

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2022

Bc. Denys Malyi



# 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

## SLEDOVÁNÍ VLIVU TEPLoty NA VLASTNOSTI OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

EVALUATION OF TEMPERATURE INFLUENCE ON LEAD-ACID BATTERY PROPERTIES

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Denys Malyi

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO 2022

# Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Denys Malyi

**ID:** 232309

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2021/22

**NÁZEV TÉMATU:**

## Sledování vlivu teploty na vlastnosti olověných akumulátorů

### POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s aktuálním stavem světové vědy a výzkumu fenoménu Thermal runaway efektu (TRE) u olověných akumulátorů. Vypracujte rešerši jednotlivých teorií, které popisují tepelné děje a snaží se vysvětlit TRE fenomén. Navrhněte experimenty, které budou sledovat změny teplot u olověných akumulátorů různých konstrukcí. Výsledky experimentů vyhodnoťte.

### DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 7.2.2022

**Termín odevzdání:** 25.5.2022

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

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**  
předseda rady studijního programu

### UPOZORNĚNÍ:

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

## **Abstrakt**

Diplomová práce seznamuje s aktuálním stavem výzkumu fenoménu Thermal runaway efektu u olověných akumulátorů. V literární rešerši jsou představeny jednotlivé teorie, které se snaží vysvětlit TRE fenomén. V druhé kapitole jsou uvedeny navržené experimenty, které budou sledovat změny teplot u olověných akumulátorů různých konstrukcí. V praktické části diplomové práce jsou popsány provedené experimenty, jejich průběhy a jejich hodnocení.

## **Klíčová slova**

Nadlimitní teplotní vzrůst, olověné baterie s regulačním ventilem, kyslíkový cyklus, kondicionací cyklování článků, cyklování článků bez napětového omezení

## **Abstract**

This master's thesis acquaints with the current state of research into phenomenon the Thermal runaway effect in lead-acid batteries. The literature search presents individual theories that try to explain the TRE phenomenon. The second chapter presents proposed experiments that will monitor temperature changes in lead-acid batteries of various designs. In the practical part of the master's thesis, the performed experiments, their courses, and their evaluation are described.

## **Keywords**

Thermal runaway, valve-regulated lead-acid batteries, oxygen cycle, conditioning cycling of cells, cells cycling without voltage limitation

## **Bibliografická citace**

MALYI, Denys. *Sledování vlivu teploty na vlastnosti olověných akumulátorů*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/141637>.

Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Petr Bača.

# Prohlášení autora o původnosti díla

<b>Jméno a příjmení studenta:</b>	<i>Denys Malyi</i>
<b>VUT ID studenta:</b>	232309
<b>Typ práce:</b>	<i>Diplomová práce</i>
<b>Akademický rok:</b>	2021/22
<b>Téma závěrečné práce:</b>	<i>Sledování vlivu teploty na vlastnosti olověných akumulátorů</i>

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: 25. května 2022

-----  
podpis autora

## **Poděkování**

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petrovi Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne: 25. května 2022

-----

podpis autora

# Obsah

<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>9</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>11</b>
<b>ÚVOD .....</b>	<b>12</b>
<b>1. LITERÁRNÍ REŠERŠE .....</b>	<b>13</b>
1.1 TEORETICKÁ ANALÝZA .....	13
1.2 TEORIE VYSVĚTLUJÍCÍ TRE.....	14
1.3 VÝZKUM TRE .....	15
1.4 CHEMICKÉ A FYZIKÁLNÍ DĚJE.....	19
1.5 VLIV TEPLoty NA TRE .....	20
<b>2. EXPERIMENTY VYVOLÁVAJÍCÍ TRE A NÁVRHY EXPERIMENTŮ, KTERÉ BUDOU SLEDOVAT ZMĚNY TEPLOT U OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ RŮZNÝCH KONSTRUKCÍ .....</b>	<b>21</b>
<b>3. PRAKTICKÁ ČÁST PRÁCE .....</b>	<b>23</b>
3.1 MĚŘICÍ PRACOVIŠTĚ.....	23
3.2 FORMACE.....	26
3.3 KONDICIOVACÍ CYKLOVÁNÍ ČLÁNKŮ V ZAPLAVENÉM STAVU .....	27
3.4 CYKLOVÁNÍ ČLÁNKŮ BEZ NAPĚŤOVÉHO OMEZOVÁNÍ V ZAPLAVENÉM STAVU.....	31
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ČLÁNKŮ VE VRLA PROVEDENÍ.....</b>	<b>36</b>
4.1 CYKLOVÁNÍ ČLÁNKŮ VE VRLA PROVEDENÍ BEZ NAPĚŤOVÉHO OMEZOVÁNÍ .....	36
4.2 KONDICIOVACÍ CYKLOVÁNÍ ČLÁNKŮ VE VRLA PROVEDENÍ.....	40
<b>5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ČLÁNKU S GELOVÝM ELEKTROLYTEM.....</b>	<b>47</b>
5.1 CYKLOVÁNÍ ČLÁNKU VE VRLA PROVEDENÍ S GELOVÝM ELEKTROLYTEM BEZ NAPĚŤOVÉHO OMEZOVÁNÍ.....	47
<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>55</b>
<b>LITERATURA.....</b>	<b>57</b>
<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>58</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>59</b>



# SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Born-Haberův diagram pro druhý mechanismus redukce kyslíku [5].....	14
1.2	První mechanismus redukce kyslíku prostřednictvím elektrochemické reakce [3].....	17
1.3	Druhý mechanismus redukce kyslíku na záporné elektrodě [3].....	17
1.4	Schematické znázornění samovolně se zrychlujících vztahů mezi reakcemi v oloveném článku [3] .....	18
3.1	Schematické znázornění měřicího pracoviště.....	23
3.2	Teplotní čidla PT-100.....	24
3.3	Experimentální 2V články.....	24
3.4	Zapojení systému pro nasávání gelového elektrolytu.....	25
3.5	Průběhy napětí experimentálních článků během procesu formace.....	27
3.6	Vybíjecí charakteristiky článků během 8. kondiciovacího cyklu.....	28
3.7	Závislost napětí a potenciálů na stupni vybití článku č.1 během 8. vybíjecího cyklu.....	29
3.8	Průběhy charakteristik a teploty článku č.1 při nabíjení během 8. cyklu.....	30
3.9	Průběhy charakteristik a teploty článku č.2 při nabíjení během 8. cyklu.....	30
3.10	Vybíjecí charakteristiky článků během 17. vybíjecího cyklu.....	31
3.11	Průběhy charakteristik a teploty článku č.3 při nabíjení během 8. cyklu.....	32
3.12	Průběhy charakteristik a teploty článku č.3 při nabíjení během 17. cyklu.....	33
3.13	Průběhy charakteristik a teploty článku č.2 při nabíjení během 8. cyklu.....	34
3.14	Průběhy kapacit článků v zaplaveném stavu během kondiciovacího cyklování a cyklování bez napěťového omezení.....	34
4.1	Vybíjecí charakteristiky článků ve VRLA provedení během 5. vybíjecího cyklu.....	36
4.2	Srovnání teplot článku č.2 v zaplaveném stavu a ve VRLA provedení při 2. nabíjecím cyklu.....	38
4.3	Srovnání průběhů charakteristik článku č.2 v zaplaveném stavu a ve VRLA provedení při 2. nabíjecím cyklu.....	39
4.4	Srovnání průběhů charakteristik a teplot článku č.2 v zaplaveném stavu a ve VRLA provedení při 2.vybíjecím cyklu.....	40
4.5	Grafické znázornění změn velikosti kapacit článků ve VRLA provedení.....	41
4.6	Vybíjecí charakteristiky článků během 3. vybíjecího cyklu ve VRLA provedení.....	42
4.7	Průběhy charakteristik a teploty článku č.1 během 3. nabíjecího cyklu ve VRLA provedení.....	43
4.8	Průběhy charakteristik a teploty článku č.1 během 3.vybíjecího cyklu ve VRLA provedení.....	44
4.9	Porovnání průběhů teplot a proudů článku č.2 při nabíjení (3. cyklus VRLA stav a 8. cyklus zaplavený stav).....	44
4.10	Srovnání průběhů charakteristik článku č.2 při nabíjení (3. cyklus VRLA stav a 8. cyklus zaplavený stav).....	46
4.11	Srovnání průběhů charakteristik a teploty článku č.2 při vybíjení (3. cyklus VRLA stav a 8. cyklus zaplavený stav).....	46
5.1	Vybíjecí charakteristiky článku č.2, porovnání napětí v zaplaveném stavu, ve VRLA provedení a s gelovým elektrolytem během 5. cyklu.....	47
5.2	Srovnání průběhů charakteristik a teplot článku č.2 v zaplaveném stavu a v GEL formě při 3.vybíjecím cyklu.....	48
5.3	Srovnání teplot a proudů článku č.2 v zaplaveném stavu, v GEL formě a ve VRLA provedení při 3. nabíjecím cyklu.....	49
5.4	Srovnání průběhů charakteristik článku č.2 v zaplaveném stavu a v GEL formě při 3. nabíjecím cyklu.....	50
5.5	Srovnání teplot a proudů článku č.2 ve VRLA provedení a ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem během 5. nabíjecího cyklu.....	51

5.6	Srovnání průběhů charakteristik článku č.2 ve VRLA provedení a ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem během 3. nabíjecího cyklu.....	53
5.7	Srovnání průběhů charakteristik a teplot článku č.2 ve VRLA provedení a ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem při 5.vybíjecím cyklu.....	54

# SEZNAM TABULEK

5.1	Nárůst teploty uvnitř článků ve VRLA provedení při nabíjení (cyklování článků bez napětového omezování).....	52
-----	--	----

# ÚVOD

Význam systémů skladování energie v posledních letech stále vzrůstá, díky jak rozvoji obnovitelných zdrojů energie, tak snaze evropských států redukovat emise oxidu uhličitého. Výroba elektrické energie z obnovitelných zdrojů je závislá na aktuálním stavu počasí, a tedy ji nelze přesně predikovat. Během provozu těchto zdrojů může docházet buď k nedostatečné výrobě elektrické energie, nebo v opačném případě k její nadbytečné výrobě. Aby bylo možné nahradit konvenční zdroje elektrické energie, je potřeba zařadit do elektrické sítě systémy pro akumulaci elektrické energie z obnovitelných zdrojů.

Jedním typem takového skladovacího systému mohou být olověné akumulátory. Díky svým relativně nízkým nákladům nutným na instalaci, prostotě údržby a velkému rozsahu pracovních teplot ( $-40\text{ °C}$  až  $+60\text{ °C}$ ) olověné akumulátory přilákávají pozornost jako systémy pro skladování elektrické energie. Použití olověných baterií v takové kritické infrastruktuře pokládá velké nároky na bezporuchovost celého bateriového systému.

Proto výzkum Thermal runaway fenoménu hraje velkou roli ve zvětšení spolehlivosti olověných baterií.

Cíli dané diplomové práce jsou právě seznámit se s aktuálním stavem světové vědy a výzkumu fenoménu Thermal runaway efektu (TRE) u olověných akumulátorů a prozkoumat jednotlivé teorie, které se snaží vysvětlit dany fenomén. Nakonec navrhnout experimenty, které budou sledovat změny teplot u olověných akumulátorů různých konstrukcí. Provést experimenty a je vyhodnotit.

Během procesu nabíjení v olověných bateriích probíhá nárůst teploty do určité hodnoty. Vzrůst teploty je způsoben generováním tepla elektrochemickými reakcemi a Jouleovým teplem. Toto je normální chování baterií a nazývá se „Thermal Rise“ (TR). Avšak v některých případech teplota stoupá na velmi vysokou úroveň, a způsobí selhání bateriového systému. Tomuto jevu se říká „Thermal – runaway“ efekt (TRE) [1].

TRE obvykle je považován za výsledek kladné zpětné vazby proudu a teploty, když je článek udržován na plovoucím napětí (nabíjení při konstantním napětí (udržovacím napětím)). Z toho vyplývá, že TRE je jedním z důvodů selhání baterií [2]. V normě IEEE 1881 Thermal runaway efekt se definuje jako: „Stav způsobený nabíjecím proudem baterie nebo jiným procesem, který produkuje více vnitřního tepla, než může baterie rozptýlit“ (přeloženo z anglického jazyka) [10].

# 1. LITERÁRNÍ REŠERŠE

Jev nadlimitního teplotního vzrůstu samozřejmě byl tradičně studován experimentálními testy [4], [5], [6], [8]. Během nichž byl úmyslně vyvoláván TRE za účelem zkoumání dějů způsobujících daný fenomén. V této kapitole budou přezkoumány jednotlivé aspekty daných výsledků. V následující kapitole budou uvedeny podobné experimenty, které navodí TRE u olověných akumulátorů.

## 1.1 Teoretická analýza

Na druhou stranu lze použít teoretickou analýzu simulací řídicích rovnic dynamiky baterie, která zahrnuje elektrochemické rovnice spolu s energetickou bilancí. Tyto rovnice tvoří systém vysoce nelineárních parciálních diferenciálních rovnic (partial differential equations nebo PDE), jejichž řešení dokáže předpovědět chování baterie. Jelikož se jedná o nelineární systém PDE, nelze řešení získat analyticky. Avšak pomocí schémat výpočetní mechaniky tekutin (Computational Fluid Mechanics CFD) je možné řešení získat numericky [1].

Přesné modelování a simulace poskytuje podrobnou analýzu různých parametrů zapojených do TRE, což vede k dobrému pochopení problému. Řídicí rovnice dynamiky baterie byly vyvinuty a prezentovány mnohými výzkumníky jak pro modelování procesů v lithiových bateriích, tak pro modelování procesů v olověných bateriích a v niklových bateriích [1].

V těchto studiích jsou uvedeny řídicí rovnice pro každý konkrétní typ baterie. Na druhou stranu Wang a Gu představili obecný a úplný matematický model baterií a palivových článků. Tento model je přechodný, vícerozměrný a plně spojený s Navier-Stokesovými rovnicemi a zahrnuje také účinek pórovitosti a vytváření tepla v důsledku elektrochemických reakcí [1]. Což perfektně odpovídá požadavkům pro matematické modelování chování olověných baterií.

Kromě matematických modelování bylo provedeno mnoho studií simulace tepelného chování v bateriových systémech. Například Lampinen a Fomino analyzovali změny volné energie a entropie u reakcí poločlánku. Xu a další pracovali na odhadech ohřevu jedné elektrody. Bernardi a další představili obecnou energetickou bilanci pro bateriové systémy. Rao a Newman zkoumali rychlost tvorby tepla a obecnou energetickou bilanci pro bateriový systém [1].

Ve svém studii Torabi a Esfahanianb [1], [2] rozšířili myšlenky uváděné ve zmíněných studiích a tím dostali obecný systém řízeních rovnic (governing equations), pomocí kterých jsme schopni modelovat a simulovat TRE efekt.

Nebudeme se obtěžovat popisem všech zákonů a postupů kterými se řídili ve svém studii Torabi a Esfahanianb [1], [2]. V této kapitole prozkoumáme jednotlivé aspekty dějů probíhajících během TRE, pro lepší pochopení tohoto jevu.

Přes četné výzkumy tohoto jevu u olověných baterií s regulačním ventilem (VRLA) nejsou dosud známy přesné příčiny a není jasné, které fyzikální jevy přispívají k nárstu teploty.

## 1.2 Teorie vysvětlující TRE

Prvním krokem ke studiu TRE budeme považovat určení původu tepelných zdrojů v bateriovém článku. Přehled literatury ukazuje, že neexistuje žádná jednomyslná představa o generování tepla uvnitř baterie.

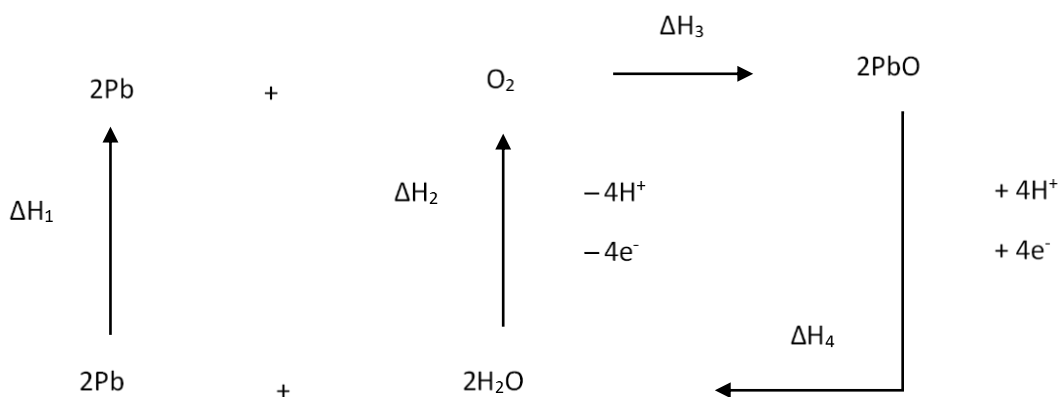
Avšak existují různé teorie týkající problematiky TRE, z nichž všechny lze rozdělit do dvou odlišných paradigmat.

První paradigma, kterému bylo věnováno nejvíc výzkumů uvádí, že hlavním zdrojem nárstu teploty je redukce kyslíku na záporně elektrodě. Odborníci, kteří prováděli výzkumy v tomto zaměření, uvádějí, že Jouleovo teplo nejen přispívá k nárstu teploty, ale také zrychluje vnitřní redukční cyklus kyslíku [2], o kterém bude pojednáno dále.

Stoupenci druhého paradigma trvají na tom, že podle Hessova zákona uzavřený kyslíkový cyklus nemůže produkovat žádné teplo, protože je to uzavřený cyklus. Podle toto paradigmatu jediným mechanismem generace tepla je Jouleovo teplo. Je nutné si uvědomit, že význam „uzavřeného cyklu“ vyvozuje, že žádný materiál neopustí baterii a že reaktanty a produkty se vrací do původního stavu [5].

Za účelem vysvětlení tohoto paradigmatu bude použit Born-Haberův diagram.

Born-Haberův cyklus ilustruje posloupnost stavů hmoty odpovídající chemickým změnám probíhajícími během kyslíkového cyklu, viz. obrázek č.1.1.



Obrázek 1.1 Born-Haberův diagram pro druhý mechanismus redukce kyslíku [5]

Podle prvního zákona termodynamiky součet všech reakcí spojených s každou ze zúčastněných reakcí vyskytujících se v uzavřeném cyklu se musí rovnat nule [5]:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 0, \quad (1.1)$$

Entalpie první reakce  $\Delta H_1$  se rovná nule, protože nedochází ke změně stavu. Entalpie elektrochemické reakce disociace vody odpovídá následující hodnotě  $\Delta H_2$  [5]:

$$\Delta H_2 = + 571,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{O}_2, \quad (1.2)$$

Vytvoření oxidu olovnatého odpovídá hodnotě změny entalpie  $\Delta H_3$  [5]:

$$\Delta H_3 = -(2) \cdot (195,2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{Pb}, \quad (1.3)$$

Hodnotu entalpie  $\Delta H_4$  vypočteme podle 1. zákona termodynamiky [5]:

$$\Delta H_4 = \frac{[0 - 571,88 + (2) \cdot (195,2)]}{2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{PbO} = 90,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{PbO}, \quad (1.4)$$

Na základě výše uvedených postupů lze vyvodit závěr, že čisté generované teplo je nulové. Přijetím tohoto tvrzení zůstává jediným mechanismem v baterii Jouleovo teplo. Pro ověření druhého paradigmatu provedl Catherino několik testů na TRE a ukázal, že v některých případech první paradigma nemůže vysvětlit příčinu TRE, ale druhé paradigma je schopné vysvětlit TRE ve všech situacích [2]. Toto je konfliktní bod mezi prvním a druhým paradigmatem. Druhé paradigma uvádí, že entalpie reakce nemůže produkovat žádné teplo, protože v baterii probíhá cyklus, voda je disociována na kladné elektrody a rekombinována na záporné elektrody. Jediným mechanismem, který je zodpovědný za nárůst teploty, je tedy Jouleovo teplo [2].

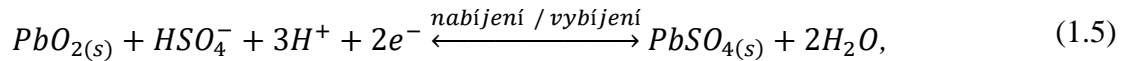
### 1.3 Výzkum TRE

Pro pochopení příčiny vzniku TRE jako i jiných dějů je nutné celý bateriový systém rozdělit na menší elementární složky. Proanalyzovat fyzikální a chemické děje uvnitř jednotlivých složek během procesů nabíjení (přebíjení), a pak vnímat baterii jako souhrn složek se vzájemným působením.

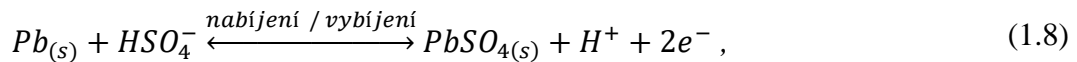
Pro daný výzkum bude dostačujícím typický olovený článek, který se skládá z: kladné elektrody ( $\text{PbO}_2$ ), porézního separátoru a záporné elektrody (Pb). Kladná a záporná elektroda jsou tvořené porézními pevnými maticemi, mezi kterými jsou kyselina sírová  $\text{H}_2\text{SO}_4$  v kapalně fázi a plynná fáze, skládající se z kyslíku a vodíku. Tedy budeme považovat článek VRLA za třífázový systém skládající se z pevných matic, kapalného elektrolytu a plynné fáze.

Začneme popisem elektrochemických reakcí, některé z nichž už byly uvedeny při popisu druhého paradigmatu. Jak zaznělo dřív, procesy nabíjení a vybíjení jsou charakterizovány elektrochemickými reakcemi, přehled kterých je dole [2].

Na kladné elektrodě dochází k následujícím elektrochemickým reakcím ( $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ ) [2]:



Na záporné elektrodě dochází k následujícím elektrochemickým reakcím ( $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$ ) [2]:



Během procesu nabíjení ve stavech nabíjení (SoC) nad 0,6 se voda disociuje na kladné elektrodě po sobě jdoucím poměrně složitým procesem s výslednou tvorbou molekulárního kyslíku.

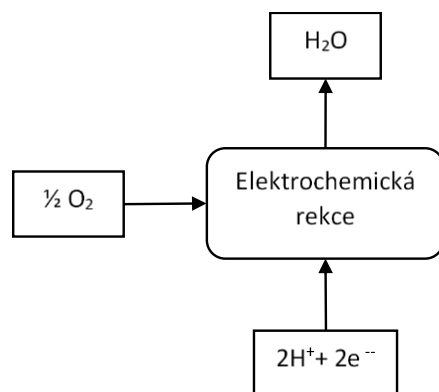
Mechanismus procesu vývoje kyslíku podle literatury je spíše komplexní a neexistuje prozatím jednomyslný koncept tohoto mechanismu [2]. Nicméně, pro účely daného výzkumu stačí uvést celkovou reakci s počátečními a konečnými produkty:



Generovaný kyslík se pohybuje směrem k záporné elektrodě a redukuje množinou chemických a elektrochemických reakcí, pro které existují dva různé přijímané mechanismy uvedené na obrázku č.1.2 a obrázku č.1.3 [4].

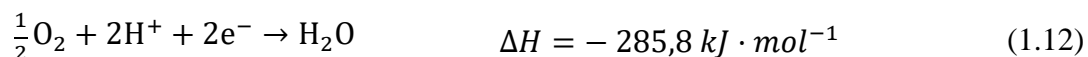
První mechanismus (obrázek č.1.2) uvádí, že kyslík se redukuje následující čistou elektrochemickou reakcí.



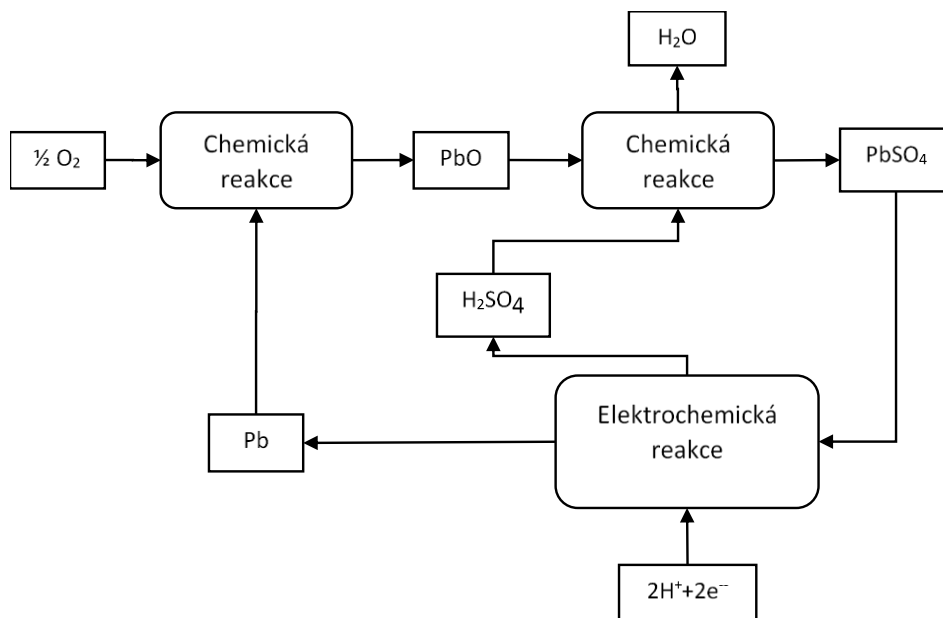


Obrázek 1.2 První mechanismus redukce kyslíku prostřednictvím elektrochemické reakce [3]

Pro reakci zahrnující výše uvedený mechanismus platí změna entalpie o hodnotě jako v rovnici (1.11) ale se znaménkem minus.

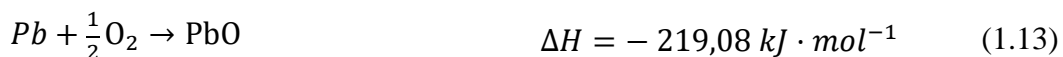


Druhý přijatý mechanismus (obrázek č.1.3) uvádí, že na záporně elektrodě, kyslík se redukuje následujícími chemickými a elektrochemickými reakcí [4]:

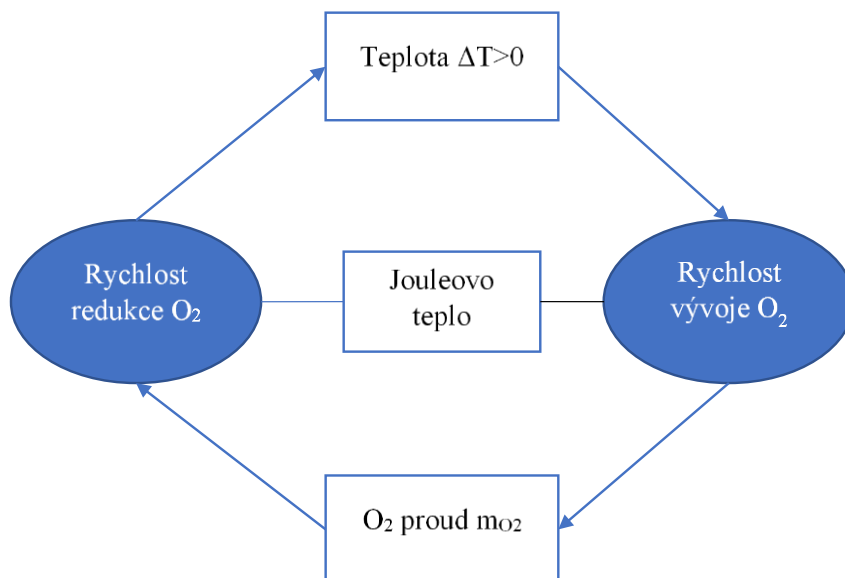


Obrázek 1.3 Druhý mechanismus redukce kyslíku na záporné elektrodě [3]

Změny entalpie chemických a elektrochemických reakcí zahrnující daný mechanismus jsou uvedeny níže [4].



Záporné znaménko ve změnách entalpie naznačuje, že se jedná o exotermní reakce a zvyšuje se teplota baterie. Nutně uvést, že když uvolněný kyslík proudí z kladné na zápornou elektrodu skrz mikropóry separátoru, tak kyslík vytlačí elektrolyt ven a způsobí vysychání separátoru. Během TRE vysychání separátoru zvyšuje tok kyslíku směrem k záporné elektrodě. To znamená, že na záporné elektrodě dochází k větší reakci, a proto se uvolňuje více tepla. Kromě toho vysychání separátoru znamená zvýšení vnitřního odporu, což znamená zvýšení Jouleova tepla. Zvýšením teploty baterie se zvyšuje rychlost elektrodoových reakcí, což dále zvyšuje teplotu baterie stále více [2]. Což charakterizuje tento jev jako samourychlovací mechanismus, který je znázorněn na obrázku č.1.4. Jako výsledek mechanismu může dojít k TRE efektu.



Obrázek 1.4 Schematické znázornění samovolně se zrychlujících vztahů mezi reakcemi v olověném článku [3]

## 1.4 Chemické a fyzikální děje

Celý tento cyklus kyslíku v literatuře se nazývá uzavřený kyslíkový cyklus ( $\text{CO}_2\text{C}$ ), ve kterém fungují VRLA baterie. Během  $\text{CO}_2\text{C}$  cyklu nedochází ke ztrátě vody a baterie nevyžaduje údržbu [3].

Ve skutečnosti však mimo kyslíkový cyklus probíhají také následující procesy [3]:

- **Koroze mřížky kladné elektrody.** Část kyslíku se vyvine na kladné elektrodě (asi 2 %) pronikne do korozní vrstvy a proběhne oxidace mřížky elektrody. Proto je část kyslíku vyloučena z  $\text{CO}_2\text{C}$ .
- **Koroze propojek a vývodů záporného poločlánku.** Ty jsou oxidovány na  $\text{PbO}$  a  $\text{PbSO}_4$ , které nejsou redukovány na záporné elektrodě. Další část vyvíjeného kyslíku je tedy vyloučeno z  $\text{CO}_2\text{C}$ .
- **Elektrochemický vývoj vodíku na záporné elektrodě.** Při vysokých teplotách někdy tento proces se pohybuje vyšší rychlostí než  $\text{CO}_2\text{C}$ . Během toho procesu část vody je také vyloučena z  $\text{CO}_2\text{C}$ . Část vodíku se redukuje na kladných elektrodách, což zmenšuje jeho ztrátu.

Vliv výše uvedených třech typů procesů na  $\text{CO}_2\text{C}$  se projevuje ztrátou vody.

Ztráta vody způsobuje jak zvětšení koncentrace kyseliny sírové, tak snížení tepelné kapacity olověného článku. Ve své studii to experimentálně dokázal D. Pavlov, stanovil že 10 % pokles množství elektrolytu má za následek pokles o 8,3 % v tepelné kapacitě olověného článku [3].

Pokles tepelné kapacity článku může mít za následek, že baterie bude náchylnější k nadlimitnímu teplotnímu vzrůstu oproti jejímu optimálnímu stavu. Proto olověné baterie vyžadují náročnější údržbu než baterie jiných typů.

Co se týče fyzikálních dějů probíhajících uvnitř baterie, tak během procesu nabíjení příp. přebíjení, olověným článkem prochází elektrický proud. A jak je nám dobře známo z fyziky průchodem proudu skrz materiál, který má určitou hodnotu elektrického odporu vzniká teplo. Tímto způsobem generovanému teplu se říká Jouleovo teplo.

Když rozdělíme olověný článek na jednotlivé složky tak je zřejmé, že elektrický odpor článku se skládá z odporů kladné a záporné elektrody, elektrolytu a separátoru. To je důležité zaznamenat, protože během provozu akumulátoru může docházet ke zvětšení celkového odporu článku buď v důsledku koroze elektrod, nebo zmenšením množství elektrolytu. Následky těchto změn odporů budou rozebrány dále.

Pokud budeme uvažovat o plném nabitém článku ( $\text{SoC}=1$ ), tak veškerý vstupní proud jde na výrobu a spotřebu kyslíku a vodíku. Jouleovo teplo bude mít malou hodnotu, protože baterie je nabitá, a proto její odpor je zanedbatelný. Jouleovo teplo má velkou hodnotu v případě procesu nabíjení začínajícím z plně vybitého stavu, tedy při  $\text{SoC}$  od 0 [2].

## 1.5 Vliv teploty na TRE

Jednou z metod pozorování vlivu teploty je udržování konstantního potenciálu a pozorování rychlosti vývoje reakce kyslíku, která je přímo úměrná logaritmu měřené proudové hustoty [5]. Rychlost reakcí probíhajících v  $\text{CO}_2\text{C}$  je určena rychlostí vývoje kyslíku. Tato rychlost závisí na potenciálu kladné elektrody a na teplotě. Vliv teploty na rychlost vývoje kyslíku lze určit udržováním konstantního potenciálu kladné elektrody a porovnáním proudů při dvou různých teplotách. Při svém studiu TRE D. Pavlov dostal výsledek, že při  $42\text{ }^\circ\text{C}$  je elektrický proud protékající elektrodou  $0,263\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  proti  $1,072\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  při  $52\text{ }^\circ\text{C}$ . Zvýšení teploty o  $10\text{ }^\circ\text{C}$  tedy přináší čtyřnásobné zvýšení rychlosti vývoje kyslíku. To naznačuje, že reakce kyslíku je velmi citlivá na změny teplot [4].

Výše uvedená informace naznačuje, že tepelný efekt je vyvolán dvěma zdroji. Jedním z nich je reverzibilní tepelný účinek exotermických reakcí redukce kyslíku. Druhým je Jouleovo teplo.

Kromě výroby tepla, elektrochemický článek působí na okolí rozptylem tepelné energie. Rozptyl hraje důležitou roli v jeho tepelném chování. Existují různé mechanismy rozptylu tepla v bateriovém systému: a) tepelná konvekce tepla; b) záření do okolí; c) rozptýlení tepla odváděním plynů. Rozptyl zářením do okolí můžeme zanedbat, protože teplota článku není příliš vysoká. Konvekce je jedním z nejdůležitějších mechanismů rozptylu tepla. Když teplota pouzdra baterie překročí okolní teplotu, začne konvekcí rozptylovat tepelnou energii [2].

V případě špatné výměny tepla mezi baterií a okolním médiem (vzduchem), může dojít k situaci, že rychlost tvorby tepla překročí rychlost odvodu tepla. Je zřejmé že ne všechny články se zúčastní výměny tepla s okolím stejným způsobem, tudíž uvnitř baterie bude nárůst teploty vyšší ve srovnání z okrajovými články této baterie. Následkem může být výrazné zdeformování plastového pouzdra. Proto musíme zabezpečit určité vzdálenosti mezi jednotlivými bateriemi v bateriovém systému, aby nedocházelo k přehřátí.

V jiném případě, při špatném  $\text{CO}_2\text{C}$ , může docházet k vytvoření uvnitř článků příliš velkého množství plynů. Po dosažení určité hodnoty tlaku plynu otevře se přetlakový ventil a spolu s vypouštěným plynem odstraní se přebytek tepelné energie. V mnoha případech je patrný zápach sirovodíku.

Aby se zabránilo výše uvedeným dějům a tím zároveň zvětšila spolehlivost bateriového systému, musí být správně dodržován „Thermal management“ nebo jinými slovy „Řízení tepla“. Obecně se souhlasí s tím, že řízení tepla zahrnuje dosažení přijatelné rovnováhy mezi rychlostmi tvorby tepla a rozptylem tepla [8].

Při nedodržování této rovnováhy může způsobit selhání bateriového systému (včetně dojít k TRE) a v některých případech může vůbec explodovat a způsobit zranění obsluhy.

## **2. EXPERIMENTY VYVOLÁVAJÍCÍ TRE A NÁVRHY EXPERIMENTŮ, KTERÉ BUDOU SLEDOVAT ZMĚNY TEPLOT U OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ RŮZNÝCH KONSTRUKCÍ**

Abychom mohli zkoumat TRE nejprve se musíme zamyslet, jak ho vyvolat. Různí odborníci za tímto účelem používají různé metody. Avšak ve všech metodách je stejná povaha. Cílem těchto metod je způsobit uvnitř baterie exotermické reakce, tudíž vyvolat tvorbu tepla, která bude mít za následek nadlimitní teplotní vzrůst. Toto se občas stává za provozních podmínek baterie, však pravděpodobnost takového fenoménu je příliš malá. Proto se zavádějí urychlovací faktory abychom měli možnost zkoumat tento účinek během relativně krátké doby. Některé z nich budou uváděny v této kapitole.

Jak plyne z názvu fenoménu a taky vzhledem k výše prozkoumaným dějům je jasné, že musíme způsobit vyšší tvorbu tepla uvnitř baterie, než je odvod tepla do okolí. Tohoto dosáhneme působením průchodu elektrického proudu. Což ve své podstatě je nabíjení baterie ale nad doporučené hodnoty nabíjecího napětí. Vyšší nabíjecí napětí zvyšuje polarizaci kladných elektrod, což způsobuje exponenciální nárůst vývoje kyslíku [9]. To je nejjednodušší a nejrychlejší způsob vyvolání daného efektu. Například baterie VRLA navržená pro nominální provoz 12 V by mohla být nabíjena při napětí 16 V, aby se tento účinek vyvolal [5].

Další metoda trvá o něco déle, než se dostaví účinek. Konkrétně se baterie VRLA cykluje pomocí konstantního proudu během nabíjení i vybíjení. Nabíjení probíhá rychlostí přibližně  $C/2$ , dokud teplota na záporném pólu nestoupne na maximum 40 °C. Následné vybití lze provést rychlostí  $C/10$  na příslušné mezní napětí (tj. 10,5 V pro 12V jmenovitou baterii). Toto opakování po dobu 50 cyklů a následné zahájení standardního nabíjení konstantním napětím na baterii z vybitého stavu musí mít za následek nadlimitní teplotní vzrůst. Tuto metodu použil H. A. Catherino ve svém studiu a dostal za následek TRE [5]. Opakované cyklování, které se používá v dané metodě slouží k předběžné kondici baterie a taky k tomu, aby baterie byla náchylná k TRE. Taky můžeme použít algoritmus nabíjení s omezeným proudem a konstantním napětím (CCCV), který použili ve studiu Hu, Junmei, Yonglang Guo a Xuechou Zhou [9]. Komerční 12V, 12A·h olověná baterie s regulačním ventilem (VRLA) se nabíjí nabíjecím proudem 4 A, dokud akumulátor nedosáhne hodnoty 15,6 V (2,6 V na článek). Dobá procesu nabíjení v jejich případě trvala 14 hodin. Ke zrychlení vyvolání TRE bylo také použité vyšší konstantní napětí (2,6 V na článek).

K výhodám druhé uvedené metody taky patří to, že daná metodika bude blíže tomu, co se objeví, když dojde k selhání baterie účinkem TRE za provozních podmínek.

Ke všemu můžeme urychlit proces vyvolání TRE. Zejména prostřednictvím umělého odstranění 10% vody ze článků. Jak už zaznělo výše, při vysychání se celkový odpor článků zvětší a zároveň se baterie stane náchylnější k nadlimitnímu teplotnímu vzrůstu. Nebo umístěním zkoumané baterie do klimatické komory, kde se bude taky provádět nabíjení plovoucím napětím ale za zvýšených teplot. Vyšší teploty urychlují generování a transport kyslíku a jeho rekombinaci na záporných elektrodách a zároveň také zvětší pravděpodobnost vyvolání TRE.

Nevýhody daných urychlovacích metod spočívají v tom, že zvýšené teploty zjevně zrychlí rychlost stárnutí a rozklad materiálu, zatímco cyklování způsobuje nárůst objemů aktivních hmot, nárůst působících tlaků uvnitř článku s výsledkem mechanické deformace vnitřních struktur článku [6].

Za účelem sledování změny teploty uvnitř článků olověných akumulátorů různých konstrukcí je vhodné použít teplotní čidla. Teplotní čidlo se umístí uvnitř nádoby článku tak, aby bylo ponořeno do elektrolytu ve vrchní části nádoby (pro články v zaplaveném stavu a s gelovým elektrolytem). Pro články ve VRLA provedení, čidlo se umístí ve vrchní části nádoby, tak aby čidlo mělo kontakt s elektrodou a/nebo separátorem. V případě že se bude současně měřit teplota článků v různých provedeních je nutné, aby čidla byly umístěné ve stejných místech článků. Pokud teplotní čidlo není plynotěsně uzavřené, tak je nutné zajistit ochranu proti chemikáliím a zároveň ochrana musela by mít dobrou tepelnou vodivost. Všem výše uvedeným požadavkům plně vyhovuje epoxidová pryskyřice.

Potenciály kladné a záporné elektrody se budou měřit proti referentní elektrodě. Referentní elektroda neměla by být polarizována, tedy její potenciál musel by mít konstantní hodnotu. V roli referentní elektrody lze použít vodíkovou, kadmiovou nebo merkurosulfátovou elektrodu. Pro naše studium bude dostačujícím kadmiová referentní elektroda. Kadmium tvoří špatně rozpustný síran kademnatý, proto při měření elektrolyt v článku absorbuje jen několik nečistot iontů Cd, které však nemají vliv na výkon baterie [11].

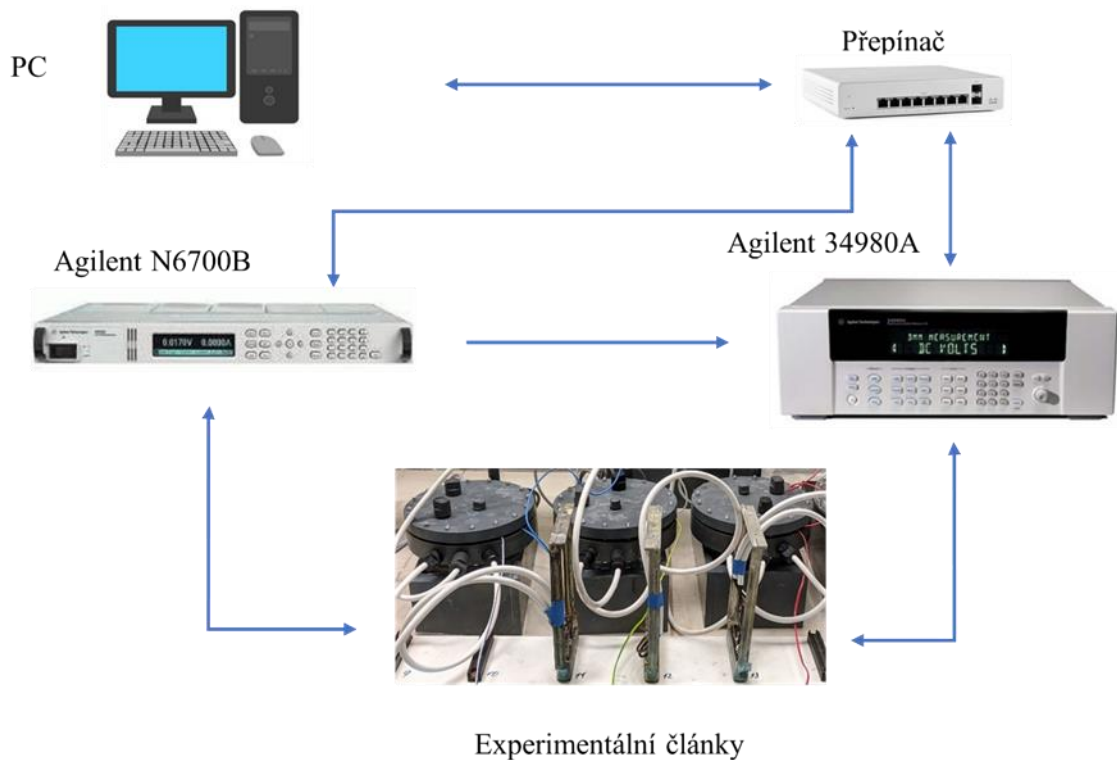
Dalšími sledovanými veličinami budou napětí na článku a proud, které budeme měřit pomocí automatické měřicí jednotce. Měření výše uvedených veličin budeme provádět jak během kondicionačního cyklování, tak během cyklování bez napět'ového omezování článků.

### 3. PRAKTICKÁ ČÁST PRÁCE

V praktické části je popsána příprava pracoviště, proces formace, kondicionacího cyklování a cyklování bez napěťového omezování experimentálních článků v zaplaveném stavu.

#### 3.1 Měřicí pracoviště

Experimenty probíhaly v laboratoři olověných akumulátorů na ústavu elektrotechnologie. Pracoviště je vybaveno automatickými měřicími jednotkami a má k dispozici vybavení nutné pro přípravu experimentálních článků. Na obrázku č.3.1 je schematické znázornění měřicího pracoviště skládajícího se ze zdroje stejnosměrného proudu, digitální ústředny, přepínače, počítače a článků.



Obrázek 3.1 Schematické znázornění měřicího pracoviště

Před zahájením experimentální části této diplomové práce byla potřeba zakoupit nutné příslušenství. Za účelem sledování průběhu teploty uvnitř experimentálních článků bylo rozhodnuto že pro naše účely budou vyhovující platinová teplotní čidla PT-100.

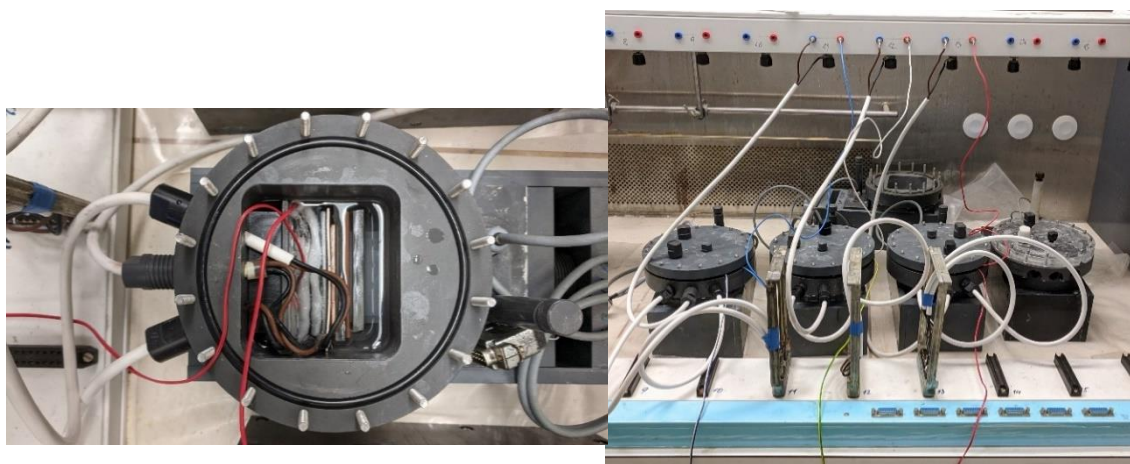
Jelikož teplotní čidla byly vystaveny účinkům kyseliny sírové byla nutná příprava zakoupených čidel. Na začátku byly připájeny vývody čidel k izolovaným vodičům. Aby se ochránili vytvořené spoje spolu s čidly před účinky kyseliny sírové, tyto části byly

zalily epoxidovou pryskyřicí. Po zatvrdnutí epoxidové pryskyřicí byly odstraněny přebytečné části. Výsledek popsanych příprav je vidět na obrázku č.3.2.



Obrázek 3.2 Teplotní čidla PT-100

Za účelem zvýšení důvěryhodnosti naměřených dat byly sestaveny 3 totožné experimentální 2V články. Každý experimentální článek byl tvořen: jednou kladnou elektrodou, dvěma zápornými elektrodami umístěnými z obou stran kladné elektrody a oddělenými separátorem, referentní elektrodou, teplotním čidlem PT-100, ponořenými do elektrolytu. Podle pokynů vedoucího práce byly použity elektrody komerčního provedení, kadmiová elektroda v roli referentní elektrody, a roztok kyseliny sírové o hustotě  $1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Všechny prvky článku byly uloženy do experimentálních nádob umožňujících odsátí kyseliny a hermetizaci. Na obrázku č.3.3 vlevo je zobrazen sestavený experimentální článek po zalití elektrolytem. Na obrázku č.3.3 vpravo jsou vidět experimentální články po sestavení a připojení k měřicímu pracovišti.



Obrázek 3.3 Experimentální 2V články



V závěrečné části dané diplomové práce byla provedena změna experimentálního článku z VRLA provedení na VRLA provedení s gelovým elektrolytem. Díky spolupráce s kolegou Tadeášem Zbožínkem byl připraven gelový elektrolyt a bylo provedeno nasávání elektrolytu do experimentálních nádob.

Pro ztuhnutí elektrolytu do gelové podoby byl použit oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ). Aby nedocházelo k rychlému zahuštění elektrolytu byl oxid křemičitý přidáván pomalu za současného míchání pomocí magnetického míchadla. Kolegou Tadeášem Zbožínkem bylo stanoveno že roztok kyseliny sírové musí být míchán s oxidem křemičitým ve množství 95 hm.% kyseliny na 5 hm.%  $\text{SiO}_2$ . Takový poměr zajišťuje požadovanou gelovou konzistenci elektrolytu. Nedodržení hmotnostních poměrů způsobí vytvoření pevné hmoty nebo tekutého gelu.

Důležitou podmínkou funkčnosti článků s gelovým elektrolytem je nutnost vakua při nasávání elektrolytu do experimentálních nádob. Což je docíleno zapojením systému způsobem znázorněným na obrázku č.3.4.

System se skládá ze sady hadic, kohoutku, hadicové sponky, baňky a barometru. Prouděním vody z koutku přes hadicovou sponku spojenou s baňkou, která je zároveň spojena s experimentální nádobou, vytváří podtlak v systému. Tímto způsobem je vytahován vzduch z experimentální nádoby. Jiný otvor experimentální nádoby je spojen hadicí s nádobou zaplněnou gelovým elektrolytem, který je vtahován vytvořeným podtlakem.



Obrázek 3.4 Zapojení systému pro nasávání gelového elektrolytu

## 3.2 Formace

Prvním bodem experimentální části dané diplomové práce je formace. Proces formace patří k jednomu z nejdůležitějších bodů přípravy olovených akumulátorů k provozu. Během procesu formace dochází k přeměně pasty elektrod po procesu zrání na elektrochemicky aktivní porézní materiály. V důsledku chemických a elektrochemických reakcí oxidů a síranů olova ( $\text{PbO}_x$ ) a ( $\text{Pb}_x(\text{SO}_4)_y$ ) dochází k tvorbě oxidu olovičitého ( $\text{PbO}_2$ ) na kladné elektrodě a porézního kovového olova ( $\text{Pb}$ ) na záporné elektrodě [11].

Proces formace se skládal z periodických cyklů čtyřhodinového nabíjení konstantním proudem 0,2 A následovaným dvouhodinovým stáním. Před tím, než byla zahájena formace, články byly ponechány v roztoku kyseliny sírové o hustotě  $1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  na několik hodin, aby došlo k hydrataci past elektrod a začaly se chemické reakce.

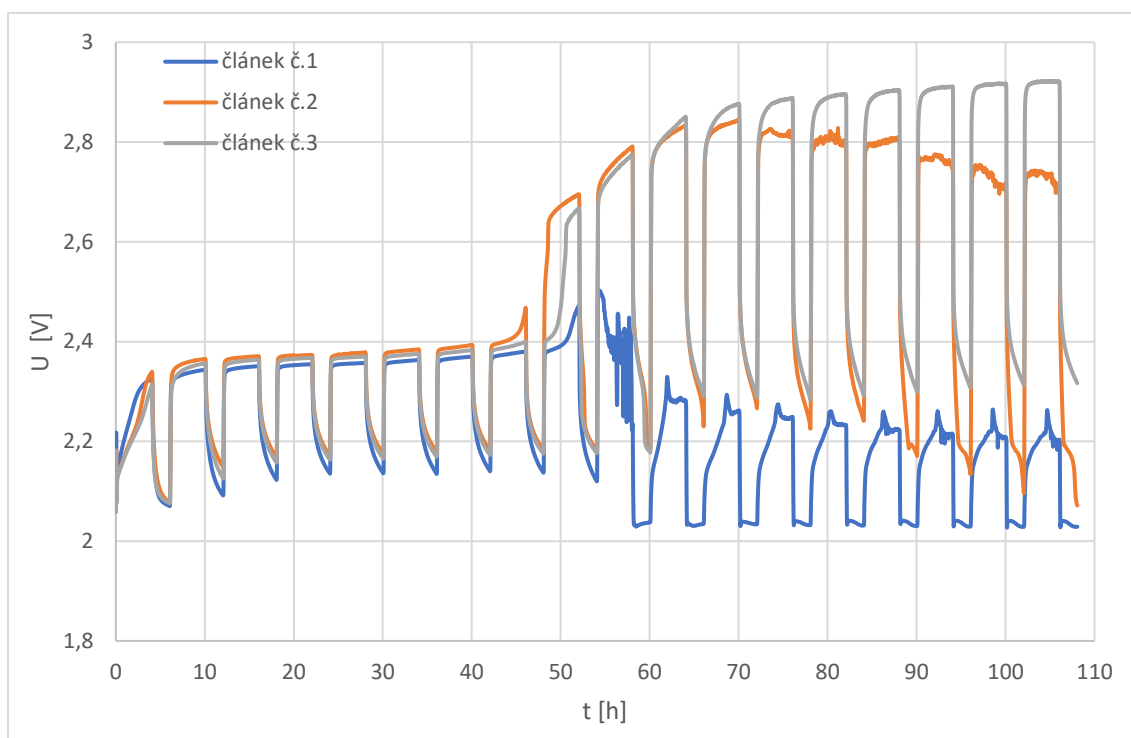
Na obrázku č.3.5 jsou graficky znázorněny průběhy napětí experimentálních článků během procesu formace. Celkem proces formace článků trval 108 hodin a skládal se z 18 formačních cyklů. Průběh napětí článků je tvořen ze dvou nabíjecích stupňů. Rozhraním prvního a druhého nabíjecího stupně je považován okamžik, kdy napětí článku dosáhlo hodnoty 2,45 V. V tomto okamžiku uvnitř článku začaly výrazněji probíhat reakce elektrolyzy vody (plynování).

Průběhy napětí během prvního nabíjecího stupně všech třech článků jsou skoro stejné, napětí článků byly v rozmezí 2,1 až 2,4 V a trvaly 8 až 9 formačních cyklů (podle článku).

Druhý nabíjecí stupeň se u článku č.1 začal během 9. formačního cyklu (nebo po 36 hodinách nabíjení od začátku procesu formace). Jak je vidět z průběhu napětí článku č.1, během 10. formačního cyklu se napětí článku začalo skokově měnit a po ukončení cyklu nabíjení napětí klesalo do hodnot téměř 2 V. Předpokládáme, že uvnitř článku č.1 došlo k separátorovému svodu a tím pádem už dodávaná elektrická energie ani nezpůsobovala přeměnu struktury elektrod na aktivní hmotu elektrod při nabíjecí reakci, ani nezpůsobovala elektrolyzu.

U článku č.2 začátek druhého nabíjecího stupně nastal o jeden formační cyklus dříve než ve dvou ostatních člancích, tedy během 8. cyklu (nebo po 32 hodinách nabíjení). Pokud se podíváme na průběh napětí tohoto článku během druhé nabíjecí stupně tak uvidíme že od 13. cyklu do konce procesu formace maximální hodnoty napětí článku s každým dalším cyklem začaly klesat. Zároveň během doby stání minimální hodnoty napětí s každým dalším cyklem taky klesaly do hodnot 2,1 V. Tyto poklesy napětí ukazují že uvnitř článku č.2 taky mohlo dojít k separátorovému svodu. Proto po ukončení procesu formace byla provedena kontrola separátorů ve člancích č.1 a č.2.

Průběh napětí článku č.3 dá se říct je vzorový. Poněvadž se od začátku druhého nabíjecího cyklu napětí článku začalo postupně zvyšovat a ustavilo se během posledních formačních cyklů na hodnotě cca 2,9 V. Minimální hodnoty během posledních šesti formačních cyklů byly téměř stejné (cca 2,3 V).



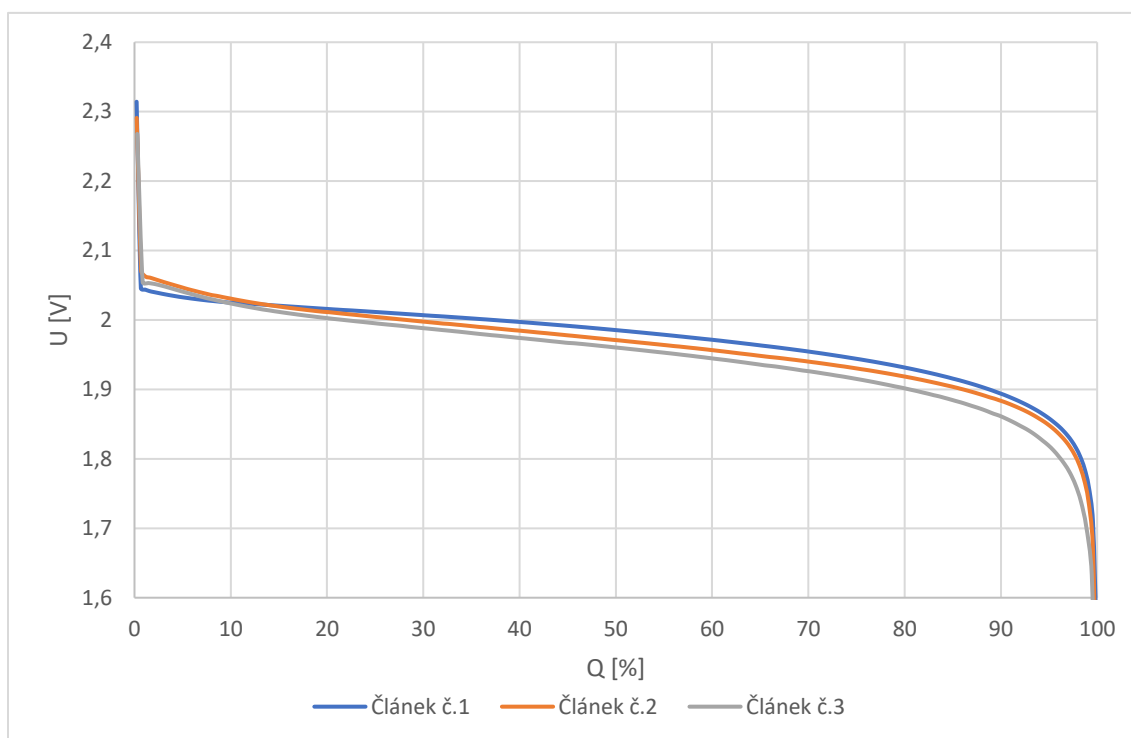
Obrázek 3.5 Průběhy napětí experimentálních článků během procesu formace

Na základě průběhů napětí a výše uvedených úvah můžeme předpokládat že aktivní hmoty ve článku č.3 a částečně ve člancích č.1 a č.2 byly proformovány. Částečná formace aktivní hmoty může mít za následek menší kapacitu článku. Články po kontrole separátorů byly připraveny na další experimenty.

### 3.3 Kondiciovací cyklování článků v zaplaveném stavu

Dalším navrhnutým experimentem článků v zaplaveném stavu bylo kondiciovací cyklování. Nabíjení a vybíjení článků se prováděly konstantním proudem o hodnotě 0,25C. Vybíjení bylo ukončeno při poklesu napětí článku pod 1,6 V, nabíjení probíhalo konstantním proudem s napětovým omezením 2,45 V. Jeden cyklus vybíjení/nabíjení trval 24 hodin. Celý proces kondiciovacího cyklování se skládal s 14 cyklů s hodinovou pauzou mezi cykly. Po celou dobu procesu cyklování byly zaznamenány hodnoty teploty, napětí, proudu, kladného potenciálu, záporného potenciálu. Na základě získaných dat byly sestaveny grafy vybíjecích a nabíjecích charakteristik.

Na obrázku č.3.6 jsou znázorněny průběhy napětí experimentálních článků při vybíjení během 8. cyklu. Na grafu je dobře vidět že hodnoty napětí na začátku procesu vybíjení byly téměř stejné, které po krátké době se skokově klesly. Největší pokles napětí byl u článku č.1, což znamená že článek č.1 má mírně vyšší hodnotu vnitřního odporu ve srovnání s jinými články. Po skokovém poklesu, průběhy napětí článků značně se nelišily a v okamžiku dosáhnutí hodnoty dolního mezního napětí proces vybíjení se zastavil.



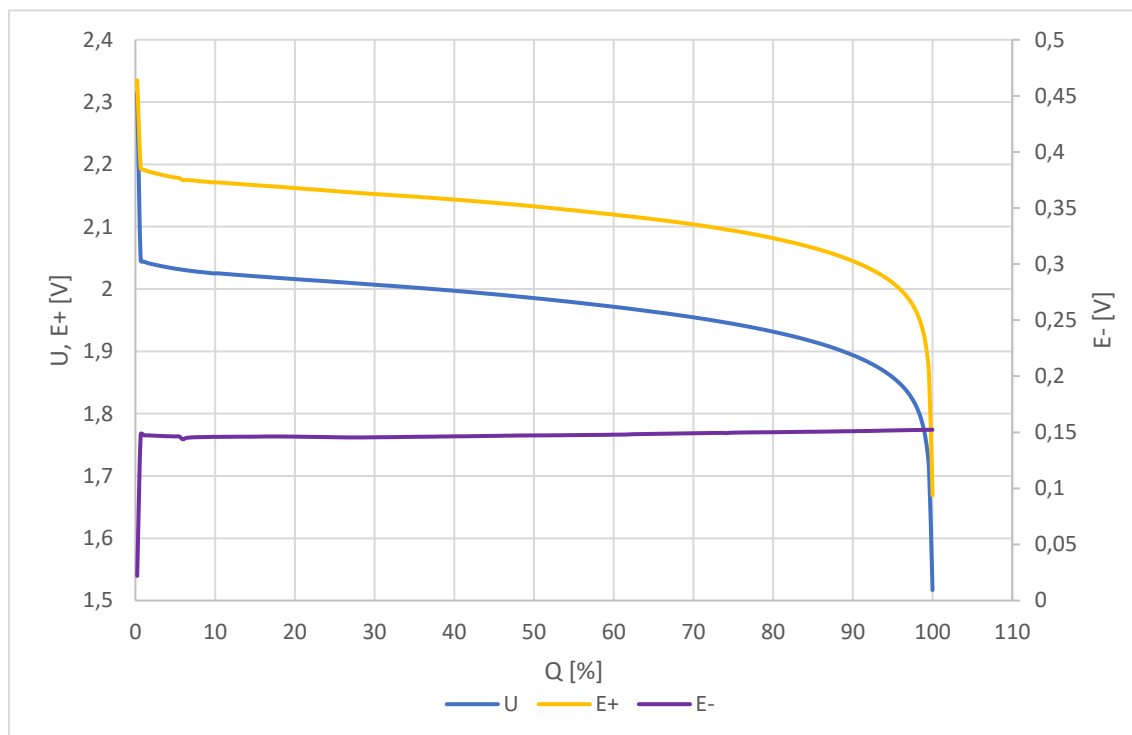
Obrázek 3.6 Vybíjecí charakteristiky článků během 8. kondičovacího cyklu

Na následujících obrázcích č.3.8 a č.3.9 jsou znázorněny průběhy charakteristik článků č.1 a č.2 během nabíjení (8. kondičovací cyklus). Z obou průběhů je vidět že články se nabíjely konstantním proudem o hodnotě 0,7 A s napětovou limitací 2,45 V. Po dosažení napětí 2,45 V, proud měl by klesnout do limitní hodnoty, ale u článku č.1 proud po poklesu a stabilizaci začal zase se narůstat. Důvodem nárůstu proudu, předpokládáme, byla tvorba separátorového svodu. Separátorový svod je způsoben růstem dendritů na záporných elektrodách, které pronikají přes separátor (nebo po okraji separátoru) na povrch kladné elektrody a tím dochází při nabíjení k tvorbě „mini“ zkratů, které při vybíjení mizí. Teplota článku č.1 začala při omezování proudu (po dosažení 2,45 V) klesat a při následném nárůstu proudu začala postupně narůstat. Předpokládáme, že nárůst teploty byl způsoben generováním většího Joulova tepla průchodem proudu na zvyšujícím se polarizačním odporu článku.

Pokud se podíváme na průběh charakteristik článku č.2 tak všimneme že teplota článku postupně narůstala po celou dobu nabíjení. Narůst teploty jako v článku č.1 byl způsoben zvyšováním polarizačního odporu článku. Po poklesu nabíjecího proudu množství generovaného tepla kleslo a začalo převládat předávání tepelné energie do okolí – pokles teploty článku. Z průběhů charakteristik článku č.2 je vidět že v tomto případě nedocházelo k separátorovému svodu.

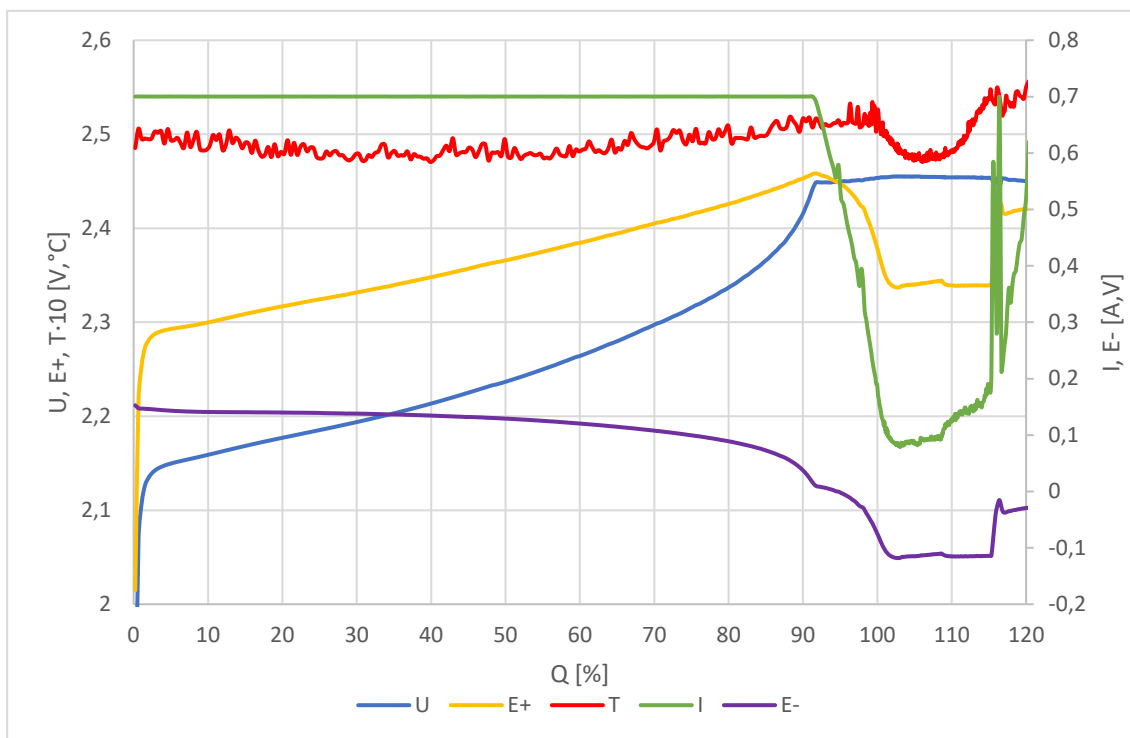
Průběhy kladných a záporných potenciálů nám ukazují sestavení experimentálních článků. Hodnoty záporných potenciálů během první části procesu nabíjení se měnily jen minimálně a začaly nabývat zápornějších hodnot až ke konci nabíjení (od cca 70 %

nabití). Průběh záporného potenciálu ukazuje že kapacita článku je určena kapacitou kladné elektrody, záporné elektrody jsou v přebytku a během vybíjení nedochází ke významné přeměně aktivní hmoty záporných elektrod (viz obrázek č.3.7).

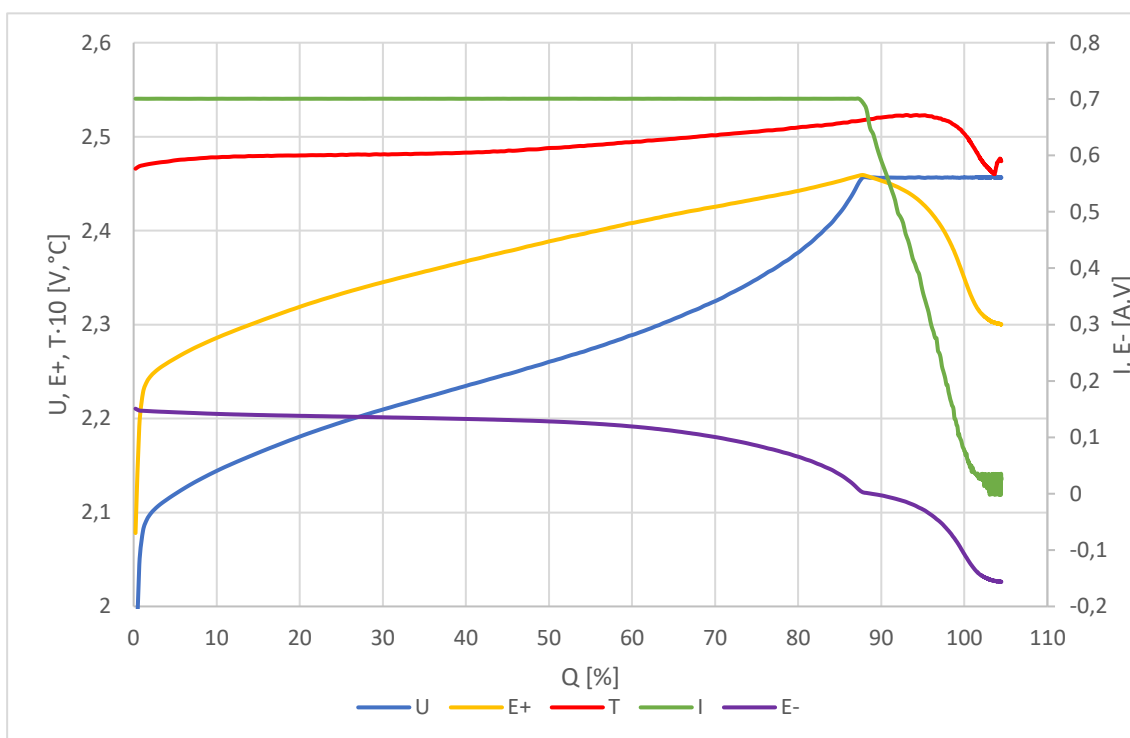


Obrázek 3.7 Závislost napětí a potenciálů na stupni vybití článku č.1 během 8. vybíjecího cyklu

Na rozdíl od záporných potenciálů průběhy kladných potenciálů kopírují průběhy napětí článků do určitého momentu. V okamžiku dosáhnutí limitní hodnoty napětí 2,45 V se začíná omezovat nabíjecí proud. Zároveň dochází k poklesu potenciálu kladné elektrody a vzrůstu potenciálu záporné elektrody k více záporným hodnotám tak, aby celkové napětí bylo konstantní. Předpokládáme, že v okamžiku dosažení limitního napětí 2,45 V na kladné elektrodě již probíhá vývoj molekulárního kyslíku, který v zaplaveném stavu uniká do volného prostoru. Vodík je (díky větší rozpustnosti v elektrolytu) rozpuštěn ve formě iontů a ke tvorbě molekulární formy a úniku do volného prostoru začne docházet později, po vzrůstu potenciálu záporné elektrody k více záporným hodnotám. Na základě průběhů potenciálů lze říct, že kapacity článků jsou dané kapacitami kladných elektrod. Jak bylo uváděno na začátku této kapitoly, každý experimentální článek se stává z jedné kladné a dvou záporných elektrod, a tedy záporné elektrody jsou ve výrazném přebytku. Proto během vybíjení nedochází k výrazné transformaci aktivní hmoty na záporných elektrodách, ale na kladné elektrodě se transformuje procentuálně mnohem větší část aktivní hmoty.



Obrázek 3.8 Průběhy charakteristik a teploty článku č.1 při nabíjení během 8. cyklu



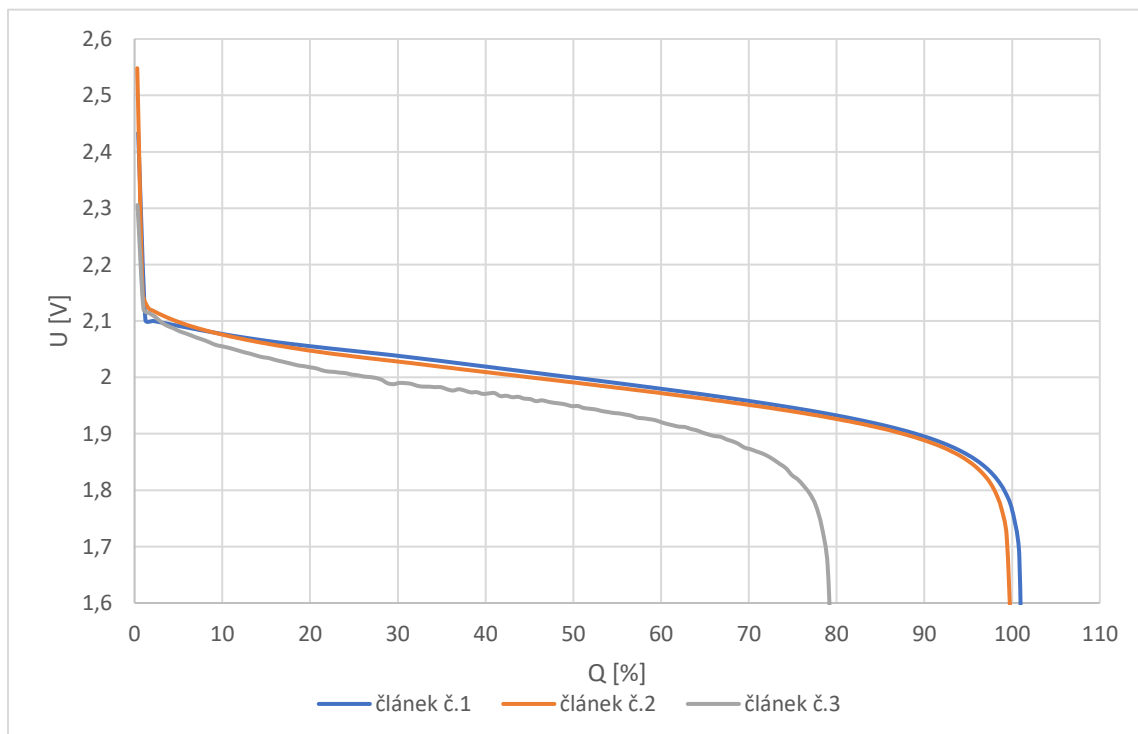
Obrázek 3.9 Průběhy charakteristik a teploty článku č.2 při nabíjení během 8. cyklu

### 3.4 Cyklování článků bez napěťového omezování v zaplaveném stavu

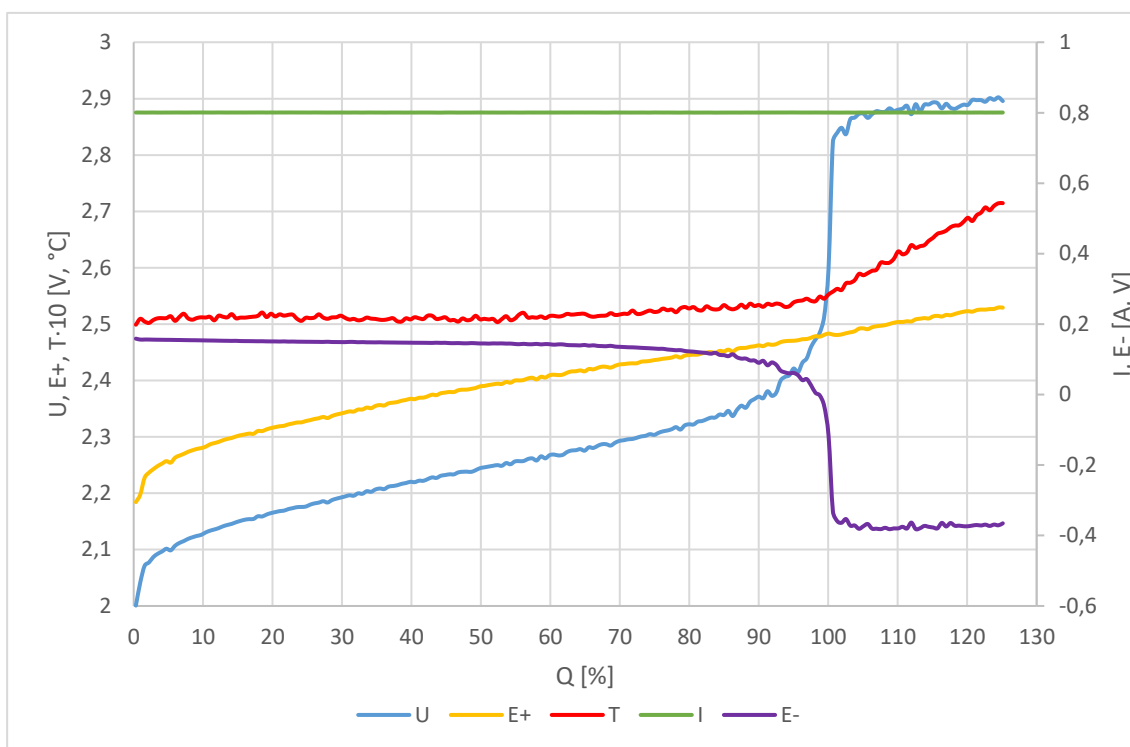
Po ukončení kondicionačního cyklování článků následovalo cyklování článků bez napěťového omezování. Experimentální články jako v předchozím experimentu se vybíjely a nabíjely konstantními proudy o stejných hodnotách. Vybíjely se články do konečného napětí 1,6 V. Ale na rozdíl od předchozího experimentu, články se nabíjely bez napěťové limitace. Během experimentu byly zaznamenávány stejné charakteristiky jako v předchozím experimentu a teplota uvnitř článků.

V našem případě proces cyklování bez napěťového omezení se skládal s 17 cyklů s hodinovou pauzou mezi cykly. Na základě naměřených dat byly sestaveny vybíjecí a nabíjecí charakteristiky.

Na obrázku č.3.10 jsou znázorněny vybíjecí charakteristiky článků během 17. cyklu. Všimněme si, že vybíjecí charakteristika článku č.3 je mnohem prudší na rozdíl od průběhů dvou zbylých článků. Článek č.3 také odevzdal při vybíjení výrazně menší množství náboje, než které bylo dodáno článku během předchozího nabíjení. Tento průběh napětí znamená výrazné zmenšení kapacity článku č.3. Průběhy napětí článků č.1 a č.2 se téměř mezi sebou neliší a odevzdaly během vybíjení skoro stejné množství náboje, které obdržely. Z jejichž průběhů lze usoudit že články č.1 a č.2 jsou schopné zachovávat dodané množství náboje, bez výrazných ztrát, na rozdíl od článku č.3.



Obrázek 3.10 Vybíjecí charakteristiky článků během 17. vybíjecího cyklu



Obrázek 3.11 Průběhy charakteristik a teploty článku č.3 při nabíjení během 8. cyklu

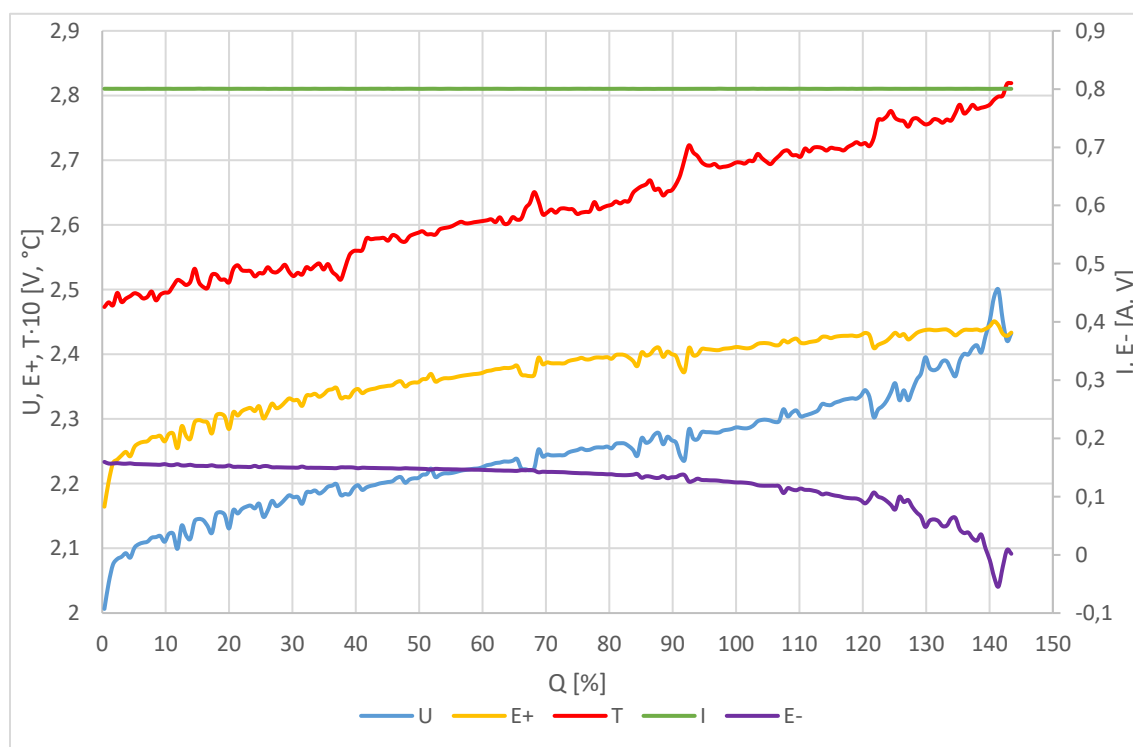
Zaměříme se nyní na vývoj průběhů charakteristik u článku č.3.

Pokud se podíváme na nabíjecí charakteristiku článku č.3 (obrázek č.3.11) tak je patrné že průběhy napětí a teploty jsou mírně zakmitané, což naznačuje vznik separátorového svodu, který ale během 8. cyklu nebyl značný. Potenciál kladné elektrody vykazuje plynulý téměř lineární nárůst o cca 350 mV. Potenciál záporné elektrody vykazuje vzrůst potenciálu k více záporným hodnotám o cca 520 mV se skokovým nárůstem na druhý nabíjecí stupeň ve shodě s přechodem celého článku na tento druhý nabíjecí stupeň. Vývoj teploty lze rozdělit na 3 oblasti:

1. Při nabíjení do cca 60 % je teplota konstantní, množství vznikající tepelné energie odpovídá množství tepelné energie unikající do okolí.
2. V oblasti 60 – 100 % dodaného náboje dochází k mírnému zvyšování teploty v korelaci s nárůstem potenciálu záporné elektrody k více záporným hodnotám. Množství vznikající tepelné energie je vyšší než množství tepelné energie unikající do okolí. Předpokládáme, že zde dochází k nárůstu Jouleova tepla na zvyšujícím se polarizačním odporu s tím, jak se blíží okamžik intenzivního rozkladu vody – elektrolýzy.
3. Od okamžiku přechodu článku na druhý nabíjecí stupeň >100 % dochází k výraznému nárůstu teploty. Předpokládáme, že vzrůst teploty souvisí s kombinací exotermické reakce elektrolýzy a vývinem Jouleova tepla na polarizačním odporu.

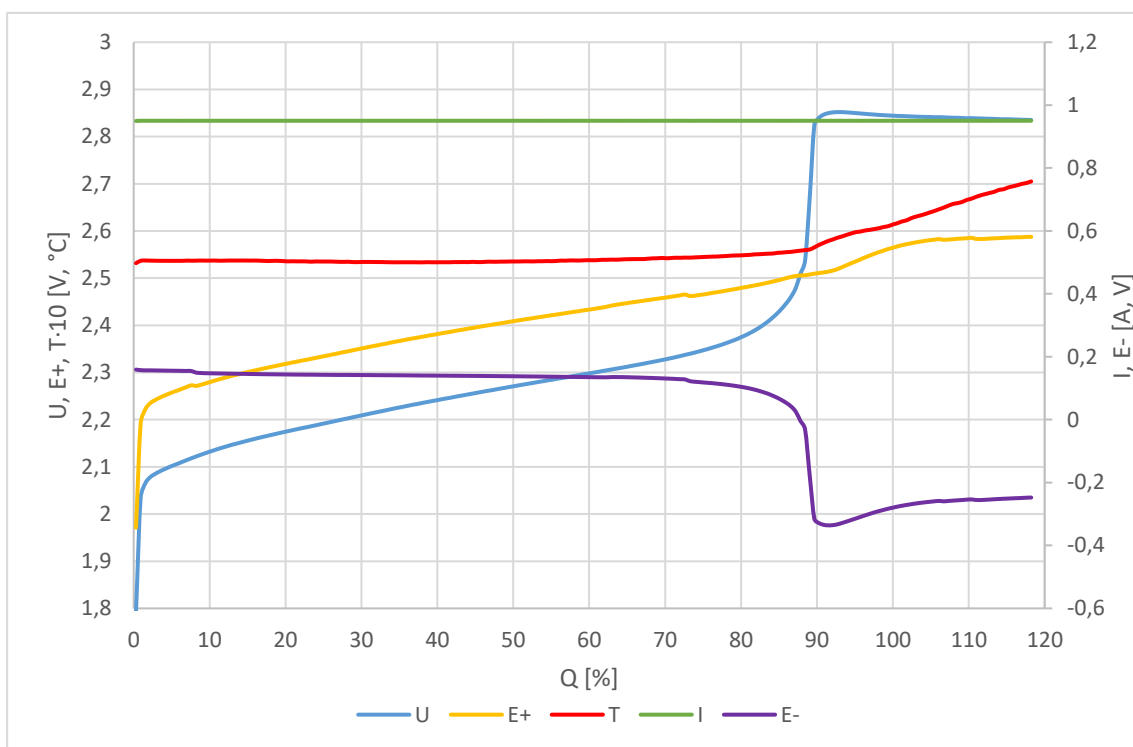


Během cyklování separátorový svod uvnitř článku č.3 se postupně vyvíjel. K takovému závěru dojdeme, pokud porovnáme nabíjecí charakteristiky článku č.3 během 8. a 17. cyklu. Průběhy charakteristik a teploty článku č.3 během 17. cyklu už obsahují výraznější výkyvy ve srovnání s průběhy charakteristik během 8.cyklu. Druhá podstatná odlišnost těchto průběhů spočívá v tom, že článek č.3 během celého procesu nabíjení (17. cyklus) nedosáhl druhého nabíjecího stupně. Ke konci procesu nabíjení napětí článku č.3 už přesahovalo hodnotu 2,4 V ale separátorový svod znemožňoval přechod do druhého nabíjecího stupně. Na druhou stranu během celého procesu nabíjení teplota uvnitř článku č.3 se stoupala. Jelikož nabíjení probíhalo ve prvním nabíjecím stupni, tak za tímto nárůstem stojí Jouleovo teplo separátorového svodu. Předpokládáme, že teplotní čidlo bylo umístěno poblíž místa, kde byl svod lokalizován.

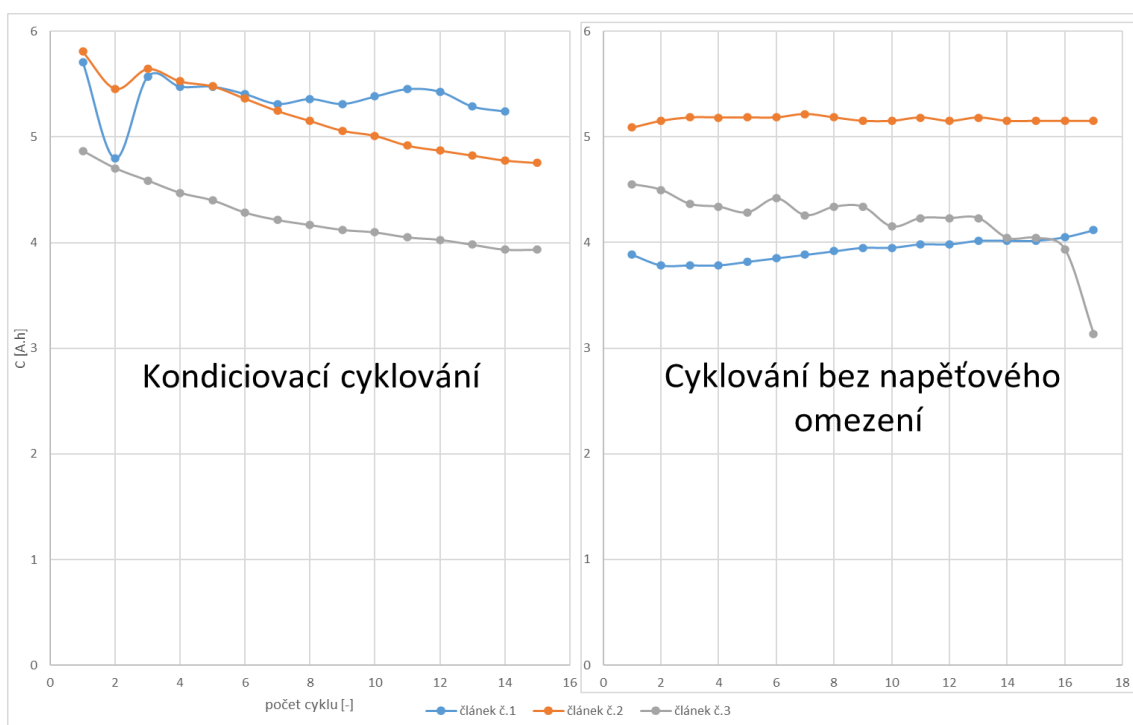


Obrázek 3.12 Průběhy charakteristik a teploty článku č.3 při nabíjení během 17. cyklu

Pro srovnání uvedeme nabíjecí charakteristiku článku č.2 během 8. cyklu, jež je graficky znázorněná na obrázku č.3.13. Průběhy charakteristik znázorněné na obrázku dole svědčí o plné funkční způsobilosti experimentálního článku č.2. Napětí článku č.2 postupně narůstalo do hodnoty 2,4 V a po dosažení této hodnoty došlo k rapidnímu vzrůstu napětí, jenž znamená přechod do druhého nabíjecího stupně s ustálením na hodnotě 2,85 V. Během druhého nabíjecího stupně taky probíhá výrazný lineární nárůst teploty. Celkový vývoj teploty je shodný s popisem vývoje teploty na článku č.3 a dějí popsanými výše.



Obrázek 3.13 Průběhy charakteristik a teploty článku č.2 při nabíjení během 8. cyklu



Obrázek 3.14 Průběhy kapacit článků v zaplaveném stavu během kondiovacího cyklování a cyklování bez napěťového omezení

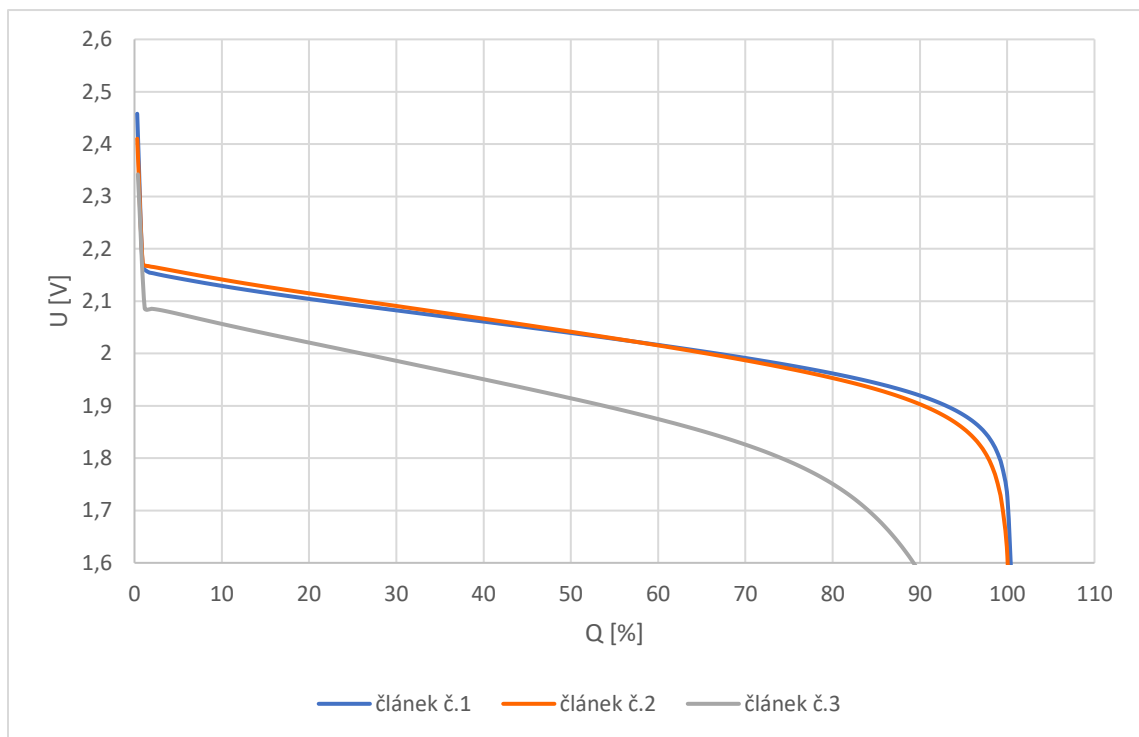
Na obrázku č.3.14 jsou znázorněny průběhy kapacit článků během kondiciovacího cyklování a cyklování bez napěťového omezení. Při kondiciovacím cyklování docházelo k postupnému zmenšování kapacit článků. Což je zřejmé, jelikož kondiciovací cyklování bylo prvním experimentem na řadě po ukončení formace. Z průběhů kapacit článků během cyklování bez napěťového omezení lze pozorovat postupné zmenšování hodnot kapacity článku č.3. Tento průběh hodnot kapacity potvrzuje předpoklad že separátorový svod s každým dalším cyklem více a více ovlivňoval schopnost článku zachovávat náboj.

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ČLÁNKŮ VE VRLA PROVEDENÍ

Následující experimentální částí po zaplaveném stavu byla změna zaplavené konstrukce experimentálních článků na VRLA provedení. Díky tomu, že používané experimentální nádoby umožňují odsátí kyseliny a hermetizaci, tak změna konstrukce článků byla provedena odsátím přebytečného elektrolytu a následnou hermetizací.

### 4.1 Cyklování článků ve VRLA provedení bez napět'ového omezení

Z technických důvodů bylo nejprve provedeno cyklování článků bez napět'ového omezení. Stejným postupem popsaným v kapitole 3.4 články se nabíjely a vybíjely s hodinovou pauzou mezi cykly.



Obrázek 4.1 Vybíjecí charakteristiky článků ve VRLA provedení během 5. vybíjecího cyklu

Celý proces cyklování v tomto případě se skládal s 5 plných cyklů. Na obrázku č.4.1 nahoře jsou znázorněny vybíjecí charakteristiky článků během 5. vybíjecího cyklu. Z obrázku je patrné, že průběh napětí článku č.3 výrazně se liší od průběhů dvou zbylých článků. Před začátkem vybíjení hodnota napětí článku č.3 byla menší ve srovnání s dvěma zbylými články a po krátké době od zahájení vybíjení došlo k rapidnímu poklesu napětí.

Tento pokles napětí byl způsoben větším vnitřním odporem článku č.3 na rozdíl od zbylých článků. Podstatná odlišnost vybíjecí charakteristiky článku č.3 ve VRLA provedení od vybíjecí charakteristiky v zaplaveném stavu (viz. obrázek č.3.10) spočívá také v tom, že se zvyšujícím množstvím odevzdaného náboje docházelo k prudším poklesům napětí. A ke konci nabíjení článek č.3 odevzdal jenom cca 90 % obdrženého náboje. Výraznější poklesy napětí po celou dobu vybíjení nasvědčují o poklesu kapacity článku č.3 a proto v dalších experimentech budou se měřit jenom charakteristiky a teploty článků č.1 a č.2.

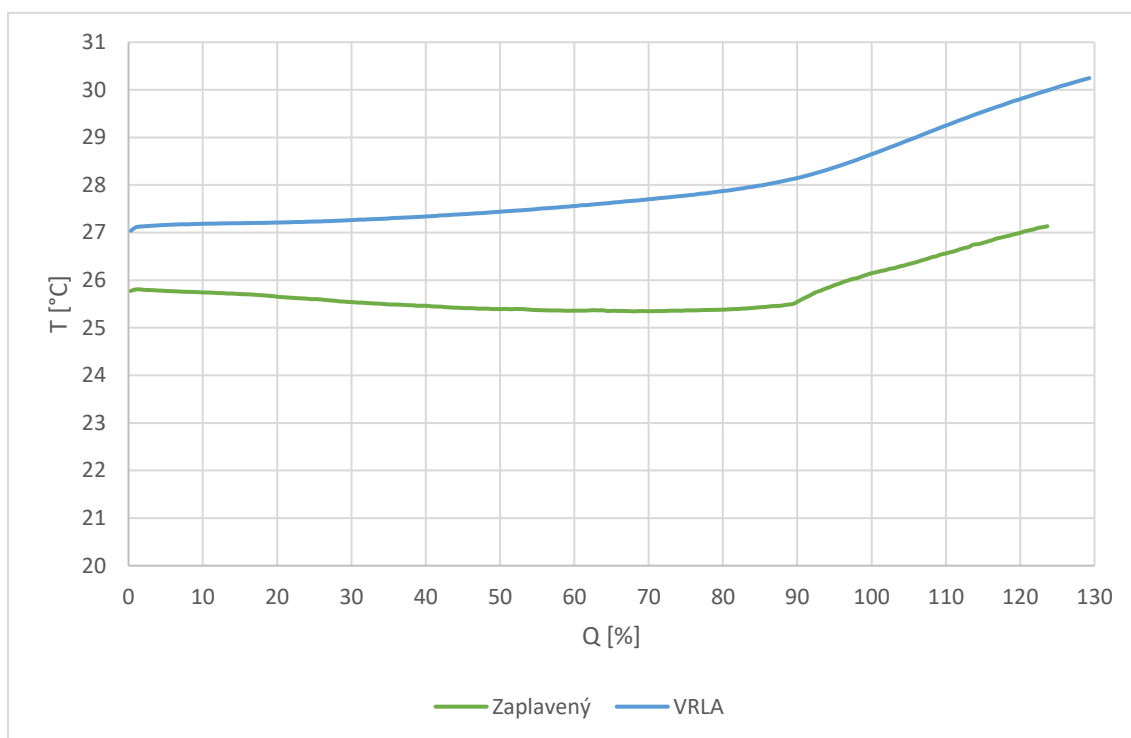
Zaměříme se nyní na průběhy teplot uvnitř experimentálních článků během cyklování bez napěťového omezování ve dvou provedeních. Průběhy teplot uvnitř článku č.1 a článku č.2 jsou recipročně shodné. Průběhy teplot a charakteristik článku č.1 jsou uvedeny v přílohách A.1 – A.2. Na obrázku č. 4.2 jsou znázorněny průběhy hodnot teploty uvnitř článku č.2 v zaplaveném stavu a VRLA provedení během 2. nabíjecího cyklu. Jelikož jsou hodinové pauzy mezi cykly tak tepelná energie stihá se rozptýlit do okolního prostředí, a máme více méně stejné hodnoty teplot před začátkem procesu nabíjení.

Průběh teploty uvnitř článku č.2 v zaplaveném stavu lze rozdělit na dvě oblasti.

1. Od zahájení nabíjení až do hodnoty dodaného náboje 90 % generované množství tepelné energie bylo na tolik malé, že nedocházelo ke zvyšování teploty, a článek se chladil okolím.
2. V druhé oblasti od hodnoty 90 % dodaného náboje do konce procesu nabíjení docházelo k téměř lineárnímu vzrůstu teploty. Tento vývoj teploty je shodný s popisem vývoje teploty na článku č.3 a dějí popsány v kapitole 3.4.

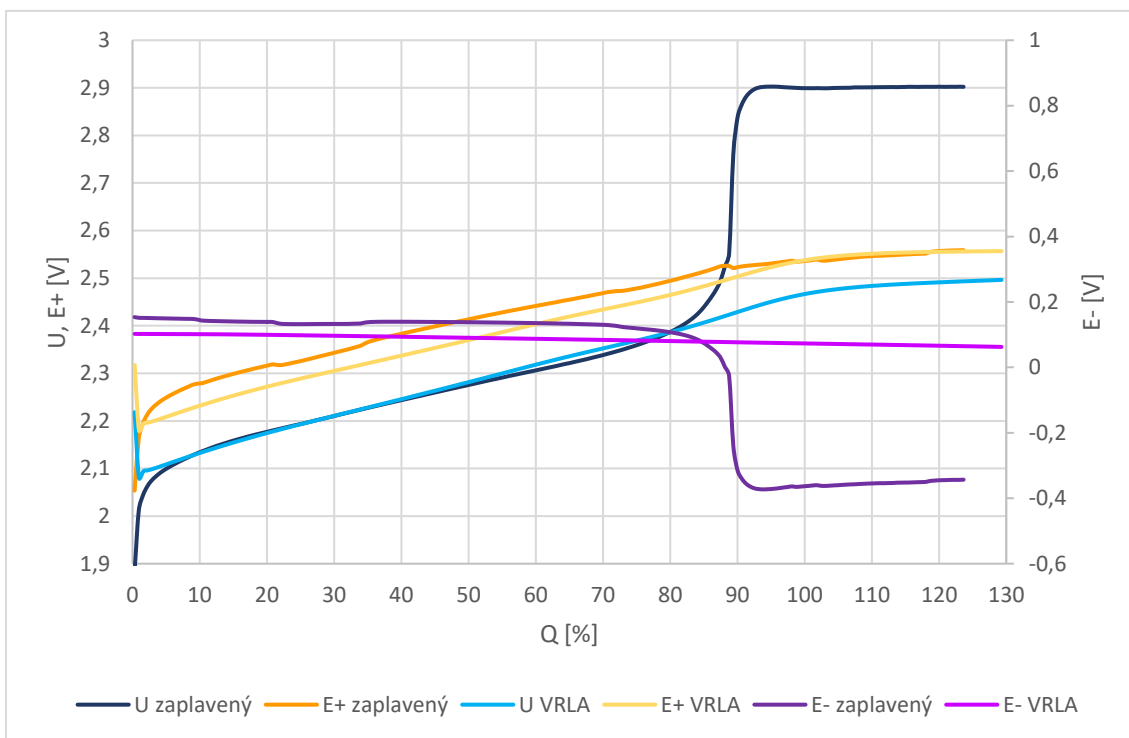
Vývoj teploty uvnitř článku č.2 ve VRLA provedení lze rozdělit na 3 oblasti:

1. Při nabíjení článku do cca 30 %, generované množství tepelné energie bylo skoro stejné jako odváděné množství tepelné energie do okolí.
2. V oblasti 30 – 90 % docházelo k mírnému vzrůstu teploty. Vzrůst teploty byl způsoben zvyšujícím se polarizačním odporem a generováním většího Jouleova tepla, stejně jako vzrůst teploty uvnitř článku č.2 v zaplaveném stavu (viz. obrázek č.3.13). Ale na rozdíl od článku v zaplaveném stavu článek ve VRLA provedení obsahuje výrazně menší množství elektrolytu. Článek ve VRLA provedení obsahuje jenom nasáknutý elektrolyt separátorem a aktivní hmotou elektrod. Z toho plyne, že tepelná kapacita článku ve VRLA provedení je mnohem menší než tepelná kapacita článku v zaplaveném stavu. Tudíž článek ve VRLA provedení se zahřívá výrazněji a jeho teplota roste rychleji.
3. Po dosažení hodnoty napětí 2,45 V (90 % dodaného náboje) lze pozorovat podstatný vzrůst teploty. Jelikož je článek ve VRLA provedení, tak předpokládáme, že tento nárůst byl pravděpodobně způsoben kombinací elektrolyzy, vnitřního kyslíkového cyklu a nižší tepelné kapacity článku.



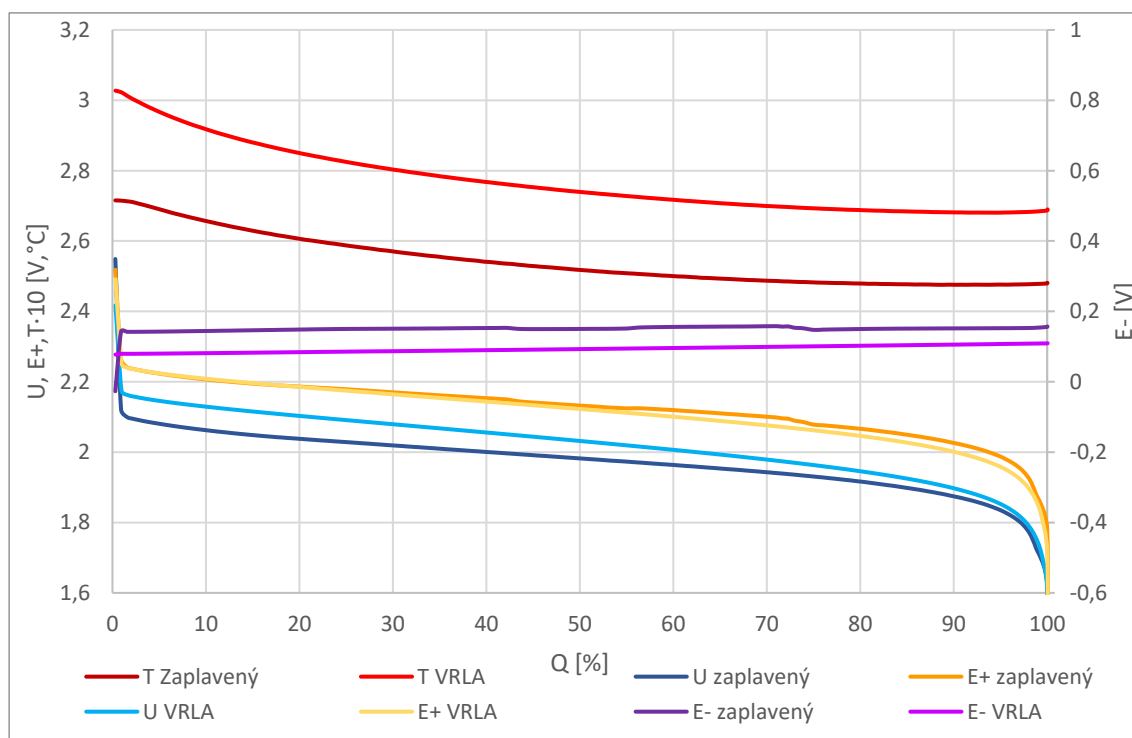
Obrázek 4.2 Srovnání teplot článku č.2 v zaplaveném stavu a ve VRLA provedení při 2. nabíjecím cyklu

Pokud se však podíváme na porovnání průběhů charakteristik v zaplaveném a VRLA stavu, (obrázek č.4.3) tak všimněme si, že do cca 80 % nabití se průběhy celkového napětí, stejně jako průběhy potenciálů kladných a záporných elektrod neliší. Potenciál obou elektrod ve VRLA stavu je nižší než v zaplaveném stavu, což přičítáme změně rovnovážného potenciálu referentní Cd elektrody po vysátí přebytečného elektrolytu a přechodu do VRLA stavu. Od cca 80 % nabití zaplavený článek přešel do druhého nabíjecího stupně, celkové napětí článku vystoupalo k 2,9 V, což souviselo se vzrůstem potenciálu záporné elektrody k více záporným hodnotám a jen nepatrným navýšením potenciálu kladné elektrody. Naopak u VRLA článku celkové napětí vystoupalo jen k 2,5 V což bylo dáno minimálním posunem potenciálu záporné elektrody. Vývoj potenciálu kladné elektrody byl obdobný pro zaplavený i VRLA stav. Lze tedy předpokládat, že v zaplaveném stavu probíhala elektrolyza s vývojem plynného vodíku a jeho únikem do okolí od cca 90 % nabití, zatímco u VRLA stavu k vývoji plynného vodíku nedocházelo a díky vnitřnímu kyslíkovému cyklu se potenciál záporné elektrody držel na nízkých hodnotách. Tedy rozdíl nárůstu teplot zaplaveného a VRLA stavu byl způsoben rozdílovým příspěvkem exotermní reakce vnitřního kyslíkového cyklu ke stejným reakcím (Jouleovým teplem ve spojení s reakcí elektrolyzy vody).



Obrázek 4.3 Srovnání průběhů charakteristik článku č.2 v zaplaveném stavu a ve VRLA provedení při 2. nabíjecím cyklu

Průběhy charakteristik a teplot článku č.2 ve dvou provedeních během 2. vybíjecího cyklu jsou znázorněny na obrázku č.4.4 dole. Po nabíjení bez přestávky následovalo vybíjení, a proto hodnoty teplot na začátku vybíjení jsou shodné s hodnotami teplot ke konci nabíjení. Rozdíl teplot článku ve VRLA provedení a v zaplaveném stavu byl na počátku vybíjení cca 3 °C, s postupem vybíjení se zmenšil na hodnotu cca 2 °C. V obou provedeních články odevzdaly téměř stejné množství náboje (viz. příloha A.6) a jejich průběhy se také výrazně neliší. Předpokládáme, že výraznější pokles teplot u VRLA konstrukce souvisí s jeho nižší tepelnou kapacitou, viz. předchozí text.



Obrázek 4.4 Srovnání průběhů charakteristik a teplot článku č.2 v zaplaveném stavu a ve VRLA provedení při 2.vybíjecím cyklu

## 4.2 Kondicionací cyklování článků ve VRLA provedení

Po 5 cyklech cyklování článků bez napěťového omezování následovalo kondicionací cyklování podle stejného postupu popsaného v kapitole 3.3. V tomto případě kondicionací cyklování se skládalo z 4 cyklů.

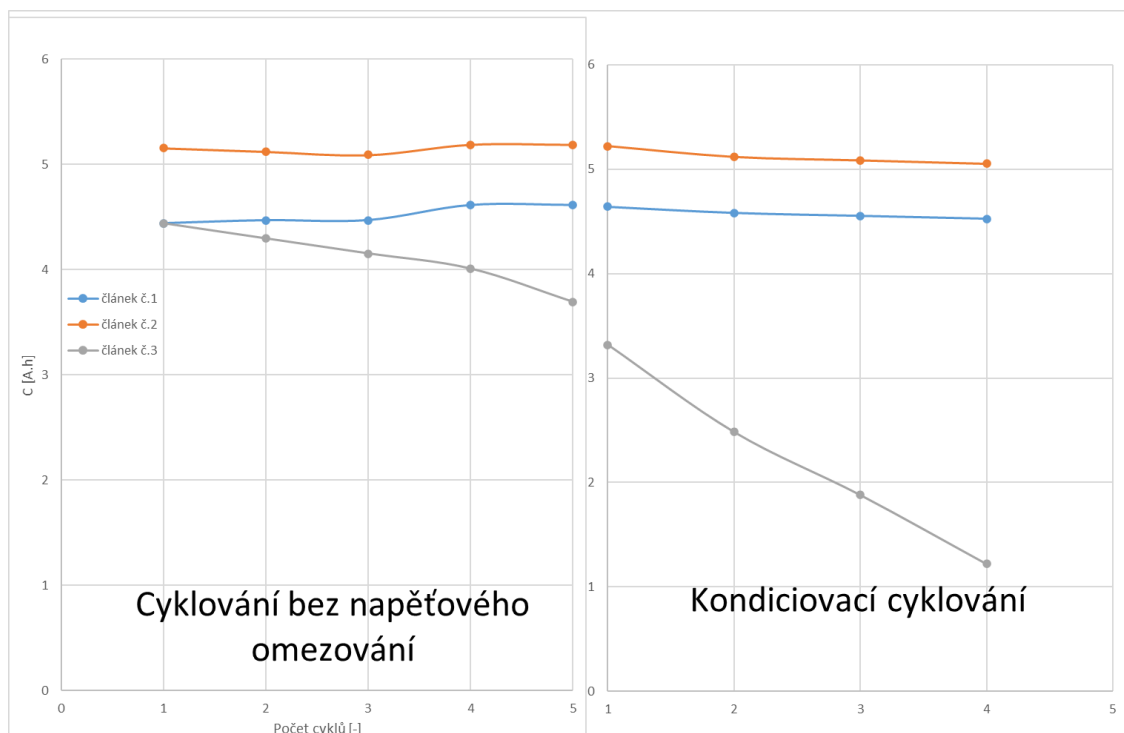
Na obrázku č. 4.5 dole jsou graficky znázorněny změny velikosti kapacit článků ve VRLA provedení. Z grafu je dobře vidět rapidní pokles kapacity článku č.3, který během kondicionacího cyklování měl lineární průběh. Proto po ukončení experimentů za účasti článků ve VRLA provedení článek č.3 byl vyloučen z dalších experimentů. Hodnoty kapacit článků č.1 a č.2 výrazně se neměnily a ke konci kondicionacího cyklování postupně se ustálily.

Z průběhů vybíjecích charakteristik znázorněných na obrázku č.4.6 je dobře vidět strmý pokles napětí článku č.3 který způsobil pokles kapacity článku. Vybíjecí charakteristiky článku č.1 a článku č.2 jsou téměř shodné.

Pro ilustraci průběhů charakteristik článku ve VRLA provedení během kondicionacího cyklování byly zvoleny průběhy charakteristik článku č.1, jehož průběhy charakteristik jsou podobné průběhům charakteristik článku č.2. Průběhy charakteristik a teploty článku č.1 ve VRLA provedení během 3. nabíjecího cyklu jsou znázorněny na obrázku č.4.7. Napětí článku od začátku nabíjení až do okamžiku dosáhnutí limitní



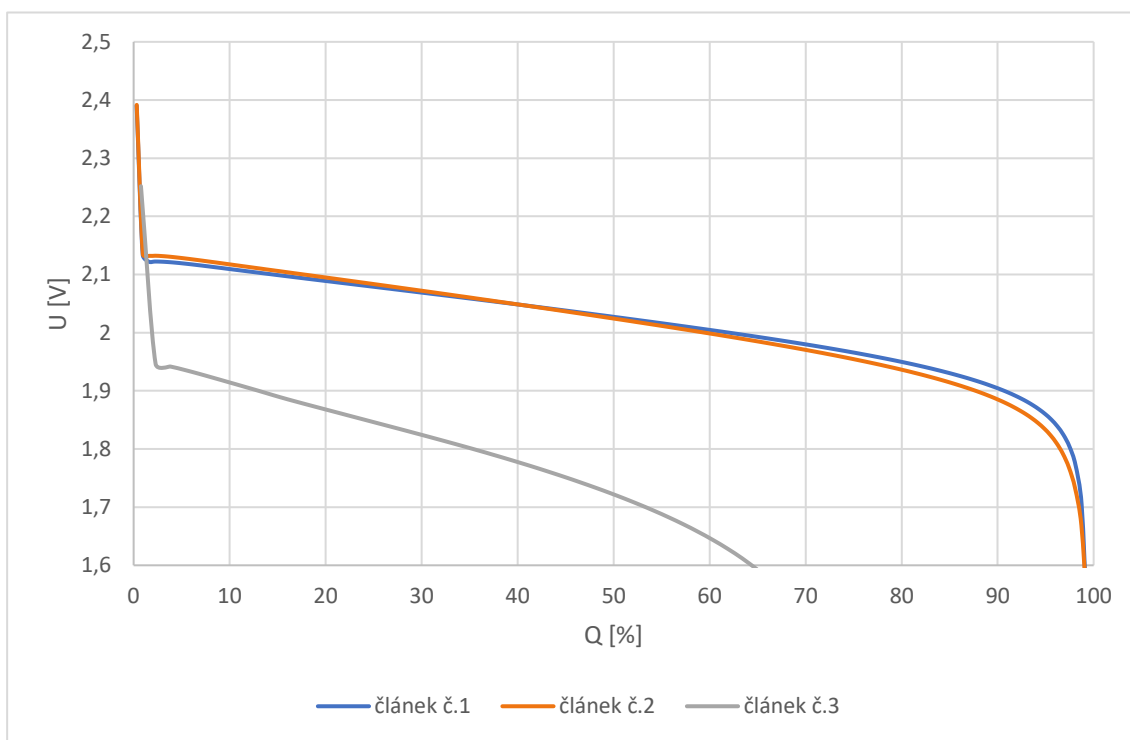
hodnoty napětí 2,45 V téměř lineárně narůstalo. Stejně jako u článků v zaplaveném stavu i u článků ve VRLA stavu jsou hodnoty napětí určeny především hodnotami kladného potenciálu. Což je dobře vidět z průběhů charakteristik, průběh kladného potenciálu pěkně koresponduje s průběhem napětí. Průběh záporného potenciálu se výrazně nemění, jeho hodnota postupně narůstá k zápornějším potenciálům na hodnotu o cca 30 mV nižší než na počátku nabíjení. Nabíjecí proud byl konstantní až do okamžiku dosažení napětí 2,45 V, a pak začal exponenciálně klesat do hodnoty cca 280 mA. Proud už neklesá po celou dobu nabíjení do původních minimálních hodnot, poněvadž článek je v tomto případě ve VRLA provedení a nabíjecí proud jde na podporu vnitřního kyslíkového cyklu. Stojí si povšimnout rozdíl nabíjecích proudů článku v zaplaveném stavu a článku ve VRLA konstrukci (viz. obrázek č.4.9). Nabíjecí proud článku v zaplaveném stavu byl o cca 280 mA nižší než nabíjecí proud článku ve VRLA provedení. Tento rozdíl proudů byl způsoben tím, že pro článek ve VRLA provedení je potřeba dodávat větší proud na podporu vnitřního kyslíkového cyklu po celou dobu nabíjení. A proto proud ke konci nabíjení u článku ve VRLA provedení neklesá do takových minimálních hodnot jako proud u článku v zaplaveném stavu. Stále určitá část elektrického náboje jde na podporu vnitřního kyslíkového cyklu. Lze si povšimnout, že průběhy proudu a teploty článku č.1 jsou mírně zakmitané, což bylo způsobeno technickou chybou, která ve výsledku neovlivňovala výsledky měření.



Obrázek 4.5 Grafické znázornění změn velikosti kapacit článků ve VRLA provedení

Průběh teploty uvnitř článku č.1 ve VRLA stavu během nabíjení lze rozdělit na následující oblasti:

1. Od začátku nabíjení do cca 30 %, stejně jako při cyklování článku č.2 bez napěťového omezování (viz. předchozí kapitola).
2. V oblasti 30 – 145 % dochází k postupnému nárůstu teploty, po dosažení napěťové limitace ke snižování rychlosti nárůstu teploty, až do okamžiku dosažení maximální hodnoty cca 28 °C. Do okamžiku dosažení napětí 2,45 V nárůst teploty koresponduje se zmenšujícím záporným potenciálem a vnitřním kyslíkovým cyklem. V okamžik dosažení maximální teploty dodávané množství elektrického náboje jde na podporu exotermické reakce vnitřního kyslíkového cyklu a je rovno odvodu tepla chlazením do okolí.
3. V oblasti od 145 % do konce nabíjení, nabíjecí proud nadále klesá, a tudíž množství redukovaného kyslíku na záporné elektrodě v této oblasti bylo výrazně menší. Generované množství tepelné energie bylo menší než odváděné a článek se začal ochlazovat okolím.

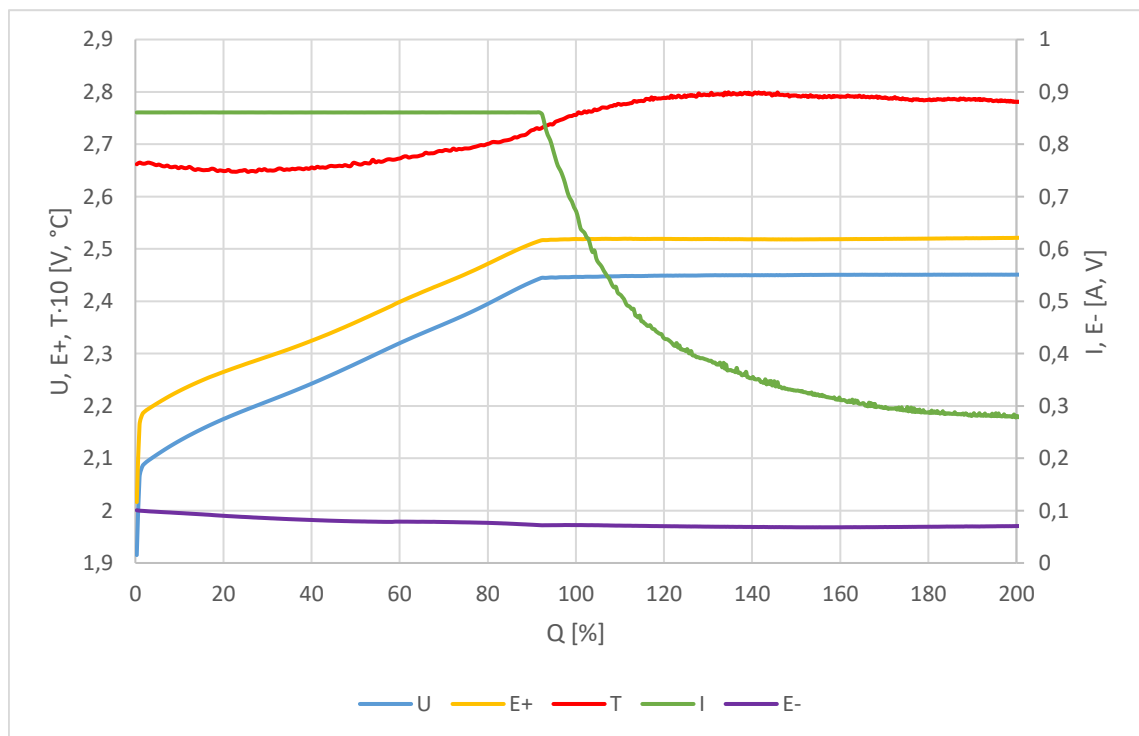


Obrázek 4.6 Vybíjecí charakteristiky článků během 3. vybíjecího cyklu ve VRLA provedení

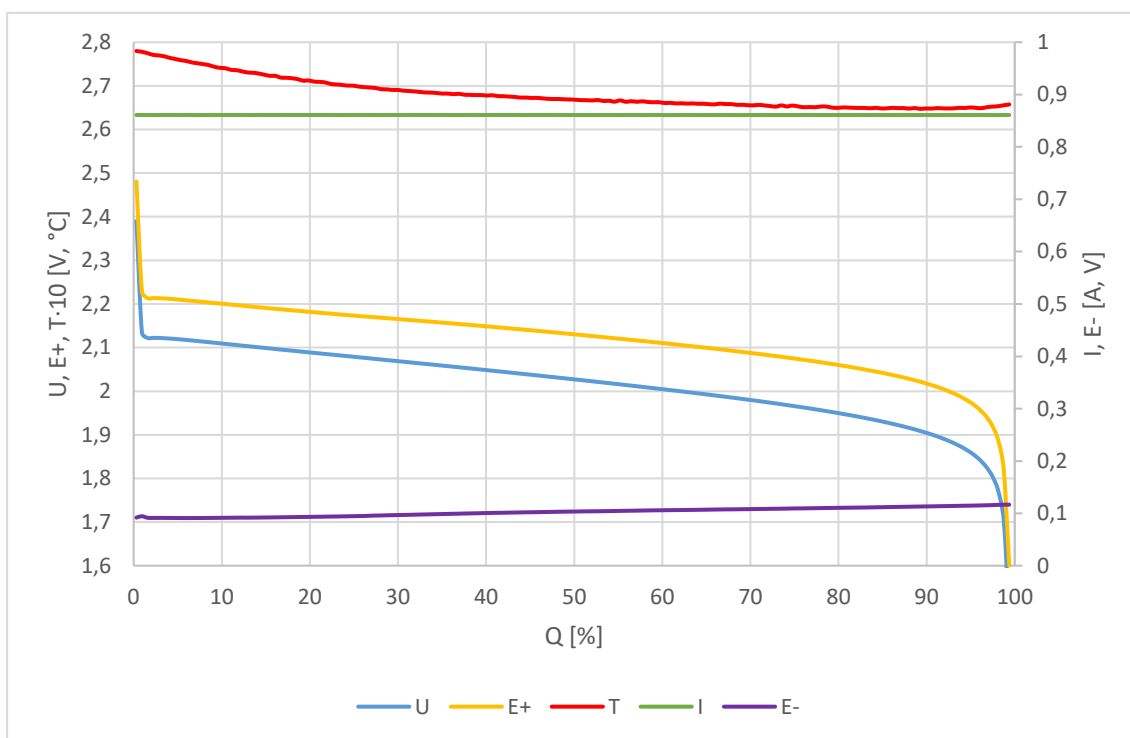
Pokud se podíváme na průběhy charakteristiky článku č.1 během 3. vybíjecího cyklu (obrázek č.4.8) tak všimneme si, že stejně jako u článku v zaplaveném stavu průběh kladného potenciálu kopíruje průběh napětí. Po celou dobu vybíjení záporný potenciál se zmenšoval k více kladnějším hodnotám. Malé změny záporného potenciálu po celou

vybíjení znamenají malé vytěžování aktivní hmoty záporných elektrod. Vygenerované množství tepelné energie během nabíjení se po celou dobu vybíjení postupně rozptýluje do okolí až na výjimkou na konci vybíjení, kdy je patrný velmi malý nárůst teploty. Předpokládáme, že tento malý nárůst teploty byl způsoben Jouleovým teplem v důsledku zvětšujícího se vnitřního odporu ke konci vybíjení.

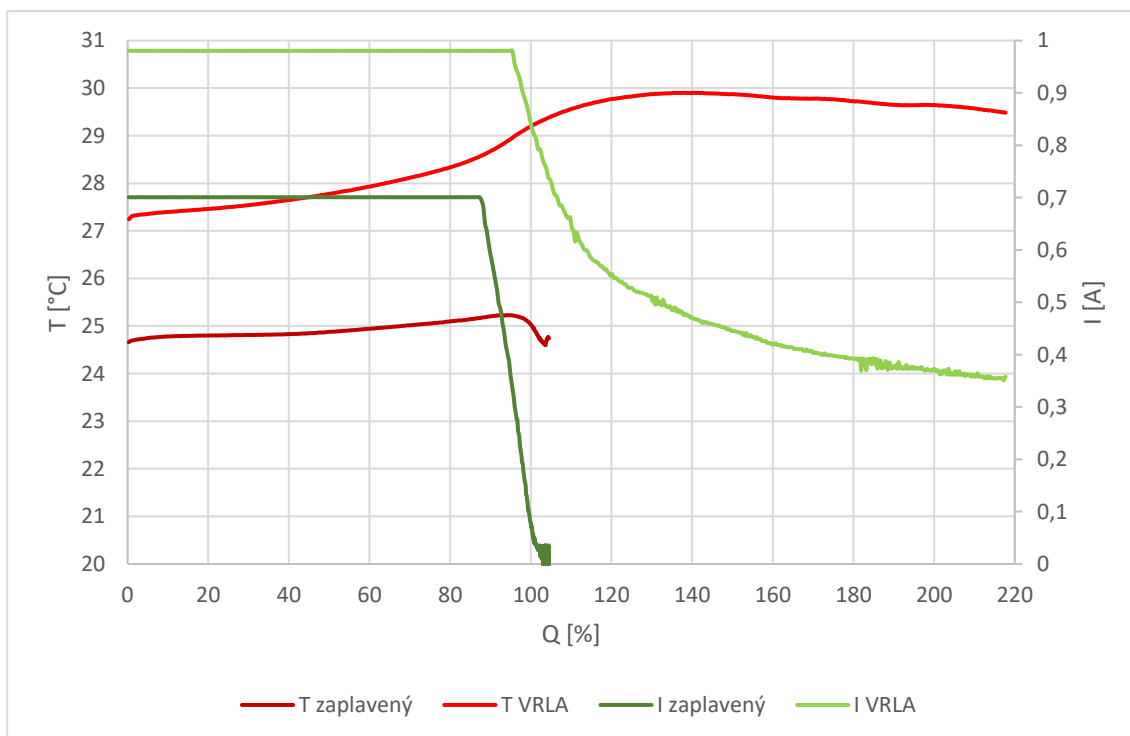
Za účelem srovnání průběhů teploty a proudu článků během nabíjení ve VRLA stavu a v zaplaveném stavu byl sestaven graf znázorněný na obrázku č.4.9. Byly zvoleny 3. nabíjecí cyklus článku č.2 ve VRLA stavu a 8. nabíjecí cyklus článku č.2 v zaplaveném stavu kvůli jim podobným počátečním hodnotám teploty na začátku nabíjení. Do hodnoty cca 40 % dodaného množství elektrického náboje u článku v zaplaveném stavu generované množství tepla se rovnalo rozptýlenému množství teplota. Se zvyšujícím množstvím dodaného elektrického náboje dochází ke výraznějším reakcím elektrolýzy ve spojení s Jouleovým teplem, které způsobují nárůst teploty. Ke konci nabíjení proud rapidně klesá do limitních hodnot, koncový proud způsobuje korozivní děje mřížek elektrod. Teplota po počátku poklesu proudu se zvyšovala, dokud množství energie (velikost proudu) spotřebovávané elektrolýzou vody bylo vyšší než odvod tepla do okolí. Průběh teploty článku č.2 ve VRLA stavu je podobný průběhu teploty článku č.1 ve VRLA stavu (obrázek č. 4.7). Průběhy proudu článků č.1 a č.2 ve VRLA stavu jsou téměř totožné, odlišnost spočívá v počátečních a koncových hodnotách proudu.



Obrázek 4.7 Průběhy charakteristik a teploty článku č.1 během 3. nabíjecího cyklu ve VRLA provedení



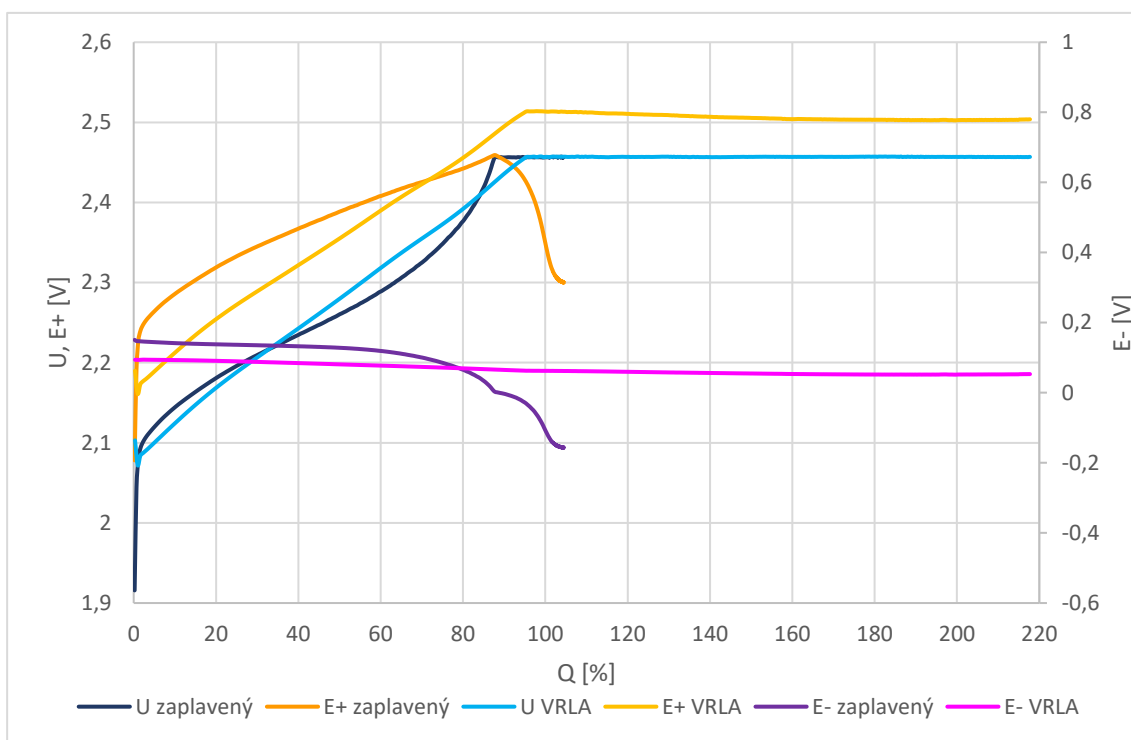
Obrázek 4.8 Průběhy charakteristik a teploty článku č.1 během 3.vybíjecího cyklu ve VRLA provedení



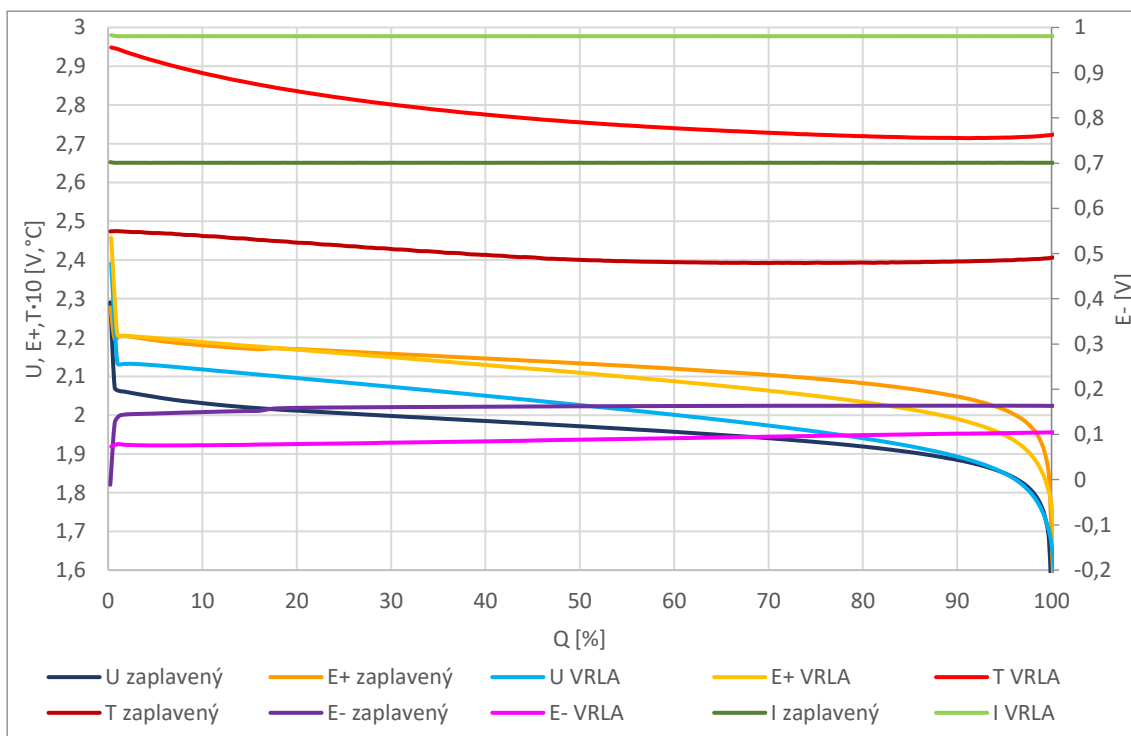
Obrázek 4.9 Porovnání průběhů teplot a proudů článku č.2 při nabíjení (3. cyklus VRLA stav a 8. cyklus zaplavený stav)

Pokud se podíváme na srovnání průběhů charakteristik článku č.2 ve dvou provedeních při nabíjení (obrázek č.4.10) tak všimneme si malého rozdílu hodnot záporného potenciálu (cca 20 mV) do hodnoty cca 80 % nabití. Tento rozdíl stejně jako v předchozí kapitole přičítáme změně rovnovážného potenciálu referentní elektrody. Průběh záporného potenciálu článku v zaplaveném stavu od začátku nabíjení do okamžiku dosažení hodnoty napětí 2,45 V je stabilní zvyšující se k záporným hodnotám o cca 140 mV. Průběh kladného potenciálu po stejnou dobu vykazuje postupný nárůst ke kladným hodnotám o cca 220 mV. Celkové napětí při nabíjení v části bez proudového omezování je dáno součtem změn potenciálů na záporné i kladné elektrodě, přičemž do cca 80% nabití je pro vývoj celkového napětí určující vývoj potenciálu kladné elektrody. V okamžiku, kdy došlo k napěťové limitaci záporný potenciál dále nabýval zápornějších hodnot o cca 160 mV a potenciál kladné elektrody o stejnou hodnotu poklesl k méně kladným hodnotám. Od cca 80% nabití se stává určující pro vývoj celkového napětí záporná elektroda, po dosažení limitního napětí 2,45 V její potenciál nadále roste k více záporným hodnotám a potenciál kladné elektrody se díky napěťovému omezování článku snižuje. Díky vzrůstu potenciálu záporné elektrody dochází k vývoji plynného vodíku. Na rozdíl od průběhu záporného potenciálu článku v zaplaveném stavu průběh záporného potenciálu článku v VRLA stavu po celou dobu nabíjení se výrazně neliší. Dochází k vnitřnímu kyslíkovému cyklu, který nedovolí pokles potenciálu záporné elektrody k více záporným hodnotám a výsledná hodnota napětí je dána především nárůstem hodnot kladného potenciálu.

Při srovnání vybíjecích charakteristik článku č.2 v obou provedeních (obrázek č.4.11) můžeme si povšimnout, že po relativně krátké době od začátku vybíjení dochází k většímu poklesu napětí u článku v zaplaveném stavu. Po celou dobu vybíjení napětí článku v zaplaveném stavu má méně strmý průběh než průběh napětí článku ve VRLA stavu. Tyto dva údaje svědčí o většímu vnitřnímu odporu článku v zaplaveném stavu. Průběhy záporného potenciálu článku v obou provedeních jsou téměř stejné. Hodnoty záporného potenciálu po celou dobu vybíjení výrazně se nemění, jelikož aktivní hmoty záporných elektrod jsou ve výrazném přebytku. Kladný potenciál článku ve VRLA stavu více klesá ve shodě s výraznějším poklesem napětí. Teplota během vybíjení v obou případech se postupně snižovala. Jelikož počáteční teplota ve VRLA stavu byla mnohem větší než u článku v zaplaveném stavu (množství vygenerované tepelné energie během nabíjení článku ve VRLA článku bylo větší) a díky menší tepelné kapacitě, tak průběh teploty článku ve VRLA stavu má strmější profil.



Obrázek 4.10 Srovnání průběhů charakteristik článku č.2 při nabíjení (3. cyklus VRLA stav a 8. cyklus zaplavený stav)



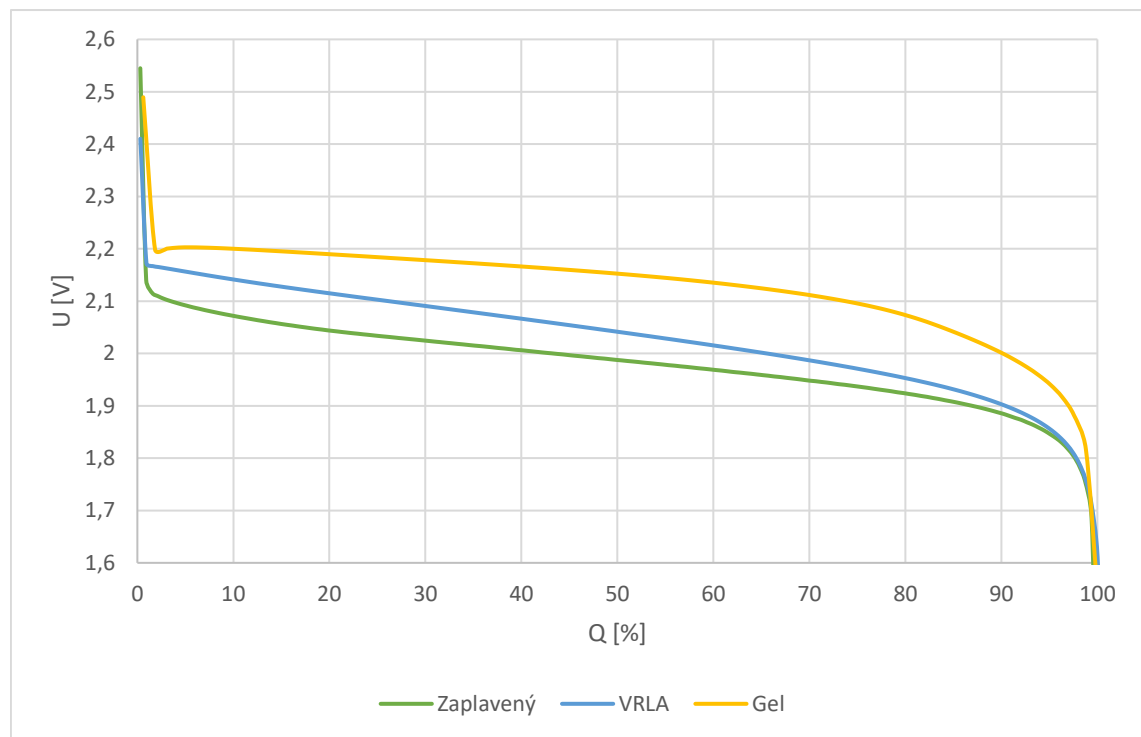
Obrázek 4.11 Srovnání průběhů charakteristik a teploty článku č.2 při vybíjení (3. cyklus VRLA stav a 8. cyklus zaplavený stav)

## 5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ČLÁNKU S GELOVÝM ELEKTROLYTEM

Po ukončení experimentální části článků ve VRLA provedení byla provedena změna experimentálního článku č.2 z VRLA provedení na VRLA provedení s gelovým elektrolytem. Změna konstrukce článku byla provedena podle postupu uvedeného v kapitole 3.1.

### 5.1 Cyklování článku ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem bez napěťového omezení

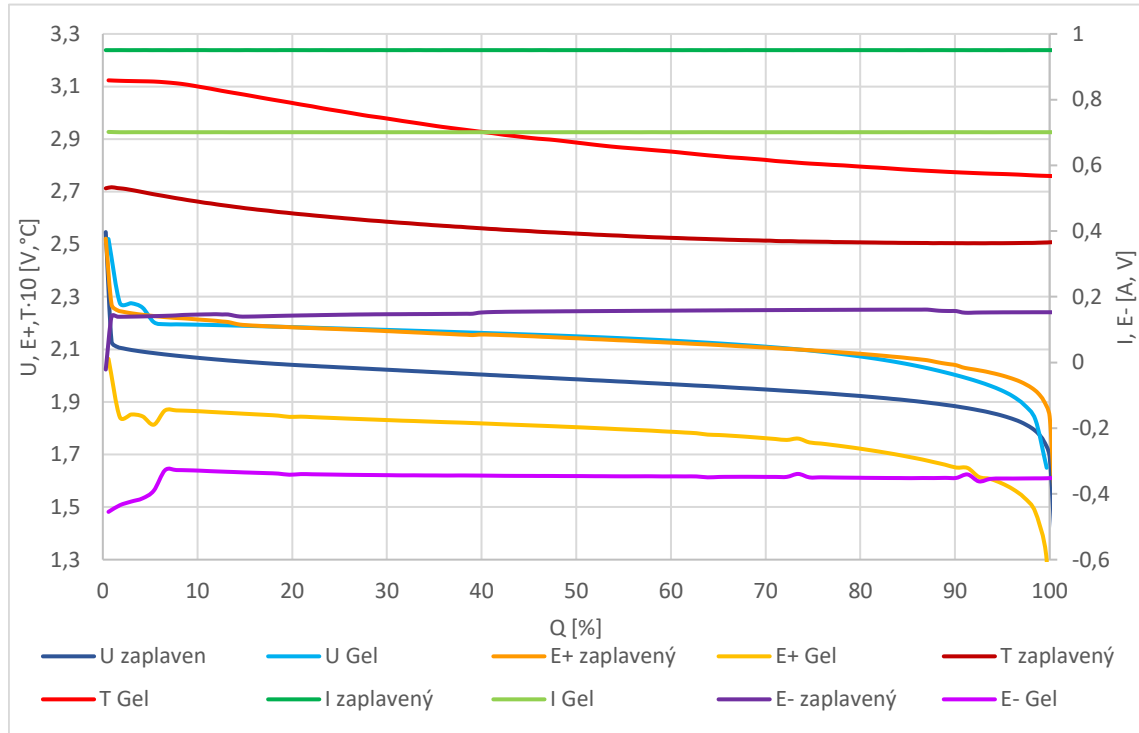
Podle stejného postupu uvedeného v kapitole 3.4 článek s gelovým elektrolytem se nabíjel a vybíjel s hodinovou pauzou mezi cykly. Po celou dobu cyklování byly zaznamenávány hodnoty charakteristik článku a hodnoty teploty uvnitř článku.



Obrázek 5.1 Vybíjecí charakteristiky článku č.2, porovnání napětí v zaplaveném stavu, ve VRLA provedení a s gelovým elektrolytem během 5. cyklu

V tomto případě proces cyklování se skládal s 9 plných cyklů. Pro srovnání vybíjecích charakteristik článku č.2 ve třech provedeních jsou graficky znázorněny průběhy vybíjecích charakteristik během 5. cyklu na obrázku č.5.1. Z průběhů charakteristik je vidět, že hodnoty napětí na začátku vybíjení výrazně se nelišily. Avšak po krátké době od zahájení vybíjení pokles napětí u článku v zaplaveném stavu byl větší než u článků ve

dvou ostatních provedeních. Což znamená, že článek v zaplaveném stavu měl mírně vyšší hodnotu vnitřního odporu ve srovnání s články ve dvou ostatních provedeních. Článek ve GEL formě měl nejenom menší pokles napětí, ale také měl méně strmější profil vybíjecí charakteristiky ve srovnání s články v zaplaveném stavu a ve VRLA provedení.

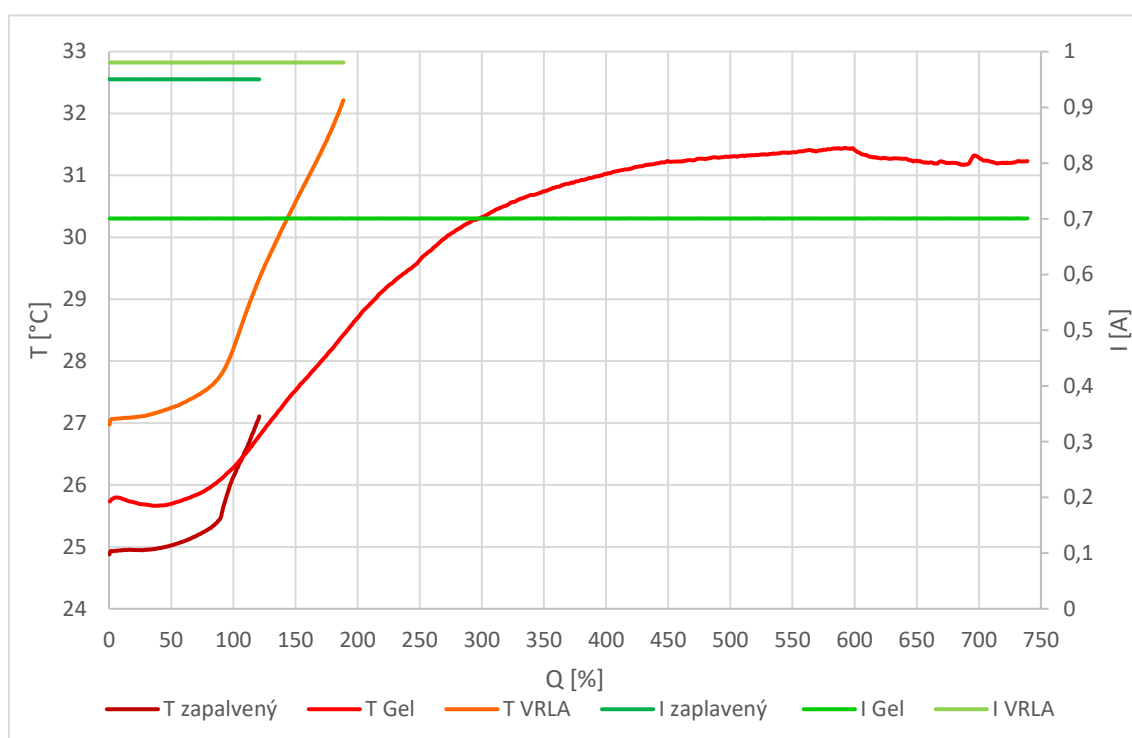


Obrázek 5.2 Srovnání průběhů charakteristik a teplot článku č.2 v zaplaveném stavu a v GEL formě při 3.vybíjecím cyklu

Na obrázku č.5.2 jsou znázorněny průběhy charakteristik a teploty článku č.2 v zaplaveném a v GEL formě během 3. vybíjecího cyklu. Vybíjecí proudy byly konstantní pro obě provedení a měly téměř stejné hodnoty jako při nabíjení. Během vybíjení teplota uvnitř článku v zaplaveném stavu klesla o cca 2 °C, zatímco teplota článku v GEL formě klesla téměř o 4 °C. Poněvadž okolní teplota byla téměř stejná a rozdíl tepelné kapacity zaplavené a GEL formy pro zjednodušení zanedbáme, tak kvůli větší teplotě článku s gelovým elektrolytem docházelo k intenzivnějšímu odvodu tepla konvekcí. Po celou dobu vybíjení průběhy záporných potenciálů obou provedení značně se neměnily, stejně jako v předchozích experimentech, a pokles celkového napětí byl v obou případech dán poklesem potenciálu kladné elektrody. Podstatný rozdíl charakteristik je ve velikosti hodnot potenciálů elektrod. Článek s gelovým elektrolytem měl výrazně více záporné hodnoty potenciálu záporné elektrody a zároveň méně kladné hodnoty potenciálu kladné elektrody. Tudíž celkové napětí článku s gelovým elektrolytem je vyšší. Důvodem rozdílů potenciálů zaplavené a gel formy může být posun rovnovážného potenciálu referenční Cd elektrody.



Pokud srovnáme průběhy napětí a proudů článku č.2 v zaplaveném stavu, v GEL formě a ve VRLA provedení během 3.nabíjecího cyklu, tak dostaneme graf znázorněný na obrázku č.5.3 dole. Jelikož během vybíjení vygenerované množství tepelné energie se postupně rozptyluje (viz. předchozí kapitola) a jsou hodinové pauzy mezi cykly, tak na začátku nabíjení máme téměř stejné hodnoty teplot lišící se o 1°C. Z průběhu proudu je vidět, že články se nabíjely konstantními proudy a jelikož nebyla žádná napěťová limitace, tak proudy po celou dobu nabíjení měly konstantní hodnoty. Nabíjecí proud článku v zaplaveném stavu byl mírně vyšší. Proto lze předpokládat, že článek v zaplaveném stavu měl vyšší kapacitu než článek v GEL formě (viz. příloha A.9).



Obrázek 5.3 Srovnání teplot a proudů článku č.2 v zaplaveném stavu, v GEL formě a ve VRLA provedení při 3. nabíjecím cyklu

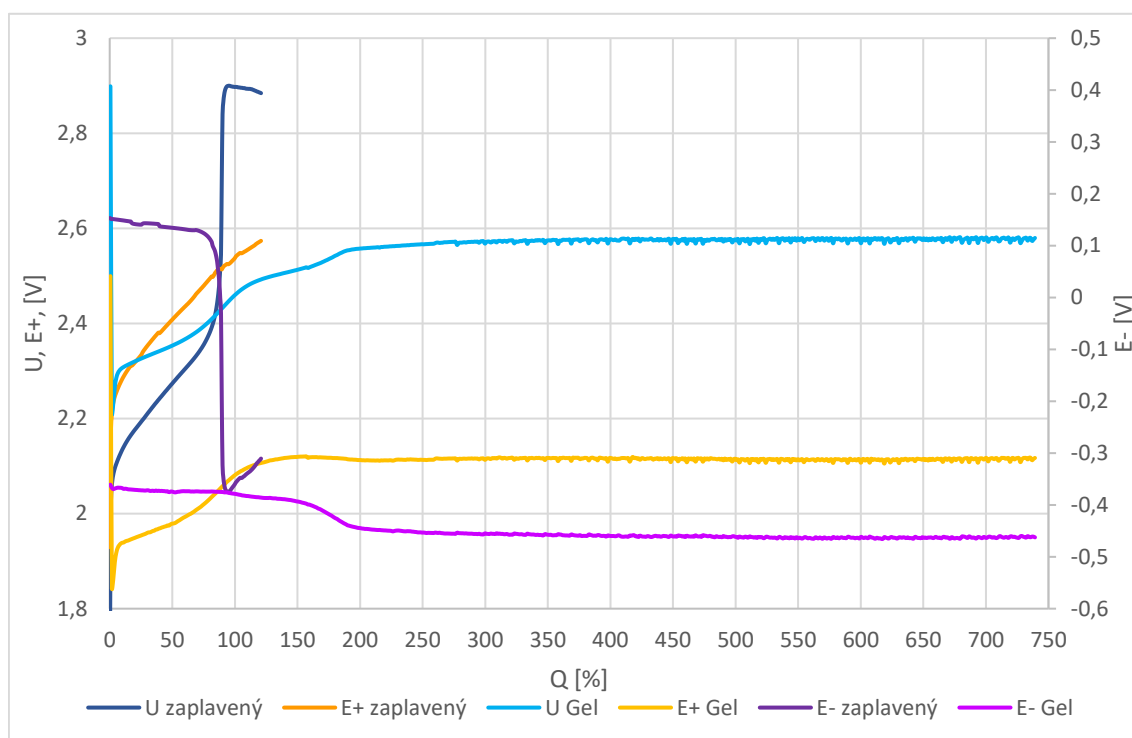
Průběh teploty uvnitř článku č.2 v GEL formě lze rozdělit na následující oblasti.

1. Od začátku nabíjení do 50 % dodaného náboje rozptýlené množství tepelné energie bylo větší než generované množství tepelné energie. Je vidět pokles teploty.
2. V oblasti 50 – 100 % dodaného náboje dochází k mírnému nárůstu teploty. Tento nárůst teploty koresponduje se zvětšující se hodnotou záporného i kladného potenciálu. Předpokládáme, že v této oblasti docházelo ke zvýšení polarizačního odporu a spolu s tím generovalo se větší Jouleovo teplo.
3. V oblasti 100 – 200 % dodaného náboje je vidět strmý vzrůst teploty. Jelikož bylo v této oblasti přesáhnuta hodnota napětí 2,45 V, tak tepelnými zdroji pravděpodobně byly vnitřní kyslíkový cyklus a elektrolýza. Lze taky

pozorovat zvětšení záporného potenciálu k více zápornějším hodnotám, zatímco potenciál kladné elektrody byl již na maximálních hodnotách. Což znamená generování většího Jouleova tepla, které přispívalo k celkovému nárůstu teploty.

4. Od 200 % do konce nabíjení teplota stále se zvyšovala až dosáhla maximální hodnoty. Zvýšení teploty koresponduje se zvětšujícím se záporným potenciálem. Proto předpokládáme, že zvýšení teploty v této oblasti bylo způsobeno jak Jouleovým teplem, tak vnitřním kyslíkovým cyklem spolu s elektrolyzou.

Vývoj teploty článku č.2 v zaplaveném stavu je shodný s popsányi ději v kapitole 3.4.

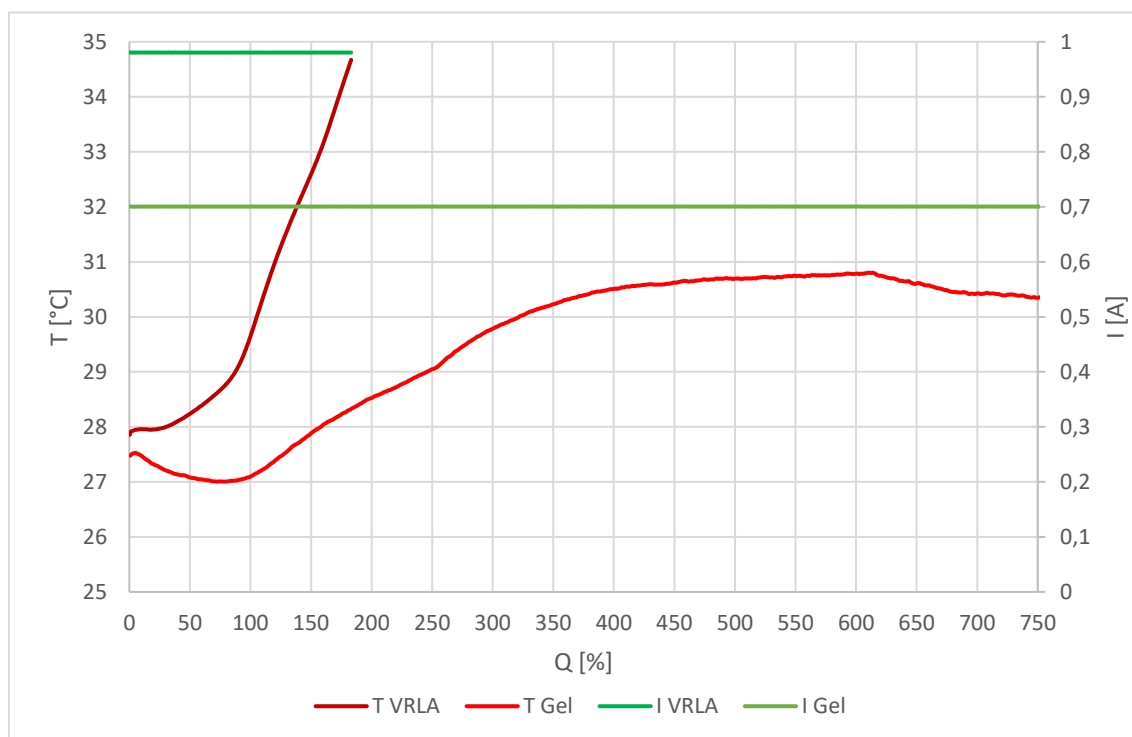


Obrázek 5.4 Srovnání průběhů charakteristik článku č.2 v zaplaveném stavu a v GEL formě při 3. nabíjecím cyklu

Při srovnání průběhů charakteristik článku č.2 v zaplaveném stavu a v GEL formě (obrázek č.5.4) všimněme si podstatnou odlišnost průběhů napětí. Napětí článku s gelovým elektrolytem nepřesahovalo hodnoty 2,6 V na rozdíl od napětí článku v zaplaveném stavu, kde hodnota napětí dosahovala téměř 2,9 V. Stejně jako v předchozí kapitole, vysoké napětí článku v zaplaveném stavu je dáno především zvětšením záporného potenciálu znamenajícího přechod do druhého nabíjecího stupně. Napětí článku s gelovým elektrolytem udává rozdíl kladného a záporného potenciálů, který jak je vidět z průběhů charakteristik nebyl tak velký jako u článku v zaplaveném stavu. Předpokládáme, že u článku s gelovým elektrolytem probíhal vnitřní kyslíkový cyklus.

Díky kterému nedocházelo k výrazným změnám potenciálu záporné elektrody. Lze také pozorovat neznatelné zakmitání průběhů charakteristik článku s gelovým elektrolytem, které pravděpodobně bylo způsobeno špatným kontaktem konektorů.

Zaměříme se nyní na srovnání průběhů charakteristik a teploty článku č.2 ve VRLA provedení a ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem. Na obrázku č.5.5 jsou graficky znázorněny průběhy teploty a proudů článku č.2 v obou provedeních během 5. nabíjecího cyklu. Jak bylo zmíněno výše, kvůli vygenerovanému dostatečně velkému množství tepelné energie během nabíjení, které nestihá se rozptýlit po celou dobu vybíjení máme na začátku dalšího nabíjení dost velké hodnoty teploty uvnitř článků v obou provedeních.



Obrázek 5.5 Srovnání teplot a proudů článku č.2 ve VRLA provedení a ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem během 5. nabíjecího cyklu

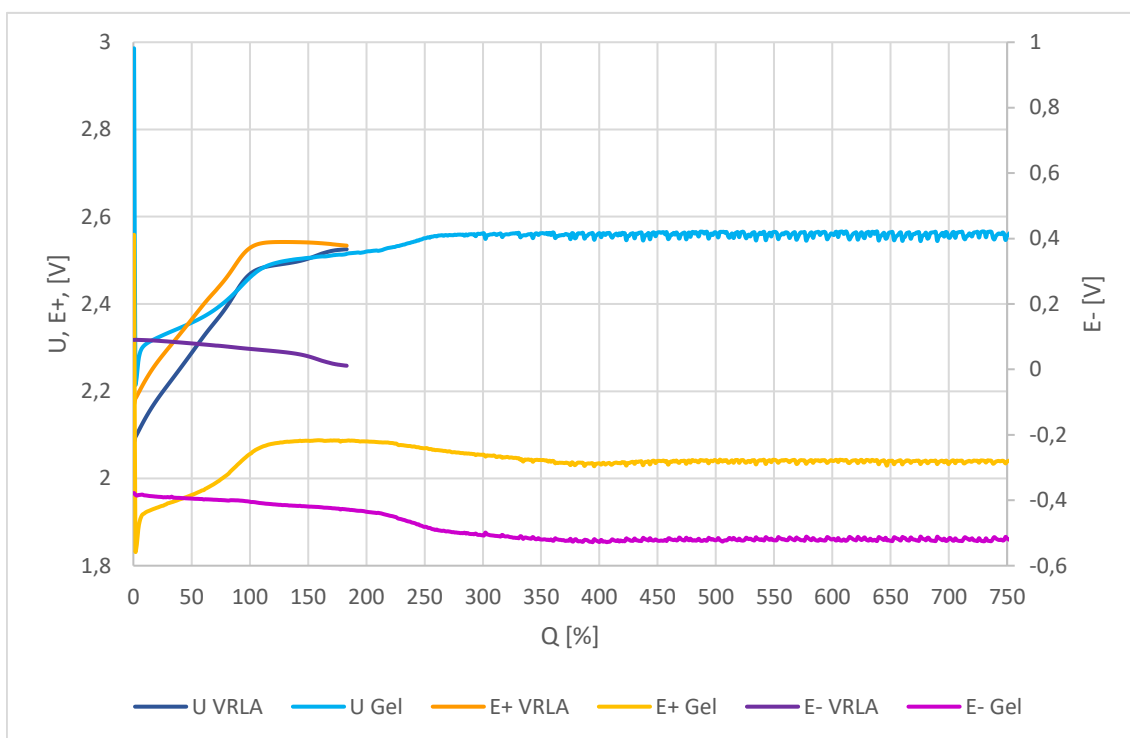
Na rozdíl od článku ve VRLA provedení, článek ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem po nějakou dobu od zahájení nabíjení se mírně ochlazoval. Vývoj teploty uvnitř článku č.2 s gelovým elektrolytem během 5. nabíjecího cyklu je shodný s vývojem teploty během 2. nabíjecího cyklu. Během 5. nabíjecího cyklu lze pozorovat výraznější pokles teploty článku s gelovým elektrolytem ke konci nabíjení. Jelikož průběhy charakteristik se značně nemění v této oblasti předpokládáme, že pokles teploty byl způsoben počínajícím separátorovým svodem. Vývoj teploty uvnitř článku č.2 ve VRLA provedení je podobný vývoji teploty popsanému v kapitole 4.1. Avšak v tomto případě hodnota teploty dosahovala téměř 34,7 °C, což je nárůst teploty o 6,8 °C od počátku nabíjení v pátém cyklu. Pro porovnání ve třetím cyklu byl nárůst o 5,2 °C (viz. tabulka č.5.1). Zvyšování nárustu teploty článku ve VRLA provedení bylo nejspíš

způsobeno postupným zintenzivněním vnitřního kyslíkového cyklu v kombinaci s elektrolýzou a nízkou tepelnou kapacitou. Při porovnání počátečních a koncových teplot článků při nabíjení si můžeme povšimnout, že na rozdíl od článku č.1 a článku č.2 u článku č.3 dohází k výraznému nárůstu teploty na počátku nabíjení, ale naopak jeho teplota na konci nabíjení nevykazuje výrazný nárůst. Tuto anomálii dáváme do souvislosti s poklesem kapacity článku č.3, který byl pravděpodobně způsoben separátorovým svodem, kdy část energie při nabíjení byla mařena na tomto svodu a neprojevovala se výrazným zvyšováním teploty. Proto výsledný nárůst teploty při nabíjení u článku č.3 se nezvyšuje se zvyšujícím číslem cyklu.

Tabulka 5.1 Nárůst teploty uvnitř článků ve VRLA provedení při nabíjení (cyklování článků bez napěťového omezení)

Číslo cyklu	T <sub>n</sub> čl.č.1 [°C]	T <sub>n</sub> čl.č.2 [°C]	T <sub>n</sub> čl.č.3 [°C]	T <sub>k</sub> čl.č.1 [°C]	T <sub>k</sub> čl.č.2 [°C]	T <sub>k</sub> čl.č.3 [°C]	Nárůst T čl.č.1 [°C]	Nárůst T čl.č.2 [°C]	Nárůst T čl.č.3 [°C]
1	25,84	26,72	25,75	27,91	29,74	27,78	2,07	3,02	2,03
2	26,28	27,04	26,42	28,30	30,25	28,76	2,01	3,21	2,34
3	26,27	26,98	27,21	31,75	32,22	30,75	5,48	5,24	3,54
4	26,65	27,32	28,35	32,45	33,55	31,57	5,80	6,24	3,22
5	27,18	27,86	29,28	32,96	34,67	32,25	5,79	6,82	2,98

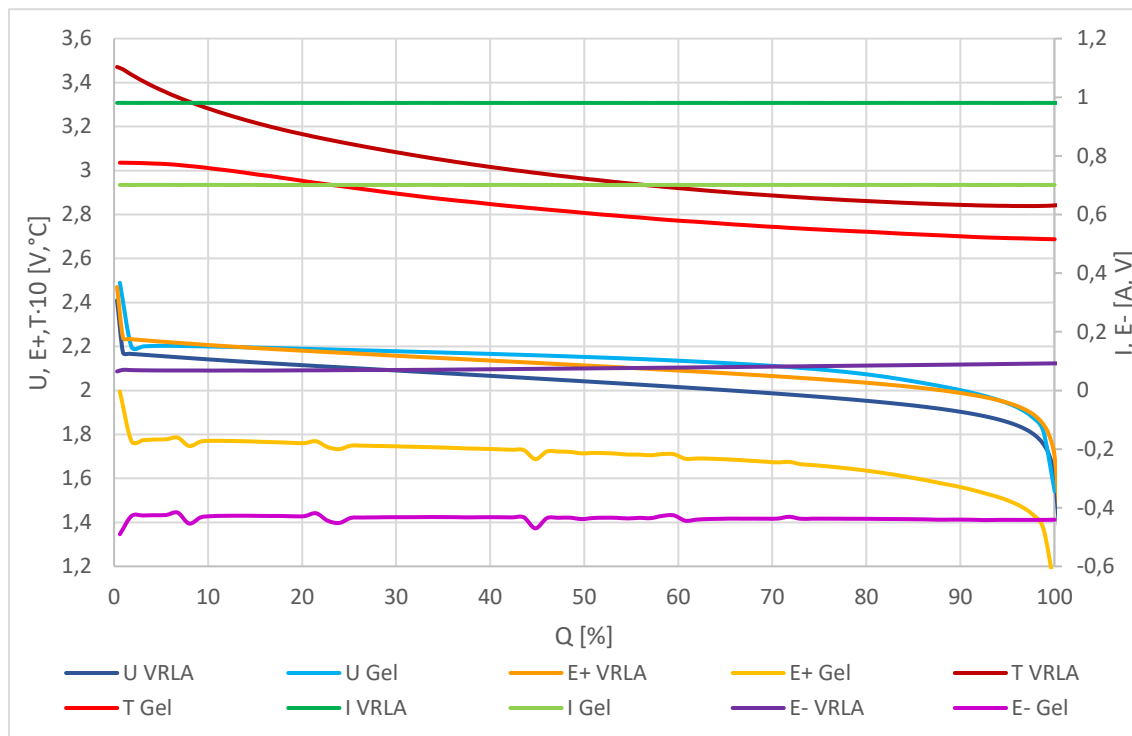
Pro srovnání průběhů charakteristik článku č.2 ve VRLA provedení a ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem během 3. nabíjecího cyklu byl sestaven graf znázorněný na obrázku č.5.6. Z grafu je patrná odlišnost hodnot napětí a jejich nárůst na začátku nabíjení. Napětí článku ve VRLA provedení od samého začátku nabíjení až do hodnoty cca 100 % dodaného náboje skoro lineárně narůstalo. Průběh potenciálu kladné elektrody v této oblasti kopíruje průběh napětí. V oblasti od cca 100 % do konce nabíjení napětí článku ve VRLA provedení ještě mírně vzrůstá, avšak hodnoty kladného potenciálu klesaly. Pokles kladného potenciálu se shoduje s nárůstem potenciálu záporné elektrody. Napětí článku ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem se postupně narůstalo do hodnoty cca 2,45 V. Stejně jako ve všech provedeníh článků průběh kladného potenciálu v této oblasti koresponduje s průběhem napětí. Se zvětšující se hodnotou záporného potenciálu snižuje se hodnoty kladného potenciálu. Zajímavé na tomto grafu je oblast cca 80 – 150 % dodaného náboje, kde průběhy napětí článku v obou provedeníh téměř jsou shodné a mají skoro stejné hodnoty. Na základě těchto údajů předpokládáme, že uvnitř článku ve VRLA provedení a článku ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem v této oblasti probíhají stejné elektrochemické děje.



Obrázek 5.6 Srovnání průběhů charakteristik článku č.2 ve VRLA provedení a ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem během 3. nabíjecího cyklu

Průběhy charakteristik a teploty článku č.2 ve VRLA provedení a ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem během 5. vybíjecího cyklu jsou znázorněny na obrázku č.5.7. Jak už bylo zmíněno výše vybíjení následovalo hned po nabíjení, a tudíž hodnoty na konci nabíjení jsou shodné s hodnotami na začátku vybíjení. Navzdory menší tepelné kapacitě, teplota článku ve VRLA provedení se rozptylovala intenzivněji ve srovnání s článkem obsahující gelový elektrolyt. Z průběhu teploty uvnitř článku s gelovým elektrolytem je vidět, že po nějakou dobu (cca 0 – 8 % dodaného náboje) teplota měla skoro konstantní hodnotu. Jelikož článek obsahoval gelový elektrolyt, který má větší hodnotu tepelné kapacity, tak v této oblasti gelový elektrolyt vystupuje v roli tepelného zásobníku. Druhou možností je vyšší vnitřní odpor na počátku vybíjení u článku s gelovým elektrolytem, což ale nepředpokládáme. Od cca 30 % vybití je poklesová křivka teploty u obou variant VRLA článků prakticky shodná. Prakticky totožný pokles teploty mohl být dán endotermickou vybíjecí reakcí. Avšak během předchozího vybíjení je vidět strmější pokles teploty článku ve VRLA provedení (viz. příloha A.10), který byl dán nižší tepelnou kapacitou článku ve VRLA provedení a vyšší teplotou na začátku vybíjení. Průběhy záporných potenciálů článků v obou provedeních se po celou dobu vybíjení výrazně neměnily. Odlišnost průběhů záporných potenciálu spočívá v jejich hodnotách. Průběhy kladných potenciálů docela přesně kopírují průběhy napětí. Je vidět, že docházelo k neznámým výkyvům kladného a záporného potenciálů článku s gelovým elektrolytem, které navzájem korespondují. Lze také pozorovat vyšší napětí článku

s gelovým elektrolytem, což je zřejmě důsledek nižšího vybíjecího proudu (z důvodu nižší kapacity).



Obrázek 5.7 Srovnání průběhů charakteristik a teplot článku č.2 ve VRLA provedení a ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem při 5.vybíjecím cyklu

## ZÁVĚR

V rámci diplomové práce byla popsána problematika fenoménu Thermal runaway efektu (TRE) u olověných akumulátorů. V teoretické části byly představeny jednotlivé teorie, které se snaží vysvětlit TRE fenomén. Na jejich základě byly prozkoumány jednotlivé chemické a elektrochemické reakce. Byly stanoveny zdroje tepla vyvolávající TRE, a mechanismy rozptylu vygenerovaného tepla. Na konci první kapitoly byl rozebrán vliv teploty na vývoj nadlimitního teplotního vzrůstu včetně uzavřeného kyslíkového cyklu.

Experimenty vyvolávající TRE a návrhy experimentů, které budou sledovat změny teplot u olověných akumulátorů různých konstrukcí jsou uvedeny ve druhé kapitole.

Na začátku praktické části dané diplomové práce je popsána příprava pracoviště a sestavení experimentálních článků. Na závěr přípravných prací byla provedena formace experimentálních článků.

Prvními experimenty po formaci bylo kondicionací cyklování a cyklování bez napětového omezování článků v zaplaveném stavu. Během cyklování došlo ke tvorbě separátorového svodu uvnitř článků č.1 a č.3. O čemž svědčí průběhy charakteristik článků č.1 a č.3 a pokles kapacity článku č.3. Proto byla provedena výměna separátorů ve výše uvedených člancích. Podle průběhů charakteristik a teploty byly stanoveny předpokládané zdroje tepla článků. Při prvním nabíjecím stupni cyklování článků v zaplaveném stavu bez napětového omezování zvyšování teploty bylo v korelaci s nárůstem potenciálu záporné elektrody. Předpokládáme, že v tomto případě zvyšování teploty způsobovalo Jouleovo teplo. Během druhého nabíjecího stupně docházelo k výraznějšímu nárůstu teploty. Jelikož byla přesáhnuta hodnota napětí 2,45 V, tak nejpravděpodobněji vzrůst teploty souvisel s kombinací exotermické reakce elektrolýzy a vývinem Jouleova tepla na polarizačním odporu.

Ve druhé experimentální části byla provedena změna zaplavené konstrukce článků na VRLA provedení. Články se cyklovaly podle stejných postupů jako v první experimentální části. Během celé druhé experimentální části hodnoty kapacity článku č.3 klesaly, proto článek č.3 byl vyloučen z dalších experimentů. Nárůst teploty uvnitř článků ve VRLA provedení během nabíjení byl značně větší ve srovnání s články v zaplaveném stavu. Z jedné strany to je způsobeno menší tepelnou kapacitou článků ve VRLA provedení. Z druhé strany, po dosažení hodnoty napětí 2,45 V, nárůst už byl nejpravděpodobněji způsoben kombinací elektrolýzy, vnitřního kyslíkového cyklu a nižší tepelné kapacity.

Ve třetí experimentální části konstrukce článku č.2 ve VRLA provedení byla změněna na VRLA provedení s gelovým elektrolytem. U článku s gelovým elektrolytem byly také zaznamenány mírné změny hodnot kladného potenciálu po celou dobu nabíjení, stejně jako u článků ve VRLA provedení. Pravděpodobně tepelnými zdroji byly Jouleovo teplo, elektrolýza a vnitřní kyslíkový cyklus.

Podstatná odlišností nabíjecích charakteristik článků ve všech třech provedeních spočívá v tom, že u článků ve VRLA provedení a s gelovým elektrolytem nedochází k výraznému přechodu na druhý nabíjecí stupeň. Při cyklování článků ve VRLA provedení a s gelovým elektrolytem bez napěťového omezování se napětí článků přibližuje jen k hodnotám cca 2,6 V, na rozdíl od napětí článků v zaplaveném stavu, kde napětí dosahuje hodnot cca 2,9 V.

Po celou dobu vybíjení průběhy charakteristik a průběhy změn teploty článků ve všech třech provedeních se mezi sebou výrazně neliší. Rozdíl jenom spočívá v jejich hodnotách. Tak článek ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem má největší záporné hodnoty potenciálu záporné elektrody, články ve VRLA provedení a v zaplaveném stavu mají mírný rozdíl hodnot záporného potenciálu. Tento rozdíl přičítáme změně rovnovážného potenciálu referenční elektrody.

Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že k největšímu nárůstu teploty dochází právě u článků ve VRLA provedení při nabíjení bez napěťového omezování. Což potvrzuje fakt, že olověné akumulátory ve VRLA provedení jsou náchylnější k nadlimitnímu teplotnímu vzrůstu. Podle naměřených charakteristik lze předpokládat, že první paradigma je více pravděpodobné než druhé paradigma. Tedy hlavním zdrojem nárůstu teploty je redukce kyslíku na záporné elektrodě, na rozdíl od druhého paradigmatu, podle kterého jediným zdrojem tepla je Jouleovo teplo. Abychom eliminovali výskyt nadlimitního tepelného vzrůstu u olověných akumulátorů, neměli bychom přesahovat doporučené hodnoty nabíjecího napětí a zajistit odvod vygenerovaného tepla.



## LITERATURA

- [1] TORABI, F. a V. ESFAHANIAN. Study of Thermal–Runaway in Batteries I. Theoretical Study and Formulation. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2011, **158**(8) [cit. 2021-04-21]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.3592486
- [2] TORABI, F. a V. ESFAHANIAN. Study of Thermal-Runaway in Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2012, **160**(2), A223-A234 [cit. 2021-04-21]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/2.030302jes
- [3] PAVLOV, D. Energy balance of the closed oxygen cycle and processes causing thermal runaway in valve-regulated lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*. 1997, **64**(1-2), 131-137. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-7753(96)02513-X
- [4] PAVLOV, D., B. MONAHOV, A. KIRCHEV a D. VALKOVSKA. Thermal runaway in VRLAB—Phenomena, reaction mechanisms and monitoring. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, **158**(1), 689-704 [cit. 2021-04-21]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2005.09.022
- [5] CATHERINO, Henry A. Complexity in battery systems: Thermal runaway in VRLA batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, **158**(2), 977-986 [cit. 2021-04-21]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.005
- [6] VACCARO F. J., LANDWEHRLE R. E., Experiments on thermal run-a-way and its management for electrolyte immobilized lead-acid batteries, *Telecommunications Energy Conference, INTELEC'91.*, 13th International (IEEE), 1991, pp. 20-25.
- [7] R. Nelson, The basic chemistry of gas recombination in lead-acid batteries, *The Member Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, (JOM)*, **53** (1), 2001, pp. 28-33.
- [8] CULPIN, B. Thermal runaway in valve-regulated lead-acid cells and the effect of separator structure. *Journal of Power Sources* [online]. 2004, **133**(1), 79-86 [cit. 2021-04-21]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.078
- [9] HU, Junmei, Yonglang GUO a Xuechou ZHOU. Thermal runaway of valve-regulated lead-acid batteries. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 2006, **36**(10), 1083-1089 [cit. 2021-04-21]. ISSN 0021-891X. Dostupné z: doi:10.1007/s10800-006-9170-7
- [10] "IEEE Standard Glossary of Stationary Battery Terminology," in *IEEE Std 1881-2016* , vol., no., pp.1-42, 30 Aug. 2016, doi: 10.1109/IEEESTD.2016.7552407.
- [11] PAVLOV, Detchko. *Lead-acid batteries: science and technology : a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product*. Amsterdam: Elsevier Science, 2011. ISBN 978-0-444-52882-7.

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

### Zkratky:

VRLA	ventilem řízený olověný akumulátor
TRE	thermal runaway efekt
CO <sub>2</sub> C	uzavřený kyslíkový cyklus
SoC	stav nabití baterií
Cd	kadmium
GEL	ventilem řízený olověný akumulátor s gelovým elektrolytem

### Symboly:

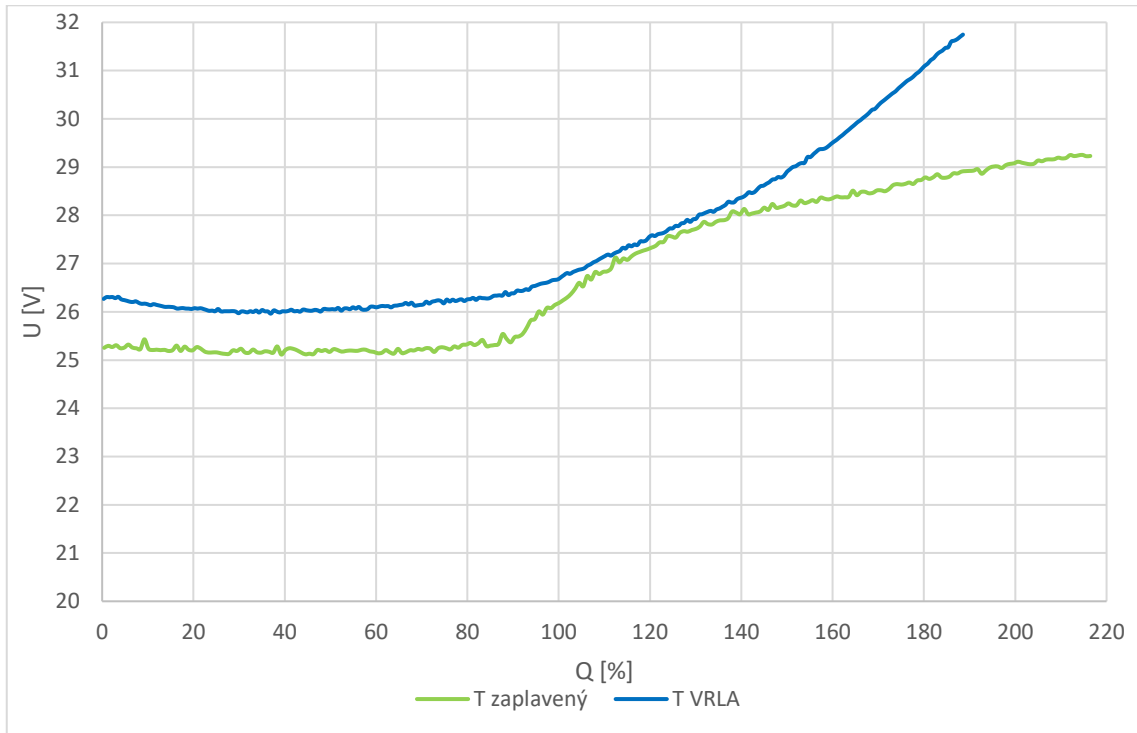
$U$	napětí	(V)
$I$	proud	(A)
$C$	kapacita	(A·h)
$Q$	procentuální množství elektrického náboje	(%)
$E+$	potenciál kladné elektrody	(V)
$E-$	potenciál záporné elektrody	(V)
$T$	teplota	(°C)
$t$	čas	(h)

# SEZNAM PŘÍLOH

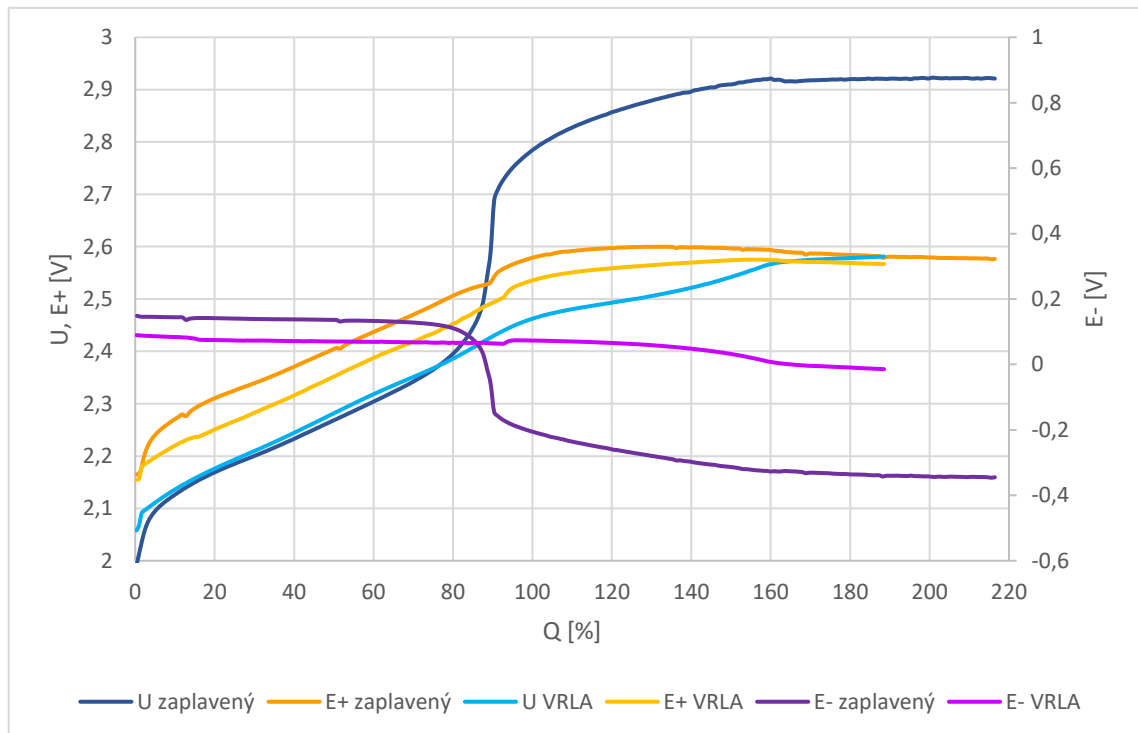
PŘÍLOHA A - GRAFY .....	60
-------------------------	----

## Příloha A - Grafy

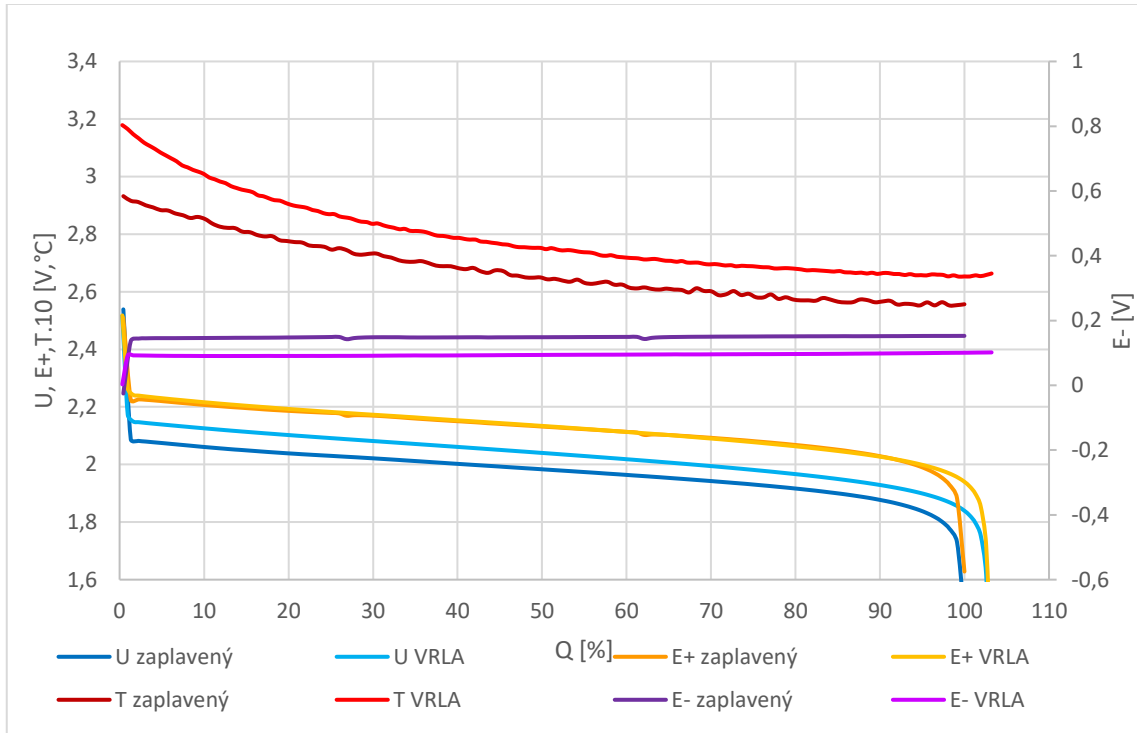
### A.1 Srovnání hodnot teploty článku č.1 v zaplaveném stavu a ve VRLA stavu během 3. nabíjecího cyklu



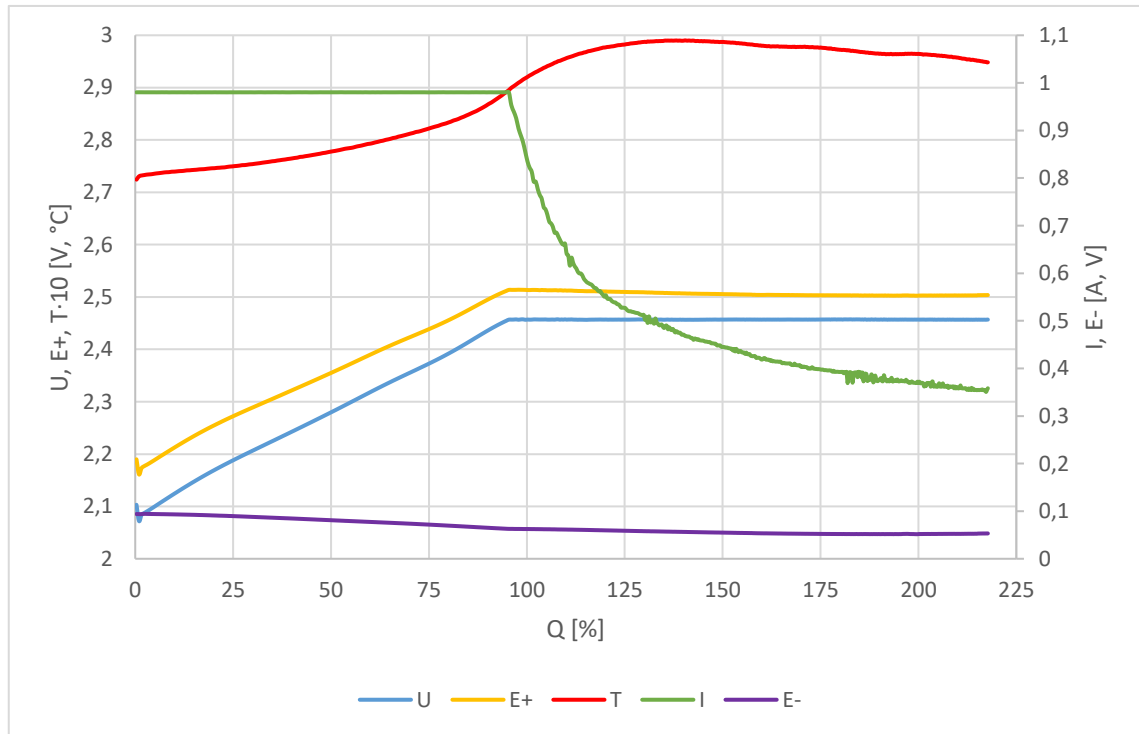
## A.2 Srovnání průběhů charakteristik článku č.1 v zaplaveném stavu a ve VRLA provedení během 3. nabíjecího cyklu



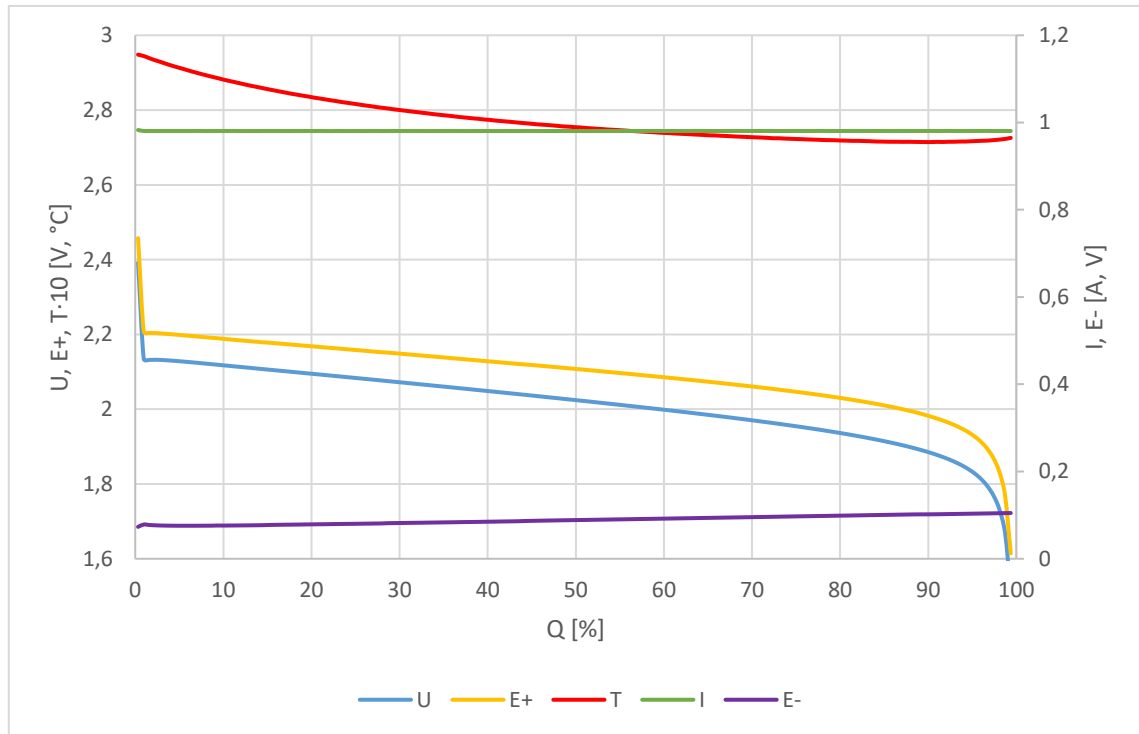
### A.3 Srovnání průběhů charakteristik a teplot článku č.1 v zaplaveném stavu a ve VRLA provedení během 3.vybíjecího cyklu



## A.4 Průběhy charakteristik a teploty článku č.2 během 3. nabíjecího cyklu ve VRLA provedení

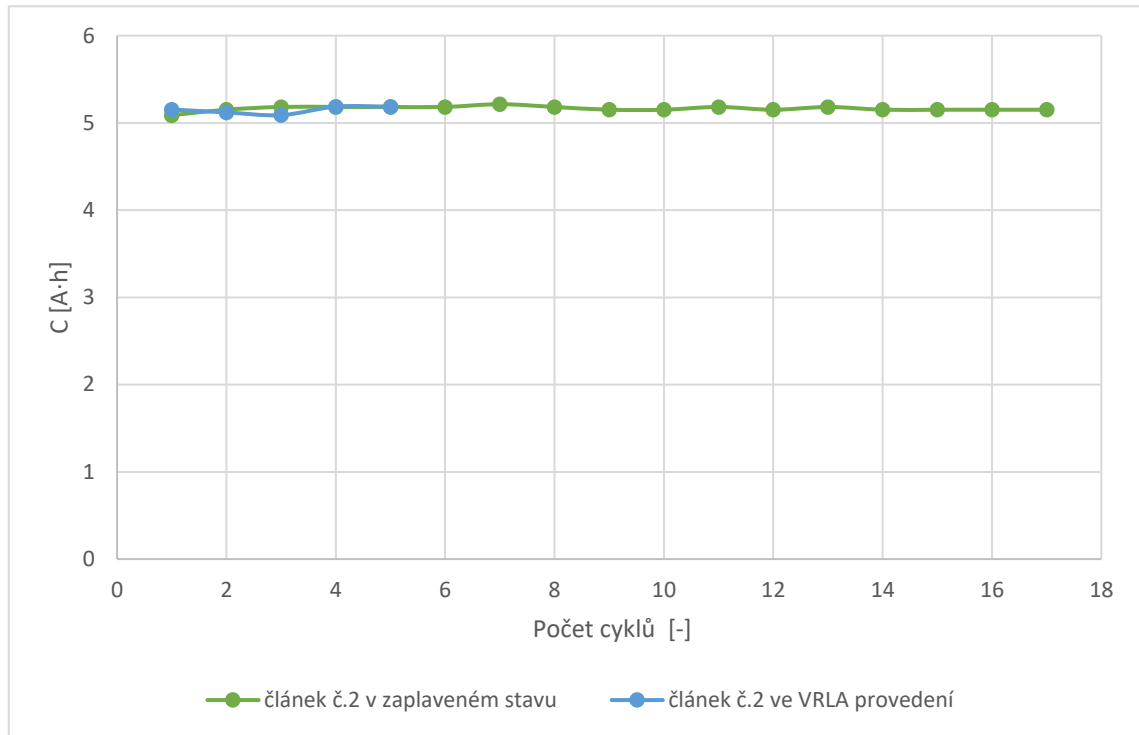


## A.5 Průběhy charakteristik a teploty článku č.2 během 3. vybíjecího cyklu ve VRLA provedení

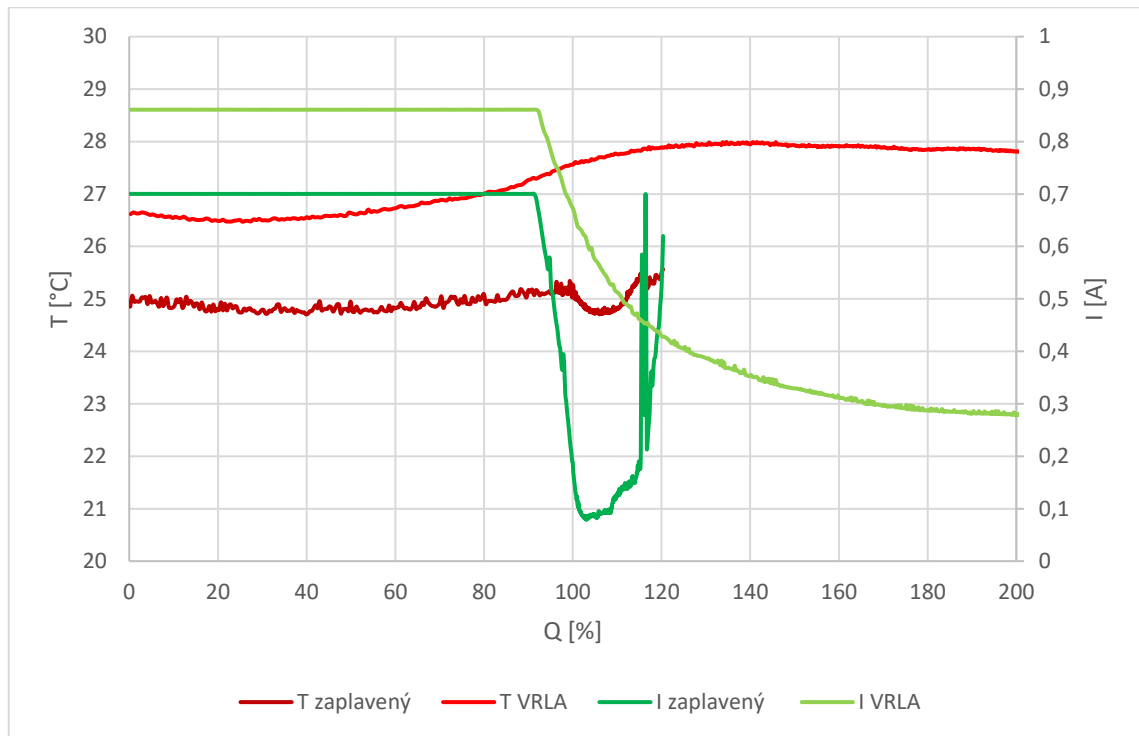




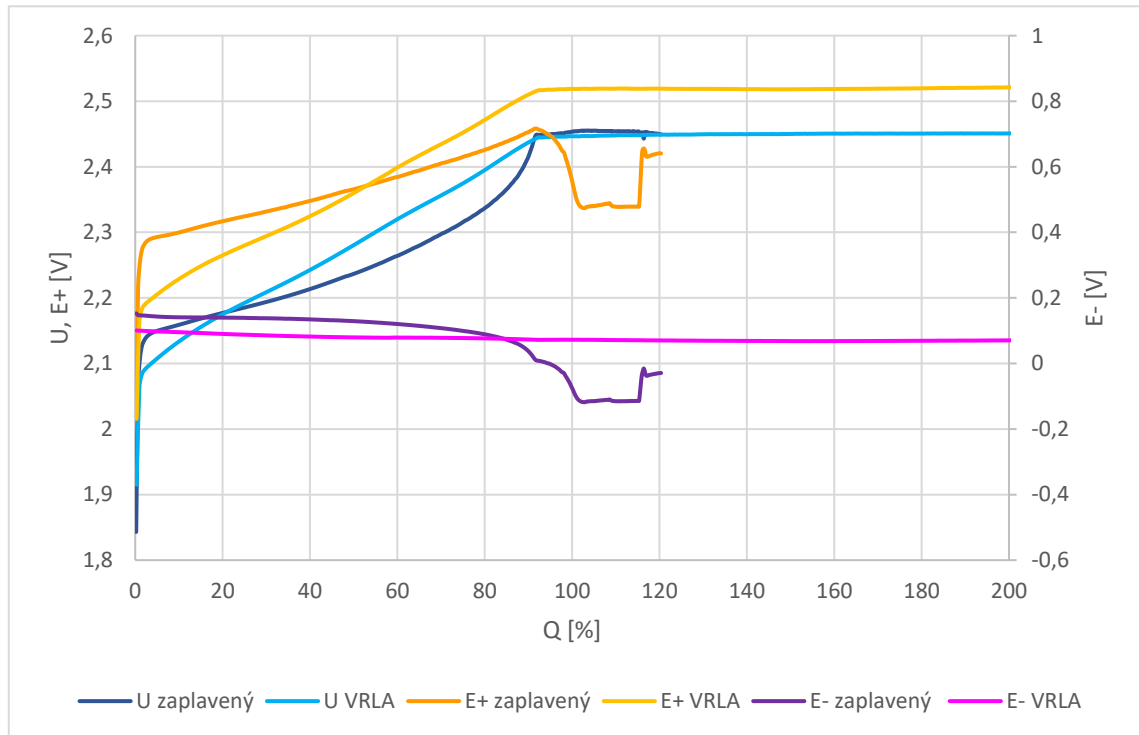
## A.6 Srovnání průběhů kapacit článku č.2 v zaplaveném stavu a ve VRLA provedení během cyklování bez napět'ového omezování



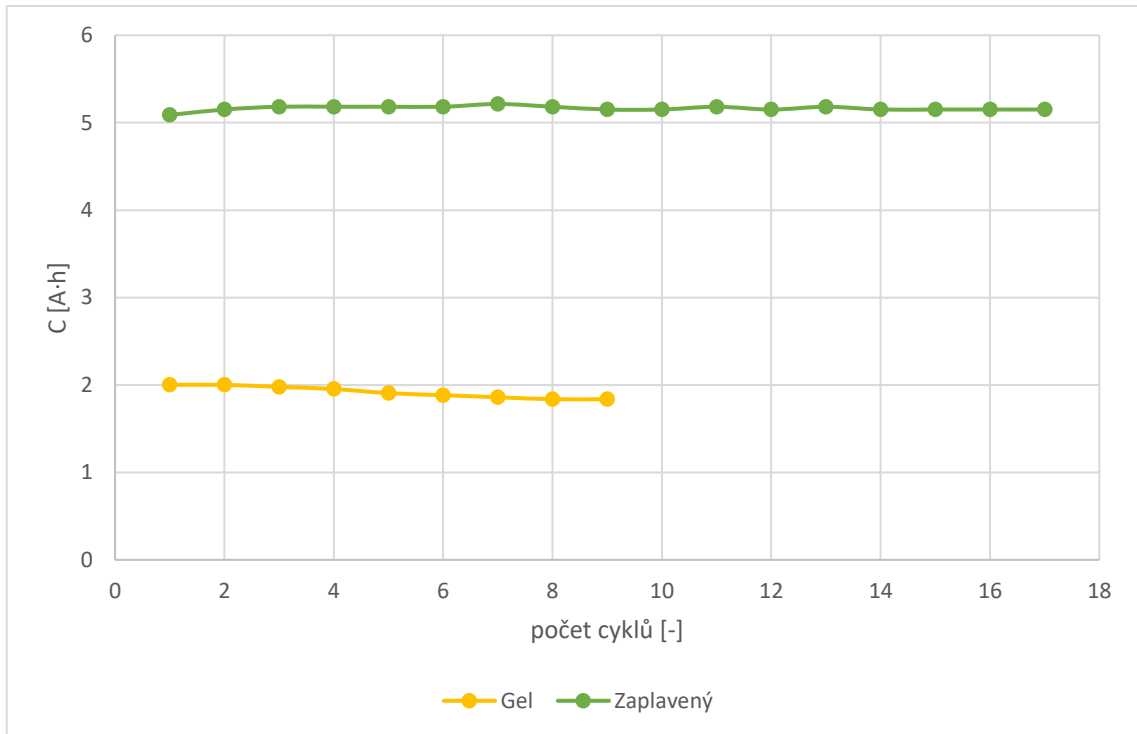
## A.7 Porovnání průběhů teplot a proudu článku č.1 v zaplaveném stavu a ve VRLA provedení při nabíjení (3. cyklus VRLA stav a 8. cyklus zaplavený stav)



## A.8 Srovnání průběhů charakteristik článku č.1 v zaplaveném stavu a ve VRLA provedení během nabíjení (3. cyklus VRLA stav a 8. cyklus zaplavený stav)



## A.9 Průběhy kapacit článku č.2 v zaplaveném stavu a s gelovým elektrolytem během cyklování bez napět'ového omezování



## A.10 Srovnání průběhů charakteristik a teplot článku č.2 ve VRLA provedení a ve VRLA provedení s gelovým elektrolytem při 4.vybíjecím cyklu

