			Po 1. PSoC běhu			Po 2. PSoC běhu		
	poč. C [mAh/g]	max. C [mAh/g]	poč./max. C [%]	poč. C [mAh/g]	max. C [mAh/g]	poč./max. C [%]	poč. C [mAh/g]	max. C [mAh/g]	poč./max. C [%]
1	74,85	74,85	100	24,65	65,93	37	43,82	65,03	67
2	88,57	88,57	100	33,96	67,60	50	47,74	67,09	71
3	68,21	68,21	100	7,78	50,13	16	32,50	50,60	64
4	73,67	73,67	100	11,11	53,96	21	35,20	51,62	68
5	82,49	82,49	100	27,03	58,19	46	33,93	56,11	60
<b>Průměr</b>	77,56	77,56	100	20,91	59,16	34	38,64	58,09	66
<b>Směr. odchyl.</b>	7,15	7,15	0,00	9,90	6,73	13,79	6,02	6,80	3,65

## 5.5 PSoC

První testování článků v PSoC (režim hybridních elektrických vozidel) bylo po skončení formačního procesu a prvním kondiciovacím běhu. Z článků se nejprve musel odstranit přebytečný elektrolyt. Takto připravené články se hermeticky uzavřely, aby mohl být aplikován přítlak. Články se vybily na polovinu své kapacity a ručně se nastavil požadovaný přítlak. Na elektrodu č. 1 byl nastaven přítlak  $2 \text{ N/cm}^2$ , na elektrodu č. 2 a 3 byl aplikován přítlak  $4 \text{ N/cm}^2$  a na poslední elektrody č. 4 a 5 byl přítlak  $6 \text{ N/cm}^2$ .

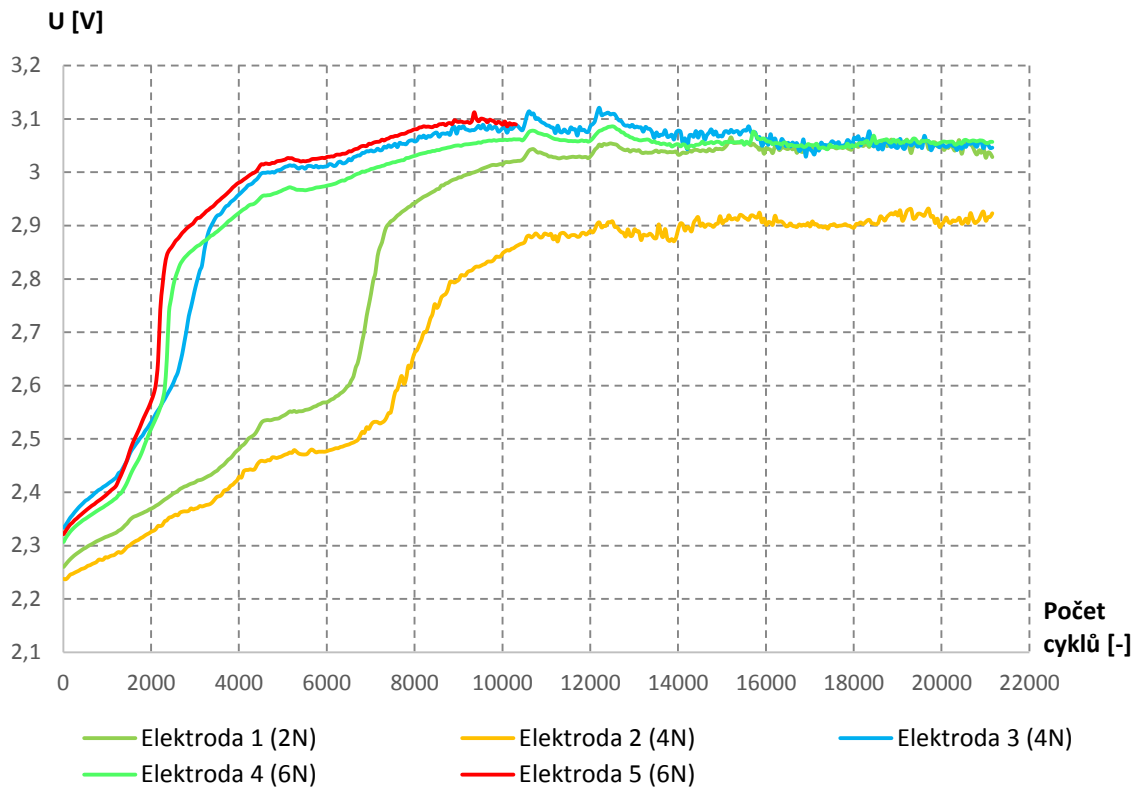
### Průběh jednoho PSoC cyklu

1. Nabíjení článků proudem 2,5 A po dobu 25 s
2. Stání po dobu 3 s
3. Vybíjení článků proudem 2,495 A po dobu 25 s
4. Stání po dobu 3 s

Celkem proběhly tři PSoC běhy, v kterých bylo celkem 61 000 cyklů. V prvním běhu proběhlo 21 000 cyklů, v dalším běhu bylo 20 000 cyklů a v posledním běhu 20 000 cyklů. Celkem PSoC cyklování zabralo 43 dní. Časová náročnost prvního běhu byla 15 dní a zbylé běhy trvaly 14 dní.

### 5.5.1 1. PSoC běh – nabíjení článků

Naměřené hodnoty při nabíjení článků jsou vyneseny do grafu č. 14. V tomto grafu je vidět, jak jednotlivé články přecházejí do druhého nabíjecího stupně. Hodnota tohoto přechodu se pohybuje kolem 2,5 V. Při přechodu na druhý nabíjecí stupeň, dochází ke spotřebě značné části dodávané energie ne na nabíjení, ale k plynování.

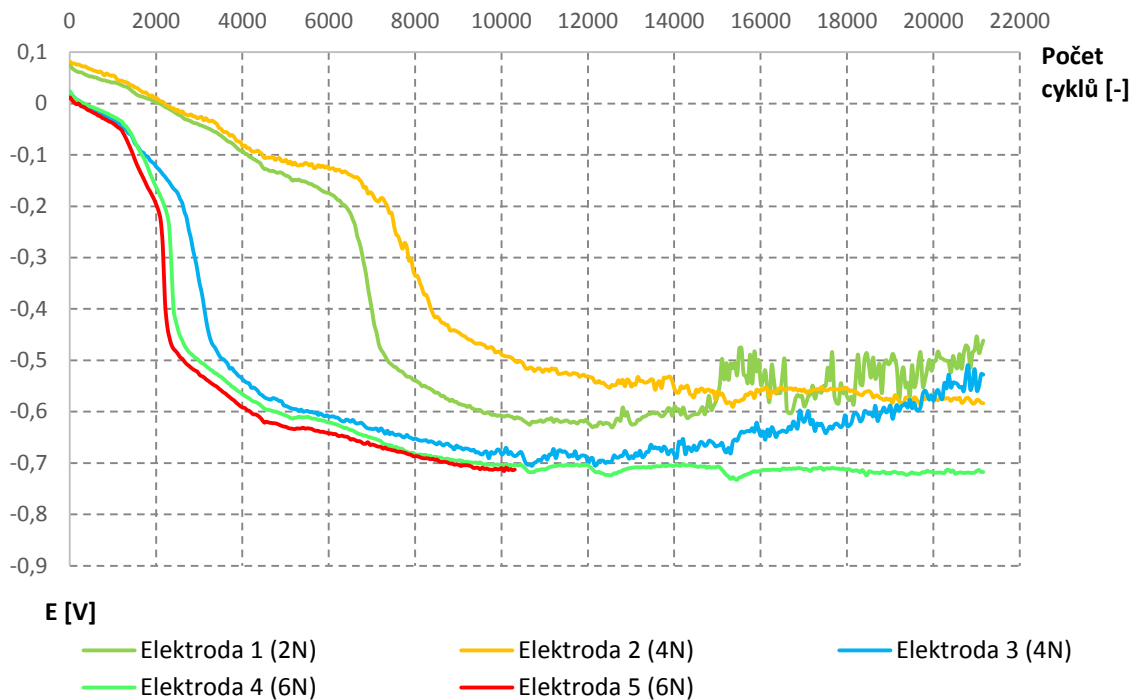


Graf 14 Závislost napětí článků při nabíjení na počtu cyklů – 1. PSoC běh

Při nabíjení docházelo k pomalému růstu napětí až do doby, kdy články přešly na druhý stupeň. Je to vyznačeno prudkým nárůstem napětí, kdy dosáhly maximálního napětí.

U elektrody č. 5 ( $6 \text{ N/cm}^2$ ) nastala během měření chyba na měřicí stanici. Další hodnoty proto nemáme pro tento PSoC běh. Nejlépe si vedly elektrody č. 1 ( $2 \text{ N/cm}^2$ ) a 2 ( $4 \text{ N/cm}^2$ ), které měly pomalejší vzestup napětí. Znamená to, že přechod na druhý nabíjecí stupeň u nich proběhlo později. U elektrody č. 2 ( $4 \text{ N/cm}^2$ ) nebylo plynování v takovém rozsahu jako u ostatních elektrod.

Napěťové průběhy korespondují se schopností příjmu náboje jednotlivých elektrod. Čím je lepší schopnost příjmu náboje, tím později přejde článek na druhý nabíjecí stupeň. Takový článek podléhá později sulfataci záporné elektrody, což má za následek větší životnost.

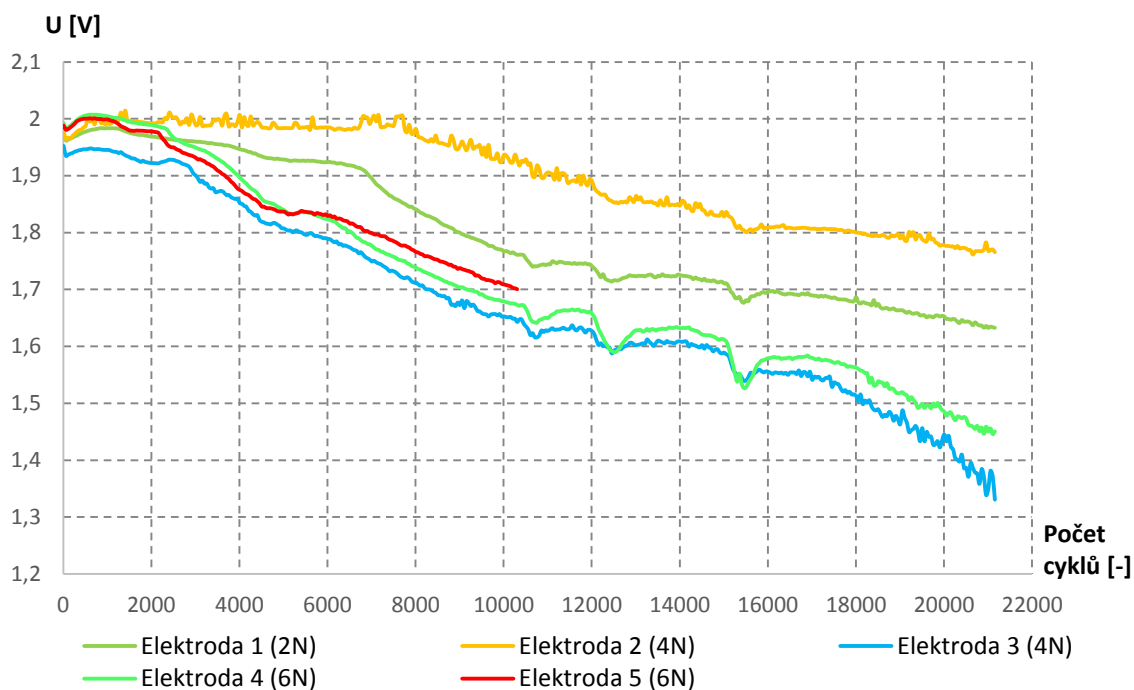


Graf 15 Závislost potenciálu při nabíjení na počtu cyklů – 1. PSoC běh

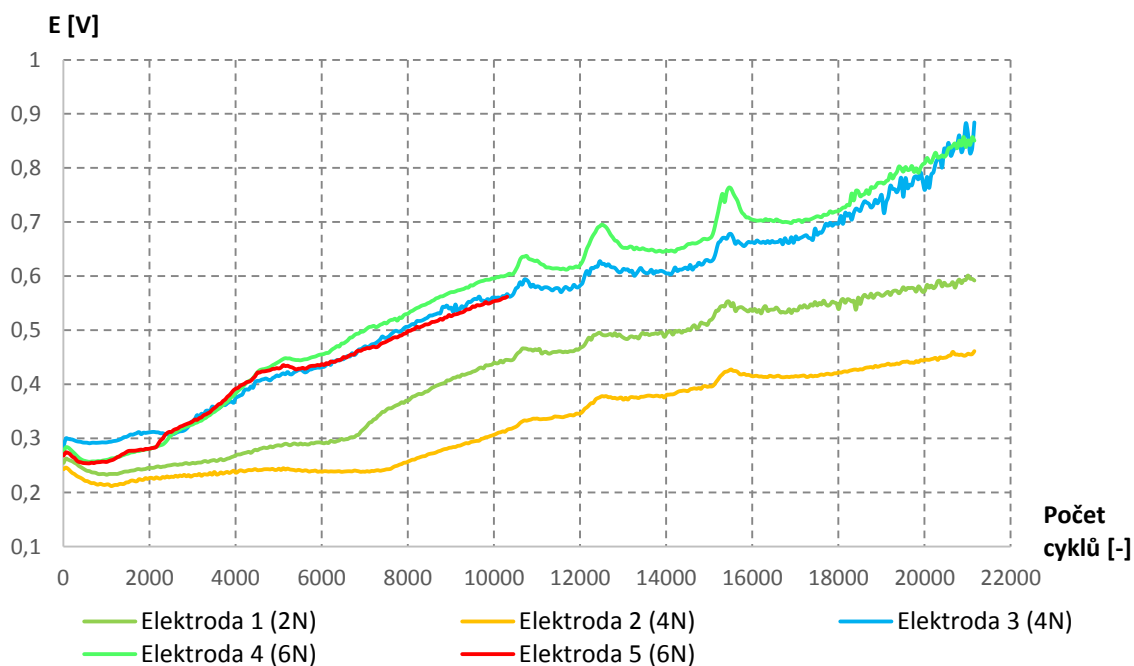
Při srovnání grafů č. 14 a 15 je vidět, že jednotlivé průběhy napětí skoro souhlasí s průběhy potenciálů záporných elektrod, což znamená, že změny napětí celého článku při PSoC režimu jsou z velké míry způsobeny zápornou elektrodou. Abychom byly schopni měřit potenciál, je do článku přidána jedna referenční kadmiová elektroda, která má při měření vždy stejný potenciál. Kadmiová elektroda při delším měření rozpouští svůj objem v elektrolytu, proto je neúčinnější měření potenciálu v první části měření. V článku navíc dochází k vysoušení elektrolytu ze separátorů a kadmiová elektroda přestává mít kontakt s elektrolytem. Ztráta kontaktu referenční elektrody je možná vidět, jako rychlé záskoky v grafech při měření potenciálu.

### 5.5.2 1. PSoC běh – vybíjení článků

Na grafu č. 16 je zobrazena vybíjecí charakteristika článků. Stejně jako při nabíjení nastala u elektrody č. 5 ( $6 \text{ N/cm}^2$ ) chyba měření a křivka je zakončena a dále nepokračuje. Nejlepší výsledky při vybíjení dosáhla elektroda č. 2 ( $4 \text{ N/cm}^2$ ), která dosáhla nejmenšího napětového rozdílu. Zbylé elektrody měly podobný průběh, kdy elektroda č. 3 ( $4 \text{ N/cm}^2$ ) vykazovala nejhorší rozdíl napětí. Z grafů je patrné, že aplikovaný přítlak má spíše podružnou roli a úspěšnost elektrody při prvním PSoC běhu určuje schopnost příjmu náboje dané elektrody.



Graf 16 Závislost napětí článků při vybíjení na počtu cyklů – 1. PSoC běh



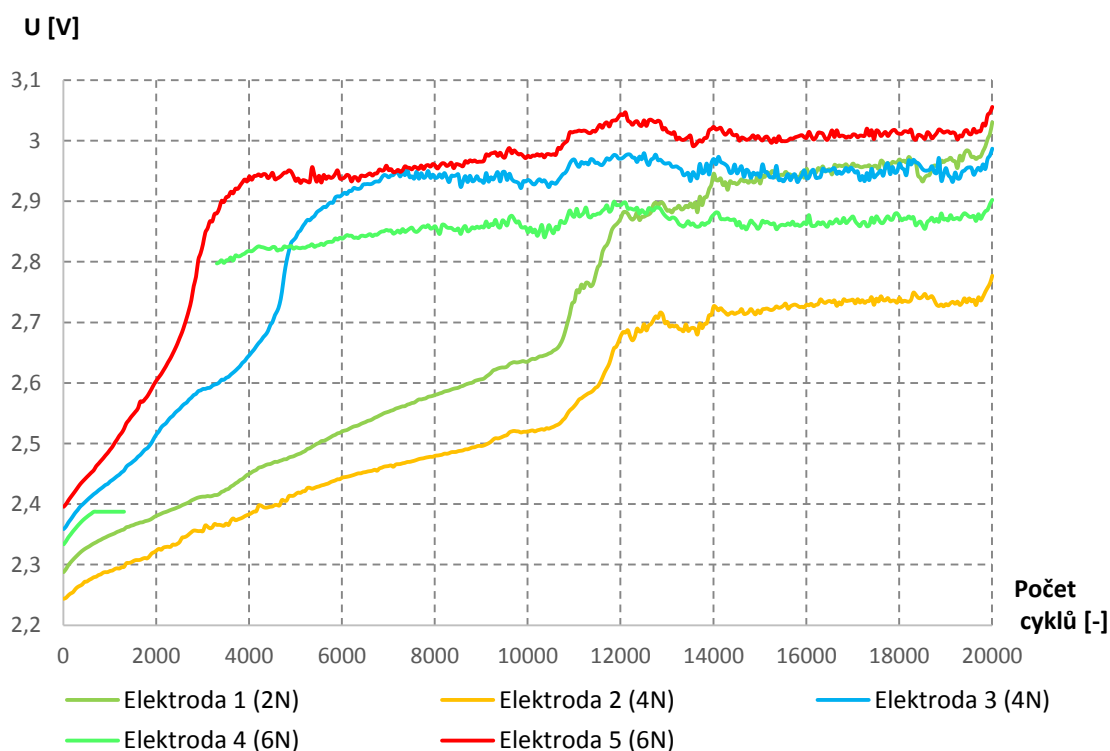
Graf 17 Závislost potenciálu při vybíjení na počtu cyklů – 1. PSoC běh

Průběhy potenciálů v grafu č. 17 jsou téměř zrcadlovou kopií napěťových průběhů. Na grafech č. 16 a 17 jsou výrazněji vidět tři špičky, které jsou dány probíhajícími dostavením přitlaku.



### 5.5.3 2. PSoC běh

Po skončení prvního PSoC běhu následovalo 8 kondiciovacích běhů, které prověřily, v jakém byly články stavu. Po skončení kond. cyklů začal druhý běh, který měl nastaveno 20 000 cyklů.

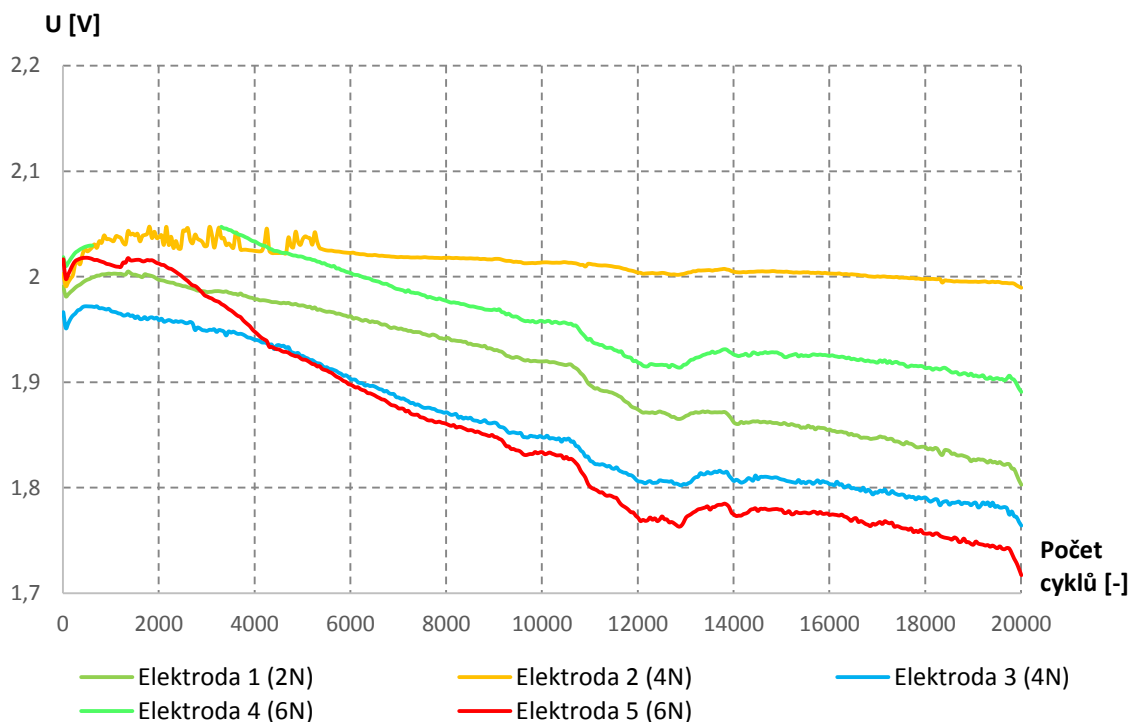


Graf 18 Závislost napětí článků při nabíjení na počtu cyklů – 2. PSoC běh

Na grafu č. 18 lze pozorovat nabíjení článků. Elektroda č. 4 ( $6 \text{ N/cm}^2$ ) měla do 1 300 cyklů odpovídající hodnoty, pak ale při ručním dostavení přítlaku došlo ke krátkodobému zkratu, který měřicí ústředna vyhodnotila jako pokles napětí na článku pod limitní napětí a článek odpojila. Obsluhou bylo zjištěno odpojení článku po uplynutí asi 2 000 cyklů. Následně byl opět spuštěn PSoC režim u tohoto článku. Tento výpadek měl proto na svědomí ztrátu několika hodnot měření.

Oproti prvnímu PSoC rostlo napětí méně strmě u všech elektrod a na druhý stupeň se dostávalo později. Je zde vidět i menší dosažené maximální napětí. Všechny elektrody dosáhly v průměru o 0,1 V menší max. napětí. Nejlépe si vedla opět elektroda č. 2 ( $4 \text{ N/cm}^2$ ) a nejhorší nabíjecí charakteristiku měla elektroda č. 5 ( $6 \text{ N/cm}^2$ ). Počáteční napětí elektrody č. 5 je v druhém PSoC běhu asi o 50 mV vyšší, což vypovídá o jejím zvyšujícím se vnitřním odporu (což potvrzuje také maximální napětí, které pouze u ní přesáhlo 3 V).

Naměřené napěťové průběhy odpovídají předpokladům z druhého kondiciovacího běhu. Elektrody (č. 3 a 5) s nejhorším příjmem náboje měly rychlejší a strmější přechod na druhý nabíjecí stupeň, a zatímco s nejlepším příjmem náboje měly pomalejší a méně strmý přechod.



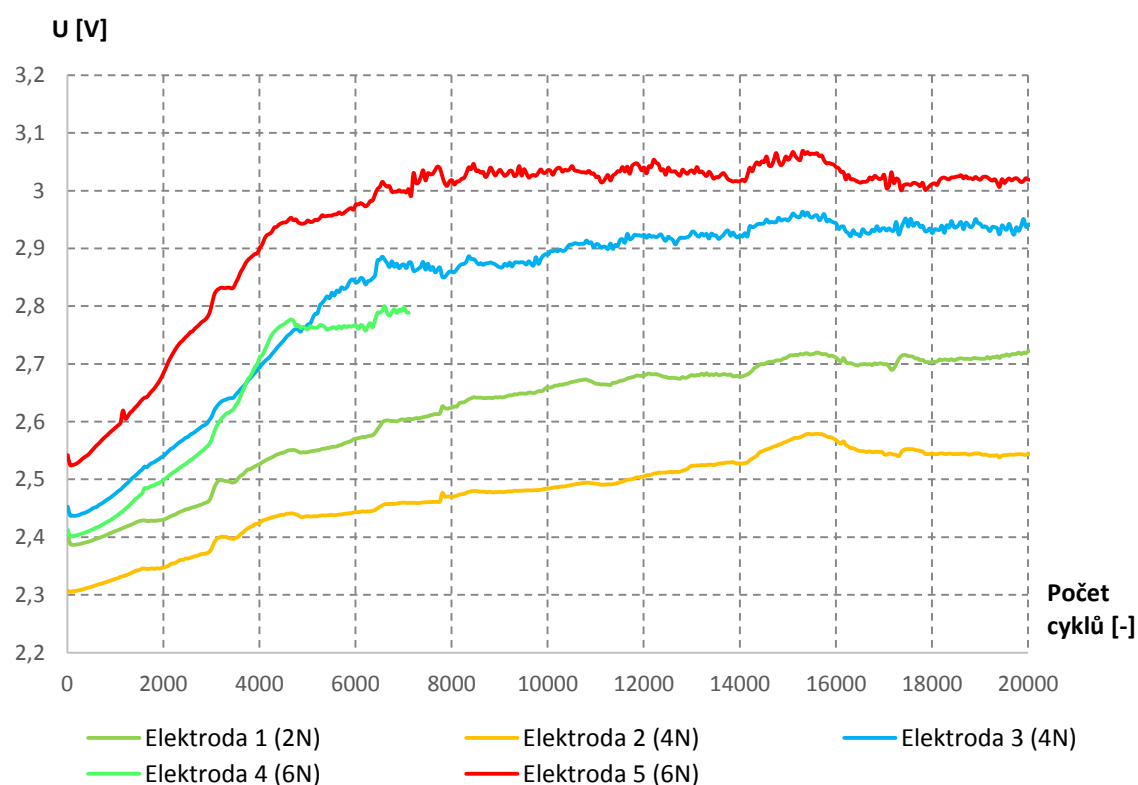
Graf 19 Závislost napětí článků při vybíjení na počtu cyklů – 2. PSoC běh

Graf č. 19 popisuje průběh napětí při vybíjení článků. V předchozím PSoC dosahovaly elektrody mnohem větších napěťových rozdílů. V předchozím běhu dosáhla nejhorší hodnoty konečného napětí asi 1,35 V elektroda č. 3 ( $4 \text{ N/cm}^2$ ) a ve druhém běhu měla nejhorší hodnotu asi 1,72 V elektroda č. 5 ( $6 \text{ N/cm}^2$ ). Tento rozdíl napětí nám udává, že po druhém PSoC běhu byly na tom elektrody lépe než po prvním běhu. Elektroda č. 2 ( $4 \text{ N/cm}^2$ ) dosáhla nejmenší ztráty napětí, nicméně byla pravděpodobně postižena separátorovými svody.

### 5.5.4 3. PSoC běh

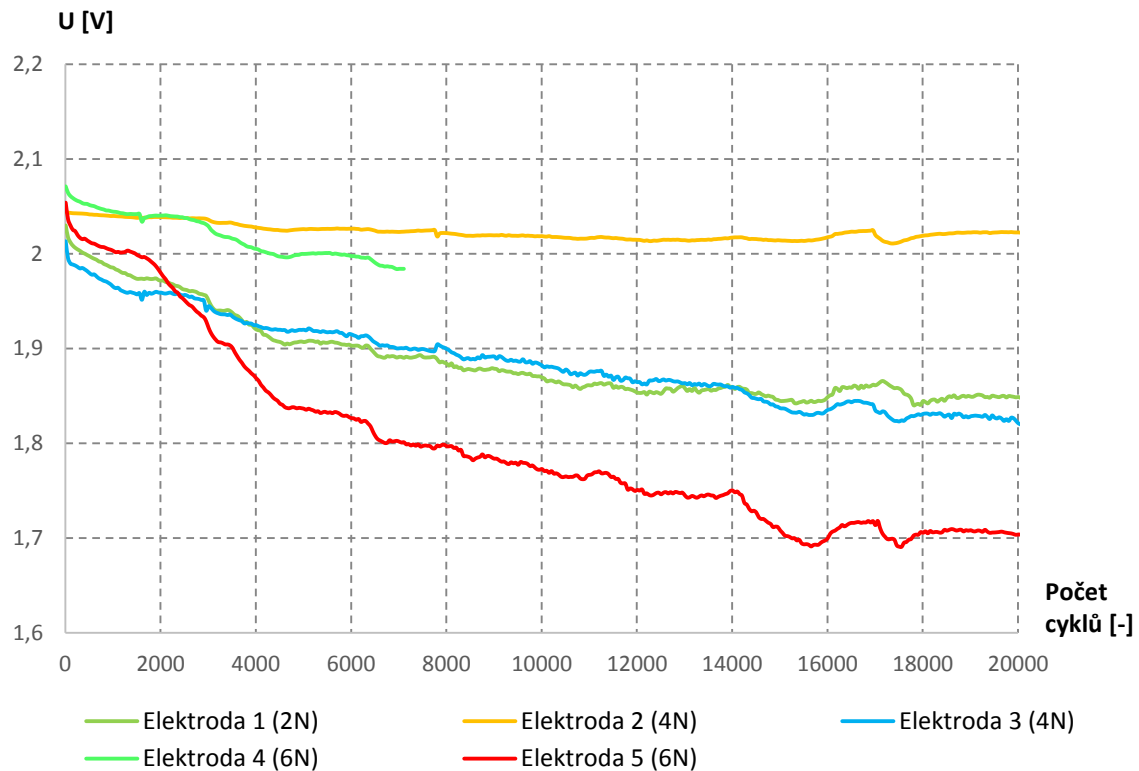
Závěrečný PSoC běh, který obsahoval 20 000 cyklů, proběhl po posledním kondiciovacím běhu.

Průběhy napětí jednotlivých článků při nabíjení jsou zobrazeny na grafu č. 20. Hodnoty napětí na začátku cyklování byly v rozmezí 2,3 – 2,5 V, což svědčí o vyšším vnitřním odporu prakticky u všech článků. Viditelný je nárůst vnitřního odporu v průběhu všech třech PSoC běhů především u článku č. 5, kde počáteční napětí vzrostlo z původních cca 2,32 V k 2,52 V. Elektrody si stály obdobně jako u druhého PSoC běhu s tím rozdílem, že u prvních dvou elektrod (č. 1 a 2) nedosáhlo konečné napětí větších hodnot jako ve druhém běhu. U elektrody č. 4 (6 N/cm<sup>2</sup>) došlo v 7 800 cyklu k neočekávanému ukončení životu. Pravděpodobně došlo k nějakému technickému problému při měření.



Graf 20 Závislost napětí článků při nabíjení na počtu cyklů – 3. PSoC běh

Při vybíjení na grafu č. 21 můžeme sledovat u elektrody č. 2 (4 N/cm<sup>2</sup>) nízký nárůst napětí. Tento jev je s velkou pravděpodobností zapříčiněn tím, že při nabíjení disponuje článek vysokým příjmem náboje. Největší pokles napětí byl zaznamenán u elektrody č. 5 (6 N/cm<sup>2</sup>) a to o 0,35 V. Ostatní elektrody byly na tom s poklesem napětí lépe než v předchozím PSoC běhu.

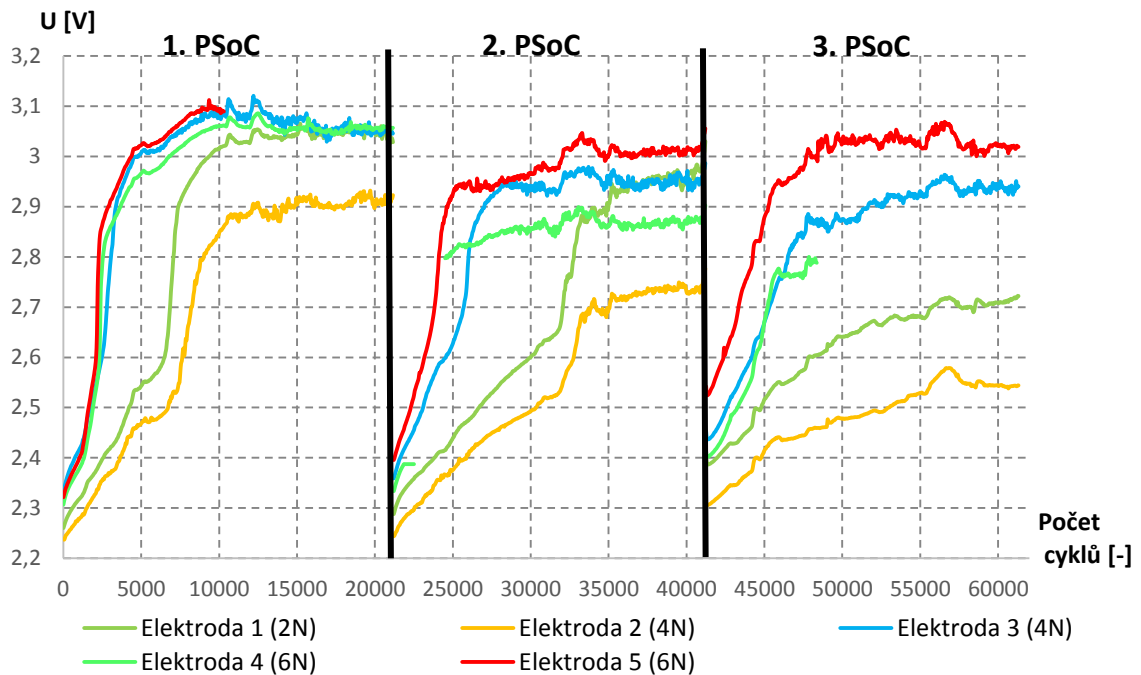


Graf 21 Závislost napětí článků při vybíjení na počtu cyklů – 3. PSoC běh

### 5.5.5 Zhodnocení PSoC běhu

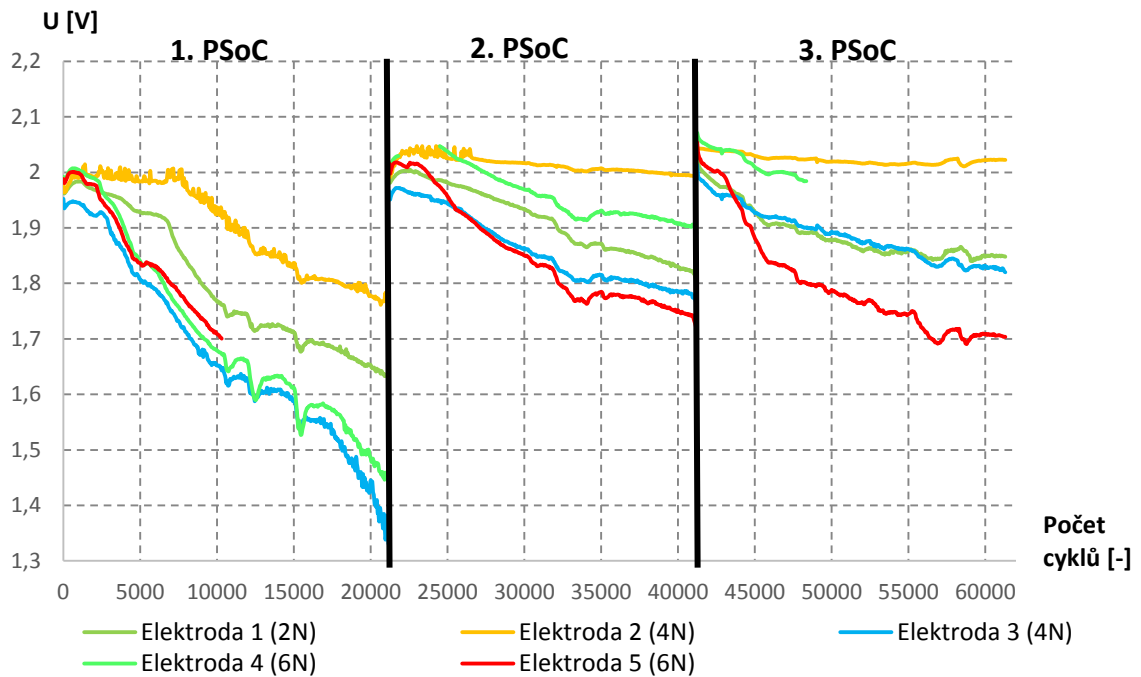
Na grafu č. 22 je možno vidět porovnání nabíjení článků během všech PSoC běhů. Na první pohled můžeme vidět nárůst vnitřních odporů u všech článků. Je to dáno zvyšujícím se počátečním napětím na začátku každého PSoC běhu. Nejvyšší nárůst vnitřního odporu byl zaznamenán u článku č. 5, kdy se napětí na počátku PSoC běhů zvýšilo z 2,32 na 2,52 V.

U článků je vhodné, aby dosahovaly nižších napětí, protože tak se dodávaná energie při nabíjení nespotebovává tolik na plynování, které vede k sulfataci elektrod a menší životnosti celého článku. Nejlepších výsledků článků bylo dosaženo v posledním PSoC běhu, kdy články dosáhly nejnižších maximálních napětí a růst jejich napětí nebyl tak strmý jak v předchozích bězích. Nejhůře si vedl článek č. 5, protože dosahoval nejvyšších hodnot napětí, což odpovídá nízké schopnosti příjmu náboje z tabulky č. 14. Nejlepších vlastností dosáhly elektrody č. 1 a 2, které v posledním PSoC běhu měly nejnižší maximální napětí. V PSoC bězích neměl aplikovaný přítlak na nabíjecí charakteristiky výrazný vliv, a jaké budou mít elektrody vlastnosti je spíše určeno ve schopnosti příjmu náboje.



Graf 22 Závislost napětí článků při nabíjení na počtu cyklů – všechny PSoc běhy

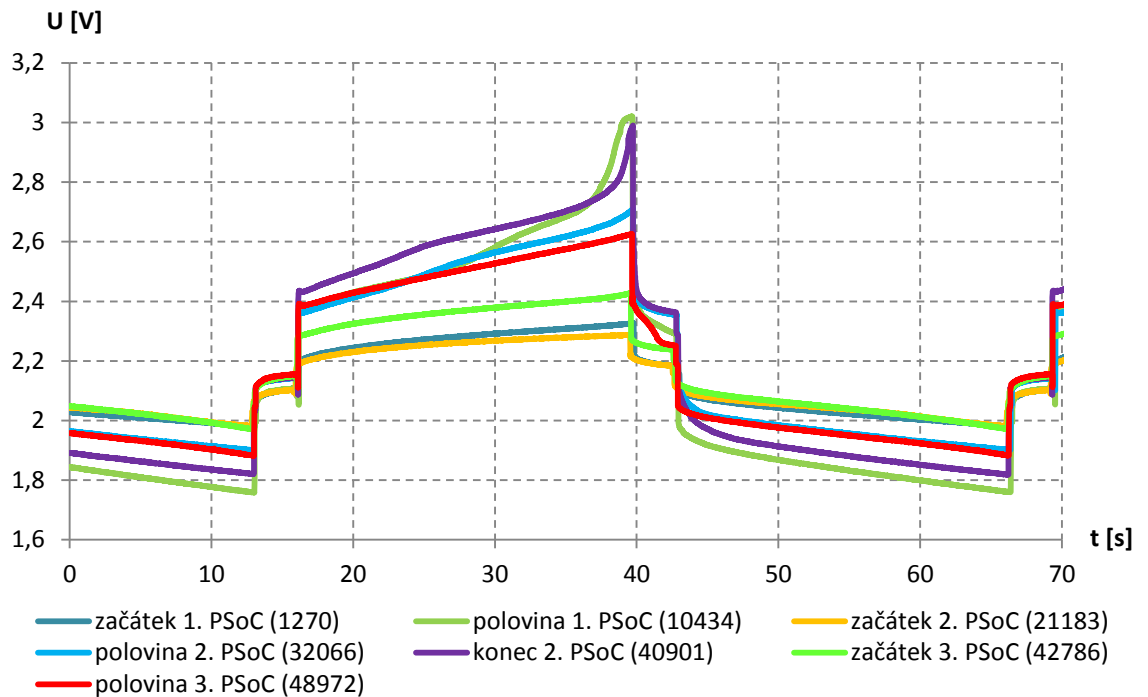
U grafu č. 23, kde je zobrazeno vybíjení článků, je vidět jednotlivá zlepšení průběhů během PSoc běhů. S každým dalším během se snižovaly rozdíly počátečních a koncových napětí. Největší rozdíl konečných napětí je vidět u elektrody č. 3, kdy zpočátku dosáhla hodnoty 1,35 V a v posledním běhu 1,83 V. Strmost poklesu napětí je více méně u všech článků stejné s výjimkou elektrody č. 5. Po prvním běhu se nejlépe jevily elektrody s vyšší schopností příjmu náboje (č. 2 a 4). V průběhu dalších PSoc běhů se začal na vybíjecích charakteristikách projevovat pozitivní vliv aplikovaného přitlaku, kdy elektroda sice s dobrou schopností příjmu náboje, ale s nejnižším přitlakem (č. 1) vykazovala zhoršující se vlastnosti s každým PSoc během. Na závěr 3. PSoc běhu byly nejlepší elektrody č. 2 a 4, kde byly nastaveny vyšší přitlaky při dobré schopnosti příjmu náboje.



Graf 23 Závislost napětí článků při vybíjení na počtu cyklů – všechny běhy

### 5.5.6 PSoC detail (scanning)

Scanning nám detailněji zobrazuje průběh PSoC cyklů. Můžeme sledovat průběh několika cyklů a jejich hodnoty napětí. Průběh jednoho cyklu je nabíjení (25 s), stání (3 s), vybíjení (25 s) a stání (3 s). Scanning proběhl v různých cyklech všech PSoC běhů. Pro porovnání byla vybrána měření ze začátku, poloviny a konce jednotlivých PSoC běhů. Pro zobrazení porovnání byla zvolena jen elektroda č. 1, z důvodu jisté podobnosti ostatních průběhů elektrod.



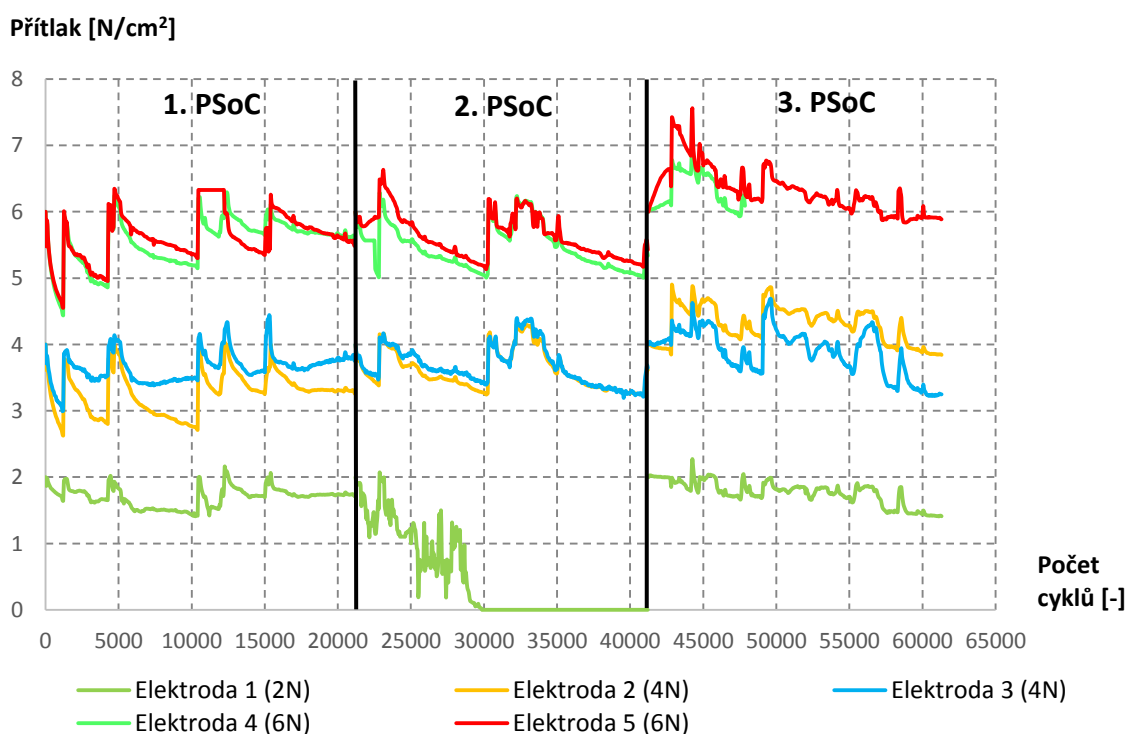
Graf 24 Detail napětí elektrody č. 1 ( $2 \text{ N/cm}^2$ )

Graf č. 24 zobrazuje detailní průběh napětí elektrody s aplikovaným přtlakem  $2 \text{ N/cm}^2$ . Průběhy potenciálu záporné elektrody byly symetrické k průběhům napětí celého článku, změny napětí článku byly tedy způsobeny změnami potenciálu záporné elektrody. Okamžitý vzrůst napětí po zahájení nabíjení nám udává informaci o vnitřním odporu celého článku. Můžeme tedy sledovat, jak se vyvíjel vnitřní odpor v průběhu experimentu. Vnitřní odpor článku v průběhu každého PSoC běhu rostl, jak lze porovnat v grafu č. 24. Dále zde můžeme vidět v polovině prvního a na konci druhého PSoC běhu, stoupající strmou křivku napětí k hodnotě  $3 \text{ V}$ , kdy článek přechází na druhý nabíjecí stupeň a dochází k mohutnému plynování – vývoji vodíku na záporné elektrodě. Domníváme se, že k odvodnění separátoru dochází v prvním a částečně i ve druhém PSoC běhu a dochází teprve k „nastartování“ intenzivního kyslíkového cyklu, čemuž svědčí také porovnání průběhu napětí při nabíjení mezi PSoC běhy.

### 5.5.7 Změny velikosti přtlaku při PSoC

V následujícím grafu č. 25 jsou hodnoty přtlaků, které se nepravidelně ručně dostavovaly u všech článků na předem danou hodnotu. V grafu můžeme vidět špičky, které jsou způsobeny právě probíhajícím dostavením přtlaku. V prvním PSoC běhu můžeme sledovat větší frekvenci dostavování přtlaků. Zatímco u zbylých PSoC běhů nebylo potřeba tolikrát dostavovat přtlaky. V prvním PSoC běhu je patrné, že

u elektrod č. 4 a 5 s největší hodnotou přitlaku  $6 \text{ N/cm}^2$  byl pokles přitlaku největší a to o  $1,4 \text{ N/cm}^2$ . U elektrod č. 2 a 3 s přitlakem  $4 \text{ N/cm}^2$  byl pokles až o  $1,2 \text{ N/cm}^2$ . U elektrody č. 1 s nejnižším přitlakem  $2 \text{ N/cm}^2$  byl pokles o  $0,5 \text{ N/cm}^2$ . Tyto strmé a rychlé poklesy přitlaků jsou pravděpodobně způsobeny stlačitelností separátorů, které zčásti aplikovaný přitlak absorbují. U druhého PSoC běhu už není tak rychlý a velký propad v přitlaku, což bylo dáno větší vyrovnaností přitlaku a expanze aktivní záporné hmoty. V třetím PSoC běhu můžeme pozorovat u elektrod s přitlakem 4 a  $6 \text{ N/cm}^2$  výrazný nárůst přitlaku, což je nejspíše zapříčiněno převládající expanzí aktivní záporné hmoty.



Graf 25 Průběhy změn přitlaku

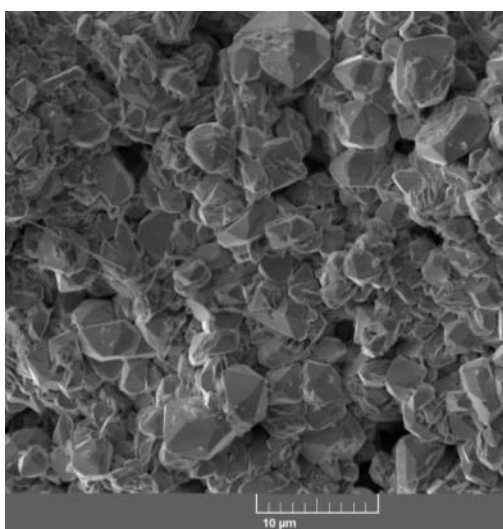
U nastavení hodnoty přitlaku je nutné najít kompromis, aby zvolený přitlak omezil rozpínání aktivní záporné hmoty a zároveň nedošlo ke zničení článku. U elektrody č. 4 způsobila neočekávaná chyba měření předčasné ukončení měření přitlaku.

## 5.6 Snímky NAM

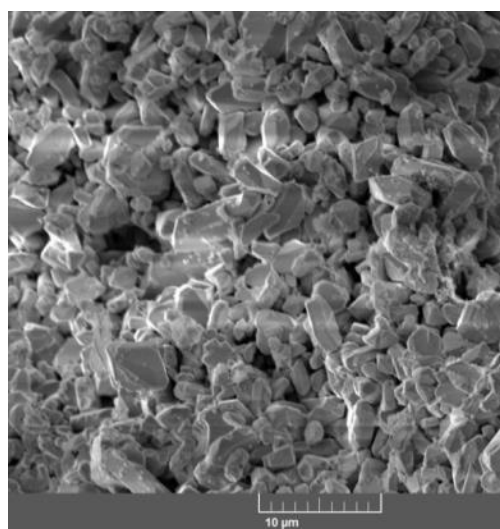
Po skončení posledního PSoC běhu byly články odpojeny od stanice a rozebrány, aby mohly být detailněji prozkoumány struktury záporných aktivních hmot elektrod pomocí elektronového mikroskopu.



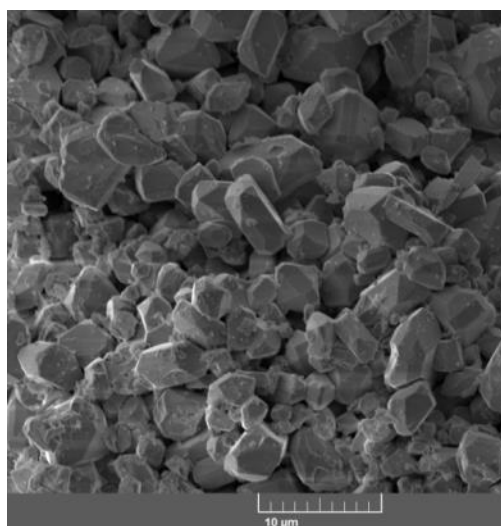
Během vybíjení článků a při intenzivním průběhu kyslíkového cyklu se vytváří hrubozrnné krystaly síranu olovnatého  $\text{PbSO}_4$  v záporné aktivní hmotě. Krystaly se rekrystalizací zvětšují do té doby, kdy je nabíjením už velmi těžké přeměnit krystaly zpět na nabitou formu aktivní hmoty. Zvyšování sulfatace aktivní hmoty způsobuje růst vnitřního odporu článku. Na obrázku č. 29 je vidět struktura NAM elektrody č. 1, kdy se vytvořily krystaly o velikosti 3 – 5  $\mu\text{m}$ . Na dalším obrázku č. 30 vidíme jemnou zrnitou strukturu, která obsahovala krystaly 2 – 4  $\mu\text{m}$ . Elektroda č. 2 měla nejlepší strukturu povrchu aktivní hmoty a dosáhla i nejnižšího vnitřního odporu. Na obrázku č. 31 je zobrazena struktura elektrody č. 5, která byla zasulfátovaná ze všech elektrod nejvíce. Obsahovala největší množství a největší krystaly  $\text{PbSO}_4$ .



Obr. 29 Snímek elektrody č. 1 ( $2 \text{ N/cm}^2$ )



Obr. 30 Snímek elektrody č. 2 ( $4 \text{ N/cm}^2$ )



Obr. 31 Snímek elektrody č. 5 ( $6 \text{ N/cm}^2$ )

# ZÁVĚR

V této diplomové práci bylo za úkol seznámit se s problematikou olověných akumulátorů používaných v hybridních elektrických vozidlech. V prvních dvou kapitolách bylo popsáno základní dělení a rozdíly elektrochemických článků. Hlavní pozornost byla věnována olověným akumulátorům.

V následující kapitole bylo seznámení s hybridními elektrickými vozidly, která pracují v režimu částečného nabití. Tento režim doprovází nežádoucí jevy tzv. předčasné ztráty kapacity. Poslední známý PCL jev je právě spojen s režimem PSoC. Tomuto režimu byla věnována pozornost při simulaci provozu v HEV, která je v experimentální části.

Dále se práce zaměřuje na praktickou část, kde pro samotné testování bylo vytvořeno 5 experimentálních elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žeber. Poté byly namíchány směsi pro výrobu záporné aktivní hmoty. Připravená aktivní hmota se napastovala na žebra experimentálních elektrod. Posledním krokem bylo sestavení článku, kde jednotlivé komponenty byly vloženy do měřicího přípravku.

V experimentální části jsou popsány všechny procesy, kterými se podrobily sestavené články. Nejprve bylo nutné nechat články projít formačními a kondiciovacími procesy. Po těchto procesech byl na článku č. 1 nastaven přítlak  $2 \text{ N/cm}^2$ , na článcích č. 2 a 3 byl přítlak  $4 \text{ N/cm}^2$  a na posledních dvou článcích č. 4 a 5 byl nastaven přítlak  $6 \text{ N/cm}^2$ . Poté proběhlo prvních 21 000 cyklů v PSoC režimu. Po skončení prvního běhu byl proměřen stav článků kondiciovacími cykly a změřeny kapacity. Následoval druhý PSoC běh s 20 000 cykly a poté poslední kondiciovací cykly. Na závěr experimentu se provedl poslední PSoC běh, ve kterém bylo opět 20 000 cyklů nabíjení a vybíjení.

Ze zjištěných hodnot je možno vyvodit, že nejhůře si vedly články č. 3 ( $4 \text{ N/cm}^2$ ) a 5 ( $6 \text{ N/cm}^2$ ). Článek č. 4 ( $6 \text{ N/cm}^2$ ) měl v prvním PSoC běhu průměrné hodnoty, ovšem v dalších bězích se jeho průběhy napětí při nabíjení a vybíjení zlepšily. Článek č. 1 ( $2 \text{ N/cm}^2$ ) měl vyšší schopnost příjmu náboje, což je patrné na průbězích při nabíjení v PSoC bězích, ale při vybíjení dosahoval větších poklesů napětí, kvůli aplikování nižšího přítlaku. Článek č. 1 měl od začátku nadprůměrné a stabilní hodnoty, které se však při pokračujících PSoC cyklech zhoršovali. Článek č. 2 ( $4 \text{ N/cm}^2$ ) vykazoval nejlepších hodnot při všech měření, bohužel tento článek byl nejspíše postizen po prvním PSoC běhu separátorovými svody, které více či méně zkreslily naměřené hodnoty.

Nelze zcela jasně říci, který přítlak měl lepší vliv na životnost článků, jestli to byl přítlak  $2 \text{ N/cm}^2$  (článek č. 1),  $4 \text{ N/cm}^2$  (článek č. 2) nebo  $6 \text{ N/cm}^2$  (článek č. 4). Celkově lze však říci, že lepší vlastnosti měly články s dobrou schopností příjmu náboje a s vyšším aplikovaným přítlakem.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Elektrochemické zdroje proudu obecně: Rozdělení. *Battex* [online]. © 2009-2013 [cit. 2013-12-12]. Dostupné z: <http://www.battex.info/elektrochemicke-zdroje-proudu-obecne/rozdeleni>
- [2] Co je to elektrochemický zdroj. *Elektro - Odborné časopisy* [online]. 2006, č. 10 [cit. 2013-12-12]. Dostupné z: [http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id\\_document=27013](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=27013)
- [3] VANĚK, J., KŘIVÁK, P., NOVÁK, V. *Alternativní zdroje energie*. Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006.
- [4] Elektrochemické zdroje elektrické energie. *Elektrochemie.zcu.cz* [online]. [cit. 2013-12-12]. Dostupné z: [www.elektrochemie.zcu.cz/download.php?id=17](http://www.elektrochemie.zcu.cz/download.php?id=17)
- [5] Primární články. *Internetový portál COPTEL – Elektrotechnika* [online]. 2011 [cit. 2014-05-19]. Dostupné z: <http://coptel.coptkm.cz/index.php?action=2&doc=30850&instance=2>
- [6] Palivové články. *Internetový portál COPTEL – Elektrotechnika* [online]. 13.3.2010 [cit. 2013-12-12]. Dostupné z: <http://coptel.coptkm.cz/index.php?action=2&doc=3855&%20docGroup=-1&cmd=0&instance=1>
- [7] CENEK, M. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003, 248 s. ISBN 8086534030.
- [8] BAGOCKIJ, V., SKUNDIN, A. *Elektrochemické zdroje proudu*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987, 339 s.
- [9] VLASÁK, Zdeněk. *Akumulátory - konstrukce* [online]. 2002 [cit. 2014-03-01]. Dostupné z: [http://www.zvlasak.net/baterie\\_s.pdf](http://www.zvlasak.net/baterie_s.pdf)
- [10] Akumulátory. *Portál ELEKTRIKA.CZ* [online]. 2010 [cit. 2014-05-19]. Dostupné z: <http://elektrika.cz/data/clanky/akumulatory/view>
- [11] Absorbent Glass Mat (AGM). *Battery University* [online]. 2012 [cit. 2014-05-19]. Dostupné z: [http://batteryuniversity.com/learn/article/absorbent\\_glass\\_mat\\_agm](http://batteryuniversity.com/learn/article/absorbent_glass_mat_agm)
- [12] Lead Acid Batteries. *Battery Council International* [online]. [cit. 2014-05-18]. Dostupné z: [http://batteryCouncil.org/?page=lead\\_acid\\_batteries](http://batteryCouncil.org/?page=lead_acid_batteries)
- [13] Doc. Ing. Hammerbauer Jiří, Ph.D. *Olověné akumulátory*. [online]. [cit. 2013-12-12]. Dostupné z: <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky2/olov.pdf>

- [14] Lead/acid batteries. *Online Materials Science Learning Resources: DoITPoMS* [online]. [cit. 2014-05-18]. Dostupné z: [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries\\_lead\\_acid.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_lead_acid.php)
- [15] Definition of VRLA Battery. *Must* [online]. [cit. 2014-05-19]. Dostupné z: [http://www.chbattery.com/Asp/003\\_show.asp?id=37](http://www.chbattery.com/Asp/003_show.asp?id=37)
- [16] BAČA, P. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA*. Brno: VUTIUM, 2007. 89 s. ISBN 978-80-214-3519-3. Habitační práce. VUT.
- [17] VLK, F. *Alternativní pohony motorových vozidel* [online]. 1. vyd. Brno: Prof.Ing.František Vlk, DrSc., 2004, 234 s. [cit. 2013-12-12]. ISBN 80-239-1602-5. Dostupné z: <http://www.sinz.cz/archiv/docs/si-2004-04-212-224.pdf>
- [18] How Hybrid Cars and Trucks Work. *Union of Concerned Scientists* [online]. 28.10.2013 [cit. 2013-12-12]. Dostupné z: [http://www.ucsusa.org/clean\\_vehicles/smart-transportation-solutions/advanced-vehicle-technologies/hybrid-cars/how-hybrids-work.html](http://www.ucsusa.org/clean_vehicles/smart-transportation-solutions/advanced-vehicle-technologies/hybrid-cars/how-hybrids-work.html)
- [19] Lexikon A-Z. *Autolexicon.net* [online]. © 2013 [cit. 2013-12-12]. Dostupné z: <http://cs.autolexicon.net/lexikon-a-z/>
- [20] Low Cost. Life Changing. Lead Carbon. *ALABC* [online]. 2012 [cit. 2014-05-18]. Dostupné z: <http://www.alabc.org/alabc/lcsuperhybrid>
- [21] BAČA, P. *Hybridní pohon v automobilovém průmyslu*. [online]. [cit. 2013-12-12]. Dostupné z: <http://www.stech.cz/sqlcache/Baca.pdf>

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

AGM	(Absorbent Glass Mat) – separátor ze skleněných vláken
DoD	(Depth of Discharge) – hluboké vybití
HEV	(Hybrid Electric Vehicle) – hybridní elektrické vozidlo
NAM	(Negative Active Mass) – Záporná aktivní hmota
PAM	(Positive Active Mass) – Kladná aktivní hmota
PCL	(Premature Capacity Loss) – předčasná ztráta kapacity
PSoC	(Partial State of Charge) – režim částečného nabití
VRLA	(Valve Regulated Lead Acid) – ventilem řízený olověný akumulátor