



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ**

**ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

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

## **POUŽITÍ OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU V REŽIMU HYBRIDNÍCH VOZIDEL**

USING LEAD-ACID ACCUMULATORS IN HYBRID ELECTRIC VEHICLE REGIME

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. ROMAN HEJDIŠ**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.**

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Diplomová práce

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

**Student:** Bc. Roman Hejdiš

**ID:** 78598

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2010/2011

## NÁZEV TÉMATU:

**Použití olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou PSOC režimu pro hybridní vozidla. Seznamte se s zaplavenou a bezúdržbovou konstrukcí olověných akumulátorů. Seznamte se s metodikou měření jednotlivých složek vnitřního odporu pokusné elektrody s nespojitým systémem rovnoběžných žeber. Sestavte experimentální články lišící se typem aditiv.

Podrobně sledované články PSOC režimu cyklování.

Vyhodnoťte změny sledovaných veličin.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 7.2.2011

**Termín odevzdání:** 26.5.2011

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

**prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

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

## **Abstrakt:**

Práca popisuje vlastnosti hybridných vozidiel a olovené akumulátory používané v automobilovom priemysle. Porovnáva klasický a alternatívny pohon v automobiloch, popisuje delenie hybridných pohonov a ich vlastnosti. Ďalej práca pojednáva o olovených akumulátoroch, pričom sa zameriava na bezúdržbové akumulátory používané v hybridných automobiloch. Praktická časť obsahuje popis konštrukcie zápornej elektródy a experiment, ktorý sa zaoberal vplyvom rôzneho množstva prímеси uhlíka na vlastnosti týchto elektród.

## **Abstract:**

The master's thesis discuss characteristics of hybrid electric vehicles and lead-acid accumulators applied in car industry. It compares classic and alternative drive in cars, descibes classification of hybrid drives and its characteristics. Further work discuss lead-acid accumulators which focuses on VRLA accumulators applied in hybrid electric cars. Practical part contains a construction description of negative electrode and experiment, which studied influence of various amount addition of carbon on attributes of these electrodes.

## **Kľúčové slová:**

Hybridný pohon, olovený akumulátor, VRLA, životnosť, uhlík

## **Keywords:**

Hybrid drive, lead-acid accumulator, VRLA, durability, carbon

## Bibliografická citace díla:

HEJDIŠ, R. *Použití olověného akumulátoru v režimu hybridních vozidel*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 53 s. Vedoucí semestrálního projektu doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

## Prohlášení autora o původnosti díla:

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

V Brně dne 26. 5. 2011

.....

## Poděkování:

Děkuji vedoucímu semestrálního projektu doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mého semestrálního projektu.

# Obsah

<b>1. Úvod .....</b>	<b>8</b>
<b>2. Porovnanie klasického a alternatívneho pohonu automobilu .....</b>	<b>9</b>
<b>3. Hybridné automobily .....</b>	<b>10</b>
3.1. Výkon hybridného vozidla .....	12
3.2. Hybridné vozidlá pre mestskú a cestnú prevádzku .....	14
3.3. Riadenie hybridných vozidiel .....	15
3.4. Režim PSoC .....	15
3.5. Automobily s palivovými článkami .....	16
<b>4. Olovený akumulátor .....</b>	<b>17</b>
4.1. Konštrukcia akumulátora .....	19
4.2. Negatívne javy .....	23
4.3. Hermeticky uzavreté bezúdržbové olovené akumulátory .....	25
4.4. Základné výhody bezúdržbových akumulátorov .....	26
4.5. Životnosť akumulátorov .....	28
<b>5. Príprava na meranie .....</b>	<b>29</b>
5.1. Výroba elektród určených k experimentu .....	29
5.2. Meranie jednotlivých zložiek vnútorného odporu .....	30
5.3. Príprava na experiment .....	30
5.4. Meracie pracovisko .....	32
<b>6. Meranie a výsledky .....</b>	<b>33</b>
6.1. Formovanie .....	33
6.2. ESEM snímky .....	35
6.3. Doformovávacie cykly .....	37
6.4. PSoC chod .....	38
6.5. Porovnanie vplyvu aplikácie prítlaku .....	42

6.6. Porovnávanie PSoC chodov .....	44
<b>7. Záver .....</b>	<b>47</b>
<b>Zoznam použitých zdrojov .....</b>	<b>49</b>
<b>Zoznam skratiek .....</b>	<b>51</b>
<b>Zoznam obrázkov.....</b>	<b>52</b>
<b>Zoznam tabuliek .....</b>	<b>53</b>

# 1. Úvod

Ropa, ako hlavný nositeľ energie pre dopravu, by pri odhadovanom náraste počtu automobilov z dnešných 700 miliónov na zhruba 1,3 miliardy za 20 rokov mala vydržať asi do roku 2040. Je teda treba s ňou zachádzať nie len šetrnejšie, ale hlavne si jej využívaním ďalej nekomplikovať naše životné prostredie.

Škodlivé produkty horenia ropných produktov v spaľovacích motoroch, oxid uhoľnatý (CO), uhl'ovodíky (HC), oxidy dusíka (NO<sub>x</sub>), pevné častice a oxid uhličitý (CO<sub>2</sub>), predstavujú s pribúdajúcim množstvom vozidiel neúnosné zaťaženie prostredia, v ktorom žijeme. Je preto dôležité sa týchto nepríjemných produktov horenia postupne zbavovať. Spaľovací motor má síce ešte určité rezervy, ale tie situáciu zásadnejším spôsobom nevyriešia. O slovo k tejto téme sa začínajú hlásiť automobily s hybridným pohonom.

Hybridné elektrické vozidlá (Hybrid Electric Vehicle, HEV) zachovávajú výhody benzínových a naftových motorov, ako je dlhý dojazd, a odstraňujú ich nedostatky použitím elektromotora. Vozidlo je navyše vybavené generátorom, ktorý v dobe, kedy je spaľovací motor menej zaťažený, nabíja akumulátor. V závislosti na okolnostiach jazdy sa využíva buď spaľovací motor alebo elektromotor. Akumulátory využívané v hybridných vozidlách sa za jazdy priebežne dobíjajú, preto sú menšie ako akumulátory využívané v elektromobiloch. Ako systém pre uchovanie energie možno použiť, mimo iných aj olovený akumulátor. Akumulátory pre hybridné elektrické vozidlá musia pracovať tak, aby boli schopné nabíjať sa napríklad pri rekuperačnom brzdení. Preto je používaný režim čiastočného nabitia (Partial State of Charge, PSOC), kedy je akumulátor nabitý približne z 50% a prijímanie elektrického náboja je veľmi efektívne aj pri vysokom nabíjacom prúde napríklad pri rekuperačnom brzdení. V režime čiastočného nabitia ale dochádza k nežiaducim javom, ktoré sa prejavujú stratou kapacity a stratou nabíjacej schopnosti. Tieto javy sú označované ako PCL (Premature Capacity Loss).

## 2. Porovnanie klasického a alternatívneho pohonu automobilu

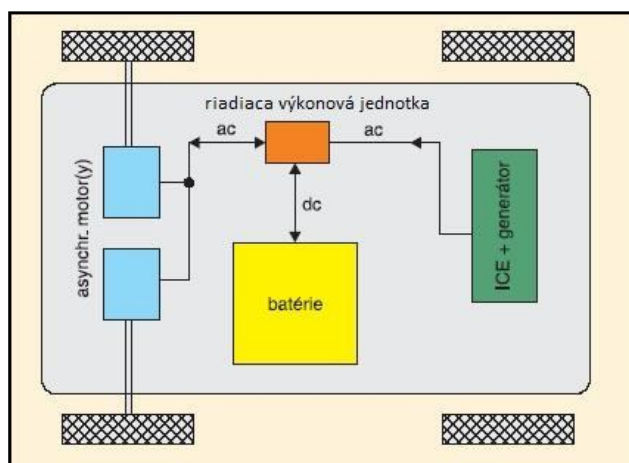
Klasická koncepcia osobného automobilu je založená na použití spaľovacieho motora, ktorý je cez prevodovú skriňu (klasickú alebo automatickú) pevne spojený s hnacou nápravou (nápravami). Automobily tejto známej konštrukcie dosahujú po viac ako 100 rokoch vývoja vynimočnú kvalitu. Majú vysoký merný výkon pohonnej jednotky, ktorá umožňuje vynikajúcu akceleráciu aj deceleráciu vozidla. Vozidlo má veľmi vysokú hustotu výkonu, vynikajúce hmotnostné parametre a jeho systém doplňovania uhl'ovodíkového paliva je jednoduchý a bezpečný. Na jednu náplň prejde vozidlo vzdialenosť 600 až 1 200 km. Tieto štandardné vlastnosti sa stali základom pre porovnávanie vlastností alternatívnych pohonov automobilov.

Elektrické automobily, ktoré patria do kategórie ZEL (Zero Emission Level), používajú ako nosiče energie elektrochemické akumulátory. Pretože všetky typy súčasných akumulátorov majú v porovnaní so spaľovacím motorom veľmi nízku hustotu výkonu i hustotu energie, vychádza akumulátorová batéria veľmi ťažká a rozmerná. V dôsledku toho má elektromobil väčšiu hmotnosť, horšie dynamické vlastnosti a systém nabíjania je v porovnaní s tankovaním plyných alebo kvapalných uhl'ovodíkov veľmi zdĺhavý. Vlastne akumulátory majú obmedzenú životnosť na stovky až tisíce nabíjajúcich cyklov a vzhľadom k ich vysokej cene vychádzajú prevádzkové náklady zatiaľ podstatne vyššie ako u vozidiel s klasickým pohonom.

Elektromobil je síce vozidlo s nulovými exhaláciami, avšak pokiaľ sú posudzované ekologické vlastnosti vozidla integrálne, ukazuje sa, že v zaťažení životného prostredia sa oba princípy pohonu prejavujú veľmi podobne (vplyv získania primárnej energie do akumulátorov, recyklácia komponentov vozidla na konci životnosti apod.). Je však treba poznamenať, že niekoľko ďalších ropných kríz môže cenu uhl'ovodíkových palív skokovo zvýšiť natolko, že pohľady na celkové aj prevádzkové náklady elektromobilu sa môžu diametrálne zmeniť. Preto má elektromobil zatiaľ využitie iba v mestskej prevádzke s veľmi limitovaným dojazdom. Elektromobil využíva energiu v akumulátoroch s väčšou účinnosťou, brzdný výkon možno rekuperovať späť do akumulátorov, jazda bez radenia rýchlostných



dostatočný moment celého ústroja na kolesách vozidla v celom rozsahu uvažovaných rýchlostí. Prevodová skriňa môže byť preto veľmi jednoduchá a základný prevod by mal odpovedať najpravdepodobnejšej predpokladanej rýchlosti vozidla a súčasne aj takej polohe pracovného bodu pre spaľovací motor, kedy má najväčšiu termodynamickú účinnosť. Pretože mechanická prevodovka s pevnými prevodmi má väčšiu účinnosť proti elektrickému prenosu sily na kolesá, je paralelný princíp hybridného vozidla veľmi často využívaný. Je na ňom založený ako experimentálne vozidlo Volkswagen Golf, tak aj prvý komerčne vyrábaný hybridný automobil Toyota Prius, Ford a mnoho ďalších. S paralelnou koncepciou súvisí aj variant pohonu s palubnou sieťou 42 V. Pri tomto napätí je akumulátor sice väčší, ale maximalizuje sa tým hustota výkonu, takže je možné dosiahnuť krátkodobo priamo alebo pomocou vzostupných konvertorov s elektrickým motorom výkonu v rozpätí 5 až 10 kW. Pri tejto koncepcii je obvykle súčasťou zotrvačníka spaľovacieho motoru motorgenerátor na spoločnom hriadelí, ktorý slúži pre štartovanie, ďalej ako zdroj dodatočného momentu motora hlavne v oblasti malých otáčok a konečne ako zdroj energie pri regeneratívnom brzdení. Klasická schéma pohonu je teda doplnená o možnosť akumulácie brzdnéj energie, výrazne sa zlepšuje akcelerácia vozidla a obvykle sa aj zjednoduší prevodovka. Celková hmotnosť vozidla vzrastie oproti klasickým hybridným vozidlám iba nepatrne. Ostatné dobré vlastnosti klasického pohonu zostávajú zachované.



**Obr. 3.2:** Sériová koncepcia hybridného automobilu [2]

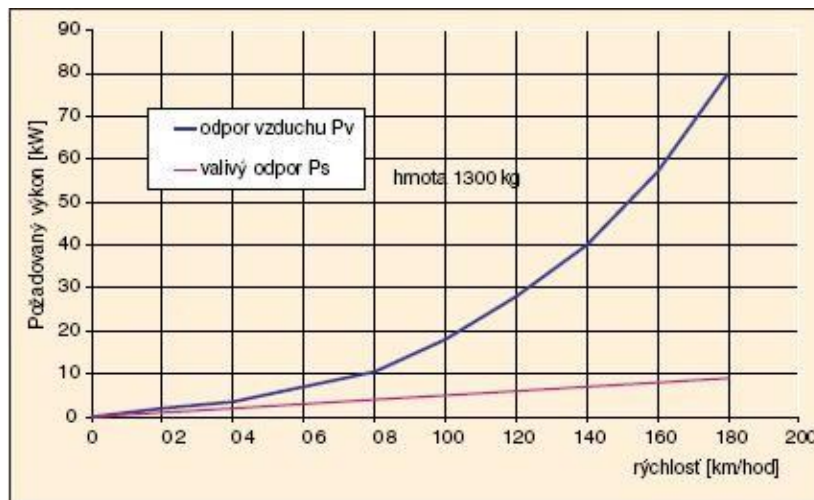
Druhou základnou možnosťou je tzv. sériová koncepcia hybridného vozidla znázornená na obr. 3.2. Základom je spaľovací motor (ICE – Internal Combustion Engine) pevne spojený s generátorom. Motor pracuje zásadne v oblasti svojej najvyššej termodynamickej účinnosti a jeho výkon je navrhnutý tak, aby zaisťoval strednú hodnotu nutného výkonu pre požadovanú ustálenú rýchlosť vozidla. Poháňaná náprava alebo nápravy

vozidla sú pevne spojené s jedným alebo niekoľkými trakčnými elektromotormi. Väčšinou sa jedná o asynchrónne motory s výkonovými invertormi, umožňujúcimi dosiahnutie takmer ideálnych trakčných vlastností. Súčasťou pohonného systému je ďalej vhodná akumulátorová batéria, ktorá zaisťuje všetky požadované výkonové špičky v oboch smeroch pri akcelerácii aj regeneratívnom brzdení. Pretože motorgenerátor nie je pevne spojený s hnacou nápravou, možno celý pohonný systém vozidla navrhnuť modulárne a návrh jeho umiestenia na vozidle je omnoho voľnejšie oproti paralelnej koncepcii.

V meste pri typickej jazde v hustej premávke môže pracovať motor iba výnimočne a premávka je prevažne zaistená akumulátormi, zatiaľ čo vo voľnej krajine môže motorgenerátor pracovať v optimálnom režime. Otáčky motoru nie sú viazané s otáčkami kolies, a preto môže pracovať v podmienkach maximálnej termodynamickkej účinnosti a súčasne dobíjať akumulátory bez nutnosti vonkajšieho nabíjania. Pri výbere veľkosti a typu akumulátoru je prvoradým určujúcim kritériom jeho výkonová hustota. Ta určuje celkovou hmotnosť pohonu. Hustota energie použitého akumulátoru má oproti elektromobilom menší význam. Dá sa predpokladať, že v budúcnosti bude tato koncepcia výhodnejšia. Už dnes sa začínajú vyrábať špeciálne akumulátory, ktoré preferujú výkonovú hustotu na úkor energetickej hustoty [2].

### **3.1. Výkon hybridného vozidla**

Stredná hodnota požadovaného výkonu pri dlhodobej predpokladanej rýchlosti musí byť zrovnateľná s výkonom použitej motorgenerátorovej jednotky, aby malo hybridné vozidlo zrovnateľné prevádzkové výkony ako vozidlo s klasickým mechanickým prenosom sily. Výkonové špičky pri akcelerácii však budú kompenzované z akumulátorovej jednotky. Spaľovací motor tak môže pracovať trvalo s veľkým zaťažením v oblasti najvyššej termodynamickkej účinnosti alebo je vypnutý. Predstavu o požadovanom výkone pre typické vozidlo o hmotnosti asi 1300 kg, ktoré má karosériu navrhnutú podľa súčasných estetických a aerodynamických kritérií, demonštruje obr. 3.3.



**Obr. 3.3:** Požadovaný výkon automobilu pre prekonanie odporu vzduchu a valivých odporov [2]

Z neho vyplýva, že požadovaný výkon pre zaistenie rovnomerného priamočiareho pohybu súvisí hlavne s hmotnosťou vozidla, trecími odporami medzi kolesami a vozovkou a predovšetkým s odporom vzduchu karosérie. Tá tvorí najdôležitejšiu zložku požadovaného výkonu. Požadovaný výkon súvisí predovšetkým s aerodynamickým odporom  $O_v$ , ktorý je daný vzťahom:

$$O_v = S \cdot v^2 \cdot r/2 \cdot c_x \text{ [N]} \quad (2)$$

$S$  – čelná plocha vozidla [ $m^2$ ]

$v$  – rýchlosť vzduchu [ $m/s$ ]

$r$  – hustota vzduchu [ $kg/m^3$ ]

$c_x$  – súčiniteľ odporu vzduchu

S využitím odporu vzduchu možno odvodiť požadovaný výkon pre prekonanie aerodynamického odporu podľa vzorca:

$$P_v = O_v \cdot v/3600 \text{ [kW]} \quad (3)$$

$v$  – rýchlosť jazdy [ $km/hod$ ].

Vzhľadom k tomu, že pri vyšších rýchlostiach určuje požadovaný výkon pohonnej jednotky takmer výhradne odpor vzduchu, je dôležitá aerodynamická čistota navrhnuitej karosérie. Pri rýchlosti nad 120  $km/hod$  už požadovaný výkon rastie s malou chybou podľa tretej mocniny rýchlosti (obr. 3.4). Predpokladajme hypotetický príklad, kedy hybridné vozidlo o hmotnosti okolo 1300  $kg$  má dosiahnuť priemernú rýchlosť na dlhej trati približne

100 km/hod. Podľa obr. 3.4 by pohonná jednotka musela poskytovať stály výkon asi 18 kW pre zaistenie tejto rýchlosti. Vozidlo je potom schopné dosiahnuť krátkodobo aj rýchlosti vyššie, ale nie v trvalej prevádzke. S uvažovanou hmotnosťou 1300 kg a s akumulátormi o kapacite iba 0,5 kWh a s trakčným motorom o výkone 18 kW (motor musí byť navrhnutý tak, aby zniesol výkonové špičky) môže po dobu 1 min. disponovať celkovým výkonom  $18 + 30 = 48$  kW. Platí to vtedy, ak je možné celú kapacitu akumulátora vyčerpať počas uväzovanej minúty.

Pri posudzovaní vhodného akumulátora je potrebné sledovať jeho výkonovú hustotu. Podľa celkovej hmotnosti akumulátora možno vypočítať, či je schopný dodať požadovaný špičkový výkon. Týmto výpočtom zistíme, že vozidlo môže krátkodobo dosiahnuť rýchlosť asi 150 km/hod. Veľmi nádejnou alternatívou pre krátkodobú akumuláciu elektrickej energie môžu byť moderne elektrostatické nosiče energie, tzv. superkondenzátory, vykazujúce bezkonkurenčne vysokú výkonovú hustotu. Z predchádzajúcich úvah vyplýva zásadná predstava o výkonových parametroch pohonnej jednotky hybridných automobilov. Ak bude k dispozícii akumulátor s vysokou výkonovou hustotou, môže mať aj automobil s relatívne malým inštalovaným výkonom úctyhodné dynamické vlastnosti, avšak dlhodobá jazda s ustálenou rýchlosťou bude odpovedať výkonovým požiadavkám na obr. 4 [2].

### **3.2. Hybridné vozidlá pre mestskú a cestnú prevádzku**

Podľa veľkosti použitých akumulátorov, možno navrhovať hybridný pohon pre konkrétne prevádzkové podmienky. Z možných riešení možno na jednej strane použiť veľké množstvo akumulátorov a relatívne malú pohonnú jednotku so spaľovacím motorom. To je variant pre mestskú prevádzku a predpokladá časté vypínanie pohonnej jednotky, nie celkom autonómne nabíjanie akumulátorov palubnými zdrojmi a limitovaný akčný rádius vozidla v okolí nabíjacej stanice.

Na druhej strane možno skonštruovať hybridný automobil pre výhradne cestnú prevádzku a vybaviť ho silnou pohonnou jednotkou, akumulátormi s malou kapacitou a vysokou výkonovou hustotou. V tejto koncepcii je pohonný agregát schopný dodávať všetku energiu pre požadovanú dlhodobú maximálnu rýchlosť a krátkodobé akumulátory hradia iba výkonové špičky pri akcelerácii. Súčasne možno tieto akumulátory nabíjať vysokým špičkovým výkonom pri regeneratívnom brzdení. Automobil tejto koncepcie je celkom autonómny a nabíjanie akumulátorov je zaistené palubnými agregátmi. Vzhľadom

k možnostiam elektronického riadenia trakčného motoru alebo niekoľkých motorov možno pri konštrukcii maximálne zjednodušiť prevodovku. Je potrebné poznamenať, že táto vlastnosť sa naplno uplatní hlavne pri sériovej koncepcii hybridného automobilu.

Vlastnosti skutočného hybridného automobilu sa pohybujú podľa špecifického zadania vlastností medzi oboma uvedenými krajnými riešeniami. Pre riadiacu techniku je zaujímavý problém riešenia stratégie využitia všetkých energetických zdrojov podľa zvoleného kritéria kvality. Iná stratégia bude uplatňovaná v hustej premávke v meste a iná pri jazde plnou rýchlosťou v krajine. Využitie brzdnéj energie je efektívne, pokiaľ ju možno skladovať. Na druhej strane je dobré, keď pri jazde ustálenou rýchlosťou je akumulátor maximálne dobíjaný pre zaistenie výkonových špičiek. Pokiaľ však bude nasledovať dlhé klesanie v horskom teréne, nie je brzdnú energiu kde skladovať. Pre stratégiu dopĺňovania energie do akumulátorov sa preto začína používať prediktívne riadenie v spojení s prostriedkami globálnej navigácie (GPS – Global Positioning System) [2].

### **3.3. Riadenie hybridných vozidiel**

Popísané konštrukcie hybridných automobilov sú technicky riešiteľné za predpokladu využitia najmodernejších technológií výkonového spínania, podporeného vysokou hustotou integrácie a výpočtového výkonu v riadiacich systémoch, ktoré sú neoddeliteľnou súčasťou riešení. Ukazuje sa, že priemyslová úroveň a spoľahlivosť menovaných systémov je v súčasnosti postačujúca a možno predpokladať rýchly nárast vozidiel tejto koncepcie [2].

### **3.4. Režim PSoC**

Akumulátory používané v hybridných elektrických vozidlách pracujú v stave čiastočného nabitia PSoC (Partial State of Charge). Tento režim sa nazýva niekedy aj ako cyklovací. Táto činnosť prebieha v štyroch stavoch – nabíjanie, státie, vybíjanie, státie.

Režim cyklovania simuluje stavy elektromotora v hybridných vozidlách. Akcelerácia vozidla odpovedá stavu vybíjania, brzdenie je zhodné so stavom nabíjania a prevádzka na alternatívny pohon (spaľovací motor) je reprezentovaný stavom státia. V nabitom stave sa schopnosť prijímania náboje oloveným akumulátorom rapídne znižuje. Aby akumulátory pre hybridné vozidlá boli schopné prijímať elektrický náboj pri vysokých rýchlostiach nabíjania,

musia pracovať práve v režime čiastočného nabitia, teda PSoC. Takýto akumulátor pracuje v stave nabitia 40 – 60 % svojej celkovej kapacity. Pod týmito úrovňami sa prejavuje u batérie sulfatácia predovšetkým záporných elektród. Na zápornej elektróde je v nabitom stave olovo. Počas rýchleho vybíjania hubovité olovo reaguje s kyselinou sírovou a tvorí sa síran olovnatý, tato reakcia postupuje veľmi rýchlo. Pri dlhodobom ponechaní akumulátora v stave vybitia pôvodne malé kryštály síranu olova rekryštalizáciou narastajú a stávajú sa väčšími. Problémy sa odstraňujú použitím špeciálnych aditív aktívnej hmoty.

### **3.5. Automobily s palivovými článkami**

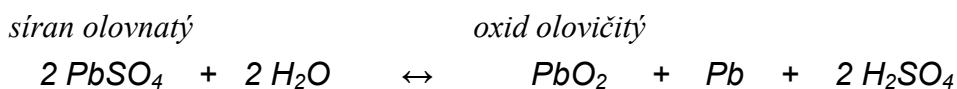
Samostatnou kategóriou sú hybridné vozidlá, v ktorých je spaľovací motor v roli primárneho zdroja energie nahradený palivovými článkami, premieňajúcimi chemickú energiu vodíka a vzdušného kyslíka na elektrickú energiu.

Aj cez rýchly vývoj technológie niekoľkých perspektívnych typov palivových článkov, ale zostáva mnoho nedoriešených problémov. Predovšetkým vodíkové palivo je palivom umelým, na ktorého získanie sa spotrebuje veľké množstvo energie a vo väčšine prípadoch sa pri výrobe petrochemickými metódami uvoľní porovnateľné množstvo CO<sub>2</sub>, ako keď sa uhl'ovodíkové palivo priamo spaľuje v motoroch. Skladovanie vodíku na palube mobilného prostriedku je a dlho bude nedoriešený problém ako z hľadiska bezpečnosti, tak aj efektivity. Palivový článok ktoréhokolvek typu je zatiaľ zdrojom s nízkou výkonovou hustotou a pre pohon vozidla musí byť doplnený ďalšou akumulátorovou batériou. Tím sa znižuje priestor aj nosnosť využiteľné pre vlastný náklad.

Pretože tankovanie vodíku je zatiaľ málo rozšírené, je na palube ešte chemický reaktor pre premenu uhl'ovodíkového paliva na vodík. Toto hmotné a rozmerné zariadenie však v žiadnom prípade nezlepšuje efektívitu ani ekologické vlastnosti prevádzky. Produkcia skleníkových plynov je na podobnej úrovni ako u klasických hybridných automobilov. Vlastný riadiaci systém palivových článkov je omnoho komplexnejší systém v porovnaní s riadiacimi systémami spaľovacích motorov, a to ďalej zvyšuje nákupné aj prevádzkové náklady v porovnaní s klasickým hybridným pohonom [2].

## 4. Olovený akumulátor

Olovený akumulátor je dnes najpoužívanejším sekundárnym zdrojom. Veľmi rozšírené použitie týchto akumulátorov sa vysvetľuje ich prijateľnou cenou, spoľahlivosťou a dobrým výkonom. Prvý olovený akumulátor zhotovil r. 1859 francúzsky bádateľ Gaston Planté. Veľmi zjednodušene možno povedať, že olovený akumulátor tvoria olovené dosky (elektrody), ponorené do zriedenej kyseliny sírovej. Jeden článok akumulátoru je tvorený práve dvoma doskami. Články sa radia do série a vytvárajú akumulátorovú batériu. Chemický proces pri nabíjaní a vybíjaní je vratný a možno ho vyjadriť chemickou rovnicou:



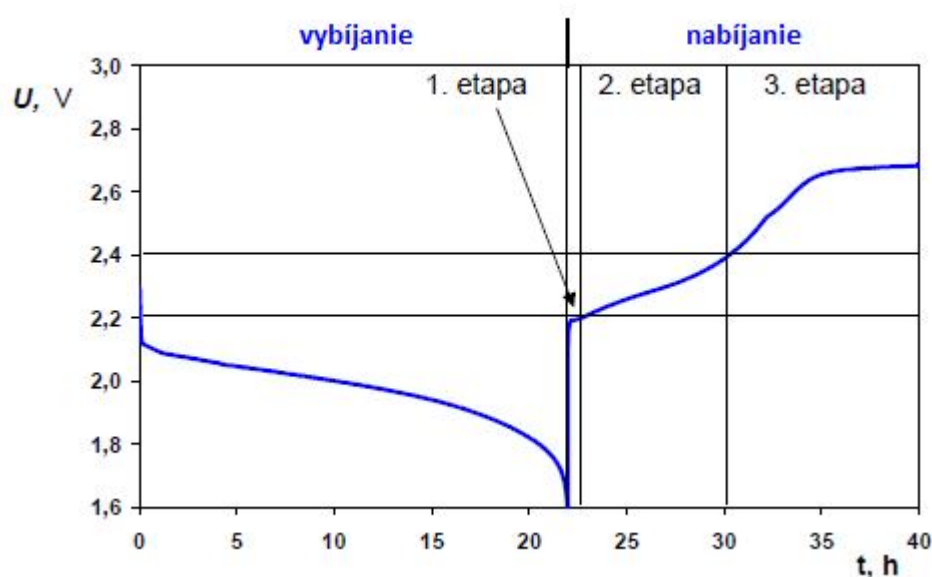
Olovený akumulátor má oproti svojim konkurenčným elektrochemickým zdrojom radu predností. Medzi ne patrí mimo iných nízka cena a dostupnosť olova, dobrá spoľahlivosť, vysoké menovité napätie (2 V), vysoká elektrochemická účinnosť, životnosť sa pohybuje od niekoľko sto až k tisícom cyklov nabitia - vybitia. Vďaka týmto vlastnostiam je v súčasnej dobe najpoužívanejším sekundárnym zdrojom elektrickej energie. Vzhľadom ku svojej perspektívnosti (hlavne v automobilovom priemysle) sa počíta s jeho ďalším zdokonaľovaním. Medzi nevýhody patrí hlavne veľká hmotnosť olova a s tým súvisiaca nižšia merná energia [3].

### Princíp činnosti

Počas nabíjania sa v roztoku vytvárajú ďalšie molekuly kyseliny sírovej a elektrolyt hustne (zvyšuje sa obsah  $\text{H}_2\text{SO}_4$  v elektrolyte – kyselina sírová má väčšiu hustotu než voda). Po ukončení nabíjania vzniká článok, ktorého záporná elektróda je potiahnutá vrstvou rozptýleného šedého hubovitého olova, pričom kladná elektróda vrstvou červenohnedého oxidu olovičitého. Napätie jedného takého článku sa obvykle pohybuje v rozmedzí 2.0-2.1 V. Množstvo látok obsiahnutých v elektrolyte a vylúčených na elektródach zostáva nezmenené, avšak vložená elektrická energia sa premenila na energiu chemickú.

Veľmi dôležitá je tiež voľba správneho postupu nabíjania. Nabíjanie pritom prebieha v troch etapách (obr. 4.1). Prvá etapa je po pripojení napájacieho zdroja charakterizovaná pomerne strmým nárastom napätia (v oblasti od 1.75-2.2 V) vyvolaným rýchlou tvorbou

molekúl  $H_2SO_4$  v póroch oboch olovených dosiek. Hustota elektrolytu stúpa z 0.95 až na  $1.15 \text{ g/cm}^3$ . Druhá etapa je charakterizovaná ďalším pozvoľným nárastom napätia v rozmedzí od 2.2 do 2.4 V a hustota elektrolytu vzrastá k hodnote  $1.25 \text{ g/cm}^3$  (článok je už takmer nabitý). Pokiaľ v tomto momente neodpojíme napájací zdroj, začne sa okrem  $PbSO_4$  rozkladať aj voda a článok začne splyňovať (3. etapa). Po ukončení premeny síranu dosiahne napätie článku 2.7-2.8 V a potom sa už všetka dodávaná energia spotrebováva na elektrolyzu vody. Tá je charakterizovaná prudkým splyňovaním, avšak napätie sa už ďalej výraznejšie nezväčšuje [6].



**Obr. 4.1:** Nabíjanie a vybíjanie oloveného článku [6]

Na konci nabíjania po premene väčšiny síranu prudko vzrastie napätie akumulátora a na zápornej elektróde sa začne vyvíjať vodík. Na kladnej elektróde sa uvoľňuje malé množstvo kyslíka už v priebehu nabíjania. Preto účinnosť článku je iba 85 až 90% kapacity. K získaniu plnej vybijacej kapacity je nutné dodať po vzraste napätia ešte ďalší náboj (10 až 20% kapacity). Toto prebíjanie je sprevádzané mohutným vývinom kyslíka a vodíka. Mohutné splyňovanie je však pre akumulátor nepriaznivé a výrazne znižuje jeho životnosť. Je preto užitočné splyňovanie obmedziť napríklad úpravou nabíjacieho režimu – namiesto nabíjania konštantným prúdom je lepšie použiť nabíjanie s napäťovým obmedzením o veľkosti blízkej splyňovaciemu napätiu okolo 2.45 V. Tým sa zvýši elektrochemická účinnosť na 95 – 99% a výrazne vzrastá tiež životnosť akumulátora [6].

## 4.1. Konštrukcia akumulátora

### Nádoba akumulátora

Nádoba akumulátora slúži ako ochranný obal a súčasne ako nádržka na elektrolyt. Pozostáva z niekoľko oddelených buniek obsahujúcich jednotlivé články. Dosky článkov sú upevnené v dostatočnej vzdialenosti odo dna nádoby, čím je vytvorený kalový priestor pre časti dosiek, ktoré sa uvoľnia a odpadnú z povrchu v priebehu životnosti akumulátora. Rebrami na dne je vystužená nádoba a súčasne je zabránené možnému skratu spôsobeného olovom odpadnutým od dosiek. Nádoba je vyrobená z tvrdej pryže, polypropylénu alebo z iných plastických hmôt. Priehľadné plasty umožňujú kontrolu hladiny elektrolytu v nádobe bez nutnosti demontáže viečok jednotlivých článkov. Nádoby majú obvykle značky minimálnej a maximálnej hladiny elektrolytu, vyrobené vo vnútri alebo vonkajšej strane nádoby.

### Veko akumulátora

Veko akumulátora je pevne spojené s nádobou akumulátora. U pryžových nádob je zaliate asfaltom, u plastových nádob je k nádobe zatavené alebo prilepené. Sú v ňom otvory pre pólové nástavce k pripojeniu kladného aj záporného vodiča k akumulátoru, niekedy tiež pre kladné aj záporné vývody jednotlivých článkov. U väčšiny akumulátorov sú vo veku zašraubované alebo tesne vsadené zátky jednotlivých článkov. Tieto zátky slúžia ku kontrole stavu akumulátora a k doplneniu destilovanej vody do jednotlivých článkov. Súčasťou veka sú u niektorých batérií aj centrálné poistné ventily dovoľujúce únik pretlaku plynov pri zvýšenej činnosti batérie. Sú vyrobené na vhodnom mieste a sú osadené keramikou vložkou. Táto vložka zabraňuje vyšľahnutiu plameňa do článku z vonkajšieho prostredia a chráni súčasne vnútorný priestor proti prachu. Ak nie sú vo veku batérie viečka, jedná sa o bezobslužný akumulátor, u ktorého nie je možné elektrolyt doplňovať. Väčšina dnes vyrábaných akumulátorov má vo veku taktiež integrované sklopné držadlo pre jednoduché uchopenie a prenášanie batérie.

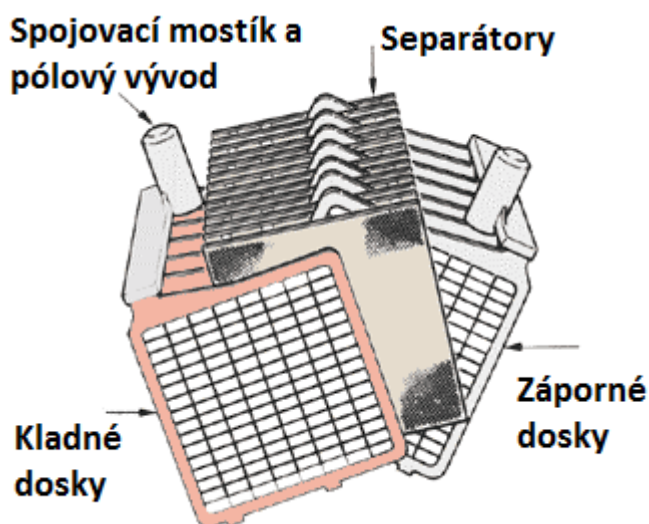
### Separátory

Vytvárajú poréznu izolačnú vrstvu medzi kladnou a zápornou doskou článku akumulátora. Sú vyrábané z impregnovaného papiera, sklenených vlákien alebo plastických hmôt odolných voči kyseline sírovej. Umožňujú priechod elektrolytu, ale musia zabrániť

priamemu kontaktu kladných a záporných dosiek, (t.j. skratu medzi doskami). Ak je separátor vybavený rebrami, montujú sa na stranu kladnej elektródy. Tzv. kapsové separátory sú zdola a zo strán uzavreté a zabraňujú tak elektrickému skratu spôsobeného uvoľnenou hmotou dosiek. Opäť sú nimi obalené kladné elektródy.

## Články

Paralelne spojené skupiny kladných a záporných elektród oddelené separátormi, zostavené ako časti zipsu, tvoria článok akumulátora (obr. 4.2). Jednotlivé články sú umiestené v oddelených bunkách nádoby akumulátora [4].



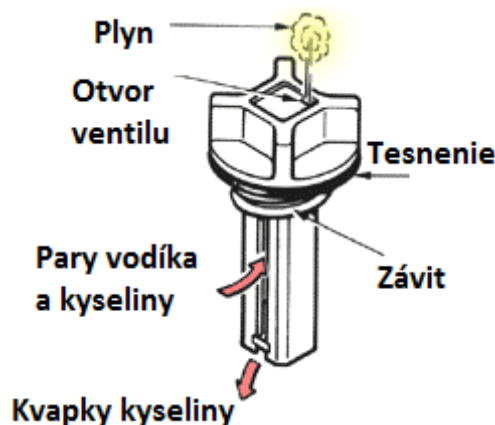
Obr. 4.2: Konštrukcia článku akumulátora [4]

## Článkové a spojovacie mostíky

Článkové mostíky zo zliatin olova prepájajú všetky kladné a všetky záporné dosky v článku. Každý článkový mostík článku je vybavený príslušným článkovým vývodom. Články akumulátora sú potom prepojené do série pomocou spojovacích mostíkov. U nádob z tvrdenej pryže sú spojovacie mostíky nad viečkami článkov a sú jednoducho prístupné. U nádob z plastov sú spojovacie mostíky vedené otvormi v stenách pod vekom a z vonkajšieho priestoru k nim nie je prístup.

## Zátky článkov

Vyrábajú sa v mnohých prevedeniach, ako jednotlivé zátky tesne vsadené, s bajonetovým uzáverom, šraubované, prípadne niekoľko zátok prepojených do pásu. Sú navrhnuté tak, aby oddelili výpary kyseliny sírovej od plynov, ktoré sa uvoľňujú z článkov ako vedľajší produkt prebiehajúcich chemických reakcií. Kyselinové pary na zátke kondenzujú a odkvapkávajú späť do vnútorného priestoru batérie, zatiaľ čo vodík a kyslík otvorom v zátke môžu unikať do okolitej atmosféry. Niektoré akumulátory majú priestor pod zátkami jednotlivých článkov prepojený hadičkami, ktoré vedú kyselinové výpary mimo karosériu vozidla alebo do zvláštnej odplyňovacej nádržky. Konštrukcia takejto zátky je znázornená na obrázku 4.3. Toto riešenie sa používa hlavne v prípadoch, keď je akumulátor umiestnený v batožinovom priestore alebo vo vnútri vozidla pod priestorom pre cestujúcich. Pre tzv. bezúdržbové akumulátory sú vyrábané zátky s katalyzátorom pre rekombináciu unikajúceho kyslíka a vodíka na vodu. V zátke článku sú granule, na povrchu ktorých je nanosené paládium. Na katalyzátore sa molekuly plynov štiepia a zlučujú na vodu, ktorá steká naspäť do článkov. U trakčných batérií sa používajú zátky s plavákovým ventilom pre automatické dolievanie destilovanej vody v prevádzke [4].



Obr. 4.3: Zátka akumulátora so závitom [4]

## Pólové vývody akumulátora

Vyrába sa celá rada prevedení pólových vývodov. U štartovacích batérií sú to najčastejšie vývody kužeľové, umiestnené na hornej strane veka akumulátora. Kladný pól rozoznáme podľa symbolu "+", alebo "POS", červenej farby a väčšieho priemeru. Záporný pól je označený symbolom "-", alebo "NEG", farbou modrou a jeho priemer je menší. K obojm pólom sú svorkami alebo šraubami pripojené vodiče veľkých prierezov, záporný pól je

obvykle priamo alebo cez odpojovač pripojený na hmotu vozidla, kladný vodič vedie ku štartéru a ďalej k elektrickému systému vozidla. Farebné označenie pólov môže byť prevedené farebným prevedením symbolu, alebo montážou farebných krúžkov na spodnú časť pólových vývodov batérie. Toto farebné rozlíšenie dodržiavame aj pri označení pripojených vodičov ako na akumulátor, tak aj na nabíjacie zariadenie. Vyrábajú sa aj ďalšie typy pólových vývodov. Tzv. bočný (postranný) vývod a tzv. "L" vývod. Najviac je rozšírené prevedenie s horným vývodom pre pripojenie svorkami, ostatné prevedenia majú prípojku s vnútorným závitom (obr. 4.4) [4].



**Obr. 4.4:** Tvary pólových vývodov akumulátora [4]

### **Svorky pre pripojenie vodičov**

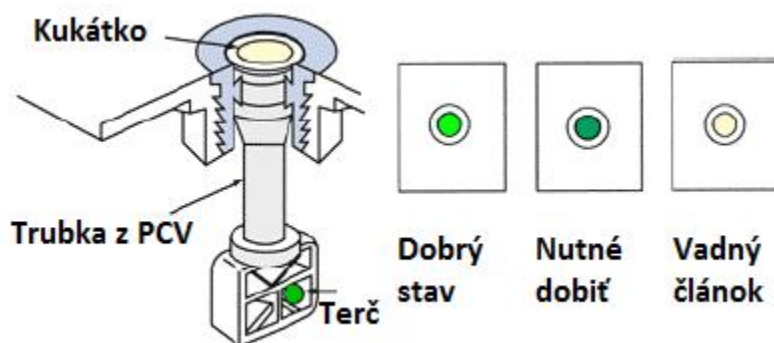
Svorky pre pripojenie vodičov sú vyrobené z olova, ocele alebo z medi. Vodič je ku svorke upevnený lisovaným spojom, zaliatým alebo šraubovým spojom, svorka k pólovému vývodu šraubovým spojom.

### **Elektrolyt**

Elektrolyt je látka schopná vytvárať kladné a záporné ióny, umožniť vedenie prúdu a podieľať sa na chemických reakciách v článku. Pri plne nabitom olovenom akumulátore je elektrolyt tvorený roztokom 36% kyseliny sírovej a 64% destilovanej vody. Hustota elektrolytu pre štartovacie akumulátory je 1,285 kg/l pri teplote 20°C a pri úplnom nabití. Medzi elektrolytom a aktívnou hmotou dosiek prebiehajú chemické reakcie, ktoré spotrebujú (pri nabíjaní) a vytvárajú (pri vybíjaní) elektrický prúd. Kyselina sírová zostáva v akumulátore po celú dobu jeho životnosti, doplňuje sa iba pri preukázateľnom úniku napr. vyliatím. Pri úbytku elektrolytu v prevádzke doplňujeme iba destilovanou vodou.

## Indikátor hustoty elektrolytu

Niektoré akumulátory sú vybavené zabudovaným indikátorom hustoty elektrolytu. Farba terča indikátora udáva informáciu o hustote elektrolytu v danom článku. Poloha terča informuje o výške hladiny elektrolytu (obr. 4.5) [4].



Obr. 4.5: Indikátor hustoty elektrolytu [4]

## 4.2. Negatívne javy

### Samovybájanie

Obe elektródy oloveného akumulátora sú termodynamicky nestále a v podstate môžu reagovať s vodným roztokom za uvoľňovania vodíka na zápornej a kyslíka na kladnej elektróde. Okrem toho môže oxid olovičitý reagovať chemicky s olovenou mriežkou. Samovybájanie je však počas skladovania čerstvo vyrobeného nabitého akumulátora prakticky zanedbateľné a predstavuje 2 až 3 % straty kapacity za mesiac. Samovybájanie rastie s rastúcou koncentráciou  $H_2SO_4$  a s rastúcou teplotou. Rýchlo stúpa s cyklovaním akumulátora. Je to spôsobené rozpúšťaním antimónu pri korózii mriežky kladnej elektródy. Antimón sa vylučuje na aktívnej hmote zápornej elektródy, uľahčuje vývin vodíka a zhoršuje nabíjaciú schopnosť akumulátora. V praxi sa samovybájaním akumulátorov s mriežkami, ktoré obsahujú veľké množstvo antimónu, stráca až 30 % kapacity za mesiac. Okrem toho ku koncu nabíjania sa zvyšuje vývin vodíku, tj. kapacita akumulátora klesá. Samovybájanie podporujú aj početné látky v elektrolyte, napr. stopy solí železa.

## **Skratky**

Pri práci oloveného akumulátora sa môžu vytvárať olovené mostíky medzi elektródami, ktoré spôsobujú skraty a tým tiež samovybíjanie. Príčinami skratov môžu byť aj opadané častice oxidu olovičitého, ktoré sa dostanú k zápornej elektróde, nakopenie vysokej vrstvy kalu, deformácie elektród, miskové zborenie zápornej elektródy a ďalšie javy.

## **Sulfatácia**

Ak je olovený akumulátor skladovaný vo vybitom stave alebo je systematicky nedostatočne nabíjaný, dôjde k veľmi nežiaducemu procesu, k tzv. sulfatácii elektród (hlavne záporných). Sulfatácia spočíva v postupnej premene jemne zrnitého síranu olovnateho na tvrdú hutnú vrstvu hrubozrnného síranu. Akumulátor so sulfátovanými elektródami sa veľmi ťažko nabíja, pretože nabíjacím prúdom sa skôr vyvíja vodík na zápornej elektróde ako redukuje síran olovnatý. Sulfatácii sa zabráni pravidelným dobíjaním akumulátorov. Kapacita akumulátora so sulfátovanými elektródami sa obnoví naplnením zriedenou kyselinou sírovou (v ktorej je rozpustnosť síranu olovnateho väčšia) alebo dokonca destilovanou vodou a nabíjaním akumulátora malými prúdmi, napr. prúdmi odpovedajúcimi  $I_N = 0,01 \text{ A}$ . Vznikajúca kyselina sa pravidelne vymieňa za zriedenejšiu alebo za vodu [4].

## **Hĺbka vybitia a vybíjací prúd**

Kapacita akumulátora vyjadrená v Ah je celkové množstvo elektrickej energie, ktoré je akumulátor schopný dodať pri zaťažení menovitým prúdom. Podľa normy IEC 896-2 je kapacita definovaná pre desať hodinové vybíjanie konštantným prúdom do konečného napätia 1.8V na článok. Pretože však táto norma je doposiaľ iba návrhom, väčšina výrobcov používa pre stanovenie menovitej kapacity dvadsať hodinový odber konštantného prúdu pri teplote 20°C a konečnom napätí 1.72V na článok.

Kapacita akumulátora je však samozrejme závislá na odoberanom prúde, teplote v priebehu vybíjania, konečnom napätí a momentálnom stave batérie. Menovitý zaťažovací prúd je 1/20 kapacity akumulátora. Ak zaťažíme akumulátor iným prúdom ako menovitým, mení sa aj kapacita akumulátora a to nepriamoúmerne so zaťažovacím prúdom. Ak je zaťažovací prúd menší ako menovitý, kapacita akumulátora vzrastie a naopak. Akumulátor sa teda správa inak pre rôzne zaťažovacie prúdy. Je dôležité zoznámiť sa so správaním akumulátora pri hlbokom vybíjaní. Toto správanie je možné objasniť na týchto príkladoch.

Akumulátor s kapacitou napr. 4Ah bude vybíjaný prúdom rovným kapacite, teda 4A až do nulového napätia. Akumulátor bude plne vybitý po približne 30min., kedy napätie bude asi 1.5V/článok. Akumulátor je však teoreticky vybitý iba z 50%. Pokiaľ budeme teraz pokračovať vo vybíjaní aj pod toto napätie, teda až do 0V, dokážeme akumulátor vybiť teoreticky asi na 75%. Nikdy nedosiahneme pri takto veľkých prúdoch hodnotu 100%. Preto sa akumulátor z tohto stavu veľmi ľahko zotaví a je možné ho bez problémov dobiť. Tento spôsob zaťažovania nemá výrazný negatívny vplyv na životnosť akumulátora. Ten istý akumulátor budeme zaťažovať prúdom rovným 1/100 kapacity, teda 40mA. Akumulátor bude plne vybitý (teoreticky zo 100%) po 100 hodinách vybíjania. Konečne napätie je cca 1.75V/čl. Pokiaľ budeme pokračovať vo vybíjaní konštantným prúdom až do nulového napätia, môžeme akumulátor zaťažovať ešte viac ako 100 hodín. Takto vyčerpáme z akumulátora všetku energiu, ktorú je schopný dodať. Tento typ vybíjania však môže spôsobiť poškodenie akumulátora, pretože je vysoká pravdepodobnosť nevratných zmien na materiály elektród [6].

### **4.3. Hermeticky uzavreté bezúdržbové olovené akumulátory**

Tiež sa označujú ako VRLA (Valve Regulated Lead Acid batteries – ventilom riadené olovené akumulátory) a ide o označenie zapuzdrených akumulátorov so zamedzením strát elektrolytu. Hermeticky uzavreté akumulátory sú výsledkom dlhoročného vývoja v oblasti akumulátorov pre záložné napájanie. Vďaka trvalej snahe o čo najmenšie požiadavky na údržbu akumulátorov tohto typu sú momentálne hermeticky uzavreté akumulátory celkom bez požiadavkou na údržbu počas celej doby životnosti. Využitím najnovších poznatkov elektrochémie bolo dosiahnutého vynikajúceho pomeru kapacita/hmotnosť spolu s možnosťou využívať akumulátory ako v zálohovacom, tak aj v cyklickom režimu.

#### **AGM akumulátory (Absorbed Glass Mat)**

Tieto akumulátory obsahujú tekutý elektrolyt, ten je ale nasiaknutý do špeciálnej sklenej tkaniny. Mriežky akumulátora sú tu tesne pri sebe, ale medzi nimi je vždy vrstva sklenej tkaniny, do ktorej je nasiaknutý elektrolyt. Výhodou AGM akumulátorov je schopnosť dodať veľký výkon pri nízkych teplotách, vysoká odolnosť voči otrasom, lepšia znášanlivosť

hlbokého vybíjania, veľmi pomalé samovybíjanie, vyššia kapacita pri rovnakej hmotnosti (pri porovnaní s klasickými údržbovými akumulátory) a úplná bezúdržbovosť [5].

### **Gélové akumulátory**

Vnútoraná konštrukcia akumulátora je v podstate rovnaká, ako u normálneho údržbového akumulátora, iba elektrolyt je v akumulátore "uskladnený" vo forme hustého gélu. Elektrolyt je tu teda viazaný v kremičitej suspenzii. Obdobne ako u AGM akumulátora, ani u gélového akumulátora nehrozí únik elektrolytu z akumulátora, pri jeho naklonení alebo prevrhnutí. Výhodou gélového akumulátora je na rozdiel od AGM typov menšia citlivosť na vyššie pracovne teploty. Výhody gélových akumulátorov oproti klasickým akumulátorom sú obdobné ako u AGM akumulátorov, teda: vysoká odolnosť voči otrasom, lepšia znášateľnosť hlbokého vybíjania (ešte lepšia, než u AGM), veľmi pomalé samovybíjanie, vyššia kapacita pri rovnakej hmotnosti (pri porovnaní s údržbovými akumulátormi), a úplná bezúdržbovosť. Gélové akumulátory majú lepšiu schopnosť rekombinácie plynov (premena vodíka a kyslíka, ktoré sa tvoria v akumulátore, naspäť na vodu) [5].

## **4.4. Základné výhody bezúdržbových akumulátorov**

### **Uzavretá konštrukcia**

Akumulátory sú celkom uzavretej konštrukcie, vďaka ktorej môžu pracovať v ľubovoľnej polohe. Ani pri preprave nehrozí únik elektrolytu, takže riziko ekologických havárií je minimálne.

### **Nulové požiadavky na údržbu**

Akumulátory nevyžadujú po celú dobu životnosti dopĺňovanie elektrolytu, pretože plyny vznikajúce pri dobíjaní sú špeciálnou reakciou absorbované. Nedochoádza tak k úniku plynov, a ani ku zvýšenej korózii svoriek a okolí akumulátora.

### **Jednoduchá manipulácia**

Konštrukcia akumulátorov je celkom uzavretá, teda aj vodovzdorná. Veľmi odolný je aj obal akumulátora. Na prepravu akumulátorov teda nie sú kladené žiadne zvláštne požiadavky.

### **Dlhá životnosť**

Za normálnych pracovných podmienok (ako záložný zdroj) je predpokladaná doba životnosti podľa typu akumulátoru 5 až 15 rokov pri konečnej kapacite 80%. Pri cyklickom použití sa predpokladá 200 až 3000 cyklov v závislosti na hĺbke vybíjania.

### **Široká oblasť použitia**

Vďaka svojim vlastnostiam sa akumulátory uplatnia ako zálohovacie zdroje aj ako zdroj napájania pre prenosné zariadenia. Akumulátory sa môžu zapájať sériovo aj paralelne, čo spolu s rozsiahlou ponukou typov a kapacít umožní najšť optimálnu kombináciu pre každé použitie.

### **Odolná konštrukcia**

Obal akumulátoru je vyrobený z vysoko odolného nevodivého plastu ABS, ktorý má odolnosť proti rázom, vibráciám, chemikáliám a teplote. Aj vnútorná konštrukcia akumulátora zaručuje vysokú odolnosť proti rázom a vibráciám.

### **Malé rozmery**

Využitím najnovších konštrukčných poznatkov, najlepších materiálov a dôsledným sledovaním kvality výroby bolo dosiahnutého výnimočného výstupného výkonu článku. Výsledkom tohto úsilia sú vynikajúce pomery výkonu k objemu a hmotnosti.

### **Možnosť hlbokého vybíjania**

Nízky vnútorný odpor akumulátora umožňuje používať ich aj v aplikáciách, kde vybíjacie prúdy sú desaťnásobky kapacity akumulátora. Preto môžu byť aj malé akumulátory použité v aplikáciách vyžadujúcich vysoké špičkové prúdy.

### **Dlhá doba skladovania**

Veľmi malé samovybíjacie prúdy umožňujú skladovať akumulátory až jeden rok pri izbovej teplote, bez potreby nabíjania. Nižšia teplota dobu skladovania ešte predlžuje.

### **Široký rozsah pracovných teplôt**

Akumulátory môžu byť používané pri teplotách od  $-60^{\circ}\text{C}$  do  $+60^{\circ}\text{C}$ . Doporučené pracovné teploty pre vybíjanie sú od  $-40^{\circ}\text{C}$  do  $+60^{\circ}\text{C}$ , pre dobíjanie od  $-20^{\circ}\text{C}$  do  $50^{\circ}\text{C}$  [3].

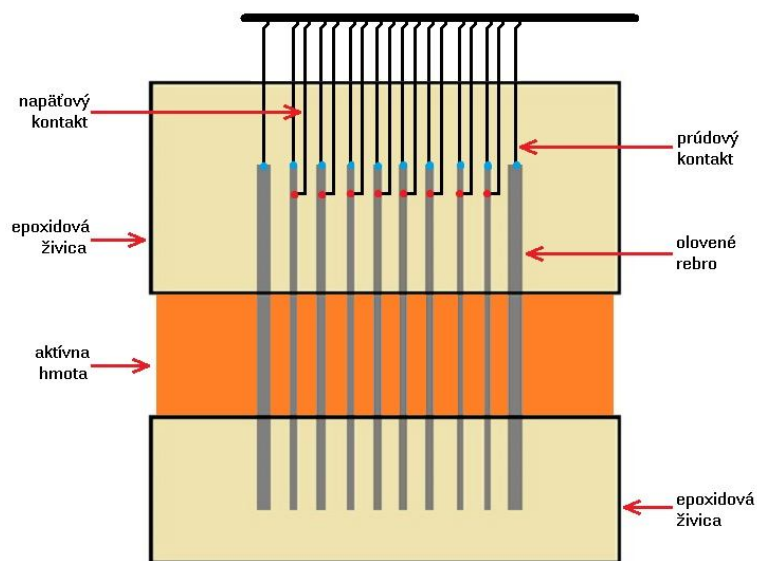
## **4.5. Životnosť akumulátorov**

Delenie akumulátorov podľa životnosti vychádza z návrhu normy IEC 896-2 spracovávané v súčasnej dobe komisiou EÚ. Jedná sa o základný predpis, ktorý zjednocuje predpisy jednotlivých výrobcov a ďalej rozpracováva požiadavky na bezúdržbové hermeticky uzavreté akumulátory. Z obecného pohľadu nadväzuje na normu IEC 896-1, ktorá sa týka otvorených akumulátorov. Jedná sa hlavne o vymedzenie niektorých pojmov, ktoré sú dôležité pre návrh aplikácie určitého typu akumulátora. Návrh normy IEC 896-2 rozdeľuje akumulátory do skupín podľa navrhovanej životnosti.

## 5. Príprava na meranie

### 5.1. Výroba elektród určených k experimentu

K tomu, aby bolo možné zisťovať vplyvy prímiesí, bolo potrebné vyrobiť experimentálne elektródy. Tie pozostávajú s 10-tich olovených rebier zaliatych v epoxidovej živici. Postup ich výroby bol nasledovný. Najskôr bolo potrebné získať olovené rebra. Tie sa vytvorili s kladnej mriežky štartovacieho akumulátoru. Krajné rebra boli vždy hrubšie ako vnútorné. Takto pripravené boli upevnené do špeciálneho prípravku a ich jeden koniec bol zaliaty zmesou epoxidovej živice a tužidla v doporučenom pomere. Tá sa nechala vytvrdnúť po dobu 24 hodín. Po vytvrdnutí sa na opačný koniec jednotlivých rebier popripájali farebne odlišené vodiče napätových a prúdových kontaktov. Nakoniec sa aj táto časť zaliala epoxidom, aby nedošlo k jej poškodeniu pri manipulácii. Po vytvrdnutí sa ešte prebytky epoxidu obrúsili a zahladili. Výsledná elektróda je znázornená na obr. 5.1.



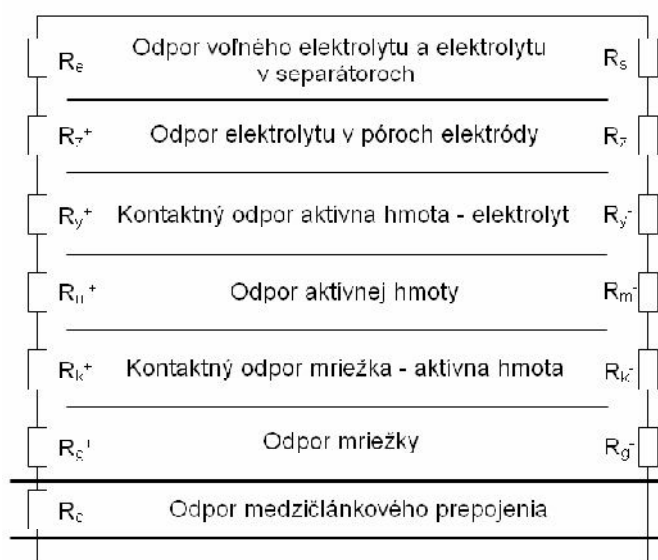
Obr. 5.1: Experimentálna elektróda s nespojitým systémom rebier

## 5.2. Meranie jednotlivých zložiek vnútorného odporu

Vnútorný odpor je možné vyjadriť súčtom jeho jednotlivých zložiek. Asi najvýznamnejšie zložky sú tieto:

- Odpor rozhrania medzi aktívnou hmotou a elektrolytom
- Odpor medzičlánkového prepojenia (odpor vývodov)
- Odpor elektród (odpor mriežok, aktívnych hmôt, koróznej vrstvy medzi mriežkou a aktívnou hmotou a odpor elektrolytu v póroch aktívnej hmoty)
- Odpor voľného elektrolytu a elektrolytu v separátoroch

Odpor aktívnej hmoty a kontaktného odporu medzi mriežkou a aktívnou hmotou sa meria pomocou Rozdielovej metódy. Na obrázku 5.2 sú znázornené jednotlivé zložky vnútorného odporu [9].



Obr. 5.2: Jednotlivé zložky vnútorného odporu [9]

## 5.3. Príprava na experiment

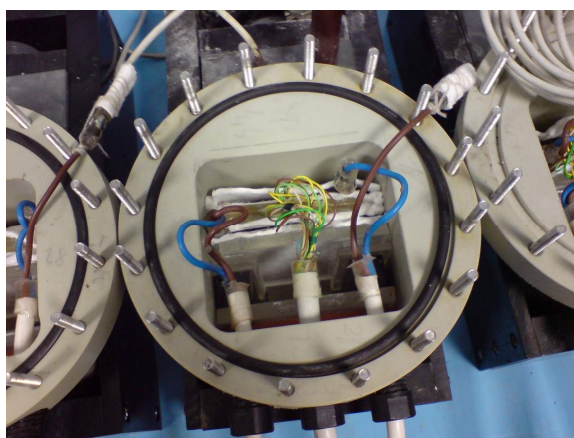
K experimentu bolo vytvorených šesť elektród s nespojitým systémom rovnobežných rebier, ktoré boli napastované zápornou aktívnou hmotou podľa priemyselnej receptúry. Do

aktívnych hmôt jednotlivých elektród boli primiešané rôzne koncentrácie prímiesi grafitu s označením CR2996 získaného od spoločnosti Graphite Týn, spol. s r.o. Týn nad Vltavou. Jedná sa o mikromletý prírodný grafit s parametrami podľa tabuľky 5.1. Koncentrácie prímiesi v elektródach boli stanovené na 0,15 0,46 0,78 1,4 2,65 a 5,15 hm%. Takto vytvorené elektródy boli zložené spolu s kladnými elektródami a separátormi do článkov a uložené do nádob umožňujúcich hermetizáciu. Články boli následne zaliate elektrolytom obsahujúcim roztok kyseliny sírovej ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) s hustotou  $1,28 \text{ g cm}^{-3}$ .

<b>Veľkosť zrna</b>	3,5 – 5,5 $\mu\text{m}$
<b>Merný povrch</b>	13,0 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
<b>Obsah uhlíka</b>	99,5 %
<b>Obsah popola</b>	< 0,5 %
<b>Vlhkosť</b>	< 0,4 %
<b>Sypaná váha</b>	160 $\text{g l}^{-1}$

**Tab. 5.1:** Vlastnosti prímiesi grafitu CR2996

Elektródy boli do experimentálnej nádoby z PVC materiálu (obr. 5.3) vložené tak, aby vytvorili jeden článok. Meracia záporná elektróda bola umiestnená uprostred nádoby. Z oboch strán boli k zápornej elektróde priložené kladné elektródy. Veko nádoby tvorilo číre plexisklo, na ktorom bol pripevnený tlakový ventil pre prípadne upustenie plynov, ktorý sa vo vnútri nádoby tvoril. Horný obvod nádoby bol opatrený pryžovým tesnením. Nádoby teda bolo možné hermeticky uzavrieť.



**Obr. 5.3:** Ukážka hermetického článku

## 5.4. Meracie pracovisko

Aby bolo možné experimenty realizovať a zmerať, použilo sa k tomu špeciálne meracie pracovisko. Toto pracovisko je zložené tak, aby na ňom mohli prebiehať 2 rôzne nezávislé experimenty, v prípade jedného experimentu môže prebiehať na oboch jednotkách súčasne. Pracovisko sa ovláda pomocou PC, prepojeným pomocou LAN siete. Meracia jednotka meria prúdy a napätia na článkoch olovených akumulátorov. Naraz je možné merať až 8 elektród súčasne.

### Technické parametre meracieho pracoviska:

- PC (Intel Celeron 1,6Ghz, 1024MB RAM) s LAN sieťovou kartou, operačný systém MS Windows XP, MS Office a vývojové prostredie VEE 8.0
- Multifunkčná ústredňa Agilent 34980A s rozhraním 10/100 Ethernet + multiplexorová karta Agilent 34921A a prepínacia relé vstupná / výstupná karta Agilent 34938A
- Nízko profilová sústava zdrojov Agilent N6700B s rozhraním 10/100 Ethernet
- NE Edimax Switch 8c 10/100 Palmtop

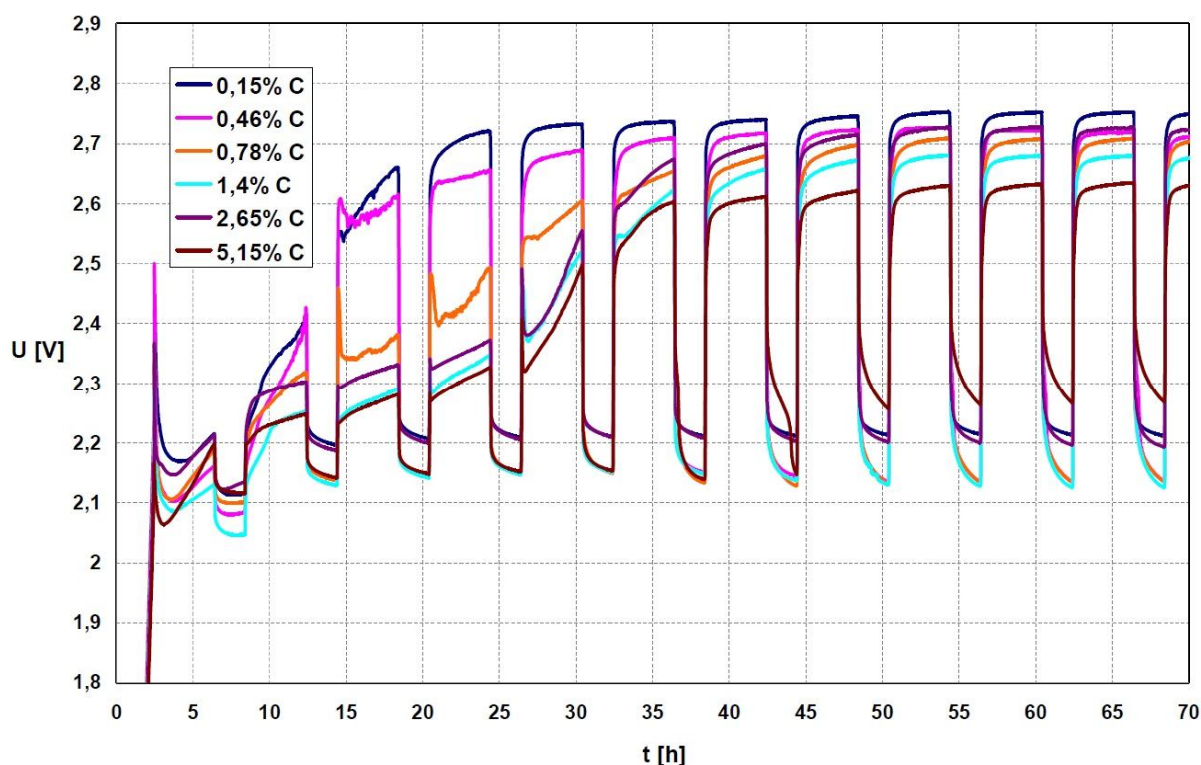


Obr. 5.4: Meracia stanica

## 6. Meranie a výsledky

### 6.1. Formovanie

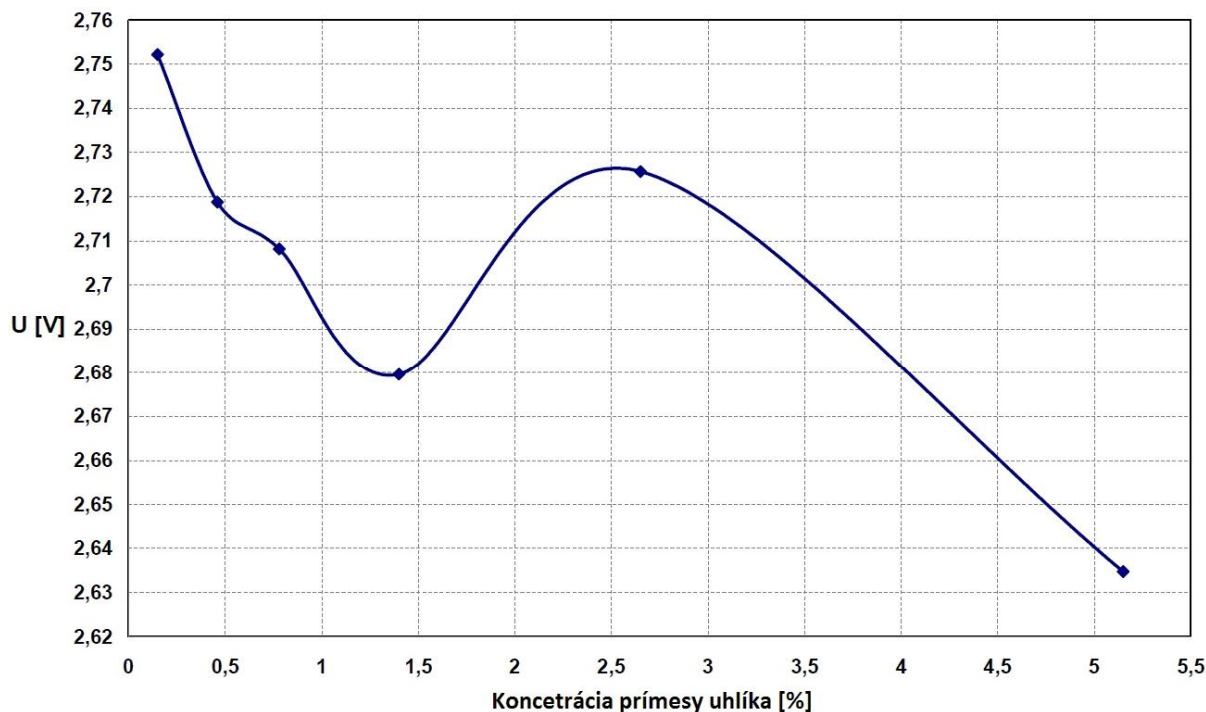
Proces formovania pozostával z 26 cyklov, pričom jeden cyklus bol tvorený nabíjaním prúdom o veľkosti 0,2 A po dobu 4 hodín a potom státním po dobu 2 hod. Celý proces trval 156 hodín a elektródy získali približne sedemnásobok očakávanej kapacity. Výsledkom boli dáta spracované do grafu na obrázku 6.1.



**Obr. 6.1:** Formovanie elektród s rôznym obsahom prímеси

Z grafu je zrejmé, že elektródy s rôznymi koncentraciami prímеси v záporných aktívnych hmotách dosahovali pri formácii rôznych hodnôt konečných napätí. Konečné napätia všetkých experimentálnych článkov boli odčítané v čase 66 hod. 30 min., kedy napätie všetkých elektród už dosiahlo druhého nabíjacieho stupňa. Najvyššiu hodnotu dosiahla elektróda s prímесou 0,15 % (2,752 V), najnižšiu s prímесou 5,15% (2,635 V). Hodnoty konečného napätia článkov teda s rastúcim množstvom prímеси uhlíka klesajú. Výnimku tvorila hodnota napätia pre článok s koncentraciou 2,65 %, ktorá bola druhou najvyššou a v priebehu formácie pomaly vzrastala. Závislosť hodnoty koncového napätia jednotlivých skúmaných článkov na koncentrácii prímеси v zápornej aktívnej hmote bola

vynesená do grafu (obr. 6.2). Pri zanedbaní hodnoty napätia článku s 2,65 % prímiesou je možné povedať, že uvedená závislosť exponenciálne klesá.

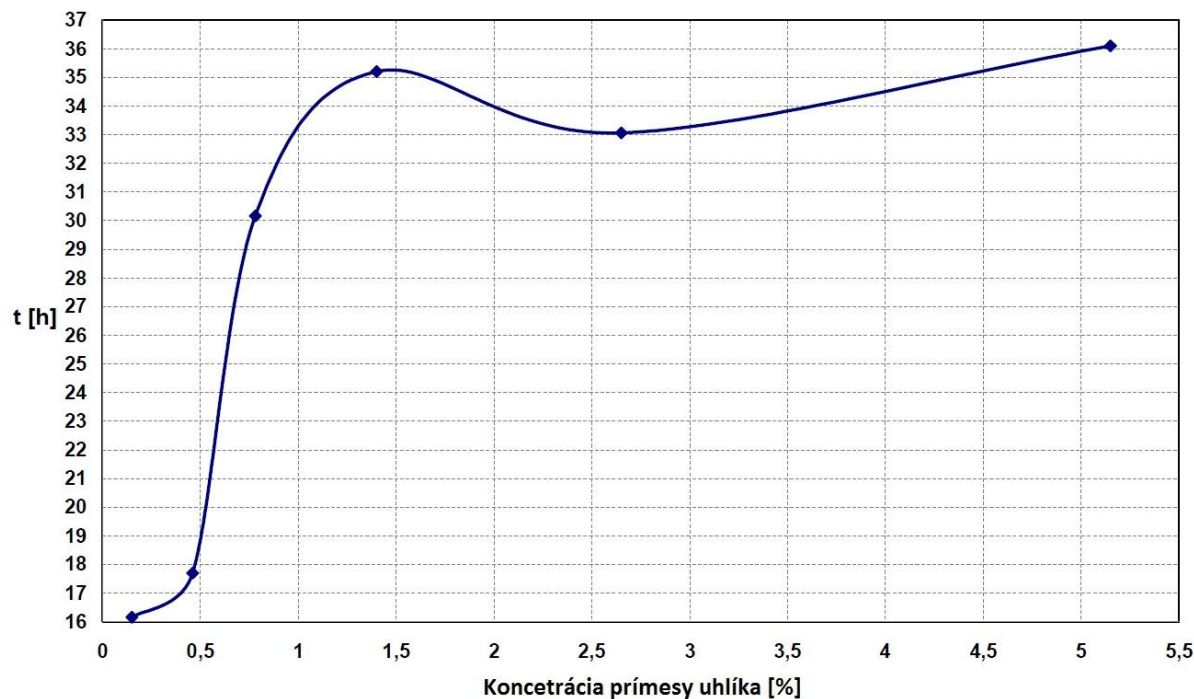


**Obr. 6.2:** Závislosť konečného napätia pri nabíjaní článku na koncentrácii prímiesi uhlíka

Z grafu na obrázku 6.1 je tiež viditeľné, že rýchlosť preformovania aktívnej hmoty bola pri experimentálnych článkoch rôzna. Pre vyhodnotenie času potrebného k preformovaniu aktívnej hmoty bolo zvolené napätie, pri ktorom článok prekonal hranicu 2,6 V a bol už na druhom nabíjacom stupni.

Najrýchlejšie bola preformovaná hmota s prímiesou 0,15 % uhlíku, a to v čase mierne prekračujúcom 16 hodín. Najpomalšie sa preformovala elektróda s prímiesou 5,15 % a to za dobu 36 hodín. Zo zistených časov vyplýva, že čas potrebný k preformovaniu hmoty vzrastal s množstvom prímiesi v NAM podľa grafického priebehu na obr. 6.3. Tu je vidieť, že táto závislosť rapídne vzrastala v oblasti 0,5 % - 1 % prímiesi uhlíka. Pri vyšších koncentráciách bol vzrast už len pozvoľný. Vzrast doby potrebnej k preformovaniu aktívnej hmoty bol zrejme zapríčinený tým, že mikročastočky uhlíka postupne vyplňujú vnútorné póry zápornej aktívnej hmoty. Pokiaľ množstvo prímiesi vyplnilo nadkritické množstvo pórov hubovitého olova, došlo k zhoršeniu transportných pochodov kyseliny sírovej do vnútorných štruktúr elektródy.

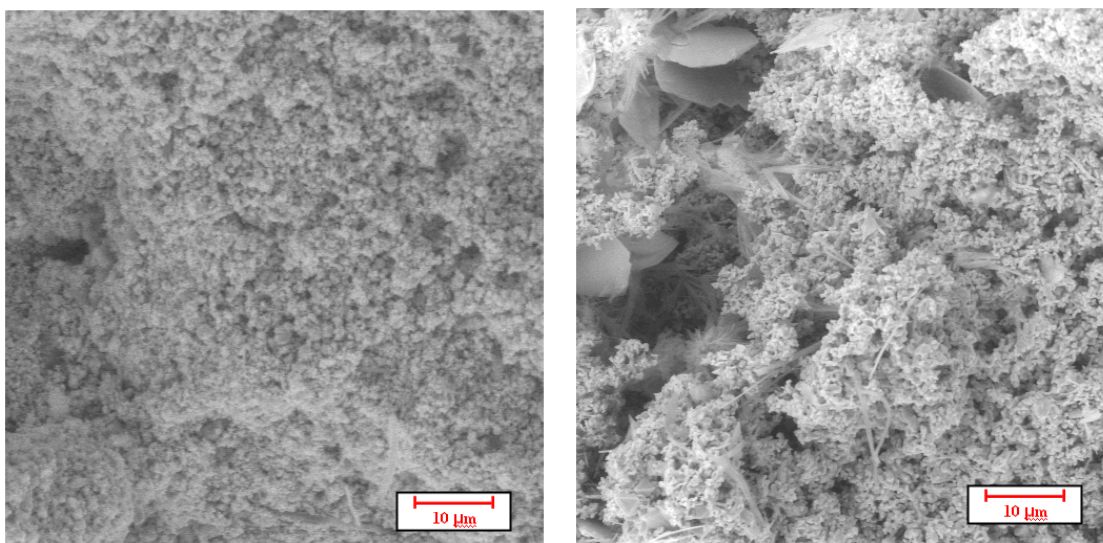
Proces difúzie iontov kyseliny sírovej do aktívnej hmoty bol spomalený a tým bol spomalený aj proces premeny aktívnej hmoty zo síranov a oxidov olova na hubovité olovo.



**Obr. 6.3:** Závislosť času potrebného k preformovaniu NAM na koncentrácii prímiesy uhlíka

## 6.2. ESEM snímky

Po dokončení procesu formácie bola záporná aktívna hmota podrobená skúmaniu štruktúry povrchu pomocou environmentálneho rastrovacieho elektrónového mikroskopu ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope).



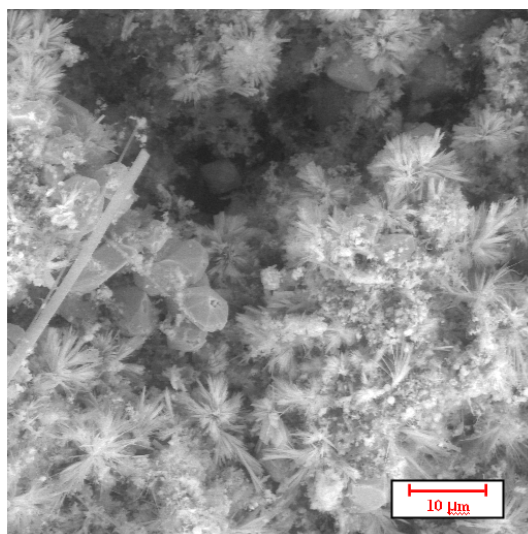
a)

b)

**Obr. 6.4:** ESEM snímky elektród: a) 0,15%; b) s prímiesami 0,46 % uhlíku

Na obrázku 6.4 je na ľavej strane vidieť hubovitá štruktúra zápornej aktívnej hmoty elektródy bez prímiesi. Je možné usúdiť, že v priebehu formovania bola vytvorená vysoko porézná štruktúra olovenej huby bez známok kryštálikov  $\text{PbSO}_4$ . Povrch elektródy s prímiesou 0,46 % už bol posiaty čiastočkami uhlíka (malé biele bodky), hubovitá štruktúra bola zachovaná, ale jej štruktúra sa javí menej kompaktná (obr. 6.4 b)). Prítomné vločkovité útvary zrejme reprezentujú aditívum  $\text{BaSO}_4$  pridávané pri výrobe do zápornej aktívnej hmoty alebo formáciou nepremený síran olovnatý. Zo snímky je viditeľné, že vzniknuté nepravidelné útvary sa objavili zhlukovito len v niektorých častiach povrchu elektródy a boli od hubovitého olova “izolované“. V tom prípade by nemali mať vplyv na celkovú funkčnosť elektródy, čo sa tiež potvrdilo v ďalších experimentoch.

Povrch elektródy s 2,65 % prímiesou uhlíka už po formácii nebol tvorený pravidelnou hubovitou štruktúrou olova (obr. 6.5). Plochu zápornej aktívnej hmoty pokrývali malé a pravidelné kryštáliky síranu olovnatého spolu s veľkým množstvom vejárovitých útvarov neznámeho pôvodu. Skúmanie prítomnosti týchto zoskupení nebolo ďalej prevedené. Biele bodky reprezentovali čiastočky uhlíka, ktorých množstvo bolo podstatne vyššie ako pri predchádzajúcich skúmaných elektród. Šedá nitka na ľavej strane dokazovala prítomnosť akrylovej striže v NAM (Negative Active Mass).



**Obr. 6.5:** ESEM snímek elektrody s 2,65 % příměsí uhlíku

### **6.3. Doformovávacie cykly**

Boli prevedené 3 doformovávacie cykly, kde boli články najskôr vybíjané konštantným prúdom 0,7 A do konečného napätia 1,6 V a následne nabíjané konštantným prúdom 0,7 A s napäťovým obmedzením 2,45 V po dobu cca 20 hodín (jeden doformovávacie cyklus denne). Z priebehov potenciálov bolo overené, že kapacita článkov je daná kapacitou zápornej elektródy.

Počas doformovávacích cyklov boli merané kapacity jednotlivých článkov (tab 6.1). Bolo zistené, že veľkosť kapacít pri všetkých článkoch s počtom doformovávacích cyklov klesala. Jediná elektróda, ktorá nevykazovala pokles kapacity bola elektróda s najnižšou dotáciou 0,15%. Najvyššiu kapacitu vykazoval článok s množstvom prímеси 0,78 % uhlíka. Najnižšiu kapacitu mal článok s najvyššou dotáciou. Tento článok tiež vykazoval najstrmší pokles úbytku kapacity.

**Tab. 6.1:** Hodnoty kapacít článkov jednotlivých doformovávacích cyklov

množstvo prímеси		kapacita C [Ah]					
		0,15%	0,46%	0,78%	1,40%	2,65%	5,15%
doformovávaci cyklus	1	1,54	2,03	2,36	2,10	2,01	1,73
	2	1,51	1,78	2,16	1,95	1,79	1,41
	3	1,53	1,71	2,00	1,83	1,67	1,27

## 6.4. PSoC chod

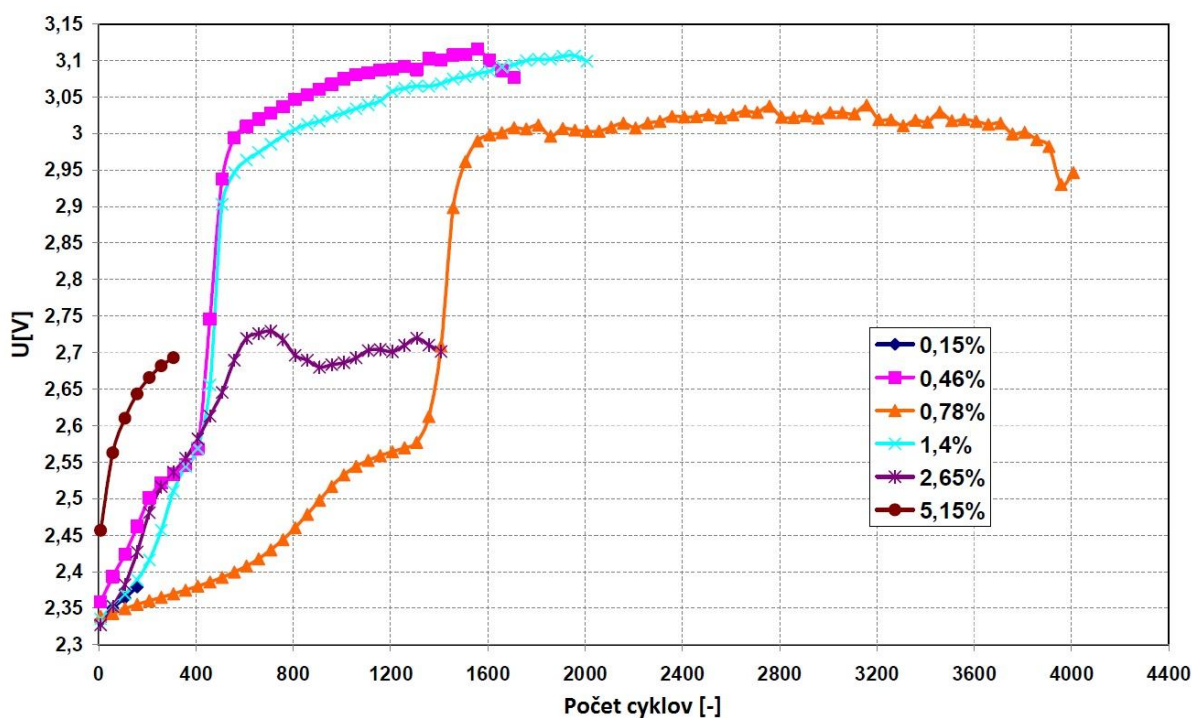
Z experimentálnych článkov, na ktorých už prebehli doformovávacie cykly, bol vysatý voľný elektrolyt a články boli hermetizované. Nasledoval doformovávaci cyklus ku zisteniu kapacity v hermetizovanom stave a čiastočne vybitý na 50 % ich celkovej kapacity. Potom boli články podrobené PSoC cyklovaniu nasledujúcej špecifikácie:

Najskôr boli články nabíjané konštantným prúdom 2 A po dobu 25 s a následne boli 3 s vo stave státia. Ďalej prebiehalo vybíjanie prúdom 2 A po dobu 25 s a posledným stavom PSoC cyklu bolo opäť státie trvajúce 3 s.

PSoC chod bol ukončený pri poklese napätia pod 1,5V na konci vybájacej časti PSoC cyklu. Nasledovalo 4-6 doformovávacích cyklov, čiastočne vybitie na 50% kapacity a začal ďalší PSoC chod. Celkom boli uskutočnené tri PSoC chody. Priebehy všetkých troch PSoC chodov boli obdobné, preto budú ďalej popisované výsledky z tretieho PSoC chodu.

### Nabíjanie

Priebehy nabíjacích kriviek jednotlivých elektród sú znázornené na obrázku 6.6. Počiatočné napätie pri nabíjaní bolo u všetkých článkov obdobné s výnimkou článku s elektródou s prímесou 5,15% uhlíka. Taktiež potenciál tejto elektródy bol o cca 100mV zápornejší ako u ostatných, čo svedčí o väčšom vnútornom odpore tejto elektródy. Nárast napätia pri nabíjaní bol najpomalší pre elektródu s prímесou 0,78 % uhlíka. Najstrmšieho vzrastu napätia dosahovala elektróda s najvyššou dotáciou uhlíka. Nárast napätia článkov s prímесami 0,46 %, 1,4 % a 2,65 % bol takmer totožný.



Obr. 6.6: Priebehy napätí pri nabíjaní v 3. PSoC priebehu

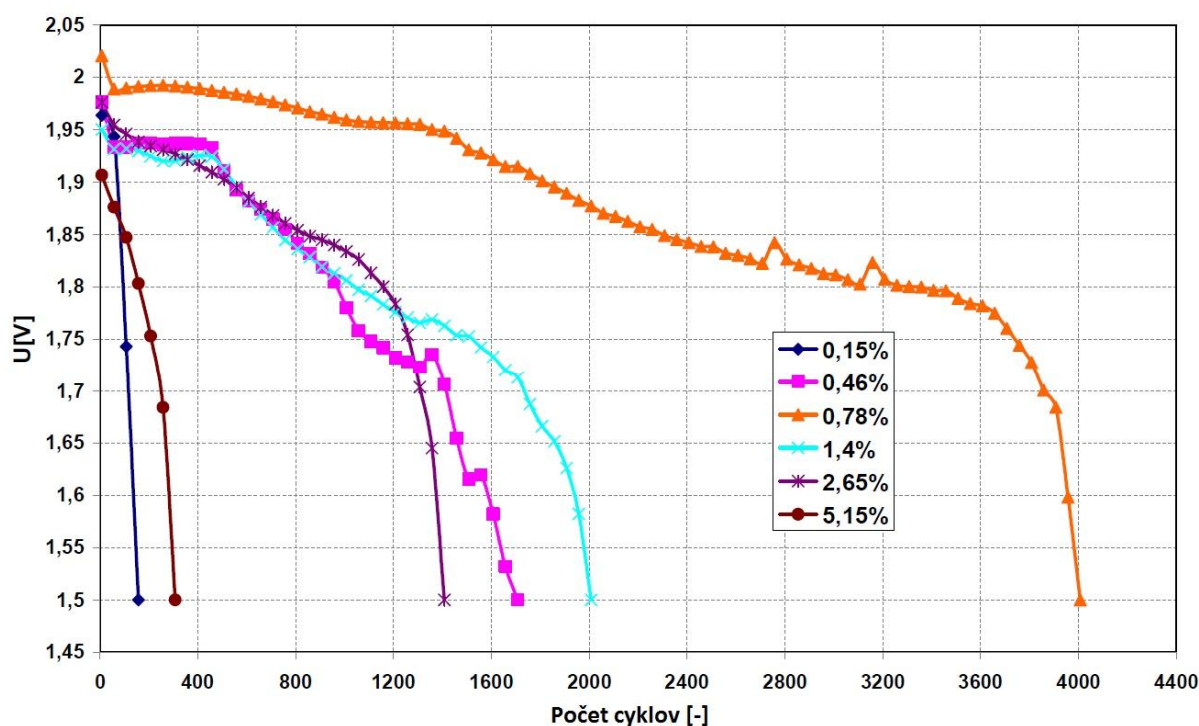
Najvyššie dosiahnuté napätie bolo zaznamenané pre elektródy s prímiesami 0,46 % a 1,4 %. Najvyššie dosiahnuté hodnoty napätia ostatných elektród sa znižovali s rastúcim množstvom prímiesi, čo nepriamo potvrdzuje tvrdenie Pavlova o možnom katalytickom účinku uhlíka v zápornej aktívnej hmote, ale aj najnižšie dosiahnuté napätie (2,7V) spôsobuje elektrolýzu vody s dôsledkom veľkého vývoja plynov.

Z grafov priebehov potenciálov záporných elektród je možné konštatovať, že priebeh napätí korešponduje s priebehom potenciálu zápornej elektródy.

### Vybíjanie

Priebehy vybíjacích kriviek jednotlivých elektród sú znázornené na obrázku 6.7. Hodnoty počiatkových vybíjacích napätí sa pohybovali v rozmedzí od 1,91 V do 2,02 V, pričom výrazne nižšie počiatkové vybíjacie napätie mal opäť článok s najvyšším množstvom prímiesi. Priebehy potenciálov elektród opäť odpovedajú priebehom vybíjacích napät'ových kriviek článkov a potenciál elektródy s 5,15% uhlíku je cca o 100mV menej záporný, než potenciáli ostatných elektród.

Najdlhšiu životnosť dosiahol článok s prímiesou 0,78 %, ktorý mal po celú dobu života pri vybíjaní vyššie napätie ako ostatné články. Články s prímiesami 0,46 %, 1,4 % a 2,65 % mali priemernú životnosť nepresahujúcu 2000 cyklov. Životnosť elektród s najnižším resp. najvyšším množstvom prímiesi bola veľmi krátka, napätie pri vybíjaní týchto elektród pokleslo pod 1,5V počas 200, resp. 400 cykloch.



Obr. 6.7: Priebehy napätí pri vybíjaní v 3. PSoC priebehu

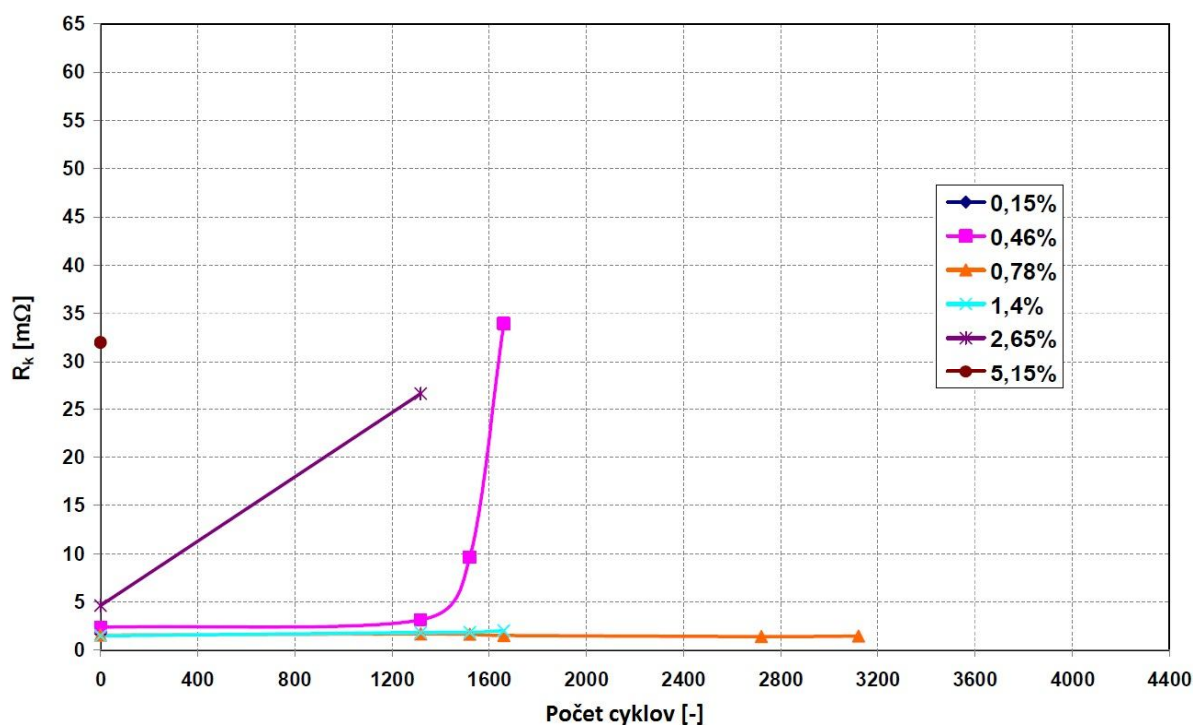
### Kontaktný odpor a odpor aktívnej hmoty

V priebehu PSoC chodu bolo PSoC cyklovanie prerušované (vždy na približne 10 minút) a bol meraný odpor aktívnej hmoty a prechodový odpor kolektor/aktívna hmota. Z obrázku 6.8 vyplýva, že počiatočná hodnota kontaktného odporu  $R_k$  zmeraného pri 50%-nom nabití pred začiatkom PSoC cyklovania pri elektródach s nízkym obsahom uhlíka je okolo 2 m $\Omega$ , u elektród dotovaných väčším množstvom uhlíka 2,65%, resp. 5,15% je dvakrát, resp. desaťkrát väčšia.

Z dôvodu veľmi krátkej životnosti elektród s prímiesami 0,15 % a 5,15 % bola u týchto elektród zmeraná len jedna hodnota kontaktného odporu i odporu aktívnej hmoty. Kontaktný odpor elektródy s prímiesou 2,65 % a 0,46 % uhlíka na konci PSoC chodu dosiahol výrazného nárastu oproti počiatku PSoC chodu. U elektródy s prímiesou 0,46 % uhlíka sme sa zamerali

na vyhodnotenie zmien  $R_k$  i  $R_m$  na konci PSoC chodu. Je tu jasne pozorovateľný strmý nárast kontaktného odporu v závere daného PSoC chodu, konkrétne v posledných 10% života elektródy (počítané v počtu cyklov kedy dôjde k viditeľnému nárastu  $R_k$ , k celkovému počtu cyklov elektródy). U ostatných elektród sa nám bohužiaľ nepodarilo previesť merania  $R_k$  a  $R_m$  v intervale posledných 20% života elektródy, ale možno očakávať obdobný nárast.

Možno zhrnúť, že odpor  $R_k$  nameraný u všetkých elektród bol konštantný v priebehu 80% života daného PSoC chodu a vzrast  $R_k$  bol v tomto intervale zanedbateľný.

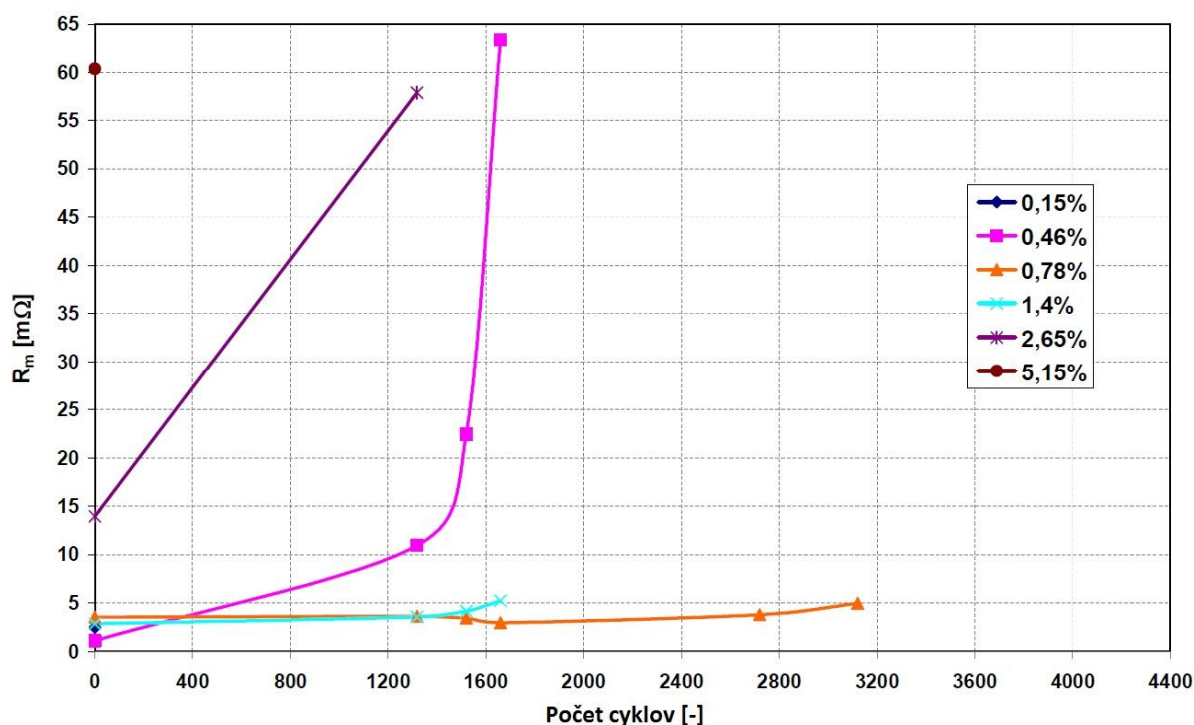


**Obr. 6.8:** Kontaktný odpor  $R_k$  3.PSoC chodu

Odpory aktívnych hmôt  $R_m$  záporných elektród boli takmer dvojnásobné voči kontaktným odporom príslušných elektród (obr. 6.9). Hodnota počiatočného odporu  $R_m$  je opäť vyššia pri elektródach s obsahom 2,65% resp. 5,15% uhlíka (približne troj, resp. dvanásťnásobná v porovnaní s nižšími dotáciami uhlíka). Jediná nameraná hodnota odporu aktívnej hmoty elektródy s najnižšou dotáciou uhlíka bola 2,49 mΩ. U elektródy s prímiesou 0,46 % uhlíka je opäť jasne pozorovateľný strmý nárast odporu hmoty v závere daného PSoC chodu. Na rozdiel od priebehu  $R_k$  (obr. 6.8) je možné pozorovať nárast  $R_m$  s blížiacim sa koncom života aj u ďalších elektród, vzrast  $R_m$  je možné sledovať v posledných cca 20% života.

Možno zhrnúť, že veľké množstvo uhlíka v aktívnej hmote spôsobuje zväčšenie vnútorného odporu aktívnej hmoty aj odporu kontaktnej vrstvy kolektor/aktívna hmota. Toto zistenie dávame do súvislosti jednak s tým, že odpor uhlíka je rádovo vyšší (o 1-2 rády) ako odpor hubovitého olova zápornej hmoty, a jednak s predpokladom zhoršených difúzných pochodov iontov kyseliny sírovej do vnútorných štruktúr zápornej aktívnej hmoty.

Predpokladáme, že v priebehu PSoC chodu dochádza k postupnej sulfatácii elektród, ktorá prebieha od povrchových vrstiev elektródy smerom do vnútorných štruktúr. Vnútorné štruktúry zápornej aktívnej hmoty podliehajú najpomalším zmenám u elektród s prímiesou 0,78% a 1,4% uhlíka, kedy zmeny hodnôt odporov aktívnej hmoty nastávajú v priebehu poslednej časti života elektród v danom PSoC chode.



Obr. 6.9: Odpor aktívnej hmoty  $R_m$  3. PSoC chodu

## 6.5. Porovnanie vplyvu aplikácie prítlaku

Pri elektródach s prímiesami 0,78 %, 1,4 % a 5,15 % uhlíka bol medzi druhým a tretím PSoC chodom aplikovaný dodatočný prítlak na elektródový systém ku zisteniu možného vplyvu prítlaku na životnosť elektród v PSoC režime. Tento prítlak bol vyvolaný pomocou dodatočných dištančných vložiek, čím bol zaistený vyšší prítlak, avšak bez možnosti definovania jeho hodnoty.

**Porovnanie 2. a 3. PSoC chodu elektród bez dodatočne aplikovaného prítlaku (0,15 %, 0,46 % a 2,65 % uhlíka), obr. 6.10:**

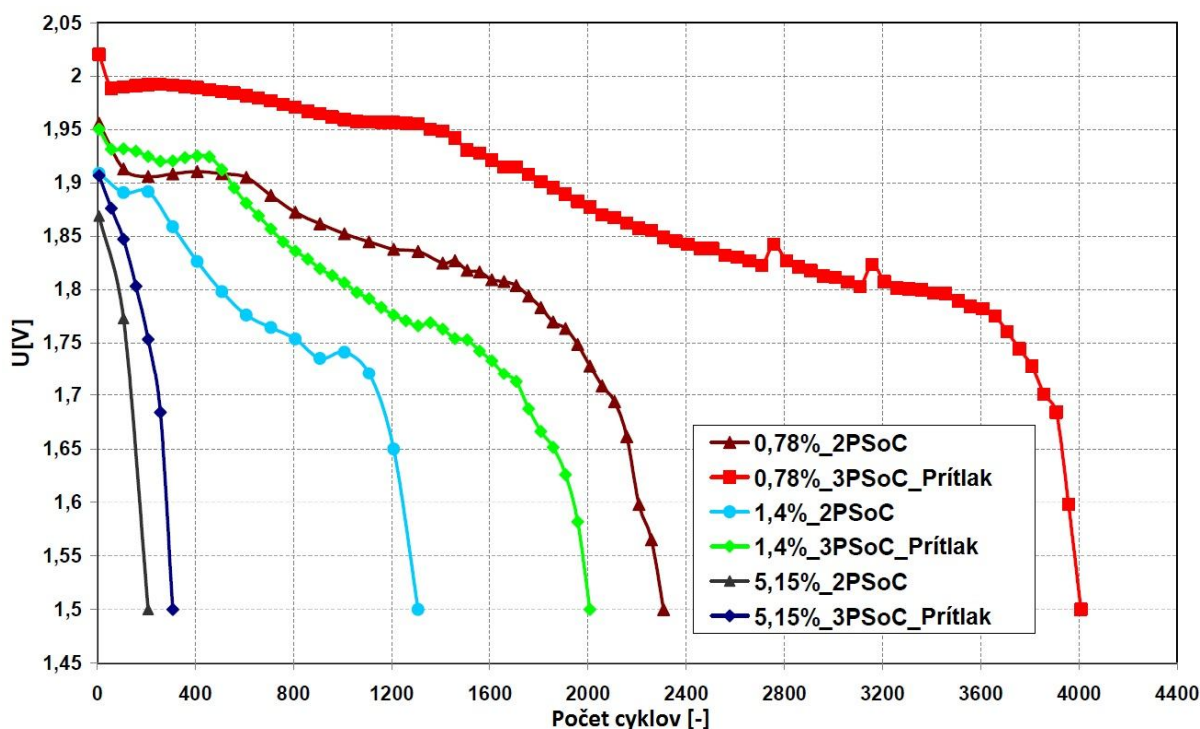
Hodnoty počiatkových napätí boli pri všetkých troch článkoch v 3. PSoC chode vyššie približne o 10mV. Tvar kriviek vybíjajacich charakteristík jednotlivých článkov bol pri oboch PSoC chodoch takmer totožný, s výnimkou článku s elektródou s najnižšou dotáciou uhlíka. Tento článok dosiahol v 3. PSoC chode veľmi krátke životnosti. Životnosť všetkých troch elektród v 3. PSoC chode bola nižšia ako v 2. PSoC chode.

**Porovnanie 2. a 3. PSoC chodu elektród s dodatočne aplikovaným prítlakom (0,78 %, 1,4 % a 5,15 % uhlíka), obr. 6.10:**

Hodnoty počiatkových napätí boli pri všetkých troch článkoch v 3. PSoC chode vyššie približne o 50mV. Životnosť experimentálnych elektród sa s použitým prítlakom zväčšila približne o 2/3 životnosti elektródy v 2. PSoC cykle.

Hodnoty počiatkových napätí pri vybíjaní v 3. PSoC chode boli pri všetkých článkoch vyššie ako hodnoty počiatkových napätí v 2. PSoC chode. Z toho vyplýva, že vnútorný odpor článkov pred začiatkom PSoC chodu sa s počtom PSoC chodov znižuje, čo možno dáť do súvislosti so zväčšovaním objemu aktívnej hmoty v priebehu života, čo má za následok postupný zväčšujúci sa tlak vo vnútri článku, postupnou kompresiou separátora a približovania oboch elektród. Dodatočne aplikovaný prítlak na elektródový systém tento proces ešte zväčšuje.

Dodatočný prítlak na sústavu elektród pozitívne ovplyvňoval životnosť elektród. Pri všetkých elektródach s aplikovaným prítlakom životnosť podstatne vzrástla, zatiaľ čo pri elektródach bez prítlaku životnosť mierne poklesla.

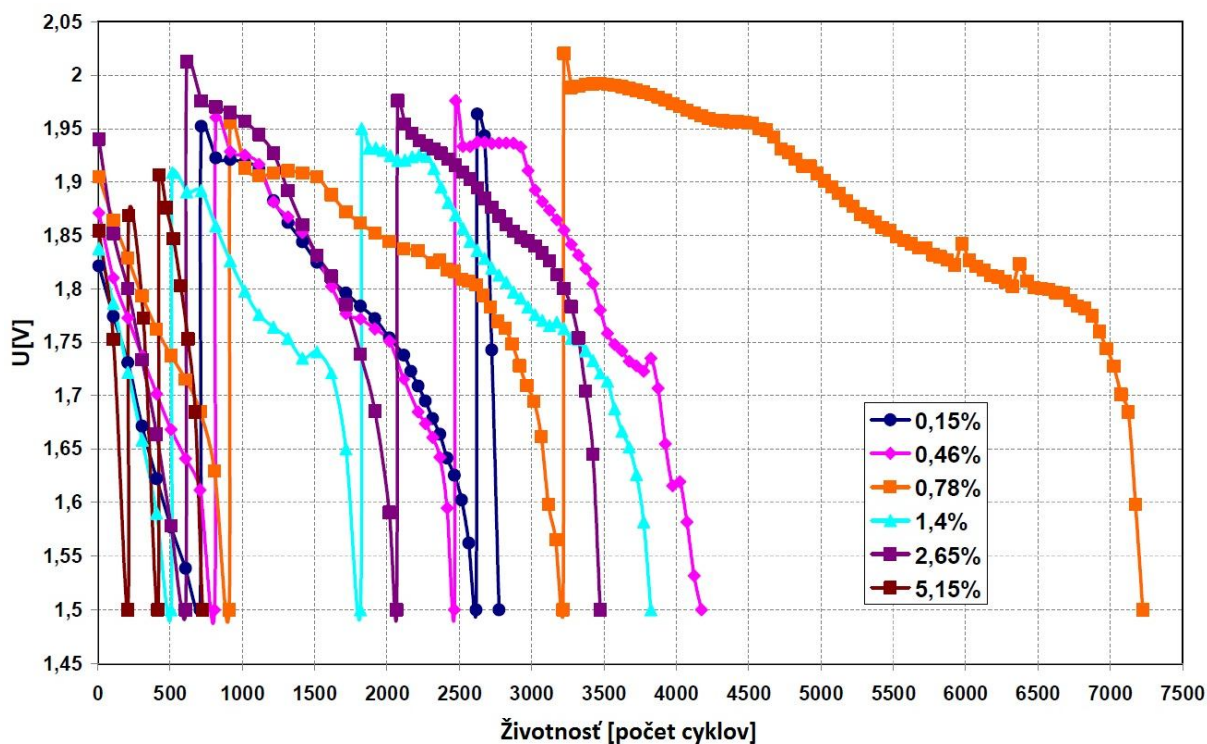


Obr. 6.10: Porovnanie vplyvu prítlaku na životnosť elektród

## 6.6. Porovnávanie PSoC chodov

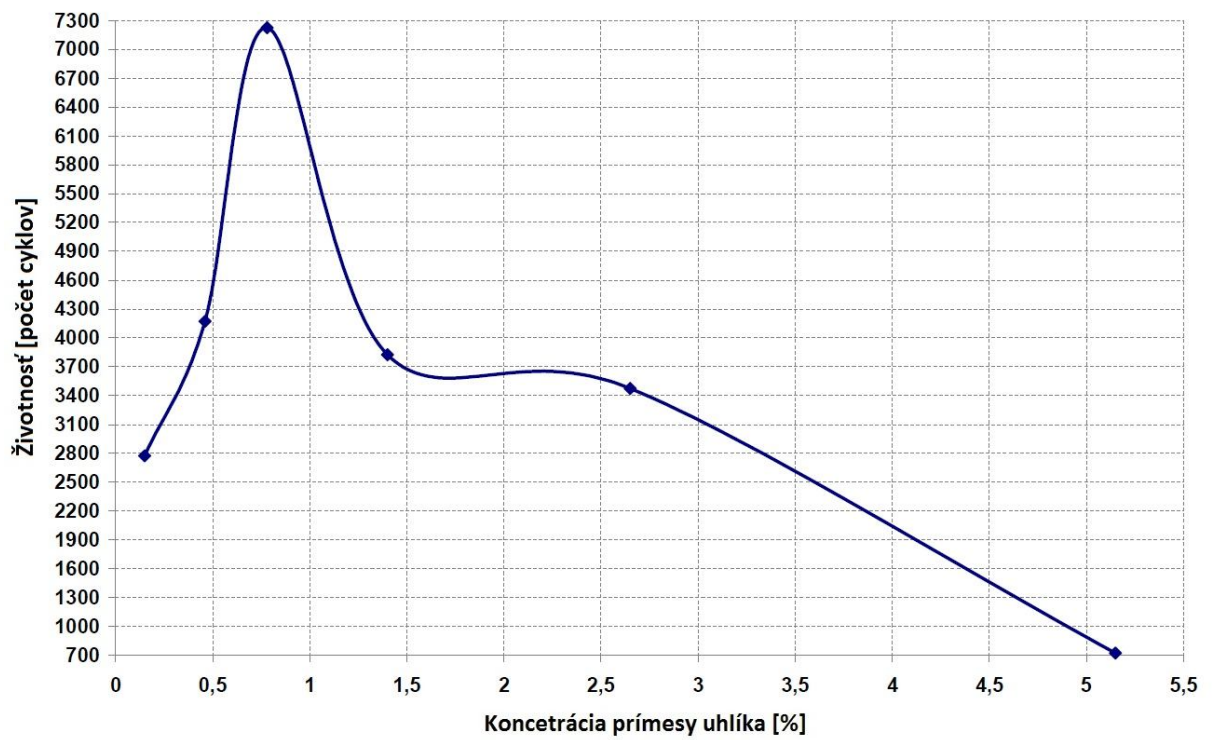
Zo získaných výsledkov jednotlivých PSoC chodov bola zostavená závislosť vybíjacích charakteristík všetkých PSoC chodov na celkovom počte cyklov, ktoré elektródy počas všetkých chodov absolvovali. Z grafov na obrázku 6.11 je viditeľné, že najdlhšiu životnosť dosiahla elektróda s 0,78 % prímiesou uhlíka. Druhú najvyššiu životnosť mala elektróda s prímiesou 0,46 %, avšak jej životnosť bola oproti elektróde s množstvom 0,78 % prímеси takmer 2-krát kratšia. Najnižšiu životnosť dosiahla elektróda s najvyššou dotáciou uhlíka zápornej aktívnej hmoty. Elektróda s najnižšou dotáciou uhlíka dosiahla v 3. PSoC chode len veľmi krátku dobu života.

Počiatkové vybíjacie napätie u všetkých skúmaných článkov vždy s počtom PSoC chodov vzrastalo, s výnimkou elektródy s 2,65 % prímiesou, ktorá dosiahla najvyššie počiatkové vybíjacie napätie v 2. sade PSoC cyklov.



**Obr. 6.11:** Vybíjacie krivky všetkých PSoC chodov

Závislosť celkovej doby života všetkých elektród bola znázornená do grafu na obrázku 6.12. S ohľadom na uvedený priebeh je možné povedať, že najvyššiu životnosť bolo možné dosiahnuť použitím záporných elektród s množstvom dotovaného uhlíka v rozmedzí 0,6 % - 1,1 %. Životnosť článkov sa s odchyľujúcim množstvom uhlíka dotovaného v NAM od tohto rozmedzia postupne znižuje.



**Obr. 6.12:** Závislosť životnosti na koncentrácii prímesty pre všetky PSoC chody

## 7. Záver

Práca popisuje vlastnosti hybridných vozidiel a olovené akumulátory používané v automobilovom priemysle, predovšetkým sa však sústreďuje na experiment, ktorý mal zistiť vplyv prímеси rôzneho množstva uhlíka ako aditíva v aktívnej hmote záporných elektród olovených akumulátorov.

Experiment prebiehal na elektródach s nespojitým systémom rebier. Tie boli následne napastované aktívnou hmotou s prímесami uhlíku 0,15 %, 0,46 %, 0,78 %, 1,4 %, 2,65 % a 5,15 %. Elektródy boli potom usporiadané do meracích nádob s elektrolytom a následne podrobené procesu formovania.

Z procesu formovania bolo zistené, že konečné napätie jednotlivých elektród klesalo s množstvom dotovaného uhlíka. Výnimkou bola iba elektróda s 2,65 % prímесou uhlíka, ktorá dosiahla druhú najvyššiu hodnotu napätia v porovnaní so zvyšnými elektródami. Najrýchlejšie bola preformovaná hmota s prímесou 0,15 % uhlíka, a to v čase mierne prekračujúcom 16 hodín. Bolo zistené, že čas potrebný k preformovaniu hmoty vzrastal s množstvom prímеси v NAM. Táto závislosť rapídne vzrastala v oblasti 0,5 % - 1 % prímеси uhlíka. Pri vyšších koncentráciách bol rast už len pozvoľný.

Z experimentálnych článkov, na ktorých už prebehli doformovávacie cykly, bol vysatý voľný elektrolyt a články boli hermetizované. Nasledoval doformovávaci cyklus ku zisteniu kapacity v hermetizovanom stave a čiastočne vybitý na 50 % ich celkovej kapacity. Potom boli články podrobené PSoC cyklovaniu. Najstrmšieho vzrastu napätia dosahovala elektróda s najvyššou dotáciou uhlíka. Nárast napätia článkov s prímесami 0,46 %, 1,4 % a 2,65 % bol takmer totožný. Najvyššie dosiahnuté napätie bolo zaznamenané pre elektródy s prímесami 0,46 % a 1,4 %. Najdlhšiu životnosť dosiahol článok s prímесou 0,78 %, ktorý mal po celú dobu života pri vybíjaní vyššie napätie ako ostatne články. Články s prímесami 0,46 %, 1,4 % a 2,65 % mali priemernú životnosť nepresahujúcu 2000 cyklov. Životnosť elektród s najnižším resp. najvyšším množstvom prímеси bola veľmi krátka, napätie pri vybíjaní týchto elektród pokleslo pod 1,5V počas 200, resp. 400 cykloch. Kontaktný odpor elektródy s prímесou 2,65 % a 0,46 % uhlíka na konci PSoC chodu dosiahol výrazného nárastu oproti počiatku PSoC chodu. Možno povedať, že veľké množstvo uhlíka v aktívnej hmote spôsobuje zväčšenie vnútorného odporu aktívnej hmoty aj odporu kontaktnej vrstvy kolektor/aktívna hmota. Predpokladáme, že v priebehu PSoC chodu dochádza k postupnej sulfatácii elektród, ktorá prebieha od povrchových vrstiev elektródy smerom do vnútorných štruktúr. Vnútorné

štruktúry zápornej aktívnej hmoty podliehajú najpomalším zmenám u elektród s prímiesou 0,78% a 1,4% uhlíka, kedy zmeny hodnôt odporov aktívnej hmoty nastávajú v priebehu poslednej časti života elektród v danom PSoC chode.

Pri elektródach s prímiesami 0,78 %, 1,4 % a 5,15 % uhlíka bol medzi druhým a tretím PSoC chodom aplikovaný dodatočný prítlak na elektródový systém ku zisteniu možného vplyvu prítlaku na životnosť elektród v PSoC režime. Dodatočný prítlak na sústavu elektród pozitívne ovplyvňoval životnosť elektród. Pri všetkých elektródach s aplikovaným prítlakom životnosť podstatne vzrástla, zatiaľ čo pri elektródach bez prítlaku životnosť mierne poklesla.

## Zoznam použitých zdrojov

- [1] BISKUP, P. Hybridní auta jsou nejlepší při jízdě ve městě [cit. 2009-10-12]. Dostupné z <http://www.21stoleti.cz/view.php?cislocianku=2006081816>
- [2] VYSOKÝ, P. Perspektivy hybridních vozidel [online]. [cit. 2009-10-12]. Dostupné z <http://www.automatizace.cz/article.php?a=1544>
- [3] HAMMERBAUER, J. Olověné akumulátory [online]. [cit. 2009-11-12]. Dostupné z <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/clanky2/olov.pdf>
- [4] VLASÁK, Z. Olověné automobilové akumulátory [online], 2002 [cit. 2009-11-12]. Dostupné z [http://www.zvlasak.net/baterie\\_s.pdf](http://www.zvlasak.net/baterie_s.pdf)
- [5] Akumulátory pro měniče napětí [online]. [cit. 2011-04-10]. Dostupné z <http://www.menice-napeti.cz/akumulatory-pro-menice-napeti.html>
- [6] VANĚK, J; KŘIVÁK, P; NOVÁK, V. *Alternativní zdroje energie*. Brno: VUT, 2006. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [7] Elektromobil [online]. [cit. 2010-03-19]. Dostupné z <http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektromobil>
- [8] VRLA battery[online]. [cit. 2010-03-19]. Dostupné z [http://en.wikipedia.org/wiki/VRLA\\_battery](http://en.wikipedia.org/wiki/VRLA_battery)
- [9] BAČA, P. *Studium jednotlivých forem předčasné stráty kapacity bezúdržbových olovených akumulátorů VRLA*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2007. 89 strán.
- [10] BAČA, P.: *Studium složek vnitřního odporu kladné elektrody s důrazem na identifikaci procesů způsobující předčasnou ztrátu kapacity olovených akumulátorů*, Brno, 2001. Skrátená verzia Ph.D. thesis.
- [11] CENEK, M. a kolektiv: *Akumulátory a baterie*, KE, 1996
- [12] PAVLIS, S.: *Elektrotechnika motorových vozidel*, SNTL, 1991
- [13] SULLIVAN, K.: *Battery Basics*, Autoshop, 2001

[14] PAVLOV, D.; ROGACHEV, T.; NIKOLOV, P.; PETKOVA, G., Mechanism of action of electrochemically aktive carbons on the processes that také place at the negative plates of lead-acid batteries, *Journal of Power Sources*, 2009, 191.ISSN 58 – 75.

[15] Hybridy a elektromobily [cit. 2010-02-20]. Dostupné z WWW:  
<http://www.nazeleno.cz/technologie-1/hybridy-a-elektromobily-1/>

## Zoznam skratiek

PSoC	Partial State of Charge, čiastočný stav nabitia
NAM	Negative Active Mass, záporná aktívna hmota
HEV	Hybric Electric Vehicle, hybridné elektrické vozidlo
VRLA	Valve Regulated Lead Acid, ventilom riadené olovené akumulátory
AGM	Absorbet Glass Mat, typ oloveného VRLA akumulátora so separátormi zo skleneného vlákna.
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope, environmentálny rastrovací elektrónový mikroskop
ZEL	Zero Emission Level, nulová úroveň emisií
PCL	Premature Capacity Loss, predčasná strata kapacity
ICE	Internal Combustion Engine, vnútorný spaľovací motor
GPS	Global Positioning System, globálny pozičný systém
PVC	Polyvinylchlorid
$O_v$	aerodynamický odpor
$S$	čelná plocha vozidla
$v$	rýchlosť vzduchu
$r$	hustota vzduchu
$c_x$	súčiniteľ odporu vzduchu
$P_v$	výkon pre prekonanie aerodynamického odporu
$R_K$	kontaktní odpor
$R_M$	odpor aktívnej hmoty

## Zoznam obrázkov

<b>Obr. 3.1:</b> Základný princíp paralelnej koncepcie hybridného automobilu [2].....	10
<b>Obr. 3.2:</b> Sériová koncepcia hybridného automobilu [2].....	11
<b>Obr. 3.3:</b> Požadovaný výkon automobilu pre prekonanie odporu vzduchu a valivých odporov [2].....	13
<b>Obr. 4.1:</b> Nabíjanie a vybíjanie oloveného článku [6].....	18
<b>Obr. 4.2:</b> Konštrukcia článku akumulátora [4].....	20
<b>Obr. 4.3:</b> Zátka akumulátora so závitom [4] .....	21
<b>Obr. 4.4:</b> Tvary pólových vývodov akumulátora [4].....	22
<b>Obr. 4.5:</b> Indikátor hustoty elektrolytu [4] .....	23
<b>Obr. 5.1:</b> Experimentálna elektróda s nespojitým systémom rebier.....	29
<b>Obr. 5.2:</b> Jednotlivé zložky vnútorného odporu [9].....	30
<b>Obr. 5.3:</b> Ukážka hermetického článku.....	31
<b>Obr. 5.4:</b> Meracia stanica .....	32
<b>Obr. 6.1:</b> Formovanie elektród s rôznym obsahom prímеси.....	33
<b>Obr. 6.2:</b> Závislosť konečného napätia pri nabíjaní článku na koncentrácii prímеси uhlíka...	34
<b>Obr. 6.3:</b> Závislosť času potrebného k preformovaniu NAM na koncentrácii prímеси uhlíka	35
<b>Obr. 6.4:</b> ESEM snímky elektród: a) 0,15%; b) s prímесami 0,46 % uhlíku .....	36
<b>Obr. 6.5:</b> ESEM snímek elektrody s 2,65 % příměsí uhlíku .....	37
<b>Obr. 6.6:</b> Priebehy napätí pri nabíjaní v 3. PSoC priebehu .....	39
<b>Obr. 6.7:</b> Priebehy napätí pri vybíjaní v 3. PSoC priebehu.....	40
<b>Obr. 6.8:</b> Kontaktný odpor $R_k$ 3.PSoC chodu.....	41
<b>Obr. 6.9:</b> Odpor aktívnej hmoty $R_m$ 3. PSoC chodu .....	42
<b>Obr. 6.10:</b> Porovnanie vplyvu prítlaku na životnosť elektród.....	44
<b>Obr. 6.11:</b> Vybíjacie krivky všetkých PSoC chodov .....	45
<b>Obr. 6.12:</b> Závislosť životnosti na koncentrácii prímеси pre všetky PSoC chody.....	46

## Zoznam tabuliek

<b>Tab. 5.1:</b> Vlastnosti prímesi grafitu CR2996.....	31
<b>Tab. 6.1:</b> Hodnoty kapacít článkov jednotlivých doformovávacích cyklov.....	38