



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

ZÁPORNÁ ELEKTRODA OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU PRO HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA

NEGATIVE LEAD ELECTRODE FOR HYBRID ELECTRIC VEHICLES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petr Opravil

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO 2022

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá snížením degradačních procesů elektrod olověných akumulátorů v režimu částečném stavu nabití při použití v hybridních elektronických vozidlech. Jsou zde nejdříve prostudovány úložiště elektrické energie, pohony hybridních automobilů a olověné akumulátory. V praktické části dochází k výrobě experimentálních článků, které jsou následně využity na experimenty zajišťující neustálý stav částečného nabití. Zjišťuje se vliv silanizovaných skelných vláken obsažených v elektrodách na snížení degradace článků.

Klíčová slova

Olověný akumulátor, hybridní elektrická vozidla, aditiva, silanizovaná skelná vlákna

Abstract

This bachelors thesis is focusing on degradational proceses occurring in electrodes of lead-acid batteries working in parcial state of charge used in hybrid electric vehicles. Studied topics include storage of electrical energy, hybrid powertrains and lead-acid accumulators. Experimental cells have been made and were later used in experiments maintaining partial state of charge. This work is focused on finding a link between silanized glass fibres added to the electrodes and lowering the amount of degradation of cells.

Keywords

Lead-acid accumulator, hybrid electric vehicles, aditives, silanized glass fibres

Bibliografická citace

OPRAVIL, P. *Záporná elektroda olověného akumulátoru pro hybridní elektrická vozidla*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2022. 42 s., 13 s. příloh. Bakalářská práce. Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta: *Petr Opravil*

VUT ID studenta: *220852*

Typ práce: *Bakalářská práce*

Akademický rok: *2021/22*

Téma závěrečné práce: *Záporná elektroda olověného akumulátoru pro hybridní elektrická vozidla*

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

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

V Brně dne: 2. června 2022

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Doc. Ing. Petrovi Bačovi, Ph.D. a Prof. Ing. Janě Zimákové, Ph.D. za odbornou, pedagogickou a častou pomoc při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne: 2. června 2022

podpis autora

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ	9
1. ÚVOD.....	10
2. ÚLOŽIŠTĚ ELEKTRICKÉ ENERGIE	11
2.1 PRIMÁRNÍ ČLÁNKY	11
2.2 SEKUNDÁRNÍ ČLÁNKY.....	12
3. HYBRIDNÍ POHON AUTOMOBILŮ.....	14
3.1 USPOŘÁDÁNÍ HEV.....	14
3.1.1 <i>Sériové uspořádání</i>	14
3.1.2 <i>Paralelní uspořádání</i>	15
3.1.3 <i>Sériově-paralelní uspořádání</i>	15
3.2 ÚROVEŇ HYBRIDIZACE.....	16
3.2.1 <i>Micro-hybrid</i>	16
3.2.2 <i>Mild-hybrid</i>	16
3.2.3 <i>Full-hybrid</i>	17
4. OLOVĚNÝ AKUMULÁTOR.....	18
4.1 PRINCIP ČINNOSTI.....	18
4.2 VNITŘNÍ MECHANISMY.....	19
4.2.1 <i>Elektrolýza při nabíjení</i>	19
4.2.2 <i>Koroze kolektoru</i>	19
4.2.3 <i>Vnitřní kyslíkový cyklus</i>	20
4.2.4 <i>Softening kladné elektrody</i>	20
4.2.5 <i>Sulfatace elektrod v režimu PSoC</i>	21
4.3 ROZDĚLENÍ OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ PODLE VYUŽITÍ.....	21
4.3.1 <i>Startovací baterie</i>	21
4.3.2 <i>Trakční baterie</i>	22
4.3.3 <i>Staniční baterie</i>	22
5. PRAKTICKÁ ČÁST.....	23
5.1 ZÁPORNÁ ELEKTRODA.....	23
5.2 EXPERIMENTÁLNÍ ČLÁNEK	24
6. MĚŘENÍ	25
6.1 FORMACE.....	25
6.2 DOFORMOVACÍ BĚHY	27
6.3 KONDIČNÍ BĚHY PO ODSÁTÍ ELEKTROLYTU	29
6.4 PSoC I	30
6.4.1 <i>PSoC I nabíjení</i>	31
6.4.2 <i>PSoC I vybíjení</i>	33
6.4.3 <i>Kondiční běhy po PSoC I</i>	35
6.5 PSoC II.....	36
6.5.1 <i>PSoC II nabíjení</i>	37
6.5.2 <i>PSoC II vybíjení</i>	38

6.5.3	<i>Kondiční běhy po PSoC II</i>	40
6.5.4	<i>PSoC III nabíjení</i>	41
6.5.5	<i>PSoC III vybíjení</i>	42
6.5.6	<i>Kondiční běhy po PSoC III</i>	43
6.6	CELKOVÉ PRŮBĚHY	44
6.7	MĚŘENÍ RK A RM.....	46
6.7.1	<i>Hodnoty Rk</i>	47
6.7.2	<i>Hodnoty Rm</i>	49
7.	ZÁVĚR	52
	LITERATURA	53
	SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	54
	SEZNAM PŘÍLOH	55

SEZNAM OBRÁZKŮ

2.1	Zn-C článěk [2]	12
2.2	NiMh článěk [9]	13
3.1	Sériové uspořádání [9]	14
3.2	Paralelní uspořádání [9]	15
3.3	Sériově-paralelní uspořádání [9]	16
4.1	Koroze kladné elektrody [4].....	20
4.2	12 V startovací baterie firmy Bosch pro motocykly.....	21
4.3	Trakční baterie firmy Exide pro karavany, lodě atd.	22
5.1	Záporná elektroda.....	23
5.2	Experimentální články.....	24
6.1	Průběhy napětí formace na experimentálních elektrodách	25
6.2	Délka formace pro články bez uhlíkových aditiv	26
6.3	Délka formace pro články s uhlíkovými aditivami	26
6.4	Průběhy napětí doformování	27
6.5	Graf závislosti kapacit na počtu cyklů.....	28
6.6	Graf závislosti normalizované kapacity na počtu cyklů	28
6.7	Závislost napětí článků na čase	29
6.8	Závislost hmotné kapacity na počtu cyklů	30
6.9	Průběhy napětí při nabíjení během PSoC I.....	31
6.10	Průběhy kladného (nahore) a záporného (dole) potenciálu článku s aditivou C + B 1.4.....	32
6.11	Průběhy napětí při vybíjení během PSoC I	33
6.12	Příklad proložení grafu napětí během vybíjení.....	34
6.13	Průběhy měrných kapacit během kondičních cyklů I.....	35
6.14	Graf kapacit před (vlevo) a po (vpravo) doplnění elektrolytu	36
6.15	Průběhy napětí při nabíjení během PSoC II	37
6.16	Průběhy napětí při vybíjení během PSoC II	38
6.17	Průběhy kladného (nahore) a záporného (dole) potenciálu článku s aditivou B 1.4	39
6.18	Průběhy měrných kapacit během kondičních cyklů II	41
6.19	Průběhy napětí při nabíjení během PSoC III	41
6.20	Průběhy napětí při nabíjení během PSoC III	42
6.21	Průběhy měrných kapacit během kondičních cyklů II	43
6.22	Celkový průběh napětí během nabíjení v PSoC	44
6.23	Celkový průběh napětí během vybíjení v PSoC.....	45
6.24	Celkový průběh kapacit článků (1 = Zaplavených elektrolytem, 2 = Po odsátí elektrolytu, 3 = Po PSoC I, 4 = Po doplnění elektrolytu, 5 = Po PSoC II a 6 = Po PSoC III)	46
6.25	Průběhy odporu R_k během PSoC III	47
6.26	Průběhy kontaktních odporů na článku s aditivou C + B 2.65 (nahore) a s aditivou B 0.46 (dole)	48
6.27	Průběhy odporu R_m během PSoC III.....	49
6.28	Průběhy odporů aktivní látky na článku s aditivou C + B 2.65 (nahore) a s aditivou B 0.46 (dole)	50

1. ÚVOD

V dnešní době směřuje trend v automobilovém průmyslu k částečné, nebo úplné elektrifikaci. Tato změna má plno výhod, například: snížení znečišťování prostředí a nízká cena elektřiny. Nevýhodou je zvýšení ceny automobilů a omezená recyklovatelnost elektrických komponentů.

Jeden z příkladů elektrifikace jsou hybridní elektrická vozidla, která efektivně kombinují dlouhý dojezd spalovacích motorů a nulové emise elektrického pohonu, ale zachovávají jejich nedostatky jako je vysoká hmotnost baterií a složitá údržba spalovacího motoru.

Nezbytným komponentem hybridních elektrických vozidel jsou akumulátory, které mají velký vliv na jejich dojezd a životnost. Nejrozšířenější jsou olověné akumulátory, které i přes jejich dlouholetý vývoj nejsou vhodné na všechny typy využití. Například při používání olověných akumulátorů převážně v částečném stavu nabití se rychleji degraduje záporná elektroda než při pouhých přechodech z plně nabitého stavu do stavu plně vybitého.

Právě tento nežádoucí efekt bude v této bakalářské práci studován a bude velká snaha zminimalizovat jeho negativní účinky na kapacitu akumulátoru. Tohle vylepšení by mělo být dokázáno perspektivními aditivami do záporné elektrody akumulátoru, u kterých budou sledovány změny jejich vlastností a projevy degradačních procesů. Tyto výsledky budou zároveň porovnávány s elektrodami, ve kterých jsou použity, již známá používaná aditiva.

Nejdříve dojde k nastudování teorie zabývající se funkcí olověných akumulátorů, místy kde jsou využívány a jejich vnitřních degradačních procesů. Poté proběhne vytvoření experimentálních článků využitím záporné elektrody s aditivami. Tyto články poté podstoupí formaci aktivní hmoty a proběhnou na nich běhy částečného nabití. Bude tím simulována funkce článků v hybridním automobilu.

Z výsledků měření chování článků během experimentů bude zjištěn vliv přidání silanizovaných skelných vláken a také jejich kombinace s uhlíkem.

2. ÚLOŽIŠTĚ ELEKTRICKÉ ENERGIE

Jako jeden z hlavních důvodů rozsáhlého využití elektrické energie je fakt, že ji lze uskladnit na relativně malém prostoru a přenést tam, kde je právě potřeba. Častý způsob jejího uložení jsou elektrochemické zdroje energie, které pro tuto funkci využívají oxidačně redukční reakce. Pro zajištění co nejvyšší účinnosti by se měla výstupná energie skládat převážně z elektrické energie. Proto tyto zdroje energie bývají hermeticky uzavřené a jsou konstruovány taky aby se uvnitř prováděli pouze určité vyžadované reakce. Skládají se z článků, které jsou spojené sériově nebo paralelně. Tyto články mají tři části – elektrody, elektrolyt a separátor. Elektrody jsou vždy v párech, kde jedna je kladná a druhá záporná. Právě na nich probíhají hlavní reakce článků, při vybíjení na anodě probíhá oxidace a na katodě redukce. Mají největší vliv na vlastnosti článků jako je životnost a výkon. Skládají se z nosné části, sběrače proudu a z aktivní hmoty. Elektrolyt je kapalina nebo gel sloužící k přenosu iontů mezi elektrodami. Separátor umožňuje přenos iontů od jedné elektrody k druhé, ale zabraňuje vnitřním zkratům. [1] [2]

Elektrochemické zdroje energie rozdělujeme na primární, sekundární a palivové. Primární zdroje jsou nejčastěji používané v jednorázových zařízeních, nebo v zařízeních s vyměnitelnými bateriemi. Sekundární zdroje jsou používané v přístrojích, které jsou po vybití opět dobíjeny, nebo se dobíjí samy za chodu. Palivové zdroje slouží v nouzových situacích. [2]

2.1 Primární články

Primární články získávají svoji elektrickou energii z vnitřní chemické reakce. Tato reakce bývá nevratná a po vybití článku přestávají být použitelné. Veškerá energie článku je vytvořena ve výrobě použitím materiálů, které následně spolu reagují. Výhody primárních článků jsou jednoduchost konstrukce a velká hustota energie. Hlavní nevýhoda je nevratnost vnitřní reakce, která zamezuje jejich opětovného použití. To způsobuje horší dopad na životní prostředí než například sekundární články. Primární články se rozdělují na suché, lithiové a tepelné články. [2]

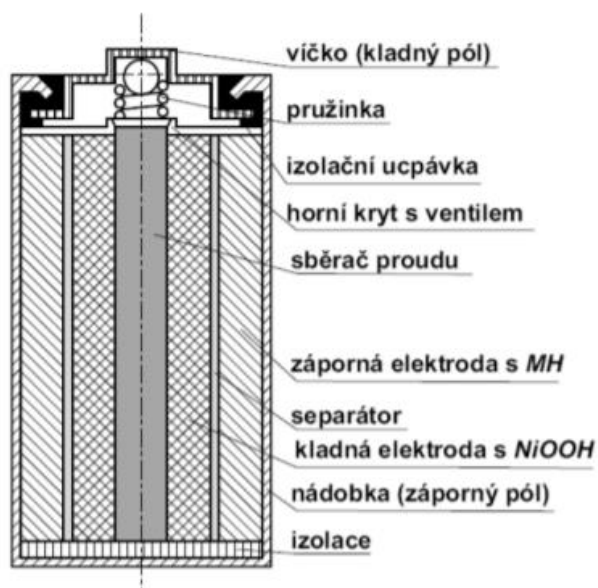


Obrázek 2.1 Zn-C článek [2]

Primární článek na obrázku se skládá ze zinkové nádoby, která tvoří anodu a katody z oxidu manganičitého. Středem prochází sběrač proudu z uhlíku. Uvnitř reaguje oxid manganičitý rozpuštěný v elektrolytu se zoxidovaným zinkem. [2]

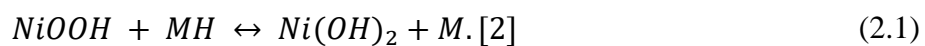
2.2 Sekundární články

Sekundární články mají oproti primárním článkům možnost dobíjení. Některé sekundární články jsou schopné projít stovkami až tisíci cyklů nabití a vybití. Vnitřní chemické reakce jsou vratné a mohou mít efektivitu až kolem 99 %. Při dobíjení vznikne uvnitř článku chemicky nestabilní skupina, která se časem rozpadá a uvolňuje svoji energii. Akumulátory (druhý název sekundárních článků) se vyrábí v různých velikostech a kapacitách. Jsou často využívané v malých přenosných elektronických zařízeních jako jsou například telefony, ovladače a notebooky. Ale také najdou své využití ve výkonových nástrojích jako jsou vrtačky nebo automobily. Hlavní příklady akumulátorů jsou olověné akumulátory, akumulátory Ni-Cd, resp. Ni-MH a Li-ion baterie. [2]



Obrázek 2.2 NiMh článek [9]

NiMh baterie mají dlouhou skladovatelnost a životnost. Na záporné elektrodě je slitina kovů a kladná elektroda se skládá z oxihydroxidu niklu. Uvnitř tohoto článku probíhá tato reakce:



3. HYBRIDNÍ POHON AUTOMOBILŮ

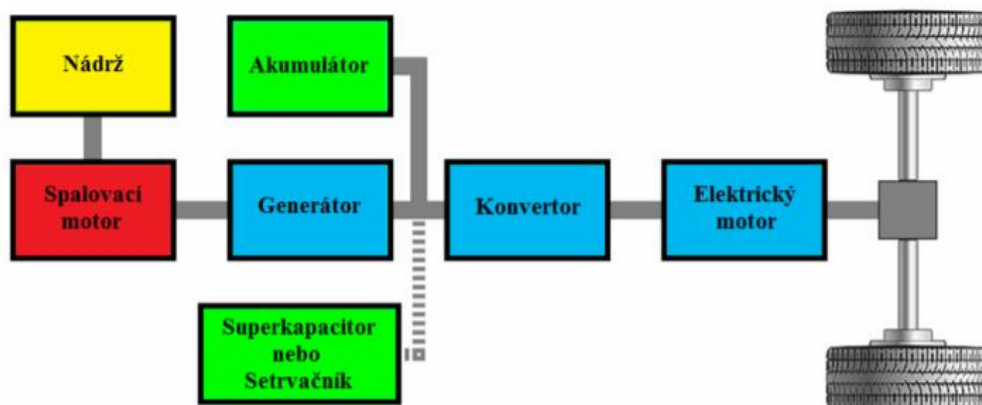
Hybridní pohon definujeme jako kombinaci rozdílných typů pohonu. Nejčastěji se jedná o spojení spalovacího motoru a elektrického pohonu. Vozidla poháněná tímto hybridním systémem nazýváme hybridní elektrická vozidla (HEV). Mezi hlavní výhody HEV patří delší dojezd než u elektrických vozidel a menší spotřeba paliva než u vozidel využívajících pouze spalovací motor. U hybridních pohonů zaměřujících se na výkon se elektrický pohon využívá pro vyšší zrychlení a doplnění výkonu při nízkých otáčkách spalovacího motoru. [3] [8] [9]

3.1 Uspořádání HEV

Velký vliv na vlastnosti HEV má uspořádání jednotlivých částí systému a jejich vzájemné propojení. Pro různé požadavky se využívá sériové a paralelní uspořádání a také se jejich kombinace. [3] [8] [9]

3.1.1 Sériové uspořádání

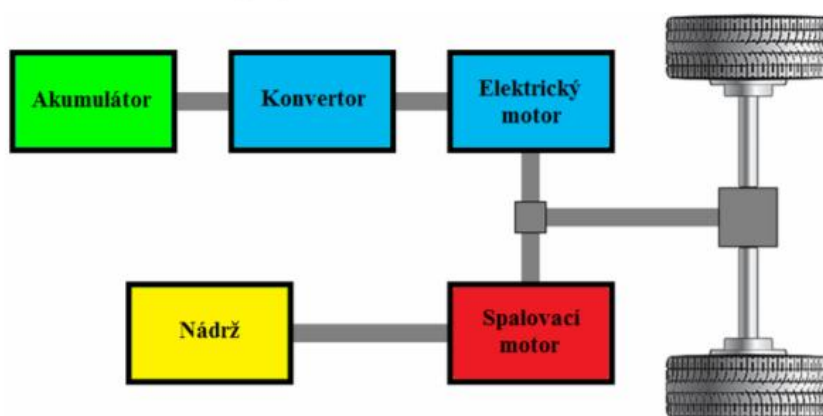
Hybridní elektrické automobily se sériovým uspořádáním se nazývají elektromobily s prodlouženým dojezdem. Jedná se totiž o automobil, který je poháněn pouze elektrickým motorem. Tento motor získává elektrickou energii z akumulátoru, který je nabíjen spalovacím motorem přes generátor. Spalovací motor v této konfiguraci pracuje v optimálních otáčkách, při kterých má maximální účinnost. Generátor slouží k nabíjení akumulátoru a také přímo dodává energii pro elektromotor. V tomto uspořádání může být použito více elektromotorů. Často bývá k akumulátoru připojen setrvačnick nebo superkapacitor, které krátkodobě zvýší maximální výkon elektromotoru. [3] [8] [9]



Obrázek 3.1 Sériové uspořádání [9]

3.1.2 Paralelní uspořádání

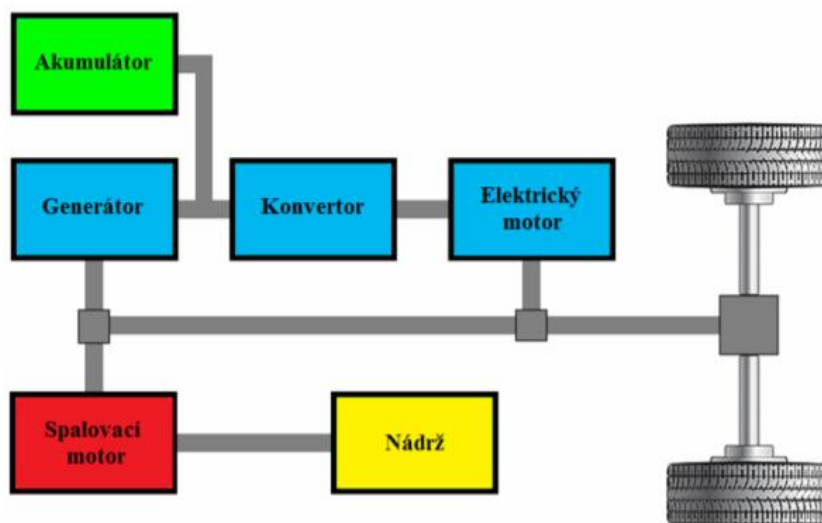
Tento systém se používá u většiny hybridních automobilů. Spalovací motor i elektromotor jsou připojeny přes mechanickou převodovku, která je dále propojená s koly automobilu. Výsledný točivý moment je dán součtem okamžitého točivého momentu elektromotoru a spalovacího motoru. Elektromotor může pracovat nezávisle a je využíván jen podle potřeby automobilu. Při brzdění a přebytku energie vytvořené spalovacím motorem se z elektromotoru stává generátor, který dobíjí akumulátor. Pro zvýšení účinnosti spalovacího motoru je klimatizace a posilovač řízení poháněn elektromotorem, nebo tyto systémy pracují pouze na elektrickou energii z akumulátoru. Tím je zajištěno, že pracují nezávisle na otáčkách spalovacího motoru. [3] [8] [9]



Obrázek 3.2 Paralelní uspořádání [9]

3.1.3 Sériově-paralelní uspořádání

Jedná se o kombinaci sériového a paralelního uspořádání. Díky děliči výkonu má hybridní systém možnost pracovat ve vybraném poměru zdrojů energie. HEV může pracovat v režimu spalovacího motoru (paralelní uspořádání), samotných elektromotorů (sériové uspořádání) nebo jako jejich kombinace (sériově-paralelní uspořádání). Díky této flexibilitě jsou HEV využívající sériově-paralelní uspořádání nejefektivnější a nejúspornější. Velká nevýhoda je složitost těchto systémů, která zvyšuje jejich poruchovost a náklady na opravu. [3] [8] [9]



Obrázek 3.3 Sériově-paralelní uspořádání [9]

3.2 Úroveň hybridizace

3.2.1 Micro-hybrid

Jedná se o vozidla vybavené systémem start – stop, který při dlouhodobém stání automobilu zastavuje chod spalovacího motoru a při potřebě rozjezdu jej opět nastartuje. Pro tuto funkci je potřeba zajistit zvýšenou odolnost startéru, aby nedošlo k předčasnému poškození častým startováním a dostatečnou kapacitu akumulátoru vozidla, aby mohli všechny elektrické systémy fungovat bez nabíjení alternátorem. Druhá generace micro-hybridu využívá startér na rekuperaci brzděné energie. Během jízdy se jako pohon používá pouze spalovací motor. Tento typ hybridizace je určen pro snížení emisí CO₂ v městském provozu. Snížení spotřeby paliva je v jednotkách procent oproti standartnímu automobilu. [3] [9]

3.2.2 Mild-hybrid

HEV využívající mild-hybrid technologii jsou po celou dobu jízdy poháněna spalovacím motorem. Elektromotor je umístěný mezi spalovací motor a převodovku. Při akceleraci vytváří přídatný točivý moment a tím zvyšuje zrychlení vozidla. Také při dlouhodobé plynulé jízdě na dálnici přebírá elektromotor část potřebného výkonu a tím zajišťuje snížení spotřeby paliva i za jízdy. Elektromotor dobíjí akumulátor rekuperací při brzdění. „Mild-hybridy“ jsou vybavené funkcí start-stop a jejich úspora paliva dosahuje až 15 %. [3] [9]

3.2.3 Full-hybrid

„Full-hybridy“ jsou určeny k využívání převážně elektromotoru, který může pracovat společně se spalovacím motorem. Ten při vybití akumulátoru pohání jako jediný celý automobil. Tyto HEV v režimu používající pouze elektromotor mají nulové emise. Jedná se o nejúspornější a nejefektivnější hybridní systém s možnými úspory paliva až 50 %. Mezi „full-hybridy“ patří takzvané plug-in-hybrid, které umožňují nabíjení akumulátoru vnějším zdrojem jako je například elektrická síť. [3] [9]

4. OLOVĚNÝ AKUMULÁTOR

Jedná se o nejpoužívanější akumulátor na světě, který má množství předností, mezi které patří nízká cena, velká spolehlivost, vysoká elektrochemická účinnost a dlouhá životnost cyklů nabití – vybití. Jeho hlavní nevýhodou je velká hmotnost olova a nízká hustota uložené energie na jednotku objemu i hmotnosti. Hlavní využití olověných akumulátorů je v automobilovém průmyslu a jako záložní zdroje energie. [2]

Existuje několik konstrukcí pro olověné akumulátory, ale nejpoužívanější je konvenční zaplavený model a VRLA model. U zaplavené konstrukce jsou všechny elektrody kompletně ponořené do tekutého elektrolytu a jsou oddělené separátorem. Nevýhoda je nutnost doplňovat elektrolyt a zajištění bezpečnostního odpouštění vzniklých plynů. Konstrukce VRLA spočívá v použití omezeného množství elektrolytu, který je nasáknutý v separátorech. Celý článek je hermeticky uzavřen a pracuje v režimu kyslíkového cyklu, ve kterém vzniklý kyslík je redukován a mění se zpět na vodu. Tato konstrukce zajišťuje bezúdržbový chod akumulátoru, u kterého je pouze nutné zajistit bezpečnostní ventil v případě přetlakování vnitřního prostoru nádoby vyvíjenými plyny. [2]

4.1 Princip činnosti

Olověné akumulátory se skládají ze záporné elektrody z olova, kladné elektrody z oxidu olovičitého a z nosné mřížky a jako elektrolyt se používá roztok kyseliny sírové.

Reakce na záporné elektrodě při nabíjení:



Reakce na záporné elektrodě při vybíjení:

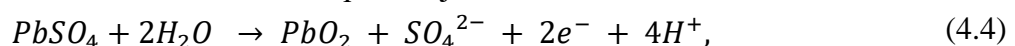


Poté:

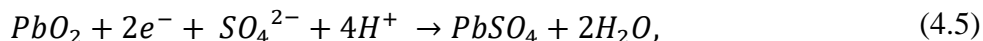


Při nabíjení dochází k vytváření vodivého houbového materiálu z čistého olova. Vznik a poté rozpuštění tohoto porézního materiálu je hlavní proces ukládání energie na záporné elektrodě. Při vybíjení vznikají krystalky síranu olovnatého, který vytváří tenkou vrstvu na záporné elektrodě. Při nabíjení dochází k rozpouštění těchto krystalků.

Reakce na kladné elektrodě při nabíjení:

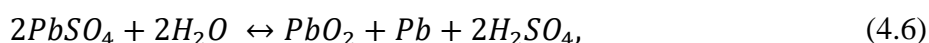


Reakce na kladné elektrodě při vybíjení:



Při nabíjení dochází k rozložení krystalu síranu olovnatého na oxid olovičitý, který se usadí na kladné elektrodě a na síranové ionty, které zůstávají v elektrolytu a zvyšují jeho koncentraci. Při vybíjení reaguje kladná elektroda vyrobená z oxidu olovičitého s příchozími elektrony z obvodu a ionty elektrolytu. Výsledek této reakce je vrstva síranu olovnatého a pokles koncentrace elektrolytu.

Celková reakce akumulátoru:



Celý olovený akumulátor pak pracuje na cyklu přeměny aktivní hmoty z elektrod na síran olovnatý, který tvoří krystalky. Poté při nabíjení by mělo dojít k rozpuštění těchto krystalků a přeměně elektrod na počáteční stav. [2] [3]

4.2 Vnitřní mechanismy

Olovené akumulátory mají kromě hlavní reakce také vedlejší paralelní reakce, které ovlivňují vlastnosti a chod článku. Většina těchto vedlejších reakcí probíhá při vybíjení nebo nabíjení.

4.2.1 Elektrolýza při nabíjení

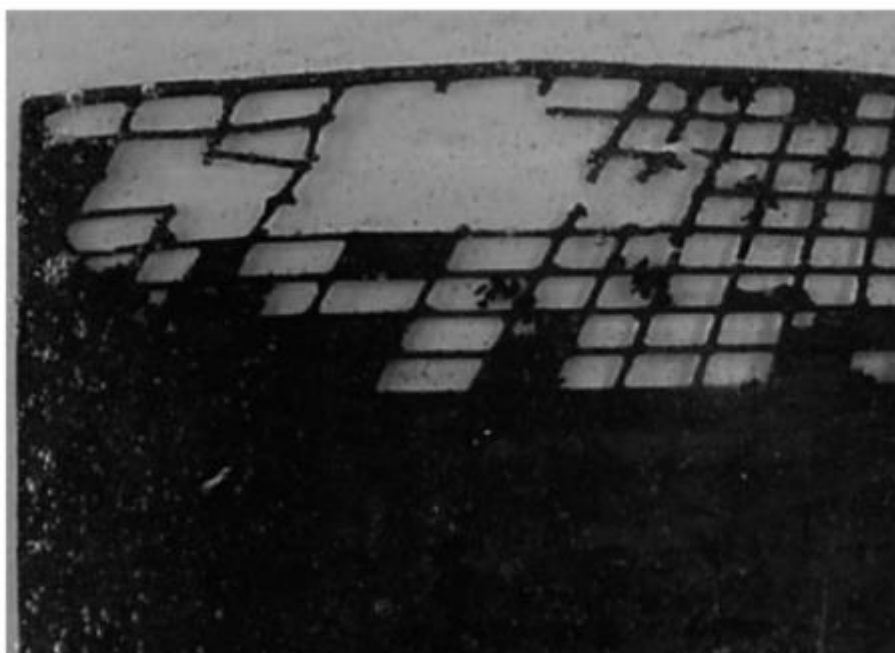
Nabíjení oloveného akumulátoru rozdělujeme na dvě fáze. V první fázi je většina vstupního proudu využita na přeměnu síranu olovnatého na olovo na záporné elektrodě a na oxid olovičitý na kladné elektrodě. V druhé fázi velká část vstupní energie je využita na elektrolýzu vody a intenzita hlavní nabíjecí reakce akumulátoru je zpomalena.

Tato elektrolýza vytváří vodík a kyslík. V konvenčním otevřeném oloveném akumulátoru by došlo k uvolnění těchto plynů do atmosféry a pro dlouhodobý chod baterie je potřeba doplňovat takto ztracenou vodu. V hermeticky uzavřených akumulátorech díky vnitřnímu kyslíkovému cyklu vzniklé plyny rekombinují. [2]

4.2.2 Koroze kolektoru

Mřížka kladné elektrody má funkci mechanického upevnění reakčního materiálu a také pracuje jako kolektor (sběrač) náboje. Tato mřížka se vyrábí z olovené slitiny, která má dobré mechanické a elektrické vlastnosti.

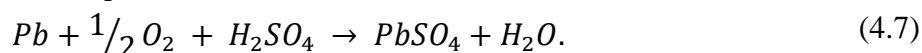
Při nabíjení dochází k oxidaci kolektoru a přeměně kovového olova na oxid olovičitý, který se dále účastní hlavních vybíjecích a nabíjecích reakcí akumulátoru. Při korozi kolektoru se nám zvýší jeho odpor, kvůli horším elektrickým vlastnostem oxidu olovičitého, ale především dochází ke ztenčování průřezu kolektoru až může dojít k úplnému rozpadu částí mřížky kladné elektrody. [2]



Obrázek 4.1 Koroze kladné elektrody [4]

4.2.3 Vnitřní kyslíkový cyklus

Vnitřní kyslíkový cyklus probíhá pouze u VRLA baterií, které jsou hermeticky uzavřené. Základem tohoto cyklu je kyslík vytvořen elektrolýzou na kladné elektrodě v druhé části nabíjení. Tento vytvořený kyslík prochází separátorem na zápornou elektrodu, kde je opět rekombinován na vodu podle reakce:



Tato reakce způsobuje reverzi nabíjení přeměněním vytvořené olovené houby zpátky na síran olovnatý a tím dochází ke zpomalení růstu napětí v druhé části nabíjení akumulátoru.

Na záporné elektrodě zároveň probíhá vyvíjení vodíku:



Kyslíkový cyklus snižuje potenciál záporné elektrody a tím omezuje toto vyvíjení vodíku. Výsledkem je velmi omezený vznik plynného vodíku. [2]

4.2.4 Softening kladné elektrody

Softening kladné elektrody probíhá při periodickém cyklování kladné elektrody. Při nabíjení dochází k přeměně síranu olovnatého na oxid olovičitý (3.5). Vlastní částice oxidu jsou navzájem spojeny nestabilními zúženými „krčky“. Vlivem postupného cyklování dochází k objemovým změnám a postupné ztrátě kontaktu mezi částicemi a jejich rozpadu. Výsledkem je ztráta mechanické soudržnosti kladné aktivní hmoty – celá

elektroda změkne. Při manipulaci může dojít k oddělení části aktivní hmoty a ta se nahromadí na spodní části baterie a způsobí zkrat mezi elektrodami.

4.2.5 Sulfatace elektrod v režimu PSoC

Při vybíjení olověného akumulátoru dochází k vytváření malých krystalů síranu olovnatého (3.6), které by se při opětném kompletním nabití měly vrátit zpět na původní sloučeniny. V režimu PSOC nikdy nedochází na záporných elektrodách ke kompletní reverzaci těchto krystalů, které při následném vybití vytváří zárodky a rostou. Při neustálém opakování PSOC cyklů dochází na záporné elektrodě k neustálému zvětšování síranových krystalů, které se již nepodaří nabíjením přeměnit zpět.

4.3 Rozdělení olověných akumulátorů podle využití

4.3.1 Startovací baterie

Jsou určeny na spouštění zážehových a vznětových a spalovacích motorů vozidel, lodí a letadel a k napájení jejich příslušenství. Startovací baterie musí krátkodobě zajistit velké proudy a zároveň mít velkou měrnou kapacitu pro malé vybíjecí proudy. Pracují převážně v nabitěm stavu, protože jsou během provozu neustále nabíjeny akumulátorem. Tyto baterie nejsou navrženy pro opakované hluboké vybití, které by způsobilo urychlení degračních mechanismů. [2] [5]



Obrázek 4.2 12 V startovací baterie firmy Bosch pro motocykly

4.3.2 Trakční baterie

Jedná se o baterie převážně používané v golfových vozících, elektromobilech, fotovoltaických systémech a elektrických skútrech. Jsou navrženy na opakované cykly z nabitého stavu do stavu hlubokého vybití. Mají omezený maximální výstupný proud, který je daný konstrukcí složenou z menšího počtu silných kolektorů. Tento typ baterií se dělí podle konstrukce na akumulátory s trubkovými a mřížkovými elektrodami. Podle velikosti se rozdělují na akumulátory pro malou a velkou trakci. Mohou pracovat v rozsahu teplot od -25 °C do 45 °C. [2] [5]



Obrázek 4.3 Trakční baterie firmy Exide pro karavany, lodě atd.

4.3.3 Staniční baterie

Staniční baterie se používají jako záložní zdroje energie pro kritické a počítačové systémy v případě výpadku proudu. Jejich nejdůležitější vlastnosti jsou vysoká provozní spolehlivost a dlouhá životnost. Vyrábějí se v různých kapacitách od 1 Ah až do 10000 Ah. Jsou většinu času ve nabitém stavu bez jakéhokoliv odběru proudu. [2] [5]

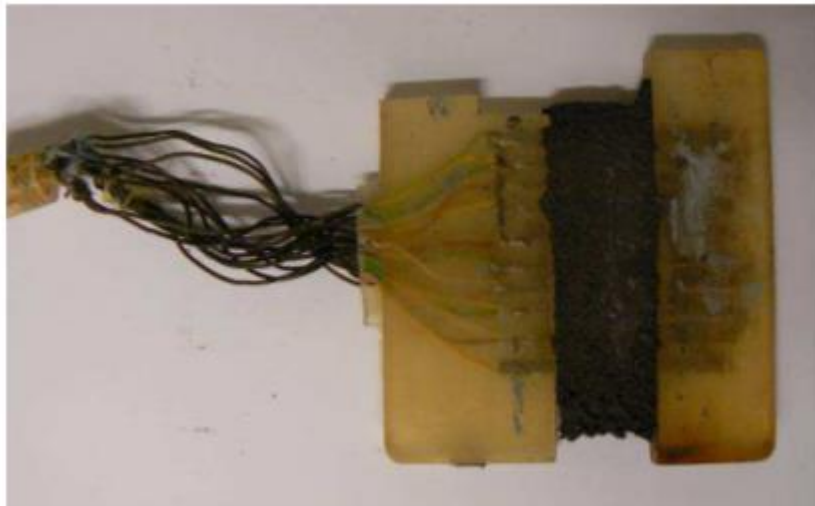
5. PRAKTICKÁ ČÁST

Pro testování vlivů aditiv na vlastnosti záporné aktivní hmoty v režimu PSoC je zapotřebí vytvořit experimentální články, u kterých je možné jednoduše monitorovat jejich vlastnosti a přesně nastavovat parametry nabíjení a vybíjení. Tyto články se skládají ze dvou kladných protielektrod, záporné elektrody s experimentálními aditivy, referenční elektrody z kadmia a elektrolytu. Celý článek je hermeticky uzavřený v předem vyrobené nádobě, která umožňuje hermetizaci. Jako kladná elektroda se používá předem naformovaná průmyslově vyrobená elektroda.

5.1 Záporná elektroda

Základem záporné elektrody je olovená mřížka od firmy AKUMA Mladá Boleslav. Z této mřížky jsou nastříhána žebra, které poté umístíme do zalévací formy. Tato forma je poté vyplněna předem rozmíchaným epoxidem s tvrdidlem. Po vytvrzení pryskyřice jsou spojená žebra vytažena z formy. Na vnější žebra je připájen proudový vodič a na vnitřních 8 žeber jsou připájeny páry vodičů (proudový, napěťový). Takto vzniklý kolektor je opět vložen do formy a epoxydovou pryskyřicí jsou zalaty pájené spoje.

Následně je na mřížku napastována aktivní hmota. Je důležité předem zajistit dostatečnou homogenizaci aktivní hmoty s aditivy. Po nanesení rovnoměrné vrstvy po okraj epoxidu následuje zrání napastované hmoty. Poslední krok je optická kontrola vzniklé elektrody.



Obrázek 5.1 Záporná elektroda

U všech záporných elektrod jsou jako aditiva využita silanizovaná skelná vlákna. Množství těchto aditiv je procentuálně vztaženo k hmotnosti aktivní hmoty. Jedná se o přídavek 0.46, 0.78, 1.4, 2.65 nebo 5.15 hmotnostních procent. Pro zjištění správného

poměru aditiv k aktivní hmotě je otestováno několik různých hodnot. Množství aditiv je dáno v procentech, aby byla zajištěna opakovatelnost a návaznost na předchozí experimenty. U tří elektrod byli kromě skelných vláken přidán uhlík typu CR2996 v optimálním množství, které bylo zjištěno v předchozích experimentech. Je u nich zkoumána možná synergie aditiv, která by potenciálně zvýšila jejich efektivitu. V aktivní hmotě je přidáno 0.78 hm. procent uhlíku a 1.4, 2.65 nebo 5.15 hm. procent skelného vlákna.

5.2 Experimentální články

Celý článek je umístěn do předem vyrobené plastové nádoby, která má schopnost být hermeticky uzavřena pomocí těsnícího víka a také vyvíjí neustále tlak na článek tak, aby byly elektrody přitisklé na separátor. Měřicí kabely jsou vyvedeny ven z nádoby a připojeny k sérii konektorů. Přes tyto konektory je článek připojen k měřicímu ústrojí. Během celého experimentu se provádí měření externě článku a pouze probíhají občasné optické kontroly vnitřních složek článku. V případě, že je během kontroly objeveno velké množství kondenzované vody na kraji nádoby, došlo k částečnému odvodnění separátorů a je potřeba ji doplnit zpět do separátorů, pro zajištění správné koncentrace elektrolytu a přenosu iontů.

Jako první je vložen pár AGM separátorů oddělující článek od plastové nádoby. Tyto separátory jsou nařezané ze skelné tkaniny, přes kterou snadno přechází ionty, ale zároveň není rozpustná v požívaném elektrolytu. Následně jsou do nádoby vloženy kladné elektrody na každou stranu a na ně je přiložen separátor. Nakonec se mezi tyto separátory vloží záporná elektroda. Šroubovitým mechanismem je poté celý článek stlačen a to tak, aby nebyli mezi elektrodami velké mezery a zároveň nedošlo k poškození separátorů. Pro účely formace článku došlo ke kompletnímu zalití elektrolytem. Jedná se 1.19 g/m³ roztok kyseliny sírové s vodou. Pro následné experimenty se využívá roztok 1.24 g/m³ kyseliny sírové.

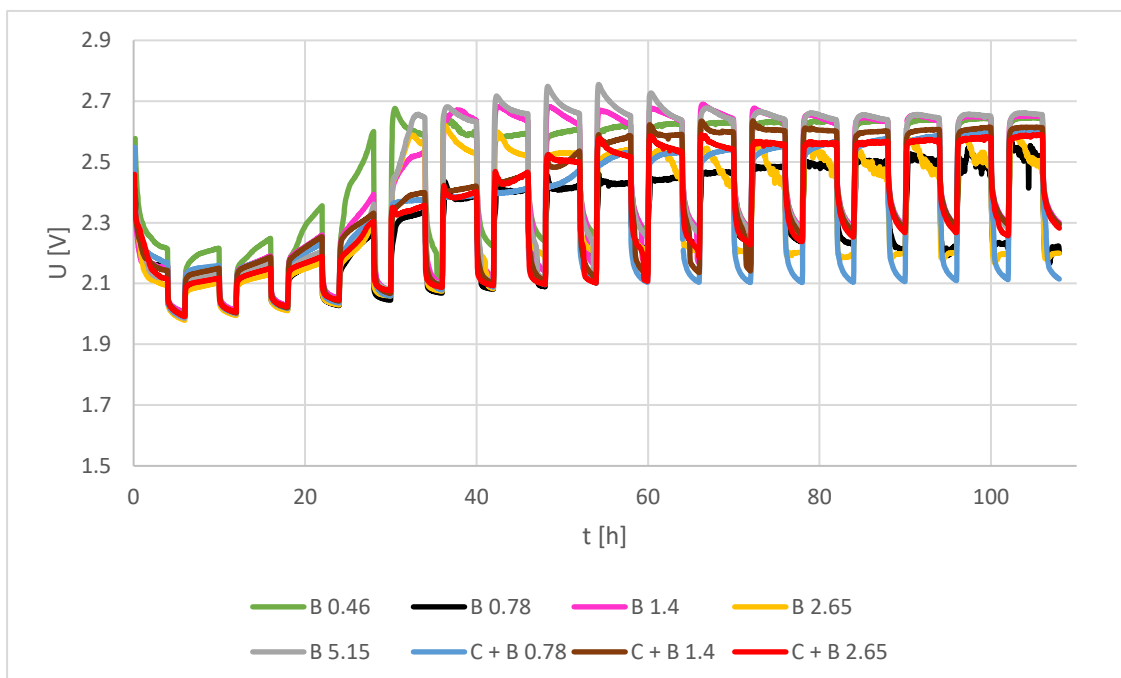


Obrázek 5.2 Experimentální články

6. MĚŘENÍ

6.1 Formace

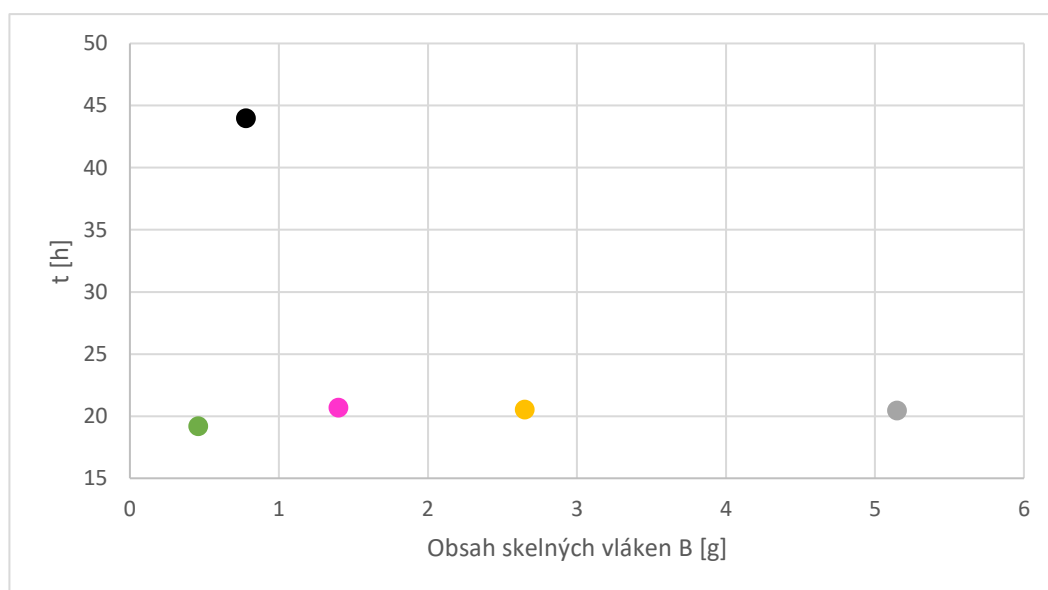
Formace probíhá v několika cyklech, které se skládají z nabíjecí části trvající 4 hodiny a část stání trvající 2 hodiny. V nabíjecí části je do článku přiváděn konstantní proud o hodnotě 0,2 A. Tento proud způsobuje postupnou reakci uvnitř aktivní hmoty elektrod. Jedná se především o přeměnu síranů a oxidů olova napastované hmoty záporné elektrody na kovovou houbovitou strukturu vytvořenou z čistého olova. Tato struktura roste od kolektoru směrem ven. Část stání zajišťuje vyrovnaní prostředí uvnitř elektrody a elektrolytu. Ionty v elektrolytu se dostávají do vnitřní struktury aktivní hmoty a produkty reakce difundují ven. U této fáze je vypnut příchodí proud, napětí rychle klesne a ustálí se. Formace je svým způsobem kontrolované první nabití článku.



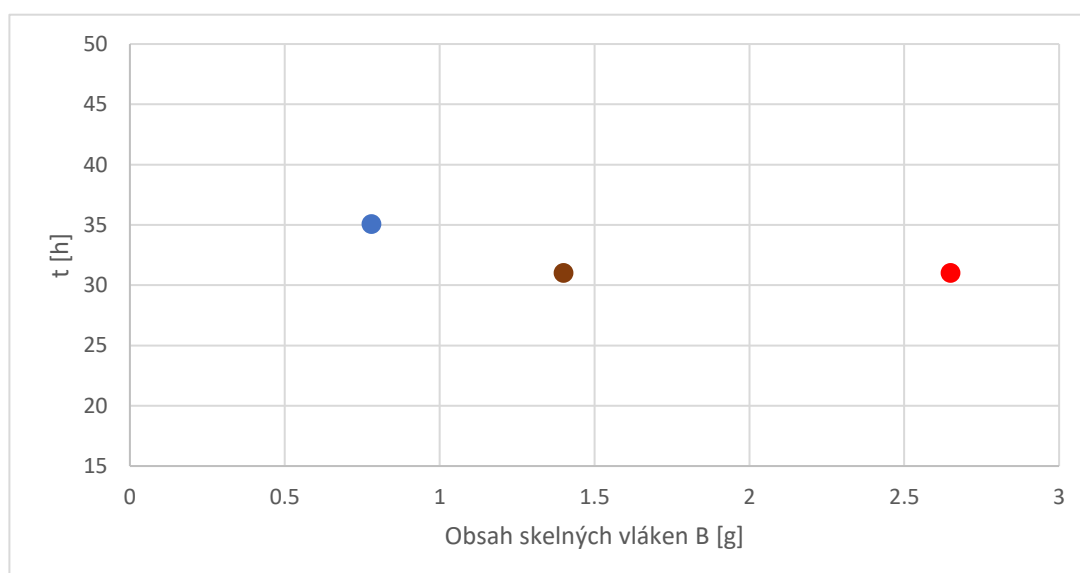
Obrázek 6.1 Průběhy napětí formace na experimentálních elektrodách

Formace článků v laboratoři se skládali z 18 ti cyklů nabíjení a stání. Celá formace tedy probíhala 108 hodin a na konci bylo na člancích napětí mezi 2,5 až 2,6 V. Průběhy napětí na člancích jsou znázorněny v obrázku 6.1 Průběhy napětí formace na experimentálních elektrodách a každá formace probíhala trochu jinak. Na člancích s aditivou B 0,78 a B 2,65 vidíme zákmity napětí při nabíjení v posledních formačních cyklech. Tento efekt je nejpravděpodobněji způsoben vznikem tenkých kovových dendritů, které prorůstají separátor a vytváří krátkodobé zkraty. Vlivem těchto dendritů může dojít k poškození separátoru a tím pádem ovlivnění výsledné kvality článku.

Mezi 20 ti a 50 ti hodinami přechází všechny články přes napětí 2,45 V. Toto naznačuje změnu nabíjení z první efektivní části do části zpomalené elektrolýzou. Tento jev je vidět na změně rychlosti růstu napětí článků. Nejrychleji se na úroveň 2,45 V dostal článek s aditivy B 0,46. Poslední se na tuto úroveň dostal článek s aditivy B 0,78. Je důležité, aby se články nedostali na druhou část nabíjení moc rychle, protože to je známka nedostatečného hloubkového proformování aktivní hmoty. Tím pádem by se formace článku protáhla i do dalších pokusů.



Obrázek 6.2 Délka formace pro články bez uhlíkových aditiv

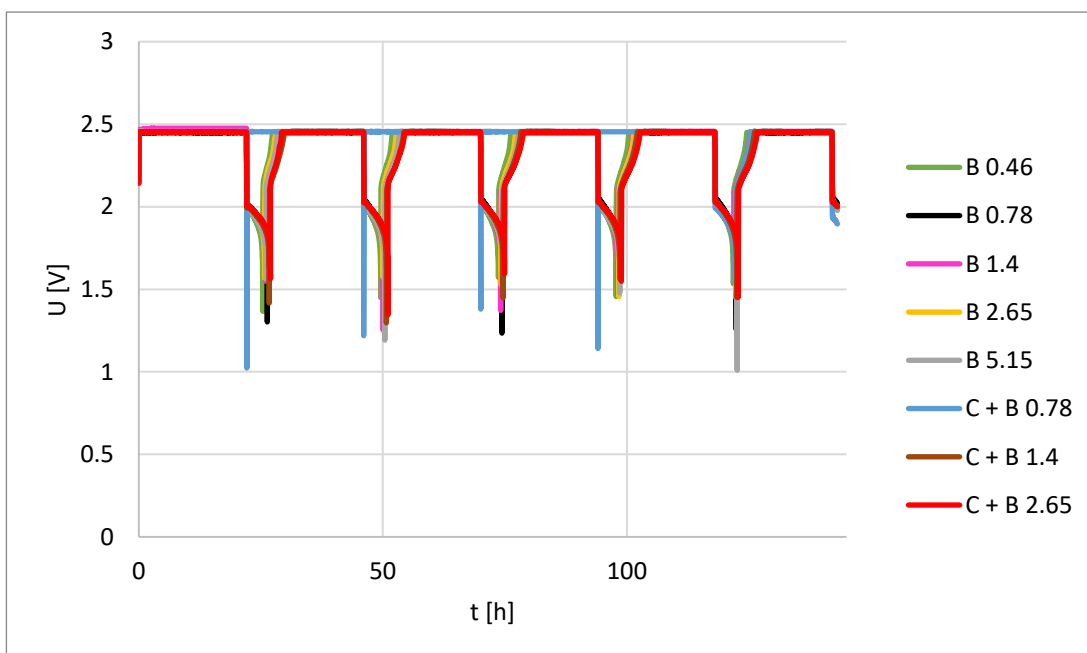


Obrázek 6.3 Délka formace pro články s uhlíkovými aditivy

Obrázky 6.2 Délka formace pro články bez uhlikových aditiv a 6.3 Délka formace pro články s uhlikovými aditivami nám ukazují rozdílné časy pro dosažení konce první fáze nabíjení. Pro články bez uhlikových aditiv jsou všechny časy podobné, kromě článku s obsahem 0,78 g, který je výrazně delší než ostatní. Tento článek prokazuje v celkovém průběhu velmi nízké hodnoty napětí a napěťovou nestabilitu, kterou přisuzujeme vznikajícím separátorovým svodům. Délky formace článku s přidavkem uhlikových aditiv jsou podobné. Konzistentní délky formací jsou znamením přesné výroby elektrod.

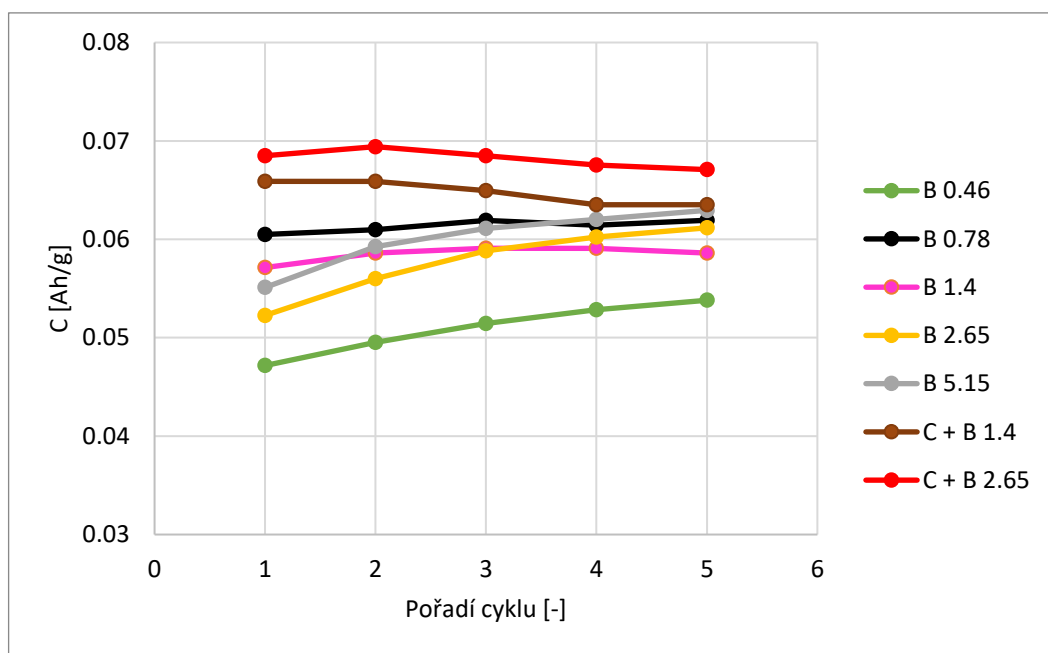
6.2 Doformovací běhy

Po formačních cyklech následují doformovací (někdy též kondiciovací) cykly, ve kterých jsou články postupně nabíjeny a vybíjeny konstantním proudem o hodnotě 0,7 A. Všechny články jsou nejprve vybíjeny, dokud napětí článků neklesne pod hodnotu 1,6 V. Poté nastává opětné nabíjení článku konstantním proudem s napěťovým omezením, na hodnotě 2,45 V. Každý tento cyklus trvá 24 hodin.



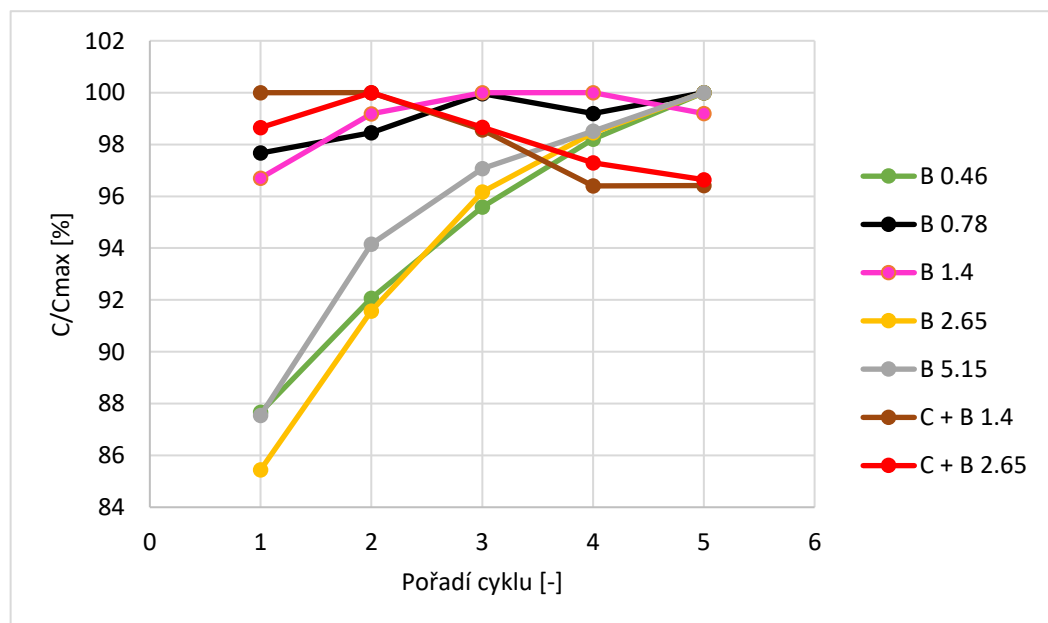
Obrázek 6.4 Průběhy napětí doformování

Z obrázku 6.4 Průběhy napětí doformování je patrné, že průběhy napětí při doformování jsou téměř totožné. Jediná výjimka je článek s aditivou C + B 0,78, ve kterém je napětí neustále maximální a ihned po vypnutí nabíjení rapidně klesá. Toto chování je pravděpodobně způsobeno vnitřními zkraty. Po manipulaci obsluhou v pátém cyklu došlo k mechanickému rozrušení zkratu a článek začíná pracovat, tak jak by měl.



Obrázek 6.5 Graf závislosti kapacit na počtu cyklů

Kapacita v obrázku 6.5 Graf závislosti kapacit na počtu cyklů je vydělena hmotností aktivní hmoty daného článku a tím zajistíme, že hodnoty kapacit v grafu jsou vztahované na jeden gram aktivní hmoty. Tato kapacita je změřena počítačem po cyklech doformování. V grafu se neobjevuje článek s aditivou C + B 0,78, protože kvůli jeho vnitřním zkratům byly hodnoty kapacit nulové.

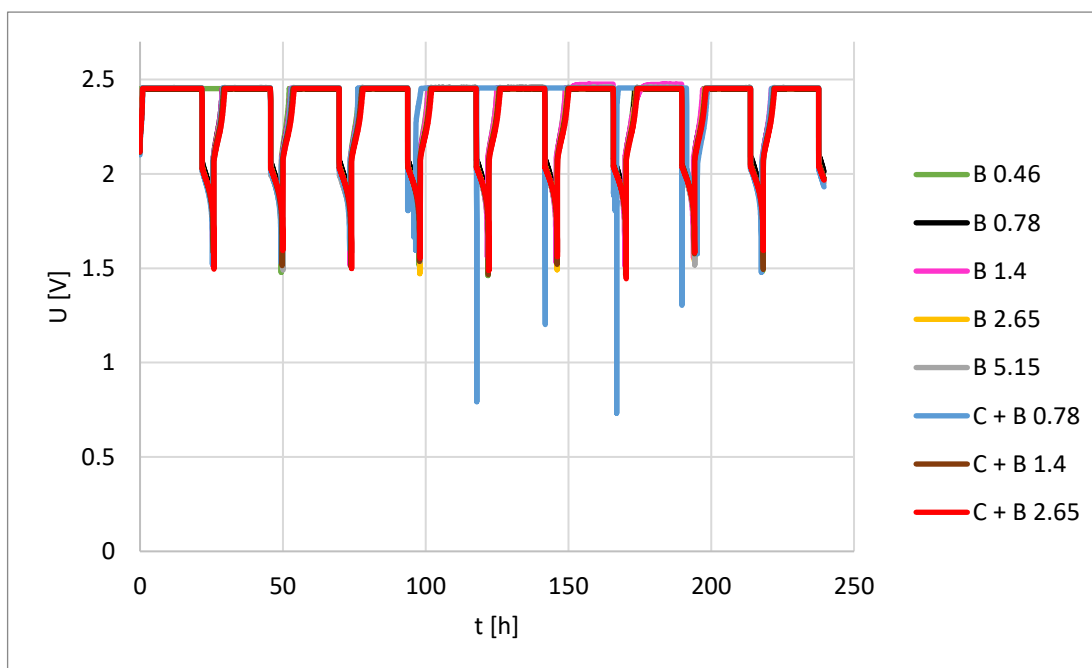


Obrázek 6.6 Graf závislosti normalizované kapacity na počtu cyklů

Graf na obrázku 6.6 Graf závislosti normalizované kapacity na počtu cyklů znázorňuje závislost normované kapacity na pořadí cyklů. Normovaná kapacita je poměr aktuální kapacity ku maximální dosažené kapacitě v procentech. Díky tomuto přepočtu je lépe viditelné, jak se mění kapacita daného článku. Závislost pro články s aditivy C + B 0,78 není znázorněn kvůli vzniklým vnitřním zkratům. V případě článků s aditivou B 0,46, B 2,65 a B 5,15 je patrné, že jejich kapacita stále roste. Tento průběh kapacity naznačuje horší průběh formace. Kapacita u článku s aditivou B 1,4 a B 0,78 v prvních cyklech mírně roste a dosahuje svého maxima v 3, resp. 4 cyklu, což svědčí o kvalitějším formačním procesu s malým množstvím neproformovaných reziduí na konci formačního procesu. Při porovnání tohoto grafu s grafem 6.2 Délka formace pro články bez uhlíkových aditiv je patrné, že velmi krátká délka formace způsobuje nutnost doformování v doformovacích cyklech.

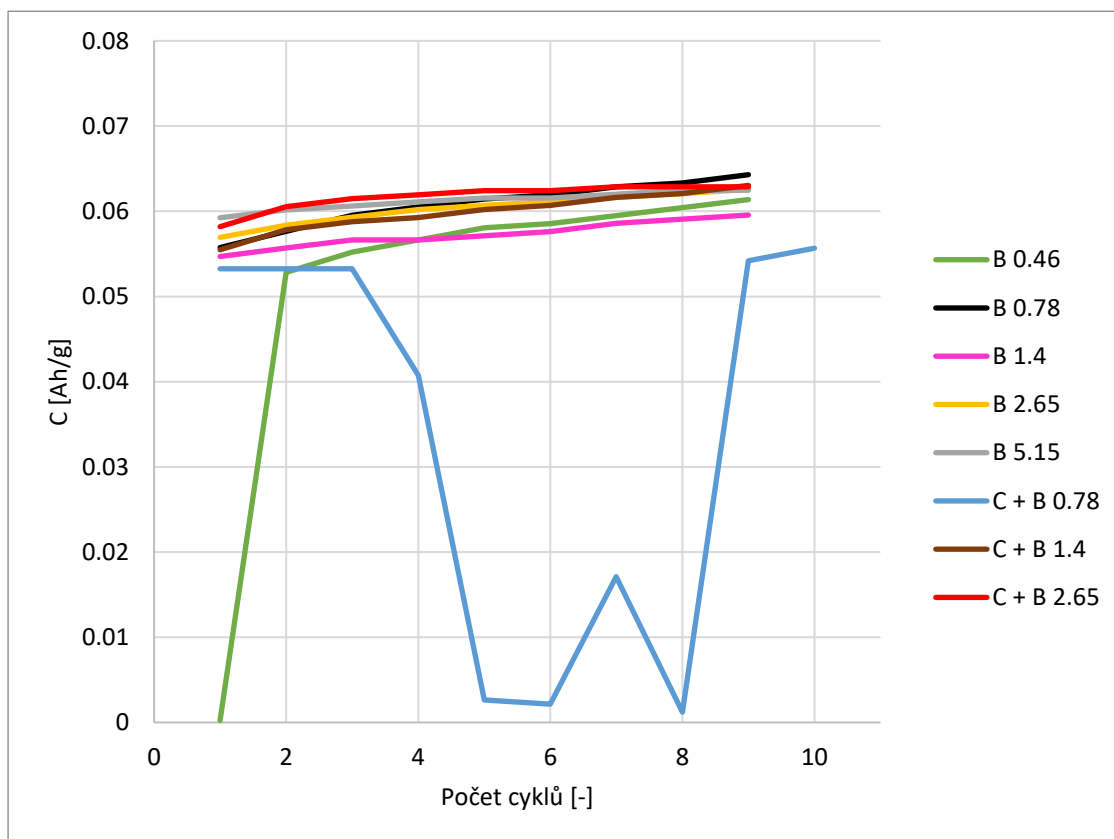
6.3 Kondiční běhy po odsátí elektrolytu

Po doformačních cyklech došlo k odsátí veškerého přebytečného volného elektrolytu z článků. Elektrolyt tedy zůstal pouze v separátoru a vnitřních pórech aktivních hmot. Takto je simulován reálný chod článku uvnitř baterie s konstrukcí VRLA. Následně na článcích probíhaly cykly skládající se z nabíjení konstantním proudem 0,7 A s napěťovým omezením na hodnotě napětí 2,45 V a poté vybíjení konstantním proudem 0,7 A až do hodnoty 1,6 V. Doba jednoho cyklu byla 24 h. Během každého cyklu došlo ke změření aktuální kapacity článků.



Obrázek 6.7 Závislost napětí článků na čase

Ve většině článků došlo k identickému průběhu napětí během celého kondičního běhu. Článek s elektrodou C + B 0.78 projevil náznak vnitřních zkratů ve středních cyklech. Toto chování je identické jako u předchozího kondičního běhu, takže se nejedná o náhodný zkrat, který byl manipulací opraven. Je nejpravděpodobnější, že došlo k určitému narušení separátoru a vznikla tendence vytvářet přes něj zkraty. V dalším průběhu experimentů je potřeba vzít v potaz možnost vnitřní vady a jejich vliv na výsledky. V porovnání s doformovacími běhy jsou průběhy napětí více seskupené a dochází k menším odchylkám hodnot.



Obrázek 6.8 Závislost hmotné kapacity na počtu cyklů

Po odsátí elektrolytu jsou úměrné kapacity všech článků mezi 0.05 a 0.06 Ah/g. Během kondičních cyklů má tato hodnota tendenci stoupat. Finální hodnota kapacit je u všech článků o 0.005 Ah/g větší než počáteční a finální rozptyl hodnot je minimální. Dá se tedy uvažovat, že všechny články mají téměř identické iniciální podmínky pro začátek měření PSoC cyklů.

6.4 PSoC I

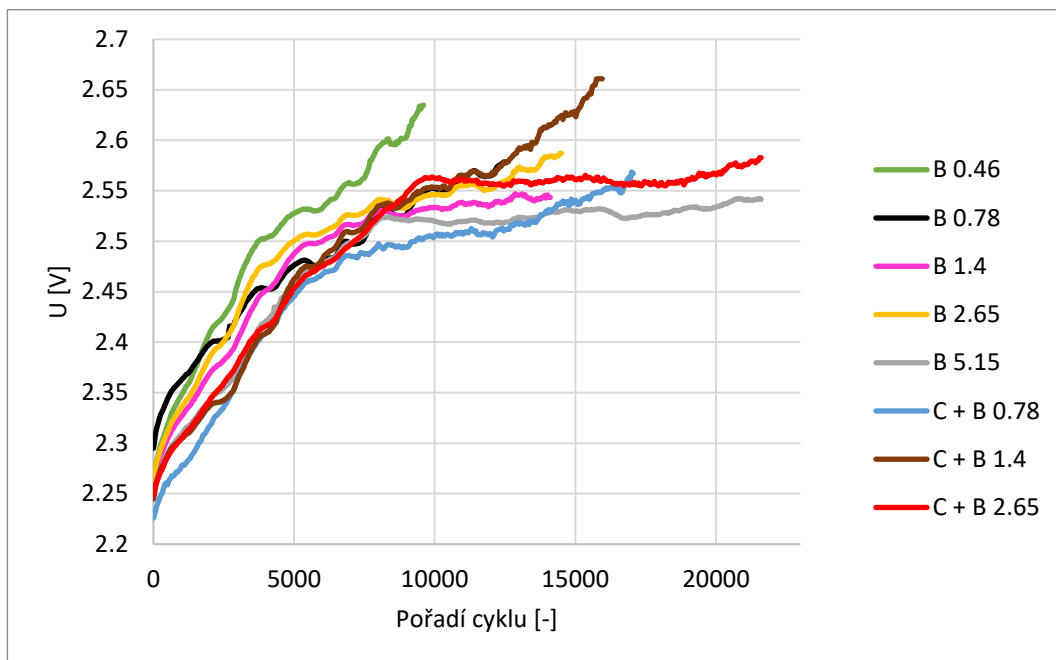
PSoC běhy probíhají ve stavu částečného vybití, kde všechny články jsou na počátku experimentu vybity na 50%. Jeden PSoC běh se skládá z (přibližně) 20000 PSoC cyklů, nebo je ukončen předčasně při poklesu napětí na článku pod 1,5 V. Každý PSoC cyklus

trvá 56 sekund a skládá se z 25 sekund nabíjení, několik sekund stání, 25 sekund vybíjení a několik sekund stání. V každém 50. PSoC cyklu proběhlo měření napětí na konci nabíjení a vybíjení.

Po každém částečném nabití a následném částečném vybití článku dojde ke krátkému přerušení proudu k difuzi reaktantů a vyrovnání vnitřních prostředí. Celkem proběhly na všech experimentálních článcích 3 PSoC běhy. Po každém PSoC běhu došlo k zjištění kapacity článků a kondičními běhy k oživení sulfatovaných záporných hmot.

6.4.1 PSoC I nabíjení

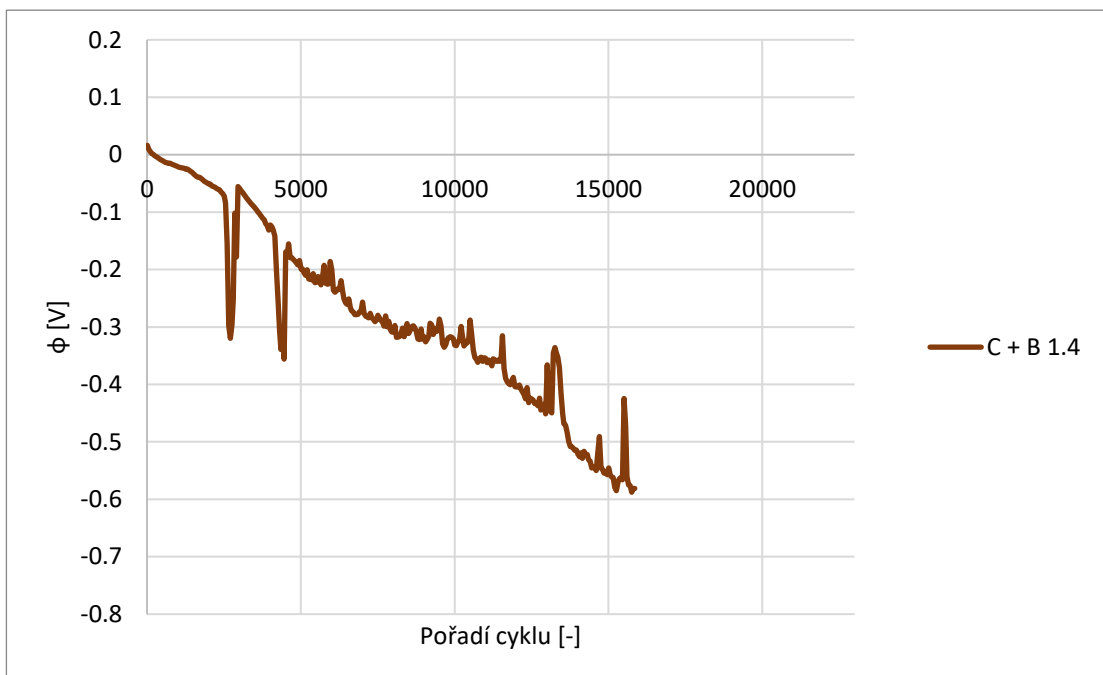
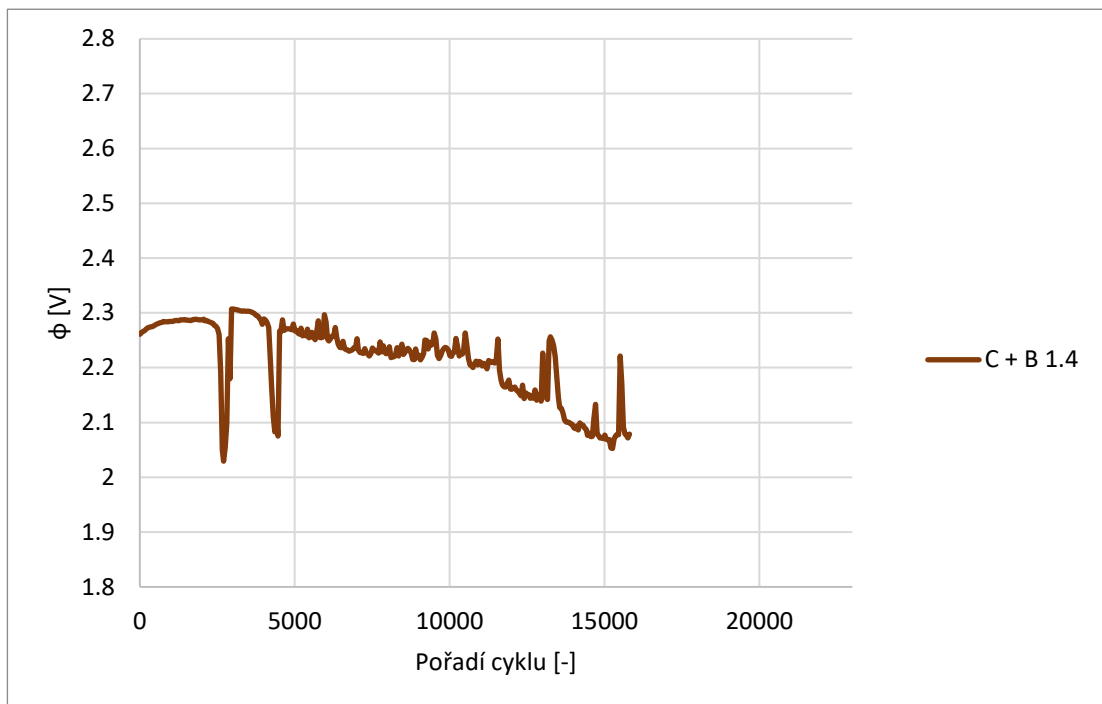
Po kondičních bězích na článcích s vysátým přebytečným elektrolytem proběhl první PSoC běh. Celkové napětí v průběhu PSoC I běhu postupně narůstá z počáteční hodnoty 2,23-2,30 V až k 2,67 V, přičemž většina článků nepřekročila 2,60 V. Na počátku nabíjení se projevuje vnitřní odpor článku (záporná a kladná hmota, kolektory, elektrolyt) a polarizační odpor, který se zvyšuje se zvyšující se intenzitou elektrolyzy probíhající v II. nabíjecí fázi. Tento polarizační odpor má za důsledek zvyšování hodnoty napětí, na kterou se článek nabíje.



Obrázek 6.9 Průběhy napětí při nabíjení během PSoC I

Celý PSoC běh dokončili pouze elektrody s aditivou C + B 2.65 a B 5.15. Jejich křivky napětí mají jedny z nejnižších počátečních hodnot a další nárůst napětí je pozvolný. Naopak nejrychleji skončila elektroda s aditivou B 0.46, která již od začátku stoupala nejstrměji. Články s aditivou C + B 1.4 a C + B 0.78 měli také jednu z nejnižších počátečních hodnot napětí a také optimální nárůst napětí, ale po cca 10000 cyklech se u nich projeví změna gradientu jejich napěťových charakteristik a předčasně tak ukončí

běhy. Nejvyšší počáteční napětí (a tedy nejvyšší polarizační odpor) bylo u článku B 0.78, u kterého byla druhá nejkratší životnost.



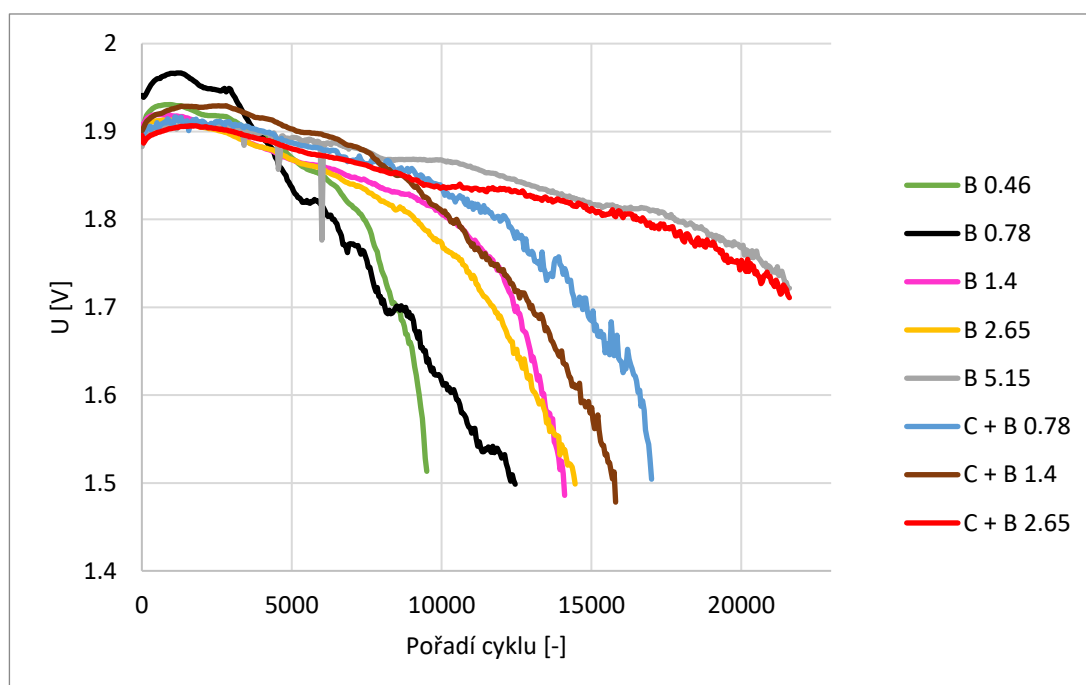
Obrázek 6.10 Průběhy kladného (nahore) a záporného (dole) potenciálu článku s aditivou C + B 1.4

Příkladem změn potenciálů elektrod je obr. 6.10. Z hodnot kladného potenciálu na článku s aditivou C + B 1.4 je vidět, že jeho hodnota se drží mezi 2.2 V a 2.3 V až do cyklu

10000, po kterém začne mírně klesat. Naopak u záporného potenciálu probíhá klesání hodnoty již od počátku běhu a po cyklu 10000 se urychluje až do předčasného ukončení běhu na tomto článku. Změna na kladném potenciálu je $\Delta\varphi^+ = 0.2 \text{ V}$ a na záporném $\Delta\varphi^- = 0.6 \text{ V}$. Protože je změna potenciálu na záporné elektrodě trojnásobná a koresponduje s poklesem napětí článku, tak je možné konstatovat, že většina degradačních procesů je spojena se zápornou elektrodou.

6.4.2 PSoC I vybíjení

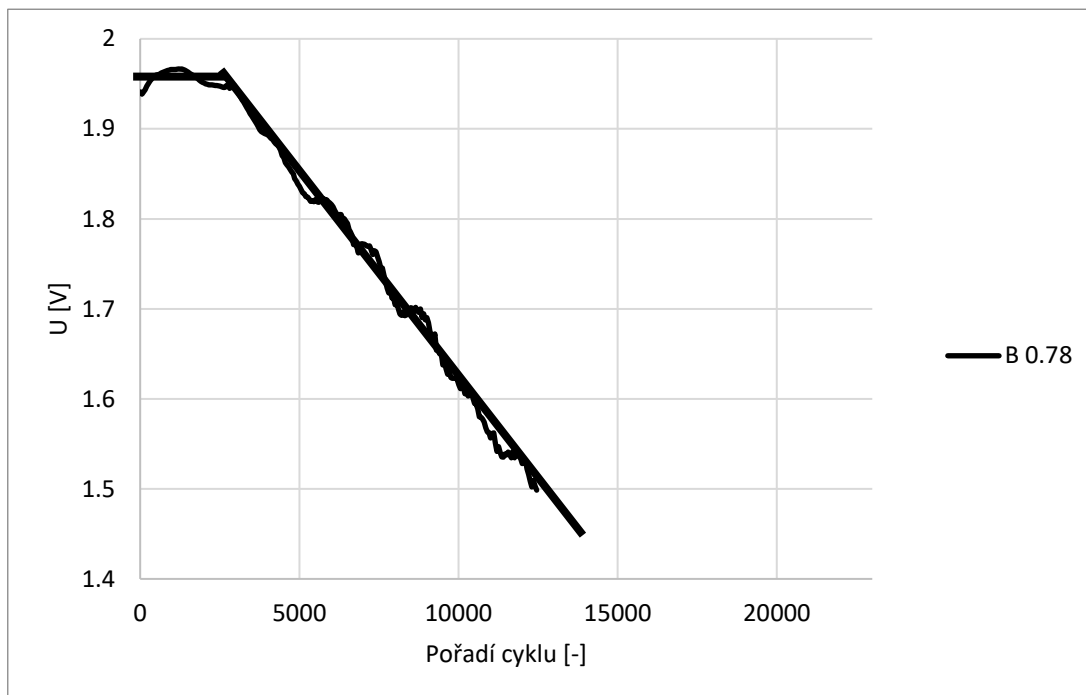
Na počátku vybíjecí části PSoC běhů se projevují pouze vnitřní odpory článků. Experimentální články, u kterých se rychleji projevuje vnitřní degradace mají rychleji klesající charakteristiku napětí při vybíjení. Toto způsobuje předčasné ukončení jejich PSoC běhů.



Obrázek 6.11 Průběhy napětí při vybíjení během PSoC I

Experimentální článek s aditivou B 0.46 byl první, který klesl pod hodnotu 1.5 V. Jeho napěťová charakteristika kopíruje ostatní charakteristiky až do cyklu 7000, kde začne rychle klesat. Pravděpodobně se u tohoto článku začala projevovat elektrolyza, protože ve stejném počtu cyklů se objevil nárůst napětí během nabíjecí části a byla překonána hranice 2.55 V. Druhý skončil článek s aditivou B 0.78, který měl nejvyšší počáteční hodnoty napětí během nabíjení i vybíjení, což znamená, že měl sice nejmenší vnitřní odpor, ale nejvyšší polarizační odpor, což se projevilo v nabíjecí části urychlením projevu elektrolyzy a vnitřním kyslíkovým cyklem s předpokládanou sulfatací záporné elektrody. Celý první PSoC cyklus proběhl na článcích s aditivou B 5.15 a C + B 2.65. Oba měly

nejnižší počáteční napětí, což indikuje vyšší vnitřní odpor (v porovnání s ostatními články), ale napětí bylo po celou dobu PSoC běhu nejstabilnější a pouze pozvolně klesalo.



Obrázek 6.12 Příklad proložení grafu napětí během vybíjení

Pro vypočítání hodnot směrnic jsou grafy všech článků proloženy přímkami.

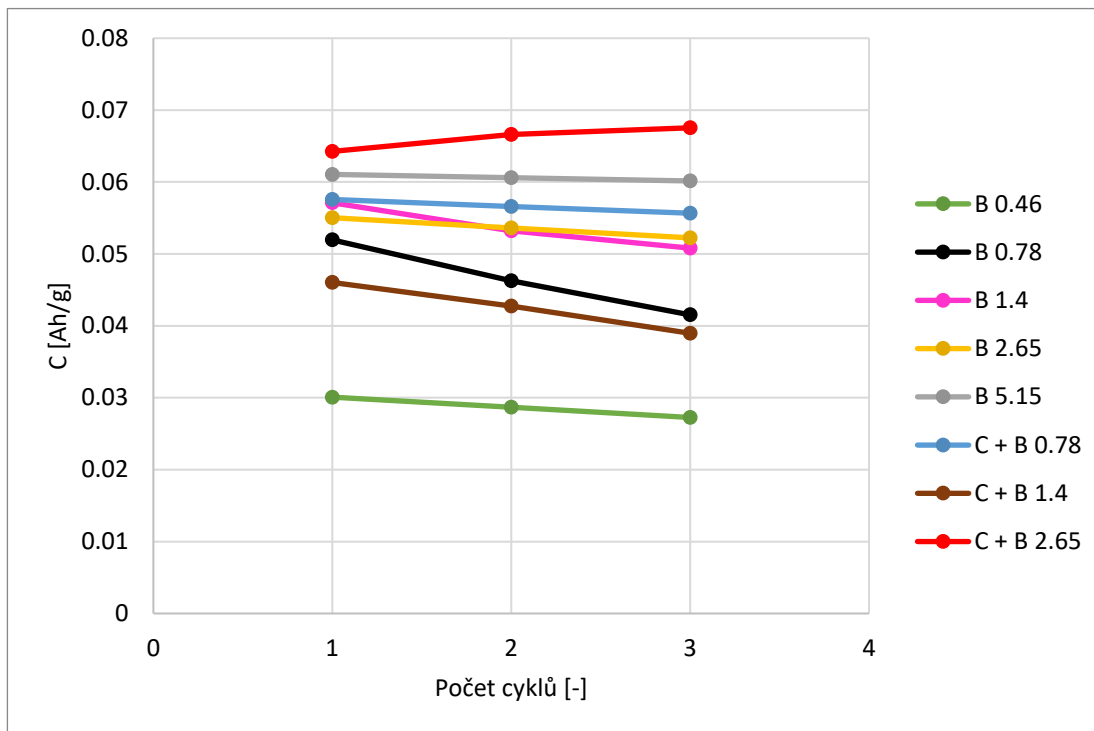
Tabulka 6.1 Hodnoty směrnic proložených křivek a napětí v inflexních bodech v PSoC I

Aditiva	a_1 [-]	a_2 [-]	U_{vyb} [V]	U_{nab} [V]
B 0.46	-17.5E-06	-67100.0E-06	1.8	2.56
B 0.78	0	-47.6E-06	1.95	2.45
B 1.4	-11.5E-06	-83.3E-06	1.8	2.53
B 2.65	-13.0E-06	-71.4E-06	1.75	2.55
B 5.15	-4.00E-06	-19.1E-06	1.81	2.52
C + B 0.78	-8.50E-06	-48.0E-06	1.79	2.53
C + B 1.4	-13.0E-06	-60.0E-06	1.75	2.6
C + B 2.65	-6.00E-06	-20.0E-06	1.8	2.55

Nejvyšší hodnotu směrnice měl článek s aditivou B 0.46. První jeho přímka klesala nejstrměji až do hodnoty napětí 1,80V (resp. během nabíjení $U_{\text{nab}} = 2.56$ V). Směrnice druhé přímky byla několikanásobně větší než ostatní a došlo k rychlému ukončení běhu. Nejmenší hodnotu obou směrnic měli články s aditivou B 5.15 a C + B 2.65. Celkově lze konstatovat, že první směrnice a_1 koresponduje s délkou života článků při PSoC běhu.

6.4.3 Kondiční běhy po PSoC I

Pro zjištění změn vlastností článků po PSoC I došlo k změření jejich kapacit pomocí kondičních běhů. Lze předpokládat, že dojde ke změnám vlastností v porovnání s předchozím měřením.

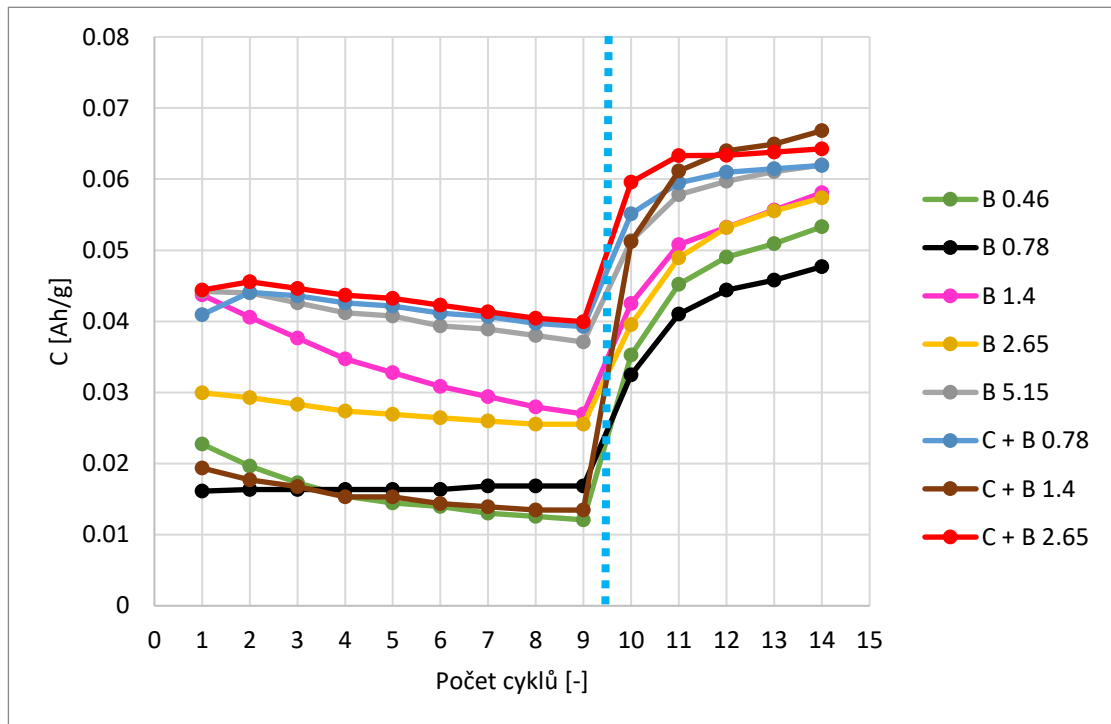


Obrázek 6.13 Průběhy měrných kapacit během kondičních cyklů I

Vlivem PSoC I došlo k snížení kapacit většiny článků a ke zvětšení rozdílů mezi hodnotami. V předchozím kondičním běhu skončili téměř všechny články nad hodnotou 0.06 Ah/g, ale nyní se k této hodnotě přibližují pouze články C + B 2.65 a B 5.15. Naopak nejnižší hodnotu kapacity mají články B 0.46, C + B 1.4 a B 0.78. Vývoj kapacit všech článků s výjimkou C + B 2.65 je stagnace, či pokles kapacity – kondiční cykly tedy nemají pozitivní vliv. U článku s aditivou B 5.15 došlo k neutrální reakci na PSoC běh a jeho kapacita zůstává identická jako po předchozích kondičních bězích. Nejlépe však reagoval na PSoC I článek s aditivou C + B 2.65, u kterého došlo dokonce k navýšení kapacity oproti poslednímu měření. Pravděpodobně u něj došlo k určitému doformování a zlepšení vnitřních vlastností.

6.5 PSoC II

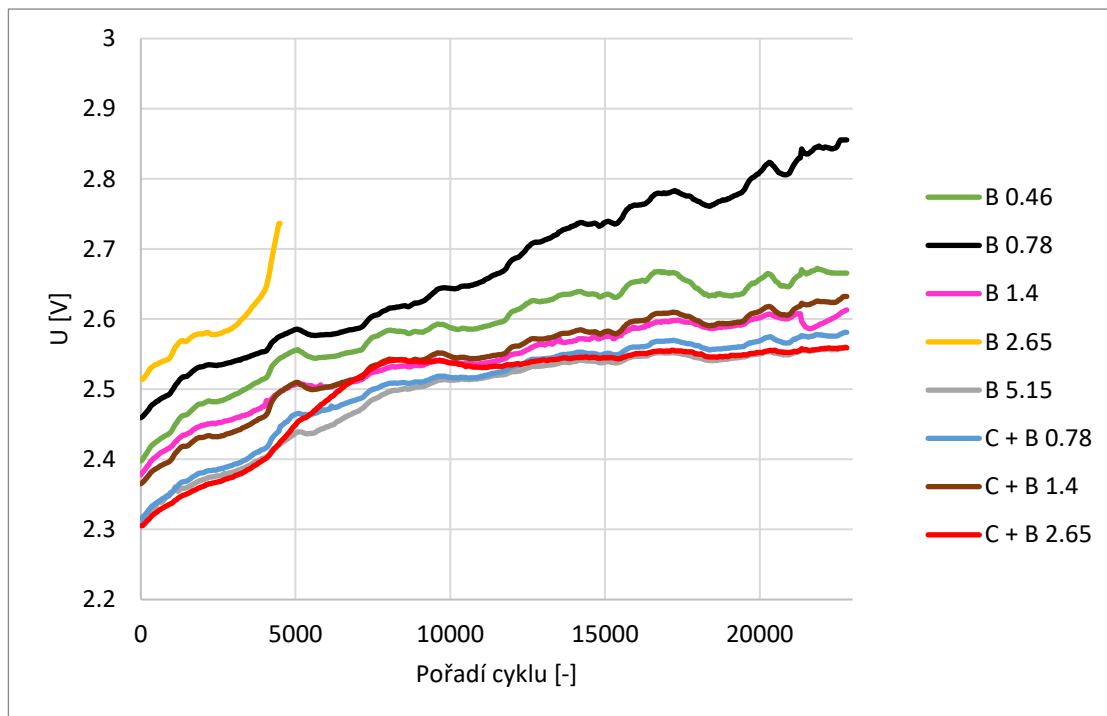
V průběhu kondičních cyklů došlo k optické kontrole článků, při kterých byl zjištěn nedostatek elektrolytu v separátorech. Bylo tedy potřeba opět doplnit separátory elektrolytem a provést několik kondičních běhů před zahájením PSoC II.



Obrázek 6.14 Graf kapacit před (vlevo) a po (vpravo) doplnění elektrolytu

Před doplněním elektrolytu nebyly hodnoty kapacit konzistentní a u článků s aditivu B 0.46 a B 0.78 byli téměř 0.1 Ah/g. Po doplnění elektrolytu došlo k postupnému návratu hodnot kapacit do funkčního stavu a na člancích proběhla rekondice.

6.5.1 PSoC II nabíjení

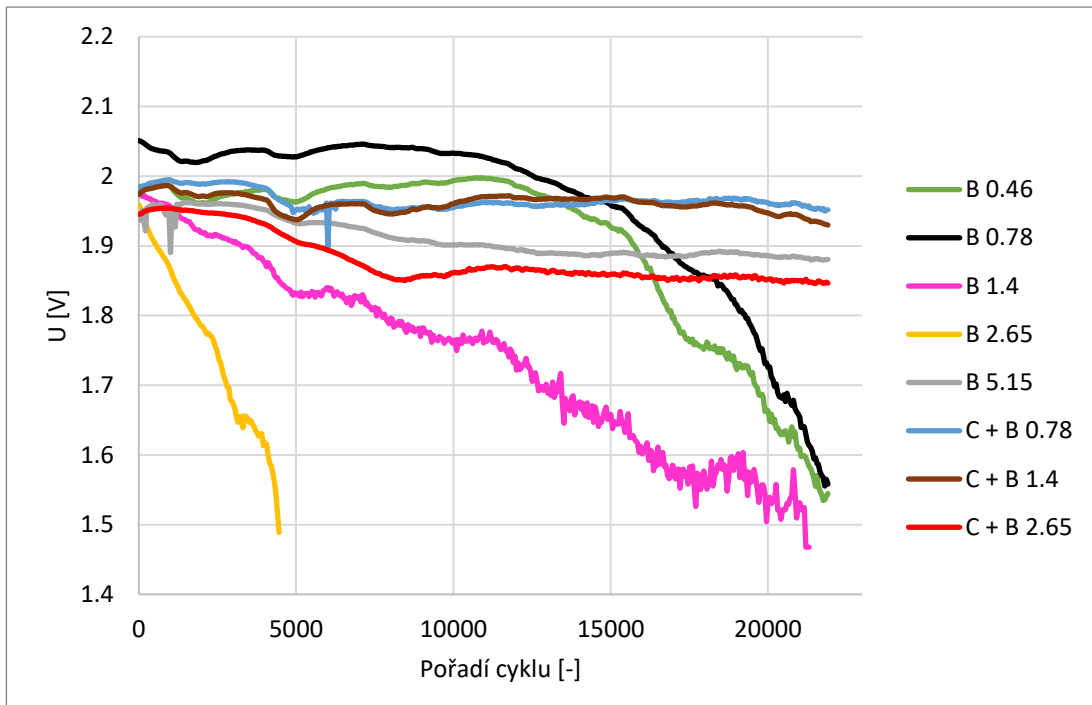


Obrázek 6.15 Průběhy napětí při nabíjení během PSoC II

Doplnění elektrolytu mělo pozitivní vliv na funkčnost článků, protože většina dokončila celý PSoC II běh. Jediný článek s aditivy B 2.65 skončil velice předčasně a to kolem 4500 cyklů. U tohoto článku je počáteční napětí nejvyšší, což značí nejvyšší polarizační odpor. V cca 4000 cyklu došlo k prudkému nárůstu napětí až k hodnotě 2,72V, kdy došlo k předčasnému konci PSoC II běhu tohoto článku.

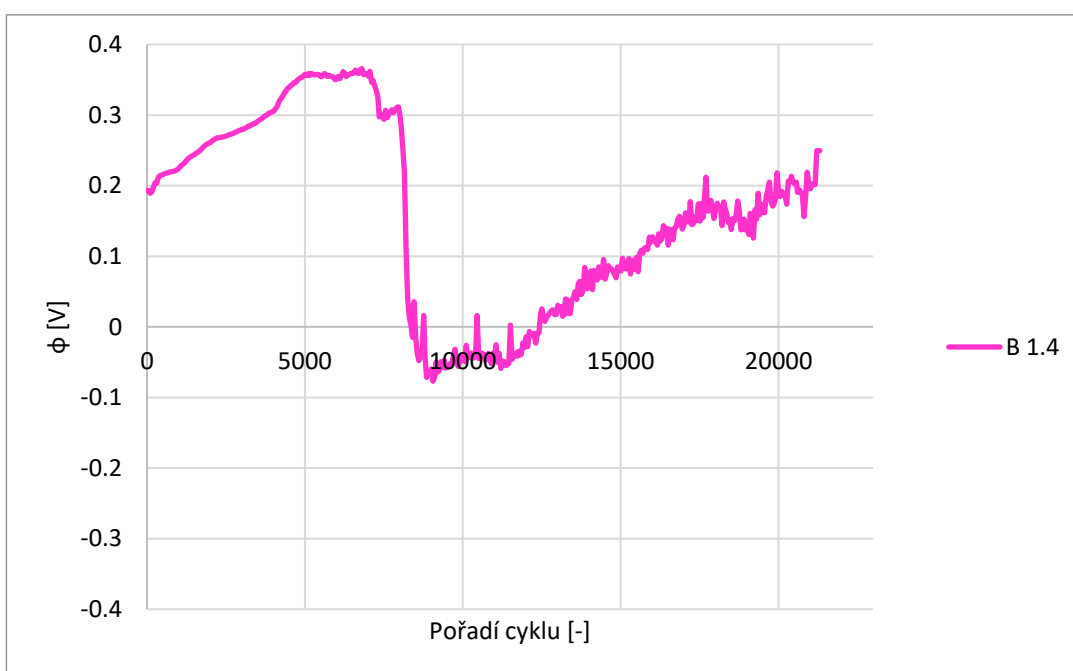
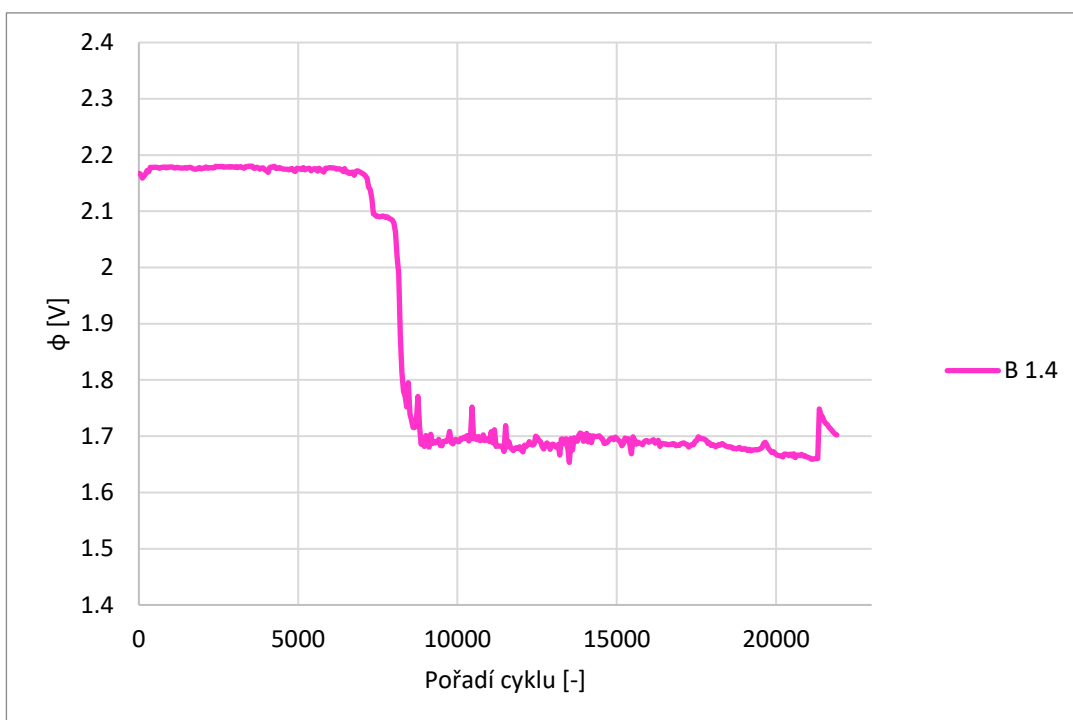
Abnormální chování jevil i článek s aditivy B 0.78, který měl po celý čas běhu velké hodnoty napětí, které vystoupalo až do hodnoty 2.85 V. Předpokládá se, že u něj došlo k postupným vnitřním degradacím, ale zároveň nikdy nedošlo k jejich eskalaci.

6.5.2 PSoC II vybíjení



Obrázek 6.16 Průběhy napětí při vybíjení během PSoC II

Ve vybíjecí části PSoC II dochází u článků s aditivy B 2.65 a B 1.4 k postupnému, téměř lineárnímu snižování minimální hodnoty napětí. Toto je způsobené postupnou degradací elektrod. U článků s aditivy B 0.46 a B 0.78 dojde až později k náhlému, ale strmějšímu poklesu hodnot napětí. Dojde k tomu hlavně po překročení 15000 cyklů, při kterých narostou hodnoty napětí v nabíjecí části na přibližně 2.65 V a začíná se projevovat efekt elektrolyzy spojený s degradací elektrod. Průběhy ostatních článků jsou konstantní pouze s menší variací.



Obrázek 6.17 Průběhy kladného (nahore) a záporného (dole) potenciálu článku s aditivou B 1.4

Během PSoC II běhů je průběh kladného potenciálu na článku s aditivou B 1.4 velice stabilní. Dochází pouze ke skokovému snížení potenciálů kolem cyklu 8000, které se projevuje na všech ostatních člancích, ale pokaždé v jiném čase. Předpokládá se, že se jedná o změnu, která souvisela s v nově doplněným elektrolytem v separátorech, které se

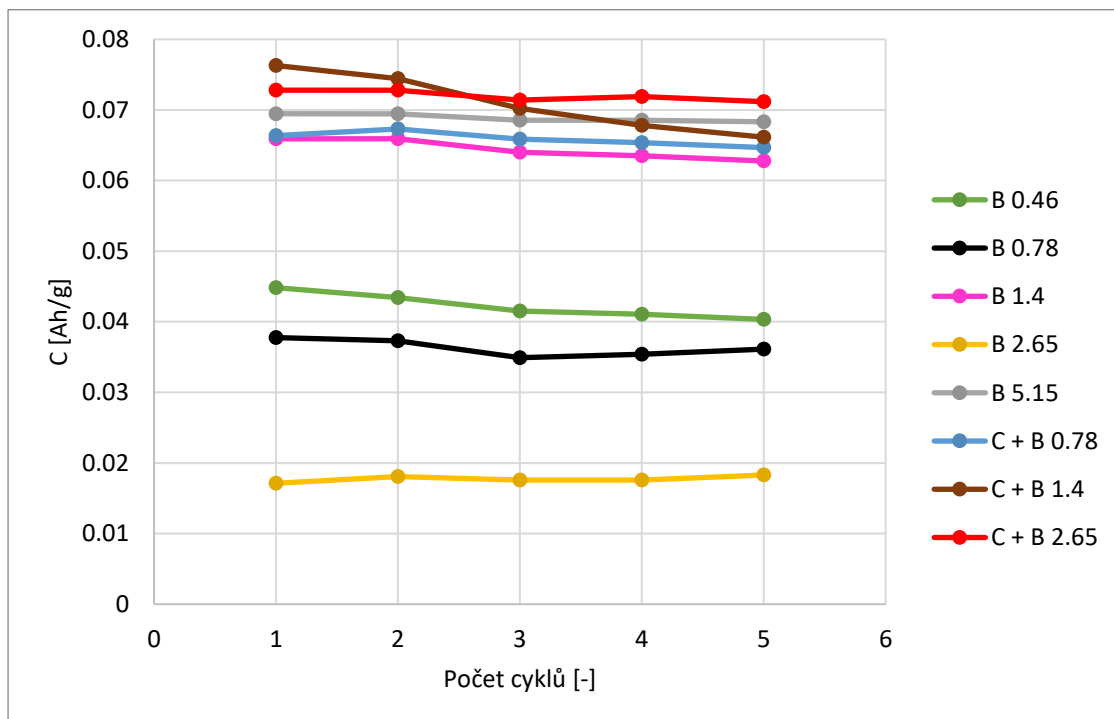
ovšem nijak neprojevuje na napětí na člancích. Na záporném potenciálu článku s aditivem B 1.4 dochází k postupnému zvyšování hodnoty napětí. Především ke konci běhu kopíruje charakteristika potenciálu záporné elektrody charakteristiku napětí a je možné konstatovat, že hlavní část degradace způsobující pokles napětí článku se projevuje na záporné elektrodě.

Tabulka 6.2 Hodnoty směrnic proložených křivek a napětí v inflexních bodech pro PSoC II

Aditiva	a1 [-]	a2 [-]	V _{vyb} [V]	V _{nab} [V]
B 0.46	5.00E-06	-23.8E-06	2.0	2.65
B 0.78	-8.60E-06	-93.8E-06	1.9	2.76
B 1.4	-21.7E-06			
B 2.65	-7.30E-06	-160.0E-06	1.6	2.61
B 5.15	-8.50E-06	-3.10E-06	1.9	2.52
C + B 0.78	-6.67E-06	2.17E-06	1.95	2.51
C + B 1.4	-1.74E-06			
C + B 2.65	-13.9E-06	-2.60E-06	1.85	2.53

Oproti předchozímu běhu mají křivky několika článků nulové směrnice nebo u nich dochází pouze k lineárnímu snižování hodnot napětí. Největší změna směrnice se projevuje na článku s aditivem B 2.65, u kterého dochází k několikanásobnému zvětšení směrnice již při velice nízkém napětí. Oproti tomu článek s aditivem B 0.78 také projevil velké zmenšení směrnice, ale až při napětí v nabíjecí části $U_{nab} = 2.76$ V

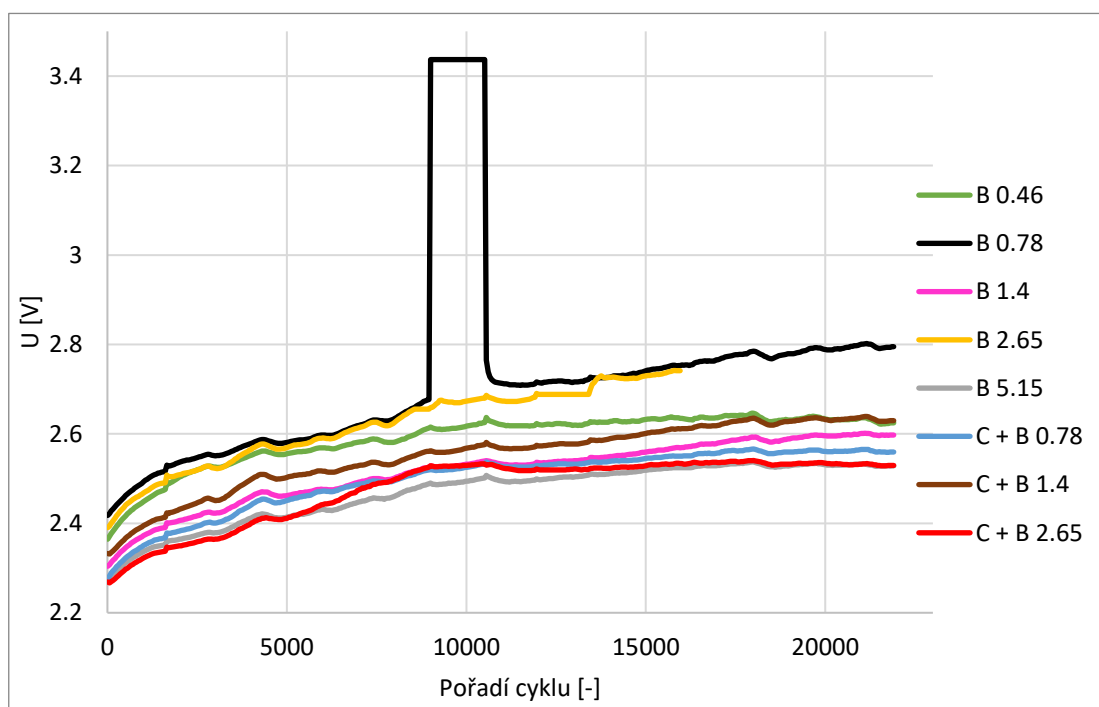
6.5.3 Kondiční běhy po PSoC II



Obrázek 6.18 Průběhy měrných kapacit během kondičních cyklů II

Po PSoC II došlo k drastickému snížení kapacity článku s aditivou B 2.65 z hodnoty 0.05 Ah/g na 0.018 Ah/g. Celý článek podstoupil velkými degradačními jevy, které jsou předpovídaný z extrémně krátké životnosti během PSoC II běhu. U článků s aditivou B 0.78 a B 0.46 zůstala kapacita na stejné úrovni jako v předchozím měření kapacity po PSoC I, ale oproti zbytku článků jsou jejich hodnoty téměř poloviční.

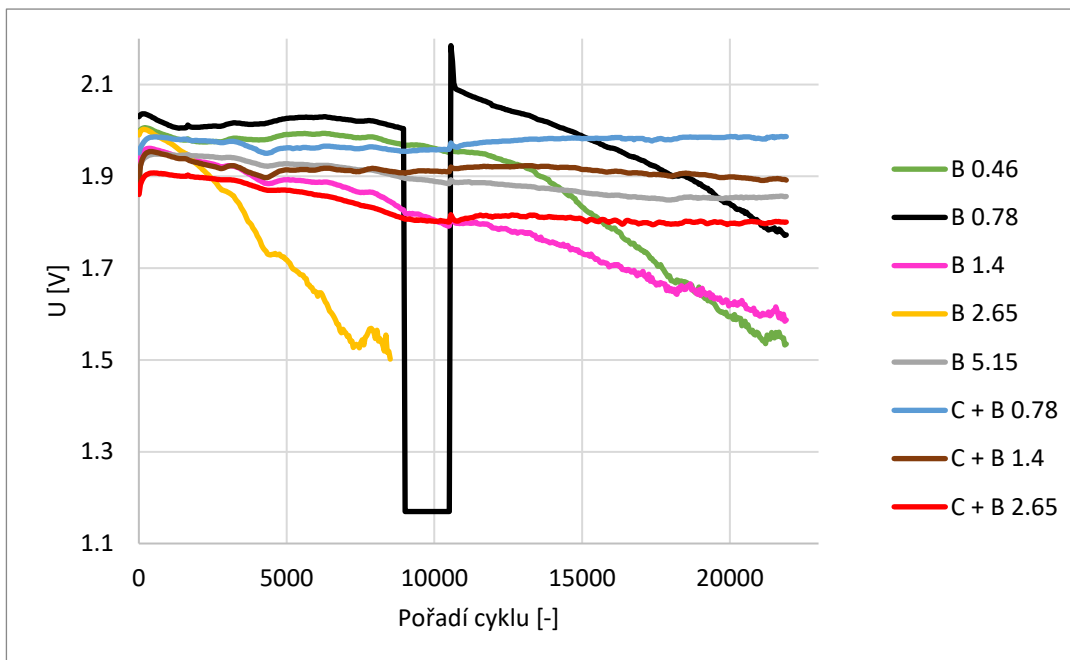
6.5.4 PSoC III nabíjení



Obrázek 6.19 Průběhy napětí při nabíjení během PSoC III

Během celého běhu PSoC III dochází k malým skokům hodnot napětí, které jsou způsobené měřením hodnot R_k a R_m . Tyto skoky nemají žádný vliv na průběhu a výsledků běhu. Všechny články začínají na nízkém napětí mezi 2.3 V a 2.5 V. Největší počáteční napětí má článek s aditivou B 0.78, na který má mezi cykly 9000 a 11000 abnormálně velké napětí 3.45 V. Jedná se o pravděpodobně chybu měřícího zařízení, která je během měření vnitřních odporů napravena. Článek s aditivou B 2.65 jediný ukončil předčasně běh. Jeho napětí začalo na 2.4 V a stoupalo obdobně jako B 0.78, rychleji než ostatní články až do jeho ukončení.

6.5.5 PSoC III vybíjení



Obrázek 6.20 Průběhy napětí při nabíjení během PSoC III

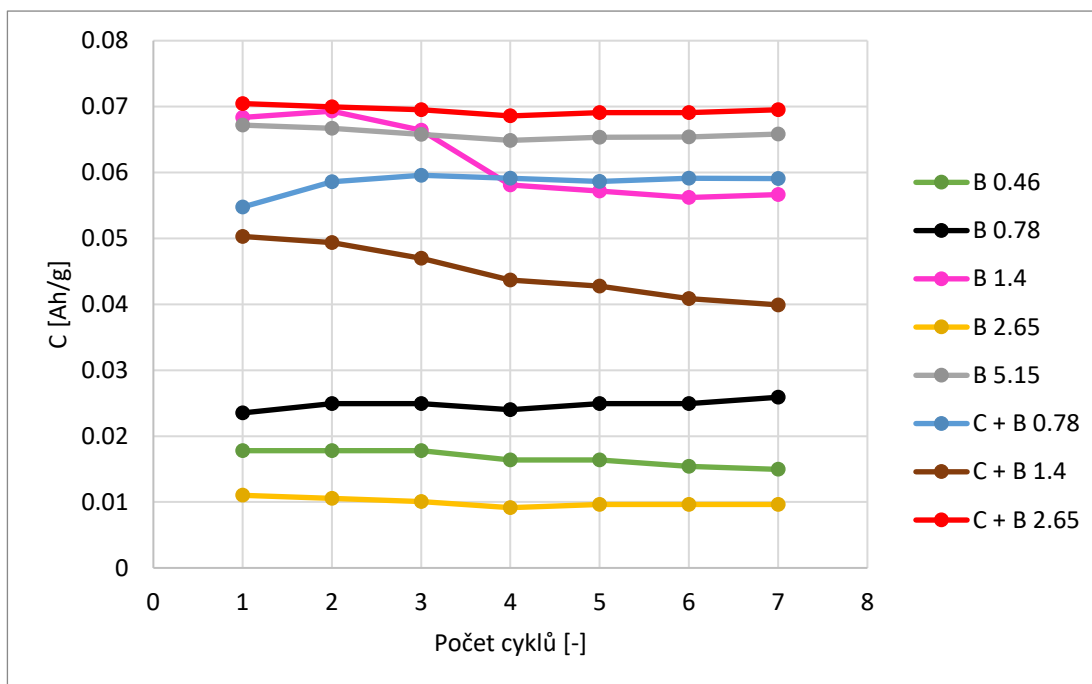
Na článku s aditivu B 0.78 opět proběhla chyba měření mezi cykly 9000 a 11000, která je následována rapidním klesáním napětí až do konce běhu. Obdobný průběh je patrný u článku s aditivu B 0.46, kdy po cca 13000 cyklech dochází k výraznému poklesu napětí s obdobnou směrnici poklesu. U článku s aditivu B 2.65 začíná hodnota napětí klesat od začátku a dojde k předčasnému ukončení běhu v cyklu 8500.

Tabulka 6.3 Hodnoty směrnic proložených křivek a napětí v inflexních bodech pro PSoC III

Aditiva	a1 [-]	a2 [-]	V _{vyb} [V]	V _{nab} [V]
B 0.46	-4.34E-06	-48.4E-06	1.93	2.61
B 0.78	-5.00E-06	-29.0E-06	2.1	2.69
B 1.4	-15.2E-06			
B 2.65	-60.6E-06			
B 5.15	-6.52E-06	4.44E-06	1.85	2.54
C + B 0.78	-4.35E-06	2.83E-06	1.96	2.53
C + B 1.4	-1.74E-06			
C + B 2.65	-8.70E-06	-1.54E-06	1.8	2.53

U článku s aditivu C + B 2.65 dojde k vyrovnání směrnice v polovině běhu. Dochází k eliminaci vznikající deformace článku a charakteristika se stává téměř vodorovná. U článků s aditivu B 5.15, C + B 0.78 a C + B 1.4 jsou směrnice téměř nulové po celou dobu běhu. Naopak článek s aditivu B 2.65 má největší hodnotu směrnice již od začátku až do předčasného ukončení jeho běhu.

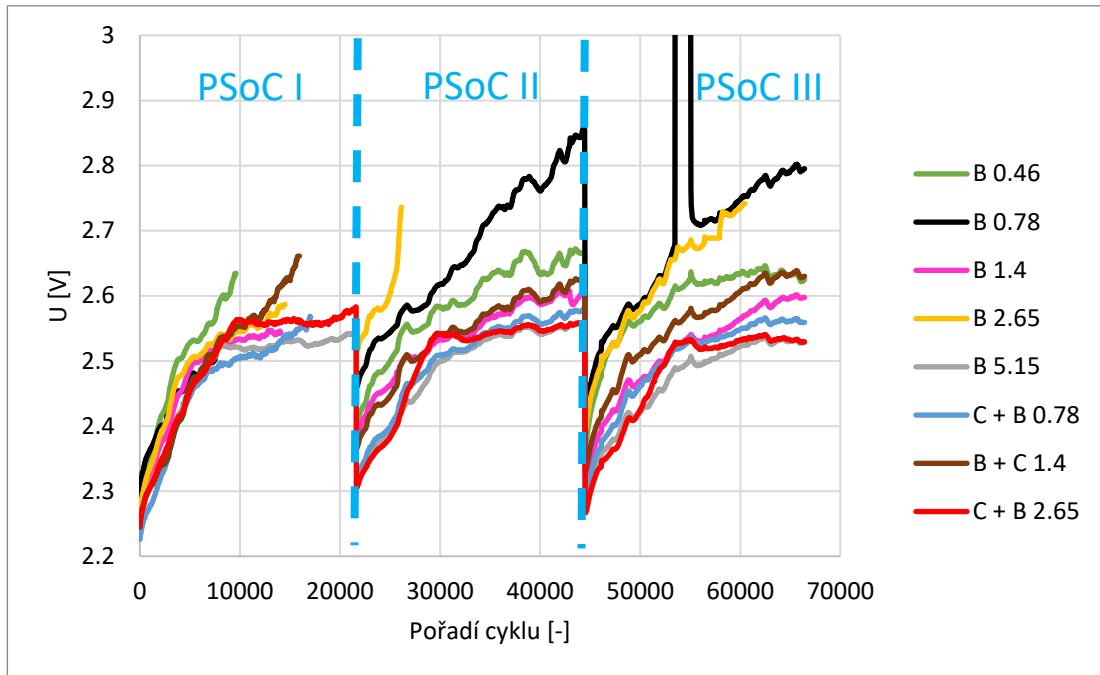
6.5.6 Kondiční běhy po PSoC III



Obrázek 6.21 Průběhy měrných kapacit během kondičních cyklů II

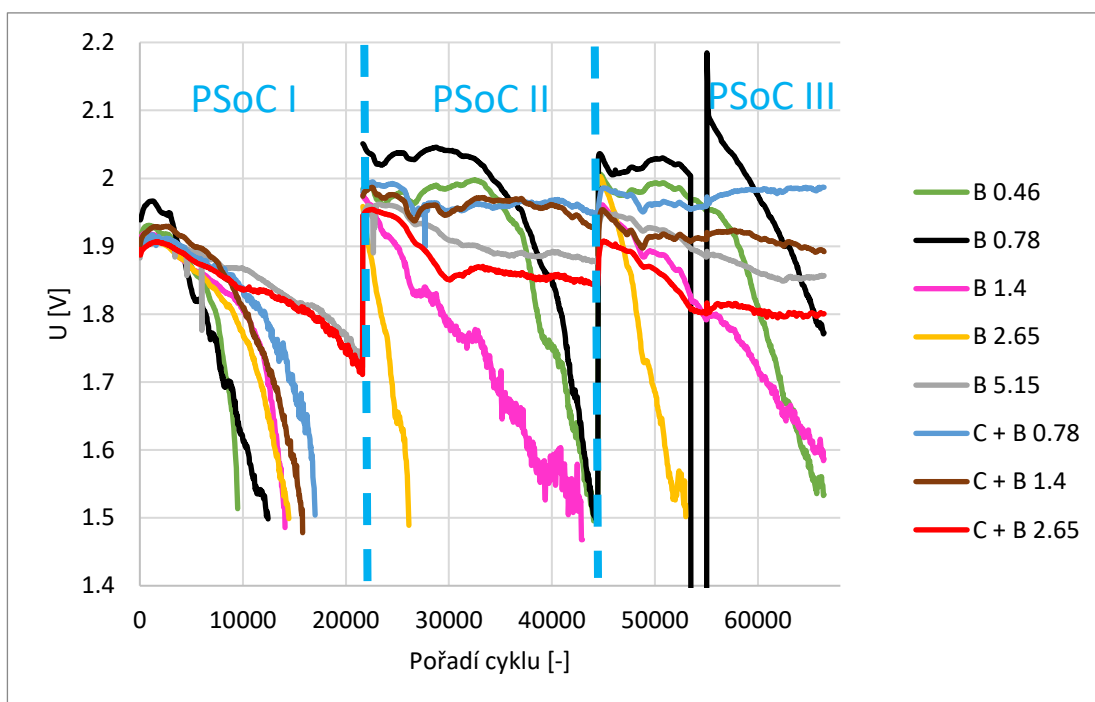
Během PSoC III došlo k dalšímu snížení kapacity na článcích s aditivy B 0,46 a B 0,78 na hodnoty pod 0.03 Ah/g. Největší vliv měl tento běh na článek s aditivou C + B 1.4, u kterého klesla kapacita o 0.03 Ah/g. Na konci celého experimentu si svou kapacitu navýšili články s aditivou C + B 2.65 a B 5.15. V porovnání s prvním měřením kapacity jejich hodnota stoupla o 0.01 Ah/g. Kapacita zůstala nezměněna u článků s aditivou C + B 0.78 a B 1.4.

6.6 Celkové průběhy



Obrázek 6.22 Celkový průběh napětí během nabíjení v PSoC

Největší hodnoty napětí při nabíjení dosahoval článek s aditivy B 0.78, stejně jako článek s aditivy B 2.65. Třetí nejvyšší napětí bylo dosaženo na článku s aditivy B 0.46. Velká část jejich PSoC II a PSoC III běhů probíhala nad napětím 2.55 V, kde se více projevuje elektrolyza, která urychluje vnitřní degradační procesy. Naopak napětí na člancích s aditivy B 5.15, C + B 0.78 a C + B 2.65 bylo během všech běhů pod 2.55 V. Na začátek každého běhu rychle narostlo, ale po 10000 cyklů stoupalo lineárně a pomaleji než ostatní průběhy.

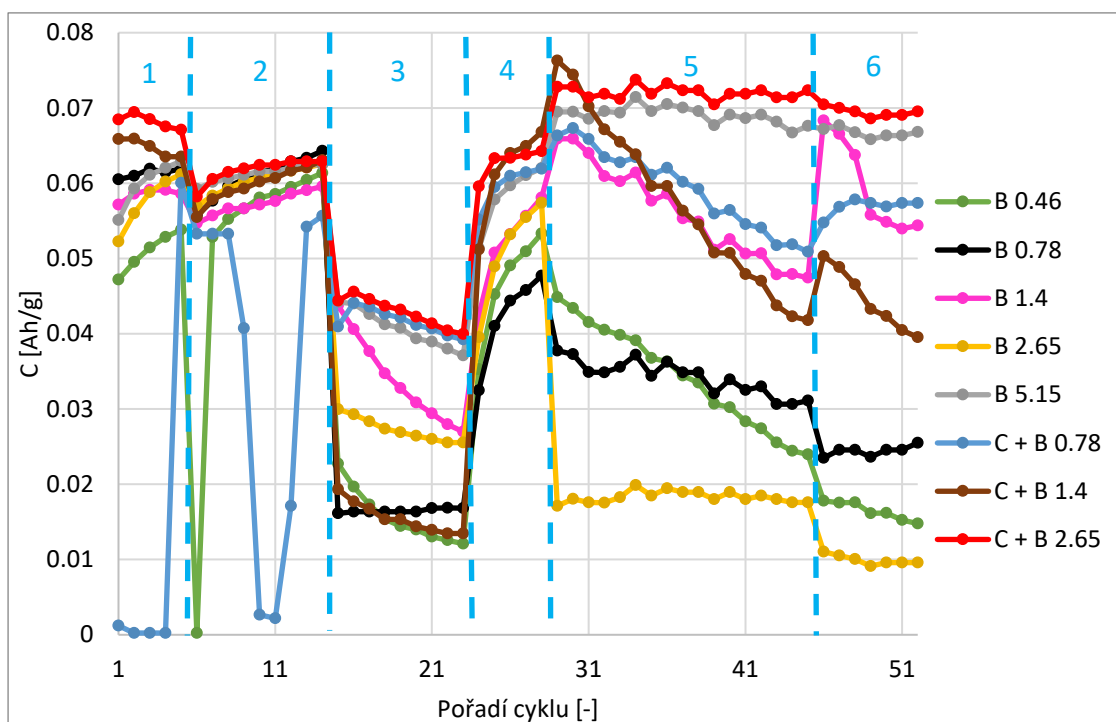


Obrázek 6.23 Celkový průběh napětí během vybíjení v PSoC

U článku s aditivou B 2.65 došlo během PSoC II a PSoC III k rychlému poklesu napětí od počátku běhu vždy došlo k předčasnému ukončení. Výrazný rychlý propad napětí během běhu měli také články s aditivou B 0.46 a B 0.78, tedy u všech elektrod, u kterých bylo zaznamenáno nejvyšší napětí při nabíjení.

Všechny články s aditivou uhlíku a článek s aditivou B 5.15 měli v PSoC I a II počáteční pokles napětí, který následoval konstantní hodnotou. Došlo tedy k zastavení degradace a články pak dokončili oba běhy. Na charakteristikách v běhu PSoC I je vidět negativní vliv nedostatku elektrolytu v separátorech, který způsobil velice nízké napětí během vybíjení a předčasné ukončení běhu většiny článků.

Lze konstatovat, že články s pouze skelnými vlákny měli horší vlastnosti a nižší životnost než články se skelnými vlákny doplněnými o uhlík. Jedinou výjimkou byl článek s aditivou B 5.15, tedy článek bez uhlíku s nejvyšším množstvím skelného vlákna, který měl parametry srovnatelné s ostatními články s uhlíkem bez ohledu na množství přidaného skelného vlákna.



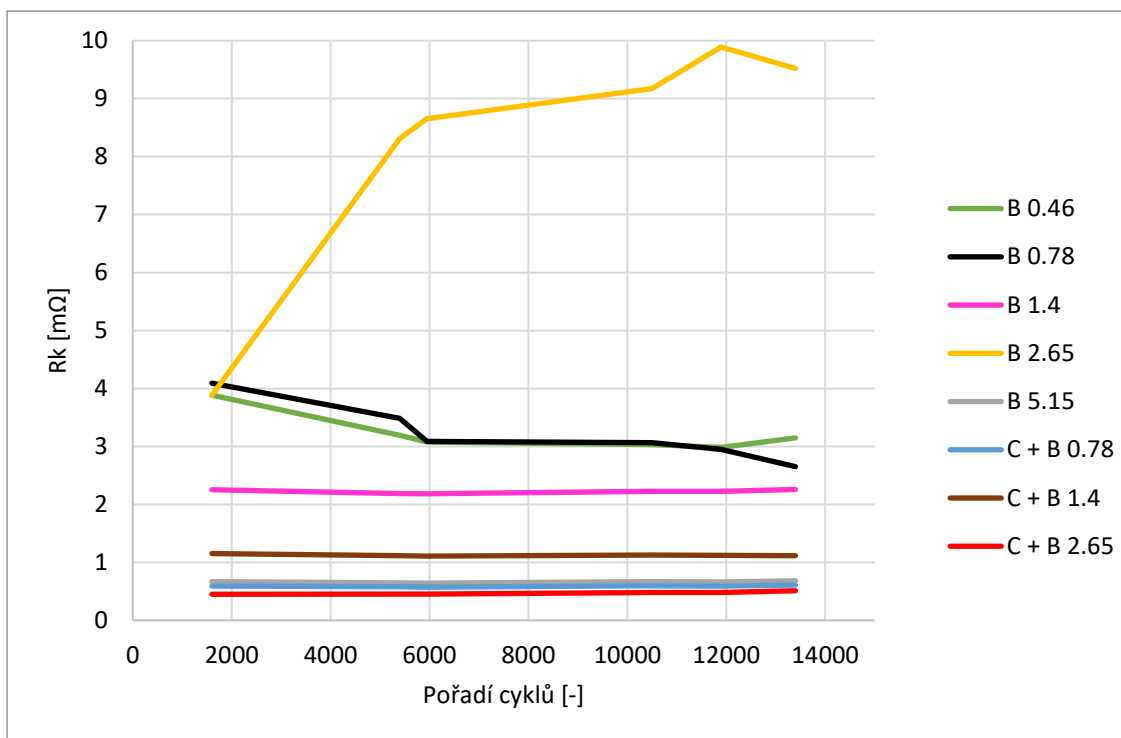
Obrázek 6.24 Celkový průběh kapacit článků (1 = Zaplavených elektrolytem, 2 = Po odsátí elektrolytu, 3 = Po PSoC I, 4 = Po doplnění elektrolytu, 5 = Po PSoC II a 6 = Po PSoC III)

Článek s aditivou C + B 0.78 měl v prvním a druhém kondičním běhu téměř nulovou kapacitu, která byla pravděpodobně způsobena výrobním nebo manipulačním defektem. Po druhém doformovacím běhu došlo k odstranění problému a článek pokračoval v experimentu podle plánu. PSoC běhy měli nejvíce vliv na článek B 2.65, který po PSoC I ztratil 70 % svojí kapacity. Tak velká ztráta není způsobena pouze sulfatací záporné elektrody, ale pravděpodobně muselo dojít ke kombinaci několika vnitřních degradačních jevů. Článek s aditivou C + B 2.65 měl konzistentně největší kapacitu ze všech článků a nedošlo u něj k jakémukoliv snížení kapacity, které by mohlo být spojené se sulfatací záporné elektrody.

6.7 Měření R_k a R_m

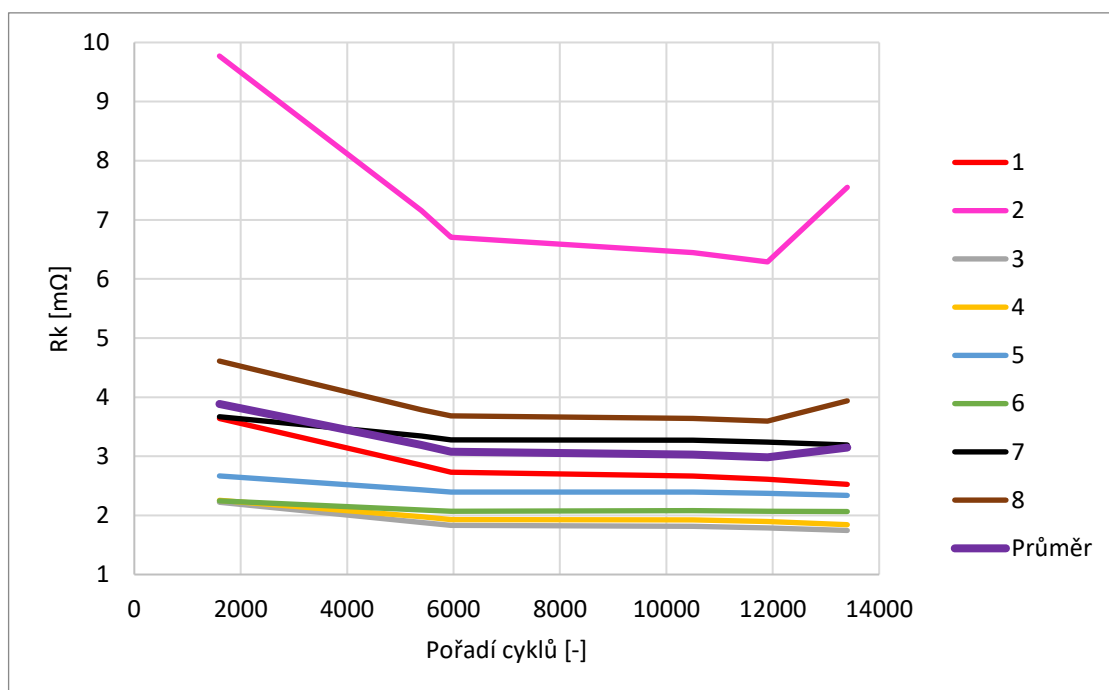
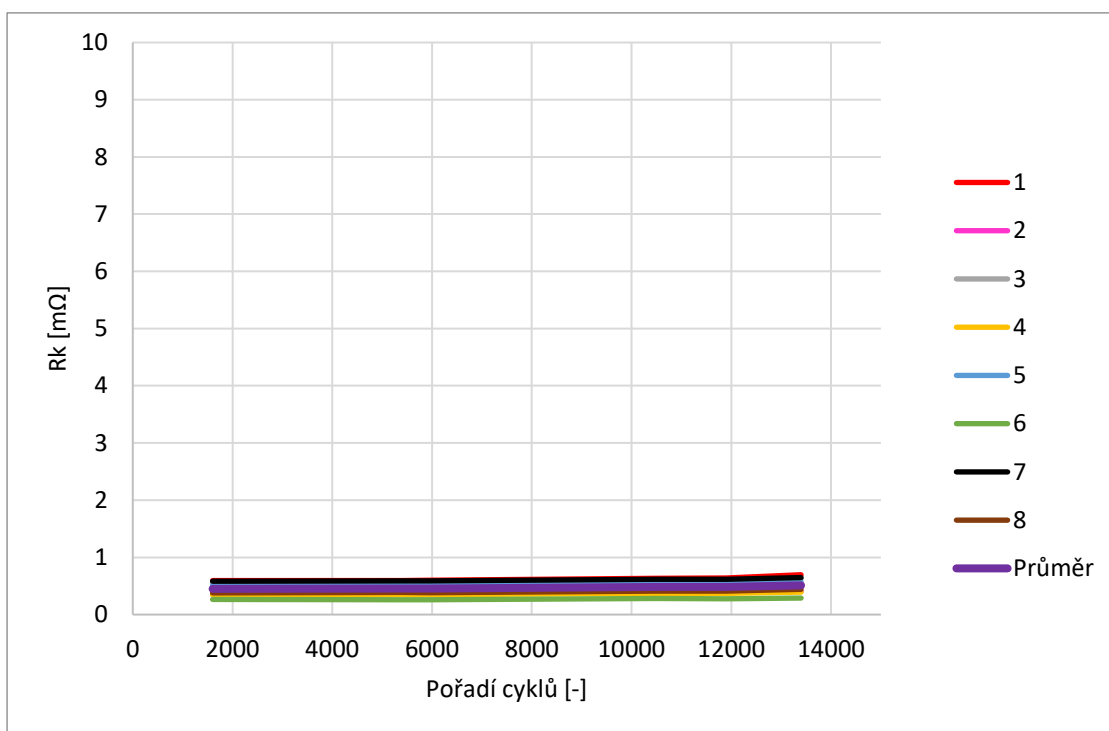
Měření kontaktního odporu R_k a odporu aktivní hmoty R_m probíhalo během PSoC III. V časových rozestupech přibližně 24 hodin došlo k pozastavení běhu a každý článek byl odpojen a zvlášť změřen. Měření probíhalo pomocí měřicího přístroje, který vždy nastavoval proud žebrem článku a měřil vzniklý úbytek napětí.

6.7.1 Hodnoty Rk



Obrázek 6.25 Průběhy odporu Rk během PSoC III

Hodnoty kontaktního odporu článku s aditivu B 2.65 jsou v některých případech i pětikrát větší než u ostatních článků. Jedná se o článek, který měl v předchozím PSoC II a probíhajícím PSoC III krátký běh s náznaky silné degenerace. U článků s aditivu B 0.46 a B 0.78 je průběh kontaktního odporu mírně klesající, ale jeho hodnota je vyšší než u ostatních článků.

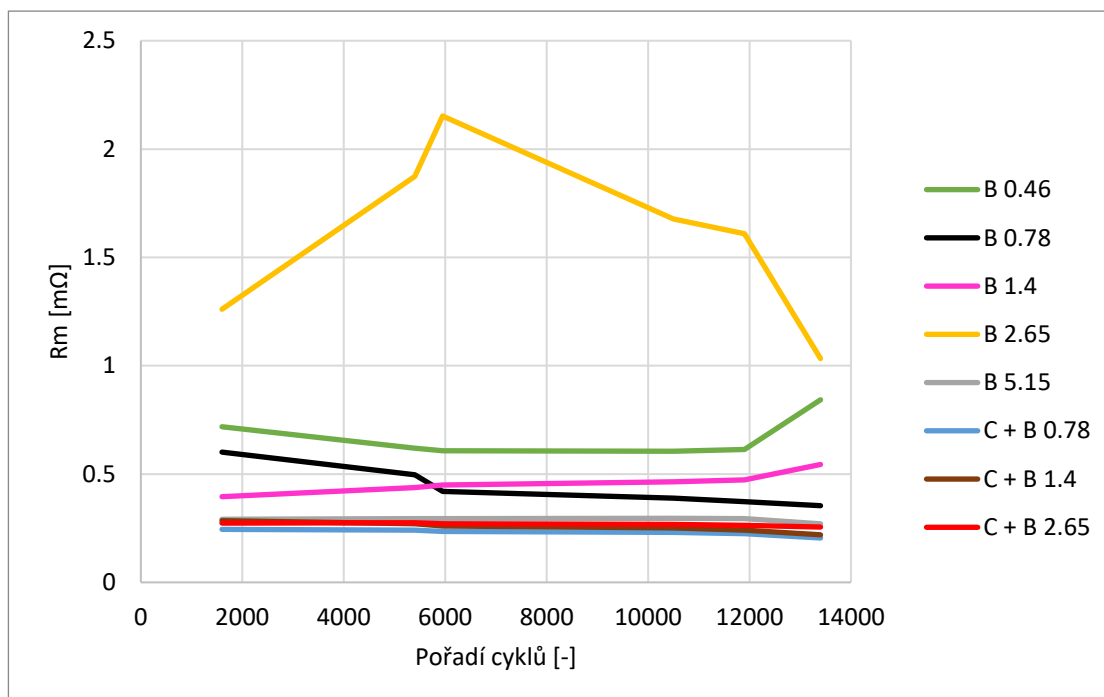


Obrázek 6.26 Průběhy kontaktních odporů na článku s aditivy C + B 2.65 (nahore) a s aditivy B 0.46 (dole)

V grafu jsou znázorněné průběhy všech měřených odporů jednotlivých žebor. Z horního grafu je patrné, že u všech žebor dochází k postupnému nárůstu hodnot jejich kontaktních odporů, všechny hodnoty kontaktních odporů žebor leží v rozmezí 0.2 mΩ a po celou dobu je jejich rozmístění rovnoměrné. V grafu hodnot článku s aditivou B 0.46 je patrné, že u

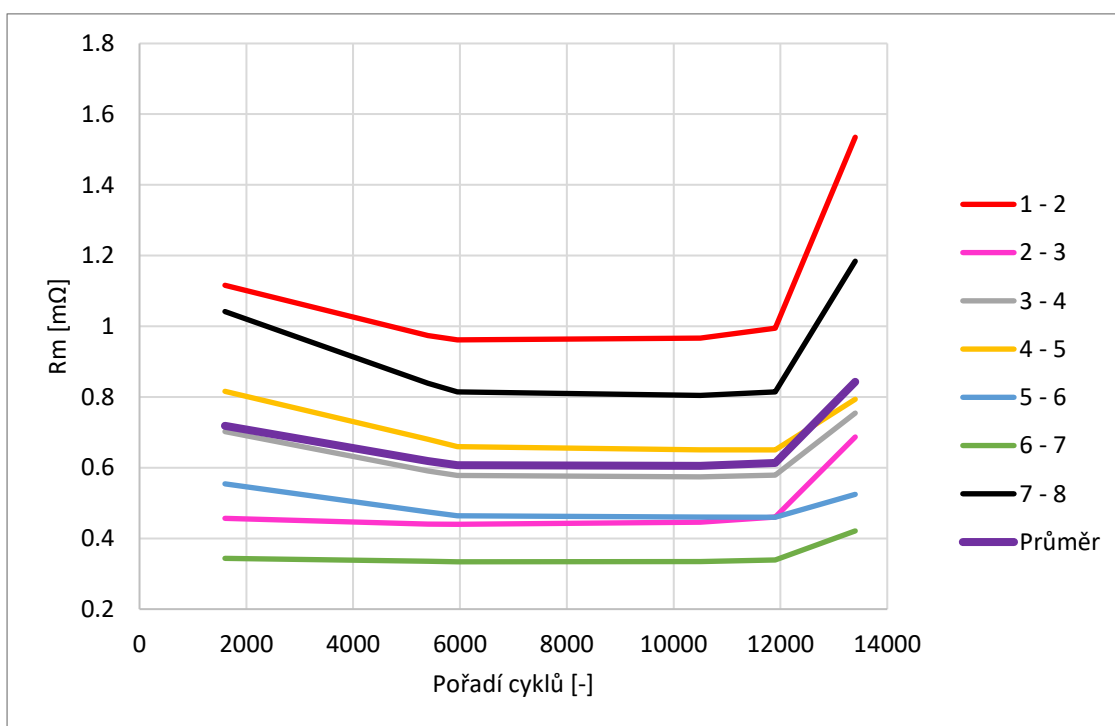
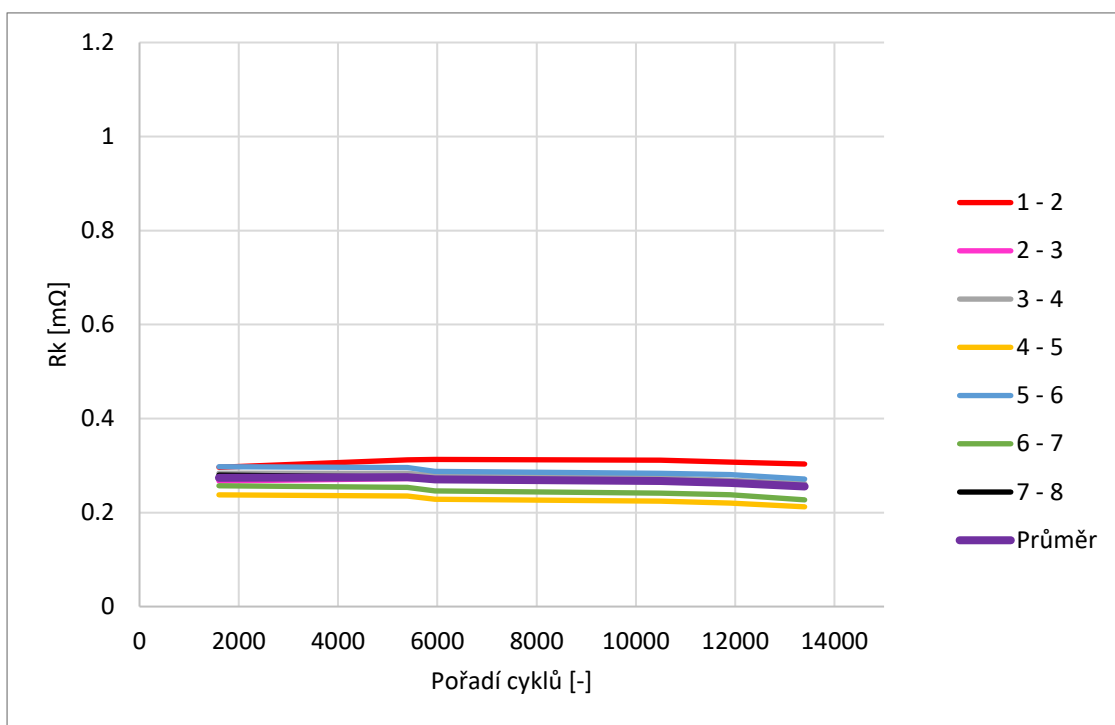
některých žeber dochází ke zvyšování a u jiných je konstantní jejich hodnota kontaktního odporu. Většina žeber je nerovnoměrně rozptýlená mezi 1 a 5 mΩ. Nejvíce rozptýlené je druhé žebro, u kterého se ke konci běhu zvýší hodnota odporu naznačující zvýšení degradace. Při porovnání s celkovým průběhem napětí těchto článků v PSoC III se zdá, že velikost rozptýlení hodnot kontaktních odporů jednotlivých žeber je spojena s životností daného článku. U tohoto článku tedy dochází k nerovnoměrné degradaci žeber.

6.7.2 Hodnoty Rm



Obrázek 6.27 Průběhy odporu Rm během PSoC III

Největší hodnoty odporů aktivní hmoty měl článek s aditivou B 2.65. Takto velký odpor oproti ostatním článkům naznačuje změnu složení aktivní hmoty. Může se jednat o přeměnu olova na síran olovnatý (který má menší vodivost), nebo o ztrátu kontaktů mezi částicemi aktivní hmoty. Na článcích s aditivou B 0.46 a B 1.4 dochází během PSoC běhu k nárůstu odporu aktivní hmoty. Především ke konci běhu dochází k největší změně odporu, která je způsobena změnami v aktivní hmotě urychlenými zvýšeným napětím v nabíjecí části cyklu.



Obrázek 6.28 Průběhy odporů aktivní látky na článku s aditivy C + B 2.65 (nahore) a s aditivy B 0.46 (dole)

Odpory aktivní hmoty článku s aditivy C + B 2.65 mají rozptyl pouhých 0.1 mΩ. Všechny průběhy jsou lineární s mírným klesáním což svědčí o velmi dobré kondici tohoto článku v průběhu PSoC běhu. Naopak hodnoty odporu aktivní hmoty článku s aditivy B 0.46,

jsou rozptýlené a odpory mezi všemi žebry silně stoupají a tento vývoj koresponduje s životností a vývojem napětí článku v třetím PSoC běhu, kdy je patrný pokles napětí tohoto článku od cca třetiny PSoC běhu.

7. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo prostudovat literaturu spojenou s problematikou hybridních elektrických vozidel a olověných akumulátorů pracujícím v režimu částečného stavu nabití. Na tyto znalosti bylo navázáno v praktické části, ve které bylo nejdříve potřeba vytvořit experimentální elektrody. Elektrod bylo celkem 8 a skládají se z olověného kolektoru, napastované aktivní hmoty a epoxydové kostry. Tyto elektrody byly poté použity do experimentálních článků. Všechny články se skládali ze záporné experimentální elektrody, dvou kladných protielektrod, separátorů, elektrolytu a uzavřené nádoby.

Na člancích plně zalitým elektrolytem nejdříve proběhly formační běhy, které zajistily přeměnu napastované hmoty na aktivní látku článku. Z napěťových charakteristik nebyly zjištěny problémy spojené s formací článku. Následovaly doformační běhy zajišťující přeměnu zbytkové napastované hmoty uvnitř záporné elektrody a proběhla první měření kapacity. Článek s aditivou C + B 0.78 projevoval během tohoto běhu známky vnitřního zkratu mezi elektrodami, který byl dalším cyklováním odstraněn. Z článků byl následně odsátý přebytečný elektrolyt a pokračovaly doformační běhy. Odsátí způsobilo sjednocení hodnot kapacit na všech člancích, kromě článků s aditivou C + B 0.78, který opět projevoval známky vnitřního zkratu.

Poté proběhl na člancích první PSoC běh, který simuluje práci akumulátoru v hybridním elektrickém automobilu zajištěním neustálého částečného stavu nabití. Z důvodu poklesu napětí na člancích s aditivou B 0.46 a B 0.78 došlo k předčasnému ukončení jejich běhu.

Doplněním elektrolytu v separátorech došlo ke zlepšení stavu článků a návratu původních hodnot kapacity. Následující běh dokončilo tedy více článků, kromě těch s aditivou B 2.65 a B 1.4, které projevili okamžitý lineární pokles napětí ve vybíjecí části. Tento běh nedokončily i články s aditivou B 0.46 a B 0.78 vlivem projevu vnitřní degradace. Nejstabilnější se jevily články s aditivou C + B 2.65 a B 5.15.

V posledním PSoC běhu došlo k urychlení degradace na článku s aditivou 0.46, který společně s článkem s aditivou B 2.65 nedokončil celý běh. Téměř konstantní průběhy napětí měly články s aditivou B 5.15, C + B 0.78, C + B 1.4 a C + B 2.65. Výrazně se u nich neprojevily degradační jevy.

Během experimentů této bakalářské práce bylo dokázáno, že díky přidání aditiv silanizovaného skelného vlákna do aktivní hmoty záporné elektrody lze potlačit její sulfataci.

LITERATURA

- [1] Elektrochemické články [online]. Copyright Simopt, 1999 [cit. 2021-11-05].
Dostupné z:
https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/05/elclanky_2.html
- [2] VANĚK, Jiří, Petr KŘIVÍK a Vítězslav NOVÁK. Alternativní zdroje energie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. 165 s. Dostupné také z:
https://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=27102
- [3] Kombinovaný vliv skelných vláken a uhlíku jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru [online]. Brno, 2017 [cit. 2021-11-30].
Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/68189>. Bakalářská. Vysoké učení technické.
- [4] Degradací mechanismy u olověných akumulátorů [online]. Brno, 2012 [cit. 2021-11-30]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/54537>. Bakalářská. Vysoké učení technické.
- [5] Startovací vs. záložní baterie [online]. [cit. 2021-12-13]. Dostupné z:
<https://www.tutr.cz/slovník/startovaci-vs-zalozni-baterie>.
- [6] Parallel mild hybrid equivalent to the Tata Safari [online]. Culikut, India, 2015 [cit. 2021-12-13]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Energy-usage-details-of-the-parallel-mild-hybrid-during-cruising-on-a-sample-Indian_fig3_290817042
- [7] What's better, primary or secondary batteries? [online]. 2019. [cit. 2021-12-13].
Dostupné z: https://ecommons.udayton.edu/stander_posters/1649/
- [8] Efekt přitlaku vyvozovaného na elektrodový systém olověného akumulátoru s experimentálními elektrodami s příměsí skelných vláken [online]. Brno, 2013 [cit. 2021-12-13]. Dostupné z:
file:///C:/Users/Admin/Downloads/Diplomov%C3%A1_pr%C3%A1ce%20D.%20Fryda.pdf. Diplomová. Vysoké učení technické. Vedoucí práce Petr Bača.
- [9] Vliv přitlaku na životnost olověných akumulátorů u hybridních elektrických vozidel [online]. Brno, 2012 [cit. 2021-12-13]. Dostupné z:
<https://core.ac.uk/download/pdf/30298741.pdf>. Diplomová. Vysoké učení technické. Vedoucí práce Petr Bača.

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

VRLA akumulátory	(Valve Regulated Lead Acid) Ventilem řízené olověné
PSOC	(Partial State of Charge) Částečný stav nabití
HEV	(Hybrid Electric Vehicles) Hybridní elektrická vozidla

Symboly:

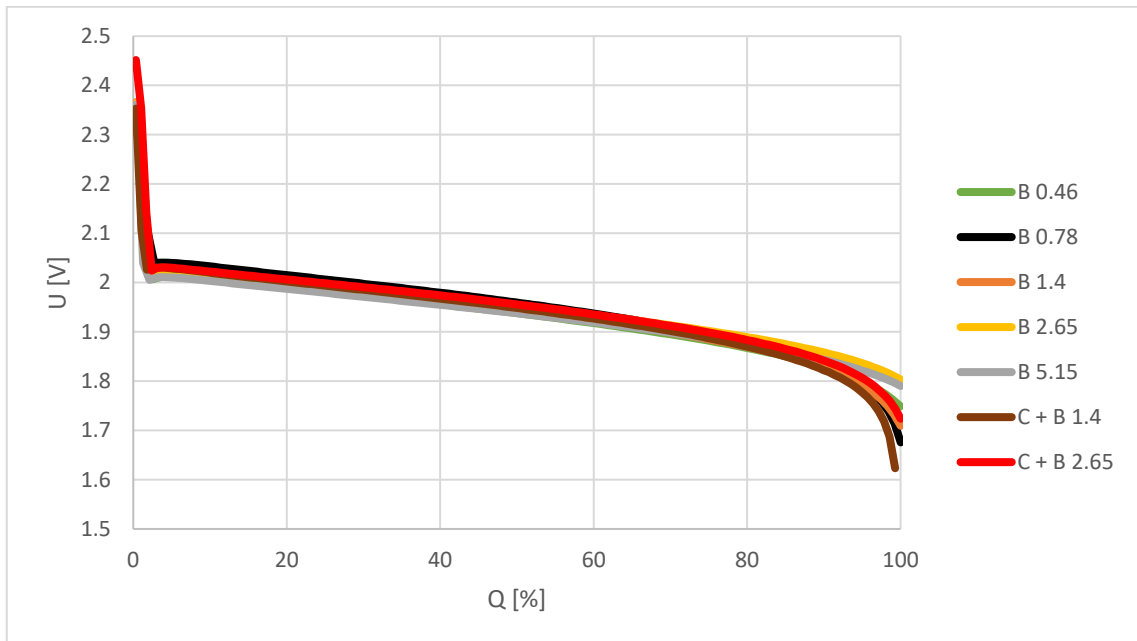
U	napětí	(V)
I	proud	(A)
t	čas	(h)
C	kapacita	(Ah/g)
C	normovaná kapacita	(%)

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA A - NAMĚŘENÉ HODNOTY	56
------------------------------------	----

Příloha A - Naměřené hodnoty

A.1 Graf závislosti napětí článku na procentech odevzdaného náboje



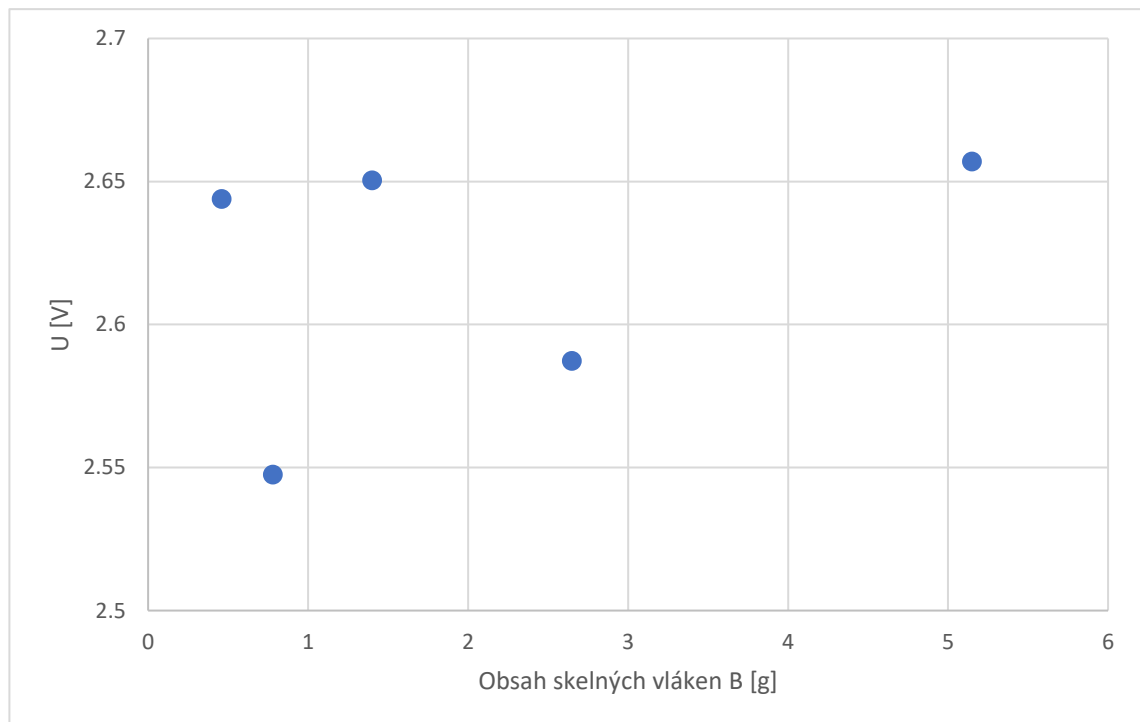
A.2 Tabulka hodnot 2. deformačního cyklu

Cyklus číslo 2			
Číslo článku	Q [%]	I [A]	C [%]
1	46.71512	0.013935	108.7915531
2	72.7122	0.01903367	112.887256
3	58.97157	0.02337779	115.2164374
4	58.64564	0.0277742	115.2894931
5	-	0.03057188	1411.271101
6	58.73135	0.01936292	113.8242906
7	66.20327	0.05333889	122.3574406
8	66.95096	0.01411406	109.370167

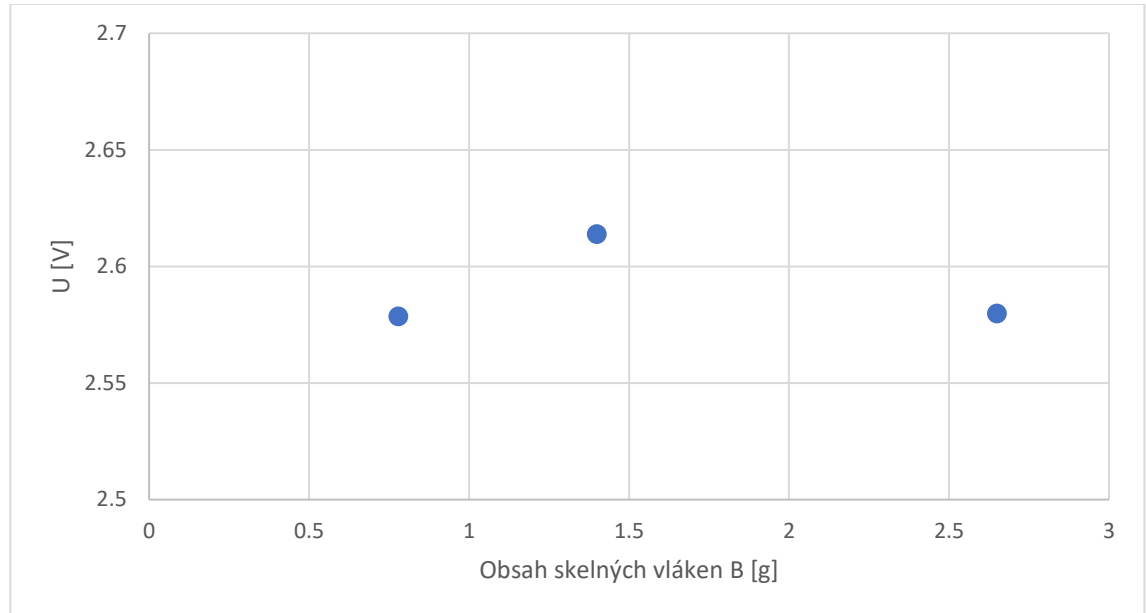
A.3 Tabulka hodnot 6. deformačního cyklu

Cyklus číslo 6			
Číslo článku	Q [%]	I [A]	C [%]
1	80.46645	0.01168711	106.8587207
2	79.21531	0.01124704	108.4791256
3	75.82406	0.01281186	107.1384321
4	73.111	0.01637109	107.9622999
5	74.24156	0.04194912	128.9552172
6	71.72373	0.01480239	109.2081663
7	73.08748	0.0304269	113.2333247
8	80.62692	0.01185501	107.8439994

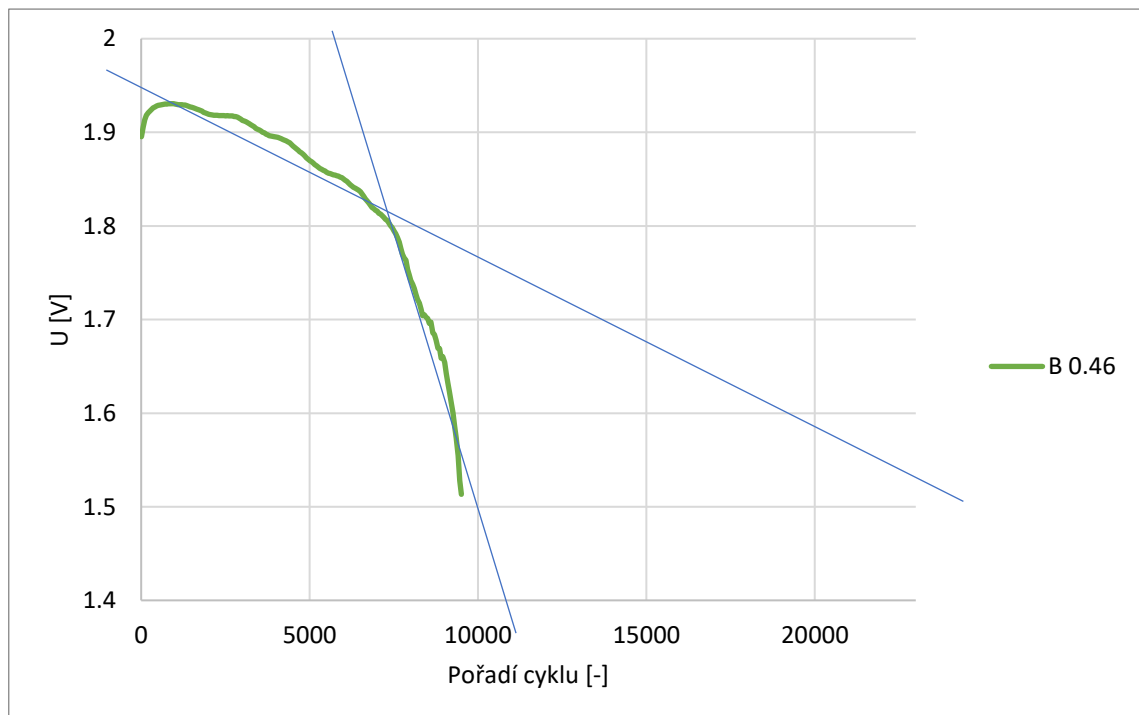
A.4 Graf závislosti maximálního napětí na množství skelných vláken pro elektrody bez uhlíku



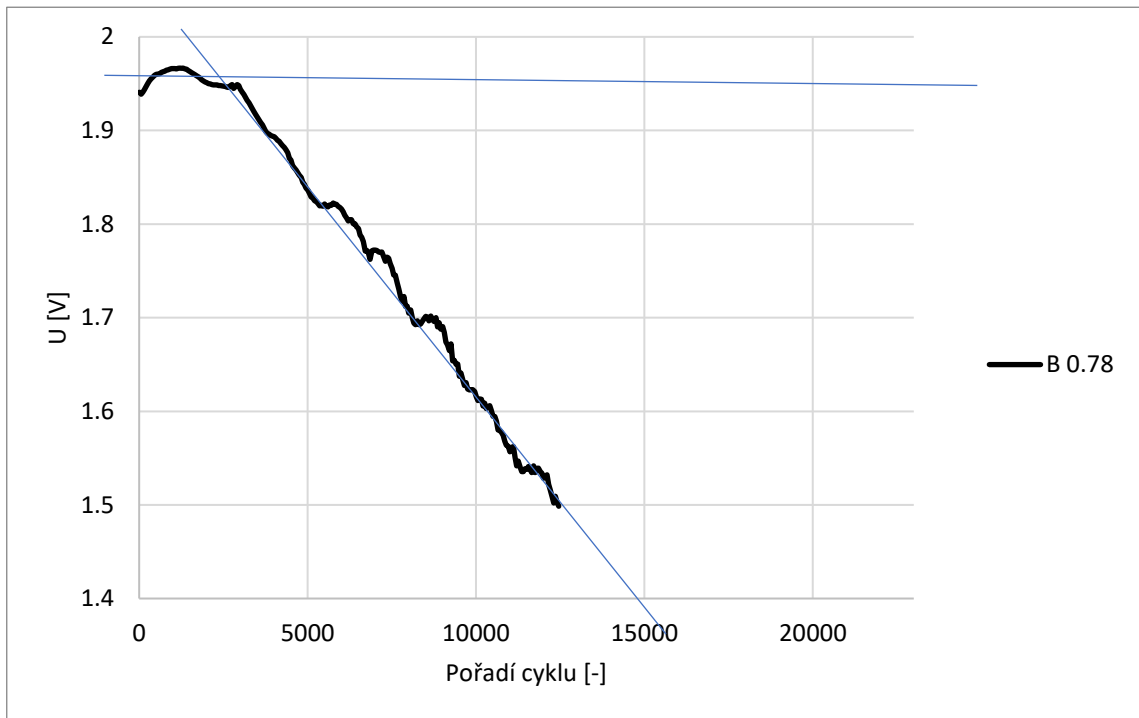
A.5 Graf závislosti maximálního napětí na množství skelných vláken pro elektrody s uhlíkem



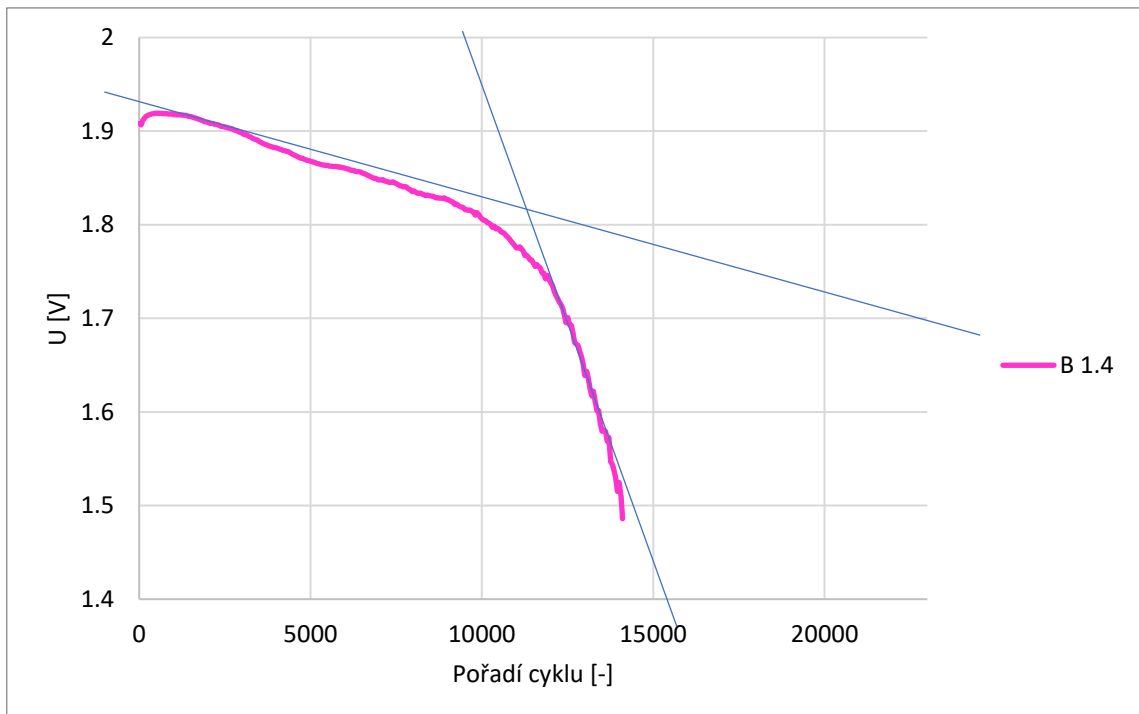
A.6 Směrnice článku B 0.46 při vybíjení PSoC I



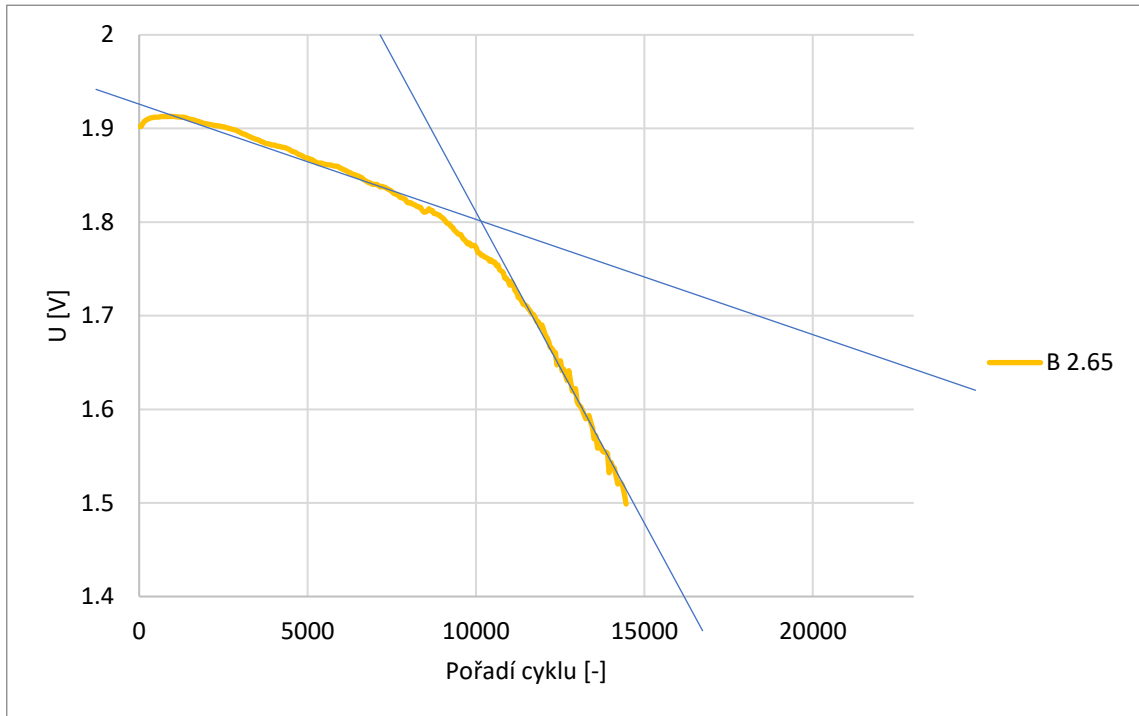
A.7 Směrnice článku B 0.78 při vybíjení PSoC I



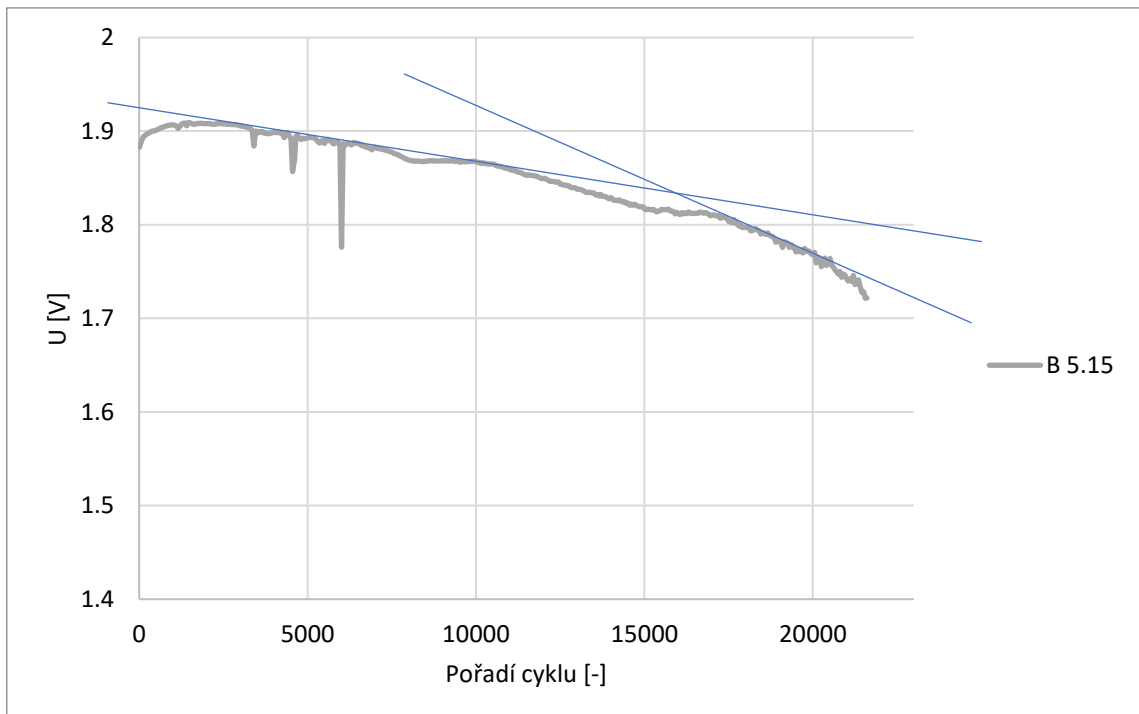
A.8 Směrnice článku B 1.4 při vybíjení PSoC I



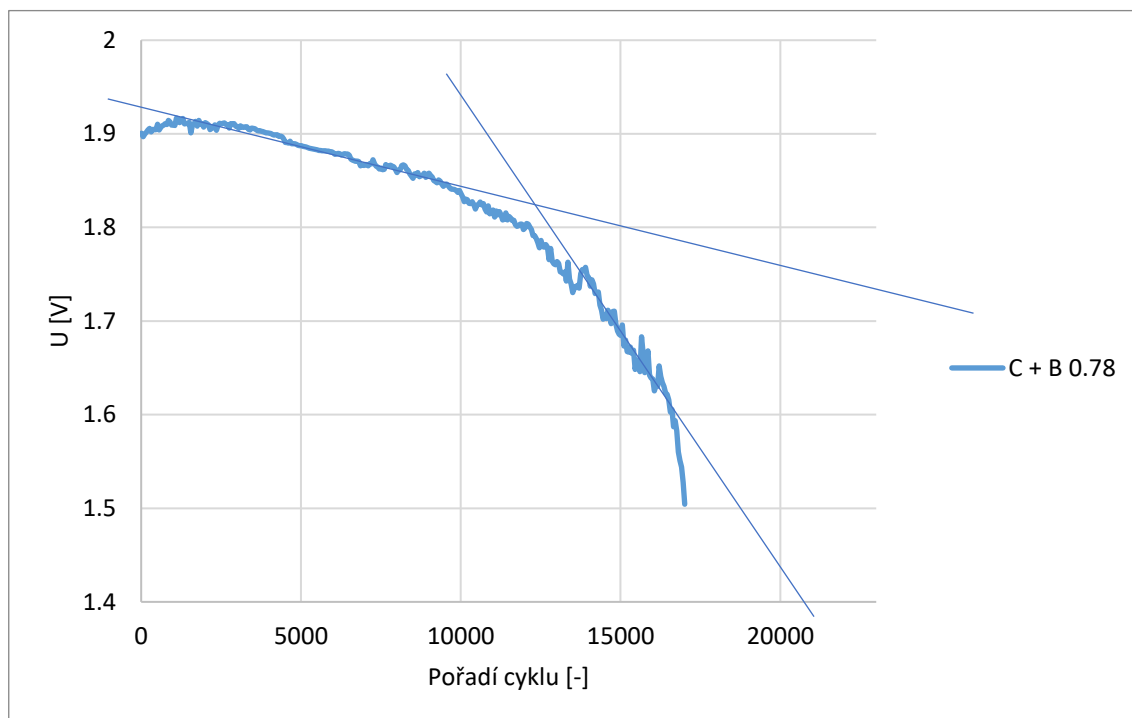
A.9 Směrnice článku B 2.65 při vybíjení PSoC I



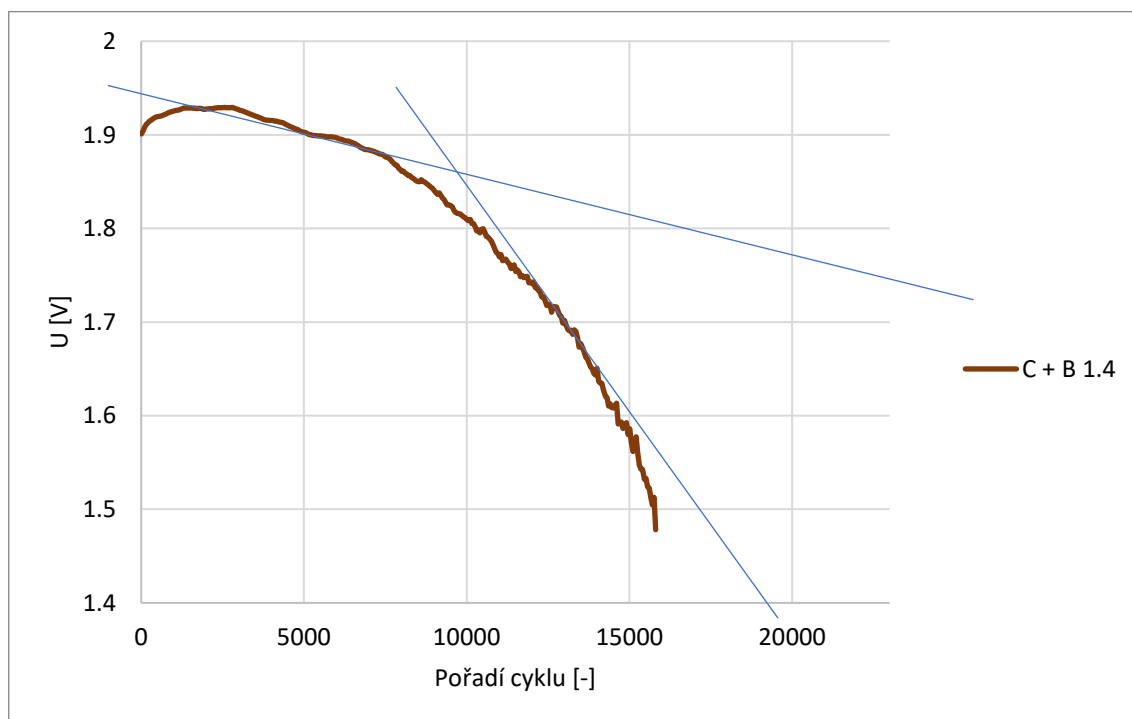
A.10 Směrnice článku B 5.15 při vybíjení PSoC I



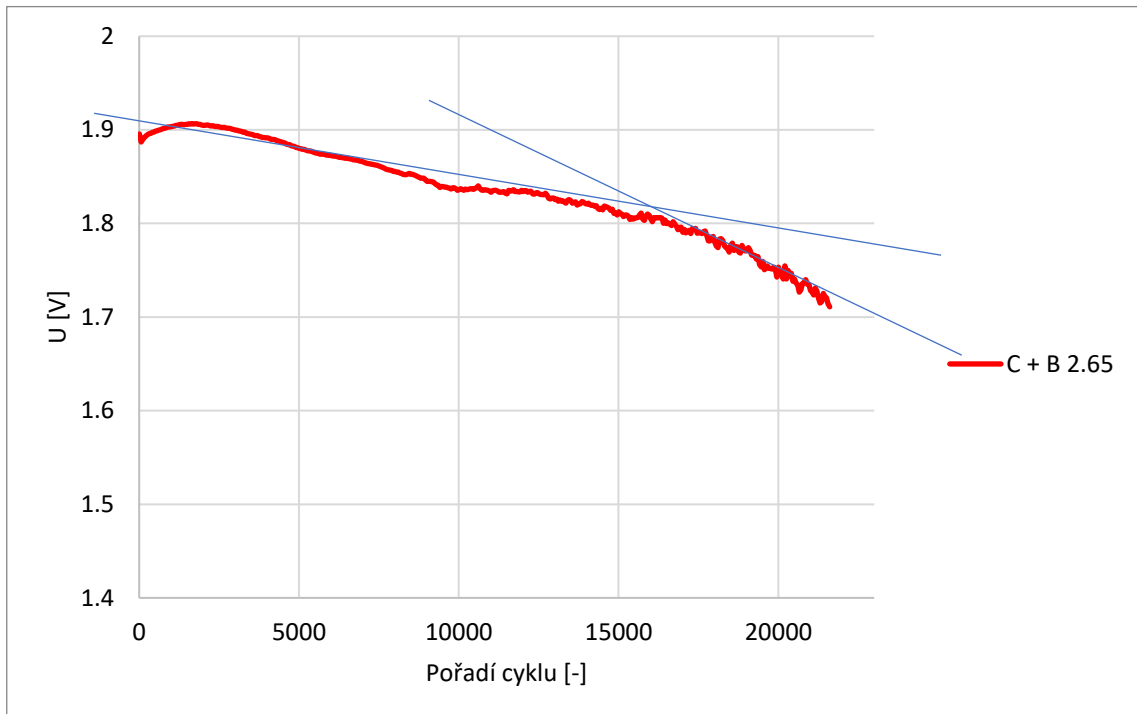
A.11 Směrnice článku C + B 0.78 při vybíjení PSoC I



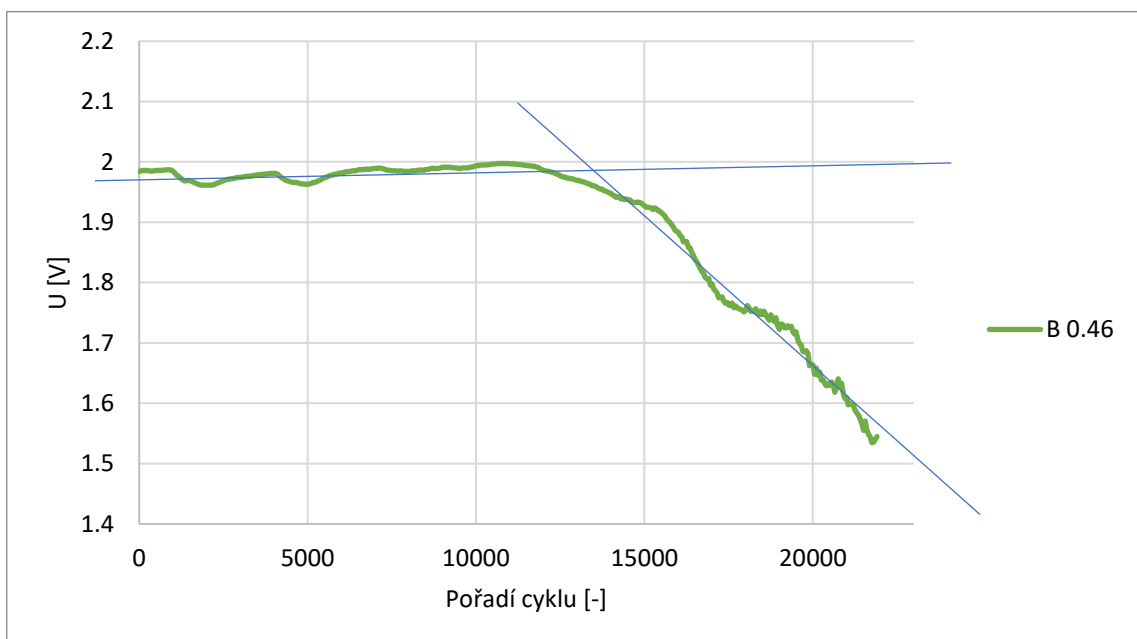
A.12 Směrnice článku C + B 1.4 při vybíjení PSoC I



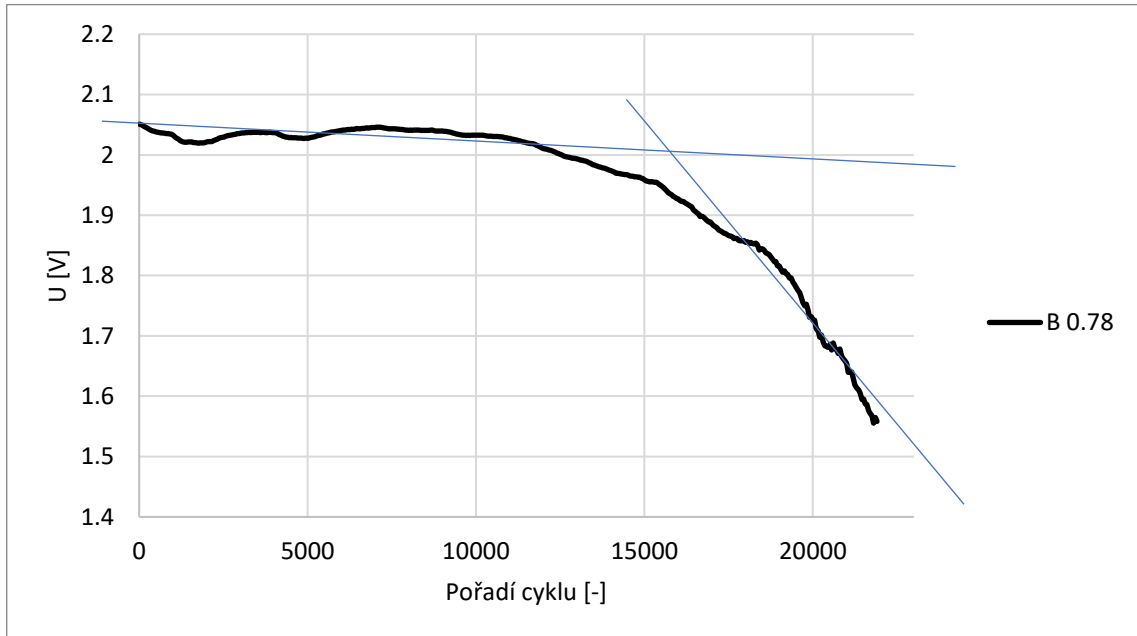
A.13 Směrnice článku C + B 2.65 při vybíjení PSoC I



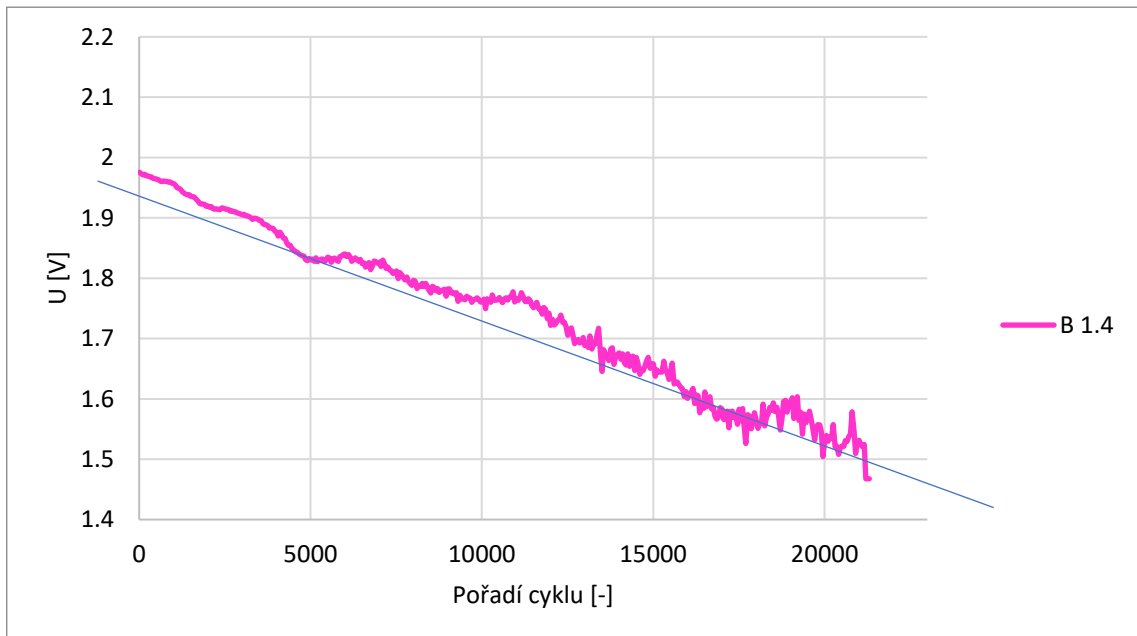
A.14 Směrnice článku B 0.46 při vybíjení PSoC II



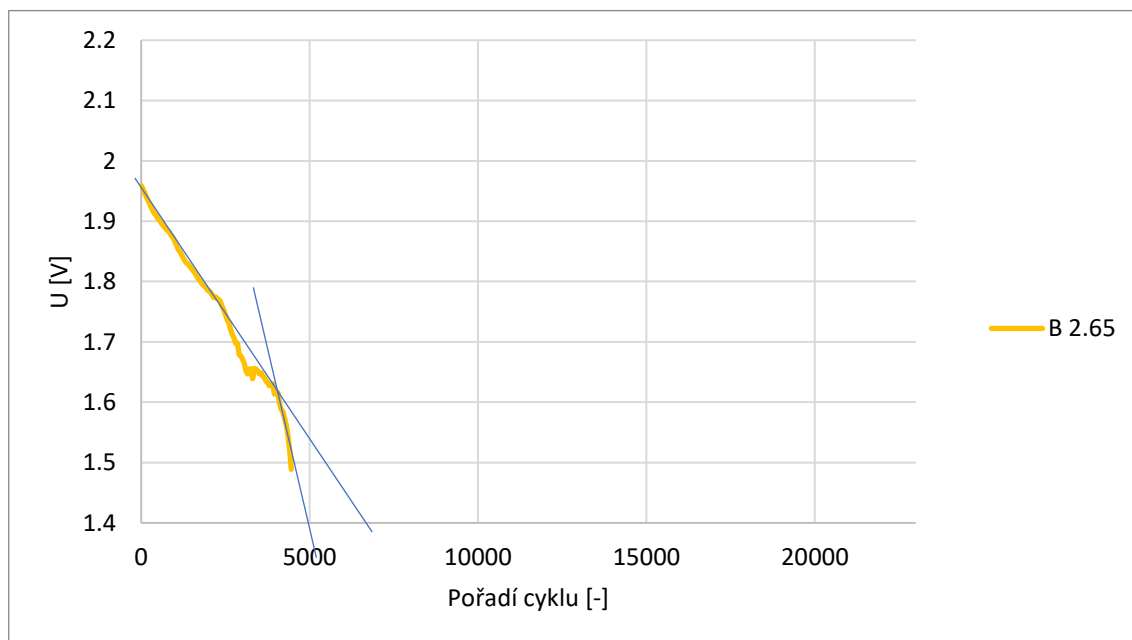
A.15 Směrnice článku B 0.78 při vybíjení PSoC II



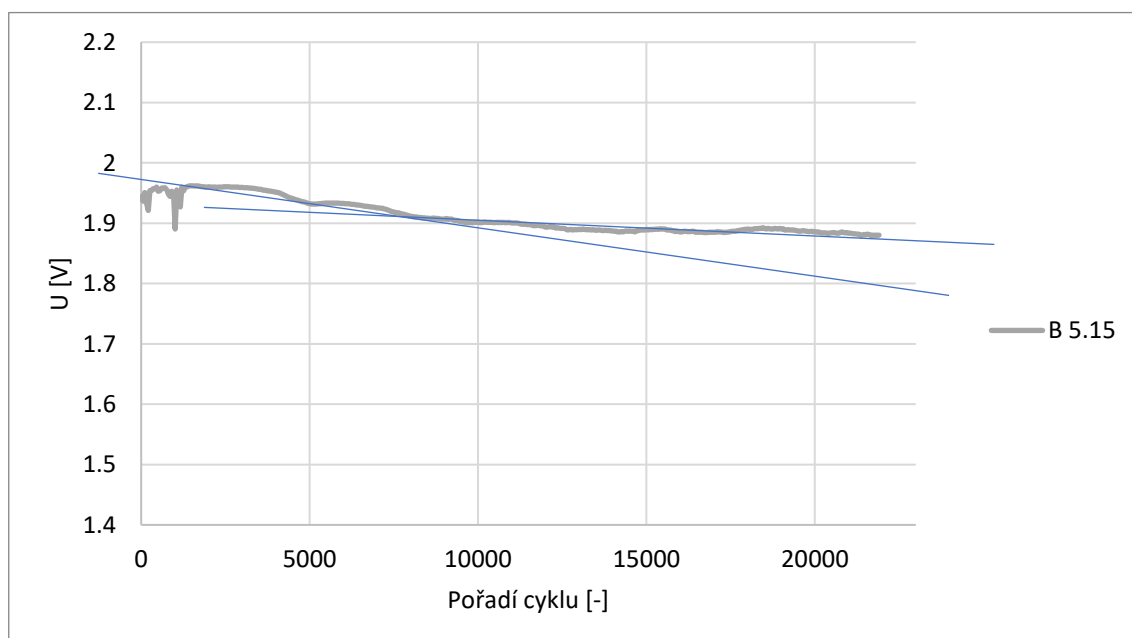
A.16 Směrnice článku B 1.4 při vybíjení PSoC II



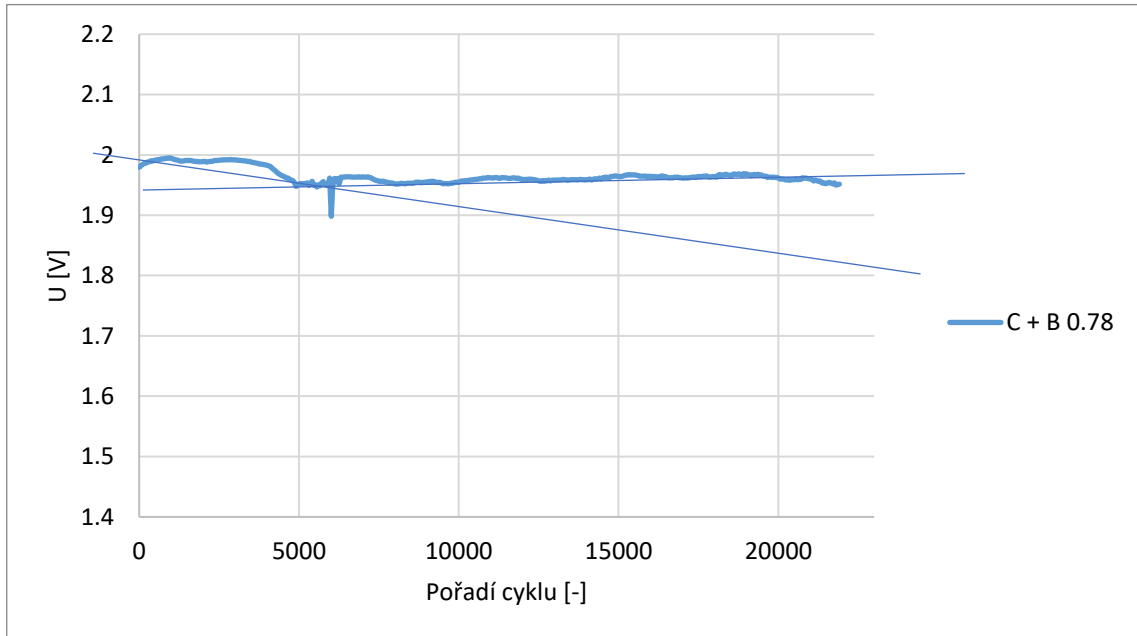
A.17 Směrnice článku B 2.65 při vybíjení PSoC II



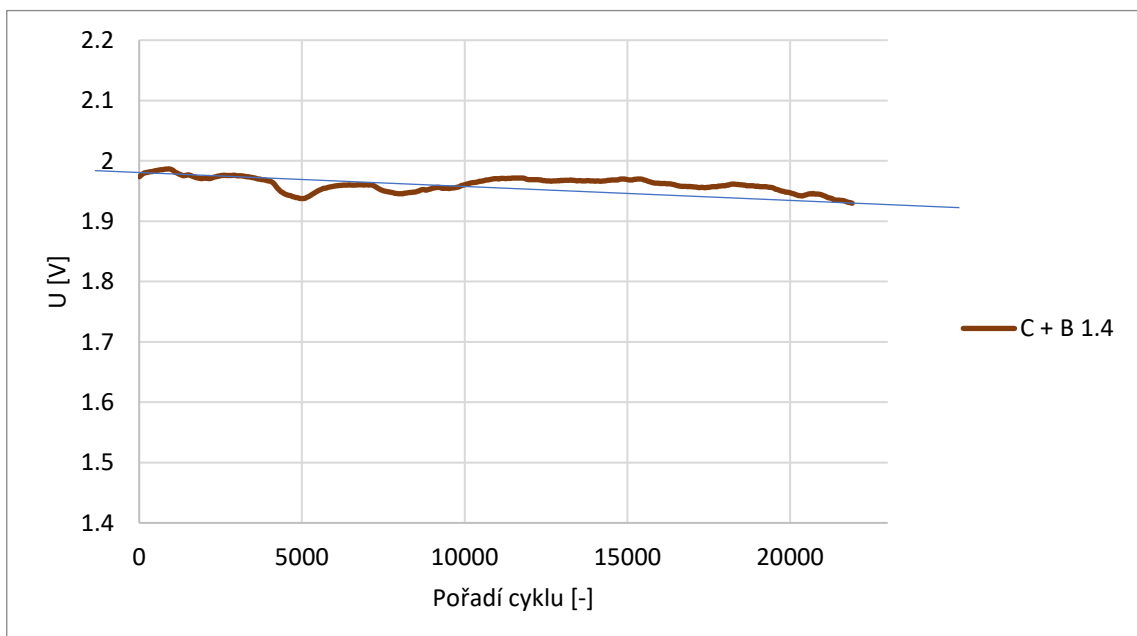
A.18 Směrnice článku B 5.15 při vybíjení PSoC II



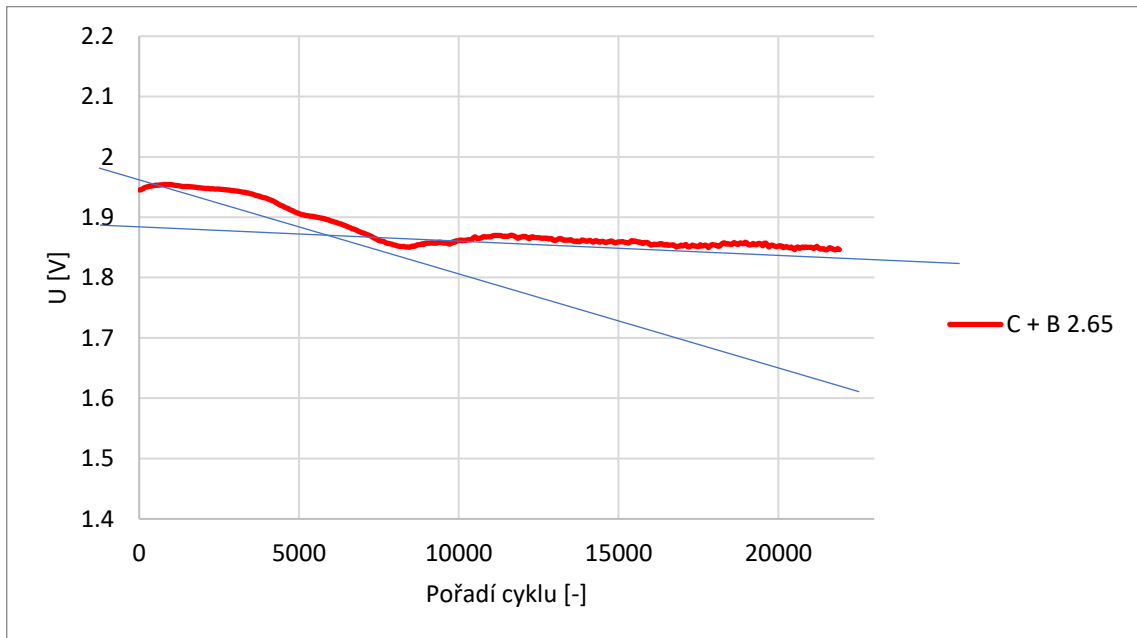
A.19 Směrnice článku C + B 0.78 při vybíjení PSoC II



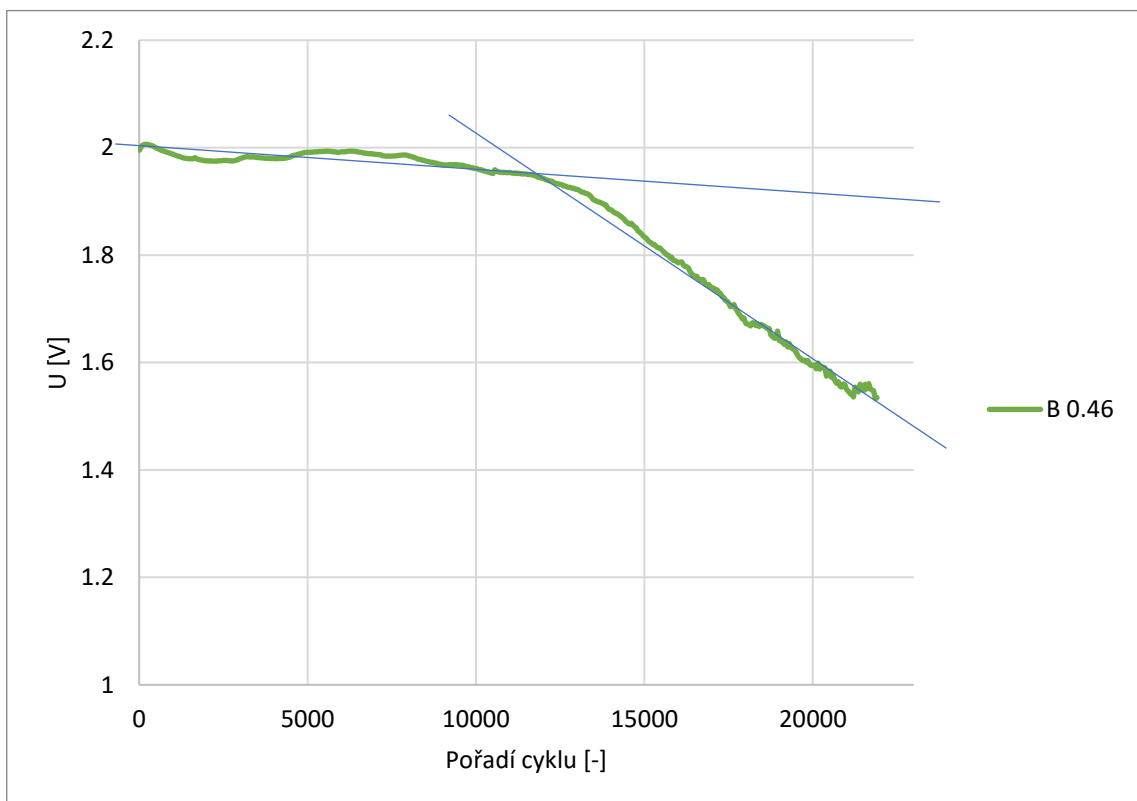
A.20 Směrnice článku C + B 1.4 při vybíjení PSoC II



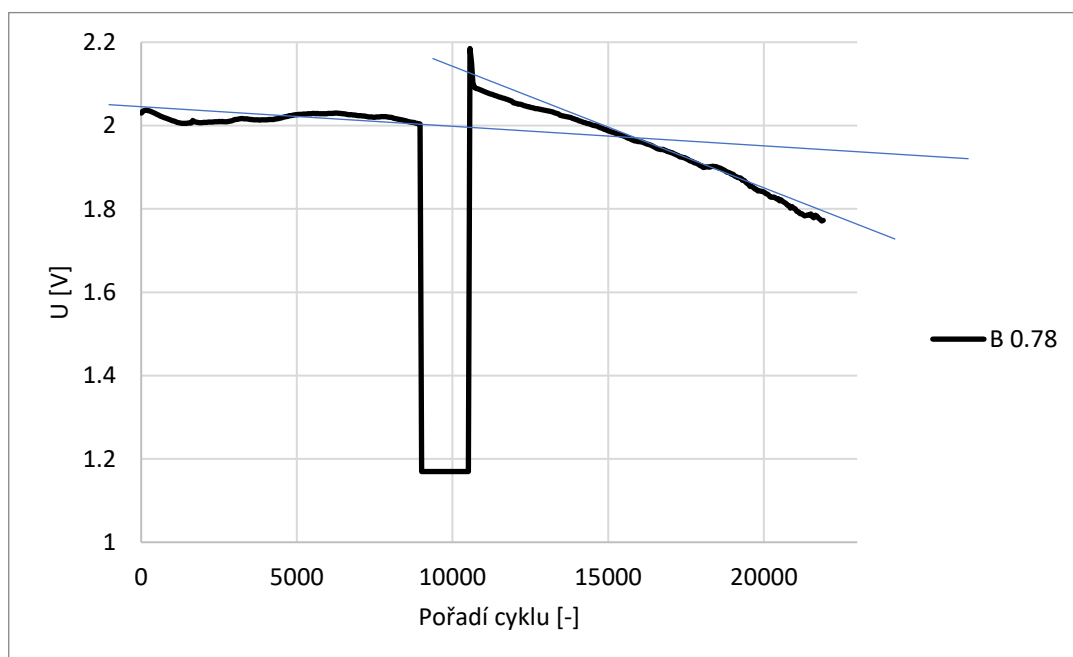
A.21 Směrnice článku C + B 2.65 při vybíjení PSoC II



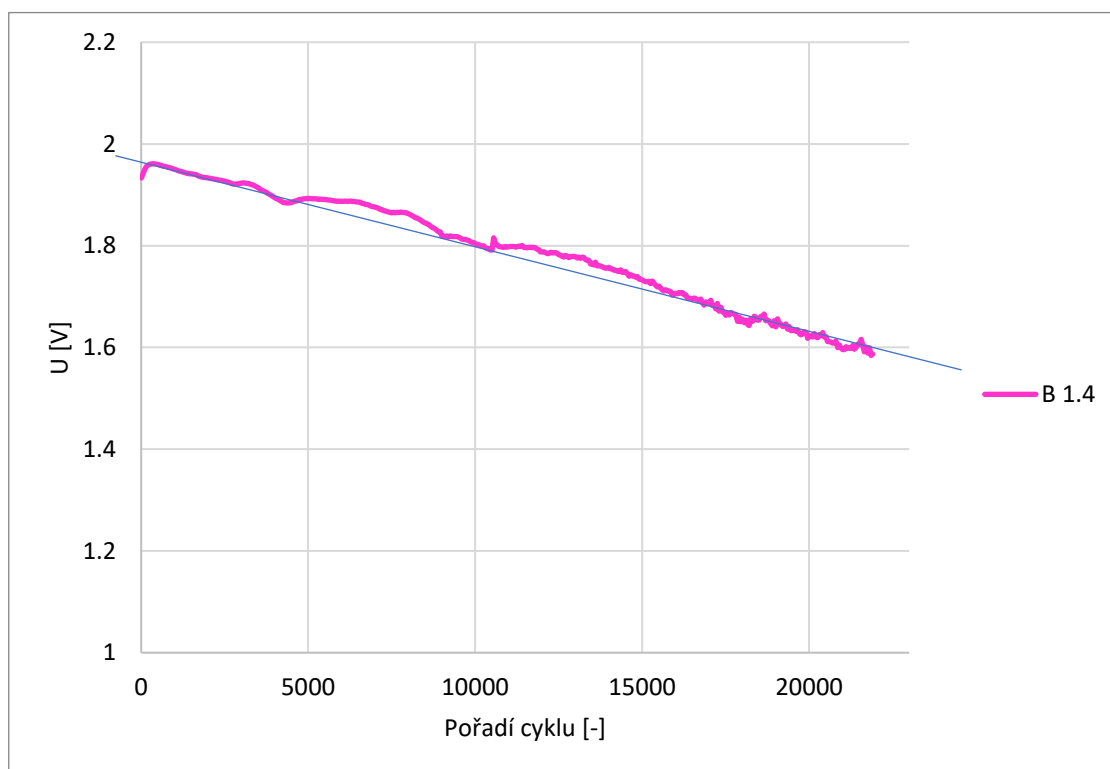
A.22 Směrnice článku B 0.46 při vybíjení PSoC III



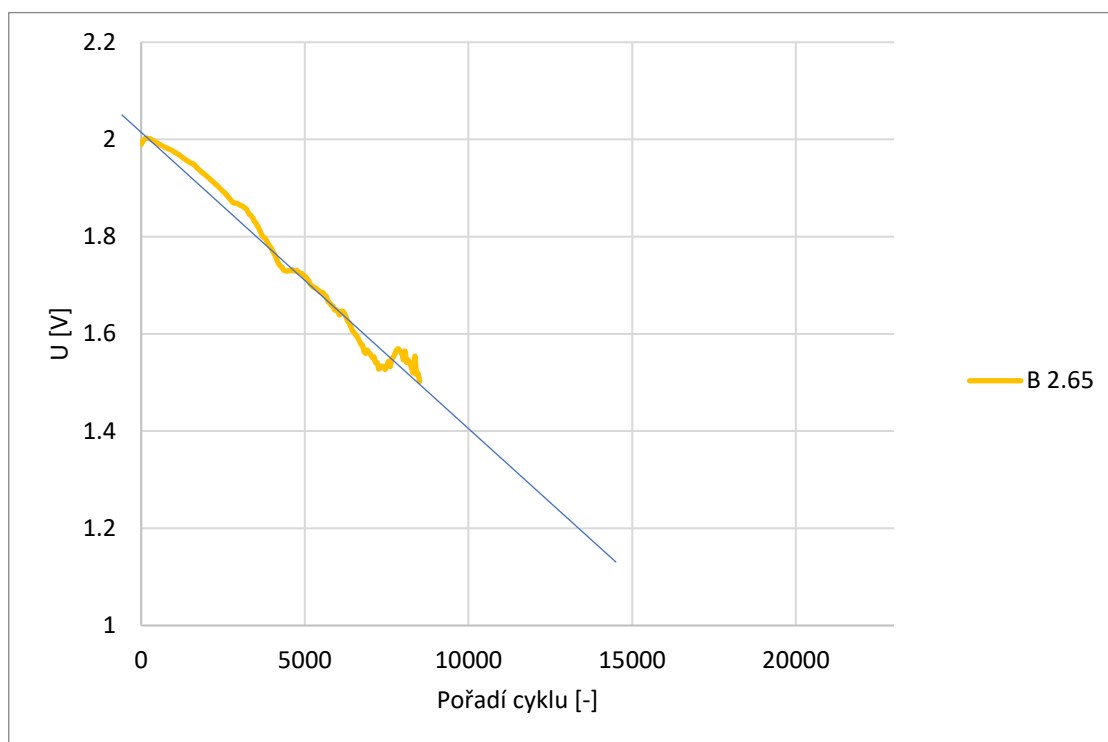
A.23 Směrnice článku B 0.78 při vybíjení PSoC III



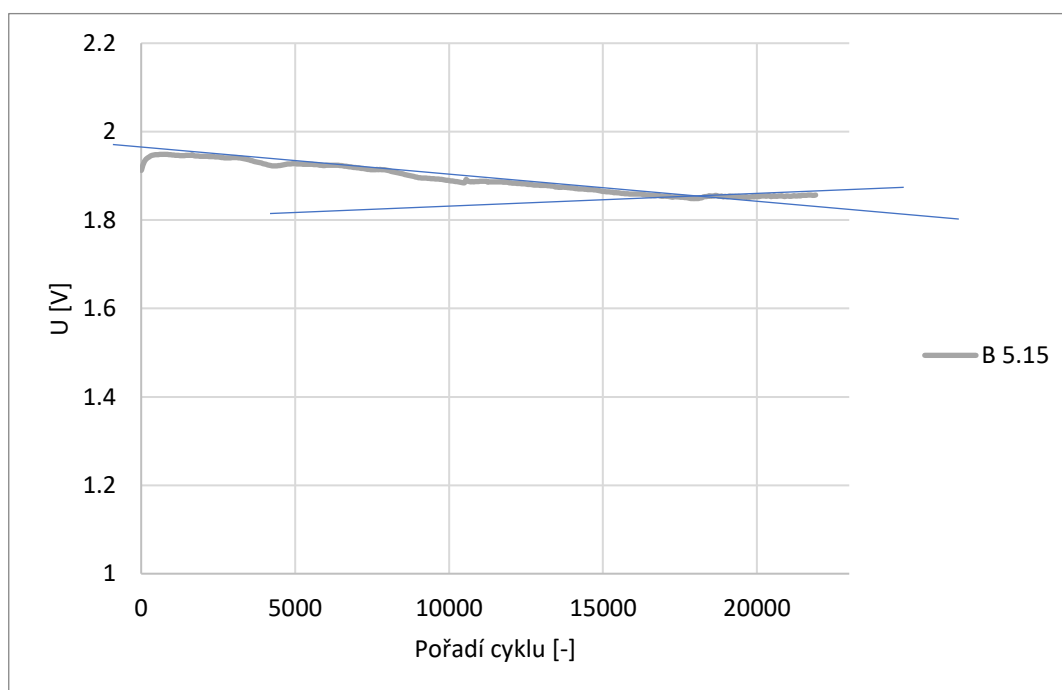
A.24 Směrnice článku B 1.4 při vybíjení PSoC III



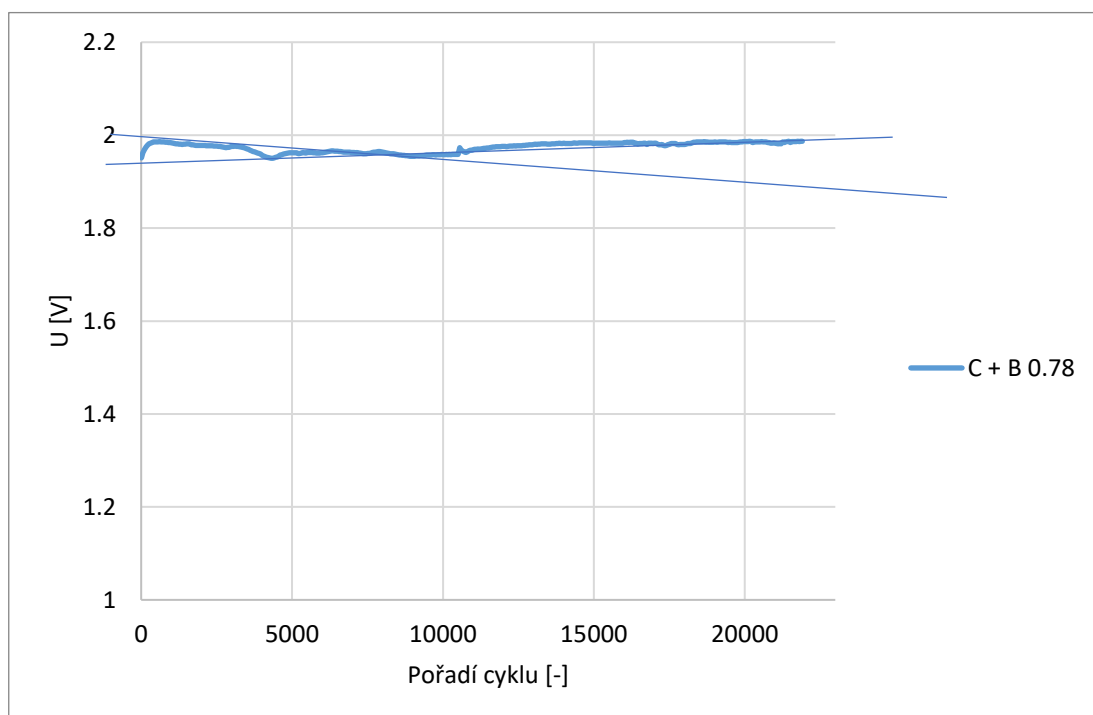
A.25 Směrnice článku B 2.65 při vybíjení PSoC III



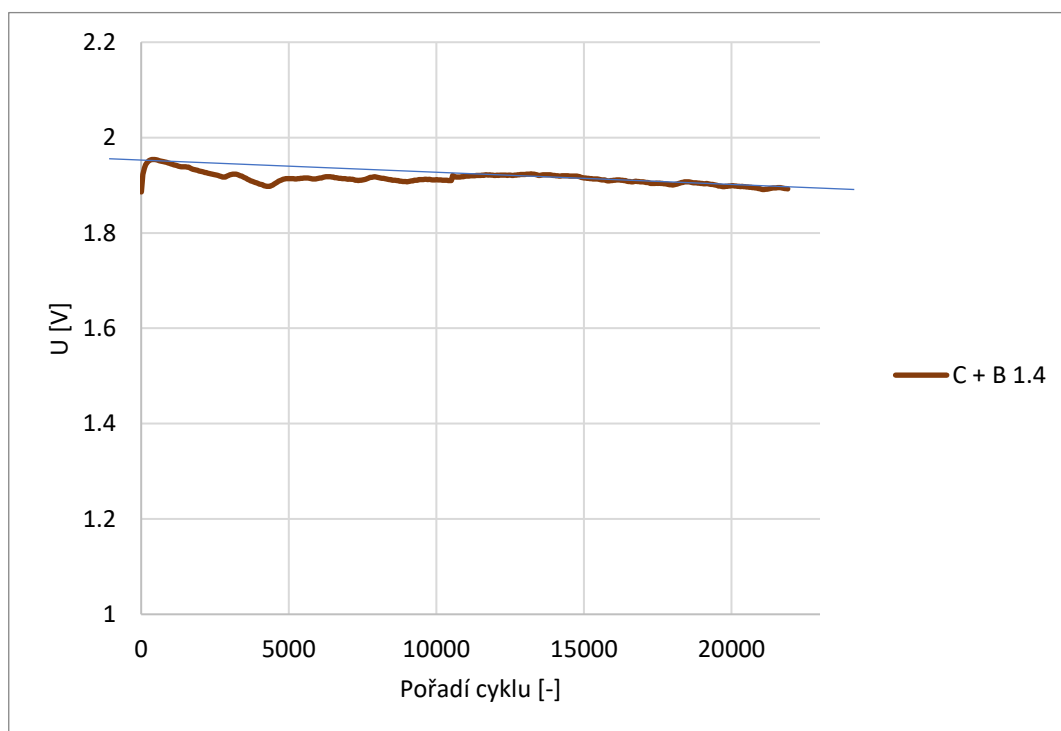
A.26 Směrnice článku B 5.15 při vybíjení PSoC III



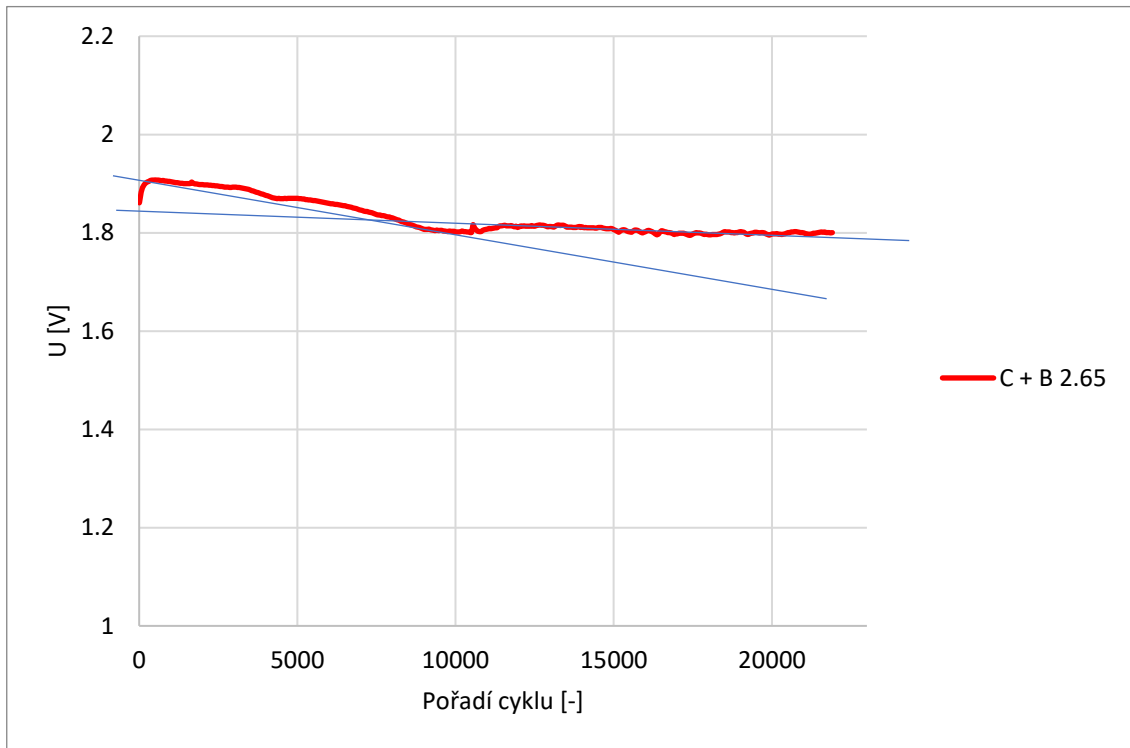
A.27 Směrnice článku C + B 0.78 při vybíjení PSoC III



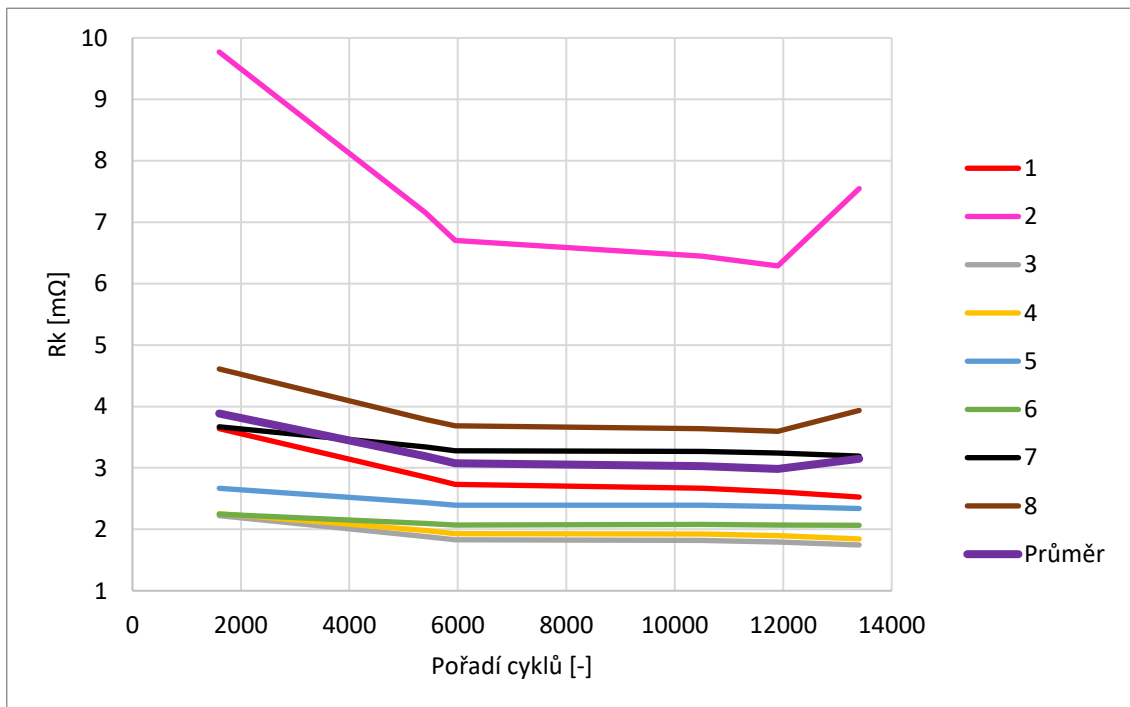
A.28 Směrnice článku C + B 1.4 při vybíjení PSoC III



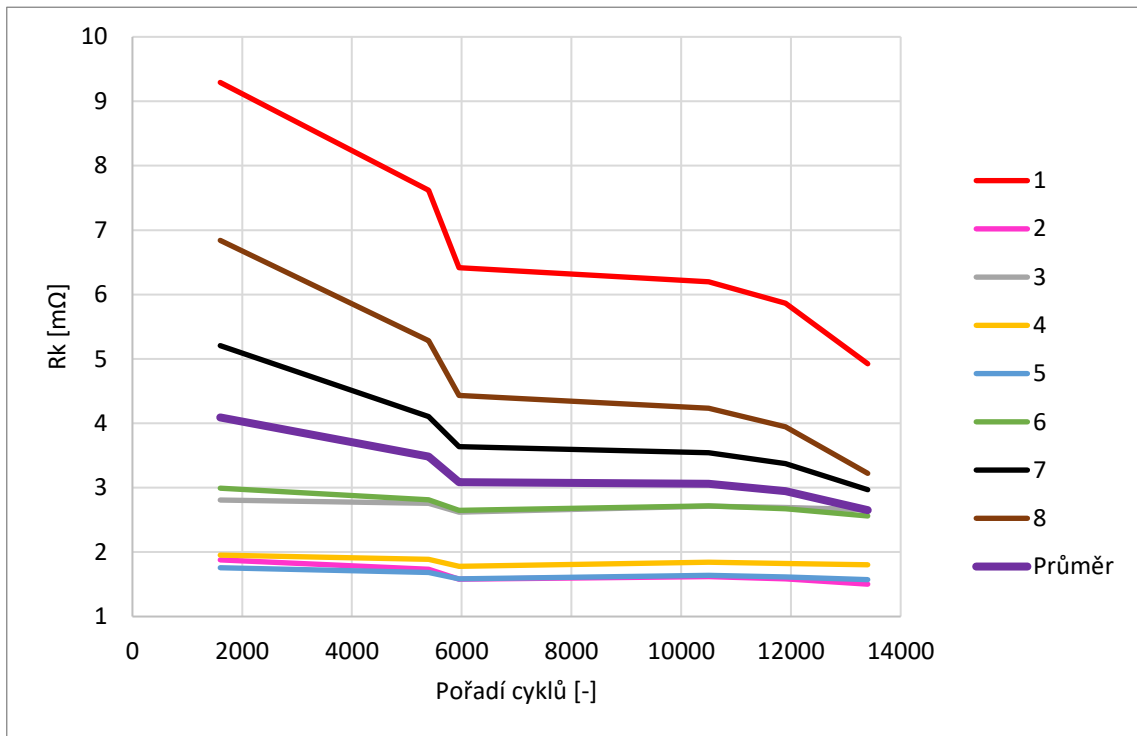
A.29 Směrnice článku C + B 2.65 při vybíjení PSoC III



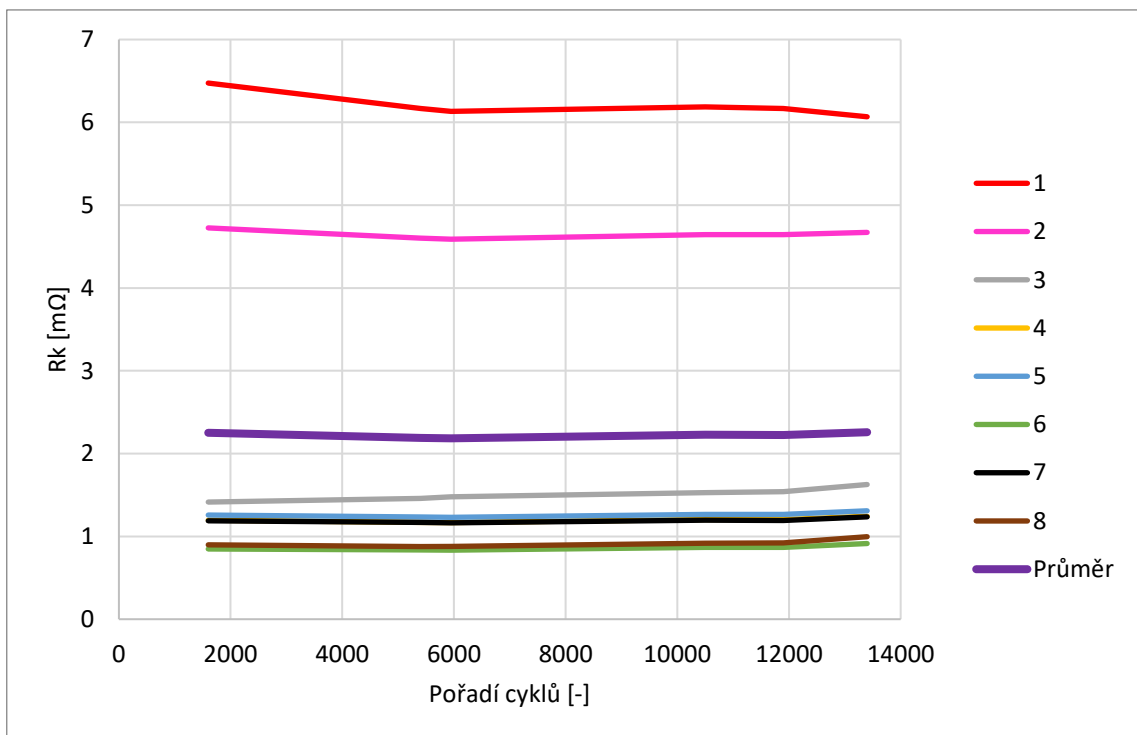
A.30 Kontaktní odpor článku s aditivu B 0.46



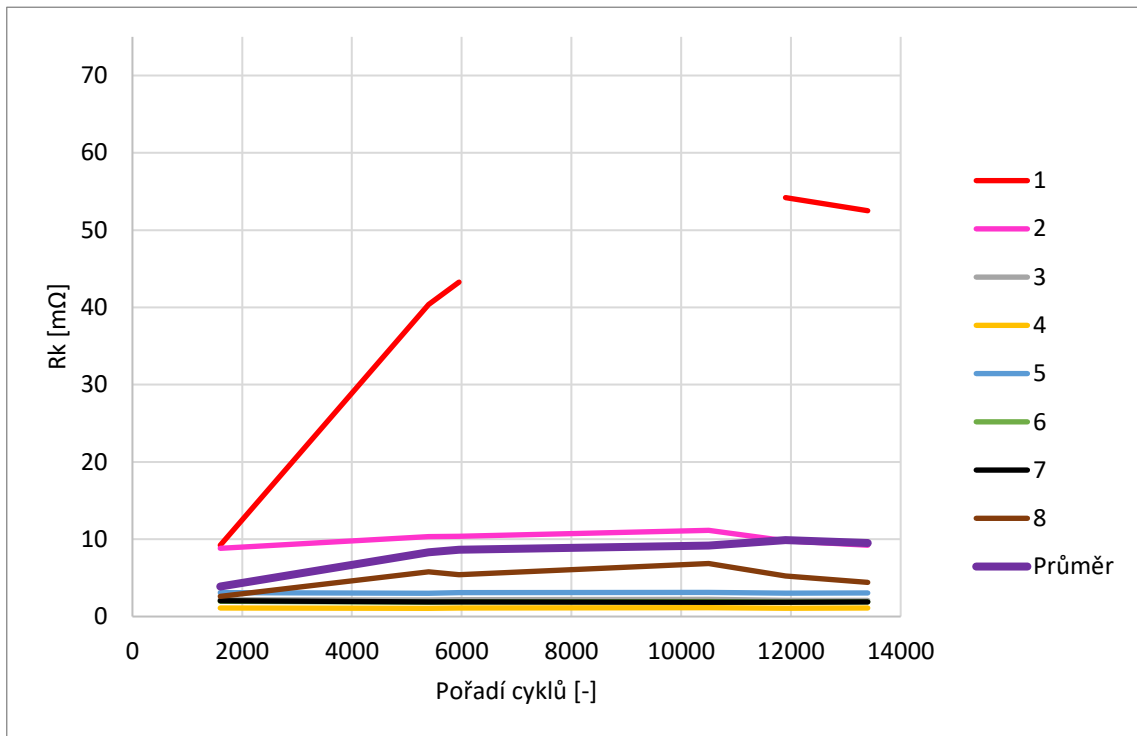
A.31 Kontaktní odpor článku s aditivu B 0.78



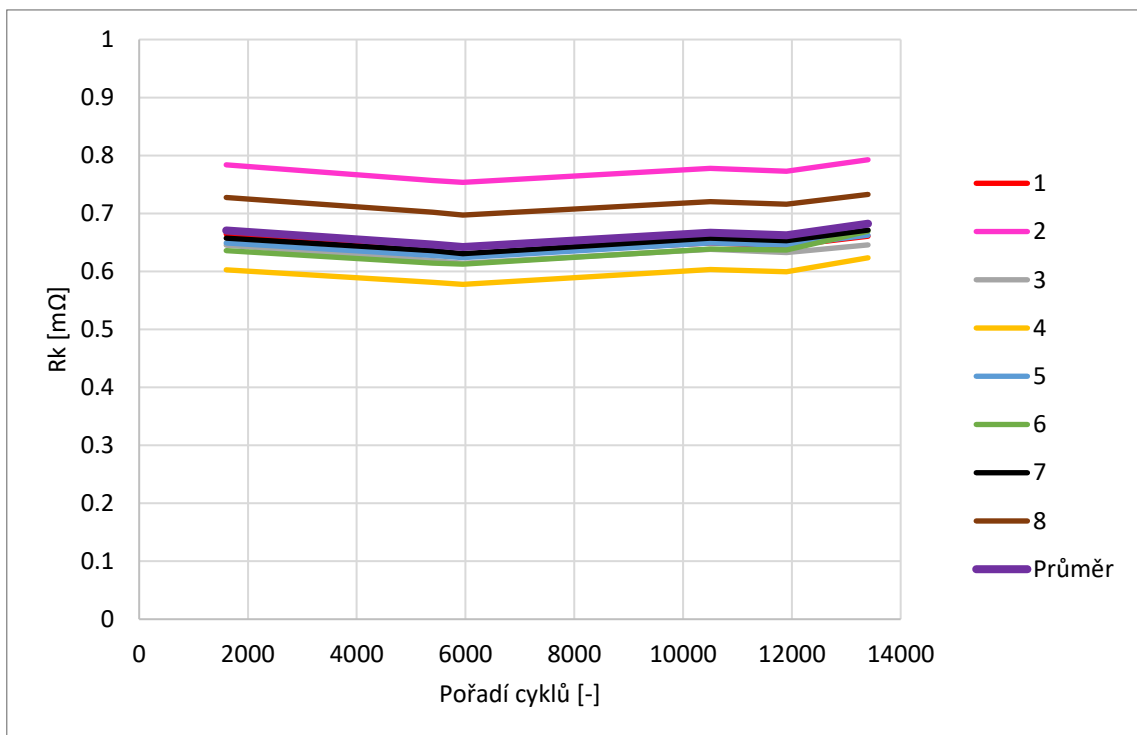
A.32 Kontaktní odpor článku s aditivu B 1.4



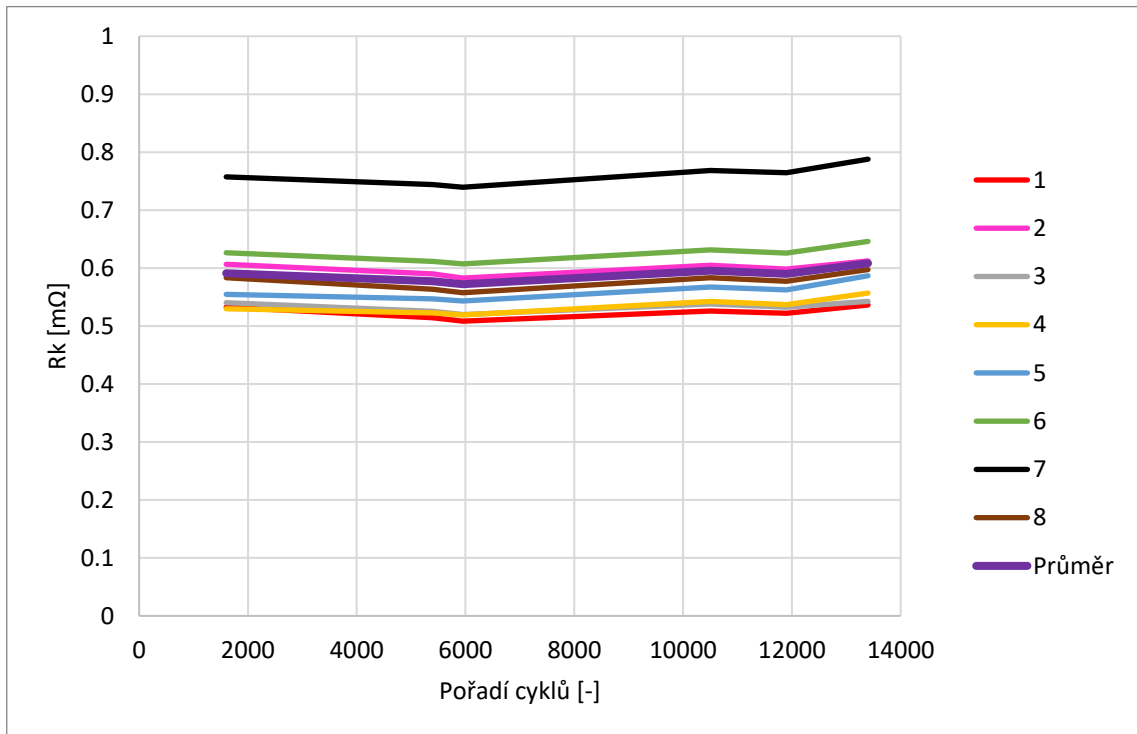
A.33 Kontaktní odpor článku s aditivu B 2.65



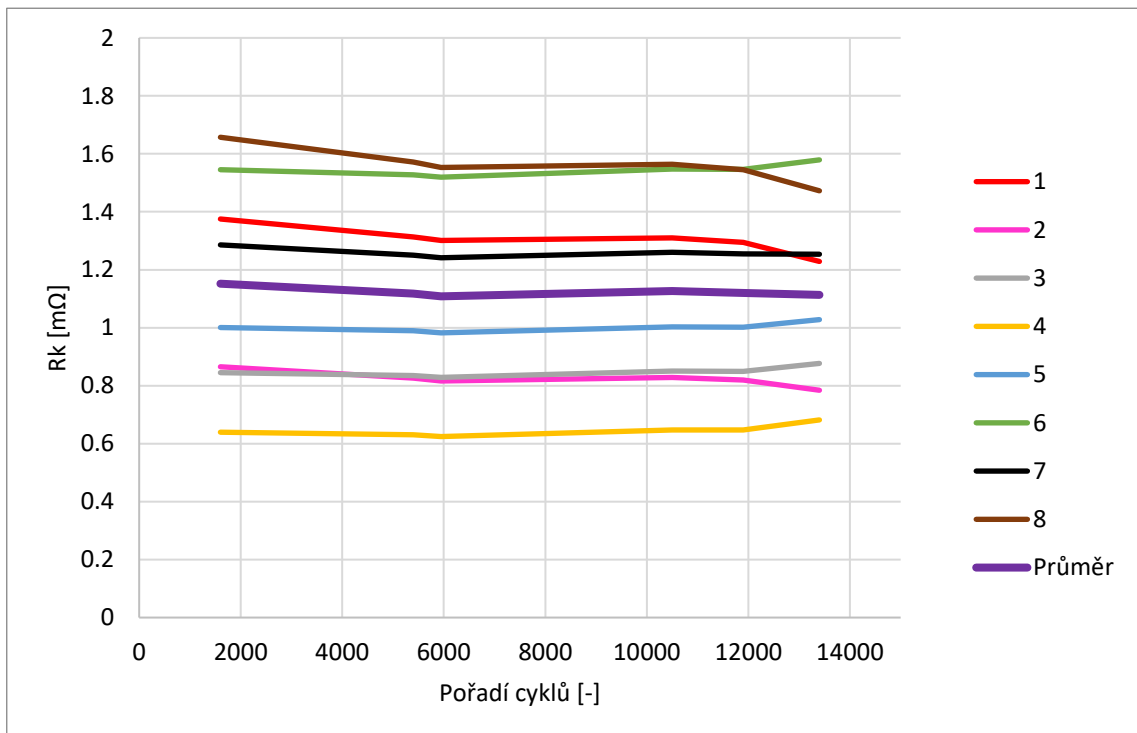
A.34 Kontaktní odpor článku s aditivu B 5.15



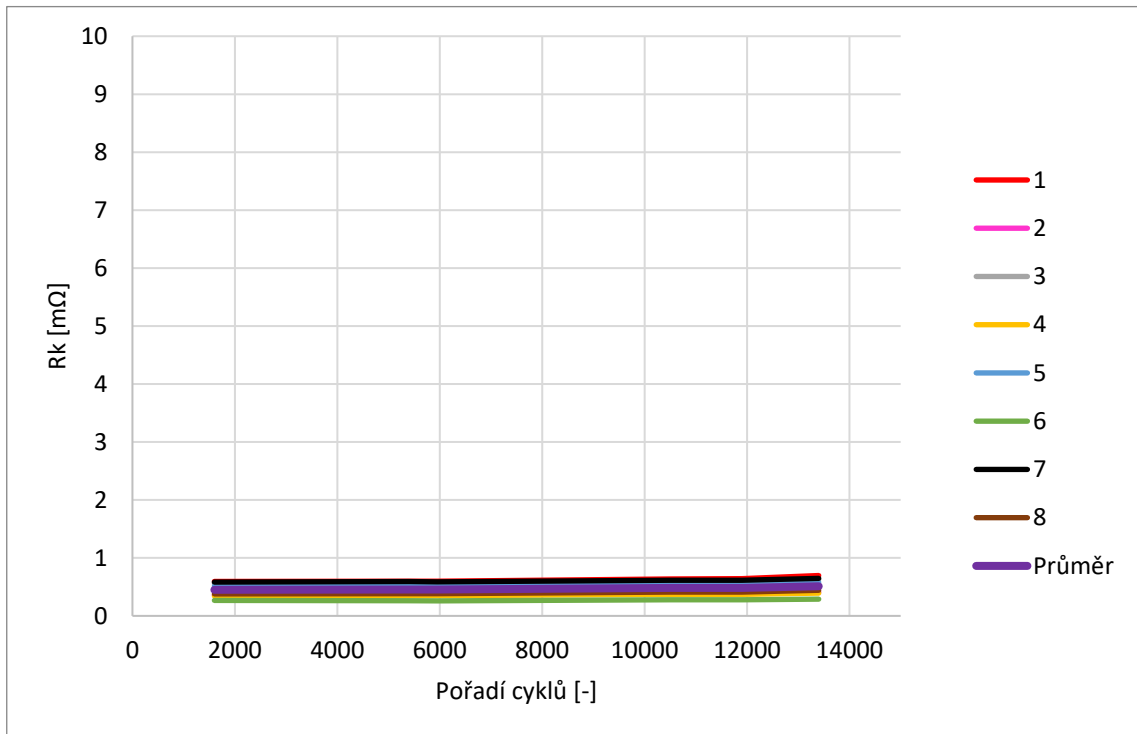
A.35 Kontaktní odpor článku s aditivu C + B 0.78



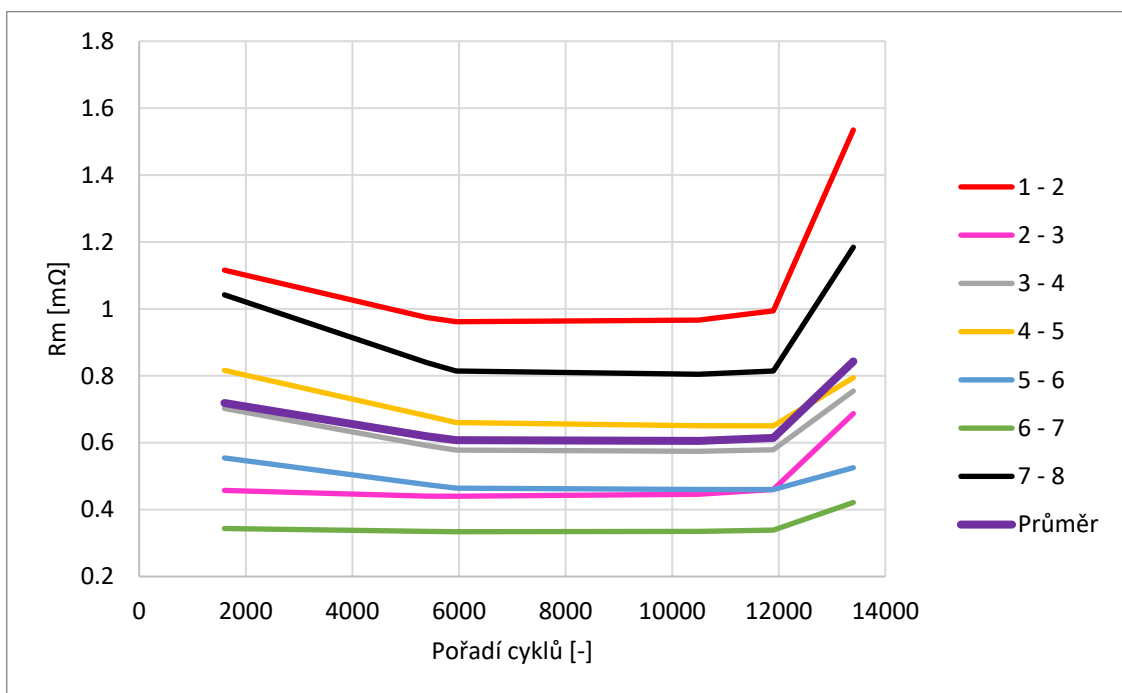
A.36 Kontaktní odpor článku s aditivu C + B 1.4



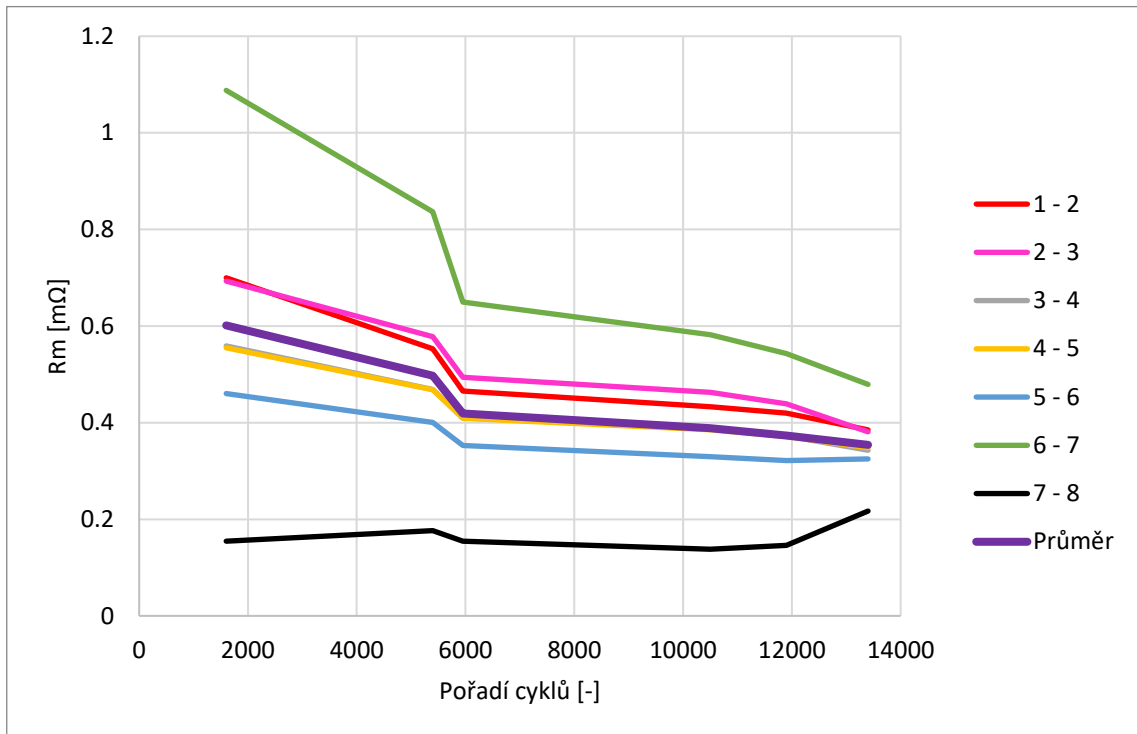
A.37 Kontaktní odpor článku s aditivu C + B 2.65



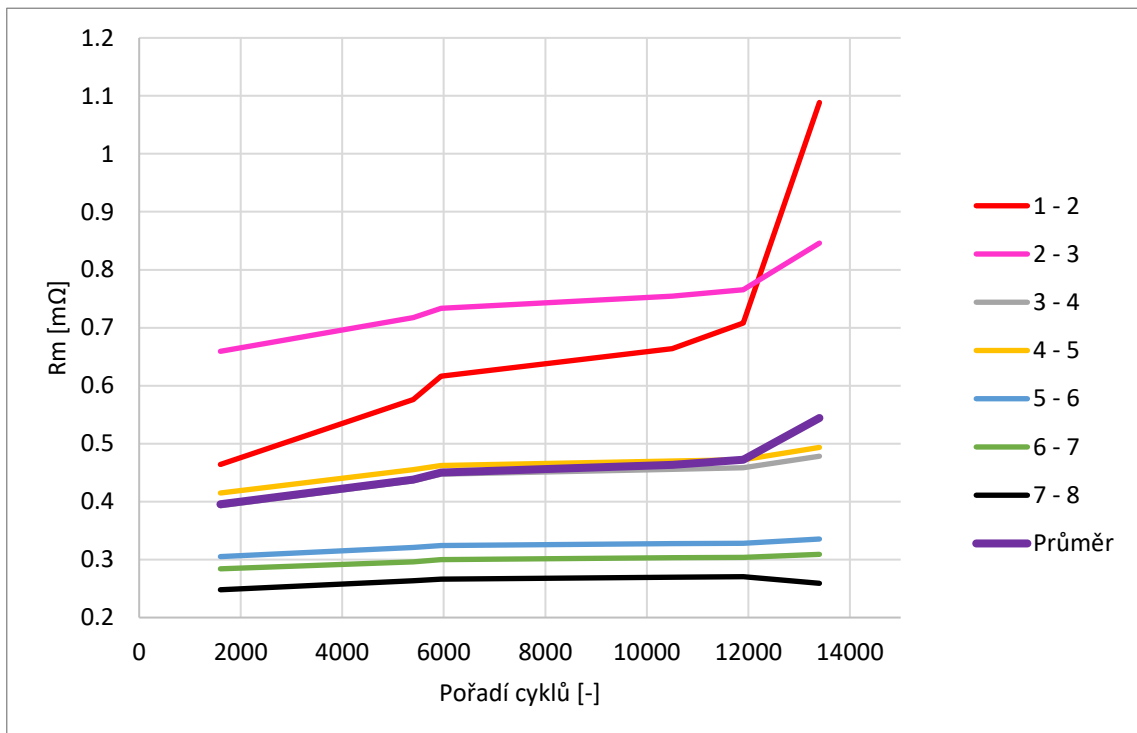
A.38 Odpor aktivní hmoty článku s aditivu B 0.46



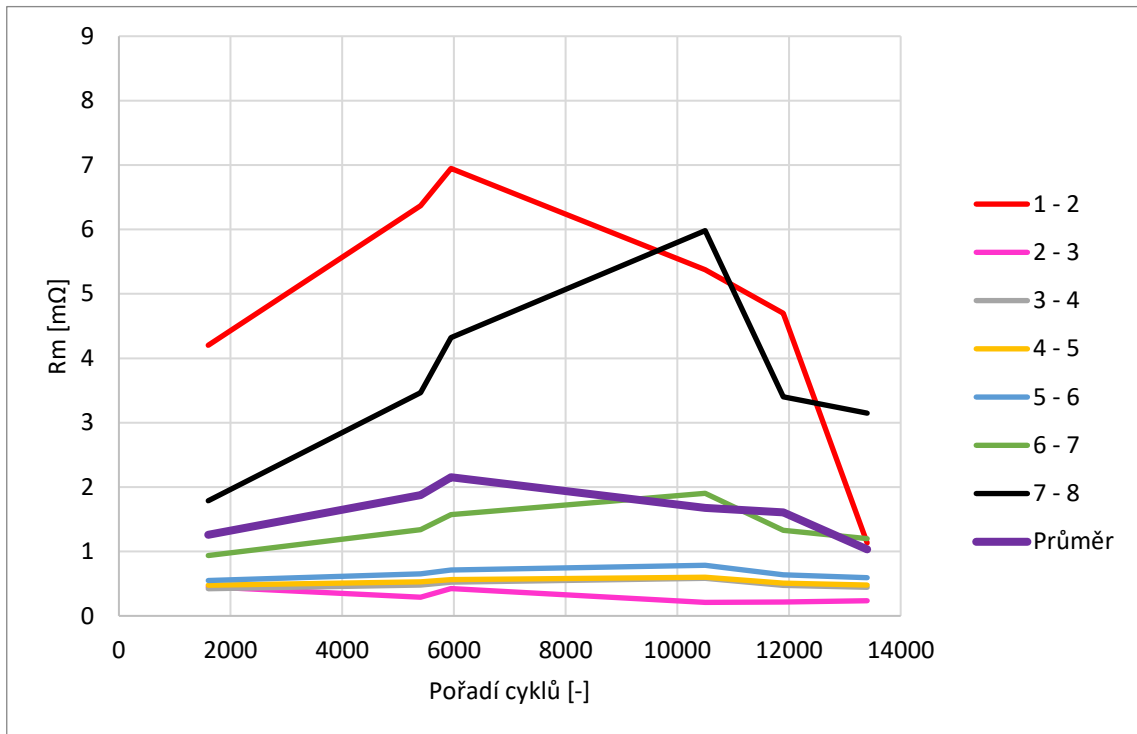
A.39 Odpor aktivní hmoty článku s aditivu B 0.78



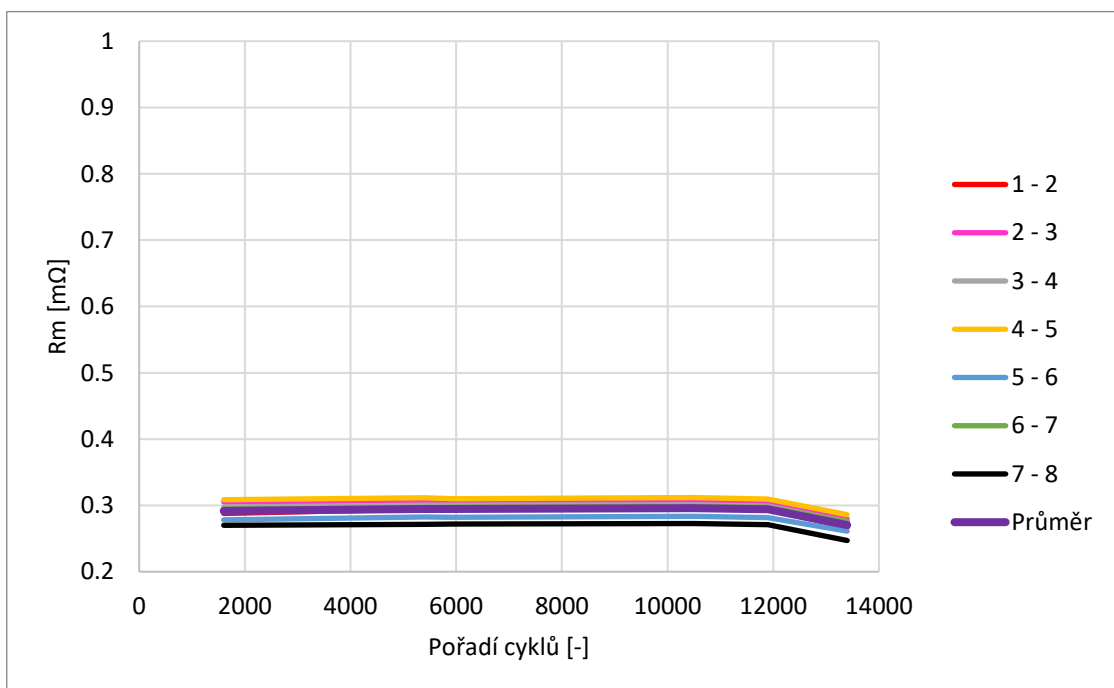
A.40 Odpor aktivní hmoty článku s aditivu B 1.4



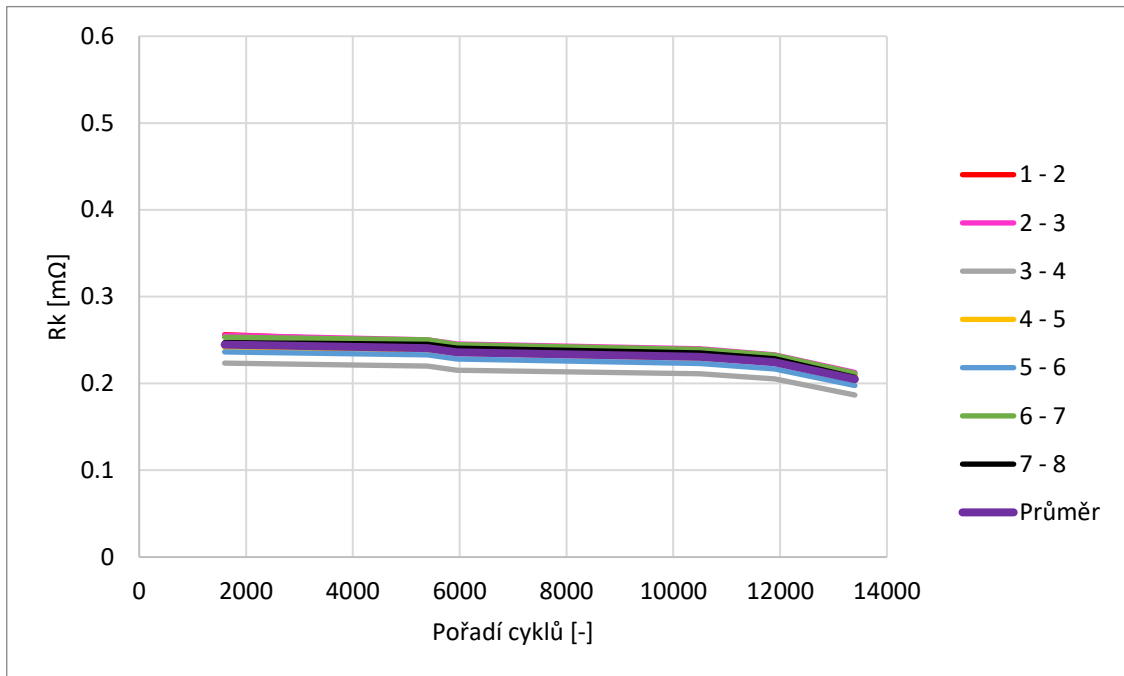
A.41 Odpor aktivní hmoty článku s aditivu B 2.65



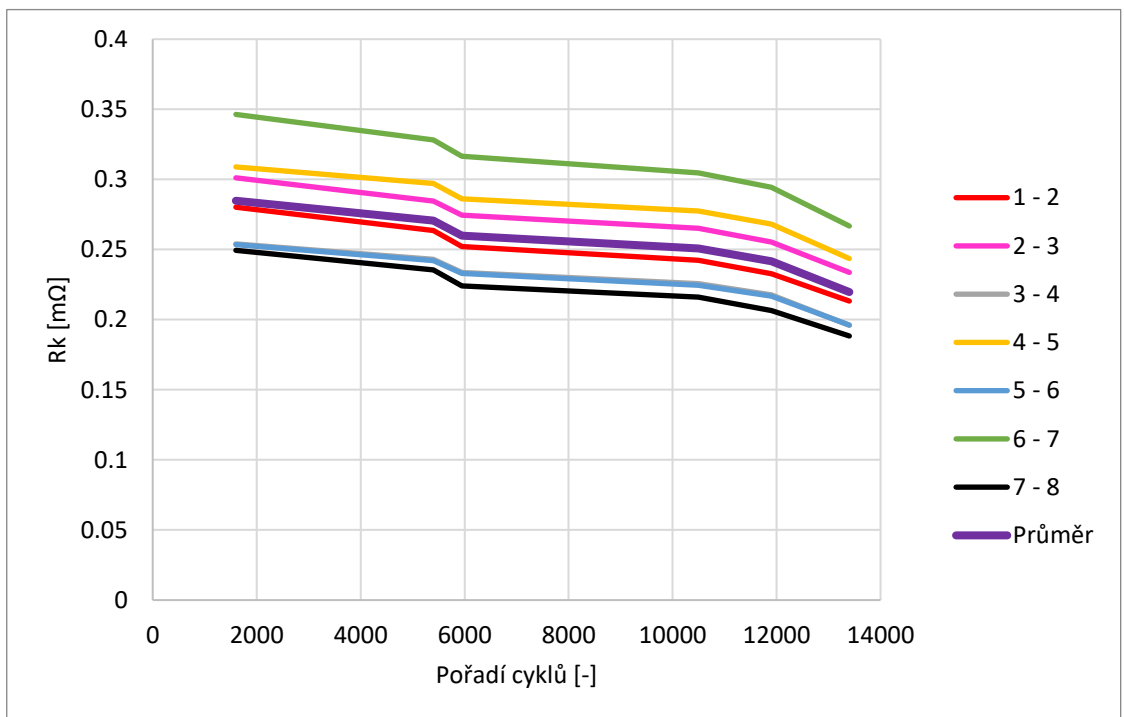
A.42 Odpor aktivní hmoty článku s aditivu B 5.15



A.43 Odpor aktivní hmoty článku s aditivy C + B 0.78



A.44 Odpor aktivní hmoty článku s aditivy C + B 1.4



A.45 Odpor aktivní hmoty článku s aditivu C + B 2.65

