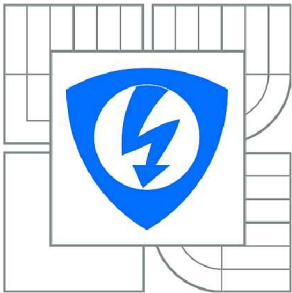




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

# ZKOUMÁNÍ PŘÍČIN PŘEDČASNÉ ZTRÁTY KAPACITY V OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORECH PRO HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA

INVESTIGATION CAUSES OF THE PREMATURE CAPACITY LOSS  
IN ACCUMULATOR FOR HYBRID ELECTRIC VEHICLES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MAREK VYSTRČIL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Diplomová práce

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

**Student:** Bc. Marek Vystrčil

**ID:** 78285

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2009/2010

## NÁZEV TÉMATU:

**Zkoumání příčin předčasné ztráty kapacity  
v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou PCL v olověných akumulátorech typu VRLA, seznamte se s metodikou měření jednotlivých složek vnitřního odporu pokusné elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žebířů.

Sestavte experimentální články. Podrobně sledované články různými režimy cyklování.

Vyhodnoťte změny sledovaných veličin s ohledem na minimalizaci PCL efektu.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 8.2.2010

**Termín odevzdání:** 27.5.2010

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

**prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

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

# Licenční smlouva poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

## 1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Bc. Marek Vystrčil  
Bytem: Suchá Loz 342, 68753  
Narozen/a (datum a místo): 1. 1. 1986, Uherské Hradiště

(dále jen „autor“)

a

## 2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií  
se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno  
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:  
prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.  
(dále jen „nabyvatel“)

## Čl. 1 Specifikace školního díla

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

- disertační práce
- diplomová práce
- bakalářská práce
- jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

.....

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Zkoumání příčin předčasné ztráty kapacity v olověných  
akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla.

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

Ústav: Ústav elektrotechnologie

Datum obhajoby VŠKP: .....

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

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

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

## **Článek 2**

### **Udělení licenčního oprávnění**

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

## **Článek 3**

### **Závěrečná ustanovení**

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

V Brně dne: 17. 5. 2010

.....  
Nabyvatel

.....  
Autor

## **Abstrakt:**

V této diplomové práci jsou popsány výsledky dvou na sebe navazujících experimentů. První byl zaměřen na vliv příměsí v aktivních hmotách záporných elektrod v režimu PSoC (Partial State of Charge), který simuluje podmínky nastávající v HEV (hybrid electric vehicles). V druhém experimentu byly články se stejnými aditivy vystaveny optimálnímu přitlaku  $4\text{N/cm}^2$ , čím jsme si chtěli ověřit vliv přitlaku na životnost článků VRLA (Valve Regulated Lead Acid) pracujících v podmínkách provozu HEV.

## **Abstract:**

This thesis describes the results of two successive experiments. The first was focused on the influence of impurities in the active mass of negative electrode in PSoC (Partial State of Charge) mode, which simulates the conditions occurring in HEV (hybrid electric vehicle). In the second experiment, cells with the same additives were exposed to optimum downforce  $4\text{N/cm}^2$ , by which we wanted to prove the influence of pressure on life of VRLA (Valve Regulated Lead Acid) cells working in operating HEV conditions.

## **Klíčová slova:**

Ventilem řízený olovený akumulátor, stav částečného nabití, předčasná ztráta kapacity, olovený akumulátor, hybridní elektrické vozidlo.

## **Keywords:**

Valve regulated lead acid accumulator, partial state of charge, premature capacity loss, lead acid accumulator, hybrid electric vehicle.

## **Bibliografická citace díla:**

VYSTRČIL, M. *Zkoumání příčin předčasné ztráty kapacity v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla*. Brno, 2010. 72 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D. FEKT VUT v Brně

## **Prohlášení autora o původnosti díla:**

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 17. 5. 2010

.....

## **Poděkování:**

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za odborné vedení a také za jeho osobní přístup, trpělivost, rady a diskuze nejen při vypracování této diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat Bc. Andrejovi Kulhánymu a Ing. Petru Křivíkovi Ph.D. za pomoc a odborné rady při vzniku této práce.

Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

## POPISNÝ SOUBOR ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Autor:	Bc. Marek Vystrčil
Název závěrečné práce:	Zkoumání příčin předčasné ztráty kapacity v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla.
Název závěrečné práce ENG:	Investigation causes of the premature capacity loss in accumulator for hybrid electric vehicles.
Anotace závěrečné práce:	<p>V této diplomové práci jsou popsány výsledky dvou na sebe navazujících experimentů. První byl zaměřen na vliv příměsí v aktivních hmotách záporných elektrod v režimu PSoC, který simuluje podmínky nastávající v HEV. V druhém experimentu byly články se stejnými aditivami vystaveny optimálnímu přitlaku <math>4\text{N/cm}^2</math>, čím jsme si chtěli ověřit vliv přitlaku na životnost článků VRLA pracujících v podmínkách provozu HEV.</p>
Anotace závěrečné práce ENG:	<p>This thesis describes the results of two successive experiments. The first was focused on the influence of impurities in the active mass of negative electrode in PSoC mode, which simulates the conditions occurring in HEV. In the second experiment, cells with the same additives were exposed to optimum downforce <math>4\text{N/cm}^2</math>, by which we wanted to prove the influence of pressure on life of VRLA cells working in operating HEV conditions.</p>
Klíčová slova:	Ventilem řízený olovený akumulátor, stav částečného nabití, předčasná ztráta kapacity, olovený akumulátor, hybridní elektrické vozidlo.
Klíčová slova ENG:	Valve regulated lead acid accumulator, partial state of charge, premature capacity loss, lead acid accumulator, hybrid electric vehicle.
Typ závěrečné práce:	diplomová
Datový formát elektronické verze:	formát pdf
Jazyk závěrečné práce:	český
Přidělovaný titul:	Ing.

Vedoucí závěrečné práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.  
Škola: Vysoké učení technické v Brně  
Fakulta: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií  
Ústav: Ústav elektrotechnologie  
Studijní program: Elektrotechnika, elektronika, komunikační a řídicí technika  
Studijní obor: Elektrotechnická výroba a management



## Obsah:

Úvod.....	12
1. Historie hybridních automobilů.....	13
2. Uspořádání hybridních pohonů .....	16
2.1 Funkce hybridního motoru .....	16
2.2 Sériový pohon.....	17
2.3 Paralelní pohon.....	18
2.4 Kombinovaný hybridní pohon.....	19
2.5 Elektromobil .....	20
2.6 stupně “hybridizace” .....	21
2.6.1 “Full” hybrid.....	21
2.6.2 “Mild” hybrid .....	21
2.6.3 “Micro” hybrid .....	22
3. Rozdělení elektrochemických zdrojů .....	23
3.1. Dělení akumulátorů dle funkce.....	23
3.1.1 Primární články .....	23
3.1.2 Sekundární články .....	23
3.1.3 Palivové články .....	24
3.2. Dělení olověných akumulátorů dle účelu použití.....	25
3.2.1 Staniční akumulátory .....	25
3.2.2 Startovací akumulátory (SLI).....	26
3.2.3 Přístrojové akumulátory .....	26
3.2.4 HD akumulátory .....	26
3.2.5 akumulátory pro využití v HEV a systémech RAPS.....	26
3.2.6 Trakční akumulátory.....	26
3.3 Dělení olověných akumulátorů dle způsobu uzavření nádoby.....	27
3.3.1 Akumulátory s otevřenými články .....	27
3.3.2 Akumulátory s uzavřenými články.....	27
3.3.3 Ventilem řízené články (VRLA) .....	27
3.3.4 Hermeticky uzavřené články (SLA).....	28
3.4 Dělení olověných akumulátorů dle elektrolytu .....	28
3.4.1 Akumulátor s tekutým elektrolytem.....	28
3.4.2 Gelový akumulátor (AGS).....	28

3.4.3 AGM akumulátor.....	28
3.5 Dělení olověných akumulátorů dle způsobu údržby .....	29
3.5.1 Akumulátory vyžadující údržbu .....	29
3.5.2 Akumulátory bezúdržbové (MF) .....	30
4. Olověný akumulátor .....	31
4.1 Důležité pojmy .....	31
4.1.1 Peukertova konstanta.....	31
4.1.2 Samovybíjení.....	31
4.1.3 Hluboké vybíjení .....	32
4.1.4 Koroze .....	32
4.1.5 Impedance.....	33
4.1.6 Plynování.....	33
4.1.7 Sulfatace elektrod .....	33
4.1.8 Formování elektrod .....	34
4.2 Reakce .....	34
4.2.1 Nenabitý akumulátor .....	35
4.2.2 Nabíjení .....	35
4.2.3 Vybíjení .....	36
5. VRLA, PCL.....	38
5.1 VRLA článek.....	38
5.2 Předčasná ztráta kapacity PCL .....	39
5.2.1 PCL – 1 .....	39
5.2.2 PCL – 2.....	40
5.2.3 PCL – 3.....	41
6. Metodika měření.....	44
6.1 PSoC cyklování .....	44
6.2 Experimentální článek .....	44
6.3 Režim Power Assist.....	45
6.4 Automatizované pracoviště .....	47
6.5 Měření odporu Pb akumulátoru.....	48
6.6 Popis experimentu .....	49
7 Experimentální část .....	51
7.1 Experiment 1 .....	51
7.1.1 PSoC cyklování .....	51

7.1.2 Měření odporu $R_k$ , $R_m$ .....	55
7.2 Experiment 2 .....	56
7.2.1 PSoC cyklování .....	56
7.2.2 Měření odporu $R_k$ , $R_m$ .....	61
8 Závěr.....	64
Seznam použitých zdrojů .....	66
Seznam použitých zkratk .....	68
Seznam použitých obrázků.....	70
Seznam tabulek.....	72

## Úvod

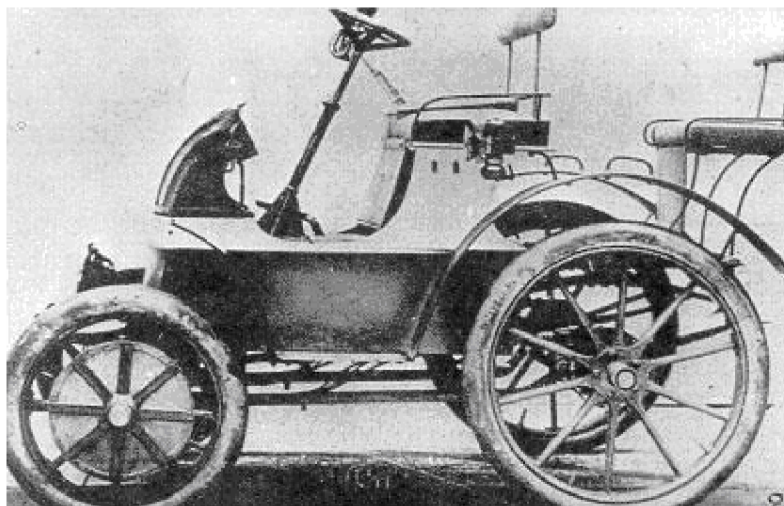
Rozvoj elektroniky jde stále nezměrnou rychlostí kupředu. Každé zařízení ke správné a spolehlivé funkci potřebuje také spolehlivý zdroj elektrické energie. Některá elektrická zařízení dokonce vyžadují neustálou dodávku elektrické energie bez sebemenšího výpadku k tomu, aby pracovala bezporuchově. Nesmíme také opomenout mobilní zařízení a přístroje, které by bez akumulátoru nebyly mobilními. Do této skupiny bychom mohli zařadit i akumulátory pro hybridní a spalovací vozidla. V této oblasti mají olověné akumulátory zcela výhradní postavení. Možná se zdá, že olověné akumulátory v poslední době již upadají a že byly dávno překonány jinými akumulátory, které mají vyšší životnost a kapacitu. Opak je pravdou, olověné akumulátory se stále zdokonalují, tak jako veškerá další elektronika je stále na vzestupu. Olovo a jeho izotopy jsou téměř nevyčerpatelnou surovinou. Obsah olova se postupně v zemské kůře zvyšuje rozpadem prvků uranových a thoriových řad. Předností této suroviny je velmi dobrá recyklovatelnost a nízká cena. Existují odvětví, kde má olověný akumulátor zcela jistě svou nezastupitelnou pozici. Např. zálohovací zdroje UPS v nemocničních, telekomunikačních a dalších provozech, dále velké staniční akumulátory v jaderných elektrárnách apod.

Olověné akumulátory jsou nejčastěji využívány v automobilovém průmyslu. Používají se jako startovací akumulátory do zmiňovaných spalovacích vozidel. Automobilový průmysl je také hlavním důvodem výzkumu a zdokonalování těchto akumulátorů. Poslední dobou jsou automobily stále více vybavovány elektrickými systémy a proto se musí kapacity baterií stále zvětšovat. Navíc je dnešním trendem hledání alternativních pohonů pro vozidla a to vše s sebou přináší nutnost zdokonalování technologií a rozvoje výzkumu v této oblasti.

V poslední době se pozornost výzkumu v oblasti olověných akumulátorů soustřeďuje nejvíce na akumulátory pro elektrická a hybridní vozidla. Důvodem jsou stále se zmenšující zásoby nerostných surovin, které nutí lidstvo k zavedení nových technologií v dopravě. I zde nepochybně olověný akumulátor nalezne místo pro své další využití, a proto je třeba těmto akumulátorům nadále věnovat pozornost. Proto se i tato práce bude zabývat především výzkumem a technologií olověných článků.

## 1. Historie hybridních automobilů

Úplné začátky hybridních automobilů se začaly zjevovat ve stejné době jako automobilismus sám. Vůbec první hybridní automobil, který kombinoval více pohonů, byl Lohner-Porsche roku 1899. Spalovací motor poháněl generátor vyrábějící elektrickou energii pro elektromotory umístěné v nábojích přední poháněné nápravy.



Obr. 1: Lohner-Porsche 1899 [12]

Ruku k dílu přiložil několika koncepty také GM. Jednalo se o experimentální *plug-in hybrid* představený v roce 1969. Automobil byl koncipován jako malý 3-dveřový hatchback pro přepravu 4 osob na kratší vzdálenosti. Jako materiál karoserie byl použit sklo-laminát. K pohonu sloužil dvouválcový ( $575\text{cm}^3$ ) benzinový motor a elektromotor. Elektřina byla čerpána ze šesti 12V baterií uložených u zadní nápravy s možností dobíjení ze sítě. Čistě elektrický pohon byl možný pouze do rychlosti 16km/h, kombinovaný umožňoval až 100km/h.

První plně hybridní systém GM nabídl v městských autobusech. Čistě elektrický vůz byl k dispozici k pronájmu v roce 1996, typ GM EV1. V roce 1998 na Detroitském autosalonu představil GM další čtyři prototypy využívající platformy EV1. Byl to diesel-elektrický paralelní hybrid, sériový hybrid s plynovou turbínou pohánějící vysokorychlostní generátor s permanentními magnety, CNG verze na stlačený zemní plyn a chybět nesměla ani verze s palivovými články. [15], [16]

Na konci 80. let se stala evropským průkopníkem automobilka Audi. Její hybridní koncept byl představen v březnu 1990 na Ženevském autosalónu. Jednalo se o vůz Audi Duo postavený na základě 100 Avant (C3). Vůz měl systém pohonu *plug-in paralel hybrid*. Zadní kola poháněl elektromotor Siemens o výkonu necelých 13 koní. energii mu dodávaly Ni-Cd baterie dobíjené ze sítě. Přední kola měl na starosti tehdy klasický 5-ti válec s objemem 2,3 litru. Řidič mohl volit mezi čistě elektrickým pohonem ve městě či na spalovací motor mimo město, kde měl vůz paradoxně větší spotřebu z důvodu velké hmotnosti baterií zásobujících elektromotor.

Druhá generace Duo už nabídla systém quattro na bázi modelu 100 Avant (C4). Elektromotor (29 koní) sice stále poháněl kola zadní nápravy, ale vypomáhal mu i spalovací motor (2,0 benzin) prostřednictvím mezinápravového diferenciálu Torsen. V roce 1997 se představilo Audi Duo III, které se dostalo do sériové výroby (základní cena 1100 000 Kč). Vůz postavený na základě A4 Avant (B5) využíval osvědčený naftový motor 1.9 TDI (90k) v kombinaci s elektromotorem (29k/60Nm). Baterie (Pb, hmotnost 320kg) mohly být dobíjeny během jízdy či ze sítě (plug-in). Řidič mohl opět zvolit čistě elektrický pohon. Nakonec bylo vyrobeno pouze 60 kusů, přesto se jedná o první evropský hybrid, který byl nabízen veřejnosti.



Obr. 2: Obr. Audi duo, A4 Avant koncept B5 [15]

Prvenství s opravdu masově vyráběným hybridem drží zcela jiná automobilka. Je jí Toyota se svým Priusem. Jeho prodej začal v roce 1997 (pro srovnání s Audi Duo III byla cena Priusu poloviční, tedy 540 000 Kč). Zpočátku byl automobil nabízen pouze na

Japonském trhu. Název tohoto modelu vychází ze slova *prior*, což značí „vpředu, první v řadě“. Vůz byl vyvíjen celkem tři roky (na základě patentu od TRW) a do prodeje se dostal na podzim 1997. Hlavním problémem se stala výdrž baterií (nyní až 10 let). Technologie byla plně připravena na export do USA a Evropy až v roce 2001.

Avšak o dva roky dříve než Prius, tedy v roce 1999, byl na Americkém trhu představen hybridní vůz jiné japonské automobilky. Byla jím Honda Insight. Malý dvoumístný automobil se splývající zadí, který připomínal model EV1 od GM. Dbalo se na lehkou konstrukci, vůz využíval ve větší míře hliník a plasty, čímž se docílilo hmotnosti jen 891kg. Verze s CVT (bezstupňová samočinná převodovka s tlačným ocelovým řemenem) získala díky nízké spotřebě (kombinovaná jen 3,4l/100km) a emisím hodnocení SULEV (ocenění pro automobily s velmi nízkými emisemi. Pohon zajišťovala jednotka IMA (integrovaný asistent motoru), litrový celohliníkový 3-válec s výkonem 70 koní a elektromotor (13 k) umístěný přímo na výstup klikové hřídele, tedy mezi motorem a převodovkou. Ni-MH akumulátory byly v zadní části vozu. Insight používal první generaci systému IMA, který neumožňoval jízdu pouze na elektrickou energii. Elektromotor byl využíván jako startér (při stání se spalovací motor vypínal) či asistent při akceleraci. [15], [16]



Obr. 3: Toyota Prius první generace 1997 [25]

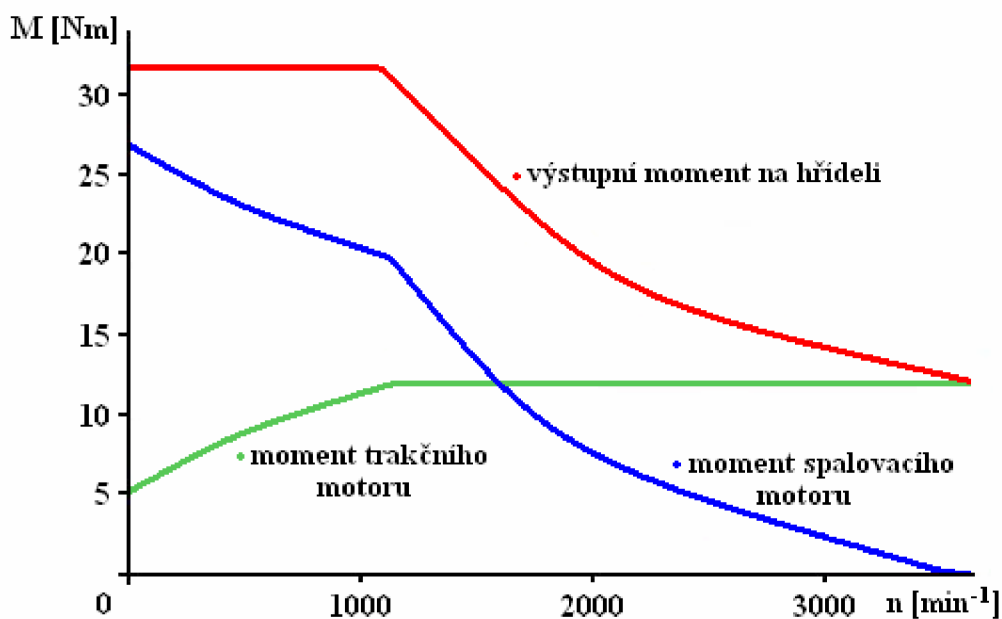
## 2. Uspořádání hybridních pohonů

### 2.1 Funkce hybridního motoru

Hybridní automobil můžeme definovat jako vozidlo s více než jedním zdrojem pohybové energie. Zde se většinou používá kombinace spalovacího a elektrického motoru. Tyto pohony využívají výhod jednotlivých režimů při různých pracovních stavech vozidla. Předností elektromotorů je vysoká účinnost, nízká hlučnost a také nulové emise. Výhodou spalovacího motoru je velký dojezd vozidla, velký kroutící moment ve středních a vysokých otáčkách motoru a možnost jízdy s velkou rychlostí. Výhodou spojení těchto pohonů je jejich použití v oblasti nejvyšší účinnosti, čímž se zajišťuje snížení spotřeby automobilu. Hybridní soustava nemusí mít pouze jeden elektromotor. V některých případech se pro vysoký výkon využívají 2-3 elektromotory.

Existuje více typů kombinací těchto pohonů, např.:

- ▲ spalovací motor – elektromotor – akumulátor
  - ▲ palivový článěk – elektromotor – akumulátor
  - ▲ spalovací motor – setrvačník
- atd.



Obr. 4: Průběhy kroutících momentů v závislosti na otáčkách motoru, hybridní pohon [9]

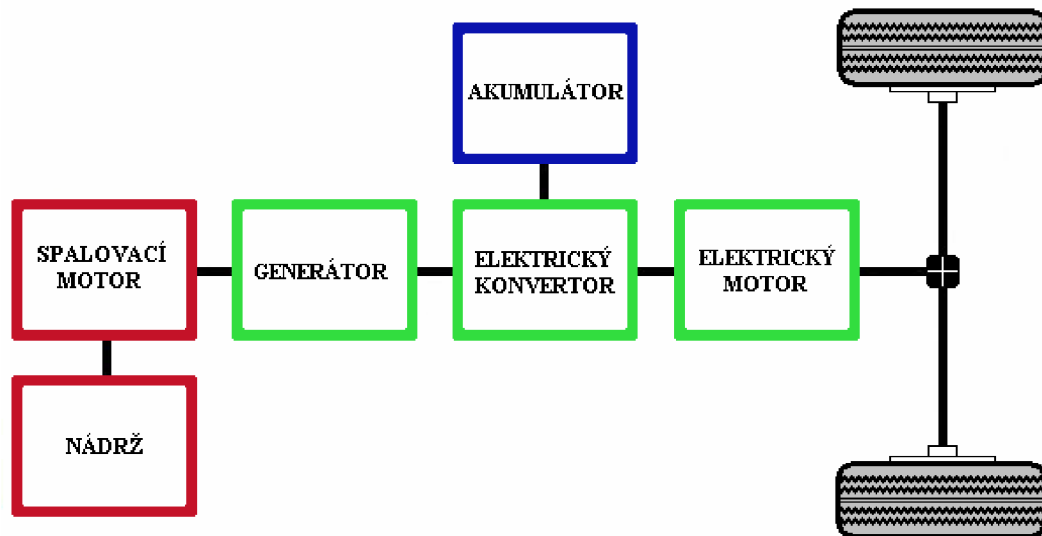


## 2.2 Sériový pohon

Sériový hybridní pohon se v mnohém podobá vozu s čistě elektrickým pohonem. Spalovací motor pohání generátor, není tedy přímo spojen s poháněnými koly. Generátor má dvě funkce, buď slouží k dobíjení baterií nebo dodává energii pro elektromotor pohánějící kola vozu. Při požadavku maximálního výkonu je potřebná energie dodána jak z baterií, tak z generátoru. Převodovky není potřeba, elektromotor je účinnější v širším rozsahu otáček než-li spalovací motor. Elektromotorů může být ve voze několik, buď podle počtu poháněných náprav, nebo je lze umístit do nábojů poháněného kola. Sériový hybrid může být dále vybaven superkondenzátory či setrvačnickem, které slouží jako akumulátory kinetické energie. Tato struktura sériového hybridu se úspěšně využívá u lokomotiv.

Hlavní výhodou sériového hybridu je, že otáčky spalovacího motoru nejsou závislé na otáčkách kol. Spalovací motor tedy neustále pracuje v rozmezí konstantních otáček, kde má nejvyšší účinnost, tedy i nejpříznivější spotřebu paliva. Dále toto uspořádání dává větší volnost inženýrům při návrhu vozidla. Klasický spalovací motor může být nahrazen plynovou turbínou či lineárním motorem. Pokud jsou elektromotory umístěny v nábojích kol není třeba používat převodovku, diferenciál či hnací hřídele. Díky tomu je podlaha nižší (autobusy, bojová vozidla). Nevýhodou tohoto řešení je výrazný nárůst neodpružené hmoty, což způsobí problémy při návrhu odpružení. Dalším záporem při odstranění mechanického spojení spalovacího motoru s poháněnými koly prostřednictvím spojky, převodovky, diferenciálu a hnacího hřídele, je pokles účinnosti pohonu.

Efektivita sériového systému je vyšší při pomalé přerušované jízdě ve městě, naopak s rostoucí rychlostí se projeví výhody paralelního pohonu. [11]

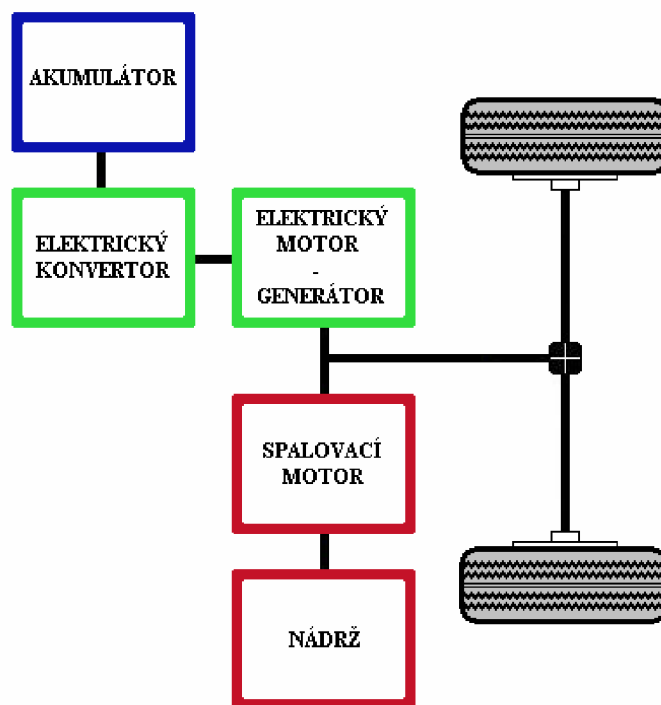


Obr. 5: Schéma motoru sériového hybridního pohonu [11]

## 2.3 Paralelní pohon

U většiny dnes prodávaných hybridů se používá právě tento systém. Vůz je vybaven spalovacím a elektrickým motorem, ty jsou s koly propojeny skrze mechanickou převodovku. Častým uspořádáním je umístění elektromotoru/generátoru mezi spalovací motor a převodovku (viz Honda Insight, Civic...). Generátor plní funkci startéru a alternátoru. Klimatizace a různé posilovače jsou poháněny elektromotorem. Pokud tedy tato zařízení nejsou v provozu, není jim dodávána energie. (filozofie BMW Efficient Dynamics).

Dva zdroje energie jsou spojeny hřídelí a výsledný moment je dán součtem jejich okamžitých momentů. Pokud je tedy využíván pouze jeden motor, druhý rotuje s ním, aniž by dodával výkon (volnoběh), nebo může být odpojen přes spojku. U automobilů se častěji používá spojení přes planetovou převodovku. Obvyklým režimem paralelního hybridu je, že většinu výkonu dodává spalovací motor a elektromotor se zapojuje v případě akcelerace. Výhodou je možnost rekuperace při brzdění vozidla.

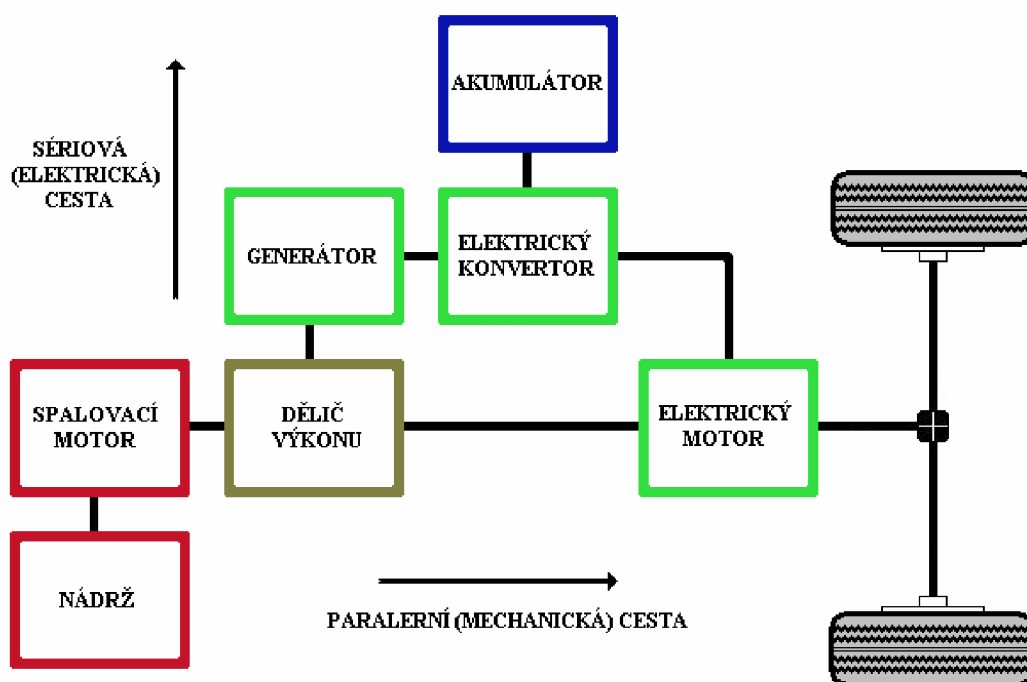


Obr. 6: Schéma motoru paralelního hybridního pohonu [11]

## 2.4 Kombinovaný hybridní pohon

Technicky nejnáročnější, avšak z hlediska minimalizace spotřeby paliva a škodlivých emisí jsou neúčinnější. Jedná se o sériově-paralelní hybridní soustavy, jejichž skvělým příkladem je systém Lexus Hybrid Drive. U tohoto systému převodovka rozděljuje výkon z jednotlivých zdrojů energie (spalovací motor, elektromotor). Díky tomu mohou hybridní vozidla samostatně pracovat v režimu spalovacího motoru, samotných elektromotorů anebo jako spojení obou. V situacích, kdy spalovací motor běží neekonomicky, např. při rozjezdu a pomalé jízdě, pohání vůz pouze elektromotor a spalovací motor je vypnutý. Za jízdy s větší rychlostí optimalizuje řídicí jednotka účinnost systému regulací podílu výkonu spalovacího motoru a elektromotorů. Přebytek výkonu spalovacího motoru se ukládá do akumulátorů pro pozdější použití, např. při akceleraci, kdy je činnost spalovacího motoru podpořena točivým momentem elektromotoru. Kdykoli není spalovací motor k provozu automobilu zapotřebí, elektronická řídicí jednotka jej ihned vypne. V tomto ohledu je přínosnou novinkou systém rekuperace tepelné energie z výfukových plynů, který měl premiéru v modelu Lexus RX 450h. Díky jednotce, která je umístěna za katalyzátorem, se pomocí chladicí kapaliny motor

ohřívá rychleji na provozní teplotu, takže jej řídicí jednotka může vypínat dřív, častěji a na delší dobu.



Obr. 7: Schéma motoru kombinovaného hybridního pohonu [11]

## 2.5 Elektromobil

Elektromobil se již neřadí do skupiny hybridních automobilů, nýbrž je vůz poháněn čistě elektrickým motorem, který je napájen ze svých trakčních akumulátorů. Chemická energie akumulátorů se transformuje na mechanickou, která se pak používá v pohonu automobilu. Při jízdě po silnici elektromobil neprodukuje CO<sub>2</sub>, ani jiné emise.



Obr. 8: Volvo ReCharge na bázi C30, elektromobil [17]

## 2.6 stupně “hybridizace”

### 2.6.1 “Full” hybrid

Jedná se o hybridy, které jsou schopny jet pouze na elektrický pohon, nebo mohou kombinovat jak spalovací tak elektrický motor. To znamená, že jsou vybaveny děličem výkonu. Spalovací motor už nemá výsadní postavení a při výkonových parametrech srovnatelných s konvenčním vozem, je spalovací motor dimenzovaný méně, než-li elektromotor. Příkladem může být Toyota Prius či Lexus RX400h.

### 2.6.2 “Mild” hybrid

Elektrická část je pouze podpůrnou funkcí, hlavní hnací účinek spočívá na spalovacím motoru. Elektromotor podporuje spalovací motor svým kroutícím momentem během akcelerace, zajišťuje funkci Start-Stop a jistou mírou umožňuje rekuperaci kinetické energie. Elektromotor samotný nemá dostatečnou sílu, aby sám utáhnul pohon celého automobilu. Soustava mild hybridu je jednodušší, lehčí a menší v porovnání s full hybridem. Také dosahované úspory jsou menší cca o 15 %. Omezený je samozřejmě také nárůst výkonu, který je pro řidiče prestižních vozů velmi významnou vlastností.



Obr. 9: Jednotka IMA první generace, mild hybrid [15]

### 2.6.3 “Micro” hybrid

Jedná se o první stupeň postupující elektrifikace hnacího řetězce se spalovacím motorem. Mikrohybridní pohony jsou vybaveny systémem Start-Stop (kombinace spouštěče a generátoru na klikové hřídeli), který vypíná motor vozu stojícího déle než 3 sekundy a okamžitě motor opět spustí, jakmile projeví řidič přání znovu se rozjet. Malý akumulátor se navíc dobíjí rekuperací brzdné energie, aby se snížilo zatížení spalovacího motoru během provozu. Tento systém dosahuje úspory paliva v hustém městském provozu a v dopravních zácpách v řádu jednotek procent. [18], [19], [23]

## 3. Rozdělení elektrochemických zdrojů

### 3.1. Dělení akumulátorů dle funkce

#### 3.1.1 Primární články

Jedná se o články, které mají omezené množství reaktantů. Vybitím článku se reaktanty spotřebují na produkty, které nelze nabíjením, tj. vnějším elektrickým proudem, znovu převést v původní reaktanty. [1] Pokus o jejich opětovné nabíjení může být navíc doprovázen vývinem plynů uvnitř článků (plynování), případně prosakováním elektrolytu. Primární články se obvykle dělí na suché články, články na bázi lithia a články tepelné. Jde tedy o články na jedno vybití. [2]



Obr. 10: Příklad primárního článku (alkalický článek značky DURACELL)

#### 3.1.2 Sekundární články

Tyto články mají také omezené množství reaktantů. Reakční produkty vzniklé vybitím článku lze však znovu převést elektrickým proudem z vnějšku na původní aktivní reaktanty, jsou to tedy články na více vybití. Elektrická energie používaná k nabití článku se v něm akumuluje ve formě chemické energie (nábojová účinnost těchto reakcí často převyšuje 99%). Odtud pramení označení „akumulátory“. Jelikož napětí jednoho článku je malé (běžně 1,2 až 2 V – podle typu akumulátoru), sestavují se z nich akumulátorové baterie. Lze je proto aktivně používat dlouhou dobu s nutnými odstávkami pro dobíjení.

Nejčastěji používané sekundární články jsou olověné akumulátory, které nacházejí uplatnění především v automobilovém průmyslu. K napájení videokamer, notebooků, mobilních telefonů apod. se využívá baterií jako jsou např.:

- Nikl-kadmiové (Ni-Cd)
- Lithium-iontové (Li-Ion)
- Nikl-metalhydridové (Ni-MH)



Obr. 11: Příklad sekundárního článku (olověný akumulátor značky VARTA)

### 3.1.3 Palivové články

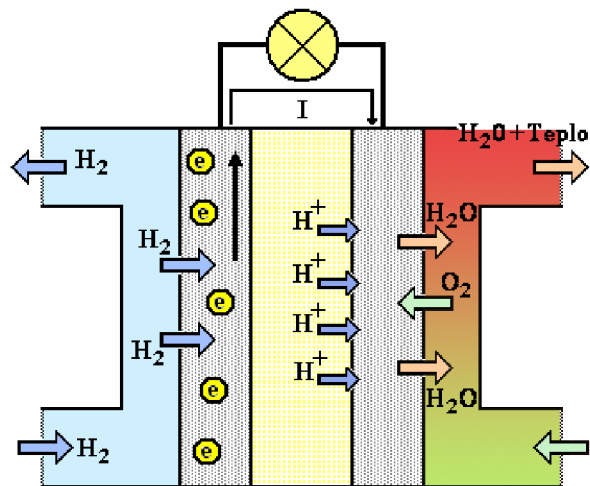
V těchto článcích dochází k tzv. studenému spalování paliva za vzniku elektrického proudu. Pro funkci palivového článku musí být splněny podmínky:

- palivo i okysličovadlo jsou kontinuálně, a přitom odděleně, přiváděny k elektrodám
- reakční zplodiny jsou kontinuálně z článku odváděny

Články se tedy pouze „vybíjejí“ a fungují v případě, je-li zajištěn přívod paliva a okysličovadla do článku. Jako palivo lze v těchto článcích použít vodík, formaldehyd, amoniak, oxid uhelnatý, zemní plyn, metan, metanol, kyselinu mravenčí. Oxidačním činidlem může být buď čistý kyslík, vzduch či peroxid vodíku. Elektrolytem mohou být vodné roztoky hydroxidu draselného (KOH), kyseliny sírové ( $H_2SO_4$ ) nebo fosforečné ( $H_3PO_4$ ), dále iontoměničové membrány, roztavené uhlíčitany nebo tuhé oxidické keramiky. Elektrody palivových článků jsou inertní, probíhají na nich příslušné elektrodové reakce. Průběh reakcí se urychluje pomocí katalyzátorů (nejčastěji jsou jimi platina či platinové kovy). [1], [6]



- vodík přiveden k anodě  
 $2 H_2 \rightarrow 4 H^+ + 4 e^-$
- proton přechází ke katodě
- na katodě reaguje proton s kyslíkem vody  
 $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$   
 $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
- na obou elektrodách vzniká rozdíl napětí asi 1V



Obr. 12: Princip palivového článku PAFC [6]

### 3.2. Dělení olověných akumulátorů dle účelu použití

Akumulátory lze dělit podle celé řady hledisek, podle základních parametrů akumulátorů (kapacita, životnost, vybíjecí proud) je můžeme dělit takto:

**3.2.1 Staniční akumulátory** – využívají se k jistění spotřebičů dodávkou elektrické energie v případě nouzového režimu. Během své životnosti prodělají jen malý počet cyklů, po celou dobu života jsou připojeny k nabíjecímu zařízení. Životnost 15-20 let.



Obr. 13: Obr. Staniční akumulátor [13]

**3.2.2 Startovací akumulátory (SLI)** – hlavním účelem těchto baterií je dodat jednorázově velké množství energie pro start motoru. Za normálních provozních podmínek jsou v provozu zdrojovou soustavou vozidla trvale udržovány v nabitém stavu. Pouze výjimečně u nich dochází k hlubokému vybití. Jejich konstrukce je v porovnání s dalšími skupinami akumulátorů subtilnější, mají větší počet desek.

**3.2.3 Přístrojové akumulátory** – dosahují většinou menších kapacit, slouží jako zdroj elektrické energie pro mobilní přístroje.

**3.2.4 HD akumulátory** – tyto akumulátory jsou určeny pro trvale obtížné pracovní podmínky s velkými nároky na spotřebu elektrické energie a na zvýšené vibrace.

**3.2.5 akumulátory pro využití v HEV a systémech RAPS** – provoz v systému částečného nabití PSoC. Při stavu nabití cca 40-60 % baterie dobře pojme i vysoké nabíjecí proudy. V tomto systému dochází v akumulátoru k nevratným degradačním mechanismům na obou elektrodách, které zkoumáme a snažíme se tyto degradace minimalizovat.

**3.2.6 Trakční akumulátory** – slouží jako hlavní zdroj energie pro mobilní zařízení. Mají robustní konstrukci desek a jsou určeny pro dlouhodobou dodávku určeného množství energie, jak je požadováno např. u lodí, nebo elektrických vozíků. Prioritou při jejich konstrukci je životnost, pokrývající velký počet cyklů vyznačujících se hlubokým vybitím a nabitím. [2], [3], [4]

### 3.3 Dělení olověných akumulátorů dle způsobu uzavření nádoby

#### 3.3.1 Akumulátory s otevřenými články

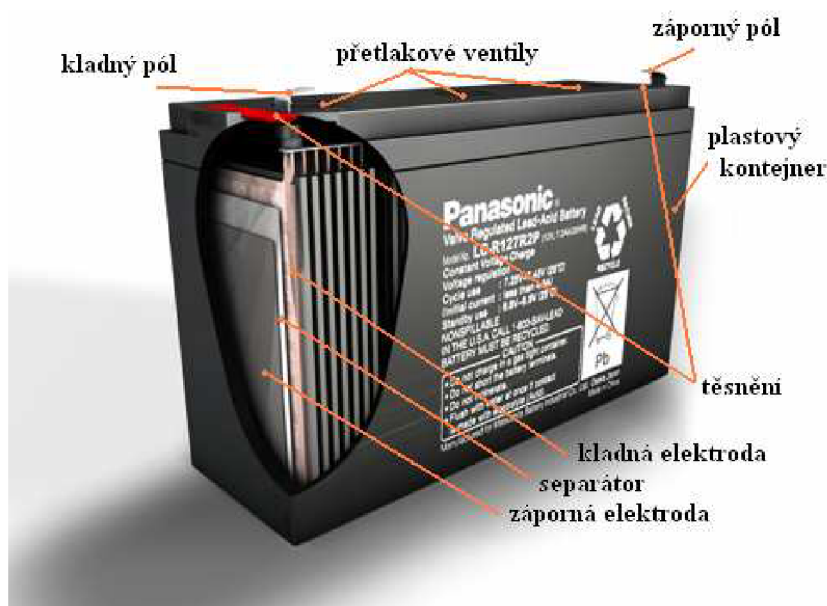
Tyto akumulátory nemají články opatřeny víkem, z toho důvodu se v automobilech ani nepoužívají.

#### 3.3.2 Akumulátory s uzavřenými články

Jsou opatřeny víčky s malými otvory, odkud mohou unikat plyny. Takovýmto způsobem jsou řešeny typické akumulátory. Údržba spočívá v dolévání destilované vody. Akumulátory se zátkami jsou obvykle vybaveny vestavěným indikátorem množství a hustoty elektrolytu. Viz Obr.15.

#### 3.3.3 Ventilem řízené články (VRLA)

Jedná se o akumulátory vybaveny přetlakovým ventilem. Dojde-li v akumulátoru k překročení hranice stanoveného tlaku, ventil umožní jeho upuštění. Tyto akumulátory jsou hermetizované, elektrolyt se zde nedolévá. Předpokládá se, že původní elektrolyt bude postačovat po celou dobu životnosti akumulátoru.



Obr. 14: Akumulátor VRLA firmy Panasonic [20]

### 3.3.4 Hermeticky uzavřené články (SLA)

Jsou zcela uzavřené a není žádný způsob jak elektrolyt doplnit ani pro nouzové uvolnění tlaku. [2], [4]

## 3.4 Dělení olověných akumulátorů dle elektrolytu

### 3.4.1 Akumulátor s tekutým elektrolytem

Nejrozšířenější konstrukční typ. Jako elektrolyt se používá kyselina sírová zředěná destilovanou vodou. Na kladné elektrodě se používá antimonová koncepce (Pb/Sb) se sníženým obsahem Sb, kdežto na záporné elektrodě se využívá kalciové koncepce (Pb/Ca). Dále vznikla koncepce kalcium-kalcium, která využívá vápník na obou mřížkách. Jedná se o kompozit, jehož základem je olovo s přísadami antimonu (1,5-3%) a vápníku (0,08-0,12%). Toto dotování vápníkem se také kladně projevilo na odparu vody (asi na pětinou hodnotu). Tím je dosaženo, že hladina v akumulátoru (byť nepatrně klesá) se udržuje na bezpečné úrovni po dlouhou dobu života akumulátoru. Konstrukce kalcium-kalcium se také kladně projevila na samovybíjení. U klasických koncepcí olovo-antimon je hodnota samovybíjení asi 1% za den, kdežto u konstrukce kalcium-kalcium klesá tato hodnota až na třetinu.

### 3.4.2 Gelový akumulátor (AJS)

Elektrolyt je zde vázán v tixotropním křemičitém gelu ( $\text{SiO}_2$ , který je pak aditivován dalšími látkami). Gelové akumulátory snížily, díky suspendovanému elektrolytu, riziko stratifikace kyseliny prakticky na nulu. Stratifikace elektrolytu je známý problém u konvenčních baterií, kde je třeba užít buď přebíjení, mající za následek silné plynování, nebo elektrolytový míchací systém. V gelu se během nabíjení vytvoří kanálky, které umožňují fungování kyslíkového cyklu. Mohou pracovat v jakémkoliv poloze. Lépe zvládají provoz za vyšší teploty a hlubší vybíjení.

### 3.4.3 AGM akumulátor

Jedná se o *akumulátor s elektrolytem nasáklým do separátorů ze skelných tkanin*. Separátory jsou vyrobeny ze skelných vláken s vysokou absorpční schopností. Prostor mezi deskami je touto separační hmotou zcela vyplněn, tím umožňuje neustálý kontakt elektrolytu

s činnou hmotou elektrod. Systém je díky počtu elektrod navržen tak, aby byl nastartován kyslíkový cyklus. Separátor je nasycen elektrolytem tak, že 90% objemu separátoru vyplňuje elektrolyt a ve zbylých 10% se vytváří plynové póry, které umožňují kyslíku přecházet na zápornou elektrodu, kde je redukován na vodu.

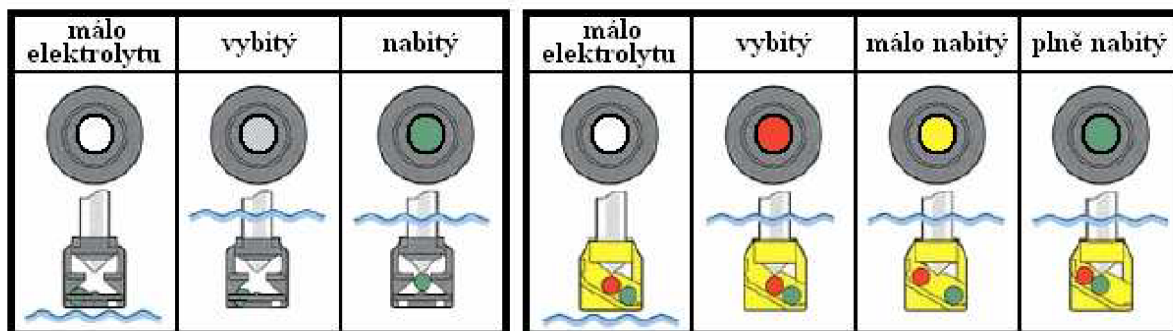
Tato skutečnost spolu s velkým množstvím aktivní hmoty na kladných elektrodách, vysokou chemickou čistotou této hmoty i hmoty mřížek, zajišťuje větší množství proudu které je článek schopen uvolnit a současně kratší dobu obnovení jeho kapacity při nabíjení. Mechanicky pevnější výplň mezi elektrodami také zvyšuje odolnost akumulátoru proti nárazům a vibracím.

Elektrolyt neuniká z akumulátoru ani v případě poškození jeho obalu. Zkoušky prokázaly funkčnost baterie i v případě jejího poškození. Tudíž jsou z bezpečnostního hlediska (akumulátory se ztuženým elektrolytem) považovány za nerizikové výrobky. [3], [4]

### 3.5 Dělení olověných akumulátorů dle způsobu údržby

#### 3.5.1 Akumulátory vyžadující údržbu

Tyto akumulátory jednoduše identifikujeme tím, že se na víku akumulátoru nalézají šroubovací inspekční zátky, které slouží ke kontrole hladiny elektrolytu a případnému doplňování destilované vody. Údržba spočívá v pravidelné kontrole předepsané hladiny elektrolytu, která činností akumulátoru klesá přirozeným odparem a také „plynováním“, elektrolýzou - rozkladem  $H_2O$  na kyslík a vodík, při nabíjení. Případně kontrolujeme hustotu elektrolytu pomocí indikátoru.



Obr. 15: Jedno kuličkový hustoměr (nalevo), dvou kuličkový hustoměr (napravo) [4]

### **3.5.2 Akumulátory bezúdržbové (MF)**

Jedná se o akumulátory, které údržbu nevyžadují a v mnoha případech ani neumožňují. Tyto akumulátory mají vyšší stabilitu a nižší samovybíjení. Mezi nejnepříznivější vlivy na olovený bezúdržbový akumulátor patří působení nízké teploty. Čím nižší teplota, tím více se snižuje kapacita baterie, dále se při nízkých teplotách akumulátor také špatně dobíjí.

Jak u baterií, které vyžadují údržbu, tak u baterií bezúdržbových je třeba kontrolovat oxidaci pólových vývodů (svorek). Jejich oxidace je samozřejmě na závadu, neboť omezuje proces nabíjení či naopak výdeje energie, zejména při krátkodobému odběru velkých proudů.  
[4], [26]

## 4. Olověný akumulátor

### 4.1 Důležité pojmy

Nejedná se zde o základní pojmy týkající se akumulátorů, ale spíše o pojmy důležité, nebo zajímavé.

- Peukertova konstanta
- samovybíjení
- hluboké vybíjení
- koroze mřížky
- vnitřní odpor
- plynování
- sulfatace elektrod
- formování elektrod

#### 4.1.1 Peukertova konstanta

Pojmenována po německém vědci, který roku 1897 vyjádřil závislost kapacity akumulátoru na rychlosti vybíjení (velikosti vybíjecího proudu). Dle jeho bádání můžeme korigovat vybíjecí proud mocninou konstanty „k“ tedy  $I^k$ , kde  $k$  = Peukertova konstanta. Následně tak lze stanovit kapacitu akumulátoru při daném vybíjecím proudu  $C = I^k \cdot t$ . Peukertova konstanta pro olověné akumulátory se zaplavenými elektrodami je  $k = 1,2$  až  $1,6$ , pro gelové  $1,1$  až  $1,25$ , pro AGM pak  $1,05$  až  $1,15$ . Z toho plyne: čím vyšším proudem budeme akumulátor zatěžovat, tím nižší bude jeho kapacita. Dostí také záleží na druhu použitého elektrolytu. [4]

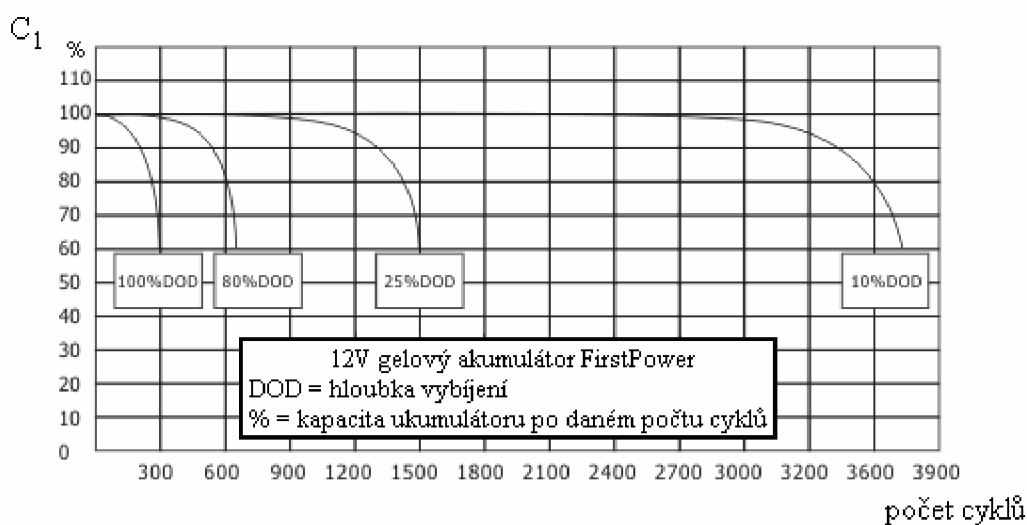
#### 4.1.2 Samovybíjení

Samovybíjení je realitou každého provedení akumulátoru. Pokud budeme sledovat po jaké době odstávky klesne kapacita plně nabitého akumulátoru na 80% původní hodnoty, pak zjistíme, že u gelového akumulátoru to je za cca 6 měsíců, u AGM za 4 měsíce, se zaplavenými elektrodami cca za 2 měsíce (platí pro zcela odpojený akumulátor, bez jakéhokoliv odběru proudu). Samovybíjecí proces se zvětšuje se stářím, taky je silně závislý

na okolní teplotě. Klasické akumulátory díky samovolnému vybíjení snižují své svorkové napětí asi o 8-10 mV/den, AGM akumulátory asi o 3-4 mV/den a gelové asi o 2 - 3 mV/den. Tento děj je způsoben parazitními chemickými procesy v akumulátoru. Samovybíjení udává, jaká část kapacity ubude za jeden den.

### 4.1.3 Hluboké vybíjení

Hluboké vybíjení vždy zkracuje životnost akumulátoru. Takto vybitý akumulátor musíme ihned nabít, jinak jej ohrozíme rozsáhlou sulfatací. Akumulátor se zaplavenými elektrodami vydrží nejdéle 1 až 2 dny, AGM vydrží něco kolem 2 týdnů a gelový akumulátor až 4 týdny. Není doporučeno přivádět olověné akumulátory do stavu hlubokého vybití z důvodu, že by se nemuselo podařit akumulátor znovu oživit. Čím hlubší vybíjení, tím kratší životnost baterie. Popis pojednává o akumulátorech určených do automobilů. [4]



Obr. 16: Příklad životnosti gelového akumulátoru v závislosti na hloubce vybíjení [4]

### 4.1.4 Koroze

Mřížka kladné elektrody podléhá korozi. Rychlost koroze je ovlivněna: složením mřížky a její mikrostrukturou, potenciálem kladné elektrody, složením elektrolytu, teplotou. Produkty koroze mají vyšší elektrický odpor než mřížka a tím klesá i výkon baterie. V mezních případech má koroze za následek rozpad mřížky a zhroucení kladné desky. [22]



#### 4.1.5 Impedance

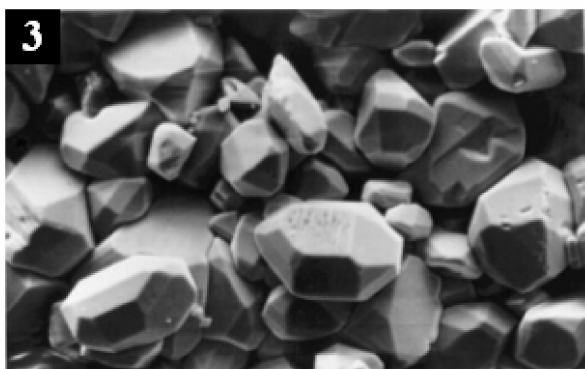
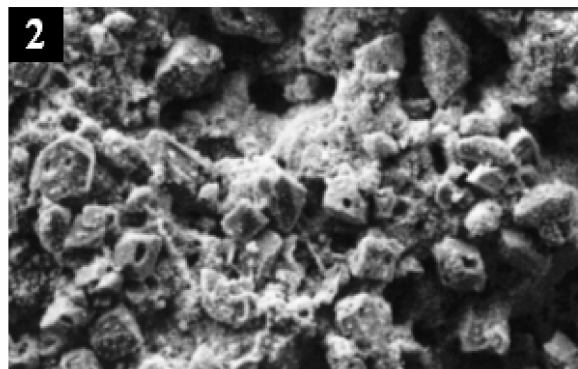
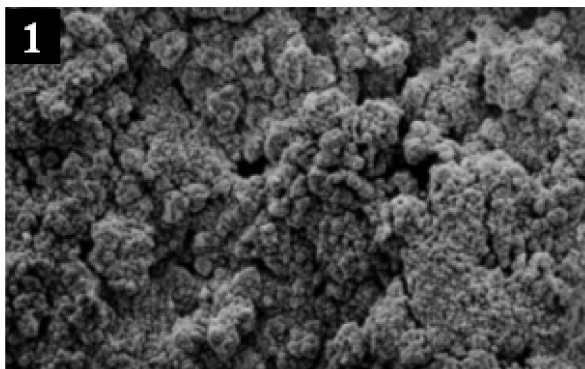
Vnitřní odpor je reálná složka impedance. Udává se v ohmech, čím nižší hodnota vnitřního odporu, tím je akumulátor „tvrdší“. Ideální akumulátor by měl nulový vnitřní odpor a byl by schopen dodat téměř jakýkoliv proud bez poklesu napětí na svorkách. Takový ideální akumulátor však neexistuje. Čím větší odběr proudu, tím větší pokles napětí, čím menší vnitřní odpor, tím je tento pokles nižší.

#### 4.1.6 Plynování

Jedná se o situaci, kdy se elektrolyt začíná jakoby „vařit“. Nejedná se však o tepelný var, ale o bohatý vývin plynů díky elektrickému rozkladu vody na vodík a kyslík. Tento děj nastává v době, kdy akumulátor dosáhl nabití cca 80% (uvádí se 2,4-2,45V na článek) a je stále připojen na nabíjecí zařízení. Výhodné je využít nabíjení s napěťovým omezením (tedy konstantním napětím) místo nabíjení konstantním proudem. Na sklon baterie k plynování může mít silný vliv také přítomnost nečistot v elektrolytu. Nadměrné plynování buď na záporné, nebo na kladné elektrodě může mít za následek selektivní vybíjení příslušné elektrody. Mohutné plynování je pro akumulátor nepříznivé a výrazně snižuje jeho životnost. [4], [2]

#### 4.1.7 Sulfatace elektrod

Sulfatace je jev, který vzniká při vybíjení olověného akumulátoru. Síran olovnatý tvoří na mřížkách akumulátoru drobné, jemné krystaly, které se časem přetvářejí na větší z důvodu rekrystalizace  $\text{PbSO}_4$ . Tyto sulfáty svým povlakem postupně zmenšují účinnou plochu mřížek elektrod, které se tak dále nemohou účastnit elektrochemických reakcí. Tento proces snižuje kapacitu akumulátoru a zvyšuje jeho vnitřní odpor. K největší sulfataci dochází při nedobíjení, velké krystálky  $\text{PbSO}_4$  zůstanou nevyredukovány a při každém dalším vybíjení dále narůstají. Sulfataci také podporuje hluboké vybíjení, dále nabíjení nebo vybíjení vysokými proudy.



Obr. 17: Obr. Povrch aktivních hmot na kladné elektrodě akumulátoru, zvětšeno 550x [4]

Baterie fy. Shanghai Jeegu Electronic Ltd.

Obr\_1 - bez známek sulfatace

Obr\_2 - s počínající sulfatací

Obr\_3 - masivní sulfatace, aktivní hmotu zcela překryly krystaly síranu olovnatého

#### 4.1.8 Formování elektrod

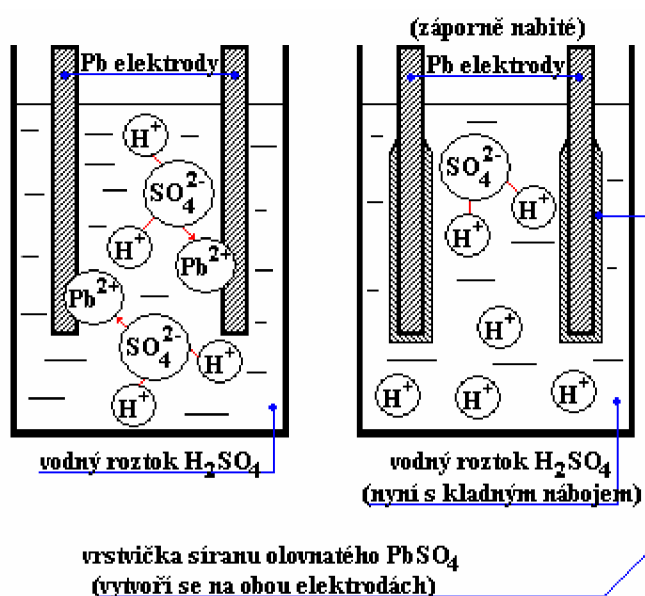
Formováním elektrod se nazývá proces, při kterém se tvoří aktivní hmota na elektrodách při výrobě. Elektrody se formují v roztoku kyseliny sírové. Výsledkem jsou vrstvy oxidu olovičitého na kladné elektrodě (černé formování) a olovené houby, které se tvoří na povrchu záporné elektrody. Formování probíhá asi 1/20 proudu kapacity baterie. [2],[4]

#### 4.2 Reakce

Akumulátory jsou založeny na redox-procesu, vznikající látka se při nabíjení energeticky obohacuje a při vybíjecím procesu uvolňuje souvislý tok elektronů v závislosti na kapacitě akumulátoru. Hustota vybitého elektrolytu odpovídá hodnotě  $1,20 \text{ g/cm}^3$ , hustota nabitého elektrolytu je větší a to  $1,28 \text{ g/cm}^3$ .

### 4.2.1 Nenabitý akumulátor

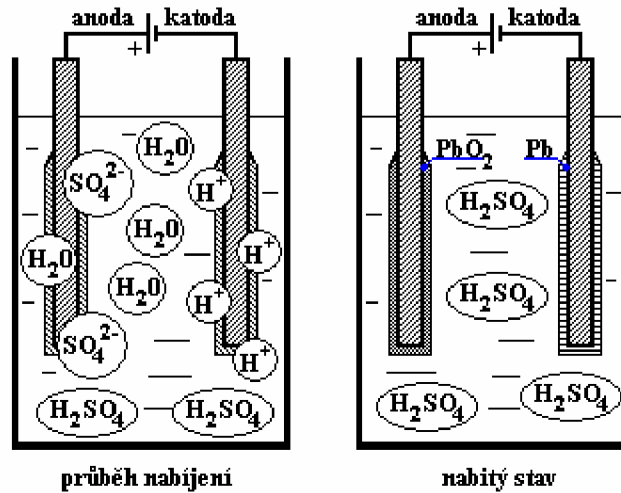
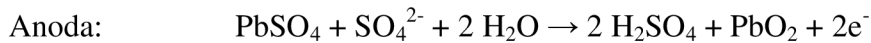
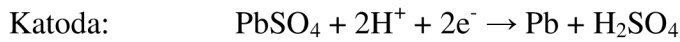
Při dvou ponořených Pb elektrodách do zředěného roztoku  $H_2SO_4$  začne tato kyselina disociovat na první a druhý stupeň, tedy na kladné anionty  $H^+$  a záporné anionty  $HSO_4^-$  (první stupeň disociace),  $SO_4^{2-}$  (druhý stupeň disociace). Z olověných elektrod se uvolňují dvojmocné kationty olova  $Pb^{2+}$  a tím elektrody získají záporný náboj. V blízkosti elektrod se tyto kationty slučují s anionty  $SO_4^{2-}$ , vzniká tím síran olovnatý  $PbSO_4$ , jehož vrstva se tvoří na obou elektrodách. [22]



Obr. 18: Zobrazení olověného článku, nenabitý stav

### 4.2.2 Nabíjení

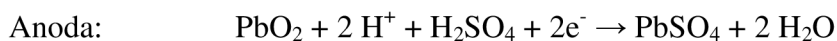
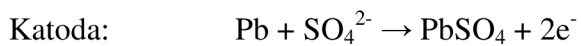
Po připojení zdroje el. proudu se vytváří další molekuly  $H_2SO_4$ . Po dobu nabíjení elektrolyt houstne a na konci nabíjení dochází k tzv. „plynování“, při kterém dochází k elektrolýze vody, která se dále rozkládá na vodík a kyslík. Jedná se o nežádoucí jev, který chemicky ochuzuje elektrolyt. Tento děj se dá omezit nabíjením konstantním napětím (2,45V/článek). Po skončení nabíjení se na záporné elektrodě vytváří vrstva šedého pórovitého olova a na kladné elektrodě vrstva červenohnědého až černého oxidu olovičitého. [3], [24]

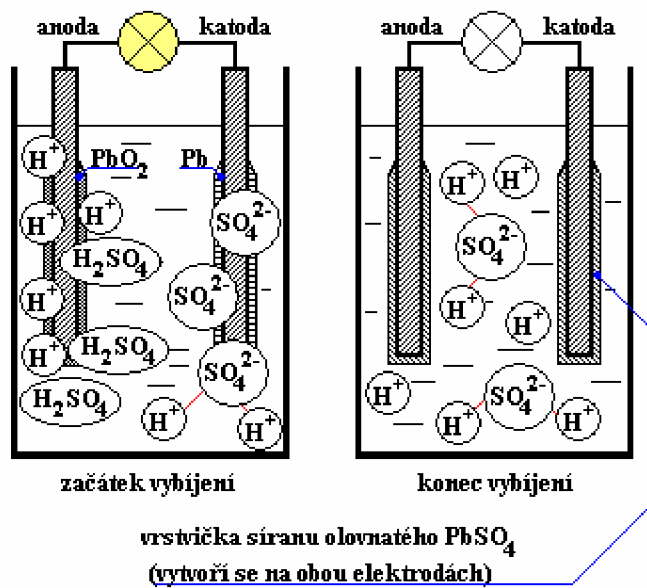


Obr. 19: Nabíjení Pb článku

#### 4.2.3 Vybíjení

Při vybíjení dochází k opačným jevům, než při nabíjení. Elektrolýt se spotřebovává (snižuje se jeho hustota) a následně dochází k opětovnému tvoření vrstvy  $\text{PbSO}_4$  na obou elektrodách. Při těchto jevech dochází k expanzi aktivních hmot, která napíná mřížku ve všech směrech, a proto může dojít k popraskání a destrukci této mřížky. Toto je jeden z důvodů, proč je nebezpečné hluboké vybíjení. [3], [24]





Obr. 20: Vybíjení Pb článku

## 5. VRLA, PCL

### 5.1 VRLA článek

Tyto akumulátory jsou konstrukčně navrženy tak, aby se při přebíjení přednostně vyvíjel kyslík a mohl přecházet k záporné elektrodě, kde reaguje s aktivní hmotou záporné elektrody a tím zabrání jejímu přebíjení, které je spojeno s vylučováním vodíku. Ventil brání vzniku příliš velkého přetlaku, ke kterému může dojít např. v důsledku uvolňování malého množství vodíku při samovybíjení.

Konstrukce VRLA trpí na rozdíl od akumulátorů v zaplaveném stavu jinými degradačními mechanismy. Důvodem jsou technologické změny při vývoji VRLA a elektrochemické reakce, které zde probíhají.

► Proběhlo nahrazení slitin Pb-Sb za alternativu Pb-Ca. Antimon byl nahrazen z důvodu tzv. Antimonového efektu (antimonová otrava), kdy v konečném důsledku antimon přecházel na zápornou elektrodu a snižoval tím vodíkové přepětí na této elektrodě. V důsledku jeho vynechání však byly elektrody příliš měkké a při cyklování docházelo k jejich tečení a destrukcím. Jako alternativní příměs se začal používat vápník, tedy tvorba slitiny Pb-Ca. Tato slitina dosahuje lepších mechanických vlastností. Po vyřešení tohoto problému se však objevily další naprosto neočekávané děje, které vedly ke snížení životnosti akumulátorů. Souhrnně jsou označeny jako PCL efekty.

► Díky konstrukčnímu řešení bylo pomocí kyslíkového cyklu odstraněno vysoušení elektrolytu.

► I jakákoliv menší stratifikace (nerovnoměrnost hustoty a rozložení elektrolytu v akumulátoru) nemůže být řešena přebíjením, protože ve VRLA konstrukcích je velmi málo volného elektrolytu. Úbytek elektrolytu nemůže být doplněn.

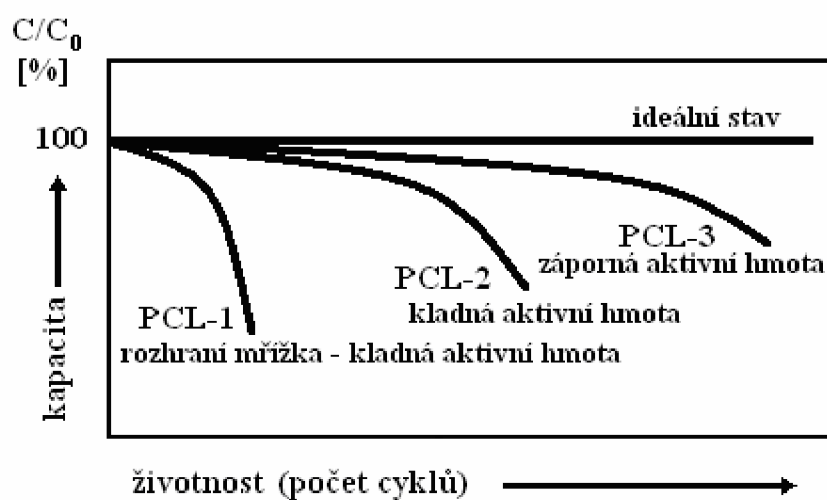
► Kyslíkový cyklus může způsobovat neúplné nabíjení záporné elektrody.

Důsledkem jednoho nebo více degradačních mechanismů u akumulátoru VRLA (především při hlubokém cyklování, kdy jsou akumulátory vytěžovány do 100% DOD) je velmi krátká životnost. [5]

## 5.2 Předčasná ztráta kapacity PCL

### 5.2.1 PCL – 1

První pokusy s VRLA akumulátory, které se podrobily hlubokému cyklování se 100% vytěžováním aktivní hmoty DOD dopadly katastrofálním nezdarem. Již při několika málo cyklech nabití/vybití docházelo ke ztrátě kapacity, viz Obr. 21. Důvodem tohoto předčasného selhání byla tvorba vysokoohmové vrstvy, která se tvořila na rozhraní aktivní hmoty a povrchu kolektoru kladné elektrody. Ukázalo se, že k selhání docházelo kvůli použití bezantimonových slitin ve VRLA akumulátorech.



Obr. 21: Závislost kapacity na životnosti olověných akumulátorů [5]

### Složení žeber

Díky nahrazení antimonu za přídavky cínu se výrazně zamezilo korozi kladné elektrody (PCL-1). Tím pádem bylo možno redukovat navýšení hmotnosti, se kterým bylo nutno počítat kvůli korozi mřížky (z důvodu životnosti). Pomocí těchto slitin se dají navrhovat lehčí mřížky a zlepšit tak měrnou energii akumulátorů. Je však nutno tyto slitiny odolné vůči korozi používat s největší opatrností, neboť vykazují problematikou adhezi mezi mřížkou a kladnou aktivní hmotou.

Koncentrace vápníku a cínu velmi dramaticky ovlivňuje korozní vlastnosti slitiny. Při obsahu vápníku, který se předpokládá pro použití ve VRLA akumulátorech (0,02-0,1 hm %),

vzrůst koncentrace vápníku odpovídá vzrůstu korozní rychlosti. Cín má opačný efekt, tedy vzrůst obsahu cínu ve slitině v používaném rozmezí 0,5-1,5 hm % (hmotnostních procent) přináší s sebou pokles rychlosti koroze. Dá se tedy říci, že rychlost koroze slitiny Pb-Ca-Sn je funkcí množství obou příměsí.

Ze současného stavu poznání problému PCL-1 tedy plyne, že používaná slitina pro VRLA akumulátory musí být dostatečně korozně odolná, aby v průběhu života nedošlo k prokorodování mřížky, ale také nesmí být odolná příliš, aby se vytvořila dostatečná adheze mezi mřížkou a aktivní hmotou.

Velký vliv na chování slitiny má zcela určitě také jejich výrobní technologie. Válcované slitiny Pb-Ca-Sn mají mnohem jemnější strukturu zrn, která vede k lepším mechanickým vlastnostem, v porovnání se slitinou získanou litím. U válcované slitiny je pravidelnější rozmístění aktivních příměsí, zatímco u odlévané slitiny se ukazuje tendence k obohacování cínem na hranicích zrn. [5]

V dosavadní době můžeme tedy shrnout:

- Životnost kladných elektrod je funkcí koncentrace jednotlivých legur v mřížce
- Některé problémy s rannými Pb-Ca elektrodami byly kvůli špatným mechanickým vlastnostem – nové slitiny a postupy tuto situaci zlepšily
- Zlepšené metody zpracování elektrod a výroby baterií mající většinou nižší vnímavost k PCL [5]

### **5.2.2 PCL – 2**

Po vyřešení problému PCL-1 se akumulátory VRLA cyklované na 100% DOD (vytížení aktivní hmoty) dosahovaly životnosti několika stovek cyklů. Zjistilo se tedy, že existují další degradační mechanismy, které velmi negativně ovlivňují životnost těchto akumulátorů. V této době se VRLA stále nepřiblížila ani k polovině životnosti svých zaplaveným předchůdcům. Tento problém byl úzce spjat s kladnou aktivní hmotou (PAM). Během vybíjení docházelo k významnému rozpínání aktivní hmoty jako důsledek přeměny  $PbO_2$  na  $PbSO_4$ . Snižovala se tím soudržnost aktivní hmoty a docházelo k destrukcím elektrod. Tento problém se dá řešit přitlakem v kolmém směru na rovinu elektrod, stejně tak, jako je tato metoda využívána v zaplavených akumulátorech. Zmíněná taktika u VRLA přináší horší výsledky, protože obsahuje separátory ze skelných vláken, které plní funkci



rezervoáru elektrolytu. Jsou stlačitelné a mohou parazitně absorbovat většinu aplikovaného přítlaku, který má sloužit k zamezení rozpínání aktivní hmoty.

### ***Kladná hmota (PAM)***

Růst objemu a následná degradace mikrostruktury kladného aktivního materiálu v kolmém směru na povrch elektrody zůstává vážným problémem VRLA akumulátorů.

Otázka zda kladné elektrody při vybíjení rostou a při nabíjení se smršťují, nemohla být jednoznačně zodpovězena. Tímto tématem se zabývalo mnoho výzkumných pracovišť, některé výsledky si protiřečí. Pravděpodobně se jedná o nárůstu hmoty při vybíjení a smrštění hmoty při nabíjení. K tomuto názoru se kloní také výzkumný ústav technologický, VUT v Brně.

Mnoho výzkumných pracovišť se také zaměřilo na přítlak elektrod, což je důležitou oblastí výzkumu vlivu na životnost akumulátorů. Bylo zjištěno, že přítlak vyvinutý na elektrody pozitivně působí na životnost těchto akumulátorů. Naše výzkumy ukazují, že optimálnější přítlak je přibližně  $4 \text{ N/cm}^2$ . [5]

### **5.2.3 PCL – 3**

Při testování VRLA akumulátorů, které pracovaly v HEV byl nedávno objeven další degradační mechanismus, který je též rozhodující v otázce životnosti VRLA akumulátorů. V některých akumulátorech, ve kterých byl PCL-2 efekt překonán a životnost se při 100% DOD blížila 1000 cyklů, se v režimu částečného stavu nabití s velkým proudovým zatížením (HRPSoC) objevil prudký pokles kapacity. Tento pokles kapacity je dáván do spojitosti s progresivní sulfatací záporných elektrod, která narůstá zejména směrem ke spodním částem elektrod. Jelikož po celou dobu HRPSoC režimu akumulátor nedosáhne plného stavu nabití, neexistuje možnost, jak vznikající sulfáty odstranit. V případě HRPSoC toto selhání může nastat již brzy na počátku života. Převládají názory, že tyto procesy jsou urychlovány v době, kdy příliš mnoho kyslíku, který se při nabíjení vyvíjí na kladné elektrodě, přechází na elektrodu zápornou. Zde se kyslík redukuje, vyvíjí se teplo a snižuje se potenciál záporné elektrody směrem ke kladnějším hodnotám, a tudíž nedochází k úplnému nabití záporné elektrody. Za normálních podmínek je nabíjecí schopnost záporné elektrody vysoká, dokud elektroda není téměř nabita. HRPSoC režim by tedy měl být pro zápornou elektrodu příznivý.

Zdá se, že při vysokých rychlostech nabíjení, které se používají při HRPSoC (viz Tab.1), je nabíjecí účinnost zmenšená. [5]

Tab. 1 Rychlosti vybíjení/nabíjení, stav (SOC) pro režimy provozů Pb akumulátorů [5]

Režim	Ukonst	Hluboké vybití	Nízké PSoC	Vysoké PSoC	SLI
<i>Příklad</i>	<i>UPS</i>	<i>Elektromobil</i>	<i>RAPS</i>	<i>HEV/36V</i>	<i>12V auto</i>
SoC	100%	20% - 100%	50% - 90%	30% - 70%	85% - 95%
Max. vyb. rychlost	5C <sub>1</sub>	4C <sub>1</sub>	0,2C <sub>1</sub>	15C <sub>1</sub>	10C <sub>1</sub>
Max. nab. rychlost	0,05C <sub>1</sub>	0,5C <sub>1</sub>	0,2C <sub>1</sub>	8C <sub>1</sub>	0,5C <sub>1</sub>
Ukončení života	Koroze mřížky	PCL1, PCL2	Nedostatečné nabití, PCL3	PCL3	Koroze, vypařování kladné aktivní hmoty

### **Záporná hmota (NAM)**

Záporná aktivní hmota má menší velikost aktivního povrchu než kladná aktivní hmota. Klíčem k zachování velké kapacity NAM po celou dobu života je zachování jejího co největšího aktivního povrchu. Aplikace přitlaku na článek z důvodu omezení expanze PAM a minimalizace PCL-2 zároveň působí na NAM a snižuje její aktivní povrch. Důležitou roli zde hrají organické expandéry (např. lignosulfáty, síran barnatý, uhlíková čerň ...), které jsou běžně přidávány do NAM. Aktivní povrch NAM by bez expandérů rychle degradoval a došlo by ke zhroucení záporných elektrod. Absorpce těchto organických materiálů na elektrochemicky aktivním povrchu elektrody má důležitý vliv na krystalizaci a redukci síranu olovnatého a na kinetiku vývoje vodíku.

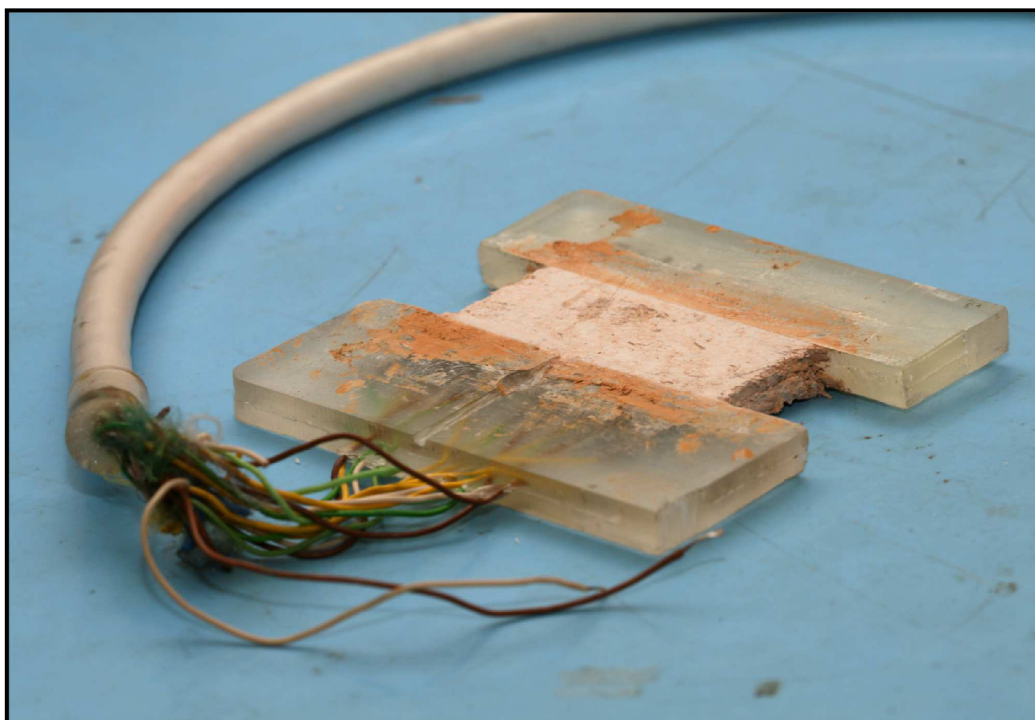
V souvislosti s předčasnou ztrátou kapacity PCL-3, která je dávana do souvislosti se zápornou elektrodou, jsou dále uváděny její možné příčiny:

- Redukce aktivního povrchu elektrod, možná z důvodu úbytku organických expandérů  
Toto může být problém vlastní VRLA akumulátorům, prokáže-li se, že kyslík destruuje molekuly organického materiálu NAM
- Stratifikace elektrolytu, která je pravděpodobně tím vážnější, čím je více prázdných míst v porézní struktuře separátoru
- Depolarizace díky vysoce účinné kyslíkové rekombinaci
- Ztráta nabíjecí účinnosti z důvodu selektivního vybíjení elektrody

Důsledkem PCL-3 je zasulfátování záporných elektrod. Tvorba tzv. „tvrdého sulfátu“ je způsobena rekrytalizací, kdy původní malé krystalky síranu olovnatého se stávají většími a jejich zpětná redukce je problematická. Hromadění množství síranu olovnatého na záporné elektrodě je zdůrazněno faktem, že část nabíjecího proudu je spotřebovávána kyslíkovým cyklem. Kyslík vyvíjený na kladné elektrodě je na záporné elektrodě zpětně přeměněn na vodu.

Přidáním grafitu do záporné aktivní hmoty budou velké póry méně nebo více zaplněny částicemi grafitu a růst krystalů síranu bude omezen. Tudíž během nečinnosti zůstanou krystaly síranu malé. [5]

Poslední výzkumy jsou zaměřeny na odhalení mechanismu působení uhlíku v NAM a hledání dalších vhodných aditiv. Do těchto výzkumných aktivit je v současné době zapojeno i naše výzkumné pracoviště.



Obr. 22: Fotografie čerstvě vyrobené experimentální elektrody s nespojitými žebry, napastované zápornou aktivní hmotou s částečnou přípravou pro tepelné čidlo

## 6. Metodika měření

### 6.1 PSoC cyklování

Jedná se o cyklovací režim, při kterém je akumulátor v částečně nabitém stavu. Tedy v rozmezí 40-60% své maximální kapacity. V těchto oblastech je akumulátor schopen pojmout i vysoké nabíjecí proudy dodávané např. z rekuperačního brzdění. Čím více je akumulátor nabit, tím má menší schopnost tento náboj pojmout, proto je nutné udržovat akumulátor v režimu částečného vybití. V dlouhodobém režimu PSoC cyklování články nevratně sulfatují, což se velmi negativně projevuje na jejich životnosti. Jedná se o nedostatečné nabíjení záporné elektrody, sulfatace je nyní považována za hlavní příčinu selhání VRLA akumulátorů.

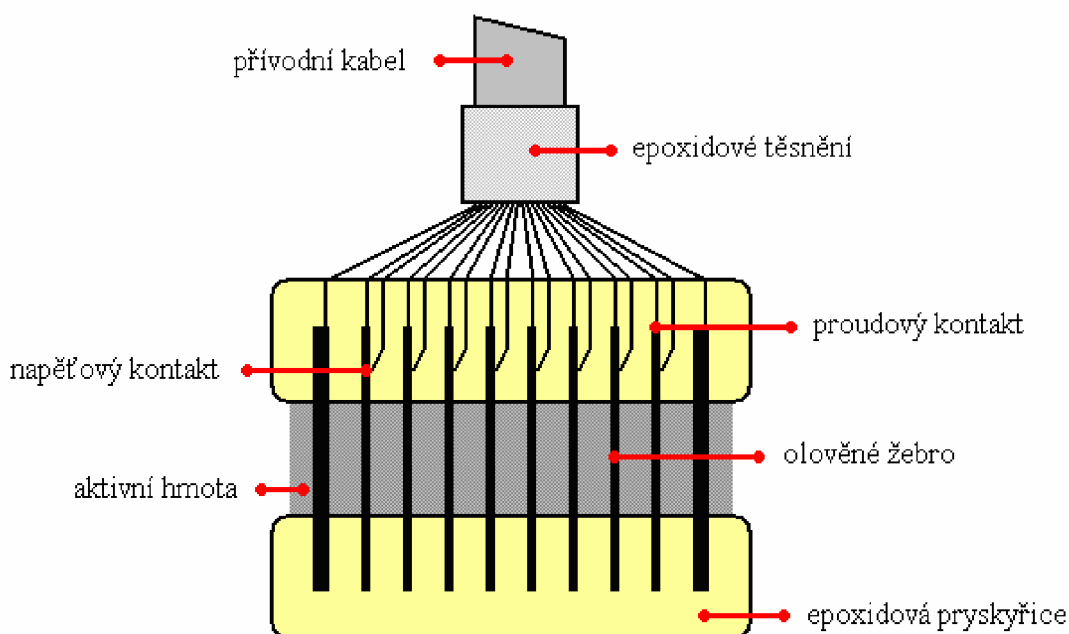
### 6.2 Experimentální článek

K měření se využívá elektrody s nespojitým systémem žeber. Kolektor je tvořen z deseti vzájemně rovnoběžných žeber, které jsou vytvářeny z originálních průmyslově vyrobených kolektorů (olověná nosná mřížka pro aktivní hmotu) určených pro startovací akumulátory od fy. AKUMA Mladá Boleslav, a.s. Vnější okrajová žebra jsou silnější z konstrukčního důvodu (žebra nosná) a taky slouží jako proudové kontakty. Vnitřních osm žeber mají jak proudové kontakty, tak napěťové. Slouží k měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty. Tato nosná žebra jsou tvořena slitinou olova s přísadou cínu Sn a vápníku Ca.

Okraje těchto žeber jsou nakontaktovány na přívodní měřicí kabel a poté jsou postupně zalévány epoxidovou pryskyřicí. Střed těchto žeber dále slouží jako kolektor pro aktivní hmotu. Nanese se tedy aktivní hmota a asi týden se nechá elektroda vyzrát v nádobě s 90-100% vlhkostí, aby se zamezilo drolení a popraskání elektrody.

Tento rok jsme poprvé zkusili vyrobit zápornou aktivní hmotu v laboratorních podmínkách. Pasta se ukázala být zcela funkční. Do této pasty nyní můžeme přidávat jakékoli aditiva, také můžeme začít s dalšími experimenty, které jsou na příměsích nebo výrobních podmínkách aktivní hmoty závislé.

Měřicí článek se skládá ze tří elektrod. Uprostřed je umístěna záporná elektroda, kterou po bocích oklopují dvě kladné protielektrody. Mezi tyto elektrody se vkládají separátory různých typů (skelné vlákna, papírové, mikroporézní...). Kladné elektrody jsou vyrobeny z průmyslových pozitivních elektrod od fy. AKUMA Mladá Boleslav, a.s. Jako elektrolyt používáme kyselinu sírovou  $H_2SO_4$  ředěnou pomocí destilované vody s hustotou  $1,28 \text{ g/cm}^3$ . Článek může pracovat jak v zaplaveném stavu, tak v hermetizovaných podmínkách, kde je elektrolyt pouze v separátoru.



Obr. 23: Experimentální elektroda s nespojitým systémem žeber

### 6.3 Režim Power Assist

Na pracovišti se využívá metody měření Power Assist, kterou vyvinula mezinárodní asociace ALABC. Jedná se o cyklovací režimy, které mají simulovat reálný provoz v HEV. Tato metoda byla upravena pro použití v našich laboratorních podmínkách.

### **Power assist (ALABC)**

Tento originální režim je přizpůsoben pro testování akumulátorů VRLA EUCAR. [27]

*Doba startu* – vybíjení rychlostí 5C po 18 sekund

*Doba klidu* – klid po dobu 19 sekund

*Regenerativní brzdění* – nabíjení rychlostí 4,5C po 4 sekundy

– nabíjení rychlostí 2,5C po 8 sekund

– nabíjení rychlostí 1C po 54 sekund

*Fáze zastavení* – klid po dobu 18 sekund

### **Power Assist (VUT Brno)**

Na ústavu technologie byl tento režim přizpůsoben pro použití v naší laboratoři. Před každým experimentem byly články vybity na 50% jejich plné kapacity. Jedná se o režim rychlého cyklování PSoC.

*Doba startu* – vybíjení rychlostí 1C po 25 sekund ( $I_V = 2,5 \text{ A}$ )

*Doba klidu* – klid po dobu 3 sekund

*Regenerativní brzdění* – nabíjení rychlostí 1C po 25 sekund ( $I_N = 2,5 \text{ A}$ )

*Fáze zastavení* – klid po dobu 3 sekund

**Cyklovací režim:** nabíjení – stání – vybíjení – stání.

Sledované články jsou cyklovány až do okamžiku, kdy napětí na konci vybíjení, pokleslo pod hranici určenou experimentem. Poté, byly články opět podrobeny režimu náběhového cyklování.  $R_K$ ,  $R_M$  bylo měřeno v průběhu PsoC cyklování. Po cca 7 náběhových cyklech články opět podrobeny režimu rychlého cyklování.

## 6.4 Automatizované pracoviště

K dlouhodobému sledování experimentálních elektrod s nespojitými žebry bylo vyvinuto nové automatizované měřicí pracoviště, které je samostatně schopné měřit a zapisovat el. proud, el. napětí, tlak, přítlak, teplotu apod. Pracoviště je schopné vyhodnocovat různé režimy (PSoC apod.).

Základ pracoviště je sestaven z:

- 4x AGILENT N6700B
- 2x AGILENT 34980A
- 2x PC, procesor Intel Celeron 1,6GHz, 1024MB RAM paměť, OS Win XP SP3

Celý systém je krátkodobě chráněn před výpadkem elektrické energie pomocí záložního systému UPS.



Obr. 24: Fotografie měřicího pracoviště

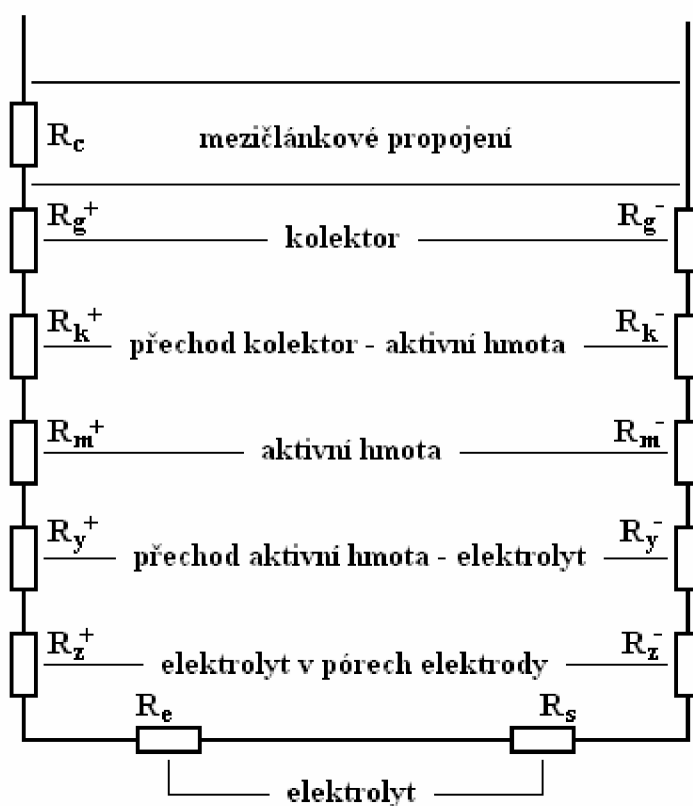
## 6.5 Měření odporu Pb akumulátoru

Vnitřní odpor je možné vyjádřit součtem jeho jednotlivých dílčích složek.

Asi nejvýznamnější složky jsou tyto:

- Odpor vývodů, pólů, spojek a můstků – tj. odpor mezičlánkového propojení
- Odpor elektrod – tj. mřížek, aktivních hmot, korozní vrstvy mezi mřížkou a aktivní hmotou a elektrolytu v pórech aktivní hmoty
- Odpor elektrolytu v mezielektrodovém prostoru a separátorech
- Odpor rozhraní mezi aktivní hmotou a elektrolytem [5]

První tři složky jsou ohmického charakteru, čtvrtá složka má impedanční charakter (zde převažuje kapacitní složka, která nabývá řádově jednotek  $F/cm^3$ ), její hodnota je přímo úměrná logaritmu proudové hustoty. Na Obr. 25 pod textem jsou znázorněny jednotlivé složky ohmického charakteru. [5]



Obr. 25: Jednotlivé složky vnitřního odporu ohmického charakteru



V tomto schématu složek vnitřního odporu dokážeme pomocí experimentální elektrody s nespojitými žebry rozlišit a tím pádem i měřit odpor kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota a odpor aktivní hmoty samotné pomocí rozdílové metody měření. Tato metoda je blíže popsána v použité literatuře. [5]

## 6.6 Popis experimentu

Sestavené měřicí články se skládají z jedné záporné (experimentální) elektrody a dvou kladných (pracovních) protielektrod. Článek ještě dále obsahuje kadmiovou (referentní) elektrodu. Pro tento systém by byla nejvhodnější merkurosulfátová referentní elektroda ve skleněné trubici. Z důvodu nedostatku místa a hermetičnosti systému je u nás tato elektroda nepoužitelná. Začala se tedy používat elektroda kadmiová (průmyslově používaná referentní elektroda), která se pomocí naměřených výsledků jeví jako vhodná náhrada. Záporná elektroda je vložena do obálkového separátoru AGM ze skleněných vláken (typ BG260EB170, tloušťky 1,7mm). Jako elektrolyt je použit roztok kyseliny sírové  $H_2SO_4$  s hustotou  $1,28 \text{ g/cm}^3$ . Elektrolyt je nasáknut v obálkovém separátoru AGM kolem záporné elektrody a dále v separátoru AGM, který je přiložen z vnějších stran kladných protielektrod, z důvodu lepší využitelnosti ploch těchto protielektrod.

Rozměry záporné elektrody jsou  $55 \times 20 \times 7 \text{ mm}$ . Kolektor této elektrody je složen z  $PbCa_{0,2}Sn_{0,5}$  hm %. Kladné protielektrody jsou vyrobeny z průmyslově vyráběných staničních baterií (rozměr  $80 \times 80 \times 4$ ). K pastování všech elektrod byla použita kladná i záporná aktivní pasta od firmy Johnson Controls Autobaterie spol. s.r.o. Česká Lípa. Do záporných aktivních hmot byla vmíchána aditiva a to buď uhlík N134 miled, nebo  $TiO_2$ . Předpokládaná počáteční kapacita 3Ah.

Tyto elektrody společně se separátory byly umístěny do akumulátorové nádoby a zaplaveny roztokem kyseliny sírové. Dále se asi 2 hodiny ponechaly v klidu, aby kyselina pronikla do pórů elektrod, poté přišla na řadu formace.

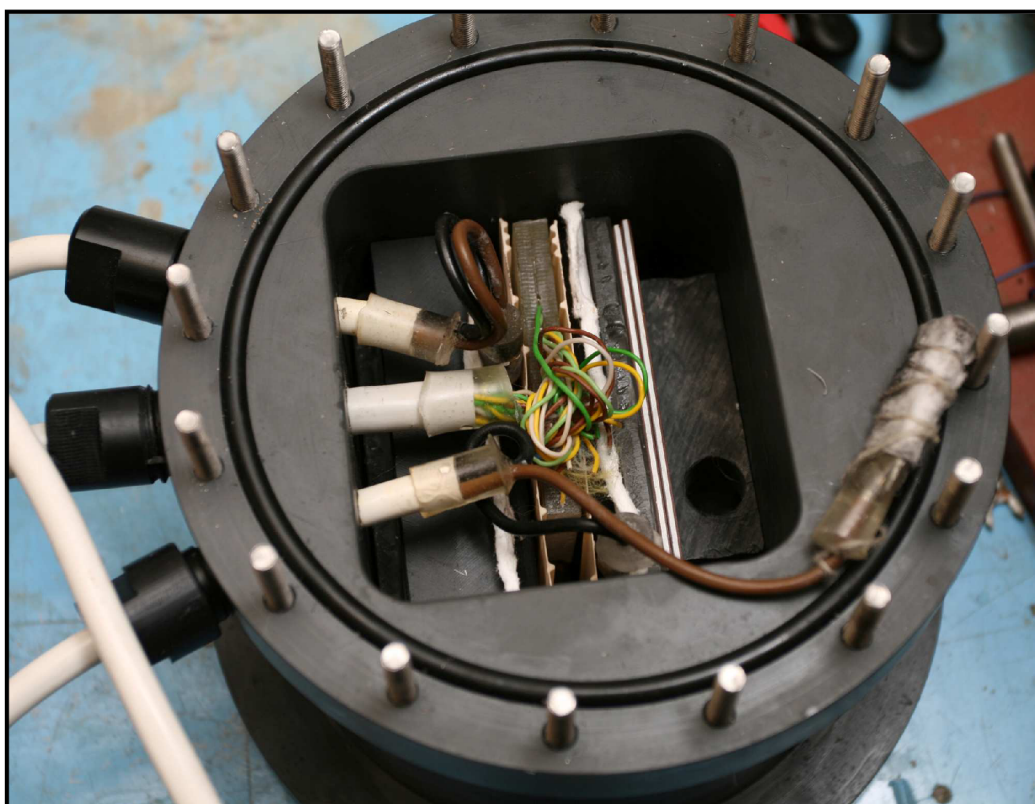
Proběhlo 18 formačních cyklů. Formační cyklus se skládá z:

- 4 hodiny nabíjení proudem 0,2A
- 2 hodiny stání v bezproudovém stavu
- dále se děj znovu opakuje

Celkově se tedy tyto články nabíjely 72 hodin + 36 hodin stání v bezproudovém stavu.

Následně proběhly doformovací cykly, kvůli možným reziduím, které ještě nebyly přeměněny na aktivní hmotu. Jedná se o Režim náběhového cyklování, kdy se články vybíjí proudem 0,7A, nabíjí konstantním proudem 0,7A s napěťovým omezením 2,45V (omezení plynování článku) po dobu asi 20 hodin, tj. 1 cyklus denně. V době, kdy už se kapacita článků znatelně neměnila se přešlo k režimu Rychlého cyklování PSoC.

Před počátkem cyklování v PSoC byly články vybity na 50% předchozí kapacity. Cyklování probíhalo podle výše popsané metodiky Power assist (VUT Brno).



Obr. 26: Ukázka hermetického článku našeho pracoviště

## 7 Experimentální část

### 7.1 Experiment 1

Jedná se o sledování vlivu příměsí na vlastnosti záporných elektrod v režimu PSoC v hermetizovaném stavu. Již v dřívějších experimentech bylo zjištěno, že nejlepší vliv na vlastnosti záporných elektrod v olověných akumulátorech v režimu PSoC mají příměsí uhlíku o velikosti zrna přibližně 4 $\mu$ m. Proto i v těchto experimentech použijeme přísady s přibližně stejnou velikostí zrn.

Při experimentu 1 bylo použito 3 záporných elektrod lišících se množstvím a typem příměsí:

- 1% C (typ CR2996 fy. Maziva Týn spol. s.r.o., prům. velikost zrn cca 4  $\mu$ m, měrný povrch cca 13 m<sup>2</sup>/g)
- 1% TiO<sub>2</sub> (velikost zrn 1 – 3  $\mu$ m, výrobce Lach-Ner a.s.)
- bez příměsí

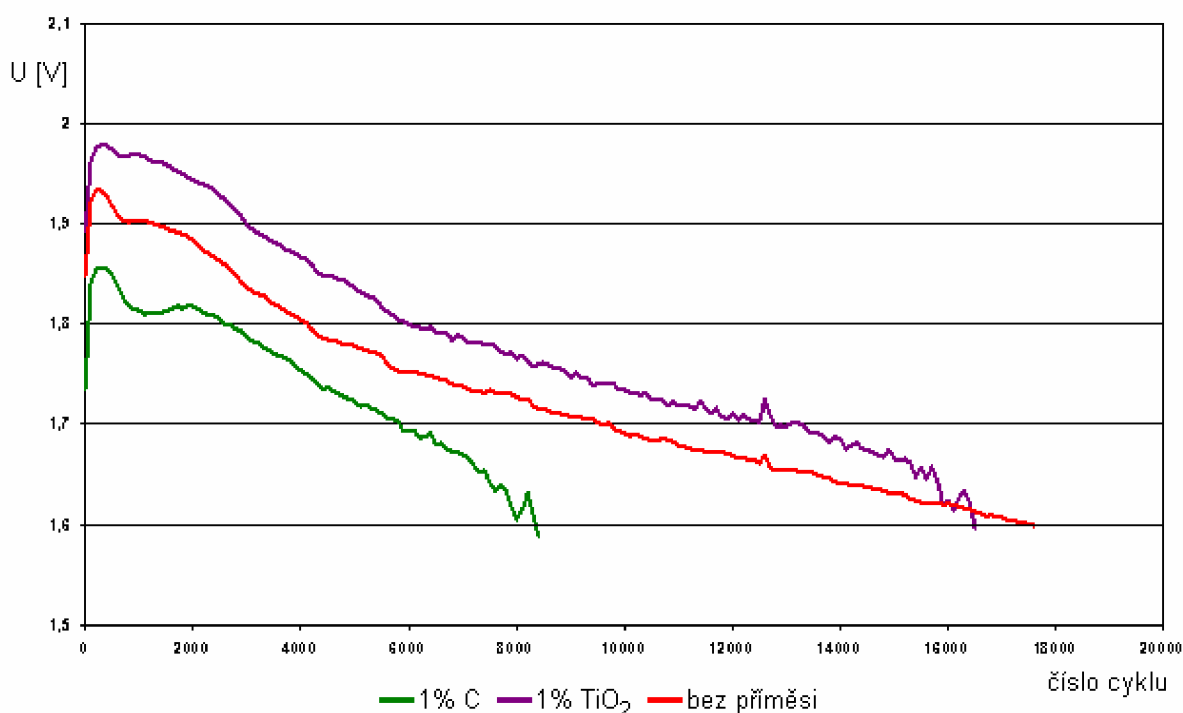
#### 7.1.1 PSoC cyklování

Sestavené články byly umístěny do hermeticky uzavíratelných nádob, následně byly zality elektrolytem. *Články byly sestaveny „na těsno“ bez přesně definovaného tlaku na elektrodový systém.* Na člancích byla provedena formace. Poté byly v zaplaveném stavu podrobeny čtyřem náběhovým cyklům a po nich byl odebrán přebytečný elektrolyt. V systému tedy zůstal pouze elektrolyt nasáklý v separátorech. Před každým experimentem PSoC cyklování byly články vybíjeny na 50% kapacity z předchozího náběhového cyklu. Dále byly články cyklovány až do okamžiku, kdy napětí na konci vybíjení pokleslo pod 1,6V. Po ukončení PSoC běhu byly články opět podrobeny náběhovému cyklování.

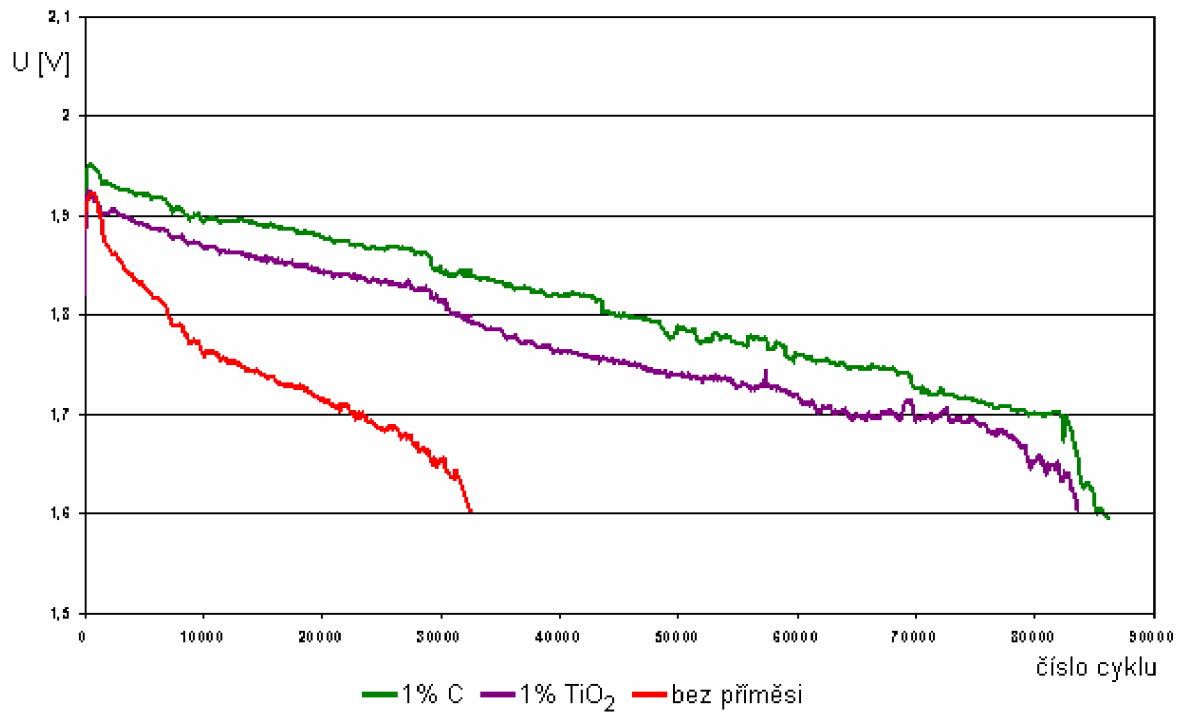
Během 1. PSoC běhu (viz Obr. 27) bylo provedeno cca 18000 cyklů. Je pravděpodobné, že během tohoto cyklování stále ještě nebyla aktivní hmota plně proformována. Nejlépe se jeví elektroda s příměsí oxidu titaničitého a elektroda bez příměsí. Články byly po experimentu cyklovány několika náběhovými cykly.

V 2. PSoC běhu (viz Obr. 28) dosahují články s příměsí 1% C a 1% TiO<sub>2</sub> výrazně vyššího počtu cyklů oproti článku bez příměsí. Je pravděpodobné, že již došlo k proformování záporné aktivní hmoty. Po provedeném experimentu jsme opět články podrobili několika náběhovým cyklům. Elektroda s příměsí uhlíku si vedla ještě o něco lépe, než elektroda s přísadou oxidu titaničitého.

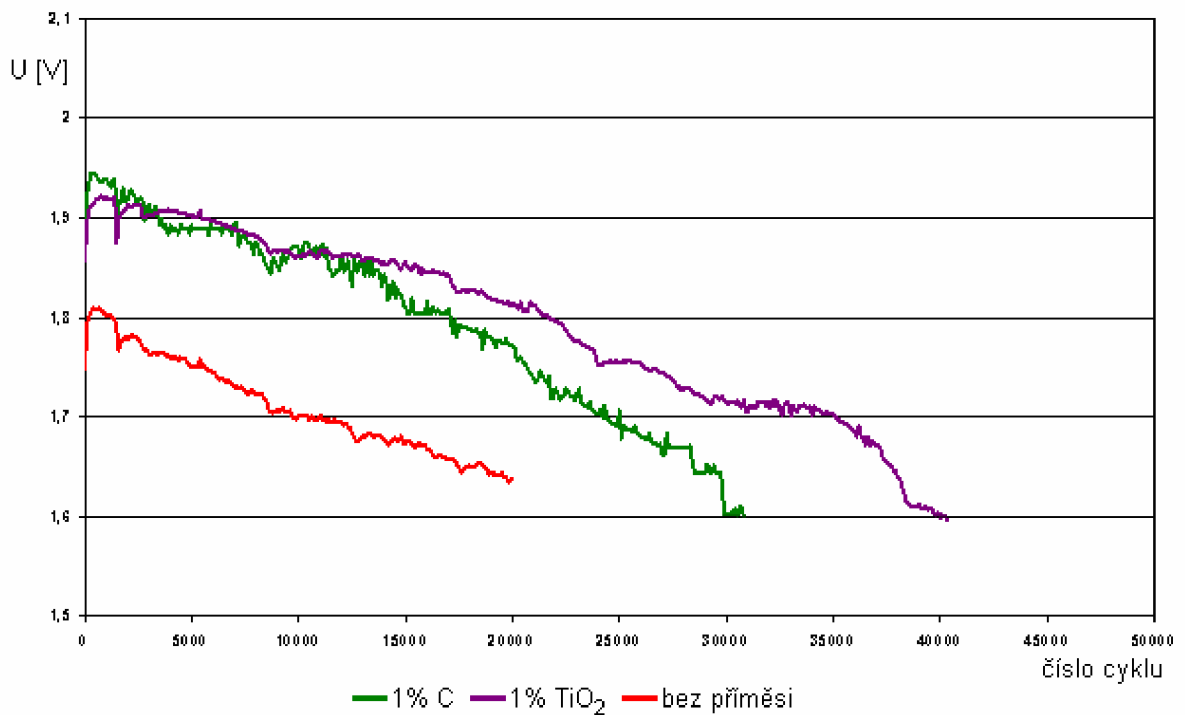
Ve 3. PSoC běhu (viz Obr. 29) dosahují články s příměsí 1% C a 1% TiO<sub>2</sub> opět vyššího počtu cyklů oproti článku bez příměsí. Aktivní hmota už je plně proformována a vliv příměsí se projevuje na životnosti elektrod. Životnost elektrody s příměsí TiO<sub>2</sub> dosáhla oproti elektrodě s uhlíkem C ještě o 10 000 cyklů více.



Obr. 27: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO<sub>2</sub>, bez příměsí

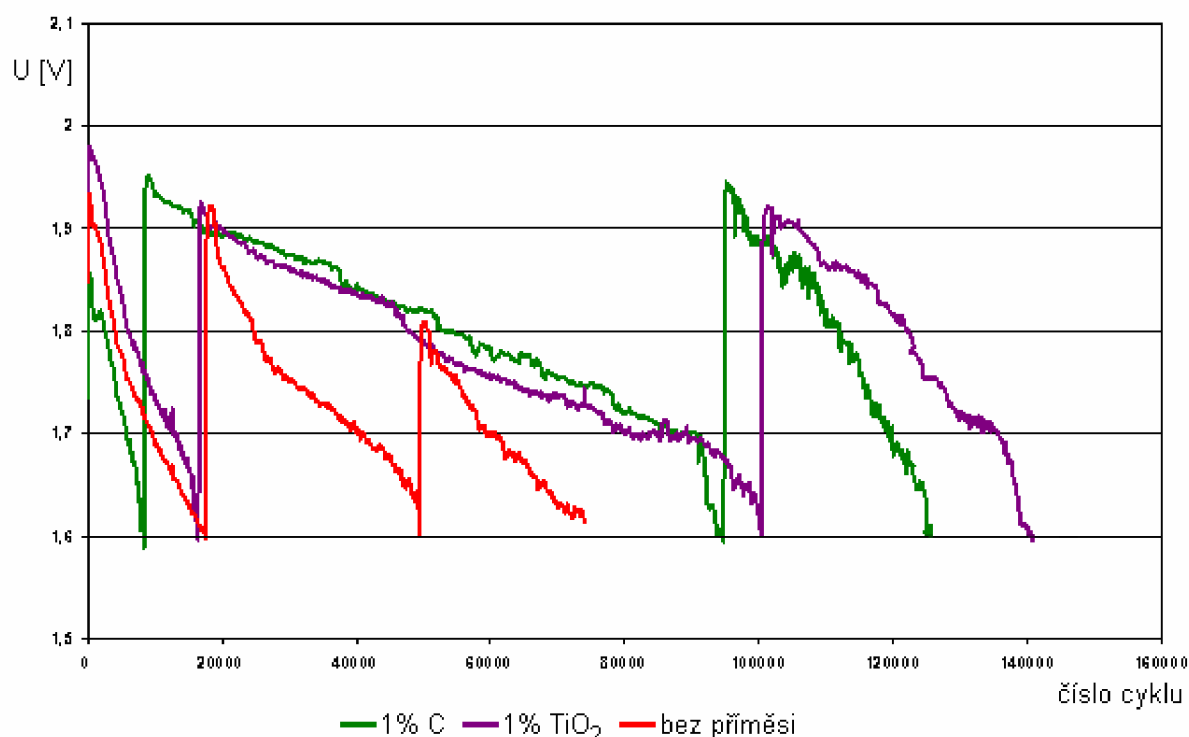


Obr. 28: Druhý PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO<sub>2</sub>, bez příměsi



Obr. 29: Třetí PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO<sub>2</sub>, bez příměsi

Z naměřených hodnot experimentu vyplývá, že příměsi uhlíku a oxidu titaničitého v aktivní hmotě záporných elektrod působí pozitivně. Jak je vidět ze souhrnného grafu (viz Obr. 30) všech tří PSoC běhů, tak články s příměsí 1% C a 1% TiO<sub>2</sub> dosahují takřka dvojnásobné životnosti oproti článku bez příměsí. Předpokládáme, že příměsi přidané do aktivní hmoty snižují vliv sulfatace záporných elektrod. Tím zabraňují předčasné ztrátě kapacity a zvyšují životnost elektrod.



Obr. 30: Všechny tři běhy PSoC hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO<sub>2</sub>, bez příměsí

Lze předpokládat, že princip pozitivního vlivu aditiva v záporné aktivní hmotě ve VRLA člancích je založen na mechanickém působení, kdy se zřejmě zvyšuje množství zárodečných center, na kterých dochází při vybíjení ke krystalizaci PbSO<sub>4</sub>. Množství a velikost krystalů PbSO<sub>4</sub> v objemu aktivní hmoty je pak rovnoměrnější a zvyšuje se množství aktivní hmoty, kterou lze využít pro vybíjení/nabíjení. Nejlépe si vedla elektroda s aditivem oxidu titaničitého. Pomocí tohoto experimentu můžeme vyloučit vliv vodivosti příměsí na elektrodu z důvodu toho, že uhlík je elektricky vodivý a oxidu titaničitý je izolant.

Z experimentu vyplývá, že je spíše rozhodující velikost aditivních částic než el. vodivost příměsí.

Nejnovější poznatky naznačují další možné působení příměsí a to katalický vliv na nabíjecí proces olověného akumulátoru.

### 7.1.2 Měření odporu $R_k$ , $R_m$

Po každém PSoC běhu byl u elektrod změřen kontaktní odpor vrstvy kolektor – aktivní hmota ( $R_k$ ) a odpor aktivní hmoty ( $R_m$ ). Měření byla provedena vždy po ukončení daného PSoC běhu, kdy byly elektrody nabíjeny na konstantní napětí 2,45V a byly již opět v nabitém stavu.

Jak je vidět z Tab. 2, tak odpor kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota se během experimentu mění pouze nepatrně. To je způsobeno pravděpodobně tím, že tato vrstva se tolik neúčastní reakcí během nabíjení a vybíjení olověného akumulátoru.

Závislost odporu aktivní hmoty, viz Tab. 3, se během životnosti článku postupně mírně zvyšuje. Je pravděpodobné, že zvyšování odporu aktivní hmoty způsobují nerozpustné sírany, jejichž množství se s každým PSoC během zvyšuje a nabíjení po ukončení PSoC běhu na ně nemá zásadní vliv

Tab. 2 Závislost odporu kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota  $R_k$  na PSoC běhu. Porovnání aditiv C,  $TiO_2$ , bez příměsí.

elektroda	$R_k$ [m $\Omega$ ]		
	po 1. PSoC běhu	po 2. PSoC běhu	po 3. PSoC běhu
C	0,381	0,425	0,321
$TiO_2$	0,87	0,891	0,95
bez příměsí	0,675	0,745	0,724

Tab. 3 Závislost odporu aktivní hmoty  $R_m$  na PSoC běhu. Porovnání aditiv C,  $\text{TiO}_2$ , bez příměsí.

elektroda	$R_m$ [m $\Omega$ ]		
	po 1. PSoC běhu	po 2. PSoC běhu	po 3. PSoC běhu
C	0,484	0,529	0,803
$\text{TiO}_2$	0,536	0,671	1,218
bez příměsí	0,564	0,65	0,681

## 7.2 Experiment 2

Tento experiment má za úkol ověřit a prohloubit poznatky z experimentu 1. I zde se jedná o sledování vlivu příměsí na vlastnosti záporných elektrod v režimu PSoC v hermetizovaném stavu. Zmíněné grafy se týkají buď 1. PSoC běhu, nebo všech tří PSoC běhů dohromady. Je tomu tak z důvodu ukázky celkové životnosti elektrod. Detailní popis všech cyklů by byl hodně nepřehledný a zdlouhavý.

Tentokrát měření probíhá na 2 elektrodách, opět s aditivem uhlíku a oxidu titaničitého. *Na elektrody je aplikován počáteční přítlak  $4\text{N/cm}^2$* , což je optimální přítlak zjištěný z dřívějších experimentů se zaplavenou konstrukcí elektrod. Elektrody již absolvovaly tři PSoC běhy a experiment nyní pokračuje ve fázi 4. PSoC běhu.

Při experimentu 1 bylo použito záporných elektrod lišících se množstvím a typem příměsí stejných jako v experimentu 1.

### 7.2.1 PSoC cyklování

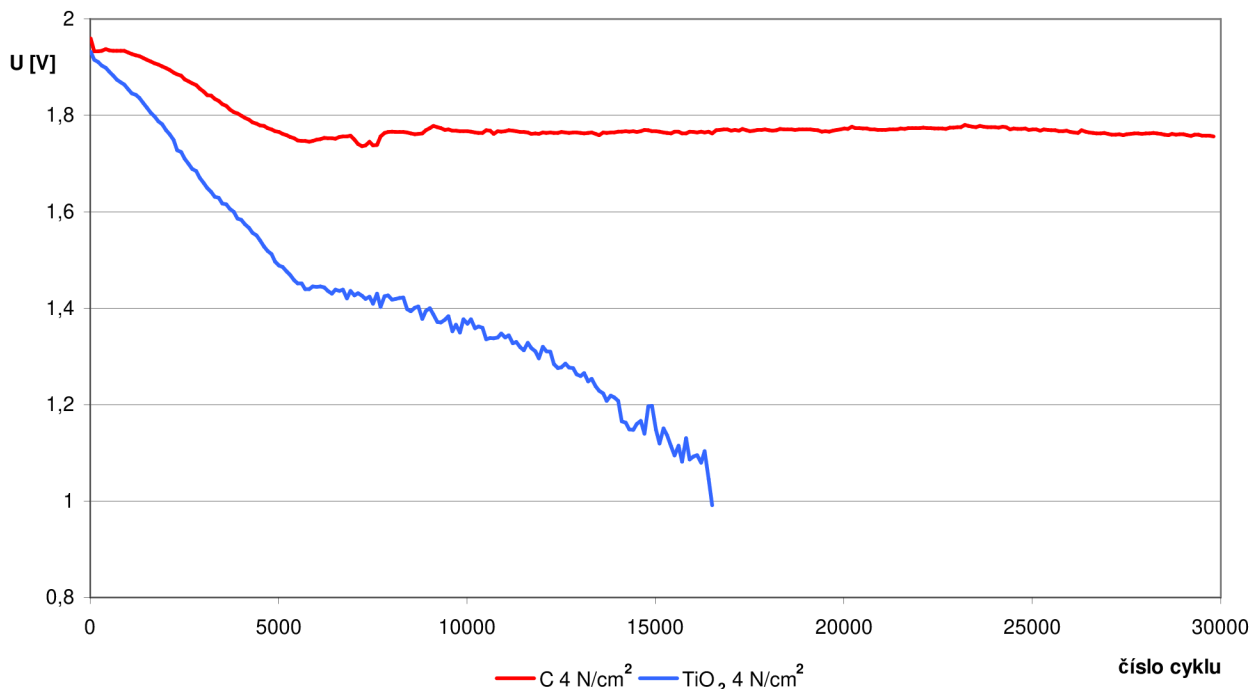
Sestavené články byly umístěny do hermeticky uzavíratelných nádob, následně byly zality elektrolytem. Na články byl vyvinut počáteční přítlak  $4\text{N/cm}^2$ . Dále byla provedena formace. Poté byly články v zaplaveném stavu podrobeny několika náběhovým cyklům, po kterých byl odebrán přebytečný elektrolyt. V systému tedy zůstal pouze elektrolyt nasáklý v separátorech. Před každým experimentem PSoC běhu byly články vybíjeny na 50% kapacity



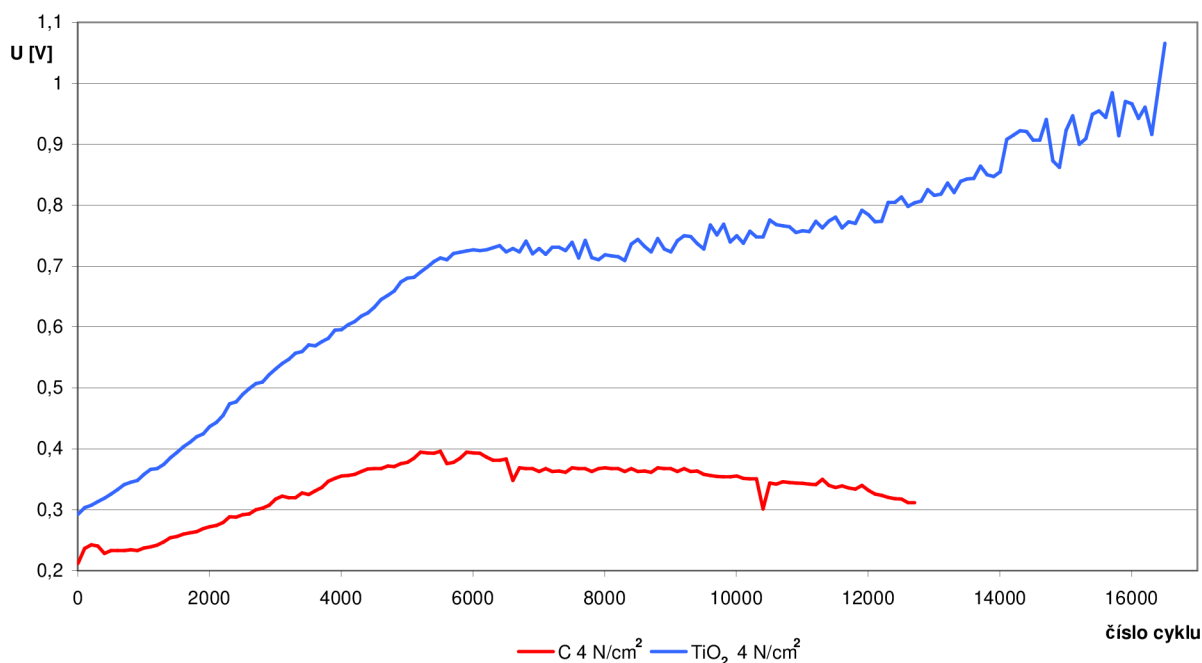
z předchozího náběhového cyklu. Dále byly články cyklovány až do okamžiku, kdy napětí na konci vybíjení pokleslo pod 1V. Poté byly články opět podrobeny náběhovému cyklování.

Během 1. PSoC cyklu porovnání C a  $\text{TiO}_2$  (Obr. 31) ukončila předčasně svůj běh elektroda s aditivem  $\text{TiO}_2$  z důvodu, že napětí při vybíjení kleslo pod 1V při asi 17 000 cyklech. Elektroda s přídavkem uhlíku si vedla velmi dobře a její PSoC běh byl uměle ukončen výpadkem el. energie na pracovišti při dosažení cca 30 000 cyklů. Elektrody prošly náběhovým cyklováním a pokračovaly v 2. PSoC běhu.

Nebylo možné měřit potenciály 1. PSoC běhu (Obr. 32) až do konce z důvodu vysychání separátoru kolem referentní kadmiové elektrody. Vznikl zde měnící se přechodový odpor, proto dále vycházely nesmyslné výsledky, které jsou z grafů odstraněny. Celkové napětí při vybíjení (Obr. 31) odpovídá naměřenému potenciálu elektrod. Elektroda s aditivem uhlíku dosáhla při vybíjení v 1. PSoC cyklu vyššího napětí, čemuž odpovídá nižší potenciál. Zajímavý je průběh potenciálu záporné elektrody s příměsí uhlíku kolem 6000 cyklu, kdy původní nárůst potenciálu (odpovídá poklesu celkového napětí článku) se zastavuje a následuje snižování potenciálu elektrody.



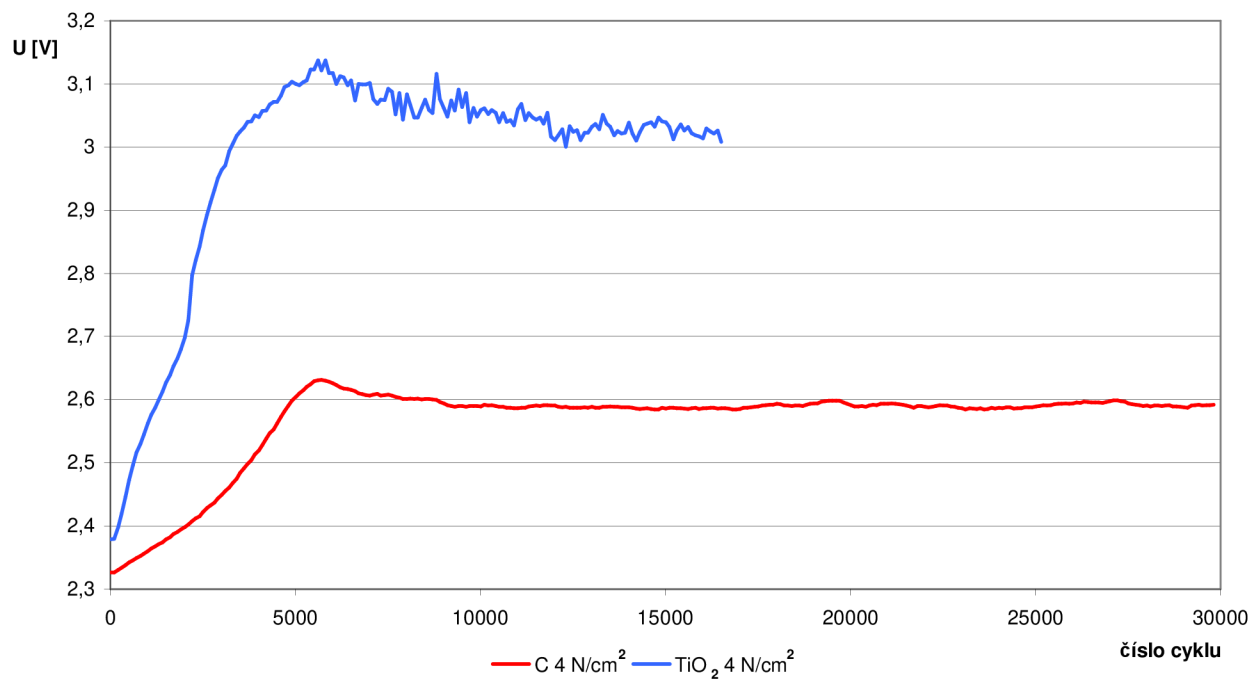
Obr. 31: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C,  $\text{TiO}_2$



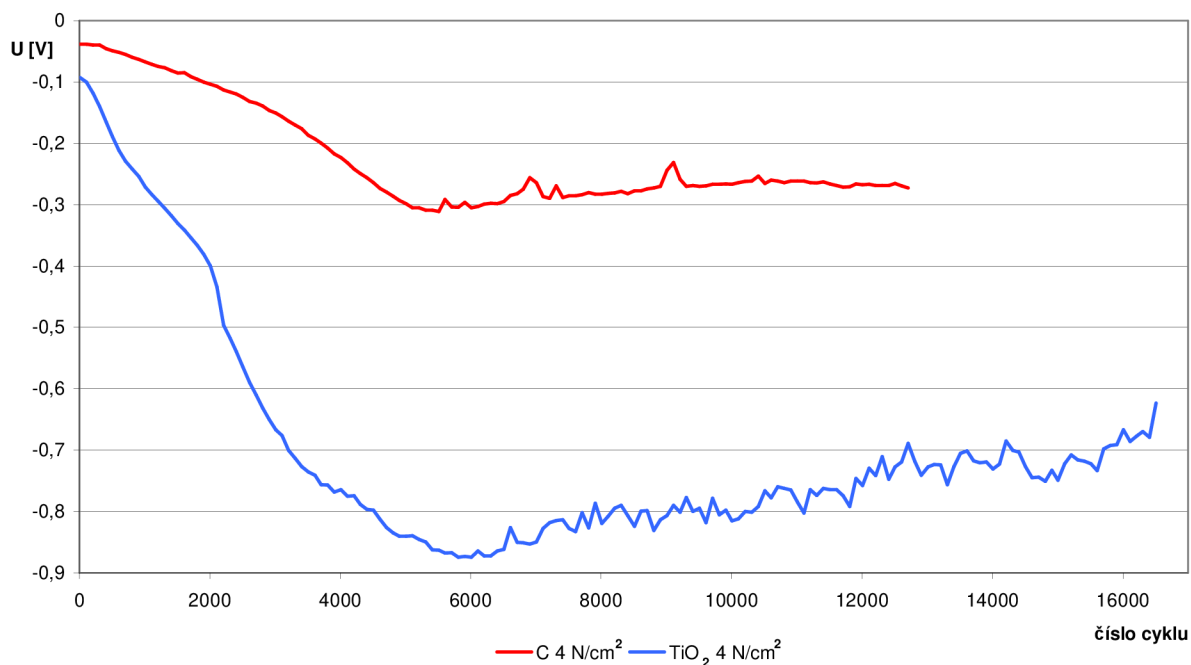
Obr. 32: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost potenciálového napětí při konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO<sub>2</sub>

Nabíjení elektrody (Obr. 33) s přísadou TiO<sub>2</sub> skončilo při cca 17 000 cyklech z důvodu, že zde elektroda klesla pod hranici 1V při vybíjecím cyklování. První PSoC byl z toho důvodu ukončen. Dále byl u této elektrody dosti výrazný jev plynování, z důvodu velkého překročení hranice 2,45V. Elektroda dotovaná uhlíkem se nabíjela na optimálnější hodnotu napětí, kde nedocházelo k výraznému plynování, tomu také odpovídá nižší (méně záporný) potenciál této elektrody (Obr. 34). Tyto výsledky naznačují, že kromě původně zmiňovaného mechanického efektu působení příměsí (zmenšování velikosti pórů záporné hmoty a tím zabraňování růstu krystalů síranu olovnatého, případně zvětšení počtu nukleačních míst) má uhlík také katalytické vlastnosti.

Opět jsou zde v grafu (Obr. 34) uvedeny hodnoty do mezní hranice, kdy začal vysychat separátor kolem kadmiové elektrody a dále byly měřeny nesmyslné výsledky.



Obr. 33: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO<sub>2</sub>



Obr. 34: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost potenciálového napětí při konci nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO<sub>2</sub>

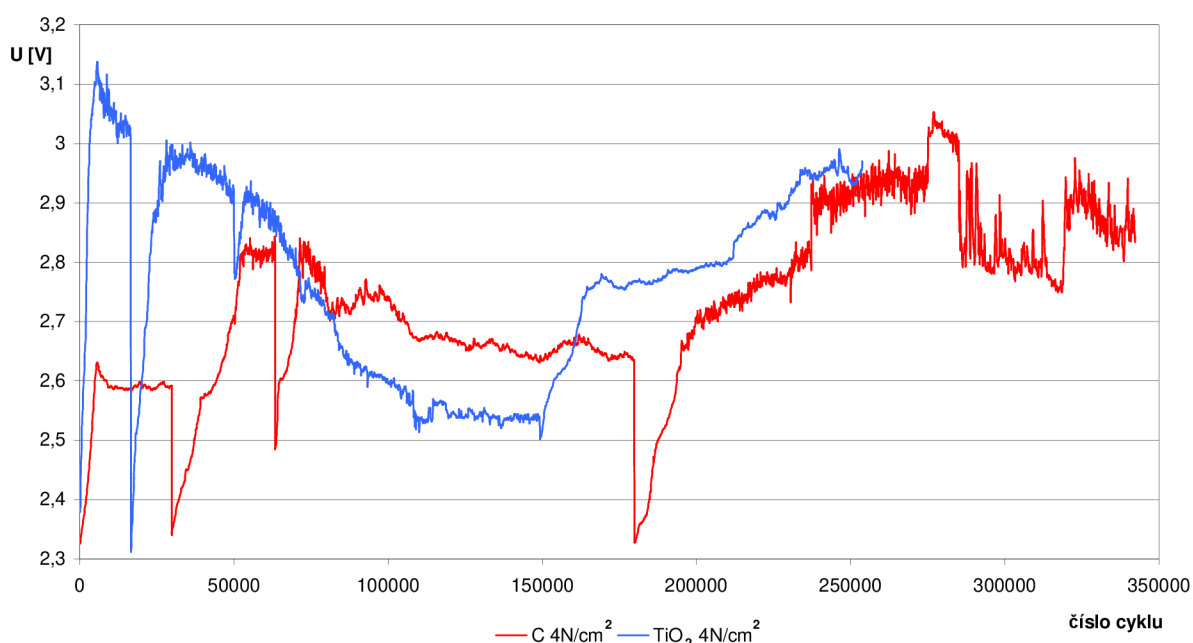
Na grafu (Obr. 35) se jedná o všechny 3 proběhlé vybíjecí PSoC cykly. Na první pohled lze vidět, že elektroda s aditivem uhlíku má lepší vlastnosti ať se jedná o napětí na koncích cyklů, délky PSoC cyklů, nebo dosažený počet cyklů. PSoC cyklování elektrody uhlíku nebylo nikdy ukončeno kvůli poklesu vybíjecího napětí pod stanovenou hranici (1V), ale z důvodu přechodu do dalšího PSoC cyklu. Na rozdíl elektroda s aditivem oxidu titaničitého vždy skončila svůj cyklovací běh poklesem vybíjecího napětí pod 1V. Již při 2. PSoC cyklu mají obě elektrody počáteční napětí vyšší 1,9V a z toho můžeme usuzovat, že jsou obě elektrody dobře proformovány. U 3. PSoC cyklu dosáhla elektroda s příměsí oxidu titaničitého počátečního napětí jen něco málo přes 1,7V. Z toho můžeme usuzovat, že rekondiční cykly po 2. PSoC cyklu již nedokázaly dostatečně zregenerovat elektrodu kvůli zvýšenému vnitřnímu odporu způsobenému zasulfatováním této elektrody.

V běhu 2. PSoC došlo ke krátkému technickému přerušení cyklování (kolem 34 000. cyklu) z důvodu výměny separátorů u všech elektrod. Tento technický zásah se projevil krátkodobým poklesem napětí u obou elektrod.



Obr. 35: Všechny tři PSoC běhy, hermetizovaný stav. Závislost napětí při vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO<sub>2</sub>

Na grafu (Obr. 36) vidíme nabíjecí cykly všech tří PSoC běhů. Třetí PSoC cyklus u elektrody s oxidem titaničitým skončil při cca 260 000 cyklech a to kvůli poklesu vybíjecího napětí pod 1V. Cyklus elektrody s aditivem uhlíku byl opět uměle ukončen asi při 340 000 cyklů, následovalo náběhové cyklování a 4. PSoC cyklus. Zde se také projevila zmiňovaná výměna separátorů v 2. PSoC cyklu skokovým poklesem napětí. Články se po určitém počtu cyklů vrátily zpět na původní hodnoty.

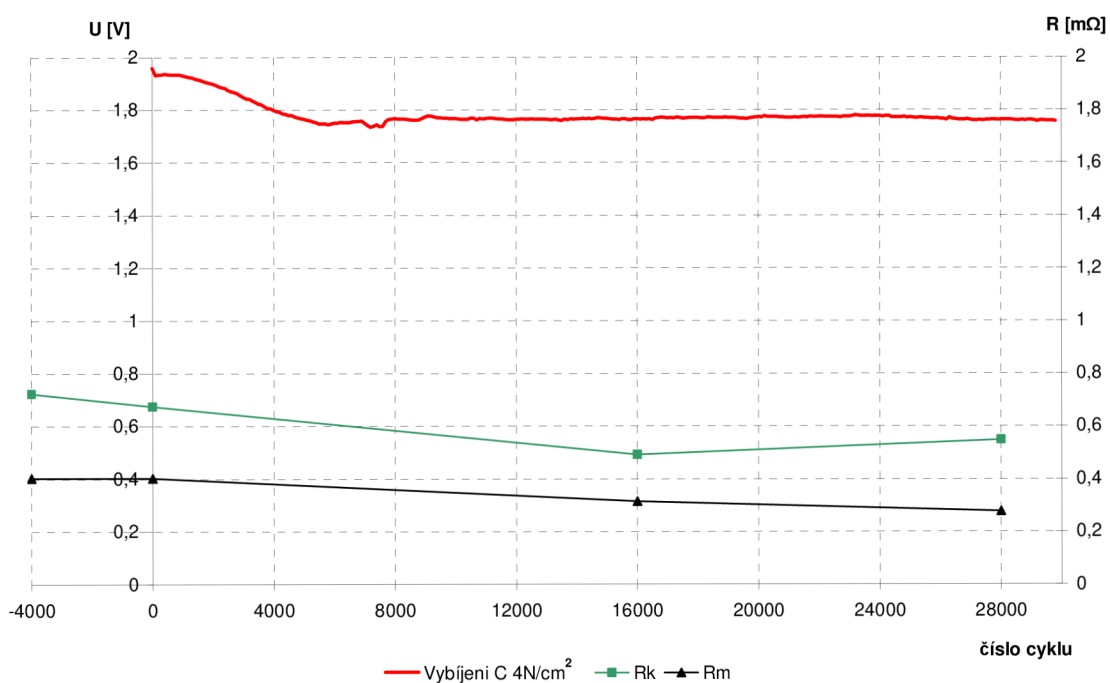


Obr. 36: Všechny tři PSoC běhy, hermetizovaný stav. Závislost napětí při nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C,  $TiO_2$

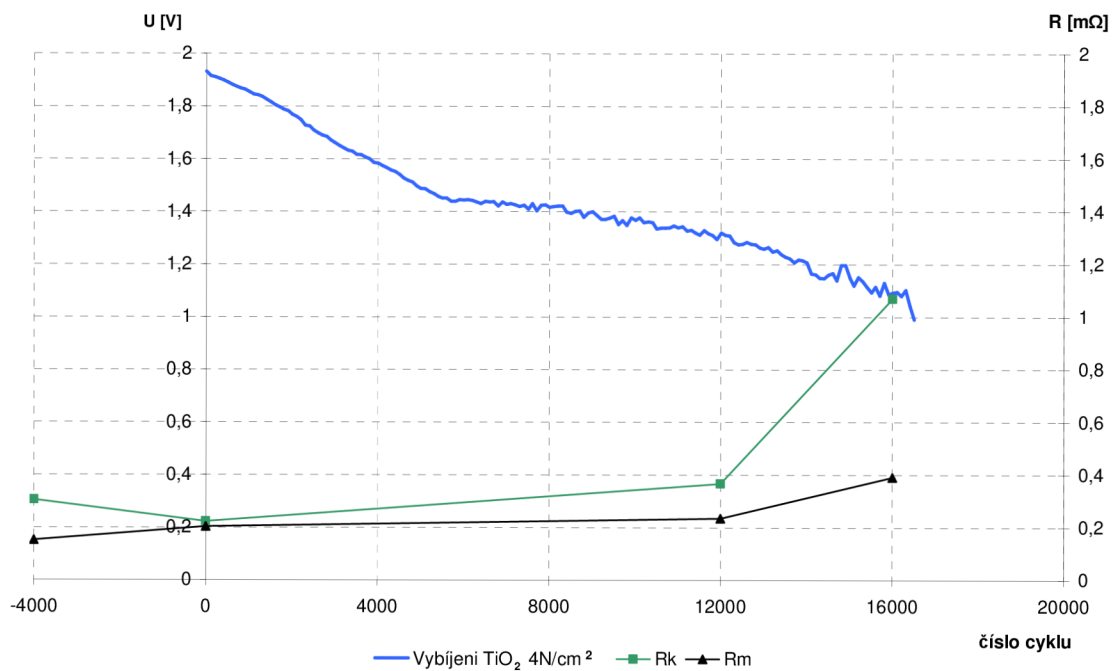
### 7.2.2 Měření odporu $R_k$ , $R_m$

V těchto grafech je zobrazena závislost vybíjení 1. PSoC (směrodatné pro určení životnosti článku) na vnitřním odporu měřeném při určitém počtu cyklů. Pro elektrodu dotovanou uhlíkem (Obr. 37) se měření provádělo při plném nabití (v grafu označeno jako -4000 cyklů), dále při 50% nabití na začátku 1.PSoC cyklu (0. cyklus), při 16. a 28. tisícím cyklu. Elektroda s příměsí oxidu titaničitého měřena při plném nabití (-4000 cyklů), při nultém cyklu, při 12. a 16. tisícím cyklu. Hodnoty pro  $R_k$  byly měřeny 8x a dále

zprůměrnovány, hodnoty pro  $R_m$  měřeny 7x, poté zprůměrnovány. Čím je vyšší číslo cyklu, tím je sulfatace rozsáhlejší a způsobuje nárůst vnitřního odporu, tedy hodnoty  $R_k$  a  $R_m$  by měly narůstat. U elektrody s přídavkem oxidu titaničitého se tato teorie potvrdila (Obr. 38), ale u elektrody s aditivem uhlíku (Obr. 37) se vnitřní odpor snižuje a následně vzrůstá. Je to nepřímé potvrzení toho, že elektroda i na konci PSoC běhu je v dobré kondici a vnitřní struktury nejsou zasaženy sulfatací



Obr. 37: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybití na počtu cyklů ve srovnání se složky vnitřního odporu přechodu kolektor – aktivní hmota ( $R_k$ ) a odporu aktivní hmoty ( $R_m$ ). Elektroda aditivovaná uhlíkem C.



Obr. 38: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů ve srovnání se složky vnitřního odporu přechodu kolektor – aktivní hmota (Rk) a odporu aktivní hmoty (Rm). Elektroda aditivovaná oxidem titaničitým  $\text{TiO}_2$ .

## 8 Závěr

Po dobu dvou let jsem navštěvoval experimentální pracoviště na Ústavu technologie. Zde jsem se seznámil s problematikou PCL v olovených akumulátorech typu VRLA, dále jsem se seznámil s měřením složek vnitřního odporu  $R_k$  (kolektor – aktivní hmota) a  $R_m$  (odpor aktivní hmoty) elektrody s nespojitým systémem žeber, které také vyhodnocuji.

Pravidelně jsem se podílel na tvorbě a proměřování těchto elektrod, také na případných pomocných pracích. V posledním semestru jsem se začlenil do dalšího projektu, ve kterém jsme poprvé v historii vyrobili experimentální aktivní hmotu, která může sloužit k dalším pokusům z důvodu, že dokážeme řídit technologický postup výroby a definovat přesné složení této pasty. Tím se naše pracoviště stalo méně závislým na okolních dodavatelích, časových lhůtách dodání a nemožnosti určení obsahu aktivních past.

Experiment 1 byl zaměřen na porovnání elektrod z pohledu dodávaných příměsí. Japonští vědci objevili, že zvýšením přídavku aditiva uhlíku na 1% začne mít aktivní hmota lepší vlastnosti. Tuto skutečnost začala ověřovat i další experimentální pracoviště a tento úkaz byl potvrzen. Vznikla řada teorií proč tomu tak je. Uhlík může i nemusí zvyšovat vodivost aktivní hmoty. Záporná aktivní hmota je tvořena olovem, které má větší vodivost než uhlík i ve vybitém stavu, kdy je článek dosti zasulfátován. I v této době elektroda obsahuje dostatek olova na to, aby byla vodivost olova lepší než uhlíku. Další teorie pojednává o pozitivních účincích uhlíku na aktivní hmotu, ne ve smyslu vodivosti, ale spíše rozměru částic. Byl tedy vybrán oxid titaničitý, který je na rozdíl od uhlíku izolant. Tímto se měla vyvrátit myšlenka zlepšování vodivosti působením aditiva na aktivní hmotu. Oxid titaničitý je netečný vůči působení kyseliny, aktivní hmoty i kyslíku. Předpokládáme, že zrna  $TiO_2$  zde fungují pouze jako nukleační místa (místa kde vznikají nové krystalky  $PbSO_4$ ), nebo funguje čistě mechanicky, kdy zmenšuje póry v aktivní hmotě a tím zabraňuje růstu velkých krystalků  $PbSO_4$ . Dosud nám není známo, jestli  $TiO_2$  nemá nějaké katalytické účinky. Výsledky experimentu 1 pojednávají o tom, že elektroda s příměsí oxidu titaničitého dosahuje lepších výsledků než elektroda s příměsí uhlíku. Podotýkám, že elektrody byly sestaveny „na těsno“ bez definovaného přítlaku. Elektroda bez příměsí dopadla nejhůře. Z tohoto experimentu tedy vyvozují, že vliv aditiva v aktivní hmotě je způsoben buď mechanickým, nebo katalytickým působením. Nikoli předpokládaným zlepšením vodivosti.

Experiment 2 byl zaměřen na optimální přítlak. Opět jsme zde zkoumali elektrodu aditovanou uhlíkem a oxidem titaničitým. Výsledky ukazují, že elektroda s příměsí uhlíku



měla ve všech směrech mnohem lepší parametry. Ani jeden z PSoC cyklů nebyl ukončen z důvodu poklesu napětí při vybíjení pod stanovenou hranici. Všechny tyto cykly byly uměle ukončeny, aby se mohlo přejít k následovnému cyklování. Elektroda s příměsí  $\text{TiO}_2$  při vybíjecích cyklech pokaždé klesla pod stanovenou hranici a tím byl ukončen její běh. Tento experiment prokazuje nedůležitost elektrického působení (vodivost či nevodivost) aditivních částic na aktivní hmotu, ale velmi zdůrazňuje důležitost vyvíjeného přítlaku na elektrodový systém, který se prokázal jako rozhodující.

## Seznam použitých zdrojů

- [1] CENEK, M. a kol. *Akumulátory do principu k praxi*, FCC Public, 2003. [cit. 2010-03-20].
- [2] VANĚK, J., KŘIVÁK, P., NOVÁK, V. *Alternativní zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006. 158 stran [cit. 2010-03-15].
- [3] HAMMERBAUER, J. *Olověné akumulátory*. [cit. 2010-04-04]. Dostupné z WWW: <http://www.hybrid.cz/tagy/historie-hybridnich-aut>
- [4] MARCONI, *Skoro vše o akumulátorech a nabíjení*, 2008. [cit. 2010-03-04]. Dostupné z WWW: [http://www.motola.cz/UserFiles/Diskuzni\\_clanky/akumulatory.pdf](http://www.motola.cz/UserFiles/Diskuzni_clanky/akumulatory.pdf)
- [5] BAČA, P. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2007. 89 stran.
- [6] MASTNÝ, P. *Vodík jako alternativní ekologické palivo*. Poznámky z přednášek, 2009
- [7] *Lead*. [cit. 2010-03-08]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Lead>
- [8] *Spalovací motor nebo elektrický motor?* 2010 [cit. 2010-03-08]. Dostupné z WWW: <http://www.autojob.cz/auto-magazin/clanek/862-spalovaci-motor-nebo-elektricky-pohon-.htm>
- [9] *Hybridní pohon osobních automobilů*. [cit. 2010-03-08]. Dostupné z WWW: <http://vedmakalouskova.tripod.com/hybrid.htm>
- [10] *Jak funguje hybridní pohon?* [cit 2010-03-08] . Dostupný z WWW: <http://www.auto-motory.com/hybridni-pohon/>
- [11] *Hybridní automobily 2*. [cit. 2010-03-09]. Dostupné z WWW: <http://baracadaj.blog.auto.cz/2008-08/hybridni-automobil-2/>
- [12] *Hybrid vehicle history*, 2005. [cit 2010-03-10]. Dostupné z WWW: <http://www.hybrid-vehicle.org/hybrid-vehicle-history.html>
- [13] *Blokové baterie SMF/ SMBF*. [cit 2010-03-15]. Dostupné z WWW: <http://www.elkin.cz/index.php?page=bateriesmf>
- [14] *Palivové články*. [cit. 2010-03-16]. Dostupné z WWW: <http://www.hytep.cz/?loc=article&id=5>
- [15] *Hybridní automobily – historie*. [cit. 2010-03-09]. Dostupné z WWW: <http://baracadaj.blog.auto.cz/2008-08/hybridni-automobily-historie/>
- [16] *Historie hybridních aut, 3. díl*. [cit. 2010-03-11]. Dostupné z WWW: <http://www.hybrid.cz/tagy/historie-hybridnich-aut>
- [17] *Gelecek neslin terciheri elektrikli araclar olacak*. [cit. 2010-03-17]. Dostupné z WWW: <http://www.makaleci.com/gunluk-hayat/gelecek-neslin-terciheri-elektrikli-araclar-olacak-2384.html>

- [18] *Hybrid vehicle*. [cit. 2010-03-20]. Dostupné z WWW:  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Hybrid\\_vehicle](http://en.wikipedia.org/wiki/Hybrid_vehicle)
- [19] What is a full hybrid? [cit. 2010-03-20]. Dostupné z WWW:  
<http://alternativefuels.about.com/od/glossary/g/fullhybrid.htm>
- [20] *Industrial bateries*. [cit. 2010-03-22]. Dostupné z WWW:  
<http://www.fey-industrialbatteries.de/PR23.html>
- [21] *Primární a sekundární elektrochemické články*. [cit. 2010-03-27]. Dostupné z WWW:  
[http://www.fit.vutbr.cz/~krivka/oldpersonal/elektricke\\_clanky.htm](http://www.fit.vutbr.cz/~krivka/oldpersonal/elektricke_clanky.htm)
- [22] Křivík, P. *Elektrochemické zdroje energie – sekundární články*. Poznámky z přednášek 2010.
- [23] Mild hybrid. [cit. 2010-04-12]. Dostupné z WWW:  
<http://www.hybrid.cz/tagy/mild-hybrid>
- [24] *Examples of electrochemical cells*. [cit. 2010-03-20]. Dostupné z WWW:  
<http://www.physchem.co.za/OB12-sys/batteries.htm>
- [25] *History of the hybrid*. [cit. 2010-03-29]. Dostupné z WWW:  
<http://www.modernracer.com/features/historyofthehybrid2.html>
- [26] Baterie a akumulátory – informace, zajímavosti, poradenství. [cit. 2010-04-15].  
Dostupné z WWW: <http://www.battery.cz/baterie-info>
- [27] *Collaboration in research—the ALABC: Brite-EuRam lead/acid electric-vehicle battery project* [cit. 2010-04-15]. Dostupné z WWW:  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TH1-47427B9-4&\\_user=640830&\\_coverDate=01%2F27%2F2003&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1294245423&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000032308&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=640830&md5=c67d6fa554305a228da6303163ce11e3](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH1-47427B9-4&_user=640830&_coverDate=01%2F27%2F2003&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1294245423&_rerunOrigin=google&_acct=C000032308&_version=1&_urlVersion=0&_userid=640830&md5=c67d6fa554305a228da6303163ce11e3)

## Seznam použitých zkratk

AGM	(Absorbed Glass Mat)	Akumulátor se separátory ze skelných vláken
ALABC	(Advanced Lead Acid Battery Consortium)	Mezinárodní výzkumná organizace
AJS	(Acid Jellifying Separator)	Označení gelových akumulátorů
CNG	(Compressed Natural Gas)	Stlačený zemní plyn pro pohon aut
CVT	(Continuously Variable Transmission)	Bezstupňová samočinná převodovka s tlačným ocelovým řemenem
DOD	(Depth Of Discharge)	Vytížení aktivní hmoty
HEV	(Hybrid Electric Vehicle)	Hybridní elektrické vozidlo
HRPSoC	(High Rates Partial State of Charge)	Cyklovací režim částečného nabití s vytěžováním vysokými proudy
IMA	(Integrated Motor Assist)	Integrovaná podpora motoru
MF	(Maintenance Free)	Bezúdržbové akumulátory
NAM	(Negative aktive Mass)	Záporná aktivní hmota
Ni-Cd	(Nickel - Cadmium)	Typ akumulátoru
Ni-MH	(Nickel – Metal Hydrid)	Typ akumulátoru
PAFC	(Phosporic Acid Fuel Cell)	Článek s kyselinou fosforečnou
PAM	(Positive Active Mass)	Kladná aktivní hmota
PCL	(Premature Capacity Loss)	Předčasná ztráta kapacity
PSoC	(Partial State of Charge)	Cyklovací režim
RAPS	(Remote Area Power Supply systems)	Autonomní energetický systém
SLA	(Sealed Lead Acid)	Hermeticky uzavřené olověné kyselinové akumulátory
SLI	(Starting Lights Ignition)	Startovací akumulátory
SOC	(State of Charge)	Stav nabití
SULEV	(Super Ultra Low Emission Vehicle)	Ocenění pro automobily s velmi nízkými emisemi
TRW		Výrobce dílů pro automobilový průmysl

UPS (Uninterruptible **P**ower **S**ource)

VRLA (Valve **R**egulated **L**ead **A**cid)

Záložní zdroj

Olověný akumulátor

řízený ventilem

## Seznam použitých obrázků

Obr. 1: Lohner-Porsche 1899 .....	13
Obr. 2: Obr. Audi duo, A4 Avant koncept B5 .....	14
Obr. 3: Toyota Prius první generace 1997 .....	15
Obr. 4: Průběhy kroutících momentů v závislosti na otáčkách motoru, hybridní pohon .....	16
Obr. 5: Schéma motoru sériového hybridního pohonu .....	18
Obr. 6: Schéma motoru paralelního hybridního pohonu .....	19
Obr. 7: Schéma motoru kombinovaného hybridního pohonu .....	20
Obr. 8: Volvo ReCharge na bázi C30, elektromobil .....	21
Obr. 9: Jednotka IMA první generace, mild hybrid .....	22
Obr. 10: Příklad primárního článku (alkalický článek značky DURACELL) .....	23
Obr. 11: Příklad sekundárního článku (olověný akumulátor značky VARTA) .....	24
Obr. 12: Princip palivového článku PAFC .....	25
Obr. 13: Obr. Staniční akumulátor .....	25
Obr. 14: Akumulátor VRLA firmy Panasonic .....	27
Obr. 15: Jedno kuličkový hustoměr (nalevo), dvou kuličkový hustoměr (napravo) .....	29
Obr. 16: Příklad životnosti gelového akumulátoru v závislosti na hloubce vybíjení .....	32
Obr. 17: Obr. Povrch aktivních hmot na kladné elektrodě akumulátoru, zvětšeno 550x .....	34
Obr. 18: Zobrazení oloveného článku, nenabitý stav .....	35
Obr. 19: Nabíjení Pb článku .....	36
Obr. 20: Vybíjení Pb článku .....	37
Obr. 21: Závislost kapacity na životnosti olovených akumulátorů .....	39
Obr. 22: Fotografie čerstvě vyrobené experimentální elektrody s nespojitými žebry, napastované zápornou aktivní hmotou s částečnou přípravou pro tepelné čidlo .....	43
Obr. 23: Experimentální elektroda s nespojitým systémem žeber .....	45
Obr. 24: Fotografie měřicího pracoviště .....	47
Obr. 25: Jednotlivé složky vnitřního odporu ohmického charakteru .....	48
Obr. 26: Ukázka hermetického článku našeho pracoviště .....	50
Obr. 27: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů .....	52
Porovnání aditiv C, TiO <sub>2</sub> , bez příměsí .....	52
Obr. 28: Druhý PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO <sub>2</sub> , bez příměsí .....	53

Obr. 29: Třetí PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO <sub>2</sub> , bez příměsi.....	53
Obr. 30: Všechny tři běhy PSoC hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO <sub>2</sub> , bez příměsi.....	54
Obr. 31: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO <sub>2</sub> .....	57
Obr. 32: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost potenciálového napětí při konci vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO <sub>2</sub> .....	58
Obr. 33: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO <sub>2</sub> .....	59
Obr. 34: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost potenciálového napětí při konci nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO <sub>2</sub> .....	59
Obr. 35: Všechny tři PSoC běhy, hermetizovaný stav. Závislost napětí při vybíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO <sub>2</sub> .....	60
Obr. 36: Všechny tři PSoC běhy, hermetizovaný stav. Závislost napětí při nabíjení na počtu cyklů. Porovnání aditiv C, TiO <sub>2</sub> .....	61
Obr. 37: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů ve srovnání se složky vnitřního odporu přechodu kolektor – aktivní hmota (R <sub>k</sub> ) a odporu aktivní hmoty (R <sub>m</sub> ). Elektroda aditivovaná uhlíkem C.....	62
Obr. 38: První PSoC běh, hermetizovaný stav. Závislost napětí při konci vybíjení na počtu cyklů ve srovnání se složky vnitřního odporu přechodu kolektor – aktivní hmota (R <sub>k</sub> ) a odporu aktivní hmoty (R <sub>m</sub> ). Elektroda aditivovaná oxidem titaničitým TiO <sub>2</sub> . .....	63

## Seznam tabulek

Tab. 1 Rychlosti vybíjení/nabíjení, stav (SOC) pro režimy provozů Pb akumulátorů.....	42
Tab. 2 Závislost odporu kontaktní vrstvy kolektor – aktivní hmota $R_k$ na PSoC běhu. Porovnání aditiv C, TiO <sub>2</sub> , bez příměsi.....	55
Tab. 3 Závislost odporu aktivní hmoty $R_m$ na PSoC běhu. Porovnání aditiv C, TiO <sub>2</sub> , bez příměsi. ....	56



**tisk: CONTIMEX, spol. s.r.o.**