



# 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

## KOMBINOVANÝ VLIV SKELNÝCH VLÁKEN A UHLÍKU JAKO ADITIV ZÁPORNÉ ELEKTRODY NA VLASTNOSTI OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

THE COMBINED EFFECT OF GLASS FIBERS AND CARBON AS A NEGATIVE ELECTRODE ADDITIVE ON  
THE PROPERTIES OF THE LEAD ACCUMULATOR.

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

#### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Marek Bouška

#### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO 2017



# Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Marek Bouška

**ID:** 170222

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2016/17

## NÁZEV TÉMATU:

### **Kombinovaný vliv skelných vláken a uhlíku jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu a seznamte se s problematikou akumulátorů pracujících v režimu hybridních elektrických vozidel (HEV). Nastudujte problematiku složení záporné aktivní hmoty, popište důvody použití komerčních i experimentálních aditiv. Použijte uhlík a skelné vlákno jako experimentální aditivum záporné aktivní hmoty. Sestavte experimentální články a podrobně je různým režimům provozu s cílem zjistit vliv kombinace experimentálních aditiv na vlastnosti olověného akumulátoru. Výsledky vyhodnoťte.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

**Termín zadání:** 6.2.2017

**Termín odevzdání:** 8.6.2017

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

**Konzultant:**

**doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.**  
*předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

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

# **Abstrakt**

Tato bakalářská práce je zaměřena na olověný akumulátor pracující v režimu částečného nabití (PSoC) pro hybridní elektrická vozidla (HEV). Rozebrána jsou témata jako zdroje elektrického proudu, hybridní vozidla nebo princip činnosti olověného akumulátoru. Stěžejním úkolem této práce je pak prozkoumat kombinovaný vliv skelných vláken a uhlíku jako aditiv záporné aktivní hmoty a určit tak nejvhodnější kombinaci, jež zlepší vlastnosti olověného akumulátoru v režimu částečného nabití.

## **Klíčová slova**

olověný akumulátor, hybridní elektrické vozidlo, HEV, aditiva, záporná elektroda, režim částečného nabití

# **Abstract**

This bachelor's thesis is focused on a lead accumulator working in Partial State of Charge (PSoC) mode which is used in hybrid electric vehicles (HEV). Discussed topics are electric current source, hybrid electric vehicles or operation principle of a lead accumulator. The main task of this project is to examine the combined effect of glass fibers and carbon as an additive in negative active material and determine the most convenient combination which will improve properties of a lead accumulator working in PSoC.

## **Keywords**

lead accumulator, hybrid electrical vehicle, HEV, additives, negative electrode, Partial State of Charge

## **Bibliografická citace**

BOUŠKA, M. *Kombinovaný vliv skelných vláken a uhlíku jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 48 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.



# Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma „*Kombinovaný vliv skelných vláken a uhlíku jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru*“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské 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 bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne 8.6.2017

.....  
podpis autora

# Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování této práce. Dále děkuji Ústavu elektrotechnologie za poskytnutí prostoru pro realizaci práce.

V Brně dne 8.6.2017

.....  
podpis autora

# Obsah

Úvod.....	8
1 Elektrochemické zdroje proudu .....	9
1.1 Primární články .....	9
1.2 Sekundární články .....	11
1.3 Palivové články .....	12
2 Hybridní elektrická vozidla (HEV).....	13
2.1 Historie.....	13
2.2 Rozdělení podle typu propojení .....	13
2.2.1 Sériové uspořádání.....	13
2.2.2 Paralelní uspořádání.....	14
2.2.3 Kombinované uspořádání .....	15
2.3 Stupně „hybridizace“ .....	15
3 Olověný akumulátor .....	17
3.1 Rozdělení podle použití.....	17
3.2 Rozdělení podle elektrolytu .....	17
3.3 Princip činnosti olověného akumulátoru.....	19
4 Aditiva záporné elektrody.....	20
5 Praktická část .....	21
5.1 Výroba experimentálních elektrod.....	21
5.2 Měření vnitřního odporu elektrody .....	22
5.3 Napastování a sestavení článku.....	23
6 Výsledky měření .....	24
6.1 Formace.....	24
6.2 DoD běhy .....	26
6.2.1 DoD I s elektrolytem.....	26
6.2.2 DoD I bez elektrolytu .....	28
6.2.3 Vyhodnocení DoD I s elektrolytem a bez elektrolytu .....	30
6.2.4 DoD I po odebrání vzorků .....	33
6.2.5 DoD II.....	35

6.2.6	Vyhodnocení DoD I po odebrání vzorků a DoD II .....	36
6.2.7	Celkové srovnání DoD běhů.....	39
6.3	PSoC.....	40
6.3.1	PSoC I.....	40
6.3.2	PSoC II.....	42
6.3.3	Celkové srovnání PSoC běhů .....	43
7	Shrnutí výsledků .....	44
8	Závěr .....	45
	Seznam literatury .....	46
	Seznam obrázků.....	47
	Seznam tabulek .....	48

## Úvod

V dnešní době je záměr snížení závislosti na fosilních palivech, neboť jejich zásoby se stále zmenšují, což se projevuje i na jejich cenách. Dalším důvodem je také snížení znečištění ovzduší, jež je zejména ve městech způsobeno automobily se spalovacím motorem. Z tohoto důvodu začínají mít hybridní automobily a elektromobily stále větší zastoupení v automobilovém průmyslu.

Jedna z nevýhod elektromobilů je v současnosti jejich vysoká pořizovací cena a malý dojezd. Naproti tomu hybrid kombinuje výhody spalovacího motoru s výhodou elektromotoru a zároveň je cenově dostupnější než elektromobil. Hlavní předností spalovacího motoru je velký dojezd. Pokud se k tomu přidají výhody elektromotoru, jež využívá tzv. Stop&Start technologii a funkci rekuperace brzděné energie, nejenom že se dojezdová dráha díky ušetřenému palivu zvýší, ale zároveň se sníží emise, jež jsou vypouštěny do ovzduší.

Akumulátor, jež je určen pro hybridní elektrická vozidla (HEV), musí být schopen pracovat v režimu částečného nabití (Partial State of Charge, PSoC). Tento režim je specifický tím, že akumulátor je nabit na přibližně 50 % své kapacity, čímž je zaručeno efektivní přijímání náboje i při velkém nabíjecím proudu. Dále je u hybridů počítáno s akumulátory VRLA (z ang. Valve Regulated Lead Acid) neobsahujícími pohyblivý elektrolyt.

V režimu PSoC u olověného akumulátoru však dochází k nežádoucím jevům, které jsou spojeny se snížením kapacity akumulátoru a tím i snížením nabíjecí schopnosti. Z tohoto důvodu jsou hledána vhodná složení záporné aktivní hmoty, jež by těmto jevům předcházela. Vlastnosti záporné aktivní hmoty lze ovlivnit různými aditivami. Tato práce si klade za cíl najít vhodnou kombinaci a množství skelného vlákna a uhlíku jakožto aditiv zlepšujících vlastnosti olověného akumulátoru určeného pro HEV.

# 1 Elektrochemické zdroje proudu

Tato zařízení jsou charakteristická tím, že přeměňují energii chemickou na energii elektrickou. Při této přeměně mohou vznikat i jiné formy energie (např. tepelná, světelná či mechanická). Elektrochemické zdroje proto musí být konstruovány tak, aby většina uvolněné energie byla energií elektrickou, čímž se docílí nejvyšší účinnosti. [1]

Základ elektrochemických zdrojů proudu tvoří elektrochemický (též nazývaný galvanický) článek, jež tvoří 3 základní části:

- elektrody (kladná a záporná),
- elektrolyt,
- separátor.

Elektrody se skládají obecně z nosné části (např. kovové mřížky) - sběrače proudu (kolektoru) a z aktivního materiálu, který se zúčastňuje redoxních reakcí uvnitř článku. Elektroda, na které probíhá oxidace se označuje jako anoda a elektroda, na které probíhá redukce se označuje jako katoda. Nelze proto přesně říci, která z elektrod je kladná nebo záporná, neboť se toto označení během cyklů nabíjení/vybíjení mění.

Funkcí elektrolytu je transport iontů mezi oběma elektrodami. Nejčastěji má kapalnou formu, ale může existovat i ve formě pasty, gelu či dokonce i v tuhé konzistenci. Separátor je zpravidla pórovitá membrána umístěná mezi elektrodami a jeho úlohou je zabránit zkratu elektrod a zároveň umožnit volný průchod iontů. V případě, že je izolace zajištěna dostatečnou vzdáleností elektrod, separátor již není potřebný. [2]

Baterie je označení seskupení více galvanických článků v jednom obalu. V následujících podkapitolách se blíže podíváme na rozdělení elektrochemických zdrojů proudu.

## 1.1 Primární články

Charakteristickou vlastností primárních článků je jejich omezená možnost opětovného nabití. Příčina spočívá ve vlastnostech probíhajících redoxních reakcí, jež jsou téměř nevratné a v některých případech dokonce nemožné. Pokus o opětovné nabití by mohl být doprovázen vznikem plynů uvnitř článků (plynování), případně prosakováním elektrolytu. Obvyklé dělení primárních článků je dle [2] na články suché, tepelné a na bázi lithia.

U suchých článků má elektrolyt konzistenci pasty nebo gelu. Jejich běžně vyráběný tvar je buď válcový nebo knoflíkový. Tab. 1-1 porovnává běžně dostupné suché články z hlediska jejich složení, elektromotorického napětí a rozsahu provozní teploty, ve které mohou články pracovat, aniž by se znehodnotily.

Tab. 1-1 Porovnání vlastností běžně dostupných typů suchých článků [2]

System	Katoda	Anoda	Elektrolyt	U [V]	Provozní teplota [°C]
C-Zn	MnO <sub>2</sub>	Zn	NH <sub>4</sub> Cl, ZnCl <sub>2</sub>	1,50	5-50
Zn-MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Zn	KOH, NaOH	1,50	-20-55
Hg-Zn	HgO	Zn	KOH, NaOH	1,35	20-55
Ag-Zn	Ag <sub>2</sub> O	Zn	KOH	1,60	-20-55
Zn-vzduch	O <sub>2</sub>	Zn	KOH, NaOH	1,40	0-55
Hg-Cd	HgO	Cd	KOH	0,91	55-80
Mg-MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Mg	MgCl <sub>2</sub> , LiCr	2,00	20-60

Lithium patří k jednomu z nejlehčích prvků a zároveň má dosti vysoký oxidační potenciál, z čehož plyne, že jeho měrná energie musí být vyšší než u většiny suchých článků. Podle složení katody se napětí lithiového článku pohybuje v rozmezí cca 2,5–3,5 V. Současná technologie umožňuje vyrobit články s kapacitou řádově desítek Ah. Záporům může být vysoká cena, která je způsobena velkými nároky na výrobu. Dalším negativem je fakt, že lithium bouřlivě reaguje s vodou a plynným kyslíkem. [2]

Podle vnitřního uspořádání můžeme lithiové články rozdělit do čtyřech základních skupin:

- články s tuhou katodou,
- články s rozpustnou katodou,
- články s tuhým elektrolytem,
- rezervní články. [2]

Tab. 1-2 porovnává některé vlastnosti vybraných systémů lithiových článků s tuhou a rozpustnou katodou.

Tab. 1-2 Porovnání lithiových článků s tuhou a rozpustnou katodou [2]

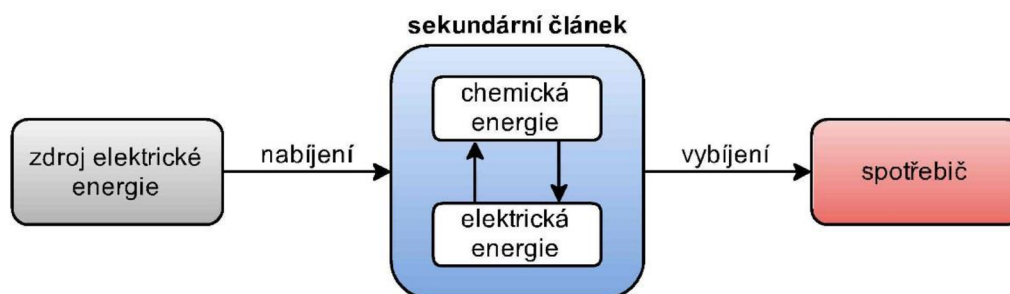
System		Napětí na článek	Měrná energie	Provozní teplota
		[V]	[Wh/kg]	[°C]
Tuhá katoda	Li-MnO <sub>2</sub>	3,2	250	-40-70
	Li-(CF) <sub>x</sub>	2,8	220	-40-60
	Li-I <sub>2</sub>	2,8	200	-40-50
Rozpustná katoda	Li-SO <sub>2</sub>	3,0	330	-40-60
	Li-SOCl <sub>2</sub>	3,6	500	-40-90
	Li-SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,9	500	-40-90

Tepelné baterie mají elektrolyt anorganickou sůl, která je za běžných teplot nevodivá. Vodivou se stává až poté, co se roztaví teplem z pyrotechnického zdroje, jenž je součástí baterie. Tento zdroj může být aktivován mechanicky či elektricky a má vodivý materiál sloužící jako vodivé spojení jednotlivých článků. Pro svoje vlastnosti se používají zejména ve zbraňových systémech a kosmických aplikacích. [2]

## 1.2 Sekundární články

Na rozdíl od primárních článků jsou sekundární články schopné v průběhu nabíjení přijímat elektrickou energii z vnějšího zdroje a ukládat ji (akumulovat) ve svých elektrodách jako energii chemickou. Při vybíjení se naopak mění chemická energie uložená v elektrodách na energii elektrickou, jež je dodávána spotřebiči. [1]

Schematické uspořádání je patrné na Obr. 1-1



Obr. 1-1 Schematické zobrazení funkce sekundárního článku

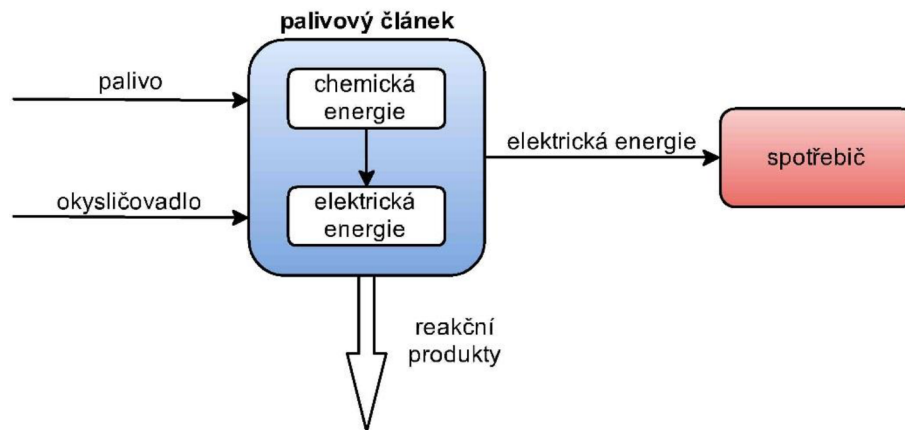
Na trhu lze najít mnoho typů sekundárních článků. Rozlišit u nich můžeme napětí na článek, měrnou energii nebo míru samovybíjení. Jedna z nejdůležitějších vlastností charakterizujících daný akumulátor je počet cyklů nabití/vybití, zároveň určuje jejich životnost. V Tab. 1-3 jsou uvedeny typické vlastnosti nejběžnějších typů akumulátorů.

Tab. 1-3 Charakteristické vlastnosti sekundárních článků [7]

Typ	Napětí článku	Měrná energie	Samovybíjení	Spotřeba těžkých kovů
	[V]	[Wh/kg]	[%/měsíc]	[g/Wh]
Pb	2,0	30–50	4–10	Pb 20,0
Ni–Cd	1,2	35–80	10–25	Ni 4–5; Cd 3–4
Ni–MH	1,2	50–120	20–30	Ni 4,0
Li–Ion	3,6	100–250	5–10	Li 0,227; Co 1,36

### 1.3 Palivové články

U těchto článků dochází obdobně jako u primárních článků pouze k procesu vybíjení. Pro jejich funkci musí být zajištěn přívod paliva a okysličovadla na jeho elektrody. Palivo i okysličovadlo musí být přiváděno kontinuálně, avšak odděleně. Vznikající reakce přeměňuje energii chemickou na elektrickou za vzniku reakčních produktů, které musí být z článku odváděny. Princip fungování je vidět na Obr. 1-2.



Obr. 1-2 Schematické zobrazení funkce palivového článku

Jedním z příkladů těchto článků je například kyslíko-vodíkový palivový článek, jehož palivovou složkou je vodík, okysličovadlem kyslík a reakčním produktem voda. Jiným příkladem je pak metanolový palivový článek, který využívá pro svou funkci reakci metanolu (paliva) a vzdušného kyslíku (okysličovadla). Kromě vzniku elektrické energie jsou produktem reakce oxid uhličitý a voda.

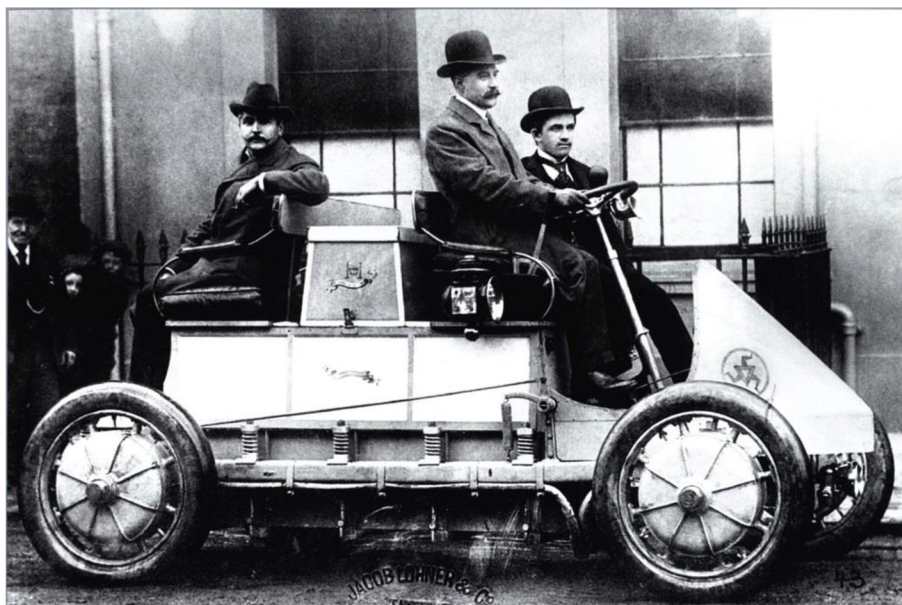


## 2 Hybridní elektrická vozidla (HEV)

### 2.1 Historie

Vynálezcem prvního hybridního automobilu se stal roku 1898 Ferdinand Porsche. V někdejší době pracoval jako konstruktér u rakouské společnosti Lohner vyrábějící povozy a kočáry. Její majitel, Jakob Lohner, chtěl zkonstruovat kočár, jenž nebude tažen koňmi. K tomuto úkolu přistoupil Porsche doposud nevídaným způsobem. Samotný zážehový motor poháněl dynamo, která nabíjela několik akumulátorů. Ta potom dodávala energii elektromotorům v předních kolech. V podstatě tak vytvořil sériový hybridní pohon. [3]

První hybridní vozidlo Porsche nazval „Mixte“, což odkazuje na spojení dvou pohonů. Na Světové výstavě roku 1900 v Paříži sklídl velký úspěch. Dobová fotografie na Obr. 2-1 ukazuje provedení s elektromotory ve všech čtyřech kolech.



Obr. 2-1 Lohner-Porsche Mixte Hybrid [4]

### 2.2 Rozdělení podle typu propojení

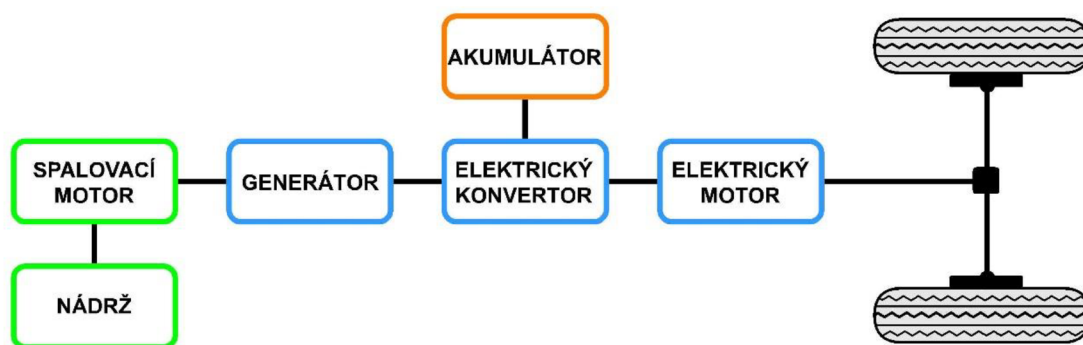
Pro HEV se dají rozlišit 3 základní typy propojení spalovacího motoru a elektromotoru.

#### 2.2.1 Sériové uspořádání

Sériově uspořádaný hybrid je v mnoha ohledech podobný elektromobilu, jenž je poháněn čistě elektrickým pohonem. Obr. 2-2 ukazuje princip tohoto uspořádání, kde spalovací motor nepohání přímo kola vozu nýbrž generátor, který přes elektrický konvertor slouží buď k dobíjení akumulátoru nebo dodává energii pro elektromotor. Pokud je vyžadován maximální výkon této soustavy, je potřebná energie dodána jak z akumulátoru, tak

z generátoru. Sériový hybrid může být dále vybaven superkondenzátory nebo setrvačником jako akumulátorem kinetické energie.

Nespornou výhodou má v tom, že otáčky spalovacího motoru nejsou nikterak závislé na otáčkách kol. Spalovací motor tedy má konstantní otáčky v bodě s nejvyšší účinností, což způsobuje příznivější spotřebu paliva i množství emisí. Nevýhodou tohoto řešení je výrazný nárůst neodpružené hmoty, což způsobí problémy při návrhu odpružení. [5]



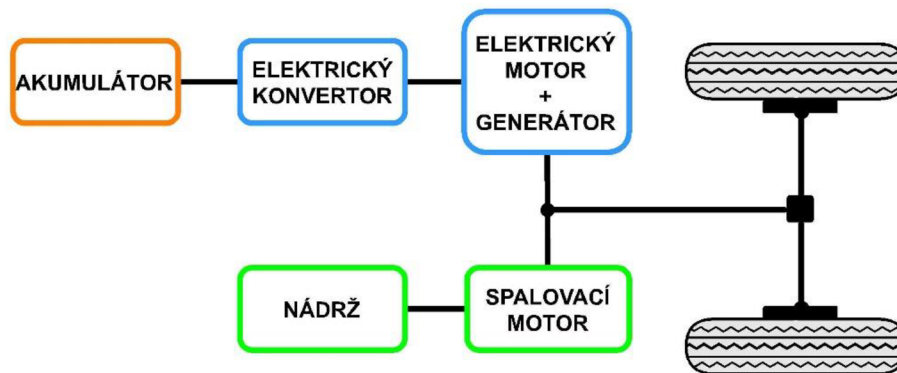
Obr. 2-2 Schematické uspořádání sériového pohonu

## 2.2.2 Paralelní uspořádání

V praxi je častěji využívanější oproti sériovému. Principem tohoto hybridu je propojení spalovacího motoru a elektromotoru s koly pomocí mechanické převodovky. Častým uspořádáním je umístění elektromotoru/generátoru mezi spalovací motor a převodovku. Generátor plní funkci startéru a alternátoru. K akumulaci elektrické energie slouží baterie s výrazně větším napětím, než je v běžných automobilech. Aby se zvýšila účinnost spalovacího motoru jsou zařízení jako posilovač řízení či klimatizace poháněny elektromotorem. Díky tomu jsou nezávislé na otáčkách motoru a pokud zařízení nepracuje, není mu dodávána energie.

Dva zdroje energie jsou spojeny hřídelem a výsledný moment je dán součtem jejich okamžitých momentů. Pokud je tedy využíván pouze jeden motor, druhý rotuje s ním, aniž by dodával výkon, nebo může být odpojen přes spojku. Obvykle většinu výkonu dodává spalovací motor a elektromotor se zapojuje v případě akcelerace. [5]

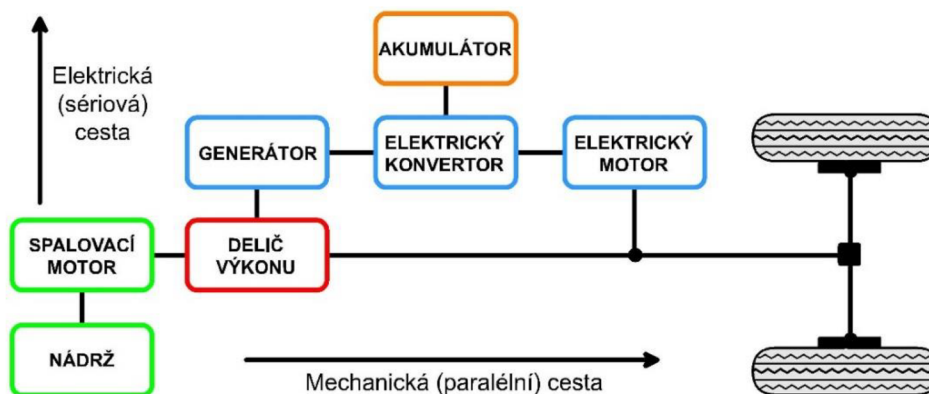
Obr. 2-3 znázorňuje schéma daného uspořádání.



Obr. 2-3 Schematické uspořádání paralelního pohonu

### 2.2.3 Kombinované uspořádání

Spojuje výhody sériového a paralelního uspořádání. Je vybaven tzv. děličem výkonu rozhodujícím o tom, zda výkon ze spalovacího motoru půjde ke kolům buď mechanickou cestou (paralelní hybrid) nebo elektrickou cestou (sériový hybrid). Jaký podíl výkonu půjde mechanickou či elektrickou cestou záleží na režimu, ve kterém se vůz nachází. Těmito režimy jsou například: akcelerace, jízda nízkou/vysokou rychlostí, jízda z kopce, brzdění. Pro kombinovaný pohon je schematické uspořádání na Obr. 2-4.



Obr. 2-4 Schematické uspořádání kombinovaného pohonu

## 2.3 Stupně „hybridizace“

- **Micro-hybrid**

U tohoto stupně slouží pro pohon kol spalovací motor, který je doplněn motogenerátorem, jenž spojuje funkci startéru a alternátoru. Tohoto spojení se využívá u technologie Stop&Start, která vypíná motor v případě, že se auto přestalo pohybovat (typicky na křižovatkách), čímž šetří palivo. Současné micro-hybridy jsou vybaveny i funkcí rekuperace brzděné energie, což znamená, že startér funguje při brzdění jako alternátor a dobíjí akumulátor. Největší úspory paliva dosahuje v městském provozu, kdy vozidlo čeká na křižovatkách, případně popojíždí v kolonách.

- **Mild-hybrid**

Mild-hybrid je typ, kdy vozidlo opět využívá k pohonu kol po celou dobu jízdy spalovací motor. Elektromotor sám neutáhne pohon vozidla a slouží zde pouze jako podpůrný pohon při akceleraci, rekuperačním brzdění. Stejně jako u micro-hybridu, je i zde přítomna technologie Stop&Start.

- **Full-hybrid**

Tento stupeň využívá plně kombinaci spalovacího motoru a elektromotoru. Má všechny výhody jako mild-hybrid, navíc ale dokáže jet čistě na elektrický pohon, kdy dojezd se může pohybovat v desítkách kilometrů. Spalovací motor začíná pracovat při nízké kapacitě akumulátoru.

## 3 Olověný akumulátor

Roku 1859 vynalezl francouzský fyzik Raymond Louis Gaston Planté první olověný akumulátor. Od té doby se stal nejpoužívanějším sekundárním zdrojem proudu na trhu.

Akumulátor je v dnešní době jeden z nejběžnějších elektrochemických zdrojů proudu. Musí splňovat nejrůznější požadavky zahrnující bezpečnost, životnost a recyklovatelnost. Dalšími faktory, na které je nutné pohlížet jsou: hmotnost, napětí na článek, hustota energie, samovybíjení aj. Olověný akumulátor má mnoho předností, jakými jsou například cena, nominální napětí článku (2 V), dobrá recyklovatelnost a životnost. Nevýhodami mohou být malá hustota energie, rozměry a s tím související i hmotnost.

### 3.1 Rozdělení podle použití

- **Startovací baterie**

Slouží k nastartování zážehových a vznětových spalovacích motorů většiny dopravních prostředků a k napájení jejich příslušenství v době, kdy není nastartován spalovací motor (mezinárodní označení tohoto typu baterie SLI). Požadavky pro startovací baterie jsou velká měrná kapacita pro malé vybíjecí proudy a schopnost poskytnout krátkodobě (při startování) velké proudy. Jakmile se vybijí malá část kapacity, jež je potřebná k nastartování motoru, baterie se dobíjí pomocí alternátoru.

- **Trakční baterie**

Slouží k pohonu elektrických vozidel, jakými mohou být například elektromobily, elektrické lodě a čluny, elektrické skútry, golfové vozíky, karavany apod. Konstrukčně jsou zaměřeny na nejdelší životnost v cyklech nabití/vybití baterie. Podle velikosti se rozlišují akumulátory pro malou trakci (kapacita cca 12 až 180 Ah) a velkou trakci (kapacita až 110 až 1500 Ah). [2]

- **Staniční baterie**

Jsou trvale dobíjeny a zajišťují napájení elektrickou energií při výpadku elektrorozvodné sítě, například v nemocnicích, bankách, metru, počítačových systémech apod. Požaduje se provozní spolehlivost a dlouhá životnost při stálém dobíjení na konstantní napětí 2,23–2,30 V. Z toho vyplývá, že během své životnosti prodělají jen malý počet cyklů. [2]

### 3.2 Rozdělení podle elektrolytu

- **Akumulátory se zaplavenými elektrodami**

Elektrody jsou u této konstrukce ponořeny do tekutého elektrolytu. Články musí mít nad elektrodami plnicí prostor, ve kterém se během provozu pohybuje hladina elektrolytu a prostor plynovací pro unikající plyny vznikající elektrolýzou vody obsažené v elektrolytu.[7]

Plnicí prostor se musí dolévat destilovanou vodou, aby hladina elektrolytu neklesla pod horní okraj elektrod, což by zapříčinilo postupné vysychání a tím i jejich poškození.

Nově vyrobený akumulátor může být distribuován:

1. nabitý s elektrolytem,
2. nenabitý v suchém stavu,
3. nabitý v suchém stavu.

V prvním případě je možnost okamžitého použití. Kontroluje se pouze stav nabití, zda se nepřehřívá, neplynuje a či je obal dostatečně utěsněn a nedochází k úniku elektrolytu. [7] Nejsou však vhodné pro delší skladování, protože nastává samovybíjení, které způsobí ztrátu elektrického náboje. Pokud zůstane akumulátor delší dobu v nedostatečně nabitém stavu, může nastat jev zvaný sulfatace, který zapříčiňuje vznik krystalů síranu olovnatého  $PbSO_4$  na elektrodách.

Nenabité akumulátory v suchém stavu mají výhodu, že ani při delším uskladnění se nezkracuje jejich životnost. Jelikož akumulátor není nabitý, nehrozí možnost samovybíjení a tím ani sulfatace. Podmínkou jejich skladování je suché prostředí s vyrovnanou teplotou nejlépe nižší než  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nevýhodou pak může být nemožnost okamžitého použití. Baterii před použitím plníme roztokem  $H_2SO_4$  o hustotě  $1,26\text{ g/cm}^3$  a teplotě  $15\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , případně dle pokynů výrobce. Po naplnění by měl akumulátor zůstat 3-5 hodin v klidu, aby elektrolyt pronikl do struktur elektrod a následného nabíjení se mohlo zúčastnit co nejvíce aktivní hmoty. [2] [7]

V posledním případě se akumulátor naplní elektrolytem podle pokynů výrobce a nechá se obdobně jako v předchozím případě v klidu (cca 3 hodiny), aby elektrolyt pronikl do póru aktivní hmoty elektrod. Následně je již schopen provozu. Je však záhodno zkontrolovat jeho stav jako v prvním případě.

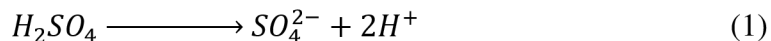
- **Akumulátory s regulačním ventilem (VRLA)**

Výhoda proti akumulátorů se zaplavenými elektrodami je v tom, že jsou tzv. bezúdržbové. Není tedy potřeba u nich hlídat a dolévat destilovanou vodu. Jak již z názvu plyne mají regulační (bezpečnostní) ventil, jež má za úkol kontrolovat přetlak plynů v článku a v případě překročení určité hodnoty, vypustí přebytečný plyn ven. Mohou také pracovat v libovolné poloze. Neobsahují elektrolyt v kapalné formě a podle znehýbnění elektrolytu se rozlišují dva typy.

- **Gelové akumulátory**, které mají elektrolyt ve formě nepohyblivého gelu.
- **Akumulátory AGM**, u nichž je elektrolyt nasáknutý v separátorech ze skleněných mikrovláken a v aktivních hmotách elektrod. [7]

### 3.3 Princip činnosti olověného akumulátoru

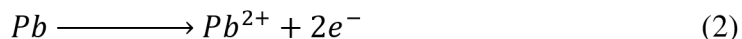
U olověného akumulátoru tvoří elektrolyt nejčastěji vodou zředěná kyselina sírová, jejíž ionty se ve vodě štěpí na záporné síranové ionty a na kladné vodíkové ionty, viz rovnice (1).



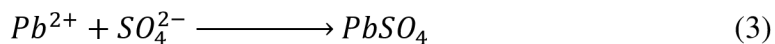
Tyto síranové ionty se při vybíjení dále účastní reakcí na aktivních hmotách elektrod.

- **Záporná elektroda**

Aktivní hmota je tvořena houbovitém olovem Pb. Na záporné elektrodě probíhá při vybíjení proces oxidace, díky čemuž se uvolňují elektrony, které putují vnějším elektrickým obvodem ke kladné elektrodě.

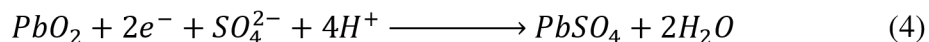


Kromě elektronů vznikají při oxidaci i kladné ionty  $Pb^{2+}$ , jež reagují se zápornými ionty  $SO_4^{2-}$ . Vzniká tak síran olovnatý  $PbSO_4$  viz rovnice (3).

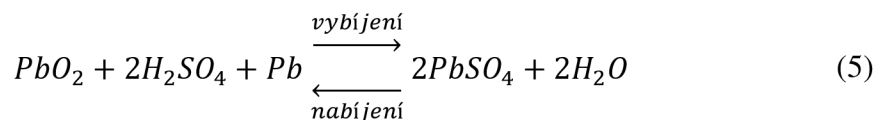


- **Kladná elektroda**

Aktivní hmotu elektrody tvoří oxid olovičitý  $PbO_2$ . Elektrony, které jsou nyní na kladné elektrodě, redukují čtyřmocné olovo tvořící aktivní hmotu na dvoumocné. Protože jsou v elektrolytu záporné ionty  $SO_4^{2-}$  reagují kladné ionty  $Pb^{2+}$  vytvořené při redukcii a vzniká opět síran olovnatý jako u záporné elektrody. Celý tento děj popisuje rovnice (4).



Shrnutím předchozích rovnic se dá konstatovat, že při procesu vybíjení vzniká na obou elektrodách reakcí elektrolytu s aktivními hmotami síran olovnatý a voda na kladné elektrodě. Proces nabíjení probíhá v opačném pořadí než vybíjení. Rovnice (5) shrnuje jak vybíjení, tak nabíjení.



## 4 Aditiva záporné elektrody

Olověná baterie jako akumulátor pro HEV pracuje v režimu částečného nabití s velkým proudovým zatížením HRPSoC (High Rates Partial State of Charge). V tomto režimu se baterie nabíjí a vybíjí krátkými a vysokými proudy, což díky zhoršené nabíjecí schopnosti vede ke kumulaci krystalů síranu olovnatého na aktivní hmotě záporné elektrody. Nepřeměněné krystaly rekrytalizací postupně „obalují“ aktivní hmotu, což má za následek další snižování nabíjecí účinnosti baterie a tím i její životnosti. Abychom zlepšili vlastnosti záporné elektrody, přidáváme do struktury její aktivní hmoty různé přísady (aditiva). [9]

- **Grafit**

Pozitivní vliv na zápornou elektrodu má grafit, který dokáže omezit sulfataci, snižuje samovybití, zvyšuje schopnost uchování elektrické energie a zabraňuje růstu krystalů síranu olovnatého. Záleží však na velikosti, tvaru zrn a také na množství grafitu v záporné elektrodě.

- **Skelné vlákno**

Některé z pokusů prokazují, že použitím skelného vlákna jako aditiva záporné aktivní hmoty se zvětší její povrch, čímž se zlepší schopnost uchování náboje, avšak není jasný efekt na samotnou životnost elektrody. [10] Jiné testy dokonce tvrdí, že se životnost spíše snižuje. Proto bude potřeba bližšího zkoumání těchto aditiv. [7]

- **Lignosulfáty (vanisperse)**

Jedná se organické sloučeniny udržující krystalickou strukturu záporné aktivní hmoty. Zvyšují polarizaci kladné elektrody, čímž zapříčiní jev, kdy se záporná elektroda stává méně polarizovanou, což může přispívat k sulfataci záporné elektrody. [11]

- **Síran barnatý**

Je izolační látka, která má menší rozpustnost v kyselině sírové než samotný síran olovnatý a zároveň krystaly těchto síranů jsou izomorfní. Zlepšuje životnost cyklů nabití/vybití a na rozdíl od lignosulfátů nemění potenciál záporné elektrody. Typické množství pro zaplavené nebo VRLA akumulátory je 0,3–0,5 hm. %. [11]



## 5 Praktická část

### 5.1 Výroba experimentálních elektrod

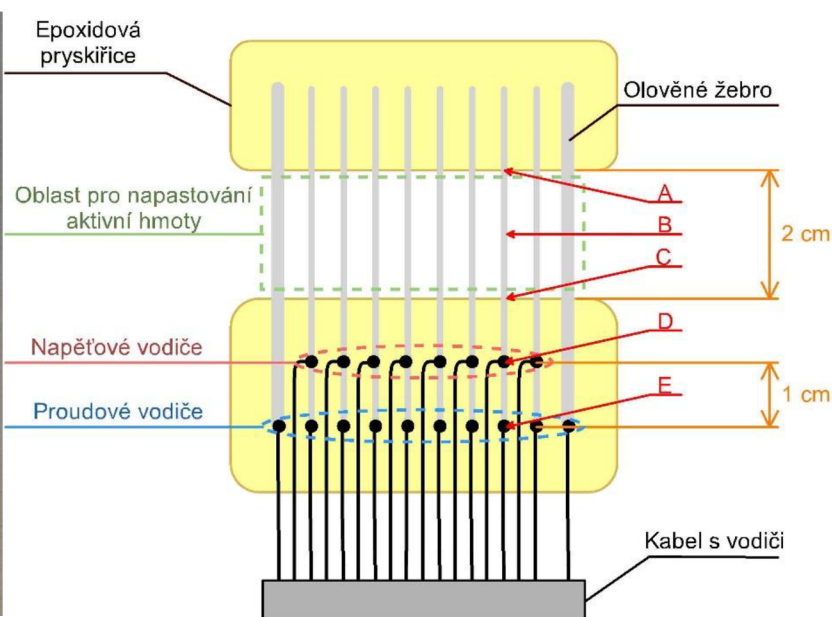
Obr. 5-2 popisuje schéma pro elektrodu s nespojitým systémem rovnoběžných žebér používanou pro měření. Elektroda je tvořena deseti vzájemně rovnoběžnými žebry, která byla vypreparována z olověné mřížky od firmy AKUMA Mladá Boleslav, viz Obr. 5-1. Osm užších žebér slouží pro měření vnitřního odporu a dvě krajní slouží jako nosný prvek elektrody a pro přívod proudu.

Žebra jsou nejdříve vystředěna a uchycena v teflonové formě, která se zalije epoxidovou pryskyřicí, jež je míchaná v poměru 65 g epoxidová pryskyřice EPOXY 1200 a 4,2 g ChS tvrdidlo P11, přičemž obě složky jsou od firmy KITTFORT Praha. Po vytvrzení pryskyřice trvající 24 hodin, se na každé užší žebro napájí jeden proudový a jeden napěťový vodič, přičemž jejich vzájemná vzdálenost bude cca 1 cm a proudový vodič bude kontaktován na konec žebra. Na konce širších žebér se pak napájí po jednom proudovým vodičem. Po napájení všech vodičů se elektroda uchytí do druhé formy, ve které se bude epoxidem zalívat druhá strana elektrody, jež byla kontaktována vodiči, čímž se zajistí jejich následná ochrana proti vlivu elektrolytu. Je důležité, aby vzdálenost mezi výslednými epoxidovými odlitky byla 2 cm, díky čemuž se vytvoří oblast pro napastování aktivní hmoty.

Po uplynutí dalších 24 hodin potřebných pro vytvrzení proběhne optická kontrola, kdy se zkoumá, zda nedošlo k porušení spoje mezi vodičem a žebrem. Dále se kontroluje, jestli epoxid zalil žebra a kontakty ze všech stran, aby nedošlo k poškození účinkem kyseliny sírové.



Obr. 5-1 Olověná mřížka



Obr. 5-2 Experimentální elektroda

## 5.2 Měření vnitřního odporu elektrody

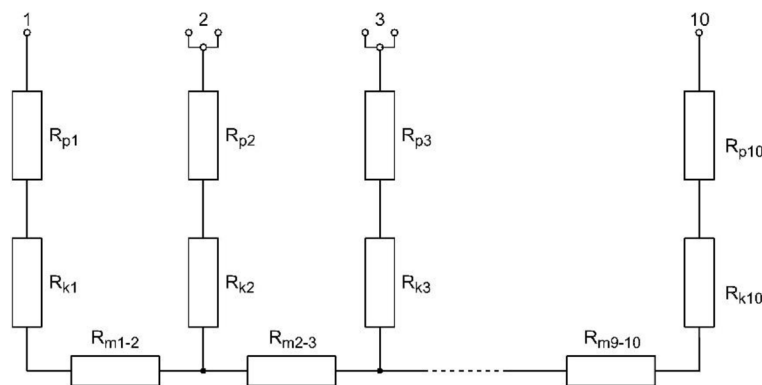
Předtím než dojde k nanesení aktivní hmoty je provedeno měření odporu přívodů vyrobené experimentální elektrody, aby bylo možné později sledovat změny odporů aktivní hmoty a přechodové vrstvy kolektor/aktivní hmota. Vnitřní odpor charakterizuje kvalitu samotné elektrody, poněvadž čím menší hodnota odporu, tím je kvalitnější.

Skládá se z několika složek:

- odpor na rozhraní aktivní hmoty a elektrolytu,
- odpor elektrod (mřížky, aktivní hmoty, korozní vrstvy mezi mřížkou a aktivní hmotou a elektrolytu v pórech aktivní hmoty),
- odpor mezičlánkového propojení (vývody, póly, spojky a můstky),
- odpor elektrolytu v mezielektrodevém prostoru a separátorech. [8]

Na Obr. 5-3 je zobrazeno náhradní schéma experimentální elektrody, na kterém:

- $R_{mi+i+1}$  je odpor aktivního materiálu mezi sousedními žebry,
- $R_{ki}$  je kontaktní odpor  $i$ -tého žebra,
- $R_{pi}$  je odpor přívodu  $i$ -tého žebra. [8]



Obr. 5-3 Náhradní schéma experimentální elektrody

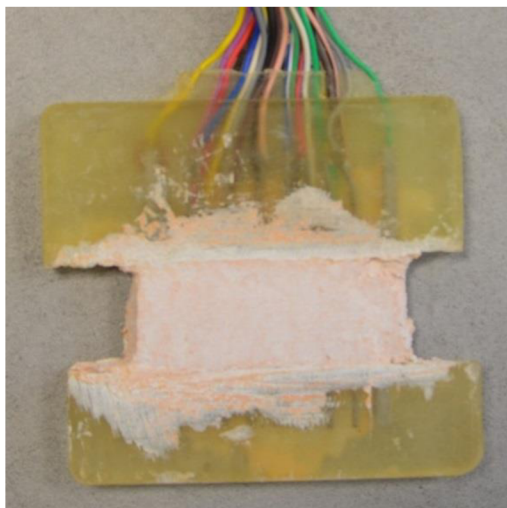
Odpor přívodu  $R_p$  zjistíme tak, že přivedeme jedním pólem proud na proudový vodič (bod E) a druhým pólem na konec žebra (bod A), viz Obr. 5-2. Následně se mezi bodem D (napěťový kontakt) a body C a A změří úbytek napětí. Odpor  $R_1$  odpovídá úseku mezi D a C a odpor  $R_2$  odpovídá úseku mezi D a A. Jejich rozdílem se vypočítá odpor obnažených částí žebříků  $R_3$  viz rovnice (6). Samotný odpor přívodu je pak dán vztahem (7). [8]

$$R_3 = R_2 - R_1 \quad (6)$$

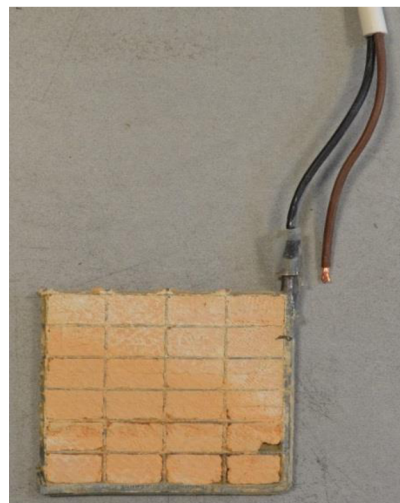
$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} \quad (7)$$

### 5.3 Napastování a sestavení článku

Podle toho, či je zkoumána kladná (resp. záporná) elektroda se napastuje kladná (resp. záporná) aktivní hmota na obnažená olověná žebra experimentální elektrody, přičemž se musí dbát zvýšené bezpečnosti, neboť se pracuje s kyselinou sírovou a hydroxidem sodným. Následuje proces zrání, který trvá přibližně týden a probíhá v prostoru s velkou vlhkostí. Na Obr. 5-4 je možné vidět experimentální elektrodu s napastovanou zápornou aktivní hmotou.

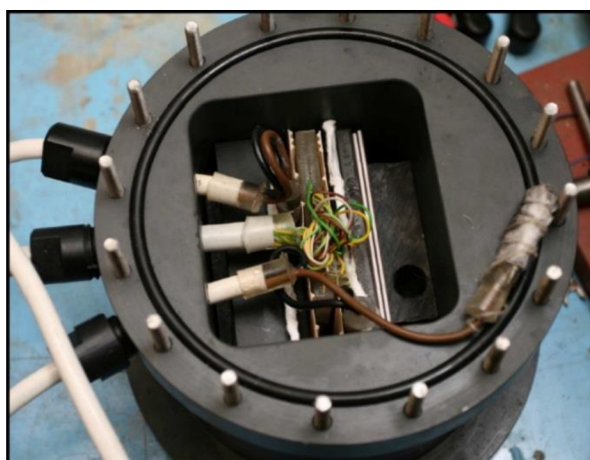


*Obr. 5-4 Experimentální elektroda s napastovanou zápornou aktivní hmotou*



*Obr. 5-5 Záporná protielekroda bez referenční kadmiové elektrody*

Samotný článek se skládá z experimentální elektrody, 2 protielektrod (dodavatel firma AKUMA Mladá Boleslav), separátoru, kadmiové referenční elektrody sloužící k měření potenciálu a elektrolytu (roztok  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s hustotou  $1,28 \text{ g/cm}^3$ ). Obr. 5-5 ukazuje příklad kladné protielektrody, k níž zbývá ještě napájet referenční kadmiovou elektrodou. Článek je vložen do hermetické „akumulátorové“ nádoby, viz Obr. 5-6. Experimentální elektroda je vložena mezi dvě protielektrody, od kterých je oddělena separátory ze skelných vláken.



*Obr. 5-6 Ukázka hermetického článku [6]*

## 6 Výsledky měření

V laboratoři bylo vyrobeno celkem 10 experimentálních elektrod. Napastovaná záporná hmota pro tyto elektrody obsahovala vždy kombinaci uhlíku CR2996 a různé typy skelných vláken lišící se pouze v rozměrech viz Tab. 6-1. Uhlík CR2996 dodala firma Graphite Týn, spol. s r. o. z Týnu nad Vltavou a některé jeho vlastnosti je možné vidět v Tab. 6-2.

Tab. 6-1 Rozměry skelných vláken

skelné vlákno	A	B	C
délka [μm]	10–35	20–40	20–70
průměr [μm]	2	2–3	3–5

Tab. 6-2 Vybrané vlastnosti uhlíku CR2996 [7]

minimální obsah uhlíku	velikost částic	měrný povrch	sypaná váha
[%]	[μm]	[m <sup>2</sup> /g]	[g/l]
99,6	3,5–5,5	13,0	160

Na každou z 10 vyrobených elektrod byla napastována záporná aktivní hmota, která obsahovala vždy 0,78 hm.% uhlíku CR2996 a různý typ skelného vlákna o různé koncentraci viz Tab. 6-3 s hmotnostmi napastované hmoty. Byla připravena také elektroda bez skelného vlákna jako aditiva (C + 0 hm.%). U elektrody s 0,7 hm.% skelného vlákna typu „A“ došlo během zrání k narušení struktury hmoty a následnému „vysypání“ hmoty z elektrody.

Na elektrody byl v člancích aplikován přtlak 4 N/cm<sup>2</sup>.

V práci bude použito označení elektrod tak, jak je tomu v grafech a tabulkách. Tedy například elektroda s 0,78 hm.% uhlíku CR2996 + 0,7 hm.% skelného vlákna typu „B“ bude označována pouze jako elektroda „C + 0,7 hm.% B“. K tomuto značení je přistoupeno z důvodu lepší orientace v grafech a tabulkách.

Tab. 6-3 Hmotnost napastované hmoty na elektrodách

elektroda	C + 0 hm.%	C + 0,7 hm.% A	C + 1,4 hm.% A	C + 2,8 hm.% A	C + 0,7 hm.% B	C + 1,4 hm.% B	C + 2,8 hm.% B	C + 1,4 hm.% C	C + 2,8 hm.% C	C + 5,6 hm.% C
hmota [g]	42,94	45,05	42,93	39,93	52,58	46,51	47,07	44,73	42,79	41,44

### 6.1 Formace

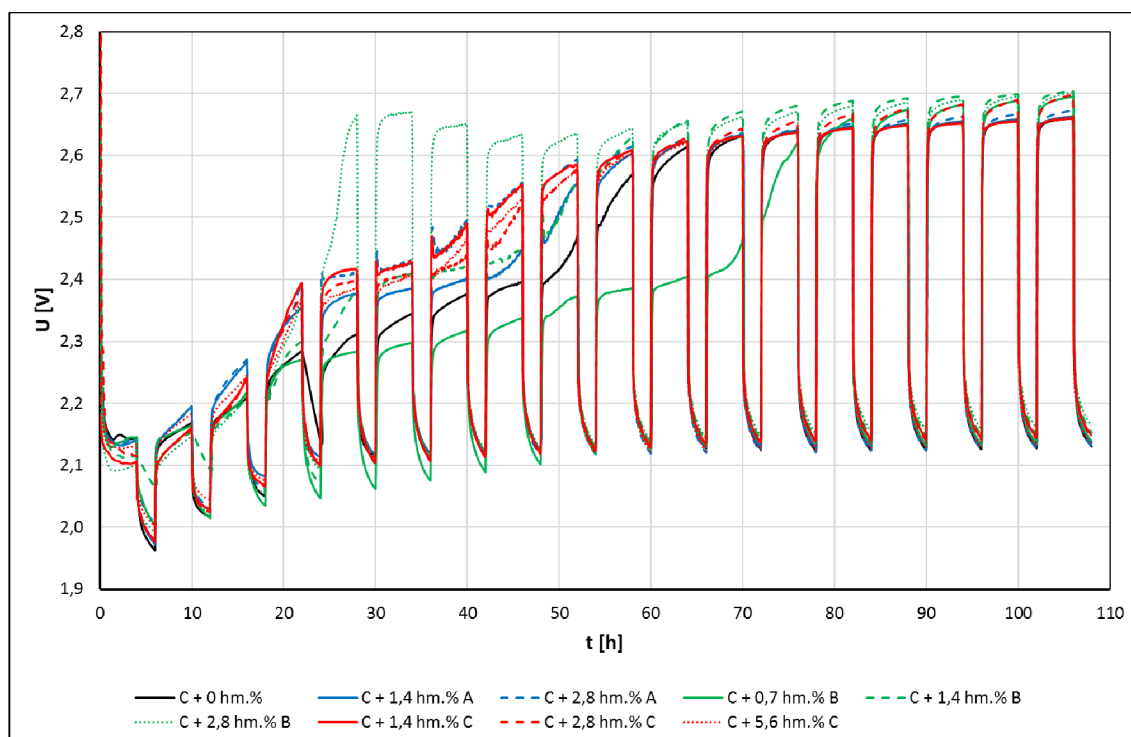
Formace elektrody se provádí z důvodu přeměny napastované hmoty v aktivní hmotu, neboť struktura po napastování je špatně vodivá. Jinými slovy proud, jenž při formačních cyklech článkem protéká, přeměňuje původní oxid olovnatý PbO a vytváří vysoce porézní houbovitě olovo, které díky vysokému obsahu pórů zvětší aktivní povrch elektrody, čímž zlepšuje celkové přijímání náboje. Elektrody byly v zaplaveném stavu a formovaly se 18 formačními cykly, přičemž každý cyklus se skládal z nabíjení proudem 0,2 A po dobu 4 h a 2 h následného stání. Celý proces tak trval 108 h, z toho 72 h nabíjení a 36 h stání. Výsledek formace je na Obr. 6-1.

U formace je důležitý tzv. inflexní bod, jenž udává čas, kdy elektroda přešla do tzv. druhého nabíjecího stupně. Pro použité elektrody k tomu dochází přibližně při hodnotě napětí 2,45 V. Nad touto hladinou napětí se totiž většina přijímané energie spotřebovává na parazitní reakce, především elektrolyzu (slangově plynování). V Tab. 6-4 jsou uvedeny časy formace pro inflexní bod a množství přijatého náboje, které elektroda do té doby obdržela. Časy jsou určeny z grafu formace a odečítají se od nich doby stání.

Tab. 6-4 Inflexní bod při napětí 2,45 V

	C + 0 hm. %	C + 1,4 hm. % A	C + 2,8 hm. % A	C + 0,7 hm. % B	C + 1,4 hm. % B	C + 2,8 hm. % B	C + 1,4 hm. % C	C + 2,8 hm. % C	C + 5,6 hm. % C
t [h]	35,5	32,3	25,4	47,7	31,8	17,0	25,6	28,8	27,3
C [Ah]	7,10	6,47	5,07	9,54	6,36	3,41	5,12	5,75	5,46

Co se týče jednotlivých elektrod, tak formace u elektrody C + 2,8 hm.% B neproběhla úplně korektně, neboť pouze u prvních 4 formáčích běhů se dodaný náboj zužitkoval na přeměnu neaktivní hmoty v aktivní. V následujících dvou formáčích cyklech se hodnota napětí dostala vysoko nad hodnotu 2,45 V, čímž se dodaný náboj zužitkoval především na parazitní reakce. Následující běhy jsou pak charakteristické poklesem napětí, které bylo zapříčiněno poklesem vnitřního napětí elektrody, což souvisí s tím, že se elektroda ještě částečně doformovala. Elektroda C + 0,7 hm.% B se naopak formovala dlouho, než dosáhla inflexního bodu. Průběhy formací ostatních elektrod jsou vesměs podobné.



Obr. 6-1 Formace elektrod s kombinací aditiv uhlíku CR2996 a skelných vláken



Dalším podstatným bodem formace je maximální napětí, které bylo dosaženo v čase ustálení formace. Tento bod byl určen při času formace 56 h. V Tab. 6-5 je srovnání maximálních napětí jednotlivých elektrod a je patrné, že nejvyššího dosáhla elektroda C + 1,4 hm.% B.

Tab. 6-5 Maximální dosažené napětí při ustálení formace

dosažené napětí	C + 0 hm. %	C + 1,4 hm.% A	C + 2,8 hm.% A	C + 0,7 hm.% B	C + 1,4 hm.% B	C + 2,8 hm.% B	C + 1,4 hm.% C	C + 2,8 hm.% C	C + 5,6 hm.% C
U [V]	2,631	2,632	2,631	2,639	2,670	2,658	2,633	2,645	2,630

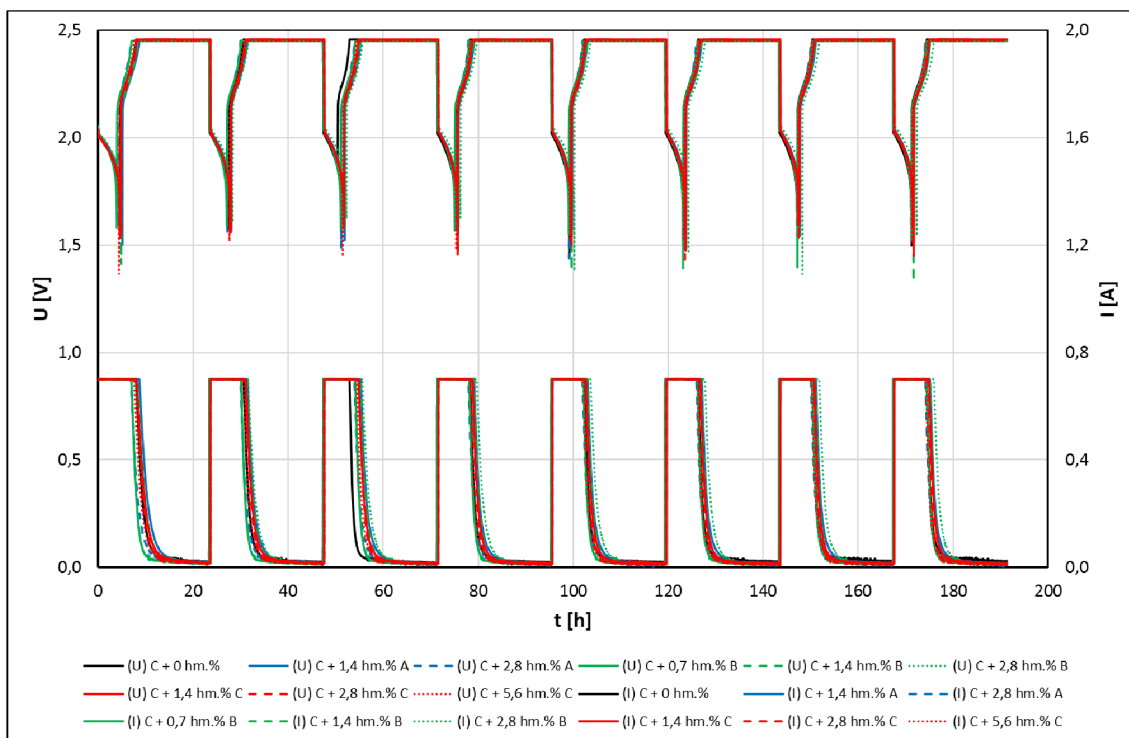
## 6.2 DoD běhy

Neboť se předpokládá, že formace u elektrod neproběhla ideálně, bude třeba ještě na elektrody aplikovat kondicionovací cykly (Depth of Discharge, DoD), které zajistí doformování negativní aktivní hmoty. DoD cyklus probíhá tak, že se akumulátor nejdříve na 100 % vybije konstantním proudem 0,7 A (napětí klesne na konečné napětí 1,50 V), aby se následně mohl tímto konstantním proudem znovu nabít. Jakmile při nabíjení dosáhne hodnoty napětí 2,45 V (inflexní bod), začne se nabíjet konstantním napětím (2,45 V), čímž se zamezí nežádoucím reakcím. Doba trvání jednoho cyklu je 24 h.

DoD běhů bude probíhat celkem 6. Důležité je poznamenat, že první DoD cyklování (DoD I s elektrolytem), jež probíhá po formaci, proběhne s článkem v zaplaveném stavu. Po jeho skončení se elektrolyt vysaje (zůstane pouze v pórech aktivní hmoty a separátoru), čímž se zajistí režim VRLA. Z toho vyplývá, že další kondicionovací cykly probíhají v hermetizovaném stavu.

### 6.2.1 DoD I s elektrolytem

Jak je z Obr. 6-2 patrné, DoD začíná vybíjením konstantním proudem 0,7 A na hodnotu napětí 1,5 V. Následně je nabíjen opět konstantním proudem 0,7 A do napěťového omezení (2,45 V), kdy se začne nabíjecí proud omezovat. Celkem proběhlo 8 vybíjecích/nabíjecích cyklů.

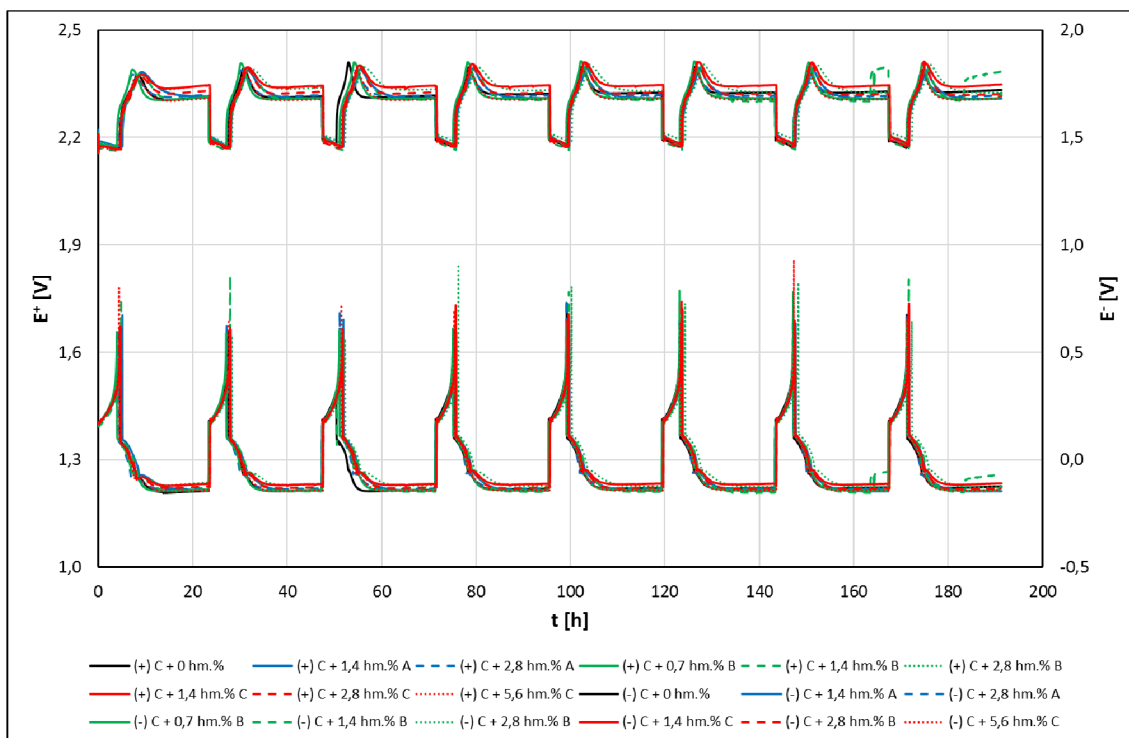


Obr. 6-2 Napětí a proudy DoD I s elektrolytem

Vyhodnocovány byly kromě napětí a proudů i potenciály kladné a záporné elektrody, které byly měřeny pomocí kadmiové referenční elektrody, viz Obr. 6-3. Je možno sledovat, že změny potenciálu záporné elektrody jsou mnohonásobně větší než změny potenciálu kladné elektrody. Dá se tedy konstatovat, že změny napětí celého článku odpovídají změnám potenciálu záporné elektrody. Tento jev je způsoben faktem, že záporné aktivní hmoty je v článku daleko méně než kladné aktivní hmoty, a tedy pokud akumulátor vybíjíme/nabíjíme, je více vytěžována záporná nežli kladná elektroda.

Je patrné, že průběh začíná vybíjením, kdy na kladné elektrodě klesne potenciál o nějakou hodnotu odpovídající velikosti jejího vnitřního odporu. Dále potenciál téměř neklesá a dá se říct, že je téměř konstantní. Následuje nabíjení, u kterého dochází ke vzrůstu potenciálu kladné elektrody až do bodu, kdy se mění nabíjení konstantním proudem na nabíjení konstantním napětím. V tomto bodě dojde k poklesu potenciálu kladné elektrody a v podstatě se už dále nenabíjí. Co je zajímavé, že v tomto bodě, potenciál záporné elektrody dále roste a záporná elektroda se více nabíje.

U elektrody C + 1,4 hm.% B došlo u posledních DoD cyklů ke změně potenciálu kladné elektrody, kdy už potenciál neměl tendenci klesnout a dále se neměnit jako v předchozích cyklech, ale naopak, začíná znova růst. Kladná elektroda se dostává na potenciál, kdy začíná docházet k elektrolyze, čímž se vytváří kyslík, jenž postupně přechází na zápornou elektrodu a snižuje její potenciál.



Obr. 6-3 Potenciály DoD I s elektrolytem

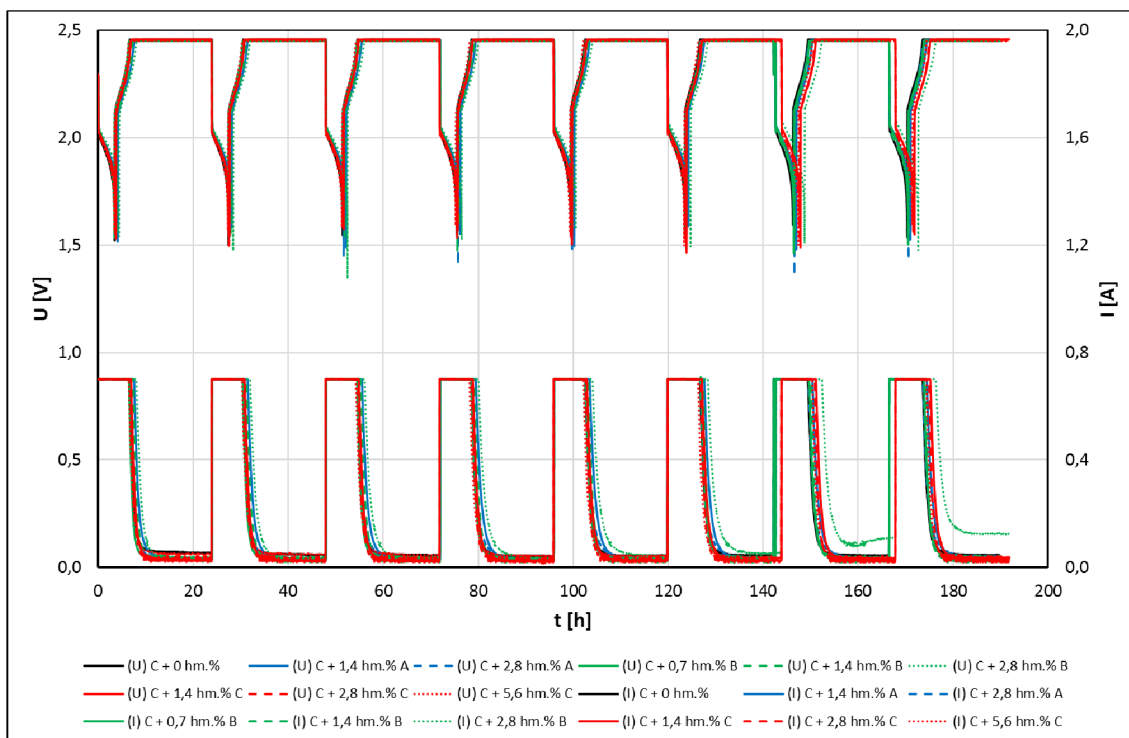
## 6.2.2 DoD I bez elektrolytu

Jak již bylo zmíněno výše, elektrolyt byl po prvním DoD cyklování vysát, díky čemuž přechází do režimu VRLA. Měření probíhalo úplně stejně jako u DoD I s elektrolytem, z čehož plyne 8 vybijecích/nabíjecích cyklů.

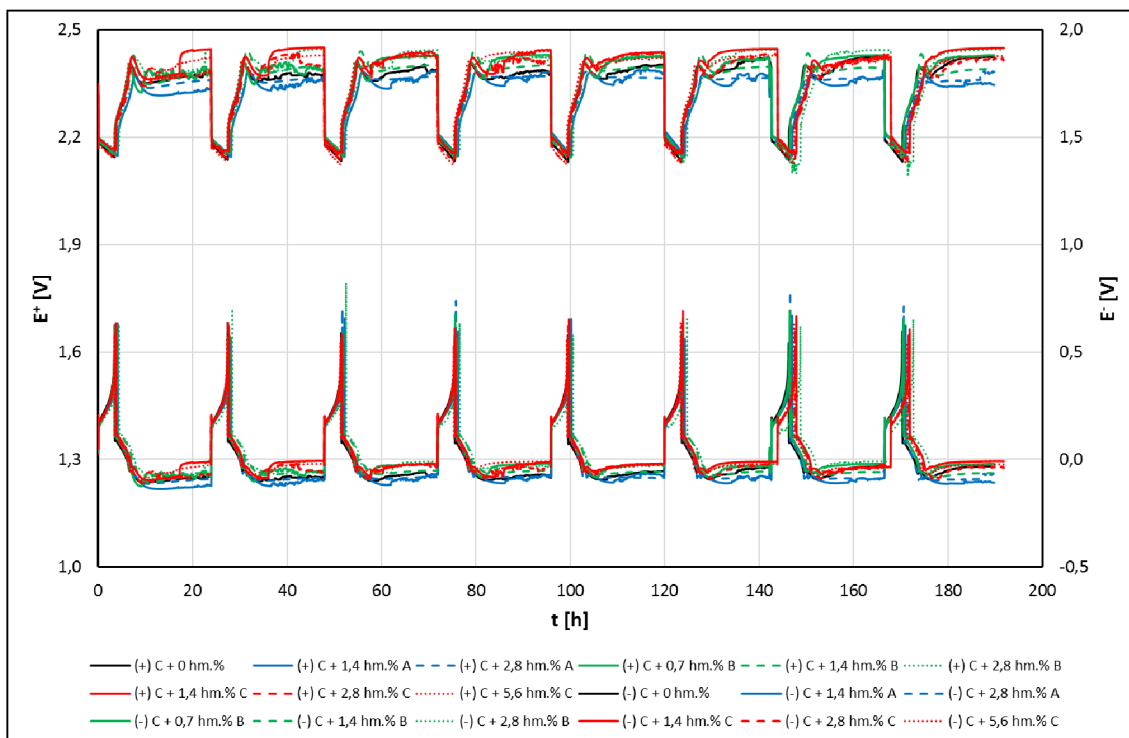
Graf závislosti napětí a proudu na čase je zobrazen na Obr. 6-4. Průběhy napětí jsou obdobné jako v předchozím DoD cyklování, avšak konečné průběhy proudů mají o něco vyšší hodnoty. Na konci cyklování u elektrody C + 2,8 hm.% B dokonce proud vzroste ještě výše oproti ostatním elektrodám. Tento jev může být způsoben buď vnitřním zkratem (svod mezi separátory apod.) nebo vnitřním kyslíkovým cyklem.

Průběhy potenciálů jsou patrné na Obr. 6-5. Jako u DoD I s elektrolytem jsou vidět i elektrody (C +2,8 hm.% B, C +1,4 hm.% C a C +2,8 hm.% C), u kterých již v prvních cyklech potenciál kladné elektrody při začátku nabíjení konstantním napětím poklesne, avšak náhle vzrůstá. V ten samý okamžik nastává i pokles potenciálu záporné elektrody. K tomuto jevu došlo i na konci minulého DoD cyklování u elektrody C +1,4 hm.% B a příčinou je opět startování vnitřního kyslíkového cyklu, jenž je pro VRLA konstrukci typický.





Obr. 6-4 Napětí a proudy DoD I bez elektrolytu



Obr. 6-5 Potenciály DoD I bez elektrolytem

### 6.2.3 Vyhodnocení DoD I s elektrolytem a bez elektrolytu

Při vyhodnocování kondiciovacích cyklů jsou důležité 2 hodnoty.

První z nich je tzv. konečný proud  $I_{\text{konečný}}$  na konci nabíjení. Elektroda je už v tomto bodě nabitá, z čehož vyplývá, že proud se už nespotebovává na nabíjecí reakce, nýbrž na reakce parazitní. Těmito reakcemi jsou u zaplavené konstrukce koroze mřížky na kladné elektrodě a elektrolyza. Pro VRLA konstrukci se ke dvěma předchozím parazitním dějům přidává ještě vlastní vnitřní kyslíkový cyklus. Z toho tedy vyplývá, že  $I_{\text{konečný}}$  bude v zaplavené konstrukci menší než u VRLA konstrukce právě o zmíněný vnitřní kyslíkový cyklus. V Tab. 6-6 je vidět porovnání jednotlivých elektrod v zaplavené i VRLA konstrukci. Hodnoty se vždy odečítaly na začátku a na konci DoD cyklování.

Pokud se konečný proud elektrod u DoD I s elektrolytem víceméně nemění, dá se říct, že formační cyklus byl účinný a kondiciovací cykly pro tyto elektrody nejsou potřebné. Naopak např. u elektrody C + 2,8 hm.% B kondiciovací cykly byly důležité, neboť na začátku cyklování byl konečný proud cca o 2,5 mA vyšší oproti konci cyklování. Tento rozdíl v konečném proudu totiž značí přítomnost neproformovaných reziduí, které je záhodno přeměnit na aktivní hmotu. Pokud je konečný proud nízký (cca do 20 mA), můžeme tvrdit, že formační cyklus byl velmi dobrý.

Konečné proudy u DoD I bez elektrolytu jsou přibližně dvakrát větší než u DoD I s elektrolytem. Tento jev je způsoben tím, že u VRLA konstrukce se více uplatňují parazitní reakce. Elektroda C + 2,8 hm.% B měla konečný proud na konci cyklování o víc jak 80 mA vyšší než na začátku. Možné příčiny již byly nastíněny při popisování průběhů proudů (viz 6.2.2).

Tab. 6-6 Konečný proud a schopnost příjmu náboje pro DoD I s elektrolytem a bez el.

		cyklus	C + 0 hm.%	C + 1,4 hm.% A	C + 2,8 hm.% A	C + 0,7 hm.% B	C + 1,4 hm.% B	C + 2,8 hm.% B	C + 1,4 hm.% C	C + 2,8 hm.% C	C + 5,6 hm.% C
$I_{\text{konečný}}$ [mA]	DoD I s el.	2	21,01	17,37	14,06	12,90	12,43	15,33	16,10	12,33	15,32
		7	21,80	16,95	13,83	13,43	12,41	12,98	14,70	10,65	15,69
	DoD I bez el.	2	47,56	31,73	32,33	28,70	31,54	25,68	22,33	26,27	49,54
		7	44,43	31,51	31,43	27,77	23,14	110,52	33,87	23,07	34,51
$Q_{\text{dos}}/Q_{\text{před}}$ [%]	DoD I s el.	2	77,71	73,26	71,99	80,18	75,05	69,92	72,02	76,31	74,94
		7	80,88	76,97	76,17	81,59	80,34	75,65	78,42	80,43	78,30
	DoD I bez el.	2	88,42	79,87	80,03	84,61	84,60	79,36	83,27	86,30	86,36
		7	86,32	77,13	74,01	82,73	84,99	75,29	82,43	85,77	83,91

Druhou hodnotou v Tab. 6-6 je tzv. schopnost příjmu náboje danou elektrodou neboli jak dokáže záporná hmota „pracovat“ s přijímaným proudem. Hodnota je poměr dosaženého náboje na konci nabíjení konstantním proudem vůči předchozí kapacitě.

U DoD I s elektrolytem je možné sledovat, že se schopnost příjmu náboje je na konci cyklování vyšší než na začátku. Zvětšovala se schopnost příjmu náboje, což tedy znamená, že se zvětšovala aktivní plocha záporné aktivní hmoty. Hodnoty okolo 80 % značí dobrou „kondici“ článků a velice dobrou schopnost příjmu náboje.

Pro DoD I bez elektrolytu platí, že schopnost příjmu náboje se na začátku zvýší oproti předchozímu DoD cyklování. Tento další nárůst je způsoben vnitřním kyslíkovým cyklem, kdy se část dodávané energie spotřebuje na jeho provoz. Tato reakce však postupně způsobuje degradaci záporné elektrody a snižování schopnosti příjmu náboje u většiny elektrod (viz hodnoty na konci DoD běhu).

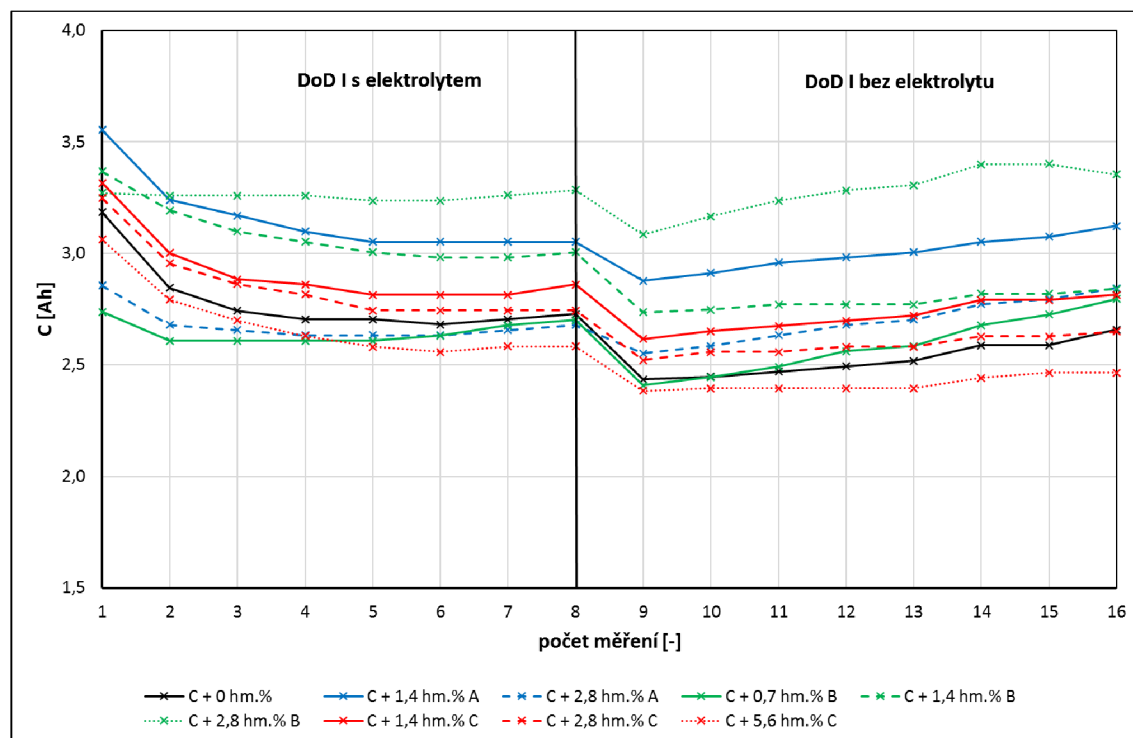
- **Průběh kapacit**

V každém DoD cyklu (na konci vybíjení) se zaznamenávají kapacity elektrod. Jejich průběhy jsou zobrazeny na Obr. 6-6.

Je zřejmé, že všechny elektrody, kromě elektrody C + 2,8 hm.% B, měly na začátku DoD I s elektrolytem nejvyšší kapacitu, která postupně klesala. Nejvyšší kapacity 3,28 Ah dosáhla již zmíněná elektroda C + 2,8 hm.% B, naopak nejnižší kapacitu 2,58 Ah měla elektroda C + 5,6 hm.% C.

Po odebrání elektrolytu kapacita všech elektrod klesla a opět pomalu rostla, nejvýrazněji elektroda C + 2,8 hm.% B, u které je pravděpodobné, že obsahuje větší množství neproformované hmoty. Kapacity elektrod C + 0,7 hm.% B a C + 1,4 hm.% A také výrazně rostly.

Důvodem poklesu kapacity na začátku DoD I bez el. je fakt, že při vysátí elektrolytu se odebere i část aktivní proformované hmoty. Následný vzrůst je pak dán tím, že se aktivní hmota dále proformovává.



Obr. 6-6 Porovnání kapacit elektrod při DoD I s elektrolytem a bez elektrolytu

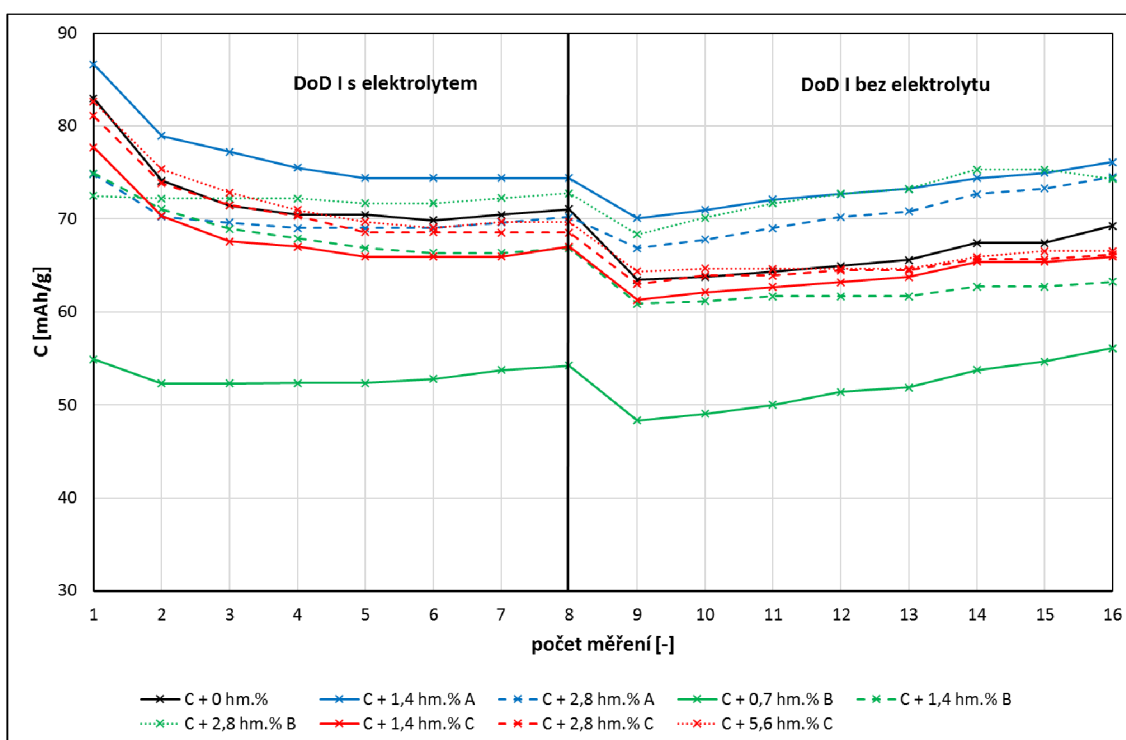
Neboť každá elektroda byla napastována trochu jiným množstvím aktivní hmoty (viz Tab. 6-7) a v průběhu experimentu (po DoD I bez elektrolytu) se navíc odebíraly vzorky, byly kapacity elektrod vztaženy na hmotnost jejich aktivní hmoty, aby je bylo možné lépe porovnávat. Výsledek je zobrazen na Obr. 6-7 a je možné pozorovat, že elektroda C + 0,7 hm.% B má v obou DoD bžích výrazně nižší kapacitu na hmotnost než ostatní elektrody. To může souviset s tím, že elektroda má neproformované zbytky aktivní hmoty, které se postupně doformovávají.

Průběh je podobný jako u předchozího grafu (viz Obr. 6-6). Všechny elektrody, krom C + 2,8 hm.% B, mají na začátku DoD I s el. nejvyšší kapacitu, jež postupně klesá a na konci lehce vzroste. Na začátku DoD I bez el. kapacita všech elektrod klesá a následně roste.

Nejvyšší kapacitu na gram aktivní hmoty na konci obou DoD běhů měla elektroda C + 2,8 hm.% B a tedy 74,4 mAh/g při DoD I s elektrolytem a 76,1 mAh/g při DoD I bez elektrolytu. Naopak nejnižší hodnota (54,2 mAh/g DoD I s el. a 56,08 mAh/g DoD I bez el.) byla zaznamenána u elektrody C + 0,7 hm.% B.

Tab. 6-7 Hmotnosti aktivní hmoty elektrod po uzrání a po odebrání vzorků

elektroda	C + 0 hm.%	C + 1,4 hm.% A	C + 2,8 hm.% A	C + 0,7 hm.% B	C + 1,4 hm.% B	C + 2,8 hm.% B	C + 1,4 hm.% C	C + 2,8 hm.% C	C + 5,6 hm.% C
hmota po uzrání [g]	42,94	42,93	39,93	52,58	46,51	47,07	44,73	42,79	41,44
hmota po odebrání vzorků [g]	35,50	37,59	35,31	46,17	42,55	41,91	40,14	36,57	33,48



Obr. 6-7 Porovnání kapacit elektrod vztažených na hmotnost aktivní hmoty při DoD I s elektrolytem a bez elektrolytu

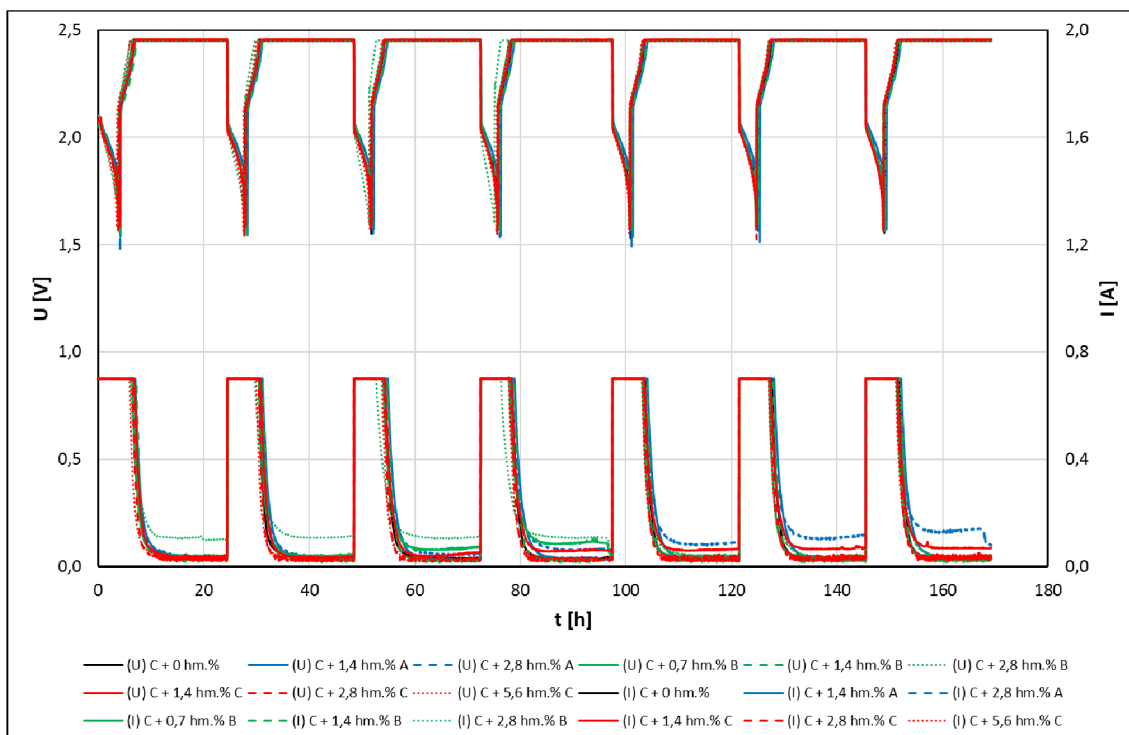
#### 6.2.4 DoD I po odebrání vzorků

Jak již bylo zmíněno, po DoD I bez elektrolytu byly odebrány vzorky aktivní hmoty. Hmotnosti hmoty před odebráním a po odebrání jsou znázorněny v Tab. 6-7. Proběhlo celkem 7 vybíjecích/nabíjecích cyklů.

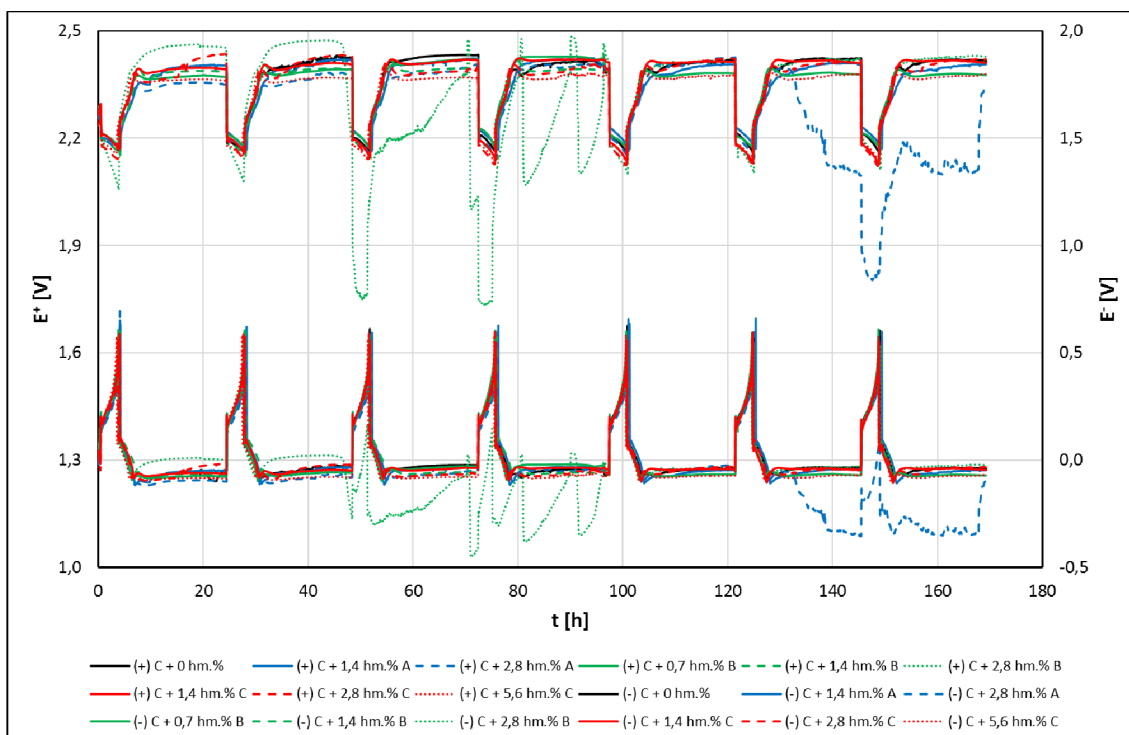
Graf závislosti napětí a proudu na čase pro všechny elektrody je zobrazen na Obr. 6-8. Napětí má obdobný průběh jako v předchozích DoD bězích. Co se týče průběhů proudů, tak je zřejmé, že u elektrody s C + 2,8 hm.% B se v prvních čtyřech DoD cyklech proud výrazně zvýšil při napěťovém omezení oproti ostatním elektrodám. I u dalších elektrod (C + 2,8 hm.% A, C + 0,7 hm.% B a C + 1,4 hm.% C) je možné sledovat, že mají v některých DoD cyklech zvýšený proud. Všechno toto nejspíše souvisí se startováním parazitních chemických reakcí a bližší zkoumání bude rozebráno v následujícím odstavci.

Potenciály jsou zobrazeny na Obr. 6-9. Průběh kladného a záporného potenciálu u elektrody C + 2,8 hm.% B je v prvních 4 cyklech velice atypický. U prvních 2 cyklů se zvětšuje potenciál kladné elektrody na úkor potenciálu záporné elektrody, u níž se naopak zmenšuje. Tato skutečnost nasvědčuje startování vnitřního kyslíkového cyklu, jenž právě potenciál záporné elektrody zmenšuje. V dalších 2 cyklech se potenciály střídavě zmenšují a zvětšují, vždy recipročně vůči sobě. Opět je zde možná souvislost s vnitřním kyslíkovým cyklem, popřípadě vnitřním svodem. Nejpravděpodobnější se ale jeví částečná ztráta kontaktu u referentní elektrody, a tedy nestabilita jejího potenciálu.

U elektrody s C + 2,8 hm.% A se v závěru DoD běhu potenciál kladné elektrody klesá, kdežto potenciál záporné elektrody stoupá. Tento jev je velice raritní a s největší pravděpodobností je způsoben tzv. vodíkovým cyklem, jenž je charakteristický tím, že potenciál záporné elektrody vzroste nad její „plynovací“ potenciál a začne se přednostně vylučovat vodík, který přechází na kladnou elektrodu, kde snižuje její potenciál. Princip je tedy obdobný kyslíkovému cyklu. Druhou možností je stejně jako v prvním případě nestabilita potenciálu referentní elektrody.



Obr. 6-8 Napětí a proudy DoD I po odebrání vzorků



Obr. 6-9 Potenciály DoD I po odebrání vzorků

## 6.2.5 DoD II

DoD II probíhá po PSoC I, o němž bude blíže pojednáno v kapitolách 6.3 a 6.3.1.

Proběhlo celkem 7 vybíjecích/nabíjecích cyklů. Napětí a proudy jsou znázorněny na Obr. 6-10.

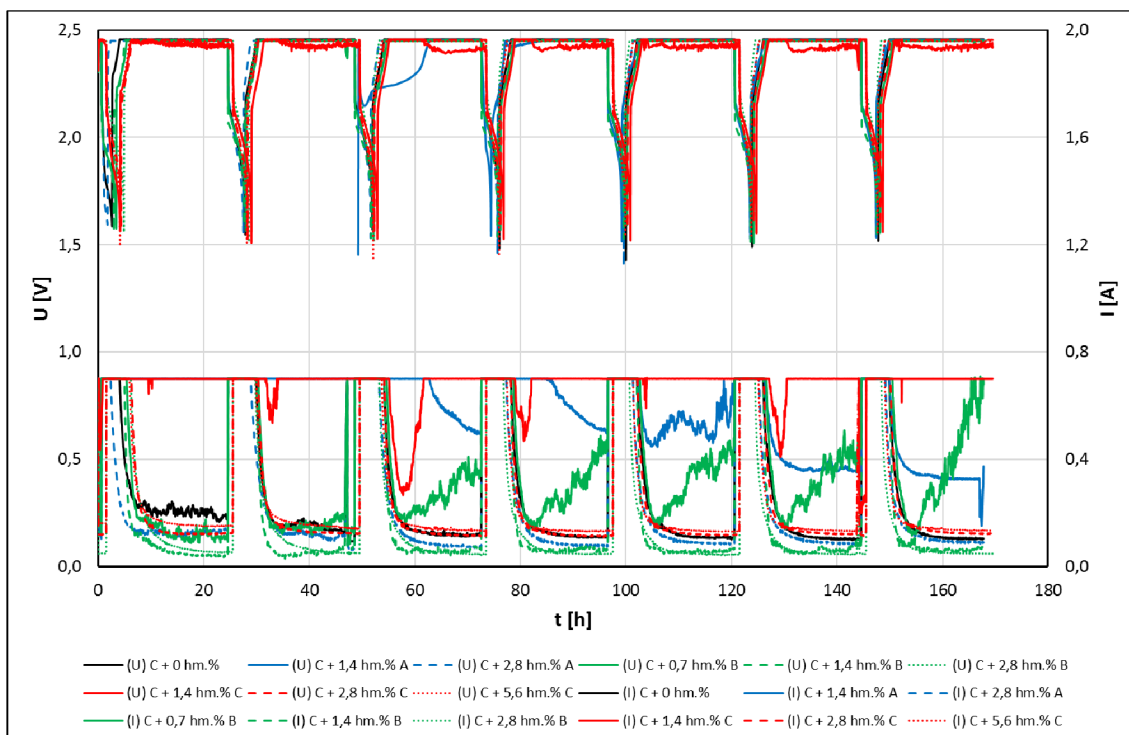
Průběh proudu u elektrody C + 1,4 hm.% A je v celé nabíjecí části nejdříve maximální až od třetího cyklu začne postupně klesat (s každým cyklem víc a víc). V posledním cyklu je konečný proud stále daleko vyšší oproti ostatním elektrodám. Důvodem je pravděpodobně vysoká sulfatace elektrody po PSoC I. Vysoký zbytkový proud na konci DoD II odpovídá proudu, jenž je potřebný k desulfataci elektrody.

Další zajímavý průběh proudu je patrný u elektrody C + 0,7 hm.% B, který se začíná postupně skokově zvedat v bodě, kdy se nabíjí s napěťovým omezením. Toto postupné zvedání je nejspíše zapříčiněno vnitřním svodem v článku a pravděpodobně i vnitřním kyslíkovým cyklem.

Napětí u elektrody C + 1,4 hm.% C povětšinu nabíjecích částí cyklů DoD II není schopno dosáhnout hranice 2,45 V, čemuž odpovídá i průběh proudu, který se v podstatě drží na maximální hodnotě 0,7 A. Pokud napětí 2,45 V dosáhne, proud sice začne klesat, avšak následně opět stoupá, neboť napětí pokleslo. Nejspíše je to způsobeno podstatně větším svodem uvnitř článku, jenž nedovoluje elektrodě dosáhnout napětí 2,45 V.

Průběh potenciálů se neuvádí, neboť záznam začíná být nestabilní. Dochází k postupné ztrátě kontaktu mezi kadmiovou referenční elektrodou a elektrolytem, což může být zapříčiněno tím, že dochází k postupnému vysychání elektrolytu ze separátoru (tzv. odvodňování separátoru) nebo rozpouštění kadmia do kyseliny. Nejspíše dochází k oběma jevům paralelně. Celkové napětí je však pořád dáno změnami potenciálu na záporné elektrodě.





Obr. 6-10 Napětí a proudy DoD II

## 6.2.6 Vyhodnocení DoD I po odebrání vzorků a DoD II

V této kapitole bude několikrát zmíněno PSoC I, o němž bude blíže pojednáno v kapitolách 6.3 a 6.3.1.

Srovnáním konečného proudu (viz Tab. 6-8) u DoD I po odebrání vzorků a DoD II na koncích běhů je možné pozorovat zvyšující se hodnoty proudů. To vše platí kromě elektrody C + 2,8 hm.% A, jejíž konečný proud je na konci DoD II o přibližně o 30 mA nižší nežli na konci DoD I po odebrání vzorků. Fakt zvyšujícího se konečného proudu v DoD II oproti DoD I po odebrání vzorků je zapříčiněn PSoC I cyklováním, jež běželo mezi těmito běhy a souvisí se zasulfátováním elektrod, ke kterému v režimu částečného nabití dochází.

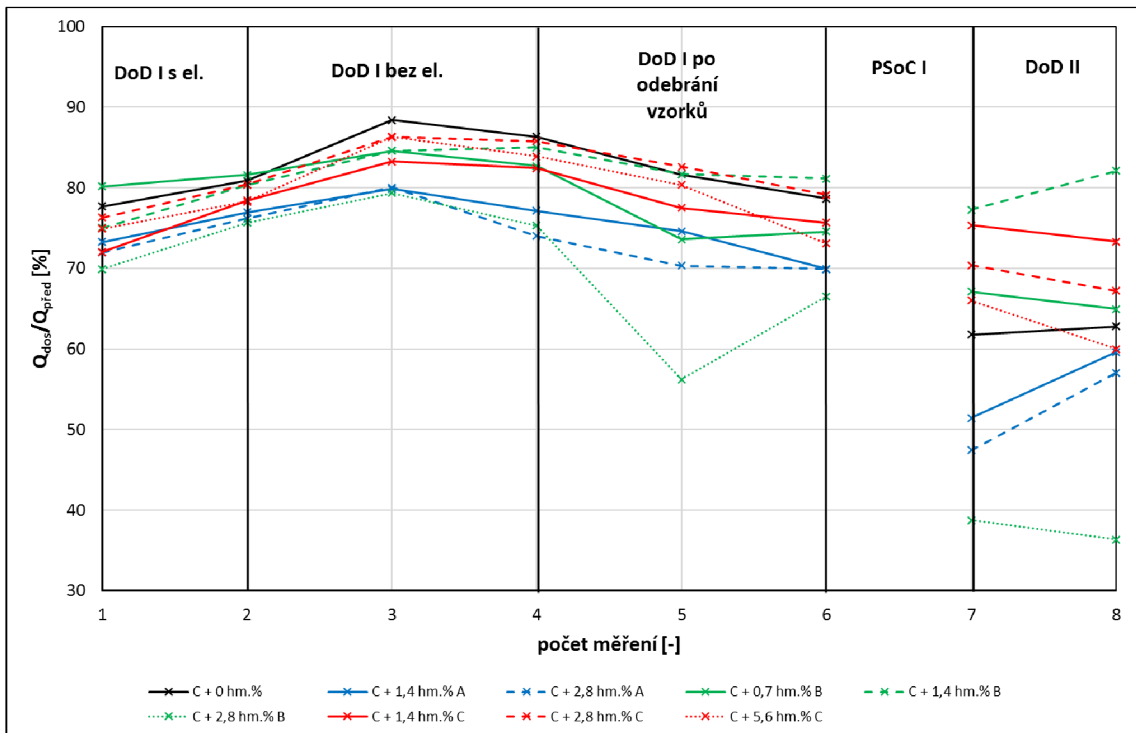
Schopnost příjmu náboje je graficky znázorněna na Obr. 6-11. Jednotlivé hodnoty jsou zapsány v Tab. 6-8. Na začátku DoD I po odebrání vzorků je možné pozorovat pokles schopnosti příjmu náboje u všech elektrod, což je zapříčiněno právě již zmíněným odebráním aktivní hmoty z elektrod. Největší pokles nastal u elektrody C + 2,8 hm.% B na hodnotu 56,23 %. Na konci tohoto běhu nastává u některých elektrod nárůst u jiných naopak pokles, což může souviset s mírným mechanickým poškozením při odebrání vzorku záporné elektrody. Začátek DoD II je charakteristický dalším poklesem schopnosti příjmu náboje. Hlavním důvodem poklesu je vysoká sulfatace po PSoC I probíhající před DoD II.



Srovnáním schopností příjmu náboje na konci DoD I s elektrolytem s koncem DoD II je možné pozorovat u všech elektrod kromě C + 1,4 hm.% B pokles této hodnoty. U elektrody C + 2,8 hm.% B je hodnota dokonce 36,38 %, což už značí velice špatný stav elektrody.

Tab. 6-8 Konečný proud a schopnost příjmu náboje pro všechny DoD I a DoD II

		cyklus	C + 0 hm.%	C + 1,4 hm.% A	C + 2,8 hm.% A	C + 0,7 hm.% B	C + 1,4 hm.% B	C + 2,8 hm.% B	C + 1,4 hm.% C	C + 2,8 hm.% C	C + 5,6 hm.% C
$I_{\text{konečný}}$ [mA]	DoD I s el.	2	21,01	17,37	14,06	12,90	12,43	15,33	16,10	12,33	15,32
		7	21,80	16,95	13,83	13,43	12,41	12,98	14,70	10,65	15,69
	DoD I bez el.	2	47,56	31,73	32,33	28,70	31,54	25,68	22,33	26,27	49,54
		7	44,43	31,51	31,43	27,77	23,14	110,52	33,87	23,07	34,51
	DoD I po odebrání vz.	2	37,53	28,72	32,01	44,65	20,78	114,51	35,21	19,50	34,93
		6	26,18	27,83	118,28	39,64	24,19	35,94	71,41	26,79	39,85
DoD II	2	94,05	700,23	65,28	132,54	67,71	49,62	700,19	144,83	123,19	
	6	100,14	347,58	87,39	465,71	80,22	48,05	241,18	127,78	116,13	
$Q_{\text{dos}}/Q_{\text{před}}$ [%]	DoD I s el.	2	77,71	73,26	71,99	80,18	75,05	69,92	72,02	76,31	74,94
		7	80,88	76,97	76,17	81,59	80,34	75,65	78,42	80,43	78,30
	DoD I bez el.	2	88,42	79,87	80,03	84,61	84,60	79,36	83,27	86,30	86,36
		7	86,32	77,13	74,01	82,73	84,99	75,29	82,43	85,77	83,91
	DoD I po odebrání vz.	2	81,64	74,61	70,34	73,59	81,68	56,23	77,51	82,60	80,37
		6	78,67	69,90	69,91	74,55	81,14	66,54	75,65	79,12	73,11
	DoD II	2	61,78	51,42	47,43	67,12	77,27	38,77	75,34	70,39	66,02
		6	62,80	59,63	57,06	64,97	82,11	36,38	73,30	67,22	59,98



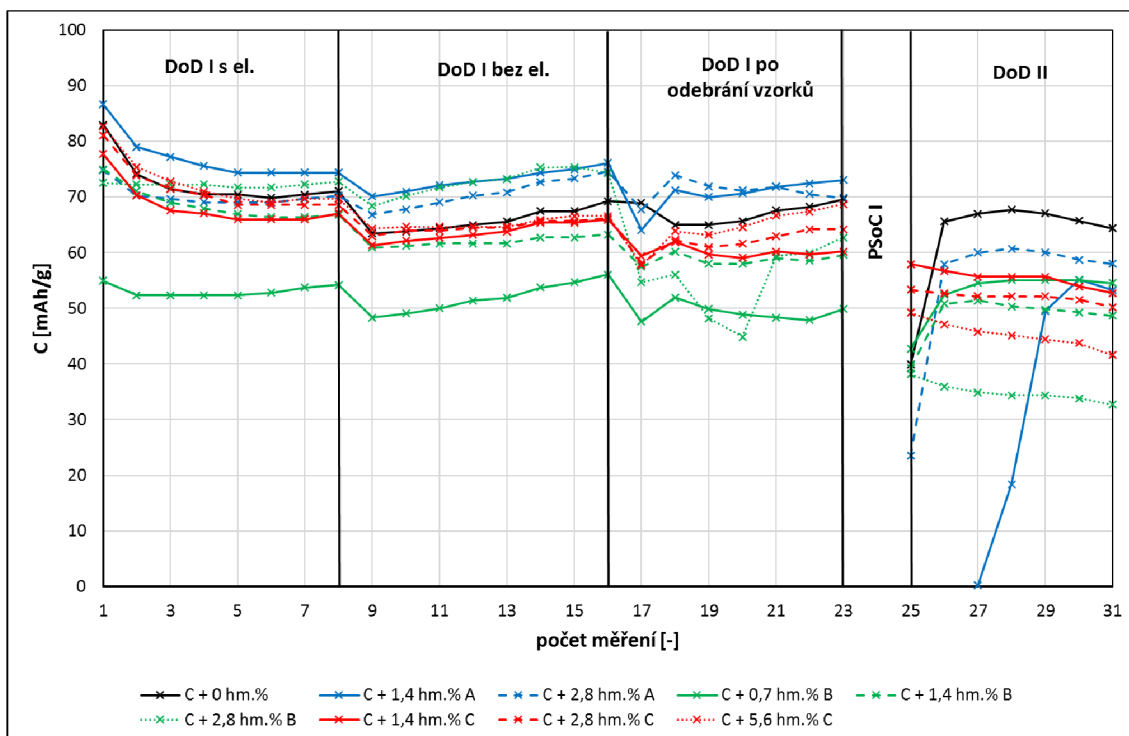
Obr. 6-11 Schopnost příjmu náboje pro všechny DoD I a DoD II na začátku a konci běhu

- **Průběh kapacit**

Graf průběhů kapacit vztažených na hmotnost aktivní hmoty je na Obr. 6-12. Srovnány jsou zde i předchozí DoD běhy.

Začátek DoD I po odebrání vzorků je charakteristický poklesem kapacity, neboť byla odebrána i již proformovaná aktivní hmota. Manipulace a obnažení aktivní hmoty s přístupem kyslíku se projeví právě dočasnou ztrátou kapacity. U elektrody C + 2,8 hm.% B nastává v průběhů měření zřetelný pokles kapacity (č. měření 19 a 20), které přímo odpovídá 3. a 4. DoD cyklu, v němž nastal velký výkyv obou potenciálů (viz 6.2.4). Předpokládáme tedy přímou souvislost poklesu potenciálů s poklesem kapacity pravděpodobně z důvodu vnitřního meziseparatorového svodu. Kapacity všech elektrod mají na úplném konci běhu tendenci růst. To neplatí pro elektrodu C + 2,8 hm.% A, u níž kapacita v posledních dvou měřeních poklesne. Toto odpovídá posledním dvěma DoD cyklům, v nichž měly potenciály atypický průběh (opět viz 6.2.4) pravděpodobně se stejným mechanismem jako v předchozím případě.

Na průběhu kapacit DoD II probíhající po PSoC I je viditelný pokles oproti DoD I po odebrání vzorků a bližší informace budou v kapitole 6.3.1, neboť budou dány do souvislosti právě s PSoC I.



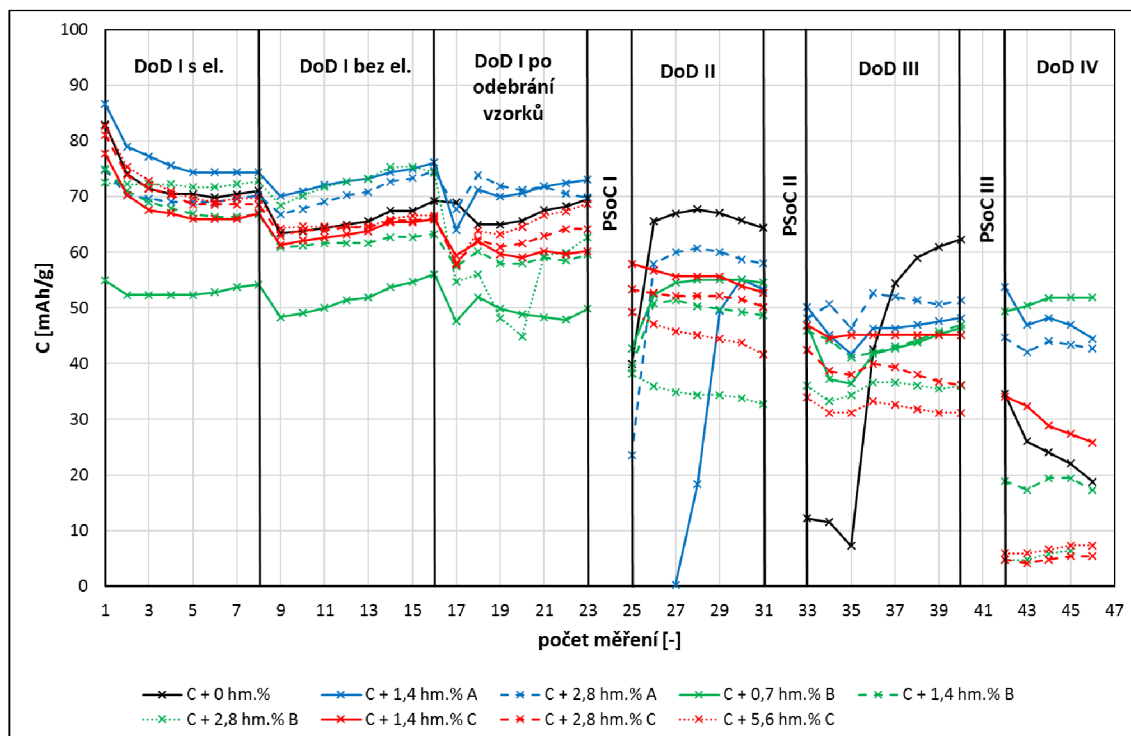
Obr. 6-12 Porovnání kapacit elektrod vztažených na hmotnost aktivní hmoty při všech DoD I a DoD II

## 6.2.7 Celkové srovnání DoD běhů

Neboť se negativní chemické reakce začaly ve velké míře projevovat na záznamech napětí a proudů v DoD III a DoD IV, nejsou dále v práci uváděny jejich průběhy. Stejně tak grafy potenciálů pro zmíněné DoD běhy se neuvádí, neboť postupná ztráta kontaktu mezi referentní elektrodou a elektrolytem opět znehodnocuje záznam, jako tomu již nastávalo při DoD II (viz 6.2.5).

V tomto celkovém shrnutí DoD běhů budou srovnány pouze průběhy kapacit během celého experimentu, jež je graficky znázorněno na Obr. 6-13.

Z grafu je pozorovatelný pokles kapacity vždy po PSoC běhu. Elektrody jsou totiž silně zasulfátovány a musí být opět obnovena jejich struktura, čemuž právě pomáhá kondiciovací cyklování (DoD). Při bližším zkoumání DoD IV běhu jsou elektrody C + 2,8 hm.% B, C + 2,8 hm.% C a C + 5,6 hm.% C po posledním PSoC III běhu úplně znehodnoceny, neboť jejich kapacita se pohybuje do 10 mAh/g, což je mizivá hodnota.



Obr. 6-13 Porovnání kapacit elektrod během celého experimentu

## 6.3 PSoC

Režim částečného nabití (z ang. Partial State of Charge) neboli PSoC modeluje chování akumulátoru určeného pro HEV. PSoC cyklus se skládá z nabíjení proudem 2 A po dobu 25 s, následují 3 s stání, vybíjení proudem 2 A po 25 s a opět 3 s stání. Konec života článku byl určen poklesem napětí pod 1,50 V, nebo dosažením 20000 cyklů. Výsledné napěťové charakteristiky jsou rozděleny na vybíjecí a nabíjecí část.

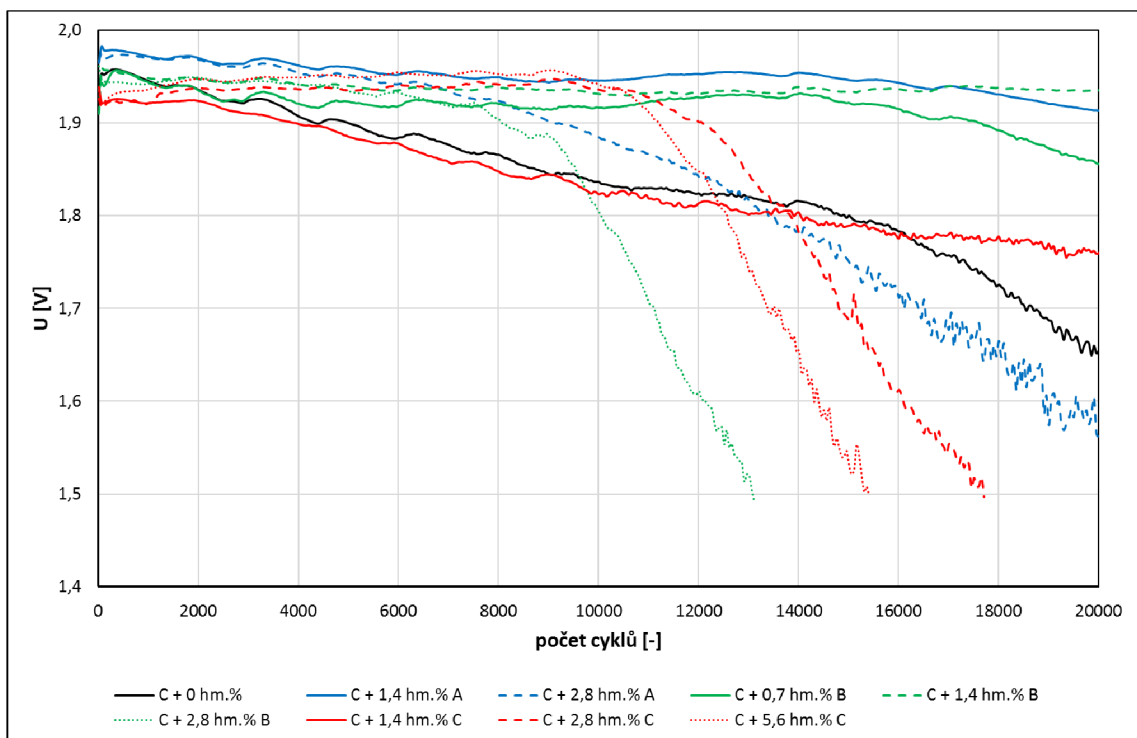
V experimentu proběhly celkem 3 PSoC běhy (I, II a III). Vždy se střídal PSoC a DoD běh, neboť bylo potřeba po PSoC běhu elektrody znovu zbavit sulfátů.

### 6.3.1 PSoC I

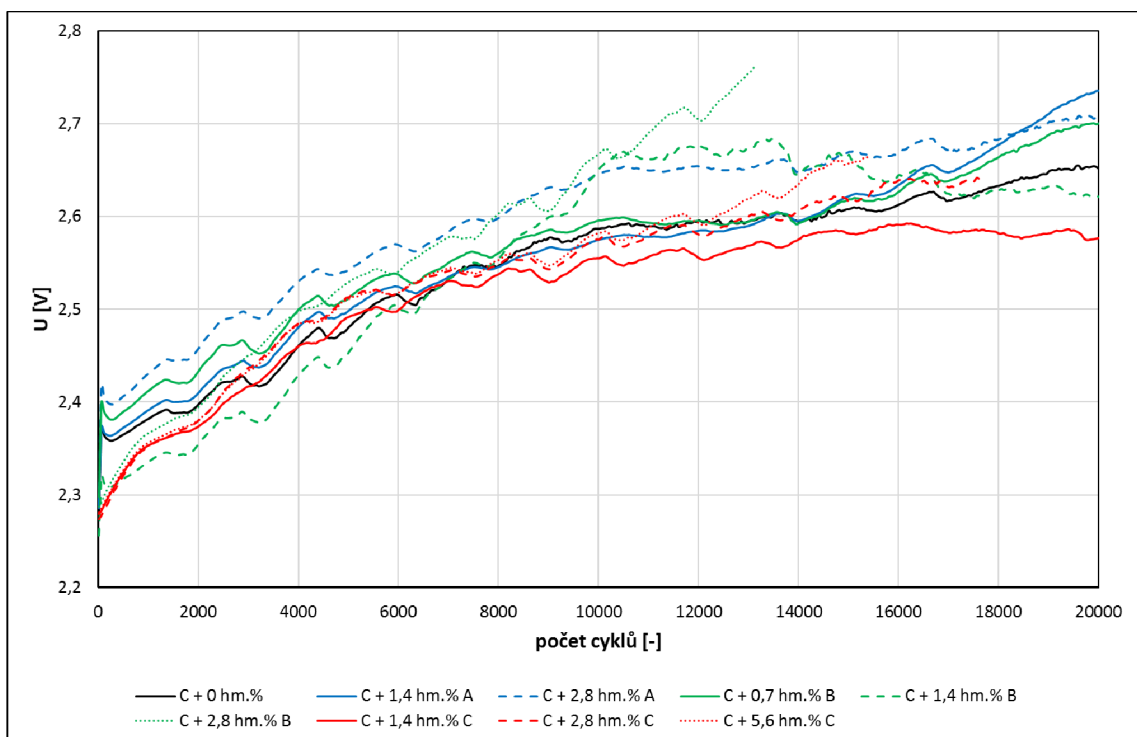
Napětí v závislosti na počtu cyklů pro vybíjecí část PSoC I je zobrazeno na Obr. 6-14. Pokud srovnáme dané elektrody, tak nejlépe si vedly elektrody C + 1,4 hm.% A, C + 1,4 hm.% B, C + 0,7 hm.% B a C + 1,4 hm.% C. Napětí těchto elektrod totiž sice postupně klesalo, na konci PSoC běhu však nekleslo pod 1,80V. Elektrody C + 0 hm.% a C + 2,8 hm.% klesaly prudčeji dolů než již zmíněné elektrody, avšak dokázaly zvládnout 20000 cyklů, aniž by jejich napětí kleslo pod hranici 1,5 V. Nejhůře tedy dopadly elektrody C + 2,8 hm.% B, C + 2,8 hm.% C a C + 5,6 hm.% C, neboť jejich napětí pokleslo pod 1,50V a nedokončily 20000 cyklů.

Nutné poznamenat, že jakmile napětí na elektrodě dosáhne 1,50 V, přepnou se články automaticky do režimu nabíjení. Z toho důvodu měly na začátku DoD II elektrody C + 2,8 hm.% B, C + 2,8 hm.% C a C + 5,6 hm.% C hned nejvyšší kapacitu, oproti elektrodám, které dokončily celé PSoC I, aniž by se zcela vybily (viz Obr. 6-12).

Nabíjecí část PSoC I je patrná na Obr. 6-15 a ukazuje průběhy napětí jednotlivých článků, jež se pravidelně cyklicky mění, což je nejspíše způsobeno střídáním teplot ve dne a v noci. Podstatné je napětí, jež měly jednotlivé elektrody na konci cyklování. Tato napětí budou porovnána v kapitole 6.3.3.



Obr. 6-14 Vybíjecí část PSoC I



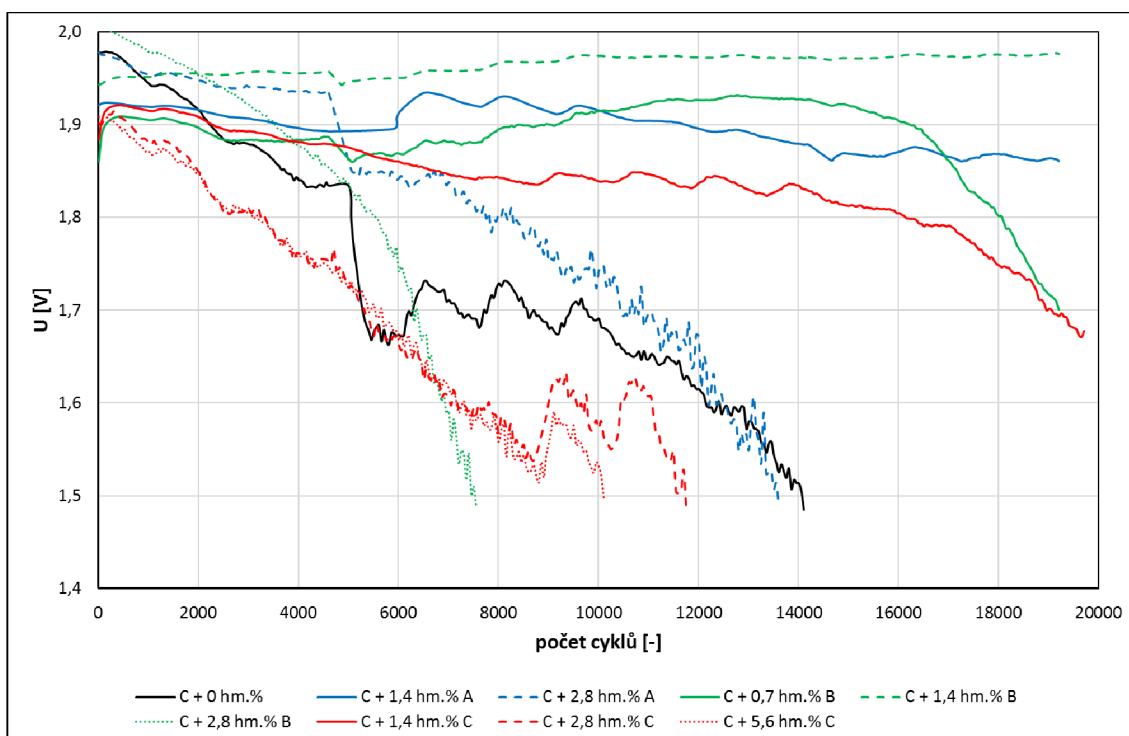
Obr. 6-15 Nabíjecí část PSoC I

### 6.3.2 PSoC II

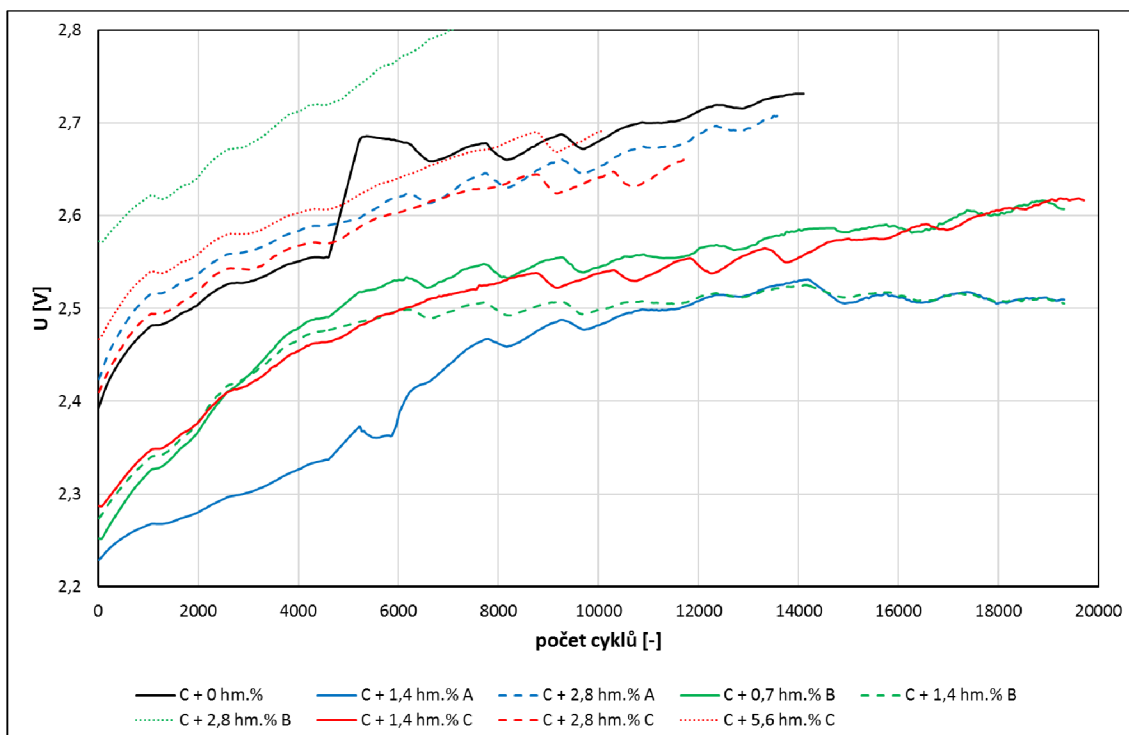
PSoC II probíhalo mezi DoD II a DoD III. Opět proběhlo cca 20000 cyklů.

Graf vybíjecí části PSoC II je znázorněn na Obr. 6-16. Pouze elektrody C + 1,4 hm.% A, C + 0,7 hm.% B, C + 1,4 hm.% B a C + 1,4 hm.% C dokázaly dosáhnout konce běhu, aniž by se hodnota jejich napětí klesla na 1,5 V.

Napětí v závislosti na počtu cyklů pro nabíjecí část PSoC II popisuje Obr. 6-17. Opět je podstatné napětí, jehož elektrody dosáhly na konci běhu. Srovnání tohoto napětí společně s PSoC I bude popsáno v kapitole 6.3.3.



Obr. 6-16 Vybíjecí část PSoC II



Obr. 6-17 Nabíjecí část PSoC II

### 6.3.3 Celkové srovnání PSoC běhů

Průběhy napětí z PSoC III nejsou v práci uvedeny z toho důvodu, že pouze jediná elektroda byla schopna dokončit běh do úplného konce.

Dosažená napětí na konci všech PSoC běhů jsou zapsána v Tab. 6-9. Proškrtnutá políčka značí elektrody, které nedosáhly konce běhu, resp. dosáhly hranice 1,5 V charakterizující vybití článku.

Ze srovnání plyne fakt, že elektrody s nižší koncentrací skelného vlákna dokázaly jak v PSoC I, tak PSoC II doběhnout do konce běhů, aniž by záleželo, jaký typ skelného vlákna obsahovaly. Mezi PSoC I a PSoC II je zřejmý pokles konečného napětí u všech elektrod kromě elektrody C + 1,4 hm.% C.

Jediná elektroda, C + 0,7 hm.% B, dokončila PSoC III běh. Je zajímavé, že dosáhla nejvyššího napětí oproti dvěma předchozím PSoC běhům.

Tab. 6-9 Srovnání dosaženého napětí na konci PSoC I, PSoC II a PSoC III

		C + 0 hm.%	C + 1,4 hm.% A	C + 2,8 hm.% A	C + 0,7 hm.% B	C + 1,4 hm.% B	C + 2,8 hm.% B	C + 1,4 hm.% C	C + 2,8 hm.% C	C + 5,6 hm.% C
PSoC I	U [V]	2,657	2,747	2,704	2,706	2,611		2,589		
PSoC II	U [V]		2,510		2,607	2,506		2,617		
PSoC III	U [V]				2,713					

## 7 Shrnutí výsledků

Experimentální měření zahrnovalo celkem 1 formační běh, 6 kondicionovacích běhů (DoD) a 3 běhy v režimu částečného nabití (PSoC)

Z průběhu kapacit (vztažených na hmotnost aktivní hmoty) během celého experimentu (viz Obr. 6-13) je možné pozorovat postupný pokles kapacit vždy na začátku DoD běhu. U DoD I bez elektrolytu a DoD I po odebrání vzorků je tento jev způsoben odebráním části aktivní hmoty. Situace je trochu jiná u DoD II-IV, kde pokles kapacity souvisí s předchozími PSoC běhy, které zapříčinily sulfataci elektrod a tím i špatný příjem náboje. Pokles kapacity však není pravidlem vždy. Například elektroda C + 2,8 hm. % B má na začátku DoD III vyšší kapacitu než na konci DoD II. Stejná situace je i u elektrod C + 1,4 hm. % A a C + 0,7 hm. % B, které mají na začátku DoD IV vyšší kapacitu oproti konci předcházejícího DoD. Míra sulfatace u nich tedy nebyla tak velká. Kapacity v poslední části experimentu (DoD IV) jsou nejvyšší u elektrod C + 1,4 hm. % A, C + 2,8 hm. % A a C + 0,7 hm. % B pohybující se v rozmezí 40–60 mAh/g. Naproti tomu elektrody C + 2,8 hm. % B, C + 2,8 hm. % C a C + 5,6 hm. % C mají úplně nejnižší kapacitu (do 10 mAh/g) a jsou v podstatě úplně znehodnocené.

Nejdůležitějšími částmi experimentu jsou PSoC běhy a s odkázáním na Tab. 6-9 lze konstatovat, že nezáleží na tom, jaký typ skelného vlákna je použit, nýbrž jaké je jeho zastoupení v záporné aktivní hmotě. Z výsledků se jeví použití menšího hmotnostního procenta skelného vlákna v kombinaci s uhlíkem CR2996 jako nejlepší řešení, neboť elektrody C + 1,4 hm. % A, C + 0,7 hm. % B, C + 1,4 hm. % B a C + 1,4 hm. % C dokončily PSoC I i PSoC II, aniž by se úplně vybily. Elektroda C + 0,7 hm. % B dokonce jako jediná dokončila PSoC III a měla konečné napětí vyšší než na konci PSoC I i PSoC II.



## 8 Závěr

V prvních kapitolách této bakalářské práce byla probána tematika elektrických zdrojů proudu, hybridních elektrických vozidel, olověného akumulátoru a vybraných aditiv záporné elektrody olověného akumulátoru. Cílem bylo nabrat dostatečné znalosti pro zvládnutí praktické části zaměřené na práci v laboratoři, v níž probíhala výroba experimentálních elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žeber, které jsou používány pro měření.

Hlavním úkolem bylo prozkoumat kombinovaný vliv skelných vláken různých velikostí a uhlíku CR2996 jako aditiv záporné aktivní hmoty a určit tak nejvhodnější kombinaci, jež zlepší vlastnosti olověného akumulátoru v režimu částečného nabití (PSoC), kterého je využíváno u hybridních elektrických vozidel.

Na celkem 9 napastovaných elektrodách proběhla nejdříve formace záporné hmoty, jež slouží k přeměně napastované hmoty v aktivní hmotu. Vytvoří se tak vysoce porézní houbovitě olovo, které díky vysokému obsahu pórů zvětší aktivní povrch elektrody a zlepší tak celkové přijímání náboje. Protože se předpokládá, že formace u elektrod neproběhla ideálně, bylo třeba ještě na elektrody aplikovat kondicionační běhy (Depth of Discharge, DoD), které zajistí doformování záporné aktivní hmoty. Těch proběhlo celkem 6.

Stěžejní částí experimentu byly PSoC běhy, z jejichž výsledků lze vyvodit závěr, že nezáleží na tom, jaký typ (resp. velikost) skelného vlákna je použit, nýbrž jaké je jeho zastoupení v záporné aktivní hmotě. Z výsledků se jeví použití menšího hmotnostního procenta (0,7 – 2,8) skelného vlákna v kombinaci s 0,78 hm.% uhlíku CR2996 jako nejlepší řešení, neboť elektrody C + 1,4 hm.% A, C + 0,7 hm.% B, C + 1,4 hm.% B a C + 1,4 hm.% C dokončily PSoC I i PSoC II, aniž by se úplně vybily.

Kombinace skelného vlákna a uhlíku CR2996 má tedy v režimu částečného nabití pozitivní vliv na zápornou aktivní hmotu, neboť vhodně zvolená kombinace výrazně prodlužuje životnost záporné elektrody v režimu PSoC.

## Seznam literatury

- [1] *Elektrochemické zdroje proudu obecně: Definice* [online]. [cit. 2016-10-28]. Dostupné z: <http://www.battex.info/elektrochemicke-zdroje-proudu-obecne/definice>
- [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](https://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=27102)
- [3] HORČÍK, Jan. *Historie hybridních aut, 1. díl* [online]. 2009 [cit. 2016-10-23]. Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/clanky/historie-hybridnich-aut-1-dil>
- [4] DE LANGE 'E-STORY'. *Volkswagen Magazine* [online]. [cit. 2016-10-12]. Dostupné z: <http://www.vwmagazine.be/nl/2014/05/12/de-lange-e-story/>
- [5] *Hybridní automobily 2* [online]. 2008 [cit. 2016-10-29]. Dostupné z: <http://baracadaj.blog.auto.cz/2008-08/hybridni-automobil-2/>
- [6] VYSTRČIL, Marek. Zkoumání příčin předčasné ztráty kapacity v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 72 s. Dostupné také z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=26369](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=26369). Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
- [7] BILKO, Radek. *Příčiny předčasné ztráty kapacity olověných akumulátorů pracujících v PSoC režimu hybridních elektrických vozidel*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 91 s. Dostupné také z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=88956](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=88956). Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
- [8] BAČA, Petr. Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA: Study of particular forms of the premature capacity loss in the VRLA accumulators: zkrácená verze habilitační práce. Brno: VUTIUM, 2007. ISBN 9788021435193.
- [9] ZHENG, Shuohang, Guanglou JIA, Wenjing XUE, Bing HUANG, Jian CHEN a Jian WANG. Performance of a lead-carbon negative electrode based on a Pb-C electrodeposited porous graphite/Pb conductive net skeleton. *Micro & Nano Letters* [online]. 2016, 11(5), 264-268 [cit. 2016-11-03]. DOI: 10.1049/mnl.2015.0545. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=7467639&isnumber=7467635>
- [10] VALENCIANO, J., A. SÁNCHEZ, F. TRINIDAD a A.F. HOLLENKAMP. Graphite and fiberglass additives for improving high-rate partial-state-of-charge cycle life of valve-regulated lead-acid batteries. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2006, 158(2), 851-863 [cit. 2016-11-03]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.058. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775305015582>
- [11] BULLOCK, Kathryn R. Carbon reactions and effects on valve-regulated lead-acid (VRLA) battery cycle life in high-rate, partial state-of-charge cycling. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2010, 195(14), 4513-4519 [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.027. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309018291>

## Seznam obrázků

Obr. 1-1 Schematické zobrazení funkce sekundárního článku .....	11
Obr. 1-2 Schematické zobrazení funkce palivového článku.....	12
Obr. 2-1 Lohner-Porsche Mixte Hybrid [4].....	13
Obr. 2-2 Schematické uspořádání sériového pohonu .....	14
Obr. 2-3 Schematické uspořádání paralelního pohonu .....	15
Obr. 2-4 Schematické uspořádání kombinovaného pohonu .....	15
Obr. 5-1 Olověná mřížka .....	21
Obr. 5-2 Experimentální elektroda .....	21
Obr. 5-3 Náhradní schéma experimentální elektrody .....	22
Obr. 5-4 Experimentální elektroda s napastovanou zápornou aktivní hmotou.....	23
Obr. 5-5 Záporná protielekroda bez referenční kadmiové elektrody.....	23
Obr. 5-6 Ukázka hermetického článku [6].....	23
Obr. 6-1 Formace elektrod s kombinací aditiv uhlíku CR2996 a skelných vláken .....	25
Obr. 6-2 Napětí a proudy DoD I s elektrolytem .....	27
Obr. 6-3 Potenciály DoD I s elektrolytem .....	28
Obr. 6-4 Napětí a proudy DoD I bez elektrolytu .....	29
Obr. 6-5 Potenciály DoD I bez elektrolytem .....	29
Obr. 6-6 Porovnání kapacit elektrod při DoD I s elektrolytem a bez elektrolytu.....	31
Obr. 6-7 Porovnání kapacit elektrod vztažených na hmotnost aktivní hmoty při DoD I s elektrolytem a bez elektrolytu.....	32
Obr. 6-8 Napětí a proudy DoD I po odebrání vzorků.....	34
Obr. 6-9 Potenciály DoD I po odebrání vzorků.....	34
Obr. 6-10 Napětí a proudy DoD II.....	36
Obr. 6-11 Schopnost příjmu náboje pro všechny DoD I a DoD II na začátku a konci běhu .....	37
Obr. 6-12 Porovnání kapacit elektrod vztažených na hmotnost aktivní hmoty při všech DoD I a DoD II .....	38
Obr. 6-13 Porovnání kapacit elektrod během celého experimentu.....	39
Obr. 6-14 Vybíjecí část PSoC I .....	41
Obr. 6-15 Nabíjecí část PSoC I.....	41
Obr. 6-16 Vybíjecí část PSoC II .....	42
Obr. 6-17 Nabíjecí část PSoC II .....	43

## Seznam tabulek

Tab. 1-1 Porovnání vlastností běžně dostupných typů suchých článků [2].....	10
Tab. 1-2 Porovnání lithiových článků s tuhou a rozpustnou katodou [2].....	10
Tab. 1-3 Charakteristické vlastnosti sekundárních článků [7].....	11
Tab. 6-1 Rozměry skelných vláken .....	24
Tab. 6-2 Vybrané vlastnosti uhlíku CR2996 [7].....	24
Tab. 6-3 Hmotnost napastované hmoty na elektrodách.....	24
Tab. 6-4 Inflexní bod při napětí 2,45 V .....	25
Tab. 6-5 Maximální dosažené napětí při ustálení formace .....	26
Tab. 6-6 Konečný proud a schopnost příjmu náboje pro DoD I s elektrolytem a bez el. .....	30
Tab. 6-7 Hmotnosti aktivní hmoty elektrod po uzrání a po odebrání vzorků.....	32
Tab. 6-8 Konečný proud a schopnost příjmu náboje pro všechny DoD I a DoD II .....	37
Tab. 6-9 Srovnání dosaženého napětí na konci PSoC I, PSoC II a PSoC III .....	43